Application News

No. SSI-LCMS-102

液相色谱质谱仪

使用三重四极杆 LCMS-8045 分析 EPA M537.1 中的全氟和多氟烷基化合物（PFAS）

Brahm Prakash, Gerard Byrne II, Ruth Marfil-Vega, Yuka Fujito, Christopher Gilles
岛津科学仪器有限公司，哥伦比亚，MD 21046

■ **摘要**

EPA 最近将方法 537 更新至 537.1，以便美国市场淘汰 PFOA 和 PFOS 后，纳入 PFAS 替代品。本应用报告表明，可以使用 LCMS-8045 对 EPA 537.1[1] 中列出的所有物质进行分析，并且符合方法中规定的质量保证和质量控制标准。所有物质的回收率均大于 80%，替代物回收率在真值上下 10%的变动幅度内。所有目标物的方法检出限（MDL）均低于 2 ppt。

■ **背景**

全氟和多氟烷基化合物（PFAS）是一类广泛用于消费品（例如食品包装材料和不粘锅涂料）和工业产品（消防泡沫、聚合物/塑料生产）的人造化学品。它们具有高度的稳定性，并且难以降解 [2]，这些独特的性质使其得以广泛利用，从而导致 PFAS 在环境中的不断积累。

EPA 方法 537 最初于 2009 年 11 月发布，重点关注 20 种 PFAS（14 种目标物、3 种替代物、3 种内标物）。自此，PFAS 生产实践发生了变化，导致 PFOA 和 PFOS 在美国被逐步淘汰 [3]。

EPA 于 2018 年 11 月公布了 EPA 方法 537.1，纳入了最近在饮用水中被定量分析的替代性 PFAS：GenX（又叫 HFPO-DA）、ADONA、11Cl-PF3OUdS 和 9Cl-PF3ONS。这一方法使实验室得以分析饮用水中所含的这些新物质以及 14 种原有目标物 [4]。

本应用报告总结了岛津 LCMS-8045 分析 EPA 方法 537.1 中所有物质的性能表现。结果表明，仪器性能远远超过了方法要求。本应用报告还表明，目前采用 EPA 方法 537（见岛津应用报告 No. C184）分析样品的实验室可以轻松更新工作流程，能够在保持仪器的性能的前提下，在其仪器上实施 EPA 方法 537.1。

关键词：全氟和多氟烷基化合物；PFAS；全氟化合物；PFCs；饮用水；PFOA；PFOS；持久性有机污染物；POPs；GenX；三重四极杆（参考原始应用说明/新闻）

EPA 方法 537.1 分析了 25 种 PFAS 化合物，包括 4 种替代物和 3 种内标物。表 1 列举了目标化合物及其缩略词、替代物、内标物及各自的化学类别。本应用报告的其余部分请参阅表 1 中的缩写。

表 1： 目标化合物列表和首字母缩略词

缩略词	化合物	类别
HFPO-DA	六氟环氧丙烷二聚酸	PFECA
PFHxA	全氟正己酸	PFCA
PFBS	全氟-1-丁磺酸钾	PFAS
PFHpA	全氟正庚酸	PFCA
PFOA	全氟正辛酸	PFCA
PFHxS	全氟-1-己烷磺酸钠	PFAS
PFNA	全氟正壬酸	PFCA
PFHpS	全氟-1-己烷磺酸钠	PFAS
N-MeFOSAA	N-甲基全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸	FOSAA
PFDA	全氟正癸酸	PFCA
N-EtFOSAA	N-乙基全氟-1-辛烷磺酰氨基乙酸	FOSAA
PFOS	全氟-1-辛烷磺酸钠	PFAS
PFUdA	全氟正十一烷酸	PFCA
PFDoA	全氟正十二烷酸	PFCA
PFDS	全氟-1-癸烷磺酸钠	PFAS
PFTrDA	全氟正十三烷酸	PFCA
11Cl-PF3OUdS	11-氯二氟-3-氧杂十一烷-1-磺酸	PFES
9Cl-PF3ONS	9-氯十六氟-3-氧杂环己酮-1-磺酸	PFES
ADONA	P4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸	PFPE
内标物		
13C2-PFOA		IS1
13C4-PFOS		IS2
D3-NMeFOSAA		IS3
替代物		
13C2-PFHxA		Surr1
13C2-PFDA		Surr2
D5-NEtFOSAA		Surr3
13C3-HFPO-DA		Surr4

