

PFOS 类持久性有机污染物的检测技术研究进展

陈红梅^{1,2}, 赵梅^{1,2}

(1. 全国染料标准化技术委员会印染助剂分委会, 浙江 杭州 311215;

2. 浙江传化股份有限公司, 浙江 杭州 311215)

摘要:全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)具有很高的生物蓄积性和多种毒性,是目前最难降解的持久性有机污染物。由其造成的污染已经逐渐成为全球性的环境问题,随着欧盟等组织出台的关于对 PFOS 等物质禁令的颁布,这已经成为持久性有机污染物研究的又一热点,其分析检测技术和方法的相关研究也得到日益广泛的关注和重视。综述了 PFOS 及相关全氟化合物的概况及其检测技术的研究进展,讨论了样品前处理的方法和检测技术,对当前各类检测技术存在的问题进行了探讨。

关键词:全氟辛烷磺酰基化合物;全氟化合物;检测;预处理;色谱法

中图分类号:TS195.25

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)08-0020-05

Advances in detection technology for PFOS and its related persistent contamination

CHEN Hong-mei^{1,2}, ZHAO Mei^{1,2}

(1. Subcommittee 1 on Textile Auxiliaries, Technical Committee 134 on Dyestuff of Standardization Administration of China, Hangzhou 311215, China; 2. Zhejiang Transfar Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its related perfluorine compounds that possess the persistent organic pollutants having highly bioaccumulation and a variety of toxicity are the most difficult to be degraded so far. The contamination caused by them has gradually been a global environmental problem. Scientists in many countries have put much more efforts on the research of PFOS and the related compounds and further many bans are promulgated by the European Union and other international organizations. It is of great importance to develop an effective method for trace level analysis. The sample pretreatment methods and detection technology are discussed, and the recent advances and present problems in the study of PFOS are reviewed, with the developing trend in research of PFOS and the related compounds explored.

Key words: PFOS; PFCs; detection; pretreatment; chromatography

全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)及其相关化学品是一类重要的全氟表面活性剂,由于氟的特殊结构和性能,被广泛用于纺织、皮革、涂料、农药等工业生产中,近年来,人们对其研究越来越深入,根据经济合作与发展组织(OECD)2002年编写的危害评估^[1],全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)是一类新型的环境持久性污染物:由于氟具有最大的电负性,使得碳-氟键具有强极性,并且是自然界中键能最大的共价键之一,这使得全氟化合物普遍具有很高的化学稳定性和生物惰性,能够经受强的加热、光照、化学作用、微生物作用和高等脊椎动物的代谢作用而很难降解,而有机物的惰性与环境影响是相互矛盾的,越是惰性的物质在环境中越具有积累性和持久性,对环境的影响就愈大。许多研究报道发现^[2],PFOS及其相关化学品广泛存在于大气、水体、生物体的血液(血浆、血清等)以及肝脏内,甚至在极地地

区也检测到了该类物质。因而从2001年起,世界各国就纷纷对其进行预警评估以及不同程度的限制和规定。

早在2001年,PFOS已经被列入美国环境保护署(USEPA)持久性污染物黑名单,随后《优先采取行动的化学品》和《远距离跨境空气污染公约持久性有机污染物议定书》也将PFOS添加到其中。2003年英国环境保护署编写的环境风险评估、2004年加拿大环境部和卫生部发布的PFOS及其盐类和前体评估草案也纷纷做出对PFOS的风险预警。

2006年10月25日,欧盟通过决议^[3]限制在成品和半成品中PFOS以及相关氟化学品的使用及销售,不得销售以PFOS为构成物质或要素的、浓度或质量分数等于或超过0.005%的物质。不得销售含有PFOS浓度或质量分数等于或超过0.1%的成品、半成品及零件。指令限制范围包括有意添加PFOS

的所有产品,包括用于特定的零部件中及产品的涂层表面,例如在润滑油、纺织品防油和防水剂,地毯、纸类和通用涂料等产品中的使用。但限制仅针对新产品,对于已经使用中的以及二手市场上的产品不限制。2006年12月12日指令草案最终获得部长理事会批准,2006年12月27日指令正式公布并同时生效。此外,美国、加拿大等国家和地区也已经颁布了相关的法规禁止该物质在某些领域的使用。

