

空气中痕量全氟和多氟有机蒸气的分析

使用无制冷剂热脱附和 GC/MS

作者

Laura Miles
Markes International Ltd.
Bridgend, UK

Carlos Gil
Markes International GmbH
Offenbach, Germany

Simone Novaes-Card 和
Tarun Anumol
安捷伦科技有限公司
Wilmington, Delaware
USA

摘要

本应用简报介绍了对空气中难以检测的痕量挥发性和半挥发性全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 蒸气的采样和分析。使用的分析系统结合 Agilent 8890 气相色谱 (GC) 系统和 Agilent 5977B 系列气相色谱/质量选择检测器 (GC/MSD)，以及 Markes International 的 TD100-xr 自动热脱附 (TD) 系统，该系统无需使用液体制冷剂，完全符合相关的国际标准方法要求^[1-5]。结果表明，在检测的化合物范围内获得了出色的方法性能（线性、重现性和储存稳定性），包括所有化合物的低 ppt 或亚 ppt 级检测限。

本研究还展示了通过 TD 样品定量再回收验证整个分析 TD 过程中分析物回收率的优势。TD 样品定量再回收是相对较新的 TD 创新。它克服了传统 TD 技术的一次性进样限制，允许使用不同的条件（例如分流、气相色谱柱、检测器等）重新运行样品或标准品，进行数据确认和/或重复分析。本研究分析了涵盖多种类别的 18 种代表性 PFAS，并对方法性能进行了评估，包括空白、线性、检测限 (LOD) 和精密度。最后还对实际环境空气样品进行了分析。

前言

PFAS 是一类持久性有机污染物，从多种工业和日常生活来源（包括防水涂层、消防设备和不粘炊具）进入我们的环境。它们包括广泛的化学物质，涵盖不同的挥发性、极性和官能团，近期的报告引用了 6000 多种潜在的目标化合物^[6]。

目前 PFAS 监测面临的挑战包括：

- 潜在目标化合物的数量庞大（无法使用一种分析方法分析所有化合物）
- 低浓度（通常为低 ppt 和亚 ppt 级）
- 实际环境中存在的 PFAS 化合物的种类和含量尚不清楚

目前，饮用水、废水、土壤、纺织品、个人护理产品等许多基质中的 PFAS 都是全球监管的重点。许多非挥发性 PFAS 都通过 LC/MS 进行分析。安捷伦拥有完整的 PFAS 分析工作流程，遵循针对水和土壤的 USEPA 533、USEPA 537.1 和 ASTM 7979 等法规方法，同时还提供端到端解决方案，用于通过 LC/MS/MS 分析 70 多种已知或新出现的 PFAS。重要的是，挥发性 PFAS 也被认为是覆盖整个质量平衡的重要因素，在这种情况下 GC/MS 的应用至关重要。已知空气中含有 PFAS，并且这些物质在空气中可以扩散很远的距离。对于空气中的 PFAS 分析，需要 TD 进行适当的捕集，而 GC/MS 是理想的分析技术。

与 TD-GC/MS 分析兼容的 PFAS 化合物类型分为两类：

- 挥发性非常强的全氟烃 (C₁-C₃)，也称为强温室气体和臭氧层破坏物质，通常需要进行全空气采样（采样罐、在线监测或采样袋）
- 挥发性或半挥发性 PFAS 物质，例如全氟烷基羧酸 (C₄-C₁₄)、氟调聚醇 (FTOH)、氟调丙烯酸酯 (FTAc) 和氟调磺酰胺 (FOSA)，与泵吸采样至吸附管兼容

虽然从环境角度来看，空气中的痕量 PFAS 令人担忧，但已有可用的分析技术供空气监测科学家使用，以解决这一问题；现代分析 TD-GC/MS 系统专为监测

痕量有机蒸气而设计，此外，自动化 TD 技术的最新进展意味着可以将这些方法应用于更具挑战性的化合物。本研究的目的是评估最新的现成吸附管采样和自动化 TD-GC/MS 分析技术用于分析挥发性和半挥发性 PFAS 的性能。

