2025 年 11 月 色 谱 Vol.43 No.11
November 2025 Chinese Journal of Chromatography 1222~1234

研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2024.12020

在线固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水源水和饮用水中 51 种全氟和多氟烷基物质

陈永艳, 吕 佳, 叶必雄, 张 岚*, 王园媛, 金 宁

(中国疾病预防控制中心环境与人群健康重点实验室, 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京 100050)

摘要:本研究建立了在线固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法快速筛查和检测水源水及饮用水中 51 种全氟和多氟烷基物质(PFASs)的分析方法。样品中加入甲酸铵及 24 种 PFASs 内标物质,混匀后使样品中甲酸铵浓度为 2 mmol/L,PFASs 内标物质质量浓度为 2.5~50 ng/L,样品经 0.22 μm 孔径醋酸纤维素滤膜过滤后 5 mL 进样,经 HLB 在线固相萃取柱吸附后用 2 mmol/L 甲酸铵淋洗,以乙腈和 2 mmol/L 甲酸铵水溶液为流动相在线固相萃取后经 BEH C_{18} 色谱柱进行分离,采用电喷雾离子源负离子模式电离、多反应监测模式检测,内标法定量。以水源水及饮用水作为基质,对其准确度和精密度进行方法学验证,结果表明:51 种 PFASs 在其相应范围内线性关系良好(相关系数 r^2>0.995),方法的检出限和定量限分别为 0.03~1.5 ng/L 和 0.1~5.0 ng/L。将目标分析物在 1、10、50 ng/L 水平下加标,水源水和饮用水的加标回收率分别为 60.2%~126.9% 和 60.4%~122.6%,相对标准偏差分别为 0.3%~17.9%(n=6)和 0.4%~17.7%(n=6)。用该方法测定水源水和饮用水中 PFASs 残留,结果显示,全氟烷基羧酸、全氟烷基磺酸、全氟烷基醚酸有较高水平的检出,其中水源水中检出质量浓度为 0.1~209.7 ng/L,饮用水中检出质量浓度为 0.1~63.6 ng/L。与离线固相萃取方法相比,本方法样品用量少,提高了样品采集便捷性的同时减少了内标物质用量。分析速度快且灵敏度高,重复性好,样品从在线富集至检测完成仅耗时 20 min 即可完成 51 种 PFASs ng/L 水平的同时测定。该方法适用于水源水和饮用水中全氟烷基羧酸、全氟烷基磺酸、全氟烷基醚酸、氟调聚物、氟烷基磺酰胺等多类 PFASs 的痕量测定,有效提高了水体中 PFASs 类物质的检测效率,实际应用价值较高。

关键词:在线固相萃取;超高效液相色谱-串联质谱法;全氟和多氟烷基物质;水源水;饮用水

中图分类号:O658 **文献标识码**:A

Determination of 51 per- and polyfluoroalkyl substances in raw water and drinking water by online solid-phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

CHEN Yongyan, LYU Jia, YE Bixiong, ZHANG Lan*, WANG Yuanyuan, JIN Ning

(*China CDC Key Laboratory of Environment and Population Health, National Institute of Environmental Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China*)

Abstract: In this study, an online solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (online SPE-UPLC-MS/MS) method was established to rapidly screen and determine 51 per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in raw and drinking water. Ammonium formate and 24 PFAS internal standards were added to each sample. The ammonium formate concentration in the sample was 2 mmol/L after mixing, and the contents of the PFAS internal standards ranged between 2.5 and 50 ng/L. Each sample was filtered through a 0.22-μm cellulose acetate filter, and a 5-mL aliquot was injected and adsorbed using an HLB online solid-phase extraction column and rinsed with 2 mmol/L ammonium formate. Acetonitrile and 2 mmol/L aqueous

收稿日期:2024-12-20

* **通讯联系人**.Tel:(010)50930224,E-mail:zhanglan@nieh.chinacdc.cn.

ammonium formate were used as mobile phases. Separation was performed on a BEH C_{18} chromatographic column with gradient elution. Electrospray ionization source negative ion mode and multiple reaction monitoring mode were used for detection, with quantification performed using the internal standard method. The method was validated by determining accuracies and precisions for the 51 PFASs using raw water and drinking water as matrices. Excellent linear relationships within their respective ranges were observed, with correlation coefficients (r^2)>0.995. The method exhibited limits of detection (LODs, *S/N*=3) and quantification (LOQs, *S/N*=10) of 0.03−1.5 and 0.1−5.0 ng/L, respectively. The PFASs were spiked at levels of 1, 10 and 50 ng/L, with spiked recoveries of 60.2%−126.9% and 60.4%−122.6% obtained for raw- and drinking-water samples, respectively, along with corresponding relative standard deviations (RSDs, *n*=6) of 0.3%−17.9% and 0.4%−17.7%, respectively. The developed method was used to determine PFAS residues in raw and drinking water, with perfluoroalkyl carboxylic acids, perfluoroalkyl sulfonic acids, and perfluoroalkyl ether acids detected at relatively high rates with contents of 0.1−209.7 and 0.1−63.6 ng/L in raw water and drinking water, respectively. Compared to offline solid-phase extraction methods, the developed method requires fewer samples, is more convenient from a sample-collection perspective, and uses lower quantities of internal standards. It also analyzes rapidly and is highly sensitive and reproducible. Only 20 min was required to determine the 51 PFASs at the ng/L level, from online enrichment to detection. The developed method is suitable for the trace determination of various types of PFAS, such as perfluoroalkyl carboxylic acids, perfluoroalkyl sulfonic acids, perfluoroalkyl ether acids, fluorotelomers, and fluoroalkyl sulfonamides, in raw and drinking water, thereby effectively boosting the detection efficiency for perfluoroalkyl substances in water in a manner that has substantial practical applications value.

Key words: online solid-phase extraction (online SPE); ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs); raw water; drinking water

全氟和多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances，PFASs)作为新污染物已被我国纳入《重点管控新污染物清单(2023)》，已有研究表明PFASs具有肝脏毒性、生殖发育毒性和免疫毒性等，对环境及人类健康具有潜在危害。国内外环境水体中PFASs已有普遍检出[1,2]，受水处理工艺限制，饮用水中PFASs去除有限[3]，通过饮水暴露被确定为人类接触PFASs的主要途径，因此控制饮用水中PFASs污染至关重要。2023年4月1日起实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)增加了对全氟辛酸(80 ng/L)和全氟辛烷磺酸(40 ng/L)的限值要求，2024年4月10日，美国环保总署颁布《国家一级饮用水法规》，其中对全氟辛酸、全氟辛烷磺酸、全氟己烷磺酸、全氟壬酸、六氟环氧丙烷二聚体酸等进行了限值要求，全氟辛酸和全氟辛烷磺酸限值低达4 ng/L。随着饮用水中PFASs的限值要求越来越严格，以及毒理学研究的不断深入，PFASs的限制种类数也在不断增加，这为水体中PFASs检测带来了新的挑战。

目前国内外水体中全氟及多氟烷基物质的相关前处理方法主要采用固相萃取法[4-7]，其耗时往往长于仪器分析检测时间，制约检测效率。本研究采用在线固相萃取技术，水样体积由几百毫升降低至几毫升，减少了内标物质使用量的同时提高了样品

引用本文：陈永艳，吕佳，叶必雄，张岚，王园媛，金宁. 在线固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水源水和饮用水中51种全氟和多氟烷基物质. 色谱，2025，43(11)：1222-1234.

CHEN Yongyan, LYU Jia, YE Bixiong, ZHANG Lan, WANG Yuanyuan, JIN Ning. Determination of 51 per- and polyfluoroalkyl substances in raw water and drinking water by online solid-phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(11): 1222-1234.

