

AOE-LC-MS/MS 联用分析饮用水中全氟化合物

LCMSMS-931

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中。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。

■ 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 μL

表1 SPE 时间程序

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

色谱条件 (UHPLC)

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

流 动 相 : A 相 -2 mM 乙酸铵水溶液; B 相 - 乙腈

流 速 : 0.3 mL/min

柱 温 : 50°C

初始阀位置 : 1

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

表 2 梯度洗脱时间程序

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

表 3 切换阀时间程序

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

质谱条件

离 子 源 : ESI-

加热模块温度 : 400°C

雾化气流速 : 3.0 L/min

D L 温 度 : 150°C

加热气流速 : 10.0 L/min

接 口 温 度 : 300°C

干燥气流速 : 10.0 L/min

接 口 电 压 : -1.0 kV

喷雾针位置 : +1 mm

MRM 参 数 : 见表 4

表 4 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	

■ 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。

■ 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。

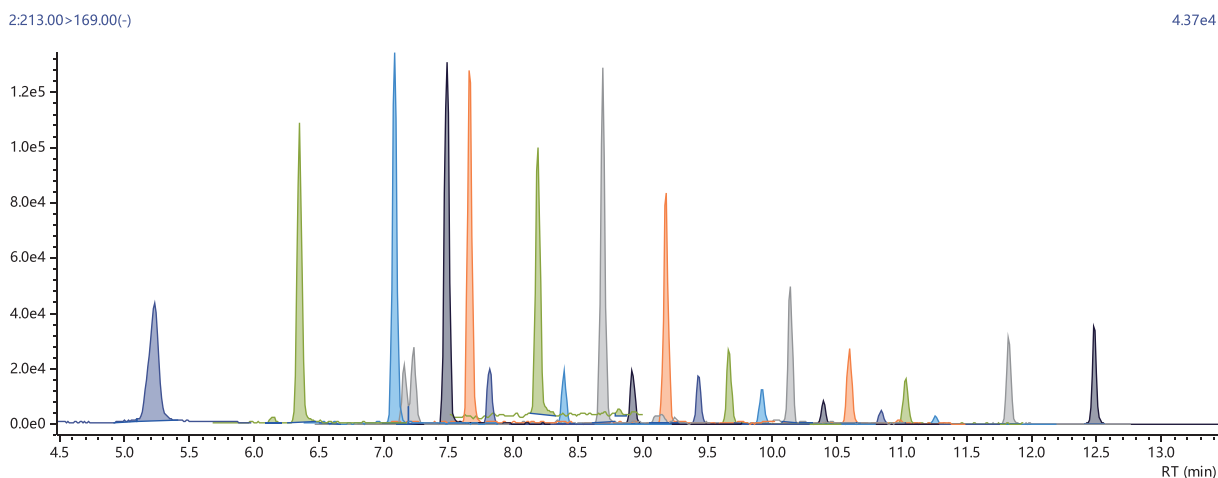
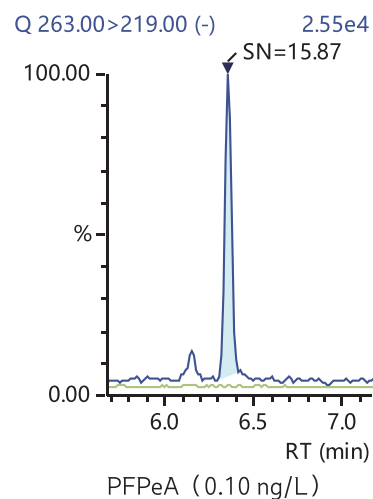
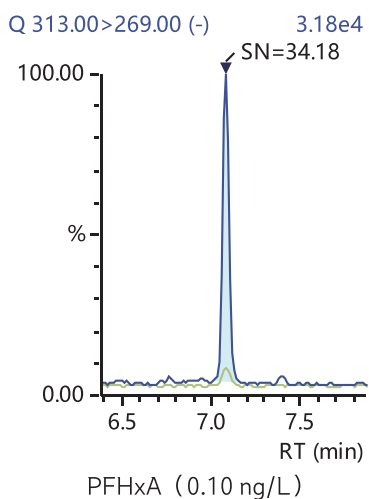
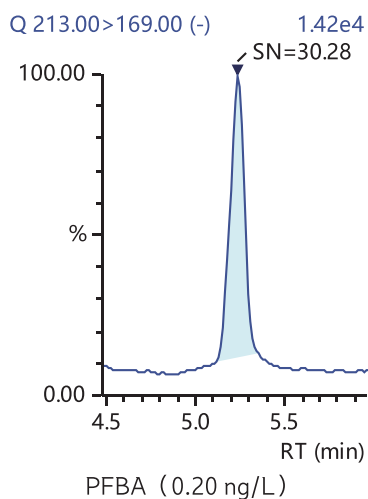
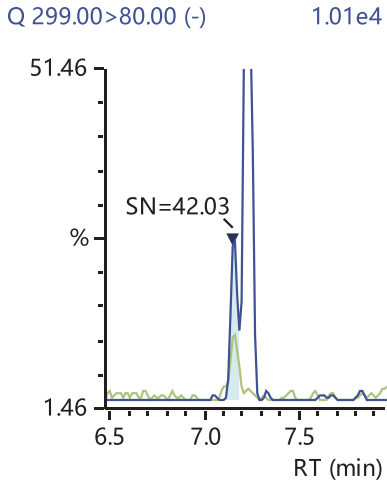
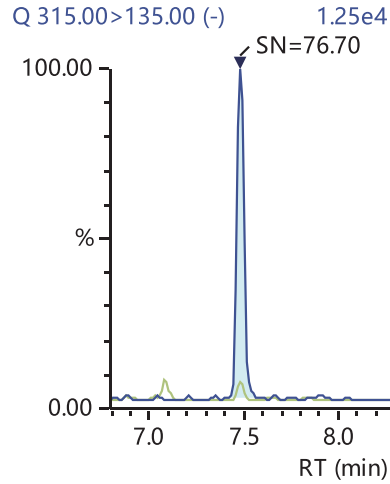


