

文章编号: 1006-3080(2026)02-0225-08

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20250610001

石油类样品中全氟化合物分析方法的建立与应用

王黎民^{1,2}, 龙姿¹, 蔡婷¹, 鞠峰³, 镇华君^{2,4,5}, 修光利^{2,4,5}, 唐智和¹

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 3. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 4. 上海市环境保护化学污染物环境标准与风险管理重点实验室, 上海 200237; 5. 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237)

摘要: 针对石油类样品中全氟化合物的分析难题, 本研究建立了一种“离子液体提取-固相萃取净化-液相色谱串联高分辨质谱”的分析方法。通过正交试验优化, 确定最佳预处理条件为: 使用 0.25 mL 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐提取、提取液稀释至 250 mL 并调节 pH=5.0。使用高分辨质谱分析目标物浓度, 仪器检出限低至 0.014 ng/mL, 方法定量限达 0.059 ng/mL。应用本文的方法分析原油与催化裂化尾油, 其全氟化合物检出质量分数分别为 $0.88 \times 10^{-9} \sim 1.47 \times 10^{-9}$ 、 $10.79 \times 10^{-9} \sim 17.18 \times 10^{-9}$, 样品回收率为 58%~112%。结果表明, 该方法能有效降低石油类样品的基质效应, 实现有效富集和测定, 适用于性质迥异的样品。

关键词: 全氟化合物; 新污染物; 石油; 离子液体; 正交试验

中图分类号: O652.1

文献标志码: A

石油工业是能源与化工原料供应的核心支柱产业, 也是污染物排放的重要源头^[1]。除含油废水、挥发性有机物等传统污染物外, 该行业也是新污染物 (Emerging Contaminants, ECs) 产生、使用与富集的重要环节。我国于 2022 年明确将石化行业列为新污染物重点管控行业, 北京、上海等多地也已出台配套措施^[2]。全氟化合物 (Perfluorinated Compounds, PFCs) 作为典型的 ECs, 其碳链上全部氢原子均被氟原子取代, 使其具有疏水疏油性、热稳定性、化学稳定性以及表面活性^[3-6], 因此常作为采油剂^[7]、表面活性剂、消防泡沫^[8] 等广泛应用于石油工业。然而, PFCs 也呈现出难降解性、生物蓄积性^[9] 以及多重毒性^[10-12], 对人体健康构成显著威胁并产生较高职业暴露风险^[13]。我国在《重点管控新污染物清单(2023 年版)》中已将全氟己基磺酸 (Perfluorohexanesulfonic Acid, PFHxS)、全氟辛酸 (Perfluorooctanoic Acid, PFOA) 以及全氟辛基磺酸 (Perfluorooctanesulfonic Acid, PFOS) 3 类 PFCs 及其相关化合物纳入重点管控范畴。

建立灵敏可靠的分析方法是石油工业 PFCs 筛查与管控的技术基础。样品预处理与仪器检测是 PFCs 分析的核心内容。常规预处理方法如溶剂萃取^[14-15]、固相萃取^[16-18] 等能够有效降低常规环境介质 (水体、土壤、沉积物) 或简单介质 (纺织品、食品外包装等) 的基质效应。新型预处理方法如磁固相萃取^[19]、QuEChERS^[20-21] 等也能从复杂介质 (动植物、食用油等) 中浓缩富集 PFCs。由于富集后的 PFCs 浓度数量级常为 10^{-9} ^[3], 因此对检测仪器的灵敏度有较高要求。液相色谱-质谱联用法及气相色谱-质谱联用法凭借其良好的分离能力与选择性成为了主流检测方法^[20,22-23]。离子阱质谱 (Orbitrap)^[24-26]、飞行时间质谱 (TOF-MS)^[27] 等高分辨质谱的广泛应用也显著提升了对痕量 PFCs 同系物、异构体及转化产物的精准鉴别能力。

然而, 石油类样品化学组成复杂、富含有机物及无机盐, 会引发强烈的基质效应, 显著制约了常见分析方法的适用性。此外, 不同产区及馏分段的样品

收稿日期: 2025-06-10

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司前瞻性基础性技术攻关项目(2023DJ6907)

作者简介: 王黎民(2000—), 男, 甘肃人, 博士生, 主要研究方向为新污染物分析测试技术。E-mail: wangliminecust@163.com

通信联系人: 镇华君, E-mail: zhenhuajun@ecust.edu.cn; 唐智和, E-mail: tangzhihe@petrochina.com.cn

引用本文: 王黎民, 龙姿, 蔡婷, 等. 石油类样品中全氟化合物分析方法的建立与应用 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2026, 52(2): 225-232.

Citation: WANG Limin, LONG Zi, CAI Ting, et al. Development and Application of Analytical Methods for Perfluorinated Compounds in Petroleum-Based Samples[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(2): 225-232.

