

地表水中全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 的 LC-Q-TOF 筛查分析方法开发

Jun Xiang Lee, JieXing, Shiao Hang Tee*, Timothy Yan Ann Lim**, Zhaoqi Zhan Shimadzu (Asia Pacific) Pte Ltd., 新加坡

1. 引言

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一种人造含氟化合物, 可持久存在于水、土壤、食物和生物等环境中。目前已建立了 EPA 537 等标准方法用于监测饮用水和地表水中的 PFAS^[1], 这类基于 MRM 的方法可用于多达 30 种 PFAS 的靶向筛查。然而, PFAS 是一大类化合物, 其中许多化合物无法通过现有的分析方法测定^[1,2]。因此, 环境中存在的 PFAS 潜在风险可能被低估。本研究旨在建立一种筛查水体种已知或未发现的 PFASs 的新方法, 该方法基于 PFASs 在 Q-TOF LC-MS 上测定的高质量准确度、特征 MS/MS 模式及特定质量亏损。

2. 实验部分

从 Wellington 实验室购买了 34 种 PFAS 标准品。将这 34 种 PFAS 标准品的储备溶液混合并用 Milli-Q® 水稀释。进样混合标准品, 以建立靶向筛查方法。采集水样 (地下水和河流), 过滤并利用氮吹浓缩 50 倍。然后将样品直接进样到 Q-TOF LCMS 中进行分析。本研究中采用了加热电喷雾电离方式的 LCMS™-9030 Q-TOF 液相色谱 - 质谱联用系统。使用 GIST-C18 (100 mm x 2.1 mm; 2 μm) 色谱柱分离 PFASs, 采用梯度洗脱 45 分钟 (表 1)。

表 1. PFASs 在 LCMS-9030 Q-TOF 系统上的分析条件

色谱柱	Shim-pack™ GIST C18 (100 mm x 2.1 mm; 2 μm)
流速	0.4 mL/min
流动相	A: 5mM 醋酸铵水溶液 B: 乙腈
柱箱温度	40° C
进样量	10 μL
梯度洗脱 (B)	10% (0 - 2 min) ➡ 95% (35 - 40 min) ➡ 10% (40.1 - 45 min)

接口	加热电喷雾电离
MS 模式	(-) MS & DDA
CID 气体	氩气, 270kPa
模块温度	300°C
DL 温度	250°C
接口温度	400°C
雾化气流量	氮气, 3 L/min
干燥气流量	氮气, 10 L/min
加热气体流量	零级空气, 10L/min

