

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20201228001

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  
Yuan S G, Lang S, Wang Y, et al. Determination of 16 perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in wastewater by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(3): 239-251 (in Chinese)

## 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

原盛广<sup>1,3</sup>, 郎爽<sup>2</sup>, 王颖<sup>2</sup>, 李振涵<sup>1,3</sup>, 张文强<sup>1,3</sup>, 单保庆<sup>1,3,\*</sup>, 贾丽<sup>2,#</sup>

1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

2. 北京市理化分析测试中心, 北京 100089

3. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2020-12-28 录用日期: 2021-02-22

**摘要:** 建立了以固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱同时测定污水中16种全氟和多氟烷基化合物(PFASs)的方法。样品经固相萃取柱富集浓缩, 采用 BEH-C<sub>18</sub> 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 以甲醇和 5 mmol·L<sup>-1</sup> 乙酸铵溶液(pH=9)为流动相梯度淋洗, 负离子多反应监测模式进行定性和定量分析, 内标法定量。16种 PFASs 在 0.1 ~ 40 μg·L<sup>-1</sup> 范围内线性关系良好, 相关系数( $r^2$ )>0.99, 目标物加标回收率为 65.1% ~ 129.0%, 相对标准偏差(RSD)为 0.8% ~ 8.0% (n=6), 方法检出限为 0.012 ~ 4.00 ng·L<sup>-1</sup>。方法重现性好, 灵敏度高。适用于污水中 PFASs 的定量测定。

**关键词:** 全氟和多氟烷基化合物; 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱; 污水

文章编号: 1673-5897(2021)3-239-13 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Determination of 16 Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Wastewater by Solid Phase Extraction-Ultraperformance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

Yuan Shengguang<sup>1,3</sup>, Lang Shuang<sup>2</sup>, Wang Ying<sup>2</sup>, Li Zhenhan<sup>1,3</sup>, Zhang Wenqiang<sup>1,3</sup>, Shan Baoqing<sup>1,3,\*</sup>, Jia Li<sup>2,#</sup>

1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Received 28 December 2020 accepted 22 February 2021

**Abstract:** A method for the simultaneous determination of 16 perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater by solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was established. The sample was enriched and concentrated on a solid-phase extraction column with a BEH-

基金项目: 国家水体污染控制与治理重大科技专项(2017ZX07107-004-001); 中国科学院青年创新促进会(2018058); 广东省重点领域研发计划资助项目(2019B110205002)

第一作者: 原盛广(1982—), 男, 博士, 研究方向为天然环境水体化学污染研究, E-mail: sgyuan@rcees.ac.cn

\* 通讯作者( Corresponding author ), E-mail: bqshan@rcees.ac.cn

# 共同通讯作者( Co-corresponding author ), E-mail: jiali800214@163.com

C18 column (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), using methanol and 5 mmol·L<sup>-1</sup> ammonium acetate solution (pH=9) as mobile phases with gradient elution, and quantified in the negative ion multiple reaction monitoring mode with internal standard method. The linear range of the 16 PFASs was 0.1 ~ 40 μg·L<sup>-1</sup> with the correlation coefficients ( $r^2$ ) greater than 0.99, the spiked recoveries were 65.1% ~ 129.0%, the relative standard deviations (RSD) were 0.8% ~ 8.0% ( $n=6$ ), and the method limits of detection were 0.012 ~ 4.00 ng·L<sup>-1</sup>. The method has good reproducibility and high sensitivity. It is suitable for the quantitative determination of PFASs in wastewater.

**Keywords:** perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances; solid phase extraction-ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; wastewater

全氟和多氟烷基化合物(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFASs)具有化学稳定性、表面活性和优良的耐温性,被大量应用于工业生产和生活消费领域<sup>[1-21]</sup>,但它难以光解、水解和被生物降解,且具有持久性、生物积累性和难降解性等特点,其潜在毒性以及长距离迁移性等特性引起社会的广泛关注。近年来,PFASs 污染已经逐渐成为全球性问题,国内外研究表明,各类环境介质<sup>[3-12]</sup>、生物体<sup>[13-14]</sup>和食品<sup>[15-18]</sup>中已普遍检测到 PFASs,其对人体健康构成了潜在威胁<sup>[19-23]</sup>。PFASs 的含量较低,通常为痕量水平,因此,需要开发灵敏有效的 PFASs 检测技术<sup>[24-37]</sup>。

目前,国内外对 PFASs 的样品前处理方式和检测方法在不断发展中<sup>[38-43]</sup>,美国环境保护局(US EPA)先后发布了 Method 537.1 标准<sup>[44]</sup>和 Method 8327 标准<sup>[45]</sup>,能够检测地表水、地下水和废水中 24 种全氟化合物,方法为外标法定量。对于基质复杂的污水样品,外标法定量,无法消除由于进样量、仪器响应值波动等带来的系统误差<sup>[46]</sup>,因而 US EPA 方法不适用于污水样品的检测;目前中国对于环境水体(地表水、地下水等)中全氟化合物的研究相对较多<sup>[5-9,29-33]</sup>,但由于污水基质更为复杂,污水中全氟化合物的研究报告相对较少<sup>[35-37]</sup>。

笔者采用内标法定量,同时测定污水中 16 种 PFASs。通过对比 2 种固相萃取小柱的回收率、优化固相萃取小柱上样速度和选择最优样品复溶试剂,确定最佳样品前处理方法;通过 6 种流动相比对、15 种梯度洗脱程序及对质谱条件的优化,确定超高效液相色谱-串联质谱仪器条件,建立了固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定污水中 16 种 PFASs 的检测分析方法,并应用于实际污水样品的分析。本方法的开发,可以为全面了解污水厂进出水中 PFASs 污染情况提供技术支撑,为污水厂污水处理工作提供科学依据,同时也可以为 PFASs 分析监测标准制定工作提供参考。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 材料

#### 1.1.1 试剂、标准品和材料

甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司);乙酸铵(优级纯,中国北京百灵威科技有限公司);氨水(分析纯,比利时 Acros 公司);乙腈(色谱纯,美国 Fisher 公司)。16 种全氟化合物混合标准溶液(2 000 μg·L<sup>-1</sup>,加拿大 Wellington 公司),组分如下:全氟戊酸(perfluorovaleric acid, PFPeA)、全氟丁烷磺酸(perfluorobutane sulfonic acid, PFBS)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟己烷磺酸(perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUdA)、全氟癸烷磺酸(perfluorodecane sulfonic acid, PFDS)、全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoA)、全氟十三酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六酸(perfluorohexadecanoic acid, PFHxDA)、全氟十八酸(perfluorooctadecanoic acid, PFODA)。8 种同位素内标混合标准溶液(2 000 μg·L<sup>-1</sup>,加拿大 Wellington 公司),组分如下:<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟己酸(perfluoro-*n*-[1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]hexanoic acid, MPFHxA)、<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-全氟己烷磺酸(sodium perfluoro-1-hexane[<sup>18</sup>O<sub>2</sub>]sulfonate, MPFHxS)、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-全氟辛酸(perfluoro-*n*-[1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]octanoic acid, MPFOA)、<sup>13</sup>C<sub>5</sub>-全氟壬酸(perfluoro-*n*-[1,2,3,4,5-<sup>13</sup>C<sub>5</sub>]nonanoic acid, MPFNA)、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-全氟辛烷磺酸(sodium perfluoro-1-[1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]octanesulfonate, MPFOS)、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟癸酸(perfluoro-*n*-[1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]decanoic acid, MPFDA)、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟十一酸(perfluoro-*n*-[1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]undecanoic acid, MPFUdA)、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟十二酸(perfluoro-*n*-

