

在线固相萃取大体积进样-高效液相色谱-串联质谱 法测定水中23种全氟化合物

刘雅^{1,2}, 孙书晶^{1,2*}, 赵丽娟^{1,2}, 张雷^{1,2}

(1. 辽宁省生态环境监测中心, 辽宁 沈阳 110000; 2. 辽宁省环境监测技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 该研究采用在线固相萃取大体积进样技术结合高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS), 建立了同时测定地表水、地下水、海水、生活污水及工业废水中23种全氟化合物 (PFASs) 的新方法。水样加入甲醇和乙酸铵 (终浓度10%甲醇、2 mmol/L乙酸铵), 过滤后直接进样。经WAX柱在线富集后切换至C₁₈分析柱, 以乙腈-2 mmol/L乙酸铵为流动相梯度洗脱, 14 min内完成分离。采用串联质谱多反应监测 (MRM) 模式检测, 同位素内标法定量。23种目标PFASs在0.50~100 ng/L范围内线性关系良好, 相关系数 (r) 均大于0.998; 方法检出限 (MDL) 为0.05~0.42 ng/L。与离线固相萃取法相比, 该方法仅需上样体积5 mL即可检测23种PFASs, 前处理过程自动化程度高, 且具有样品消耗低、溶剂用量少、检测种类多、分析效率高、环境友好性强的绿色检验技术特点, 为不同类型水环境中典型PFASs及其新型替代品的日常监测提供了一种高效准确的分析手段。

关键词: 在线固相萃取; 大体积进样; 液相色谱-串联质谱; 全氟化合物; 水环境

中图分类号: O657.63; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-11

Determination of 23 Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Online Solid-Phase Extraction and Large-volume Injection

LIU Ya^{1,2}, SUN Shu-jing^{1,2*}, ZHAO Li-juan^{1,2}, ZHANG Lei^{1,2}

(1. Liaoning Provincial Ecological Environment Monitoring Center, Shenyang 110000, China; 2. Liaoning Provincial Key Laboratory of Environmental Monitoring Technology, Shenyang 110000, China)

Abstract: This study established a novel method for the simultaneous determination of 23 perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water, groundwater, seawater, domestic sewage, and industrial wastewater by combining online solid-phase extraction with large-volume injection technology and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). This green analytical technique has several advantageous features: low sample consumption, low solvent usage, broad detectable target spectrum, high analytical efficiency, and excellent environmental compatibility. Water samples were prepared for analysis by mixing them with methanol and ammonium acetate (final concentrations: 10% methanol and 2 mmol/L ammonium acetate), after which they were filtered and directly injected. Following online enrichment on a WAX column, the analytes were transferred to a C₁₈ analytical column and separated within 14 min by gradient elution using acetonitrile-2 mmol/L ammonium acetate as the mobile phase. The PFASs were detected by tandem mass spectrometry in multiple reaction monitoring (MRM) mode and were quantified using the isotope internal standard method. The 23 target PFASs exhibited good linearity in the range of 0.50–100 ng/L, with all correlation coefficients (r) exceeding 0.998, and detection limits ranging from 0.05 to 0.42 ng/L. The developed method was used to analyze 14 real water samples collected

收稿日期: 2026-06-16; 修回日期: 2026-08-10

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目 (U25A205801005287)

* 通讯作者: 孙书晶, 正高级工程师, 研究方向: 环境监测、水污染防治、危险废物污染防治、固废污染防治, E-mail: sun3105@sina.com

in Liaoning Province, including surface water, groundwater, seawater, and the effluent of a wastewater treatment plant. Eleven PFASs were detected, with PFBA, PFPeA, PFHxA, PFOA, PFBS, and PFOS being the predominant contaminants. Compared with conventional offline solid-phase extraction methods, this method requires small water samples (only 5 mL) and features a high degree of automation in terms of sample pretreatment. The new method provides a simple, rapid, and accurate analytical tool for routinely monitoring legacy and emerging PFASs in different types of water environments.

Key words: online solid-phase extraction; large-volume injection; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; per- and polyfluoroalkyl substances; water

全氟和多氟烷基物质 (PFASs) 是一类人工合成的有机化合物, 其分子结构中含有至少 1 个全氟化甲基 ($-\text{CF}_3$) 或亚甲基 ($-\text{CF}_2-$) 基团^[1]。由于碳-氟 (C-F) 键能极高, PFASs 具有优异的化学惰性、热稳定性及疏水疏油特性, 自 20 世纪中叶以来被广泛应用于金属电镀、纺织、皮革、消防泡沫、食品包装及不粘涂层等众多工业和消费品领域^[2-3]。然而, PFASs 的广泛生产和长期使用导致其在全球环境中普遍存在, 这类“永久性化学品”已成为一个紧迫的全球性环境问题^[4-5]。PFASs 的生产和使用导致其大量释放到环境中, 通过多种途径进入生态系统并逐渐累积。研究证实, PFASs 广泛存在于饮用水^[6]、室内空气和灰尘^[7]等环境介质及血液、尿液、母乳、指甲和头发等人体组织中^[8-9]。长期暴露于 PFASs 可能导致健康问题, 包括高胆固醇血症、溃疡性结肠炎、白细胞减少、睾丸癌和肾癌风险增加、生育能力下降以及甲状腺疾病等^[10]。鉴于 PFASs 对生态系统和人类健康的潜在威胁, 其生产与使用已受到国际社会的严格监管。全氟辛烷磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 及其相关化合物已被列入《斯德哥尔摩公约》附件 B 或附件 A 的限制清单^[11]。自 2000 年以来, 发达国家主要 PFASs 生产商逐步停止生产长链 PFOS 和 PFOA, 但生产任务已转移至包括中国在内的发展中国家, 使中国自 2004 年起成为全球最大的 PFOS 和 PFOA 生产国与供应商^[1]。此外, 随着长链 PFASs 的生产和使用受到严格限制, 短链 PFASs 如全氟丁酸 (PFBA)、全氟辛烷磺酸 (PFBS) 以及新型含氟替代品如 6:2 氯代多氟烷基醚磺酸 (6:2 Cl-PFESA)、全氟 (2-甲基-3-氧杂) 己酸铵 (GenX) 等逐渐被引入市场, 其环境行为和潜在风险同样引起了广泛关注^[4, 12]。由于 PFASs 具有水溶性且在环境中难以自然降解, 水环境已成为其重要的污染汇和传输途径^[3]。

建立快速、高效、准确的水中 PFASs 测定方法, 对于全面掌握其赋存状态、评估生态风险以及保障饮用水安全具有重要意义。目前, 水中 PFASs 的常用检测方法主要为液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS), 该技术因高灵敏度、低检出限和高选择性而成为痕量 PFASs 分析的首选方法^[13-14]。但水体中 PFASs 浓度通常较低, 且基质复杂, 因此在 LC-MS/MS 分析前必须进行样品富集和净化。传统的离线固相萃取 (SPE) 方法需要较大体积水样 (通常 ≥ 1 L), 操作步骤繁琐, 耗时长, 且对部分极性较强的短链 PFASs 回收率较低^[15]。为解决这一问题, 在线固相萃取技术应运而生。该技术通过将样品富集步骤集成到液相色谱系统中, 实现样品前处理的自动化, 显著减少了样品用量 (通常仅需 1~10 mL), 简化了操作流程, 并有效降低了交叉污染风险。然而, 单独使用在线 SPE 技术时, 最大进样体积通常受限于 SPE 柱容量和色谱系统设计, 一般在 2 mL 以内, 对于水中浓度极低 ($\mu\text{g/L}$ ~ ng/L 级别) 的 PFASs, 富集倍数仍显不足^[16]。大体积进样 (LVI) 技术通过配备大体积定量环或采用多次上样模式, 可显著提高进样量, 从而弥补在线 SPE 富集能力有限的缺陷。近年来, LVI 与 LC-MS/MS 联用技术已在环境痕量污染物检测中展现出巨大潜力^[14-15, 17-18]。现有在线方法研究通常聚焦于特定类别或数量有限的 PFASs, 目前针对水中多种类别、长短链并存 PFASs 的高效检测方法仍有待完善。此外, 现行国家标准、行业标准和地方标准中, 采用大体积直接进样方法分析全氟化合物的同样较少。

