

饮用水中56种全氟及多氟化合物的LC-MS/MS解决方案

Analysis of 56 Perfluorinated and Polyfluorinated Compounds in Drinking Water by LC-MS/MS

穆朋倩¹, 刘铮铮², 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海

Mu Pengqian¹, Liu Zhengzheng², Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

¹ SCIEX应用支持中心, 中国; ² 浙江省生态环境厅, 杭州

¹ SCIEX China, Shanghai; ² Zhejiang Provincial Department of Ecology and Environment, Hangzhou

Key Words: Perfluorinated and Polyfluorinated Compounds, Drinking Water, LC-MS/MS

自2009年以来, 传统全氟烷基化合物如全氟辛酸及其盐类(PFOA)和全氟辛烷磺酸及其盐类(PFOS)已被纳入国际《斯德哥尔摩公约》持久性污染物名单, 用于限制该类化合物在全球范围内的生产和使用。鉴于其在生产中的不可或缺性, 随着各种限制法规的出台, 各大氟化工生产商开始加大新型含氟替代品研发力度, 如采用结构类似全氟烷基醚类取代它们。这类化合物的半衰期比PFOA短, 但是其毒性与PFOA类似且往往没有监管, 且在地表水和饮用水中已有检出^[1-2]。因此, 建立水中同时检测全氟和多氟化合物(PFASs)的方法, 对于环境中PFASs的长期监测和研究工作具有重要意义。本文利用SCIEX ExionLC™系统和SCIEX Triple Quad™系统建立了饮用水中56种PFASs的LC-MS/MS解决方案。

本实验方法具有如下特点:

- **化合物涵盖范围广:** 包括全氟羧酸、全氟磺酸、全氟辛基磺酰胺、全氟磺酰胺基乙酸、调聚物磺酸盐、氟调醇、多氟磷酸及其它全氟替代物, 8类56种;
- **高通量:** 一针进样只需要12分钟, 可同时测定56种PFASs并准确定量;
- **前处理方法简单:** 样本只需要简单的稀释之后就直接进样;
- **灵敏度高:** 56种PFASs均可达到pg级检测需求;

1. 实验部分

1.1 样品前处理

由于PFASs的广泛存在, 样品容器可使用聚乙烯和聚丙烯材料做成的容器如试管, 烧杯等。水样以8000 r/min转速离心5 min后, 取出0.7 mL加入0.3 mL甲醇涡旋混匀, 供LC-MS/MS进样分析。

1.2 色谱条件

色谱柱: Phenomenex Kinetex, F5 (2.6 μm, 3.0 × 100 mm)

流动相: A相: 水 (含2 mM甲酸铵)

B相: 甲醇

流速: 0.4 mL/min

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 液相洗脱程序

时间 (min)	A相(%)	B相(%)
0.0	80	20
2.0	40	60
6.0	5	95
10.0	5	95
10.1	80	20
12.0	80	20

1.3 质谱条件

离子源：电喷雾电离（electrospray ionization, ESI），负离子模式

离子源参数

气帘气CUR: 30 psi; 源温度TEM: 350°C;

碰撞气CAD: 中; 喷雾气GS1: 50 psi;

辅助加热气GS2: 55 psi; IS电压:-3500V;

离子对信息（表2）

2.结果与讨论

2.1 色谱条件优化

在本实验中化合物种类及数量较多，为了保证每个化合物都有较好的色谱保留及峰形，对色谱柱和流动相进行了优化。

对比了不同厂家及不同填料的色谱柱，其中Phenomenex F5能够提供更好的分离效果及较低的基线噪音，所以最终选择了Phenomenex F5作为本实验的分离色谱柱。

对比了5种流动相体系：5 mM乙酸胺水/5 mM乙酸胺甲醇、5 mM乙酸胺水/甲醇、2 mM乙酸胺水/甲醇、0.01%甲酸水/乙腈、2 mM乙酸胺水/乙腈。发现PFOPA、PFDPA等磷酸只有在2 mM MH_4Ac 中有色谱峰，对流动相pH敏感；FTOH类物质在甲醇体系中基线低于乙腈体系；所以最终选择了2 mM乙酸胺水/甲醇作为本实验的流动相。优化后的色谱图如图1所示。

