



吉义平, 王伟华, 宋洲, 等. 水体中短中链和新型全氟/多氟烷基化合物分析方法研究及前处理流程优化[J]. 岩矿测试, 2025, 44(4): 598–611. DOI: [10.15898/j.ykcs.202504230102](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202504230102).

Ji Yiping, WANG Weihua, SONG Zhou, et al. Analytical Methods and Optimization of Pretreatment Processes for Short- and Medium-Chain and Novel Perfluoro/Polyfluoroalkyl Substances in Water[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(4): 598–611. DOI: [10.15898/j.ykcs.202504230102](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202504230102).

水体中短中链和新型全氟/多氟烷基化合物分析方法研究及前处理流程优化

吉义平^{1,2}, 王伟华^{1,2}, 宋洲^{1,2*}, 杨杰², 周宇齐², 赵希然², 曹奔³

- (1. 资源与生态环境地质湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430034;
2. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;
3. 湖北华祥地质环境检测科技有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要: 随着长链全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 的生产使用受限, 短中链及新型替代品在水环境中广泛检出, 其生态与健康风险亟待关注。然而, 当前检测标准体系尚不完善, 传统固相萃取 (SPE) 技术具有检出限低和抗干扰优势, 但在实际应用中存在耗时长、成本高和易污染等不足。本文采用滤膜过滤后直接进样的方式, 建立了超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 测定环境水体中 18 种痕量 (ng/L 级) 短中链及新型 PFAS 包括 7 种全氟羧酸类 (PFCA)、4 种全氟磺酸类 (PFSA) 和 7 种新型替代品的分析方法。系统考察了样品保护剂、过滤膜、进样溶剂和进样瓶材质的影响, 结果表明, 添加 10% 甲醇可显著提升样品的保存稳定性; 对 5 种过滤膜 (再生纤维素、聚醚砜、聚四氟乙烯、混合纤维素和尼龙) 在 4 种溶剂体系中的吸附行为研究发现, 尼龙膜在纯水和 10% 甲醇-水溶液体系中吸附率最高 (90% 以上), 而再生纤维素膜吸附最小, 为本方法的最佳过滤膜; 对于本方法的大体积进样而言 (50 μ L), 10% 甲醇-水溶液是理想的进样溶剂, 同时聚丙烯进样瓶储存效果最佳。本方法具有以下优势: ① 简便快捷, 过滤后直接上机测试, 无固相萃取和浓缩过程, 单个样品前处理时间 < 5min, 较传统 SPE 前处理方法效率提升 10 倍以上; ② 成本低, 减少溶剂消耗与固相萃取柱等耗材的使用; ③ 由于样品前处理仅涉及过滤操作, 不仅减少了可能引起损失的环节, 还显著降低了污染风险。本方法可应用于环境水体中痕量 PFAS 的快速监测, 尤其适用于大规模环境靶向筛查与应急监测场景, 但对浓度低于 0.7ng/L 的 PFAS 样品, 受限于仪器灵敏度, 定量准确性面临挑战。

关键词: 大体积; 直接进样法; PFAS; 吸附损失率; 样品保护剂; 超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS)

要点:

- (1) 10% 甲醇的添加可减弱 PFAS 在瓶壁上的吸附, 显著提升了 18 种 PFAS 的保存稳定性 (5d 内回收率 > 90%)。
- (2) 五种过滤膜在四种不同溶剂体系中对 PFAS 的吸附存在差异, 再生纤维素膜是 10% 甲醇-水溶液体系中的最优选择 (吸附损失 < 15%)。
- (3) 直接进样法样品未经转移或分配过程, 损失率小, 同时采用 50 μ L 的大体积进样, 保证了分析灵敏度。

中图分类号: O657; X832

文献标识码: A

收稿日期: 2025-04-23; 修回日期: 2025-05-20; 接受日期: 2025-05-23

基金项目: 湖北省地质局 2024 年度科技项目 (KJ2024-39)

第一作者: 吉义平, 硕士, 工程师, 主要从事矿石样品分析测试和环境有机污染物分析检测方法研究。E-mail: 343677874@qq.com。

通信作者: 宋洲, 博士, 高级工程师, 主要从事矿石样品分析测试和环境有机污染物分析检测方法研究。E-mail: sz001123@126.com。

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类人工合成的有机氟化合物,其分子结构由疏水性的氟化碳链 ($C_4 \sim C_{18}$) 与亲水性的磺酸基、羧酸基等组成^[1]。因 C—F 键的高键能特性,这类化合物具有热/化学稳定性、抗水、抗油、抗污等良好特性而被广泛应用于各类工农业生产、加工和生活中^[2]。由于该类化合物中长链往往比短链毒性更强而逐渐被限制生产和使用^[3],短中链^[4] ($C_4 \sim C_{10}$) 和新型多氟化合物替代品 (如 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛烷磺酸 6:2 FTS、9-氯全氟-3-壬氧基磺酸钾 F-53B(6-2)、全氟 (2-甲基-3-氧杂己酸)GenX 等) 受到广泛关注和应用^[5]。相对于传统长链 PFAS ($>C_{10}$) 而言,这些短、中链 PFAS 因较强的水溶性而呈现出更短的半衰期和较弱的生物累积性,且在水体中迁移率更高,表现出广泛传播性^[6-7]。环境水体作为 PFAS 的主要汇集体^[8-9],其污染特征呈现显著的链长依赖性,其赋存的 PFAS 主要包括全氟丁酸 (PFBA)、全氟丁基磺酸 (PFBS)、全氟己基磺酸 (PFHxS)、全氟辛基磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 等短链和中链单体^[10],这可能与较低的辛醇-水分配系数和较高的水溶性有关^[11]。Chen 等^[12]报道称青藏高原四湖水体中短链 PFAS 占总量的 85.7%,其中 PFBA 是检出频率最高的化合物 (100%),其次是 PFOS、全氟戊酸 (PFPeA)、全氟己酸 (PFHxA) 和 PFHxS,检出率分别为 90.9%、72.7%、54.5% 和 54.5%。一些研究表明,国内外地表水和地下水中短链和其他新型替代品 (如 GenX、6:2 FTS 等) 的检出率及浓度不断升高,高达数百 ng/L 至数个 $\mu\text{g/L}$ ^[13],其环境风险不容忽视。在 2009 年、2019 年和 2022 年,国际组织先后将 PFOS、PFOA 和 PFHxS 及其盐类列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》清单中^[14]。2022 年,EPA 颁布的饮用水健康建议中,PFBS 和 GenX 的安全阈值分别为 2000ng/L 和 10ng/L^[15]。同年,中国对生活饮用水中的 PFOA、PFOS 的最高允许水平分别是 80ng/L、40ng/L。2024 年 4 月,美国 EPA 给出了 PFAS 在饮用水中新的参考值建议,其中 PFOS 和 PFOA 均为 4ng/L,PFNA、PFHxS 和 GenX 均为 10ng/L。这种日趋严格的监管态势使得发展痕量 PFAS 检测技术成为环境分析领域的研究热点。

关于环境水体中 PFAS 的检测标准,国际上主要有 EPA 537.1、EPA 533、EPA 8327、ISO 25101 和 ASTM D7979-20 等,给出了饮用水、地下水、地表水和污水等介质中不同种类 PFAS 的分析方法。中国发布有国家标准《生活饮用水标准检验方法 第 8

部分 有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)、行业标准《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1333—2023) 以及地方标准《水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》(DB32/T 4004—2021) 等,但尚未建立针对环境水样中多种短中链及新型 PFAS 同步检测的国家标准方法。总体来说,以上标准中除 ASTM D7979-20 外,前处理均是固相萃取 (SPE) 法。SPE 法虽然通过高倍数富集 (通常可达 100 ~ 500 倍) 显著提高了方法灵敏度,但其技术局限性不容忽视。例如,样品前处理过程包含活化、上样、淋洗、洗脱等多个步骤,单个样品处理时间长达 40min 至 2h;操作步骤繁琐导致人力成本增加;实验过程中易出现器皿吸附 (特别是中长链 PFAS) 和交叉污染等问题,这些因素都会影响最终分析结果的准确性。目前,关于 PFAS 直接进样分析的研究报道较少,现有方法的进样体积通常为 5 ~ 20 μL ,其检出限普遍高于 20ng/L。ASTM D7979-20 标准方法采用样品与甲醇 1:1 稀释后直接进样 (进样体积 30 μL),虽然进样体积有所提升,但是样品被稀释了一倍,导致其报告限仍然较高 (10ng/L),难以满足环境水体中部分痕量 PFAS 的检测需求。此外,该方法未系统考察样品保护剂、进样溶剂和过滤膜等关键因素对分析结果的影响,在实际应用中存在一定局限性。随着新污染物治理工作的深入推进,环境水体中短中链及新型 PFAS 的快速精准监测需求日益迫切。在 PFAS 的测试方法中,超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 研究较多,检出限可低至 0.01ng/L,已被广泛用于检测水环境中痕量 PFAS。因此,围绕 UPLC-MS/MS 开发短中链及新型 PFAS 的直接进样快速分析方法,不仅是对现有分析方法体系的有益补充,而且有助于环境水体中该类物质的快速精准监测,具有重要的现实意义。

