

生物固体中 40 种全氟和多氟烷基化合物的测定

使用双相 Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/Carbon S 固相萃取柱，结合 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行萃取后基质净化

作者

Matthew Giardina
安捷伦科技有限公司

摘要

本研究评估了一种改进的 EPA 方法 1633 样品前处理工作流程，用于定量生物固体中的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS)，使用 NIST SRM 2781 污水污泥作为基质类似物。含 200 mg PFAS 弱阴离子交换 (WAX) 吸附剂和 50 mg Carbon S 的双相 Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/Carbon S 固相萃取 (SPE) 柱，渗透性比柱床质量相同的分层小柱更高，且不易被细小基质颗粒堵塞。通过使用 Agilent Captiva 增强型基质去除 (EMR) PFAS Food II 小柱进行萃取后净化，以替代 EPA 方法 1633 中所述的针头过滤步骤，实现了进一步的基质净化。分别在使用和未使用 EMR 净化的条件下，对 40 种 PFAS 目标物进行了回收率准确度与精密度评估。经 EMR 处理的萃取物回收率一致性更高，而未使用 EMR 的萃取物中出现几个异常值，归因于共洗脱干扰和信号抑制。这些研究结果表明，将混合 SPE 吸附剂与 EMR 净化相结合，可以改进生物固体中 PFAS 的定量分析，并支持将这种方法更广泛地应用于处理复杂固体基质。

前言

美国国家环境保护局 (EPA) 制定了方法 1633^[1], 用以规范样品前处理与分析程序, 检测多种环境基质中的 PFAS, 包括废水、地表水、地下水、垃圾渗滤液、土壤、鱼类和贝类组织以及生物固体。生物固体源自经处理的污水污泥, 受 40 CFR Part 503 监管^[2], 通常按照 EPA 指导方针用作肥料或土壤改良剂^[3]。这些材料成分复杂, 约含 24%–42% 的蛋白质、7%–18% 的碳水化合物和 1%–14% 的脂质。无机成分约占总质量的 23%–45%, 其中可能含有较高浓度的重金属^[4]。

本研究选择 NIST SRM 2781^[5] 生活污水污泥作为生物固体基质类似物, 因为它是唯一市售的污水污泥有证标准物质^[6], 并包含六种 PFAS 化合物的参考值。样品成分的复杂性给应用 EPA 方法 1633 带来了分析挑战。高有机物含量会引入同量异位干扰或抑制目标离子的电喷雾电离, 从而干扰 LC/MS/MS 分析, 因此可能导致方法质量控制标准不合格。此外, 样品中的细小颗粒 ($\leq 74 \mu\text{m}$, 200 目) 也可能导致 SPE 介质堵塞。

为了解决这些颗粒物与化学物质干扰, 本研究考察了一种新的样品前处理方法。采用含单层混合 WAX 和 Carbon S 吸附剂的双相 SPE 小柱进行初始萃取, 遵循 EPA 方法 1633 中的固体样品规程。与传统的双层小柱相比, 混合式小柱具有更好的渗透性, 且不易堵塞。WAX 萃取后, 将洗脱液通过基质净化柱, 以在 LC/MS/MS 分析前进一步减少化学干扰。

本研究选用的基质净化柱为 Captiva EMR PFAS Food II 小柱, 采用混合模式通过式净化方法。该设计能有效去除复杂的基质共萃取物, 同时保持 PFAS 分析物的回收率符合要求。在另一项研究中, 采用了 QuEChERS 萃取与 EMR 净化 (使用 Captiva EMR PFAS Food II 小柱) 相结合的工作流程, 对 EPA 方法 1633 中列出的全部 40 种 PFAS 分析物进行定量, 结果显示该方法在满足严格质量控制标准的同时, 定量性能也符合要求^[7]。尽管该方法兼具良好性能与简化的工作流程, 但与 EPA 方法 1633 中所述的标准样品前处理方案存在差异。本研究所开发的方法与 EPA 程序保持一致, 仅有一项关键修改: 用 EMR 净化替代针头过滤步骤。

本研究中, 按照 EPA 方法 1633 对 0.1 g SRM 2781 样品进行萃取, 比较了分层形式和混合形式的 SPE 小柱的流动特性和渗透性。SPE 萃取后, 分别在使用和不使用 Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行基质净化的情况下, 评估目标物回收率的准确度与精密度。通过式净化显著提高了准确度与精密度。总体而言, 混合吸附剂与萃取后净化相结合, 为克服复杂生物固体基质面临的分析挑战提供了一种有效策略。

实验部分

化学品与试剂

天然 PFAS 标准品和同位素标记的类似物以试剂盒形式购自 Wellington Laboratories, Inc. (Guelph, ON, Canada)。使用 Agilent InfinityLab LC/MS 级甲醇 (MeOH, 部件号 5191-5111) 和 InfinityLab 乙腈 (ACN, 部件号 5191-5101) 配制试剂和流动相。试剂级乙酸、乙酸铵、甲酸、异丙醇 (IPA) 和氢氧化铵购自 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, U.S.)。试剂水使用 Millipore Sigma (Burlington, MA, U.S.) 的 Milli-Q 7003 纯化系统制备。

溶液

所有分析用溶液均按美国 EPA 方法 1633 的要求制备。校准标样溶液使用含 4% 试剂水、1% 氢氧化铵和 0.625% 乙酸的甲醇溶液制备。使用含 0.3% (v:v) 氢氧化铵的甲醇溶液提取生物固体样品。上样前, 用 0.3 M 甲酸水溶液活化 SPE 小柱, 然后用含 1% 氢氧化铵的甲醇溶液进行洗脱。用 1:1 的 0.1 mol 甲酸水溶液和甲醇溶液冲洗样品容器, 以尽可能减少潜在污染并确保样品完全回收。

样品

NIST SRM 2781 生活污水污泥购自 MilliporeSigma (Burlington, MA, U.S.)。

标样和加标溶液

样品萃取和标样制备所需的所有溶液均按美国 EPA 方法 1633 配制。表 1 列出了天然 PFAS 分析物、萃取内标 (EIS) 和非萃取内标 (NIS) 的标称校准浓度。对于以盐形式存在的分析物，其标称浓度均转换为相应酸形式，以确保报告的一致性。

按照表 2 中列出的中等浓度配制基质加标样品。选择同位素标记的 EIS 和 NIS 的加标浓度，使 5 mL 最终萃取物中的浓度与校准标样中的浓度保持一致 (表 1)。

