

## 通过三重四极杆 LC/MS/MS 直接进样分析有机氟化合物 (PFAS)

全氟辛酸 (PFOA) 及全氟辛烷磺酸 (PFOS) 等有机氟化合物 (全氟和多氟烷基化合物: PFAS) 具有优异的疏水、防油性能, 广泛应用于涂层剂等日用品中。但有报道指出, PFAS 化学性稳定、残留性较高, 可能会残留在人体血液中, 是一种有毒物质。全氟辛烷磺酸 (PFOS) 是一种代表性的有机氟化合物, 已列入《斯德哥尔摩公约》(持久性有机污染物公约) 关于持久性有机污染物的附件 B (限制) 中, 其生产和使用在国际上受到限制。根据《化学物质管理法》将其指定为 1 类指定化学物质, 除某些例外, 原则上禁止其生产和使用。

通常情况下, 需要进行固相萃取、浓缩预处理之后才可对多种有机氟化合物进行分析, 这要求预处理简便。本研究使用三重四极型 LC/MS/MS 无需浓缩过程即可分析对 PFOA 和 PFOS 等有机氟化物。

N. Grieves, K. Ishioka

### ■ 标准试样的测定

PFOA、PFOS 标准品用水 / 甲醇 = 7 : 3 的比例溶解, 并稀释成系列浓度标准工作液, 分析条件如表 1 所示。

另外, 来自在线脱气设备和管路的 PFOA 可能会浓缩在分析柱中, 其洗脱时间可与分析样品中的 PFOA 相同, 为消除系统残留的影响, 在混合器与自动进样器之间安装了延迟色谱柱 (图 1)。

如此使来自系统的杂质组分晚于试样中目标组分溶出的方法称为杂质延迟法。通过设置延迟色谱柱, 延缓来自系统的 PFOA 溶出, 可在分离状态下准确分析试样中目标组分 PFOA 的含量。

表 1 分析条件

[HPLC 条件] (Nexera™ 系列)	
色谱柱	: Shim-pack Velox™ SP-C18 (150 mm × 2.1 mm I.D., 2.7 μm, PN: 227-32003-04)
延迟柱	: Shim-pack™ XR-ODS II (75 mm × 2.0 mm I.D., 3 μm, PN: 228-41623-91)
流动相	: A) 20mmol/L 醋酸铵水溶液 B) 甲醇
梯度程序	: B 60 % (0.00 min) - B 85 % (25.00 - 30.00 min) - 60 % (30.01 - 34.00 min)
梯度	: 2 % B (0 - 1.5 min)/2-30 % B (1.5 - 4.5 min)/95 % B (4.5 - 5.5 min)/2 % B (5.5 - 6.5 min)
流速	: 0.25 mL/min
柱温	: 40 °C
进样量	: 50 μL
[MS 条件] (LCMS™-8060)	
离子源	: ESI (负模式)
接口电压	: -1 kV
模式	: MRM
雾化气流量	: 3 L/min
干燥气流量	: 15 L/min
加热气流量	: 5 L/min
DL 温度	: 200 °C
加热模块温度	: 300 °C
接口温度	: 300 °C

[MS/MS 参数]

化合物	MRM 通道 (m/z)	碰撞能量 (V)
PFOA	412.90>369.05	10.0
	412.90>169.10	18.0
PFOS	498.90>79.95	55.0
	498.90>98.95	40.0



图 1 杂质延迟法

## 标准样品的分析结果

FOA、PFOS 在 1-100 ng/L 浓度范围内线性良好，其线性相关系数  $R^2 > 0.999$ ，参见图 2；各校准点的准确度在 91.4~102.2%，参见表 2；图 3 所示为 1 ng/L 标准试样的色谱图，本浓度下 PFOA、PFOS 标准试样的重现性分别为 5.8%、4.9%(n=3)，重现性良好。

表 2 各校准点的准确性 (%)

	PFOA	PFOS
1 ng/L	93.5	92.7
2 ng/L	101.4	91.4
5 ng/L	94.6	95.4
10 ng/L	101.4	101.4
20 ng/L	102.2	101.5
50 ng/L	99.3	100.3
100 ng/L	100.1	99.9

