

SPE-LCMS测定环境水样中的PFOA和PFOS

No.LCMS-006

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0.4–200ng/mL和0.2–100ng/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1.6ng/L和0.5ng/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：LCMS 固相萃取(SPE) 全氟辛酸(PFOA) 全氟辛烷磺酸(PFOS)

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、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；由于其在环境中难降解；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。

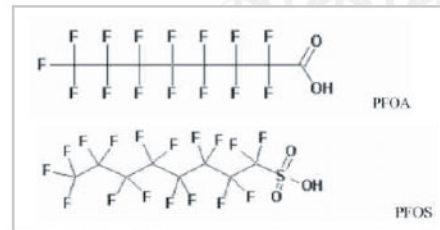


图1 PFOA和PFOS的结构式

分析条件

液相条件

分析柱：Shimadzu Shim-pack VP-ODS
(2mmI.D. × 150mm, 5 μm)

柱温：40℃

流动相：A 5mmol/L醋酸铵溶液 (pH6.0)
B 乙腈

梯度程序：

流速：0.2mL/min

进样量：10 μL

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：0.06MPa

CDL温度：250℃

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	

Heat Block 温度：200℃

检测器电压：1.4KV

检测离子：对于PFOA，检测 m/z 413, 369；
对于PFOS，检测 m/z 499, 500。



图3 PFOA (a) 和PFOS (b) 的标准曲线

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。

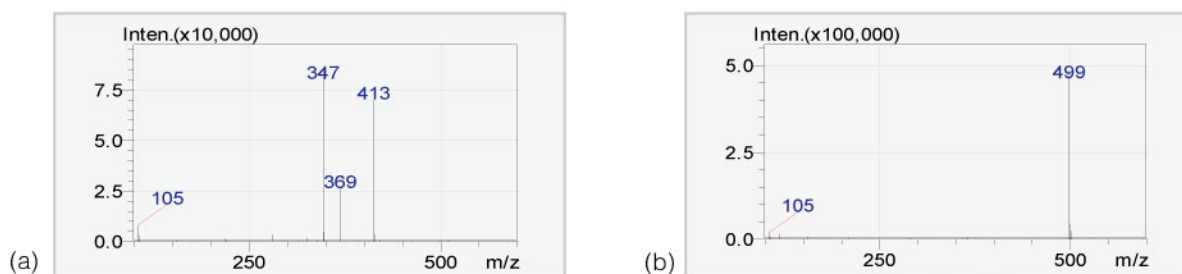


图2 PFOA (a) 和PFOS (b) 的质谱图

标准曲线的制作

分别准确配制0.4ppb、2ppb、10ppb、50ppb、100ppb、200ppb 的PFOA 和0.2ppb、1ppb、5ppb、25ppb、50ppb、100ppb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)

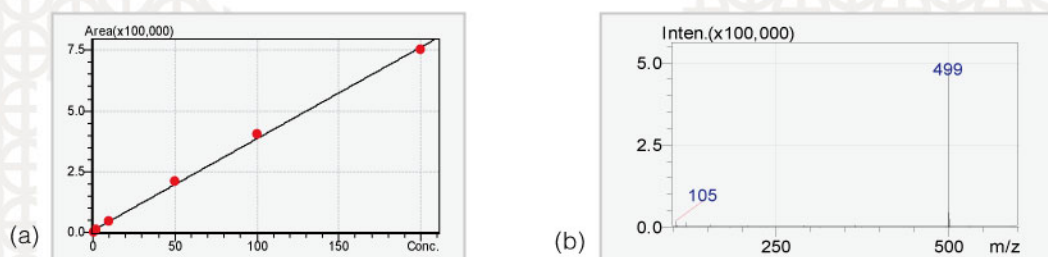


图2 PFOA (a) 和PFOS (b) 的质谱图

样品前处理方法

样品为东湖水,取样后置于冰箱内 $4^{\circ}C$ 保存。水样经 $0.45\mu m$ 的滤膜过滤后,取100mL过C18小柱(500mg, 3cc)。过柱前,SPE小柱先经10mL乙腈和5mL超纯水活化,最后用2mL乙腈解吸,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0.5mL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0.5ng/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13.568min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。

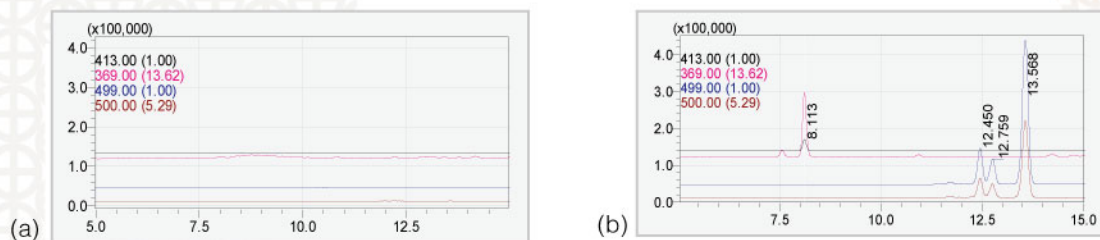


图4 LC-MS-MIC离子流图

(a) 超纯水

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

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2mL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0.25ng/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1。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1.6ng/L和0.5ng/L,定量限分别为5.3ng/L和1.7ng/L。

样品分析结果

将采得的东湖水质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7.5ng/L。由此可见,东湖水质受到了一定的污染,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。

	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

表1 水样中PFOA和PFOS的重现性和回收率

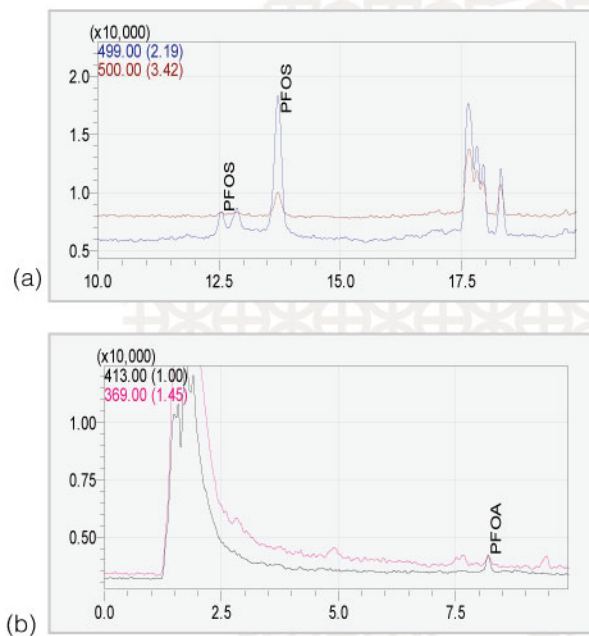


图5 东湖水中PFOA (a) 和PFOS (b) 的谱图

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。

参考文献

[1] Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 3698-3704.