理化性质差异巨大,进一步要求分析方法具有较强的普适性。本研究针对上述问题,利用多级预处理策略逐步消除基质效应,并使用高分辨质谱实现 PFCs 的精准鉴别:首先,基于离子液体(Ionic Liquids, ILs)与 PFCs 相似的离子性和疏水疏油性^[28-29],使用离子液体提取样品中 PFCs 并实现初级分离,避免了石油样品与溶剂互溶后无法分离的问题;其次,利用弱阴离子交换(Weak Anion Exchange, WAX)固相萃取柱对 PFCs 的特异性净化富集能力^[30],对提取液进行二级脱盐,避免提取液中难挥发性盐对质谱仪造成损伤;最后,采用液相色谱串联高分辨离子阱质谱(LC-MS-Orbitrap)测定浓缩后的 PFCs,提高了 PFCs 定量分析的准确度。本文建立了一种离子液体提取-固相萃取净化-液相色谱串联高分辨质谱测定石油类样品中 3 种 PFCs(PFHxS、PFOA、PFOS)的分析方法。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

乙腈(ACN)、甲醇(MeOH):质谱纯,美国 Thermo Scientific 公司;氨水(NH₃·H₂O): $\phi=25\%$;乙酸铵(CH₃COONH₄):纯度为 99.8%;盐酸(HCl):12 mol/L,北京百灵威科技有限公司;1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF₆]):纯度为 99%;1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF₄]):纯度为 99%,上海阿达玛斯试剂有限公司。所有实验用水均为超纯水,其余试剂均为分析纯或以上级别。

全氟己基磺酸(PFHxS)标准品、全氟辛酸(PFOA)标准品、全氟辛基磺酸(PFOS)标准品、氧同位素标记全氟己基磺酸(¹⁶O₂-PFHxS)标准品、碳同位素标记全氟辛酸(¹³C₄-PFOA)标准品、碳同位素标记全氟辛基磺酸(¹³C₄-PFOS)标准品、碳同位素标记全氟辛基羧酸(¹³C₈-PFOA)标准品:纯度均>99%,北京百灵威科技有限公司。

WAX 固相萃取小柱(200 mg, 6 cc), Acquityesh C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μ m),美国 Waters 公司。

1.2 仪器与设备

液相色谱串联高分辨离子阱质谱仪(LC-MS-Orbitrap, 美国 Thermo Scientific 公司 Orbitrap Exploris 240 型);超声清洗机(上海泰坦科技有限公司, UC-10H 型);干式氮吹仪(上海力辰科技有限公司, LC-DCY-24G 型);精密酸度计(上海雷磁有限公司, PHS-2F 型);离心机(上海卢湘仪离心机有限公司, TD4 型);漩涡混匀器(上海沪析实业有限公司, VORTEX-

M 型);固相萃取装置(天津奥特赛斯有限公司, ASE-24 型)等。

1.3 测试与表征

1.3.1 色谱条件 流动相 A: 2 mmol/L 乙酸铵水溶液;流动相 B: 乙腈;流速: 0.3 mL/min;柱温: 40 $^{\circ}$ C;进样量: 2 μ L。梯度洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱流动相梯度

Table 1 Mobile phase gradient

Time/min	$\phi/\%$	
	A	B
0	90.0	10.0
1.00	90.0	10.0
14.00	5.0	95.0
17.00	5.0	95.0
17.10	90.0	10.0
20.00	90.0	10.0

1.3.2 质谱条件 电喷雾离子源设定为负离子模式(ESI);监测模式选择平行反应监测(PRM)模式;喷雾电压: 2500 V;离子传输管温度: 325 $^{\circ}$ C;蒸发器温度: 350 $^{\circ}$ C;分辨率: 45000;扫描范围(m/z): 50~750;化合物质谱条件见表 2。

表 2 目标物质的质谱条件

Table 2 Mass parameters of the target substance

Compound	CAS No.	RT/min	m/z	
			Parent ion	Daughter ion
PFHxS	355-46-4	7.82	398.9366	79.9573
PFOA	335-67-1	7.72	412.9664	168.9893
PFOS	1763-23-1	8.59	498.9302	79.9573
¹⁸ O ₂ -PFHxS	1585941-14-5	7.82	402.9541	83.9656
¹³ C ₄ -PFOA	960315-48-4	7.72	416.9798	373.0659
¹³ C ₄ -PFOS	960315-53-1	8.59	502.9436	79.9573
¹³ C ₈ -PFOA	1350614-84-4	7.72	420.9933	172.9893

RT—Retention time

1.4 实验步骤

1.4.1 初级预处理 初级离子液体提取的具体步骤为:(1)称取 0.1 g 石油类样品,置于 2 mL 聚丙烯(PP)材质离心管中备用;(2)向离心管中加入 10 ng 同位素替代物,使用石油醚定容至 1.00 mL,涡旋振荡 20~60 s;(3)向离心管中加入离子液体,涡旋振荡 20~60 s后,置于超声水浴锅中超声萃取 1 h;(4)在室