2006年11月6日,联合国环境规划署(UNEP)持续性有机污染物审查委员会第二次会议已经通过将PFOS列入斯德哥尔摩公约的提案。提案认为:美国的主要生产商自愿逐步淘汰全氟辛烷磺酸的生产,大大减少了与全氟辛烷磺酸有关物质的使用。美国3M公司在2000年5月就宣布自愿从2001年起逐步淘汰PFOS和与PFOS有关的物质(如PFOA等)的生产。2007年1月25日,在美国环境保护署的倡导下,包括杜邦(DuPont)公司在内的8家美国公司(包括在美企业)阿科玛(Arkema)、旭硝子(Asahi Glass)、汽巴精化(Ciba)、科莱恩(Clariant)、大金(Daikin)、杜邦、3M/Dyneon和苏威(Solvay Solexis)公司与EPA签订了PFOA减排协议(PFOA Stewardship Program),同意分阶段停止使用PFOA,并于2015年前在所有产品中全面禁用PFOA。这是美国工业界应对这种“可疑致癌物”^[3]的最新环保举措。根据该自愿性协议,各大公司将最迟在2010年之前,在2000年的基础上减少95%的PFOA生产排放量,同时也确保95%的消费产品不能含有能派生出PFOA的化合物。到2015年,所有产品中都将禁止使用PFOA和能派生出PFOA的化合物。

1 PFOS的检测技术

基于PFOS及其相关氟化学品的毒性对人体以及环境的极大危害,以及各国相继出台的各项法规和禁令对其进行限制生产和使用,PFOS的检测技术也越来越受到重视。由于PFOS的疏水疏油性,其在生物体内分布完全不同于多氯联苯、有机氯农药、二噁英等其他持久性有机污染物。PFOS被生物摄取后一般不在脂肪组织中产生积蓄,其大部分与血浆蛋白结合存在于血液中,其余一部分则蓄积在动物的肝脏组织和肌肉组织中。由于它的这种分布特点,使得PFOS的污染问题很长时间没有受到分析科学家的重视。虽然早在20世纪60年代有人用烦琐但有效的方法萃取净化人体血清样品,并用NMR的方法检测到了血清中的有机氟,但是,由于复杂基

质等因素的影响,目前为止国际、国内并没有相关的检测标准出台,2001年Hansen等利用高效液相色谱-电喷雾串联质谱法成功检测了PFOS,解决了痕量PFOS的检测难题,对其的研究才越来越受到重视。

1.1 待测样品的预处理技术

检测结果的准确与否取决于2个方面:一个是仪器的稳定性与灵敏度,另一个就是样品预处理程度。目前对于PFOS及相关化学品的检测技术主要关注的是对样品中PFOS的有效富集与萃取技术,对于基质的净化研究较少。主要的样品预处理技术有:固相萃取(SPE)、液-液萃取(LLE)、液-固萃取(索式提取)、加压湿法萃取、超声萃取以及衍生化技术等^[4-17]。全氟化合物的预处理技术是保证检测结果准确可靠的重要步骤,但是由于各类复杂基质的组成、结构等的不同,样品的预处理技术也多种多样。为了使PFOS类全氟化合物得到充分的萃取和富集,一般需要多种萃取方法同时进行,如超声萃取、索式萃取、固相萃取、液液萃取等,都是常用的有效萃取方式。根据样品的复杂情况,适当选择预处理方式,不但可以节省时间和溶剂,更重要的是使目标物得到有效萃取,得到更好的检测结果。

1.2 PFOS的检测技术

由于PFOS及其相关化合物的特殊结构,目前用于检测各类样品中的PFOS及其相关化合物的检测技术都是色谱法,主要应用的色谱技术有高效液相色谱-电喷雾串联质谱法(HLPC-ESI-MS/MS)、高效液相色谱/四级杆/飞行时间串连质谱法(HPLC/Q-TQF)、高效液相色谱-质谱联用(HLPC-ESI/APPI/离子阱-MS)、高效液相色谱/光离子源质谱联用仪(HPLC-APPI-MS)^[18]、气质联用(GC-MS)等。

