

Nutech 罐采样/大气预浓缩系统在固定污染源废气挥发性 PFAS 监测中的应用

优泰（湖南）环保科技有限责任公司 长沙 410205

摘要：PFAS 由于其不可降解性及生物毒性，越来越受到人们的关注。土壤和水体中 PFAS 的检测已有成熟可靠的分析方法，而用于识别和量化固定污染源废气挥发性 PFAS 或挥发性氟化化合物（VFCs）的测量方法有限。Nutech 在完成预浓缩仪升级改造后，开发了固定污染源废气中 30 种挥发性 PFAS 的应用方法——罐采样-预浓缩气相色谱质谱联用法。方法数据结果显示：30 种挥发性 PFAS 平均相对响应因子的相对标准偏差均低于 30%，方法检出限低于 0.01nmol/mol，方法空白均低于方法检出限，1.0nmol/mol 空白加标样品的回收率在 70%-130% 之间，实验室内分析平行的相对偏差在 ±10% 以内。

关键词：挥发性 PFAS，预浓缩，Nutech，OTM-50

背景介绍

全氟和多氟烷基物质(PFAS)是一类广泛应用于各种工业和商业产品中的人工化合物，是高度氟化的脂族化合物，至少包含一个完全氟化的碳原子。PFAS 的一端具有疏水性的全氟化烷基，另一端具有亲水性的官能团，末端官能团包括羧酸盐、磺酰胺、磷酸盐、硫酸盐醇类。PFAS 具有高强度的碳-氟(C-F)键，其在热力学和化学上都很稳定，对生物代谢、光解、水解和其他形式的化学降解和分解有很强的抵抗力。由于其独特的物理化学和生物特性，如稳定性、耐污性、耐水性和耐脂性，被广泛应用于日常生活中，如防护涂层、餐具、食品包装、灭火泡沫、油漆、不粘锅、油墨和个人护理产品。这些广泛的应用和 PFAS 化学物质的不可降解性导致了环境中的新型污染物问题。

目前全球市场上的 PFAS 约有 5000 种，其中大多数是未知(PFAS 前体)，并且没有标准化的分析方法来分析这些对人类健康和环境构成极大威胁的化合物。在专业实验室中，水和土壤中的 PFAS 分析大都使用液相色谱-质谱的方法，但对使用气相色谱-质谱（GCMS）法分析固定污染源废气中的挥发性至半挥发性

技术联系人：韩根友（19848069815）

PFAS 却鲜有报导。2022 年，Nutech 受美国环保署（EPA）委托开发一种预浓缩/气相色谱质谱分析方法用于固定污染源废气中三十种挥发性 PFAS 化合物的预处理、分离和检测。Nutech 在接到任务后，基于以往的研发经验，识别出该分析方法的两大难点：一是待分析的三十种挥发性 PFAS 中有沸点极低的四氟化碳，易穿透难捕集聚焦；二是固定污染源废气中可能含有高浓度的 CO₂ 气体（某些废气样品中可达约 12%，加压稀释后仍有约 4%），影响低沸点挥发性 PFAS（六氟乙烷等化合物）的分离与检测。Nutech 经过反复的摸索，成功地开发出固定污染源废气中挥发性 PFAS 的分析方法，数据获得美国环保署（EPA）的认可。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

Nutech8910F 预浓缩仪、Nutech 除水除 CO₂ 模块、Nutech2208 高精度稀释仪、Nutech2104 自动清罐仪、Nutech 采样罐（Nutech Instruments Inc., USA）。

安捷伦气相色谱质谱联用仪（8890/5977B，Agilent Technologies, USA）。

Nafion 管：1.8m×2（Perma Pure, USA）。

色谱柱：GASPRO 色谱柱，60m*0.32mm*1.4um（Agilent Technologies, USA）。



苏玛罐采样

除水除 CO₂ 模块

预浓缩仪

GCMS 定性定量

图 1 固定污染源废气中挥发性 PFAS 监测分析系统

PFAS 标准气体：30 种 PFAS 标准气体，200nmol/mol，其中四氟化碳的浓度为 2000 nmol/mol，由美国 EPA 提供。

PFAS 标准使用气体：200 nmol/mol 的标气逐级稀释至 2.5 nmol/mol（四氟化碳 25nmol/mol）和 0.25 nmol/mol（四氟化碳 2.5nmol/mol）的标准使用气体，同时加入 CO₂ 和水，最终标准使用气的相对湿度为 50%，CO₂ 含量 4%。

内标及替代物：1.0μmol/mol，氯苯-d₅（内标）、溴氯甲烷、1,4-二氟苯、4-溴氟苯（Linde SPECTRA Environmental Gases, USA）

CO2 标气：20%。

高纯氮气：来自于杜瓦罐的氮气，99.999%。

高纯氦气：钢瓶氦气，99.999%。

水：无目标化合物的蒸馏水。

1.2 实验条件

除水除 CO2 模块：Nafion 管温度为 35°C，阀箱温度为 50°C，传输线温度为 80°C。

1.2.1 前 8 种 PFAS 的实验条件

预浓缩：Trap1 冷冻温度-165°C，吹扫流量 100mL/min，吹扫时间 120s，预热温度 20°C，预热时间 10s，解析温度 225°C，解析 90s；Focus1 冷冻温度-196°C，冷冻稳定时间 60s，闪蒸时间 20s；进样流量 80mL/min。

GC 参数：初始柱流量 0.75mL/min，保持 0.1min，以 5 mL/min 升至 1.5 mL/min 保持至结束；升温程序为初始温度 35°C，保持 8min，以 5°C/min 升至 70°C，再以 20°C/min 升至 230°C。

MS 参数：EI 源温度 230°C，MS 接口温度 250°C，单 SIM 模式，每个目标组分选择 1 个定量离子及 1-2 个定性离子（表 1）。

1.2.2 后 22 种 PFAS 的实验条件

预浓缩：Trap1 冷冻温度-53°C，吹扫流量 120mL/min，吹扫时间 1200s，预热温度 20°C，预热时间 10s，解析温度 228°C，解析时间 30s；Focus2 冷冻温度-170°C，冷冻稳定时间 30s，闪蒸时间 20s；进样流量 80mL/min。

GC 参数：恒流流量 1.5mL/min；程序升温为初始温度 35°C，保持 8min，以 5°C/min 升至 220°C，再以 15°C/min 升至 235°C保持 4min。

MS 参数：EI 源温度 230°C，MS 接口温度 250°C，单 SIM 模式，每个目标组分选择 1 个定量离子及 1-2 个定性离子（表 1）。

表 1 30 挥发性种 PFAS 目标化合物

序号	组分名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子	定性离子	定量方法
1	四氟化碳	Tetrafluoromethane	75-73-0	3.47	69	50	外标法
2	六氟乙烷	Hexafluoroethane	76-16-4	5.00	69	119	外标法
3	三氟一氯甲烷	Chlorotrifluoromethane	75-72-9	5.75	69	85	外标法

技术联系人：韩根友（19848069815）

4	四氟乙烯	Tetrafluoroethene	116-14-3	6.01	81	50/100	外标法
5	三氟甲烷	Fluoroform	75-46-7	6.72	51	69	外标法
6	八氟丙烷	Perfluoropropane	76-19-7	11.90	69	169	外标法
7	二氟甲烷	Difluoromethane	75-10-5	12.58	51	33/52	外标法
8	氟甲烷	Methyl fluoride	593-53-3	13.70	34	33	外标法
9	五氟乙烷	Pentafluoroethane	354-33-6	15.71	51	69/101	内标法
10	三氟乙烷	1,1,1-Trifluoroethane	420-46-2	16.22	65	69	内标法
11	六氟丙烯	Hexafluoropropene	116-15-4	16.35	131	100/150	内标法
12	六氟环氧丙烷	Hexafluoropropene Oxide	428-59-1	16.71	69	81/100	内标法
13	二氟一氯甲烷	Difluorochloromethane	75-45-6	17.01	51	67	内标法
14	八氟环丁烷	Octafluorocyclobutane	115-25-3	19.82	74	101/132	内标法
15	全氟丁烷	Decafluorobutane	355-25-9	19.84	169	219	内标法
16	四氟乙烷	Norflurane	811-97-2	20.44	83	51/33	内标法
17	七氟丙烷	1H-Heptafluoropropane	2252-84-8	22.87	69	51/100	内标法
18	全氟戊烷	Dodecafluoropentane	678-26-2	25.82	69	119/169	内标法
19	一氟三氯甲烷	Trichloromonofluoromethane	75-69-4	26.26	101	103/105	内标法
20	八氟环戊烯	Octafluorocyclopentene	559-40-0	27.50	93	143/162	内标法
21	九氟丁烷	1H-Nonafluorobutane	375-17-7	28.66	51	69/119	内标法
22	全氟己烷	Tetradecafluorohexane	355-42-0	30.69	69	119/169	内标法
23	十一氟戊烷	1H-Perfluoropentane	375-61-1	33.43	51	69/101	内标法
		Heptafluoropropyl					
24	七氟丙基四氟乙醚	1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether (E1)	3330-15-2	33.71	101	51/69	内标法
25	全氟庚烷	Hexadecafluoroheptane	335-57-9	34.92	69	119/131	内标法
26	十三氟己烷	1H-Perfluorohexane	355-37-3	37.65	51	69/101	内标法
27	全氟辛烷	Perfluorooctane	307-34-6	38.67	69	119/131	内标法
28	十五氟庚烷	1H-Perfluoroheptane	375-83-7	41.36	51	69/101	内标法
29	2H-全氟-5-甲基 -3,6-二恶烷酮	2H-Pefluoro-5-methyl-3,6 -dioxanonane (E2)	3330-14-1	44.34	169	69/101	内标法

1.2.3 定性定量

每个目标化合物，通过校准曲线多次进样建立保留时间窗口，保留时间窗口为 ± 3 倍的保留时间标准偏差，样品中目标化合物的保留时间应在保留时间窗口内。目标化合物的定量离子和辅助离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图中应至少有 1 个辅助离子相对丰度与标准质谱图中相对丰度的相对偏差在 $\pm 30\%$ 以内。采用平均相对响应因子进行定量，前 8 种挥发性 PFAS 组分采用外标法，校准曲线至少包含 7 个线性点，响应因子 RF 的 RSD 应小于等于 30%；后 22 种挥发性 PFAS 组分以氯苯-d5 作为内标，采用内标法，校准曲线至少包含 7 个线性点，相对响应因子 RRF 的 RSD 应小于等于 30%。

2 测试结果

2.1 总离子流图

一个样品分两次进样完成分析，第一次进样分析前八种 PFAS（图 2a），第二次进样分析后 22 种 PFAS（图 2b）。30 种挥发性 PFAS 化合物的峰型良好，分离清晰。

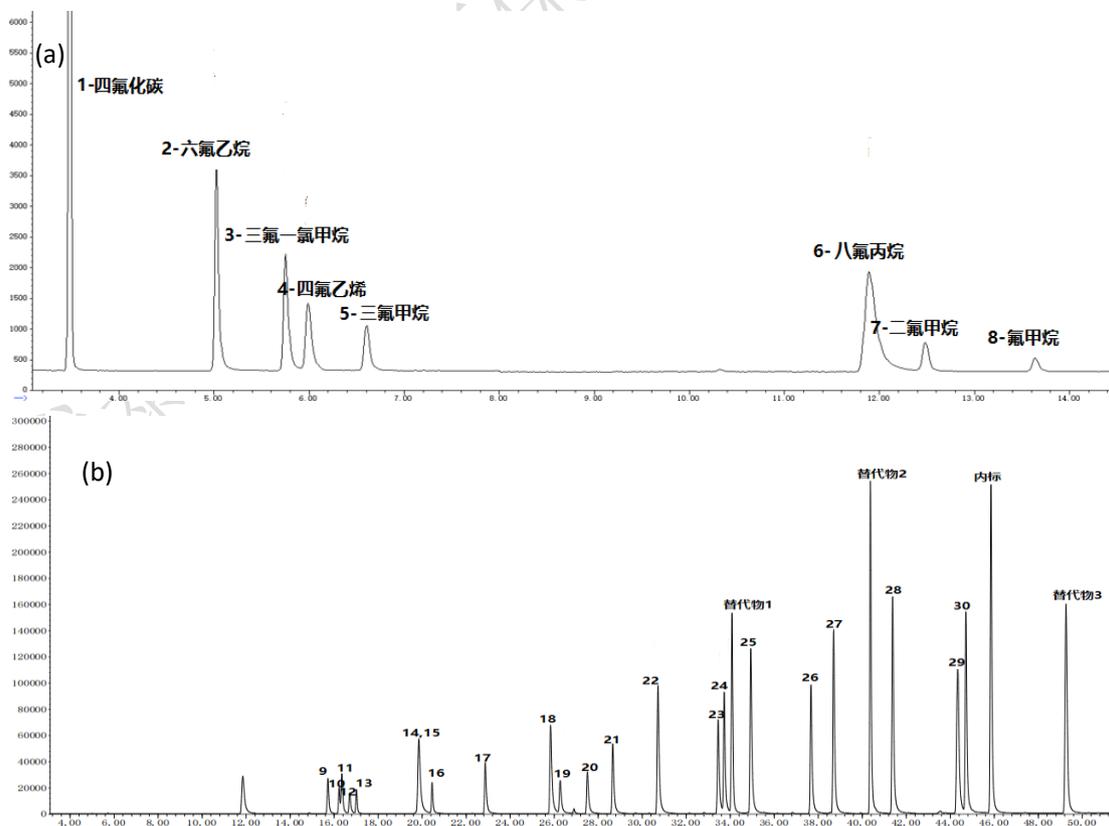


图 2 前 8 种挥发性 PFAS 混合标气谱图 (a) 和后 22 种挥发性 PFAS 混合标气谱图 (b)

技术联系人：韩根友（19848069815）

2.2 标准曲线

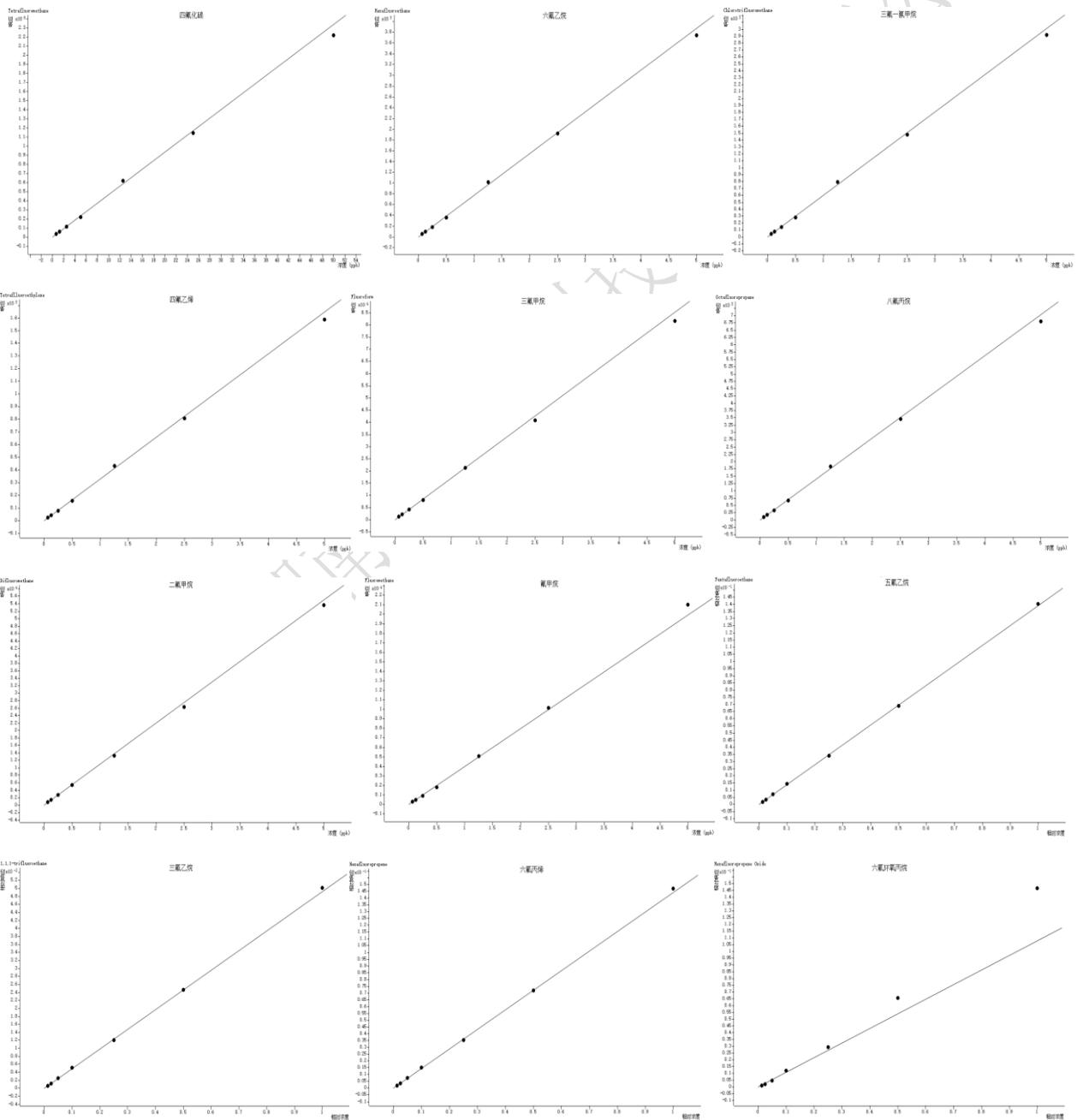
8910F 依次进样 50mL、100mL、200mL、400mL 的 0.25nmol/mol 加湿加 4%CO₂ 的 PFAS 标准使用气及 100mL、200mL、400mL 的 2.5nmol/mol 加湿加 4%CO₂ 的 PFAS 标准使用气，建立了 0.0625nmol/mol-5nmol/mol（四氟化碳为 0.625nmol/mol-50.0nmol/mol）的标准曲线，采用平均相对响应因子进行拟合。其中前 8 种 PFAS 采用外标法进行定量，后 22 种 PFAS 采用内标法定量，以氯苯-d5 作为内标，内标浓度为 5.0nmol/mol。各目标化合物平均相对响应因子的 RSD 均小于 30%。

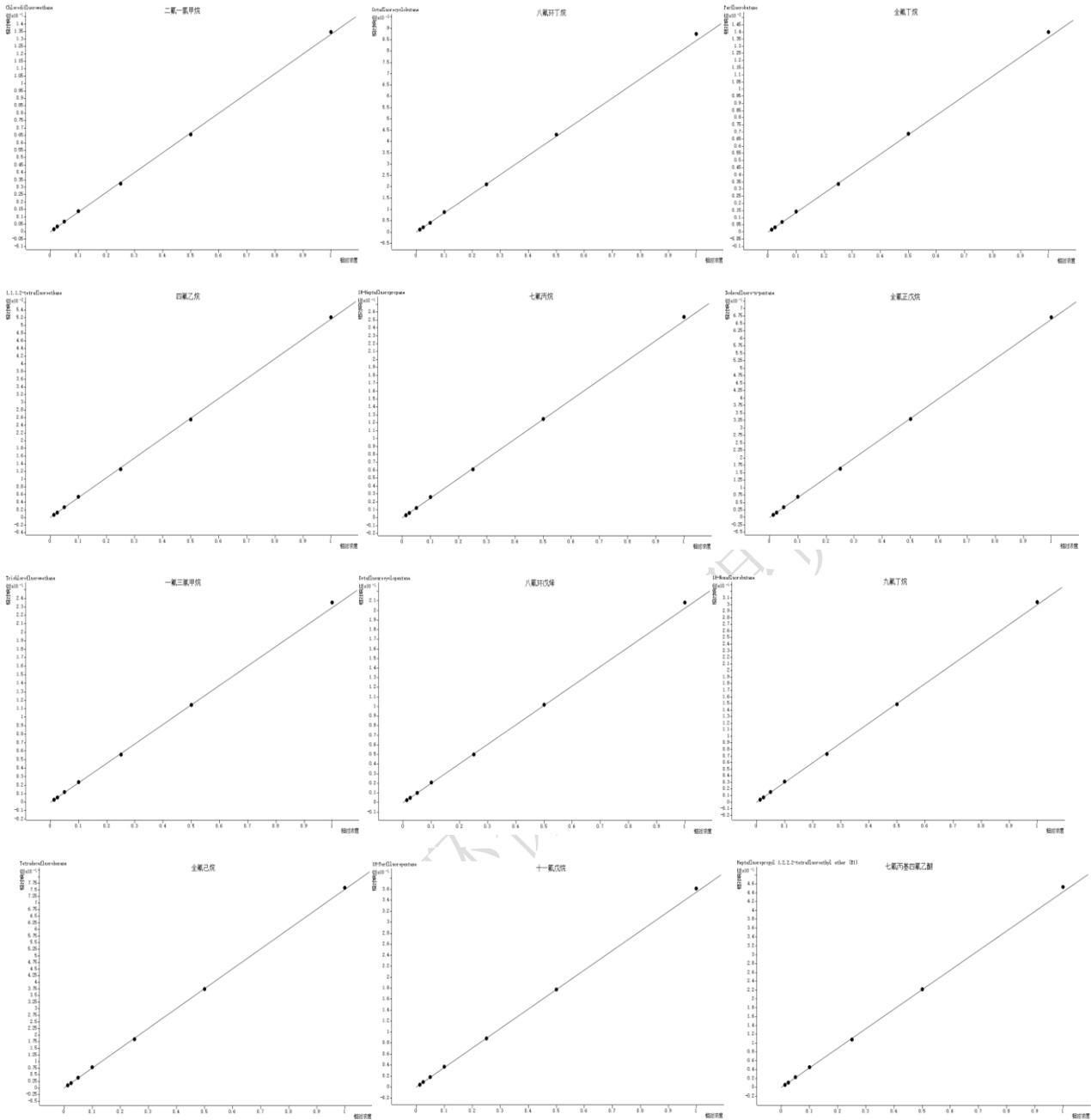
表 2 30 种挥发性 PFAS 线性测试数据

序号	组分名称	RT, min	平均响应因子 RSD(%)	检出限 (nmol/mol)	空白 (nmol/mol)
1	四氟化碳*	3.41	6.40	0.0292	0.0002
2	六氟乙烷	4.94	6.25	0.0030	0.0001
3	三氟一氯甲烷	5.64	6.16	0.0033	0.0002
4	四氟乙烯	5.85	6.07	0.0032	0.0001
5	三氟甲烷	6.46	6.76	0.0037	0.0039
6	八氟丙烷	11.78	5.84	0.0031	0.0003
7	二氟甲烷	12.34	5.58	0.0037	0.0002
8	氟甲烷	13.51	6.56	0.0028	0.0000
9	五氟乙烷	15.83	2.87	0.0039	0.0005
10	三氟乙烷	16.33	2.88	0.0034	0.0002
11	六氟丙烯	16.44	2.80	0.0032	0.0002
12	六氟环氧丙烷	16.78	26.44	0.0021	0.0000
13	二氟一氯甲烷	17.11	3.19	0.0033	0.0008
14	八氟环丁烷	19.84	3.39	0.0047	0.0001
15	全氟丁烷	19.86	4.26	0.0047	0.0000
16	四氟乙烷	20.46	2.74	0.0045	0.0001
17	七氟丙烷	22.84	3.06	0.0034	0.0002
18	全氟正戊烷	25.79	2.85	0.0038	0.0001
19	一氟三氯甲烷	26.24	2.98	0.0039	0.0002
20	八氟环戊烯	27.45	2.71	0.0077	0.0001
21	九氟丁烷	28.61	2.48	0.0035	0.0004
22	全氟己烷	30.63	2.06	0.0040	0.0002
23	十一氟戊烷	33.35	5.06	0.0033	0.0002
24	七氟丙基四氟乙醚	33.63	2.85	0.0029	0.0002
25	全氟庚烷	34.85	2.56	0.0030	0.0003
26	十三氟己烷	37.59	2.55	0.0032	0.0003
27	全氟辛烷	38.62	3.00	0.0055	0.0009
28	十五氟庚烷	41.32	2.66	0.0034	0.0005

29	2H-全氟-5-甲基-3,6-二恶烷酮	44.29	3.31	0.0026	0.0027
30	十七氟辛烷	44.64	3.32	0.0021	0.0015
替代物-1	溴氯甲烷	33.83	1.78	/	/
替代物-2	1,4-二氟苯	40.30	0.39	/	/
替代物-3	4-溴氟苯	48.31	0.42	/	/
内标	氯苯-d5	45.67	/	/	/

*备注：四氟化碳线性浓度范围为 0.625ppb-50ppb。





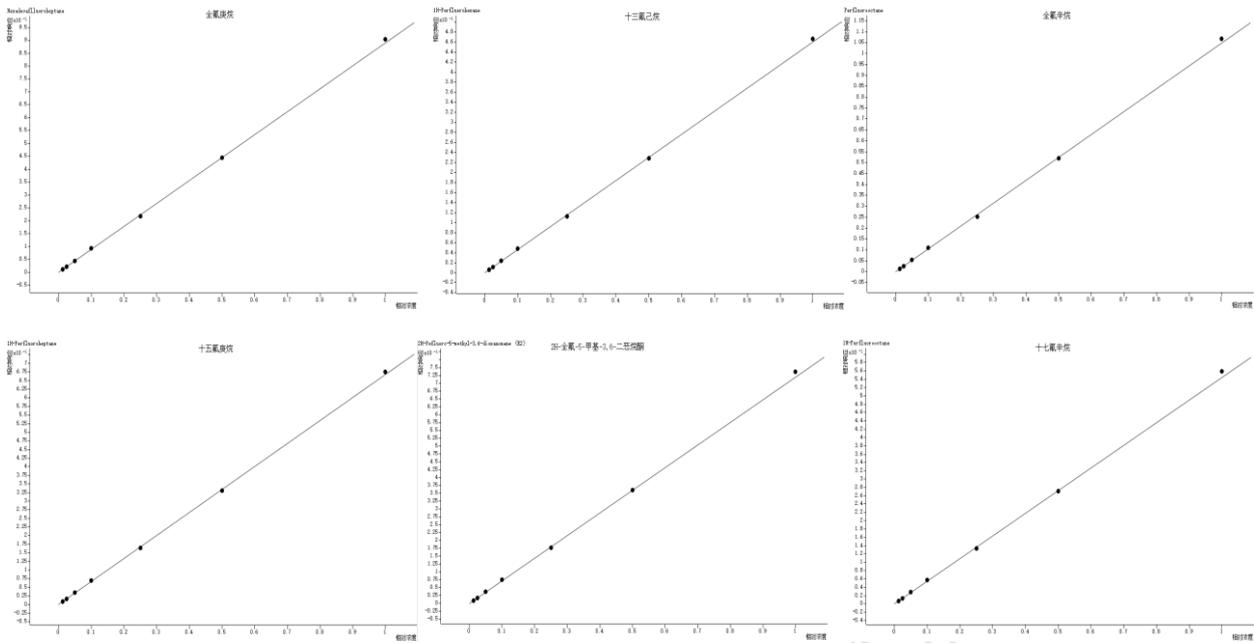


图 3 30 种挥发性 PFAS 的标准曲线

2.3 方法检出限及方法空白

连续分析 7 个浓度为 0.0625 nmol/mol (四氟化碳 0.625 nmol/mol) 的空白加标样品, 计算标准偏差 s, 通过公式 $MDL=t_{(n-1,99)} \times s$ (t 值取 3.143) 计算方法检出限 (MDL)。方法检出限的计算结果见表 2。所有目标化合物的检出限均低于 0.01 nmol/mol (四氟化碳检出限低于 0.1 nmol/mol)。同时对方法空白进行了测试, 各目标化合物的空白结果均低于检出限 (表 2)。

