

城镇水系统全流程水质监测技术专栏

任园园, 邝慧聪, 刘志标, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定水中 19 种全氟和多氟化合物[J]. 净水技术, 2026, 45(1): 179-187.

REN Y Y, KUANG H C, LIU Z B, et al. Rapid determination of 19 per- and polyfluoroalkyl substances in water by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(1): 179-187.

超高效液相色谱-串联质谱法快速测定水中 19 种全氟和多氟化合物

任园园, 邝慧聪, 刘志标*, 陈砚朦, 徐淑暖

(东莞市疾病预防控制中心<东莞市卫生监督所>, 广东东莞 523000)

摘 要 【目的】 本文建立了一种超高效液相色谱-串联质谱法 (UPLC-MS/MS), 用于快速测定生活饮用水和水源水中 19 种全氟和多氟化合物 (PFASs)。【方法】 试验采用 UPLC-MS/MS 技术, 对水样进行快速直接分析。前处理方法极为简单, 仅采用 0.22 μm 再生纤维针式过滤器过滤, 省略了传统固相萃取的活化、上样、淋洗和洗脱等繁琐步骤, 大幅节约了有机溶剂与样品处理时间。目标物经 C_{18} 色谱柱分离后在电喷雾离子源 (ESI) 负离子模式下电离, 采用多反应监测模式 (MRM) 进行定性和定量分析检测。【结果】 19 种 PFASs 在 3~100 ng/L 质量浓度内线性良好, 相关系数 (r) 均大于 0.995, 方法检出限 (MDL) 为 3 ng/L, 定量限 (MQL) 为 10 ng/L。在不同水样中进行 19 种 PFASs 低、中、高浓度加标试验, 结果表明: 纯水基质回收率为 84.1%~125.4%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.3%~10.0% ($n=6$); 水源水回收率为 71.1%~119.3%, RSD 为 1.2%~8.3% ($n=6$); 出厂水回收率为 73.8%~118.1%, RSD 为 1.1%~7.8% ($n=6$); 末梢水回收率为 72.2%~122.3%, RSD 为 0.6%~9.5% ($n=6$), 均满足测试要求。【结论】 相较于常规固相萃取方法, 该方法具有低成本、高效率、绿色环保的优势, 不仅适用于大批量生活饮用水及水源水样品中 PFASs 污染程度的快速筛查和长期监测, 还可为突发性水污染事件的应急检测提供技术参考。

关键词 饮用水 全氟和多氟化合物 超高效液相色谱-串联质谱 直接进样 方法探究

中图分类号: X832 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)01-0179-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.01.022

Rapid Determination of 19 Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

REN Yuanyuan, KUANG Huicong, LIU Zhibiao*, CHEN Yanmeng, XU Shunuan

(Dongguan Center for Disease Control and Prevention<Dongguan Health Inspection Institute>, Dongguan 523000, China)

Abstract [Objective] A ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method is developed for the simultaneous determination of 19 perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in source water and drinking water. [Methods] The experiment employed UPLC-MS/MS technology for rapid and direct analysis of water samples. Sample pretreatment method was extremely simple, merely 0.22 μm regenerated cellulose syringe filter membrane was used. Compared to traditional solid-phase extraction, this method omitted tedious steps such as activation, loading, washing, and elution, significantly reducing the organic solvent consumption and operation time. Separation was performed on a C_{18} column and detection was carried out in the negative ion mode using electrospray ionization (ESI) source with multiple reaction monitoring mode (MRM) for qualitative and

[收稿日期] 2025-07-21

[基金项目] 东莞科技局面上项目(20231800938042)

[作者简介] 任园园(1991—), 女, 主管技师, 主要从事水质监测与评价等方面的工作, E-mail: 949406780@qq.com。

[通信作者] 刘志标(1981—), 男, 主管技师, 主要从事水质监测与评价等方面的工作, E-mail: 20424582@qq.com。

quantitative determination. [**Results**] The 19 PFASs exhibited good linearity in the mass concentration range of 3–100 ng/L, with correlation coefficients (r) all greater than 0.995. The method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) were 3 ng/L and 10 ng/L. Spike recovery experiments for 19 PFASs conducted at low, medium, and high concentration levels in different water matrices yielded the following result :for pure water, recoveries ranged from 84.1% to 125.4% with relative standard deviations ($n=6$) of 1.3%–10.0%; for source water, recoveries ranged from 71.1% to 119.3% with RSD of 1.2%–8.3% ($n=6$); for finished water, recoveries ranged from 73.8% to 118.1% with RSD of 1.1%–7.8% ($n=6$); and for tap water, recoveries fell within 72.2%–122.3% with RSD ranging from 0.6% to 9.5% ($n=6$);, satisfying the test requirements. [**Conclusion**] Compared with conventional solid-phase extraction method, this approach demonstrates advantages of lower cost, higher efficiency and environmental friendliness. It is not only suitable for the rapid screening and long-term monitoring of PFASs contamination in large batches of domestic drinking water and source water samples, but also provides technical references for emergency detection of sudden water pollution incidents.

