

高效液相色谱法测定水中全氟联苯的方法研究

陆文灵*, 李会兰, 邵菠昌, 魏冬梅, 沈柳君#

云南省生态环境厅驻文山州生态环境监测站, 云南 文山

收稿日期: 2023年7月1日; 录用日期: 2023年8月2日; 发布日期: 2023年8月9日

摘要

建立了高效液相色谱法-固相萃取法测定水中的全氟联苯。采用2000 µg/12mL C18固相萃取小柱富集水中全氟联苯的方式, 用二氯甲烷洗脱, 以乙腈和水作为流动相, 用Agilent 1260 infinity II高效液相色谱仪紫外检测器230 nm波长进行测定。结果表明, 该方法对水中全氟联苯的测定具有保留时间短, 分析速度快, 曲线相关系数好, 方法检出限低, 加标回收稳定的特点。

关键词

高效液相色谱, 固相萃取, 全氟联苯, 方法研究

Study on the Determination of Perfluorobiphenyl in Water by High Performance Liquid Chromatography

Wenling Lu*, Huilan Li, Bochang Shao, Dongmei Wei, Liujun Shen#

The Ecological and Environmental Monitoring Station of DEEY in Wenshan, Wenshan Yunnan

Received: Jul. 1st, 2023; accepted: Aug. 2nd, 2023; published: Aug. 9th, 2023

Abstract

A High-performance liquid chromatography solid phase extraction method was established for the determination of perfluorobiphenyl in water. Perfluorobiphenyl in water was enriched by 2000 µg/12mL C18 solid phase extraction column, eluted by dichloromethane, and determined by Agi-

*第一作者: 陆文灵, 男, 工程师, 主要从事生态环境监测有机物分析工作。

#通讯作者: 沈柳君, 女, 工程师, 主要从事生态环境监测工作。

lent 1260 infinity II high-performance liquid chromatography at the wavelength of 230 nm with acetonitrile and water as mobile phases. The results indicate that this method has the characteristics of short retention time, fast analysis speed, good curve correlation coefficient, low detection limit, and stable recovery of perfluorobiphenyl in water.

Keywords

HPLC, Solid Phase Extraction, Perfluorobiphenyl, Method Study

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全氟联苯亦称十氟联苯，是联苯分子结构中的全部氢原子被氟原子所取代一种全氟碳化合物，其结构稳定，化学惰性强，不容易降解[1] [2]。由于全氟联苯的特殊结构，以至于具有耐低温性、低表面能性、高热稳定性和高绝缘性等特点，主要应用在石油化工、微电子制造、机械制造以及航空航天等领域。同时全氟联苯也被广泛用于制造汽车 Chemicalbook 发动机输油软管以及密封材料的合成中，汽车工业的迅猛发展推动了全氟联苯产业的快速发展，其中氟涂料所用基体以全氟联苯为主，例如 PTFE 涂料、常温固化型 PEVE 氟碳涂料以及 PVDF 氟碳涂料等；同时全氟联苯毒性强，有致癌风险[3] [4] [5]。全氟联苯的广泛应用可能会残留在生产生活的环境中，伴随着雨水通过地表径流或河地下管道流入水体，并对水环境照成一定的影响，从而危害人类健康，因此对全氟联苯的检测方法进行研究意义重大。

目前，全氟联苯以国外研究为主，国内未出台相应行业检测标准，在有机实验室中常作为多环芳烃的替代物使用，但加标回收率并不高[6] [7]；如环境标准中水质多环芳烃的测定高效液相色谱法[8]就以全氟联苯为替代物，按照该方法进行多次试验，结果全氟联苯液液萃取加标回收率基本在 50%~70%之间，固相萃取加标回收率在 60%~75%范围，加标回收率都不太理想，而固相萃取比液液萃取加标回收率稳定，另外该方法使用波长为 220 nm 并不是全氟联苯的最佳吸收波长。因此本文对全氟联苯的检测方法进行了研究。