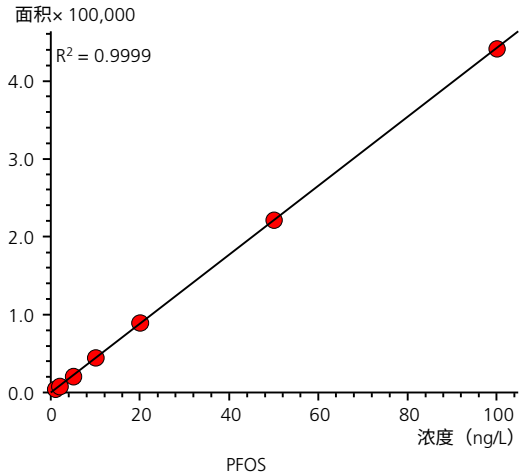
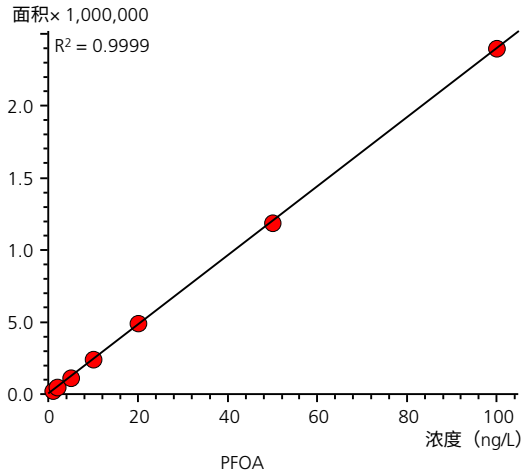


图 2 各组分的标准曲线

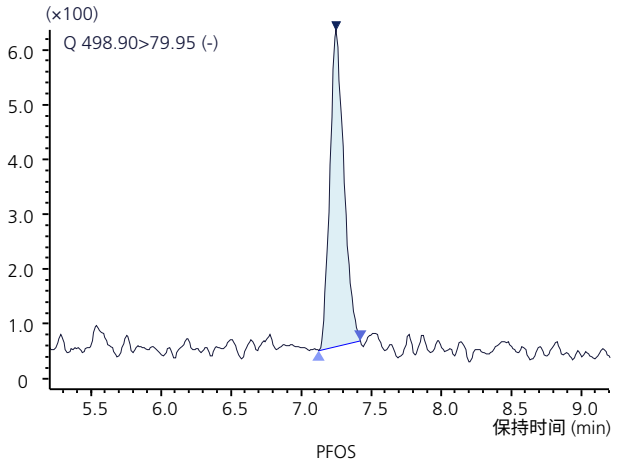
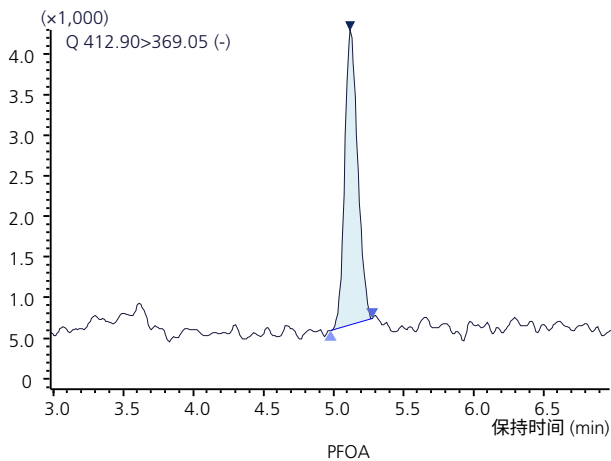


图 3 1 ng/L 标准试样的色谱图

## ■ 同源体的测定

全球范围内都在严格限制 PFAS，而与此同时，美国环保局 (EPA) 的 Method 537 和 ASTM D7979 中，规定了以包含 PFOA、PFOS 同源体在内的组分的分析方法。本文使用图 4 所示的 NexeraMX 系统采用直接注入法对包含 PFOA、PFOS 在内的 29 个化合物 (表 3) 进行了高通量分析。在表 4 所示的条件下进行分析，并通过内标法创建校准线。

