

AOE-LC-MS/MS 用于污水中全氟化合物 (PFAS) 检测

LCMSMS-950

摘要： 本文利用岛津 AOE 和三重四极杆质谱仪联用系统建立了污水中 36 种 PFAS（含 13 种内标）检测的分析方法。本方法分析时间为 16 min，方法中包含污水的上样、富集和分析测定过程。方法学参数表明，在 0.5-100 ng/L 线性范围内，23 种目标 PFAS 线性相关系数良好，保留时间精密度相对标准偏差 (RSD) 为 0.04%~0.09% 之间，由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 3.05%~18.16% 间。2.5 ng/L 和 10.0 ng/L 的加标回收实验中，各化合物的平均加标回收率在 67%~151% 之间，满足定量要求。

关键词： AOE +LC-MS/MS 全氟化合物 污水

技术特点：

- ❖ Online SPE 和 LC-MS/MS 在线联用，实现样品自动化前处理高灵敏分析。
- ❖ AOE 在线净化，抗污染能力强，污水基质无明显干扰。

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，被应用于消防材料、工业表面活性剂、杀虫剂以及纸张和纺织品表面处理剂等中。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被检出。PFAS 具有极稳定的共价键在自然环境中不容易降解。PFAS 一旦进入人体后，很难发生代谢反应排出体外，将在人体内发生蓄积，产生潜在的毒性作用。

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) 被国际社会公认为“永久化学物质”，2022 年国家将其纳入重点管控新污染物清单范围。

PFAS 可以随地下水进行远距离迁移，在地下水和表层水中容易被检出。研究表明，世界各地 PFOA 和 PFOS 已经突破人工屏障（污水处理工艺），还被发现存在于经处理后的地表水中。

本文利用岛津全自动在线固相萃取系统与三重四极杆质谱仪联用，建立一种简便、快速、准确的生活污水中全氟化合物的分析方法，供相关人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用 AOE 系统和三重四极杆质谱 LCMS-8060NX，具体配置如下：

系统控制器：	CBM-20A	输液泵：	LC-30D X3×2
自动进样器：	SIL-30AC X3, SIL-16P	SPE 输液泵：	LC-20AD XR×2
柱温箱：	CTO-20AC (内置 FCV-36AH 十通阀)		
色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.118	质谱仪：	LCMS-8060NX

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱条件 (SPE)

固相萃取柱：Oasis HLB Direct Connect HP (30 mm L.×2.1 mm I.D., 20 μm)

SPE 输液泵：A- 水 (含缓冲盐)，B- 甲醇

SPE 流速：初始流速为 0 mL/min，初始流路为 A

进样体积：1000 mL

表1 SPE 时间程序

时间 (min)	流量 (mL/min)	泵 A 浓度 (%)	泵 B 浓度 (%)
0.01	1.4	100	0
2.50	1.4	100	0
2.51	1.5	0	100
4.00	1.5	0	100
4.10	1.5	100	0
10.00	1.0	100	0
10.10	0.1	100	0

色谱条件 (UHPLC)

色 谱 柱 : Shim-pack Scepter C18-120(100 mm×2.1 mm I.D., 1.9 μm, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N:227-31026-05)

流 动 相 : A 相 -2 mM 乙酸铵水溶液; B 相 - 乙腈

流 速 : 0.3 mL/min

柱 温 : 50°C

初始阀位置 : 1

洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, B 相初始浓度为 15%, 时间程序见表 2

表 2 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	流量 (mL/min)	泵 A 浓度 (%)	泵 B 浓度 (%)
2.50	0.3	85	15
12.50	0.3	2	98
14.50	0.3	2	98
14.60	0.3	85	15

表 3 切换阀时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
2.50	柱温箱	Oven Valve 2	0
14.00	柱温箱	Oven Valve 2	1