采集、储存、运输的便捷性；自动化程度高，无需氮吹、复溶等实验步骤，减少了离心管等实验器皿等带来的吸附或背景干扰。本方法分析速度快且灵敏度高，样品从在线富集至检测完成仅耗时 20 min，且可完成 ng/L 水平的测定。建立的检测方法与已有方法[8,9]相比，除包含全氟烷基羧酸（perfluoroalkyl carboxylic acids，PFCAs）、全氟烷基磺酸（perfluoroalkane sulfonic acids，PFSAs）外，还包含 PFCAs 和 PFSAs 的替代物和前体物氟调聚物（fluorotelomers，FTs）、氟烷基磺酰胺（perfluoroalkyl sulfonamides，FASAs）及其替代物和前体物、全氟烷基醚酸（perfluoroalkylether carboxylic acids，PFECAs）、氯代多氟醚磺酸（chlorinated polyfluorinated ether sulfonates，Cl-PFESAs）等，涵盖了六氟环氧丙烷二聚酸（GenX）、9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸（F-53B）、全氟壬烯氧基苯磺酸钠（OBS）等新型替代物，为水源水及饮用水中典型 PFASs 类污染物风险监测和健康风险评估提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

ACQUITY UPLC-XEVO Micro TQS 超高效液相色谱-串联质谱、OA system 全自动在线前处理系统、在线固相萃取柱（HLB，30 mm×2.1 mm，20 μm）（美国 Waters 公司）；乙腈、甲醇（MS 级，德国 Merck 公司）；甲酸铵（MS 级，美国 Fisher 公司）；0.22 μm 醋酸纤维素滤膜（美国 Pall 公司）；51 种 PFASs 标准品（100 μg/mL，溶剂为甲醇或乙腈，天津阿尔塔科技有限公司），24 种同位素内标混合溶液（250~5 000 μg/L，加拿大 Wellington 公司）。

1.2 溶液的配制

混合标准储备液：分别准确移取 1 000 μL 51 种质量浓度为 100 μg/mL 的 PFASs 单标溶液，置于 100 mL 聚丙烯容量瓶中，用甲醇定容后混匀，−18 ℃避光保存备用。

混合标准使用液：准确移取 100 μL 1 000 μg/L 的 PFASs 混合标准储备液至 10 mL 聚丙烯容量瓶中，用甲醇定容后混匀，即为质量浓度为 10 μg/L 混合标准中间液；取 2 mL 混合标准中间液至 100 mL 聚丙烯容量瓶中，用 2 mmol/L 甲酸铵水溶液定容后混匀，现用现配。

同位素内标使用液：取 100 μL 同位素内标混合溶液至 10 mL 聚丙烯容量瓶中，用甲醇定容后混匀，即为质量浓度为 2.5~50 μg/L 的 24 种同位素内标混合使用液。

标准工作溶液配制：分别移取适量体积的 200 ng/L 混合标准使用液至 50 mL 聚丙烯容量瓶中，同时添加 50 μL 同位素内标混合使用液，以 2 mmol/L 甲酸铵水溶液为溶剂，配制质量浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、20、50、100 ng/L 的 PFASs 标准工作溶液，其中含 24 种同位素内标，其质量浓度为 2.5~50 ng/L。

1.3 样品采集及预处理

使用棕色螺口聚丙烯瓶进行样品采集，满瓶采样，4 ℃冷藏避光保存。分析前准确量取 20 mL 样品，加入 20 μL 2 mol/L 的甲酸铵溶液，同时加入 20 μL 同位素内标混合使用液，使样品中含甲酸铵 2 mmol/L。使用 0.22 μm 孔径醋酸纤维素滤膜对样品过滤后上机测定，进样体积为 5 mL。

1.4 仪器条件

在线 SPE：流动相 A 为 2 mmol/L 甲酸铵水溶液；流动相 B 为甲醇；在线固相萃取柱为 HLB（30 mm×2.1 mm，20 μm）；进样量为 5 mL。梯度洗脱程序见表 1，其中 3.5~4.5 min 为阀切换时间。

液相色谱分离：色谱柱（ACQUITY UPLC BEH C_{18}，100 mm×2.1 mm，1.7 μm，美国 Waters 公司）；流动相 A 为 2 mmol/L 甲酸铵水溶液；流动相 B 为乙腈；柱温 40 ℃。

电喷雾离子源负离子模式扫描，数据采集方式为多反应监测（MRM）；去溶剂气：高纯氮气，去溶剂温度 500 ℃，流量 900 L/h。锥孔气：高纯氮气，流量 50 L/h。离子源温度 150 ℃，碰撞气为氩气，毛细管电压 0.5 kV。51 种 PFASs 的离子对及质谱采集参数见表 2。

2 结果与讨论

2.1 色谱-质谱条件考察

本研究以全氟烷基羧酸、全氟烷基磺酸、氟调聚物、氟烷基磺酰胺、全氟烷基醚酸为主，碳链长度差异及不同的取代基团使各 PFASs 化学性质差异较大。质谱采集均采用负离子模式，全氟烷基羧酸、全氟烷基磺酸均采用脱氢负离子模式，$[M-H]^-$为前体离子；部分全氟烷基醚酸发生源内裂解，其中六氟环氧丙烷二聚酸（HFPO-DA）、六氟环氧丙烷三聚酸（HFPO-TA）、六氟环氧丙烷四聚酸（HFPO-TeA）、全氟-3，6-二噁庚酸（NFDHA）源内裂解后分别以信号强度最高的 $[C_5F_{11}O]^-$、$[C_3F_7O]^-$、$[C_6F_{13}O_2]^-$、$[C_3F_7O_2]^-$碎片为前体离子；*N*-甲基全氟辛基磺酰胺乙醇（*N*-MeFOSE）、*N*-

乙基全氟辛基磺酰胺乙醇(*N*-EtFOSE)与流动相中甲酸根加合形成[M+HCOO]⁻,因此以[M+HCOO]⁻为前体离子,甲酸为产物离子。各 PFASs 特征离子对见表 2。

表 1 液相色谱和在线固相萃取梯度洗脱条件

Table 1 Gradient elution conditions of liquid chromatography and online solid-phase extraction (online-SPE)

Liquid chromatography					Online-SPE				
Time/min	Flow rate/(mL/min)	φ(2 mmol/L ammonium formate)/%	φ(Acetonitrile)/%	Curve parameter	Time/min	Flow rate/(mL/min)	φ(2 mmol/L ammonium formate)/%	φ(Methanol)/%	Curve parameter
0	0.35	90	10	11*	0	2.00	100	0	11
3.5	0.01	90	10	11	0.5	1.00	100	0	11
4.5	0.35	90	10	6*	3.5	0.01	100	0	11
5.0	0.35	90	10	6	4.5	2.00	0	100	11
7.5	0.35	50	50	6	7.5	2.00	100	0	11
12.0	0.35	5	95	6	20.0	2.00	100	0	11
16.0	0.35	5	95	6					
16.5	0.35	90	10	6					
20.0	0.35	90	10	6					

6*: linear; 11*: keep the starting proportion and flow rate unchanged before the next step.

表 2 51种PFASs及24种内标的质谱参数

Table 2 MS parameters of the 51 per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and 24 internal standards (ISs)

