

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.24.021

在线SPE-UPLC-MS/MS测定14种全氟化合物

葛璇¹, 王在峰¹, 张厚勇¹, 杜明月¹, 李圣增¹, 张水燕¹,
吕杭斌²

(1. 山东省济南生态环境监测中心, 山东 济南 250100; 2. 杭州谱育科技发展有限公司,
浙江 杭州 310000)

摘要: 建立了在线固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定水体中14种全氟化合物的分析方法,该方法在0.5~40 ng/L范围内线性良好,相关系数均大于0.995 0,14种全氟化合物的低、中、高浓度的纯水加标回收率均在80.5%~119%之间,地表水加标回收率在70.0%~119%之间,地下水加标回收率在72.4%~118%之间,相对标准偏差均小于10%,检出限为0.03~0.2 ng/L。该方法的有机溶剂用量少、操作简便实用、数据准确可靠,可用于环境水体中14种全氟化合物的同时测定。

关键词: 全氟化合物; 在线固相萃取; 超高效液相色谱串联质谱; 水体

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2024)24-0129-08

Determination of Fourteen Perfluorinated Compounds Using Online SPE-UPLC-MS/MS

GE Xuan¹, WANG Zai-feng¹, ZHANG Hou-yong¹, DU Ming-yue¹, LI Sheng-zeng¹,
ZHANG Shui-yan¹, LÜ Hang-bin²

(1. Jinan Ecology and Environment Monitoring Center of Shandong Province, Jinan 250100,
China; 2. Hangzhou EXPEC Technology Co. Ltd., Hangzhou 310000, China)

Abstract: An analytical method was developed for the determination of fourteen perfluorinated compounds (PFCs) in water through online solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The method demonstrated excellent linearity within the range of 0.5–40 ng/L, and the correlation coefficients were all above 0.995 0. The spiked recoveries of low, medium and high concentrations of fourteen PFCs were within the range of 80.5% to 119% in pure water, 70.0% to 119% in surface water, and 72.4% to 118% in groundwater. The relative standard deviations were all lower than 10%, and the detection limit was 0.03–0.2 ng/L. The method boasts the advantages of less organic solvents consumption, simple operation and accurate and reliable data output, and is applicable for the simultaneous determination of fourteen PFCs in water.

Key words: perfluorinated compounds; online solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; water

基金项目: 2023年山东省级水污染防治资金资助项目(S041306000001)

通信作者: 张厚勇 E-mail: zhanghouyong_jnhj@163.com

全氟化合物(PFCs)是指由人工合成的一系列氟代有机化合物,因具有良好的化学稳定性和抗氧化性,被广泛应用在工业生产中。由于PFCs的化学性质极为稳定,它们进入环境和生物体内后不易降解,从而逐渐积累^[1]。目前,多项研究证实PFCs是全球性污染物,以全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)为代表的一些PFCs在河流、土壤和沉积物、食品、野生动植物体、人体血液中被广泛检出^[2-6]。PFCs具有潜在的致癌性、内分泌干扰性、肝脏毒性、免疫毒性以及生殖和发育毒性^[7],2009年《斯德哥尔摩公约》将PFOS及其盐和全氟辛基磺酰氟化物(PFOSF)列入新持久性有机污染物(POPs)行列,严格限制其使用;2019年PFOA和全氟己烷磺酸盐(PFHxS)也被列入《斯德哥尔摩公约》的备选禁用黑名单。因此,有关PFCs的健康效应评估和监测方法研究工作亟待开展。

目前,针对水中PFCs的分析方法主要有气相色谱法^[8]、气相色谱-质谱法^[9]、液相色谱-质谱法^[10]等,前处理方法主要为离线固相萃取法^[11]。由于PFCs具有沸点高、极性大、不易挥发的特点,采用气相色谱法和气相色谱-质谱法测定时不可直接进样,需要进行衍生化反应^[12]。而液相色谱-质谱法因具有较高的灵敏度、较好的重现性以及操作简便等优点,已经成为PFCs的主要分析方法。离线固相萃取法较为成熟,但是该前处理方法需要200~1 000 mL甚至更大体积的水样进行富集,且需要大量有机试剂洗脱,洗脱液还需进行浓缩和复溶,操作步骤较为繁琐。而在线固相萃取法富集样品量不到10 mL便可达到甚至低于离线固相萃取法的检出限,因此,开发操作简便、富集样品量小、有机溶剂使用量少的在线固相萃取法尤为重要。

目前,国内应用在线固相萃取-超高效液相色谱串联质谱技术(Online SPE-HPLC-MS/MS)测定水中PFCs的方法报道较少。鉴于此,采用在线固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法对水中14种PFCs进行了测定,并对测定过程中的各影响因素进行了优化和分析。该方法操作简便、重现性好、灵敏度高,已成功用于济南市环境水体中PFCs的分析,对于新污染物的监测具有重要意义,并能够为环境监管提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

