

# 大体积直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中20种全氟化合物方法研究

苏波,葛璇,王在峰,田勇,李明明,张厚勇,谢璇,张水燕

山东省济南生态环境监测中心,山东 济南 250100

**摘要:**目前,采用大体积直接进样方法分析全氟化合物的相关研究还鲜有报道,且现行标准中还未有对该方法的规定。对大体积直接进样方法的各影响因素进行了分析测试和优化,建立了采用大体积直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中20种全氟化合物的高通量方法,并对实际样品进行了检测。该方法在1~100 ng/L范围内线性良好,测定结果相关系数均大于0.995,检出限为0.1~0.6 ng/L,测定下限为0.4~2.4 ng/L,地表水样品加标回收率为71.8%~119%,地下水样品加标回收率为72.8%~123%,海水样品加标回收率为71.4%~121%(全氟戊烷磺酸除外),不同浓度纯水加标样品测定结果的相对标准偏差为0.4%~10.4%。该方法操作简便、精密度好、灵敏度高,具有广阔的应用前景,已成功应用于济南市地表水、地下水及莱州湾海水样品分析测试,可为我国环境水体全氟化合物监管提供技术支持。

**关键词:**直接进样;超高效液相色谱-串联质谱法;地表水;地下水;海水;全氟化合物

**中图分类号:**X830.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-6002(2026)01-0052-11

**DOI:**10.19316/j.issn.1002-6002.2026.01.04

## Study on the Determination of 20 Perfluorinated Compounds in Water by Large Volume Direct Injection-Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

SU Bo, GE Xuan, WANG Zaifeng, TIAN Yong, LI Mingming, ZHANG Houyong, XIE Xuan, ZHANG Shuiyan

Jinan Ecological and Environmental Monitoring Center of Shandong Province, Jinan 250100, China

**Abstract:** Currently, there are few reports on the analysis of perfluorinated compounds using the large-volume direct injection method, and no existing standards specify procedures for this method. Various influencing factors of the large-volume injection method were analyzed, tested, and optimized in this study, and a high-throughput detection method for determining 20 perfluorinated compounds in water using direct injection coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was established. The method was applied to actual surface water and groundwater samples. The method showed good linearity within the range of 1-100 ng/L, with correlation coefficients for the determination results all greater than 0.995. The detection limit ranged from 0.1 to 0.6 ng/L, and the lower limit of determination ranged from 0.4 and 2.4 ng/L. Spiked recovery rates for surface water samples spanned from 71.8% to 119%, groundwater samples from 72.8% to 123%, and seawater samples from 71.4% to 121% (excluding perfluoropentanesulfonic acid). The relative standard deviations for the determination results of spiked pure water samples was between 0.4% and 10.4%. This method is simple to operate, has good precision and high sensitivity, with broad application prospects. It has been successfully applied to the analysis and testing of surface water, groundwater samples from Jinan City, and seawater samples from Laizhou Bay, providing technical support for the regulation of perfluorinated compounds in environmental water bodies in China.

**Keywords:** direct injection; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; surface water; groundwater; seawater; perfluorinated compounds

全氟和多氟烷基物质(Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFASs)是目前备受关注的一类人工合成的含氟有机化合物<sup>[1]</sup>。其因具有良好的稳定性以及疏水、疏油双重特性,在金

属电镀、半导体、纺织、皮革、印刷等与人类生产生活密切相关的行业得到广泛应用<sup>[2]</sup>。很多研究已证实,全氟化合物对人体具有内分泌干扰作用,并具有肝脏毒性、发育毒性、生殖毒性、免疫毒性

收稿日期:2025-02-26;修订日期:2025-05-26

基金项目:济南市科技计划民生专项项目(201913015);山东省重点研发计划(重大科技创新工程)(2019JZZY020705)

第一作者简介:苏波(1981—),男,学士,subo\_jnhj@163.com。

通讯作者:葛璇, gexuan0620@163.com。

以及潜在的致癌性,对自然环境和人体健康存在严重威胁<sup>[3-5]</sup>。因具有潜在危害性,2009年5月,全氟辛烷磺酸(Perfluorooctanesulfonic Acid, PFOS)作为新 POPs 物种被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《公约》)附件 B;2019年4月,全氟辛酸(Perfluorooctanoic Acid, PFOA)被列入《公约》附件 A。依据《公约》,缔约方须采取措施限制或消除其非豁免用途的生产和使用<sup>[6]</sup>。

大部分全氟化合物的饱和蒸气压较低、水溶性较高、表面活性很强,易在各种环境水体中累积,使得水环境成为全氟化合物重要的污染和传输路径,因此,掌握水环境中全氟化合物的含量和分布特征非常重要<sup>[7-10]</sup>。

目前,水中全氟化合物的常用检测方法为液相色谱-串联质谱法。对于痕量全氟化合物检测,传统的前处理方法主要采用离线固相萃取法(Off-Line SPE)<sup>[11-14]</sup>。近年来,关于在线固相萃取技术(On-Line SPE)的研究报道逐渐增多<sup>[15-16]</sup>。传统的离线固相萃取法需要将样品浓缩 250~1 000 倍,整个前处理过程包含样品过滤、富集、氮吹浓缩以及定容等多个步骤,操作烦琐且需耗费大量水样和有机溶剂<sup>[17]</sup>;而在线固相萃取技术则需要加装在线固相萃取装置,其价格昂贵。因此,本文针对现有全氟化合物检测方法的不足,通过优化乙酸铵加入浓度、有机溶剂种类、有机溶剂加入量、样品保存容器类型、进样区温度等实验条件,建立了采用大体积直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法测定地表水、地下水以及海水中 20 种全氟化合物的分析方法。目前,采用大体积直接进样方法分析全氟化合物的相关研究还鲜有报道,现行国家标准、行业标准、地方标准涵盖的全氟化合物的种类也较少,环境水体中多种有检出的全氟化合物尚未被列入监测标准。此外,现行标准采用的前处理方法均是传统固相萃取法,尚无大体积直接进样方法可供参考。

大体积直接进样法对仪器的抗污染能力提出了更高要求。采用该方法进行分析时,需要对待测水样进行预处理,既要减少杂质干扰,还要保证待测目标物的测定准确度;高盐样品直接进样时,样品中的盐分易在锥孔、雾化器喷嘴等关键部件处积累,造成堵塞,因而需要及时对仪器进行维护,以保证仪器的正常运行。另外,20 种全氟化合物中,短链和长链全氟化合物的性质不同,短链