本文拟通过优化进样条件包括进一步提升进样体积 (由常规的 5 μL 增大至 50 μL)、筛选合适保护剂、过滤膜和进样溶剂等关键参数,建立适用于环境水体 (生活饮用水、地下水、地表水和生活污水) 中痕量短中链及新型 PFAS 的大体积直接进样快速检测方法,为环境监管和风险评估提供可靠的技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器

超高效液相色谱-串联质谱联用仪 (ACQUITY UPLC Xevo TQ-S): 配电喷雾电离源 (ESI) 和 50 μL

定量环和全氟捕集柱 (Isolator Column, 2.1mm×50mm), 色谱柱为 Acquity UPLC BEH C₁₈ (2.1mm×100mm, 1.7μm)。均为美国 Waters 公司产品。

1.2 标准品和主要试剂

18 种目标物质: 全氟丁酸 (PFBA, 液体, 99.0%); 全氟戊酸 (PFPeA, 液体, 98.0%); 全氟己酸 (PFHxA, 液体, 98.0%); 全氟庚酸 (PFHpA, 固体, 98.0%); 全氟辛酸 (PFOA, 固体, 97.8%); 全氟壬酸 (PFNA, 固体, 96.5%); 全氟癸酸钠 (PFDA, 固体, 98.0%); 全氟丁基磺酸 (PFBS, 液体, 99.0%); 全氟己基磺酸 (PFHxS, 液体, 99.0%); 全氟庚基磺酸 (PFHpS, 固体, 96.6%); 全氟辛基磺酸 (PFOS, 固体, 98.0%); 全氟 (2-甲基-3-氧杂己酸)(GenX, 液体, 98.7%); 全氟-2, 5-二甲基-3, 6-二氧杂壬酸 (HFPO-TA, 液体, 91.3%); 4, 8-二氧杂-3H-全氟壬酸 (ADONA, 100mg/L, 乙腈); 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛烷磺酸 (6 : 2 FTS, 100mg/L, 甲醇); 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸磺酸 (8 : 2 FTS, 100mg/L, 甲醇); 9-氯全氟-3-壬氧基磺酸钾 (F-53B(6-2), 50mg/L, 甲醇); 全氟壬烯氧基苯磺酸钠 (OBS, 95.8%)。

8 种全氟化合物内标: 混标 (全氟丁酸-¹³C₄、全氟己酸-¹³C₂、全氟辛酸-¹³C₄、全氟壬酸-¹³C₅、全氟癸酸-¹³C₂、全氟己烷磺酸钠-¹⁸O₂ 和全氟辛烷磺酸钠-¹³C₄) 浓度为 2mg/L, 溶剂为甲醇; 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸烷磺酸钠-¹³C₂, 浓度为 50mg/L, 溶剂为甲醇。

以上试剂均购自上海安谱实验科技股份有限公司。

甲醇 (LC-MS 级, 含量≥99.9%, 美国 Fisher 公司); 乙酸铵 (LC-MS 级, 含量≥99.0%, 上海安谱实验科技股份有限公司); 实验用水为超纯水。

1.3 条件优化实验设计

保护剂的优化: 分别取 100% 水、1% 甲醇-水和 10% 甲醇-水各 500mL 于棕色聚丙烯瓶中, 加入 50ng 的 PFAS 标准品, 配制成浓度为 100ng/L 的样品溶液。置于 4℃ 下保存, 分别于 1、3、5、10、14 和 24d 后各取 1mL, 加入 0.05ng 内标, 混匀后测试。实验设置对照样品, 即未经储存的样品 (0d)。各组分于不同条件下保存不同时间后的回收率和吸附率用公式 (1) 计算:

$$\begin{aligned} \text{回收率} &= \frac{C_2}{C_1} \times 100\% \\ \text{吸附率} &= 100\% - \text{回收率} \end{aligned} \quad (1)$$

式中: C₂ 为经过保存后样品中 PFAS 浓度 (ng/L); C₁ 为对照样品中 PFAS 浓度 (ng/L)。

过滤膜的筛选: 分别配制甲醇、甲醇-水 (1 : 1, V/V)、甲醇-水 (1 : 9, V/V) 和水的标准溶液 (10mL,

1μg/L)。分别通过不同材质的针式过滤器 (相关参数见表 1) 进行过滤, 弃去最开始滤出的 0.5mL 滤液, 收集 1.0mL 于聚丙烯进样瓶中, 加入 0.05ng 内标混匀待测。同时设置未过滤样品作为对照样品。PFAS 的损失率用公式 (2) 计算:

$$\text{损失率} = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: C₂ 为过滤后样品中 PFAS 的浓度 (ng/L); C₁ 为未进行过滤的对照样品中 PFAS 的浓度 (ng/L)。

表 1 过滤器相关参数信息

Table 1 Parameter information of the related filters.

膜材质 (规格 13mm×0.22μm, 亲水性)	简写	生产厂商
再生纤维素	RC	上海安谱实验科技股份有限公司
聚醚砜	PES	上海安谱实验科技股份有限公司
聚四氟乙烯	PTFE	杭州科百特过滤器材有限公司
混合纤维素	MCE	深圳逗点生物技术有限公司
尼龙	NYL-1	上海安谱实验科技股份有限公司
	NYL-2	杭州科百特过滤器材有限公司
	NYL-3	天津市津腾实验设备有限公司
	NYL-4	安捷伦科技 (中国) 有限公司
	NYL-5	深圳逗点生物技术有限公司

进样溶剂的优化: 配制了 7 种进样溶剂体系 (0% 甲醇、10% 甲醇-水、20% 甲醇-水、30% 甲醇-水、40% 甲醇-水、50% 甲醇-水和 100% 甲醇) 进行测试, 考察各组响应峰面积的变化规律。

进样瓶材质的影响: 分别在玻璃 (GL) 和聚丙烯 (PP) 两种材质的进样小瓶中, 以 10% 甲醇-水为溶剂, 配制浓度为 100ng/L 的 PFAS 标准溶液 (内标为 50ng/L), 置于 4℃ 下保存不同时间 (1、3、5、10 和 14d) 后分别进行测试, 用上述公式 (1) 计算回收率。

1.4 样品的采集与制备

样品采自于湖北省某地污水处理厂, 共 4 个采样点, 在水面以下大约 0.5m 处采集 1L 样品于棕色聚丙烯瓶 (PP) 内, 迅速加入 100mL 甲醇, 摇匀后避光保存。在实验室用一次性注射器 (PP) 抽取水样 2mL, 经 0.22μm 过滤器 (RC 材质) 过滤后, 取 1mL 于进样小瓶 (PP) 中, 加入内标 (50ng/L), 待测。

1.5 色谱-质谱分析条件

色谱条件: 流动相 A 为乙酸铵缓冲溶液 (2mmol/L, pH 8), 流动相 B 为甲醇; 梯度洗脱条件见表 2, 流速 0.2mL/min, 柱温 40℃, 进样量 50μL。质

谱条件: 采用电喷雾电离源 (ESI), 在负离子模式下进行多反应监测 (MRM)。离子源温度 450℃, 喷雾电压-4500V、质谱参数详见表 3。

采用内标法定量, 样品含量按下式 (3) 进行计算:

$$C_i = (C_x - C_0) \times 1.1 \tag{3}$$

表 2 梯度洗脱程序

Table 2 Procedure of gradient elution.

洗脱时间 (min)	流速 (mL/min)	A(水溶液) (%)	B(甲醇) (%)
0.0	0.2	90	10
0.3	0.2	90	10
9.0	0.2	10	90
12.0	0.2	10	90
12.1	0.2	90	10
17.0	0.2	90	10

表 3 18 种 PFAS 和 8 种内标的质谱参数

Table 3 The mass spectrometry parameters of 18 PFAS and 8 internal standards (ISs).