PFECA-全氟烷基醚羧酸

PFCA-全氟羧酸

PFAS-全氟和多氟烷基化合物

FOSAA-全氟烷基磺酰氨基化合物

PFES-全氟橡胶

PFPE-全氟聚醚

■ 方法

本文描述并展示了岛津 UFMS 用于分析饮用水中 25 种 PFAS（18 种目标物、4 种替代物和 3 种内标物）的性能。标准品购自 Wellington Laboratories。

本研究采用岛津 LCMS-8045 三重四极杆质谱仪。使用流动进样分析（FiA）对所有化合物优化 MRM 参数。优化离子源参数以减少 GenX 的源内裂解。由于 GenX 得到了重新优化，所以无化合物遭受信号强度损失。

样品制备和分析步骤所使用的取样容器和其他耗材可能含有 PFAS。为了将 PFAS 背景污染的影响降至最低，使用 Shim-Pack XR-ODS 50 x 3.0 mm 色谱柱作为延迟柱（部件号 228-41606-92）。该柱位于自动进样之前，可以延迟洗脱背景中存在的 PFAS，使其与样品中的目标分析物洗脱相分离。流动相 A 含有 20 mM 乙酸铵，流动相 B 含有 LCMS 级甲醇（不含添加剂）。使用 Shim-pack™ Velox, 2.1 mm ID ×150 mm, 2.7 µm 粒径（岛津部件号 227-32009-04）分离含有 PFHxS 和 PFOS 异构体的化合物。