全氟化合物具有亲水性,而长链全氟化合物具有疏水性。为兼顾短链和长链全氟化合物的响应情况,需要综合考虑实验条件设置。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

#### 1.1.1 主要仪器

超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Agilent, 1290 Infinity II -G6495D),配 100  $\mu$ L 定量环;C18 延迟柱(美国 Agilent, 3.0 mm $\times$ 50 mm $\times$ 2.7  $\mu$ m);C18 液相色谱柱(美国 Agilent, 100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.8  $\mu$ m);一次性玻璃纤维水相柱式过滤器(天津津隆,孔径 0.22  $\mu$ m,直径 25 mm)。

#### 1.1.2 主要试剂

甲醇(德国 Merck, 质谱级);乙腈(德国 Merck, 质谱级);纯净水(市售品牌纯净水);超纯水、甲酸(美国 Thermo Fisher, 质谱级);乙酸铵(上海安谱, 质谱级);5 mmol/L 乙酸铵溶液(取 0.385 g 乙酸铵溶于 1 L 纯水中)。

#### 1.1.3 标准物质

17 种全氟化合物标准溶液,包含全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUnDA)、全氟十二酸(PFDoDA)、全氟十三酸(PFTrDA)、全氟十四酸(PFTeDA)、全氟十六酸(PFHxDA)、全氟十八酸(PFODA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟癸烷磺酸(PFDS), 50 mg/L(天津阿尔塔, 甲醇中)。3 种全氟化合物单标溶液:全氟戊烷磺酸(PFPeS), 50 mg/L(天津阿尔塔, 甲醇中);全氟壬烷磺酸(PFNS), 50 mg/L(天津阿尔塔, 甲醇中);全氟庚烷磺酸(PFHpS), 100 mg/L(天津阿尔塔, 甲醇中)。13 种全氟化合物内标溶液,包含<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-全氟丁酸、<sup>13</sup>C<sub>5</sub>-全氟戊酸、<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-全氟丁烷磺酸、<sup>13</sup>C<sub>5</sub>-全氟己酸、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-全氟庚酸、<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-全氟己烷磺酸、<sup>13</sup>C<sub>8</sub>-全氟辛酸、<sup>13</sup>C<sub>9</sub>-全氟壬酸、<sup>13</sup>C<sub>8</sub>-全氟辛烷磺酸、<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-全氟癸酸、<sup>13</sup>C<sub>7</sub>-全氟十一酸、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟十二酸、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟十四酸, 2 mg/L(上海安谱, 甲醇中)。2 种全氟化合物内标单标溶液:<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟十六酸, 50 mg/L(上海安谱, 甲醇中);<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-全氟癸烷磺酸, 50 mg/L(天津阿尔塔, 甲醇中)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 直接进样条件

将离心管、移液枪枪头、一次性注射器、一次性玻璃纤维过滤器、进样瓶和瓶盖垫均依次用质谱级甲醇、纯水清洗后使用。为保证样品代表性,取10~50 mL水样装入离心管中,加入适量内标后混匀。用一次性注射器吸取离心管中的水样过0.22  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤头后,取出930  $\mu\text{L}$  置于进样小瓶中,加入适量乙酸铵溶液和有机溶剂后混匀。随后,按照设定好的液相色谱和质谱条件进行测定,进样量为100  $\mu\text{L}$ 。

### 1.2.2 超高效液相色谱分析条件

超高效液相色谱仪管线采用不含氟的PEEK或不锈钢材质,系统密封垫、接头等零部件均采用不含氟材质。为去除流动相中可能存在的全氟化合物背景干扰,在溶剂泵与进样器之间安装一根C18延迟柱(3.0 mm $\times$ 50 mm $\times$ 2.7  $\mu\text{m}$ )。

色谱分析采用C18液相色谱柱(100 mm $\times$ 2.1 mm $\times$ 1.8  $\mu\text{m}$ ),并在液相色谱柱前加装溶剂过滤片,目的是保护液相色谱柱不被堵塞。进样量为100  $\mu\text{L}$ ,柱温为40  $^{\circ}\text{C}$ 。流动相A相为5 mmol/L乙酸铵溶液,B相为甲醇/乙腈(体积比1:1,下同),流速为0.4 mL/min。采用梯度洗脱方式,洗脱程序见表1。

表1 液相色谱梯度洗脱条件  
Table 1 Gradient elution conditions for liquid chromatography

时间/min	5 mmol/L 乙酸铵溶液/%	甲醇/乙腈/%
0	95	5
1	95	5
2	80	20
12	5	95
15	5	95
15.1	95	5

### 1.2.3 质谱条件

质谱检测采用电喷雾离子源负离子模式(AJS-ESI)和多反应监测(dMRM)模式。毛细管电压:2 500 V;干燥气温度:150  $^{\circ}\text{C}$ ;干燥气流量:11 L/min;鞘气温度:375  $^{\circ}\text{C}$ ;鞘气流量:12 L/min。其他质谱条件见表2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法优化

以20种全氟化合物的响应值和回收率作为

最优实验条件选择依据,分别考察了乙酸铵加入浓度、有机溶剂种类、有机溶剂加入量、样品保存容器类型、进样区温度5个重要实验参数。

#### 2.1.1 乙酸铵加入浓度优选

配制浓度均为10 ng/L的全氟化合物纯水加标水样9组,每组设3个平行样,各组水样的乙酸铵最终添加浓度分别为0.5、1、2、4、5、8、10、15、20 mmol/L。对每组3个平行样中20种全氟化合物的平均响应值进行对比,结果见图1。由图1可以看出,全氟癸酸及在其之前出峰的11种全氟化合物在乙酸铵浓度为8~10 mmol/L时响应值达到最大,在全氟癸酸之后出峰的8种全氟化合物在乙酸铵浓度为10 mmol/L时响应值达到最大;之后,随着乙酸铵浓度的升高,20种全氟化合物的响应值未出现明显增加。因此,确定乙酸铵的最佳加入浓度为10 mmol/L。

#### 2.1.2 有机溶剂种类优选

配制浓度均为10 ng/L的全氟化合物纯水加标水样4组,每组设3个平行样,并对各组进样瓶分别做不加入有机溶剂、加入5  $\mu\text{L}$  0.1%氨水甲醇、加入5  $\mu\text{L}$  甲醇、加入5  $\mu\text{L}$  甲醇/乙腈处理。对每组3个平行样中20种全氟化合物的平均响应值进行对比,结果见图2。由图2可以看出,加入5  $\mu\text{L}$  甲醇/乙腈组的20种全氟化合物的平均响应值明显高于其他处理方式。因此,选择甲醇/乙腈作为最优添加溶剂。