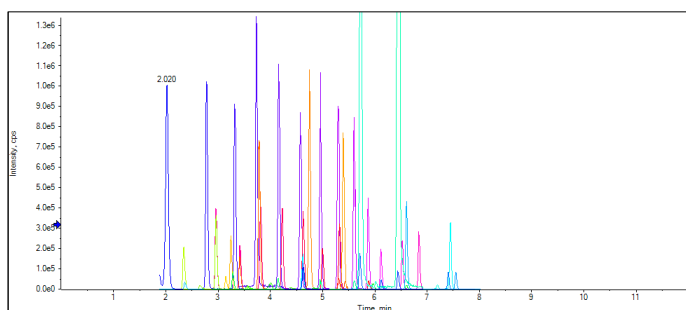


图1. 56种PFASs提取离子流图

2.2 56种PFASs线性

用30%甲醇水配置混合梯度标准曲线，各化合物在各自的浓度范围内均线性良好， $R > 0.995$ （见表3）。

2.3 数据重现性

用自来水配置50 ng/L的基质标样，连续进样6针，56种PFASs峰面积的RSD在5%以内，表明该检测方法重现性良好，数据稳定可靠。（见图2）

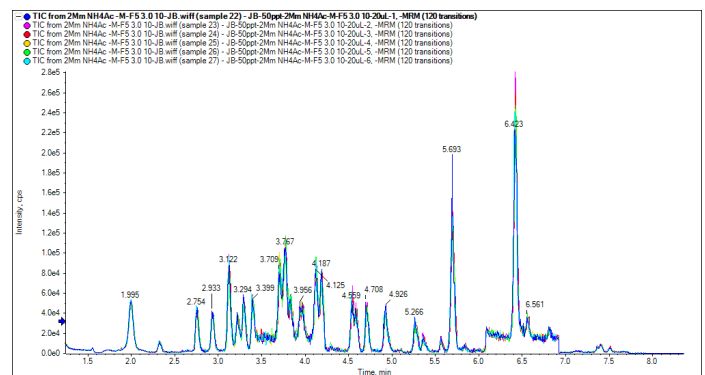


图2. 连续进样6针数据重现性

3.总结

本文使用SCIEX Triple Quad™系统建立了LC-MS/MS方法测定饮用水中56种PFASs的快速检测方法。该方法采用甲醇稀释后直接进样，无需复杂的前处理过程，极大节约时间和经济成本。该方法灵敏度高，数据重现性好，可应用于实际水样的批量测定。

参考文献

- [1] F. Heydebreck, J. Tang, Z. Xie, et al. Alternative and Legacy Perfluoroalkyl Substances: Differences between European and Chinese River/Estuary Systems[J]. Environmental Science and Technology., 2015, 49: 8386-8395.
- [2] M Sun, E Arevalo, Strynar Mark, et al. Legacy and Emerging Perfluoroalkyl Substances Are Important Drinking Water Contaminants in the Cape Fear River Watershed of North Carolina[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2016, 3: 415-419.