Keywords drinking water perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) direct injection method exploration

全氟和多氟化合物(PFASs)作为一类新型的持久性有机污染物,近年来已成为环境科学及公共卫生界的重点研究课题。该类物质独特的 C—F 键化学结构赋予了其高热稳定性、化学惰性、表面活性和疏水疏油性等一系列特殊理化性质,使其被广泛应用在纺织、消防、日用洗涤剂、皮革、炊具制造等行业中^[1],与人类日常生活紧密交织。PFASs 具有远距离迁移能力,在环境中表现出高度持久性和显著生物蓄积性,可以通过地表径流的携带与前体物质的转化等途径进入水源,从而造成饮用水污染,亦可经呼吸系统吸入、皮肤暴露以及消化道摄入进入人体^[2]。毒理学研究^[3–4]表明:PFASs 可诱发多维度健康风险,包括肝脏毒性、免疫毒性、生殖毒性、神经毒性、内分泌毒性以及潜在致癌性等,且在生物体内几乎难以被代谢排出。

近年,在全球环境介质与生物样本中相继检测出 PFASs^[5–6],其中,水体是其在环境赋存的主要载体之一。国内外诸多研究^[7–12]报道了在地表水、地下水及自来水中检测到 PFASs。金梦等^[7]在长三角地表水中检出全氟辛酸(PFOA)(4.49~517.00 ng/L)、全氟己酸(PFHxA)(0.92~688.00 ng/L)和全氟己烷磺酸(PFHxS)(0.51~260.00 ng/L)为主要污染物。此前,温馨^[8]对我国 17 个重点流域和 7 个重点地区的研究同样发现这 3 种 PFASs 普遍存在,其中水源水中 PFOA 质量浓度在枯水期达 268 ng/L,丰水期高达 748 ng/L。经过处理后,末梢水中 PFOA 质量浓度仍维持在较高水平(枯水期为 81.6 ng/L,丰水期为 226 ng/L)。此外,全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟辛酸磺酸(PFOS)和全氟戊酸(PFPeA)等其他

PFASs 也普遍检出。面对如此复杂的污染现状,各国和地区纷纷制定了严格的饮用水健康指导值^[13]。然而,传统固相萃取-液相色谱串联质谱检测技术^[14–17]在应对日益严格的监管要求时暴露出诸多不足:耗材成本高,步骤繁琐、耗时长,且在样品富集过程中易引入污染,影响检测结果的准确性与可靠性,限制了监测效率,尤其在基层实验室日常监测中难以普及。此外,多数方法的超高灵敏度设计已超出实际监管需求,造成资源浪费。

我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中,首次对 PFOS 和 PFOA 设定限值,分别为 40 ng/L 和 80 ng/L^[18]。基于此限值,本研究建立了一种超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)快速测定生活饮用水和水源水中 19 种 PFASs 的方法,在免富集条件下实现 3 ng/L 的检出限,接近国标的最低检测浓度^[19],满足现行监管标准要求的同时,将应急响应时效提升至传统方法的 10 倍以上,该方法不仅可用于生活饮用水及水源水污染程度的初步评估,还可为突发性水污染事件的应急检测提供技术参考。此外,本研究探索出的创新性技术路径与研究策略对其他新型持久性有机污染物的检测具有一定的启发意义。

1 试验部分

1.1 仪器

超高效液相色谱三重四极杆质谱仪(Waters Acquity UPLC I-CLASS/Xevo TQ-XS,美国 Waters 公司);超纯水机(MilliQ,美国 Millipore 公司)。

1.2 标准品和试剂耗材

1.2.1 试剂耗材

甲醇(质谱纯)、乙腈(质谱纯),乙酸铵(色谱纯),以上试剂均购于德国 Merck 公司;15 mL 离心管(聚丙烯材质),2 mL 螺口样品瓶,药用一次性注射器,再生纤维针式过滤器,孔径为 0.22 μm ,500 mL 棕色玻璃瓶采样瓶。

1.2.2 标准物质

PFASs 标准混标(1ST031052-50M&1ST015095-

50M, 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, $\pm 5\%$)购于天津阿尔塔科技有限公司;PFASs 内标混标(MPFAC-C-ES, 2 000 ng/mL , $\pm 5\%$)购自加拿大威灵顿公司。本研究所用内标:全氟戊酸内标($^{13}\text{C}_5\text{-PFPeA}$)、全氟辛酸内标($^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$)、全氟己烷磺酸内标($^{13}\text{C}_3\text{-PFHxS}$)、全氟癸酸内标($^{13}\text{C}_6\text{-PFDA}$)、全氟辛烷磺酸内标($^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}$)、全氟十一酸内标($^{13}\text{C}_7\text{-PFUdA}$)、全氟十二酸内标($^{13}\text{C}_2\text{-PFDoA}$)及全氟十四烷酸内标($^{13}\text{C}_2\text{-PFTeDA}$),共 8 种。PFASs 标准物质信息如表 1 所示。

表 1 本试验中化合物种类
Tab. 1 Types of Compounds in the Experiment

化合物	分子式	缩略语	化学物质登陆(CAS)号
全氟戊酸	$\text{C}_5\text{HF}_9\text{O}_2$	PFPeA	2706-90-3
全氟庚酸	$\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_2$	PFHpA	375-85-9
全氟辛酸	$\text{C}_8\text{HF}_{15}\text{O}_2$	PFOA	335-67-1
全氟壬酸	$\text{C}_9\text{HF}_{17}\text{O}_2$	PFNA	375-95-1
全氟癸酸	$\text{C}_{10}\text{HF}_{19}\text{O}_2$	PFDA	335-76-2
全氟十一酸	$\text{C}_{11}\text{HF}_{21}\text{O}_2$	PFUdA	2058-94-8
全氟十二酸	$\text{C}_{12}\text{HF}_{23}\text{O}_2$	PFDoA	307-55-1
全氟十三酸	$\text{C}_{13}\text{HF}_{25}\text{O}_2$	PFTTrDA	72629-94-8
全氟十四烷酸	$\text{C}_{14}\text{HF}_{27}\text{O}_2$	PFTeDA	376-06-7
全氟丁烷磺酸	$\text{C}_4\text{HF}_9\text{O}_3\text{S}$	PFBS	375-73-5
全氟戊烷磺酸	$\text{C}_5\text{HF}_{11}\text{O}_3\text{S}$	PFPeS	2706-91-4
全氟己烷磺酸	$\text{C}_6\text{HF}_{13}\text{O}_3\text{S}$	PFHxS	355-46-4
全氟庚烷磺酸	$\text{C}_7\text{HF}_{15}\text{O}_3\text{S}$	PFHpS	375-92-8
全氟壬烷磺酸	$\text{C}_9\text{HF}_{19}\text{O}_3\text{S}$	PFNS	68259-12-1
全氟辛烷磺酸	$\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{O}_3\text{S}$	PFOS	1763-23-1
全氟癸烷磺酸	$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{O}_3\text{S}$	PFDS	335-77-3
6:2 氯代多氟烷基醚磺酸	$\text{C}_8\text{HClF}_{16}\text{O}_4\text{S}$	6/2F-53B	756426-58-1
8:2 氯代多氟烷基醚磺酸	$\text{C}_{10}\text{HClF}_{20}\text{O}_4\text{S}$	8/2F-53B	763051-92-9
4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸	$\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_{12}\text{O}_4$	DONA	919005-14-4

