

生活饮用水中全氟化合物残留量的测定

王姣

应用及技术服务部

天津博纳艾杰尔科技有限公司, 天津开发区西区南大街179号, 300462

概述

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, 由于其化学稳定性、表面活性优良和耐温性能, 被广泛应用于工业、生活等多个领域。PFCs因其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^[1]。PFCs含有水溶性官能团, 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^[2]。本文参照GB/T 5750.8征求意见稿建立了一套完整的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。

关键词

全氟辛酸; Cleanert PWAX; Kinetex EVO C18; LC-MS/MS;

化合物信息

表1. 化合物信息

名称	英文缩写	CAS 号	分子式	分子量
全氟丁酸	PFBA	375-22-4	C ₄ H ₇ F ₇ O ₂	214.04
全氟戊酸	PFPeA	2706-90-3	C ₅ H ₉ F ₉ O ₂	264.05
全氟己酸	PFHxA	307-24-4	C ₆ H ₁₁ F ₁₁ O ₂	314.05
全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	C ₇ H ₁₃ F ₁₃ O ₂	364.06
全氟辛酸	PFOA	335-67-1	C ₈ H ₁₅ F ₁₅ O ₂	414.07
全氟壬酸	PFNA	375-95-1	C ₉ H ₁₇ F ₁₇ O ₂	464.08
全氟癸酸	PFDA	335-76-2	C ₁₀ H ₁₉ F ₁₉ O ₂	514.08
全氟丁烷磺酸 (钾)	PFBS	29420-49-3	C ₄ F ₉ KO ₃ S	338.19
全氟己基磺酸 (钾)	PFHxS	3871-99-6	C ₆ F ₁₃ KO ₃ S	438.2
全氟庚烷磺酸	PFHpS	375-92-8	C ₇ H ₁₅ F ₁₅ O ₃ S	450.12
全氟辛烷磺酸	PFOS	1763-23-1	C ₈ H ₁₇ F ₁₇ O ₃ S	500.13

实验部分

3.1 仪器、试剂与材料

3.1.1 主要仪器设备

液相色谱串联质谱仪(AB SCIEX Triple Quad™ 3500), 配有电喷雾离子源(ESI);
大体积上样固相萃取装置
(Agela MULTI-SPE M08);
氮吹浓缩仪(Agela Cleanert V96)。

3.1.2 试剂材料

固相萃取柱: Cleanert PWAX, 150 mg/6mL, P/N: WA1506;
实验用水、甲醇、乙腈均为色谱级, 乙酸铵、氨水、冰醋酸为分析纯。
0.1%氨水-甲醇溶液: 取500 μL氨水于甲醇中, 定容至500 mL;
25mM乙酸铵水溶液 (PH=4): 称取0.9635g乙酸铵溶于500 mL纯水中, 用冰醋酸调节至PH=4。

3.1.3 样品

纯净水样作为空白样品;
实验室自来水作为未知待测样品。

3.1.4 标准品

11种全氟化合物混标浓度100 mg/L外购, 避光-18 °C保存;
11种全氟化合物中间液混标浓度5 mg/L由原标稀释而成, 避光-18 °C保存;
11种全氟化合物混合工作液(500 μg/L)现用现配。

3.2 样品前处理方法

预处理: 量取1L水样, 加入4.625g乙酸铵后调节PH至6.8~7.0, 如水样浑浊需经醋酸纤维滤膜

过滤后再进行处理;

活化: PWAX固相萃取柱使用前依次用 5 mL 氨水-甲醇、7mL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上柱, 水样以约 8 mL/min 速度通过。

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

吹干: 抽取压干小柱保持10min;

洗脱: 依次用 5 mL 甲醇和8 mL氨水-甲醇 (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) 定容至1 mL, 混匀待测。

3.3 仪器检测条件

3.3.1 色谱条件

色谱柱: Kinetex EVO C18 (2.1×100mm, 1.7µm, 100Å) ; P/N:00D-4726-AN

流动相A相: 5mM乙酸铵水溶液;

流动相B相: 甲醇;

流速: 0.35 mL/min;

柱温: 40 °C;

进样量: 5 µL;

梯度程序见表2:

表2. 梯度条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	A (%)	B (%)
0	0.35	70	30
1.0	0.35	70	30
2.5	0.35	20	80
5	0.35	5	95
7	0.35	5	95
7.1	0.35	70	30
9	0.35	70	30