实验部分

标准品

本研究通过分析 18 种不同亚类的标准 PFAS 化合物进行了方法验证；其中包括 11 种全氟羧酸 (PFCA)、4 种氟调聚醇、全氟烷基磺酰胺、磺酰胺醇和半挥发性 8:2 FTAc。标准品中使用的化合物完整列表如表 1 所示。

表 1. 检测的 PFAS 化合物

化合物		标样浓度
全氟烷基羧酸		
全氟丁酸	PFBA	2 ng/μL
全氟戊酸	PFPeA	
全氟己酸	PFHxA	
全氟庚酸	PFHpA	
全氟辛酸	PFOA	
全氟壬酸	PFNA	
全氟癸酸	PFDA	
全氟十一烷酸	PFUdA	
全氟十二烷酸	PFDoA	
全氟十三烷酸	PFTTrDA	
全氟十四烷酸	PFTeDA	
氟调聚醇		
2-全氟丁基乙醇	4:2 FTOH	50 ng/μL
2-全氟己基乙醇	6:2 FTOH	
2-全氟辛基乙醇	8:2 FTOH	
2-全氟癸基乙醇	10:2 FTOH	
氟调丙烯酸酯		
1H,1H,2H,2H-全氟癸基丙烯酸酯	FTAc	50 ng/μL
全氟辛基磺酰胺和全氟辛基磺酰胺乙醇		
N-甲基全氟-1-辛烷磺酰胺	N-MeFOSA	50 ng/μL

气相色谱柱选择

PFAS 化合物数量庞大，使色谱柱选择变得困难。经过广泛的测试，我们选择了 Agilent J&W VF-200ms 气相色谱柱，因为它可以为广泛的化合物同时提供理想的分离度和峰形（图 1）。

气相色谱/质量选择检测器 (GC/MSD)
仪器和设置

本次分析所用的 GC/MSD 为 8890 气相色谱仪与 5977B GC/MSD 的联用系统。8890 气相色谱仪在恒流模式下运行，使用 Agilent J&W VF-200ms 气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 1 μm) 实现 PFAS 的色谱分离。5977B GC/MSD 采用传统的 70 eV 电子电离 (EI) 离子源，在单离子监测 (SIM) 模式下运行。详细的 TD、GC 和 MS 优化参数列于表 2。

表 2. 优化后的 TD、GC 和 MSD 参数

采样条件（标准）	
型号	校准标样加样装置（Markes International，货号 C-CSLR）
进样量	1 μL
气体	N ₂
流速	100 mL/min
吹扫时间 (CSLR)	10–20 min
采样管	材料释放管（Markes International，货号 C-TBME10）
采样量	最多 500 L

TD 方法	
型号	TD100-xr（Markes International，货号 G8128A）
冷阱	材料释放阱（Markes International，货号 MKI-U-T12ME-2S）
流路温度	200 °C
干气吹扫：吹扫流速	2 min × 50 mL/min
脱附温度和时间	300 °C × 12 min
在线捕集（流速）	50 mL/min
捕集阱吹扫	25 °C 下 1 min × 50 mL/min
捕集阱低温	–30 °C
捕集阱加热速率	最大值
捕集阱高温	300 °C
捕集阱脱附时间	4 min
出口分流比	6:1

GC 参数	
型号	Agilent 8890 气相色谱系统
色谱柱	Agilent J&W VF-200ms, 30 m × 0.25 mm, 1.0 μm（货号 CP8860）
色谱柱气路	恒流
流速	1.2 mL/min
柱温箱升温程序	35 °C 保持 2 min，以 15 °C/min 升至 280 °C，保持 5 min

质谱参数	
型号	Agilent 5977B GC/MSD
离子源	Extractor
电离模式	EI, 70 eV
采集模式	SIM/Scan
GC 传输线温度	280 °C
离子源温度	250 °C
四极杆温度	150 °C
扫描范围	40–650 amu
SIM 离子	45、55、69、93、95、119、131、和 181（两组）
	95 <i>m/z</i> FTOH 定量离子
	131 <i>m/z</i> PFCA 定量离子
	定性离子 55 <i>m/z</i> FTAc/93 <i>m/z</i> MeFOA

