

使用 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统对水中的传统或新型全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 进行靶向定量

作者

Lee Sun New,
Matthew Giardina,
Tarun Anumol,
Farah Mavandadi 和
Chee Sian Gan
安捷伦科技有限公司

摘要

由于全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 的广泛使用、环境持久性和生物累积趋势，它们在饮用水中的存在引发了全球的重点关注^[1]。因此，准确、可靠的分析方法对于促进水基质中多种 PFAS 的筛查和定量至关重要。本研究开发出一种使用固相萃取和 LC/MS/MS 分析水中 100 多种天然和同位素标记 PFAS 的全面工作流程，旨在加速和简化常规实验室检测。在配备无 PFC HPLC 转换工具包的 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统上实现化合物分离，然后使用 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统进行分析。分析物的 MRM 离子对和优化的 MS 参数可以轻松、快速地从用于 LC/TQ 的安捷伦 PFAS MRM 数据库导出，从而构建采集方法。本研究开发出一种使用安捷伦弱阴离子交换柱的固相萃取 (SPE) 方案，用于从水基质中萃取分析物。使用超纯水样品确定方法检测限，60 种 PFAS 的检测限范围为 0.14–14 ng/L。饮用水中这 60 种分析物的批次间精密度和回收率分别在 2.2%–16.7% RSD 和 76%–119% 的可接受范围内。地表水中 60 种 PFAS 的批次间精密度范围为 1.6%–19.9% RSD，回收率为 72%–120%。上述结果证实，该方法适用于常规以及更全面的分析，扩大了这两种水基质中 PFAS 的检测范围。

本应用简报中介绍的方法以电子方法 (eMethod) 的形式提供：使用 LC/TQ 测定饮用水和地表水中的 PFAS (G5285AA)。该电子方法包括全面的分步工作流程指南、即用型采集和定量方法以及详细的订购信息，可加快新 PFAS 分析工作流程的实施。

前言

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类合成化学物质, 凭借其独特、理想的化学性质, 广泛应用于消费品和工业生产过程。由于其应用广泛、环境持久性和生物累积性, 传统的 PFAS 在环境中无处不在, 并且仍有新的氟化物在环境中不断被发现^[1]。随着越来越多的证据表明 PFAS 会对环境和人类健康造成影响, 公众对这些化学品的认识也不断提高, 环保团体一直在敦促从饮用水和供水去除这些污染物^[2]。目前有多种标准方法, 例如针对饮用水的美国 EPA 方法 537.1 和 533, 以及针对非饮用水的美国 EPA 方法 8327、ASTM 7979 和 ISO 方法。通常, 这些方法需要分析多达 30 种化合物, 但随着各个国家/地区的监管举措迅速推进, 预计这些方法会随着更多目标分析物的加入而发生变化。这使得实验室的 PFAS 分析难以紧跟最新要求, 并且需要频繁更新分析方案。

三重四极杆 LC/MS (LC/MS/MS) 凭借高灵敏度和特异性, 成为 PFAS 分析和定量中应用最广泛的技术。如 US EPA 饮用水分析方法和 ISO 21675 等多种标准方法所述, SPE 是从水基质中提取 PFAS 最常用的样品净化方法。本应用简报开发了一种综合方法, 使用 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱仪与 6470 三重四极杆 LC/MS 的联用系统准确、可靠地分析饮用水和地表水中的 100 多种天然和同位素标记 PFAS。为了简化实施并降低方法开发要

求, 该电子方法提供了关于样品提取、色谱分离和质谱检测 (包括电子方法) 的综合性指南, 以及有关靶向定量和数据处理的详细信息。

实验部分

试剂与标准品

天然和同位素标记的 PFAS 分析标准品以单标储备液、混标溶液或粉状标准品的形式购自 Wellington Laboratories Inc. (Guelph, ON, Canada) 和 Toronto Research Chemicals (Toronto, ON, Canada)。LC/MS 级甲醇、乙酸铵 (LC/MS 级)、冰乙酸和氢氧化铵 (含氨 28% 的水溶液, $\geq 99.99\%$) 购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)。异丙醇购自 Merck KGaA (Darmstadt, Germany)。超纯水产自 Milli-Q 水系统。

校准标样

将天然 PFAS 的储备溶液和混标溶液混合, 用甲醇配制校准混标, 使每种 PFAS 的浓度为 250–2500 ng/mL。通过将储备溶液和主要同位素标记的 PFAS (浓度为 250–2000 ng/mL) 的混标溶液混合, 用甲醇配制替代混合物。用含有 1 mmol/L 氢氧化钠的甲醇配制由三种同位素标记的 PFAS (浓度为 500 ng/mL 或 1500 ng/mL) 组成的同位素性能评估混标。

用 80/20 甲醇/水稀释校准混标配制校准标样, 其中 PFPAs、MeFBSA、MeFOSE 和

EtFOSE 的浓度范围为 0.04–100 ng/mL; n:2 FTCAAs 为 0.1–250 ng/mL; 所有其他 PFAS 为 0.01–25 ng/mL。向每种校准标样中加入等量的替代混合物, 使 $^2\text{H}_7$ -MeFOSE、 $^2\text{H}_9$ -EtFOSE 和 Cl-PFOPA 替代物的最终浓度为 20 ng/mL; $^{13}\text{C}_2$ -n:2 FTCAAs 为 40 ng/mL; 所有其他标记 PFAS 为 5 ng/mL。同样, 向每种校准标样中加入等量的同位素性能评估混标, 使每种标记 PFAS 的最终浓度为 5 ng/mL 或 15 ng/mL。

部分标准品 (例如 PFASAs、DONA、diPAPs、PFESAs、FTSAs、PFPIAs 和 diSAmPAP) 以盐的形式购买。因此, 这些分析物的浓度以游离酸 (阴离子) 的形式报告。

