

LC-MS/MS 直接进样高灵敏度分析环境水中 40 种 PFAS

LCMSMS-1087

摘要：岛津 LCMS-8065XE 凭借超高灵敏度的核心优势，与直接进样模式高效联用，可在减少进样量的前提下，实现全氟和多氟烷基物质（PFAS）的快速、精准、高通量分析。本研究基于该系统建立分析方法，针对 EPA 1633 规定的环境水中 40 种痕量 PFAS 开展直接进样检测。实验结果表明，40 种目标物的线性相关系数 R 均大于 0.995，校准曲线最低浓度点为 0.2–5 ng/L，其中全氟辛酸（PFOA）、全氟辛烷磺酸（PFOS）等 19 种物质的校准曲线最低浓度点可低至 0.2 ng/L。在低、中、高三种浓度水平下重复测定 6 次，目标物保留时间和峰面积的相对标准偏差（RSD）分别小于 0.5% 和 10%，仪器精密度优异。针对复杂污水基质样品的加标回收实验显示，10 ng/L 加标水平下，扣除本底后的回收率介于 95.1%–118.9%，方法抗基质干扰能力好。

关键词：水质 污水 全氟化合物 (PFAS) 环境 LCMSMS 直接进样

技术特点：

- ❖ 免前处理直接进样，可实现 40 种 PFAS 高灵敏检测，完全满足当前环境水检测相关标准要求；
- ❖ 复杂污水基质加标回收率稳定，抗基质干扰能力强。

全氟和多氟烷基物质 (Per- and Polyfluoroalkyl Substances, 简称 PFAS) 是一类结构丰富的人工合成化学品，凭借其特殊的物理化学属性，在工业生产与民用消费品领域得到了广泛应用。但这类物质不仅在环境中极难降解，还被证实可能对健康造成潜在危害，因此已成为当前全球范围内备受关注的环境污染物之一。

在水源污染治理领域，消费者权益保护相关法规持续迭代完善，对 PFAS 检测方法的检测限提出了愈发

严苛的要求。传统的水质 PFAS 分析采用离线 SPE 浓缩，耗时且易引入二次污染，直接进样法因操作便捷、分析高效的突出特点，在 PFAS 检测中的应用普及度日益提升。

本文采用岛津的 LCMS-8065XE 系统，直接进样即可实现环境水中 40 种 PFAS (参考标准 EPA 1633) 的痕量分析，样品用量小，灵敏度较高，系统耐污染性好。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用超高效液相色谱系统 - 三重四极杆质谱仪 LCMS-8065XE，具体配置如下：

系统控制器：	CBM-40	输液泵：	LC-40DXS × 2
自动进样器：	SIL-40CXS	柱温箱：	CTO-40C
色谱工作站：	LabSolutions Ver.5.135,	质谱仪：	LCMS-8065XE
	LabSolutions Insight Ver.5.0		

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, 1.9 μm)
PN: 227-31012-05, 岛津（上海）实验器材有限公司 (SGLC)