表2. 离子对信息表

序号	化合物	简写	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	保留时间 (min)	去簇电压(V)	碰撞能量(eV)
1	全氟丁酸	PFBA	213	168.9	1.9	-30	-11
2	全氟戊酸	PFPeA	263	218.9	2.8	-30	-11
			263	63	2.8	-30	-29
3	全氟己酸	PFHxA	312.9	268.9	3.4	-35	-13
			312.9	119	3.4	-35	-26
4	全氟庚酸	PFHpA	362.9	318.9	3.8	-35	-15
			362.9	168.9	3.8	-35	-21
5	全氟辛酸	PFOA	412.9	368.9	4.2	-35	-15
			412.9	168.9	4.2	-35	-25
6	全氟壬酸	PFNA	462.9	418.9	4.7	-40	-14
			462.9	218.9	4.7	-40	-23
7	全氟癸酸	PFDA	512.9	468.9	5.1	-60	-16
			512.9	218.9	5.1	-60	-24
8	全氟十一酸	PFUdA	562.9	518.9	5.4	-60	-19
			562.9	268.9	5.4	-60	-26
9	全氟十二酸	PFDoA	612.8	568.8	5.7	-60	-19
			612.8	168.9	5.7	-60	-31
10	全氟十三酸	PFTrDA	662.8	618.8	6	-60	-17
			662.8	168.9	6	-60	-34
11	全氟十四酸	PFTeDA	712.8	668.8	6.2	-30	-17
			712.8	168.9	6.2	-30	-37
12	全氟十六酸	PFHxDA	813	768.9	6.6	-70	-20
			813	168.9	6.6	-70	-35
13	全氟十八酸	PFODA	913	868.9	6.9	-70	-22
			913	168.9	6.9	-70	-38
14	全氟丁基磺酸	PFBS	298.9	80	3	-70	-60
			298.9	99	3	-70	-48
15	全氟戊基磺酸	PFPeS	349	80	3.5	-80	-80
			349	99	3.5	-80	-80
16	全氟己基磺酸	PFHxS	398.9	80	3.9	-70	-80
			398.9	99	3.9	-70	-80
17	全氟庚基磺酸	PFHpS	448.7	79.9	4.3	-100	-85
			448.7	98.9	4.3	-100	-80
18	全氟辛基磺酸	PFOS	498.9	80	4.7	-60	-100
			498.9	99	4.7	-60	-95
19	全氟壬基磺酸	PFNS	549	80	5.1	-80	-100
			549	99	5.1	-80	-95
20	全氟癸基磺酸钠	PFDS	598.8	79.9	5.4	-100	-100
			598.8	98.9	5.4	-100	-100
21	全氟十二烷磺酸	PFDoS	699	80	6	-80	-115
			699	99	6	-80	-100
22	N-甲基全氟辛烷氨基乙酸	N-MeFOSAA	570	419	5.4	-40	-27
			570	218.9	5.4	-40	-34
23	N-乙基全氟辛烷氨基乙酸	N-EtFOSAA	584	419	5.5	-40	-27
			584	219	5.5	-40	-35
24	全氟2-甲基-3-氧杂己酸	HFPO-DA	328.9	185	3.5	-5	-32
			328.9	169	3.5	-5	-17
25	4,8-二噁-3H全氟壬酸乙酯	NaDONA	376.9	251	3.9	-10	-14
			376.9	84.9	3.8	-10	-34
26	2-[(6-氯-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己基)氧基]-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸	9Cl-PF3ONS	530.9	351	4.8	-50	-36
			530.9	83	4.8	-50	-70