* 南洋理工大学和 ** 新加坡国立大学的实习生

表 2. PFAS 标准品和在 Q-TOF 9030 获得的分子质量准确度

	化合物名称	化学式	RT/ 分钟	理论 (-) m/z	实测 (-) m/z	质量准确度 (ppm)
1	PFBA	C ₄ HF ₇ O ₂	4.85	212.9792	212.9787	2.2
2	PFPA	C ₅ HF ₉ O ₂	8.78	262.976	262.9755	1.8
3	PFHxA	C ₆ HO ₂ F ₁₁	11.58	312.9728	312.9725	1.2
4	PFHpA	C ₇ HF ₁₃ O ₂	13.78	362.9696	362.9693	0.8
5	PFOA	C ₈ HF ₁₅ O ₂	15.65	412.9664	412.9662	0.6
6	PFNA	C ₉ HF ₁₇ O ₂	17.32	462.9632	462.9631	0.3
7	PFDA	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	18.90	512.9600	512.9598	0.4
8	PFUdA	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	20.41	562.9568	562.9571	0.5
9	PFDoA	C ₁₂ HF ₂₃ O ₂	21.88	612.9537	612.9537	0.1
10	PFTTrDA	C ₁₃ HO ₂ F ₂₅	23.32	662.9505	662.9506	0.2
11	PFTeDA	C ₁₄ HO ₂ F ₂₇	24.71	712.9473	712.9471	0.3
12	PFHxDA	C ₁₆ HF ₃₁ O ₂	27.40	812.9409	812.9409	0.0
13	PFODA	C ₁₈ HF ₃₅ O ₂	29.87	912.9345	912.9355	1.1
14	PF-3,7-DMOA	C ₁₀ HF ₁₉ O ₂	17.97	468.9702	468.9704	0.5
15	HPFHpA	CHF ₂ (CF ₂) ₅ COOH	11.94	344.9790	344.9789	0.3
16	PFBS	C ₄ F ₉ SO ₃ H	11.63	298.9430	298.9436	2.1
17	PFHxS	C ₆ F ₁₃ HO ₂ S	16.26	398.9366	398.9371	1.2
18	PFHpS	C ₇ HF ₁₅ O ₂ S	18.07	448.9334	448.9343	1.9
19	L-PFOS	C ₈ F ₁₇ O ₃ HS	19.74	498.9302	498.9308	1.2
20	L-PFDS	C ₁₀ HF ₂₁ SO ₃	22.82	598.9238	598.9243	0.7
21	H4PFuNA	C ₁₁ HF ₂₁ O ₂	20.41	562.9568	562.957	0.3
22	FOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	21.90	497.9462	497.946	0.5
23	N-MeFOSA	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S	18.78	511.9619	511.9608	2.0
24	N-EtFOSA	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S	19.39	525.9775	525.9774	0.2
25	N-MEeFOSAA	C ₁₁ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S	18.78	569.9673	569.9674	0.2
26	N-EtFOSAA	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S	19.40	583.9830	583.983	0.0
27	FHEA	C ₈ H ₃ F ₁₃ O ₂	13.03	376.9853	376.985	0.7
28	FOEA	C ₁₀ H ₃ F ₁₇ O ₂	16.45	476.9789	476.9783	1.3
29	6:2 FTS	C ₈ H ₄ F ₁₃ SO ₃ Na	14.89	426.9674	426.9679	1.3
30	8:2 FTS	C ₁₀ H ₄ F ₁₇ SO ₃ Na	18.13	526.9610	526.9615	1.1
31	HFPO-DA	C ₆ HF ₁₁ O ₃	12.45	328.9677	328.9672	1.8
32	9Cl-PF3ONS	C ₈ F ₁₆ O ₄ SClK	20.88	530.8950	530.8961	2.1
33	11Cl-PF3OUdS	C ₁₀ F ₂₀ O ₄ SClK	23.88	630.8886	630.8896	1.5
34	ADONA	C ₇ H ₂ F ₁₂ O ₄	14.51	376.9689	376.9689	0.0

3. 结果和讨论

3.1 34 种 PFASs 的靶向筛查及 HRMS 库

采用 34 种 PFASs 混合标准品来建立 Q-TOF 靶向筛查方法。除 PF-3,7-DMOA (电离形成 [M-HCOO]⁻ 离子) 外, 所有 PFASs 均在负 ESI 模式下有效地电离形成 [M-H]⁻ 离子。采用外部质量校准方法 (无锁定质量或内标进行后处理质量校正), PFASs 的质量准确度在 3ppm 以内 (表 2)。

此外, 所有 34 种 PFASs 的 MS/MS 谱图均通过数据依赖采集 (DDA) 模式获得。在 LabSolutions™ 中建立了 34 种 PFAS 的数据库, 包括前体离子、MS/MS 质谱和保留时间。

