

# LC-MS/MS 用于污水中 40 种 PFAS 长期稳定性分析

## LCMSMS-1037

**摘要：** 本文利用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用系统，直接进样，建立了生活污水中 40 种 PFAS 分析方法，同时考察了仪器的抗污染能力。结果显示，40 种 PFAS 线性良好，判定系数  $R^2 > 0.992$ ，线性低点 0.5-5 ng/L 不等；在复杂的污水基质中获得了良好的回收率，扣除本底后，10 ng/L 的加标回收率 65%-143% 之间；在 20 个循环的污水样品上机分析中，40 种 PFAS RSD < 15%，性能稳定，耐污染性强。

**关键词：** 水质 污水 全氟化合物 (PFAS) 环境 LCMSMS

### 技术特点：

- ❖ 40 种 PFAS 线性良好， $R^2 > 0.992$ ，复杂的污水基质加标回收率 65%-143% 之间。
- ❖ 200 次污水实际样品测试中，LCMS-8060RX 性能优异，目标 PFAS RSD < 15%。

全氟化合物 (Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS) 由于独特的物理化学性质，如降低表面张力、较好的稳定性、疏水性以及亲水性，被应用于铬雾抑制剂、灭火剂、表面活性剂、不粘锅、纺织服装、农药、涂料、食品包装。因其广泛的应用和较强的环境持久性，PFAS 在全球范围内的空气、土壤、沉积物、野生动物甚至极地冰川等中被检出。毒理研究表明，PFAS 会对实验动物造成肝脏毒性、发育与生殖毒性、遗传和免疫毒性以及致癌性。

全氟辛酸及其盐类和相关化合物 (PFOA 类)、全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟 (PFOS 类)、全氟己基磺酸及其盐类和全氟己基磺酰氟 (PFHxS 类) 被国际社会公认为“永久化学物质”，2023 年国家将其纳入重点管控新污染物清单范围。

传统的水质 PFAS 分析，采用离线 SPE 浓缩，耗时且易引入二次污染。本文采用岛津的 LCMS-8060RX 系统，直接分析污水中痕量的 40 种 PFAS，样品用量小，灵敏度较高，系统耐污染性好。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用超高效液相色谱系统 - 三重四极杆质谱仪 LCMS-8060RX，具体配置如下：

系统控制器：	CBM-20A	输液泵：	LC-30AD X2
自动进样器：	SIL-30ACMP	柱温箱：	CTO-20AC
色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.128， LabSolutions Insight Ver.4.2 SP1	质谱仪：	LCMS-8060RX

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Scepter Claris C18-120(100 mm×2.1 mm, 1.9 μm) PN: 227-31210-02, 岛津(上海)实验器材有限公司 (SGLC)

延迟柱：Shim-pack Scepter C18-120(33 mm×3.0 mm, 3 μm), P/N: 227-31015-05, 岛津(上海)实验器材有限公司

在线过滤器：IDEX A-316 (62 Mpa, 0.5 μm 滤片, 1.3 μL)

特殊管路：PFAS 检测管路升级组件 (P/N:SFA-00020-01, 岛津)

流动相：A相 -2 mM 乙酸铵水溶液；B相 - 乙腈  
流速：0.35 mL/min  
柱温：40°C  
进样体积：50 μL  
洗脱方式：梯度洗脱，B相初始浓度为 15%，时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	流量 (mL/min)	泵 A 浓度 (%)	泵 B 浓度 (%)
2.00	0.3	85	35
12.00	0.3	2	90
16.00	0.3	2	90
16.10	0.3	2	15
18.00	0.3	85	15

质谱条件

离子源：CoreSpray (ESI-)	加热模块温度：300°C
雾化气流速：3.0 L/min	D L 温度：200°C
加热气流速：17.0 L/min	接口温度：190°C
干燥气流速：3.0 L/min	接口电压：-1.0 kV
聚焦电压：-1 kV	水平位置：+2 mm
扫描模式：多反应监测 (MRM)	MRM 参数：见表 2