序号	化合物	简写	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	保留时间 (min)	去簇电压(V)	碰撞能量(eV)
27	2-[(8-氯-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛基)氧基]-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸	11Cl-PF3OUdS	630.9	450.8	5.5	-50	-41
			630.9	83	5.5	-50	-84
28	全氟-3,6-二噁庚酸	3,6-OPFHpA	295	85	3.3	-5	-38
			295	201	3.3	-5	-10
29	全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸	PFEESA	314.9	83	3.2	-30	-23
			314.9	134.9	3.2	-30	-30
30	2,2,3,3-四氟-3-(三氟甲氧基)丙酸	PF4OPeA	228.9	84.9	2.3	-5	-13
			228.9	184.9	2.3	-5	-9
31	2,2,3,3,4,4-六氟-4-(三氟甲氧基)丁酸	PF5OHxA	278.9	85	3	-5	-13
			278.9	235	3	-5	-9
32	全氟己烷膦酸	PFHxPA	399	78.8	2.4	-26	-68
			399	78.9	2.4	-26	-107
33	全氟辛基膦酸	PFOPA	499	78.9	3.6	-75	-107
			499	79.2	3.6	-75	-102
34	全氟癸基膦酸	PFOPA	599	79.2	4.4	-100	-102
			599	79.2	4.4	-100	-92
35	6-氯全氟辛基膦酸	Cl-PFOPA	515	79	3.6	-100	-92
			515	97	3.6	-100	-31
36	1H,1H,2H,2H-全氟辛基膦酸	6:2PAP	443	97	4.1	-63	-31
			443	79.1	4.1	-63	-83
37	1H,1H,2H,2H-全氟癸基膦酸	8:2PAP	542.8	78.9	4.9	-35	-87
			542.8	97	4.9	-35	-20
38	双1H,1H,2H,2H-全氟辛基次膦酸	6:2diPAP	789	96.8	6.1	-80	-85
			789	79.1	6.1	-80	-100
39	双1H,1H,2H,2H-全氟癸基次膦酸	8:2diPAP	988.7	542.8	6.7	-100	-34
			988.7	79.1	6.7	-100	-100
40	1H,1H,2H,2H-全氟己基磺酸	4:2FTS	326.9	306.8	3.3	-50	-29
			326.9	81.1	3.3	-50	-52
41	1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸	6:2FTS	426.8	407	4.2	-20	-34
			426.8	80.9	4.2	-20	-74
42	1H,1H,2H,2H-全氟癸基磺酸	8:2FTS	526.9	506.8	5.1	-50	-37
			526.9	80.9	5.1	-50	-84
43	1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基磺酸	10:2FTS	626.8	606.8	5.7	-80	-44
			626.8	80.9	5.7	-80	-108
44	6:2氟调聚醇	6:2 FTOH	423	59	6.5	-10	-55
			409	45	6.5	-10	-55
45	7:2s氟调聚醇	7:2sFTOH	473	59	5.8	-10	-60
			459	45	5.8	-10	-60
46	8:2氟调聚醇	8:2 FTOH	523	59	7.3	-10	-60
			509	45	7.3	-10	-60
47	N-甲基全氟辛基磺酰胺	N-MeFOSE	616	59	7.5	-20	-70
			602	45	7.5	-20	-70
48	六氟环氧丙烷三聚酸	HFPO-TA	495	185	4.7	-20	-13
			495	119	4.7	-20	-55
49	PF8O3A2	PF8O3A2	437.1	229.1	2.3	-50	-30
			437.1	323	2.3	-50	-20
50	全氟辛烷	FOSA-I	497.8	77.9	6.7	-30	-95
			497.8	477.8	6.7	-30	-34
51	N-乙基全氟辛烷磺酰胺	N-EtFOSA-M	526	168.9	7.6	-58	-38
			526	218.9	7.6	-58	-33
52	N-甲基全氟辛烷磺酰胺	N-MeFOSA-M	511.9	168.9	7.5	-30	-36
			511.9	218.9	7.5	-30	-34
53	双(全氟氧基)膦酸钠	6:6 PFPi	700.9	400.8	5.8	-27	-72
			700.9	62.9	5.8	-27	-100
54	全氟氧基全氟辛基膦酸钠	6:8 PFPi	800.9	400.9	6.2	-30	-72
			800.9	500.8	6.2	-30	-74
55	双全氟辛基膦酸钠	8:8 PFPi	900.7	500.8	6.5	-20	-90
			900.7	63	6.5	-20	-110
56	8Cl-全氟辛烷磺酸	8Cl-PFOS	514.8	79.9	4.7	-30	-100
			514.8	98.9	4.7	-30	-97

表3. 56种PFASs线性

化合物	线性方程	线性 相关系数R
全氟丁酸	$y = 3515.05872x + 8002.67651$	0.9981
全氟戊酸	$y = 2569.54696x + -2570.21092$	0.9984
全氟己酸	$y = 2489.48096x + 435.51481$	0.9984
全氟庚酸	$y = 853.80127x + -10.54984$	0.9982
全氟辛酸	$y = 2718.40116x + 1385.19442$	0.9984
全氟壬酸	$y = 2073.37451x + 841.74242$	0.9975
全氟癸酸	$y = 2003.70900x + -10544.80924$	0.9977
全氟十一酸	$y = 2378.52760x + -11132.26691$	0.9982
全氟十二酸	$y = 1128.29378x + -3469.39832$	0.9992
全氟十三酸	$y = 451.98726x + -1596.52227$	0.9996
全氟十四酸	$y = 241.42394x + -110.49558$	0.9968
全氟十六酸	$y = 370.65285x + -1888.65291$	0.9970
全氟十八酸	$y = 657.49261x + -3234.98359$	0.9980
全氟丁基磺酸	$y = 989.06533x + -870.66196$	0.9982
全氟戊基磺酸	$y = 548.65111x + -55.91373$	0.9993
全氟己基磺酸	$y = 1119.24435x + -1360.26422$	0.9995
全氟庚基磺酸	$y = 1046.85192x + -209.21200$	0.9993
全氟辛基磺酸	$y = 953.41827x + -1090.09682$	0.9989
全氟壬基磺酸	$y = 491.19456x + -2133.37450$	0.9978
全氟癸基磺酸钠	$y = 615.49043x + -2285.34154$	0.9983
全氟十二烷磺酸	$y = 45.43087x + -464.33428$	0.9962
N-甲基全氟辛烷氨基乙酸	$y = 132.89396x + -942.11004$	0.9981
N-乙基全氟辛烷氨基乙酸	$y = 107.87458x + -935.39497$	0.9980
全氟2-甲基-3-氧杂己酸	$y = 1022.95149x + -1389.43751$	0.9993
4,8-二噁-3H全氟壬酸乙酯	$y = 1916.82995x + 18.95185$	0.9993
2-[(6-氯-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己基)氧基]-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸	$y = 2273.02959x + -520.09503$	0.9971
2-[(8-氯-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛基)氧基]-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸	$y = 1339.70388x + -6009.99228$	0.9988
全氟-3,6-二噁庚酸	$y = 650.15912x + -547.64947$	0.9984
全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸	$y = 4536.53500x + -4452.91217$	0.9984
2,2,3,3-四氟-3-(三氟甲氧基)丙酸	$y = 554.19388x + -340.83664$	0.9990
2,2,3,3,4,4-六氟-4-(三氟甲氧基)丁酸	$y = 906.14119x + -183.36351$	0.9989

