

## 使用三重四极杆 LC/MS/MS 对饮用水中 PFOA、PFHxS 和 PFOS 的精确分析

01-00741-CN

Yui Higashi, Nami Iwasa

### 特点描述

- ◆ 优化分析条件，可对浓度低至 0.2 ng/L（水样中的浓度）的 PFOA、PFOS 和 PFHxS 进行定量分析。
- ◆ LCMS-8050RX 配备了 CoreSpray 技术，显著提升分析的稳定性和可靠性，可实现饮用水样品中低至 1 ng/L 的精准定量，并获得很好的回收率与重复性。

### ■ 引言

全氟辛酸（PFOA）、全氟己烷磺酸（PFHxS）和全氟辛烷磺酸（PFOS）是几类有机氟化合物，广泛应用于防水剂、防水材料 and 表面活性剂等众多领域。由于它们具有化学稳定性，人们担心其在环境中的持久性可能会导致在人体中有害累积。因此，PFOA 和 PFOS 被纳入日本水质管理目标项目，PFHxS 被列为需考虑的项目。

本文介绍了根据日本水质管理检测方法，对浓缩 1000 倍后的饮用水中的 PFOA、PFOS 和 PFHxS 进行分析的结果。

### ■ 样品制备

向饮用水样品中加入 50  $\mu$ L 的  $^{13}$ C 标记内标溶液（最终浓度为 10 ng/L）进行预处理，然后使用阴离子交换固相柱进行固相萃取。将固相柱的洗脱液用氮气流吹干浓缩，然后用甲醇定容至 0.5 mL，用于分析。样品制备过程如图 1 所示。在本实验中，使用了 GL Sciences 公司的 AquaTrace 自动固相萃取系统，实现了从活化到浓缩所有步骤的自动化操作。

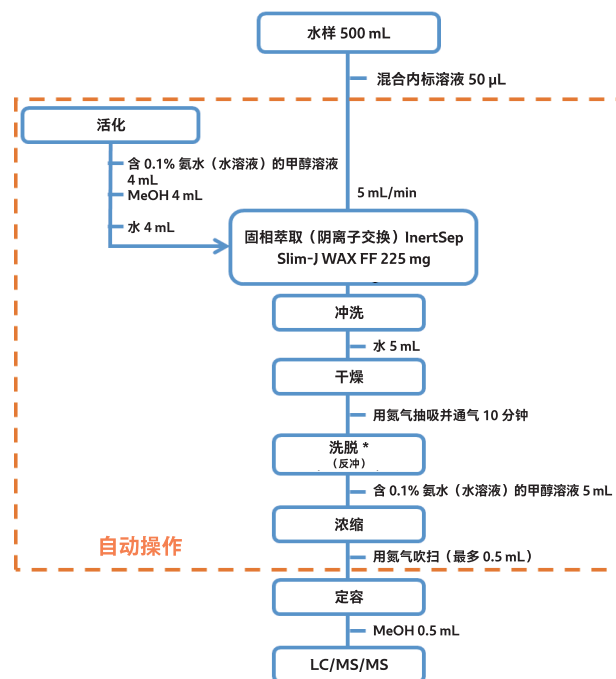


图 1 样品制备过程

(\* 固相柱需手动倒置以便通过反冲进行洗脱。)

### ■ LCMS-8050RX

样品采用三重四极杆质谱仪 LCMS-8050RX 进行分析（图 2）。LCMS-8050RX 采用了新型的 CoreSpray 技术，与之前的型号相比，该技术能够产生更均匀的雾化气流，其高精度的电离技术可实现更稳定一致的测定结果。



图 2 LCMS-8050RX

### ■ 分析条件

PFOA、PFHxS 和 PFOS 根据表 1 中列出的 HPLC 和 MS 分析条件进行测定。由于存在来自系统、流动相和其他来源的污染风险，因此在测定 PFAS 时需要格外小心。本研究中，在混合器和自动进样器之间安装了一根延迟柱，以抑制系统中 PFAS 污染所带来的影响。流动相中使用了专门用于 PFOS/PFOA 分析的试剂。

表 1 分析条件

#### UHPLC (Nexera™-X3 系统)

分析柱:	Shim-pack™ GIST-HP C18-AQ (150 mm × 2.1 mm I.D., 3 $\mu$ m) (P/N: 227-30765-04)
溶剂延迟柱:	Shim-pack XR-ODS II (2 mm × 75 mm, 2.2 $\mu$ m) (P/N: 228-41623-91)
流动相 A:	10 mM 乙酸铵水溶液
流动相 B:	乙腈
梯度程序:	B 40% - 70% (13 min) - 100% (13.01 - 17 min) - 40% (17.01 - 21 min)
流速:	0.2 mL/min
柱温:	40°C
进样量:	1 $\mu$ L
运行时间:	21 min