No.	Compound	Abbr.	t_R/min	Precursor ion (*m/z*)	Product ions (*m/z*)	DP/V	CEs/eV	IS
	Perfluoroalkyl carboxylic acids (全氟烷基羧酸, PFCAs)							
1	perfluorobutanoic acid (全氟丁酸)	PFBA	7.16	212.9	168.9*/171.9	20	8/8	$^{13}C_4$-PFBA
2	perfluoropentanoic acid (全氟戊酸)	PFPeA	7.65	262.9	68.9/218.9*	15	40/6	$^{13}C_5$-PFPeA
3	perfluorohexanoic acid (全氟己酸)	PFHxA	8.02	312.9	118.9/268.9*	12	18/10	$^{13}C_5$-PFHxA
4	perfluoroheptanoic acid (全氟庚酸)	PFHpA	8.34	362.8	168.9/318.9*	15	16/8	$^{13}C_4$-PFHpA
5	perfluorooctanoic acid (全氟辛酸)	PFOA	8.63	412.9	168.9/368.9*	15	16/8	$^{13}C_8$-PFOA
6	perfluorononanoic acid (全氟壬酸)	PFNA	8.94	462.9	218.9/418.9*	15	14/8	$^{13}C_9$-PFNA
7	perfluorodecanoic acid (全氟癸酸)	PFDA	9.29	512.9	218.9/468.9*	10	16/8	$^{13}C_6$-PFDA
8	perfluoroundecanoic acid (全氟十一酸)	PFUnA	9.65	562.9	268.9/518.8*	15	18/10	$^{13}C_7$-PFUnA
9	perfluorododecanoic acid (全氟十二酸)	PFDoA	10.04	612.9	168.8/568.9*	15	26/10	$^{13}C_2$-PFDoA
10	perfluorotridecanoic acid (全氟十三酸)	PFTrDA	10.42	662.9	168.8/618.9*	15	28/12	$^{13}C_2$-PFDoA
11	perfluorotetradecanoic acid (全氟十四烷酸)	PFTeDA	10.79	712.9	168.9/668.9*	15	28/12	$^{13}C_2$-PFTeDA
	Perfluoroalkane sulfonic acids (全氟烷基磺酸, PFSAs)							
12	perfluorobutanesulfonic acid (全氟丁烷磺酸)	PFBS	8.09	298.9	79.9*/98.8	4	30/25	$^{13}C_3$-PFBS
13	perfluoropentanesulfonic acid (全氟戊烷磺酸)	PFPeS	8.44	348.9	79.9*/98.8	10	40/35	$^{13}C_3$-PFBS
14	perfluorohexanesulfonic acid (全氟己烷磺酸)	PFHxS	8.76	398.9	79.9*/98.8	15	35/35	$^{13}C_3$-PFHxS
15	perfluoroheptanesulfonic acid (全氟庚烷磺酸)	PFHpS	9.10	448.9	79.9*/98.8	15	40/34	$^{13}C_3$-PFHxS
16	perfluorooctanesulfonic acid (全氟辛烷磺酸)	PFOS	9.46	498.9	79.9*/98.8	15	43/40	$^{13}C_8$-PFOS
17	perfluorononanesulfonic acid (全氟壬烷磺酸)	PFNS	9.84	548.9	79.9*/98.8	15	52/52	$^{13}C_8$-PFOS
18	perfluorodecane sulfonic acid (全氟癸烷磺酸)	PFDS	10.23	598.9	79.9*/98.8	10	52/45	$^{13}C_8$-PFOS
19	perfluoro-4-ethylcyclohexane (全氟对乙基环己基磺酸)	PFECHS	9.06	461	98.9/381.0*	26	26/24	$^{13}C_3$-PFHxS
	Fluorotelomers (氟调聚物, FTs)							
20	2*H*-perfluoro-2-octenoic acid (2*H*-全氟-2-辛烯酸)	6∶2FTUCA	8.20	356.9	242.9/292.9*	10	32/10	$^{13}C_8$-PFOA
21	2*H*-perfluoro-2-decenoic acid (2*H*-全氟-2-癸烯酸)	8∶2FTUCA	8.77	456.9	342.9/392.9*	10	36/10	$^{13}C_6$-PFDA
22	1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorohexane sulfonic acid (4∶2氟调磺酸)	4∶2FTS	7.89	326.9	81.0/306.9*	15	35/18	$^{13}C_2$-4∶2FTS
23	1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctane sulfonic acid (6∶2氟调磺酸)	6∶2FTS	8.51	426.9	81.0/406.9*	15	35/24	$^{13}C_2$-6∶2FTS

表 2 （续）
Table 2 （Continued）

No.	Compound	Abbr.	t_R/min	Precursor ion (m/z)	Product ions (m/z)	DP/V	CEs/eV	IS
24	1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecane sulfonic acid (8∶2氟调磺酸)	8∶2FTS	9.13	526.9	486.8/506.9*	15	32/28	$^{13}C_2$-8∶2FTS
25	2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorohexanoic acid (2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-全氟己酸)	3∶3FTCA	7.39	240.9	116.8/176.9*	10	30/7	$^{13}C_5$-PFHxA
26	2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorooctanoic acid (2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-全氟辛酸)	5∶3FTCA	8.11	340.9	216.8*/256.9	10	22/10	$^{13}C_8$-PFOA
27	2*H*,2*H*-perfluorooctanoic acid (2*H*,2*H*-全氟辛酸)	6∶2 FTCA	8.20	376.9	292.9/312.9*	10	12/4	$^{13}C_8$-PFOA
28	2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluorodecanoic acid (2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-全氟癸酸)	7∶3 FTCA	8.72	440.9	316.8/336.9*	10	18/12	$^{13}C_6$-PFDA
29	2*H*,2*H*-perfluorodecanoic acid (2*H*,2*H*-全氟癸酸)	8∶2 FTCA	8.77	476.9	392.8*/412.9	10	12/5	$^{13}C_8$-PFOA
30	2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-perfluoroundecanoic acid (2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-全氟十一酸)	8∶3 FTCA	8.04	490.9	366.9/386.8*	10	20/11	$^{13}C_7$-PFUnA
31	7*H*-dodecafluoroheptanoic acid (7*H*-全氟庚酸)	7*H*-PFHpA	9.09	344.8	130.8/280.9*	10	24/10	$^{13}C_4$-PFHpA
	Perfluoroalkylether carboxylic acids (全氟烷基醚酸, PFECAs)							
32	perfluoro-2-methyl-3-oxahexanoic acid (六氟环氧丙烷二聚酸)	HFPO-DA	8.14	284.9	168.8*/184.8	10	6/16	$^{13}C_3$-HFPO-DA
33	perfluoro-2,5-dimethyl-3,6-dioxanonanoic acid (六氟环氧丙烷三聚酸)	HFPO-TA	9.13	184.9	118.8*/185.1	8	14/10	$^{13}C_8$-PFOA
34	perfluoro-2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecanoic acid (六氟环氧丙烷四聚酸)	HFPO-TeA	10.20	350.8	118.8/184.9*	15	32/12	$^{13}C_2$-PFDoA
35	4,8-dioxa-3*H*-perfluorononanoic acid (4,8-二氧-3*H*-全氟壬酸)	ADONA	8.44	376.9	84.8/250.8*	15	28/10	$^{13}C_8$-PFOA
36	perfluoro-3-methoxypropanoic acid (全氟(3-甲氧基)丙酸)	PFMPA	7.37	228.9	84.9*/185.3	15	8/6	$^{13}C_4$-PFBA
37	perfluoro-4-methoxybutanoic acid (全氟(4-甲氧基)丁酸)	PFMBA	7.78	278.9	84.9*/235.1	15	10/5	$^{13}C_8$-PFOA
38	nonafluoro-3,6-dioxaheptanoic acid (全氟-3,6-二噁庚酸)	NFDHA	7.98	200.8	84.9*/134.8	10	12/8	$^{13}C_8$-PFOA
	Perfluoroalkyl sulfonamides (氟烷基磺酰胺, FASAs)							
39	perfluorooctanesulfonamide (全氟辛基磺酰胺)	PFOSA	10.15	497.9	77.9*/168.9	10	34/28	$^{13}C_8$-PFOSA
40	*N*-(2-hydroxyethyl)octane-1-sulfonamide (*N*-乙基全氟辛基磺酰胺乙醇)	*N*-EtFOSE	11.73	615.9	44.9*	15	16	d_9-*N*-EtFOSE
41	*N*-methylperfluorooctanesulfonamide ethyl alcohol (*N*-甲基全氟辛基磺酰胺乙醇)	*N*-MeFOSE	11.45	601.9	44.9*	8	12	d_7-*N*-MeFOSE
42	*N*-methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid (*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺乙酸)	*N*-MeFOSAA	9.28	570.1	418.8*/482.8	15	18/14	d_3-*N*-MeFOSAA
43	*N*-ethyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid (*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺乙酸)	*N*-EtFOSAA	9.43	583.9	418.8*/525.8	15	18/18	d_5-*N*-EtFOSAA
44	*N*-methylperfluorooctanesulfonamide (*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺)	*N*-MeFOSA	11.53	511.9	168.8*/218.8	32	26/24	d_3-*N*-MeFOSA
45	*N*-ethylperfluorooctanesulfonamide (*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺)	*N*-EtFOSA	11.84	525.9	168.9*/218.9	10	28/24	d_5-*N*-EtFOSA
46	perfluorobutylsulphonamide (全氟丁基磺酰胺)	FBSA	8.02	297.8	77.9*/119.0	10	22/18	$^{13}C_3$-PFBS
47	perfluorohexanesulfonamide (全氟正己基磺酰胺)	FHxSA	8.99	397.8	77.9*/168.9	8	25/25	$^{13}C_3$-PFHxS
	Chlorinated polyfluorinated ether sulfonates (氯代多氟醚磺酸, Cl-PFESAs)							
48	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid (9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸)	9Cl-PF3ONS	10.49	530.9	82.9/350.8*	15	30/26	$^{13}C_8$-PFOA
49	11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid (11-氯-3-氧杂全氟十一烷磺酸)	11Cl-PF3OUdS	9.73	630.9	82.9/450.8*	15	36/30	$^{13}C_2$-PFDoA

