

使用顶空固相微萃取 - 气相色谱法 / 质谱法 (HS-SPME GC/MS) 分析水中的挥发性 PFAS

特点描述

- ◆ HS-SPME GC/MS 可以用最少的样本制备程序分析水样中选定的 PFAS。
- ◆ 采用 AOC-6000 Plus 简化了样本制备程序，并实现了 SPME 方法的自动化，可以减少 PFAS 分析的操作错误。
- ◆ 与高分辨，或者三重四极杆 GC/MS 相比，这种单四极杆 GC/MS 的应用为分析挥发性 PFAS 提供了一种经济高效的解决方案。

■ 引言

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 是公认的具有健康和环境问题的环境污染物，因为它们可能具有毒性、持久性，并且在环境、消费品和工业产品中普遍存在。PFAS 包括一大类具有不同物理化学性质的化学品。这些性质会影响它们的毒性和环境归宿。此外，需要不同的分析技术来监测这些不同的类别。本研究中评价的 PFAS 类别包括 PFI、FTI、FTAC、FTMAC、FTOH 和 FASA (表 1)。

在本应用中，开发了一种顶空固相微萃取 - 气相色谱 / 质谱 (HS-SPME GCMS) 分析方法来分析水中的挥发性 PFAS。目前，已经确定了几种 PFAS 标准方法，如 EPA 方法 1633、8327、533 和 537.1。所有这些方法都通过液相色谱 / 质谱 (LC/MS) 来分析这些化合物。然而，由于各种原因，LC/MS 无法分析所有 PFAS 化合物。例如，缓冲流动相中 FTOH 的电离抑制以及电喷雾电离中 PFI 和 FTI 的电离挑战已有报道¹。因此，必须开发补充分析方法来提供一套完整的 PFAS 分析解决方案。

作为 LC/MS 的补充技术，HS-SPME GC/MS 至关重要，因为它具有许多优势，例如能够分析复杂基质中的这些化合物。

与其他分析技术相比，HS- SPME GC/MS 分析具有样本前处理少 (无需溶剂萃取)、污染源少和分析误差小的特点。此外，该技术可全自动。因此，可以减少工作量。

■ 实验方法

仪器

本应用的仪器系统配置包括一台岛津 GC/MS，型号为 GCMS-QP2020 NX，一台配有 SPME 模块和分流 / 不分流进样口的多功能自动进样器 (AOC-6000 Plus) (图 1)。



图 1: 配置有 AOC-6000 Plus 的岛津 GCMS-QP2020 NX

标准品和试剂

PFAS 目标清单包括 PFI、FTI、FTAC、FTMAC、FTOH 和 FASA。内标为 FTOH、FASA 和 FTAC 同位素标记化合物。表 1 列出了每一类化学物质中的各个化合物。用甲醇制备浓度为 1000 mg/L 的每种分析物储备液。将该标准品进一步稀释，得到浓度为 10 mg/L 的中间储备液。将这些标准品储存在 4°C 下。LC/MS 级水和甲醇购自霍尼韦尔。

用 10 mL 水制备内部校准曲线，浓度为 2000、1000、800、500、250、100、50、25、10、5 和 2.5 ng/L。对于每个级别的标样，同位素标记的内标化合物的加标浓度均为 1000 ng/L。

向每个小瓶中加入氯化钠 (NaCl)，最终盐浓度为 2% NaCl (w/v)。将该样本涡旋 30 秒，然后置于 AOC-6000 Plus 自动进样器架上进行 HS-SPME 分析。

表 1: 本研究分析的全氟烷基物质和多氟烷基物质 (PFAS)

