

SPE-LCMS 测定环境水样中 PFOA 和 PFOS 的含量

摘要：建立了固相萃取(SPE)和液相色谱质谱(LCMS)联用同时测定环境水样中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的方法。水样经 C18 固相萃取小柱富集纯化后，采用负离子电喷雾电离、选择离子监测方式(SIM)进行 LCMS 测定。PFOA 和 PFOS 标样分别在 0.4-200 ng/mL 和 0.2-100 ng/mL 的范围内，线性关系良好($r>0.999$)。水样中 PFOA 和 PFOS 的检出限分别为 1.6 ng/L 和 0.5 ng/L。本方法快速、准确、重现性好，适用于水样中 PFOA 和 PFOS 的测定。

关键词： SPE-LCMS PFOA PFOS 环境水样

全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS) (其结构式见图 1)是两种重要的含氟表面活性剂，在日用品以及工业合成等领域应用十分广泛。目前已有研究表明这类含氟化合物易引起机体脂质过氧化、致畸、致癌及神经中毒；在环境中难降解；并可随食物链在动物和人体中累积、放大，已经成为继有机氯农药、二噁英等引起的食品卫生安全问题之后，环境科学和食品安全领域面临的又一挑战。因此建立 PFOA 和 PFOS 的检测方法，具有重要的现实意义。

本文采用固相萃取浓缩净化的样品预处理技术及高效液相色谱质谱检测的测定方法，同时检测环境水样中的 PFOA 和 PFOS。实验结果表明：该方法简便、快速、重现性好、灵敏度高，适用于环境水样中 PFOA 和 PFOS 的测定。

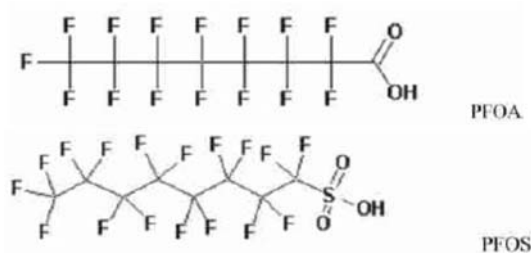


图 1 PFOA 和 PFOS 的结构式

1. 实验部分

1.1 仪器装置

Shimadzu LC-MS 系统: 系统控制器 CBM-20A; 脱气机 DGU-20A3; 输液泵 LC-20AD×2; 自动进样器 SIL-20A; 柱温箱 CTO-20AC; 质谱仪 LCMS-2010EV

1.2 分析条件

液相条件:

分析柱: Shimadzu Shim-pack VP-ODS (150 mm×2 mm I.D.)

柱温: 40℃

梯度程序: 见表 1

流动相: A 5 mmol/L 醋酸铵溶液 (pH6.0)

B 乙腈

流速: 0.2 mL/min

进样量: 10 μL

表 1 梯度洗脱时间程序

Time	Module	Action	Value
0.01	Pumps	B.Conc	35
7.50	Pumps	B.Conc	50
12.00	Pumps	B.Conc	50
20.00	Pumps	B.Conc	90
20.01	Pumps	B.Conc	35
30.00	Controller	Stop	

质谱条件:

离子化方式: ESI negative

雾化气流量: 1.5 L/min

干燥气压力: 0.06 MPa

CDL 温度: 250℃

Heat Block 温度: 200℃

检测器电压: 1.4 KV

检测离子: 对于 PFOA, 检测 m/z 413, 369

对于 PFOS, 检测 m/z 499, 500

2. 分析结果**2.1 选择离子的确定**

采用全扫描(scan) 方式采集信号, 得到 PFOA 和 PFOS 的质谱图 (见图 2)。由于采用 ESI negative 的电离方式, PFOA 和 PFOS 的母离子为 $[M-H]^-$, 其值分别为 413 和 499, 对于 PFOA, 碎片离子 m/z 369 对应为 $C_7H_{15}^-$ 。以 m/z 413, 499 分别为 PFOA 和 PFOS 的定量离子进行计算, m/z 369, 500 分别为其辅助定性离子。

