

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用测定化妆品中的全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的含量

LCMSMS-092

摘要：本文建立了一种使用岛津三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 测定化妆品中全氟辛酸（PFOA）和全氟辛烷磺酸（PFOS）的方法。化妆品样品经提取和净化后，用超高效液相色谱 LC-30A 进行分离，三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定性和定量分析。PFOA、PFOS 在 0.1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，标准曲线的相关系数为 0.9992 以上；对 0.1、1.0 和 10 $\mu\text{g/L}$ 低中高不同浓度的混合标准工作液连续测定 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04%~0.18% 和 0.91%~2.96% 之间，仪器精密度良好。

关键词：化妆品 爽肤水 全氟辛酸 全氟辛烷磺酸 三重四极杆质谱

全氟辛烷磺酸 (perfluorooctanesulphonate, 缩写 PFOS)，广泛应用于民用和工业产品生产领域，是目前最难降解的有机污染物，具有很高的生物蓄积性和多种毒性，不仅会造成人体呼吸系统问题，还可能导致新生儿死亡，其导致的全球性污染正日渐受到人们关注。

全氟辛酸铵 (Perfluorooctanoic Acid 缩写为 PFOA)。PFOA 代表全氟辛酸及其含铵的主盐，或称为“C8”，为一种人工合成的化学品，PFOA 及其主盐的暴露会导致人体健康的发展和其他方面产生不利影响。PFOA 会残留于人体短至四年长达半生的时间。因此根据“美国有毒物质控制法 (US TSCA)”，此类成分被禁止并将其列入化学品目录清单中。PFOA 在所有年龄段人群中的潜在毒性、广泛发生率、以及持续性，已

经引起了美国公众和监督局的高度重视。据文件记载，PFOA 可导致动物患上肝脏、胰腺的睾丸癌，PFOA 被列入加州 65 提案致癌物质。

欧盟化妆品法规 (EC) No 1223/20092 以及欧盟《关于限制全氟辛烷磺酸销售及使用的指令》规定：欧盟市场上销售的制成品中 PFOS（全氟辛烷磺酸）含量不能超过总质量的 0.005%。这标志着欧盟正式全面禁止 PFOS 在商品中的使用。本文建立了一种用

岛津液相色谱 LC-30A 串联三重四极杆质谱 LCMS-8040 检测化妆品中的 PFOA 和 PFOS 含量的方法，包括样品前处理和 LC-MS/MS 方法，可实现化妆品中的 PFOA 和 PFOS 残留快速准确检测。

实验部分

1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置：LC-30AD \times 2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件：

色谱柱：Shim-pack XR-ODS III 2.0 \times 50 mm 1.6 μm ；

流速：0.4 mL/min

柱温：50 $^{\circ}\text{C}$

进样量：5 μL

流动相 A：0.1% 甲酸水溶液

流动相 B：甲醇

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 30%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	98
2.00	Pumps	Pump B Conc.	98
2.01	Pumps	Pump B Conc.	30
3.00	Controller	Stop	

质谱条件：

离子化模式：ESI(-)

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

DL 温度：250°C

加热模块温度：450°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：100 msec

延迟时间：3 msec

MRM 参数：见表 2

表 2 MRM 参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q ₁ Pre Bias(V)	CE(V)	Q ₃ Pre Bias(V)
PFOA	413.0	368.95*	20.0	10.0	25.0
		169.10	20.0	18.0	30.0
PFOS	499.0	80.05*	25.0	55.0	30.0
		99.05	25.0	41.0	17.0

*表示定量离子

1.3 标准品溶液的配制及样品前处理

标准工作溶液配制：用乙腈配制 1.0 mg/mL 的混合标准中间溶液，再用流动相初始比例稀释成 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0 和 100 µg/L 不同浓度的混合标准工作液。

化妆品样品前处理：准确称取 2 g 化妆品样品，用 30 mL 甲醇溶解于离心管中，用振荡器振荡提取 30 min，再超声提取 20 min。4000 r/min 离心 10 min。吸取上清液于 250 mL 平底烧瓶中。重复提取两次，水浴 40°C，减压旋蒸浓缩。采用流动相初始比例定容至 20 mL，用 0.22 µm 滤膜过滤，待测。

