

使用三重四极杆液相色谱质谱联用仪 LC/MS/MS 分析自来水中的 PFOS 及 PFOA

01-00105-CN

石冈 航太

使用优势

- ◆ 无需浓缩即可分析全氟辛烷磺酸 (PFOS) 以及全氟辛酸 (PFOA)。
- ◆ 可以对水质管理目标设定项中的目标值 (50 ng/L) 1/10 以下的浓度进行分析的。
- ◆ 自来水中的 PFOS、PFOA 分析能获得良好的回收率结果。

前言

全氟辛烷磺酸 (PFOS) 及全氟辛酸 (PFOA) 是有机氟化合物, 化学性质稳定, 由于其会残留在人体内, 因此会危害身体健康。基于斯德哥尔摩公约^{1), 2)}, 这些产品的制造在国际上都有一定的限制。

日本自来水中的 PFOS 及 PFOA (水质管理目标设定项), 两种组分的量之和 0.00005 mg/L (50 ng/L) 设定为目标值 (暂定)³⁾。应用报告 C224 中介绍了采用固相萃取法对自来水浓缩 1000 倍的浓度, 本实验省略浓缩工序, 直接进样, 使用高效液相色谱质谱联用仪 LCMS-8060NX 进行分析。结果表明, 两种组分均在目标值 1/10 的浓度下获得了良好的加标回收率, 并可以进行准确的分析。

分析条件

分析条件如表 1 所示。另外, 为了使 HPLC 系统的 PFOA 与样品中的 PFOA 分离, 需在混合器和自动进样器之间安装延迟柱。

表 1 分析条件

[HPLC 的条件] (Nexera™ X3)	
色谱柱	Shim-pack™ Velox SP-C18 (150 mm 长 × 2.1 mm 内径, 2.7 μm) P/N: 227-32003-04
延迟柱	Shim-pack XR-ODS II (75 mm × 2.0 mm 内径, 2.2 μm) P/N: 228-41623-91
流动相	A) 20 mmol/L 醋酸铵水溶液 B) 甲醇
梯度程序	B 55 % (0.00 min) – 85 % (25.00 min) – 95 % (25.10 - 30.00 min) – 55 % (30.01 - 34.50 min)
流速	0.25 mL/min
柱温	40 °C
进样量	50 μL
[MS 的条件] (LCMS™-8060NX):	
离子源	负模式
接口电压	-1 kV
聚焦电压	-3 kV
雾化气流量	3 L/min
干燥气流量	10 L/min
加热气流量	10 L/min
DL 温度	200 °C
加热模块温度	300 °C
接口温度	200 °C
MRM 通道 (m/z)	PFOS 498.90>79.95 PFOA 412.90>169.10 ¹³ C ₈ -PFOS (内标) 506.90>80.00 ¹³ C ₈ -PFOA (内标) 420.90>375.85

标准曲线以及 MRM 色谱图

使用水/甲醇 = 90:10 配制浓度为 1、2、5、10、20、50 ng/L 的混合标准溶液, 并添加了内标物 (¹³C₈-PFOS、¹³C₈-PFOA), 使其浓度均为 10 ng/L。使用内标法绘制 PFOS 及 PFOA 的标准曲线。图 1 所示为标准曲线图。证实了所有组分的标准曲线均良好, 标准曲线的相关系数 (r²) 大于 0.999, 准确度也在 80% ~ 120% 范围内。

从图 2 所示的 MRM 色谱图可知, 通过延迟柱对来自 HPLC 系统的 PFOA 和来自样品的 PFOA 能进行分离。此外, 图 3 所示为混合标准溶液的 MRM 色谱图, 表 2 所示为重复分析 (n=5) 进行重现性确认的结果, 结果表明, 并行精度 (% RSD) 小于 5%。因此, 直接进样法也可以准确分析目标值: 50 ng/L 1/10 以下的浓度。

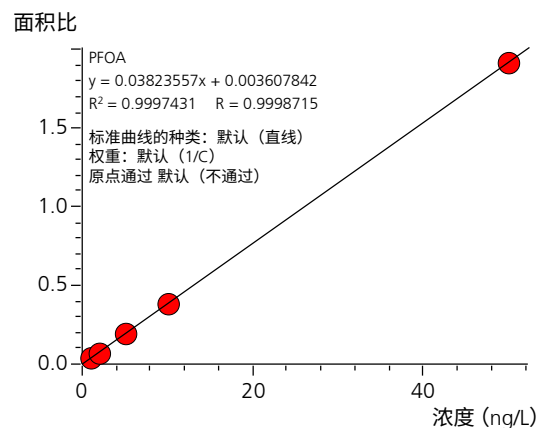
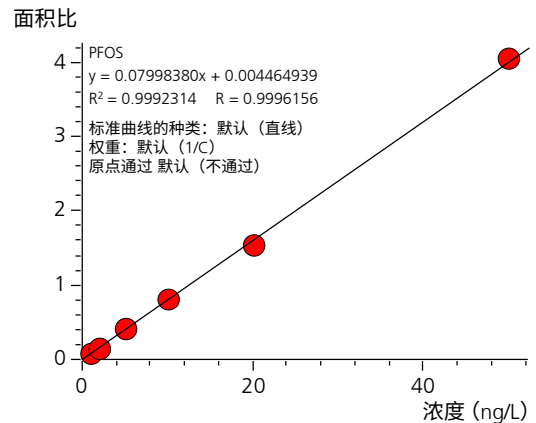


