

# 超高效液相色谱串联四极杆质谱法 测定地表水中 22 种常见 PFAS

## 作者

杨文龙, 朱超飞, 杜兵  
国家环境分析测试中心

范红利, 吕美玲  
安捷伦科技(中国)有限公司

## 摘要

本应用简报介绍了一种基于 Agilent 1290 Infinity II 超高效液相色谱 (UHPLC) 和 6470 串联四极杆质谱 (MS/MS) 联用平台建立的测定地表水中 22 种全/多氟烷基类化合物 (PFAS) 的分析方法。在该方法中, 将水样过滤后得到的颗粒物用甲醇提取, 并将甲醇提取液与水样滤液合并, 加载到弱阴离子交换 (WAX) 固相萃取柱 (SPE) 上; 淋洗后, 用氨水甲醇洗脱; 然后将洗脱液用氮吹富集, 用甲醇/水 (v:v = 8:2) 复溶, 过滤, 然后进样至 UHPLC-MS/MS 进行分离和检测, 并采用内标法进行定量。该方法在 1–250  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内线性关系良好 ( $R^2 > 0.995$ ); 水样中各目标化合物的方法检出限在 0.2–0.6  $\text{ng/L}$  之间, 方法定量限在 0.8–2.4  $\text{ng/L}$  之间; 在测试的空白水和地表水基质中, 目标化合物的回收率分别在 85.3%–139% 和 76.4%–127% 的范围内, 且相对标准偏差 (RSD,  $n = 6$ ) 均小于 15%。这些结果表明, 所开发的方法灵敏、准确、可靠, 适用于环境地表水基质中 22 种常见 PFAS 的定量筛查。

## 前言

近年来，全氟和多氟烷基类化合物 (Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 备受关注。PFAS 通常是指结构中疏水烷基链上的两个或更多个碳原子上的氢原子被氟原子取代的化合物，其结构中通常还含有亲水性羧酸基或磺酸基等。根据美国国家环境保护局 (US EPA) 化学品清单网站，按照化合物结构过滤后，满足 PFAS 定义的化合物多达 14735 种 (截至 2022 年 10 月 30 日)<sup>[1]</sup>。PFAS 结构中高键能的碳氟键、亲脂的烷基链和亲水基团，赋予此类化合物良好的化学稳定性以及防热、疏水、疏油等特性。因此，PFAS 被广泛应用于各类工业品和消费品的生产中<sup>[2]</sup>。然而，由于 PFAS 稳定性高，在环境中难以降解，长时间大量生产和使用 PFAS 导致目前环境中 PFAS 的赋存很高。已有研究显示，PFAS 广泛存在于地表水、地下水、海水、土壤与沉积物中，在各种环境生物体内累积，并在人血清和母乳中也有检出<sup>[3]</sup>。

人体长期暴露于 PFAS 可能导致多器官的健康风险，包括但不限于增加癌症风险、影响激素分泌、导致免疫功能低下、引起生殖发育异常等<sup>[4]</sup>。目前已有多个国家/地区和国际组织开始对 PFAS 的生产、使用和排放进行管控。例如，全氟辛烷磺酸 (PFOS) 及其盐 and 全氟辛烷酰氟于 2009 年被列入《斯德哥尔摩公约》POPs 名单的附录 B<sup>[5]</sup>；全氟辛烷羧酸 (PFOA) 类和全氟己基磺酸 (PFHxS) 类分别于 2019 年和 2022 年被列入《斯德哥尔摩公约》POPs 名单的附录 A<sup>[6]</sup>；欧盟于 2020 年颁布的饮用水指令 EU 2020/2184 对总 PFAS 和常见的 PFAS 总量进行限制<sup>[6]</sup>；中国国家卫生健康委员会于 2022 年更新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022) 规定 PFOA 和 PFOS 的参考限值分别为 80 ng/L 和 40 ng/L<sup>[7]</sup>；中国生态环境部于 2022 年底将 PFOA 类、PFOS 类和 PFHxS 类纳入首批《重点管控新污染物清单》(2023 年版)<sup>[8]</sup>，并于 2023 年底发布了水质和土壤与沉积物中 PFOS 和 PFOA 的环境标准检测方法 (即 HJ 1333-2023 和 HJ 1334-2023)<sup>[9-10]</sup>。

