

根据 EPA 方法草案 1633 采用 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪分析全氟和多氟烷基物质 (PFAS)

特点描述

- 岛津 LCMS-8050 系统可提供高质量数据、高通量并具有可负担性，使用该系统达到了 EPA 方法草案 1633 中列出的定量限。
- LCMS-8050 在处理复杂的环境基质（例如本研究中使用的废水样品）时表现良好且稳健。
- 这种高效的仪器可现场升级为更高灵敏度的仪器，使其成为面向未来的多功能 PFAS 分析方案。

关键词：全氟和多氟烷基物质，三重四极杆液质联用仪，EPA 方法草案 1633，水样

■ 摘要

本次应用简报表明，岛津 LCMS-8050 满足并超过了环境保护局（EPA）方法草案 1633 中规定的用于分析环境样品中全氟和多氟烷基物质（PFAS）的质量保证和质量控制标准和性能。所有分析物均按照等于或低于 EPA 草案方法中报告的定量限（LOQ）可靠定量。这项工作证明了岛津 LCMS-8050 适合在常规实验室中根据当前的灵敏度和通量要求进行准确、稳健的 PFAS 分析。此处介绍的方法可以针对其他基质或其他化合物进行优化。

■ 简介

EPA 正在继续将液相色谱三重四极杆质谱法（LC-MS/MS）分析环境样品中 PFAS 的方法标准化。岛津制作所提供了全套超快速 LC-MS/MS（UFMS™）系统以在环境相关浓度下定量检测 PFAS。EPA 方法草案 1633（EPAM1633）¹ 是 EPA 于 2022 年提出的最新方法，用于定量检测水、固体、生物固体和组织样品中的 PFAS。

本应用简报作为岛津制作所用于 PFAS² 分析的全套解决方案的一部分，展示了岛津 LCMS-8050 根据 EPAM1633 定量检测 PFAS 的性能。选择 LCMS-8050 进行该分析是因为 LCMS-8050 能够可靠地提供现代环境实验室所期望的灵敏度和稳健性，采用需要固相萃取（SPE）（如 EPAM1633）或大进样量（如 EPA8327、ASTM 8421-22）制备样品的方法进行 PFAS 常规分析。

■ 实验方法和仪器

本应用简报介绍了使用岛津 LCMS-8050 对 EPAM-1633 中规定的试剂水和废水中 40 种目标 PFAS 化合物、23 种萃取内标（EIS）和 7 种非萃取内标（NIS）进行分析。表 1 列出了 EPAM1633 和本工作中使用的 PFAS 类型和英文简称。此处介绍的分析中使用的所有标准品均以天然混合物形式从 Wellington Laboratories 购买（PFAC-MXF、PFAC-MXG、PFAC-MXH、PFAC-MXI、PFAC-MXJ、MPFAC-HIF-ES、MPFAC-HIF-IS）。

表 1：本方法包括的目标分析物、EIS 和 NIS

类型	名称	类型	名称
目标物	PFBA	EIS	13C4-PFBA
目标物	PFPeA	EIS	13C5-PFPeA
目标物	PFHxA	EIS	13C5-PFHxA
目标物	PFHpA	EIS	13C4-PFHpA
目标物	PFOA	EIS	13C8-PFOA
目标物	PFNA	EIS	13C9-PFNA
目标物	PFDA	EIS	13C6-PFDA
目标物	PFUnA	EIS	13C7-PFUnA
目标物	PFDoA	EIS	13C2-PFDoA
目标物	PFTTrDA	EIS	13C2-PFTeDA
目标物	PFTeDA	EIS	13C3-PFBS
目标物	PFBS	EIS	13C3-PFHxS
目标物	PFPeS	EIS	13C8-PFOS
目标物	PFHxS	EIS	13C2-4:2FTS
目标物	PFHpS	EIS	13C2-6:2FTS
目标物	PFOS	EIS	13C2-8:2FTS
目标物	PFNS	EIS	13C8-PFOSA
目标物	PFDS	EIS	D3-NMeFOSA
目标物	PFDoS	EIS	D5-NEtFOSA
目标物	4:2FTS	EIS	D3-NMeFOSAA
目标物	6:2FTS	EIS	D5-NEtFOSAA
目标物	8:2FTS	EIS	D7-NMeFOSE
目标物	PFOSA	EIS	D9-NEtFOSE
目标物	NMeFOSA	EIS	13C3-HFPO-DA
目标物	NEtFOSA	NIS	13C3-PFBA
目标物	NMeFOSAA	NIS	13C2-PFHxA
目标物	NEtFOSAA	NIS	13C4-PFOA
目标物	NMeFOSE	NIS	13C5-PFNA
目标物	NEtFOSE	NIS	13C2-PFDA
目标物	HFPO-DA	NIS	18O2-PFHxS
目标物	ADONA	NIS	13C4-PFOS
目标物	9Cl-PF3ONS	--	TDCA
目标物	11Cl-PF3OUdS		
目标物	3:3 FTCA		
目标物	5:3 FTCA		
目标物	7:3 FTCA		
目标物	PFEESA		
目标物	PFMPA		
目标物	PFMBA		
目标物	NFDHA		