2.4 方法准确度及平行性

1.0nmol/mol 空白加标样品中各目标化合物的回收率在 70%-130% 内, 实验室内分析平行的相对偏差在 ±10% 以内。

表 3 30 种挥发性 PFAS 质控、加标及加标平行性测试数据

序号	组分	质控测试 (0.5 nmol/mol)		加标测试 (1.0nmol/mol)		分析平行 (1.0nmol/mol)
		响应因子	响应因子 RSD, %	测试浓度 nmol/mol	回收率, %	相对偏差*, %
1	四氟化碳	41940	7.97	10.66	106.6	2.85
2	六氟乙烷	69633	7.31	1.060	106.0	3.03
3	三氟一氯甲烷	53532	8.42	1.037	103.7	3.28
4	四氟乙烯	29324	8.48	1.034	103.4	3.31
5	三氟甲烷	15272	9.36	0.935	93.5	4.24
6	八氟丙烷	124844	8.71	1.021	102.1	3.98
7	二氟甲烷	10008	8.58	0.872	87.2	4.17
8	氟甲烷	3814	1.46	0.979	97.9	4.54

技术联系人: 韩根友 (19848069815)

9	五氟乙烷	0.127	6.68	0.960	96.0	3.16
10	三氟乙烷	0.046	5.40	0.988	98.8	2.76
11	六氟丙烯	0.134	5.00	1.004	100.4	2.51
12	六氟环氧丙烷	0.099	6.26	1.083	108.3	6.57
13	二氟一氯甲烷	0.122	6.18	0.961	96.1	2.05
14	八氟环丁烷	0.007	9.13	1.007	100.7	3.12
15	全氟丁烷	0.012	7.66	1.000	100.0	3.17
16	四氟乙烷	0.046	7.78	0.942	94.2	2.26
17	七氟丙烷	0.227	6.61	0.980	98.0	2.20
18	全氟正戊烷	0.612	5.73	0.977	97.7	2.31
19	一氟三氯甲烷	0.212	5.57	0.982	98.2	2.56
20	八氟环戊烯	0.183	7.01	0.985	98.5	2.91
21	九氟丁烷	0.273	6.50	0.962	96.2	2.23
22	全氟己烷	0.698	5.27	0.991	99.1	2.50
23	十一氟戊烷	0.330	5.16	0.974	97.4	2.29
24	七氟丙基四氟乙醚	0.415	4.55	0.992	99.2	2.50
25	全氟庚烷	0.825	5.41	0.957	95.7	4.37
26	十三氟己烷	0.420	6.40	0.960	96.0	2.33
27	全氟辛烷	0.978	4.92	0.964	96.4	3.04
28	十五氟庚烷	0.611	6.32	0.960	96.0	2.90
29	2H-全氟-5-甲基-3,6-二恶烷酮	0.703	1.61	1.005	100.5	2.76
30	十七氟辛烷	0.495	6.70	0.962	96.17	2.22

*注：相对偏差取绝对值。

3 结论

作为美国 EPA OTM-50 方法制定协同实验的参与者，Nutech 并行完成了除水除 CO₂ 模块、预浓缩仪的仪器改造、方法开发和方法验证实验。实验内容包括标准曲线测试、空白测试、检出限测试、加标准度测试、重复性测试等。实验结果显示：各目标化合物的平均相对响应因子的相对标准偏差均低于 30%，方法检出限低于 0.01nmol/mol（四氟化碳检出限低于 0.1nmol/mol），方法空白均低于方法检出限；1.0nmol/mol 空白加标样品的回收率在 70%-130%之间，实验室内分析平行的相对偏差在 10%以内，数据结果获得美国 EPA 的认可。目前定型款 Nutech8910F 预浓缩仪已在美国环保署投入运行，用于进一步完善和更新美国 EPA OTM-50 方法。