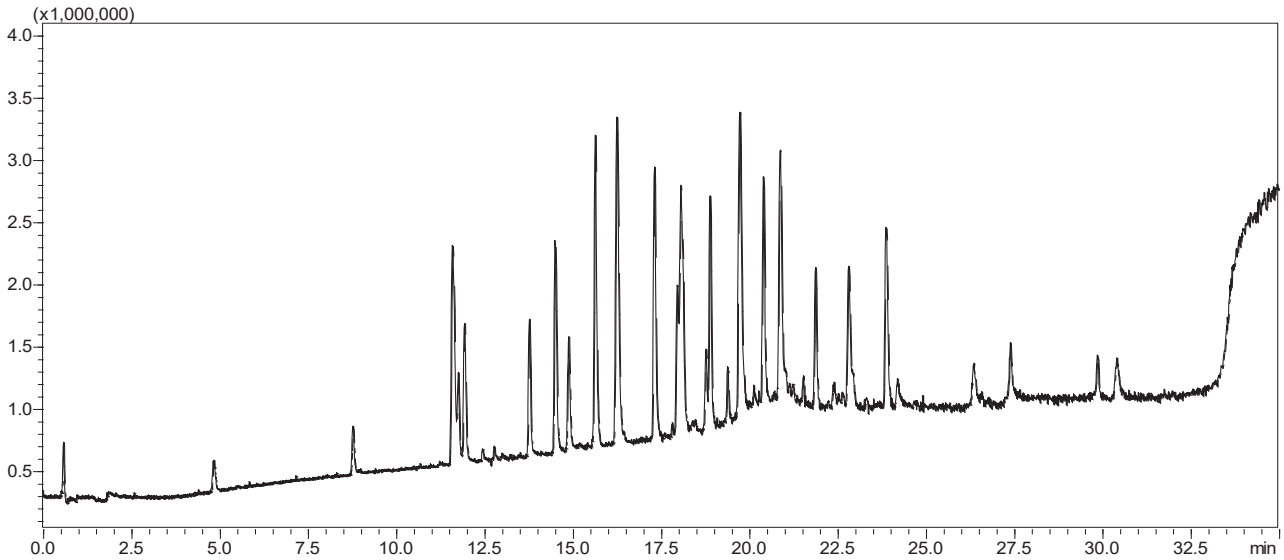


图 1: 在 Milli-Q® 水中配制的每种标准品浓度为 100 ng/mL 的 34 种 PFAS 混合标准品的全质量范围模式的 TIC 峰 ID、RT 和质量准确度如表 2 所示。

3.2 未发现 PFAS 的筛查 workflow

一般来说, 由于缺乏信息, 对于未发现 PFAS 的非靶向筛查具有挑战性^[2,3]。因此, 重要的是首先设计一个 workflow 来提取独特的信息, 以便在通过结构分析进行进一步鉴定前从 HRMS 数据中轻松地找到候选 PFAS。

质量亏损过滤: 特别是对于 PFAS, 我们可以使用质量亏损过滤技术来筛查和检测候选 PFAS。质量亏损是分子的名义质量和精确质量之间的差异。PFASs 由不同种类的化合物组成, 但具有一个共同特征: F 原子 (18.9984 Da) 取代了 C 骨架上的所有 H 原子 (1.0078 Da)。因此, 所有 PFASs 都具有负质量亏损。例如, 34 种 PFASs 的质量亏损从 -14.7 mDa (FOEA, (-) m/z 476.97888) 到 -76.2 mDa (L-PFDS, (-) m/z 598.92383) 不等。因此, 可以采用质量亏损过滤 (MDF) 方法作为一种简单的工具, 从未知样品中的可检测离子中寻找候选 PFAS。在目前的工作中, 质量亏损过滤范围被暂定为 -10 mDa 至 -80 mDa。

诊断碎片离子: PFAS 产生独特的氟代基团碎片, 如 C₂F₅⁻ (m/z 118.9926) 和 C₃F₇⁻ (m/z 168.9893)。

一些官能团具有特征断裂模式。例如, 磺酸基官能团 (-SO₃H) 可在高 CE 条件下产生 SO₃⁻ 离子碎片 (m/z 79.9574)、FSO₃⁻ 离子碎片 (m/z 98.9558)。这些具有高度特异性的碎片可以作为诊断离子, 在 DDA 质谱中寻找候选 PFAS。因此, 建立了未发现 PFAS 的筛查 workflow, 如图 2 所示。