[1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]dodecanoic acid, MPFDoA)。WAX 固相萃取小柱(150 mg/6 mL, 美国 Waters 公司); 尼龙滤膜(0.45 mm, 中国天津津腾公司)。

### 1.1.2 仪器设备

超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司, Xevo TQ-S, 配有电喷雾离子源); 色谱柱为美国 Waters 公司 BEH-C18(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm); 固相萃取装置(美国 Agilent 公司, 10 孔); 超纯水仪(美国 Millipore 公司, Milli-Q)。

## 1.2 方法

### 1.2.1 标准溶液配制

PFASs 标准储备液: 取购置的标准溶液作为储备液于 4 °C 冰箱中避光保存, PFASs 标准储备液浓度为 2 000 μg·L<sup>-1</sup>。

同位素内标标准储备液: 取购置的同位素内标标准溶液作为储备液于 4 °C 冰箱中避光保存, 同位素内标标准储备液浓度为 2 000 μg·L<sup>-1</sup>。

PFASs 混合标准中间液: 吸取 1 000 μL PFASs 标准储备液, 置于 10 mL 容量瓶中, 充分混匀, 加入甲醇定容至标线, 混匀, 保存于 4 °C 冰箱中, 各目标物质量浓度均为 200 μg·L<sup>-1</sup>。

同位素内标标准中间液: 吸取 500 μL 同位素内标标准储备液, 置于 10 mL 容量瓶中, 充分混匀, 加入甲醇定容至标线, 混匀, 保存于 4 °C 冰箱中, 各同位素内标质量浓度均为 100 μg·L<sup>-1</sup>。

PFASs 混合标准工作溶液: 用甲醇逐级稀释 PFASs 混合标准中间液, 并加入同位素内标标准中间液 100 μL, 加入等体积水, 混匀后, 得到各组分质量浓度为 0.1 ~ 40 μg·L<sup>-1</sup> 的系列 PFASs 混合标准工作溶液(内标 5 μg·L<sup>-1</sup>)。

### 1.2.2 前处理方法

取经 0.45 μm 尼龙滤膜过滤的水样 0.5 L, 加入 10 ng 同位素内标, 混合均匀。WAX 小柱依次用 4 mL 0.5% 的氨水-甲醇溶液, 4 mL 甲醇溶液和 4 mL 水活化, 样品以 <2 mL·min<sup>-1</sup> 的速度经过 WAX 小柱, 用 4 mL 25 mmol·L<sup>-1</sup> 乙酸铵溶液淋洗。将 WAX 小柱抽干水分后, 依次用 4 mL 甲醇和 8 mL 0.5% 的氨水-甲醇溶液洗脱, 洗脱液于 40 °C 条件下用氮气吹干, 以甲醇为复溶试剂, 用 1.0 mL 复溶试剂将用氮气吹干的洗脱液复溶后过 0.22 μm 滤膜。过滤后的样品加入等体积超纯水, 混匀后上机, 内标法定量。

### 1.2.3 仪器条件

#### 1.2.3.1 色谱条件

采用 BEH-C18(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 色谱

柱, 流动相为甲醇(A)和 5 mmol·L<sup>-1</sup> 乙酸铵溶液(pH=9)(B), 采用梯度洗脱方式, 洗脱条件如表 1 所示, 柱温 50 °C, 流速 0.3 mL·min<sup>-1</sup>, 进样体积 5 μL。

#### 1.2.3.2 质谱条件

离子源为电喷雾离子源(ESI); 扫描方式为负离子扫描; 检测方式为多反应监测模式(MRM); 毛细管电压为 2.80 kV; 离子源温度为 150 °C; 脱溶剂气温度为 500 °C; 脱溶剂气流速为 900 L·h<sup>-1</sup>; 保留时间及质谱参数如表 2 所示。

#### 1.2.4 污水样品监测过程的质量控制

为保证污水样品监测结果的准确可靠, 在样品监测过程中对各个环节进行质量控制。(1) 使用不含聚四氟乙烯材料的容器和器具, 同时做试剂空白试验, 确保目标物测定结果小于方法检出限, 防止试剂、耗材等可能引入的 PFASs 污染。(2) 全程序空白试验<sup>[47]</sup>。采样现场向采样容器中加入超纯水, 与污水样品一起送至实验室进行分析, 全程序空白中各目标物测定结果应小于方法检出限, 掌握全过程操作步骤和环境条件对样品的影响。(3) 空白样品试验。用超纯水代替污水样品, 每处理 20 个污水样品添加 1 个空白样品, 空白样品与污水样品在同等条件下进行检测, 目标物测定结果应小于方法检出限, 排除由实验环境、实验操作等对实验结果造成的影响, 保证检测过程样品不受污染。(4) 核查工作曲线。连续进样分析时, 每分析测试 20 个样品, 测定一次工作曲线中间浓度点, 确认分析仪器工作曲线是否发生显著变化, 保证分析仪器稳定。综合考虑 16 种

表 1 液相色谱洗脱条件

Table 1 Elution conditions for liquid chromatography

时间/min Time/min	流速/(mL·min <sup>-1</sup> ) Velocity/(mL·min <sup>-1</sup> )	A/%	B/%
0.0	0.3	25	75
1.0	0.3	25	75
2.0	0.3	50	50
5.0	0.3	55	45
6.5	0.3	55	45
9.5	0.3	100	0
10.0	0.3	100	0
10.1	0.3	25	75
12.0	0.3	25	75

注: A 为甲醇, B 为 5 mmol·L<sup>-1</sup> 乙酸铵溶液(pH=9)。

Note: A represents methanol; B represents ammonium acetate solution (pH=9) with concentration of 5 mmol·L<sup>-1</sup>.

