应用简报

Agilent
Trusted Answers

使用 Agilent Ultivo 三重四极杆液质联用系统分析饮用水中的全氟/多氟烷基化合物 (PFAS)

作者

Tarun Anumol
安捷伦科技有限公司
Wilmington, DE, USA

Dan-Hui Dorothy Yang、
Theresa Sosienski 和
Patrick Batoon
安捷伦科技有限公司
Santa Clara, CA, USA

摘要

全氟/多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类导致环境问题日益严峻的化合物。美国国家环境保护局 (US EPA) 规定全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 的饮用水健康警告值合计为 70 ng/L。多个州对某些 PFAS 规定了更低的公共健康指导值。本应用简报介绍了使用 Agilent Ultivo 三重四极杆液质联用系统开发的方法分析 17 种 PFAS（包括 US EPA 方法 537 中列出的 14 种 PFAS）。根据 US EPA 方法 537 执行该方法（包括提取）。所有分析物均可在更短的分析时间内，使用半数进样量以低于 US EPA 方法中所规定的浓度检出。

前言

全氟/多氟烷基化合物 (PFAS) 为合成化合物，广泛用作表面活性剂、阻燃剂、防水剂以及不粘剂和防染色试剂。这些物质具有独特的性质，能够持久、普遍地存在于环境中和动物体内。研究显示，PFAS 能够导致生殖与发育问题，对肝脏、肾脏、免疫系统和胆固醇变化产生不良影响。已有研究表明，碳链长度大于 7 个碳原子的 PFAS 在生物体内累积的风险最高[1]。

因此，美国国家环境保护局 (US EPA) 规定两种 PFAS（全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS)）的饮用水健康警告值合计为 70 ng/L。包括新泽西州和明尼苏达州在内的多个州对水中的某些 PFAS（包括 PFOA 和 PFOS）规定了更低的公共健康指导值，这些值的范围为 14–35 ng/L。US EPA 方法 537 介绍了一种通过固相萃取 (SPE) 和 LC/MS/MS 分析饮用水中 14 种 PFAS 的方法[2]。而其它几种新型 PFAS 目前也已投入使用，也有必要纳入监测。

本应用简报介绍了使用 Agilent Ultivo 三重四极杆液质联用系统开发的方法分析 17 种 PFAS（包括 US EPA 方法 537 中列出的 14 种 PFAS，表 1）。所有分析物均可在 22 分钟内以显著低于 US EPA 方法所规定的浓度检出。

Ultivo 质者玲珑，谱度非凡。它采用了三大新技术 (T^3)：Vortex Collision Cell 涡流碰撞室、Cyclone Ion Guide 气旋离子导轨和 VacShield 真空盾。这些新技术可提供优异的灵敏度、稳定性、可靠性和性能，以应对高通量样品分析提出的挑战。Ultivo 也是安捷伦第一款可叠放的三重四极杆液质联用系统，它将质谱仪合并入液相色谱仪堆栈中，减小了台面占用。

实验部分

溶液和标样前处理

所有 PFAS 标样均购自 Wellington Laboratories (Ontario, Canada)，形式为 2–50 mg/L 的乙腈或甲醇溶液。使用 96:4 (v/v) 甲醇:水稀释标样，以获得校准标样所需的浓度。LC/MS 级甲醇和乙腈购自 Honeywell (Muskegon, MI)，而乙酸铵购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)。超纯水由 Millipore 系统制得，纯度为 18.2 MΩ。

样品前处理

根据 US EPA 方法 537，使用 Agilent SampliQ 弱阴离子交换 (WAX) 小柱（部件号 5982-3667）对加标水样和实际饮用水样品（均为 250 mL）进行萃取。萃取条件与 US EPA 方法 537 中所述类似。在热水浴中用氮气将萃取液浓缩至干燥状态，然后用 96:4 (v/v) 甲醇:水将体积调节至 1 mL。然后加入内标 (IS)。