温条件下以5000 r/min离心10 min后得到下层离子液体,提取后备用;(5)向离心管剩余液体中继续加入对应离子液体,重复步骤(3)及(4)的操作,合并两次提取液。

1.4.2 二级预处理 二级固相萃取脱盐的具体步骤为:(1)将所得提取液用超纯水稀释后调节pH;(2)将WAX固相萃取柱固定在固相萃取装置上,依次使用4 mL 0.5%(体积分数,下同)氨水甲醇溶液、4 mL甲醇和4 mL超纯水活化固相萃取小柱;(3)将步骤(1)得到的稀释后的提取液以5~10 mL/min的流速通过固相萃取柱,待样品全部装载完毕后,使用4 mL 25 mmol/L乙酸铵水溶液淋洗WAX固相萃取柱,去除杂质;(4)真空抽干WAX固相萃取柱,依次使用4 mL甲醇、4 mL 0.5%氨水甲醇溶液洗脱固相萃取柱,合并洗脱液,将洗脱液收集于PP材质离心管中;(5)在高纯氮气氛围中将洗脱液吹至接近干燥,加入10 ng进样内标,使用甲醇将洗脱液定容至1.0 mL,经过0.22 μm尼龙纤维滤膜过滤后即得待测样品。

1.4.3 定量检测 按1.3节测试与表征条件,对7种PFCs混合标准溶液按浓度从低到高依次进样分析,以各目标化合物的质量浓度为横坐标,以对应的色谱峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。将数据处理软件定量参数中定量方法设置为内标法,曲线拟合类型选择线性。软件自动计算样品溶液中PFCs的质量浓度,再依据称样质量、定容体积及稀释倍数计算样品中的含量。

1.5 质量控制

分析测试全过程避免使用玻璃、聚四氟乙烯(PTFE)及其余含氟材料,容器均更换为PP材质、垫片均更换为PE材质、仪器管路均更换为PEEK材质。正交试验过程中,每组试验均进行3个平行实验。样品检测过程中每个样品均添加同位素替代物校正回收率,使用同位素内标法定量。每批样品分析测试均使用新配标准曲线标定。

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计及PFCs预处理条件优选

石油样品中PFCs能溶于离子液体并与介质分离,使用超声强化的离子液体萃取法能够选择性提取样品中PFCs并实现初级分离,其中离子液体种类与使用体积是调控提取效率的关键参数。初级提取液需稀释并脱除难挥发性盐后才能满足仪器分析要求,稀释液的pH和体积会影响离子强度从而显著影响WAX小柱的脱盐效率。因此,上述多级预处理过

程涉及4项关键因素,分别为离子液体种类(A)、离子液体使用体积(B)、稀释液pH(C)与稀释液体积(D)。各因素间可能存在显著交互效应,传统的单因素试验法难以解析各因素交互作用,并且周期长、次数多、成本高^[15]。为此,本研究引入正交试验设计(Orthogonal Experimental Design, OED),通过均衡分散性与整齐可比性的数学原理^[31-33],以最少试验次数实现多因素多水平的全局优化。

本文构建的四因素三水平正交表如表3所示,均衡分配了4项因素水平组合,仅利用9组代表性试验即可全面覆盖81种全因素组合空间。本文研究了8款市售常见的离子液体,其中两种离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF₆])、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF₄]))在常温下呈现出稳定的液体状态,可以用作提取剂使用。因此,确定了A的3个水平分别为单一组分[Bmim][PF₆]、[Bmim][BF₄],以及[Bmim][PF₆]与[Bmim][BF₄](体积比1:1)的混合液体(简称为[Bmim][PF₆]+[Bmim][BF₄](1:1));提取目标为经石油醚稀释至1.00 mL的石油类样品,将B的梯度水平设定为0.25、0.50 mL及1.00 mL;以WAX小柱常见的富集溶液特征为基础,将C的水平分别设定为pH=5.0、6.0、7.0;将D的水平确定为100、250、500 mL。同时,表4展示了正交表构建的9组试验内容。

表3 四因素三水平正交设计

Table 3 Four factor three-level orthogonal experimental design

Level	Factor			
	Type of ionic liquid	Volume of extract/mL	pH of diluent	Volume of diluent/mL
	(A)	(B)	(C)	(D)
1	[Bmim][PF ₆]	0.25	5.0	100
2	[Bmim][BF ₄]	0.50	6.0	250
3	[Bmim][PF ₆]+ [Bmim][BF ₄](1:1)	1.00	7.0	500