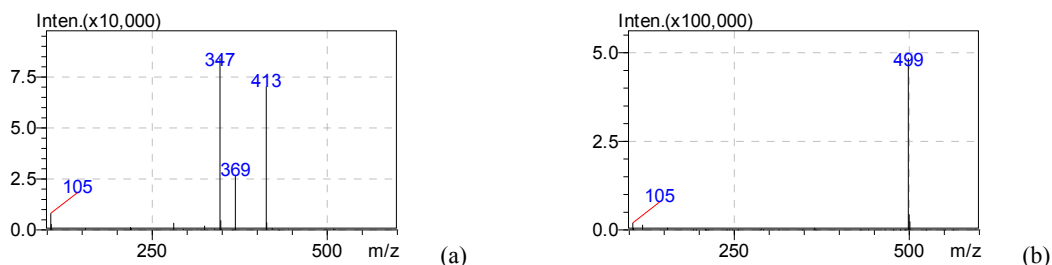


图 2 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的质谱图

2.2 标准曲线的制作

分别准确配制 0.4 ppb、2 ppb、10 ppb、50 ppb、100 ppb、200 ppb 的 PFOA 和 0.2 ppb、1 ppb、5 ppb、25 ppb、50 ppb、100 ppb 的 PFOS 溶液, 进行 HPLC / MS 定量分析, 制作标准曲线。图 3 为 PFOA 和 PFOS 的标准曲线, 线性关系良好 (r 分别为 0.9993 和 0.9995)。

2.3 样品前处理方法

样品为东湖水, 取样后置于冰箱内 4 ℃ 保存。水样经 0.45 μm 的滤膜过滤后, 取 100 mL 过 C18 小柱 (500 mg, 3cc)。过柱前, SPE 小柱。

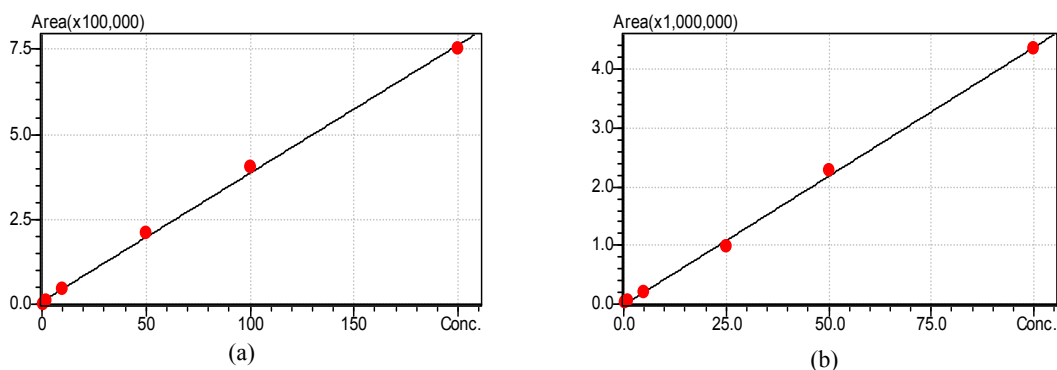


图 3 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的标准曲线

先经 10 mL 乙腈和 5 mL 超纯水活化，最后用 2 mL 乙腈解析，以上流速均控制为 2 滴/秒。洗脱后的乙腈溶液用高纯氮气吹干，取 0.5 mL 流动相溶解后，进行 HPLC / MS 定量分析。图 4 为超纯水和添加 PFOA、PFOS 浓度为 0.5 ng/mL 超纯水经以上前处理方法后得到的谱图。从 Scan 方式得到的结果可知，保留时间为 12.450 和 13.568 min 峰的质谱图一致，这是由于 PFOS 标准品中含有直链和支链同分异构体所致，已有文献[1]报导该现象的发生，本文对 PFOS 的定量采取两个峰面积之和。

