

# Online SPE 与 LC-MS/MS 联用分析自来水中全氟化合物

## LCMSMS-1008

**摘要：** 本文采用岛津全自动在线固相萃取系统与全新升级的三重四极杆质谱仪联用，建立了一种简便、快速、准确的测定自来水中全氟化合物的分析方法，水样用量仅需 1 mL，即可完成对 17 种全氟化合物的测定。本方法分析时间为 16.5 min，包含自来水的上样、富集和分析测定过程。方法学结果显示，在线性范围内相关性良好，相关系数在 0.995 以上。精密度试验中，保留时间的相对标准偏差在 0.02%~0.10% 之间，回算后浓度的相对标准偏差在 1.07%~15.00% 之间。不同浓度加标回收试验中，各化合物的平均加标回收率在 57.6%~110.9% 之间。

**关键词：** Online SPE LC-MS/MS 全氟化合物 自来水

### 技术特点：

- ❖ Online SPE 和 LC-MS/MS 在线联用，可简单、快速地完成对自来水样品的分析。
- ❖ 方法灵敏度高，绝大多数化合物的定量下限可达到 0.1 ng/L。

全氟和多氟烷基化合物 (PFASs) 具有表面活性、热稳定性和疏水疏油等特性，在工业和生活领域有着广泛的应用。由于其具有持久性、远距离迁移能力、生物累积能力，一旦进入人体后，很难代谢排出体外，产生潜在的毒性。PFASs 特别是全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛基磺酸盐 (PFOS) 受到了广泛关注，两者均已被列入斯德哥尔摩公约持久性有机污染物列表中，限制其使用和生产。在我国，GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准中，也对 PFOA 和 PFOS 的限值进

行了规定，要求检出量分别不得超过 0.00008 mg/L 和 0.00004 mg/L。

本文采用岛津 Online SPE 与全新升级的三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 RX，建立了自来水中 17 种全氟化合物的分析方法。样品用量少，只需简单过滤即可上机分析，大大减少了前处理操作步骤，也降低了系统污染来源，背景干扰少，分析灵敏度更高。本方法可供相关人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用 Online SPE 和三重四极杆质谱 LCMS-8060 RX，具体配置如下：

系统控制器：	CBM-20	输液泵：	LC-40D XS×2
自动进样器：	SIL-16P (5000 μL 定量环)	SPE 输液泵：	LC-40D XS×2
柱温箱：	CTO-40C (内置 FCV-36AH 十通阀)		
色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.128	质谱仪：	LCMS-8060 RX

### 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×2.1 mm I.D., 20 μm)

SPE 输液泵：A- 乙腈，B- 水 (含缓冲盐)

SPE 流速：初始流速为 0 mL/min

进样体积：1000 μL

表 1 SPE 时间程序

时间 (min)	流量 (mL/min)	泵 A 浓度 (%)	泵 B 浓度 (%)
0.01	0.6	0	100
2.50	0.6	0	100
2.51	1.5	100	0
4.00	1.5	100	0
4.10	1.5	0	100
10.00	1.5	0	100
10.10	0.0	0	100
14.00	0.0	0	100
14.10	0.1	0	100

色谱条件 (UHPLC)

色 谱 柱 : Shim-pack Scepter Claris 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: 227-31210-02)

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

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
16.00	0.3	2	98
16.10	0.3	85	15

表 3 切换阀时间程序

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

注: \*0 代表采用在线 SPE 小柱进行样品的富集或系统的平衡;

\*\*1 代表对在线 SPE 小柱上富集的样品进行洗脱和分析;

质谱条件

离 子 源 : ESI (-)

