

土壤提取物中全氟/多氟烷基化合物的分析

一种用于样品前处理方法开发的工作流程方法

作者

Matthew Giardina 博士
安捷伦科技公司

摘要

分析全氟/多氟烷基化合物 (PFAS) 的主要难点是样品处理过程中可能发生目标化合物吸附或引入干扰物质。这些问题在样品工作流程中的任何环节（从最初的现场样品采集到样品前处理和分析）都可能发生。因此，在样品处理和分析过程中，通常避免使用某些材料。例如，ISO 和 EPA 方法建议在样品前处理过程中避免使用未经处理的玻璃以及含聚四氟乙烯 (PTFE) 的材料，而是使用聚丙烯或聚乙烯。如果能够证明其他材料不产生干扰或吸附，则也可以使用。直到最近，才有科学文献系统地研究并报道了各种材料的性能。但是，有关实验室工作流程背景下的这些问题的信息却鲜有披露。本应用简报在分析土壤中的 PFAS 的典型样品前处理工作流程的背景下，研究了对代表不同种类的 PFAS 化合物（包括磺酸类、羧酸类和磺胺类）的 25 种分析物进行萃取、过滤和分析的过程中吸附和干扰的影响。详细讨论了最佳实践建议。

前言

PFAS 分析难点

环境提取物中的 PFAS 分析存在诸多难点。PTFE 广泛应用于实验室设备和消耗品中，而它们可能导致样品提取物受到污染^[1]。此外，已经证明，一些 PFAS 化合物会吸附在玻璃和某些聚合物等常见材料上，进而导致回收损失^[2]。分析人员还须认识到，由于某些 PFAS 化合物具有表面活性剂性质，因此在空气与水的界面之间可能会形成膜，导致采样误差^[3]。监管机构所要求的报告限值处于中低 ppt 范围内，由此导致分析工作难上加难。

为降低 PFAS 遭受污染和损失的可能性，通常需要避免使用某些材料。例如，EPA

方法 8327^[4,5] 建议在样品前处理过程中避免使用未经处理的玻璃以及含 PTFE 的材料，而是使用聚丙烯或聚乙烯。如果能够证明其他材料不产生干扰和吸附，则也可以使用。直到最近，才有科学文献系统地研究并报道了各种材料的性能^[6]。但是，有关实验室工作流程背景下的这些问题的信息却鲜有披露。

直接分析法

目前已有多种直接分析样品提取物的分析方法，无需使用固相萃取。其中包括 EPA 方法 8327^[4]、ASTM 方法 D7968-17a^[7] 和 D7979-19^[8]。这些方法所用的样品工作流程类似：向样品中加入萃取溶剂、碱化、搅拌、离心、过滤、酸化并分析。通常利用 LC/MS/MS 通过外标法进行定量。

如图 1 所示，消耗品在这些直接分析法的样品工作流程中至关重要。离心管用于萃取样品以及收集过滤后的上清液。注射器和针头过滤器用于在离心后去除悬浮小颗粒。容量瓶和自动进样器样品瓶用于配制及储存标样。此外，还使用与液相色谱仪和质谱仪相关的消耗品。在分析过程的每个步骤中，都必须对各种消耗品进行评估，以确保不存在样品损失，也未引入污染物或干扰物质。本应用简报详细讨论了工作流程中各个步骤（样品储存、萃取、过滤、液相色谱分离和 MS/MS 检测）的优化方法。



图 1. PFAS 直接分析工作流程中使用的消耗品

实验部分

萃取和分析流程严格遵循 ASTM 和 EPA 方法^[4,5,7,8]。

加标溶液配制

PFAS 分析物 and 同位素标记的替代物（浓度为 2 µg/mL 的混合物）以及单组分标准品（浓度为 50 µg/mL）均购自 Wellington Labs（表 1）。将同位素标记替代标准品溶于乙腈/水 (95/5) 中，制得浓度为 20 µg/L 的替代物加标溶液。将目标化合物溶于乙腈/水 (95/5) 中，制得浓度为 20 µg/L 的 PFAS 中间加标溶液。用乙腈/水 (95/5) 进一步稀释 PFAS 中间加标溶液，制得浓度为 2 µg/L 的定量下限 (LLOQ) 加标溶液。20 µg/L 替代物加

标溶液和 PFAS 加标溶液的配制及储存均采用 50 mL 聚丙烯容量瓶。2 µg/L 中间加标溶液的配制采用 1 mL 聚丙烯自动进样器样品瓶（表 2），且现配现用。

校准标样配制

将 500 µL 各替代物及 PFAS 加标溶液加入 50 mL 聚丙烯容量瓶（表 2）中，用 1:1

的甲醇:水进行稀释，制得最高浓度的校准标样 (200 ng/L)。将 200 ng/L 校准溶液用 1:1 甲醇:水进一步稀释，制得其他校准溶液（浓度分别为 150、100、80、60、40、20、10 和 5 ng/L）。在 6 °C 下，将 200 ng/L 校准标样储存于 50 mL 聚丙烯容量瓶中。各校准标样均现配现用。

表 2. 样品前处理消耗品

描述	安捷伦部件号
聚丙烯自动进样器样品瓶和卡口盖	5182-0567 和 5182-0542
50 mL 聚丙烯容量瓶	9301-1424
Captiva 一次性注射器 (10 mL)	9301-6474
Captiva 优级针头过滤器，再生纤维素，直径 25 mm，孔径 0.2 µm	5190-5110
离心管和管盖 (15 mL)	5610-2039

表 1. 化合物列表

目标化合物	替代物
全氟丁基磺酸 (PFBS)	全氟-1-[1,2,3- ¹³ C3]己基磺酸 (M3PFHxS)
全氟己基磺酸 (PFHxS)	全氟-1-[¹³ C8]辛基磺酸 (M8PFOS)
全氟辛基磺酸 (PFOS)	全氟- <i>n</i> -[¹³ C4]丁酸 (M4PFBA)
1H, 1H, 2H, 2H-全氟己烷磺酸 (4:2 FTS)	全氟- <i>n</i> -[¹³ C5]戊酸 (M5PFPeA)
1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸烷磺酸 (8:2 FTS)	全氟- <i>n</i> -[1,2,3,4,6- ¹³ C5]己酸 (M5PFHxA)
全氟-1-戊烷磺酸 (PFPeS)	全氟- <i>n</i> -[1,2,3,4- ¹³ C4]庚酸 (M4PFHpA)
全氟-1-庚烷磺酸 (PFHpS)	全氟- <i>n</i> -[¹³ C8]辛酸 (M8PFOA)
全氟-1-壬烷磺酸 (PFNS)	全氟- <i>n</i> -[¹³ C9]壬酸 (M9PFNA)
全氟-1-癸烷磺酸 (PFDS)	全氟- <i>n</i> -[1,2,3,4,5,6- ¹³ C6]癸酸 (M6PFDA)
全氟丁酸 (PFBA)	全氟- <i>n</i> -[1,2,3,4,5,6,7- ¹³ C7]十一烷酸 (M7PFUnA)
全氟戊酸 (PFPeA)	全氟- <i>n</i> -[1,2- ¹³ C2]十二烷酸 (MPFDoA)
全氟己酸 (PFHxA)	全氟- <i>n</i> -[1,2- ¹³ C2]十四烷酸 (M2PFTeDA)
全氟庚酸 (PFHpA)	1H, 1H, 2H, 2H-全氟-(1,2- ¹³ C2)己基磺酸 (M2-4:2 FTS)
全氟辛酸 (PFOA)	1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1(1,2- ¹³ C2)癸基磺酸 (M2-8:2 FTS)
全氟壬酸 (PFNA)	N-甲基-d3-全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸 (d3-N-MeFOSAA)
全氟癸酸 (PFDA)	N-乙基-d5-全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸 (d5-N-EtFOSAA)
全氟十一烷酸 (PFUdA)	全氟-1-[¹³ C8]辛烷磺酰胺 (M8FOSA)
全氟十二烷酸 (PFDoA)	
全氟十三烷酸 (PFTrDA)	
全氟十四烷酸 (PFTeDA)	
N-乙基全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸 (NEtFOSAA)	
N-甲基全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸 (NMeFOSAA)	
全氟-1-辛烷磺酰胺 (FOSA)	

空白

配制双空白样品以检测样品前处理工作流程中各组分相关的任何潜在污染物或干扰物质。对于 15 mL 离心管和一次性注射器（表 2），向每个管中加入 10 mL 1:1 甲醇:水混合物，并用氨水将 pH 调节至 8.5–9.0。将离心管和注射器封盖，并置于旋转架上翻滚 1 小时。翻滚结束后，将溶液用乙酸酸化至 pH 为 3.5–4.0。使用 LC/MS/MS 对这些样品的等分试样进行分析。为认证针头过滤器（表 2），用 10 mL 1:1 甲醇:水填充注射器，并将其 pH 调节至 8.5–9.0。将全部 10 mL 体积经针头过滤器推出，收集到另一个 15 mL 离心管中。将滤液 pH 调节至 3.5–4.0，并使用 LC/MS/MS 分析一份样品。

将试剂砂作为方法空白进行分析，以确定是否存在任何污染物或干扰物质。称取 2 g（精确至十分之一克）洁净砂质壤土 (CLNSOIL3, Supelco)，加入 15 mL 离心管中，然后向其中添加 40 µL 替代物加标溶液，得到浓度为 400 ng/kg 的样品。将 10 mL 1:1 甲醇:水溶液加入该离心管中。用氨水将 pH 调节至 8.5–9.0，然后将离心管置于旋转机上翻滚 1 小时。翻滚结束后，将离心管以 1900 rpm 的转速离心 10 分钟。将上清液倾析至带有针头过滤器的注射器中，然后将其过滤至洁净的 15 mL 离心管中。将该溶液用乙酸酸化至 pH 为 3.5–4.0，然后使用 LC/MS/MS 对这些样品的等分试样进行分析。

