

使用三重四极杆 LC-MS/MS 同时分析自来水中的 40 种 PFAS

东祐衣、岩佐奈实

特点描述

- ◆ 在不损失灵敏度的情况下 20 分钟内完成 40 种 PFAS 组分的同时分析。
- ◆ PFOA、PFOS、PFHxS、PFNA 等多种化合物定量限低至 0.2 ng/L (检测水浓度)。
- ◆ 自来水加标回收试验中有良好的回收率和重现性，可以获得稳定的高精度结果。

■ 引言

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 通用性较强，用途广泛，但由于其结构极其稳定且难以分解，因而容易在环境中积聚，而对人体健康产生影响。近年来，美国国家环境保护局 (EPA) 和欧洲化学品管理局 (ECHA) 一直致力于加强有关 PFAS 的管制。PFAS 管制逐年严格，管制的化合物数量不断增加。因此，能够同时稳定地分析多种组分 PFAS 的分析方法是非常实用的。

本文将介绍以自来水中的 40 种 PFAS (表 1) 为目标化合物，自来水样经在线萃取浓缩处理后进行同时分析的结果。在标准试样及自来水样品的加标回收试验中展现出良好的分析结果。

表 1 目标化合物一览

#	化合物名称	样品类型	#	化合物名称	样品类型
1	PFBA	目标	41	13C4-PFBA	EIS
2	PFPeA	目标	42	13C5-PFPeA	EIS
3	PFHxA	目标	43	13C5-PFHxA	EIS
4	PFHpA	目标	44	13C4-PFHpA	EIS
5	PFOA	目标	45	13C8-PFOA	EIS
6	PFNA	目标	46	13C9-PFNA	EIS
7	PFDA	目标	47	13C6-PFDA	EIS
8	PFUnA	目标	48	13C7-PFUnA	EIS
9	PFDoA	目标	49	13C2-PFDoA	EIS
10	PFTeDA	目标	50	13C2-PFTeDA	EIS
11	PFTeDA	目标	51	13C3-PFBS	EIS
12	PFBS	目标	52	13C3-PFHxS	EIS
13	PFPeS	目标	53	13C8-PFOS	EIS
14	PFHxS	目标	54	13C2-4:2FTS	EIS
15	PFHpS	目标	55	13C2-6:2FTS	EIS
16	PFOS	目标	56	13C2-8:2FTS	EIS
17	PFNS	目标	57	13C8-PFOSA	EIS
18	PFDS	目标	58	D3-NMeFOSA	EIS
19	PFDoS	目标	59	D5-NEtFOSA	EIS
20	4:2FTS	目标	60	D3-NMeFOSAA	EIS
21	6:2FTS	目标	61	D5-NEtFOSAA	EIS
22	8:2FTS	目标	62	D7-NMeFOSE	EIS
23	PFOSA	目标	63	D9-NEtFOSE	EIS
24	NMeFOSA	目标	64	13C3-HFPO-DA	EIS
25	NEtFOSA	目标			
26	NMeFOSAA	目标			
27	NEtFOSAA	目标			
28	NMeFOSE	目标			
29	NEtFOSE	目标			
30	HFPO-DA	目标			
31	ADONA	目标			
32	9Cl-PF3ONS	目标			
33	11Cl-PF3OUdS	目标			
34	3:3 FTCA	目标			
35	5:3 FTCA	目标			
36	7:3 FTCA	目标			
37	PFEESA	目标			
38	PFMPA	目标			
39	PFMBA	目标			
40	NFDHA	目标			

■ LCMS-8050RX

分析使用了三重四极杆质谱仪 LCMS-8050RX (图 1)。LCMS-TQ RX 系列延续了前代机型的 UF Technology，保持了高灵敏度和高速度，并配备了全新的 CoreSpray 技术，相比前代机型提高了雾化器流量的均匀性，使得测量稳定性更佳。



图 1 LCMS™-8050RX

■ 样品前处理

自来水样品在添加内标溶液 (EIS) 20 μL 后，用阴离子交换固相萃取柱进行富集。收集固相萃取柱的洗脱液用氮气浓缩后，用甲醇定容并浓缩 1000 倍进行分析。图 2 所示为自来水的预处理流程。此次采用 AquaTrace (GL 科学株式会社) 自动在线萃取及浓缩流程。