PFCA	中文名	英文简称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 (V)	锥孔电压 (V)	内标 (IS)
1	全氟丁酸	PFBA	212.9	168.9 [*] /171.9	22	8	¹³ C ₄ -PFBA
2	全氟戊酸	PFPeA	262.9	219 [*] /69	24	7	¹³ C ₂ -PFHxA
3	全氟己酸	PFHxA	312.9	269 [*] /119	13	8/10	¹³ C ₂ -PFHxA
4	全氟庚酸	PFHpA	362.9	319 [*] /168.9	30	9/16	¹⁸ O ₂ -PFHxS
5	全氟辛酸	PFOA	413	369 [*] /169	18	10/19	¹³ C ₄ -PFOA
6	全氟壬酸	PFNA	463	419 [*] /169	21	10/21	¹³ C ₅ -PFNA
7	全氟癸酸	PFDA	512.9	469 [*] /219	22	8/16	¹³ C ₂ -PFDA
PFSA	中文名	英文简称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 (V)	锥孔电压 (V)	内标 (IS)
8	全氟丁基磺酸	PFBS	298.9	79.9 [*] /98.9	22	24/28	¹³ C ₂ -PFHxA
9	全氟己基磺酸	PFHxS	398.9	79.9 [*] /98.9	20	35/35	¹⁸ O ₂ -PFHxS
10	全氟庚基磺酸	PFHpS	449	80 [*] /99	65	70/100	¹³ C ₄ -PFOA
11	全氟辛基磺酸	PFOS	499	99 [*] /80	22	40/42	¹³ C ₄ -PFOS
PFAS 替代品	中文名	英文简称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 (V)	锥孔电压 (V)	内标 (IS)
12	全氟 (2-甲基-3-氧杂己酸)	GenX	285	169 [*] /119	20	25/25	¹³ C ₂ -PFHxA
13	全氟-2, 5-二甲基-3, 6-二氧杂壬酸	HFPO-TA	185	119 [*]	8	10	¹³ C ₂ -PFDA
14	4, 8-二氧杂-3H-全氟壬酸	ADONA	377	251 [*] /85	8	10/25	¹⁸ O ₂ -PFHxS
15	1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛烷磺酸	6 : 2 FTS	427	407 [*] /81	8	20/25	¹³ C ₂ -8 : 2 FTS
16	1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸磺酸	8 : 2 FTS	527	507 [*] /81	10	22/35	¹³ C ₂ -8 : 2 FTS
17	9-氯全氟-3-壬氧基磺酸钾	F-53B (6-2)	531	351 [*] /83	35	25/22	¹³ C ₂ -8 : 2 FTS
18	全氟壬烯氧基苯磺酸钠	OBS	603	172 [*] /108	10	35/60	¹³ C ₂ -8 : 2 FTS
内标 (IS)	中文名	英文简称	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞电压 (V)	锥孔电压 (V)	
1	全氟丁酸- ¹³ C ₄	¹³ C ₄ -PFBA	217	172 [*]	14	10	
2	全氟己酸- ¹³ C ₂	¹³ C ₂ -PFHxA	315	270 [*] /119	14	10/20	
3	全氟辛酸- ¹³ C ₄	¹³ C ₄ -PFOA	417	372 [*] /169	14	10/18	
4	全氟壬酸- ¹³ C ₅	¹³ C ₅ -PFNA	468	423 [*] /169	16	10/20	
5	全氟癸酸- ¹³ C ₂	¹³ C ₂ -PFDA	515	470 [*] /169	16	10/22	
6	全氟己烷磺酸钠- ¹⁸ O ₂	¹⁸ O ₂ -PFHxS	403	84 [*] /103	56	32/30	
7	全氟辛烷磺酸钠- ¹³ C ₄	¹³ C ₄ -PFOS	503	80 [*] /99	60	30/28	
8	1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸磺酸钠- ¹³ C ₂	¹³ C ₂ -8 : 2 FTS	529	81 [*]	6	28	

注: “*”代表定量离子对。

式中: C_i 为样品中组分 i 的浓度 (ng/L); C_x 为由标准曲线计算所得样品中组分 i 的浓度 (ng/L); C_0 为空白样品中组分 i 的浓度 (ng/L); 1.1 为样品的稀释倍数。

1.6 实验测试质量控制

本研究实施全过程质量控制体系以消除 PFAS 背景干扰, 仪器硬件方面如采用生物惰性 PEEK 管路全面替代含氟聚合物管路, 同时加装 PFC Isolator 延迟柱 (Isolator Column, 美国 Waters 公司, SKU: 186004476), 使本底干扰物与分析物分离 (保留时间差 > 1min); 系统净化方面如选用不同比例甲醇-水梯度冲洗 2h 以上, 进样系统方面如每个序列前后进样 6 针空白溶剂 (10% 甲醇); 质控方面如每批样品进行全程序空白、空白加标样品以检查背景污染情况和仪器稳定性, 每个样品进行三个平行实验, 同时采用

同位素内标法进行回收率校正以确保结果的准确性和可靠性。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 PFAS 样品保护剂

环境水样中 PFAS 的分析是一个复杂的多步骤过程,涉及样品采集、储存、前处理和分析等环节。由于环境水体中 PFAS 通常处于痕量 (ng/L) 甚至超痕量 (pg/L) 水平,每个环节都可能影响测定结果的准确性。目前,环境水样的采集主要使用聚丙烯 (PP) 或高密度聚乙烯 (HDPE) 容器,保存温度建议为 4~6℃(短期)或 -20℃(长期),但关于样品保护剂的研究尚未见系统报道。由于不同链长 PFAS 的疏水性不同,如 PFBA 的 $\log K_{ow}$ 为 2.14,溶解度为 1.37g/L,PFDA 的 $\log K_{ow}$ 为 6.15,溶解度仅为 0.008mg/L,因此短链 PFAS 与塑料表面吸附较弱,水相中残留量高,而长链 PFAS 则易吸附于塑料疏水表面,造成吸附损失而导致检测值偏低,故必须考虑储存条件对其稳定性的影响。为此,本研究系统考察了 18 种 PFAS 在 100% 水体系中的保存稳定性 (图 1)。结果表明,14 种 PFAS 在 24d 内稳定性良好 (回收率 85% 以上),而 PFOS、F-53B(6-2)、8:2 FTS 和 OBS 等 4 种的稳定性较差,1d 内回收率下降 >10%,随时间延长损失率持续增加。分析原因可能是该四种物质均含有磺酸基团且碳链较长,均表现出较强的疏水性,导致吸附能力往往高于具有相同碳数的羧酸类全氟化合物。由此结果可知,这些组分的测试需进行特殊处理如 SPE 法中可用甲醇多次润洗采样瓶,直接进样法则需添加保护剂处理。

由于 PFAS 在甲醇中的溶解度高于在水中的溶解度,且随着 PFAS 链长的增加,其在极性溶剂 (如甲醇) 中的溶解度也相应提高^[16]。因此,在现场采集含水样品后,立即加入一定比例的甲醇溶液,可有效减少 PFAS 因吸附造成的损失。目前未见关于甲醇对 PFAS 样品保存效果的研究。

本研究模拟实际样品采集条件,通过向 500mL 水样中添加不同比例甲醇 (0%、1% 和 10%) 作为保护剂,系统评估了 PFOS、F-53B(6-2)、8:2 FTS 和 OBS 四种代表性物质的稳定性变化如图 2 所示。分析结果表明,甲醇的添加可在一定程度上提高 PFAS 的保存稳定性。当甲醇含量从 0 增加至 10% 时,PFOS 和 F-53B(6-2) 在 14d 内的吸附率均低于 5%,而 8:2 FTS 和 OBS 在 5d 内的吸附率控制在 10%

以内,已满足样品稳定性要求,综合考虑到实际采样操作中甲醇添加的可操作性及其对水样稀释效应的影响,最终确定以 10% 甲醇作为样品保护剂,该条件不仅能有效维持目标分析物的稳定性,还可为其他 PFAS 水样的保存提供技术参考。

2.1.2 过滤膜对 PFAS 稳定性的影响

在液相色谱-质谱分析中,样品前处理要求使用 0.2μm 孔径滤膜过滤。然而,已有研究表明不同材质的过滤器可能通过吸附作用影响痕量目标化合物的测定准确性^[17]。本研究将 18 种目标 PFAS 按其官能团特性分为三类 (PFCA、PFSA 和 PFAS 替代品) 来评估过滤膜对其稳定性的影响,结果如图 3 所示。

分析图 3 可知,不同材质过滤膜对三类 PFAS 的平均损失率存在显著差异,且同一过滤膜在不同溶剂体系中的平均损失率也不同。在甲醇体系中,除 NYL-2 和 NYL-4 外,其余材质过滤膜的三类 PFAS 平均损失率均低于 20%,表明该体系下不同材质过滤膜的吸附损失相对较小。值得注意的是,五个不同厂家的尼龙 (NYL) 过滤膜表现差异明显,可能源于:①过滤膜杂质去除程度;②生产工艺参数控制。因此,在实际应用中需对不同品牌的 NYL 过滤膜进行严格筛选和质量控制。