SUPEC 5220型在线固相萃取仪、EXPEC 5210型超高效液相色谱串联质谱仪(杭州谱育科技发展有限公司);HLB在线固相萃取柱(美国Waters公司,20 μm ,2.1 mm \times 30 mm);LC混合器后C18延迟柱(3.0 mm \times 50 mm,5 μm ,杭州谱育科技发展有限公司);SPE泵后HLB延迟柱(杭州谱育科技发展有限公司);C18液相色谱柱(100 mm \times 2.1 mm \times 1.8 μm ,美国Waters公司);玻璃纤维滤膜(孔径为0.22 μm ,直径为47 mm,上海兴亚净化材料厂)。

甲醇(质谱级);市售怡宝桶装纯净水;甲酸(质谱纯);乙腈(质谱级);乙酸铵(色谱纯)。14种PFCs混合标准溶液(加拿大威灵顿公司),包括全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟十一酸(PFUdA)、全氟十二酸(PFDoA)、全氟癸烷磺酸(PFDS)、全氟十三酸(PFTtDA),浓度均为2 $\mu\text{g/mL}$ (不确定度为 $\pm 5\%$),溶剂为甲醇;9种PFCs内标混合标准溶液(上海安谱实验科技股份有限公司),其中包括全氟丁酸内标($^{13}\text{C}_4$ -PFBA)、全氟己酸内标($^{13}\text{C}_2$ -PFHxA)、全氟辛酸内标($^{13}\text{C}_4$ -PFOA)、全氟己烷磺酸内标($^{18}\text{O}_2$ -PFHxS)、全氟壬酸内标($^{13}\text{C}_5$ -PFNA)、全氟癸酸内标($^{13}\text{C}_2$ -PFDA)、全氟辛烷磺酸内标($^{13}\text{C}_4$ -PFOS)、全氟十一酸内标($^{13}\text{C}_2$ -PFUdA)、全氟十二酸内标($^{13}\text{C}_2$ -PFDoA),浓度均为2 $\mu\text{g/mL}$ (不确定度为 $\pm 5\%$),溶剂为甲醇。

1.2 实验方法

1.2.1 在线固相萃取条件

水样中加入内标后经过0.22 μm 的玻璃纤维滤膜抽滤,然后装入Online SPE进样瓶中,按照设定好的Online SPE条件进行萃取。Online SPE条件如下:首先,用甲醇对HLB在线固相萃取柱进行活化,活化时间为2 min,流速为1 mL/min;然后,用纯水进行活化,活化时间为3 min,流速为1 mL/min;然后,由纯水将样品带入HLB在线固相萃取柱富集3 min;之后,用纯水淋洗HLB在线固相萃取柱2 min;最后,用液相色谱条件的流动相对HLB在线固相萃取柱进行梯度洗脱。

Online SPE-LC 系统配备 3 个二位六通快速切换阀,集成于 Online SPE 输液泵模块,由阀驱动控制来实现两根 SPE 柱的交替上样与洗脱,并且采用六通阀装置连通双进样系统,实现普通分析和在线固相萃取分析灵活切换。

实验采用 HLB 在线固相萃取柱进行富集,对采集的大批量地表水和地下水样进行分析后,可预估一根 HLB 在线固相萃取柱的使用寿命,当水样较干净时,预估每根 HLB 在线固相萃取柱可用于 200 个以上水样的在线富集。

1.2.2 液相色谱分析条件

采用 C18 液相色谱柱(100 mm×2.1 mm×1.8 μm,美国 Waters 公司),进样量为 2 mL,柱温为 40 °C,流速为 0.3 mL/min,流动相为 10 mmol/L 乙酸

铵溶液和乙腈。梯度洗脱程序如下:0 min 时,80% 的 10 mmol/L 乙酸铵溶液和 20% 的乙腈;2.5 min 时,60% 的 10 mmol/L 乙酸铵溶液和 40% 的乙腈;8.0 min 时,40% 的 10 mmol/L 乙酸铵溶液和 60% 的乙腈;10.0~13.0 min 时,10% 的 10 mmol/L 乙酸铵溶液和 90% 的乙腈;16.0 min 时,5% 的 10 mmol/L 乙酸铵溶液和 95% 的乙腈;16.1~19.0 min 时,80% 的 10 mmol/L 乙酸铵溶液和 20% 的乙腈。

1.2.3 质谱条件

采用负离子电喷雾离子源,多反应监测(MRM)模式,毛细管高压为 4.2 kV,去溶剂气温度为 500 °C,雾化气流量为 1.8 L/min,去溶剂气流量为 10 L/min,反吹气流量为 1.0 L/min,其他质谱条件如表 1 所示。

