

赛默飞新一代液质联用系统TSQ Altis 同时分析检测17种全氟化合物

陈冰, 高鹏, 郭藤, 徐牛生, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词

全氟化合物PFCs、TSQ Altis、环境水体

摘要

本文基于赛默飞新一代三重四极杆液质联用平台TSQ Altis建立了17种全氟化合物的同时分析检测方法。优化后的色谱条件：接C18 Trap柱，分析柱为Thermo Scientific Accucore RPMS (100 × 2.1 mm, 2.6 μm)，甲醇-水（水相含10mM乙酸铵）为流动相，流速0.3 mL/min，柱温35°C。采用H-ESI源，扫描方式为选择反应检测（SRM）。结果表明：环境水样直接进样10μL，17种全氟化合物检出限均能较好满足环境法规限值的要求，各化合物线性关系良好，线性相关系数均>0.99。在20 pg/mL浓度水平下连续进样6针，RSD均小于5.1%。采用该方法对生活饮用水、地下水等环境水体样品进行分析，灵敏度和重现性结果良好。

1. 引言

全氟化合物（PFCs）是一类具有特殊化学性质的人造化合物，其以表面活性、热稳定性、耐酸性以及疏水疏油性而广泛应用于生产与生活中，如纺织品涂层、染色剂、泡沫灭火器、皮革等行业。PFCs具有键能很强的C-F键，其极大的稳定性导致该类化合物难以在环境介质中化学降解及生物降解，并且可在生物体内放大、富集。研究表明，全氟类化合物在生物体内的蓄积水平高于已知的有机氯农药和二恶英等持久性有机污染物的数百倍至数千倍。全氟类化合物还具有生殖毒性、诱变毒性、发育毒性、神经毒性、免疫毒性等多种毒性，是一类具有全身多脏器毒性的环境污染物。因此在2009年，全氟辛烷磺酰氟、全氟辛烷磺酸及其盐类、全氟辛酸及其盐类作为新型持久性有机污染物（POPs）被添加到《斯德哥尔摩公约》的附件B中。此后，中国、欧盟及世界各国都对相关

产品中的PFCs提出了限制要求，并陆续发布了相应的检测标准。这些标准涉及的检测方法有LCMS、GCMS以及LCMSMS等。其中，EPA 537针对生活饮用水中的PFCs更是规定了方法检出限低至0.53 ng/L - 6.5 ng/L（取样量250mL，经SPE净化浓缩，LCMSMS检测，进样体积10μL）。

本文建立了超高效液相色谱串联三重四极杆质谱TSQ Altis分析17种全氟化合物的直接进样方法，该法选择性高，分析速度快，灵敏度完全满足法规要求，同时具有良好的重现性和线性范围。实际环境基质样品分析结果满意，可用于环境水体中痕量PFCs的快速、准确定量分析。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂:

Thermo Scientific™ Vanquish超高效液相色谱仪；Thermo Scientific™ TSQ Altis三重四极杆质谱；甲醇（色谱纯，美国Thermo Fisher公司）；实验用水为Milli-Q去离子水；乙酸（色谱纯，SIGMA）；乙酸铵（色谱纯，SIGMA）。17种全氟化合物（MPFACs-MXB）及其9种内标（MPFACs-MXA）标准品来自Wellington试剂（化合物列表信息见表1）。

