

## 根据美国环保署 (EPA) 方法 537.1 分析饮用水中的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS)

01-00808-cn

Yui Higashi, Nami Iwasa

### 特点描述

- ◆ 根据 EPA 方法 537.1, 可准确分析饮用水中浓度与 EPA 的最终最大污染水平 (MCLs) 相当的 18 种 PFAS。
- ◆ 通过使用饮用水中 PFAS LC/MS/MS 分析方法包, 可以立即完成 PFAS 分析, 从而最大限度地减少建立分析方法所需的工作量。

### ■ 引言

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 属于有机氟化合物, 因其具有防水性、耐热性、耐化学性和其他有益性质, 被广泛用于消费品和其他应用中。然而, 它们的化学稳定性极高, 导致不容易分解。最终, 某些 PFAS 由于在环境中的持久性以及可能对生物体产生毒性, 因此受到《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(POP 公约) 的管制, 从而导致它们的生产和使用受限。近年来, 人们一直在努力加强 PFAS 限制和确定其实际水平, 因此需要对其分析方法进行标准化。

2024 年 4 月, 美国环保署 (EPA) 宣布了饮用水中某些 PFAS 的最终最大污染物水平 (最终 MCL)<sup>1)</sup>: 4 ng/L PFOA、4 ng/L PFOS、10 ng/L PFHxS、10 ng/L PFNA 和 10 ng/L HFPO-DA。

本文介绍了使用饮用水中 PFAS LC/MS/MS 分析方法包, 根据 EPA 于 2018 年公布的 EPA 方法 537.1<sup>2)</sup> 同时分析饮用水中的 18 种 PFAS 目标化合物所获得的结果。

### ■ 化合物列表

作为测量目标的化合物包括 EPA 方法 537.1 中规定的 18 种目标化合物、3 种内标 (IS) 物质和 4 种替代化合物。实测化合物如表 1 所列。

### ■ 样品制备

根据 EPA 方法 537.1 对样品进行前处理。将 10  $\mu$ L 标准替代混合物溶液和 1.25 g Trizma 加入到水样中, 并用含有苯乙烯二乙烯基苯 (SDVB) 聚合物吸附剂相的固相柱萃取。使用一台带有 PFAS 萃取用抽吸输送套件的 GL Sciences AL898 Aqua Loader 装置, 让水样通过固相柱。通过色谱柱洗脱的洗脱液在充分干燥后, 溶于 1 mL 含 96% 甲醇溶液中, 并加入内标进行 LC/MS/MS 分析。前处理流程如图 1 所示。

### ■ 分析条件

HPLC 和 MS 分析条件如表 2 所示。使用饮用水中 PFAS LC/MS/MS 分析方法包测定样品。该方法包包括与 EPA 方法 533 和 537.1 相符的即用型方法以及相应的注意事项。本文介绍了如何使用该方法来符合 EPA 方法 537.1。

表 1 化合物列表

首字母缩略词	化合物
<b>目标物</b>	
HFPO-DA	2,3,3,3- 四氟 -2- (1,1,2,2,3,3,3- 七氟丙氧基) 丙酸
NEtFOSAA	N- 乙基全氟辛烷磺酰氨基乙酸
NMeFOSAA	N- 甲基全氟辛烷磺酰氨基乙酸
PFBS	全氟丁烷磺酸
PFDA	全氟癸酸
PFDoA	全氟十二酸
PFHpA	全氟庚酸
PFHxS	全氟己烷磺酸
PFHxA	全氟己酸
PFNA	全氟壬酸
PFOS	全氟辛基磺酸
PFOA	全氟辛酸
PFTA	全氟十四酸
PFTrDA	全氟十三酸
PFUnA	全氟十一酸
11Cl-PF3OUdS	11- 氯二十碳氟 -3- 氧十一烷 -1- 磺酸
9Cl-PF3ONS	9- 氯十六氟 -3- 氧烷酮 -1- 磺酸
ADONA	4,8- 二氧杂 -3H- 全氟壬酸
<b>内标</b>	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOA	全氟 -[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 辛酸
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	全氟 -1-[1,2,3,4- <sup>13</sup> C <sub>4</sub> ] 辛烷磺酸
d <sub>5</sub> -NMeFOSAA	N- 氘代甲基全氟 -1- 辛基磺酰氨基乙酸
<b>替代物</b>	
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA	全氟 -[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 己酸
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA	全氟 -[1,2- <sup>13</sup> C <sub>2</sub> ] 癸酸
d <sub>5</sub> -NEtFOSAA	N- 氘代乙基全氟 -1- 辛基磺酰氨基乙酸
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -HFPO-DA	2,3,3,3- 四氟 -2- (1,1,2,2,3,3,3- 七氟丙氧基) ( <sup>13</sup> C <sub>3</sub> ) 丙酸