表 1 质谱条件

Tab.1 Mass spectrometry conditions

化合物	CAS 号	母离子的 m/z	产物离子的 m/z	锥孔电压/V	碰撞能量/V	计算用内标物
PFBA	375-22-4	213	169 [*]	50	8	¹³ C ₄ -PFBA
PFPeA	2706-90-3	263	69.01	50	5	¹³ C ₂ -PFHxA
			219.01 [*]	50	4	
PFHxA	307-24-4	313	269 [*]	50	8	¹³ C ₂ -PFHxA
			118.9	50	24	
PFBS	375-73-5	298.9	80 [*]	50	38	¹⁸ O ₂ -PFHxS
			99	50	38	
PFHpA	375-85-9	363	169	50	10	¹⁸ O ₂ -PFHxS
			319 [*]	50	5	
PFOA	335-67-1	412.85	168.9	50	14	¹³ C ₄ -PFOA
			368.9 [*]	50	5	
PFHxS	355-46-4	398.9	80 [*]	50	51	¹⁸ O ₂ -PFHxS
			99	50	48	
PFNA	375-95-1	462.85	168.9	50	16	¹³ C ₅ -PFNA
			418.9 [*]	50	6	
PFDA	335-76-2	512.9	168.9	50	20	¹³ C ₂ -PFDA
			469 [*]	50	10	
PFOS	1763-23-1	498.9	80 [*]	50	59	¹³ C ₄ -PFOS
			99	50	58	
PFUdA	2058-94-8	562.85	168.9	50	20	¹³ C ₂ -PFUdA
			519 [*]	50	7	
PFDaA	307-55-1	612.95	569 [*]	50	8	¹³ C ₂ -PFDaA
			268.9	50	18	
PFDS	335-77-3	598.9	99	50	50	¹³ C ₄ -PFOS
			80 [*]	50	80	
PFTTrDA	72629-94-8	662.9	619 [*]	50	16	¹³ C ₂ -PFDaA
			168.9	50	28	

注: “*”为定量离子。

2 结果与讨论

以14种PFCs的响应和回收率为选择依据,分别研究本底去除、过滤方式、抽滤方式、样品pH、样品保存等5个重要的实验条件参数优化。

2.1 实验条件优化

2.1.1 本底去除

本底空白分为超高效液相色谱串联质谱仪自身本底空白、纯水空白、抽滤后纯水经Online SPE测得的本底空白等。本底空白的大小对PFCs测定结果的准确性存在较大影响,尤其对低浓度影响最大。环境水体中PFCs浓度一般在ng/L水平,经Online SPE富集后,部分PFCs的检出限可达0.1 ng/L,因此,将本底空白降至未检出非常重要。

首先,去除超高效液相色谱串联质谱仪自身本底空白,将所用流动相管路更换为无氟的peek材质管路;在液相色谱流动相混合器后和Online SPE泵后加装延迟柱,以去除流动相中的PFCs;流动相选用质谱级有机试剂和市售大品牌纯净水,以保证流动相试剂的纯净。设置零进样量进行测定,测试系统本底空白,14种PFCs均未检出。

其次,分析纯水空白,选用市售品牌纯净水,取10 mL纯水于Online SPE进样瓶中,进样瓶在使用之前需用质谱级甲醇和纯水冲洗干净,按照设定好的Online SPE条件和超高效液相色谱串联质谱仪条件测定,测得纯水空白中14种PFCs均未检出。

再次,分析经0.22 μm 玻璃纤维滤膜过滤后的纯水空白,玻璃纤维滤膜需事先用马福炉于550 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤5 h,将烘好的滤膜安装在抽滤装置上,依次用

质谱级甲醇、市售品牌纯净水冲洗整个抽滤装置,然后再对纯水进行抽滤,取10 mL抽滤水于清洗干净的进样瓶中,按照设定好的在线SPE条件和超高效液相色谱串联质谱仪条件进行测定,测得整个前处理和分析过程的纯水空白中14种PFCs均未检出。

