

# PFAS 新纪元

— 全球视角下的法规趋势与岛津方案汇编 —



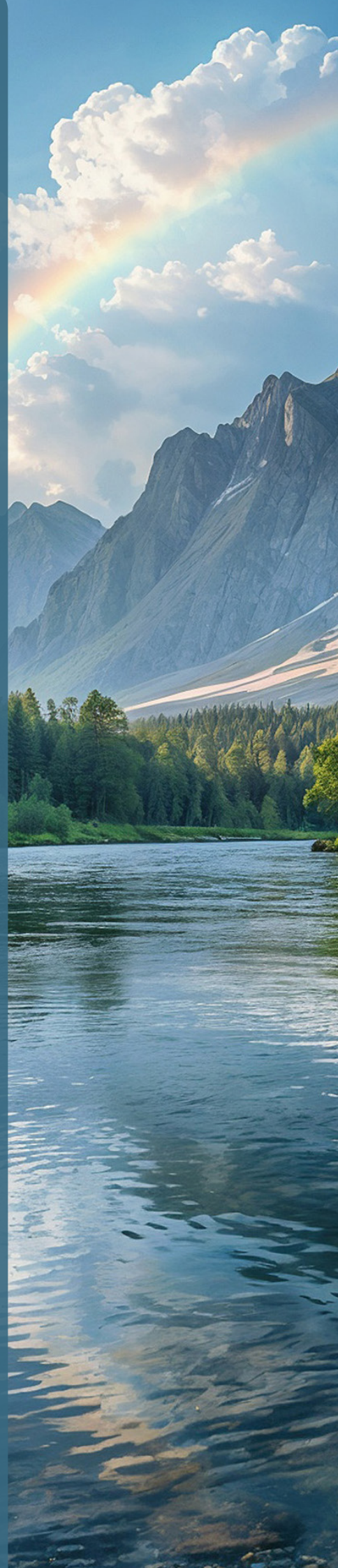
# 前言

全氟和多氟烷基化合物 (per- and poly fluoroalkyl substances, PFAS) 是一类人工合成的有机氟化物, 其结构上至少存在一个完全氟化的甲基 ( $-\text{CF}_3$ ) 或亚甲基 ( $-\text{CF}_2-$ ) 碳。据统计, PFAS 是一个非常庞大繁杂的有机化合物家族, 目前有超过 1 万种 PFAS。根据经济合作与发展组织 (OECD) 的建议, PFAS 分为全氟烷基酸类 (PFAAs), 多氟烷基酸类 (polyFAAs), 全氟烷基酸前体类 (PFAA precursors) 等, 长期的生产使用使得 PFAS 不断在环境中积累, 结合其生物累积性与生物毒性, PFAS 暴露所引发的环境与健康风险已在世界范围内引起关注。

回溯历史, PFAS 管控经历了多个重要事件: 2000 年, 美国 3M 公司宣布逐步淘汰 PFOS/PFOA 相关产品; 2009 年, PFOS/PFOA 被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称“公约”); 2019 和 2021 年, PFOA 和 PFHxS 也相继被列入《公约》; 2022 年 9 月, 上述几类物质被列入我国 2023 版新污染物重点管控清单; 此外, 长链 PFAS 目前正在《公约》审查名单中。由于 PFAS 的风险, 食品、环境、工作制造等领域纷纷出台了管控要求, 其中, 最受关注的是在饮用水中的限值要求。2024 年 4 月, 美国政府发布了首个具有法律效力的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 国家饮用水标准, 规定了五种 PFAS (PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS 和 HFPO-DA (也称为“GenX 化学物质”)) 的限值要求。欧盟也发布了饮用水质标限值, 我国在 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》中也规定了 PFOS 和 PFOA 的限值要求。

PFAS 是一类复杂的有机物大家族, 低至 ppt 级的限量, 对分析仪器灵敏度、耐用性、选择性等方面提出了很高的要求。按照分析目的: PFAS 的分析可分为靶向定量、靶向 (疑似物) 筛查和非靶向筛查。按照目标物的类型, 一般采用液相色谱 - 三重四极杆质谱联用法 (LC-MS/MS) 或气相色谱 - 串联质谱法 (GC-MS/MS) 测定。按照基质, 常见的包含水 (环境水体、饮用水)、土壤及沉积物、食品、包装材料、纺织品、化妆品等。

岛津作为一家历史悠久的仪器厂商, 拥有丰富的 PFAS 分析仪器产品线, 靶向分析层面, 除了常规的离线净化富集 - LCMSMS 测定外, 岛津推出“PFAS 二高一自”特色应用方案: 高灵敏 - 直接进样方案、高通量 - 平行液相方案、自动化 - On-line SPE 分析方案; 筛查层面, 包含了 PFAS MRM 筛查数据库、全谱二维等特色技术和方案, 及利用 LC-QTOF 结合 FluoroMatch 第三方平台进行非靶向筛查的方案。此外, 针对 PFAS 分析的难点, 岛津推出了无氟化的管路包以及洁净样品瓶, 以避免 PFAS 本底对分析的干扰。本册文集, 从全球视角出发, 精心筛选了当前岛津中国与各海外分公司的关于 PFAS 各类基质的典型应用方案, 希望能够给您帮助与启发。



# 目录

<b>第 1 章 关于全氟和多氟烷基化合物.....</b>	<b>1</b>
1.1 PFAS 定义及安全风险 .....	1
1.2 PFAS 国内外监管现状 .....	2
1.3 岛津 PFAS 分析方案.....	3
<b>第 2 章 PFAS 方案聚焦.....</b>	<b>6</b>
<b>第 3 章 PFAS 应用方案.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1 环境介质</b>	
使用岛津 LCMS-8060NX 按照 ASTM D8421-22 方法, 采用溶剂共进样方式对非饮用水中全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 进行分析 .....	11
利用 LCMS-8050 三重四极杆质谱仪分析 EPA M8327 中规定的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) .....	23
LC-MS/MS 检测土壤及沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸 .....	36
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.....	40
AOE-LC-MS/MS 用于污水中全氟化合物 (PFAS) 检测 .....	46
全谱二维液相色谱 - 质谱联用快速筛查水中 501 个新污染物.....	54
LC-MS/MS 同时分析 93 种全氟和多氟烷基化合物.....	61
LCMS-Q-TOF 结合 FluoroMatch 软件用于环境基质中 PFAS 非靶向分析 .....	65
地表水中全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 的 LC-Q-TOF 筛查分析方法开发 .....	74
使用 LCMS-9030 的 HRAM-DIA 方法进行全氟和多氟烷基化合物的非靶向筛查 .....	81
<b>3.2 饮用水</b>	
AOE-LC-MS/MS 联用分析饮用水中全氟化合物 .....	89
Online SPE-LC-MS/MS 联用分析饮用水中全氟化合物 .....	97
使用三重四极杆 LCMS-8045 分析 EPA M537.1 中的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) .....	106
使用三重四极杆 LC-MS/MS 同时分析自来水中的 40 种 PFAS.....	112
通过三重四极杆 LC/MS/MS 直接进样分析有机氟化合物 (PFAS) .....	120
使用顶空固相微萃取 - 气相色谱法 / 质谱法 (HS-SPME GC/MS) 分析水中的挥发性 PFAS .....	126
使用顶空固相微萃取 - 三重四极杆气相色谱法 / 质谱法 (HS-SPME GC/MS/MS) 分析水中的挥发性 PFAS .....	133
<b>3.3 食品轻工纺织</b>	
LC-MS/MS 法测定动物源性食品中 13 种全氟化合物.....	140
超高效液相色谱三重四极杆质谱联用测定化妆品中的全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的含量 .....	147
岛津 LCMS-8060 测定纺织品中 25 种 PFAS.....	152
EDX-8100 快速筛选分析全氟化合物中总氟含量.....	160

# 第 1 章 关于全氟和多氟烷基化合物

全氟和多氟烷基化合物 (Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS), 是近年来备受关注的新型持久性有机污染物 (POPs)。本章节从 PFAS 定义及安全风险、以及国内外监管法规现状进行阐述, 并给出岛津 PFAS 分析方案, 旨在分享精选应用方案, 满足客户日益增长的需求。



## 1.1 PFAS 定义及安全风险

全氟和多氟烷基化合物 (Per- and Poly fluoroalkyl Substances, PFAS), 一般是指具有一个完全氟化的甲基或亚甲基碳原子的有机物, 在碳原子上除了 F, 没有其上没有任何 H/Cl/Br/I 原子, 即除少数情况外, 任何含有  $CF_3-$  或  $-CF_2-$  的化学物质都是 PFAS。PFAS 是一个非常庞大繁杂的有机化合物家族, 目前有超过 1 万种 PFAS, 根据 OECD 的建议, PFAS 分为全氟烷基酸类 (PFAAs), 多氟烷基酸类 (polyFAAs), 全氟烷基酸前体类 (PFAA precursors) 和其他 4 大类。如下图 1 所示。

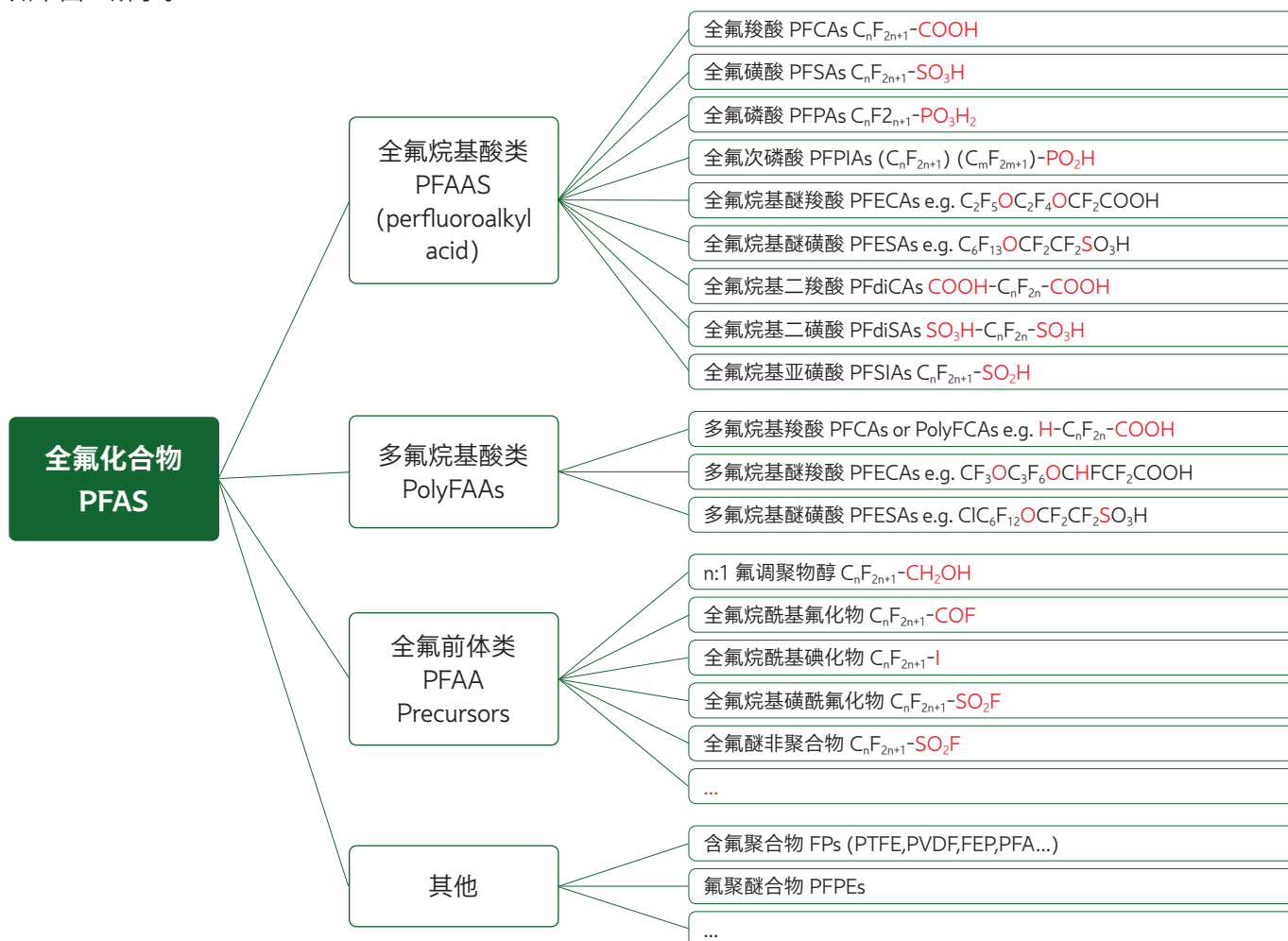


图 1 PFAS 组成及分类

PFAS，具有优异的化学性能，如热稳定性，疏油性和疏水性，已被广泛应用于各种用途，包括，铬雾抑制剂、灭火剂、表面活性剂、不粘锅、纺织服装、农药、涂料、食品包装。PFAS 在环境中分布广泛，摄入被污染的食物或饮用水，呼吸被污染的空气，特别是直面消防灭火剂或氟化工厂人员，PFAS 暴露风险较大，已有研究表明一些地区公众血液中检出 PFAS 化合物。毒理研究表明，PFAS 具有肝脏毒性、发育与生殖毒性、遗传和免疫毒性以及致癌性。2009-2021 年，PFOA、PFOS、PFHxS 及其盐类陆续被《斯德哥尔摩公约》列为持久性有机污染物。2023 年，国际癌症研究机构（IARC）举行会议，确认 PFOA 为 I 类致癌物，PFOS 为 2B 类致癌物。作为 POPs 及新污染物中的“明星”物质，PFAS 在环境中呈现持久性、毒性和生物累积性，引起国内外持续广泛关注。

## 1.2 PFAS 国内外监管现状

PFAS 属于一种新型有机污染物，仍处于边研究边治理的阶段。生态环境部发布了《重点管控新污染物清单 2023 年版》，将全氟辛酸（PFOA）、全氟辛烷磺酸（PFOS）、全氟己烷磺酸（PFHxS）及其盐类和相关化合物列入重点管控，要求严格准入管理，限制应用范围。此外，“优评计划”将全氟壬酸（PFNA）作为第一批环境风险优先评估的 PFAS。《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》对 PFOA 和 PFOS 最大残留限量进行了规定，PFOA<80 ng/L，PFOS<40 ng/L。

美国、日本、欧盟、澳大利亚等国家和地区也发布了相应的法规，如下表 1 所示。美国饮用水中对 PFOA 和 PFOS 实行零容忍政策，PFOA 和 PFOS 最大污染水平（MCL）均为 4 ng/L，日本 PFOA+PFOS<50 ng/L，欧盟单种 PFAS 限量 100 ng/L/ 种，20 种 PFAS 总和 <500 ng/L。

表 1 全球 PFAS 限量规定

国家或地区	指标类型	限量值 (ng/L)
中国	饮用水指标限值	PFOA: 80; PFOS: 40
欧盟	饮用水指标限值	单种 PFASs:100; PFASs 总量: 500
美国	饮用水健康推荐值	PFOA/PFOS:4, PFNA/PFHxS/GenX: 10
日本	饮用水推荐限值	PFOA+PFOS: 50
意大利	健康推荐值	PFOA: 500; PFOS: 30
加拿大	饮用水指标筛选值	PFOA: 200; PFOS: 600
丹麦	质量标准限值	PFOA+PFNA+PFHxS+PFOS: 2
澳大利亚	健康推荐值	PFOA: 560; PFOS+PFHxS: 70
德国	健康推荐值	PFOA+PFOS: 100
瑞典	行动限值	PFOA+PFOS+PFHxS+PFNA+PFHpA+PFDA+PFBS+6:2FTS+PFBA+PFPeA+PFHxA: 90



由于公众对 PFAS 环境暴露的担忧越来越强烈，监测其在环境中的浓度显得尤为重要。PFAS 是一类复杂的有机物大家族，低至 ppt 级的限量，对分析仪器灵敏度、耐用性、选择性提出了很高的要求。现有 PFAS 分析相关法规，如下表 2 所示，一般采用液相色谱 - 三重四极杆质谱联用法（LC-MS/MS）或气相色谱 - 串联质谱法（GC-MS/MS）测定，测试基质覆盖了常见的水、土壤及沉积物，以及食品、包装材料等，测试目标物数量从 2-44 种不等，一般都包含了 PFOA 和 PFOS，此外，还包括羧酸类、磺酸类、乙基羧酸类、乙基磺酸类、氟调聚羧酸、氟调聚磺酸类等。LCMS-QTOF 也被用于 PFAS 的相关科研分析，特别是用于疑似样品的确认和未知全氟化合物的发现。

表 2 国内外 PFAS 分析法规

法规	基质	样品处理	目标物	仪器	
HJ 1333-2023	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	SPE	2	LC-MS/MS	
HJ 1334-2023	土壤和沉积物	SPE	2	LC-MS/MS	
DB32/T4004-2021	地表水	SPE	17	LC-MS/MS	
GB 5750.8-2023	饮用水	SPE	11	LC-MS/MS	
我国法规	GB 5009.253-2016	动物源性食品	dSPE	2	LC-MS/MS
	T/GAIA 022-2023	地表水、地下水	SPE	24	LC-MS/MS
	SN/T 5222-2019	蜂蜜	dSPE	20	LC-MS/MS
	DB35/T 1693-2017	饲料	SPE	6	LC-MS/MS
	GB 31604.35-2016	食品接触材料及制品	SPE	2	LC-MS/MS
	SN/T 4588-2016	蔬菜、水果	SPE	10	LC-MS/MS
	SN/T 5352-2021	纸质耐热材料	减压浓缩	27+9	LC-MS/MS、GC-MS/MS
	EPA 537	饮用水	SPE	14	LC-MS/MS
	EPA 537.1	饮用水	SPE	18	LC-MS/MS
国外法规	EPA 533	饮用水	SPE	25	LC-MS/MS
	EPA 8327	地表水、地下水、污水	共进样 + 直接进样	24	LC-MS/MS
	EPA 1633	水、土壤、沉积物、渗滤液、动物组织	SPE	40	LC-MS/MS
	ASTM D7979	污水、污泥	共进样 + 直接进样	21	LC-MS/MS
	ASTM D8421-22	生活污水、工业废水	共进样 + 直接进样	44	LC-MS/MS
	ASTM D7968	土壤和沉积物	溶剂提取 + 直接进样	21	LC-MS/MS
	ISO 21675-2019	饮用水、海水、淡水、废水（固体含量低于 0.2%）	SPE	30	LC-MS/MS

### 1.3 岛津 PFAS 分析方案

岛津拥有丰富的液相色谱 - 三重四极杆质谱系列，包括 LCMS-8045/8050/8060，全系配置 UFMS 技术，正负模式切换仅 5 ms，分析通量大，串扰小，适合 PFAS 法规依从分析。本文覆盖了 HJ1334-2023、DB32/T4004-2021、GB 5009.253-2016、EPA 537、EPA 537.1、EPA 1633、EPA 8327、ASTMD8421-22 等标准，新推出的 LCMS-TQ RX 列三重四极杆液质联用仪，仍然适用该方案。



此外，针对水质 PFAS 差异化的分析需求，岛津推出“PFAS 二高一自”特色应用方案（表 3）：高灵敏 - 直接进样方案、高通量 - 平行液相方案、自动化 - On-line SPE 分析方案，水样无需前处理，直接上机，至多覆盖 46 种分析目标物，让 PFAS 分析更有信心。

表 3 “PFAS 二高一自”方案说明

	高灵敏 - 直接进样方案	高通量 - 平行液相方案	自动化 - On-line SPE 分析方案
仪器配置	Nexera LC+LCMS-8060NX	Nexera MX+LCMS-8060NX	On-line SPE+LCMS-8060NX
方案图片			
方案优势	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 优异的灵敏度，PFOA-0.5 ng/L 和 PFOS-1 ng/L</li> <li>• 40 种目标物同时分析</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 单次分析时间仅 5.5 min，两条流路交替分析，通量高；</li> <li>• 41 种目标物同时分析</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 mL 样品直接上机 PFOA、PFOS 线性范围 0.2-100 ng/L</li> <li>• 15 min 分析 46 种目标物</li> </ul>

LC-MS/MS 分析仪器的脱气机、流路管线以及离心管、样品瓶及瓶盖可能有 PFAS 溶出，通常在混合器与自动进样器之间安装延迟柱来解决，然而在超痕量样品分析时，则可采用 PEEK 或不锈钢材质的管路，岛津特别推出了无氟化的管路包以及洁净样品瓶，以避免 PFAS 本底对分析的干扰。此外，还推出了 PFAS MRM 数据库，包含了 68 个目标物和 25 个内标的 LC-MS/MS 分析参数，10 个 GC-MS/MS 分析目标物。“LC-MS/MS 饮用水 PFAS 分析方法包”覆盖 EPA 537 和 537.1 法规的要求，提供可靠的分析方法和 SOP 程序，便于开展合规分析。

### PFAS 分析专用的配件和方法包

				
<p>Shimadzu LabTotal Vial for LC/LCMS P/N 227-34001-01</p>	<p>无氟化管路包 P/N: S225-46100-41</p>	<p>延迟柱</p>	<p>PFASs MRM 数据库，包含 93 种 PFAS 的 MRM 参数，68 个目标 +25 个内标 (P/N: M232-07175-41)</p>	<p>LC/MS/MS 饮用水中 PFAS 分析方法包 (P/N: S225-45420-91)，覆盖 EPA 533 和 537.1 法规要求</p>

多数靶向定量分析仅关注到了全氟或多氟酸类物质，这些目标物数量通常 <100 种，远小于已知的全氟化合物种类，而且很多新兴的 PFAS 难以获得标准品进行准确定量，难以全面评估 PFAS 的环境风险。基于 LCMS-QTOF 的靶向和非靶向筛查手段，拥有更高的分辨率、质量准确度，结合特征 MS/MS 碎片以及质量亏损过滤技术，实现环境中 PFAS 物质的定性识别。LCMS-9050 作为岛津新一代高分辨液质联用仪，质量分辨率大于 45000，质量范围宽，质量轴稳定，精确度高，支持正负离子模式同时采集，通量高，全中文软件，在线搜库，未知成分鉴定更加方便准确。



### 性能卓越，迅捷非凡

- 准确：sub-ppm 级质量准确度
- 稳定：长时间稳定，减少校正和维护
- 灵敏：媲美三重四极杆的高灵敏度
- 快速：最快每秒 200 张图谱采集
- 便捷：在线搜库，未知物鉴定更方便



Chromatogram

System

Control MS

Calculate Formula

Assign

Process

Library Search

全面支持定性定量分析的软件

分子式和结构式推测功能

一键搜库功能



挥发性全氟化合物在 ESI 电离较弱，包括氟调聚醇、全氟烷酰基氟化物、全氟烷酰基碘化物，更适合采用 GC-MS 或 GC-MS/MS 分析。岛津 GCMS-QP2020 NX 和 GCMS-TQ8040 NX 可以有效实现挥发性 PFAS 高灵敏分析。



GCMS-QP2020 NX



GCMS-TQ8040 NX

综上，针对 PFAS 分析，岛津提供法规依从的 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 分析方案，同时针对水质分析可采用“PFAS 二高一自”特色应用方案，在合规的基础上，简化了前处理了，实现了更多分析目标物的同时分析；而 PFAS 非靶向筛查定性，拥有无与伦比的质量稳定性及分辨率的 LC-QTOF 是您的首选。

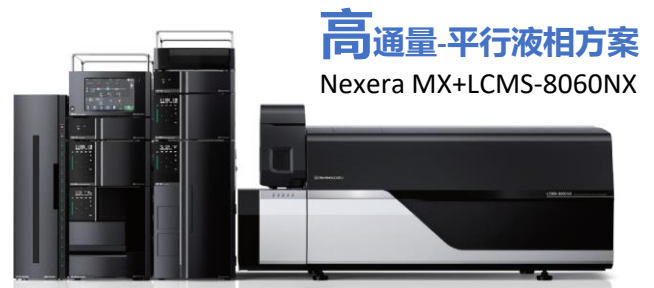


## 第 2 章 PFAS 方案聚焦



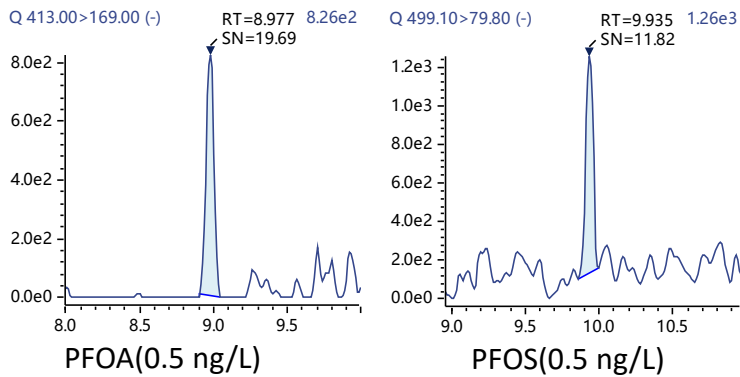
# 靶向定量-“两高一自”液质联用分析方案

传统的水质PFAS分析以离线SPE+LCMSMS方案为主，岛津推出“二高一自”PFAS特色应用方案：**高灵敏-直接进样方案**、**高通量-平行液相方案**、**自动化-On-line SPE分析方案**，水样无需离线SPE浓缩，直接上机，PFOA和PFOS轻松达到ppt级别灵敏度，是您开展合规检测和风险筛查的优选（GB 5750.8-2023, HJ 1333-2023, DB32/T4004-2021, EPA 537.1, EU2020/2184）。

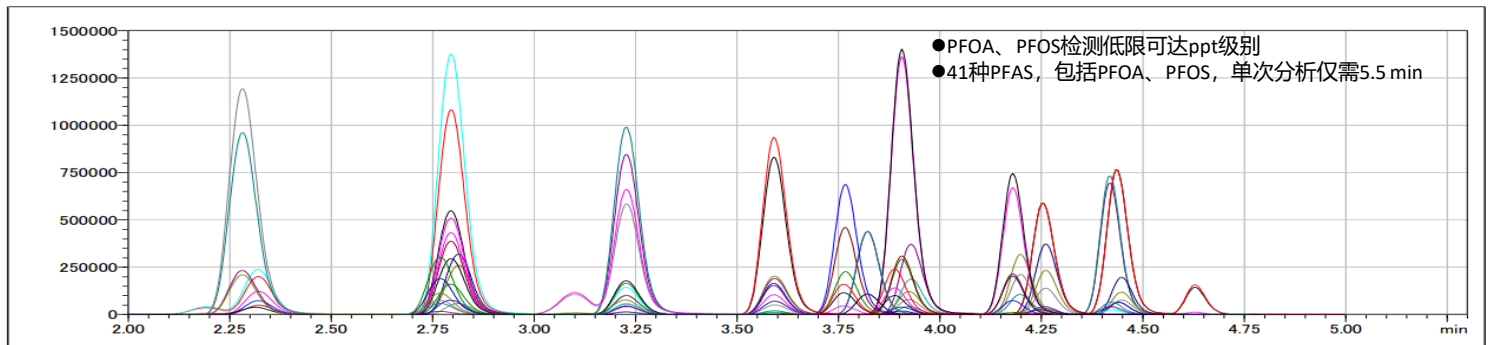


- 优异的灵敏度，PFOA和PFOS-0.5 ng/L
- 40种目标物+9种内标同时分析

- 单次分析时间5.5 min，两条流路交替分析，通量高；
- 41种目标物+9种内标同时分析



- 1mL样品直接上机，PFOA、PFOS线性低点0.2ng/L；
- 15 min分析46种目标物+9种内标

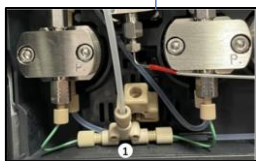


水质多种PFAS分析(高通量-平行液相)

## 全氟分析专用配件和方法包



Shimadzu LabTotal Vial for LC/LCMS  
P/N 227-34001-01



无氟化管路包  
P/N:S225-46100-41



延迟柱



PFASs MRM数据库，包含93种PFAS的MRM参数，68个目标+25个内标  
P/N: M232-07175-41



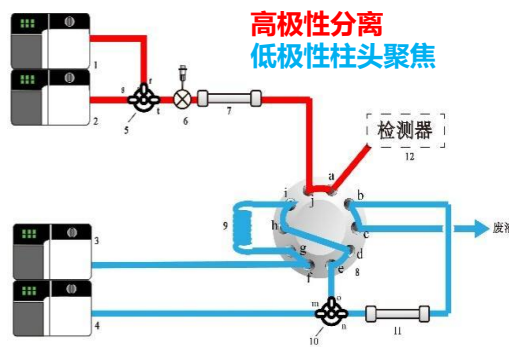
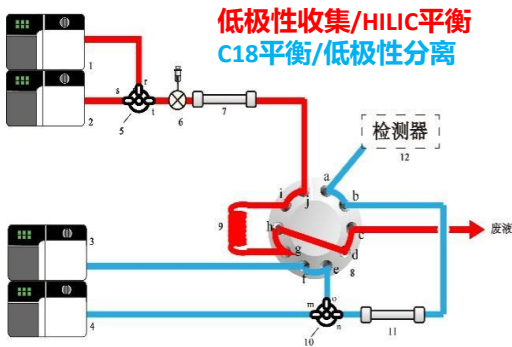
LC/MS/MS 饮用水中PFAS分析方法包(P/N: S225-45420-91)，覆盖EPA 533和537.1法规要求

# 靶向筛查-“全谱二维”快速筛查水中新污染物

- 新污染物包含持久性污染物、抗生素、内分泌干扰物等，种类多、数量庞大；
- LCMSMS技术是新污染物分析的主流技术；
- 全谱二维液相色谱，能在传统LCMSMS分析的基础上，进一步拓宽分析化合物极性范围。



- 一维HILIC+二维C18，拓宽分析化合物极性范围
- 岛津超快速扫描UF专利，满足多化合物同时分析需求



## 三大专利性技术

### 极性分流

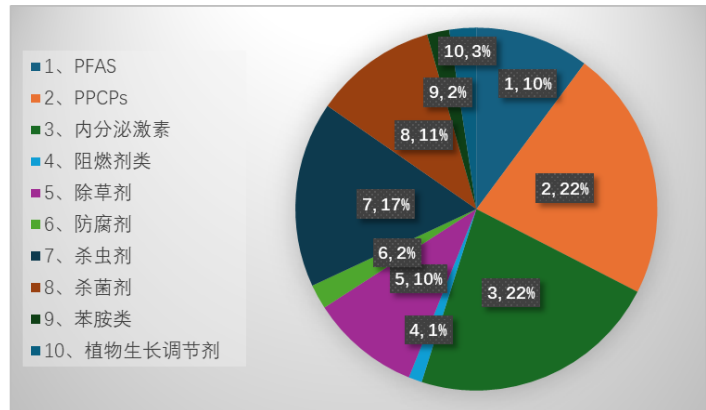
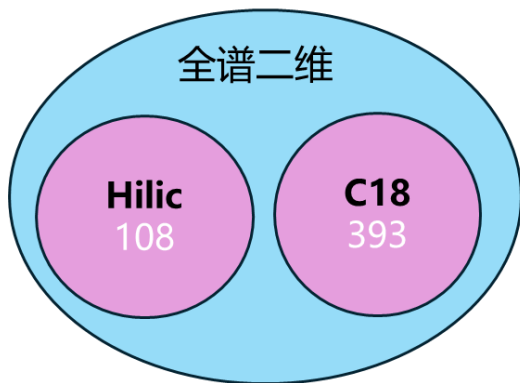
(授权专利: ZL 202010477040.0)

### 在线稀释

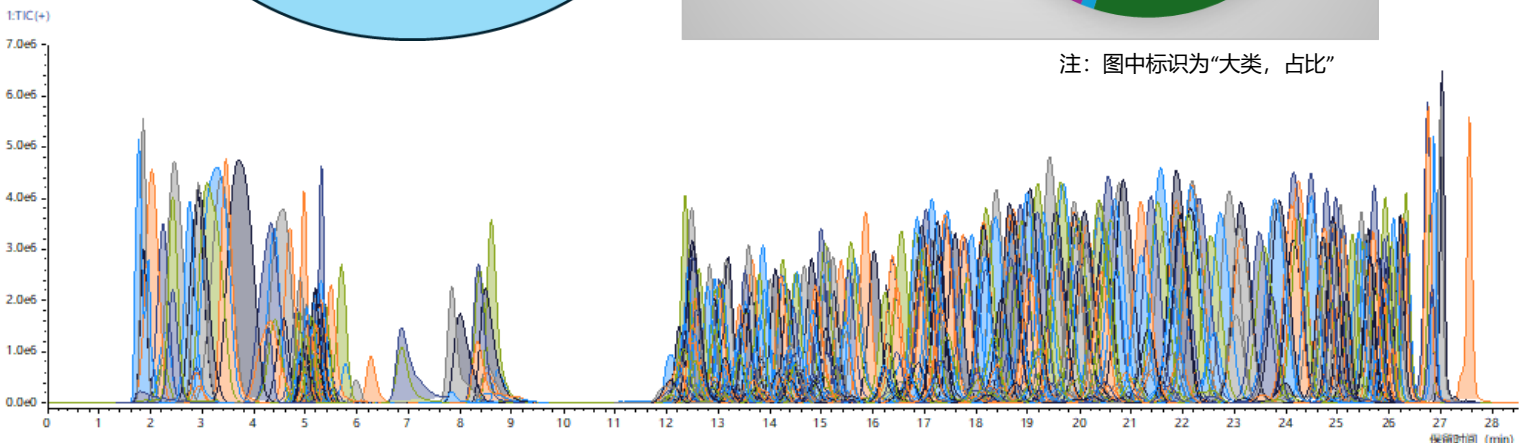
(授权专利: ZL 2014 1 0187543.9)

### 双重梯度

(授权专利: ZL 202110407632.X)



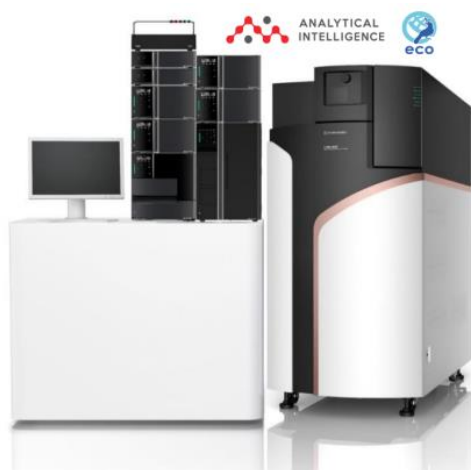
注: 图中标识为“大类, 占比”



501个新污染物标准溶液MRM色谱图

# 高分辨飞行时间质谱PFAS分析方案

- 对于不断出现的新型化学污染物，往往缺乏标准物质，甚至没有相关研究数据，传统目标物定性与定量方法已无法满足要求。
- 可用于高通量筛选、未知物鉴别的非靶向技术应运而生。高分辨质谱技术的高分辨率和精确度使得非靶向筛查识别的物质准确度越来越高。
- LCMS-9050作为岛津新一代高分辨液质联用仪，质量分辨率大于45000；质量范围宽，质量轴稳定，精确度高，全中文软件，在线搜库，未知成分鉴定更加方便准确。



## 性能卓越，迅捷非凡

- 准确：**sub-ppm级质量准确度
- 稳定：**长时间稳定，减少校正和维护
- 灵敏：**媲美三重四极杆的高灵敏度
- 快速：**最快每秒200张图谱采集
- 便捷：**在线搜库，未知物鉴定更方便

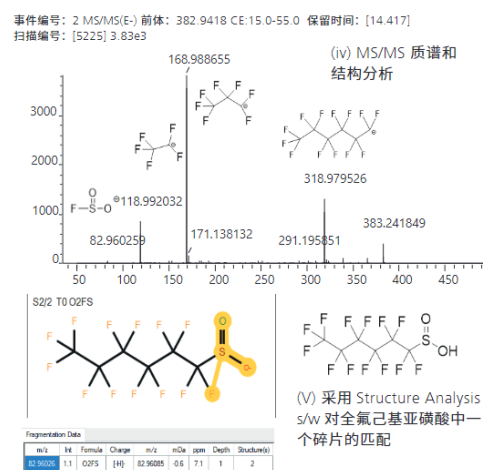
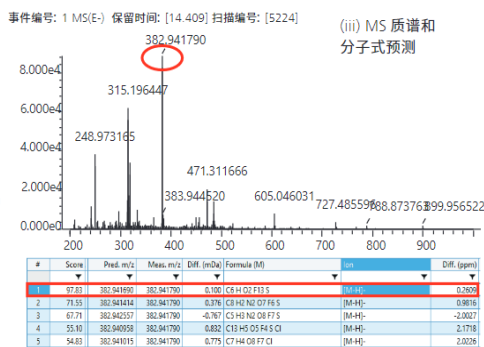
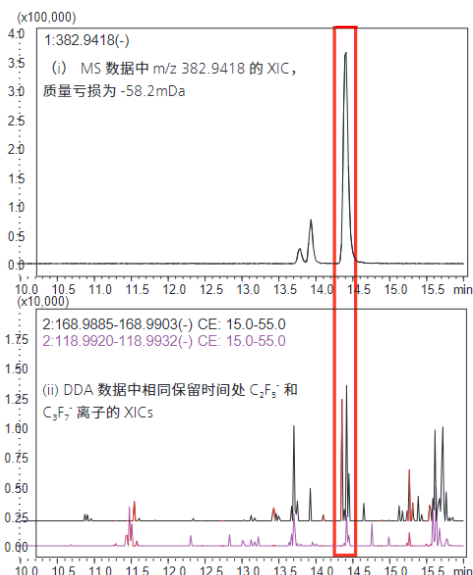


全面支持定性定量分析的软件

分子式和结构式推测功能

一键搜库功能

- 应用岛津LCMS-Q-TOF建立了对环境水中PFAS高效筛查方法，对多种已知及未知PFAS类化合物获得良好的检测结果。利用Q-TOF 精确的MS1及MS2质量数测定，结合质量亏损过滤及特征碎片离子，不仅可以筛查水中已知PFAS，还能发现未知的PFAS，与LC-MS/MS方法完美互补。



HRMS 全 MS 范围 & DDA 数据采集

PFAS 质量亏损过滤

检测诊断碎片

PFAS 分子式预测

结构表征

结构确认

LCMS-Q-TOF 鉴定未知PFAS 的流程

# 第 3 章 PFAS 应用方案



# 使用岛津 LCMS-8060NX 按照 ASTM D8421-22 方法，采用溶剂共进样方式对非饮用水中全氟和多氟烷基化合物（PFAS）进行分析

**摘要：**ASTM国际发布了ASTM D8421标准，用于检测非饮用水中的44种全氟和多氟烷基化合物及其24种标记同位素。该方法通过样品与甲醇混合提取、过滤后，利用液相色谱-串联质谱（LC/MS/MS）技术进行检测，最低报告限多为10 ng/L，线性范围为10 - 400 ng/L。为节省实验室工作，研究团队采用市售标准品和同位素混标优化方法，并优化了色谱条件以改善早洗脱化合物的峰形。应用报告显示，岛津LCMS-8060NX液相色谱质谱仪在ASTM D8421标准下的表现优异，满足或超过标准要求，且通过优化色谱条件，实现了所有分析物的高质量峰形。该仪器的高灵敏度为检测实验室提供了一种高效、准确、可靠的PFAS分析方案。

**关键词：**PFAS；LCMS-8060NX；ASTM D8421标准

## 技术特点：

- ❖ LCMS-8060NX 可轻松满足并超过 ASTM D8421 中 44 种 PFAS 和 24 种替代物的方法性能标准。
- ❖ 优化色谱和质谱条件，获得出色的峰形，从而提高精密度和准确度。
- ❖ ASTM D8421是一种经过ASTM验证的简单提取程序，用于分析废水样品中的PFAS。

ASTM国际发布了ASTM D8421<sup>[1]</sup>标准，用于分析非饮用水样品中的44种全氟和多氟烷基化合物以及24种标记同位素。该方法以1+1的样品和甲醇比例提取物质，过滤，然后使用液相色谱-串联质谱（LC/MS/MS）外标法测量目标化合物。大多数化合物的最低报告限值为10 ng/L，线性范围为10 - 400 ng/L。该方法要求实验室用纯化合物配制标准溶液。

为了节省实验室单独配制储备标准品的时间和

精力，我们使用市售标准品和标记同位素混标优化方法。此外，我们优化了色谱条件，使PFBA和PFPrA等早洗脱化合物能够获得更好的色谱峰形。

本应用报告总结了岛津LCMS-8060NX液相色谱质谱仪（LC/MS/MS）（图1）在ASTM D8421列出的所有分析物中的性能，结果达到或超过方法中的要求。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-8060NX（图 1）



图 1 岛津 LCMS-8060NX

## 1.2 分析条件

### 液相色谱条件

流动相 A : 2 mmol/L 醋酸铵水溶液/乙腈=95/5

流动相 B : 乙腈

延迟柱 : Shim-pack Scepter™ C18-120 (2.1 mm x 100 mm, 3 μm)

分析柱 : Shim-pack™ GIST-HP C18 (3.0 mm x 100 mm, 3 μm)

梯度 : (%B) 10% (0 min) =>22% (2.3-3.0 min); 45% (6.0 min) =>

80% (13.0 min) =>95%; (14.0-16 min) =>10% (16.01-20.0 min)

### 质谱条件

离子源 : IonFocus ESI

柱温箱温度 : 40 °C

流速 : 0.6 mL/min

进样量 : 25 μL

多次抽吸进样程序 : 共进样 25 μL 样品→25 μL 0.1%乙酸水溶液

接口温度 : 170 °C

探针位置 : +3 mm

雾化气流量 : 3 L/min

加热气流量 : 15 L/min

接口电压 : -0.5 kV (所有化合物的值相同)

D L 温度 : 200

加热块温度 : 300

干燥气流量 : 5 L/min

聚焦电压 : -2 kV (所有化合物的值相同)

## 1.3 材料和方法

将含有分析物和标记同位素(替代物)的储备标准溶液从市售混合储备标准溶液(Wellington 方法 1633 标准混合物)中稀释至每个分析物的校准曲线范围内,如表 1 所示。

用含有 0.1%乙酸的甲醇/水=50/50 (V:V) 配制单独的标准溶液,以获得表 2 所示的最终浓度。

表 1 列出了分析物信息和线性范围。检测方法的报告限值(RL)定义为校准曲线最低标准品浓度的整数倍。

表 1 D8421 分析物信息和线性范围列表

分析物名称	首字母缩略词	CAS 号	范围(ng/L)
全氟十四酸	PFTreA	376-06-7	10-400
全氟十三酸	PFTriA	72629-94-8	10-400
全氟十二酸	PFDaA	307-55-1	10-400
全氟十一酸	PFUnA	2058-94-8	10-400
全氟癸酸	PFDA	335-76-2	10-400
全氟壬酸	PFNA	375-95-1	10-400
全氟辛酸	PFOA	335-67-1	10-400

全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	10-400
全氟己酸	PFHxA	307-24-4	10-400
全氟戊酸	PFPeA	2706-90-3	50-1000
全氟丁酸	PFBA	375-22-4	50-1000
全氟癸烷磺酸	PFDS	335-77-3	10-400
全氟壬烷磺酸	PFNS	68259-12-1	10-400
全氟辛烷磺酸	PFOS	1763-23-1	10-400
全氟庚烷磺酸	PFHpS	375-92-8	10-400
全氟己烷磺酸	PFHxS	355-46-4	10-400
全氟戊烷磺酸	PFPeS	2706-91-4	10-400
全氟丁烷磺酸	PFBS	375-73-5	10-400
全氟辛烷磺酰胺	PFOSA	754-91-6	10-400
8:2 氟调聚物磺酸	8:2 FTS	39108-34-4	10-400
6:2 氟调聚物磺酸	6:2 FTS	27619-97-2	10-400
4:2 氟调聚物磺酸	4:2 FTS	757124-72-4	10-400
N-乙基全氟辛烷磺酰氨基乙酸	NEtFOSAA	2991-50-6	10-400
N-甲基全氟辛烷磺酰氨基乙酸	NMeFOSAA	2355-31-9	10-400
全氟十二烷磺酸	PFDoS	79780-39-5	10-400
N-甲基全氟辛烷磺酰胺	NMeFOSA	31506-32-8	10-400
N-乙基全氟辛烷磺酰胺	NEtFOSA	4151-50-2	10-400
N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙醇	NMeFOSE	24448-09-7	10-400
N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙醇	NEtFOSE	1691-99-2	10-400
六氟环氧丙烷二聚酸	HFPO-DA	13252-13-6	10-400
4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸	ADONA	919005-14-4	10-400
9-氯十六氟-3-氧杂壬烷-1-磺酸	9Cl-PF3ONS	756426-58-1	10-400
11-氯二十氟-3-氧杂十一烷-1-磺酸	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9	10-400
五氟丙酸	PFPrA	422-64-0	50-1000
全氟-3,6-二氧庚酸	NFDHA	151772-58-6	10-400
全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸	PFEESA	113507-82-7	10-400
全氟-3-甲氧基丙酸	PFMPA	377-73-1	10-400
全氟-4-甲氧基丁酸	PFMBA	863090-89-5	10-400
2H,2H,3H,3H-全氟己酸	3:3 FTCA	356-02-05	10-400
2H,2H,3H,3H-全氟辛酸	5:3 FTCA	914637-49-3	10-400
2H,2H,3H,3H-全氟癸酸	7:3 FTCA	812-70-4	10-400
2H-全氟-2-辛烯酸	FHUEA	70887-88-6	10-400
2H-全氟-2-癸烯酸	FOUEA	70887-84-2	10-400
双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂 <sup>+</sup>	HQ-115	90076-65-6	10-400
替代物			
全氟-n-[ <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ]丁酸	MPFBA	NA	10-400
全氟 0-n-[ <sup>13</sup> C <sub>5</sub> ]戊酸	M5PFPeA	NA	10-400
全氟-n-[1,2,3,4,6- <sup>13</sup> C <sub>5</sub> ]己酸	M5PFHxA	NA	10-400
全氟-n-[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ]庚酸	M4PFHpA	NA	10-400

全氟-n-[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ]辛酸	M8PFOA	NA	10-400
全氟-n-[ <sup>13</sup> C <sub>9</sub> ]壬酸	M9PFNA	NA	10-400
全氟-n-[1,2,3,4,5,6- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> ]癸酸	M6PFDA	NA	10-400
全氟-n-[1,2,3,4,5,6,7- <sup>13</sup> C <sub>7</sub> ]十一烷酸	M7PFUnA	NA	10-400
全氟-n-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ]十二烷酸	MPFDoA	NA	10-400
全氟-n-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ]十四烷酸	M2PFTreA	NA	10-400
全氟-1-[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ]辛酸磺酰胺	M8FOSA	NA	10-400
N-甲基-d <sub>3</sub> -全氟-1-辛烷磺酰胺基乙酸	D3-N-MeFOSAA	NA	10-400
N-乙基-d <sub>5</sub> -全氟-1-辛烷磺酰胺基乙酸	D5-N-EtFOSAA	NA	10-400
N-甲基-d <sub>3</sub> -全氟-1-辛烷磺酰胺	d-N-MeFOSA	NA	10-400
N-乙基-d <sub>5</sub> -全氟-1-辛烷磺酰胺	d-N-EtFOSA	NA	10-400
2-(N-甲基-d <sub>3</sub> -全氟-1-辛烷磺酰氨基)乙-d <sub>4</sub> -醇	d7-N-MeFOSE	NA	10-400
2-(N-乙基-d <sub>5</sub> -全氟-1-辛烷磺酰氨基)乙-d <sub>4</sub> -醇	D9-N-EtFOSE	NA	10-400
2,3,3,3-四氟-2-(1,1,2,2,3,3,3-七氟丙氧基- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> -丙酸	MHFPO-DA	NA	10-400
1H,1H,2H,2H-全氟-1-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ]己烷磺酸盐	M4:2FTS	NA	10-400
1H,1H,2H,2H-全氟-1-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ]辛烷磺酸盐	M6:2FTS	NA	10-400
1H,1H,2H,2H-全氟-1-[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ]癸烷磺酸盐	M8:2FTS	NA	10-400
全氟-1-[ <sup>13</sup> C <sub>8</sub> ]辛烷磺酸盐	M8PFOS	NA	10-400
全氟-1-[2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> ]丁磺酸盐	MPFBS	NA	10-400
全氟-1-[1,2,3- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> ]己烷磺酸盐	M3PFHxS	NA	10-400

红色化合物不在方法 1633 标准中，需要单独添加

表 2 每个分析物的校准曲线标准溶液 (CS) 的浓度 (ng/L)

	化合物	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7	CS8	CS9	CS10	CS11	CS12	CS13	CS14	CS15
分析物	所有分析物，除非另有说明	1	2.5	5	10	25	40	60	80	100	150	200	250	375	500	800
	PFPeA	2	5	10	20	50	80	120	160	200	300	400	500	750	1000	1600
	PFBA, 4:2-FTS, 6:2-FTS, 8:2-FTS	4	10	20	40	100	160	240	320	400	600	800	1000	1500	2000	3200
	PFPrA, 5:3 FTCA, 7:3 FTCA	5	12.5	25	50	125	200	300	400	500	750	1000	1250	1875	2500	4000
	NMeFOSE, NEtFOSE	10	25	50	100	250	400	600	800	1000	1500	2000	2500	3750	5000	8000

替代物	<sup>13</sup> C9-PFNA, <sup>13</sup> C6-PFDA, <sup>13</sup> C7-PFUnA, <sup>13</sup> C2-PFDoA, <sup>13</sup> C2-PFTreA	0.25	0.625	1.25	2.5	6.25	10	15	20	25	37.5	50	62.5	93.75	125	200
	<sup>13</sup> C5-PFHxA, <sup>13</sup> C4-PFHpA, <sup>13</sup> C8-PFOA, <sup>13</sup> C8-PFOSA, D3-NMeFOSA, D5-NEtFOSA, <sup>13</sup> C8-PFOS, <sup>13</sup> C3-PFBS, <sup>13</sup> C3-PFHxS	0.5	1.25	2.5	5	12.5	20	30	40	50	75	100	125	187.5	250	400
	<sup>13</sup> C5-PFPeA, <sup>13</sup> C2-4:2FTS, <sup>13</sup> C2-6:2FTS, <sup>13</sup> C2-8:2FTS, D3-NMeFOSAA, D5-NEtFOSAA	1	2.5	5	10	25	40	60	80	100	150	200	250	375	500	800
	<sup>13</sup> C4-PFBA, <sup>13</sup> C3-HFPO-DA	2	5	10	20	50	80	120	160	200	300	400	500	750	1000	1600
	D7-NMeFOSE, D9-NEtFOSE	5	12.5	25	50	125	200	300	400	500	750	1000	1250	1875	2500	4000

为了从市售储备溶液中获得校准曲线溶液，配制并分析了 15 个不同浓度的点，标准溶液未过滤，直接使用。根据分析物不同，仅使用方法规定范围内的，6 至 10 个点制作校准曲线。

配制储备溶液并储存在不含 PFAS 的聚丙烯 (PP) 容器中。在分析之前，将溶液充分摇匀，然后转移到 2 mL PP LC 样品瓶中，并在 24 小时内进行分析。如果让样品或标准品留在 LC 样品瓶中时间过长，一些 PFAS 化合物可能会沉降、上升、沉淀或在样品瓶表面吸附。为确保溶液混合均匀，获得最佳结果，在进样前对溶液进行涡旋处理。

### 1.5 样品制备

取 5 mL 样品，置于 15 mL 聚丙烯样品瓶中，加入替代物混合标准溶液，再加入 5 mL 甲醇，涡旋混合约 2 分钟。混合后，加入乙酸调节 pH 值至 4。将等分试样转移到 LC 样品瓶中，用带隔垫的岛津实验器材 (SGLC) 提供的 PP 样品瓶加盖，确认样品瓶中不含 PFAS。将校准曲线计算得到的浓度乘以 2，获得样品中的最终浓度。

## 2. 结果与讨论

之前的报告<sup>[3]</sup>描述了根据 ASTM D82722<sup>[2]</sup>标准，在 9 种废水基质中对该方法的特异性、线性、回收率和精密度进行的单一实验室验证。在本应用报告中，对进样方式、色谱柱和流速进行优化，以改善色谱峰形，尤其是早洗脱化合物的峰形，如 PFPrA 和 PFBA。将 25  $\mu$ L 样品与 25  $\mu$ L 0.1% 乙酸水溶液共进样显著改善了 PFPrA、PFBA 和 PFMPA 的峰形 (图 2)。实验结果表明，内径和粒径大，柱长长的色谱柱与高流速相结合，可实现更大的轴向扩散，从而改善峰形 (图 3)。

- ① Sample 25uL
- ② Sample 25uL + UPW 25uL co-injection
- ③ Sample 25uL + 0.1% AA/UPW 25uL co-injection

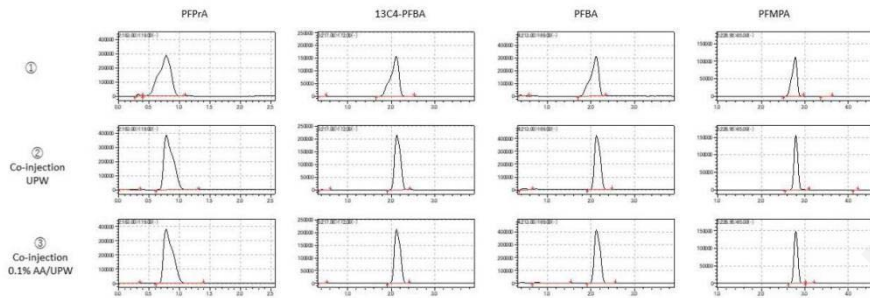


图 2 优化进样方式以改善峰形

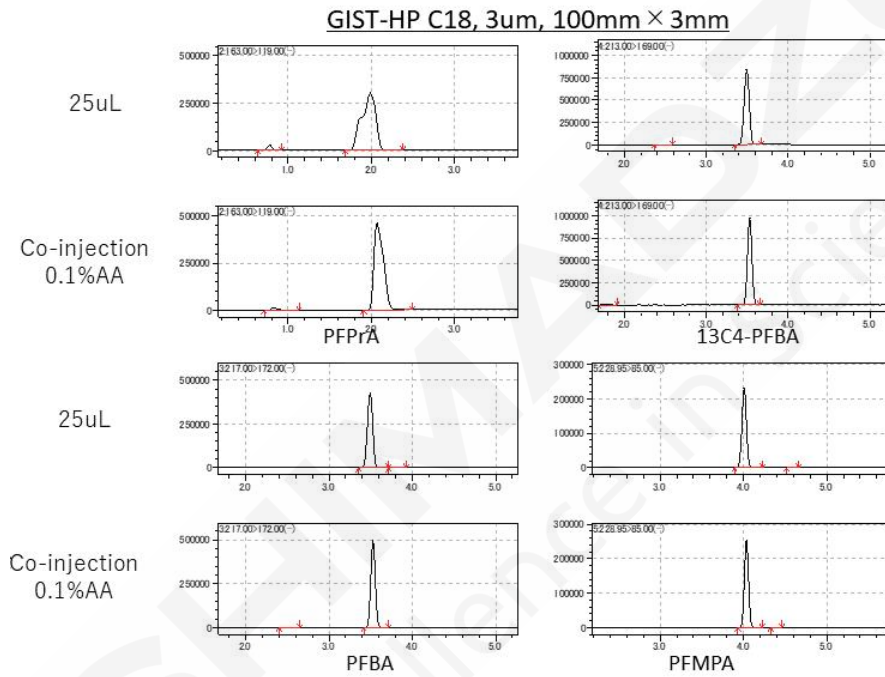
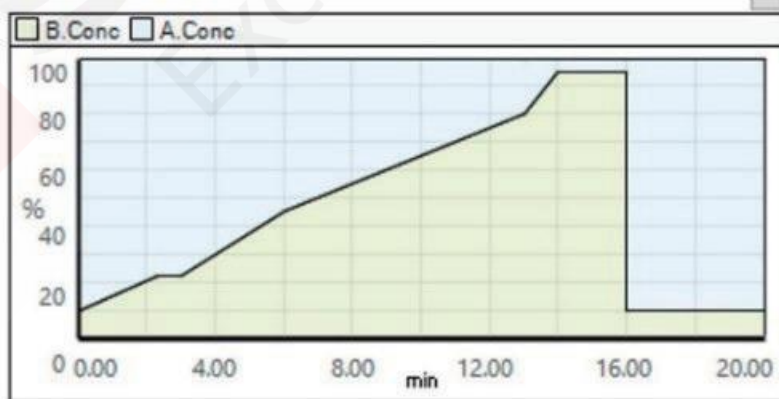


图 3 使用最终色谱柱和流速，直接进样和溶剂共进样的色谱图示例



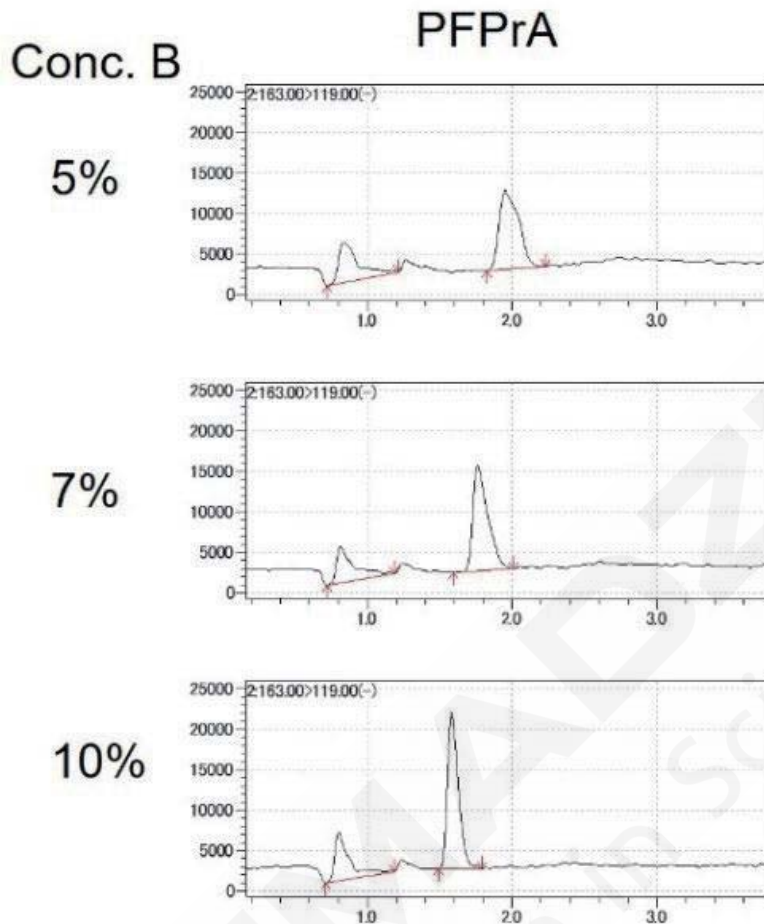


图 4 最早洗脱的峰 PFPrA 的色谱图和梯度程序

## 2.1 线性研究

使用岛津LabSolutions Insight数据处理软件, 获得每种分析物的校准曲线, %RSD小于30%, 符合ASTM D8421的要求。表3显示了校准数据、定量离子和定性离子的MRM通道(部分化合物只有一个通道)和保留时间。图5和图6显示了PFOA和PFOS的校准曲线及中间点标准溶液色谱图。

选择这些化合物是因为可能在废水中对其进行调节。此外, 图7和图8显示了PFPrA和NEtFOSE的校准曲线及中间点标准溶液色谱图, 选择这两个化合物是因为它们分别是最早和最晚洗脱的化合物。

表 3 校准数据汇总

化合物	定量离子	定性离子	保留时间 (min)	r <sup>2</sup>
PFTreA	712.95>668.95	712.95>169.00	11.756	0.9962
PFTriA	662.95>618.95	662.95>169.00	11.026	0.9978
PFDoA	612.95>568.95	612.95>319.00	10.286	0.9987
PFUnA	562.95>518.95	562.95>269.00	9.543	0.9991
PFDA	512.95>468.95	512.95>219.00	8.813	0.9967
PFNA	462.95>418.95	462.95>219.00	8.11	0.9921
PFOA	412.95>369.00	412.95>169.00	7.451	0.9929
PFHpA	362.95>319.00	362.95>169.00	6.807	0.9989
PFHxA	312.95>269.00	312.95>119.00	6.028	0.9976
PFPeA	263.00>219.00	263.00>69.00	4.728	0.9996

PFBA	213.00>169.00	----	3.026	0.9985
PFDS	598.90>79.95	598.90>98.95	10.785	0.9971
PFNS	548.95>79.95	548.95>98.95	10.033	0.9975
PFOS	498.95>79.95	498.95>98.95	9.275	0.9951
PFHpS	448.95>79.95	448.95>98.95	8.522	0.9951
PFHxS	398.95>79.95	398.95>98.95	7.783	0.9917
PFPeS	348.95>79.95	348.95>98.95	7.059	0.9917
PFBS	298.95>79.95	298.95>98.95	6.17	0.9990
PFOSA	497.95>77.95	497.95>477.95	11.075	0.9979
8:2FTS	526.95>506.95	526.95>80.90	8.426	0.9976
6:2FTS	426.95>406.95	426.95>80.90	7.148	0.9960
4:2FTS	326.95>306.95	326.95>80.90	5.678	0.9970
NEtFOSAA	584.00>418.95	584.00>526.00	9.01	0.9950
NMeFOSAA	569.95>418.95	569.95>482.95	8.703	0.9929
PFDoS	698.90>79.95	698.90>98.95	12.228	0.9959
NMeFOSA	511.95>219.00	511.95>169.00	13.556	0.9956
NEtFOSA	526.00>219.00	526.00>169.00	14.149	0.9988
NMeFOSE	616.00>59.00	----	13.246	0.9996
NEtFOSE	630.00>59.00	----	13.853	0.9998
HFPO-DA	285.00>169.00	285.00>185.00	6.365	0.9971
ADONA	376.95>251.00	376.95>85.00	7.064	0.9980
9Cl-PF3ONS	530.90>350.95	532.90>352.95	9.809	0.9994
11Cl-PF3OUdS	630.90>450.95	632.90>452.95	11.308	0.9994
PFPrA	163.00>119.00	----	1.589	0.9996
NFDHA	294.95>201.00	294.95>85.00	5.937	0.9953
PFEESA	314.95>135.00	314.95>82.95	6.628	0.9978
PFMPA	228.95>85.00	----	3.656	0.9981
PFMBA	278.95>85.00	----	5.279	0.9979
3:3 FTCA	241.00>177.00	241.00>117.00	3.804	0.9717
5:3 FTCA	341.00>237.00	341.00>217.00	6.375	0.9945
7:3 FTCA	441.00>317.00	441.00>337.00	7.752	0.9964
FHUEA	357.00>293.00	----	6.472	0.9962
FOUEA	456.95>393.00	----	7.704	0.9973
HQ-115	279.90>146.95	279.90>210.90	7.259	0.9988
<sup>13</sup> C4-PFBA_Surr	217.00>172.00	----	3.023	0.9982
<sup>13</sup> C5-PFPeA_Surr	268.00>223.00	----	4.726	0.9976
<sup>13</sup> C5-PFHxA_Surr	318.00>273.00	318.00>120.00	6.026	0.9972
<sup>13</sup> C4-PFHpA_Surr	367.00>322.00	----	6.806	0.9994
<sup>13</sup> C8-PFOA_Surr	421.00>376.00	----	7.45	0.9959

<sup>13</sup> C9-PFNA_Surr	472.00>427.00	----	8.108	0.9947
<sup>13</sup> C6-PFDA_Surr	519.00>474.00	----	8.81	0.9989
<sup>13</sup> C7-PFUnA_Surr	570.00>525.00	----	9.541	0.9979
<sup>13</sup> C2-PFDoA_Surr	614.95>569.95	----	10.285	0.9968
<sup>13</sup> C2-PFTreA_Surr	714.95>669.95	----	11.755	0.9952
<sup>13</sup> C8-PFOSA_Surr	505.95>77.95	----	11.077	0.9983
D3-NMeFOSAA_Surr	573.00>418.95	----	8.697	0.9933
D5-NEtFOSAA_Surr	589.00>418.95	----	9	0.9976
D3-NMeFOSA_Surr	515.00>219.00	515.00>168.90	13.548	0.9993
D5-NEtFOSA_Surr	531.00>219.00	531.00>168.90	14.131	0.9983
D7-NMeFOSE_Surr	623.05>59.00	----	13.206	0.9957
D9-NEtFOSE_Surr	639.10>59.00	----	13.807	0.9994
<sup>13</sup> C3-HFPO-DA_Surr	287.00>169.00	284.90>185.00	6.363	0.9921
<sup>13</sup> C2-4:2FTS_Surr	329.00>308.95	329.00>80.90	5.678	0.9943
<sup>13</sup> C2-6:2FTS_Surr	428.95>408.95	428.95>80.90	7.147	0.9903
<sup>13</sup> C2-8:2FTS_Surr	528.95>508.95	528.95>80.90	8.425	0.9956
<sup>13</sup> C8-PFOS_Surr	506.95>79.95	506.95>98.95	9.274	0.9966
<sup>13</sup> C3-PFBS_Surr	301.95>79.95	301.95>98.95	6.17	0.9953
<sup>13</sup> C3-PFHxS_Surr	401.95>79.95	401.95>98.95	7.782	0.9921