随着水相比例的不断升高,不同材质过滤膜对三类 PFAS 的平均损失率均呈现逐渐升高的趋势,NYL 材质上升最为显著,其在 90% 水相体系中,三类 PFAS 的平均损失率达到 85% 以上,NYL-2 和 NYL-4 的平均损失率达 100%,表明 NYL 材质不适用于高水相 PFAS 样品的过滤处理。相对于 NYL 而言,PES、PTFE 和 MCE 材质对 PFAS 的总吸附损失虽低于 40%,但对 PFSA 和 PFAS 替代品的特异性吸附显著,达 80% 以上。相比之下,再生纤维素 (RC) 材质表现最优,对三类 PFAS 的平均损失率均控制在 20% 以内,其中 PFCA 的平均损失率低于 PFSA 和部分替代品,这与磺酸基和羧酸基的疏水性差异有关。这种差异可能源于 RC 材质表面较少的极性基团有效减少了与 PFAS 的氢键作用,同时均匀的多孔结构也降低了非特异性吸附。陈丽平等^[18]报道了 PFAS 在不同材质上的吸附机制包括静电相互作用、疏水作用、配位作用、离子交换及氢键形成等。NYL 主要由聚酰胺构成,强极性的酰胺基团可与 PFAS 中的 F 原子和 O 原子形成氢键,同时尼龙具有一定的疏水性,其与 PFAS 中的碳链产生疏水相互作用也是其吸附 PFAS 的原因之一^[19],研究表明尼龙对 PFOA 和 PFOS 的吸附复合 Langmuir 模型,

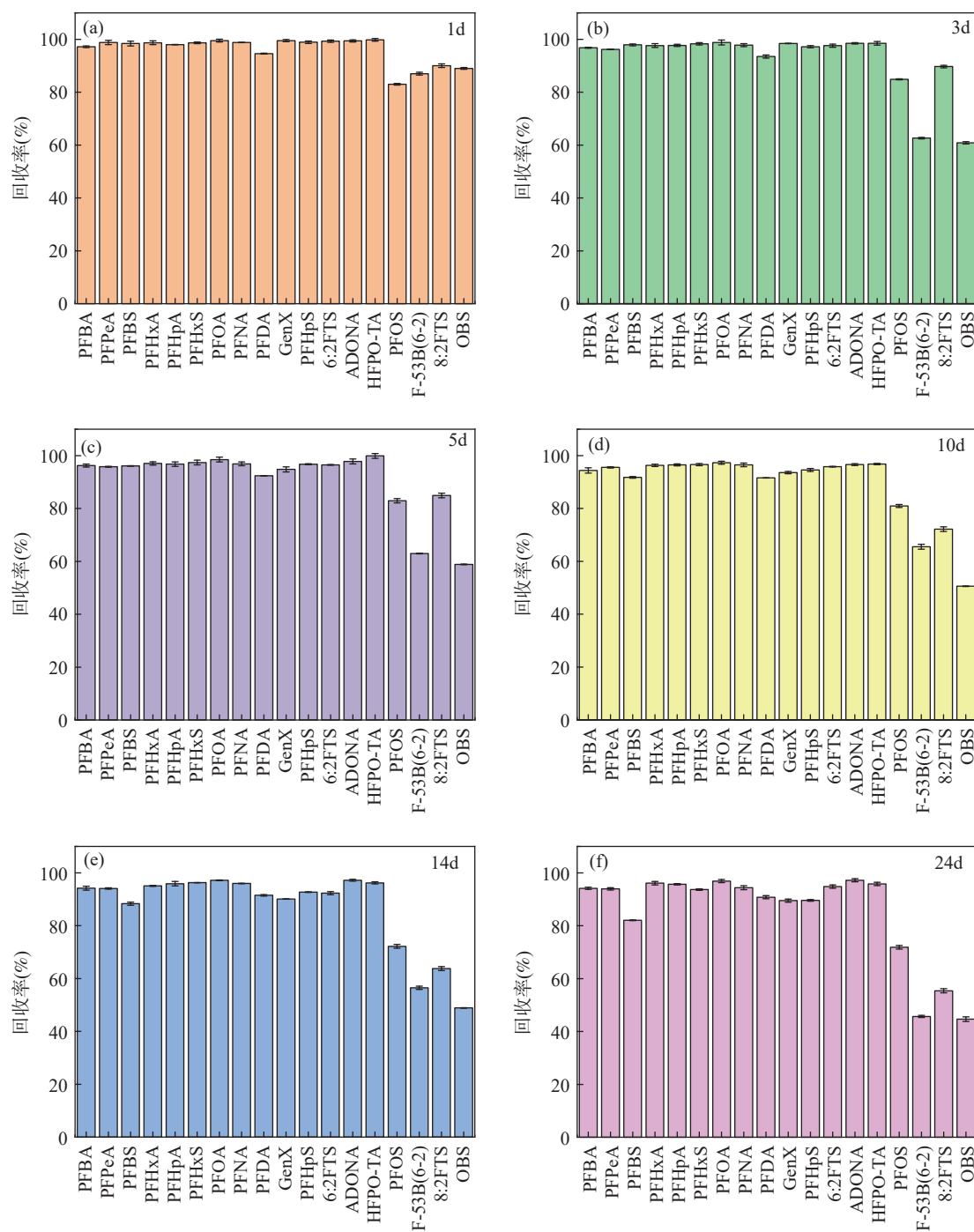


图1 18种PFAS分别保存1、3、5、10、14和24天(a、b、c、d、e和f)后的回收率

Fig. 1 Recovery rates of 18 PFAS stored for 1(a), 3(b), 5(c), 10(d), 14(e), and 24 days (f).

属于单分子层吸附,表明其吸附可能是物理吸附和化学吸附共同作用的结果^[20]。综上,对于高水相体系如100%或者90%水相体系而言,RC为较合适的过滤膜。

2.1.3 进样溶剂

样品前处理过程中的溶剂组成显著影响PFAS的仪器响应及其在实验器皿表面的吸附行为。现行检测标准进样溶剂大多为甲醇,而《液相色谱/串联质

谱法(LC-MS/MS)测定全氟和多氟烷基物质(PFAS)》(EPA 8327—2019)和《采用液相色谱串联质谱(LC/MS/MS)测定水、污泥、流入物、流出物以及废水中全氟化合物的标准试验方法》(ASTM D7979—2020)建议采用50%甲醇-水溶液作为进样溶剂。Folorunsho等^[21]研究表明,相比20%甲醇-水溶液体系,长链PFAS在纯水溶液中的吸附损失更为显著。为系统评价直接进样法与SPE法的分析性

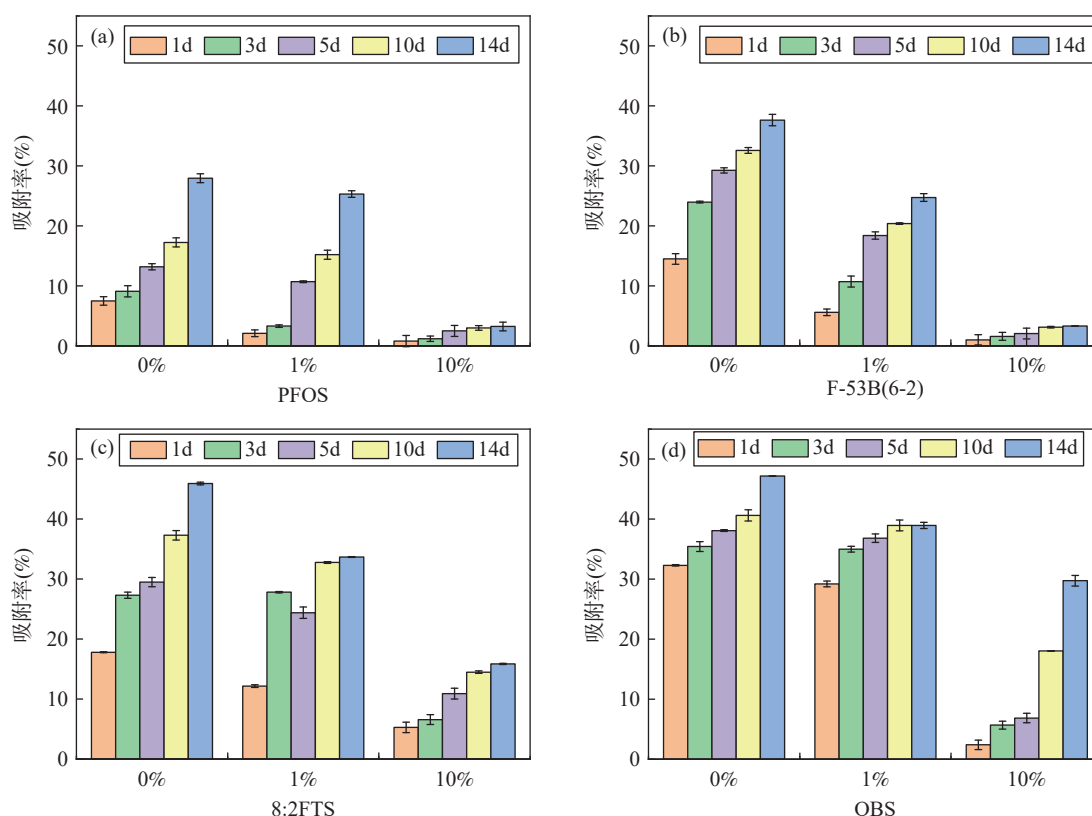


图2 不同含量甲醇对 PFOS(a)、F-53B(6-2)(b)、8:2 FTS(c) 和 OBS(d) 保存稳定性的影响

Fig. 2 Impact of methanol content on storage stability of PFOS (a), F-53B (6:2) (b), 8:2 FTS (c), and OBS (d).

