

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.12.005

固相萃取-UPLC-MS/MS法测定水中17种全氟化合物

邬晶晶, 桂萍, 郭风巧
(中国城市规划设计研究院, 北京 100044)

摘要: 基于固相萃取-超高效液相色谱串联质谱建立了生活饮用水及水源水中17种全氟化合物的测定方法。水样经WAX固相萃取柱富集后用超高效液相色谱串联质谱测定,采用Cortecs C18色谱柱进行分离,流动相为含2 mmol/L 乙酸铵的水和甲醇/乙腈(80:20),采用多反应监测(MRM)模式测定,电喷雾电离源(ESI),负离子扫描。通过管材及捕集柱优化,在采样、样品前处理、检测等全过程消除了背景干扰。17种全氟化合物的标准曲线线性相关系数(R^2)均大于0.99,定量限范围为0.083~1.56 ng/L。加标4种不同浓度时,生活饮用水(出厂水、管网水)的加标回收率为65.0%~117.8%,相对标准偏差为0.13%~17.93%;水源水的加标回收率为67.0%~117.8%,相对标准偏差为0.60%~18.71%。与国标中规定的11种全氟化合物的超高效液相色谱串联质谱检测方法相比,该方法灵敏度高、稳定性好,提高了检测效率,可实现饮用水中17种痕量全氟化合物从源头到龙头的全流程高效准确检测。

关键词: 固相萃取; 超高效液相色谱-串联质谱; 背景干扰; 全氟化合物

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)12-0028-09

SPE-UPLC-MS/MS for Determination of 17 PFCs in Water

WU Jing-jing, GUI Ping, GUO Feng-qiao

(China Academy of Urban Planning & Design, Beijing 100044, China)

Abstract: A method for determination of 17 perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water and source water was established based on solid phase extraction-ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The water sample was extracted by WAX solid phase extraction (SPE) column and determined by UPLC-MS/MS. The separation was performed on a Cortecs C18 column with mobile phases of water containing 2 mmol/L ammonium acetate and methanol/acetonitrile (80:20), and PFCs were analyzed by using multiple reaction monitoring (MRM) mode, negative electrospray ionization and negative ion scanning. Background interference was eliminated in the whole process of sampling, sample pre-treatment and detection through optimization of the pipe material and trap column. The linear correlation coefficients (R^2) of 17 PFC standard curves were all greater than 0.99, and the limits of quantification ranged from 0.083 ng/L to 1.56 ng/L. When adding standard solutions of 4 different concentrations, the recoveries of drinking water (product water and pipe water) were 65.0%~117.8% and the relative standard deviations (RSD) were 0.13%~17.93%. The recoveries of source water were 67.0%~117.8%, and the RSD were 0.60%~18.71%. Compared with 11 PFCs detection methods

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07402001)

通信作者: 桂萍 E-mail: guiping@caupd.com

proposed in the national standard, this method has the advantages of high sensitivity, good stability and high detection efficiency, which can detect 17 trace PFCs in drinking water from source to tap.

Key words: solid phase extraction; UPLC-MS/MS; background interference; PFCs

全氟化合物是指脂肪烃碳链上全部与碳原子相连的所有氢原子被氟取代,而形成含有 C_nF_{2n+1} —基团的化合物。其碳链长度通常为C4~C16,为人工合成有机物,从1950年开始被广泛用于纺织、化工、电子、制药、航空等领域的化学品,具有良好的热稳定性和化学稳定性,疏水疏油并具有表面活性,因此易通过各种途径进入水和土壤环境中且能在生物体内富集和长距离迁移。同时,全氟化合物具有生殖毒性、神经毒性和遗传毒性,从21世纪开始其环境风险逐渐引起广泛关注,2005年,两种典型的全氟化合物——全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)被提名为一种持久性有机污染物(POPs),后正式列入《斯德哥尔摩公约》。美国环保局(USEPA)从2009年开始将PFOA和PFOS列入饮用水候选污染物清单(Contaminant Candidate List)中,并发布了配套的固相萃取-液相色谱-串联质谱检测方法(Method 537),开展全国性污染水平调查。2009年,EPA给出了临时健康建议(provisional health advisory),PFOS为0.2 $\mu\text{g/L}$,PFOA为0.4 $\mu\text{g/L}$ 。2022年3月,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)得到正式批准,PFOA和PFOS被作为参考指标纳入,其限值分别为0.08和0.04 $\mu\text{g/L}$ 。

由于典型的全氟化合物具有很强的极性和很好的水溶性,其环境归趋行为的主要介质为水环境系统,水中的全氟化合物主要来自生产和使用过程中的排放。随着欧美等发达国家对全氟化合物监管日益严格和我国制造业的发展,我国成为了全氟化合物的生产和使用大国,据调查,2006年我国全氟化合物的产量超过200 t,其中一半用于出口。Mak等^[1]2006年—2008年对中国、日本、印度、美国和加拿大等国的饮用水中20种全氟化合物进行了调查,检出了17种全氟化合物,其中来自上海的水样总含量达到130 ng/L,最低的为日本福山,只有0.62 ng/L,除了最常见的PFOA和PFOS外,一些短链的全氟化物,如PFHxS(全氟己基磺酸)、PFBS(全氟丁基磺酸)、PFHxA(全氟己酸)、PFBA(全氟丁酸)等也在饮用水中普遍检出。2010年Wang等^[2]在汉