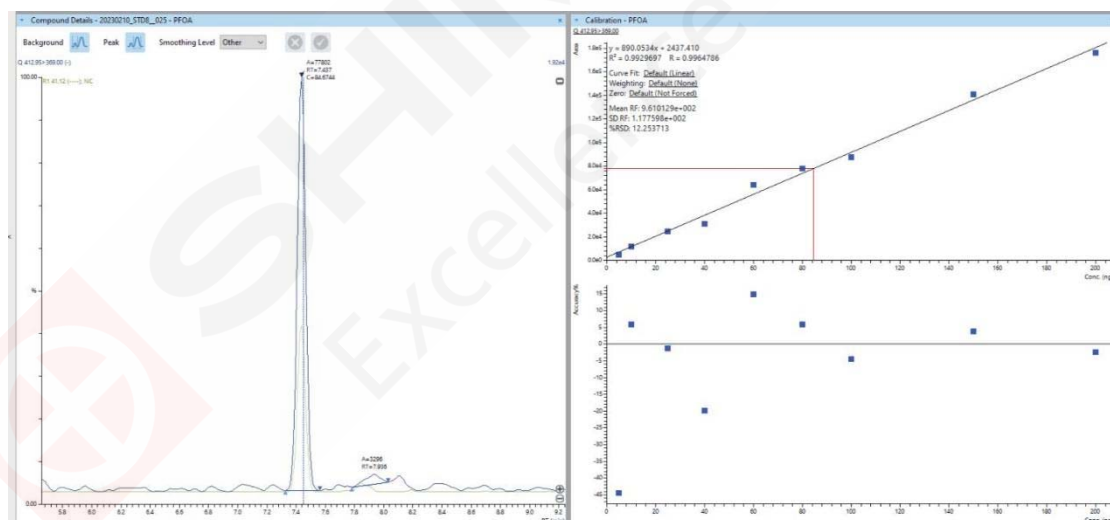


图 5 PFOA 的校准曲线和中间点标准溶液色谱图

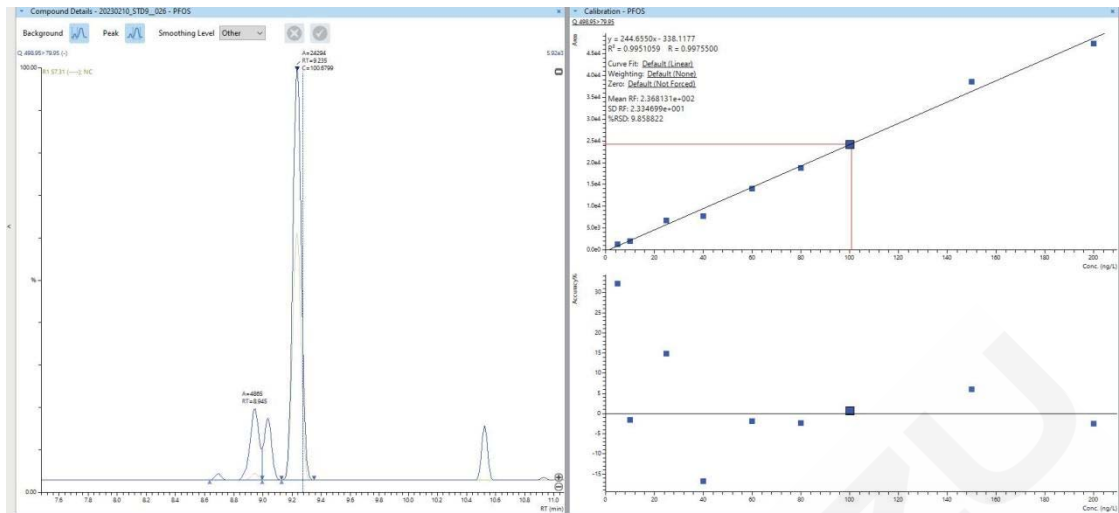


图 6 PFOS 的校准曲线和中间点标准溶液色谱图

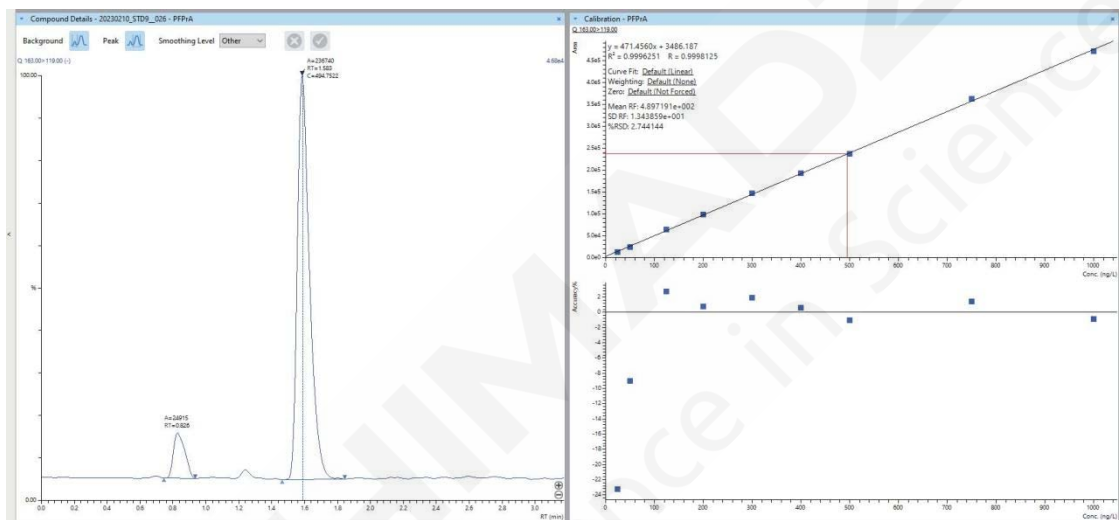


图 7 PFPrA 的校准曲线和中间点标准溶液色谱图

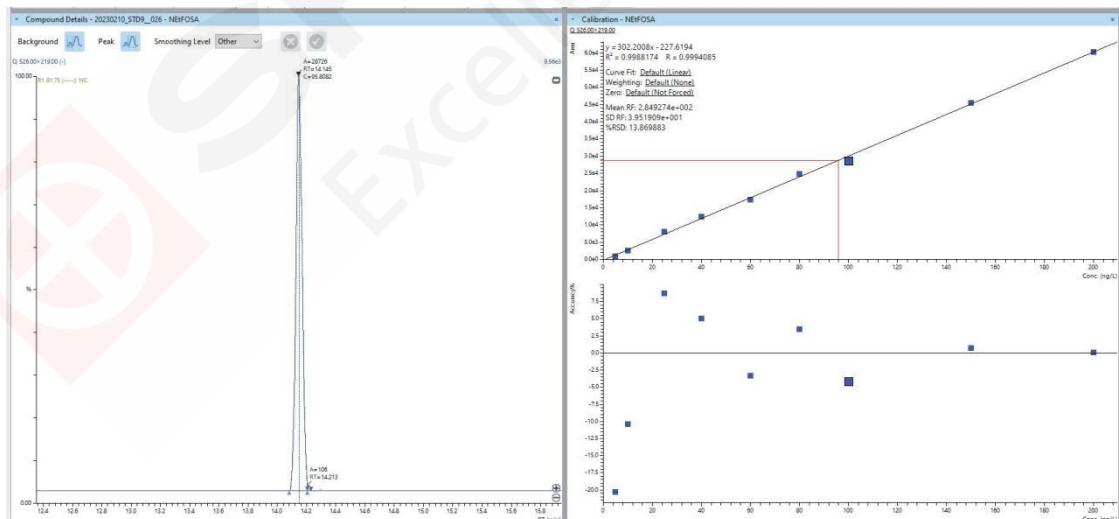


图 8 NETFOSE 的校准曲线和中间点标准溶液色谱图

## 2.2 回收率和重复性研究

分别在试剂水和废水中按照表 4 所示浓度加标四次，评估回收率和重复性。测得结果减去未加标样品基质中发现的天然 PFAS 后计算回收率。这些数据完全在 ASTM D8421 方法的回收率在 70 -130%之间和

RSD≤30%范围内。

表 4 试剂水和废水中的回收率和重复性

化合物	加标浓度 (ppt)	试剂水回收率%	试剂水%RSD (n=4)	废水回收率%	废水%RSD (n=4)
PFTreA	160	110	3.76	119	2.71
PFTriA	160	109	2.08	79.9	4.82
PFDoA	160	104	4.33	107	4.6
PFUnA	160	113	5.53	105	2.49
PFDA	160	113	2.67	102	4.5
PFNA	160	113	6.71	107	2.34
PFOA	160	111	7.52	112	5.7
PFHpA	160	116	4.13	108	4.46
PFHxA	160	114	6.83	115	3.41
PFPeA	320	106	4.37	108	2.47
PFBA	640	107	0.55	108	2.06
PFDS	160	112	8.89	112	3.73
PFNS	160	113	3.72	116	5.58
PFOS	160	110	3.83	122	4.02
PFHpS	160	115	6.09	102	6.91
PFHxS	160	113	5.93	113	13.15
PFPeS	160	124	4.94	119	9.49
PFBS	160	109	4.59	114	5.12
PFOSA	160	101	2.44	100	4.59
8:2FTS	640	113	6.24	103	4.97
6:2FTS	640	119	3.2	107	3.3
4:2FTS	640	121	0.7	100	2.47
NEtFOSAA	160	113	7.5	89.4	10.15
NMeFOSAA	160	111	13.35	88.0	7.42
PFDoS	160	106	5.23	108	9.31
NMeFOSA	160	102	3.68	91.5	5.59
NEtFOSA	160	100	0.73	90.5	3.33
NMeFOSE	1600	97.2	0.34	93.6	0.94
NEtFOSE	1600	96.8	0.9	93.5	1.39
HFPO-DA	160	109	2.35	112	9.66
ADONA	160	110	1.01	104	4.22
9Cl-PF3ONS	160	111	2.01	111	1.92
11Cl-PF3OUdS	160	112	3.59	111	2.78
PFPrA	800	108	1.8	105	0.77
NFDHA	160	107	9.13	110	4.16
PFEESA	160	112	4.71	115	4.45
PFMPA	160	106	2.37	102	5.83
PFMBA	160	113	7.07	115	2.55
3:3 FTCA	160	87.1	20.57	94.8	14.52
5:3 FTCA	800	95.7	6.91	90.4	4.22
7:3 FTCA	800	92.5	2.56	88.8	2.73
FHUEA	160	99.1	3.91	95.3	2.16
FOUEA	160	102	4.2	97.2	3.5

HQ-115	160	112	2.56	111	0.78
替代物					
<sup>13</sup> C4-PFBA_Surr	320	102	1.7	96.4	2.88
<sup>13</sup> C5-PFPeA_Surr	160	108	6.03	96.4	3.36
<sup>13</sup> C5-PFHxA_Surr	80	110	3.7	101	5.35
<sup>13</sup> C4-PFHpA_Surr	80	104	6.43	105	5.99
<sup>13</sup> C8-PFOA_Surr	80	107	11.32	100	10.19
<sup>13</sup> C9-PFNA_Surr	40	98.2	13.76	92.2	17.29
<sup>13</sup> C6-PFDA_Surr	40	106	5.74	96.5	8.59
<sup>13</sup> C7-PFUnA_Surr	40	98.6	6.01	90.8	6.68
<sup>13</sup> C2-PFDoA_Surr	40	96.1	4.31	94.9	5.43
<sup>13</sup> C2-PFTreA_Surr	40	98.9	10.44	119	9.46
<sup>13</sup> C8-PFOSA_Surr	80	92.2	2.22	91.4	6.54
D3-NMeFOSAA_Surr	160	98.4	3.95	90.6	6.56
D5-NEtFOSAA_Surr	160	95.0	3.55	81.3	3.26
D3-NMeFOSA_Surr	80	89.3	12.1	82.6	8.57
D5-NEtFOSA_Surr	80	90.5	8.83	84.2	8.94
D7-NMeFOSE_Surr	800	88.8	0.49	85.4	1.68
D9-NEtFOSE_Surr	800	89.6	0.97	85.9	1.49
<sup>13</sup> C3-HFPO-DA_Surr	320	103	3.19	101	8.25
<sup>13</sup> C2-4:2FTS_Surr	160	116	3.15	96.2	6.88
<sup>13</sup> C2-6:2FTS_Surr	160	119	2.25	97.3	5.65
<sup>13</sup> C2-8:2FTS_Surr	160	104	0.73	97.4	7.53
<sup>13</sup> C8-PFOS_Surr	80	103	9.45	105	9.61
<sup>13</sup> C3-PFBS_Surr	80	121	5.06	94.0	6.33
<sup>13</sup> C3-PFHxS_Surr	80	116	9.99	108	6.65

### 3 结论

本应用报告展示了使用岛津LCMS-8060NX液相色谱质谱仪（LC/MS/MS）按ASTM D8421方法对非饮用水中的44种PFAS和24种替代物进行的分析。通过优化色谱条件，即使是最早洗脱的化合物（如PFPrA和PFBA），也能获得出色的峰形。

岛津LCMS-8060NX的高度灵敏轻松超越ASTM方法的性能标准，为检测实验室提供一种高度准确、可靠、可重复的废水样品中PFAS的分析方案。

### 参考文献

- [1]ASTM Test Method D8241 Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous Matrices by Co- solvation followed by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)
- [2]ASTM Standard D8272-19 -Standard Guide for Development and Optimization of D19 Chemical Analysis Methods Intended for EPA Compliance Reporting / ASTM International / West Conshohocken / PA / 2020 / 10.1520/D8272-19/
- [3]Lipps, W., ASTM D8421-22 Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous Matrices by Co- solvation followed by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS), Shimadzu Whitepaper, August 2023.

# 利用 LCMS-8050 三重四极杆质谱仪分析 EPA M8327 中规定的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS)

**摘要:** 美国环境保护署 (EPA) 最近公布了 SW-8468327 方法草案, 用于分析地下水、地表水和废水中的 PFAS。目前尚无其它可用于分析复杂基质中 PFAS 的 EPA 方法; 因此, 该方法的最终版本将提供一种用于监测非饮用水中限定 PFAS 的工具。本应用报告表 LCMS-8050 符合并超过了本方法中规定的“质量保证和质量控制”标准。所有分析物的定量限为 5ppt 及以下。最终, 这项工作为解决非饮用水中少量 PFAS 的定量问题提供了一个快速、耐受性好的解决方案。

**关键词:** 全氟和多氟化烷基化合物; PFAS; 全氟化合物; PFCs; PFOA; PFOS; 持久性有机污染物; POPs; 三重四极杆; 废水; 地下水; 地表水; EPA8327 方法; ASTM D7979

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一组广泛用于消费品 (如食品包装材料和非粘性涂料) 和工业应用 (泡沫灭火剂、聚合物或塑料生产) 的人工化学品。它们具有独特的性质, 如高度稳定性和抗降解性<sup>[1]</sup>, 加上它们的广泛使用, 导致了 PFAS 在环境中积累。

PFAS 系列物质包含 4000 多种化学物质, 它们的共同之处在于都有一个全氟或多氟化的碳骨架化合物。由于它们对人类和生态系统潜在的有害影响, 美国已不再生产 PFOA 和 PFOS, 这就催生了替代化学品的引进。为了准确定量进入环境的低水平 (低至 ng/L) 残留和替代 PFAS, 同时考虑它们对人类和生态系统的影响以及它们的油、水不相溶性, 需要

耐用和快速的分析方法。

目前正在针对 PFAS 对人体健康的不良影响<sup>[2-6]</sup> 进行研究。许多研究已经将 PFOA 和 PFOS 与生殖损伤、肝和肾损伤以及免疫系统减弱联系起来。PFAS 暴露也与胆固醇水平升高有关。

本应用报告提供了一种基于岛津 LCMS-8050 的快速、耐受性好的解决方案, 适用于 EPA8327 方法中列出的所有分析物。结果表明: 该仪器的性能超过了 EPA 方法草案中概述的要求。最重要的是, 结果证明目前实验室以 ASTM D7979 方法来分析样品,<sup>[7-8]</sup> 使用超高速 LC-MS/MS (UFMS™) 分析环境样品中的 PFAS, 可以轻松更新其工作流程以实现 EPA8327 方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-8050

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

分析柱: Shim-pack GIST Phenyl-Hexyl (2.1 mm I.D. × 100 mm, 3 μm) 件号 227-30713-03

溶剂延迟柱: Shim-pack XR-ODS (3 mm I.D. × 5 mm, 2.2 μm) 件号 228-41606-92

柱温箱温度: 40 °C

进样量: 30 μL

流动相 A : 20 mmol 的醋酸铵与 5% (v/v) 的乙腈

流动相 B : 10 mmol 的醋酸铵与 95% (v/v) 的乙腈

流速梯度 : 0.3 mL/Min

运行时间: 21分钟

### 质谱条件

雾化气流量: 5 L/min

加热模块温度: 200 °C

加热气流量: 15 L/Min

干燥气流量 : 5 L/min

接口温度 : 300 °C

采集周期时间: 21 min

去溶剂化线温度: 100 °C

总MRM: 66

表 1 梯度洗脱条件

梯度	时间 (分钟)	% B
	0	0
	1	20
	6	50
	14	100
	17	100
	18	0
	21	0

### 1.3 化合物信息

EPA 8327 方法可对溶剂、地下水、地表水和废水中的 24 种目标 PFAS 化合物和 19 种替代物进行分析。表 2 列出了目标化合物及其各自的首字母缩略词、替代化合物及其化学分类。有关本应用报告的其余部分，请参阅表 2 中的首字母缩略词。

表 2 本方法包括目标分析物、替代物、首字母缩略词和 CAS 号

分析物	首字母缩略词	CAS 号	替代物
<b>磺酸</b>			
全氟丁基磺酸	PFBS	29420-49-3	<sup>13</sup> C3-PFBS
全氟己基磺酸	PFHxS	3871-99-6	<sup>13</sup> C3-PFhS
全氟辛基磺酸	PFOS	1763-23-1	<sup>13</sup> C8-PFOS
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己烷磺酸	4:2 FTS	757124-72-4	<sup>13</sup> C2-4:2 FTS
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛烷磺酸	6:2 FTS	27619-97-2	<sup>13</sup> C2-6:2 FTS
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟癸烷磺酸	8:2 FTS	39108-34-4	<sup>13</sup> C2-8:2 FTS
全氟 -1- 戊烷磺酸	L-PFPeS	706-91-4	-
全氟 -1- 庚烷磺酸	L-PFHpS	375-92-8	-
全氟 -1- 壬烷磺酸	L-PFNs	68259-12-1	-
全氟 -1- 癸烷磺酸	L-PFDS	2806-15-7	-
<b>羧酸</b>			
全氟丁酸	PFBA	375-22-4	<sup>13</sup> C4-PFBA
全氟戊酸	PFPeA	2706-90-3	<sup>13</sup> C5-PFPeA
全氟己酸	PFHxA	307-24-4	<sup>13</sup> C5-PFHxA
全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	<sup>13</sup> C4-PFHpA
全氟辛酸	PFOA	335-67-1	<sup>13</sup> C8-PFOA
全氟壬酸	PFNA	375-95-1	<sup>13</sup> C9-PFNA
全氟癸酸	PFDA	335-76-2	<sup>13</sup> C6-PFDA
全氟十一酸	PFUnA	2058-94-8	<sup>13</sup> C7-PFUnA

全氟十二酸	PFD <sub>12</sub> OA	307-55-1	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFD <sub>12</sub> OA
全氟十三酸	PFTriA	72629-94-8	-
全氟十四酸	PFTreA	376-06-7	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTreA
磺胺类和磺胺乙酸			
N- 乙基全氟 -1- 辛基磺酰胺乙酸	N-EtFOSAA	2991-50-6	D3-N-EtFOSAA
N- 甲基全氟 -1- 辛基磺酰胺乙酸	N-MeFOSAA	2355-31-9	D3-N-MeFOSAA
全氟 -1- 辛基磺酰胺	FOSA	754-91-6	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOSA

#### 1.4 方法

本应用报告描述并展示了岛津LCMS-8050用于EPA M8327草案 (截至2019年9月) 所述的溶剂、地下水、地表水和废水基质中的43种PFAS、24种目标物和19种替代物进行分析的性能。EPA提供了一系列的耗材, 包括: 15 mL的聚丙烯 (PP) 管、分析柱、延迟柱、PFAS精密度和回收率标准品 (Wellington)、标记PFAS的提取标准品 (Wellington)、2 mL的认证琥珀玻璃瓶、2 mL瓶的PP无隔片盖子、GXF/GHP 0.2 μm注射器滤膜和10 mL的金属鲁尔锁紧头全玻璃注射器。

使用与岛津Shim-pack GIST Phenyl-Hexyl (2.1×100 mm, 粒径3.0 μm) 类似的分析柱, 以及用作延迟柱的岛津Shim-pack XR-ODS (50 mm x 3.0 mm x 2.2 μm, 岛津件号: 228-41606-92), 对所有的PFAS化合物 (岛津件号: 227-30713-03) 进行分析。使用流动注射 (FIA) 法, 对所有化合物进行了多反应监测条件 (MRM) 的优化。

流动相A由20 mM的醋酸铵与95:5的H<sub>2</sub>O:ACN溶液组成。流动相B由10 mM的醋酸铵与95:5的ACN:H<sub>2</sub>O溶液组成。各浓度水平标准品的进样量都是30 μL。所用流速为0.3 mL/min。调整色谱条件, 在尽可能短的时间内获得最大的峰分离度, 并且共流出的同分异构体最少。每次进样的总运行时间为21分钟, 包括重新平衡延迟柱和分析柱。总运行时间为21分钟, 包括最后一次用高浓度的乙腈清洗色谱柱, 清除残留污染物, 并在开始下一次运行前恢复色谱柱的性能。如果需要定量浓度, 可以很轻松地改动该方法, 采用同位素稀释或内部校准法。

采用岛津Nexera UHPLC系统和LCMS-8050三重四极杆质谱仪进行LC/MS/MS分析。本研究的进样量为30 μL。表2详细介绍了LC/MS/MS参数。

全氟调聚酸 (作为[M-H]<sup>-</sup>和[M-HF-H]<sup>-</sup>观察) 可以得到m/z与不饱和全氟调聚酸相同的离子。即使在优化色谱条件下, 这些化合物的保留时间也几乎相同。ESI加热器温度降低, 减少了HF丢失, 并最大限度地减少了全氟调聚酸的误判。根据所应用的类型, 温度条件可能会有所不同。

所有化合物参数, 包括前体离子、产物离子和碰撞能量都使用FIA进行优化, 使用LabSolutions软件自动优化。对于表3 中列出的大多数化合物, 至少有两个MRM通道。

表 3 MRM 通道、保留时间和碰撞能量

成分	保留时间 (分钟)	通道 (m/z)	碰撞能量 (V)
PFBA	3.341	213 > 169	9
MPFBA	3.341	217 > 172	9
PFPeA	3.941	263 > 219	8
M5PFPeA	3.940	268 > 223	8
4-2 FTS	4.444	327 > 307	18
		327 > 81	35
M4-2 FTS	4.442	329 > 309	20

PFHxA	4.683	313 > 269 313 >119	9 21
M5PFHxA	4.680	318 > 273	11
PFBS	4.709	299 > 80 299 >99	30 28
M3PFBS	4.813	302 > 80	34
PFHpA	5.401	363 > 319 363 >169	9 16
M4PFHpA	5.400	367 > 322	10
PFPeS	5.606	349 > 80 349 >99	42 30
6-2 FTS	5.797	427 > 407 427 >81	23 39
M6-2 FTS	5.799	429 >409	22
PFOA	6.048	413 > 369 413 >169	10 17
M8PFOA	6.051	421 > 376	10
PFHxS	6.305	399 > 80 399 >99	43 22
M3PFHxS	6.306	402 > 80 403 >84	49 49
PFNA	6.642	463 > 419 463 >219	11 16
M9PFNA	6.641	472 > 427	12
8-2 FTS	6.927	527 > 507 527 >81	26 49
M8-2 FTS	6.928	529 > 509 527 >81	26 49
PFHpS	6.928	449 > 80 449 >99	51 37
N-MeFOSAA	7.254	570 > 419 570 >483	21 16
d3M N-MeFOSAA	7.243	573 > 419	20
PFDA	7.189	513 > 468.9 413 >219	11 17
M6PFDA	7.188	519 > 474	11
N-EtFOSAA	7.469	584 > 419 584 >483	20 16
M N-EtFOSAA	7.463	589 > 419	21
PFOS	7.483	499 > 80 499 >99	54 38
M8PHOS	7.484	507 > 80	55

PFUdA	7.697	563 > 519	12
		563 > 269	16
M7PFUdA	7.695	570 > 525	12
PFNS	8.009	549 > 80	54
		549 > 99	44
PFDoA	8.181	613 > 569	12
		613 > 169	21
MPFDoA	8.179	615 > 570	11
FOSA	8.498	498 > 78	43
M8FOSA	8.498	506 > 78	48
PFDS	8.523	599 > 80	55
		599 > 99	50
PFTriA	8.662	663 > 619	12
		663 > 169	27
PFTeDA	9.155	713 > 669	13
		713 > 169	27
M2PFTeDA	9.130	715 > 670	15

### 1.5 校准标准品

研究使用Wellington Laboratories提供的标准品（产品编号：PFAC-24PAR和MPFAC-24ES）。以95:5的乙腈:水作为稀释剂，将标准品稀释成EPA8327方法第7.4节规定的标准工作液。使用标准工作液建立线性范围5-200 ppt的标准曲线工作液样品由50:50的水:甲醇溶液含0.1 %乙酸组成，以保持与实际样品一致（参见样品制备）标准曲线样品进样前不过滤。

### 1.6 样品制备

将溶剂水、地表水、地下水和废水用EPA8327方法进行检测。报告结果及讨论部分展示了代表性色谱图及每个被测基质结果。样品用甲醇和0.1 %乙酸（50:50）稀释，加入同位素标记的替代物，涡旋处理2分钟。然后通过0.2  $\mu\text{m}$ 的注射器滤膜过滤样品，进行LC/MS/MS分析。

## 3. 结论

众所周知，PFAS可以存在于溶剂、玻璃器皿、移液管、导管、脱气机和LC-MS/MS仪器的其它部件中。通过在溶剂和样品阀之间放置一个延迟柱，将样品中的PFAS与LC系统中的PFAS分离，从而消除来自LC系统的PFAS污染。所有用于研究的用品都无PFAS污染。为了监测不受污染的情况，每批次开始时进样两份空白样品：系统不进样（空气进样，如图1所示）和试剂空白（超纯水：甲醇（50:50）中0.1 %的乙酸，如图2所示）。图1和图2中的数据表明用于分析的仪器和材料中不含PFAS。

使用九点标准曲线对所有PFAS目标物进行校准，线性范围在5 ng/L-200 ng/L之间。曲线的线性使用1/x加权系数，不强制过原点。所有的化合物或通道都具有很好的线性，其相关系数（ $r^2$ ）大于0.99。各标准品的校准误差均在 $\pm 30\%$ 以内。图3显示了5 ng/L标准品的总离子流图和MRM色谱图；该图展示了标准曲线中最低浓度下目标物的分离和峰形。图4显示了EPA8327方法草案中所有PFAS目标物和替代化合物在80 ng/L下的中间浓度水平标准品的色谱图，并证实了峰形在高浓度下保持不变。

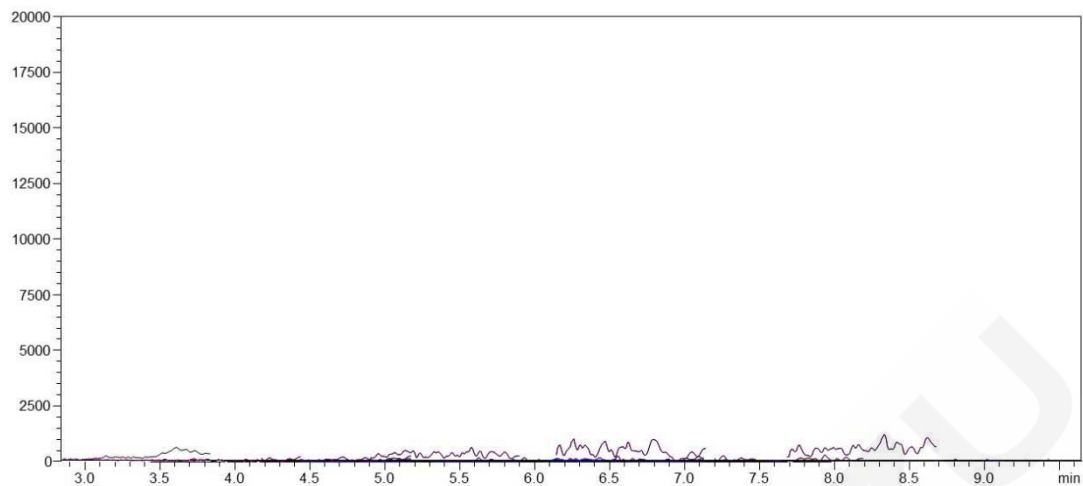


图 1 不进样空白的 TIC 色谱图

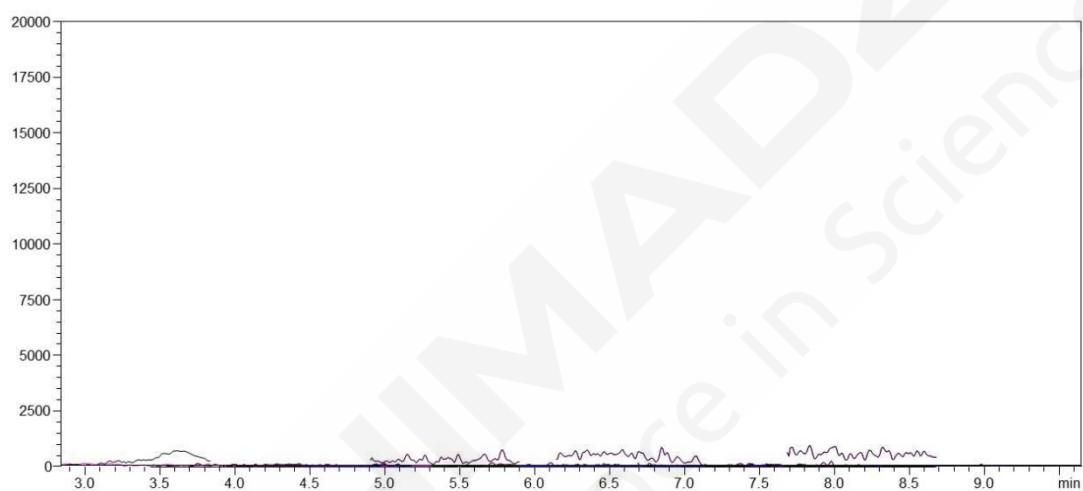


图 2 试剂空白在 50:50 的甲醇:H2O 和 0.1%乙酸中的 TIC 色谱图

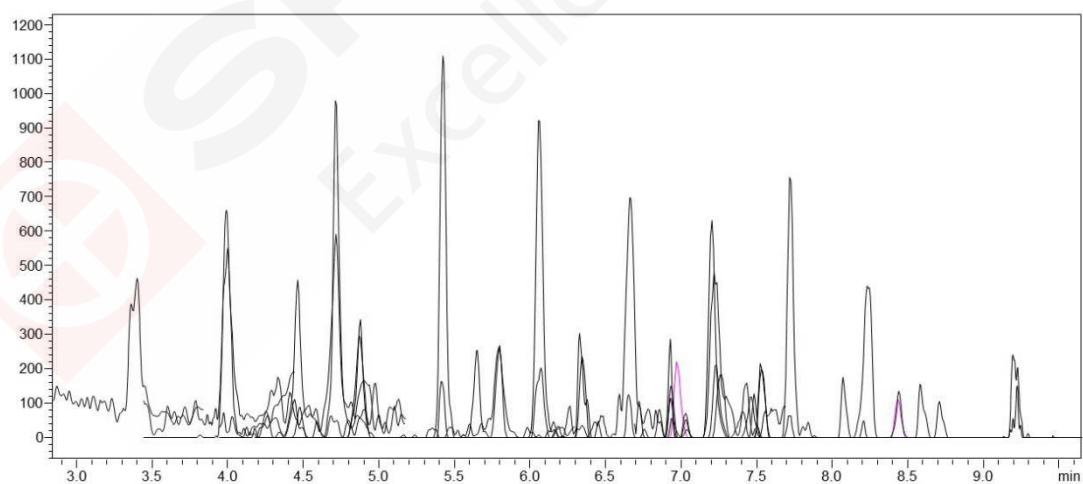


图 3 EPA8327 方法中所有 PFAS 在最低校准曲线浓度 (5 ppt) 下的 TIC (黑色) 色谱图和 MRM 通道 (其它颜色)

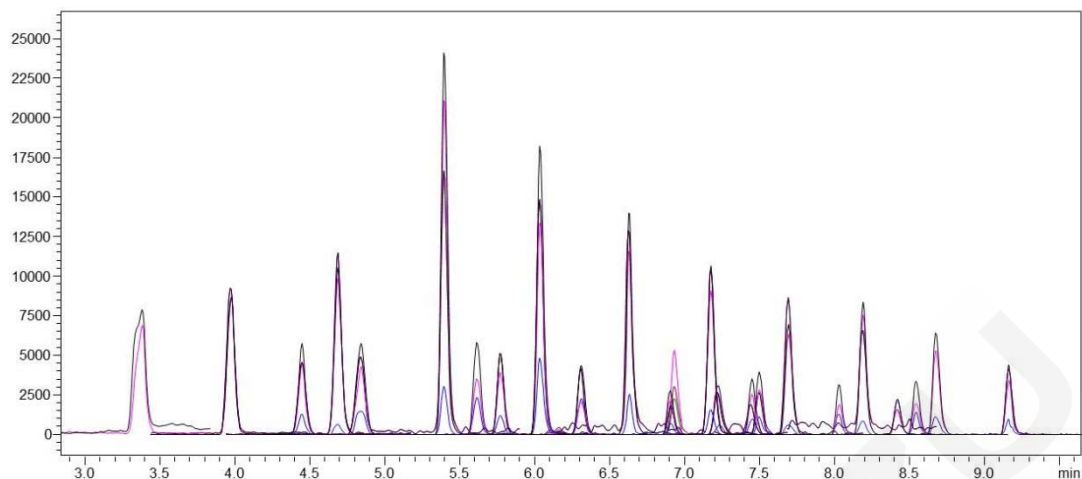
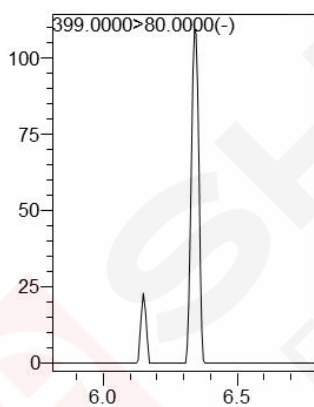


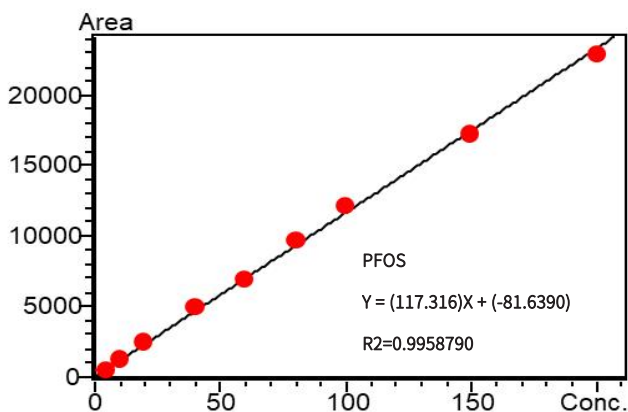
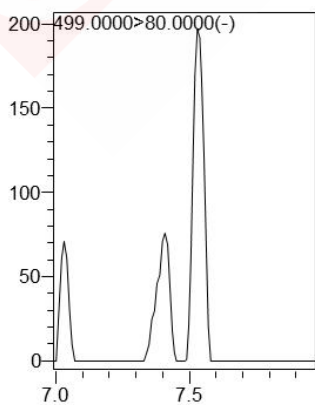
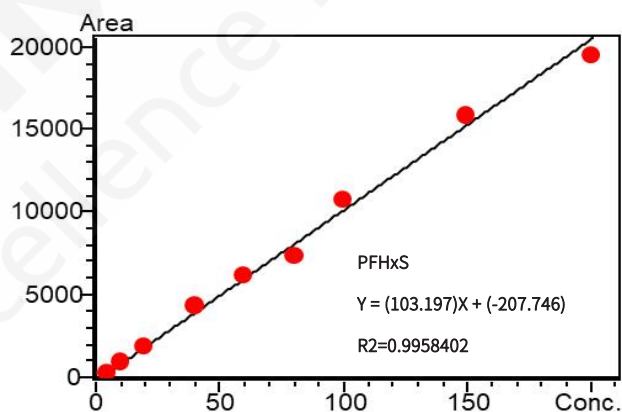
图4 EPA8327 方法中所有 PFAS 在中间校准曲线浓度 (80 ppt) 下的 TIC (黑色) 色谱图和 MRM 通道

图5 显示了5 ng/L典型色谱峰的提取离子流色谱图以及PFHxS、PFOS和PFTreA的标准曲线。表4列出了EPA8327方法中所有目标物在代表性低、中、高浓度下的计算浓度和回收率。所有回收率均在EPA8327方法草案规定的可接受限值范围内 (最低校准点为50%-150%，其余校准点为70%-130%)。表4还包括每个目标化合物在5 ng/L时的信噪比。除PFHxS外，其余化合物的信噪比均大于3，这些结果表明，大多数化合物的可以实现更高的灵敏度。

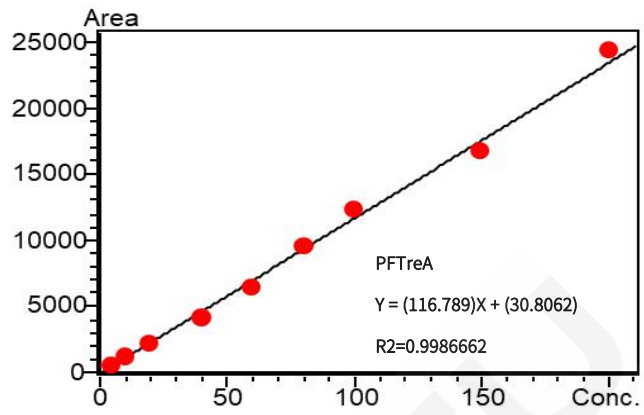
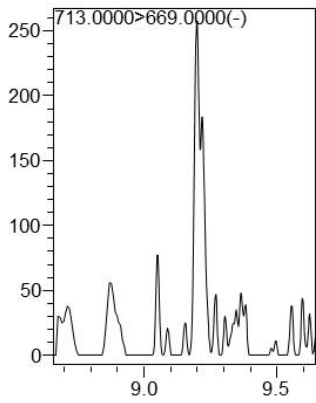
图6显示了在各种基质中加入60 ppt的24种PFAS化合物的色谱图，包括试剂水、地下水、地表水和废水。结果表明尽管样品成分有差异并且存在潜在干扰，但在所分析的所有样品类型中分离和峰形都保持不变。



PFHxS, 5.0 ng/L



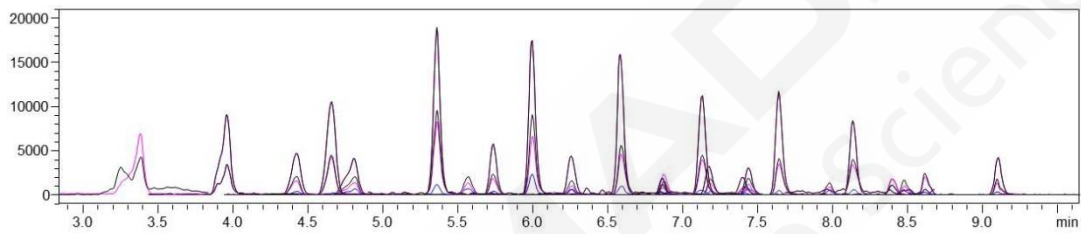
PFOS, 5.0 ng/L



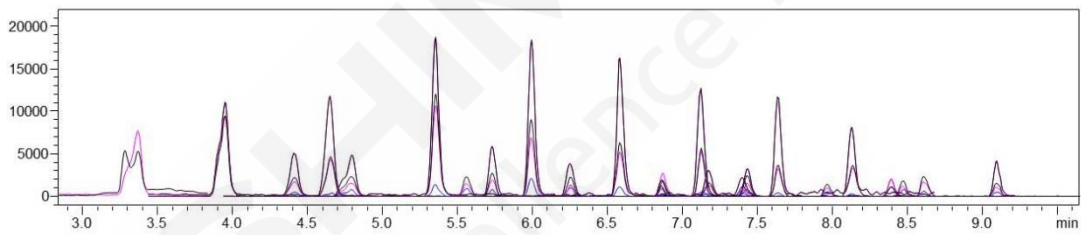
PFTreA, 5.0 ng/L

图 5 EPA 8327 方法中所列化合物的代表性色谱图和标准曲线

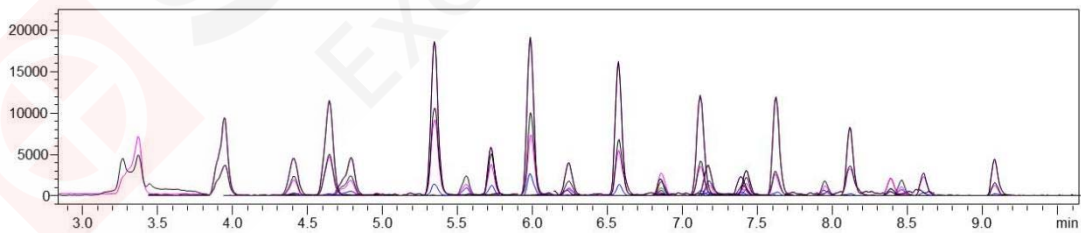
A. 试剂水



B. 地下水



C. 地表水



D. 废水

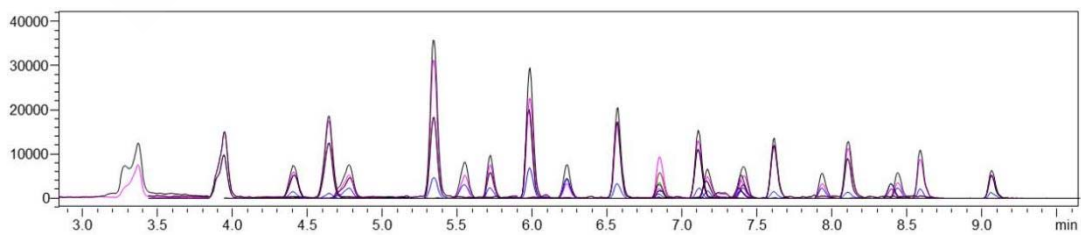


图 6 在以下基质中加入 60 ng/L24 种 PFAS 化合物的色谱图 (TIC 和 MRM): A.试剂水; B.地下水; C.地表水; 和 D.废水

表 4 EPA 8327 方法中所有目标物在低、中、高标准品水平下的计算浓度

化合物	RT (分钟)	浓度	5 ppt		40 ppt		200 ppt	
			% 回收率	信噪比 (S/N)(*)	浓度	% 回收率	浓度	% 回收率
PFBA	3.382	4.48	90	3.28	42.37	106	196.7	98
M4PFBA	3.378	4.65	93	72.36	40.14	100	200.1	100
PFPeA	3.897	5.20	104	21.57	41.49	104	200.8	100
M5PFPeA	3.892	5.09	102	268.79	40.34	101	202.3	101
4-2 FTS	4.333	4.56	91	212.65	41.08	103	199.8	100
M2-4-2 FTS	4.319	4.82	96	71.11	41.48	104	200.8	100
PFHxA	4.544	4.95	99	44.95	41.10	103	198.3	99
M5PFHxA	4.542	4.99	100	830.68	40.57	101	198.5	99
PFBS	4.676	4.25	85	9.21	38.96	97	195.2	98
M3PFBS	4.674	5.15	103	172.98	39.32	98	202.2	101
PFHpA	5.219	4.99	100	37.17	39.01	98	196.1	98
M4PFHpA	5.217	4.93	99	1247.7	38.68	97	199.6	100
PFPeS	5.399	5.31	106	196.02	41.15	103	199.6	100
6-2 FTS	5.586	4.25	85	75.54	37.33	93	183.1	92
M2-6-2 FTS	5.591	4.94	99	61.36	39.19	98	205.0	103
PFOA	5.826	4.61	92	46.56	40.05	100	198.7	99
M8PFOA	5.827	4.50	90	611.9	41.73	104	195.5	98
PFHxS	6.062	5.69	114	(INF)	41.34	103	195.3	98
M3PFHxS	6.064	5.08	102	(INF)	41.46	104	204.1	102
PFNA	6.401	3.83	77	23.64	38.10	95	198.9	100
M9PFNA	6.397	5.13	103	292.26	39.58	99	195.4	98
8-2 FTS	6.681	4.04	81	(INF)	33.29	83	200.1	100
M2-8-2 FTS	6.673	4.92	98	31.79	35.90	90	198.6	99
PFHpS	6.663	4.35	87	(INF)	41.09	103	197.8	99
N-MeFOSAA	7.005	5.30	106	(INF)	39.93	100	208.6	104
d3-NMeFOSAA	7.001	5.98	120	(INF)	39.33	98	197.8	99
PFDA	6.93	5.45	109	64.37	40.68	102	201.1	101
M6PFDA	6.927	5.02	100	596.91	39.27	98	201.5	101
N-EtFOSAA	7.221	5.67	113	14.63	38.42	96	202.8	101
d5-NEtFOSAA	7.221	5.45	109	(INF)	44.72	112	200.8	100
PFOS	7.204	5.39	108	(INF)	34.56	86	196.8	98
M8PFOS	7.201	4.71	94	(INF)	36.86	92	195.4	98
PFUnA	7.426	5.42	108	21.82	41.21	103	197.1	99
M7PFUnA	7.423	5.34	107	545.68	43.51	109	203.8	102
PFNS	7.705	4.94	99	(INF)	44.30	111	198.2	99
PFDoA	7.893	5.14	103	54.66	37.82	95	205.8	103
M2PFDoA	7.889	5.11	102	(INF)	39.36	98	202.2	101
FOSA	8.207	4.95	99	(INF)	41.83	105	200.8	100
M8FOSA	8.215	4.94	99	1663.83	41.12	103	201.9	101

PFDS	8.188	4.94	99	(INF)	41.55	104	200.1	100
PFTriA	8.359	4.40	88	43.58	42.18	105	198.1	99
PFTreA	8.816	4.66	93	21.34	39.44	99	199.8	100
M2PFTreA	8.82	4.48	99	1703.08	37.43	94	198.0	99

(\*)INF: 当一种化合物的背景噪声为零时的信噪比值。

表5展示了试剂水中加入80 ng/L目标物和替代物的准确度（加标回收率）和精密度（%RSD）。所有化合物的平均回收率均在70-130%以内，精密度RSD（%RSD） $\leq$ 20%，完全符合EPA8327方法草案规定的质量保证标准。

表6-9列出了在试剂水、地下水、地表水和废水样品中加入160 ng/L的替代物回收率和精密度（%RSD）。按照该方法验收标准的要求，所有待测PFAS的替代物回收率均在70-130%之间，并且精密度（%RSD） $\leq$ 20%。

表5 试剂水中加入80 ng/L的24种PFAS和19种质量标记替代物的准确度（加标回收率）和精密度（%RSD）

成分	#1	#2	#3	#4	平均浓度 (ng/L)	平均回收率 (%)	%RSD
PFBA	81.5	83.9	84.1	83.1	83.1	103.9	1.4
MPFBA	79.3	81.4	81.3	81.3	80.8	101.0	1.3
PFPeA	78.2	78.3	81.5	82.8	80.2	100.3	2.8
M5PFPeA	77.9	77.8	80.6	80.6	79.2	99.0	2.0
4-2FTS	78.5	84.1	81.8	84.1	82.1	102.6	3.2
M4-2 FTS	78.5	82.0	78.3	83.1	80.5	100.6	3.1
PFHxA	80.0	80.3	79.9	81.7	80.5	100.6	1.1
M5PFHxA	80.3	82.3	80.9	81.0	81.1	101.4	1.1
PFBS	78.0	81.0	79.2	83.6	80.5	100.6	3.0
M3PFBS	77.7	81.0	81.2	81.8	80.4	100.5	2.3
PFHpA	81.1	81.8	81.6	82.4	81.7	102.1	0.6
M4PFHpA	80.8	81.3	80.5	78.0	80.1	100.2	1.8
PFPeS	78.2	78.9	79.7	82.4	79.8	99.8	2.3
6-2 FTS	80.3	90.8	90.1	80.5	85.4	106.8	6.7
M6-2 FTS	79.0	86.3	79.7	75.9	80.2	100.3	5.5
PFOA	80.7	80.9	80.0	82.8	81.1	101.4	1.4
M8PFOA	79.0	82.4	84.3	83.9	82.4	103.0	2.8
PFHxS	71.6	74.3	75.6	76.1	74.4	93.0	2.7
M3PFHxS	78.4	78.3	81.9	79.6	79.5	99.4	2.1
PFNA	78.9	74.8	84.4	79.5	79.4	99.3	4.9
M9PFNA	79.0	79.8	79.8	77.7	79.1	98.9	1.3
8-2 FTS	82.3	75.3	88.1	68.6	78.6	98.3	10.7
M8-2 FTS	87.0	80.1	81.8	84.4	83.3	104.1	3.6
PFHpS	81.3	81.0	79.2	79.8	80.3	100.4	1.26
N-MeFOSAA	79.5	76.7	94.3	80.7	82.8	103.5	9.5
d3M N- MeFOSAA	74.5	83.1	83.5	78.3	79.9	99.8	5.4
PFDA	81.3	80.4	79.1	84.5	81.3	101.7	2.8
M6PFDA	81.1	78.6	81.7	83.2	81.2	101.4	2.4

N-EtFOSAA	66.8	78.1	83.0	69.0	74.2	92.8	10.2
M N-EtFOSAA	74.3	69.6	75.1	82.0	75.3	94.1	6.7
PFOS	74.2	74.4	71.5	80.9	75.2	94.0	5.3
M8PHOS	77.8	78.7	73.9	79.7	77.5	96.9	3.3
PFUdA	77.5	81.6	87.3	79.1	81.4	101.7	5.3
M7PFUdA	75.8	80.1	82.7	85.4	81.0	101.3	5.1
PFNS	77.0	82.5	95.6	85.4	85.1	106.4	9.2
PFDoA	74.4	79.2	80.5	78.8	78.2	97.8	3.4
MPFDoA	75.8	78.1	79.3	78.9	78.0	97.6	2.0
FOSA	75.4	80.9	85.6	81.8	80.9	101.2	5.2
M8FOSA	80.0	83.1	81.6	83.0	81.9	102.4	1.7
PFDS	78.1	83.2	78.6	82.7	80.7	100.8	3.3
PFTriA	76.0	79.4	78.9	82.7	79.2	99.1	3.4
PFTeDA	71.3	85.8	83.9	78.8	80.0	100.0	8.1
M2PFTeDA	67.1	76.7	78.5	82.3	76.2	95.2	8.5

表 6 地下水-替代物的加标回收率：160 ng/L 的准确度（回收率%）和精密度（%RSD）

样品 ID	160 ng/L #1	160 ng/L #2	160 ng/L #3	160 ng/L #4	平均回收率 (ng/L)	%RSD
d3-NMeFOSAA	182.7	170.8	219.4	173.5	116.7	12.0
d5-NEtFOSAA	165.1	188.6	174.0	169.9	109.0	5.8
M2-4-2 FTS	144.6	163.7	153.0	146.9	95.0	5.6
M2-6-2 FTS	164.9	157.6	168.4	141.3	98.8	7.6
M2-8-2 FTS	152.7	194.6	177.2	172.0	108.9	9.9
M2PFDoA	185.9	197.6	215.0	187.3	122.8	6.8
M2PFTreA	219.0	223.5	232.1	208.4	138.0	4.5
M3PFBS	174.0	175.5	180.2	175.6	110.2	1.5
M3PFHxS	184.5	202.9	196.5	176.1	118.8	6.3
M4PFBA	181.0	195.4	189.1	186.9	117.6	3.2
M4PFHpA	180.3	188.0	190.1	180.2	115.4	2.8
M5PFHxA	186.2	199.9	193.6	168.7	117.0	7.2
M5PFPeA	182.4	192.4	193.8	182.1	117.3	3.4
M6PFDA	182.5	179.5	194.2	176.7	114.6	4.2
M7PFUnA	185.4	191.9	204.3	196.0	121.5	4.1
M8FOSA	193.4	194.6	215.3	184.7	123.1	6.6
M8PFOA	182.2	187.9	188.9	179.7	115.5	2.4
M8PFOS	184.2	188.9	198.3	185.5	118.3	3.4
M9PFNA	173.9	186.0	195.7	182.8	115.4	4.9

表 7 试剂水-替代物的加标回收率：160 ng/L 的准确度（回收率%）和精密度（%RSD）

样品 ID	160 ng/L #1	160 ng/L #2	160 ng/L #3	160 ng/L #4	平均回收率 (ng/L)	%RSD
d3-NMeFOSAA	152.5	158.2	152.3	155.7	96.7	1.8
d5-NEtFOSAA	145.8	144.1	139.2	153.2	91.0	4.0
M2-4-2 FTS	129.5	146.5	136.2	130.7	84.8	5.7

M2-6-2 FTS	139.5	145.2	136.5	131.2	86.3	4.2
M2-8-2 FTS	124.3	139.7	156.5	145.1	88.4	9.5
M2PFDoA	149.2	152.6	152.2	148.4	94.2	1.4
M2PFTreA	143.2	140.9	148.6	136.8	89.0	3.5
M3PFBS	133.1	152.9	138.7	141.2	88.4	5.9
M3PFHxS	137.6	146.1	149.4	142.9	90.0	3.5
M4PFBA	140.2	126.2	140.7	138.7	85.3	5.0
M4PFHpA	147.8	154.2	152.1	153.3	94.9	1.9
M5PFHxA	151.3	152.2	154.5	146.5	94.5	2.2
M5PFPeA	145.6	152.1	147.4	148.7	92.8	1.8
M6PFDA	150.2	151.3	148.8	154.1	94.5	1.5
M7PFUnA	146.0	149.6	150.3	144.7	92.3	1.8
M8FOSA	143.3	171.0	149.2	134.3	93.4	10.4
M8PFOA	145.7	157.8	153.7	145.5	94.2	4.0
M8PFOS	139.2	141.6	140.6	140.9	87.9	0.7
M9PFNA	153.3	149.2	156.6	157.5	96.4	2.4

表 8 地表水-替代物的加标回收率：160 ng/L 的准确度（回收率%）和精密度（%RSD）

样品 ID	160 ng/L #1	160 ng/L #2	160 ng/L #3	160 ng/L #4	平均回收率 (ng/L)	%RSD
d3-NMeFOSAA	159.9	134.1	139.7	132.6	88.5	8.9
d5-NEtFOSAA	133.1	144.2	140.6	111.3	82.7	11.1
M2-4-2 FTS	149.9	134.2	122.9	132.3	84.3	8.3
M2-6-2 FTS	141.3	124.5	134.4	132.6	83.3	5.2
M2-8-2 FTS	143.2	131.1	128.0	116.8	81.1	8.4
M2PFDoA	157.3	146.4	146.2	137.8	91.8	5.4
M2PFTreA	155.9	138.4	135.4	137.4	88.6	6.7
M3PFBS	153.7	136.2	143.5	132.2	88.4	6.7
M3PFHxS	153.5	128.0	143.6	131.4	87.0	8.4
M4PFBA	155.8	140.6	141.6	132.9	89.2	6.7
M4PFHpA	155.9	139.4	140.2	130.7	88.5	7.4
M5PFHxA	162.8	144.8	142.2	129.2	90.5	9.6
M5PFPeA	158.2	144.1	140.1	136.8	90.5	6.5
M6PFDA	148.1	137.5	138.5	138.1	87.9	3.6
M7PFUnA	151.2	145.2	143.9	143.2	91.2	2.5
M8FOSA	155.3	149.2	131.9	135.2	89.3	7.8
M8PFOA	156.7	138.5	146.7	136.6	90.4	6.3
M8PFOS	141.2	139.1	136.7	120.8	84.1	6.9
M9PFNA	157.2	136.0	144.3	132.3	89.1	7.7

表 9 废水-替代物回收率：160 ng/L 的准确度（回收率%）和精密度（%RSD）

样品 ID	160 ng/L #1	160 ng/L #2	160 ng/L #3	160 ng/L #4	平均回收率 (ng/L)	%RSD
d3-NMeFOSAA	158.1	145.7	150.1	138.8	92.6	5.4
d5-NEtFOSAA	161.7	153.8	147.5	141.7	94.5	5.7

M2-4-2 FTS	170.6	147.6	161.9	159.5	100.0	5.9
M2-6-2 FTS	146.9	157.1	146.2	143.0	92.7	4.1
M2-8-2 FTS	151.2	151.7	166.9	146.3	96.3	5.8
M2PFDoA	160.1	160.5	168.6	143.3	98.9	6.7
M2PFTreA	153.4	150.3	157.4	136.7	93.4	6.0
M3PFBS	179.4	165.4	163.8	151.9	103.2	6.8
M3PFHxS	169.9	151.6	160.2	144.6	97.9	7.0
M4PFBA	173.8	172.4	155.5	149.5	101.8	7.5
M4PFHpA	169.1	164.5	156.1	148.4	99.7	5.7
M5PFHxA	174.3	171.4	164.2	148.5	102.9	7.0
M5PFPeA	174.6	168.7	158.5	149.5	101.8	6.8
M6PFDA	154.4	154.1	155.1	134.8	93.5	6.6
M7PFUnA	156.5	156.9	167.9	139.5	97.0	7.6
M8FOSA	156.2	169.7	159.3	146.6	98.8	6.0
M8PFOA	166.2	156.4	162.5	150.2	99.3	4.4
M8PFOS	147.4	146.3	150.7	136.2	90.7	4.3
M9PFNA	159.8	157.6	164.5	142.3	97.6	6.2

### 3. 结论

使用岛津UFMS™ LCMS-8050，依照EPASW-8468327方法，直接进样分析非饮用水（即地下水、地表水和废水）中的24种PFAS和19种质量标记的替代物。结果表明：LCMS-8050可以完美应对极具挑战性的环境基质样品中的PFAS分析，并且样品消耗量极低。

所有PFAS化合物的线性、准确度和精密度均达到了EPA8327方法草案的要求。因此，岛津LCMS-8050可以在非饮用水中获得快速、可靠和高灵敏度的定量结果，从而实现高通量分析。

### 参考文献

- [1]环境科学与技术。“多氟化合物：过去、现在和将来”
- 2.美国有毒物质与疾病登记署，“全氟和多氟烷基化合物（PFAS）与您的健康”，2018年10月31日。[在线]。
- 3.美国环境保护署（EPA）全氟和多氟烷基化合物（PFAS）<https://www.epa.gov/pfas>[2018年11月27日访问]
- 4.美国国家环境健康科学研究院全氟化学物质（PFC）
- 5.US EPA.全氟和多氟烷基化合物（PFAS）的基本信息。
- 6.US EPA.PFOA和PFOS的饮用水健康咨询。
- 7.ASTM International，“ASTMD7979-17：利用液相色谱串联质谱法（LC/MS/MS）测定水、污泥、进水、污水和废水中全氟化合物的标准试验方法”，West Conshohocken，2017。
- 8.ASTMD7979-17，利用液相色谱串联质谱法（LC/MS/MS）测定水、污泥、进水、污水和废水中全氟和多氟烷基化合物的标准试验方法，ASTM International，West Conshohocken，2017，[www.astm.org](http://www.astm.org)（2018年11月27日访问）
- 9.利用LCMS-8045对EPAM537.1中规定的全氟和多氟烷基化合物（PFAS）进行分析。Brahm Prakash, Gerard Byrne II, Ruth Marfil-Vega, Yuka Fujito, 岛津科学仪器公司，马里兰州哥伦比亚，邮编：21046

# LC-MS/MS 检测土壤及沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸

**摘要：**本文建立了一种使用岛津液相色谱质谱联用仪内标法测定土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸含量的方法。样品经甲醇水溶液提取，固相萃取柱净化，浓缩、定容后上机测定。采用内标法定量，全氟辛基羧酸与全氟辛基磺酸在其相关线性范围内，相关系数均大于 0.998；分别进行空白基质低、高浓度加标测试，每个浓度重复 6 次，验证方法的精密性，全氟辛基羧酸与全氟辛基磺酸其测定样品量的相对标准偏差（RSD）分别在 7.6~9.2 %和 11.0~13.0 %之间；低、高加标量的样品的回收率在 90.7 %-110.0 %之间。该方法快速准确，可为土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的含量测定提供参考。

**关键词：**土壤和沉积物；LC-MS/MS；全氟辛基磺酸；全氟辛基羧酸

## 技术特点：

- ❖ 该方法使用延迟柱可有效排除系统中 PFOA 的干扰，实现 PFOA 的准确定量。
- ❖ 高灵敏度，内标法定量，校准曲线最低点浓度低至 2  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

全氟辛烷磺酸 (perfluorooctane-sulfonate, PFOS) 和全氟辛酸羧酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 是两种重要的全氟化表面活性剂，在日用品以及工业合成等领域应用十分广泛。目前已有研究表明这类含氟化合物易引起机体脂质过氧化、致畸、致癌及神经中毒，在环境中难降解，并可随食物链在动物和人体中累积、放大，已经成为继有机氯农

药、二噁英等引起的食品卫生安全问题之后，环境科学和食品安全领域面临的又一挑战。因此建立 PFOA 和 PFOS 的检测方法，具有重要的现实意义。

本文使用岛津液相色谱质谱联用仪建立了测定土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸含量的分析方法。该方法灵敏度高、稳定可靠，可为土壤和沉积物中该类物质的检测提供参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 Nexera X2 与 LCMS-8040 联用系统，具体配置为：

系统控制器	: CBM-20A	脱气机	: DGU-20A <sub>5R</sub>
输液泵	: LC-30AD×2	自动进样器	: SIL-30AC
柱温箱	: CTO-20AC	质谱仪	: LCMS-8040
色谱工作站	: LabSolutions Ver. 5.99		

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

色谱柱	: Shim-pack GIST (100 mm x 2.1 mm I.D., 2 $\mu\text{m}$ ), 岛津 (上海) 实验器材有限公司, PN:227-30001-04		
延迟柱	: Shim-pack GIST (30 mm x 2.1 mm I.D., 2 $\mu\text{m}$ ), 岛津 (上海) 实验器材有限公司, PN:227-30001-01		
流动相	: A 相-甲醇, B 相- 2 mM/L 乙酸铵水溶液	流速	: 0.3 mL/min

进样量 : 5.0  $\mu$ L

柱温 : 35°C

洗脱方式 : 梯度洗脱, B相初始浓度为70%, 时间程序见表1

表1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
5.00	Pumps	Pump B Conc.	35
9.00	Pumps	Pump B Conc.	5
11.00	Pumps	Pump B Conc.	5
11.10	Pumps	Pump B Conc.	70
14.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子化模式 : ESI-

雾化气流速 : 氮气 3.0 L/min

干燥气流速 : 氮气 15.0 L/min

D L 管温度 : 250°C

碰撞气 : 氦气

加热模块温度 : 400°C

扫描模式 : 多反应监测(MRM)

