

# 超高效液相色谱串联四极杆质谱法测定土壤中 23 种全氟/多氟烷基化合物

## 作者

杨文龙, 朱超飞  
国家环境分析测试中心

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) 联用平台建立的针对土壤基质中 23 种全氟/多氟烷基类化合物 (PFAS) 的分析方法。土样经氨水甲醇溶液提取后, 加载到弱阴离子交换 (WAX) 固相萃取柱 (SPE) 上, 经淋洗后用氨水甲醇进行洗脱; 将洗脱液氮吹富集后, 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。采用内标法进行定量。结果表明, 所考察的 23 种 PFAS 化合物在 1.0–125  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内获得了良好的线性关系 ( $R^2 > 0.995$ ); 空白土样中各目标化合物的方法检出限介于 0.12–1.51  $\text{ng/g}$  之间, 方法定量限介于 0.49–6.03  $\text{ng/g}$  之间。在测试的空白土和背景土基质中, 碳原子数  $\leq 14$  的直链 PFAS (包括 11 种 PFCAs 和 7 种 PFASs) 以及 3 种新型 PFAS 替代物 (4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸、9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸和 HPFO-DA) 的回收率均介于 65%–120% 之间, 且相对标准偏差 (RSD)  $\leq 20\%$  ( $n = 6$ ); 碳原子数为 16 和 18 的 PFCAs 的回收率和精密度略低, 可满足半定量筛查要求。该方法适用于环境背景土壤基质中碳原子数  $\leq 14$  的 18 种直链 PFAS 和 3 种新型 PFAS 替代物的准确定量筛查, 并且可用于碳原子数为 16 和 18 的 2 种直链 PFCAs 的半定量筛查。

## 前言

全氟和多氟烷基类化合物 (Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 是一类人工合成的化学品, 目前结构已知的 PFAS 已经超过 14000 种<sup>[1]</sup>。PFAS 因其良好的化学稳定性和疏水疏油等特性而被广泛应用于各类工业品和消费品中<sup>[2]</sup>。长时间的大量生产和使用 PFAS, 使得 PFAS 的环境赋存水平较高。已有研究显示, 土壤是 PFAS 的重要汇集地之一。Strynar 等<sup>[3]</sup> 在 2012 年首次测定了 6 个国家/地区 60 个采样点位 (包括远离已知 PFAS 污染源的采样点位) 的地表土壤样品中的 13 种 PFAS, 发现这些土壤样品中普遍存在 PFAS。Anderson 等<sup>[4]</sup> 分析了 324 个消防泡沫污染区域的土壤和地下水中 PFAS 的比率, 发现在这些污染区域中, 土壤是 PFAS 的主要汇集地。Liu 等<sup>[5]</sup> 应用基于逸度模型来表征沿海区域 PFOS 的迁移和分布, 发现土壤是 PFOS 的主要环境汇集地, 占总量的 40% 以上。Jia 等<sup>[6]</sup> 调查了两个电镀工厂内 PFAS 的污染状况, 发现表层土和地下水中的 PFAS 含量较高, 尤其是 C4 至 C8 的全氟烷基磺酸 (PFASs); 随着土壤厚度的增加, PFAS 的水平逐渐降低, 表明 PFAS 随时间推移在土壤向下迁移。Ma 等<sup>[7]</sup> 调查了城市土壤中的 PFAS 污染状况, 发现除 PFASs 和全氟烷基羧酸 (PFCAs) 以外, 城市土壤中还存在新型 PFAS 替代物 (例如 F53B 等), 表明随着传统 PFAS 的禁产禁用, 新型替代物在土壤中的检出率逐渐升高。当前, 土壤中累积的 PFAS 已成为地表水、地下水、大气和生物圈中 PFAS 的长期污染源。

土壤是人类食物的来源。土壤健康是保障农产品质量安全与人居环境安全的重要物质基础。我国是 PFAS 的生产和使用大国, 随着环境中 PFAS 赋存量的增加, 土壤中的 PFAS 累积量也将逐渐增加, 使土壤的健康面临严峻的挑战。近期, 我国多部委联合推出《土壤污染源头防控行动计划》; 生态环境部也已经发布了针对土壤和沉积物中 PFOS 和 PFOA 检测的标准方法 (HJ 1334-2023)<sup>[8]</sup>。随着在环境中检出的 PFAS 种类的日益增多, 有必要开发土壤基质中检出高频 PFAS 的准确定量方法, 以帮助了解和评估环境土壤中 PFAS 的污染状况, 并为土壤污染风险评估、源头防控和修复治理提供依据。