本研究旨在建立一种基于在线固相萃取大体积进样-高效液相色谱-串联质谱法, 同时测定地表水、地下水、生活污水及工业废水中 23 种全氟化合物 (13 种全氟羧酸类、7 种全氟磺酸类和 3 种新型替代品)。本方法的绿色技术特征主要体现在: 仅需上样体积 5 mL (较传统离线 SPE 减少 100~200 倍), 每个样品的有机溶剂消耗 < 20 mL, 前处理过程全部自动化, 既能显著降低资源消耗和大气污染排放, 同时具备超痕量灵敏度 (检出限 0.05~0.42 ng/L) 和多基质适用性, 并有效削减一次性枪头、玻璃萃

取柱、氮吹浓缩管等耗材使用量,减少了实验室固废和有机废液的产生量。研究结果可为我国水环境中各类PFASs的污染现状调查、生态风险评估以及相关监管提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

高效液相色谱-串联质谱仪(岛津, LCMS-8060RX),配有在线固相萃取系统; C_{18} 液相色谱柱(岛津, 100 mm×2.1 mm×3 μ m); 玻璃纤维有机相针式过滤器(天津津隆, 孔径0.22 μ m, 直径13 mm); KQ-500B超声波清洗器(中国昆山市超声仪器有限公司); Milli-Q超纯水机(美国Millipore公司); Allegra X-30R离心机(美国Becakmen Coulter公司); MS204S电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

1.2 化学品与试剂

23种全氟化合物标准溶液(质量浓度50 mg/L, 以甲醇为溶剂, 纯度≥98%, 购自上海安谱), 包含13种全氟羧酸类化合物(PFCAs): 全氟丁酸、全氟戊酸、全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一烷酸、全氟十二烷酸、全氟十三烷酸、全氟十四烷酸、全氟十六烷酸、全氟十八烷酸; 7种全氟磺酸类化合物(PFSAs): 全氟丁烷磺酸、全氟戊烷磺酸、全氟己烷磺酸、全氟庚烷磺酸、全氟辛烷磺酸、全氟壬烷磺酸、全氟癸烷磺酸; 3种新型含氟替代品: 4, 8-二氧杂-3-H-全氟壬酸、6: 2氯代多氟醚磺酸、8: 2氯代多氟醚磺酸。13种全氟化合物内标溶液(质量浓度2 mg/L, 以甲醇为溶剂, 化学纯度≥98%, 同位素纯度≥99%, 购自上海安谱), 包含: $^{13}C_4$ -PFBA、 $^{13}C_5$ -PFPeA、 $^{13}C_3$ -PFBS、 $^{13}C_2$ -PFHxA、 $^{13}C_4$ -PFHpA、 $^{13}C_4$ -PFOA、 $^{13}C_4$ -PFHxS、 $^{13}C_5$ -PFNA、 $^{13}C_2$ -PFDA、 $^{13}C_4$ -PFOS、 $^{13}C_2$ -PFUnDA、 $^{13}C_2$ -PFDoDA和 $^{13}C_2$ -PFTeDA。

甲醇、乙腈(色谱纯, 德国Merck); 纯净水(市售品牌纯净水); 超纯水、甲酸(色谱纯, 美国ThermoFisher); 乙酸铵(色谱纯, 上海安谱); 2 mmol/L乙酸铵溶液(取0.154 g乙酸铵溶于1 L纯水中)。

1.3 样品采集

2025年8月, 分别采集辽宁省内5个代表性点位的表层地表水、沈阳市某水源地3个点位的深层地下水、某污水处理厂生活污水出水(2个平行样)、沈阳某工业园污水处理厂工业废水出水(2个平行样)以及大连某近岸海域海水(2个平行样), 共14份水样。地表水、地下水、污水和海水样品分别按照《地表水环境监测技术规范》(HJ 91.2-2022)^[19]、《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)^[20]、《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)^[21]和《海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输》(GB 17378.3-2007)^[22]进行采集。样品应充满样品瓶, 采集后加盖密封, 于4℃以下冷藏、密封、避光保存。

1.4 前处理方法

准确量取4.0 mL水质样品(若水样含有悬浮物或不溶物, 需离心后取上清液)于5 mL无氟容量瓶中, 加入0.5 mL甲醇、0.1 mL 100 mmol/L乙酸铵水溶液, 并加入50 μ L 13种同位素内标混合使用液, 用超纯水定容至刻度, 混匀。此时上样溶剂中甲醇体积分数为10%, 乙酸铵浓度为2 mmol/L。上述溶液经0.22 μ m滤膜过滤后, 转移至5 mL进样瓶中, 备用。

1.5 仪器分析

1.5.1 在线固相萃取条件 在线固相萃取柱: Oasis WAX柱(2.1 mm×20 mm, 15 μ m)。上样溶剂: 含10%甲醇的2 mmol/L乙酸铵水溶液; 洗脱液: 含0.1%氨水的甲醇。洗脱体积为1.0 mL, 洗脱流速为0.3 mL/min。

1.5.2 液相色谱条件 色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μ m)或等效柱; 柱温: 40℃。流动相A为2 mmol/L乙酸铵水溶液, 流动相B为乙腈。梯度洗脱程序如下: 0~2.5 min, 15% B; 2.5~12.5 min, B相由15%线性升至98%; 12.5~14.0 min, 保持98% B; 14.0~14.1 min, B相由98%降至15%; 14.1~17.5 min, 保持15% B平衡色谱柱。总分析时间(含再平衡)为17.5 min, 23种全氟化合物及13种同位素内标在14 min内完成分离。

1.5.3 质谱条件 离子源：电喷雾离子源 (ESI)，负离子模式；雾化气流速：4.0 L/min；加热气流速：10 L/min；干燥气流速：10 L/min；接口温度：300 °C；脱溶剂管 (DL) 温度：150 °C；加热块温度：400 °C。扫描模式：多反应监测 (MRM)。23 种全氟化合物的 MRM 参数见表 1。