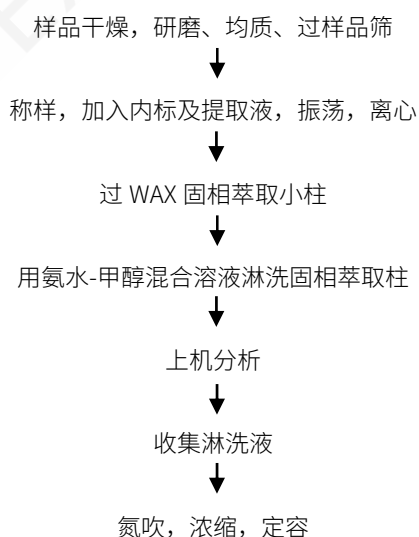
M R M 参数 : 见表2

表2 待测化合物的MRM参数

No.	中文名称	英文简称	CAS号	前体离子	产物离子	CE(V)
1	全氟辛基乙酸	PFOA	335-67-1	413	369* 169	10 18
2#	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -全氟辛基乙酸	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOA	864071-08-9	415	370* 169	10 18
3#	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -全氟辛基乙酸	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	/	417	372* 169	10 18
4	全氟辛基磺酸	PFOS	1763-23-1	499	80* 99	50 42
5#	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -全氟辛基磺酸	MPFOS	/	503	80* 99	50 42

注:\*表示定量离子对, #表示内标物; 对于全氟辛基乙酸有两个内标, 既有提取内标, 又有进样内标, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-全氟辛基乙酸为提取内标, 参与标曲建立, 定量计算, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟辛基乙酸为进样内标, 计算提取内标回收率。

### 1.3 样品前处理



## 2. 实验结果

### 2.1 标准样品定量通道MRM色谱图

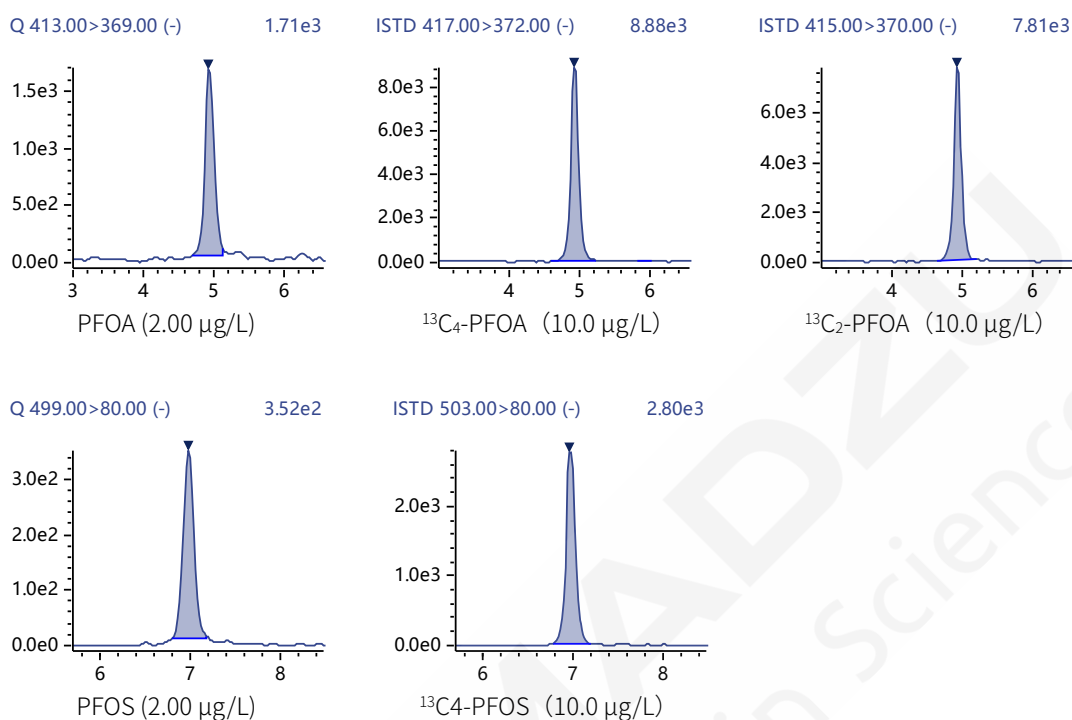


图1 标准溶液 MRM 色谱图

### 2.1 线性关系

按“1.2 分析条件”进行测定，使用内标法定量。以待测物定量离子与内标物定量离子峰面积比为纵坐标，对应的浓度比值为横坐标，绘制校准曲线，结果如图 2 所示。线性方程、线性范围和相关系数见表 3。

表 3 校准曲线参数

#	名称	线性方程	相关系数	线性范围 (µg/L)
1	PFOA	$Y=8235.733X+1031.351$	0.9996	2-100
2	PFOS	$Y=1596.404X+360.5019$	0.9989	2-100

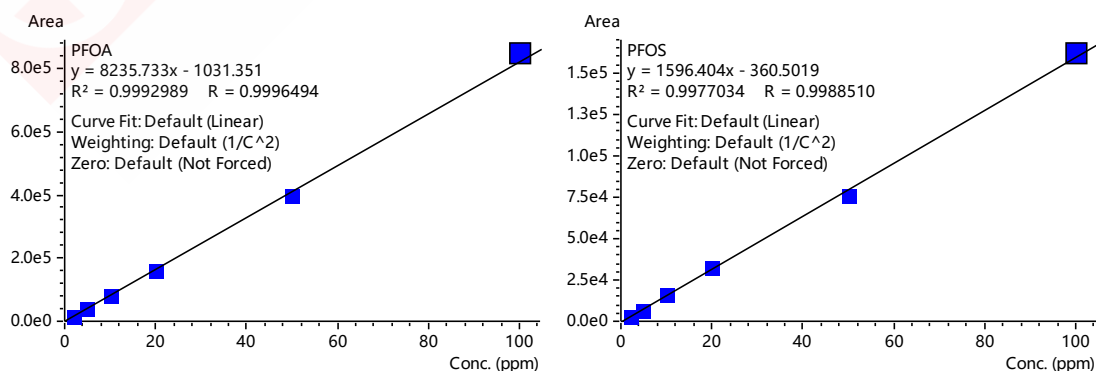


图 2 全氟辛基羧酸与全氟辛基磺酸校准曲线

## 2.2 方法检出限

依据标准《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 要求, 对土壤和沉积物中 PFOA 及 PFOS 的方法检出限进行计算。经计算当取样量为 2.0 g, 定容体积为 1.0 mL 时, PFOA 方法检出限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 测定下限为 1.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , PFOS 方法检出限为 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 测定下限为 1.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 2.3 精密度

分别进行空白基质低、高浓度加标测试, 每个浓度重复 6 次, 验证方法的精密度, 不同加标浓度对应精密度结果见表 4。

表 4 精密度测试结果 (n=6)

名称	加标量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	相对标准偏差 (%)
PFOA	5.0	9.2
	25.0	7.6
PFOS	5.0	13.0
	25.0	11.0

## 2.4 实际样品测定及加标回收实验

选取某地环境背景土壤作为低浓度土壤加标样品, 选取某生产企业周边土壤作为高浓度土壤加标样品; 选取某海域底质作为低浓度沉积物加标样品, 选取某河流底质作为高浓度沉积物加标样品。每个基质进行 6 个平行加标, 其实际样品测定结果回算值, 加标浓度及加标回收率见表 5。

表 5 实际样品测定结果回算值及加标回收实验测试结果(n=6)

名称	样品基质	实际样品测定结果	加标量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
		回算值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )			
PFOS	环境背景土	ND	5.0	108	10
	海域底质	ND		108	14
	生产企业周	9.7	25.0	103	5.5
	河流底质	ND		108	7.2
PFOA	环境背景土	ND	5.0	110	8.0
	海域底质	0.8		90.7	6.1
	生产企业周	7.9	25.0	100	4.9
	河流底质	1.2		102	3.0

## 3. 结论

本应用建立了采用岛津液相色谱质谱联用仪测定土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸含量的分析方法。该方法灵敏度高、稳定可靠, 可为土壤和沉积物中该类物质的检测提供参考。

# 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

**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超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。

## 1. 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                      M R M 参数 : 见表 2  
D L 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	PFTTrDA	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 标准溶液的配制

取适量的 17 种全氟化合物标准溶液和内标溶液，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。

## 2. 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。

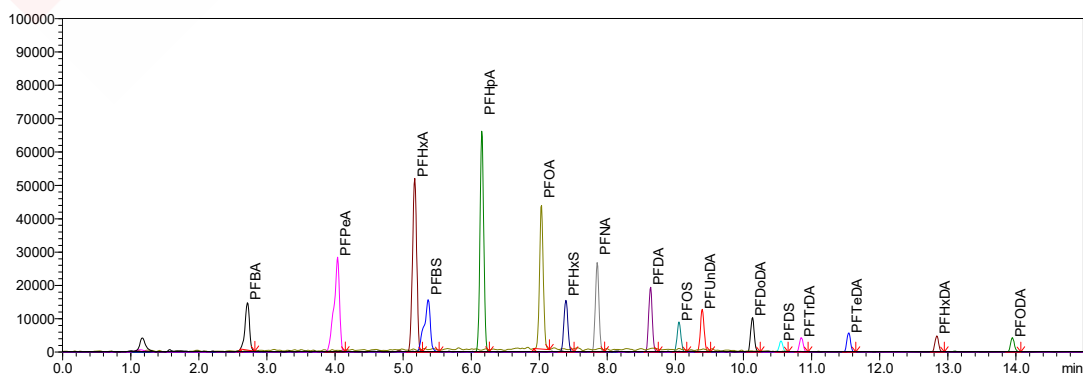


图 1 17 种全氟化合物 MRM 色谱图 (1 ng/mL)

## 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 ( $\mu\text{g/L}$ )	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	$^{13}\text{C}_4$ PFBA
2	PFPeA	$Y = 0.176954X + 0.00193584$	0.1~100	0.9984	88.1~110.3	$^{13}\text{C}_4$ PFBA
3	PFHxA	$Y = 0.117008X + 0.00255797$	0.1~100	0.9995	89.1~109.3	$^{13}\text{C}_4$ PFHxA
4	PFHpA	$Y = 0.122940X + 0.00309619$	0.1~100	0.9988	91.8~106.0	$^{13}\text{C}_4$ PFHxA
5	PFOA	$Y = 0.146658X + 0.00270615$	0.1~100	0.9996	93.5~104.3	$^{13}\text{C}_4$ PFOA
6	PFNA	$Y = 0.109820X + 0.000558738$	0.1~100	0.9999	94.3~104.4	$^{13}\text{C}_4$ PFNA
7	PFDA	$Y = 0.103227X + 0.000706487$	0.1~100	0.9995	88.5~109.2	$^{13}\text{C}_4$ PFNA
8	PFUnDA	$Y = 0.103758X + 0.00719796$	0.1~100	0.9996	92.4~103.9	$^{13}\text{C}_4$ PFUnDA
9	PFDoDA	$Y = 0.0801712X - 0.00180156$	0.1~100	0.9989	88.6~110.7	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
10	PFTTrDA	$Y = 0.0399746X - 0.000773710$	0.1~100	0.9994	94.5~104.9	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
11	PFTeDA	$Y = 0.0455262X - 0.000109549$	0.1~100	0.9990	88.5~109.5	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
12	PFHxDA	$Y = 0.0459597X + 0.00133417$	0.1~100	0.9982	88.5~107.5	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
13	PFODA	$Y = 0.0516868X - 0.000639395$	0.1~100	0.9979	92.4~113.1	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA
14	PFBS	$Y = 0.191729X - 0.00809447$	0.1~100	0.9998	90.0~106.3	$^{18}\text{O}_2$ PFHxS
15	PFHxS	$Y = 0.110501X + 0.00336048$	0.1~100	0.9990	89.0~108.5	$^{18}\text{O}_2$ PFHxS
16	PFOS	$Y = 0.105452X + 0.00135026$	0.1~100	0.9996	95.2~102.5	$^{13}\text{C}_4$ PFOS
17	PFDS	$Y = 0.0189226X + 0.000177655$	0.1~100	0.9972	88.4~111.6	$^{13}\text{C}_4$ 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  $\text{MDL} = t(6, 0.99) \times S$  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( $\text{ng/L}$ )	标准偏差 ( $\text{ng/L}$ )	测定下限 ( $\text{ng/L}$ )	检出限 ( $\text{ng/L}$ )
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。

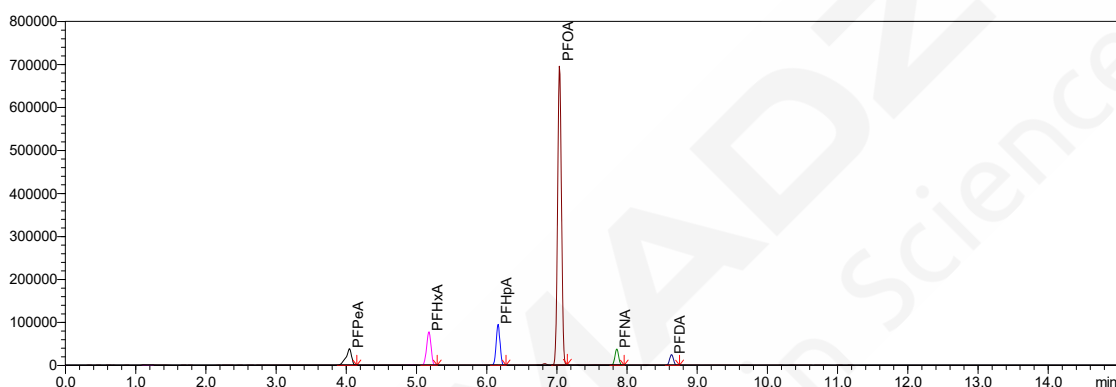


图 2 自来水样品 MRM 色谱图

## 3. 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。

# AOE-LC-MS/MS 用于污水中全氟化合物(PFAS)检测

**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。

## 1. 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

M R M 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	<sup>13</sup> C4PFHxS
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	<sup>13</sup> C4PFHxS
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	<sup>13</sup> C4 PFOS
14	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	9.07	Target	563.00>519.00	563.00>269.00	<sup>13</sup> C2PFUdA
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	<sup>13</sup> C4 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	PFTeDA	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	<sup>13</sup> C4PFHxS		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	<sup>13</sup> C4 PFOS		8.82	ISTD	503.00>79.95	503.00>99.05	
34	<sup>13</sup> C2PFUdA		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	

## 2. 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。

## 3. 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。

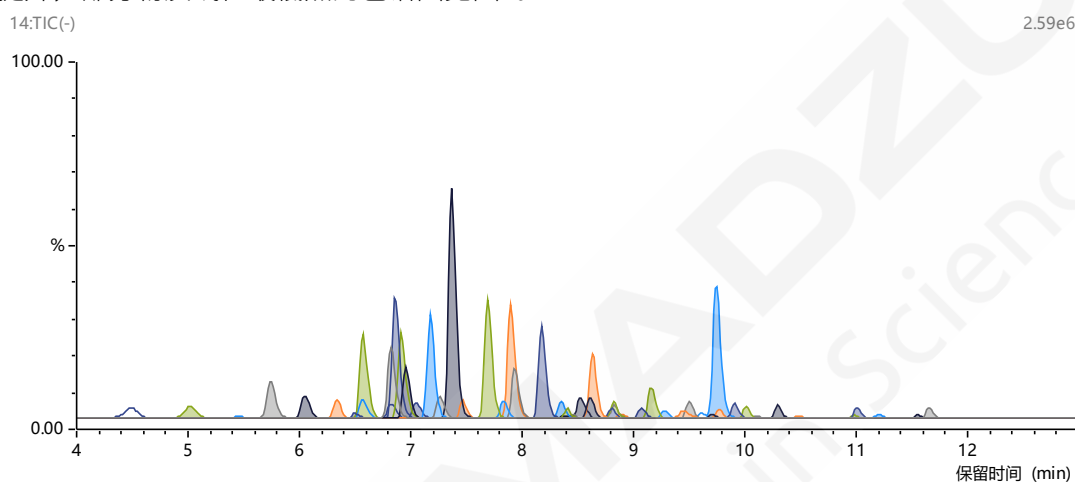
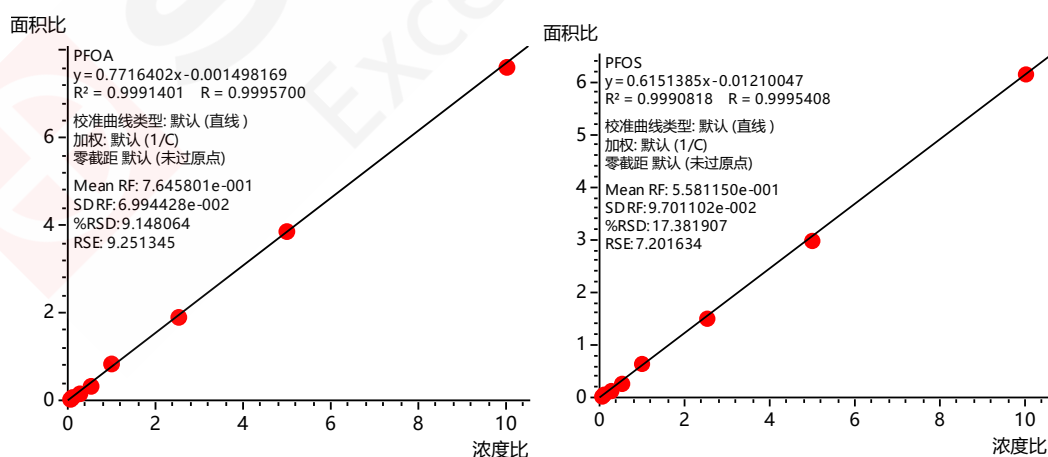


图1 全氟化合物标准溶液色谱图 (10 ng/L)

### 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。



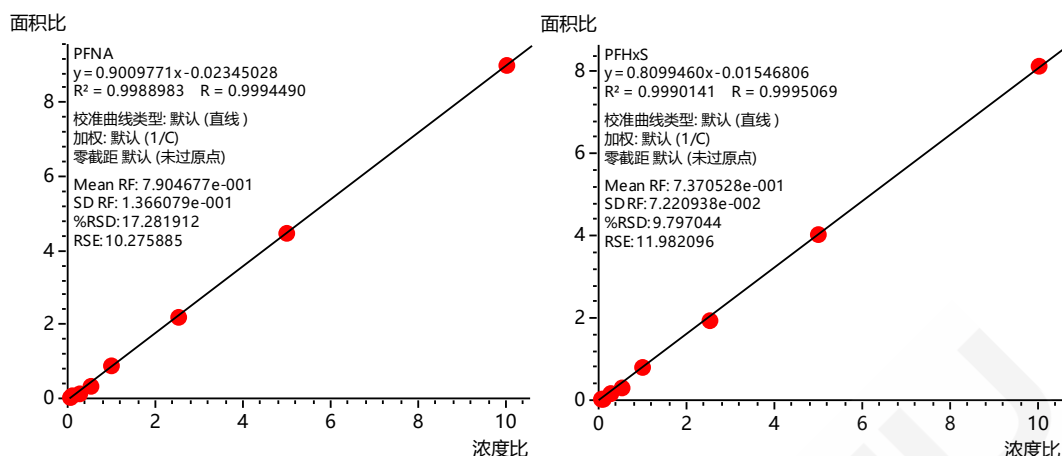


图2 校准曲线(部分)

表 5 校准曲线结果

ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 数 R	精密度%	ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 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	PFTrDA	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。

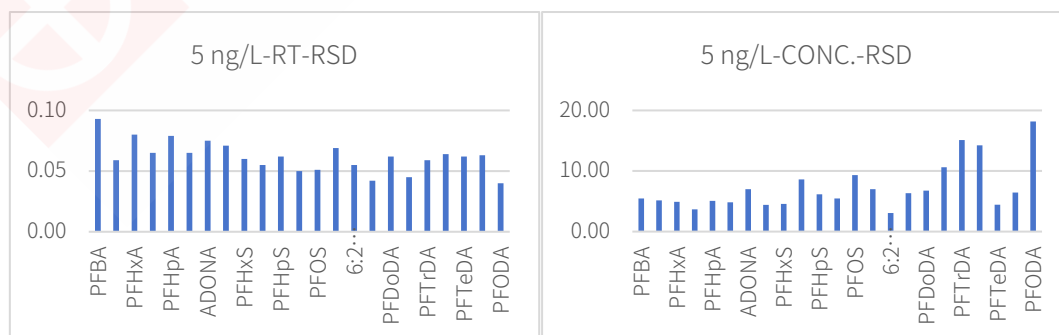


图3 保留时间、浓度 RSD

### 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。

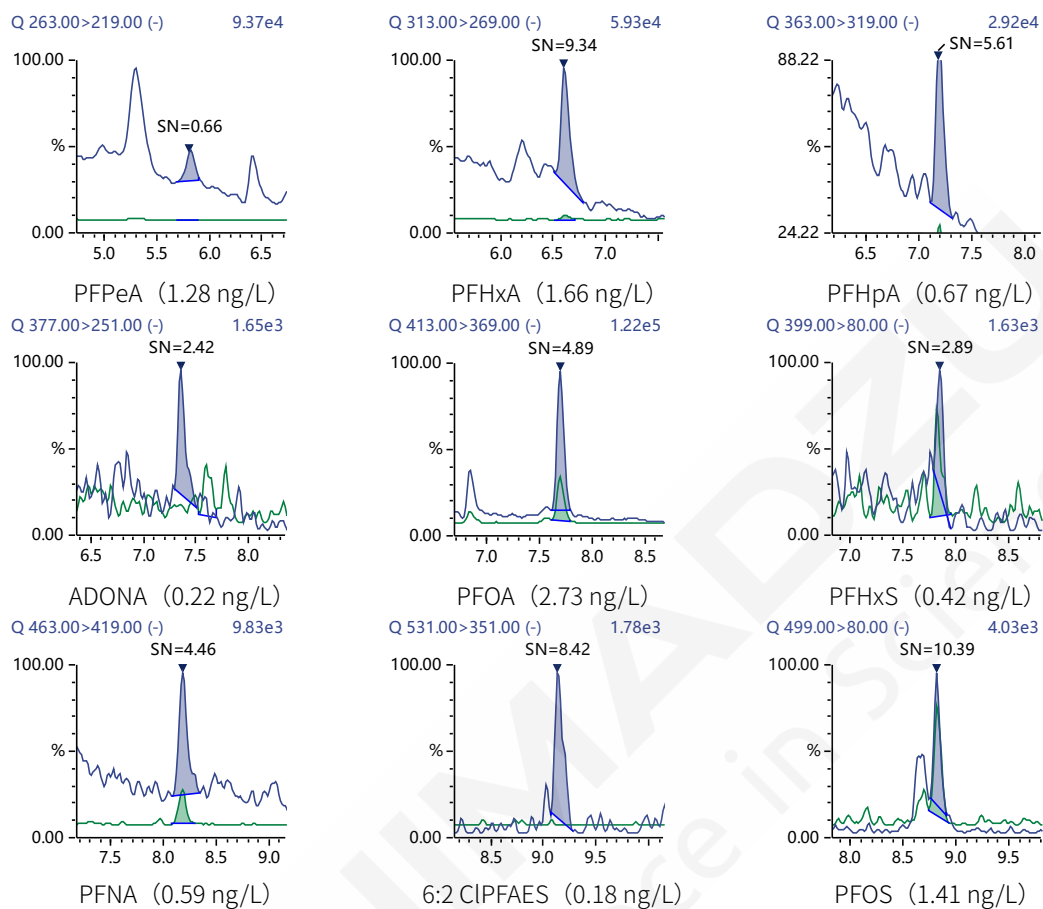
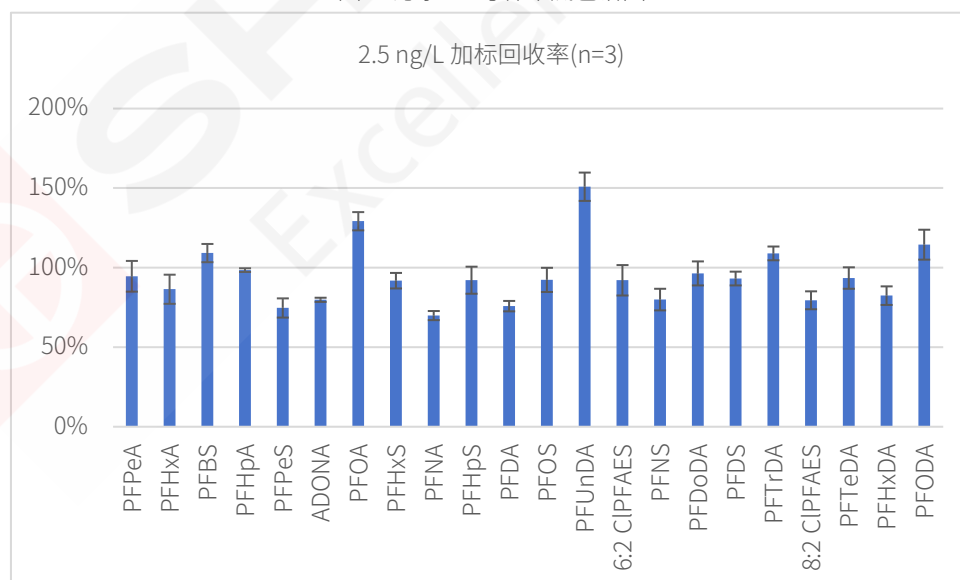


图 4 污水 13 号样本底色谱图



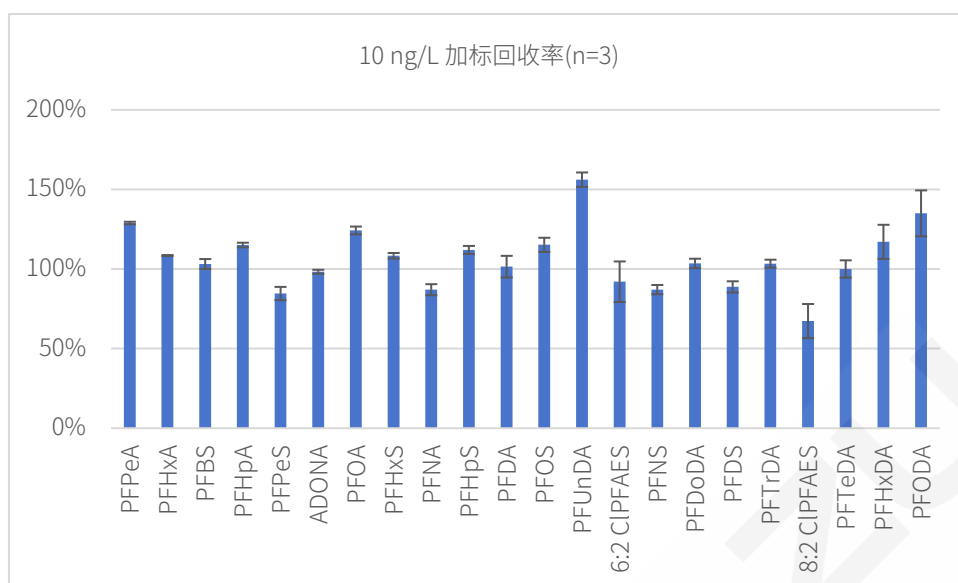


图 5 2.5 ng/L 和 10.0 ng/L 加标回收率(n=3)

### 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	PFDoDA	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	PFTTrDA	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	PFTTeDA	0.23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.20

22	PFHxDA	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

#### 4. 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。



# 全谱二维液相色谱-质谱联用快速筛查水中 501 个新污染物

**摘要：**本文利用岛津全谱二维液相与三重四极杆质谱联用系统建立了水中新污染物的快速筛查方法。通过将亲水性色谱（HILIC）与反相色谱（C18）组合，拓宽了新污染物的极性覆盖范围。水样经冷冻干燥后，用甲醇复溶提取后氮吹近干，再复溶后上机分析。利用该系统同时分析 501 个新污染物，其中覆盖 PFAs、PPCPs 等 10 种污染物种类。目标物线性关系良好，相关系数  $R \geq 0.994$ 。不同浓度水平的样品重复进样，大部分化合物峰面积  $RSD < 10\%$ ，保留时间  $RSD < 0.3\%$ 。加标回收实验表明，使用该方法 501 个新污染物均有回收，其中 76% 的化合物回收率在 50% 以上。将该方法用于实际水样中新污染物的筛查，分别在自来水和污水中检出 6 种和 10 种新污染物。本方法快速、简便，拓宽了新污染物筛查的极性覆盖范围，可用于水中新污染物的快速筛查。

**关键词：**新污染物；PFAs；PPCPs；全谱二维液相；强极性化合物；快筛

## 技术特点：

- ❖ 全谱二维液相可将亲水色谱与反相色谱组合，实现极性、弱极性化合物的同时分析
- ❖ 本方法可检测 501 个新污染物，检测数量大，种类多
- ❖ 采用冷冻干燥的方式对水样进行富集，极性、非极性化合物均有较好回收

随着工业化和城市化的不断发展，新型污染物的排放成为环境保护的重要议题。水是人类生活不可或缺的重要资源，然而近年来水质污染日益严重，尤其是水中新型污染物的问题备受关注。新型污染物如 PFAs、PPCPs、农药残留、微塑料等对水质造成严重威胁，给水生态系统和人类健康带来了巨大风险。

传统的新型污染物分析方法主要关注 1~2 种新污染物类别，对强极性污染物关注较少。同时对水中强极性和弱极性化合物同时提取的前处理方法也

少有报道。岛津全谱二维液相系统，通过极性分流、在线稀释、双重梯度等专利技术，组合 Hilic 柱（一维）与 C18 柱（二维），能够拓宽化合物的极性分析范围，实现极性、弱极性化合物的同时分析。

本文采用岛津全谱二维液相与三重四极杆质谱联用建立了快速筛查 501 个新污染物的方法。该方法解决了强、弱极性污染物同时分析的问题，经过方法学考察可以满足水中多污染物快速筛查的需求，供相关人员参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津全谱二维液相系统+LCMS-8050。具体配置为

输 液 泵	: LC-40AD×4	在 线 脱 气 机	: DGU-20A <sub>5R</sub>
自 动 进 样 器	: SIL-40AC	柱 温 箱	: CTO-20AC
系 统 控 制 器	: CBM-20A	切 换 阀	: FCV-36AH
质 谱 仪	: LCMS-8050	色 谱 工 作 站	: LabSolutions Ver. 5.120

## 1.2 分析条件

### 液相色谱条件

色谱柱：第一维：Cortecs HILIC 色谱柱

第二维：C18 色谱柱

流动相：第一维：A 相-0.1%甲酸水； B 相-乙腈

第二维：A 相- 2 mM 乙酸铵水溶液（含 0.01%甲酸）； B 相-甲醇

柱温：40°C

进样体积：5  $\mu$ L

洗脱方式：梯度洗脱

分析流速：0.3 mL/min

### 质谱条件

离子源：ESI

脱溶剂管温度：200°C

雾化气：氮气 3.0 L/min

加热模块温度：400°C

干燥气：氮气 3.0 L/min

接口温度：300°C

加热气：空气 10 L/min

检测模式：MRM

注：相关化合物 MRM 参数 参考“新污染物 MRM 数据库”

## 1.3 样品前处理

取 50 mL 环境水样品至 50 mL 离心管中，加入 50 mg EDTA，混匀，放入-80°C 冰箱冷冻过夜。将样品放入冷冻干燥机中，真空干燥，直至挥干样品；加入 10 mL 甲醇（含 0.1%甲酸）溶液，振荡 2 min。于室温下将样品氮吹至近干。加入 1 mL 50%甲醇水溶液，振荡 2 min，过 0.22  $\mu$ m 滤膜，上机测定。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准溶液的色谱图

全谱二液相系统通过组合 Hilic 柱（一维）与 C18 柱（二维），在 28 min 内同时分析 501 个新污染物，色谱图见图 1。

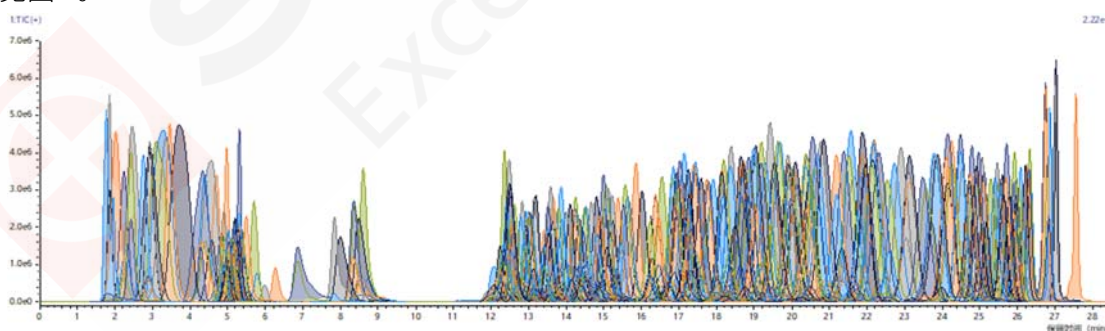


图 1 501 个新污染物标准溶液 MRM 色谱图

### 2.2 强极性化合物的保留

新污染物传统分析思路采用 C18 柱进行分析。然而，C18 柱对于强极性目标化合物的分离能力较弱，这些物质在 C18 柱几乎没有保留，容易出现溶剂效应、基质效应等问题。本方法首先使用 Hilic 柱，对强极性化合物起到了较好的保留和分离；再将中等极性和弱极性化合物引入第二维的 C18 柱进行分离，实现了强极性到弱极性化合物的充分分离。

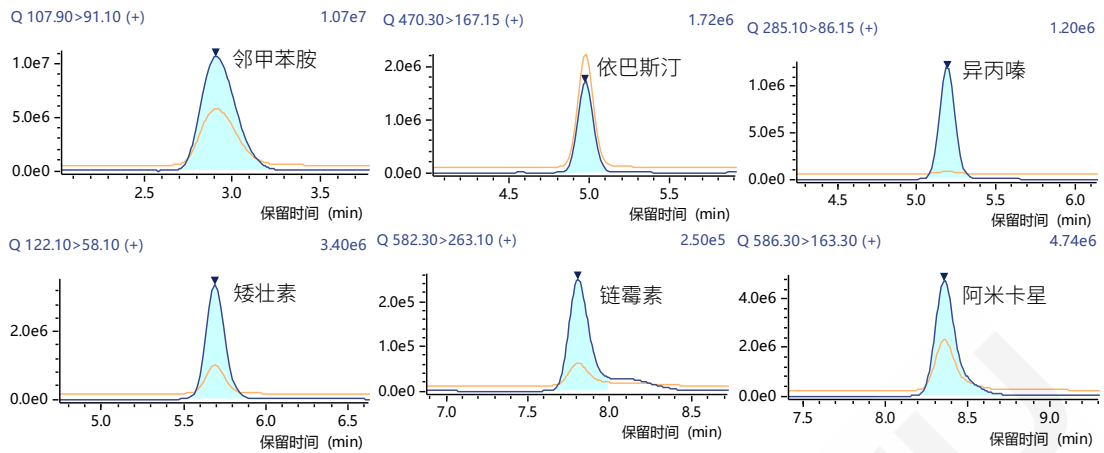


图 2 部分强极性化合物 MRM 色谱图

### 2.3 新污染物种类覆盖

新污染物包含持久性污染物、抗生素、内分泌激素等，种类多，数量庞大。为了尽可能多的覆盖新污染物种类，本方法收集了 501 个新污染物，化合物种类覆盖 PFAs（全氟类化合物，下同）、PPCPs（药品和个人护理用品，下同）、激素、防腐剂、杀虫剂、杀菌剂、有机磷阻燃剂、苯胺类、除草剂和植物生长调节剂等。其中，本方法共包含 51 个高关注的 PFAs 和 112 个 PPCPs 类化合物，PFAs 类和 PPCPs 类色谱图见图 4-5。



图 3 本方法中一维和二维分别覆盖化合物数量（左图）及各种类污染物数量占比（右图）

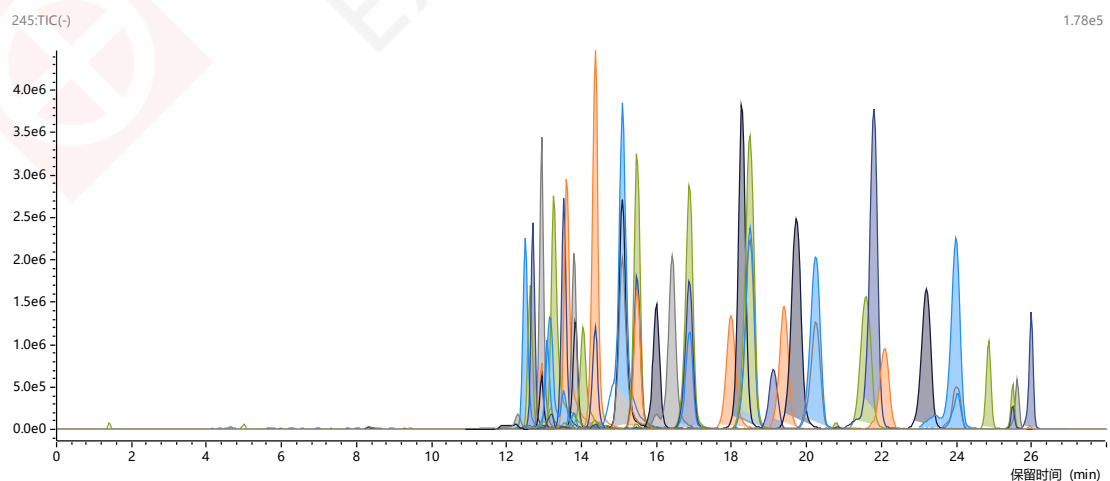


图 4 PFAs 化合物 MRM 色谱图

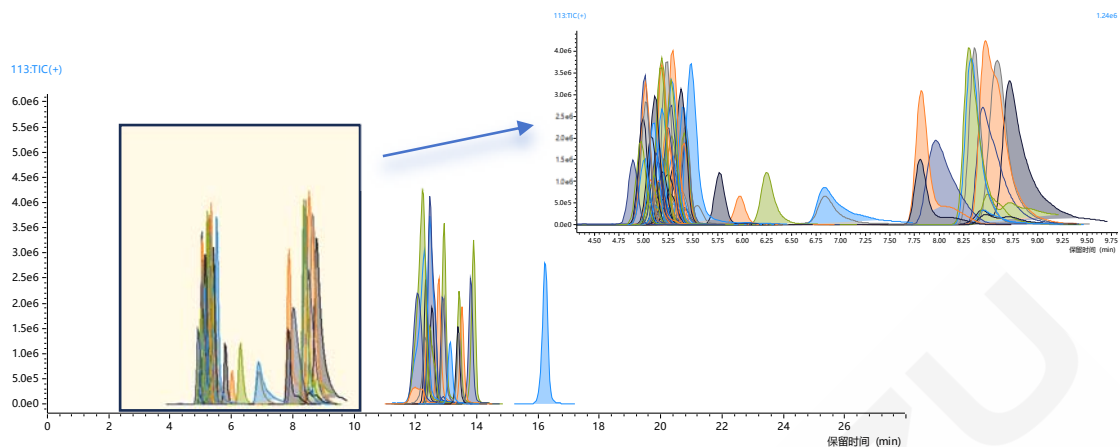


图 5 PPCPs 化合物 MRM 色谱图

## 2.4 线性考察

配制不同浓度的标准溶液建立校准曲线，使用外标法定量，501 个化合物校准曲线的线性相关系数  $R \geq 0.994$ 。可用于定量与定性分析。

## 2.5 重复性

选取高、低浓度点两个浓度水平进行重复性考察；连续进样 6 针，保留时间和峰面积 RSD 分布见图 6-7。绝大部分化合物峰面积 RSD < 10%，保留时间 RSD < 0.3%。

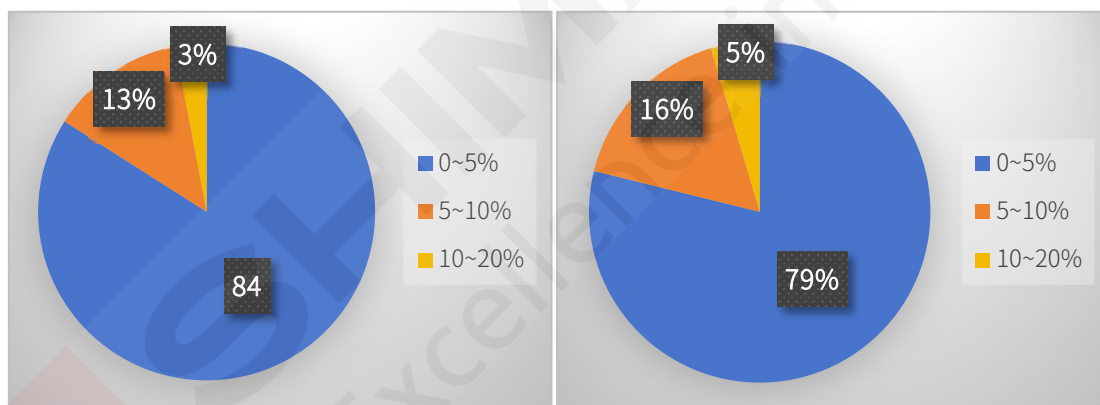


图 6 重复进样峰面积 RSD 分布图 (左图：高浓度，右图：低浓度)

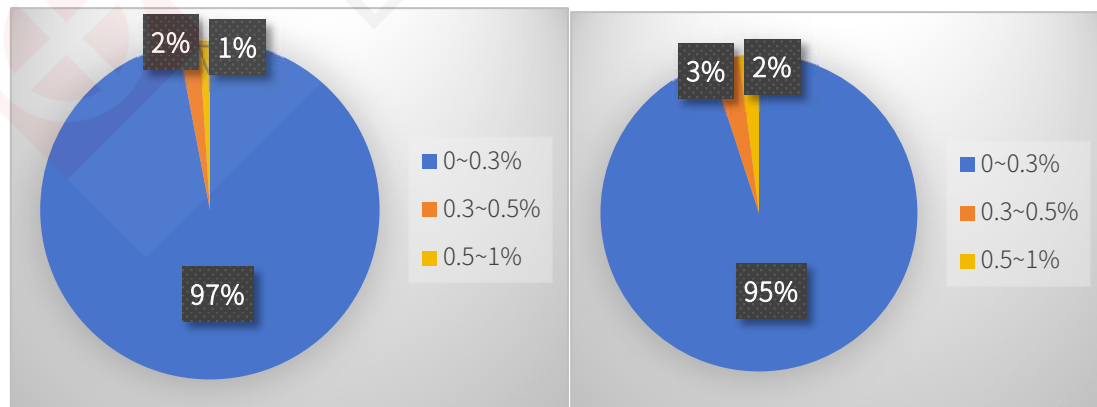


图 7 重复进样保留时间 RSD 分布图 (左图：高浓度，右图：低浓度)

## 2.6 回收率

在纯水样品中添加新污染物混合标准品，考察筛查过程回收率。回收率的分布如图 8 所示。在现有前处理方式下，有 76% 的化合物回收率能够优于 50% 以上。

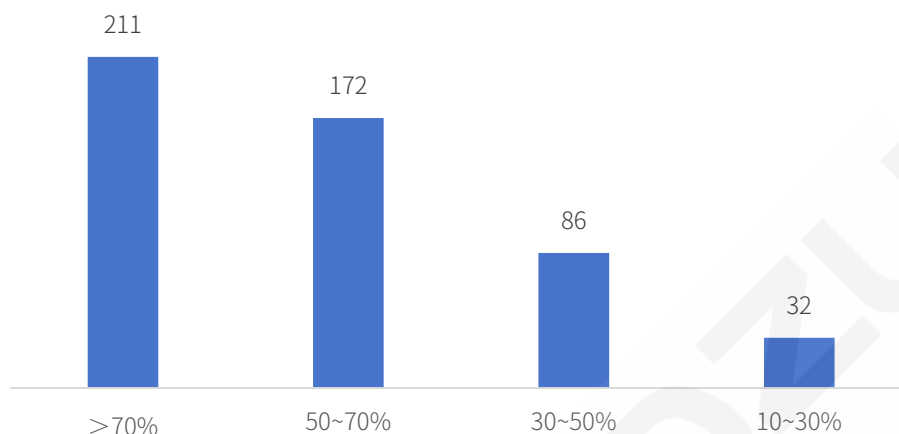


图 8 501 个化合物的回收率结果分布

## 2.7 实际样品分析

分别选取自来水和污水，按照 1.3 步骤前处理方式，对水样进行处理后上机分析。筛查结果显示，自来水样品中检出 6 种污染物，浓度在 2.5~1235 ng/L；污水样品中检出 10 种污染物，浓度在 41.1~3512 ng/L。具体检测结果如下图表所示。

表 1 自来水样品污染物检测结果

序号	检出化合物	保留时间 (min)	实测保留时间 (min)	Ref 1 设置, %	Ref 1 测定值, %	浓度 (ng/L)
1	涕灭威亚砷	1.74	1.73	50.05	50.72	2.5
2	噻虫嗪	12.51	12.52	45.37	37.21	50.2
3	噻虫胺	12.78	12.79	37.07	31.21	11.4
4	啶虫脒	13.03	13.03	31.60	27.60	12.8
5	三环唑	13.04	13.03	101.99	112.45	6.7
6	磷酸三乙酯	13.21	13.21	35.56	35.00	1235

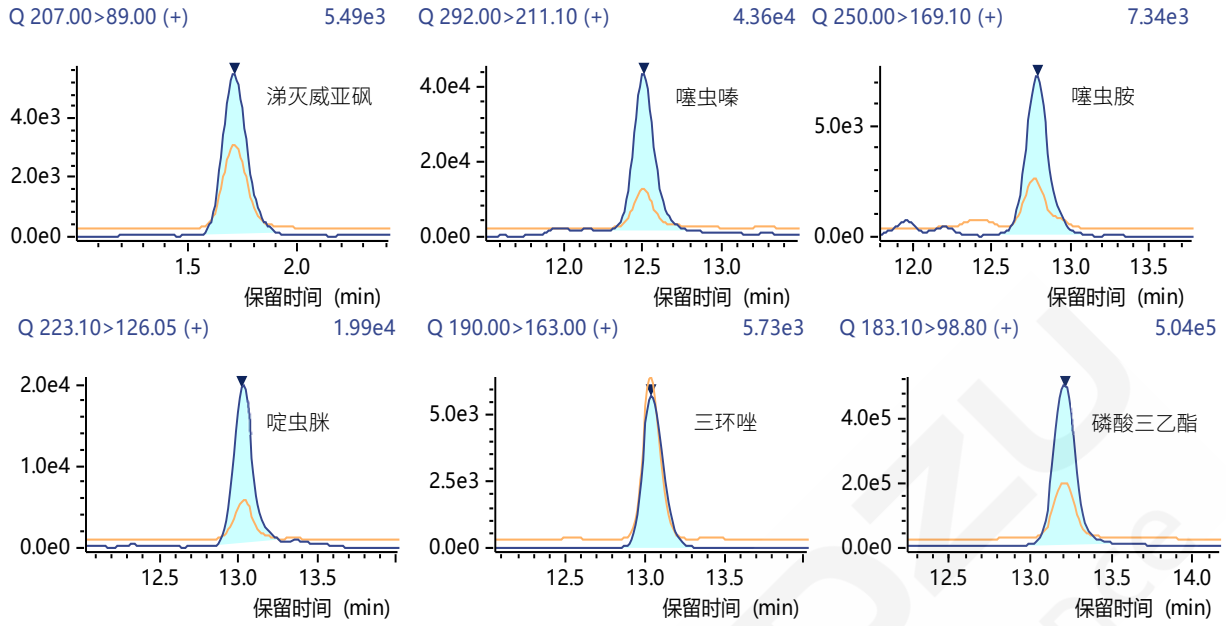


图9 自来水样品检出污染物 MRM 色谱图

表2 污水样品污染物检测结果

序号	检出化合物	保留时间 (min)	实测保留时间 (min)	Ref 1 设置, %	Ref 1 测定值, %	浓度 (ng/L)
1	磺胺索嘧啶	12.67	12.68	189.93	210.22	83.3
2	西咪替丁	5.25	5.26	41.21	38.96	65.2
3	矮壮素	5.52	5.51	26.18	22.06	49.3
4	磺胺吡啶	12.42	12.44	143.5	152.7	1125
5	磺胺二甲嘧啶	12.69	12.68	81.05	82.17	97.8
6	磷酸三乙酯	13.21	13.21	35.56	38.20	3512
7	环嗪酮	13.58	13.57	23.38	19.87	77.1
8	卡马西平	13.95	13.96	24.05	24.45	102.2
9	敌草隆	15.65	15.66	34.06	36.94	41.1
10	PFOA	14.28	14.29	23.08	25.38	65.6

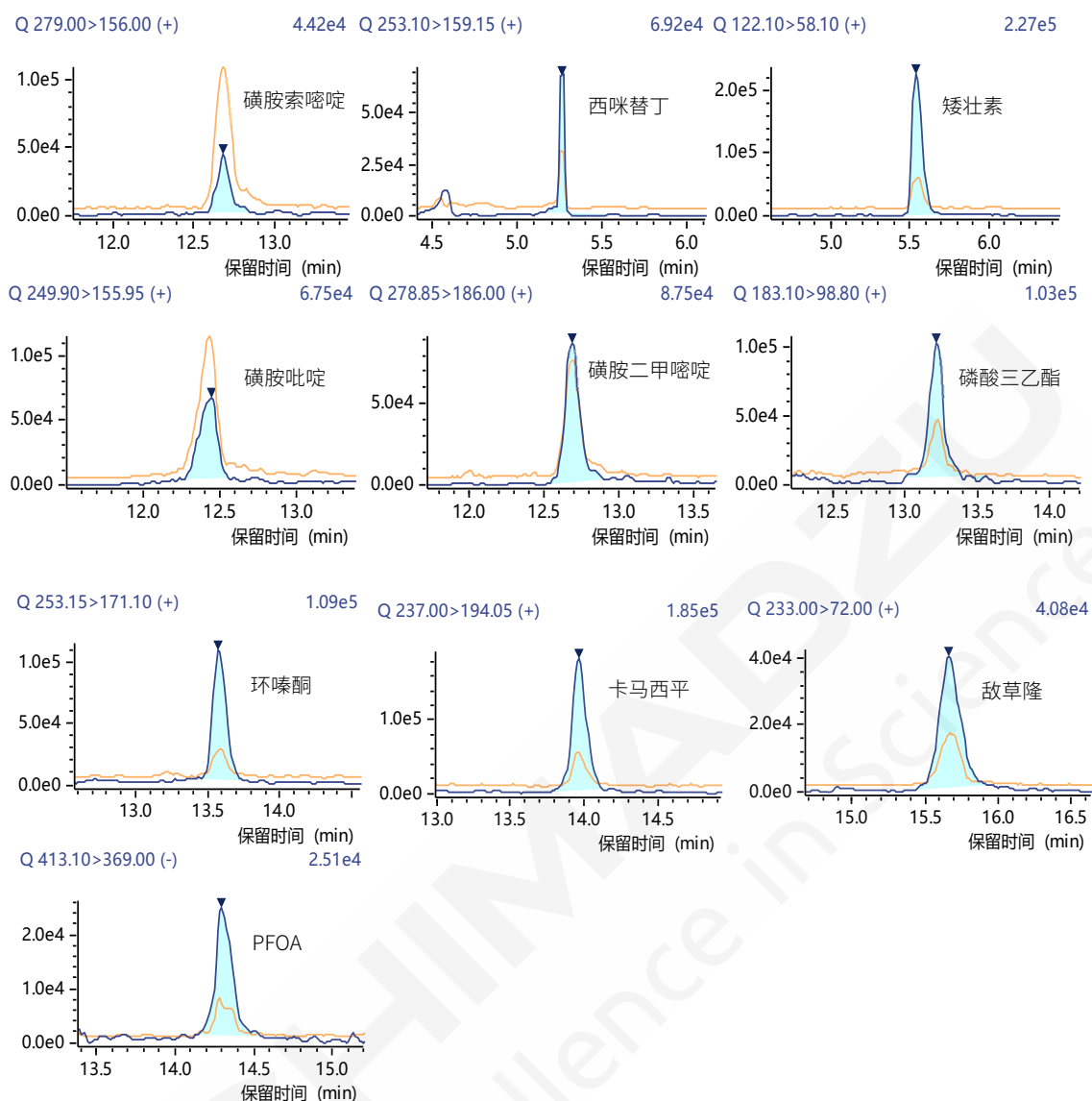


图 10 污水样品检出污染物 MRM 色谱图

### 3. 结论

本文建立了全谱二维液相与 LCMS-8050 联用系统测定水中新污染物的方法。该方法组合了亲水相互作用色谱及反相色谱，实现一针进样同时分离极性和非极性化合物。在 28 min 以内完成 501 个新污染物的检测（包括 10 种类型污染物）。各物质线性关系良好，相关系数  $R \geq 0.994$ 。不同浓度水平的重复性考察，大部分化合物峰面积  $RSD < 10\%$ ，保留时间  $RSD < 0.3\%$ ；经过冷冻干燥、复溶、氮吹等前处理操作后，大部分化合物的加标回收率良好。该方法成功地用于自来水和污水中新污染物的快速筛查。全谱二维液相与质谱联用，在不显著增加分析时间的情况下，实现了不同极性化合物的一针分析，可满足水中新污染物的快速筛查需要。

# LC-MS/MS 同时分析 93 种全氟和多氟烷基化合物

**摘要：**使用岛津三重四极杆液质联用系统，开发了 93 种全氟和多氟烷基化合物 (PFASs) 的同时检测方法 (含 25 个同位素标记的 PFAS 化合物)。68 种 PFASs 涵盖了大部分法规所检测物质 (DB32/T 4004、EPA537.1、ASTM7979、ASTM7968 等)，同时也包括了一些最新型的潜在 PFAS 污染物。使用该方法，在岛津的 LCMS-8045, LCMS-8050, LCMS-8060, LCMS-8060NX 上，在指定色谱条件下，均可实现样品中 PFASs 的快速筛查和定量。

**关键词：**全氟和多氟烷基化合物；三重四极杆液质联用；MRM 多反应监测

## 技术特点：

- ❖ 建立了 93 种 PFASs (68 种目标物, 25 种内标) 的 LCMSMS 高通量分析方法。
- ❖ 68 种目标物涵盖了大部分法规所检测物质，同时也包括了一些新兴 PFAS 污染物。

全氟和多氟烷基化合物 (PFASs) 具有表面活性、热稳定性和疏油疏水等特性，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、生物累积能力以及潜在的毒性等，PFASs 特别是全氟辛基磺酸盐 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 受到了广泛关注。目前，PFOS 和 PFOA 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。与此同时，国家“十四五”规划中明确提出重视新污染物治理，将对以 PFAS 为代表的新污染物进行更加严格的管理。

本研究针对 93 种 PFASs 开发了三重四极杆串联质谱的定量和筛查方法，为科学家以及检测人员快速建立 PFASs 筛查和检测方法提供有力工具。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用了岛津的超高效液相色谱仪 Nexera LC-40 和高灵敏度质谱仪 LCMS-8060NX 联用系统进行方法开发。具体配置为 LC-40B XR 输液泵 (A 泵和 B 泵)，DGU-405 在线脱气机，SIL-40C XR 自动进样器，CTO-40S 柱温箱，SCL-40 系统控制器，LCMS-8060NX 三重四级杆质谱仪，LabSolutions LCMS Ver.5.99 SP2 工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相条件：

分析柱：Shim-pack GIST Phenyl-Hexyl, 2.1mmID×100mm, 3μm

延迟柱：Shim-pack XR-ODS, 3mmID×50mm, 2.2μm

柱温：40 °C

流动相 A: 20mM CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, 0.1% NH<sub>4</sub>OH

流动相 B: CH<sub>3</sub>CN

流速：0.4 mL/min

进样量 : 5  $\mu$ L

梯度洗脱程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

时间	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0	90	10
1	90	10
15	20	80
15.1	2	98
17	2	98
17.1	90	10
20	90	10

### 质谱条件:

离子源 : ESI (+)

DL 管温度 : 100 $^{\circ}$ C

接口电压: 2.5 kV

接口温度 : 300 $^{\circ}$ C

雾化气 : 氮气 3 L/min

加热模块温度: 200 $^{\circ}$ C

加热气 : 空气 10 L/min

扫描模式 : 多反应监测 (MRM)

干燥气 : 氮气 10 L/min

## 2. 结果与讨论

### 2.1 方法优化

对流动相和质谱条件不断进行优化, 最终实现了三大类 PFASs (全氟和多氟羧酸类、全氟和多氟磺酸类、全氟磷酸类) 的快速高灵敏度共同分析, LC-MS/MS 分析结果如图 1 所示。

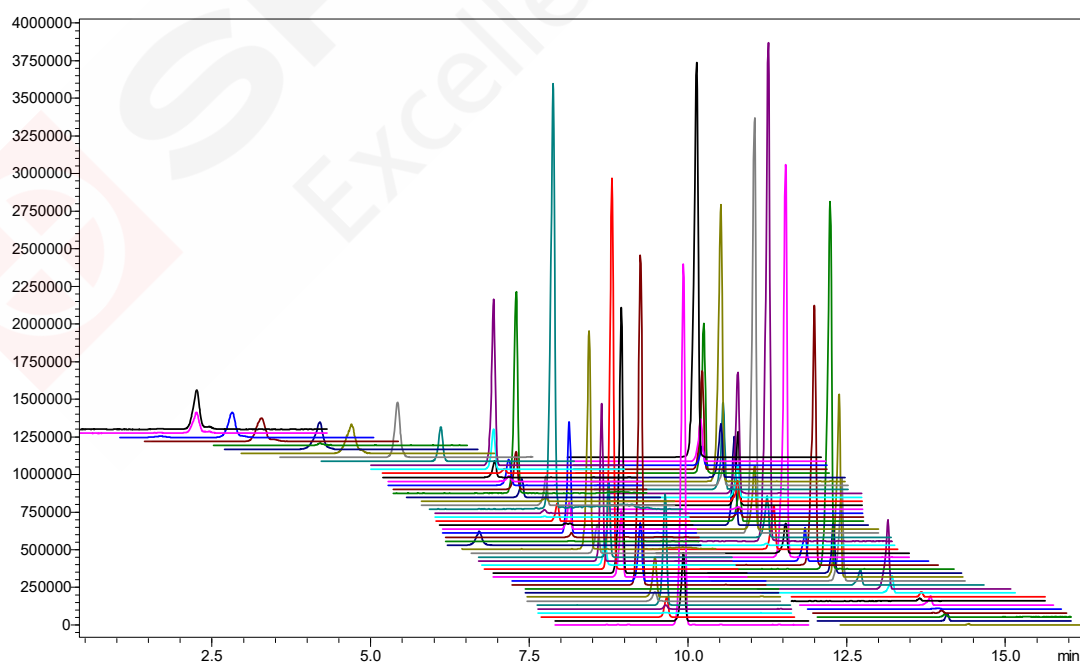
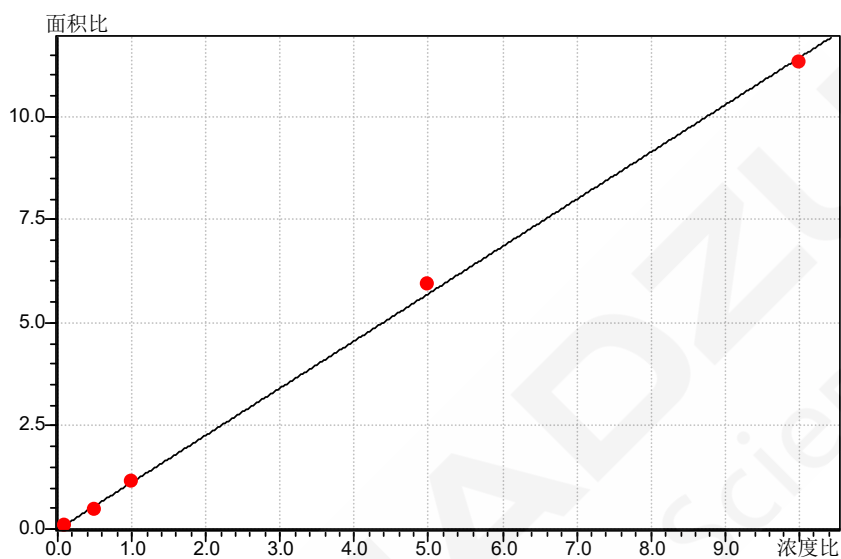


图 1 93 种 PFASs LC-MS/MS 分离色谱图

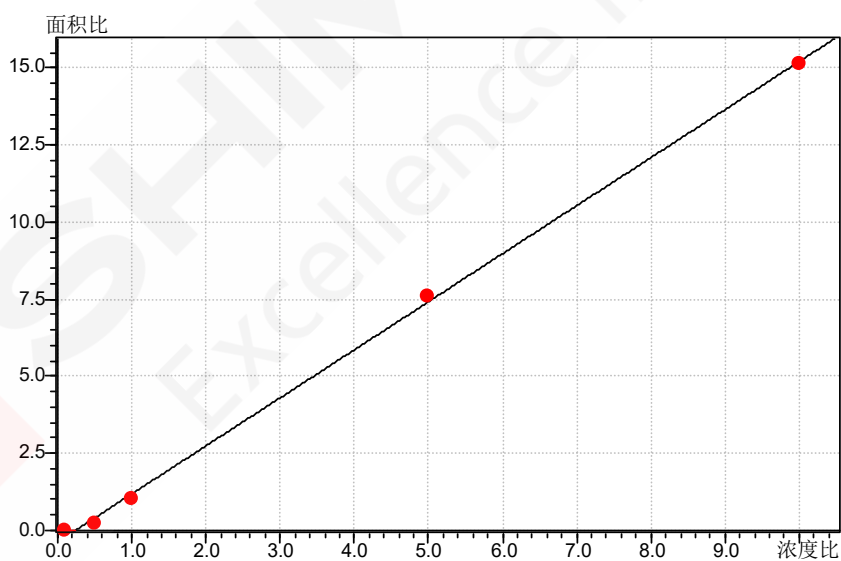
## 2.2 线性考察

对系列标准溶液进行分析，如图 2 和表 2 所示，从短链到长链 PFASs 在该系统上均得到了良好的线性结果。

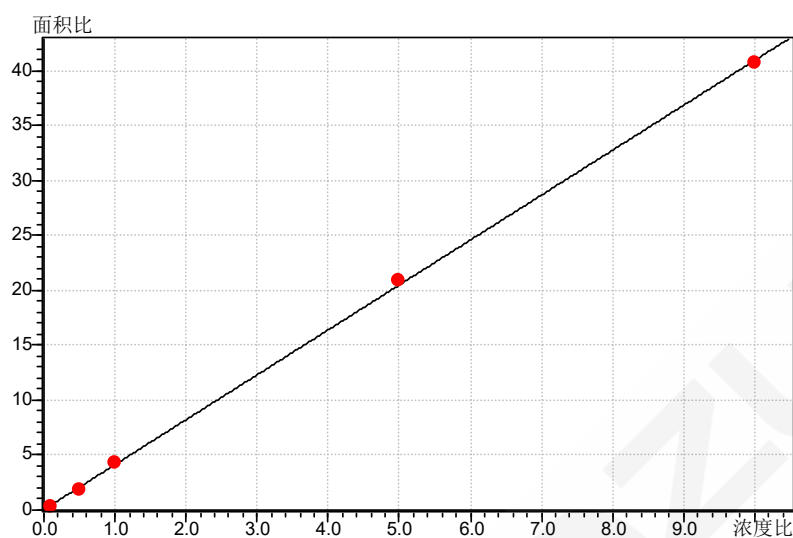
(a) 全氟辛基磺酸盐 (PFOS)



(b) 全氟辛酸 (PFOA)



(c) 4,8-二氧-3H-全氟壬酸钠 (NADONA)



(d) 全氟十八酸 (PFODA)

