

应用 ICP-MS/MS 分析有机氟化物中总氟含量的不同仪器配置方法

使用常规配置的 8900#100 ICP-MS/MS 对全氟烷基和多氟烷基化合物 (PFAS) 中的总氟含量进行定量分析

作者

董硕飞
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文介绍了一种使用常规配置的 Agilent 8900#100 ICP-MS/MS（配备 2.5 mm 内径炬管和 x 透镜组）对有机氟化物中的总氟含量进行定量分析的方法。该方法利用高温等离子体使有机氟化物中的 C-F 键断裂，生成 F 离子，并与 Ba 离子结合形成 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ 离子簇。使用 NH_3/He 或 O_2/H_2 混合气体作为反应气以消除干扰。通过优化仪器参数，可以在使用 1:1 的甲醇-纯水溶液作为溶剂的条件下稳定运行。结果表明，优化后的方法提高了信号灵敏度，检出限与已发表方法的检出限无显著差异；尽管溶剂背景等效浓度略高，但对定量分析性能无显著影响。使用 PFOA 和 PFOS 标准溶液对方法准确度和精密度进行验证。结果显示，目标化合物的回收率在 97%–103% 之间，且实测浓度的 RSD ($n = 3$) 均小于 5%，表明该方法具有良好的准确度和精密度。总体而言，所开发的方法简化了对仪器配置的要求，适用于采用常规 ICP-MS/MS 配置的实验室，拓宽了 ICP-MS/MS 仪器的应用范围。

前言

近年来,全氟烷基和多氟烷基化合物 (PFAS) 的定量检测需求在持续增加。除了单一 PFAS 化合物的定量检测之外,研究人员越来越认识到需要进行“总 PFAS”分析,才能掌握整个 PFAS 类别物质的潜在风险^[1]。用于总 PFAS 中氟的分析方法,燃烧离子色谱法 (CIC) 和粒子激发伽马射线发射 (PIGE) 技术被广泛采用^[1]。应用 ICP-MS/MS 进行氟元素分析的方法从 2015 年起也不断涌现,其中大多数分析方法利用配备 s 透镜组的 Agilent 8800/8900 ICP-MS/MS^[2-4],而使用配备常规 x 透镜组的 8900 ICP-MS/MS 仪器系统进行有机氟化物分析的方法报道较少。在安捷伦近期发表的应用 ICP-MS/MS 测定土壤中的可提取有机氟 (EOF) 的总氟含量的分析方法中^[5],作者使用配备 1.5 mm 内径炬管和 x 透镜组的 Agilent 8900#100 ICP-MS/MS 进行总氟分析,以满足常规环境分析实验室的需求。

为了进一步简化分析 EOF 中的总氟含量所需的仪器配置,本研究优化了仪器方法,以达到使用配备常规 2.5 mm 内径炬管和 x 透镜组的 Agilent 8900#100 ICP-MS/MS 进行总氟分析的目的。

应用 ICP-MS/MS 定量分析总氟的基本原理是利用高温等离子体使有机氟化物中的 C-F 键断裂,进而使 F 离子与在线添加的 Ba 离子结合形成 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ 离子簇,然后通过测定 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ 离子簇以实现 F 离子定量的目的。但是,在生成 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ 离子簇的同时,同时也会生成 $[^{138}\text{Ba}^{18}\text{O}^1\text{H}]^+$ 和 $[^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^1\text{H}_3]^+$ 等干扰离子簇。为了消除这些干扰,可以使用 NH_3/He 混合气体作为反应气,将 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ ($m/z = 157$) “质量转移”至 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}(\text{NH}_3)_3]^+$ ($m/z = 208$),而其他干扰离子簇则不与 NH_3 反应或反应非常缓慢,从而消除这些离子簇的干扰。也可以使用 O_2 和 H_2 的混合反应气,使各种干扰离子簇比 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ 离子簇更快速地在反应池中反应并实现质量转移,从而尽量保留 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ 离子簇以进行定量。两种分析模式的原理示意图如图 1 所示。

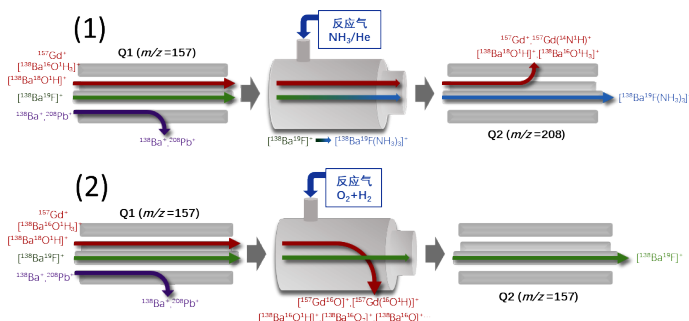


图 1. (1) ICP-MS/MS 在质量转移模式下,以 NH_3/He 作为反应池气体,使 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ ($m/z = 157$) 形成 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}(\text{NH}_3)_3]^+$ ($m/z = 208$) 离子簇,从而测定 F 离子浓度; (2) ICP-MS/MS 在原位质量模式下,以 O_2 和 H_2 的混合气体作为反应池气体,使各种干扰离子簇 ($m/z = 157$) 反应得到具有其他质量数的离子簇,然后测定保留的 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ 离子簇 ($m/z = 157$),以得到 F 离子浓度的定量结果

