

# 高效液相色谱-串联质谱法测定润滑剂中的全氟有机化合物

张代辉<sup>a,b\*</sup> 卢利军<sup>a</sup> 张勋<sup>a</sup> 牟峻<sup>a</sup> 周晓<sup>a</sup> 胡婷婷<sup>a</sup> 韩大川<sup>a</sup>  
(<sup>a</sup>吉林出入境检验检疫局 长春 130062; <sup>b</sup>吉林大学生命科学学院 长春 130023)

**摘要** 建立了测定润滑剂中10种全氟有机化合物的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)分析方法。不同类型的润滑剂样品经溶剂提取后,采用弱阴离子交换柱和石墨化碳柱净化,经C<sub>18</sub>色谱柱分离后进行HPLC-MS/MS多反应监测模式下的定性及定量分析。10种全氟有机化合物的方法检出限为0.001~0.005 mg/kg;在低、中、高的3个添加水平范围内的平均回收率在79.05%~106.26%;日内精密度均小于10%,日间精密度均小于20%。

**关键词** 高效液相色谱-串联质谱,润滑剂,全氟有机化合物,检测

中图分类号:O656

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1163-08

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00399

全氟化合物(PFCs)具有优良的热稳定性、化学稳定性、高表面活性及疏水疏油性能,广泛用于纺织品的浸渍剂和阻燃剂、轻工业品的防污剂、化工品的洗涤剂 and 表面活性剂、半导体制造业的光致抗蚀剂、润滑剂、灭火剂和杀虫剂等<sup>[1]</sup>。近年来,随着对这类化合物研究的深入,发现它具有难降解性和生物蓄积性<sup>[2]</sup>,因此针对这类化合物的检测越来越受到人们的关注。全球已有许多国家和地区报道食品样品<sup>[3]</sup>、生物样品<sup>[4-6]</sup>、环境样品<sup>[7-10]</sup>、日常生活用品<sup>[11-14]</sup>及多种工业品样品<sup>[15-17]</sup>中PFCs的检测方法,其中全氟辛酸磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)是最常被检测和讨论的2种全氟化合物<sup>[18]</sup>。2009年《斯德哥尔摩公约》正式将全氟辛基磺酸及其盐和全氟辛基磺酰氟列入持久性有机污染物名单。2006年12月,欧洲议会和部长理事会联合发布《关于限制全氟辛酸磺酸销售及使用的指令》<sup>[19]</sup>:限制PFOS类产品的使用和市场投放,不得销售含有PFOS质量分数或含量 $\geq 0.005\%$ (50 mg/kg)的成品;指令限制范围包括有意添加PFOS的所有产品,包括用于特定的零部件中及产品的涂层表面。不得销售含有PFOS质量分数或含量等于或超过0.1%(1000 mg/kg)的半成品和零件;纺织品及其它涂层材料限量为1 mg/m<sup>2</sup>。此外,美国、加拿大等国家/地区也已经颁布了相关的法规禁止该物质在某些领域的使用。

由于全氟化合物的特性,使其广泛用于润滑剂的生产过程中<sup>[1]</sup>,但关于润滑剂样品中的PFCs的检测方法尚未见报道,因此,针对欧盟指令的要求,建立一种快捷实用的润滑剂中PFCs分析方法对我国的对外贸易具有重要意义。本文建立了润滑剂中的10种全氟有机化合物的测定方法,该法的灵敏度高、适用范围广和准确可靠,能够有效提高我国润滑剂行业产品的整体质量水平。

本文采用高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)联用技术,建立了分析润滑剂样品中PFCs的方法。对于润滑脂样品采用V(四氢呋喃):V(水)=3:1混合溶剂提取,对于润滑油样品,采用快速溶剂萃取仪(ASE)提取,提取液经弱阴离子交换柱和石墨化碳柱净化,基质匹配外标法定量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

API4000型液质联用仪(美国AB公司),KQ-600B型超声波清洗仪(上海安亭科学仪器厂),高速离

2011-09-08 收稿,2012-03-13 修回

国家质检总局课题(2007IK142)和吉林检验检疫局科技课题(2009JK51)资助

通讯联系人:张代辉,高级工程师;Tel:0431-87607202; Fax:0431-87607733; E-mail:zdh30924@yahoo.com.cn; 研究方向:工业品中  
有毒有害物质分析