化学类别 (首字母缩略语)	化合物	首字母缩略词	CAS 编号	供应商
全氟烷基碘 (PFIS)	全氟己基碘烷	PFHxl	355-43-1	Millipore Sigma
	全氟辛基碘烷	PFOI	507-63-1	
(n:2) 碘化氟调聚物 (FTI)	4:2 碘化氟调聚物	4:2 FTI	2043-55-2	TCI America
	6:2 碘化氟调聚物	6:2 FTI	2043-57-4	Millipore Sigma
	8:2 碘化氟调聚物	8:2 FTI	2043-53-0	
(n:2) 氟调聚物丙烯酸酯 (FTI)	6:2 氟调聚物丙烯酸酯	6:2 FTAC	17527-29-6	Millipore Sigma
	8:2 氟调聚物丙烯酸酯	8:2 FTAC	27905-45-9	
	1H,1H,2H,2H- 全氟 -n- 丙烯酸辛酯 -d3	6:2 FTAC d3	7527-29-6	Sapphire North America
(n:2) 氟调聚物异丁烯酸甲酯 (FTMAC)	6:2 氟调聚物异丁烯酸甲酯	6:2 FTMAC	2144-53-8	Millipore Sigma
	8:2 氟调聚物异丁烯酸甲酯	8:2 FTMAC	1996-88-9	
(n:2) 氟调聚物乙醇 (FTMAC)	8:2 氟调聚物乙醇	8:2 FTOH	678-39-7	AccuStandard
	10:2 氟调聚物乙醇	10:2 FTOH	865-86-1	
	2- 全氟辛基 -[1,1-2H2-1,2-13C2]- 乙醇	8:2 FTOH ¹³ C2	872398-73-7	Cambridge Isotope
	2- 全氟癸基 -[1,1-2H2-1,2-13C2]- 乙醇	10:2 FTOH ¹³ C2	865-86-1	
全氟烷烃磺酰胺 (FASA)	N- 甲基全氟辛烷磺酰胺	MeFOSA	31506-32-8	AccuStandard
	N- 乙基全氟辛烷磺酰胺	EtFOSA	4151-50-2	
	n- 乙基 -D5- 全氟 -1- 辛烷磺酰胺	EtFOSA d5	936109-40-9	Cambridge Isotope

内标以灰色高亮显示。

HS- GCMS/MS 分析

HS-SPME 是一种基于样本中的目标化合物通过分配系数向纤维中的吸附相移动的技术。为了增加纤维中浓缩的量，必须选择适合分析物的吸附相，并且必须对样本进行盐析，从而提高吸附相分配系数²。

本研究中的 SPME 方法基于 Bach 等人 (2016 年) 提出的一种方法。使用 HS-SPME 方法来替代直接浸没式 SPME，以提高该方法未来处理复杂水基质的能力。与涉及 SPME 纤维和水基质之间相互作用的直接浸没式 SPME 不同，HS-SPME 采样与基质的相互作用更少。

HS-SPME 使用的纤维只与气体分子相互作用，因此受极性化合物干扰的影响较小。首先，开发了一种选择离子监测 (SIM) 方法，使用液体进样来分析目标 PFAS 化合物。

表 2 列出了优化后的目标 PFAS 的 HS-SPME GC/MS 方法参数。表 3 列出了每个目标 PFAS 的定量和参考离子。使用内标方法进行定量。表 3 列出了用于每种化合物的相关内标。

表 2: GC/MS 和 HS-SPME 操作条件

气相色谱	Nexis GC-2030
进样模式	不分流
载气	氦气
进样口温度 (°C)	240
高压进样	自动, 250 kPa, 1 min
色谱柱	SH-I-624Sil MS 毛细管, 30 m×0.25 mm 内径 ×1.40 μm
流量控制模式 (cm/sec)	线速度, 44.4
总流速 (mL/min)	50
柱温箱温度	40 °C (7 min)、5°C /min 至 188°C (0 min)、40°C /min 至 300°C (5 min)
质谱仪	QP2020 NX
接口温度 (°C)	280
离子源温度 (°C)	200
检测器电压 (kV)	相对于 Tune 0.4
阈值	0
采样模式	定性分析: 全扫描: m/z 50 至 600 定量分析: SIM, 事件时间 0.3 秒
调谐模式	高灵敏度
SPME 分析	AOC-6000 Plus
SPME 纤维	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
孵育时间 (min)	5
萃取时间 (min)	30
解析时间 (min)	7
搅拌速度 (rpm)	300
萃取温度 (°C)	50
样本体积 (mL)	10
解析温度 (°C)	240
样品含盐度	2 % NaCl (w/v)

表 3: 每种目标 PFAS 化合物的保留时间、定量离子、参考离子和内标组信息

化合物类型	名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)	内标组
目标物	PFHxI	6.3	319	69	231	3
	PFOI	12.5	169	419	119	3
	4:2 FTI	15.1	374	227	69	3
	6:2 FTI	19.7	474	141	327	1
	8:2 FTOH	22.6	127	131	119	1
	6:2 FTAC	23.2	418	327		2
	8:2 FTI	23.6	574	119	427	2
	10:2 FTOH	25.8	505	563		3
	6:2 FTMAC	25.7	432	113	367	1
	8:2 FTAC	26.5	518	169	456	4
	8:2 FTMAC	28.8	532	86	113	4
	MeFOSA	33.7	131	94	119	4
	EtFOSA	34.3	448	80	108	4
内标	8:2 FTOH $^{13}C_2$	22.5	450	400	417	1
	6:2 FTAC d_3	23.2	421	101	327	2
	10:2 FTOH $^{13}C_2$	25.7	510	169	500	3
	EtFOSA d_5	34.3	450	113	169	4

