

高珂, 辛晓东, 刘红, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪测定环境水相和沉积物中 19 种全/多氟烷基化合物[J]. 净水技术, 2024, 43(8): 61-69,166.

GAO K, XIN X D, LIU H, et al. Determination of 19 PFASs compounds in environmental water and sediments with ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(8): 61-69,166.

## 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪测定环境水相和沉积物中 19 种全/多氟烷基化合物

高珂<sup>1,2,3</sup>, 辛晓东<sup>1,2</sup>, 刘红<sup>1,2</sup>, 刘莉<sup>1,2</sup>, 宋艳<sup>1,2</sup>, 贾瑞宝<sup>1,2,3,\*</sup>

(1. 国家城市供水<排水>监测网济南监测站, 山东济南 250101; 2. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东济南 250101; 3. 济南大学水利与环境学院, 山东济南 250022)

**摘要** 全/多氟烷基化合物(perfluoro and polyfluoroalkyl substances, PFASs)在水环境中具有生态毒性、长距离迁移性、能随食物链富集等特点。随着水环境中 PFASs 的暴露风险不断增加, PFASs 检测技术逐渐成为研究人员关注的热点。文章改进了固相萃取法富集水样、超声振荡-提取法提取沉积物样品的前处理条件, 优化了液相色谱和三重四极杆质谱分离检测条件, 整合建立了适用于测定环境水相与沉积物中 19 种 PFASs 的超高效液相色谱-三重四极杆质谱检测方法。试验结果表明, 水相中 19 种 PFASs 在低、中、高浓度下加标回收率分别为 60.2%~120.0%、74.3%~114.2%、65.4%~107.2%, 相对标准偏差(RSD)分别为 2.1%~12.1%、4.5%~11.7%、4.3%~9.8%。沉积物中 19 种 PFASs 低、中、高 3 个浓度的加标回收率分别为 80.3%~124.1%、89.9%~104.3%、95.1%~105.7%, RSD 分别为 5.0%~14.3%、3.1%~10.9%、2.6%~9.9%。水相和沉积物中 PFASs 在一定线性范围内具有良好线性, 方法检出限为 0.2~0.5 ng/L 和 0.1~0.6 ng/g, 方法定量限为 0.8~2.0 ng/L 和 0.4~2.5 ng/g。该方法前处理简单, 方法学指标好, 适用于各类型水质和沉积物中 PFASs 的高通量检测。

**关键词** 全/多氟化合物 水 沉积物 前处理 检测方法

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1099-0177(2024)08-0061-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.08.009

## Determination of 19 PFASs Compounds in Environmental Water and Sediments with Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

GAO Ke<sup>1,2,3</sup>, XIN Xiaodong<sup>1,2</sup>, LIU Hong<sup>1,2</sup>, LIU Li<sup>1,2</sup>, SONG Yan<sup>1,2</sup>, JIA Ruibao<sup>1,2,3,\*</sup>

(1. Jinan Monitoring Station of National Urban Water Quality Monitoring Net for Water Supply and Drainage, Jinan 250101, China; 2. Shandong Urban Water Supply and Drainage Quality Monitoring Center, Jinan 250101, China; 3. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract** Perfluoro and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are known for their ecological toxicity, long-range mobility, and propensity for bioaccumulation through the food chain within aquatic environments. As the exposure risks of PFASs in water environments continue to escalate, the development of PFASs detection techniques has become a focal point for researchers. This study has refined the pre-treatment conditions for the enrichment of water samples using solid-phase extraction and the extraction of sediment samples using an ultrasonic oscillation-extraction method. Additionally, it has optimized the separation and identification conditions for liquid chromatography and triple quadrupole mass spectrometry, integrating an ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) detection method suitable for the quantification of 19 types of PFASs in environmental water and sediment matrices. Experimental results indicated that the recovery rates of 19 PFASs at low, medium, and high concentrations in the

[收稿日期] 2024-03-27

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2021YFC3200802)

[作者简介] 高珂(1998—),男,硕士,研究方向为水中有机污染物的环境行为,E-mail:1730951785@qq.com。

[通信作者] 贾瑞宝(1968—),男,博士,研究方向为城市水系统监测及饮用水安全保障,E-mail:jiauibao1968@163.com。

aqueous phase and sediment are 60.2% to 120.0%, 74.3% to 114.2%, and 65.4% to 107.2%, respectively, with relative standard deviations (RSD) of 2.1% to 12.1%, 4.5% to 11.7%, and 4.3% to 9.8%, respectively. In the sediment, the recovery rates of 19 PFASs at the three concentrations of low, medium, and high were 80.3% to 124.1%, 89.9% to 104.3%, and 95.1% to 105.7%, with RSD values of 5.0% to 14.3%, 3.1% to 10.9%, and 2.6% to 9.9%, respectively. The PFASs in both the aqueous phase and sediment exhibited good linearity within a certain range, with method detection limits of 0.2 ng/L to 0.5 ng/L and 0.1 ng/g to 0.6 ng/g, and method quantification limits of 0.8 to 2.0 ng/L and 0.4 to 2.5 ng/g. This method has a simple pretreatment process, good methodological indicators, and is suitable for high-throughput detection of PFASs in various types of water quality and sediment.

