

液相色谱-串联质谱法对工业生产废水中全氟丁基磺酸钾含量的测定

李 娴

(南平市产品质量检验所, 福建 南平 353000)

摘 要:本研究建立了一种基于液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)测定工业生产废水中全氟丁基磺酸钾(PFBS-K)的分析方法。通过对前处理条件、色谱分离参数及质谱检测条件进行系统优化,选择弱阴离子交换(WAX)固相萃取柱,在pH 6.5~7.5范围内对样品进行富集与净化,于电喷雾负离子模式,多反应监测中进行检测。方法在0.3~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好($R^2 > 0.998$),检出限为0.5 ng/L,定量限为1.5 ng/L,加标回收率为93.6%~101.8%,相对标准偏差小于4%。实际水样检测表明,该方法适用于工业废水中痕量PFBS-K的准确测定,为环境监测与风险评估提供了可靠的技术支持。

关键词:液相色谱-串联质谱法;全氟丁基磺酸钾;生产废水;固相萃取

中图分类号:O657.6 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2026)02-0057-06

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.02.11

Determination of Potassium Perfluorobutanesulfonate in Industrial Wastewater by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

Li Xian

(Nanping Institute of Product Quality Inspection, Nanping, Fujian 353000, China)

Abstract: This study established an analytical method for determining potassium perfluorobutane sulfonate (PFBS-K) in industrial wastewater based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). Through systematic optimization of pretreatment conditions, chromatographic separation parameters, and mass spectrometry detection conditions, a weak anion exchange (WAX) solid-phase extraction column was selected. The samples were enriched and purified within a pH range of 6.5-7.5, and detected in negative electrospray ionization mode with multiple reaction monitoring. The method exhibited good linearity ($R^2 > 0.998$) within the concentration range of 0.3-50 $\mu\text{g/L}$, with a detection limit of 0.5 ng/L and a quantification limit of 1.5 ng/L. The spiked recovery rate was 93.6%-101.8%, and the relative standard deviation was less than 4%. Practical water sample testing demonstrated that this method is suitable for accurate determination of trace PFBS-K in industrial wastewater, providing reliable technical support for environmental monitoring and risk assessment.

Key words: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; potassium perfluorobutanesulfonate; production wastewater; solid-phase extraction

前言

全氟丁基磺酸钾(PFBS-K)作为全氟烷基化合物(PFAS)家族中的短链代表,其不仅完整保留了含氟化合物所特有的高表面活性、化学稳定性、热稳

定性以及优良的憎水憎油性等一般性质^[1]。更为关键的是,由于其分子结构中氟碳链长度显著缩短,使得PFBS-K在生物体中的富集能力大幅下降,进而表现出毒性更低、在环境中的残留与迁移风险更小的显著优势。凭借其独特的优势,PFBS-K被

收稿日期:2026-02-01

作者简介:李娴(1988—),女,硕士研究生/工程师,主要从事食品、化工检验工作。Email:376269609@qq.com

广泛应用于消防泡沫制备、纺织品表面处理剂以及电子电镀等多个行业领域^[2]。

然而,随着PFBS-K应用规模不断扩大,导致其在环境水体中的检出频率不断攀升。PFBS-K虽相较长链全氟烷基化合物毒性更低,但仍具有显著的环境持久性、生物累积性,以及潜在的生态毒性,即便是低浓度的存在,也可能对水生生物和人类健康造成不容忽视的威胁^[3]。

生产废水作为PFBS-K进入自然环境的重要途径之一^[4-5]。由于生产废水的基质复杂多样,且目标物PFBS-K的含量通常较低,因此检测难度较大。目前全氟化合物的分析检测方法有气相色谱-串联质谱法^[6],氧弹燃烧-离子色谱法和在线燃烧-离子色谱法^[7]等。气相色谱-串联质谱法分析时通常需衍生化,衍生化步骤繁琐且易受基质效应的干扰^[8]。而离子色谱法前处理耗时,准确度和灵敏度较低,难以适应复杂基质的工业生产废水的检测。本研究采用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)对工业生产废水中的PFBS-K进行检测,通过优化实验条件有效消除了工业废水中复杂基质的干扰,该方法具有高效分离能力,高灵敏度及高选择性,可为生产废水中PFBS-K的准确检测提供坚实可靠的技术支持。

