

LC-MS/MS 分析环境地表水、地下水、废水中 58 种全氟化合物 (PFAS)

LCMSMS-1103

摘要： 本文利用岛津超高效液相色谱和三重四极杆质谱仪联用系统建立了环境地表水、地下水、废水中 58 种 PFAS (含 27 种内标) 的分析方法。水质样品经过 WAX SPE 浓缩上机。方法学参数表明, 在 1-40 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内, 目标 PFAS 线性相关系数良好, 检出限在 1-4 ng/L 。地表水、地下水、废水加标回收实验中, 目标 PFAS 的平均加标回收率在 62%~140% 之间, 满足定量要求。

关键词： LC-MS/MS 全氟化合物 (PFAS) 地表水 地下水 废水

技术特点：

- ❖ 全面验证了地表水、地下水和废水中 58 种 PFAS 及替代物的分析方法, 满足标准要求。
- ❖ 本例中 PFAS 目标物覆盖全面, 包含传统全氟羧酸、全氟磺酸及新型氧杂替代物、氟调型替代物等。

全氟化合物(Per-andPolyfluoroalkylSubstances, PFAS)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, 又因具有极稳定的共价键在自然环境中不容易降解, 一旦进入人体后, 将产生潜在的蓄积毒性作用。

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。国内分析标准HJ 1333-2023 的目标物只限于 PFOS 和 PFOA; 而 DB 32/T 4004 的目标物包括PFASs和PFCA, 均未包括

传统PFAS替代物, 且只适用于地表水的测定。2024 年底, 北京市环境科学学会发布了T/BSES 002-2024 《水质 全氟和多氟烷基化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》标准, 该标准适用于地表水、地下水和废水中31种PFAS及替代物的分析, 发布时是国内覆盖PFAS目标物最多的环境水质行业标准, 适用于水质PFAS污染的全面筛查与评估。

岛津参与了T/BSES 002-2024《水质 全氟和多氟烷基化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》的方法验证, 利用岛津超高效液相系统与三重四极杆质谱仪联用, 建立环境水中58种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

本实验使用超高效液相色谱系统和三重四极杆质谱LCMS-8050, 具体配置如下:

系统控制器：	CBM-20A	输液泵：	LC-30AD×2
自动进样器：	SIL-30ACMP	柱温箱：	CTO-30A
色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.128	质谱仪：	LCMS-8050

1.2 分析条件

液相色谱条件

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 -2 mM 乙酸铵甲醇
流 速 : 0.3 mL/min 柱 温 : 40°C
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 B 浓度 (%)
2.00	0.3	45
12.00	0.3	90
15.00	0.3	90
15.00	0.3	15
18.00	0.3	Stop

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
喷雾针位置 : +1 mm MRM 参 数 : 见表 2

表 2 58 种 PFAS(含 27 种内标) MRM 参数

ID	化合物	MRM 离子对 1	MRM 离子对 2	样品类型	内标
1	PFBA	213.00>169.00	----*	目标	M4PFBA
2	PFPeA	263.00>219.00	263.00>69.00	目标	M5PFPeA
3	PFHxA	313.00>269.00	313.00>119.00	目标	M5PFHxA
4	PFHpA	363.00>319.00	363.00>169.00	目标	M4PFHpA
5	PFOA	413.00>369.00	413.00>169.00	目标	M8PFOA
6	PFNA	463.00>419.00	463.00>219.00	目标	M9PFNA
7	PFDA	513.00>469.00	513.00>219.00	目标	M6PFDA
8	PFUnDA	563.00>519.00	563.00>269.00	目标	M2PFDoDA
9	PFDoDA	613.00>569.00	613.00>269.00	目标	M2PFDoDA
10	PFTTrDA	663.00>619.00	663.00>269.00	目标	M6PFDA
11	PFTeDA	713.00>669.00	713.00>369.00	目标	M2PFTeDA
12	PFHxDA	813.00>769.00	813.00>369.00	目标	M2PFHxDA
13	PFODA	913.00>869.00	913.00>369.00	目标	M2PFHxDA
14	PFBS	299.00>80.00	299.00>99.00	目标	M3PFBS
15	PFPeS	349.00>80.00	349.00>99.00	目标	M3PFBS
16	PFHxS	399.00>80.00	399.00>99.00	目标	M3PFHxS

