

固相萃取-LC-MS/MS 法检测水样中全氟化合物含量

公丕学

(山东省食品药品检验研究院, 山东 济南 250101)

1. 概述

全氟化合物作为一种表面活性剂和保护剂, 广泛应用于工业生产和日常用品中。同时, 全氟化合物是一种具有高毒性、生物累积性和远距离迁移性等的持久性有机污染物。生活污水中的全氟化合物通过污水处理厂排放到环境中, 再通过水、土壤、空气等介质进入环境及生物体。因此对生活饮用水中多种全氟化合物的检测, 对于保障生活饮用水安全是十分必要的。

2. 实验方案

试剂与耗材:

甲醇(CH_3OH): 色谱纯。HLB 固相萃取柱 (500mg/6mL) 天津诚轴生物科技有限公司。

采用固相萃取法进行前处理, LC-MS/MS 法进行检测。具有操作简单、溶剂消耗少、良好的回收率及减少分析时间等优点。

3. 样品前处理方法

- (1) 活化: 先用 5mL 0.1% 氨水甲醇活化, 再用 5mL 甲醇活化, 最后用 5mL 纯水活化;
- (2) 上样: 将水样过柱, 控制流速 $\leq 50\text{mL/min}$ 。
- (3) 淋洗: 加入 5mL 25mmol/L 醋酸铵水溶液 (PH=4.0), 自然滴下, 抽干 2min。
- (4) 洗脱: 加入 5mL 甲醇, 自然滴下, 然后加入 5mL 0.1% 氨水甲醇, 自然滴下。合并收集两次洗脱液。
- (5) 氮吹复溶: 将收集的洗脱液在 35°C 下氮吹至近干, 然后用甲醇复溶至 1mL, 涡旋 2min, 转移至样品瓶中, 上机 LC-MS 检测。

4. 仪器条件

4.1 HPLC 条件

HPLC 色谱柱: C18, $2.1 \times 50\text{mm}$, $3\mu\text{m}$; 柱温: 30°C ; 进样体积: $10\mu\text{L}$

流动相条件:

A - 5mM 甲酸铵水溶液 B - 甲醇

梯度见表 1:

表 1 梯度条件

Time	Flow (mL/min)	A%	B%
0	0.5	50	50
0.50	0.5	50	50
5.0	0.5	5	95
6.0	0.5	5	95
6.10	0.5	50	50
8.0	0.5	50	50

4.2 MS 条件

电离模式：电喷雾电离正模式；检测方式：MRM；参数见表 2:

表 2 化合物参数

名称	Q1	Q3
PFOA	413	368.9
PFOS	498.9	79.9
PFDA	512.9	469.0
PFNA	462.9	419
PFHpA	363	319

5. 结果与讨论

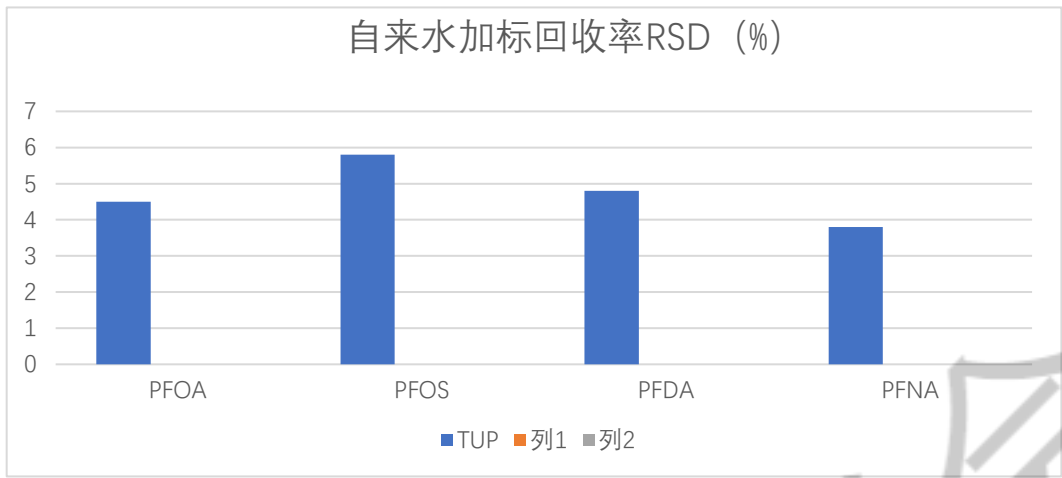
测定了自来水样品中的加标回收率，按照：“2. 样品前处理方法”进行样品处理，所得结果如下表 3。

表 3 自来水加标回收率测试结果（加标浓度：8ng/mL）

项目	PFOA	PFOS	PFDA	PFNA	PFHpA
平均回收率（%） (n=5)	87.9	80.7	89.7	85.8	94.4

RSD (%) (n=5)	4.5	5.8	4.8	3.8	2.3
------------------	-----	-----	-----	-----	-----

图 1 自来水加标回收率 RSD%柱状图



如表 3 及图 1 所示，TUP 的全氟化合物测试回收率范围是 80.7%-94.4%，RSD%≤5.8 具有良好的重复性，稳定的回收率，完全适用于水中全氟化合物的测试。

另外，同时验证了样品过柱时流速为 50mL/min 时，全氟化合物回收率范围是 85.8~114.8%；流速为 80mL/min 时，回收率范围是 82.8%~94.4%。该方法结果稳定，重复性良好。