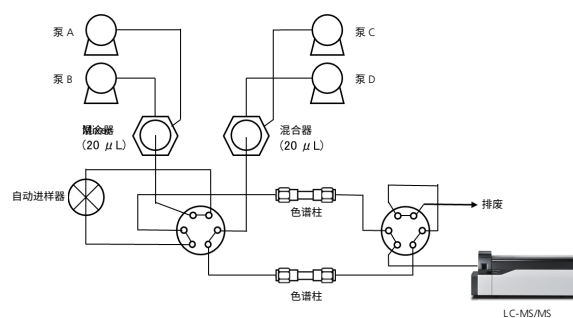


图 4 流程图 (高通量分析)

表 3 目标化合物一览

	化合物	结构式	单一同位素质量
1	4:2 FTS	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub>	327.9816
2	6:2 FTS	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub>	427.9752
3	8:2 FTS	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub>	527.9688
4	10:2 FTS	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	627.9624
5	N-EtFOSA	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>2</sub>	526.9848
6	N-EtFOSAA	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>4</sub>	584.9903
7	N-EtFOSE	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>3</sub>	571.0110
8	FOSA	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>2</sub>	498.9535
9	N-MeFOSAA	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>4</sub>	570.9746
10	N-MeFOSE	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>3</sub>	556.9953
11	N-MeFOSA	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>2</sub>	512.9691
12	PFTrDA	C <sub>13</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	663.9577
13	PFBA	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	213.9865
14	PFBS	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	299.9503
15	PFDA	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> O <sub>2</sub> H	513.9673
16	PFDODA	C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> O <sub>2</sub> H	613.9609
17	PFHpA	C <sub>7</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub> H	363.9769
18	PFHxA	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub> H	313.9801
19	PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	399.9439
20	PFPeS	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> H	349.9471
21	PFNA	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub> H	463.9705
22	PFOA	C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> O <sub>2</sub> H	413.9737
23	PFDS	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H	599.9311
24	PFHpS	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	449.9407
25	PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	499.9375
26	PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	263.9833
27	PFTeDA	C <sub>14</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub>	713.9545
28	PFUnDA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	563.9641
29	PFHxDA	C <sub>16</sub> HF <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	813.9482

表 4 分析条件

[HPLC 条件] (Nexera 系列)	
色谱柱	: Shim-pack ODS III (50 mm × 2.0 mm I.D., 1.6 µm, P/N: 228-59922-91)
延迟柱	: Shim-pack XR-ODS (30 mm × 3.0 mm I.D., 2.2 µm, P/N: 228-41606-91)
流动相	: A) 5mM 醋酸铵 /0.05% 醋酸水溶液 B) 甲醇
梯度程序	: B 50 % (0.00 min) – B 100 % (4.60-5.50 min)
流速	: 0.4 mL/min
柱温	: 40 °C
进样量	: 40 µL
[MS 条件] (LCMS-8050)	
离子源	: ESI( 负模式 )
接口电压	: -3 kV
模式	: MRM
雾化气流量	: 2.6 L/min
干燥气流量	: 9 L/min
加热气流量	: 7 L/min
DL 温度	: 180 °C
加热模块温度	: 250 °C
接口温度	: 350 °C

## ■ 同源体的分析结果

图 5 为混合标准溶液的 TIC 色谱图。完成 1 次分析需要 5.5min。此外，表 5 所示为各化合物的标准曲线范围及其线性相关系数，由此可知，各化合物线性良好，线性相关系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.99，可同时对 PFOA、PFOS 及其同源体进行高通量分析。

## ■ 结论

- 无需浓缩，可以对 1 ng/L PFOA 和 PFOS 的样品进行分析。
- 5.5min 内高速分析含 PFOA、PFOS 及其同源体的 29 个全氟类化合物。
- 可省略 EPA METHOD 537.1 中所述的固相萃取和浓缩工序，即可测定主要的 PFAS。