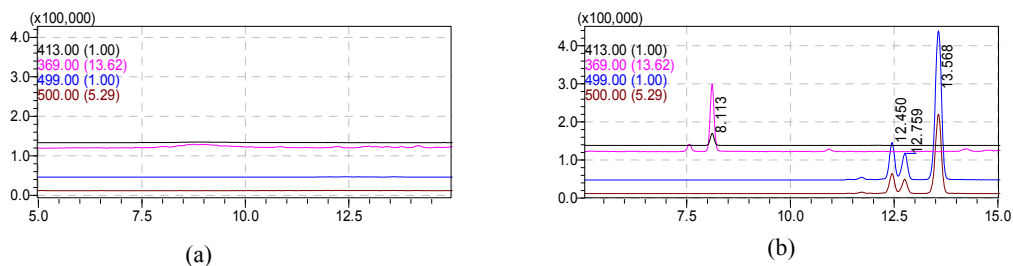


图 4 LC-MS-MIC 离子流图 (a) 超纯水;

(b) 添加 0.5 ng/mL PFOA 和 PFOS 的超纯水(保留时间: PFOA: 8.113 min; PFOS: 12.450 min+13.568 min)

2.4 方法的精密度、回收率和检测限

采用 C18 小柱进行固相萃取浓缩净化，只需要 2 mL 乙腈，就可以将 96%以上组分洗脱下来。在选定的实验条件下，考察该方法的精密度和准确度，将添加标样 PFOA 和 PFOS 浓度分别为 0.50 和 0.25 ng/mL 的水样照上述的前处理方法平行五次测定，重现性和回收率见表 2。以信噪比的 3 倍和 10 倍分别计算方法的检测限和定量限，水样中 PFOA 和 PFOS 的检测限分别为 1.6 ng/L 和 0.5 ng/L，定量限分别为 5.3 ng/L 和 1.7 ng/L。

表 2 水样中 PFOA 和 PFOS 的重现性和回收率

	PFOA	PFOS
NO. 1	310037	3703510
NO. 2	261097	2958127
NO. 3	283885	3203007
NO. 4	263976	3028120
NO. 5	249371	2935903
Mean	273673	3165733
RSD(%)	8.70	10.06
Recovery(%)	87.9	94.5

2.5 样品分析结果

将采得的东湖水经上述的前处理方法富集纯化后，进行 LCMS 定量计算，图 5 为 PFOA 和 PFOS 的谱图，经计算，PFOA 刚刚能检出，但不得定量，PFOS 的浓度为 7.5 ng/L。由此可见，东湖水受到了一定的污染，我国对 PFOA 及 PFOS 的污染状况应该给予足够的重视，以做到有效的检测及控制。

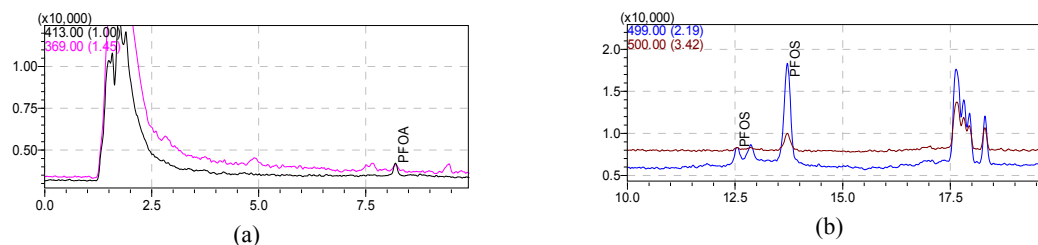


图 5 东湖水 PFOA (a) 和 PFOS (b) 的谱图

3. 结论

建立了 SPE 与 LCMS 联用同时测定水样中 PFOA 和 PFOS 方法。该方法具有快速、准确、检出限低、可操作性强等优点，对于监测控制环境水中的全氟化合物有着重要的意义。



岛津企业管理（中国）
有限公司岛津（香港）有
限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439

400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；

* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：