在当前新污染物治理持续深入的大背景下，开发高通量、高灵敏度且稳定可靠的 PFAS 检测方法，以覆盖更多常见的 PFAS，有助于满足各种环境介质和生物介质中 PFAS 的分析需求，促进更全面地评估 PFAS 对生态环境和人体健康的潜在风险，从而为相关的新污染物治理提供更多可靠的数据支撑。本应用简报选择常见的 13 种全氟烷基羧酸和 7 种全氟烷基磺酸以及另外两种在环境介质中常见的 PFAS (即 4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸和 9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸) 作为目标物，开发出一种用于测定环境地表水中的 PFAS 的分析方法，并拟扩展到更大范围的环境基质中。

## 实验部分

### 试剂和样品

甲醇 (MeOH) 和乙腈 (ACN) 均为 HPLC 级 (默克, 美国)；氨水和乙酸铵均为 LC-MS 级 (阿拉丁, 上海)；实验用水为市售怡宝饮用纯净水 (华润怡宝, 深圳)；空白水为市售农夫山泉 (农夫山泉, 杭州)；地表水样品采集自北京某河流。

22 种全氟化合物 (PFAS) 甲醇储备液 (50 mg/L)，包括 13 种全氟烷基羧酸 (PFCAs)、7 种全氟烷基磺酸 (PFASs)、4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸 (ADONA) 和 9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸 (9Cl-PF3ONS)；9 种 PFCAs 同位素内标甲醇储备液 (2.0 mg/L)；碳同位素标记全氟辛酸储备液 (50 mg/L)，均购自威灵顿实验室 (加拿大)。详细信息见表 1。

### 仪器和设备

采用 Agilent 1290 Infinity II 超高效液相色谱/6470 三重四极杆质谱系统 (安捷伦, 美国)。

色谱柱选用 Eclipse Plus C18, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm (安捷伦, 美国)。

实验中使用的其他主要设备包括：24 孔固相萃取装置 (安谱, 上海)；MTN-2800D 氮吹浓缩仪 (奥特赛恩斯, 天津)；BondElut PFAS WAX 固相萃取柱 (150 mg/6 mL；安捷伦, 美国)；45 μm 混合纤维素滤膜 (奥特曼, 英国)；0.22 μm GHP 针头式过滤器 (安谱, 上海)。

### 标准溶液的配制

将 22 种 PFAS 混合标准储备溶液用纯甲醇稀释至 1.0 mg/L，作为 PFAS 混合标准使用液，备用；

将 9 种 PFAS 同位素内标储备液用甲醇稀释至 200 μg/L，作为提取内标使用液，备用；

将碳同位素标记全氟辛酸储备液用甲醇稀释至 200 μg/L，作为进样内标使用液，备用。

然后将 PFAS 混合标准使用液用甲醇逐级稀释成 250、200、100、50、20、10、5、2、1 μg/L 的系列校准标样，向其中添加最终浓度均为 10 μg/L 的提取内标和进样内标，用于评估方法的线性。

## 样品采集和储存

采用干净的聚丙烯 (PP) 材质的塑料瓶采集水样；然后将制备好的水样密封并置于 4 °C 以下避光保存，在 30 天内完成分析。

## 样品前处理

量取 500 mL 水样，按照图 1 所示的流程进行样品前处理。简单来说，首先将水样过滤，然后将其中的颗粒部分用甲醇超声提取后与水样滤液合并；向其中加入提取内标，然后加载到 WAX 固相萃取柱上淋洗、净化；将目标化合物洗脱，并将洗脱液用氮气吹干，然后向其中加入进样内标，并用甲醇水溶液复溶，过滤后进样至 LC/MS/MS。

