

水溶液样品中 PFAS 的自动化固相萃取

采用双相 Agilent Bond Elut PFAS WAX/Carbon S SPE
小柱执行 US EPA 方法 1633

作者

Anthony Novello
Element Materials
Technology Group, Ltd.

Brandon Mihelich
密歇根州环境、五大湖和
能源部 (EGLE) 环境实验室

Matthew Giardina
安捷伦科技有限公司

摘要

实现自动化固相萃取 (SPE) 的关键在于使用专为全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 分析设计并经过测试的吸附剂。本研究评估了五种采用安捷伦 PFAS WAX 和 PFAS 分析专用 Carbon S 吸附剂的萃取方案，这些方案旨在满足 US EPA 方法 1633 的质量控制要求。方案包括使用单相 Bond Elut PFAS WAX SPE 小柱和松散碳介质的两步萃取法，以及使用双相 Agilent Bond Elut 分层 PFAS WAX/Carbon S 和 Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/Carbon S SPE 小柱的一步萃取法。其中，含有 200 mg PFAS WAX 和 10 mg PFAS 分析专用 Carbon S 的混合吸附剂的回收率异常值最少，因此选用其进行水溶液样品基质的完整方法验证。为评估该方法在不同水基质中的有效性，研究中对来自住宅私人水井的地下水样品、废水储存池出水和垃圾填埋场监测井的水样进行了 PFAS 分析。内标和基质加标目标物的回收率均在可接受限值范围内。研究表明，自动化 SPE 结合专为 PFAS 设计的小柱能有效提升实验室 PFAS 分析的效率和准确性。

前言

当前，针对环境基质 PFAS 检测的样品前处理与分析方法优化愈发受到重视。许多生产实验室常面临大批量检测需求，而法规方法规定的样品前处理流程又十分复杂，这给实验室带来了巨大的资源压力。为了应对这些挑战，许多实验室正推动样品前处理的自动化转型，因为这一环节往往最耗费人力且容易出错^[1]。

US EPA 方法 1633 是一种分析方法^[2]，整合了水样（非饮用水）、固体（土壤、生物固体和沉积物）和组织样品中 PFAS 的萃取和定量流程。其核心在于采用聚合物弱阴离子交换 (WAX) SPE 选择性萃取目标分析物，并利用石墨化碳来去除基质干扰。在多实验室联合验证研究中，由于需要人工向样品中添加散装的石墨化碳，因此 WAX SPE 和石墨化碳的处理步骤必须分开进行。为简化样品前处理流程并推进自动化，许多生产实验室选择将 WAX 和石墨化碳吸附剂整合到同一个 SPE 小柱中。根据方法 1633 第 1.5 节的规定，只要能够满足方法的质量控制指标，这一改进是可以接受的^[2]。

实现成功的自动化 SPE 关键在于采用专为方法需求设计且易于自动化的可靠 SPE 小柱。安捷伦 PFAS WAX 和 PFAS 分析专用 Carbon S 吸附剂专为 PFAS 应用而打造，经过批次检测，可确保低 PFAS 残留和高回收率^[3,4]。将这些吸附剂装填在标准 6 mL SPE 小柱中，并搭配低 PFAS 残留筛板，非常适合需要同时进行 WAX 萃取和碳基质干扰消除的自动化方法。

本研究基于 US EPA 方法 1633 规定的水性基质质量控制要求，通过自动化 SPE 评估了三种双相 SPE 小柱。所有小柱均装填有 PFAS WAX 和 PFAS 分析专用 Carbon S：第一种小柱将 200 mg PFAS WAX 柱床铺在 50 mg Carbon S 柱床之上，并用筛板将两种吸附剂隔开。第二种小柱将 200 mg PFAS WAX 与 50 mg Carbon S 混合后进行装填。第三种小柱将 200 mg PFAS WAX 与 10 mg Carbon S 混合后进行装填。三种配置的小柱均在相同的自动化 SPE 方案下进行评估，并与手动添加碳结合单独 WAX 萃取的方案结果进行比较。最终，选择 200 mg PFAS WAX 和 10 mg Carbon S 的混合吸附

剂方案用于验证，并进一步评估了多种环境基质，包括来自住宅私人水井的地下水、废水储存池出水 and 垃圾填埋场监测井的水样。

实验部分

化学品与试剂

天然 PFAS 以单标和混合溶液的形式购自 Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada)，同位素标记标准品以混合溶液的形式购自同一公司。用于清洗自动化 SPE 系统的 HPLC 级甲醇 (MeOH)，以及用于流动相和试剂配制的 LC/MS 级 MeOH 和 LC/MS 级乙腈，均购自 Honeywell (Muskegon, MI, U.S.)。ACS 级氢氧化铵购自 Millipore Sigma (Burlington, MA, U.S.)。甲酸购自 Tokyo Chemical Industry, Co., Ltd. (Chuo-ku, Tokyo, Japan)。Sigma-Aldrich 乙酸 ($\geq 99.99\%$ ，痕量金属级) 购自 Millipore Sigma (Burlington, MA, U.S.)。试剂水由 ELGA Purelab Chorus 1 水纯化系统 (High Wycombe, Buckinghamshire, U.K.) 制备。散装 Superclean ENVI-Carb 购自 Millipore Sigma (Burlington, MA, U.S.)，Carbon S 由安捷伦科技公司 (Santa Clara, CA, U.S.) 提供。

溶液与标准品

标准溶液和加标溶液浓度的计算基于 250 mL 样品体积和 5 mL 最终提取物体积，得到浓缩系数为 50 倍。

标准溶液配制及样品萃取所需的全部溶液均遵循方法中列出的方案进行制备。原始标准溶液中包含方法中列出的 40 种目标分析物，包括：11CI-PF3OUdS、3:3FTCA、4:2FTS、5:3FTCA、6:2FTS、7:3FTCA、8:2FTS、9CI-PF3ONS、ADONA、HFPO-DA、NEtFOSA、NEtFOSAA、NEtFOSE、NFDHA、NMeFOSA、NMeFOSAA、NMeFOSE、PFBA、PFBS、PFDA、PFDoA、PFDoS、PFDS、PFEESA、PFHpA、PFHpS、PFHxA、PFHxS、PFMBA、PFMPA、PFNA、PFNS、PFOA、PFOS、PFOSA、PFPeA、PFPeS、PFTeDA、PFTTrDA 和 PFUnA。为了进行验证实验，额外加入了五种目标物，即全氟丁烷磺酰胺 (PFBSA)、全氟乙基环己烷磺酸盐

(PFECBS)、全氟己烷磺酰胺 (PFHxSA)、全氟丙酸 (PFPrA) 和全氟丙磺酸 (PFPrS)。配制浓度为 100 ng/mL 的 PFAS 目标物储备液。储备液经稀释后，配制成 10 个不同的校准浓度，标称浓度分别为 10、20、50、100、200、500、1000、2000、5000 和 10000 ng/L。对于盐形式的目标分析物，其浓度均校正为相应的酸形式。

