

## 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

### 特点描述

- ◆ 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

### ■ 引言

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 GC/MS 灵敏度和选择性更高, 从而降低了定量限, 并减少了复杂基质中干扰物的假阳性。

### ■ 实验方法

#### 仪器

本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

### 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	TCI 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	
	1H,1H,2H,2H- 全氟 -n- 丙烯酸辛酯 -d3	6:2 FTAC d3	7527-29-6	Sapphire North America
(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	
	2- 全氟辛基 -[1,1-2H2-1,2-13C2]- 乙醇	8:2 FTOH <sup>13</sup> C2	872398-73-7	Cambridge Isotope
	2- 全氟癸基 -[1,1-2H2-1,2-13C2]- 乙醇	10:2 FTOH <sup>13</sup> C2	865-86-1	
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	
	n- 乙基 -D5- 全氟 -1- 辛烷磺酰胺	EtFOSA d5	936109-40-9	Cambridge Isotope

内标以灰色高亮显示。

### 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<sup>2</sup>。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。

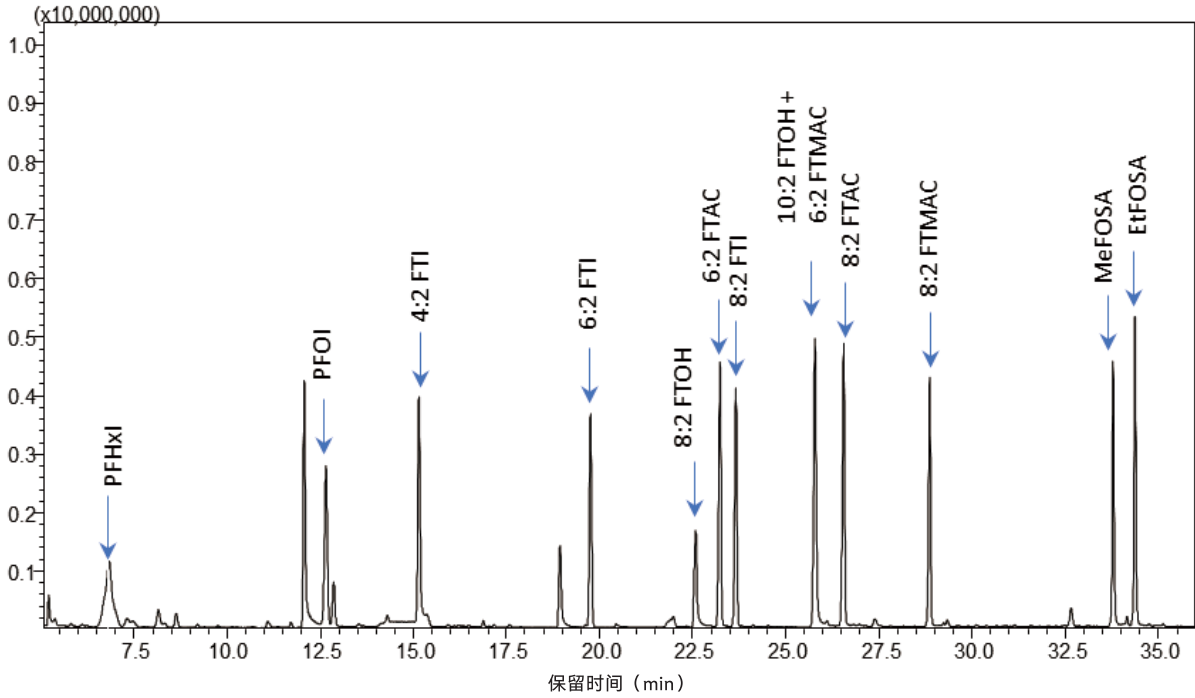


图 3: 13 种目标 PFAS 化合物的 TIC 色谱图，浓度为 5 mg/L<sup>2</sup>

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 列出了目标 PFAS 的仪器方法的优化参数。表 3 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 3 还列出了用于每种化合物的相关内标。