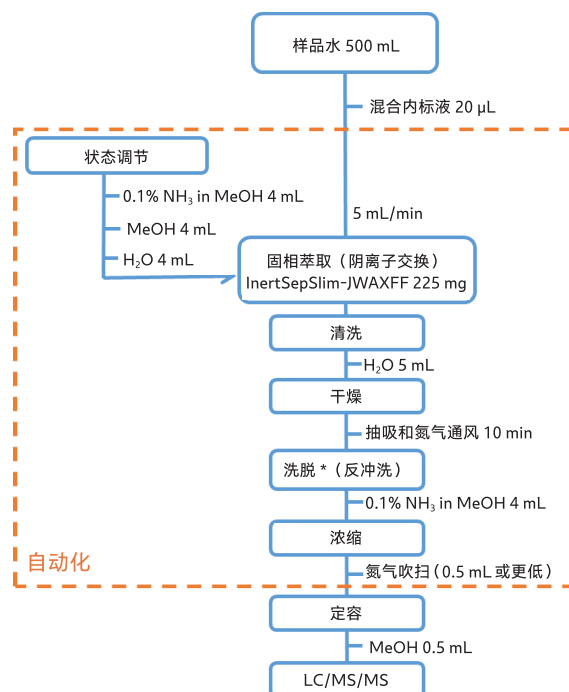


图 2 前处理流程

(* 洗脱时通过反冲洗进行洗脱，因而手动导致固相萃取柱)

■ 分析条件

表 2 所示为 HPLC 条件和 MS 条件。PFAS 可能从系统或流动相等中洗脱，需要注意。

此次为抑制系统残留的 PFAS 影响，在混合器与自动进样器之间安装了延迟色谱柱。

表 2 分析条件

UHPLC (Nexera™-X3 系统)		MS (LCMS-8050RX)	
分析	: Shim-pack™ GIST-HP C18	离子化	: ESI (负离子模式)
色谱柱	(50 mm × 2.1 mm 内径, 3 μm, 货号: 227-30039-02)	模式	: MRM
溶剂延迟	: Shim-pack GIST C18	接口电压	: -1 kV
色谱柱	(50 mm X 3.0 mm I.D., 5 μm, P/N 227-30015-03)	雾化气流速	: 3 L/min
流动相 A	: 水 (含 2 mM 乙酸铵, 5% (v/v) 乙腈)	干燥气流速	: 5 L/min
流动相 B	: 乙腈	加热气流速	: 15 L/min
梯度程序	: B 5% -22% (2.3 - 5.8 min) -50% (8.5 -10.5 min) - 75% (12.0-13.0 min) -80% (13.5 min) -95% (13.51-16.5 min) -5% (16.51-20.00 min)	DL 温度	: 200 °C
流速	: 0.4 mL/min	加热模块温度	: 300 °C
柱温	: 40°C	接口温度	: 190 °C
进样量	: 2 μL	探针位置	: +1 mm
运行时间	: 20 min	MRM 通道	: 参考表 3

■ 标准试样的测定

标准试样如表 3 所示制备至 CS1~CS7 的浓度 (相当于检测水浓度)，以各浓度 n=5 测定。图 3 所示为此次 40 中 PFAS 目标化合物在 CS1 浓度下的 MRM 色谱图。此外，图 4 所示为 CS1 和 CS3 的面积值重现性*。CS1 为在 87.5% 的化合物中精密密度 (面积值 %RSD) <20%。CS3 为在所有的化合物中精密密度 (面积值 %RSD) <10%，展现出良好的重现性。

* 标准试样的测定和自来水加标回收试验均合计直链与支链并计算目标化合物的面积值。

此次参考 EPA Method 1633¹⁾，以标准曲线整体的响应因子 (RF) 的精度 (RF%RSD) 评估了线性。使用公式 1 计算 RF。图 5 所示为其结果。在 40 种 PFAS 组分中所有化合物的 RF 精度 (RF%RSD) <20%，获得了良好的结果。其中 34 种组分的精度 (RF%RSD) <10%。

$$RF = \frac{\text{目标化合物的面积}}{\text{EIS 的面积}} \times \frac{\text{进样的 EIS 的浓度}}{\text{进样的目标化合物的浓度}}$$

公式 1 响应因子 (RF) 的计算公式

表 3-1 定量离子对、确认离子对与标准样品浓度 (目标)