心机(上海安亭科学仪器厂),弱阴离子交换柱(Waters WAX,使用前依次用3 mL 0.1% 氨化甲醇和3 mL水活化);石墨化碳柱(安捷伦,使用前用5 mL 甲醇活化)。

甲醇和甲酸均为 HPLC 级;四氢呋喃、醋酸钠均为优级纯,氨水(纯度为 25%);实验用水为经 Milli-Q 净化系统(0.22  $\mu\text{m}$  过滤膜)过滤的去离子水; $\text{N}_2$ 气、Ar 气(>99.999%);10 种全氟化合物(全氟己酸(PFBS)、全氟辛酸(PFH<sub>x</sub>S)、全氟壬酸(PFOS)、全氟癸酸(PFDS)、全氟十一酸(PFH<sub>x</sub>A)、全氟十二酸(PFOA)、全氟丁烷磺酸(PFNA)、全氟己烷磺酸(PFDA)、全氟辛烷磺酸(PFUdA)、全氟癸烷磺酸(PFDoA))标准品(纯度均 $\geq 96\%$ )的名称和结构式等参数见表 1。

表 1 10 种全氟化合物和质谱分析参数

Table 1 Structural information for the 10 PFCs and MS parameters for analysis

Compound name	Abbreviation	Structural formula	Retention time/min	Monitoring ion pair/( <i>m/z</i> )	Declustering potential/V	Collision energy/V
C4: Perfluorobutane sulfonate acid	PFBS		2.90	299/80* 299/99	-73.9 -73.9	-57.0 -43.0
C6: Perfluorohexane sulfonate acid	PFH <sub>x</sub> S		4.11	313/269* 313/255	-31.0 -40.8	-12.6 -28.0
C8: Perfluorooctane sulfonate acid	PFOS		5.50	399/80* 399/99	-90.0 -90.0	-78.0 -60.0
C10: Perfluorodecane sulfonate acid	PFDS		9.70	413/369* 413/169	-33.8 -34.7	-14.8 -25.0
C6: Perfluorohexanoate acid	PFH <sub>x</sub> A		14.0	499/80* 499/99	-105.0 -105.0	-85.0 -75.0
C8: Perfluorooctanoate acid	PFOA		15.0	463/419* 463/169	-37.1 -36.0	-14.7 -24.7
C9: Perfluorononanoate acid	PFNA		16.80	513/469* 513/169	-36.6 -39.9	-15.0 -30.0
C10: Perfluorodecanoate acid	PFDA		17.40	599/80* 599/99	-120.0 -120.0	-118.0 -99.0
C11: Perfluoroundecanoate acid	PFUdA		17.80	563/519* 563/169	-40.0 -39.0	-16.0 -30.0
C12: Perfluorododecanoate acid	PFDoA		18.70	613/569* 613/219	-41.9 -44.8	-18.0 -31.0

\* Quantitative transition.



## 1.2 色谱条件

Waters Xbridge C<sub>18</sub> 柱(150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm); 流动相: 甲醇(A)和 0.1% 甲酸水溶液(B), 梯度洗脱程序: 0 ~ 6 min, 65% A; 6 ~ 10 min, 85% A; 10 ~ 15 min, 90% A; 15 ~ 20 min, 65% A; 流速 0.2 mL/min; 进样量为 10 μL。

## 1.3 质谱条件

电喷雾离子源; 负离子扫描; 毛细管电压 -4.5 kV; 雾化气压力 0.21 MPa; 气帘气压力 0.17 MPa; 离子源温度 550 °C; 辅助气流速 30 L/min; 多反应监测(MRM)模式检测, 10 种全氟有机化合物的质谱分析参数见表 1。

## 1.4 样品处理

1.4.1 提取 对于油状样品, 称取 1.00 g 试样, 加入约 5 g 硅藻土, 混匀。放至底部有玻璃纤维素滤纸片的 30 mL 的不锈钢萃取池中, 甲醇为萃取剂, 在一定的温度和压力条件下加热, 静态循环萃取完成后, 在不高于 30 °C 的温度下旋转浓缩至近干, 并用 V(四氢呋喃):V(水) = 3:1 溶液定容至 10 mL。静置, 取 1 mL 四氢呋喃-水层溶液于玻璃试管中, N<sub>2</sub> 气吹至近干, 用水稀释至 20 mL, 用 2% 甲酸调节 pH 值 4 ~ 5, 待净化。