表 2. 天然 PFAS 加标浓度

化合物	加标浓度 (ng/g)
PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDoA、PFTrDA、PFTeDA、PFBS、PFPeS、PFHxS、PFHpS、PFOS、PFNS、PFDS、PFDoS、PFOSA、NMeFOSA、NEtFOSA、NMeFOSAA、NEtFOSSA	0.25
PFPeA、PFMPA、NFDHA、PFMBA、PFEESA	0.50
PFBA、4:2FTS、6:2FTS、8:2FTS、HFPO-DA、ADONA、9Cl-PF3ONS、11Cl-PF3OUdS	1.0
NMeFOSE、NEtFOSE	2.5
3:3FTCA	1.25
5:3FTCA、7:3FTCA	6.3

表 1. 校准浓度

化合物	浓度水平 (ng/mL)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
天然 PFAS								
PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDoA、PFTrDA、PFTeDA、PFBS、PFPeS、PFHxS、PFHpS、PFOS、PFNS、PFDS、PFDoS、PFOSA、NMeFOSA、NEtFOSA、NMeFOSAA、NEtFOSSA	0.02	0.05	0.13	0.25	0.50	1.0	2.0	2.5
PFPeA、PFMPA、NFDHA、PFMBA、PFEESA	0.04	0.10	0.25	0.50	1.0	2.0	4.0	5.0
PFBA、4:2FTS、6:2FTS、8:2FTS、HFPO-DA、ADONA、9Cl-PF3ONS、11Cl-PF3OUdS	0.08	0.20	0.50	1.0	2.0	4.0	8.0	10.0
NMeFOSE、NEtFOSE	0.20	0.50	1.25	2.50	5.0	10.0	20.0	25.0
3:3FTCA	0.10	0.25	0.63	1.25	2.5	5.0	10.0	12.5
5:3FTCA、7:3FTCA	0.50	1.25	3.13	6.25	12.5	25.0	50.0	62.5
EIS								
¹³ C ₂ -PFDoA、 ¹³ C ₂ -PFTeDA、 ¹³ C ₆ -PFDA、 ¹³ C ₇ -PFUnA、 ¹³ C ₉ -PFNA	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
¹³ C ₃ -PFBS、 ¹³ C ₃ -PFHxS、 ¹³ C ₄ -PFHpA、 ¹³ C ₅ -PFHxA、 ¹³ C ₈ -PFOA、 ¹³ C ₈ -PFOS、 ¹³ C ₈ -PFOSA、D ₃ -NMeFOSA、D ₅ -NEtFOSA	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
¹³ C ₂ -4:2FTS、 ¹³ C ₂ -6:2FTS、 ¹³ C ₂ -8:2FTS、 ¹³ C ₅ -PFPeA、D ₃ -NMeFOSAA、D ₅ -NEtFOSAA	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
¹³ C ₃ -HFPO-DA、 ¹³ C ₄ -PFBA	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
D ₇ -MeFOSE、D ₉ -EtFOSE	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
NIS								
¹³ C ₅ -PFNA、 ¹³ C ₂ -PFDA	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
¹³ C ₂ -PFHxA、 ¹³ C ₄ -PFOA、 ¹⁸ O ₂ -PFHxS、 ¹³ C ₄ -PFOS	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
¹³ C ₃ -PFBA	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

SPE 渗透性和堵塞性研究

使用配备截止阀的 Agilent VacElut SPS 24 真空萃取装置 (表 7)，对表 3 中列出的 SPE 小柱进行渗透性和堵塞性评估。评估渗透性时，先用 5 mL Milli-Q 水在 23 °C 下预处理每支小柱，在真空 (8 英寸汞柱) 下抽吸，直至弯月面到达顶部筛板，确保吸附剂床充分润湿。随后，再加入 5 mL 水，打开旋塞并同时启动秒表，开始过柱。记录水到达顶部筛板所需的时间，然后停止流动。每次增加 5 mL 水，重复此步骤，直至每根小柱总共通过 50 mL 液体。使用游标卡尺测量小柱内填料床的长度与直径，精确至 0.01 mm。

堵塞性研究中，按 EPA 方法 1633 萃取 0.1 g 生物固体 (如图 1 所示)。流量测量采用与渗透性测试相同的程序，但真空压力略微降低至 5 英寸汞柱。

表 3. 用于渗透性和堵塞性研究的小柱

产品描述	部件号
Agilent Bond Elut PFAS WAX SPE 小柱, 150 mg, 6 mL	5610-2150
Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/Carbon S SPE 小柱, 200/50 mg, 6 mL	5610-2245
分层市售对比 WAX/GCB, 200/50 mg, 6 mL	NA
Agilent Bond Elut 分层 PFAS WAX/Carbon S SPE 小柱, 200/50 mg, 6 mL	5610-2238
Agilent Bond Elut 分层 PFAS WAX/Carbon S SPE 小柱, 500/50 mg, 6 mL	5610-2239
Agilent Bond Elut 分层 Carbon S/PFAS WAX SPE 小柱, 50/200 mg, 6 mL	5610-2241
分层市售对比 GCB/WAX, 50/200 mg, 6 mL	NA

仪器和方法

使用包括 Agilent 1290 Infinity II 高速泵 (G7120A)、Agilent 1260 Infinity II Hybrid Multisampler (G7167C) 和 Agilent 1290 Infinity II 大容量柱温箱 (G7116B) 的 Agilent Infinity II 液相色谱系统进行样品分析。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。该液相色谱系统与配备安捷伦喷射流电喷雾离子源的 Agilent 6475A 三重四极杆 LC/MS 联用。使用 Agilent MassHunter Workstation 软件 (12.1 更新版 3 和 12.1 更新版 2) 进行数据采集和分析。使用用于 LC/TQ 的安捷伦扩展 PFAS MRM 数据库 (G1736AA) 优化 MRM 设置。经优化的 LC、Hybrid Multisampler 和离子源条件分别见表 4、表 5 和表 6。Hybrid Multisampler 在经典的流通式进样模式下操作，并延长了内部清洗和外部清洗时间。

表 4. 液相色谱条件

参数	设定值																		
柱温	50 ± 5 °C																		
流速	0.400 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	<table border="1"><thead><tr><th>时间 (min)</th><th>%A</th><th>%B</th></tr></thead><tbody><tr><td>0.00</td><td>98.00</td><td>2.00</td></tr><tr><td>0.20</td><td>98.00</td><td>2.00</td></tr><tr><td>11.00</td><td>0.00</td><td>100.00</td></tr><tr><td>13.00</td><td>0.00</td><td>100.00</td></tr><tr><td>13.10</td><td>98.00</td><td>2.00</td></tr></tbody></table>	时间 (min)	%A	%B	0.00	98.00	2.00	0.20	98.00	2.00	11.00	0.00	100.00	13.00	0.00	100.00	13.10	98.00	2.00
时间 (min)	%A	%B																	
0.00	98.00	2.00																	
0.20	98.00	2.00																	
11.00	0.00	100.00																	
13.00	0.00	100.00																	
13.10	98.00	2.00																	
延迟柱	Agilent InfinityLab PFC 延迟柱, 4.6 × 30 mm (部件号 5062-8100)																		
保护柱	Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 色谱柱, 2.1 × 50 mm, 1.8 μm (部件号 959757-902)																		
分析柱	Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 色谱柱, 2.1 × 100 mm, 1.8 μm (部件号 959758-902)																		

