

Online SPE-LC-MS/MS联用分析饮用水中全氟化合物

LCMSMS-917

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 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 μ 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 μ 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

MRM 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-perfluorous nonenoxybenzenesulfonate	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-Methylperfluorooctanesulfon- amide	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	

■ 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 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。

■ 实验结果

3.1 色谱图

43 种全氟化合物和内标的色谱图如如图 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。

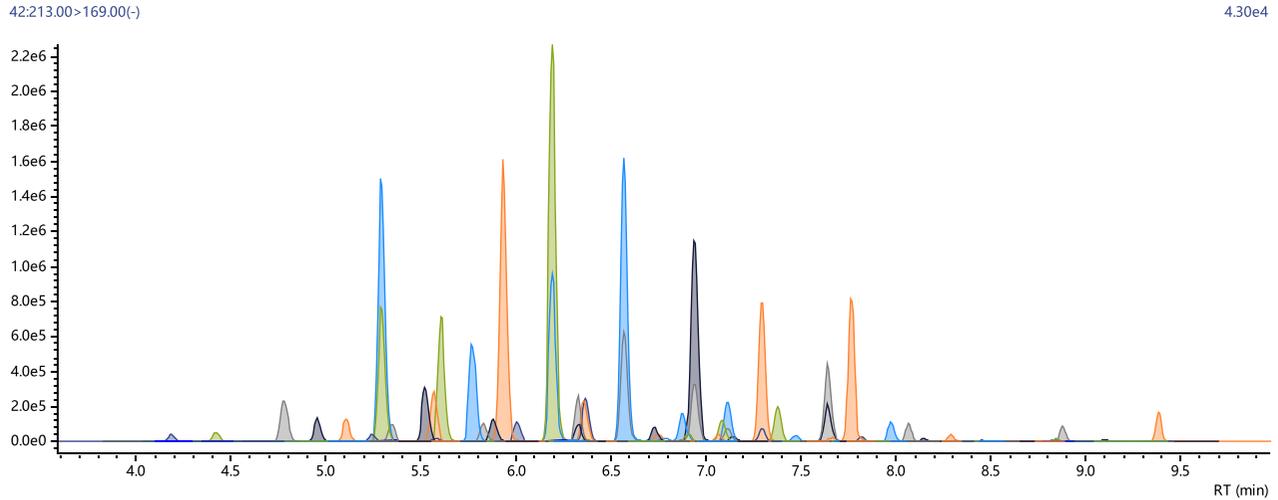
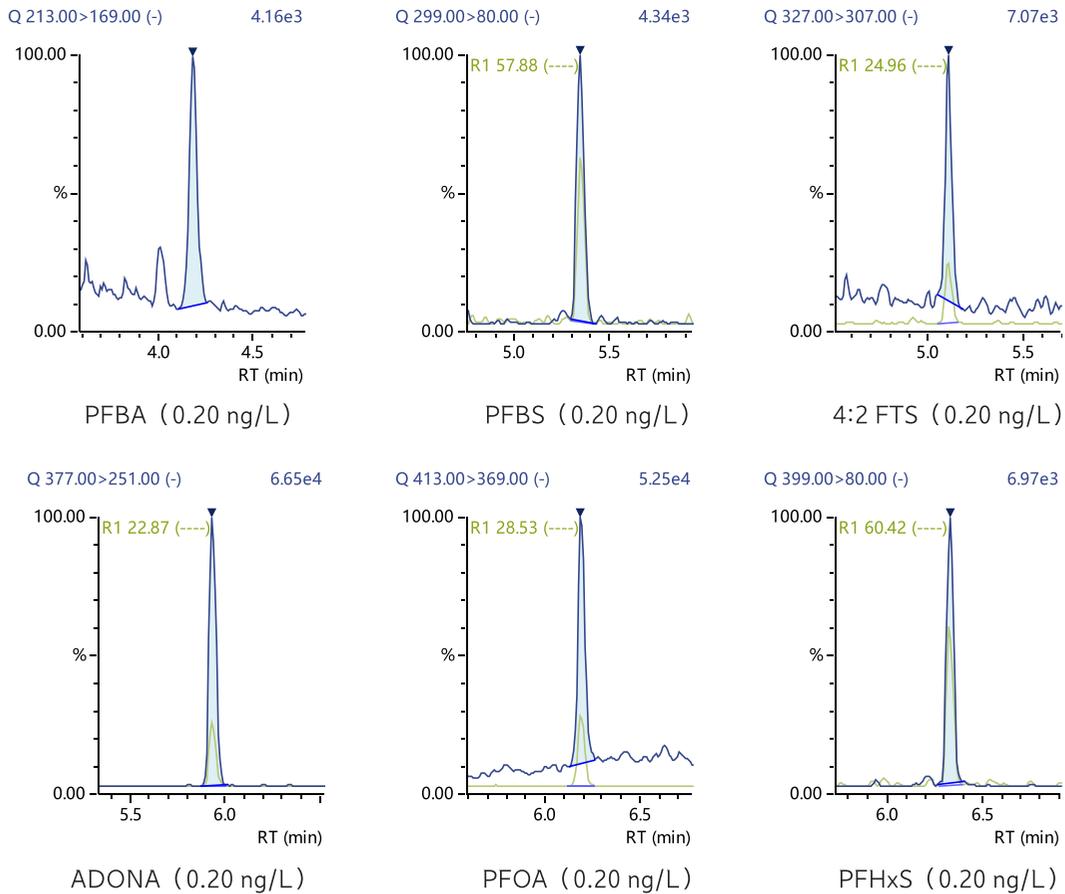