用于目标物定量的萃取内标 (EIS) 包括方法中列出的 24 种同位素标记化合物，其中 ¹³C₉-PFNA、¹³C₆-PFDA、¹³C₇-PFUnA、¹³C₂-PFDoA 和 ¹³C₂-PFTeDA 的浓度为 500 ng/L，¹³C₃-PFBS、¹³C₃-PFHxS、¹³C₈-PFOS、¹³C₅-PFHxA、¹³C₄-PFHpA、¹³C₈-PFOA、¹³C₈-PFOSA、D₃-NMeFOSA 和 D₅-NEtFOSA 的标称浓度为 1000 ng/L；¹³C₂-4:2FTS、¹³C₂-6:2FTS、¹³C₂-8:2FTS、¹³C₅-PFPeA、D₃-NMeFOSAA 和 D₅-NEtFOSAA 的标称浓度为 2000 ng/L；¹³C₃-HFPO-DA 和 ¹³C₄-PFBA 的浓度为 4000 ng/L；D₇-MeFOSE 和 D₉-EtFOSE 的浓度为 10000 ng/L。样品溶液中的 EIS 浓度为最终浓度的 1/50。对于盐形式的 EIS，其浓度均校正为相应的酸形式。

将用于 EIS 回收率和仪器 QC 的七种非萃取内标 (NIS) 加入到三个浓度水平的样品浓缩液和标准溶液中：¹³C₅-PFNA 和 ¹³C₂-PFDA 的浓度为 1250 ng/L；¹³C₂-PFHxA、¹³C₄-PFOA、¹⁸O₂-PFHxS 和 ¹³C₄-PFOS 的标称浓度为 2500 ng/L；¹³C₃-PFBA 的浓度为 5000 ng/L。对于盐形式的 NIS，其浓度均校正为相应的酸形式。

按照方法要求，初始能力验证 (IDC) 和持续精度与回收率 (OPR) 样品的低浓度和中浓度分别为 4 和 40 ng/L。经 50 倍萃取浓缩处理后，样品瓶中低浓度和中浓度萃取回收率加标样品的最终浓度分别为 200 和 2000 ng/L。方法检出限 (MDL) 研究中的加标浓度为 0.4 ng/L，样品瓶中最终提取物浓度为 20 ng/L。定量限 (LOQ) 确定为 2 ng/L，相当于样品瓶中的浓度为 100 ng/L。

设备与材料

表 1 列出了研究中使用的三种安捷伦双相小柱。将单相 Bond Elut PFAS WAX 吸附剂小柱（安捷伦，部件号 5610-2151）搭配 Carbon S 散装填料（安捷伦，部件号 5610-2095）或 Superclean ENVI-Carb（Millipore Sigma，部件号 57210-U）作为性能基准。

表 1. 安捷伦双相 SPE 小柱

描述	安捷伦部件号
Agilent Bond Elut 分层 PFAS WAX（顶层）/ Carbon S, 200/50 mg, 6 mL	5610-2237（30/包） 或 5610-2238（250/包）
Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/ Carbon S, 200/50 mg, 6 mL	5610-2245（30/包） 或 5610-2246（250/包）
Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/ Carbon S, 200/10 mg, 6 mL	5610-2243（30/包） 或 5610-2244（250/包）

样品萃取采用 PromoChrom 八通道全自动 SPE 萃取仪，该系统配置以下专用组件：倒置摇床架（部件号 SPE-03，搭配 MOD004）、防堵筛板（部件号 CF-06）、大容量在线过滤器（部件号 F-HC-30）和防堵塞吸头（部件号 F-T-4）。

使用包括 Agilent 1290 Infinity II 高速泵 (G7120A)、Agilent 1290 Infinity II Multisampler (G7167B) 和 Agilent 1290 Infinity II 大容量柱温箱 (G7116B) 的 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统进行样品分析。使用 Agilent InfinityLab 无 PFC HPLC 转换工具包（部件号 5004-0006）对液相色谱系统进行了改进，以用于 PFAS 分析。液相色谱系统与配备安捷伦喷射流电喷雾离子源的 Agilent 6495C 三重四极杆 LC/MS 系统联用。数据采集使用 Agilent MassHunter Workstation 软件（版本 10.1），数据分析使用定量分析软件（用于 QQQ，版本 12.1）。仪器条件基于内部开发的多参数系统优化实验确定。表 2 列出了分析所用色谱柱。

表 2. 安捷伦 HPLC 色谱柱和过滤器

描述	部件号
Agilent ZORBAX Eclipse RR C18, 4.6 × 50 mm, 3.5 μm (延迟柱)	959943-902
Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 2.1 mm, 1.8 μm (保护柱)	821725-901
Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 3.0 × 50 mm, 1.8 μm (分析柱)	959757-302
Agilent InfinityLab Quick Change 在线过滤器（置于混合器前）	5067-1603
Agilent 1290 Infinity II 和 III 在线过滤器（置于针座和进样阀之间）	5067-6189

方法

LC-MS/MS 方法：LC/MS/MS 分析的 LC 参数见表 3。质谱离子源参数见表 4，质谱采集参数见表 5。

表 3. 液相色谱参数

参数	设定值		
柱温	30 ± 5 °C		
进样量	5 µL		
流速	0.600 mL/min		
流动相	A) 含 5 mM 乙酸铵的 95:5 水:乙腈溶液 B) 乙腈		
梯度	时间 (min)	%A	%B
	0.00	98.00	2.00
	0.20	98.00	2.00
	4.00	70.00	30.00
	7.00	45.00	55.00
	9.00	25.00	75.00
	10.00	0.00	100.00
	11.00	0.00	100.00
	11.01	98.00	2.00
	14.00	98.00	2.00
后运行时间	1.00 min		

表 4. 质谱离子源参数

参数	设置
极性	负离子
气体温度	110 °C
气流量	11 L/min
雾化器压力	20 psi
鞘气温度	380 °C
毛细管电压	2500 V
喷嘴电压	0
iFunnel 高压 RF	90 V
iFunnel 低压 RF	75 V

表 5. 质谱采集参数

参数	设置
分析周期	350 ms
MRMs 总数	77
最大 MRMs 并发数	18
最短驻留时间	23.12 ms
最长驻留时间	247.76 ms
Delta EMV	-200 V

自动化 SPE 方法：自动化 SPE 流程严格遵循 EPA 方法 1633^[2]中给出的方案。自动化 SPE 所用溶剂见表 6，萃取方法见表 7。完成自动萃取后，使用 25 µL 乙酸对洗脱液进行中和处理，然后手动过滤至 15 mL 装有 NIS 的新离心管中。