表 2 （续）
Table 2 （Continued）

No.	Compound	Abbr.	t_R/min	Precursor ion (m/z)	Product ions (m/z)	DP/V	CEs/eV	IS
	Other PFASs（其他 PFASs）							
50	perfluoro（2-ethoxyethane）sulfonic acid（全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸）)	PFEESA	8.26	314.9	82.9/134.9*	15	18/26	$^{13}C_3$-PFBS
51	sodium perfluorononyloxybenzenesulfonate（全氟壬烯氧基苯磺酸钠）	OBS	9.51	602.9	107.9/171.8*	15	65/40	$^{13}C_8$-PFOA
	ISs							
52	perfluoro-*n*-($^{13}C_4$)butanoic acid（$^{13}C_4$-全氟丁酸）	$^{13}C_4$-PFBA	7.16	216.9	171.9	20	8	
53	perfluoro-*n*-($^{13}C_5$)pentanoic acid（$^{13}C_5$-全氟戊酸）	$^{13}C_5$-PFPeA	7.65	267.9	223.0	15	6	
54	perfluoro-*n*-(1,2,3,4,6-$^{13}C_5$)hexanoic acid（$^{13}C_5$-全氟己酸）	$^{13}C_5$-PFHxA	8.02	317.9	273.0	12	8	
55	perfluoro-*n*-(1,2,3,4-$^{13}C_4$)heptanoic acid（$^{13}C_4$-全氟庚酸）	$^{13}C_4$-PFHpA	8.34	366.9	322.0	15	8	
56	perfluoro-*n*-($^{13}C_8$)octanoic acid（$^{13}C_8$-全氟辛酸）	$^{13}C_8$-PFOA	8.63	420.9	375.9	15	8	
57	perfluoro-*n*-($^{13}C_9$)nonanoic acid（$^{13}C_9$-全氟壬酸）	$^{13}C_9$-PFNA	8.94	471.9	426.9	15	8	
58	perfluoro-*n*-(1,2,3,4,5,6-$^{13}C_6$)decanoic acid（$^{13}C_6$-全氟癸酸）	$^{13}C_6$-PFDA	9.29	518.9	473.9	10	8	
59	perfluoro-*n*-(1,2,3,4,5,6,7-$^{13}C_7$)undecanoic acid（$^{13}C_7$-全氟十一酸）	$^{13}C_7$-PFUnA	9.65	569.9	524.9	15	10	
60	perfluoro-*n*-(1,2-$^{13}C_2$)dodecanoic acid（$^{13}C_2$-全氟十二酸）	$^{13}C_2$-PFDoA	10.04	614.9	569.9	15	10	
61	perfluoro-*n*-(1,2-$^{13}C_2$)tetradecanoic acid（$^{13}C_2$-全氟十四烷酸）	$^{13}C_2$-PFTeDA	10.79	714.9	669.9	15	12	
62	perfluoro-1-(2,3,4-$^{13}C_3$)butanesulfonic acid（$^{13}C_3$-全氟丁烷磺酸）	$^{13}C_3$-PFBS	8.09	301.9	79.9	4	28	
63	perfluoro-1-(1,2,3-$^{13}C_3$)hexanesulfonic acid（$^{13}C_3$-全氟己基磺酸）	$^{13}C_3$-PFHxS	8.76	401.9	79.9	15	35	
64	perfluoro-1-($^{13}C_8$)octanesulfonic acid（$^{13}C_8$-全氟辛烷磺酸）	$^{13}C_8$-PFOS	9.46	506.9	79.9	15	43	
65	perfluoro-1-($^{13}C_8$)octanesulfonamide（$^{13}C_8$-全氟辛基磺酰胺）	$^{13}C_8$-PFOSA	10.15	505.9	77.9	10	34	
66	2-(*N*-ethyl-d_5-perfluoro-1-octanesulfonamido)ethan-d_4-ol（d_9-*N*-乙基全氟辛基磺酰胺乙醇）	d_9-*N*-EtFOSE	11.73	624.9	44.9	15	16	
67	2-(*N*-Methyl-d_3-perfluoro-1-octanesulfonamido)ethan-d_4-ol（d_7-*N*-甲基全氟辛基磺酰胺乙醇）	d_7-*N*-MeFOSE	11.45	608.9	44.9	8	12	
68	*N*-methyl-d_3-perfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid（d_3-*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺乙酸）	d_3-*N*-MeFOSAA	9.28	572.9	418.9	15	18	
69	*N*-ethyl-d_5-perfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid（d_5-*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺乙酸）	d_5-*N*-EtFOSAA	9.43	588.9	418.9	15	18	
70	$^{13}C_3$-hexafluoropropylene oxide dimer acid（$^{13}C_3$-六氟环丙烷二聚体酸）	$^{13}C_3$-HFPO-DA	8.14	286.9	168.9	10	6	
71	1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluoro（1, 2-$^{13}C_2$）hexane sulfonic acid（$^{13}C_2$-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟己烷磺酸）	$^{13}C_2$-4:2FTS	7.89	328.9	308.9	15	18	
72	1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluoro（1, 2-$^{13}C_2$）octane sulfonic acid（$^{13}C_2$-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟辛烷磺酸）	$^{13}C_2$-6:2FTS	8.51	428.9	408.9	15	24	
73	1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluoro（1, 2-$^{13}C_2$）decane sulfonic acid（$^{13}C_2$-1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟癸烷磺酸）	$^{13}C_2$-8:2FTS	9.13	528.9	508.9	15	24	
74	*N*-methyl-d_3-perfluoro-1-octanesulfonamide（d_3-*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺）	d_3-*N*-MeFOSA	11.53	515.0	168.9	32	26	
75	*N*-Ethyl-d_5-perfluoro-1-octanesulfonamide（d_5-*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺）	d_5-*N*-EtFOSA	11.84	531.0	168.9	10	28	

CE: collision energy; DP: declustering potential; * quantitative ion.

超高效液相色谱系统流动相的梯度洗脱要与在线固相萃取柱的洗脱相协调。本研究选取乙腈和 2 mmol/L 甲酸铵水溶液为流动相，完成了 PFASs 的在线固相萃取洗脱色谱分离。流动相中添加甲酸铵促进了 PFASs 的离子化，提高了质谱响应值。51 种 PFASs(50 ng/L)混合标准溶液的总离子流色谱图见图 1。

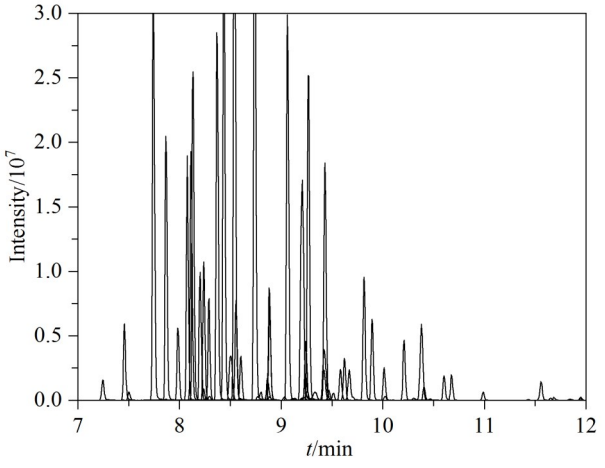


图 1 51 种 PFASs(50 ng/L)混合标准溶液的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of the 51 PFASs in mixed standard solition (50 ng/L)