图 1 全氟化合物标准溶液色谱图 (5.0 ng/L)



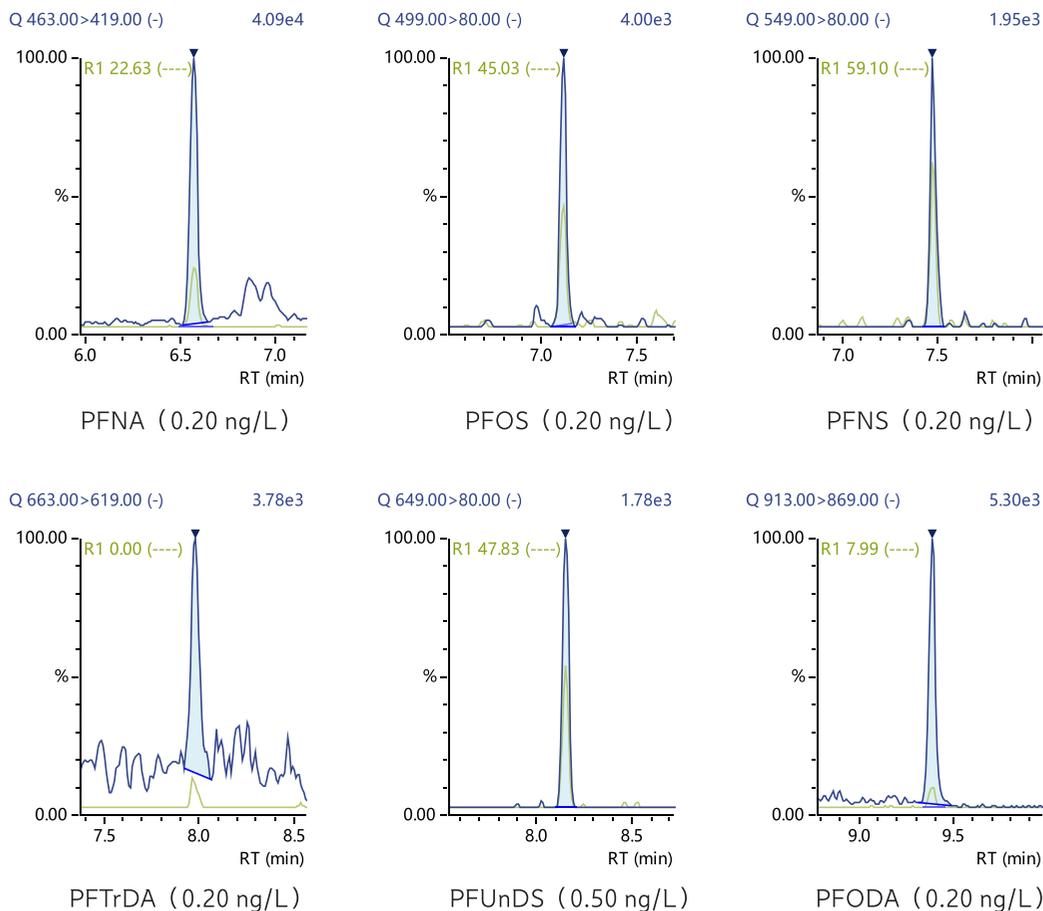


图 2 部分目标分析物在线定量下限的色谱图

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 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	0.2-100	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	PFUnDA	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	PFD _o DA	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	PFT _r DA	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	PFUnDS	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	FHxSA	0.069	11.21	0.041	6.06