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

D L 温 度 : 150°C

加热气流速 : 10.0 L/min

接 口 温 度 : 300°C

干燥气流速 : 10.0 L/min

接 口 电 压 : -1.0 Kv

喷雾针位置 : +1 mm

MRM 参 数 : 见表 4

表 4 36 种 PFAS(含 13 种内标) MRM 参数

ID	缩写	化合物	保留时间 (min)	类型	定量离子对	定性离子对	内标
1	PFBA	Perfluorobutanoic acid	4.48	Target	213.00>169.00	----	M4PFBA

2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	5.74	Target	263.00>219.00	263.00>69.00	M5PFPeA
3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	6.56	Target	313.00>269.00	313.00>119.00	M2PFHxA
4	PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	6.57	Target	299.00>80.00	299.00>99.00	M3PFBS
5	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	7.18	Target	363.00>319.00	363.00>169.00	M4PFHpA
6	PFPeS	Perfluoropentanesulfonic acid	7.26	Target	349.00>80.00	349.00>99.00	M3PFBS
7	ADONA	Sodium dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	7.36	Target	377.00>251.00	377.00>85.00	M4PFHpA
8	PFOA	Perfluorooctanoic acid	7.69	Target	413.00>369.00	413.00>169.00	M4PFOA
9	PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	7.83	Target	399.00>80.00	399.00>99.00	13C4PFHxS
10	PFNA	Perfluorononanoic acid	8.17	Target	463.00>419.00	463.00>219.00	M5PFNA
11	PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid	8.35	Target	449.00>80.00	449.00>99.00	13C4PFHxS
12	PFDA	Perfluorodecanoic acid	8.63	Target	513.00>469.00	513.00>219.00	M2PFDA
13	PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	8.82	Target	499.00>80.00	499.00>99.00	13C4 PFOS
14	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	9.07	Target	563.00>519.00	563.00>269.00	13C2PFUnDA
15	6:2 CIPFAES	Potassium 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	9.15	Target	231.00>351.00	231.00>83.00	M5PFPeA
16	PFNS	Perfluorononanesulfonic acid	9.27	Target	549.00>80.00	549.00>99.00	13C4 PFOS
17	PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	9.50	Target	613.00>569.00	613.00>269.00	M2PFDoDA
18	PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid	9.70	Target	599.00>80.00	599.00>99.00	M2PFDA
19	PFTTrDA	Perfluorotridecanoic acid	9.90	Target	663.00>619.00	663.00>269.00	M2PFDoDA
20	8:2 CIPFAES	Potassium perfluoro(2-ethoxyethane) sulfonate	10.01	Target	631.00>451.00	631.00>83.00	M2PFHxA
21	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	10.29	Target	713.00>669.00	713.00>369.00	M2PFTeDA
22	PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	11.00	Target	813.00>769.00	813.00>369.00	M2PFTeDA
23	PFODA	Perfluoro-n-octadecanoic acid	11.65	Target	913.00>869.00	913.00>369.00	M2PFDoDA
24	M4PFBA		4.47	ISTD	217.00>172.00	----	
25	M5PFPeA		5.73	ISTD	268.00>223.00	268.00>70.00	
26	M2PFHxA		6.57	ISTD	315.00>270.00	315.00>119.00	
27	M3PFBS		6.56	ISTD	302.00>80.00	302.00>99.00	
28	M4PFHpA		7.17	ISTD	367.00>322.00	367.00>169.00	
29	M4PFOA		7.69	ISTD	417.00>372.00	417.00>169.00	
30	13C4PFHxS		7.83	ISTD	403.00>84.00	403.00>103.00	
31	M5PFNA		8.17	ISTD	468.00>423.00	468.00>219.00	

32	M2PFDA	8.63	ISTD	515.00>470.00	515.00>219.00
33	13C4 PFOS	8.82	ISTD	503.00>79.95	503.00>99.05
34	13C2PFUdA	9.07	ISTD	565.00>520.05	----
35	M2PFDoDA	9.49	ISTD	615.00>570.00	615.00>269.00
36	M2PFTeDA	10.30	ISTD	715.00>670.00	715.00>369.00