■ 样品前处理

2.1 标准溶液配制

全氟化合物混合标准溶液 (DRE-A50000753MW, LGC-EPA 1633) 和混合内标标准溶液 (MPFAC-HIF-IS1024、MPFAC-HIF-ES0924, WELLINGTON), 甲醇稀释溶解, 放置于 -20°C 冰箱中保存。全氟标品信息如下表 2 所示, 包括 PFCA (全氟羧酸类)、PFSA (全氟磺酸类)、FASA (全氟烷磺酰胺)、FTCA (氟调聚体羧酸)、X:2FTS (氟调聚物磺酸盐)、PFECA (全氟和多氟烷基醚羧酸)、CI-PFESA (氯全氟烷基醚磺酸盐) 等 40 种。

混合目标工作液 40 种 (100 μg/L)：取全氟化合物混合标准溶液 (10000 μg/L) 10 μL, 加甲醇 990 μL;

提取内标 (EIS) 工作液：取混合内标标准溶液 (MPFACHIFES0924) 4 μL, 加甲醇 996 μL; 浓度 1-20 μg/L;

系列标准曲线工作液：取上述混合目标工作液适量, 以甲醇稀释至 0.01、0.025、0.05、0.125、0.25、0.5、1.25、2.5、5 μg/L 系列标准曲线工作液;

标准曲线：取系列标准曲线工作液 20 μL, 提取内标 (EIS) 工作液 10 μL, 加入 1.0 mL 30% 甲醇水, 上机分析。

表 2 PFAS 标准样品信息

ID	化合物	保留时间 (t/min)	MRM 离子对 1	MRM 离子对 2	样品类型	ISTD 分组
1	PFBA	3.03	213.00>169.00	----*	目标	1
2	PFPeA	3.81	263.00>219.00	263.00>69.00	目标	2
3	PFHxA	4.56	313.00>269.00	313.00>119.00	目标	3
4	PFHpA	5.35	363.00>319.00	363.00>169.00	目标	4

5	PFOA	6.02	413.00>369.00	413.00>169.00	目标	5
6	PFNA	6.72	463.00>419.00	463.00>219.00	目标	6
7	PFDA	7.31	513.00>469.00	513.00>219.00	目标	7
8	PFUnDA	7.95	563.00>519.00	563.00>269.00	目标	8
9	PFD <sub>o</sub> DA	8.62	613.00>569.00	613.00>269.00	目标	9
10	PFT <sub>r</sub> DA	9.45	663.00>619.00	663.00>269.00	目标	9
11	PFT <sub>e</sub> DA	10.12	713.00>669.00	713.00>369.00	目标	10
12	PFBS	4.79	299.00>80.00	299.00>99.00	目标	11
13	PFPeS	5.62	349.00>80.00	349.00>99.00	目标	12
14	PFH <sub>x</sub> S	6.42	399.00>80.00	399.00>99.00	目标	12
15	PFH <sub>p</sub> S	7.11	449.00>80.00	449.00>99.00	目标	13
16	PFOS	7.99	499.00>80.00	499.00>99.00	目标	13
17	PFNS	8.69	549.00>80.00	549.00>99.00	目标	13
18	PFDS	9.33	599.00>80.00	599.00>99.00	目标	13
19	PFD <sub>o</sub> DS	10.63	699.00>80.00	699.00>99.00	目标	13
20	4:2 FTS	4.26	327.00>307.00	327.00>81.00	目标	14
21	6:2 FTS	5.65	427.00>407.00	427.00>81.00	目标	15
22	8:2 FTS	7.03	527.00>507.00	527.00>81.00	目标	16
23	FOSA(PFOSA)	9.41	498.00>78.00	498.00>169.00	目标	17
24	NMeFOSA	11.59	512.00>219.00	512.00>169.00	目标	18
25	NEtFOSA	12.13	526.00>219.00	526.00>169.00	目标	19
26	N-Me-FOSAA	7.52	570.00>419.00	570.00>483.00	目标	20
27	N-Et-FOSAA	7.54	584.00>419.00	584.00>526.00	目标	21
28	NMeFOSE	11.35	615.90>59.10	555.80>120.90	目标	22
29	NEtFOSE	11.89	630.10>59.20	570.20>135.90	目标	23
30	HFPO-DA	4.88	285.00>169.00	329.00>285.00	目标	24
31	NaDONA	5.62	377.00>251.00	377.00>85.00	目标	24
32	PF4OPeA(PFMPA)	3.33	229.00>85.00	229.00>185.00	目标	2
33	PF5OH <sub>x</sub> A(PFMBA)	4.04	279.00>85.00	279.00>235.00	目标	2
34	3,6-OPHpA(NFDHA)	4.48	201.00>85.00	295.00>201.00	目标	3
35	6:2 CIPFAES (9CI-PF3ONS)	8.58	531.00>351.00	531.00>83.00	目标	24
36	8:2 CIPFAES (11CI-PF3ONS)	9.78	631.00>451.00	631.00>83.00	目标	24
37	PFEESA	5.11	315.00>135.00	315.00>69.00	目标	3
38	3:3 FTCA	3.41	241.00>177.00	241.00>117.00	目标	2
39	5:3 FTCA	4.80	341.00>237.00	341.00>217.00	目标	3
40	7:3 FTCA	6.36	441.00>337.00	441.00>317.00	目标	3
41	M4PFBA	2.96	217.00>172.00	----	EIS	1