表1. 化合物列表

混标名称	中文名称	英文名称	简写	分子式	分子量
MPFACs-MXB	全氟正丁酸	Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA	C4HF7O2	213.986476
	全氟正戊酸	Perfluoro-n-valproic acid	PFPeA	C5HF9O2	263.983282
	全氟正己酸	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA	C6HF11O2	313.980088
	全氟正庚酸	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA	C7HF13O2	363.976894
	全氟正辛酸	Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA	C8HF15O2	413.9737
	全氟正壬酸	Perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA	C9HF17O2	463.970506
	全氟正癸酸	Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA	C10HF19O2	513.967312
	全氟正十一烷酸	Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUdA	C11HF21O2	563.964118
	全氟正十二烷酸	Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoA	C12HF23O2	613.960924
	全氟-正十三烷酸	Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTrDA	C13HF25O2	663.95773
	全氟正十四烷酸	Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA	C14HF27O2	713.954536
	全氟正十六烷酸	Perfluoro-n-hexadecanoic acid	PFHxDA	C16HF31O2	813.948148
	全氟正十八烷酸	Perfluoro-n-octadecanoic acid	PFODA	C18HF35O2	913.94176
	全氟-1-丁磺酸钾	Perfluoro-1-butanefulfonicacid	L-PFBS	C4F9KO3S	337.906149
	全氟-1-己烷磺酸钠	Perfluoro-1-hexanesulfonicacid	L-PFHxS	C6F13NaO3S	421.925821
全氟-1-辛烷磺酸钠	Perfluoro-1-octanesulfonicacid	L-PFOS	C8F17NaO3S	521.919433	
全氟-1-癸烷磺酸钠	Perfluoro-1-decane sodium sulfonate	L-PFDS	C10HF21NaO3S	621.913045	
MPFACs-MXA	全氟-正-[1,2,3,4-13C4]丁酸	Perfluoro-n-[1,2,3,4-13C4]butanoic acid	13C4-PFBA	13C4HF7O2	217.999896
	全氟-正-[1,2-13C2]己酸	Perfluoro-n-[1,2-13C2]hexanoic acid	13C2-PFHxA	13C2C3HF9O2	315.986798
	全氟-正-[1,2,3,4-13C4]辛酸	Perfluoro-n-[1,2,3,4-13C4]octanoic acid	13C4-PFOA	13C4C4HF15O2	417.98712
	全氟-正-[1,2,3,4,5-13C5]壬酸	Perfluoro-n-[1,2,3,4,5-13C5]nonanoic acid	13C5-PFNA	13C5C4HF17O2	468.987281
	全氟-正-[1,2-13C2]癸酸	Perfluoro-n-[1,2-13C2]decanoic acid	13C2-PFDA	13C2C8HF19O2	515.974022
	全氟-正-[1,2-13C2]十一烷酸	Perfluoro-n-[1,2-13C2]undecanoic acid	13C2-PFUdA	13C2C9HF21O2	565.970828
	全氟-正-[1,2-13C2]十二烷酸	Perfluoro-n-[1,2-13C2]dodecanoic acid	13C2-PFDoA	13C2C10HF23O2	615.967634
	全氟-1-己烷[18O2]磺酸钠	Sodiumperfluoro-1-hexane[18O2]sulfonate	18O2-PFHxS	C6F13Na18O2S	425.933769
	全氟-1-[1,2,3,4-13C4]辛烷磺酸钠	Sodiumperfluoro-1-[1,2,3,4-13C4]octanesulfonate	13C4-PFOS	13C4C4F17NaO3S	525.932853

2.2 色谱条件

色谱柱: Trap柱: Thermo Scientific Accucore C18, 50*2.1mm, 2.6 μ m; 分析柱: Thermo Scientific Accucore aQ (100 \times 2.1 mm, 2.6 μ m); 柱温35 $^{\circ}$ C; 进样量10 μ L; 流动相A: 10mM乙酸铵水溶液, B: 甲醇;

表2. 梯度洗脱程序

Time(min)	Flow Rate(mL/min)	A%	B%
0.0	0.3	80	20
1.5	0.3	60	40
9.0	0.3	5	95
12.0	0.3	5	95
12.1	0.3	80	20
15.0	0.3	80	20

2.3 质谱条件

采集模式：SRM负模式扫描；喷雾电压：3000V；鞘气压力：50Arb；辅助气压力：10Arb；雾化器温度：400℃；离子传输管温度：320℃。Q1分辨率：0.7；Q3分辨率：0.7；CID碰撞能：2.0 mTorr。

