

生物基质中全氟辛酸与全氟辛烷磺酸及其前体化合物的超高效液相色谱-串联质谱法研究

王雨昕¹ 李敬光^{*1} 赵云峰¹ 郭斐斐^{1,2} 吴永宁¹

¹(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100050) ²(山西医科大学公共卫生学院, 太原 030001)

摘 要 建立了超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱(UPLC-MS/MS)测定血清基质与肝匀浆基质中全氟辛酸与全氟辛烷磺酸及其前体化合物的方法。相对应的生物基质中的目标化合物分别用水或甲醇超声提取后,过固相萃取柱(Waters Oasis[®] WAX 3cc)进行净化,并分别使用甲醇洗脱前体化合物,9%氨水-甲醇洗脱全氟辛酸与全氟辛烷磺酸。经 Waters ACQUITY[™] BEH C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm×1.7 μm)分离,在电喷雾负离子源和多反应监测模式下进行测定,采用内标法进行定量分析。4 种目标化合物在两种生物基质中的加标回收率为 94.6%~128.4%; 相对标准偏差为 2.5%~14.9%; 检出限为 0.01~0.42 μg/L; 定量限为 0.04~1.5 μg/L。本方法简单、快速,准确度和灵敏度高,满足生物基质中全氟辛酸与全氟辛烷磺酸的代谢表征和暴露来源研究的需要。

关键词 超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱(UPLC-MS/MS); 生物基质; 固相萃取; 全氟辛酸; 全氟辛烷磺酸; 前体化合物

1 引言

全氟化合物(PFCs)由于其独特的亲水亲油性质,广泛用于制造工业产品和日用消费品^[1]。毒理学研究表明,PFCs 具有多脏器毒性^[2],对人体健康存在着潜在威胁。环境中存在的 PFCs 主要有全氟羧酸类、全氟磺酸类、全氟酰胺类及全氟调聚醇(FTOH)等,其中 PFOA 和 PFOS 是环境中最具典型的 PFCs^[3,4]。在生物样品^[5~8]和人体组织样品^[9~11]中,PFOA 和 PFOS 检出率最高。2009 年 5 月在日内瓦召开的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会上,各国达成共识,同意将 9 种严重危害人类健康与自然环境的新 POPs 增列入《斯德哥尔摩公约》,其中就包括 PFOS。

全氟调聚醇和全氟酰胺类化合物分别是全氟羧酸和全氟磺酸的前体,其中 8:2 FTOH(FOET)和 NMeFOSA 分别是 PFOA 和 PFOS 的前体,其化学名称分别为 2-全氟辛基乙醇和 N-甲基-全氟辛烷磺酰胺,其化学结构均为直链结构。这些前体物具有挥发性,可在大气中传输,在传输的过程中可能发生氧化,生成 PFCs 沉降下来,这是基于全球范围内普遍存在 PFCs 的假设^[12]。有研究表明,全氟调聚醇和全氟酰胺类化合物经过体内转化也可转变为全氟羧酸^[13]和全氟磺酸^[14]。Tittlemier 等^[15]在加拿大的快餐食品中检出全氟酰胺类化合物,提示摄入全氟挥发性前体,可能是人体的全氟烷酸和全氟磺酸暴露途径之一。

鉴于 PFOA 和 PFOS 在生态环境中的普遍存在和潜在危害,国际社会给予了高度关注。Arsenault 等^[16]采用 GC-MS 研究了 6 种全氟酰胺类化合物; Szostek 等^[17]采用 LC-MS/MS 测定了水中 5 种全氟调聚醇化合物;Chu 等^[18]采用 LC-MS/MS 结合大气压光质解析电离源测定了生物样本中 5 种全氟调聚醇和全氟酰胺类化合物。针对我国开展 PFOA 和 PFOS 评价的需要,本研究在优化样品前处理技术的基础上,开发了适合于生物基质中 PFOA 和 PFOS 及其前体化合物 FOET 和 NMeFOSA 检测的超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱法(UPLC-MS/MS)。本方法简单快速,准确度高,灵敏度高。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),配 Quattro Premier 三重四级杆质谱