1.3 标准曲线绘制

用甲醇将 PFASs 标准溶液稀释成 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准中间液,再逐级稀释得混合标准使用液,质量浓度分别为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 1 $\mu\text{g}/\text{L}$,在棕色瓶中冷冻保存,使用时充分振荡。

用甲醇将 PFASs 内标标准溶液稀释成 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的内标混合标准中间液,再稀释配制得内标混合标准使用液,质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{L}$,在棕色瓶中冷冻保存,使用时充分振荡。

用甲醇水溶液(1:1)配制成 3、5、10、20、40、80、100 ng/L 标准系列溶液,内标质量浓度为 20 ng/L 。

1.4 样品前处理

将待测水样振荡 2 min,准确移取 2.5 mL 水样于聚丙烯离心管中,再加入 2.5 mL 甲醇及 100 μL 内标物(1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$)后振荡,用针式过滤器过滤,将前 0.5 mL 水样排出弃去后用样品瓶接收,上机分析。

1.5 仪器条件

1.5.1 色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC® BEH C18 1.7 μm, 2.1 mm × 100 mm (美国 Waters 公司, 货号为 18002352)。捕集柱: 2.1 mm × 50 mm (美国 Waters 公司, 货号为 18004476)。柱温设为 35 ℃, 进样体积为 20 μL, 流动相由乙腈 (流动相 A) 和 2 mmol/L 乙酸铵水溶液 (流动相 B) 组成, 流速为 0.35 mL/min; 流动相梯度洗脱方法如表 2 所示。

1.5.2 质谱条件

电离模式为电喷雾电离负离子模式 (ESI⁻); 扫描模式为多反应监测 (MRM); 离子源温度为 600 ℃; 毛细管电压为 0.5 kV; 脱溶剂流量为 1 000 L/h,

锥孔气流量为 150 L/h。19 种 PFASs 及 8 种内标的保留时间及质谱参数如表 3 所示。

表 2 流动相梯度洗脱方法		
Tab. 2 Elution Method of Mobile Phase Gradient		
时间/min	A	B
0	10%	90%
0.5	10%	90%
3.0	30%	70%
5.0	45%	55%
10.0	80%	20%
10.5	95%	5%
14.0	95%	5%
15.0	10%	90%
16.0	10%	90%

表 3 目标物的保留时间及质谱参数						
Tab. 3 Mass Spectrometer Parameters and Retention Time of Target Compounds						
化合物	保留时间/min	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	裂解电压/V	碰撞能量/eV	内标
PFPeA	4.29	263.1	219.0 [*]	10	8	¹³ C ₅ -PFPeA
PFBS	5.26	299.1	79.8 [*] , 98.8	10	27, 27	¹³ C ₈ -PFOS
PFHpA	5.78	363.1	319.1 [*] , 169.0	10	9, 17	¹³ C ₈ -PFOA
DONA	6.00	377.1	251.1 [*] , 84.8	15	12, 20	¹³ C ₈ -PFOA
PFPeS	6.03	349.1	98.8 [*] , 79.8	25	30, 30	¹³ C ₈ -PFOS
PFOA	6.39	413.1	369.1 [*] , 168.9	15	9, 8	¹³ C ₈ -PFOA
PFHxS	6.69	399.1	98.8 [*] , 79.8	10	35, 30	¹³ C ₃ -PFHxS
PFNA	6.98	463.1	419.1 [*] , 219.1	15	10, 16	¹³ C ₈ -PFOA
PFHpS	7.31	449.1	79.8 [*] , 98.8	10	40, 35	¹³ C ₈ -PFOS
PFDA	7.56	513.1	469.1 [*] , 219.0	15	11, 18	¹³ C ₆ -PFDA
PFOS	7.93	499.1	98.8 [*] , 79.8	10	40, 45	¹³ C ₈ -PFOS
PFUdA	8.16	563.1	519.1 [*] , 269.1	15	11, 18	¹³ C ₇ -PFUdA
6/2F-53B	8.36	531.1	351.1 [*] , 82.8	20	25, 25	¹³ C ₈ -PFOS
PFNS	8.53	549.1	98.8 [*] , 79.8	17	45, 48	¹³ C ₈ -PFOS
PFDaA	8.75	613.1	569.1 [*] , 169.0	20	16, 26	¹³ C ₂ -PFDaA
PFDS	9.12	599.1	98.8 [*] , 79.8	15	45, 50	¹³ C ₈ -PFOS
PFTeDA	9.33	663.1	619.0 [*] , 169.0	20	12, 28	¹³ C ₂ -PFTeDA
8/2F-53B	9.53	631.0	451.1 [*] , 82.8	20	30, 30	¹³ C ₈ -PFOS
PFTeDA	9.90	713.0	669.0 [*] , 169.0	20	13, 28	¹³ C ₂ -PFTeDA
¹³ C ₅ -PFPeA	4.28	268.1	223.1 [*]	15	8	¹³ C ₅ -PFPeA
¹³ C ₈ -PFOA	6.39	421.2	376.2 [*] , 172.0	15	10, 18	
¹³ C ₃ -PFHxS	6.69	402.1	79.8 [*] , 98.8	20	35, 35	
¹³ C ₆ -PFDA	7.56	519.2	474.2 [*] , 223.1	15	10, 18	
¹³ C ₈ -PFOS	7.93	507.1	79.8 [*] , 98.8	20	45, 45	
¹³ C ₇ -PFUdA	8.16	570.0	525.2 [*] , 274.1	20	12, 18	
¹³ C ₂ -PFDaA	8.75	615.1	570.1 [*] , 168.9	25	26, 26	
¹³ C ₂ -PFTeDA	9.90	715.1	670.1 [*] , 168.9	15	14, 30	