图 1 全氟化合物标准溶液色谱图 (1.0 ng/L)

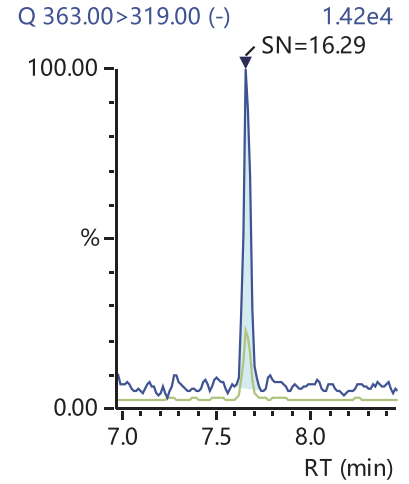




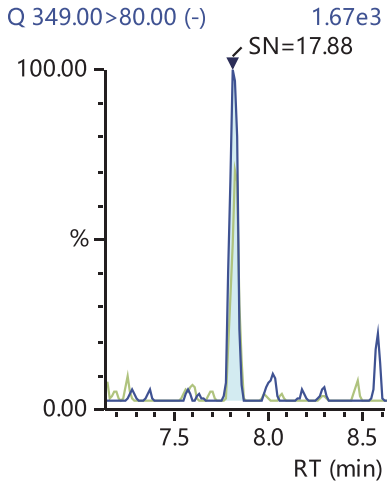
PFBS (0.10 ng/L)



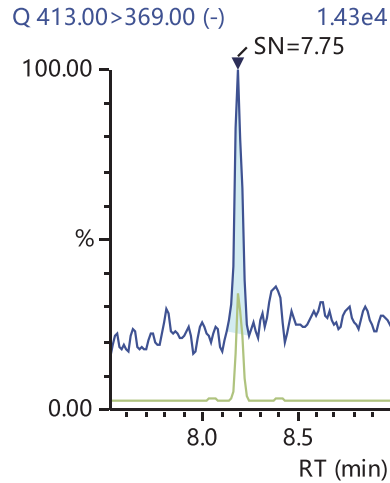
PFEESA (0.10 ng/L)