加热模块温度 : 400°C

雾化气流速 : 4.0 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

聚 焦 电 压 : -1.0 kV

MRM 参 数 : 见表 4

表 4 MRM 参数

序号	缩写	化合物	保留时间 (min)	定量离子	定性离子	内标
1	PFBA	Perfluorobutanoic acid	5.972	213.00>169.00	-	PFBA-IS
2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	6.879	263.00>219.00	263.00>69.00	PFHxA-IS
3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	7.679	313.00>269.00	313.00>119.00	PFHxA-IS
4	PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	7.786	299.00>80.00	299.00>99.00	PFHxS-IS
5	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	8.302	363.00>319.00	363.00>169.00	PFHxA-IS
6	PFOA	Perfluorooctanoic acid	8.871	413.00>369.00	413.00>169.00	PFOA-IS
7	PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	9.102	399.00>80.00	399.00>99.00	PFHxS-IS
8	PFNA	Perfluorononanoic acid	9.406	463.00>419.00	463.00>219.00	PFNA-IS
9	PFDA	Perfluorodecanoic acid	9.922	513.00>469.00	513.00>219.00	PFDA-IS
10	PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	10.176	499.00>80.00	499.00>99.00	PFOS-IS
11	PFUDA	Perfluoroundecanoic acid	10.407	563.00>519.00	563.00>269.00	PFUdA-IS
12	PFDODA	Perfluorododecanoic acid	10.884	613.00>569.00	613.00>269.00	PFDODA-IS
13	PFDS	Perfluorodecyl sulfonate	11.132	599.00>80.00	599.00>99.00	PFOS-IS
14	PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid	11.338	663.00>619.00	663.00>269.00	PFDODA-IS
15	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	11.767	713.00>669.00	713.00>369.00	PFDODA-IS
16	PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	12.566	813.00>769.00	813.00>369.00	PFDODA-IS
17	PFODA	Perfluoro-noctadecanoic acid	13.224	913.00>869.00	913.00>369.00	PFDODA-IS
18	PFBA-IS		5.967	217.00>172.00	-	
19	PFHxA-IS		7.660	315.10>270.05	315.10>120.10	
20	PFOA-IS		8.874	417.00>372.00	417.00>169.00	
21	PFHxS-IS		9.100	403.00>84.00	403.00>103.00	
22	PFNA-IS		9.407	468.00>423.00	468.00>219.00	
23	PFDA-IS		9.921	515.00>470.00	515.00>219.00	
24	PFOS-IS		10.167	503.00>79.95	503.00>99.05	
25	PFUdA-IS		10.412	565.00>520.05	-	
26	PFDODA-IS		10.888	615.00>570.00	615.00>269.00	

## ■ 样品前处理

### 2.1 标准中间溶液配制

将 17 种全氟化合物混合储备液和 9 种内标混合储备液采用甲醇分别稀释，配制成浓度为 0.01 ng/mL、0.025 ng/mL、0.05 ng/mL、0.125 ng/mL、0.25 ng/mL、0.5 ng/mL、1.25 ng/mL、2.5 ng/mL 和 5 ng/mL 的混合标准中间溶液，内标混合标准中间溶液浓度为 2 ng/mL，均放置于 -20°C 冰箱中保存。