全氟烷基 磺酸类	12	全氟丁烷磺酸	PFBS	375-73-5	299.00>80.00	299.00>99.00	¹³ C ₃ -PFBS
	13	全氟戊烷磺酸	PFPeS	2706-91-4	349.00>80.00	349.00>99.00	¹³ C ₃ -PFHxS
	14	全氟己烷磺酸	PFHxS	355-46-4	399.00>80.00	399.00>99.00	¹³ C ₃ -PFHxS
	15	全氟庚烷磺酸	PFHpS	375-92-8	449.00>80.00	449.00>99.00	¹³ C ₈ -PFOS
	16	全氟辛烷磺酸	PFOS	1763-23-1	499.00>80.00	499.00>99.00	¹³ C ₈ -PFOS
	17	全氟壬烷磺酸	PFNS	68259-12-1	549.00>80.00	549.00>99.00	¹³ C ₈ -PFOS
	18	全氟癸烷磺酸	PFDS	335-77-3	599.00>80.00	599.00>99.00	¹³ C ₈ -PFOS
	19	全氟十二烷磺酸	PFDos	79780-39-5	699.00>80.00	699.00>99.00	¹³ C ₈ -PFOS
氟调聚物 磺酸类	20	1H,1H,2H,2H- 全氟己烷磺酸	4:2 FTS	757124-72-4	327.00>307.00	327.00>81.00	¹³ C ₂ -4:2FTS
	21	1H,1H,2H,2H- 全氟辛烷磺酸	6:2 FTS	27619-97-2	427.00>407.00	427.00>81.00	¹³ C ₂ -6:2FTS
	22	1H,1H,2H,2H- 全氟癸烷磺酸	8:2 FTS	39108-34-4	527.00>507.00	527.00>81.00	¹³ C ₂ -8:2FTS
全氟辛基 磺酰胺类	23	全氟辛烷磺酰胺	PFOSA	754-91-6	498.00>78.00	498.00>169.00	¹³ C ₈ -PFOSA
	24	N- 甲基全氟 辛烷磺酰胺	NMeFOSA	31506-32-8	512.00>219.00	512.00>169.00	D ₃ - NMeFOSA
	25	N- 乙基全氟 辛基磺酰胺	NEtFOSA	4151-50-2	526.00>169.00	526.00>219.00	D ₅ - NEtFOSA
全氟辛基磺酰 胺乙酸类	26	2-(N- 甲基全氟辛烷 磺酰氨基) 乙酸	NMeFOSAA	2355-31-9	570.00>419.00	570.00>483.00	D ₃ - NMeFOSAA
	27	2-(N- 乙基全氟辛烷 磺酰氨基) 乙酸	NEtFOSAA	2991-50-6	584.00>419.00	584.00>526.00	D ₅ - NEtFOSAA
全氟辛基磺酰 胺乙醇类	28	N-(2- 羟乙基)-N- 甲 基全氟辛烷磺酰胺	NMeFOSE	24448-09-7	615.90>59.10	555.80>120.90	D ₇ - NMeFOSE
	29	N- 乙基全氟辛基磺酰 胺乙醇	NEtFOSE	1691-99-2	630.10>59.20	570.20>135.90	D ₉ - NEtFOSE
全氟聚醚 羧酸类	30	全氟 -2- 丙氧基丙酸	HFPO-DA	13252-13-6	285.00>169.00	329.00>285.00	¹³ C ₃ -HFPO-DA
	31	4,8- 二氧杂 -3H- 全氟壬酸	ADONA	919005-14-4	377.00>251.00	377.00>85.00	¹³ C ₃ -HFPO-DA
	32	全氟 -3- 甲氧基丙酸	PFMPA	377-73-1	229.00>85.00	229.00>185.00	¹³ C ₅ -PFPeA
	33	全氟 -4- 甲氧基丁酸	PFMBA	863090-89-5	279.00>85.00	279.00>235.00	¹³ C ₅ -PFPeA
	34	全氟 -3,6- 二氧庚酸	NFDHA	151772-58-6	201.00>85.00	295.00>201.00	¹³ C ₅ -PFHxA
醚类磺酸类	35	9- 氯 - 全氟 -3- 氧杂 壬烷 -1- 磺酸	9Cl-PF3ONS	73606-19-6	531.00>351.00	531.00>83.00	¹³ C ₃ -HFPO-DA
	36	11- 氯 -3- 氧杂全氟 十一烷磺酸	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9	631.00>451.00	631.00>83.00	¹³ C ₃ -HFPO-DA
	37	全氟 (2- 乙氧基乙烷) 磺酸	PFEESA	113507-82-7	315.00>135.00	315.00>69.00	¹³ C ₅ -PFHxA