LC/MS/MS 分析

使用 Agilent 1290 Infinity II 高速泵和 Agilent Ultivo 三重四极杆液质联用系统进行 LC/MS/MS 分析。

由于 PFAS 常用于生产过程中，因此在液相色谱仪的常规操作中使用的溶剂、管线、接头、过滤器及其它部件均可能污染 LC/MS/MS 系统。含氟聚合物用于所有主要的 (U)HPLC 系统中，因此可能成为 LC/MS/MS 分析过程中的 PFAS 污染源。为捕集泵系统中的 PFAS，需要在混合阀之后和自动进样器之前安装延迟柱 (Agilent Eclipse Plus C18, 4.6 × 50 mm, 3.5 µm)。为避免 PFAS 粘附到玻璃样品瓶上可能带来的问题，可使用 1.0 mL 钳口聚丙烯样品瓶（部件号 5182-0567，100 个/包）以及由聚丙烯制成的卡口盖（部件号 5182-0542，100 个/包）。

有关消除液相色谱系统和溶液中可能存在的 PFAS 污染源从而显著降低 Agilent 1260 Infinity II 或 Agilent 1290 Infinity II 系统中 PFAS 背景干扰的更多信息，请参阅安捷伦出版物 5991-7863CHCN[3]。

表 1. 分析的 PFAS 和内标 (IS) 以及对应的三重四极杆 dMRM 采集参数。不在 US EPA 方法 537 范围内的化合物以蓝色突出显示

化合物	缩写	母离子 (*m/z*)	子离子 (*m/z*)	RT (min)	碎裂电压 (V)	碰撞能量
全氟十四烷酸酯	PFTeDA	712.9	669	14.8	100	7
全氟十四烷酸酯	PFTeDA	712.9	169	14.8	100	23
全氟十三烷酸酯	PFTrDA	663	619	14.3	91	7
全氟十三烷酸酯	PFTrDA	663	169	14.3	100	23
全氟十二烷酸酯	PFDoA-$^{13}C_2$	614.9	570	13.9	79	4
全氟十二烷酸酯	PFDoA	613	569	13.9	79	4
全氟十二烷酸酯	PFDoA	613	268.7	13.9	100	15
全氟癸基磺酸酯	PFDS	598.9	99	12.2	100	45
全氟癸基磺酸酯	PFDS	598.9	80	12.2	100	60
N-乙基-N-((十七氟辛基)磺酰基)甘氨酸	N-EtFOSAA	584	525.9	13.3	115	15
N-乙基-N-((十七氟辛基)磺酰基)甘氨酸	N-EtFOSAA	584	418.9	13.3	115	15
N-((十七氟辛基)磺酰基)-N-甲基甘氨酸	N-MeFOSAA	570	482.9	13.0	115	12
N-((十七氟辛基)磺酰基)-N-甲基甘氨酸	N-MeFOSAA	570	418.9	13.0	115	15
全氟十一烷酸酯	PFUdA-$^{13}C_2$	565	520	13.3	73	4
全氟十一烷酸酯	PFUdA	563	519	13.3	73	4
全氟十一烷酸酯	PFUdA	563	218.7	13.3	100	15
全氟辛酸酯	PFDA-$^{13}C_2$	514.9	469.9	12.7	81	3
全氟辛酸酯	PFDA	513	469	12.7	81	3
全氟辛酸酯	PFDA	513	218.7	12.7	100	12
全氟辛基磺酸酯	PFOS-$^{13}C_4$	502.9	99	11.9	100	38
全氟辛基磺酸酯	PFOS-$^{13}C_4$	502.9	80	11.9	100	38
全氟辛基磺酸酯	PFOS	498.9	99	11.9	100	38
全氟辛基磺酸酯	PFOS	498.9	80	11.9	100	38
全氟壬酸酯	PFNA-$^{13}C_5$	468	423	12.75	66	3
全氟壬酸酯	PFNA	463	419	11.9	66	3
全氟壬酸酯	PFNA	463	169	11.9	66	13
全氟辛酸酯	PFOA-$^{13}C_4$	416.9	371.9	11.0	69	3
全氟辛酸酯	PFOA	413	369	11.0	69	3
全氟辛酸酯	PFOA	413	169	11.0	69	9
全氟己基磺酸酯	PFHxS-$^{18}O_2$	403	103	10.0	100	34
全氟己基磺酸酯	PFHxS	398.9	99	10.0	100	34
全氟己基磺酸酯	PFHxS	398.9	80	10.0	100	37
全氟庚酸酯	PFHpA	362.9	319	9.9	72	0
全氟庚酸酯	PFHpA	362.9	169	9.9	72	9
全氟己酸酯	PFHxA $^{13}C_2$	315	270	8.5	70	6
全氟己酸酯	PFHxA	313	268.9	8.5	70	6
全氟己酸酯	PFHxA	313	119	8.5	70	14
全氟丁基磺酸酯	PFBS	298.9	98.9	7.0	100	22
全氟丁基磺酸酯	PFBS	298.9	80	7.0	100	34
全氟戊酸酯	PFPeA	263	218.9	6.5	60	6
全氟丁酸酯	PFBA-$^{13}C_4$	217	172	3.9	60	6
全氟丁酸酯	PFBA	213	168.9	3.9	60	6