图 1 和图 2 比较了原始方法 EPA 537 和更新后的 EPA 方法 537.1 列出的所有 PFAS 的色谱图。

表 2 和表 3 显示了 LC/MS/MS 参数的详细信息。

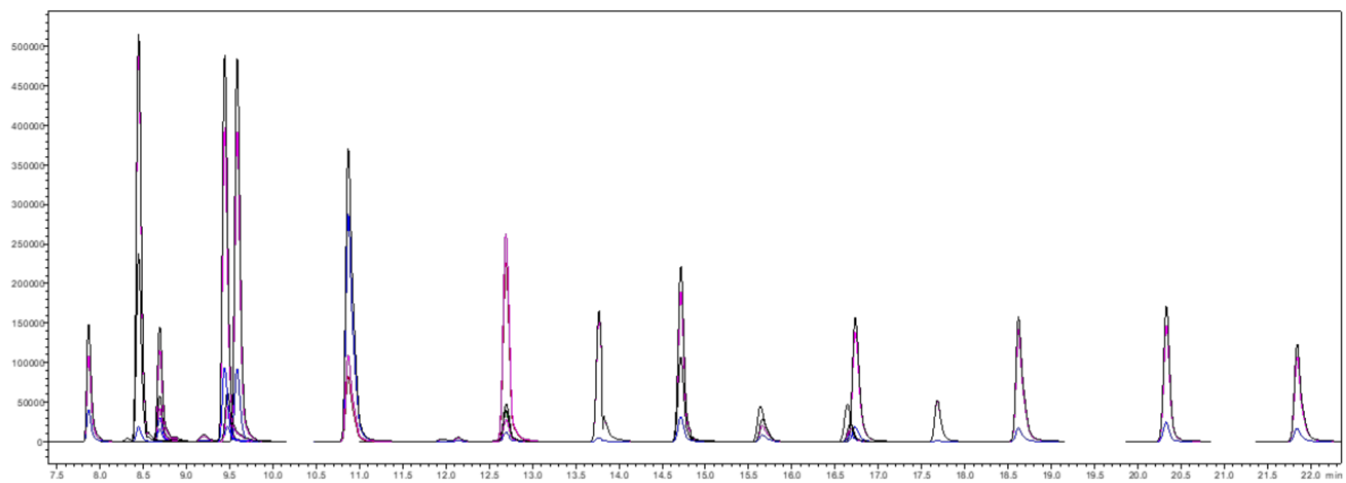

图 1： EPA 537.1 中样品浓度为 80 ppt 的所有 PFAS 的 MRM（粉红色和蓝色）和 TIC（黑色）色谱图

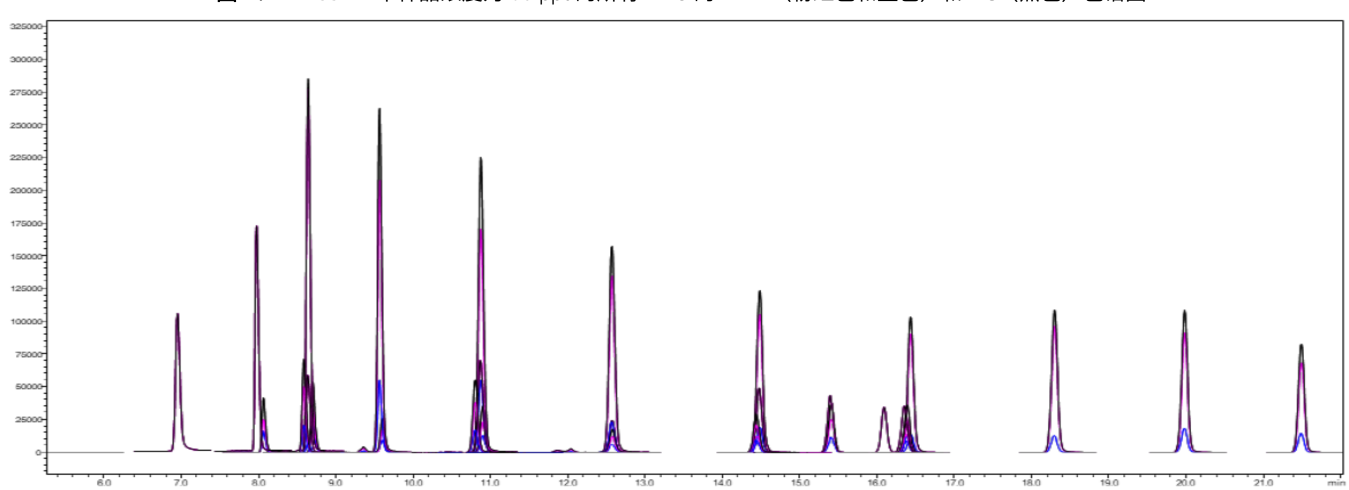

图 2： EPA 537 中样品浓度为 80 ppt 的所有 PFAS 的 MRM（粉红色和蓝色）和 TIC（黑色）色谱图

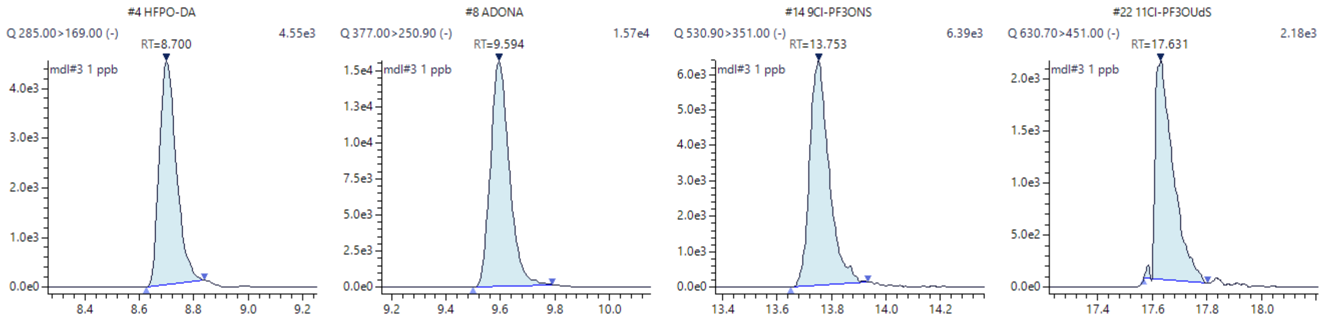