低浓度加标样品

配制低浓度加标样品，以检测各组分在样品前处理工作流程中可能出现的任何损失并验证定量下限 (LLOQ)。为认证 15 mL 离心管、注射器和针头过滤器，采用与双空白样品前处理中所述的步骤相同的流程，并添加 10 mL 提取溶液，使 PFAS 目标化合物和替代物的加标浓度分别为 5 ng/L 和 80 ng/L。

向试剂砂中添加 PFAS 目标化合物和替代物以验证 LLOQ。采用与双空白样品前处理中所述的步骤相同的萃取流程，并

添加 2 g 洁净的砂，使 PFAS 目标化合物和替代物的加标浓度分别为 25 ng/kg 和 400 ng/kg。

仪器方法

优化后的液相色谱条件列于表 3 中，优化后的质谱条件列于表 4 中。使用 Agilent optimizer 软件确定碎裂电压和碰撞能量电压，并且与所选择的母离子、子离子和保留时间一并列于附录 A 的表 A1 中。图 2 显示了在所述方法条件下得到的典型色谱图。

表 3. 液相色谱条件

参数	值			
液相色谱	Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统			
分析柱	Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18, 2.1 × 100 mm, 1.8 µm (部件号 959758-902)			
延迟柱	Agilent InfinityLab PFC 延迟柱 (部件号 5062-8100)			
柱温	30 °C			
进样量	30 µL			
流动相	A) 20 mmol/L 乙酸铵的水/乙腈 (95%/5%) 溶液 B) 10 mmol/L 乙酸铵的水/乙腈 (95%/5%) 溶液			
梯度	时间 (min)	%A	%B	流速 (mL/min)
	0	100	0	0.3
	1	70	30	0.3
	6	50	50	0.3
	13	15	85	0.3
	14	0	100	0.4
	17	0	100	0.4
	18	100	0	0.4
	21	100	0	0.4

表 4. 质谱条件

参数	值
质谱	配备安捷伦喷射流 ESI 离子源的 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统
离子源参数	
极性	负
干燥气	230 °C, 4 L/min
鞘气	250 °C, 12 L/min
雾化器气体	15 psi
毛细管电压	2500 V
喷嘴电压	0 V
采集	
周期	500 ms
MRM 总数	61
最大 MRM 并发数	30
最短/最长驻留时间	14.18 ms/247.76 ms

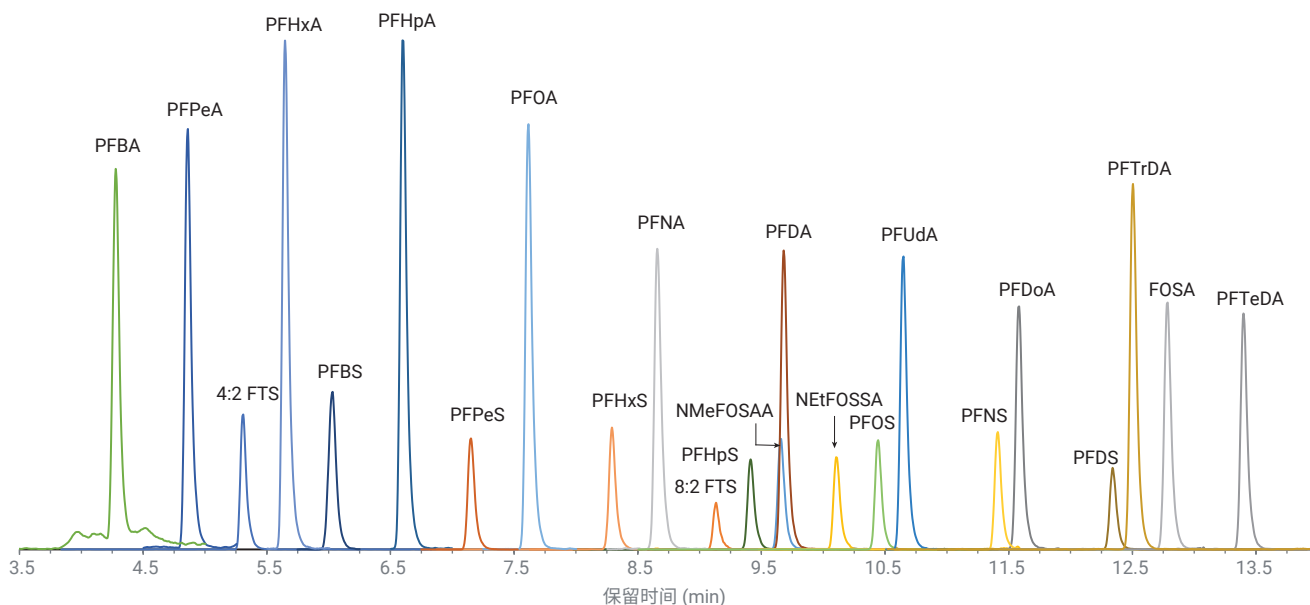


图 2. 100 ng/L 校准标样中的 PFAS 目标化合物的色谱图

仪器校准

使用外标法，对所有目标化合物和替代物进行线性最小二乘回归（加权因子为浓度的倒数，即 $1/x$ ）。根据该方法，由回归模型的可预测性确定校准的可接受标准。对于最低浓度的标样，计算浓度须在实际浓度的 50%–150% 之间。对于其他所有标样，计算浓度须在实际浓度的 70%–130% 之间。附录 A 中的表 A2 和 A3 中列出了各种 PFAS 目标化合物和替代物在各校准水平下的准确度以及决定系数。所有化合物均符合校准标准。

结果与讨论

离子源鞘气温度

在仪器方法优化过程中，观察到较高的鞘气温度导致伪分子母离子（尤其是羧酸）发生热降解。例如，图 3 比较了在鞘气温度为 350 °C 和 250 °C 的条件下采集的 PFTeDA 的谱图。在 350 °C 下，母离子 (m/z 713) 发生碳酰氟（质量数 66）的中性丢失，生成 m/z 647 的基峰离子。将鞘气温度降低至 250 °C，则得到了期望的 m/z 713 基峰。

发现热不稳定性随脂肪碳链的增长而增加。在图 4A 中，以母离子在 250、300 和 350 °C 的鞘气温度下的相对响应相对于碳原子数作图。如图所示，母离子的丢失随碳原子数的增多和温度的升高而增加。图 4B 显示了在 250、300 和 350 °C 的鞘气温度下中性丢失产物的相对响应随碳原子数的变化。类似地，中性丢失产物随碳原子数的增多和温度的升高而增加。发现 250 °C 为最佳鞘气温度，可提供高效离子传输，有利于实现低浓度检测和可重现的定量，同时可大大提高母离子丰度。