实验部分

试剂和标准品

实验中用到的全氟辛酸 (PFOA, CDAA-300015-100mg) 和全氟辛烷磺酸盐 (PFOS, CDAA-S-3110032-AA-1ml) 购自上海安谱瑾世标准技术服务有限公司。所用的钡 (Ba, 部件号 5190-8358) 和铋 (Bi, 部件号 5190-8252) 的单元素标准溶液,以及甲醇 (部件号 5191-5111-001) 来源于安捷伦。

标准品制备

在用 ICP-MS/MS 定量有机氟化物中的总氟时,用 1:1 的甲醇-纯水溶液 (50% MeOH) 作为标准曲线溶液和样品的溶剂。用 PFOA 配制标准曲线工作液,浓度范围 0.1–3.5 $\mu\text{g/g}$ (以 F 计)。用纯水稀释钡和铋的单元素标准溶液,配制成 Ba-Bi 混合溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$ Ba-0.05 $\mu\text{g/mL}$ Bi),其中 Ba 和 F 在线反应生成 $[^{138}\text{Ba}^{19}\text{F}]^+$ 离子簇,以 ^{209}Bi 作为内标,该溶液通过进样三通中的内标管路与样品在线混合。为了验证分析方法的有效性,使用 PFOA 和 PFOS 配制已知浓度的验证样品。

仪器和设备

采用 Agilent 8900#100 ICP-MS/MS 系统,配备标准 Micromist 雾化器、2.5 mm 内径炬管、镍采样锥和截取锥以及 x 透镜。样品通过蠕动泵引入仪器,样品泵管用 0.76 mm 内径的泵管, Ba-Bi 混合溶液用 0.25 mm 内径的泵管,两种溶液通过三通接头在线混合,混合比例约为 8:1。

ICP-MS/MS 仪器参数

本文方法采用的仪器参数设置见表 1 中的设置 2 和设置 3,其旨在保证 50% MeOH 溶液可以在使用 2.5 mm 内径炬管且不使用可选气体 (Ar/O_2 混合气) 的情况下稳定运行。在参数设置 2 和设置 3 中,分别使用 NH_3/He 混合气和 O_2/H_2 混合气作为碰撞反应气以消除干扰物。

表 1. Agilent 8900 ICP-MS/MS 分析氟的典型仪器参数对比

| 参数 | 单位 | 设置 1* | 设置 2 | 设置 3 |
|-------------------------------|--------|-------|------|------|
| 炬管内径 | mm | 1.5 | 2.5 | 2.5 |
| RF 功率 | W | 1300 | 1250 | 1250 |
| 采样深度 | mm | 8 | 10 | 10 |
| 雾化气 | L/min | 0.70 | 1.10 | 1.00 |
| 蠕动泵 | rps | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 雾化室温度 | °C | -3 | -3 | -3 |
| 补偿气 | L/min | 0.48 | 0.46 | 0.39 |
| 提取透镜 1 | V | -15 | -15 | -15 |
| 提取透镜 2 | V | -135 | -135 | -149 |
| 氦气流量 | mL/min | 1 | 1 | 0 |
| 氢气流量 | mL/min | 0 | 0 | 3 |
| 第三种气体流量 (NH ₃ /He) | % | 75 | 53 | 0 |
| 第四种气体流量 (O ₂) | % | 0 | 0 | 50 |
| 八极杆偏转电压 | V | -6 | -9 | -10 |
| 轴加速 | V | 0.2 | 0.2 | 1 |
| 能量歧视 | V | -15 | -17 | -20 |

* 注：设置 1 的参数是安捷伦出版物 5994-8361ZHCN 中使用的仪器参数设置，作为本文方法（设置 2 和设置 3）的对比

由于设置 2 和设置 3 中的 2.5 mm 内径炬管不适用于蠕动泵转速大于 0.1 rps 的情况，因此，在样品引入和样品间清洗时需要较长的时间。典型进样时间为 60 s，具体时间与进样管的长度有关；样品间清洗依次使用 2% (v/v) HCl（90 s，蠕动泵速 0.1 rps）、纯水（60 s，蠕动泵速 0.4 rps）和 50% MeOH 溶液（90 s，蠕动泵速 0.1 rps）。另外，在分析每个样品之前，需要首先分析 1 次空白溶液（50% MeOH 溶液）。此外，每隔 3-4 小时进行一次标准曲线校正，有助于确保所获得的分析数据的精密度。