■ 样品前处理

2.1 标准溶液配制

全氟化合物混合标准溶液和混合内标标准溶液，甲醇稀释溶解，放置于 -20℃冰箱中保存。

2.2 实际样品前处理

向 4 mL 样品瓶中依次加入甲醇或者对应浓度的工作溶液、混合内标标准工作溶液和 4 mL 污水样品，涡旋混合均匀后即可上机分析。

■ 实验结果

3.1 色谱图

36 种 PFAS 的色谱图如图 1 所示，PFAS 的峰形和分离度均表现良好。通过在线固相萃取富集后检测灵敏度大幅提升，部分物质线性最低点的色谱图见图 2。

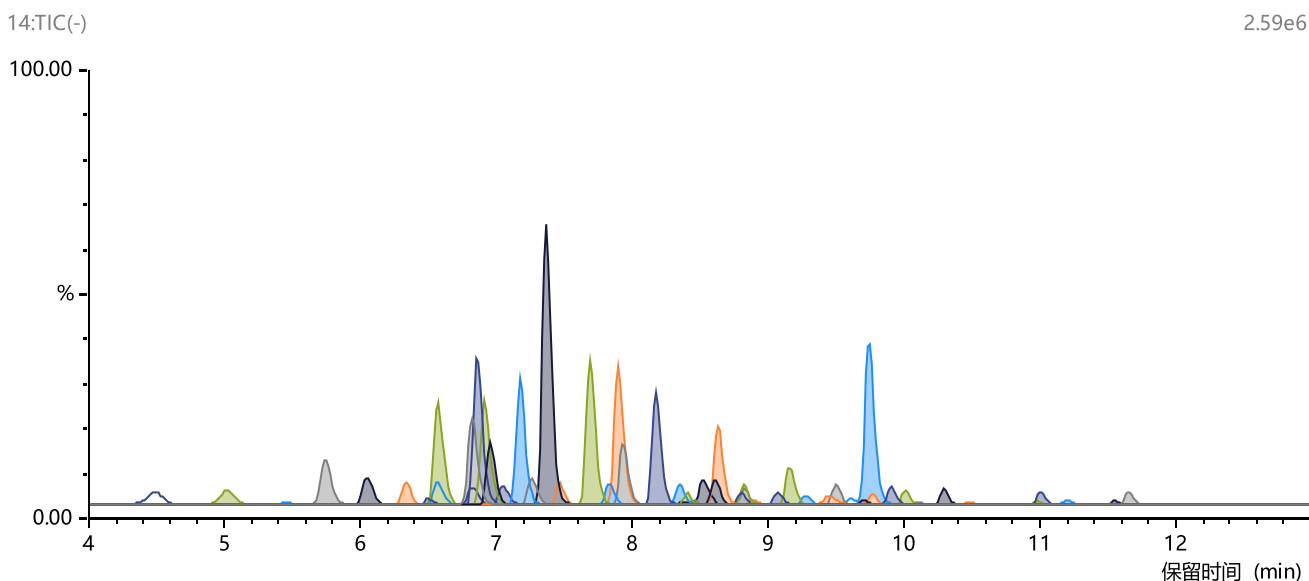


图 1 全氟化合物标准溶液色谱图 (10 ng/L)

3.2 校准曲线

配制系列浓度的标准溶液，采用内标法定量，以各化合物浓度为横坐标，化合物峰面积与内标峰面积比为纵坐标，绘制校准曲线。在 0.5-100 ng/L 范围内，各化合物的校准曲线相关系数 $R > 0.995$ ，线性范围和准确度等见表 5。