表5示出了在正交试验的9组条件下,3种目标PFCs(PFHxS、PFOA、PFOS)的试验回收率结果。基于上述数据,分别计算得到PFHxS、PFOA及PFOS的回收率均值和回收率极差,如表6~表8所示,回收率均值接近100%为最优水平,表中R值表示对应影响因素在三种水平中的回收率极差,呈现了不同因素对PFCs的回收率影响程度大小。

2.2 离子液体提取剂种类与使用体积的优选

甲醇、乙腈、四氢呋喃等常用溶剂在提取石油类样品中的PFCs时常出现混溶后无法分离的现

表 4 正交试验设计

Table 4 Orthogonal experiment design

Test	Type of ionic liquid	Volume of extract/mL	pH of diluent	Volume of diluent/mL
1	[Bmim][PF ₆]	0.25	5.0	100
2	[Bmim][PF ₆]	0.50	6.0	250
3	[Bmim][PF ₆]	1.00	7.0	500
4	[Bmim][BF ₄]	0.25	5.0	100
5	[Bmim][BF ₄]	0.50	6.0	250
6	[Bmim][BF ₄]	1.00	7.0	500
7	[Bmim][PF ₆]+ [Bmim][BF ₄](1 : 1)	0.25	5.0	100
8	[Bmim][PF ₆]+ [Bmim][BF ₄](1 : 1)	0.50	6.0	250
9	[Bmim][PF ₆]+ [Bmim][BF ₄](1 : 1)	1.00	7.0	500

表 5 正交试验回收率结果

Table 5 Orthogonal experimental recovery rate results

Test	Average recovery rate/%		
	PFHxS	PFOA	PFOS
1	85.01	101.65	66.25
2	89.00	100.20	44.18
3	88.59	117.60	77.97
4	78.50	92.51	67.87
5	73.21	82.93	27.48
6	89.02	100.90	69.64
7	68.20	77.55	58.17
8	64.94	76.25	26.13
9	52.18	92.85	36.68

表 6 PFHxS 预处理条件优选

Table 6 Preprocessing condition optimization of PFHxS

Level	Average recovery rate/%			
	Type of ionic liquid	Volume of extract	pH of diluent	Volume of diluent
1	87.53	77.24	79.66	70.13
2	80.24	75.72	73.23	82.07
3	61.77	76.60	76.67	77.34
R	25.76	1.52	6.43	11.94

象。新型提取剂离子液体既能选择性提取 PFCs, 又能与石油介质有效分离, 具有良好的应用前景。如表 6~8 所示, PFHxS、PFOA、PFOS 3 类物质的最佳离子液

表 7 PFOA 预处理条件优选

Table 7 Preprocessing condition optimization of PFOA

Level	Average recovery rate/%			
	Type of ionic liquid	Volume of extract	pH of diluent	Volume of diluent
1	106.48	90.57	92.93	92.48
2	92.11	86.46	95.19	92.88
3	82.22	103.78	92.69	95.45
R	24.27	17.32	2.49	2.98

表 8 PFOS 预处理条件优选

Table 8 Preprocessing condition optimization of PFOS

Level	Average recovery rate/%			
	Type of ionic liquid	Volume of extract	pH of diluent	Volume of diluent
1	62.80	64.10	64.01	43.47
2	55.00	32.60	49.58	57.33
3	40.33	61.43	54.54	57.32
R	22.47	31.50	4.96	13.86

体种类均为单一组分 [Bmim][PF₆](水平 1), 此时样品回收率均值分别达到 87.53%、106.48% 与 62.80%, 能够满足痕微量 PFCs 定量分析的技术要求。

离子液体使用体积(*B*)对提取效率有显著影响, 使用量过少会降低效率, 无法充分提取石油介质中 PFCs, 从而降低样品回收率; 使用量过多则会引入大量难挥发性盐, 从而影响二级脱盐效率。表 6 结果表明, 不同体积离子液体提取样品中 PFHxS 时最优条件为 0.25 mL(水平 1)。表 7 结果表明, PFOA 的最优离子液体使用体积为 1.00 mL(水平 3), 此时, 最优回收率均值为 103.78%, 同时, 其余体积条件下也符合样品回收率要求。表 8 结果说明 PFOS 的最优离子液体使用体积为 0.25 mL(水平 1), 此时 PFOS 的回收率均值达到 64.10%, 符合要求。

2.3 稀释液 pH 值与体积的优选

离子液体中大量难挥发性盐会对质谱仪产生较大的损伤, 因此离子液体提取液需要经进一步脱盐净化后方可进行仪器分析。将离子液体提取液直接装载至小体积 WAX 固相萃取柱后, 造成严重的柱堵塞导致无法洗脱目标物; 将离子液体提取液直接装载至大体积 WAX 固相萃取柱(200 mg, 6 cc)后, 提取液与填料的不充分接触造成了脱盐效率的降低。因此, 基于 WAX(200 mg, 6 cc)固相萃取小柱的技术特点, 离子液体提取液需经稀释后净化脱盐。WAX 为弱阴离子型填料, 上样溶液的离子活度会对 WAX 的