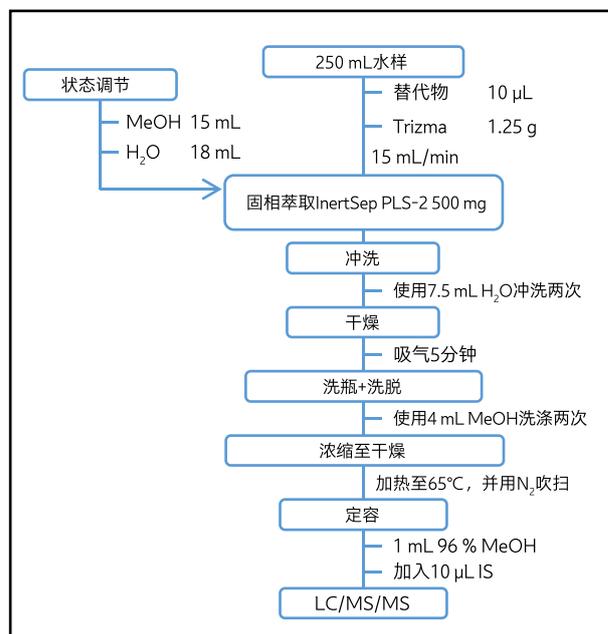


图 1 前处理流程图

表 2 分析条件

HPLC (Nexera™-X3)		MS (LCMS-8060RX)	
分析色谱柱:	Shim-pack Velox™SP-C18 (50 mm × 2.1 mm I.D., 2.7 μm; P/N 227-32003-02)	离子化:	ESI (负离子模式)
溶剂延迟色谱柱:	Shim-pack™ GIST C18 (50 mm × 3.0 mm I.D., 5 μm, P/N 227-30015-03)	模式:	MRM
流动相 A:	5 mM 乙酸铵试剂水溶液	雾化气:	3 L/min
流动相 B:	甲醇	干燥气流量:	5 L/min
梯度程序:	B 5 % - 40 % (1 min) - 95 % (8 min) - 100 % (8.1-13.0 min) -5 % (13.1-18.0 min)	加热气流量:	15 L/min
流速:	0.25 mL/min	DL 温度:	150°C
柱温:	45°C	加热模块温度:	250°C
进样量:	2 μL	接口温度:	100°C
运行时间:	18 min	喷嘴位置:	+1.5 mm

## ■ 测定标准溶液

为获得标准溶液, 将 18 PFAS 的一种标准品混合溶液 (货号 EPA-537APDS, Wellington Laboratories)、一种标准品替代溶液 (货号 EPA-537SS-R1, Wellington Laboratories)、一种内标溶液 (货号 EPA-537IS,, Wellington Laboratories) 用 96% 甲醇稀释, 制备浓度为 0.05、0.1、0.25、0.5、1、2.5、5、10 和 25 μg/L 的溶液。添加的内标和替代物的数量符合 EPA 方法 537.1。每个浓度进行连续五次进样。

18 种目标 PFA 的最低校准曲线浓度 (溶液中浓度为 0.05 μg/L) 的 MRM 色谱图如图 2 所示。每种成分经证实色谱图均良好。

表 3 列出了最低校准曲线浓度 (0.05 μg/L) 下的峰面积重复性和相关系数 (R)。这些值表明, 所有化合物都获得了良好的线性, 相关系数 (R) > 0.997。这些值还证实最低校准曲线浓度 (0.05 μg/L) 下可重复性良好, 峰面积 %RSD < 11% (表 3)。