结果与讨论

测定穿透体积

本研究选择常规用于室内空气监测的安捷伦不锈钢材料释放管（货号 C-TBME10），因为它具有从 1,3-丁二烯到 n-C₃₀ 的广泛化合物非靶向采样范围。该管结合疏水性吸附剂，可大幅减少在潮湿环境进行采样时的水分保留。

将一半的经处理的管留空作为备用管，并向另一半经处理的管中加入 1 μL 混标（2 ng PFCA、12.5 ng FTOH 和 16.6 ng 其他 PFAS 化合物）甲醇溶液，而 8:2 FTAcr 则使用异辛烷进行稀释。按照标准方法^[1-5]中的建议制备加标管，使用校准溶液加样装置（CSLR；Markes International，货号 C-CSLR），并使用 100 mL/min N₂ 流吹扫 10 分钟。

在这些实验中，将经过相同处理的管对串联起来，使用推荐的惰性两通（货号 C-UNS10）将空白管的采样端与前加标管的排气口连接。

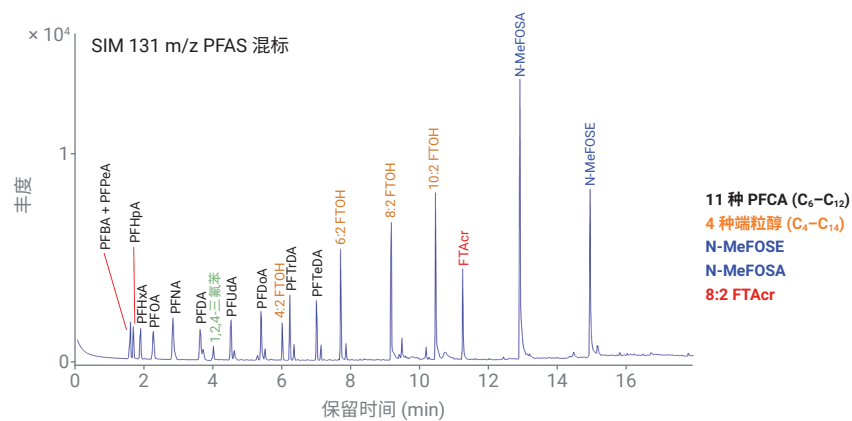


图 1. 使用 Agilent J&W VF-200ms 气相色谱柱分离的 18 种代表性 PFAS 的色谱图

然后 N₂ 以 100 mL/min 的速度吹扫各个管对。根据标准方法，当在备用管上检测到的分析物水平是前管上测量水平的 5% 或更多时，则认为发生了流穿。

不同的 PFAS 化合物类型单独检测，所有测量均重复两次（表 3）。在采样体积高达 500 L 时，没有检测到任何 PFAS 化合物的流穿。

500 L 的采样体积使分析人员能够灵活地进行多天采样并检测 PFAS 的 pg/m³ 水平。

表 3. 500 L 样品中化合物的平均流穿率 (%)

化合物	平均流穿率 (%)
全氟烷基羧酸 (PFCA)	
PFBA	1.72
PFPeA	1.26
PFHxA	0.00
PFHpA	0.26
PFOA	0.21
PFNA	0.11
PFDA	0.09
PFUdA	0.14
PFDoA	0.13
PFTTrDA	0.10
PFTTeDA	0.22
氟调丙烯酸酯 (FTAcr)	
8:2 FTAcr	1.73
氟调聚醇 (FTOH)	
4:2 FTOH	0.29
6:2 FTOH	1.80
8:2 FTOH	1.89
10:2 FTOH	3.08
全氟辛烷磺酰胺 (FOSA)	
Me-FOSA	0.15
Et-FOSA	0.19

储存稳定性

如前所述，使用 CSLR 向两个材料释放管中加入 1 μL PFAS 混标（PFCA 2 ng/μL，FTOH 12.5 ng/μL，其他 PFAS 化合物 16.6 ng/μL）。然后使用长期储存盖（标准方法中推荐使用）密封并保存；有的在室温下保存，有的在冷藏条件下保存。在不同的时间段后，将管取出并进行三次重复分析（图 2 和 3）。