2.1.2 不同过滤方式优选

为避免对超高效液相色谱串联质谱仪造成污染和堵塞,所测水样必须进行过滤。因此,分别选择一次性聚醚砜针式过滤器(1号,孔径为0.45 μm ,直径为25 mm)、一次性玻璃纤维水相针式过滤器(2号,孔径为0.45 μm ,直径为13 mm)、一次性玻璃纤维水相针式过滤器(3号,孔径为0.45 μm ,直径为25 mm)、一次性尼龙针式过滤器(4号,孔径为0.45 μm ,直径为13 mm)、一次性再生纤维素过滤器(5号,孔径为0.22 μm ,直径为13 mm)、玻璃纤维滤膜(6号,孔径为0.22 μm ,直径为47 mm)、MCE滤膜(7号,孔径为0.22 μm ,直径为47 mm)、醋酸纤维滤膜(8号,孔径为0.22 μm ,直径为47 mm),所选滤膜均用质谱级甲醇和超纯水冲洗后使用,其中MCE滤膜在甲醇中溶解,不耐高温,只能用超纯水进行冲洗。对14种PFCs的加标纯水水样(14种PFCs浓度为10 ng/L,内标浓度为10 ng/L)进行过滤后重复测定3次,测得的回收率平均值见图1。可以看出,经过6号玻璃纤维滤膜过滤后,PFCs的平均加标回收率均在80%~120%之间,其他材质过滤器均存在平均加标回收率小于80%的现象,因此,选择采用6号玻璃纤维滤膜对水样进行过滤。

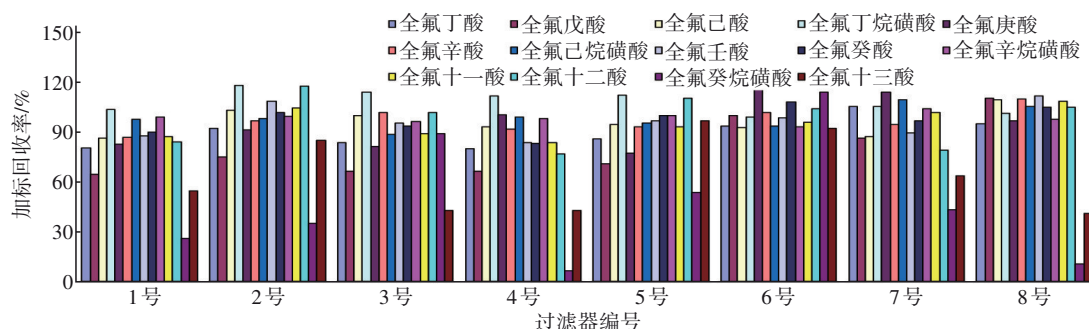


图1 水样经不同过滤器处理后14种PFCs的加标回收率

Fig.1 Spiked recoveries of 14 perfluorinated compounds in water samples treated with different filters

2.1.3 不同抽滤方式对比

配制3组14种PFCs的标准曲线系列溶液,浓度均为0.5、1、2、5、10、20、40 ng/L,内标浓度均为10

ng/L;另外,配制14种PFCs的低、中、高浓度分别为1、5、20 ng/L,内标浓度为10 ng/L的纯水加标水样,每个浓度配制6组,分别测定低、中、高浓度水样的

加标回收率。第一组,标准曲线系列溶液和用于测定精密度的纯水水样分别加内标后,均经过玻璃纤维膜抽滤,然后上机测定;第二组,标准曲线系列溶液加内标后不经过抽滤,直接上机测定,而用于测定精密度的纯水水样加内标后经过玻璃纤维膜抽滤,然后上机测定;第三组,标准曲线系列溶液和纯水水样先经过玻璃纤维滤膜抽滤,再统一加内标,然后上机测定。测定结果如表2所示。可以看出,

第二组测得的全氟癸烷磺酸低、中、高浓度加标回收率存在小于80%的现象;第一组14种PFCs的低、中、高浓度加标回收率均在80%~120%之间,而且普遍高于第三组的回收率;另外,第一组的抽滤方式可保持样品中待测物和内标响应的一致性。因此,选择将标准曲线系列溶液和用于测定精密度的纯水水样先加内标,再经过玻璃纤维膜抽滤,然后上机测定。

表2 不同水样抽滤方式下14种PFCs的加标回收率

Tab.2 Spiked recoveries of 14 perfluorinated compounds under different water filtration methods %