2010-10-19 收稿;2011-01-31 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 21077098, 20607021)资助

* E-mail:lichrom@yahoo.com.cn

仪；甲醇(色谱纯，美国 J. T. Baker 公司)，甲酸(色谱纯，迪马公司)，氨水(分析纯，北京新光化学试剂厂)；实验用水为 Milli-Q 超纯水，Oasis® WAX 固相萃取柱(60 mg，3 mL，30 μm，Waters 公司)。

标准品：50 mg/L PFOA (Perfluorooctanoic acid)、50 mg/L PFOS (Perfluorooctanesulfonate)、50 mg/L FOET(2-Perfluorooctyl ethanol)和 50 mg/L NMeFOSA(N-Methyl-perfluoro-1-octanesulfonamide)；同位素内标：50 mg/L MPFOA (Perfluoro-*n*-[1, 2, 3, 4-¹³C₄] octanoic acid)，50 mg/L MPFOS (Sodium perfluoro-1-[1, 2, 3, 4-¹³C₄] octanesulfonate)，50 mg/L MFOET (2-Perfluorooctyl-[1, 1-²H₂]-[1, 2-¹³C₂]-ethanol)和 50 mg/L d-NMeFOSA (N-Methyl-^d₃-perfluoro-1-octanesulfonamide)，购自加拿大威灵顿公司，纯度大于 98%。

2.2 液相色谱-质谱条件

2.2.1 UPLC 条件(PFOA 和 PFOS)^[17] BEH C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm×1.7 μm)；柱温：50 ℃；流速 0.4 mL/min；进样量：20 μL；全定量环模式。流动相 A 为甲醇，流动相 B 为 2 mmol/L 醋酸铵溶液。梯度洗脱：0~5.0 min，20%~90% A；5.0~5.1 min，90%~100% A；5.1~6.0 min，100% A；6.0~7.0 min，100%~20% A；7.0~9.0 min，20% A。

2.2.2 UPLC 条件(FOET 和 NMeFOSA) BEH C₁₈ 色谱柱(50 mm×2.1 mm×1.7 μm)；柱温：30 ℃；流速 0.25 mL/min；进样量：20 μL；全定量环模式。流动相 A 为甲醇，流动相 B 为水。梯度洗脱：0~5.0 min，50%~100% A；5.0~6.0 min，100% A；6.0~6.1 min，100%~50% A；6.1~9 min，50% A。

2.2.3 MS 条件(PFOA 和 PFOS) 电喷雾负离子化模式(ESI)，毛细管电压：0.95 kV；源温度：120 ℃；脱溶剂气温度：400 ℃；去溶剂气流量：800 L/h；锥孔气流量：50 L/h；碰撞气流量：0.45 mL/min；多反应监测模式(MRM)扫描，采集参数详见表 1。

2.2.4 MS 条件(FOET 和 NMeFOSA) 电喷雾负离子化模式(ESI)；毛细管电压 3.0 kV；源温度：120 ℃；脱溶剂气温度：300 ℃；去溶剂气流量：600 L/h；锥孔气流量：60 L/h；碰撞气流量：0.4 mL/min；多反应监测模式(MRM)扫描，采集参数详见表 1。

表 1 PFOA, PFOS, FOET, NMeFOSA 及其同位素内标的质谱采集参数

Table 1 MS parameters of PFOA, PFOS, FOET, NMeFOSA and their internal standards

化合物 Compounds	母离子 Parent ion (<i>m/z</i>)	子离子 Daughter ion(<i>m/z</i>)	锥孔电压 Cone voltage (kV)	碰撞能 Collision energy (eV)
PFOA	413	369*	15	10
MPFOA	417	372*	15	10
PFOS	499	80	50	48
	499	99*	50	35
MPFOS	503	80	50	48
	503	99*	50	35
FOET	463	355	12	12
	463	403*	12	12
MFOET	467	356	12	12
	467	406*	12	12
NMeFOSA	512	169*	20	30
	512	219	20	30
d-NMeFOSA	515	169*	20	30
	515	219	20	30