#### 2.1.3 有机溶剂加入量优选

配制浓度均为10 ng/L的全氟化合物纯水加标水样4组,每组设3个平行样,并在各组进样瓶中分别加入200、300、500、800  $\mu\text{L}$  甲醇/乙腈。对每组3个平行样的20种全氟化合物平均响应值进行对比,结果见图3。由图3可以看出,当加入200  $\mu\text{L}$  甲醇/乙腈时,全氟丁酸开始出现溶剂效应,峰高降低,峰形变宽。当加入300  $\mu\text{L}$  甲醇/乙腈时,全氟丁酸出现更为明显的溶剂效应,峰高降低更多,峰形变得更宽;全氟戊酸也开始出现溶剂效应,峰形变宽。当加入800  $\mu\text{L}$  甲醇/乙腈时,除全氟十六酸和全氟十八酸响应增强、峰形正常外,其他全氟化合物均出现峰展宽现象。因此,若只检测部分全氟化合物,为提高响应值和稳定性,可选择加入不同体积的甲醇/乙腈。当只测定碳数在5个以上的全氟化合物时,为提高响应值,可选择加入500  $\mu\text{L}$  甲醇/乙腈;当只测定全氟十六酸和全氟十八酸时,可选择加入800  $\mu\text{L}$  甲醇/乙腈。

表 2 质谱条件  
Table 2 Mass spectrometry conditions

化合物名称	保留时间/min	前级离子 $m/z$	产物离子 $m/z$	碎裂电压/V	加速电压/V	碰撞电压/V	定量对应内标
全氟丁酸	4.8	213	169	166	4	6	$^{13}\text{C}_4$ -全氟丁酸
全氟戊酸	6.6	263	219	166	4	6	$^{13}\text{C}_5$ -全氟戊酸
			69			45	
全氟丁烷磺酸	7.5	299	99	166	4	35	$^{13}\text{C}_3$ -全氟丁烷磺酸
			80			40	
全氟己酸	7.9	313	269	166	4	6	$^{13}\text{C}_5$ -全氟己酸
			119			25	
全氟戊烷磺酸	8.5	349	99	166	4	35	$^{13}\text{C}_4$ -全氟庚酸
			80			45	
全氟庚酸	8.8	363	319	166	4	5	$^{13}\text{C}_4$ -全氟庚酸
			169			18	
全氟己烷磺酸	9.3	399	99	166	4	40	$^{13}\text{C}_3$ -全氟己烷磺酸
			80			50	
全氟辛酸	9.6	413	369	166	4	8	$^{13}\text{C}_8$ -全氟辛酸
			169			20	
全氟庚烷磺酸	10.0	449	99	166	4	45	$^{13}\text{C}_8$ -全氟辛酸
			80			50	
全氟壬酸	10.3	463	419	166	4	8	$^{13}\text{C}_9$ -全氟壬酸
			169			25	
全氟辛烷磺酸	10.6	499	99	166	4	45	$^{13}\text{C}_8$ -全氟辛烷磺酸
			80			50	
全氟癸酸	10.9	513	469	166	4	8	$^{13}\text{C}_6$ -全氟癸酸
			219			20	
全氟壬烷磺酸	11.2	549	99	166	4	45	$^{13}\text{C}_6$ -全氟癸酸
			80			55	
全氟十一酸	11.4	563	519	166	4	10	$^{13}\text{C}_7$ -全氟十一酸
			219			20	
全氟癸烷磺酸	11.7	599	99	166	4	50	$^{13}\text{C}_2$ -全氟癸烷磺酸
			80			60	
			569			10	
全氟十二酸	11.9	613	269	166	4	20	$^{13}\text{C}_2$ -全氟十二酸
			80			55	
全氟十三酸	12.3	663	619	166	4	10	$^{13}\text{C}_2$ -全氟十二酸
			169			30	
全氟十四酸	12.7	713	669	166	4	10	$^{13}\text{C}_2$ -全氟十四酸
			169			30	
全氟十六酸	13.2	813	769	166	4	15	$^{13}\text{C}_2$ -全氟十六酸
			169			35	
全氟十八酸	13.6	913	869	166	4	15	$^{13}\text{C}_2$ -全氟十六酸
			169			40	

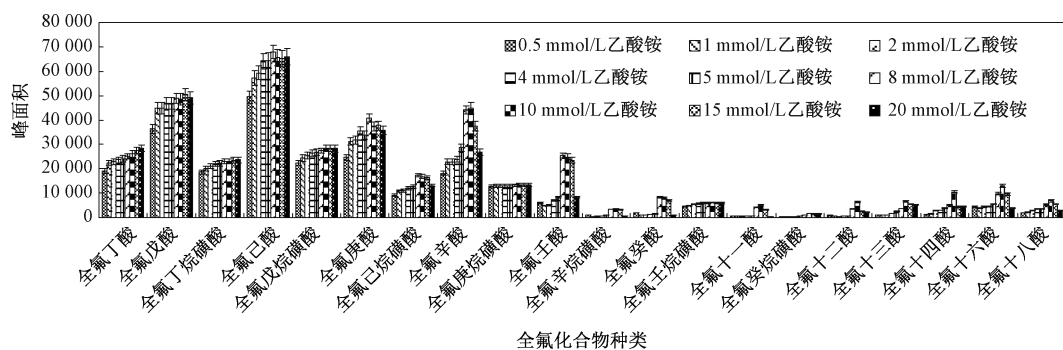


图 1 不同乙酸铵浓度下 20 种全氟化合物的响应值对比

Fig. 1 Comparison of response values of 20 perfluorinated compounds at different concentrations of ammonium acetate

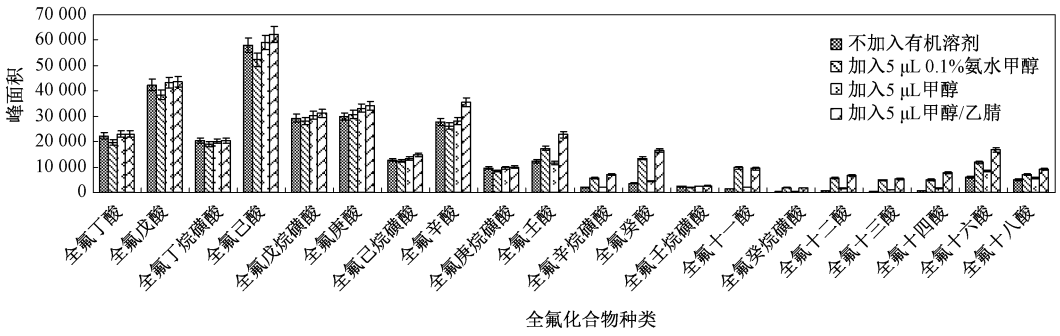


图2 不同种类有机溶剂的20种全氟化合物响应值对比

Fig. 2 Comparison of response values of 20 perfluorinated compounds under different organic solvents

