

刘新. 在线固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定水中 15 种全氟化合物 [J]. 净水技术, 2025, 44(1): 192-202.

LIU X. Determination of 15 perfluorinated compounds in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with online solid phase extraction [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(1): 192-202.

在线固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定水中 15 种全氟化合物

刘 新*

(厦门市市政水务检测有限公司, 福建厦门 361000)

摘 要 【目的】建立了一种在线固相萃取-液相色谱串联四级杆质谱 (online SPE-LC/MS/MS) 同时测定水中 15 种全氟化合物的新方法。【方法】取少量水样经简单预处理后,通过在线固相萃取,经 WAX 小柱富集后,直接冲洗至 C18 分析柱上进行梯度洗脱,在质谱仪动态多重反应监测 (dMRM) 模式下进行检测,通过内标法定量,可实现水中 15 种全氟化合物的快速检测。并考察了该方法的线性范围、检出限、定量限、精密度。【结果】结果表明,15 种目标全氟化合物在 4~400 ng/L 的质量浓度内线性关系良好,相关系数(r)均大于 0.999,检出限为 0.6~2.4 ng/L,定量限为 2.4~9.6 ng/L。同时,选取了 6 种不同滤膜材质(再生纤维素滤膜、尼龙膜、玻璃纤维膜、混合纤维素膜、聚醚砜膜、醋酸纤维膜)的针式过滤器,进行了回收率对比试验。结果表明,玻璃纤维膜效果最佳,更适用于此方法的水样过滤。选取了某水厂出厂水及对应水源水,进行高中低浓度加标回收率测定,测得 2 种类型水样的加标回收率为 71.8%~122.2%。【结论】与常规的离线固相萃取法相比,此方法具有需求水样量更少,前处理过程更简单等优点,为检测水体中全氟化合物提供了新的思路。

关键词 在线固相萃取 超高效液相色谱-串联质谱 水中全氟化合物 针式过滤器 滤膜材质

中图分类号: X832 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)01-0192-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.01.024

Determination of 15 Perfluorinated Compounds in Water by Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry Coupled with Online Solid Phase Extraction

LIU Xin*

(Xiamen Municipal Water Detection Co., Ltd., Xiamen 361000, China)

Abstract [Objective] A new method for simultaneous determination of 15 perfluorinated compounds in water is established by online solid-phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry (online SPE-LC/MS/MS). [Methods] After simple pretreatment, the water samples were subjected to online SPE and enriched on a WAX column, followed by direct elution onto a C18 analytical column for gradient elution. Detection was performed under the dynamic multiple reaction monitoring mode of the mass spectrometer, and quantification was achieved using the internal standard method. This enabled rapid detection of 15 perfluorinated compounds in water. The linearity range, detection limits, limits of quantitation, and precision of this method were investigated. [Results] The results indicated that the 15 target perfluorinated compounds exhibited good linearity within the mass concentration range of 4 ng/L to 400 ng/L, with correlation coefficients (r) exceeding 0.999. The limits of detection ranged from 0.6 ng/L to 2.4 ng/L, while the limits of quantification ranged from 2.4 ng/L to 9.6 ng/L. Meanwhile, six different types of syringe filters (regenerated cellulose membrane, nylon membrane, glass fiber membrane, mixed cellulose ester membrane, polyethersulfone membrane, and acetate fiber membrane) were selected for comparison of recovery rates. The results showed that the glass fiber membrane was the most effective, more suitable for water sample filtration in this method. Representative effluent and corresponding source water were selected for determination of spiked recovery rates at high, medium and low concentrations, with spiked recovery rates of the two types of water samples ranging from 71.8% to 122.2%. [Conclusion] Compared with conventional

[收稿日期] 2024-05-15

[通信作者] 刘新(1993—),男,硕士,研究方向为水质检测,E-mail:1757710025@qq.com。

offline solid-phase extraction methods, this method has advantages such as requiring less water sample volume and simpler pretreatment processes, providing a new approach for detecting perfluorinated compounds in water.

Keywords online solid phase extraction ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry perfluorinated compounds in water needle filter membrane material

自 20 世纪 50 年代以来,全氟和多氟烷基化合物(PFASs)已在全球范围内广泛生产和使用,由于其化学性质稳定,同时兼具良好的疏油疏水性、耐高温等优点,可应用范围十分广泛,其使用量也与日俱增^[1-2]。在化工、纺织、涂料等领域随处可见其身影,例如用于电子产品、半导体材料、防污涂层生产,作为工业生产的添加剂等^[3-4]。同时,由于全氟化合物具有良好的化学稳定性,导致在环境中难于降解,并可通过多种途径进入到全球范围内的各种环境介质中,如大气、土壤、水体等^[5-7],最终在生物体内蓄积,对生物体的健康产生影响。近年来,国内外环境水体中,包括地表水、地下水、自来水中检出 PFAS 的报道屡见不鲜^[8-9],而我国境内主要河流湖泊(如黄河、长江、太湖、九龙江等)的水体中均有不同程度检出^[10],其中很多水体是农村及城镇居民生活饮用水的水源。由于饮用水是人体接触全氟化合物的主要途径之一,因此及时了解水体中全氟化合物赋存情况尤为重要。早在 2009 年英格兰和威尔士饮用水监察局将全氟辛酸和全氟辛基磺酸的健康限值定为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 和 1.0 $\mu\text{g/L}$;2016 年美国环保署将饮用水中全氟辛酸和全氟辛基磺酸的健康标准值定为 70 ng/L ^[11];2022 年我国在新发布《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中,首次将生活饮用水中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的限值定为 40 ng/L 与 80 ng/L ^[12]。