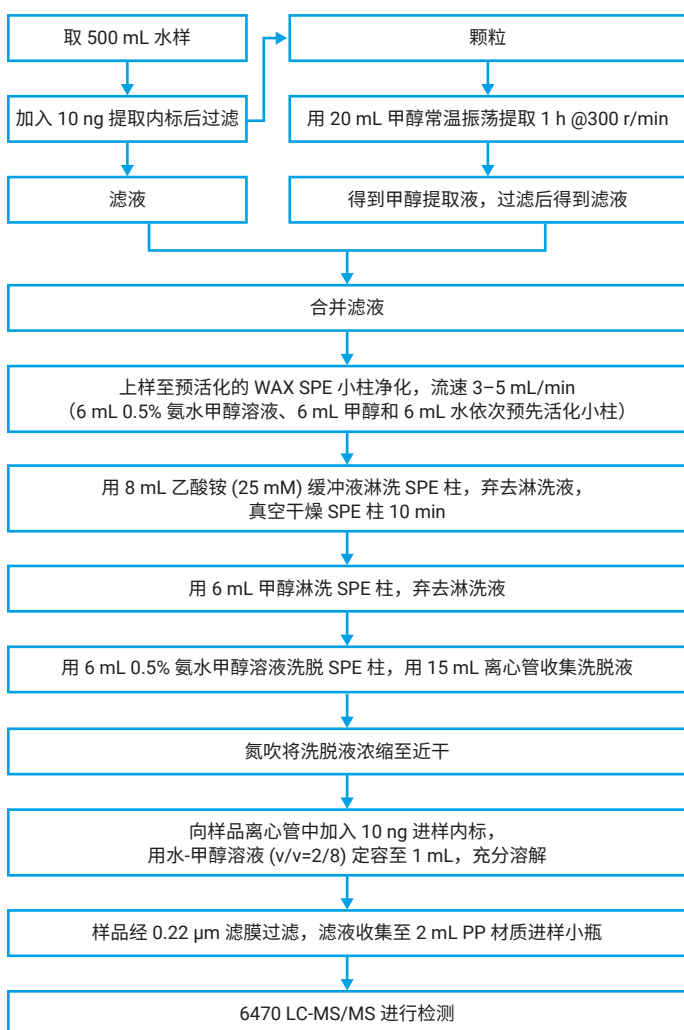


图 1. 样品前处理流程图 (备注：实验中所用容器均为聚丙烯 (PP) 材质)

## 液相色谱条件

色谱仪	Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统 (含二元泵、自动进样器和柱温箱)		
色谱柱 (分析柱)	Agilent Eclipse Plus C18, 2.1 × 100 mm, 1.8 µm		
色谱柱 (延迟柱)	Agilent Eclipse Plus C18, 4.6 × 50 mm, 1.8 µm		
流动相	A) 2 mM 乙酸铵水溶液 B) 乙腈		
流速	0.30 mL/min		
柱温	35 °C		
进样量	5.0 µL		
后运行时间	4 min		
梯度	时间 (min)	%A	%B
	0	85	15
	3	70	30
	14	5	95
16	5	95	
平衡时间	4 min		

## 质谱条件

质谱仪	Agilent 6470 三重四极杆质谱
离子源	安捷伦喷射流电喷雾离子源 (AJS)
电离模式	负离子
毛细管电压	3500 V
喷嘴电压	500 V
雾化气 (N <sub>2</sub> ) 压力	45 psi
干燥气 (N <sub>2</sub> ) 温度	300 °C
干燥气流速	6 L/min
鞘气 (N <sub>2</sub> ) 温度	300 °C
鞘气流速	11 L/min
采集模式	MRM (各化合物的 MRM 参数详见表 1)