能差异,本研究通过设计梯度甲醇溶剂体系(0~100%,共7个梯度),全面考察了不同溶剂组成对18种PFAS色谱响应强度的影响,如图4所示。

结果表明:①大体积直接进样时,所有组分100%甲醇体系下响应最小;②当甲醇含量在0~50%范围内变化时,部分组分如F-53B(6-2)、PFDA、PFOS和OBS等随着甲醇比例增大而表现出响应增大的趋势,其他组分变化较小如6:2 FTS、HPFO-TA、ADONA、PFOA和GenX等;③大多数组分在10%与50%甲醇-水溶液体系中(ASTM D7979—2020中的进样溶剂)的响应差异无统计学意义,而PFBS、PFBA、PFPeA、PFHxS、和PFHxA随着甲醇含量增加呈现先升后降的趋势。综合来看,基于直接进样稀释倍数与方法灵敏度的综合评估,本研究最终选择10%甲醇-水溶液作为最优进样溶剂,与样品保护剂10%甲醇的添加一致。

2.1.4 进样瓶材质的影响

现有研究表明,样品储存容器的选择会显著影响PFAS的分析准确性^[22]。这种影响主要源于PFAS分子与容器材料(如玻璃、聚乙烯、聚丙烯)表面存在持续的吸附-解吸动态平衡,且吸附作用与接

触时间、容器内壁的粗糙度和极性基团含量等性质密切相关。目前,大多数文献和标准方法都建议使用聚丙烯(PP)/高密度聚乙烯(HDPE)等塑料材料来作为PFAS的储存容器材料^[23]。相关研究调查了从环境水样品到PP或HDPE容器中长链PFAS的可能损失^[24],而对新型替代品的考察较少。本研究系统比较了玻璃(GL)和聚丙烯(PP)两种常用进样瓶在10%甲醇-水体系中(100ng/L浓度水平)对18种PFAS的保存效果,其中PFBA、PFPeA、PFHxA、PFBS和GenX等5种差异不大,另外13种在不同保存时间下表现出一定的差异(图5)。

结果显示,短期储存时(1~3d),PP和GL两种材料中分析物的回收率差异不显著;长期储存(>3d)过程中,GL表现出了一定的特异性吸附,如PFHpA、PFHpS、PFOA、PFOS、6:2 FTS、OBS和ADONA等,而PP容器中所有目标物在14d内回收率均大于80%。分析原因可能与GL玻璃状聚合物相比,PP等橡胶聚合物在材料基体中提供更大的有机化合物扩散性。其次,不同官能团对材料的亲和力不同,长链PFAS的疏水性($\log K_{ow} > 5$)导致其在GL表面更易吸附。综合来看,对于本项目中的18

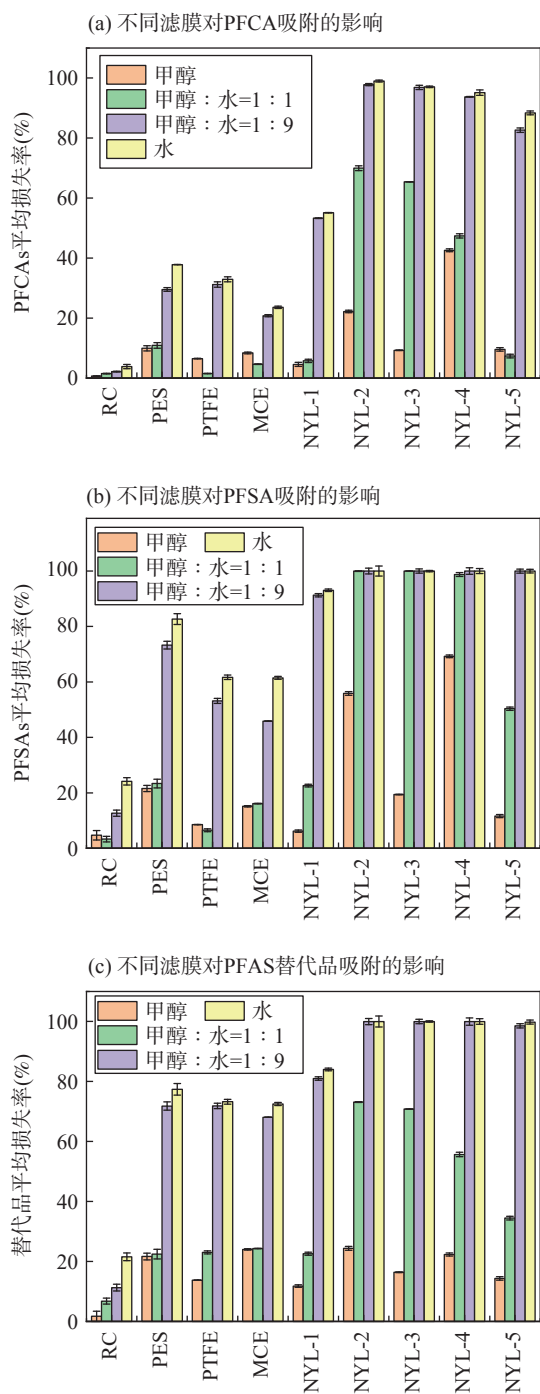


图3 PFCA(a)、PFSA(b) 和 PFAS 替代品 (c) 三类 PFAS 在不同溶剂体系下经不同滤膜过滤后的损失情况

Fig. 3 Filtration losses of three PFAS classes including PFCA (a), PFSA (b), PFAS alternatives (c) across different membranes and solvent systems.

种 PFAS 而言, 3d 内完成分析时, 可选用 GL 容器 (成本低、易清洗), 长期储存 (> 3d) 必须使用 PP 容器。

2.2 方法性能指标

配制标准溶液浓度分别为 1、10、50、100、500、

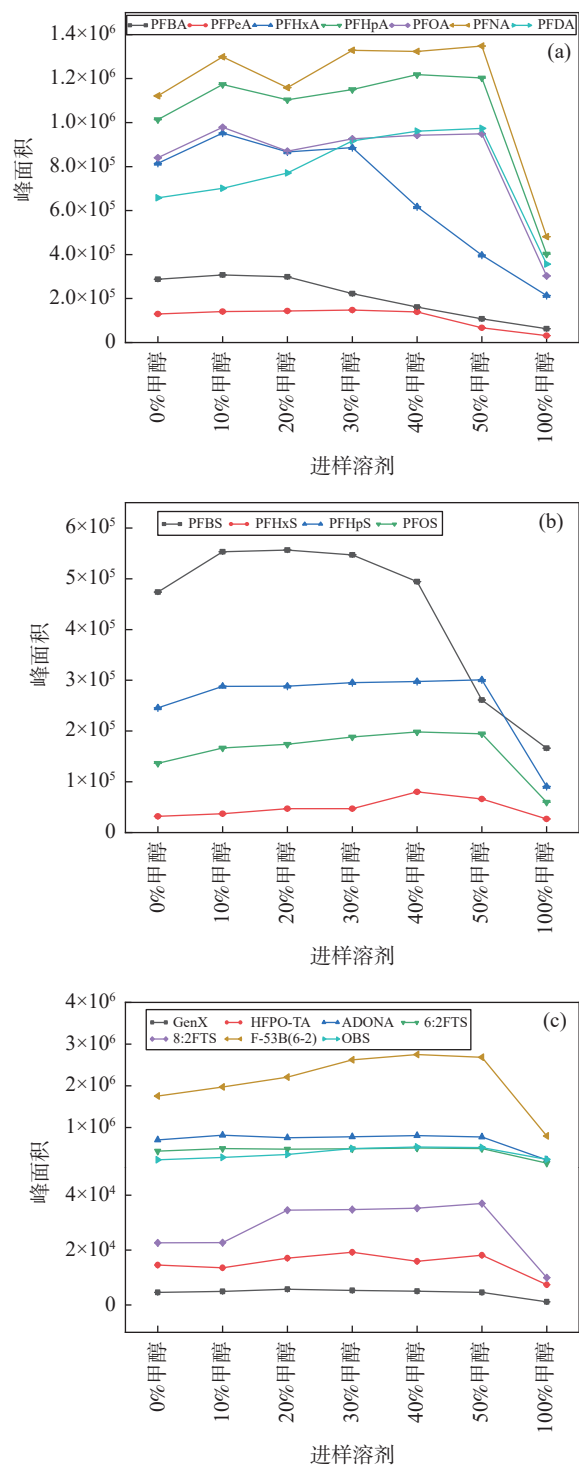


图4 不同进样溶剂下 PFCA(a)、PFSA(b) 和 PFAS 替代品 (c) 的响应对比

Fig. 4 Response comparison of PFCA (a), PFSA (b), and PFAS alternatives (c) with different injection solvents.