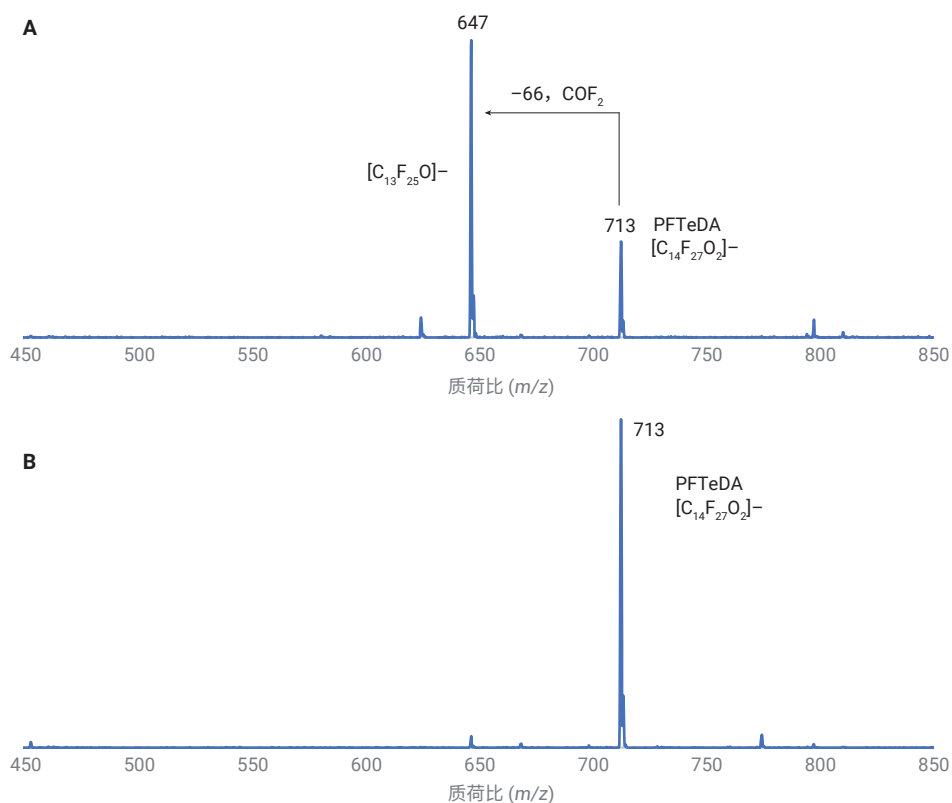


图 3. 350 °C (A) 和 250 °C (B) 鞘气温度下的 PFTeDA 谱图

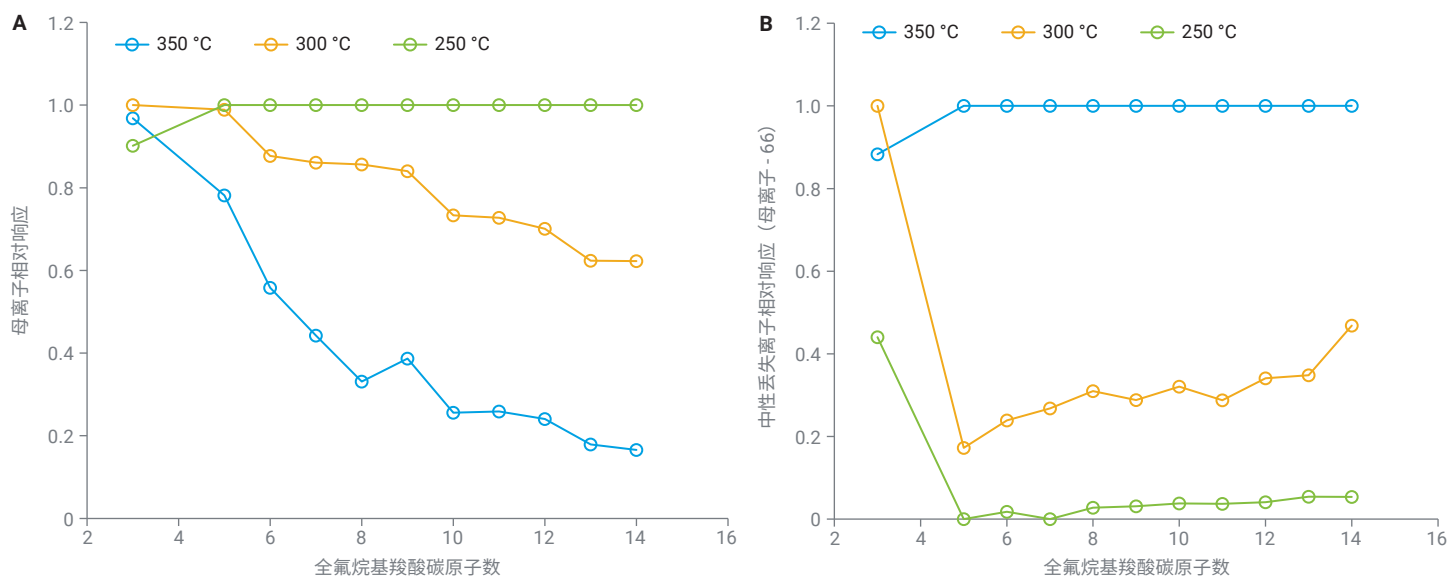


图 4. 母离子的相对响应随鞘气温度 (250 °C、300 °C、350 °C) 的变化 (A); 中性丢失产物的相对响应随鞘气温度 (250 °C、300 °C、350 °C) 的变化 (B)

溶液储存

标准溶液的配制和储存均采用 50 mL 聚丙烯容量瓶 (表 2)。按照 EPA 方法 8327 的建议, 聚丙烯容器保存于低于 6 °C 的温度下, 在使用前升温至室温并经过涡旋处理。但是, 该方案不能完全回收容器表面的碳链较长的酸。为解决这些损失, 需要将聚丙烯容器加热至 50 °C 并保持 30 min, 然后进行涡旋混合。图 5 比较了由升温至室温的储备液配制的标样以及由加热至 50 °C 的储备液配制的标样。加热后, 回收率处于方法规定的限值范围内 ($\pm 30\%$)。

担心反复加热循环可能导致回收率随时间延长而增加，因为溶剂会从 50 mL 容量瓶中蒸发。但是，并未观察到这种情况。

图 6 显示了由 PFAS 和替代物溶液配制的中等浓度标样在 41 天内经过五次加热/冷却循环后的回收率。所有分析物

的回收率都处于方法规定的限值范围内 ($\pm 30\%$)。

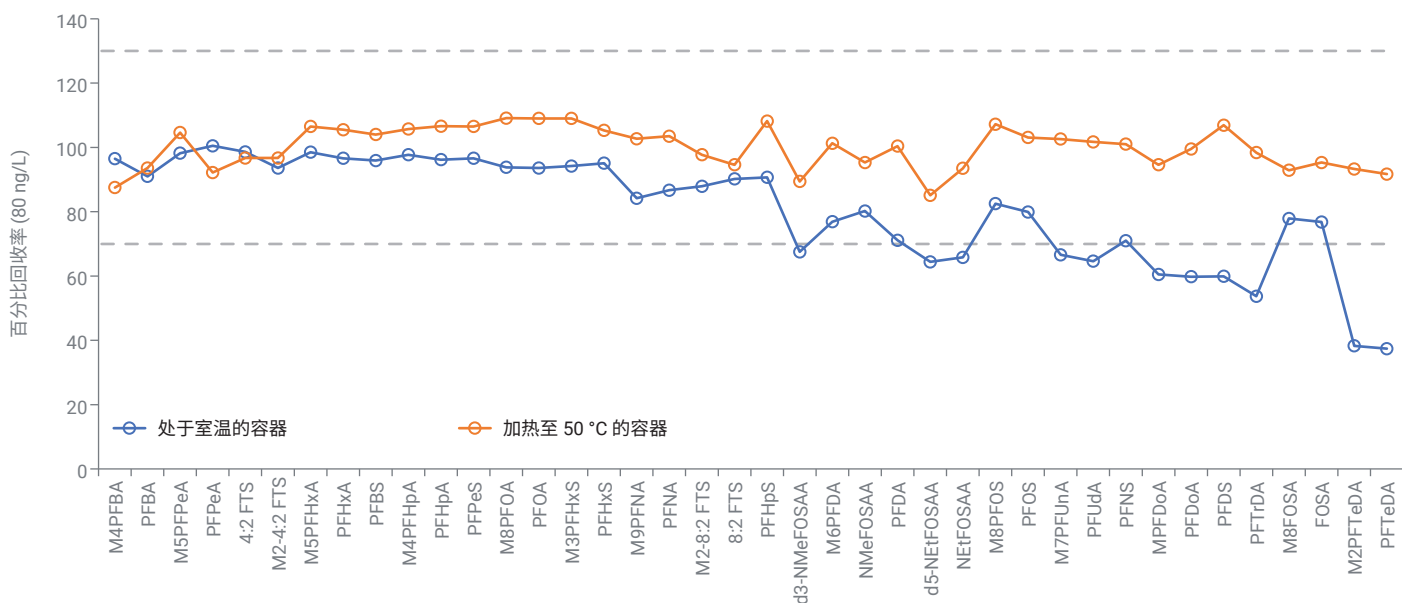


图 5. 用储备液配制的中等浓度标样 (80 ng/L) 的回收率

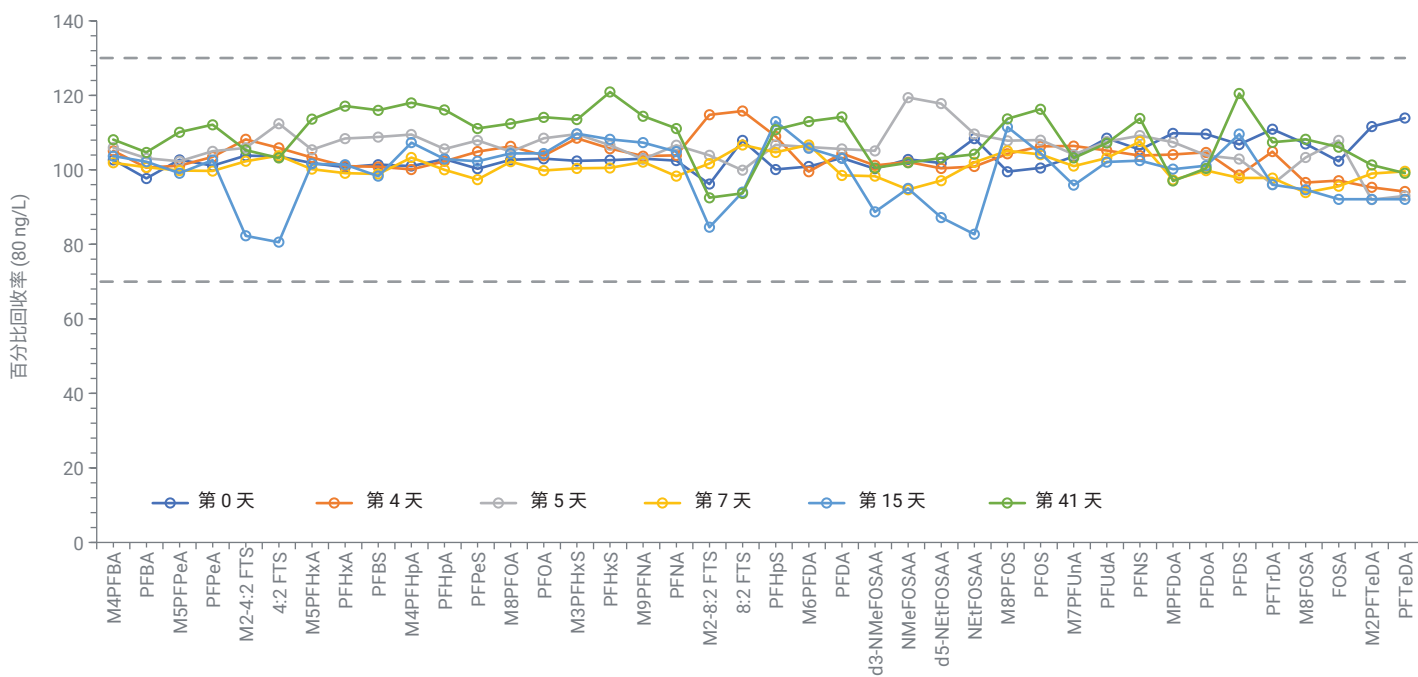


图 6. 用储备液配制的标样在 41 天内经过五次加热/冷却循环后的回收率

据推测，容器形状和加热方式在如图 7 所示的加热循环过程中大幅减少了溶剂蒸发。容器下部浸入水浴中，而瓶颈处于环境温度下，使溶剂冷凝并滴落至本体溶剂中。加热后进行涡旋混合，可确保溶液均匀性。打开烧瓶前，使其冷却约 10 min。打开烧瓶时，未观察到压力积聚。

评估 15 mL 聚丙烯离心管

在第一个实验中，测试 15 mL 聚丙烯离心管中是否存在任何可能干扰目标化合物或替代物响应的 PFAS 残留或标称质量同位素。图 8 显示了五个离心管的双空白样品测量结果。图中示出 LLOQ 浓度（绿色虚线）和 1/2 LLOQ 浓度（红色虚线）。按照方法要求^[4,5,7,8]，如果实测浓度低于 1/2 LLOQ，则可以将样品报告为空白。对于所有目标化合物和替代物，空白实测值均显著低于 1/2 LLOQ，证实离心管的背景非常低。