江采集了23个地表水水样分析8种全氟化合物,发现浓度范围为8.9~568 ng/L,主要为PFOS和PFOA。Zhang等^[3]分析了上海两个污水处理厂的14种全氟化合物,进水的总全氟化合物浓度分别为2 452 ng/L和292 ng/L,其中主要为PFOA。可见,全氟化合物已经普遍存在于水环境中,特别是在工业发达地区全氟化合物的浓度较高。

水中全氟化合物存在的浓度水平一般处于ng/L~ $\mu\text{g/L}$ 级别,欧美国家对饮用水中全氟化合物的监管也达到了痕量水平,水中全氟化合物的标准检测方法都是采用固相萃取-液相色谱-串联质谱法。对于痕量的全氟化合物检测,其前处理过程十分重要,黄金鑫等^[4]总结了全氟化合物的几种常见前处理方法,包括液液萃取法、索氏提取法(液固萃取法)、固相萃取法、加速溶剂萃取法、超声萃取法以及衍生化技术等,其中大部分是针对含氟材料中的全氟化合物及水中全氟化合物的检测,主要还是采用固相萃取。ISO 25101:2009评估了四种固相萃取小柱,分别是Oasis® WAX阴离子交换材料、Oasis® HLB亲水亲油平衡混合材料、Sep-Pak® C18反相材料、Chromabond® HR-PS苯乙烯-二乙烯基苯(SDVB)吸附剂,而EPA Method 537选择的只是SDVB吸附剂或性能相当者。王超等^[5]在检测水中14种全氟化合物时,比较了HLB、WAX和PAX(以聚苯乙烯/二乙烯苯为基质)三种萃取柱,发现WAX的回收率最好。

全氟化合物的检测一般采用液相色谱-串联质谱法。全氟化合物的分离选择的色谱分析柱一般都是C18反相柱,也有研究人员采用五氟苯基柱^[6]。质谱检测器采用电喷雾负离子(ESI-)模式,多反应监测(MRM)模式。一般采用 ^{13}C 同位素标记的全氟化合物作为内标,用同位素稀释法(内标法)定量。除常见的串联质谱外,也有的采用四极杆飞行时间质谱(Q-TOF)^[7]或四极杆离子阱质谱(Q-Trap)^[8]作为检测器,但应用很少。2022年1月开始征求意见的《生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机物指标》(GB/T 5750.8,报批稿)中也规定了全氟化合物

的超高效液相色谱串联质谱检测方法,其检测对象为生活饮用水中包括PFOA和PFOS等在内的11种短、中链全氟化合物。

笔者采用固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法,对前处理方法进行优化并消除了全氟化合物的背景干扰,检测灵敏度高,可满足生活饮用水和水源水中17种常见全氟化合物的痕量检测要求。

1 实验部分

1.1 仪器

超高效液相色谱仪Acquity,四极杆串联质谱仪TQD,均购自美国Waters公司;12孔手动固相萃取装置,购自色谱科。

1.2 试剂和材料

17种全氟化合物混合标准溶液:购自美国Wellingtons Lab,浓度混为2 mg/L,溶剂为甲醇;9种全氟化合物内标混合溶液:购自美国Wellingtons Lab,浓度混为2 mg/L,¹⁸O取代或¹³C取代,溶剂为甲醇。

17种全氟化合物混标包括13种全氟羧酸和4种全氟烷基磺酸,分别为全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUdA)、全氟十二酸(PFDoA)、全氟十三酸(PFTTrDA)、全氟十四酸(PFTeDA)、全氟十六酸(PFHxDA)、全氟十八酸(PFOdA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟癸烷磺酸(PFDS)。

9种全氟化合物内标包括7种全氟羧酸内标和2种全氟烷基磺酸内标,分别为全氟丁酸内标(Perfluoro-n-[¹³C4] butanoic acid, MPFBA)、全氟己酸内标(Perfluoro-n-[1, 2-¹³C2] hexanoic acid, MPFHxA)、全氟辛酸内标(Perfluoro-n-[1, 2, 3, 4-¹³C4] octanoic acid, MPFOA)、全氟壬酸内标(Perfluoro-n-[1, 2, 3, 4, 5-¹³C5] nonanoic acid, MPFNA)、全氟癸酸内标(Perfluoro-n-[1, 2-¹³C2] decanoic acid, MPFDA)、全氟十一酸内标(Perfluoro-n-[1, 2-¹³C2] undecanoic acid, MPFUdA)、全氟十二酸内标(Perfluoro-n-[1, 2-¹³C2] dodecanoic acid, MPFDoA)、全氟己烷磺酸内标(Sodium perfluoro-1-hexane[¹⁸O2]sulfonate, MPFHxS)、全氟辛烷磺酸内标(Sodium perfluoro-1-[1, 2, 3, 4-¹³C4] octanesulfonate, MPFOS)。