表2 16种全氟和多氟化合物(PFASs)及8种同位素内标物保留时间及质谱参数  
Table 2 Retention time and mass spectrum parameters of 16 perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and 8 isotopic internal standards

序号 No.	目标物和内标物 Target object and internal standard	保留时间/min Retention time/min	离子对( $m/z$ ) Ion pair ( $m/z$ )	锥孔电压/V Taper hole voltage/V	碰撞能量/eV Collision energy/eV
1	PFPeA	2.98	263.0>219.0*	10	8
2	PFBS	3.10	299.0>79.7* ; 299.0>98.7	10	26;26
3	PFHxA	3.71	313.2>269.0* ; 313.2>118.8	8	5;24
4	PFHpA	4.90	363.1>168.9* ; 363.1>118.8	10	16;20
5	PFHxS	5.08	399.1>79.7* ; 399.1>98.7	10	42;31
6	PFOA	6.66	413.2>168.9* ; 413.2>219.0	8	18;14
7	PFNA	8.26	463.1>219.0* ; 463.1>168.9	2	14;18
8	PFOS	8.31	499.1>79.7* ; 499.1>98.7	14	38;40
9	PFDA	8.69	513.2>219.0* ; 513.2>269.0	6	16;18
10	PFUdA	8.96	563.2>219.0* ; 563.2>169.1	10	16;24
11	PFDS	8.94	599.1>79.7* ; 599.1>98.7	8	48;38
12	PFDoA	9.13	613.2>168.9* ; 613.2>269.0	2	28;20
13	PFTTrDA	9.27	663.2>168.9* ; 663.2>219.0	10	26;18
14	PFTeDA	9.39	713.3>168.9* ; 713.3>219.0	14	30;22
15	PFHxDA	9.60	813.3>168.9* ; 813.3>219.0	32	36;24
16	PFODA	9.74	913.4>168.9* ; 913.4>219.0	10	40;24
17	MPFHxA	3.71	315.0>270.0	8	3
18	MPFHxS	5.07	403.1>83.7	10	32
19	MPFOA	6.66	417.2>171.9	12	18
20	MPFNA	8.27	468.2>223.0	2	14
21	MPFOS	8.31	503.2>79.7	10	40
22	MPFDA	8.69	515.2>169.2	6	22
23	MPFUdA	8.94	565.2>169.1	12	24
24	MPFDoA	9.13	615.2>169.0	6	28

注:PFPeA表示全氟戊酸;PFBS表示全氟丁烷磺酸;PFHxA表示全氟己酸;PFHpA表示全氟庚酸;PFHxS表示全氟己烷磺酸;PFOA表示全氟辛酸;PFNA表示全氟壬酸;PFOS表示全氟辛烷磺酸;PFDA表示全氟癸酸;PFUdA表示全氟十一酸;PFDS表示全氟癸烷磺酸;PFDoA表示全氟十二酸;PFTTrDA表示全氟十三酸;PFTeDA表示全氟十四酸;PFHxDA表示全氟十六酸;PFODA表示全氟十八酸;MPFHxA表示 $^{13}\text{C}_2$ -全氟己酸;MPFHxS表示 $^{18}\text{O}_2$ -全氟己烷磺酸;MPFOA表示 $^{13}\text{C}_4$ -全氟辛酸;MPFNA表示 $^{13}\text{C}_5$ -全氟壬酸;MPFOS表示 $^{13}\text{C}_4$ -全氟辛烷磺酸;MPFDA表示 $^{13}\text{C}_2$ -全氟癸酸;MPFUdA表示 $^{13}\text{C}_2$ -全氟十一酸;MPFDoA表示 $^{13}\text{C}_2$ -全氟十二酸;\*为定量离子。

Note: PFPeA stands for perfluorovaleric acid; PFBS stands for perfluorobutane sulfonic acid; PFHxA stands for perfluorohexanoic acid; PFHpA stands for perfluoroheptanoic acid; PFHxS stands for perfluorohexane sulfonic acid; PFOA stands for perfluorooctanoic acid; PFNA stands for perfluorononanoic acid; PFOS stands for perfluorooctane sulfonic acid; PFDA stands for perfluorodecanoic acid; PFUdA stands for perfluoroundecanoic acid; PFDS stands for perfluorodecane sulfonic acid; PFDoA stands for perfluorododecanoic acid; PFTTrDA stands for perfluorotridecanoic acid; PFTeDA stands for perfluorotetradecanoic acid; PFHxDA stands for perfluorohexadecanoic acid; PFODA stands for perfluorooctadecanoic acid; MPFHxA stands for perfluoro- $n$ -[1, 2- $^{13}\text{C}_2$ ]hexanoic acid; MPFHxS stands for sodium perfluoro-1-hexane[ $^{18}\text{O}_2$ ]sulfonate; MPFOA stands for perfluoro- $n$ -[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$ ]octanoic acid; MPFNA stands for perfluoro- $n$ -[1,2,3,4,5- $^{13}\text{C}_5$ ]nonanoic acid; MPFOS stands for sodium perfluoro-1-[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$ ]octanesulfonate; MPFDA stands for perfluoro- $n$ -[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]decanoic acid; MPFUdA stands for perfluoro- $n$ -[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]undecanoic acid; MPFDoA stands for perfluoro- $n$ -[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]dodecanoic acid; \* quantitative ion.

PFASs 方法检出限和污水样品中 PFASs 含量范围, 确定核查浓度为  $4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 目标物测定结果相对偏差控制在 30% 以内。(5) 每 20 个污水样品, 进行一次平行双样分析, 单次平行样品测定结果相对偏差控制在 30% 以内, 保证良好的重复性, 减少随机误差。(6) 采用空白加标的方式进行准确度控制, 每 20 个污水样品, 进行一次空白加标回收率试验, 空白加标与污水样品在相同的前处理和测定条件下进行分析, 目标物加标浓度为  $4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 目标物加标回收率控制在 60% ~ 130%, 减少系统误差。

## 2 结果 (Results)

### 2.1 线性范围

在  $0.1 \sim 40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内, 按照 1.2.1 准确配制一系列不同浓度的混合标准工作溶液, 高效液相色谱-串联质谱法进行测定, 结果如表 3 所示。16 种目标物在  $0.1 \sim 40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度范围内呈现良好的线性关系, 相关系数( $r^2$ )均 $>0.99$ 。

### 2.2 方法回收率、相对标准偏差(RSD)、方法检出限及定量限

在 500 mL 不含目标物的空白样品中加入低、中、高 3 个浓度的 PFASs, 按照 1.2.2 进行前处理, 每个浓度重复测定 6 次, 计算方法回收率和 RSD。

在 500 mL 不含目标物的空白样品中, 分别加入适量尽可能低浓度的储备液, 按上述前处理步骤处理样品。利用已知低浓度的目标物样品与空白样品的测量信号进行比较, 3 倍信噪比时对应的浓度为方法检出限, 10 倍信噪比时对应的浓度为方法定量限。计算结果如表 4 所示。

### 2.3 污水样品测试结果及质量控制数据

#### 2.3.1 污水样品测试结果

污水厂水样中检测出全氟化物的浓度范围为  $4.88 \sim 252.20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 与中国沈阳( $45 \sim 120 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、中国天津( $200 \sim 412 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和德国( $31 \sim 226 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )等地污水厂检测结果相比处于中等水平, 远低于在西班牙( $195 \sim 2157 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )、日本( $9 \sim 575 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )和泰国( $31 \sim 3312 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )的研究中所报道的污水厂进水全氟化合物浓度<sup>[48-52]</sup>。