具有挑战性的 PFAS 化合物在室温和冷藏条件下储存 7 天和 15 天获得的这些出色结果表明，材料释放管为样品的运输和储存提供了实际稳定性，可以帮助繁忙的实验室提高灵活性。

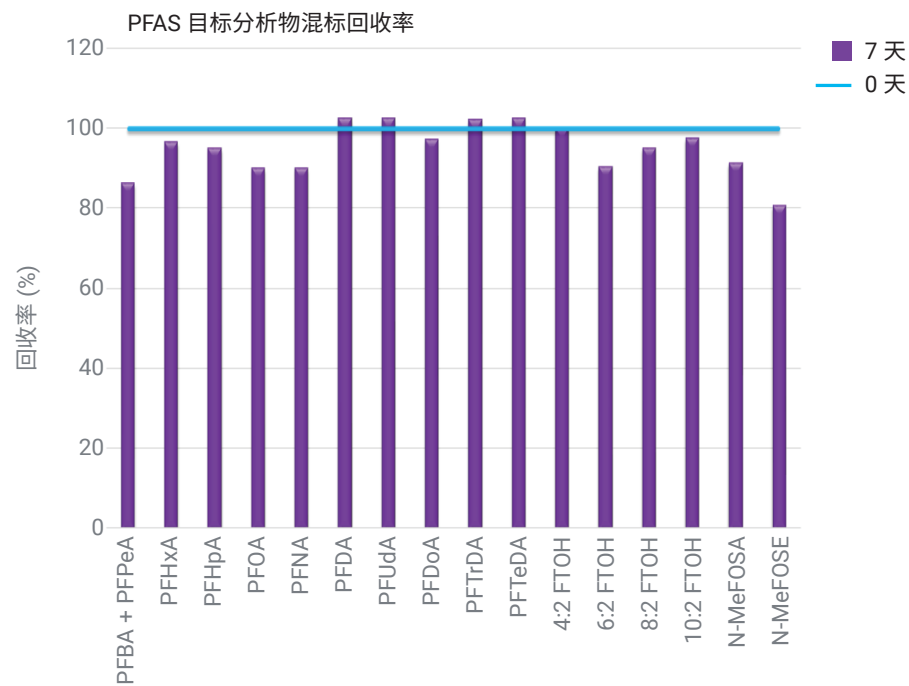


图 2. 吸附管中加入了 PFAS 混标并在室温下保存 7 天的回收率

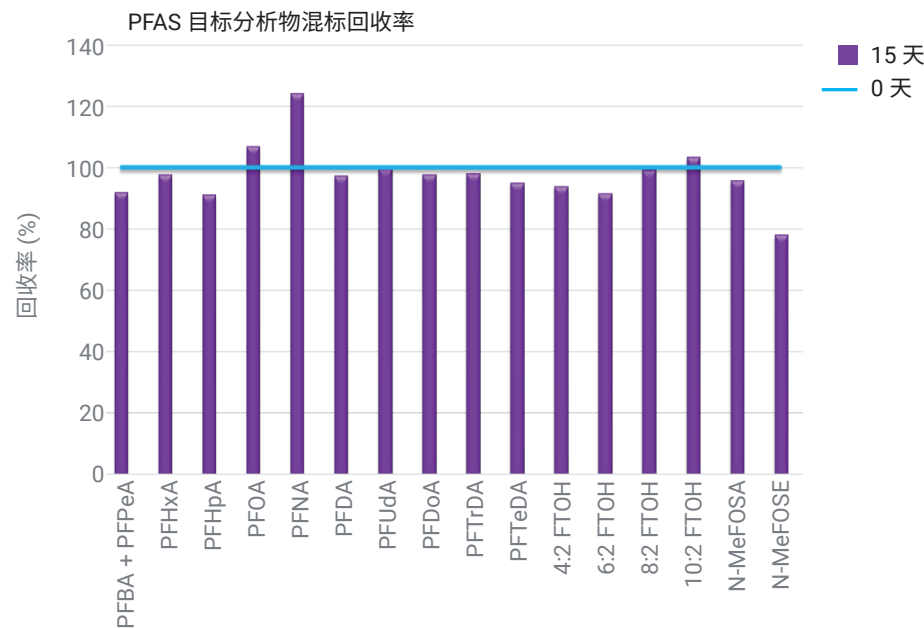


图 3. 吸附管中加入了 PFAS 混标并在 5 °C 下保存 15 天的回收率

系统和采样管空白

使用质谱仪在 SIM/Scan 模式下运行一系列空白，检查系统和采样管对分析背景的影响程度。结果如图 4 和图 5 所示。这些数据表明未检测到任何目标 PFAS 化合物。