2.2 在线固相萃取条件的优化

根据已有报道在线固相萃取的检测方法中多选用 WAX 固相萃取柱富集 PFASs[8,9]。WAX 固相萃取柱中为弱阴离子交换和水可浸润性的反相吸附剂填料，该萃取柱样品富集后需要使用碱性有机试剂洗脱。具有亲水亲脂平衡性的 HLB 固相萃取柱同样可实现对水体、土壤、食品等 PFASs 的富集[10,11]，但在线固相萃取方法中使用较少。本研究重点考察了 HLB 在线固相萃取柱对 PFASs 的富集效果，同时对比了 HLB 和 X Bridge C_{18} 通用型反相吸附固相萃取柱。实验结果显示，全氟丁酸和全氟(3-甲氧基)丙酸在 PFASs 中碳链较短，亲水性强，在 X Bridge C_{18} 柱上保留弱于 HLB 柱，回收率较低，因此本研究选取 HLB 固相萃取柱。

2.3 样品采集及预处理条件优化

2.3.1 进样溶剂优化

实验对比了样品中添加不同浓度(0~20 mmol/L)甲酸铵对 PFASs 分析的影响，使用外标法定量，对比不同浓度的甲酸铵体系下样品加标与同体系下标准工作溶液的响应值，计算回收率。如图 2 所示，综合 PFASs 响应值及回收率，表明样品在 2 mmol/L 甲酸铵体系下上样至固相萃取柱，并使用 2 mmol/L 甲酸铵水溶液淋洗效果最佳。同时实验对比了样品中含不同体积分数(0、5%、10%、20%)甲醇对检测响应值的影响，结果显示样品中添加甲醇后，碳链较短、M_r 为 200~300 的 PFASs 响应值有不同程度的降低，可能甲醇降低了固相萃取柱对短链和更亲水的 PFASs 的吸附率，导致短链和更亲水的 PFASs 损失，其中，全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟(3-甲氧基)丙酸(PFMPA)、全氟(4-甲氧基)丁酸(PFMBA)、2*H*,2*H*,3*H*,3*H*-全氟己酸(3∶3FTCA)最为明显，当样品中甲醇体积分数为 20% 时，响应值仅为样品中不含甲醇时的 20%~40%。但对于长碳链 PFASs，随着碳链长度增加，甲醇体积分数越大，响应值增强，这与文献报道的结果相一致[5]，考虑到短链 PFASs 的萃取效率以及甲醇的加入会稀释样品中 PFASs 的浓度，因此在样品中不添加甲醇。

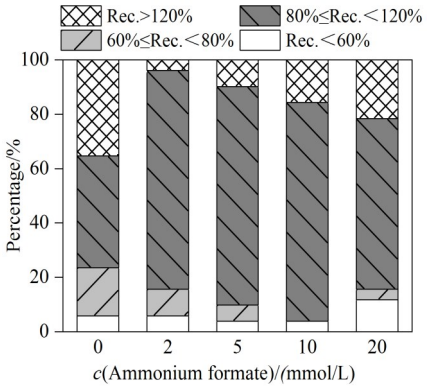


图 2 甲酸铵的浓度对回收率的影响

Fig. 2 Effects of concentrations of ammonium formate on the recoveries

Rec.: recovery.

2.3.2 样品稳定性

PFASs 为持久性有机污染物，已有报道显示全氟烷基羧酸及全氟烷基磺酸在水中稳定性低于在甲醇等有机试剂中[12]。本研究进行了样品稳定性试验，在水样中分别加入低、中、高 3 个水平(10、50、100 ng/L)的 PFASs 标准混合溶液，混匀后将各水平加标样品分装至聚丙烯采样瓶中，分别在 25 ℃和 4 ℃条件下储存，在 1、3、5、7 天分别测定各 PFASs 的峰面积，与新配制的 PFASs 的峰面积进行对比，计算不同储存温度和储存时间下的平均回收率。实验结果显示，除氟调羧酸(fluorotelomer carboxylic acid, FTCAs)和氟调不饱和羧酸

(fluorotelomer unsaturated carboxylic acid, FTUCAs)外,本研究中其他 PFASs 在冷藏或常温条件下储存后测定响应值均未显著变化。FTCAs 和 FTUCAs 在常温放置会发生不同程度的降解,而低温冷藏条件下较为稳定,如图 3 所示。因此建议水样采集后要低温冷藏保存,并尽快测定。

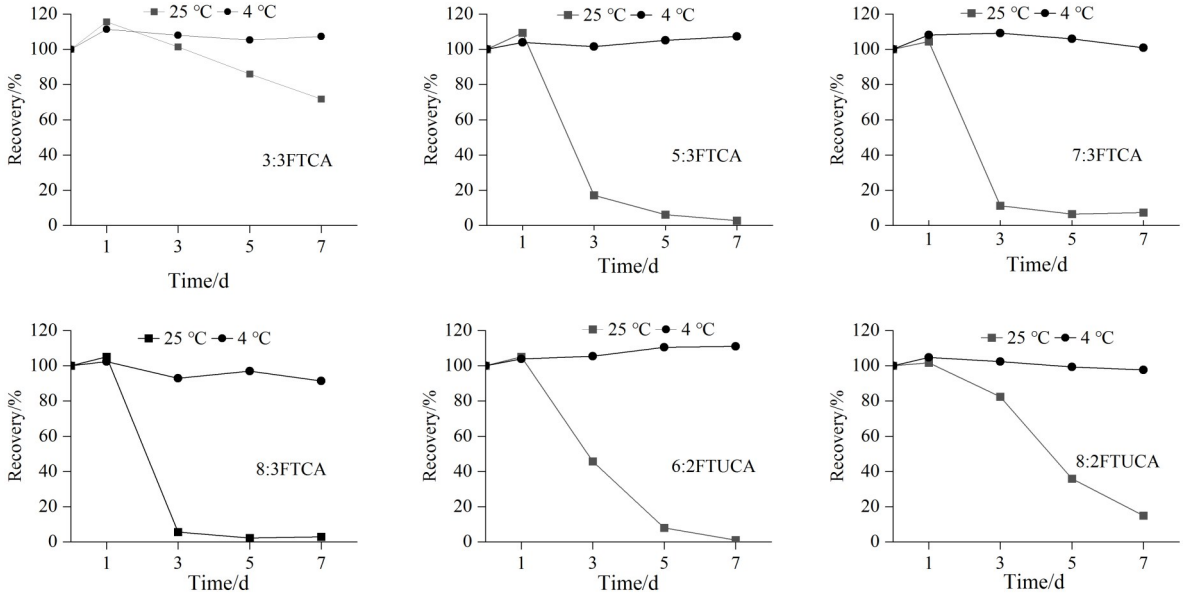


图 3　样品的保存温度和时间对回收率的影响

Fig. 3　Effects of sample storage temperature and time on the recoveries

2.3.3　滤膜吸附的影响

在线固相萃取系统一般进样体积为 2~10 mL,为防止水样中泥砂等微小固体颗粒物质堵塞分析柱,除了在分析柱前安装在线过滤器外,样品上样前经 0.22 μm 滤膜过滤尤为重要。水样过滤常用的亲水性聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)及聚偏二氟乙烯(polyvinylidenefluoride, PVDF)含有 PFASs,应避免使用,市售玻璃纤维滤膜孔径过大,无法满足对微小颗粒物的去除。因此本研究考察了聚醚砜(polyether sulfone, PESF)、混合纤维素酯(mixed cellulose ester, MCE)、醋酸纤维素(cellulose acetate, CA)、再生纤维素(regenerated cellulose, RC)4 种材质滤膜对 PFASs 的吸附,将含有 20 ng/L PFASs 的加标样品经不同种类的滤膜过滤,滤液弃去前 5 mL 后收集 20 mL 滤液进样测定,以外标法定量,通过回收率考察滤膜对 PFASs 的吸附性。如图 4 所示,醋酸纤维素滤膜对 PFASs 吸附效应最弱,51 种 PFASs 中,回收率大于 60% 的有 42 种。本研究中回收率小于 60% 的 PFASs 为长链 PFASs,M_r 为 500 以上,主要包含长链全氟羧酸,如全氟十三酸、全氟十四烷酸,以及氟烷基磺酰胺类,如 *N*-甲基全氟辛烷磺酰胺、*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺等。PFASs 碳链偏长极性增强,导致水系滤膜过滤会有相对较强的吸附,可通过添加该物质的同位素内标进行校准以提高 PFASs 测定的准确性。