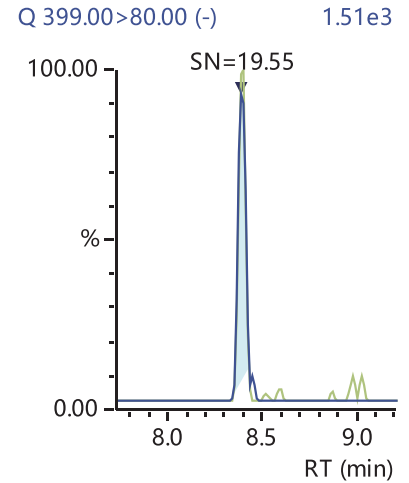
PFHpA (0.10 ng/L)



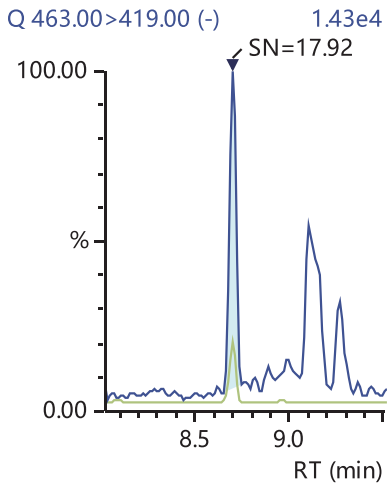
PFPeS (0.10 ng/L)



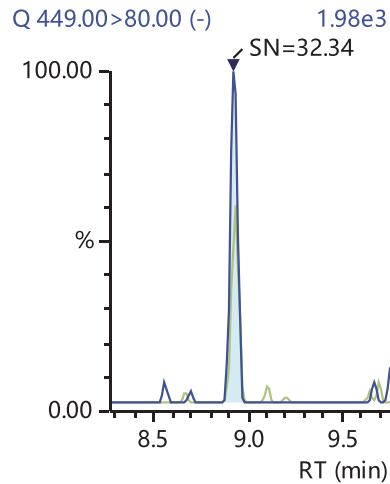
PFOA (0.20 ng/L)



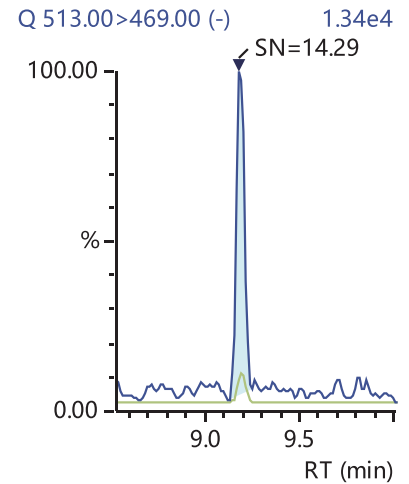
PFHxS (0.10 ng/L)



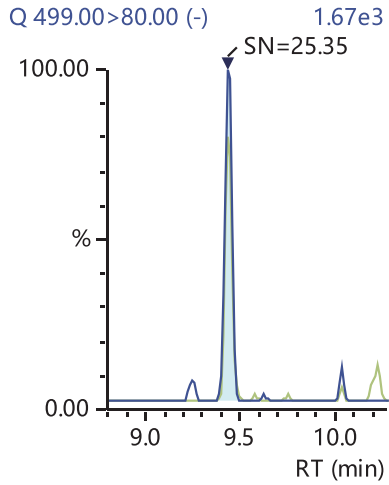
PFNA (0.10 ng/L)



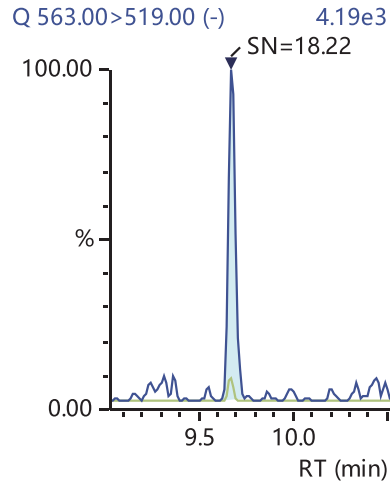
PFHpS (0.10 ng/L)