10	6:2 FTCA	0.076	3.94	0.045	5.37	32	6:2 CIPFAES	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	PFD _o DA	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	PFT _r DA	0.055	6.83	0.039	19.5
15	6:2 FTS	0.079	3.04	0.039	4.88	37	8:2 CIPFAES	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

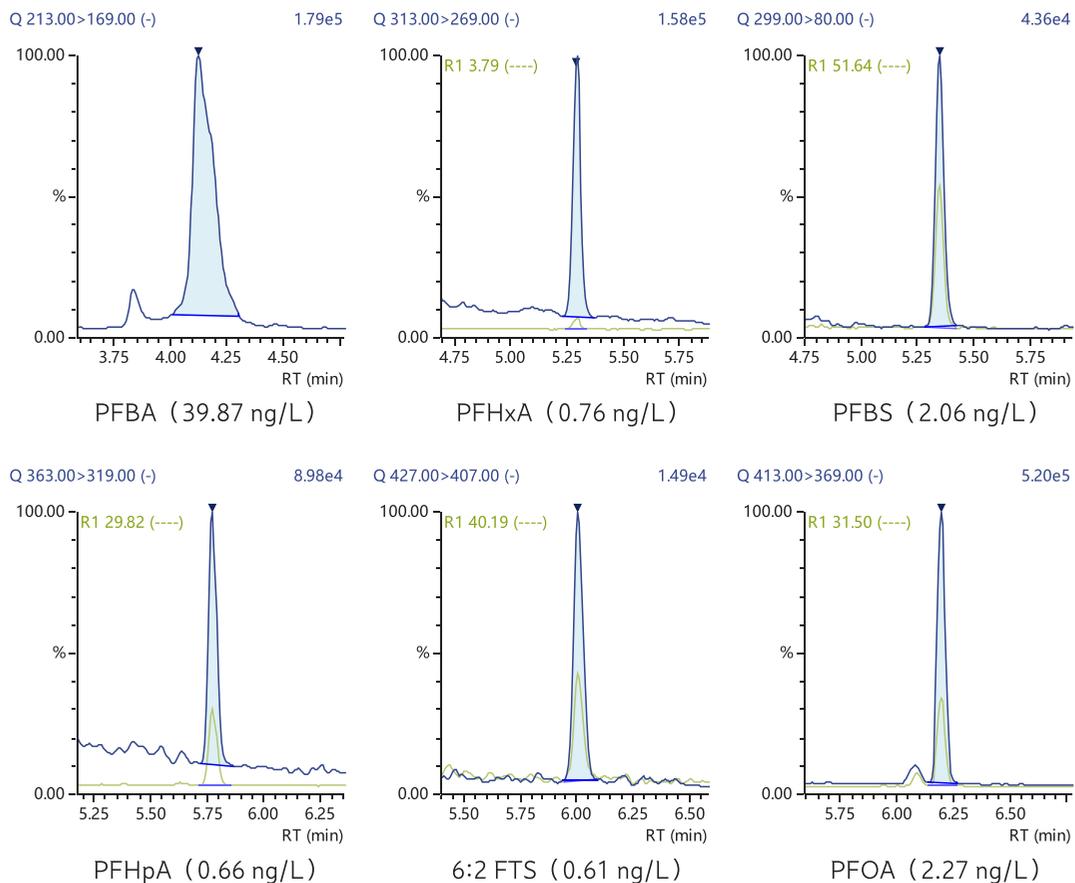
18	PFHxS	0.075	2.53	0.037	7.15	40	PFTeDA	0.054	9.07	0.044	10.72
19	8:2 FTCA	0.081	6.68	0.032	14.50	41	MeFOSA	0.045	4.32	0.073	11.77
20	8:2 FTUCA	0.078	5.13	0.054	8.17	42	EtFOSA	0.050	8.33	0.037	6.86
21	PFNA	0.071	3.81	0.032	5.31	43	PFODA	0.046	10.93	0.031	5.3
22	PFHpS	0.074	5.21	0.034	2.63						