表 5. Hybrid Multisampler 条件

参数	设置			
进样量	2 μ L			
抽吸速度	200 μ L/min			
推出速度	200 μ L/min			
抽吸后等待时间	3.0 s			
清洗步骤	步骤	任务	溶剂	持续时间/体积
	1	内部清洗	1:1 异丙醇:乙腈	150 μ L
	2	内部清洗	流动相 B	150 μ L
	3	针座清洗	1:1 异丙醇:乙腈	150 μ L
	4	针座清洗	流动相 B	150 μ L
	5	再平衡	流动相 A	-
	吸取样品			
	1	外部清洗	1:1 异丙醇:乙腈	10 s
	2	外部清洗	流动相 B	5 s
	进样			

表 6. 离子源条件

参数	设置
极性	负离子
气体温度	230 $^{\circ}$ C
气流量	8 L/min
鞘气流量	10.0 L/min
雾化器压力	15 psi
鞘气温度	355 $^{\circ}$ C
毛细管电压	2500 V
喷嘴电压	0

萃取研究使用的备件与消耗品

适用于 PFAS 萃取和分析的 PFAS 消耗品和备件如表 7 所示。

表 7. 适用于 PFAS 分析的安捷伦备件和消耗品

产品描述	部件号
Bond Elut 混合 PFAS WAX/Carbon S SPE 小柱, 200/50 mg, 6 mL	5610-2245
Captiva EMR PFAS Food II 小柱, 750 mg, 6 mL	5610-2232
聚丙烯自动进样器螺口样品瓶, 2 mL	5191-8121
聚丙烯/硅胶隔垫螺口盖, 9 mm	5191-8151
离心管和管盖, 50 mL	5610-2039
离心管和管盖, 15 mL	5610-2039
SPE 空柱管, 60 mL	12131012
SPE 接头	12131001
Vac Elut SPS 24 真空萃取装置, 带收集架, 可容纳 10 \times 75 mm 试管	12234003
12 或 15 mL 锥形试管的收集架和漏斗套件, 用于 Vac Elut SPS 24 真空萃取装置	12234027
Vac Elut 聚丙烯截止阀	12234520

校准和定量

使用稳定同位素稀释法进行定量分析, 其中天然 PFAS 化合物的响应和浓度是相对于 EIS 测定的, 而 EIS 的响应和浓度相对于 NIS 进行测定。用于天然 PFAS 和 EIS 的同位素标记参比化合物与 EPA 方法 1633 表 10 中列出的化合物一致。所有分析物均采用包含原点 (0,0) 的 1/x 加权线性最小二乘回归模型构建校准曲线, 但 4:2 FTS、6:2 FTS 和 8:2 FTS 除外, 这三种物质采用二次模型拟合。对于存在支链异构体的 PFAS 化合物, 需将各异构体的响应相加计算总响应。对以盐形式提供的 PFAS 标准品进行了校正, 以获得酸形式浓度。定量限 (LOQ) 定义为最低校准物浓度, 如表 1 所示。

样品前处理

样品前处理严格遵循 EPA 方法 1633 中所述的固体基质萃取流程，并针对双相小柱和 EMR 净化进行了调整，如图 1 所示。样品均一式三份进行前处理。分析前未测定生物固体样品的含水量，报告 PFAS 浓度时，直接以 0.1 g 样品质量计算，未进

行干重校正。为评估 SPE 小柱对颗粒污染的耐受性，有意未在 SPE 小柱内填充玻璃毛。此外，将最终洗脱液经尼龙膜过滤的步骤替换为 Captiva EMR 净化步骤。在 Captiva EMR 净化前后均对样品进行分析，以评估基质净化的效果。