表 1 23 种全氟化合物的 MRM 参数
Table 1 MRM parameters for the 23 PFASs

Compound	Abbreviation	Retention time/min	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Q1 Pre-rod/V	Collision energy/eV	Q3 Pre-rod/V	Internal standard
全氟丁酸	PFBA	5.883	213	169	25	8	9	¹³ C ₄ -PFBA
全氟戊酸	PFPeA	6.848	263	219	29	7/43	16	¹³ C ₅ -PFPeA
全氟己酸	PFHxA	7.589	313	269	15	8/19	27	¹³ C ₆ -PFHxA
全氟庚酸	PFHpA	8.225	363	319	18	11/16	14/28	¹³ C ₇ -PFHpA
全氟辛酸	PFOA	8.779	413	369	5/7	10/18	17	¹³ C ₈ -PFOA
全氟壬酸	PFNA	9.316	463	419	17/16	10/18	29/23	¹³ C ₉ -PFNA
全氟癸酸	PFDA	9.814	513	469	9/11	11/9	23/24	¹³ C ₁₀ -PFDA
全氟十一烷酸	PFUnDA	10.291	563	519	21/27	10/19	29/17	¹³ C ₁₁ -PFUnDA
全氟十二烷酸	PFDoDA	10.757	613	569	30/32	11/18	20/12	¹³ C ₁₂ -PFDoDA
全氟十三烷酸	PFTeDA	11.203	663	619	34	12/19	22/12	¹³ C ₁₃ -PFTeDA
全氟十四烷酸	PFTeDA	11.628	713	669	20/38	14/20	38/15	¹³ C ₁₄ -PFTeDA
全氟十六烷酸	PFHxDA	12.396	813	769	15/5	16/26	21/50	¹³ C ₁₆ -PFHxDA
全氟十八烷酸	PFODA	13.032	913	869	5/21	17/30	47/27	¹³ C ₁₈ -PFODA
全氟丁烷磺酸	PFBS	7.752	299	80	15	37/27	12/15	¹³ C ₄ -PFBS
全氟戊烷磺酸	PFPeS	8.337	349	80	15	37/27	12/15	¹³ C ₅ -PFBS
全氟己烷磺酸	PFHxS	9.007	399	80	7/15	43/36	31/19	¹³ C ₆ -PFHxS
全氟庚烷磺酸	PFHpS	9.502	449	80	13/23	55/38	28/19	¹³ C ₇ -PFHxS
全氟辛烷磺酸	PFOS	10.053	499	80	9/17	50/38	31	¹³ C ₈ -PFOS
全氟壬烷磺酸	PFNS	10.327	549	80	28/30	53/46	15/17	¹³ C ₉ -PFOS
全氟癸烷磺酸	PFDS	10.997	599	80	30/32	55/49	15/17	¹³ C ₁₀ -PFDA
4, 8-二氧杂-3-H-全氟壬酸	ADONA	8.396	377	251	19	11/29	17/18	¹³ C ₉ -PFHpA
6: 2 氯代多氟醚磺酸	6: 2 Cl-PFAES	10.304	531	351	28/26	25/26	22/17	¹³ C ₆ -PFPeA
8: 2 氯代多氟醚磺酸	8: 2 Cl-PFAES	11.311	631	451	32/34	28	22/16	¹³ C ₈ -PFHxA

1.6 方法学验证

在最优条件下，依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)^[23] 和《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》(GB/T 27417-2017)^[24] 的要求，对所建方法进行验证，考察指标包括线性范围、方法检出限 (MDL)、方法定量下限 (LOQ)、精密度及准确度。

2 结果与讨论

2.1 方法优化

2.1.1 在线固相萃取柱的选择 在线固相萃取 (SPE) 柱是影响目标化合物富集效率和回收率的核心部件。本研究比较了 Oasis HLB、Oasis WAX 和 Sep-Pak C₁₈ 3 种常见 SPE 柱对 23 种全氟化合物的回收率。分别取 4 mL 超纯水 (加标浓度为 20 ng/L)，按“1.4”进行样品前处理后，通过 3 种 SPE 柱进行在线富集，液相色谱-串联质谱检测，每种柱子重复 3 次，计算各化合物的绝对回收率。结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出，Oasis WAX 柱对所有 23 种目标化合物的回收率均在 88%~99% 之间，平均回收率达 94.7%，明显优于 HLB 柱 (平均 82.3%) 和 C₁₈ 柱 (平均 71.2%)。特别是对于短链全氟羧酸和全氟磺酸类，WAX 柱表现出突出的保留能力。Oasis WAX 柱是一种混合模式的弱阴离子交换 (WAX) 吸附剂，其保留机制涵盖静电/阴离子交换作用与反相/疏水相互作用。具体而言，WAX 的弱碱性官能团在近中性条件下带正电荷，可通过静电吸引牢固保留在水溶液中以阴离子形式存在的 PFASs；同时，吸附剂的疏水骨架对长链 PFASs 亦能提供有效的反相保留^[25-26]。这种混合模式的双重机制协同作用，显著增强了对易穿透的短链极性 PFASs 的吸附容量。因此，本研究选择 Oasis WAX 柱作为在线固相萃取柱。

2.1.2 上样溶剂条件的优化 用超纯水配制质量浓度为 20 ng/L 的 23 种全氟化合物标准溶液，分别加

入不同体积甲醇使其终浓度含 0%、5%、10%、20%、30%，其余体积为含 2 mmol/L 乙酸铵的水溶液（保持总上样体积 4 mL）。上机分析后计算各化合物的回收率，结果如图 2A 所示，甲醇比例对短链全氟羧酸（C4~C7）和全氟磺酸类化合物的保留影响最为显著，而长链化合物（C11~C18）的回收率受甲醇比例影响较小。当甲醇比例 $\leq 10\%$ 时，所有 23 种化合物的回收率均 $\geq 85\%$ ；当甲醇比例升至 20% 时，短链 PFBA 和 PFBS 的回收率分别降至 72% 和 68%，出现明显的“穿透”现象；当甲醇比例达 30% 时，PFBA 的回收率仅为 48%。这是因为甲醇作为强洗脱溶剂，高比例时会削弱目标物与 WAX 柱之间的疏水作用和阴离子交换作用，导致目标物在上样阶段即从 SPE 柱上被洗脱下来，无法被有效富集^[17]。另一方面，完全不含甲醇（0%）虽能获得最高回收率，但实际水样中可能存在的疏水性干扰物易在 SPE 柱上发生不可逆吸附，且纯水相上样可能导致部分长链 PFASs 在器壁上吸附损失^[27]。综合考虑，选择 10% 甲醇作为上样溶剂的有机相比比例，既可保证所有目标物的高回收率（ $>89\%$ ），又能减少器壁吸附和干扰物共萃取。

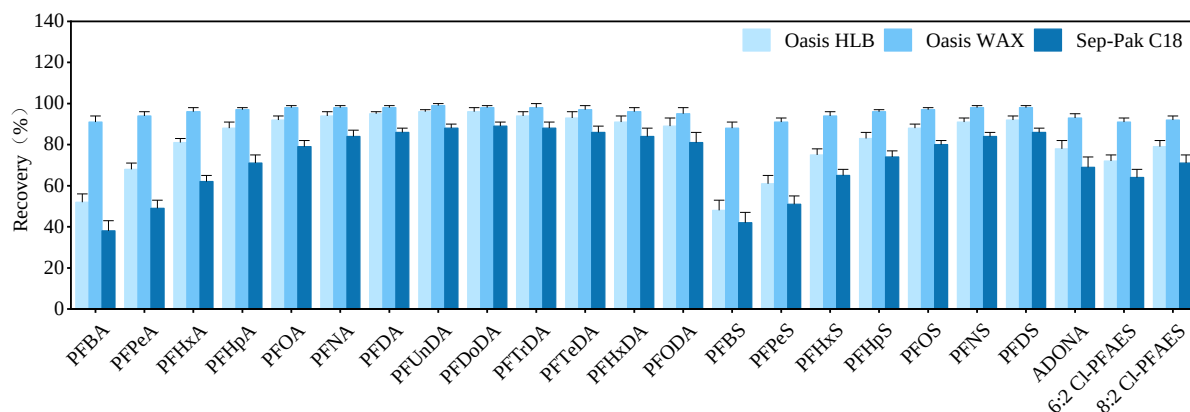


图 1 不同固相萃取柱条件下 23 种全氟化合物的回收率对比

Fig. 1 Comparison of recoveries of the 23 PFASs using columns with different solid-phase extractants

