

分析与监测

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.02.020

在线固相萃取-UHPLC-MS/MS测定水中全氟化合物

吴斌, 郝怡菲, 苏宇亮, 沈会栋, 练紫琦, 曹家瑶, 韩国杭,
方黎

(珠海水务环境控股集团有限公司, 广东 珠海 519020)

摘要: 采用在线固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱联用的技术,建立了生活饮用水及水源水中15种全氟化合物同时分析的方法。5 mL样品经HLB固相萃取小柱在线富集、净化并洗脱后,通过超高效液相色谱-串联质谱进行定量检测。15种全氟化合物在1~200 ng/L范围内具有良好的线性关系,相关系数均大于0.99,方法检测限为1.04~3.37 ng/L,加标回收率在84.7%~114.0%之间。该方法具有操作简便、灵敏度高、回收率高、重现性好、分析时间短、节约溶剂等特点,对广东地区某城市的出厂水、地表水的检测表明,可实际应用于生活饮用水及水源水中全氟化合物的检测分析。

关键词: 在线固相萃取; 超高效液相色谱-串联质谱法; 全氟化合物; 生活饮用水

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2026)02-0132-05

Determination of Perfluorinated Compounds in Drinking Water Using Online Solid-phase Extraction Coupled with UHPLC-MS/MS

WU Bin, HAO Yifei, SU Yuliang, SHEN Huidong, LIAN Ziqi, CAO Jiayao,
HAN Guohang, FANG Li

(Zhuhai Water Environment Holdings Group Ltd., Zhuhai 519020, China)

Abstract: A method for the simultaneous analysis of 15 perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water and source water was developed using online solid-phase extraction coupled with ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). A 5 mL sample was enriched, purified, and eluted online using an HLB solid-phase extraction column, followed by quantitative analysis via UHPLC-MS/MS. The 15 perfluorinated compounds exhibited excellent linear relationships within the concentration range of 1–200 ng/L. All correlation coefficients exceeded 0.99. The detection limits of the methods ranged from 1.04 ng/L to 3.37 ng/L, and the spike recoveries were between 84.7% and 114.0%. This method is characterized by simple operation, high sensitivity, high recovery, excellent reproducibility, a short analysis time, and solvent conservation. The detection of drinking water and surface water in a city in Guangdong Province demonstrated that this method could be effectively applied to the detection and analysis of PFCs in both domestic drinking water and source water.

Keywords: online solid-phase extraction; UHPLC-MS/MS; perfluorinated compounds (PFCs); drinking water

全氟化合物(PFCs)是一类人工合成的化学物质,自 20 世纪 50 年代开始,在工业生产和日常生活中被广泛使用^[1],作为一种新污染物和持久性有机污染物,其对环境的影响和对人群健康的危害逐渐引起关注。PFCs 存在于各种环境介质中,并在全球多个国家和地区的水环境中被检出^[2],其具有较高的稳定性、较强的可迁移性、环境持久性和生物累积性,极易随食物链传递,可在人体内富集至相当高的浓度,进而对人类遗传、生殖系统、神经系统造成毒害。2009 年和 2019 年,联合国环境规划署《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》分别将全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)及其盐类和相关化合物纳入管控清单。饮用水是人群暴露于 PFCs 的重要途径之一^[3],因此,建立具有较高灵敏度和选择性的定量方法监测环境水样中的 PFCs 对保障生活饮用水安全具有重要意义。

由于 PFCs 具有非挥发性,采用气相色谱-质谱法对 PFCs 进行检测时,需通过衍生的方法使其甲基化,且前处理复杂。因此,气相色谱-质谱法在一定程度上受到限制。目前测定水中 PFCs 最常用的方法是超高效液相色谱-串联质谱法(UHPLC-MS/MS),其具有高效分离、灵敏度高、检测快速、定性与定量检测于一体等优点,已成为近年来痕量检测技术的主流方向。因 PFCs 在水中的浓度为痕量级别,故其富集方法也尤为重要。水样富集采用的固相萃取(SPE)技术操作比较复杂,需使用独立的固相萃取仪,萃取后再转移至液相色谱-串联质谱仪检测,存在耗时长、操作复杂、溶剂浪费等问题。该研究采用在线固相萃取技术,自动进样器取 5 mL 水样在线富集、洗脱后直接进入液相色谱-串联质谱仪检测,无需二次转移,具有操作简便、回收率高、重现性好、分析时间短、节约溶剂等特点。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂

乙腈:色谱纯;甲醇:色谱纯;甲酸:质谱纯;脱溶剂气:高纯氮(99.999%);碰撞气:高纯氩(99.999%)。

PFCs 标准品:15 种 PFCs 混标购自 Waters 公司,包括全氟戊酸(PFPA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、PFOA、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸

(PFDA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟庚烷磺酸(PFHpS)、PFOS、全氟癸烷磺酸(PFDS)、全氟十一酸(PFUnDA)、全氟十二酸(PFDoDA)、全氟十三酸(PFTrDA)、全氟十四酸(PFTeDA)。

1.1.2 仪器

液相色谱-串联三重四极杆质谱仪(Waters 公司, Xevo TQ-S Micro);离子源:电喷雾离子源(ESI);全自动在线固相萃取超高效液相色谱系统(Waters 公司, OA UPLC On-line SPE);固相萃取小柱:Oasis HLB Direct Connect HP 柱, 2.1 mm×30.0 mm, 颗粒粒径为 20 μm;色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C18 柱, 2.1 mm×50.0 mm, 颗粒粒径为 1.7 μm;针式过滤器:材质为聚偏氟乙烯(PVDF), 孔径 0.22 μm。

1.2 标准系列溶液的配制

将 500 μg/L 的 PFCs 混标用甲醇稀释 10 倍,配制成 50 μg/L 的标准储备液。分别吸取 2.0、10.0、20.0、40.0、100.0、200.0、400.0 μL 标准储备液于 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释,配制成 1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 ng/L 的标准系列溶液。按照浓度从小到大的顺序,依次上机测定,以峰面积为纵坐标、浓度为横坐标,绘制标准曲线。

1.3 样品处理

① 样品采集:采用洗净干燥的 100 mL 棕色玻璃瓶采集水样。

② 样品前处理:采用一次性注射器抽取水样,以 PVDF 滤膜过滤。

③ 在线固相萃取:采用在线固相萃取 HLB 小柱富集前处理后的样品,在线固相萃取流动相 A 为 0.5% 的甲酸水溶液, B 为 0.1% 的甲酸水溶液, C 为乙腈与甲醇体积比为 90:10 的溶液, D 为甲醇、丙酮、正己烷体积比为 1:1:1 的溶液。在线固相萃取流动相梯度设置见表 1。

表 1 在线固相萃取流动相梯度设置

Tab.1 Gradient setting of online SPE mobile phase

时间/min	流量/(mL/min)	流动相占比/%			
		A	B	C	D
0	2.00	100	0	0	0
0.5	2.00	100	0	0	0
3.5	0.01	100	0	0	0
4.5	2.00	0	0	0	100
7.5	2.00	100	0	0	0
13.0	2.00	100	0	0	0

1.4 液相色谱及质谱条件

液相色谱条件:色谱流动相 A₁ 为 0.1% 甲酸的水溶液,流动相 B₁ 为乙腈;柱温为 40 ℃。色谱流动相梯度设置如表 2 所示。

质谱条件:电离源采用电喷雾负离子模式 (ESI⁻);毛细管电压为 1.0 kV;源温度为 150 ℃;脱溶剂气温度为 600 ℃;脱溶剂气流量为 1 000 L/h。

PFCs 的母离子和子离子质荷比 (m/z)、锥孔电压、碰撞电能以及离子模式等质谱参数的设置如表 3 所示。

表 2 色谱流动相梯度设置

Tab.2 Gradient setting of chromatographic mobile phase

时间/min	流量/(mL/min)	流动相占比/%	
		A ₁	B ₁
0	0.1	80	20
4.0	0.1	80	20
4.5	0.4	80	20
9.0	0.4	10	90
12.0	0.4	10	90
13.1	0.4	80	20
14.0	0.4	80	20