表 2 列出了液相色谱条件。由于 Ultivo 的灵敏度更高，因此可将 5 µL 样品萃取物直接进样至液相色谱系统中，而不是 US EPA 方法 537 中规定的 10 µL。

表 3 列出了安捷伦喷射流 (AJS) 离子源参数和 MS 条件。采用动态多反应监测 (dMRM) 对化合物进行分析。表 1 列出了监测的每种 PFAS 化合物的三重四极杆 dMRM 采集参数。对每种分析物的所有参数（包括母离子、子离子、碎裂电压和碰撞能量）进行优化。监测的保留时间窗口为 2 分钟，且所有分析物的 Agilent Ultivo 三重四极杆液质联用系统碰撞池加速器电压 (CAV) 设置为 9 V。

利用 Agilent MassHunter 采集软件 C.01 进行仪器控制和数据采集。利用具有 Quant-My-Way 功能的 Agilent MassHunter 定量分析软件 (B.09) 进行数据处理和分析。

在 1 个月内对校准曲线线性进行评估。对持续 26 小时的样品分析批次，计算浓度为 1 ppb 的 11 个连续校准验证 (CCV) 样品响应的相对标准偏差 (%RSD)。

表 2. 液相色谱条件

参数	值
液相色谱系统	Agilent 1290 Infinity II 高速泵 (G7120A) Agilent 1290 Infinity II Multisampler，配备冷却装置 (G7167B) Agilent 1290 Infinity II 高容量柱温箱 (G7116B)
延迟柱	Agilent Eclipse Plus C18, 4.6 × 50 mm, 3.5 µm（部件号 959943-902）
分析柱	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 3.0 × 50 mm, 1.8 µm（部件号 959757-302）
进样量	5 µL
柱温	50 °C
流动相	A) 5 mM 乙酸铵水溶液 B) 5 mM 乙酸铵的 95% 甲醇溶液
流速	0.4 mL/min
梯度	时间 (min) %B 0.0 10 0.5 10 2.0 30 14.0 95 14.5 100
运行时间	16.5 分钟
后运行时间	5.5 分钟

表 3. AJS 电喷雾离子源参数和 MS 条件

参数	值
质谱仪	配备安捷伦喷射流电喷雾离子源的 Agilent Ultivo 三重四极杆液质联用系统
电离模式	负离子
干燥气温度	230 °C
干燥气流速	5 L/min
雾化器压力	15 psi
毛细管电压	2500 V
鞘气温度	350 °C
鞘气流速	12 L/min
喷嘴电压	0 V

结果与讨论

色谱性能

US EPA 方法 537 介绍的方法需要 35 至 37 分钟的分析时间。1 ppb 标准溶液的 MRM 色谱图（图 1）显示，16.5 分钟内即可获得良好的色谱峰形和信噪比 (S/N)。此时间不足 US EPA 方法中所述时间的一半。