固定上样溶剂含 10% 甲醇，分别以纯水、0.1% 甲酸水溶液（ $\text{pH} \approx 2.5$ ）和 2 mmol/L 乙酸铵水溶液（ $\text{pH} \approx 6.8$ ）作为水相部分，考察对 23 种全氟化合物回收率的影响。结果如图 2B 所示，2 mmol/L 乙酸铵条件下所有化合物的回收率最高（平均 93.5%），纯水次之（平均 88.2%），0.1% 甲酸最差（平均 73.2%）。甲酸导致回收率明显下降的原因在于：WAX 柱的弱阴离子交换官能团在酸性条件下被质子化，失去正电荷，从而无法与电离的全氟羧酸/磺酸阴离子发生静电吸引；同时，低 pH 可能对 PFASs 的离子化程度产生微弱影响。而 2 mmol/L 乙酸铵提供了温和的缓冲环境，既保证了 WAX 柱的离子交换能力，又维持了 PFASs 的完全离子化状态，且乙酸铵作为挥发性盐适合后续质谱检测。因此，本研究选择含 10% 甲醇的 2 mmol/L 乙酸铵水溶液作为上样溶剂。

2.1.3 上样体积的优化 本研究考察了上样体积（1、2、5、10、15、20 mL）对加标 20 ng/L 的 23 种 PFASs 回收率及信噪比（ S/N ）的影响。结果显示，当上样体积 ≤ 5 mL 时，所有化合物的回收率均 $\geq 89\%$ （其中 PFBS 最低，为 $89\% \pm 5\%$ ），满足定量分析要求。当上样体积增至 10 mL 时，短链全氟羧酸（PFBA、PFPeA）和短链全氟磺酸（PFBS、PFPeS）的回收率开始下降，分别降至 78% 和 72%，出现明显的“穿透”现象；而中长链化合物（ $C \geq 8$ ）仍保持 $\geq 89\%$ 的回收率。进一步增加上样体积至 15 mL 和 20 mL 后，短链 PFASs 的回收率急剧下降（PFBA 降至 58% 和 42%，PFBS 降至 52% 和 36%），表明 SPE 柱对短链 PFASs 的保留容量已达到极限。长链 PFASs（如 PFODA、PFDS）由于疏水性强，在 WAX 柱上保留更牢固，可耐受更大的上样体积（20 mL 时回收率仍高于 76%）。这一现象归因于 WAX 柱的混合模式保留机制：短链 PFASs 主要依赖阴离子交换作用保留，大体积上样时易被竞争性洗脱；而长链 PFASs 同时具有强疏水作用和阴离子交换作用，双重机制使其更耐受大体积上样。

上样体积对 S/N 的影响结果显示，在固定加标浓度（20 ng/L）下，当上样体积从 1 mL 增至 5 mL 时，所有目标化合物的 S/N 均显著提升。以 PFBA 为例， S/N 从 18 ± 3 提升至 82 ± 6 ，增益约 4.6 倍；PFOA 从 35 ± 4 提升至 168 ± 12 ，增益约 4.8 倍；PFOS 从 40 ± 5 提升至 192 ± 14 ，增益约 4.8 倍。这表明 5 mL 大体积进样使灵敏度提高了约 5 倍，充分体现了大体积进样技术对痕量 PFASs 检测的显著优势。当

上样体积增至 10 mL 时, 中长链 PFASs 的 S/N 继续提升 (如 PFOA 从 168 增至 295), 但短链 PFASs (PFBA、PFBS) 因回收率下降导致 S/N 增益明显趋缓 (PFBS 从 88 增至 108, 仅增益 1.2 倍)。继续增大体积至 15~20 mL, 短链 PFASs 的 S/N 开始下降 (PFBA 从 112 降至 85), 出现灵敏度损失; 长链 PFASs 的 S/N 虽继续缓慢上升, 但边际增益显著减小。综合考虑回收率、信噪比、灵敏度提升及样品消耗量, 本研究选择 5 mL 为最佳上样体积。本研究的 5 mL 上样体积与吴斌等^[27]一致, 优于赵陈晨等^[28]的 800 μL 。和莹等^[14]采用双 SPE 柱串联实现了 10 mL 上样体积, 但其系统复杂度和成本更高。本方法在单 SPE 柱条件下实现了 5 mL 大体积进样, 23 种 PFASs 均获得满意回收率和灵敏度。

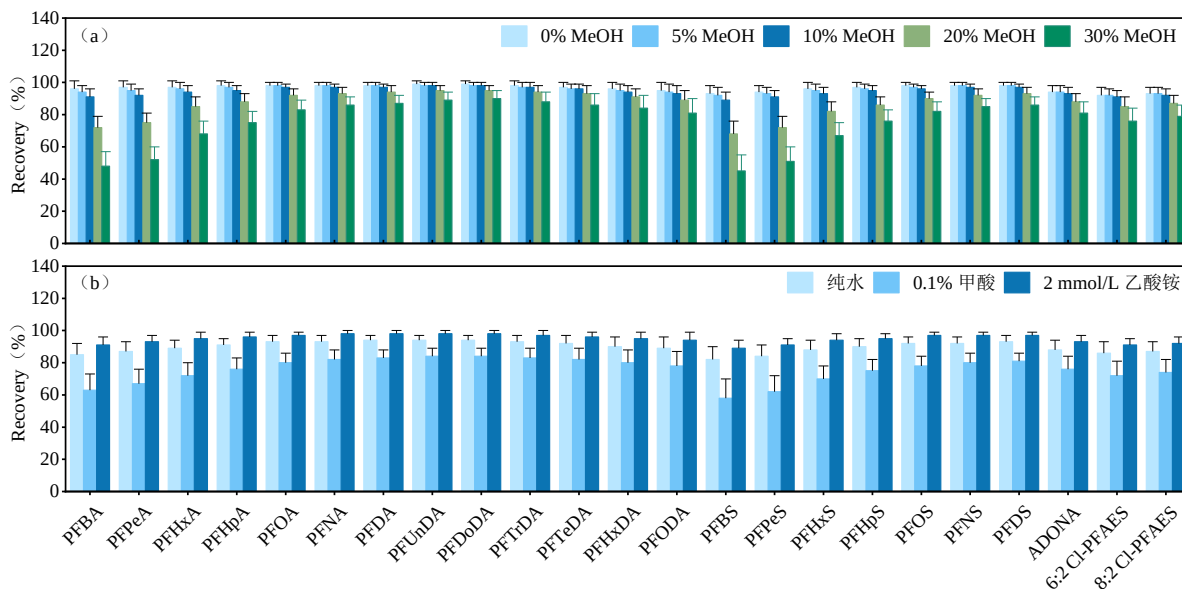


图2 不同上样溶剂条件下 23 种全氟化合物的回收率对比

Fig. 2 Comparison of the recoveries of the 23 PFASs after sample extraction under different solvent conditions