表3. 17种全氟化合物及其9种内标SRM参数

Compound	RT(min)	Precursor (m/z)	Product (m/z)	Collision Energy (V)	Min Dwell Time (ms)	RF Lens (V)
PFBA	3.23	212.9	168.988*	10.23	98.667	30
PFBA	3.23	212.9	194.929	11.44	98.667	30
13C4-PFBA	3.23	216.993	172	9	98.667	30
PFPeA	5.12	262.868	218.887*	10.23	73.786	30
PFPeA	5.12	262.868	244.875	10.23	73.786	30
PFBS	5.42	298.87	79.917*	32.59	58.599	78.74
PFBS	5.42	298.87	98.988	28.42	58.599	78.74
PFHxA	6.33	312.87	118.917	18.72	35.992	30
PFHxA	6.33	312.87	268.988*	10.23	35.992	30
13C2-PFHxA	6.33	314.99	269.988	10.23	35.992	30
PFHpA	7.18	362.9	168.988	15.72	35.992	32.78
PFHpA	7.18	362.9	318.917*	10.23	35.992	32.78
PFHxS	7.24	398.888	79.946*	37.37	35.992	79.86
PFHxS	7.24	398.888	98.917	32.71	35.992	79.86
18O2-PFHxS	7.24	402.888	83.946	37.37	35.992	80
PFOA	7.84	412.87	168.988	16.14	23.408	33.71
PFOA	7.84	412.87	368.917*	10.23	23.408	33.71
13C4-PFOA	7.84	416.9	371.917	16.14	23.408	34
PFNA	8.38	462.868	218.917	15.08	18.415	39.64
PFNA	8.38	462.868	418.988*	10.23	18.415	39.64
13C5-PFNA	8.38	467.868	422.988	12	18.415	40
PFOS	8.38	498.85	79.917*	40.44	18.415	78.74
PFOS	8.38	498.85	98.917	38.17	18.415	78.74
13C4-PFOS	8.38	502.85	79.917	40.44	18.415	79
PFDA	8.83	512.87	268.917	15.31	18.415	47.05
PFDA	8.83	512.87	468.988*	10.23	18.415	47.05
13C2-PFDA	8.83	514.87	469.988	10.23	18.415	47
PFDS	9.18	598.85	79.917*	44.65	18.415	83.38
PFDS	9.18	598.85	98.917	42.87	18.415	83.38
PFUdA	9.21	562.85	268.917	16.37	18.415	52.24
PFUdA	9.21	562.85	318.958	15.91	18.415	52.24
PFUdA	9.21	562.85	518.917*	10.23	18.415	52.24
13C2-PFUdA	9.21	564.85	519.917	12	18.415	52
PFDoA	9.53	612.87	318.958	17.09	18.479	55.39
PFDoA	9.53	612.87	568.917*	10.23	18.479	55.39
13C2-PFDoA	9.53	614.89	569.917	10.23	18.479	55
PFTrDA	9.8	662.87	318.958	18.07	18.479	58.73
PFTrDA	9.8	662.87	368.857	17.85	18.479	58.73
PFTrDA	9.8	662.87	618.917*	10.23	18.479	58.73
PFTeDA	10.05	712.92	368.917	18.8	19.945	63.55
PFTeDA	10.05	712.92	668.958*	10.23	19.945	63.55
PFHxDA	10.46	812.9	318.929	21.68	28.559	83.56
PFHxDA	10.46	812.9	768.917*	11.33	28.559	83.56
PFODA	10.79	912.868	618.887	21.34	28.649	78.19
PFODA	10.79	912.868	868.917*	12.2	28.649	78.19
PFODA	10.79	912.868	887.679	10.57	28.649	78.19

备注：标记*的为定量离子

3. 结果与讨论

3.1 质谱条件的优化

采用“T”型三通对十七种全氟化合物及其内标的质谱参数进行优化。Tune软件可以监控多种化合物的信号强度和喷雾稳定性，并能实现对离子源参数诸如鞘气、辅助气、喷雾电压、RF Lens、碰撞能量等的全自动同时优化，最终可得到所有化合物的最优质谱条件。

3.2 仪器灵敏度、线性 and 精密度

将2ppm储备液混标逐级稀释，配制成含50pg/mL内标的系列标准曲线：1.0 pg/mL、2.0 pg/mL、5.0 pg/mL、10 pg/mL、20 pg/mL、40 pg/mL、50 pg/mL、80 pg/mL、100 pg/mL、200 pg/mL、250 pg/mL、500 pg/mL。在Altis上使用上述条件进行分析，考察仪器灵敏度、重现性和线性。

结果表明，所有化合物的检出限在1~10 pg/mL之间，定量限LOQ在2~20 pg/mL之间，各化合物灵敏度完全满足EPA 537的要求。图1为20 pg/mL浓度下17种化合物的提取离子流色谱图；20 pg/mL混标连续进6针，峰面积重现性均 $\leq 5.1\%$ ，图2为代表性化合物PFNA连续6针的色谱图；各化合物在1 pg/mL~500 pg/mL浓度范围内呈现良好的线性关系，图3为几个典型化合物的线性标曲。