标准品和标准曲线的制备

以 20:10:10:10:12.5:37.5 的比例混合天然 PFAS 混合物 PFAC-MXF、PFAC-MXG、PFAC-MXH、PFAC-MXI、PFAC-MXJ 和甲醇，制备目标标准品溶液 I。用甲醇稀释目标标准品溶液 I 10 倍，制备目标标准品溶液 II。以 15:15:270 的比例混合天然 PFAS 混合物 MPFAC-HIF-ES、MPFAC-HIF-IS 和甲醇，制备内标溶液。通过混合目标标准溶液 I、目标标准溶液 II、内标溶液和甲醇来制备校正标样，使其浓度达到 EPA 方法草案 1633 和表 2 中列出的所需浓度（目标：0.2 – 250 ng/mL；EIS: 1.25 – 25 ng/mL；NIS: 1.25 – 5 ng/mL）。

样品制备

将 500 mL 废水或超纯水收集到预先清洁的聚乙烯瓶中并称量。每个样品中添加 25 µL EIS 储备液。根据产品手册（Inert Sep mini MA-2: 5010-27235, 280 mg）用甲醇（含 0.1% 氨水）、甲醇和试剂水对 SPE 柱进行预处理。样品以 5 mL/min 的速率上样至 SPE 柱。用 10 mL 试剂水冲洗样品瓶，并将这些冲洗液上样至 SPE 柱。用氮气干燥柱并用 5 mL 甲醇（含 0.1% 氨水）洗脱分析物。每个提取物中添加 25 µL NIS。

仪器和操作条件

采用岛津 Nexera 超高压液相色谱 (UHPLC) 系统和 LCMS-8050 三重四级杆质谱仪联用进行 LC/MS/MS 分析。本工作中使用延迟柱作为硬件的必要修改, 以最大限度地减少 LC 和溶剂可能产生的 PFAS 背景污染³。

表 2 详细介绍了 LC/MS/MS 参数。总运行时间为 20 分钟, 包括最后一次用乙腈清洗色谱柱后重新平衡延迟柱和分析柱, 清除残留污染物, 并在开始下一次运行前平衡色谱柱。

所有化合物参数, 包括前体离子、产物离子和碰撞能量都使用流动注射分析 (绕过分析柱), 使用 LabSolutions 软件自动优化。表 3 列出了用于多反应监测 (MRM) 的保留时间以及优化的前体离子和产物离子。

表 2: 色谱和质谱仪条件

参数	值
LCMSMS	岛津 LCMS-8050
分析柱	Shim-pack GIST-HP C18 2.1 × 50 mm, 3 μm
延迟柱	Shim-pack GIST C18 3.0 × 50 mm, 5 μm
柱温箱温度	40°C
进样量	2 μL
流动相	A: 水 (含 2 mM 乙酸铵, 5% (v/v) 乙腈) B: 乙腈
流速	0.4 mL/min
运行时间	20 分钟
雾化气流量	3 L/min
加热气体流量	15 L/min
离子源温度	190°C
DL 温度	200°C
接口温度	300°C
干燥气流量	5 L/min
采集周期时间	16 min
总 MRM	72

