

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水质中 17 种全氟化合物

LCMSMS-559

**摘要：**本文使用超高效液相色谱仪 - 三重四极杆质谱仪建立水质中 17 种全氟化合物残留的测定方法。方法学结果显示校准曲线的相关系数均在 0.997 以上；对不同浓度的混合标准溶液，各平行测试 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.01 % ~ 0.68 % 和 0.67 % ~ 5.81% 之间，仪器精密度良好；样品加标回收率均在 70.46 ~ 111.58% 之间。该方法稳定性、重复性好、灵敏度高，可用于水质中多种全氟化合物的残留检测。

**关键词：**超高效液相色谱三重四极杆质谱 全氟化合物 水质

全氟化合物 (perfluoroalkyl substances, PFASs) 是指有机物分子中至少一个碳原子上结合的氢原子全部被氟原子取代，其化学通式为  $F(CF_2)_n-R$ ，属于这类化合物的主要有全氟羧酸类 (perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)、全氟磺酸类 (perfluoroalkyl sulfonic acids, PFASs)。由于 PFASs 分子中 C-F 化学键非常稳定，使其具有独特的性质，如表面活性高、耐热性、耐酸性、疏水性和疏脂性。这些优良特性使得 PFASs 得到非常广泛的应用。在工业上，可以作为聚合物、表面活性剂、润滑剂和农药；在商业上，可以用于纺织涂料、不粘涂料、去污剂、食品包装和泡沫灭火器等。

研究发现全氟化合物具有潜在毒性、生物蓄积性、持久性及长距离迁移的特性，威胁环境安全及人体健

康。全氟化合物的高暴露量与膀胱癌、肾癌、睾丸癌、溃疡性结肠炎、高胆固醇和高尿酸血症、甲状腺疾病等存在相关性。

北美和欧洲一些国家制定了 PFASs 的饮用水和地下水、淡水标准，以保障人体健康。2009 年美国 EPA 确定饮用水中 PFOS 和 PFOA 的暂定健康参考值分别为 200 和 400 ng/L。为了保护水质生态安全和人体健康，对全氟化合物进行监测、掌握污染状况十分必要。2021 年 3 月 4 日，江苏省地方标准《DB 32/T 4004-2021 水质 17 种全氟化合物的测定高效液相色谱串联质谱法》发布。

本文使用岛津高分辨液质联用仪 LCMS-8050，建立了水质中 17 种全氟化合物的液相色谱串联质谱方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。

具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

脱气机：DGU-20A<sub>5</sub>

输液泵：LC-30AD×2

自动进样器：SIL-30AC

柱温箱：CTO-20AC

液相检测器：SPD-M20A

色谱工作站：LabSolutions Ver.5.95

质谱仪：LCMS-8050

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Eclipse Plus C18 RRHD 150 mm × 2.1 mm I.D., 1.8 μm

流动相：A-2 mM 醋酸铵水溶液，B- 乙腈，梯度洗脱程序如表 1 所示

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

进样体积：5 μL

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	A 相	B 相
0.00	80%	20%
14.00	10%	90%
16.00	10%	90%
16.01	80%	20%
20.00	80%	20%

## 质谱条件

离子源: ESI -                      加热模块温度: 400°C  
 雾化气流速: 3.0 L/min          干燥气流速: 10 L/min  
 加热气流速: 10 L/min          驻留时间: 100 ms  
 接口温度: 300°C                MRM 参数: 见表 2  
 DL 温度: 250°C

表 2 MRM 质谱参数

NO	化合物	英文名	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE(V)	Q3 Pre Bias (V)
1	PFBA	Perfluorobutanoic acid	213.10	169.00	16	11	17
2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	263.10	219.00	18	8	24
				69.00	18	5	24
3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	313.10	269.00	22	9	29
				119.00	22	20	21
4	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	363.10	319.05	14.0	10.0	22.0
				169.00	14.0	17.0	17.0
5	PFOA	Perfluorooctanoic acid	413.10	369.00	16.0	11.0	26.0
				169.00	16.0	19.0	30.0
6	PFNA	Perfluorononanoic acid	463.10	419.05	18.0	11.0	30.0
				219.00	18.0	16.0	24.0
7	PFDA	Perfluorodecanoic acid	513.10	469.00	20.0	11.0	23.0
				219.05	20.0	19.0	24.0
8	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	563.10	519.05	22.0	13.0	38.0
				269.00	22.0	18.0	30.0
9	PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	613.20	569.10	24.0	13.0	28.0
				169.10	24.0	27.0	30.0
10	PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid	663.20	619.10	26.0	13.0	32.0
				169.05	26.0	27.0	18.0
11	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	713.20	669.05	20.0	13.0	34.0
				169.05	20.0	27.0	17.0
12	PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	813.20	769.00	20.0	14.0	40.0
				169.00	20.0	33.0	17.0
13	PFODA	Perfluorooctadecanoic acid	913.20	868.90	22.0	16.0	32.0
				169.00	22.0	34.0	17.0
14	PFBS	Perfluorobutane sulfonate	299.00	79.90	22.0	33.0	30.0
				98.95	22.0	28.0	19.0

