

Thermo
SCIENTIFIC

赛默飞世尔科技
环境检测专题

TSQ Quantum 液相色谱-串联质谱法测定十种全氟烷基化合物

刘 飞 王勇为 刘 婷

(赛默飞世尔科技(中国)有限公司色谱质谱部)

全氟烷基化合物(Perfluorinated alkyl substances, PFAS)是一类普遍存在的环境污染物,自1951年由3M公司研制成功以来,已有50多年的生产和使用历史,以其良好的表面活性被广泛应用于纺织、造纸、包装、皮革、装潢、表面活性剂等多个领域.由于PFAS具有难降解性、生物蓄积性、沿食物链在生物体内富集以及潜在的生物毒性,如其中的全氟辛烷磺酸(PFOS)具有很强持久性,在任何水解、光解和生物降解环境条件下都不降解,并且会远距离迁移,这类化合物受到了越来越多的关注,并成为国际上环境科学和毒理学研究的热点.

本文采用HPLC-ESI-MS/MS联用技术,建立了快速、准确、高灵敏度的同时测定10种PFAS的方法.10种全氟烷基化合物包括:全氟己酸(perfluorohexanoate, PFHxA)、全氟辛酸(perfluorooctanoate, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoate, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoate, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoate, PFuDA)、全氟十二酸(perfluorododecanoate, PFDoA)、全氟丁烷磺酸(perfluorobutanesulfonate, PFBS)、全氟己烷磺酸(perfluorohexanesulfonate, PFHxS)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctanesulfonate, PFOS)、全氟癸烷磺酸(perfluorodecanesulfonate, PFDS).

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TSQ Quantum 串联质谱仪(赛默飞世尔科技公司),配置Surveyor液相色谱系统(ThermoFisher Scientific公司). Thermo Hypersil Gold C18柱(150×2.1 mm, 5 μm).

标准品:PFHxA, PFOA, PFNA, PFDA, PFuDA, PFDoA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS 购自加拿大Wellington Laboratories, 纯度≥98%. 准确称取适量以上标准品,用甲醇配制并稀释成浓度为10 μg·L⁻¹的混合标准溶液. 甲醇,乙酸铵(HPLC级,美国Thermo Fisher公司),水为二次蒸馏水.

1.2 色谱与质谱条件

色谱条件:Thermo Hypersil Gold C18柱(150×2.1 mm, 5 μm),柱温30℃;流动相A:甲醇,流动相B:5 mmol·L⁻¹乙酸铵水溶液,采用梯度洗脱(洗脱程序见表1);流速:0.25 mL·min⁻¹;进样体积:10 μL.

表1 梯度洗脱程序

时间/min	A 甲醇/%	B 5 mmol·L ⁻¹ 乙酸铵水溶液/%	时间/min	A 甲醇/%	B 5 mmol·L ⁻¹ 乙酸铵水溶液/%
0	40	60	12	95	5
1	40	60	12.1	40	60
5	95	5	15	40	60

质谱条件:ESI负离子模式. 喷雾电压:3.0 kV;鞘气:40 arb;辅助气:10 arb;毛细管温度:380℃;碰撞气:氦气(1.5 mtorr). 采用选择反应监测(SRM)扫描模式,10种PFAS的SRM参数见表2.

2 结果与讨论

2.1 LC-MS/MS方法优化及灵敏度

经优化流动相和质谱参数,采用ESI负离子模式检测,10种全氟烷基化合物均有很高的灵敏度.在该实验条件下所得LC/MS/MS色谱图见图1(0.1 ng·mL⁻¹).

2.2 方法的线性

将浓度为10 ng·mL⁻¹的混合标准溶液逐级稀释成4.0、2.0、1.0、0.25、0.1 μg·L⁻¹系列混合标准溶液,分别进样分析.以各分析物定量离子色谱峰面积对质量浓度作标准曲线,所得线性方程及线性系数见表3.

