

废水中全氟/多氟烷基化合物 (PFAS) 的分析

使用 EPA 1633 方法，结合自动化连续并行固相萃取技术

作者

Ruud Addink, Rashid Juma,
Tom Hall
Fluid Management
Systems, Inc.

Matthew Giardina
安捷伦科技有限公司

摘要

本研究评估了 Fluid Management Systems, Inc.(FMS) TurboTrace 连续并行 (SP) 自动化固相萃取系统用于在废水中实施 EPA 方法 1633A 时的性能。使用 Agilent Bond Elut PFAS WAX 固相萃取柱和 LC/MS/MS 分析技术，该系统实现了快速、准确且精密的样品处理。在合成废水中进行的加标回收实验显示，40 种 PFAS 目标化合物均符合方法 1633 的所有可接受标准，且相对标准偏差均 $\leq 10\%$ 。按照 40 CFR Part 136 程序确定了每种分析物的方法检出限 (MDLs)，结果表明其灵敏度达到亚 ng/L 级。过程空白结果显示，PFAS 含量远低于 MDLs，证实系统自身引入的污染极低。TurboTrace SP 系统为根据方法 1633A 进行高通量 PFAS 萃取提供了一种稳健且抗污染的方案，支持对水溶液样品进行可靠的监测。

前言

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类化合物的总称，特征在于含有全氟或多氟碳链部分，通常用 $F(CF_2)_n$ 或 $F(CF_2)_n - (C_2H_4)_n$ 等结构表示。此类物质凭借独特的特性，已广泛应用于各种工业产品和消费品中。

在其中许多应用中，全氟辛烷磺酸 (PFOS) 及其他 PFAS 化合物被大量使用。具体领域包括但不限于：纺织品、皮革及地毯的防污涂层；食品接触类纸制品的防油涂层；消防泡沫；采矿和油井作业的表面活性剂；地板抛光剂；以及杀虫剂配方。由于应用范围广且 C-F 键强度高，此类物质在环境中无处不在。

近年来，人们对 PFAS（尤其是 PFOS 和全氟辛酸 (PFOA) 等重要化合物）的广泛分布及其潜在的不良影响日益关注。因此，PFAS 在环境中的赋存状况及其对人类健康的潜在影响正受到密切关注。

美国最近发布了方法 1633，其旨在满足对监测和分析 PFAS 的稳健方法的需求。该方法于 2024 年初推出，能够对多种基质（包括废水、地表水、地下水、土壤、生物固体、沉积物、垃圾填埋场渗滤液和鱼类组织）进行全面分析。方法 1633 代表了用于评估 PFAS 污染的分析工具包的重大进步，有助于更深入地了解 PFAS 在各种环境介质中的分布和行为。

本应用简报总结了 PFAS 分析方法最新进展的验证结果，重点关注用于 EPA 方法 1633 的 TurboTrace SP 系统。TurboTrace SP 是一款模块化、可扩展的平台。模块可依次处理最多五个样品，且最多可组合六个模块并行运行，从而实现可扩展的通量，能够在大约六小时内完成 5 至 30 个样品的处理。该系统利用可控正压进行溶剂输送和精确的样品上样，并利用真空进行大体积或富含颗粒物样品的快速上样，实现高效的小柱干燥。

实验部分

仪器

采用 TurboTrace SP 系统对五个合成废水样品进行萃取。在分析最终提取物时，将 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统与 Agilent 6475 三重四极杆液质联用系统联用。使用 Agilent InfinityLab PFAS 分析 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。采用 Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 3.0 × 50 mm, 1.8 μm HPLC 柱（部件号 959757-302）作为分析柱。方法参数列于表 1 中。

消耗品

样品萃取采用 Agilent Bond Elut PFAS WAX 150 mg/6 mL 固相萃取 (SPE) 小柱（部件号 5610-2150）。小柱填充有过滤玻璃棉，以防堵塞。使用超纯去离子水、农药级甲醇、氢氧化铵和甲酸配制溶液。方法 1633 PFAS 标准品（包括原生化合物、萃取内标 (EIS) 和非萃取内标 (NIS)）购于标准品供应商。