化合物	分组	低浓度加标回收率	中浓度加标回收率	高浓度加标回收率	化合物	分组	低浓度加标回收率	中浓度加标回收率	高浓度加标回收率
PFBA	第一组	93.5~118	96.1~108	98.1~106	PFNA	第一组	85.7~102	95.6~115	91.1~113
	第二组	92.1~103	95.7~106	99.2~103		第二组	82.5~95.9	94.2~108	99.4~108
	第三组	89.8~104	103~118	94.8~102		第三组	92.8~106	98.1~119	85.4~103
PFPeA	第一组	112~119	81.2~114	82.9~96.8	PFDA	第一组	88.7~111	92.1~109	93.0~102
	第二组	105~119	102~108	103~110		第二组	101~109	100~108	103~107
	第三组	84.8~111	92.0~108	96.3~115		第三组	108~119	111~118	85.9~99.4
PFHxA	第一组	101~115	95.8~108	89.9~107	PFOS	第一组	93.5~117	95.1~107	98.5~110
	第二组	104~110	100~109	93.7~104		第二组	98.5~111	99.0~109	105~108
	第三组	104~109	106~118	88.2~94.8		第三组	93.1~101	80.9~101	77.6~88.9
PFBS	第一组	109~117	103~117	107~115	PFuDA	第一组	92.3~95.6	93.8~118	111~118
	第二组	98.2~111	105~109	101~110		第二组	90.9~108	96.6~111	107~109
	第三组	102~115	101~115	88.3~101		第三组	82.1~87.6	83.2~115	93.3~104
PFHpA	第一组	106~117	87.5~98.9	86.7~94.9	PFDoA	第一组	84.2~117	99.0~109	93.2~108
	第二组	101~111	98.2~107	91.3~106		第二组	89.7~111	92.1~114	108~119
	第三组	98.8~112	100~114	90.1~103		第三组	102~116	101~118	97.6~111
PFOA	第一组	100~119	95.0~108	91.4~101	PFDS	第一组	90.6~105	93.7~108	91.5~113
	第二组	104~112	104~111	100~110		第二组	56.1~64.1	62.0~72.7	75.7~82.9
	第三组	106~119	103~119	85.4~95.7		第三组	83.8~97.4	88.8~114	98.7~116
PFHxS	第一组	105~118	97.9~111	102~117	PFTTrDA	第一组	110~113	112~113	110~114
	第二组	102~113	101~107	98.2~107		第二组	90.7~112	85.0~107	91.5~112
	第三组	87.2~105	85.3~98.3	83.2~89.3		第三组	87.2~98.1	83.1~112	88.1~111

2.1.4 不同pH的优选

用氢氧化钠和盐酸调节6个纯水水样的pH分别为8~9、7~8、7~6~5、4~5、3~4、2~3、1~2、0~1,

然后对不同pH纯水水样进行加标实验,其中14种PFCs浓度均为10 ng/L,内标浓度均为10 ng/L,按照相应实验步骤进行测定,结果见图2。

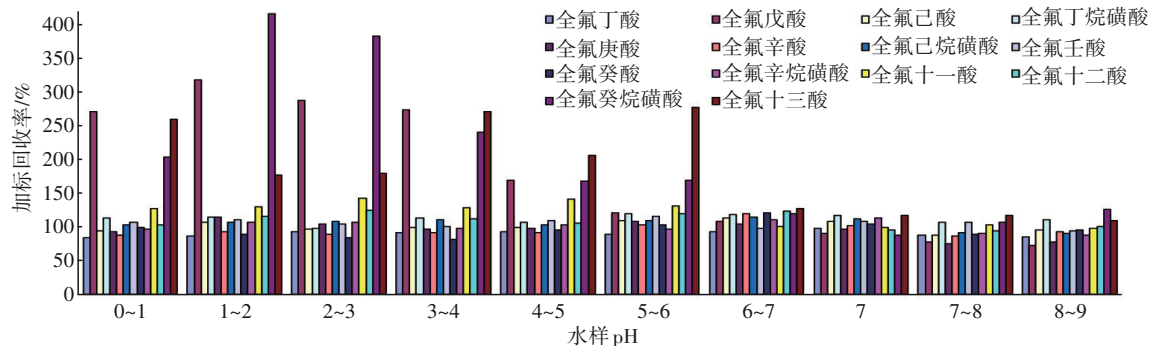


图2 不同pH水中14种PFCs的加标回收率

Fig.2 Spiked recoveries of 14 perfluorinated compounds in water with different pH

从图2可以看出,当 $\text{pH}<7$ 时,存在回收率远高于120%的现象;当 pH 为7时,14种PFCs的回收率均在80%~120%之间;当 pH 为7~8和8~9时,14种PFCs的回收率在70%~130%之间。因此,为了保证测定结果的准确性和实验过程操作简便,确定水样最优 pH 为7。

2.1.5 保存条件的对比

配制4组相同的、14种PFCs浓度均为10 ng/L的纯水水样置于聚丙烯(PP)瓶中,其中,两组在4℃以下冷藏保存,另外两组在-20℃下冷冻保存,6 d后取出。一组冷藏水样和一组冷冻水样在室温下放置,另一组冷冻水样在室温下自然解冻后和冷藏水样一起置于超声波清洗机中进行超声振荡,30 min后取出置于室温下稳定。向4组水样中分别加入9种内标物,内标浓度为10 ng/L,混匀后待测,分别重复测定6次,计算14种PFCs的平均加标回收率,结果见图3。