图 3 显示了每个校准点下浓度的准确度。图中显示这些浓度在规定浓度的 ±30% 范围内。PFOA 和 PFOS 的校准曲线示例如图 4 所示。

表 3 校准曲线的相关系数和校准曲线最低浓度下的峰面积重复性

化合物	保留时间 (min)	相关系数 (R)	0.05 μg/L 标准品溶液峰面积 %RSD (% , n = 5)
PFBS	3.595	0.9975	1.4
PFHxA	4.108	0.9986	4.3
HFPO-DA	4.301	0.9986	5.8
PFHpA	4.777	0.9984	2.0
PFHxS	4.837	0.9973	9.6
ADONA	4.874	0.9983	3.0
PFOA	5.382	0.9986	2.3
PFOS	5.932	0.9984	3.9
PFNA	5.918	0.9987	7.6
9Cl-PF3ONS	6.224	0.9981	4.6
PFDA	6.395	0.9988	5.5
NMeFOSAA	6.626	0.9990	3.3
PFUnA	6.813	0.9986	5.0
NEtFOSAA	6.844	0.9984	10.7
11Cl-PF3OUdS	7.023	0.9977	8.1
PFDoA	7.177	0.9987	5.7
PFTTrDA	7.503	0.9987	3.8
PFTA	7.795	0.9985	3.3