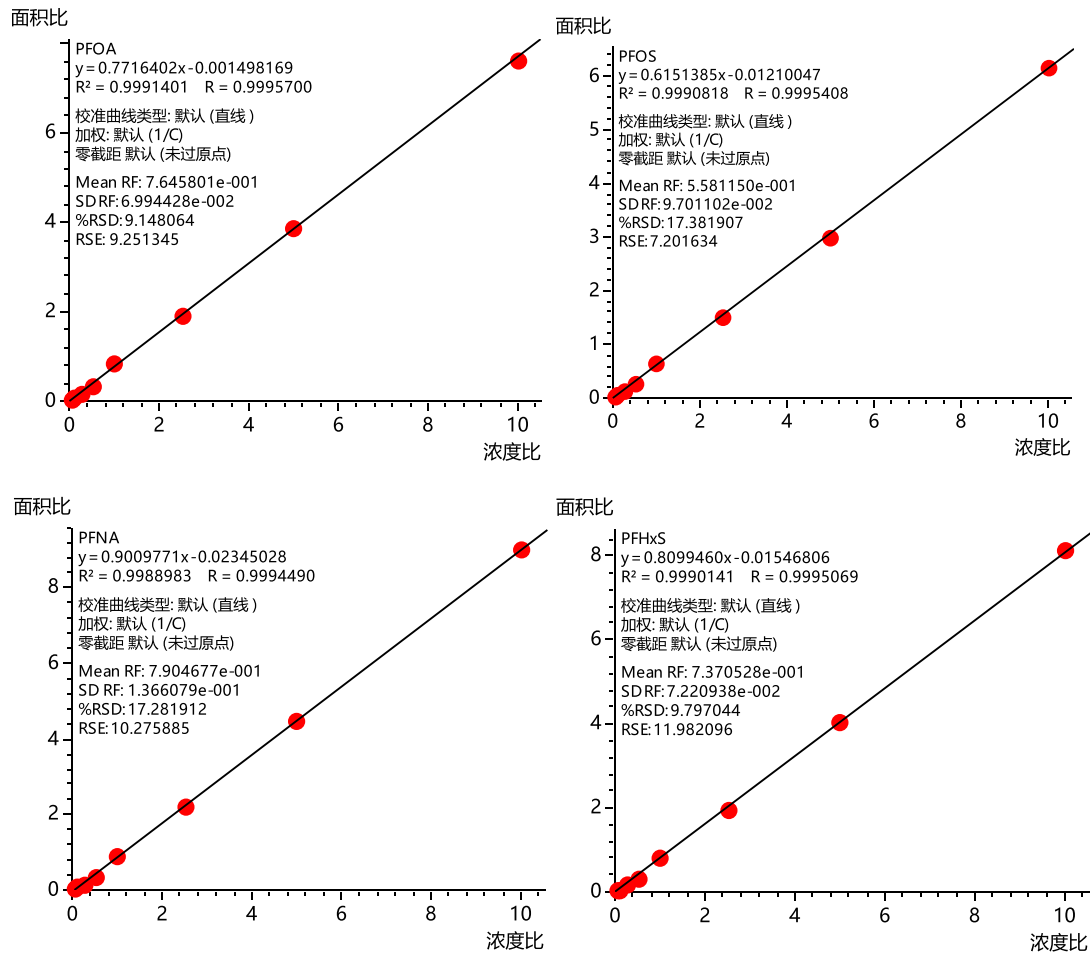


图 2 校准曲线 (部分)

