

生活饮用水中11种全氟化合物的定量分析检测

Quantitative Analysis of 11 Perfluorinated Compounds in Drinking Water

张小刚, 杨总, 刘冰洁, 郭立海

Zhang Xiaogang, Yang Zong, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用支持中心, 中国

SCIEX Application Support Center, China

Key Words : Perfluorinated Compounds , Drinking Water

引言

全氟化合物 (PFCs) 是指化合物分子中与碳原子链接的氢原子全部被氟原子所取代的一类有机化合物, 因其优异的稳定性、耐温性等性能而被广泛应用。全氟化合物即使在高温、氧化等条件下也不容易降解, 具有持久性和生物累积性, 已被列入新型持久性有机污染物。PFCs在水中溶解度大, 能在水体中长期大量存在, 其污染成为关系到环境和人类健康的重要议题。

2022年3月15日, 国家卫生健康标准委员会正式发布了GB5749-2022新版《生活饮用水卫生标准》将全氟辛酸 (PFOA)、全氟辛烷磺酸 (PFOS) 列入其中, 并规定了二者的限量分别为0.08 $\mu\text{g/L}$ 和0.04 $\mu\text{g/L}$ 。本文参照GB/T 5750.8建立了一套完整的以大体积水样富集固相萃取净化为前处理, 液质联用法分析生活饮用水中11种全氟化合物残留量的测定方案。

本实验方法具有如下特点:

- 1、本方法灵敏度可达到飞克级别, 满足GB/T 5750.8征求意见稿中11种全氟化合物的检测需求。
- 2、方法高效: 一针9分钟完成水质中11种全氟化合物的定量分析检测。

1 实验方法

1.1 样品前处理

预处理: 量取1 L水样, 加入4.625 g乙酸铵后调节pH至6.8~7.0;

活化: PWAX固相萃取柱(Agela, 150 mg/6 mL)使用前依次用5 mL氨水-甲醇 (氨水0.1%)、7 mL甲醇、10 mL超纯水活化;

富集: 取预处理水样通过大体积上样固相萃取装置全部过柱, 水样以约8 mL/min 流速通过;

淋洗: 上样结束后分别用5 mL 25 mM乙酸铵 (pH=4) 和10 mL超纯水淋洗;

吹干: 抽取压干小柱保持10 min;

洗脱: 依次用5 mL 甲醇和8 mL氨水-甲醇 (氨水0.1%) 进行洗脱, 收集全部洗脱液于15 mL聚丙烯离心管中;

氮吹: 洗脱液在 < 40 °C用氮气吹至近干, 再用甲醇水溶液 (3+7, v/v) 定容至1 mL, 混匀待测。

1.2 液相色谱条件

液相系统: SCIEX ExionLC液相系统

色谱柱: Kinetex EVO C18 (100 \times 2.1 mm, 1.7 μm)

流动相: A为5 mmol/L乙酸铵溶液, B为甲醇

流速: 0.35 mL/min

柱温: 40 °C

洗脱程序: 梯度洗脱 (表1)

表1. 液相梯度洗脱

Time (min)	A%	B%
0.0	70	30
1.0	70	30
2.5	20	80
5.0	5	95
7.0	5	95
7.1	70	30
9.0	70	30

1.3 质谱条件

扫描模式：多反应监测MRM，负离子模式，MRM离子对见（表2）

表2. 离子对信息

化合物	母离子	子离子	去簇电压 (V)	碰撞能 (eV)
全氟丁酸 (PFBA)	212.9	168.9*	-30	-12
	212.9	96.9*	-30	-20
全氟戊酸 (PFPA)	262.9	218.9*	-40	-11
	262.9	68.9	-40	-22
全氟丁烷磺酸 (PFBS)	298.9	80*	-70	-65
	298.9	99	-70	-36
全氟己酸 (PFHXA)	312.9	268.9*	-50	-11
	312.9	119	-50	-26
全氟庚酸 (PFHPA)	362.9	168.9*	-30	-21
	362.9	119	-30	-27
全氟己烷磺酸 (PFHXS)	398.9	80*	-70	-75
	398.9	99	-70	-79
全氟辛酸 (PFOA)	412.9	168.9*	-30	-25
	412.9	218.9	-30	-15
全氟庚烷磺酸 (PFHPS)	448.9	80*	-100	-104
	448.9	99	-100	-88
全氟壬酸 (PFNA)	462.9	218.9*	-50	-22
	462.9	168.9	-50	-25
全氟辛烷磺酸 (PFOS)	499	80*	-90	-108
	499	99	-90	-97
全氟癸酸 (PFDA)	512.9	218.9*	-31	-24
	512.9	268.9	-31	-23