氟调聚物羧酸类	38	2H,2H,3H,3H-全氟己酸	3:3 FTCA	356-02-5	241.00>177.00	241.00>117.00	¹³ C ₅ -PFPeA
	39	2H,2H,3H,4H-全氟辛酸	5:3 FTCA	914637-49-3	341.00>237.00	341.00>217.00	¹³ C ₅ -PFHxA
	40	2H,2H,3H,3H-全氟癸酸	7:3 FTCA	812-70-4	441.00>337.00	441.00>317.00	¹³ C ₅ -PFHxA

1.3 标准溶液配制

全氟化合物混合标准溶液 (DRE-A50000753MW, LGC-EPA 1633) 和混合内标标准溶液 (MPFAC-HIF-IS1024、MPFAC-HIF-ES0924, WELLINGTON), 甲醇稀释溶解, 放置于 -20°C 冰箱中保存。全氟标品信息如下表 2 所示, 包括 PFCA (全氟羧酸类, 11 种)、PFSA (全氟磺酸类, 8 种)、FASA (全氟烷磺酰胺, 7 种)、FTCA (氟调聚体羧酸, 3 种)、X:2FTS (氟调聚物磺酸盐, 3 种)、PFECA (全氟和多氟烷基醚羧酸, 5 种)、CI-PFESA (氯全氟烷基醚磺酸盐, 3 种) 等 40 种。

混合目标工作液 40 种 (100 µg/L): 取全氟化合物混合标准溶液 (10000 µg/L) 10 µL, 加甲醇 990 µL;

提取内标 (EIS) 工作液: 取混合内标标准溶液 (MPFACHIFES0924) 4 µL, 加甲醇 996 µL; 浓度 1-20 µg/L;

系列标准曲线工作液: 取上述混合目标工作液适量, 以甲醇稀释至 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 µg/L 系列标准曲线工作液;

标准曲线: 依次取 500 µL 超纯水, 480 µL 甲醇, 提取内标 (EIS) 工作液 10 µL, 系列标准曲线工作液 10 µL, 涡旋混匀, 上机分析。

1.4 实际样品前处理

环境水样过 0.22 µm PES 滤膜, 取 500 µL, 加入 490 µL 甲醇, 10 µL 提取内标工作液, 涡旋混匀, 待测。

■ 结果与讨论

2.1 色谱图

40 种 PFAS 定量离子色谱图 (5 ng/L) 如图 1 所示。部分目标物在校准曲线最低浓度点的色谱图和信噪比如图 2 所示。

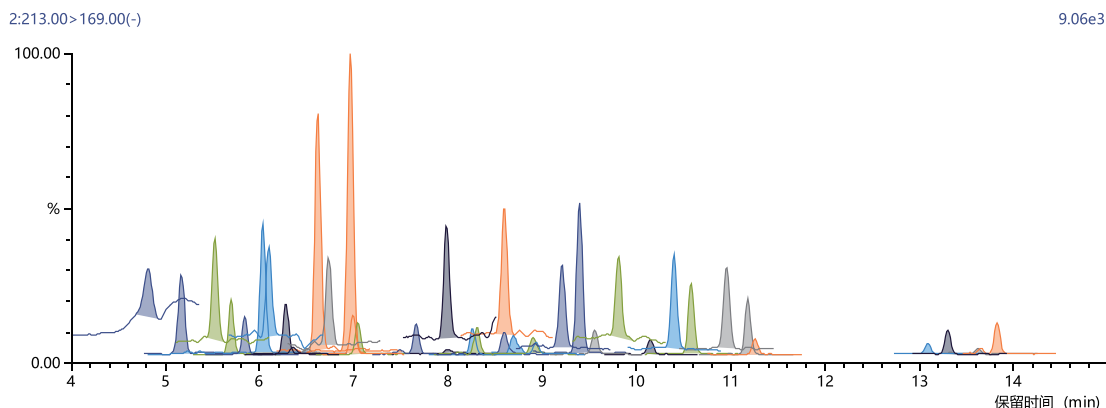


图 1 40 种 PFAS 定量离子色谱图 (5 ng/L)