注: * 标注的表示各目标物的定量离子。

2 结果讨论

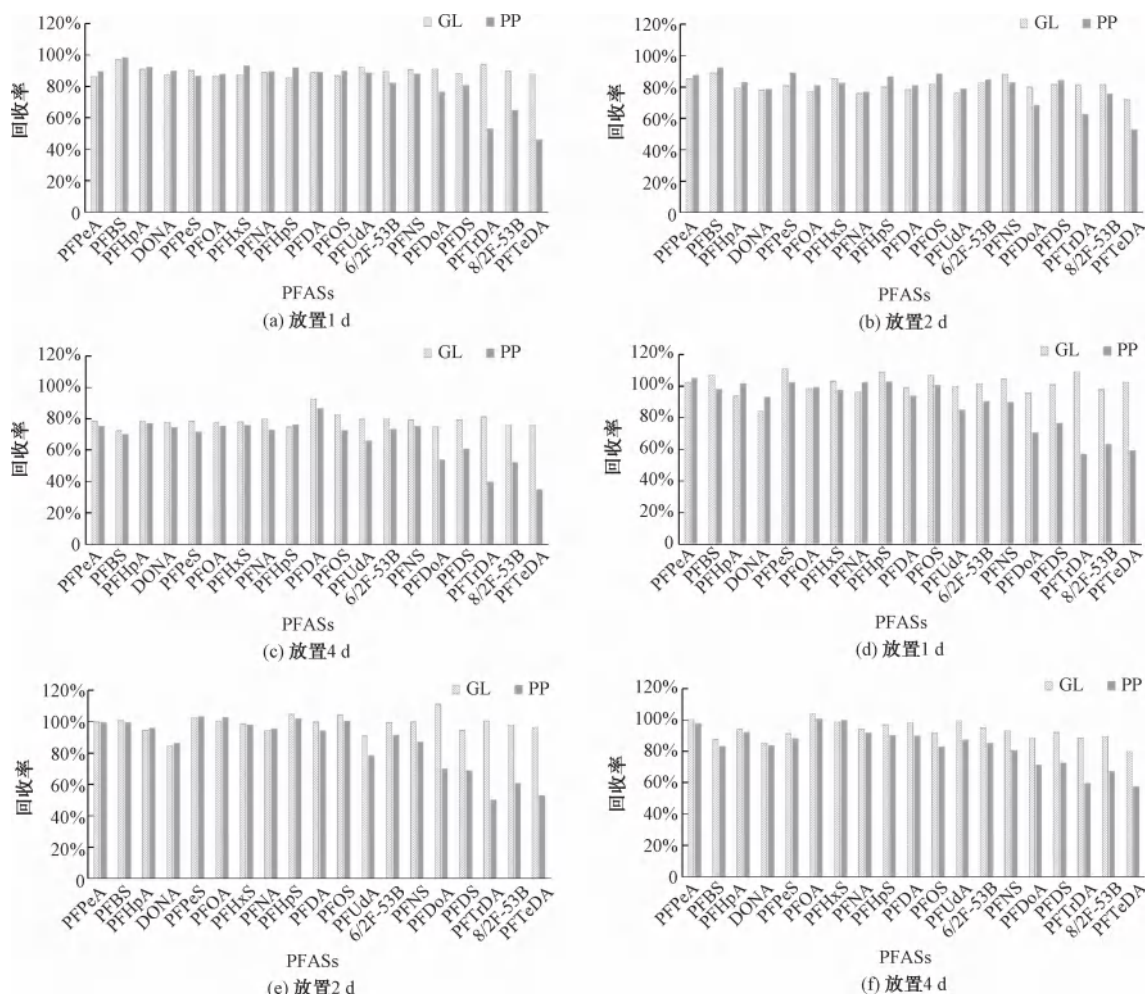
2.1 方法优化

2.1.1 样品容器选择

在采样和试验操作过程中,目标化合物可能会被盛放器皿(如采样瓶、离心管)吸附,进而在储存或转移环节中造成损失,影响痕量分析准确性。研究^[20]表明:玻璃(GL)器皿对PFASs具有吸附风险,建议采用聚丙烯(PP)器皿,亦有研究^[21-22]指出:PP器皿对PFASs的吸附程度较GL更为显著。因此,本节围绕采样器皿材料的选择展开相关研究。