#### 2.3.2 监测过程质量控制数据

监测过程中的试剂空白、全程序空白和样品空白, 均未检出目标物; 工作曲线核查, 目标物测定结果相对偏差 0.6% ~ 29.8%; 平行样品测定结果相对偏差 1.7% ~ 27.9%; 空白加标回收率 67.0% ~

129%, 污水样品监测过程达到质量控制预期需求。

## 3 讨论 (Discussion)

### 3.1 标准品稀释试剂的选择

尝试了用甲醇溶液, 10% 甲醇-水溶液, 50% 甲醇-水溶液稀释标准品。结果显示, 标准品用甲醇稀释后, 溶剂效应对目标物影响较大, 出现明显前延峰; 10% 甲醇-水溶液稀释后的标准品, 仪器响应降低; 50% 甲醇-水溶液稀释后的标准品, 峰形对称, 仪器响应高。综合考虑, 选择 50% 甲醇-水溶液作为标准品稀释试剂。

### 3.2 色谱条件优化

#### 3.2.1 色谱柱的选择

在对水体 PFASs 检测的研究中, 不同研究采用的色谱柱不尽相同<sup>[9,29,31-32,37]</sup>, 本文比较了 HSS-T3 (2.1 mm×50 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ) 和 BEH-C18 (2.1 mm×100 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ) 色谱柱。由于试验过程流动相体系 pH 值较高, 而 HSS-T3 色谱柱对于高 pH 值耐受性较差, 因此, 选择 BEH-C18 色谱柱。

表 3 16 种 PFASs 混合标准工作液的线性回归方程及相关系数( $r^2$ )

Table 3 Linear regression equations and correlation coefficients of mixed standard working fluids of 16 PFASs ( $r^2$ )

目标物 Target object	内标物 Internal standard	线性回归方程 Linear regression equation	$r^2$
PFPeA	MPFHxA	$y=1.042x+0.8229$	0.9974
PFBS	MPFHxA	$y=8.030x+0.8102$	0.9930
PFHxA	MPFHxA	$y=0.8022x+0.0221$	0.9999
PFHpA	MPFHxA	$y=0.6525x$	0.9999
PFHxS	MPFHxS	$y=3.6838x+0.8839$	0.9905
PFOA	MPFOA	$y=1.0398x-0.0920$	0.9972
PFNA	MPFNA	$y=1.9452x-0.2254$	0.9987
PFOS	MPFOS	$y=0.9560x+0.0347$	0.9992
PFDA	MPFDA	$y=1.7719x-0.1837$	0.9955
PFUdA	MPFUdA	$y=1.2099x-0.0001$	0.9990
PFDS	MPFDoA	$y=19.5396x-1.0619$	0.9997
PFDoA	MPFDoA	$y=1.4007x+0.6523$	0.9927
PFTTrDA	MPFDoA	$y=2.8385x-0.3254$	0.9985
PFTeDA	MPFDoA	$y=1.4035x+0.1472$	0.9900
PFHxDA	MPFDoA	$y=1.0223x+0.0413$	0.9962
PFODA	MPFDoA	$y=0.8026x-0.0966$	0.9950

表4 16种PFASs回收率、相对标准偏差(RSD)、检出限及定量限

Table 4 Recovery, relative standard deviation (RSD), detection limit and quantitative limit of 16 PFASs

目标物 Target object	添加浓度/(ng·L <sup>-1</sup> ) Additive concentration /(ng·L <sup>-1</sup> )	回收率/% Recovery rate/%	RSD/%	方法检出限/(ng·L <sup>-1</sup> ) Method detection limit /(ng·L <sup>-1</sup> )	方法定量限/(ng·L <sup>-1</sup> ) Method quantitative limit /(ng·L <sup>-1</sup> )
PFPeA	4	128.0	5.0	0.40	1.32
	10	110.9	4.2		
	20	111.8	4.7		
PFBS	4	126.5	4.0	0.08	0.28
	10	110.3	7.8		
	20	120.0	1.2		
PFHxA	4	67.0	5.6	0.24	0.80
	10	109.7	3.4		
	20	86.4	4.6		
PFHpA	4	68.5	3.8	0.12	0.40
	10	104.5	0.8		
	20	72.1	1.4		
PFHxS	4	104.5	4.7	0.08	0.28
	10	97.0	4.8		
	20	97.2	4.5		
PFOA	4	125.5	5.7	0.12	0.40
	10	103.6	7.4		
	20	108.2	2.0		
PFNA	4	119.0	7.0	0.04	0.12
	10	84.3	5.8		
	20	90.2	5.0		
PFOS	4	111.5	3.5	0.012	0.04
	10	87.4	3.6		
	20	105.4	4.3		
PFDA	4	129.0	3.9	0.24	0.80
	10	65.1	3.1		
	20	88.1	3.8		
PFUdA	4	102.0	6.2	0.40	1.32
	10	98.6	7.7		
	20	102.6	7.0		
PFDS	4	122.5	6.5	0.12	0.40
	10	76.1	1.6		
	20	116.0	3.9		
PFDoA	4	126.0	1.4	1.20	4.00
	10	83.9	2.4		
	20	101.4	2.6		
PFTTrDA	4	91.0	6.8	1.20	4.00
	10	81.5	4.1		
	20	80.9	4.7		
PFTeDA	4	82.5	8.0	1.20	4.00
	10	97.2	7.3		
	20	95.4	4.2		
PFHxDA	4	81.0	7.1	1.20	4.00
	10	86.8	5.8		
	20	108.2	4.3		
PFODA	4	122.0	7.9	4.00	13.20
	10	89.8	7.1		
	20	119.4	4.1		

### 3.2.2 流动相的选择

有机相的选择:分别尝试了使用甲醇和乙腈做有机相,目标物在甲醇体系中的响应整体高于乙腈体系。

水相的选择:尝试超纯水、0.1%氨水、 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵、 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵、 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液( $\text{pH}=9$ )和 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液( $\text{pH}=9$ )6种溶液做水相。结果表明,PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUDA、PFDoA、PFTTrDA、PFTeDA、PFHxDA和PFODA这12种全氟羧酸类目标物用0.1%氨水做水相的响应值最高,但出现前延峰和肩峰,PFBS、PFHxS、PFOS和PFDS这4种全氟磺酸盐类目标物用超纯水做水相时响应最高,但产生前延峰。用 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵做水相时,16种PFASs目标物峰形对称,但响应值变低。用 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵做水相时,峰形没有用 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵做水相时好,但仪器响应值变高。由此可见,乙酸铵起到了调整峰形的作用。因酸类物质响应值受溶液pH影响较大,为提高目标物响应值,尝试在乙酸铵溶液中加入氨水调节pH值,对比了 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液( $\text{pH}=9$ )和 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液( $\text{pH}=9$ )做水相,发现加入氨水调节pH后,提高了目标物的离子转化率,整体响应增加,且 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液( $\text{pH}=9$ )做水相时,仪器响应较高,且峰型较好。16种目标物在不同水相中的响应值对比如图1所示。综合考虑,用甲醇- $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液( $\text{pH}=9$ )体系作为流动相。

