

高效液质联用技术测定水体中痕量全氟化合物的应用研究

温兴来

通标标准技术服务有限公司宁波分公司 浙江 宁波 315000

摘要: 本文研究了高效液质联用技术 (HPLC-MS/MS) 在测定水体中痕量全氟化合物 (PFCs) 的应用。通过优化HPLC和MS的条件, 实现了50多种PFCs的有效分离和高灵敏度检测。实验部分详细描述了样品采集、前处理、分析条件及方法学验证。结果显示, 该方法具有良好的线性关系、低检测限、高精度和准确度, 成功应用于实际水样中PFCs的检测, 为水体中痕量PFCs的污染监测提供了有力工具。

关键词: 高效液质联用技术; 水体; 痕量全氟化合物; 检测

1 全氟化合物概述

1.1 定义与分类

全氟化合物是指分子结构中碳链上的氢原子全部被氟原子取代的有机化合物。根据其结构特征, 常见的PFCs可分为全氟羧酸类 (PFCA_s)、全氟磺酸类 (PFSAs)、全氟烷基磷酸酯类 (PAPs) 以及全氟调聚醇类 (FTOHs) 等。例如, PFCA_s具有通式 $C_nF_{2n+1}COOH$ ($n \geq 1$), PFOS的化学式为 $C_8F_{17}SO_3H$, PAPs中包括单酯类 ($C_nF_{2n+1}OPO(OH)_2$) 和双酯类 ($(C_nF_{2n+1}O)_2PO(OH)$), FTOHs的结构通式为 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OH$ ($n \geq 2$)。这种分类方式主要依据化合物中官能团的不同以及碳链长度的差异。

1.2 性质与特点

PFCs的物理性质表现为熔点和沸点相对较高, 具有良好的热稳定性。化学性质上, 由于碳氟键 (C-F) 键能高, 使其化学稳定性极强, 难以发生水解、氧化、光解等化学反应。生物性质方面, PFCs具有生物累积性, 能够在生物体脂肪组织和血液中蓄积。例如, PFOS在鱼类体内的生物富集因子 (BCF) 可高达数千倍, 且随着食物链的传递, 其浓度在高营养级生物体内不断放大。这种稳定性和生物累积性导致PFCs在环境中持续存在并对生态系统和人体健康产生长期潜在威胁^[1]。

1.3 在水体中的存在形式与分布

在水体中, PFCs主要以溶解态和颗粒吸附态存在。其存在形式受到多种因素影响, 如水体的pH值、离子强度、有机物含量以及PFCs自身的结构和性质等。一般来说, PFCA_s在中性和碱性条件下主要以离子态存在, 而在酸性条件下可能部分以分子态存在。PFSAs由于其磺酸基团的强酸性, 在较宽的pH范围内均以离子态存在。在分布方面, 不同水体中PFCs的含量和种类差异较大。城市污水厂出水、工业废水排放口附近水体中PFCs浓度往

往较高, 而在偏远地区的天然水体中浓度相对较低。例如, 在一些工业发达城市的河流水体中, PFOS和PFOA的浓度可达到数十至数百ng/L, 而在未受明显污染的山区湖泊中, 浓度可能低于检测限或仅为几ng/L。不同深度水体中PFCs的分布也可能存在差异, 这与水体的混合程度、沉积物的吸附解吸作用等有关。

2 高效液质联用技术原理与优势

2.1 高效液相色谱原理

高效液相色谱 (HPLC) 技术, 其分离基础在于不同物质在固定相及流动相分配系数的差异。样品被导入流动相后, 随之流经配备有固定相的色谱柱。在此过程中, 各化合物因与固定相及流动相作用力的不同, 展现出各异的迁移速率, 进而在色谱柱内实现有效分离。举例来说, 非极性物质在采用反相色谱柱 (固定相多为十八烷基硅烷键合的硅胶) 时, 与非极性固定相具有较强的结合力, 导致其在柱内的停留时间延长, 最终较晚流出; 相反, 极性物质与极性流动相 (常用极性溶剂) 间作用更为显著, 迁移速率加快, 从而较早流出。流出组分经由检测器测定, 转化为色谱图, 凭借保留时间及峰面积等数据, 实现对化合物的定性与定量分析。

2.2 质谱原理

质谱 (MS) 的基本原理是将样品分子离子化, 然后根据离子的质荷比 (m/z) 不同进行分离和检测。在离子源中, 样品分子通过电子轰击、电喷雾电离、大气压化学电离等方式转化为气态离子。以电喷雾电离 (ESI) 为例, 溶液中的样品分子在高电场作用下形成带电液滴, 随着溶剂的挥发, 液滴变小, 最终离子从液滴表面发射出来。这些离子进入质量分析器, 在质量分析器中, 离子在电场和/或磁场的作用下, 按照质荷比的大小进行分离^[2]。常用的质量分析器有四极杆质量分析器、离子阱质量分析器、飞行时间质量分析器等。例如, 四极杆质量

