

LC-MS/MS 检测土壤及沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸

LCMSMS-737

摘要： 本文参照生态环境标准 HJ 1334—2023《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释 / 液相色谱 - 三重四极杆质谱法》，建立了一种使用岛津液相色谱质谱联用仪内标法测定土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸含量的方法。样品经甲醇水溶液提取，固相萃取柱净化，浓缩、定容后上机测定。采用内标法定量，全氟辛基羧酸与全氟辛基磺酸在其相关线性范围内，相关系数均大于 0.998；分别进行空白基质低、高浓度加标测试，每个浓度重复 6 次，验证方法的精密度，全氟辛基羧酸与全氟辛基磺酸其测定样品量的相对标准偏差（RSD）分别在 7.6~9.2% 和 11.0~13.0% 之间；低、高加标量的样品的回收率在 90.7%~110.0% 之间。该方法快速准确，可为土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的含量测定提供参考。

关键词： 土壤和沉积物 LC-MS/MS 全氟辛基磺酸 全氟辛基羧酸

技术特点：

- ❖ 该方法使用延迟柱可有效排除系统中 PFOA 的干扰，实现 PFOA 的准确定量。
- ❖ 高灵敏度，内标法定量，校准曲线最低点浓度低至 2 µg/L。

全氟辛烷磺酸 (perfluorooctane-sulfonate, PFOS) 和全氟辛酸羧酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 是两种重要的全氟化表面活性剂，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。

本文参照生态环境标准 HJ 1334—2023《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释 / 液相色谱 - 三重四极杆质谱法》，使用岛津液相色谱质谱联用仪建立了测定土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸含量的分析方法。该方法灵敏度高、稳定可靠，可为土壤和沉积物中该类物质的检测提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 Nexera X2 与 LCMS-8040 联用系统，具体配置为：

系统控制器：	CBM-20A	脱气机：	DGU-20A _{5R}
输液泵：	LC-30AD×2	自动进样器：	SIL-30AC
柱温箱：	CTO-20AC	质谱仪：	LCMS-8040
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.99		

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱： Shim-pack GIST (100 mm x 2.1 mm I.D., 2 µm),
岛津（上海）实验器材有限公司，PN： 227-30001-04

延迟柱： Shim-pack GIST (30 mm x 2.1 mm I.D., 2 μm),
岛津(上海)实验器材有限公司, PN: 227-30001-01

流动相： A相 - 甲醇, B相 - 2 mM/L 乙酸铵水溶液

进样量： 5.0 μL

流速： 0.3 mL/min

柱温： 35°C

洗脱方式： 梯度洗脱, B相初始浓度为 70%, 时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
5.00	Pumps	Pump B Conc.	35
9.00	Pumps	Pump B Conc.	5
11.00	Pumps	Pump B Conc.	5
11.10	Pumps	Pump B Conc.	70
14.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子化模式： ESI- 雾化气流速： 氮气 3.0 L/min