1.2.1 高效液相色谱-电喷雾-串联质谱法(HLPC-ESR-MS/MS)

串联质谱法是文献报道中应用最广泛的一种检测PFOS及相关化合物的色谱方法,它可以定量地检测环境基质^[10]、生物组织^[13,15]、化学品^[19]及纺织品等物质中的全氟烷基基质。其突出的优点是MS/MS能提供相比单级MS更详细的结构信息;分析模式多,背景干扰少,选择性和灵敏度高;能简化复杂基质的前处理过程,在低含量的有害物质残留分析中具有显著的优势;一般可以检测到质量浓度在几ng/mL的PFOS^[5,10-11,19],如果在样品处理过程中配合合适的富集方法,如固相(溶剂)萃取、超声或离心分离等,则可以检测到ng/L级的样品含量^[13]。Zhao

等^[7]用混合微胶囊固相萃取柱对废水中的 PFCs 进行萃取富集,该法测得 HFBA、PFHeA、PFOA、PFOS、PFNA 及 PFDeA 的检测限分别为 0.10、0.28、0.07、0.20、0.10、0.05 ng/L,回收范围的相对标准偏差仅有 2%~8%。但是该检测技术也受其自身的局限,尤其是同流出的基体组分可以抑制或增强离子化,从而影响检测准确性,而且仪器昂贵,不利于大规模普及。

1.2.2 高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱法(HLPC/Q-TQF)

四级杆-飞行时间(Q-TQF)串联质谱具有很高的分辨率和高质量准确度,可将共流出物和基质干扰减小到最小,确保检测目标组分、样品在“飞行过程中”自动完成准确质量测定,从而帮助消除基本杂质干扰造成的假阳性结果的出现,是分析复杂环境样品以及各类化学品中全氟化合物的有力工具^[8-9]。郭睿等^[20]用 SPE 萃取技术处理了活性污泥样品中的 PFOS 以及 PFOA,并用 HLPC/Q-TQF 技术对其进行了检测,经高效液相分离,四极杆-飞行时间质谱检测 PFOS m/z 499→80, PFOA m/z 369→169。方法的检出限:PFOS 1.0 ng/mL; PFOA 2.0 ng/mL,方法的线性范围:PFOS 6~150 ng/mL; PFOA 10~180 ng/mL,方法的回收率:PFOS 87%~105%, PFOA 81%~90%。Martin 等^[21]也用该方法对北极圈内生物体中全氟化合物进行了分析研究。但是该方法目前为止还没有得到广泛的日常检测应用,这是因为 Q-TQF 的灵敏度稍低,线性范围小,不利于检测的操作。

1.2.3 高效液相色谱-质谱联用(HLPC-MS)

该方法具有较高的灵敏度,可根据不同的测试情况选择不同的检测器:ESI、APCI、离子阱、APPI 等。对于 PFOS 类全氟化合物,如果预处理技术得当,并且能够使基底净化干净,有效去除干扰,该技术是可以得到广泛推广的,这是因为虽然 HLPC-MS 技术灵敏度高,但是其选择性差,而含 PFOS 等全氟类基质具有较复杂的组成和结构,有较多的质量等方面的干扰。因而用该技术进行 PFOS 类全氟化合物检测的关键在于样品的预处理技术上需要进一步优化。Tseng 等^[6]用 HLPC-MS 法(离子阱检测器)测定水中以及生物组织中的 PFOS、PFOA 以及其相关化合物的含量,尽管离子阱检测器只能用于单级质谱中,但是仍然能够得到良好的检测结果,在水样中的 PFOS 类化合物的检测范围为 67~400 ng/L,而且 PFOA 类物质用该方法具有更好的检测灵敏度。