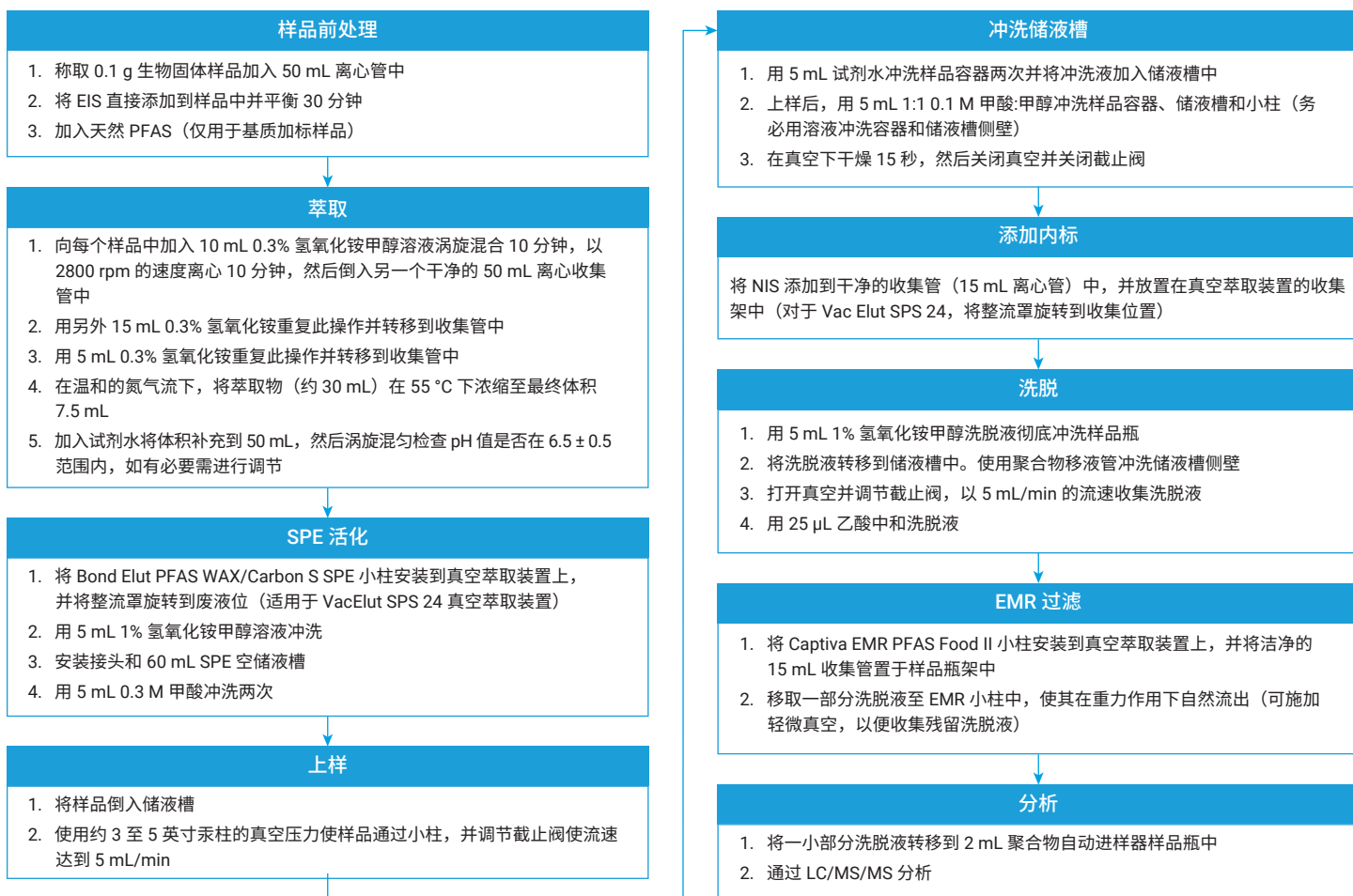


图 1. 样品前处理流程

结果与讨论

渗透性研究

为测定流速，依次使每份 5 mL 的水通过各小柱，并记录相应时间。流速由体积-时间曲线的斜率计算得出（图 2）。以 Agilent Bond Elut PFAS WAX, 150 mg 小柱和 Agilent Bond Elut PFAS WAX/Carbon S, 500/50 mg 小柱作为对照。不出

所料，150 mg 小柱的流速最高，而 PFAS WAX/Carbon S 500/50 mg 小柱流速最低。值得注意的是，双相 Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/Carbon S 200/50 mg 小柱的流速更接近单相 150 mg 柱床，优于双相 Agilent Bond Elut 分层 PFAS WAX/Carbon S, 200/50 mg 配置。这表明，即使总吸附剂质量不变，混合吸附剂相比分层排列也能提高渗透性。

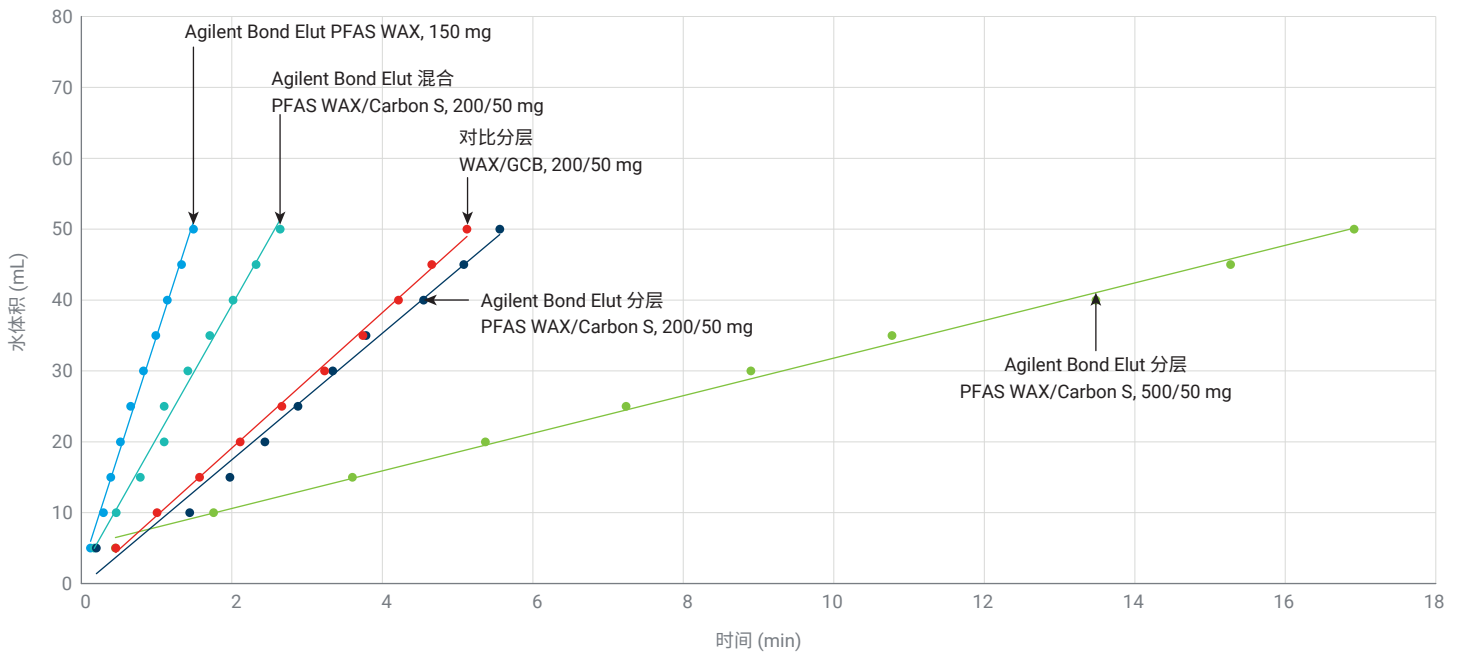


图 2. 不同柱床质量与配置下 SPE 小柱的水流速测定结果

堵塞性研究

为评估不同形式小柱的抗堵塞性，采用基质萃取液开展了与渗透性测试类似的实验。研究中，按照 EPA 方法 1633 对 0.1 g SRM 2781 进行萃取。经蒸发和稀释后，最终萃取液体积为 50 mL，含约 20% 甲醇和 80% 水。依次上样 5 mL 等份样品，并记录每份通过的时间。

图 3 展示了三种小柱的结果：双相 Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/Carbon S, 200/50 mg 小柱、双相 Agilent Bond Elut 分层 Carbon S/PFAS WAX, 50/200 mg 小柱，以及用于对比的 GCB/WAX, 50/200 mg 小柱（在分层结构中，碳材料位于上层，这是处理固体样品的典型方式）。混合式 Bond Elut 小柱的流速始终高于两种分层配置。相比之下，对比小柱在上样约 20 mL 萃取液后表现出非线性流动行为，表明填充床内发生了堵塞。

