

使用安捷伦离线固相萃取技术 萃取水中的全氟/多氟烷基化合物

作者

Kathy Hunt 和 Ralph Hindle
Vogon 实验室服务有限公司
Cochrane, AB Canada

Tarun Anumol
安捷伦科技有限公司
Wilmington, DE, USA

摘要

本应用简报介绍了 EPA 方法 537 中使用的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 的改进的萃取方法，使用安捷伦弱阴离子交换 (WAX) 柱从饮用水中萃取 30 种 PFAS（包括 EPA 537 中的所有 14 种）并使用 Agilent 1260/6470 LC/MS/MS 系统进行分析。

前言

PFAS 具有表面活性剂特性，可用于许多特殊应用，例如不粘炊具、阻燃剂、防污服和地毯，它们可以抗降解或阻燃。此特性也使生物体难以将其代谢，疏脂疏水，从而导致其在环境中具有持久性。这种种类多样的人造化学品的生物积累性通常与链长成正比，并且可能与血液蛋白结合或在肝脏中累积，导致各种代谢问题。

由于上述化合物在环境中的持久性，以及后续的生物积累性，US EPA 规定饮用水中两种化合物总浓度的健康警告值为 70 ng/L，并发布了方法 537¹，其中描述了通过 LC/MS/MS 定量分析饮用水中上述 14 种化合物的浓度。本应用简报介绍了一种与 EPA 方法 537 相当的离线固相萃取 (SPE) 方法，该方法可以从大体积的水样中萃取并分析 30 种全氟/多氟烷基化合物，尤其详细介绍了 Agilent WAX 柱的使用。

材料和条件

液相色谱仪

- Agilent 1260 系列 Infinity 二元泵
 - **延迟柱：**Agilent ZORBAX SB-C18 4.6 × 50 mm, 3.5 µm (部件号 835975-902)
- Agilent Infinity 自动进样器 (G1367)
- Agilent Infinity 柱温箱 (G1316)
(50 °C) 配备：
 - **分析柱：**Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 柱，3.0 × 50 mm, 1.8 µm (部件号 959757-302)

使用 PEEK 接头对仪器进行改进；不含聚四氟乙烯的样品瓶、瓶盖和隔垫用于降低 PFAS 背景²。流动相 (液相色谱级溶剂) 为：A) 5 mmol/L 乙酸铵水溶液，B) 95/5 甲醇/水 + 5 mmol/L 乙酸铵，以 0.4 mL/min 泵送，17 分钟内梯度由 10% 升至 95%。另一应用简报 (5991-7951EN) 中提供了此分析方法的详细信息³。

液质联用仪

将 Agilent 1260 Infinity II 液相色谱仪与配备安捷伦喷射流电喷雾离子源的 6470 三重四极杆 MS/MS 检测器联用³。使用 Agilent MassHunter 定量分析软件 (B.07.01) 处理数据。动态多反应监测在电喷雾负离子模式下进行，详情见安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-7951EN³。

化学品和材料

样品前处理溶液和混合物 PFAC-MXB 和 FTA-MXA 购自 Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada) 并混合使用，如前所述³。表 1 和表 2 列出了本研究中使用的缩写和结构，包括 EPA 方法 537 的分析物列表中存在的物质。其他萃取和分析的化合物在表 1 中以绿色显示。用 5 g/L 三羟甲基氨基甲烷淬灭 250 mL 液相色谱级水或市政自来水样品 (Cochrane, Alberta, Canada)，然后用含有 PFAS 的混合溶液 (三种 FTA-e 以 80 ng/L 进行加标) 加标至 4 ng/L。根据图 1 中详述的方案，用含有 150 mg 吸附剂 (部件号 5982-3667) 的 6 mL WAX 柱萃取每种水类型及其水空白样品，每个样品重复四次。