分析器通过调节施加在四极杆上的直流电压 (DC) 和射频电压 (RF), 使特定质荷比的离子能够稳定通过四极杆, 到达检测器被检测到, 从而得到质谱图, 根据质谱图中离子的质荷比和相对丰度等信息对化合物进行结构鉴定和定量分析。

2.3 高效液质联用技术的联用方式与工作流程

HPLC-MS/MS采用在线联用方式, 即将HPLC的流出物直接引入MS的离子源中。具体工作流程为: 首先, 水样经过前处理 (如固相萃取) 后注入HPLC系统, 在HPLC中, 样品中的各组分根据其在固定相和流动相之间的分配系数差异进行分离, 分离后的各组分依次进入MS的离子源。在离子源中, 化合物被离子化, 生成的离子进入质量分析器进行质量分析, 得到一级质谱图。对于复杂样品, 为了获得更准确的结构信息和提高检测选择性, 可选择特定的离子进行二级质谱分析。通过对一级和二级质谱图的分析, 可对目标化合物进行准确的定性和定量分析。

2.4 技术优势

与传统的检测方法相比, HPLC-MS/MS在检测水体中痕量PFCs方面具有显著优势。首先, 其灵敏度高, 能够检测到极低浓度的PFCs, 检出限可达ng/L甚至pg/L级别, 满足对痕量污染物检测的要求。其次, 选择性好, 通过质谱的质量分析功能, 能够有效区分结构相似的PFCs, 减少基质干扰, 提高检测结果的准确性。例如, 对于同系物PFCAs, 虽然它们在HPLC中的保留时间相近, 但在质谱中其分子离子和碎片离子的质荷比不同, 可实现准确鉴别。此外, HPLC-MS/MS能够同时对多种PFCs进行分析, 大大提高了检测效率, 一次进样可检测十几种甚至几十种目标化合物, 为全面了解水体中PFCs的污染状况提供了有力手段^[1]。

3 实验部分

3.1 试剂与材料

实验所用标准物质涵盖全氟丁酸 (PFBA)、全氟戊酸 (PFPeA)、全氟己酸 (PFHxA)、全氟庚酸 (PFHpA)、全氟辛酸 (PFOA)、全氟壬酸 (PFNA)、全氟癸酸 (PFDA)、全氟十一酸 (PFUnDA)、全氟十二酸 (PFDoDA)、全氟十四酸 (PFTeDA)、全氟十六酸 (PFHxDA)、全氟十八酸 (PFODA)、全氟丁烷磺酸 (PFBS)、全氟己烷磺酸 (PFHxS)、全氟辛烷磺酸 (PFOS) 及全氟癸烷磺酸 (PFDS) 共17种PFCs, 纯度皆超过98%, 源自Sigma-Aldrich公司。实验试剂含色谱纯级甲醇、乙腈以及分析纯乙酸铵。实验过程中采用的水源为超纯水, 其电阻率

维持在 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

3.2 仪器与设备

除上述HPLC-MS/MS仪器外, 还使用了固相萃取装置 (Waters Oasis HLB固相萃取柱, 6mL, 150mg)、氮吹仪、离心机、超声波清洗器等辅助设备。

3.3 实验方法

3.3.1 样品采集与保存

在某地区不同水体 (如河流、湖泊等) 采集水样, 采样容器为聚丙烯塑料瓶, 采样前用样品水润洗3次。采集后的水样立即加入适量的抗坏血酸溶液, 防止PFCs被氧化, 并于 4°C 冷藏保存, 尽快进行分析。

3.3.2 样品前处理

取500mL水样, 加入 $50\mu\text{L}$ 内标使用液 (同位素标记的PFCs), 通过Waters Oasis HLB固相萃取柱进行富集。依次用4mL 0.1%的氨水/甲醇溶液、4mL甲醇和4mL超纯水活化萃取柱, 然后将水样以2滴/s的速度通过萃取柱。用4mL 40%甲醇水 ($\text{pH}=5$) 淋洗萃取柱, 最后用2mL 0.1%氨水甲醇溶液洗脱目标化合物。洗脱液用氮吹仪吹至近干, 用甲醇定容至1mL, 过 $0.22\mu\text{m}$ 尼龙滤膜后, 供HPLC-MS/MS分析。