表 3 PFCs 的质谱参数

Tab.3 Mass spectrum parameters for PFCs

项目	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压/V	碰撞电能/eV	离子模式
全氟戊酸	263.1	219.0*	10	9	ESI ⁻
		263.1	10	3	
全氟己酸	313.0	119.0*	20	17	ESI ⁻
		269.0	20	8	
全氟庚酸	363.0	169.0*	25	15	ESI ⁻
		319.0	25	9	
全氟辛酸	413.0	169.0*	22	21	ESI ⁻
		369.0	22	10	
全氟壬酸	462.8	218.9	20	16	ESI ⁻
		419.0*	20	10	
全氟癸酸	513.0	219.0	20	18	ESI ⁻
		469.0*	20	11	
全氟丁烷磺酸	298.8	80.0*	53	27	ESI ⁻
		99.0	53	25	
全氟己烷磺酸	399.0	79.9	30	35	ESI ⁻
		99.0*	30	32	
全氟庚烷磺酸	448.8	79.8	65	35	ESI ⁻
		98.9	59	31	
		118.9*	59	31	
全氟辛烷磺酸	499.0	79.9*	70	43	ESI ⁻
		98.9	70	43	
全氟癸烷磺酸	599.0	80.0*	70	90	ESI ⁻
		99.0	70	80	
全氟十一酸	562.8	519.0*	25	10	ESI ⁻
		562.8	25	2	
全氟十二酸	612.9	269.0*	20	17	ESI ⁻
		569.0	21	8	
全氟十三酸	662.9	168.9*	20	17	ESI ⁻
		369.0	20	10	
全氟十四酸	713.0	169.0*	20	18	ESI ⁻
		268.9	20	13	