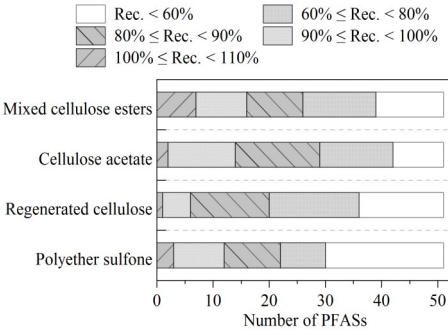


图 4　不同材质滤膜对 PFASs 回收率的影响

Fig. 4　Effect of different materials of filter membranes on the recoveries of the PFASs

2.4　方法学考察

2.4.1　线性关系和检出限

按照 1.2 节描述配制不同质量浓度的 PFASs 标准工作溶液,标准工作溶液经在线固相萃取处理后进行测定,以各 PFASs 的质量浓度为横坐标,以各组分和对应内标的峰面积比值为纵坐标进行线性回归分析。实验结果表明,51 种 PFASs 在各自的范围内线性关系良好,线性相关系数(r^2)>0.995。

以 3 倍和 10 倍信噪比(*S/N*)对应的质量浓度确定本方法的检出限(LOD,*S/N*=3)和定量限(LOQ,*S/N*=10),如表 3 所示,51 种 PFASs 的检出限为 0.03~1.5 ng/L,定量限为 0.1~5.0 ng/L。美国《国家一级饮用水法规》中 PFASs 有限值要求的指标(PFOA、PFOS、PFHxS、PFNA、HFPO-DA)均在本研究方法内,且定量限均小于限值[13]。

表 3 51 种 PFASs 的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 3 Linear ranges, linear equations, correlation coefficients (r^2), LODs, LOQs of the 51 PFASs

Compound	Linear range/(ng/L)	Linear equation	r^2	LOD/(ng/L)	LOQ/(ng/L)
PFBA	5–100	y=1.33991x+7.88466	0.9966	1.5	5
PFPeA	0.1–50	y=0.96556x+0.39324	0.9987	0.03	0.1
PFHxA	0.1–50	y=0.38768x+0.09748	0.9989	0.03	0.1
PFHpA	0.1–50	y=0.62157x+0.08784	0.9982	0.03	0.1
PFOA	0.1–50	y=0.76608x+0.28095	0.9960	0.03	0.1
PFNA	0.1–50	y=0.79058x+0.21934	0.9987	0.03	0.1
PFDA	0.1–50	y=0.79803x+0.28415	0.9976	0.03	0.1
PFUnA	0.2–50	y=0.52544x+1.02822	0.9960	0.06	0.2
PFDoA	0.2–50	y=0.49944x+0.99404	0.9954	0.06	0.2
PFTrDA	5–100	y=0.24034x+0.42851	0.9964	1.5	5
PFTeDA	5–100	y=0.54409x+0.63057	0.9952	1.5	5
PFBS	0.2–50	y=0.90376x+0.23565	0.9981	0.06	0.2
PFPeS	0.2–50	y=0.75141x+0.06615	0.9995	0.06	0.2
PFHxS	0.2–50	y=0.61999x−0.01252	0.9982	0.06	0.2
PFHpS	0.5–50	y=0.40513x+0.10239	0.9968	0.15	0.5
PFOS	0.3–50	y=0.62338x+0.22086	0.9990	0.1	0.3
PFNS	0.5–50	y=0.51562x+0.26830	0.9964	0.15	0.5
PFDS	2–100	y=0.19915x+0.25335	0.9953	0.6	2
PFECHS	0.1–50	y=1.89128x−0.02032	0.9991	0.03	0.1
6∶2 FTUCA	0.3–50	y=0.17588x−0.00784	0.9974	0.1	0.3
8∶2 FTUCA	0.5–50	y=0.51126x−0.01347	0.9991	0.15	0.5
4∶2 FTS	0.5–50	y=0.73153x+0.12111	0.9989	0.15	0.5
6∶2 FTS	0.5–50	y=0.70949x+1.52302	0.9982	0.15	0.5
8∶2 FTS	1–50	y=0.39886x−0.00630	0.9958	0.3	1
3∶3 FTCA	1–100	y=0.01383x−0.00175	0.9975	0.3	1
5∶3 FTCA	1–50	y=0.02035x−0.00067	0.9977	0.3	1
6∶2 FTCA	5–100	y=0.00424x+0.05649	0.9951	1.5	5
7∶3 FTCA	2–100	y=0.07137x−0.01077	0.9987	0.6	2
8∶2 FTCA	5–100	y=0.00583x+0.00093	0.9958	1.5	5
8∶3 FTCA	1–100	y=0.10237x−0.00758	0.9983	0.3	1
7*H*-PFHpA	0.1–50	y=0.54654x+0.59438	0.9985	0.03	0.1
HFPO-DA	0.2–50	y=0.91973x−0.02813	0.9991	0.06	0.2
HFPO-TA	0.5–50	y=0.29385x+0.26715	0.9953	0.15	0.5
HFPO-TeA	0.5–100	y=0.62368x+1.46769	0.9970	0.15	0.5
ADONA	0.1–50	y=0.96893x−0.00771	0.9991	0.03	0.1
PFMPA	0.5–50	y=6.62072x−0.02175	0.9993	0.15	0.5
PFMBA	0.3–50	y=0.45369x−0.01744	0.9984	0.1	0.3
NFDHA	0.2–50	y=0.40028x−0.00371	0.9988	0.06	0.2
PFOSA	0.1–50	y=4.11600x+0.79501	0.9987	0.03	0.1
N-EtFOSE	5–100	y=0.55378x+1.69451	0.9960	1.5	5
N-MeFOSE	5–100	y=1.28701x+0.14209	0.9986	1.5	5

表 3 （续）
Table 3 （Continued）

Compound	Linear range/(ng/L)	Linear equation	r^2	LOD/(ng/L)	LOQ/(ng/L)
N-MeFOSAA	0.5-50	y=0.53910x+0.36974	0.9989	0.15	0.5
N-EtFOSAA	0.5-50	y=0.77958x+1.30983	0.9966	0.15	0.5
N-MeFOSA	1-100	y=0.67884x+0.35102	0.9960	0.3	1
N-EtFOSA	5-100	y=1.86616x+3.11528	0.9952	1.5	5
FBSA	0.5-50	y=0.75059x-0.07683	0.9958	0.15	0.5
FHxSA	0.5-100	y=0.84921x-0.01860	0.9990	0.15	0.5
9Cl-PF3ONS	0.5-50	y=0.14628x+0.04139	0.9975	0.15	0.5
11Cl-PF3OUdS	1-100	y=0.20415x+1.44818	0.9974	0.3	1
PFEESA	0.1-50	y=3.80624x+1.09216	0.9954	0.03	0.1
OBS	0.5-100	y=0.02761x+0.06918	0.9962	0.15	0.5

y: peak area ratio of PFASs to internal standard; x: mass concentration, ng/L.