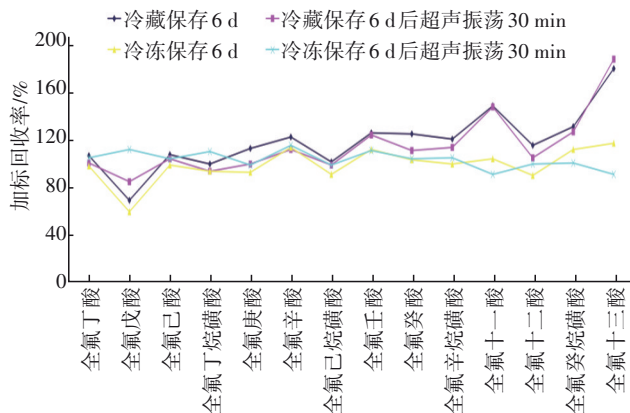


图3 不同样品保存条件下水中14种PFCs的加标回收率

Fig.3 Spiked recoveries of 14 perfluorinated compounds in water under different sample storage conditions

从图3可以看出,保存条件和是否超声振荡对全氟戊酸、全氟十一酸、全氟十三酸的加标回收率影响较大;采用冷冻保存然后超声振荡30 min的方式测得的14种PFCs的加标回收率最为稳定,6次测定的平均加标回收率在91.1%~116%范围内。因此,确定水样最优保存条件为:冷冻保存+测定前进行超声振荡。

2.2 方法评价

2.2.1 线性方程和检出限

利用优化后的在线固相萃取条件和仪器分析条件,测定浓度分别为0.5、1、2、5、10、20、40 ng/L的14种PFCs混合标准溶液,加入的9种内标物浓度均

为10 ng/L,建立内标标准曲线。经过大量实验测试发现,PFCs在与各自本身对应的内标进行内标法计算时,测得的标准曲线、精密度、加标回收率等结果最为稳定,但是因为目前市售的PFCs内标物种类较少,还未达到PFCs种类数量,且PFCs内标物价格昂贵,因此,测试时需要优化选择合适的内标物以保证结果的准确性。

对7个加标浓度均为0.5 ng/L的纯水水样分别进行测定,按 $\text{MDL}=t_{(n-1,0.99)} \times s$ 计算方法检出限,当重复样品数 $n=7$ 时, $t_{(n-1,0.99)}$ 为3.143,14种PFCs的检出限结果见表3。

表3 14种PFCs的标准曲线、相关系数和检出限

Tab.3 Standard curves, correlation coefficients and detection limits of 14 perfluorinated compounds

化合物	方法检出限/ (ng·L ⁻¹)	回归方程	<i>r</i>
PFBA	0.2	$y = 0.0826x + 0.0104$	0.9996
PFPeA	0.1	$y = 0.0354x + 0.0075$	0.9980
PFHxA	0.03	$y = 0.0998x + 0.0111$	0.9996
PFBS	0.1	$y = 0.1755x + 0.0051$	0.9980
PFHpA	0.04	$y = 0.1289x + 0.0016$	0.9980
PFOA	0.2	$y = 0.0653x + 0.0048$	0.9990
PFHxS	0.1	$y = 0.0835x + 0.0155$	0.9970
PFNA	0.1	$y = 0.0758x + 0.0083$	0.9980
PFDA	0.1	$y = 0.0896x + 0.0040$	0.9980
PFOS	0.05	$y = 0.0821x + 0.0042$	0.9980
PFUdA	0.1	$y = 0.0847x + 0.0287$	0.9970
PFDoA	0.1	$y = 0.1149x + 0.0252$	0.9994
PFDS	0.1	$y = 0.0355x + 0.0032$	0.9980
PFTTrDA	0.2	$y = 0.0508x + 0.0104$	0.9980

2.2.2 精密度和回收率

配制浓度为1、5、20 ng/L的14种PFCs纯水加标平行水样各6份,对某地表水和地下水样品进行加标回收率测定实验,实际水样中加标浓度为1、5、20 ng/L,分别配制6份加标水样进行测定,结果如表4所示。

由表4可以看出,14种PFCs的低、中、高浓度的纯水加标回收率均在80.5%~119%之间,相对标准偏差均小于10%;14种PFCs的地表水加标回收率在70.0%~119%之间,地下水加标回收率在72.4%~118%之间,相对标准偏差均小于10%。

由此说明14种PFCs的加标回收率和精密度较好,该方法准确可靠。

表4 14种PFCs低、中、高浓度加标的回收率和精密度

Tab.4 Recoveries and precision of low, medium, and high concentration spiking for 14 perfluorinated compounds