注: *代表定量离子。

2 结果与讨论

2.1 样品测定及结果

将预处理后的样品采用在线固相萃取,进样量

为 5 mL,按照仪器分析条件进行测定,通过多重反应监测(MRM)模式采集。进样浓度为 50 ng/L时的色谱检测结果如图 1 所示。

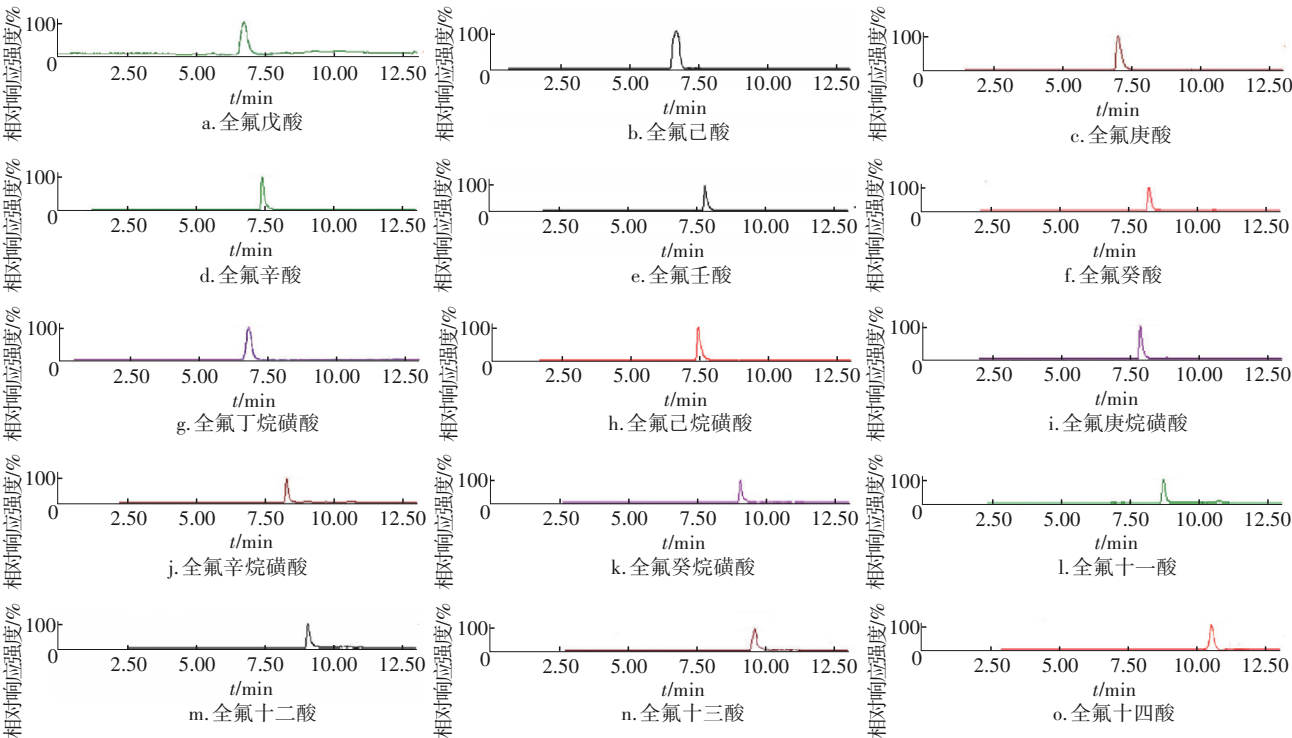


图 1 15 种 PFCs 归一化色谱

Fig.1 Normalized standard ion chromatograms of 15 PFCs

2.2 标准曲线和检测限

以峰面积进行定量得到 15 种 PFCs 检测方法的线性回归方程和相关系数,以 20 ng/L 的样品重复进

样 7 次计算标准偏差(SD),以 3.14 倍 SD 计算检测限。具体结果如表 4 所示。

表 4 15 种 PFCs 的线性回归方程、相关系数及检测限

Tab.4 Linear regression equations, correlation coefficients and detection limits of 15 PFCs

项目	保留时间/min	线性范围/(ng/L)	线性回归方程	检测限/(ng/L)	相关系数(R)
全氟戊酸	6.76	1~200	$y=3\,430.22x+1\,946.88$	1.49	0.999 7
全氟己酸	6.68	1~200	$y=5\,189.64x-2\,527.82$	2.50	0.999 4
全氟庚酸	7.02	1~200	$y=6\,143.75x+3\,898.59$	1.80	0.999 3
全氟辛酸	7.39	1~200	$y=5\,911.07x+4\,861.19$	1.64	0.999 0
全氟壬酸	7.80	1~200	$y=4\,789.88x+2\,110.90$	1.43	0.998 9
全氟癸酸	8.23	1~200	$y=3\,706.77x+1\,247.38$	1.71	0.999 1
全氟丁烷磺酸	6.82	1~200	$y=1\,916.97x+181.86$	1.04	0.998 6
全氟己烷磺酸	7.44	1~200	$y=1\,727.64x+392.97$	3.15	0.998 6
全氟庚烷磺酸	7.84	1~200	$y=1\,762.68x+896.46$	3.37	0.996 5
全氟辛烷磺酸	8.26	1~200	$y=1\,398.46x+142.52$	2.96	0.997 7
全氟癸烷磺酸	9.04	1~200	$y=376.29x-60.66$	1.44	0.999 0
全氟十一酸	8.70	1~200	$y=2\,396.55x-70.86$	1.23	0.999 0
全氟十二酸	9.05	1~200	$y=2\,337.68x+214.94$	2.19	0.999 6
全氟十三酸	9.59	1~200	$y=169.66x-32.36$	2.95	0.999 2
全氟十四酸	10.53	1~200	$y=70.98x+397.43$	1.91	0.998 9

2.3 精密度及加标回收率

以某城市出厂水、地表水为实际水样,采用 50 ng/L 的 PFCs 混标进行加标回收分析,测定该方法的相对标准偏差(RSD)及加标回收率($n=7$),结果见表 5。