表 1. 方法参数

参数	设定值		
柱温	40 °C		
进样量	5 μL		
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
	10.00	5.00	95.00
	12.20	5.00	95.00
MS 极性	电喷雾负离子模式		
采集参数	动态 MRM		
离子源气体温度	230 °C		
鞘气温度	355 °C		

方法

将样品 (500 mL) 用天然 PFAS (如果需要) 和 EIS 加标。将样品瓶装入 TurboTrace SP, 并安装 SPE 小柱。操作过程中, 冲洗液瓶会自动灌满。采用正压 (氮气) 将溶剂和溶液混合物泵入系统, 并使用真空上样。样品处理阶段遵循方法 1633 中的水溶液样品萃取程序^[1], 列于图 1 中。

结果与讨论

初始能力验证

将 4 份平行合成废水样品加标 (浓度为 1–38 ng/L), 并使用 TurboTrace SP 进行萃取。表 2 列出了 40 种 PFAS 目标化合物的回收准确度和精密度 (RSD)。各提取物的回收率准确度和精密度均在方法 1633 表 5^[1] 所列的水溶液样品基质的可接受限度内。

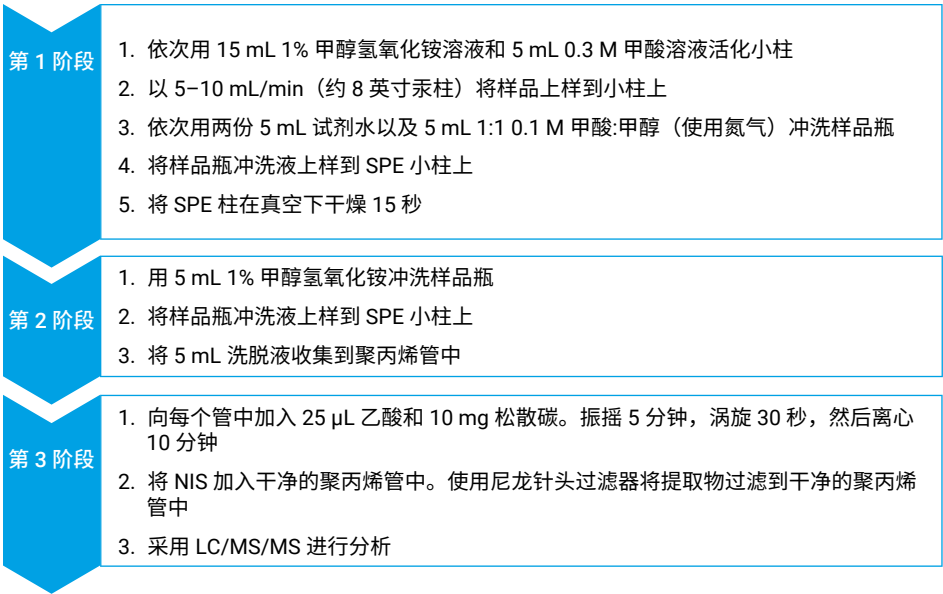


图 1. 样品处理阶段

表 2. 平行合成废水目标化合物加标回收率 (下页续)

