

SCIEX Online SPE-Triple Quad 系统测定水质中75种全氟及多氟烷基化合物

Determination of Per-and Polyfluoroalkyl Substances in Water matrix by SCIEX Online SPE-Triple Quad

张小刚, 张崇, 郇宇, 杨总, 刘冰洁

Zhang Xiaogang, Zhang Chong, Huan Yu, Yang Zong, Liu Bingjie

SCIEX应用技术中心, 上海

Key words: 在线固相萃取 (On-line SPE), 水质, 全氟及多氟烷基化合物

前言

全氟及多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类人工合成的有机氟化合物, 因其独特的疏水、疏油性和化学稳定性, 被广泛应用于工业生产和消费品中。然而, PFAS具有持久性、生物累积性和毒性, 对环境和人类健康构成严重威胁。它们难以在自然环境中降解, 可在水体、土壤和生物体内长期存在, 并通过食物链累积, 最终影响人类健康。研究表明, PFAS暴露可能导致内分泌紊乱、免疫抑制、肝脏损伤、发育毒性甚至癌症。

在水环境中, PFAS污染尤为突出。由于其在工业生产、消防泡沫、纺织品和食品包装中的广泛使用, PFAS通过废水排放、雨水冲刷等途径进入水体。它们在水中的浓度通常极低 (ng/L级别), 据相关报道对生态系统和人体健康产生显著影响。此外, PFAS具有高度流动性, 可在地下水和地表水中长距离迁移, 导致污染范围扩大。

为了准确监测水中的PFAS污染, 液质联用 (LC-MS) 技术因其高灵敏度和高选择性成为首选分析方法。然而, 水样基质复杂, PFAS浓度极低, 传统的前处理方法 (如离线固相萃取) 步骤繁琐、耗时长且易引入误差。在线固相萃取 (On-line SPE) 结合 LC-MS技术能够实现自动化、高效、精准的分析。On-line SPE可直接处理复杂水样, 减少人为操作误差, 提高分析效率, 同时降低检测限, 适用于痕量PFAS的检测。该技术在水环境监测中具有重要应用价值, 为PFAS污染的控制和治理提供了可靠的技术支持, 有助于更好地评估污染风险并制定有效的管理措施。

基于此, 该实验建立了一种CTC On-line SPE系统和SCIEX Triple Quad系统联用, 分析水质中75种全氟及多氟烷基化合物的分析方法。

本方法具有以下特点:

- 1、通量大:** 无需复杂前处理过程, 一针进样分析检测75种全氟及多氟烷基化合物, 种类覆盖广和全, 同时结合重叠进样 (Load Ahead) 功能, 很大程度减少样品等待时间, 提高检测效率;
- 2、灵敏度高:** 75种全氟及多氟烷基化合物采用On-line SPE富集, 可实现ng/L浓度的测定, 具有超高的灵敏度, 完全满足国内外标准的检测需求;
- 3、方法学参数:** 方法经过多次验证, 稳定性好, 线性相关性好, 回收率高, 例如针对饮用水标准中GB/T 5750.8-2023中的全氟化合物回收率在84.9-117.7%间, 精密度小于10%;
- 4、兼容性好:** 设备可以在On-line SPE-MS/MS和常规的UPLC-MS/MS之间快速切换, 操作简单快捷, 满足常规检测和大体积进样的无缝对接的需求;

试验方法

1. 样品前处理

移取水样8 mL于50 mL具盖离心管中, 加入浓度为50 µg/L的混合同位素内标工作溶液8 µL及浓度为1 mol/L的乙酸铵溶液32 µL, 混匀, 然后8000 r/min 离心5 min, 取上清液供仪器测定。

2. 液相条件

大体积进样器：CTC PAL3 进样系统

色谱柱及流动相条件：分析柱：Poroshell 120 EC-C18(100×2.1 mm, 2.7 μm)；捕集柱：Omega PS C18(100×3.0 mm, 3 μm)；流速0.4mL/min；流动相A：水（含4mM乙酸铵）；B：乙腈，梯度见表1。

SPE柱及流动相条件：EVOLUTE EXPRESS ABN(30×2.1 mm, 20 μm)；A：4 mM乙酸铵水溶液（含0.02%甲酸）、B：甲醇，梯度见表2。