17	PFHpS	449.00>80.00	449.00>99.00	目标	M3PFHxS
18	PFOS	499.00>80.00	499.00>99.00	目标	M8PFOS
19	PFNS	549.00>80.00	549.00>99.00	目标	M8PFOS
20	PFDS	599.00>80.00	599.00>99.00	目标	M8PFOS
21	PFUnDS	649.00>80.00	649.00>99.00	目标	M3PFHxS
22	PFDoDS	699.00>80.00	699.00>99.00	目标	M8PFOS
23	HFPO-DA	285.00>169.00	329.00>285.00	目标	M3HFPODA
24	NaDONA	377.00>251.00	377.00>85.00	目标	M3PFHxS
25	6:2 CIPFAES (9CI-PF3ONS)	531.00>351.00	531.00>83.00	目标	M26:2 FTS
26	4:2 FTS	327.00>307.00	327.00>81.00	目标	M28:2 FTS
27	6:2 FTS	427.00>407.00	427.00>81.00	目标	M26:2 FTS
28	8:2 FTS	527.00>507.00	527.00>81.00	目标	M28:2 FTS
29	FOSA(PFOSA)	498.00>78.00	498.00>169.00	目标	M3MeFOSA
30	N-Me-FOSAA	570.00>419.00	570.00>483.00	目标	M3MeFOSAA
31	N-Et-FOSAA	584.00>419.00	584.00>526.00	目标	M3MeFOSA
32	M4PFBA	217.00>172.00	----	提取内标	
33	M5PFPeA	268.00>223.00	268.00>70.00	提取内标	
34	M5PFHxA	318.00>273.00	318.00>120.00	提取内标	
35	M4PFHpA	367.00>322.00	367.00>169.00	提取内标	
36	M8PFOA	421.00>376.00	421.00>172.00	提取内标	
37	M9PFNA	472.00>427.00	472.00>226.00	提取内标	
38	M6PFDA	519.00>474.00	519.00>219.00	提取内标	
39	M7PFUnDA	570.00>525.00	570.00>270.00	提取内标	
40	M2PFDoDA	615.00>570.00	615.00>269.00	提取内标	
41	M2PFTeDA	715.00>670.00	715.00>369.00	提取内标	
42	M2PFHxDA	815.00>770.00	815.00>369.00	提取内标	
43	M3PFBS	302.00>80.00	302.00>99.00	提取内标	
44	M3PFHxS	402.00>80.00	402.00>99.00	提取内标	
45	M8PFOS	507.00>80.00	507.00>99.00	提取内标	
46	M8FOSA	506.00>78.00	506.00>172.00	提取内标	
47	M2 4:2 FTS	329.00>308.95	329.00>80.95	提取内标	
48	M26:2 FTS	429.00>409.00	429.00>81.00	提取内标	
49	M28:2 FTS	529.00>509.00	529.00>81.00	提取内标	
50	M3HFPODA	287.00>169.00	332.00>287.00	提取内标	
51	M3HFPODA	287.00>169.00	332.00>287.00	提取内标	

52	M3PFBA	216.00>172.00	----	进样内标
53	M2PFHxA	315.00>270.00	315.00>119.00	进样内标
54	M4PFHxS	403.00>84.00	403.00>103.00	进样内标
55	M4PFOA	417.00>372.00	417.00>169.00	进样内标
56	M5PFNA	468.00>423.00	468.00>219.00	进样内标
57	M2PFDA	515.00>470.00	515.00>219.00	进样内标
58	M4PFOS	503.00>80.00	503.00>99.00	进样内标