柱效率产生显著影响。基于表 6~8 的结果,确定了 PFHxS、PFOA、PFOS 3 类物质对应的稀释液 pH 优选结果分别为 pH=5(水平 1)、pH=6(水平 2)、pH=5(水平 1),此时对应的样品回收率均值分别为 79.66%、92.93%、64.01%,均符合要求。表 7 所示的 PFOA 稀释液体积结果表明,当稀释液体积不同时 PFOA 的回收率变化幅度较小,最优为 250 mL,此时回收率均值为 92.88%。表 6 与表 8 所示的稀释液优选结果说明 PFOS 和 PFHxS 的稀释液体积优选条件同样为 250 mL。

2.4 多级预处理优选方案的确定

正交试验结果的极差分析能够确定 4 种因素对样品预处理效果影响的显著程度。表 6 结果表明,对 PFHxS 而言,4 种影响因素的显著程度为:提取剂种类>稀释液体积>稀释液 pH>使用体积;表 7 结果表明,4 种影响因素对 PFOA 的显著程度为:提取剂种类>使用体积>稀释液体积>稀释液 pH;表 8 结果表明,4 种因素对 PFOS 的影响显著程度为:使用体积>提取剂种类>稀释液体积>稀释液 pH。综合 3 种 PFCs 回收率的影响因素,确定离子液体提取液种类为首要影响因素,离子液体使用体积为次要影响因素,稀释液 pH 与体积对整体回收率影响相对有限。

综合上述 3 种 PFCs 的结果确定最终优选方案。离子液体提取剂种类对样品回收率的影响显著程度最高,PFHxS、PFOA 及 PFOS 的优选离子液体提取剂均为单一组分 [Bmim][PF₆],因此优先将离子液体提取剂确定为 [Bmim][PF₆]。离子液体使用量对 PFOA 及 PFOS 的回收率影响较大,对 PFHxS 回收率影响较小;其中 PFOS 及 PFHxS 的优选离子液体使用体积则均为 0.25 mL, PFOA 在 3 种水平下均能满足分析要求,因此将离子液体使用体积确定为 0.25 mL。稀释液 pH 对 3 种 PFCs 的回收率影响均相对较小,综合考虑 3 类目标物质回收率及实验便捷

性,确定稀释液 pH 为 5.0。PFHxS、PFOA 及 PFOS 的稀释液体积优选值均为 250 mL,因此将 250 mL 确定为稀释液体积。综上所述,将多级样品预处理过程确定为:使用 0.25 mL [Bmim][PF₆] 提取目标油基样品,提取液使用超纯水稀释至 250 mL 后将 pH 调节为 5.0,稀释液经 WAX 固相萃取小柱净化、浓缩、过滤后待测。

2.5 方法学考察

在优化的实验条件下,将一系列不同质量浓度的空白基质加标准溶液进样,进样内标 ¹³C₄-PFOA 的质量浓度为 10 ng/mL,通过内标法定量绘制标准工作曲线,3 类目标 PFCs 色谱图如图 1 所示。实验结果表明,PFHxS、PFOA、PFOS 在 0.08~50 ng/mL 的线性范围内均呈现出良好线性关系($R^2>0.99$)。仪器检出限(Limit of Detection, LOD)和方法定量限(Limit of Quantitation, LOQ)分别通过 3 倍和 10 倍的信噪比(S/N)计算得到。PFHxS、PFOA、PFOS 的 LOD 分别为 0.020、0.014、0.019 ng/mL; LOQ 分别为 0.079、0.059、0.078 ng/mL。详细结果如表 9 所示。

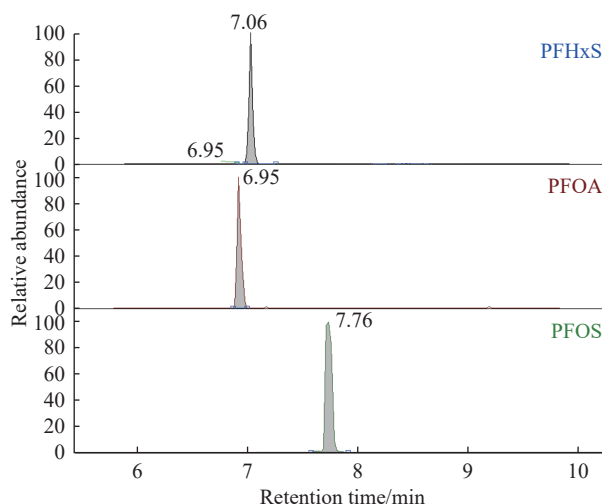


图 1 3 类典型 PFCs(PFHxS、PFOA、PFOS)的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of PFCs (PFHxS, PFOA, PFOS)