### 2.2 标准工作溶液和实际样品前处理

向 4 mL 样品瓶中依次加入对应浓度的混合标准中间溶液或者甲醇，内标混合标准中间溶液，1.5 mL 纯净水或者自来水样品，混合均匀后，上机分析。

■ 实验结果

3.1 色谱图

17 种全氟化合物和 9 种内标的 TIC 色谱图如图 1 所示，定量下限各化合物 MRM 色谱图如图 2 所示。

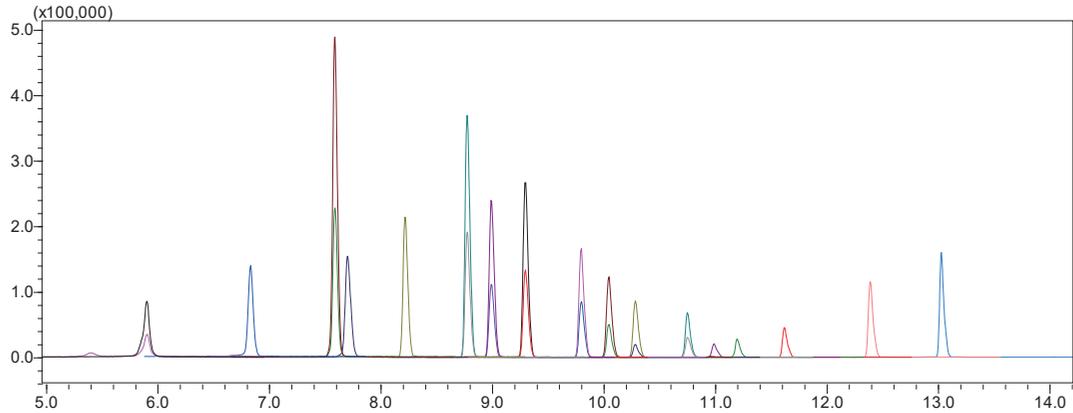
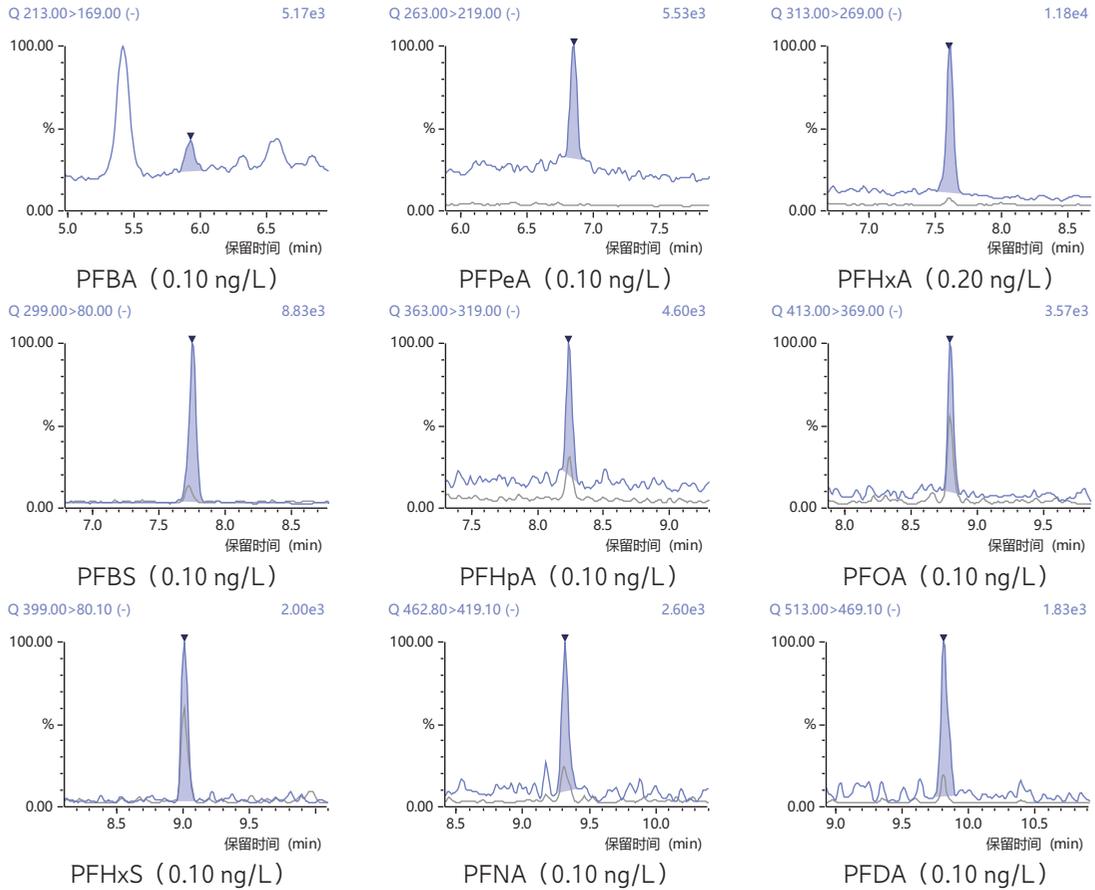


图 1 全氟化合物标准溶液 TIC 色谱图 (5.0 ng/L)