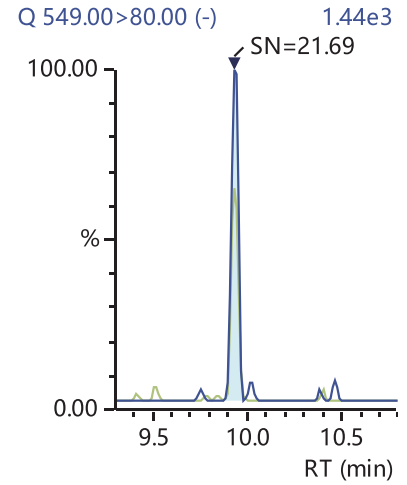
PFDA (0.10 ng/L)



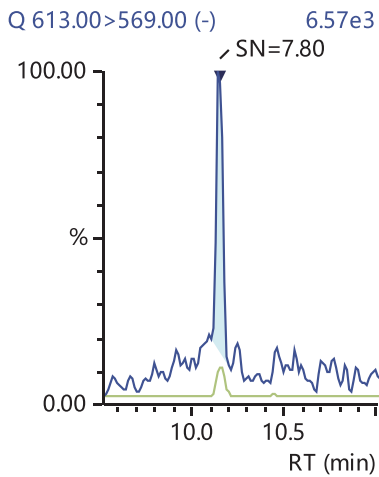
PFOS (0.10 ng/L)



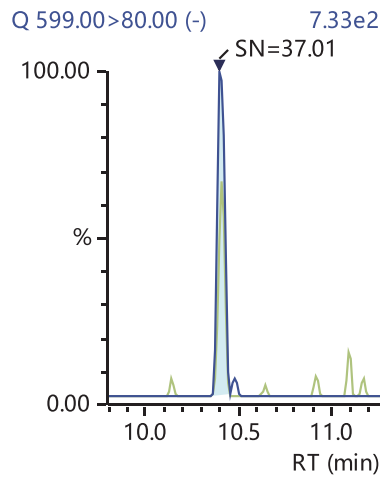
PFUnDA (0.10 ng/L)



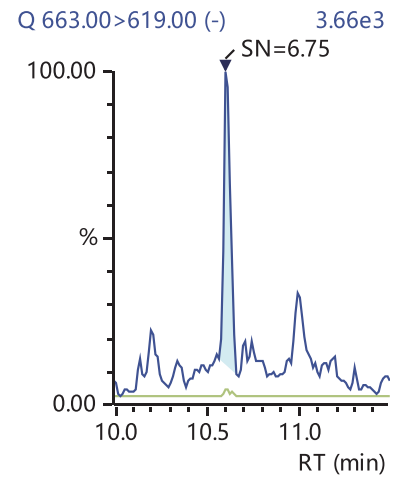
PFNS (0.10 ng/L)



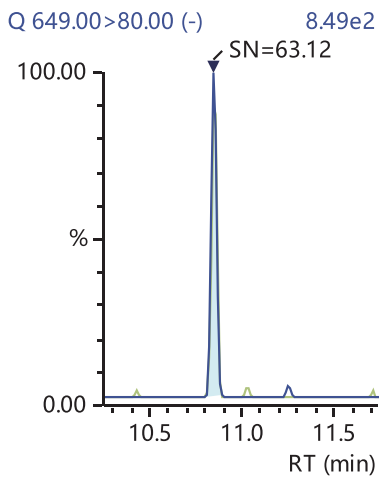
PFDoDA (0.10 ng/L)



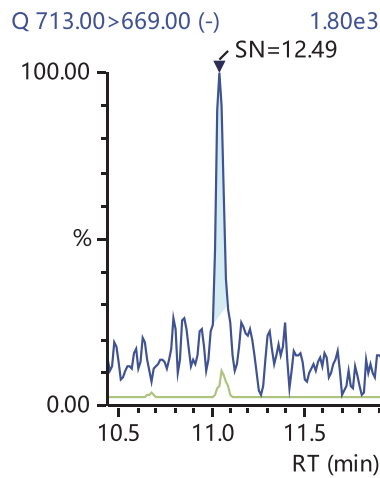
PFDS (0.10 ng/L)