表 9 PFHxS、PFOA、PFOS 的线性方程、相关系数(R^2)、仪器检出限和方法定量限

Table 9 Linear equation, correlation coefficient (R^2), limit of detection (LOD), and limit of quantitation (LOQ) for PFHxS, PFOA, PFOS

Compound	Surrogate	Linear equation	R^2	LOD/(ng·mL ⁻¹)	LOQ/(ng·mL ⁻¹)
PFHxS	¹⁸ O ₂ -PFHxS	$y=0.312711x-0.310399$	0.9980	0.020	0.079
PFOA	¹³ C ₄ -PFOA	$y=0.099864x-0.069570$	0.9988	0.014	0.059
PFOS	¹³ C ₄ -PFOS	$y=0.204833x-0.228417$	0.9967	0.019	0.078

2.6 实际应用

利用优化后预处理方法与高分辨质谱分析方法分别测定 A 厂原油与 B 厂催化裂化尾油中 PFCs 浓

度,实测结果及样品回收率如图 2 所示。

原油和催化裂化尾油的化学组分及物理性质存在巨大差异。A 厂原油含有大量饱和烃、芳香烃、胶

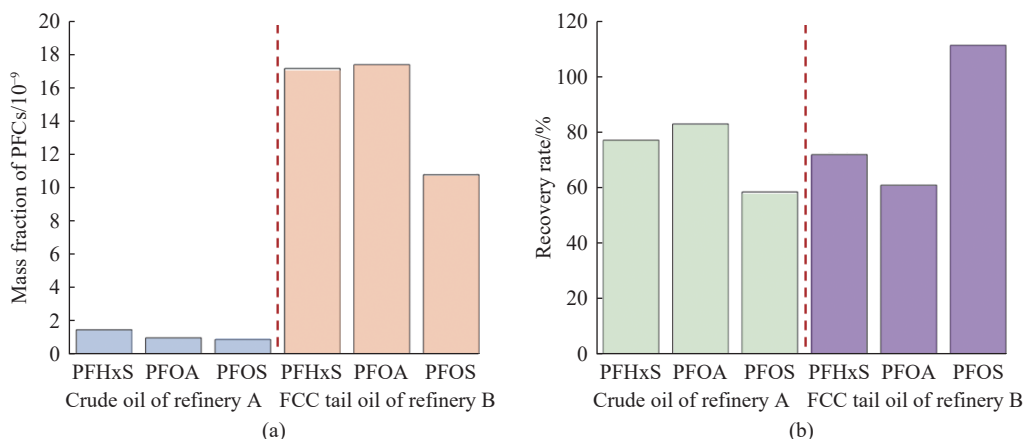


图 2 石油类样品中 PFCs 的检出浓度和回收率

Fig. 2 Detected concentration and recovery rate of PFCs in petroleum-based samples

质及沥青质,其中胶质及沥青质含量相对较低,属轻组原油,常温下具有良好流动性。B厂催化裂化尾油为该厂催化裂化装置塔釜尾油、常温下呈现出半固体状态、流动性极差,主要成分为胶质及沥青质。本文分析方法通过石油醚分散削弱了样品物理性质差异,通过多级预处理降低了样品化学组分的基质效应,实测样品中 PFCs 均呈现出良好峰形。实测结果可得, A 厂原油中 3 种 PFCs(PFHxS、PFOA、PFOS)的质量分数分别为 1.47×10^{-9} 、 0.99×10^{-9} 、 0.80×10^{-9} ; B 厂催化裂化尾油中 3 种 PFCs(PFHxS、PFOA、PFOS)质量分数则分别为 17.18×10^{-9} 、 17.40×10^{-9} 、 10.79×10^{-9} ; 实测样品回收率为 58%~112%,原油及催裂尾油样品的同位素内标回收率为 40%~160%,均满足相关标准要求。两种石油类样品的实测数据证明了优化后预处理方法和检测方法能够有效检测出油基物料中的 PFCs 并达到 10^{-9} 数量级,具有检测限低、灵敏度高的特点。原油和催化裂化尾油的理化性质及化学组成成分具有较大差别,也证明了本文方法具有良好的普适性。

3 结 论

(1)本文引入正交试验优化了 4 项参数(离子液体种类、离子液体使用体积、稀释液 pH 值、稀释液体积)对样品多级预处理效果的影响,优化后预处理简明步骤为:使用 0.25 mL [Bmim][PF₆]提取石油类样品中 PFCs,将离子液体提取液稀释至 250mL 并调节 pH 为 5.0 后,利用 WAX 固相萃取小柱脱盐。

(2)通过液相色谱串联静电场轨道阱高分辨质谱分析,实现了对净化后石油类样品中 PFCs 的精准鉴别,PFHxS、PFOA、PFOS 的 LOD 分别为 0.020、0.014、0.019 ng/mL,LOQ 分别为 0.079、0.059、