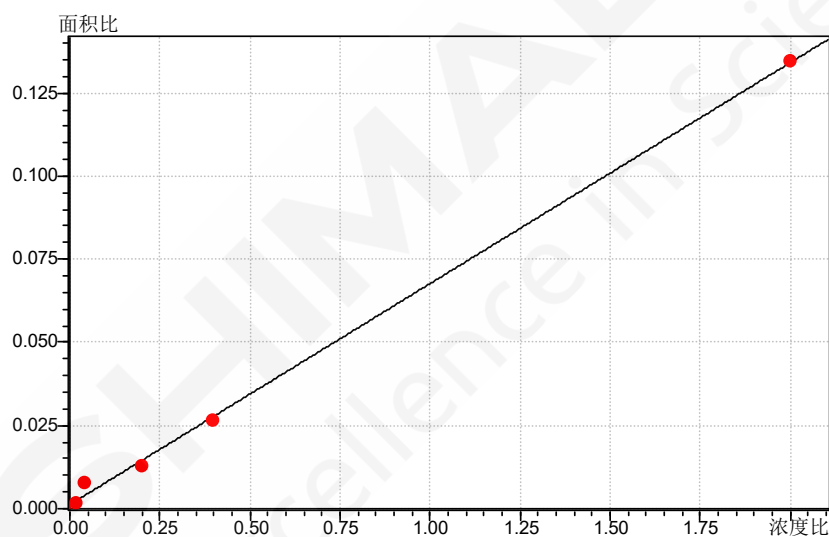


图 2 PFASs 标准曲线 (a) PFOA, (b) PFOS, (c) NADONA, (d) PFODA

表 2 PFASs 标准曲线线性方程和相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数 $r^2$
全氟辛酸 (PFOA)	$Y = (1.14313)X + (-0.0100087)$	0.9992
全氟辛基磺酸盐 (PFOS)	$Y = (1.55696)X + (-0.368636)$	0.9992
4,8-二氧-3H-全氟壬酸钠 (NADONA)	$Y = (4.08825)X + (0.0470356)$	0.9998
全氟十八酸 (PFODA)	$Y = (0.0664369)X + (0.00123144)$	0.9982

### 3. 结论

本文基于 Nexera LC-40 与 LCMS-8060NX 联用系统, 建立了 93 种 PFASs 的液质分析方法。该方法检测灵敏度高, 分析时间短, 可同时对样本中全氟和多氟羧酸类、全氟和多氟磺酸类以及全氟磷酸类化合物进行同时分析。

# LCMS-Q-TOF 结合 FluoroMatch 软件用于环境基质中 PFAS 非靶向分析

**摘要:** 本文利用岛津超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用系统, 结合 FluoroMatch 软件, 建立了水、土壤和沉积物中 PFAS 非靶向分析方法。51 种 PFAS 混标, 用于靶向/非靶向验证分析流程, LabSolutions Insight Explore 软件用于 PFAS 靶向筛查; FluoroMatch 软件用于 PFAS 非靶向筛查, 经过峰提取, Kendrick Mass Deficit 归一化, 对地表水、污水、土壤、沉积物中 PFAS 进行定性确认, 在污水、土壤、沉积物中共发现了 7 种新的 PFAS 物质。

**关键词:** 非靶向筛查; 全氟化合物(PFAS); 环境; LCMS-QTOF; FluoroMatch

## 技术特点:

- ❖ 建立了 PFAS 靶向/非靶向筛查流程, 5 ng/L 地表水加标, 分离良好, 灵敏度高。
- ❖ 应用 FluoroMatch 软件进行非靶向筛查, 发现了 7 种新的 PFAS。

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, 被应用于铬雾抑制剂、灭火剂、表面活性剂、不粘锅、纺织服装、农药、涂料、食品包装。因其广泛的应用和较强的环境持久性, PFASs 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中被检出。毒理研究表明, PFAS 会对实验动物造成肝脏毒性、发育与生殖毒性、遗传和免疫毒性以及致癌性。

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。

基于岛津特色的 AOE-LCMSMS 系统, 已建立了约 50 种 PFAS 物质的靶向 LCMSMS 分析方法, 然而, PFAS 类物质有 10000+, 很多 PFAS 尚未关注。因此, 基于高分辨质谱的非靶向筛查 (PFAS NTA) 技术有助于全面了解 PFAS 组成及暴露情况, 有利于毒性研究及污染治理。FluoroMatch 软件是一款专业的 PFAS 非靶向筛查软件, 内置了 PFAS 公共库, 采用 Kendrick Mass Deficit (KMD) 进行数据过滤, 全面兼容岛津 LCMS-QTOF 数据。

本文利用岛津超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱联用系统, 结合 FluoroMatch 软件, 建立水、土壤和沉积物中 PFAS 非靶向分析方法, 供相关人员参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用超高效液相色谱系统-四极杆飞行时间质谱 LCMS-9050, 具体配置如下:

系统控制器	: CBM-40Lite	输液泵	: LC-40B X3
自动进样器	: SIL-40C X3	柱温箱	: CTO-40S
色谱工作站	: LabSolutions Ver.5.118	质谱仪	: LCMS-9050
	LabSolutions Insight Ver.4.2		

## 1.2 分析条件

### 液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120(100mm×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-2mM 乙酸铵水溶液；B相-甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

进样体积：2 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B相初始浓度为 15%，时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	流量 (mL/min)	泵 A 浓度 (%)	泵 B 浓度 (%)
2.00	0.3	85	45
12.00	0.3	2	95
15.00	0.3	2	95
15.10	0.3	2	15
18.00	0.3	85	15

### 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：17.0 L/min 接口温度：250°C

干燥气流速：3.0 L/min 接口电压：-1.0 kV

M S 参数：MS+DDA(10),m/z100-1000, 动态 CE 能量 (10-55eV)

## 2. 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°C冰箱中保存。全氟标品信息如下表 2 所示，包括 PFCA (全氟羧酸类)、PFSA (全氟磺酸类)、FASA (全氟烷磺酰胺)、FTCA (氟调聚体羧酸)、X:2FTS (氟调聚物磺酸盐)、FTUCA (氟调聚物不饱和羧酸)、PFECA (全氟和多氟烷基醚羧酸)、Cl-PFESA (氯全氟烷基醚磺酸盐)等 51 种。

表 2 51 种 PFAS 标准样品信息

ID	缩写	化合物	CAS 号	分子式	理论 m/z
1	PFBA	Perfluorobutanoic acid	375-22-4	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	212.9792
2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	2706-90-3	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	262.9760
3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	307-24-4	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	312.9728
4	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	375-85-9	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	362.9696
5	PFOA	Perfluorooctanoic acid	335-67-1	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	412.9664
6	PFNA	Perfluorononanoic acid	375-95-1	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	462.9632
7	PFDA	Perfluorodecanoic acid	335-76-2	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	512.9600
8	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	2058-94-8	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	562.9568
9	PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	307-55-1	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	612.9537

10	PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid	72629-94-8	C <sub>13</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	662.9505
11	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	376-06-7	C <sub>14</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub>	712.9473
12	PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	67905-19-5	C <sub>16</sub> HF <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	812.9409
13	PFODA	Perfluoro-n-octadecanoic acid	16517-11-6	C <sub>18</sub> HF <sub>35</sub> O <sub>2</sub>	912.9345
14	PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	375-73-5	C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	298.9430
15	PFPeS	Perfluoropentanesulfonic acid	2706-91-4	C <sub>5</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub> S	348.9398
16	PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	355-46-4	C <sub>6</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S	398.9366
17	PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid	375-92-8	C <sub>7</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S	448.9334
18	PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	1763-23-1	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	498.9302
19	PFNS	Perfluoronanesulfonic acid	68259-12-1	C <sub>9</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>3</sub> S	548.9270
20	PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid	335-77-3	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>3</sub> S	598.9238
21	PFUnDS	perfluoroundecanesulfonic acid	749786-16-1	C <sub>11</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>3</sub> S	648.9206
22	PFDoDS	Perfluorododecanesulfonic acid	79780-39-5	C <sub>12</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>3</sub> S	698.9174
23	FBSA	Perfluoro-1-butanesulfonamide	30334-69-1	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> F <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S	297.9590
24	FHxSA	Perfluoro-1-hexanesulfonamide	41997-13-1	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S	397.9526
25	FOSA	Perfluorooctanesulfonamide	754-91-6	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	497.9462
26	NMeFOSA	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide	31506-32-8	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	511.9619
27	NEtFOSA	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	4151-50-2	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	525.9775
28	N-Me-FOSAA	Glycine, N-[(heptadecafluorooctyl)sulfonyl]-N-methyl-	2355-31-9	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	569.9673
29	N-Et-FOSAA	N-Ethylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid	2991-50-6	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	583.9830
30	3:3 FTCA	3-Perfluoropropyl propanoic acid	356-02-5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	241.0105
31	5:3 FTCA	3-Perfluoropentyl propanoic acid	914637-49-3	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	341.0041
32	7:3 FTCA	3-Perfluoroheptyl propanoic acid	812-70-4	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> F <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	440.9977
33	6:2 FTCA	2-Perfluorohexyl ethanoic acid	53826-12-3	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	376.9853
34	8:2 FTCA	2-Perfluorooctyl ethanoic acid	27854-31-5	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	476.9789
35	10:2 FTCA	2-Perfluorodecyl ethanoic acid	53826-13-4	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> F <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	576.9725
36	4:2 FTS	Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorohexanesulfonate	757124-72-4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	326.9743
37	6:2 FTS	Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorooctanesulfonate	27619-97-2	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S	426.9679
38	8:2 FTS	Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanesulfonate	39108-34-4	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	526.9615
39	FHUEA	2H-Perfluoro-2-octenoic acid	70887-88-6	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> F <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	356.9790
40	FOUEA	2H-Perfluoro-2-decenoic acid	70887-84-2	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> F <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	456.9727
41	FDUEA	2H-Perfluoro-2-dodecenoic acid	70887-94-4	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	556.9663
42	HFPO-DA	Hexafluoropropylene dimer acid	13252-13-6	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	328.9677
43	HFPO-TA	Hexafluoropropylene trimer acid	13252-14-7	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>4</sub>	494.9531
44	NaDONA	Sodium dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	919005-14-4	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> F <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	376.9689
45	3,6-OPHpA	Perfluoro-3,6-dioxaheptanoic acid	151772-58-6	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	294.9658
46	PF4OPeA	Perfluoro-4-oxapentanoic acid	377-73-1	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	228.9741
47	PF5OHxA	Perfluoro-5-oxahexanoic acid	863090-89-5	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	278.9709
48	6:2 Cl-PFAES	Potassium 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	756426-58-1	C <sub>8</sub> HClF <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S	530.8956
49	8:2 Cl-PFAES	Potassium perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonate	763051-92-9	C <sub>10</sub> HClF <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S	630.8892
50	6:2 diPAP	Sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) phosphate	150033-29-7	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> F <sub>26</sub> PO <sub>4</sub>	788.9751
51	8:2 diPAP	Sodium bis(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl) phosphate	114519-85-6	C <sub>20</sub> H <sub>9</sub> F <sub>34</sub> PO <sub>4</sub>	988.9623

## 2.2 实际样品前处理

水、土壤和沉积物前处理参考“HJ1333-2023”和“HJ-1334-2024”标准。

## 2.3 数据采集、数据处理

岛津 LabSolutions(ver 5.118)软件，用于数据采集，外标法校正，同时依据表 2，设定优先离子列表；MIC 图绘制、靶向筛查等采用岛津 LabSolutions Insight Explore (ver 4.2)软件；FluoroMatch (ver 5.3 Beta, Innovative Omics 公司) 软件用于 PFAS 非靶向分析流程。

分析流程有两种，如下图 1 所示：a)使用 LabSolutions Insight Explore 进行峰提取，手工对齐后，使用 FluoroMatch 软件进行注释、同源系列分组及评分；b)使用 LabSolutions 软件将.lcd 文件转为.mzML 格式文件，然后使用 FluoroMatch 软件进行峰提取对齐、空白过滤、注释、同源系列分组、打分等过程。

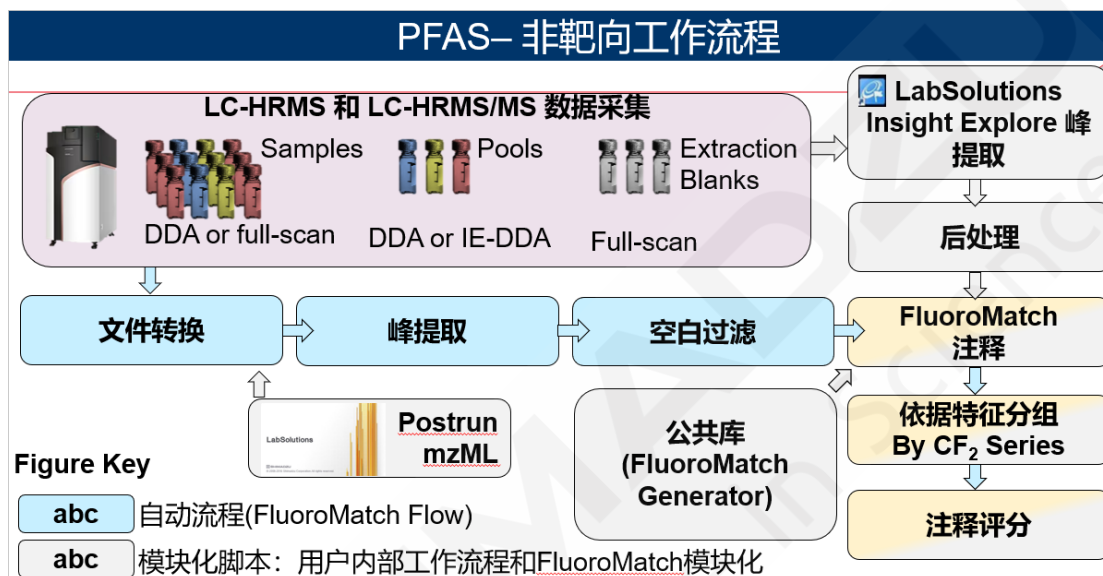


图1 全氟化合物非靶向分析流程

## 3. 实验结果

### 3.1 色谱图

51种PFAS标品用于验证非靶向分析的流程，色谱图如图2所示，PFAS的峰形和分离度均表现良好。

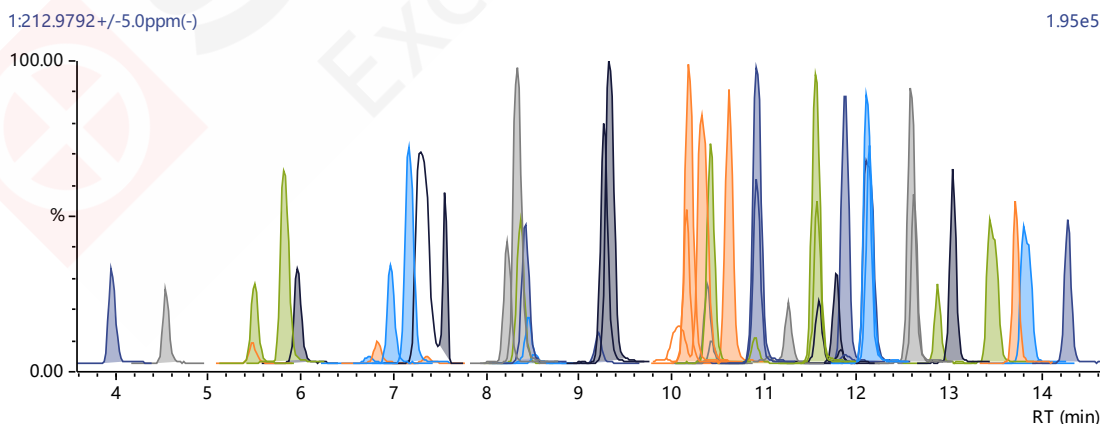


图2 全氟化合物标准溶液色谱图 (10 ng/mL)

### 3.2 LabSolutions Insight Explore分析流程

LabSolutions Insight Explore 软件拥有 Formula Calculator、Analyze、Precursor、Assign 和 Library 功能，可以实现依据精确质荷比及同位素峰形进行分子式预测、智能峰提取及分组，DDA 模式前体离子汇总，二级质谱图碎片峰归属及高分辨二级质谱库匹配功能。LabSolutions Insight Explore 软件用于 PFAS 筛查的流程如下图 3 所示。

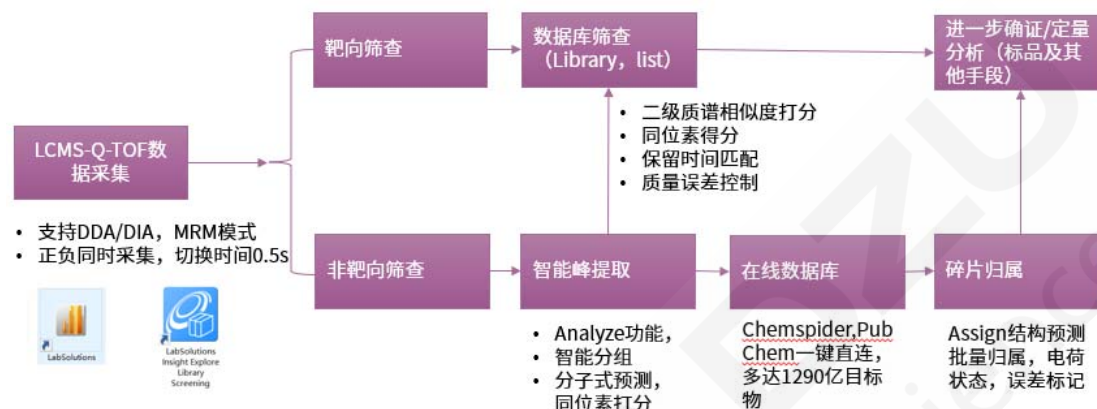


图3 PFAS筛查的流程 (LabSolutions Insight Explore)

使用 LabSolutions Insight Explore 开展地表水加标样品 (加标浓度 5 ng/L) 靶向/非靶向筛查, 结果如下图 4 所示, 依据保留时间、一级精确质荷比误差及同位素峰形、二级质谱图相似度进行加权得到综合评分, 综合得分在 0-100 分之间, 得分越高, 定性可靠性越强, PFOA 筛查综合得分 84.65 分, 软件自带丰富的标记功能, 谱库匹配结果异常以红色底色显示。地表水加标样品, 峰形良好, 如下图 5 所示。

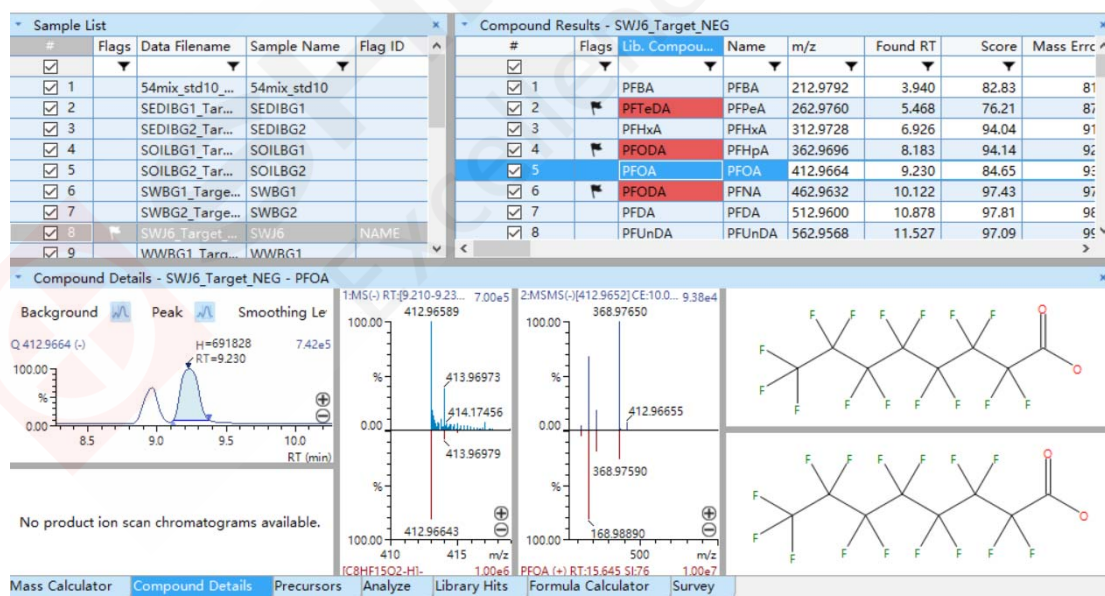


图4 PFAS靶向筛查视图 (LabSolutions Insight Explore)

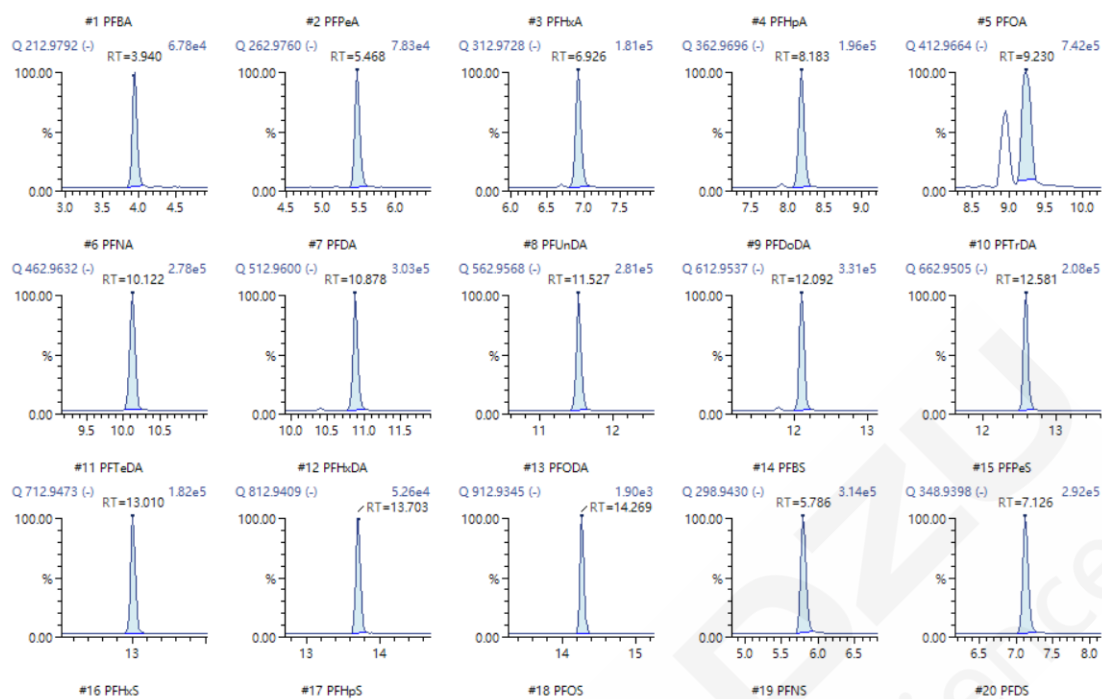


图5 地表水加标样品PFAS色谱图-加标浓度5 ng/L (部分)

### 3.3 FluoroMatch分析流程



#### 3.3.1 FluoroMatch Flow 软件分析流程

- 在岛津 LabSolutions 软件 postrun (再解析) 中, 对 “.lcd” 格式数据进行批量的格式转换, 转换后的 “.mzML” 通用格式文件可用 FluoroMatch 分析。
- FluoroMatch 软件的下载请前往 Innovative Omics 官网, 同时安装 Java-64bit (Open JDK) 环境。
  - 在 “.mzML” 格式数据导入前, 请将文件名称进行规范化修改, 所有数据应以 “.Neg.mzML” 结尾;
  - 用于 MS/MS 注释的数据, 文件名应包含 “.ddMS2.”;
  - 用于非靶向筛查的数据, 文件名应包含 “.Target t.”, “.Target.” 文件同时也是峰对齐的参考文件, 一次运行过程允许多个 “.Target.” 文件; 此外, 需要至少 3 个空白文件, 用于空白过滤, 文件名应包含 “.Blank.”。
- 软件界面如下图 6 所示, 在最小峰高、噪音设置时要注意, MS1 信号高度 > 3 \* 噪音, 主要参数如下表 3 所示。

表 3 FluoroMatch 软件参数设置

软件参数	参数设定值
Peak picking Algorithm	Mzmine 2
Full-scan Peak Height Minimum	500
Noise Level(MS1)	50

Full-scan Mass Accuracy Tolerance (ppm)	10
Full-scan Mass Accuracy Tolerance (Da)	0.007
MS/MS intensity threshold(annotation)	25
m/z Search Window MS/MS(ppm)	15

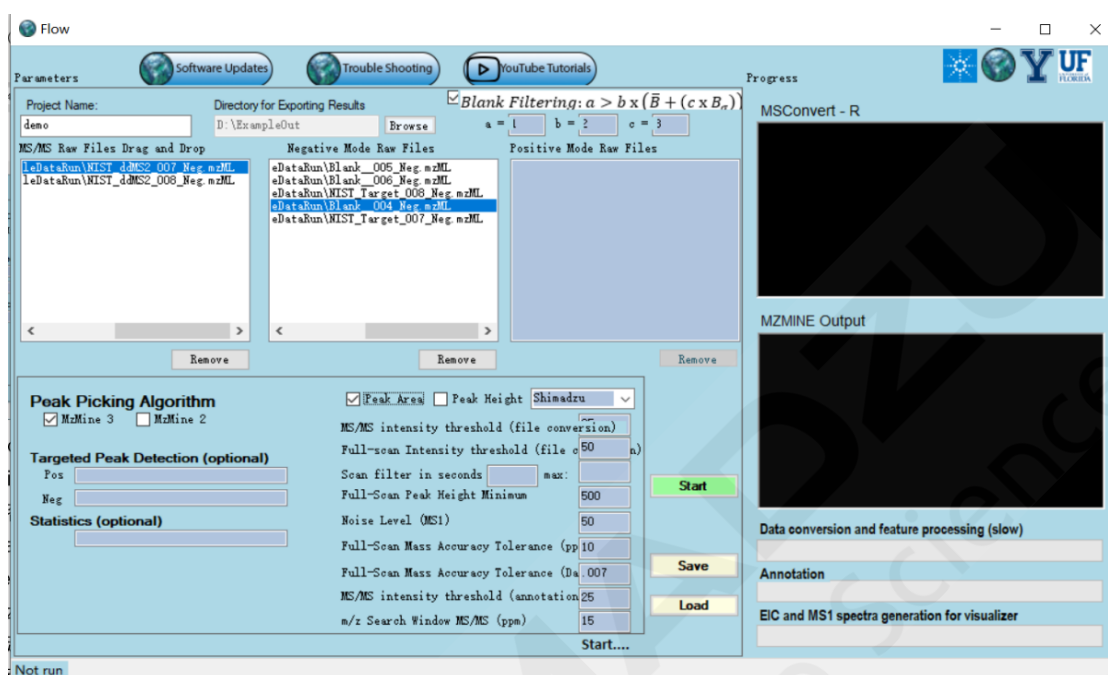


图6 FluoroMatch软件Flow界面

### 3.3.2 数据结果可视化-Visulizer

FluoroMatch 软件运行结果以.csv 格式文件输出, NegIDed\_FIN.csv 即为按同源序列和注释置信度排列的最终特征表, 可视化使用 Visulizer (ver.4.10) 软件呈现, 该软件需要安装 Power BI Desktop(Microsoft 公司)运行环境。

经过 Kendrick mass deficit(KMD)质量亏损公式 (1) 运算, 对  $CF_2$  进行归一化处理, 即  $CF_2$ (精确质量数 49.9968)被设定为 50, 因此, PFAS 同系物具有相同的质量亏损。如下表 4, PFCA 类 KMD 均为-0.0071Da, 在 Visulizer (ver.4.10) 软件界面呈现水平直线, 不同类型的 PFAS, 其 KMD 不同, 人工确认时, 对离群值要更多关注, 如下图 7 所示。FluoroMatch 软件内置 EPA Master list, 包含了 200000+PFAS 目标物(计算机模拟计算)的 KMD 信息以及特征碎片信息, 这些信息有助于发现新的 PFAS 物质。

$$Kendrick\ mass(CF_2) = observedmass \times \frac{nominal\ mass(CF_2)}{exact\ mass(CF_2)} \quad (1)$$

表 4 KMD 示例 (PFCA)

	[M-H]-	kendrick Mass	Mass Deficit
PFBA	212.9793	212.9929	-0.0071
PFPeA	262.9761	262.9929	-0.0071
PFHxA	312.9729	312.9929	-0.0071
PFHpA	362.9696	362.9929	-0.0071
PFOA	412.9664	412.9929	-0.0071
PFNA	462.9632	462.9929	-0.0071



表 5 实际样品检出结果汇总

新发现 PFAS 信息					
目标物	分子式	保留时间 (min)	污水	土壤	沉积物
Cl-PFAES (C6)	C <sub>6</sub> HClF <sub>12</sub> O <sub>4</sub> S	8.99			※
Cl-PFAES (C7)	C <sub>7</sub> HClF <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S	9.83			※
Cl-PFAES (C9)	C <sub>9</sub> HClF <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S	11.28			※
FASA (C7)	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> F <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	8.20		※	
FASA (C12)	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> F <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> S	12.09		※	
PFCA-unsaturated(C11)	C <sub>11</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	10.36			※
PFSM(C13)	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> F <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S	13.00	※		

※表示检出

#### 4. 结论

本文利用岛津超高效液相色谱与四极杆飞行时间质谱联用系统，结合 FluoroMatch 软件，建立一种简单的 PFAS 非靶向筛查方法。该方法经过 51 种 PFAS 物质验证，并用于地表水、污水、土壤及沉积物中 PFAS 分析，用户可以参考该方法轻松实现专业的非靶向分析流程。

# 地表水中全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 的 LC-Q-TOF 筛查分析方法开发

**摘要:** 本研究针对全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 在环境中的持久存在及其检测挑战, 提出了一种基于Q-TOF LC-MS (四极杆飞行时间液相色谱-质谱联用) 的新方法, 用于综合筛查水体中的已知及未知PFASs。传统方法虽能监测部分PFAS, 但许多种类仍无法测定, 可能低估了环境风险。新方法利用Q-TOF质谱的高质量准确度和特征MS/MS模式, 结合特定质量亏损分析, 建立了针对目标PFASs及未发现PFASs的筛查策略。在数据依赖采集 (DDA) 模式下, 同时收集MS和MS/MS数据, 并构建了包含34种PFASs的内部数据库以支持靶向筛查。此外, 通过质量亏损过滤和PFAS特异性诊断 workflow, 成功在样品中发现了已知PFAS (如PFOA和PFOS), 并鉴别出一种新的PFAS——全氟辛基亚磺酸 (C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>2</sub>H) 或其类似物, 展示了该方法在发现新污染物方面的潜力。

**关键词:** PFAS; Q-TOF LC-MS; 全氟辛基亚磺酸; 新污染物

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一种人造含氟化合物, 可持久存在于水、土壤、食物和生物等环境中。建立了EPA 537等标准方法用于监测饮用水和地表水中的PFAS<sup>[1]</sup>。已有的MRM方法可用于多达30种PFAS的靶向筛查。然而, PFAS是一大类化合物, 其中许多化合物无法通过现有的分析方法测定<sup>[1,2]</sup>。

因此, 环境中存在的PFAS潜在风险可能被低估。本研究旨在建立一种筛查水体中已知或未发现的PFASs的新方法, 该方法基于PFASs在Q-TOF LC-MS上测定的高质量准确度、特征MS/MS模式及特定质量亏损。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMSTM-9030 Q-TOF

### 1.2 分析条件

#### 色谱条件

色谱柱 : Shim-pack™ GIST C18 (100 mm x 2.1 mm; 2 μm)

流速 : 0.4 mL/min

流动相A: 5mM 醋酸铵水溶液

柱箱温度: 40°C

流动相B: 乙腈

进样量 : 10 μL

梯度洗脱 (B): 10% (0 - 2 min) → 95% (35 - 40 min) → 10% (40.1 - 45 min)

#### 质谱条件

接口 : 加热电喷雾电离

DL温度 : 250°C

MS模式: (-) MS & DDA

接口温度 : 400°C

CID气体 : 氩气, 270kPa

雾化气流量: 氮气, 3 L/min

模块温度: 300°C

干燥气流量 : 氮气, 10 L/min

加热气体流量：零级空气，10L/min

### 1.3 实验内容

从Wellington实验室购买了34种PFAS标准品。将这34种PFAS标准品的储备溶液混合并用Milli-Q®水稀释。进样混合标准品，以建立靶向筛查方法。采集水样（地下水和河流），过滤并利用氮吹浓缩50倍。然后将样品直接进样到Q-TOF LCMS中进行分析。本研究中采用了加热电喷雾电离方式的LCMSTM-9030 Q-TOF液相色谱-质谱联用系统。使用GIST-C18（100 mm x 2.1 mm；2 μm）色谱柱分离PFASs，采用梯度洗脱45分钟。

表 1 PFAS 标志品和在 Q-TOF 9030 获得的分子质量准确度

	化合物名称	化学式	RT/分钟	理论(-) m/z	实测(-) m/z	质量准确度 (ppm)
1	PFBA	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	4.85	212.9792	212.9787	2.2
2	PFPA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	8.78	262.976	262.9755	1.8
3	PFHxA	C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	11.58	312.9728	312.9725	1.2
4	PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	13.78	362.9696	362.9693	0.8
5	PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	15.65	412.9664	412.9662	0.6
6	PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	17.32	462.9632	462.9631	0.3
7	PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	18.90	512.9600	512.9598	0.4
8	PFUdA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	20.41	562.9568	562.9571	0.5
9	PFDoA	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	21.88	612.9537	612.9537	0.1
10	PFTTrDA	C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>25</sub>	23.32	662.9505	662.9506	0.2
11	PFTeDA	C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>27</sub>	24.71	712.9473	712.9471	0.3
12	PFHxDA	C <sub>16</sub> HF <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	27.40	812.9409	812.9409	0.0
13	PFODA	C <sub>18</sub> HF <sub>35</sub> O <sub>2</sub>	29.87	912.9345	912.9355	1.1
14	PF-3,7- DMOA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	17.97	468.9702	468.9704	0.5
15	HPFHpA	CHF <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	11.94	344.9790	344.9789	0.3
16	PFBS	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	11.63	298.9430	298.9436	2.1
17	PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> HO <sub>3</sub> S	16.26	398.9366	398.9371	1.2
18	PFHpS	C <sub>7</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>3</sub> S	18.07	448.9334	448.9343	1.9
19	L-PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> HS	19.74	498.9302	498.9308	1.2
20	L-PFDS	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	22.82	598.9238	598.9243	0.7
21	H4PFuNA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	20.41	562.9568	562.957	0.3
22	FOSA	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	21.90	497.9462	497.946	0.5
23	N-MeFOSA	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	18.78	511.9619	511.9608	2.0
24	N-EtFOSA	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S	19.39	525.9775	525.9774	0.2
25	N- MEeFOSAA	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	18.78	569.9673	569.9674	0.2
26	N-EtFOSAA	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	19.40	583.9830	583.983	0.0
27	FHEA	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	13.03	376.9853	376.985	0.7

28	FOEA	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	16.45	476.9789	476.9783	1.3
29	6:2 FTS	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> Na	14.89	426.9674	426.9679	1.3
30	8:2 FTS	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	18.13	526.9610	526.9615	1.1
31	HFPO-DA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	12.45	328.9677	328.9672	1.8
32	9Cl-PF3ONS	C <sub>8</sub> F <sub>16</sub> O <sub>4</sub> SCLK	20.88	530.8950	530.8961	2.1
33	11Cl-PF3OUdS	C <sub>10</sub> F <sub>20</sub> O <sub>4</sub> SCLK	23.88	630.8886	630.8896	1.5
34	ADONA	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> F <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	14.51	376.9689	376.9689	0.0

## 2. 结果与讨论

### 2.1 34种PFASs的靶向筛查及HRMS库

采用 34 种 PFASs 混合标准品来建立 Q-TOF 靶向筛查方法。除 PF-3,7-DMOA (电离形成[M-HCOO]<sup>-</sup>离子) 外, 所有 PFASs 均在负 ESI 模式下有效地电离形成[M-H]<sup>-</sup>离子。采用外部质量校准方法(无锁定质量或内标进行后处理质量校正), PFASs 的质量准确度在 3ppm 以内(表 1)。

此外, 所有 34 种 PFASs 的 MS/MS 谱图均通过数据依赖采集 (DDA) 模式获得。在 LabSolutions™ 中建立了 34 种 PFAS 的数据库, 包括前体离子、MS/MS 质谱和保留时间。

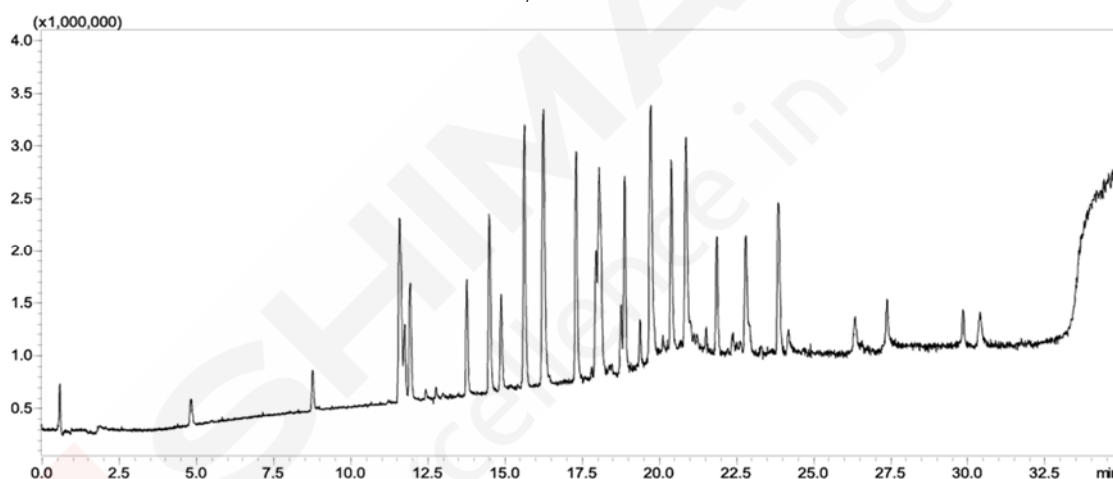


图 1 在 Milli-Q® 水中配制的每种标准品浓度为 100 ng/mL 的 34 种 PFAS 混合标准品的全质量范围模式的 TIC 峰 ID、RT 和质量准确度如表 2 所示。

### 2.2 未发现PFAS的筛查 workflow

一般来说, 由于缺乏信息, 对于未发现 PFAS 的非靶向筛查具有挑战性<sup>[2,3]</sup>。因此, 重要的是首先设计一个 workflow 来提取独特的信息, 以便在通过结构分析进行进一步鉴定前从 HRMS 数据中轻松地找到候选 PFAS。

**质量亏损过滤:** 特别是对于 PFAS, 我们可以使用质量亏损过滤技术来筛查和检测候选 PFAS。质量亏损是分子的名义质量和精确质量之间的差异。PFASs 由不同种类的化合物组成, 但具有一个共同特征: F 原子 (18.9984 Da) 取代了 C 骨架上的所有 H 原子 (1.0078 Da)。因此, 所有 PFASs 都具有负质量亏损。例如, 34 种 PFASs 的质量亏损从 -14.7 mDa (FOEA, (-) m/z 476.97888) 到 -76.2 mDa (L-PFDS, (-) m/z 598.92383) 不等。因此, 可以采用质量亏损过滤 (MDF) 方法作为一种简单的工具, 从未知样品中的可检测离子中寻找候选 PFAS。在目前的工作中, 质量亏损过滤范围被暂定为 -10 mDa 至 -80 mDa。

**诊断碎片离子:** PFAS 产生独特的氟代基团碎片, 如 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup> (m/z 118.9926) 和 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub><sup>-</sup> (m/z 168.9893)。

一些官能团具有特征断裂模式。例如，磺酸基官能团 (-SO<sub>3</sub>H) 可在高 CE 条件下产生 SO<sub>3</sub>-离子碎片 (m/z 79.9574)、FSO<sub>3</sub>-离子碎片 (m/z 98.9558)。这些具有高度特异性的碎片可以作为诊断离子，在 DDA 质谱中寻找候选 PFAS。因此，建立了未发现 PFAS 的筛查 workflow，如图 2 所示。

### 2.3 采用靶向和非靶向筛查方法进行水样分析

采用 MS 和 DDA 模式对合作伙伴采集的水样进行了分析。将原始样品过滤浓缩 50 倍，无需进一步净化。采用了溶剂和流动相离子排除列表，可以排除它们在 DDA 运行期间对前体选择的干扰。首先对内部数据库内包含的 34 种目标 PFAS 进行了数据分析。在对所选峰进行数据库搜索时，可以根据出峰时间、精确质量和 MS/MS 模式生成与库中 PFASs 的匹配列表。例如，在一个水样 W26 中发现了 PFOA 和 PFOS (图 3)。图 4 说明了通过匹配 RT、MS、MS/MS 质谱的数据库研究对样品 W26 中的 PFOA 的鉴定过程。PFOA 的 MS 和 MS/MS 质谱的相似度分别为 96%和 92%。PFOA 的检测质量误差为 0.18ppm。



图 2 未发现 PFAS 的筛查和结构分析的 Q-TOF-LCMS-9030 workflow

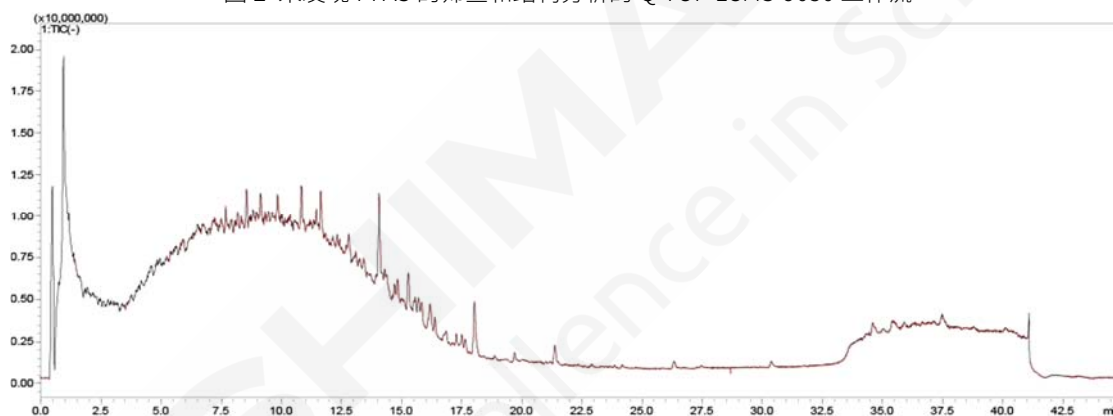


图 3 未知水样 W26 在 LCMS-9030 上的总离子流图

对同一水样 W26 进行进一步调查，以使用质量亏损过滤方法 (阈值从[-10 mDa]到[-80 mDa]) 寻找任何未发现的候选 PFAS。此外，还使用了 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-和 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-特异性 PFAS 诊断碎片离子。在随后的结构解析和鉴定中使用了 LabSolutions™ 中的 Formula Predictor 和 Structural Analytics 软件。通过质量亏损过滤发现 (-) m/z 382.94179 是一个候选 PFAS 的前体离子，因为：(i) 匹配的质量缺陷 (-58.2 mDa)，(ii) 发现了 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-和 C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-。另外，采用分子式预测软件 s/w，得到了高度匹配分子式 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>2</sub>H，质量误差为 +0.26 ppm。在 MS/MS 质谱中发现的碎片与 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-和 FSO<sub>2</sub>-相匹配，这分别对应于 PFAS 骨架结构和一个头部基团。样品 W26 中发现的 PFAS 可能是全氟己基亚磺酸或其类似物。图 5 详细介绍了上述数据分析过程。

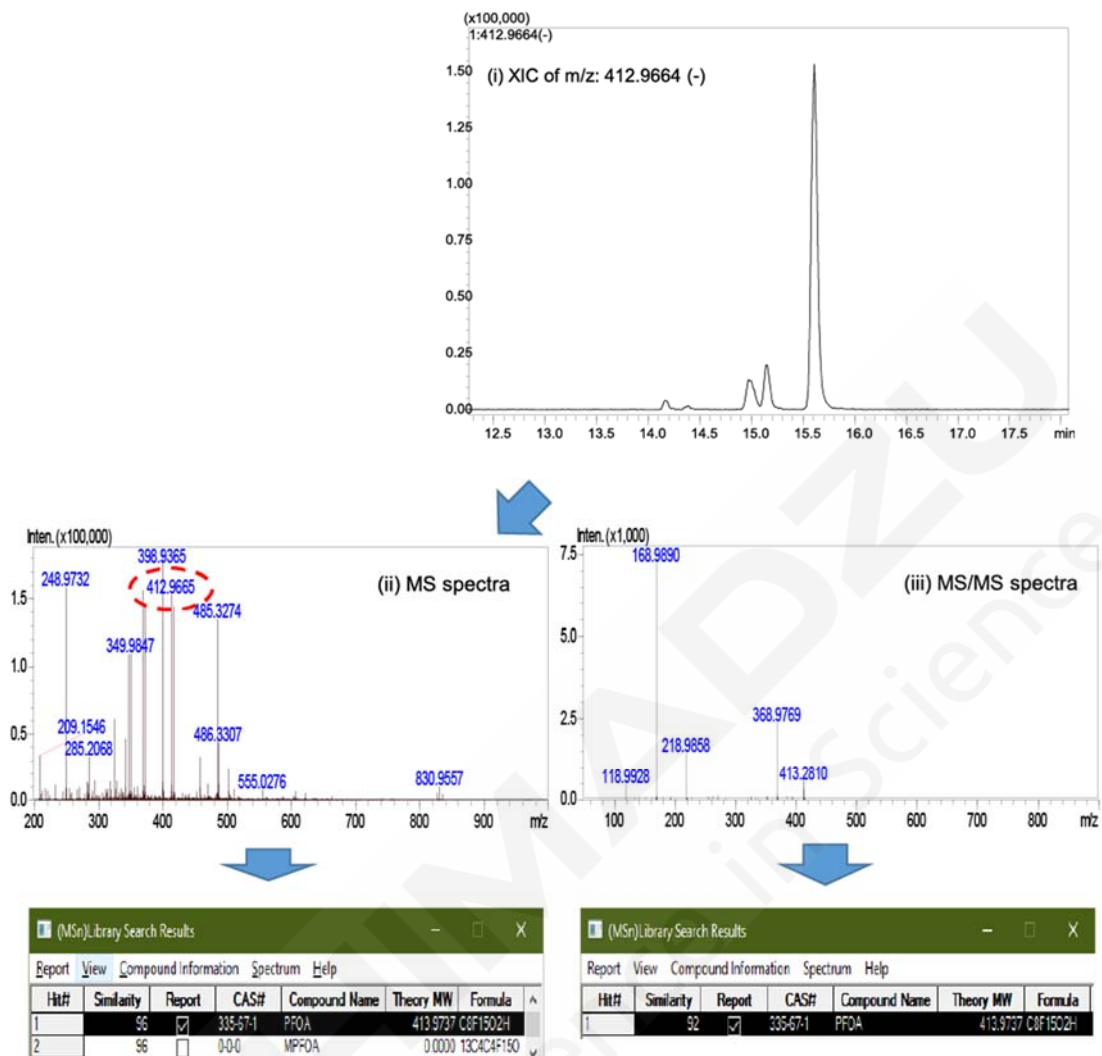


图 4 水样中 PFOA 的鉴定。(i)PFOA 的提取离子流图；(ii)MS 谱图和数据库检索结果；(iii)MS/MS 谱图和数据库检索结果

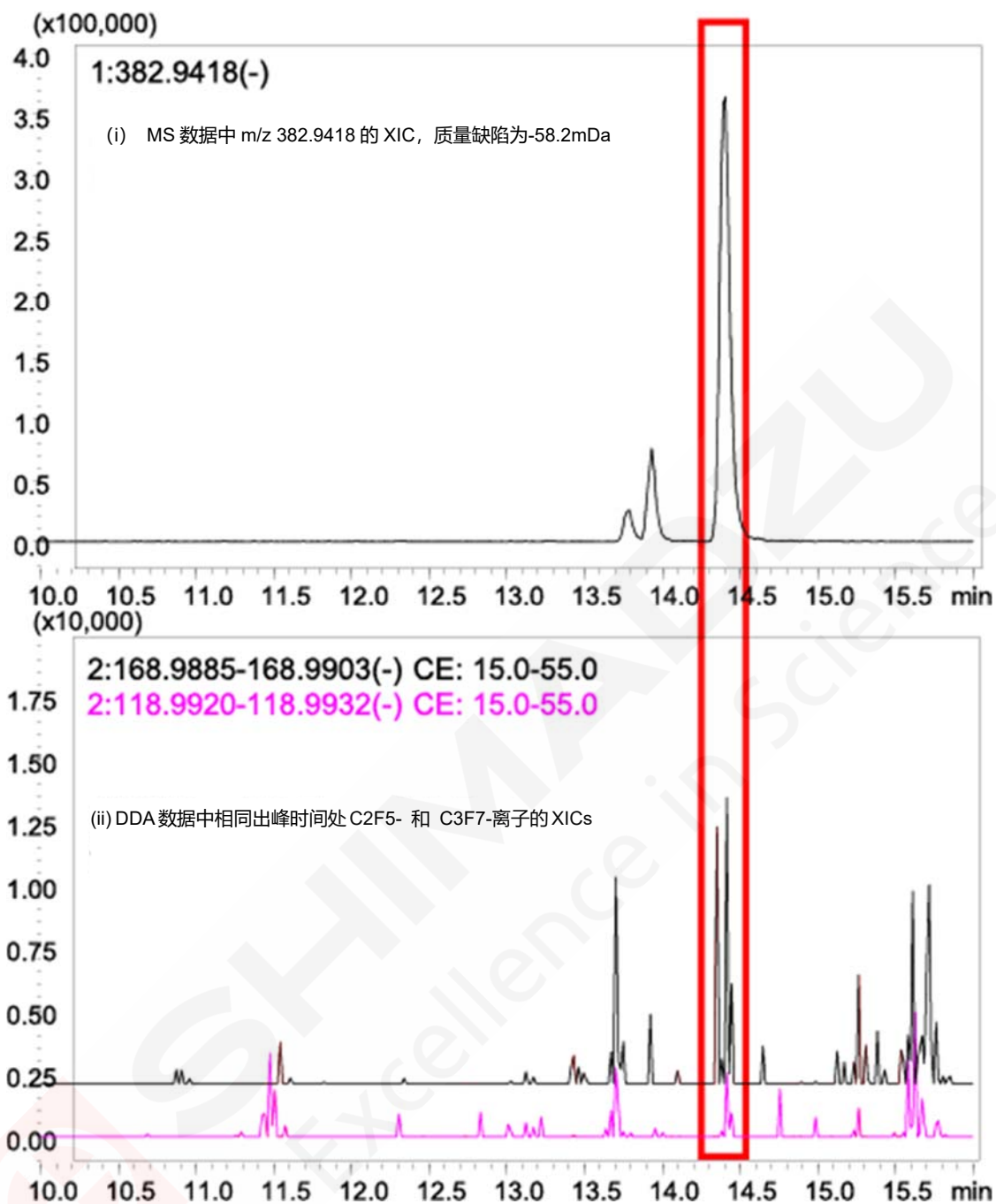


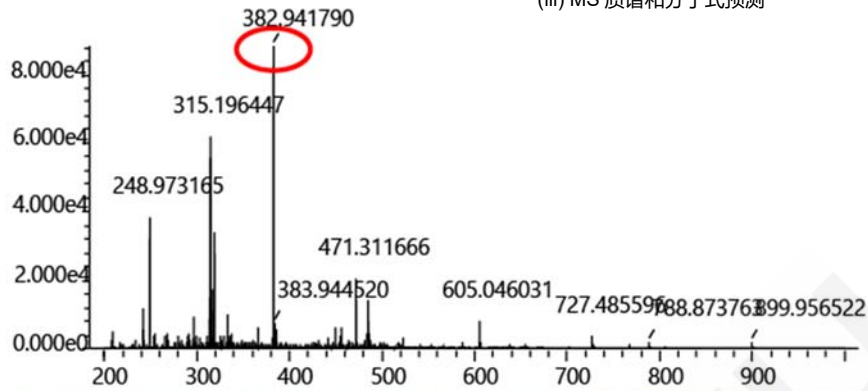
图 5 寻找未发现 PFA 的说明: (i)通过质量亏损过滤得到的 MS 数据中 (-)  $m/z$  382.9417 的 XIC; (ii)DDA 数据中 C2F5- 和 C3F7- 离子的 XIC; (iii)MS 质谱和分子式预测; (iv)MS/MS 质谱和结构分析; (v) 使用 Structural Analysis s/w 匹配碎片离子。

### 3. 结论

建立了一种在Q-TOF质谱仪上对目标PFASs和未发现PFASs的综合筛查方法，并用于分析水样。在DDA模式下，同时采集MS和MS/MS数据。在靶向筛查中采用了一个由34种PFASs组成的含有RT、MS和MS/MS质谱的内部数据库。提出了一种基于质量亏损过滤和PFAS特异性诊断的工作流，用于发现和鉴别未发现的PFAS。通过直接数据库检索在样品W26中发现了PFOA和PFOS。同时，使用建立的工作流在同一样品中成功地鉴别出一种新的PFAS，即全氟辛基亚磺酸（C6F13SO2H）或其类似物。

事件编号: 1 MS(E-) 出峰时间: [14.409] 扫描编号: [5224]

(iii) MS 质谱和分子式预测

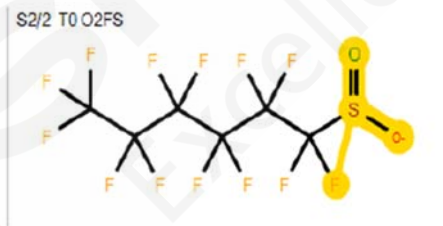
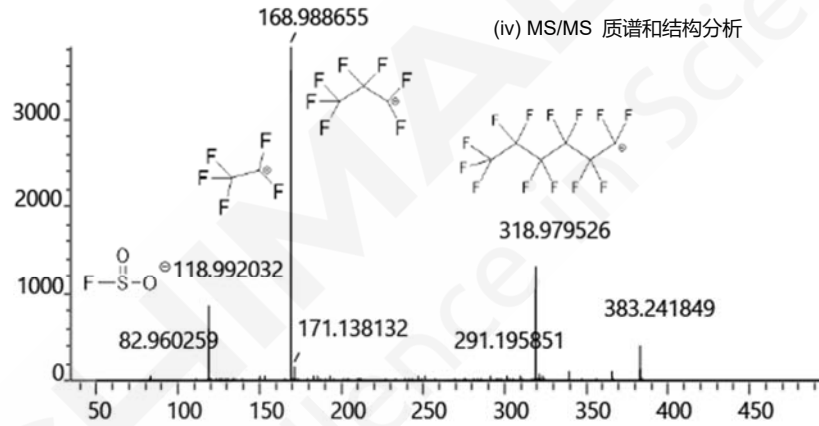


#	Score	Pred. m/z	Meas. m/z	Diff. (mDa)	Formula (M)	Ion	Diff. (ppm)
1	97.83	382.941690	382.941790	0.100	C6 H O2 F13 S	[M-H]-	0.2609
2	71.55	382.941414	382.941790	0.376	C8 H2 N2 O7 F6 S	[M-H]-	0.9816
3	67.71	382.942557	382.941790	-0.767	C5 H3 N2 O8 F7 S	[M-H]-	-2.0027
4	55.10	382.940958	382.941790	0.832	C13 H5 O5 F4 S Cl	[M-H]-	2.1718
5	54.83	382.941015	382.941790	0.775	C7 H4 O6 F7 Cl	[M-H]-	2.0226

事件编号: 2 MS/MS(E-) 前体: 382.9418 CE:15.0-55.0 出峰时间: [14.417]

扫描编号: [5225] 3.83e3

(iv) MS/MS 质谱和结构分析



(V) 采用 Structure Analysis s/w 对全氟己基亚磷酸中一个碎片的匹配

m/z	Int	Formula	Charge	m/z	mDa	ppm	Depth	Structure(s)
82.96026	1.1	O2FS	[H]-	82.96085	-0.6	7.1	1	2

## 参考文献

- [1] Shoemaker, J. and Dan Tetttenhorst. Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, 2018.
- [2] EPA 研究人员采用创新的方法来发现环境中的 PFAS
- [3] Y. Liu et al., High-resolution mass spectrometry (HRMS) methods for non target discovery and characterization of poly and per-fluoroalkyl substances (PFASs) in environmental and human samples, Trends in Analytical Chemistry,

LCMS、Shim-pack 和 LabSolutions 是 Shimadzu Corporation 在日本和/或其他国家的商标。  
Milli-Q 是 Merck KGaA (德国, 达姆施塔特) 或其附属公司的商标。

# 使用 LCMS-9030 的 HRAM-DIA 方法进行全氟和多氟烷基化合物的非靶向筛查

**摘要：**本研究针对水样中的全氟烷基和多氟烷基化合物（PFAS）污染，建立了一种基于LC-Q-TOF技术的非靶向筛查方法。该方法结合了高分辨质谱（HRAM）和数据独立采集（DIA）技术，利用PFAS的特定质量亏损特征，通过LabSolutions Insight软件进行数据处理和解析。通过验证14种PFAS标准品，该方法显示出良好的检测灵敏度和定性能力。在实际水样分析中应用后，成功识别出16种PFAS类物质，并利用软件进行了谱库检索和结构解析，拓展了现有PFAS检测方法的应用范围。

**关键词：**PFAS;LC-Q-TOF技术；HRAM；DIA；LabSolutions Insight软件

## 技术特点：

❖基于 LCMS-9030 的 HRAM-DIA 数据采集方法，建立了一种灵敏的非靶向筛查方法。使用 14 种 1 ng/mL PFAS 标准品水溶液成功验证了该方法。

❖使用 LabSolutions Insight Explore™ -Analyze 进行数据分析。PFAS 类物质可以通过特定的元素设置提取，并通过质量亏损进行过滤。该方法用于 PFAS 未知样品定性，发现并表征了 16 种 PFAS 物质。

在水、土壤、沉积物、鱼、食品、纺织品和入血等中均会存在全氟烷基和多氟烷基化合物（PFAS）污染。参考US EPA方法537和ISO 21675：2019，ASTM D7979等，已建立了LC-MS/MS分析饮用水中多达29种PFAS的靶向筛查和定量方法<sup>[1]</sup>。然而，PFAS是一类庞大的有机物家族<sup>[2]</sup>，其中许多化合物无法通过现有方法测定。本研究旨在建立一种对水样中已知和未知的PFAS进行非靶向筛查的方法。该方法是基于LC-Q-TOF数据（即HRAM谱图[MS]和DIA

去卷积谱图[MS/MS]），并借助PFAS的特定质量亏损特征<sup>[3,4]</sup>，采用 LabSolutions Insight Explore-Analyze软件功能建立的。以PFOA和PFOS等14种PFAS为标准品，验证了该HRAM-DIA方法在检测灵敏度和定性方面的性能。将已建立的方法应用于实际水样分析，并使用LabSolutions Insight Explore-Assign软件，通过数据库和质谱库检索以及结构解析进一步表征发现的PFAS类物质。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-9030

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack™ Velox, C18 (2.1 x 100 mm, 2.7 μm)

流速：0.4 mL/min

流动相A：5 mM乙酸铵水溶液

流动相B：乙腈

LC梯度：B: 10% (0-0.5 min) →85% (8.5 min-9 min) →10% (9.1 min-12 min) →停止

延迟柱：Shim-pack Velox, C18 (2.1 x 50 mm, 2.7 μm)

柱温箱温度：40°C

进样体积：50 μL

### 接口条件和 MS 模式

离子源：ESI

雾化气：3 L/min (N<sub>2</sub>)

接口温度：300°C

加热气体流量：10 L/min (Air)

DL温度：250°C

干燥气流量：10 L/min (N<sub>2</sub>)

加热模块温度：400°C

MS模式：MS (-), m/z 100~1000; DIA (-), m/z 50 ~ 1000;

CE 25V, 动态碰撞能量范围 (+/-) 20V; 循环时间：1.01 sec

### 1.3 非靶向筛查方法

设置MS和DIA事件用于数据采集,采用LabSolutions Insight Explore套件(包括Analyze和Assign等)进行数据分析和处理。Analyze用于DIA数据的去卷积,以生成前体列表,并提供数据深度分析的各种功能,如去卷积MS/MS谱图、分子式预测和谱库检索等。Assign用于识别和结构解析,其可链接到在线数据库检索,如ChemSpider和PubChem。Analyze和Assign在数据处理和结果显示方面十分高效和灵活。本研究安装并使用了两个PFAS谱库:(1)自建PFAS HRMS MS/MS谱库,包括34种PFAS标准品的谱图<sup>[4]</sup>和(2)MS PFAS\_Neg谱库<sup>[5]</sup>。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 HRAM法检测PFAS

表1显示了使用上述方法在LCMS-9030上获得的HRAM数据(事件1)中纯水中14种PFAS和2种ISTD的检测结果。1 ng/mL样品的XIC色谱图见图1a,第一个XIC峰(PFPA)的质谱图见图1b。HRAM法测得11种PFAS、PFDA、PFPA和PFTrA和PFTeA的最低可检测浓度分别为0.01 ng/mL、0.02 ng/mL、0.05 ng/mL、0.1 ng/mL和0.1 ng/mL。质量准确度优于(+/-) 3.3 ppm,大多数化合物低于(+/-) 2 ppm。在最低浓度至5 ng/mL范围内建立线性校准曲线,所有PFAS的R<sup>2</sup>在0.94和0.99之间,。PFOA、PFOS及其同位素标记标准品(M-PFOA、M-PFOS)也可在0.01 ng/mL水平检出。这些结果表明,基于LCMS-9030的HRAM可以建立一种高灵敏度的筛查和定量方法。

表 1 LCMS-9030 上 16 种 PFAS 信息、准确质量、测量误差、RT 和标准曲线范围

PFAS (缩写)	分子式	CAS 登记号	[M-H] <sup>-</sup> (实测值)	[M-H] <sup>-</sup> (计算值)	误差 (ppm)	RT (min)	线性范围 (ng/mL)	R <sup>2</sup>
PFPA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	2706-90-3	262.9751	262.9760	-3.27	4.12	0.05 ~ 5	0.989
PFBS	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H*	29420-49-3	298.9421	298.9430	-3.01	4.86	0.01 ~ 5	0.941
PFHxA	C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>11</sub> *	307-24-4	312.9718	312.9728	-2.91	4.88	0.01 ~ 5	0.981
PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub> *	375-85-9	362.9687	362.9696	-2.20	5.36	0.01 ~ 5	0.982
PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub> *	335-67-1	412.9655	412.9664	-1.99	5.77	0.01 ~ 5	0.982
M-PFOA	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	N.A.	416.9791	416.9798	-1.73	5.77	0.01 ~ 5	0.982
PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> HO <sub>3</sub> S*	82382-12-5	398.9358	398.9366	-1.75	5.86	0.01 ~ 5	0.950
PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub> *	375-95-1	462.9624	462.9632	-1.60	6.13	0.01 ~ 5	0.983
PF-3,7-DMOA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	172155-07-6	512.9591	512.9600	-1.83	6.27	0.01 ~ 5	0.985

PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub> *	335-76-2	512.9592	512.9600	-1.58	6.47	0.02 ~ 5	0.988
PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> HS*	4021-47-0	498.9296	498.9302	-1.22	6.59	0.01 ~ 5	0.955
M-PFOS	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> C <sub>4</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> HS	N.A.	502.9429	502.9436	-1.31	6.59	0.01 ~ 5	0.969
PFUnA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub> *	2058-94-8	562.9562	562.9568	-1.12	6.80	0.02 ~ 5	0.998
PFDS	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	2806-15-7	598.9232	598.9238	-1.09	7.24	0.01 ~ 5	0.987
PFTrA	C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>25</sub> *	72629-94-8	662.9497	662.9505	-1.27	7.43	0.1 ~ 5	0.991
PFTeA	C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>27</sub> *	376-06-7	712.9463	712.9473	-1.42	7.75	0.1 ~ 5	0.983