**Keywords** perfluoro and polyfluoroalkyl substances (PFASs) water sediment pretreatment analytical method

全/多氟烷基化合物(perfluoro and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类人工合成的持久性有机物。碳氟键的键能较高(约为 485 kJ/mol)<sup>[1]</sup>, PFASs 具有较好的热稳定性和化学稳定性<sup>[2]</sup>,同时疏水碳链与亲水性官能团使得 PFASs 具有较好的疏油疏水性<sup>[3]</sup>,因此 PFASs 被广泛应用于生产和生活消费等领域<sup>[4]</sup>。随着 PFASs 相关产业的大力发展,导致大量的 PFASs 被释放到环境中,大气<sup>[5]</sup>、水体<sup>[6]</sup>、沉积物和生物体<sup>[7]</sup>内均有检出。环境中的 PFASs 通过食物链进入人体后会逐渐积累,当达到一定浓度后会造肝毒性、神经毒性、甲状腺毒性<sup>[8]</sup>、致癌性<sup>[9]</sup>,影响人体的生殖发育<sup>[10-11]</sup>,严重影响人体健康。

2001年—2011年,我国累计生产全氟辛酸磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)及相关物质 1 800 t<sup>[12]</sup>,大量的 PFASs 被释放到环境中。水-沉积物作为污染物的汇,会通过各种途径将其再次释放成为污染源,了解 PFASs 在水中的赋存特征显得尤为重要。美国环境保护署也将全氟辛酸(PFOA)和 PFOS 的饮用水健康建议质量浓度更新到 0.04 ng/L 和 0.02 ng/L<sup>[4]</sup>。随着标准的调整,建立方便、快捷且适用于各类水质和沉积物中 PFASs 的检测方法尤为重要。当前有气相色谱质谱法<sup>[13]</sup>、高效液相色谱质谱法<sup>[14]</sup>等检测方法用于检测 PFASs,且大部分方法仅限于对全氟化合物的检测,对全氟化合物前体物(N-全氟烷基辛烷磺酰胺乙酸)和替代物(6:2 PFOS、4:2 全氟己烷磺酸钠)等 PFASs 的检测方法研究较少,并且研究局限于水体中<sup>[15-18]</sup>。对 PFOS 前体物 N-全氟烷基辛烷磺酰胺乙酸在水-沉积物中的研究较少<sup>[19-20]</sup>,检测方法不完全适用于多介质调查研究。

本文是在传统 PFASs 的基础上拓展新型 PFASs 的分析检测技术,优化水和沉积物样品的前处理方

法和仪器检定条件。前处理方法简便高效,能有效满足水环境中 PFASs 赋存情况高通量检测需求。

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂与仪器

标准品:15种全氟化合物混合标准溶液(Wellington Laboratories, 2 000 ng/mL, PFCA-MXB)以及4种多氟化合物标准品信息如表1所示。

试剂与材料:色谱级甲醇、乙腈、正己烷均为德国 Merck 公司生产;乙酸铵(色谱级,阿拉丁公司);Milli-Q 超纯水;Oasis<sup>®</sup> HLB 固相萃取柱、Oasis<sup>®</sup> WAX 固相萃取柱(150 mg, 60 mL, 美国 Waters 公司);0.22 μm MCE 混合纤维素滤膜及一次性针式过滤器均为上海安普实验科技有限公司生产,50 mL 离心管。

试验仪器:Waters Xevo TQD 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪;睿科 Fotector 全自动固相萃取仪;高速离心机;振荡仪。

### 1.2 样品前处理

#### 1.2.1 水样富集

水样的前处理方法在温馨等<sup>[17]</sup>的基础上,进行优化改进完善,形成了19种物质的固相萃取富集方法。水样过0.22 μm 混合纤维素滤膜,后取1 000 mL 于锥形瓶中。准确称取4.625 g 乙酸铵,加入1 000 mL 水样中,摇匀,使每升样品中含有0.25 mol 乙酸铵,采用5 mL 氨水-甲醇(氨水:甲醇=0.1%, 体积比)、7 mL 甲醇、5 mL 超纯水活化 WAX 固相萃取柱,以10 mL/min 流速上样,上样结束后用5 mL 甲醇、5 mL 氨水-甲醇(氨水:甲醇=0.1%, 体积比)洗脱,洗脱液氮吹至近干后用甲醇-水(体积比为1:1)定容至1 mL,转移至2 mL 进样瓶冰箱冷藏,等待上机测定。

#### 1.2.2 沉积物提取

沉积物中 PFASs 的提取方法:在范雨晴等<sup>[21]</sup>、

表 1 PFASs 信息  
Tab. 1 Information of PFASs

化合物	分子式	CAS
全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	375-22-4
全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	2706-90-3
全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	307-24-4
全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	375-85-9
PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	335-67-1
全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	375-95-1
全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	335-76-2
全氟十一烷酸(perfluoroundecanoic acid, PFUDA)	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	2058-94-8
全氟十二烷酸(perfluorododecanoic acid, PFDoA)	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	307-55-1
全氟十三烷酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)	C <sub>13</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	72629-94-8
全氟十四烷酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)	C <sub>14</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub>	376-06-7
全氟癸烷磺酸(perfluorodecane sulfonic acid, PFDS)	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> SO <sub>3</sub>	2806-15-7
PFOS	C <sub>8</sub> HF <sub>13</sub> SO <sub>3</sub>	1763-23-1
全氟己烷磺酸(perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> SO <sub>3</sub>	355-46-4
全氟丁烷磺酸(perfluorobutane sulfonic acid, PFBS)	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> SO <sub>3</sub>	375-73-5
1H,1H,2H,2H-全氟己烷磺酸钠(sodium 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexanesulfonate, 4:2 FTS)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S·Na	27619-93-8
1H,1H,2H,2H-全氟辛磺酸(1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonic acid, 6:2 FTS)	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>13</sub> O <sub>3</sub> S	2761997-2
N-甲基-全氟辛烷磺酰胺基乙酸(N-methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid, N-MeFOSAA)	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	2355-31-9
N-乙基-全氟辛烷磺酰胺基乙酸(N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid, N-EtFOSAA)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	2991-50-6

温祥洁等<sup>[22]</sup>建立的提取方法基础上,改进了超声时间和洗脱液等条件,沉积物样品去除大沙砾及其他杂质后研磨过筛,取 1 g 沉积物样品,加入 5 mL 氨水-甲醇(氨水:甲醇=0.5%,体积比)涡旋混匀,室温条件下超声 20 min 后转移至振荡器中以 220 r/min 振荡 3 h,利用高速离心机在 3 000 r/min 条件下离心 10 min,将上清液转移至 15 mL 试管中,重复上述提取过程 3 次,利用高纯氮气,将提取液氮吹浓缩至近干,用甲醇-水(体积比为 1:1)复容至 1 mL,转移至进样 2 mL 小瓶,冰箱冷藏等待上机检测。