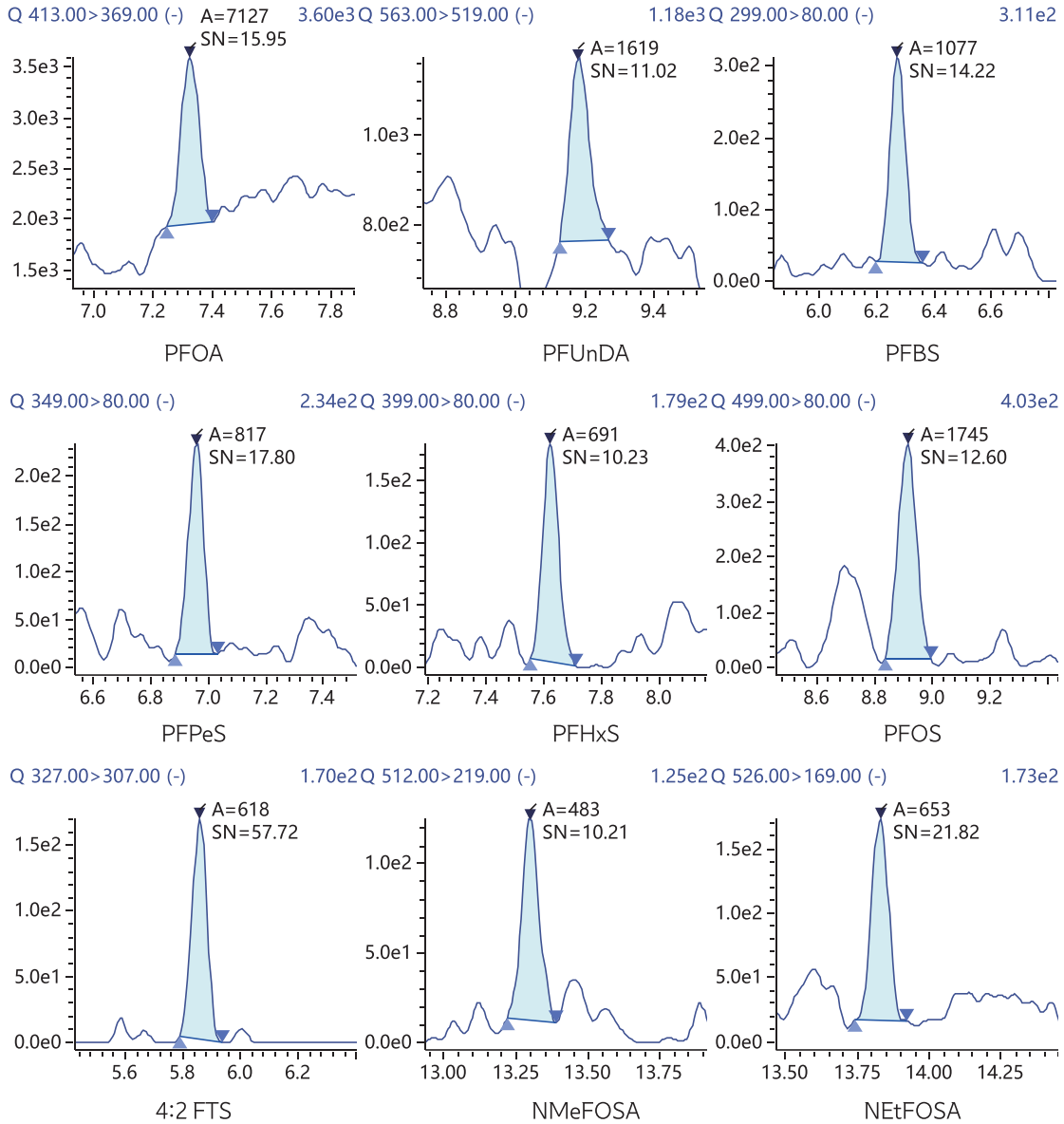


图2 部分PFAS定量限MRM色谱图(0.2 ng/L)