建立快速准确的全氟化合物检测方法意义重大,能够为相关的风险评估提供重要技术支持,从而保障居民生活饮用水的安全。目前,准确高效地测定水中的 PFASs 的含量仍有一定的挑战性,目前用于水体中全氟化合物常见的主要检测分析方法是先通过离线的固相萃取后,再通过液相色谱串联质谱分析^[11,13-14],而离线固相萃取步骤繁杂,耗时较长,且前处理过程中容易交叉污染。而近年来,在线固相萃取-液相色谱串联质谱(online SPE-LC/MS/MS)的检测技术日趋成熟,与离线固相萃取相比,online-SPE 的样品前处理更为简单,需要样品量更少,人为因素导致的交叉污染的风险更低^[14-15]。相

关研究报道也展示了 online-SPE 在 PFASs 分析领域的潜力,例如,Shi 等^[16]借助 online SPE-LC/MS/MS,实现南极冰芯样品中 12 种 PFASs 的检测;Yu 等^[17]建立了一种 online SPE-LC/MS/MS 的方法用于人体血清中 PFASs 的检测,可实现 10 min 内快速 12 种全氟化合物;申楠等^[15]建立了 online SPE-LC/MS/MS 法,用于植物叶片提取物中全氟化合物的检测等。然而,关于 online SPE-LC/MS/MS 用于水体中全氟化合物的检测却鲜有报道。因此,文章聚焦于在线固相萃取与液相色谱串联质谱的联用,选取了 15 种全氟化合物为目标物,建立了一种 online SPE-LC/MS/MS 检测水体中全氟化合物的方法,与传统的离线固相萃取相比,该方法更为简便高效,为检测环境水体中全氟化合物及其他新兴污染物提供了新的思路。

1 试验仪器、试剂和方法

1.1 仪器

仪器:在线固相萃取仪(Agilent 1260 infinity,美国 Agilent),超高效液相色谱仪(Agilent 1290 infinity,美国 Agilent),三重四级杆串联质谱仪(Agilent 6475A,美国 Agilent)。分析色谱柱为 HPH-C18 (3.0 mm \times 100 mm,2.7 μm),二元泵延迟柱为 HPH-C18 (4.6 mm \times 50 mm,2.7 μm),四元泵延迟柱为 PLRP-S,2.1 mm \times 12.5 mm,PFC-Free Kit 为二元泵及四元泵系统替换 PFC-Free 管线和配件等。online SPE 小柱为 WAX (NP3,4 mm \times 10 mm)(双柱交替富集分析)。在线过滤器:0.3 μm ,内径为 2 mm,不锈钢,超纯水机(MilliQ,美国 Millipore)。

1.2 试剂和耗材

标准物质:全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、PFOA、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUnDA)、全氟十二酸(PFDoDA)、全氟十三酸(PFTrDA)、全氟十四酸(PFTDA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、PFOS、全氟癸烷磺酸(PFDS)共 15 种;内标液:全氟内标溶液 PFBA-¹³C₄(¹³C₄-PFBA)、PFHxA-¹³C₂(¹³C₂-PFHxA)、

PFUnDA¹³C₂ (¹³C₂-PFUnDA)、PFDoDA¹³C₂ (¹³C₂-PFDoDA)、PFOS¹³C₄ (¹³C₄-PFOS), 以上标准溶液均购自上海安谱瑾世标准技术服务有限公司。

试剂: 甲醇(色谱级, Sigma-Aldrich), 乙腈(色谱级, Sigma-Aldrich), 氨水(色谱级, 阿拉丁), 甲酸(色谱级, Fluka), 乙酸(分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司), 乙酸铵(色谱级, 阿拉丁)。

耗材: 2 mL 螺口样品瓶(聚丙烯材质), 8 mL 螺口样品瓶(聚丙烯材质), 15 mL 离心管(聚丙烯材质), 一次性注射器(聚丙烯材质)。

1.3 溶液配制

1.3.1 标准使用中间溶液的配制

取适量全氟标准物质混合液, 用 95% 乙腈稀释, 配制质量浓度为 50.0、5.0 μg/L 和 0.5 μg/L 的全氟化合物混合标准使用中间溶液, 于 -18 °C 以下密封避光保存, 使用前超声 5 min。

1.3.2 内标工作溶液的配制

取适量全氟内标储备液, 用 95% 乙腈作为溶

剂, 配制质量浓度为 1.0 mg/L 的内标混合标准使用中间溶液; 全氟化合物内标混合标准使用中间溶液, -18 °C 以下密封避光保存, 使用前超声 5 min。

取适量内标中间液(1.0 mg/L), 用 95% 乙腈稀释, 配制质量浓度为 20.0 μg/L 的全氟化合物内标混合标准使用液, 配制当天使用。

1.3.3 乙酸-乙酸铵缓冲溶液配制

5 mol/L 乙酸铵水溶液: 称取 3.85 g 乙酸铵, 溶于 10 mL 纯水中, 超声溶解, 存于 4 °C 冰箱中。

乙酸-乙酸铵缓冲液: 取上述 5 mol/L 乙酸铵水溶液 0.5 mL、乙酸 0.5 mL, 混合后摇匀, 使用前现配。

1.3.4 标准工作曲线绘制

准确移取 5 mL 纯水至 15 mL 聚丙烯离心管, 依次加入 20 μL 乙酸-乙酸铵缓冲液, 50 μL 内标工作溶液(20.0 μg/L), 各浓度点对应的 PFASs 混合标准中间溶液适量, 用甲醇定容至 10 mL(表 1); 混匀后, 取约 1.5 mL 聚丙烯进样小瓶, 待测。

表 1 标准溶液配制

Tab. 1 Preparation of Standard Solutions

项目	1	2	3	4	5	6	7
质量浓度/(ng·L ⁻¹)	4.0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0	400.0
标准使用中间液质量浓度/(μg·L ⁻¹)		0.5			5.0		50.0
标准使用中间液添加体积/mL	0.04	0.10	0.20	0.04	0.10	0.20	0.04
内标混合液添加体积	20.0 μg/L 同位素内标混合标准溶液, 添加 50 μL						
缓冲液添加体积/μL	20						
纯水添加体积/mL	5						
定容体积/mL	10						