在对比研究中,以纯水为基质,分别配制20 ng/L和100 ng/L的加标样品,每个浓度设置3组平行试验并设置空白对照。选取125 mL GL采样瓶与PP

采样瓶作为试验对象,于4℃环境下满瓶保存,考察不同材质器皿随时间变化对目标化合物回收率的影响。以高质量浓度(100 ng/L)的试验结果为例,如图1所示。保存1 d后,疏水性较弱的PFASs更容易吸附在极性的GL材质上,疏水性较强的长链羧酸类化合物(PFCAs, $C_9 \sim C_{14}$)及磺酸类化合物(PFSAs)更容易吸附于PP材质,部分化合物的回收率甚至低于60%。随着接触时间变长,目标化合物在GL和PP 2种材质上的吸附程度均有所增加,保存2 d后,GL采样瓶中各物质的回收率在84.5%~111.0%,而PP采样瓶中PFTeDA和PFTeDA的回收率已降至约50%。保存4 d后,除PFHxS外,其余化合物在GL采样瓶中的回收率均优于PP采样瓶。在低质量浓度(20 ng/L)条件下,



注:(a)~(c)加标样品质量浓度为20 ng/L;(d)~(f)加标样品质量浓度为100 ng/L。

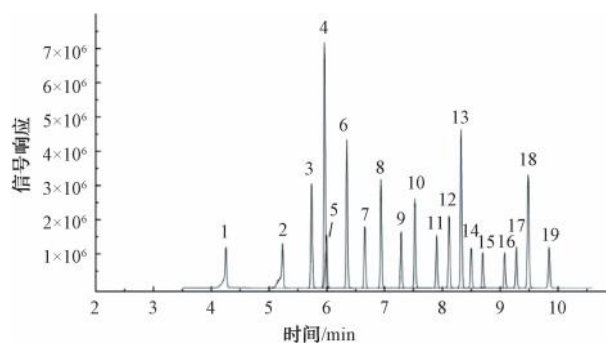
图1 PFASs在GL与PP器皿中回收率随时间变化对比

Fig. 1 Comparison of Recovery Rates of PFASs in Glass and PP Containers with Time

GL 瓶和 PP 瓶的对目标物的吸附特性与高质量浓度 (100 ng/L) 条件下的结果具有相似的趋势。基于上述试验结果, PP 作为 PFASs 的试验容器材料并不比 GL 更合适, 该结论与李偲琳等^[22]的研究结果一致。因此, 在 PFASs 的相关研究中, 特别是痕量分析时, 有必要评估试验容器对 PFASs 的吸附程度, 减少试验损失导致的误差。

2.1.2 流动相的选择

PFASs 多呈现弱酸性, 流动相的 pH 对其分离效果有着显著影响, 在流动相的无机相中加入醋酸盐缓冲溶液, 不仅能显著改善色谱峰形, 还可提高检测灵敏度。基于此, 对 3 种不同的流动相进行了比较, 分别是 2 mmol/L 的乙酸铵水-甲醇、2 mmol/L 的乙酸铵水-乙腈和 5 mmol/L 的乙酸铵水-乙腈, 并对梯度洗脱程序进行优化, 综合考虑 19 种 PFASs 整体出峰峰形和响应值, 最终选择的流动相为 2 mmol/L 的乙酸铵水-乙腈, 流速选择 0.35 mL/min, 以表 1 的梯度洗脱程序进行试验。优化后的 19 种 PFASs 和 8 种内标的总离子流图如图 2 所示。



注: 1—PFPeA; 2—PFBS; 3—PFHpA; 4—DONA; 5—PFPeS; 6—PFOA; 7—PFHxS; 8—PFNA; 9—PFHpS; 10—PFDA; 11—PFOS; 12—PFUdA; 13—6/2F-53B; 14—PFNS; 15—PFDoA; 16—PFDS; 17—PFTTrDA; 18—8/2F-53B; 19—PFTeDA。

图 2 19 种 PFASs 的总离子流图 (质量浓度为 80 ng/L)

Fig. 2 Total Ion Current Diagram of 19 PFASs
(with Mass Concentration of 80 ng/L)

2.2 方法评价

2.2.1 线性范围和检出限

如表 4 所示, 19 种 PFASs 在质量浓度为 3 ~ 100 ng/L 的相关系数 (r) 为 0.995 8 ~ 0.999 2, 符合定量要求。

表 4 19 种 PFASs 的线性方程、相关系数、日内精密度和日间精密度

Tab. 4 Linear Equations, Correlation Coefficients, Intra-Day Precision, Inter-Day Precision for 19 PFASs

化合物	线性方程	r	日内精密度	日间精密度
PFPeA	$y = 1.030\ 26x - 0.315\ 736$	0.999 0	4.0%	2.7%
PFBS	$y = 3.179\ 59x - 0.733\ 155$	0.997 7	7.8%	4.4%
PFHpA	$y = 1.209\ 7x + 0.0697\ 938$	0.998 8	2.5%	4.0%
DONA	$y = 2.929\ 14x - 0.427\ 307$	0.999 2	1.3%	1.9%
PFPeS	$y = 1.832\ 14x - 0.368\ 373$	0.995 8	5.9%	7.8%
PFOA	$y = 1.209\ 54x + 0.232\ 844$	0.998 7	3.6%	4.1%
PFHxS	$y = 1.204\ 8x + 0.127\ 272$	0.999 2	8.8%	8.6%
PFNA	$y = 1.155\ 71x + 0.363\ 6$	0.999 3	0.7%	4.8%
PFHpS	$y = 2.290\ 2x - 0.702\ 974$	0.997 9	6.9%	5.8%
PFDA	$y = 1.469\ 67x + 0.152\ 248$	0.998 7	2.4%	4.8%
PFOS	$y = 1.34\ 383x + 0.0589\ 755$	0.998 0	9.7%	8.7%
PFUdA	$y = 1.05\ 231x + 0.609\ 459$	0.998 4	6.0%	4.8%
6/2F-53B	$y = 9.55\ 996x - 3.02\ 737$	0.997 4	6.7%	6.6%
PFNS	$y = 1.13\ 663x - 0.408\ 776$	0.996 7	2.9%	6.4%
PFDoA	$y = 6.46\ 565x + 0.74\ 601$	0.997 8	5.4%	9.7%
PFDS	$y = 1.06\ 101x - 0.165\ 715$	0.997 0	5.9%	5.9%
PFTTrDA	$y = 1.47\ 022x + 0.774\ 746$	0.998 3	2.9%	3.9%
8/2F-53B	$y = 8.13\ 203x - 1.76\ 241$	0.997 8	5.5%	4.7%
PFTeDA	$y = 1.59\ 374x + 1.31\ 134$	0.998 9	2.2%	5.8%