#	化合物名称	样品类型	ISTD 组	保留时间	定量离子对 m/z	确认离子对 m/z	浓度 (检测水浓度、ng/L)						
							CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
1	PFBA	目标	1	2.024	213.00>169.00	----	0.8	2	5	10	20	50	250
2	PFPeA	目标	2	3.57	263.00>219.00	263.00>69.00	0.4	1	2.5	5	10	25	125
3	PFHxA	目标	3	4.906	312.95>269.00	312.95>119.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
4	PFHpA	目标	4	7.708	362.95>319.00	362.95>169.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
5	PFOA	目标	5	8.64	412.95>369.00	412.95>169.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
6	PFNA	目标	6	9.119	462.95>418.95	462.95>219.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
7	PFDA	目标	7	9.511	512.95>468.95	512.95>219.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
8	PFUnA	目标	8	9.901	562.95>518.95	562.95>269.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
9	PFDaA	目标	9	10.461	612.95>568.95	612.95>319.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
10	PFTTrDA	目标	9,10 的平均	11.345	662.95>618.95	662.95>168.90	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
11	PFTeDA	目标	10	12.237	712.95>668.95	712.95>168.90	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
12	PFBS	目标	11	4.841	298.95>79.95	298.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
13	PFPeS	目标	12	7.766	348.95>79.95	348.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
14	PFHxS	目标	12	8.776	398.95>79.95	398.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
15	PFHpS	目标	13	9.294	448.95>79.95	448.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
16	PFOS	目标	13	9.709	498.95>79.95	498.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
17	PFNS	目标	13	10.2	548.95>79.95	548.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
18	PFDS	目标	13	10.956	598.90>79.95	598.90>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
19	PFDoS	目标	13	12.524	698.90>79.95	698.90>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
20	4:2FTS	目标	14	4.404	326.95>306.95	326.95>80.90	0.8	2	5	10	20	50	250
21	6:2FTS	目标	15	8.398	426.95>406.95	426.95>80.90	0.8	2	5	10	20	50	250
22	8:2FTS	目标	16	9.323	526.95>506.95	526.95>80.90	0.8	2	5	10	20	50	250
23	PFOSA	目标	17	11.438	497.95>77.95	497.95>477.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
24	NMeFOSA	目标	18	13.178	511.95>219.00	511.95>169.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
25	NEtFOSA	目标	19	13.475	526.00>219.00	526.00>169.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
26	NMeFOSAA	目标	20	9.491	569.95>418.95	569.95>482.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
27	NEtFOSAA	目标	21	9.647	584.00>418.95	584.00>526.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
28	NMeFOSE	目标	22	13.016	616.00>59.00	----	2	5	12.5	25	50	125	625
29	NEtFOSE	目标	23	13.305	630.00>59.00	----	2	5	12.5	25	50	125	625
30	HFPO-DA	目标	24	5.693	285.00>169.00	285.00>185.00	0.8	2	5	10	20	50	250
31	ADONA	目标	24	8.209	376.95>251.00	376.95>85.00	0.8	2	5	10	20	50	250
32	9CI-PF3ONS	目标	24	10.032	530.90>350.95	532.90>352.95	0.8	2	5	10	20	50	250
33	11CI-PF3OUdS	目标	24	11.728	630.90>450.95	632.90>452.95	0.8	2	5	10	20	50	250
34	3:3 FTCA	目标	2	2.937	241.00>177.00	241.00>117.00	1	2.5	6.25	12.5	25	62.5	312.5
35	5:3 FTCA	目标	3	6.076	341.00>237.00	341.00>217.00	5	12.5	31.25	62.5	125	312.5	1563
36	7:3 FTCA	目标	3	8.952	441.00>317.00	441.00>337.00	5	12.5	31.25	62.5	125	312.5	1563
37	PFEESA	目标	3	5.943	314.95>135.00	314.95>82.95	0.4	1	2.5	5	10	25	125
38	PFMPA	目标	2	2.681	228.95>85.00	----	0.4	1	2.5	5	10	25	125
39	PFMBA	目标	2	3.916	278.95>85.00	----	0.4	1	2.5	5	10	25	125
40	NFDHA	目标	3	4.715	294.95>201.00	294.95>85.00	0.4	1	2.5	5	10	25	125

表 3-2 定量离子对、确认离子对与标准样品制备浓度 (EIS)