方法检测限

根据 40 CFR Part 136 附录修订版 2^[3] 中所述的程序计算方法检测限 (MDLs)。简而言之, 在 250 mL 超纯水中加入含有 1–25 ng/L 天然 PFAS 的 PFAS 加标混合溶液, 一式七份。将替代混合物添加到这些样品中, 使用下一节所述的 SPE 方案对其进行萃取, 并在 3 天内分别进行分析。通过以下公式计算 MDL^[3]:

$$\text{MDL} = s \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$$

其中

S = 加标样品重复分析的标准偏差

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ = 自由度为 n-1, 置信水平为 99% 的学生 t 检验值

n = 重复样品数

样品前处理

将各种水样取 250 mL 收集在聚丙烯瓶中，加入 2.5 mL 冰醋酸调节 pH 至约为 3。然后，向样品中加入浓度为 20、80 和 160 ng/L 的替代混合物，以匹配最终提取物中 5、20 和 40 ng/mL 的预期浓度。为制备基质加标样品，参考 EPA 方法 533⁽⁴⁾ 中使用的方法（即 5–50 ng/L 的低浓度加标和 20–200 ng/L 的高浓度加标），在两种浓度水平下添加适量的天然 PFAS 加标混合溶液。通过不添加 PFAS 加标混合溶液制备未加标的基质样品（基质空白）。使用 Agilent SampliQ 弱阴离子交换 (WAX) 柱, 6 mL, 150 mg (部件号 5982-3667) 进行 SPE, 用 4 mL 含 0.1%

氨的甲醇溶液、4 mL 甲醇、4 mL 水和 3 mL 1% 乙酸水溶液对其进行老化。在真空条件下，将水样以约 2–3 mL/min 的流速上样至该 WAX 小柱。用 4 mL 25 mmol/L 乙酸盐缓冲液 (pH 4) 和 4 mL 水依次淋洗小柱，然后在高真空下干燥 10 分钟。依次使用 4 mL 甲醇和 4 mL 含 0.1% 氨的甲醇溶液从小柱中洗脱分析物。在 30–35 °C 的水浴中用温和氮气流将洗脱液浓缩至 0.5 mL。将同位素性能评估混标加入浓缩的提取物中，用甲醇和水将其体积调节至 1 mL，使甲醇与水的比例为 80/20。因此，样品浓缩系数为 250 倍。样品前处理汇总于图 1 中。

仪器

使用安装于 Agilent 1290 Infinity II UHPLC 系统中的 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm 色谱柱 (部件号 959758-902) 进行色谱分离，该系统由以下模块组成：

- Agilent 1290 Infinity II 高速泵 (G7120A)
- Agilent 1290 Infinity II Multisampler, 带多重清洗选件 (G7167B)
- Agilent 1290 Infinity II 大容量柱温箱 (G7116B)

使用 5 mmol/L 乙酸铵水溶液 (流动相 A) 和甲醇 (流动相 B)，以 0.4 mL/min 的流速进行 12 分钟梯度洗脱，总运行时间约为 18 分钟 (从进样到下一次进

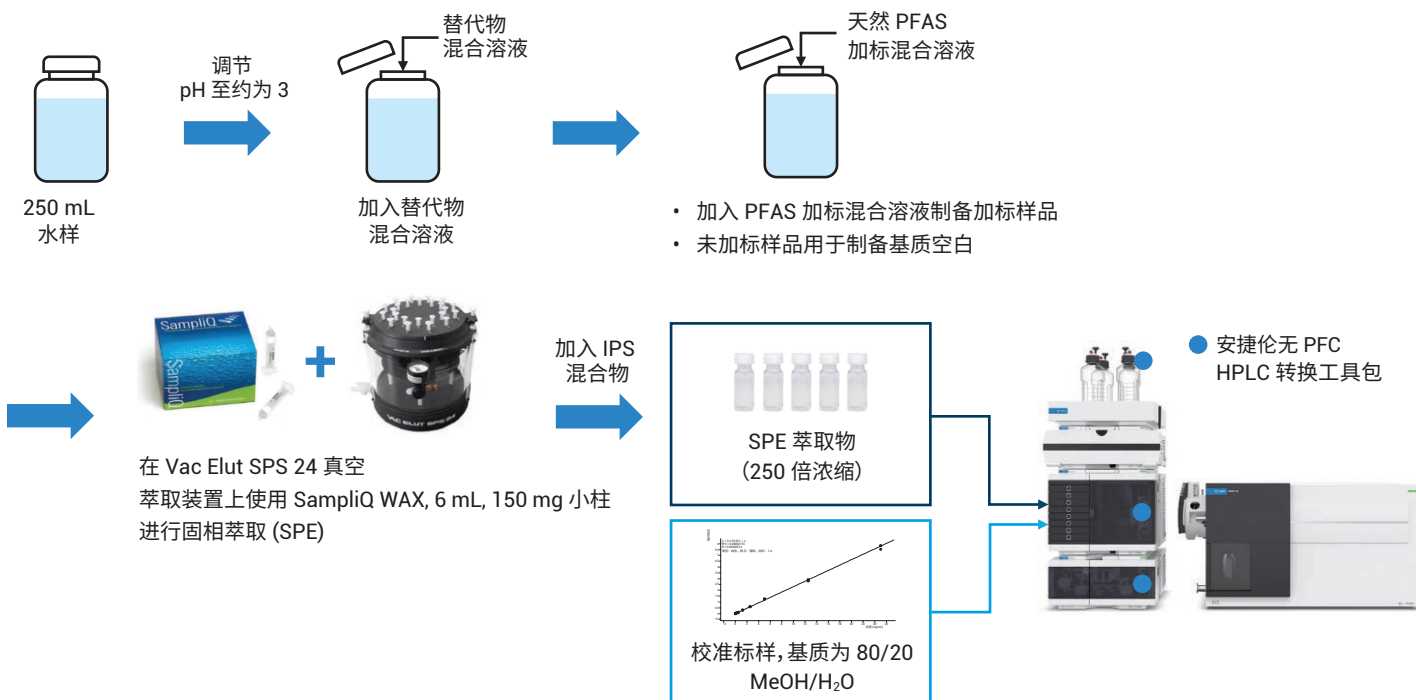


图 1. 使用 Agilent SampliQ WAX 小柱的固相萃取方案流程图

样)。为了尽可能降低背景 PFAS 污染,在 UHPLC 系统中安装了安捷伦无 PFC HPLC 转换工具包(部件号 5004-0006)。这种易于安装的转换工具包提供的部件可替换液相色谱系统中所有含有机氟化合物的关键部件,并提供了新开发的用于延迟流动相中潜在的全氟或多氟化合物杂质的 PFC 延迟柱(部件号 5062-8100)(图 1)。