\*EPA 537 方法规定的 PFAS 目标物

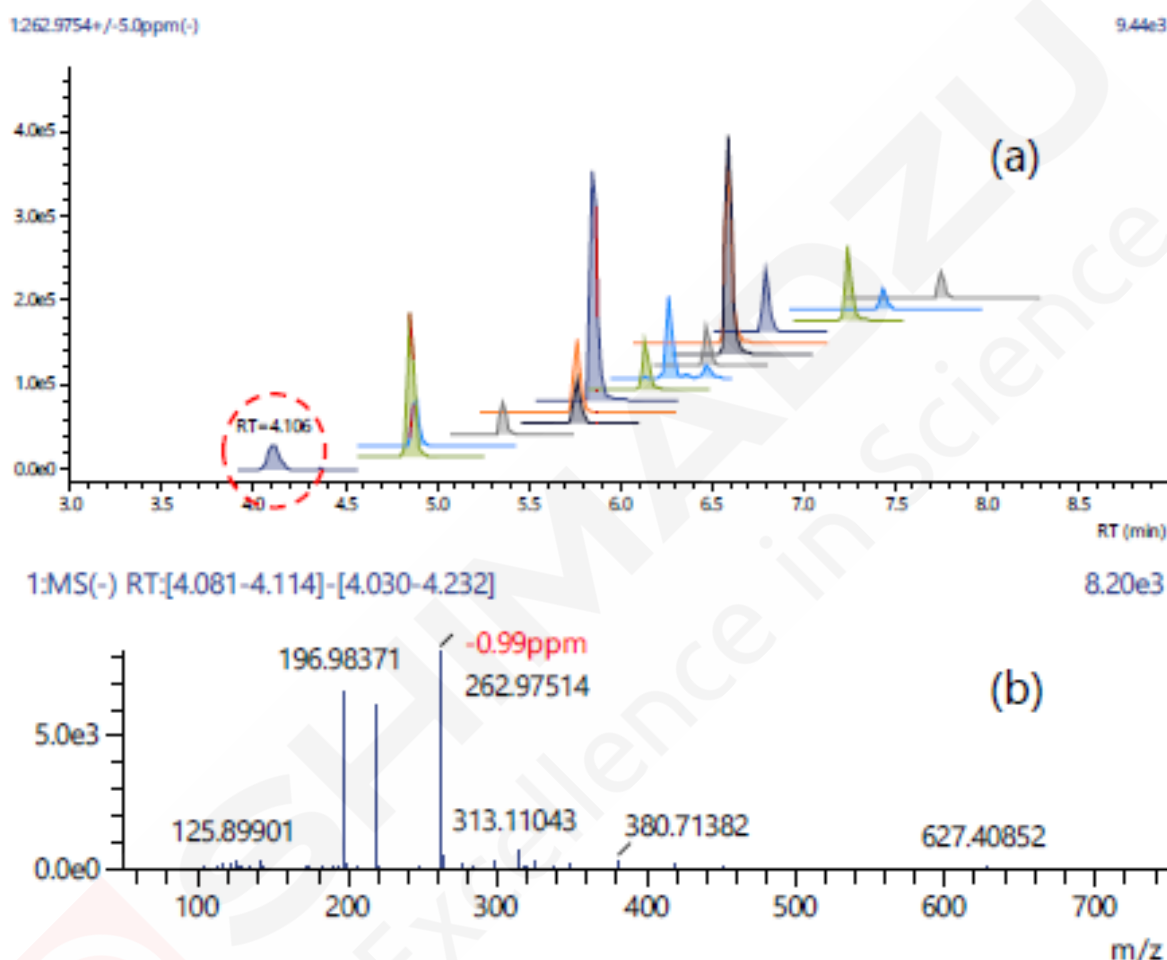


图 1 (a)14 种 PFAS 和 2 种 ISTD 的 XICs (各 1 ng/mL); (b)第 1 个峰 (PFPA) 的 MS 质谱图

## 2.2 DIA法检测PFAS

使用LabSolutions Insight Explore-Analyze处理相同数据集的DIA数据,通过去卷积生成较长的前体列表,然后应用分子式预测功能。为了寻找PFAS类化合物和物质,元素的关键设置包括F: 6~50, H: 1~5, O: 1~5, C: 1~50, S: 0~1和N: 0~1。这些设置限制了具有负质量亏损候选物的元素组成,并可用于寻找PFAS类物质<sup>[4]</sup>。图2显示了这种方法的示例。由DIA数据(图2a)生成的前体峰( $m/z$ 262.9748)与MSXIC(图1a)中PFPA的RT相同。实测质量亏损为-24.9 mDa,非常接近PFPA的质量亏损计算值(-24.0 mDa)。图2b所示的相应去卷积MS/MS谱图与PFAS谱库中的PFPA MS/MS谱图(图2c)完全匹配。这些结果证实,通过DIA分析方法能可靠地检测到加标在水中的1 ng/mL PFPA。

14种加标PFAS水溶液的检测和鉴别结果见表2。从表中可以看出，使用Analyze通过上述方法检测并确定了所有14种PFAS。

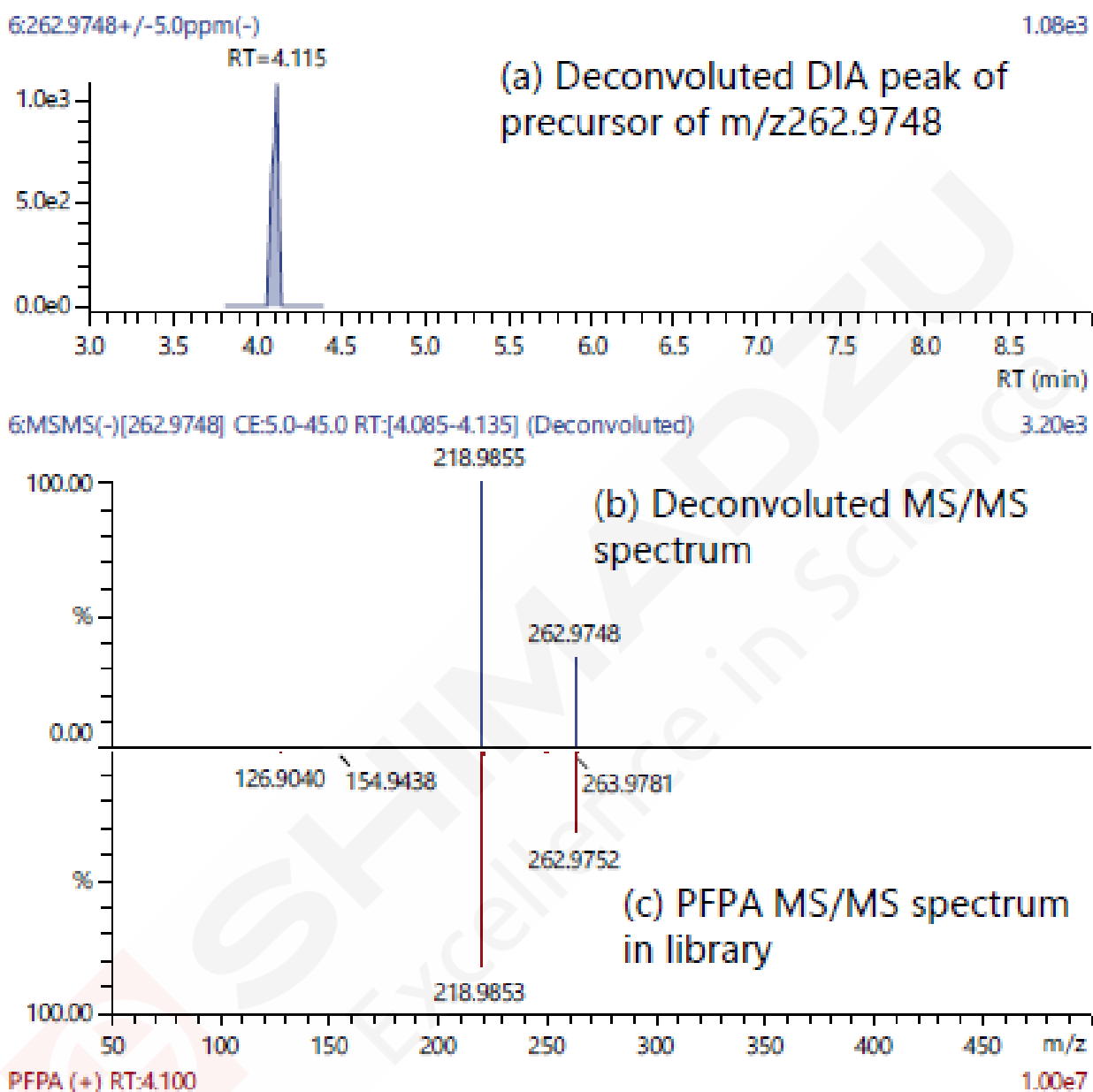


图2 通过DIA峰 (a) 和去卷积谱图 (b) 检测PFPA (1 ng/mL水溶液)，其与PFPA谱库谱图 (c) 匹配

表 2 使用 Analyze 功能从 DIA 数据中检测和鉴别 14 种 PFAS (1 ng/mL)

PFAS (缩写)	PFAS 分子式	根据 DIA 数据生成 的前体	前体 RT (分钟)	前体离子预测 分子式	DIA 数据的去卷积谱图	PFAS 谱库 检索
PFPA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	262.9748	4.12	[C <sub>5</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>9</sub> -H] <sup>-</sup>	262.9748, 218.9855	确认
PFBS	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	298.9421	4.86	[C <sub>4</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>9</sub> S-H] <sup>-</sup>	298.9421, 98.9552, 79.9565	确认
PFHxA	C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>11</sub>	312.9721	4.88	[C <sub>6</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>11</sub> -H] <sup>-</sup>	312.9721, 268.9819, 118.9918	确认
PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	362.9695	5.35	[C <sub>7</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>13</sub> -H] <sup>-</sup>	362.9695, 318.9791, 168.9888	确认
PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	412.9656	5.77	[C <sub>8</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>15</sub> -H] <sup>-</sup>	412.9656, 368.9757, 218.9857, 168.9884	确认
PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> HO <sub>3</sub> S	398.9357	5.85	[C <sub>6</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>13</sub> S-H] <sup>-</sup>	398.9357, 118.9918, 98.9548, 79.9567	确认
PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	462.9625	6.14	[C <sub>9</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>17</sub> -H] <sup>-</sup>	462.9625, 418.9725, 218.9856, 168.9885	确认
PF-3,7-DMOA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	468.9693	6.26	[C <sub>9</sub> HF <sub>19</sub> -H] <sup>-</sup>	468.9693, 446.9687, 268.9822	确认
PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	512.9592	6.46	[C <sub>10</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>19</sub> -H] <sup>-</sup>	512.9592, 468.9694, 268.9823, 218.9855, 168.9884	确认
PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> O <sub>3</sub> HS	498.9294	6.58	[C <sub>8</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>17</sub> S-H] <sup>-</sup>	498.9294, 168.9883, 118.9921, 98.9551, 79.9565	确认
PFUnA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	562.9565	6.80	[C <sub>11</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>21</sub> -H] <sup>-</sup>	562.9565, 518.9660, 318.9789, 268.9818, 218.9848, 168.9882	确认
PFDS	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	598.9232	7.24	[C <sub>10</sub> HO <sub>3</sub> F <sub>21</sub> S-H] <sup>-</sup>	598.9232	确认
PFTeA	C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>25</sub>	662.9486	7.43	[C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>25</sub> -H] <sup>-</sup>	662.9486, 618.9597	确认
PFTeA	C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>27</sub>	712.9465	7.75	[C <sub>14</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>27</sub> -H] <sup>-</sup>	712.9465, 668.9566, 168.9880	确认

\*PF-3,7-DMOA 电离形成[M-HCOO]<sup>-</sup>=[C<sub>9</sub>HF<sub>19</sub>-H]<sup>-</sup>

结果表明, 从DIA数据中可以检测到PFAS, 这是使用HRMS-DIA方法对水样中PFAS进行非靶向筛查的基础。

### 2.3 基于HRAM-DIA方法的非靶向筛查

采用上述Analyze数据处理方法对未知样本中PFAS进行非靶向筛查。使用Analyze处理获得的水样DIA数据, 并生成较长的前体列表 (> 800)。通过对所有前体应用具有上述特定元素设置的分子式预测, 生成了16种PFAS类前体 (表3), 均具有特征性负质量亏损。在应用谱库检索时, 在PFAS谱库中发现了5个候选化合物: PFBA (SI=94%)、PFCA-不饱和 (SI=65%)、6:2氟调聚物磺酸 (SI=55%)、PFOA (SI=61%) 和PF-3,7-DMOA (SI=76%)。此外, 发现PFCA-二醚H\_取代物与 m/z 626.9530谱图匹配, SI非常低 (23%)。对于如此差的谱库匹配和其余完全不匹配的物质, 它们的鉴别只能依赖于使用Assign程序通过结构解析进行的表征。

通过Analyze从DIA数据中提取的16种PFAS类前体峰见图3a。以1.824 min处的峰 (m/z212.9787) 为例, 去卷积MS/MS谱图和谱库检索见图3b和3c。结果证实样品中存在PFBA。如果将去卷积MS/MS谱图发送至链接数据库 (ChemSpider) 检索的Assign程序, 发现七氟丁酸 (CAS登记号: 375-22-4) 为匹配的结构, 对前体以及碎片进行了注释 (图3d)。实际上与全氟丁酸 (PFBA) 标品相同。另一个代表性示例是候选物#15, 其在6.26 min处检测到, 前体离子为 m/z446.9676。

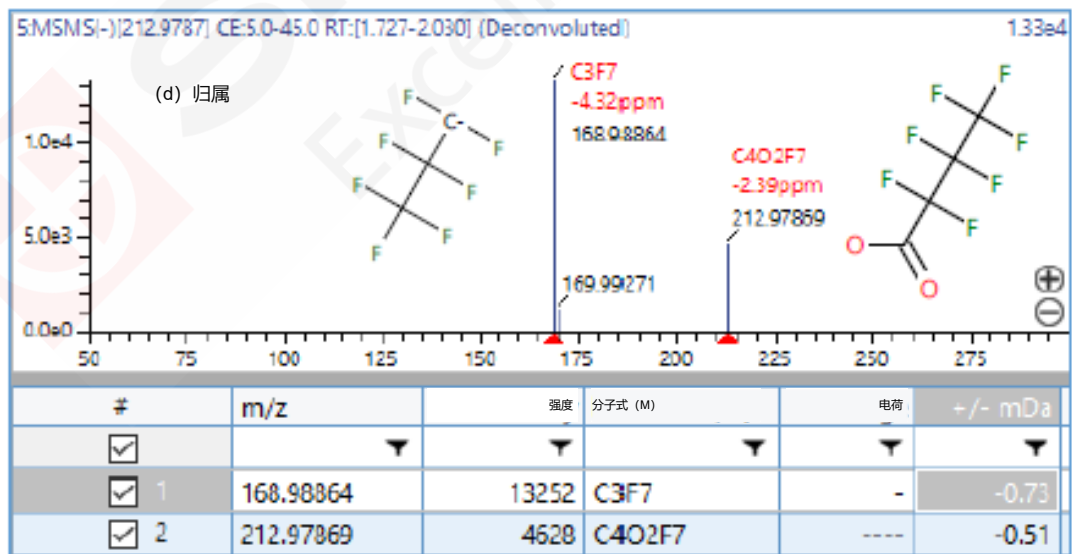
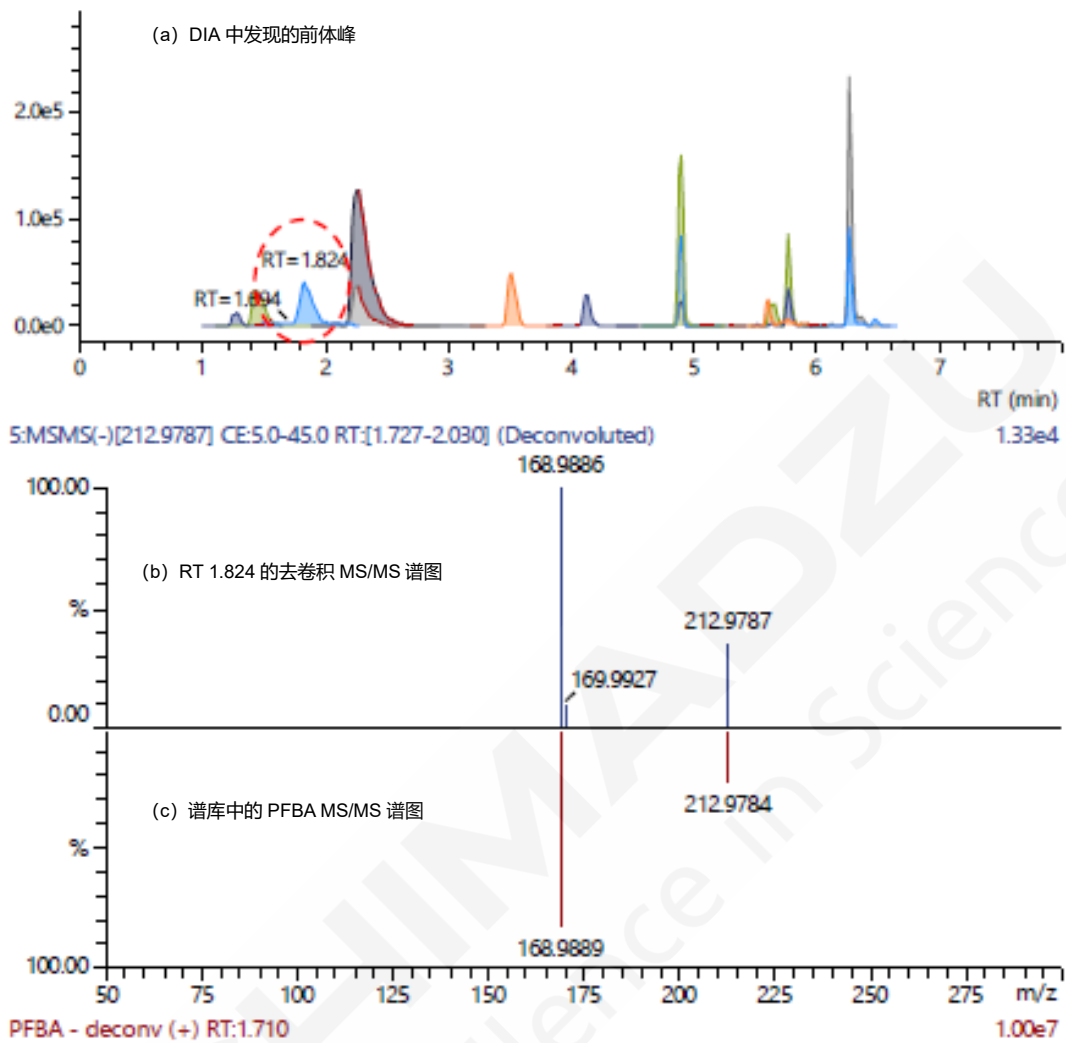


图3 (a)从DIA中检测到未知的PFAS类化合物, (b)RT 1.824处峰的去卷积谱图, (c)与PFBA的谱库谱图匹配; (d)归属为七氟丁酸结构和碎片 (与PFBA相同)。

表 3 通过 HRAM-DIA 在 LCMS-9030 上对水样进行非靶向筛查，以检测和鉴别 PFAS

候选化合物#	DIA 中的前体	RT (min)	前体离子分子式	误差 (ppm)	去卷积 DIA MS/MS 谱图	PFAS 谱库检索	通过 Assign 得出的 ID (ChemSpider)
1	402.9979	1.26	[C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>12</sub> -H] <sup>-</sup>	-4.6	402.9979	未发现	(2E)-2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十一氟-1-(4-氟苯基)-2-庚烯-1-酮
2	404.0146	1.43	[C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> F <sub>10</sub> -H] <sup>-</sup>	1.9	404.0146, 376.9950	未发现	N-[2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基]-2-(三氟甲基)苯甲酰胺
3	212.9787	1.82	[C <sub>4</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>7</sub> -H] <sup>-</sup>	-2.4	212.9787, 168.9886	全氟丁酸 (PFBA)	七氟丁酸
4	220.9864	2.23	[C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F <sub>4</sub> -H] <sup>-</sup>	-1.6	220.9864, 138.9956, 79.9567	未发现	2,3,5,6-四氟-4-甲酰苯甲酸
5	219.9835	2.27	[C <sub>5</sub> HNO <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -H] <sup>-</sup>	-1.5	219.9835, 81.9525	未发现	4-氟基-2,2,3,3,4,4-六氟丁酸
6	247.9786	3.51	[C <sub>6</sub> HNO <sub>3</sub> F <sub>6</sub> -H] <sup>-</sup>	-0.8	247.9786, 219.9838, 79.9566	未发现	双(三氟甲基)-1,2-恶唑-4-羧酸
7	196.9836	4.12	[C <sub>4</sub> HOF <sub>7</sub> -H] <sup>-</sup>	-3.6	196.9836, 130.9923, 80.9951, 68.9951	未发现	七氟丁醛
8	246.9805	4.88	[C <sub>5</sub> HOF <sub>9</sub> -H] <sup>-</sup>	-2.4	246.9805, 180.9887, 130.9918, 118.9919	未发现	2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊醛
9	626.9530	4.88	[C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> F <sub>22</sub> -H] <sup>-</sup>	0.1	626.9530, 354.9605, 312.9722, 268.9822	PFCA-二醚 H_取代	无结果
10	224.9786	4.89	[C <sub>5</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>7</sub> -H] <sup>-</sup>	-2.8	224.9786, 174.9816	PFCA-不饱和	1,1,1,3,5,5,5-七氟-2,4-戊二酮
11	374.9738	4.89	[C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> F <sub>9</sub> S-H] <sup>-</sup>	-1.4	374.9738, 312.9720, 268.9821	未发现	苯基 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-1-丁烷磺酸盐
12	426.9681	5.60	[C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> F <sub>13</sub> S-H] <sup>-</sup>	0.4	426.9677	6:2 氟调聚物磺酸 (6:2FTS)	1H,1H,2H,2H-全氟辛烷磺酸
13	346.9742	5.77	[C <sub>7</sub> HOF <sub>13</sub> -H] <sup>-</sup>	-1.6	346.9742, 280.9816, 96.9595	未发现	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚酰氟
14	412.9654	5.77	[C <sub>8</sub> HO <sub>2</sub> F <sub>15</sub> -H] <sup>-</sup>	-2.5	412.9654, 368.9753, 218.9856, 168.9887	全氟辛酸 (PFOA)	全氟辛酸 (PFOA)
15	446.9676	6.26	[C <sub>9</sub> HOF <sub>17</sub> -H] <sup>-</sup>	-1.7	446.9676, 311.9811, 268.9815	未发现	2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十六氟壬酰氟
16	468.9697	6.26	[C <sub>9</sub> HF <sub>19</sub> -H] <sup>-</sup>	-3.8	468.9697, 446.9678, 268.9822, 218.9854, 168.9886	PF-3,7-DMOA	2,2,3,4,4,5,5,6,6,7,8,8,8-十三氟-3,7-双(三氟甲基)辛酸, C10HF19O2

PFAS谱库检索未产生任何结果。将去卷积MS/MS谱图发送至Assign，输入分子式C<sub>9</sub>HOF<sub>17</sub>，以在ChemSpider数据库中进行检索。Assign程序生成了分子式的候选列表和谱图。最有可能的候选化合物之一是2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十六氟壬酰氟。如图4所示，前体离子和两个碎片基本上与结构匹配。但值得注意的是，尽管使用Assign程序和ChemSpider数据库获得的鉴定结果可提供参考结构和信息，但结果并不被认为是结论，需要进一步的结构分析。

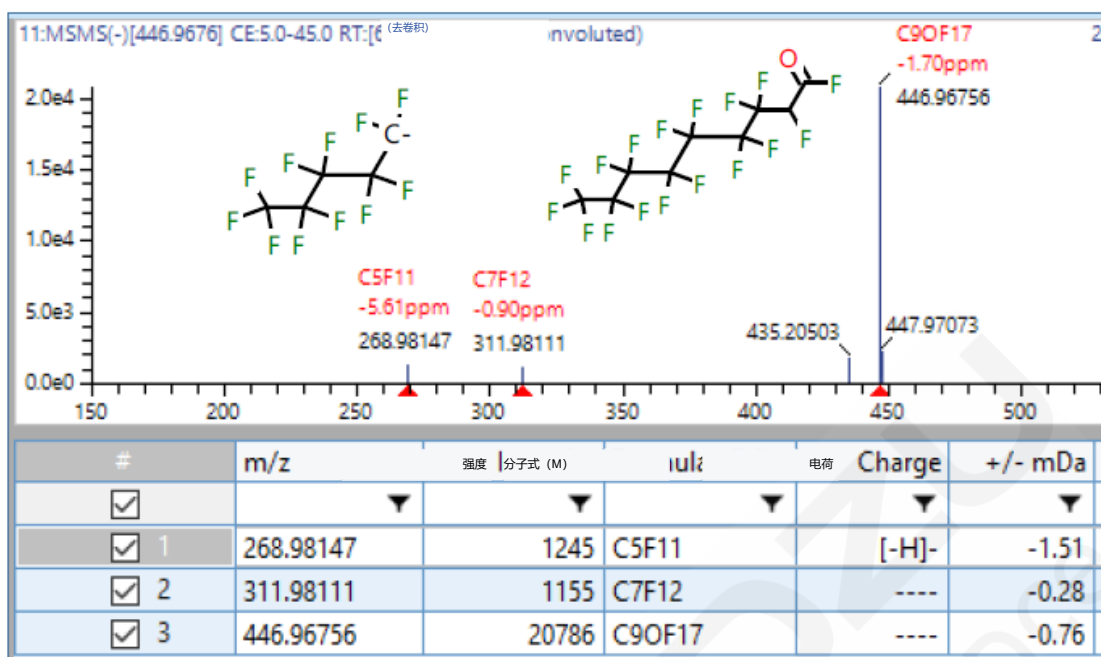


图 4 6.26 min 处 ( $m/z$ 446.9676) 前体峰的去卷积 MS/MS 谱图; 归属: 2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十六氟壬酰氟, C9HOF17, 来自 ChemSpider。

### 3. 结论

本研究在 LCMS-9030 上建立了基于 HRAM-DIA 数据采集的非靶向筛查方法。采用 LabSolutions Insight Explore-Analyze 对获得的 DIA 数据进行去卷积处理, 以生成前体列表。然后, 应用具有特定元素设置的分子式预测提取 PFAS 类物质。通过浓度为 1 ng/mL 的 14 种 PFAS 标准品水溶液成功验证了该方法, 并将该方法用于分析未知水样。发现 16 种 PFAS 类物质。使用 Assign 功能对这些 PFAS 类物质进行了 PFAS 谱库检索和结构解析。

### 参考文献

- [1] Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS
- [2] Brahm Prakash, et. al., "Ultra-fast LC-MS/MS analysis of PFAS in environmental samples", Shimadzu White Paper (2019).
- Wang Z. et. al., "A Never-Ending Story of PFASs?", Env. Sci. & Tech., Vol. 51(5), 2017, 2508-2518.
- [3] Y. Liu et al., "High-resolution mass spectrometry methods for non target discovery and characterization of PFASs in environmental and human samples", Trends in Ana. Chem., Vol 121 Dec 2019, 115420
- [4] Lee J. X. et. al., "Development of Screening Analysis Method for PFAS in Surface Water on LC-Q-TOF", Shimadzu Application News, AD- 0200A (2020),
- [5] Jeremy P. Koelmel et. al., "Toward Comprehensive PFAS Annotation Using FluoroMatch Software and Intelligent HR Tandem Mass Spectrometry Acquisition", Anal. Chem. 2020, 92, 16, 11186-11194.

# AOE-LC-MS/MS 联用分析饮用水中全氟化合物

**摘要:** 本文利用岛津 AOE 系统和三重四极杆质谱仪联用建立了饮用水中全氟化合物的定量分析方法。本方法分析时间为 16 min，方法中包含饮用水的上样、富集和分析测定过程。方法学参数表明，在线性范围内相关性良好，实验中保留时间精密度相对标准偏差为 0.06%~0.17%之间，由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 2.15%~14.65%间。不同浓度加标回收实验中，各化合物的平均加标回收率在 79.4%~151.7%，满足定量要求。

**关键词:** AOE +LC-MS/MS; 全氟化合物; 饮用水

## 技术特点:

- ❖ Online SPE 和 LC-MS/MS 在线联用，实现饮用水样品自动化前处理-高灵敏分析过程。
- ❖ 分析目标物覆盖 DB 32/T 4004-2021 的 17 种全氟化合物

全氟化合物(perfluorocarbons, PFASs)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。因其广泛的应用和较强的环境持久性，PFASs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中被检出。PFASs具有极稳定的共价键在自然环境中不容易降解。PFASs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

氟辛酸磺酸及其盐类和全氟辛酸磺酰氟 (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。

PFASs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(饮用水处理工艺)，还被发现存在于经处理后的成品饮用水中。

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、准确的生活饮用水中全氟化合物的分析方法，供相关人员参考。

## 1. 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-8050，具体配置如下：

系统控制器	: CBM-20	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-8050

### 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 : 3000  $\mu$ L

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(100mm $\times$ 2.1 mm I.D., 1.9  $\mu$ m, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N:227-31026-05)  
 流动相 : A 相-2mM 乙酸铵水溶液; B 相-乙腈  
 流速 : 0.3 mL/min  
 柱温 : 50 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C  
 雾化气流速 : 3.0 L/min D L 温度 : 150 $^{\circ}$ C  
 加热气流速 : 10.0 L/min 接口温度 : 300 $^{\circ}$ C  
 干燥气流速 : 10.0 L/min 接口电压 : -1.0 kV  
 喷雾针位置 : +1 mm M R M 参数 : 见表 4

表 4 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	5.224	Target	213.00>169.00	-	PFBA-IS
2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	6.340	Target	263.00>219.00	263.00>69.00	PFPeA-IS
3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	7.067	Target	313.00>269.00	313.00>119.00	PFHxA-IS
4	PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	7.144	Target	299.00>80.00	299.00>99.00	PFBS-IS
5	PFEESA	Perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid	7.465	Target	315.00>135.00	315.00>69.00	PFHpA-IS
6	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	7.644	Target	363.00>319.00	363.00>169.00	PFHpA-IS
7	PFPeS	Perfluorohexane sulfonate	7.797	Target	349.00>80.00	349.00>99.00	PFHpA-IS
8	PFOA	Perfluorooctanoic acid	8.171	Target	413.00>369.00	413.00>169.00	PFOA-IS
9	PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	8.374	Target	399.00>80.00	399.00>99.00	PFHxS-IS
10	PFNA	Perfluorononanoic acid	8.675	Target	463.00>419.00	463.00>219.00	PFNA-IS
11	PFHpS	Perfluoroheptyl sulfonate	8.903	Target	449.00>80.00	449.00>99.00	PFDA-IS
12	PFDA	Perfluorodecanoic acid	9.160	Target	513.00>469.00	513.00>219.00	PFDA-IS
13	PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	9.411	Target	499.00>80.00	499.00>99.00	PFOS-IS
14	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	9.646	Target	563.00>519.00	563.00>269.00	PFUdA-IS
15	PFNS	Perfluorononane sulfonate	9.902	Target	549.00>80.00	549.00>99.00	PFDoDA-IS
16	PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	10.118	Target	613.00>569.00	613.00>269.00	PFDoDA-IS
17	PFDS	Perfluorodecyl sulfonate	10.373	Target	599.00>80.00	599.00>99.00	PFDoDA-IS
18	PFTTrDA	Perfluorotridecanoic acid	10.573	Target	663.00>619.00	663.00>269.00	PFDoDA-IS
19	PFUnDS	Perfluoroundecanesulfonic acid	10.817	Target	649.00>80.00	649.00>99.00	PFTeDA-IS
20	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	11.004	Target	713.00>669.00	713.00>369.00	PFTeDA-IS
21	PFDoDS	Perfluorododecanesulfonic acid	11.229	Target	699.00>80.00	699.00>99.00	PFTeDA-IS
22	PFHxDA	Perfluoro-n-hexadecanoic acid	11.795	Target	813.00>769.00	813.00>369.00	PFTeDA-IS
23	PFODA	Perfluoro-noctadecanoic acid	12.458	Target	913.00>869.00	913.00>369.00	PFDoDA-IS
24	PFBA-IS		5.222	ISTD	217.00>172.00	----	
25	PFPeA-IS		6.339	ISTD	268.00>223.00	268.00>70.00	
26	PFHxA-IS		7.068	ISTD	315.00>270.00	315.00>119.00	
27	PFBS-IS		7.143	ISTD	302.00>80.00	302.00>99.00	
28	PFHpA-IS		7.643	ISTD	367.00>322.00	367.00>169.00	
29	PFOA-IS		8.170	ISTD	417.00>372.00	417.00>169.00	
30	PFHxS-IS		8.374	ISTD	403.00>84.00	403.00>103.00	
31	PFNA-IS		8.674	ISTD	468.00>423.00	468.00>219.00	
32	PFDA-IS		9.159	ISTD	515.00>470.00	515.00>219.00	
33	PFOS-IS		9.411	ISTD	503.00>79.95	503.00>99.05	
34	PFUdA-IS		9.645	ISTD	565.00>520.05	----	
35	PFDoDA-IS		10.118	ISTD	615.00>570.00	615.00>269.00	
36	PFTeDA-IS		11.004	ISTD	715.00>670.00	715.00>369.00	

## 2. 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 饮用水样品，涡旋混合均匀后即可上机分析。

### 3. 实验结果

#### 3.1 色谱图

23种全氟化合物和内标的色谱图如图1所示，PFASs的峰形和分离度均表现良好。通过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。

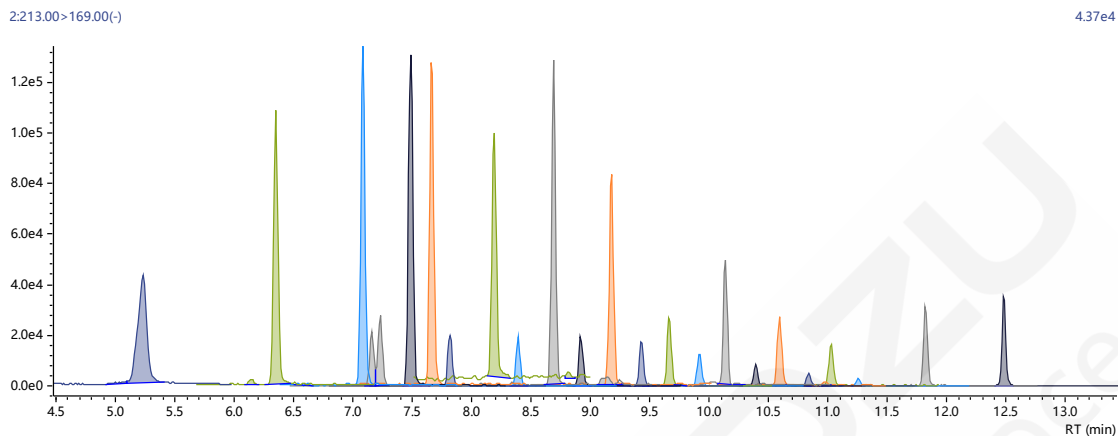
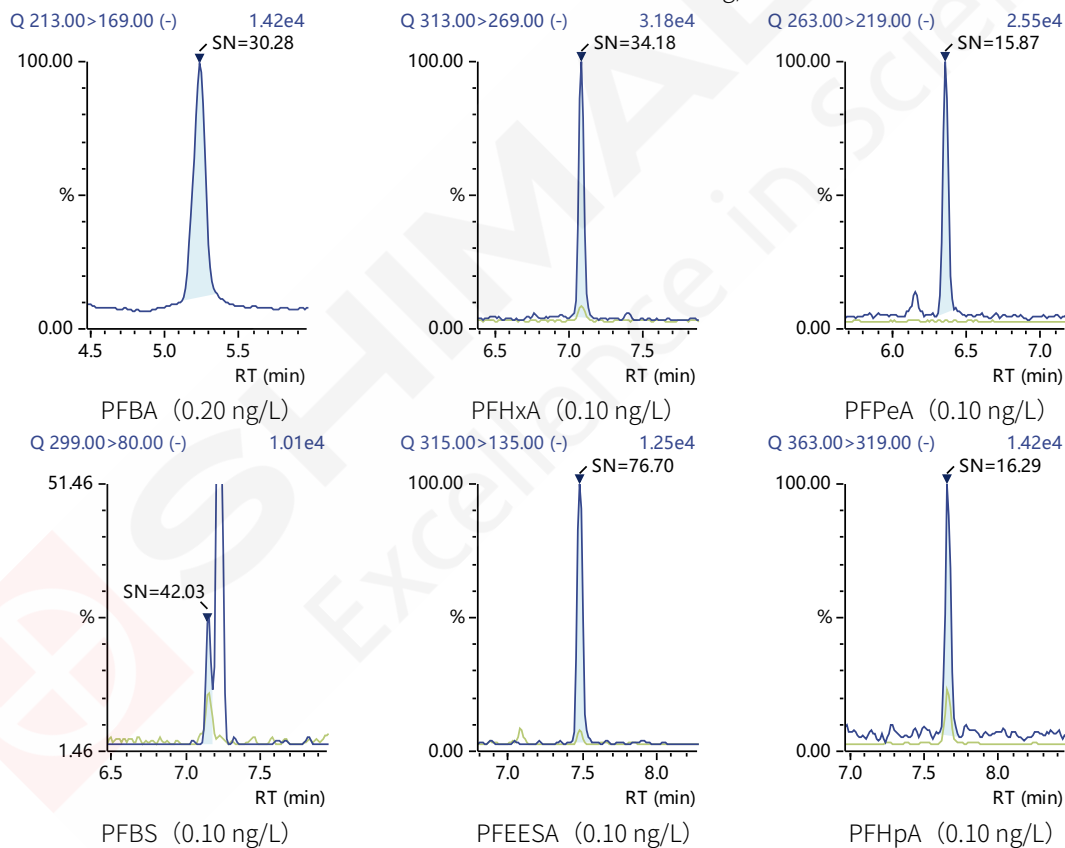
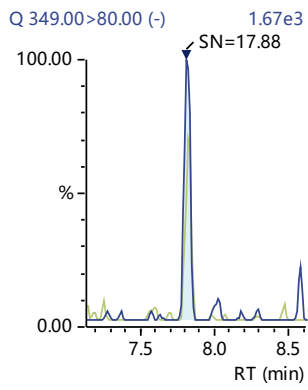
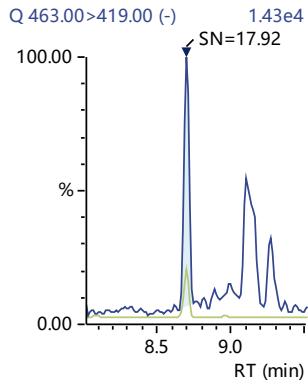


图1 全氟化合物标准溶液色谱图 (1.0 ng/L)

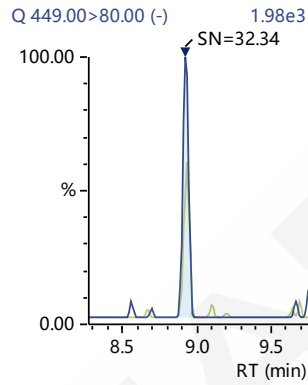




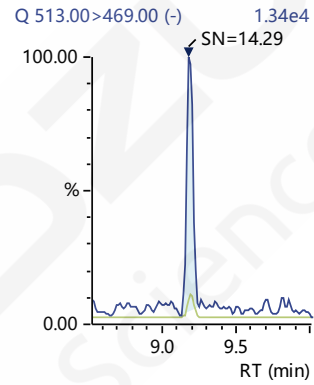
PFPeS (0.10 ng/L)



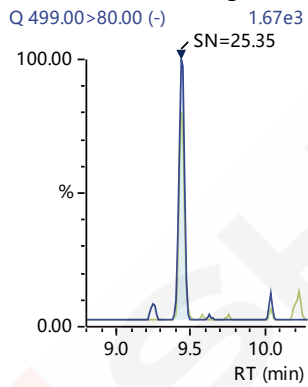
PFOA (0.20 ng/L)



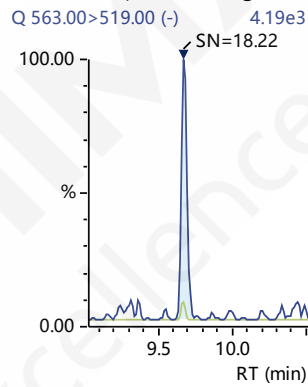
PFHxS (0.10 ng/L)



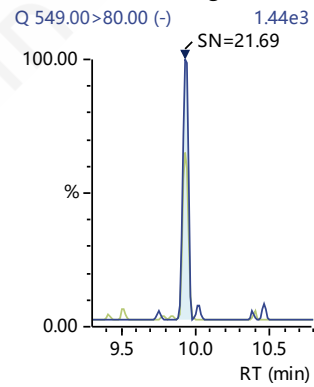
PFNA (0.10 ng/L)



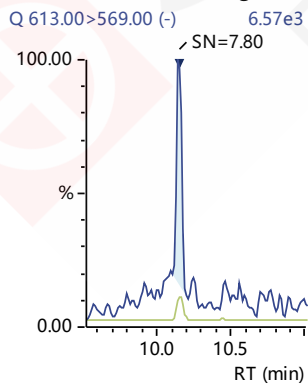
PFHpS (0.10 ng/L)



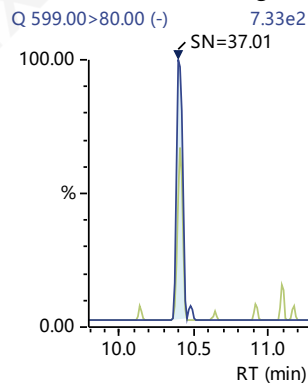
PFDA (0.10 ng/L)



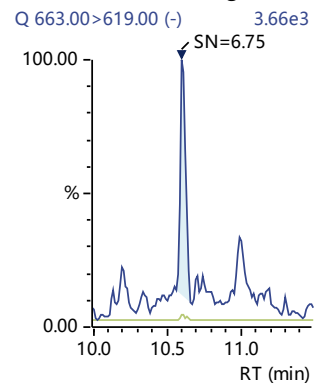
PFOS (0.10 ng/L)



PFUnDA (0.10 ng/L)



PFNS (0.10 ng/L)



PFDODA (0.10 ng/L)

PFDS (0.10 ng/L)

PFTTrDA (0.10 ng/L)

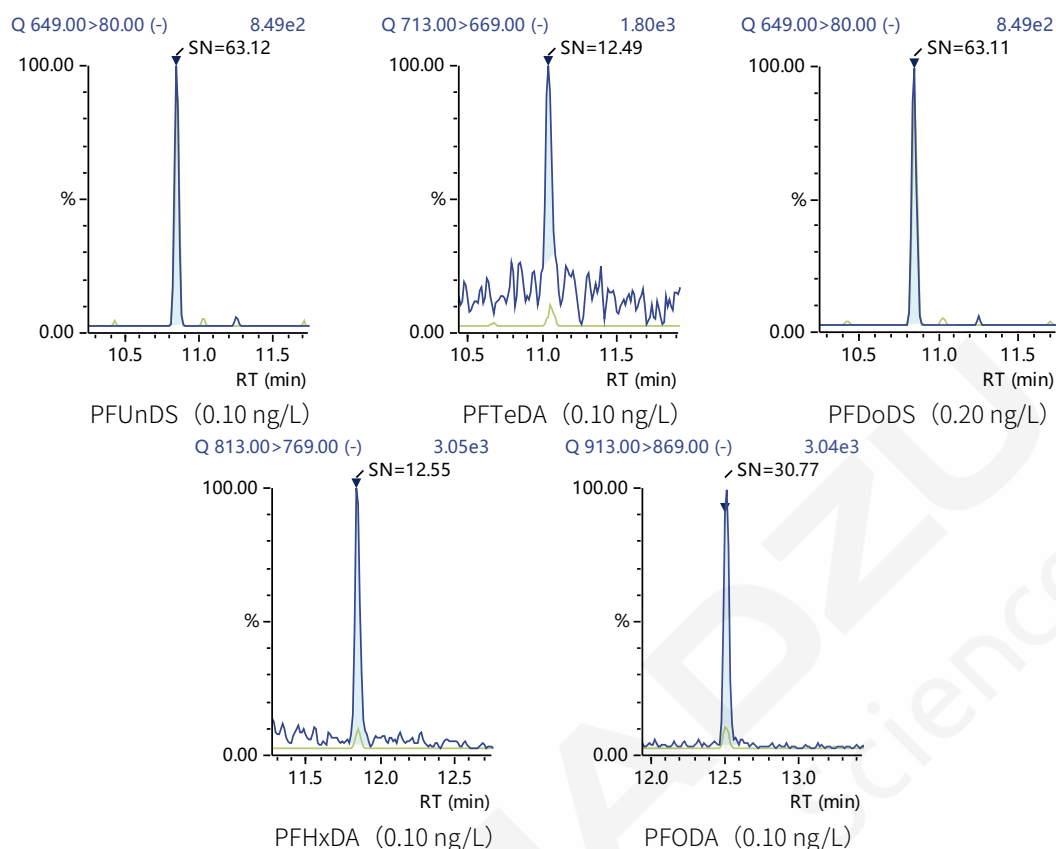


图 2 23 种全氟化合物在线定量下限的色谱图和信噪比 (SN)

### 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, 各化合物的校准曲线相关系数、线性范围和准确度见表 5。

表 5 校准曲线参数

ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R <sup>2</sup>	准确度(%)	ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R <sup>2</sup>	准确度(%)
1	PFBA	0.2-50	0.9997	95.09-105.75	13	PFOS	0.1-50	0.9912	87.27-108.95
2	PFPeA	0.1-50	0.9971	93.06-107.06	14	PFUnDA	0.1-50	0.9941	89.26-110.78
3	PFHxA	0.1-50	0.9976	92.49-104.60	15	PFNS	0.1-50	0.9966	89.15-105.06
4	PFBS	0.1-50	0.9971	92.33-106.64	16	PFDoDA	0.1-50	0.9930	92.06-113.94
5	PFEESA	0.1-50	0.9963	90.35-108.66	17	PFDS	0.1-50	0.9935	88.87-112.00
6	PFHpA	0.1-50	0.9978	93.60-108.12	18	PFTTrDA	0.1-50	0.9954	93.03-112.50
7	PFPeS	0.1-50	0.9975	95.83-107.25	19	PFUnDS	0.2-50	0.9912	94.83-115.01
8	PFOA	0.1-50	0.9987	96.91-106.49	20	PFTeDA	0.1-50	0.9969	93.36-106.76
9	PFHxS	0.1-50	0.9980	94.51-106.55	21	PFDoDS	0.1-50	0.9908	92.78-113.39
10	PFNA	0.1-50	0.9983	93.88-104.88	22	PFHxDA	0.1-50	0.9943	88.73-113.71
11	PFHpS	0.1-50	0.9995	88.00-114.91	23	PFODA	0.1-50	0.9917	87.85-114.43
12	PFDA	0.1-50	0.9962	93.24-110.29					

### 3.3 精密度

分别对 2.5 ng/mL 和 10 ng/mL 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 0.06%~0.17%之间, 由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 2.15%~14.65%之间, 方法精密度良好, 数据

结果见附录表 6。

表 6 精密度测试结果 (n=6)

ID	化合物	2.5 ng/L		10 ng/L		ID	化合物	5.0 ng/L		20.0 ng/L	
		保留时间 RSD%	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	0.17	2.15	0.15	2.33	13	PFOS	0.15	8.37	0.11	7.98
2	PFPeA	0.09	2.98	0.06	3.20	14	PFUnDA	0.15	9.31	0.09	4.75
3	PFHxA	0.10	5.45	0.07	5.10	15	PFNS	0.15	9.33	0.10	11.5
4	PFBS	0.11	7.34	0.07	6.15	16	PFDoDA	0.15	5.51	0.10	3.01
5	PFEESA	0.12	2.37	0.09	4.88	17	PFDS	0.17	8.98	0.10	6.71
6	PFHpA	0.11	3.42	0.11	5.25	18	PFTTrDA	0.17	7.31	0.09	7.45
7	PFPeS	0.12	8.10	0.12	8.68	19	PFUnDS	0.17	9.71	0.10	10.69
8	PFOA	0.13	2.69	0.10	8.32	20	PFTeDA	0.17	4.68	0.10	11.43
9	PFHxS	0.15	5.14	0.10	2.16	21	PFDoDS	0.17	7.25	0.09	10.3
10	PFNA	0.13	3.49	0.09	2.42	22	PFHxDA	0.19	10.74	0.10	14.65
11	PFHpS	0.16	7.58	0.10	7.14	23	PFODA	0.18	8.66	0.11	10.54
12	PFDA	0.16	8.04	0.10	4.62						

### 3.4 加标回收率

取自来水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 25.0 ng/L，各浓度平行处理 3 份。测试结果显示：自来水样品检出 8 种化合物，见下表，自来水样品中各化合物的平均加标回收率在 79.4%~151.7%之间，相对标准偏差在 0.6 %~16.4%之间。

表 7 自来水样品检测结果 (n=3)

ID	化合物	自来水		2.5 ng/L			25 ng/L		
		检出浓度 (ng/L)	RSD%	加标 检出浓度 (ng/L)	回收率%	RSD%	加标 检出浓度 (ng/L)	回收率	RSD%
1	PFBA	1.42	1.2	4.47	122.3	2.9	30.43	121.7	0.6
2	PFPeA	0.92	2.6	4.01	123.5	4.3	30.86	123.4	1.0
3	PFHxA	1.00	5.3	3.84	113.9	2.2	29.07	116.3	4.5
4	PFBS	1.92	7.8	4.46	101.3	3.7	27.64	110.6	5.6
5	PFEESA	-	-	3.20	127.9	2.8	33.63	134.5	8.0
6	PFHpA	0.55	4.6	3.24	107.7	7.3	30.10	120.4	5.7
7	PFPeS	-	-	3.30	132.1	7.1	28.87	115.5	8.5
8	PFOA	2.02	7.6	4.77	109.9	5.8	28.33	113.3	3.5
9	PFHxS	-	6.4	3.13	125.2	3.6	25.98	103.9	4.4
10	PFNA	0.29	11.1	3.21	117.1	5.8	28.03	112.1	12.0
11	PFHpS	-	-	3.53	141.3	8.8	31.05	124.2	10.1
12	PFDA	-	-	2.85	113.9	2.0	25.28	101.1	3.9
13	PFOS	0.70	8.0	3.36	106.5	5.4	24.21	96.8	6.9
14	PFUnDA	-	-	1.98	79.4	3.2	20.64	82.6	3.5
15	PFNS	-	-	2.66	106.5	6.9	26.24	104.9	7.5
16	PFDoDA	-	-	2.99	119.5	6.0	27.96	111.8	5.9
17	PFDS	-	-	2.55	101.9	7.8	24.69	98.7	8.0

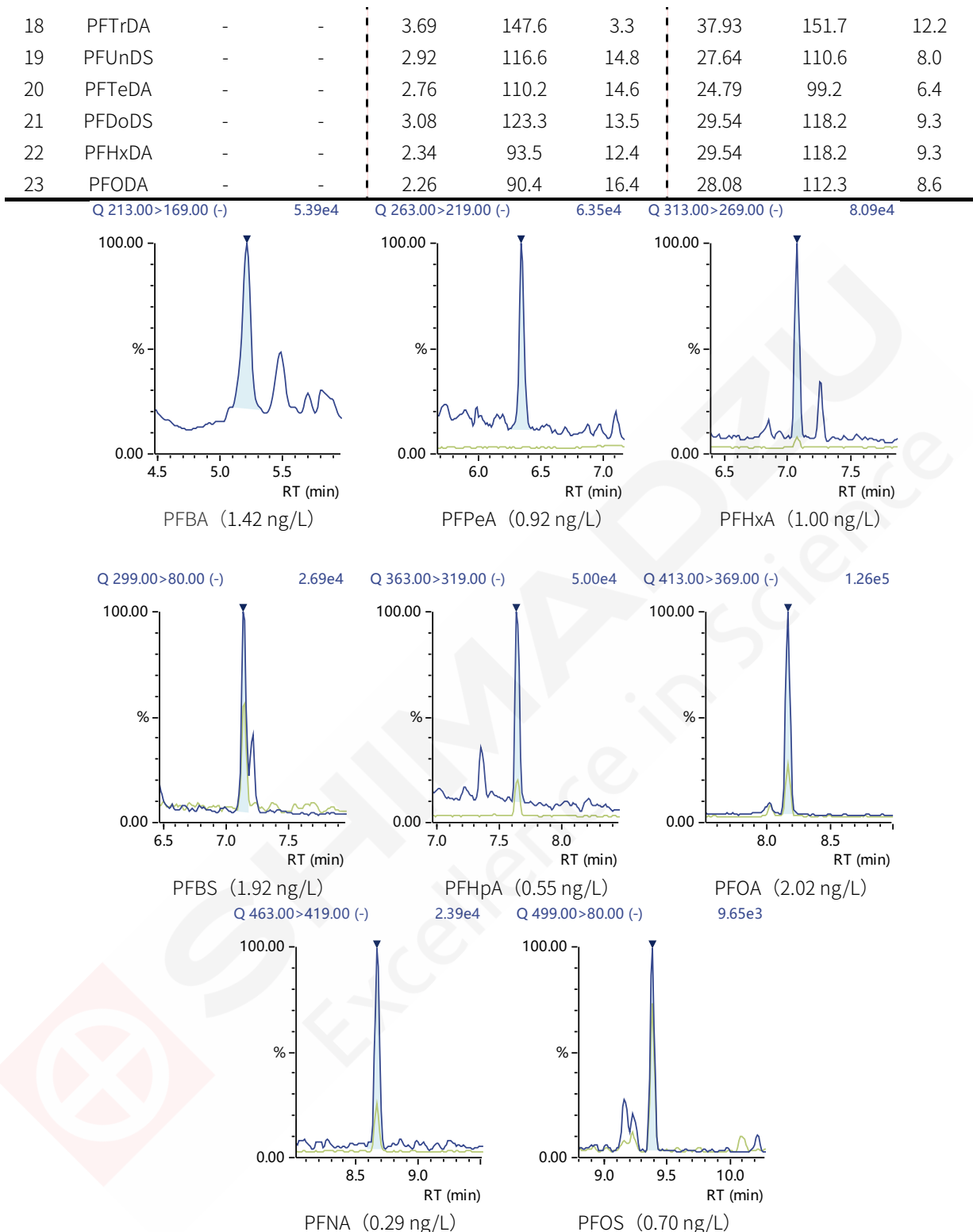


图 3 自来水中检出化合物色谱图和浓度

#### 4. 结论

本文利用岛津 AOE 系统与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用，建立一种简便、快速、准确的饮用水中全氟化合物的分析方法。饮用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。

# Online SPE-LC-MS/MS 联用分析饮用水中全氟化合物

**摘要：**本文利用岛津 Online SPE 和三重四极杆质谱仪联用建立了饮用水中全氟化合物的定量分析方法。本方法分析时间为 15 min，方法中包含饮用水的上样、富集和分析测定过程。方法学参数表明，在线性范围内相关性良好，紧密度实验中保留时间精密度相对标准偏差为 0.027%~0.106% 之间，由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 1.04%~14.66% 之间。不同浓度加标回收实验中，各化合物的平均加标回收率在 70.98%~142.49% 之间，满足定量要求。

**关键词：**Online SPE+LCMSMS；全氟化合物；饮用水

## 技术特点：

- ❖ Online SPE 和 LC-MS/MS 在线联用，实现饮用水样品自动化前处理-高灵敏分析过程。
- ❖ 可分析的全氟化合物包含从 C4-C18 的全氟羧酸和全氟磺酸，极性跨度大。

全氟化合物(perfluorocarbons, PFASs)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。因其广泛的应用和较强的环境持久性，PFASs 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中被检出。PFASs 具有极稳定的共价键在自然环境中不容易降解。PFASs 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。

PFASs 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（饮用水处理工艺），还被发现存在于经处理后的成品饮用水中。

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、准确的生活饮用水中全氟化合物的分析方法，供相关人员参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

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

系统控制器	: CBM-40	输液泵	: LC-40D X3×2,
自动进样器	: SIL-40C X3 (2000uL 定量环)	SPE 输液泵	: LC-40B X3
柱温箱	: CTO-40C (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 : On-line SPE Cartridge EVOLUTE ABN (30 mm L.×2.1 mm I.D., 24 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  $\mu$ L

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	100	0
2.50	0.6	100	0
2.51	1.0	0	100
4.00	1.0	0	100
4.10	1.0	100	0
7.50	1.0	100	0
7.60	0.1	100	0

色谱条件 (UHPLC)

色谱柱 : Shim-pack Scepter C18-120( 50 mm $\times$ 2.1 mm I.D., 1.9  $\mu$ m, 岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-31012-03)

流动相 : A 相-2mM 乙酸铵水溶液; B 相-乙腈

流速 : 0.3 mL/min

柱温 : 40 $^{\circ}$ 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
10.00	0.3	2	98
12.00	0.3	2	98
12.10	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
12.00	柱温箱	Oven Valve 2	1

质谱条件

离子源 : ESI-

加热模块温度 : 400 $^{\circ}$ C

雾化气流速 : 3.0 L/min

D L 温度 : 150 $^{\circ}$ C

加热气流速 : 15.0 L/min

接口温度 : 300 $^{\circ}$ C

干燥气流速 : 3.0 L/min

接口电压 : -1.0 kV

聚焦电压 : -2 kV

喷雾针位置 : +4 mm

M R M 参数 : 见表 4

表 4 MRM 参数

缩写	化合物	保留时间 (min)	类型	定量离子	定性离子	内标
PFBA	Perfluorobutanoic acid	4.185	Target	213.00>169.00	-	PFBA-IS
PF4OPeA	Perfluoro-4-oxapentanoic acid	4.419	Target	229.00>85.00	229.00>185.00	PFBA-IS
3:3 FTCA	2H, 2H, 3H, 3H-perfluorohexanoic acid	4.635	Target	241.00>117.00	241.00>177.00	PFHxA-IS
PFPeA	Perfluoropentanoic acid	4.786	Target	263.00>219.00	263.00>69.00	PFHxA-IS
PF5OHxA	Perfluoro-5-oxahexanoic acid	4.960	Target	279.00>85.00	279.00>235.00	PFHxA-IS
4:2 FTS	Fluorotelomer sulphonic acid 4:2	5.107	Target	327.00>307.00	327.00>81.00	PFHxA-IS
PFHxA	Perfluorohexanoic acid	5.287	Target	313.00>269.00	313.00>119.00	PFHxA-IS
PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	5.346	Target	299.00>80.00	299.00>99.00	PFHxA-IS
PFEESA	Perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid	5.605	Target	315.00>135.00	315.00>69.00	PFHxA-IS
6:2 FTUCA	2H-Perfluoro-2-octenoic acid (6:2)	5.563	Target	357.00>293.00	357.00>243.00	PFHxA-IS
6:2 FTCA	2-Perfluorohexyl ethanoic acid (6:2)	5.571	Target	377.00>293.00	377.00>63.00	PFHxA-IS
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	5.770	Target	363.00>319.00	363.00>169.00	PFOA-IS
5:3 FTCA	2H, 2H, 3H, 3H-perfluorooctanoic acid	5.519	Target	341.00>237.00	341.00>217.00	PFOA-IS
PFPeS	Perfluorohexane sulfonate	5.881	Target	349.00>80.00	349.00>99.00	PFOA-IS
ADONA	4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid	5.930	Target	377.00>251.00	377.00>85.00	PFOA-IS
6:2 FTS	Fluorotelomer sulfonate 6:2	5.997	Target	427.00>407.00	427.00>81.00	PFHxS-IS
PFOA	Perfluorooctanoic acid	6.190	Target	413.00>369.00	413.00>169.00	PFOA-IS
FBSA	Perfluoro-1-butanefulfonamide	5.836	Target	298.00>78.00	298.00>119.00	PFOA-IS
PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	6.324	Target	399.00>80.00	399.00>99.00	PFOA-IS
8:2 FTCA	2H-Perfluoro-2-decenoic acid (8:2)	6.363	Target	477.00>393.00	477.00>63.00	PFHxS-IS
8:2 FTUCA	2-Perfluorooctyl ethanoic acid (8:2)	6.362	Target	457.00>393.00	457.00>343.00	PFHxS-IS
PFNA	Perfluorononanoic acid	6.57	Target	463.00>419.00	463.00>219.00	PFNA-IS
PFHpS	Perfluoroheptyl sulfonate	6.732	Target	449.00>80.00	449.00>99.00	PFNA-IS
8:2 FTS	Fluorotelomer sulfonate 8:2	6.743	Target	527.00>507.00	527.00>81.00	PFNA-IS
7:3 FTCA	2H, 2H, 3H, 3H-perfluorodecanoic acid	6.350	Target	441.00>337.00	441.00>317.00	PFHxS-IS
PFDA	Perfluorodecanoic acid	6.934	Target	513.00>469.00	513.00>219.00	PFDA-IS
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	7.111	Target	499.00>80.00	499.00>99.00	PFOS-IS
10:2 FTUCA	2H-Perfluoro-2-dodecenoic acid (10:2)	7.080	Target	557.00>493.00	557.00>119.00	PFUdA-IS
10:2 FTCA	2-Perfluorodecyl ethanoic acid (10:2)	7.068	Target	577.00>493.00	577.00>63.00	PFUdA-IS
OBS	Sodium p-perfluorooxobenzene sulfonate	7.141	Target	603.00>172.00	603.00>465.00	PFUdA-IS
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	7.294	Target	563.00>519.00	563.00>269.00	PFUdA-IS
FHxSA	Perfluoro-1-hexanesulfonamide	6.901	Target	398.00>78.00	398.00>169.00	PFOS-IS
6:2 CIPFAES	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	7.372	Target	531.00>351.00	531.00>83.00	PFUdA-IS
PFNS	Perfluorononane sulfonate	7.463	Target	549.00>80.00	549.00>99.00	PFUdA-IS
PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	7.639	Target	613.00>569.00	613.00>269.00	PFDoDA-IS
PFDS	Perfluorodecyl sulfonate	7.813	Target	599.00>80.00	599.00>99.00	PFUdA-IS
PFTTrDA	Perfluorotridecanoic acid	7.97	Target	663.00>619.00	663.00>269.00	PFDoDA-IS
8:2 CIPFAES	11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	8.054	Target	631.00>451.00	631.00>83.00	PFDoDA-IS
FOSA	Perfluorooctanesulfonamide	7.751	Target	498.00>78.00	498.00>169.00	PFUdA-IS

PfUnDS	Perfluoroundecanesulfonic acid	8.135	Target	649.00>80.00	649.00>99.00	PFDoDA-IS
MeFOSA	N-Methylperfluorooctanesulfonamide	8.840	Target	512.00>219.00	512.00>169.00	PFDoDA-IS
EtFOSA	N-Ethylperfluorooctanesulfonamide	9.104	Target	526.00>219.00	526.00>169.00	PFUdA-IS
PFODA	Perfluoro-noctadecanoic acid	9.378	Target	913.00>869.00	913.00>369.00	PFOS-IS
PFBA-IS		4.183	ISTD	217.00>172.00	-	
PFHxA-IS		5.289	ISTD	315.10>270.05	315.10>120.10	
PFOA-IS		6.190	ISTD	417.00>372.00	417.00>169.00	
PFHxS-IS		6.322	ISTD	403.00>84.00	403.00>103.00	
PFNA-IS		6.566	ISTD	468.00>423.00	468.00>219.00	
PFDA-IS		6.937	ISTD	515.00>470.00	515.00>219.00	
PFOS-IS		7.103	ISTD	503.00>79.95	503.00>99.05	
PFUdA-IS		7.294	ISTD	565.00>520.05	-	
PFDoDA-IS		7.631	ISTD	615.00>570.00	615.00>269.00	

## 2. 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°C冰箱中保存。

### 2.2 实际样品前处理

向 1.5 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 1.5 mL 饮用水样品，涡旋混合均匀后即可上机分析。

## 3. 实验结果

### 3.1 色谱图

43种全氟化合物和内标的色谱图如图1所示，PFASs的峰形和分离度均表现良好。通过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。

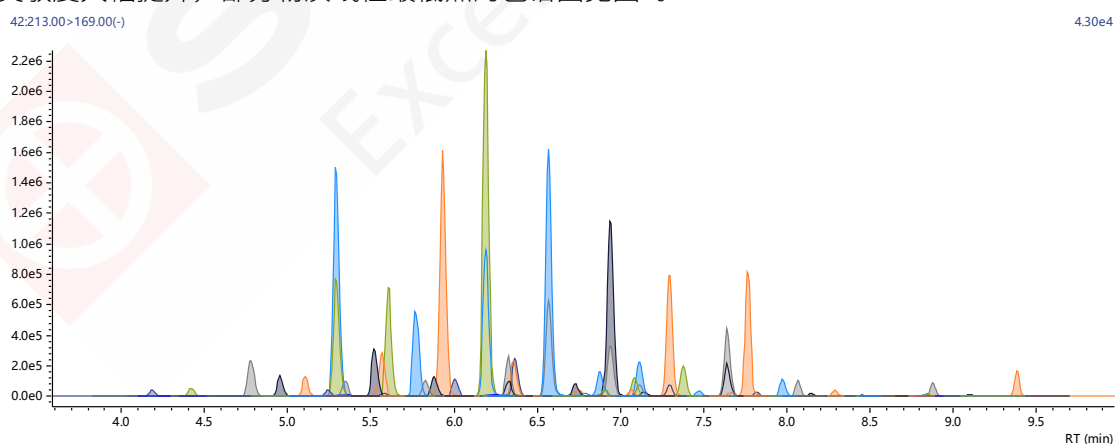


图1 全氟化合物标准溶液色谱图 (5.0 ng/L)