捕集柱:Isolator column, 2.1 mm×50 mm, Waters公司。

固相萃取柱:WAX, 6 mL, 150 mg, Waters公司。

1.3 质谱条件

离子源:电喷雾离子源(ESI);扫描方式:负离子扫描;定量检测方式:多反应监测模式(MRM);毛细管电压:1.2 kV;离子源温度:500 °C;脱溶剂气流量:700 L/h;锥孔气流量:50 L/h,碰撞气:氩气。17种全氟化合物及9种内标的母离子、子离子、锥孔电压和碰撞能等参数见表1。

表1 17种全氟化合物及9种内标的保留时间及质谱参数

Tab.1 Retention time and mass spectrometry parameters of 17 PFCs and 9 MPFCs

项 目	保留时间/min	相对分子质量	母离子(m/z)	子离子(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能/eV
PFBA	1.04	214	213	169*	14	10
MPFBA	1.04	218	217	172*	14	10
PFPeA	1.78	264	263	219*	14	10
PFBS	2.06	300	299	80*,99	45	30,28
PFHxA	2.45	314	313	269*,119	14	10,20
MPFHxA	2.45	316	315	270*,119	14	10,20
PFHpA	3.14	364	363	319*,169	14	10,18
PFHxS	3.38	400	399	80*,99	56	32,30
MPFHxS	3.38	404	403	84*,103	56	32,30
PFOA	4.00	414	413	369*,169	14	10,18
MPFOA	4.00	418	417	372*,169	14	10,18
PFNA	4.94	464	463	419*,169	16	10,20
MPFNA	4.94	469	468	423*,169	16	10,20
PFOS	5.16	500	499	80*,99	60	30,28
MPFOS	5.16	504	503	80*,99	60	30,28
PFDA	5.87	514	513	469*,169	16	10,22
MPFDA	5.87	516	515	470*,169	16	10,22
PFUdA	6.74	564	563	519*,169	16	11,24
MPFUdA	6.74	566	565	520*,169	16	11,24
PFDS	6.88	600	599	80*,99	70	50,34
PFDoA	7.48	614	613	569*,169	16	12,24
MPFDoA	7.48	616	615	570*,169	16	12,24
PFTTrDA	7.81	664	663	619*,169	16	12,28
PFTeDA	7.97	714	713	669*,169	18	12,30
PFHxDA	8.17	814	813	769*,169	20	12,30
PFOdA	8.30	914	913	869*,169	20	15,30

注: *为定量离子。

1.4 色谱条件

色谱柱:Cortecs C18, 1.6 μm, 2.1 mm×100 mm。

流动相:A为2 mmol/L 乙酸铵水溶液,B为甲醇/乙腈(80:20)。流速为0.4 mL/min。梯度洗脱程序见表2。

表2 流动相梯度洗脱程序

Tab.2 Mobil phase elution procedure

时间/min	初始	1.0	6.0	7.0	8.5	8.51	10.0
流动相体	A	35	50	70	90	90	35
积分数/%	B	65	50	30	10	10	65

1.5 标准溶液配制

移取0.5 mL混合标准溶液,用甲醇水溶液(1:1)定容至10 mL,配制成100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准储备溶液,临用前用甲醇水溶液(1:1)稀释,配制成本系列溶液,内标加入量为5 $\mu\text{g/L}$ 。

1.6 样品处理

采用手动固相萃取作为样品的前处理方法,使用PEEK管作为进样管路,弱阴离子交换柱(WAX)作为样品的固相萃取柱。所有水样经0.45 μm 孔径的滤膜过滤后上样。取500 mL水样,加入5%(体积分数)的甲醇助溶,加入5 ng/L的内标。用WAX固相萃取柱对其进行浓缩净化分离。用4 mL甲醇、4 mL 1%氨水甲醇溶液(体积分数)、4 mL纯水依次活化WAX固相萃取小柱。上样速度保持在2滴/s,上样完成后采用2%甲酸水溶液进行淋洗。使用氮气吹干小柱后依次用4 mL 1%氨水甲醇溶液、4 mL甲醇进行洗脱,合并洗脱液。将洗脱液在45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下氮吹至近干,用甲醇水溶液(1:1)定容至0.5 mL,待机分析。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

全氟烷基羧酸和全氟烷基磺酸均为酸性物质,易电离失去质子生成 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{COO}^-$ 和 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-\text{SO}_3^-$,因此采用电喷雾电离源负离子模式(ESI $^-$)。