0.078 ng/mL。

(3)开展原油和催化裂化尾油样品的方法应用研究,实测结果表明:原油中 PFHxS、PFOA、PFOS 质量分数分别为 1.47×10^{-9} 、 0.99×10^{-9} 、 0.88×10^{-9} ;催化裂化尾油中 PFHxS、PFOA、PFOS 质量分数分别为 17.18×10^{-9} 、 17.40×10^{-9} 、 10.79×10^{-9} ;实测样品回收率为 58%~112%,证明了方法具有良好的回收率和普适性。

综上,本研究构建的新型分析方法能够有效降低石油类样品的基质效应,提高分析测试的灵敏度,普遍适用于理化性质不同的石油样品,能够解决石油中 PFCs 分析方法匮乏的问题,并为石油工业 PFCs 筛查、评估及控制提供有效的技术支撑。

参考文献:

- [1] 高秋凤,张芸,徐筱竹,等.燃料型炼油厂生产过程生命周期评价研究[J].环境污染与防治,2022,44(6):763-767,787.
- [2] 阚西平,隋倩,俞霞,等.我国省级行政区新污染物治理工作方案分析及需求展望[J].环境科学研究,2023,36(10):1845-1856.
- [3] EVICH M G, DAVIS M J B, MCCORD J P. *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment[J]. Science, 2022, 375(6580): abg9065.
- [4] TRANG B, LI Y, XUE X S, *et al.* Low-temperature mineralization of perfluorocarboxylic acids[J]. Science, 2022, 377(6608): 839-845.
- [5] PODDER A, SADMANI A H M A, REINHART D, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: A transboundary review of their occurrences and toxicity effects[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 419: 126361.
- [6] GLUEGE J, SCHERINGER M, COUSINS I T, *et al.* An

- overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2020, 22(12): 2345-2373.
- [7] 王磊, 杨丽秋, 曹旭祥. 高温高盐油藏三次采油用氟碳表面活性剂-聚合物体系流变性能研究[J]. *能源化工*, 2023, 44(1): 39-43.
- [8] 李远翔, 安娜, 乔建江. 氟碳-碳氢表面活性剂复配及其灭火性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 41(4): 502-507.
- [9] GAGLIANO E, SGROI M, FALCIGLIA P P, *et al.* Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration[J]. *Water Research*, 2020, 171: 115381.
- [10] PANIERI E, BARALIC K, DJUKIC-COSIC D, *et al.* PFAS molecules: A major concern for the human health and the environment[J]. *Toxics*, 2022, 10(2): 44.
- [11] HUFF D K, MORRIS L A, SUTTER L, *et al.* Accumulation of six PFAS compounds by woody and herbaceous plants: Potential for phytoextraction[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2020, 22(14): 1538-1550.
- [12] SALIHOVIC S, STUBLESKI J, KARRMAN A, *et al.* Changes in markers of liver function in relation to changes in perfluoroalkyl substances—A longitudinal study[J]. *Environment International*, 2018, 117: 196-203.
- [13] 雷啟焱. 石油化工园区全氟和多氟化合物的污染特征及人体暴露[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2024.
- [14] 崔淑丹, 赖淼菊, 祝欣然, 等. HMR 除脂-超高效液相色谱-串联质谱联用法测定食品中 13 种全氟和多氟烷基化合物[J]. *广州化工*, 2025, 53(6): 92-97.
- [15] 钱诗颖, 蓝雅琼, 刘倩, 等. 响应面优化超高效液相色谱-串联质谱法同时测定有机肥中 14 种磺胺类抗生素[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 47(2): 209-216.
- [16] 张锦宏, 郭境颖, 王莉冰, 等. 分散固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 25 种全氟和多氟烷基化合物[J]. *海峡预防医学杂志*, 2025, 31(1): 9-13.
- [17] 蔡晔, 尹燕敏, 徐振秋, 等. 全自动固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定土壤中 26 种全氟/多氟烷基化合物[J]. *环境监控与预警*, 2025, 17(2): 75-82.
- [18] 原盛广, 郎爽, 王颖, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定污水中 16 种全氟和多氟烷基化合物[J]. *生态毒理学报*, 2021, 16(3): 239-251.
- [19] 谷晨舒, 刘真真, 金慧玲, 等. 磁固相萃取-液相色谱-质谱测定环境水样中全氟化合物及风险评估[J]. *色谱*, 2025, 43(6): 650-658.
- [20] 刘小琦, 刘真真, 王美玉, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱分析鱼中 13 种全氟及多氟烷基化合物[J]. *色谱*, 2024, 42(8): 740-748.
- [21] 张兴绘, 汤爱萍, 郭会琴, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定昆虫体内 35 种全氟和多氟烷基化合物[J]. *环境化学*, 2023, 42(4): 1137-1147.
- [22] 杨雪丽, 王猛, 杨亚磊, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测淡水鱼中 23 种全氟及多氟烷基化合物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2025, 16(3): 265-275.
- [23] 林强, 王健, 李晶晶, 等. 高通量固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定血清中 17 种全氟/多氟烷基化合物[J]. *色谱*, 2025, 43(3): 252-260.
- [24] 孙晶, 唐丹瑞, 强慧敏, 等. UPLC-Q Orbitrap MS 法同时测定中药材地龙中 43 个全/多氟烷基类化合物[J]. *药物分析杂志*, 2024, 44(10): 1756-1771.
- [25] HU J, LYU Y, CHEN H, *et al.* Integration of target, suspect, and nontarget screening with risk modeling for per- and polyfluoroalkyl substances prioritization in surface waters[J]. *Water Research*, 2023, 233: 119735.
- [26] STEWART H, GRINFELD D, GIANNAKOPOULOS A, *et al.* Parallelized acquisition of orbitrap and astral analyzers enables high-throughput quantitative analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(42): 15656-15664.
- [27] BOWERS B B, THORNTON J A, SULLIVAN R C. Evaluation of iodide chemical ionization mass spectrometry for gas and aerosol-phase per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) analysis[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2023, 25(2): 277-287.
- [28] ISHTAWEERA P, BAKER G A. Progress in the application of ionic liquids and deep eutectic solvents for the separation and quantification of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 132959.
- [29] 闫萌萌, 陈萌, 孟宪双, 等. 离子液体分散液液微萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的迁移量[J]. *色谱*, 2018, 36(8): 738-744.
- [30] OLOMUKORO A A, XIE R, PAUCAR F X F, *et al.* Characterization of a mixed mode fluorocarbon/weak anion exchange sorbent for the separation of perfluoroalkyl substances[J]. *Journal of Separation Science*, 2024, 47(16): 2400413.
- [31] 王萍, 李梦琦, 赵丽媛, 等. 基于均匀和正交试验设计的胶束电动毛细管色谱法同时测定消毒剂和抗菌产品中 3 种核苷类抗病毒药物[J]. *色谱*, 2018, 36(9): 931-937.
- [32] 王秋旭, 冯启言, 朱雪强. 加速溶剂萃取-固相萃取净化结合超高效液相色谱-串联质谱法测定沉积物中双酚类化合物[J]. *色谱*, 2023, 41(7): 582-590.
- [33] 蒋鹏, 胡贵华. 基于数值模拟的纯氧燃烧玻璃窑炉性能分析[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2025, 51(1): 81-88.