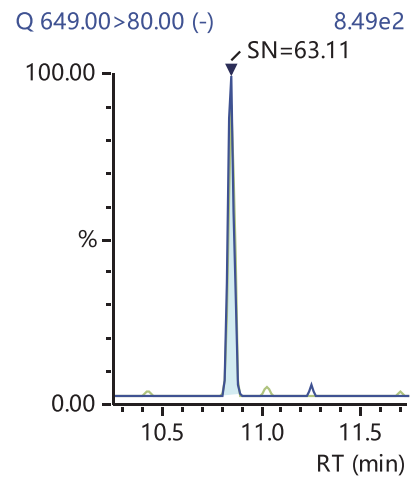
PFTeDA (0.10 ng/L)



PFUnDS (0.10 ng/L)



PFTeDA (0.10 ng/L)



PFDoDS (0.20 ng/L)

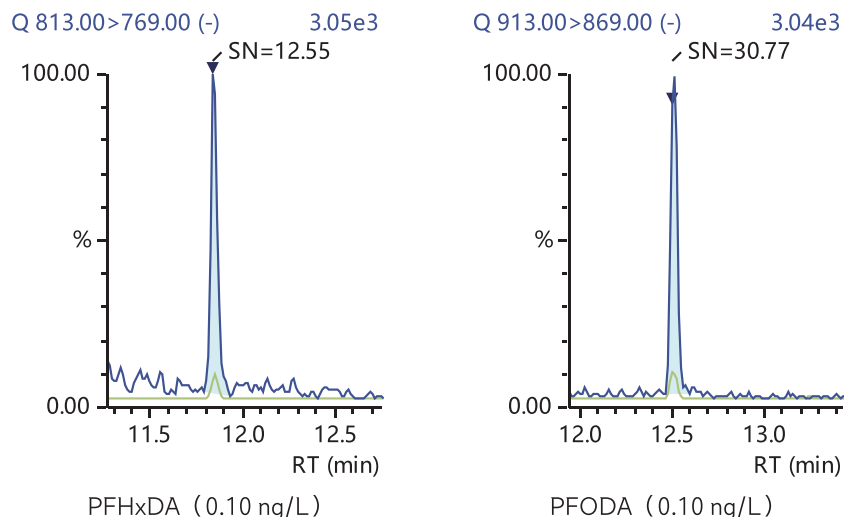


图 2 23 种全氟化合物在线定量下限的色谱图和信噪比 (SN)

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 ²	准确度 (%)	ID	化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 R ²	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 的标准溶液品进行 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%	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。

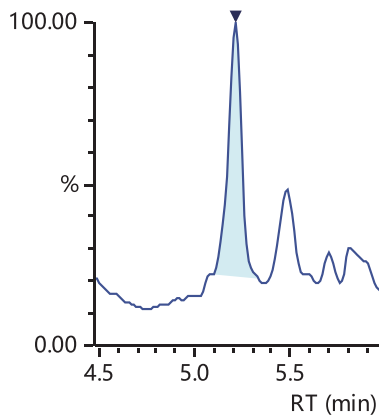
表 7 自来水样品检测结果 (n=3)

ID	化合物	自来水 检出浓度 (ng/L)	RSD%	2.5 ng/L			25 ng/L		
				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
18	PFTrDA	-	-	3.69	147.6	3.3	37.93	151.7	12.2
19	PFUnDS	-	-	2.92	116.6	14.8	27.64	110.6	8.0
20	PFTeDA	-	-	2.76	110.2	14.6	24.79	99.2	6.4
21	PFDoDS	-	-	3.08	123.3	13.5	29.54	118.2	9.3
22	PFHxDA	-	-	2.34	93.5	12.4	29.54	118.2	9.3
23	PFODA	-	-	2.26	90.4	16.4	28.08	112.3	8.6

Q 213.00>169.00 (-)

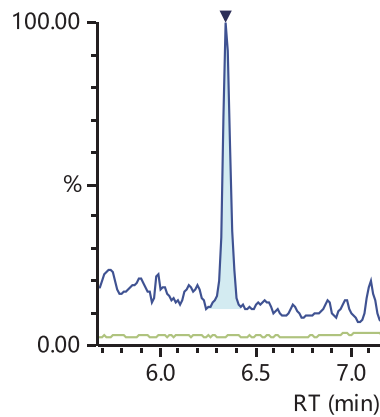
5.39e4



PFBA (1.42 ng/L)

Q 263.00>219.00 (-)