A: different organic phases; B: different aqueous phases

2.1.4 洗脱及色谱分离条件的优化 在固定上样体积 5 mL、SPE 柱为 Oasis WAX 的条件下, 对洗脱液组成、洗脱体积及洗脱流速进行了优化。首先考察了纯甲醇、纯乙腈、甲醇/水 (90: 10, 体积比)、含 0.1% 氨水的甲醇及含 0.1% 甲酸的甲醇 5 种洗脱液对 23 种 PFASs 回收率的影响 (加标浓度 20 ng/L, 洗脱体积 1 mL, 流速 0.3 mL/min)。结果表明, 含 0.1% 氨水的甲醇对 23 种 PFASs 的洗脱效率最高, 回收率在 94%~99% 之间, 显著优于其他洗脱液。纯甲醇洗脱时的回收率为 82%~91%, 纯乙腈为 80%~88%, 甲醇/水 (90: 10) 为 75%~84%, 而含 0.1% 甲酸的甲醇回收率最低, 仅为 58%~70%。含 0.1% 氨水的甲醇之所以洗脱效果最佳, 是因为其提供了碱性环境 ($\text{pH} \approx 10$), 使 WAX 柱的弱阴离子交换官能团去质子化, 失去对 PFASs 阴离子的静电吸引, 同时甲醇具有较强的反相洗脱能力, 双重作用实现了高效洗脱。纯甲醇和纯乙腈虽能洗脱大部分 PFASs, 但对短链全氟羧酸及全氟磺酸类化合物洗脱不彻底, 其回收率明显低于中长链化合物; 甲醇/水混合液因有机相比例不足, 洗脱能力最弱; 含甲酸的甲醇因酸性环境增强了 PFASs 与 WAX 柱的离子交换作用, 反而导致洗脱困难。因此, 选择含 0.1% 氨水的甲醇作为洗脱液。进一步以该洗脱液优化洗脱体积, 考察了洗脱体积 (0.5、1.0、1.5、2.0 mL) 的影响。实验发现, 当洗脱体积为 1.0 mL 时, 23 种 PFASs 的回收率均达 93% 以上; 继续增至 1.5 mL 或 2.0 mL, 回收率无明显提升 (增益均小于 2%), 但会延长洗脱时间并增加稀释效应, 故选择 1.0 mL 为最佳洗脱体积。最后考察了洗脱流速 (0.2、0.3、0.4、0.5 mL/min) 对回收率及色谱峰形的影响。结果显示, 流速为 0.3 mL/min 时, 所有目标物在 1 min 内被完全洗脱, 且色谱峰宽最小、峰形最佳; 流速过低 (0.2 mL/min) 导致洗脱时间延长和峰宽展宽, 流速过高 (≥ 0.4 mL/min) 则可能造成洗脱不完全, 短链 PFASs 的回收率下降 2%~5%。据此确定 0.3 mL/min 为最佳洗脱流速。

在固定上样及洗脱条件的基础上, 进一步优化了色谱分离条件。流动相优化时, 比较了甲醇和乙腈作为有机相的效果, 发现乙腈对短链全氟化合物 ($\text{C}_4\sim\text{C}_7$) 的洗脱能力更强、色谱峰更尖锐, 而甲醇对长链全氟化合物 ($\text{C}_{11}\sim\text{C}_{18}$) 的选择性略优, 综合考虑后选择乙腈作为有机相, 以缩短分析时间

并保证质谱兼容性。水相添加剂方面,考察了不同浓度乙酸铵对峰形和信噪比的影响,结果表明加入乙酸铵可显著改善峰形、提高信噪比,以 2 mmol/L 乙酸铵水溶液的效果最佳,继续增加浓度反而可能引起离子抑制,因此确定流动相 A 为 2 mmol/L 乙酸铵水溶液, B 为乙腈。梯度洗脱程序经优化后,可在 13 min 内实现全部 23 种目标物的良好分离,总分析时间(含再平衡)为 17.5 min。在上述优化色谱条件下,各目标物均获得尖锐对称的峰形及满意的信噪比,典型色谱图如图 3 所示。

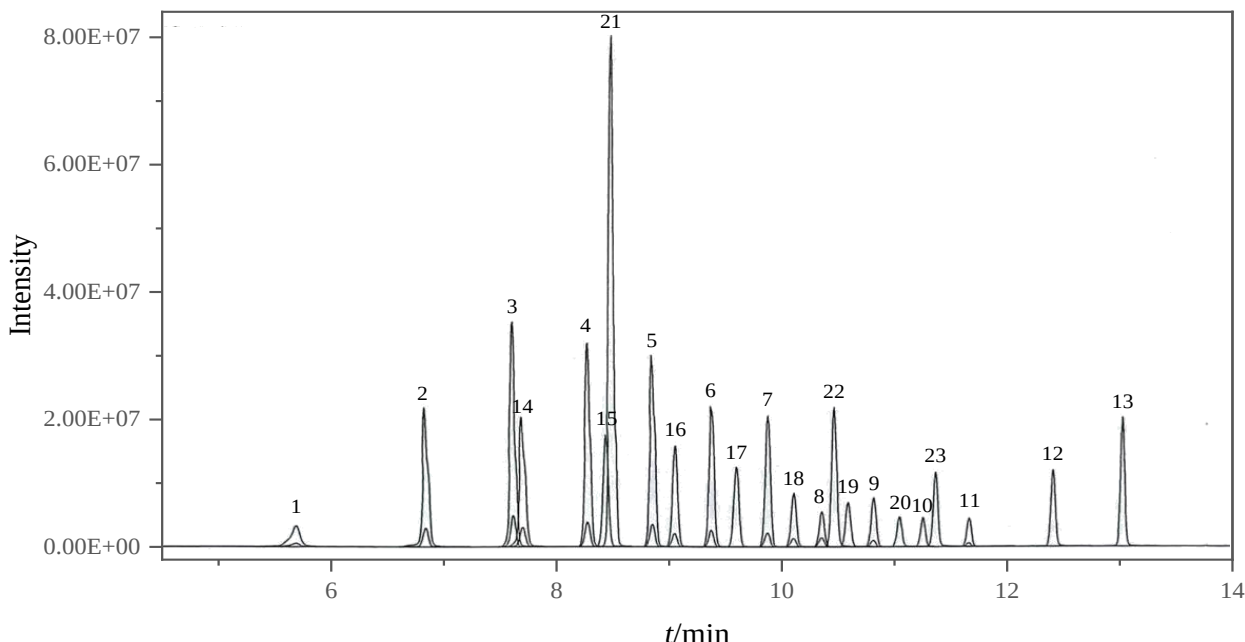


图3 23种全氟化合物混合标准溶液的MRM色谱图

Fig. 3 MRM chromatograms of a standard solution comprising a mixture of 23 PFASs.

1, PFBA; 2, PFPeA; 3, PFHxA; 4, PFHpA; 5, PFOA; 6, PFNA; 7, PFDA; 8, PFUnDA; 9, PFDoDA; 10, PFTrDA; 11, PFTeDA; 12, PFHxDA; 13, PFODA; 14, PFBS; 15, PFPeS; 16, PFHxS; 17, PFHpS; 18, PFOS; 19, PFNS; 20, PFDS; 21, ADONA; 22, 6: 2 Cl-PFAES; 23, 8: 2 Cl-PFAES

2.2 方法评价

2.2.1 线性方程与检出限 配制质量浓度分别为 0.50、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100 ng/L 的 23 种 PFASs 混合标准溶液系列,加入 50 μ L 提取内标标准使用液(13 种同位素内标,质量浓度均为 10 ng/L),用 10% 甲醇水溶液定容至 5 mL。在优化条件下进样分析,以各目标物与对应内标的峰面积比为纵坐标,质量浓度比为横坐标,绘制校准曲线。对加标浓度约为估计方法检出限 3~5 倍的空白加标样品(加标浓度为 2.0 ng/L)进行 7 次平行测定,按公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算方法检出限($n=7$ 时, $t=3.143$),以 4 倍方法检出限作为定量下限(LOQ)。