1.4 样品采集和前处理

1.4.1 水样的采集和保存

参考《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标》(GB/T 5750.8—2023) 中全氟化合物的超高效液相色谱串联质谱法, 使用棕色聚丙烯瓶作为采样瓶, 采样前使用超纯水冲洗 3 次, 再用甲醇润洗晾干后使用。水样采集时需加盖密封, 不留气泡, 于 4 °C 冷藏保存。

1.4.2 水样前处理

用聚丙烯材质的针筒注射器取适量上清液经玻璃纤维过滤器过滤后, 准确移取 5 mL 过滤液至 15 mL 聚丙烯离心管中, 依次加入 20 μL 乙酸-乙酸铵缓冲液, 5 mL 甲醇, 50 μL 内标工作溶液(20.0 μg/L),

混匀后待测。

1.5 仪器条件

1.5.1 在线固相萃取仪条件

进样体积为 500 μL, 流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液, 流动相 B 为 0.4% 氨水-甲醇/乙腈(1+1) 溶液, 流动相 D 为甲醇, 样品吸取速度为 200 μL/min, 排出速度为 500 μL/min, 吸样后等待时间为 5 s, 洗针溶剂为 85% 甲醇水溶液, 梯度程序如表 2 所示。

1.5.2 超高效液相色谱条件

色谱柱为 HPH-C18 (3.0 mm × 100 mm, 2.7 μm), 柱温为 40 °C, 流动相 A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, 流动相 B 为 0.4% 氨水-甲醇溶液, 梯度洗脱程序如表 3 所示。

表2 在线固相萃取仪四元泵梯度程序

Tab. 2 Quaternary Pump Gradient Program for Online Solid Phase Extraction Instrument

时间/min	流动相 A	流动相 B	流动相 D
0	100%	0	0
0.25	5%	0	95%
5	5%	100%	95%
6	0	100%	0
10	0	0	0
11	100%	0	0
15	100%	0	0
16	100%	0	0

表3 超高效液相色谱二元泵梯度程序

Tab. 3 Binary Pump Gradient Program for Ultra High Performance Liquid Chromatography

时间/min	流动相 A	流动相 B
0	90%	10%
5	90%	10%
7	45%	55%
16	2%	98%
18	2%	98%

本方法采用双柱交替富集分析,2根在线固相萃取 WAX 小柱分别记为 SPE 小柱 1 和 SPE 小柱 2。以 SPE 小柱 2 分析过程为例,在前 5 min,由在线固相萃取仪的四元泵进行上样,水样经过 SPE 小柱 2 富集后,排入废液中[图 1(a)];在 5 min 时,十通阀切换,小柱 2 上的流路由四元泵切换至二元泵,二元泵的流动相将小柱 2 富集的待测组分反冲至 C18 分析柱,洗脱分离后进入质谱检测[图 1(b)];与此同时,小柱 1 上的流路由二元泵切换至四元泵,四元泵上样后,下一水样在小柱 1 上富集,待当前水样采集完毕后,再经由二元泵的流动相反冲至分析柱后,进入质谱检测,如此反复,交替分析,具体过程如图 1 所示。

1.5.3 质谱条件

离子源为电喷雾电离 AJS-ESI 源,负离子模式,动态多反应监测 (dynamic multiple reaction monitoring, dMRM),毛细管电压为 2 500 V,雾化气压力为 137.9 kPa,增益因子为 8,鞘气流速为 12 L/min,鞘气温度为 375 °C,干燥气流速为 6 L/min 干燥气温度为 230 °C。目标化合物的 dMRM 参数设置如表 4 所示,总离子流图如图 2 所示。

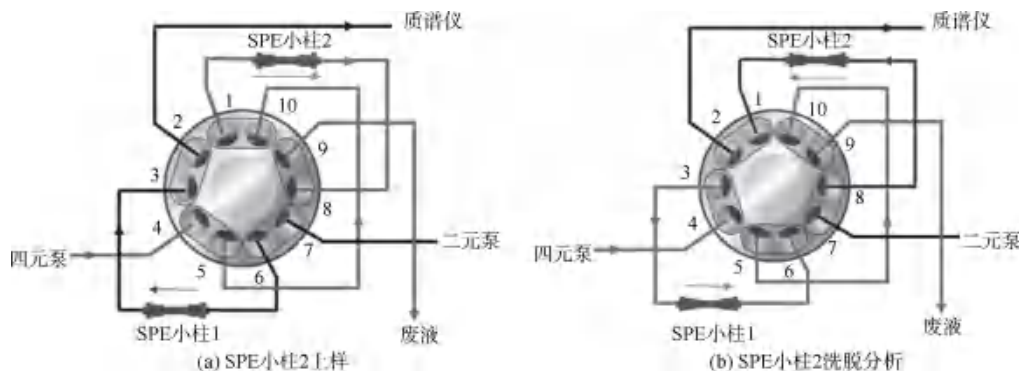


图1 在线固相萃取阀切换示意图

Fig. 1 Diagram of Online Solid-Phase Extraction Valve Switching

PFBA 内标为¹³C₄-PFBA;PFPeA、PFHxA、PFHpA、内标为¹³C₂-PFHxA;PFOA、PFNA、PFDA 内标为¹³C₄-PFOA;PFUnDA 内标为¹³C₂-PFUnDA;PFDoDA、PFTTrDA、PFTDA 内标为¹³C₂-PFDoDA;PFBS、PFHxS、PFOS、PFDS 内标为¹³C₄-PFOS。

1.6 方法检出限和定量限的确定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)中的方法,采用不含目标分析物的空白样品加标进行方法检出限和定量限的确定。加