表 3: 本方法采用的保留时间、前体离子、产物离子、校准范围

类型	名称	RT	前体离子	产物离子 -1	产物离子 -2	浓度 CS1 (ng/mL)	浓度 CS7 (ng/mL)
目标物	PFBA	2.024	213.0	169.0	N/A	0.8	250
目标物	PFPeA	3.57	263.0	219.0	69.0	0.4	125
目标物	PFHxA	4.906	313.0	269.0	119.0	0.2	62.5
目标物	PFHpA	7.708	363.0	319.0	169.0	0.2	62.5
目标物	PFOA	8.64	413.0	369.0	169.0	0.2	62.5
目标物	PFNA	9.119	463.0	419.0	219.0	0.2	62.5
目标物	PFDA	9.511	513.0	469.0	219.0	0.2	62.5
目标物	PFUnA	9.901	563.0	519.0	269.0	0.2	62.5
目标物	PFDoA	10.461	613.0	569.0	319.0	0.2	62.5
目标物	PFTTrDA	11.345	663.0	619.0	168.9	0.2	62.5
目标物	PFTeDA	12.237	713.0	669.0	168.9	0.2	62.5
目标物	PFBS	4.841	299.0	80.0	99.0	0.2	62.5
目标物	PFPeS	7.766	349.0	80.0	99.0	0.2	62.5
目标物	PFHxS	8.776	399.0	80.0	99.0	0.2	62.5
目标物	PFHpS	9.294	449.0	80.0	99.0	0.2	62.5
目标物	PFOS	9.709	499.0	80.0	99.0	0.2	62.5
目标物	PFNS	10.2	549.0	80.0	99.0	0.2	62.5
目标物	PFDS	10.956	598.9	80.0	99.0	0.2	62.5
目标物	PFDoS	12.524	698.9	80.0	99.0	0.2	62.5
目标物	4:2FTS	4.404	327.0	307.0	80.9	0.8	250
目标物	6:2FTS	8.398	427.0	407.0	80.9	0.8	250
目标物	8:2FTS	9.323	527.0	507.0	80.9	0.8	250
目标物	PFOSA	11.438	498.0	78.0	478.0	0.2	62.5
目标物	NMeFOSA	13.178	512.0	219.0	169.0	0.2	62.5
目标物	NEtFOSA	13.475	526.0	219.0	169.0	0.2	62.5
目标物	NMeFOSAA	9.491	570.0	419.0	483.0	0.2	62.5
目标物	NEtFOSAA	9.647	584.0	419.0	526.0	0.2	62.5
目标物	NMeFOSE	13.016	616.0	59.0	N/A	2	625
目标物	NEtFOSE	13.305	630.0	59.0	N/A	2	625
目标物	HFPO-DA	5.693	285.0	169.0	185.0	0.8	250
目标物	ADONA	8.209	377.0	251.0	85.0	0.8	250
目标物	9Cl-PF3ONS	10.032	530.9	351.0	353.0	0.8	250
目标物	11Cl-PF3OUdS	11.728	630.9	451.0	453.0	0.8	250
目标物	3:3 FTCA	2.937	241.0	177.0	117.0	1	312.5
目标物	5:3 FTCA	6.076	341.0	237.0	217.0	5	1562.5
目标物	7:3 FTCA	8.952	441.0	317.0	337.0	5	1562.5
目标物	PFEESA	5.943	315.0	135.0	83.0	0.4	125
目标物	PFMPA	2.681	229.0	85.0	N/A	0.4	125