对于脂状样品, 称取 1.00 g 试样于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL V(四氢呋喃):V(水) = 3:1 混合溶剂<sup>[20]</sup>, 均质, 用振荡器振荡提取 30 min, 再超声提取 2 min, 置离心机中, 以 10000 r/min 离心 10 min。吸取四氢呋喃-水层 2 mL 于玻璃试管中, N<sub>2</sub> 气吹至近干, 用水稀释至 20 mL, 用 2% 甲酸调节 pH 值 4 ~ 5, 待净化。

1.4.2 净化 将上述样液转移至混合型弱阴离子交换固相萃取柱, 按文献<sup>[21]</sup>的方法进行净化。依次用 5 mL 醋酸钠溶液和 5 mL 甲醇淋洗, 弃去淋洗液。再用 3 mL 的 0.1% 氨水甲醇溶液洗脱, 收集洗脱液。

将净化液转移至石墨化碳固相萃取柱, 并用 5 mL 0.1% 氨水甲醇溶液洗脱, 合并收集流出液和洗脱液。洗脱液经 N<sub>2</sub> 气吹至近干后, 用 V(甲醇):V(0.1% 甲酸溶液) = 7:3 溶液定容至 1 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 滤液供 HPLC-MS/MS 测定。

## 1.5 质量控制

目前分析检测中存在的主要问题之一是背景污染问题: 仪器污染和实验过程污染。实验过程污染的来源之一是实验材料中的含氟聚合物。Yamashita 等<sup>[8]</sup>比较了蒸馏水、去离子水和色谱级的水, 均被污染, 但色谱级水中含量最低, 并且在 3 种尼龙过滤器中也发现了待测物。Taniyasu 等<sup>[21]</sup>证实了仪器本身污染和过程污染。因此, 本实验首先对实验器材按样品前处理方法进行检测, 结果并未检出待测物。为了防止仪器污染, 实验全过程避免使用聚四氟乙烯材质的色谱管路和器皿, 色谱管路为全 peek 塑料管路, 并且样品进样前采用甲醇进样以避免仪器污染。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理条件的优化

2.1.1 样品提取方法的优化 针对润滑脂、润滑油等不同基质的润滑剂样品, 分别研究建立适宜的样品提取方法。考察了不同的提取溶剂甲醇、离子对试剂甲基叔丁基醚、V(四氢呋喃):V(水) = 3:1 和不同提取方法的条件实验, 以确保提取效果。对于脂状样品, V(四氢呋喃):V(水) = 3:1 溶液振荡提取, 取得了较好的回收率。由于润滑剂样品含有较多的油脂成分, 采用甲醇为提取溶剂不能溶解样品基质。如果以甲醇为溶剂快速溶剂萃取法提取, 实验结果表明, 杂质太多。

对于油状样品, 3 种溶剂的提取效果都不理想。本研究又采用快速溶剂萃取仪提取油状样品。PFCs 是一类易溶于甲醇的表面活性剂。因此, 实验首先考察甲醇为提取剂的提取效果。对于 ASE300, 影响萃取效果的主要因素为温度。因此, 本实验首先在压力 10342.5 kPa, 加热时间 5 min, 静态萃取时间 5 min, 溶剂甲醇, 冲洗体积甲醇(60% 的样品池体积), N<sub>2</sub> 气吹扫 60 s, 循环 1 次的条件下考察不同提取温度(80、90、100、110 和 120 °C)下的提取效率。实验结果表明, 在 110 °C 时 10 种 PFCs 取得了最佳的回收



率。

**2.1.2 净化方法的优化** 大多数文献采用弱阴离子交换柱<sup>[21]</sup>和基质分散固相萃取-石墨化碳<sup>[22]</sup>的方法净化,本实验优化了石墨化碳固相萃取柱的条件。石墨化碳固相萃取柱是正向吸附柱,考察了甲醇、乙腈等溶剂的洗脱效果,结果显示,回收率均不理想,与文献<sup>[23]</sup>中的结果相符。根据文献<sup>[24]</sup>报道,石墨化碳黑表面是由6个碳原子构成的平面六角形一层层地叠加在一起。由于氧的化学吸附,炭黑表面结构上含有氧复合物,如对苯二酚、醌类、苯并吡喃及吡喃盐等。这些含有氧复合物的存在,使石墨化炭黑表面带有一些正电荷,具有阴离子交换的功能。由于PFCs是一类阴离子表面活性剂。因此,本实验采用5 mL 0.1%氨化甲醇进行洗脱,结果表明,10种待测物的回收率都在90%以上,与文献<sup>[20]</sup>的洗脱溶剂一致。进一步对洗脱液的体积进行了考察,结果表明,洗脱液的体积为5 mL时,10种待测物可完全从固相萃取柱上洗脱下来。