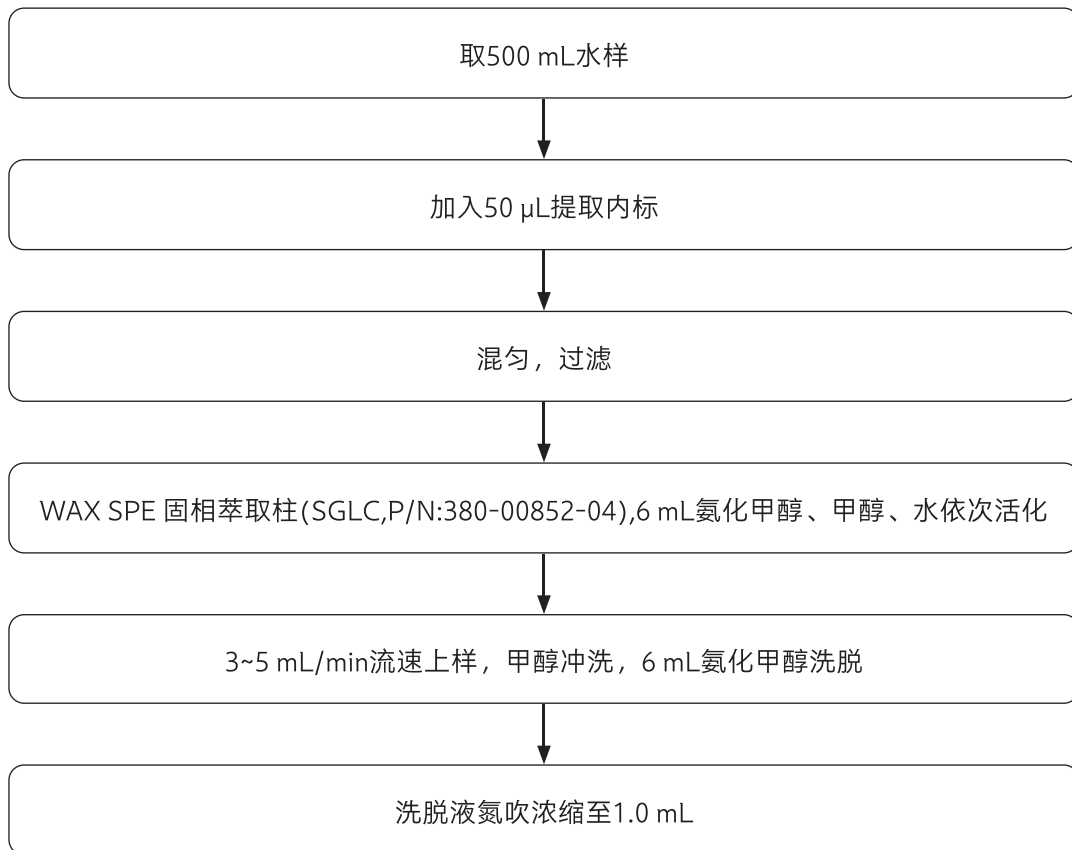
* “----” 表示无或不适用

■ 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 水样样品前处理



■ 实验结果

3.1 色谱图