阀切换程序见表3。

柱温：40 °C

梯度洗脱条件：

表1. 泵1 流动相洗脱程序

时间	流速mL/min	A %	B %
0	0.4	80	20
2	0.4	80	20
8	0.4	5	95
11	0.4	5	95
11.5	0.4	80	20
16	0.4	80	20

表2. 泵2 流动相洗脱程序

时间	流速mL/min	A %	B %
0	1	100	0
2	1	100	0
2.2	1	0	100
7	1	0	100
7.1	2	100	0
16	2	100	0

表3. 阀切换程序

时间	处理命令	值
2	Oven Valve 2	1
10	Oven Valve 2	0

3. 质谱条件

SCIEX Triple Quad系统

离子源：ESI源，负离子模式

离子源参数：

IS电压：4500 V 气帘气：30 psi

雾化气GS1：50 psi 辅助气GS2：55 psi

源温度TEM：350 °C 碰撞气CAD：9

表4. 75种全氟及多氟烷基化合物的质谱参数

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)
全氟-1-辛烷磺酰胺	FOSA-1	497.8	77.9	-30	-95
	FOSA-2	497.8	477.8	-30	-34
双[2-(全氟己基)乙基]磷酸	6:2diPAP-1	789	79.1	-80	-150
	6:2diPAP-2	789	96.8	-80	-85
双(2-(全氟辛基))磷酸	8:2diPAP-1	988.7	542.8	-100	-34
	8:2diPAP-2	988.7	79.1	-100	-125
双全氟辛基磷酸	8:8 PFPI-1	900.7	500.8	-20	-90
	8:8 PFPI-2	900.7	63	-20	-110
1H, 1H, 2H, 2H-全氟己烷磺酸 1H,1H,2H,2H-全氟癸烷磺酸	4:2 FTS-1	326.9	306.8	-50	-29
	4:2 FTS-2	326.9	81.1	-50	-52
	8:2 FTS-1	526.9	506.8	-50	-37
	8:2 FTS-2	526.9	80.9	-50	-84
1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷磺酸	10:2 FTS-1	626.8	606.8	-80	-44
	10:2 FTS-2	626.8	80.9	-80	-108
3-全氟戊基丙酸	5:3 FTCA-1	340.9	236.9	-40	-17
	5:3 FTCA-2	340.9	216.9	-40	-32
2-全氟己基乙酸	6:2 FTCA-1	376.9	293	-30	-19
	6:2 FTCA-2	376.9	62.8	-30	-9
3-全氟庚基丙酸	7:3 FTCA-1	440.9	337	-45	-16
	7:3 FTCA-2	440.9	317	-45	-28
全氟辛基乙酸	8:2 FTCA-1	476.9	393	-40	-19
	8:2 FTCA-2	476.9	62.9	-40	-31
2H-全氟-2-辛烯酸	6:2 FTUCA-1	356.8	292.9	-40	-17
	6:2 FTUCA-2	356.8	243	-40	-46
2H-全氟-2-癸烯酸	8:2 FTUCA-1	456.9	393	-40	-16
	8:2 FTUCA-2	456.9	342.9	-40	-52
1H,1H,2H,2H-全氟-1-辛醇	6:2 FTOH-1	426.9	407	-20	-34
	6:2 FTOH-2	426.9	80.9	-20	-74

表4. 75种全氟及多氟烷基化合物的质谱参数 (续)