使用配备安捷伦喷射流(AJS)离子源的 6470 LC/TQ 在负离子模式下进行动态 MRM (dMRM) 分析。在启用报告 $m/z < 100$ 模式的条件下,在单元(unit)模式下进行 LC/TQ 自动调谐。分别使用 Agilent MassHunter LC/MS 数据采集软件 10.1 版和定量分析软件 10.2 版进行数据采集和处理。

结果与讨论

用于三重四极杆液质联用系统的安捷伦 PFAS MRM 数据库

安捷伦 PFAS MRM 数据库(部件号 G1736AA)是一种优化数据库,允许根据目标物列表或标准方法定制 MRM 子方法,包括:

- 固有性质和标识(例如化合物名称、分子式和 CAS 号)
- 优化的 MRM 参数设置,用于通过所有现有安捷伦 LC/TQ 型号采集来自 14 类 PFAS 的 72 种天然和 36 种同位素标记的分析物(图 2A)。这些分析物

物包括欧洲饮用水指令、EPA 标准方法、ASTM 和 ISO 等法规中列出的分析物,以及新型 PFAS 化合物

- 来自优化的色谱方法的保留时间信息(图 2B)

在本研究中,使用 MassHunter LC/MS 数据采集软件从该数据库中导出所有 108 种分析物的 MRM 离子对和优化的 MS 参数,以创建采集方法。该方法用于分析 71 种天然 PFAS 分析物、33 种标记的 PFAS 以及一种天然 PFAS,其用作天然 PFAS 同位素稀释或内标定量的替代物。将三种标记的 PFAS 用作计算替代物回收率的内标。

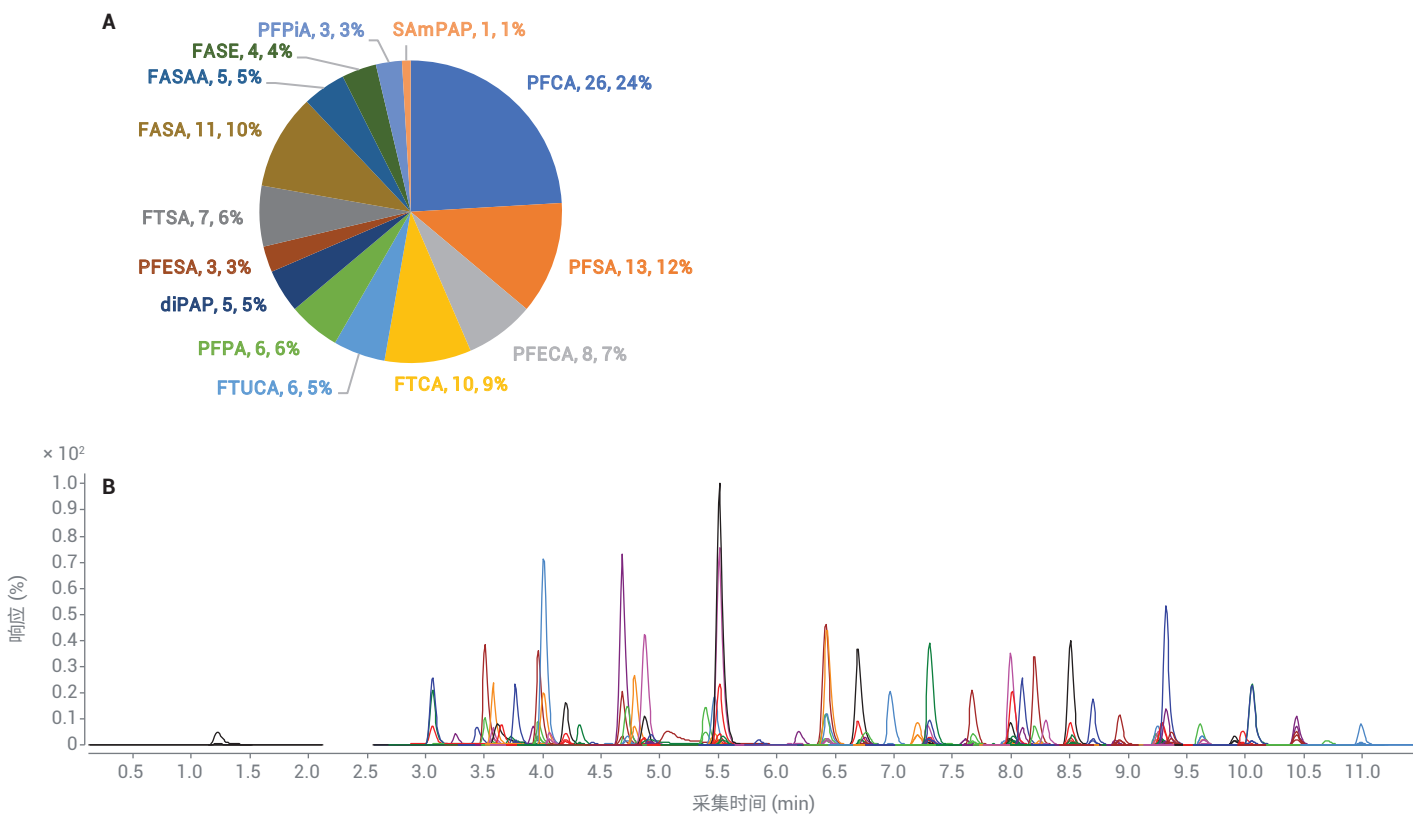


图 2. (A) 数据库中 PFAS 化合物的分类(以组、PFAS 数量和总 PFAS 百分比表示)。(B) 加标浓度为 5-50 ng/L 的饮用水样品的 SPE 提取物中 108 种天然和同位素标记 PFAS 的 MRM 色谱图。大多数分析物具有对称而尖锐的色谱峰,表明在保留时间窗口内分析物实现了高效的色谱分离