1 实验部分

表1 流动相梯度洗脱程序

时间/min	0~0.80	0.80~1.00	1.00~2.00	2.00~2.50	2.50~3.00	3.00~3.50	3.50~4.50
流动相体积分数/%	A 90	90~50	50	50~10	10	10~90	90
	B 10	10~50	50	50~90	90	90~10	10

1.2.2 质谱条件

离子源:电喷雾离子源;负离子扫描;多重反应监测模式(MRM);雾化气压力:35 psi;鞘气温度350 °C;鞘气流速:11 L/min;喷雾电压:3500 V;其他质谱条件见表2。

1.2.3 标准溶液制备

全氟丁基磺酸钾标准储备液(100 mg/L):称取

1.1 主要仪器与试剂

超高效液相色谱质谱联用仪:1290-6460型,Agilent Technologies。配备高效液相色谱柱(SB-C18、1.8 μm、2.1×50 mm)。

电子天平:Toledo XS105DU型,Mettler。

超纯水系统:PURELAB Classic型,violia。

固相萃取装置:AS-SPE24G型,艾析。

氮吹浓缩装置:M32型,LabTech。

乙腈、甲酸、甲醇、乙酸铵均为色谱纯,默克公司。

全氟丁基磺酸钾标准品(CAS:29420-49-3):纯度≥99.0%,天津阿尔塔科技有限公司。

WAX固相萃取小柱:150 mg/6 mL,爱逗生物科技有限公司。

HLB固相萃取小柱:150 mg/6 mL,比克曼生物科技有限公司。

C₁₈固相萃取小柱:150 mg/6 mL,比克曼生物科技有限公司。

水相0.22 μm微孔滤膜,比克曼生物科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

色谱条件:SB-C18色谱柱(1.8 μm、2.1×50 mm);样品进样量:5 μL,色谱柱柱温:40 °C;

流动相:流动相A为水,流动相B为甲醇;流速:0.3 mL/min;梯度洗脱程序见下表:

0.01 g全氟丁基磺酸钾标准品(精确至0.000 1 g),用甲醇定容至100 mL,于4 °C下冷藏保存。

全氟丁基磺酸钾标准中间液(1.0 mg/L):准确吸取全氟丁基磺酸钾标准储备液(100 mg/L)1.0 mL用甲醇定容至100 mL,摇匀。

全氟丁基磺酸钾标准使用液:分别吸取上述全氟丁基磺酸钾标准中间液(1.0 mg/L)相应体积用

表2 全氟丁基磺酸钾(PFBS-K)质谱参数^[9]

化合物名称	质荷比(母离子)	质荷比(子离子)	保留时间/min	碎裂电压/V	碰撞池能量/eV	干燥气温度/°C	干燥气流速/(L/min)
全氟丁基磺酸钾	299.0	80.0(定量)	1.901	130	25	320	6
	299.0	99.0		130	35		

基质空白配制成浓度为0.5、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液。

1.2.4 样品处理

(1) 样品采集

使用聚丙烯塑料瓶采集工业生产废水样品,避免使用含氟塑料容器。样品采集后于4℃冷藏保存。

(2) 样品前处理

采用固相萃取作为样品的前处理方法。选用弱阴离子交换柱(WAX柱)作为样品的固相萃取柱,对样品进行浓缩净化分离。所有水样经过滤后进行固相萃取。

净化:依次用5 mL 1%氨水-甲醇溶液、5 mL甲醇和5 mL超纯水活化WAX小柱,流速约为2 mL/min。

上样:取200 mL水样,用氢氧化钠(0.01 mol/L)和盐酸(0.01 mol/L)将水样PH调节至6.5~7.5,以6~12 mL/min流速通过活化后的WAX小柱。

淋洗:用5 mL 25 mmol/L乙酸铵水溶液淋洗小柱,随后抽干小柱。

洗脱:依次用5 mL 1%氨水-甲醇溶液、5 mL甲醇溶液洗脱目标物,收集全部洗脱液。

浓缩:将洗脱液在45℃水浴条件下氮吹至近干,用1.0 mL甲醇-水溶液(体积比为1:1)复溶,过0.22 μm 微孔滤膜,供液相色谱-质谱/质谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

全氟丁基磺酸为酸性物质,易电离失去质子生成 $\text{C}_4\text{F}_9\text{-SO}_3^-$,因此采用电喷雾电离源负离子模式(ESI⁻)。