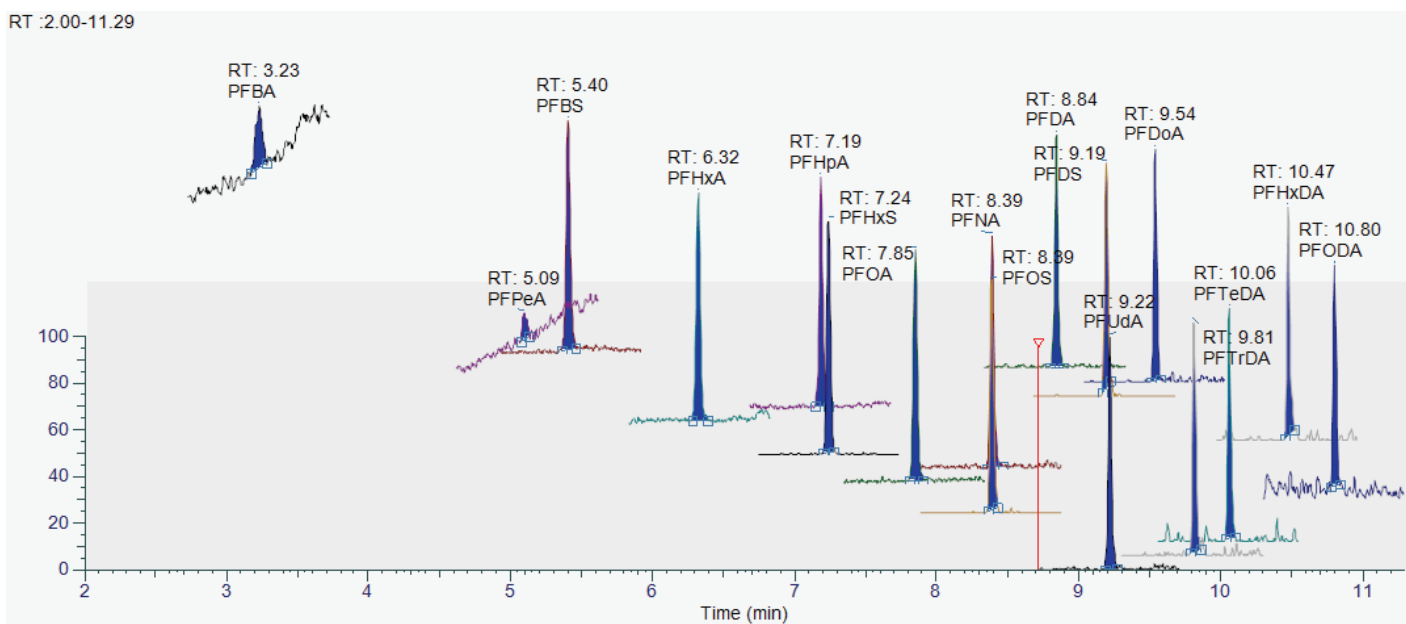


图1. 20 pg/mL混标中17种外标化合物提取离子流色谱叠加图

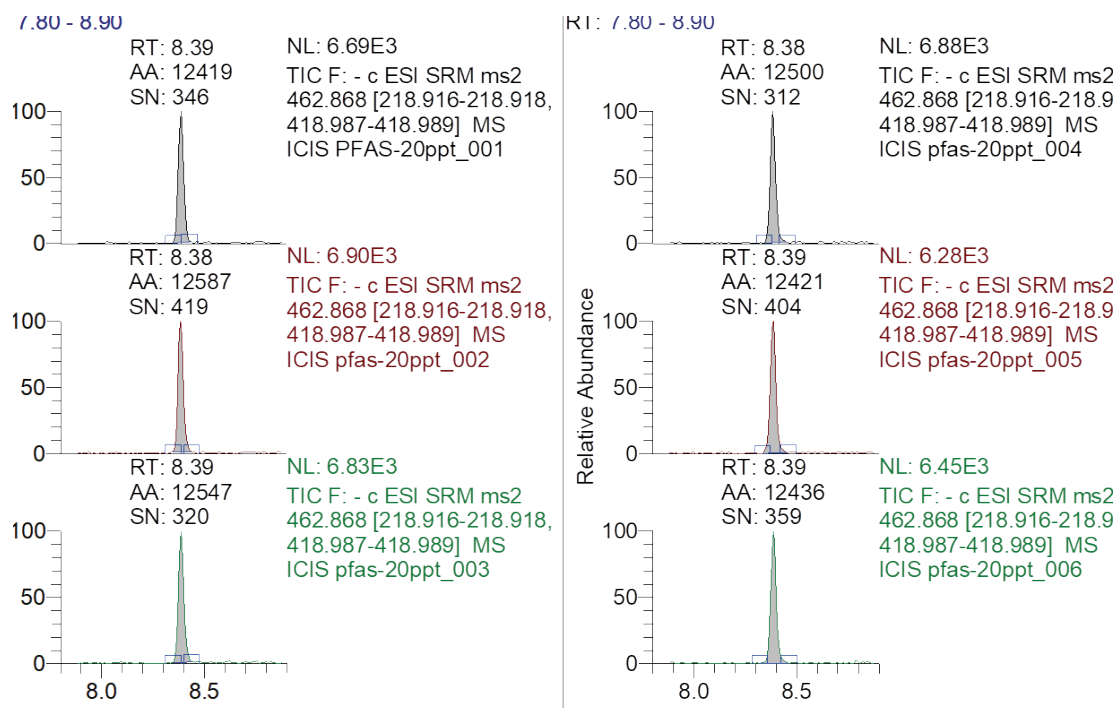


图2.混标中代表性化合物PFNA连续进样6针 (RSD=0.6%)