1000 和 5000ng/L, 内标浓度为 50ng/L, 溶剂为 10% 甲醇-水溶液。在优化好的仪器条件下进行测试绘制标准曲线。以样品浓度为 1ng/L 的基质加标样 (500mL) 进行过滤后上机分析, 根据检出限的计算公

式 $MDL=S\times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$, 计算各组分的方法检出限。分别以空白地下水样品为基质进行低、中、高三个浓度水平的加标回收实验 (分别为 10、100 和 1000ng/L, 500mL), 每个浓度平行实验 6 次, 具体参数列于表 4。结果表明 PFAS 在 1 ~ 5000ng/L 范围内线性关系良好, 相关系数 (r) 均大于 0.995。测得方法检出限范围为 0.7 ~ 7.8ng/L。由于 DB32/T 4004—2021 仅适用于 17 种 PFAS 的分析, 与直接进样法相比, 仅有 PFBA、PFPeA、PFBS、PFHxA、

PFHpA、PFHxS、PFOA、PFNA、PFOS、PFDA 等 10 种组分相同, 故重点对此进行了比较研究。与 DB32/T 4004—2021 标准方法中固相萃取法 (SPE) 的检出限相比 (表 4), 尽管本方法中的 10 种目标 PFAS 的检出限高出约 2 ~ 20 倍, 但该方法更适用于 ng/L 级 PFAS 的快速筛查分析。

低、中、高加标水平下的平均回收率分别为 83.0% ~ 107%、86.9% ~ 110% 和 89.0% ~ 110%, 所有化合物回收率相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 范围为

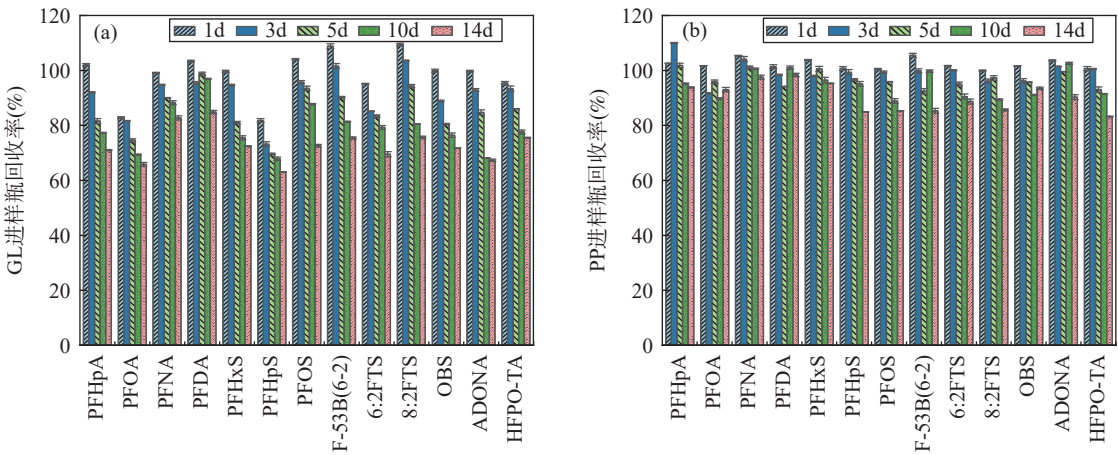


图5 GL(a)和PP(b)进样瓶对 18 种 PFAS 保存稳定性的影响

Fig. 5 Influence of GL (a) and PP (b) vials on the stability of 18 PFAS during storage.

表 4 线性范围、相关系数、检出限和回收率

Table 4 Linear range, correlation coefficient, limit of detection and spiked recoveries.

序号	PFAS 化合物	线性范围 (ng/L)	相关系数 r	检出限 (ng/L)	不同添加浓度下的回收率及 RSD(%)		
					10ng/L	100ng/L	1000ng/L
1	PFBA	10 ~ 5000	0.996	5.7(0.3)	85.3±3.39	90.6±5.18	101±1.69
2	PFPeA	10 ~ 5000	0.995	3.0(0.4)	89.0±2.65	95.0±4.84	98.9±4.42
3	PFBS	1 ~ 5000	0.996	4.0(0.3)	85.0±4.12	98.0±8.56	99.7±2.52
4	PFHxA	1 ~ 5000	0.999	2.4(0.2)	88.4±8.09	103±0.50	102±4.53
5	PFHpA	1 ~ 5000	0.995	2.2(0.4)	93.4±3.03	101±7.77	92.0±6.23
6	PFHxS	1 ~ 5000	0.999	2.1(0.2)	105±4.02	109±3.87	92.6±4.26
7	PFOA	1 ~ 5000	0.999	1.0(0.2)	92.6±9.99	95.0±5.67	92.8±7.10
8	PFOS	1 ~ 5000	0.999	1.2(0.2)	88.6±9.42	92.5±8.75	104±3.73
9	PFNA	1 ~ 5000	0.999	1.0(0.3)	98.2±0.82	93.7±5.23	89.0±8.73
10	PFDA	1 ~ 5000	0.999	0.8(0.5)	107±4.50	106±0.85	93.4±6.58
11	F-53B (6-2)	1 ~ 5000	0.997	0.7	83.0±2.06	95.8±6.43	106±5.33
12	PFHpS	1 ~ 5000	0.999	0.9	88.9±8.02	108±1.36	109±7.44
13	6 : 2 FTS	10 ~ 5000	0.996	1.7	85.4±7.21	99.1±1.50	104±9.12
14	8 : 2 FTS	10 ~ 5000	0.998	2.3	95.4±7.13	86.9±9.90	93.2±2.10
15	OBS	1 ~ 5000	0.996	2.6	102±1.26	95.9±8.12	109±4.83
16	ADONA	1 ~ 5000	0.999	2.4	92.1±9.87	110±8.18	110±4.35
17	HFPO-TA	100 ~ 5000	0.999	7.0	94.3±7.79	94.9±3.84	99.9±1.73
18	GenX	100 ~ 5000	0.997	7.8	84.6±7.52	100±5.24	95.4±3.78

注: 括号内检出限为《水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》(DB32/T 4004—2021) 中的检出限 (SPE), 另外 8 种 PFAS 替代品因其未包含在 DB32/T 4004—2021 中而未进行括号标注。

0.50%~9.87%, 与 EPA Method 537.1 要求 (70%~130%) 对比, 表明本方法具有良好的准确度和精密度, 且 PFAS 替代品 (如 ADONA、HFPO-TA) 与传统 PFAS 回收率无显著差异, 可满足水体中 18 种 PFAS 的分析需求。

2.3 方法的适用性验证

2.3.1 环境水样中 PFAS 的分析

为比较不同前处理方法对 PFAS 检测性能的影响, 本研究分别采用优化后的直接进样法与《水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》(DB32/T 4004—2021) 规定的固相萃取法 (SPE), 对湖北省某污水处理厂 4 个采样点的出水进行了对比分析, 结果见表 5。测定结果显示: ① 7 种全氟烷基羧酸 (PFCA), 包括 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA 和 PFDA, 在所有采样点均有检出, 浓度范围为 0.9~105ng/L; ② 3 种全氟烷基磺酸 (PFSA), 包括 PFBS、PFHxS 和 PFOS, 浓度范围为 ND~134ng/L; ③ PFAS 替代品检出相对较少, PFOS 替代品 F-53B(6-2) 在所有采样点均有检出 (1.1~12.5ng/L), 8:2 FTS 在两个采样点检出 (3.5ng/L 和 7.0ng/L)。方法比较表明: ① SPE 法 (DB32/T 4004—2021) 较直接进样法具有更高的灵敏度, 尤其适用于超痕量样品的精准测定; 而直接进样法对于突发环境事件或需要快速获取污染概况时具有优势; ② 所有超过方法检出限的样品, 两次独立测定结果的相对偏差均<20%, 符合标准方法的平行样要求, 即对于浓度高于 10ng/L 的样品, 直接进样法与 SPE 法在测定结果准确性和精密度方面表现相当。