3.3 采用靶向和非靶向筛查方法进行水样分析

采用 MS 和 DDA 模式对合作伙伴采集的水样进行了分析。将原始样品过滤浓缩 50 倍, 无需进一步净化。采用了溶剂和流动相离子排除列表, 可以排除它们在 DDA 运行期间对前体选择的干扰。首先对内部数据库内包含的 34 种目标 PFAS 进行了数据分析。在对所选峰进行数据库搜索时, 可以根据保留时间、精确质量和 MS/MS 模式生成与库中 PFASs 的匹配列表。例如, 在一个水样 W26 中发现了 PFOA 和 PFOS (图 3)。图 4 说明了通过匹配 RT、MS、MS/MS 质谱的数据库研究对样品 W26 中的 PFOA 的鉴定过程。PFOA 的 MS 和 MS/MS 质谱的相似度分别为 96% 和 92%。PFOA 的检测质量误差为 0.18ppm。

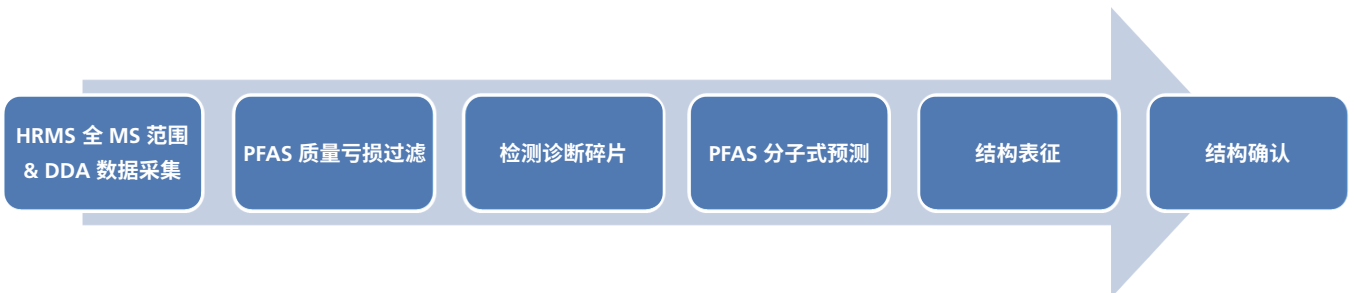


图 2: 未发现 PFAS 的筛查和结构分析的 Q-TOF-LCMS-9030 workflow

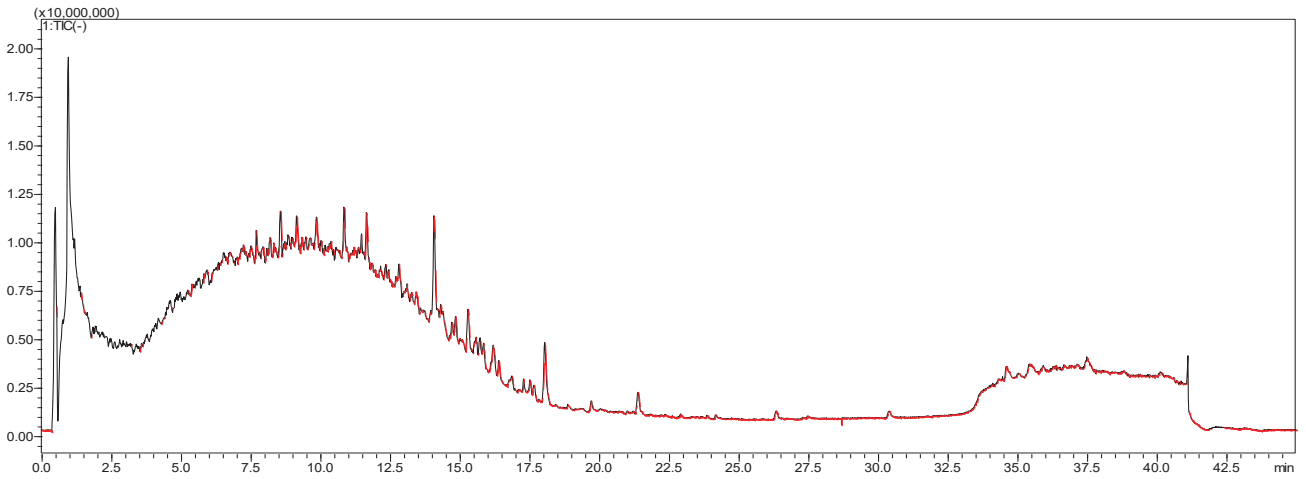
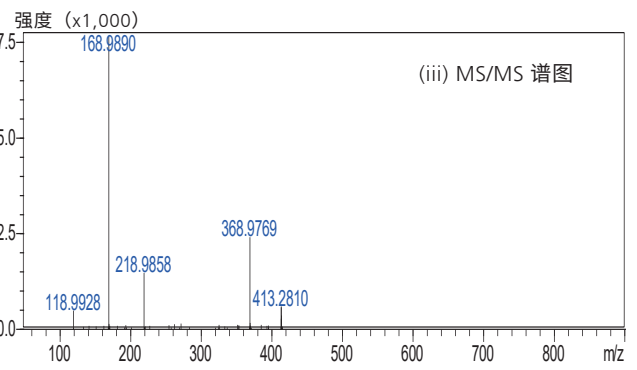
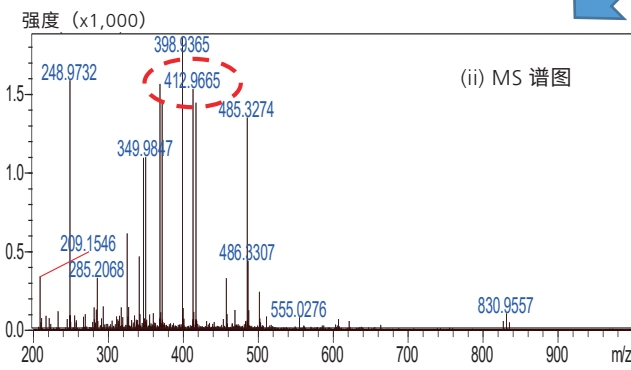
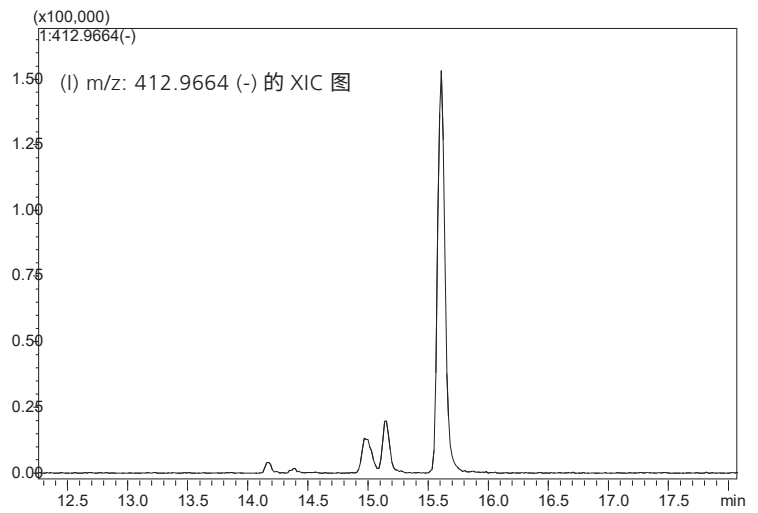