由表 2 可知,23 种 PFASs 在 0.50~100 ng/L 范围内线性良好,相关系数(r)均大于 0.998,其中 PFBA、PFPeA、PFHxA 等 20 种化合物的 r 在 0.9990~0.9996 之间,PFUnDA、PFTrDA、PFTeDA、PFHxDA、PFHpS 等化合物的 r 为 0.9980~0.9989。MDL 为 0.05~0.42 ng/L,其中短链全氟羧酸(PFBA、PFPeA、PFHxA)和氯代多氟醚磺酸(8: 2 Cl-PFAES)的 MDL 低至 0.05~0.07 ng/L,PFUnDA 的 MDL 最高(0.42 ng/L); LOQ 为 0.20~1.68 ng/L。

2.2.2 精密度和准确度 考虑到不同水体本底浓度和基质复杂程度的差异,本研究对纯水、地表水、地下水设置 2.0、10.0、50.0 ng/L 3 个加标水平,对海水、生活污水、工业废水等潜在高本底或复杂基质水体设置 5.0、20.0、100 ng/L 3 个加标水平。每个加标水平平行测定 6 次,计算加标回收率和相对标准偏差(RSD)。结果显示,纯水中 23 种全氟化合物在 2.0、10.0、50.0 ng/L 加标水平下的回收率为 82%~99%,RSD 为 1.0%~11.0%,表明方法在清洁水基质中具有良好的精密度和正确度。表 3 显示,地表水和地下水在 3 个加标水平下的回收率为 82%~114%,RSD 为 2.5%~12%;海水中回收率为 79%~118%,RSD 为 3.0%~14%,其中 PFPeS 在低浓度时的回收率偏高(124%);生活污水中回收率为 80%~115%,RSD 为 3.5%~14%;工业废水中回收率为 78%~112%,RSD 为 3.8%~15%。以上数据表明,本

方法在不同基质、不同浓度水平下均具有良好的准确度和精密度。

表2 23种全氟化合物的线性范围、回归方程、相关系数和方法检出限

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, and method detection limits for the 23 PFASs

Compound	Linear range/ (ng·L ⁻¹)	Regression equation	Correlation coefficient (r)	MDL/ (ng·L ⁻¹)	LOQ/ (ng·L ⁻¹)
PFBA	0.50~100	y=0.0234x+0.0012	0.9992	0.12	0.48
PFPeA	0.50~100	y=0.0311x-0.0008	0.9995	0.05	0.20
PFHxA	0.50~100	y=0.0287x+0.0005	0.9993	0.05	0.20
PFHpA	0.50~100	y=0.0263x-0.0010	0.9991	0.09	0.36
PFOA	0.50~100	y=0.0355x+0.0003	0.9994	0.06	0.24
PFNA	0.50~100	y=0.0299x+0.0007	0.9992	0.10	0.40
PFDA	0.50~100	y=0.0271x-0.0005	0.9993	0.10	0.40
PFUnDA	0.50~100	y=0.0243x-0.0013	0.9986	0.42	1.68
PFDODA	0.50~100	y=0.0258x-0.0009	0.9991	0.11	0.44
PFTTrDA	0.50~100	y=0.0231x-0.0017	0.9989	0.24	0.96
PFTeDA	0.50~100	y=0.0219x+0.0011	0.9987	0.11	0.44
PFHxDA	0.50~100	y=0.0193x-0.0015	0.9984	0.11	0.44
PFODA	0.50~100	y=0.0158x-0.0020	0.9980	0.08	0.32
PFBS	0.50~100	y=0.0156x+0.0021	0.9989	0.10	0.40
PFPeS	0.50~100	y=0.0198x+0.0015	0.9990	0.08	0.32
PFHxS	0.50~100	y=0.0223x-0.0011	0.9988	0.10	0.40
PFHpS	0.50~100	y=0.0184x+0.0018	0.9987	0.12	0.48
PFOS	0.50~100	y=0.0206x+0.0010	0.9990	0.10	0.40
PFNS	0.50~100	y=0.0177x+0.0022	0.9985	0.12	0.48
PFDS	0.50~100	y=0.0162x+0.0014	0.9988	0.11	0.44
ADONA	0.50~100	y=0.0412x-0.0020	0.9996	0.07	0.28
6: 2 Cl-PFAES	0.50~100	y=0.0325x+0.0004	0.9995	0.13	0.52
8: 2 Cl-PFAES	0.50~100	y=0.0304x-0.0002	0.9993	0.07	0.28

表3 实际水样中23种全氟化合物在3个加标水平下的精密度和加标回收率

Table 3 Precision and spiked recoveries from water samples spiked with three levels of the 23 PFASs

Matrix type	Added/ (ng·L ⁻¹)	RSD/%	Recovery/%
地表水	2.0	4.0~12	82~114
	10.0	3.2~10	86~112
	50.0	2.5~8.5	89~109
地下水	2.0	4.2~12	82~115
	10.0	3.5~10	85~111
	50.0	2.8~8.0	88~108
海水	5.0	5.0~14	79~118
	20.0	3.8~11	84~115
	100	3.0~9.5	88~112
生活污水	5.0	5.5~14	80~115
	20.0	4.2~12	84~112
	100	3.5~10	88~110
工业废水	5.0	6.0~15	78~112
	20.0	4.5~13	82~110
	100	3.8~11	86~108

2.2.3 基质效应 为考察不同类型水体基质对23种PFASs测定的影响，本研究分别从海水盐度、生活污水有机质和工业废水pH值三方面进行了实验。海水中高浓度的主量阴阳离子（Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻等）可能影响电喷雾电离效率并改变PFASs的定量响应^[29]。根据《2025年中国海洋生态预警监测公报》，2025年夏季，我国近岸海域表层海水盐度范围为0.16~34.58，平均值为27.17。本研究采用中国系列标准海水（GBW（E）130012），用超纯水稀释配制盐度分别为0‰、10‰、20‰、30‰、35‰的基质溶液，向各盐度基质中加入23种PFASs混合标准溶液（加标浓度20 ng/L）和13种同位素内标（浓度10 ng/L），每个盐度水平配制3个平行样，考察不同海水盐度对各目标物回收率的影响。结果显示，随着盐度升高，短链PFASs（C4~C7）的回收率逐渐升高。PFBA从100%±3%升至121%±6%，PFPeA从100%±2%升至126%±5%，PFBS从100%±3%升至124%±5%；中长链PFASs（C≥8）的回收率受盐度影响较小，维持在82%~112%之间。该现象与文献报道的盐诱导短链PFAS信号增强

一致^[29]，可能因高盐度改变了电喷雾液滴的表面张力和蒸发速率，提高了离子化效率，且短链 PFASs 因碳氟链较短、极性较强，对盐度变化更为敏感。在常规海水盐度范围（25‰~35‰）内，所有目标物的回收率均在 79%~118% 之间，RSD 为 0.50%~8.2%，表明本方法对盐度变化具有良好的耐受性。

生活污水中溶解性有机质、腐殖酸等共存物质可能造成离子抑制或增强^[30]。本研究采用稀释后直接进样的方式^[28]，以实际生活污水为基质（总有机碳（TOC）为 18.5 mg/L）逐级稀释设置 5 个有机质水平（TOC≈0、1.9、3.7、9.3、18.5 mg/L）。结果表明，随有机质含量升高，23 种 PFASs 的回收率整体下降。在污水原液中，磺酸类化合物（PFBS、PFHxS、PFOS）降幅最大（77%~79%），羧酸类化合物中 PFBA 降至 83%±6%、PFOA 降至 79%±5%、PFDA 降至 79%±5%。可能与磺酸类化合物与有机质中带正电荷的位点存在更强的静电相互作用有关^[31]。新型替代品 ADONA、6:2 Cl-PFAES 和 8:2 Cl-PFAES 的回收率为 79%~80%。经内标校正后，各有机质水平下目标物的回收率为 73%~99%，RSD 为 0.80%~9.6%，满足定量分析要求。