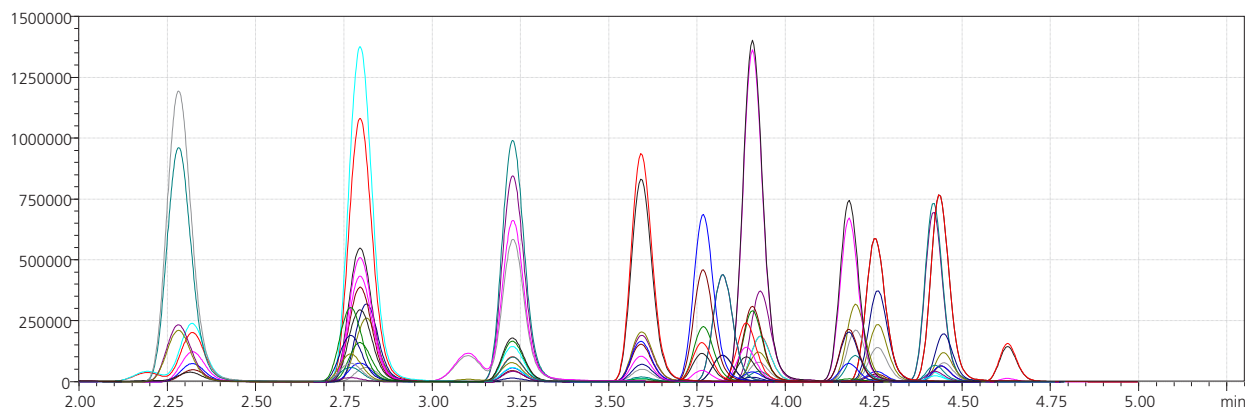


图 5 混合标准液 (各组分 1-25  $\mu\text{g/L}$ ) 的 TIC 色谱图

表 5 各化合物的标准曲线范围和贡献率 ( $R^2$ )

	化合物	标准曲线范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	线性相关系数 ( $R^2$ )
1	4:2 FTS	0.0934 – 2.3350	0.9936
2	6:2 FTS	0.0095 – 2.3700	0.9995
3	8:2 FTS	0.0096 – 2.3950	0.9948
4	10:2 FTS	0.0096 – 4.8200	0.9969
5	N-EtFOSA	0.0250 – 12.5000	0.9984
6	N-EtFOSAA	0.0400 – 5.0000	0.9976
7	N-EtFOSE	0.0250 – 12.5000	0.9997
8	FOSA	0.0100 – 5.0000	0.9998
9	N-MeFOSAA	0.0400 – 5.0000	0.9991
10	N-MeFOSE	0.0250 – 12.5000	0.9986
11	N-MeFOSA	0.0250 – 12.5000	0.9972
12	PFTTrDA	0.0100 – 5.0000	0.9960
13	PFBA	0.0500 – 25.0000	0.9991
14	PFBS	0.0088 – 4.4200	0.9990
15	PFDA	0.0100 – 5.0000	0.9994

	化合物	标准曲线范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	线性相关系数 ( $R^2$ )
16	PFDoDA	0.0100 – 5.0000	0.9990
17	PFHpA	0.0100 – 5.0000	0.9999
18	PFHxA	0.0100 – 5.0000	0.9999
19	PFHxS	0.0095 – 4.7300	0.9992
20	PFPeS	0.0094 – 4.6900	0.9992
21	PFNA	0.0100 – 5.0000	0.9999
22	PFOA	0.0100 – 5.0000	0.9999
23	PFDS	0.0096 – 0.9640	0.9991
24	PFHpS	0.0095 – 2.3800	0.9990
25	PFOS	0.0093 – 9.2800	0.9996
26	PFPeA	0.0100 – 5.0000	0.9999
27	PFTeDA	0.0250 – 12.5000	0.9999
28	PFUnDA	0.0100 – 5.0000	0.9991
29	PFHxDA	0.0100 – 2.5000	0.9990

Nexera、Shim-pack Velox、Shim-pack 和 LCMS 是岛津制作所株式会社在日本与其他国家的商标。

岛津应用云



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: 2020 年 8 月