原生化合物	回收率准确度 (%)				可接受范围 (%)	RSD (%)
	SEQ-IDC-1	SEQ-IDC-2	SEQ-IDC-3	SEQ-IDC-4		
11CI-PF3OUdS	86.0	88.0	83.5	89.5	50–150	3.0
3-3 FTCA	84.1	83.4	85.9	85.4	70–130	1.4
4-2 FTS	95.4	94.1	94.6	94.5	70–135	0.6
5-3 FTCA	96.9	90.6	88.8	89.0	70–130	4.2
6-2 FTS	101.7	113.1	99.7	99.7	70–135	6.2
7-3 FTCA	102.2	91.6	94.3	82.3	55–130	8.9
8-2 FTS	90.2	102.7	110.3	95.1	70–140	8.9
9CI-PF3ONS	93.0	88.0	92.0	97.0	70–145	4.0
ADONA	103.0	97.7	84.0	85.7	70–135	10.0
EtFOSE	94.7	94.6	101.8	103.9	70–130	4.9
HFPO-DA	111.0	103.5	94.1	97.9	70–135	7.2
MeFOSE	95.2	91.7	87.0	93.2	70–135	3.8
N-EtFOSA	80.7	98.9	90.4	93.9	70–135	8.5
N-EtFOSAA	108.6	96.1	99.1	108.0	70–135	6.1
NFDHA	103.8	101.9	103.2	94.3	65–140	4.4
N-MeFOSA	86.5	87.6	100.0	93.7	70–135	6.8
N-MeFOSAA	120.3	124.7	105.0	104.6	65–140	9.2
PFBA	107.5	108.0	106.5	106.9	70–135	0.6
PFBS	114.6	124.9	118.3	120.0	70–140	3.6
PFDA	94.3	99.9	105.7	94.2	65–140	5.6
PFDaA	108.8	101.5	94.6	109.5	70–130	6.8
PFDoS	80.6	83.7	87.5	93.0	45–135	6.2
PFDS	85.5	86.5	92.0	98.0	70–135	6.4
PFEESA	103.0	95.9	98.3	99.4	70–135	3.0
PFHpA	106.0	103.3	108.1	98.4	70–135	4.0

表 3 列出了同一萃取装置的 EIS 回收率，以及方法 1633 表 6^[1] 中列出的水溶液样品基质的可接受限度。24 种 EIS 的回收率均在规定的限度内。

原生化合物	回收率准确度 (%)				可接受范围 (%)	RSD (%)
	SEQ-IDC-1	SEQ-IDC-2	SEQ-IDC-3	SEQ-IDC-4		
PFHpS	81.8	84.9	97.2	88.1	70–140	7.6
PFHxA	120.2	121.9	126.2	126.5	70–135	2.5
PFHxS	91.4	97.9	93.3	93.2	70–135	3.0
PFMBA	106.8	103.3	105.2	98.6	65–145	3.4
PFMPA	85.3	89.1	91.9	85.4	60–140	3.6
PFNA	87.9	90.3	96.0	86.0	70–140	4.8
PFNS	83.5	77.2	74.6	86.6	70–135	6.9
PFOA	120.0	116.3	120.0	121.3	65–155	1.8
PFOS	96.1	103.0	114.8	109.4	70–140	7.7
PFOSA	105.4	101.5	88.3	107.5	70–135	8.5
PFPeA	113.2	116.6	114.3	109.4	70–135	2.7
PFPeS	106.8	101.5	100.1	114.2	70–135	6.0
PFTDA	94.2	86.7	93.5	91.9	70–145	3.7
PFTrDA	101.9	111.4	105.6	118.5	60–145	6.6
PFUnA	86.0	95.5	106.4	96.2	70–135	7.3

表 3. 平行合成废水 EIS 加标回收率

EIS 化合物	回收率准确度 (%)				可接受范围 (%)
	SEQ-IDC-1	SEQ-IDC-2	SEQ-IDC-3	SEQ-IDC-4	
¹³ C ₂ -4-2 FTSA	95.5	94.0	121.7	102.3	40–200
¹³ C ₂ -6-2 FTS	97.0	105.0	106.5	95.0	40–200
¹³ C ₂ -8-2 FTSA	95.5	99.4	96.5	105.3	40–300
¹³ C ₂ -PFDoDA	91.8	97.3	99.1	83.4	10–130
¹³ C ₂ -PFTDA	96.8	109.7	112.4	81.7	10–130
¹³ C ₃ -HFPO-DA	95.0	98.5	90.7	96.7	40–130
¹³ C ₃ -PFBS	98.0	110.7	94.0	110.7	40–135
¹³ C ₃ -PFHxS	92.8	93.7	89.2	88.4	40–130
¹³ C ₄ -PFBA	95.2	101.1	88.4	94.4	5–130
¹³ C ₄ -PFHpA	94.8	88.9	102.7	89.4	40–130
¹³ C ₅ -PFHxA	97.5	111.1	96.9	88.3	40–130
¹³ C ₅ -PFPeA	95.5	92.3	98.9	98.0	40–130
¹³ C ₆ -PFDA	95.1	85.5	81.4	80.9	40–130
¹³ C ₇ -PFUnA	85.6	83.6	81.2	79.6	30–130
¹³ C ₈ -PFOA	101.4	92.9	101.3	95.2	50–200
¹³ C ₈ -PFOS	84.0	91.5	92.5	82.2	50–200
¹³ C ₈ -PFOSA	105.1	120.8	120.7	117.3	40–130
¹³ C ₉ -PFNA	91.1	89.5	88.9	95.6	40–130
² H ₃ -N-MeFOSA	95.9	103.5	85.0	94.6	10–130
² H ₃ -N-MeFOSAA	82.5	80.5	84.5	80.5	40–170
² H ₅ -N-EtFOSA	94.1	90.5	86.6	78.1	10–130
² H ₅ -N-EtFOSAA	89.6	89.9	83.1	82.4	25–135
² H ₇ -MeFOSE	93.0	90.6	90.6	83.7	10–130
² H ₉ -EtFOSE	92.0	106.0	89.5	87.5	10–130