表 5 实际水样加标回收率及相对标准偏差
Tab.5 Spike recoveries and relative standard deviations of actual water samples %

项目	出厂水		地表水	
	回收率	RSD	回收率	RSD
全氟戊酸	101.5	1.77	103.0	3.60
全氟己酸	92.9	4.79	96.5	5.80
全氟庚酸	93.4	5.68	89.3	4.20
全氟辛酸	101.2	4.84	110.0	6.60
全氟壬酸	94.8	9.91	114.0	4.00
全氟癸酸	97.0	3.69	99.3	2.70
全氟丁烷磺酸	99.0	2.21	95.1	2.70
全氟己烷磺酸	86.9	6.16	103.0	4.60
全氟庚烷磺酸	84.7	12.36	108.0	4.20
全氟辛烷磺酸	95.0	7.22	106.0	4.90
全氟癸烷磺酸	95.9	3.05	101.0	2.10
全氟十一酸	97.5	0.64	94.8	6.60
全氟十二酸	100.2	1.25	95.4	6.20
全氟十三酸	99.1	1.70	92.8	6.70
全氟十四酸	99.9	2.60	96.7	2.70

2.4 广东地区实际水样检测结果

对广东地区某城市水厂的出厂水、地表水进行检测,并与 Liu 等^[4]的研究结果进行比较,具体如表 6 所示。

表 6 广东地区实际水样中主要 PFCs 调查结果
Tab.6 Survey results of major PFCs in actual water samples in Guangdong Province ng/L

数据来源	全氟化合物浓度		
	全氟辛酸	全氟辛烷磺酸	全氟戊酸
GB 5749—2022	≤80	≤40	
文献[4]饮用水	1.0~53.4	未给出具体范围,最高检出约 50	未检出
该研究饮用水、地表水	0.67~16.11	未检出	2.31~10.57

该研究检出全氟辛酸,与文献[4]检出情况基本一致;而全氟辛烷磺酸和全氟戊酸的检出情况与文献[4]不一致,后续需加强跟踪及监测。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)附录 A 中全氟辛酸的限值为 80 ng/L,全氟辛烷磺酸的限值为 40 ng/L,

在该研究广东地区某城市饮用水及地表水中二者的检出浓度均低于以上限值。

3 结语

采用在线固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法,对生活饮用水及水源水中 15 种 PFCs 进行痕量分析,该方法具有操作简便、灵敏度高、回收率高、重现性好、分析时间短、节约溶剂等特点,能够满足水中 PFCs 的监测需要。采集广东地区某城市出厂水及水源水样品进行了 15 种 PFCs 的检测,检出全氟辛酸,与文献报道检出情况基本一致,而全氟辛烷磺酸和全氟戊酸的检出情况与文献中报道不一致,全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的检出浓度均低于国家标准相关限值。

参考文献:

- [1] FROMME H, TITTELMIER S A, VOELKEL W, et al. Perfluorinated compounds—exposure assessment for the general population in western countries [J]. International Journal of Hygiene & Environmental Health, 2009, 212(3): 239–270.
- [2] KUNACHEVA C, FUJII S, TANAKA S, et al. Worldwide surveys of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in water environment in recent years [J]. Water Science & Technology, 2012, 66(12): 2764–2671.
- [3] POOTHONG S, PAPADOPOULOU E, PADILLA-SÁNCHEZ J A, et al. Multiple pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs): from external exposure to human blood [J]. Environment International, 2020, 134: 105244.
- [4] LIU L Q, QU Y X, HUANG J, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese drinking water: risk assessment and geographical distribution [J]. Environmental Sciences Europe, 2021, 33(1): 1–12.

作者简介:吴斌(1989—),男,江西赣州人,硕士,高级工程师,主要研究方向为水质监测、评价和安全保障以及水污染控制技术。
E-mail:wubin142611@163.com
收稿日期:2024-04-04
修回日期:2025-03-13

(编辑:沈靖怡)