

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*

关键词: 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;
- 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 μ g/L的混合同位素内标工作溶液8 μ L及浓度为1mol/L的乙酸铵溶液32 μ L,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

色谱柱及流动相条件:分析柱: Poroshell 120 EC-C18 (100×2.1mm, 2.7 μ m); 捕集柱: Omega PS C18 (100×3.0 mm, 3 μ m); 流速0.4 mL/min; 流动相A: 水(含4 mM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 μ m); A: 4mM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℃

梯度洗脱条件:

表1. 泵1 流动相洗脱程序

时间	流速mL/min	A %	В%
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

流速mL/min	A %	В%
1	100	0
1	100	0
1	0	100
1	0	100
2	100	0
2	100	0
	1 1 1 1 2	1 100 1 100 1 0 1 0 2 100

表3 阀切换程序

时间	处理命令
0	А
2	В
10	А

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:

雾化气GS1: 50 psi 辅助气GS2: 55 psi

源温度TEM: 350 ℃ 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-	FOSA-1	497.8	77.9	-30	-95
辛烷磺酰胺	FOSA-2	497.8	477.8	-30	-34
双[2 - (全氟己基)	6:2diPAP-1	789	79.1	-80	-150
乙基]磷酸	6:2diPAP-2	789	96.8	-80	-85
双(2-(全氟辛基))	8:2diPAP-1	988.7	542.8	-100	-34
磷酸	8:2diPAP-2	988.7	79.1	-100	-125
双全氟	8:8 PFPi-1	900.7	500.8	-20	-90
辛基磷酸	8:8 PFPi-2	900.7	63	-20	-110
1H, 1H, 2H, 2H-全	4:2 FTS-1	326.9	306.8	-50	-29
氟己烷磺酸	4:2 FTS-2	326.9	81.1	-50	-52
1H,1H,2H,2H-	8:2 FTS-1	526.9	506.8	-50	-37
全氟癸烷磺酸	8:2 FTS-2	526.9	80.9	-50	-84
1H, 1H, 2H,	10:2 FTS-1	626.8	606.8	-80	-44
2H-全氟十二烷磺酸	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
3-主那从举内政	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
2-主州し至乙敀	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
3-主	7:3 FTCA-2	3 FTCA-2 440.9 317 -45 -28			
全氟辛基乙酸	8:2 FTCA-1	476.9	393	-40	-19
主	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
∠17-土 弗(-∠-十 / 即 函 ¯	6:2 FTUCA-2	356.8	243	-40	-46



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)
211	8:2 FTUCA-1	456.9	393	-40	-16
2H-全氟-2-癸烯酸	8:2 FTUCA-2	456.9	342.9	-40	-52
1H,1H,2H,2H-	6:2 FTOH-1	426.9	407	-20	-34
全氟-1-辛醇	6:2 FTOH-2	426.9	80.9	-20	-74
全氟-3,6-二噁庚酸	3,6-OPFHpA-1	295	201	-5	-10
主第-3,0-—临决的	3,6-OPFHpA-2	295	85	-5	-30
2H,2H,3H,3H-全氟	4HPFUnA-1	490.9	387	-60	-18
癸酸	4HPFUnA-2	490.9	367	-60	-30
1H,1H,2H,2H-全氟	6:2 PAP-1	443	97	-63	-31
辛基膦酸	6:2 PAP-2	443	79.1	-63	-83
8CI-全氟辛烷磺酸	8Cl-PFOS-1	514.8	79.9	-30	-100
8CI-王弗干沅嶼敗	8Cl-PFOS-2	514.8	98.9	-30	-97
9-氯全氟-3-壬氧	9CL-PF3ONS-1	ONS-1 530.8 350.9	-40	-37	
基磺酸	9CL-PF3ONS-2	530.8	82.9	-40	-67
11氯-3氧杂全氟	11Cl- PF3OUdS-1	630.9	450.8	-50	-41
十一烷磺酸	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	EtFOSE-1	569.9	419	-40	-28
基磺酰胺)乙醇	EtFOSE-2	569.9	219	-40	-35
人 复工甘进酬的	FBSA-1	298	78	-55	-48
全氟丁基磺酰胺	FBSA-2	298	119	-55	-25
全氟正己基磺酰	FHxSA-1	398	78	-20	-66
胺	FHxSA-2	398	169	-20	-36
全氟辛烷磺酰氨	FOSAA-1	556	498	-19	-40
基乙酸	FOSAA-2	556	419	-19	-37
全氟-2-	HFPO-DA-1	328.9	185	-20 -29	
丙氧基丙酸	HFPO-DA-2	328.9	169	-20	-15
711 十一复 电形	HPFHpA-1	345	280.9	-45	-14
7H-十二氟庚酸	HPFHpA-2	345	130.9	-45	-31
九氟-N-(2-羟乙	MeFBSE-1	356.9	292.9	-30	-16
基)-N-甲基丁烷-1- 磺酰胺	MeFBSE-2	356.9	242.9	-30	-45