类型	名称	RT	前体离子	产物离子 -1	产物离子 -2	浓度 CS1 (ng/mL)	浓度 CS7 (ng/mL)
目标物	PFMBA	3.916	279.0	85.0	N/A	0.4	125
目标物	NFDHA	4.715	295.0	201.0	85.0	0.4	125
EIS	13C4-PFBA	2.025	217.0	172.0	172.0	10	10
EIS	13C5-PFPeA	3.568	268.0	223.0	223.0	5	5
EIS	13C5-PFHxA	4.904	318.0	273.0	120.0	2.5	2.5
EIS	13C4-PFHpA	7.707	367.0	322.0	322.0	2.5	2.5
EIS	13C8-PFOA	8.64	421.0	376.0	376.0	2.5	2.5
EIS	13C9-PFNA	9.119	472.0	427.0	427.0	1.25	1.25
EIS	13C6-PFDA	9.51	519.0	474.0	474.0	1.25	1.25
EIS	13C7-PFUnA	9.899	570.0	525.0	525.0	1.25	1.25
EIS	13C2-PFDoA	10.458	615.0	570.0	570.0	1.25	1.25
EIS	13C2-PFTeDA	12.236	715.0	670.0	670.0	1.25	1.25
EIS	13C3-PFBS	4.835	302.0	80.0	99.0	2.5	2.5
EIS	13C3-PFHxS	8.775	402.0	80.0	99.0	2.5	2.5
EIS	13C8-PFOS	9.71	507.0	80.0	98.9	2.5	2.5
EIS	13C2-4:2FTS	4.405	329.0	309.0	80.9	5	5
EIS	13C2-6:2FTS	8.397	429.0	409.0	80.9	5	5
EIS	13C2-8:2FTS	9.323	529.0	509.0	80.9	5	5
EIS	13C8-PFOA	11.438	506.0	78.0	78.0	2.5	2.5
EIS	D3-NMeFOSA	13.174	515.0	219.0	168.9	2.5	2.5
EIS	D5-NEtFOSA	13.467	531.0	219.0	168.9	2.5	2.5
EIS	D3-NMeFOSAA	9.489	573.0	419.0	419.0	5	5
EIS	D5-NEtFOSAA	9.645	589.0	419.0	419.0	5	5
EIS	D7-NMeFOSE	12.997	623.1	59.0	59.0	25	25
EIS	D9-NEtFOSE	13.282	639.1	59.0	59.0	25	25
EIS	13C3-HFPO-DA	5.688	287.0	169.0	185.0	10	10
NIS	13C3-PFBA	2.023	216.0	172.0	N/A	5	5
NIS	13C2-PFHxA	4.905	315.0	270.0	119.0	2.5	2.5
NIS	13C4-PFOA	8.637	417.0	172.0	N/A	2.5	2.5
NIS	13C5-PFNA	9.118	468.0	423.0	N/A	1.25	1.25
NIS	13C2-PFDA	9.51	515.0	470.0	N/A	1.25	1.25
NIS	18O2-PFHxS	8.775	403.0	84.0	N/A	2.5	2.5
NIS	13C4-PFOS	9.708	503.0	80.0	99.0	2.5	2.5
--	TDCA	8.401	498.3	124.0	80.0		

■ 结果和讨论

使用七点校准曲线并遵循 EPA 方法草案 1633 中的建议对所有目标 PFAS 进行校准；如表 3 所示，目标浓度范围为 0.2 – 250 ng/mL，EIS 浓度范围为 1.25 – 25 ng/mL，NIS 浓度范围为 1.25 – 5 ng/mL。表 3 列出了每种目标化合物的 LOQ，相当于 CS1；所有 LOQ 均符合 EPAM1633 中列出的浓度。

图 1 显示了 CS1 浓度的 MRM 色谱图；该图展示了校准曲线最低浓度点初目标物的分离和峰型。

表 4 总结了信噪比 (S/N)、准确度、相对标准误差 (RSE) 以及所有目标化合物的仪器检测限 (IDL)。CS1 的 S/N 范围为 8 至 >30,000；这表明使用 LCMS-8050 可以轻松测量较低浓度的目标 PFAS。CS1 浓度下所有目标化合物的准确度在 80% 到 116% 之间，均符合 EPAM1633 中报告和接受的范围。通过估算相对标准误差 (RSE) 评估了仪器标准曲线的线性；所有目标化合物的 RSE ≤ 20%，符合 EPAM1633 的要求。每个目标的 IDL 和 IDL 处的 %RSD 如表 4 所示。IDL 范围在 1.9 ng/mL (7:3 FTCA) 和 0.01 ng/mL (多种分析物) 之间，大约比 LOQ 低一个数量级。

