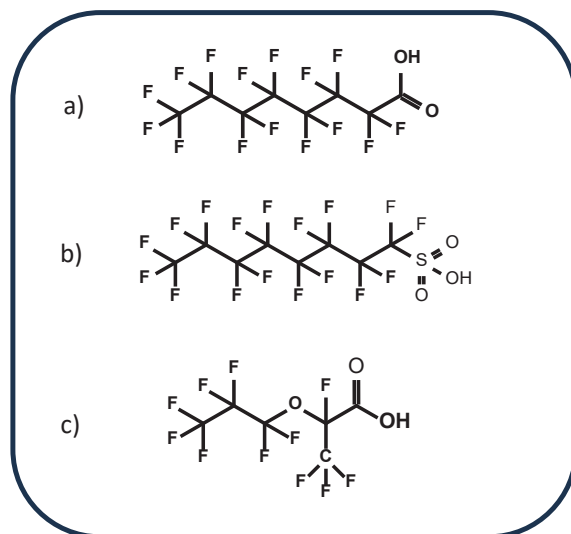


环境

直接进样省去大量样品前处理，降低污染风险，显著提升实验室通量。不过，将高盐度样品直接注入 LC-MS/MS 系统，也带来了盐负荷与仪器耐用性方面的挑战。

本研究以岛津 Nexera™ LC-40 系列超高效液相色谱系统搭配 LCMS 8060RX (图 2)，建立海水中 PFAS 检测，LC-MS/MS 直接进样方法，兼具快速、稳定、灵敏的特点，同时保持可靠的分析性能。



a) 全氟辛酸 (PFOA), b) 全氟辛烷磺酸 (PFOS),
c) 六氟环氧丙烷二聚酸 (GenX)

2. 材料与方法

参考标准品购自惠灵顿实验室，目录编号如下：

同位素稀释标准品 PDS：- EPA-533ES

天然目标物初级稀释标准品：- EPA-533PAR

海水样品采集自当地供水机构。在 0.5 ~ 50 ng/L 浓度范围内制备校正标样，并用 LC-MS/MS 分析。采用内标校正法建立校正曲线，使用 1/x 加权线性回归，截距强制过零点。

PFAS 污染可能来源于常用实验室材料，包括某些移液器吸头、便利贴、含低密度聚乙烯或聚四氟乙烯（特氟龙）的样品瓶盖以及各种塑料耗材。为尽量减少这些不可避免来源的背景污染，Nexera LC-40 系统配备了无 PFAS 组件套件，含无 PFAS 流动相管路、无 PFAS 在线过滤器及延迟柱。延迟柱能有效分离来自液相系统与实验室材料的背景 PFAS 与样品中的 PFAS，从而提升分析准确度与痕量定量的可信度。该系统用于海水中 PFAS 的定性鉴别和定量分析。

分析方法基于岛津《饮用水中 PFAS 的 LC/MS/MS 方法包》开发，该方案包为天然及同位素标记的 PFAS 化合物提供了优化采集参数。数据采集和处理使用 LabSolutions Insight™ 软件完成，可高效定量，并简捷评估方法性能（含校正与验证参数）。

2.1. 样品前处理

取 600 µL 海水样品等分试样直接转移至无 PFAS 样品瓶中，与 400 µL 酸化有机试剂混合（试剂含 25 ng/L 同位素标记内标）。将混合物涡旋振荡 5 分钟，无需进一步样品前处理即可直接进样至 LC-MS/MS 系统。

有机溶剂与海水的比例对于保持样品稳定性至关重要。有机溶剂比例过高，混合瞬间或自动进样器低温存放过程，会导致盐析出，进而影响分析性能与系统耐用性。

通过向海水样品加标评估方法性能：全部 25 种 PFAS 目标物分别在 2、5、10 ng/L 三个浓度水平下进行。校正标样在 0.5–50 ng/L 浓度范围内制备，标准溶液的水与有机溶剂比例与样品一致，以保证基质匹配。分析条件汇总见表 1。