表 6. SPE 溶剂

溶剂编号	组分
溶剂 1	异丙醇 (IPA)
溶剂 2	试剂水
溶剂 3	0.3 M 甲酸水溶液
溶剂 4	1:1 0.1 M 甲酸:甲醇
溶剂 5	1% 甲醇氢氧化铵
溶剂 6	HPLC 级甲醇

表 7. SPE 方案

操作	进样口 1	进样口 2 (比值)	流速	体积 (mL)
洗脱 W2	溶剂 5	–	8	15
洗脱 W1	溶剂 3	–	8	5
加入样品 W1	样品	–	5	295
冲洗	溶剂 2	空气 (20%)	80	2.5
加入样品 W1	样品	–	5	5
冲洗	溶剂 2	空气 (20%)	80	5
加入样品 W1	样品	–	5	5
冲洗	溶剂 2	空气 (20%)	80	5
加入样品 W1	样品	–	5	5
振荡	–	基于时间	–	30 s
冲洗	溶剂 4	空气 (20%)	80	1.3
加入样品 W1	样品	–	5	3
冲洗	溶剂 4	空气 (20%)	80	5
加入样品 W2	样品	–	5	5
振荡	–	基于时间	–	30 s
空气吹扫 W2	空气	–	5	3
添加样品 W2	样品	–	5	5
吹入 N2	–	基于时间	–	15 s
冲洗	溶剂 5	空气 (20%)	80	1.5
收集 1	样品	–	1	3
冲洗	溶剂 5	空气 (20%)	80	5
收集 1	样品	–	1	5
振荡	–	基于时间	–	15 s
收集 1	样品	–	1	5

* W1 和 W2 分别是水性废液流和有机废液流

定量：LC/MS/MS 定量分析遵循 EPA 方法 1633 中的流程，采用同位素稀释法或萃取内标法（在样品萃取前加入同位素标记化合物）。简而言之，除 7:3FTCA 与 PFUnA 采用二次回归模型外，其余目标分析物均采用线性加权 (1/x) 最小二乘回归法建立相对于相应 EIS 的相对响应校准曲线（不包括原点）。除 7:3FTCA 和 8:2FTS 排除了第一个浓度点外，其余分析物均使用了全部 10 个浓度点进行拟合。拟合优度由响应曲线的相对标准误差百分比 (% RSE) 确定，限值 ≤ 20%。对于具有定性离子的目标物，要求最低信噪比 (S/N) ≥ 3，无定性离子的目标物，要求 S/N ≥ 10。采用低浓度和中浓度标准溶液验证校准曲线，要求准确度和定性离子比偏差在 ± 30% 范围内。使用单点相对响应因子对 EIS 进行定量分析（以 NIS 为参比），RSE 限值 ≤ 20%。校准后样品的 EIS 回收率必须符合 EPA 方法 1633 表 6 中所列的准确度限值要求。根据校准组中 NIS 的平均响应，NIS 的回收率必须在 50% 到 200% 之间。

结果与讨论

方案及不同 SPE 配置比较

作为初步评估，采用表 8 中列出的五种不同萃取方案，对以中等浓度 (40 ng/L) 加标的 250 mL 试剂水的回收率进行了比较，每种方案进行了七次重复实验。目标物包括方法 1633 中的 40 种 PFAS，以及额外加入的 PFECHS。方案 1 作为对照，按照 EPA 方法使用 10 mg 松散 ENVI-Carb。方案 2 则将 ENVI-Carb 替换为松散 Carbon S。方案 3、4 和 5 则采用双相混合或分层小柱，进行一步萃取。

表 8. 萃取方案

方案	描述
1	两步萃取，单相 200 mg Bond Elut PFAS WAX 和 10 mg 松散 ENVI-Carb
2	两步萃取，单相 200 mg Bond Elut PFAS WAX 和 10 mg 松散 Carbon S
3	一步萃取，双相混合 200 mg Bond Elut PFAS WAX 和 10 mg Carbon S
4	一步萃取，双相混合 200 mg Bond Elut PFAS WAX 和 50 mg Carbon S
5	一步萃取，双相分层 200 mg Bond Elut PFAS WAX（上）和 50 mg Carbon S（下）

图 1 比较了五种方案各自七次重复实验的平均目标物回收率。作为参考，图 1 中的虚线为方法 1633 表 5 中列出的初始精度与回收率 (IPR) 可接受上下限。图 2 展示了每种目标物的相对标准偏差 (RSD) 百分比，其中虚线表示 IPR 所要求的精度限值 (表 5)。所有方案的目标物回收率和精度均符合方法要求。

研究还进一步分析了各方案的数据分布情况。图 3 给出了每个方案的箱线图，每个数据集包含 287 个数据点（41 个目标物，7 次重复）。所有测试方案表现相近。方案 3 和 4 的整体回收率平均值和中位数最高，且四分位距 (IQR) 相似。方案 3 的平均值和中位数分别为 106.5% 和 108.0%，IQR 为 11.6%。方案 4 的平均值和中位数分别为 107.2% 和 108.3%，IQR 为 11.0%。然而，与方案 4 相比，方案 3 的异常值更少（8 个 vs. 12 个）。基于此，同时考虑到 10 mg 碳用量也符合方法规定，本研究最终选择了 Bond Elut 混合 200 mg PFAS WAX/10 mg Carbon S 小柱进行全面的 EPA 方法 1633 验证。