%

化合物	纯水加标			地表水加标			地下水加标		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
PFBA	101(3.1)	95.0(4.8)	95.9(1.4)	98.7(9.9)	103(4.0)	89.9(5.8)	87.8(3.2)	103(7.0)	100(3.8)
PFPeA	110(6.2)	106(4.7)	114(3.3)	92.8(6.3)	114(2.6)	110(4.9)	94.2(5.2)	107(4.2)	104(2.9)
PFHxA	107(2.0)	110(2.3)	114(1.8)	93.8(5.8)	97.0(3.1)	101(2.7)	99.5(4.0)	105(1.4)	103(1.9)
PFBS	104(1.9)	102(2.8)	105(2.7)	101(5.9)	107(2.6)	108(2.9)	98.3(5.3)	109(5.8)	106(3.1)
PFHpA	103(3.1)	94.4(3.5)	102(2.8)	78(3.1)	73.4(3.4)	77.7(2.5)	75.8(3.0)	75.9(2.0)	77.9(5.9)
PFOA	102(5.2)	97.4(2.1)	100(1.9)	96.5(9.4)	98.8(9.0)	102(4.1)	105(6.6)	95.6(5.6)	90.6(5.2)
PFHxS	96.4(3.3)	114(2.7)	111(3.5)	98.5(5.5)	111(4.9)	104(2.1)	95.7(4.2)	107(4.6)	108(7.5)
PFNA	95.5(2.5)	104(3.5)	112(3.5)	95.5(7.3)	101(5.1)	101(5.2)	105(8.5)	84.8(4.3)	92.3(5.5)
PFDA	98.1(4.9)	93.7(2.7)	101(3.0)	101(5.5)	102(3.0)	105(5.0)	101(7.7)	98.9(5.7)	94.9(5.4)
PFOS	92.5(1.6)	99.8(3.2)	104(2.8)	98.6(5.6)	102(3.5)	96.9(1.6)	98.9(5.5)	94.9(4.8)	93.0(3.4)
PFUdA	85.6(3.2)	116(1.5)	110(4.1)	87.8(5.3)	96.6(4.7)	92.3(6.1)	96.1(5.5)	97.6(4.0)	99.4(3.1)
PFDoA	101(8.7)	100(4.0)	106(6.2)	93.6(8.0)	99.8(9.1)	101(7.2)	99.8(6.0)	94.2(4.5)	92.3(8.0)
PFDS	84.8(3.5)	89.8(6.6)	83.5(2.8)	82.8(5.5)	93.2(4.0)	91.1(8.9)	92.1(8.2)	87.2(5.7)	89.1(2.9)
PFTTrDA	91.0(8.9)	105(6.9)	103(4.7)	101(7.7)	107(6.3)	101(8.7)	95.3(5.4)	86.0(3.7)	89.0(6.0)

注: 括号内数据为相对标准偏差。

2.3 实际样品分析

选取济南市某水库水、河流水、地下水,分别取40 mL水样于塑料离心管中,加入PFCs内标,使得内标浓度为10 ng/L,混匀,然后经0.22 μm 玻璃纤维膜抽滤,按照上述仪器条件测定14种PFCs的浓度,每个水样重复测定3次,所得平均值如表5所示。可以看出,在不同环境水体中PFCs均有不同程度的检出。

表5 实际水样中14种PFCs的浓度

Tab.5 Concentrations of 14 perfluorinated compounds in actual water samples $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

化合物	水库水样1	水库水样2	水库水样3	某河流水	某地下水
PFBA	1.00	2.50	3.89	3.16	6.48
PFPeA	0.71	0.67	1.9	1.55	1.02
PFHxA	0.64	0.58	1.39	1.06	0.27
PFBS	0.91	0.42	1.32	1.12	0.61
PFHpA	0.27	0.19	0.41	0.24	0.09
PFOA	2.77	2.53	2.29	2.15	1.27
PFHxS	ND	ND	ND	ND	0.22
PFNA	0.43	0.23	0.42	0.47	ND
PFDA	ND	ND	ND	ND	ND
PFOS	0.81	ND	0.53	0.55	ND
PFUdA	ND	ND	ND	ND	ND
PFDoA	ND	ND	ND	ND	ND
PFDS	ND	ND	ND	ND	ND
PFTTrDA	ND	ND	ND	ND	ND

注: ND代表未检出。

3 结论

建立了在线固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定环境水体中14种全氟化合物的检测方法:样品通过HLB在线固相萃取柱富集,用液相色谱条件的流动相进行洗脱,然后采用超高效液相色谱串联质谱仪进行测定。14种全氟化合物的低、中、高浓度纯水加标回收率均在80.5%~119%之间,地表水加标回收率在70.0%~119%之间,地下水加标回收率在72.4%~118%之间,相对标准偏差均小于10%,检出限为0.03~0.2 ng/L,线性方程的相关系数均大于0.995 0。该方法操作简便、准确度高、有机溶剂使用量少,适用于环境水体中全氟化合物的定性和定量分析。

参考文献:

- [1] 朱永乐,汤家喜,李梦雪,等.全氟化合物污染现状及与有机污染物联合毒性研究进展[J].生态毒理学报,2021,16(2):86-99.
ZHU Yongle, TANG Jiayi, LI Mengxue, et al. Contamination status of perfluorinated compounds and its combined effects with organic pollutants [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16 (2) : 86-99 (in Chinese).
- [2] 谢琳娜,胡小键,张海婧,等. SPE-UPLC-MS/MS法检测人尿液中全氟化合物的空白值研究[J].环境卫生学杂志,2020,10(6):584-589.