沉积物中 PFASs 浓度的计算如式(1)。

$$c = (c_{\text{测}} \times V) / m \quad (1)$$

其中: $c$ ——沉积物中的质量分数,ng/g;

$c_{\text{测}}$ ——测定质量浓度, $\mu\text{g/L}$ ;

$V$ ——定容体积,mL;

$m$ ——沉积物质量,g。

### 1.3 仪器条件

#### 1.3.1 液相色谱条件

液相条件:选择 Waters ACQUITY UPLC HSS T3 柱(50 mm×2.1 mm,1.7  $\mu\text{m}$ )色谱柱,进样体积设为 10  $\mu\text{L}$ ,柱温和样品流速分别为 40  $^{\circ}\text{C}$  和 0.2 mL/min。流动相 A 和流动相 B 分别为 5 mmol/L 乙酸铵-水溶液和 8:2 甲醇-乙腈(体积比),梯度洗脱程序如表 2 所示。

#### 1.3.2 三重四极杆质谱条件

采用电喷雾电离源负离子扫描,多反应监测(MRM)模式检测;为优化离子传输效率,促进电离过程,将毛细管电压设置为 2.5 kV,离子源温度设置为 120  $^{\circ}\text{C}$ ;脱溶剂温度设置为 500  $^{\circ}\text{C}$ ,以有效去除溶剂;脱溶剂气和锥孔气均为纯度 99.999% 的氮气,气流量分别为 800 L/h 和 50 L/h;碰撞气为纯度 99.999% 的氩气,流速为 0.20 mL/min。优化后的质谱参数信息如表 3 所示。

表 2 流动相洗脱梯度

Tab. 2 Mobile Phase Elution Gradient

时间/min	A	B
0	65%	35%
1	50%	50%
6	30%	70%
7	10%	90%
8.5	10%	90%
8.51	65%	35%
10	65%	35%

表 3 19 种 PFASs 质谱参数

Tab. 3 19 Mass Spectrometry Parameters of PFASs

化合物	响应时间/ min	离子对	锥孔电压/ V	碰撞能/ V
PFBA	3.10	213/125	14	12
		213/169*	14	10
PFPeA	4.71	263/141	14	10
		263/219*	14	10
PFHxA	6.04	313/119	14	20
		313/269*	14	10
PFHpA	7.34	363/169	14	18
		363/319*	14	10
PFOA	8.54	413/169	14	18
		413/369*	14	10
PFNA	9.47	463/169	16	20
		463/419*	16	10
PFDA	9.91	513/169	16	26
		513/469*	16	10
PFUdA	10.19	563/169	16	26
		563/519*	16	11
PFDoA	10.94	713/169	16	34
		713/669*	16	12
PFTriDA	10.07	813/169	30	34
		813/769*	30	12
PFTeDA	10.31	913/169	20	34
		913/869*	20	15
PFDS	10.19	599/80	70	50
		599/99*	70	34
PFOS	9.55	499/80	60	32
		499/99*	60	30
PFHxS	7.62	399/80	60	32
		399/99*	60	30
PFBS	5.13	299/80	45	30
		299/99*	45	28
N-MeFOSAA	10.43	570/169	20	35
		570/419*	20	20
N-EtFOSAA	10.61	584/169	20	35
		583/483*	20	15
6:2 FTS	9.27	427/80	20	30
		427/407*	20	25
4:2 FTS	6.66	327/81	20	30
		327/307*	20	30

注：“\*”表示定量离子。

#### 1.4 标准曲线绘制

用甲醇-水(体积比为 1:1)将 2 000 ng/mL 的标准曲线储备液配制成 50.00 μg/L 标准溶液中间使用液,逐级稀释成 0.5~50.00 μg/L 标准系列,以目标物定量离子对峰面积为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。

#### 1.5 质量控制与质量保证

为避免引入高背景值,在试验中应避免使用含聚四氟乙烯(PTFE)的部件,本研究采用的试验管路以及耗材均不含 PTFE 材质。每次测样前使用甲醇冲洗整个管路,由于 PFASs 具有疏水性,容易在进样器上残留,在进样前利用乙腈-水(体积比为 9:1)冲洗进样器,减少进样残留造成的检测误差。

### 2 结果和讨论

#### 2.1 样品处理方法的优化

##### 2.1.1 不同固相萃取小柱影响

由于长链 PFASs 和短链 PFASs 物理性质的差异,以及 HLB 和 WAX 固相萃取小柱对长短链 PFASs 亲和性能的不同,本文分别考察了 HLB 和 WAX 两种固相萃取小柱对 PFASs 的富集回收效果。

结果表明,WAX 固相萃取小柱对 19 种 PFASs 的萃取效率在 64%~118%,HLB 固相萃取小柱对 19 种 PFASs 的富集效率为 8%~113%。HLB 填料成分对短链 PFASs 吸附作用较弱,进而使得 HLB 在富集短链 PFASs 时效果较差。相比之下,WAX 固相萃取柱填料成分中带正电荷氮原子的哌嗪环与短链 PFASs 存在非极性相互作用和离子相互作用,使得短链 PFASs 和 4 种多氟化合物在 WAX 固相萃取柱上的吸附作用较好。因此,为了更有效地富集和纯化样品,选择 WAX 固相萃取小柱作为固相萃取富集柱。HLB 和 WAX 固相萃取柱回收率对比如图 1 所示。

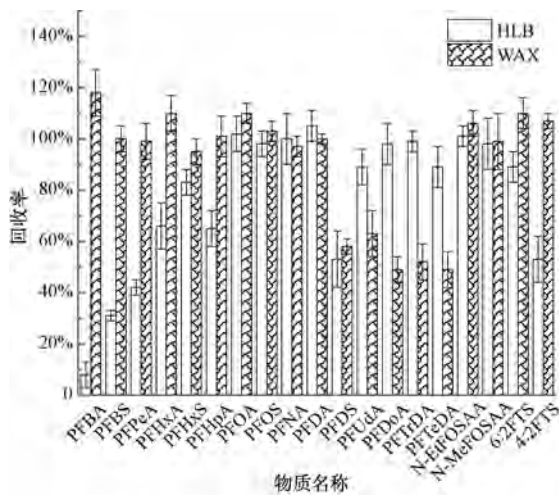


图1 HLB、WAX 固相萃取回收率对比

Fig. 1 Comparison of Recovery Rates between HLB and WAX Solid-Phase Extraction

2.1.2 不同超声时间影响

考察了不超声、超声 20 min、超声 30 min 对 19 种 PFASs 回收率的影响,结果表明,超声效果较好,但超声 20 min 与 30 min 对 PFASs 的提取回收率影响较小,超声 20 min 能够减少处理时间,提高处理效率,因此,选择超声时间为 20 min。超声时间对 PFASs 提取效果对比如图 2 所示。