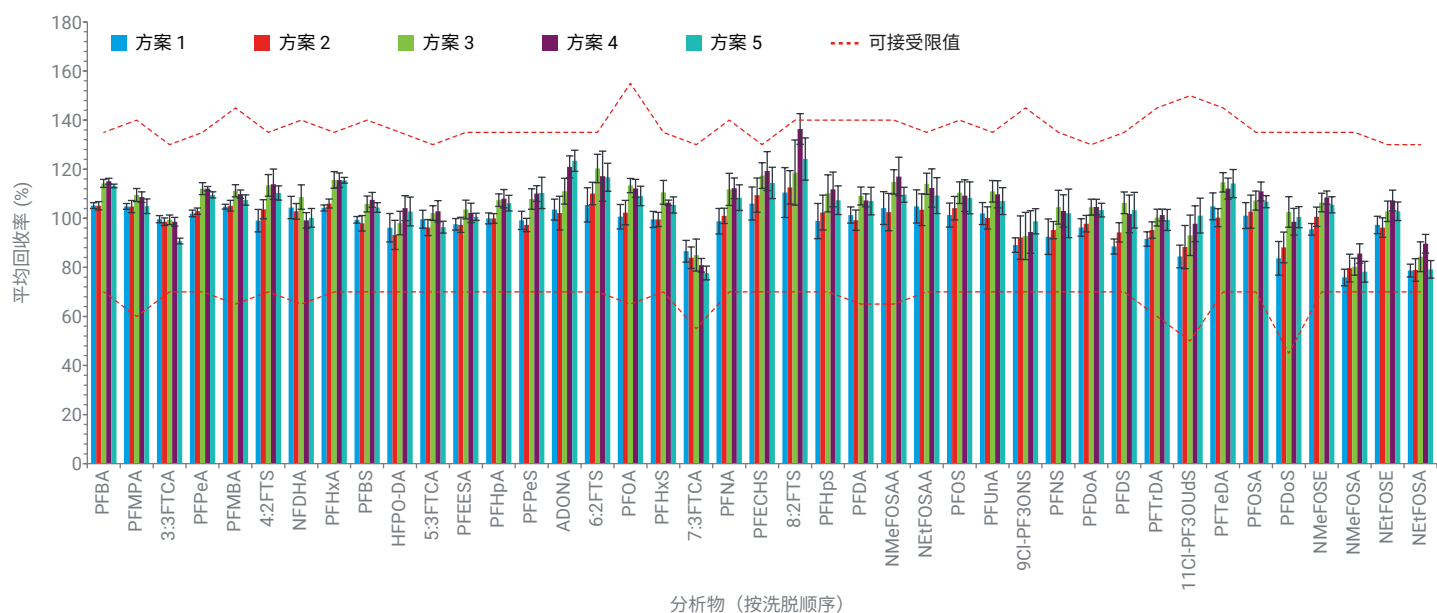


图 1. PFAS 目标物回收率平均值以及 IPR 可接受上限和下限。误差线表示每个分析物七次测定的 95% 置信区间（有关方案的详细信息，请参阅表 8）

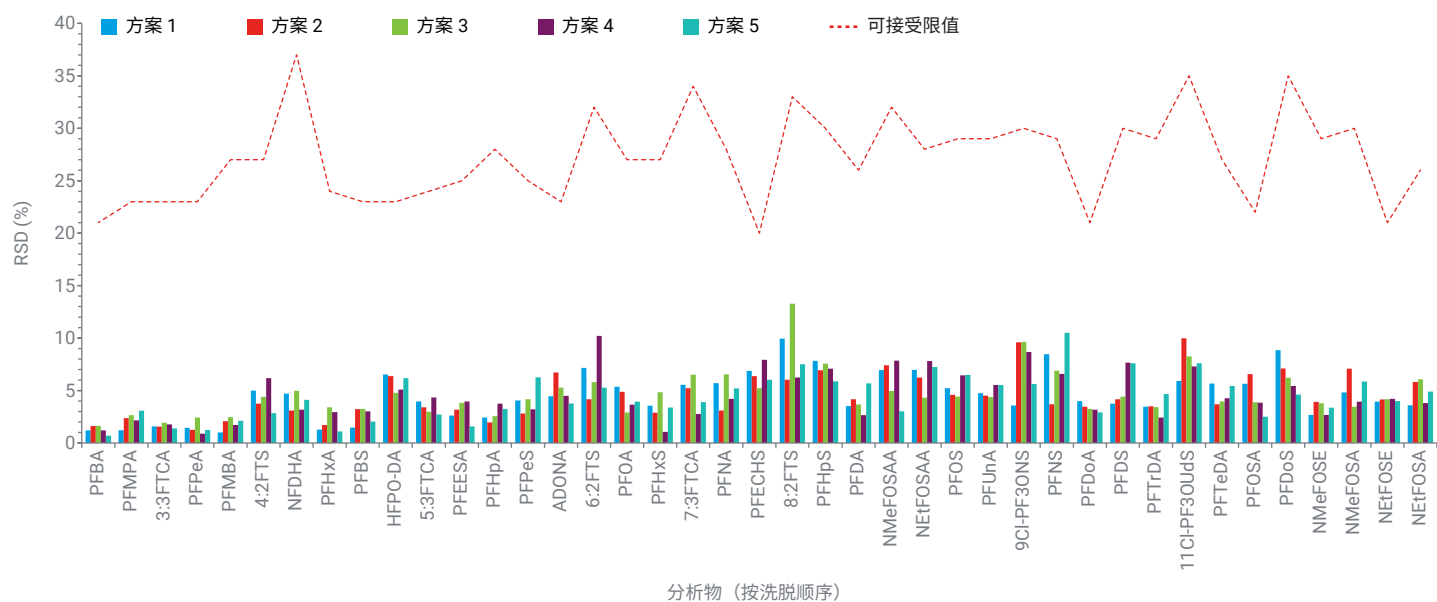


图 2. PFAS 目标物回收率精度与 IPR 可接受限值（有关方案的详细信息，请参阅表 8）

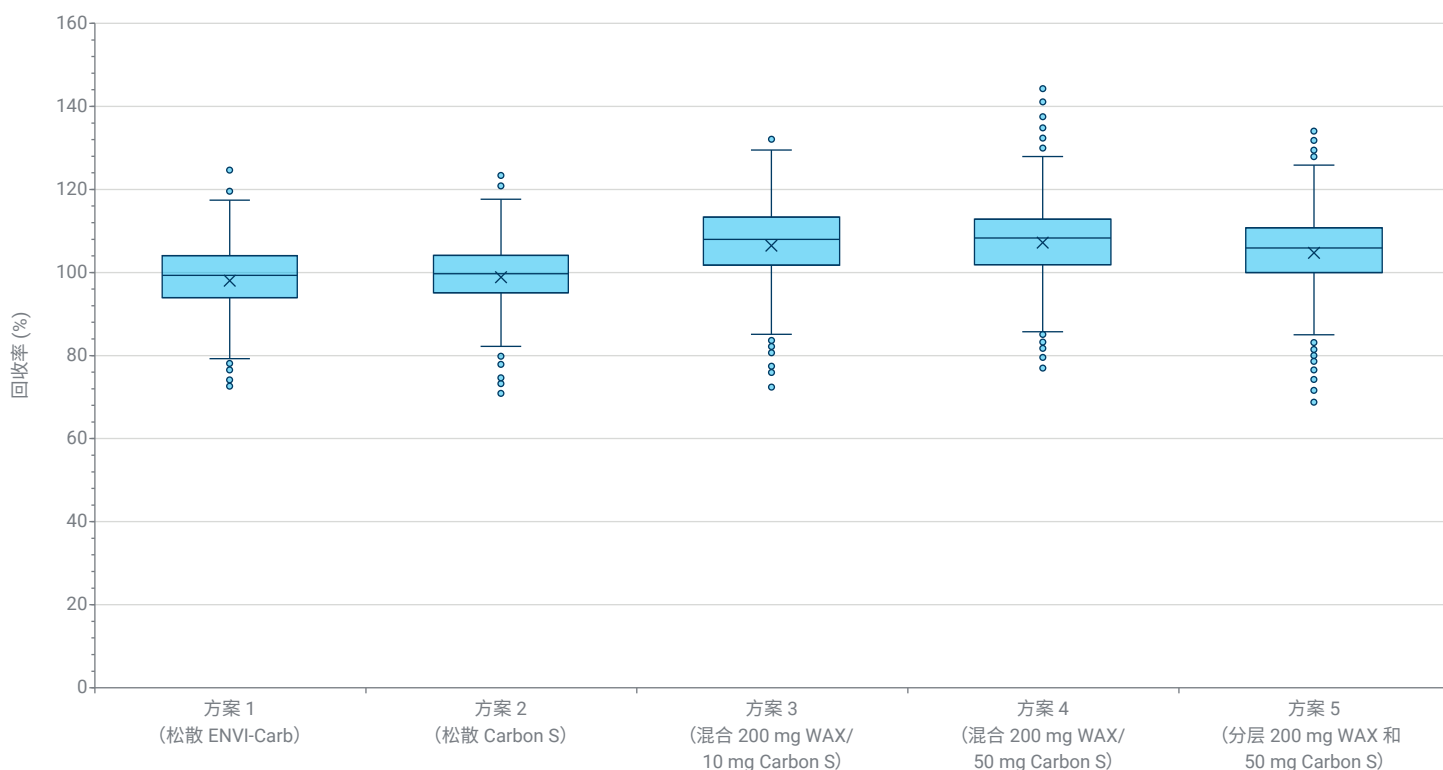


图 3. 方案 1 至 5 的箱线图

初始能力验证

初始精度与回收率 (IPR): 为了进行完整的方法验证, 使用 Bond Elut 混合 200 mg PFAS WAX/10 mg Carbon S 小柱进行 IPR 测试, 遵循 EPA 方法 1633 第 9.2 节中列出的要求。对 250 mL 试剂水进行四次重复加标实验 (45 种 PFAS 目标物, 加标浓度为 40 ng/L 中等浓度), 评估回收率精度和准确度。图 4 展示了试剂水加标实验的精度和准确度结果, 以及方法 1633 表 5 中列出的 40 种方法目标物在水性基质中的可接受限值。对于方法 1633 未涵盖的另外 5 种目标物, 回收率限值设定为 60% 至 140%, RSD 限值设定为 20%。所有目标物的回收率均在可接受范围内。

萃取内标 (EIS) 和非萃取内标 (NIS) 回收率: EIS 和 NIS 的回收率准确度通过相同的四次中等浓度 IPR 萃取实验计算得出, 结果见图 5, 图中同时还展示了 EPA 方法 1633 表 6 中列出的可接受限值。方法中未规定 EIS 和 NIS 的平均回收率或精度限值。每个样品中各 EIS 和 NIS 的回收率必须在可接受限值内。实验获得的所有 EIS 和 NIS 的回收率均符合要求。