15	PFHxS	Perfluorohexane sulfonate	399.10	79.90	30.0	46.0	30.0
				98.95	30.0	34.0	19.0
16	PFOS	Perfluorooctane sulfonate	499.10	79.95	19.0	54.0	30.0
				99.00	19.0	41.0	19.0
17	PFDS	Perfluorodecane sulfonate	599.10	80.00	20.0	55.0	30.0
				99.00	20.0	50.0	18.0
18	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFBA		217.00	172.00	26.0	10.0	18.0
19	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFHxA		315.00	270.00	24.0	9.0	30.0
20	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOA		417.00	372.05	30.0	11.0	26.0
21	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFNA		468.00	423.05	18.0	11.0	30.0
22	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFDA		515.10	469.95	20.0	12.0	23.0
23	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFUnDA		565.00	520.05	20.0	13.0	38.0
24	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PFDoDA		615.10	570.00	24.0	13.0	28.0
25	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> PFHxS		403.00	103.00	15.0	35.0	19.0
26	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOS		503.00	79.95	36.0	50.0	30.0

### 1.3 标准溶液的配置

取适量的 17 种全氟化合物标准溶液和内标溶液液，用甲醇稀释，配制成 2 μg/mL 的混标储备溶液和 200 ng/mL 的内标溶液。取准确体积的标样储备液，使用初始流动相依次配制成 0.1 ng/mL, 0.5 ng/mL, 1 ng/mL, 10 ng/mL, 50 ng/mL, 100 ng/mL 浓度的标准工作液。移取 1 mL 标准工作溶液于棕色进样瓶中，加入 50 μL 内标使用液，混匀待测。

### 1.4 样品前处理方法

500 mL 样品中加入 200 ng/mL 的内标溶液 50 μL。使用弱阴离子交换反相吸附固相萃取柱，依次加入 4 mL 0.1% 的氨水 / 甲醇溶液、4 mL 甲醇和 4 mL 超纯水进行活化，将加入内标的样品通过固相萃取柱，流速控制在约 1 滴 / 秒。用 4 mL 25 mmol/L 醋酸铵缓冲溶液淋洗固相萃取柱，全氟化合物被固定在固相萃取柱上，此前的样品和淋洗液都弃置。将固相萃取柱真空抽干后，依次用 4 mL 甲醇和 4 mL 的氨水 / 甲醇溶液 (w=0.1%) 淋洗，用 15 mL 聚丙烯离心管收集淋洗液。将收集到的淋洗液在氮气吹干仪浓缩至 1 mL，通过 0.22 μm 滤膜后装于 1.5 mL 棕色进样瓶，4°C 保存，等待仪器检测。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 17 种全氟化合物标准溶液的 MRM 色谱图

17 种 MRM 色谱图如下图 1 所示。

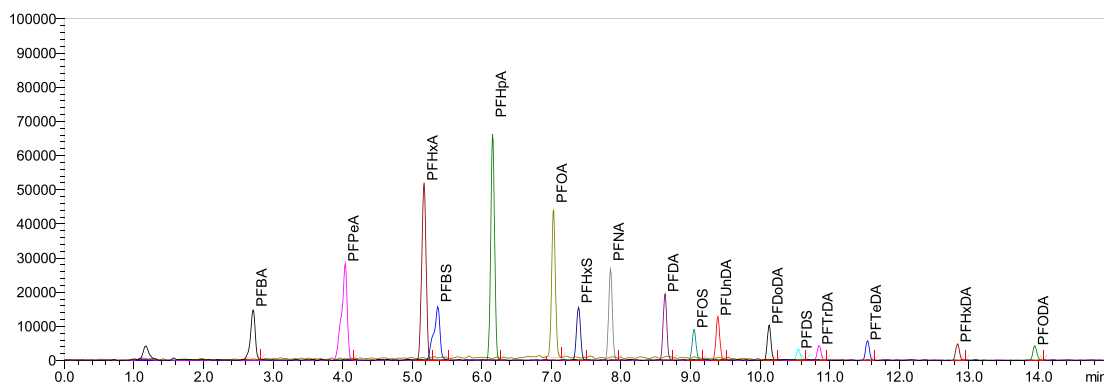


图 1 17 种全氟化合物 MRM 色谱图 (1 ng/mL)