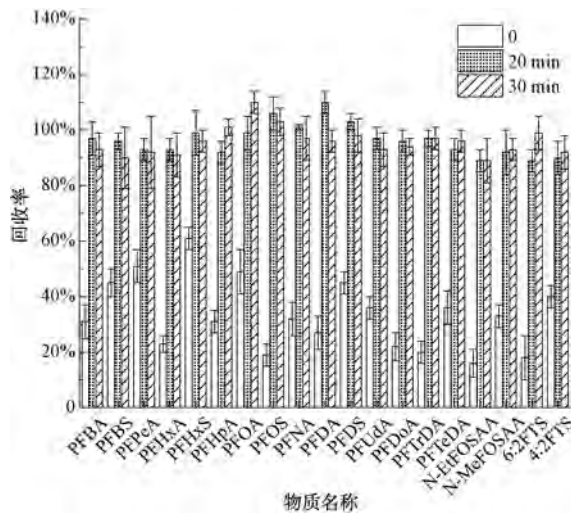


图2 不同超声时间对 PFASs 提取效果对比

Fig. 2 Comparison of Effects of Extraction Different Ultrasound Times on PFASs

2.1.3 不同洗脱液影响

此外,对比了甲醇、乙腈、正己烷、0.1%氨水-甲醇、0.5%氨水-甲醇、1%氨水-甲醇作为提取液时对 19 种 PFASs 提取效果的影响。结果表明,采用 0.5%氨水-甲醇作为提取溶液时回收率整体优于其

他洗脱液,甲醇中加入一定量的氨水能够影响沉积物对 PFASs 的吸附行为,氨水中的铵离子能够与沉积物表面负电荷发生相互作用,进而影响沉积物对 PFASs 的吸附效果,提高 PFASs 的提取效率。不同类型提取液对回收率对比如图 3 所示。

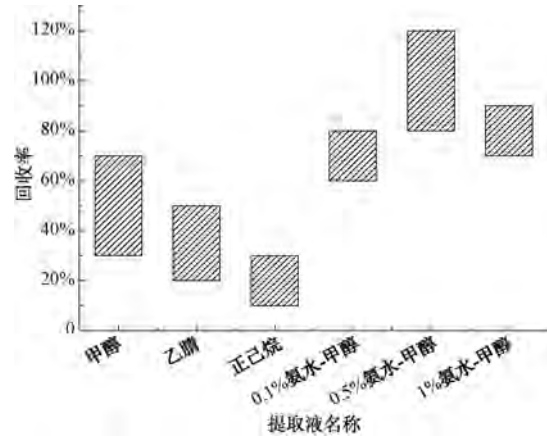


图3 不同提取溶液回收率对比

Fig. 3 Comparison of Recovery Rates of Different Elution Extraction Solutions

2.2 不同浓度乙酸铵流动相影响

本研究分别考察了 0、2、5、10、20 mmol/L 不同物质的量浓度乙酸铵水溶液对 PFASs 的分离效果。结果表明,乙酸铵的加入能够提高对目标化合物的分离效果,5~20 mmol/L 物质的量浓度的乙酸铵下目标化合物的分离效果差异较小,0、2 mmol/L 时分离效果较差。本文选择 5 mmol/L 乙酸铵水溶液作为流动相,也有效避免了因无机盐浓度较高导致柱压升高,影响检测效果。通过优化流动相的梯度洗脱条件,15 min 内就可实现 19 种 PFASs 的分离。目标化合物在 0、2、5 mmol/L 时的色谱图分别如图 4(a)、图 4(b)、图 4(c) 所示。

2.3 方法检出限和定量限

方法检出限的确定参照相关研究<sup>[23-24]</sup>和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020),对空白水样品以 1 ng/L,沉积物样品以 0.5 ng/g (沉积物中 PFTeDA、PFTrDA、PFDoA 和 PFUdA 以 1 ng/g) 进行加标,并进行 7 次平行测定。方法检出限计算如式(2)。

$$M_{MDL} = t(n-1, 0.99) \times S \quad (2)$$

其中: $t$ ——分布;  
 $n$ ——样品自由度;