2.2 色谱条件的优化

全氟烷基羧酸和全氟烷基磺酸的主体结构均为长直碳链,一般使用键合硅胶固定的反相C18柱进行分离,选择BEH C18柱、Cortecs C18柱和Cortecs C18+柱进行了对比实验。结果表明,使用BEH C18柱时全氟化合物保留时间延长,峰形变差;使用Cortecs C18+柱时全氟化合物的响应值下降了15%左右,最终选择Cortecs C18柱以保证良好的响应值和分离度。

流动相的有机相采用甲醇时,响应值有所增加

但分离效果较差,采用乙腈时响应值下降很多,因此采用混合流动相,最终选择甲醇/乙腈(80:20)作为有机相。流动相的水相中加入乙酸铵时可以促进全氟化合物的离子化,考察流动相中乙酸铵浓度从2~20 mmol/L时全氟化合物的响应值和分离情况,发现随着乙酸铵浓度的降低,大部分组分响应值有所提升,保留时间缩短且不影响分离,最终选定水相中的乙酸铵浓度为2 mmol/L。优化后的17种全氟化合物的总离子流(TIC)色谱图见图1。

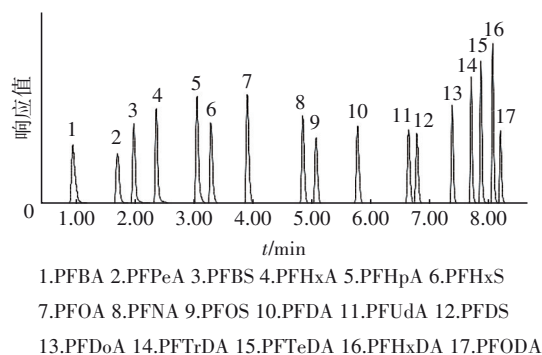


图1 17种全氟化合物的TIC色谱图

Fig.1 Total ion current chromatogram of 17 PFCs

2.3 前处理方法优化

为减少玻璃对全氟烷基羧酸和全氟烷基磺酸的强烈吸附,及聚四氟乙烯材质容器的PFCs溶出,采用聚丙烯或聚乙烯材质容器采集、盛装样品。

PFCs的碳链为非极性,同时其有羧基或磺基,酸性较强,固相萃取时可选用亲水亲油平衡固相萃取柱(HLB)或弱阴离子交换柱(WAX)。HLB柱的填料为N-乙基吡咯烷酮-二乙烯苯共聚物,是一种通用型固相萃取柱,而WAX柱的填料为N-乙基吡咯烷酮-二乙烯苯-CH₂-哌嗪环,具有与HLB相似的优势,同时还具有阴离子交换作用。

对比研究两种固相萃取柱的萃取效果,结果见图2。对于长链的PFCs,HLB固相萃取柱的萃取效果稍优于WAX固相萃取柱,但对于短链PFCs来说,WAX固相萃取柱的萃取效果要明显优于HLB柱。PFCs的碳链长度在C6~C11时两种固相萃取柱的萃取效果均为100%左右。碳链长度较短(C4,C5)时,全氟化合物的酸性很强,离子交换作用占主导,在HLB上的保留较弱。当碳链长度较长(>C14)时,全氟化合物的非极性增强,与WAX柱的离子交换作用减弱,非极性作用力占主导,HLB固相萃取柱的萃取效果稍优于WAX柱。但碳链越长,空间位阻

越大,与固相萃取柱的填料发生相互作用越困难,对于全氟十六酸和全氟十八酸来说,HLB和WAX的萃取效果均不理想。最终选定WAX固相萃取柱进行PFCs的萃取浓缩。考虑到WAX的填料的特性,洗脱时依次采用4 mL 1%氨水甲醇溶液、4 mL 甲醇进行,合并后于45℃水浴条件下氮吹至近干,用甲醇水溶液(1:1)定容至0.5 mL,待机分析。

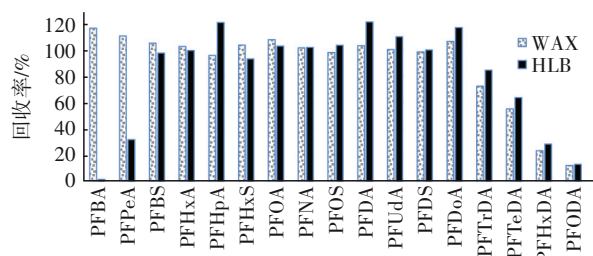


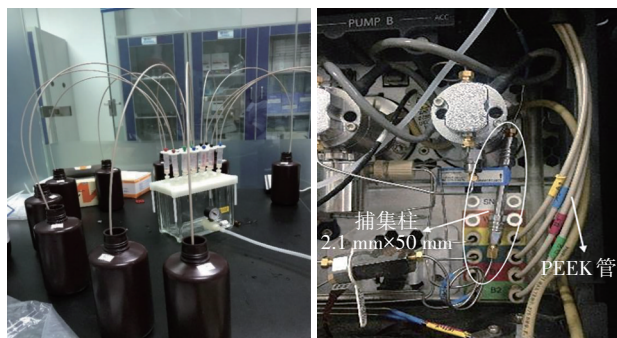
图2 使用WAX柱和HLB柱时17种PFCs的加标回收率($n=4$)