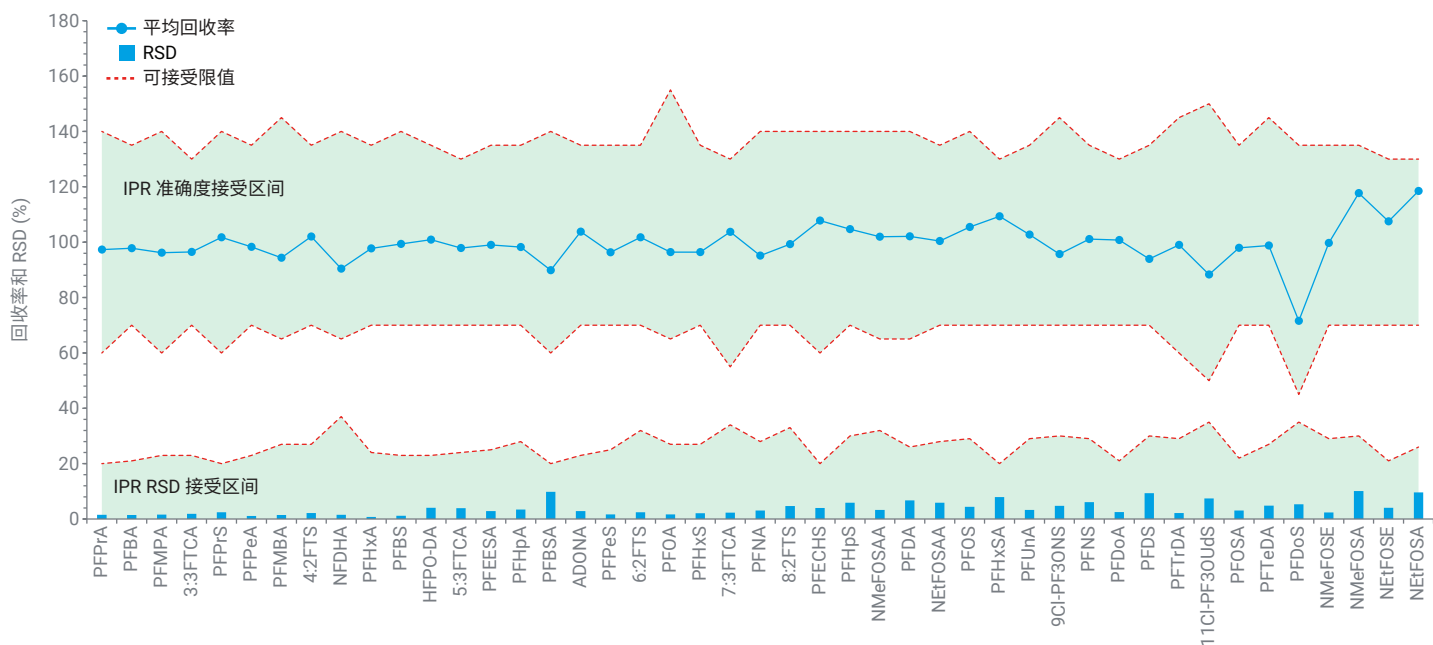


图 4. IPR 的平均回收率和 RSD 结果，绿色区域为准确度和精度的可接受限值范围

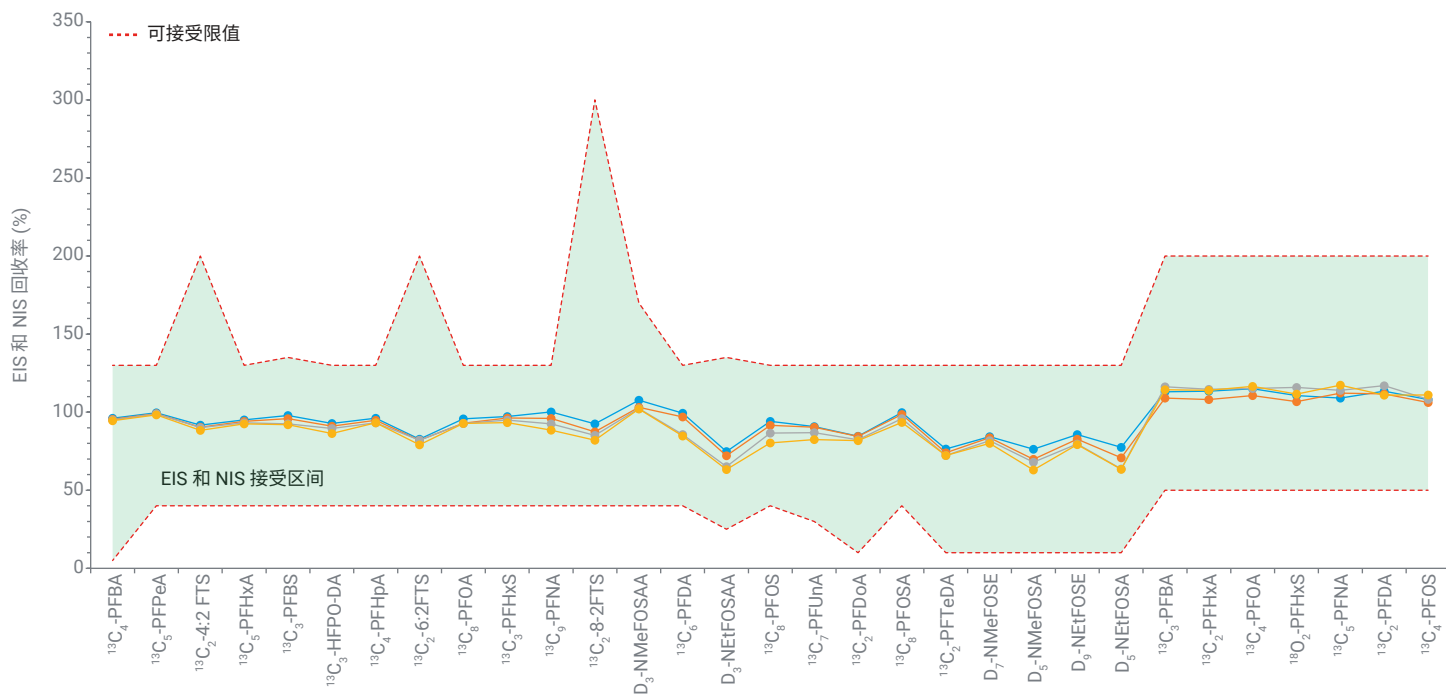


图 5. 四次重复 IPR 萃取实验的 EIS 和 NIS 回收率叠加图。红色虚线代表 EIS 和 NIS 的可接受上限和下限

方法检出限 (MDLs): 根据 EPA 方法 1633 的要求, 实验室必须按照 40 CFR Part 136 附录 B^[6] 的流程, 通过在多天内进行七个低浓度加标样品和空白样品的测定, 来确定方法检出限 (MDLs)。MDLs 的计算方法为: 将加标样品或空白测定结果的标准偏差乘以 3.143 (七次测定在 99% 置信水平下的 Student t 检验临界值)。表 9 列出了 45 种目标 PFAS 的 MDLs 计算结果, 其中 42 种目标物的 MDLs 基于加标回收率样品的重复测定结果计算, 另外三种目标物 (PFBA、PFHxS 和 PFPrA) 的 MDLs 则基于重复空白测定结果计算。为了进行比较, 表 9 还列出了方法 1633 多实验室验证研究中针对水性基质的汇总 MDLs。

表 9. 方法检出限 (MDLs)

分析物	Bond Elut 混合柱床 SPE (ng/L)	EPA 1633 水样 MDL (ng/L)	分析物	Bond Elut 混合柱床 SPE (ng/L)	EPA 1633 水样 MDL (ng/L)	分析物	Bond Elut 混合柱床 SPE (ng/L)	EPA 1633 水样 MDL (ng/L)	分析物	Bond Elut 混合柱床 SPE (ng/L)	EPA 1633 水样 MDL (ng/L)
PFBA	0.10	0.79	PFHpA	0.09	0.37	NEtFOSAA	0.22	0.59	NMeFOSE	0.21	3.81
PFMPA	0.05	1.46	ADONA	0.10	0.50	PFOS	0.19	0.63	NMeFOSA	0.28	0.43
3:3FTCA	0.19	2.47	PFPeS	0.20	0.50	PFUnA	0.06	0.45	NEtFOSE	0.26	4.84
PFPeA	0.08	0.54	6:2FTS	0.11	2.45	9Cl-PF3ONS	0.14	1.38	NEtFOSA	0.31	0.45
PFMBA	0.06	1.41	PFOA	0.19	0.54	PFNS	0.10	0.47	PFPrA	0.09	--
4:2FTS	0.10	1.69	PFHxS	0.22	0.54	PFDaA	0.06	0.4	PFPrS	0.06	--
NFDHA	0.15	0.75	7:3FTCA	0.26	8.71	PFDS	0.12	0.6	PFBSA	0.13	--
PFHxA	0.07	0.46	PFNA	0.12	0.45	PFTTrDA	0.14	0.46	PFECHS	0.09	--
PFBS	0.07	0.37	8:2FTS	0.38	2.50	11Cl-PF3OUdS	0.12	1.67	PFHxSA	0.10	--
HFPO-DA	0.22	0.51	PFHpS	0.16	0.50	PFOSA	0.11	0.32			
5:3FTCA	0.16	9.59	NMeFOSAA	0.16	0.68	PFTeDA	0.14	0.49			
PFEESA	0.04	1.17	PFDA	0.12	0.52	PFDoS	0.22	0.6			