#	化合物名称	样品类型	ISTD 组	保留时间	定量离子对 m/z	确认离子对 m/z	浓度 (检测水浓度、ng/L)						
							CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
41	13C4-PFBA	EIS	1	2.025	217.00>172.00	217.00>172.00	80	80	80	80	80	80	80
42	13C5-PFPeA	EIS	2	3.568	268.00>223.00	268.00>223.00	40	40	40	40	40	40	40
43	13C5-PFHxA	EIS	3	4.904	318.00>273.00	318.00>120.00	20	20	20	20	20	20	20
44	13C4-PFHpA	EIS	4	7.707	367.00>322.00	367.00>322.00	20	20	20	20	20	20	20
45	13C8-PFOA	EIS	5	8.64	421.00>376.00	421.00>376.00	20	20	20	20	20	20	20
46	13C9-PFNA	EIS	6	9.119	472.00>427.00	472.00>427.00	10	10	10	10	10	10	10
47	13C6-PFDA	EIS	7	9.51	519.00>474.00	519.00>474.00	10	10	10	10	10	10	10
48	13C7-PFUnA	EIS	8	9.899	570.00>525.00	570.00>525.00	10	10	10	10	10	10	10
49	13C2-PFDoA	EIS	9	10.458	615.00>569.95	615.00>569.95	10	10	10	10	10	10	10
50	13C2-PFTeDA	EIS	10	12.236	714.95>669.95	714.95>669.95	10	10	10	10	10	10	10
51	13C3-PFBS	EIS	11	4.835	301.95>79.95	301.95>98.95	20	20	20	20	20	20	20
52	13C3-PFHxS	EIS	12	8.775	401.95>79.95	401.95>98.95	20	20	20	20	20	20	20
53	13C8-PFOS	EIS	13	9.71	506.95>79.95	506.95>98.90	20	20	20	20	20	20	20
54	13C2-4:2FTS	EIS	14	4.405	329.00>308.95	329.00>80.90	40	40	40	40	40	40	40
55	13C2-6:2FTS	EIS	15	8.397	428.95>408.95	428.95>80.90	40	40	40	40	40	40	40
56	13C2-8:2FTS	EIS	16	9.323	528.95>508.95	528.95>80.90	40	40	40	40	40	40	40
57	13C8-PFOA	EIS	17	11.438	505.95>77.95	505.95>77.95	20	20	20	20	20	20	20
58	D3-NMeFOSA	EIS	18	13.174	515.00>219.00	515.00>168.90	20	20	20	20	20	20	20
59	D5-NEtFOSA	EIS	19	13.467	531.00>219.00	531.00>168.90	20	20	20	20	20	20	20
60	D3-NMeFOSAA	EIS	20	9.489	573.00>418.95	573.00>418.95	40	40	40	40	40	40	40
61	D5-NEtFOSAA	EIS	21	9.645	589.00>418.95	589.00>418.95	40	40	40	40	40	40	40
62	D7-NMeFOSE	EIS	22	12.997	623.05>59.00	623.05>59.00	200	200	200	200	200	200	200
63	D9-NEtFOSE	EIS	23	13.282	639.10>59.00	639.10>59.00	200	200	200	200	200	200	200
64	13C3-HFPO-DA	EIS	24	5.688	287.00>169.00	287.00>185.00	80	80	80	80	80	80	80