结果与讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

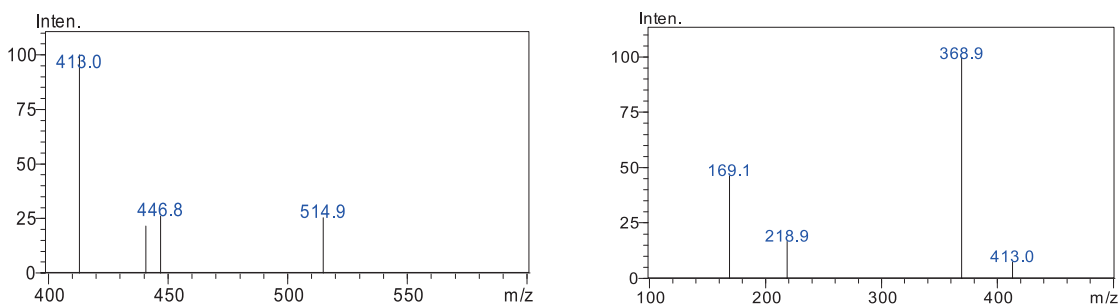


图 1 PFOA 的一级质谱图 (左) 以及产物离子扫描质谱图(CE 值 15 V) (右)

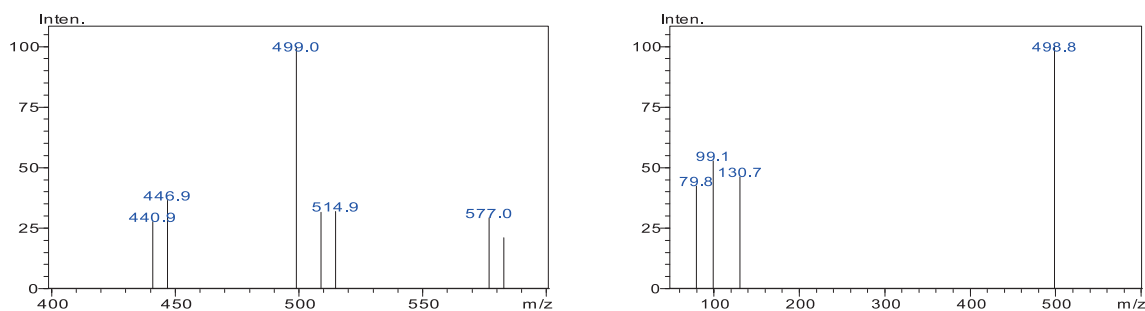


图 2 PFOS 的一级质谱图 (左) 以及产物离子扫描质谱图 (CE 值为 40 V) (右)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

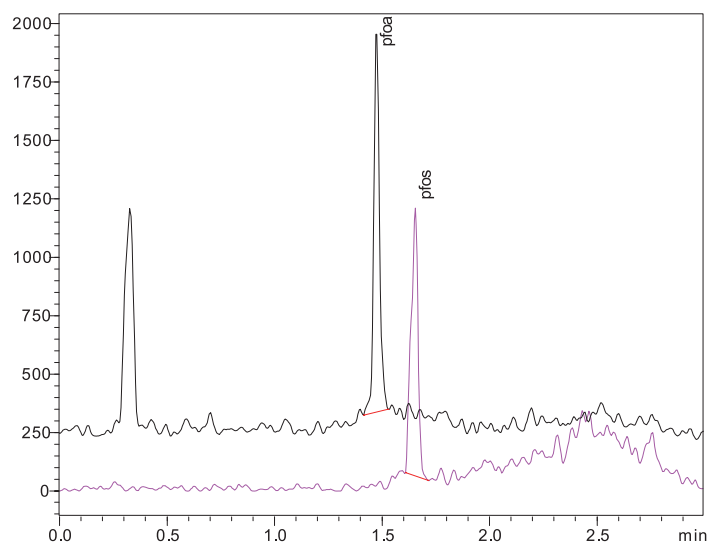


图 3 0.5µg/LPFOA、PFOS 混合标准品色谱图

2.3 线性关系

将标准混合液各浓度点按 1.2 中的分析条件进行测定。采用外标法定量，以浓度为 X 轴，峰面积为 Y 轴，绘制校准曲线如图 4 所示。所得校准曲线线性关系良好，线性方程见表 3。