## 质量保证与质量控制

一般液相色谱系统中的部分配件会使用含氟材料，且流动相所用的溶剂中也可能存在痕量 PFAS，这两种情况均可能导致系统 PFAS 背景升高。为降低来自色谱系统的 PFAS 干扰，可以将含氟组件更换为无氟组件（采用安捷伦无氟工具包，部件号 5004-0006）。如果仍然存在来自流动相的背景干扰峰，则可以在二元梯度泵的混合器与自动进样器之间串联一支较短的色谱柱，用于延迟来自色谱系统和溶剂中的 PFAS 在分析柱上的保留，从而降低或消除背景对目标分析物的干扰。实验前，需要对固相萃取柱、实验用水、空白水和有机溶剂等进行背景考察，确认其中存在的 PFAS 含量可忽略不计。为避免在样品前处理过程中引入干扰，在开展每批次实验样品前处理时均同时开展 3 个程序空白实验，以确保程序空白样品中 22 种目标化合物的含量均低于 MDL。

## 方法检出限和定量限的测定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)<sup>[11]</sup> 确定 PFAS 的方法检出限 (method detection limit, MDL)。具体而言，选择市售农夫山泉矿泉水为空白基质，向其中添加 2.0 ng/L 的 PFAS 标准溶液，平行制备 7 个加标样品；按照图 1 所示的流程进行样品前处理后进样分析；然后计算 7 个平行样品中目标化合物实测浓度的标准偏差，按如下公式计算 MDL 和方法定量限 (MQL)：

$$MDL = 3.143 \times S$$

$$MQL = 4 \times MDL$$

## 方法线性的测定

将配制的系列梯度校准溶液按浓度从低到高的顺序依次上机分析。以目标物与对应提取内标的浓度比值为横坐标，目标物与对应提取内标的峰面积比值为纵坐标，绘制校准曲线，并进行线性拟合分析。

## 方法准确度与精密度的测定

方法准确度和精密度分别通过加标回收率和相对标准偏差进行评估。具体而言，制备低、中、高 3 个不同浓度水平的加标样品，并在每个水平下制备 6 个平行样品；按图 1 所示的流程对样品进行富集净化后进样分析；然后计算各样品中目标化合物的加标回收率、平均回收率和相对标准偏差。

表 1. 各目标化合物和内标化合物的 MRM 参数

	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	裂解电压 (V)	碰撞能 (V)	内标
目标化合物	PFBA	213	169*	80	2*	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA
	PFPeA	263	219*	80	2*	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA
	PFHxA	313	269*	80	2*	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA
	PFBS	299	80*/99	180	41*/37	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS
	PFHpA	363	319*/169	80	2*/15	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA
	PFPeS	349	80*/99	180	40*/30	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS
	ADONA	377	251*/85	85	10*/30	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA
	PFOA	413	369*/169	90	2*/15	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA
	PFHxS	399	80*/99	200	50*/41	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS
	PFNA	463	419*/219	90	2*/17	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFNA
	PFHpS	449	80*/99	220	55*/41	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
	PFDA	513	469*/219	100	2*/17	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA
	PFOS	499	80*/99	220	65*/49	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
	PFUnDA	563	519*/269	120	5*/20	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUnDA
	9Cl-PF3ONS	531	351*/83	120	25*/45	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
	PFNS	549	80*/99	240	70*/50	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
	PFDoDA	613	569*/269	120	5*/20	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
	PFDS	599	80*/99	240	75*/53	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
	PFTrDA	663	619*/169	140	5*/21	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
	PFTeDA	713	669*/169	140	9*/29	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
	PFHxDA	813	769*/169	150	10*/30	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
	PFODA	913	869*/269	150	10*/29	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
提取内标	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	217	172*	80	2*	
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA	315	270*	80	2*	
	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	417	372*	90	2*	
	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS	403	84*	200	50*	
	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFNA	468	423*	90	2*	
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA	515	470*	100	2*	
	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	503	80*	220	65*	
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUnDA	565	520*	120	5*	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	615	570*	120	5*		
进样内标	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOA	415	370*	90	2*	