42	M5PFPeA	3.81	268.00>223.00	268.00>70.00	EIS	2
43	M5PFHxA	4.50	318.00>273.00	318.00>120.00	EIS	3
44	M4PFHpA	5.24	367.00>322.00	367.00>169.00	EIS	4
45	M8PFOA	6.00	421.00>376.00	421.00>172.00	EIS	5
46	M9PFNA	6.72	472.00>427.00	472.00>226.00	EIS	6
47	M6PFDA	7.62	519.00>474.00	519.00>219.00	EIS	7
48	M7PFUnDA	7.96	570.00>525.00	570.00>270.00	EIS	8
49	M2PFDoDA	9.05	615.00>570.00	615.00>269.00	EIS	9
50	M2PFTeDA	10.35	715.00>670.00	715.00>369.00	EIS	10
51	M3PFBS	4.78	302.00>80.00	302.00>99.00	EIS	11
52	M3PFHxS	6.42	402.00>80.00	402.00>99.00	EIS	12
53	M8PFOS	7.94	507.00>80.00	507.00>99.00	EIS	13
54	M2 4:2 FTS	4.22	329.00>308.95	329.00>80.95	EIS	14
55	M26:2 FTS	5.65	429.00>409.00	429.00>81.00	EIS	15
56	M28:2 FTS	7.02	529.00>509.00	529.00>81.00	EIS	16
57	M8PFOSA	9.31	506.00>78.00	506.00>172.00	EIS	17
58	M3MeFOSA	11.59	515.00>219.00	515.00>169.00	EIS	18
59	M5EtFOSA	12.10	531.00>219.00	531.00>169.00	EIS	19
60	M3NMeFOSAA	7.22	573.00>419.00	573.00>515.00	EIS	20
61	M5NEtFOSAA	7.53	589.00>419.00	589.00>531.00	EIS	----
62	M7NMeFOSE	11.31	623.20>59.10	----	EIS	----
63	M9NEtFOSE	11.85	639.10>59.10	579.00>142.00	EIS	----
64	M3HFPODA	4.87	287.00>169.00	332.00>287.00	EIS	----
65	M3PFBA	2.96	216.00>172.00	----	NIS	----
66	M2PFHxA	4.56	315.00>270.00	315.00>119.00	NIS	----
67	M4PFOA	6.11	417.00>372.00	417.00>169.00	NIS	----
68	M5PFNA	6.87	468.00>423.00	468.00>219.00	NIS	----
69	M2PFDA	7.62	515.00>470.00	515.00>219.00	NIS	----
70	M4PFHxS	6.51	403.00>84.00	403.00>103.00	NIS	----
71	M4PFOS	8.08	503.00>80.00	503.00>99.00	NIS	----

\* “----” 表示无或不适用

## 2.2 实际样品前处理

生活污水过 0.22 μm PES 滤膜，取 0.7 mL，加入 0.3 mL 甲醇，待测。

## 2.3 数据采集、数据处理

岛津 LabSolutions(ver 5.128) 软件用于数据采集，岛津 LabSolutions Insight (ver 4.2) 软件用于数据处理。

长期稳定性试验批处理序列设计如下：系统空白、空白样品、质控样品 (2.5 μg/L)、污水样品 (2.5 μg/L, 10 个) 依次排列为—组，循环分析 20 次，累计 200 个污水样品。