Fig.2 Recoveries of 17 PFCs by using WAX and HLB SPE columns ($n=4$)

2.4 干扰的消除

痕量全氟化合物测定中,消除背景干扰是准确测定以及提高灵敏度的关键。采样时使用聚乙烯瓶或聚丙烯瓶,可避免含氟材质采样容器中的PFCs溶出造成干扰,采用改造后的手动固相萃取装置(见图3)进行水样的萃取浓缩。

使用PEEK材质的大体积进样管配不锈钢过滤器可防止自动固相萃取装置管路中PFCs的溶出造成背景干扰,见图3(a)。除采样和固相萃取时避免使用含氟容器和管路外,将液相色谱中的液体管路也更换为PEEK材质或不锈钢材质,可避免管路中的PFCs溶出造成背景干扰,同时也不影响非PFCs有机物的检测,见图3(b)。

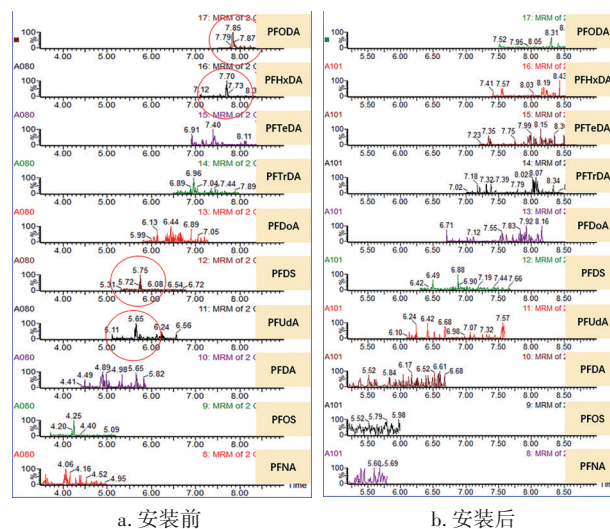


a. 手动固相萃取装置 b. 捕集柱安装位置

图3 改造后的手动固相萃取装置

Fig.3 Manual solid phase extraction device after transformation

实验发现将液相色谱的管路更换为PEEK材质后进样纯水空白仍有PFCs检出,推测来源于流动相或瓶盖,故在流动相混合器后连接捕集柱(Isolator column)以消除此部分背景干扰,捕集柱安装位置见图3(b)。安装捕集柱前、后纯水样品的的色谱图见图4,可以看出,安装捕集柱前纯水空白的色谱图中可以明显看出PFUdA、PFDS、PFHxDA和PFODA的色谱峰,安装捕集柱后保留时间整体延后,纯水空白中未再发现这4种全氟化合物的色谱峰,说明安装捕集柱后能够进一步消除背景干扰。



a. 安装前 b. 安装后

图4 安装捕集柱前、后进样纯水空白的色谱图

Fig.4 Chromatogram of pure water blank before and after installing isolator column

2.5 线性范围和检出限

在优化的条件下,按浓度从低到高的顺序依次上样,以各组分定量离子对质量浓度和内标质量浓度的比值为横坐标,以各组分定量离子对峰面积和内标峰面积的比值为纵坐标进行线性拟合,得到17种PFCs的线性范围、线性方程和相关系数。

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的要求确定各PFCs的检出限和定量限。配制不同浓度的样品,平行测定7次,计算其标准偏差SD,以 $3.14 \times SD$ 为检出限(LOD),以4倍LOD为定量限(MQL)。17种PFCs的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限见表3。可见,17种PFCs的质量浓度在线性范围内均与色谱峰呈良好的线性关系,相关系数(R^2)为0.992 0~0.999 7,满足定量要求。方法检出限为0.021~0.077 $\mu\text{g/L}$,定量限为0.083~0.308 $\mu\text{g/L}$ 。样品浓缩了1 000倍,考

考虑固相萃取前处理的影响,所有实际样品检出限为0.021~0.390 ng/L,定量限为0.083~1.56 ng/L,远低于GB 5749—2022中PFOA和PFOS的限值规定,符合检测要求。

表3 17种PFCs的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限

Tab.3 Linear range, linear equation, correlation coefficient, MDL and LOQ of 17 PFCs