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)
全氟-3,6-二噁庚酸	3,6-OPFHpA-1	295	201	-5	-10
	3,6-OPFHpA-2	295	85	-5	-30
2H,2H,3H,3H-全氟癸酸	4HPFUnA-1	490.9	387	-60	-18
	4HPFUnA-2	490.9	367	-60	-30
1H,1H,2H,2H-全氟辛基膦酸	6:2 PAP-1	443	97	-63	-31
	6:2 PAP-2	443	79.1	-63	-83
8Cl-全氟辛烷磺酸	8Cl-PFOS-1	514.8	79.9	-30	-100
	8Cl-PFOS-2	514.8	98.9	-30	-97
9-氯全氟-3-壬氧基磺酸	9CL-PF3ONS-1	530.8	350.9	-40	-37
	9CL-PF3ONS-2	530.8	82.9	-40	-67
11氯-3氧杂全氟十一烷磺酸	11Cl-PF3OUdS-1	630.9	450.8	-50	-41
	11Cl-PF3OUdS-2	630.9	83	-50	-84
8-氯-(全氟辛基)膦酸	Cl-PFOPA	515	79	-120	-91
2-(N-乙基全氟辛基磺酰胺)乙醇	EtFOSE-1	569.9	419	-40	-28
	EtFOSE-2	569.9	219	-40	-35
全氟丁基磺酰胺	FBSA-1	298	78	-55	-48
	FBSA-2	298	119	-55	-25
全氟正己基磺酰胺	FHxSA-1	398	78	-20	-66
	FHxSA-2	398	169	-20	-36
全氟辛烷磺酰氨基乙酸	FOSAA-1	556	498	-19	-40
	FOSAA-2	556	419	-19	-37
全氟-2-丙氧基丙酸	HFPO-DA-1	328.9	185	-20	-29
	HFPO-DA-2	328.9	169	-20	-15
7H-十二氟庚酸	HPFHpA-1	345	280.9	-45	-14
	HPFHpA-2	345	130.9	-45	-31
九氟-N-(2-羟乙基)-N-甲基丁烷-1-磺酰胺	MeFBSE-1	356.9	292.9	-30	-16
	MeFBSE-2	356.9	242.9	-30	-45
N-[3-(二甲基氨基)丙基]十三氟己烷磺酰胺	N-AP-FHxSA-1	482.9	168.9	-160	-35
	N-AP-FHxSA-2	482.9	318.9	-160	-32
N-乙基全氟辛烷磺酰胺	N-EtFOSA-1	526	168.9	-58	-38
	N-EtFOSA-2	526	218.9	-58	-33
N-乙基全氟-1-辛烷磺酰胺乙酸	N-EtFOSAA-1	584	419	-40	-27
	N-EtFOSAA-2	584	219	-40	-35
N-甲基全氟辛烷磺酰胺	N-MeFOSA-1	511.9	168.9	-30	-36
	N-MeFOSA-2	511.9	218.9	-30	-34
N-甲基全氟辛烷磺酰乙酸	N-MeFOSAA-1	570	419	-40	-27
	N-MeFOSAA-2	570	218.9	-40	-34

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)
2-(N-甲基全氟辛基磺酰胺)乙醇	N-MeFOSE-1	616	59	-20	-70
	N-MeFOSE-2	602	45	-20	-70
全氟-3,7-二甲基辛酸	PF-3,7-DMOA-1	512.8	468.9	-50	-12
	PF-3,7-DMOA-2	512.8	218.9	-50	-28
全氟十二烷磺酸	PFDoS-1	699	80	-80	-115
	PFDoS-2	699	99	-80	-100
全氟癸基膦酸	PFDPa	599	79.2	-100	-102
全氟对乙基环己基磺酸	PFecHS-1	501	81.9	-120	-106
	PFecHS-2	501	100.9	-120	-95
全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸	PFEESA-1	314.9	134.9	-120	-30
	PFEESA-2	314.9	83	-120	-23
全氟辛基膦酸	PFOPA	499	78.9	-75	-107
全氟十五烷酸	PFPeDA-1	762.9	719	-70	-20
	PFPeDA-2	762.9	168.8	-70	-39
全氟十三烷酸	PFTTrDS-1	748.9	79.8	-40	-130
	PFTTrDS-2	748.9	98.9	-40	-125
全氟-1-十一烷磺酸	PFUnS-1	648.9	79.8	-70	-120
	PFUnS-2	648.9	98.9	-70	-115
全氟己基全氟辛基次膦酸	6:8 PFPI-1	800.9	500.9	-20	-78
	6:8 PFPI-2	800.9	400.9	-20	-78
1H,1H,2H,2H-甲基丙烯酸全氟癸酯	8:2 FTMA-1	530.9	350.8	-100	-35
	8:2 FTMA-2	530.9	82.8	-100	-69
2-(全氟癸基)甲基丙烯酸乙酯	10:2 FTMA-1	630.9	450.9	-70	-41
	10:2 FTMA-2	630.9	82.9	-70	-85
2H-全氟-2-十二烯酸	FDUEA-1	556.9	492.9	-60	-18
	FDUEA-2	556.9	442.9	-60	-57
全氟-3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二酸	PF8O3A2-1	437.1	229.1	-50	-30
	PF8O3A2-2	437.1	323	-50	-20
全氟辛基磺酰氟	POSF-1	500.9	81.8	-120	-109
	POSF-2	500.9	100.8	-120	-92
全氟丁酸	PFBA	213	168.9	-30	-11
全氟戊酸	PFPeA-1	263	218.9	-30	-11
	PFPeA-2	263	63	-30	-29
全氟己酸	PFHxA-1	312.9	268.9	-35	-13
	PFHxA-2	312.9	119	-35	-26
全氟庚酸	PFHpA-1	362.9	318.9	-35	-15
	PFHpA-2	362.9	168.9	-35	-21