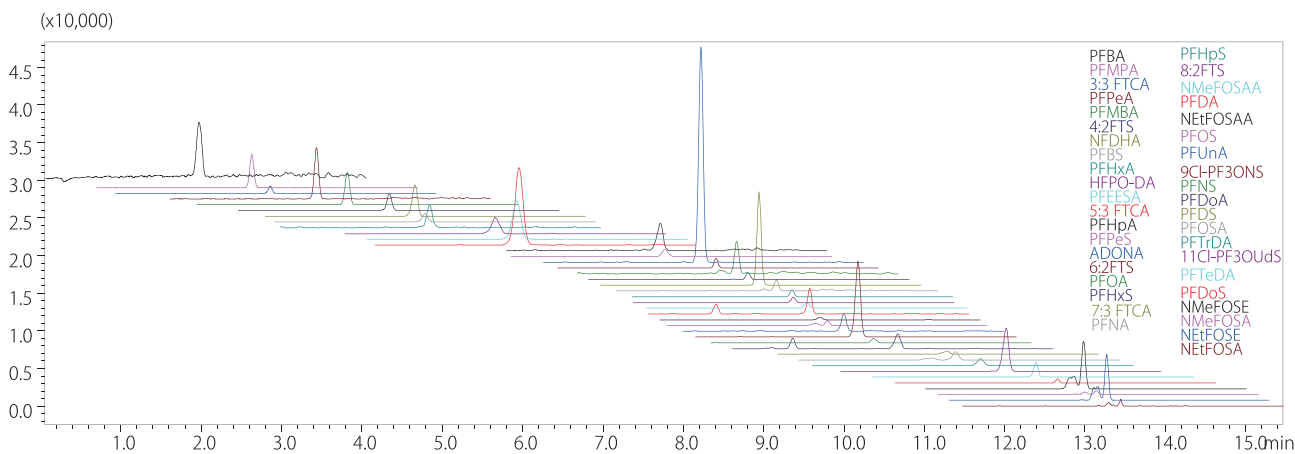


图 3 Cs1 中 PFAS (目标) 的 MRM 色谱图

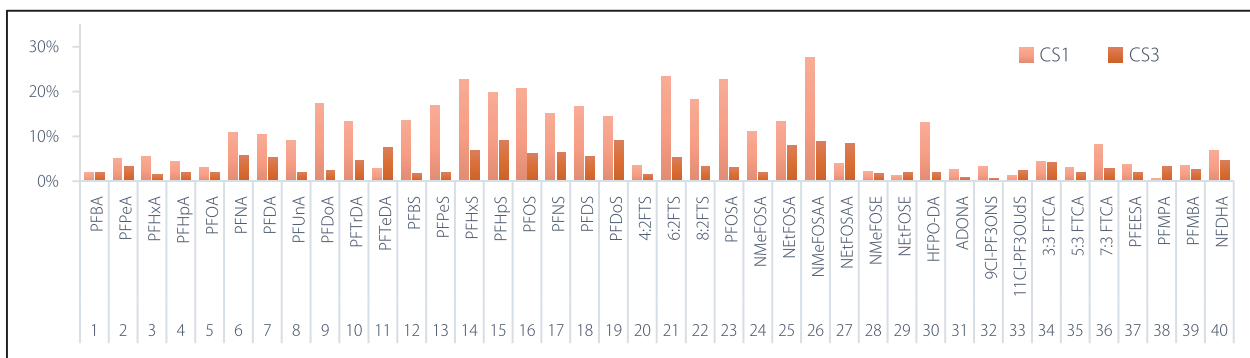


图 4 CS1、CS3 的面积值再现性 (n=5)

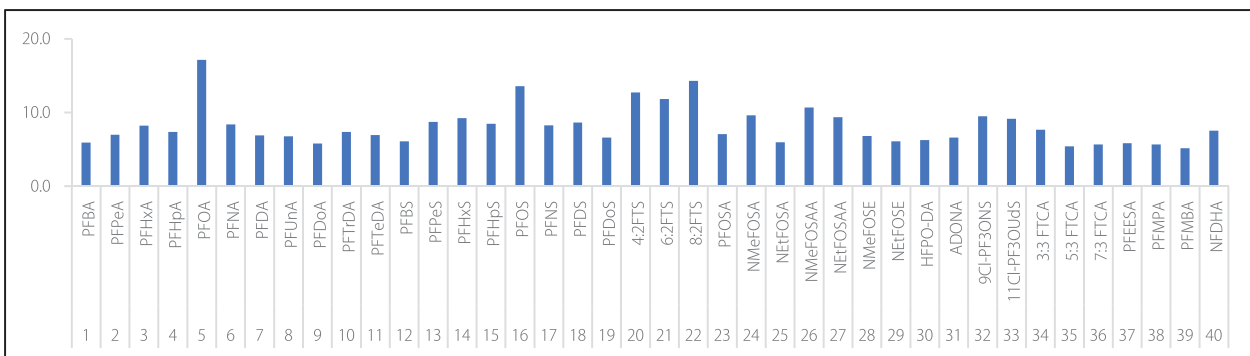


图 5 CS1-CS7 (各浓度 n=5) 的 RF 精密度

■ 自来水加标回收试验

使用采集的自来水进行了加标回收试验。将目标化合物添加至自来水，达到如表 4 所示的低、高检测水浓度，按照图 2 所示的流程进行了前处理。使用公式 1 计算的 RF 进行定量值计算。使用公式 2 作为自来水中 PFAS 定量值的计算公式。如表 4 所示，以低浓度添加时，90% 的化合物的回收率为 70%~130%，95% 的化合物的精密度 %RSD<20%，均获得了良好的结果。以高浓度添加时，97.5% 的化合物的回收率为 70%~130%，所有化合物的精密度 %RSD<13%，均获得了良好的结果，同时自来水样品中也可以实现高精度分析。

$$\text{Conc. (ng/L)} = \frac{\text{未知样品中目标化合物的面积}}{\text{EIS 的面积}} \times \frac{\text{进样的 EIS 的浓度}}{\text{标准样品 RF 的平均}}$$