PFCs	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数(R^2)	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
PFBA	0.2~20	$y=0.850\ 1x+0.022\ 9$	0.999 3	0.031	0.125
PFPeA	0.2~20	$y=0.727\ 5x-0.000\ 3$	0.999 7	0.039	0.156
PFBS	0.2~20	$y=1.138\ 8x-0.004\ 0$	0.999 7	0.022	0.088
PFHxA	0.2~20	$y=0.926\ 9x+0.005\ 6$	0.999 7	0.039	0.154
PFHpA	0.2~20	$y=0.958\ 6x+0.007\ 8$	0.999 5	0.028	0.109
PFHxS	0.2~20	$y=1.123\ 8x+0.021\ 3$	0.999 6	0.037	0.146
PFOA	0.2~20	$y=1.027\ 0x+0.012\ 5$	0.999 5	0.027	0.106
PFNA	0.2~20	$y=0.953\ 2x+0.008\ 6$	0.999 7	0.033	0.129
PFOS	0.2~20	$y=1.786\ 4x+0.015\ 0$	0.999 7	0.033	0.130
PFDA	0.5~20	$y=0.930\ 3x+0.009\ 4$	0.999 3	0.059	0.236
PFUdA	0.2~20	$y=1.008\ 0x+0.017\ 0$	0.999 4	0.021	0.083
PFDS	0.2~20	$y=0.644\ 1x-0.000\ 4$	0.999 7	0.040	0.158
PFDoA	0.2~20	$y=0.962\ 6x-0.003\ 3$	0.999 5	0.036	0.142
PFTTrDA	0.5~20	$y=0.948\ 1x-0.010\ 8$	0.999 1	0.077	0.308
PFTeDA	0.5~20	$y=0.945\ 1x-0.010\ 1$	0.998 8	0.054*	0.216*
PFHxDA	1~20	$y=0.732\ 0x-0.015\ 5$	0.992 0	0.037*	0.146*
PFODA	2~20	$y=0.217\ 7x+0.000\ 3$	0.993 9	0.039*	0.156*

注: *为直接进样时计算得出的检出限和定量限,考虑固相萃取前处理的影响,PFTeDA的平均回收率取50%,PFHxDA的平均回收率取20%,PFODA的平均回收率取10%,则实际检出限 $\text{MDL}=\frac{\text{MDL}^*}{\text{平均回收率}}$,测定下限 $\text{LOQ}=4\text{MDL}$ 。即PFTeDA、PFHxDA、PFODA的检出限分别为0.108、0.185、0.390 $\mu\text{g/L}$,定量限分别为0.432、0.740、1.56 $\mu\text{g/L}$ 。

2.6 加标回收试验

向生活饮用水(出厂水、管网水)和水源水中加标4个浓度水平(0.5、1、5、15 ng/L)的PFCs,每种水样的每种浓度平行测定6次并测定空白水样的浓

度,计算回收率和相对标准偏差,结果分别见表4~6,其中PFTeDA的平均回收率以50%计,PFHxDA的平均回收率以20%计,PFODA的平均回收率以10%计。

表4 出厂水中加标不同浓度水平时14种全氟化合物的加标回收率和相对标准偏差

Tab.4 Recoveries and relative standard deviations of 14 PFCs at different concentration levels in treated water

PFCs	空白水样浓度/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标0.5 ng/L		加标1 ng/L		加标5 ng/L		加标15 ng/L	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
PFBA	ND	98.7	9.38	91.8	5.63	87.7	6.91	82.6	5.98
PFPeA	1.01	98.9	6.11	86.2	3.44	96.3	2.21	96.9	4.40
PFBS	0.22	103.7	2.95	99.0	2.59	93.7	2.61	97.9	4.73
PFHxA	0.31	94.0	4.12	91.2	5.54	93.7	1.82	97.8	3.89
PFHpA	0.28	78.0	6.41	90.6	2.89	101.4	3.66	103.1	4.97
PFHxS	1.61	70.5	7.46	74.4	9.47	89.7	3.19	96.1	3.34
PFOA	1.14	105.9	7.38	98.2	10.9	93.3	6.00	94.8	5.28
PFNA	0.38	108.8	10.16	96.5	5.08	91.8	2.65	95.5	2.35
PFOS	0.23	90.1	12.64	93.7	11.5	97.4	5.16	102.9	5.76
PFDA	0.20	113.6	13.44	100.2	14.8	88.1	2.44	89.4	2.97
PFUdA	0.47	107.9	6.56	105.0	14.2	85.9	8.21	82.1	3.72
PFDS	0.60	100.5	16.91	117.1	6.87	77.9	10.2	75.5	3.68
PFDoA	ND	108.3	11.80	117.8	9.59	86.1	9.45	80.1	11.9
PFTTrDA	ND	98.9	15.84	113.1	7.55	65.9	15.0	63.6	14.0

表5 管网水中加标不同浓度水平时 14 种全氟化合物的加标回收率和相对标准偏差

Tab.5 Recoveries and relative standard deviations of 14 PFCs at different concentration levels in tap water