2.2 校准曲线

按1.2分析条件测定,直接进样法测定40种PFAS线性,以浓度比为横坐标,峰面积比值为纵坐标,以内标法绘制校准曲线(部分化合物的校准曲线见图3),40种PFAS在线性浓度范围内,相关系数R均大于0.995,各浓度点的精确度在80.8%~118.5%之间,线性相关性良好。其保留时间、线性范围、相关系数及精确度见表3。

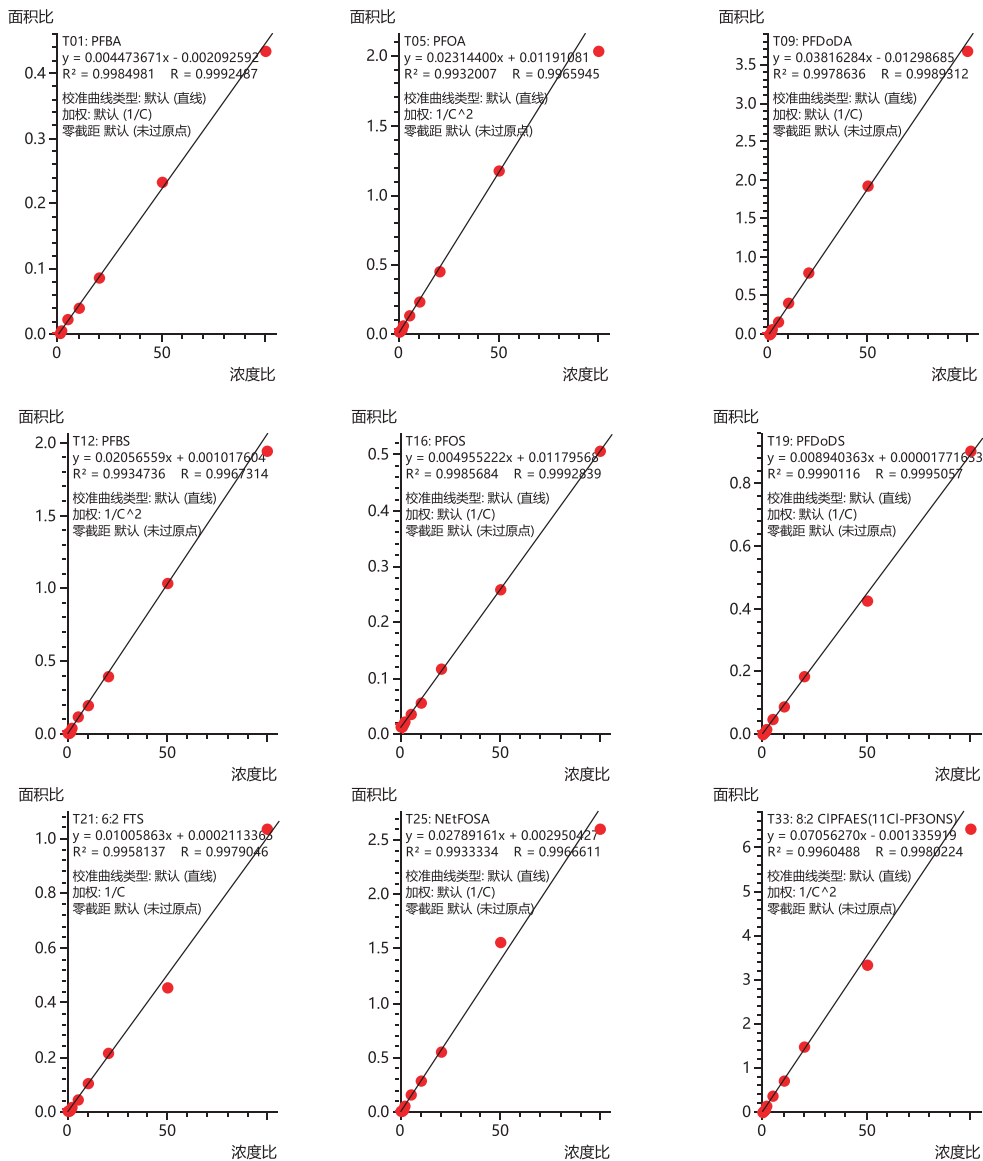


图 3 PFAS 校准曲线（部分）

表 3 PFAS 校准曲线相关信息

序号	保留时间 (min)	化合物名称	线性范围 (ng/L)	相关系数 R	准确度 (%)
1	4.82	PFBA	1-100	0.999	95.5-108.9
2	5.54	PFPeA	0.5-100	0.999	90.2-108.5
3	6.10	PFHxA	0.5-100	0.998	87.2-113.8
4	6.72	PFHpA	0.5-100	0.996	86.2-114.9
5	7.34	PFOA	0.2-100	0.997	87.8-113.3
6	7.95	PFNA	0.5-100	0.998	82.8-114.2

7	8.56	PFDA	0.5-100	0.999	87.1-117.9
8	9.16	PFUnDA	0.2-100	0.999	82.9-118.5
9	9.76	PFDoDA	0.5-100	0.999	85.1-111.1
10	10.35	PFTTrDA	0.5-100	0.995	87.6-114.2
11	10.91	PFTeDA	0.5-100	0.996	93.6-114.1
12	6.28	PFBS	0.2-100	0.997	88.9-112.6
13	6.97	PFPeS	0.2-100	0.999	87.6-112.4
14	7.64	PFHxS	0.2-100	0.995	81.2-106.3
15	8.27	PFHpS	0.5-100	0.999	89.8-109.7
16	8.90	PFOS	0.2-100	0.999	87.1-114.0
17	9.51	PFNS	0.5-100	0.999	91.2-111.0
18	10.10	PFDS	0.5-100	0.999	92.6-107.2
19	11.21	PFDoDS	0.5-100	0.999	93.1-108.0