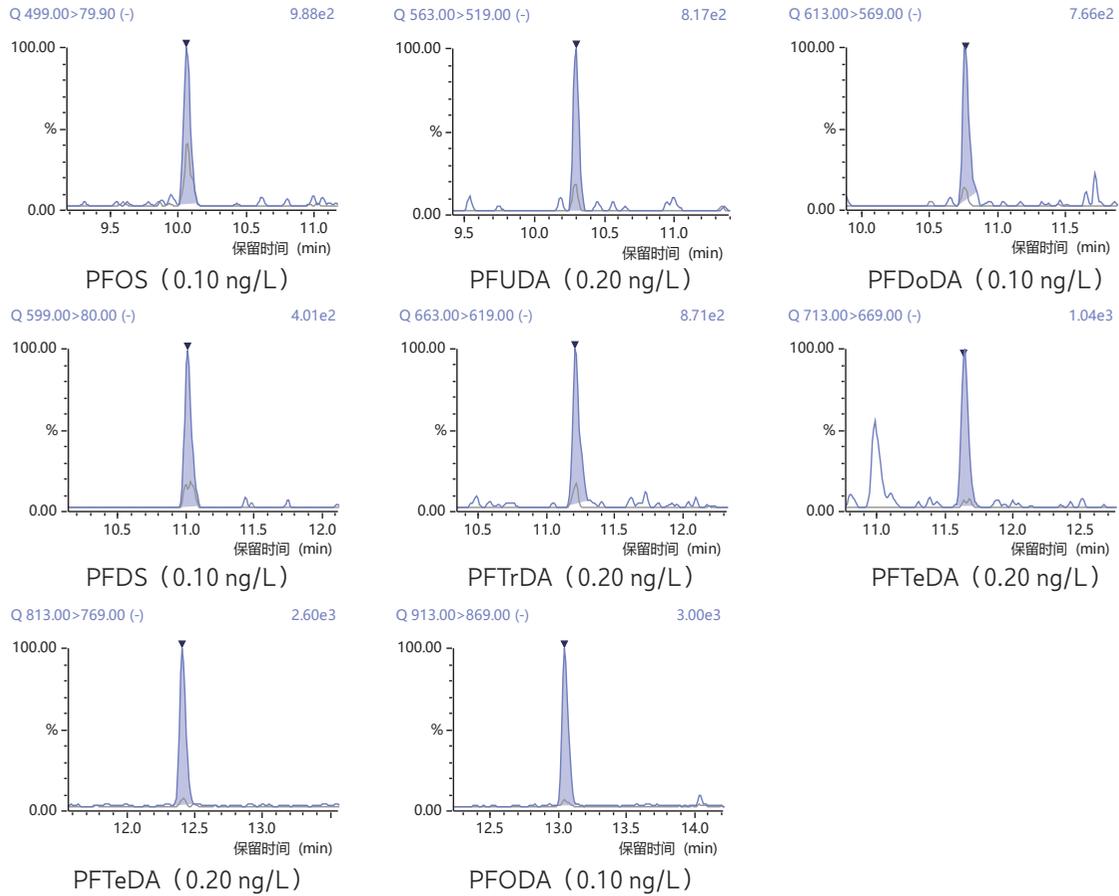
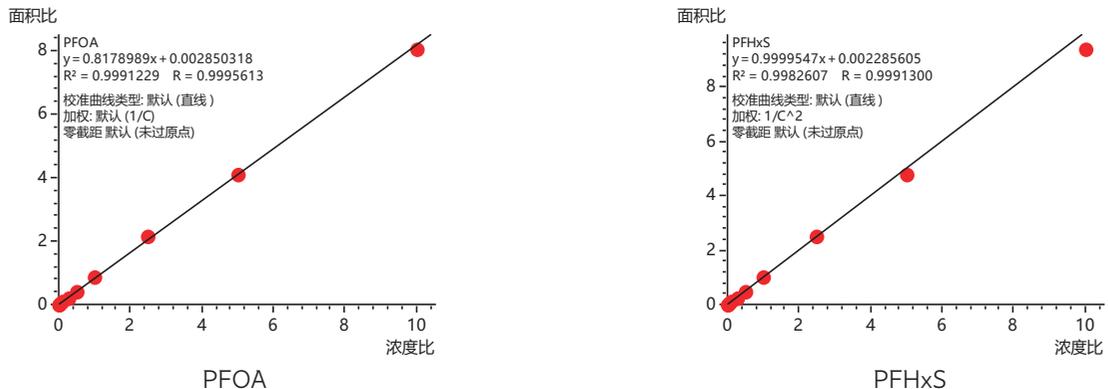