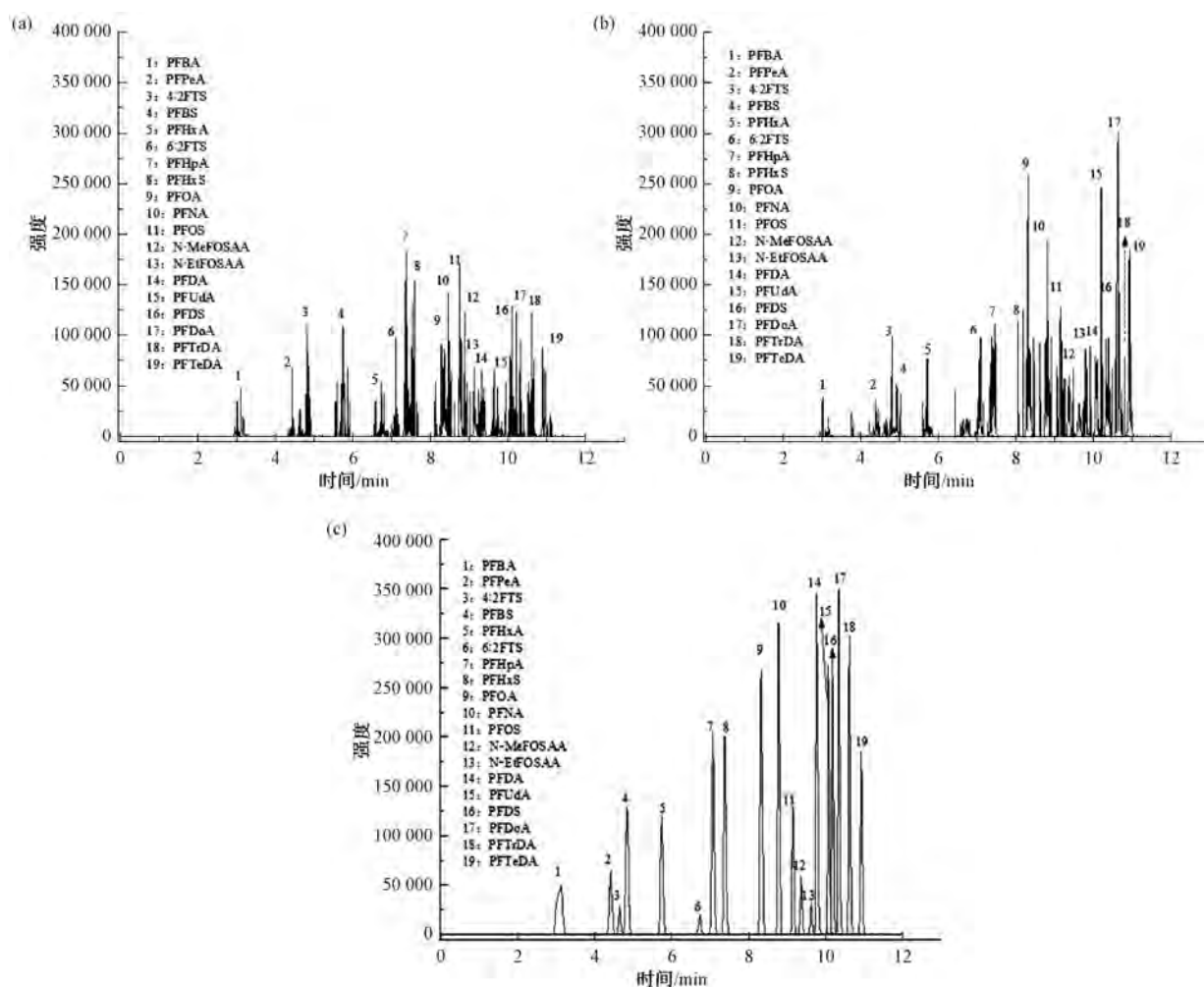


图4 19种PFASs在不同乙酸铵浓度下的色谱图

Fig. 4 Chromatograms of 19 PFASs under Different Concentrations of Ammonium Acetate

S——加标样品减去空白样品的标准偏差。

以4倍检出限作为定量限,19种目标化合物在线性范围内相关系数 $\geq 0.995$ ,本方法检测19种目标化合物的标准工作曲线以及方法检出限、定量限如表4所示。

#### 2.4 方法评价

采用实际水和沉积物样品加标的方式考察基质效应对PFASs回收率的影响,每个加标样品平行配制7份,对实际水样和沉积物样品分别做5、25、50 ng/L和5、25、50 ng/g加标回收试验,实际水样中检出PFOA、PFBA、PFHpA的质量浓度分别为2.3、1.8、1.1 ng/L,沉积物中检出的PFOA、PFBA的质量浓度为1.1、0.8 ng/g。按照优化后的样品预处理方法处理并上机检测,地表水中3个浓度分别为低、

中、高的加标回收率为60.2%~120.0%、74.3%~114.2%、65.4%~107.2%,相对标准偏差(RSD)为2.1%~12.1%、4.5%~11.7%、4.3%~9.8%。沉积物中3个浓度分别为低、中、高的加标回收率为80.3%~124.1%、89.9%~104.3%、95.1%~105.7%,RSD为5.0%~14.3%、3.1%~10.9%、2.6%~9.9%,测试结果满足痕量水平分析要求。不同浓度的加标回收率及RSD如表5所示。

#### 2.5 实际样品分析

利用优化后的前处理方法对黄河水和沉积物进行前处理,并按照优化后的仪器条件对样品进行检测,结果表明,黄河水中共检出6种全氟化合物,未检出多氟化合物,其中包括5种短链PFASs和1种长链PFASs,质量浓度分别为1.1~34.8 ng/L和6.3~36.0 ng/L。沉积物中检出3种短链PFASs和

表 4 水和沉积物中 19 种 PFASs 的标准曲线、检出限和定量限  
Tab. 4 Standard Curves, Detection and Quantification Limits of 19 PFASs in Water and Sediments

物质名称	标准曲线	线性值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相关系数	水		沉积物	
				检出限/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检出限/ ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	定量限/ ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )
PFOS	$y=102.58x-47.71$	1~50	0.996	0.25	1.0	0.4	1.6
PFTeDA	$y=94.90x-70.13$	2~50	0.996	0.50	2.0	0.6	2.5
PFTrDA	$y=198.06x-94.65$	1~50	0.997	0.25	1.0	0.5	2.0
PFDoA	$y=291.08x-65.56$	1~50	0.996	0.25	1.0	0.5	2.0
PFDS	$y=241.6x-70.75$	1~50	0.996	0.30	0.9	0.1	0.4
PFUdA	$y=335.6x-73.31$	1~50	0.997	0.20	0.8	0.5	2.0
PFDA	$y=456.96x-152.57$	1~50	0.998	0.20	0.8	0.1	0.4
PFNA	$y=419.81x-153.78$	1~50	0.998	0.20	0.8	0.1	0.4
PFOA	$y=276.53x+45.24$	1~50	0.998	0.20	0.8	0.2	0.8
PFHxS	$y=231.42x-10.45$	1~50	0.997	0.20	0.8	0.1	0.4
PFHpA	$y=237.43x-78.6$	1~50	0.999	0.20	0.8	0.2	0.8
PFHxA	$y=183.10x-113.92$	1~50	0.998	0.20	0.8	0.2	0.8
PFBS	$y=124.56x-58.87$	1~50	0.998	0.20	0.8	0.1	0.4
PFPeA	$y=152.55x-61.68$	1~50	0.998	0.20	0.8	0.1	0.4
PFBA	$y=95.64x+201.15$	1~50	0.995	0.20	0.8	0.1	0.4
N-EtFOSAA	$y=45.71x-3.41$	1~50	0.998	0.20	0.8	0.1	0.4
N-MeFOSAA	$y=100.78x-36.27$	1~50	0.998	0.20	0.8	0.1	0.4
6:2 FTS	$y=22.58x-20.22$	1~50	0.997	0.20	0.8	0.1	0.4
4:2 FTS	$y=23.40x-16.83$	1~50	0.997	0.20	0.8	0.1	0.4