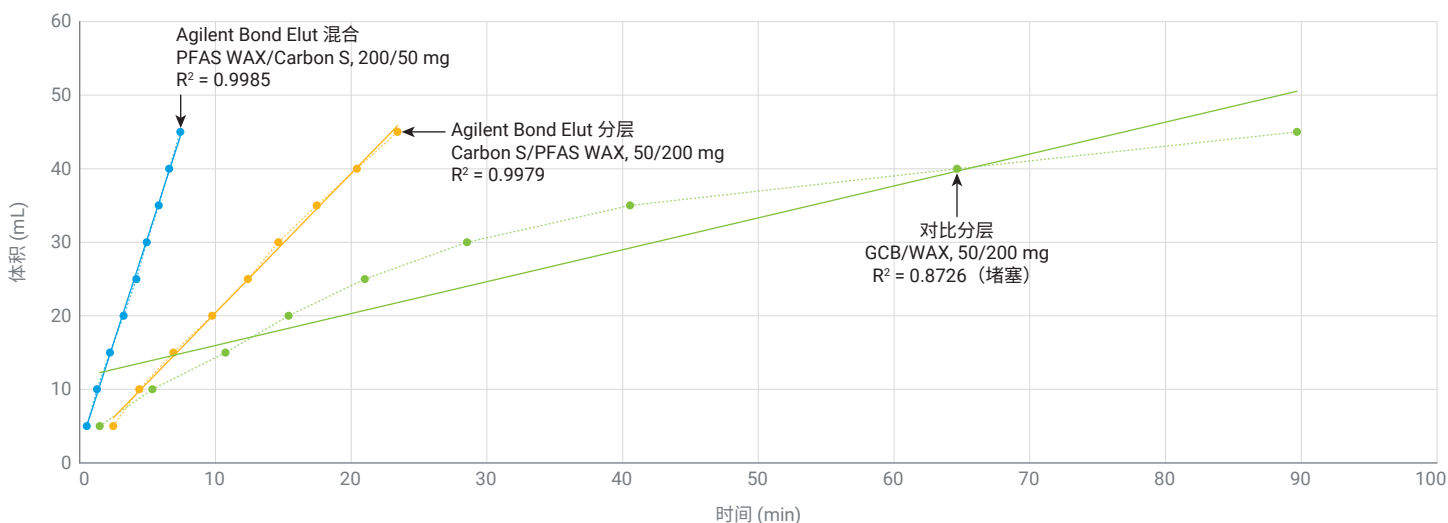


图 3. 不同填充配置下 SPE 小柱的基质萃取液流速测定结果

表 8. SRM 2781 参考质量分数值与实测浓度

分析物	参考值 (µg/kg)	未使用 EMR 净化的浓度 (µg/kg)	误差 (%)	使用 EMR 净化后的浓度 (µg/kg)	误差 (%)
PFHxA	13 ± 2	12.5 ± 1.9	4	13.5 ± 1.0	4
PFHpA	7.96 ± 1.5	8.81 ± 2.32	11	8.43 ± 2.42	6
PFOA	28.5 ± 3.3	33.1 ± 4.9	16	33.7 ± 4.5	18
PFHxS	9.39 ± 1.76	30.79 ± 15.59	228	10.38 ± 3.69	11
PFOS	225 ± 41	148 ± 5	34	241 ± 91	7
PFOSA	6.31 ± 0.97	6.02 ± 0.75	5	6.29 ± 0.55	0.3

SRM 2781 准确度与精密度

NIST SRM 2781 分析证书提供了六种 PFAS 化合物的参考质量分数值，且均附有标示的测量不确定度。将这些标准值与采用 EPA 方法 1633、使用双相混合 PFAS WAX/Carbon S, 200/50 mg 小柱，在使用和不使用 Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行萃取后基质净化的情况下测得的结果进行比较（表 8）。表 8 中报告的浓度为三次重复测量的平均值，不确定度按 95% 置信水平计算。

使用和未使用 Captiva EMR 萃取后净化所得的测量结果，在准确度和精密度上均存在显著差异。这一效应在 PFHxS 上最为明显。未使用 EMR 净化时，测得平均浓度为 $30.79 \pm 15.59 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，远高于认证参考值 $9.39 \pm 1.75 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；而使用 Captiva EMR 净化后，测得浓度为 $10.38 \pm 3.69 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，与参考值非常接近。未净化时的测定结果偏差归因于存在显著的共洗脱干扰物。图 4 比较了有无 EMR 净化步骤时 PFHxS MRM 离子对的提取离子色谱图。可以看出，EMR 净化有效去除了干扰物，实现了准确且精密的定量分析。

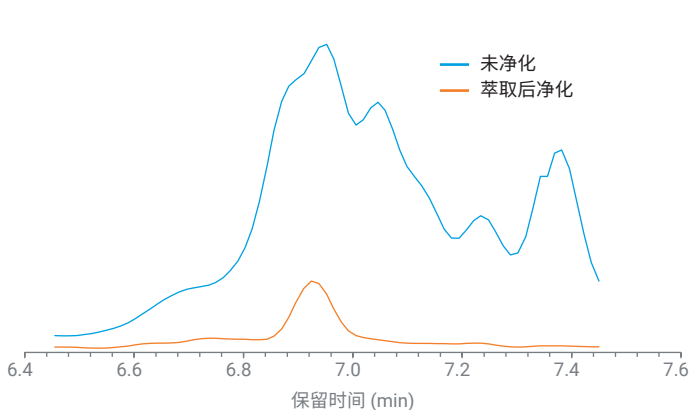


图 4. PFHxS 的提取 MRM 色谱图，对比使用 EMR PFAS Food II 进行萃取后净化（橙色）与未净化（蓝色）的结果

未使用 EMR 净化时，测得的 PFOS 浓度相对于认证参考值偏低。具体而言，未使用 EMR 时测得的浓度为 $148 \pm 5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，而参考值为 $225 \pm 41 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。造成这一偏差的原因是，有干扰物影响了 EIS ($^{13}\text{C}_8$ -PFOS) 的 MRM 离子对，而该 EIS 用于定量天然 PFOS 峰。干扰物使 EIS 信号假性偏高，导致 PFOS 浓度被低估。如图 5 所示，Captiva EMR 小柱有效去除了干扰物质，使定量更加准确。使用 EMR 净化后，测得 PFOS 浓度为 $241 \pm 91 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，与参考值高度吻合。