58种PFAS (含27种内标) 色谱图如图1所示, PFAS的峰形和分离度均表现良好。

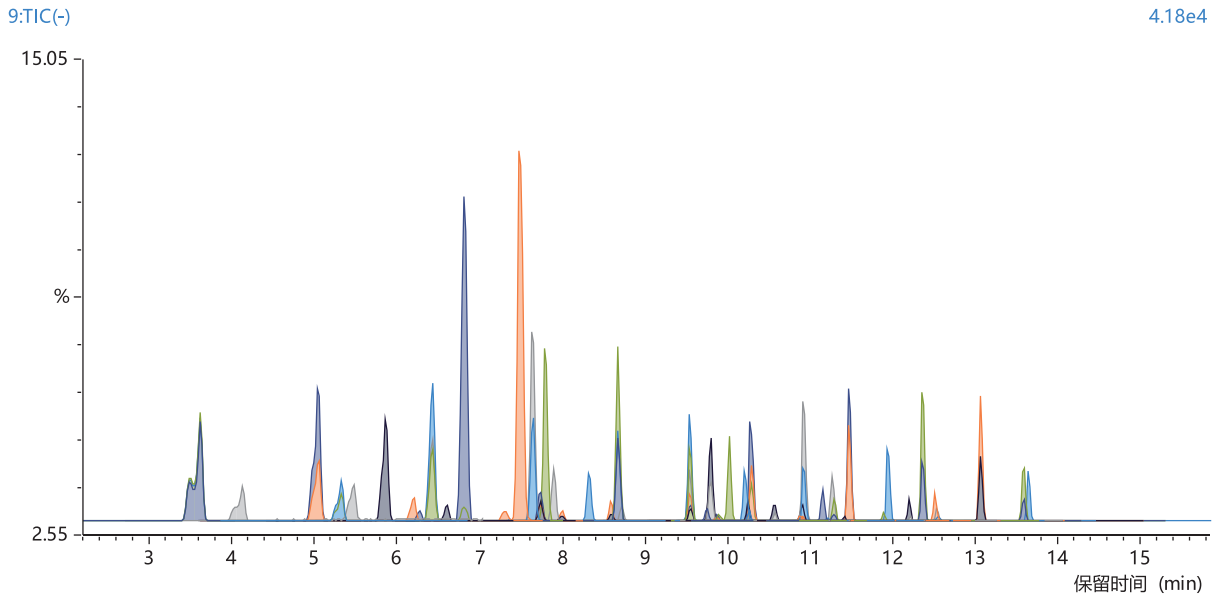
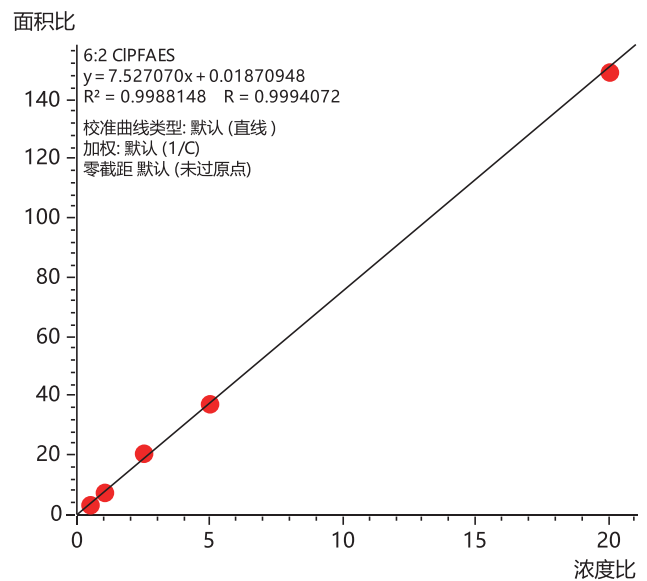
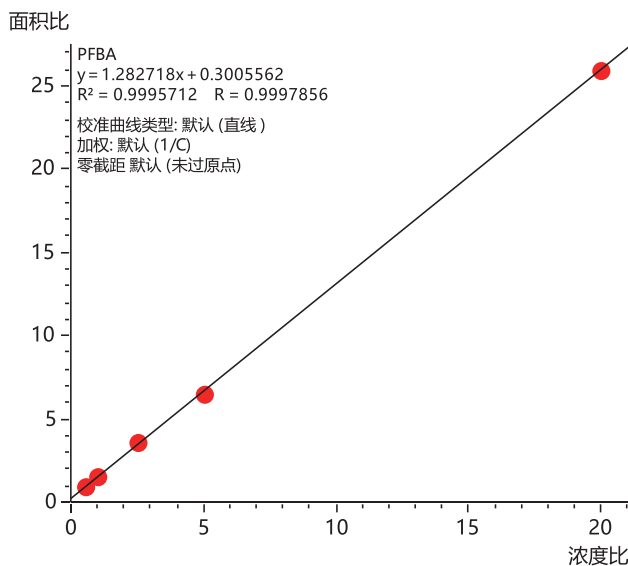