图2 定量下限 MRM 色谱图

### 3.2 校准曲线

配制并分析一系列浓度的标准溶液，采用内标法定量，以各化合物浓度与内标浓度比为横坐标，化合物峰面积与内标峰面积比为纵坐标，绘制校准曲线，部分化合物的校准曲线谱图如图3所示，各化合物的校准曲线相关系数、线性范围和准确度见表5。



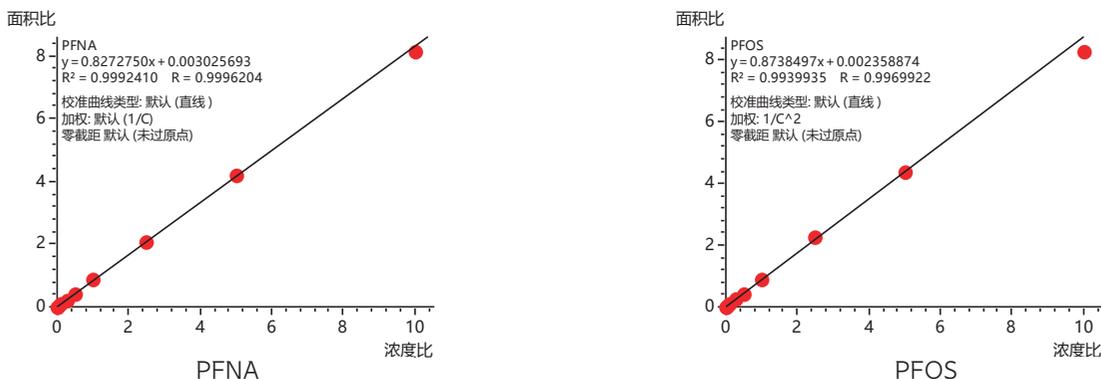


图3 部分化合物校准曲线

表5 校准曲线结果

ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R	准确度 (%)	ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R	准确度 (%)
1	PFBA	0.1-100	0.9999	94.9-117.5	10	PFOS	0.1-100	0.9970	87.7-109.9
2	PFPeA	0.1-100	0.9998	94.8-105.9	11	PFUDA	0.2-100	0.9981	90.7-108.0
3	PFHxA	0.2-100	0.9999	94.1-104.6	12	PFDoDA	0.1-100	0.9966	90.6-116.2
4	PFBS	0.1-100	0.9981	88.1-116.6	13	PFDS	0.1-100	0.9951	89.1-116.3
5	PFHpA	0.1-100	0.9988	95.7-108.2	14	PFTTrDA	0.2-100	0.9977	89.3-108.5
6	PFOA	0.1-100	0.9995	86.9-108.8	15	PFTeDA	0.2-100	0.9965	84.7-109.8
7	PFHxS	0.1-100	0.9952	93.6-105.9	16	PFHxDA	0.1-100	0.9960	86.1-112.0
8	PFNA	0.1-100	0.9996	89.0-108.8	17	PFODA	0.1-100	0.9960	85.4-109.7
9	PFDA	0.1-100	0.9993	85.7-108.6					

### 3.3 精密度试验

分别将 2.5 ng/L 和 10 ng/L 的标准溶液进行 6 次重复测定，保留时间相对标准偏差在 0.02%~0.10% 之间，由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 1.07%~15.00% 之间，精密度良好，数据结果详见表 6。

表6 精密度结果 (n=6)