2.2 固相萃取柱的选择

实验考察了 C_{18} 、HLB和WAX固相萃取柱对空白加标水样中全氟丁基磺酸钾的回收率的影响。

研究对比了三种固相萃取柱的萃取效果,结果见图1,选用WAX固相萃取柱时,全氟丁基磺酸钾的回收率高于HLB固相萃取柱和 C_{18} 固相萃取柱。表明WAX固相萃取柱具有更好的萃取效果。这可能是由于全氟丁基磺酸钾在化学分类上隶属于短链的全氟烷基化合物(PFAS)家族。通常而言,短链PFAS相较于长链同类物,具有更强的酸性。且全氟丁基磺酸钾分子结构中含有强极性的磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$),这一官能团的存在进一步增强了该化合物

的酸性特质,使其在水溶液中更容易解离出氢离子,从而以带负电荷的阴离子形式存在。

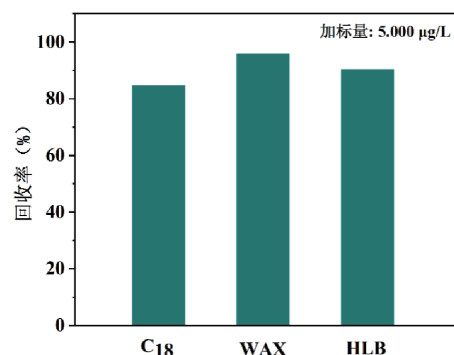


图1 不同固相萃取柱对废水中全氟丁基磺酸钾回收率的影响

WAX固相萃取柱的固定相表面键合有带正电荷的功能基团,能够与溶液中带负电荷的离子通过静电吸引力发生离子交换作用。由于全氟丁基磺酸钾在实验条件下主要以阴离子形态存在,其与WAX柱固定相上的正电荷离子之间能够形成强烈的离子键相互作用^[10]。这种特异性的离子交换机制使得全氟丁基磺酸钾能够更牢固地吸附在WAX固相萃取柱的固定相上,有效减少了目标物在固相萃取过程中的流失。相比之下,HLB固相萃取柱主要依靠疏水相互作用和极性相互作用进行吸附,而 C_{18} 固相萃取柱则主要依赖疏水相互作用,这两种作用机制对于带有强负电荷且极性较强的全氟丁基磺酸钾阴离子的吸附能力均弱于WAX柱的离子交换作用。因此,全氟丁基磺酸钾在WAX固相萃取柱上能够获得更高的富集效率,最终表现为更高的回收率。因此本试验选择WAX柱作为固相萃取柱。

2.3 洗脱液的选择

甲醇是固相萃取最常用的洗脱液,本研究以空白加标样为研究对象,分别以5 mL甲醇+5 mL甲醇、5 mL含2%甲酸的甲醇溶液+5 mL甲醇、5 mL含1%氨水的甲醇溶液+5 mL甲醇为洗脱液,考察了上述洗脱液对全氟丁基磺酸钾回收率的影响,结果见图2。

由图2可知,当选用5 mL含1%氨水的甲醇溶液+5 mL甲醇为洗脱液时,全氟丁基磺酸钾的回收率最高。这可能是由于在甲醇洗脱液中加入氨水,会破坏全氟丁基磺酸和WAX柱填料之间的强离子交换作用,使全氟丁基磺酸得以顺利洗脱,从而取得良好的洗脱效果。因此,本研究最终采用5 mL含1%氨水的甲醇溶液+5 mL甲醇为洗脱液。

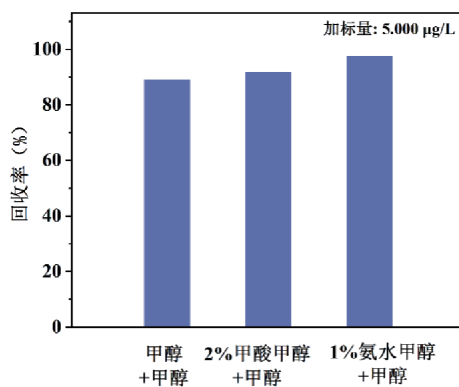


图2 不同洗脱液对废水中全氟丁基磺酸钾回收率的影响

2.4 样品溶液pH的优化

在WAX固相萃取柱的应用过程中,样品pH值是影响萃取效果的关键因素。其核心作用机制在于:pH值直接调控目标化合物与萃取柱官能团的带电状态,进而决定两者间相互作用的强度与性质,最终成为实现目标物有效保留和样品纯化的决定性条件。为优化萃取效率,本研究系统考察了样品pH值在4.5~5.5、6.5~7.5及8.5~9.5三个区间内,WAX柱对全氟丁基磺酸的固相萃取回收率(结果如图3所示)。实验结果表明,当样品pH值处于6.5~7.5范围时,全氟丁基磺酸的固相萃取回收率达到最高。因此,本试验最终确定样品溶液的最适pH值范围为6.5~7.5。