图1 长期稳定性试验批处理分析流程

## ■ 实验结果

### 3.1 进样体积及溶剂效应考察

为了测试进样体积增大带来的导致溶剂效应，对比了甲醇、30% 甲醇水作溶剂时 PFBA 的色谱图。如下图 2 所示，30% 甲醇水 -50  $\mu\text{L}$  (缩放 1/10) 进样时，峰形良好，与传统离线模式峰形相当，可用于水样直接上机分析。

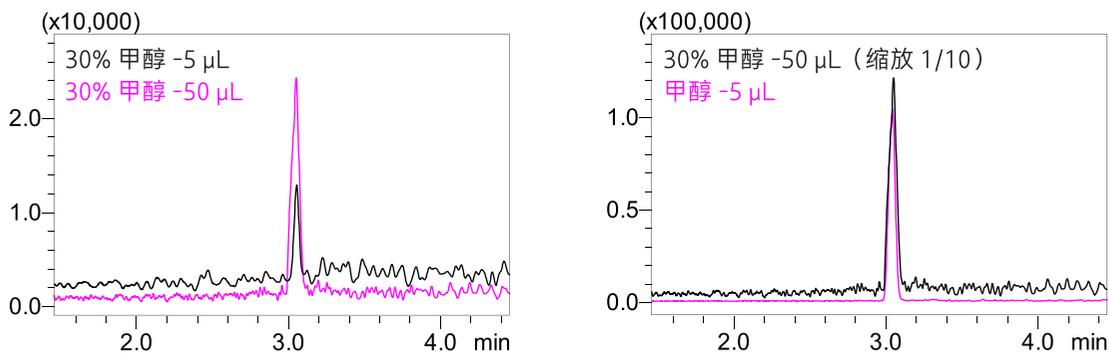


图2 不同溶剂、进样体积下 PFBA 峰 (30% 甲醇 -5  $\mu\text{L}$ 、30% 甲醇 -50  $\mu\text{L}$ 、甲醇 -5  $\mu\text{L}$ )

### 3.2 系统本底及流动相考察

为了排除系统本底的干扰，液相系统采用 PFAS 检测管路升级组件 (P/N:SFA-00020-01, 岛津) 进行改造。同时加装延迟柱，避免外源性本底干扰，辅助测试流动相。在此条件下，未见明显仪器本底峰，以 PFBA、PFOA 为例，如图 3 所示，1 ppt 以下未检出。本文对比了品牌 A- 色谱纯乙腈、品牌 A-LCMS 级乙腈、品牌 A- 色谱纯甲醇、品牌 B-LCMS 级甲醇的本底情况。如下表 3，最终选择了品牌 A- 色谱纯乙腈为流动相，水相为实验室 18.2 M $\Omega$  超纯水配制，无本底。

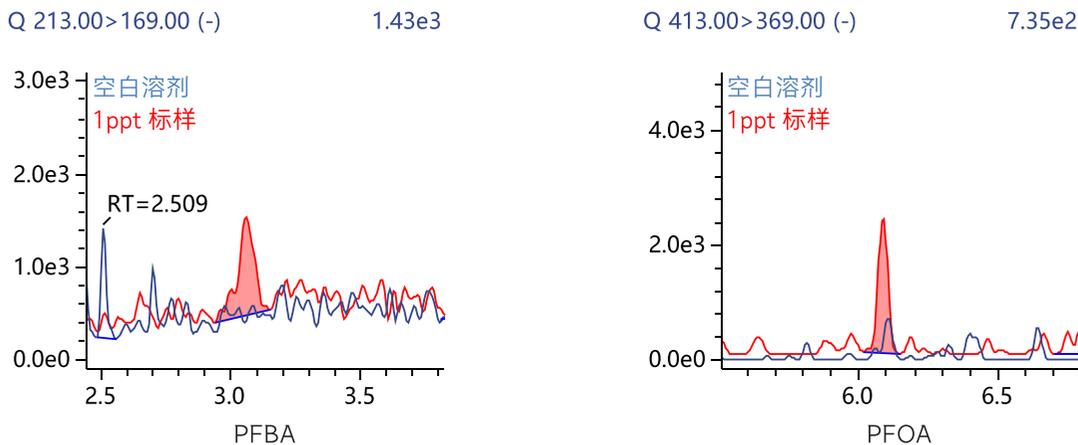


图3 系统本底情况 (空白溶剂、1 ppt 标样响应比较)