表4. 75种全氟及多氟烷基化合物的质谱参数 (续)

化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)	化合物名称	ID	母离子	子离子	去簇电压 DP(V)	碰撞能量 CE(eV)
全氟辛酸	PFOA-1	412.9	368.9	-35	-15	9-氯-全氟-3-氧杂九磺酸	9Cl-PF3ONS-1	530.9	351	-50	-36
	PFOA-2	412.9	168.9	-35	-25		9Cl-PF3ONS-2	532.9	353	-50	-36
全氟壬酸	PFNA-1	462.9	418.9	-40	-14	双1H,1H,2H,2H-全氟癸基磷酸酯	8:2diPAP-1	988.7	542.8	-100	-34
	PFNA-2	462.9	218.9	-40	-23		8:2diPAP-2	988.7	79.1	-100	-100
全氟癸酸	PFDA-1	512.9	468.9	-60	-16	1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸	6:2FTS-1	426.8	407	-20	-34
	PFDA-2	512.9	218.9	-60	-24		6:2FTS-2	426.8	80.9	-20	-74
全氟十一酸	PFuDA-1	562.9	518.9	-60	-19	1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基磺酸	10:2FTS-1	626.8	606.8	-80	-44
	PFuDA-2	562.9	268.9	-60	-26		10:2FTS-2	626.8	80.9	-80	-108
全氟十二酸	PFDaA-1	612.8	568.8	-60	-19	双全氟己基膦酸	6:6 PFPI-1	700.9	400.8	-27	-72
	PFDaA-2	612.8	168.9	-60	-31		6:6 PFPI-2	700.9	62.9	-27	-100
全氟十三酸	PFTrDA-1	662.8	618.8	-60	-17	内标1	13C4-PFBA	217	172	-30	-13
	PFTrDA-2	662.8	168.9	-60	-34	内标2	13C5-PFPeA	268	223	-30	-11
全氟十四酸	PFTeDA-1	712.8	668.8	-30	-17	内标3	13C5-PFHxA	318	273	-35	-11
	PFTeDA-2	712.8	168.9	-30	-37	内标4	13C4-PFHpA	367	322	-35	-14
全氟十六酸	PFHxDA-1	813	768.9	-70	-20	内标5	13C8-PFOA	421	376	-35	-15
	PFHxDA-2	813	168.9	-70	-35	内标6	13C9-PFNA	472	427	-40	-14
全氟十八酸	PFODA-1	913	868.9	-70	-22	内标7	13C6-PFDA	519	474	-60	-16
	PFODA-2	913	168.9	-70	-38	内标8	13C7- PFUnDA	570	525	-60	-15
全氟丁基磺酸	PFBS-1	298.9	80	-70	-60	内标9	13C2-PFDoA	615	570	-60	-19
	PFBS-2	298.9	99	-70	-48	内标10	13C2-PFTeDA	715	670	-30	-17
全氟戊基磺酸	PFPeS-1	349	80	-80	-80	内标11	13C3-PFBuS	302	80	-70	-65
	PFPeS-2	349	99	-80	-80	内标12	13C8-PFOS	507	80	-60	-96
全氟己基磺酸	PFHxS-1	398.9	80	-70	-80	内标13	13C3-PFHxS	402	80	-70	-75
	PFHxS-2	398.9	99	-70	-80	内标14	13C8-FOSA	506	78	-30	-91
全氟庚基磺酸	PFHpS-1	448.7	79.9	-100	-85	内标15	D3-N-MePFOSAA	573	419	-30	-27
	PFHpS-2	448.7	98.9	-100	-80	内标16	D5-N-EtPFOSAA	589	419	-58	-27
全氟辛基磺酸	PFOS-1	498.9	80	-60	-100	内标17	13C2-4:2 FTS	329	309	-50	-29
	PFOS-2	498.9	99	-60	-95	内标18	13C2-6:2 FTS	429	81	-20	-74
全氟壬基磺酸	PFNS-1	549	80	-80	-100	内标19	13C2-8:2 FTS	529	509	-50	-37
	PFNS-2	549	99	-80	-95	内标20	13C4 8:2-diPAP	992.9	96.9	-100	-98
4,8-二氧-3H-全氟壬酸	ADONA-1	376.9	251	-10	-14						
	ADONA-2	376.9	84.9	-10	-34						