在制样方面采用 2000 $\mu\text{g}/12\text{mL}$ C18 固相萃取小柱富集水样，填充料比常用的萃取小柱加倍，吸附力更强，全氟联苯不容易穿透，并用甲醇溶液清洗玻璃壁上残留的目标物质，从而提高加标回收率，同时可以适当提升富集流速，节省了制样时间；洗脱液用二氯甲烷和正己烷进行比对洗脱，发现二氯甲烷洗脱回收率更高。流动相甲醇/水与乙腈/水相比较，当乙腈/水 = 70/30，流速为 1.0 mL/min 时，出峰时间快，分离度最好；色谱柱用安捷伦 ZORBAX Eelipse PAH (4.6 \times 150 mm \times 3.5 μm)色谱柱，保留时间缩短，检测波长用全氟联苯最佳吸收波长 230 nm [9]。为了验证该方法的可行性，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的相关要求进行了验证[10]。

2. 实验部分

2.1. 实验材料和标准物质

色谱级的二氯甲烷和乙腈均为德国默克公司；进口的全氟联苯标准溶液 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Reagecon)；市售娃哈哈纯净水；氯化钠和无水硫酸钠均为分析纯(使用前需经 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 4 小时)；99.99%高纯氮，

脱脂棉。

2.2. 实验设备和仪器

Agilent 1260 infinity II 高效液相色谱仪, 紫外波长检测器; 安捷伦 ZORBAX Eelipse PAH (4.6 × 150 mm × 3.5 μm) 色谱柱, 2000 μg/12mL 的 C18 固相萃取小柱, 固相萃取装置和氮吹浓缩仪, 实验室常用的玻璃器皿, 微量注射器。

2.3. 色谱条件

色谱柱: ZORBAX Eelipse PAH (4.6 × 150 mm × 3.5 μm), 柱温: 25.0℃, 紫外检测波长: 230 nm, 流动相比例: 乙腈/水 = 70/30, 流速: 1.0 mL/min, 进样量: 10 μL。

2.4. 校准曲线的配制

将 1000 μg/mL 的全氟联苯标准溶液配制成 10 μg/mL 的标准使用液, 取 5 个 2 ml 的棕色进样瓶, 再用微量注射器取相应的体积配制成 0.04、0.10、0.50、1.0、5.0 μg/mL 的标准曲线系列后进入预设好色谱条件的液相色谱仪进行分析测定。

2.5. 样品的采集

用 1000 mL 的细口棕色玻璃瓶, 采集时将瓶子注满水不留气泡, 并在 0℃ 至 4℃ 冰箱中保存, 7 天内进行预处理。

2.6. 样品的制备

取 1000 mL 清洁水样(如果水样浑浊可以用抽滤装置抽滤后再使用)于 2000 mL 分液漏斗, 加 10 g 氯化钠, 再加 20 mL 甲醇充分摇匀备用。用 20 mL 二氯甲烷清洗 C18 固相萃取小柱, 再用 20 mL 的甲醇活化柱子 10 分钟, 最后用 10 mL 水清洗。用装有水样的分液漏斗连接在固相萃取小柱上, 以 8 mL/min 的流速进行富集, 富集结束后用 20 mL 50% 甲醇水溶液清洗玻璃壁。固相萃取小柱用氮气吹干后, 再用 10 mL 二氯甲烷浸泡 10 min, 最后用二氯甲烷分两次洗脱, 每次 10 mL, 将洗脱液经过有少量的无水硫酸漏斗接至浓缩管, 用氮吹浓缩仪慢慢浓缩至近干, 分两次加入乙腈进行溶剂转换, 每次 5 mL。最后浓缩至 1 mL 以下, 用乙腈定容至 1 mL, 放置在 4℃ 以下冰箱中, 30 天内分析。

注: 1) 氮吹浓缩过程太快容易产生水滴和用水浴加热温度高于 40℃ 都会影响分析结果; 2) 溶剂转换过程中不完全转换二氯甲烷溶剂峰响应值太高, 会使全氟联苯目标峰变形而影响结果。