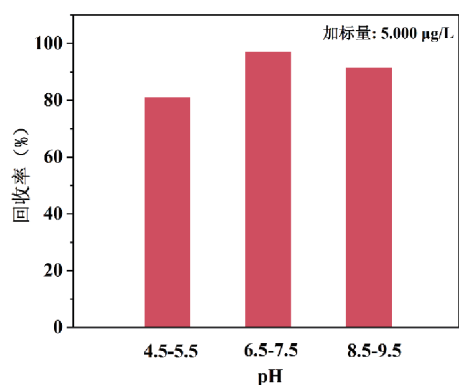


图3 不同pH值对废水中全氟丁基磺酸钾回收率的影响

2.5 基质效应的影响

在测定过程中,样品中其他物质会干扰目标物的离子化过程,造成离子化抑制或增强,从而产生基质效应。为避免工业废水中非目标物对检测全氟丁基磺酸钾时产生干扰,采用标准加入法分析全氟丁基磺酸钾在甲醇-水溶液(体积比为1:1)和不

含目标物的工业废水中的基质效应($ME=B/A \times 100\%$, B 为工业废水基质中目标物质谱响应值, A 为甲醇水溶液中目标物质谱响应值)^[11]。

将不含有目标分析物的工业废水样品按照1.2.4(2)的步骤进行前处理,得到的样品溶液氮吹干后加入30 μ L的全氟丁基磺酸钾标准溶液(1.0 mg/L),用甲醇-水溶液(体积比为1:1)定容到1 mL,过0.22 μ m微孔滤膜后,上机检测。再采用甲醇-水溶液(体积比为1:1)配制1 mL 30 μ g/L的全氟丁基磺酸钾标准溶液进样至LC-MS/MS中检测。计算基质吹干后加标得到的峰面积与标准溶液直接进样的峰面积之比,以此来描述基质效应。

实验结果经计算可得,工业废水对全氟丁基磺酸钾的基质效应 ME 值为65.8%,表明工业废水基质对所分析的全氟丁基磺酸钾存在着明显的基质抑制作用,推测可能是因为工业废水中杂质离子种类丰富,从而影响目标物的离子化,最终影响目标物在WAX柱的吸附。因此,为消除基质效应的影响,实际检测中均采用基质配制的标准溶液系列绘制标准曲线。

2.6 标准曲线与检出限

采用空白基质配制不同浓度的标准工作溶液进行检测分析。以目标组分峰面积为纵坐标、标准物质浓度为横坐标绘制标准曲线。图4结果显示,全氟丁基磺酸钾(PFBS-K)在0.3~50 μ g/L范围的线性回归方程为 $Y=637.04X+6953.8$,范围内线性关系良好($R^2>0.998$)。根据信噪比 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 时所对应的PFBS-K质量浓度分别确定方法的检出限与定量限(详见表3)。结果显示,此方法检测全氟丁基磺酸钾的准确度高、灵敏度好。其总离子流图和质谱图见图5和图6。

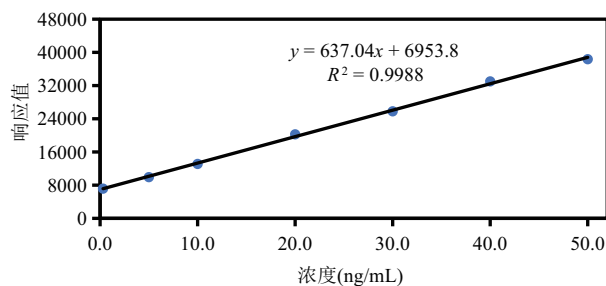


图4 全氟丁基磺酸钾(PFBS-K)标准曲线图

2.7 方法的准确度和精密度

方法的准确度与精密度通过加标回收实验进行评估。结果表明(表4),在三个加标水平下,

表3 方法的线性回归方程、相关系数、检出限及定量限

化合物名称	线性回归方程	相关系数(R^2)	检出限/(ng/L)	定量限/(ng/L)
全氟丁基磺酸钾	$Y=637.0X+6953.8$	0.998 8	0.5	1.5