## 2.2 定量方法的选择

本实验考察了基质效应对检测结果的影响。取相同浓度PFCs的甲醇溶液和空白基质配成的PFCs溶液检测。结果表明,10种物质均在一定程度上受到基质效应(增强或抑制)的影响。因此,本实验采用基质匹配标准曲线进行定量分析。Reagen等<sup>[25]</sup>通过内标法、外标法和基质匹配-外标法对结果准确度的比较,认为最好使用基质匹配标液定量(外标法)。Furdui等<sup>[26]</sup>的实验也证明了以上观点。

## 2.3 定容溶剂的优化

首先以甲醇为定容溶剂,结果显示有2种待测物存在拖尾现象,又分别实验了不同比例的流动相。以0:100、10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、80:20、90:10、100:0( $V(\text{甲醇}):V(\text{甲酸水溶液})$ )为定容溶剂,编号为1~11组。结果显示,第11组的信号强度明显低于其它组。通过统计学方差分析,第11组与7、8、9和10组有统计学意义。其它组两两比较均无统计学意义。因此,本实验采用流动相定容。

## 2.4 线性范围和检出限

取10种全氟化合物的储备液,分别配制100、50、25、5.0和0.5  $\mu\text{g/L}$ 一系列标准工作溶液,在选定的色谱条件和质谱条件下进行测定,10种全氟化合物的线性方程、线性范围和相关系数见表2。以信噪比 $S/N=3$ ,测得各组分最低检测浓度,结果见表2。

表2 10种全氟化合物的线性方程、线性范围和相关系数

Table 2 Linear equations, linear ranges and correlation coefficients for the 10 perfluorinated compounds

Analytes	Linear equations	Correlation coefficients	Detection limit/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
PFBS	$A = 7.99 \times 10^6 \rho + 290$	0.999 5	0.3
PFHxA	$A = 3.62 \times 10^6 \rho + 182$	0.999 4	0.5
PFHxS	$A = 2.08 \times 10^6 \rho - 230$	0.999 6	0.7
PFOA	$A = 5.01 \times 10^6 \rho + 152$	0.999 8	0.3
PFOS	$A = 1.02 \times 10^6 \rho - 50$	0.999 9	1.0
PFNA	$A = 2.08 \times 10^6 \rho + 1100$	0.999 1	0.7
PFDA	$A = 1.06 \times 10^6 \rho + 75$	0.999 3	1.0
PFDS	$A = 9.20 \times 10^6 \rho + 906$	0.999 8	0.2
PFUdA	$A = 2.88 \times 10^6 \rho - 830$	0.999 7	0.7
PFDoA	$A = 2.60 \times 10^6 \rho - 290$	0.999 4	0.7

$A$ : peak area;  $\rho$ : g/L.

## 2.5 方法的回收率和精密度

本方法回收率实验按通常添加实验进行,选用不含待测物的润滑剂样品为基质,设定了3个添加浓度:0.005、0.01和0.05  $\mu\text{g/g}$ 。按本测定方法所确定的实验条件,对每个浓度样品进行十次实验,添加浓度为0.005~0.05  $\mu\text{g/g}$ 时,待测物的回收率为79.05%~106.26%,相对标准偏差为4.70%~15.9%,见表3。

表 3 润滑剂中 10 种全氟化合物的部分添加回收率和精密度结果 ( $n = 10$ )  
 Table 3 Results of recovery for 10 perfluorinated compounds in lubricant samples ( $n = 10$ )