因此,为了高通量检测全氟化合物,减少溶剂效应,需加入少于200  $\mu\text{L}$ 的甲醇/乙腈。对分别加入5、10、20、30、40、50、80、100  $\mu\text{L}$ 甲醇/乙腈测得的每组3个平行样的20种全氟化合物平均响应值进行对比,结果见图3。由图3可以看出,对于在10.0 min内出峰的9种全氟化合物,当甲醇/乙腈加入量为5~50  $\mu\text{L}$ 时,平均响应值基本随甲醇/乙腈加入量的增加逐渐增大,但增幅较小;当甲醇/乙腈加入量超过50  $\mu\text{L}$ 后,平均响应值变化不大,趋于稳定状态。对于在10.0 min后出峰的11种全氟化合物,当甲醇/乙腈加入量为5~50  $\mu\text{L}$ 时,平均响应值基本随甲醇/乙腈加入量

的增加而增大;当加入量超过50  $\mu\text{L}$ 后,随着甲醇/乙腈加入量的增加,平均响应值逐渐减小。因此,综合考虑20种全氟化合物的溶剂效应、响应值等因素,确定甲醇/乙腈的最佳加入量为50  $\mu\text{L}$ 。

综上,甲醇/乙腈加入量为0~100  $\mu\text{L}$ 时,全氟化合物响应值随甲醇/乙腈加入量的增加而增大,最佳添加量为50  $\mu\text{L}$ 。中长链全氟化合物具有双相应特性,当甲醇/乙腈添加量为500~800  $\mu\text{L}$ 时,其响应值会出现显著回升。甲醇/乙腈加入量对20种全氟化合物的响应的影响存在显著差异,需结合目标物性质进行条件优化,而非简单的线性增减。

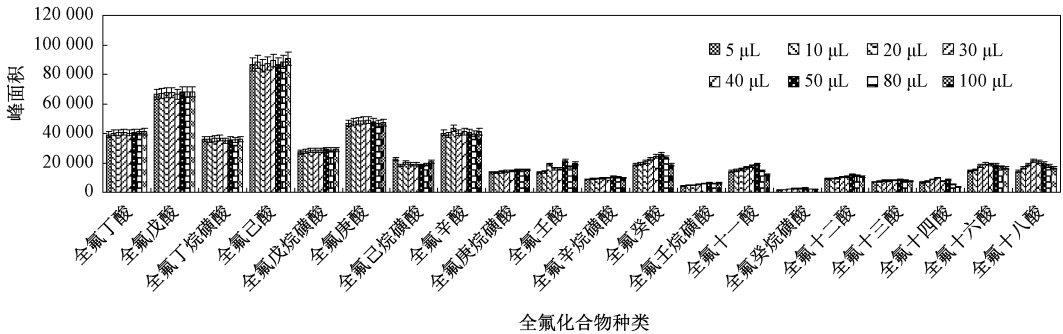


图3 不同有机溶剂加入量的20种全氟化合物响应值对比

Fig. 3 Comparison of response values of 20 perfluorinated compounds to different amounts of organic solvents added

#### 2.1.4 样品保存容器类型优选

配制浓度均为10 ng/L的全氟化合物纯水加标水样,置于不同材质和颜色的10 mL带盖瓶中,选择的瓶子种类有透明PP瓶、白色PP瓶、棕色PP瓶、透明玻璃瓶、棕色玻璃瓶。用每种瓶子分别配制3瓶相同的全氟化合物加标水溶液,拧紧瓶盖后置于4  $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存20 h以上,分别进行测定,结果见图4。由图4可以看出,样品在玻璃瓶中保存20 h以上时,全氟十一酸及在其之后出

峰的长链全氟化合物的响应值明显高于在3种有色PP瓶中保存的样品,而在全氟十一酸之前出峰的短链和中链全氟化合物的响应值与其他保存容器样品差别不大。因此,选用玻璃瓶保存水样(瓶子颜色对保存效果影响不大)。

再次配制浓度均为10 ng/L的全氟化合物纯水加标水样,置于棕色PP瓶和棕色玻璃瓶中,每种瓶子配制3瓶。将水样放置2 d后,测定3瓶棕色PP瓶和3瓶棕色玻璃瓶中的全氟化合物加

标水样,结果见图 5。由图 5 看出,样品在棕色玻璃瓶中保存 2 d 后,全氟十一酸及在其之后出峰的长链全氟化合物的响应值仍然高于棕色 PP 瓶

保存样品,而在全氟十一酸之前出峰的短链和中链全氟化合物的响应值与棕色 PP 瓶保存样品差别不大,这与图 4 所示结果一致。

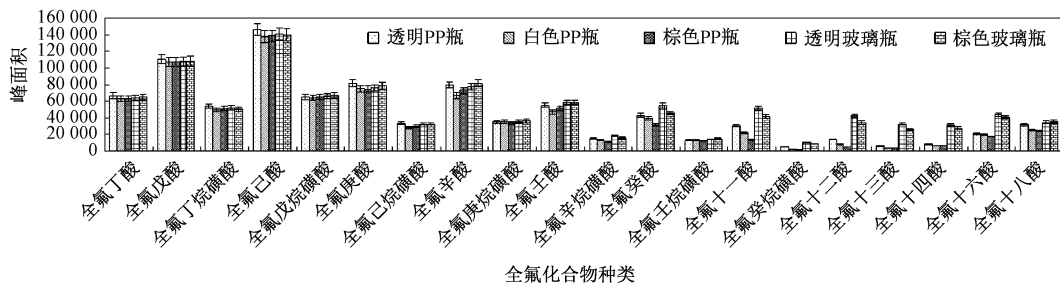


图 4 不同材质保存容器的 20 种全氟化合物响应值对比

Fig. 4 Comparison of response values of 20 perfluorinated compounds to storage containers with different materials