工业废水中 pH 波动可能影响 WAX 柱对 PFASs 的离子交换保留。WAX 吸附剂的三级胺基在酸性条件下质子化带正电荷，可通过静电吸引保留以阴离子形式存在的 PFASs，pH>8 时吸附剂趋于电中性，静电作用减弱。已有研究表明，样品 pH 是 WAX 固相萃取过程中影响 PFAS 回收率的关键参数之一^[32]。本研究将同一工业废水基质调至 pH=3.0、5.0、7.0、9.0 进行加标回收实验。结果表明，pH 在 5~7 范围内，所有目标物的回收率最佳（82%~112%）。pH 为 3 时，短链 PFASs（PFBA、PFPeA、PFBS）回收率降幅最大（66%~70%）；中长链 PFASs 受疏水相互作用补偿，降幅较小（PFDA 为 87%±5%，PFOS 为 81%±5%）。pH 为 9 时部分中长链 PFASs 回收率略有下降（约 94%~96%），但整体影响不显著。在常规工业废水 pH 范围（6~9）内，各目标物的回收率为 86%~101%，RSD 为 0.70%~9.1%，满足定量分析要求。

2.3 实际样品分析

采用本方法对“1.3”中采集的 14 份实际水样进行测定，结果见表 4。不同水样中 23 种 PFASs 的检出情况差异明显。地表水中 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA、PFBS 和 PFOS 的检出率均为 100%，检出浓度分别为 2.8~15.6 ng/L、1.5~8.2 ng/L、0.8~4.5 ng/L、1.2~5.6 ng/L、1.5~8.9 ng/L 和 0.5~3.2 ng/L，ΣPFASs 浓度为 9.2~45.2 ng/L。该结果处于长江、太湖、珠江等典型流域地表水中 PFASs 浓度的报道范围内^[12]，且短链全氟羧酸（PFPeA、PFHxA）占比较高，与上述流域的组成特征相似。地下水中 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFBS 的检出率均为 100%，浓度略低于地表水，ΣPFASs 浓度为 4.3~28.2 ng/L，该范围与我国地下水中 PFAS 浓度的典型报道值相当^[33]。海水中主要检出 PFBA、PFOA、PFOS 和 PFHxS，检测浓度分别为 2.1~3.2 ng/L、1.8~2.8 ng/L、0.9~1.5 ng/L 和未检出~0.8 ng/L，ΣPFASs 浓度为 7.8~12.5 ng/L，与我国近岸海域海水中的 PFAS 浓度水平接近^[34]。生活污水出水中 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA、PFBS 和 PFOS 的检测浓度分别为 12.5~28.3 ng/L、8.2~15.6 ng/L、5.6~12.3 ng/L、6.8~14.5 ng/L、10.2~22.5 ng/L 和 4.5~10.8 ng/L，ΣPFAS 浓度为 62.5~128.6 ng/L，该范围与市政污水处理厂出水中 PFAS 的检出水平吻合^[3]。工业废水出水中 PFAS 浓度在各类水样中最高，PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA、PFBS 和 PFOS 的检出率均为 100%，检出浓度分别为 35.6~52.3 ng/L、22.5~38.6 ng/L、15.8~28.5 ng/L、18.6~32.4 ng/L、28.5~42.6 ng/L 和 12.5~22.8 ng/L。氯代多氟醚基磺酸（6:2 Cl-PFAES 和 8:2 Cl-PFAES）在工业废水中的检出率较高（分别为 100% 和 75%），检出浓度分别为 3.2~6.5 ng/L 和 2.1~4.8 ng/L，而在其他水样中检出较少。工业废水出水中 ΣPFAS 浓度为 156~235 ng/L，与我国典型工业园区污水处理厂出水中 PFAS 的检出浓度区间一致^[35]。上述结果表明，本方法能够有效测定地表水、地下水、海水、生活污水及工业废水中 23 种 PFAS 的痕量浓度，具有良好的适用性和可靠性。

ND: not detected

2.4 本方法的绿色价值分析

本方法在满足痕量 PFASs 定量分析要求的同时，在样品消耗、溶剂用量、自动化程度、检测通量及多基质适用性等方面体现了较强的绿色技术特征。

第一，样品消耗少。本方法上样体积仅为 5 mL，而传统离线 SPE 方法通常需要 250 mL~1 L 水

样^[13, 26], 样品用量减少 100~200 倍。单个样品总有机溶剂消耗(含上样溶剂、洗脱液及流动相)小于 20 mL, 传统离线 SPE 方法通常大于 200 mL^[13, 26], 溶剂用量降低 1~2 个数量级。与文献报道的在线 SPE 方法相比, 本方法在样品消耗(1~10 mL^[14, 26-28, 33, 35])和溶剂用量(10~50 mL/样^[14, 26-28, 33])方面同样具有优势。

表4 实际水样中 23 种全氟化合物的测定结果 (ng/L)

Table 4 Results of the analysis of the 23 PFASs in actual water samples (ng/L)

Compound	Surface water (n=5)	Groundwater (n=3)	Domestic sewage (n=2)	Industrial wastewater (n=2)	Seawater (n=2)
PFBA	2.8~15.6	1.2~8.5	12.5~28.3	35.6~52.3	2.1~3.2
PFPeA	1.5~8.2	0.9~5.1	8.2~15.6	22.5~38.6	0.8~1.5
PFHxA	0.8~4.5	0.5~2.8	5.6~12.3	15.8~28.5	0.5~1.2
PFHpA	ND~1.2	ND~0.8	2.1~5.6	6.5~12.3	ND~0.5
PFOA	1.2~5.6	0.6~3.2	6.8~14.5	18.6~32.4	1.8~2.8
PFNA	ND~2.1	ND~1.5	2.5~6.2	8.5~15.2	ND~0.6
PFDA	ND~1.5	ND~1.0	1.2~3.8	4.5~9.8	ND
PFUnDA	ND~0.6	ND	ND~1.5	2.1~5.2	ND
PFDoDA	ND	ND	ND	1.2~3.2	ND
PFTeDA	ND	ND	ND	ND~1.5	ND
PFTeDA	ND	ND	ND	ND	ND
PFHxDA	ND	ND	ND	ND	ND
PFODA	ND	ND	ND	ND	ND
PFBS	1.5~8.9	0.8~4.2	10.2~22.5	28.5~42.6	1.2~2.5
PFPeS	ND~1.2	ND	1.5~3.5	4.5~8.5	ND
PFHxS	ND~2.5	ND~1.2	3.5~8.2	8.5~15.6	ND~0.8
PFHpS	ND	ND	ND~1.2	1.8~4.5	ND
PFOS	0.5~3.2	0.3~1.8	4.5~10.8	12.5~22.8	0.9~1.5
PFNS	ND	ND	ND	1.2~3.5	ND
PFDS	ND	ND	ND	ND	ND
ADONA	ND	ND	ND~1.5	1.5~3.8	ND
6: 2 Cl-PFAES	ND	ND	1.2~2.8	3.2~6.5	ND
8: 2 Cl-PFAES	ND	ND	ND~1.5	2.1~4.8	ND
ΣPFASs	9.2~45.2	4.3~28.2	62.5~128.6	156~235	7.8~12.5