化合物	线性方程	线性 相关系数R
全氟己烷膦酸	$y = 52.97514x + 398.72113$	0.9978
全氟辛基膦酸	$y = 49.69305x + -333.66180$	0.9979
全氟癸基膦酸	$y = 35.00773x + 583.34232$	0.9966
6-氯全氟辛基膦酸	$y = 49.47567x + -588.28676$	0.9986
1H,1H,2H,2H-全氟辛基膦酸	$y = 124.87604x + -951.15764$	0.9979
1H,1H,2H,2H-全氟癸基膦酸	$y = 19.86421x + 1111.48160$	0.9981
双1H,1H,2H,2H-全氟辛基次膦酸	$y = 56.31375x + -1335.57306$	0.9963
双1H,1H,2H,2H-全氟癸基次膦酸	$y = 32.40469x + 364.84337$	0.9957
1H,1H,2H,2H-全氟己基磺酸	$y = 207.54971x + 248.17934$	0.9988
1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸	$y = 154.86056x + 808.06289$	0.9985
1H,1H,2H,2H-全氟癸基磺酸	$y = 116.01455x + -606.84540$	0.9975
1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基磺酸	$y = 103.83525x + -3972.32213$	0.9985
6:2氟调聚醇	$y = 13604.53160x + -6534.99534$	0.9983
7:2s氟调聚醇	$y = 7491.16557x + 10736.55787$	0.9958
8:2氟调聚醇	$y = 45.24992x + 6270.36124$	0.9991
N-甲基全氟辛基磺酰胺	$y = 851.82814x + -4204.31790$	0.9993
六氟环氧丙烷三聚酸	$y = 335.87535x + -1598.05250$	0.9962
PF803A2	$y = 84.66145x + -236.53582$	0.9992
全氟辛烷	$y = 984.46938x + -1083.88020$	0.9991
N-乙基全氟辛烷磺酰胺	$y = 193.96445x + -751.49672$	0.9996
N-甲基全氟辛烷磺酰胺	$y = 198.22802x + -741.17681$	0.9990
双(全氟氧基)膦酸钠	$y = 446.91796x + -3374.32565$	0.9993
全氟氧基全氟辛基膦酸钠	$y = 78.57728x + -602.57270$	0.9971
双全氟辛基膦酸钠	$y = 111.13986x + -233.77574$	0.9964
8Cl-全氟辛烷磺酸	$y = 312.45772x + -710.53661$	0.9986
全氟丁酸	$y = 3515.05872x + 8002.67651$	0.9981
全氟戊酸	$y = 2569.54696x + -2570.21092$	0.9984
全氟己酸	$y = 2489.48096x + 435.51481$	0.9984
全氟庚酸	$y = 853.80127x + -10.54984$	0.9982
全氟辛酸	$y = 2718.40116x + 1385.19442$	0.9984
全氟壬酸	$y = 2073.37451x + 841.74242$	0.9975
全氟癸酸	$y = 2003.70900x + -10544.80924$	0.9977
全氟十一酸	$y = 2378.52760x + -11132.26691$	0.9982

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。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14012-ZH-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：021-2419-7200
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：[SCIEX-China](#)