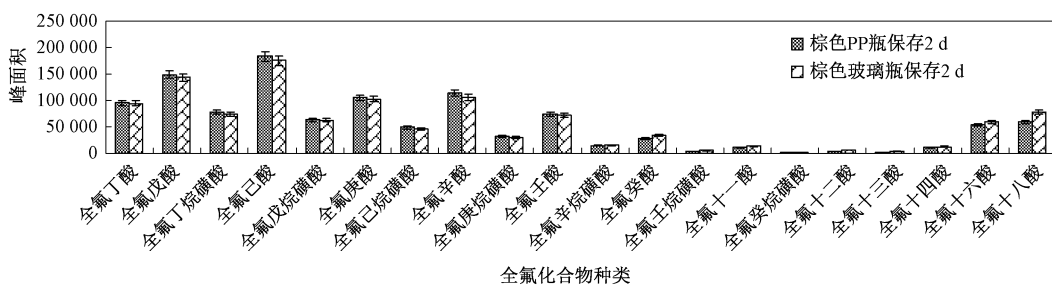


图 5 不同材质容器保存 2 d 的 20 种全氟化合物响应值对比

Fig. 5 Comparison of response values of 20 perfluorinated compounds stored in different materials for 2 days

### 2.1.5 进样区温度优选

配制浓度均为 10 ng/L 的全氟化合物纯水加标水样,置于 2 mL 玻璃进样瓶中。液相色谱仪进样器进样区可以设置的温度范围为 4~40 °C,因此,分别将进样区温度设置为 4、20、40 °C 进行测定,每个温度下重复测定 5 次,结果见图 6。由图

6 可以看出,当进样区温度为 4、20、40 °C 时,在全氟癸酸之前出峰的 11 种全氟化合物的响应值差别不大;当进样区温度为 4 °C 时,全氟癸酸及其之后出峰的 8 种全氟化合物的响应值明显高于进样区温度为 20 °C 和 40 °C 的情况。因此,选择在进样区温度为 4 °C 时进样。

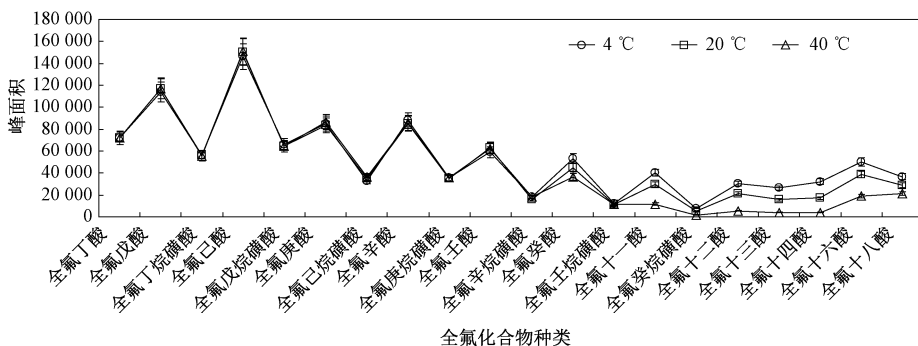


图 6 不同进样区温度的 20 种全氟化合物响应值对比

Fig. 6 Comparison of response values of 20 perfluorinated compounds at different injection zone temperatures

综上,本研究优选出的 20 种全氟化合物的最佳测定条件为:为保证所测水样的代表性,取至少 50 mL 水样,加入内标物后混匀,用一次性注射器

吸取后过一次性的玻璃纤维过滤器,然后取 930  $\mu$ L 过滤后的水样置于 2 mL 玻璃进样瓶中,加入 20  $\mu$ L 乙酸铵溶液(浓度为 5 mmol/L)和 50  $\mu$ L 甲

醇/乙腈,涡旋混匀后上机测定,并设定进样体积为 100  $\mu\text{L}$ 。此外,实验所用器皿、耗材等均预先用质谱级甲醇和超纯水冲洗后使用。在此条件下,20种全氟化合物均可以获得满意的响应值和回收率。

## 2.2 方法评价

### 2.2.1 线性方程和检出限

配制质量浓度分别为 1、2、4、5、10、20、50、80、100 ng/L 的 20 种全氟化合物混合标准溶液系

列,并向其中加入 15 种内标物(浓度均为 20 ng/L),基于优化后的条件绘制工作曲线。对加标浓度分别为 1 ng/L 和 2 ng/L 的纯水水样(各 7 个)进行测定,按公式  $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$  计算方法检出限。当重复样品数  $n = 7$  时,  $t_{(n-1, 0.99)}$  为 3.143。20 种全氟化合物的检出限和线性方程详见表 3。由表 3 可以看出,该方法在 1~100 ng/L 范围内线性良好,相关系数均大于 0.995,检出限为 0.1~0.6 ng/L,测定下限为 0.4~2.4 ng/L。

表 3 20 种全氟化合物的标准曲线、相关系数和检出限

Table 3 Standard curves, correlation coefficients, and detection limits of 20 perfluorinated compounds

名称	方法检出限/(ng/L)	线性方程	$r$
全氟丁酸	0.2	$y = 0.8114x - 0.010$	0.9999
全氟戊酸	0.1	$y = 0.9627x - 0.019$	0.9999
全氟丁烷磺酸	0.1	$y = 0.9684x - 0.022$	0.9995
全氟己酸	0.2	$y = 0.9235x + 0.004$	0.9995
全氟戊烷磺酸	0.2	$y = 0.9700x - 0.008$	0.9998
全氟庚酸	0.1	$y = 1.767x - 0.012$	0.9992
全氟己烷磺酸	0.2	$y = 1.134x - 0.012$	0.9999
全氟辛酸	0.1	$y = 1.963x - 0.011$	0.9980
全氟庚烷磺酸	0.2	$y = 1.252x + 0.008$	0.9986
全氟壬酸	0.1	$y = 1.053x - 0.004$	0.9992
全氟辛烷磺酸	0.2	$y = 0.9614x - 0.006$	0.9997
全氟癸酸	0.5	$y = 1.831x - 0.026$	0.9960
全氟壬烷磺酸	0.4	$y = 0.8768x - 0.011$	0.9997
全氟十一酸	0.6	$y = 1.408x + 0.042$	0.9987
全氟癸烷磺酸	0.5	$y = 1.508x - 0.056$	0.9992
全氟十二酸	0.6	$y = 1.428x - 0.029$	0.9996
全氟十三酸	0.6	$y = 1.158x - 0.029$	0.9991
全氟十四酸	0.6	$y = 2.032x - 0.019$	0.9997
全氟十六酸	0.5	$y = 1.004x - 0.033$	0.9970
全氟十八酸	0.3	$y = 0.9838x - 0.016$	0.9998