分析范围和准确度

对于除 FTSA 之外的每种 PFAS，采用 $1/x$ 加权并强制过原点的线性回归生成校准曲线。对于 FTSA 类，采用二次回归。结果表明，所有 71 种分析物均具有至少三个数量级的广泛分析范围以及良好的线性或二次拟合， $R^2 \geq 0.99$ （图 3 和表 1）。对于所有分析物，校准曲线所包含的校准标样的准确度在 70%–130% 的典型可接受范围内，且精密度 $\leq 20\%$ RSD。

背景干扰

在本研究中，仪器空白（无进样的梯度程序）和溶剂空白（80/20 甲醇/水）的常规分析中没有可检测到的 PFAS 峰，表明使用安捷伦无 PFC HPLC 转换工具包有效降低了背景 PFAS 污染。此外，通过在最高浓度校准标样后立即进样实验室试剂空白 (LRB) 证明了低系统背景。通过向 250 mL 超纯水中加入替代混合物来制备

LRB，并采用与基质空白样品相同的 SPE 方案进行处理。在 LRB 中检测到几种痕量 PFAS，但它们的浓度均低于 MDLs。这一结果证明了实验室设备、试剂、玻璃器皿或提取装置的污染非常小。

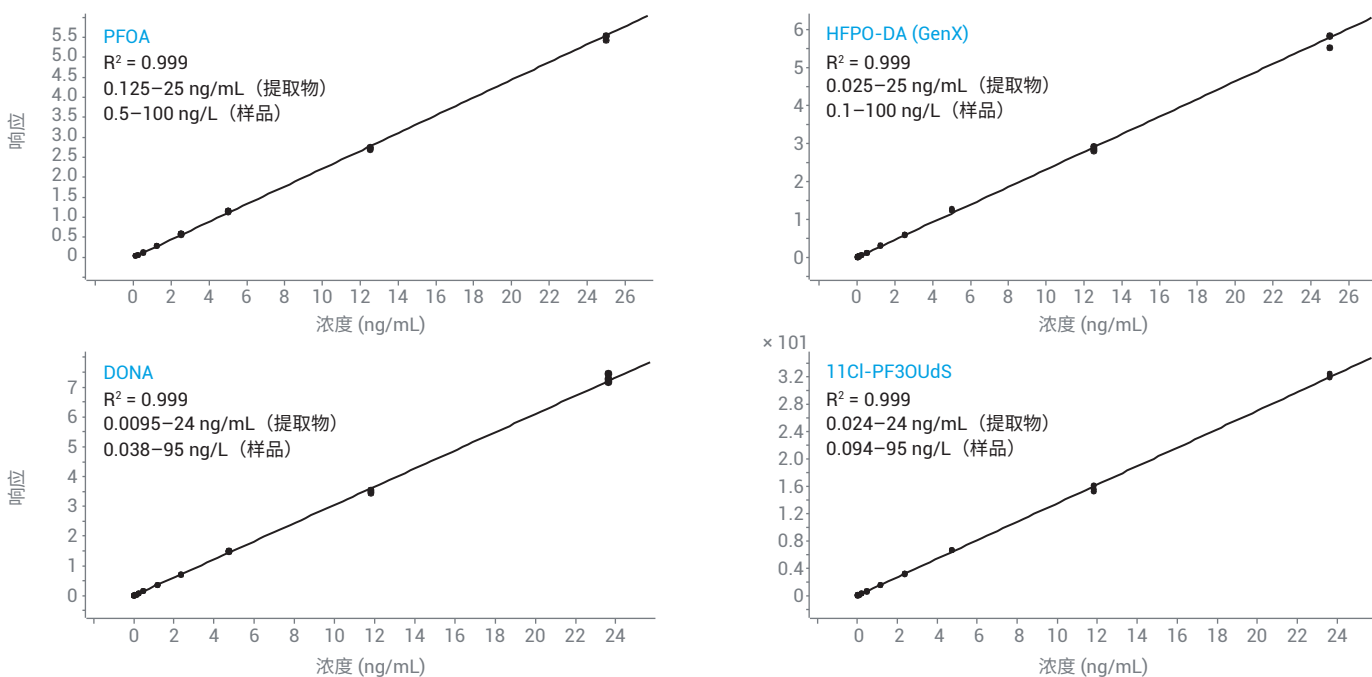


图 3. 四种 PFAS 的线性校准曲线（每个校准浓度进样 3 次）

表 1. 方法性能结果汇总, 包括 MDLs、校准分析范围、方法精密度和方法回收率。根据低浓度加标饮用水和低浓度加标地表水样品的批次间分析结果得到方法精密度和回收率 (每种基质重复测定 8 次)