*：定量离子(Quantificational ions)。PFOA:Perfluorooctanoic acid; MPFOA:Perfluoro-*n*-[1, 2, 3, 4-¹³C₄] octanoic acid;PFOS:perfluorooctanesulfonate; MPFOS:Sodium perfluoro-1-[1, 2, 3, 4-¹³C₄] octanesulfonate;FOET:2-Perfluorooctyl ethanol;MFOET:2-Perfluorooctyl-[1, 1-²H₂]-[1, 2-¹³C₂]-ethanol; NMeFOSA:N-Methyl-perfluoro-1-octanesulfonamide; d-NMeFOSA:N-Methyl-^d₃-perfluoro-1-octanesulfonamide.

2.3 样品前处理

2.3.1 小鼠血清基质 取 1 mL 小鼠血清样品，加入适量内标，再加入 2 mL 水稀释，摇匀；置水浴中超声 15 min，离心 15 min 后，取上清液过 Oasis® WAX 柱(使用前依次用 3 mL 9%氨水-甲醇、3 mL 甲醇和 3 mL 水活化)；用 1 mL 2%甲酸和 2 mL 水依次淋洗，最后用 1 mL 甲醇洗脱 FOET 和 NMeFOSA，3 mL 9%氨水-甲醇洗脱 PFOA 和 PFOS；甲醇洗脱液过 0.2 μm 尼龙膜后上样，氨水-甲醇洗脱液用氮气吹干，加甲醇-水(1:1，V/V)

定容至 1 mL,过 0.2 μm 尼龙膜后上样。

2.3.2 小鼠肝脏基质 取 1 mL 小鼠肝匀浆样品(1 g 小鼠肝脏样品,加 5 mL 水,制成肝匀浆),加入适量内标及 2 mL 甲醇,摇匀,置水浴中超声 15 min;离心 15 min 后,取上清液至另一离心管中,加水稀释至 30 mL;过 Oasis[®] WAX 柱子(使用前依次用 3 mL 9%氨水-甲醇、3 mL 甲醇和 3 mL 水活化),后续实验程序同血清基质处理。

3 结果与讨论

3.1 UPLC-MS/MS 条件的选择

3.1.1 色谱条件 考察 3 种流动相体系((1) A:甲醇; B:0.1% 甲酸;(2) A:甲醇; B:2 mmol/L 醋酸铵;(3) A:甲醇,B:水)下,FOET 和 NMeFOSA 的色谱响应。与流动相(1)和(2)相比,目标化合物在流动相(3)条件下的响应较高。柱温和流速对色谱峰的响应影响较大。当柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$ 时,目标化合物的响应约为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时的一倍。比较流速为 0.4 与 0.25 mL/min 时的响应,流速为 0.4 mL/min 时出峰时间较快,但其响应仅为 0.25 mL/min 时的一半,且流速为 0.25 mL/min 时,目标化合物的保留时间也较适中。本研究最终选择 2.2 节所述的色谱条件,目标化合物的色谱峰峰形较好,峰高、峰面积、信噪比较高,杂峰响应较小,保留时间适中,其总离子流图和 MRM 色谱图见图 1。