表3 流动相 PFAS 本底情况

流动相	本底情况
品牌 A- 色谱纯乙腈	无本底, 基线良好
品牌 A-LCMS 级乙腈	PFOA 本底峰
品牌 A - 色谱纯甲醇	PFPeA 基线极高、6:2FTS 本底峰
品牌 B -LCMS 级甲醇	PFBA 基线稍高、6:2FTS 本底峰

### 3.3 标准样品比较

不同厂家生产的 PFAS 标品存在一定差异, 以 PFOS 为例, 品牌 B 支链杂质多, 同浓度直链响应约为品牌 A 的 1/2, 如下图 4。

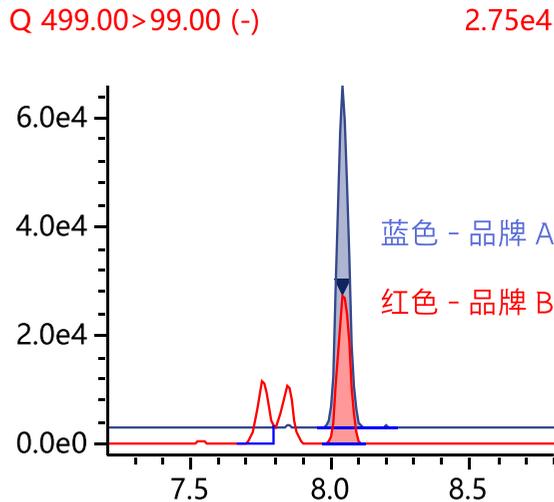
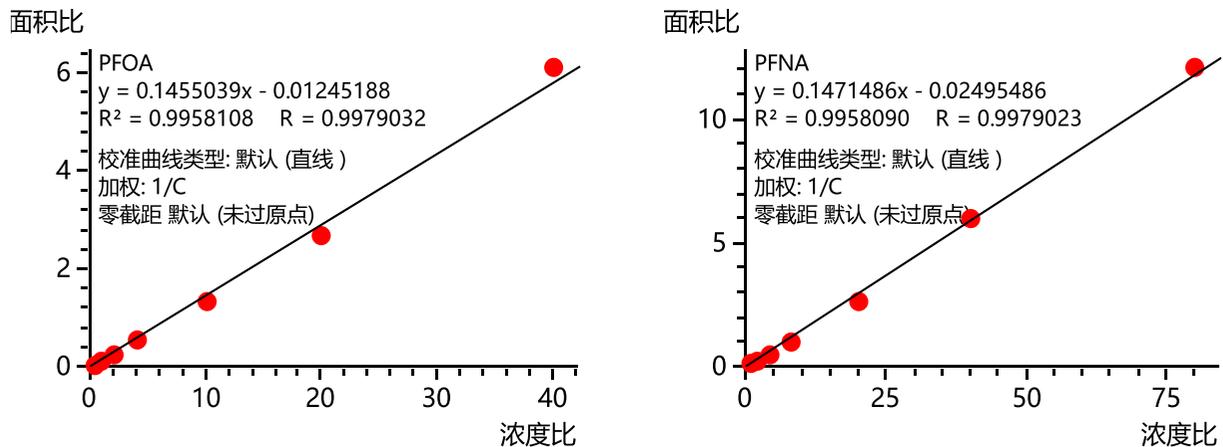


图4 不同品牌标样 PFOS 比较 (浓度 5 µg/L)

### 3.4 直接进样线性

直接进样测定 40 种 PFAS 线性, 内标法校准, 判定系数  $R^2 > 0.992$ , 线性低点 0.5-5 ng/L 不等, 线性范围见表 4。PFOA、PFNA、PFHxS、PFOS 线性如下图 5 所示。