- XIE Linna, HU Xiaojian, ZHANG Haijing, *et al.* Blank value in the determination of per- and polyfluoroalkyl substances in human urine by SPE-UPLC-MS/MS[J]. *Journal of Environmental Hygiene*, 2020, 10(6): 584-589 (in Chinese).
- [3] RUAN T, JIANG G B. Analytical methodology for identification of novel per- and polyfluoroalkyl substances in the environment [J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 95: 122-131.
- [4] 方淑红, 李成, 卞玉霞, 等. 岷江流域全氟化合物的污染特征及排放通量[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(7): 2983-2989.
- FANG Shuhong, LI Cheng, BIAN Yuxia, *et al.* Pollution characteristics and flux of perfluoroalkyl substances in Minjiang River[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(7): 2983-2989 (in Chinese).
- [5] 孙建树, 王世亮. 山东省典型湿地水体和沉积物中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的污染特征[J]. *环境化学*, 2019, 38(7): 1528-1538.
- SUN Jianshu, WANG Shiliang. Pollution characteristics of PFOA and PFOS in typical wetlands of Shandong Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(7): 1528-1538 (in Chinese).
- [6] 孙小航, 朱丽, 宁凡盛, 等. 食用农产品中全氟化合物检测技术的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(7): 213-217.
- SUN Xiaohang, ZHU Li, NING Fansheng, *et al.* Progress on detection technology of perfluorinated compounds in edible agricultural products [J]. *Food Research and Development*, 2019, 40(7): 213-217 (in Chinese).
- [7] 李佩佩, 龙举, 方益, 等. 水产品中全氟化合物的分析方法和分布特征的研究进展[J]. *理化检验-化学分册*, 2020, 56(7): 735-744.
- LI Peipei, LONG Ju, FANG Yi, *et al.* Research progress on analytical methods and distribution characteristics of perfluorinated compounds in aquatic products [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(7): 735-744 (in Chinese).
- [8] 夏静芬, 袁凯, 杨国靖, 等. 柱前衍生-气相色谱-电子捕获法同时检测水体中的9种全氟羧酸[J]. *分析化学*, 2017, 45(2): 268-274.
- XIA Jingfen, YUAN Kai, YANG Guojing, *et al.* Simultaneous determination of nine perfluorinated carboxylic acids in water by gas chromatography with electron capture detector [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(2): 268-274 (in Chinese).
- [9] 王晓研, 沈伟健, 王红, 等. 气相色谱-负化学源-质谱法检测水中10种全氟羧酸化合物[J]. *色谱*, 2019, 37(1): 32-39.
- WANG Xiaoyan, SHEN Weijian, WANG Hong, *et al.* Determination of 10 perfluorinated carboxylic acid compounds in water by gas chromatography-mass spectrometry coupled with negative chemical ionization [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(1): 32-39 (in Chinese).
- [10] 刘晓雷, 刘婕, 郭睿, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定表层水中全氟及多氟化合物[J]. *分析化学*, 2018, 46(9): 1400-1407.
- LIU Xiaolei, LIU Jie, GUO Rui, *et al.* Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of per- and polyfluorinated compounds in surface water [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(9): 1400-1407 (in Chinese).
- [11] 原盛广, 郎爽, 王颖, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定污水中16种全氟和多氟烷基化合物[J]. *生态毒理学报*, 2021, 16(3): 239-251.
- YUAN Shengguang, LANG Shuang, WANG Ying, *et al.* Determination of 16 perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in wastewater by solid phase extraction-ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2021, 16(3): 239-251 (in Chinese).
- [12] 单国强, 孙怀华, 侯征, 等. 衍生化技术用于全氟烷酸化合物色谱分析的现状与趋势[J]. *化学进展*, 2012, 24(10): 2019-2027.
- SHAN Guoqiang, SUN Huaihua, HOU Zheng, *et al.* Recent advances in derivatization for chromatographic determination of perfluoroalkyl acids [J]. *Progress in Chemistry*, 2012, 24(10): 2019-2027 (in Chinese).

作者简介:葛璇(1985-),女,山东兖州人,硕士,高级工程师,研究方向为新污染物的监测方法。

E-mail:jnhj_gx@163.com

收稿日期:2024-04-14

修回日期:2024-07-24

(编辑:刘贵春)