表 1. 本研究中分析的 PFAS

缩写	类别	氟化烷基链	EPA 537 或扩展列表
PFBA	酸	C-04	扩展
PFPeA	酸	C-05	扩展
PFHxA	酸	C-06	537
PFHpA	酸	C-07	537
PFOA	酸	C-08	537
PFNA	酸	C-09	537
PFDA	酸	C-10	537
PFUdA	酸	C-11	537
PFDoA	酸	C-12	537
PFTrDA	酸	C-13	537
PFTeDA	酸	C-14	537
FOSA	FOSA	C-08	扩展
N-EtFOSAA	FOSAA	C-08	537
N-MeFOSAA	FOSAA	C-08	537
FHEA	FTA-e	C-06	扩展
FOEA	FTA-e	C-08	扩展
FDEA	FTA-e	C-10	扩展
PFHpPA	FTA-p	C-07	扩展
4-2 FTS	FTS	C-04	扩展
6-2 FTS	FTS	C-06	扩展
8-2 FTS	FTS	C-08	扩展
6-2 FTUA	FTUA	C-06	扩展
8-2 FTUA	FTUA	C-08	扩展
PFBS	磺酸盐	C-04	537
PFPeS	磺酸盐	C-05	扩展
PFHxS	磺酸盐	C-06	537
PFHpS	磺酸盐	C-07	扩展
PFOS	磺酸盐	C-08	537
PFNS	磺酸盐	C-09	扩展
PFDS	磺酸盐	C-10	扩展

表 2. 本研究中测定的不同类别 PFAS 的结构

分子类型	PFAS 类别	一般结构		
全氟烷基羧酸	酸	R-CO ₂ H	R = CF ₃ (CF ₂) _n n = 0-20	
氟辛烷磺酰胺	FOSA	R-CSO ₂ NH ₂	R = CF ₃ (CF ₂) _n n = 7	
氟辛烷磺酰胺乙酸	FOSAA	R-CSO ₂ NHR'R''	R = CF ₃ (CF ₂) _n n = 7	R' = CH ₂ CO ₂ H R'' = H 或 Me 或 Et
氟调聚物醇-乙酸	FTA-e	R-CH ₂ CO ₂ H	R = CF ₃ (CF ₂) _n n = 0-15	
氟调聚物醇-丙酸	FTA-p	R-CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	R = CF ₃ (CF ₂) _n n = 0-15	
氟调聚物磺酸盐	FTS	R-CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻	R = CF ₃ (CF ₂) _n n = 0-15	
氟调聚物不饱和酸	FTUA	R-CO ₂ H	R = CF ₃ (CF ₂) _n CF=CH n = 0-15	
全氟烷基磺酸盐	磺酸盐	R-CSO ₃ ⁻	R = CF ₃ (CF ₂) _n n = 0-20	

固相萃取过程

使用带有可以用来装样品的聚丙烯储液槽的 SPE 多管手动真空装置。检查多管装置，重新安装不含 PTFE 和含氟聚合物的部件。WAX 柱用 5 mL 含 5% 氢氧化铵 (NH_4OH) 的 60/40 乙腈/甲醇 (ACN/MeOH) 溶液活化，然后依次加入 5 mL 超纯水和 5 mL 1% 乙酸超纯水溶液。然后将 1 mL 1% 乙酸加入到活化后的小柱。通过加入 2.5 mL 冰醋酸将 250 mL 水样品调节至 pH 约为 2。然后将水样以约 10 mL/min 的流速上样至 SPE 柱。用 7.5 mL 超纯水将样品容器冲洗两次，并让这些溶液通过小柱。然后将小柱在 10–15 mm Hg 下真空干燥 5 分钟。用 4 mL 5% NH_4OH 的 60/40 ACN/MeOH 混合液将样品储液槽和样品瓶冲洗两次。将冲洗溶液加入到小柱中并放置 5 分钟，然后通过小柱洗脱到 15 mL 聚丙烯样品瓶中。将洗脱液在温和的氮气流下以 55 °C 蒸发至约 500 μL 。蒸发至干将导致添加到此方法中的一些其他 PFA 的回收率较低。将最终萃取物用 96% MeOH 调节至 1 mL，准备用于 LC/MS 分析。



图 1. 使用 WAX 柱萃取 PFAS 的方案

空白污染

尽管采取了一切预防措施以避免任何背景污染源，但 SPE 多管和整个过程确实为少量 PFAS 引入了痕量污染。特别是 PFBA 在 SPE 空白中浓度较高。仪器空白未检测到 PFAS 污染 (< 0.1 ng/L)，表明污染物是从 SPE 多管或 SPE 过程中使用的材料中引入的。