Compound name	Sample name	Additive concentration/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery rate/%	Precision/%
PFHxA	lubricating oil	0.005	70.4 ~ 105.6	16.0
		0.010	70.9 ~ 99.5	10.0
		0.050	81.0 ~ 98.6	6.0
	lubricating grease	0.005	72.0 ~ 108.0	10.0
		0.010	73.0 ~ 101.1	9.5
		0.050	83.0 ~ 106.2	6.8
PFOA	lubricating oil	0.005	72.9 ~ 104.9	12.5
		0.010	72.9 ~ 98.0	8.5
		0.050	89.6 ~ 104.8	6.0
	lubricating grease	0.005	70.9 ~ 104.9	12.9
		0.010	80.9 ~ 107.9	8.7
		0.050	83.6 ~ 102.6	4.9
PFNA	lubricating oil	0.005	72.9 ~ 105.4	11.5
		0.010	70.0 ~ 103.0	9.5
		0.050	91.6 ~ 108.8	6.50
	lubricating grease	0.005	70.0 ~ 102.8	13.9
		0.010	74.0 ~ 104.0	11.1
		0.050	90.2 ~ 105.9	4.8
PFDA	lubricating oil	0.005	72.0 ~ 102.9	11.0
		0.010	82.0 ~ 97.1	6.4
		0.050	80.0 ~ 101.0	6.8
	lubricating grease	0.005	71.3 ~ 104.0	10.5
		0.010	71.0 ~ 95.9	8.5
		0.050	85.7 ~ 106.2	6.3
PFUDA	lubricating oil	0.005	70.5 ~ 107.2	9.1
		0.010	72.8 ~ 109.2	15.8
		0.050	81.4 ~ 107.0	4.2
	lubricating grease	0.05	74.0 ~ 100.0	11.9
		0.10	70.0 ~ 109.2	8.7
		0.50	88.8 ~ 103.0	6.5
PFDoA	lubricating oil	0.005	72.0 ~ 103.0	12.0
		0.010	79.0 ~ 101.0	8.9
		0.050	89.0 ~ 109.2	6.8
	lubricating grease	0.005	77.8 ~ 100.0	9.0
		0.010	81.9 ~ 96.9	6.8
		0.050	90.2 ~ 105.3	7.2
PFBS	lubricating oil	0.005	70.0 ~ 106.0	14.9
		0.010	80.0 ~ 109.5	11.0
		0.050	81.0 ~ 98.6	7.9
	lubricating grease	0.005	74.0 ~ 102.3	12.0
		0.010	73.0 ~ 106.1	6.0
		0.050	86.3 ~ 106.2	5.6
PFHxS	lubricating oil	0.005	70.8 ~ 104.0	15.0
		0.010	75.0 ~ 104.0	8.6
		0.050	81.7 ~ 108.7	5.3
	lubricating grease	0.005	70.0 ~ 108.8	12.0
		0.010	83.0 ~ 107.9	5.60
		0.050	88.8 ~ 102.6	4.70
PFOS	lubricating oil	0.005	70.4 ~ 103.6	16.9
		0.010	75.0 ~ 106.0	9.90
		0.050	91.2 ~ 108.4	6.00

Continued on next page



continued from previous page

Compound name	Sample name	Additive concentration/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery rate/%	Precision/%
PFDS	lubricating grease	0.005	70.8 ~ 108.8	15.5
		0.010	74.0 ~ 104.0	14.7
		0.050	90.2 ~ 108.8	7.20
	lubricating oil	0.005	71.3 ~ 98.7	16.9
		0.010	74.9 ~ 109.0	9.90
		0.050	80.0 ~ 101.0	6.00
	lubricating grease	0.005	71.3 ~ 108.0	16.0
		0.010	75.8 ~ 109.0	9.90
		0.050	85.7 ~ 106.2	6.00

## 2.6 样品测定

应用本方法对不同类型的10件润滑剂样品进行了分析测定,每次测定等量取两份。其中在2件润滑剂样品中检测出全氟辛烷磺酸(PFOS),质量浓度分别为10和60  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,见图1;在3件润滑剂样品中检测出全氟己酸(PFHxA):质量浓度分别为0.10、0.03和0.35  $\mu\text{g}/\text{g}$ ,见图2;其它待测物未检出。由此可见,有些润滑剂样品不符合欧盟指令的要求。因此,加强对润滑剂的监督和管理对我国的对外贸易具有重大意义。