表 2: GC/MS/MS 和 HS-SPME 操作条件。

气相色谱	Nexis GC-2030
进样模式	不分流
载气	氦气
进样口温度 (°C)	240
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: 45
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)
质谱仪	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	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
孵育时间 (min)	5
萃取时间 (min)	30
解析时间 (min)	7
搅拌速度 (rpm)	300
萃取温度 (°C)	50
样本体积 (mL)	10
解析温度 (°C)	240
样品含盐度	2% NaCl (w/v)

表 3: 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	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	PFHxl	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 <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	22.4	98.0>69.0	15	131.1>81.1	15	98.00>48.1	27	1
	6:2 FTAC d <sub>3</sub>	23.1	101.1>57.1	12	101.1>45.0	9	102.00>45.0	9	2
	10:2 FTOH <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	25.6	98.0>69.0	12	131.1>81.1	12	98.00>48.1	27	3
	EtFOSA d <sub>5</sub>	34.2	113.1>81.0	6	81.0>64.0	24	450.10>69.0	27	4

### 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 μL IS 和 50 μL 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 μL 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。

## ■ 结果和讨论

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。

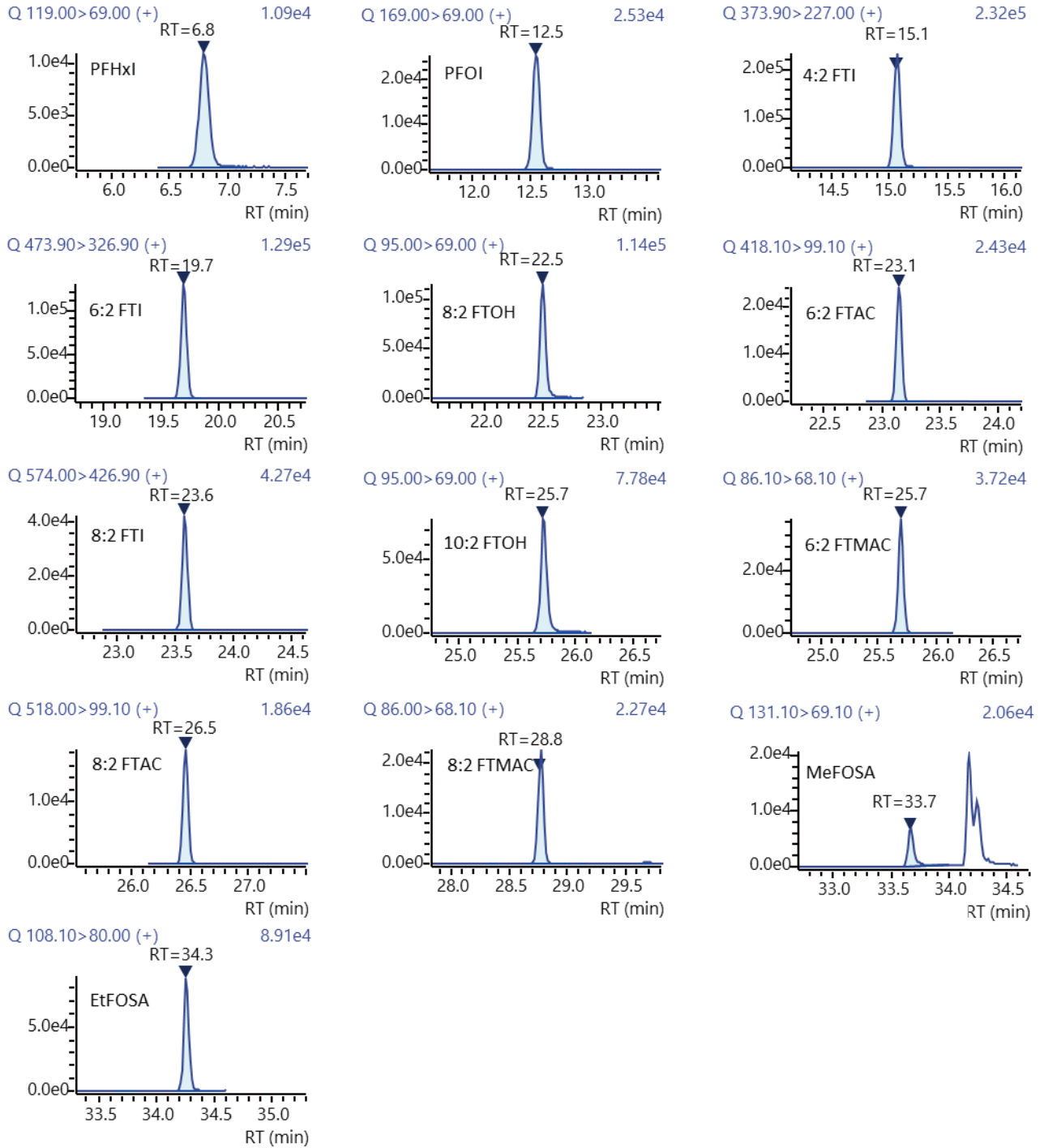


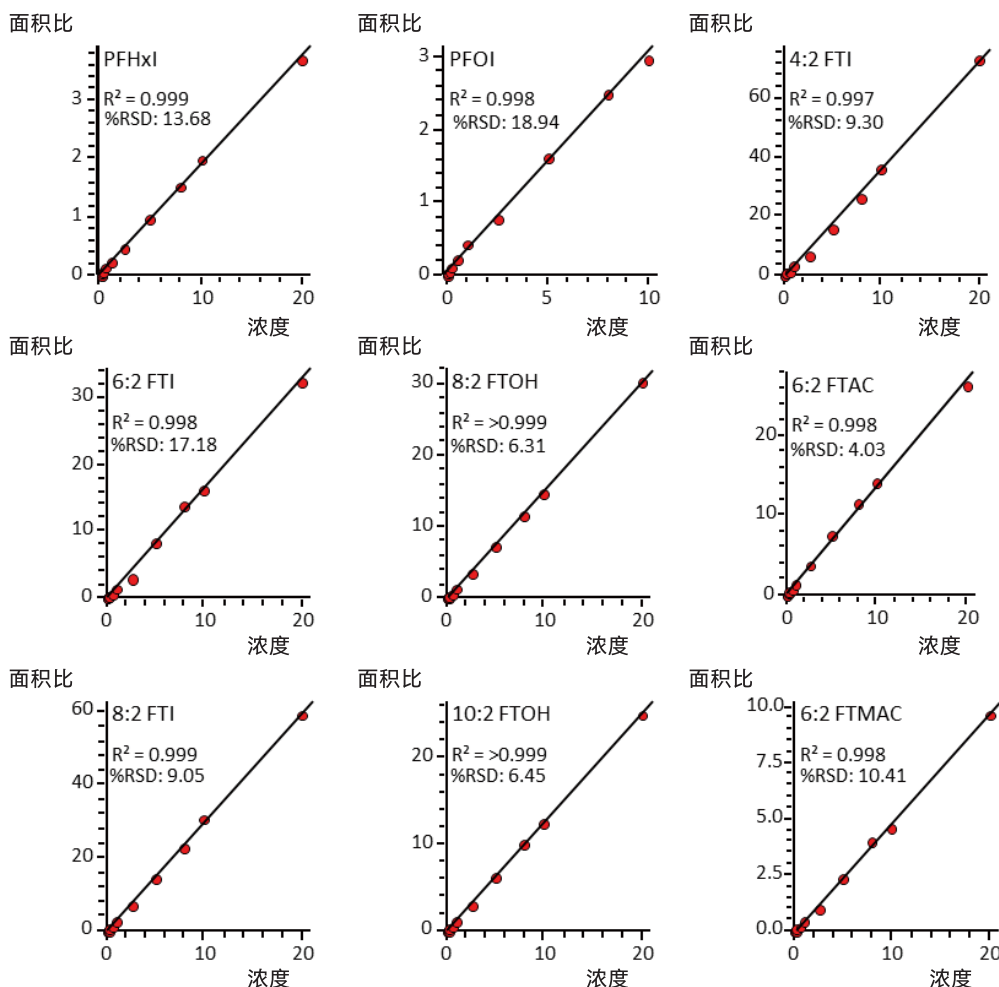
图 3: 超纯水中 100 ng/L 的目标 PFAS 化合物的 MRM 色谱图。