图 3：EPA 537.1 中新增物质在 MDL 水平下的色谱图

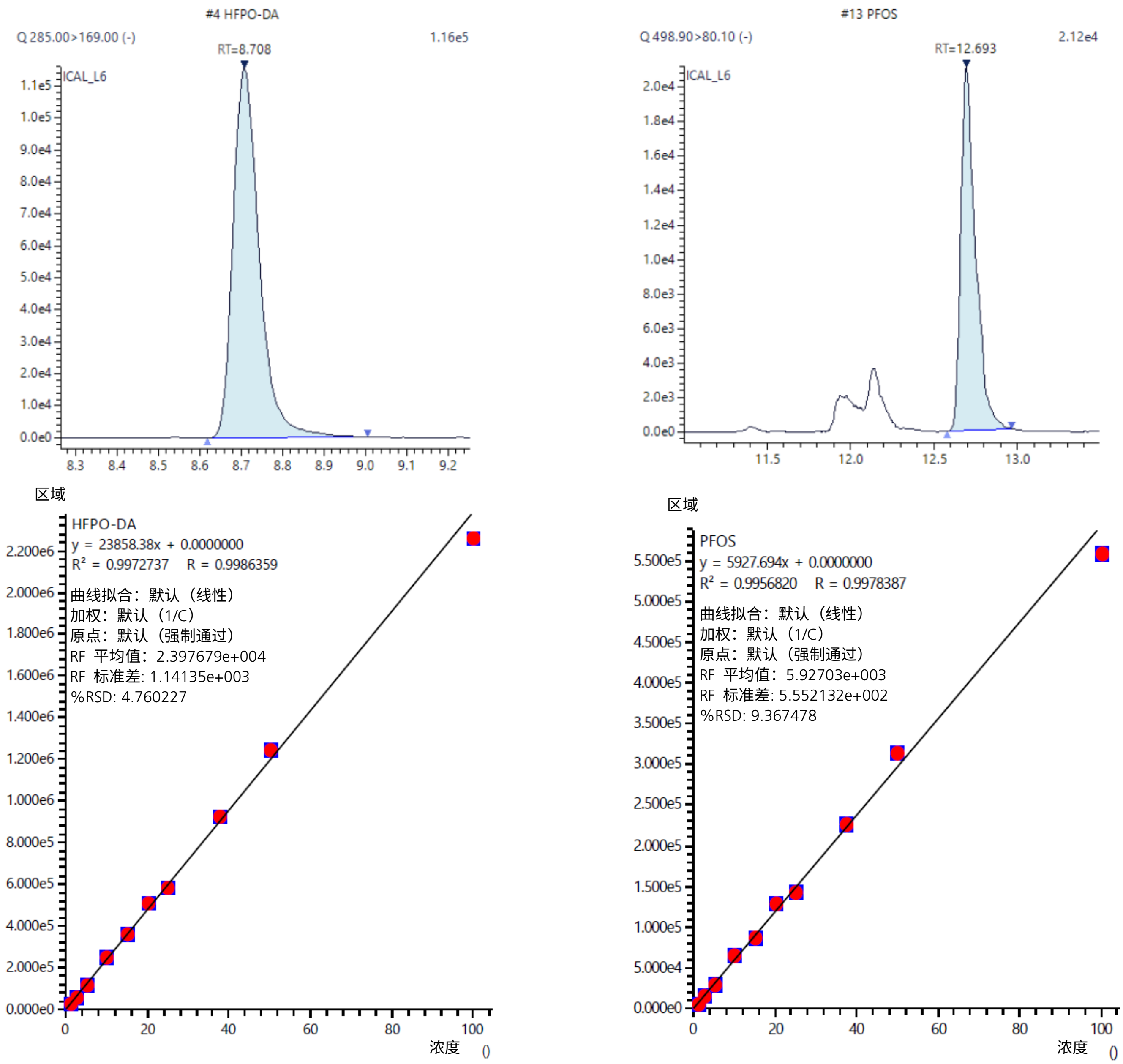

图 4：HFPO-DA 和 PFOS 在 80 ppt 浓度下的 MRM 色谱图及标准曲线（LCMS-8045）

■ 结果和讨论

标准曲线

该研究使用了 1.25 ppb 到 100 ppb 范围内 10 个标准水平，进样体积为 5 μL,对应 EPA 方法 537.1 中样品浓度的 250 倍（萃取 250 mL 样品并浓缩至 1 mL，以用于 LC/MS/MS 进样)。初始标准曲线用于定量后续进样。表 4 列出了 EPA 方法 537.1 中所有目标物的代表性浓度和回收率。