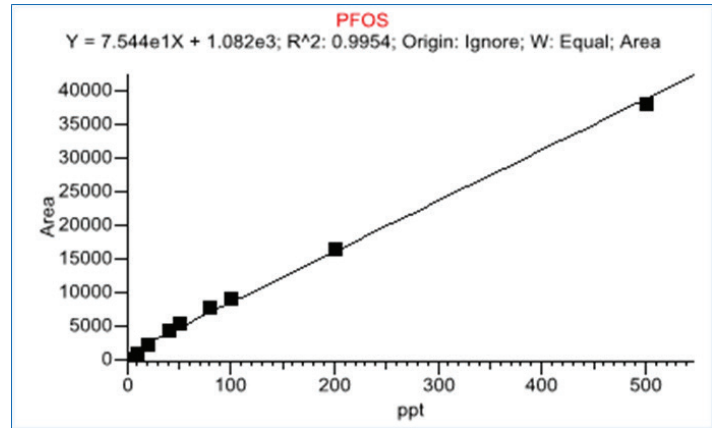
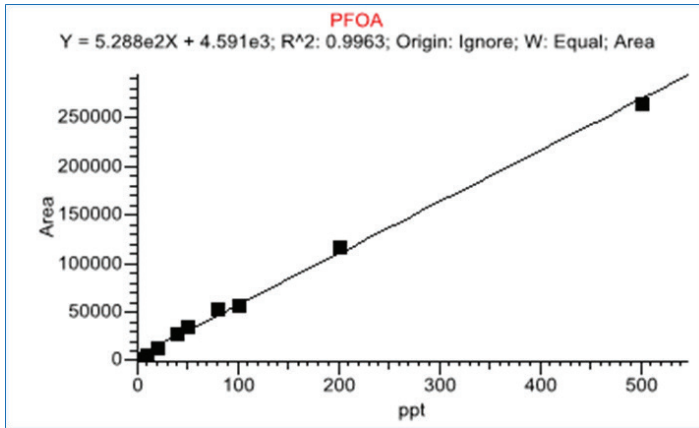
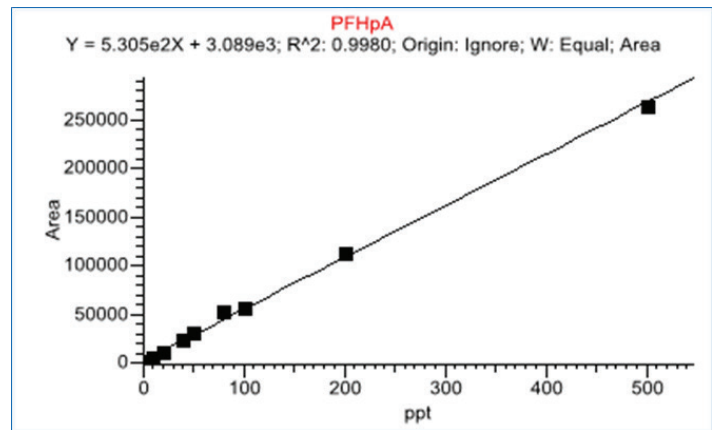
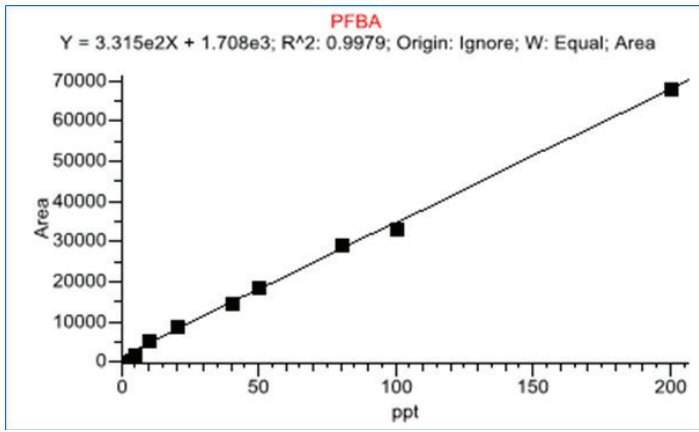