20	5.85	4:2 FTS	0.2-100	0.996	85.0-116.9
21	7.02	6:2 FTS	0.2-100	0.998	80.5-118.5
22	8.23	8:2 FTS	0.2-100	0.997	87.6-108.5
23	11.14	PFOSA	0.2-100	0.999	86.9-116.0
24	13.26	NMeFOSA	0.2-100	0.996	81.8-114.5
25	13.78	NEtFOSA	0.2-100	0.997	88.1-112.2
26	8.56	NMeFOSAA	0.5-100	0.995	84.5-113.3
27	8.86	NEtFOSAA	0.5-100	0.998	82.4-114.2
28	13.05	NMeFOSE	1-100	0.999	85.6-117.4
29	13.58	NEtFOSE	2-100	0.996	90.3-110.4
30	6.36	HFPODA	1-100	0.996	88.0-109.2
31	6.94	ADONA	0.2-100	0.997	90.3-111.6
32	9.35	9Cl-PF3ONS	0.2-100	0.998	90.4-112.2
33	10.53	11Cl-PF3ONS	0.2-100	0.998	91.5-107.7
34	5.25	3:3 FTCA	5-100	0.998	86.2-107.2
35	6.50	5:3 FTCA	2-100	0.998	90.0-114.0
36	7.98	7:3 FTCA	2-100	0.999	93.7-104.2
37	6.61	PFEESA	0.2-100	0.999	82.9-113.9
38	5.18	PFMPA	0.2-100	0.995	83.8-108.6
39	5.71	PFMBA	0.2-100	0.997	87.5-111.1
40	6.04	NFDHA	0.2-100	0.999	90.6-112.1

2.3 精密度

按照 1.3 步骤配制低 (1 ng/L)、中 (10 ng/L) 和高 (100 ng/L) 浓度质控样品溶液, 每个浓度平行测定 6 次, 考察仪器的精密度。结果显示, 40 种 PFAS 在各浓度下的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别小于 0.5% 和 10%, 仪器精密度良好, 测定结果如图 4 所示。