### 2.2.2 回收率和精密度

配制质量浓度分别为 2、10、50 ng/L 的 20 种全氟化合物纯水加标水样各 6 份,并对地表水、地下水、海水水样进行相同浓度加标处理,结果见表 4~表 7。由表 4~表 7 可知,20 种全氟化合物的地表水样品加标回收率为 71.8%~119%;地下水样品加标回收率为 72.8%~123%;海水样品中,除全氟戊烷磺酸的加标回收率偏高(124%~141%)外,其余 19 种的加标回收率为 71.4%~121%。因所测海水样品中全氟辛酸的本底浓度较高(45.6 ng/L),故对其 2 ng/L 加标数据不作计算。此外,不同浓度纯水加标样品测定结果的相对标准偏差(RSD)为 0.4%~10.4%。以上加标回收率和精密度数据说明,该方法准确、可靠。为保证测定结果的准确度,建议对每种全氟化合物选用与其相对应的内标物进行定量计算。然而

目前市售全氟化合物内标物种类较少,还无法做到与每种全氟化合物一一对应。因此,测定多种全氟化合物含量时,需尽可能选用多种全氟化合物内标物。

## 2.3 实际样品分析

基于优化后的方法,选取济南市地表水水样(地表水 1、地表水 2、地表水 3、地表水 4、地表水 5)和地下水水样(地下水 1、地下水 2、地下水 3、地下水 4、地下水 5)、莱州湾海水水样(海水 1)进行 20 种全氟化合物测定,结果见表 8。因海水基质复杂、含盐量高,同批次不可测定过多数海水样品,且测定完一批次海水样品后,需立即用纯水和甲醇冲洗仪器管路。由表 8 可看出,不同水样的 20 种全氟化合物检出情况不同。在所测 11 份水样中,主要检出物质有全氟丁酸、全氟戊酸、全氟丁烷磺酸、全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟

辛烷磺酸,其检出率均为 100%;全氟壬酸检出率为 27.3%;全氟戊烷磺酸检出率为 72.3%;全氟己烷磺酸检出率为 63.6%;全氟十一酸检出率为 9.1%;其余 9 种全氟化合物均未检出。

表 4 20 种全氟化合物低中高浓度测定精密密度  
Table 4 Precision of 20 perfluorinated compounds at low, medium and high concentrations

名称	低浓度加标 (2 ng/L)		中浓度加标 (10 ng/L)		高浓度加标 (50 ng/L)	
	平均值/(ng/L)	RSD/%	平均值/(ng/L)	RSD/%	平均值/(ng/L)	RSD/%
全氟丁酸	2.35	1.8	9.26	0.4	48.3	0.5
全氟戊酸	2.30	1.7	9.40	1.4	48.2	0.5
全氟丁烷磺酸	2.19	3.2	9.54	4.9	48.5	4.8
全氟己酸	2.21	2.6	9.19	2.5	47.1	1.8
全氟戊烷磺酸	2.12	3.2	9.25	3.5	48.6	1.7
全氟庚酸	2.27	2.8	9.19	3.1	48.2	2.4
全氟己烷磺酸	2.30	4.2	9.34	1.7	49.4	1.2
全氟辛酸	2.28	3.3	9.10	2.9	47.6	2.9
全氟庚烷磺酸	2.29	2.5	9.02	1.9	45.8	3.3
全氟壬酸	2.16	4.5	9.16	4.1	50.6	5.0
全氟辛烷磺酸	2.16	1.4	9.11	3.1	48.6	3.0
全氟癸酸	1.99	7.8	9.33	7.3	50.5	5.5
全氟壬烷磺酸	1.98	4.6	10.4	6.0	58.5	6.7
全氟十一酸	2.29	5.4	10.2	8.3	45.9	6.3
全氟癸烷磺酸	1.80	8.6	9.16	5.5	47.3	3.1
全氟十二酸	2.20	8.7	9.35	10.4	50.8	8.8
全氟十三酸	1.91	3.0	9.08	3.9	49.8	7.0
全氟十四酸	2.15	7.5	9.02	7.3	58.0	3.3
全氟十六酸	2.17	6.1	9.61	5.9	53.9	3.4
全氟十八酸	2.16	3.1	11.1	6.0	50.4	4.7

表 5 地表水中 20 种全氟化合物的加标回收率  
Table 5 Spiked recovery rates of 20 perfluorinated compounds in surface water

名称	低浓度加标 (2 ng/L)		中浓度加标 (10 ng/L)		高浓度加标 (50 ng/L)	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
全氟丁酸	102~107	1.4	105~107	0.6	107~108	0.4
全氟戊酸	99.1~108	2.8	103~106	0.9	106~109	0.9
全氟丁烷磺酸	105~116	3.4	98.9~113	4.6	94.7~111	5.1
全氟己酸	99.0~115	5.0	103~108	1.6	103~109	2.1
全氟戊烷磺酸	91.2~111	5.4	106~114	1.9	108~117	2.3
全氟庚酸	104~110	1.9	100~107	2.1	103~111	2.8
全氟己烷磺酸	94.0~110	5.1	102~107	1.7	106~111	1.7
全氟辛酸	96.0~111	5.2	98.8~118	5.2	106~113	1.9
全氟庚烷磺酸	85.6~102	6.4	99.9~108	2.9	101~113	3.4
全氟壬酸	97.5~111	5.5	106~115	2.6	109~118	2.7
全氟辛烷磺酸	92.3~111	6.6	105~118	3.1	109~116	2.1
全氟癸酸	80.3~101	7.7	81.7~93.9	4.5	82.0~90.7	3.8
全氟壬烷磺酸	76.8~95.2	6.8	78.9~89.7	5.4	82.6~92.7	5.1
全氟十一酸	106~119	3.6	109~119	1.8	102~119	5.1
全氟癸烷磺酸	83.2~106	11.4	84.2~93.8	4.5	92.0~119	10.5
全氟十二酸	78.1~106	10.8	102~118	5.7	97.5~118	6.0
全氟十三酸	80.8~103	8.8	90.4~115	7.4	85.0~99.7	5.1
全氟十四酸	92.8~109	5.6	96.1~118	6.1	90.2~117	9.2
全氟十六酸	112~118	1.6	92.0~105	3.6	97.8~104	2.6
全氟十八酸	76.2~85.5	4.3	71.8~84.2	5.6	97.2~113	5.5

表6 地下水中20种全氟化合物的加标回收率  
Table 6 Spiked recovery rates of 20 perfluorinated compounds in groundwater