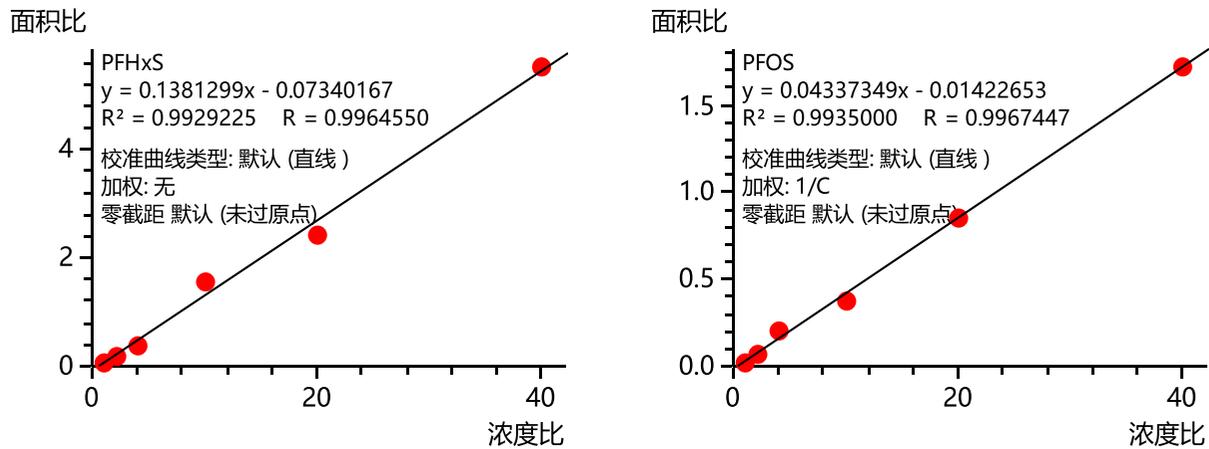


图 5 PFAS 线性 (部分)

表 4 PFAS 线性关系

编号	化合物	线性范围 ng/L	判定系数 R <sup>2</sup>
1	PFBA	2.5-100	0.9949
2	PFPeA	1-100	0.9953
3	PFHxA	0.5-100	0.9976
4	PFHpA	2.5-100	0.9958
5	PFOA	1-100	0.9958
6	PFNA	1-100	0.9958
7	PFDA	1-100	0.9962
8	PFUnDA	1-100	0.9959
9	PFDoDA	1-100	0.9983
10	PFTTrDA	1-100	0.995
11	PFTeDA	1-100	0.9992
12	PFBS	2.5-50	0.9994
13	PFPeS	1-100	0.9992
14	PFHxS	2.5-100	0.9929
15	PFHpS	2.5-100	0.9985
16	PFOS	2.5-100	0.9935
17	PFNS	5-100	0.9985
18	PFDS	5-100	0.992
19	PFDoDS	5-100	0.9918
20	4:2 FTS	1-100	0.9974
21	6:2 FTS	1-100	0.9955
22	8:2 FTS	2.5-100	0.9998
23	FOSA(PFOSA)	2.5-50	0.9976
24	NMeFOSA	2.5-100	0.9964

25	NEtFOSA	2.5-100	0.9967
26	NMeFOSAA	2.5-100	0.9992
27	NEtFOSAA	2.5-100	0.9945
28	NMeFOSE	1-100	0.9942
29	NEtFOSE	5-100	0.9942
30	HFPODA	1-50	0.9995
31	ADONA	1-100	0.9931
32	PF4OPeA(PFMIPA)	1-100	0.9983
33	PF5OHxA(PFMBA)	1-100	0.9924
34	36OPHpA(NFDHA)	1-100	0.9966
35	6:2 CIPFAES(9Cl-PF3ONS)	1-100	0.9979
36	8:2 CIPFAES(11Cl-PF3ONS)	1-50	0.9968
37	PFEESA	2.5-100	0.9987
38	3:3 FTCA	2.5-100	0.9999
39	5:3 FTCA	2.5-100	0.9974
40	7:3 FTCA	2.5-100	0.9974

### 3.5 污水加标回收率

生活污水测定本底后,加标 10 ng/L 混标,计算扣除本底后的回收率。污水中含有 PFOA 本底,浓度约 14 ng/L, PFOA 本底色谱图如下图 6 所示。40 种 PFAS 回收率在 65-143% 之间,如下图 7 所示。

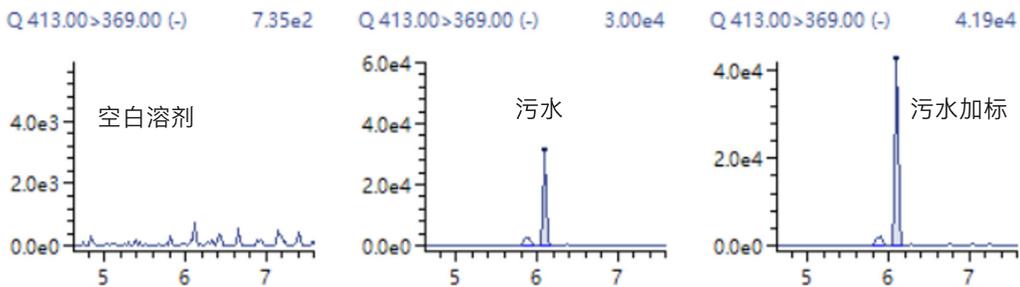


图 6 PFOA 本底色谱图 (空白溶剂、污水、污水加标)