标浓度为估计的方法检出限的 3~5 倍,制备 7 份相同低浓度的加标样品。按照样品分析程序进行测定,计算方法标准偏差(SD)。方法检出限为 3.143 倍 SD,而方法定量限则设定为 4 倍检出限。

1.7 质量控制方法

采样过程参考《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)中全氟化化合物的超高效液相色谱串联质谱法,使用棕色聚丙烯瓶作为采样瓶,采集前使用超纯水冲洗 3 次,再用

表 4 目标化合物的质谱检测条件

Tab. 4 Mass Spectrometry Detection Conditions for Target Compounds

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
PFBA	213	169*	72	7
	213	97	72	14
PFPeA	263	219*	72	7
	263	69	72	46
PFBS	298.9	99	154	36
	298.9	80*	154	43
PFHxA	313	269*	72	7
	313	119	72	23
PFHpA	363	319*	72	7
	363	169	72	19
PFHxS	398.9	99	156	43
	398.9	80*	156	48
PFOA	413	369*	72	7
	413	219	72	15
	413	169	72	19
PFNA	463	419*	72	8
	463	219	72	16
	463	169	72	20
PFOS	498.9	99	148	48
	498.9	80*	148	52
PFDA	513	469*	72	8
	513	269	72	16
	513	219	72	16
PFUnDA	563	519*	100	11
	563	319	100	16
	563	269	100	19
PFDS	598.9	99	148	55
	598.9	80*	148	63
PFDoDA	613	569*	100	11
	613	319	100	20
	613	269	100	20
	613	169	100	28
PFTTrDA	663	619*	100	11
	663	319	100	20
	663	269	100	24
	663	169	100	28
PFTDA	712.9	669*	100	8
	712.9	369	100	24
	712.9	219	100	28

(续表4)

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
	712.9	169	100	36
$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	217	172	72	8
$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA	315	270	72	10
$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	417	372	72	10
	417	169	72	14
$^{13}\text{C}_2$ -PFUnDA	565	519.9	100	10
$^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA	615	570	90	11
	615	269	90	20
$^{13}\text{C}_4$ -PFOS	503	99	148	48
	503	80	148	56

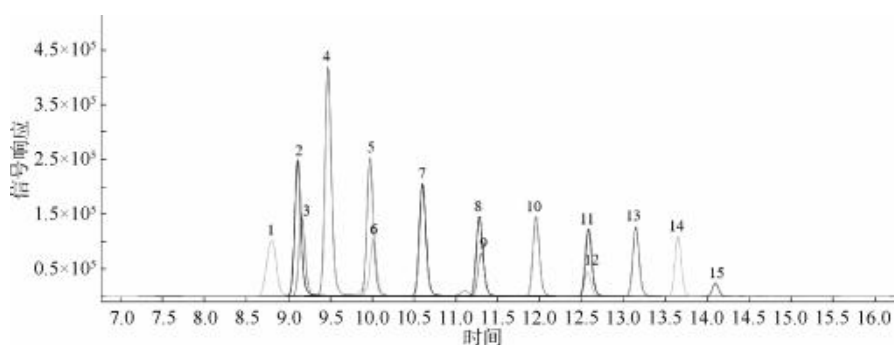
注:带*的离子对为定量离子。

甲醇润洗晾干后使用;二元泵、四元泵系统的相关部件需更换成不含全氟化合物的材料,包括更换溶剂管线、滤头和瓶盖,泵出口组件等,还需安装在线过滤器、延迟柱(1.1小节)等来最大程度减少系统本身带来的污染;试验的过程中,配制溶液和转移水样均使用聚丙烯材质的容器,避免接触含氟材质容器和玻璃容器;在每批样品过程进样前,先进溶剂空白样,并制备高低浓度的质控点和实际水样加标样对仪器的状态以及背景进行检查。

2 结果和讨论

2.1 色谱条件优化

采用在线固相萃取法时,液相色谱流动相不但要能高效洗脱目标组分,还需要让目标化合物保持良好的响应和峰形,而 online WAX 小柱的填料是一种混合型弱阴离子交换反相吸附剂,在酸性条件下对阴离子的交换效率较高,有较好的富集效果。因此,洗脱时应使用碱性流动相^[15]。本研究采用了甲醇-氨水作为色谱的有机相,并探究了不同体积分数(0.2%、0.4%和0.6%)的氨水对目标化合物出峰情况的影响(图3)。结果表明,当有机相中添加的氨水体积分数为0.2%时,PFBA、PFPeA 拖尾情况严重,且与体积分数为0.4%和0.6%体积分数的氨水相比,短碳链的化合物响应值下降明显;当有机相中添加的氨水体积分数由0.4%增至0.6%时,仅少数几个短碳链的全氟化合物的响应有所提高,而多数化合物的响应值减少。因此,本方法色谱甲醇中氨水的体积分数定为0.4%。



注:1—PFBA;2—PFPeA;3—PFBS;4—PFHxA;5—PFHpA;6—PFHxS;7—PFOA;8—PFNA;9—PFOS;10—PFDA;11—PFUnDA;12—PFDS;13—PFDoDA;14—PFTrDA;15—PFTDA。

图2 全氟化合物 MRM 色谱图(质量浓度为 1 μg/L)

Fig. 2 Multiple Reaction Monitoring (MRM) Chromatograms of PFASs Mixed Standards (Mass Concentration of 1 μg/L)