干燥气流速： 氮气 15.0 L/min DL管温度： 250°C

碰撞气： 氩气 加热模块温度： 400°C

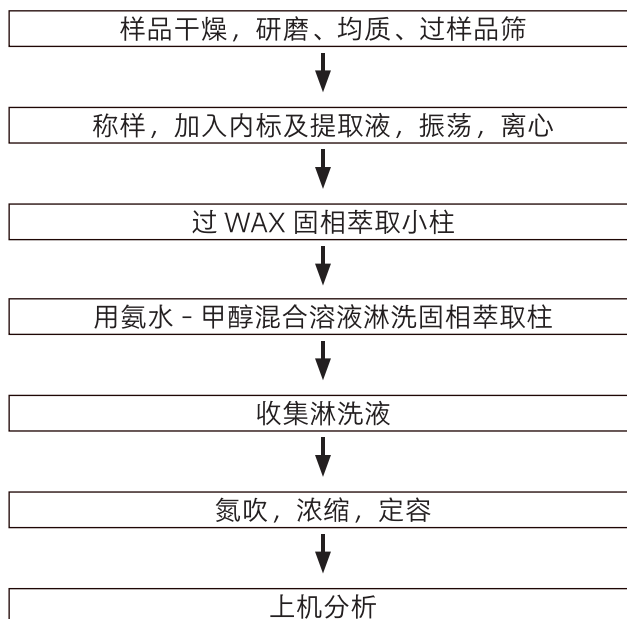
扫描模式： 多反应监测 (MRM) MRM参数： 见表 2

表 2 待测化合物的 MRM 参数

No.	中文名称	英文简称	CAS 号	前体离子	产物离子	CE(V)
1	全氟辛基乙酸	PFOA	335-67-1	413	369* 169	10 18
2 [#]	¹³ C ₂ -全氟辛基乙酸	¹³ C ₂ -PFOA	864071-08-9	415	370* 169	10 18
3 [#]	¹³ C ₄ -全氟辛基乙酸	¹³ C ₄ -PFOA	/	417	372* 169	10 18
4	全氟辛基磺酸	PFOS	1763-23-1	499	80* 99	50 42
5 [#]	¹³ C ₄ -全氟辛基磺酸	MPFOS	/	503	80* 99	50 42

注：*表示定量离子对，#表示内标物；对于全氟辛基乙酸有两个内标，既有提取内标，又有进样内标，¹³C₄-全氟辛基乙酸为提取内标，参与标曲建立，定量计算，¹³C₂-全氟辛基乙酸为进样内标，计算提取内标回收率。

1.3 样品前处理



■ 实验结果

2.1 标准样品定量通道 MRM 色谱图

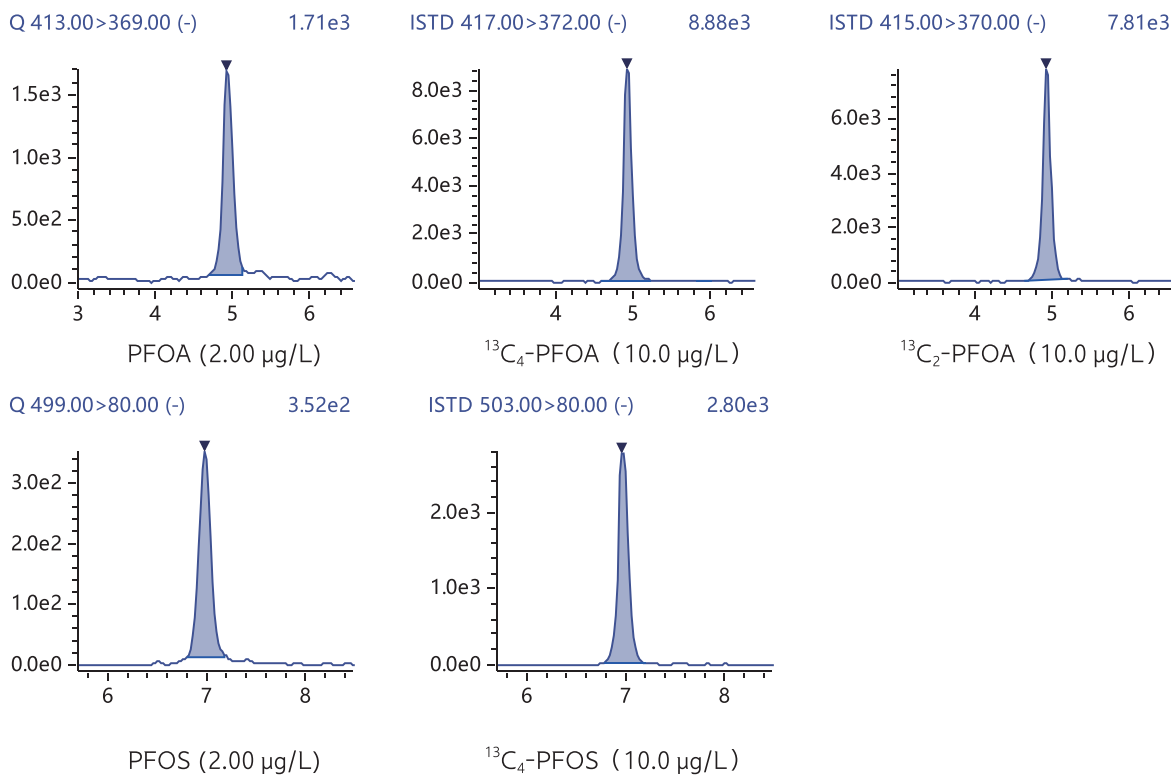


图 1 标准溶液 MRM 色谱图

2.1 线性关系

按“1.2 分析条件”进行测定，使用内标法定量。以待测物定量离子与内标物定量离子峰面积比为纵坐标，对应的浓度比值为横坐标，绘制校准曲线，结果如图 2 所示。线性方程、线性范围和相关系数见表 3。