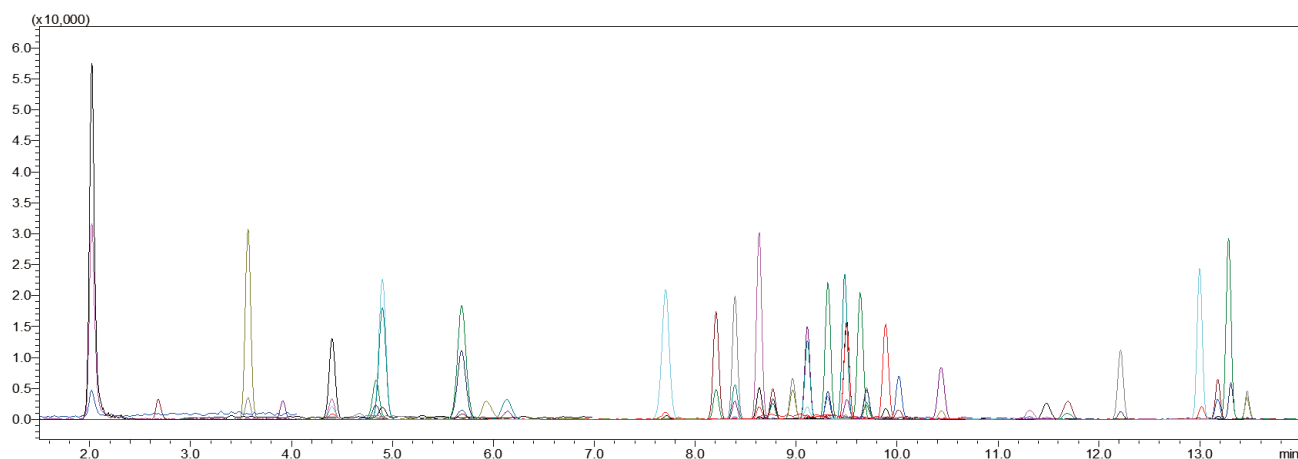


图 1: 所有 PFAS (目标、EIS、NIS) 在最低校正标样 (CS1) 浓度下的 MRM 色谱图。

表 4: 使用岛津 LCMS-8050 检测纯标准品方法性能总结。

名称	CS1 平均信噪比 (n=7)	CS1% 准确度 (n=7)	RSE	IDL ng/mL (n=7)	%RSD IDL (n=7)
PFBA	12.36	102.68	3.64	0.16	5.77
PFPeA	18.73	105.25	2.98	0.18	12.52
PFHxA	25.93	106.18	4.75	0.13	21.55
PFHpA	7.85	102.14	4.77	0.11	15.03
PFOA	16.56	103.79	8.42	0.08	11.19
PFNA	26.59	105.89	7.06	0.10	15.65
PFDA	32.95	105.47	9.36	0.07	11.79
PFUnA	44.23	104.42	7.51	0.10	15.78
PFDaA	56.80	99.14	6.67	0.15	20.17
PFTTrDA	47.26	109.92	6.73	0.11	16.01
PFTeDA	145.08	86.49	7.07	0.08	10.89
PFBS	106.61	104.01	8.32	0.12	23.82
PFPeS	57.58	116.00	8.97	0.12	16.54
PFHxS	287.07	103.13	9.56	0.18	31.19
PFHpS	96.74	100.94	10.68	0.07	10.80
PFOS	12.97	104.09	11.42	0.21	50.62
PFNS	32.95	113.14	10.88	0.12	16.77
PFDS	101.25	94.83	11.37	0.18	34.16
PFDoS	62.67	109.76	6.70	0.17	19.79
4:2FTS	28989.63	83.92	15.20	0.24	9.70
6:2FTS	24990.49	80.44	15.82	0.50	26.45
8:2FTS	34754.78	108.43	10.40	0.32	12.78
PFOSA	304.11	113.56	11.92	0.22	35.66
NMeFOSA	107.66	110.25	10.66	0.14	19.22
NEtFOSA	537.58	107.01	9.04	0.12	15.94
NMeFOSAA	111.13	102.36	5.69	0.09	15.71
NEtFOSAA	18.72	112.22	10.59	0.18	34.30
NMeFOSE	150.32	92.74	6.52	0.85	11.82
NEtFOSE	158.18	101.23	6.01	0.38	5.63
HFPO-DA	626.89	100.05	4.20	0.22	9.04
ADONA	2149.52	101.71	3.84	0.13	5.14
9Cl-PF3ONS	486.71	94.21	4.70	0.16	6.11
11Cl-PF3OUdS	671.33	111.72	9.08	0.35	14.03
3:3 FTCA	3924.23	104.45	8.49	0.31	12.02
5:3 FTCA	196.34	112.09	6.11	0.84	5.14
7:3 FTCA	1179.93	111.16	5.90	1.89	11.20
PFEESA	87.20	105.06	3.19	0.11	7.91
PFMPA	476.40	104.14	2.67	0.09	6.87
PFMBA	38489.86	113.02	7.73	0.14	10.19
NFDHA	2035.17	85.56	8.37	0.24	17.57

在 CS1 (n=7)、CS4 (n=6) 和 CS7 (n=6) 浓度下评估重复性。在最低浓度 (CS1) 校正标样中, 75% 的目标化合物的 %RSD 低于 20%; 12.5% 的目标化合物的 %RSD 范围在 20% 至 30% 之间, 其余 12.5% 的目标化合物 (5 种化合物) 的 %RSD 高于 30%。