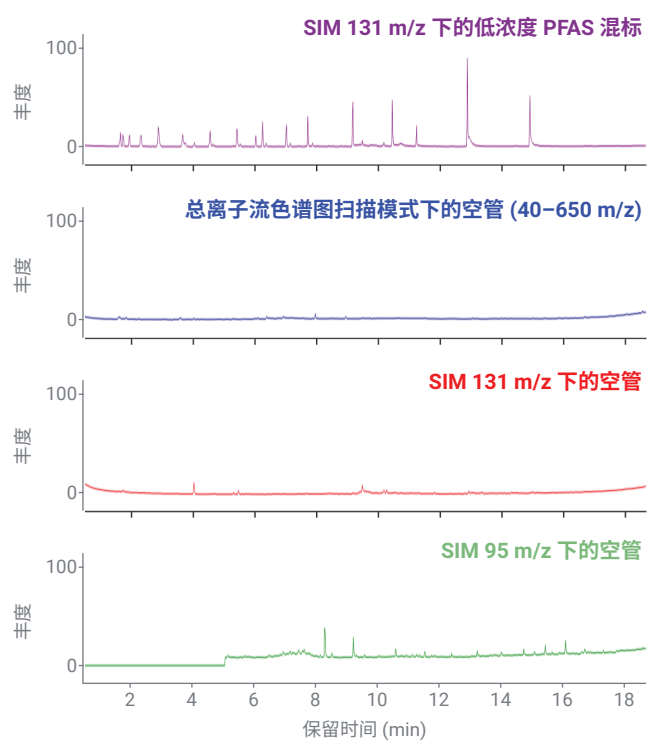


图 4. 分析条件下空管的背景

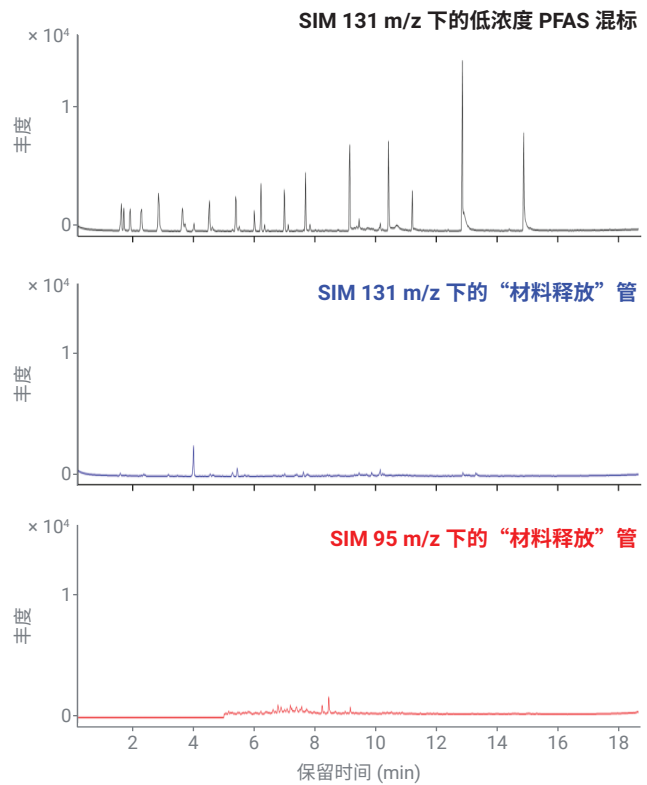


图 5. 分析条件下材料经处理的释放管的背景

通过定量再回收验证分析物回收率

在标准分析条件下对 3 个加标 2 ng PFCA、12.5 ng FTOH 以及 16.6 ng N-MeFOSA、N-MeFOSE 和 FTAc 的管进行脱附，并运行一系列共 4 次脱附和再回收实验。在此自动化过程中，目标化合物像往常一样通