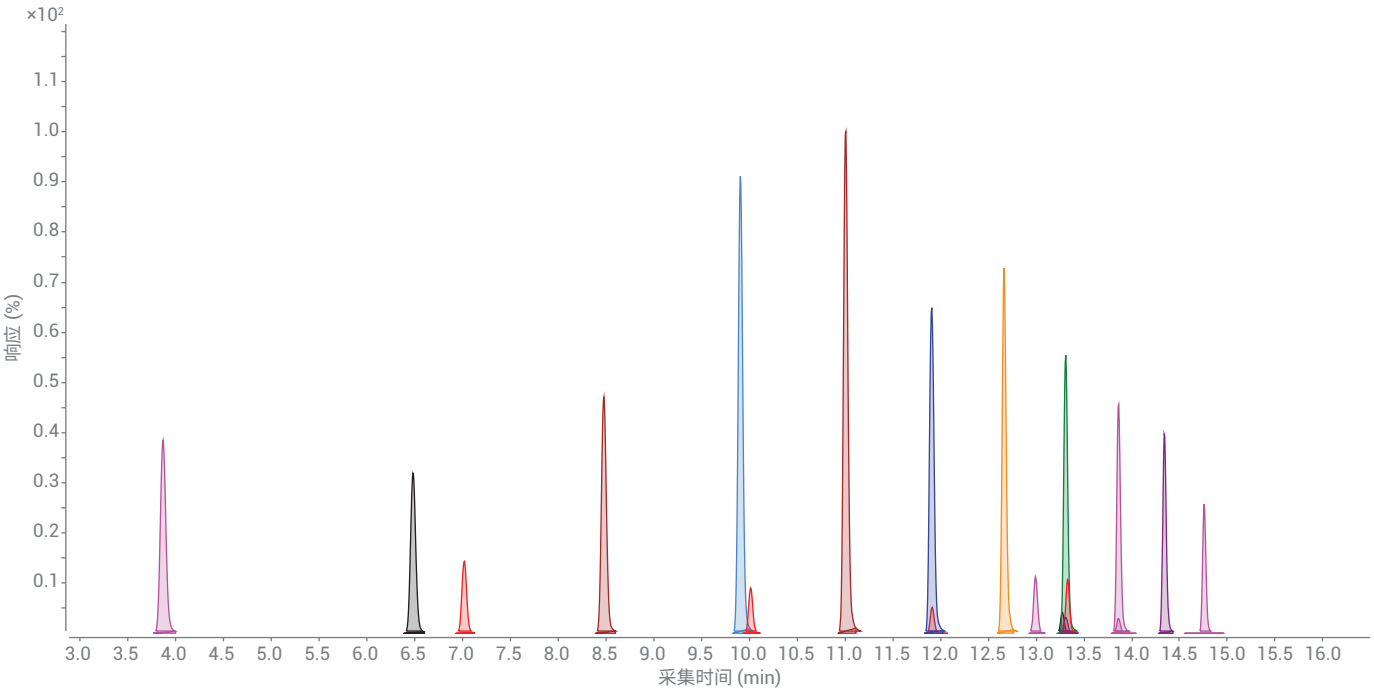

图 1. 所分析的 17 种 PFAS 的 1 ppb 标准溶液的 MRM 色谱图

线性和响应重现性 (%RSD)

所分析的所有 17 种 PFAS 均获得了 R^2 > 0.99 的线性校准曲线（表 4）。R^2 根据 1 个月内分析 0.2 至 100 ppb（0.2、0.5、1、5、10、25、50 和 100 ppb）校准标样所得到的三条包含 8 个数据点的校准曲线的平均值计算而得。在检测期间获得的线性非常稳定。

US EPA 方法 537 要求每 10 个样品进样并分析一次校准标样。对持续 26 小时的样品分析批次，计算浓度为 1 ppb 的 11 个 CCV 样品的 %RSD 响应。除 N-EtFOSAA 以外，所有分析物的 %RSD 均小于 5%（表 4）。图 2 表明在 26 小时内分析的 11 个 CCV 样品的相对响应（未经 IS 校正）较为稳定。

表 4. 在 26 小时内分析浓度为 1 ppb 的连续校准验证 (CCV) 样品得到的线性 (R^2) 和 %RSD

化合物	R^2	CCV RSD (%)
PFBA	0.9965	2.1
PFPeA	0.9996	2.7
PFBS	0.9964	3.1
PFHxA	0.9988	3.0
PFHpA	0.9985	3.4
PFHxS	0.9995	1.7
PFOA	0.9971	1.2
PFOS	0.9991	1.9
PFNA	0.9811	3.7
PFDA	0.9941	3.6
N-MeFOSAA	0.9999	3.6
PFDS	0.9999	2.3
PFUdA	0.9940	2.3
N-EtFOSAA	0.9996	5.2
PFDoA	0.9974	3.6
PFTrDA	0.9984	3.5
PFTeDA	0.9986	3.2