ID	化合物	2.5 ng/L		10.0 ng/L		ID	化合物	2.5 ng/L		10.0 ng/L	
		保留时间 RSD%	浓度 RSD%	保留时间 RSD%	浓度 RSD%			保留时间 RSD%	浓度 RSD%	保留时间 RSD%	浓度 RSD%
1	PFBA	0.10	3.69	0.04	2.82	10	PFOS	0.03	7.05	0.04	3.64
2	PFPeA	0.04	6.33	0.03	5.35	11	PFUDA	0.03	8.45	0.04	3.30
3	PFHxA	0.03	1.07	0.04	2.71	12	PFDoDA	0.02	7.79	0.04	3.89
4	PFBS	0.03	3.17	0.04	4.11	13	PFDS	0.02	15.00	0.04	7.04
5	PFHpA	0.02	5.06	0.04	3.08	14	PFTTrDA	0.02	11.54	0.04	8.17
6	PFOA	0.02	3.19	0.04	3.30	15	PFTeDA	0.02	14.65	0.04	8.62
7	PFHxS	0.02	2.99	0.04	3.83	16	PFHxDA	0.02	4.32	0.03	4.36
8	PFNA	0.02	3.88	0.03	4.14	17	PFODA	0.02	5.99	0.03	5.30
9	PFDA	0.02	5.72	0.04	2.23						