3.3.2 质谱条件

离子源类型: 电喷雾离子源 (ESI-)

扫描方式: 多反应监测负离子模式 (MRM)

喷雾针电压: -4500 V

离子源温度: 450 °C

加热器 (GS1) : 50 psi

辅助加热气 (GS2) : 50 psi

气帘气 (CUR) : 25 psi

碰撞气 (CAD) : 8 psi

为获得较好的稳定和灵敏度, 各化合物监测离子对的去簇电压 (DP) 和碰撞电压 (CE), 目标化合物定量离子对以及内标监测离子对等参数均经过系统优化, 优化信息参见表3。

表3. 化合物定性、定量离子和质谱分析参数

化合物	Q1	Q3	DP/V	CE/V
PFBA	212.9	168.9*	-30	-12
PFPA	262.9	218.9*	-40	-11
PFBS	298.9	80*	-70	-65
	298.9	99	-70	-36
PFHXA	312.9	268.9*	-50	-11
	312.9	119	-50	-26
	362.9	318.9*	-30	-13
PFHPA	362.9	168.9	-30	-21
	362.9	119	-30	-27
PFHXS	398.9	80*	-70	-75
	398.9	99	-70	-79
	412.9	368.9*	-30	-15
PFOA	412.9	168.9	-30	-25
	412.9	218.9	-30	-15
PFHPS	448.9	80*	-100	-104
	448.9	99	-100	-88
	462.9	419*	-50	-15
PFNA	462.9	218.9	-50	-22
	462.9	168.9	-50	-25
PFOS	499	80*	-90	-108
	499	99	-90	-97
PFDA	512.9	468.9*	-31	-16
	512.9	218.9	-31	-24
	512.9	268.9	-31	-23

注: 表3中标"*"为定量离子。

3.4 结果与讨论

3.4.1 线性范围

分别吸取全氟类化合物混合标准工作溶液适量, 使用甲醇水溶液 (3+7) 稀释, 配制成浓度为1 µg/L、2 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、20 µg/L、50 µg/L、100 µg/L的标准混合溶液系列, 以各物质峰面积响应值为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线。均线性良好 $r \geq 0.995$ 的线性回归方程见表4。

表4. 标准曲线

化合物	线性方程	相关系数r
PFBA	$y = 2.33671e5 x + 1.00784e5$	0.99802
PFPA	$y = 4.13379e5 x + 2.41533e5$	0.99560

PFBS	$y = 2.60831e5 x + 1.27258e5$	0.99603
PFHXA	$y = 4.62977e5 x + 3.35636e5$	0.99615
PFHPA	$y = 5.32104e5 x + 2.80046e5$	0.99968
PFHXS	$y = 1.69765e5 x + 1.07283e5$	0.99799
PFOA	$y = 4.46968e5 x + 3.85942e5$	0.99930
PFHPS	$y = 2.42659e5 x + 1.40083e5$	0.99554
PFNA	$y = 4.12002e5 x + 2.27900e5$	0.99581
PFOS	$y = 3.09702e5 x + 2.51914e5$	0.99585
PFDA	$y = 2.98872e5 x + 2.36322e5$	0.99865

3.4.2 方法精密度与准确度

根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)中对全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的限量要求分别不得超过80 ng/L和40 ng/L^[3]，以及GB/T 5750.8中的各化合物检出限要求，本实验分别选择5、10、50 ng/L三个梯度进行加标测定，每组添加浓度平行测定6次，计算回收率与精密度结果，由表5可知，各全氟类化合物添加浓度的回收率均在70%~120%之内，相对标准偏差RSD≤10%，均满足方法验证学要求。本实验色谱图见图2、3。