### 3.2.3 色谱-质谱方法优化

将16种PFASs目标物及8种同位素内标物的 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液以 $10\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度进入质谱,调节合适的毛细管电压、去溶剂气温度和去溶剂气流量。计算并找到每种物质的母离子,优化锥孔电压;找到合适的子离子,并优化碰撞能量。

为降低检出限,增加准确度。用梯度洗脱的方式尝试分开16种PFASs目标物,尝试了15种梯度方法,最终除PFUDA和PFDS这2个目标物保留时间重合,PFNA和PFOS相差 $0.03\text{ min}$ 外,其余12种目标物的保留时间均可分开,16种PFASs及8种同位素内标物的色谱图如图2所示。

### 3.3 样品前处理方法优化

#### 3.3.1 固相萃取小柱的选择

对HLB和WAX固相萃取小柱进行比对,结果表明,HLB固相萃取小柱对C10及以下短链全氟烷基磺酸的回收率较低。HLB固相萃取小柱吸附剂为亲脂性二乙烯苯和亲水性N-乙烯基吡咯烷酮2种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物。其保留机理为非极性相互作用。研究表明,WAX小柱以聚合物基质的弱阴离子交换固相萃取(SPE)吸附剂,具有弱阴离子交换和非极性疏水双重作用,含弱碱性的胺基功能基团,适用于从中性物质中分离纯化酸性物质<sup>[35,41]</sup>。而短链全氟烷基磺酸极性较强,故WAX小柱回收率较好。综上所述,选用WAX固相萃取小柱进行固相萃取。

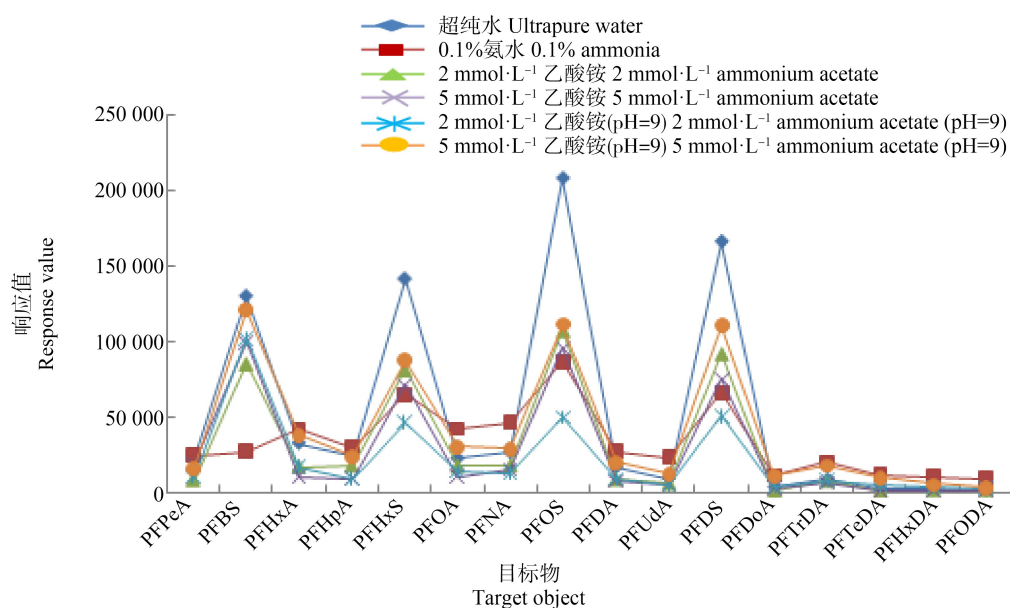


图1 16种PFASs在不同水相中的响应值对比

Fig. 1 Comparison of response values of 16 PFASs in different aqueous phases

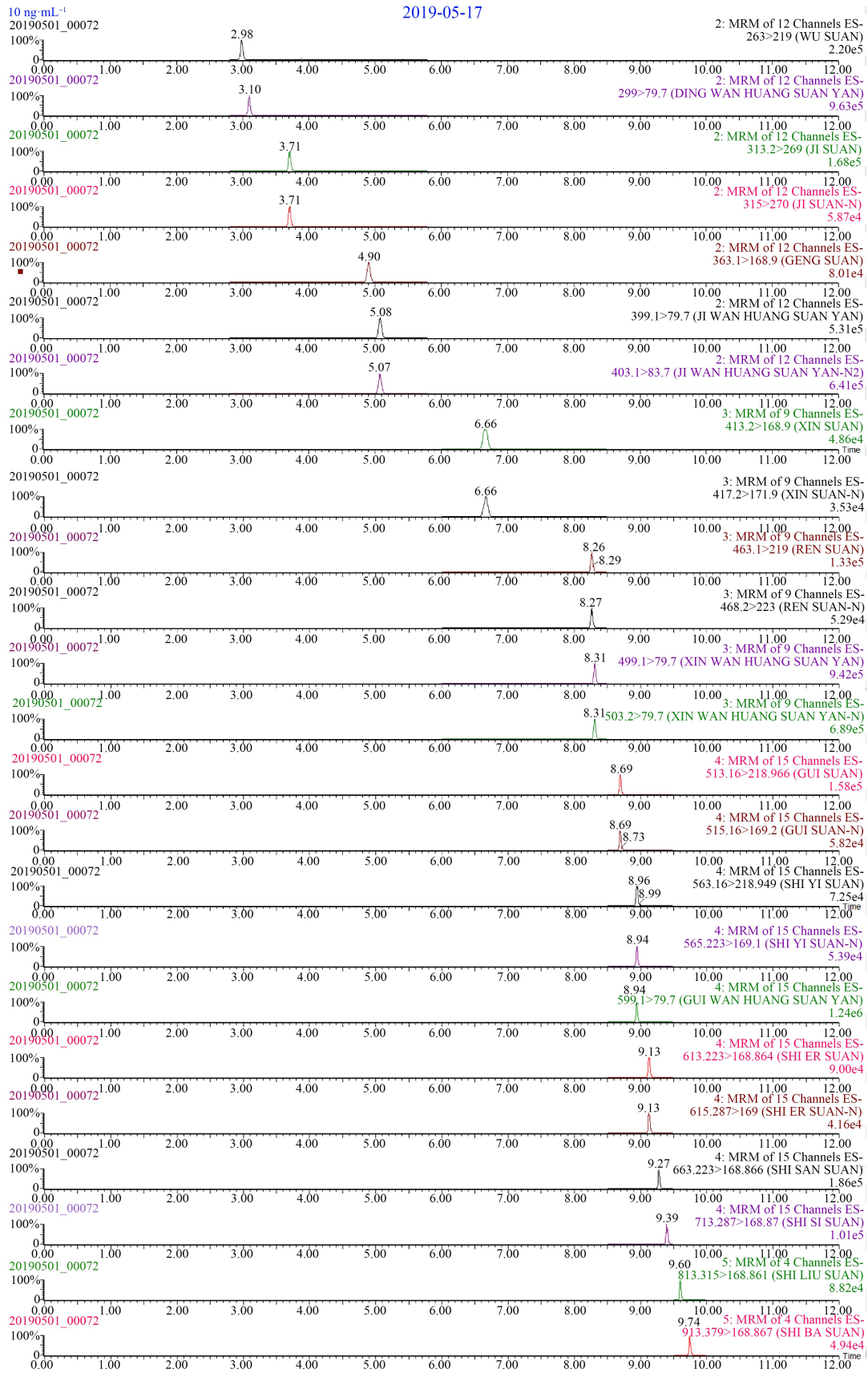


图2 16种PFASs及8种同位素内标的多反应监测模式(MRM)谱图

Fig. 2 The multiple reaction monitoring (MRM) spectra of 16 PFASs and 8 isotope internal standards