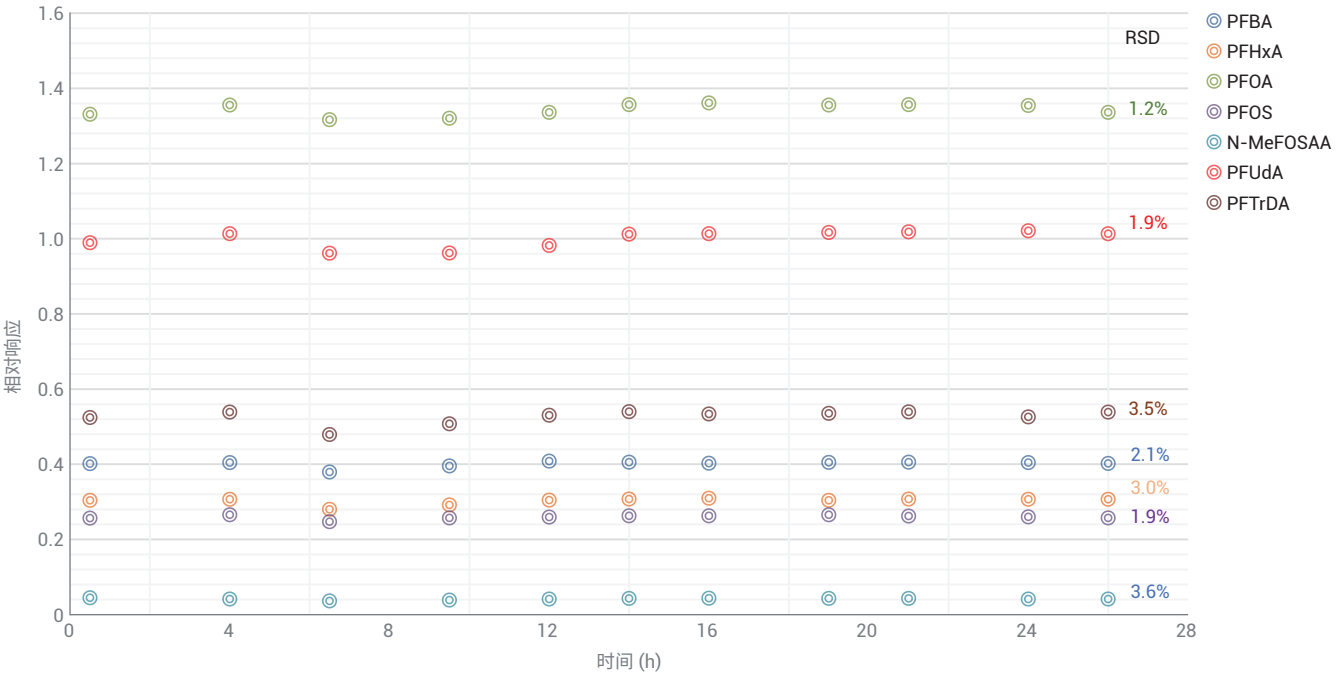

图 2. 在 26 小时内分析的 11 个 CCV 样品中 7 种 PFAS 的相对响应（未经 IS 校正）

分析实际水样

使用此方法对来自美国加利福尼亚州的饮用水样品中的 17 种 PFAS 进行分析。图 3 显示，在其中一个样品中检出的 PFBS、PFOS、PFOA 和 PFNA 的浓度分别为 10、4、0.6 和 8 ng/L。使用 US EPA 方法 537 进行样品萃取后，Ultivo 三重四极杆液质联用系统能够检出低 ng/L 浓度的 PFAS，低于美国各州最严格的浓度要求。这表明该方法在实际水样的分析中能够提供良好的灵敏度和稳定性。