3. 结果与讨论

3.1. 色谱行为

图 1 为全氟联苯标准溶液 5.00 μg/mL 的谱图; 图 2 为实际水样加标 1 μg/L 的谱图, 从色谱图可以看出目标物质响应好, 与杂峰完全分离, 且出峰时间快。

3.2. 校正曲线

将配制好的全氟联苯标准曲线溶液依次进入液相色谱仪进行测定, 分析结果见表 1, 校正曲线图见图 3, 相关系数 $R = 0.9999$, 线性范围 0.04 μg/mL 至 5.0 μg/mL。当富集水样体积为 1 L, 浓缩体积为 1.0 mL 时, 该方法的检测上限为 5.0 μg/L。

3.3. 方法检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,制定新方法需先估计方法检出限,本次研究根据实验条件预估方法检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。以方法检出限的 5 倍浓度 0.05 $\mu\text{g/L}$ 空白加标,按照样品制备的方法步骤,平行测定 8 次,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法的检出限,结果见表 2。计算得到该方法的检出限为 0.006 $\mu\text{g/L}$,比预估的方法检出限 0.01 $\mu\text{g/L}$ 低。

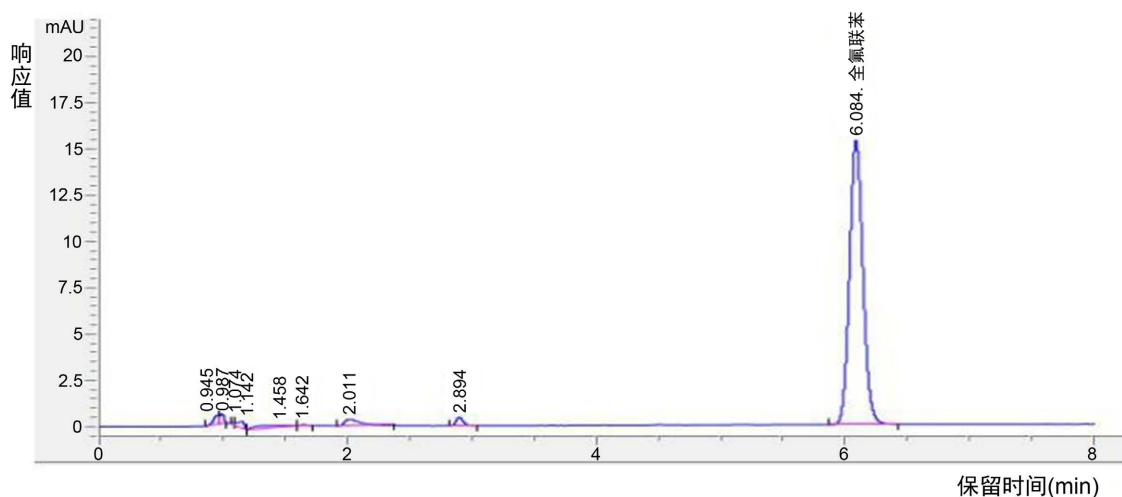


Figure 1. Spectrum of perfluorobiphenyl standard solution 5.00 $\mu\text{g/mL}$

图 1. 全氟联苯标准溶液 5.00 $\mu\text{g/mL}$ 的谱图

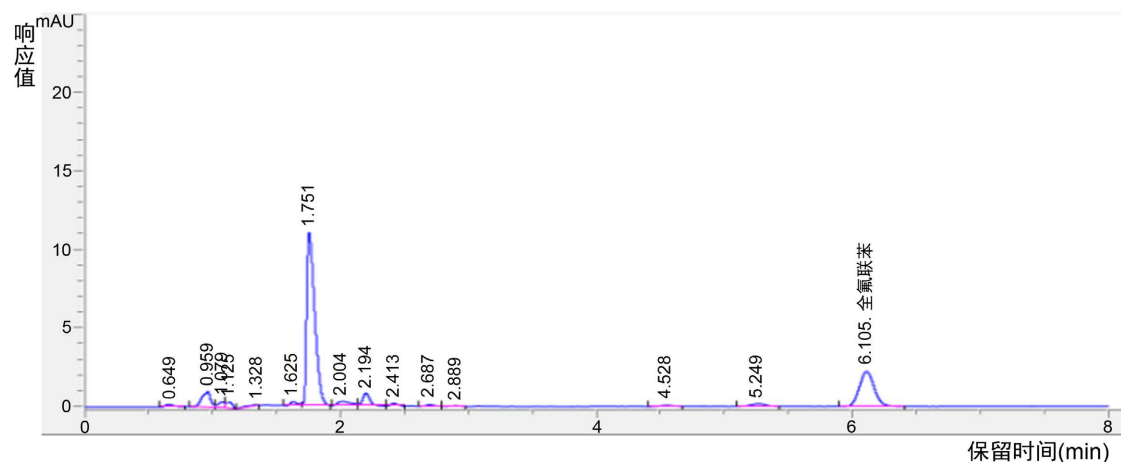


Figure 2. The spectrum of the actual water sample spiked with 1 $\mu\text{g/L}$

图 2. 实际水样加标 1 $\mu\text{g/L}$ 的谱图

Table 1. Calibration curve results table