注：表2中标“*”为定量离子。

离子源：ESI源；喷雾电压（IS）：-4500 V；离子源温度（TEM）：450 °C；气帘气（CUR）：25 psi；碰撞气（CAD）：Medium；雾化气（GS1）：50 psi；辅助雾化气（GS2）：50 psi。

2 实验结果与讨论

2.1 色谱条件优化

实验详细优化了色谱条件，比较了不同品牌、不同型号的色谱柱以及流动相，最终选择的色谱柱是Kinetex EVO C18（100×2.1mm, 1.7 μm），流动相为A为5 mmol/L乙酸铵溶液，B为甲醇，保证11种全氟化合物有较好的保留（图1），并且有效的避开基质干扰，定量结果更准确。

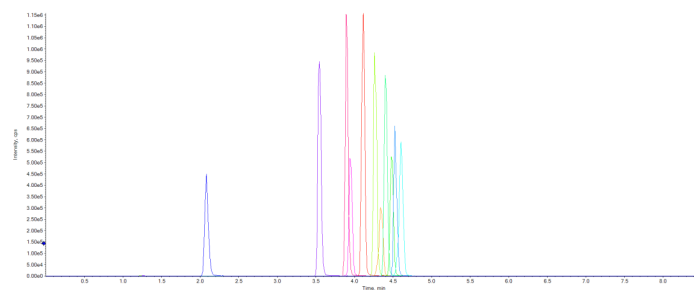


图1. 11种全氟化合物的典型色谱图

2.2 方法考察了回收率及线性

自来水样本添加5.0 ng/L、10 ng/L和50 ng/L三个浓度，平均回收率在70.0%-117.8%间（表3），实验结果表明该方法具有较好的回收率。基质加标曲线相关系数 $r > 0.998$ （图2），表明线性良好。该实验方法完全满足标准GB/T 5750.8中全氟化合物的定量检测要求。

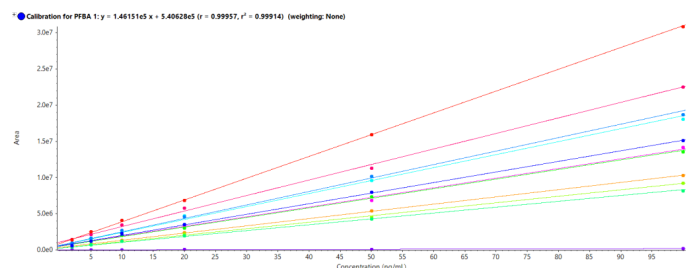


图2. 11种全氟化合物的标准曲线

表3. 11种全氟的回收率

化合物	理论加标浓度(ng/L)	平均检测结果(ng/L)	回收率(%)
PFBA	5	4.21	84.3%
	10	10.19	101.9%
	50	41.17	82.3%
PFPA	5	4.04	80.9%
	10	11.18	111.8%
	50	44.67	89.3%
PFBS	5	4.43	88.5%
	10	11.78	117.8%
	50	51.86	103.7%
PFHXA	5	4.01	80.2%
	10	11.21	112.1%
	50	47.79	95.6%
PFHPA	5	5.06	101.2%
	10	11.41	114.1%
	50	44.52	89.0%
PFHXS	5	4.51	90.2%
	10	11.67	116.7%
	50	49.23	98.5%
PFOA	5	4.39	87.9%
	10	11.25	112.5%
	50	44.72	89.4%
PFHPS	5	3.50	70.0%
	10	9.87	98.7%
	50	46.07	92.1%
PFNA	5	3.78	75.7%
	10	9.64	96.4%
	50	44.46	88.9%
PFOS	5	4.52	90.4%
	10	9.58	95.8%
	50	38.68	77.4%
PFDA	5	3.91	78.3%
	10	7.57	75.7%
	50	39.19	78.4%

2.3 真实样本的测试

取实验室末端自来水水样，按照上述操作过程进行11种全氟化合物残留量测定。结果表明，在该自来水样品中，PFBA，PFBS，PFOA均有微量检出，但均未超过定量下限，满足生活饮用水卫生标准对全氟化合物的限量要求。同时对该自来水样进行10 ng/L浓度加标回收测定，加标结果扣除本底，回收率均满足70%~120%之间，方法稳定，适用性良好。

3 小结

本文采用SCIEX三重四极杆质谱系统，依据生活饮用水标准检验方法（GB/T 5750.8）建立了水质中11种全氟化合物的快速定量方法。实验详细优化了前处理、仪器条件等，该方法灵敏度高、效率高，结合SCIEX OS软件的批量数据处理功能，足以满足水质中全氟化合物大量样本的分析检测。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15202-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)