本方法以信噪比($S/N \geq 3$ 和 $S/N \geq 10$)分别确定方法检出限(MDL)和定量限(MQL)。结果显示:水样质量浓度为3 ng/L时,目标物的 S/N (6.70~892.45)均优于3;水样质量浓度为10 ng/L时,目标物的 S/N (29.51~2 190.06)均优于10,在此浓度加标,7次测定相对标准偏差(RSD)为2.7%~9.8%,回收率为95.3%~124.2%。该方法的MDL为3 ng/L,MQL为10 ng/L。通过对10 ng/L的PFASs混标工作液在1 d内及3 d内重复测定3次以考察仪器对样品日内及日间测量的精密度。该仪器测定的日内精密密度为0.7%~9.7%,日间精密密度为1.9%~9.7%,均低于10%,显示出该检测方法具备良好的重现性。

2.2.2 方法准确度和精密度

对纯水和实际水样进行加标回收试验以考察

方法准确度及精密度,测试水样未检测出待测物质。试验中,向纯水、水源水和生活饮用水(出厂水、末梢水)中添加10、20、80 ng/L这3个质量浓度水平的PFASs,各水样的回收率和精密度如表5所示。数据显示,纯水回收率为84.1%~125.4%,相对标准偏差(RSD)为1.3%~10.0% ($n=6$);水源水回收率为71.1%~119.3%,RSD为1.2%~8.3% ($n=6$);出厂水回收率为73.8%~118.1%,RSD为1.1%~7.8% ($n=6$);末梢水回收率为72.2%~122.3%,RSD为0.6%~9.5% ($n=6$)区间;实际环境水样的回收率亦表现良好,回收率为71.1%~122.3%。由此可知,样品仅经滤膜过滤,PFASs的回收率较为理想,满足测试要求。各目标物的RSD为0.6%~10.0%,该方法具有较理想的稳定性。

表5 19种PFASs的回收率及RSD($n=6$)
Tab. 5 Recovery Rates and RSD for 19 PFASs($n=6$)

化合物	回收率				RSD			
	纯水	水源水	出厂水	末梢水	纯水	水源水	出厂水	末梢水
PFPeA	97.0%~112.3%	73.9%~98.0%	81.1%~97.0%	75.2%~85.8%	1.3%~4.1%	1.2%~2.7%	1.5%~2.4%	0.6%~1.7%
PFBS	97.9%~105.8%	110.6%~119.3%	100.4%~118.1%	97.1%~122.3%	5.2%~8.4%	2.5%~5.1%	1.1%~2.8%	3.2%~4.6%
PFHpA	97.3%~113.0%	72.5%~93.0%	82.2%~91.9%	77.8%~89.7%	2.5%~6.3%	1.9%~6.1%	2.5%~3.1%	3.3%~4.2%
DONA	97.8%~115.4%	80.1%~95.8%	88.0%~94.7%	83.6%~93.4%	1.5%~5.0%	1.4%~2.8%	1.2%~1.5%	2.4%~4.6%
PFPeS	101.1%~112.2%	71.8%~90.4%	75.3%~81.9%	84.5%~90.4%	3.0%~9.9%	3.5%~5.9%	3.4%~7.8%	5.3%~5.7%
PFOA	98.1%~116.0%	73.1%~101.6%	77.6%~96.0%	75.2%~96.8%	2.8%~3.6%	3.0%~3.5%	2.4%~3.9%	4.1%~4.8%
PFHxS	96.5%~109.8%	71.2%~86.3%	76.2%~87.4%	72.6%~86.9%	3.0%~4.8%	3.1%~4.9%	3.7%~4.8%	3.5%~4.3%
PFNA	96.5%~111.4%	71.1%~92.4%	79.9%~90.0%	75.8%~90.5%	2.5%~4.3%	2.4%~3.4%	2.1%~3.5%	4.2%~4.7%
PFHpS	99.0%~108.4%	76.9%~87.4%	76.8%~92.4%	81.1%~92.5%	5.8%~8.8%	2.2%~5.1%	2.9%~3.4%	3.7%~5.4%
PFDA	98.4%~110.7%	72.2%~85.1%	78.5%~84.8%	72.2%~85.2%	3.8%~8.4%	2.3%~5.0%	1.4%~2.3%	2.3%~3.9%
PFOS	100.5%~114.6%	78.5%~107.1%	77.3%~100.3%	79.2%~93.4%	8.4%~9.8%	4.1%~5.8%	6.5%~7.3%	2.4%~7.9%
PFUdA	97.9%~111.2%	74.4%~85.6%	79.1%~85.9%	74.9%~85.0	4.6%~7.2%	2.3%~6.4%	4.0%~4.6%	3.1%~8.2%
6/2F-53B	96.8%~108.7%	74.0%~92.3%	76.1%~85.7%	77.8%~84.8%	4.7%~7.7%	2.9%~6.9%	3.4%~4.0%	1.9%~5.7%
PFNS	96.2%~103.1%	72.9%~88.1%	76.0%~82.0%	76.5%~84.2%	5.8%~10.0%	5.4%~6.6%	2.0%~6.2%	6.1%~7.4%
PFDoA	84.1%~100.0%	72.8%~85.2%	73.8%~82.0%	75.6%~81.6%	6.3%~8.8%	2.4%~3.9%	3.8%~4.9%	4.7%~9.5%
PFDS	97.6%~107.4%	72.4%~90.2%	75.1%~82.3%	74.3%~81.6%	3.5%~8.2%	3.0%~4.6%	4.3%~6.1%	4.2%~5.1%
PFTtDA	103.5%~125.4%	72.2%~84.7%	78.5%~83.7%	74.3%~84.9%	2.0%~8.8%	2.4%~3.6%	3.6%~4.5%	2.2%~5.0%
8/2F-53B	95.2%~109.0%	71.9%~87.6%	73.8%~82.1%	73.9%~79.3%	3.2%~7.5%	3.5%~8.3%	3.3%~5.5%	2.5%~4.4%
PFTeDA	98.4%~120.9%	71.9%~81.4%	77.1%~80.9%	73.6%~88.2%	2.2%~6.8%	2.3%~6.0%	3.6%~4.2%	2.8%~6.2%