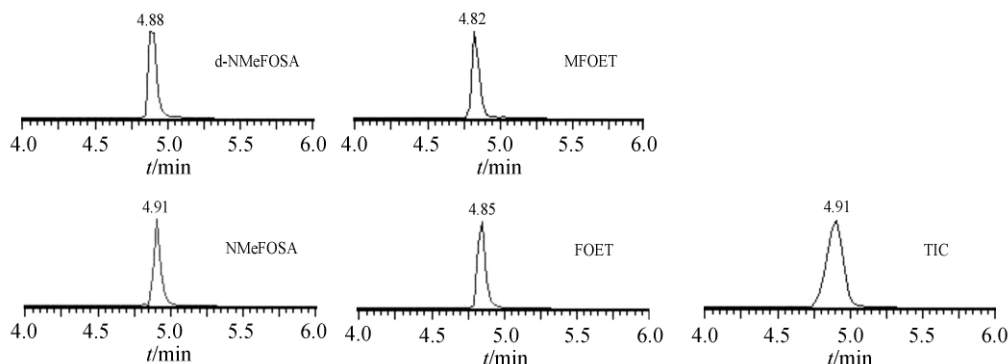


图 1 总离子流图及 FOET、NMeFOSA 与其同位素内标的 MRM 色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatograms and MRM chromatograms for FOET, NMeFOSA and their internal standards

3.1.2 质谱条件 分别考察毛细管电压、锥孔电压、碰撞能量及脱溶剂气温度等因素的影响。结果表明,脱溶剂气温度、毛细管和锥孔电压对目标化合物响应的影响较大。脱溶剂气温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时的响应比 400 $^{\circ}\text{C}$ 时高一倍;但是再降低温度时,响应却有所下降。毛细管和锥孔电压对响应的影响呈抛物线状变化,加大电压后响应升高,但加大到一定程度后响应降低。选择脱溶剂气温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,目标化合物响应最高时的电压 3.0 kV 作为分析电压。

与 FOET 相比,NMeFOSA 响应较好,其原因可能是:在 ESI 条件下,醇的电离效果较差,而且 FOET 受温度影响较大,脱溶剂气温度与柱温降低后其响应均有所增加,这与文献[17]相似;而 NMeFOSA 对温度并不太敏感。

PFOA 和 PFOS 在对 FOET 和 NMeFOSA 所确定的色谱与质谱条件下响应较差。为了保证方法的灵敏度,在仪器分析时,将 PFOA 和 PFOS 与其前体化合物 FOET 和 NMeFOSA 分别进行仪器检测。

3.1.3 定量离子的确定 除 PFOA 外,FOET、NMeFOSA 和 PFOS 均有两个子离子,选择离子相对丰度较高的子离子作为定量离子,另一个子离子作为辅助定性离子。其中,FOET 选择 m/z 463/403, NMeFOSA 选择 m/z 512/169 作为定量离子,对于 PFOS,虽然 m/z 499/80 的相对丰度较高,但是其在两种生物基质中有严重的基质干扰,无法准确进行定量分析。故选择 m/z 499/99 作为定量离子,并选择与其相对应同位素内标的子离子作内标,进行定量分析。

3.2 样品前处理条件的确定

3.2.1 浓缩条件的影响 由于 FOET 和 NMeFOSA 是半挥发性化合物,需要考察浓缩步骤对其的影响。分别取 1 mL 5 $\mu\text{g/L}$ 的 FOET 和 NMeFOSA 标准溶液,采用氮吹、真空离心和冷冻干燥方式将其

浓缩至约为 200 μL 。浓缩后的溶液中目标化合物均未出峰。可见对于这些前体物质,在样品前处理过程中无法进行浓缩。PFOA 与 PFOS 不受浓缩条件的影响。

3.2.2 FOET 和 NMeFOSA 的稳定性 分别在小鼠血清样品和肝匀浆样品中添加 5 $\mu\text{g/L}$ 的 FOET 和 NMeFOSA,静置 24 h 后,按 2.3 节所述步骤进行前处理,只将 3 mL 9%氨水洗脱液部分处理后进行仪器分析,未发现 PFOA 和 PFOS,说明 FOET 和 NMeFOSA 在本实验条件下均不会转变为 PFOA 和 PFOS,不会影响目标化合物的准确定量分析。

3.2.3 固相萃取条件的确定 Chu 等^[18]使用 Oasis[®] WAX 柱对鸡蛋样品和肝脏组织中的 3 种 FTOH 和 NMeFOSA 进行净化,回收率为 73%~102%。Oasis[®] WAX 柱是测定 PFOS、PFOA 等全氟化合物时的常用的 SPE 柱,本研究采用 Oasis[®] WAX 柱对 4 个目标组分进行同时提取和净化。