在最近发表的一篇应用简报中已经介绍了地表水中 22 种 PFAS 的分析方法<sup>[9]</sup>。在此基础上, 本研究参考 HJ 1334-2023<sup>[8]</sup>, 进一步开发出针对土壤基质中 PFAS 的分析方法。该方法共覆盖 23 种目标化合物, 包括常见的 13 种全氟烷基羧酸 (PFCAs)、7 种全氟烷基磺酸 (PFASs) 以及 3 种新型 PFAS (即 4,8-二氧杂-3-H-全氟壬酸、9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸和 HPFO-DA), 有望应用于土壤基质中 PFAS 污染物的筛查与监测。

## 实验部分

### 试剂和样品

甲醇 (MeOH) 和乙腈 (ACN) 均为 HPLC 级, 购自默克 (美国); 氨水和乙酸铵均为 LC-MS 级, 购自阿拉丁 (上海); 实验用水为市售怡宝饮用纯净水 (华润怡宝, 深圳); 空白土壤为石英砂。

以下标准品均来自威灵顿实验室 (加拿大): 23 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)、9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸 (9Cl-PF3ONS)、HFPO-DA; 9 种 PFCAs 同位素内标甲醇储备液 (2.0 mg/L); HFPO-DA 同位素内标甲醇储备液 (2.0 mg/L); 碳同位素标记的全氟辛酸甲醇储备液 (50 mg/L)。详细化合物列表见表 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, 配有二元高压泵、自动进样器和柱温箱。色谱柱选用 Agilent Eclipse Plus C18 (2.1 × 100 mm, 1.8 μm)。

实验中使用的其他主要仪器设备包括: 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 针头过滤器 (安谱, 上海)。

### 标准溶液的配制

将 23 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 同位素内标储备液和 HFPO-DA 同位素内标储备液等浓度等体积混合, 然后用甲醇稀释至 200 μg/L, 作为提取内标使用液, 备用。

将碳同位素标记的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。

最后, 将 PFAS 混合标准使用液用甲醇逐级稀释成浓度分别为 125、50、20、10、5、2、1 μg/L 的系列校准校正溶液, 内含 10 μg/L 的提取内标和 10 μg/L 的进样内标, 用于评估方法的线性。

### 样品采集

采用干净的聚丙烯 (PP) 材质的塑料瓶采集土壤样品。选择石英砂作为空白土壤基质; 背景土壤来自当地土壤。样品经自然阴干后, 研磨、过 250 μm (60 目) 筛, 然后置于 4 °C 下密封、避光保存, 在四周内完成分析。

## 样品前处理

参考 HJ1334-2023<sup>[9]</sup>, 准确称取 2.00 g 上述土壤样品, 按照图 1 所示的流程图进行样品前处理。简单来说, 向土壤样品加入提取内标后, 用 0.5% 氨水甲醇溶液提取 2 次; 将所得提取液用水稀释后, 加载到 WAX 固相萃取柱上淋洗、净化, 然后洗脱目标化合物; 洗脱液经氮气干燥后, 加入进样内标, 用甲醇水溶液复溶后过滤; 然后进样至 LC-MS/MS 系统。

