

饮用水中 11 种全氟化合物的测定

廉贞霞

(山东省食品药品检验研究院, 山东 济南 250101)

摘要: 全氟化合物以不同的污染水平广泛分布于全球范围的环境介质和生物体内,已经严重危害到人类健康,包括人体的血清、母乳、肝组织中,相关的实验表明,全氟化合物对生物体具有肝脏毒性、遗传毒性、免疫毒性以及致癌性,而膳食摄入是人体全氟化合物暴露的主要途径,因此,饮用水中的全氟化合物所带来的食品安全日益受到重视。

本文参考《GB/T 5750.8-2023生活饮用水标准检验方法第8部分:有机物指标》提供的方法,使用全自动固相萃取系统和高通量平行浓缩仪,对饮用水中的全氟化合物进行萃取和浓缩,并用液相色谱分离,电喷雾离子源(ESI)电离,多反应监测模式(MRM)检测。方法中测试的全氟化合物的加标回收率为80.3%-119.0%,RSD为1.9%-8.2%,满足标准要求。

关键词: SPE 1000; M64; 饮用水; 全氟烷基磺酸; 全氟烷基羧酸

一、仪器设备及试剂

（一）仪器设备

SPE 1000 全自动固相萃取系统，莱伯泰科公司；

M64 高通量平行浓缩仪，莱伯泰科公司；

LC-MS/MS 液相色谱-串联质谱仪，SCIEX；

（二）试剂耗材

甲醇（色谱纯 FISHER Chemical）；

超纯水；

乙酸铵（优级纯）；

甲酸（优级纯）；

氨水；

冰乙酸；

磷酸缓冲溶液（PH=7）：称取 3.2g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，4.5g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，8g NaCl，用 90mL 水溶解，并调节 PH=7，用水定容至 100mL；

弱阴离子交换固相萃取小柱：150mg/6mL，莱伯泰科公司；

全氟化合物标准储备液：2 $\mu\text{g/mL}$ ，甲醇，坛墨质检；

M2PFOA、M4PFOS 标准品溶液：50 $\mu\text{g/mL}$ ，甲醇，坛墨质检；全氟化

合物标准工作液：200ng/mL，甲醇；

M2PFOA、M4PFOS 标准工作液：100ng/mL，甲醇。

二、实验过程

（一）SPE 萃取

准确移取 1000mL 水样，取弱阴离子交换柱小柱按照图 2 的方法进行净化，收集净化液待浓缩至近干，加入 20 μL 内标工作液（100ng/mL）后用甲醇定容待测。



图 1 SPE 1000 固相萃取方法

(二) 加标样品

准确移取 1000mL 水样，加入 50uL 全氟化合物标准工作液(200ng/mL)，然后按照 2.1 的步骤进行加标样品的萃取净化，得到加标样品试样，样品的加标浓度为 10ng/L。

(三) 分析步骤

1、标准曲线配制

用甲醇稀释全氟化合物混合标准工作液和同位素内标混合工作溶液，配制全氟化合物浓度为 1ng/mL、2ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、15ng/mL 和 20ng/mL 的系列全氟化合物混标和同位素内标（内标浓度均为 2ng/mL）混合工作溶液。

2、液相条件

色谱柱：Shim-pack Velox C18 (2.7 μ m, 2.1*100mm)；

柱温：35 $^{\circ}$ C；

进样量：5uL；

流动相：甲醇：0.1%甲酸水，梯度洗脱条件见表 1；

流速：0.3mL/min

表 1 液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	甲醇/%	0.1%甲酸水/%
0	70	30
4.5	73	27
5.0	85	15
6.0	85	15
6.1	93	7
14.0	100	0
14.1	70	30
20.0	70	30

3、质谱条件

离子源：电喷雾离子源（ESI）

扫描极性：负离子扫描

扫描方式：多反应监测（MRM）

IS 电压：-4500V；气帘气 CUR：25psi；雾化气 GS1：45psi；辅助气：45psi；源温度 TEM:400℃；

监测离子对信息与碰撞能量见表 2。

表 2 离子对信息与碰撞电压/V

序号	目标物	定量离子对	定性离子对
1	全氟丁酸	213-169	213-169
2	全氟戊酸	263-219	263-219
3	全氟丁基磺酸钾	299-80	299-99
4	全氟己酸	313-269	313-119
5	全氟庚酸	363-319	363-169
6	全氟己基磺酸钠	399-80	399-99
7	全氟辛酸	413-369	413-169
8	全氟辛基磺酸钠	499-80	499-99
9	全氟壬酸	463-419	463-219
10	全氟庚烷磺酸钠	449-99	449-80
11	全氟癸酸	513-469	513-269