图 3: 未知水样 W26 在 LCMS-9030 上的总离子流图

对同一水样 W26 进行进一步调查, 以使用质量亏损过滤方法 (阈值从 [-10 mDa] 到 [-80 mDa]) 寻找任何未发现的候选 PFAS。此外, 还使用了 $C_2F_5^-$ 和 $C_3F_7^-$ 特异性 PFAS 诊断碎片离子。在随后的结构解析和鉴定中使用了 LabSolutions™ 中的 Formula Predictor 和 Structural Analytics 软件。通过质量亏损过滤发现 (-) m/z 382.94179 是一个候选 PFAS 的前体离子, 因为: (i) 匹配的质量亏损 (-58.2 mDa), (ii) 发现了 $C_2F_5^-$ 和 $C_3F_7^-$ 。另外, 采用分子式预测软件 s/w, 得到了高度匹配分子式 $C_6F_{13}SO_2H$, 质量误差为 +0.26 ppm。在 MS/MS 质谱中发现的碎片与 $C_6F_{13}^-$ 和 FSO_2^- 相匹配, 这分别对应于 PFAS 骨架结构和一个头部基团。样品 W26 中发现的 PFAS 可能是全氟己基亚磺酸或其类似物。图 5 详细介绍了上述数据分析过程。



Hit#	Similarity	Report	CAS#	Compound Name	Theory MW	Formula
1	96	<input checked="" type="checkbox"/>	335-67-1	PFOA	413.9737	C8F15O2H
2	96	<input type="checkbox"/>	0-0-0	MPFOA	0.0000	13C4C4F15O

Hit#	Similarity	Report	CAS#	Compound Name	Theory MW	Formula
1	92	<input checked="" type="checkbox"/>	335-67-1	PFOA		413.9737 C8F15O2H

图 4: 水样中 PFOA 的鉴定。(i) PFOA 的提取离子流图; (ii) MS 谱图和数据库检索结果; (iii) MS/MS 谱图和数据库检索结果

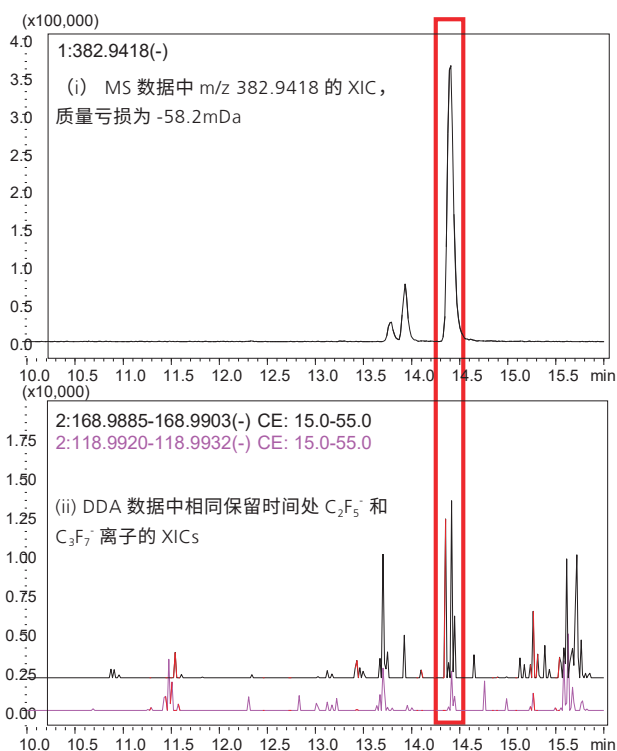
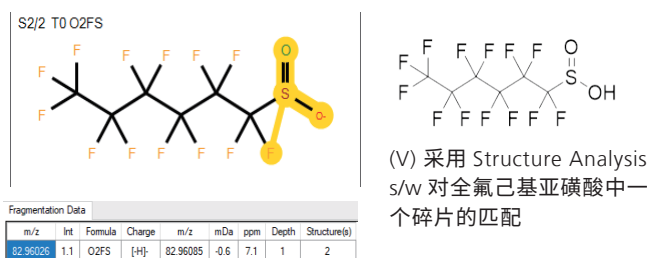
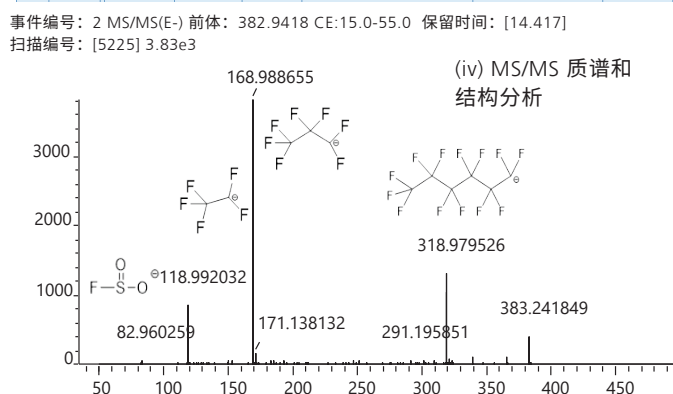
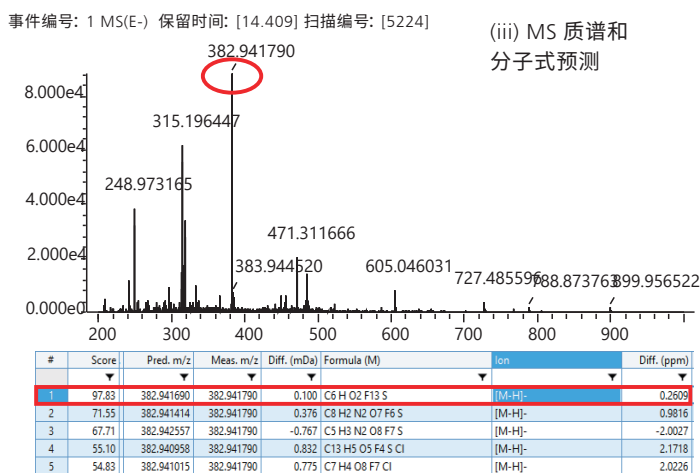