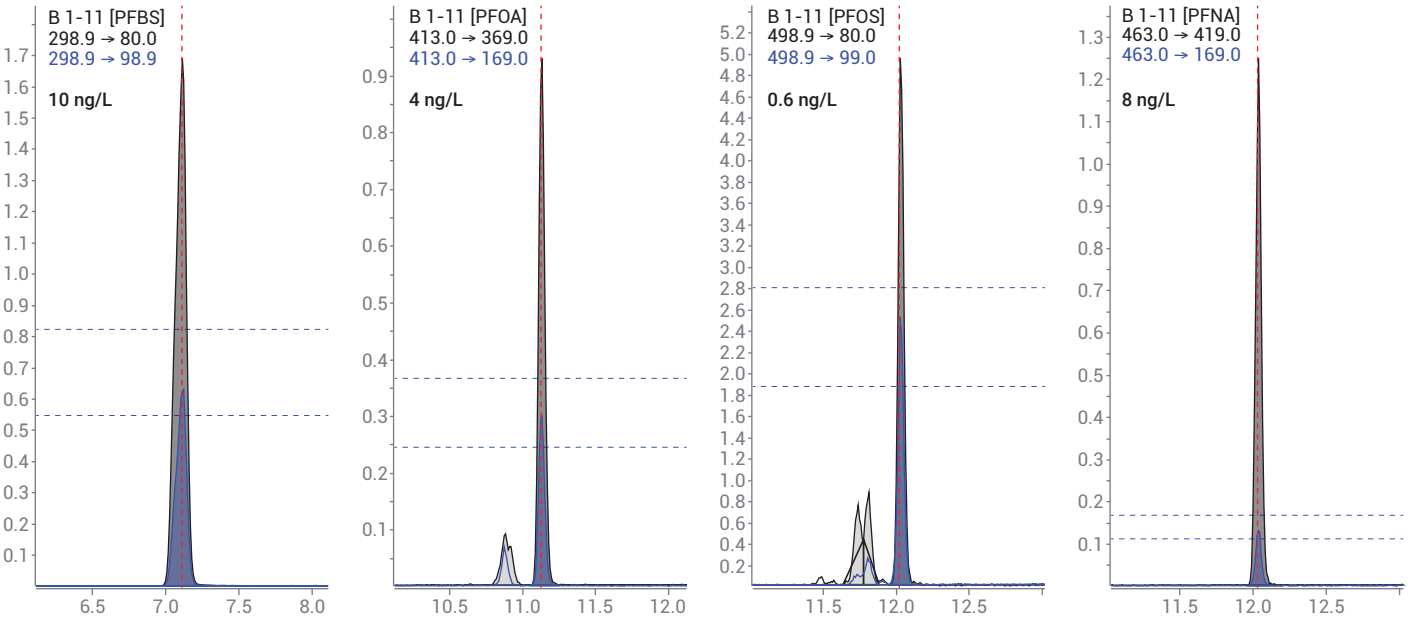

图 3. 实际水样中检测出的四种低 ng/L 浓度级 PFAS

结论

本应用简报介绍了使用 Agilent Ultivo 三重四极杆液质联用系统分析 17 种 PFAS（包括 US EPA 方法 537 中列出的 14 种 PFAS）。所有 PFAS 均能在更快的速度和更少的进样量下以显著低于 US EPA 方法所规定的浓度检出。

Ultivo 三重四极杆液质联用系统能够对水中的 PFAS 进行灵敏、可靠而稳定的定量分析。对 1 ppb PFAS 的分析得到了理想的色谱峰形和良好的 S/N。八种浓度（0.2 至 100 ppb）的 PFAS 的响应在 1 个月内保持稳定，R^2 高于 0.99。在持续 26 小时的批次分析中，除一种分析物以外，所有分析物按照 EPA 方法 537 分析 CCV 样品所得到的响应 %RSD 均低于 5%。

参考文献

1. United States Environmental Protection Agency. Research on Per- an Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). Retrieved October 11, 2017. https://www.epa.gov/chemical-research/research-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas
2. *Method 537*. Determination Of Selected Perfluorinated Alkyl Acids In Drinking Water By Solid Phase ExtractionAnd Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). Version 1.1. September **2009**. J. A. Shoemaker US EPA, Office of Research and Development
3. Anumol, T.; et al. Recommended Plumbing Configurations for Reduction in Per/Polyfluoroalkyl Substance Background with Agilent 1260/1290 Infinity (II) LC Systems（建议管路配置，可降低全氟/多氟烷基化合物在 Agilent 1260/1290 Infinity (II) 液相色谱系统中的背景），*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5991-7863EN

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018

2018 年 2 月 2 日，中国出版
5991-8969ZHCN

Agilent
Trusted Answers