Young 等^[12]对水样以及动物器官(鸡肝)中的 PFOS 和相关化合物进行固相萃取,用该方法进行了检测,水中的所有 PFOS 类物质的检测均得到良好的回收率,但是鸡肝中该类相关物质的检测结果不够理想, C₁₀ 以上的全氟辛酸回收率只有 50% 左右,其原因可能与该类物质在生物组织中的表面行为有关,还有待进一步研究。张倩等^[11]通过固相萃取技术萃取水样中的 PFOS 类化合物,用该方法(HPLC-ESI-MS)对地表水中的 PFOS 以及 PFOA 类物质进行了检测, PFOA 在水样中的线性范围为 40~500 ng/L,线性相关系数 0.9986, PFOS 在水样中的线性范围为 5~500 ng/L,线性相关系数 0.9905。此方法中全氟辛酸及全氟辛烷基磺酸的平均回收率分别为 83.91% 和 86.63%。水样中全氟辛酸和全氟辛烷基磺酸的检出限均为 0.5 ng/L。PFOS、PFDS、PFOA 的特征离子峰^[18]为 499、599、413。Takino 等^[22]报道了采用高效液相色谱-光离子源质谱联用技术(HPLC-APPI-MS)检测河水中的 PFOS, HPLC-APPI-MS 作为一种新兴的检测技术,其主要原理是在电离室内通过光离子源激发使待测组分的分子吸收其产生的紫外光能量,产生电离后再进入质谱检测。光离子源可使大多数有机物产生响应信号,对芳烃和烯烃具有选择性,可降低混合碳氢化合物中烷烃基体的信号,减少此类物质的干扰;虽然光离子源没有电喷雾离子源灵敏度高,但由于其选择性好,受基质干扰影响小,仍是一种很有前途的技术。但这种方法应用在复杂基质样品的分析上仍处于探索阶段,需要更深入的研究。高效液相色谱-质谱联用技术检测水中的 PFOS 类相关物质都能呈现良好的结果和准确度,但是对于复杂基质,如生物组织等,则出现较低的精确度和回收率,对于该方法的适用范围还需进一步研究。总之,该方法不论从普及程度、实用性以及检测的准确性上来看,仍然是一种值得进一步研究的方法。

1.2.4 气相质谱联用-气相色谱(GC-MS/GC)

一些全氟化合物在溶剂中难以质子化或去质子化,如 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{SO}_2\text{N}(\text{R})(\text{R})$, (R, R 不是 H), 这类化合物不适合直接用电喷雾电离源和液相分析,此时可以用 GC-MS, 因为 GC-MS 的离子源一般是用电子轰击或化学电离源^[23-25]。正化学电离源模式有较高的选择性,可以在大量假相分子中得到确定的结果。Martin 等^[21]报道了采用 GC-CI-MS 方法检测气体中的 9 种全氟化合物,结果显示该方法具有较高的选择性。Tittlemier 等^[14]通过正己烷/丙酮

溶剂萃取样品中的 PFCs,用 GC-MS 法对各类全氟化合物进行检测,得到较高的回收率。Martin 等^[26]也报道了采用 GC-MS 检测 PFOS 的方法。苏琴等^[16]用 β -甲基硅三氟酰胺(BSTFA)对 PFOA 进行酯化,然后用 GC 检测其含量和结构。于徊萍等^[17]采用快速溶剂萃取法,用甲苯、甲醇提取待测物,用三乙基原乙酸酯对全氟磺酸进行酯化衍生,利用气相色谱法(GC/ECD,电子俘获监测器)进行测定,用外标法定量,建立了纺织品中 3 种全氟辛烷基磺酸化合物的检测方法。该方法的最低检出限、线性范围和回收率分别为:全氟辛磺酸 6.51、13.0 ~ 208.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 77.35% ~ 111.60%; *N*-乙基全氟辛磺酰胺 1.28、1.6 ~ 80.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 83.02% ~ 113.88%; 全氟辛磺酰氟 0.25、1.2 ~ 98.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 89.02% ~ 104.67%。由于 PFOS 自身是非挥发性的,对于 PFOS 的气相分析必须要通过衍生的方法使 PFOS 成为 PFOS 的甲基酯才可以进行检测,这使得样品的预处理过程烦琐,而且衍生化过程会产生有毒物质,因而气相方法检测 PFOS 在一定程度上受到局限。

1.2.5 其他检测技术

此外,PFOS 以及相关化合物的检测技术还有以下几种:液相色谱-荧光检测器(LC-FLD)^[27]、液相色谱-电导检测器(LC-CD)、液相色谱-二极管阵列检测器(LC-DAD)^[28]、离子排斥色谱(IEC)^[29-30]、燃烧离子色谱法(CI)^[31]等。这些方法由于各自的局限性,目前未得到广泛应用,但是仍然是一项值得研究的检测技术。