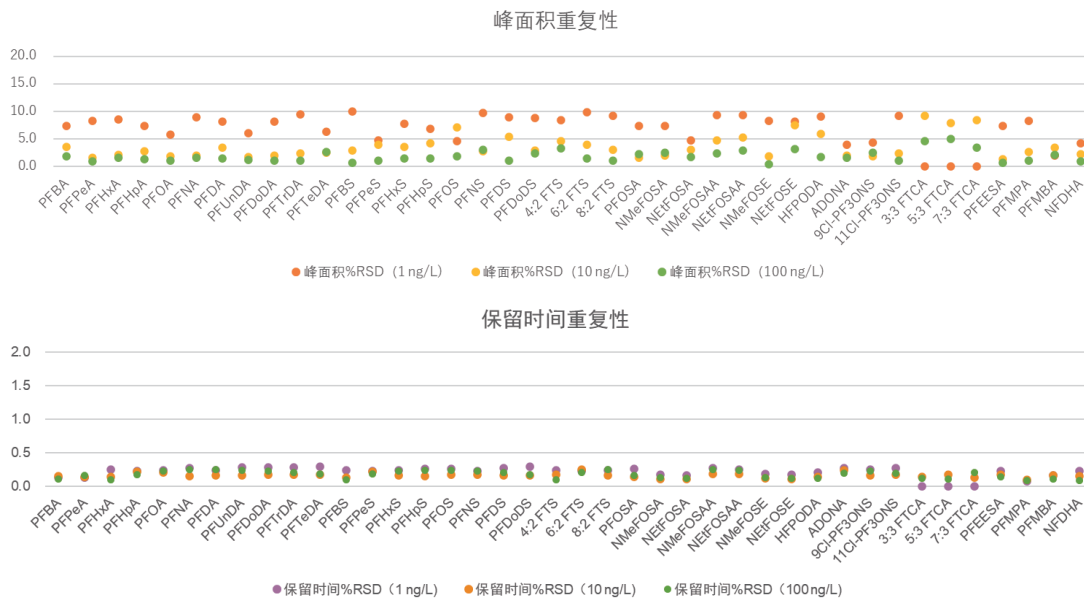


图 4 低中高浓度峰面积和保留时间重复性

2.4 实际样品检测

按照 1.4 方法对废水、地表水、地下水和自来水 4 类典型的水体样品进行处理后上机分析, 4 类水样 5 个样本均有不同程度的 PFAS 检出, 检出结果见表 4, 其中废水 1 检出的 PFAS 色谱图 (部分) 见图 5。

表 4 实际样品 PFAS 检出结果

化合物名称	废水 1 (ng/L)	废水 2 (ng/L)	地表水 (ng/L)	地下水 (ng/L)	自来水 (ng/L)
PFBA	8.2	13.6	14.3	14.0	3.0
PFPeA	4.0	4.7	5.4	5.2	0.7
PFHxA	22.6	11.8	7.7	8.6	5.4
PFHpA	3.2	1.5	4.2	4.0	N.D.
PFOA	12.5	7.5	44.7	39.1	5.3
PFNA	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PFBS	6.5	4.7	2.5	2.3	1.7
PFHxS	0.5	0.3	N.D.	N.D.	N.D.
PFOS	2.8	9.1	3.2	1.1	1.1
6:2 FTS	93.1	N.D.	0.3	0.4	N.D.
HFPODA	2.8	N.D.	23.8	25.0	N.D.
3:3 FTCA	23.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
PFMPA	N.D.	0.3	1.8	1.5	N.D.