表5. 加标回收实验结果

化合物	理论加标浓度 ng/L	平均检测结果 ng/L	回收率%	RSD%
PFBA	5	4.21	84.3%	9.1%
	10	10.19	101.9%	8.3%
	50	41.17	82.3%	5.0%
PFPA	5	4.04	80.9%	9.7%
	10	11.18	111.8%	5.9%
	50	44.67	89.3%	5.4%
PFBS	5	4.43	88.5%	7.4%
	10	11.78	117.8%	9.0%
	50	51.86	103.7%	4.9%
PFHXA	5	4.01	80.2%	10.2%
	10	11.21	112.1%	10.2%
	50	47.79	95.6%	6.6%
PFHPA	5	5.06	101.2%	6.5%
	10	11.41	114.1%	8.7%
	50	44.52	89.0%	4.3%
PFHXS	5	4.51	90.2%	9.2%
	10	11.67	116.7%	9.3%
	50	49.23	98.5%	7.0%
PFOA	5	4.39	87.9%	3.5%
	10	11.25	112.5%	5.5%
	50	44.72	89.4%	6.5%
PFHPS	5	3.50	70.0%	10.2%
	10	9.87	98.7%	9.4%

PFNA	50	46.07	92.1%	6.9%
	5	3.78	75.7%	9.5%
	10	9.64	96.4%	8.1%
PFOS	50	44.46	88.9%	8.5%
	5	4.52	90.4%	7.5%
	10	9.58	95.8%	9.4%
PFDA	50	38.68	77.4%	8.4%
	5	3.91	78.3%	7.1%
	10	7.57	75.7%	5.2%
	50	39.19	78.4%	9.5%

3.4.3 实际样本测定

取上海MDS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(见图4)，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。