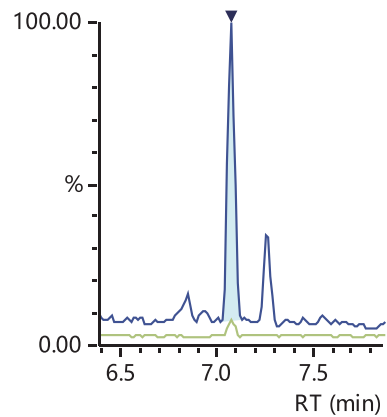
6.35e4



PFPeA (0.92 ng/L)

Q 313.00>269.00 (-)

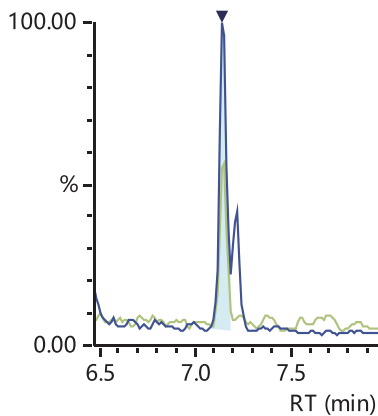
8.09e4



PFHxA (1.00 ng/L)

Q 299.00>80.00 (-)

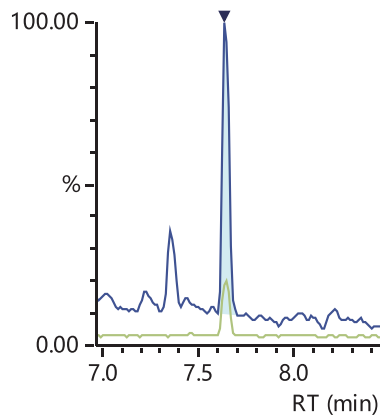
2.69e4



PFBS (1.92 ng/L)

Q 363.00>319.00 (-)

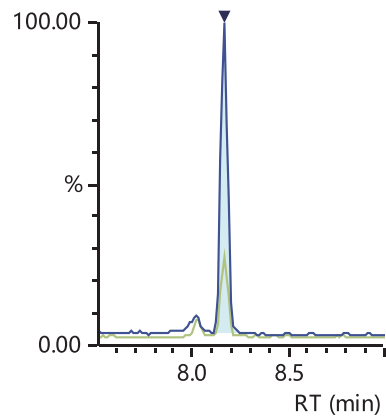
5.00e4



PFHpA (0.55 ng/L)

Q 413.00>369.00 (-)

1.26e5



PFOA (2.02 ng/L)

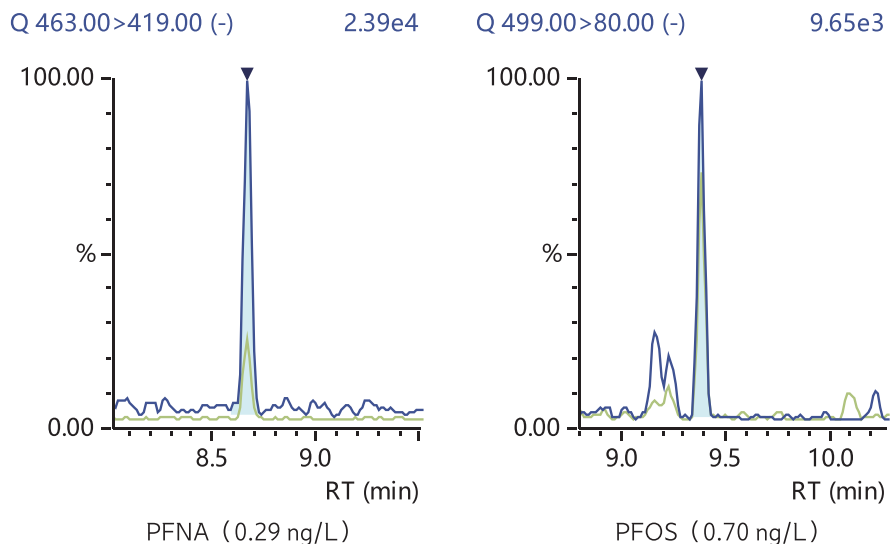


图3 自来水中检出化合物色谱图和浓度

■ 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。

岛津应用云