表 5 地表水和沉积物不同浓度的加标回收率及精密度  
Tab. 5 Standard Recovery Rates and Precision of Surface Water and Sediments under Different Concentrations

物质名称	地表水						沉积物					
	5 ng/L		25 ng/L		50 ng/L		5 ng/g		25 ng/g		50 ng/g	
	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度
PFOS	105.2%	3.8%	98.7%	5.2%	103.7%	4.3%	114.5%	14.3%	103.2%	4.5%	99.8%	2.6%
PFTeDA	60.2%	10.9%	75.4%	7.4%	65.4%	9.5%	80.3%	13.2%	102.3%	8.4%	103.1%	8.7%
PFTrDA	65.4%	11.2%	74.3%	8.7%	74.9%	8.0%	105.7%	5.3%	98.4%	6.4%	100.4%	4.9%
PFDoA	78.8%	12.1%	75.2%	10.6%	75.2%	9.8%	83.4%	10.1%	97.2%	5.9%	98.4%	7.4%
PFDS	90.6%	6.3%	89.3%	9.0%	97.3%	7.2%	88.2%	7.6%	93.2%	4.7%	97.8%	6.5%
PFUdA	87.5%	5.9%	92.1%	11.7%	89.5%	8.9%	99.5%	5.8%	89.9%	7.1%	95.1%	4.4%
PFDA	98.3%	3.4%	95.8%	4.5%	98.4%	5.9%	104.5%	6.2%	97.5%	3.1%	99.7%	7.8%
PFNA	99.9%	2.1%	98.4%	6.2%	96.2%	5.4%	110.3%	7.5%	101.3%	5.9%	100.3%	6.1%
PFOA	120.0%	8.3%	114.2%	11.3%	106.7%	6.9%	124.1%	12.1%	104.3%	9.9%	105.7%	6.4%
PFHxS	117.5%	7.6%	108.5%	5.4%	105.6%	8.1%	96.3%	5.0%	98.4%	6.1%	101.2%	5.9%
PFHpA	113.8%	8.9%	100.4%	4.8%	107.2%	6.3%	118.8%	10.0%	97.6%	9.3%	95.2%	4.7%

(续表5)

物质名称	地表水						沉积物					
	5 ng/L		25 ng/L		50 ng/L		5 ng/g		25 ng/g		50 ng/g	
	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度
PFHxA	106.4%	7.3%	105.9%	9.5%	100.3%	7.5%	107.9%	8.5%	99.4%	10.9%	104.6%	7.1%
PFBS	101.6%	2.3%	105.1%	8.1%	103.4%	7.6%	108.4%	6.9%	102.5%	5.6%	98.4%	3.1%
PFPeA	99.3%	5.6%	97.4%	7.6%	102.1%	6.9%	99.3%	8.4%	103.4%	6.9%	100.3%	5.9%
PFBA	89.7%	9.5	95.6%	8.7%	93.4%	5.4%	120.1%	9.8%	102.1%	8.4%	104.2%	9.9%
N-EtFOSAA	98.2%	6.7%	98.7%	6.5%	100.8%	8.5%	90.2%	10.1%	96.7%	5.8%	95.1%	7.5%
N-MeFOSAA	99.8%	7.5%	100.5%	7.3%	97.4%	3.8%	97.4%	7.2%	98.4%	10.1%	97.8%	4.2%
6:2 FTS	103.1%	4.2%	99.2%	6.8%	95.4%	5.2%	103.5%	5.2%	101.3%	7.6%	100.8%	6.5%
4:2 FTS	101.6%	6.5%	98.9%	8.9%	98.3%	3.9%	92.1%	6.0%	96.5%	5.8%	97.5%	6.2%

1 种长链 PFASs, 质量分数为 0.6 ~ 54.3 ng/g 和 2.8 ~ 27.2 ng/g, 长链化合物 PFOA 仍是水中主要的 PFASs, 3 种短链 PFASs 主要包括 PFHpA、PFHxA、PFBA。黄河水和沉积物中检出的 PFASs 种类和浓度如表 6 所示。

**表 6** 水和沉积物中 PFASs 浓度  
Tab. 6 Concentrations of PFASs in Water and Sediments

物质名称	黄河水/(ng·L <sup>-1</sup> )	沉积物/(ng·g <sup>-1</sup> )
PFOS	ND	ND
PFTeDA	ND	ND
PFTrDA	ND	ND
PFDoA	ND	ND
PFDS	ND	ND
PFUdA	ND	ND
PFDA	ND	ND
PFNA	ND	ND
PFOA	6.3~36.0	2.8~27.2
PFHxS	ND	ND
PFHpA	5.3~7.5	0.9~9.4
PFHxA	2.0~4.3	0.6~8.4
PFBS	1.1~34.8	ND
PFPeA	1.6~9.1	ND
PFBA	4.0~33.1	7.9~54.3
N-EtFOSAA	ND	ND
N-MeFOSAA	ND	ND
6:2 FTS	ND	ND
4:2 FTS	ND	ND

注：“ND”表示未检出。

### 3 结论

本文建立了超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪同时测定水相和沉积物中 19 种 PFASs 的方法, 得出主要结论如下。

(1) 优化固相萃取条件, 选取 WAX 固相萃取柱, 利用氨水-甲醇(体积分数为 0.1%)、甲醇、超纯水活化, 氨水-甲醇(体积分数为 0.5%)洗脱, 氮吹至近干后甲醇-水(体积比为 1:1)定容至 1 mL, 转移至 2 mL 进样小瓶。19 种 PFASs 的回收率为 64% ~ 118%。