表 3 校准曲线参数

#	名称	线性方程	相关系数	线性范围 (µg/L)
1	PFOA	$Y=8235.733X+1031.351$	0.9996	2-100
2	PFOS	$Y=1596.404X+360.5019$	0.9989	2-100

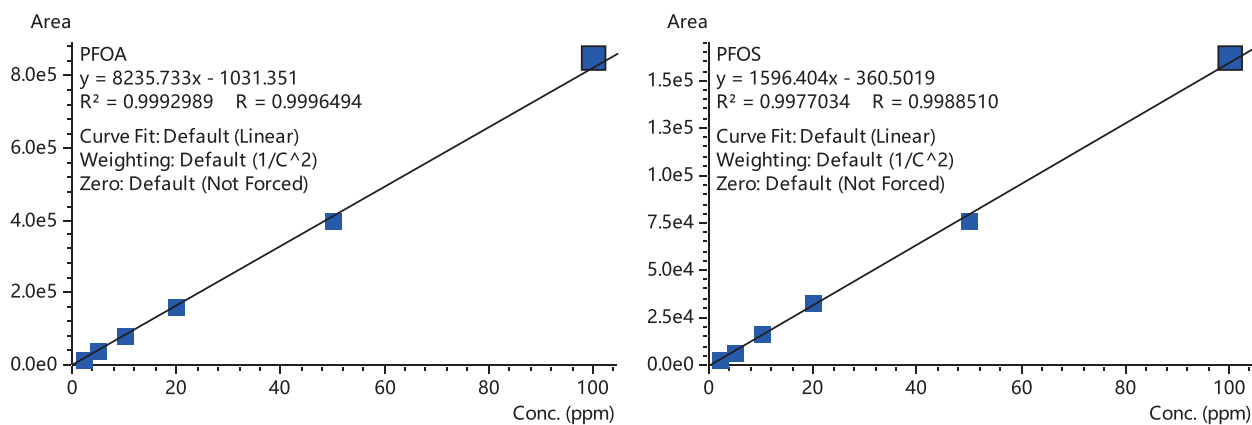


图 2 全氟辛基羧酸与全氟辛基磺酸校准曲线

2.2 方法检出限

依据标准《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求，对土壤和沉积物中 PFOA 及 PFOS 的方法检出限进行计算。经计算当取样量为 2.0 g，定容体积为 1.0 mL 时，PFOA 方法检出限为 0.4 µg/kg，测定下限为 1.6 µg/kg，PFOS 方法检出限为 0.3 µg/kg，测定下限为 1.2 µg/kg。

2.3 精密度

分别进行空白基质低、高浓度加标测试，每个浓度重复 6 次，验证方法的精密度，不同加标浓度对应精密度结果见表 4。

表 4 精密度测试结果 (n=6)

名称	加标量 (µg/kg)	相对标准偏差 (%)
PFOA	5.0	9.2
	25.0	7.6
PFOS	5.0	13.0
	25.0	11.0

2.4 实际样品测定及加标回收实验

选取某地环境背景土壤作为低浓度土壤加标样品，选取某生产企业周边土壤作为高浓度土壤加标样品；选取某海域底质作为低浓度沉积物加标样品，选取某河流底质作为高浓度沉积物加标样品。每个基质进行 6 个平行加标，其实际样品测定结果回算值，加标浓度及加标回收率见表 5。

表 5 实际样品测定结果回算值及加标回收实验测试结果 (n=6)

名称	样品基质	实际样品测定 结果回算值 (µg/kg)	加标量 (µg/kg)	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
PFOS	环境背景土壤	ND	5.0	108	10
	海域底质	ND		108	14
	生产企业周边土壤	9.7	25.0	103	5.5
	河流底质	ND		108	7.2
PFOA	环境背景土壤	ND	5.0	110	8.0
	海域底质	0.8		90.7	6.1
	生产企业周边土壤	7.9	25.0	100	4.9
	河流底质	1.2		102	3.0

■ 结论

本应用参照生态环境标准 HJ 1334—2023《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释 / 液相色谱 - 三重四极杆质谱法》，建立了采用岛津液相色谱质谱联用仪测定土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸含量的分析方法。该方法灵敏度高、稳定可靠，满足新版环境标准测定要求，可为土壤和沉积物中该类物质的检测提供参考。

岛津应用云