2.3.2 与其他方法的对比

由于环境水样中 PFAS 通常含量较低, 固相萃取法 (SPE) 通过浓缩富集 (富集因子 50~100 倍) 和基质净化双重作用, 是目前最常用的前处理方法^[25]。然而, 近年来高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 技术的快速发展, 使仪器灵敏度和抗基质干扰能力大幅提升, 直接进样法凭借其显著

优势在水样 PFAS 快速分析中得到广泛应用^[26]。两类方法的对比具体列于表 6。结果表明, SPE 法较直接进样法有着更低的检出限 (0.1~0.3ng/L), 但耗时较长 (半自动 SPE 系统, 30~45min/样品)、成本高、净化柱种类选择有限且无法重复利用。相对而言, 直接进样法仅需过滤即可进样, 在简化操作、提高效率 and 降低成本方面具有显著优势。与文献报道的 3 种直接进样法相比, 本方法在保持操作简便性的同时, 通过优化进样体积 (50μL) 和分析条件, 使检出限达到 0.7~7.8ng/L, 更适用于地下水和地表水等低浓度样品的常规监测、应急监测场景的快速响应和大规模的高通量筛查等。但需注意的是, 对于 <0.7ng/L 的超痕量分析或污水废水等复杂基质, SPE 法仍具有不可替代性。

表 5 样品中目标分析物的定量结果

Table 5 Quantitative results of target analytes in the samples.

序号	PFAS 化合物	测定值 (ng/L)			
		采样点 1#	采样点 2#	采样点 3#	采样点 4#
1	PFBA	10.6(9.9)	19.6(19.0)	103(114)	35.1(31.5)
2	PFPeA	8.5(7.1)	9.5(8.2)	18.2(17.8)	82.0(90.0)
3	PFBS	79.8(76.3)	59.8(62.4)	65.1(69.7)	134(128)
4	PFHxA	25.1(28.4)	32.2(36.4)	38.0(39.7)	54.1(52.7)
5	PFHpA	26.8(23.1)	13.1(11.7)	23.4(22.4)	20.4(22.0)
6	PFHxS	5.7(5.1)	7.1(6.8)	7.2(6.8)	7.6(7.1)
7	PFOA	7.4(7.0)	7.8(7.5)	8.0(7.7)	14.6(13.7)
8	PFOS	2.0(2.2)	ND(0.7)	4.7(4.5)	4.2(3.8)
9	PFNA	80.5(85.4)	89.6(87.8)	95.3(92.8)	105(100)
10	PFDA	0.9(0.8)	0.9(0.8)	3.4(3.1)	7.9(7.5)
11	F-53B(6-2)	1.1	1.1	1.6	12.5
12	PFHpS	ND	ND	ND	ND
13	6:2 FTS	ND	ND	ND	ND
14	8:2 FTS	ND	ND	7.0	3.5
15	OBS	ND	ND	ND	ND
16	ADONA	ND	ND	ND	ND
17	HFPO-TA	ND	ND	ND	ND
18	GenX	ND	ND	ND	ND

注: ND 表示浓度低于检出限; 括号内数据为依据《水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》(DB32/T 4004—2021) 采用 SPE 方法测定的结果。

表 6 不同方法测定 PFAS 结果对比

Table 6 Comparison of analytical results of PFAS with different methods.

分析物	样品前处理方法	进样体积 (μL)	分析物含量测定方法	分析时间	检出限 (ng/L)	参考文献
17 种 PFAS	半自动-SPE, 醋酸纤维滤膜	5	HPLC-MS/MS	30~45min (样品)	0.1~0.3	[27]
16 种 PFAS	直接过滤	5	UPLC-MS/MS	<5min (样品)	60~1070	[28]
12 种 PFAS	直接过滤, 聚丙烯滤膜	20	HPLC-MS/MS	<5min (样品)	20~50	[29]
25 种 PFAS	直接过滤, 聚丙烯滤膜	5	UPLC-MS/MS	<5min (样品)	60~200	[30]
18 种 PFAS	添加保护剂后再过滤, 可再生纤维素滤膜	50	UPLC-MS/MS	<5min (样品)	0.7~7.8	本文方法

3 结论

本文基于 UPLC-MS/MS 技术,建立了环境水样(生活饮用水、地下水、地表水和生活污水)中样(生活饮用水、地下水、地表水和生活污水)中 18 种短中链及新型 PFAS 的快速分析方法。该方法采用以下优化流程:样品采集后立即添加 10% 甲醇作为保护剂,经 RC 针式过滤器过滤后添加内标,保存于 PP 材质进样小瓶中,最后采用大体积进样模式进行检测。该方法具有以下创新优势:①简化前处理流程:仅需简单过滤处理,显著降低样品损失和污染风险,同时节约分析成本;②保护剂优化:首次系统考察并确定 10% 甲醇作为最佳保护剂;③分析效率提升:在确保准确度的基础上 ($RSD < 15\%$),较传统 SPE 方法缩短分析时间 60% 以上;④性能指标:对目

标 PFAS 的检出限 (LODs) 为 0.7 ~ 7.8 ng/L,加标回收率为 83.0% ~ 110%,完全满足环境水样中常见 PFAS 的痕量检测需求。

然而,直接进样法由于缺乏净化与浓缩富集步骤,在以下方面存在局限:①对 < 0.7 ng/L 的超痕量样品定量存在挑战;②复杂基质样品中 PFAS 的测定还需进一步优化改进;③对新型 PFAS 的识别能力有限。未来,研究将重点从以下方面进行完善:引入分散固相萃取 (DSPE) 或膜式萃取法等前处理技术,以降低基质干扰并提高超痕量 PFAS 的检测灵敏度;结合非靶向筛查策略,拓展方法对新型 PFAS 的识别能力。总之,本研究为环境水体中 PFAS 的快速筛查提供了高效解决方案,同时为后续方法优化指明了技术路线。

Analytical Methods and Optimization of Pretreatment Processes for Short- and Medium-Chain and Novel Perfluoro/Polyfluoroalkyl Substances in Water

Ji Yiping^{1,2}, WANG Weihua^{1,2}, SONG Zhou^{1,2*}, YANG Jie², ZHOU Yuqi², ZHAO Xiran², CAO Ben³

(1. Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-Environmental Geology, Wuhan 430034, China;

2. Hubei Geological Experimental Testing Center, Wuhan 430034, China;

3. Hubei Huaxiang Geological Environment Testing Technology Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The addition of 10% methanol can weaken the adsorption of PFAS on the bottle wall and significantly improve the preservation stability of 18 kinds of PFAS (recovery rate $> 90\%$ within 5 days).
- (2) The adsorption of PFAS by the five types of filtration membranes in four different solvent systems varies. The regenerated cellulose membrane is the optimal choice in the 10% methanol aqueous solution system (adsorption loss $< 15\%$).
- (3) The direct injection method eliminates the need for sample transfer or distribution, minimizing loss rates. Additionally, utilizing a large injection volume of 50 μ L ensures the sensitivity of the sample analysis.

ABSTRACT: With the production and use of long-chain per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) being restricted, short- and medium-chain as well as new alternative PFAS have been widely detected in water environments, and their ecological and health risks have drawn urgent attention. However, the current detection standard system is still not perfect. Traditional solid-phase extraction (SPE) technology has the advantages of a low detection limit and strong anti-interference ability, but it has disadvantages such as long-time consumption, high cost and easy contamination in practical application. Here, a method for the determination of 18 trace short- and medium-chain (ng/L level) and new PFAS in environmental water, including 7 perfluorocarboxylic acids, 4 perfluorosulfonic

acids and 7 new alternatives, by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established by direct injection after filtration. The effects of sample protectants, filter membranes, injection solvents and injection bottle materials were systematically investigated. The results showed that the addition of 10% methanol could significantly improve the stability of the sample. The adsorption behavior of five filter membranes (regenerated cellulose, polyethersulfone, polytetrafluoroethylene, mixed cellulose and nylon) in 4 solvent systems was studied. It was found that the nylon membrane had the highest adsorption rate (above 90%) in pure water and 10% methanol-water solution system, while the regenerated cellulose membrane had the lowest adsorption rate, making it the best filter membrane for this method. For the large volume injection of this method (50 μ L), 10% methanol-water solution was the ideal injection solvent, and polypropylene injection bottles had the best storage effect. This method has the following advantages: (1) It is simple and fast, with direct injection after filtration, no solid-phase extraction and concentration process, and the sample pretreatment time for a single sample is less than 5min, which has more than 10 times the efficiency of the traditional SPE pretreatment method; (2) It is low-cost, reducing solvent consumption and the use of solid-phase extraction columns and other consumables; (3) Since the sample pretreatment only involves filtration, it not only reduces the possible loss links but also significantly reduces the risk of contamination. This method can be applied to the rapid monitoring of trace PFAS in environmental water, especially suitable for large-scale environmentally targeted screening and emergency monitoring scenarios. However, for PFAS samples with concentrations lower than 0.7ng/L, the quantitative accuracy is challenged due to the limitation of instrument sensitivity.