第二, 污染排放少。本方法通过在线 SPE 实现前处理全自动化, 样品富集、洗脱和色谱分离在封闭系统中连续完成, 避免了人工操作中溶剂的挥发暴露。同时, 无需使用离线 SPE 所需的一次性枪头、玻璃萃取柱、氮吹浓缩管等耗材^[13, 26], 减少了实验室固废和有机废液的产生。

第三, 分析效率高。单个样品总分析时间(含再平衡)为 17.5 min, 较传统离线 SPE 方法(通常数小时^[13, 26])显著缩短; 前处理过程全自动完成, 无需人工值守。虽然在线 SPE 系统初始购置成本较高, 但由于样品用量、溶剂和耗材消耗显著低于离线 SPE, 长期运行的单样品综合成本更低, 适合大批量样品的日常监测。

第四, 检测种类多。本方法可同时测定 23 种 PFASs(含 3 种新型替代品), 方法检出限为 0.05~0.42 ng/L。与文献报道的在线 SPE 方法相比, 本方法在检测数量(10~22 种^[14, 26-28, 33, 35])和灵敏度(0.02~0.5 ng/L^[14, 26-28, 33, 35-37])方面较优。且本方法已成功应用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水 5 种不同类型水样, 为多基质水环境中 PFASs 的污染水平比较与生态风险评估提供了统一的技术工具。

3 结 论

本研究建立了在线固相萃取大体积进样-高效液相色谱-串联质谱测定地表水、地下水、海水、生活污水及工业废水中 23 种 PFASs 的分析方法。通过优化 SPE 柱类型、上样溶剂、上样体积、洗脱条件及色谱分离参数, 实现了对短链、中长链及新型替代 PFASs 的高效富集与分离。方法学验证表明, 23 种目标物在 0.50~100 ng/L 范围内线性良好($r \geq 0.998$), 方法检出限为 0.05~0.42 ng/L。纯水和实际水样的加标回收率为 78%~118%, RSD 为 2.5%~15%。与常规离线固相萃取相比, 本方法在满足痕量分析要求的同时, 具有样品用量少(上样体积 5 mL)、有机溶剂消耗低(<20 mL/样)、前处理自动化、多基质

适用等绿色技术特征。本方法已成功应用于辽宁省内不同类型水质样品的检测,为水环境中传统及新型全氟化合物的监测、溯源和生态风险评估提供了可靠的技术工具。

参考文献:

- [1] Evich M G, Davis M J, Mccord J P. *Science*, **2022**, 375 (6580): eabg9065.
- [2] Cui T, Chen Y, Fu Q. *Environ. Sci. Technol.*, **2026**, 60 (6): 5028–5038.
- [3] Kurwadkar S, Dane J, Kanel S R. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 809: 151003.
- [4] Xing Y, Li Q, Chen X. *J. Agric. Food Chem.*, **2023**, 71 (3): 1259–1275.
- [5] Wang Y, Kim J, Huang C H. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **2022**, 8 (6): 1136–1151.
- [6] Crone B C, Speth T F, Wahman D G. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 49 (24): 2359–2396.
- [7] Yao Y, Zhao Y, Sun H. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52 (5): 3156–3166.
- [8] Poonthong S, Thomsen C, Padilla-Sanchez J A. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51 (22): 13388–13396.
- [9] Jian J M, Guo Y, Zeng L. *Environ. Int.*, **2017**, 108: 51–62.
- [10] Habib Z, Song M, Ikram S. *Pollutants*, **2024**, 4 (1): 136–152.
- [11] Wang Z, Dewitt J C, Higgins C P. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51 (5): 2508–2518.
- [12] Zhang L, Wang M, Zhang M. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2023**, 262: 115–178.
- [13] Shen N, Han T Z, Sheng C C. *Anal. Chem.* (申楠, 韩同竹, 盛璨璨. 分析化学), **2024**, 52 (2): 286–300.
- [14] He Y, Li J S, Dong W F. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (和莹, 李劲松, 童文烽. 理化检验-化学分册), **2025**, 61 (8): 951–959.
- [15] Su B, Ge X, Wang Z F. *China Environ. Monit.* (苏波, 葛璇, 王在峰. 中国环境监测), **2026**, 42 (1): 52–62.
- [16] Lenka S P, Kah M, Padhye L P. *Water Res.*, **2021**, 199: 117187.
- [17] Li C Q, Li L X, Ren Y J. *Rock Miner. Anal.* (李超群, 李立湘, 任颖俊. 岩矿测试), **2024**, 43 (6): 945–956.
- [18] Sheng C C, Wang L X, Fan S Q. *Mar. Environ. Sci.* (盛璨璨, 王兰香, 范圣晴. 海洋环境科学), **2024**, 43 (6): 980–992.
- [19] HJ 91.2–2022. *Technical Specification for Surface Water Environmental Quality Monitoring* 地表水环境质量监测技术规范. 中华人民共和国国家生态环境标准.
- [20] HJ 164–2020. *Technical Specification for Groundwater Environmental Monitoring* 地下水环境监测技术规范. 中华人民共和国国家生态环境标准.
- [21] HJ 91.1–2019. *Technical Specification for Wastewater Monitoring* 污水监测技术规范. 中华人民共和国国家生态环境标准.
- [22] GB 17378.3–2007. *The Specification for Marine Monitoring—Part 3: Sample Collection, Storage and Transportation* 海洋监测规范 第3部分: 样品采集、贮存与运输. 中华人民共和国国家标准.
- [23] HJ 168–2020. *Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards* 环境监测分析方法标准制订技术导则. 中华人民共和国国家生态环境标准.
- [24] GB/T 27417–2017. *Conformity Assessment—Guidance on Validation and Verification of Chemical Analytical Methods* 合格评定 化学分析方法确认和验证指南. 中华人民共和国国家标准.
- [25] Vierke L, Berger U, Cousins I T. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47 (19): 11032–11039.
- [26] Olomukoro A A, Xie R, Paucar F X F. *J. Sep. Sci.*, **2024**, 47 (16): 2400413.
- [27] Wu B, Hao Y F, Su Y L. *China Water Wastewater* (吴斌, 郝怡菲, 苏宇亮. 中国给水排水), **2026**, 42 (2): 132–136.
- [28] Zhao C C, Chen Y, Hou X L. *China Environ. Monit.* (赵陈晨, 陈勇, 侯晓玲. 中国环境监测), **2024**, 40 (2): 185–197.
- [29] Lee A, Song S M, Moon H S, Hyun S P. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2026**, DOI: 10.1007/s00216-026-06699-5.
- [30] Hawkes J A. *Org. Geochem.*, **2024**, 196: 104852.
- [31] Wang T, Bao Y X, Zhong J K. *Chin. Environ. Sci.* (王菟, 包一翔, 钟金魁. 中国环境科学), **2023**, 43 (12): 6413–6434.
- [32] Janda J, Nödler K, Brauch H J, Zwiener C, Lange, F T. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2019**, 26 (8): 7326–7336.
- [33] Jiang J, Han D, Xiao Y. *Water Res.*, **2025**, 269: 122810.
- [34] Bai Y H, Xu S S, Chen F Y. *Mar. Fish.* (白远慧, 许思思, 陈飞勇. 海洋渔业), **2026**, 48 (2): 247–256.
- [35] Liu S S, You W D, Chen C E. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 449: 131048.
- [36] Folorunsho O, Bogush A, Kourtchev I. *Anal. Methods*, **2023**, 15 (3): 284–296.
- [37] Zou J M, Zhao M Z, Chan S A, Song Y, Yan S W, Song W H. *J. Chromatogr. A*, **2024**, 1734: 465324.

(责任编辑:)