图 1 PFOS 及 PFOA 的标准曲线 (1 - 50 ng/L)

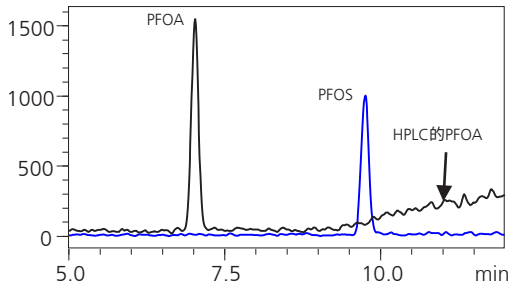


图2 MRM 色谱图 (1ng/L 混合标准溶液)

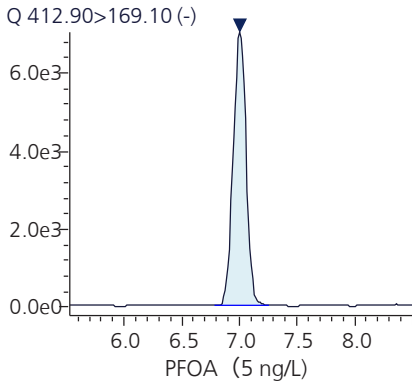
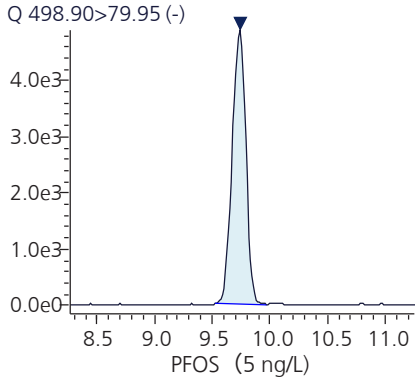


图3 PFOS 及 PFOA 的 MRM 色谱图

表2 混合标准样品的重复分析 (n=5) 结果

组分	1 ng/L		5 ng/L	
	准确度(%)	并行精度 (%RSD)	准确度(%)	并行精度 (%RSD)
PFOS	106.8	3.3	106.2	1.9
PFOA	101.8	2.4	100.9	2.5

■ 自来水加标回收试验

制备自来水(神奈川县),使自来水与甲醇的比例为90:10,将其用作自来水样品。此外,将混合标准溶液加入自来水样品中,使各组分浓度为5 ng/L,进行分析。当检测到带有支链的异构体时,将异构体的峰面积与直链的峰面积相加并进行定量。

得到的各 MRM 色谱图如图4所示,5 ng/L 的加标回收率如表3所示。该结果表明,在实际样品分析中可以准确地进行测定。

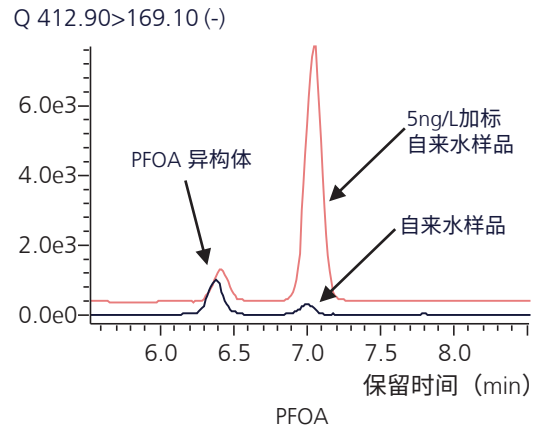
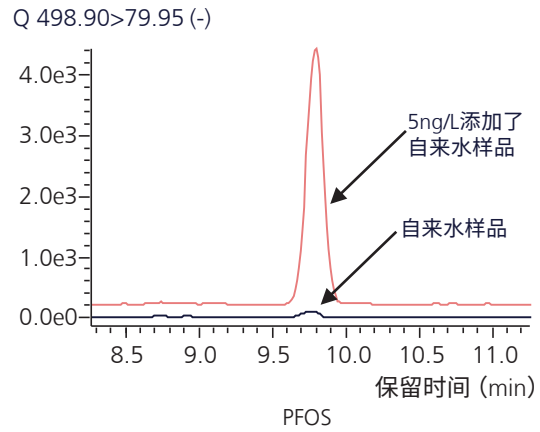


图4 自来水及加标自来水样品的 MRM 色谱图

表3 自来水样品加标回收率及重复分析 (n=5) 结果

组分	加标回收率 (%)	并行精度 (%RSD)
PFOS	109.9	1.4
PFOA	109.5	3.9

■ 结论

- 使用 LCMS-8060NX 进行分析,水质管理目标设定项中所设定目标值 1/10 以下的浓度下可获得足够的灵敏度。
- 由于在自来水样品加标回收试验中获得良好的回收率及重现性,因此,结果表明实验分析方法可以准确地分析自来水中的 PFOS 以及 PFOA。

< 参考文献 >

- 1)《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(POPs 公约)附件 A (废止)截至 2019 年 5 月
- 2)《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(POPs 公约)附件 B (限制)截至 2019 年 5 月
- 3)厚生劳动省健康局长通知
《关于制定水质标准相关省令及供水法执行规定的部分修改》
(2015 年 10 月 10 日健发第 1010004 号 [最终修改 2020 年 3 月 30 日生食发 0330 第 1 号])
附件 1 水质管理目标设定项

岛津应用云



LCMS、Nexera、以及 Shima-pack 是株式会社岛津制作所在日本及其他国家的商标。



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: 2021 年 3 月