CS4 和 CS7 校正标样中所有目标化合物 (即分别为校准曲线的中点和高点) 的 %RSD 小于 20%, 大多数化合物的 %RSD 小于 10%。

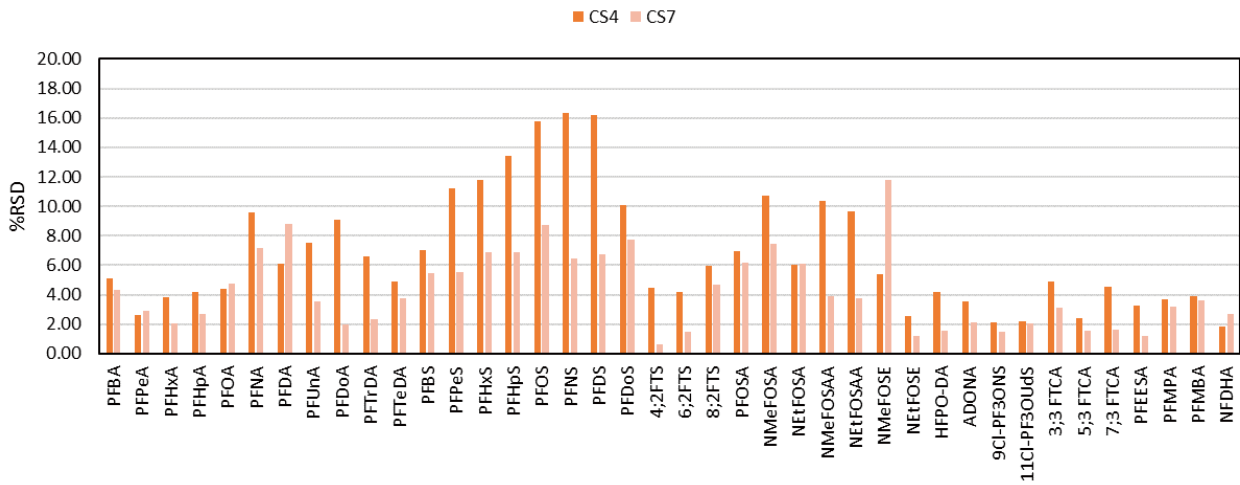


图 2: CS4 (n=6) 和 CS7 (n=6) 目标化合物的 %RSD。

按照 EPAM1633 中描述的提取程序分析了两种类型的水样: 超纯试剂水 (n=5) 和废水 (n=7)。两种样品类型的加标浓度均等于 CS1。通常通过向样品中加标中等浓度来评估精密度和准确度。相反, 使用 CS1 是为了在更具挑战性的浓度下更好地评估方法性能。

表 5 显示了超纯试剂水和废水样品中 EIS 的回收率百分比。在超纯试剂水中, 除 D5-NEtFOSA (48%) 外, 所有 EIS 的回收率均在 50% 至 150% 之间。所有化合物在废水中的 EIS 回收率均略低于超纯试剂水中的回收率。两种类型样品中 EIS 的回收率百分比均符合 EPAM1633 中报告的范围。图 6 显示了超纯试剂水 (n=5) 和废水 (n=3) 中以 CS1 浓度加标的目标化合物的回收率, 误差线代表 %RSD。当以标准曲线的最低浓度标准品加标时, 超纯水和废水中所有目标 PFAS (3:3 FTCA 除外) 的回收率和 %RSD 均处于环境样品中 PFAS 分析可接受的范围内。

表 5: 超纯水和废水样品中 EIS 的回收率百分比。

EIS	UPW 中 CS1 样品 % 回收率 (n=5)	WW 中 CS1 样品 % 回收率 (n=7)
13C4-PFBA	94.09	32.78
13C5-PFPeA	96.48	85.57
13C5-PFHxA	99.69	93.64
13C4-PFHpA	100.51	91.56
13C8-PFOA	104.16	93.28
13C9-PFNA	107.61	98.75
13C6-PFDA	104.58	89.06
13C7-PFUnA	97.69	72.58
13C2-PFDoA	82.12	58.55
13C2-PFTeDA	65.92	42.09
13C3-PFBS	96.04	92.31
13C3-PFHxS	105.44	100.97
13C8-PFOS	109.04	99.40
13C2-4:2FTS	86.72	82.76
13C2-6:2FTS	93.63	83.95
13C2-8:2FTS	93.09	84.67
13C8-PFOSA	72.53	85.68
D3-NMeFOSA	52.33	54.40
D5-NEtFOSA	47.86	44.46
D3-NMeFOSAA	102.61	79.32
D5-NEtFOSAA	91.70	61.64
D7-NMeFOSE	56.78	49.43
D9-NEtFOSE	53.77	45.35