方法检出限 (MDLs)

采用以 40 种 PFAS 目标化合物加标 (0.2–9 ng/L) 的 7 份平行合成废水加标样品，进行了方法检出限研究。MDLs 的计算使用 40 CFR Part 136 附录 B 中描述的方法^[2]。表 4 列出了各加标样品的实测浓度以及计算得出的标准偏差 (STDs) 和 MDLs。

表 4. 合成废水样品中的 MDLs

原生化合物	浓度 (ng/L)							STD	MDL
	SEQ-MDL-1	SEQ-MDL-2	SEQ-MDL-3	SEQ-MDL-4	SEQ-MDL-5	SEQ-MDL-6	SEQ-MDL-7		
11Cl-PF3OUdS	0.71	0.68	0.65	0.56	0.59	0.59	0.68	0.06	0.18
3-3 FTCA	2.45	2.33	2.44	2.03	2.17	2.54	2.42	0.18	0.56
4-2 FTS	2.74	2.57	2.70	2.68	2.71	2.42	2.91	0.15	0.48
5-3 FTCA	14.73	13.62	13.69	13.42	14.26	13.56	15.15	0.67	2.09
6-2 FTS	2.55	2.68	2.55	2.70	2.71	2.15	2.61	0.19	0.61
7-3 FTCA	10.20	8.64	8.63	8.55	8.98	8.12	10.34	0.86	2.71
8-2 FTS	4.85	4.52	4.86	4.65	4.05	4.25	4.94	0.34	1.06
9Cl-PF3ONS	1.60	1.47	1.41	1.56	1.39	1.32	1.56	0.10	0.32
ADONA	1.95	2.01	1.88	1.88	2.08	2.03	2.10	0.09	0.28
EtFOSE	7.11	6.19	5.80	5.99	5.99	6.12	7.48	0.64	2.02
HFPO-DA	2.88	2.90	2.94	2.61	2.75	2.70	3.53	0.30	0.95
MeFOSE	6.83	5.34	6.09	5.90	5.00	5.13	6.61	0.72	2.26
N-EtFOSA	0.46	0.44	0.47	0.33	0.43	0.57	0.78	0.14	0.45
N-EtFOSAA	0.76	0.50	0.39	0.40	0.35	0.52	0.63	0.15	0.46
NFDHA	1.01	1.05	0.95	0.99	1.07	0.87	1.21	0.11	0.34
N-MeFOSA	0.71	0.57	0.49	0.56	0.55	0.52	0.58	0.07	0.22
N-MeFOSAA	0.70	0.61	0.53	0.59	0.64	0.30	0.62	0.13	0.41
PFBA	2.21	2.20	2.17	2.14	2.14	2.09	2.22	0.05	0.14
PFBS	0.53	0.59	0.64	0.69	0.57	0.57	0.59	0.05	0.17
PFDA	0.43	0.47	0.53	0.51	0.59	0.45	0.46	0.05	0.17
PFDoA	0.64	0.60	0.63	0.54	0.54	0.50	0.60	0.05	0.16
PFDoS	0.43	0.32	0.37	0.30	0.25	0.35	0.33	0.06	0.18
PFDS	0.44	0.50	0.37	0.41	0.37	0.38	0.43	0.05	0.16
PFEESA	1.13	1.14	1.12	1.18	1.19	1.20	1.21	0.03	0.11
PFHpA	0.53	0.57	0.59	0.66	0.57	0.56	0.51	0.05	0.15
PFHpS	0.63	0.67	0.72	0.69	0.57	0.69	0.60	0.05	0.17
PFHxA	0.53	0.58	0.58	0.52	0.58	0.53	0.56	0.03	0.08
PFHxS	0.58	0.50	0.59	0.47	0.39	0.62	0.60	0.08	0.26
PFMBA	0.85	0.87	0.86	0.85	0.86	0.85	0.88	0.01	0.04
PFMPA	0.94	0.91	0.86	0.88	0.86	0.86	0.88	0.03	0.10
PFNA	0.50	0.56	0.57	0.66	0.52	0.62	0.56	0.06	0.18
PFNS	0.59	0.52	0.50	0.52	0.45	0.57	0.52	0.05	0.14
PFOA	0.67	0.59	0.55	0.72	0.68	0.60	0.53	0.07	0.22
PFOS	0.68	0.63	0.55	0.64	0.58	0.69	0.68	0.05	0.17
PFOSA	0.53	0.47	0.63	0.56	0.56	0.51	0.60	0.05	0.17
PFPeA	1.04	1.10	1.10	1.03	1.04	1.08	1.09	0.03	0.10
PFPeS	0.63	0.58	0.56	0.53	0.50	0.59	0.50	0.05	0.15
PFTDA	0.60	0.70	0.57	0.46	0.58	0.59	0.65	0.08	0.24
PFTTrDA	0.78	0.62	0.70	0.56	0.54	0.71	0.79	0.10	0.32
PFUnA	0.58	0.52	0.55	0.49	0.42	0.45	0.63	0.07	0.23