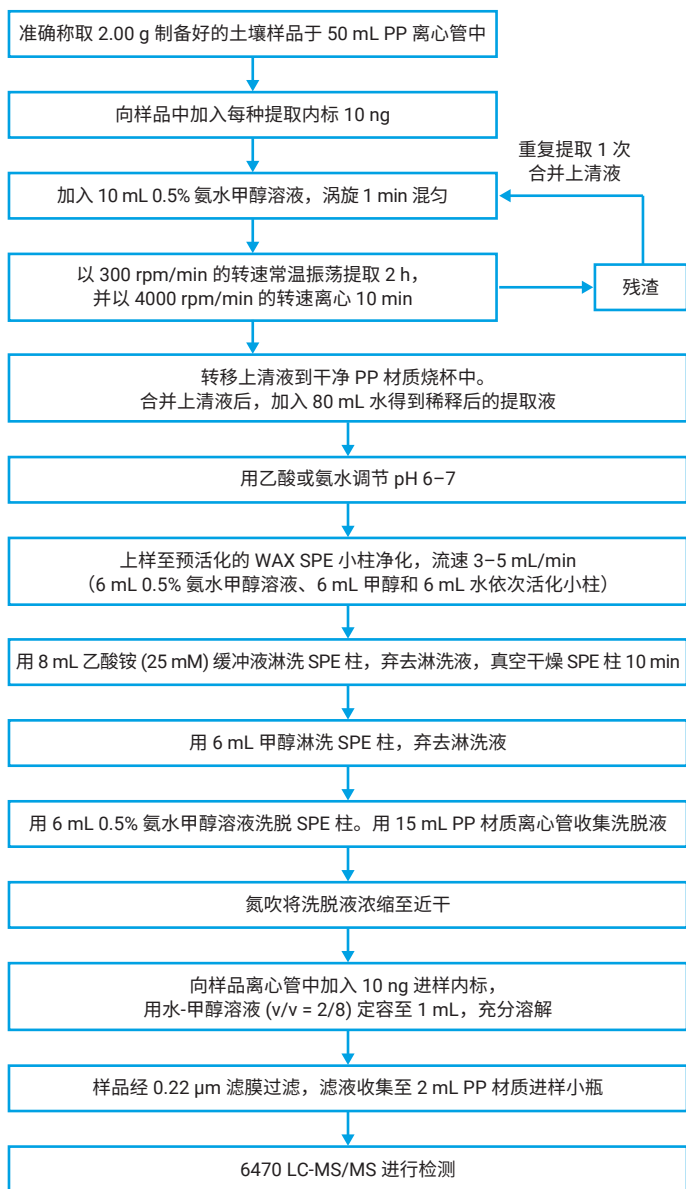


图 1. 样品前处理流程图 (备注: 实验中所用容器均为聚丙烯 (PP) 材质)

## 液相色谱与质谱条件

所使用的液相色谱条件和质谱条件同最近发布的应用简报 5994-8038ZHCN<sup>[9]</sup>, 不同之处仅在于, 向目标化合物的采集参数表中增加了 HFPO-DA 及其同位素内标的采集参数。详见下文。

## 液相色谱条件

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 mmol/L 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

电离模式	负离子电喷雾离子化
毛细管电压	3500 V
喷嘴电压	500 V
雾化器气体 (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	动态 MRM (各化合物的 MRM 参数详见表 1)

## 质量保证与质量控制

为降低来自色谱系统的 PFAS 干扰, 使用安捷伦无氟工具包 (部件号 5004-0006) 替换色谱系统中的含氟组件, 并在二元梯度泵的混合器和自动进样器之间串联一支较短的色谱柱 (部件号 5062-8100), 以消除 LC 系统背景对目标化合物分析的干扰。对于实验中用到的固相萃取柱、实验用水、空白水和有机溶剂等进行背景考察, 确认其中的 PFAS 含量均可忽略。为避免样品前处理过程中引入干扰, 在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的所有目标化合物的含量均低于方法检出限 (MDL)。

## 方法检出限和定量限的确定

本应用简报中 PFAS 的方法检测限 (MDL) 按照 HJ 168-2020<sup>[10]</sup> 中规定的技术导则来确定。选择石英砂为空白基质, 向其中添加 1.0 ng/g 的 PFAS 标准溶液, 平行制备 7 个加标样品, 按图 1 所述的流程进行样品前处理后进样分析。然后计算 7 个平行样品测定的标准偏差 (S), 按如下公式计算 MDL 和方法定量限 (MQL):

$$MDL = 3.143 \times S$$

$$MQL = 4 \times MDL$$

## 方法线性的确定

将配制的系列梯度标准溶液按照浓度从低到高的顺序依次上机分析。以目标化合物与对应提取内标的浓度比值为横坐标，目标化合物与对应提取内标的峰面积比值为纵坐标，绘制标准曲线并进行线性拟合。