图 2 岛津 LCMS-8060RX

2.2. 分析条件

表 1 LC-MS/MS 分析条件

LC	
固定相	: Shim-pack GIST-HP C18 75 mm x 3 mm, 2 µm C18 (部件号 227-30002-03)
流速	: 0.4 mL/min
流动相 A	: 10 mM 乙酸铵水溶液 + 0.1% 甲酸
流动相 B	: 甲醇
梯度程序	: 改良梯度程序以去除盐分。
运行时间	: 16 min
进样量	: 50 µL（与水共进样）
柱温箱温度	: 45 °C
MS	
电离方式	: 加热电喷雾电离（Heated-ESI）
接口温度	: 100 °C
雾化气流量	: 3 L/min
加热气流量	: 15 L/min
干燥气流量	: 5 L/min
DL 温度	: 150 °C
加热块温度	: 250 °C

3. 结果与讨论

3.1. 海水直接进样的盐管理策略

海水直接进样面临的主要挑战是其高含盐量，通常为 3–4%（w/v）。当海水直接引入 LC-MS/MS 系统时，溶解盐随 LC 系统被输送至电喷雾电离（ESI）源。电离过程中流动相蒸发，非挥发性盐则沉积在电喷雾毛细管及其他离子源部件上。这种盐沉积会降低电离效率，增加仪器维护频率，并对分析灵敏度和系统耐用性产生不利影响。即便经过样品稀释，直接进样带来的高盐负荷仅两次 50 µL 海水进样就让离子源部件出现明显盐沉积（图 3），说明直接进样分析必须有一套有效的盐管理策略。



图 3 两次海水直接进样后 LC-MS/MS
离子源各部件的盐积聚情况

为解决这一问题，首先优化色谱梯度，让极性盐基质与最先出峰的 PFAS 化合物在保留时间上充分分离。反相色谱条件下，PFAS 按疏水性保留在非极性固定相上，无机盐则因极性极强、与固定相无相互作用，在接近柱死体积处即洗脱。通过优化初始梯度条件，盐分馏分与 PFAS 目标物得以充分分离。

色谱分离完成后，在液相色谱与质谱仪之间加装 FCV-20AH₂ 流路控制阀。运行初期处于盐分洗脱窗口时，柱流出液被切向废液；盐分馏分完全洗脱后，阀门再切换，将含 PFAS 目标物的剩余液流引入质谱仪。这一阀切换策略使大部分盐基质无法进入离子源，同时保持高灵敏度，实现海水样品的稳定直接进样分析。

阀切换配置和分析工作流程如图 4 所示。

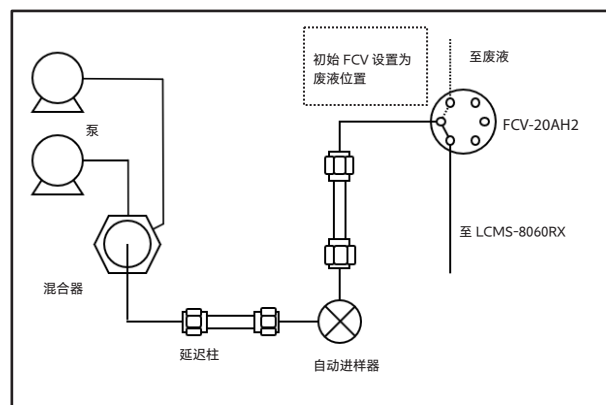


图 4 基于 FCV-20AH₂ 的海水直接进样盐分分流流程示意图

色谱梯度经过优化，盐基质与 PFAS 目标物得以完全分离。利用 LabSolutions™ 软件，FCV-20AH₂ 可按色谱时间自动切换：盐分洗脱窗口期间，柱流出液导入废液；盐分馏分完全洗脱后，液流自动导入质谱仪。这一自动阀切换策略使大部分盐基质无法进入质谱仪，同时所有目标 PFAS 化合物均能完整检出、无目标物损失。

为验证盐分洗脱曲线，在色谱运行的不同时间区间收集经 FCV-20AH₂ 分流至废液的流出液，用 Nexera 离子色谱系统分析；同时在整个废液分流期间收集一级水和海水样品作为参照，再在选定时间区间收集各废液馏分。各馏分的叠加离子色谱图见图 5。电导率曲线对比证实：无机盐在设定的废液分流窗口内即已完全洗脱，此后阀门才将液流切换至质谱仪。这些结果验证了 FCV 切换时间设定无误，确保只有含 PFAS 的馏分进入质谱仪，从而最大程度减少盐污染、提升仪器耐用性，同时保持分析灵敏度。