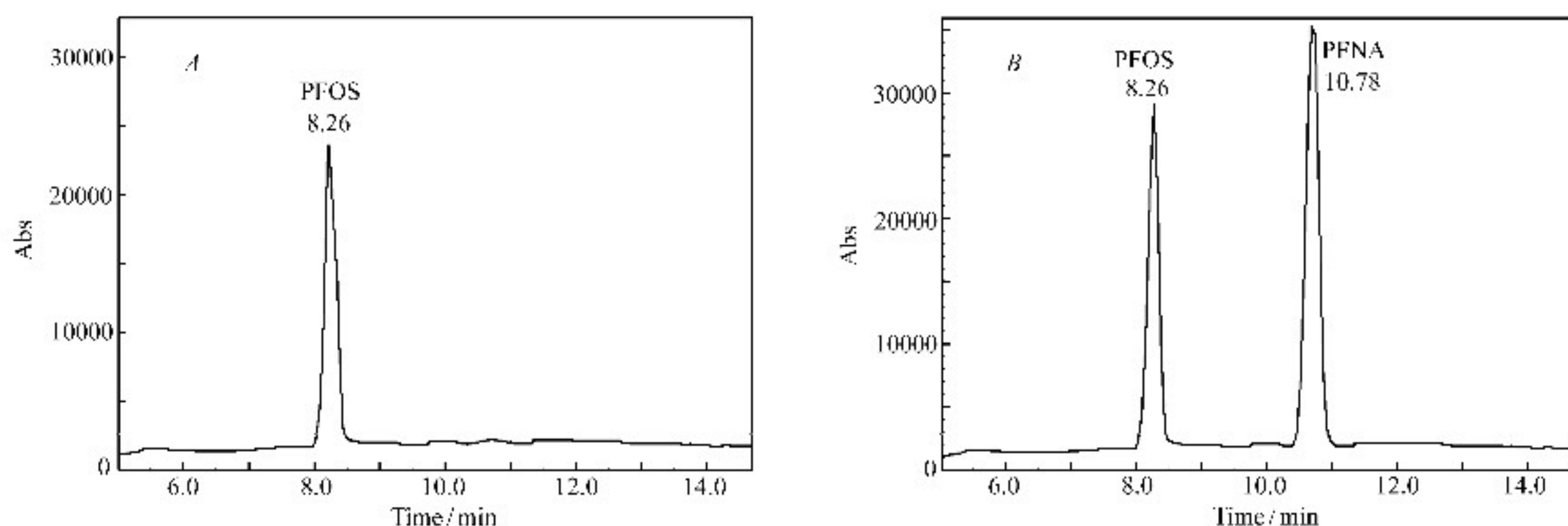


图1 阳性样品 A1(A)、样品 A2(B) 选择离子液相色谱图

Fig. 1 MRM chromatogram of the positive sample A1(A) and A2(B)

$\rho(\text{PFOS})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ : A. 10; B. 60

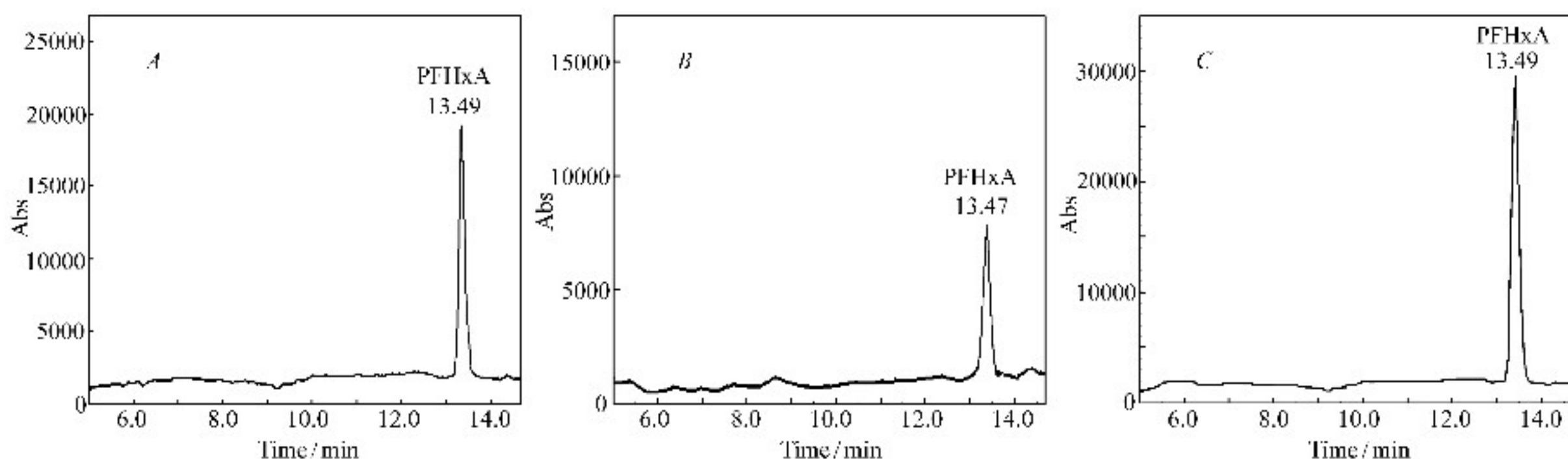


图2 阳性样品 B1(A)、B2(B)和 B3(C) 选择离子液相色谱图

Fig. 2 MRM chromatogram of the positive sample B1(A), B2(B) and B3(C)