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				



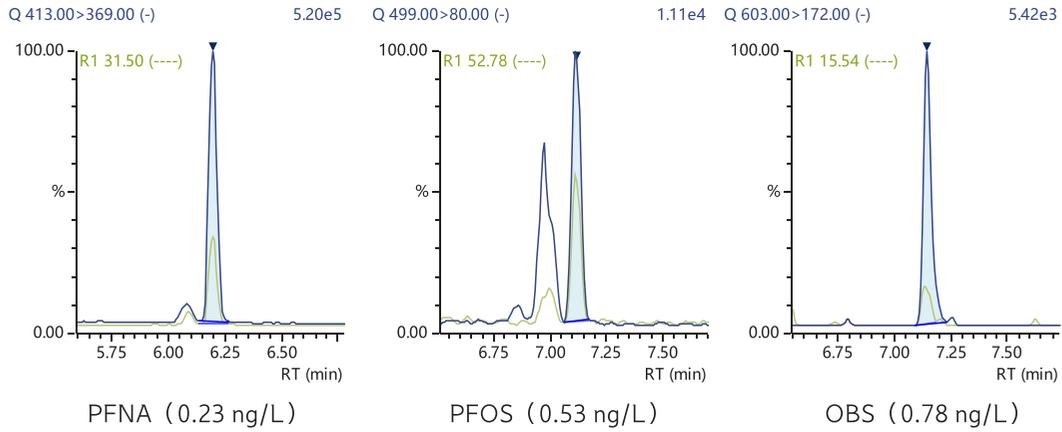


图3 自来水中检出化合物色谱图和浓度

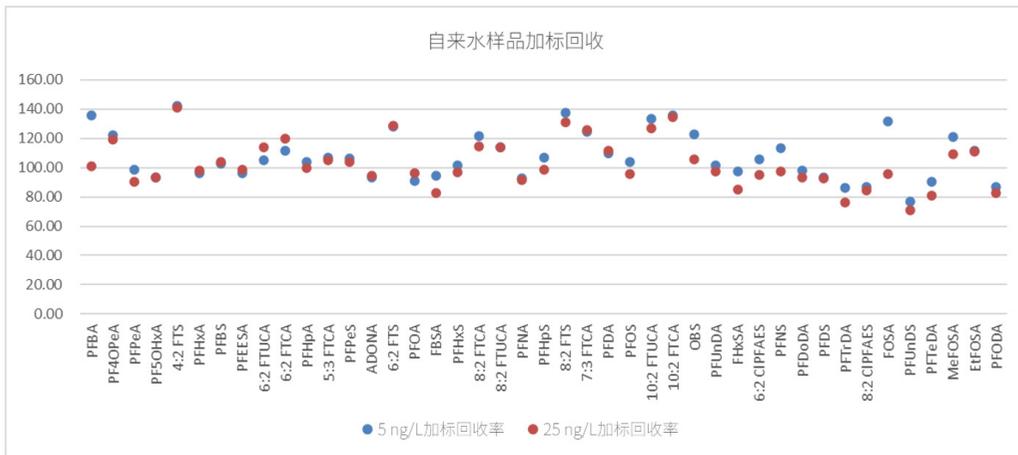


图4 自来水样品各物质加标回收结果

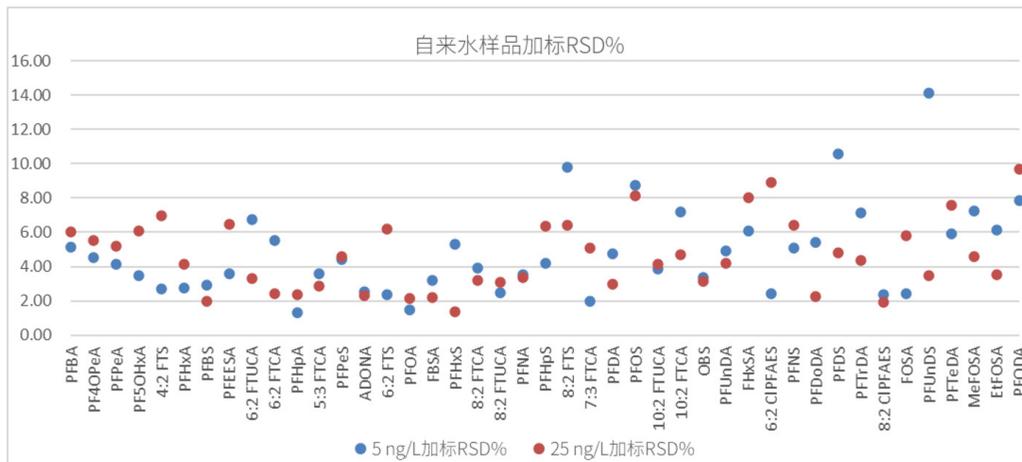