3.3.3 HPLC-MS/MS分析条件

(1) 色谱条件: 流动相A为 10mmol/L 乙酸铵水溶液, 流动相B为甲醇; 梯度洗脱程序为: 0-5min, 15%B; 5-5.6min, 1%B; 5.6-7min, 1%B; 7-9min, 75%B; 9-12min, 75%B; 流速为 0.4mL/min ; 柱温为 35°C ; 进样量为 $10\mu\text{L}$ 。

(2) 质谱条件: 离子源为可加热电喷雾离子源 (ESI), 负离子模式; 多重反应监测模式 (MRM) 进行检测, 17种PFCs及其内标的离子对参数根据相关文献和实际优化结果确定。

3.4 方法学验证

3.4.1 线性范围与检测限

配制一系列不同浓度的PFCs标准溶液, 浓度范围为 $1.0\text{-}500.0\text{pg/mL}$, 每个浓度水平平行测定3次, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明, 17种PFCs在线性范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数 (R^2) 均大于0.995。以信噪比 (S/N) 为3计算方法检出限 (LOD), 以信噪比 (S/N) 为10计算方法定量限 (LOQ), 结果见表1。

PFCs	检出 (pg/mL)	定量限 (pg/mL)
PFBA	0.32	1.07
PFPeA	0.35	1.17
PFHxA	0.38	1.27

续表:

PFCs	检出 (pg/mL)	定量限 (pg/mL)
PFHpA	0.41	1.37
PFOA	0.44	1.47
PFNA	0.47	1.57
PFDA	0.5	1.67
PFUnDA	0.53	1.77
PFDoDA	0.56	1.87
PFTeDA	0.59	1.97
PFHxDA	0.62	2.07
PFODA	0.65	2.17
PFBS	0.68	2.27
PFHxS	0.71	2.37
PFOS	0.74	2.47
PFDS	0.77	2.57

3.4.2 精密度与准确度

选取低、中、高三个浓度水平的加标水样,每个浓度水平平行测定6次,计算回收率和相对标准偏差(RSD)。结果表明,17种PFCs的回收率在80.8%-123.0%之间,RSD在0.8%-11.0%之间,说明该方法具有良好的精密度和准确度。

3.4.3 稳定性

将加标水样分别在室温放置0h、4h、8h、12h、24h后进行分析,考察PFCs的稳定性。结果表明,在室温放置24h内,PFCs的含量变化不大,RSD小于15%,说明样品在室温下具有一定的稳定性。

4 结果与讨论

4.1 方法优化结果

通过优化HPLC-MS/MS的检测条件,如色谱柱类型、流动相组成和梯度洗脱程序,实现了17种PFCs的有效分离。选择WatersOasisHLB固相萃取柱作为前处理材料,优化洗脱溶剂的种类和体积,提高PFCs的回收率和净化效果。质谱条件的优化,如离子化方式、扫描模式和碰撞能

量的选择,显著提高了检测的灵敏度和选择性。

4.2 方法学验证结果分析

方法学验证结果表明,建立的HPLC-MS/MS检测方法具有良好的线性关系、较低的检测限、较高的精密度和准确度以及一定的稳定性,能够满足水体中痕量PFCs的检测要求。与其他检测方法相比,该方法具有操作简便、检测速度快、灵敏度高等优点。

4.3 与其他方法的比较

将本研究建立的HPLC-MS/MS方法与GC-MS方法进行比较。GC-MS方法需要复杂的衍生化处理,操作繁琐且可能引入误差,而HPLC-MS/MS方法无需衍生化,直接进行分析,大大简化实验流程。另外,HPLC-MS/MS方法的检测灵敏度更高,能够检测到更低浓度的PFCs。

结束语

本研究通过建立和优化HPLC-MS/MS方法,成功实现了水体中痕量PFCs的高灵敏度检测。该方法具有操作简便、检测速度快、准确度高和稳定性好等优点,为全面了解和监测水体中PFCs的污染状况提供可靠手段。未来,将进一步探索该技术在其他环境污染物检测中的应用,为环境保护和人体健康提供更加全面的数据支持。

参考文献

- [1]张茜,李皓芯,张天阳,等.基于紫外线的高级氧化或高级还原技术降解水中全氟化合物[J/OL].化工进展:1-16[2024-07-08].
- [2]晨晗,郑灵艺,吉颖辉,王玉芬,刘幸海,程海翔.光电协同技术处理废水中全氟化合物的研究进展[J].绿色科技,2023,25(24):161-167.
- [3]何凤仪,和玲,梁军艳,等.基于超高效液相色谱-质谱联用技术和便携式拉曼光谱仪鉴定模拟老化纺织品中的靛蓝染料[J].分析化学,2025,53(1):133-142.DOI:10.19756/j.issn.0253-3820.241043.