KEY WORDS: large volume; direct injection method; PFAS; adsorption loss rate; sample protectant; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS)

参考文献

- [1] 陈森, 王新皓, 徐翊宸, 等. 市政污水处理系统中不同工艺段多氟/全氟烷基化合物 (PFASs) 的赋存、转化和去除[J]. *环境化学*, 2023, 42(7): 2228–2241.
Chen S, Wang X H, Xu Y C, et al. Review on the occurrence, transformation and removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in different process segments of sewage wastewater treatment systems[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(7): 2228–2241.
- [2] 孙梦颖, 胡君, 李想, 等. 中国全氟和多氟烷基化合物 (PFASs) 环境污染、健康风险及监管现状[J]. *生态毒理学报*, 2024, 19(6): 35–47.
Sun M Y, Hu J, Li X, et al. Environmental pollution, health risks, and regulatory status of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2024, 19(6): 35–47.
- [3] Hagenaaers A, Vergauwen L, Coen W D, et al. Structure–activity relationship assessment of four perfluorinated chemicals using a prolonged Zebrafish early life stage test[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(5): 764–772.
- [4] 程哲宇, 刘艳娜, 曲广波, 等. 高效液相色谱-高分辨质谱法检测全氟烷基羧酸的方法优化[J]. *环境化学*, 2025, 44(9): 1–11.
- Cheng Z Y, Liu Y N, Qu G B, et al. Optimization of an analytical method for perfluoroalkyl carboxylic acids using high-performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(9): 1–11.
- [5] Pan Y T, Wang J H, Yeung L W Y, et al. Analysis of emerging per- and polyfluoroalkyl substances: Progress and current issues[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 124: 115481.
- [6] 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.
- [7] Huang K H, Li Y L, Bu D, et al. Trophic magnification of short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in a terrestrial food chain from the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(2): 147–152.
- [8] Garnett J, Halsall C, Vader A, et al. High concentrations of perfluoroalkyl acids in Arctic seawater driven by early thawing sea ice[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2021, 55(16): 11049–11059.
- [9] Macinnis J, de Silva A O, Lehnerr I, et al. Investigation of perfluoroalkyl substances in proglacial rivers and permafrost seep in a high Arctic watershed[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2022, 24(1): 42–51.
- [10] 张苗苗, 田芹, 安子怡, 等. 环境中全氟和多氟烷基化合物来源、分析方法及分布特征研究进展[J]. *环境科学研究*, 2025, 38(3): 677–687.
Zhang M M, Tian Q, An Z Y, et al. Research progress on the sources, analysis methods and occurrence characteristics of per- and polyfluoroalkyl substances in the environment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2025, 38(3): 677–687.
- [11] 王伟杰, 王洪涛. 全氟与多氟烷基化合物的生态风险现状与分析技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2025, 44(2): 174–186.
Wang W J, Wang H T. Research progress on the ecological risk status and analytical techniques of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2025, 44(2): 174–186.
- [12] Chen Y, Wei L, Luo W, et al. Occurrence, spatial distribution, and sources of PFASs in the water and sediment from lakes in the Tibetan Plateau[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130–170.
- [13] Du Z W, Deng S B, Chen Y G, et al. Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 136–143.
- [14] 王若男, 史箴, 胥倩, 等. 四川省地市级饮用水源地全氟化合物污染状况调查研究[J]. *环境化学*, 2025, 44(10): 1–11.
Wang R N, Shi Z, Xu Q, et al. Occurrence of perfluoroalkyl substances in drinking water sources at prefecture and municipal levels in Sichuan Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(10): 1–11.
- [15] 程静, 梁光愉, 冯雯凤, 等. 水环境中短链全氟及多氟烷基化合物污染水平及其处理技术研究进展[J]. *环境化学*, 2024, 43(12): 4022–4043.
Cheng J, Liang G Y, Feng W F, et al. Advances in pollution levels and treatment technologies of short chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2024, 43(12): 4022–4043.
- [16] Lenka S P, Kah M, Padhye L. Losses of ultrashort- and short-chain PFAS to polypropylene materials[J]. *ACS Environmental Science and Technology Water*, 2023(3): 2700–2706.
- [17] He K, Feerick A, Jin H Y, et al. Retention of per- and polyfluoroalkyl substances by syringe filters[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2024, 22(4): 1569–1579.
- [18] 陈丽平, 俞霞, 王佳希, 等. 针头式过滤器对全(多)氟化合物的过滤损失及影响因素分析[J]. *环境化学*, 2025, 44(11): 1–8.
Chen L P, Yu X, Wang J X, et al. Analysis of filtration loss and influencing factors of syringe filters for per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(11): 1–8.
- [19] 董文洪, 杨海, 令狐文生. 串联液质联用仪测定水中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的影响因素分析[J]. *化学世界*, 2017, 58(1): 1–6.
Dong W H, Yang H, Linghu W S. Influential factor for analysis of perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate in aqueous solution by HPLC-MS/MS method[J]. *Chemical World*, 2017, 58(1): 1–6.
- [20] 孙燕霞. 改性尼龙6对典型性全氟化合物的吸附[D]. 绍兴: 绍兴文理学院, 2019.
Sun Y X. Adsorption of typical perfluorinated compounds by modified nylon-6[D]. Shaoxing: Shaoxing University, 2019.
- [21] Folorunsho O, Kizhakkethil J P, Bogush A, et al. Effect of short-term sample storage and preparatory conditions on losses of 18 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to container materials[J]. *Chemosphere*, 2024, 363: 142814.
- [22] Lenka S P, Kah M, Padhye L P. A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2021, 199: 117187.
- [23] Wang T, Vestergren R, Herzke D, et al. Levels, isomer profiles, and estimated riverine mass discharges of perfluoroalkyl acids and fluorinated alternatives at the mouths of Chinese Rivers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21): 11584–11592.
- [24] Zenobio J E, Salawu O A, Han Z, et al. Adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to containers[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2022, 7: 100130.

- [25] 陈永艳, 吕佳, 叶必雄, 等. 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[J/OL]. 色谱 (2025-04-18) [2025-04-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1185.O6.20250417.1750.004.html>.
Chen Y Y, Lyu J, Ye B X, et al. Determination of 51 per- and polyfluoroalkyl substances in raw water and drinking water by online solid-phase extraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J/OL]. Chinese Journal of Chromatography (2025-04-18) [2025-04-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1185.O6.20250417.1750.004.html>.
- [26] 龚利强, 李志鸿, 周波, 等. 地下水中全氟和多氟烷基化合物分析方法研究进展[J/OL]. 岩矿测试 (2025-03-27) [2025-04-23]. <https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202412310279>.
Gong L Q, Li Z H, Zhou B, et al. Research progress on the preparation and analytical methods of per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater[J/OL]. Rock and Mineral Analysis (2025-03-27) [2025-04-23]. <https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202412310279>.
- [27] 王国庆, 王维维, 张凤杰. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定水中 17 种全氟化合物[J]. 分析科学学报, 2024, 40(6): 709–714.
Wang G Q, Wang W W, Zhang F J. Determination of 17 perfluorinated compounds in water by solid phase extraction with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2024, 40(6): 709–714.
- [28] 刘明睿, 汪伶俐, 陈亮, 等. 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, et al. 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.
- [29] 吴宇峰, 刘殿甲, 张静, 等. 水中 12 种全氟化合物的快速分析方法[C]//中国环境科学学会. 2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集 (第三卷). 2019: 171–175.
- [30] 吴萍, 王伟, 刘惠敏, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定复杂水质中 25 种全氟/多氟化合物[J]. 化学分析计量, 2025, 34(1): 12–20.
Wu P, Wang W, Liu H M, et al. Determination of 25 per- and polyfluoroalkyl substances in complex water by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2025, 34(1): 12–20.