使用 5 $\mu\text{g/L}$ 含 4 种目标化合物的标准溶液 1 mL,用水稀释至 10 mL 后,全部经 Oasis[®] WAX 柱净化。SPE 柱依次用 3 mL 9%氨水-甲醇、3 mL 甲醇和 3 mL 水活化;以 1 mL 2%甲酸和 2 mL 水进行淋洗,将两部分淋洗液分别接收至离心管中,过 0.2 μm 尼龙膜后进行测定,均未发现目标化合物响应。分别以 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 mL 甲醇进行洗脱,将洗脱液过 0.2 μm 尼龙膜后进行测定,目标化合物均有响应。与标准溶液中目标化合物的响应相比,0.5 mL 甲醇仅可将 35% 的 FOET 和 NMeFOSA 洗脱,而 1 mL 甲醇可以将 80% 的 FOET 和 NMeFOSA 洗脱。由上述 3.2.1 结果可见,在 FOET 和 NMeFOSA 的检测过程中,应尽可能避免浓缩步骤,因此需要尽可能减少洗脱体积。为此选用 1 mL 甲醇洗脱 FOET 与 NMeFOSA。而后可使用 3 mL 9%氨水-甲醇洗脱 PFOA 和 PFOS。

3.2.4 小鼠血清样品 取 1 mL 小鼠血清,分别加入内标(5 ng MFOET 和 d-NMeFOSA, 1 ng MPFOA 和 MPFOS)和 FOET, NMeFOSA, PFOA 和 PFOS 的标准样品(4 种目标化合物的加标水平均为 5 $\mu\text{g/L}$),分别使用 2 mL 甲醇、2%甲酸、10 mmol/L NaOH 和水进行样品提取。超声 15 min 和离心 15 min 后,过 Oasis[®] WAX 柱,除甲醇提取液需用水稀释至 30 mL 后,全部上样外,其余 3 种提取溶液均可直接上样。4 种提取方法对各目标化合物的加标回收率见表 2。使用 2%甲酸提取时,在 FOET 流出前有一个较强杂质峰;使用甲醇、10 mmol/L NaOH 溶液和水提取时,无此杂质峰,而其它 3 种目标化合物无此影响。在使用甲醇、10 mmol/L NaOH 溶液和水提取时,4 种目标化合物的回收率在 50%~80% 之间。考虑到方法的可行性和经济性,最终选择水进行样品提取。

表 2 血清基质中,4 种提取方法目标化合物的加标回收率(加标水平:5 $\mu\text{g/L}$)

Table 2 Recoveries of four extraction methods for four target compounds with spiked level of 5 $\mu\text{g/L}$ in mouse serum

化合物 Compounds	回收率 Recovery (%)			
	甲醇 Methanol (%)	2% 甲酸 2% Aqueous formic acid	10 mmol/L NaOH (%)	H ₂ O (%)
FOET	94.5	127.6	106.8	116.1
NMeFOSA	97.9	111.8	104.5	101.8
PFOA	101.5	109.7	107.7	108.4
PFOS	105.2	86.9	103.3	104.4

3.2.5 小鼠肝匀浆样品 取 1 mL 小鼠肝匀浆样品,加入内标溶液(10 ng MFOET 和 d-NMeFOSA, 1 ng MPFOA 和 MPFOS)及 FOET, NMeFOSA, PFOA 和 PFOS 的标准(FOET 和 NMeFOSA 的加标水平均为 10 $\mu\text{g/L}$, PFOA 和 PFOS 的加标水平为 2.5 $\mu\text{g/L}$),分别使用 2 mL 的甲醇、2%甲酸、10 mmol/L NaOH 溶液和水进行提取。结果表明,使用 10 mmol/L NaOH 溶液和水提取时,FOET 的基质抑制较为严重,加标回收色谱图中未见明显目标化合物响应,故不考虑这两种提取方法。采用甲醇和 2%甲酸提取时目标化合物的加标回收率见表 3。2%甲酸提取 4 种目标化合物的响应低于甲醇,故选用甲醇作提取剂。甲醇提取 4 种目标化合物的加标回收色谱图中目标化合物已分离开,不影响定量分析。