表 1. 目标化合物和内标化合物的 MRM 采集参数

类别	化合物	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	内标
目标化合物	PFBA	2.85	213	169*	80	2*	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA
	PFPeA	5.38	263	219*	80	2*	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA
	PFHxA	6.74	313	269*/	80	2*	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA
	PFBS	6.90	299	80*/99	180	41*/37	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS
	HFPO-DA	7.16	329	169*/285	61	9*/1	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -HFPO-DA
	PFHpA	7.88	363	319*/169	80	2*/15	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA
	PFPeS	8.23	349	80*/99	180	40*/30	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS
	ADONA	8.29	377	251*/85	85	10*/30	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA
	PFOA	8.92	413	369*/169	90	2*/15	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA
	PFHxS	9.37	399	80*/99	200	50*/41	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS
	PFNA	9.90	463	419*/219	90	2*/17	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFNA
	PFHpS	10.39	449	80*/99	220	55*/41	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
	PFDA	10.79	513	469*/219	100	2*/17	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA
	PFOS	11.33	499	80*/99	220	65*/49	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
	PFUnDA	11.67	563	519*/269	120	5*/20	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUnDA
	9Cl-PF3ONS	12.04	531	351*/83	120	25*/45	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
	PFNS	12.28	549	80*/99	240	70*/50	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
	PFDoDA	12.59	613	569*/269	120	5*/20	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
	PFDS	13.24	599	80*/99	240	75*/53	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
	PFTTrDA	13.52	663	619*/169	140	5*/21	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA
PFTeDA	14.17	713	669*/169	140	9*/29	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	
PFHxDA	14.97	813	769*/169	150	10*/30	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	
PFODA	15.52	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	2.85	217	172*	80	2*	
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA	6.74	315	270*	80	2*	
	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -HFPO-DA	7.16	332	169*	61	9*	
	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	8.92	417	372*	90	2*	
	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS	9.9	403	84*	200	50*	
	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFNA	10.79	468	423*	90	2*	
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA	11.33	515	470*	100	2*	
	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	11.67	503	80*	220	65*	
	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUnDA	12.59	565	520*	120	5*	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA	7.16	615	570*	120	5*		
进样内标	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOA	8.92	415	370*	90	2*	

备注：\* 标注为定量离子及相应的 CE 值。每个化合物的采集时间窗口为 RT 0.5 ± min

## 方法准确度与精密度评估

利用空白样品的加标回收率和相对标准偏差来评估方法的准确度和精密度。分别制备 1、5、25、50 ng/g 的四个浓度水平的空白土壤加标样品，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提取净化后上机分析；然后计算各目标化合物的加标回收率和相对标准偏差。选取背景土壤，平行制备 6 个 5 ng/g 的背景土壤加标样品，如上进行测定和计算。

## 结果与讨论

### WAX 净化结合 LC-MS/MS 分离检测空白土壤中的 23 种 PFAS 化合物

参考 HJ 1334-2023<sup>[6]</sup>，对土壤样品进行提取净化，详细操作流程如图 1 所示。对于所得样品，按照上述仪器条件对土壤基质中的 23 种 PFAS 进行测定。图 2 显示了空白土壤（石英砂）中 1 ng/g 的 23 种 PFAS 的色谱图。从图中可以看出，绝大多数目标化合物均实现了基线分离，而且所有目标化合物的信噪比均处于 40–3783 之间。表明按图 1 所示的样品前处理方法，所考察的 23 种 PFAS 化合物均可实现高效分离与高灵敏检测。

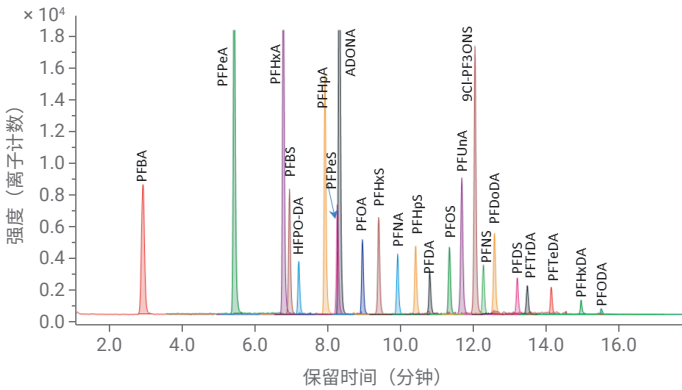


图 2. 空白土壤（石英砂）基质中 23 种 PFAS 的提取 MRM 色谱图（加标浓度：1 ng/g）

### 方法线性、检出限和定量限

在 1.0–125 ng/mL 的浓度范围内，采用同位素内标稀释法绘制标准曲线，所有 23 种 PFAS 化合物的线性关系均较好， $R^2$  值均大于 0.998。结果如图 3 中的折线图所示。

在 1.0 ng/g 加标浓度下评估方法检出限和定量限。如图 3 中的蓝色和橙色棒状图所示，23 种 PFAS 的 MDL 处于 0.12–1.51 ng/g 之间，MQL 处于 0.49–6.03 ng/g 之间。表明所开发的方法具有出色的灵敏度，可满足测定空白土壤基质中痕量水平 PFAS 类化合物的要求。



图 3. 所考察的 23 种 PFAS 化合物的 MDL、MQL 和线性 ( $R^2$ )