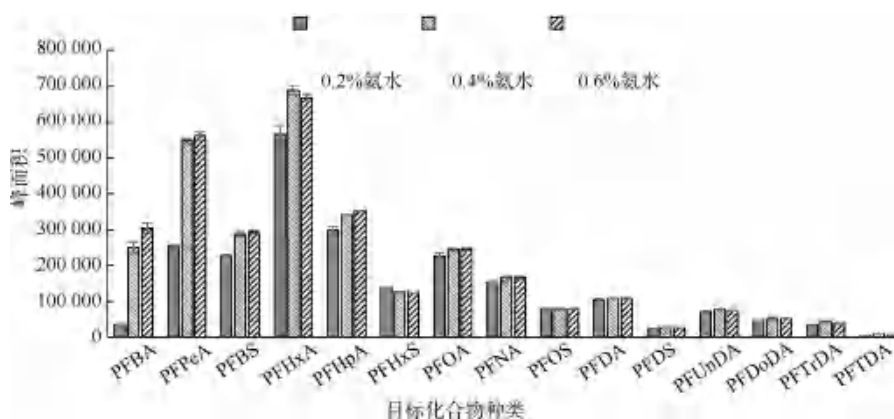


图3 甲醇流动相中氨水体积分数对目标化合物峰面积的影响

Fig. 3 Effect of Ammonium Hydroxide Volume Fraction in Methanol Mobile Phase on the Peak Area of Target Compounds

2.2 在线固相萃取条件优化

有别于离线固相萃取法,在线固相萃取小柱需交替分析样品,所以在线加载样品的流动相对其富集效果有着重要影响。一般认为在酸性条件下有利于 WAX 小柱对全氟化合物的富集,因此,本研究考察了不同体积分数的甲酸(0.05%、0.10%、0.20%)水溶液对富集效果的影响。结果表明,3种不同体积分数的甲酸水溶液作为加载流动相时,所有15种全氟化合物都可以被检出,且保留时间几乎不变(图4)。随着甲酸体积分数的增加,短碳链的 PFBA、PFPeA 和 PFBS 的响应增加明显,而当碳链数 ≥ 6 时,峰面积随体积分数增加呈下降趋势,且随碳链的增加,下降的趋势逐渐增大,而下降的原因可能是甲酸含量的增加,pH 随之降低,从而抑制了长链 PFAS 的电离,导致富集效果减弱^[18];而在甲酸

体积分数为 0.05% 时,PFBA 的色谱峰出现了明显的拖尾,体积分数为 0.10% 和 0.20% 时则无此现象。因此,为了兼顾短碳链和长碳链全氟化合物的响应,本方法采用 0.10% 体积分数的甲酸作为加载样品流动相。

2.3 过滤器滤膜材质的选择

为了保护 online SPE 小柱、分析色谱柱和质谱仪,水样在进入仪器分析前需先经滤膜过滤,去除水中的固体颗粒、悬浮物和微生物,避免样品中的颗粒物影响分析结果的准确性和稳定性。在线固相萃取所需样品体积小(本方法中为 5 mL),因此无需通过大体积水样物抽滤,再富集进样,可直接通过针筒注射器取样,再经针式过滤器过滤即可。而相关研究^[11]显示,离线固相萃取过滤膜材质的选择会对试验结果产生影响。因此,本研究选取了目前实验室

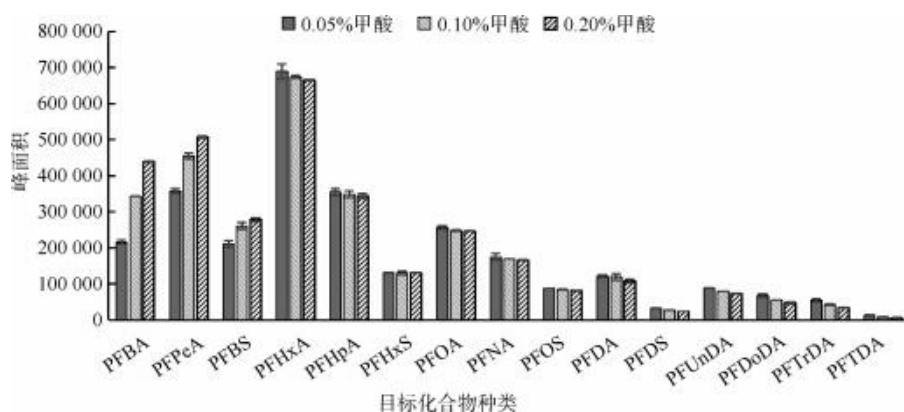


图4 加载水样的流动相甲酸体积分数对目标化合物峰面积的影响
目标化合物种类

Fig. 4 Effect of Formic Acid Volume Fraction in Mobile Phase on the Peak Area of Target Compounds
in Loaded Water Samples

中常用的 6 种不同膜材质的针式过滤器,开展了对比试验。

针式过滤膜的材质分别是:再生纤维素滤(RC)膜、尼龙(Nylon)膜、玻璃纤维(GF)膜、混合纤维素(MCE)膜、聚醚砜(PES)膜、醋酸纤维(CA)膜,外壳均为聚丙烯材质,孔径均为 $0.22\ \mu\text{m}$ 。对比试验:分别用纯水、水源水及其对应出厂水配制质量浓度为 $100\ \text{ng/L}$ 的加标样品,用聚丙烯材质的针筒注射器取此标样后,分别经 6 种材质的过滤器过滤后,准确移取 $5\ \text{mL}$ 滤液至 $15\ \text{mL}$ 聚丙烯离心管,依次加入 $20\ \mu\text{L}$ 乙酸-乙酸铵缓冲液、 $5\ \text{mL}$ 甲醇、 $50\ \mu\text{L}$ 内标工作溶液 ($20.0\ \mu\text{g/L}$),混匀后进样。作为对比,再用针筒注射器取 $5\ \text{mL}$ 此标样,不经过任何滤膜过滤,按照相同步骤制备后进样。以实际回收率评价各滤膜效果,即以过滤膜后样品实际测得的各组分浓度,与未经滤膜样品实际测得的对应组分含量进行对比,结果以百分比表示。