3.3 线性、检出限和定量限

以甲醇-水(8:2, V/V)为溶剂,配制含 FOET 和 NMeFOSA 浓度为 0.1, 0.5, 1, 10 和 20 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液,内标 MFOET 和 d-NMeFOSA 为 1 $\mu\text{g/L}$ 。再以甲醇-水(1:1, V/V)为溶剂,配制含 PFOA 和 PFOS 浓度分别为 0.1, 0.5, 1, 10 和 20 $\mu\text{g/L}$ 系列标准溶液,内标 MPFOA 和 MPFOS 为 1 $\mu\text{g/L}$ 。按

2.2 节所述的 UPLC-MS/MS 条件进行测定,内标法进行定量分析,结果见表 2。相关系数 $R^2>0.99$,表明在 $0.1\sim20\text{ }\mu\text{g/L}$ 的范围内,FOET, NMeFOSA, PFOA 和 PFOS 呈现良好线性相关。

向未检出目标化合物的小鼠血清和肝匀浆样品中分别加入不同浓度的 FOET, NMeFOSA, PFOA和PFOS,按2.3节的方

法进行处理,以逐级降低添加水平的方法确定方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),以 3 倍信噪比(S/N)对应的添加水平作为检出限,10 倍信噪比(S/N)对应的添加作为定量限,结果见表 4。

表 4 方法的线性、检出限和定量限结果

Table 4 LOD and LOQ of FOET and NMeFOSA in two biological matrix

化合物 Compounds	生物基质 Biological matrix	线性方程 Regression equation	相关系数 (R^2)	检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$)	定量限 LOQ($\mu\text{g/L}$)
FOET	血清 Mouse serum	$y=0.53x$	0.997	0.15	0.50
	肝匀浆 Mouse liver homogenate			0.42	1.50
NMeFOSA	血清 Mouse serum	$y=0.64x$	0.997	0.05	0.18
	肝匀浆 Mouse liver homogenate			0.03	0.10
PFOA	血清 Mouse serum	$y=0.82x$	0.995	0.01	0.04
	肝匀浆 Mouse liver homogenate			0.01	0.04
PFOS	血清 Mouse serum	$y=0.87x$	0.991	0.01	0.05
	肝匀浆 Mouse liver homogenate			0.01	0.05

3.4 准确度和精密度

分别取空白小鼠血清与肝匀浆样品,在两个水平下添加 FOET, NMeFOSA, PFOA 和 PFOS,按 2.3 节的方法进行样品制备,按 2.2 节的方法进行测定。以平均回收率表示准确度,相对标准差(RSD)表示精密度,结果见表 5。两个添加水平的平均回收率在 $94.6\%\sim128.4\%$ 之间;RSD 均小于 15.0% 。

表 5 准确度和精密度实验结果

Table 5 Experimental result of accuracy and precisionin two biological matrix

生物基质 Biological matrix	化合物 Compounds	加标水平 Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 Mean recovery(%)	相对标准偏差 RSD(% , $n=6$)
小鼠血清 Mouse serum	FOET	0.5	94.6	5.5
		5	116.1	12.6
	NMeFOSA	0.5	116.6	5.5
		5	101.8	4.3
	PFOA	0.5	103.8	3.3
		5	108.4	2.5
	PFOS	0.5	128.4	14.3
		5	104.4	5.2
	FOET	2.5	119.7	14.9
		10	114.5	3.9
小鼠肝匀浆 Mouse liver homogenate	NMeFOSA	2.5	101.4	6.1
		10	112.9	10.1
	PFOA	2.5	101.2	6.2
		10	97.5	4.2
	PFOS	2.5	103.4	8.0
		10	105.0	8.7