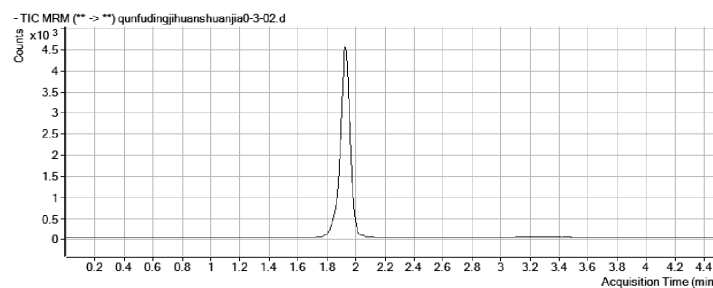


图5 全氟丁基磺酸钾(PFBS-K)总离子流图

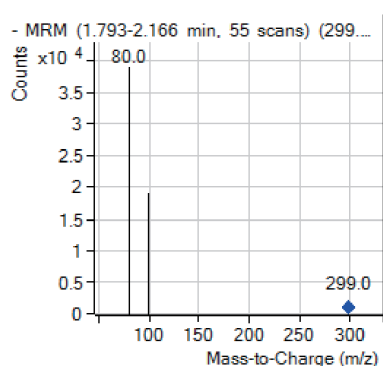


图6 全氟丁基磺酸钾(PFBS-K)质谱图

表4 回收率及精密度测定结果($n=6$)

名称	加标量/ ($\mu\text{g/L}$)	回收量/ ($\mu\text{g/L}$)	回收率/%	RSD/%
样品1	0.500	0.468	93.6	3.7
	0.500	0.476	95.2	
	0.500	0.509	101.8	
	0.500	0.504	100.8	
	0.500	0.482	96.4	
	0.500	0.469	93.8	
样品2	5.000	4.721	94.4	2.7
	5.000	4.914	98.3	
	5.000	5.014	100.3	
	5.000	4.802	96.0	
	5.000	4.863	97.3	
	5.000	5.074	101.5	
样品3	50.000	49.236	98.5	2.1
	50.000	46.984	94.0	
	50.000	49.341	98.7	
	50.000	47.276	94.6	
	50.000	47.697	95.4	
	50.000	48.159	96.3	

PFBS-K的回收率为93.6%~101.8%,六次平行测定的RSD为2.1%~3.7%,表明该方法具有良好的重现性与准确性。

2.8 样品检测

应用本方法对某化工园区污水处理厂的进出水样品进行检测,旨在评估PFBS-K的去除效率。检测结果如下表所示。

表5 某化工园区污水处理厂的进出水样品中PFBS-K含量

采样点位	检测结果/($\mu\text{g/L}$)	加标回收率/%
进水	16.31	94.3
出水	1.27	97.6

检测数据表明,进水样品中PFBS-K浓度为16.31 $\mu\text{g/L}$,而出水样品中浓度降至1.27 $\mu\text{g/L}$,去除效率高达92.2%,这显示现有污水处理工艺对PFBS-K具备显著的去除效能。不过,出水仍存在微量PFBS-K残留,可能对生态环境构成潜在威胁,因此需进一步强化深度处理工艺。

3 结论

本研究建立了液相色谱-串联质谱法测定工业废水中全氟丁基磺酸钾的分析方法。方法采用固相萃取技术进行样品前处理,有效富集目标物并减少基质干扰;通过优化色谱分离条件、质谱参数和固相萃取条件,实现了PFBS-K的准确定量检测。方法验证结果表明,本方法具有灵敏度高(LOD为0.5 ng/L)、准确度好(回收率93.6%~101.8%)、重复性佳(RSD<4%)、富集倍数高等优点,适用于工业废水中痕量全氟丁基磺酸钾的日常检测,为环境监

测部门提供了可靠的技术手段。

参考文献

- [1] 钱佳浩,朱清禾,万江,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中18种全氟和多氟烷基化合物[J].分析测试学报,2022,41(03):319-326.
- [2] 王懿,孔德洋,单正军,等.超高效液相色谱串联质谱法对水体中全氟化合物的测定[J].安全与环境学报,2011,11(06):88-92.
- [3] 程静,梁光愉,冯雯凤,等.水环境中短链全氟及多氟烷基化合物污染水平及其处理技术研究进展[J].环境化学,2024,43(12):4022-4043.
- [4] 温馨,吕佳,王园媛,等.常规处理工艺对饮用水中全氟化合物的去除效果研究[J].环境卫生学杂志,2022,12(07):526-532.
- [5] 赵辰晨,陈勇,侯晓玲,等.在线固相萃取-液相色谱-串