化合物 名称	ID	母离子	子离子	去簇 电压 DP(V)	碰撞 能量 CE(eV)
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	N-EtFOSA-1	526	168.9	-58	-38
磺酰胺	N-EtFOSA-2	526	218.9	-58	-33
N-乙基全氟-1-	N-EtFOSAA-1	584	419	-40	-27
辛烷磺酰胺乙酸	N-EtFOSAA-2	584	219	-40	-35
N-甲基全氟辛烷	N-MeFOSA-1	511.9	168.9	-30	-36
磺酰胺	N-MeFOSA-2	511.9	218.9	-30	-34
N-甲基全氟辛烷	N-MeFOSAA-1	570	419	-40	-27
磺酰乙酸	N-MeFOSAA-2	570	218.9	-40	-34
2-(N-甲基全氟辛	N-MeFOSE-1	616	59	-20	-70
基磺酰胺)乙醇	N-MeFOSE-2	602	45	-20	-70
全氟-3,7-	PF-3,7-DMOA-1	512.8	468.9	-50	-12
二甲基辛酸	PF-3,7-DMOA-2	512.8	218.9	-50	-28
全氟十二烷磺酸	PFDoS-1	699	80	-80	-115
土 邦 一 / 元 映 段	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	PFecHS-1	501	81.9	-120	-106
基磺酸	PFecHS-2	501	100.9	-120	-95
全氟(2-乙氧基乙	PFEESA-1	314.9	134.9	-120	-30
烷)磺酸	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
主	PFPeDA-2	762.9	168.8	-70	-39
全氟十三烷酸	PFTrDS-1	748.9	79.8	-40	-130
王 邦 十 — 从 政	PFTrDS-2	748.9	98.9	-40	-125
全氟-1-	PFUnS-1	648.9	79.8	-70	-120
十一烷磺酸	PFUnS-2	648.9	98.9	-70	-115
全氟己基全氟	6:8 PFPi-1	800.9	500.9	-20	-78
全氟己基全氟					
全氟己基全氟辛基次膦酸	6:8 PFPi-2	800.9	400.9	-20	-78
	6:8 PFPi-2 8:2 FTMA-1	800.9 530.9	400.9 350.8	-20 -100	-78 -35



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)
2- (全氟癸基)	10:2 FTMA-1	630.9	450.9	-70	-41
甲基丙烯酸 乙酯	10:2 FTMA-2	630.9	82.9	-70	-85
2H-全氟-2-	FDUEA-1	556.9	492.9	-60	-18
十二烯酸	FDUEA-2	556.9	442.9	-60	-57
全氟-3,6,9-三氧杂	PF803A2-1	437.1	229.1	-50	-30
十一烷-1,11-二酸	PF803A2-2	437.1	323	-50	-20
全氟辛基磺酰氟	POSF-1	500.9	81.8	-120	-109
土 邦 十 垒 映 即 邦	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
土 朔八人政	PFPeA-2	263	63	-30	-29
全氟己酸	PFHxA-1	312.9	268.9	-35	-13
主	PFHxA-2	312.9	119	-35	-26
全氟庚酸	PFHpA-1	362.9	318.9	-35	-15
主	PFHpA-2	362.9	168.9	-35	-21
今 复立	PFOA-1	412.9	368.9	-35	-15
全氟辛酸	PFOA-2	412.9	168.9	-35	-25
全氟壬酸	PFNA-1	462.9	418.9	-40	-14
主	PFNA-2	462.9	218.9	-40	-23
全氟癸酸	PFDA-1	512.9	468.9	-60	-16
土那大阪	PFDA-2	512.9	218.9	-60	-24
会怎 上	PFUdA-1	562.9	518.9	-60	-19
全氟十一酸	PFUdA-2	562.9	268.9	-60	-26
全氟十二酸	PFDoA-1	612.8	568.8	-60	-19
土 弗 丨 — 敀	PFDoA-2	612.8	168.9	-60	-31
	PFTrDA-1	662.8	618.8	-60	-17
全氟十三酸	PFTrDA-2	662.8	168.9	-60	-34
全氟十四酸	PFTeDA-1	712.8	668.8	-30	-17
土 州 臼 阪	PFTeDA-2	712.8	168.9	-30	-37
今 与 十	PFHxDA-1	813	768.9	-70	-20
全氟十六酸	PFHxDA-2	813	168.9	-70	-35