空白分析

对试剂水空白样品进行处理，以测量与萃取过程相关的任何残留 PFAS 污染。分析结果如图 2 所示。残留 PFAS 远低于 MDLs，表明 TurboTrace SP 系统和相关消耗品的清洁度非常高。

结论

采用 FMS TurboTrace SP 系统，按照 EPA 方法 1633 成功分析了 12 个合成废水样品中的所有 40 种天然 PFAS 化合物，证明该系统效率出色。加标回收率均在方法的可接受范围内，RSDs 均 $\leq 10\%$ 。MDLs < 0.50 ng/L。在所有基质样品中均未观察到小柱堵塞现象，进一步证明了该系统的可靠性。

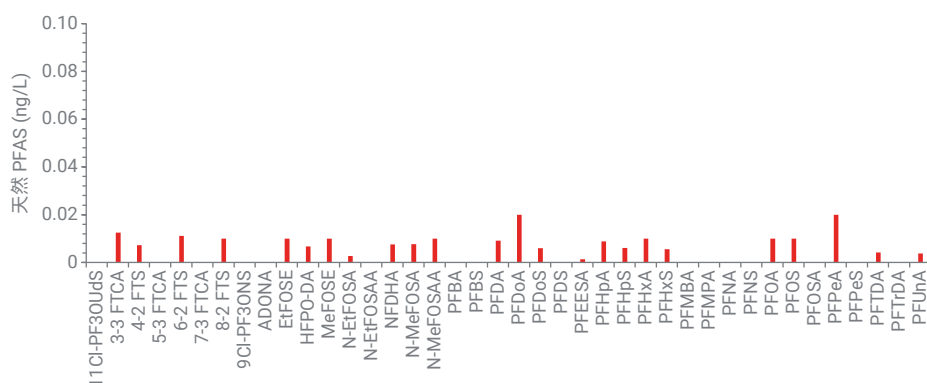


图 2. 过程空白分析中的 PFAS 残留实测结果

参考文献

1. 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>
2. 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-012883

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，2026

2026 年 3 月 26 日，中国出版

5994-9034ZHCN