备注：\* 表示定量离子及其对应的 CE 值

## 结果与讨论

### LC/MS/MS 分离检测 22 种 PFAS 化合物

从安捷伦 PFAS MRM 数据库 (部件号 G736AA) 中选择纳入本研究中的化合物, 然后利用 LC/MS/MS 系统在负离子模式下对 MRM 采集参数进行验证; 对于该数据库中未包含的化合物, 采用 Agilent MassHunter 采集软件中的 MRM Optimizer 功能进行优化, 以得到相应化合物的 MRM 参数。在确定 MRM 采集参数后, 进一步优化离子源参数, 并选择合适的色谱柱和流动相及其梯度洗脱程序, 最终确定的色谱条件和质谱条件见上文“实验部分”。在确定的色谱和质谱条件下, 分析得到的 22 种 PFAS 目标化合物的色谱峰形对称, 响应强度高, 且绝大部分化合物之间达到基线分离。各 PFAS 目标化合物的 MRM 提取色谱图如图 2 所示。

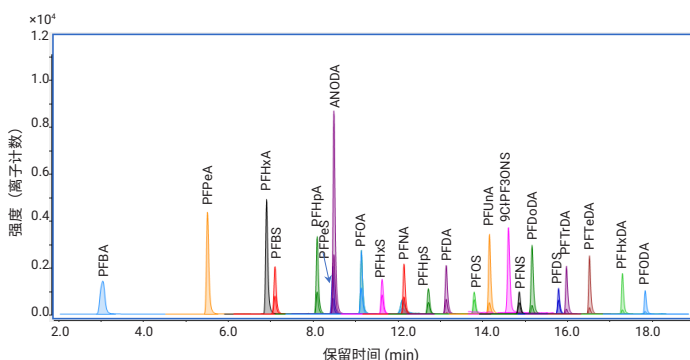


图 2. 22 种 PFAS 混合标准溶液 (浓度 5 ng/mL) 的 MRM 色谱图

### 样品前处理条件的优化

本实验选用 Agilent Bond Elut WAX SPE 小柱 (150 mg, 6 mL) 对水样中的 PFAS 进行富集和净化。考察了影响目标化合物回收率的多种参数, 包括水样上样的 pH 值、淋洗溶剂体积、洗脱溶剂体积、复溶溶剂的组成等。最终确定在水样 pH 为中性、淋洗体积为 6 mL、洗脱体积为 8 mL 时, 可以得到比较满意的回收率。优化后的样品前处理流程见图 1。

### 方法的线性、检出限和定量限

在 1.0–250 ng/mL 的浓度范围内, 所有 22 种 PFAS 化合物均获得了良好的线性关系,  $R^2$  值均大于 0.995, 结果见图 3 中的折线图。

在 2.0 ng/L 加标浓度下评估方法的检出限和定量限。结果如图 3 的蓝色和橙色棒状图所示。从图中可以看出, 所考察的 22 种全氟化合物的方法检出限在 0.2–0.6 ng/L 之间, 方法定量限在 0.8–2.4 ng/L 之间。表明该方法灵敏度高, 可满足测定超低痕量水平 PFAS 的需求。

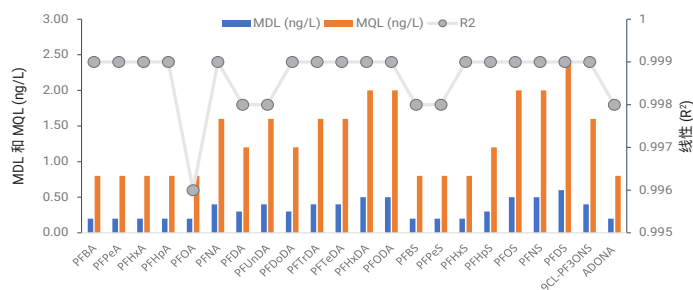


图 3. 方法检出限、定量限 (棒状图) 和线性 ( $R^2$ , 折线图)