注: N.D. 表示未检出或低于定量限

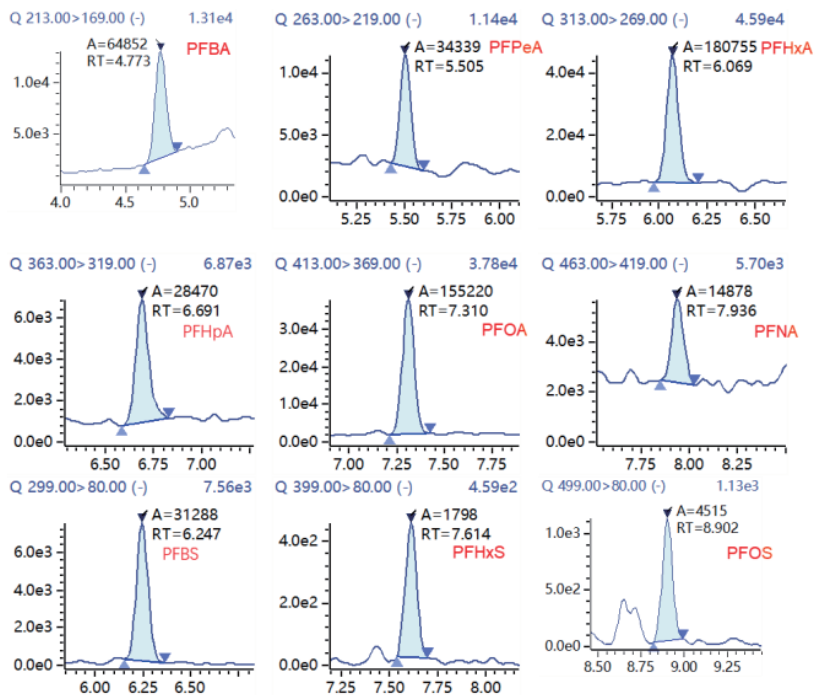


图5 废水1检出的PFAS色谱图(部分)

2.5 基质样品加标回收率

取废水样品2, 配制 10 ng/L 的加标溶液, 重复测定 6 次, 考察基质加标回收率, 加标回收率测试结果显示: 40 种 PFAS 的废水样品, 扣除本底后的加标回收率在 95.1%-118.9% 之间, RSD 在 0.7%-9.1% 之间, 测定结果结果如图 6 所示。

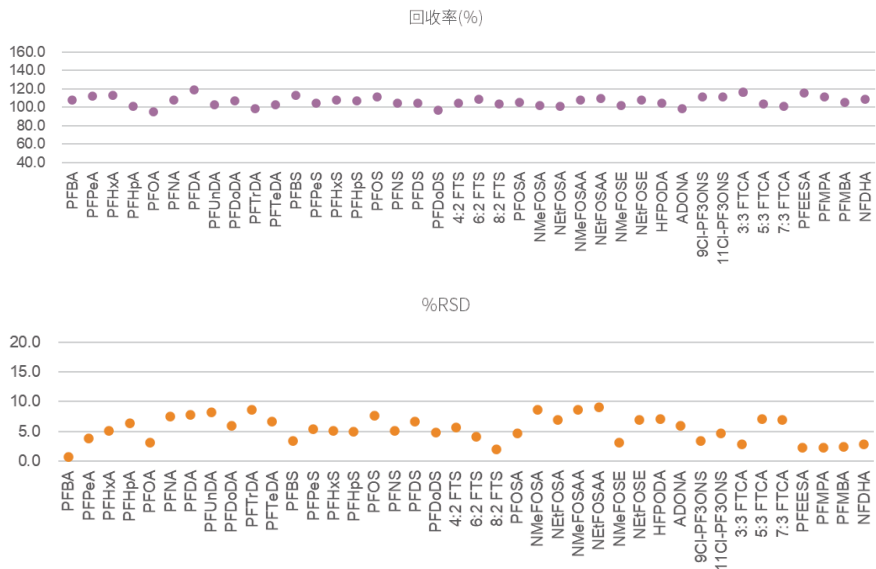


图6 基质加标回收率

■ 结论

本文采用岛津的 LCMS-8065XE 系统，直接进样即可实现分析环境水中 40 种 PFAS（参考标准 EPA 1633）的痕量分析，该方法对饮用水、地下水、地表水及废水四类典型水体样本进行测试，方法适用范围广，可为相关检测人员提供参考。

岛津应用云