表 5 校准曲线结果

ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R	精密度 %	ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R	精密度 %
1	PFBA	0.5-100	0.9992	71.21-121.47	13	PFOS	0.5-100	0.9995	92.73-109.94
2	PFPeA	0.5-100	0.9992	82.80-121.80	14	PFUnDA	0.5-100	0.9993	86.86-113.83
3	PFHxA	0.5-100	0.9993	87.03-113.93	15	6:2 CIPFAES	0.5-100	0.9990	81.81-114.27
4	PFBS	0.5-100	0.9993	90.80-114.31	16	PFNS	0.5-100	0.9991	80.74-117.49
5	PFHpA	0.5-100	0.9991	86.41-115.87	17	PFDODA	0.5-100	0.9985	91.05-117.32
6	PFPeS	0.5-100	0.9994	88.24-108.71	18	PFDS	0.5-100	0.9993	75.61-115.78
7	ADONA	0.5-100	0.9994	84.51-113.43	19	PFTDA	0.5-100	0.9965	67.99-131.52
8	PFOA	0.5-100	0.9996	87.44-114.26	20	8:2 CIPFAES	0.5-100	0.9988	80.55-119.68
9	PFHxS	0.5-100	0.9995	86.81-122.94	21	PFTeDA	0.5-100	0.9981	83.06-119.54
10	PFNA	0.5-100	0.9994	85.15-111.38	22	PFHxDA	0.5-100	0.9980	74.70-123.31
11	PFHpS	0.5-100	0.9994	81.83-110.21	23	PFODA	0.5-100	0.9960	78.79-122.05
12	PFDA	0.5-100	0.9987	79.18-122.19					

3.3 重复性

对 5 ng/L 的标准溶液进行 6 次重复测定，保留时间精密度相对标准偏差为 0.04%~0.09% 之间，由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 3.05%~18.16% 之间，方法精密度良好，数据结果见图 3。

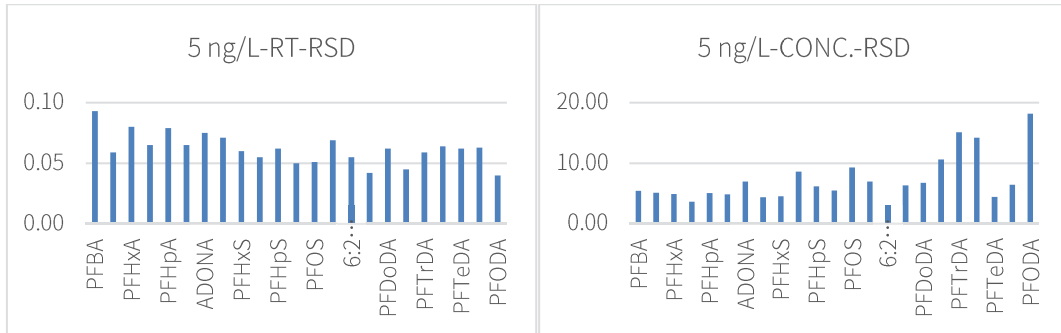


图 3 保留时间、浓度 RSD

3.4 加标回收率

取污水 13 号样，分别制备样品和加标样品，2 个水平加标浓度分别为 2.5 ng/L 和 10.0 ng/L，各浓度平行处理 3 份。测试结果显示：污水 13 号样品检出 9 种 PFAS，见下图 4，扣除本底后，2.5 ng/L 和 10.0 ng/L 平均加标回收率在 67%~151% 之间，相对标准偏差在 0.1%~14% 之间，见图 5。