名称	低浓度加标(2 ng/L)		中浓度加标(10 ng/L)		高浓度加标(50 ng/L)	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
全氟丁酸	94.2~104	3.5	97.9~100	0.5	100~102	0.4
全氟戊酸	96.2~103	2.8	96.2~100	1.7	98.2~103	1.4
全氟丁烷磺酸	92.9~108	5.0	98.9~118	7.8	97.6~116	4.9
全氟己酸	89.3~103	5.3	92.8~100	1.8	96.0~99.7	1.4
全氟戊烷磺酸	103~112	2.7	103~107	1.3	106~112	1.8
全氟庚酸	97.6~117	6.2	93.7~105	4.2	102~107	1.4
全氟己烷磺酸	91.4~107	5.5	95.1~101	1.8	101~109	2.5
全氟辛酸	86.8~107	9.8	94.5~109	5.9	92.2~111	5.4
全氟庚烷磺酸	92.6~103	4.5	92.1~107	5.1	88.7~96.9	3.0
全氟壬酸	89.9~102	4.6	93.3~103	4.5	96.5~108	3.8
全氟辛烷磺酸	86.1~102	6.7	95.2~103	3.0	102~111	3.3
全氟癸酸	80.6~106	11.6	94.7~112	6.4	104~120	5.0
全氟壬烷磺酸	84.4~105	7.6	87.3~109	8.2	95.0~115	6.3
全氟十一酸	94.8~110	4.9	108~117	3.2	105~121	4.7
全氟癸烷磺酸	96.1~112	10.6	115~123	2.0	103~117	3.9
全氟十二酸	83.6~104	9.1	103~119	4.5	101~121	5.9
全氟十三酸	113~122	2.8	101~114	4.5	103~118	5.3
全氟十四酸	113~119	2.0	87.1~118	8.9	77.4~105	9.1
全氟十六酸	103~120	5.5	108~122	4.7	107~119	3.9
全氟十八酸	75.8~84.2	3.7	72.8~82.9	3.9	73.2~82.7	4.5

表7 海水中20种全氟化合物的加标回收率  
Table 7 Spiked recovery rates of 20 perfluorinated compounds in seawater

名称	低浓度加标(2 ng/L)		中浓度加标(10 ng/L)		高浓度加标(50 ng/L)	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
全氟丁酸	92.8~110	6.0	103~109	2.1	107~109	0.7
全氟戊酸	98.4~107	3.3	102~108	1.5	104~107	0.8
全氟丁烷磺酸	93.8~107	4.5	101~120	6.2	99.2~110	4.1
全氟己酸	97.3~98.7	5.4	100~107	2.8	101~107	1.9
全氟戊烷磺酸	124~136	3.0	135~139	1.0	136~141	1.1
全氟庚酸	92.9~107	5.6	99.0~109	3.1	104~109	1.5
全氟己烷磺酸	95.1~110	5.6	103~109	1.8	107~112	1.8
全氟辛酸	—	—	86.2~96.6	5.6	110~119	2.8
全氟庚烷磺酸	102~119	5.5	90.8~102	4.0	82.1~90.5	4.0
全氟壬酸	85.6~96.6	4.8	93.0~103	4.6	97.0~109	3.9
全氟辛烷磺酸	95.8~112	5.7	98.9~109	3.5	100~112	4.3
全氟癸酸	107~114	3.3	100~112	4.0	102~115	4.9
全氟壬烷磺酸	80.0~89.6	4.5	106~116	3.4	97.6~107	3.5
全氟十一酸	93.1~108	4.6	99.3~110	4.6	80.9~93.3	5.5
全氟癸烷磺酸	93.5~102	3.4	96.4~113	6.1	106~119	4.5
全氟十二酸	89.9~103	6.0	93.7~106	5.0	86.2~102	6.4
全氟十三酸	85.7~96.0	4.7	107~118	4.1	112~121	2.8
全氟十四酸	86.0~107	9.5	103~112	2.8	100~109	3.0
全氟十六酸	83.6~90.6	3.5	94.9~106	3.2	97.2~107	3.3
全氟十八酸	75.4~83.3	3.5	71.4~76.6	2.4	71.5~76.3	2.3

注：“—”表示此处加标回收率不进行计算。

表 8 实际样品中全氟化合物的含量  
Table 8 Content of perfluorinated compounds in actual samples

样品名称	检出污染物种类及质量浓度/(ng/L)										
	全氟丁酸	全氟戊酸	全氟丁烷磺酸	全氟己酸	全氟戊烷磺酸	全氟庚酸	全氟己烷磺酸	全氟辛酸	全氟壬酸	全氟辛烷磺酸	全氟十一酸
地表水 1	6.9	1.6	1.2	1.6	未检出	0.9	0.2	7.9	0.3	1.1	未检出
地表水 2	3.2	0.7	0.6	2.0	未检出	0.5	未检出	2.4	0.1	0.2	未检出
地表水 3	3.3	0.5	0.7	1.4	未检出	0.5	未检出	2.0	0.1	0.7	未检出
地表水 4	7.9	1.8	3.8	17.9	0.8	1.2	1.8	10.0	0.5	1.2	0.6
地表水 5	6.4	1.6	1.0	1.4	未检出	0.7	未检出	4.3	0.3	0.9	未检出
地下水 1	9.2	4.5	2.5	3.8	未检出	2.2	2.1	11.7	0.2	1.8	未检出
地下水 2	9.9	3.5	3.5	3.0	未检出	1.7	2.2	10.2	0.2	1.4	0.9
地下水 3	4.0	1.0	1.1	1.0	未检出	0.6	未检出	3.6	未检出	0.6	未检出
地下水 4	5.3	1.4	1.9	1.3	未检出	0.9	0.4	5.3	未检出	0.6	0.9
地下水 5	3.9	0.9	1.2	0.8	未检出	0.6	0.3	3.6	未检出	0.4	未检出
海水 1	26.4	9.6	2.9	12.5	未检出	2.7	0.5	45.6	0.6	0.4	未检出

### 3 结论

本研究建立了基于大体积直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中 20 种全氟化合物的高通量方法。目前,采用大体积直接进样方法分析全氟化合物的相关研究还鲜有报道,且现行各类标准中还未有对大体积直接进样方法的详细规定。该方法在 1~100 ng/L 范围内线性良好,检出限为 0.1~0.6 ng/L,测定下限为 0.4~2.4 ng/L,地表水样品加标回收率为 71.8%~119%,地下水样品加标回收率为 72.8%~123%,海水样品加标回收率为 71.4%~121%(全氟戊烷磺酸除外),不同浓度纯水加标样品测定结果的相对标准偏差为 0.4%~10.4%。该方法操作简便、精密度高、灵敏度高,具有广阔的应用前景,已成功应用于济南市地表水、地下水以及莱州湾海水样品分析测试。

### 参考文献(References):

- [1] 柯桐,张玉腾,李德虎,等.太湖沉积物中全氟化合物的赋存特征及生态风险评估[J].南京师大学报(自然科学版),2025,48(5):139-148.  
KE Tong,ZHANG Yuteng,LI Dehu,et al. Occurrence Characteristics and Ecological Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Sediment from Taihu Lake [J]. Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition),2025,48(5):139-148.
- [2] 詹心怡,陈振威,刁洁怡,等.粤东海产品中全氟类新污染物富集特征及健康风险评估[J].海洋环境科学,2024,43(6):937-944.  
ZHAN Xinyi, CHEN Zhenwei, DIAO Jieyi, et al.