对比试验结果如图 5 所示,随着全氟化物碳链的增长,3 种不同水样的加标经 6 种膜过滤后,回收率整体均呈下降趋势,这与之前相关文献^[11]报道的结果一致。其中纯水加标水样的 Nylon 膜和 MCE 膜回收率曲线下降趋势大致相同[图 5(a)],2 种膜对于全氟烷基磺酸类化合物有较强的吸附作用,仅短碳链的 PFBS 回收率在 20% 左右;而全氟烷酸碳链 ≥ 8 时,回收率降至 30% 以下;RC 膜、PES 膜以及 CA 膜回收率曲线相似,全氟化合物 ($4 \leq$ 碳链数 ≤ 10) 的整体回收率为 60%~125%,碳链 >10 时,回收率低于 50%,碳链越长回收率越低;而 GF 膜,除

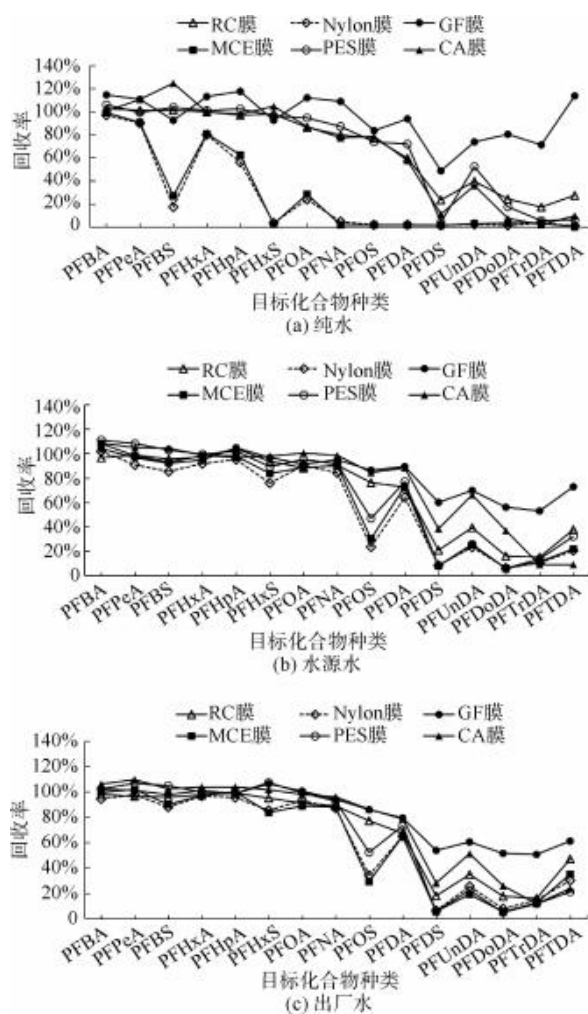


图5 水样加标过不同材质滤膜后的回收率对比
Fig. 5 Comparison of Recovery Rates after Filtering Spiked
Water Samples through Different Filter Materials

PFDS 的回收率在 50% 左右外,其余回收率为 70%~120%;而水源水加标[图 5(b)]和出厂水加标[图 5(c)]的滤膜回收率曲线整体近似,当全氟烷酸碳链数 ≤ 10 时,整体回收率为 60%~120%,当碳链 > 10 时,除玻璃纤维滤膜的回收率维持在 50%~70% 外,其余滤膜的回收率下降明显;而在全氟己烷磺酸类中,6 种滤膜对短碳链的 PFBS、PFHxS 的回收率较好,总体为 75%~

110%。而对于 PFOS 和 PFDS,仅 GF 膜的回收率在 50% 以上。综合对比后发现,GF 膜的回收率在 3 种不同水样中均为最佳,相比之下效果最好。由此得出结论,GF 膜更适合用于在线固相萃取水样的前处理过程中。

2.4 方法检出限和定量限

15 种目标化合物标准工作曲线的线性方程、相关系数(r)以及各自的检出限和定量限结果如表 5 所示。

表 5 15 种全氟化合物的线性方程、相关系数及方法检出限和定量限

Tab. 5 Linear Equations, Correlation Coefficients, Method Detection Limits, and Quantification Limits for 15 Perfluorinated Compounds

化合物名称	线性方程	r	方法检出限/(ng·L ⁻¹)	定量限/(ng·L ⁻¹)
PFBA	$y=0.0764x+0.0080$	0.9998	2.1	8.4
PFPeA	$y=0.0501x+0.0190$	0.9996	2.4	9.6
PFBS	$y=0.3620x+0.0006$	0.9998	0.6	2.4
PFHxA	$y=0.0866x+0.0157$	0.9998	2.1	8.4
PFHpA	$y=0.0536x+0.0094$	0.9998	2.3	9.2
PFHxS	$y=0.2566x+0.0002$	0.9999	2.0	8.0
PFOA	$y=0.0665x+0.0060$	0.9999	1.6	6.4
PFNA	$y=0.0521x+0.0005$	0.9999	2.2	8.8
PFOS	$y=0.1914x+0.0007$	0.9999	1.2	4.8
PFDA	$y=0.0453x+0.0007$	0.9998	2.3	9.2
PFUnDA	$y=0.0617x-0.0026$	0.9991	1.7	6.8
PFDS	$y=0.1002x+0.0001$	0.9999	1.6	6.4
PFDoDA	$y=0.0795x-0.0012$	0.9998	2.4	9.6
PFTTrDA	$y=0.0645x+0.0018$	0.9994	2.0	8.0
PFTDA	$y=0.01262x+0.0002$	0.9998	2.2	8.8