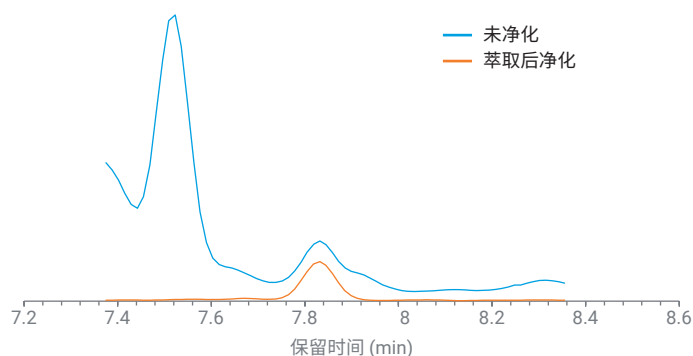


图 5. $^{13}\text{C}_8$ -PFOS (EIS) 的提取 MRM 色谱图，对比使用 EMR PFAS Food II 进行萃取后净化（橙色）与未净化（蓝色）的结果

样品分析

表 9 列出了生物固体样品中 PFAS 目标物在使用和不使用 EMR 净化时的平均浓度。对大多数化合物，两种处理之间的相对百分比差异 (RPDs) 均在基质重复样品所要求的 30% 阈值以内^[8]。然而，除了前文所述影响 PFHxS 和 PFOS 的干扰

外，PFPeS、PFHpS、PFNS 和 NMeFOSA 的 RPDs 也超过了 30%。这些偏差均源于干扰物影响了目标分析物或其相应 EIS 的信号。对于 PFBS、5:3 FTCA 和 PFTeDA，经 EMR 净化后，报告的结果发生了改变，变为高于或低于 LOQ。

表 9. 使用与未使用 EMR 净化条件下 PFAS 目标物的平均浓度

分析物	浓度 (µg/kg)		RPD	分析物	浓度 (µg/kg)		RPD
	未使用 EMR 净化	使用 EMR 净化			未使用 EMR 净化	使用 EMR 净化	
PFBA	5.7	6.6	10.5	PFHpS	2.6	1.2	73.3
PFMPA	< LOQ	< LOQ	-	8:2FTS	5.2	4.8	7.4
3-3 FTCA	< LOQ	< LOQ	-	PFDA	5.3	5.0	6.1
PFPeA	6.2	7.8	22.8	NMeFOSAA	45.9	58.9	24.7
PFMBA	< LOQ	< LOQ	-	PFOS	147.8	240.6	47.8
4:2FTS	< LOQ	< LOQ	-	NEtFOSAA	408.7	399.9	2.2
NFDHA	< LOQ	< LOQ	-	PFUnA	2.9	2.7	7.2
PFHxA	12.5	13.5	8.0	9Cl-PF3ONS	< LOQ	< LOQ	-
PFBS	< LOQ	2.4	-	PFNS	6.5	13.7	70.7
HFPO-DA	< LOQ	< LOQ	-	PFDoA	2.3	2.5	7.3
PFEESA	< LOQ	< LOQ	-	PFDS	258.2	214.4	18.5
5-3 FTCA	22.1	< LOQ	-	PFTrDA	1.0	1.1	6.7
PFHpA	8.8	8.4	4.3	11Cl-PF3OUdS	< LOQ	< LOQ	-
PFPeS	0.9	1.7	67.0	PFTeDA	0.8	< LOQ	-
ADONA	< LOQ	< LOQ	-	PFOSA	6.0	6.3	4.3
6:2FTS	19.9	21.5	7.6	PFDoS	< LOQ	< LOQ	-
PFOA	33.1	33.7	1.9	NMeFOSE	337.9	381.5	12.1
PFHxS	30.8	10.4	99.2	NMeFOSA	5.8	3.7	42.8
PFNA	2.9	3.0	4.2	NEtFOSE	127.7	134.0	4.8
7-3 FTCA	26.1	27.5	5.2	NEtFOSA	7.3	9.2	23.1

图 6 显示了 PFPeS、PFHpS、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 和 D_3 -NMeFOSA 的提取 MRM 色谱图，对比了使用和未使用 EMR 净化的情况。对于 PFPeS 和 PFHpS，大量共洗脱干扰物掩盖了目标离子，导致其浓度被低估或高估。就 PFNS 而言，其对应的 EIS ($^{13}\text{C}_8$ -PFOS) 与一个明显的干扰物相邻洗脱，要实现准确的峰

积分变得更加复杂。对于 NMeFOSA，其 EIS (D_3 -NMeFOSA) 的响应在未使用 EMR 净化的萃取液中受到明显抑制，导致计算浓度虚高。虽然在 MRM 窗口内未观察到直接干扰，但信号减弱表明存在共洗脱现象。