$\rho(\text{PFHxA})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ : A. 0.1; B. 0.03; C. 0.35

## 3 结论

实验结果表明,本方法使用试剂少,净化效果好,检测快速准确,精密度和准确度高,重现性好,适用

范围广。该方法的建立为检测润滑剂中的全氟类化合物奠定了基础。

### 参 考 文 献

- [1] ZHAO Chunxia, XU Kaqiu, TANG Congming. Study of Fluorine Carbon Surface-active Agent[J]. *Sichuan Chem Ind*, 2004, **3**(7):13-16(in Chinese).  
赵春霞,徐卡秋,唐聪明. 氟碳表面活性剂研究[J]. 四川化工, 2004, **3**(7):13-16.
- [2] HU Cunli, ZHONG Laifu. Progress of Toxicological Study on PFOS and PFOA[J]. *Chinese J Ind Med*, 2006, **19**(6):354-358(in Chinese).  
胡存丽, 仲来福. 全氟辛烷磺酸和全氟辛酸毒理学研究进展[J]. 中国工业医学杂志, 2006, **19**(6):354-358.
- [3] Ericson I, Marti-cid R, Nadal M, et al. Human Exposure to Perfluorinated Chemicals through the Diet: Intake of Perfluorinated Compounds in Foods from the Catalan(Spain) Market[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, **56**:1787-1794.
- [4] Kuklennyik Z, Needham L L, Calafat A M. Measurement of 18 Perfluorinated Organic Acids and Amides in Human Serum Using On-Line Solid-Phase Extraction[J]. *Anal Chem*, 2005, **77**(18):6085-6091.
- [5] Berger U, Haukas M. Validation of a Screening Method Based on Liquid Chromatography Coupled to High-resolution Mass Spectrometry for Analysis of Perfluoroalkylated Substances in Biota[J]. *J Chromatogr A*, 2005, **1081**:210-217.
- [6] Holmster K, Berger U. Tissue Distribution of Perfluorinated Surfactants in Common Guillemot(Uria aalge) from the Baltic Sea[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(16):5879-5884.
- [7] Harada K, Nakanishi S, Sasaki K, et al. Particle Size Distribution and Respiratory Deposition Estimates of Airborne Perfluorooctanoate and Perfluorooctanesulfonate in Kyoto Area, Japan[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2006, **76**:306-310.
- [8] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, et al. Analysis of Perfluorinated Acids at Parts-Per-Quadrillion Levels in Seawater Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(21):5522-5528.
- [9] Washington J W, Henderson W M, Ellington J J, et al. Analysis of Perfluorinated Carboxylic Acids in Soils: II. Optimization of Chromatography and Extraction[J]. *J Chromatogr A*, 2008, **1181**:21-32.
- [10] Sinclair E, Kannan K. Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(5):235-246.
- [11] LU Lijun, ZHANG Daihui, HAN Dachuan, et al. Determination of PFOS and PFOA in Cosmetic[C]. The Report of the Proceeding in the Quality Testing, 2008:64-73(in Chinese).  
卢利军, 张代辉, 韩大川, 等. 液相色谱-串联质谱法测定化妆品中 PFOS 类化合物[C]. 质检专业技术创新高级研修班论文集, 2008:64-73.
- [12] Begley T H, White K, Honigfort P, et al. Perfluorochemicals: Potential Sources and Migration from Food Packaging[J]. *Food Addit Contam Part A*, 2005, **22**(10):1023-1031.
- [13] Marilyn Stadalius, Paul Connolly, Karen L Empereur. A Method for the Low-level ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) Determination of Perfluorooctanoate in Paper and Textile by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2006, **1123**:10-14.
- [14] YU Xuxia, ZHANG Kehe, ZHANG Pangsheng, et al. Determination of PFOS in the Down and Feather Filled Products[J]. *China Fiber Inspection*, 2010, (1):61-63(in Chinese).  
俞旭霞, 张克和, 张逢生, 等. 羽绒制品中全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的检测[J]. 中国纤检, 2010, 1月(下):61-63.
- [15] Mawn M P, Mckay R G, Ryan T W, et al. Determination of Extractable Perfluorooctanoic Acid(PFOA) in Water, Sweat Simulant, Saliva Simulant, and Methanol from Textile and Carpet Samples by LC/MS/MS[J]. *Analyst*, 2005, **130**:670-678.
- [16] LU Lijun, ZHOU Xiao, HAN Dachuan, et al. Determination of PFOS in the Textile and Leather[J]. *Text Auxil*, 2009, **26**(10):50-53(in Chinese).  
卢利军, 周晓, 韩大川, 等. 液相色谱串联质谱法测定纺织品和皮革中 PFOS 含量[J]. 印染助剂, 2009, **26**(10):50-53.
- [17] Dinglasan-Panlilio M J A, Mabury S A. Significant Residual Fluorinated Alcohols Present in Various Fluorinated Materials [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(5):1447-1453.
- [18] Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, et al. Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(17):4489-4495.
- [19] European Union. Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 Amending for the 30th time Council Directive 76/769/EEC on the Approximation of the Laws, Regulations and Administrative Provisions of the Member States Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations(perfluorooctane sulfonates)[S]. Strasbourg:European Union, 2006.