3.5 实际样品的测定

应用本方法测定动物实验(FOET, NMeFOSA 灌胃)中获取的小鼠生物品,图 2 为小鼠肝脏样品的阳

性样品色谱图。

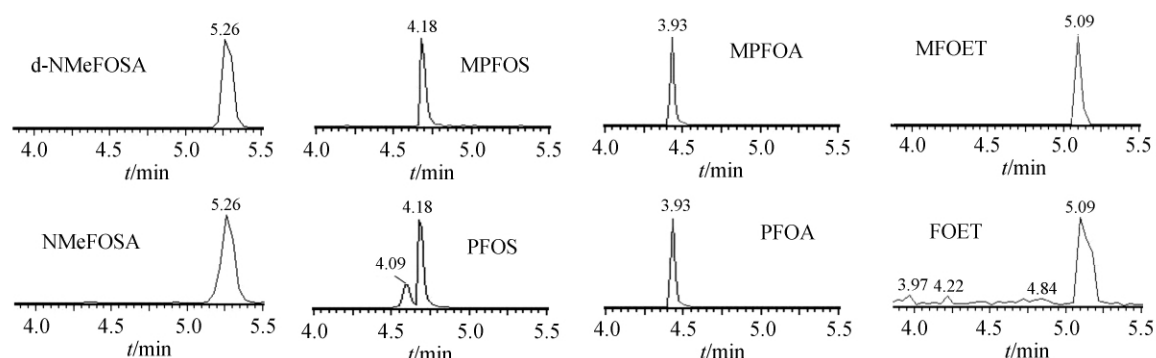


图2 小鼠肝脏样品的阳性样品色谱图

Fig.2 Chromatograms of four target compounds in positive sample of mouse liver homogenate

4 结 论

本实验通过对仪器检测参数和样品前处理条件地优化,建立了小鼠血清和肝匀浆样品中全氟辛烷和全氟辛烷磺酸及其前体 FOET 和 NMeFOSA 的 UPLC-MS/MS 测定方法。本方法简单、快速,灵敏度高,准确度高,且溶剂消耗量少,满足了生物基质中 PFOA 和 PFOS 的代谢表征和暴露来源研究的需要。

References

- LIU Jia-Ying, LI Jing-Guang, WU Yong-Ning, ZHAO Yun-Feng(刘嘉颖,李敬光,吴永宁,赵云峰). *China Preventive Medicine*(中国预防医学杂志), **2008**, 42(5): 364~368
- HU Cun-Li, ZHONG Lai-Fu(胡存丽,仲来福). *Chinese Journal of Industrial Medicine*(中国工业医学杂志), **2006**, 19(6): 354~358
- SHI Ya-Li, PAN Yuan-Yuan, WANG Jie-Ming, CAI Ya-Qi(史亚利,潘媛媛,王杰明,蔡亚岐). *Progress In Chemistry*(化学进展), **2009**, 21(2/3): 369~376
- YANG Yun-Yun, DENG Jie-Wei, LUO Hui-Tai, WU Qing-Hui, GUO Peng-Ran(杨运云,邓洁薇,罗辉泰,吴庆晖,郭鹏然). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2010**, 38(11): 1583~1587
- Gulkowska A, Jiang Q T, So M K, Taniyasu S, Lam P K S, Yamashita N. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(12): 3736~3741
- PAN Yuan-Yuan, SHI Ya-Li, CAI Ya-Qi(潘媛媛,史亚利,蔡亚岐). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2008**, 36(12): 1619~1623
- Dai J, Li M, Jin Y, Saito N, Xu M, Wei F. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(18): 5647~5652
- Ye X, Strynar M J, Nakayama S F, Varns J, Helfant L, Lazorchak J, Lindstrom A B. *Environmental Pullution.*, **2008**, 156(3): 1227~1232
- Liu J Y, Li J G, Luan Y, Zhao Y, Wu Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(11): 4044~4048
- Kuklennyik Z, Reich J A, Tully J S, Needham L L, Calafat A M. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38(13): 3698~3704
- So M K, Yamashita N, Taniyasu S, Jiang Q, Giesy J P, Chen K, Lam P K S. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(9): 2924~2929
- WANG Yuan, ZHANG Peng-Yi(王媛,张彭义). *Progress In Chemistry*(化学进展), **2010**, 22(1): 210~219
- Deon J C, Mabury S A. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(13): 4799~4805
- Xu L, Krenitsky D M, Seacat A M, Butenhoff J L, Anders N M. *Chem. Res. Toxicol.*, **2004**, 17(6): 767~775
- Tittlemier S A, Edwards L, Pepper K. *Organohalogen Compounds*, **2003**, 62: 315~318
- Arsenault G, Chittim B, Mcallees A, McCrindle R, Potter D, Tashiro C, Yeo B. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **2007**, 21(6): 929~936
- Szostek B, Prickett K B, Buck R C. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **2006**, 20(19): 2837~2844
- Chu S, Letcher R J. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1215(1-2): 92~99