过整个 TD 流路，在定量再回收分流流出物之前会经历两个脱附阶段（图 9）。

因此，来自原始加标管和随后的所有脱附过程，并且应到达再回收管的各种化合物的质量数均可以通过分流比进行计算，从而鉴定任何选择性丢失或生成的化合物。

这也是对系统背景的进一步严格测试，因为伪峰（如有）在一系列的再回收过程中会不断积累。这些实验的结果如图 6 所示，在整个范围内表现出良好的回收率。此外，即使在第四次和最后一次分析（第三次再回收）中也没有观察到目标分析物或其他 PFAS 化合物的生成。

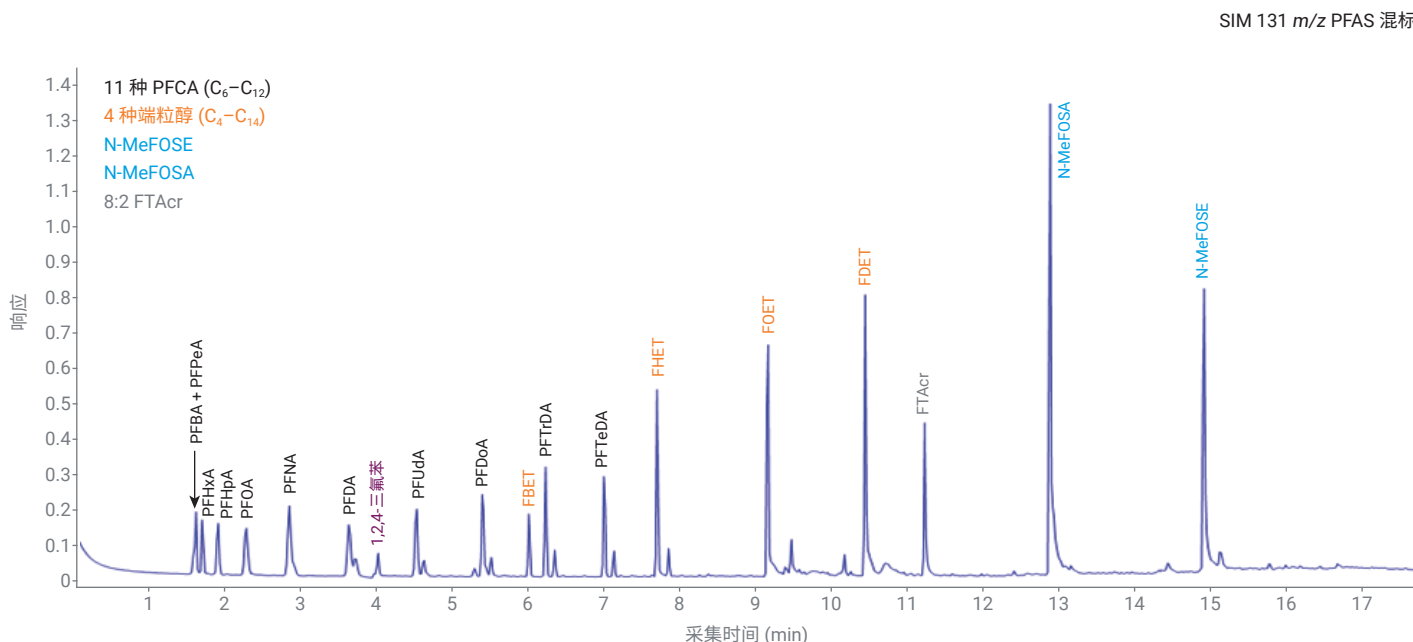


图 6. 具有以下化合物组成的 1 μ L PFAS 混标的 SIM 131 m/z 曲线：各种 PFAC 为 0.3 ng/ μ L，FBET 为 10 ng/ μ L，FHET、FOET 和 FDET 为 30 ng/ μ L，FTAc 为 4 ng/ μ L，N-MeFOSA 为 7 ng/ μ L，N-MeFOSE 为 5.5 ng/ μ L