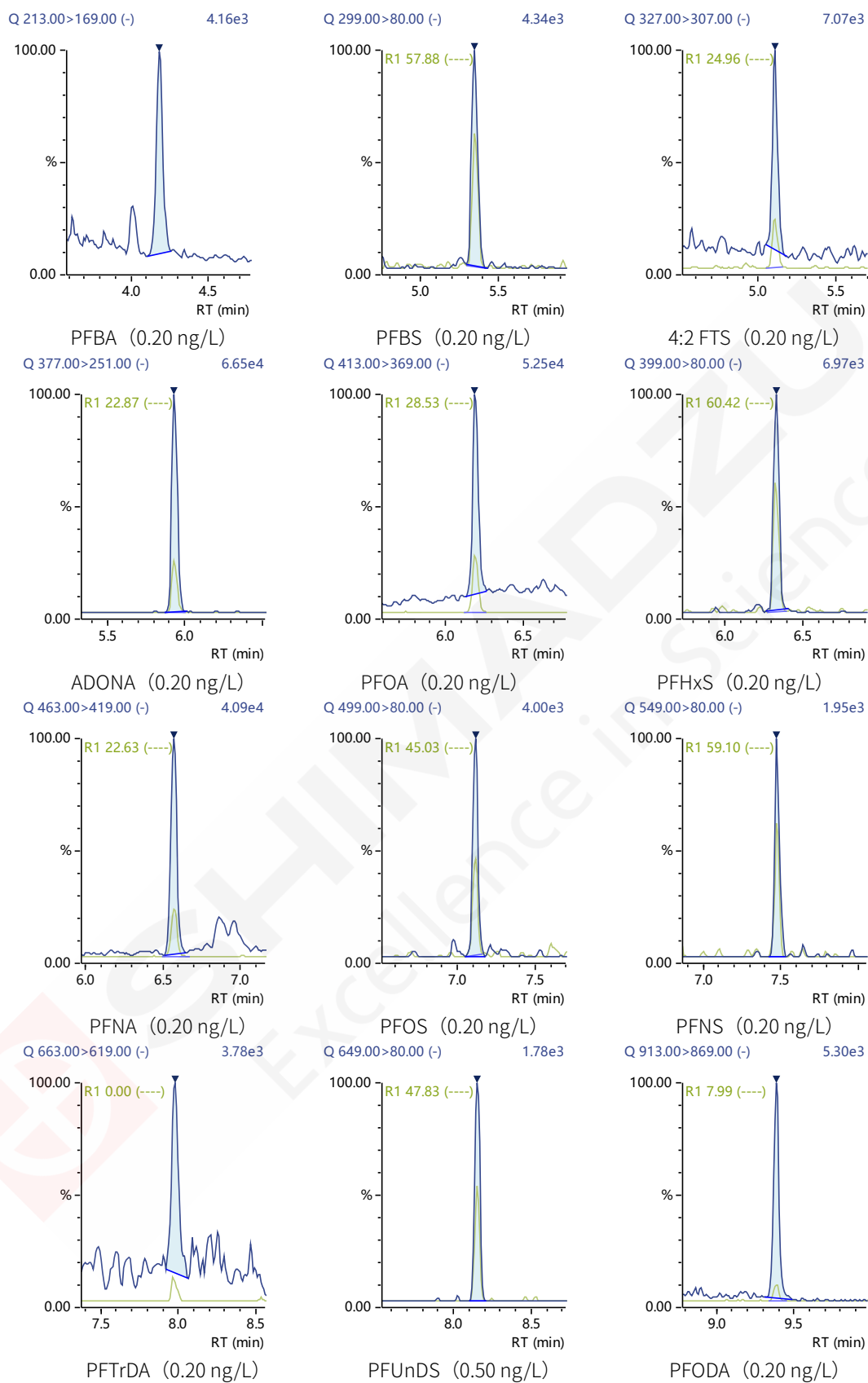


图2 部分目标分析物在线定量下限的色谱图

### 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，各化合物的校准曲线相关系数、线性范围和准确度见表 5。

表 5 校准曲线参数

ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R <sup>2</sup>	准确度(%)	ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R <sup>2</sup>	准确度 (%)
1	PFBA	0.2-100	0.9969	94.29-109.47	23	8:2 FTS	0.2-50	0.9922	90.31-113.37
2	PF4OPeA	0.2-100	0.9935	88.49-114.63	24	7:3 FTCA	0.2-100	0.9959	92.55-112.94
3	PFPeA	0.2-100	0.9965	93.24-107.57	25	PFDA	0.2-100	0.9934	90.98-115.03
4	PF5OHxA	0.2-100	0.9981	93.97-105.84	26	PFOS	0.2-100	0.9989	96.49-104.29
5	4:2 FTS	0.2-100	0.9913	82.66-112.28	27	10:2 FTUCA	0.2-100	0.9968	88.61-111.46
6	PFHxA	0.2-100	0.9986	94.35-103.87	28	10:2 FTCA	1.0-100	0.9975	91.06-105.75
7	PFBS	0.2-100	0.9952	91.16-106.91	29	OBS	0.2-100	0.9971	91.12-106.37
8	PFEESA	0.2-100	0.9941	92.82-108.06	30	PFAUnDA	0.2-100	0.9965	89.70-105.09
9	6:2 FTUCA	0.2-100	0.9993	91.72-106.65	31	FHxSA	0.2-100	0.9959	95.93-110.55
10	6:2 FTCA	0.5-100	0.9994	87.72-109.44	32	6:2 CIPFAES	0.2-100	0.9965	93.50-112.10
11	PFHpA	0.2-100	0.9966	89.50-107.90	33	PFNS	0.2-100	0.9920	86.58-112.14
12	5:3 FTCA	0.2-100	0.9972	89.78-107.11	34	PFDODA	0.2-100	0.9908	90.02-116.12
13	PFPeS	0.2-100	0.9953	89.46-109.01	35	PFDS	0.2-100	0.9945	88.74-109.72
14	ADONA	0.2-50	0.9976	93.94-105.90	36	PFTTrDA	0.2-100	0.9920	88.62-114.68
15	6:2 FTS	0.5-100	0.9993	92.79-107.50	37	8:2 CIPFAES	0.2-100	0.9923	91.77-107.53
16	PFOA	0.2-100	0.9980	94.68-106.81	38	FOSA	0.2-100	0.9960	92.21-109.42
17	FBSA	0.2-100	0.9927	89.46-112.83	39	PFAUnDS	0.5-100	0.9979	93.52-112.53
18	PFHxS	0.2-100	0.9947	88.24-109.20	40	PFTeDA	0.5-100	0.9963	90.60-108.92
19	8:2 FTCA	0.5-100	0.9941	91.66-110.07	41	MeFOSA	0.5-100	0.9945	90.34-111.78
20	8:2 FTUCA	0.2-100	0.9919	83.15-114.43	42	EtFOSA	0.5-100	0.9941	86.88-109.98
21	PFNA	0.2-100	0.9988	88.95-112.02	43	PFODA	0.2-100	0.9957	92.11-109.41
22	PFHpS	0.2-100	0.9975	92.96-108.11					

### 3.3 精密度

分别对 5.0 ng/mL 和 20 ng/mL 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 0.027%~0.106 %之间，由校准曲线计算的浓度的相对标准偏差在 1.04%~14.66%之间，方法精密度良好，数据结果见附录表 6。

表 6 精密度测试结果 (n=6)

ID	化合物	5.0 ng/L		20.0 ng/L		ID	化合物	5.0 ng/L		20.0 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	0.070	1.90	0.067	1.54	23	8:2 FTS	0.066	6.67	0.038	7.78
2	PF4OPeA	0.106	4.66	0.083	2.84	24	7:3 FTCA	0.072	4.70	0.043	11.41
3	PFPeA	0.073	1.27	0.067	2.60	25	PFDA	0.070	4.63	0.038	6.27
4	PF5OHxA	0.079	2.55	0.061	5.83	26	PFOS	0.066	8.81	0.033	4.04
5	4:2 FTS	0.074	3.92	0.067	7.18	27	10:2 FTUCA	0.070	5.95	0.034	9.39
6	PFHxA	0.069	1.61	0.057	1.72	28	10:2 FTCA	0.072	9.66	0.046	19.2
7	PFBS	0.083	4.69	0.048	2.18	29	OBS	0.071	4.71	0.035	7.29
8	PFEESA	0.074	1.58	0.050	4.55	30	PFUnDA	0.070	6.54	0.032	4.9
9	6:2 FTUCA	0.069	2.20	0.049	3.64	31	FHxA	0.069	11.21	0.041	6.06
10	6:2 FTCA	0.076	3.94	0.045	5.37	32	6:2 ClPFAES	0.059	8.25	0.037	5.24
11	PFHpA	0.072	3.33	0.043	5.33	33	PFNS	0.063	4.55	0.031	9.03
12	5:3 FTCA	0.069	3.69	0.047	5.26	34	PFDoDA	0.067	4.10	0.034	3.37
13	PFPeS	0.083	3.36	0.044	4.80	35	PFDS	0.062	7.28	0.077	14.66
14	ADONA	0.075	3.23	0.043	3.65	36	PFTrDA	0.055	6.83	0.039	19.5
15	6:2 FTS	0.079	3.04	0.039	4.88	37	8:2 ClPFAES	0.056	2.17	0.035	5.17
16	PFOA	0.072	1.04	0.035	1.42	38	FOSA	0.066	8.39	0.035	9.62
17	FBSA	0.046	3.54	0.032	2.71	39	PFUnDS	0.059	3.33	0.027	5.43
18	PFHxS	0.075	2.53	0.037	7.15	40	PFTeDA	0.054	9.07	0.044	10.72
19	8:2 FTCA	0.081	6.68	0.032	14.50	41	MeFOSA	0.045	4.32	0.073	11.77
20	8:2 FTUCA	0.078	5.13	0.054	8.17	42	EtFOSA	0.050	8.33	0.037	6.86
21	PFNA	0.071	3.81	0.032	5.31	43	PFODA	0.046	10.93	0.031	5.3
22	PFHpS	0.074	5.21	0.034	2.63						

### 3.4 加标回收率

取自来水和饮用水，分别制备样品和加标样品，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 4 份。测试结果显示：自来水样品检出 9 种化合物，见下表，自来水样品中各化合物的平均加标回收率在 70.98%~142.49%之间，相对标准偏差在 1.30 %~14.11%之间，饮用水样品中各化合物的平均加标回收率在 74.66%~140.40%之间，相对标准偏差在 0.62%~9.66%之间。

表 7 自来水样品检测结果 (n=4)

序号	化合物	自来水检出浓度 (ng/L)	RSD%	序号	化合物	基质检出浓度 (ng/L)	RSD%
1	PFBA	39.87	1.62	6	PFOA	2.27	2.62
2	PFHxA	0.76	8.55	7	PFNA	0.23	10.54
3	PFBS	2.06	6.3	8	PFOS	0.53	8.22
4	PFHpA	0.66	6.01	9	OBS	0.78	8.47
5	6:2 FTS	0.61	10.48				

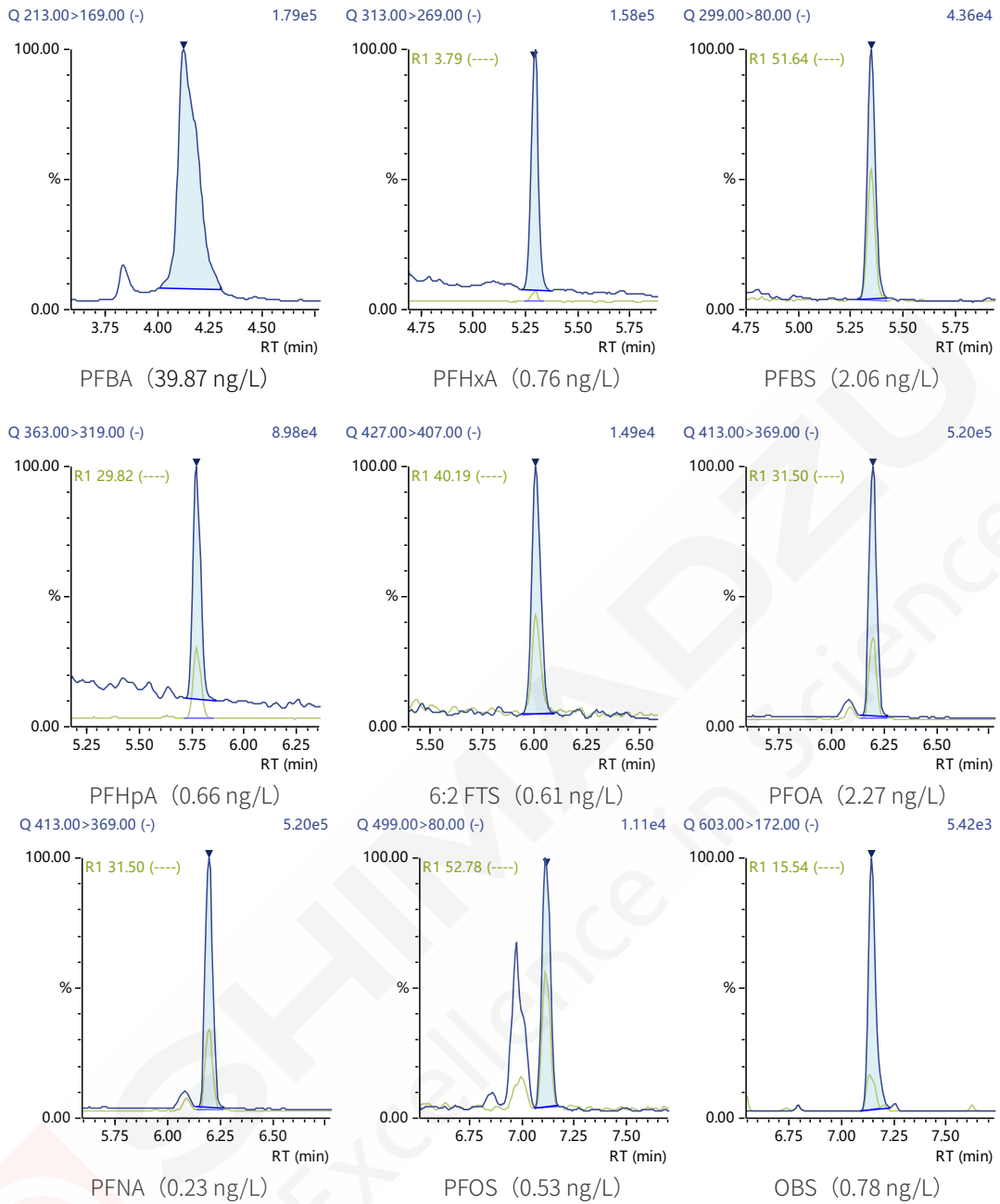


图3 自来水中检出化合物色谱图和浓度



图4 自来水样品各物质加标回收结果

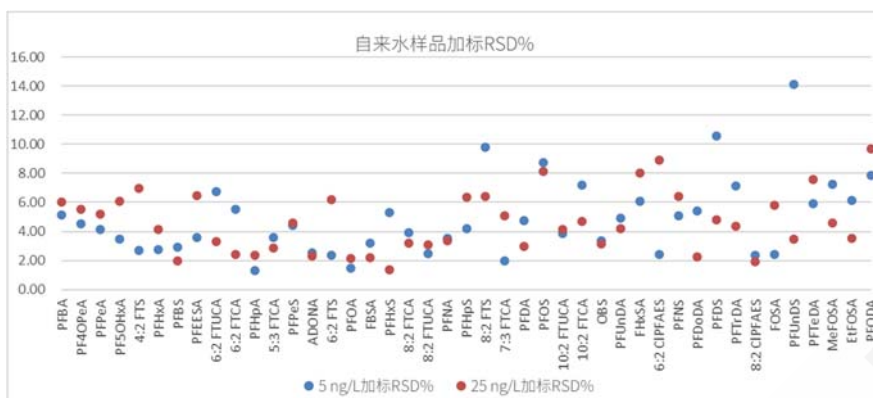


图 5 自来水样品各物质加标回收 RSD%结果

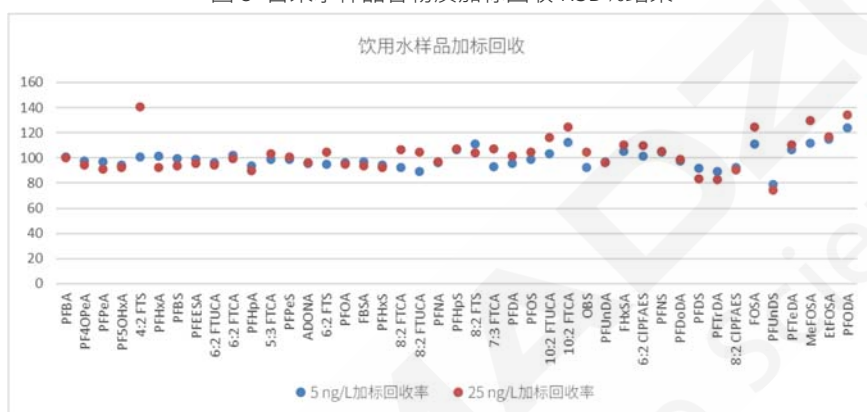


图 6 饮用水样品各物质加标回收结果

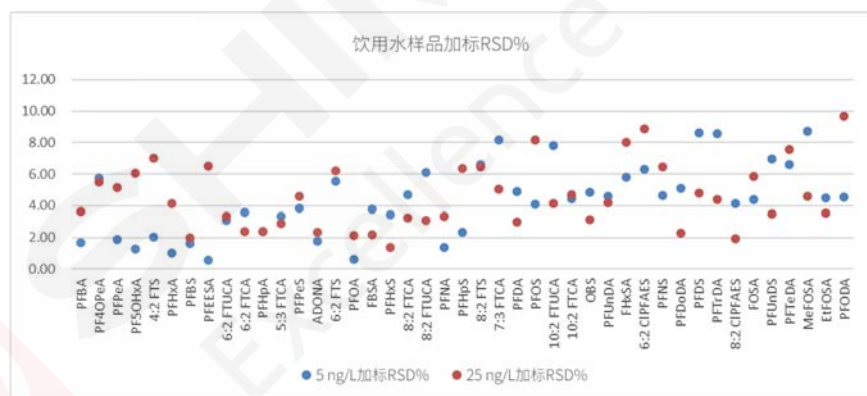


图 7 饮用水样品各物质加标回收 RSD%结果

#### 4. 结论

本文利用岛津 Online SPE 液相与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060NX 联用，建立一种简便、快速、准确的饮用水中全氟化合物的分析方法。饮用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。

# 使用三重四极杆 LCMS-8045 分析 EPA M537.1 中的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS)

**摘要:** EPA最近将方法537更新至537.1, 以便美国市场淘汰PFOA和PFOS后, 纳入PFAS替代品。本应用报告表明, 可以使用LCMS-8045对EPA 537.1<sup>[1]</sup>中列出的所有物质进行分析, 并且符合方法中规定的质量保证和质量控制标准。所有物质的回收率均大于80%, 替代物回收率在真值上下10%的变动幅度内。所有目标物的方法检出限 (MDL) 均低于2 ppt。

**关键词:** 全氟和多氟烷基化合物; PFAS; 全氟化合物; PFCs; 饮用水; PFOA; PFOS; 持久性有机污染物; POPs; GenX; 三重四极杆

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类广泛应用于消费品 (例如食品包装材料和粘锅涂料) 和工业产品 (消防泡沫、聚合物/塑料生产) 的人造化学品。它们具有高度的稳定性, 并且难以降解<sup>[2]</sup>, 这些独特的性质使其得以广泛利用, 从而导致PFAS在环境中的不断积累。

EPA方法537最初于2009年11月发布, 重点关注20种PFAS (14种目标物、3种替代物、3种内标物)。

自此, PFAS生产实践发生了变化, 导致PFOA和PFOS在美国被逐步淘汰。EPA于2018年11月公布了EPA方法537.1, 纳入了最近在饮用水中被定量分析的替代性PFAS: GenX (又叫HFPO-DA)、ADONA、11Cl-PF3OUdS和9Cl-PF3ONS。这一方法使实验室得以分析饮用水中所含的这些新物质以及14种原有目标物<sup>[3-4]</sup>。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-8045

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

液相系统 : Nexera-X2 UHPLC 系统

分析色谱柱: Shim-pack™ Velox, 2.1mm ID × 150mm, 2.7 μm, 部件号 227-32009-04

溶剂延迟柱: Shim-pack XR-ODS 50mm x 2mm x 2.2μm, 部件号 228-41605-93

色谱柱温度: 40 °C

流动相 B: 甲醇

进样量 : 5 μL

流速 : 0.25 mL/min

流动相 A : 20 mM 乙酸铵

运行时间: 35 分钟

质谱仪 : LCMS-8045

接口 : 电喷雾电离 (ESI)

加热气流速: 15 L/min

接口温度 : 100 °C

干燥气流速: 5 L/min

脱溶剂管温度: 100 °C

雾化气流速 : 3 L/min

加热块温度 : 200 °C

MRM 事件数: 48

### 1.3 化合物信息

EPA 方法 537.1 分析了 25 种 PFAS 化合物，包括 4 种替代物和 3 种内标物。表 1 列举了目标化合物及其缩略词、替代物、内标物及各自的化学类别。本应用报告的其余部分请参阅表 1 中的缩写。

表 1 目标化合物列表和首字母缩略词

缩略词	化合物	类别
HFPO-DA	六氟环氧丙烷二聚酸	PFECA
PFHxA	全氟正己酸	PFCA
PFBS	全氟-1-丁磺酸钾	PFAS
PFHpA	全氟正庚酸	PFCA
PFOA	全氟正辛酸	PFCA
PFHxS	全氟-1-己烷磺酸钠	PFAS
PFNA	全氟正壬酸	PFCA
PFHpS	全氟-1-己烷磺酸钠	PFAS
N-MeFOSAA	N-甲基全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸	FOSAA
PFDA	全氟正癸酸	PFCA
N-EtFOSAA	N-乙基全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸	FOSAA
PFOS	全氟-1-辛烷磺酸钠	PFAS
PFUdA	全氟正十一烷酸	PFCA
PFDoA	全氟正十二烷酸	PFCA
PFDS	全氟-1-癸烷磺酸钠	PFAS
PFTTrDA	全氟正十三烷酸	PFCA
11Cl-PF3OUdS	11-氯二氟-3-氧杂十一烷-1-磺酸	PFES
9Cl-PF3ONS	9-氯十六氟-3-氧杂环己酮-1-磺酸	PFES
ADONA	P4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸	PFPE
<b>内标物</b>		
<sup>13</sup> C2-PFOA		IS1
<sup>13</sup> C4-PFOS		IS2
D3-NMeFOSAA		IS3
<b>替代物</b>		
<sup>13</sup> C2-PFHxA		Surr1
<sup>13</sup> C2-PFDA		Surr2
D5-NEtFOSAA		Surr3
<sup>13</sup> C3-HFPO-DA		Surr4

PFECA-全氟烷基醚羧酸, PFCA-全氟羧酸, PFAS-全氟和多氟烷基化合物, FOSAA-全氟烷基磺酰氨基化合物, PFES-全氟橡胶, PFPE-全氟聚醚

## 1.4 方法

本文描述并展示了岛津 UFMS 用于分析饮用水中 25 种 PFAS (18 种目标物、4 种替代物和 3 种内标物) 的性能。标准品购自 Wellington Laboratories。

本研究采用岛津 LCMS-8045 三重四极杆质谱仪。使用流动进样分析 (FiA) 对所有化合物优化 MRM 参数。优化离子源参数以减少 GenX 的源内裂解。由于 GenX 得到了重新优化, 所以无化合物遭受信号强度损失。

样品制备和分析步骤所使用的取样容器和其他耗材可能含有 PFAS。为了将 PFAS 背景污染的影响降至最低, 使用 Shim-Pack XR-ODS 50 x 3.0 mm 色谱柱作为延迟柱 (部件号 228-41606-92)。该柱位于自动进样之前, 可以延迟洗脱背景中存在的 PFAS, 使其与样品中的目标分析物洗脱相分离。流动相 A 含有 20 mM 乙酸铵, 流动相 B 含有 LCMS 级甲醇 (不含添加剂)。使用 Shim-pack™ Velox, 2.1 mm ID × 150 mm, 2.7 μm 粒径 (岛津部件号 227-32009-04) 分离含有 PFHxS 和 PFOS 异构体的化合物。

图 1 和图 2 比较了原始方法 EPA 537 和更新后的 EPA 方法 537.1 列出的所有 PFAS 的色谱图。表 2 和表 3 显示了 LC/MS/MS 参数的详细信息。

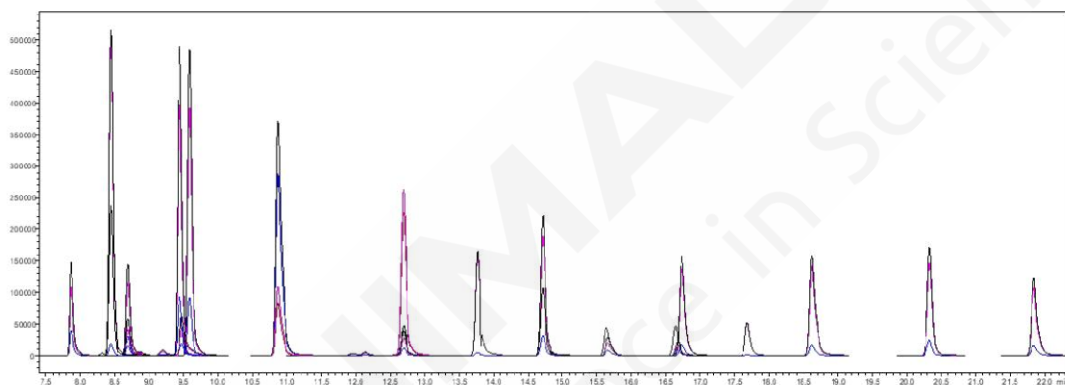


图 1 EPA 537.1 中样品浓度为 80 ppt 的所有 PFAS 的 MRM (粉红色和蓝色) 和 TIC (黑色) 色谱图

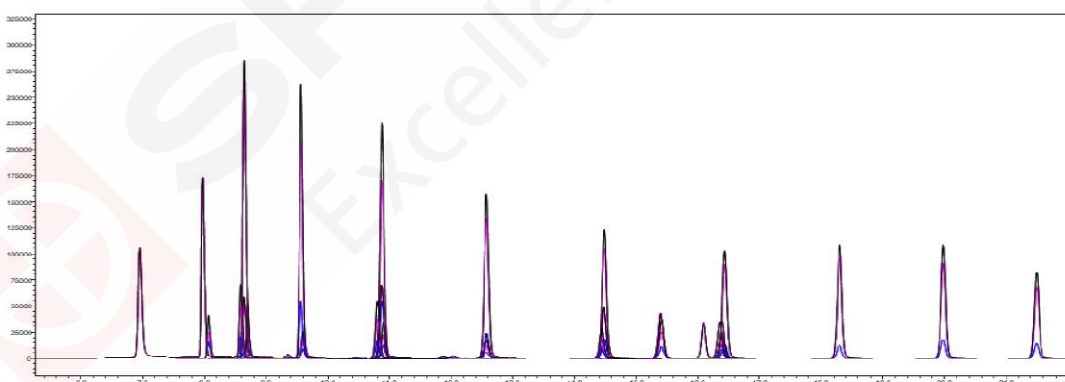


图 2 EPA 537 中样品浓度为 80 ppt 的所有 PFAS 的 MRM (粉红色和蓝色) 和 TIC (黑色) 色谱图

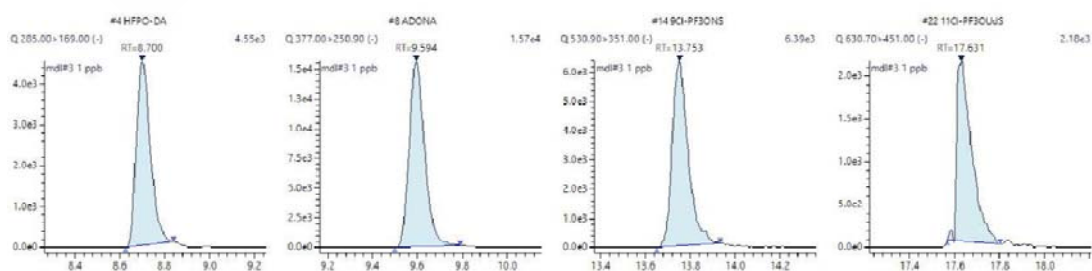


图 3 EPA 537.1 中新增物质在 MDL 水平下的色谱图

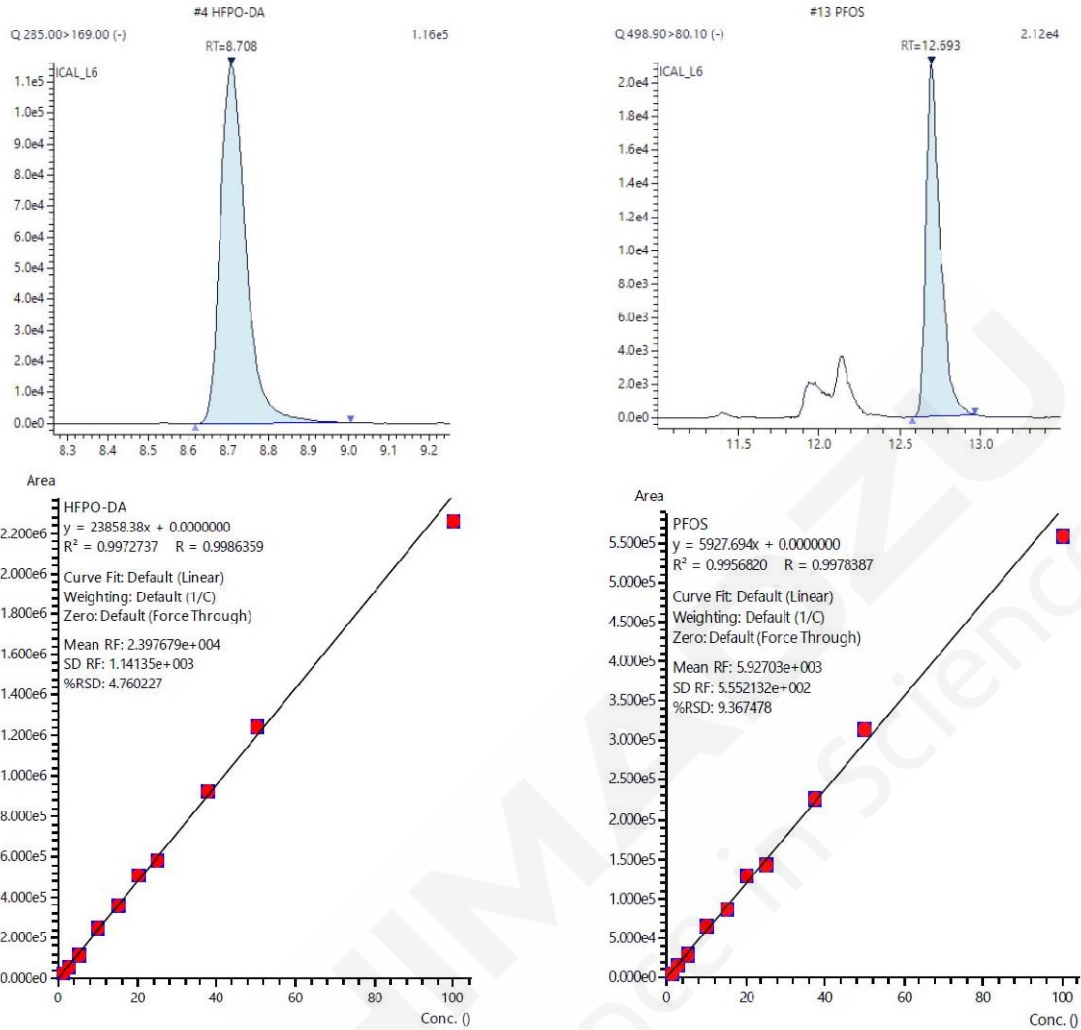


图 4 HFPO-DA 和 PFOS 在 80 ppt 浓度下的 MRM 色谱图及标准曲线 (LCMS-8045)

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

该研究使用了 1.25 ppb 到 100 ppb 范围内 10 个标准水平，进样体积为 5  $\mu$ L，对应 EPA 方法 537.1 中样品浓度的 250 倍（萃取 250 mL 样品并浓缩至 1 mL，以用于 LC/MS/MS 进样）。

初始标准曲线用于定量后续进样。表 4 列出了 EPA 方法 537.1 中所有目标物的代表性浓度和回收率。

表 4 EPA 方法 537.1 中所有目标物的低、中、高水平标准溶液的计算浓度

化合物	保留时间	R <sup>2</sup>	低 (80 ppt)		中 (200 ppt)		高 (400 ppt)	
			浓度	回收率(%)	浓度	回收率(%)	浓度	回收率(%)
PFBS	7.883	0.99328	86.8	108	217	108	384	96
PFHxA	8.462	0.99632	84.0	105	210	105	379	94.7
HFPO-DA	8.704	0.99727	85.2	107	210	105	380	94.9
PFHpA	9.451	0.99459	88.8	2.48	212	106	368	92.1
PFHxS	9.487	0.99419	84.8	106	212	106	369	92.2
ADONA	9.593	0.99770	84.4	106	211	106	383	95.8

PFOA	10.885	0.99611	84.4	106	213	106	374	93.6
PFNA	12.678	0.99633	86.0	108	210	105	375	93.7
PFOS	12.681	0.99568	87.2	109	212	106	378	94.4
9Cl-PF3ONS	13.743	0.99833	83.6	105	210	105	386	96.5
PFDA	14.678	0.99718	85.2	107	212	106	381	95.3
N-MeFOSAA	15.610	0.99724	82.8	104	214	107	382	95.4
N-EtFOSAA	16.618	0.99557	85.6	107	212	106	376	93.9
PFUnA	16.677	0.99736	81.6	102	212	106	382	95.4
11Cl-PF3OUdS	17.635	0.99810	82.0	102	212	106	388	96.9
PFDoA	18.590	0.99653	83.6	105	214	107	376	94.1
PFTriA	20.309	0.99644	85.2	107	211	106	376	94.0
PFTreA	21.835	0.99753	85.2	107	210	105	382	95.4

## 2.2 方法检出限

方法检出限 (MDL) 测定采用4 ppt的加标标准品, 按照40 CFR Part 136附录B, 计算方法检出限。EPA方法537.1中列出的所有目标物的MDL范围为0.48 ppt至1.64 ppt。所有化合物在8次进样时均显示出小于20%的相对标准偏差 (RSD)。

表5列出了计算样品浓度的平均值、准确度、RSD(%)和方法检出限。

表 5 方法检出限(MDL)结果

化合物	加标浓度 (ppt)	计算浓度 (ppt)	质量精度	RSD(% ,n=8)	MDL(ppt)
PFBS	4	3.84	96.0	4.4	0.484
PFHxA	4	3.70	92	7.3	0.787
HFPO-DA	4	3.55	89	8.6	0.881
PFHpA	4	3.87	97	6.2	0.693
PFHxS	4	3.74	93	5.7	0.615
ADONA	4	3.72	93	5.4	0.585
PFOA	4	3.71	93	5.5	0.595
PFNA	4	3.79	95	5.2	0.566
PFOS	4	3.76	94	11.1	1.213
9Cl-PF3ONS	4	3.63	91	7.9	0.825
PFDA	4	3.67	92	5.7	0.602
N-MeFOSAA	4	3.55	89	15.9	1.637
N-EtFOSAA	4	3.81	95	7.3	0.808
PFUnA	4	3.56	89	10.2	1.052
11Cl-PF3OUdS	4	3.41	85	12.7	1.255
PFDoA	4	3.73	93	5.4	0.584
PFTriA	4	3.74	93	5.7	0.618
PFTreA	4	3.67	92	5.7	0.601

## 2.3 精确度和准确度研究

精确度和准确度研究旨在评估仪器的长期性能。重复进样8个浓度为40 ppt和80 ppt的样品。所有化合物两种浓度的回收率均在100%±15%以内。满足EPA方法537.1的所有QC要求。这些要求包括：%RSD小于20%，PFBS和PFHxA（方法中洗脱的前两种化合物）的峰值不对称因子在0.8和1.5之间（根据中级校准标准品计算）。

表6显示了精度和准确度研究结果。

表 6 40 ppt 样品浓度的精度和准确度研究结果

化合物	加标浓度	平均浓度	回收率	%RSD	加标浓度	平均浓度	回收率	%RSD
PFBS	40	43.7	109	3.9	80	87.7	110	5.1
PFHxA	40	43.5	109	4.2	80	85.9	107	5.0
HFPO-DA	40	39.6	99	4.8	80	86.5	108	5.0
PFHpA	40	44.7	112	4.7	80	88.6	111	6.2
PFHxS	40	43.9	110	18.5	80	87.0	109	4.9
ADONA	40	40.6	101	4.2	80	88.6	111	7.4
PFOA	40	42.4	106	4.7	80	84.6	106	5.7
PFNA	40	44.2	110	5.5	80	88.3	110	5.4
PFOS	40	44.6	111	5.5	80	90.0	113	8.3
9Cl-PF3ONS	40	41.1	103	5.0	80	82.7	103	7.4
PFDA	40	42.5	106	3.9	80	84.2	105	5.6
N-MeFOSAA	40	44.1	110	5.7	80	87.0	109	7.7
N-EtFOSAA	40	42.7	107	6.4	80	84.2	105	7.5
PFUnA	40	43.0	108	5.2	80	85.7	107	5.8
11Cl-PF3OUdS	40	41.7	104	4.9	80	82.8	103	10.2
PFDoA	40	43.6	109	4.9	80	85.5	107	5.4
PFTriA	40	42.3	106	5.9	80	85.0	106	5.1
PFTreA	40	42.7	107	3.8	80	84.8	106	5.9

### 3. 结论

对于EPA方法537.1中涉及的所有物质，岛津LCMS-8045实现的性能远远超过了EPA规定的性能标准。方法检出限为0.48-1.64 ppt，所有化合物的回收率至少为80%。通过采用方法537.1，岛津LCMS-8045可以快速、可靠、灵敏定量饮用水中的PFAS。LCMS-8045可轻松升级至LCMS-8050或LCMS-8060来提高方法检出限。与EPA方法537.1中描述的10 μL进样相比，使用5 μL进样体积可以令这一方法更稳健，还能降低长期成本。

### 参考文献

- [1]US EPA.Method 537.1,Detection of Selection Per-and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Chromatography/Tandem Mass Spectrometry(LC/MS/MS).Version 1.0,November 2018.
- [2]Environmental Science and Technology.” Polyfluorinated Compounds: Past,Present,and Future”
- [3]US EPA.Basic Information about Per-and Polyfluoroalkyl Substances(PFAS).
- [4]US EPA.Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS.

# 使用三重四极杆 LC-MS/MS 同时分析自来水中的 40 种 PFAS

**摘要：**本文全氟和多氟烷基物质（PFAS）是一类具有高度通用性和广泛应用的化学物质，但由于其结构稳定且难以在环境中自然分解，它们容易在环境中积累，并对人体健康构成潜在威胁。鉴于这一严峻形势，美国国家环境保护局（EPA）和欧洲化学品管理局（ECHA）近年来不断加强了对PFAS的监管力度，管制范围逐年扩大，涉及的化合物种类日益增多。为了有效监测自来水中PFAS的污染情况，本文介绍了一种针对40种特定PFAS的高效分析方法。该方法利用在线萃取浓缩技术对自来水样品进行预处理，显著提高了目标化合物的富集效率并去除了基质干扰。随后，采用先进的LCMS-8050RX仪器进行多组分同时分析，展现出了卓越的性能。在标准试样及自来水样品的加标回收试验中，该方法均取得了令人满意的结果。特别值得一提的是，在EPA设定的最终最大污染物浓度限值（Final MCLs）的十分之一甚至更低浓度下，LCMS-8050RX仍能保持高灵敏度，准确检测出目标PFAS化合物。同时，在自来水样品加标回收试验中，即便添加的浓度低至Final MCLs的四分之一或更低，也能获得良好的回收率和重现性，充分证明了该方法的准确性和可靠性。

**关键词：**PFAS；自来水；LCMS-8050 RX

## 技术特点：

- ❖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。

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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津三重四极杆质谱仪 LCMS-8050RX（图 1）



图 1 LCMSTM-8050RX

## 1.2 分析条件

### 液相色谱条件

分析色谱柱：Shim-pack™ GIST-HP C18 (50 mm × 2.1 mm内径, 3 μm)

溶剂延迟：Shim-pack GIST C18

色谱柱：(50 mm X 3.0 mm I.D., 5 μm, P/N 227-30015-03)

流动相A：水 (含2 mM 乙酸铵, 5% (v/v) 乙腈)

流动相B：乙腈

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)

流速：0.4 mL/min

进样量：2μL

柱温：40 °C

运行时间：20 min

### 质谱条件

离子化：ESI (负离子模式)

DL 温度：200 °C

模式：MRM

加热模块温度：300 °C

接口电压：-1 kV

接口温度：190 °C

雾化气流速：3 L/min

探针位置：+1 mm

干燥气流量：5 L/min

MRM 通道：参考表 3

加热气体流量：15 L/min

## 1.3 目标化合物信息

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	<sup>13</sup> C4-PFBA	EIS
2	PFPeA	目标	42	<sup>13</sup> C5-PFPeA	EIS
3	PFHxA	目标	43	<sup>13</sup> C5-PFHxA	EIS
4	PFHpA	目标	44	<sup>13</sup> C4-PFHpA	EIS
5	PFOA	目标	45	<sup>13</sup> C8-PFOA	EIS
6	PFNA	目标	46	<sup>13</sup> C9-PFNA	EIS
7	PFDA	目标	47	<sup>13</sup> C6-PFDA	EIS
8	PFUnA	目标	48	<sup>13</sup> C7-PFUnA	EIS
9	PFDaA	目标	49	<sup>13</sup> C2-PFDaA	EIS
10	PFTeDA	目标	50	<sup>13</sup> C2-PFTeDA	EIS
11	PFTeDA	目标	51	<sup>13</sup> C3-PFBS	EIS
12	PFBS	目标	52	<sup>13</sup> C3-PFHxS	EIS
13	PFPeS	目标	53	<sup>13</sup> C8-PFOS	EIS
14	PFHxS	目标	54	<sup>13</sup> C2-4:2FTS	EIS
15	PFHpS	目标	55	<sup>13</sup> C2-6:2FTS	EIS

16	PFOS	目标	56	<sup>13</sup> C2-8:2FTS	EIS
17	PFNS	目标	57	<sup>13</sup> C8-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	<sup>13</sup> C3-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			

#### 1.4 样品的前处理

自来水样品在添加内标溶液 (EIS) 20  $\mu$ L 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。此次采用 AquaTrace (GL 科学株式会社) 自动在线萃取及浓缩流程。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准试样的测定

标准试样如表 2 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 2 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 3 所示为 CS1 和 CS3 的面积值重现性\*。CS1 为在 87.5% 的化合物中精密度 (面积值 %RSD) <20%。CS3 为在所有的化合物中精密度 (面积

值%RSD) <10%，展现出良好的重现性。

此次参考 EPA Method 16331<sup>[4]</sup>，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 4 所示为其结果。在 PFAS40 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%。

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

公式 1 响应因子 (RF) 的计算公式

\*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。

表 2-1 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	PFDoA	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

#	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
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	9Cl-PF3ONS	目标	24	10.032	530.90>350.95	532.90>352.95	0.8	2	5	10	20	50	250
33	11Cl-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 2-2 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	<sup>13</sup> C4-PFBA	EIS	1	2.025	217.00>172.00	217.00>172.00	80	80	80	80	80	80	80
42	<sup>13</sup> C5-PFPeA	EIS	2	3.568	268.00>223.00	268.00>223.00	40	40	40	40	40	40	40
43	<sup>13</sup> C5-PFHxA	EIS	3	4.904	318.00>273.00	318.00>120.00	20	20	20	20	20	20	20
44	<sup>13</sup> C4-PFHpA	EIS	4	7.707	367.00>322.00	367.00>322.00	20	20	20	20	20	20	20
45	<sup>13</sup> C8-PFOA	EIS	5	8.64	421.00>376.00	421.00>376.00	20	20	20	20	20	20	20
46	<sup>13</sup> C9-PFNA	EIS	6	9.119	472.00>427.00	472.00>427.00	10	10	10	10	10	10	10
47	<sup>13</sup> C6-PFDA	EIS	7	9.51	519.00>474.00	519.00>474.00	10	10	10	10	10	10	10
48	<sup>13</sup> C7-PFUxA	EIS	8	9.899	570.00>525.00	570.00>525.00	10	10	10	10	10	10	10
49	<sup>13</sup> C2-PFDoA	EIS	9	10.458	615.00>569.95	615.00>569.95	10	10	10	10	10	10	10
50	<sup>13</sup> C2-PFTeDA	EIS	10	12.236	714.95>669.95	714.95>669.95	10	10	10	10	10	10	10
51	<sup>13</sup> C3-PFBS	EIS	11	4.835	301.95>79.95	301.95>98.95	20	20	20	20	20	20	20
52	<sup>13</sup> C3-PFHxS	EIS	12	8.775	401.95>79.95	401.95>98.95	20	20	20	20	20	20	20
53	<sup>13</sup> C8-PFOS	EIS	13	9.71	506.95>79.95	506.95>98.90	20	20	20	20	20	20	20
54	<sup>13</sup> C2-4:2FTS	EIS	14	4.405	329.00>308.95	329.00>80.90	40	40	40	40	40	40	40
55	<sup>13</sup> C2-6:2FTS	EIS	15	8.397	428.95>408.95	428.95>80.90	40	40	40	40	40	40	40
56	<sup>13</sup> C2-8:2FTS	EIS	16	9.323	528.95>508.95	528.95>80.90	40	40	40	40	40	40	40
57	<sup>13</sup> C8-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
59	D5-NEtFOSA	EIS	19	13.467	531.00>219.00	531.00>168.90	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
61	D5-NEtFOSAA	EIS	21	9.645	589.00>418.95	589.00>418.95	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
63	D9-NEtFOSE	EIS	23	13.282	639.10>59.00	639.10>59.00	200	200	200	200	200	200
64	<sup>13</sup> C3-HFO-DA	EIS	24	5.688	287.00>169.00	287.00>185.00	80	80	80	80	80	80

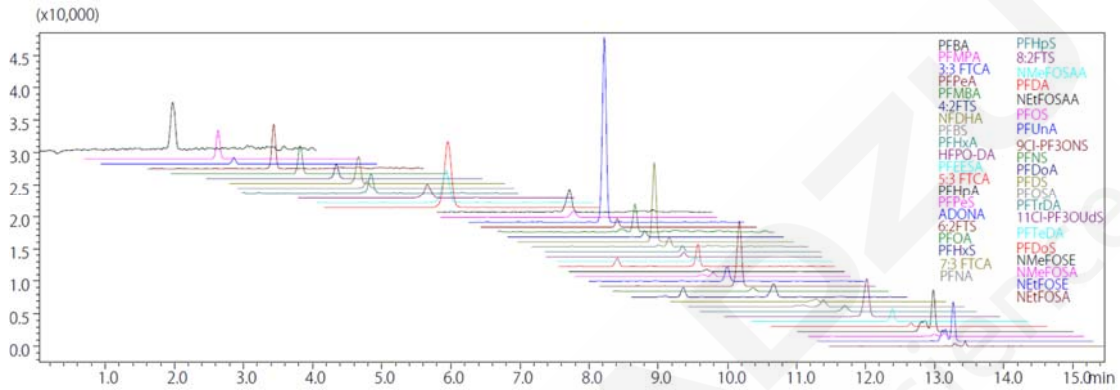


图 2 Cs1 中 PFAS (目标) 的 MRM 色谱图

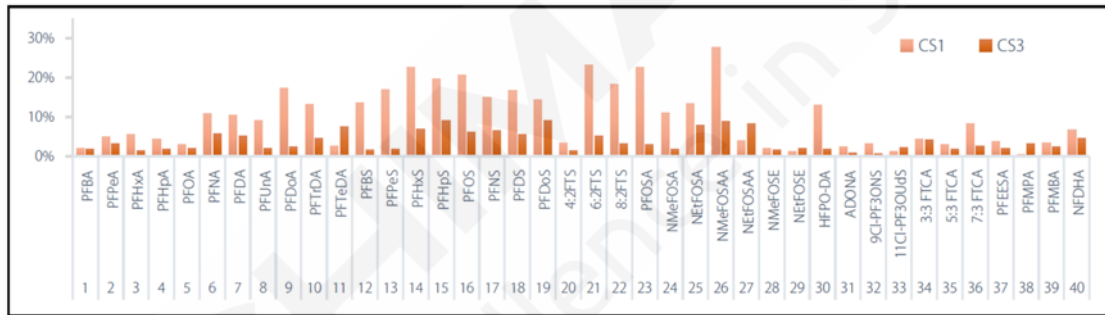


图 3 CS1、CS3 的面积值再现性 (n=5)

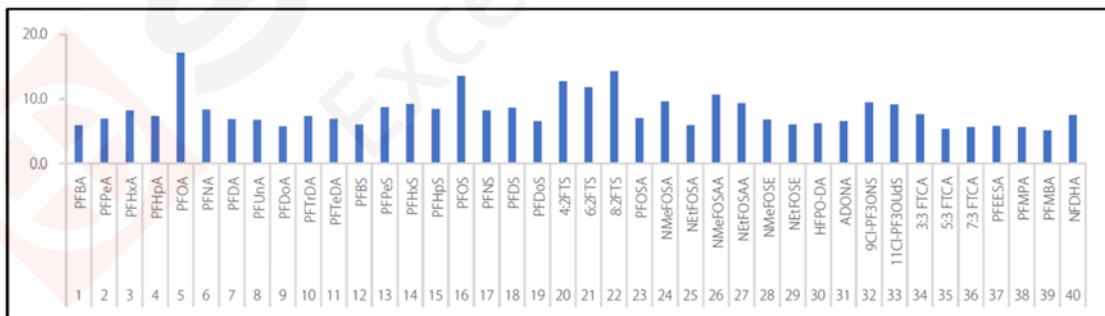


图 4 CS1~CS7 (各浓度 n=5) 的 RF 精密度

## 2.2 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3所示的低、高检测水浓度，并进行了前处理。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。

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

公式 2 自来水中 PFAS 定量值的计算公式

如表 3 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。

表 3 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

### 3. 结论

使用LCMS-8050RX进行分析时，针对40种PFAS40化合物，在EPA要求的Final Maximum Contaminant Levels (Final MCLs) (PFOA: 4 ng/L、PFOS: 4 ng/L、PFHxS: 10 ng/L、PFNA: 10 ng/L、HFPO-DA: 10 ng/L) 的1/10或更低浓度下获得了良好的灵敏度。在自来水样品加标回收试验当中，添加EPA的Final MCLs的1/4或更低浓度时也获得了良好的回收率及重现性。根据上述结果，使用LCMS-8050RX可高精度同时分析自来水样品中的40种PFAS化合物。

### 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

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

**摘要:** 全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 等有机氟化合物 (PFAS) 因其优异的疏水防油性能被广泛应用于日用品中, 但因其化学稳定性高、残留性强且对人体有毒, 特别是PFOS已被国际列为限制使用的持久性有机污染物。传统上, 分析这类化合物需复杂的固相萃取和浓缩预处理。本研究创新性地使用三重四极型LC/MS/MS技术, 实现了无需浓缩即可快速分析PFOA和PFOS等PFAS, 显著简化了分析流程, 能在5.5分钟内高效分析29种全氟类化合物, 有效替代了传统方法中繁琐的预处理步骤。

**关键词:** PFOA; PFOS; PFAS; 三重四极型LC/MS/MS

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。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS™-8060

### 1.2 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

流动相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)

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

加热气流量 : 5 L/min

模式 : MRM

DL温度 : 200 °C

雾化气流量: 3 L/min

加热模块温度: 300 °C

干燥气流量: 15 L/min

接口温度 : 300 °C

### 1.3 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，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。

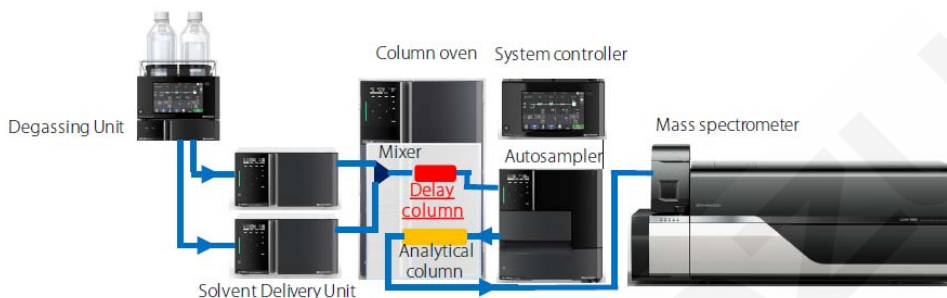


图 1 杂质延迟法

### 1.4 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2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1）进行了高通量分析。在表2所示的条件下进行分析，并通过内标法创建校准线。

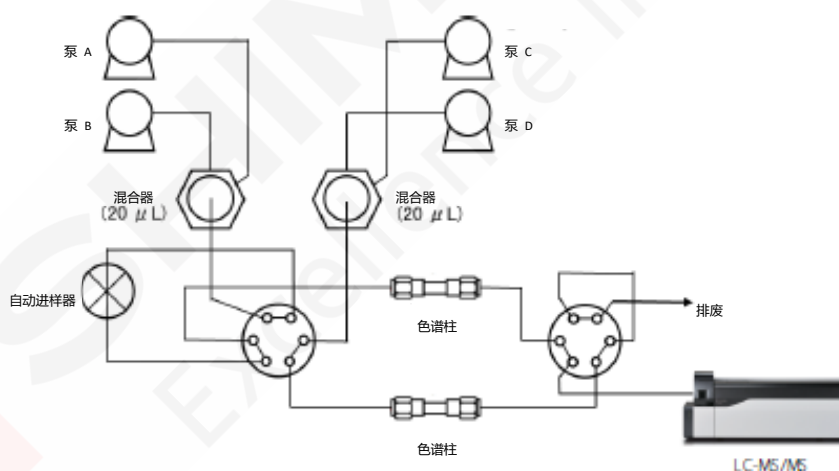


图 2 流路图（高通量分析）

表 1 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	C12H10F17NSO3	571.0110
8	FOSA	C8H2F17NSO2	498.9535
9	N-MeFOSAA	C11H6F17NSO4	570.9746
10	N-MeFOSE	C11H8F17NSO3	556.9953
11	N-MeFOSA	C9H4F17NSO2	512.9691
12	PFTTrDA	C13HF25O2	663.9577
13	PFBA	C4HF7O2	213.9865
14	PFBS	C4F9SO3H	299.9503
15	PFDA	C10F19O2H	513.9673
16	PFD <sub>o</sub> DA	C12F23O2H	613.9609
17	PFHpA	C7F13O2H	363.9769
18	PFHxA	C6F11O2H	313.9801
19	PFHxS	C6F13SO3H	399.9439
20	PFPeS	C5F11SO3H	349.9471
21	PFNA	C9F17O2H	463.9705
22	PFOA	C8F15O2H	413.9737
23	PFDS	C10F21SO3H	599.9311
24	PFHpS	C7F15SO3H	449.9407
25	PFOS	C8F17SO3H	499.9375
26	PFPeA	C5HF9O2	263.9833
27	PFTeDA	C14HF27O2	713.9545
28	PFUnDA	C11HF21O2	563.9641
29	PFHxDA	C16HF31O2	813.9482

表 2 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

流动相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

## 2. 结果与讨论

### 2.1 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 3; 各校准点的准确度在 91.4~102.2%, 参见表 3; 图 4 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 3 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

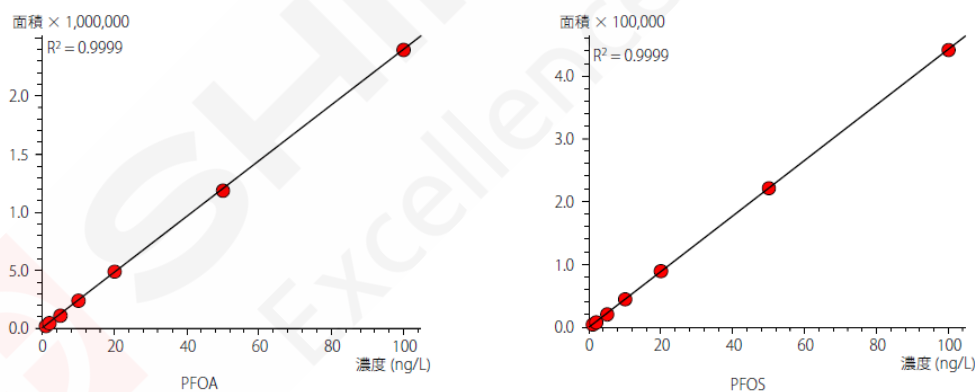


图 3 各组分的标准曲线

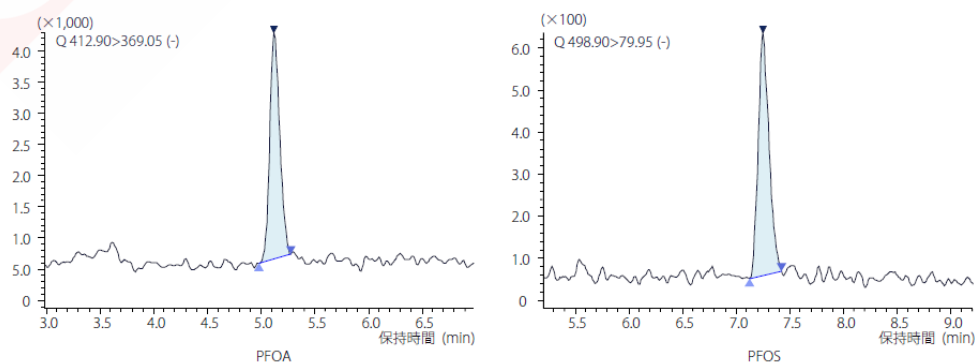


图 4 1 ng/L 标准试样的色谱图

## 2.2 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<sup>2</sup>) 均大于0.99，可同时PF<sub>6</sub>OA、PF<sub>6</sub>OS及其同源体进行高通量分析。

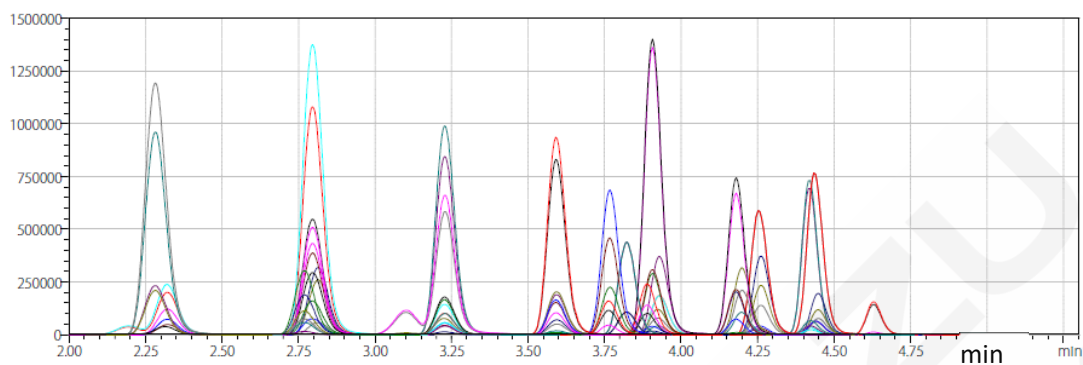


图 5 混合标准液 (各组分 1-25  $\mu\text{g/L}$ ) 的 TIC 色谱图

表 5 各化合物的标准曲线范围和贡献率 (R<sup>2</sup>)

	化合物	标准曲线范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	线性相关系数 (R <sup>2</sup> )
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	PFT <sub>6</sub> rDA	0.0100 – 5.0000	0.9960
13	PF <sub>6</sub> BA	0.0500 – 25.0000	0.9991
14	PF <sub>6</sub> BS	0.0088 – 4.4200	0.9990
15	PF <sub>6</sub> DA	0.0100 – 5.0000	0.9994
16	PF <sub>6</sub> DoDA	0.0100 – 5.0000	0.9990
17	PF <sub>6</sub> H <sub>6</sub> pA	0.0100 – 5.0000	0.9999
18	PF <sub>6</sub> H <sub>6</sub> xA	0.0100 – 5.0000	0.9999
19	PF <sub>6</sub> H <sub>6</sub> xS	0.0095 – 4.7300	0.9992
20	PF <sub>6</sub> PeS	0.0094 – 4.6900	0.9992
21	PF <sub>6</sub> NA	0.0100 – 5.0000	0.9999
22	PF <sub>6</sub> OA	0.0100 – 5.0000	0.9999
23	PF <sub>6</sub> DS	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。

### 3. 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。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# 使用顶空固相微萃取-气相色谱法/质谱法 (HS-SPME GC/MS) 分析水中的挥发性 PFAS

**摘要:** 全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 作为环境污染物, 因其毒性、持久性及广泛存在性引起关注。这些物质具有多样的物理化学性质, 需不同分析技术监测。现有PFAS标准方法多基于液相色谱/质谱 (LC/MS), 但存在分析局限。本研究开发了顶空固相微萃取-气相色谱/质谱 (HS-SPME GCMS) 方法, 作为LC/MS的补充, 用于水中挥发性PFAS的分析。该方法具有样本前处理少、污染源少、分析误差小且可全自动化的优点。实验证明, 配置有自动进样器和顶空固相微萃取装置的岛津GCMS-QP2020 NX仪器能有效识别和定量PFAS, 校准曲线线性良好, 且实验室空白和残留效应研究中未发现可定量的PFAS背景污染。因此, 该方法在分析水质中的PFAS时表现出色, 特别适用于处理复杂水基质, 并减少了分析过程中的污染和操作错误。

**关键词:** PFAS; 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱(HS-SPME GCMS); GCMS-QP2020 NX

## 技术特点:

- ❖ HS-SPME GC/MS 可以用最少的样本制备程序分析水样中选定的 PFAS。
- ❖ 采用 AOC-6000 Plus 简化了样本制备程序, 并实现了 SPME 方法的自动化, 可以减少 PFAS 分析的操作错误。
- ❖ 与高分辨, 或者三重四极杆GC/MS相比, 这种单四极杆GC/MS的应用为分析挥发性PFAS提供了一种经济高效的解决方案。

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 是公认的具有健康和环境问题的环境污染物, 因为它们可能具有毒性、持久性, 并且在环境、消费品和工业产品中普遍存在。PFAS包括一大类具有不同物理化学性质的化学品。这些性质会影响它们的毒性和环境归宿。此外, 需要不同的分析技术来监测这些不同的类别。本研究中评价的PFAS类别包括PFI、FTI、FTAC、FTMAC、FTOH和FASA (表1)。

在本应用中, 开发了一种顶空固相微萃取-气相色谱/质谱 (HS-SPME GCMS) 分析方法来分析水中的挥发性PFAS。目前, 已经确定了几种PFAS标准方法, 如EPA方法1633、8327、533和537.1。所有这些方法

都通过液相色谱/质谱 (LC/MS) 来分析这些化合物。然而, 由于各种原因, LC/MS无法分析所有PFAS化合物。例如, 缓冲流动相中FTOH的电离抑制以及电喷雾电离中PFI和FTI的电离挑战已有报道<sup>[1]</sup>。因此, 必须开发补充分析方法来提供一套完整的PFAS分析解决方案。

作为LC/MS的补充技术, HS-SPME GC/MS至关重要, 因为它具有许多优势, 例如能够分析复杂基质中的这些化合物。与其他分析技术相比, HS-SPME GC/MS分析具有样本前处理少 (无需溶剂萃取)、污染源少和分析误差小的特点。此外, 该技术可全自动。因此, 可以减少工作量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本应用的仪器系统配置包括一台岛津GC/MS，型号为GCMS-QP2020 NX，一台配有SPME模块和分流/不分流进样口的多功能自动进样器（AOC-6000 Plus）（图1）。



图1 配置有 AOC-6000 Plus 的岛津 GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

#### 气相色谱条件 (Nexis GC-2030)

进样模式：不分流

进样口温度 (°C)：240

载气：氦气

高压进样：自动，250 kPa，1 min

色谱柱：SH-I-624Sil MS毛细管，30 m×0.25 mm内径×1.40 μm

流量控制模式 (cm/sec)：线速度，44.4

总流速 (mL/min)：50

柱温箱温度：40 °C (7 min)、5 °C/min至188°C (0 min)、40°C/min至300 °C (5 min)