Investigation of Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctanesulfonate and Their Precursors in Biological Matrix by Ultra Performance Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometry

WANG Yu-Xin¹, LI Jing-Guang^{*1}, ZHAO Yun-Feng¹, GUO Fei-Fei^{1,2}, WU Yong-Ning¹

¹(National Institute for Nutrition and Food Safety,

Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050)

²(School of Public Health, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001)

Abstract An original method based on ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was developed for the determination of perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctanesulfonate (PFOS) and their precursors in biological matrix. Target compounds were extracted with water or methanol in corresponding biological matrix by ultrasonic. Then the extract was purified by solid phase extraction (Waters Oasis® WAX 6cc), after that the precursors compounds were eluted with methanol and PFOA and PFOS were eluted with 9% NH₄OH in methanol. Finally the target compounds were separated on a Waters ACQUITY™ BEH C₁₈ column (50 mm×2.1 mm×1.7 μm) and detected by negative electrospray ionization mass spectrometry in multiple reaction monitoring mode. The average recoveries for four target compounds in two biological matrixes were 94.6%—128.4% by using internal standard method and the relative standard deviations were 2.5%—14.9%. For the four target compounds in two biological matrixes, the limits of detection of the method were in the range of 0.01—0.42 μg/L and the limits of quantification were in the range of 0.04—1.5 μg/L. With high accuracy and sensitivity, the method was simple and rapid, and can apply to evaluate the metabolic characterization and the source of exposure for PFOA and PFOS in biological matrix.

Keywords Ultra performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry; Biological matrix; Solid phase extraction; Perfluorooctanoic acid; Perfluorooctanesulfonate; Precursors compounds

(Received 19 October 2010; accepted 31 January 2011)

本刊“研究快报”征稿启事

本刊从 2009 年起增设“研究快报”栏目,该栏目是高水平科研论文快速交流的“绿色通道”,稿件投递之日起 2~3 月内刊出。投稿要求是论文的创新性强,学术价值高,投稿时需要对文章的学术价值和创新性进行简要地说明,突出论文的创新思想和初步的研究结果。内容包括中英文题目、作者、单位、中英文摘要、关键词、正文、参考文献等;可将篇幅控制在 3000 字左右,并提供全文的英文译稿(在 ScienceDirect 网同步发表),以该项研究成果在更高的学术平台上交流。该论文的表达,不影响后续的工作完整地其他刊物发表。

该栏目的第一篇论文为陈焕文课题组的“鸡蛋中三聚氰胺的表面解吸常压化学电离串联质谱法成像”,论文从收稿到发表仅用了 49 天!

本刊希望将我国的分析化学学者创新性的研究成果通过本刊“研究快报”栏目,以最快的速度发布,推动我国分析化学学科快速发展。迄今该栏目已经发表论文近十篇,编辑希望这个有特色的栏目得到更多关注。有意在此栏目发表的来稿,请注明“研究快报”栏目。