线性和检测限 (LOD)

向经处理的吸附管中加标不同浓度（覆盖近两个数量级）的 PFAS 混标，并在之前指定的分析条件下进行分析。每个数据点均重复收集两次。通过最低浓度标准品计算 LOD。结果（表 4）表明该方法具有优异的灵敏度和稳定性，非常适用于常规和研究型 PFAS 应用。

重现性

通过 5 次重复分析相对低浓度的标准品来评估重现性：2 ng PFCA、12.5 ng FTOH 和 16.6 ng N-MeFOSE/N-MeFOSA/FTAc。结果如表 5 所示。对于检测的所有目标分析物，RSD 约为 5% 或更低。

实际空气样品

为了完成此项评估，向 3 个经处理的吸附管中加入低浓度的 PFAS 标准品（表 5），然后在一个多层停车场中向其中两个管泵入 20 L 空气。监测进行过程中的环境条件为温度 27 °C、相对湿度 52%。空气样品的采集速度为 100 mL/min，采集时间为 3 小时 20 分钟。

表 4. 检测的 PFAS 的 LOD 和线性

化合物	LOD (pg/m ³)	LOD (ppq)	校准范围 (ng)	R ²
全氟烷基羧酸 (PFCA)				
PFBA	< 25	2.86	0.05–2 ng	0.9987
PFPeA		2.31		0.9987
PFHxA		1.95		0.9993
PFHpA		1.68		0.9992
PFOA		1.48		0.9989
PFNA		1.32		0.9991
PFDA		1.19		0.9997
PFUdA		1.08		0.9991
PFDoA		1.00		0.9997
PFTTrDA		0.92		0.9983
PFTeDA		0.86		0.9975
氟调丙烯酸酯 (FTAc)				
8:2 FTAc	< 25	1.18	0.05–12 ng	0.9998
氟调聚醇 (FTOH)				
4:2 FTOH	< 50	4.63	0.1–12 ng	0.9926
6:2 FTOH		3.36		0.9981
8:2 FTOH		2.63		0.9968
10:2 FTOH		2.17		0.9976
全氟辛烷磺酰胺 (FOSA)				
N-MeFOSA	< 25	1.19	0.05–16.6 ng	0.9992
N-EtFOSA		1.16		0.9982

表 5. 不同浓度目标化合物的重现性 (n = 5)

化合物	管内浓度	m/z	%RSD (n = 5)
全氟烷基羧酸			
PFBA 和 PFPeA	2 ng/μL	131	4.13
PFHxA			4.19
PFHpA			4.14
PFOA			3.12
PFNA			3.70
PFDA			3.23
PFUdA			4.35
PFDoA			3.55
PFTTrDA			3.45
PFTeDA			3.73
氟调聚醇			
4:2 FTOH	12.5 ng/μL	95	1.79
6:2 FTOH			2.29
8:2 FTOH			2.45
10:2 FTOH			3.45
氟调丙烯酸酯			
8:2 FTAc	16.6 ng/μL	131	2.45
全氟辛基磺酰胺和全氟辛基磺酰胺乙醇			
N-MeFOSA	16.6 ng/μL	131	1.37
N-MeFOSE			5.80