#### 质谱条件 (QP2020 NX)

接口温度 (°C)：280

检测器电压 (kV)：相对于Tune 0.4

离子源温度 (°C)：200

阈值：0

采样模式：定性分析：全扫描：m/z 50至600定量分析：SIM，事件时间0.3秒

调谐模式：高灵敏度

#### SPME分析 (AOC-6000 Plus)

SPME纤维：50/30 μm DVB/CAR/PDMS

萃取温度 (°C)：50

孵育时间 (min)：5

样本体积 (mL)：10

萃取时间 (min)：30

解析温度 (°C)：240

解析时间 (min)：7

样品含盐度：2 % NaCl (w/v)

搅拌速度 (rpm)：300

### 1.3 标准品和试剂

PFAS目标清单包括PFI、FTI、FTAC、FTMAC、FTOH和FASA。内标为FTOH、FASA和FTAC同位素标记化合物。表1列出了每一类化学物质中的各个化合物。用甲醇制备浓度为1000 mg/L的每种分析物储备液。将该标准品进一步稀释，得到浓度为10 mg/L的中间储备液。将这些标准品储存在4°C下。LC/MS级水和甲醇购自霍尼韦尔。

用10 mL水制备内部校准曲线，浓度为2000、1000、800、500、250、100、50、25、10、5和2.5 ng/L。对于每个级别的标样，同位素标记的内标化合物的加标浓度均为1000 ng/L。

向每个小瓶中加入氯化钠 (NaCl)，最终盐浓度为2% NaCl (w/v)。将该样本涡旋30秒，然后置于AOC-6000 Plus自动进样器架上进行HS-SPME分析。

表 1 本研究中分析的全氟烷基物质和多氟烷基物质 (PFAS)

化学类别 (首字母缩略语)	化合物	首字母缩略词	CAS编号	供应商
全氟烷基碘 (PFIS)	全氟己基碘烷	PFHxI	355-43-1	Millipore Sigma
	全氟辛基碘烷	PFOI	507-63-1	
(n:2) 碘化氟调聚物 (FTI)	4:2碘化氟调聚物	4:2 FTI	2043-55-2	TCl America
	6:2碘化氟调聚物	6:2 FTI	2043-57-4	Millipore Sigma
	8:2碘化氟调聚物	8:2 FTI	2043-53-0	
(n:2) 氟调聚物丙烯酸酯 (FTI)	6:2氟调聚物丙烯酸酯	6:2 FTAC	17527-29-6	Millipore Sigma
	8:2氟调聚物丙烯酸酯	8:2 FTAC	27905-45-9	
	<i>1H,1H,2H,2H-全氟-n-丙烯酸辛酯-d3</i>	<i>6:2 FTAC d3</i>	<i>7527-29-6</i>	<i>Sapphire North America</i>
(n:2) 氟调聚物异丁烯酸甲酯 (FTMAC)	6:2氟调聚物异丁烯酸甲酯	6:2 FTMAC	2144-53-8	Millipore Sigma
	8:2氟调聚物异丁烯酸甲酯	8:2 FTMAC	1996-88-9	
(n:2) 氟调聚物乙醇 (FTMAC)	8:2氟调聚物乙醇	8:2 FTOH	678-39-7	AccuStandard
	10:2氟调聚物乙醇	10:2 FTOH	865-86-1	Cambridge Isotope
	<i>2-全氟辛基-[1,1-2H2-1,2-<sup>13</sup>C2]-乙醇</i>	<i>8:2 FTOH <sup>13</sup>C2</i>	<i>872398-73-7</i>	
	<i>2-全氟癸基-[1,1-2H2-1,2-<sup>13</sup>C2]-乙醇</i>	<i>10:2 FTOH <sup>13</sup>C2</i>	<i>865-86-1</i>	
全氟烷烃磺酰胺 (FASA)	N-甲基全氟辛烷磺酰胺	MeFOSA	31506-32-8	AccuStandard
	N-乙基全氟辛烷磺酰胺	EtFOSA	4151-50-2	Cambridge Isotope
	<i>n-乙基-D5-全氟-1-辛烷磺酰胺</i>	<i>EtFOSA d5</i>	<i>936109-40-9</i>	

内标以灰色高亮显示。

### 1.4 S- GCMS/MS分析

HS-SPME是一种基于样本中的目标化合物通过分配系数向纤维中的吸附相移动的技术。为了增加纤维中浓缩的量，必须选择适合分析物的吸附相，并且必须对样本进行盐析，从而提高吸附相分配系数<sup>[2]</sup>。

本研究中的SPME方法基于Bach等人 (2016年) 提出的一种方法。使用HS-SPME方法来替代直接浸没式SPME，以提高该方法未来处理复杂水基质的能力。与涉及SPME纤维和水基质之间相互作用的直接浸没式SPME不同，HS-SPME采样与基质的相互作用更少。

HS-SPME使用的纤维只与气体分子相互作用，因此受极性化合物干扰的影响较小。首先，开发了一种选择离子监测 (SIM) 方法，使用液体进样来分析目标PFAS化合物。

表2列出了每个目标PFAS的定量和参考离子。使用内标方法进行定量。表2列出了用于每种化合物的相关内标。

表 2 每种目标 PFAS 化合物的保留时间、定量离子、参考离子和内标组信息

化合物类型	名称	保留时间 (min)	定量离子 ( $m/z$ )	定性离子1 ( $m/z$ )	定性离子2 ( $m/z$ )	内标组
目标物	PFHxI	6.3	319	69	231	3
	PFOI	12.5	169	419	119	3
	4:2 FTI	15.1	374	227	69	3
	6:2 FTI	19.7	474	141	327	1
	8:2 FTOH	22.6	127	131	119	1
	6:2 FTAC	23.2	418	327		2
	8:2 FTI	23.6	574	119	427	2
	10:2 FTOH	25.8	505	563		3
	6:2 FTMAC	25.7	432	113	367	1
	8:2 FTAC	26.5	518	169	456	4
	8:2 FTMAC	28.8	532	86	113	4
	MeFOSA	33.7	131	94	119	4
	EtFOSA	34.3	448	80	108	4
	内标	8:2 FTOH $^{13}C_2$	22.5	450	400	417
6:2 FTAC d3		23.2	421	101	327	2
10:2 FTOH $^{13}C_2$		25.7	510	169	500	3
EtFOSA d5		34.3	450	113	169	4

### 1.5 实验室空白与残留效应

在校准曲线分析之前,对每一批次的实验室空白进行分析,以检测实验室环境和耗材产生的任何污染。这些空白通过使用含有100  $\mu$ L甲醇的超纯水制备,该溶剂与用于制备含有目标物和IS的储备溶液的溶剂相同。

通过在校准曲线最高点后运行空白来评价该标准品的残留。评价该空白的峰面积,并与之前校准品的峰面积(定量范围的最高水平)进行比较。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准试样的测定

开发了一种分离13种目标PFAS化合物的色谱方法。在SIM分析中,通过独特的质荷比来分离这些化合物。

100 ng/L标准品中所有目标PFAS化合物的代表性SIM色谱图如图2所示。

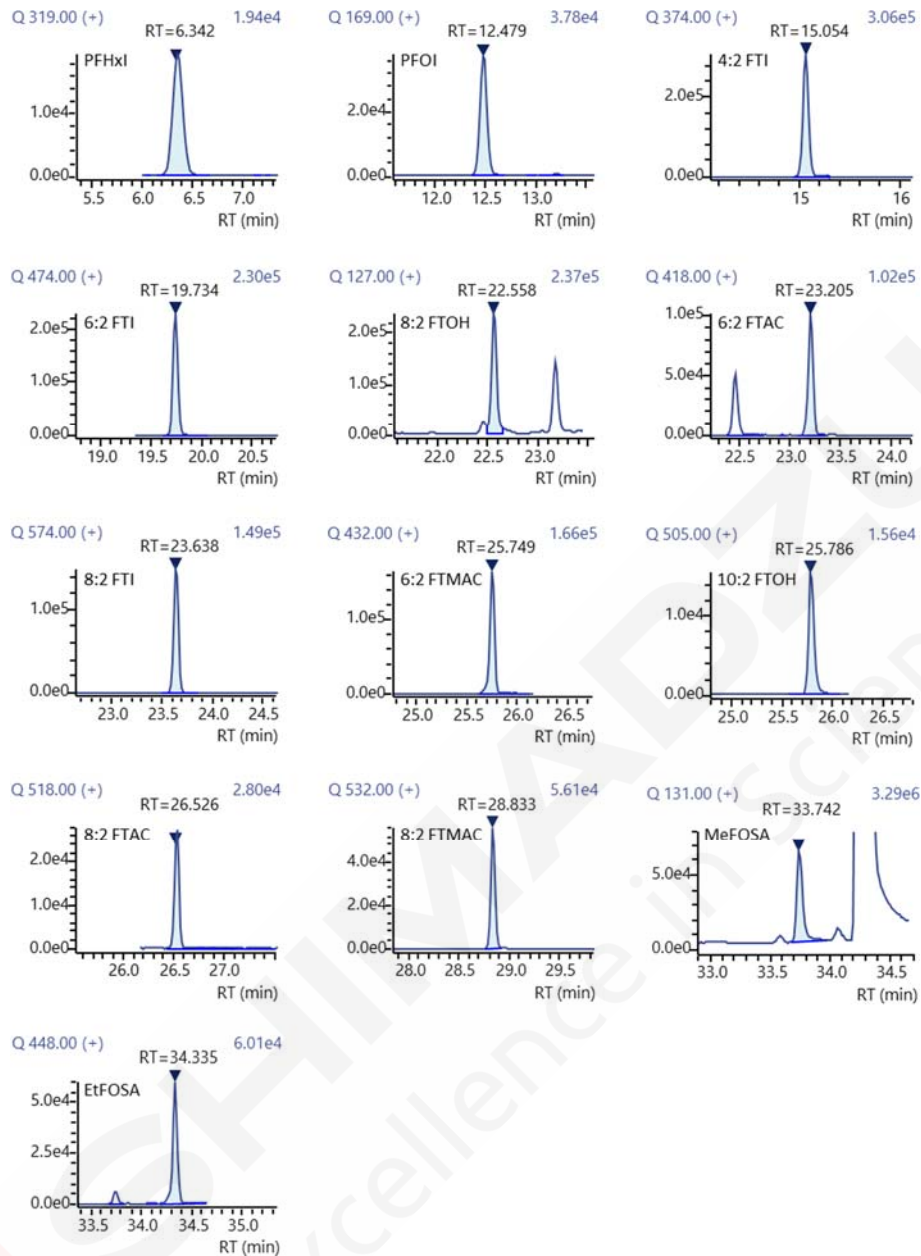


图 2 超纯水中 100 ng/L 的目标 PFAS 化合物的 SIM 色谱图

每个 PFAS 目标物的线性范围如表 3 所示，包括至少七个线性级别。其他校准曲线信息，包括 13 种 PFAS 化合物的线性相关系数 ( $R^2$ ) 和 RF % RSD，也如表 3 所示。

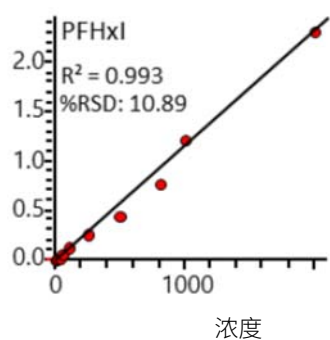
校准曲线结果显示，所有化合物的  $R^2 \geq 0.993$  且 RF %RSD < 20，线性拟合良好。图 3 显示了所有化合物的校准曲线。

表 3 PFAS 校准范围与线性结果汇总

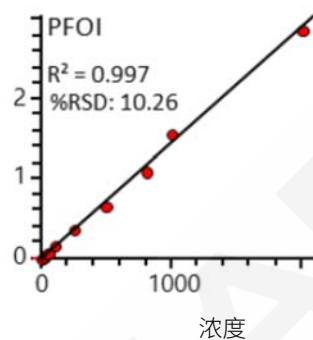
化合物	校准曲线范围 (ng/L)	$R^2$	RF (响应系数) % RSD
PFHxI	2.5-2000	0.993	10.89
PFOI	2.5-2000	0.997	10.26
4:2 FTI	2.5-800	0.993	8.28
6:2 FTI	25-800	0.994	13.53
8:2 FTOH	25-2000	0.997	5.37
6:2 FTAC	25-2000	0.998	19.87

8:2 FTI	2.5-800	0.996	13.59
10:2 FTOH	2.5-2000	0.999	10.38
6:2 FTMAC	2.5-800	0.995	12.43
8:2 FTAC	5-250	0.995	14.81
8:2 FTMAC	2.5-250	0.998	19.51
MeFOSA	5-2000	>0.999	17.79
EtFOSA	10-2000	0.999	11.40

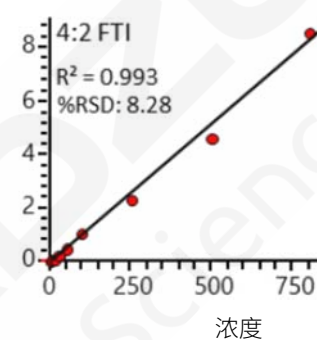
面积比



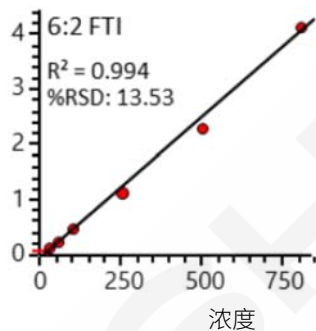
面积比



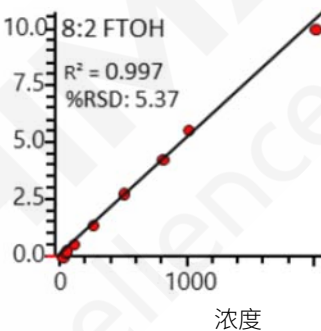
面积比



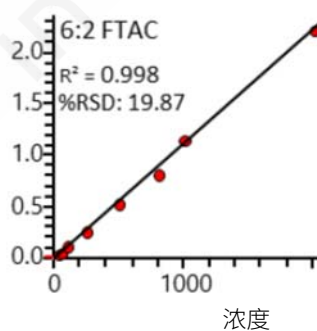
面积比



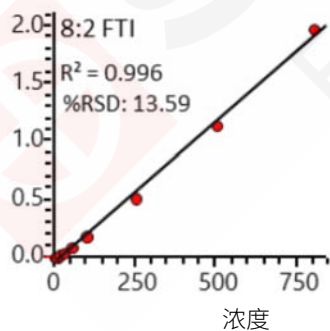
面积比



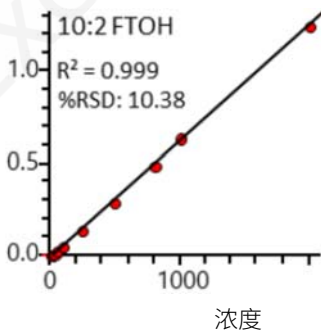
面积比



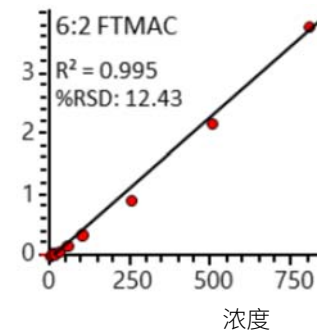
面积比



面积比



面积比



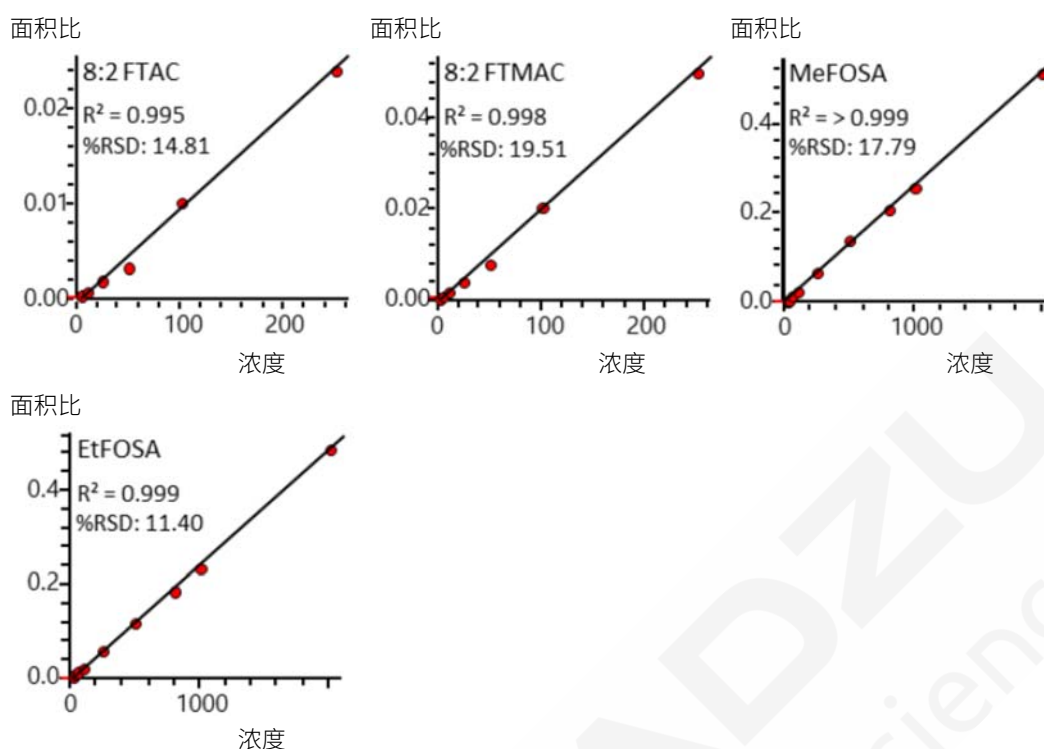


图 3.13 种目标 PFAS 化合物的校准曲线

PFA普遍存在，可能存在于实验室环境和耗材中。因此，实验室空白分析对于确定可能的PFAS污染至关重要。本项研究中，在实验室空白样本中未发现可定量浓度的目标PFAS。

通过在校准曲线最高点后立即分析空白样本来评价PFAS的残留影响。结果显示残留效应<0.2%。空白中PFAS低于该方法的定量范围。

所开发的SIM GC/MS HS-SPME方法具有选择性，能够以高灵敏度测量标样中ng/L浓度的目标PFAS化合物。该应用中的方法可以测量样本中同等浓度的PFAS，至少达到表3中所列的最低校准水平。

这表明可以应用 GCMS 直接测量样本中的痕量 PFAS 化合物。不需要像常规方法中通过浓缩样品以及数学推算。

### 3. 结论

本研究证实了配置有AOC-6000 Plus多功能自动进样器和自动顶空固相微萃取装置的岛津GCMS-QP2020 NX单重四极杆仪器可用于测定水中的PFAS化合物。本方法使用HS-SPME技术和GC/MS SIM方法来识别和定量PFAS。

在本应用中，使用HS-SPM来提高该方法未来处理复杂水基质的能力。所有化合物的校准曲线线性良好 ( $R^2 \geq 0.993$ 且RF %RSD < 20)。

实验室空白和残留效应研究分别显示，在实验室环境和仪器分析中，背景中无可定量的PFA。

本HS-SPME GCMS-QP2020 NX方法在分析水质中的PFAS化合物时表现出良好的定性和定量能力。HS-SPME是一种单步样本制备技术，可最大限度地减少来自实验室耗材和其他用品产生的PFAS污染。AOC-6000 Plus能够生成一种自动化的SPME方法，可进一步减少水中挥发性PFAS分析的操作错误。

### 参考文献

[1]Bach, C., Boiteux, V., Hemard, J., Colin, A., Rosin, C., Munoz, J., & Dauchy, X. (2016). Simultaneous determination of perfluoroalkyl iodides, perfluoroalkane sulfonamides, fluorotelomer alcohols, fluorotelomer iodides and fluorotelomer acrylates and methacrylates in water and sediments using solid- phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1448, 98- 106.

[2]C146-E424A Smart SPME Fibers and Arrow Selection Guide (shimadzu.com)

# 使用顶空固相微萃取-三重四极杆气相色谱法/质谱法 (HS-SPME GC/MS/MS) 分析水中的挥发性 PFAS

**摘要:** 近年来, 对环境和食品等样本中全氟烷基物质和多氟烷基物质 (PFAS) 的检测需求激增, 因这些化合物具有潜在毒性和持久性。为满足这一需求, 开发了顶空固相微萃取-三重四极杆气相色谱/质谱 (HS-SPME GC/MS/MS) 方法, 用于分析水中的挥发性 PFAS。尽管已有多种 LC/MS 标准方法, 但 LC/MS 在分析某些 PFAS 时存在局限, 如电离挑战。因此, GC/MS 作为补充方法被开发出来, 特别是 HS-SPME GC/MS, 其优势在于简化样本制备、减少污染源和自动化降低误差。本研究采用岛津三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8040 NX) 与自动进样器 (AOC-6000 Plus) 结合, 在 MRM 模式下高效分析水中 PFAS。该方法灵敏度高、选择性好, 适用于复杂基质中的 PFAS 分析, 校准曲线线性良好, 实验室空白和残留效应低。此技术可定量检测水中 ng/L 级别的 PFAS, 且样本制备过程简单, 污染少, 自动化程度高, 减少了操作错误。

**关键词:** PFAS; 顶空固相微萃取-三重四极杆气相色谱/质谱 (HS-SPME GC/MS/MS); 水

## 技术特点:

- ❖ 岛津 HS-SPME GC/MS/MS 系统 (AOC-6000 Plus 和 GCMS TQ8040 NX) 可以使用最少样本制备程序分析水样中的挥发性 PFAS。
- ❖ 采用 AOC-6000 Plus 简化了样本制备程序, 并实现了 SPME 方法的自动化, 可以减少 PFAS 分析的操作错误。
- ❖ 该项操作中所使用的三重四极杆 GC/MS 相较单重四极杆 GC/MS 具有更高的灵敏度和选择性, 通常可以实现更低的定量限, 并最大限度地减少基质干扰的假阳性

近年来, 对环境和食品样本以及其他消费品和工业产品 (如化妆品、纺织品、油漆、滑雪蜡等) 中全氟烷基物质和多氟烷基物质 (PFAS) 检测和定量的需求越来越多。这些化合物可能存在毒性、持久性并且普遍存在, 因此会导致各种健康和环境问题。为了满足日益增长的需求, 开发了一种顶空固相微萃取-三重四极杆气相色谱/质谱 (HS-SPME GC/MS/MS) 分析方法来分析水中的挥发性 PFAS。

目前, 已经确定了几种 PFAS 标准方法, 如 EPA 方法 1633、8327、533、537.1 和 OTM-45。所有这些方法都通过液相色谱/质谱 (LC/MS) 来分析 PFAS 化合物。然而, LC/MS 并不适合分析所有的 PFAS 化合物, 因为 PFAS 家族中的化学品具有不同的物理化学性质。例如, 缓冲流动相中氟调聚物醇 (FTOH) 的

电离抑制以及电喷雾电离中全氟烷基碘化物 (PFI) 和氟调聚物碘化物 (FTI) 的电离挑战已有报道<sup>[1]</sup>。因此, 必须开发基于 GC/MS 的方法, 作为 LC/MS 方法的补充, 以提供一套完整的 PFAS 分析解决方案。GC/MS 能够分析在 LC/MS 中难以电离的挥发性 PFAS 化合物。HS-SPME GC/MS 具有诸多优势, 例如简化样本制备程序, 因为它无需使用溶剂萃取步骤, 最大限度地减少了污染源, 并且通过完全自动化降低了分析误差的可能性。

先前进行的一项 PFAS 研究使用岛津单重四极杆 GC/MS (GCMS-QP2020 NX) 和 SPME 技术来分析水中的这些化合物<sup>[2]</sup>。本应用重点介绍了岛津三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8040 NX) 在 MRM 模式下与多功能自动进样器 (AOC-6000 Plus) 串联使

用的情况。与单四极杆GC/MS相比，三重四极杆并减少了复杂基质中干扰物的假阳性。GC/MS灵敏度和选择性更高，从而降低了定量限，

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

应用的仪器系统配置包括一台岛津GC/MS，型号GCMS-TQ8040 NX，一台配有SPME模块和分流/不分流进样口的AOC-6000 Plus（图1）。



图1 配置有 AOC-6000 Plus 的岛津 GCMS-TQ8040 NX

### 1.2 分析条件

#### 气相色谱条件 (Nexis GC-2030)

进样模式：不分流  
进样口温度 (°C)：240  
载气：氦气  
流量控制模式 (cm/sec)：线速度：45  
色谱柱：SH-I-624Sil MS毛细管，30 m×0.25 mm内径×1.40 μm  
柱温箱温度：40°C (7 min)、5°C/min至190°C (0 min)、40 °C/min至300 °C (5 min)

#### 质谱条件 (TQ8040 NX)

接口温度 (°C)：280  
离子源温度 (°C)：200  
检测器电压 (kV)：相对于Tune 0.4  
阈值：0  
采样模式：MRM，循环时间：0.3秒  
调谐模式：正常模式

#### SPME分析 (AOC-6000 Plus)

SPME纤维：50/30 μm DVB/CAR/PDMS  
萃取温度 (°C)：50  
孵育时间 (min)：5  
样本体积 (mL)：10  
萃取时间 (min)：30  
解析温度 (°C)：240  
解析时间 (min)：7  
样品含盐度：2% NaCl (w/v)  
搅拌速度 (rpm)：300

### 1.3 标准品和试剂

PFAS目标清单包括PFI、FTI、FTAC、FTMAC、FTOH和FASA。内标为FTOH、FASA和FTAC同位素标记化合物。表1列出了每一类化学物质中的各个化合物。用甲醇制备浓度为1000 mg/L的每种分析物储备液。将该标准品进一步稀释，得到浓度为10 mg/L的中间储备液。将这些标准品储存在4°C下。LC/MS级水和甲醇购自霍尼韦尔。

用10 mL水制备内部校准曲线，浓度为2000、1000、800、500、250、100、50、25、10、5、2.5、1和0.5 ng/L。对于每个级别的标样，同位素标记的内标化合物的加标浓度均为100 ng/L。

向每个小瓶中加入氯化钠 (NaCl)，最终盐浓度为2% NaCl (w/v)。将该样本涡旋30秒，然后置于AOC-6000 Plus自动进样器架上进行HS-SPME分析。

表 1 本研究中分析的全氟烷基物质和多氟烷基物质 (PFAS)

化学类别 (首字母缩略词)	化合物	首字母缩略词	CAS编号	供应商
全氟烷基碘 (PFIS)	全氟己基碘烷	PFHxl	355-43-1	Millipore Sigma
	全氟辛基碘烷	PFOI	507-63-1	
(n:2) 碘化氟调聚物 (FTI)	4:2碘化氟调聚物	4:2 FTI	2043-55-2	TCl America
	6:2碘化氟调聚物	6:2 FTI	2043-57-4	Millipore Sigma
	8:2碘化氟调聚物	8:2 FTI	2043-53-0	
(n:2) 氟调聚物丙烯酸酯 (FTI)	6:2氟调聚物丙烯酸酯	6:2 FTAC	17527-29-6	Millipore Sigma
	8:2氟调聚物丙烯酸酯	8:2 FTAC	27905-45-9	
	<i>1H,1H,2H,2H-全氟-n-丙烯酸辛酯-d3</i>	<i>6:2 FTAC d3</i>	<i>7527-29-6</i>	<i>Sapphire North America</i>
(n:2) 氟调聚物异丁烯酸甲酯 (FTMAC)	6:2氟调聚物异丁烯酸甲酯	6:2 FTMAC	2144-53-8	Millipore Sigma
	8:2氟调聚物异丁烯酸甲酯	8:2 FTMAC	1996-88-9	
(n:2) 氟调聚物乙醇 (FTMAC)	8:2氟调聚物乙醇	8:2 FTOH	678-39-7	AccuStandard
	10:2氟调聚物乙醇	10:2 FTOH	865-86-1	
	<i>2-全氟辛基-[1,1-2H2-1,2-<sup>13</sup>C2]-乙醇</i>	<i>8:2 FTOH <sup>13</sup>C2</i>	<i>872398-73-7</i>	<i>Cambridge Isotope</i>
	<i>2-全氟癸基-[1,1-2H2-1,2-<sup>13</sup>C2]-乙醇</i>	<i>10:2 FTOH <sup>13</sup>C2</i>	<i>865-86-1</i>	
全氟烷烃磺酰胺 (FASA)	N-甲基全氟辛烷磺酰胺	MeFOSA	31506-32-8	AccuStandard
	N-乙基全氟辛烷磺酰胺	EtFOSA	4151-50-2	
	<i>n-乙基-D5-全氟-1-辛烷磺酰胺</i>	<i>EtFOSA d5</i>	<i>936109-40-9</i>	<i>Cambridge Isotope</i>

内标以灰色高亮显示。

#### 1.4 HS-SPME GC/MS/MS分析

HS-SPME是一种基于样本中的目标化合物通过分配系数向纤维中的吸附相移动的技术,通过盐析样本并仔细选择合适的吸附相来增加吸附相分配系数,使得纤维上的吸附效率增加<sup>[3]</sup>。

本研究中的SPME方法基于Bach等人(2016年)公布的一种方法。在分析复杂的水性样本时,使用HS-SPME方法取代直接浸没式SPME,提高了方法的性能。使用HS-SPME,纤维只与气体分子相互作用,不像直接浸入式SPME那样,纤维需浸入样品中。因此,消除了极性化合物的干扰。

对于GC/MS方法开发,首先需要对目标PFAS化合物进行扫描分析以进行识别。扫描方法的详情参见岛津应用GCMS-2402 2。使用全扫描方法和液体进样方式采集的所有目标化合物的总离子流(TIC)色谱图如图2所示。识别目标物后,开发了一种使用液体进样的多反应监测(MRM)方法来分析目标PFAS化合物。

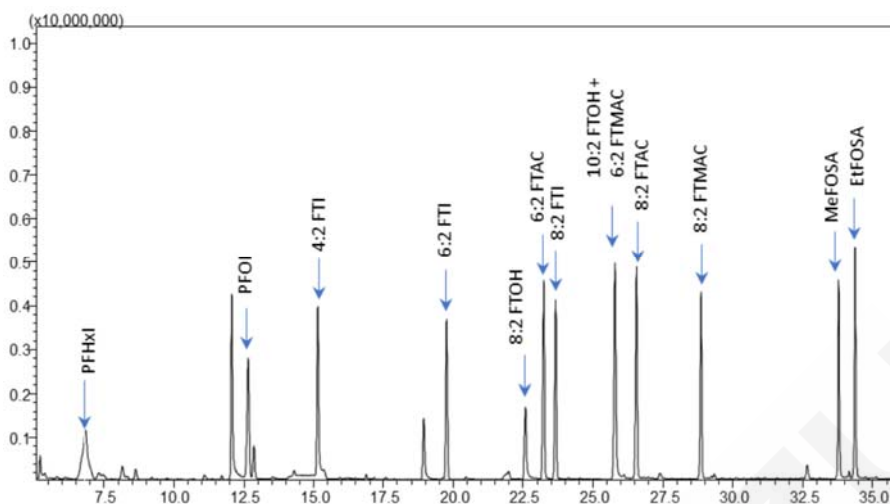


图 2 13 种目标 PFAS 化合物的 TIC 色谱图，浓度为 5 mg/L 2

随后，开发了一种用于挥发性PFAS化合物的HS-SPME GC/MS/MS方法。表2列出了每个目标PFAS的定量和定性离子对。使用内标方法进行定量。表2还列出了用于每种化合物的相关内标。

表 2 每种目标 PFAS 化合物的保留时间、定量、定性和内标组信息

	化合物	保留时间 (min)	定量 ( $m/z$ )	CE	定性1 ( $m/z$ )	CE	定性2 ( $m/z$ )	CE	内标组
目标物	PFHxI	6.8	119.0>69.0	12	319.0>69.1	24	319.0>231.0	6	3
	PFOI	12.5	169.0>69.0	21	119.0>69.0	21	419.0>69.1	27	3
	4:2 FTI	15.1	373.9>227.0	9	373.9>163.1	21	373.9>113.1	27	3
	6:2 FTI	19.7	473.9>326.9	12	69.0>50.0	27	473.9>263.0	21	1
	8:2 FTOH	22.5	95.0>69.0	15	127.1>77.1	15	95.0>45.1	27	1
	6:2 FTAC	23.1	418.1>99.1	15	99.1>43.1	9	99.1>57.1	12	2
	8:2 FTI	23.6	574.0>426.9	15	169.0>69.0	9	574.0>65.1	24	2
	10:2 FTOH	25.7	95.0>69.0	15	127.1>77.1	15	95.0>45.1	27	3
	6:2 FTMAC	25.7	86.1>68.1	6	432.1>113.1	12	432.1>86.1	21	1
	8:2 FTAC	26.5	518.0>99.1	15	99.1>57.1	12	99.1>43.1	9	2
	8:2 FTMAC	28.8	86.0>68.1	6	86.0>41.1	15	532.00>113.1	21	2
	MeFOSA	33.7	131.1>69.1	24	169.0>69.0	12	94.00>91.8	57	4
	EtFOSA	34.3	108.1>80.0	6	448.0>69.1	27	108.10>44.1	3	4
	内标	8:2 FTOH $^{13}C_2$	22.4	98.0>69.0	15	131.1>81.1	15	98.00>48.1	27
6:2 FTAC d3		23.1	101.1>57.1	12	101.1>45.0	9	102.00>45.0	9	2
10:2 FTOH $^{13}C_2$		25.6	98.0>69.0	12	131.1>81.1	12	98.00>48.1	27	3
EtFOSA d5		34.2	113.1>81.0	6	81.0>64.0	24	450.10>69.0	27	4

### 1.5 实验室空白与残留效应

在校准曲线分析之前，对每一批次的实验室空白进行分析，以检测实验室环境和耗材产生的任何污染。这些空白通过使用含有50  $\mu$ L IS和50  $\mu$ L甲醇的超纯水制备，该溶剂与用于制备含有目标物和IS的储备溶液的溶剂相同。

通过在校准曲线最高点后运行溶剂空白来评价该标准品的残留。该空白通过使用含有100  $\mu$ L甲醇的超纯水制备，该溶剂与用于制备含有目标物和IS的储备溶液的溶剂相同。评价该空白的峰面积，并与之前标准品的峰面积（定量范围的最高水平）进行比较。

## 2. 结果与讨论

在岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX 上对每种目标 PFAS 化合物的 MRM 通道进行了优化。尽管大多数化合物都经过色谱分离，但 10:2 FTOH 和 6:2 FTAC 只能通过独特的 MRM 通道进行分离。100 ng/L 标准品中所有目标化合物的代表性 MRM 色谱图如图 3 所示。

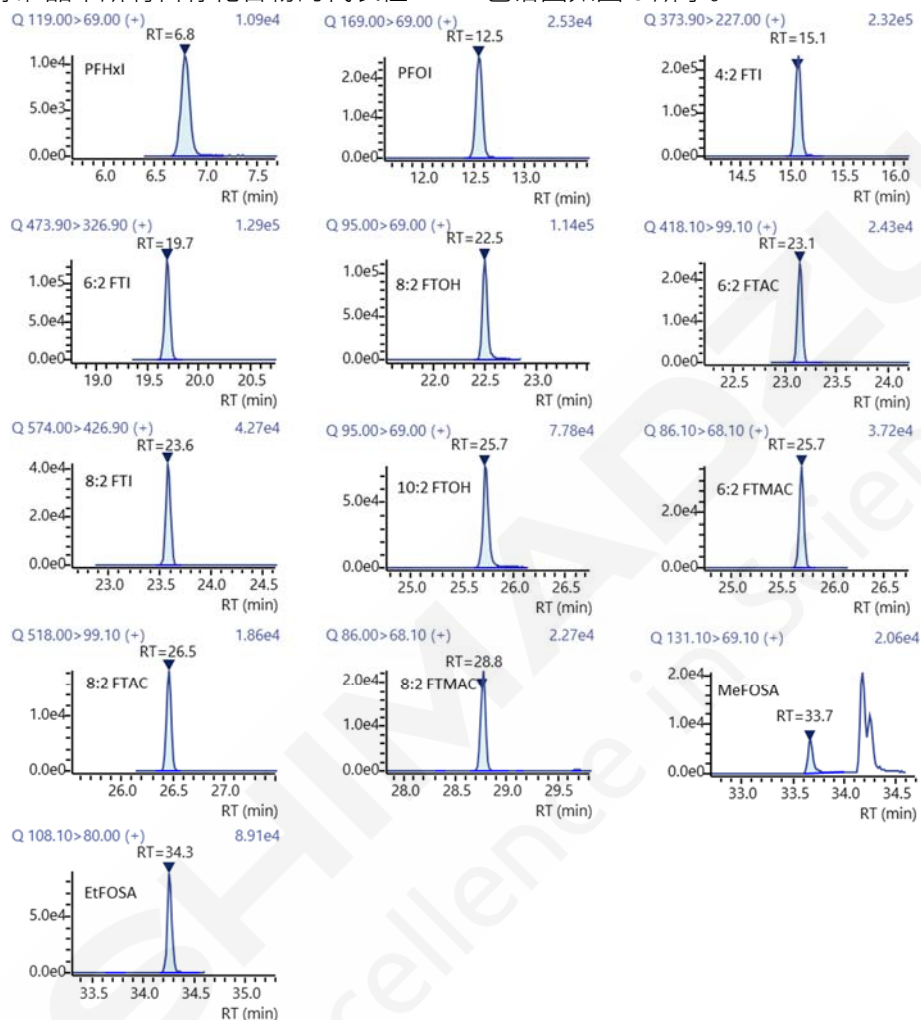


图 3 超纯水中 100 ng/L 的目标 PFAS 化合物的 MRM 色谱图。

开发了一种选择性和灵敏度高的 HS-SPME GC/MS/MS MRM 方法，用于测量纳克/升浓度的目标挥发性 PFAS 化合物。每个 PFAS 目标物的线性范围如表 3 所示，包括至少七个线性级别。

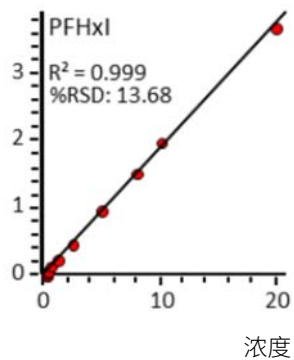
其他校准信息，包括 13 种 PFAS 化合物的线性相关系数 ( $R^2$ ) 和 RF % RSD，如表 3 所示。校准曲线结果显示，所有化合物  $R^2 \geq 0.997$  且 RF %RSD < 20 线性拟合良好。图 4 显示了所有化合物的校准曲线。

表 3 PFAS 校准范围与线性结果汇总

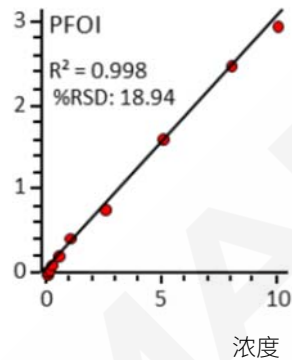
化合物	校准曲线范围 (ng/L)	$R^2$	RF (响应系数) % RSD
PFHxI	2.5-2000	0.999	13.68
PFOI	2.5-1000	0.998	18.94
4:2 FTI	2.5-2000	0.997	9.30
6:2 FTI	1-2000	0.998	17.18
8:2 FTOH	2.5-2000	>0.999	6.31

6:2 FTAC	2.5-2000	0.998	4.03
8:2 FTI	2.5-2000	0.999	9.05
10:2 FTOH	2.5-2000	>0.999	6.45
6:2 FTMAC	2.5-2000	0.998	10.41
8:2 FTAC	2.5-2000	0.999	11.32
8:2 FTMAC	2.5-2000	0.999	9.98
MeFOSA	2.5-2000	0.999	6.85
EtFOSA	1-2000	>0.999	7.17

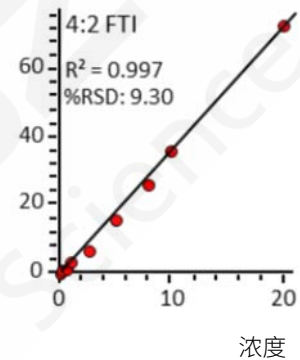
面积比



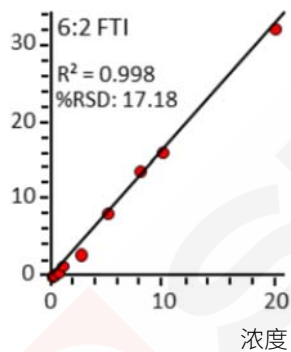
面积比



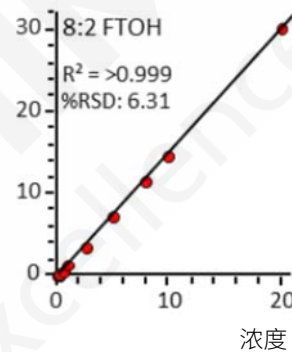
面积比



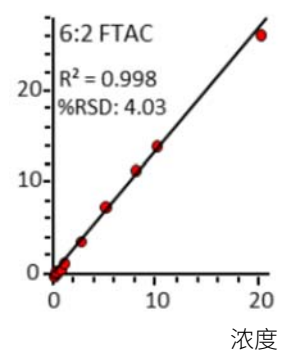
面积比



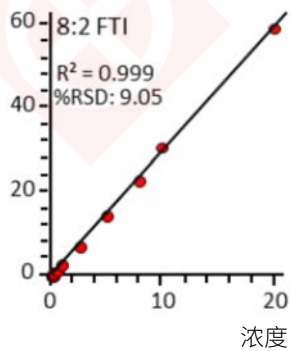
面积比



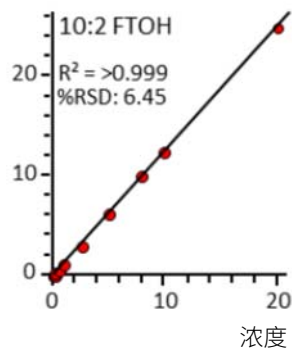
面积比



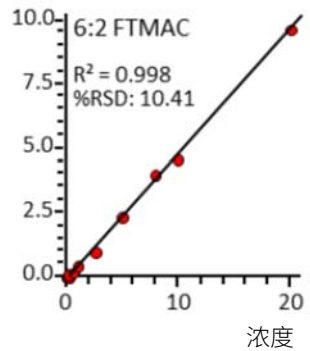
面积比



面积比



面积比



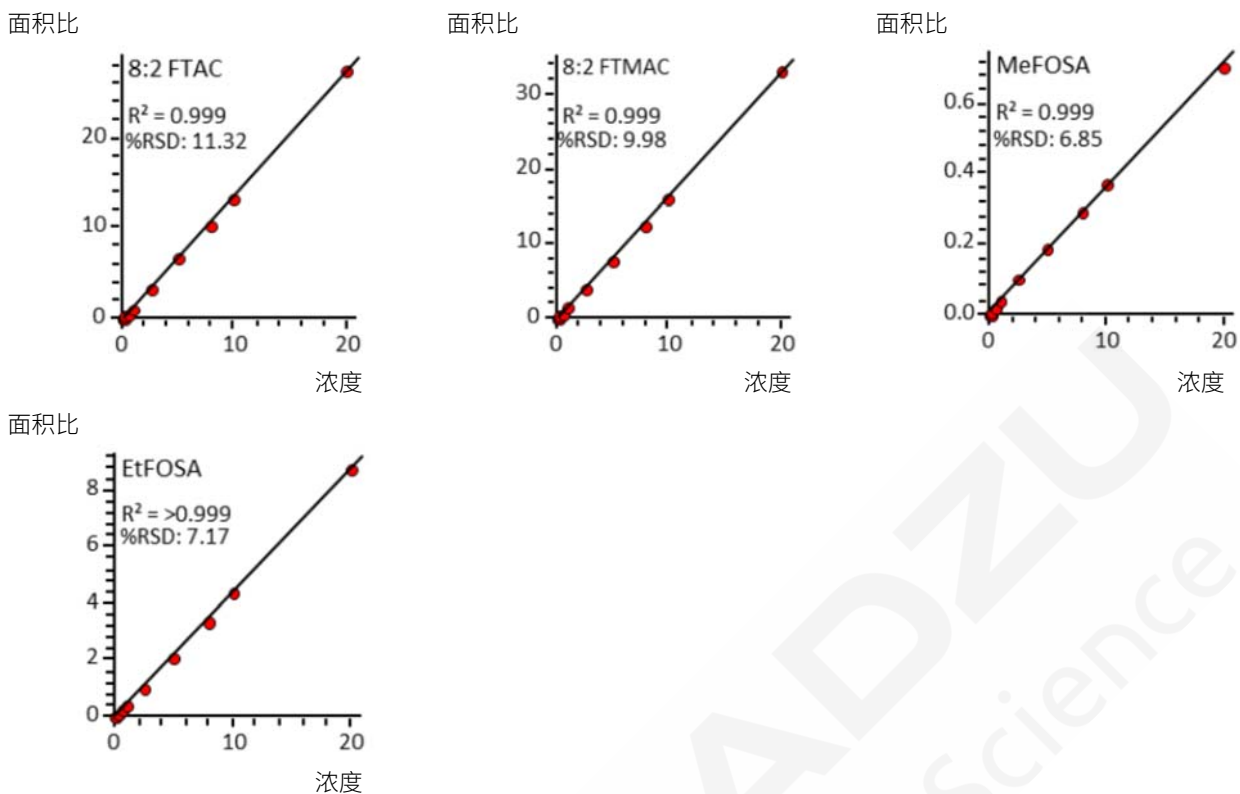


图 4.13 种目标 PFAS 化合物的校准曲线

本方法证明，不需要像常规GC-MS液体进样分析中进行的额外样本预浓缩处理，例如液-液萃取或SPE，就可以直接测量样本中的痕量PFAS化合物。

PFA普遍存在，可能存在于实验室环境和耗材中。因此，实验室空白分析对于确定可能的PFAS污染至关重要。本项研究中，在实验室空白样本中未发现可定量浓度的目标PFAS。

通过在校准曲线最高点后立即分析空白样本来评价PFAS的残留影响。结果显示残留效应<0.2%，并且低于本方法的定量范围。

### 3. 结论

本研究展示了一种在MRM模式下使用岛津GC/MS-TQ8040 NX三重四极杆仪器测量水中挥发性PFAS的有效解决方案，该仪器配有多功能自动进样器（AOC-6000 Plus），该自动进样器带有自动顶空固相微萃取装置。

在本应用中，使用HS-SPME提高分析各种复杂的水基质的能力。所有化合物的校准曲线线性良好（ $R^2 \geq 0.997$ 且RF %RSD < 20）。实验室空白和残留效应研究分别显示，在实验室环境和仪器分析中，背景中无可定量的PFA。

本HS-SPME GC/MS-TQ8040 NX方法可用于定量分析水基质中ng/L级的PFAS化合物。HS-SPME是一种单步样本制备技术，可最大限度地减少实验室耗材和其他用品产生的PFAS污染。AOC-6000 Plus能够生成一种自动化的SPME方法，可进一步减少水中挥发性PFAS分析的操作错误。

### 参考文献

- [1]Bach, C., Boiteux, V., Hemard, J., Colin, A., Rosin, C., Munoz, J., & Dauchy, X. (2016). Simultaneous determination of perfluoroalkyl iodides, perfluoroalkane sulfonamides, fluorotelomer alcohols, fluorotelomer iodides and fluorotelomer acrylates and methacrylates in water and sediments using solid- phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1448, 98- 106.
- [2]Shimadzu Application News. GCMS-2402. (2024, March). Analysis of volatile PFAS in water using Head- Space Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (HS-SPME GC/MS). GCMS- 2402\_PFAS\_HS\_SPME\_GCMS.pdf (shimadzu.com)
- [3]C146-E424A Smart SPME Fibers and Arrow Selection Guide (shimadzu.com)

# LC-MS/MS 法测定动物源性食品中 13 种全氟化合物

**摘要:** 本文参考食品安全国家标准《动物性食品中全氟化合物残留的测定 液相色谱-串联质谱法》(报批稿), 使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪测定动物性食品中 13 种全氟化合物残留的方法, 13 min 内完成 13 种全氟化合物的分析。该方法采用内标法校准, 线性关系好, 相关系数均在 0.9981 以上。仪器分析精密度高, 各化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07%~0.17%和 0.80%~3.95%之间。加标回收率方面, 13 种全氟化合物的回收率在 85.0~118.0%之间。该方法具有灵敏度高、重复性好、准确度高的特点, 可用于动物性食品中 13 种全氟化合物的残留检测。

**关键词:** 三重四极杆质谱; 动物源性食品; 全氟化合物

全氟化合物 (Perfluoroalkyl Substances, 简称 PFAS) 是指有机物分子中至少一个碳原子上结合的氢原子被氟原子取代, 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和全氟磺酸类。由于 PFAS 分子中 C-F 键非常稳定, 不易被水解、光解或生物降解, 可在环境中持久性存在、可长距离传输、可沿生物链累积放大, 它是国际上备受关注的新型有机污染物。近年来, 在全球生态环境系统、生物体、人体、食品等多种介质中均有 PFAS 检出。鉴于其广泛存在性以及具有神经毒性、生殖毒性和免疫毒性等特点, PFAS 可能对人健康带来危害, 已引起人们的广泛关注。人类膳食水产品、乳及乳制品、肉及肉制品、果蔬等均有不同程度 PFAS 污染,

这是人主要的膳食摄入风险, 但目前国内外关于食品中 PFAS 的检测及限量标准仍是空白。基于 PFAS 易与蛋白质结合而累积于生物体组织器官的富集特性, 膳食占比较大的动物源性食品, 特别是肝脏、肾脏、肌肉等蛋白质含量较高的器官组织中的富集现象较为普遍, 但整体含量较低(通常在  $\mu\text{g}/\text{kg}$  级别)。因此, 建立快速、准确、灵敏的检测方法, 可以为食品中 PFAS 的风险评估提供重要技术支持。

本文参考《动物性食品中全氟化合物残留的测定 液相色谱-串联质谱法》(报批稿), 使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050, 建立了动物源性食品中 13 种全氟化合物的分析方法, 为相关行业人员作参考。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-40A 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-40A	脱气机	: DGU-20A <sub>5</sub>
输液泵	: LC-40AD×2	自动进样器	: SIL-40AC
柱温箱	: CTO-40AC	质谱仪	: LCMS-8050
色谱工作站	: LabSolutions Ver.5.99		

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

延迟柱 : Shim-pack XR-ODS II 75 mm. L×3.0 mm I.D., 2.2  $\mu\text{m}$   
(岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 228-41624-91)

色 谱 柱 : Shim-pack GIST C18-AQ 100 mm. L×2.1 mm I.D., 1.9 μm  
(岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-30807-02)

流 动 相 : A-10 mM 乙酸铵水溶液, B-甲醇

流 速 : 0.4 mL/min

柱 温 : 40 °C

进 样 体 积 : 10 μL

洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, B 相初始比例为10%, 时间程序见表1。

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Modle	Command	Value
1.50	Pumps	Pump B Conc.	60
6.00	Pumps	Pump B Conc.	85
710	Pumps	Pump B Conc.	100
9.00	Pumps	Pump B Conc.	100
9.10	Pumps	Pump B Conc.	10
13.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子化模式 : ESI-

加热气流速 : 10 L/min

雾化气流速 : 3 L/min

干燥气流速 : 10 L/min

加热模块温度 : 400 °C

碰撞气 : 氦气 270 kPa

接口温度 : 300 °C

扫描模式 : 多反应监测(MRM)

D L 温度 : 250 °C

M R M 参数 : 见表2

表 2 MRM 质谱参数

No.	中文名称	英文简称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q <sub>1</sub> Pre Bias(V)	CE (V)	Q <sub>3</sub> Pre Bias(V)
1	全氟丁烷羧酸	PFBA	375-22-4	212.80	169.20	10	10	16
2	全氟戊烷羧酸	PFPeA	2706-90-3	262.90	219.10	17	8	21
3	全氟己烷羧酸	PFHxA	307-24-4	313.00	269.00	11	9	12
4	全氟庚烷羧酸	PFHpA	375-85-9	362.90	319.00	17	9	15
5	全氟己烷磺酸钠	PFHxS	82382-12-5	398.85	80.10	14	44	11
					99.10	11	35	10
6	全氟辛烷羧酸	PFOA	335-67-1	412.90	369.00	20	10	18
					169.10	11	17	16
7	全氟辛烷磺酸钠	PFOS	4021-47-0	498.80	80.10	14	52	10
					99.10	18	40	10
8	全氟壬烷羧酸	PFNA	375-95-1	462.85	419.10	13	11	20
					219.10	13	16	22
9	全氟癸烷羧酸	PFDA	335-76-2	512.80	469.00	24	11	12
					219.20	24	17	13

10	全氟癸烷磺酸钠	PFDS	2806-15-7	598.75	80.10	22	55	10
					99.10	22	50	16
11	全氟十一烷羧酸	PFUdA	2058-94-8	562.80	518.90	28	12	26
					269.10	28	17	27
12	全氟十二烷羧酸	PFDoA	2058-94-8	612.80	568.90	22	12	30
					169.20	30	26	10
13	全氟十二烷磺酸钠	PFD0S	-	698.70	80.10	34	60	28
					99.00	20	55	12
14	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -全氟辛烷磺酸钠	MPFOS	-	502.80	79.85	24	53	12
					98.95	24	38	11
15	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -全氟辛烷羧酸	MPFOA	-	416.90	371.90	20	10	18

### 1.3 标准溶液的配制

将 13 种全氟化合物混合标准溶液 (2 µg/mL) 和 2 种内标溶液 (MPFOS 和 MPFOA, 浓度均为 50 µg/mL), 用甲醇稀释, 配制成浓度分别为 0.05 ng/mL、0.1 ng/mL、0.5 ng/mL、1 ng/mL、2 ng/mL、5 ng/mL 和 10 ng/mL 混合标准工作液, 其中内标物 MPFOS 和 MPFOA 的浓度均为 2.0 ng/mL。

### 1.4 样品前处理方法

#### 1.4.1 提取方法:

取试样 2 g (准确至±0.01 g), 于 50 mL 聚丙烯离心管, 准确加混合内标工作液 (2 µg/mL) 10 µL、水 2 mL, 涡旋 1 min; 加 0.2% 盐酸乙腈溶液 10 mL, 200 r/min 振荡 10 min, 加氯化钠 2 g, 200 r/min 再振荡 10 min, 5000 r/min 离心 5 min。取上清液至 15 mL 聚丙烯离心管, 40°C 氮吹至约 4 mL。

#### 1.4.2 净化方法:

##### 1.4.2.1 肌肉、肝脏、肾脏

在上述聚丙烯离心管中加 PSA 100 mg、C<sub>18</sub> 80 mg、GCB 30 mg, 涡旋 1 min, 200 r/min 振荡 10 min, 5000 r/min 离心 10 min。取上清液至另一个 15 mL 聚丙烯离心管中, 40°C 氮吹至近干, 加甲醇 1.0 mL 使溶解, 15000 r/min 离心 5 min, 取上清液待机测定。

##### 1.4.2.2 脂肪类

在上述聚丙烯离心管中加 PSA 100 mg、C<sub>18</sub> 80 mg、GCB 30 mg, 涡旋 1 min, 200 r/min 振荡 10 min, 5000 r/min 离心 10 min。取上清液至另一个 15 mL 聚丙烯离心管中, 40°C 氮吹至近干, 加甲醇 1.0 mL 使溶解, 然后加 1 mL 乙腈饱和的正己烷, 涡旋 1 min, 15000 r/min 离心 5 min, 弃去上层正己烷, 取下层溶液供液相色谱-串联质谱测定。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 MRM 色谱图

13 种全氟化合物及其 2 个内标物的 MRM 色谱图如下图 1 所示。

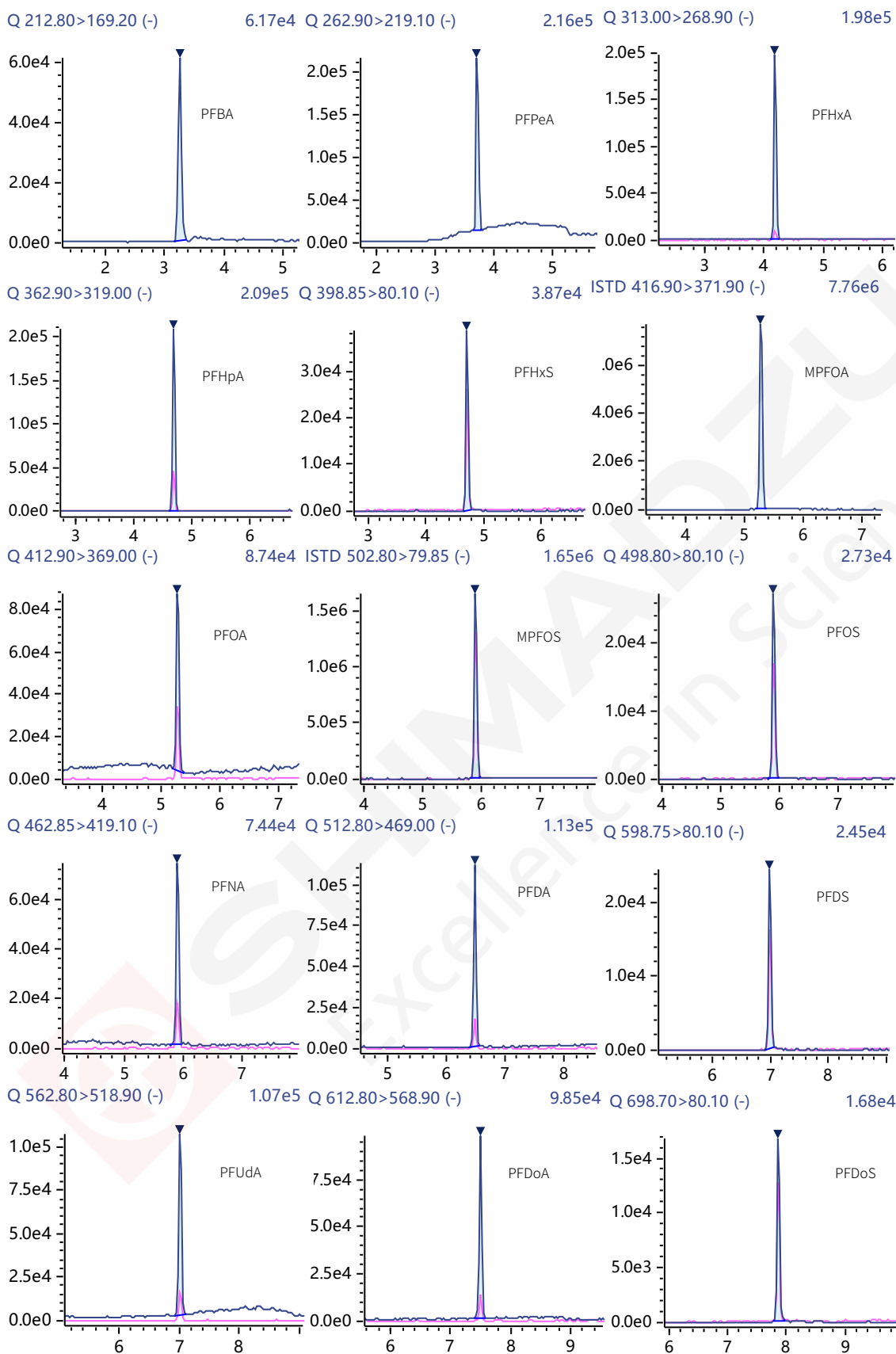


图 1 13 种全氟化合物及内标物的 MRM 色谱图 (0.5 ng/mL)

## 2.2 线性关系

将上述 13 种全氟化合物校准工作溶液，按 1.2 条件进行测定，内标法定量，以浓度为横坐标，峰面积

为纵坐标,绘制校准曲线,部分校准曲线图如图2所示,所得校准曲线线性关系良好,相关系数均大于0.9981,线性回读精确度在89.4~109.3%之间(结果见表3)。

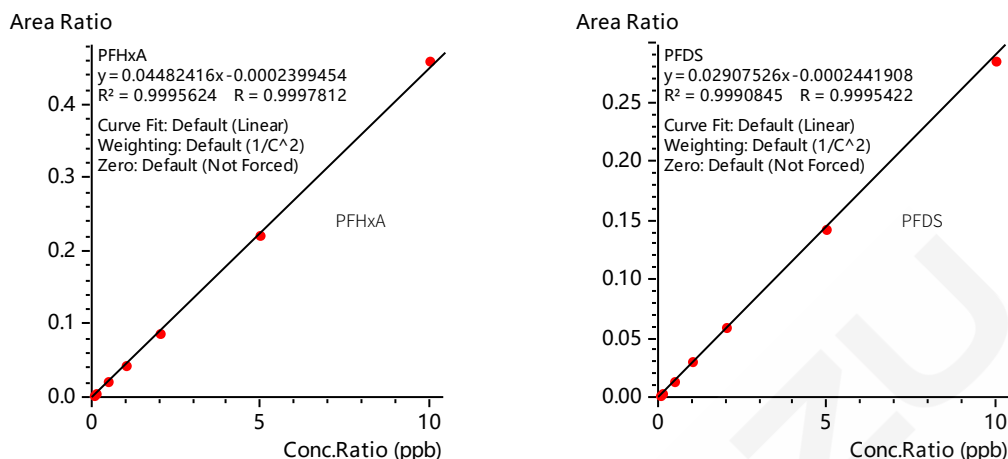


图2 部分化合物校准曲线图

表3 13种全氟化合物线性范围(权重 1/C<sup>2</sup>)

序号	名称	校准曲线	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 r	准确度 %
1	PFBA	$Y = 0.0200549X - 0.000149753$	0.05~10	0.9984	91.5~105.4
2	PFPeA	$Y = (0.0461087)X + (-0.000127913)$	0.05~10	0.9995	95.9~104.0
3	PFHxA	$Y = (0.0448242)X + (-0.000239945)$	0.05~10	0.9998	97.5~102.5
4	PFHpA	$Y = (0.0487403)X + (-0.000212494)$	0.05~10	0.9992	96.5~106.7
5	PFHxS	$Y = (0.0415425)X + (-0.000313071)$	0.05~10	0.9983	93.6~108.2
6	PFOA	$Y = (0.0218606)X + (9.97543e-005)$	0.05~10	0.9992	95.4~105.8
7	PFOS	$Y = (0.0334070)X + (-5.12636e-006)$	0.05~10	0.9981	91.0~105.6
8	PFNA	$Y = (0.0196191)X + (-1.14861e-005)$	0.05~10	0.9982	94.2~108.7
9	PFDA	$Y = (0.0269292)X + (7.86894e-006)$	0.05~10	0.9986	93.6~107.7
10	PFDS	$Y = (0.0290753)X + (-0.000244191)$	0.05~10	0.9995	96.2~104.3
11	PFUdA	$Y = (0.0245862)X + (-1.15510e-005)$	0.05~10	0.9990	89.4~108.7
12	PFDoA	$Y = (0.0235097)X + (9.12263e-005)$	0.05~10	0.9985	93.7~109.3
13	PFDoS	$Y = (0.0186516)X + (-8.88578e-005)$	0.05~10	0.9982	91.5~108.1

### 2.3 精密度

对不同浓度校准工作液连续测定6次,考察仪器精密度,结果见下表4,各化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.07%~0.17%和0.80%~3.95%之间,仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性及灵敏度结果

样品名称	RSD% (0.5 ng/mL)		RSD% (2 ng/mL)	
	R.T.	Area	R.T.	Area
PFBA	0.12	2.31	0.09	1.09
PFPeA	0.13	1.94	0.08	1.42
PFHxA	0.11	1.43	0.08	1.75
PFHpA	0.10	2.07	0.08	1.48
PFHxS	0.10	2.84	0.08	0.80
PFOA	0.11	2.21	0.09	1.89
PFOS	0.13	2.85	0.15	1.16

PFNA	0.14	1.47	0.15	1.27
PFDA	0.17	1.39	0.15	2.21
PFDS	0.16	3.95	0.16	1.89
PFUdA	0.16	2.36	0.16	1.05
PFDoA	0.12	2.88	0.12	1.57
PFDoS	0.07	3.13	0.08	2.02