表 1. 校准曲线结果表

编号	1	2	3	4	5
浓度($\mu\text{g/mL}$)	0.04	0.10	0.50	1.0	5.0
峰面积	1.046	2.477	11.672	23.589	115.520
线性和相关系数	$y = 23.08x + 0.174$			$R = 0.9999$	

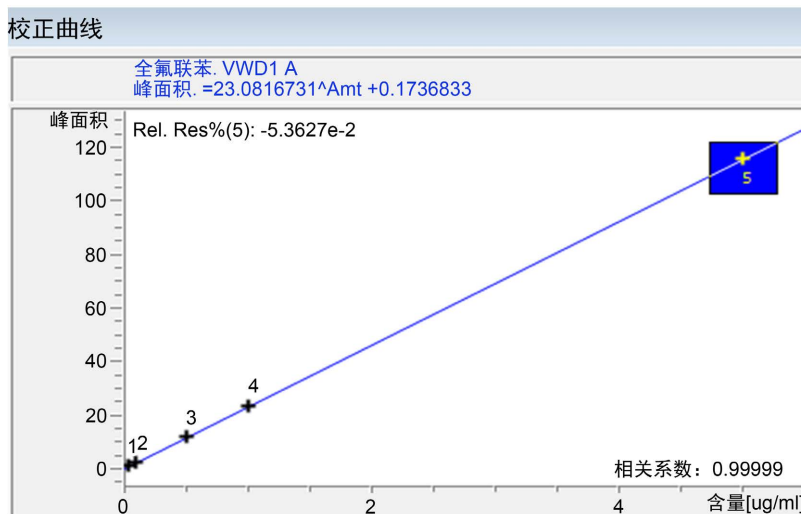


Figure 3. Perfluorobiphenyl calibration curve
图 3. 全氟联苯校正曲线图

Table 2. The detection limit result table
表 2. 检出限结果表

序号	测定值(μg/L)	标准偏差 S	自由度 t	检出限 MDL (μg/L)	测定下限(μg/L)
1	0.043				
2	0.044				
3	0.040				
4	0.044				
5	0.042	0.0017	2.998	0.006	0.024
6	0.043				
7	0.042				
8	0.039				

3.4. 精密度和正确度

用三种不同空白加标浓度 0.05 μg/L、1 μg/L、4 μg/L 分别平行测定 8 次，并计算平均值、标准偏差和加标回收率，结果见表 3。相对标准偏差为 0.80%~4.29%，加标回收率为 77.3%~91.5%。

Table 3. Precision and correctness result table
表 3. 精密度和正确度结果表

		0.05 μg/L			1 μg/L			4 μg/L			
测定值 μg/L	均值 μg/L	RSD (%)	加标回收率(%)	测定值 μg/L	均值 μg/L	RSD (%)	加标回收率(%)	测定值 μg/L	均值 μg/L	RSD (%)	加标回收率(%)
0.043			86.0	0.782			78.2	3.61			90.3
0.044	0.042	4.29	88.0	0.776	0.797	3.07	77.6	3.65	3.64	0.80	91.3
0.040			80.0	0.779			77.9	3.66			91.5