连续采集两个样品，因此这两个停车场空气样品的组分可能略有差异；但预差异不会很大。结果（表 6）显示所有检测分析物的回收率为 80% 及以上。

表 6. 从一个停车场采样 20 L 空气获得的两个加标管的平均回收率数据

化合物	平均值	% RSD
全氟烷基羧酸		
PFBA + PFPeA	81.73	2.98
PFHxA	134.16	3.78
PFHpA	109.76	6.53
PFOA	151.53	5.43
PFNA	144.02	1.26
PFDA	102.97	3.09
PFUdA	86.31	4.99
PFDaA	99.03	1.38
PFTrDA	123.45	11.04
PFTeDA	125.14	1.34
氟调聚醇		
4:2 FTOH	79.25	4.44
6:2 FTOH	97.59	12.32
8:2 FTOH	111.76	5.36
10:2 FTOH	117.84	1.02
氟调丙烯酸酯		
8:2 FTAcr	146.20	4.80
全氟辛基磺酰胺和全氟辛基磺酰胺乙醇		
N-MeFOSA	73.94	12.90
N-MeFOSE	120.60	8.51

本研究中，使用现成的吸附剂采样管，通过最新不含制冷剂的 TD 和四极杆 GC/MS 技术获得的结果证明了这种通用方法在痕量 PFAS 空气测量中的适用性。但 TD-GC/MS 方法在这些挑战性应用中的广泛稳定性取决于诸多因素，而不仅仅是分析性能。还有其他一些对生成的分析数据的可靠性和质量至关重要的仪器考虑因素。这些 TD 系统的许多功能和特性都已被相关的标准方法引用，其中包括（按操作顺序而非重要性列出）：

- TD 自动进样器上吸附管的密封性（分析前后）
- 所有管在常温、无气流条件下进行脱附前检漏
- 按采样方向进行自动干吹扫（可选）
- 自动添加内标至吸附剂管的采样端
- 空气预吹扫进行放空
- 将管与样品流路隔开，管后脱附，以防止干扰
- 聚焦阱的反吹脱附
- 无需制冷剂的操作和水分控制
- 气相色谱柱的正确安装和维护
- GC/MSD 的日常维护和清洁

分析方法的可靠性

本研究中，使用现成的吸附剂采样管，通过最新不含制冷剂的 TD 和四极杆 GC-MS 技术获得的结果证明了这种通用方法在痕量 PFAS 空气测量中的适用性，以及 Markes International TD100-xr 的优异分析性能。但 TD-GC/MS 方法在这些挑战性应用中的广泛稳定性取决于诸多因素，而不仅仅是分析性能。还有其他一些对生成的分析数据的可靠性和质量至关重要的仪器考虑因素。

结论

本研究表明，与 Agilent 8890 气相色谱仪和 5977B GC/MSD 联用的无需制冷剂的 TD 技术几乎不需要调整和优化即可应用于低 ppt 和亚 ppt 水平 PFAS 监测。本研究在分析室内空气样品中的 18 种 PFAS（涵盖多种亚类）中获得了出色的线性、灵敏度、稳定性和可靠性。在证明了常规 TD-GC/MS 方法和系统在痕量 PFAS 监测方面的能力后，未来的开发工作将侧重于为 TD 配置先进的 GC/MS 技术（三重四极杆、飞行时间等），以改善检测和化合物鉴定。

参考文献

1. EN ISO 16017: Indoor, Ambient and Workplace Air – Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds by Sorbent Tube/ Thermal Desorption/Capillary Gas Chromatography – Part 1: Pumped sampling
2. US EPA TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes
3. ISO 16000-6: Indoor Air – Part 6: Determination of Organic Compounds (VVOC, VOC, SVOC) in Indoor and Test Chamber Air by Active Sampling on Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography Using MS or MS FID
4. ASTM D6196: Standard Practice for Choosing Sorbents, Sampling Parameters and Thermal Desorption Analytical Conditions for Monitoring Volatile Organic Chemicals in Air
5. HJ 759: Ambient air. Determination of Volatile Organic Compounds. Collected by Specially-Prepared Canisters and Analysed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry
6. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
7. S. Nakayama et al. Worldwide Trends in Tracing Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Environment. *Trends in Analytical Chemistry* **2019**, 121, 115410. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993618306605?via%3Dihub>
8. 水中 PFAS 的分析 | 安捷伦
9. 利用 LC/MS/MS 进行 PFAS 分析, PFAS 检测, eMethod | 安捷伦

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

DE43552074

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, 2022
2022年8月30日, 中国出版
5994-5289ZHCN