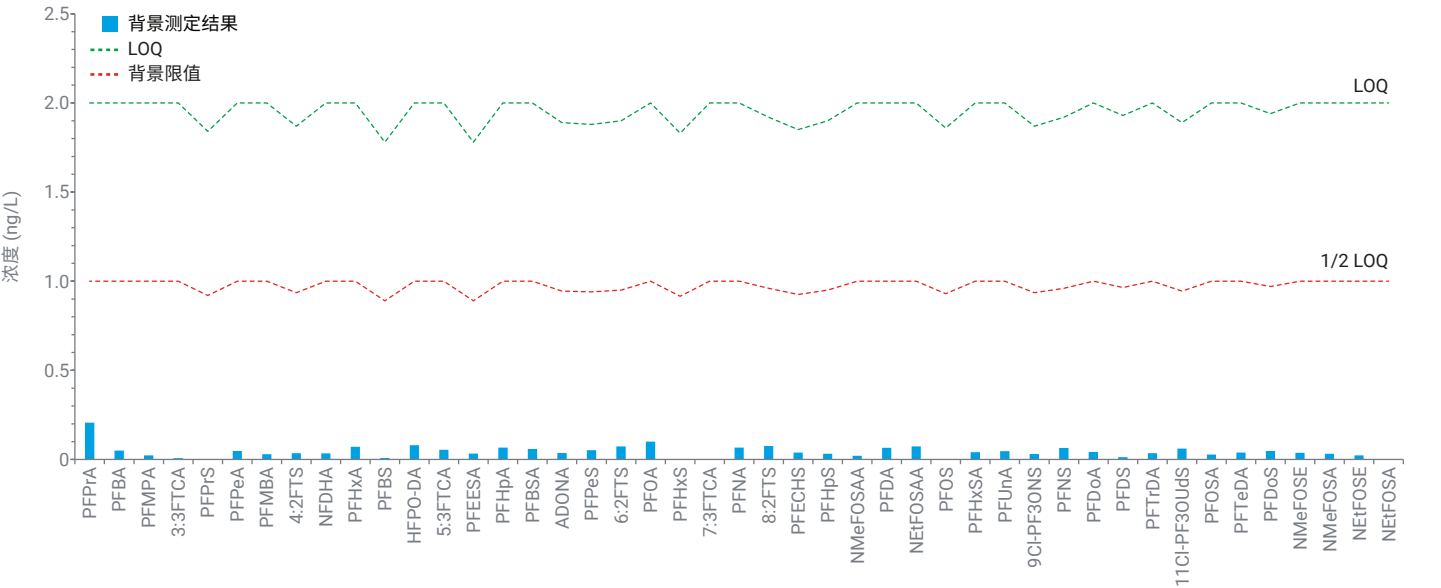


图 6. 方法空白分析, 包括背景测定结果、LOQ 和背景限值

方法空白: IDC 要求每个样品批次至少需分析一个方法空白样并报告结果。方法空白样的要求较为复杂, 且因检测项目而异。如果检测到任何 PFAS 目标物浓度高于 LOQ、达到规定限值的三分之一, 或高于样品批次中某一样品浓度的十分之一 (以较高者为准), 则必须采取纠正措施。鉴于上述标准在实际操作中较难执行, 因此采用了更为严格的 $< 1/2$ LOQ 标准, 这一标准符合美国国防部和能源部《质量体系手册》^[5] 中的要求。图 6 展示了方法空白分析结果, 将空白限值设定为 $< 1/2$ LOQ (即 1 ng/L), 所有 PFAS 目标物均满足该标准。

样品分析

为证明方法性能，研究中对不同的水性基质样品进行了 PFAS 分析。前两个样品为来自不同地理位置的住宅私人水井地下水样品，第三个样品为来自废水储存池的出水样品，第四个样品来自垃圾填埋场监测井。阳性结果见表 10。表中未列出其他低于 LOQ 的分析物（请注意，由于基质加标回收率低，未报告 PFPrA 的结果）。

表 10. 基质样品中 PFAS 分析物的浓度

化合物	地下水样品 1 (ng/L)	地下水样品 2 (ng/L)	垃圾填埋场监测井样品 (ng/L)	废水储存池样品 (ng/L)
PFBA	3.88	2.41	35.66	4.13
3:3FTCA	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
PFPeA	< LOQ	< LOQ	8.28	4.01
PFHxA	2.09	< LOQ	8.55	7.20
PFBS	4.95	< LOQ	3.41	2.42
PFOA	2.78	< LOQ	2.67	3.07
PFHxS	3.17	2.45	< LOQ	< LOQ
PFDA	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
PFOS	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2.61
PFUnA	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

按照 DOD/DOE QSM^[5] 的要求，两个住宅水样以中等浓度

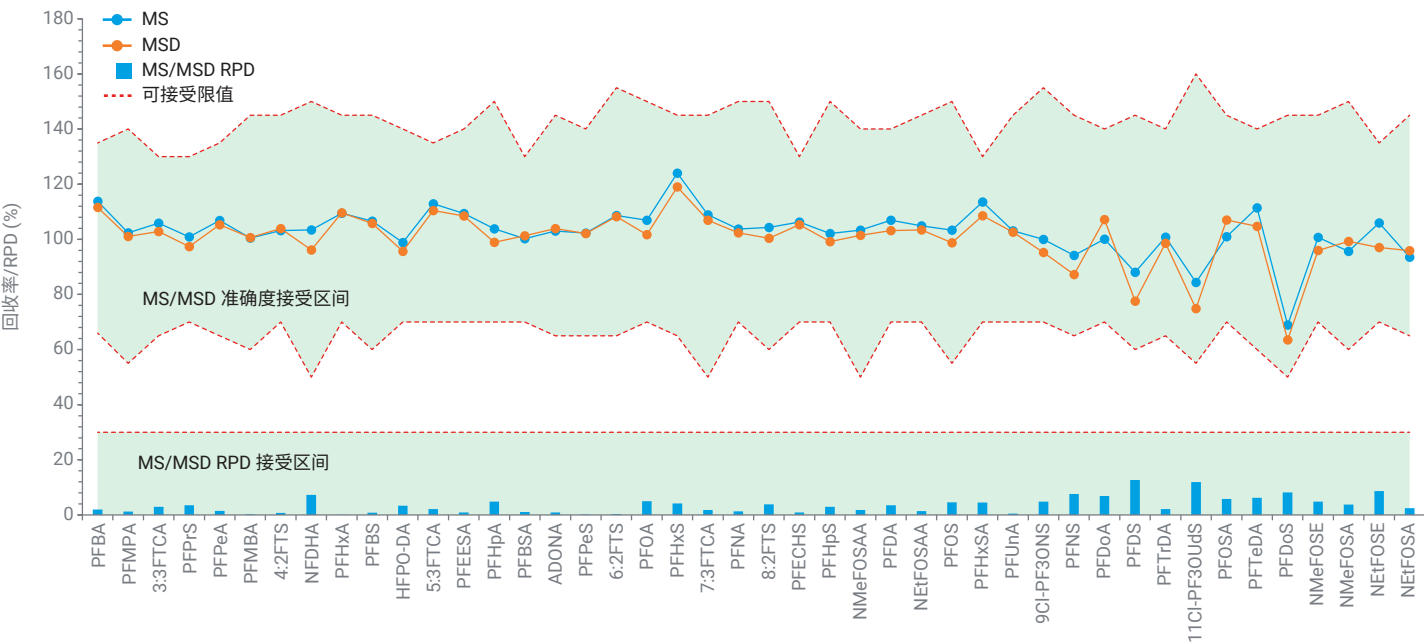


图 7. 由两个住宅地下水样品制备的 MS 和 MSD

(40 ng/L) 加标，用于制备基质加标样品 (MS) 和基质加标重复样品 (MSD)。MS/MSD 样品用于进一步验证实际基质中的方法性能。图 7 展示了 MS 和 MSD 样品的测定结果，以及两个样品的回收率准确度和相对偏差百分比 (RPD) 的可接受区间。所有目标物的回收率均在准确度和精度限值范围内（请注意，由于基质加标回收率低，未报告 PFPrA 的结果）。