化合物 名称	ID	母离子	子离子	去簇 电压 DP(V)	碰撞 能量 CE(eV)
全氟十八酸	PFODA-1	913	868.9	-70	-22
主弗丁八胺	PFODA-2	913	168.9	-70	-38
人与工艺法验	PFBS-1	298.9	80	-70	-60
全氟丁基磺酸	PFBS-2	298.9	99	-70	-48
人 复式甘茂酚	PFPeS-1	349	80	-80	-80
全氟戊基磺酸	PFPeS-2	349	99	-80	-80
全氟己基磺酸	PFHxS-1	398.9	80	-70	-80
王	PFHxS-2	398.9	99	-70	-80
全氟庚基磺酸	PFHpS-1	448.7	79.9	-100	-85
王퓄厌荃嶼的	PFHpS-2	448.7	98.9	-100	-80
全氟辛基磺酸	PFOS-1	498.9	80	-60	-100
王	PFOS-2	498.9	99	-60	-95
全氟壬基磺酸	PFNS-1	549	80	-80	-100
王刜工卒帜的	PFNS-2	549	99	-80	-95
全氟癸基磺酸	PFDS-1	598.8	79.9	-100	-100
主机大空嶼的	PFDS-2	598.8	98.9	-100	-100
4,8-二氧-3H-全氟	ADONA-1	376.9	251	-10	-14
壬酸	ADONA-2	376.9	84.9	-10	-34
9-氯-全氟-3-氧杂	9Cl-PF3ONS-1	530.9	351	-50	-36
九磺酸	9Cl-PF3ONS-2	532.9	353	-50	-36
双1H,1H,2H,2H-全	8:2diPAP-1	988.7	542.8	-100	-34
氟癸基磷酸酯	8:2diPAP-2	988.7	79.1	-100	-100
1H,1H,2H,2H-全氟	6:2FTS-1	426.8	407	-20	-34
辛基磺酸	6:2FTS-2	426.8	80.9	-20	-74
1H,1H,2H,2H-全氟	10:2FTS-1	626.8	606.8	-80	-44
十二烷基磺酸	10:2FTS-2	626.8	80.9	-80	-108
双全氟己基膦酸	6:6 PFPi-1	700.9	400.8	-27	-72
<u> </u>	6:6 PFPi-2	700.9	62.9	-27	-100
内标1	¹³ C ₄ -PFBA	217	172	-30	-13
内标2	¹³ C ₅ -PFPeA	268	223	-30	-11
内标3	¹³ C ₅ -PFHxA	318	273	-35	-11
内标4	¹³ C ₄ -PFHpA	367	322	-35	-14



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)
内标5	¹³ C ₈ -PFOA	421	376	-35	-15
内标6	¹³ C ₉ -PFNA	472	427	-40	-14
内标7	¹³ C ₆ -PFDA	519	474	-60	-16
内标8	¹³ C ₇ - PFUnDA	570	525	-60	-15
内标9	¹³ C ₂ -PFDoA	615	570	-60	-19
内标10	¹³ C ₂ -PFTeDA	715	670	-30	-17
内标11	¹³ C ₃ -PFBuS	302	80	-70	-65
内标12	¹³ C ₈ -PFOS	507	80	-60	-96
内标13	¹³ C ₃ -PFHxS	402	80	-70	-75
内标14	¹³ C ₈ -FOSA	506	78	-30	-91
内标15	D3-N- MePFOSAA	573	419	-30	-27
内标16	D5-N-EtPFOSAA	589	419	-58	-27
内标17	¹³ C ₂ -4:2 FTS	329	309	-50	-29
内标18	¹³ C ₂ -6:2 FTS	429	81	-20	-74
内标19	¹³ C ₂ -8:2 FTS	529	509	-50	-37
内标20	¹³ C ₄ 8:2 -diPAP	992.9	96.9	-100	-98

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)

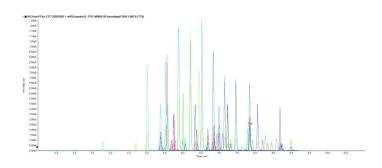


图1.75种全氟及多氟烷基化合物的典型离子提取色谱图

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。

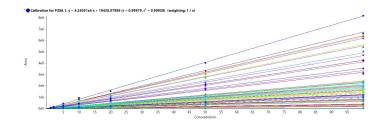


图2.75种全氟及多氟烷基化合物的线性关系曲线

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(%)
	5.0	105.4	6.6
PFBA	10.0	100.9	4.9
	50.0	104.1	1.3
	5.0	110.6	1.5
PFPeA	10.0	109.2	1.8
	50.0	112.0	1.8
	5.0	111.5	6.5
PFBS	10.0	104.3	6.8
	50.0	110.4	4.5
	5.0	115.5	2.6
PFHxA	10.0	104.1	5.2
	50.0	117.7	8.3
	5.0	91.8	6.0
PFHpA	10.0	84.9	7.7
	50.0	92.0	6.7



表5.11种全氟化合物回收率与精密度(续)

化合物	添加量(ng/L)	回收率(%)	RSD(%)
	5.0	105.0	6.7
PFHxS	10.0	93.2	7.9
	50.0	103.1	6.6
	5.0	108.8	5.3
PFOA	10.0	108.0	5.9
	50.0	102.4	4.6
	5.0	101.8	8.3
PFHpS	10.0	104.7	7.1
	50.0	88.3	9.0
	5.0	97.4	4.4
PFNA	10.0	104.5	5.9
	50.0	114.8	5.5
	5.0	108.1	7.3
PFOS	10.0	106.0	5.2
	50.0	108.0	6.6
	5.0	100.1	7.5
PFDA	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。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-36605-A



北京分公司 北京市昌平区生命科学园科学园路 18号院A座一层 电话: 010-5808-1388 传真: 010-5808-1390

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