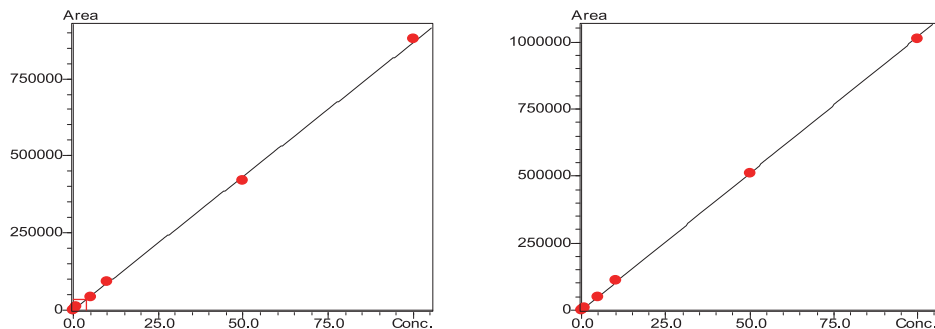


图 4 PFOA (左) 和 PFOS (右) 校准曲线图

表 3 PFOA、PFOS 线性方程和相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数
PFOA	$Y=8670.61X+747.92$	0.9992
PFOS	$Y=10194.5X+311.60$	0.9995

2.4 精密度试验

对 0.1、1.0 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04%~0.18% 和 0.91%~2.96% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

Conc.($\mu\text{g/L}$)	PFOA		PFOS	
	RSD % (R.T.)	RSD % (Area)	RSD % (R.T.)	RSD % (Area)
0.1	0.18	2.76	0.098	2.96
1.0	0.12	2.57	0.10	1.99
10.0	0.08	0.91	0.04	1.74

2.5 灵敏度实验

为了考察仪器灵敏度，配制浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 测试样品 7 份，平行进样 7 次分析结果。由 7 次进样测定的标准偏差 (S) 计算出检测限和最低定量浓度，此时检出限 $\text{MDL} = 3.14 \times S$ ，定量下限 $\text{LOQ} = 4 \times \text{MDL}$ 。测定结果如表 4 所示。

表 4 PFOA、PFOS 的检出限和定量下限

名称	标准偏差 (S)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限 ($\mu\text{g/L}$)
PFOA	0.04	0.13	0.50
PFOS	0.01	0.03	0.12

2.6 回收率实验

取爽肤水样品，添加 PFOA、PFOS 混合标准溶液，使加标浓度均为 1.0 $\mu\text{g/kg}$ ，样品经提取与净化后，上机分析，测定爽肤水中的 PFOA、PFOS 的加标回收率。经测试发现爽肤水中含有微量 PFOA。爽肤水 MRM 色谱图以及爽肤水加标样品 MRM 色谱图如 5 所示，回收率结果见表 5。

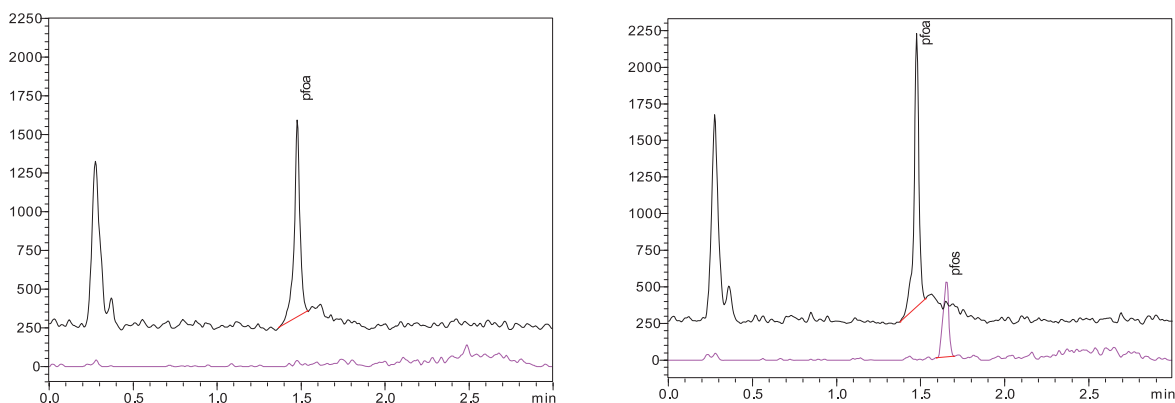


图 5 爽肤水样品 MRM 色谱图 (左) 和爽肤水样品加标 MRM 色谱图 (右)

表 4 爽肤水中 PFOA、PFOS 的回收率

名称	样品值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回读值 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 %
PFOA	3.34	4.39	105.0
PFOS	未检出	0.89	89.0

■ 结论

建立了一种使用岛津三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 测定化妆品中 PFOA、PFOS 的方法。爽肤水样品经提取和净化后，用超高效液相色谱 LC-30A 进行分离，三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定性和定量分析。PFOA、PFOS 在 0.1 ~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，对低中高不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.18% 和 2.96% 以下。本方法操作简单，可用于化妆品中 PFOA、PFOS 的快速准确检测，实现高通量的产品筛查。