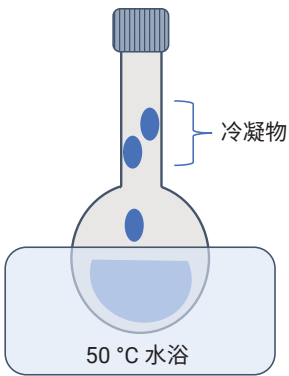


图 7. 用于加热容量瓶中的储备液的装置示意图

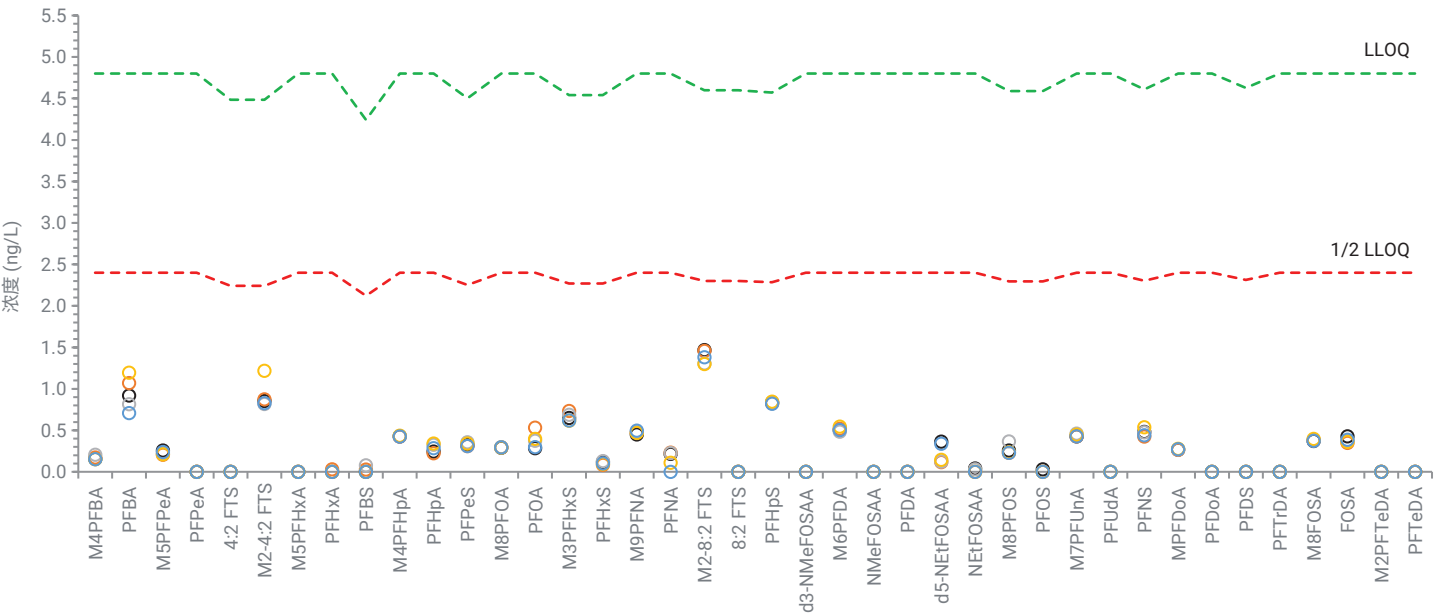


图 8. 5 个离心管的双空白测量结果。LLOQ 和 1/2 LLOQ 浓度分别由绿色虚线和红色虚线表示

在低浓度分析中，表面吸附可能引发问题。为确定表面吸附是否影响低浓度下的回收率，以 LLOQ 水平（目标化合物标称浓度为 5 ng/L，替代物标称浓度为 80 ng/L）对 5 个离心管进行加标。平均回收率如图 9 所示。所有化合物在 LLOQ 下的目标回收率均处于方法规定的限值范围内（目标化合物的回收率限值为 50%–150%，替代物的回收率限值为 70%–130%）。替代物 M2-8:2 FTS 的平均回收率高于其他替代物。该化合物以及其他氟调聚物磺酸盐可能引发问题，经常容易导致质量控制不符合要求^[4]。

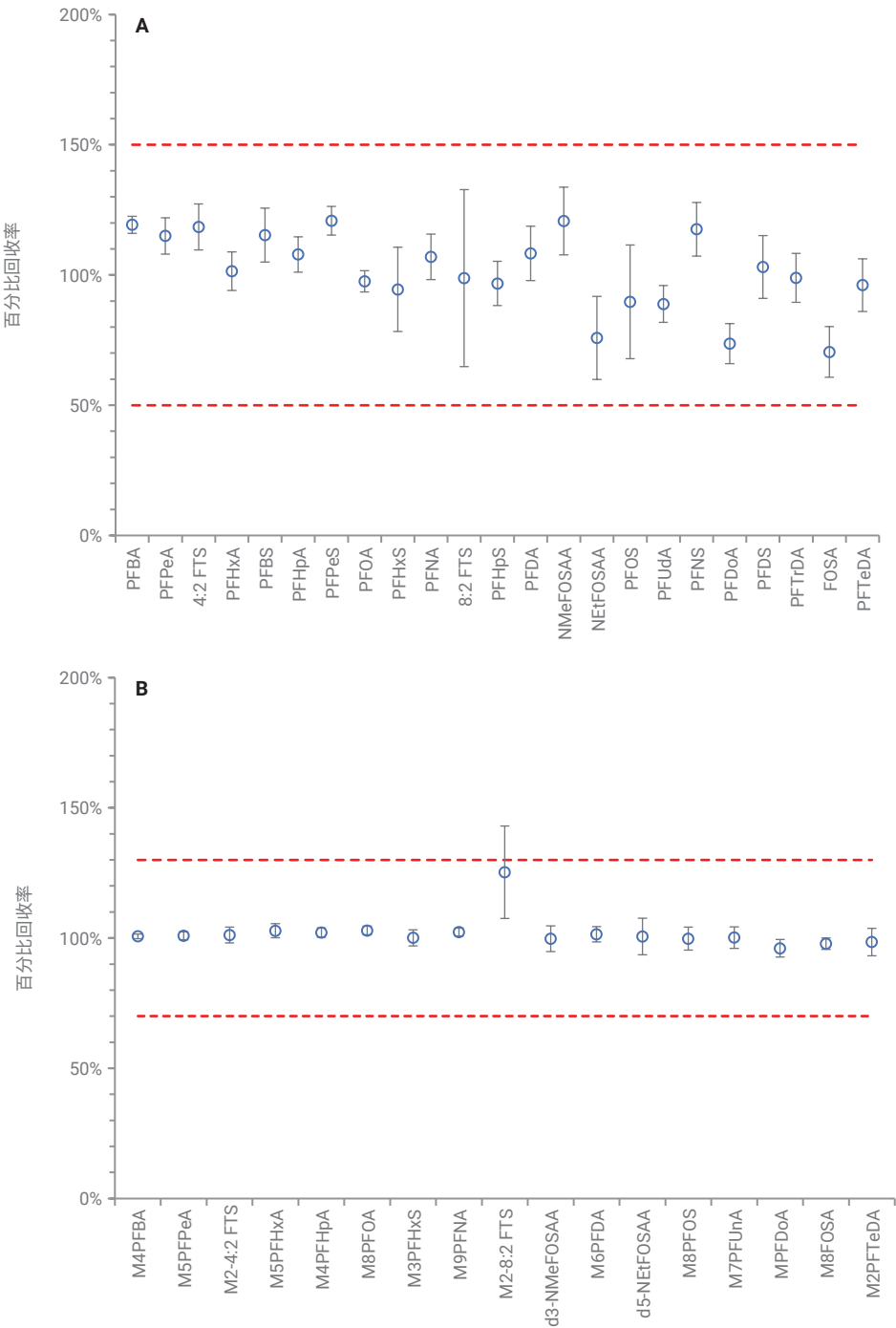


图 9. 15 mL 离心管中 5 个重复 LLOQ 溶剂加标样品的平均回收率，其中 PFAS 目标化合物 (A) 和替代物 (B) 的加标浓度分别为 5 ng/L 和 80 ng/L。误差线表示 1 倍标准偏差

评估 10 mL 聚丙烯注射器

针对过滤，方法规定使用可重复使用的玻璃注射器或聚合物注射器。可重复使用的注射器在首次使用前以及每次过滤之间都需要经过充分清洗。例如，EPA 方法 8327 建议将注射器浸泡于热自来水中，然后用 50 mL 试剂水、30 mL 乙腈和 30 mL 甲醇进行冲洗。清洗流程可能需要相当长的时间，并且需要大量高纯度溶剂，在处理的样品数量很多时尤其如此。使用

一次性注射器可大幅节省时间、降低溶剂成本并减少溶剂废液处置。但是，一次性注射器不得存在背景干扰，也不得造成吸附损失。

图 10 显示了 5 个直接从包装中取出而未经冲洗的注射器的双空白测量结果。图中示出 LLOQ 浓度（绿色虚线）和 1/2 LLOQ 浓度（红色虚线）。对于所有目标化合物和替代物，空白实测值均显著低于 1/2 LLOQ，证实注射器的背景非常低。

为确定注射器是否会造成任何吸附损失，以 LLOQ 水平（目标化合物标称浓度为 5 ng/L，替代物标称浓度为 80 ng/L）对 5 个注射器进行加标。平均回收率如图 11 所示。所有化合物在 LLOQ 下的目标回收率均处于方法规定的限值范围内（目标化合物的回收率限值为 50%–150%，替代物的回收率限值为 70%–130%）。