### 3.4 样品测定

取自来水样品，过滤膜，按“2.2 实际样品前处理”过程处理后，上机分析。结果显示，自来水样品共检出7种化合物，MRM 谱图及测定结果如下。

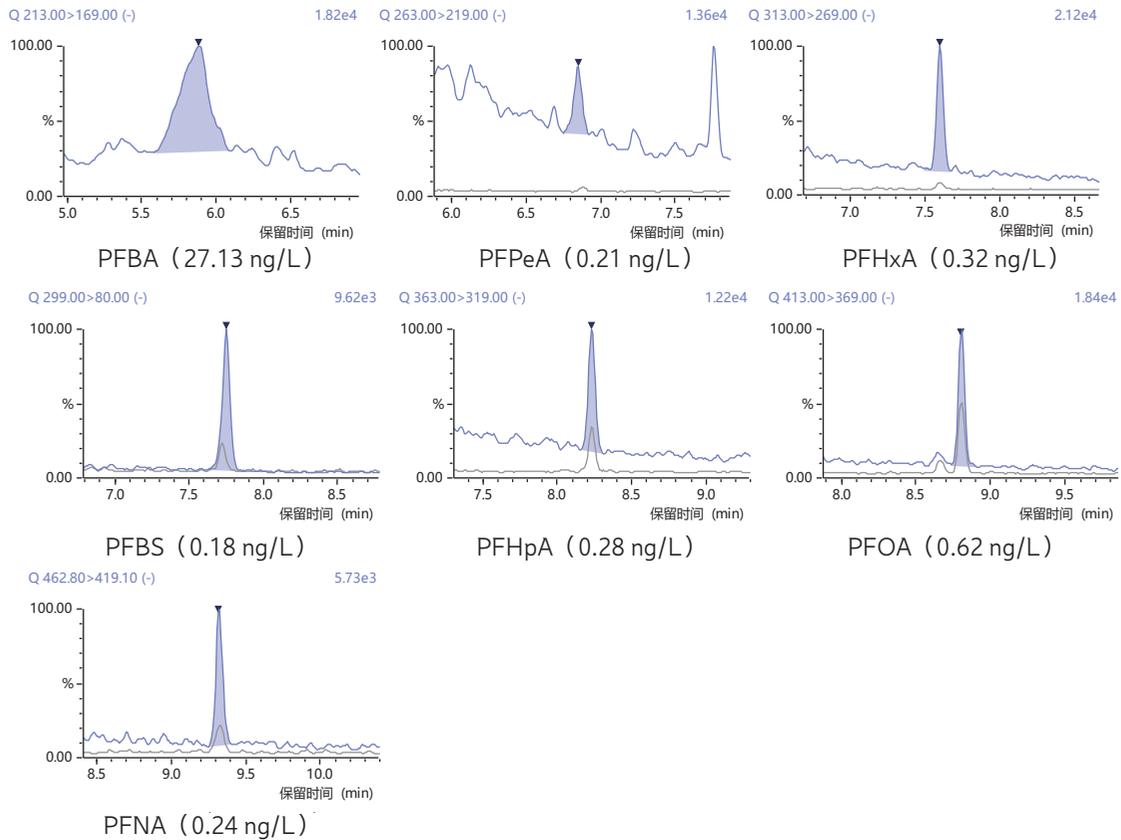


图4 自来水中检出化合物色谱图和浓度结果

### 3.5 加标回收试验

取自来水样品制备加标样品，2个水平加标浓度分别为5.0 ng/L和25.0 ng/L，各浓度平行处理3份。测试结果显示：自来水样品中各化合物的平均加标回收率在57.6%~110.9%之间，相对标准偏差在1.20%~16.99%之间。

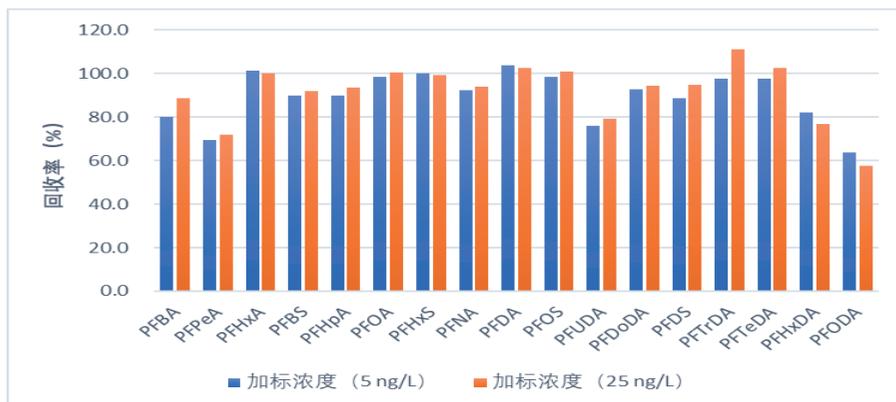


图5 自来水样品各物质加标回收率结果

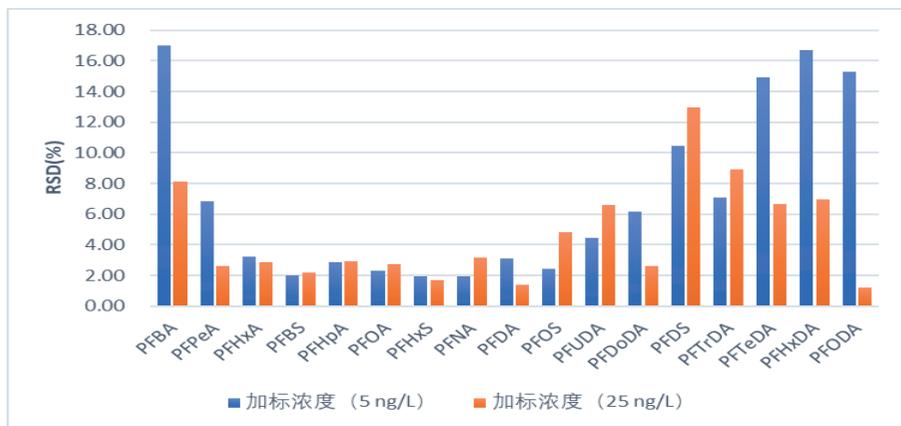


图6 自来水样品各物质加标回收 RSD (%) 结果

## ■ 结论

本文利用岛津 Online SPE 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 RX 联用，建立了一种简便、快速、准确的测定自来水中 17 种全氟化合物的分析方法。样品仅需简单处理后即可上机分析，整体过程简单、高效。分析数据结果表明，本方法线性相关性好、重复性好、回收率稳定，检测结果可靠。

岛津应用云