### 方法准确度与精密度

为评价方法的准确度和精密度, 选择农夫山泉矿泉水作为空白水, 进行低、中、高三水平加标实验 (4.0、40.0、200 ng/L), 在每个加标水平下制备 6 个平行加标样品, 然后按照图 1 所示的流程进行富集和净化后上机检测。扣除本底值后, 计算各目标化合物的回收率和相对标准偏差 (RSD)。结果如图 4 所示。从图中可以看出, PFTeDA、PFHxDA 和 PFODa 三种长链 PFCA 在个别空白加标样品中回收率有超出 120% 的现象; 尤其是 PFHxDA, 其在 40.0 ng/L 加标浓度下的回收率为 139%, 这是由于缺少结构相同的同位素标记内标而采用链长较短的  $M_2$ -PFDoDA 作为内标, 无法很好地消除样品前处理过程的影响。除这三种长链 PFCA 外, 其余 19 种 PFAS 在空白水中的回收率均在 85.3%–120% 之间, RSD 在 1.5%–11% 之间。同时评估了地表水基质中低、中浓度水平下的加标回收情况, 发现除 PFHxDA 在 4 ng/L 时的回收率为 127% 外, 其余化合物的加标回收率均在 76.4%–120% 之间, 且 RSD 在 1.2%–15% 之间。以上结果表明, 所开发的方法可满足准确定量分析环境地表水基质中 PFAS 的要求。后期有望通过引入结构相似度更高的同位素标记内标来进一步提高对长链 PFAS 检测的准确度。

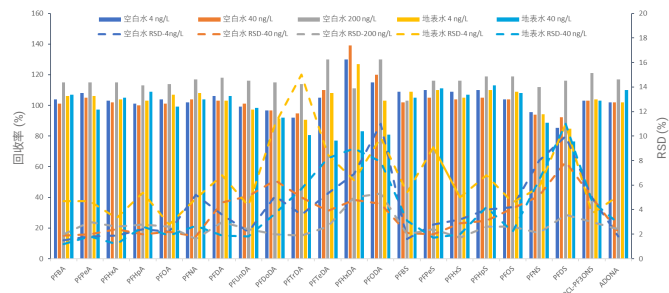


图 4. 空白水和地表水基质中的加标回收率 (棒状图) 和相对标准偏差 (折线图)

## 结论

本应用简报利用弱阴离子交换固相萃取法结合超高效液相色谱串联四极杆质谱法，建立了一种测定地表水中的 22 种 PFAS 的定量分析方法。该方法灵敏度高，目标化合物的方法检出限为 0.2–0.6 ng/L，定量限为 0.8–2.4 ng/L；线性范围宽，线性响应良好，所有目标化合物在 1.0–250 ng/mL 的浓度范围内的  $R^2$  值均大于 0.995；且加标回收实验结果显示，空白水和地表水中目标化合物的加标回收率为 76.4%–139%，且 RSD 为 1.2%–15%，表明该方法具有出色的准确度和精密度。因此，该方法适用于地表水基质中 22 种 PFAS 的高灵敏度、准确定量筛查。

## 参考文献

1. US EPA. <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/PFASSTRUCT>
2. Wang, Z., DeWitt, J. C., Higgins, C. P., Cousins, L. T. A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 2508–2518
3. US EPA. Our Current Understanding of the Human Health and Environmental Risks of PFAS. <https://www.epa.gov/pfas> (2024.11.26 update)
4. Fenton, S. E., Ducatmanb, A., Boobisc, A., et al. Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environ Toxicol Chem.* 2021,40(3): 606–630
5. <https://chm.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx>
6. THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. DIRECTIVE (EU) 2020/2184 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. *J. Official Journal of the European Union*, 2020.12
7. GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准
8. 生态环境部. 重点管控新污染物清单（2023 年版），2022 年 12 月
9. HJ 1333-2023 水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法
10. HJ 1334-2023 土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法
11. HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)



微信搜一搜

安捷伦视界

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE-005824

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8月5日, 中国出版  
5994-80382HCN