Continued

0.044			88.0	0.814			81.4	3.61			90.3
0.042			84.0	0.845			84.5	3.61			90.3
0.043	0.042	4.29	86.0	0.786	0.797	3.07	78.6	3.68	3.64	0.80	92.0
0.042			84.0	0.773			77.3	3.64			91.0
0.039			78.0	0.796			79.6	3.60			90.0

3.5. 实样测定

采集实际水样分别按照全过程步骤进行 8 次测定, 结果见表 4。由表 4 知, 实际样品加标的相对标准偏差为 7.91%, 加标回收率为 69.1%~86.2%。

Table 4. Real sample test result table

表 4. 实样测试结果表

实际水样 μg/L	实际水样加标 1μg/L			
	测定值 μg/L	均值 μg/L	RSD (%)	加标回收率(%)
0	0.703			70.3
0	0.742			74.2
0	0.735			73.5
0	0.833			83.3
0	0.691	0.759	7.91	69.1
0	0.735			73.5
0	0.862			86.2
0	0.769			76.9

4. 结论

经验证, 该方法的曲线相关系数 $R = 0.9999$, 方法检出限为 $0.006 \mu\text{g/L}$, 空白加标相对标准偏差为 $0.80\% \sim 4.29\%$, 加标回收率为 $77.3\% \sim 91.5\%$; 实际水样加标标准偏差为 7.91% , 加标回收率为 $69.1\% \sim 86.2\%$, 满足《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的相关要求。该方法具有保留时间短、分离度好、分析速度快、曲线相关系数好、方法检出限低和加标回收稳定的特点。

参考文献

- [1] 谭英雄, 毛双, 李来才, 廖显威. 全氟烷基联苯酯类液晶分子的光谱与热力学性质[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28(3): 410-414.
- [2] 汪必琴, 王新玲, 赵可清, 胡平. 含全氟烷基的联苯酯类液晶的合成及其介晶性[J]. 化学学报, 2007, 65(21): 2499-2504.
- [3] 曹莹, 张亚辉, 王飞飞. 典型全氟化合物和多溴联苯醚的环境安全阈值[C]//化学物质环境风险评估与基准/标准国际学术研讨会, 中国毒理学会环境与生态毒理专业委员会第四届学术研讨会暨中国环境科学学会环境标准与基准专业委员会 2015 年学术研讨会论文集. 2015: 37-38.
- [4] 王亚韡, 江桂斌. 人体中多溴联苯醚(PBDEs)和全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)研究进展[J]. 科学通

- 报, 2008, 53(2): 129-140.
- [5] 赵斌, 郝歆愚, 王秀娜, 张蓉, 靳焜, 李亚明. CuI 催化五氟苯甲酸盐与五氟卤苯脱羧偶联制备十氟联苯的研究[J]. 有机氟工业, 2022(1): 10-13.
- [6] Tkachenko, I.M., Belov N.A., Yakovlev, Y.V., *et al.* (2016) Synthesis, Gas Transport and Dielectric Properties of Fluorinated Poly(Arylene Ether)s Based on Decafluorobiphenyl. *Materials Chemistry and Physics*, **183**, 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.028>
- [7] 丁娜, 刘晓云, 安宝东, 李文龙, 杨秀丽. 对水中十六种多环芳烃测定方法的研究[J]. 质量与检测, 2020(21): 30-31.
- [8] 环境保护部. 水质 多环芳烃的测定液液萃取和固相萃取高效液相色谱法 HJ 478-2009 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [9] 杨小莉, 杨梅, 邵鑫, 张春林, 杨小丽, 等. 液液萃取-超高效液相色谱法测定水中 16 种多环芳烃[J]. 华南地质, 2022, 38(3): 561-567.
- [10] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则. HJ 168-2020 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2021.