2.4.2　回收率和精密度

分别向空白饮用水及水源水中添加低、中、高(1、10、50 ng/L)3 个水平的混合标准溶液进行加标回收试验,每个水平平行进行 6 组,计算回收率及相对标准偏差。如表 4 所示,饮用水中 51 种 PFASs 在 3 个水平下的加标回收率(n=6)分别为 62.6%~124.2%、62.1%~117.9%、60.4%~122.6%,相对标准偏差分别为 1.7%~17.7%、0.4%~13.6%、0.5%~12.4%。水源水中 51 种 PFASs 在 3 个水平下的加标回收率(n=6)分别为 68.5%~119.1%、60.2%~126.9%、63.1%~115.7%,相对标准偏差分别为 1.1%~17.9%、0.5%~16.1%、0.3%~13.7%。

2.5　实际样品的测定

用本方法分别对我国中部及东部地区 12 个城市的水源水及饮用水进行 51 种 PFASs 的测定,其中水源水样品 16 件,饮用水样品 16 件。在水源水中检出 25 种 PFASs,水平在 0.1~209.7 ng/L;饮用水中检出 18 种,水平在 0.1~63.6 ng/L,全氟羧酸、全氟磺酸、全氟烷基醚酸等有较高水平的检出,检出指标及含量范围见表 5。本方法对水源水和饮用水中 PFASs 检测具有适用性。

表 4　51种 PFASs 的加标回收率和相对标准偏差(n=6)
Table 4　Recoveries and RSDs of the 51 PFASs (n=6)

Compound	Drinking water							Raw water						
	Content/(ng/L)	1 ng/L		10 ng/L		50 ng/L		Content/(ng/L)	1 ng/L		10 ng/L		50 ng/L	
		Rec./%	RSD/%	Rec./%	RSD/%	Rec./%	RSD/%		Rec./%	RSD/%	Rec./%	RSD/%	Rec./%	RSD/%
PFBA	ND	95.6*	7.3	100.0	5.7	100.4	5.0	ND	113.4*	7.2	126.9	2.9	107.8	4.1
PFPeA	ND	78.8	2.0	105.5	0.8	101.0	0.7	ND	76.1	1.1	101.6	2.4	92.9	0.7
PFHxA	ND	70.3	1.7	101.3	0.4	99.9	1.0	ND	86.3	1.8	100.5	2.8	91.8	1.3
PFHpA	ND	90.0	2.6	96.1	1.6	97.8	1.4	ND	99.3	2.9	104.3	3.8	90.2	1.6
PFOA	4.3	115.9	2.1	92.8	1.3	101.2	1.0	6.7	91.2	1.8	98.9	0.5	89.3	0.3
PFNA	ND	104.1	2.9	97.0	2.0	102.5	1.0	ND	101.8	2.7	102.7	1.5	90.6	0.3
PFDA	ND	118.8	3.2	102.0	3.4	95.1	1.7	ND	68.5	3.5	101.9	3.5	93.4	1.8
PFUnA	ND	87.4	5.3	92.2	7.2	90.2	3.5	ND	98.5	3.9	109.0	11.7	101.3	2.4
PFDoA	ND	88.3	1.9	105.9	5.2	88.5	4.3	ND	111.3	8.7	107.4	10.4	107.3	2.9
PFTrDA	ND	85.3*	6.9	83.1	6.1	107.6	2.7	ND	88.7*	14.1	82.1	7.0	107.3	4.0
PFTeDA	ND	111.7*	7.6	112.8	11.4	100.2	10.7	ND	102.0*	9.6	93.9	8.1	105.6	11.5
PFBS	0.3	100.0	1.8	107.5	1.8	106.5	1.7	ND	108.5	4.2	90.5	1.6	87.9	0.4
PFPeS	ND	112.9	2.8	90.2	1.2	101.8	2.6	ND	106.1	1.8	114.7	2.2	96.9	1.6
PFHxS	ND	87.1	8.5	83.9	2.4	101.4	1.2	ND	103.2	3.1	90.5	6.2	89.4	1.2
PFHpS	ND	72.3	6.9	82.5	2.5	106.9	1.1	ND	91.0	9.7	98.7	14.6	85.0	2.5
PFOS	ND	91.0	5.3	76.7	4.0	96.5	0.8	1.7	104.5	9.1	100.9	5.8	86.1	2.1
PFNS	ND	74.5	10.2	75.9	6.3	82.4	3.4	ND	101.8	11.2	104.4	2.7	76.6	6.6
PFDS	ND	100.8*	5.7	86.7	7.5	74.1	3.1	ND	96.3*	11.0	89.5	9.4	102.5	7.4

表 4 （续）
Table 4 （Continued）

Compound	Drinking water							Raw water						
	Content/(ng/L)	1 ng/L		10 ng/L		50 ng/L		Content/(ng/L)	1 ng/L		10 ng/L		50 ng/L	
		Rec./%	RSD/%	Rec./%	RSD/%	Rec./%	RSD/%		Rec./%	RSD/%	Rec./%	RSD/%	Rec./%	RSD/%
PFECHS	ND	78.6	5.0	95.7	1.8	105.5	2.0	ND	98.6	2.8	87.2	8.7	86.1	1.7
6:2 FTUCA	ND	92.5	6.0	112.3	3.3	76.4	1.2	ND	96.8	4.0	85.4	3.0	77.0	1.6
8:2 FTUCA	ND	96.0	3.7	103.8	6.0	95.1	2.8	ND	102.5	2.5	90.3	3.4	95.0	3.7
4:2FTS	ND	98.1	4.5	87.5	1.7	99.5	0.7	ND	117.1	5.6	101.5	1.4	92.9	1.0
6:2FTS	ND	124.2	10.8	102.1	4.3	104.2	2.4	ND	110.6	13.8	87.8	3.0	92.3	1.3
8:2FTS	ND	88.8	16.8	90.8	3.5	101.7	2.9	ND	111.6	14.1	101.6	5.4	96.3	1.7
3:3FTCA	ND	85.2	10.7	62.5	4.2	77.4	1.2	ND	98.6	9.2	83.4	7.2	82.8	4.1
5:3FTCA	ND	81.2	9.5	83.8	3.4	81.8	2.1	ND	80.2	5.3	82.2	3.5	77.6	2.3
6:2 FTCA	ND	75.1*	17.7	71.1	11.0	79.5	6.4	ND	85.0*	7.1	84.7	10.0	83.8	5.3
7:3 FTCA	ND	69.1*	12.1	90.8	4.7	96.6	2.0	ND	74.8*	11.2	88.5	3.3	89.7	2.7
8:2 FTCA	ND	88.1*	3.4	107.5	13.6	98.0	7.3	ND	73.6*	6.9	115.0	13.2	80.6	8.4
8:3 FTCA	ND	97.1	3.9	117.9	3.0	122.6	2.3	ND	97.6	6.5	70.8	8.8	107.4	8.5
7*H*-PFHpA	ND	99.4	9.8	97.8	1.4	98.2	1.3	ND	116.7	1.9	103.2	3.1	92.1	1.1
HFPO-DA	ND	88.7	6.7	94.5	2.7	97.6	1.0	ND	119.1	6.3	119.4	2.4	88.2	1.7
HFPO-TA	ND	105.0	9.4	63.1	4.2	73.5	1.1	ND	81.1	2.6	78.3	11.4	93.3	5.5
HFPO-TeA	ND	105.4	6.3	97.0	3.8	92.9	2.1	ND	94.5	4.9	96.2	11.4	98.7	4.7
ADONA	ND	98.8	5.1	96.8	2.3	101.4	1.3	ND	100.7	2.5	101.6	2.2	91.0	1.0
PFMPA	ND	78.5	4.0	62.1	1.5	60.4	2.8	ND	82.3	3.5	60.2	2.5	63.1	2.8
PFMBA	ND	105.0	4.5	94.8	3.3	97.0	1.2	ND	112.3	6.0	93.3	2.1	84.3	1.0
NFDHA	ND	105.4	2.4	94.0	3.0	92.9	1.5	ND	102.7	4.3	110.2	3.1	94.6	2.7
PFOSA	ND	75.3	16.3	107.3	2.9	102.3	1.6	ND	107.5	14.5	76.6	3.2	72.0	13.7
N-EtFOSE	ND	62.6*	9.7	81.1	11.4	98.6	2.0	ND	83.7*	12.8	85.3	7.4	90.3	9.4
N-MeFOSE	ND	110.8*	12.3	77.0	13.5	96.0	10.2	ND	101.8*	11.0	83.77	12.7	96.31	11.6
N-MeFOSAA	ND	102.2	2.4	95.4	6.3	98.6	4.8	ND	102.2	9.4	106.8	6.9	93.0	2.6
N-EtFOSAA	ND	94.1	15.1	106.8	4.0	102.5	3.1	ND	113.8	8.1	102.5	3.2	99.5	3.1
N-MeFOSA	ND	94.9	10.9	80.2	9.3	91.0	3.8	ND	97.5	11.2	96.6	7.5	97.0	4.6
N-EtFOSA	ND	89.3*	13.9	111.7	12.8	86.3	12.4	ND	101.6*	12.0	81.9	16.1	98.3	10.8
FBSA	ND	69.1	9.2	68.4	2.7	61.8	0.5	ND	106.5	16.6	78.2	3.8	65.0	1.3
FHxSA	ND	119.5	5.1	90.2	2.5	91.6	1.9	ND	105.3	4.2	93.1	9.3	115.7	3.2
9Cl-PF3ONS	ND	66.8	11.1	112.2	4.4	103.1	2.7	ND	98.5	8.8	106.2	11.7	90.3	6.7
11Cl-PF3OUdS	ND	71.7	7.7	88.1	6.1	74.2	6.4	ND	101.2	10.5	90.9	7.5	97.0	3.1
PFEESA	ND	82.2	2.7	95.5	1.4	98.6	1.3	ND	103.8	2.7	114.3	2.6	108.3	1.2
OBS	ND	66.6	9.8	81.4	12.1	67.6	2.8	ND	113.8	17.9	111.8	12.7	103.2	4.4

* Spiked 5 ng/L; ND: not detected.