编号	化合物	PFAS 分组	CAS 号	替代物	MDL (ng/L)	校准分析范围 (ng/L)	低浓度加标饮用水		低浓度加标地表水	
							精密度 (%RSD)	回收率 (%)	精密度 (%RSD)	回收率 (%)
1	PFBA	PFCA	375-22-4	¹³ C ₄ -PFBA	0.24	0.2-100	7.5	102	8.6	103
2	PFPeA	PFCA	2706-90-3	¹³ C ₅ -PFPeA	0.24	0.5-100	4.8	98	7.9	100
3	PFHxA	PFCA	307-24-4	¹³ C ₆ -PFHxA	0.35	1-100	3.3	103	8.5	104
4	PFHpA	PFCA	375-85-9	¹³ C ₄ -PFHpA	0.30	0.2-100	3.2	102	8.9	107
5	PFOA	PFCA	335-67-1	¹³ C ₈ -PFOA	0.38	0.5-100	3.9	97	6.4	106
6	PFNA	PFCA	375-95-1	¹³ C ₉ -PFNA	0.29	0.2-100	4.7	104	8.7	105
7	PFDA	PFCA	335-76-2	¹³ C ₆ -PFDA	0.28	0.1-100	5.2	104	8.3	107
8	PFUnDA	PFCA	2058-94-8	¹³ C ₇ -PFUnDA	0.30	0.1-100	8.1	102	9.9	108
9	PFDoDA	PFCA	307-55-1	¹³ C ₂ -PFDoDA	0.32	0.2-100	5.0	104	7.0	107
10	PFTrDA	PFCA	72629-94-8	¹³ C ₂ -PFTDoDA	0.26	0.2-100	8.2	95	9.1	94
11	PFTDA	PFCA	376-06-7	¹³ C ₂ -PFTDA	0.28	0.2-100	4.5	104	11.5	105
12	PFHxDA	PFCA	67905-19-5	¹³ C ₂ -PFHxDA	2.1	0.5-100	4.2	98	8.2	102
13	PFODA	PFCA	16517-11-6	¹³ C ₂ -PFHxDA	N.D.	0.1-100	35.1	14	53.1	73
14	PFBS	PFSA	375-73-5	¹³ C ₃ -PFBS	0.21	0.088-89	4.7	106	11.4	111
15	PFPeS	PFSA	2706-91-4	¹³ C ₃ -PFHxS	0.35	0.094-94	5.3	96	8.0	99
16	PFHxS	PFSA	355-46-4	¹³ C ₃ -PFHxS	0.27	0.18-91	5.1	103	7.1	106
17	PFHpS	PFSA	375-92-8	¹³ C ₈ -PFOS	0.52	0.095-95	8.2	97	6.4	97
18	PFOS	PFSA	1763-23-1	¹³ C ₈ -PFOS	0.27	0.19-93	6.9	100	5.7	100
19	PFNS	PFSA	68259-12-1	¹³ C ₈ -PFOS	0.50	0.096-96	7.9	100	4.0	99
20	PFDS	PFSA	335-77-3	¹³ C ₈ -PFOS	0.54	0.19-96	10.0	95	3.9	92
21	PFDoS	PFSA	79780-39-5	¹³ C ₈ -PFOS	0.50	0.48-97	14.7	77	17.4	66
22	4-PFecHS	PFSA	646-83-3	¹³ C ₈ -PFOS	0.40	0.037-92	7.4	90	7.9	89
23	HFPO-DA	PFECA	13252-13-6	¹³ C ₃ -HFPO-DA	0.24	0.1-100	7.4	103	7.7	103
24	HFPO-TA	PFECA	13252-14-7	¹³ C ₉ -PFNA	0.26	0.095-95	4.2	86	3.6	84
25	DONA	PFECA	919005-14-4	¹³ C ₄ -PFHpA	0.23	0.038-95	6.4	101	8.9	102
26	PFMPA	PFECA	377-73-1	¹³ C ₄ -PFBA	0.22	0.1-100	9.8	97	10.4	104
27	NFDHA	PFECA	151772-58-6	¹³ C ₅ -PFHxA	0.25	0.1-100	5.4	95	8.7	100
28	PFMBA	PFECA	863090-89-5	¹³ C ₅ -PFPeA	0.19	0.1-100	3.3	115	5.3	110
29	P5MeODIOXOAc	PFECA	1190931-41-9	¹³ C ₃ -HFPO-DA	0.27	0.5-100	6.3	107	9.4	114
30	6:2 FTCA	FTCA	53826-12-3	¹³ C ₂ -6:2 FTCA	3.2	5-1000	8.6	116	14.4	113
31	8:2 FTCA	FTCA	27854-31-5	¹³ C ₂ -8:2 FTCA	5.8	10-1000	9.9	104	15.8	100
32	10:2 FTCA	FTCA	53826-13-4	¹³ C ₂ -10:2 FTCA	14	10-1000	12.5	106	19.9	115
33	3:3 FTCA	FTCA	356-02-5	¹³ C ₅ -PFPeA	0.60	0.5-100	10.4	100	9.9	91
34	5:3 FTCA	FTCA	914637-49-3	¹³ C ₂ -6:2 FTUCA	0.45	0.2-100	3.6	86	4.1	97
35	7:3 FTCA	FTCA	812-70-4	¹³ C ₂ -8:2 FTUCA	0.39	0.2-100	4.7	80	4.2	100
36	8:3 FTCA	FTCA	34598-33-9	¹³ C ₆ -PFDA	N.D.	0.2-50	8.1	55	6.6	73
37	6:2 FTUCA	FTUCA	70887-88-6	¹³ C ₂ -6:2 FTUCA	0.23	0.2-100	6.1	110	3.6	111
38	8:2 FTUCA	FTUCA	70887-84-2	¹³ C ₂ -8:2 FTUCA	0.19	0.2-100	8.2	110	3.0	111
39	10:2 FTUCA	FTUCA	70887-94-4	¹³ C ₂ -10:2 FTUCA	0.24	0.2-100	9.7	111	4.1	109
40	PFBPA	PFPA	52299-24-8	Cl-PFOPA	N.D.	0.8-400	43.6	108	10.9	68
41	PFHxPA	PFPA	40143-76-8	Cl-PFOPA	N.D.	2-400	27.3	221	9.6	177
42	PFOPA	PFPA	40143-78-0	Cl-PFOPA	N.D.	2-400	7.1	134	9.4	148
43	PFDPa	PFPA	52299-26-0	Cl-PFOPA	N.D.	4-400	13.7	54	12.9	65