实验室空白与残留效应

在校准曲线分析之前, 对每一批次的实验室空白进行分析, 以检测实验室环境和耗材产生的任何污染。这些空白通过使用含有 100 μ L 甲醇的超纯水制备, 该溶剂与用于制备含有目标物和 IS 的储备溶液的溶剂相同。

通过在校准曲线最高点后运行空白来评价该标准品的残留。评价该空白的峰面积, 并与之前标准品的峰面积 (定量范围的最高水平) 进行比较。

■ 结果和讨论

开发了一种分离 13 种目标 PFAS 化合物的色谱方法。使用全扫描方法和液体进样方式采集的所有目标化合物的总离子电流 (TIC) 色谱图如图 2 所示。除 10:2 FTOH 和 6:2 FTAC 外, 大多数化合物都能通过色谱分离。在 SIM 分析中, 通过独特的质荷比来分离这些化合物。

100 ng/L 标准品中所有目标 PFAS 化合物的代表性 SIM 色谱图如图 3 所示。

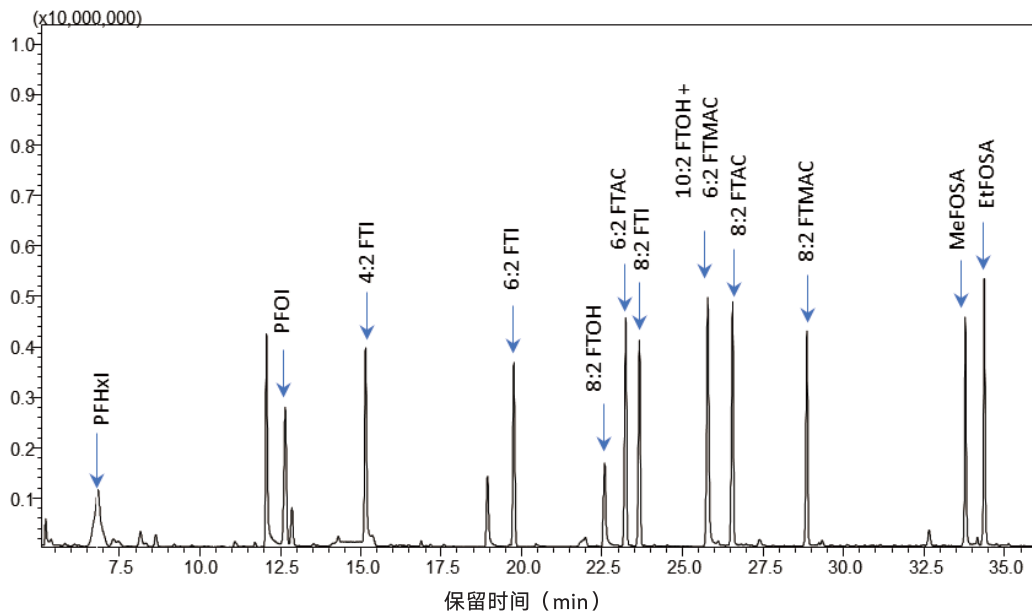


图 2: 13 种目标 PFAS 化合物的 TIC 色谱图, 浓度为 5 mg/L

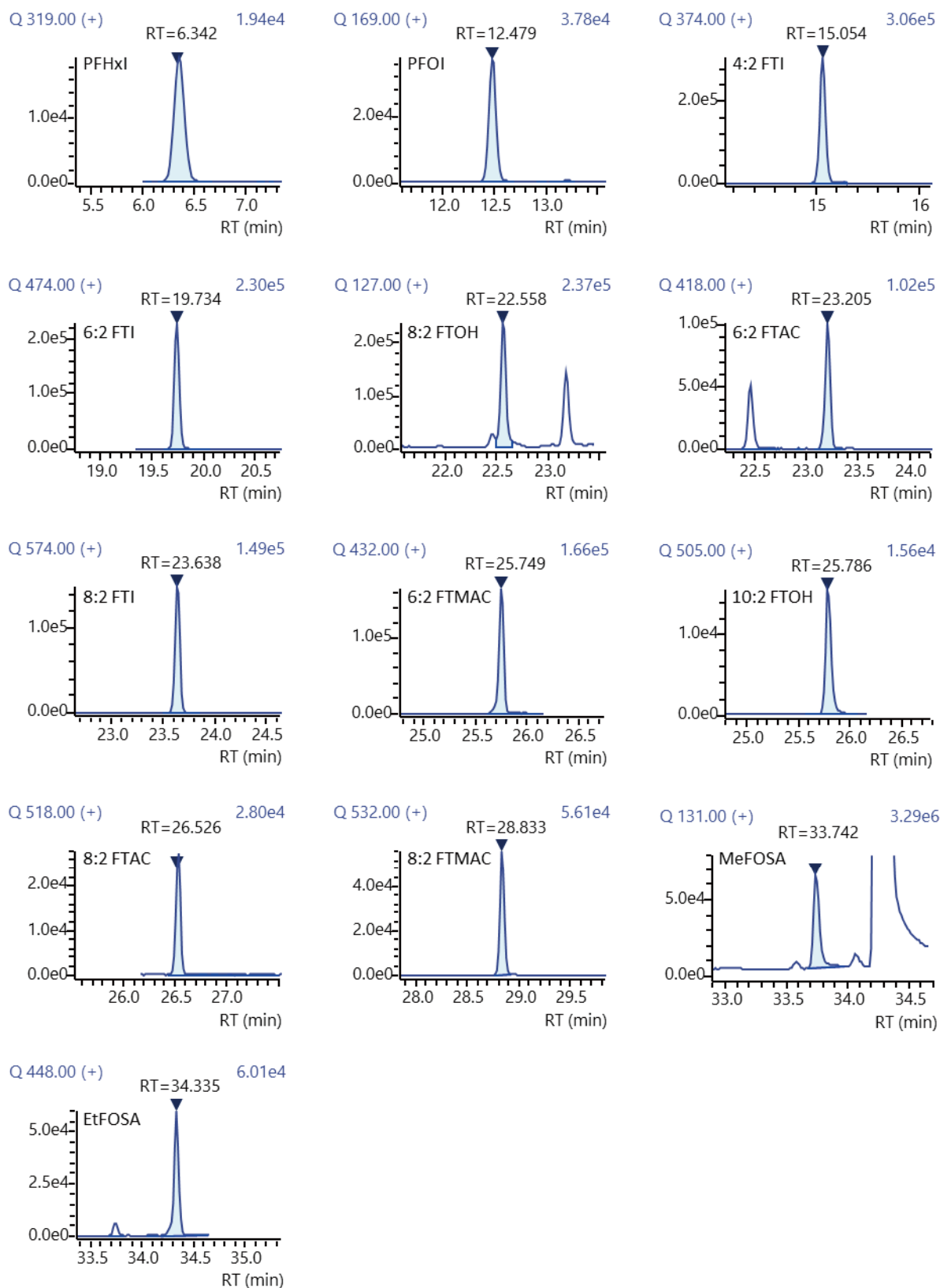


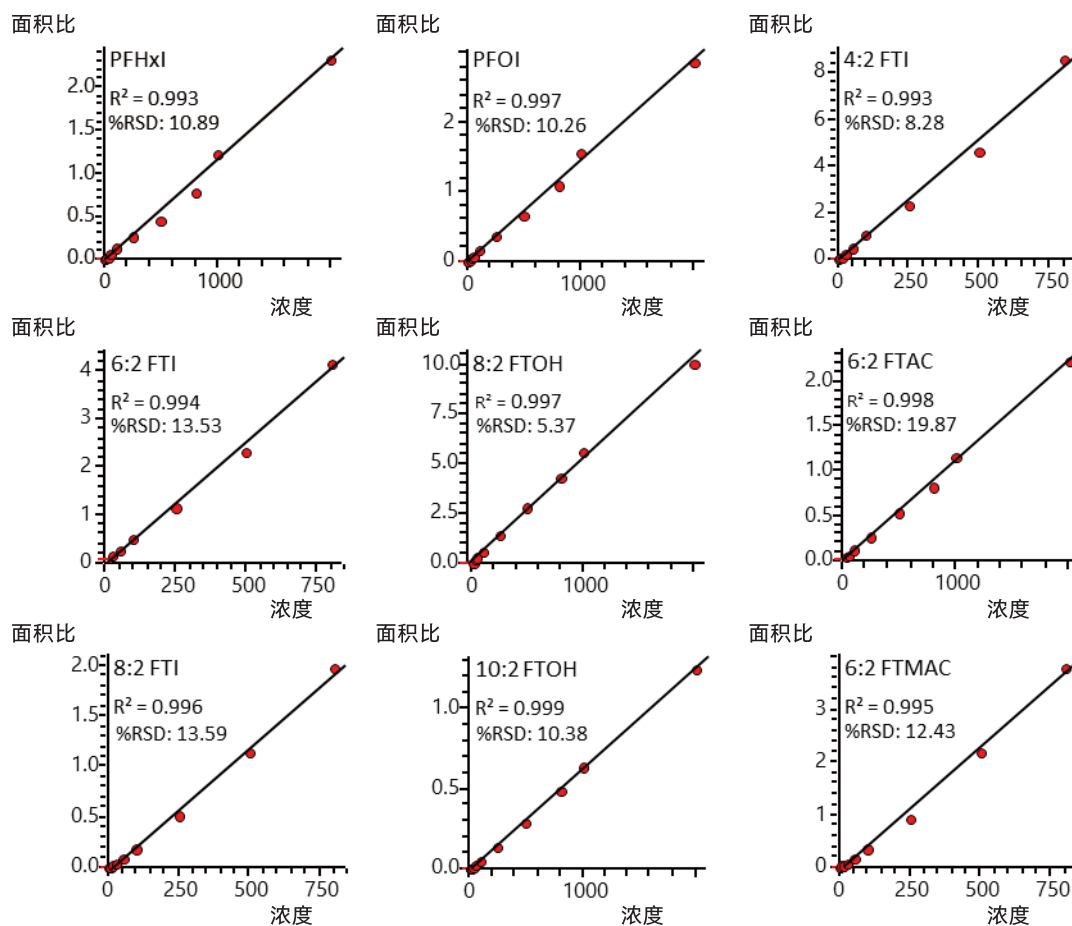
图 3: 超纯水中 100 ng/L 的目标 PFAS 化合物的 SIM 色谱图

每个 PFAS 目标物的线性范围如表 4 所示，包括至少七个线性级别。其他校准曲线信息，包括 13 种 PFAS 化合物的线性相关系数 (R^2) 和 RF %RSD，也如表 4 所示。

校准曲线结果显示，所有化合物的 $R^2 \geq 0.993$ 且 RF %RSD < 20，线性拟合良好。图 4 显示了所有化合物的校准曲线。

表 4：PFAS 校准范围与线性结果汇总

化合物	校准曲线范围 (ng/L)	R^2	RF (响应系数) % RSD
PFHxI	2.5-2000	0.993	10.89
PFOI	2.5-2000	0.997	10.26
4:2 FTI	2.5-800	0.993	8.28
6:2 FTI	25-800	0.994	13.53
8:2 FTOH	25-2000	0.997	5.37
6:2 FTAC	25-2000	0.998	19.87
8:2 FTI	2.5-800	0.996	13.59
10:2 FTOH	2.5-2000	0.999	10.38
6:2 FTMAC	2.5-800	0.995	12.43
8:2 FTAC	5-250	0.995	14.81
8:2 FTMAC	2.5-250	0.998	19.51
MeFOSA	5-2000	>0.999	17.79
EtFOSA	10-2000	0.999	11.40