表 5 水源水和饮用水中 PFASs 的检出情况
Table 5 Detection of PFASs in raw water and drinking water

No.	PFAS	Raw water (*n*=16)		Drinking water (*n*=16)	
		Content/(ng/L)	Detection rate/%	Content/(ng/L)	Detection rate/%
1	PFOA	0.2–62.5	87.5	0.1–63.6	93.8
2	PFBS	0.2–6.6	81.3	0.2–6.0	75.0
3	PFPeA	0.1–3.6	81.3	0.1–10.9	75.0
4	PFHpA	0.1–2.4	81.3	0.1–2.5	75.0
5	PFHxA	0.3–10.2	75.0	0.2–8.4	81.3
6	PFNA	0.2–4.1	75.0	0.1–1.6	75.0

表 5 （续）
Table 5 （Continued）

No.	PFAS	Raw water (n=16)		Drinking water (n=16)	
		Content/(ng/L)	Detection rate/%	Content/(ng/L)	Detection rate/%
7	PFOS	0.3–25.0	75.0	0.3–2.4	56.3
8	HFPO-DA	0.2–2.6	68.8	0.2–2.6	62.5
9	HFPO-TA	0.5–209.7	31.3	0.5–26.9	18.8
10	OBS	0.5–78.8	31.3	ND	0.0
11	HFPO-TeA	0.5–0.8	25.0	0.5–1.4	50.0
12	PFMPA	0.5–2.0	25.0	0.6–1.9	18.8
13	PFHxS	0.2–3.7	18.8	0.2–3.5	12.5
14	PFBA	9.4–20.7	18.8	6.9–7.4	18.8
15	6∶2FTS	2.7–72.4	18.8	0.7	6.3
16	NFDHA	0.2–0.3	12.5	0.2–0.4	12.5
17	ADONA	0.1–9.6	12.5	ND	0.0
18	PFMBA	0.3	6.3	0.3	12.5
19	PFPeS	1.6	6.3	1.2	6.3
20	PFDA	2.0	6.3	0.2	6.3
21	7*H*-PFHpA	0.1	6.3	ND	0.0
22	9Cl-PF3ONS	0.7	6.3	ND	0.0
23	4∶2 FTS	0.7	6.3	ND	0.0
24	6∶2 FTUCA	0.3	6.3	ND	0.0
25	PFUnA	0.4	6.3	ND	0.0

2.6　与其他方法对比

离线 SPE 前处理方法中上样、洗脱、氮吹、复溶等时间长、步骤多,在样品处理过程中室内环境、所用的实验器皿可能会污染样品,导致检测背景升高;相比之下,在线 SPE 自动化程度高,大大提高了检测效率,样品富集及分析时长仅 20 min。样品在处理过程中,为校准目标分析物损失或样品基质干扰,通常会添加同位素内标进行定量。离线固相萃取所需样品量为 250~1 000 mL,内标物质用量大,而在线固相萃取样品量小,大大降低了内标物质的使用量。本方法适用的 51 种 PFASs 包含了 US EPA Method 537.1 中 18 种 PFASs 和 US EPA Method 533 中 25 种 PFASs 的全部测定,表 6 列出了本法与现行的美国与中国标准方法的方法指标比较,虽然本方法采用的在线 SPE 样品用量少,但富集后全部洗脱至质谱检测,富集倍数与离线 SPE 相当,具有高灵敏度的优点,适合于水体中痕量 PFASs 的快速测定。

表 6　本方法与其他方法的比较
Table 6　Comparison of this proposed method with other methods

Detection method	Samples	Number of detected PFASs	Type of detected PFASs	LOQs/(ng/L)	Sample volume/mL	Ref.
Online-SPE-LC-MS/MS	raw water, drinking water	51	PFCAs, PFSAs, PFECAs, FASAs, FTs, Cl-PFESAs, PFESAs	0.1–5	5	this study
SPE-LC-MS/MS	drinking water	18	PFCAs, PFSAs, PFECAs, FASAs, Cl-PFESAs	0.53–6.3	250	[14]
SPE-LC-MS/MS	drinking water	25	PFCAs, PFSAs, PFECAs, FTs, PFESAs	1.4–16	250	[15]
SPE-LC-MS/MS	drinking water	11	PFCAs, PFSAs	3–5	1000	[16]
SPE-LC-MS/MS	surface water, ground water, waste water, seawater	2	PFCAs, PFSAs	2.0–2.4	500	[17]

3　结论

本研究将在线固相萃取前处理系统与超高效液相色谱-串联质谱相结合,建立了快速筛查和定量水源水和饮用水中 51 种 PFASs 的方法,实现了对水体中 PFCAs、PFSAs、PFECAs、FASAs、FTs 等多

类 PFASs 的同时测定，方法准确、灵敏，操作简单，有效提高了水体中 PFASs 的检测效率。同时本研究发现水体中 FTCAs 和 FTUCAs 在常温下易转化或降解，低温可增强其在水体中的稳定性，水样采集后应低温保存并尽快测定。采用所建立的方法对中部及东部地区部分水源水及出厂水进行分析，发现 PFASs 类污染已普遍存在，需要进一步加强对饮用水中 PFASs 类污染物监测和风险评估。

参考文献：

[1] Huang L Q, Wang W R, Zhang Y T, et al. Environmental Chemistry, 2024, 43(3): 693
黄柳青, 王雯冉, 张浴瞳, 等. 环境化学, 2024, 43(3): 693

[2] Kurwadkar S, Dane J, Kanel S R, et al. Sci Total Environ, 2022, 809: 151003

[3] Wen X, Lv J, Wang Y Y, et al. Journal of Environmental Hygiene, 2022, 12(7): 526
温馨, 吕佳, 王园媛, 等. 环境卫生学杂志, 2022, 12(7): 526

[4] Chow S J, Ojeda N, Jacangelo J G, et al. Water Res, 2021, 201: 117292

[5] Taniyasu S, Yeung L, Lin H, et al. Chemosphere, 2022, 288: 132440

[6] He S S, Shi Y L, Cai Y Q, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(3): 287
贺思思, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 色谱, 2020, 38(3): 287

[7] Lin Q, Wang J, Li J J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(3): 252
林强, 王健, 李晶晶, 等. 色谱, 2025, 43(3): 252

[8] Zhao C C, Chen Y, Hou X L, et al. 2024, 40(2): 185
赵陈晨, 陈勇, 侯晓玲, 等. 中国环境监测, 2024, 40(2): 185

[9] Sanan T, Magnuson M. J Chromatogr A, 2020, 1626: 461324

[10] Huang D, Liu C, Zhou H, et al. Foods, 2024, 13: 3286

[11] Davalos J, Michaud M A, Lowe L E, et al. Data Brief, 2023, 49: 109280

[12] Wen X, Xing F X, Lv J, et al. China Medical Equipment, 2021, 18(3): 51
温馨, 邢方潇, 吕佳, 等. 中国医学装备, 2021, 18(3): 51

[13] U. S. Environmental Protection Agency, Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Final PFAS National Primary Drinking Water Regulation. (2024-04-10)[2025-03-24]. https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas

[14] US EPA 537.1

[15] US EPA 533

[16] GB/T 5750-2023

[17] HJ 1333-2023