表 2：液相系统和参数

液相系统	Nexera-X2 UHPLC 系统
分析色谱柱	Shim-pack™ Velox, 2.1mm ID × 150mm，2.7 μm，部件号 227-32009-04
溶剂延迟柱	Shim-pack XR-ODS 50mm x 2mm x 2.2μm，部件号 228-41605-93
色谱柱温度	40 °C
进样量	5 μL
流动相	A: 20 mM 乙酸铵 B: 甲醇
流速	0.25 mL/min
运行时间	35 分钟

表 3：LCMS 采集参数

质谱仪	LCMS-8045
接口	电喷雾电离（ESI）
接口温度	100 °C
脱溶剂管温度	100 °C
加热块温度	200 °C
加热气流速	15 L/min
干燥气流速	5 L/min
雾化气流速	3 L/min
MRM 事件数	48

表 4：EPA 方法 537.1 中所有目标物的低、中、高水平标准溶液的计算浓度

化合物	保留时间	R^2	低 (80 ppt)		中 (200 ppt)		高 (400 ppt)	
			浓度	回收率(%)	浓度	回收率(%)	浓度	回收率(%)
PFBS	7.883	0.99328	86.8	108	217	108	384	96
PFHxA	8.462	0.99632	84.0	105	210	105	379	94.7
HFPO-DA	8.704	0.99727	85.2	107	210	105	380	94.9
PFHpA	9.451	0.99459	88.8	2.48	212	106	368	92.1
PFHxS	9.487	0.99419	84.8	106	212	106	369	92.2
ADONA	9.593	0.99770	84.4	106	211	106	383	95.8
PFOA	10.885	0.99611	84.4	106	213	106	374	93.6
PFNA	12.678	0.99633	86.0	108	210	105	375	93.7
PFOS	12.681	0.99568	87.2	109	212	106	378	94.4
9Cl-PF3ONS	13.743	0.99833	83.6	105	210	105	386	96.5
PFDA	14.678	0.99718	85.2	107	212	106	381	95.3
N-MeFOSAA	15.610	0.99724	82.8	104	214	107	382	95.4
N-EtFOSAA	16.618	0.99557	85.6	107	212	106	376	93.9
PFUnA	16.677	0.99736	81.6	102	212	106	382	95.4
11Cl-PF3OUdS	17.635	0.99810	82.0	102	212	106	388	96.9
PFDoA	18.590	0.99653	83.6	105	214	107	376	94.1
PFTriA	20.309	0.99644	85.2	107	211	106	376	94.0
PFTreA	21.835	0.99753	85.2	107	210	105	382	95.4

方法检出限

方法检出限（MDL）测定采用 4 ppt 的加标标准品，按照 40 CFR Part 136 附录 B，计算方法检出限。EPA 方法 537.1 中列出的所有目标物的 MDL 范围为 0.48 ppt 至 1.64 ppt。所有化合物在 8 次进样时均显示出小于 20%的相对标准偏差（RSD）。