- 联质谱法直接测定水中15种全氟烷基化合物[J].中国环境监测,2024,40(02):185-197.
- [6] 王春兰,张海焯,朱丽,等.气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定纺织品中11种挥发性全氟化合物前体物[J].色谱,2021,39(11):1239-1246.
- [7] 黄宗雄.纺织行业全氟和多氟烷基化合物(PFAS)的检测方法研究及未来展望[J].中国纤检,2026,(02):81-85.
- [8] 和肖祯,崔立莉,李瑞涛.全氟和多氟烷基化合物(PFAS)检测与去除技术研究进展[J].当代化工研究,2026,(04):51-53.
- [9] 洪晓峰.基于UPLC-MS/MS的化工产品中全氟丁基磺酸钾测定[J].西部皮革,2025,47(17):12-14.
- [10] 王超,吕怡兵,陈海君,等.固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时测定水中14种短链和长链全氟化合物[J].色谱,2014,32(09):919-925.
- [11] 胡蕊,张培英.高效液相色谱-串联质谱法在污水农药残留分析中的应用[J].实验室检测,2025,3(12):35-37.

(上接第56页)

$r=n-1=9$, $t=-0.78$, $P=0.46$,由表查得 $t_{(0.05,9)}=2.262$,样品5和样品6 t 值均小于 $t_{(0.05,9)}$, $P>0.05$,表明两种方法的测定结果无显著性差异。

3 结论

(1)水中氯离子的存在对酸性高锰酸盐指数测定值的影响较明显,随着水中氯离子质量浓度的增加,酸性高锰酸盐指数测定值增大,当氯离子浓度 $\leq 3\ 000\ \text{mg/L}$,在本实验条件下,氯离子质量浓度与其 COD_{Mn} 贡献值呈现显著的线性关系,氯离子质量浓度与其 COD_{Mn} 贡献值可绘制 $\text{Cl}-\text{COD}_{\text{Cl}}$ 工作曲线,可用于高氯离子的地表水断面的氯离子校正。

(2)通过实验与计算表明,氯离子校正法的检出限为 $0.2\ \text{mg/L}$,标准样品相对标准偏差为 $1.2\%\sim 1.4\%$,实际水样相对标准偏差为 $0.63\%\sim 0.95\%$,标准样品相对误差为 $4.0\%\sim 5.6\%$ 。经 t 检验法,氯离子校正法和碱性法结果无显著性差异,氯离子校正法检出限较低、有较好的精密度和较高的正确度,去除氯离子干扰效果好,为高氯地表水的高锰酸盐指数测定提供一种新的检测方法。

参考文献

- [1] 刘红霞,朱雅兰,李琼.高锰酸盐指数测定方法研究进展[J].环境科学与管理,2018,43(5):123-126.
- [2] 李兰芳,葛茂中,刘慧,等.准确测定高锰酸盐指数的条件因素分析[J].工业水处理,2020,40(3):07-110.
- [3] 张见昕.氯离子对地表水中高锰酸盐指数测定的影响研究[J].科学与信息化,2021(18):2.S
- [4] 郭艳艳.氯离子质量浓度与高锰酸盐指数的相关关系[J].中国科技期刊数据库工业A,2021(8):2.
- [5] 邵东辉.含氯水样中高锰酸盐指数的两种测定方法分析[J].环境与发展,2024(2):43-48.
- [6] 李静,王琳,郭晶晶,等.碱性消解法测定水体中高锰酸盐指数并探究氯离子对其影响机理[J].理化检验-化学分册,2017,53(9):1036-1040.
- [7] 姜燕,张咏.入海河口高氯水质高锰酸盐指数测定方法探讨[J].环境监测管理与技术,2017,29(4):51-53.
- [8] 林熙戎,赵羽,叶属峰,等.关于 COD_{Mn} 两种方法的相关性研究[J].化学试剂,2016,38(07):653-657.
- [9] 陈丽,王静,李红.高氯地表水高锰酸盐指数碱性法测定干扰及改进[J].环境科学与技术,2019,42(S2):234-237.
- [10] 杨志群.水中高锰酸盐指数测定的不确定度评定[J].中国检验检测,2021,29(3):34-48.