图 5: 寻找未发现 PFA 的说明: (i) 通过质量亏损过滤得到的 MS 数据中 (-) m/z 382.9417 的 XIC; (ii) DDA 数据中 C₂F₅⁺ 和 C₃F₇⁺ 离子的 XIC; (iii) MS 质谱和分子式预测; (iv) MS/MS 质谱和结构分析; (v) 使用 Structural Analysis s/w 匹配碎片离子。

4. 结论

建立了一种在 Q-TOF 质谱仪上对目标 PFASs 和未发现 PFASs 的综合筛查方法, 并用于分析水样。在 DDA 模式下, 同时采集 MS 和 MS/MS 数据。在靶向筛查中采用了一个由 34 种 PFASs 组成的含有 RT、MS 和 MS/MS 质谱的内部数据库。提出了一种基于质量亏损过滤和 PFAS 特异性诊断的工作流, 用于发现和鉴别未发现的 PFAS。通过直接数据库检索在样品 W26 中发现了 PFOA 和 PFOS。同时, 使用建立的工作流在同一样品中成功地鉴别出一种新的 PFAS, 即全氟辛基亚硫酸 (C₆F₁₃SO₂H) 或其类似物。



参考文献

- Shoemaker, J. and Dan Tetttenhorst. Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, 2018.
- EPA 研究人员采用创新的方法来发现环境中的 PFAS, <https://www.epa.gov/sciencematters/epa-researchers-use-innovative-approach-find-pfas-environment> (2019 年 4 月 21 日发布)
- Y. Liu et al., High-resolution mass spectrometry (HRMS) methods for non target discovery and characterization of poly and per-fluoroalkyl substances (PFASs) in environmental and human samples, Trends in Analytical Chemistry, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.021>

岛津应用云



LCMS、Shim-pack 和 LabSolutions 是 Shimadzu Corporation 在日本和 / 或其他国家的商标。
Milli-Q 是 Merck KGaA (德国, 达姆施塔特) 或其附属公司的商标。



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。