注:线性方程中 y 为相对响应值(各组分与内标的峰面积比值),“ x ”为目标化合物的质量浓度。

结果表明,15 种全氟化合物质量浓度为 4~400 ng/L 时线性关系良好, r 均大于 0.999;按照样品分析的全部步骤,以质量浓度为 10.0 ng/L 的样品进行 7 次平行测定,确定方法的检出限和定量限。15 种目标化合物中有 10 种目标物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内;14 种目标物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内,所有目标物样品浓度均小于 20 倍计算出的方法检出限,满足《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ 168—2020)附录 A 中对于多组分目标物的分析方法检出限确定的要求。15 种全氟化合物方法检出限为 0.6~2.4 ng/L;而定量限设定为 4 倍检出限,为 2.4~9.6 ng/L,各目标化合物的检出限及定量限结果如表 5 所示。

2.5 实际水样加标回收率

选取了某地区一处的水源水及对应出厂水进行本底检测和加标回收测定。结果在水源水中检出 PFPeA、PFBS 和 PFHxA,在出厂水检出 PFPeA、PFHxA;实际水样加标质量浓度分别为 20、100 ng/L 和 300 ng/L,水源水中 15 种全氟化合物的低浓度加标(20 ng/L)回收率为 77.2%~117.8%,中浓度加标(100 ng/L)回收率为 71.8%~105.6%,高浓度加标(300 ng/L)回收率为 89.1%~122.2%;出厂水中 15 种全氟化合物的低浓度加标(20 ng/L)回收率为 72.6%~109.5%,中浓度加标(100 ng/L)回收率为 77.4%~121.1%,高浓度加标(300 ng/L)回收率为 81.6%~121.7%,具体结果如表 6、表 7 所示。

表 6 水源水中全氟化合物的加标回收率

Tab. 6 Standard Recovery Rates of Perfluorinated Compounds in Raw Water

化合物名称	本底质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	加标质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	实测质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	平均回收率
PFBA	ND	20	21.5	107.4%
	ND	100	84.8	84.8%
	ND	300	279.6	93.2%
PFPeA	27.3	20	43.6	81.4%
	27.3	100	118.8	91.5%
	27.3	300	301.3	91.3%
PFBS	2.7	20	19.4	83.7%
	2.7	100	86.7	84.0%
	2.7	300	304.7	100.7%
PFHxA	22.3	20	37.7	77.2%
	22.3	100	101.7	79.5%
	22.3	300	306.0	94.6%
PFHpA	ND	20	21.5	107.6%
	ND	100	91.8	91.8%
	ND	300	308.1	102.7%
PFHxS	ND	20	23.6	117.8%
	ND	100	105.6	105.6%
	ND	300	296.4	98.8%
PFOA	ND	20	15.9	79.4%
	ND	100	71.8	71.8%
	ND	300	267.4	89.1%
PFNA	ND	20	16.2	80.8%
	ND	100	82.3	82.3%
	ND	300	316.1	105.4%
PFOS	ND	20	19.2	96.2%
	ND	100	88.4	88.4%
	ND	300	318.3	106.1%
PFDA	ND	20	16.9	84.5%
	ND	100	84.5	84.5%
	ND	300	326.2	108.7%
PFUnDA	ND	20	0.0	112.5%
	ND	100	94.0	94.0%
	ND	300	366.5	122.2%
PFDS	ND	20	16.5	82.6%
	ND	100	95.3	95.3%
	ND	300	333.8	111.3%

(续表6)

化合物名称	本底质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	加标质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	实测质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	平均回收率
PFDoDA	ND	20	18.1	90.5%
	ND	100	95.4	95.4%
	ND	300	309.8	103.3%
PFTriDA	ND	20	18.6	92.8%
	ND	100	92.1	92.1%
	ND	300	333.9	111.3%
PFTDA	ND	20	16.7	83.4%
	ND	100	96.5	96.5%
	ND	300	347.6	115.9%

注:ND表示未检出,下同。

表 7 出厂水中全氟化合物的加标回收率

Tab. 7 Standard Recovery Rates of Perfluorinated Compounds in Finished Water

化合物名称	本底质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	加标质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	实测质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	平均回收率
PFBA	ND	20	20.7	103.3%
	ND	100	87.1	87.1%
	ND	300	286.8	95.6%
PFPeA	17.4	20	37.6	101.0%
	17.4	100	99.8	82.4%
	17.4	300	262.3	81.6%
PFBS	ND	20	18.1	90.6%
	ND	100	87.2	87.2%
	ND	300	292.4	97.5%
PFHxA	19.2	20	37.4	91.0%
	19.2	100	99.4	80.2%
	19.2	300	286.6	89.1%
PFHpA	ND	20	19.4	96.9%
	ND	100	88.5	88.5%
	ND	300	296.9	99.0%
PFHxS	ND	20	16.8	83.9%
	ND	100	121.1	121.1%
	ND	300	302.3	100.8%
PFOA	ND	20	15.5	77.7%
	ND	100	77.4	77.4%
	ND	300	267.3	89.1%
PFNA	ND	20	15.5	77.7%

(续表7)

化合物名称	本底质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	加标质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	实测质量浓度/ (ng·L ⁻¹)	平均回收率
PFOS	ND	100	81.9	81.9%
	ND	300	306.1	102.0%
	ND	20	19.2	96.1%
PFDA	ND	100	87.5	87.5%
	ND	300	317.5	105.8%
	ND	20	14.6	72.6%
PFUnDA	ND	100	84.1	84.0%
	ND	300	347.3	115.7%
	ND	20	0.0	109.5%
PFDS	ND	100	119.2	119.2%
	ND	300	395.0	121.7%
	ND	20	14.8	73.9%
PFDoDA	ND	100	94.4	94.4%
	ND	300	346.2	115.4%
	ND	20	17.9	89.2%
PFTTrDA	ND	100	90.2	90.1%
	ND	300	322.7	107.6%
	ND	20	17.8	88.8%
PFTDA	ND	100	93.9	93.9%
	ND	300	329.7	109.9%
	ND	20	17.7	88.4%
	ND	100	90.7	90.7%
	ND	300	356.1	118.7%