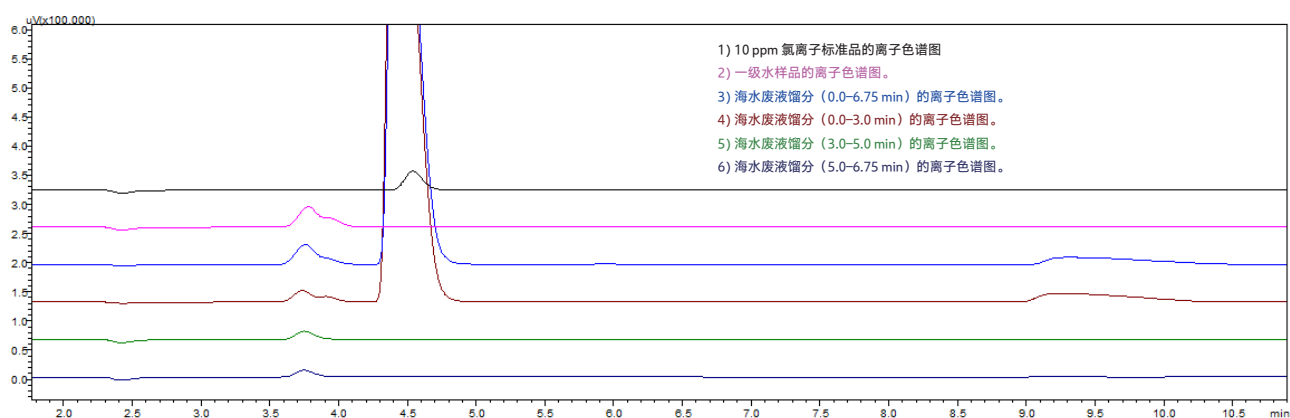


图 5 10 ppm 氯离子标准品、一级水和不同时间点废液馏分的离子色谱图叠加

3.2. 有机稀释剂的影响

进样前用有机溶剂混合物稀释海水样品，以改善目标物的溶解性及其与分析方法的兼容性。但有机溶剂比例偏高会影响早期洗脱 PFAS 化合物的色谱行为——这些目标物在此进样条件下保留弱、与固定相相互作用差，导致峰形畸变、色谱性能下降。

为此，利用岛津 SIL-40 自动进样器的“共进样”功能，在进样同时引入辅助溶剂（水），在不稀释目标物浓度的前提下降低柱入口的有效有机溶剂强度。结果，早期洗脱的 PFAS 化合物保留改善，峰形显著好转。水共进样对色谱性能的影响如图 6a 和 6b 所示。