2 当前存在的问题

由于各种方法具有各自的优缺点,目前为止还没有切实可行和有效的检测技术可以应用于每一种基质中 PFOS 及相关化合物的检测,也没有相关的标准颁布,因而解决目前分析测试 PFOS 等相关物质中存在的各类问题,建立相关的标准已经成为当务之急,这也是为该类持久性污染物深入研究提供依据和基础。

当前阻碍检测技术发展的主要因素就是 PFOS 类物质的标准物问题。由于该类物质种类繁多,结构复杂,且存在不同支链长度的异构体,标准物的合成、分离、净化技术成为一大难点,虽然市场上也有厂家在销售 PFOS 类物质的标准品,但是,其质量分数一般在 80% ~ 98%,使用该标准品进行检测时,会给 PFOS 类物质的定量检测带来困难,即使异构体可以全部分出形成单峰,但是如果标准物中的异

构体与样品中的异构体种类和数量相差甚远时,将会使检测结果出现较大偏差,特别是涉及痕量检测时,分析结果会有更大的不确定度,因而这是困扰检测技术发展的难题之一。

其次,由于 PFOS 类物质的极度稳定性,在通常情况下不会降解,但是样品的存储也应该注意:PFOS 类物质会不可逆地吸附在玻璃表面,因而,在实验的各个环节应尽量避免使用玻璃器皿,同时有数据表明,由于 PFOS 广泛存在于水、生物组织、聚四氟乙烯制品等各个环境因素中,实验过程中必须注意不能引入其他的 PFOS 类物质,以免对分析结果产生影响。

样品预处理的结果以及色谱条件和仪器误差也对结果有重要影响,无论哪种分析技术都存在一定的误差,为了尽量避免误差的增大,就要对基质进行彻底的预处理,通过萃取、净化等步骤从基质中尽可能地去除干扰,如同位素标记法就是一个比较合适的消除基体干扰的方法,但是可能会因为内标的存在而使灵敏度下降,可以通过限制内标的使用量来很好地控制灵敏度下降的问题。

3 展望

PFOS 及相关化合物的持久性污染问题已经日益受到全世界的关注,随着欧盟对 PFOS 类物质禁令的颁布和实施,我国各行业面临巨大的挑战。尽管我国的科技工作者对 PFOS 类物质也进行了初步研究,但是相对国际发展动态而言明显滞后,特别是检测技术力量还很薄弱,因此,系统研究 PFOS 类相关化合物及其检测标准是分析工作者的重要任务和挑战。研究 PFOS 类化合物的替代品,积极应对国外机构对我国各行业设置的技术壁垒,成为我国对 PFOS 类物质研究的首要问题。

参考文献

- [1] OECD. Co-operation on existing chemicals: Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts, environment directorate joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology [R]. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 2002 - 11 - 21.
- [2] Shoib M, Harner T, Wilford B H, *et al.* Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust: Occurrence, partitioning, and human exposure [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(17): 6599 - 6606.
- [3] EU. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates (amendment of Council Directive 76/769/EEC), 2006 - 10 - 25.