使用 WAX SPE 的 PFAS 加标回收率

表 3 列出了两种水源（液相色谱试剂水和自来水）通过固相 WAX 离线萃取获得的 30 种 PFAS 的回收率。该列表包括 EPA 方法 537 中所述的所有 14 种分析物以及其他 16 种目标 PFAS 化合物。在使用 $1/x^2$ 加权且忽略原点的校准曲线 (7-9 个点) 上使用标记的内标（可能的情况下针对具体化合物）计算每种水类型的四次重复测定的浓度。

对于所测试的两种水质，EPA 537 中的所有 14 种化合物的回收率在 70% 和 130% 之间， $RSR(\%) < 15\%$ 。

在其他 16 种化合物中，4 种化合物的回收率低于 70%，USEPA 认为这是可接受的。其中三种化合物是 FTA-e，但回收率仍高于 40%。

对于这 30 种化合物中的大多数来说，这两种水源的固相萃取回收率并无差异。此结果降低了自来水中溶解离子与纯净水相比使回收率出现偏差的可能性。

EPA 针对此仪器方法的测量范围为 2.9–14 ng/L，回收率指标必须在 50–150% 之间。本研究的结果表明，使用 Agilent WAX SPE 柱获得的 EPA 方法中 14 种

化合物的回收率是可接受的。此外，其他 16 种 PFAS（包括 ASTM 列表中的 PFAS）大部分都具有良好的回收率，可以用此方法进行分析。

表 3. 两种不同的水基质中所有 PFAS 的回收率

名称	液相色谱级水 平均回收率	液相色谱级水 %RSD	自来水 平均回收率	自来水 %RSD
PFBA*	112	7 %	106	6 %
PFPeA	113	5 %	117	2 %
PFHxA	104	8 %	107	2 %
PFHpA	105	10 %	101	3 %
PFOA	102	10 %	106	2 %
PFNA	100	5 %	104	3 %
PFDA	101	5 %	95	6 %
PFUdA	100	6 %	102	3 %
PFDoA	86	3 %	88	2 %
PFTrDA	91	3 %	103	15 %
PFTeDA	96	10 %	86	8 %
FOSA	57	14 %	67	20 %
N-MeFOSAA	84	11 %	79	10 %
N-EtFOSAA	84	9 %	89	3 %
FHEA	107	6 %	90	8 %
FOEA	61	13 %	52	14 %
FDEA	56	21 %	58	15 %
PFHpPA	47	27 %	46	14 %
4-2 FTS	91	10 %	91	13 %
6-2 FTS	87	16 %	100	6 %
8-2 FTS	104	10 %	101	10 %
6-2 FTUA	118	8 %	106	3 %
8-2 FTUA	96	11 %	78	13 %
PFBS	85	14 %	99	1 %
PFPeS	97	15 %	104	2 %
PFHxS	97	15 %	102	1 %
PFHpS	83	11 %	83	3 %
PFOS	92	13 %	94	3 %
PFNS	93	12 %	91	8 %
PFDS	85	4 %	81	6 %

* 此处所示的 PFBA 回收率 (112% 和 106%) 是扣除背景后的值

结论

本应用简报介绍了使用 WAX SPE 柱和 1260/6470 LC/MS/MS 系统萃取并分析水中 30 种全氟/多氟烷基化合物的方法。

参考文献

1. J. Shoemaker; et al. Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). US EPA Document #: EPA/600/R-08/092
2. T. Anumol; et al. Recommended Plumbing Configurations for Reduction in Per/Polyfluoroalkyl Substance Background with Agilent 1260/1290 Infinity (II) LC Systems (可降低全氟/多氟烷基化合物在 Agilent 1260/1290 Infinity (II) 液相色谱系统中的背景的建议管路配置) , 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7863EN
3. K. Hunt; et al. Analysis of Per/Polyfluoroalkyl Substances in Water using an Agilent 6470 Triple Quadrupole LC/MS (使用 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统分析水中的全氟/多氟烷基化合物) , 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5991-7951EN
4. J. Stevens. Agilent's New Weak Anion Exchange (WAX) Solid Phase Extraction Cartridges: SampliQ WAX (安捷伦全新弱阴离子交换 (WAX) 固相萃取柱: SampliQ WAX) , 安捷伦科技公司技术简报, 出版号 5990-5394EN

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。