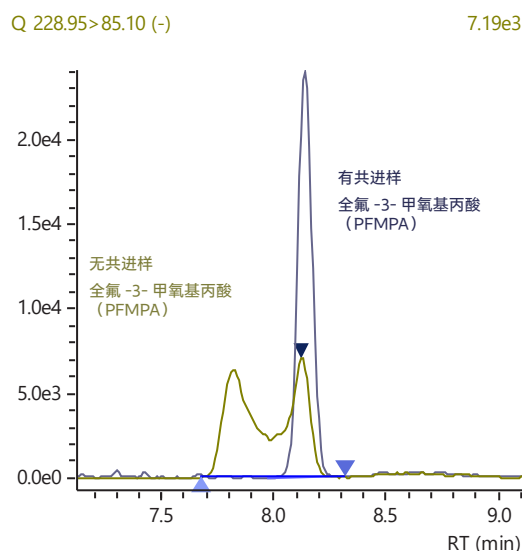


图 6a 水共进样对早洗脱化合物峰形的影响

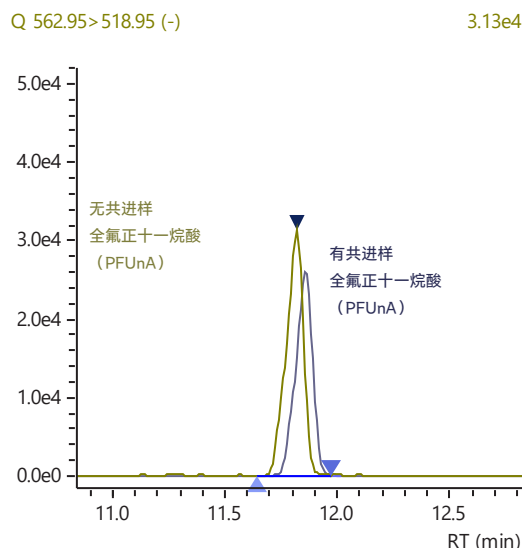


图 6b 水共进样对晚洗脱 PFAS 峰形的影响。

3.3. 线性研究

在优化的仪器配置和采集方法下，在 0.5–50 ng/L 浓度范围内建立了校准曲线。所有目标 PFAS 化合物均获得了优异的线性，相关系数 (R^2) 大于 0.99，校正准确度在 80–120% 范围内。定量采用内标校正法，以同位素标记物为内标。部分 PFAS 化合物的代表性校正曲线如图 7a 和图 7b 所示。

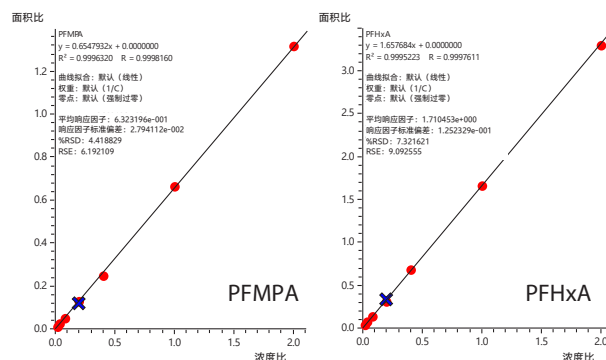


图 7a PFAS 的代表性校正曲线，
浓度范围为 0.5 ng/L 至 50 ng/L

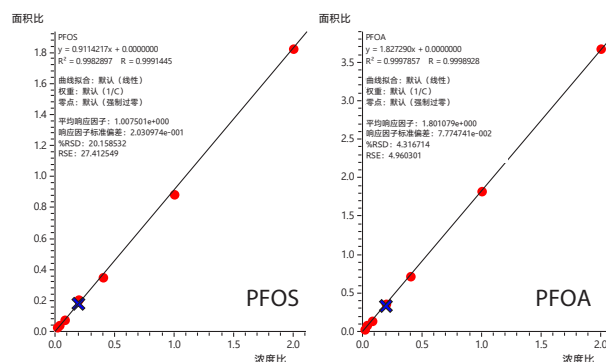


图 7b 浓度为 0.5 ~ 50 ng/L 的 PFAS
代表性校正曲线

3.4. 回收率研究

为评估所开发方法的正确度，将全部 25 种目标 PFAS 化合物按 2、5、10 ng/L 三个水平加标至海水样品中。每个加标水平用优化的直接进样 LC-MS/MS 方法平行测定 3 次，并以同位素标记内标计算回收率。

除全氟辛烷磺酸 (PFOS; 2 ng/L 时 > 120%) 和 11-氯二十氟-3-氧杂十一烷-1-磺酸盐 (11Cl-PF3OUdS; 10 ng/L 时 < 70%) 外，目标 PFAS 化合物在全部 3 个加标水平的平均回收率均在 70 ~ 120% 之间。优化的直接进样流程、色谱条件与盐管理策略有效抑制了基质效应，同时保持了稳定的分析性能。方法精密度由三次平行测定评估：25 种化合物中，20 种在 2 ng/L 加标水平下的相对标准偏差 (RSD) 低于 10%，其余 5 种低于 15%；5 和 10 ng/L 加标水平下，所有化合物的 RSD 均低于 10%，重复性优异。加标样品的回收率以统计图形式见图 8。