### 方法准确度与精密度

按照上述样品前处理流程和分析方法，对制备的空白土壤中的四水平加标样品进行测定，并在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。其中 91.3% 的空白土壤基质加标回收率处于 60%–130% 之间， $RSD \leq 20\%$ 。碳原子数大于 14 的 PFHxDA 和 PFODA 的回收率出现超出 60%–130% 范围的现象，尤其是 PFODA，其在 1、5、25 ng/g 加标浓度下的回收率低于 50%；PFHxDA 在 1 ng/g 加标浓度下的回收率低于 50%，而在 50 ng/g 加标浓度下的回收率高于 130%。其原因在于，缺少结构相同的同位素内标而采用链长较短的 M2-PFDoDA 作为内标，无法充分消除样品基质的影响。同时评估了背景土壤基质中加标浓度为 5 ng/g 的目标化合物的回收情况。结果发现，除 PFODA 的回收率偏低 (55.6%) 外，其余化合物的加标回收率均处于 65%–120% 之间，且  $RSD$  小于 20%。以上结果表明，本方法可满足环境背景土壤基质中常见的碳原子数在 14 及以下的 18 种全氟烷基羧酸与磺酸化合物以及 3 种新型 PFAS 替代物的准确定量要求。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 PFHxDA 和 PFODA 的测定准确度。

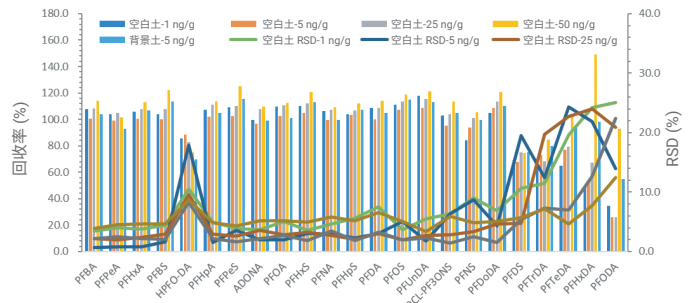


图 4. 空白土壤和背景土壤基质中 PFAS 目标化合物的加标回收率（棒状图）和相对标准偏差（折线图）

## 结论

本应用简报介绍了一种测定土壤基质中 23 种 PFAS 类化合物的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。该方法的灵敏度高，所有目标化合物的方法检出限均处于 0.12–1.5 ng/g 之间，定量限处于 0.49–6.0 ng/g 之间；线性范围宽，线性响应良好，所有目标化合物的  $R^2$  值均大于 0.998；加标回收实验结果显示，对于碳原子数为 14 及以下的 18 种传统 PFAS 和 3 种新型 PFAS 替代物，在空白土壤和背景土壤中标回收率处于 65%–120% 之间，且 RSD 低于 20%，表明该方法的准确度和精密度良好。该方法适用于土壤基质中 18 种全氟烷基羧酸与磺酸化合物以及 3 种新型 PFAS 替代物的准确定量筛查，同时可实现对碳原子数  $\geq 16$  的 PFHxDA 和 PFODA 的半定量筛查。

## 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(5): 2508-2518
3. Strynar, M., Lindstrom, A., Nakayama, S., et al. Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils. *Chemosphere*, 2012, 86(3): 252-257
4. Anderson, R. H., Adamson, D. T., Stroh, H. F., Partitioning of poly-and perfluoroalkyl substances from soil to groundwater within aqueous film-forming foam source zones. *J. Contam. Hydrol.*, 2019, 220: 59-65
5. Liu, S., Lu, Y., Xie, S., et al. Exploring the fate, transport and risk of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in a coastal region of China using a multimedia model. *Environ. Intern.*, 2015, 85: 15-26
6. Jia, J. X., Li, X., Zhou, L., et al. Variations of the Level, Profile, and Distribution of PFAS around POSF Manufacturing Facilities in China: An Overlooked Source of PFCA. *Environ. Sci. Tech.*, 2023, 57(13): 5264-5274
7. Ma D., Zhong H., Lv J. et al. Levels, distributions, and sources of legacy and novel per- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the topsoil of Tianjin, China. *J. Environ. Sci.*, 2022, 112(2): 71-81
8. 生态环境部。《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》(HJ 1334-2023), 2023 年 12 月
9. 杨文龙, 朱超飞, 杜兵等. 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. 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-8038ZHCN, 2025
10. 生态环境部。《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020), 2020 年 12 月

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-008488

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  
5994-8370ZHCN