#### MS (LCMS-8050RX)

离子化:	ESI (负离子模式)
模式:	MRM
接口电压:	-1 kV
雾化气:	3 L/min
干燥气流量:	3 L/min
加热气流量:	15 L/min
DL 温度:	150°C
加热模块温度:	250°C
接口温度:	300°C
喷嘴位置:	+2 mm
MRM 通道:	PFOA $m/z$ 412.90 > 169.10
	PFHxS $m/z$ 399.00 > 79.95
	PFOS $m/z$ 498.90 > 79.95
	$^{13}$ C <sub>6</sub> -PFOA $m/z$ 420.90 > 375.85
	$^{13}$ C <sub>6</sub> -PFHxS $m/z$ 405.00 > 79.95
	$^{13}$ C <sub>8</sub> -PFOS $m/z$ 506.90 > 80.00

## ■ MRM 色谱图

按照表 1 所示的分析条件，对含有 PFOA、PFHxS 和 PFOS 各 0.2 μg/L 的标准溶液（相当于水样中各 0.2 ng/L）进行了测定。得到的 MRM 色谱图如图 3 所示。在优化的条件下，实现了 PFHxS 和 PFOS 与其支链异构体的良好分离。

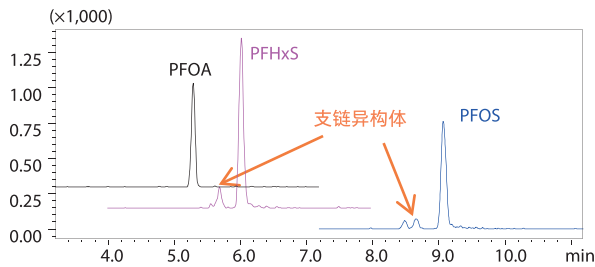


图 3 各组分的 MRM 色谱图 (0.2 μg/L)

## ■ 校准曲线

图 4 显示了 PFOA、PFHxS 和 PFOS 的校准曲线，在 0.2 至 20 μg/L 范围内（共 7 个浓度点，相当于水样中 0.2 至 20 ng/L），使用内标法绘制校准曲线。这三种化合物的校准曲线相关系数 (R) 均大于 0.9996，每个校准点的平均浓度值 (n = 5) 为真实值的 80% 至 120%，浓度的重复性 %RSD 小于 5%，校准曲线最低点 0.2 μg/L 的峰面积重复性（峰面积 %RSD 值）也小于 5%，线性良好。

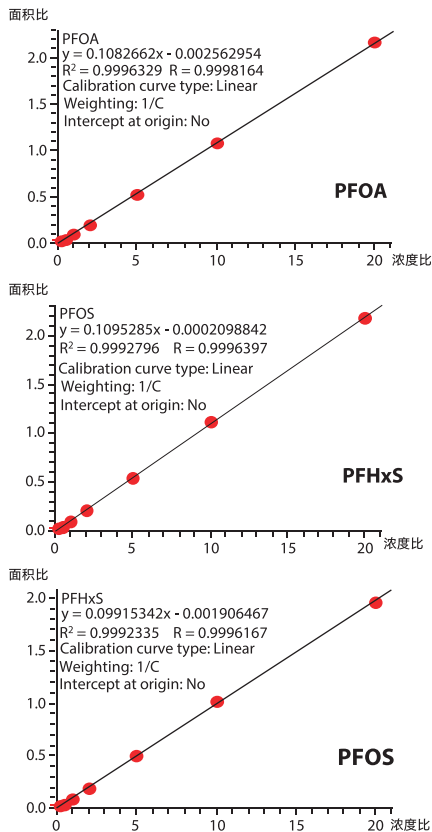


图 4 各组分的校准曲线 (0.2 至 20 μg/L)

## ■ 回收率实验

制备了添加浓度为 1 ng/L 或 5 ng/L 的 PFOA、PFHxS 和 PFOS 的饮用水样品，并按照图 2 所示的流程进行预处理。结果见表 2，回收率在 82% 至 103% 之间，浓度的重复性 RSD 小于 4%，证实了可以准确分析饮用水样品。

表 2 回收率实验结果 (n = 5)

组分	水样中浓度为 1 ng/L		水样中浓度为 5 ng/L	
	回收率 (%)	重复性 (%RSD)	回收率 (%)	重复性 (%RSD)
PFOA	82.4	2.5	82.8	2.2
PFHxS	102.9	2.3	94.2	0.9
PFOS	98.6	3.5	92.8	2.0

## ■ 结论

LCMS-8050RX 具有足够的灵敏度，可用于分析 0.2 μg/L 的浓度（相当于水样中 0.2 ng/L）。

对浓度为 1 ng/L 的饮用水，经过 1000 倍浓缩处理进行回收率实验，得到了良好的回收率和重现性结果。在本实验中，使用 AquaTrace 系统实现了样品制备的自动化，简化了操作并减少了人力时间。配备了 CoreSpray 技术的 LCMS-8050RX 系统提供了更稳定一致的电离和离子负载性能，从而获得了高度可靠的分析结果。

上述结果证实，LCMS-8050RX 系统可用于高效、准确地分析饮用水中的 PFOA、PFHxS 和 PFOS。

## 致谢

我们非常感谢 GL Sciences 公司在本文的样品制备及其他方面给予的大力帮助。

岛津应用云



Nexera 和 Shim-pack 是岛津制作所或其附属公司在日本和其他国家的商标。



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 5 月