3.5 实验谱图

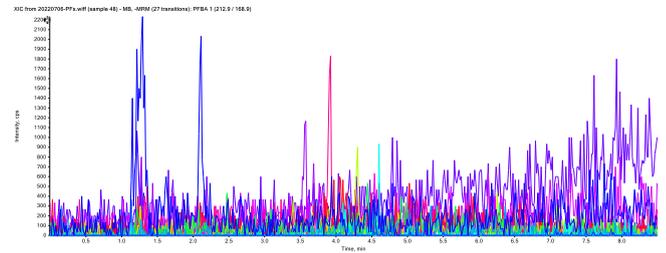


图1. 过程空白总XIC色谱图

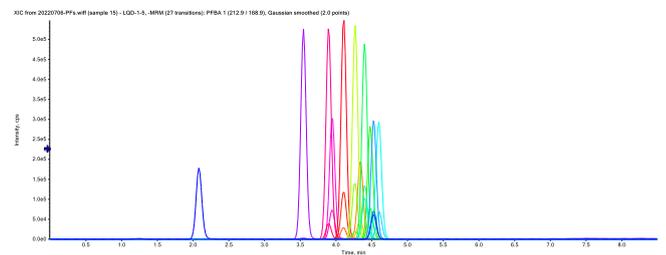


图2. 加标浓度为5 ng/L加标总XIC色谱图

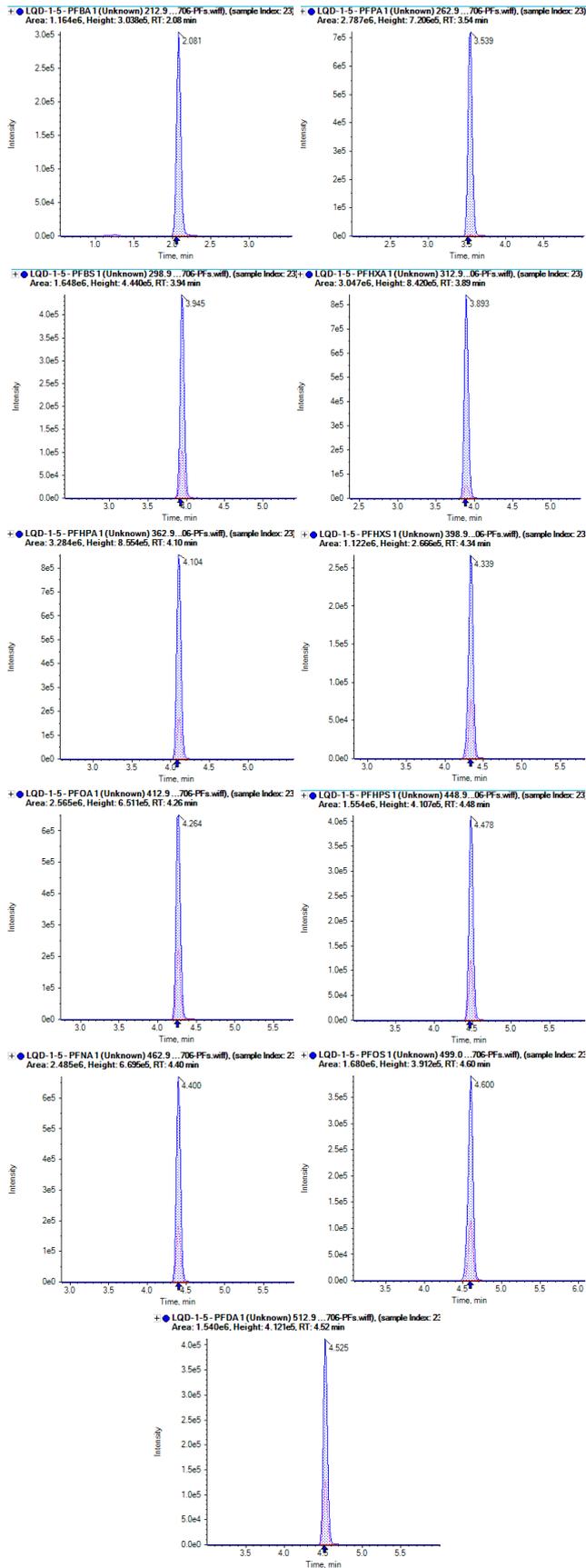


图3.各全氟化合物提取色谱图

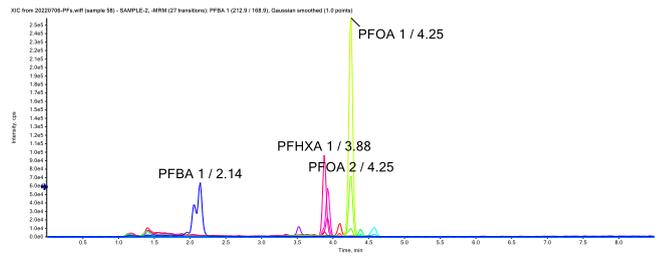


图4. MDS实验室自来水样本总XIC色

结论

本文参考了GB/T 5750.8 83.1生活饮用水中全氟辛酸残留量测定方法，建立了生活饮用水中11种全氟化合物的固相萃取-液相色谱-串联质谱检测方法。采用 MULTI-SPE M08 大体积上样固相萃取装置搭配 Cleanert PWAX阴离子固相萃取小柱对水样进行净化和富集，外标法定量。实验结果表明，11种全氟化合物线性关系良好，相关系数 $r > 0.995$ ，最低检出限为3.0~5.0 ng/L。各化合物三水平添加回收率在70%~120%之间，RSD值均 $\leq 10\%$ ，方法灵敏度高，重现性良好，满足方法学要求，可用于生活饮用水中全氟化合物的日常监测分析。

参考文献

- [1] 广东粤港供水有限公司, 城市水资源开发利用国家工程研究中心. 水体新型污染物检测技术[S]. 北京: 清华大学出版社, 2021.
- [2] 胡存丽, 仲来福. 全氟辛烷磺酸和全氟辛酸毒理学研究进展[J]. 中国工业医学杂志, 2006, 19(6): 354-358.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.



Xccelerator 加速服务

探索分离, 使命加速

Mission to Accelerate Separation

在新药、仿制药研发和科学研究过程中, 抢占先机越来越多被大家提及, 同时在食品、环境、临床等行业的客户也都面临着项目周期压缩的压力。基于此, 我们成立了上海和天津两个方法开发服务中心, 为客户加快项目进度提供支持。

Xccelerator 以客户为中心, 以色谱技术为中心, 为药物研发和科学研究提供全方位加速服务。

三大研发中心

中国天津

地址: 天津市开发区西区南大街179号

电话: 400-606-8099

邮箱: cninfo@phenomenex.com

中国上海

地址: 上海市长宁区福泉北路518号1号楼1层

电话: 400-606-8099

邮箱: cninfo@phenomenex.com

美国总部

地址: 411 Madrid Avenue Torrance, CA 90501-1430, USA

Tel: +1 (310) 212-0555

Fax: +1 (310) 328-7768

Email: cninfo@phenomenex.com

仅用于研究目的, 不可用于临床诊断程序。

© 2022 天津博纳艾杰尔科技有限公司保留所有权利。



如果您对于本方法的执行有任何问题, 或想要了解更多信息, 请拨打400-606-8099 联系我们的技术专家, 我们很乐意为您提供帮助!

Confidential - Company Proprietary