Bioaccumulation and Health Risk of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Typical Seafood from Eastern Guangdong Province [J]. Marine Environmental Science,2024,43(6):937-944.

- [3] 杨觅,赵璇,黄馨仪,等.超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱法检测血清中 12 种全氟化合物[J].现代预防医学,2022,49(10):1 867-1 873,1 911.  
YANG Mi,ZHAO Xuan,HUANG Xinyi,et al. Determination of 12 Perfluoroalkyl Substances in Human Serum by Ultra High Performance Liquid Chromatography-Tandem Triple Quadrupole Mass Spectrometry [J]. Modern Preventive Medicine,2022,49(10):1 867-1 873,1 911.
- [4] 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 Yuzhu,LI Jianyu,WU Mengru,et al. Residue Status of Perfluoroalkyl Substances in Animal Foods [J]. Journal of Traditional Chinese Veterinary Medicine,2019,38(5):29-33.
- [5] 宋杰玉,徐婵,李进,等.长江流域全氟化合物污染现状 & 环境基准探讨[J].环境科学与技术,2022,45(9):219-229.  
SONG Jieyu,XU Chan,LI Jin,et al. Preliminary Discussion on the Pollution Status and Environmental Standards of Perfluorinated Compounds in the Yangtze River Basin [J]. Environmental Science & Technology,2022,45(9):219-229.
- [6] 白远慧,许思思,陈飞勇,等.我国近海全氟化合物分布现状研究进展[J/OL].海洋渔业,2023:1-13.(2023-08-30).  
https://link.cnki.net/doi/10.13233/j.cnki.mar.fish.20230829.001.  
BAI Yuanhui,XU Sisi,CHEN Feiyong,et al.

- Research Progress on the Distribution Status of Perfluorinated Compounds in Offshore China[J/OL]. *Marine Fisheries*, 2023: 1-13. (2023-08-30). <https://link.cnki.net/doi/10.13233/j.cnki.mar.fish.20230829.001>.
- [7] 金梦,刘丽君,赵波,等.长三角地区水体中全氟化化合物的污染特征及风险评价[J]. *环境化学*, 2023, 42(7): 2 153-2 162.
- JIN Meng, LIU Lijun, ZHAO Bo, et al. Pollution Characteristics and Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Water from Yangtze River Delta [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(7): 2 153-2 162.
- [8] 陈静,王琳玲,朱湖地,等.东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征[J]. *环境科学*, 2012, 33(8): 2 586-2 591.
- CHEN Jing, WANG Linling, ZHU Hudi, et al. Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8): 2 586-2 591.
- [9] 姚志建,顾凯丽,李涛,等.基于膜式固相萃取的水体全氟化合物检测方法研究[J]. *环境科技*, 2024, 37(2): 40-45.
- YAO Zhijian, GU Kaili, LI Tao, et al. Study on Detection Method of PFASs in Water Based on Membrane Solid Phase Extraction [J]. *Environmental Science and Technology*, 2024, 37(2): 40-45.
- [10] 钟婷婷,林涛,刘威.饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向[J]. *环境科学*, 2023, 44(5): 2 613-2 621.
- ZHONG Tingting, LIN Tao, LIU Wei. Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment [J]. *Environmental Science*, 2023, 44(5): 2 613-2 621.
- [11] 邬晶晶,桂萍,郭风巧.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*, 2022, 38(12): 28-36.
- WU Jingjing, GUI Ping, GUO Fengqiao. SPE-UPLC-MS/MS for Determination of 17 PFCs in Water [J]. *China Water & Wastewater*, 2022, 38(12): 28-36.
- [12] 周昊昱,龚孝铰,蒋晶,等.固相萃取-HPLC-ESI-MS/MS法测定水中全氟化合物[J]. *印染助剂*, 2024, 41(7): 62-70.
- ZHOU Haoyu, GONG Xiaojiao, JIANG Jing, et al. Determination of Seventeen Perfluorinated Compounds in Water by Solid Phase Extraction Coupled with HPLC-ESI-MS/MS [J]. *Textile Auxiliaries*, 2024, 41(7): 62-70.
- [13] 葛鑫燃,林涛,张雪.太湖流域某水厂水源水至龙头水过程中全氟化合物(PFCs)变化规律及健康评估研究[J]. *环境科学学报*, 2023, 43(4): 350-358.
- GE Xinran, LIN Tao, ZHANG Xue. Study on the Variation and Health Assessment of Perfluorinated Compounds (PFCs) from Source Water to Tap Water of a Waterworks in Taihu Lake [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(4): 350-358.
- [14] 史丽,王兴,杨艳,等.固相萃取-高效液相色谱-串联质谱检测污水中14种全氟化合物[J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(3): 647-654.
- SHI Li, WANG Xing, YANG Yan, et al. Detection of 14 Perfluorinated Compounds in Waste Water Based on Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. *Chemical Research and Application*, 2024, 36(3): 647-654.
- [15] 王巧环,熊满艳,孟龄,等.在线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中8种全氟化合物[J]. *环境化学*, 2023, 42(2): 388-398.
- WANG Qiaohuan, XIONG Manyan, MENG Ling, et al. Determination of 8 Perfluorinated Compounds in Surface Water by On-Line Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(2): 388-398.
- [16] 徐建业,吕贞,茆永晶,等.在线固相萃取-液相色谱串联质谱法测定污水厂尾水中6种酸性药物[J]. *中国环境监测*, 2021, 37(2): 128-134.
- XU Jianye, LYU Zhen, MAO Yongjing, et al. Determination of Six Acidic Drugs in Tailwater of Wastewater Treatment Plant by Large Volume Online-SPE Coupled with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, 37(2): 128-134.
- [17] 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 Chenchen, CHEN Yong, HOU Xiaoling, 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.