Development and Application of Analytical Methods for Perfluorinated Compounds in Petroleum-Based Samples

WANG Limin^{1,2}, LONG Zi¹, CAI Ting¹, JU Feng³, ZHEN Huajun^{2,4,5}, XIU Guangli^{2,4,5}, TANG Zhihe¹

(1. Research Institute of Safety and Environment Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 102206; 2. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 4. Shanghai Environmental Protection Key Laboratory on Environmental Standard and Risk Management of Chemical Pollutants, Shanghai 200237, China; 5. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, Shanghai 200237, China)

Abstract: Perfluorinated compounds (PFCs) are extensively utilised in the petroleum industry. As a class of emerging contaminants, PFCs have the potential to enter the product chain during the refining process, which may lead to environmental pollution and endanger human health. However, efficient and reliable methods for the pretreatment and detection of PFCs in petroleum-based samples are still lacking. Therefore, an analytical method was developed in this study, combining ionic liquid (IL) extraction, solid-phase extraction (SPE) purification, and liquid chromatography tandem high-resolution mass spectrometry detection. Orthogonal experimental design was used to optimise the key pretreatment conditions. The optimised procedure yielded the following results: The sample was extracted with 0.25 mL of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF₆]). The extract was then diluted to 250 mL, adjusted to pH 5, and purified using a weak anion exchange SPE cartridge. The purified samples were separated on a C18 column and ionised by electrospray ionisation (ESI) in negative ion mode. Analysis was subsequently performed using an Orbitrap mass spectrometer in parallel reaction monitoring (PRM) mode. The limit of detection was as low as 0.014 ng/mL, and the limit of quantitation reached 0.059 ng/mL. The analytical method was applied to determine PFCs in crude oil and FCC tail oil. The detected concentrations ranged from 0.88×10^{-9} — 1.47×10^{-9} and 10.79×10^{-9} — 17.18×10^{-9} , respectively, with recoveries ranging from 58% to 112%. The results demonstrated that the analytical method established in this study can effectively mitigate the matrix effect of petroleum samples, enable efficient enrichment and determination of PFCs, and be generally applicable to petroleum samples with diverse physicochemical properties.

Key words: perfluorinated compounds (PFCs); emerging contaminants (ECs); petroleum; ionic liquids (ILs); orthogonal experimental design (OED)

(责任编辑: 王晓丽)