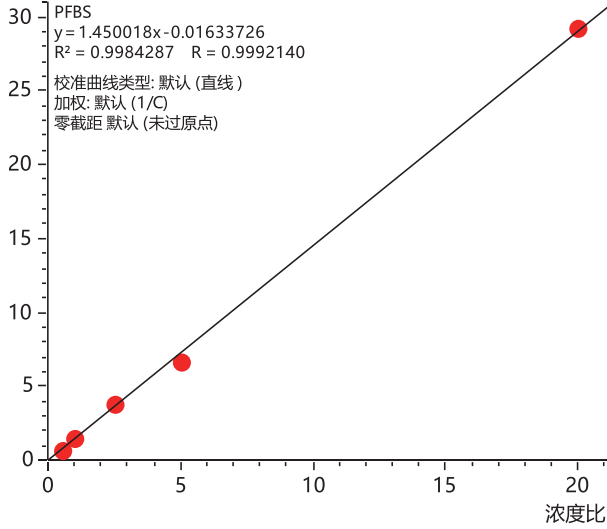
图1 PFAS 标准溶液色谱图 (1 µg/L)

3.2 校准曲线

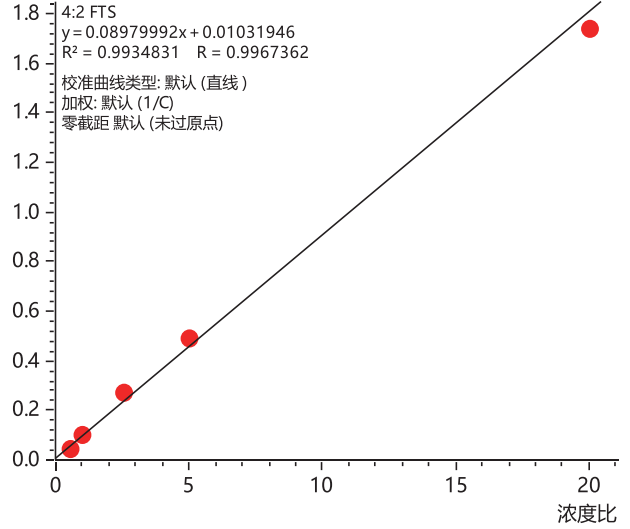
配制系列浓度的标准溶液, 采用内标法定量, 以化合物浓度与内标浓度比为横坐标, 化合物峰面积与内标峰面积比为纵坐标, 绘制校准曲线。在1-40 µg/L范围内, 各化合物的校准曲线相关系数 $R \geq 0.995$, 线性范围和准确度等见表3。