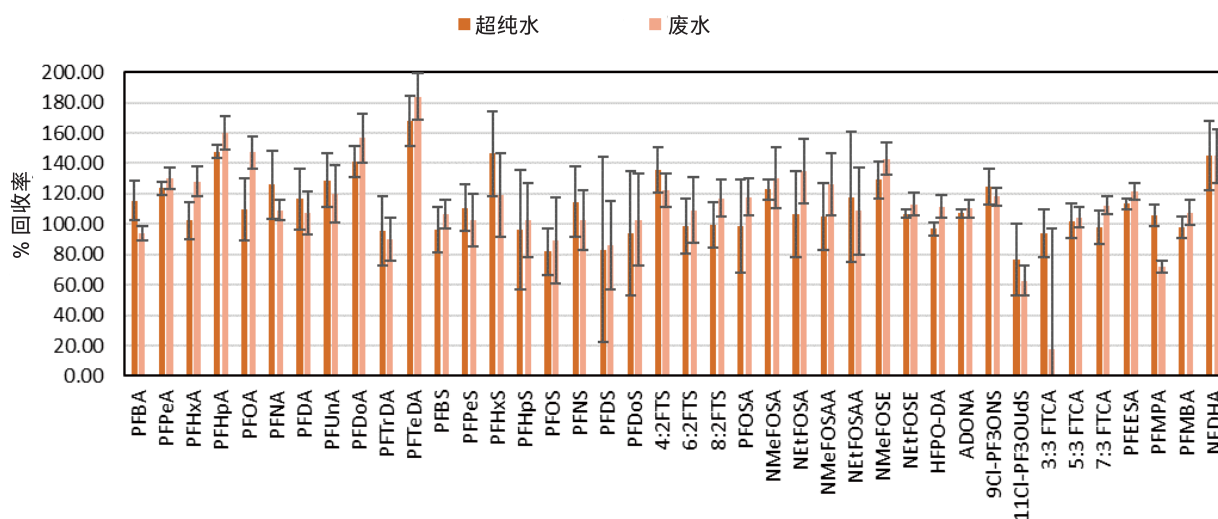


图 6: 超纯试剂水和废水中 CS1 样品的回收率。

■ 总结与结论

根据 EPAM1633 评估了岛津 LCMS-8050 分析废水样品中 PFAS 的能力。结果证明，在方法草案中定义的关键质量控制和性能参数方面，LCMS-8050 具有出色的性能，可以轻松达到较低的检测限。

■ 参考文献

1. United States Environmental Protection Agency, Office of Water. 3rd Draft Method 1633 Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC/MS/MS, 2022. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P101687F.txt> (accessed June 1, 2023)
2. <https://www.ssi.shimadzu.com/products/liquid-chromatograph-mass-spectrometry/lc-ms-system/lcms-ms-ms-method-package-pfas/index.html>
3. https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/pim/pim_document_file/ssi/technical/technical_reports/16761/2022_PFAS_Essentials_0.pdf

UAFMS

ULTRA FAST MASS SPECTROMETRY



LCMS-8040



LCMS-8045



LCMS-8050



LCMS-8060NX



LCMS-2020



LCMS-2050



Q-TOF LCMS-9030/9050

岛津制作所成立于 1875 年，始终秉持“以科学技术向社会做贡献”的理念，致力于引领先进技术的发展，积淀了丰厚的创新底蕴。岛津科学仪器 (SSI) 成立于 1975 年，是岛津制作所的美国子公司，致力于为整个北美、中美和南美洲部分地区的实验室提供全面的分析解决方案。SSI 服务网络遍布全美，共设有 10 个区域办事处，东西海岸均开设应用实验室，我们的技术专家、服务和销售工程师可随时为您提供服务。

有关岛津科学仪器的更多信息，以及如何联系您当地的办事处，请访问我们的网站 www.ssi.shimadzu.com



LabSolutions 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



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

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2023 年 07 月