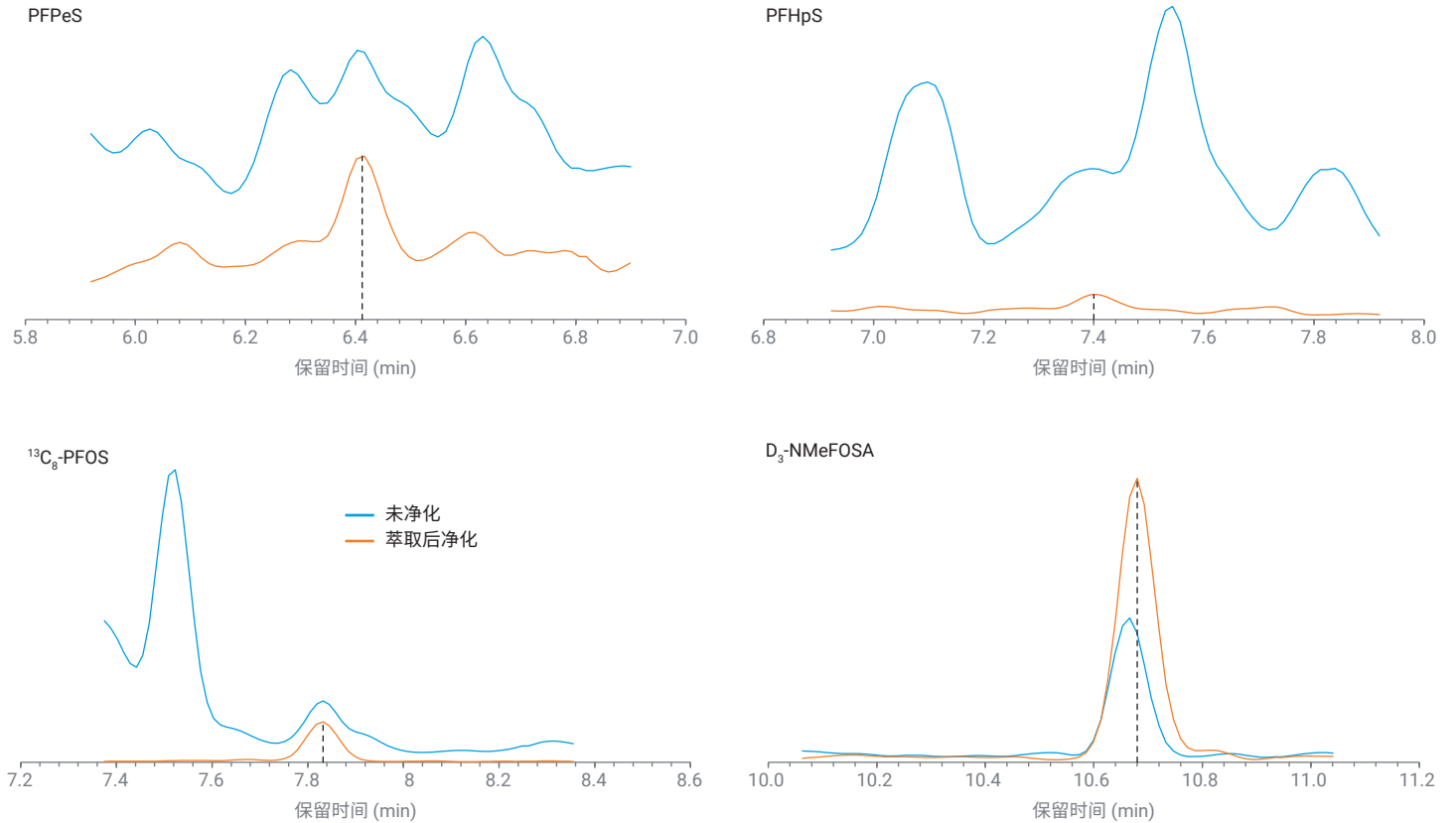


图 6. 提取 MRM 色谱图，对比使用 EMR PFAS Food II 进行萃取后净化（橙色）与未净化（蓝色）的结果

基质加标

按中等浓度水平（表 2）制备三份平行的生物固体基质加标样品，遵循 EPA 方法 1633 固体样品规程进行萃取，并分别考察使用和未使用 EMR 净化的情况。图 7 显示了目标化合物扣除空白后的平均回收率及以相对标准偏差 (RSDs) 表示的精密度，其中 NMeFOSAA、PFOS、NEtFOSAA 和 PFDS 未纳入统计。这些被排除的目标物，其本底浓度（表 9）超出加标水平 10 倍以上，为避免异方差性及背景扣除引入的不确定度增大，导致回收率结果失真，故予以剔除。作为参考，图 7 同时标示了 EPA 方法 1633 表 7 中规定的持续精密度与回收率 (OPR) 接受限值，以及美国国防部数据验证指南中规定的 30% 基质加标重现性限值^[8]。

未使用 EMR 净化的萃取液中出现几个异常值（图 7），均可归因于基质干扰。其中 PFHxS 的回收率和精密度受严重共洗脱干扰影响（图 4），须手动进行色谱峰积分，导致响应面积测量变异增大。对于 PFNS 和 NMeFOSA，其各自 EISs 的积分也同样引入了更大的变异，如前文所述（图 6）。相比之下，PFOSA 和 NEtFOSA 的 MRM 窗口内未观察到同量异位干扰，但二者回收率偏低的原因可能是存在未检出的共洗脱干扰物，在所选监测 m/z 离子对下引起了不可见的信号抑制。

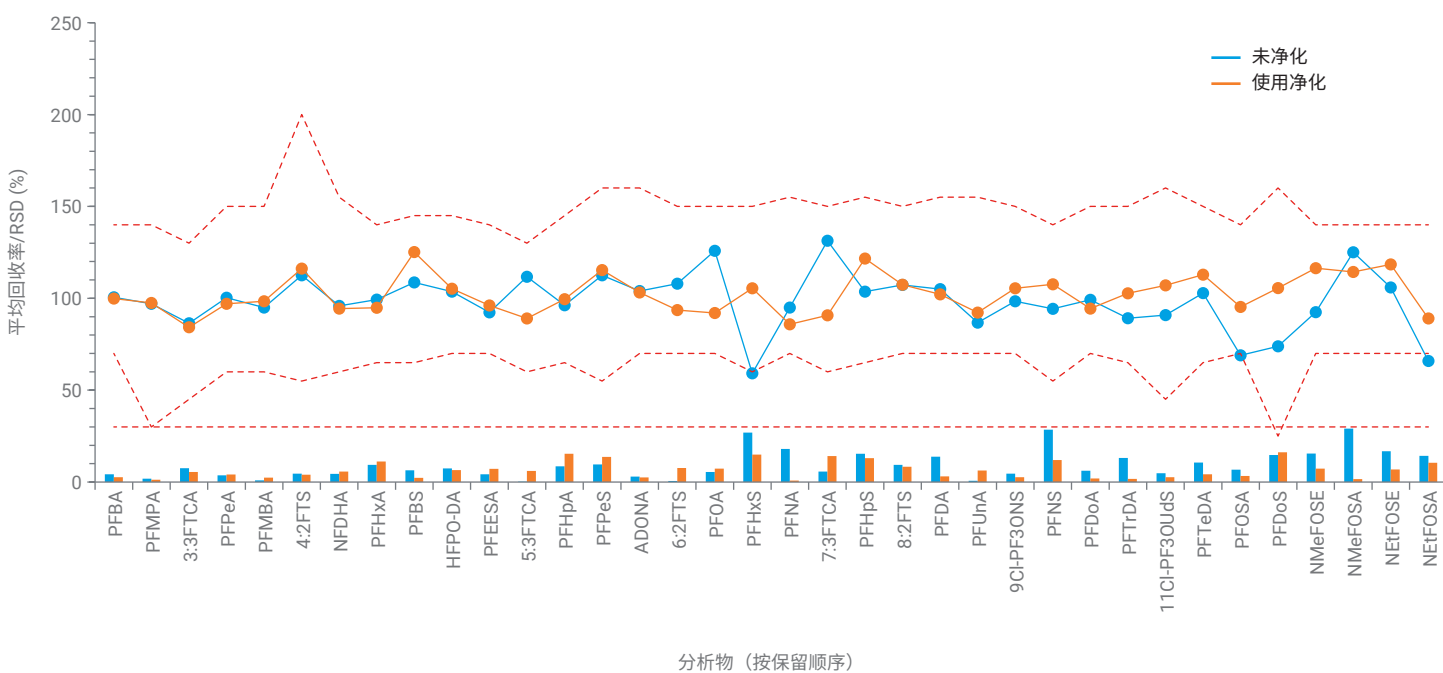


图 7. 使用 EMR 净化（橙色线/柱）和未使用 EMR 净化（蓝色线/柱）的样品平均基质加标回收率及 RSDs。红色虚线标示 OPR 准确度限值和 $\leq 30\%$ RSD 限值