- [4] 王立,汪正范,牟世芳,等. 色谱分析样品技术[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 84 - 87.
- [5] Hori H, Hayakawa E, Yamashita N, *et al.* High-performance liquid chromatography with conductimetric detection of perfluorocarboxylic acids and perfluorosulfonates[J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 273 - 282.
- [6] Tseng C L, Liu L L, Chenc C M, *et al.* Analysis of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in water and biological tissue samples by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1105: 119 - 126.
- [7] Zhao Xiaoli, Li Jidong, Shi Yali, *et al.* Determination of perfluorinated compounds in wastewater and river water samples by mixed hemimicelle-based solid-phase extraction before liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1154: 52 - 59.
- [8] Hansen K J, Clemen L A, Ellefson M E, *et al.* Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(4): 766 - 770.
- [9] Kalrman A, van Bavel B, Jalrnberg U, *et al.* Development of a solid-phase extraction-HPLC/single quadrupole MS method for quantification of perfluoro-chemicals in whole blood[J]. *Anal Chem*, 2005, 77: 864 - 870.
- [10] Schröder H F, Meesters R J W. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes: A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1082: 110 - 119.
- [11] 张倩, 张超杰, 周琪, 等. SPE-HPLC/MS 联用法测定地表水中的 PFOA 及 PFOS 含量[J]. *四川环境*, 2006, 25(4): 10 - 12.
- [12] Young M S, Van Tran K. OASIS[®] WAX 固相提取吸附剂用于水及组织中 PFOS 和相关化合物的 UPLC[®]/MS 定量分析[J]. *环境化学*, 2007, 26(1): 119 - 121.
- [13] Inoue K, Okada F, Ito R, *et al.* Determination of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonylamide in human plasma by column-switching liquid chromatography-electrospray mass spectrometry coupled with solid-phase extraction[J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 810: 49 - 56.
- [14] Tittlemier S A, Pepper K, Edwards L, *et al.* Development and characterization of a solvent extraction-gas chromatographic/mass spectrometric method for the analysis of perfluorooctanesulfonamide compounds in solid matrices[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1066: 189 - 195.
- [15] Schröder H F. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurized liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1020: 131 - 151.
- [16] 苏琴, 黄剑辉, 俞槐根, 等. 全氟辛酸的 GC、GC/MS 分析研究[J]. *有机氟工业*, 2005(2): 44 - 47.
- [17] 于徊萍, 荣会, 卢利军, 等. 气相色谱测定全氟辛磺酸化合物[J]. *印染*, 2007(13): 37 - 39.
- [18] González S, Petrovic M, Barcelo D. Advanced liquid chromatography-mass spectrometry(LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(2): 116 - 124.
- [19] 王利兵, 吕刚, 冯智劼, 等. 液相色谱-质谱/质谱法测定包装材料中的全氟辛酸及其盐类物质[J]. *色谱*, 2007, 25(1): 115 - 116.
- [20] 郭睿, 蔡亚岐, 江桂斌. 高效液相/四极杆/飞行时间串联质谱法分析活性污泥中的全氟辛烷磺酸及全氟辛酸[J]. *环境化学*, 2006, 25(6): 674 - 677.
- [21] Martin J W, Smithwick M M, Braune B M, *et al.* Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the canadian arctic[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 373 - 380.
- [22] Takino M, Daishima S, Nakahara T. Determination of perfluorooctane sulfonate in river water by liquid chromatography/atmospheric pressure photoionization mass spectrometry by automated on-line extraction using turbulent flow chromatography[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2003, 17: 383 - 390.
- [23] Kudo N, Bandai B, Kawashima Y. Determination of perfluorocarboxylic acids by gas-liquid chromatography in rat tissues[J]. *Toxicol Lett*, 1998, 99: 183 - 190.
- [24] Moody C A, Field J A. Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2800 - 2806.
- [25] Kudo N, Bandai N, Kawashima Y. Determination of perfluorocarboxylic acids by gas-liquid chromatography in rat tissues[J]. *Toxicol Lett*, 2002, 99(3): 183 - 190.
- [26] Martin J W, Muir D C G, Moody C A, *et al.* Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2002, 74: 584 - 590.
- [27] Ohya T, Kudo N, Suzuki E, *et al.* Determination of perfluorinated carboxylic acids in biological samples by high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography*, 1998, 720(1): 1 - 7.
- [28] 胡丽娟, 董晓丹, 周琪. 高效液相色谱法测定全氟辛酸铵[J]. *四川环境*, 2005, 24(1): 38 - 39.
- [29] Abe T, Baba H, Soloshonok I, *et al.* Novel way of separating polyfluorocarboxylic acids by ion-exclusion chromatography[J]. *Chromatogr A*, 2000, 884: 93 - 103.
- [30] Abe T, Baba H, Itoh E, *et al.* Separation of perfluoroalkylsulfonic acids and perfluoroalkylsulfonic acids by ion-exclusion chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2001, 920: 173 - 180.
- [31] Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, *et al.* Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1143: 98 - 104. ■