### 3.3.2 固相萃取小柱上样速度的优化

为使前处理过程更加高效、稳定,对WAX小柱的上样速度进行了优化。尝试了 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的上样速度。由图3可知,当上样速度在 $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右时,目标物回收率明显下降,除PFPeA、PFBS、PFHxA、PFHpA、PFHxS和PFNA以外,其余目标物回收率均 $<40\%$ ;而上样速度 $<2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,除PFDA和PFDS外,回收率均在80%以上。因此,在上样过程中速度应控制在 $<2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

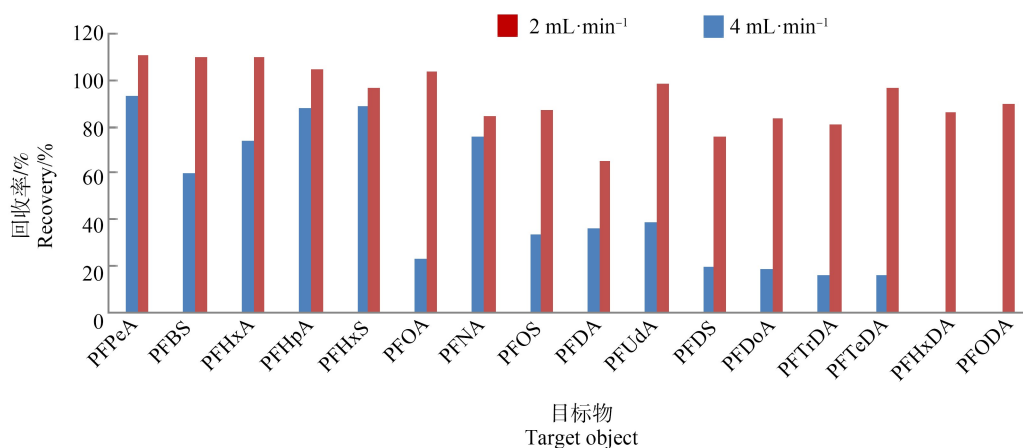


图3 过柱速度  $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  目标物回收率对比图

Fig. 3 Comparison of target recovery at column passing velocity of  $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  and  $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

综上所述,本文通过对液相色谱-串联质谱仪器条件和实验前处理方法等进行优化,建立了污水中16种PFASs的固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱分析方法,结果表明,该方法线性范围宽,RSD为 $0.8\% \sim 8.0\%$ ,加标回收率为 $65.1\% \sim 129.0\%$ ,方法检出限为 $0.012 \sim 4.00\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,可以满足污水样品全氟化合物分析需求。该方法已应用于实际污水样品分析,在分析过程中各项质量控制数据在可接受范围以内,得到的污水中16种PFASs数据准确可靠。

**通讯作者简介:**单保庆(1969—),男,博士,研究员,主要研究方向为流域水污染控制与水生态修复理论和技术。

**共同通讯作者简介:**贾丽(1980—),女,硕士,副研究员,主要研究方向为质量管理与检测技术开发。

#### 参考文献 (References):

[1] 郝薛文,李力,王杰,等. 全氟和多氟烷基化合物的环境风险评估研究现状、不确定性与趋势分析[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 3106-3118

### 3.3.3 复溶试剂的优化

以甲醇为复溶试剂,将氮气吹干后的洗脱液用甲醇复溶后上机,溶剂效应导致出现前延峰;以50%甲醇-水溶液为复溶试剂,复溶氮气吹干后的洗脱液后上机,峰形得到明显改善,但回收率低于甲醇复溶样品。最终采用以甲醇为复溶试剂复溶氮气吹干后的洗脱液,上机前加入等体积的超纯水,使样品上机时溶剂为50%甲醇-水溶液,以达到改善峰形且提高回收率的目的。

Hao X W, Li L, Wang J, et al. Status quo, uncertainties and trends analysis of environmental risk assessment for PFASs [J]. Environmental Science, 2015, 36(8): 3106-3118 (in Chinese)

[2] 何鹏,何春兰,陈忠. 食品接触材料中全氟/多氟烷基化合物的监管及其替代品的思考[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1033-1039

He P, He C L, Chen Z. Regulatory requirements of per- and polyfluoroalkyl substances used in food contact materials and insights on their alternatives [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(4): 1033-1039 (in Chinese)

[3] 孔祥云,王华,陈虹,等. 全氟化合物的环境污染与毒性研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(S1): 5-9

Kong X Y, Wang H, Chen H, et al. Concentrations of perfluorinated compounds in the environment and their toxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(S1): 5-9 (in Chinese)

[4] 宋涛,鲍佳,刘洋,等. 市政污泥处理过程中全氟化合物浓度的变化趋势研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(8): 207-209