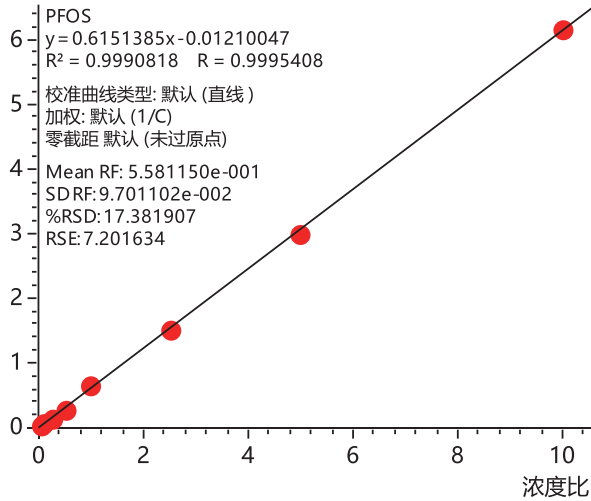
面积比



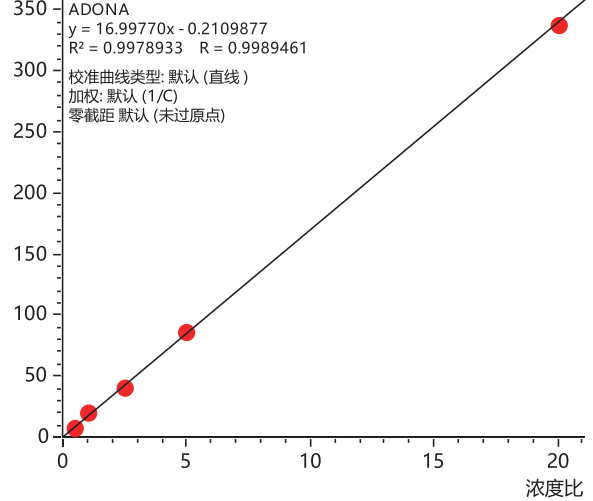
面积比



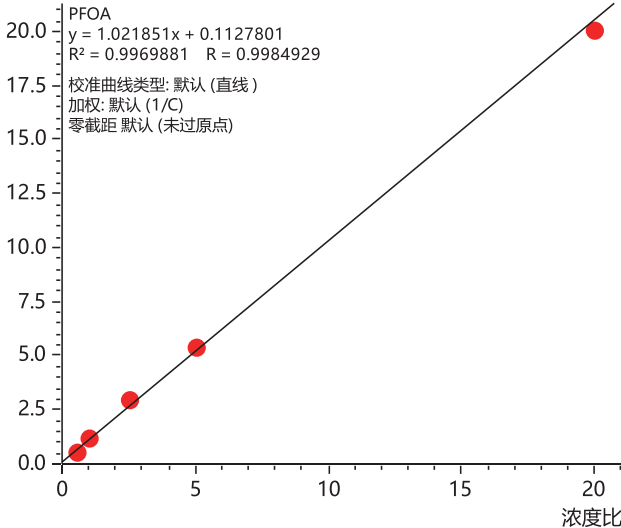
面积比



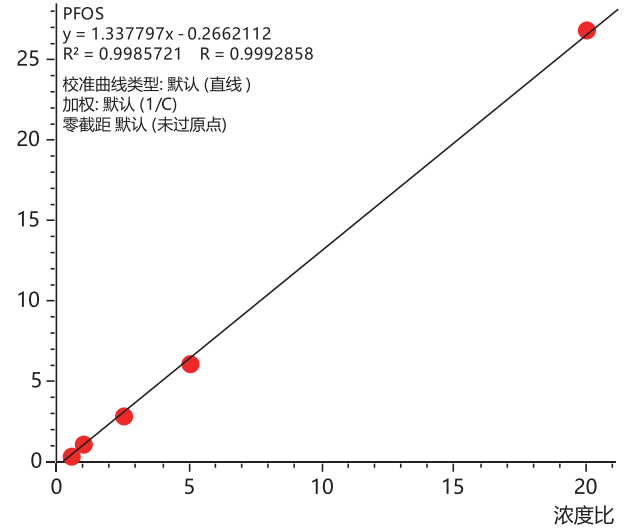
面积比



面积比



面积比



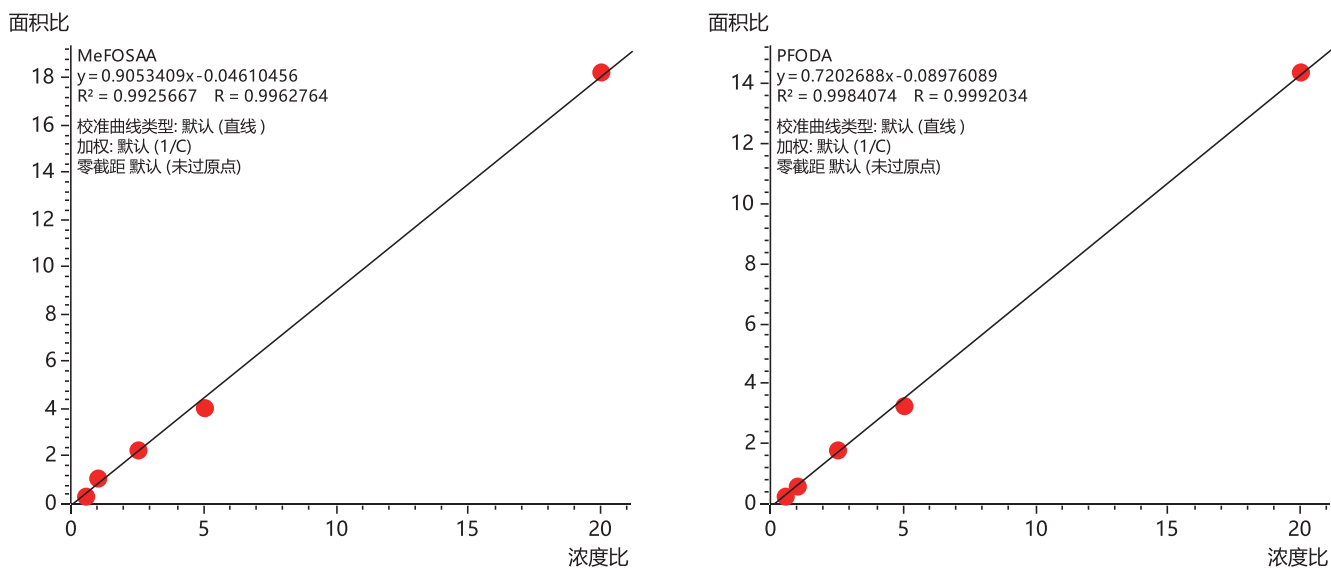


图 2 校准曲线 (部分)

表 3 校准曲线结果

ID	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 R	精密度 %	ID	化合物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 R	精密度 %
1	PFBA	1-40	0.9998	95.25-104.18	17	PFHpS	1-40	0.9958	81.82-129.90
2	PFPeA	1-40	0.9995	91.90-106.08	18	PFOS	1-40	0.9993	92.26-105.51
3	PFHxA	1-40	0.9994	87.94-111.17	19	PFNS	1-40	0.9982	83.13-112.67
4	PFHpA	1-40	0.9998	96.47-105.09	20	PFDS	1-40	0.9974	84.31-123.13
5	PFOA	1-40	0.9985	81.96-110.87	21	PFUnDS	1-40	0.9981	79.61-113.79
6	PFNA	1-40	0.9996	93.07-105.14	22	PFDoDS	1-40	0.9966	66.41-122.86