## 2.2 17 种全氟化合物标准溶液的线性范围

表 3 17 种全氟化合物线性范围

序号	名称	校准曲线	线性范围 (µg/L)	相关系数 r	准确度 %	内标
1	PFBA	Y = 0.0784830X - 0.000129819	0.1~100	0.9996	92.8~105.1	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFBA
2	PFPeA	Y = 0.176954X + 0.00193584	0.1~100	0.9984	88.1~110.3	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFBA
3	PFHxA	Y = 0.117008 X + 0.00255797	0.1~100	0.9995	89.1~109.3	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFHxA
4	PFHpA	Y = 0.122940X + 0.00309619	0.1~100	0.9988	91.8~106.0	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFHxA
5	PFOA	Y = 0.146658X + 0.00270615	0.1~100	0.9996	93.5~104.3	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOA
6	PFNA	Y = 0.109820X + 0.000558738	0.1~100	0.9999	94.3~104.4	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFNA
7	PFDA	Y = 0.103227X + 0.000706487	0.1~100	0.9995	88.5~109.2	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFNA
8	PFUnDA	Y = 0.103758X + 0.00719796	0.1~100	0.9996	92.4~103.9	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFUnDA
9	PFDoDA	Y = 0.0801712X - 0.00180156	0.1~100	0.9989	88.6~110.7	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PFDoA
10	PFTTrDA	Y = 0.0399746X - 0.000773710	0.1~100	0.9994	94.5~104.9	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PFDoA
11	PFTeDA	Y = 0.0455262X - 0.000109549	0.1~100	0.9990	88.5~109.5	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PFDoA
12	PFHxDA	Y = 0.0459597X + 0.00133417	0.1~100	0.9982	88.5~107.5	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PFDoA
13	PFODA	Y = 0.0516868X - 0.000639395	0.1~100	0.9979	92.4~113.1	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PFDoA
14	PFBS	Y = 0.191729X - 0.00809447	0.1~100	0.9998	90.0~106.3	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> PFHxS
15	PFHxS	Y = 0.110501X + 0.00336048	0.1~100	0.9990	89.0-108.5	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> PFHxS
16	PFOS	Y = 0.105452X + 0.00135026	0.1~100	0.9996	95.2-102.5	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOS
17	PFDS	Y = 0.0189226X + 0.000177655	0.1~100	0.9972	88.4-111.6	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFOS

## 2.3 17 种全氟化合物标准溶液的定量限及检出限

按照样品分析的全部步骤，称取 500 mL 超纯水，加标浓度为 0.5 ng/L，平行 7 份，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平均测定的标准偏差，方法检出限根据 HJ 168-2010 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》规定，按照  $MDL = t(6,0.99) \times S$  进行计算，以 4 倍检出限作为测定下限，17 种化合物的信噪比和方法检出限如下表 4 所示。

表 4 信噪比 (S/N) 和方法检出限以及定量限

名称	平均浓度水平 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	测定下限 (ng/L)	检出限 (ng/L)
PFBA	0.53	0.024	0.30	0.08
PFPeA	0.54	0.014	0.18	0.04
PFHxA	0.53	0.016	0.20	0.05
PFHpA	0.54	0.014	0.18	0.04
PFOA	0.54	0.024	0.30	0.08
PFNA	0.51	0.025	0.31	0.08
PFDA	0.53	0.024	0.30	0.08
PFUnDA	0.48	0.042	0.53	0.13
PFDoDA	0.51	0.040	0.50	0.13
PFTTrDA	0.49	0.043	0.54	0.14
PFTeDA	0.48	0.041	0.52	0.13
PFHxDA	0.53	0.043	0.54	0.14
PFODA	0.54	0.064	0.80	0.20
PFBS	0.47	0.012	0.15	0.04
PFHxS	0.52	0.022	0.28	0.07
PFOS	0.51	0.033	0.41	0.10
PFDS	0.55	0.060	0.75	0.19

## 2.4 方法精密度

对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 5 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 0.01 % ~ 0.68 % 和 0.67 % ~ 5.81% 之间，仪器精密度良好。

表 5 保留时间和峰面积重复性及灵敏度结果

样品名称	RSD% (8 ng/L)		RSD% (100 ng/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area
PFBA	0.35	3.3	0.68	1.10
PFPeA	0.19	1.40	0.37	1.82
PFHxA	0.17	0.67	0.21	1.85
PFHpA	0.14	1.75	0.13	0.94
PFOA	0.13	2.90	0.10	2.30
PFNA	0.10	2.31	0.09	1.52
PFDA	0.08	2.21	0.07	2.17
PFUnDA	0.07	2.76	0.06	1.39
PFDoDA	0.06	4.21	0.05	2.53
PFTTrDA	0.04	5.23	0.05	1.87
PFTeDA	0.03	4.81	0.06	3.29
PFHxDA	0.01	4.20	0.05	4.51
PFODA	0.02	5.51	0.05	5.81
PFBS	0.16	3.38	0.20	1.96
PFHxS	0.12	2.21	0.10	2.93
PFOS	0.08	3.45	0.06	3.85
PFDS	0.05	5.13	0.06	5.27