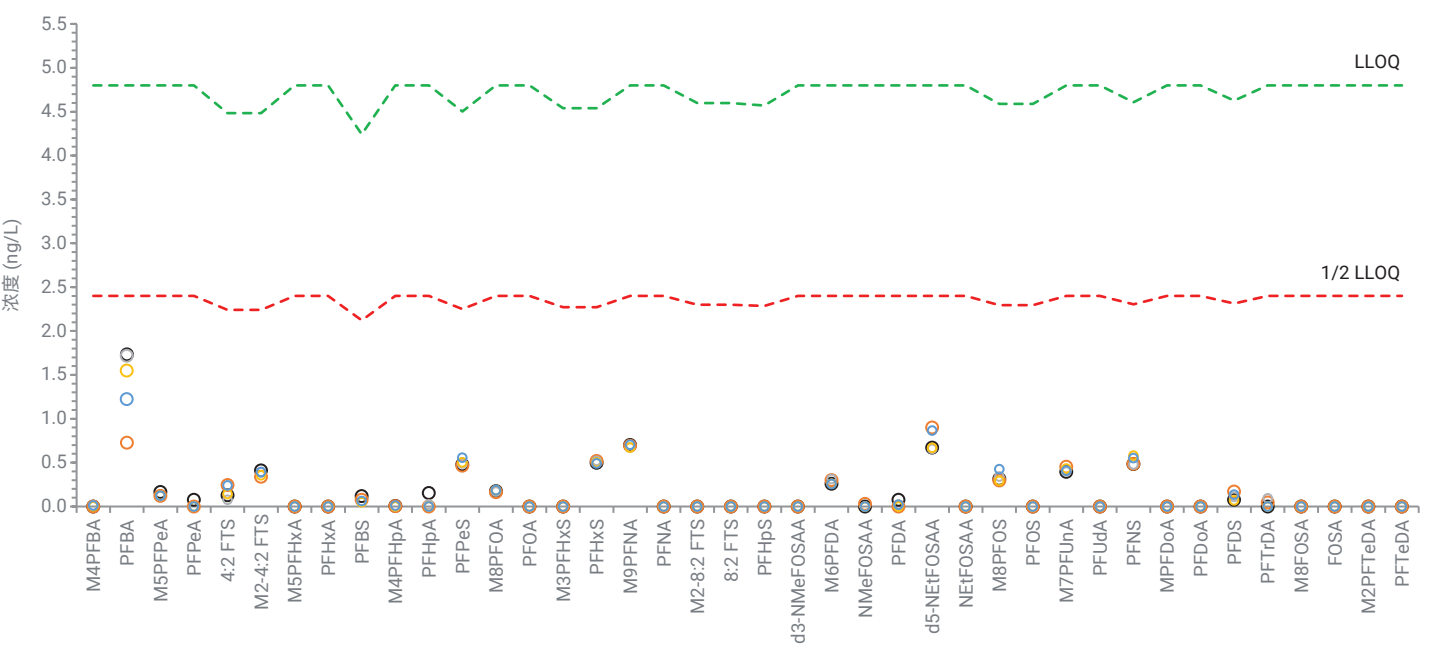


图 10. 5 个离心管的双空白测量结果。LLOQ 和 1/2 LLOQ 浓度分别由绿色虚线和红色虚线表示

评估针头过滤器

过滤可能是样品前处理流程中最关键的步骤。提取溶液与高比表面积过滤介质之间的湍流接触有可能造成样品污染或损失。EPA 和 ASTM 方法经过 0.2 μm 双层聚丙烯/玻璃纤维针头过滤器验证。所有方法都建议在使用前冲洗过滤器，以去除任何潜在污染物。例如，EPA 8327 建议在样品过滤前，将每个针头过滤器用 10 mL 乙腈冲洗两次，然后用 10 mL 甲醇冲洗两次。这样做的原因显而易见，图 12 示出使用冲洗前后的 5 个平行过滤器的双层聚丙烯/玻璃纤维注射器的比较结果。如图所示，除 PFBA、PFHxA、PFOA 和 NMeFOSSA 受到明显污染外，PFBS、PFHpA、PFDoA 和 PFTeDA 的浓度均有所升高。

与注射器一样，清洗流程可能需要相当多的时间和溶剂，在需要进行大量萃取的情况下尤其如此。作为替代方案，对 Agilent Captiva RC 针头过滤器的内在污染进行评估。图 13 示出使用 5 个未经冲洗的小柱进行双空白萃取所得到的结果。PFAS 目标化合物和替代物的浓度均低于 $\frac{1}{2}$ LLOQ。这表明过滤器无需冲洗即可使用，由此可以大幅提高样品工作流程的处理效率。

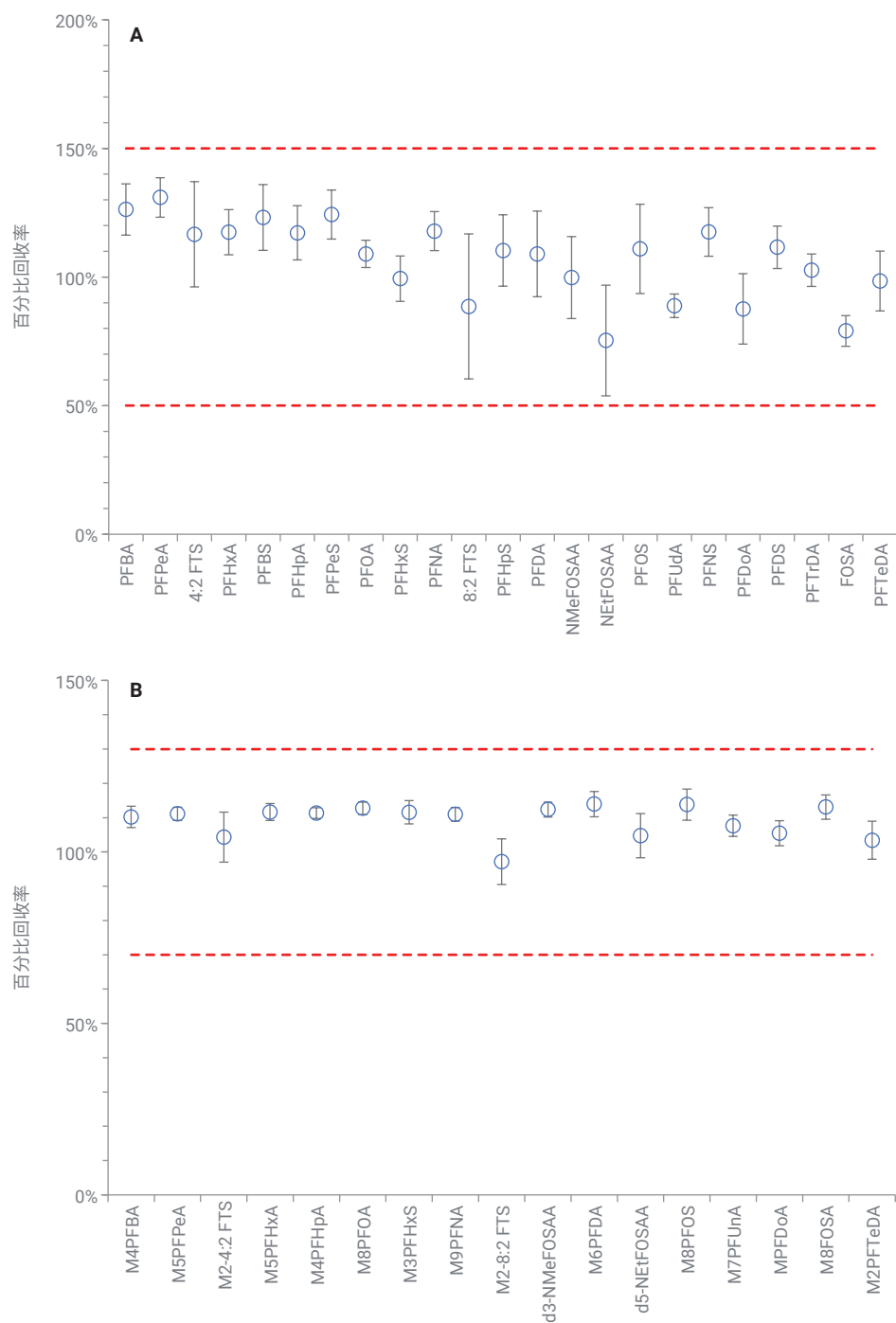


图 11. 注射器中 5 个重复 LLOQ 溶剂加标样品的平均回收率，其中 PFAS 目标化合物 (A) 和替代物 (B) 的加标浓度分别为 5 ng/L 和 80 ng/L。误差线表示 1 倍标准偏差