公式 2 自来水中 PFAS 定量值的计算公式

表 4 加标回收试验 (n=3) 结果

#	化合物名称	低 (n=3)				高 (n=3)			
		检测水浓度 (ng/L)	平均浓度 (ng/L)	平均回收率 (%)	精密度浓度 (%)	检测水浓度 (ng/L)	平均浓度 (ng/L)	平均回收率 (%)	精密度浓度 (%)
1	PFBA	4	5.2	130	0.7	20	18.9	95	0.8
2	PFPeA	2	2.2	112	3.4	10	10.0	100	1.5
3	PFHxA	1	1.2	121	6.5	5	4.7	93	3.7
4	PFHpA	1	1.2	124	2.6	5	5.1	102	3.3
5	PFOA	1	1.1	113	9.3	5	4.7	95	4.5
6	PFNA	1	1.3	132	5.2	5	5.2	105	5.8
7	PFDA	1	1.3	126	6.7	5	5.4	107	3.0
8	PFUnA	1	1.1	107	4.9	5	4.7	94	0.9
9	PFDoA	1	1.2	115	2.8	5	4.7	94	6.2
10	PFTTrDA	1	1.0	103	5.9	5	4.8	96	1.5
11	PFTeDA	1	1.0	100	4.7	5	4.7	94	4.4
12	PFBS	1	1.2	122	12.1	5	5.3	106	3.7
13	PFPeS	1	0.8	82	6.6	5	3.6	73	4.5
14	PFHxS	1	0.9	90	10.4	5	4.2	85	3.5
15	PFHpS	1	1.0	100	6.2	5	4.6	93	2.6
16	PFOS	1	1.4	140	16.0	5	4.4	88	1.5
17	PFNS	1	0.8	80	20.8	5	3.9	78	5.3
18	PFDS	1	0.7	74	9.7	5	3.5	70	5.6
19	PFDoS	1	0.7	69	7.5	5	2.8	57	2.7
20	4:2FTS	4	4.5	113	5.3	20	20.2	101	0.7
21	6:2FTS	4	4.9	124	8.2	20	20.3	102	1.2
22	8:2FTS	4	4.3	107	13.8	20	19.5	97	5.8
23	PFOSA	1	1.2	120	9.1	5	4.9	98	4.1
24	NMeFOSA	1	1.2	120	6.0	5	5.4	108	11.0
25	NEtFOSA	1	1.0	97	7.5	5	5.0	101	3.1
26	NMeFOSAA	1	1.1	112	1.9	5	5.1	103	6.0
27	NEtFOSAA	1	1.0	98	24.4	5	5.4	108	12.2
28	NMeFOSE	10	11.0	110	5.8	50	48.5	97	1.2
29	NEtFOSE	10	11.1	111	1.3	50	48.1	96	1.8
30	HFPO-DA	4	4.5	112	4.8	20	22.0	110	0.6
31	ADONA	4	4.8	121	2.3	20	21.5	107	1.0
32	9Cl-PF3ONS	4	4.9	123	1.0	20	22.0	110	1.6
33	11Cl-PF3OUdS	4	3.8	94	6.8	20	15.7	79	3.9
34	3:3 FTCA	5	5.0	101	7.3	25	23.2	93	3.2
35	5:3 FTCA	25	21.8	87	4.0	125	90.1	72	3.2
36	7:3 FTCA	25	20.1	80	3.4	125	87.4	70	1.8
37	PFEESA	2	2.2	111	1.2	10	9.7	97	2.6
38	PFMPA	2	2.5	123	2.2	10	10.6	106	0.6
39	PFMBA	2	2.0	100	3.2	10	8.8	88	1.3
40	NFDHA	2	2.5	124	1.0	10	10.6	106	1.1

< 致谢 >

本应用的编写过程中，在样品预处理等方面得到了 GL 科学株式会社的大力支持。在此表示衷心地感谢。

< 参考文献 >

1) EPA Method 1633

Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS

<https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-01/method-1633-final-for-web-posting.pdf>

岛津应用云



LCMS、Nexera 和 Shim-pack 是岛津制作所株式会社或其相关公司在日本及其他国家 / 地区的商标。



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。

第一版发行日：2024 年 5 月