图5 自来水样品各物质加标回收 RSD% 结果

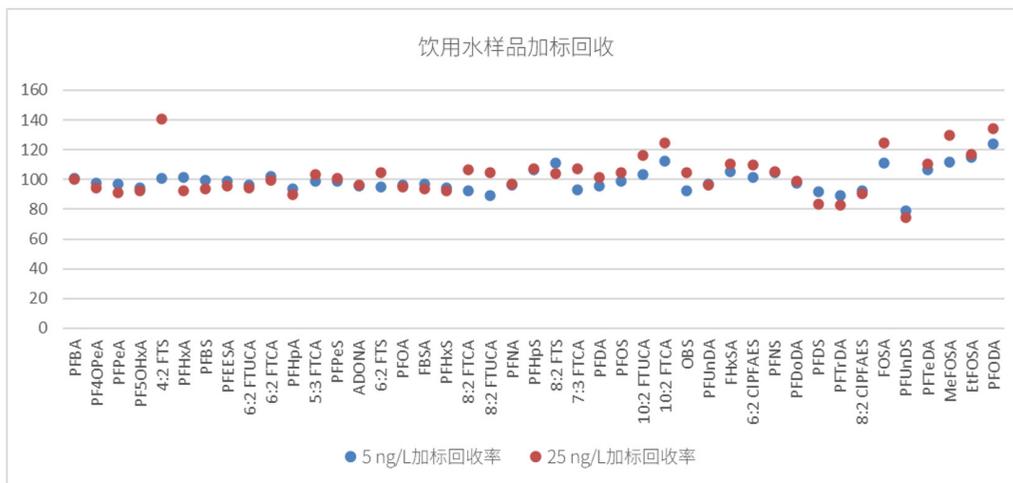


图 6 饮用水样品各物质加标回收结果

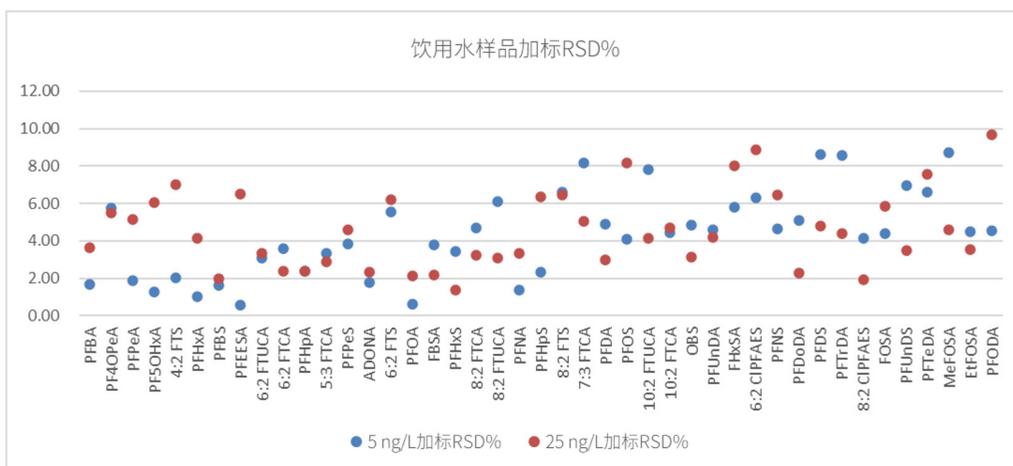


图 7 饮用水样品各物质加标回收 RSD% 结果

■ 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。

岛津应用云