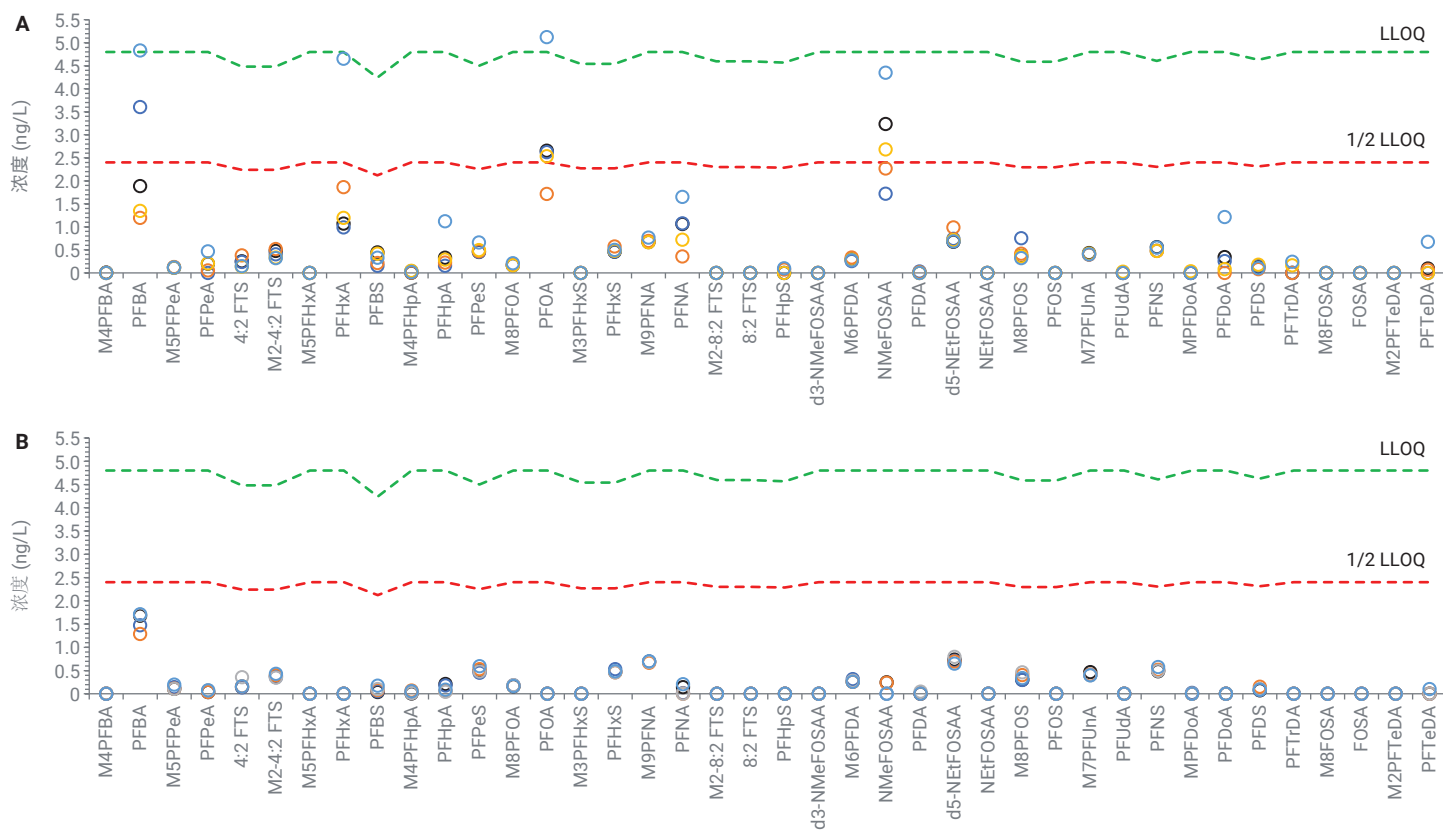


图 12. 双层聚丙烯/玻璃纤维在冲洗前 (A) 和冲洗后 (B) 的对比

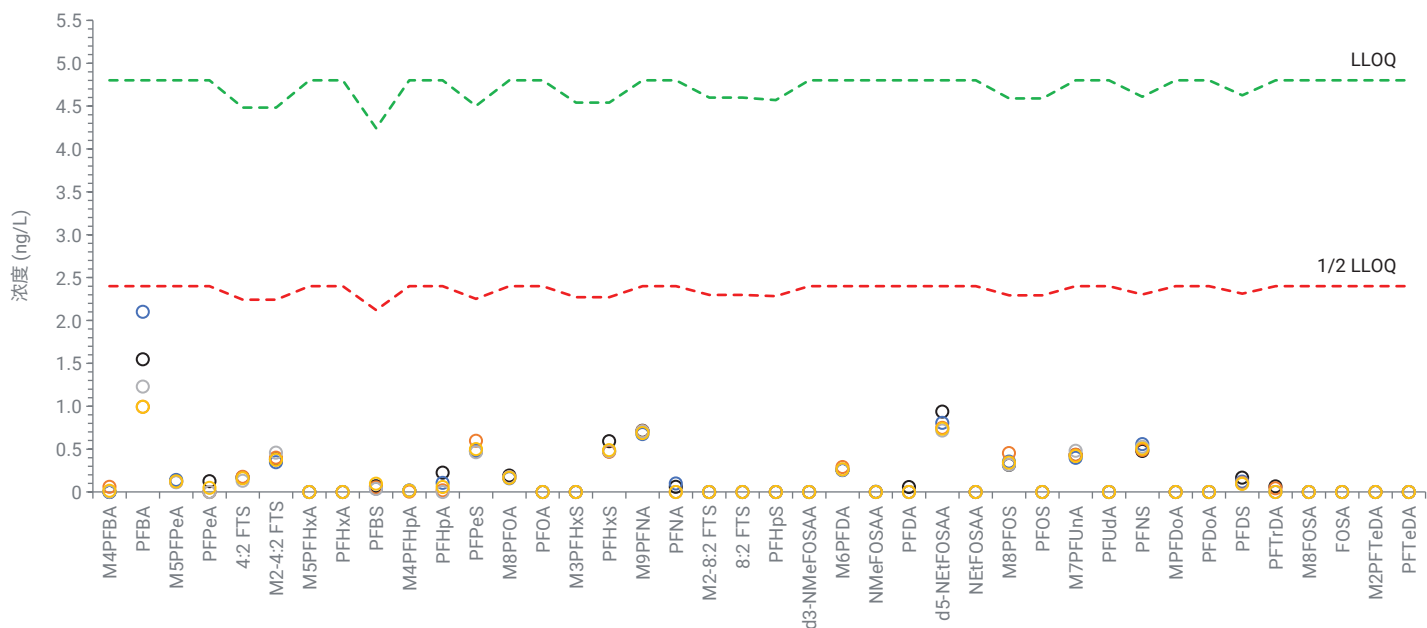


图 13. Agilent Captiva RC 针头过滤器的双空白提取物

认证针头过滤器的下一步是评估低加标浓度下的回收率，以确保过滤器不会造成吸附损失。图 14 示出 5 个 LLOQ 浓度下的重复加标样品（其中目标化合物标称浓度为 5 ng/L，替代物标称浓度为 80 ng/L）的回收率。所有化合物在 LLOQ 下的目标回收率均处于方法规定的限值范围内（目标化合物的回收率限值为 50%–150%，替代物的回收率限值为 70%–130%）。

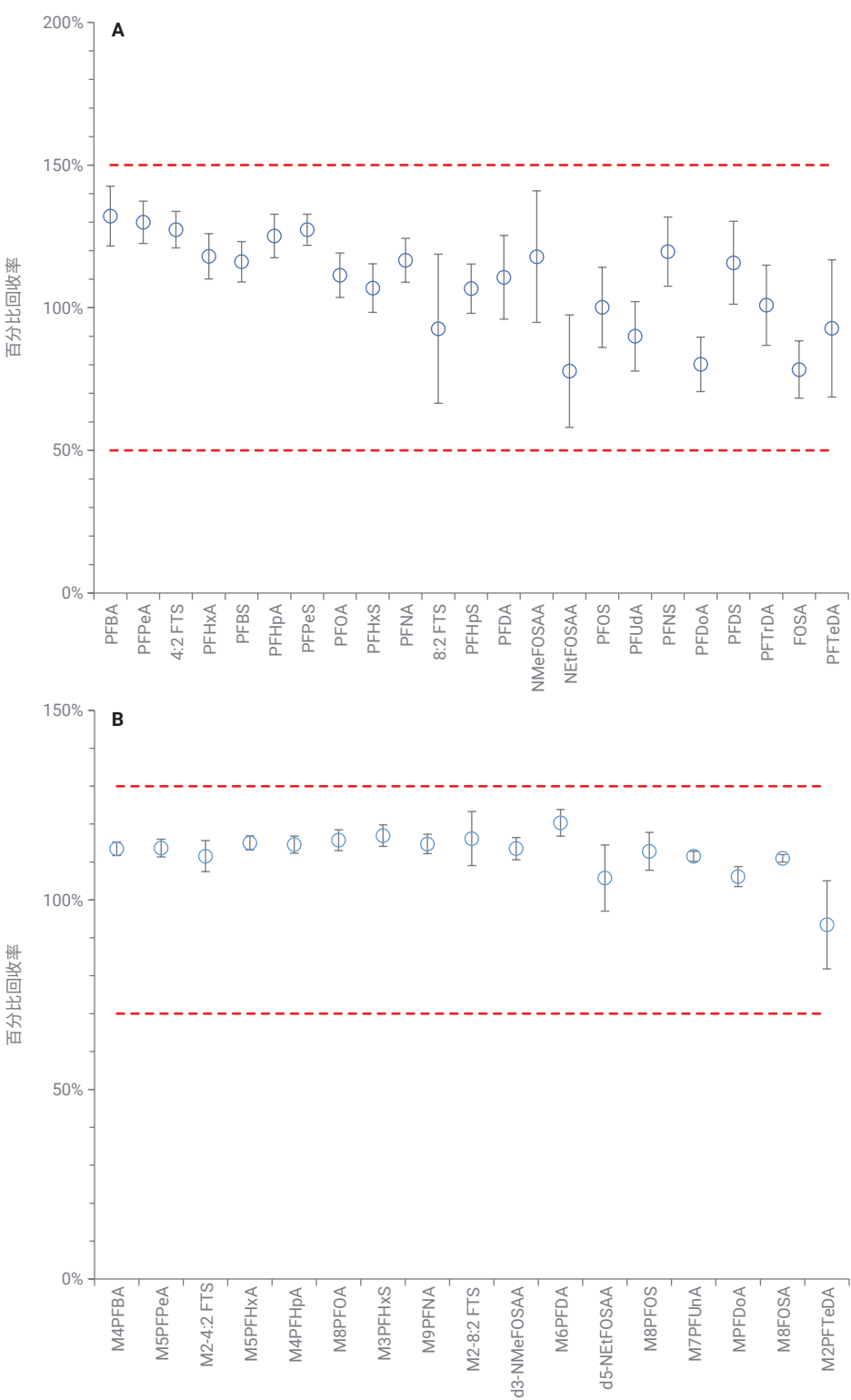


图 14. 经 Agilent Captiva RC 过滤器过滤的 5 个重复 LLOQ 溶剂加标样品的平均回收率，其中 PFAS 目标化合物 (A) 和替代物 (B) 的加标浓度分别为 5 ng/L 和 80 ng/L。误差线表示 1 倍标准偏差

样品基质萃取

使用砂质壤土作为方法空白。6 次重复萃取的结果如图 15 所示。从图中可以明显看出，砂中包含较高含量的 PFAS，其中 PFBA、PFHxA 和 PFOA 超过 LLOQ 阈值，PFHpA、PFNA、8:2 FTS、PFDoA、PFTrDA、FOSA 和 PFTeDa 的含量也较高。有趣的是，除 M2-8:2 FTS 的回收率提高约 2 倍以外，其他替代物的回收率均在 70% 至 130% 的范围内。我们认为这是由于基质增强了电离效率，下一节将对此进行进一步详细研究。