编号	化合物	PFAS 分组	CAS 号	替代物	MDL (ng/L)	校准分析范围 (ng/L)	低浓度加标饮用水		低浓度加标地表水	
							精密度 (%RSD)	回收率 (%)	精密度 (%RSD)	回收率 (%)
44	Cl-PFHxPA	PFPA	N/A	Cl-PFOPA	N.D.	2-400	15.6	151	9.2	112
45	6:2 diPAP	diPAP	57677-95-9	(¹³ C ₂) ₂ -6:2 diPAP	0.38	0.19-97	4.7	103	6.0	103
46	6:2/8:2 diPAP	diPAP	943913-15-3	(¹³ C ₂) ₂ -6:2 diPAP	N.D.	0.2-98	27.1	73	7.3	56
47	8:2 diPAP	diPAP	678-41-1	(¹³ C ₂) ₂ -8:2 diPAP	0.67	0.2-98	5.9	110	8.0	110
48	PFEESA	PFESA	113507-82-7	¹³ C ₃ -PFBS	0.15	0.089-89	2.9	102	7.2	105
49	9Cl-PF3ONS	PFESA	756426-58-1	¹³ C ₈ -PFOS	0.26	0.094-94	7.3	94	7.2	95
50	11Cl-PF3OUdS	PFESA	763051-92-9	¹³ C ₈ -PFOS	0.25	0.094-95	9.9	87	9.6	67
51	4:2 FTSA	FTSA	757124-72-4	¹³ C ₂ -4:2 FTSA	0.24	0.19-93	3.9	105	4.7	108
52	6:2 FTSA	FTSA	27619-97-2	¹³ C ₂ -6:2 FTSA	0.23	0.19-95	3.7	101	6.0	107
53	8:2 FTSA	FTSA	39108-34-4	¹³ C ₂ -8:2 FTSA	0.28	0.19-96	4.8	103	4.3	107
54	10:2 FTSA	FTSA	120226-60-0	¹³ C ₂ -8:2 FTSA	0.54	0.19-96	8.4	85	12.0	87
55	FBSA	FASA	30334-69-1	¹³ C ₃ -PFHxS	0.39	0.2-100	11.2	90	3.8	94
56	FHxSA	FASA	41997-13-1	¹³ C ₈ -PFOS	0.38	0.1-100	13.1	90	5.6	92
57	PFOSA	FASA	754-91-6	¹³ C ₈ -PFOSA	0.14	0.1-100	8.4	111	3.8	110
58	FDSA	FASA	N/A	¹³ C ₈ -PFOSA	0.21	0.2-100	9.8	95	7.4	86
59	MeFBSA	FASA	68298-12-4	¹³ C ₈ -PFOSA	0.69	0.8-400	5.1	91	7.6	88
60	MeFHxSA	FASA	68259-15-4	¹³ C ₈ -PFOSA	0.31	0.45-90	10.7	76	9.6	74
61	N-MeFOSA	FASA	31506-32-8	² H ₃ -N-MeFOSA	1.0	0.2-100	6.5	104	5.3	113
62	N-EtFOSA	FASA	4151-50-2	² H ₅ -N-EtFOSA	1.0	0.5-100	6.5	106	5.7	106
63	FOSAA	FASAA	2806-24-8	² H ₃ -N-MeFOSAA	N.D.	0.2-100	19.4	48	17.5	72
64	N-MeFOSAA	FASAA	2355-31-9	² H ₃ -N-MeFOSAA	0.28	0.2-100	4.7	102	8.7	103
65	N-EtFOSAA	FASAA	2991-50-6	² H ₅ -N-EtFOSAA	0.20	0.2-100	6.1	95	5.2	96
66	MeFOSE	FASE	24448-09-7	² H ₇ -MeFOSE	0.97	0.8-400	7.3	110	3.8	116
67	EtFOSE	FASE	1691-99-2	² H ₉ -EtFOSE	0.50	0.8-400	7.4	114	7.0	114
68	6:6 PFPi	PFPiA	40143-77-9	¹³ C ₂ -PFDoDA	0.26	0.19-97	7.0	81	8.7	79
69	6:8 PFPi	PFPiA	610800-34-5	(¹³ C ₂) ₂ -6:2 diPAP	0.51	0.49-97	16.7	87	8.1	48
70	8:8 PFPi	PFPiA	40143-79-1	(¹³ C ₂) ₂ -6:2 diPAP	N.D.	0.2-98	55.8	60	16.9	40
71	diSAmPAP	SAmPAP	2965-52-8	(¹³ C ₂) ₂ -8:2 diPAP	N.D.	0.2-98	51.9	44	42.8	38

N.D.: 未测定

方法灵敏度

通过计算 MDLs 评估方法的灵敏度。在同一种分析方法中，71 种分析物中有 60 种的 MDLs 范围为 0.14–14 ng/L (图 4 和表 1)。这 60 种分析物的精密度和回收率分别为 3.7%–19.3% RSD 和 70%–121%。由于回收率较低，11 种分析物未测定 MDLs，即 8:3 FTCA、6:2/8:2 diPAP、8:8 PFPI、PFODA、五种 PFPAs、FOSAA 和 diSAmPAP。对于其中一些分析物 (例如 8:3 FTCA、6:2/8:2 diPAP 和 8:8 PFPI)，如果用户可以接受 46%–59% 的回收率，则仍可用该方法进行分析。五种 PFPAs、PFODA、FOSAA 和 diSAmPAP 的回收率较低，且精密度较差 (RSD 分别 < 20% 和 > 47%)，可能是因为它们没有从 SPE 柱中完全洗脱。尽管如此，该方法对大多数 PFAS 具有出色的灵敏度，其中 51 种分析物的 MDL \leq 0.60 ng/L。尤其是 PFOS，其 MDL 为 0.27 ng/L (图 4B)，低于《欧盟水框架指令》年平均环境质量标准 (AA-EQS) 针对内陆地表水中 PFOS 及其衍生物的规定限值 0.65 ng/L^[5]。一些分析物需要使用较低的离子源温度 (例如 HFPO-DA)，而其他分析物则需要更高温度下才能实现更出色的分析 (例如 PFSAs)。然而，尽管对某些分析物而言离子源参数并非最佳，但该方法仍表现出良好的整体灵敏度。