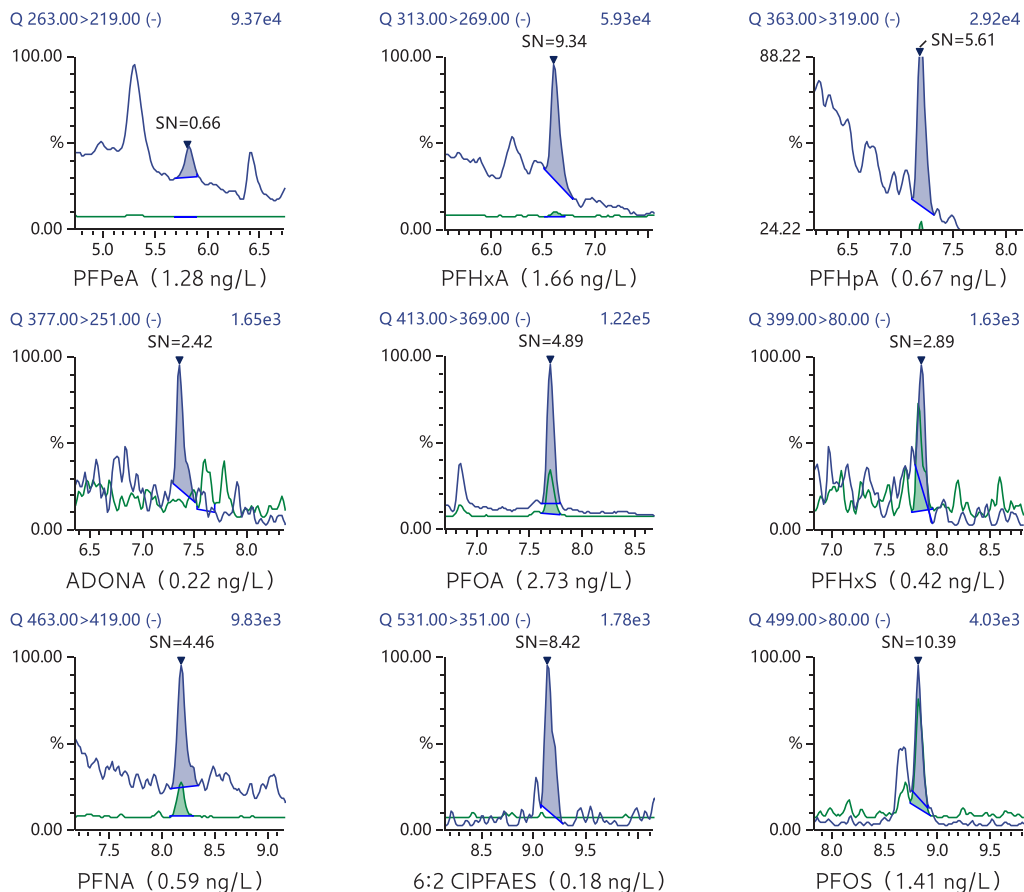


图 4 污水 13 号样本底色谱图

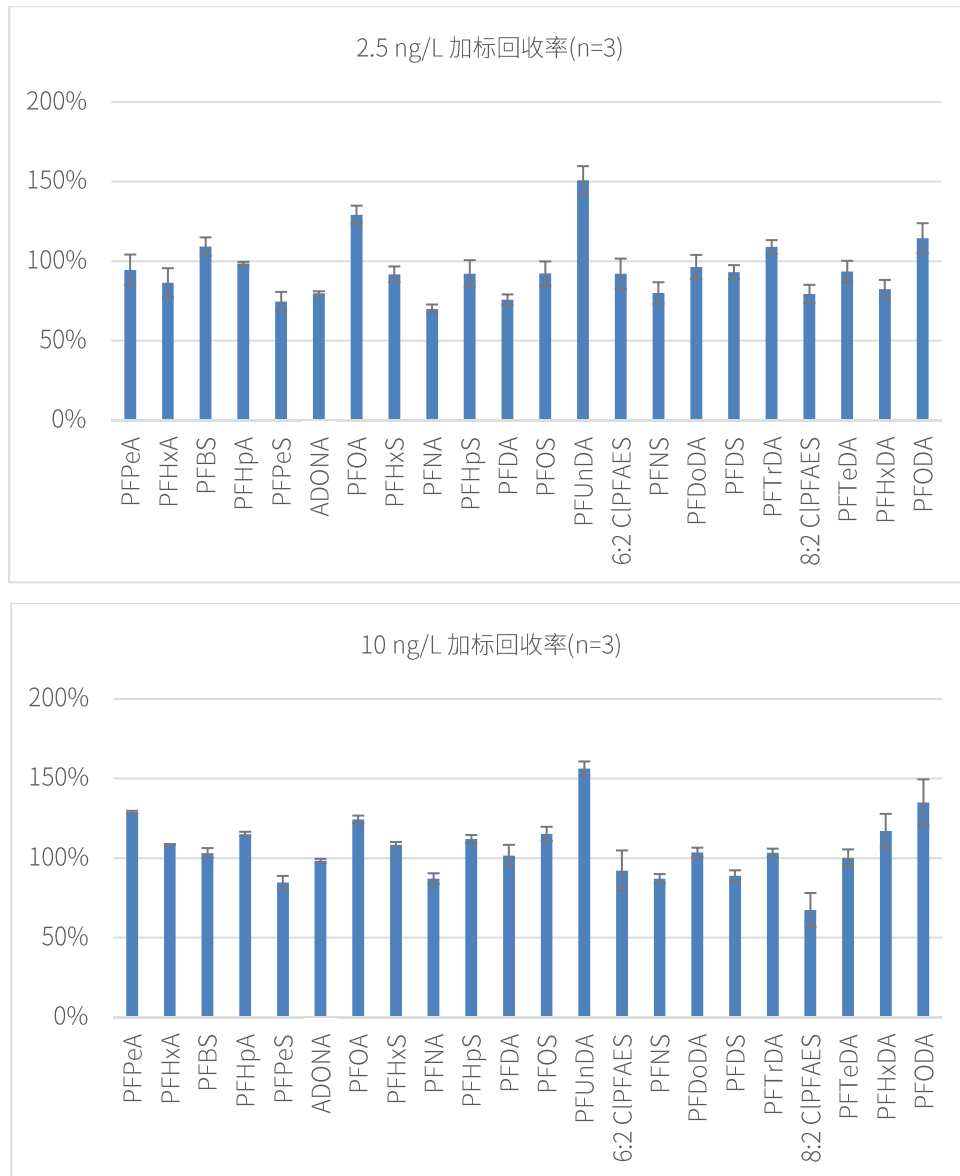


图 5 2.5 ng/L 和 10.0 ng/L 加标回收率 (n=3)

3.5 实际样品检测

对 52 个污水样品进行了分析，检测结果如下表 6（部分）所示。PFHxA、PFHpA、PFOA 等有不同程度检出，PFOA 最大检出浓度为 117.09 ng/L。

表 6 污水实测结果

ID	化合物	样品编号					
		1	2	3	4	5	6
1	PFBA	/	/	/	/	/	/
2	PFPeA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
3	PFHxA	2.49	2.45	2.32	2.41	3.16	3.00

4	PFBS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.35	1.30
5	PFHpA	1.01	1.02	0.82	0.84	2.48	2.51
6	PFPeS	N.D.	1.40	0.41	0.63	N.D.	0.37
7	ADONA	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22	0.21
8	PFOA	6.07	4.85	5.10	4.81	99.75	117.09
9	PFHxS	0.24	N.D.	0.33	0.35	0.39	0.39
10	PFNA	1.36	1.14	1.17	1.22	0.98	1.07
11	PFHpS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	PFDA	0.63	0.67	0.50	0.54	0.50	0.83
13	PFOS	1.00	0.95	0.88	0.99	0.99	1.21
14	PFUnDA	0.40	0.40	0.37	0.31	0.49	0.46
15	6:2 CIPFAES	N.D.	0.08	0.06	0.06	0.23	0.30
16	PFNS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17	PFD _o DA	0.21	0.18	0.23	0.20	0.16	0.14
18	PFDS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
19	PFT _r DA	0.42	0.12	0.08	0.08	N.D.	N.D.
20	8:2 CIPFAES	N.D.	N.D.	0.34	N.D.	N.D.	N.D.
21	PFT _e DA	0.23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.20
22	PFH _x DA	0.36	0.35	0.37	0.34	0.32	N.D.
23	PFODA	N.D.	0.43	0.46	0.45	N.D.	N.D.

“/”表示因基线干扰，无法计算

“N.D.”表示未检出

■ 结论

本文利用岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用，建立了一种简便、快速、准确的污水中全氟化合物的分析方法。污水样品仅需简单操作步骤即可上机分析，前处理过程简单快速、容易掌握。方法学实验表明，该方法线性相关性好、重复性好、回收率稳定，检测结果可靠。

岛津应用云