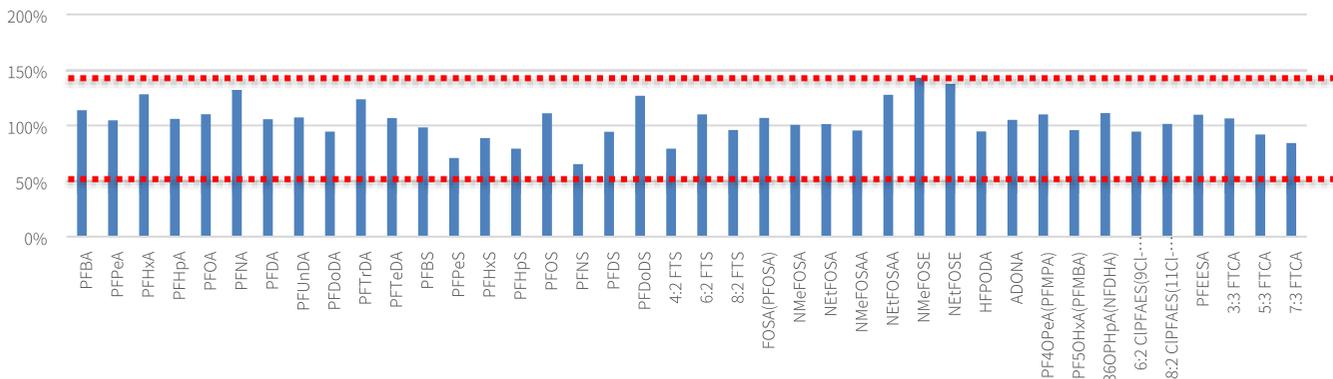


图 7 污水加标回收率 (加标浓度 10 ng/L)

### 3.6 长期稳定性考察

污水基质加标 2.5 μg/L，模拟实际样品分析，进样分析 200 次，从定性（离子丰度比）、定量（面积比）两个维度进行考察。选择典型目标物进行分析，PFAS 定性定量离子丰度比在标准要求范围内，如下表 5 和图 8。40 种 PFAS（NMeFOSE，外标法），定量 RSD 在 3-15%（n=200），如图 9。

表 5 PFAS 定性定量离子丰度比（典型）

	PFOA	PFNA	PFOS	4:2FTS	NEtFOSAA	HFPODA
丰度比均值 %	28.8	19.0	50.7	15.0	71.0	59.0
允差范围 %	21.60-36.00	13.37-24.83	40.56-60.84	10.85-20.15	56.80-85.20	48.08-72.12
实测区间 %	24.44-31.70	16.60-22.00	41.10-60.00	13.6-17.50	56.9-85.20	50.30-69.20