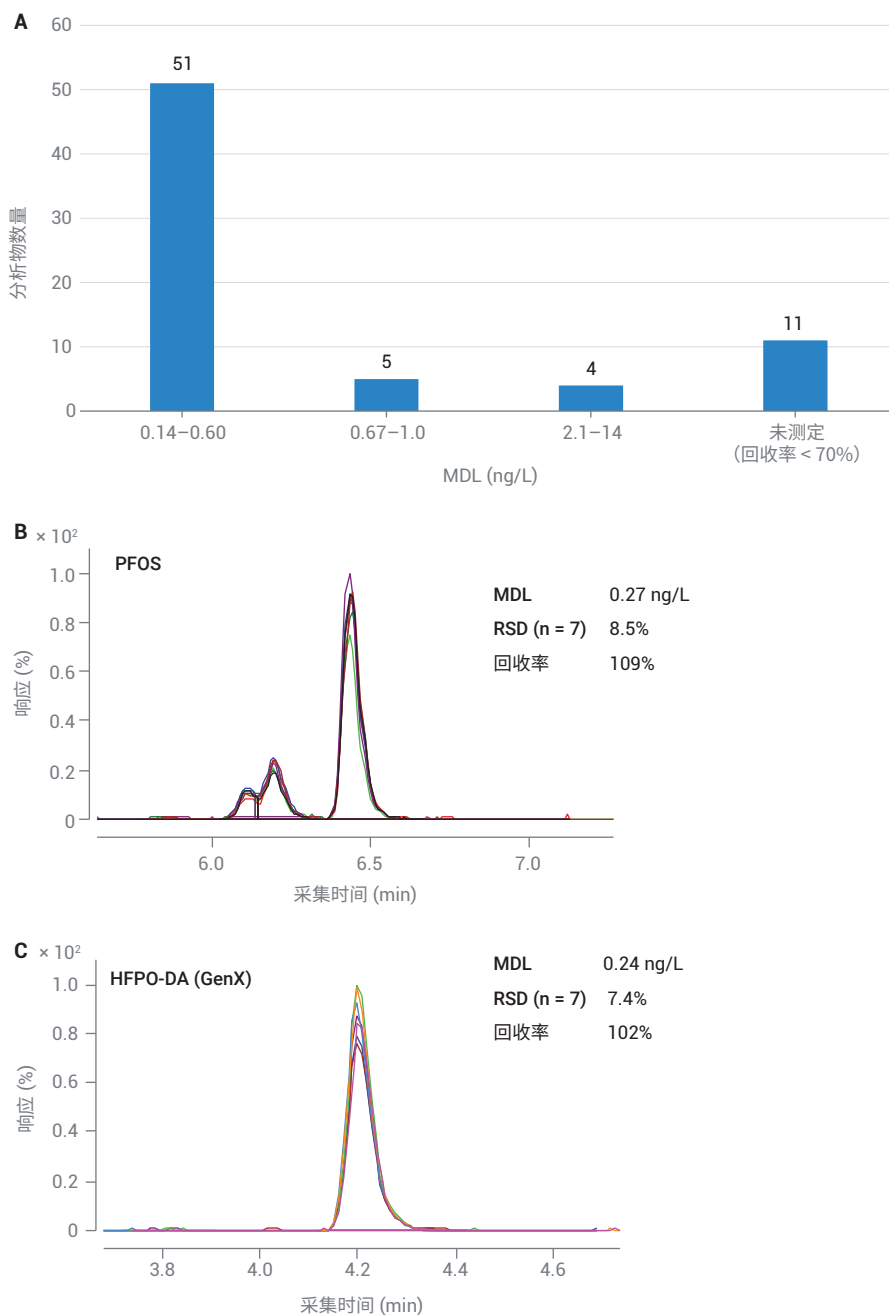


图 4. 超纯水中 71 种 PFAS 的 MDLs 分布 (A)。加标 1 ng/L PFOS (B) 和 HFPO-DA (C) 的超纯水样品 7 次重复分析得到的 MRM 叠加色谱图

批次间方法精密度和回收率

使用加标饮用水和地表水基质对方法的精密度和回收率进行了评估。通过减去未加标基质样品中各分析物的原始浓度，对加标基质样品中各分析物的实测浓度进行了校正。对于每种水基质，由两名分析人员独立制备两批样品，并使用两台 6470 LC/TQ 在两天内进行分析，以模拟多名操作人员或轮班的真实实验室情况，分别对低浓度加标（5–50 ng/L）和高浓度加标（20–200 ng/L）水样进行 8 次和 6 次重复提取，并通过获得的校正浓度的相对标准偏差百分比 (%RSD) 确定批次间方法精密度。使用同一组重复分析数据计算平

均回收率百分比，从而确定批次间方法回收率。通常，可接受的精密度和回收率限值分别为 $\leq 20\%$ RSD 和 70%–130%^[4]。

对于低浓度加标饮用水样品，71 种分析物中有 60 种的批次间精密度的 2.9%–16.7% RSD，回收率为 76%–116%，均在可接受范围内（表 1）。在高浓度加标饮用水样品中，上述 60 种分析物的精密度的 2.2%–11.7% RSD，回收率为 79%–119%，表明在较高的加标浓度下，SPE 吸附剂极少出现饱和的情况。对于低浓度加标地表水样品，71 种分析物中有 60 种的批次间精密度的 3.0%–19.9% RSD，回收率为 72%–116%（表 1）。在高浓度

加标地表水样品中，同样的 60 种分析物的精密度的 1.6%–16.5% RSD，回收率为 73%–120%。在地表水的这 60 种分析物中，有 57 种在饮用水分析中也在可接受范围内。在这两种基质中，少数分析物的回收率低于 70% 或高于 130%，但其精密度低于 17% RSD，表明各技术人员样品前处理间的一致性，并证实了使用该方法时分析物可获得出色的回收率重现性。

在 71 种分析物中，超过 80% 的分析物的 RSD 和回收率结果分别在 20% 和 70%–130% 的限值范围内。这些结果证实了在不同的实验条件下该方法对于两种水基质的性能精密度。