## 2.4 加标回收率测试

取猪瘦肉 2g, 按照 1.4 样品制备方法, 考察方法的加标回收率, 根据标准中的方法限值为 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的要求, 设定实验加标浓度分别为 0 (空白)、0.2、0.5 和 2.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 此时处理后的溶液样本的理论体积浓度分别为 0 (空白)、0.4、1.0 和 5.0  $\text{ng}/\text{mL}$ , 每个浓度 3 个平行样。实验中发现, 猪瘦肉检出几个 PFAS 化合物, 其色谱图和测试结果见 2.6, 加标回收样品的色谱图见图 3, 回收率结果如下表 5 所示, 13 种全氟化合物的加标回收率在 85.0~118.0% 之间。

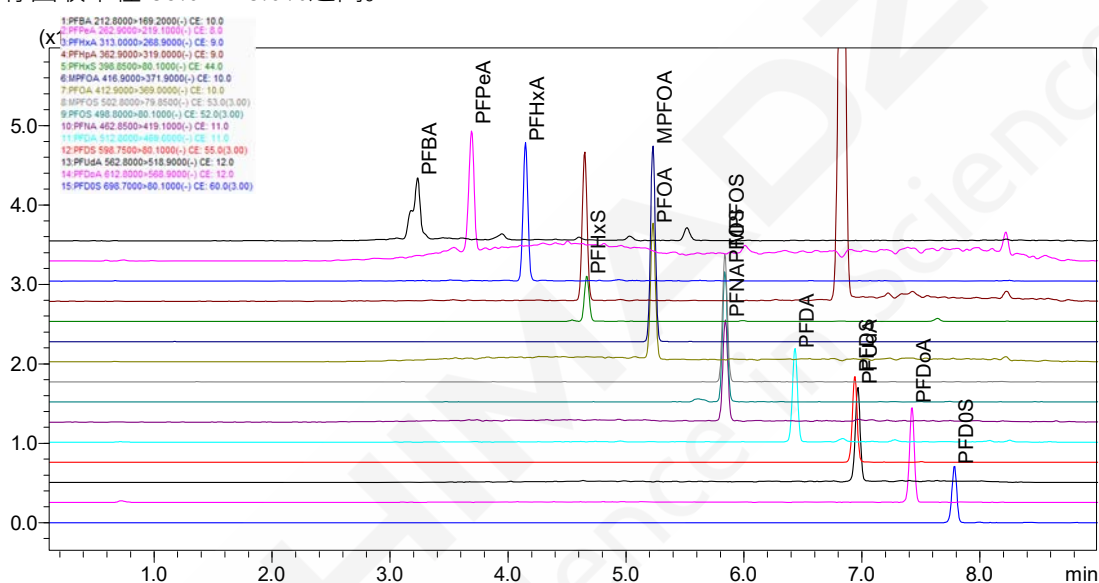


图 3 猪瘦肉加标回收测试色谱图 (1.0  $\text{ng}/\text{mL}$ )

表 5 加标回收率结果

样品名称	加标浓度 (0.4 $\text{ng}/\text{mL}$ )		加标浓度 (1.0 $\text{ng}/\text{mL}$ )		加标浓度 (5.0 $\text{ng}/\text{mL}$ )	
	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)	检测值	回收率 (%)
PFBA	0.35	87.5	0.92	92.0	5.26	105.2
PFPeA	0.37	92.5	0.93	93.0	5.29	105.8
PFHxA	0.39	97.5	1.04	104.0	5.60	112.0
PFHpA	0.34	85.0	1.02	102.0	4.96	99.2
PFHxS	0.39	97.5	0.82	82.0	5.33	106.6
PFOA	0.49	122.5	1.05	105.0	5.30	106.0
PFOS	0.47	117.5	1.08	108.0	5.45	109.0
PFNA	0.44	110	0.97	97.0	5.69	113.8
PFDA	0.43	107.5	1.08	108.0	5.73	114.6
PFDS	0.38	95.0	1.04	104.0	5.62	112.4
PFUdA	0.45	112.5	1.11	111.0	5.75	115.0
PFDoA	0.45	112.5	1.13	113.0	5.90	118.0
PFDoS	0.39	97.5	1.04	104.0	5.51	110.2

## 2.5 样品测试

根据 2.5 在猪瘦肉中加标回收率实验中的测试结果,发现有检出几个 PFAS 化合物,其色谱图见下图 4,测得该瘦肉样品中分别含有 PFBA 0.06 ng/mL, PFHxS 0.10 ng/mL, PFOA 0.08 ng/mL, PFOS 0.12 ng/mL。

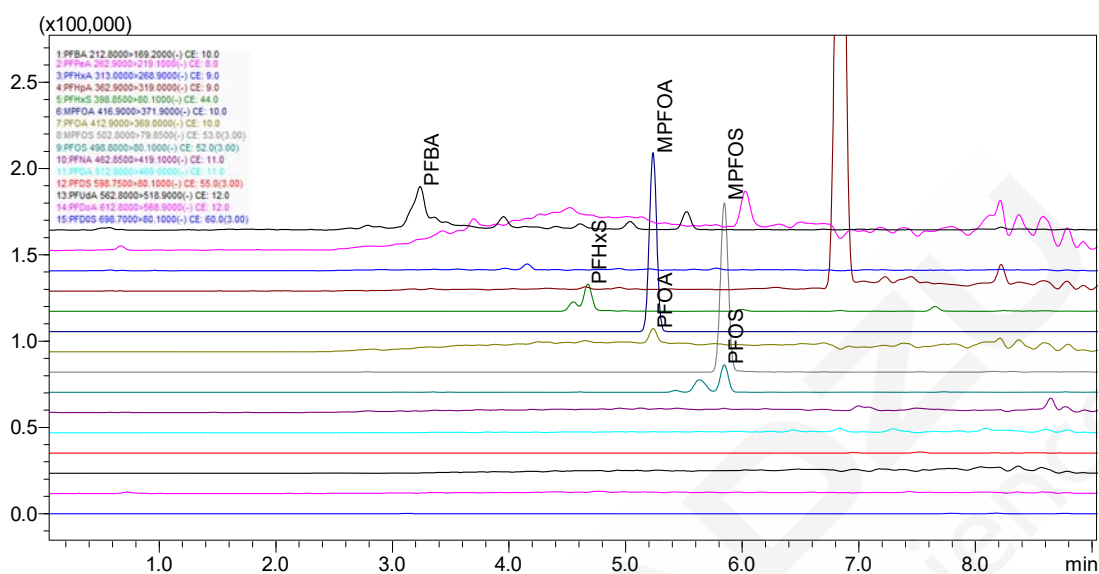


图 4 猪瘦肉测试色谱图

## 3. 结论

本文建立了一种使用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050 测定动物性食品中 13 种全氟化合物残留的方法。方法线性范围宽、前处理简单、灵敏度高、稳定可靠,适用于动物性食品中全氟化合物残留量的检测和监控。

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用测定化妆品中的全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的含量

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 测定化妆品中全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 的方法。化妆品样品经提取和净化后, 用超高效液相色谱 LC-30A 进行分离, 三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定性和定量分析。PFOA、PFOS 在 0.1~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好, 标准曲线的相关系数为 0.9992 以上; 对 0.1、1.0 和 10  $\mu\text{g/L}$  低中高不同浓度的混合标准工作液连续测定 6 次, 保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04%~0.18%和 0.91%~2.96%之间, 仪器精密度良好。

**关键词:** 化妆品; 爽肤水; 全氟辛酸; 全氟辛烷磺酸; 三重四极杆质谱

全氟辛烷磺酸(PFOS), 广泛应用于民用和工业产品生产领域, 是目前最难降解的有机污染物, 具有很高的生物蓄积性和多种毒性, 不仅会造成人体呼吸系统问题, 还可能导致新生儿死亡, 其导致的全球性污染正日渐受到人们关注。

全氟辛酸铵 (PFOA)代表全氟辛酸及其含铵的主盐, 或称为“C8”, 为一种人工合成的化学品, PFOA 及其主盐的暴露会导致人体健康的发展和和其他方面产生不利影响。PFOA 会残留于人体短至四年长达半生的时间。因此根据“美国有毒物质控制法(US TSCA)”, 此类成分被禁止并将其列入化学品目录清单中。PFOA 在所有年龄阶段人群中的潜在毒性、广泛发生率、以及持续性, 已经引起了美国公众和监

督局的高度重视。据文件记载, PFOA 可导致动物患上肝脏、胰腺的睾丸癌, PFOA 被列入加州 65 提案致癌物质。

欧盟化妆品法规(EC) No 1223/20092 以及欧盟《关于限制全氟辛烷磺酸销售及使用的指令》规定: 欧盟市场上销售的制成品中 PFOS (全氟辛烷磺酸) 含量不能超过总质量的 0.005%。这标志着欧盟正式全面禁止 PFOS 在商品中的使用。本文建立了一种用岛津液相色谱 LC-30A 串联三重四极杆质谱 LCMS-8040 检测化妆品中的 PFOA 和 PFOS 含量的方法, 包括样品前处理和 LC-MS/MS 方法, 可实现化妆品品中的 PFOA 和 PFOS 残留快速准确检测。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置: LC-30AD $\times$ 2 输液泵, DGU-20A<sub>5</sub> 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8040 三重四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.50 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相条件

色谱柱: Shim-pack XR-ODS III 2.0 $\times$ 50 mm 1.6  $\mu\text{m}$ ;

流速 : 0.4 mL/min

柱温 : 50 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 5  $\mu\text{L}$

流动相 A: 0.1%甲酸水溶液

流动相 B: 甲醇

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 30%，时间 程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	98
2.00	Pumps	Pump B Conc.	98
2.01	Pumps	Pump B Conc.	30
3.00	Controller	Stop	

## 质谱条件

离子化模式 : ESI(-) 干燥气 : 氮气 15 L/min  
雾化气 : 氮气 3.0 L/min 碰撞气 : 氩气  
DL 温度 : 250°C 驻留时间: 100 msec  
加热模块温度: 450°C 延迟时间: 3 msec  
扫描模式 : 多反应监测 (MRM) MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
PFOA	413.0	368.95*	20.0	10.0	25.0
		169.10	20.0	18.0	30.0
PFOS	499.0	80.05*	25.0	55.0	30.0
		99.05	25.0	41.0	17.0

\*表示定量离子

### 1.3 标准品溶液的配制及样品前处理

标准工作溶液配制：用乙腈配制 1.0 mg/mL 的混合标准中间溶液，再用流动相初始比例稀释成 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0 和 100 µg/L 不同浓度的混合标准工作液。

化妆品样品前处理：准确称取 2 g 化妆品样品，用 30 mL 甲醇溶解于离心管中，用振荡器振荡提取 30 min，再超声提取 20 min。4000 r/min 离心 10 min。吸取上清液于 250 mL 平底烧瓶中。重复提取两次，水浴 40°C，减压旋蒸浓缩。采用流动相初始比例定容至 20 mL，用 0.22 µm 滤膜过滤，待测。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

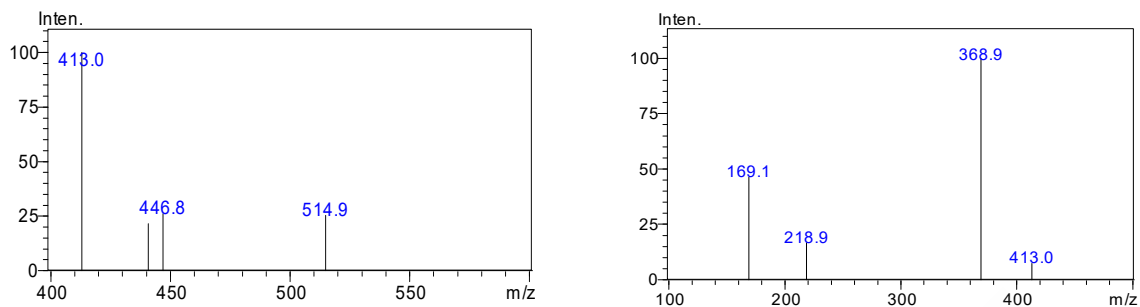


图 1 PFOA 的一级质谱图（左）以及产物离子扫描质谱图(CE 值 15 V)（右）

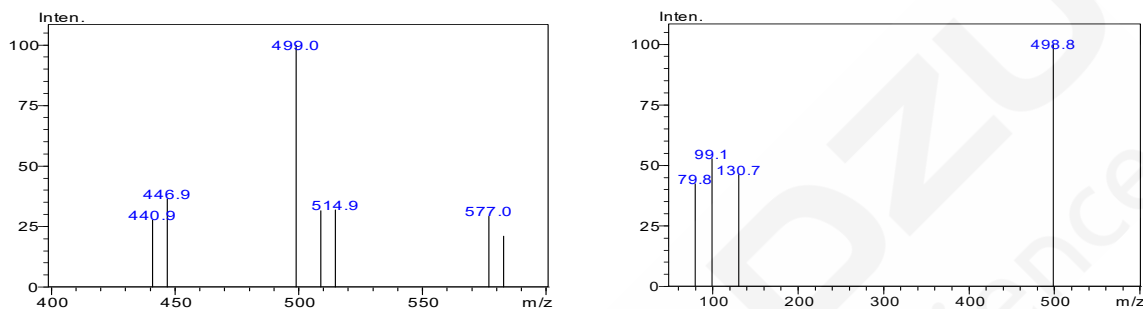


图 2 PFOS 的一级质谱图（左）以及产物离子扫描质谱图（CE 值为 40 V）（右）

## 2.2 标准样品的MRM色谱图

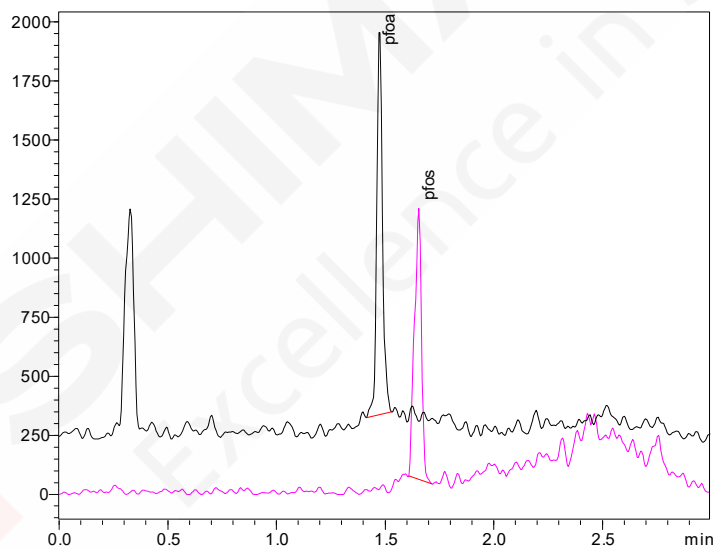


图 3 0.5 µg/L PFOA、PFOS 混合标准品色谱图

## 2.3 线性关系

将标准混合液各浓度点按 1.2 中的分析条件进行测定。采用外标法定量，以浓度为 X 轴，峰面积为 Y 轴，绘制校准曲线如图 4 所示。所得校准曲线线性关系良好，线性方程见表 3。

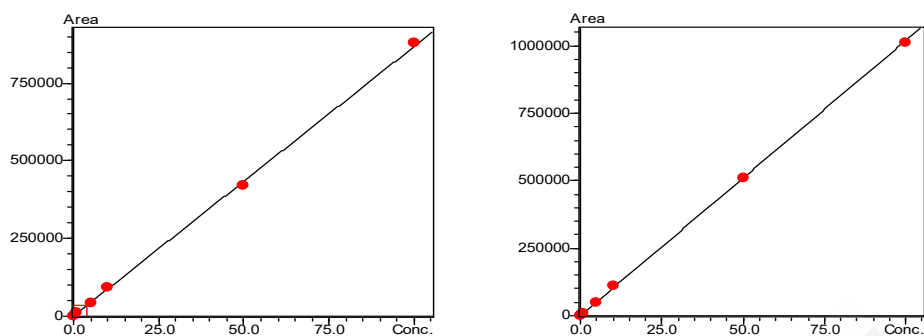


图 4 PFOA (左) 和 PFOS (右) 校准曲线图

表 3 PFOA、PFOS 线性方程和相关系数

化合物名称	线性方程	相关系数
PFOA	$Y=8670.61X+747.92$	0.9992
PFOS	$Y=10194.5X+311.60$	0.9995

## 2.4 精密度试验

对 0.1、1.0 和 10.0  $\mu\text{g/L}$  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 3 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 0.04%~0.18%和 0.91%~2.96%之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

Conc.( $\mu\text{g/L}$ )	PFOA		PFOS	
	RSD% (R.T.)	RSD%(Area)	RSD% (R.T.)	RSD%(Area)
0.1	0.18	2.76	0.098	2.96
1.0	0.12	2.57	0.10	1.99
10.0	0.08	0.91	0.04	1.74

## 2.5 灵敏度实验

为了考察仪器灵敏度，配制浓度为 0.1  $\mu\text{g/L}$  测试样品 7 份，平行进样 7 次分析结果。由 7 次进样测定的标准偏差(S)计算出检测限和最低定量浓度，此时检出限  $\text{MDL}=3.14 \times S$ ，定量下限  $\text{LOQ}=4 \times \text{MDL}$ 。测定结果如表 4 所示。

表 4 PFOA、PFOS 的检出限和定量下限

名称	标准偏差(S)	检出限( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限( $\mu\text{g/L}$ )
PFOA	0.04	0.13	0.50
PFOS	0.01	0.03	0.12

## 2.6 回收率实验

取爽肤水样品，添加 PFOA、PFOS 混合标准溶液，使加标浓度均为 1.0  $\mu\text{g/kg}$ ，样品经提取与净化后，上机分析，测定爽肤水中的 PFOA、PFOS 的加标回收率。经测试发现爽肤水中含有微量 PFOA。爽肤水 MRM 色谱图以及爽肤水加标样品 MRM 色谱图如 5 所示，回收率结果见表 5。

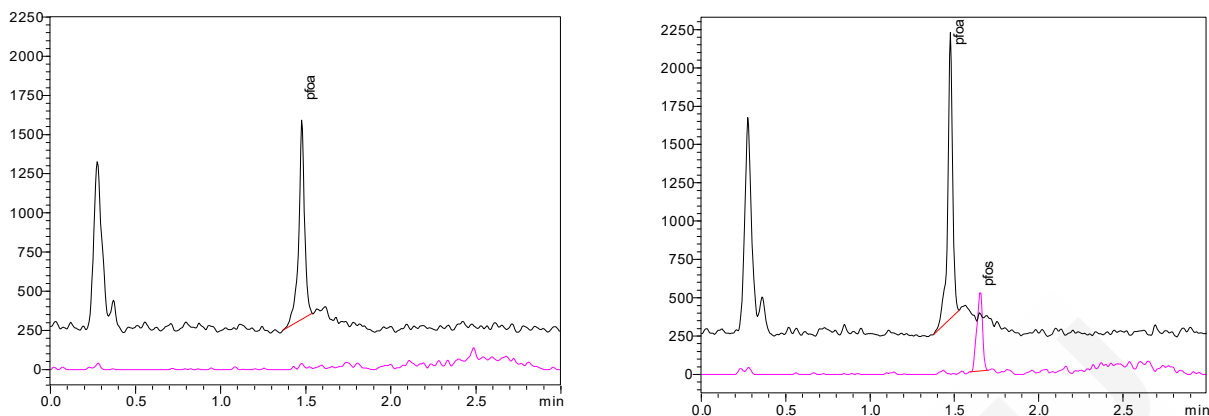


图 5 爽肤水样品 MRM 色谱图 (左) 和爽肤水样品加标 MRM 色谱图 (右)

表 4 爽肤水中 PFOA、PFOS 的回收率

名称	样品值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	加标回读值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率%
PFOA	3.34	4.39	105.0
PFOS	未检出	0.89	89.0

### 3 结论

建立了一种使用岛津三重四极杆质谱仪LCMS-8040测定化妆品中PFOA、PFOS的方法。爽肤水样品经提取和净化后,用超高效液相色谱LC-30A进行分离,三重四极杆质谱仪LCMS-8040进行定性和定量分析。PFOA、PFOS在0.1 ~100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内线性良好,对低中高不同浓度混合标准工作液连续测定6次,保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在0.18%和2.96%以下。本方法操作简单,可用于化妆品中PFOA、PFOS的快速准确检测,实现高通量的产品筛查。

# 岛津 LCMS-8060 测定纺织品中 25 种 PFAS

**摘要：**本文建立使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用技术测定纺织品中 25 种全氟有机物 PFAS，系统采用杂质延迟法消除了本底干扰的影响。该方法分析的灵敏度高，25 种全氟有机物 PFAS 的仪器检出限均小于 25 ng/L，线性关系也良好，相关系数均大于 0.995。在仪器分析精密程度上，不同浓度标准溶液连续进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.25%和 4.71%以下，分析精密度高。回收率上，在阴性棉布样品上的加标回收率在 80.1%~110.9%之间，回收率结果良好，准确度高。该方法可作为纺织品第三方检测公司等相关行业参考使用。

**关键词：**纺织品；PFAS；三重四极杆质谱

全氟和多氟烷基化合物（PFAS）是一组高度稳定且难以降解的人造化学品，这些化学品具有耐热、防油和防水性能，常用于制造众多消费品和工业产品（例如食品包装材料、灭火泡沫和纺织品）。PFAS 化合物难降解、有毒性，对人类具有潜在危害，因此全球高度关注环境中浸出和存在的PFAS。

欧盟2006/122/EC法令指出，PFOS的含量达到或超过0.005%不得用作生产原料及制剂组分，纺织品及其他涂层材料限量为1.0 µg/m<sup>2</sup>（规则样品）或 1.0 mg/kg（非规则样品）；欧盟鞋类生态标签（2009/563/EC）要求不得使用PFOS；欧盟REACH法规第8、9和14批明确将PFOS、全氟十一烷酸、全氟十二烷酸、全氟十三烷酸和全氟十四烷酸列为高持久性、生物累积性物质，第17批明确从2020年7月4日起，当产品中PFOA及其盐类、相关物质含量浓度大于等于25 µg/kg，PFOA相关物质总含量浓度大于等于1000 µg/kg时，不得生产及投放市场。国际

环保纺织协会Oeko-Tex Standard100更将PFOS、PFOA、全氟庚酸、全氟壬酸和全氟癸酸等常见24种氟化物列入纺织品考核项目，对其使用进行严格限制。

在分析测试标准上，欧洲标准化委员会也发布了液质联用仪测定PFAS的方法（CEN/TS15968：2010），该方法目前在纺织行业中被普遍使用。国内也有针对纺织品测试PFAS的标准，如GB/T31126-2014、纺织染整助剂GB/T29493.2-2013以及其他相关行业标准。由于含氟化合物PFAS在各种基质中大多处于痕量水平，因此当前标准大多采用液质联用法进行测试。

本文使用岛津高灵敏度的液质联用系统LCMS-8060，参照CEN/TS15968：2010，建立测试PFAS的分析方法，该方法分析速度快，灵敏度高，可为纺织检测等相关行业参考使用。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津 LCMS-8060 三重四极杆液质联用系统，前端液相为 LC-30A 超高效液相系统，具体配置为：

系统控制器	： CBM-20A	脱气机	： DGU-20 A <sub>5</sub>
输液泵	： LC-30AD×2	柱温箱	： CTO-30A
自动进样器	： SIL-30AC	色谱工作站	： LabSolutions Ver 5.97

## 1.2 分析条件

### 液相条件

延迟柱 : Shim-pack XR-ODS II 75 mm. L×3.0 mm I.D., 2.2 μm  
 (岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 228-41624-91)  
 色谱柱 : BEH C18, 2.1 mm I.D. ×100 mm L., 1.7 μm  
 流动相 : A相-20mM 乙酸铵水溶液; B相-甲醇  
 流速 : 0.4 mL/min  
 柱温 : 40°C  
 进样体积 : 20 μL  
 洗脱方式 : 梯度洗脱, B相初始浓度为10%, 时间程序见表1。

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Modle	Command	Value
1.50	Pumps	Pump B Conc.	60
6.00	Pumps	Pump B Conc.	85
7.10	Pumps	Pump B Conc.	100
9.00	Pumps	Pump B Conc.	100
9.10	Pumps	Pump B Conc.	10
13.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子化模式 : ESI (-)                      雾化气流速 : 3.0 L/min  
 加热气流速 : 10.0 L/min                  干燥气流速 : 10.0 L/min  
 接口温度 : 300°C                          加热模块温度 : 400°C  
 D L 温度 : 250°C                          碰撞气 : 氩气 270 kPa  
 M R M 参数 : 见表2

表2 PFAS MRM 参数

No.	中文名称	英文简称	CAN NO.	前体离子	产物离子	Q <sub>1</sub> Pre Bias(V)	CE (V)	Q <sub>3</sub> Pre Bias(V)
1	全氟丁酸	PFBA	456-22-4	212.95	169.00*	10	9	19
2	全氟戊酸	PFPA	356-42-3	262.90	219.05*	10	8	27
					69.00	18	45	20
3	全氟丁基磺酸	PFBS	375-73-5	298.85	79.70*	15	36	25
					98.85	21	30	19
4	1H-十二氟庚酸	HPFHpA	1546-95-8	344.90	280.85*	13	11	21
					130.95	27	25	23
5	全氟己酸	PFHxA	307-24-4	312.85	268.95*	16	9	30
					90.95	11	21	15
6	全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	362.80	319.00*	18	10	17
					169.00	10	17	29
7	全氟己基磺酸	PFHxS	355-46-4	398.80	79.80*	14	50	26
					98.85	19	32	12

8	1H,1H,2H,2H-全 氟辛烷磺酸	H <sub>4</sub> PFOS 6:2	27619-97-2	426.85	406.90* 81.00	12 20	22 41	21 13
9	全氟辛酸	PFOA	335-67-1	412.85	368.80* 169.20	20 11	10 18	21 19
10	全氟庚烷磺酸	PFHpS	375-92-8	448.80	79.90* 98.95	16 13	44 45	13 20
11	全氟壬酸	PFNA	375-95-1	462.80	418.90* 218.95	17 17	11 17	21 23
12	全氟辛基磺酸	PFOS	1763-23-1	498.80	80.00* 98.95	12 23	50 42	13 11
13#	<sup>13</sup> C-全氟辛基磺酸	MPFOS	/	502.80	79.85*	24	53	12
14	2H,2H-全氟癸酸	H <sub>2</sub> PFDA	27854-31-5	512.85	392.90* 62.95	26 19	14 8	15 21
15	全氟-3,7-二甲 基辛酸	PF-3,7-DMOA	172155-07-6	526.80	468.75* 218.90	24 20	11 15	19 25
16	1H,1H,2H,2H-全氟 癸烷磺酸	8:2 FTS	39108-34-4	512.85	506.80* 80.90	26 26	26 47	20 28
17	全氟癸酸	PFDA	335-76-2	511.75	468.75* 219.00	20 24	11 18	18 12
18	2-(N-甲基全氟辛烷磺 酰胺基)乙酸	N-MeFOSA	31506-32-8	490.85	169.20* 218.90	26 24	27 28	18 16
19	1H,1H,2H,2H-全氟 十一烷酸	H <sub>4</sub> PFMA	83310-58-1	497.75	366.90* 387.00	24 14	22 12	26 20
20	全氟辛基磺酰胺	PFOSA	754-91-6	562.75	77.90* 169.00	19 18	36 29	29 20
21	全氟十一烷酸	PFMA	4234-23-5	598.75	518.80* 269.00	20 26	12 18	20 14
22	全氟癸烷磺酸	PFDS	335-77-3	612.75	79.85* 98.85	22 22	54 47	29 17
23	全氟十二烷酸	PFDOA	307-55-1	476.95	568.85* 169.10	28 22	12 26	22 17
24	全氟十三烷酸	PFTra	72629-94-8	662.80	618.80* 169.10	26 36	13 28	24 19
25	2-(N-乙基全氟辛烷磺 酰胺基)乙酸	N-EtFOSA	4151-50-2	525.80	169.25* 218.90	40 20	27 25	24 23
26	全氟十四烷酸	PFTeA	376-06-7	712.70	668.80* 169.20	32 20	14 26	20 14

\*表示定量离子对, #表示内标物

## 2. 样品前处理

### 2.1 标准溶液配制

储备溶液：将表 2 中各化合物分别用甲醇溶解获得 1000 mg/L 的单标储备溶液，取各单标储备溶液用 10% 甲醇水溶液稀释混合，获得 20.0 mg/L 混合储备溶液。

内标溶液：稀释 MPFOS 内标储备溶液，制备 500 ng/L 的内标稀释溶液，此溶液用于标准工作溶液的配制。稀释内标储备溶液获得 100 ng/mL 内标溶液，用于样品前处理的前加标溶液。

校准工作溶液：使用内标稀释溶液将中间混合储备溶液稀释，分别得到 2.0 ng/L, 5.0 ng/L, 10.0 ng/L,

20.0 ng/L, 50.0 ng/L, 100 ng/L, 200 ng/L, 500 ng/L, 1000 ng/L 和 2000 ng/L 标准工作液（此时各校准溶液的内标浓度均为 500 ng/L）。

## 2.2 样品制备

规则样品的处理（皮革、各类衣料纺织品、鞋面料等）：取样品 50 cm<sup>2</sup>（5 cm\*10 cm）或至少 2.0 g，将其剪成 2.5\*2.5 mm 碎片，称重后加入具塞试管中，加入 9.9 mL 甲醇（确保覆盖样品）和 0.1 mL 内标溶液(100 ng/mL)，拧紧试管盖子，置于超声波水浴箱中 70°C 恒温加热超声 60 min。冷却溶液，加入 10.0 mL 超纯水振荡摇匀，取上清液过 0.22 μm PTFE 滤膜，待机测试。若样品基质较为复杂，且超声提取后的溶液较为浑浊，则可将提取液再过 SPE C18 小柱进行处理，处理过程为：将约 20 mL 样品溶液转移至 C18 小柱，抽干小柱，再用 10 mL 甲醇洗脱，往滤液中加入 10 mL 水稀释，取溶液过 0.22 μm PTFE 滤膜，待机测试。

非规则样品的处理（粉末，颗粒状或其他不规则纺织类样品）：将样品碾碎，称重 2.0 g 加入具塞试管中，其他前处理步骤同上。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 MRM 色谱图

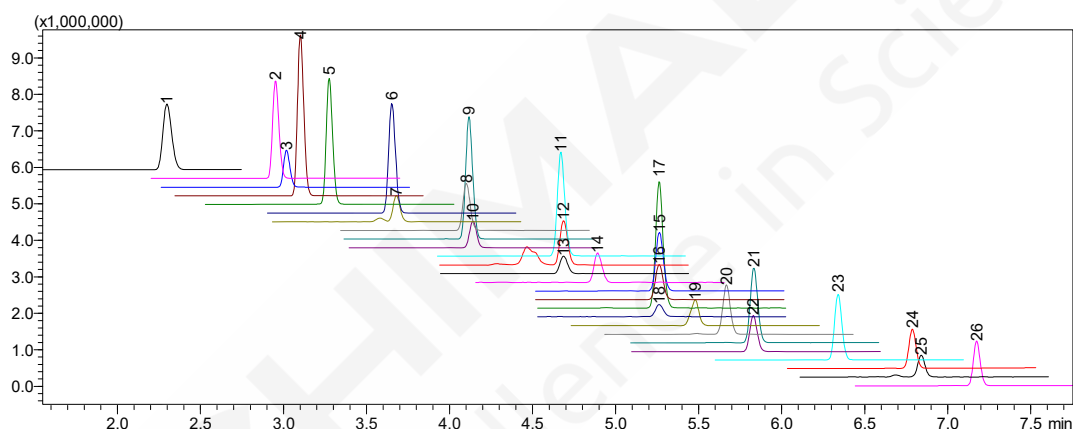


图 1 PFAS MRM 色谱图（500 ng/L, ID 号同表 2）

### 3.2 系统残留

为消除系统残留的影响，本文使用 Shim-pack XR-ODS II 75 mm. L×3.0 mm I.D., 2.2 μm 色谱柱作为延迟柱，安装于自动进样器与混合器之间，可有效延迟系统背景中存在的 PFAS。如下图 2-3 所示，背景干扰峰在该系统中实现与目标物的有效分离。

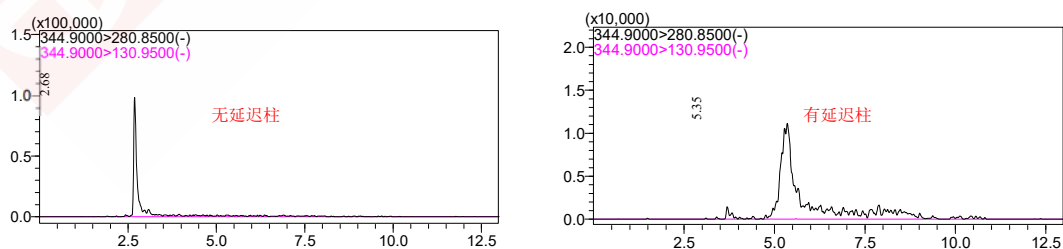


图 2 走空白时检出 HPFHpa MRM 色谱图（左图：无延迟柱，右图：有延迟柱）

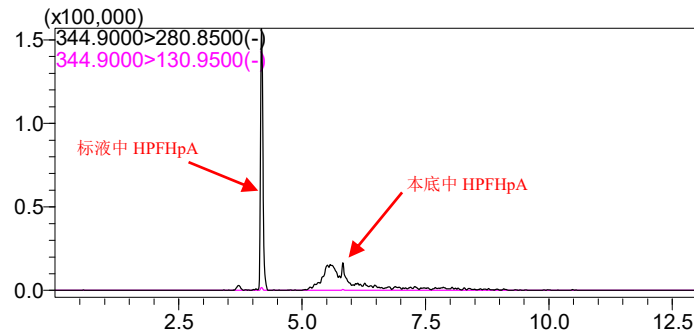


图3 上样分析 HPFHpA MRM 色谱图 (有延迟柱)

### 3.3 标准曲线

按 1.2 分析条件测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用内标法建立校准曲线，其中部分化合物的校准曲线见图 4，25 种 PFAS 在相应线性范围内，相关系数在 0.9950~0.9996 之间，各浓度点准确度在 87.9%~112.4%之间，线性相关性良好。在 25 种 PFAS 中的绝大多数化合物的仪器检出限小于 5 ng/L，仅有 N-MeFOSA、H<sub>2</sub>PFDA、PFTrA、N-EtFOSA 的仪器检出限在 5-22 ng/L 之间，PFAS 在该液质联用系统上测试的灵敏度高，检测限值远低于欧盟 2006/122/EC 法令中的限值要求 (1.0 μg/m<sup>2</sup> (规则样品) 或 1.0 mg/kg (非规则样品)，对应此方法中的进样溶液浓度为 250 ng/L)。其线性方程、相关系数及仪器检出限 (ASTM, S/N=3) 见表 3。

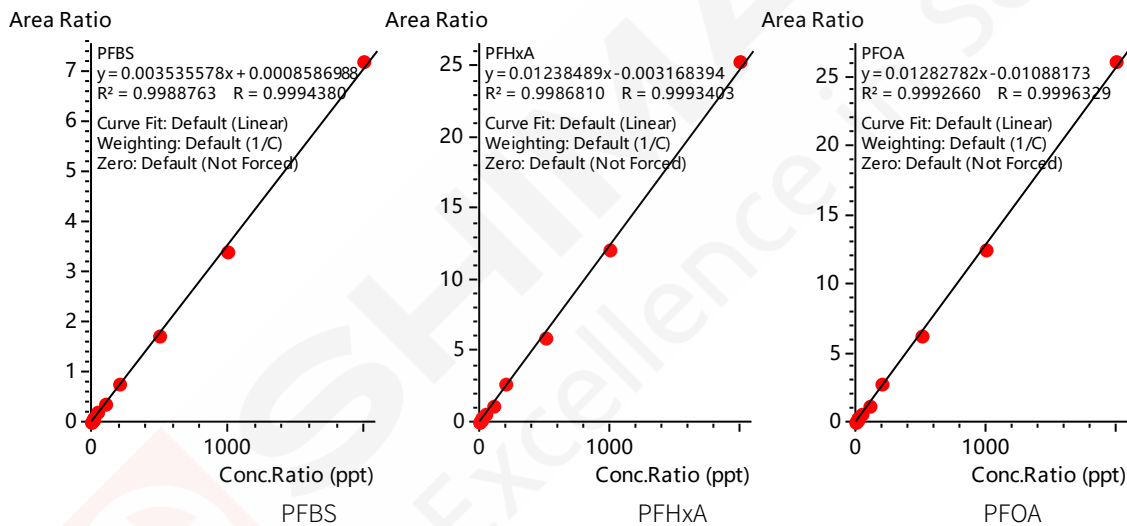


图4 部分PFAS化合物标准曲线

表 3. 25 种 PFAS 标准曲线参数 (权重 1/c)

编号	化合物	线性方程	线性范围 (ng/L)	相关系数 r	准确度 (%)	仪器检出限 ng/L
1	PFBA	$Y = (0.00847891)X + (0.0624362)$	5-1000	0.9994	91.5-111.6	1.5
2	PFPA	$Y = (0.00934158)X + (-0.000737194)$	5-1000	0.9993	94.3-108.1	1.6
3	PFBS	$Y = (0.00351278)X + (-0.00253120)$	5-2000	0.9996	91.2-107.7	0.8
4	HPFHpA	$Y = (0.0153195)X + (-0.00592054)$	2-1000	0.9996	94.3-106.1	0.45
5	PFHxA	$Y = (0.0123990)X + (-0.00980909)$	5-2000	0.9993	91.7-109.0	1.0
6	PFHpA	$Y = (0.0188884)X + (-0.00842853)$	5-1000	0.9994	92.5-106.9	0.65
7	PFHxS	$Y = (0.00258078)X + (-0.00238235)$	5-2000	0.9996	91.3-103.4	1.1
8	H <sub>4</sub> PFOS 6:2	$Y = (0.00161787)X + (0.000330923)$	10-2000	0.9995	95.7-109.0	1.5

9	PFOA	$Y = (0.0128373)X + (-0.0153386)$	5-1000	0.9996	94.3-108.3	0.82
10	PFHpS	$Y = (0.00281155)X + (-0.00795956)$	10-2000	0.9993	94.8-106.3	1.6
11	PFNA	$Y = (0.0123595)X + (-0.0276255)$	10-1000	0.9985	95.3-104.8	3.1
12	PFOS	$Y = (0.00179722)X + (-0.00946196)$	10-2000	0.9993	91.3-105.8	3.2
14	H <sub>2</sub> PFDA	$Y = (3.70017e-005)X + (0.000693615)$	100-2000	0.998	89.2-107.1	18
15	PF-3,7-DMOA	$Y = (0.00915503)X + (-0.0263115)$	10-2000	0.9992	91.7-104.4	1.6
16	8:2 FTS	$Y = (0.00141620)X + (-0.00334962)$	5-2000	0.9993	90.4-110.0	1.6
17	PFDA	$Y = (0.00936729)X + (-0.0151196)$	10-1000	0.9994	87.9-105.5	1.5
18	N-MeFOSA	$Y = (0.000510606)X + (-0.00227427)$	100-2000	0.9984	91.7-105.8	22
19	H <sub>4</sub> PFMnA	$Y = (0.00183906)X + (-0.00626457)$	10-2000	0.9974	96.8-108.8	2.0
20	PFOSA	$Y = (0.00129960)X + (-0.00214100)$	5-2000	0.9996	92.3-106.3	1.1
21	PFMnA	$Y = (0.00927150)X + (-0.0186587)$	10-1000	0.9965	934-111.4	1.5
22	PFDS	$Y = (0.00150817)X + (-0.00654352)$	10-2000	0.9968	91.3-112.4	3.2
23	PFDoA	$Y = (0.00758928)X + (-0.0348410)$	10-2000	0.998	94.7-109.0	3.3
24	PFTrA	$Y = (0.00230730)X + (-0.0188431)$	50-2000	0.995	96.7-109.6	10
25	N-EtFOSA	$Y = (0.000118688)X + (0.0152948)$	200-2000	0.9952	96.0-106.8	21
26	PFTeA	$Y = (0.00441837)X + (-0.0478113)$	50-2000	0.9950	91.1-103.7	4.4

### 3.4 精密度

分别取三个不同浓度的标准工作溶液连续平行测定 6 次，考察仪器精密度。结果显示，25 种 PFAS 在各浓度下的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.25%和 0.35%~4.71%之间，仪器精密度良好(见表 4)。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	化合物名称	20.0 ng/L		50 ng/L		100 ng/L	
		(RSD%)		(RSD%)		(RSD%)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	PFBA	0.06	0.68	0.06	0.45	0.10	0.35
2	PFPA	0.07	2.02	0.05	1.02	0.11	1.23
3	PFBS	0.06	2.3	0.05	1.06	0.11	1.33
4	HPFHpA	0.06	0.78	0.06	1.11	0.11	0.77
5	PFHxA	0.06	1.64	0.05	1.50	0.10	1.14
6	PFHpA	0.05	2.62	0.04	1.36	0.08	1.42
7	PFHxS	0.05	2.27	0.04	1.56	0.09	1.43
8	H <sub>4</sub> PFOS 6:2	0.05	3.52	0.04	1.93	0.08	2.06
9	PFOA	0.04	2.3	0.04	0.98	0.08	1.38
10	PFHpS	0.03	2.19	0.04	2.55	0.08	1.78
11	PFNA	0.07	1.76	0.04	1.72	0.06	1.95
12	PFOS	0.04	3.19	0.04	3.08	0.08	2.27
14	H <sub>2</sub> PFDA	0.12	4.71	0.10	3.91	0.09	2.88
15	PF-3,7-DMOA	0.05	1.64	0.04	1.39	0.07	1.55
16	8:2 FTS	0.04	4.02	0.03	3.83	0.07	1.72
17	PFDA	0.07	3.17	0.05	2.99	0.09	2.80
18	N-MeFOSA	0.05	3.50	0.05	3.38	0.09	3.05
19	H <sub>4</sub> PFMnA	0.06	1.91	0.06	2.19	0.06	2.04

20	PFOSA	0.04	3.61	0.04	2.67	0.07	2.12
21	PFMnA	0.03	3.46	0.04	2.92	0.07	1.48
22	PFDS	0.04	3.32	0.03	2.73	0.06	1.35
23	PFDoA	0.02	2.72	0.03	2.66	0.06	1.76
24	PFTTrA	0.03	3.01	0.03	2.92	0.05	2.37
25	N-EtFOSA	0.25	4.23	0.25	3.74	0.07	2.95
26	PFTeA	0.03	3.76	0.03	2.92	0.05	2.16

### 3.5 回收率

取阴性棉布样本,按照2.2样品制备方法,分别添加标准溶液和内标溶液,制备理论浓度分别为0(空白)、 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^2$  (样品处理后的溶液理论浓度为 $125 \text{ ng}/\text{L}$ ) 和 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$  (样品处理后的溶液理论浓度为 $250 \text{ ng}/\text{L}$ ) 的基质加标样品溶液,按照1.2条件测试,考察加标回收率。其中空白样品以及 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 加标浓度棉布基质样品的测试色谱图如图7-8, 25种PFAS在各浓度下的加标回收率见表5。结果显示,不同加标浓度的回收率范围在80.1%-110.9%之间,回收率结果良好。

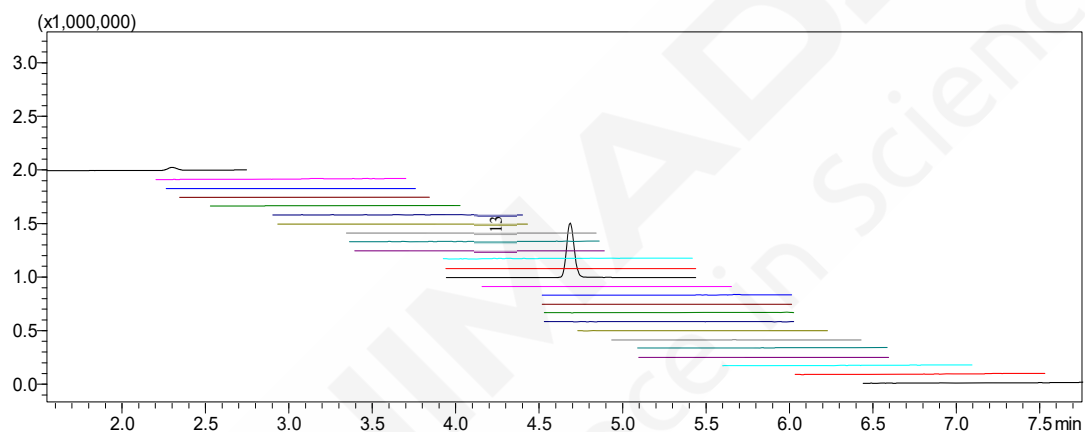


图5 阴性棉布样品 MRM 色谱图

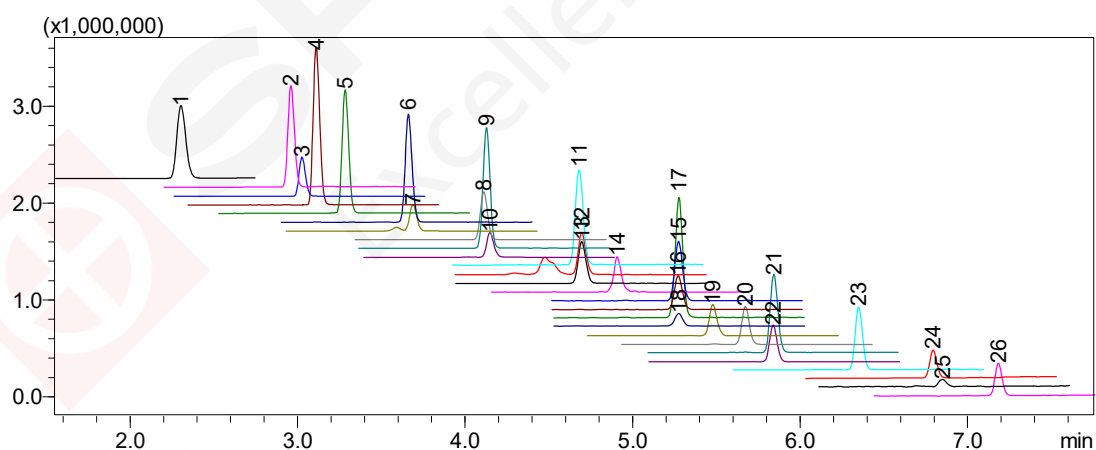


图6 加标浓度为  $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$  的棉布样品 MRM 色谱图 (ID号同表5)

表 5.25 种 PFAS 加标回收率

编号	化合物名称	回收率 (%)	回收率 (%)
		加标 0.5( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	加标 1.0( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )
1	PFBA	87.1	90.4
2	PFPA	84.3	86.2
3	PFBS	84.0	87.9
4	HPFHpA	83.1	86.8
5	PFHxA	85.7	88.5
6	PFHpA	81.1	85.3
7	PFHxS	105.2	109.3
8	H4PFOS6:2	83.2	85.6
9	PFOA	89.1	87.4
10	PFHpS	87.1	90.4
11	PFNA	83.3	89.2
12	PFOS	88.6	92.0
14	H2PFDA	80.4	82.5
15	PF-3,7-DMOA	80.7	81.4
16	8:2FTS	87.6	90.3
17	PFDA	103.4	108.9
18	N-MeFOSA	98.1	104.2
19	H4PFMnA	80.1	82.6
20	PFOSA	103.8	110.9
21	PFMnA	91.9	94.6
22	PFDS	104.8	107.3
23	PFDoA	103.2	108.6
24	PFTrA	83.8	87.0
25	N-EtFOSA	84.7	86.3
26	PFTeA	82.4	85.0

#### 4. 结论

本文建立使用岛津超高效液相色谱仪LC-30A和三重四极杆质谱仪LCMS-8060联用测定纺织品中25种PFAS方法,通过使用杂质延迟法可有效去除系统本底干扰的影响。该方法采用内标法定量,分析灵敏度高,25种PFAS的仪器检出限均小于25 ng/L,远低于欧盟2006/122/EC法令的限值要求。在仪器分析精密度上,其保留时间和峰面积均表现出了良好的重复性。在加标回收率实验中,各物质回收率也在80.1%~110.9%之间。该方法分析速度快、灵敏度高,准确性好,可满足纺织品中低浓度的PFAS检测要求。

# EDX-8100 快速筛选分析全氟化合物中总氟含量

**摘要：**参考欧盟及各国对全氟化合物（PFAS）的立法禁限要求以及A公司及其供应链实施对全氟化合物和多氟烷基物质(PFAS)禁限要求，本文使用岛津EDX-8100 能量色散型X射线荧光光谱仪建立了全氟化合物中总氟的初步定性半定量快速筛选方法，为确认有意添加而起到“预警”作用，指导后期的精确定量分析，提高效率。该无损筛选方法操作简单，无需化学前处理，对环境友好。

**关键词：**岛津 EDX-8100；能量色散型 X 射线荧光光谱仪；PFAS；全氟化合物；氟元素；筛选分析

## 技术特点：

- ❖ EDX-8100 灵敏度高，能够分析包括 F 在内的  ${}_{6}\text{C}$ - ${}_{92}\text{U}$  的超轻元素，仅测试总 F 而无需细分全氟化合物的类别；
- ❖ EDX-8100 初步快筛分析，可确认全氟化合物是否为有意添加而起“预警”作用，降低分析成本,无损筛选操作简单，无需化学前处理，对环境友好。

PFAS（全氟烷基和多氟烷基物质）是一组在全球范围内用于多种用途的非天然人工合成有机化合物，主要由碳原子和氟原子构成，是一大类合成化学品，由数千种单独的物质组成，种类繁多，多达 14,000 种。主要包括：PFOS（全氟辛烷磺酸）、PFOA（全氟辛酸）、PFNA（全氟壬酸）、PFDA（全氟十二烷酸）、PFHxS（全氟己烷磺酸）等；

因其具有稳定性高、防水抗污、耐高温、表面能低等特点，PFAS被广泛应用于许多电子电气产品及其原料产品中,如食品接触材料（食品接触用纸和纸板）、线缆、印制线路板(PCB)、半导体、各类电子件、防指纹屏幕、液晶显示屏(LCD)、不沾

涂层、不粘厨具、防污防水织物和地毯、皮革和服装、油漆涂料、清洁产品和防火泡沫等。

然而，由于PFAS可在环境中持久存在，几乎不被生物降解，有些还具有遗传毒性、雄性生殖毒性、神经毒性、发育毒性和内分泌干扰作用等，被认为是一类具有全身多脏器毒性的环境污染物。欧盟、美国、英国、日本以及中国等都对全氟化合物（PFAS）立法禁限，企业方面A公司率先推动其供应链实施对全氟化合物（PFAS）的禁限行动。使用岛津能量色散型X射线荧光光谱仪EDX-8100建立了全氟化合物中总氟的初步定性半定量快速筛选分析，可确认是否为有意添加而起“预警”作用，以减少有意添加的可能性。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器：

岛津 EDX-8100 能量色散型 X 射线荧光光谱仪



图 1 EDX-8100

### 1.2 分析条件

氛围 : 真空  
 电压 (kV): 15, 50  
 电流 (μA): 自动

DT(%) : 30  
 滤光片 : None,2#  
 测试时间(s): 100 x 3

### 1.3 样品前处理

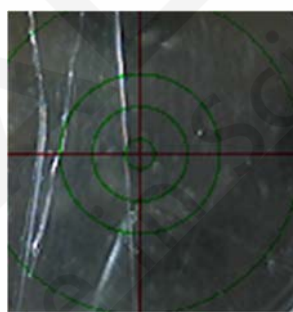
块状样品直接分析，疏松样品压紧压实后直接分析。



皮革



胶料



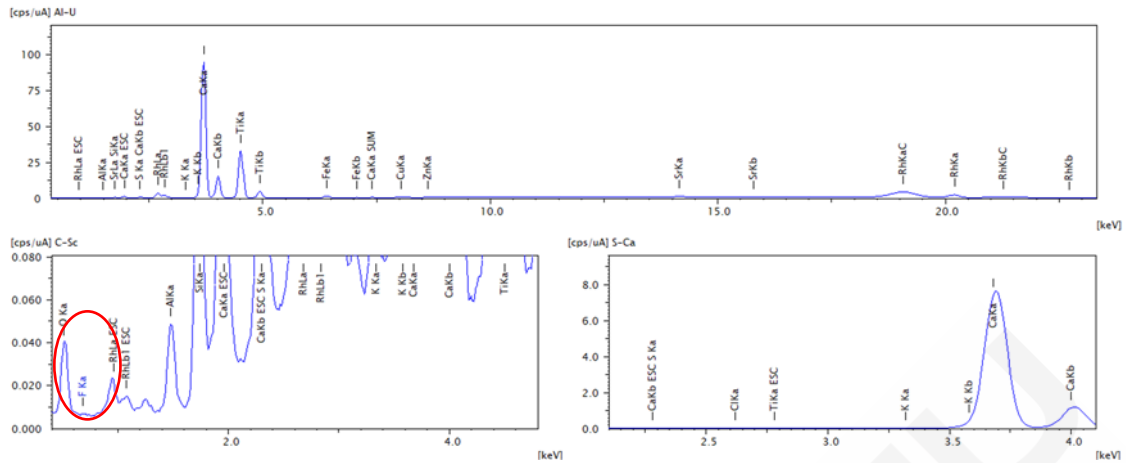
胶片

## 2. 结果与讨论

使用定性-定量分析条件进行样品的初步快速筛选分析，可确认是否有意添加，为后期的精确定量分析提供数据支撑，降低分析成本。

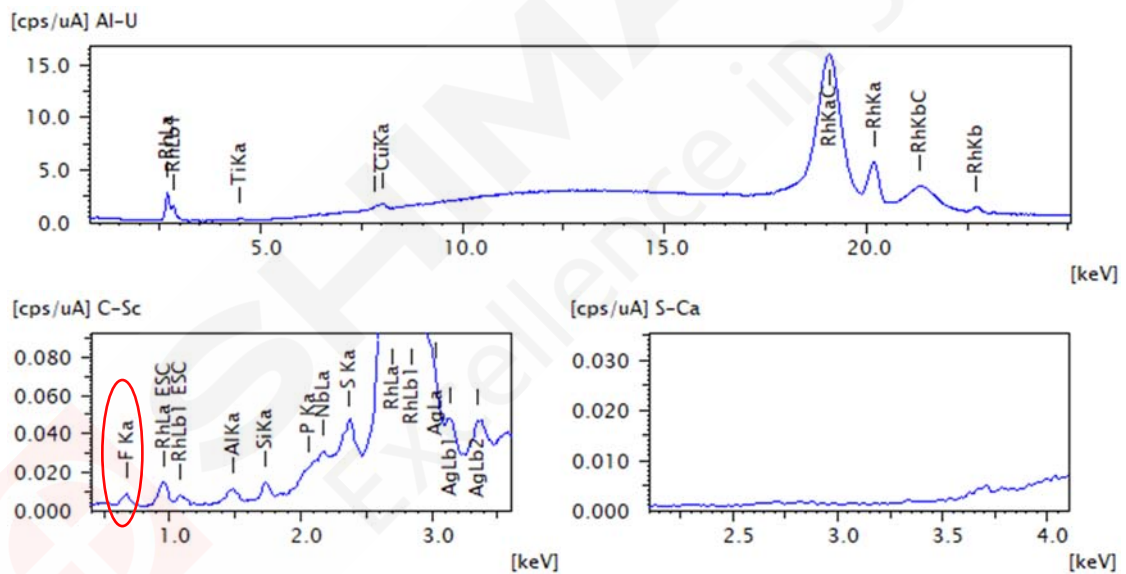
### 2.1 定性-定量分析某皮革样品结果及谱图如下：

样品： 分析物	皮革	结果	[3-sigma]	处理-计算	线	强度
F		0.000 %	[ 0.241]	定量-FP	F Ka	0.0000
Ca		6.078 %	[ 0.014]	定量-FP	CaKa	87.0857
Ti		1.713 %	[ 0.008]	定量-FP	TiKa	211.8019
Si		0.139 %	[ 0.003]	定量-FP	SiKa	1.3573
Al		0.061 %	[ 0.003]	定量-FP	AlKa	0.3100
Cl		0.042 %	[ 0.004]	定量-FP	ClKa	0.0963
Fe		0.023 %	[ 0.000]	定量-FP	FeKa	9.1622
K		0.013 %	[ 0.001]	定量-FP	K Ka	0.1150
S		0.013 %	[ 0.010]	定量-FP	S Ka	0.0142
Cu		0.006 %	[ 0.000]	定量-FP	CuKa	4.2618
Sr		0.004 %	[ 0.000]	定量-FP	SrKa	7.7905
Zn		0.002 %	[ 0.000]	定量-FP	ZnKa	1.3485
CH2O		91.906 %	[-----]	平衡	-----	-----



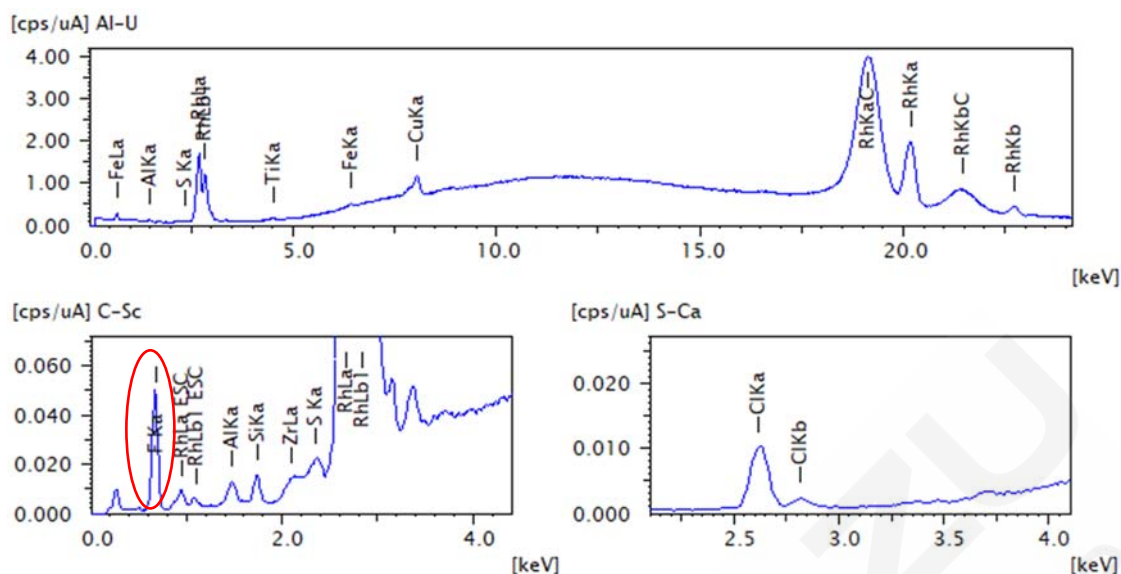
2.2 定性-定量分析某胶粒样品结果及谱图如下:

样品:	胶粒		[3-sigma]	处理-计算	线	强度
分析物	结果					
F	11792.2	ppm	[1293.6]	定量-FP	F Ka	0.0590
Al	0.013	%	[0.002]	定量-FP	AlKa	0.0699
S	0.007	%	[0.001]	定量-FP	S Ka	0.2409
Si	0.006	%	[0.001]	定量-FP	SiKa	0.0645
Ti	0.005	%	[0.001]	定量-FP	TiKa	1.3799
P	0.005	%	[0.001]	定量-FP	P Ka	0.0875
Cu	0.003	%	[0.000]	定量-FP	CuKa	5.1385
CH2O	98.782	%	[-----]	平衡	-----	-----



2.3 定性-定量分析某胶片样品结果及谱图如下:

样品:	塑料		[3-sigma]	处理-计算	线	强度
分析物	结果					
F	6.333	%	[0.164]	定量-FP	F Ka	0.3293
Cl	0.045	%	[0.002]	定量-FP	ClKa	0.1028
Al	0.018	%	[0.001]	定量-FP	AlKa	0.0933
Si	0.010	%	[0.001]	定量-FP	SiKa	0.1002
S	0.002	%	[0.000]	定量-FP	S Ka	0.0873
Cu	0.002	%	[0.000]	定量-FP	CuKa	4.2197
Ti	0.001	%	[0.000]	定量-FP	TiKa	0.3264
Fe	0.001	%	[0.000]	定量-FP	FeKa	0.7148
CH2O	93.587	%	[-----]	平衡	-----	-----



从上面 3 个定性-定量分析结果可以推断，皮革中未有意添加多氟化合物，后面两种需要进一步的化学分析以确认是否含有全氟化合物。

### 3. 结论

岛津EDX-8100 能量色散型X射线荧光光谱仪能够对全氟化合物中的总氟进行快速无损的定性-定量筛选分析，可确认是否有意添加，节约分析成本，为后期的精确定量分析提供数据支撑，提高分析效率。该方法无损筛选，操作简单，无须化学前处理，对环境友好。

## 附录 1 PFAS 检测项目和岛津仪器应对一览表

检测领域	基质	分析类型	岛津应对仪器	前处理	页码
环境	废水	靶向定量	LCMS-8060 NX	直接进样+在线稀释	P11~P22
	地表水、地下水、废水	靶向定量	LCMS-8050	直接进样+在线稀释	P23~P35
	土壤、沉积物	靶向定量	LCMS-8040+ Nexera X2	SPE	P36~P39
	水质	靶向定量	LCMS-8050+LC-30A	SPE	P40~P45
	污水	靶向定量	LCMS-8060NX+AOE	在线 SPE	P46~P53
	自来水、污水	靶向筛查	LCMS-8050	冻干	P54~P60
	水样	靶向筛查	LCMS-8060 NX+ Nexera LC-40	SPE	P61~P64
	水、土壤、沉积物	非靶向筛查	LCMS-9050	SPE	P65~P73
	地表水	靶向筛查	LCMS-9030	SPE	P74~P80
	水样	非靶向筛查	LCMS-9030	SPE	P81~P88
饮用水	饮用水	靶向定量	LCMS-8050+AOE	在线 SPE	P89~P96
	饮用水	靶向定量	LCMS- 8060NX+Online SPE	在线 SPE	P97~P105
	饮用水	靶向定量	LCMS-8045	SPE	P106~P111
	自来水	靶向定量	LCMS-8050 RX	自动 SPE	P112~P119
	水样	靶向定量	LCM-8060	直接进样	P120~P125
	水样	靶向定量	GCMS-QP2020 NX+ AOC-6000 Plus	HS-SPME	P126~P132
	水样	靶向定量	GCMS-TQ8040 NX+ AOC-6000 Plus	HS-SPME	P133~P139
食品轻工纺织	动物源性食品	靶向定量	LCMS-8050+LC-40A	SPE	P140~P146
	化妆品	靶向定量	LCMS-8040+LC-30A	减压浓缩	P147~P151
	纺织品	靶向定量	LCMS-8060+LC-30A	SPE	P152~P159
	皮革、胶料、胶片	靶向定量	EDX-8100	直接进样	P160~P163

分析测试仪器客服热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

本公司在此对中国地图标注信息的行为仅限于表明本公司在中国各地分支机构的区域分布状况, 不作为任何测绘、绘制或其他用途。

本产品资料所宣传的内容, 以本版本为准, 资料中的试验数据除注明外均为本公司的试验数据。本资料所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知。

印刷日期: 2024

## 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>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层  
邮政编码: 100020  
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

### 沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
邮政编码: 110016  
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

### 西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501  
邮政编码: 710065  
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座  
邮政编码: 830002  
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

### 郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室  
邮政编码: 450007  
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

### 上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋  
邮政编码: 200233  
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

### 成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼  
邮政编码: 610063 B座12层  
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

### 南京

南京市鼓楼区汉中路2号亚太商务楼27层B座  
邮政编码: 210005  
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区长滨路2号来福士A座601  
邮政编码: 400011  
电话: (023)6380-6057 传真: (023)6380-6551

### 武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室  
邮政编码: 430060  
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

### 广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦  
邮政编码: 510656  
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

### 昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室  
邮政编码: 650021  
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

### 深圳

深圳市南山区粤海街道高新南七道18号高新技术产业园区R3-B座一楼  
邮政编码: 518057  
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

### 长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室  
邮政编码: 410005

### 香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室  
SUITE 1028,OCEAN CENTRE,HARBOUR CITY,  
TSIM SHA TSUI,KOWLOON,HONG KONG  
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

## 株式会社 岛津制作所

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1  
电话: 81(75)823-1111 传真: 81(75)811-3188  
URL: <http://www.shimadzu.com>

本书中所记载的公司名称、产品服务名称及商标均为株式会社岛津制作所  
的注册商标或商标。本书中有未标明 TM 标志和 © 标志之处。  
本书中所使用的其他公司的商号、商标的所有权非株式会社岛津制作所所有。