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 4 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 4 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 4: 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



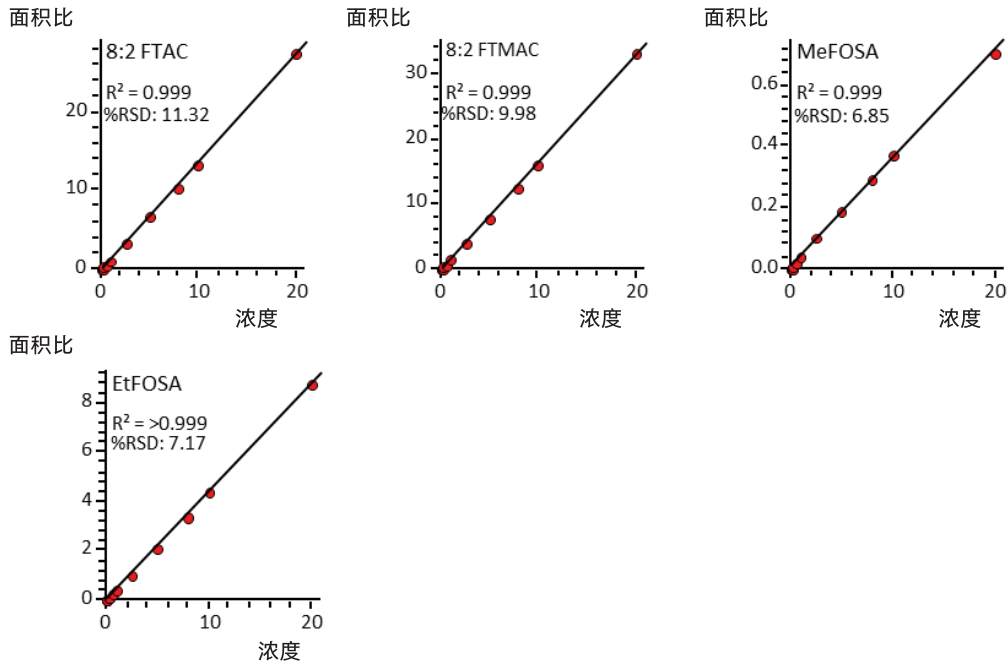


图 4: 13 种目标 PFAS 化合物的校准曲线

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。

## ■ 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. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.025>
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\\_PFAH\\_HS\\_SPME\\_GCMS.pdf \(shimadzu.com\)](#)
3. [C146-E424A Smart SPME Fibers and Arrow Selection Guide \(shimadzu.com\)](#)  
[https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim\\_document\\_file/brochures/13985/c146\\_e424.pdf](https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/13985/c146_e424.pdf)

## ■ 耗材

项目名称	项目说明	部件编号
毛细管柱	GC, SH-I-624Sil MS 毛细管, 30 m×0.25 mm 内径 ×1.40 um	221-75962-30
SPME 进样口衬管	岛津 GC 去活化用 SPME 衬管 0.75mm×5.0×95, 5 包 (Restek)	REST-22279
顶空样品瓶	20 mL 磁性螺旋盖透明顶空样本瓶套装	220-97331-16
液体进样样品瓶	带盖子和隔膜的 1.5 mL 琥珀色玻璃瓶	220-97331-31
甲醇	甲醇, LCMS Honeywell Chromasolv (R) ; 99.9%	220-91545-11
超纯水	水, LCMS Honeywell Chromasolv (R) ; 99.9%	220-91545-12
SPME 纤维	SPME 纤维组件 (DVB/CAR/PDMS) (Millipore Sigma)	57298-U
氯甲烷	氯甲烷 (GCResolv™) Fisher Chemical (Fisher Scientific)	D154-4

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司  
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2024 年 3 月