PFCs	空白水样浓度/ (ng·L ⁻¹)	加标 0.5 ng/L		加标 1 ng/L		加标 5 ng/L		加标 15 ng/L	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
PFBA	ND	111.4	16.28	103.3	12.84	86.0	8.20	93.9	3.13
PFPeA	0.5	102.0	7.33	107.1	4.19	114.3	3.64	101.3	2.86
PFBS	0.6	108.8	8.53	102.9	4.98	104.9	1.73	102.9	3.14
PFHxA	0.5	114.1	12.33	108.5	9.66	94.3	5.51	98.1	5.91
PFHpA	0.38	89.8	6.94	97.7	2.99	101.6	5.74	94.0	4.58
PFHxS	0.9	97.3	7.24	101.2	13.5	101.2	1.41	100.8	6.70
PFOA	1.9	71.3	12.42	100.5	9.47	90.0	5.12	93.7	5.46
PFNA	0.14	98.4	13.20	97.9	6.01	95.2	3.87	95.9	4.20
PFOS	0.24	103.1	10.81	100.6	11.3	90.1	6.68	93.3	4.89
PFDA	ND	111.8	7.96	100.8	11.3	84.5	3.35	86.3	3.64
PFUdA	0.2	110.0	14.53	111.9	6.29	74.5	15.45	73.8	3.46
PFDS	0.3	104.2	0.17	96.1	11.2	65.0	16.06	65.7	7.67
PFDoA	ND	91.8	0.13	101.3	6.49	66.3	17.93	75.7	7.52
PFTTrDA	ND	115.1	5.55	97.5	14.2	68.8	10.27	64.3	13.1

表6 水源水中加标不同浓度水平时 14 种全氟化合物的加标回收率和相对标准偏差

Tab.6 Recoveries and relative standard deviations of 14 PFCs at different concentration levels in source water

PFCs	空白水样浓度/ (ng·L ⁻¹)	加标 0.5 ng/L		加标 1 ng/L		加标 5 ng/L		加标 15 ng/L	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
PFBA	ND								
PFPeA	1.00	100.2	4.16	100.1	3.91	95.6	1.07	100.8	2.29
PFBS	0.25	101.1	3.40	100.4	3.27	94.0	3.02	96.9	2.73
PFHxA	0.33	102.6	8.23	100.0	5.93	97.0	3.39	100.1	0.60
PFHpA	0.30	98.4	8.07	99.4	3.49	105.5	5.20	106.9	2.77
PFHxS	1.57	116.5	18.71	102.2	9.02	96.6	6.11	99.4	2.09
PFOA	1.06	114.7	16.06	107.0	10.5	96.2	5.24	96.1	2.68
PFNA	0.40	115.7	13.91	103.0	8.72	95.3	6.83	95.6	2.96
PFOS	0.22	96.2	9.12	89.0	5.72	89.5	4.45	93.4	3.58
PFDA	ND	115.8	15.05	95.3	16.2	88.8	5.25	94.4	2.74
PFUdA	0.44	92.8	15.78	116.3	13.4	100.5	7.14	102.7	5.45
PFDS	0.66	93.6	10.62	100.1	15.9	80.1	8.49	92.9	5.70
PFDoA	ND	116.8	14.87	103.5	14.8	105.6	7.85	105.6	3.13
PFTTrDA	ND	88.9	6.54	117.8	11.9	67.0	9.01	72.3	4.40

由表4~6可知,在4种加标水平下,生活饮用水中14种PFCs的加标回收率为65.0%~117.8%,相对标准偏差为0.13%~17.93%;水源水中14种PFCs的加标回收率为67.0%~117.8%,相对标准偏差为0.60%~18.71%,表明该方法精密度、准确度较高,可以满足测试要求,适用于生活饮用水及水源水中PFCs的检测。

2.7 实际样品测定

采集全国20个不同实际水样进行检测,并同步测定水样加标质控样品,每个样品均平行测定两次,取平均值,测定结果见图5。

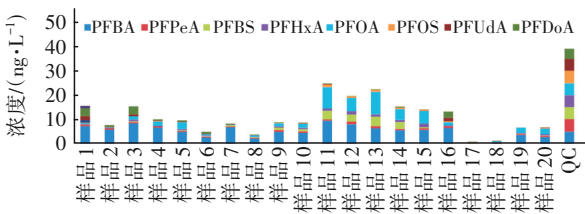


图5 20个实际样品中全氟化合物检出种类和浓度

Fig.5 PFCs detection types and concentrations in 20 actual water samples

由图5可见,17种全氟化合物中仅有8种检出,其中PFBA和PFOA的检出率较高,但检出浓度较低,全氟化合物总检出浓度也较低,均为25 ng/L

以下。

水样11~15中PFOA的检出浓度为4~8 ng/L,所有水样中PFOS的检出浓度均在1 ng/L以下,远低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中PFOA和PFOS的限值。

2.8 方法评价

与《生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机

物指标》(GB/T 5750.8,报批稿)中规定的生活饮用水中11种短、中链全氟化合物的检测方法相比,本方法对采样容器材质严格限定,引入手动固相萃取方法并接入捕集柱,最大程度地消除了背景干扰,进一步提高了方法灵敏度。

本方法与GB/T 5750.8(报批稿)中规定的全氟化合物检测方法的对比见表7。

表7 本方法与GB/T 5750.8(报批稿)中规定的全氟化合物检测方法的对比

Tab.7 Comparison between the method and method in GB/T 5750.8(draft for approval)