- [20] Ballesteros-Gómez A, Rubio S, Van Leeuwen S. Tetrahydrofuran-water Extraction, in-line Clean-up and Selective Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry for the Quantitation of Perfluorinated Compounds in Food at the Low Picogram Per Gram Level[J]. *J Chromatogr A*, 2010, **1217**(24):5913-5921.
- [21] Taniyasu S, Kannan K, So M K, *et al.* Analysis of Fluorotelomer Alcohols, Fluorotelomer Acids, and Short- and Long-chain Perfluorinated Acids in Water and Biota[J]. *J Chromatogr A*, 2005, **1093**:89-97.
- [22] Powley C R, Buck R C. Matrix-effect Free Analytical Methods for the Determination of Perfluorinated Carboxylic Acids in Biological Matrices: Proceedings of Fluoros Conference Toronto (Mabury S Ed.) [C]. Canada 2005, ANA022.
- [23] ZHANG Ping, SHI Yali, CAI Yaqi, *et al.* Determination of Perfluorinated Compounds in Water Samples by High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2007, **35**(7):969-972 (in Chinese).  
张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 高效液相色谱-串联质谱联用技术测定环境水样中的全氟化合物[J]. *分析化学*, 2007, **35**(7):969-972.
- [24] Corcia A D, Marches S, Samperi R. Evaluation of Graphitized Carbon Black as a Selective Adsorbent for Extracting Acidic Organic Compounds from Water[J]. *J Chromatogr A*, 1993, **642**(1/2):163-174.
- [25] Reagen W K, Ellefson M E, Kannan K, *et al.* Comparison of Extraction and Quantification Methods of Perfluorinated Compounds in Human Plasma, Serum, and Whole Blood[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, **628**(2):214-221.
- [26] Furdui V I, Crozier P W, Reiner E J, *et al.* Trace Level Determination of Perfluorinated Compounds in Water by Direct Injection[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**:24-30.

## Simultaneous Determination of Ten Kinds of Perfluorinated Compounds in Lubricant Samples by High-performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

ZHANG Daihui<sup>a,b\*</sup>, LU Lijun<sup>a</sup>, ZHANG Xun<sup>a</sup>, MU Jun<sup>a</sup>, ZHOU Xiao<sup>a</sup>, HU Tingting<sup>a</sup>, HAN Dachuan<sup>a</sup>  
(<sup>a</sup>*Jilin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changchun 130062, China*;  
<sup>b</sup>*College of Life Sciences, Jilin University, Changchun 130023, China*)

**Abstract** An analytical method based on high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry has been developed for the determination of 10 perfluorinated compounds. Various lubricant samples were extracted with the solvent. Then the extract was cleaned up by Oasis WAX and Envi-carb solid phase cartridge. Qualitative and quantitative analyses were carried out for the analyte under the multiple reaction monitoring (MRM) mode after the chromatographic separation over Waters Xbridge C<sub>18</sub> (150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm) column. The limits of detection for 10 perfluorinated compounds were 0.001 ~ 0.005 mg/kg. The mean recoveries at the three spiked levels were 79.05% ~ 106.26%, with the intra-day precision less than 10% and the inter-day precision less than 20%.

**Keywords** high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, lubricants, perfluorinated compounds, analysis