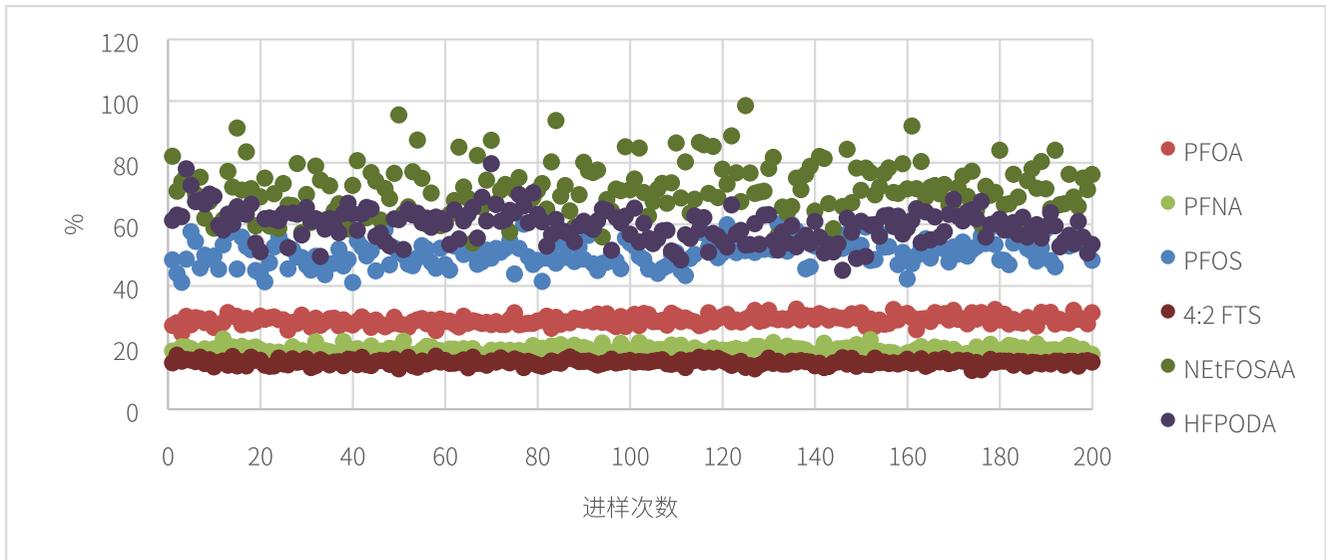


图 8 PFAS 定性定量离子丰度比趋势（n=200）

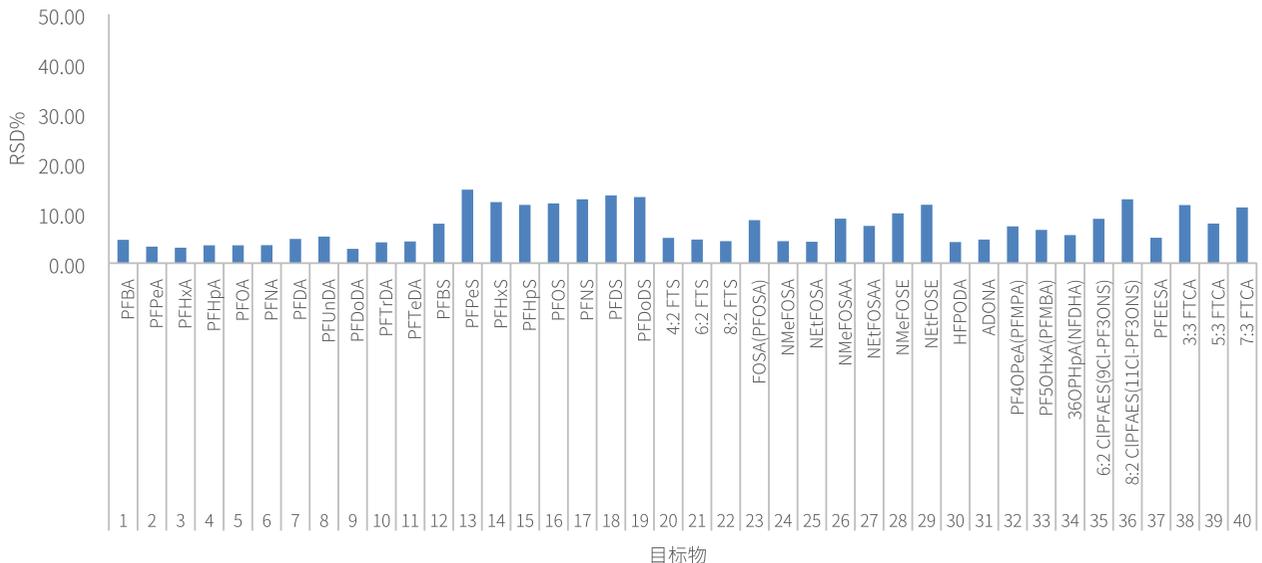


图 9 40 种 PFAS 的浓度的 RSD%（n=200）

## ■ 结论

本文利用岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用系统,直接进样,建立一种简单的水质 PFAS 定量方法。该方法经过 40 种 PFAS 物质验证,方法学显示,40 种 PFAS 线性判定系数  $R^2 > 0.992$ , 10 ng/L 的加标回收率 65-143% 之间。在 20 个循环的污水基质上机分析中,40 种 PFAS,  $RSD < 15\%$  ( $n=200$ ),性能稳定,耐污染性强。

岛津应用云