3 结论与展望

本研究建立了一种 online SPE-LC/MS/MS 测定水中 15 种全氟化合物。结果表明,只需少量水样过滤膜处理后即可直接进样分析,简化了前处理步骤,能够更高效快速地实现水中全氟化合物的检测。通过一系列试验,优化了仪器相关参数,确定了该方法的检出限、测定下限等。同时,考察了不同材质滤膜对水样前处理的影响,分别以纯水、水源水和出厂水为基底进行了加标回收率的试验,对比了各滤膜加标回收率的试验结果,并通过水源水和出厂水实际水样的检测及加标回收试验,证明该方法可用于水中全氟化合物检测的前景。今后可在此基础上,对检测方法进一步优化,提高方法的灵敏度,增加全氟化合物的检测种类,尝试更多种类的滤膜用于水样

的前处理,完善更多试验数据,为更加高效准确地监测水环境中的全氟化合物提供参考。

参考文献

- [1] JIN Y H, LIU W, SATO I, et al. PFOS and PFOA in environmental and tap water in China [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5): 605-611.
- [2] FROMME H, TITTELMIER S A, VÖLKE W, et al. Perfluorinated compounds - Exposure assessment for the general population in Western countries [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2009, 212(3): 239-270.
- [3] PREVEDOUROS K, COUSINS I T, BUCK R C, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 40(1): 32-44.
- [4] HU X C, ANDREWS D Q, LINDSTROM A B, et al. Detection of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in U. S. drinking water linked to industrial sites, military fire training areas, and wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016, 3(10): 344-350.
- [5] 李德琳, 杨愿愿, 刘思思, 等. 器皿材料对水中全氟化合物的吸附特征研究 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 55(3): 46-54.
LI C L, YANG Y Y, LIU S S, et al. Adsorption of perfluoroalkyl substances in aqueous solution by containers made from different materials [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 55(3): 46-54.
- [6] RAHMAN M F, PELDSZUS S, ANDERSON W B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review [J]. *Water Research*, 2014, 50: 318 - 340. DOI: 10.1016/j. watres. 2013. 10. 045.
- [7] SUN M E, AREVALO M, STRYNAR A, et al. Legacy and emerging perfluoroalkyl substances are important drinking water contaminants in the cape fear river watershed of North Carolina [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016, 3(12): 415-419.
- [8] LIU L, QU Y, HUANG J, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese drinking water: risk assessment and geographical distribution [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021, 33: 6. DOI: 10.1186/s12302-020-00425-3.
- [9] 任洋洋, 金玉娥, 许慧慧, 等. 上海市饮用水中全氟化合物的污染现状及风险评估 [J]. *环境与职业医学*, 2020, 37(11): 1089-1094.
REN Y Y, JIN Y E, XU H H, et al. Assessment of contamination and health risk of perfluoroalkyl substances in drinking water in Shanghai [J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2020, 37(11): 1089-1094.
- [10] 王鑫璇, 张鸿, 王艳萍, 等. 中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险 [J]. *环境科学*, 2018, 39(2): 703-710.

- WANG X X, ZHANG H, WANG Y P, et al. Contamination levels and exposure risk via drinking water from perfluoroalkyl acids in seven major drainage basins of China [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2): 703-710.
- [11] 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.
- [12] 白远慧, 许思思, 陈飞勇, 等. 我国近海全氟化合物分布现状研究进展[J/OL]. *海洋渔业*, 2023, 1-13 [2024-05-13]. <https://doi.org/10.13233/j.cnki.mar.fish.20230829.001>.
- BAI Y H, XU S S, CHEN F Y, et al. Research progress on the distribution status of perfluorinated compounds in offshore China. [J/OL]. *Marine Fisheries*, 2023, 1-13 [2024-05-13]. <https://doi.org/10.13233/j.cnki.mar.fish.20230829.001>.
- [13] 史丽, 王兴, 杨艳, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测污水中 14 种全氟化合物 [J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(3): 647-654.
- SHI L, WANG X, YANG Y, et al. Detection of 14 perfluorinated compounds in wastewater based on solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemical Research and Application*, 2024, 36(3): 647-654.
- [14] 雍莉, 任琳, 王艳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水中全氟辛酸和全氟辛基磺酸 [J]. *预防医学情报杂志*, 2018, 34(2): 201-204.
- YONG L, REN L, WANG Y, et al. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in water by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2018, 34(2): 201-204.
- [15] 申楠, 韩同竹, 盛璨璨, 等. 在线固相萃取净化-液相色谱-串联质谱法直接测定植物粗提物中的 23 种全氟化合物 [J]. *分析化学*, 2024, 52(2): 286-300.
- SHEN N, HAN T Z, SHENG C C. Direct determination of 23 kinds of per- and polyfluoroalkyl substances in crude plant extracts by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with online solid phase extraction [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2024, 52(2): 286-300.
- [16] SHI Y L, PAN Y Y, LIANG L N, et al. An on-line solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the determination of perfluoroalkyl substances in the Antarctic ice core samples [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(9): 1073-1078.
- [17] YU C H, PATEL B, PALENCIA M, et al. A sensitive and accurate method for the determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in human serum using a high performance liquid chromatography-online solid phase extraction-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1480: 1-10. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.11.063.
- [18] DING G H, PEIJNENBURG W J G M. physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2013, 43(6): 598-678.

(上接第 191 页)

- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical specifications and test procedures for water quality on-line automatic monitoring equipment of chemical oxygen demand(COD_{Cr}): HJ 377—2019[S]. Beijing: China Environmental Press, 2020.
- [6] 中华人民共和国生态环境部. 氨氮水质在线自动监测仪技术要求及检测方法; HJ 101—2019[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical specifications and test procedures for water quality on-line automatic monitoring equipment of ammonia: HJ 101—2019[S]. Beijing: China Environmental Press, 2020.