表 5 列出了计算样品浓度的平均值、准确度、RSD(%)和方法检出限。

表 5：方法检出限(MDL)结果

化合物	加标浓度（ppt）	计算浓度（ppt）	质量精度	RSD(%,n=8)	MDL (ppt)
PFBS	4	3.84	96.0	4.4	0.484
PFHxA	4	3.70	92	7.3	0.787
HFPO-DA	4	3.55	89	8.6	0.881
PFHpA	4	3.87	97	6.2	0.693
PFHxS	4	3.74	93	5.7	0.615
ADONA	4	3.72	93	5.4	0.585
PFOA	4	3.71	93	5.5	0.595
PFNA	4	3.79	95	5.2	0.566
PFOS	4	3.76	94	11.1	1.213
9Cl-PF3ONS	4	3.63	91	7.9	0.825
PFDA	4	3.67	92	5.7	0.602
N-MeFOSAA	4	3.55	89	15.9	1.637
N-EtFOSAA	4	3.81	95	7.3	0.808
PFUnA	4	3.56	89	10.2	1.052
11Cl-PF3OUdS	4	3.41	85	12.7	1.255
PFDoA	4	3.73	93	5.4	0.584
PFTriA	4	3.74	93	5.7	0.618
PFTreA	4	3.67	92	5.7	0.601

精确度和准确度研究

精确度和准确度研究旨在评估仪器的长期性能。重复进样8 个浓度为 40 ppt 和 80 ppt 的样品。所有化合物两种浓度的回收率均在 100%±15%以内。满足 EPA 方法 537.1 的所有 QC 要求。这些要求包括：%RSD 小于 20%，PFBS 和 PFHxA（方法中洗脱的前两种化合物）的峰值不对称因子在 0.8 和 1.5 之间（根据中级校准标准品计算）。

表 6 显示了精度和准确度研究结果。

表 6：40 ppt 样品浓度的精度和准确度研究结果

化合物	加标浓度	平均浓度	回收率	%RSD	加标浓度	平均浓度	回收率	%RSD
PFBS	40	43.7	109	3.9	80	87.7	110	5.1
PFHxA	40	43.5	109	4.2	80	85.9	107	5.0
HFPO-DA	40	39.6	99	4.8	80	86.5	108	5.0
PFHpA	40	44.7	112	4.7	80	88.6	111	6.2
PFHxS	40	43.9	110	18.5	80	87.0	109	4.9
ADONA	40	40.6	101	4.2	80	88.6	111	7.4
PFOA	40	42.4	106	4.7	80	84.6	106	5.7
PFNA	40	44.2	110	5.5	80	88.3	110	5.4
PFOS	40	44.6	111	5.5	80	90.0	113	8.3
9Cl-PF3ONS	40	41.1	103	5.0	80	82.7	103	7.4
PFDA	40	42.5	106	3.9	80	84.2	105	5.6
N-MeFOSAA	40	44.1	110	5.7	80	87.0	109	7.7
N-EtFOSAA	40	42.7	107	6.4	80	84.2	105	7.5
PFUnA	40	43.0	108	5.2	80	85.7	107	5.8
11Cl-PF3OUdS	40	41.7	104	4.9	80	82.8	103	10.2
PFDoA	40	43.6	109	4.9	80	85.5	107	5.4
PFTriA	40	42.3	106	5.9	80	85.0	106	5.1
PFTreA	40	42.7	107	3.8	80	84.8	106	5.9

■ 总结和结论

对于 EPA 方法 537.1 中涉及的所有物质，岛津 LCMS-8045 实现的性能远远超过了 EPA 规定的性能标准。方法检出限为 0.48-1.64 ppt，所有化合物的回收率至少为 80%。通过采用方法 537.1，岛津 LCMS-8045 可以快速、可靠、灵敏定量饮用水中的 PFAS。LCMS-8045 可轻松升级至 LCMS-8050 或 LCMS-8060 来提高方法检出限。与 EPA 方法 537.1 中描述的 10 μL 进样相比，使用 5 μL 进样体积可以令这一方法更稳健，还能降低长期成本。

■ 参考文献

1. US EPA. Method 537.1, Detections of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). Version 1.0, November 2018 https://www.epa.gov/water-research/epa-drinking-water-research-methods
2. Environmental Science and Technology. "Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future" http://www.greensciencepolicy.org/wp-content/uploads/2014/10/Lindstrom-Strynar-and-Libelo-2011.pdf
3. US EPA. Basic Information about Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). https://www.epa.gov/pfas/basic-information-about-and-polyfluoroalkyl-substances-pfass
4. US EPA. Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS. https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos

岛津 SHIMADZU

岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

http://www.shimadzu.com.cn
用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

第一版发行日:2019 年 5 月