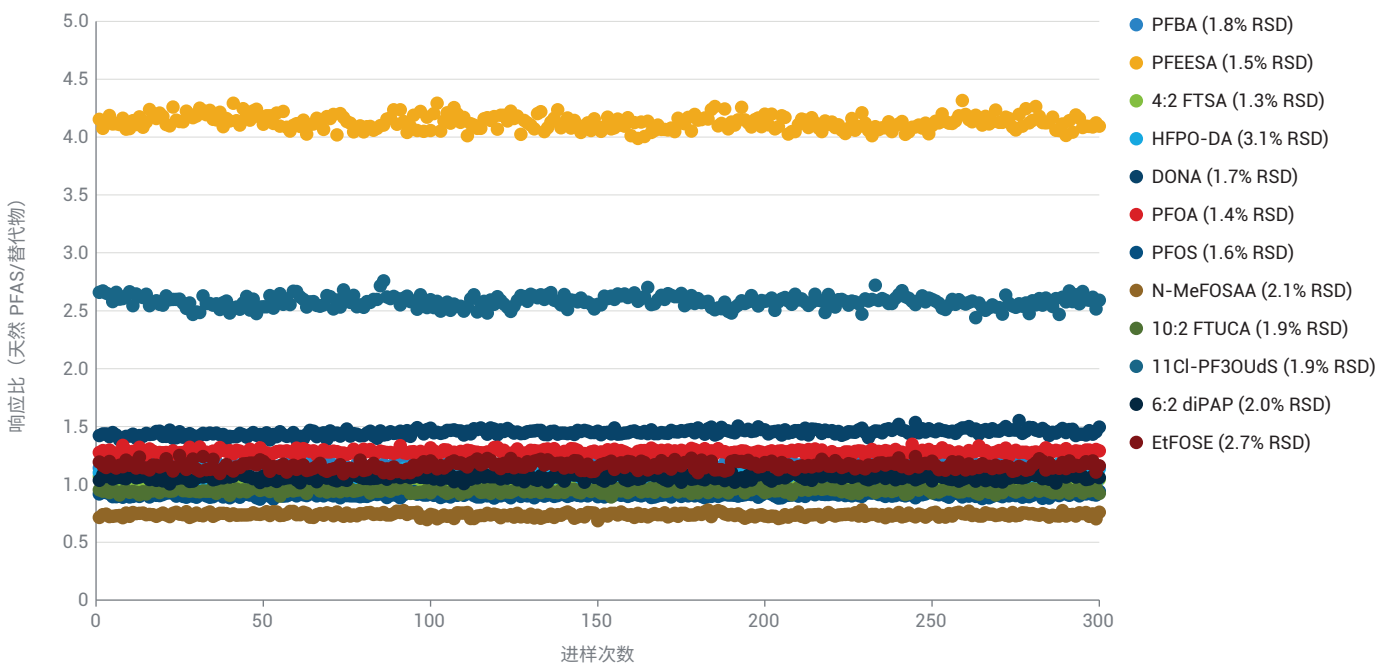


图 5. 93 小时内连续进样高浓度加标地表水样品得到的 12 种代表性 PFAS 的响应比（按 RT 的升序排列）。每种 PFAS 的响应比重现性 (%RSD) 如右侧图例的括号中所示

方法稳定性

通过在无人值守运行的仪器上持续 93 小时分析 300 次连续进样的高浓度加标地表水样品 (20–200 ng/L)，评估方法的稳定性。从九组不同的 PFAS (PFCA、PFSA、PFESA、FTUCA、FTSA、diPAP、PFESA、FASAA 和 FASE) 中选择 12 种作为代表性分析物 (图 5)。这些化合物的保留时间 (RT) 范围为 3.05–9.63 分钟，并在整个洗脱窗口内均匀分布。如图 5 所示，在 300 次进样中，12 种分析物均具有出色的响应比重现性 ($RSD \leq 3.1\%$)，并且 $RT\ RSD \leq 0.10\%$ 。通过近 4 天的连续数据采集计算得到的方法稳定性证实了 LC/MS/MS 方法能够在日常操作中维持出色的性能，无需频繁维护。

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。

DE44350.2772569444

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2021
2021 年 6 月 1 日, 中国出版
5994-3600ZHCN

结论

本研究成功开发出一种 LC/MS/MS 和 SPE 方法，可用于靶向定量分析 14 组不同 PFAS 中的 71 种 PFAS (包括现行 EPA、ASTM 和 ISO 方法中列出的所有 PFAS)，并将方法成功应用于饮用水和地表水基质。本研究使用安捷伦 PFAS MRM 数据库，有助于快速创建针对 108 种天然和标记 PFAS 的 LC/MS/MS 采集方法，从而实现更全面、更有针对性的 PFAS 分析。该方法使用 SampliQ WAX 小柱进行 SPE，提供了选择性以及可重现的萃取，从而实现有效的样品净化和水基质中 PFAS 的浓缩。使用 ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 色谱柱的 18 分钟液相色谱法为所有分析物提供了良好的色谱分离以及均匀的 RT 分布。

基于校准曲线分析范围和准确度、方法灵敏度 (MDL)、方法精密度和方法回收率对方法性能进行了验证。该方法表现出良好的灵敏度，其中大多数分析物的 MDL 低至亚 ng/L 级。通过对两种不同水基质进行两批次分析，验证了方法的精密度和回收率，证明了该定量分析方法适用于饮用水和地表水基质中的至少 60 种 PFAS。

致谢

非常感谢 Shane Snyder 教授和 Mauricius Marques dos Santos 博士 (南洋环境与水源研究院) 在项目期间提供的地表水样品与指导。

参考文献

1. Coggan, L.C. et al. A Single Analytical Method for the Determination of 53 Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous Matrices. *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, 411(16), 3507-3520
2. Fenton, S. E. et al. Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environ. Toxicol. Chem.* **2021**, 40(3), 606–630
3. US EPA. Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2. EPA 821-R-16-006, December **2016**
4. Rosenblum, L.; Wendelken, S. C. EPA Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. EPA Document No. 815-B-19-020, November **2019**
5. European Environment Agency. Emerging chemical risks in Europe — 'PFAS'. December 12, **2019**. Retrieved from <https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe> (2021 年 4 月 14 日访问)