三、实验结果

(一) 全氟化合物混标以及内标的标准品色谱图

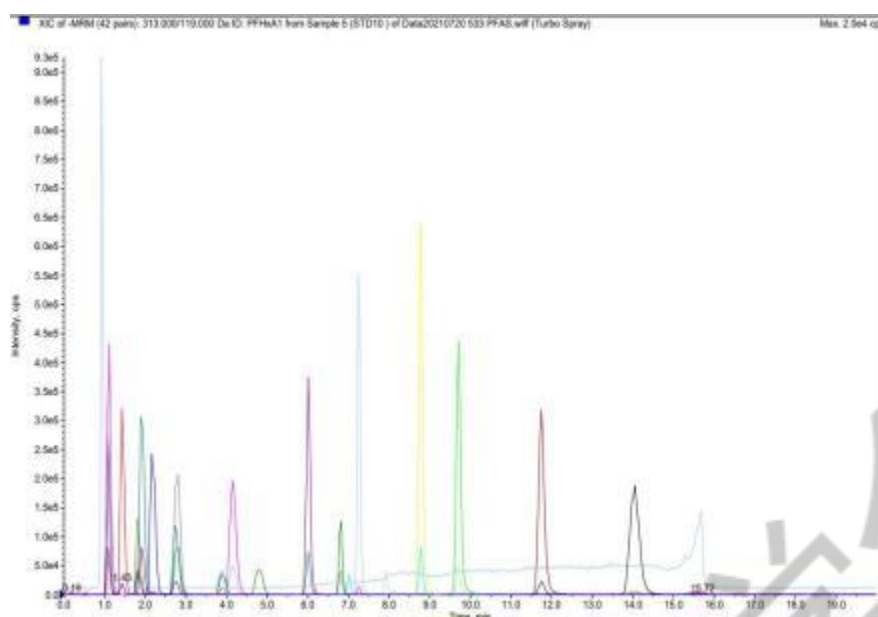


图 2 10ng/mL 标准品总离子流图

(二) 样品色谱图



图 3 样品总离子流图

(三) 加标样品色谱图

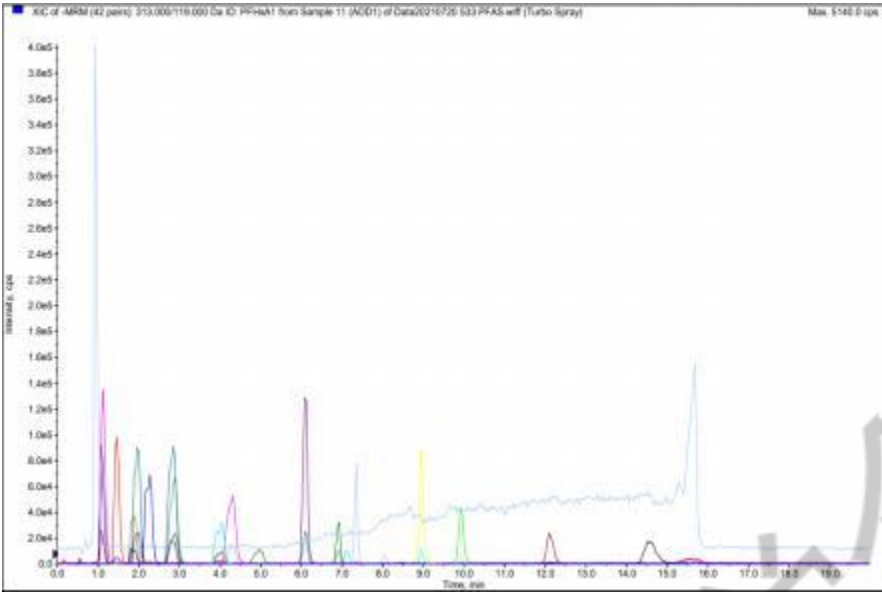


图 4 加标样品总离子流图

(四) 加标回收率结果

表 3 加标回收率结果

化合物	加标回收率/%						均值	RSD
	1	2	3	4	5	6	%	%
全氟丁酸	81.8	71.8	85.3	91.0	79.5	81.3	81.8	7.8
全氟戊酸	75.0	88.8	78.5	84.0	80.0	87.0	82.2	6.4
全氟丁烷磺酸	91.8	101.8	85.3	91.0	99.5	101.3	95.1	7.1
全氟己酸	100.5	102.5	99.3	102.8	100.8	97.8	100.6	1.9
全氟庚酸	124.0	121.0	115.3	120.8	118.5	107.3	117.8	5.0
全氟己烷磺酸	98.3	99.8	93.3	89.8	90.3	87.8	93.2	5.2
全氟辛酸	104.0	102.3	109.0	108.8	107.8	103.0	105.8	2.9
全氟辛烷磺酸	91.5	95.0	91.3	93.0	90.0	94.5	92.6	2.1
全氟壬酸	123.3	119.3	114.3	122.5	120.5	114.3	119.0	3.3
全氟庚烷磺酸	83.3	71.5	72.8	81.3	85.3	87.3	80.3	8.2
全氟癸酸	111.5	106.8	104.5	107.5	108.3	103.5	107.0	2.7

四、结果与讨论

本文参考《GB/T 5750.8-2023 生活饮用水标准检验方法 第8部分：有机物指标》提供的方法，使用SPE 1000全自动固相萃取系统和 M64 高通量平行浓缩仪，对饮用水中的11种全氟化合物 进行萃取和浓缩，并用液相色谱分离，电喷雾离子源（ESI）电离，多反应监测模式（MRM）检测。方法中测试的全氟化合物的加标回收率为80.3%- 119.0%，RSD 为 1.9%-8.2%，满足标准要求。