Song T, Bao J, Liu Y, et al. Study on the changing trend

- of the concentration of perfluorinated compounds in the process of municipal sludge treatment [J]. *Environment and Development*, 2020, 32(8): 207-209 (in Chinese)
- [5] 张慧, 王世亮, 余杨. 乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献[J]. *环境科学*, 2020, 41(7): 3204-3211
- Zhang H, Wang S L, Yu Y. Concentrations of typical perfluoroalkyl acids and contributions of their precursors in the water of the Le'an River in China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7): 3204-3211 (in Chinese)
- [6] 杨洪法, 史斌, 周云桥, 等. 中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险[J]. *环境科学*, 2020, 41(4): 1607-1618
- Yang H F, Shi B, Zhou Y Q, et al. Spatial characteristics and ecological risks of perfluoroalkyl substances in coastal urbanized areas of China and south Korea [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(4): 1607-1618 (in Chinese)
- [7] 杜国勇, 蒋小萍, 卓丽, 等. 长江流域重庆段水体中全氟化合物的污染特征及风险评价[J]. *生态环境学报*, 2019, 28(11): 2266-2272
- Du G Y, Jiang X P, Zhuo L, et al. Distribution characteristics and risk assessment of perfluorinated compounds in surface water from Chongqing section of the Yangtze River [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(11): 2266-2272 (in Chinese)
- [8] 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 等. 全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 3990-3999
- Cui W J, Peng J X, Tan Z J, et al. Pollution characteristics of perfluorinated alkyl substances (PFASs) in seawater, sediments, and biological samples from Jiaozhou Bay, China [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 3990-3999 (in Chinese)
- [9] 高杰, 李文超, 李广贺, 等. 北京部分地区地下水中全氟化合物的污染水平初探[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 355-363
- Gao J, Li W C, Li G H, et al. Preliminary investigation on perfluorinated compounds in groundwater in some areas of Beijing, China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 355-363 (in Chinese)
- [10] 方淑红, 朱和祥, 叶芝祥, 等. 成都市道路积尘中全氟化合物的污染特征及暴露风险评估[J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5265-5271
- Fang S H, Zhu H X, Ye Z X, et al. Pollution characteristics and exposure risk assessment of perfluoroalkyl substances in road dust, Chengdu [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(12): 5265-5271 (in Chinese)
- [11] 杨朔, 陈辉伦, 盖楠, 等. 北京市大气颗粒物中全氟烷基化合物的粒径分布特征[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 549-557
- Yang S, Chen H L, Gai N, et al. Particle size distribution of perfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter in Beijing [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 549-557 (in Chinese)
- [12] 方祥光, 赵祯, 李军, 等. 中国典型城市和地区大气颗粒物中全氟烷基酸的污染分布特征[J]. *环境化学*, 2018, 37(7): 1445-1459
- Fang X G, Zhao Z, Li J, et al. Concentrations and distribution of perfluoroalkyl acids in the atmospheric particles in typical cities and regions of China [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(7): 1445-1459 (in Chinese)
- [13] 郭萌萌, 崔文杰, 刘晓玉, 等. 黄渤海区域水产品中全氟烷基物质的分布特征[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(8): 3424-3432
- Guo M M, Cui W J, Liu X Y, et al. Distribution of perfluoroalkyl substances in aquatic products in coastal and adjacent areas of the Yellow Sea and Bohai Sea, China [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(8): 3424-3432 (in Chinese)
- [14] 高艳飞, 那广水, 高会, 等. 全氟烷基磺酸和全氟烷基羧酸在水生动物体内富集及毒性研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(10): 930-934
- Gao Y F, Na G S, Gao H, et al. Research progress on enrichment and toxicity of PFOS and PFOA in aquatic animals [J]. *Journal of Environment and Health*, 2015, 32(10): 930-934 (in Chinese)
- [15] 孙玉珠, 李建宇, 武梦茹, 等. 动物性食品中全氟烷基物质的残留现状[J]. *中兽医医药杂志*, 2019, 38(5): 29-33
- Sun Y Z, Li J Y, Wu M R, et al. Residue status of perfluoroalkyl substances in animal foods [J]. *Journal of Traditional Chinese Veterinary Medicine*, 2019, 38(5): 29-33 (in Chinese)
- [16] 曹民, 邵俊娟, 高晓明, 等. 北京市昌平区市售乳制品及水果蔬菜中全氟化合物的含量及暴露评估[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(4): 337-339
- Cao M, Shao J J, Gao X M, et al. Perfluorochemicals in dairy products, vegetables and fruits in Changping district of Beijing and exposure evaluation [J]. *Journal of Environment and Health*, 2018, 35(4): 337-339 (in Chinese)
- [17] 郑翌, 冷桃花, 潘煜辰, 等. 全氟化合物在食品中的污染情况及检测方法研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(10): 314-319, 333
- Zheng Y, Leng T H, Pan Y C, et al. Research progress on contamination and determination methods of perfluorinated compounds in food [J]. *Science and Technology of*

- Food Industry, 2019, 40(10): 314-319, 333 (in Chinese)
- [18] 丁林玉, 雷素珍, 曾红亮. 全氟和多氟烷基化合物的危害及在食品中的污染研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(20): 336-341, 350
- Ding L Y, Lei S Z, Zeng H L. Research progress on the harm of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances and their contamination in food [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(20): 336-341, 350 (in Chinese)
- [19] 谢蕾, 章涛, 孙红文. 全氟烷基化合物在人体肝脏中的富集特征及其与肝损伤的关系[J]. 环境化学, 2020, 39(6): 1479-1487
- Xie L, Zhang T, Sun H W. Enrichment characteristics of perfluoroalkyl substances (PFASs) in human liver and its association with hepatocyte apoptosis [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(6): 1479-1487 (in Chinese)
- [20] 侯沙沙, 朱会卷, 谢琳娜, 等. 人体内全氟化合物的暴露水平研究进展[J]. 环境卫生学杂志, 2020, 10(2): 218-225
- Hou S S, Zhu H J, Xie L N, et al. Research advances in exposure level of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in human body [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2020, 10(2): 218-225 (in Chinese)
- [21] 张美, 楼巧婷, 邵倩文, 等. 全氟化合物污染现状及风险评估的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(3): 30-53
- Zhang M, Lou Q T, Shao Q W, et al. Research progress of perfluorinated compounds pollution status and risk assessment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(3): 30-53 (in Chinese)
- [22] 赵之梦, 张睿佳, 周枝凤, 等. 广州市某综合医院0~7岁儿童血浆中14种全氟化合物的暴露水平分析[J]. 职业与健康, 2019, 35(6): 752-756
- Zhao Z M, Zhang R J, Zhou Z F, et al. Analysis on plasma level of 14 perfluorinated compounds of children aged 0-7 years old in a general hospital in Guangzhou City [J]. Occupation and Health, 2019, 35(6): 752-756 (in Chinese)
- [23] 杨帆, 施致雄. 全氟辛烷磺酸和全氟辛酸的人群暴露水平和毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(8): 730-734
- Yang F, Shi Z X. Human exposure and toxicity of perfluorooctyl sulfonate and perfluorooctanoic acid: A review of recent studies [J]. Journal of Environment and Health, 2014, 31(8): 730-734 (in Chinese)
- [24] 李磊, 周贻兵, 李海畅, 等. 牛乳中16种全氟化合物及前体物质的改进型分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱快速测定法[J]. 环境与健康杂志, 2020, 37(1): 76-79
- Li L, Zhou Y B, Li H C, et al. Determination of sixteen perfluorochemical compounds and perfluorochemical precursors in milk by modified dispersion solid phase extraction combined with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Environment and Health, 2020, 37(1): 76-79 (in Chinese)
- [25] 宋小飞, 施召才, 马伟文, 等. 液相色谱-质谱联用法测定血液中全氟化合物[J]. 分析实验室, 2020, 39(1): 53-56
- Song X F, Shi Z C, Ma W W, et al. Determination of perfluorinated compounds in blood by liquid chromatography mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2020, 39(1): 53-56 (in Chinese)
- [26] 谢琳娜, 张海婧, 侯沙沙, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法分析土壤中15种全氟化合物[J]. 分析化学, 2019, 47(12): 1967-1972
- Xie L N, Zhang H J, Hou S S, et al. Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with solid phase extraction for determination of 15 kinds of perfluoroalkyl acid [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(12): 1967-1972 (in Chinese)
- [27] 王懿, 孔德洋, 单正军, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-超高效液相色谱串联质谱法测定土壤中11种全氟化合物[J]. 环境化学, 2012, 31(1): 113-119
- Wang Y, Kong D Y, Shan Z J, et al. Analysis of perfluorinated compounds in soil by accelerated solvent extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(1): 113-119 (in Chinese)
- [28] 张妮, 胡煜钗, 夏静芬, 等. 超声萃取-柱上衍生-GC/ECD法检测污泥中的PFOS[J]. 中国给水排水, 2018, 34(10): 110-114, 118
- Zhang N, Hu Y C, Xia J F, et al. Determination of PFOS in sludge by ultrasonic extraction combined with in-port derivatization-GC/ECD method [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(10): 110-114, 118 (in Chinese)
- [29] 杨文宇, 赵慧, 钟琳, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测环境水体中18种全氟化合物[J]. 化学分析计量, 2020, 29(1): 61-66
- Yang W Y, Zhao H, Zhong L, et al. Determination of 18 perfluorinated alkyl substances in environmental water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(1): 61-66 (in Chinese)
- [30] 刘明睿, 汪伶俐, 陈亮. 超高效液相色谱串联质谱法快速测定地下水和含水层介质中16种全氟烷基酸[J]. 地学前缘, 2019, 26(4): 307-314
- Liu M R, Wang L L, Chen L. Quick analysis of sixteen PFAAs in groundwater and aquifer by ultra-performance

- liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Earth Science Frontiers*, 2019, 26(4): 307-314 (in Chinese)
- [31] 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(9): 919-925
- Wang C, Lv Y B, Chen H J, et al. Simultaneous analysis of 14 short-and long-chain perfluorinated compounds in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using solid phase extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 919-925 (in Chinese)
- [32] 刘庆, 贺德春, 许振成, 等. 液相色谱-串联质谱法测定水体、沉积物及土壤中全氟化合物[J]. *中国环境监测*, 2014, 30(4): 134-139
- Liu Q, He D C, Xu Z C, et al. Analysis of polyfluoroalkyl chemicals in water, sediments and soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2014, 30(4): 134-139 (in Chinese)
- [33] 王晓研, 沈伟健, 王红, 等. 气相色谱-负化学源-质谱法检测水中10种全氟羧酸化合物[J]. *色谱*, 2019, 37(1): 32-39
- Wang X Y, Shen W J, Wang H, et al. Determination of 10 perfluorinated carboxylic acid compounds in water by gas chromatography-mass spectrometry coupled with negative chemical ionization [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(1): 32-39 (in Chinese)
- [34] 张俊桦, 祝玉杰, 陈来国, 等. 快速液相色谱-串联质谱法测定环境空气中的全氟化合物[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 658-665
- Zhang J H, Zhu Y J, Chen L G, et al. Determination of perfluorinated compounds in ambient air by rapid liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, 11(2): 658-665 (in Chinese)
- [35] 陈勇杰, 张蓓蓓, 陈国松, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定污水和污泥基质中的20种全氟及多氟化合物[J]. *分析化学*, 2019, 47(4): 533-540
- Chen Y J, Zhang B B, Chen G S, et al. Analysis of 20 kinds of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in wastewater and sludge samples with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(4): 533-540 (in Chinese)
- [36] 邹琴, 洪瑞申, 李康柏, 等. 废水中全氟辛酸及全氟辛磺酰基化合物的气相色谱法[J]. *广东化工*, 2016, 43(9): 233-234, 236
- Zou Q, Hong R S, Li K B, et al. Determination of PFOA and PFOS in wastewater using gas chromatography [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(9): 233-234, 236 (in Chinese)
- [37] 陈军, 杨文武, 张钧, 等. UPLC-ESI-MS/MS检测废水中11种全氟化合物[J]. *广东化工*, 2015, 42(23): 190-192, 181
- Chen J, Yang W W, Zhang J, et al. Determination of 11 perfluorinated compounds in waste water by UPLC-ESI-MS/MS [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(23): 190-192, 181 (in Chinese)
- [38] 李佩佩, 龙举, 方益, 等. 水产品中全氟化合物的分析方法和分布特征的研究进展[J]. *理化检验-化学分册*, 2020, 56(6): 735-744
- Li P P, Long J, Fang Y, et al. Research progress on analytical methods and distribution characteristics of perfluorinated compounds in aquatic products [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(6): 735-744 (in Chinese)
- [39] 吴建刚, 龙强, 肖文, 等. 环境水样中全氟磺酸类和全氟羧酸类化合物分析方法研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(8): 1851-1855, 1857
- Wu J G, Long Q, Xiao W, et al. Analytical methods of perfluorosulfonic acids (PFSA) and perfluorocarboxylic acids (PFCAs) in environmental water samples [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8): 1851-1855, 1857 (in Chinese)
- [40] 刘殿甲, 崔明, 吴宇峰, 等. 长链全氟化合物在前处理过程中的吸附情况研究[J]. *分析试验室*, 2020, 39(5): 600-604
- Liu D J, Cui M, Wu Y F, et al. Study on adsorption of long chain perfluorinated compounds during sample pretreatment [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2020, 39(5): 600-604 (in Chinese)
- [41] 贺思思, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 全氟/多氟化合物分析方法的研究进展[J]. *色谱*, 2020, 38(3): 287-296
- He S S, Shi Y L, Cai Y Q, et al. Research progress on the analytical method of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(3): 287-296 (in Chinese)
- [42] 贺锦灿, 张诗韵, 苏榆媛, 等. 典型全氟有机酸类化合物的样品前处理与分析方法研究进展[J]. *色谱*, 2020, 38(1): 86-94
- He J C, Zhang S Y, Su Y Y, et al. Progress on the sample techniques and analytical methods for typical perfluorinated organic acids [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(1): 86-94 (in Chinese)
- [43] 陈鑫, 刘杰, 曾晓岚, 等. 全氟辛酸污染及检测方法的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(5): 125-134
- Chen X, Liu J, Zeng X L, et al. Review on the pollution

- status and detection methods of perfluorooctanoic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(5): 125-134 (in Chinese)
- [44] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Method 537.1 determination of selected per- and polyfluorinated alkyl substances in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) [S]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2018
- [45] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Method 8327 per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) using external standard calibration and multiple reaction monitoring (MRM) liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) [S]. Washington DC: Office of Water, Office of Science and Technology, 2019
- [46] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 103-104
- [47] 中华人民共和国生态环境部. HJ91.1—2019 污水监测技术规范[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019
- [48] Sun H W, Li F S, Zhang T, et al. Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass flows and source analysis [J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4483-4490
- [49] Sun H W, Zhang X Z, Wang L, et al. Perfluoroalkyl compounds in municipal WWTPs in Tianjin, China—Concentrations, distribution and mass flow [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1405-1415
- [50] Ahrens L, Felizeter S, Sturm R, et al. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(9): 1326-1333
- [51] Campo J, Masiá A, Picó Y, et al. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 912-922
- [52] Shivakoti B R, Tanaka S, Fujii S, et al. Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(6): 1255-1264 ◆