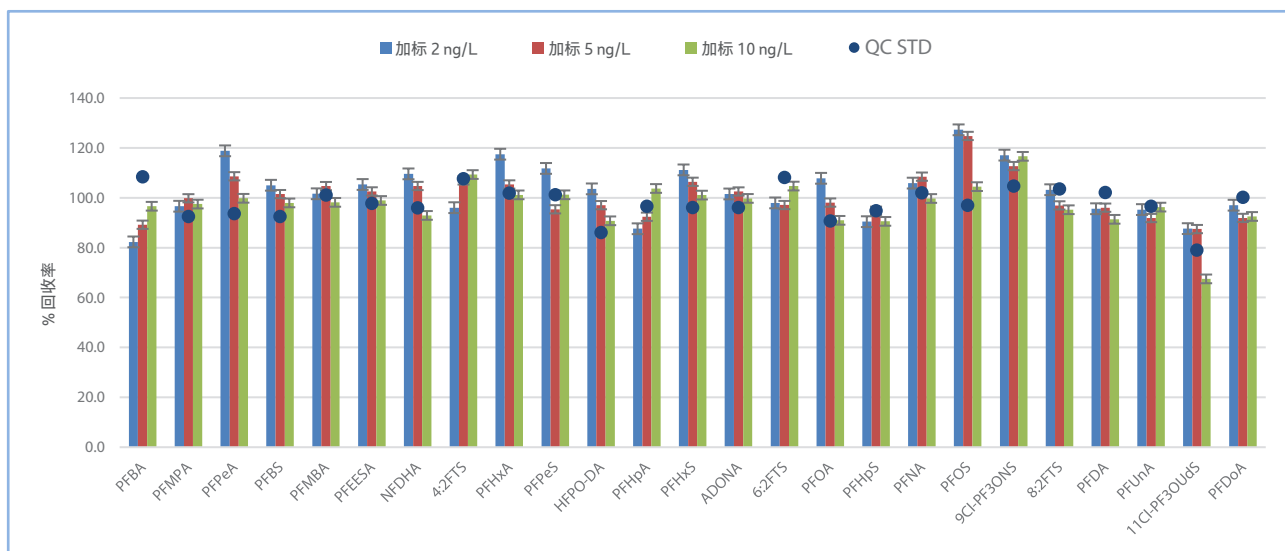


图 8 海水中 25 种 PFAS 在 2、5 和 10 ng/L 加标水平下的平均百分比回收率 (n = 3)。误差线表示三次平行测定的标准偏差。

在完成整个校准序列分析后，连续进行 7 针海水样品进样，随后进样质控标准品以评估优化方法的耐用性。尽管多次重复直接进样高盐度海水基质，ESI 离子源部件上未观察到可见的盐沉积。

这说明优化的色谱梯度、FCV 自动切换阀与水共进样的组合，有效防止了质谱仪内的盐分积聚，同时维持了稳定的分析性能。分析序列完成后 ESI 离子源部件的照片如图 9 所示。