7	PFDA	1-40	0.9985	87.47-119.50	23	HFPODA	1-40	0.9988	88.11-118.68
8	PFUnDA	1-40	0.9976	82.29-118.05	24	ADONA	1-40	0.9989	85.69-116.90
9	PFDoDA	1-40	0.9983	81.40-111.06	25	6:2 CIPFAES	1-40	0.9994	90.67-108.91
10	PFTTrDA	1-40	0.9964	70.73-119.04	26	4:2 FTS	1-40	0.9967	77.81-116.49
11	PFTeDA	1-40	0.9997	95.06-102.49	27	6:2 FTS	1-40	0.9993	90.33-109.24
12	PFHxDA	1-40	0.9983	84.08-108.26	28	8:2 FTS	1-40	0.9977	84.22-111.20
13	PFODA	1-40	0.9992	94.08-107.29	29	FOSA	1-40	0.9968	74.32-110.36
14	PFBS	1-40	0.9992	92.93-104.99	30	MeFOSAA	1-40	0.9963	76.70-129.73
15	PFPeS	1-40	0.9966	86.99-119.73	31	EtFOSAA	1-40	0.9949	68.41-124.74
16	PFHxS	1-40	0.9988	82.55-119.51					

3.3 检出限

取浓度为2.0 μg/L标准曲线溶液, 连续进样7针, 考察仪器精密度。测定化合物浓度的标准偏差SD, 检出限=3.143×SD。结果如下图, 检出限1-4 ng/L。