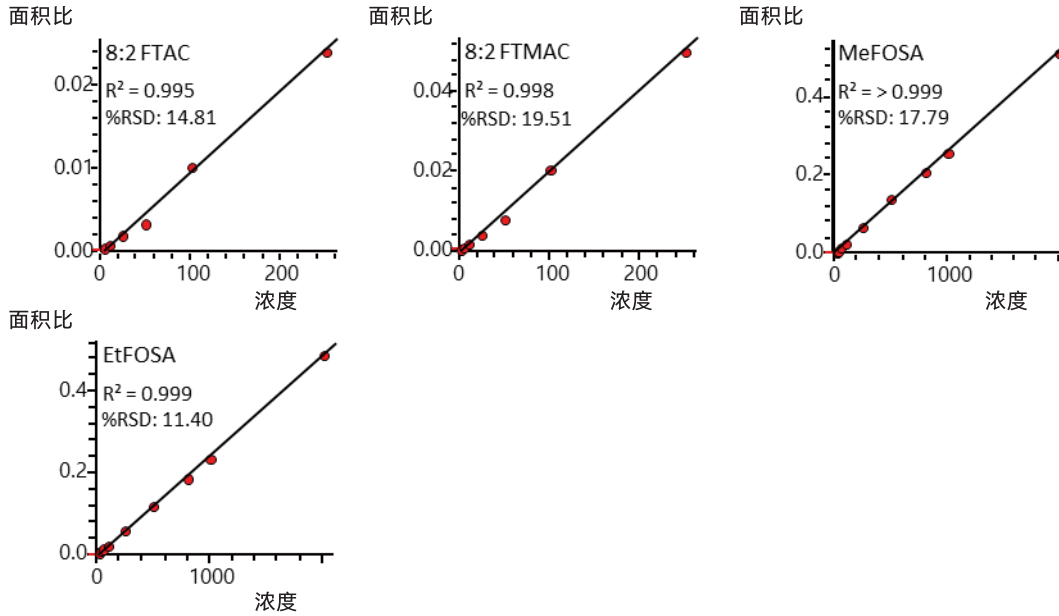


图 4：13 种目标 PFAS 化合物的校准曲线

PFA 普遍存在，可能存在于实验室环境和耗材中。因此，实验室空白分析对于确定可能的 PFAS 污染至关重要。本项研究中，在实验室空白样本中未发现可定量浓度的目标 PFAS。

通过在校准曲线最高点后立即分析空白样本来评价 PFAS 的残留影响。结果显示残留效应 <0.2%。空白中 PFAS 低于该方法的定量范围。

所开发的 SIM GC/MS HS-SPME 方法具有选择性，能够以高灵敏度测量标样中 ng/L 浓度的目标 PFAS 化合物。该应用中的方法可以测量样本中同等浓度的 PFAS，至少达到表 4 中所列的最低校准水平。

这表明可以应用 GCMS 直接测量样本中的痕量 PFAS 化合物。不需要像常规方法中通过浓缩样品以及数学推算。

■ 结论

本研究证实了配置有 AOC-6000 Plus 多功能自动进样器和自动顶空固相微萃取装置的岛津 GCMS-QP2020 NX 单重四极杆仪器可用于测定水中的 PFAS 化合物。本方法使用 HS-SPME 技术和 GC/MS SIM 方法来识别和定量 PFAS。

在本应用中，使用 HS-SPME 来提高该方法未来处理复杂水基质的能力。所有化合物的校准曲线线性良好 ($R^2 \geq 0.993$ 且 RF %RSD < 20)。实验室空白和残留效应研究分别显示，在实验室环境和仪器分析中，背景中无可定量的 PFA。

本 HS-SPME GCMS-QP2020 NX 方法在分析水质中的 PFAS 化合物时表现出良好的定性和定量能力。HS-SPME 是一种单步样本制备技术，可最大限度地减少来自实验室耗材和其他用品产生的 PFAS 污染。AOC-6000 Plus 能够生成一种自动化的 SPME 方法，可进一步减少水中挥发性 PFAS 分析的操作错误。

■ 参考文献

1. Bach, C., Boiteux, V., Hemard, J., Colin, A., Rosin, C., Munoz, J., & Dauchy, X. (2016). Simultaneous determination of perfluoroalkyl iodides, perfluoroalkane sulfonamides, fluorotelomer alcohols, fluorotelomer iodides and fluorotelomer acrylates and methacrylates in water and sediments using solid-phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1448, 98- 106. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.025>
2. [C146-E424A Smart SPME Fibers and Arrow Selection Guide \(shimadzu.com\)](https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/13985/c146_e424.pdf)
https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/13985/c146_e424.pdf

■ 耗材

项目名称	项目说明	部件编号
毛细管柱	GC, SH-I-624Sil MS 毛细管, 30 m×0.25 mm 内径 ×1.40 μm	221-75962-30
SPME 进样口衬管	岛津 GC 去活化用 SPME 衬管 0.75 mm×5.0×95, 5 包 (Restek)	REST-22279
顶空样品瓶	20 mL 磁性螺旋盖透明顶空样本瓶套装	220-97331-16
液体进样样品瓶	带盖子和隔膜的 1.5 mL 琥珀色玻璃瓶	220-97331-31
甲醇	甲醇, LCMS Honeywell Chromasolv (R) ; 99.9%	220-91545-11
超纯水	水, LCMS Honeywell Chromasolv (R) ; 99.9%	220-91545-12
SPME 纤维	SPME 纤维组件 (DVB/CAR/PDMS) (Millipore Sigma)	57298-U
氯甲烷	氯甲烷 (GCResolv™) Fisher Chemical (Fisher Scientific)	D154-4

岛津应用云



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: 2024 年 3 月