## 2.5 加标回收率测试

按照 1.4 中样品制备方法，加标浓度如下表 6 所示，各平行测定 3 次。测试结果显示：17 种全氟化合物样品的加标回收率在 70.46 ~ 111.58% 之间，结果如表 6。

表 6 基质加标实验结果

样品名称	加标浓度 (0.8 ng/L)		加标浓度 (8 ng/L)		加标浓度 (20 ng/L)	
	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)
PFBA	0.71	88.33	6.96	87.03	18.66	93.28
PFPeA	0.60	75.50	6.96	87.00	18.47	92.35
PFHxA	0.67	83.25	6.81	85.13	18.67	93.36
PFHpA	0.68	84.38	6.96	87.01	18.17	90.84
PFOA	0.71	89.04	6.79	84.93	18.51	92.57
PFNA	0.78	97.88	7.32	91.55	20.25	101.23
PFDA	0.74	92.88	7.08	88.50	18.93	94.64
PFUnDA	0.66	83.04	7.52	93.94	19.68	98.41
PFDoDA	0.89	111.58	7.55	94.32	21.79	108.93
PFTTrDA	0.80	99.75	7.78	97.26	19.50	97.50

PFTeDA	0.68	84.50	6.73	84.07	17.05	85.25
PFHxDA	0.56	70.46	5.96	74.56	15.35	76.74
PFODA	0.60	75.33	6.17	77.09	16.18	80.89
PFBS	0.70	86.96	6.37	79.68	18.87	94.35
PFHxS	0.74	92.67	7.17	89.65	19.49	97.47
PFOS	0.69	85.83	7.22	90.19	19.85	99.25
PFDS	0.75	93.96	7.26	90.70	19.03	95.14

## 2.6 样品测试

按照 1.4 中样品制备方法处理自来水样品，平行测定 3 次，结果如图 2 所示，测得自来水样品含有 PFOA  $42.12 \pm 1.2$  ng/L, PFHpA  $3.62 \pm 0.06$  ng/L, PFPEA  $3.21 \pm 0.08$  ng/L, PFHxA  $3.28 \pm 0.04$  ng/L, PFNA  $3.42 \pm 0.10$  ng/L, PFDA  $3.29 \pm 0.07$  ng/L。

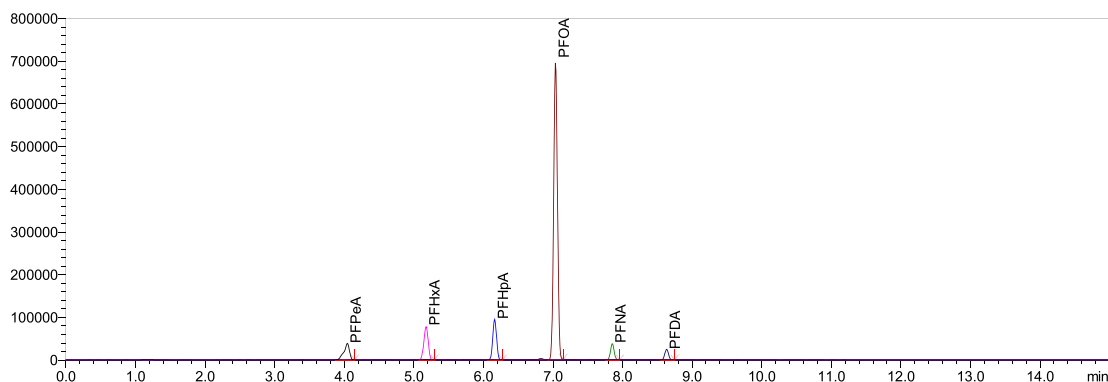


图 2 自来水样品 MRM 色谱图

## 结论

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定水样中 17 种全氟化合物残留的方法。该方法在 20 min 内完成 17 种全氟化合物和 9 种内标的分析，校准曲线的相关系数均在 0.997 以上。对不同浓度的混合标准溶液，各平行测试 6 次，目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.01 % ~ 0.68 % 和 0.67 % ~ 5.81% 之间，仪器精密度良好。对于样品加标前处理后上机分析，回收率在 70.46 ~ 111.58% 之间。该方法具有灵敏度高、重复性好的优势，可用于水样中多种全氟化合物的残留检测。

岛津应用云