4. 实验结果

4.1 75种全氟及多氟烷基化合物的典型离子提取色谱图 (见图1)

4.2 线性回归方程

采用水样本加标, 配置浓度在1-100 ng/L范围内的系列标准曲线, 全部75种化合物线性关系良好, 相关系数r均大于0.995, 见图2。

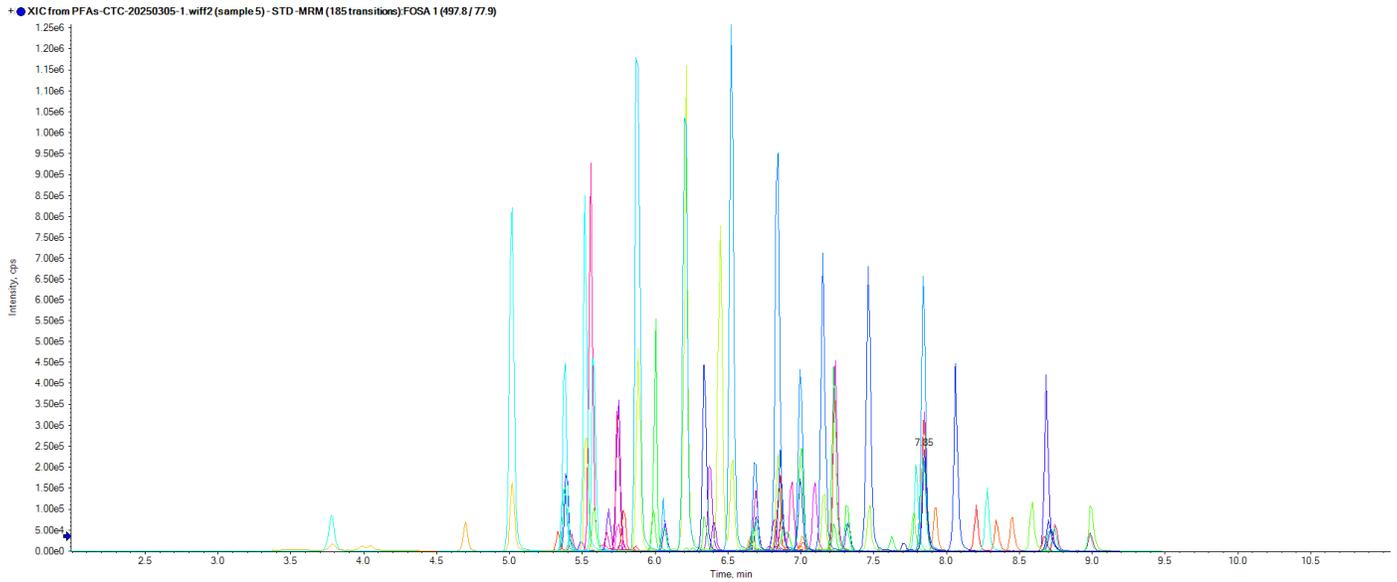


图1. 75种全氟及多氟烷基化合物的典型离子提取色谱图

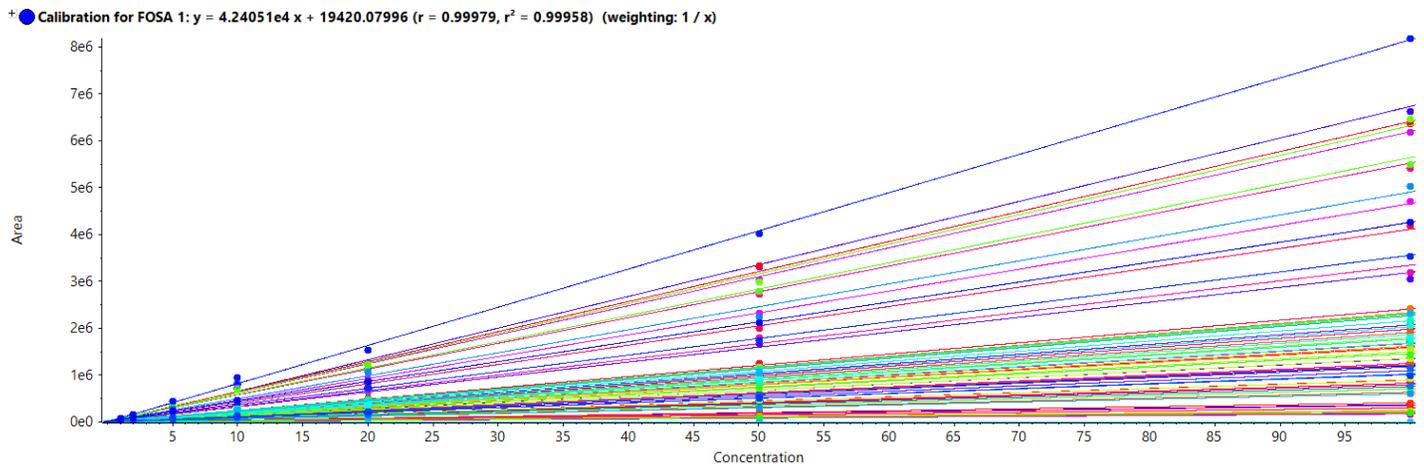


图2. 75种全氟及多氟烷基化合物的线性关系曲线

4.3 回收率与精密度

在水质样本中分别添加浓度为5.0 ng/L、10.0 ng/L、50.0 ng/L的全氟及多氟烷基化合物，每个浓度6个平行，绝大部分化合物的提取回收率在70-130%间，精密度在15%以内；以GB/T 5750.8-2023中测定的11种全氟化合物为例，其回收率及相对标准偏差（RSD）如表5所示。

表5. 11种全氟化合物回收率与精密度

化合物	添加量(ng/L)	回收率(%)	RSD(%)
PFBA	5.0	105.4	6.6
	10.0	100.9	4.9
	50.0	104.1	1.3
PFPeA	5.0	110.6	1.5
	10.0	109.2	1.8
	50.0	112.0	1.8
PFBS	5.0	111.5	6.5
	10.0	104.3	6.8
	50.0	110.4	4.5
PFHxA	5.0	115.5	2.6
	10.0	104.1	5.2
	50.0	117.7	8.3
PFHpA	5.0	91.8	6.0
	10.0	84.9	7.7
	50.0	92.0	6.7
PFHxS	5.0	105.0	6.7
	10.0	93.2	7.9
	50.0	103.1	6.6
PFOA	5.0	108.8	5.3
	10.0	108.0	5.9
	50.0	102.4	4.6

化合物	添加量(ng/L)	回收率(%)	RSD(%)