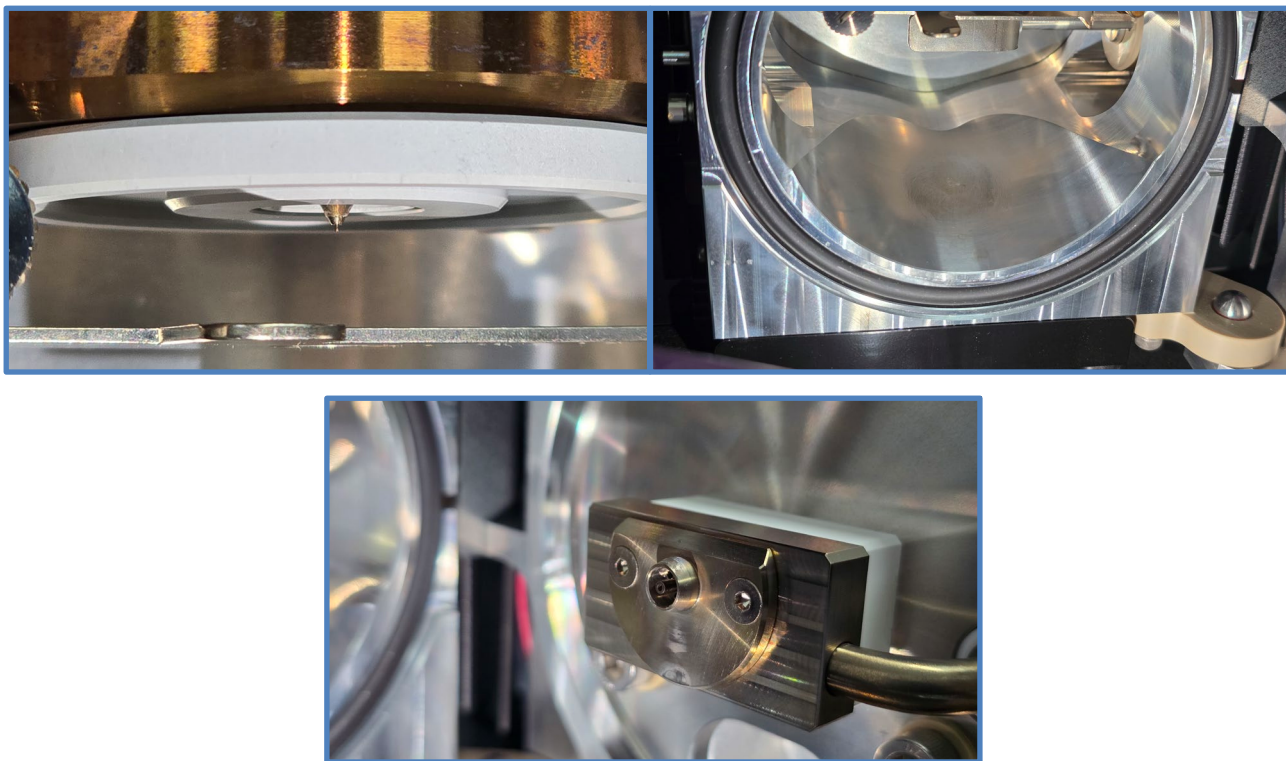


图 9 优化工作流程下连续 7 次海水直接进样后的 ESI 离子源部件

4. 最终结论

本研究以配备无 PFAS 组件套件的岛津 Nexera LC-40 系列搭配 LCMS-8060RX，成功开发了一种稳定、灵敏的海水 PFAS 直接进样 LC-MS/MS 方法，可测定海水中 25 种 PFAS 化合物。通过优化色谱梯度、FCV-20AH₂ 自动阀切换与水共进样，高盐基质得到有效管理；无 PFAS 组件套件则将 PFAS 背景污染降至最低，实现了可靠的痕量分析。

该方法省去了劳动密集的样品前处理，显著降低了传统萃取流程的 PFAS 污染风险。分析性能优异：0.5 ~ 50 ng/L 范围内校准曲线线性良好，除 PFOS（某一加标水平 > 120%）和 11Cl-PF3OUdS（某一加标水平 < 70%）外，所有目标 PFAS 化合物的回收率均在 70 ~ 120% 之间，多数化合物 RSD 低于 10%，有良好的准确度、精密度与重现性。

该工作流程为海水 PFAS 常规监测提供了一种简单、可靠、高通量的解决方案，可支持环境监测、海洋污染评估，以及海水淡化饮用水水源的监控。

5. 参考文献

1. 欧洲议会和理事会 2020 年 12 月 16 日关于人类饮用水水质的指令 (EU) 2020/2184。
2. 美国 EPA. 方法 1633A：采用 LC-MS/MS 分析水相、固体、生物固体和组织样品中的全氟和多氟烷基物质 (PFAS)。修订版 A，2024 年 12 月。

岛津应用云



Xctal 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家的商标。



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：2026 年 8 月

› 请填写调查问卷

相关产品

部分产品可能已更新为新型号。



› LCMS-TQ RX系列
三重四极杆液相色谱-串联质谱
三重四极杆液相色谱-串联质谱



› Nexera系列
超高效液相色谱仪
超高效液相色谱仪

相关解决方案

› 环境

› PFAS

› 水

› 食品和饮料

› 价格咨询

› 产品咨询

› 技术服务/
支持咨询

› 其他咨询