结果和讨论

信号灵敏度和仪器检测限

表 2 中列出由 ICP-MS MassHunter 5.1 软件计算出的三种设置的标准曲线所对应的信号灵敏度、仪器检出限和溶剂背景等效浓度。从中可以看出，本文的仪器设置方案（表 1 中的设置 2 和设置 3）与之前用到的仪器设置方案（表 1 中的设置 1）相比，提供了更高的信号灵敏度，无显著差异的仪器检出限，以及相对较高的溶剂背景等效浓度。由于在批处理分析时，每次样品分析前都需要分析一次背景空白，并从样品结果中扣除背景，因此，采用设置 2 和设置 3 时得到的相对较高的溶剂背景等效浓度不会显著影响样品的定量分析结果。

表 2. 在三种不同仪器设置下得到的典型信号灵敏度、仪器检出限和溶剂背景等效浓度

| 参数 | 单位 | 设置 1 | 设置 2 | 设置 3 |
|----------|----------|-------|-------|-------|
| 信号灵敏度 | cps/μg/g | 1300 | 2490 | 16700 |
| 仪器检出限 | μg/g | 0.008 | 0.006 | 0.005 |
| 溶剂背景等效浓度 | μg/g | 0.008 | 0.016 | 0.071 |

方法准确度和精密度

为了验证本文的仪器设置方案（表 1 中的设置 2 和设置 3）的准确度和精密度，制备氟浓度已知的 PFOA 和 PFOS 标准溶液，并分别在表 1 所列的三种仪器设置下对其进行定量分析。结果列于表 3 中。从表中可以看出，在三种仪器设置下测得的 F 的回收率在 97%-103% 之间，且每个样品三次定量分析结果的相对标准偏差 (RSD) 均小于 5%，表明这三种仪器设置都能够满足准确测定有机氟化物中总氟含量的定量分析需求。

表 3. 在三种不同仪器设置下测定两种 PFAS 标准溶液中的总 F 的分析结果

| 化合物类型 | PFAS 标准溶液中 F 的配制浓度 | 仪器方法设置 | 实测平均浓度 | 实测平均浓度的 RSD (n = 3) | 回收率 |
|-------|--------------------|--------|--------|---------------------|-------|
| | μg/g | | μg/g | % | % |
| PFOA | 0.220 | 设置 1 | 0.226 | 2.4 | 102.9 |
| | | 设置 2 | 0.226 | 4.1 | 102.7 |
| | | 设置 3 | 0.215 | 1.9 | 97.6 |
| PFOS | 0.547 | 设置 1 | 0.552 | 0.2 | 100.9 |
| | | 设置 2 | 0.546 | 0.7 | 99.8 |
| | | 设置 3 | 0.535 | 0.9 | 97.7 |

结论

本实验使用配备常规 x 透镜组和 2.5 mm 内径炬管的 Agilent 8900#100 ICP-MS/MS 测定有机氟化物中总氟的含量。方法灵敏度、准确度和精密度能够满足部分科学研究和日常监测的需求。采用三种不同的仪器参数设置均可实现对有机氟化物中总氟含量的定量分析，体现了方法的灵活性，为现有安捷伦 ICP-MS/MS 仪器用户开展相应分析工作提供了便利。

参考文献

1. I.G. Idowu, O.D. Ekpe, D. Megson, P. Bruce-Vanderpuije, C.D. Sandau, A systematic review of methods for the analysis of total per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), *Sci. Total Environ.* 967 (2025) 178644
2. Guo W, Jin L, Hu S, Guo Q. Method development for the determination of total fluorine in foods by tandem inductively coupled plasma mass spectrometry with a mass-shift strategy. *J Agric Food Chem.* 2017;65(16):3406-3412
3. Jamari NLA, Dohmann JF, Raab A, Krupp EM, Feldmann J. Novel non-target analysis of fluorine compounds using ICPMS/MS and HPLC-ICPMS/MS. *J Anal Atom Spectrom.* 2017;32:942-950
4. Zhu Y, Nakano K, Shikamori Y. Analysis of fluorine in drinking water by ICP-QMS/QMS with an octupole reaction cell. *Anal Sci.* 2017;33(11):1279-1284
5. 董硕飞, 吕美玲. 应用 ICP-MS/MS 测定土壤中的可提取有机氟 (EOF) 的总氟含量, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-8361ZHCN, 2025

消耗品清单

| 部件号 | 产品描述 |
|---------------|--|
| 5191-5111-001 | InfinityLab 甲醇, 用于 LC/MS |
| 5190-8358 | 钡 (Ba) 标准品, 在 5% HNO ₃ 溶液中含有 10000 µg/mL 的 Ba |
| 5190-8252 | 铋 (Bi) 标准品, 在 5% HNO ₃ 溶液中含有 1000 µg/mL 的 Bi |
| 5005-0021 | 0.25 mm 内径的泵管 |
| 5005-0023 | 0.76 mm 内径的泵管 |

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

Q 安捷伦视界

www.agilent.com

DE-011005

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2025

2025 年 11 月 17 日，中国出版

5994-8764ZHCN



Agilent

Trusted Answers