PFHpS	5.0	101.8	8.3
	10.0	104.7	7.1
	50.0	88.3	9.0
PFNA	5.0	97.4	4.4
	10.0	104.5	5.9
	50.0	114.8	5.5
PFOS	5.0	108.1	7.3
	10.0	106.0	5.2
	50.0	108.0	6.6
PFDA	5.0	100.1	7.5
	10.0	105.7	7.2
	50.0	106.9	4.7

4.4 实际样本测试

取真实环境水质样本进行检测，结果显示诸多阳性检出，例如PFHxA及PFBS两种全氟化合物，测定值分别为27.94 ng/L、6.32 ng/L，结果表明该方法足以满足环境水质样本的检测需求。

总结

本研究开发了一种结合CTC On-line SPE系统与SCIEX Triple Quad系统的分析方法，用于检测水质中的75种全氟及多氟烷基化合物。该方法前处理步骤简便，显著节省了时间和人力成本，提升了工作效率；其灵敏度高、重复性和准确性好，经过多次实际样品测试，结果稳定可靠，在环境水质样本中检测具有重要的参考意义。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-34512-A



SCIEX中国

北京分公司
 北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
 1号楼5层
 电话: 010-5808-1388
 传真: 010-5808-1390
 全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
 上海市长宁区福泉北路518号
 1座502室
 电话: 021-2419-7201
 传真: 021-2419-7333
 官网: sciex.com.cn

广州办公室
 广州国际生物岛星岛环北路1号
 B2栋501、502单元
 电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)