EIS 和 NIS 回收率

图 8 展示了使用和未使用 EMR 净化时萃取液中 EIS 与 NIS 的回收率，结果基于三次重复萃取。图中同时标示了 EPA 方法 1633 表 8 中针对生物固体基质规定的回收率接受限值。使用 EMR 净化后，EIS 回收率的准确度和精密度均有改善，平均回收率为 $92\% \pm 3\%$ ，而未使用时为 $89\% \pm 6\%$ （95% 置信水平， $n = 72$ ）。如前所示（图 5），共洗脱基质干扰物影响了 $^{13}\text{C}_9$ -PFOS，导致其回收率值偏高，超出接受限值。对比两组数据可以发现，在未经 EMR 净化的样品中，从 D_5 -NETfOSAA 到 D_5 -NETfOSA，随着保留时间增加，回收率呈下降趋势。这一趋势表明，EMR 净化能有效减轻疏水性更强的基质干扰带来的影响。

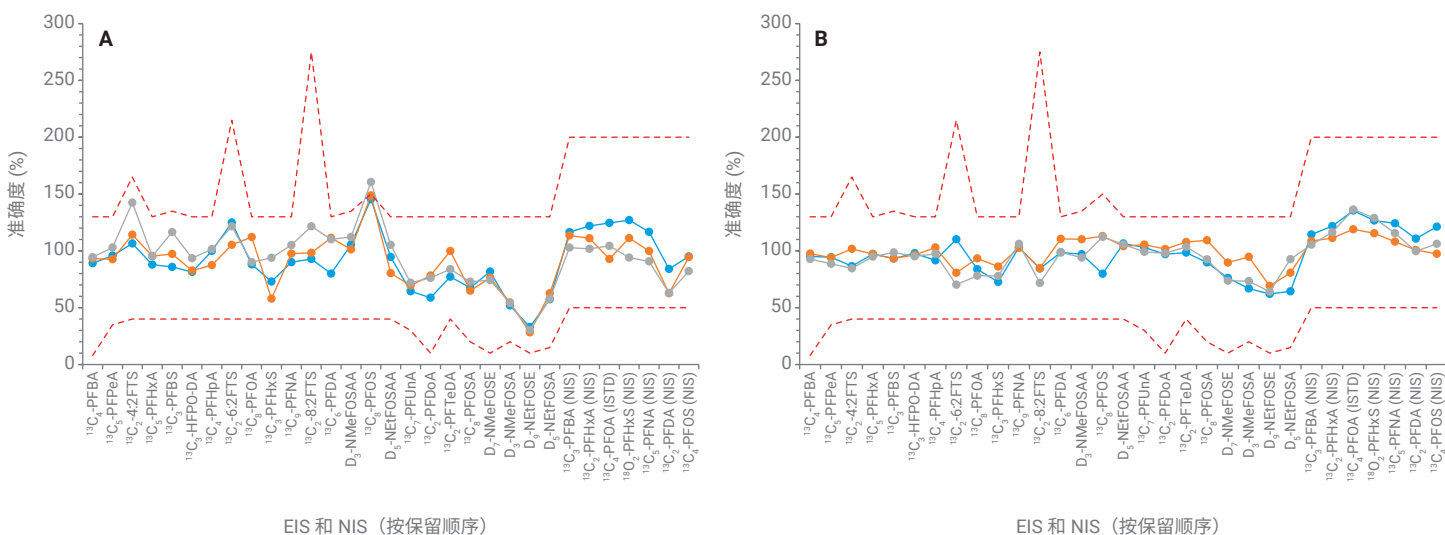


图 8. 生物固体萃取液中 EIS 与 NIS 的回收率：(A) 未使用 EMR 净化，(B) 使用 EMR 净化；红色虚线标示回收率接受限值

结论

本研究表明，将 Agilent Bond Elut 混合 PFAS WAX/Carbon S SPE 小柱与 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 净化相结合，可减少基质干扰，提高回收率的准确度与精密度，从而改善生物固体中 PFAS 的定量分析。这一改进工作流程为克服复杂固体基质面临的分析挑战提供了实用解决方案，有助于推动 EPA 方法 1633 在环境监测中得到更广泛的应用。

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: 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. Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge, 40 C.F.R. Part 503; U.S. Government Publishing Office: Washington, DC, 2023
3. U.S. Environmental Protection Agency. Basic Information about Sewage Sludge and Biosolids. <https://www.epa.gov/biosolids/basic-information-about-sewage-sludge-and-biosolids> (2025年10月27日访问)
4. Patel, S.; Kundu, S.; Halder, P.; Ratnnayake, N.; Hedayati Marzbali, M.; Aktar, S.; Selezneva, E.; Paz-Ferreiro, J.; Surapaneni, A.; de Figueiredo, C. C.; et al. A Critical Review on Biosolids to Biochar: An Alternative Biosolids Management Option. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2020**, *19*, 807–841. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09553-x>
5. National Institute of Standards and Technology (NIST). Certificate of Analysis: Standard Reference Material 2781 – Domestic Sludge; U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 2020. <https://tsapps.nist.gov/srmext/certificates/2781.pdf> (2025年10月27日访问)
6. Saliu, T. D.; Liu, M.; Habimana, E.; Fontaine, J.; Dinh, Q. T.; Sauvé, S. PFAS Profiles in Biosolids, Composts, and Chemical Fertilizers Intended for Agricultural Land Application in Quebec (Canada). *J. Hazard. Mater.* **2024**, *480*, 136170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136170>
7. Zhao, L. Determination of 40 PFAS in Biosolid Following EPA 1633 Method Guidance Using the Agilent Captiva EMR PFAS Food II Passthrough Cleanup and LC/MS/MS Detection (遵循 EPA 1633 方法指南, 采用 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 通过式净化结合 LC/MS/MS 检测测定生物固体中的 40 种 PFAS), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 **5994-8777EN**, **2025**
8. Department of Defense. *Data Validation Guidelines Module 6: Data Validation Procedure for Per- and Polyfluoroalkyl Substances Analysis by QSM Table B-24*; DoD Environmental Data Quality Workgroup: Washington, DC, 2022. <https://www.denix.osd.mil/edqw/denix-files/sites/43/2023/02/Module-6-Data-Validation-Guidelines-1633-PFAS-Final-1.pdf> (2025年10月27日访问)

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-011261

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12月3日, 中国出版
5994-8753ZHCN