图 16 示出 6 个 LLOQ 水平 (25 ng/kg) 下扣除背景后的砂质壤土重复样品的基质加标回收率结果。除 8:2 FTS 因基质诱导的电离增强以外，所有其他化合物的回收率均在 50% 至 150% 的范围内。

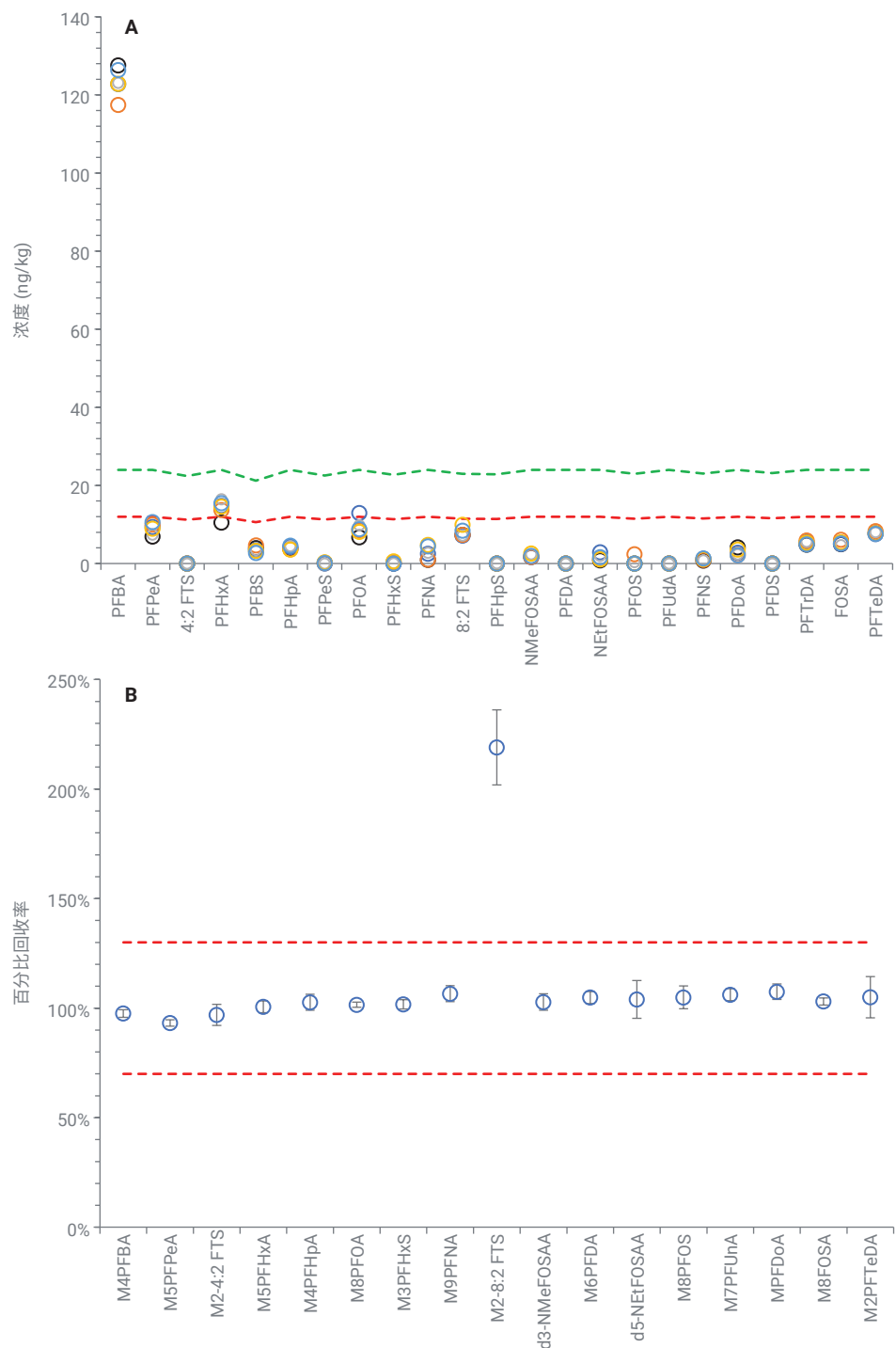


图 15. 砂质壤土中的 PFAS 目标化合物 (A) 和替代物 (B) 的 6 次重复方法空白萃取的回收率结果

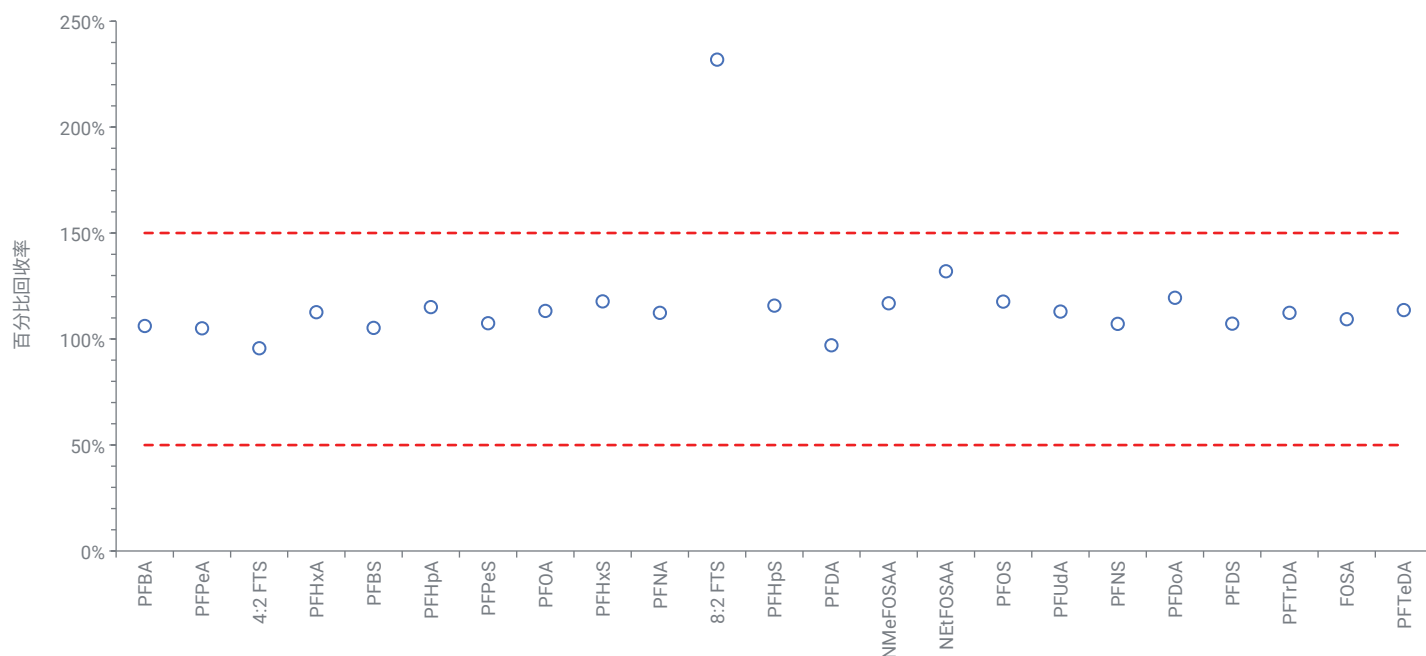


图 16. LLOQ 水平 (25 ng/kg) 下的砂质壤土基质加标回收率

基质诱导的电离增强

据文献报道，某些 PFAS 化合物的电离容易受到基质的影响^[9,10]。当分析物与干扰组分之间的共洗脱改变其在分裂的电喷雾液滴中的空间分布时，将会发生基质电离增强效应，导致标样与提取物之间的响应

产生差异。据推测，这是在砂质壤土提取物中观察到 8:2 FTS 回收率较高的原因所在（图 15 和 16）。为验证该假设，在扫描模式下对标样和提取物进行分析，以鉴定任何可能发生的共洗脱。图 17A 示出 M2-8:2 FTS 的提取离子 (m/z -529) 与

一个未知共洗脱峰 (m/z -445) 的叠加谱图。相比之下，图 17B 示出分析标样中 M2-8:2 FTS 的响应，其中未观察到未知共洗脱峰，为基质诱导的电离增强提供了证据。