项 目		本方法	GB/T 5750.8(报批稿)方法
色谱条件	色谱柱	Cortecs C18, 2.1 mm×100 mm, 1.6 μm	BEH C18, 2.1 mm×50 mm, 1.7 μm
	流动相	2 mmol/L 乙酸铵+甲醇/乙腈(80:20)	5 mmol/L 乙酸铵+甲醇
	检测时间/min	15	16
背景干扰消除	采样过程	使用聚乙烯或聚丙烯材质采样容器	使用聚丙烯材质采样容器
	样品前处理过程	使用改造后的手动固相萃取,避免接触含氟材质	使用自动固相萃取仪器
	检测过程	更换流动相管路并接入捕集柱,消除流动相及管路中PFCs的溶出造成的背景干扰	直接测定
检测范围	目标物种类	17种短、中、长链全氟化合物	11种短、中链全氟化合物
	适用对象	生活饮用水及水源水	生活饮用水
定量限/(ng·L ⁻¹)	短链(C4~C6)	0.088~0.156	3.0~5.0
	中链(C7~C10)	0.106~0.236	3.0~5.0
	长链(C11~C18)	0.083~1.56	

由表7中的数据可见,本方法和国标方法的定量限分别为0.083~1.56 ng/L和3.0~5.0 ng/L,其中本方法的短、中链全氟化合物的定量限可达到0.3 ng/L以下。此外,采用本方法同时针对出厂水、管网水和水源水水样开展了方法适用性验证工作,结果表明,本方法可实现饮用水中17种痕量全氟化合物从源头到龙头的全流程高效准确检测。本方法可同时检测水中17种短、中、长链全氟化合物,包括13种全氟羧酸和4种全氟羧基烷基磺酸,提高了全氟化合物的检测效率。

3 结论

① 建立了生活饮用水及水源水中17种全氟化合物的固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱测定方法。

经WAX固相萃取柱对水样进行富集后,使用Cotecs C18色谱柱,以2 mmol/L 乙酸铵溶液-甲醇/乙腈(80:20)为流动相进行梯度洗脱,利用特征离子对进行定性和定量。方法性能参数优化和实际水样基质加标实验结果表明,该方法灵敏度高、稳定性好,适用于生活饮用水及水源水中17种短、中、长链全氟化合物的测定。

② 通过对采样条件进行严格规定、对水样富集的手动固相萃取装置进行改造、将液相色谱管路更换为PEEK材质、接入捕集柱等方式,从采样、样品前处理、检测等全过程最大程度消除了背景干扰,进一步提高了方法灵敏度,可提升痕量全氟化合物检测的准确性。

③ 本方法与《生活饮用水标准检验方法 第8部分:有机物指标》(GB/T 5750.8,报批稿)中的全氟化合物检测方法相比,灵敏度更高,并弥补了国标方法无法用于水源水检测的短板,可实现饮用水中17种痕量全氟化合物从源头到龙头的全流程高效准确检测。

参考文献:

[1] MAK Y L, TANIYASU S, YEUNG L W Y, *et al.* Perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 4824-4829.

[2] WANG B, CAO M, ZHU H, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(3): 468-473.

- [3] ZHANG C, YAN H, LI F, *et al.* Occurrence and fate of perfluorinated acids in two wastewater treatment plants in Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(3):1804–1811.
- [4] 黄金鑫, 令狐文生. 全氟化合物检测的前处理技术研究综述[J]. 绍兴文理学院学报, 2015(8):22–25.
HUANG Jinxin, LINGHU Wensheng. A review of pretreatment technology for detection of perfluorinated compounds [J]. *Journal of Shaoxing University*, 2015 (8):22–25(in Chinese).
- [5] 王超, 吕怡兵, 陈海君, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时测定水中14种短链和长链全氟化合物[J]. 色谱, 2014, 32(9):919–925.
WANG Chao, LÜ Yibing, CHEN Haijun, *et al.* Simultaneous analysis of 14 short- and long-chain perfluorinated compounds in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using solid phase extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 919–925 (in Chinese).
- [6] LLORCA M, FARRÉ M, PICÓ Y, *et al.* Analysis of perfluoroalkyl substances in waters from Germany and Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 431:139–150.
- [7] GUO R, ZHOU Q, CAI Y, *et al.* Determination of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid in sewage sludge samples using liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 75(5):1394–1399.
- [8] THOMPSON J, EAGLESHAM G, MUELLER J. Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(10):1320–1325.

作者简介: 郭晶晶(1990–), 男, 江西九江人, 硕士, 助理研究员, 从事水质监测及给排水系统研究工作。

E-mail: 462019150@qq.com

收稿日期: 2022-04-29

修回日期: 2022-05-09

(编辑: 孔红春)

加强湖泊管理保护

改善湖泊生态环境

维护湖泊健康生命