2.3 实际样品测定

用该方法对东莞市的水源水和生活饮用水开展了PFASs的监测。结果表明:67份水样中PFASs均

有不同程度的检出。水源水,出厂水和末梢水均检出PFOA、PFBS、PFOS和PFPeA,各物质检出率:PFOA为43.2%,PFBS为95.5%,PFOS为17.8%,

PFPeA 为 4.5%。PFASs 的总质量浓度为 439.0 ng/L。

2.4 背景干扰和质量控制

在痕量 PFASs 的检测工作中, 去除背景干扰是保障测定准确性和灵敏度提升的重要环节。本研究通过在流动相混合器和进样器之间安装捕集柱, 成功地消除了流动相和泵带来的背景干扰。

试验过程中避免使用含氟的耗材并使用质谱级的有机试剂, 同时试验前所有器皿使用经验证不含 PFASs 的纯水和甲醇润洗 3 次。

每批样品同时做空白试验和加标试验, 评估试验流程准确性与可靠性。同时, 样品间隔插入空白和标准样品, 前者监测长时间运行下背景污染情况, 后者评估仪器稳定性、方法准确性及误差累积, 保证试验数据的可靠性。

3 结论

本研究开发了一种仅采用滤膜过滤即可上机分析不同水体中的 19 种 PFASs 的 UPLC-MS/MS 方法。相较于传统的萃取方法, 该方法显著减少了样品、耗材用量及前处理步骤, 提升了工作效率, 具有良好的实用性。通过一系列试验, 考察了不同前处理条件对目标物回收率的影响和 2 种器皿在不同时间内对目标物的吸附。同时, 优化了仪器参数, 确定了方法的检出限、定量限。通过对纯水、水源水、出厂水和末梢水进行了加标试验, 对方法的准确度和精密度进行系统考察。结果表明该方法可用于水中 PFASs 的检测。虽然该方法灵敏度低于固相萃取方法, 但仍然处于较低的检出限水平, 是一种快速、可靠的 PFASs 检测方法, 尤其适用于生活饮用水和来源水中 PFASs 污染水平的快速筛查。

参考文献

- [1] 赵源, 杨红菊, 温雅君, 等. 京郊典型河流农用水中全氟化合物赋存特征、源解析及生态风险评估[J]. 农业资源与环境学报, 2024, 41(2): 392-400.
- ZHAO Y, YANG H J, WEN Y J, et al. Characteristics, sources, and risk assessment of perfluorinated compounds in agricultural water of typical rivers in suburban Beijing[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2024, 41(2): 392-400.
- [2] 温馨, 吕佳, 王园媛, 等. 常规处理工艺对饮用水中全氟化合物的去除效果研究[J]. 环境卫生学杂志, 2022, 12(7): 526-532.
- WEN X, LÜ J, WANG Y Y, et al. Removal efficiency of

- perfluorinated compounds in drinking water by conventional treatment process[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2022, 12(7): 526-532.
- [3] 汪子夏, 姚谦, 田英. 全氟化合物对性激素干扰作用的研究进展[J]. 上海交通大学学报(医学版), 2021, 41(4): 540-545.
- WANG Z X, YAO Q, TIAN Y. Advance in research of interference effect of perfluorinated compounds on sexhormones[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University (Medical Science), 2021, 41(4): 540-545.
- [4] 朱永乐, 汤家喜, 李梦雪, 等. 全氟化合物污染现状及与有机污染物联合毒性研究进展[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(2): 86-99.
- ZHU Y L, TANG J X, LI M X, et al. Contamination status of perfluorinated compounds and its combined effects with organic pollutants[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(2): 86-99.
- [5] 李兵, 马浩天, 贾克明, 等. 全氟化合物的污染现状及分析方法研究进展[J]. 中国法医学杂志, 2022, 125(6): 48-56.
- LI B, MA H T, JIA K M, et al. The research progress on the pollution status and analytical methods of perfluoroalkyl substances[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2022, 125(6): 48-56.
- [6] 宋彦敏, 周连宁, 郝文龙. 全氟化合物的污染现状及国内外研究进展[J]. 环境工程, 2017, 25(10): 82-86.
- SONG Y M, ZHOU L N, HAO W L. Pollution status and related research progress of perfluorinated compounds[J]. Environmental Engineering, 2017, 25(10): 82-86.
- [7] 金梦, 刘丽君, 赵波, 等. 长三角地区水体中全氟化合物的污染特征及风险评价[J]. 环境化学, 2023, 42(7): 2153-2162.
- JIN M, LIU L J, ZHAO B, et al. Pollution characteristics and risk assessment of perfluoroalkyl substances in surface water from Yangtze River Delta[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(7): 2153-2162.
- [8] 温馨. 我国重点流域和重点地区饮用水中全氟化合物污染水平调查研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2020.
- WEN X. Investigation on the pollution level of perfluorinated compounds in drinking water in key river basins and regions in China[D]. Beijing: Chinese Center for Disease Control and Prevention, 2020.
- [9] 黄家浩, 陶艳茹, 黄天寅, 等. 洪泽湖水体全氟化合物的污染特征、来源及健康风险[J]. 环境科学研究, 2023, 36(4): 263-276.
- HUANG J H, TAO Y R, HUANG T Y, et al. Occurrence, sources and health risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in surface water of Hongze Lake[J]. Research of Environmental Sciences, 2023, 36(4): 263-276.
- [10] DVORAKOVA D, JURIKOVA M, SVOBODOVA V, et al. Complex monitoring of perfluoroalkyl substances (PFAS) from