(2) 优化超声时间、提取液条件及色谱条件, 超声时间为 20 min, 提取液为氨水-甲醇(体积分数为 0.5%), 回收率为 80% ~ 120%。5 mmol/L 作为流动相, 15 min 内就可实现 19 种化合物的分离, 并且能够得到高且窄的良好峰形。

(3) 本方法的线性相关系数  $r$  大于 0.995, 水和沉积物中的检出限为 0.20 ~ 0.50 ng/L 和 0.1 ~ 0.5 ng/g, 定量限为 0.8 ~ 2.0 ng/L 和 0.4 ~ 2.5 ng/g。水中 5、25、50 ng/L 的加标回收率为 60.2% ~ 120.0%、74.3% ~ 114.2%、65.4% ~ 107.2%, RSD 分别为 2.1% ~ 12.1%、4.5% ~ 11.7%、4.3% ~ 9.8%。沉积物中 3 个质量分数为 5、25、50 ng/g 的加标回收率分别为 80.3% ~ 124.1%、89.9% ~ 104.3%、95.1% ~ 105.7%, RSD 分别为 5.0% ~ 14.3%、3.1% ~ 10.9%、2.6% ~ 9.9%。

本方法操作简便, 具有较高的灵敏度和准确性, 适用于各类型水体和沉积物中 PFASs 的高通量检测, 可为水和沉积物中 PFASs 的检测提供高效分析手段和方法学基础。



## 参 考 文 献

- [ 1 ] WANG Y, GUO J Q, SUMITA, et al. A review of recent advances in detection and treatment technology for perfluorinated compounds[J]. *Water*, 2022, 14(23): 3919. DOI: 10.3390/w14233919.
- [ 2 ] 雷梦真, 何锦秋, 张洪利, 等. 成都市典型湿地公园全氟化物的污染特征及风险评估[J/OL]. *环境化学*: 1-11. (2023-12-11) [2024-03-27]. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2023031801.  
LEI M Z, HE J Q, ZHANG H L, et al. Pollution characteristics and risk assessment of perfluoroalkyl substances in the typical wetland of Chengdu City[J/OL]. *Environmental Chemistry*: 1-11. (2023-12-11) [2024-03-27]. DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2023031801.
- [ 3 ] MEEGODA J N, KEWALRAMANI J A, LI B, et al. A review of the applications, environmental release, and remediation technologies of per-and polyfluoroalkyl substances [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(21): 8117. DOI: 10.3390/ijerph17218117.
- [ 4 ] 黄家浩, 陶艳茹, 黄天寅, 等. 洪泽湖水体全氟化物的污染特征、来源及健康风险[J]. *环境科学研究*, 2023, 36(4): 694-730.  
HUANG J H, TAO Y R, HUANG T Y, et al. Occurrence, sources and health risk assessment of per-and polyfluoroalkyl substances in surface water of Hongze Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023, 36(4): 649-730.
- [ 5 ] DROSTE E S, ADCOCK K E, ASHFOLD M J, et al. Trends and emissions of six perfluorocarbons in the Northern Hemisphere and Southern Hemisphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(8): 4787-4807.
- [ 6 ] NA S, HAI R, WANG X H, et al. Concentrations and seasonal variations of perfluorinated compounds in sludge from three wastewater treatment plants in China [J]. *Analytical Letters*, 2020, 53(15): 2400-2412.
- [ 7 ] SAVOCA D, PACE A. Bioaccumulation, biodistribution, toxicology and biomonitoring of organofluorine compounds in aquatic organisms [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22 ( 12 ): 6276. DOI: 10.3390/ijms22126276.
- [ 8 ] COLNOT T, DEKANT W. Issues in the hazard and risk assessment of perfluoroalkyl substance mixtures[J]. *Toxicology Letters*, 2021, 353: 79-82. DOI: 10.1016/j.toxlet.2021.10.005.
- [ 9 ] SINGH N, HSIEH C Y J. Exploring potential carcinogenic activity of per-and polyfluorinated alkyl substances utilizing high-throughput toxicity screening data [J]. *International Journal of Toxicology*, 2021, 40(4): 355-366.
- [ 10 ] LIU S Y, YANG R J, YIN N Y, et al. The short-chain perfluorinated compounds PFBS, PFHxS, PFBA and PFHxA, disrupt human mesenchymal stem cell self-renewal and adipogenic differentiation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 88: 187-199. DOI: 10.1016/j.jes.2019.08.016.
- [ 11 ] OJO A F, PENG C, NG J C. Assessing the human health risks of per-and polyfluoroalkyl substances: A need for greater focus on their interactions as mixtures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124863. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124863.
- [ 12 ] XIE S W, WANG T Y, LIU S J, et al. Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China [J]. *Environment International*, 2013, 52: 1-8. DOI: 10.1016/j.envint.2012.11.004.
- [ 13 ] LI M Y, LI P F, HAN Y H, et al. Rapid and inexpensive nylon-66-filter solid-phase extraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for analyzing perfluorinated carboxylic acids in milk [J]. *Journal of Chromatography A*, 2022: 1677. DOI: 10.1016/j.chroma.2022.463288.
- [ 14 ] 石刚, 凌婷, 李慧玲, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定医用口罩中 8 种全氟化合物 [J]. *分析科学学报*, 2024, 40 ( 1 ): 50-56.  
SHI G, LING T, LI H L, et al. Determination of 8 perfluorinated compounds in medical mask by HPLC-MS/MS [J]. *Journal of Analytical Science*, 2024, 40(1): 50-56.
- [ 15 ] 邹晶晶, 桂萍, 郭风巧. 固相萃取-UPLC-MS/MS 法测定水中 17 种全氟化合物 [J]. *中国给水排水*, 2022, 38(12): 28-36.  
WU J J, GUI P, GUO F Q. SPE-UPLC-MS/MS for determination of 17 PFCs in water [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(12): 28-36.
- [ 16 ] 王巧环, 熊满艳, 孟龄, 等. 在线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中 8 种全氟化合物 [J]. *环境化学*, 2023, 42(2): 388-398.  
WANG Q H, XIONG M Y, MENG L, et al. Determination of 8 perfluorinated compounds in surface water by on-line solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42 ( 2 ): 388-398.
- [ 17 ] 温馨, 吕佳, 陈永艳, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中 11 种全氟化合物 [J]. *卫生研究*, 2020, 49(2): 272-279.  
WEN X, LÜ J, CHEN Y Y, et al. Determination of 11 perfluorinated compounds in drinking water by solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2020, 49 ( 2 ): 272-279.
- [ 18 ] 彭洁, 王娅南, 黄合田, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定喀斯特地区地表水中 10 种全氟及多氟化合物 [J]. *现代预防医学*, 2018, 45(16): 2997-3001.