图3.混标中代表性化合物PFBA、PFHpA、PFOA、PFOS标准曲线

3.3环境基质分析

基质样品处理：取1mL水样于1.5mL离心管，12000 rpm离心5min，再取上清液过0.22 μm水系滤膜。

生活饮用水基质样品来源：赛默飞世尔科技（中国）北京望京实验室自来水。图4为自来水基质样品提取离子色谱图，由图可知，自来水检出PFOA。

地下水基质样品来源：河北省地下水。图5为地下水基质样品提取离子色谱图，由图5可知，地下水没有检出PFACs。

空白基质加标：选取地下水作为空白基质，添加浓度为20pg/mL。连续进样6针，17种化合物峰面积重现性RSD均≤6.3%。图6、图7分别为基质添加20 pg/mL混标的提取离子色谱叠加图及代表性化合物PFUdA、PFTeDA连续6针的色谱图。

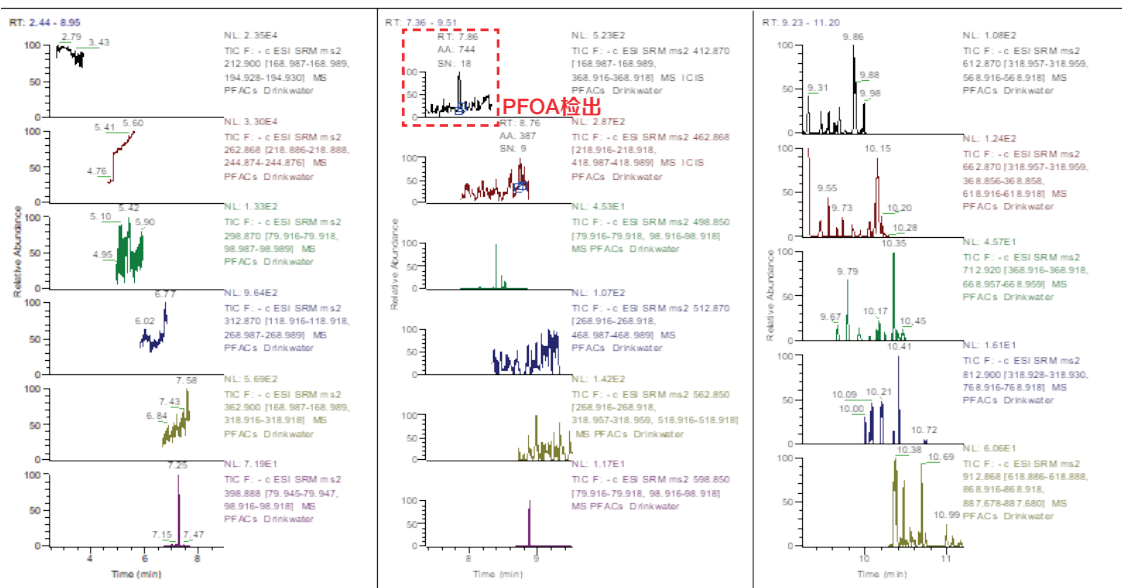


图4.生活饮用水（自来水）基质空白

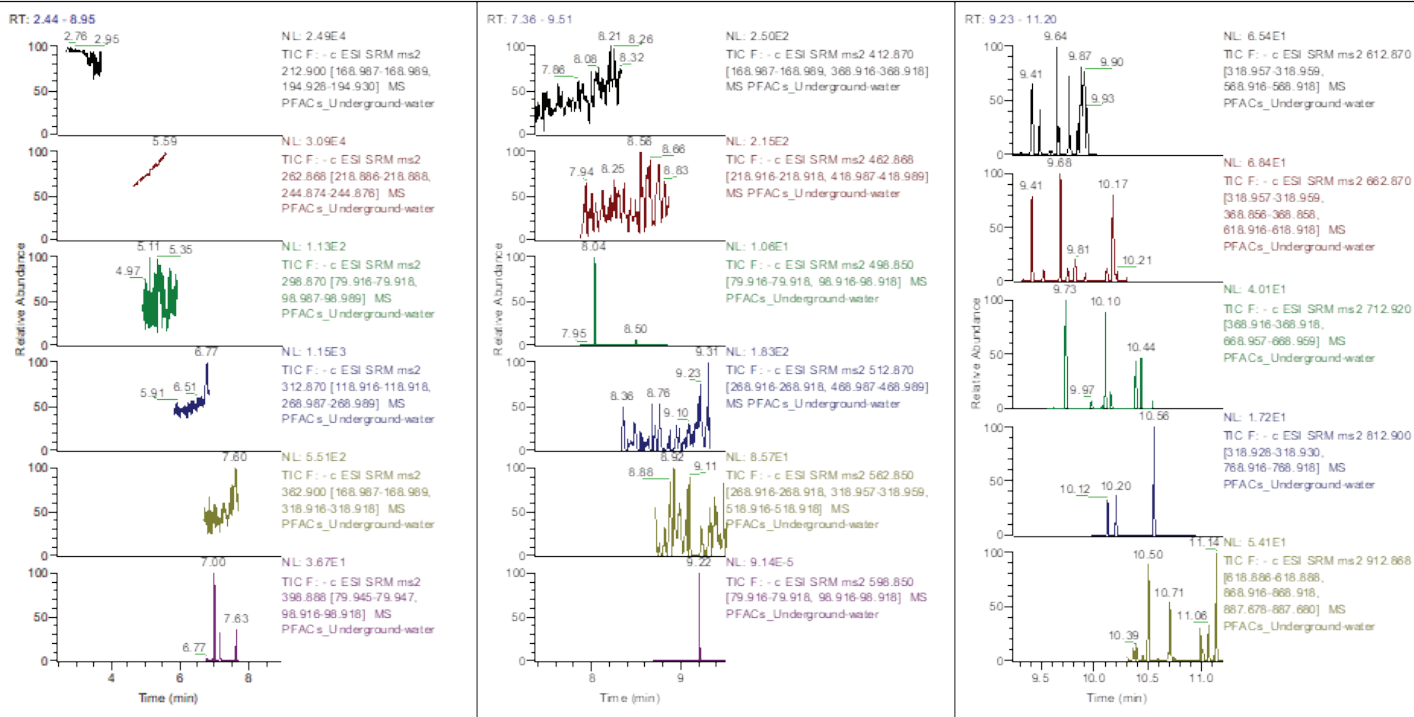


图5. 地下水基质空白

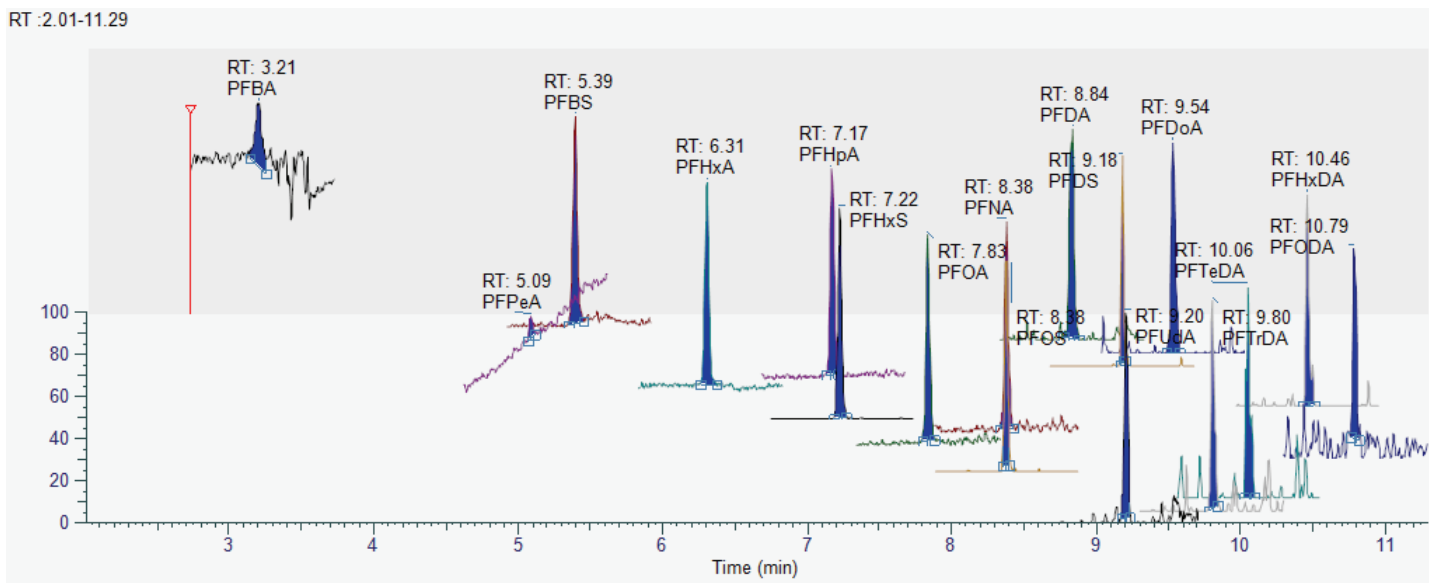


图6. 基质添加20 pg/mL样品提取离子流色谱叠加图

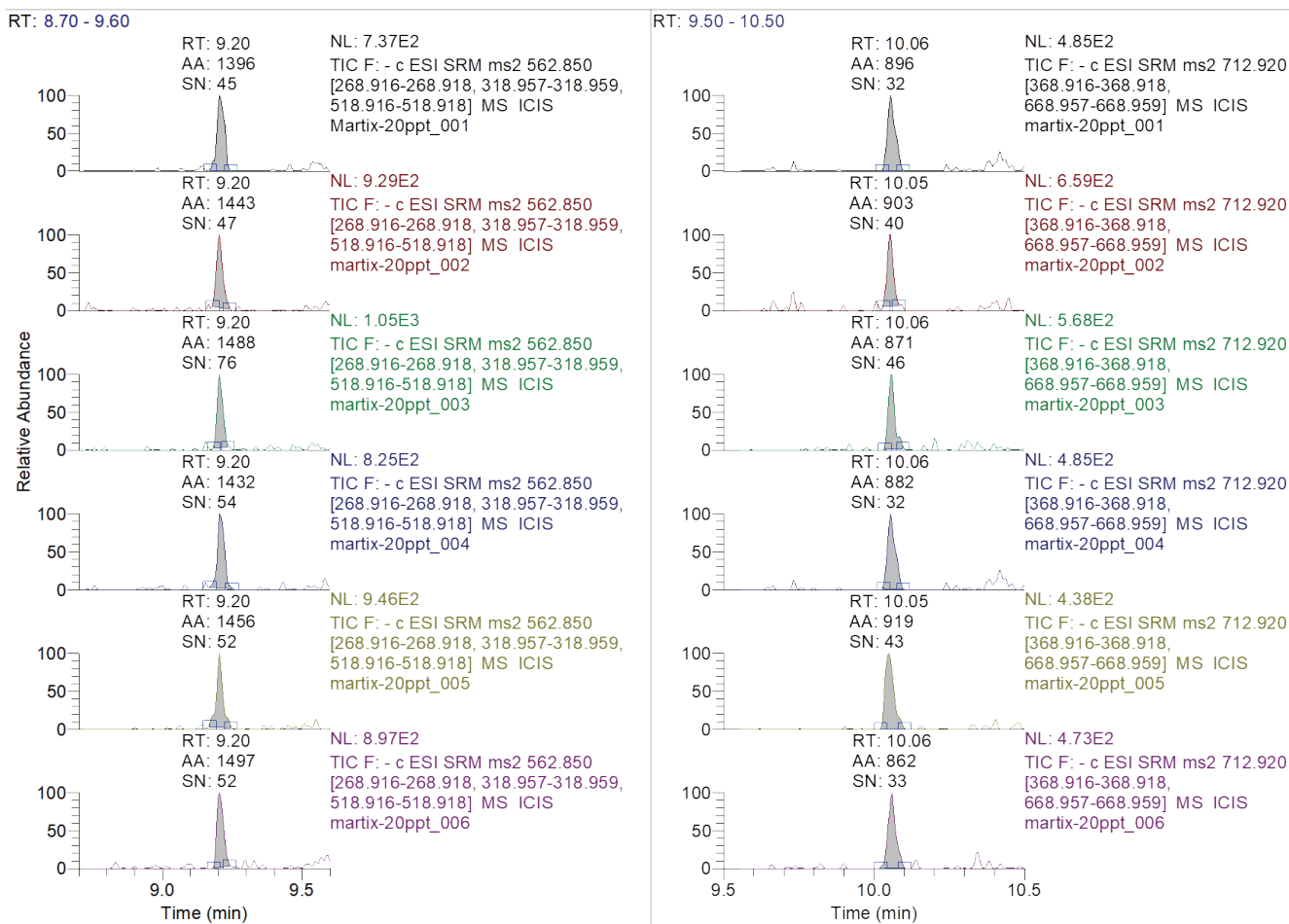


图7. 基质添加20 pg/mL样品中代表性化合物连续进样6针
PFUdA (左, RSD=2.5%)、PFTeDA (右, RSD=2.4%)

3.4应用TraceFinder软件进行数据处理

TraceFinder工作站软件为集成的、流程化设计软件，可完成高通量的定量定性数据分析工作，也可用于常规的方法开发、仪器控制、数据采集、特定的数据分析、出具报告等。

4.结论

本文基于TSQ Altis建立了水样中17种全氟化合物同时分析检测的方法。该法选择性高，干扰小，稳定性好，优异的灵敏度较好满足国际国内环境法规要求。采用该法对生活饮用水及地下水等环境基质样品进行了直接进样分析，发现自来水中有PFOA检出，而地下水未有检出。选取地下水作为空白基质考察了基质样品中各全氟化合物的灵敏度及稳定性，也取得了优异的灵敏度和重现性结果，可见该法完全适用于环境中PFCs等有机污染物的快速高效监测分析。

thermo scientific



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC