

液相色谱-三重四极杆质谱法测定土壤中 24 种全氟烷基化合物的不确定度评定

陈毅美¹, 王先桂², 滕明德³, 许华杰^{2*}, 王 维²,
赵茂宇², 王 朋², 谢海涛², 宋怀志², 黄小丽²

(1. 茅台学院食品工程学院, 贵州 仁怀 564507; 2. 茅台学院酿酒工程学院, 贵州 仁怀 564507;
3. 茅台学院资源与环境学院, 贵州 仁怀 564507)

摘 要: 为提高液相色谱-三重四极杆质谱法 (LC-TQMS) 测定土壤中全氟烷基化合物 (PFASs) 的测量结果质量, 依据测量不确定度评定和表示的相关规定, 对该方法测量结果的不确定度进行分析和量化。结果表明, 该方法的相对标准不确定度为 0.0701 ~ 0.4081, 扩展不确定度为 16 ~ 268 ng · kg⁻¹ (扩展因子 k=2)。其中标准曲线拟合引入的贡献最大, 占比为 38.3% ~ 82.6%, 标准溶液配制引入的贡献次之, 占比为 8.35% ~ 36.9%, 土样称量引入的贡献最低, 可忽略。

关键词: 液相色谱-三重四极杆质谱; 全氟烷基化合物; 不确定度; 土壤

全氟烷基化合物 (PFASs) 是一类含有全氟烷基 (C_nF_{2n+1}) 的人造有机化合物^[1-2], 高能 C-F 键 (约 536 kJ · mol⁻¹)^[3] 使其具有高化学稳定性、高表面活性以及疏水疏油性, 被广泛运用于工业生产和家庭日用品中^[4-5]。PFASs 具有生物富集能力和生物毒性^[6], 可以通过多种环境介质进行迁移, 已有研究证实, PFASs 在水体^[7-8]、大气^[9]、室外粉尘^[10]、土壤^[11-12]、极地冰盖^[13]等, 甚至在人体血液中均有检出^[14-15]。生物体内富集的 PFASs 通过食物链最终进入人体后, 会损害人体免疫系统^[16], 甚至导致癌症^[17]。因此, PFASs 被视为一类新兴持久性污染物, 近年来备受关注。土壤被认为是持久性有机污染物的一个重要的汇^[18], PFASs 在土壤中的污染水平、分布特征、影响因素及其环境行为的研究日益增多。

PFASs 的测定一般采用气相色谱-串联质谱^[19]或液相色谱-串联质谱^[20-21]进行检测, 气相色谱-串联质谱法主要用于检测挥发性 PFASs, 液相色谱-串联质谱法对于痕量 PFASs 分析的灵敏度和

准确性高, 然而, 采用该方法测定土壤中 PFASs 的不确定度评定鲜见报道。因此, 本研究采用甲醇超声萃取土壤中 24 种 PFASs, 通过液相色谱-三重四极杆质谱法 (LC-TQMS) 测定其含量, 对测量不确定度进行评定, 提出实验改进措施, 为提高该测量方法的检测质量提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

1.1.1 主要试剂

混标溶液: 全氟丁烷羧酸 (PFBA)、全氟戊烷羧酸 (PFPeA)、全氟己烷羧酸 (PFHxA)、全氟庚烷羧酸 (PFHpA)、全氟辛烷羧酸 (PFOA)、全氟壬烷羧酸 (PFNA)、全氟癸烷羧酸 (PFDA)、全氟十一烷羧酸 (PFUnDA)、全氟十二烷羧酸 (PFDoDA)、全氟十三烷羧酸 (PFTTrDA)、全氟十四烷羧酸 (PFTeDA)、全氟正十六烷羧酸 (PFHxDA)、全氟正十八烷羧酸 (PFODA)、全氟丁烷磺酸 (PFBS)、全氟己基磺酸 (PFHxS)、全氟辛烷磺酸 (PFOS)、全氟癸烷磺酸 (PFDS)、全氟-3,7-二甲基辛酸 (PF-3,7-DMOA)、全氟戊基磺酸 (PFPeS)、1H,1H,2H,2H-全氟癸烷磺酸 (8-2FTS)、全氟庚基磺酸 (PFHpS)、全氟壬烷磺酸 (PFNS)、1H,1H,2H,2H-全氟己烷磺酸 (4-2FTS)、1H,1H,2H,2H-全氟辛烷磺酸 (6-2FTS),

收稿日期: 2024-09-15; 录用日期: 2024-10-19

基金项目: 茅台学院高层次人才项目 (mygcrc [2022] 056、mygcrc [2022] 020、mygcrc [2022] 019)。

作者简介: 陈毅美 (1989-), 实验师, 硕士, 主要从事实验室建设与管理。E-mail: chenyme@mtxy.edu.cn。

通讯作者: 许华杰, E-mail: xuhuajie2020@126.com。

购自天津阿尔塔科技有限公司。

其他：甲醇，MS 级，迈瑞达公司；乙酸铵，HPLC 级，泰坦科技；乙腈，MS 级，迈瑞达公司；实验用水采用超纯水。

1.1.2 主要仪器

SCIEX Triplexy Quad TM 5500+ System 液相色谱 – 三重四级杆质谱仪，SCIEX 公司；Sorvall LYNX400 冷冻高速离心机，Thermo Scientifi 公司；KQ-100DB 超声波清洗器，东莞市科桥超声波设备有限公司；Poroshell 120 EC-C18 2.7 μm (2.1 mm × 50 mm) 色谱柱，安捷伦公司；16 位固相萃取仪，安谱公司。

1.2 PFASs 的提取与检测

1.2.1 标准曲线绘制

标准溶液母液是通过外购混标溶液 (1000 mg · L⁻¹)，实验时量取 10 μL 标准母液至 10 mL 容量瓶，用乙腈定容至刻度并摇匀，获得中间标准溶液 (1 mg · L⁻¹)。分别量取 2、5、10、20、50、100、200、500、1000、2000 μL 的中间标准溶液于 10 mL 的容量瓶中，用乙腈定容至刻度并摇匀，分别获得标准曲线工作点质量浓度 (0.2、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200 μg · L⁻¹)。

1.2.2 土样前处理及测试

取适量的土壤样品烘干，研磨，过筛 (0.149 mm) 后，准确称取 10 g (±0.01 g) 过筛后的样品，加入 25 mL 甲醇进行超声萃取，离心，取上清液，重复萃取、离心后取上清液 3 次，合并上清液，氮吹浓缩后，用甲醇定容至 1 mL，通过 0.22 μm 微孔滤膜过滤后采用 LC-TQMS 对土壤样品进行定性定量分析。

1.2.3 仪器分析条件

色谱条件：进样量 1 μL，柱温 40℃，流速 0.3 mL · min⁻¹。流动相由乙腈 (A) 和 5 mmol · L⁻¹ 醋酸铵水溶液 (B) 组成。洗脱程序如表 1 所示。

表 1 液相梯度洗脱条件

时间 (min)	流速 (mL · min ⁻¹)	乙腈 (%)	醋酸铵水溶液 (%)
0 ~ 14	0.3	20	80
14 ~ 16	0.3	90	10
16 ~ 20	0.3	20	80

质谱条件：在负离子模式下，离子喷雾电压 -4500 V，离子源温度 500℃，雾化气流量为 50 mL · min⁻¹，干燥气流量为 40 mL · min⁻¹。更多的参数设置详见表 2。

表 2 质谱参数

目标物	母离子 (m · z ⁻¹)	子离子 (m · z ⁻¹)	裂解电压 (V)	碰撞能量 (V)
PFBA	213	169	40	13
PFPeA	263	219	40	10
PFHxA	313	269	45	13
PFHpA	363	319	30	14
PFOA	413	369	40	14
PFNA	463	419	35	16
PFDA	513	469	40	18
PFUnDA	563	519	70	16
PFDODA	619	569	70	18
PFTDA	663	619	65	20
PFTeDA	713	669	85	20
PFHxDA	813	769	90	90
PFODA	913	869	40	25
PFBS	299	80	90	90
PFHxS	399	80	90	90
PFOS	499	80	105	110
PFDS	599	80	120	124
PF-3,7-DMOA	513	469	50	16
PFPeS	349	80	120	70
8-2FTS	527	507	75	28
PFHpS	449	80	150	106
PFNS	549	80	170	120
4-2FTS	327	307	115	34
6-2FTS	427	407	145	40

1.3 测量模型

土壤中 PFASs 的计算公式如下：

$$W = \frac{C_0 V}{M} \times 10^3 \tag{1}$$

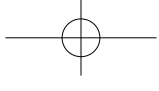
式中，W 为土壤中 PFASs 的平均含量，ng · kg⁻¹；C₀ 为土样提取液实测的平均质量浓度，ng · mL⁻¹；M 为土样称取质量，g；V 为提取液体积，mL。

1.4 不确定度来源分析

根据实验方法和测量模型，采用 LC-TQMS 测定土壤中 PFASs 的测量不确定度来源于标准溶液配制、标准曲线拟合、提取液计量体积、土样称量、重复测量及加标回收实验，详见表 3。

表 3 相对标准不确定度来源

分类	代号	类别
标准溶液配制	u _{rel,1} (C)	B
标准曲线拟合	u _{rel,2} (S)	A
提取液计量体积	u _{rel,3} (V)	B
土样称量	u _{rel,4} (M)	B
重复测量	u _{rel,5} (R)	A
加标回收实验	u _{rel,6} (r)	A



2 结果与分析

2.1 计算相对标准不确定度

2.1.1 标准溶液配制引入的不确定度

标准溶液配制过程中,用到 10 mL A 级单标线容量瓶 11 次,1 ~ 10 μL 可调移液器 3 次,10 ~ 100 μL 可调移液器 4 次,100 ~ 1000 μL 可调移液器 4 次。

标准溶液配制引入的相对标准不确定度由量器容量误差和温度变化导致体积膨胀两项组成,按式(2)进行计算,计算结果详见表 4。

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{n}{V} \sqrt{\left(\frac{\alpha \times \Delta t \times V}{k_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{k_2}\right)^2} \quad (2)$$

$$u_{\text{rel},1}(C) = \sqrt{\sum_{i=1}^m u_{\text{rel}}(V_i)^2} \quad (3)$$

式(2)(3)中, n 为量器使用次数; m 为量器使用类别; α 为溶液体积膨胀系数,乙腈溶液取 $1.37 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; Δt 为温度变化,取 $5 \text{ } ^\circ\text{C}$; ΔV 为容器的容量允差, mL; k_1 、 k_2 为包含因子,按矩形分布取 $\sqrt{3}$; V 为量取或定容体积, mL。

表 4 标准曲线拟合引入的不确定度

量器	使用次数	容量允差 (mL)	u_{rel}	$u_{\text{rel},1}$
10 mL A 级容量瓶	11	± 0.020	0.0453	0.0519
1 ~ 10 μL 可调移液器	3	± 0.002	0.0119	
10 ~ 100 μL 可调移液器	4	± 0.002	0.0158	
100 ~ 1000 μL 可调移液器	4	± 0.008	0.0158	

2.1.2 标准曲线拟合引起的不确定度

标准曲线设置 6 个浓度梯度点,每个浓度测定 3 次,用最小二乘法拟合各浓度梯度点质量浓度与峰面积,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,得到线性回归方程。待测样品重复测定 6 次,从标准曲线上拟合得到土壤中 24 种 PFASs 的平均质量浓度。根据式(4)~(6)计算标准曲线拟合引入的相对标准不确定度。结果详见表 5。

$$u_2(S) = \frac{S_Y}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{P} + \frac{(C_0 - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (4)$$

$$u_{\text{rel},2}(S) = \frac{u_2(S)}{C_0} \quad (5)$$

$$S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - (bX_i + a)]^2}{n-2}} \quad (6)$$

式(4)~(6)中, S_Y 为拟合标准偏差; n 为标准溶液各梯度点测试总数(6个梯度点分别测 3 次, n 为 18); P 为待测样品测试次数; a 为拟合曲线截距; b 为拟合曲线斜率; C_0 为土样提取液实测的平均质量浓度, $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; X_i 为标准曲线各梯度点质量浓度, $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\bar{X}$ 为标准曲线各梯度点质量浓度平均值,为 $38.9 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$; Y_i 为拟合曲线各质量浓度点相对响应的峰面积。 X_i 与 Y_i 数据详见表 6, C_0 数据详见表 7。

表 5 标准曲线拟合引入的不确定度

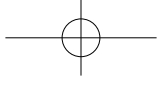
目标物	线性方程	线性范围 ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	相关系数 R^2	检出限 MDL ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	$u_{\text{rel},2}(S)$
PFBA	$y = 223236x - 173027$	0.2 ~ 200	0.9997	0.2	0.0615
PFPeA	$y = 276899x - 382179$	0.2 ~ 200	0.9989	0.2	0.498
PFHxA	$y = 346804x - 376932$	0.2 ~ 200	0.9993	0.2	0.453
PFHpA	$y = 270547x - 275059$	0.2 ~ 200	0.9986	0.2	0.419
PFOA	$y = 368132x - 308171$	0.2 ~ 200	0.9995	0.2	0.0538
PFNA	$y = 254352x - 252099$	0.2 ~ 200	0.9995	0.2	0.118
PFDA	$y = 213014x - 97253$	0.2 ~ 200	0.9998	0.2	0.165
PFUnDA	$y = 344225x - 424713$	0.2 ~ 200	0.9993	0.2	0.382

续表

目标物	线性方程	线性范围 (ng · mL ⁻¹)	相关系数 R^2	检出限 MDL (ng · mL ⁻¹)	$u_{\text{rel},2}$ (S)
PFD _o DA	$y = 313601x - 84575$	0.2 ~ 200	0.9984	0.2	0.267
PFT _r DA	$y = 272360x - 165350$	0.2 ~ 200	0.9997	0.2	0.135
PFT _e DA	$y = 332599x + 84125$	0.2 ~ 200	0.9997	0.2	0.292
PFH _x DA	$y = 69512x - 91895$	0.2 ~ 200	0.9989	0.2	0.462
PFODA	$y = 399.77x - 668.72$	0.2 ~ 200	0.9978	0.2	0.259
PFBS	$y = 54344x - 44435$	0.2 ~ 200	0.9996	0.2	0.0910
PFH _x S	$y = 93351x - 93393$	0.2 ~ 200	0.9996	0.2	0.0859
PFOS	$y = 81237x - 85765$	0.2 ~ 200	0.9995	0.2	0.0855
PFDS	$y = 80620x - 110467$	0.2 ~ 200	0.9992	0.2	0.461
PF-3,7-DMOA	$y = 211003x - 263431$	0.2 ~ 200	0.9987	0.2	0.499
PFPeS	$y = 94320x - 134288$	0.2 ~ 200	0.9992	0.2	0.310
8-2FTS	$y = 75690x - 100375$	0.2 ~ 200	0.9991	0.2	0.468
PFHpS	$y = 66198x - 45037$	0.2 ~ 200	0.9990	0.2	0.249
PFNS	$y = 90195x - 125267$	0.2 ~ 200	0.9987	0.2	0.492
4-2FTS	$y = 94638x - 75516$	0.2 ~ 200	0.9987	0.2	0.233
6-2FTS	$y = 110197x - 118243$	0.2 ~ 200	0.9992	0.2	0.152

表 6 标准曲线实测峰面积 (ng · mL⁻¹)

Y_i	X_i									
	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200
PFBA	4.27×10^4	1.15×10^5	1.66×10^5	3.63×10^5	8.95×10^5	2.26×10^6	3.90×10^6	1.07×10^7	2.19×10^7	4.47×10^7
PFPeA	3.89×10^4	1.25×10^5	1.92×10^5	4.13×10^5	1.10×10^6	2.79×10^6	4.55×10^6	1.22×10^7	2.68×10^7	5.56×10^7
PFH _x A	5.05×10^4	1.77×10^5	2.53×10^5	5.33×10^5	1.34×10^6	3.51×10^6	6.07×10^6	1.56×10^7	3.40×10^7	6.95×10^7
PFHpA	4.30×10^4	1.20×10^5	2.08×10^5	4.20×10^5	1.09×10^6	2.69×10^6	4.84×10^6	1.32×10^7	2.51×10^7	5.47×10^7
PFOA	5.92×10^4	1.44×10^5	2.69×10^5	5.79×10^5	1.45×10^6	3.86×10^6	6.25×10^6	1.70×10^7	3.70×10^7	7.34×10^7
PFNA	3.25×10^4	1.08×10^5	1.77×10^5	3.92×10^5	9.66×10^5	2.49×10^6	4.48×10^6	1.16×10^7	2.53×10^7	5.08×10^7
PFDA	3.06×10^4	9.65×10^4	1.80×10^5	3.75×10^5	9.44×10^5	2.33×10^6	3.97×10^6	1.02×10^7	2.10×10^7	4.27×10^7
PFUnDA	3.80×10^4	1.43×10^5	2.45×10^5	4.87×10^5	1.25×10^6	3.41×10^6	5.88×10^6	1.58×10^7	3.32×10^7	6.91×10^7
PFD _o DA	4.61×10^4	1.37×10^5	2.37×10^5	4.91×10^5	1.36×10^6	3.42×10^6	5.76×10^6	1.44×10^7	3.32×10^7	6.20×10^7
PFT _r DA	3.80×10^4	1.21×10^5	2.05×10^5	4.29×10^5	1.19×10^6	2.86×10^6	5.17×10^6	1.28×10^7	2.68×10^7	5.46×10^7
PFT _e DA	5.44×10^4	1.56×10^5	2.53×10^5	5.59×10^5	1.45×10^6	3.82×10^6	6.43×10^6	1.73×10^7	3.39×10^7	6.62×10^7
PFH _x DA	1.44×10^4	3.86×10^4	5.42×10^4	1.04×10^5	2.75×10^5	6.94×10^5	1.17×10^6	3.13×10^7	6.62×10^6	1.40×10^7
PFODA	8.27×10^2	2.73×10^2	4.62×10^2	2.90×10^2	1.63×10^3	3.11×10^3	6.21×10^3	1.65×10^4	3.93×10^4	8.01×10^4
PFBS	8.79×10^3	2.74×10^4	4.23×10^4	8.37×10^4	2.15×10^5	4.93×10^5	9.19×10^5	2.58×10^6	5.51×10^6	1.08×10^7
PFH _x S	1.67×10^4	4.64×10^4	7.17×10^4	1.36×10^5	3.85×10^5	9.06×10^5	1.64×10^6	4.30×10^6	9.15×10^6	1.87×10^7
PFOS	1.42×10^4	3.69×10^4	5.89×10^4	1.18×10^5	2.93×10^5	8.18×10^5	1.46×10^6	3.73×10^6	7.89×10^6	1.63×10^7
PFDS	1.27×10^4	3.67×10^4	5.69×10^4	1.16×10^5	3.10×10^5	7.70×10^5	1.24×10^6	3.62×10^6	7.97×10^6	1.61×10^7
PF-3,7-DMOA	1.95×10^4	1.00×10^5	1.60×10^5	3.44×10^5	8.29×10^5	2.16×10^6	3.60×10^6	9.77×10^6	1.98×10^7	4.26×10^7
PFPeS	1.63×10^4	4.26×10^4	6.65×10^4	1.43×10^5	3.51×10^5	8.90×10^5	1.48×10^6	4.28×10^6	9.15×10^6	1.89×10^7
8-2FTS	9.95×10^3	3.67×10^4	5.62×10^4	1.08×10^5	2.84×10^5	7.32×10^5	1.29×10^6	3.40×10^6	7.30×10^6	1.52×10^7
PFHpS	1.11×10^4	3.24×10^4	5.08×10^4	9.75×10^4	2.72×10^5	5.97×10^5	1.17×10^6	3.06×10^6	6.89×10^6	1.31×10^7
PFNS	1.44×10^4	3.98×10^4	6.40×10^4	1.27×10^5	3.33×10^5	8.58×10^5	1.59×10^6	4.12×10^6	8.46×10^6	1.82×10^7
4-2FTS	1.59×10^4	4.62×10^4	7.07×10^4	1.42×10^5	3.78×10^5	9.78×10^5	1.69×10^6	4.15×10^6	9.76×10^6	1.88×10^7
6-2FTS	5.80×10^4	8.91×10^4	1.22×10^5	1.92×10^5	4.50×10^5	1.06×10^6	1.82×10^6	4.96×10^6	1.08×10^7	2.21×10^7



2.1.3 提取液计量体积引入的不确定度

从土样中提取 PFASs 过程中用到 25 mL 的量筒 1 次, 容量允差为 ± 0.25 mL。提取液定容时用到 1 mL A 级单标线容量瓶 1 次, 容量允差为 ± 0.010 mL。定容采用甲醇溶液, 甲醇溶液体积膨胀系数取 $1.19 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; 温度变化, 温度取 5°C 。按照 2.1.1 中式 (2) 计算方法, 由量筒和容量瓶的容量允差引入的相对标准不确定度分别为 $u_{\text{rel}}(V_1) = 6.72 \times 10^{-3}$ 、 $u_{\text{rel}}(V_2) = 6.72 \times 10^{-3}$ 。

提取液通过自动进样器进样, 其相对标准偏差为 $\pm 1\%$, 进样量为 $1 \mu\text{L}$, 按矩形分布 ($k = \sqrt{3}$) 计算, 自动进样器引入的相对标准不确定度为

$$u_{\text{rel}}(V_3) = \frac{\text{RSD}}{k} = \frac{0.01}{\sqrt{3}} = 5.77 \times 10^{-3} \quad (7)$$

因此, 按照 2.1.1 中式 (3) 计算方法, 由提取液体积引入的不确定度为 $u_{\text{rel},3}(V) = 0.0111$ 。

2.1.4 土样称量引入的不确定度

土样称取质量 $M = 10.0071$ g, 所用分析天平检定证书上最大允差 $d = \pm 0.0005$ g, 按矩形分布 ($k = \sqrt{3}$) 计算, 则土样称量引入的相对标准不确

定度为

$$u_{\text{rel},4}(M) = \frac{d}{kM} = \frac{0.0005}{\sqrt{3} \times 10.0071} = 2.88 \times 10^{-5} \quad (8)$$

2.1.5 重复测量引入的不确定度

在同样条件下, 对土样进行 6 次平行测定, 24 种 PFASs 的测量结果详见表 7。采用式 (9) ~ (11) 进行相对标准不确定度的计算, 计算结果介于 $0.00645 \sim 0.0326$, 详见表 7 所示。

$$S(R) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_0)^2}{(n-1)}} \quad (9)$$

$$u_5(R) = \frac{S(R)}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

$$u_{\text{rel},5}(R) = \frac{u_5(R)}{C_0} \quad (11)$$

式 (9) ~ (11) 中, $S(R)$ 为重复测量的标准偏差; n 为测量次数; C_i 为土样各次测量质量浓度; C_0 为土样多次测量质量浓度平均值。

表 7 重复测量引入的不确定度

目标物	平均质量浓度 C_0 ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)							平均含量 W ($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)	相对标准偏差 $S(r)$ ($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$u_{\text{rel},5}(R)$
	1	2	3	4	5	6	平均			
PFBA	8.96	8.83	8.56	8.77	8.91	8.83	8.81	880	0.140	0.0065
PFPeA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—
PFHxA	2.52	2.56	2.83	2.41	2.25	2.38	2.49	249	0.199	0.0326
PFHpA	2.97	3.21	3.33	3.12	2.95	3.18	3.13	312	0.146	0.0191
PFOA	14.2	14	13.5	14.2	14.5	13.5	14.0	1397	0.407	0.0119
PFNA	6.21	5.81	6.23	6.15	6.43	6.54	6.23	622	0.253	0.0166
PFDA	3.02	3.11	3.25	2.93	2.87	2.94	3.02	302	0.140	0.0189
PFUnDA	2.43	2.51	2.61	2.25	2.15	2.32	2.38	238	0.171	0.0293
PFDODA	5.03	4.82	5.43	5.32	5.15	5.13	5.15	514	0.215	0.0170
PFTTrDA	4.15	4.2	4.31	4.02	3.98	3.97	4.11	410	0.137	0.0136
PFTeDA	2.53	2.13	2.24	2.36	2.25	2.18	2.28	228	0.144	0.0258
PFHxDA	2.56	2.57	2.72	2.34	2.63	2.49	2.55	255	0.129	0.0207
PFODA	6.04	6.12	6.22	6.53	6.38	5.87	6.19	619	0.238	0.0157
PFBS	7.58	7.45	7.28	7.63	7.54	7.46	7.49	748	0.124	0.0068
PFHxS	8.26	8.39	8.44	8.56	8.23	8.15	8.34	833	0.152	0.0074
PFOS	9.12	9.53	8.87	9.35	9.46	9.55	9.31	931	0.268	0.0118
PFDS	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—
PF-3,7-DMOA	2.56	2.48	2.73	2.54	2.63	2.25	2.53	253	0.162	0.0262
PFPeS	3.26	3.35	3.46	3.33	2.98	2.87	3.21	321	0.231	0.0294
8-2FTS	2.25	2.06	2.27	2.05	2.17	2.29	2.18	218	0.106	0.0199
PFHpS	4.23	4.45	4.16	4.67	4.42	4.32	4.38	437	0.182	0.0169
PFNS	2.67	2.03	2.56	3.02	2.45	2.57	2.55	255	0.321	0.0514
4-2FTS	8.96	8.83	8.56	8.77	8.91	8.83	nd	nd	—	—
6-2FTS	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—

注: nd 表示未检出。

2.1.6 加标回收实验引入的不确定度

回收率能够反映仪器的准确度和精密度，取 2 份空白试样，进行两个添加水平（10、50 ng · kg⁻¹）的加标回收实验，每个水平测 3 次。按式（12）~（14）进行相对标准不确定度的计算。如表 8 所示，平均回收率为 76.1% ~ 91.4%，相对标准偏差为 1.90% ~ 5.74%，相对标准不确定度 0.0092 ~ 0.276。

$$S(r) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - r_0)^2}{(n-1)}} \tag{12}$$

$$u_6(r) = \frac{S(r)}{\sqrt{n}} \tag{13}$$

$$u_{rel,6}(r) = \frac{u_6(r)}{r_0} \tag{14}$$

式（12）~（14）中，S（r）为计算回收率的相对标准偏差；n 为测量次数；r_i 为土样各次测量计算回收率；r₀ 为土样多次测量计算回收率平均值。

表 8 加标回收引入的不确定度

目标物	回收率 r_i (%)						平均回收率 r_0 (%)	相对标准偏差 S (r) (%)	$u_{rel,6}$ (r)
	浓度水平 (10 ng · kg ⁻¹)		浓度水平 (50 ng · kg ⁻¹)						
PFBA	86.3	91.2	82.5	85.4	79.8	83.6	84.8	3.88	0.0187
PFPeA	88.2	86.5	83.4	81.3	78.6	83.1	83.5	3.47	0.0169
PFHxA	92.3	87.1	91.2	88.5	85.9	90.2	89.2	2.47	0.0113
PFHpA	77.6	82.3	85.4	81.6	83.2	76.8	81.2	3.33	0.0167
PFOA	94.2	87.6	92.5	93.6	88.8	91.4	91.4	2.65	0.0118
PFNA	88.3	92.1	82.7	86.5	93.2	89.7	88.1	3.88	0.0180
PFDA	77.8	82.3	85.1	81.8	84.6	82.3	82.3	2.59	0.0129
PFUnDA	72.6	77.3	75.8	82.1	73.5	75.5	76.1	3.37	0.0181
PFDoDA	81.5	87.3	75.4	91.6	88.3	85.6	85.0	5.74	0.0276
PFTTrDA	85.4	78.1	83.2	82.2	83.5	89.1	83.6	3.63	0.0177
PFTeDA	76.5	80.3	83.8	86.4	81.3	79.9	81.4	3.41	0.0171
PFHxDA	89.6	81.4	84.5	83.2	84.7	86.8	85.0	2.86	0.0137
PFODA	80.5	88.4	93.2	86.5	81.5	82.3	85.4	4.90	0.0234
PFBS	72.4	76.8	77.7	82.9	74.4	74.8	76.5	3.65	0.0195
PFHxS	87.1	84.6	83.3	81.9	84.5	86.3	84.6	1.90	0.0092
PFOS	92.8	94.5	86.5	88.8	91.2	86.6	90.1	3.31	0.0150
PFDS	85.2	81.9	76.3	80.2	77.4	74.9	79.3	3.86	0.0198
PF-3,7-DMOA	70.5	81.2	83.6	76.8	75.8	82.1	78.3	4.90	0.0256
PFPeS	89.2	81.7	91.4	86.7	82.5	78.8	85.1	4.84	0.0232
8-2FTS	85.5	82.3	87.2	80.9	86.4	76.3	83.1	4.13	0.0203
PFHpS	77.6	73.4	82.9	83.4	79.8	86.6	80.6	4.70	0.0238
PFNS	91.2	83.6	85.1	83.2	88.3	84.7	86.0	3.11	0.0148
4-2FTS	75.3	78.9	84.4	76.4	74.8	81.2	78.5	3.76	0.0195
6-2FTS	82.3	76.5	84.2	74.8	72.9	76.5	77.9	4.42	0.0232