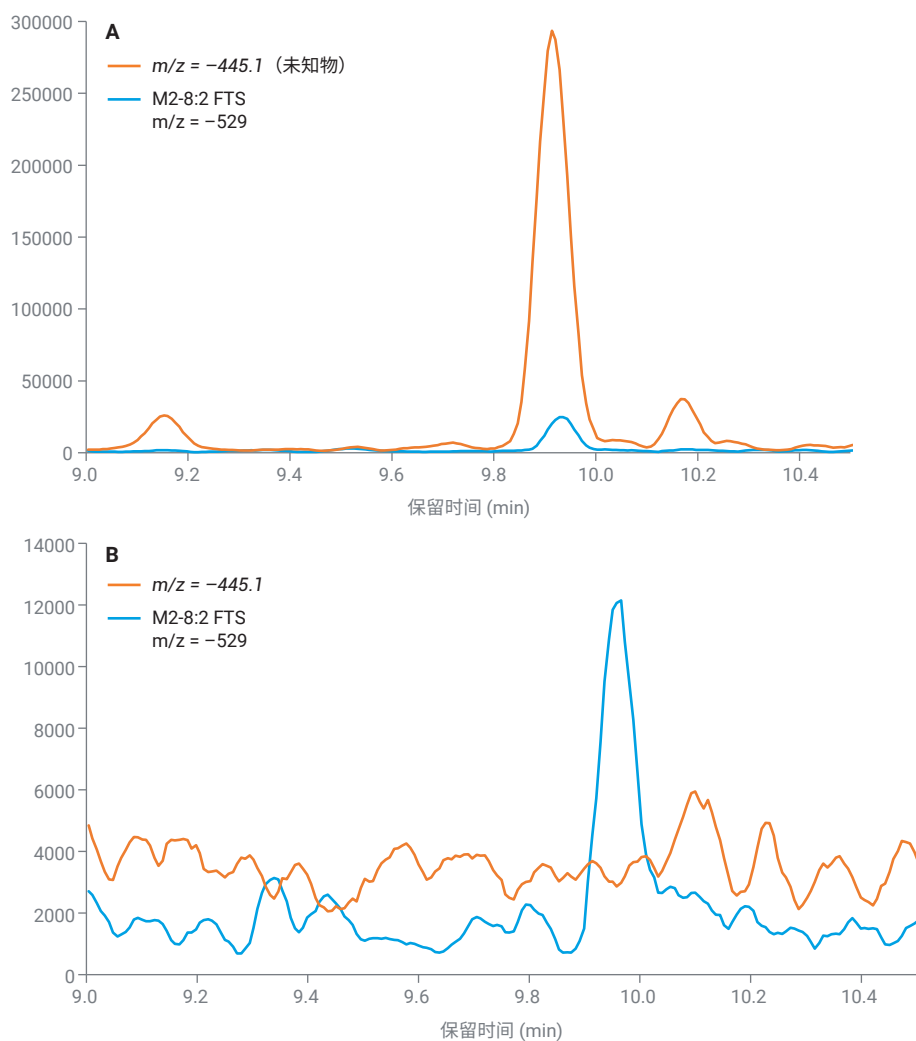


图 17. 砂质壤土提取物 (A) 中的 M2-8:2 FTS 与一个未知峰的共洗脱及其与分析标样 (B) 的对比

结论

可靠的消耗品对于成功实施 EPA 8327、ASTM D7968-17a 和 D7979-19 中所述的 PFAS 分析中的样品前处理工作流程至关重要。本应用简报证明，在 PFAS 分析中采用安捷伦 15 mL 离心管、Agilent Captiva 一次性注射器和 Agilent Captiva 再生纤维素针头过滤器，可避免产生特别棘手的干扰或样品损失问题。此外，在使用前无需冲洗即可确保获得理想分析性能，由此大幅节省了时间和溶剂用量。

参考文献

1. Prevedouros, K. et al. Source, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology* **2006**, 40(1), 32-44
2. Lath, S. et al. Sorption of PFOA onto Different Laboratory Materials: Filter Membranes and Centrifuge Tubes. *Chemosphere* **2019**, 222, 671-678
3. Schaefer, C. E. et al. Uptake of Poly- and Perfluoroalkyl Substances at the Air-Water Interface. *Environmental Science & Technology* **2019**, 53, 12442-12448
4. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Using External Standard Calibration and Multiple Reaction Monitoring (MRM) Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS); SW-846 Method 8327; U.S. Environmental Protection Agency, **2019**
5. PFAS Soil Validation Study, https://response.epa.gov/site/site_profile.aspx?site_id=12634 (Accessed May 20, 2020)

6. Söregård, M. et al. Losses of Poly- and Perfluoroalkyl Substances to Syringe Filter Materials. *J. Chromatog. A.* **2020**, 1609, 460430
7. Standard Test Method for Determination of Polyfluorinated Compounds in Soil by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS); D7968-17a; *ASTM International*, **2017**
8. Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water, Sludge, Influent, Effluent, and Wastewater by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS); D7979-19; *ASTM International*, **2019**
9. Gao, Y. et al. Simultaneous Determination of Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl substances in Fish by QuEChERS Coupled with Ultrahigh Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Methods* **2018**, 10, 5715–5722
10. Nakayama, S. F. et al. Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Maternal Serum: Method Development and Application in Pilot Study of the Japan Environment and Children. *J. Chromatog. A* **2020**, 460933

附录 A

表 A1. 化合物 MRM 参数

化合物	母离子	子离子	保留时间 (min)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
M4PFBA	217	172	4.333	61	8
PFBA	213	169	4.335	64	8
M5PFPeA	268	223	4.902	64	4
PFPeA	263	219	4.902	64	4
4:2 FTS	327	307	5.339	129	20
4:2 FTS	327	81	5.339	129	32
M2-4-2FTS	329	309	5.339	135	20
M5PFHxA	318	273	5.676	67	8
PFHxA	313	269	5.676	67	8
PFHxA	313	119	5.676	67	20
PFBS	299	99	6.114	141	32
PFBS	299	80	6.114	141	36
M4PFHpA	367	322	6.619	70	8
PFHpA	363	319	6.619	70	8
PFHpA	363	169	6.619	70	16
PFPeS	349	99	7.224	157	36
PFPeS	349	80	7.224	157	44
M8PFOA	421	376	7.613	76	8
PFOA	413	369	7.622	76	8
PFOA	413	169	7.622	76	20
M3PFHxS	402	80	8.369	166	48
PFHxS	399	99	8.370	166	40
PFHxS	399	80	8.370	166	48
M9PFNA	472	427	8.659	86	8
PFNA	463	419	8.660	89	8
PFNA	463	219	8.660	89	16
8:2 FTS	527	507	9.119	169	32
8:2 FTS	527	81	9.119	169	40
M2-8-2FTS	529	509	9.127	172	32
PFHpS	449	99	9.483	126	44
PFHpS	449	80	9.483	126	52
d3-NMeFOSAA	573	419	9.629	135	20
NMeFOSAA	570	483	9.638	129	16
NMeFOSAA	570	419	9.638	129	20
M6PFDA	519	474	9.674	89	8
PFDA	513	469	9.682	92	8
PFDA	513	219	9.682	92	16
d5-NEtFOSAA	589	419	10.081	132	20
NEtFOSAA	584	483	10.090	129	16
NEtFOSAA	584	419	10.090	129	20
M8PFOS	507	80	10.505	194	56
PFOS	499	99	10.506	194	48
PFOS	499	80	10.506	194	56

化合物	母离子	子离子	保留时间 (min)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)
M7PFUnA	570	525	10.643	101	8
PFUdA	563	519	10.644	95	8
PFUdA	563	269	10.644	95	20
PFNS	549	99	11.476	209	52
PFNS	549	80	11.476	209	56
MPFDoA	615	570	11.589	95	12
PFDoA	613	569	11.589	101	12
PFDoA	613	169	11.589	101	28
PFDS	599	99	12.420	209	56
PFDS	599	80	12.420	209	80
PFTTrDA	663	619	12.518	110	12
PFTTrDA	663	169	12.518	110	32
M8FOSA	506	78	12.858	160	36
FOSA	498	78	12.859	157	36
FOSA	498	48	12.859	157	80
M2PFTeDA	715	670	13.429	107	12
PFTeDA	713	669	13.430	110	12
PFTeDA	713	169	13.430	110	32

表 A2. 使用 1/x 加权进行线性最小二乘法回归所得到的目标化合物校准准确度

浓度 (ng/L)	百分比准确度																						
	PFBA	PFPeA	4:2 FTS	PFHxA	PFBS	PFHpA	PFPeS	PFOA	PFHxS	PFNA	8:2 FTS	PFHpS	PFDA	NMeFOSAA	NEtFOSSA	PFOS	PFUdA	PFNA	PFDoA	PFDS	PFTTrDA	FOSA	PFTeDA
5	99	95	101	99	100	92	89	99	96	94	101	73	87	95	113	94	88	91	102	90	105	107	103
10	103	103	114	101	96	106	98	94	101	106	95	107	110	105	87	105	102	98	97	105	90	92	94
20	99	99	83	95	100	99	109	102	101	92	98	114	88	96	85	94	95	98	85	93	87	95	82
40	98	99	98	102	100	99	103	101	99	103	100	103	107	100	103	104	108	106	110	107	113	103	118
60	99	103	99	101	104	102	103	102	100	102	101	104	109	102	108	100	104	106	101	101	98	102	97
80	98	101	104	101	101	103	100	103	103	103	108	100	103	103	108	101	109	105	110	107	111	102	114
100	106	101	103	103	101	101	100	101	104	103	101	104	102	101	105	107	101	101	99	103	100	101	98
150	99	100	100	101	102	102	101	101	101	99	100	97	100	103	97	100	99	99	100	100	102	101	99
200	100	98	99	97	97	97	97	97	97	98	96	97	95	96	96	96	95	96	96	95	94	97	95
R ²	0.999	1.000	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.997	0.996	0.999	0.995	0.998	0.997	0.998	0.996	0.997	0.994	0.999	0.991

表 A3. 使用 1/x 加权进行线性最小二乘法回归所得到的替代物校准准确度

浓度 (ng/L)	百分比准确度																
	M4PFBA	M5PFPeA	M2-4:2 FTS	M5PFHxA	M4PFHpA	M8PFOA	M3PFHxS	M9PFNA	M2-8:2 FTS	M6PFDA	d3-NMeFOSAA	d5-NEtFOSAA	M8PFOS	M7PFUnA	MPFDoA	M8FOSA	M2PFTeDA
5	96	98	103	99	97	95	104	109	90	91	102	101	93	96	94	111	105
10	103	101	97	101	102	104	88	94	113	101	89	99	102	96	103	87	91
20	96	95	93	97	99	98	104	88	93	99	102	94	99	96	91	94	85
40	101	104	102	100	99	101	100	105	113	108	104	107	103	108	107	103	114
60	103	100	102	102	100	101	104	100	93	102	108	102	104	104	100	102	100
80	103	103	104	102	101	103	102	103	96	101	100	102	100	104	110	107	112
100	103	102	101	101	104	103	100	103	104	101	97	97	101	101	98	99	99
150	100	101	99	101	101	99	103	102	95	102	99	99	102	99	104	100	101
200	97	97	99	98	97	98	96	97	103	96	99	100	97	97	94	98	94
R ²	0.999	0.999	0.999	1.000	0.999	0.999	0.998	0.998	0.996	0.998	0.999	0.999	0.999	0.998	0.996	0.998	0.994

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

DE44169.3621875

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，2021

2021 年 1 月 27 日，中国出版

5994-2999ZHCN