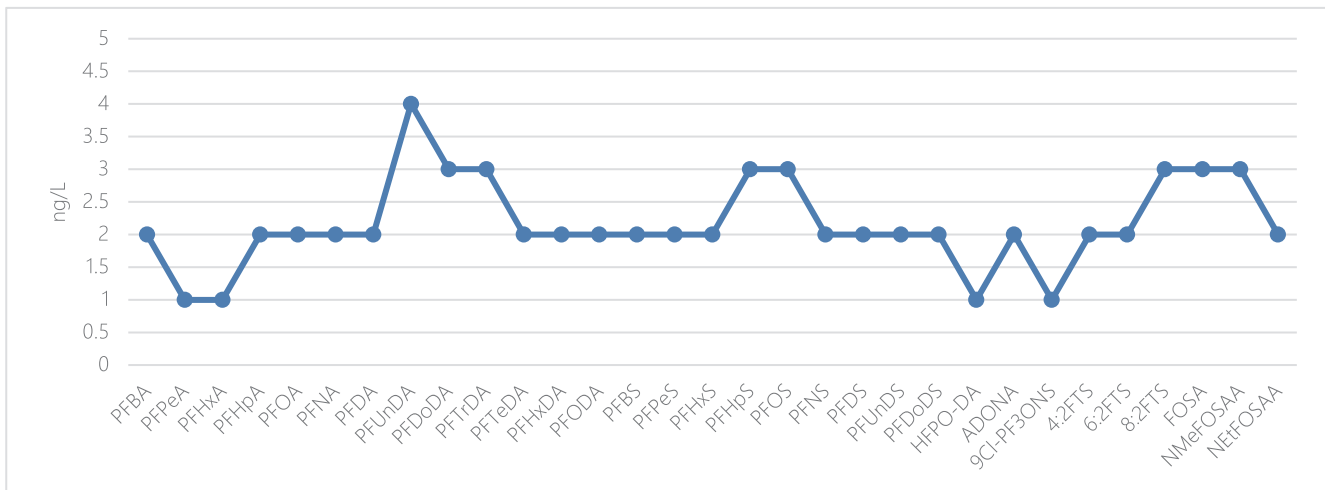


图3 检出限

3.4 加标回收率

选取地下水作为低浓度实际加标样品, 加标浓度为5.0 ng/L; 选取地表水作为中浓度实际加标样品, 加标浓度为10.0 ng/L; 选取工业废水作为高浓度实际加标样品, 加标浓度为50.0 ng/L。计算加标回收率, 平均加标回收率在62%~140%之间, 见下图4。

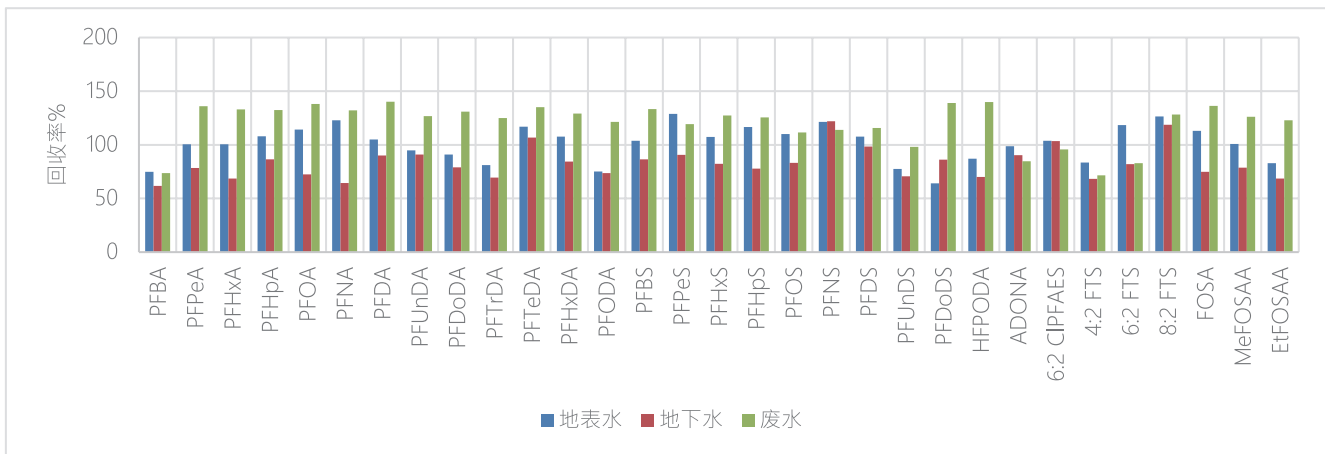


图4 加标回收率

■ 结论

本文利用岛津三重四极杆质谱仪LCMS-8050系统,建立了一种可靠的水质中全氟化合物的分析方法。SPE样品前处理净化效果稳定,过程简单快速、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