2.2 合成相对标准不确定度

根据对测量模型的解析，相对标准不确定度的合成由标准溶液配制、标准曲线拟合、提取液定容及进样体积、土样称量、重复测量、加标回收实验引入的不确定度构成。合成按式（15）进行计算。

$$u_{rel}(W) = \sqrt{u_{rel,1}(C)^2 + u_{rel,2}(S)^2 + u_{rel,3}(V)^2 + u_{rel,4}(M)^2 + u_{rel,5}(R)^2 + u_{rel,6}(r)^2} \tag{15}$$

计算结果如表 9 所示，20 种 PFASs 测定过程的相对标准不确定度为 0.0701 ~ 0.4053。从合成相对标准不确定度的各个分量占比（图 1）来看，标准曲线拟合引入的贡献最大，占比为 38.3% ~ 82.6%，标准溶液配制引入的贡献次之，占比为 8.35% ~ 36.9%，土样称量引入的贡献最低，可忽略不计。

表 9 合成相对标准不确定度、扩展不确定度及测量结果

目标物	合成相对标准 不确定度 $u_{\text{rel}}(w)$	扩展不确定度 $u_{\text{rel}}(w) (\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1})$	测量结果 ($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$)
PFBA	0.0750	132	880 ± 132
PFPeA	—	—	—
PFHxA	0.3714	185	249 ± 185
PFHpA	0.3439	215	312 ± 215
PFOA	0.0701	196	1397 ± 196
PFNA	0.1115	139	622 ± 139
PFDA	0.1453	88	302 ± 88
PFUnDA	0.3151	150	238 ± 150
PFDoDA	0.2235	230	514 ± 230
PFTTrDA	0.1234	102	410 ± 102
PFTeDA	0.2445	112	228 ± 112
PFHxDA	0.3786	193	255 ± 193
PFODA	0.2163	268	619 ± 268
PFBS	0.0925	139	748 ± 139
PFHxS	0.0877	146	833 ± 146
PFOS	0.0885	165	931 ± 165
PFDS	—	—	—
PF-3, 7-DMOA	0.4088	207	253 ± 207
PFPeS	0.2590	16	321 ± 166
8-2FTS	0.3833	168	218 ± 168
PFHpS	0.2096	184	437 ± 184
PFNS	0.4053	207	255 ± 207
4-2FTS	—	—	—
6-2FTS	—	—	—

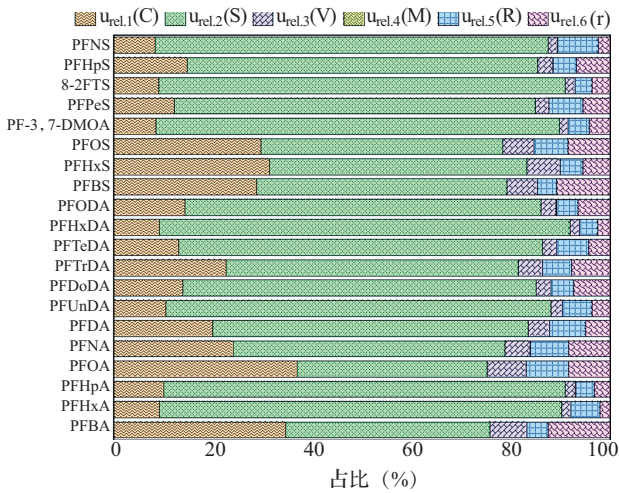


图 1 相对标准不确定度占比

2.3 扩展不确定度和测量结果

依据《化学分析测量不确定度评定》(JJF 1135—2005)，在 95% 的置信水平下，取扩展因子

$k=2$ ，采用式 (16) 进行扩展不确定度的计算。

$$U=k \times u_{\text{rel}}(W) \times W \quad (16)$$

通过计算，扩展不确定度为 16 ~ 268 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根据不确定度的修约规定^[10]，获得土壤中 20 种 PFASs 的测量结果，详见表 9 所示。

3 结论

采用甲醇超声萃取土壤中 24 种 PFASs，通过 LC-TQMS 测定其含量，在 0.2 ~ 200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 线性范围内回归模型 R^2 为 0.9978 ~ 0.9997，加标回收实验平均回收率为 76.1% ~ 91.4%，表明该方法的准确度和精密度较好。该测量方法测定 20 种 PFASs 的相对标准不确定度为 0.0701 ~ 0.4081，扩展不确定度为 16 ~ 268 $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (扩展因子 $k=2$)。相对标准不确定度来源于标准溶液配制、标准曲线拟合、提取液定容及进样体积、土样称量、重复测量及加标回收实验引入的不确定度，其中标准曲线拟合引入的贡献最大，占比为 38.3% ~ 82.6%，标准溶液配制引入的贡献次之，占比为 8.35% ~ 36.9%，土样称量引入的贡献最低，可忽略。在标准曲线拟合过程中，对于待测土样浓度与标准曲线各梯度点平均浓度差值较大的指标，可重新优化标准曲线梯度点再次实验测试，同时可适当增加标准溶液测试次数，以减小标准曲线拟合引入的不确定度。此外，实验过程中应尽量简化标准溶液的配制步骤，采用精密度高的容量瓶及移液器并减少其使用次数，提高实验人员的操作水平，以确保实验结果的精准性。

参考文献:

[1] Wang Z, DeWitt J C, Higgins C P, et al. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? [J]. Environmental science & technology, 2017, 51 (5): 2508-2518.

[2] Dauchy X. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water: Current state of the science [J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2019: 78-112.

[3] Buck R C, Frnklin J, Berger U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins [J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2011, 7 (4): 513-541.

[4] Giesy J P, Kannan K. Perfluorochemical surfactants in the environment. [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (7): 146A-152A.

[5] Lutz A, Mirco B. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review. [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, 33 (9):

- 1921–1929.
- [6] Hu X, Hu D. Effects of perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate exposure on hepatoma Hep G2 cells [J]. Archives of Toxicology, 2009, 83 (9): 851–861.
- [7] Lam H N, Cho C, Kannan K, et al. A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323 (PA): 116–127.
- [8] Jin H Y, Liu W, Sato I, et al. PFOS and PFOA in environmental and tap water in China [J]. Chemosphere, 2009, 77 (5): 605–611.
- [9] Yamazaki E, Falandysz J, Taniyasu S, et al. Perfluorinated carboxylic and sulphonic acids in surface water media from the regions of Tibetan Plateau: Indirect evidence on photochemical degradation? [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2016, 51 (1): 63–69.
- [10] Wang B, Yao Y, Wang Y, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in outdoor and indoor dust from mainland China: Contributions of unknown precursors and implications for human exposure [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (10): 6036–6045.
- [11] Lee Y, Lee J, Kim M, et al. Concentration and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Asan Lake area of South Korea [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120909.1–120909.13.
- [12] Chen S, Jiao X, Gai N, et al. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China [J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 124–131.
- [13] Macinnis J J, French K, Muir D C G, et al. Emerging investigator series: a 14-year depositional ice record of perfluoroalkyl substances in the High Arctic. [J]. Environmental Science. Processes & Impacts, 2017, 19 (1): 22–30.
- [14] Jian J, Chen D, Han F, et al. A short review on human exposure to and tissue distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 1058–1069.
- [15] Cao X, Wang C, Lu Y, et al. Occurrence, sources and health risk of polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil, water and sediment from a drinking water source area [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174: 208–217.
- [16] Grandjean P, Andersen W E, Budtz-Jørgensen E, et al. Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds [J]. The Journal of the American Medical Association, 2012, 307 (4): 391–397.
- [17] Lin Z, Li Y, Zhao J, et al. Exploring the environmental contamination toxicity and potential carcinogenic pathways of perfluorinated and polyfluoroalkyl substances (PFAS): An integrated network toxicology and molecular docking strategy [J]. Heliyon, 2024, 10 (17): e37003.
- [18] Su C, Lu Y, Wang T, et al. Dynamic multimedia fate simulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from 1981 to 2050 in the urbanizing Bohai Rim of China [J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 235–244.
- [19] Delatour T, Menin L, Eriksen B, et al. Dielectric barrier discharge ionization procures characteristic adducts of polyfluoroalkyl substances (PFAS) amenable by gas chromatography–mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2024, 204: 111012.1–111012.9.
- [20] Giorgi D A, Basile G, Bertola F, et al. A green analytical method for the simultaneous determination of 17 perfluoroalkyl substances (PFAS) in human serum and semen by ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (UPLC–MS/MS) [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2024, 246: 116203.1–116203.10.
- [21] Winnie N, Yin F L, Lutz A. A novel method for extraction, clean-up and analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in different plant matrices using LC–MS/MS [J]. Journal of Chromatography B, 2022, 1212: 123514.1–123514.7.

Uncertainty evaluation of 24 perfluoroalkyl substances in soil by liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

CHEN Yi-mei¹, WANG Xian-gui², TENG Ming-de³, XU Hua-jie^{2*}, WANG Wei², ZHAO Mao-yu², WANG Peng², XIE Hai-tao², SONG Huai-zhi², HUANG Xiao-li² (1. Moutai Institute, School of Food Engineering, Renhuai Guizhou 564507; 2. Moutai Institute, School of Brewing Engineering, Renhuai Guizhou 564507; 3. Moutai Institute, Resource and Environment, Renhuai Guizhou 564507)

Abstract: To enhance the quality of measurement results for the determination of perfluoroalkyl substances (PFASs) in soil using liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (LC-TQMS), we analyzed and quantified the uncertainties associated with the measurement results in accordance with the relevant regulations governing the evaluation and expression of measurement uncertainties. The findings indicated that the relative standard uncertainties of the method ranged from 0.0701 to 0.4081, while the extended uncertainties varied between 16–268 ng · kg⁻¹ (with an extended factor k=2). Notably, the largest contribution to the uncertainty was attributed to standard curve fitting, which accounted for 38.3%–82.6% of the total uncertainty. The second largest contribution arose from standard solution preparation, contributing between 8.35% and 36.9%, whereas the contribution from soil sample weighing was negligible.

Key words: liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; perfluoroalkyl substances; uncertainty; soil