根据 EPA 方法 1633 要求，所有分析样品均需验证 EIS 和 NIS 的回收率。图 8 显示了所分析基质样品（包括现场空白 (FB) 和运输空白 (TB)）的 EIS 和 NIS 回收率。虚线表示水性基质的 EIS 和 NIS 可接受限值。所有 EIS 和 NIS 的回收率均在可接受限值范围内。

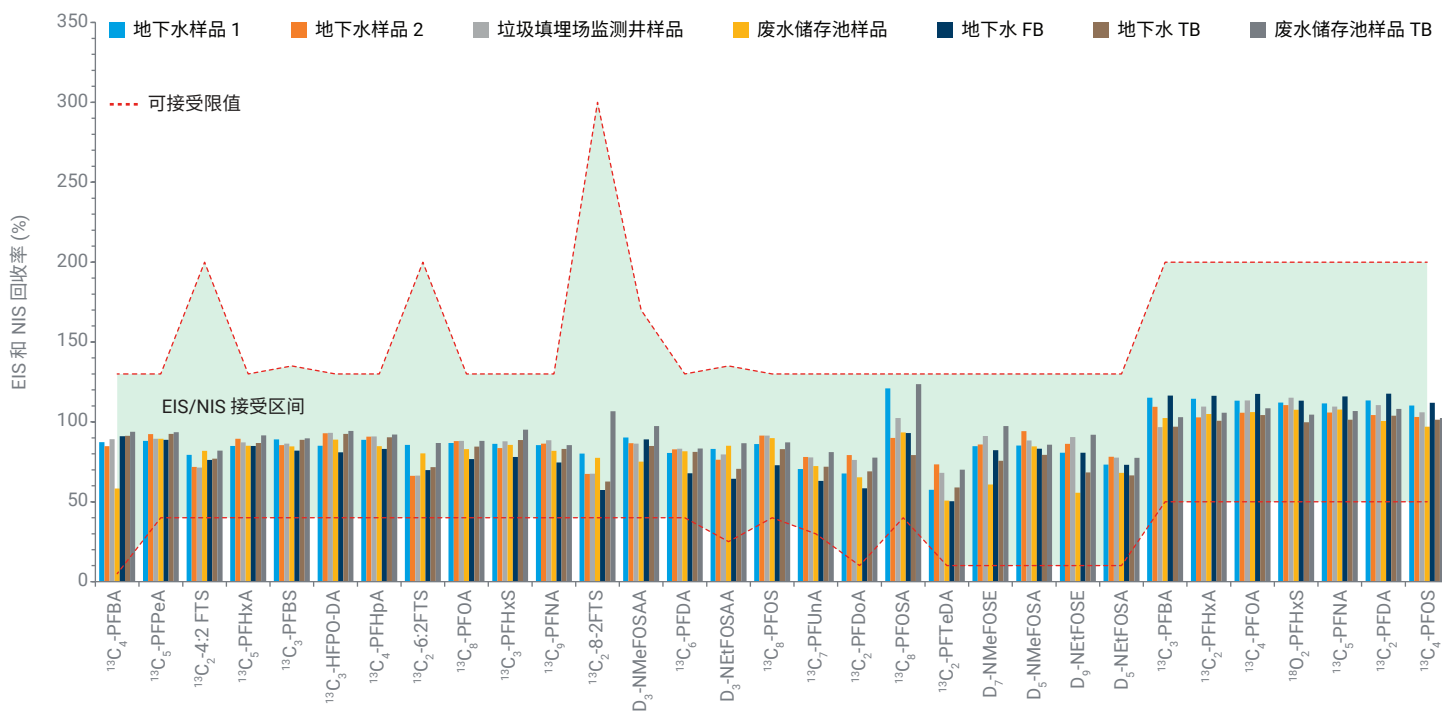


图 8. EIS 和 NIS 的回收率

结论

采用自动固相萃取 (SPE) 对环境基质进行 PFAS 分析可显著提高实验室效率，并降低人为错误的风险。我们对五种萃取方案进行了评估，结果显示，含有 200 mg PFAS WAX 和 10 mg Carbon S 的混合吸附剂在回收率、基质干扰消除和异常值数量方面表现最佳。然后使用该方案成功分析了多种环境样品，证明了其出色的通用性和可靠性。实验结果表明，使用经优化的吸附剂小柱进行自动化 SPE 是 PFAS 分析的可靠方法，符合 US EPA 方法 1633 的质量控制指标要求。后续研究应集中于进一步完善自动化 SPE 技术，并探索该技术在其他环境基质中的应用。

致谢

作者衷心感谢密歇根州环境、五大湖和能源部实验室 Alyssa Arnold 和 James Austin Alexander 在本研究中提供的重要支持和宝贵贡献。

参考文献

1. Raynie, D. E. Trends in Sample Preparation, Part 1: Current State of the Field. *LCGC Europe* **2023**, 36(09), 369–374. <https://www.chromatographyonline.com/view/trends-sample-preparation-part-1-current-state-field>
2. U.S. Environmental Protection Agency. Method 1633A: Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS; EPA 820-R-24-007; Office of Water, Engineering and Analysis Division: Washington, DC, December **2024**. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-12/method-1633a-december-5-2024-508-compliant.pdf>
3. Giardina, M. Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Using Agilent Bond Elut PFAS WAX SPE and LC/MS/MS (使用 Agilent Bond Elut PFAS WAX SPE 和 LC/MS/MS 测定饮用水中的全氟/多氟烷基化合物), 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 **5994-4960EN**, **2023**
4. Giardina, M. 使用 Carbon S SPE 通过 LC/MS/MS 测定土壤中的全氟/多氟烷基化合物, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 **5994-4770ZHCN**, **2022**
5. Department of Defense; Department of Energy. Quality Systems Manual for Environmental Laboratories; Version 6; Department of Defense: Washington, DC, **2023**. <https://www.denix.osd.mil/edqw/denix-files/sites/43/2024/01/QSM-Version-6.0-FINAL-Dec-13-2023.pdf>
6. U. S. Environmental Protection Agency. Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit—Revision 2; Appendix B to Part 136, Title 40 Code of Federal Regulations; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, **2025**. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-D/part-136>

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

DE-006588

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, 2025
2025年8月29日, 中国出版
5994-8289ZHCN