(下转第 166 页)

- [ 2 ] 杨孔威. 以 AIGC 为代表的人工智能在传媒领域的发展和应  
用[J]. 中国传媒科技, 2023(5): 76-80.  
YANG K W. Development and application of artificial  
Intelligence represented by AIGC in media field [J]. Media  
Science and Technology of China, 2023(5):76-80.
- [ 3 ] 程远虎. 支持向量机回归在短期电力负荷预测中的应用研究  
[D]. 苏州: 苏州大学, 2011.  
CHENG Y H. Research on support vector regression in prediction  
of the short-term load of power system [D]. Suzhou: Soochow  
University, 2011.
- [ 4 ] 吴颖涛. 基于改进神经网络的短期风电功率预测[D]. 广  
州: 广东工业大学, 2023.  
WU Y T. Short term prediction for wind power based on improved  
neural network [D]. Guangzhou: Guangdong University of  
Technology, 2023.
- [ 5 ] GREFF K, SRIVASTAVA R K, KOUTNÍK J, et al. LSTM: A  
search space odyssey[J]. IEEE Transactions on Neural Networks &  
Learning Systems, 2016, 28(10): 2222-2232.
- [ 6 ] 王子乐, 王子谋, 蔡莹, 等. 基于长短期记忆神经网络组合  
算法的短期电力负荷预测[J]. 现代电力, 2021, 40(2):  
201-209.  
WANG Z L, WANG Z M, CAI Y, et al. Short-term load  
forecasting based on long short-term memory network combination  
algorithm [J]. Modern Electric Power, 2021, 40(2): 201-  
209.
- [ 7 ] MALAKOUTI S M, GHIASI A R, GHAVIFEKR A A, et al.  
Predicting wind power generation using machine learning and  
CNN-LSTM approaches [J]. Wind Engineering, 2022, 46(6):  
1853-1869.
- [ 8 ] 陈哲. 基于无线体域网的多体征监测分析系统设计与实现  
[D]. 南宁: 广西大学, 2019.  
CHEN Z. Design and realization of physical sign monitoring and  
analysis system based on wireless body area network [D].  
Nanning: Guangxi University, 2019.
- [ 9 ] 邓樾. 深度学习辅助诊断阻塞性睡眠呼吸暂停研究[D]. 广  
州: 广州大学, 2023.  
DENG Y. Research on the deep learning assisted diagnosis of  
obstructive sleep apnea [D]. Guangzhou: Guangzhou University,  
2023.
- [10] 古新. 基于物联网的泰山茶环境控制系统设计与实现[D].  
泰安: 山东农业大学, 2020.  
GU X. Design and implementation of Taishan tea environmental  
control system based on internet of things [D]. Tai'an: Shandong  
Agricultural University, 2020.

## (上接第 69 页)

- PENG J, WANG Y N, HUANG H T, et al. Simultaneous  
determination of 10 perfluoroalkyl substances in surface water of  
karst terrain by ultra performance chromatography-tandem mass  
spectrometry[J]. Modern Preventive Medicine, 2018, 45(16):  
2997-3001.
- [19] PEPPER I L, BRUSSEAU M L, PREVATT F J, et al.  
Incidence of Pfas in soil following long-term application of class B  
biosolids [J]. Science of the Total Environment, 2021, 793:  
148449. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148449.
- [20] CHEN M, WANG Q, SHAN G Q, et al. Occurrence,  
partitioning and bioaccumulation of emerging and legacy per-and  
polyfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China[J]. Science of  
the Total Environment, 2018, 634: 251-259. DOI: 10.1016/  
j.scitotenv.2018.03.301.
- [21] 范雨晴, 王雄, 陈铭杰, 等. 全氟和多氟烷基物质在北部湾  
海域表层沉积物中的污染特征及风险评估[J]. 环境化学,  
2023, 42(3): 873-883.  
FAN Y Q, WANG X, CHEN M J, et al. Pollution  
characteristics and risk assessment of perfluoroalkyl substances in  
surface sediments of the Beibu Gulf [J]. Environmental  
Chemistry, 2023, 42(3): 873-883.
- [22] 温祥洁, 陈朝辉, 徐维新, 等. 青藏高原东北部地区表层土  
壤中全氟化合物的分布特征及来源解析[J]. 环境科学,  
2022, 43(6): 3253-3261.  
WEN X J, CHEN Z H, XU W X, et al. Distribution  
characteristics and source apportionment of perfluoroalkyl  
substances in surface soils of the northeast Tibetan Plateau [J].  
Environmental Science, 2022, 43(6): 3253-3261.
- [23] 王杰, 甘晓娟, 贾海舰. 吹扫捕集-三重四级杆气质联用测  
定生活饮用水中 9 种含氮消毒副产物[J]. 净水技术, 2024,  
43(5): 198-203.  
WANG J, GAN X J, JIA H J. Determination of 9 nitrogen-  
containing DBPs in drinking water by purge and trap-gas  
chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Water  
Purification Technology, 2024, 43(5): 198-203.
- [24] 彭鹭, 杨创涛, 杨颖, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时  
检测水中 7 种农药[J]. 净水技术, 2021, 40(6): 57-61.  
PENG L, YANG C T, YANG Y, et al. Simultaneous  
determination of seven pesticides in water by ultra-performance  
liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. Water  
Purification Technology 2021, 40(6): 57-61.