表 2 10 种 PFAS 的 SRM 参数

化合物(分子式)	母离子	子离子	碰撞能量/V	化合物(分子式)	母离子	子离子	碰撞能量/V
PFBS($C_4F_9SO_3NA$)	298.9	80.3 *	33	PFHxS($C_6F_{13}SO_3NA$)	398.9	80.3 *	40
		99.3	42			99.1	35
PFDA($C_9F_{19}COOH$)	513	269.1	16	PFNA($C_8F_{17}COOH$)	462.9	218.9 *	16
		468.9 *	14			326.7	15
PFDoA($C_{11}F_{23}COOH$)	612.9	269	25	PFOA($C_7F_{15}COOH$)	412.9	169	21
		569.2 *	15			369.1 *	13
PFDS($C_{10}F_{21}SO_3NA$)	598.9	80.3	50	PFOS($C_8F_{17}SO_3NA$)	498.9	80.2	55
		99.1 *	44			99.1 *	36
PFHxA($C_5F_{11}COOH$)	312.9	119	18	PFUdA($C_{10}F_{21}COOH$)	562.9	269.1	21
		269 *	11			519.2 *	13

注: * 代表量子离子

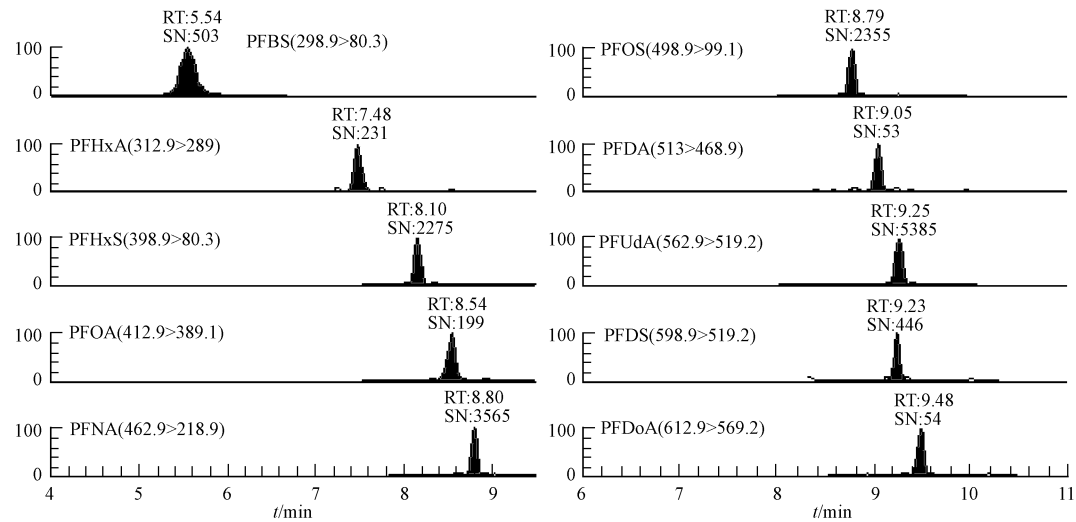


图 1 10 种全氟烷基化合物的 LC/MS/MS 色谱图

表 3 线性方程及线性系数

线性方程		线性系数	线性方程		线性系数
PFBS	$Y = -1120.69 + 40192.6X$	$R^2 = 0.9997$	PFHxS	$Y = -989.367 + 28052.7X$	$R^2 = 0.9993$
PFDA	$Y = 635.115 + 366255X$	$R^2 = 0.9993$	PFNA	$Y = 59.2668 + 32242.2X$	$R^2 = 0.9990$
PFDoA	$Y = 2466.29 + 143832X$	$R^2 = 0.9994$	PFOA	$Y = 80651.2 + 287806X$	$R^2 = 0.9992$
PFDS	$Y = -327.551 + 9750.57X$	$R^2 = 0.9991$	PFOS	$Y = -932.158 + 40992.2X$	$R^2 = 0.9991$
PFHxA	$Y = 1110.7 + 226175X$	$R^2 = 0.9994$	PFUdA	$Y = 4247.35 + 223078X$	$R^2 = 0.9993$

3 结论

本文建立的 10 种全氟烷基化合物的高效液相色谱-电喷雾串联质谱(LC-ESI-MS/MS)检测方法,灵敏度高、实用性强,特异性好、分析速度快等特点,完全符合我国法规及欧盟等关于 PFOA/PFOS 的检测,可广泛用于纺织品等消费品及环境样品中全氟烷基化合物的检测。