- tap drinking water in the Czech Republic[J]. *Water Research*, 2023, 247: 120764. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120764.
- [11] SIKORA D, PONIEDZIATEK B, RZYMSKI P. Assessment of PFAS levels in drinking water: A case study from Poznań County (Poland) [J]. *Chemosphere*, 2025, 377: 144326. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2025.144326.
- [12] INGOLD V, KÄMPFE A, RUHL A S. Screening for 26 per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in German drinking waters with support of residents[J]. *Eco-Environment & Health*, 2023, 2: 235–242. DOI: 10.1016/j.eehl.2023.08.004.
- [13] TEYMOORIAN T, MUNOZ G, DUY S V, et al. Tracking PFAS in drinking water: A review of analytical methods and worldwide occurrence trends in tap water and bottled water[J]. *Water*, 2023, 3: 246–261. DOI: 10.1021/acsestwater.2c00387.
- [14] 王懿, 孔德洋, 单正军. 等. 超高效液相色谱串联质谱法对水体中全氟化合物的测定[J]. *安全与环境学报*, 2011, 11(6): 88–92.
- WANG Y, KONG D Y, SHAN Z J, et al. Determining the perfluorinated compounds in water samples by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2011, 11(6): 88–92.
- [15] 刘田, 周宇齐, 宋洲, 等. 全自动固相萃取-UPLC-MS/MS法测定水中 17 种全氟化合物[J]. *化学研究与应用*, 2025, 37(2): 410–418.
- LIU T, ZHOU Y Q, SONG Z, et al. Determination of 17 perfluorinated compounds in water by fully-automated SPE-UPLC-MS/MS[J]. *Chemical Research and Application*, 2025, 37(2): 410–418.
- [16] 郭晶晶, 桂萍, 郭凤巧. 固相萃取-UPLC-MS/MS法测定水中 17 种全氟化合物[J]. *中国给水排水*, 28(12): 28–36.
- WU J J, GUI P, GUO F Q. SPE-UPLC-MS/MS for determination of 17 PFCs in water [J]. *Chian Water & Wastewater*, 28(12): 28–36.
- [17] 张琪雨, 吴艳龙, 张祥汉, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中 11 种全氟化合物的方法探究及应用[J]. *净水技术*, 2024, 43(s2): 246–251, 307.
- ZHANG Q Y, WU Y L, ZHANG X H, et al. Exploration and application of 11 determination perfluorinated compounds in domestic drinking water using solid-phase extraction ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Water Purification Technology*, 2024, 43(s2): 246–251, 307.
- [18] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB/T 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [19] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 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[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Standard examination methods for drinking water—Part 8 Organic indices: GB/T 5750.8—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [20] 赵陈晨, 陈勇, 侯晓玲, 等. 在线固相萃取-液相色谱-串联质谱法直接测定水中 15 种全氟烷基化合物[J]. *中国环境监测*, 2024, 40(2): 185–197.
- ZHAO C C, CHEN Y, HOU X L, et al. Direct determination of 15 kinds of perfluoroalkyl substances in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with online solid phase extraction[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2024, 40(2): 185–197.
- [21] 陈星, 刘朝阳, 宋昕. 新污染物 PFOS 痕量级测定中的影响因素及优化[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 2143–2154.
- CHEN X, LIU Z Y, SONG X. Factors affecting and modification of the laboratory analysis of PFOS [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(6): 2143–2154.
- [22] 李德琳, 杨愿愿, 刘思思, 等. 器皿材料对水中全氟化合物的吸附特征研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 55(3): 46–54.
- LI C L, YANG Y Y, LIU S S, et al. Adsorption of perfluoroalkyl substances in aqueous solution by containers made from different materials[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 55(3): 46–54.

(上接第 141 页)

- [25] 彭丽红, 代洪亮. 基于动态水环境模型的龙王港流域综合治理方案及评估[J]. *净水技术*, 2023, 42(9): 148–159, 202.
- PENG L H, DAI H L. Pollution assessment and treatment of Longwanggang Basin based on dynamic water environment model [J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(9): 148–159, 202.
- [26] 陈燕平, 霍培书, 汤丁丁, 等. 基于水质目标可达性分析的城市内河生态补水方案[J]. *净水技术*, 2022, 41(5): 102–111, 149.
- CHEN Y P, HUO P S, TANG D D, et al. Proposal of ecological water supplement for urban rivers based on quality target reachability analysis[J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(5): 102–111, 149.
- [27] 袁行知, 许雪峰, 俞亮亮, 等. 基于水动力水质模型的平原河网排污模拟分析[J]. *中国农村水利水电*, 2022(12): 39–46.
- YUAN X Z, XU X F, YU L L, et al. Simulation analysis of sewage discharge in plain river network based on coupled hydrodynamic model [J]. *China Rural Water & Hydropower*, 2022(12): 39–46.