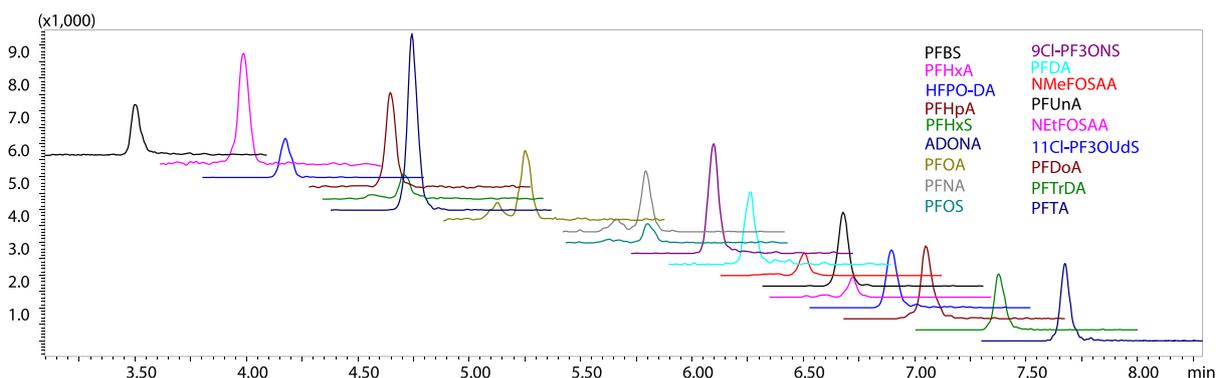


图 2 最低校准曲线浓度 (0.05 μg/L) 下的 MRM 色谱图

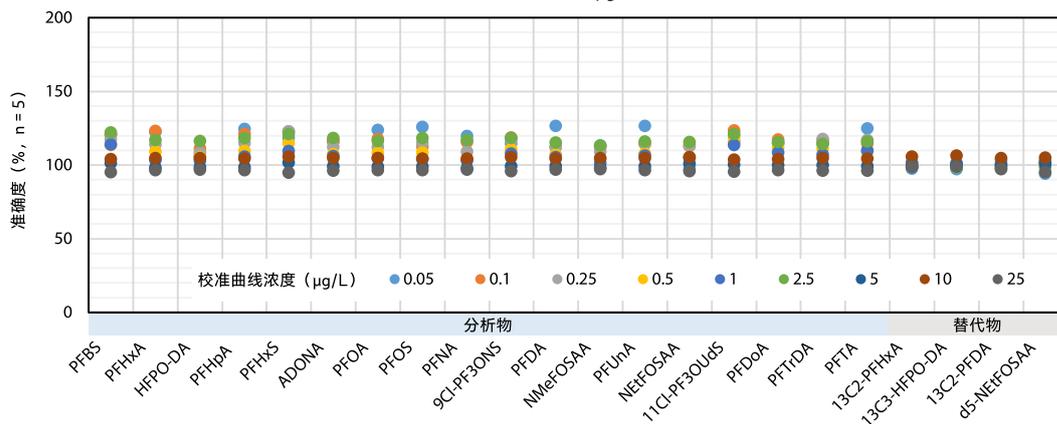


图 3 每个校准曲线浓度的准确度

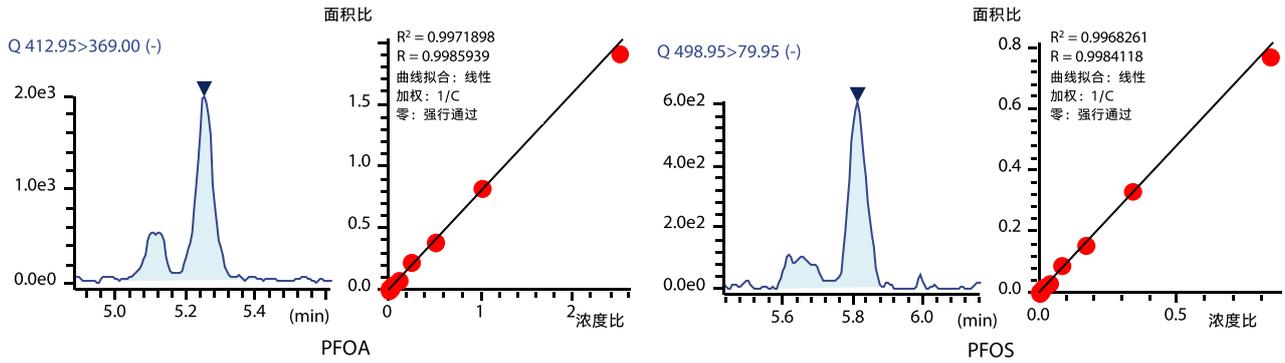


图4 PFOA (左) 和 PFOS (右) 的MRM 色谱图 (溶液中浓度为 0.05 µg/L) 和校准曲线

### ■ 使用超纯水进行加标和回收试验

在超纯水中加标“低” (水中 1 ng/L, 溶液中浓度为 0.25 µg/L) 或“高” (水中 4 ng/L, 溶液中浓度为 1 µg/L) 浓度, 按照图 1 所示的程序制备 7 份样品。使用超纯水进行加标回收率和浓度重复性考察, 如图 5 所示。

在低浓度和高浓度加标样品中, 所有化合物均获得良好的回收率, 在 93% 至 109% 之间, 同时也获得了良好的可重复性结果, 浓度 %RSD (n=7) <10%。

### ■ 使用饮用水进行加标和回收试验

使用饮用水样品进行加标和回收试验。根据图 1 所示流程制备两份加标目标化合物 4 ng/L 水溶液 (溶液中浓度为 1 µg/L) 的饮用水样品, 以获得实验室加标样品基质 (LFSM) 和实验室加标样品基质重复 (LFSMD)。根据通过上述结果计算的相对百分比差异 (RPD), 评价变异性。RPD 计算方法参见 EPA 方法 537.1。

LFSM 和 LFSMD 溶液的回收率如图 6 所示。得到的结果良好, 回收率在 84% 至 101% 范围内。饮用水加标和回收试验也获得了良好的结果, %RSD < 6%。

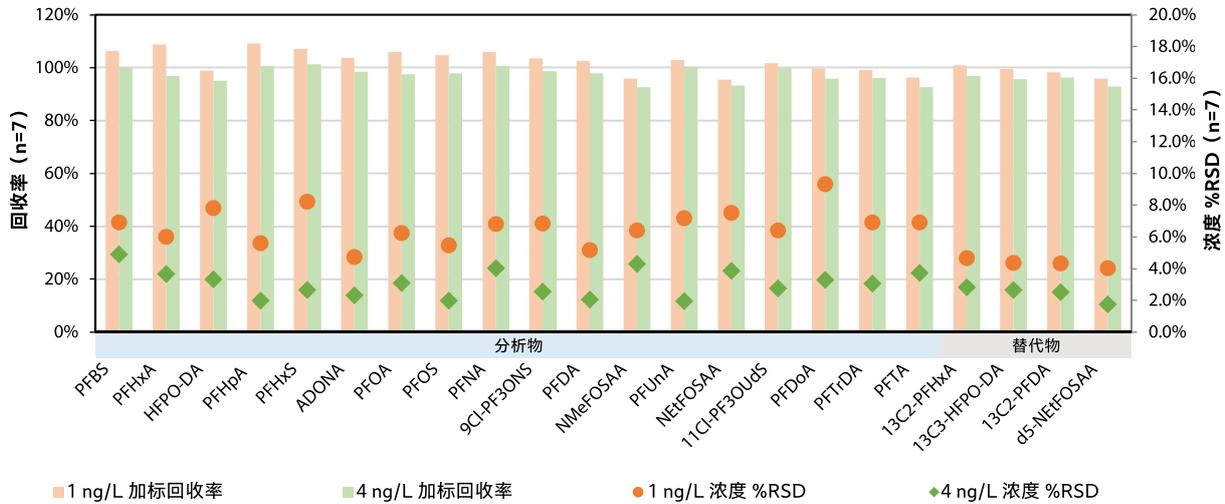


图5 使用超纯水进行的加标和回收试验结果

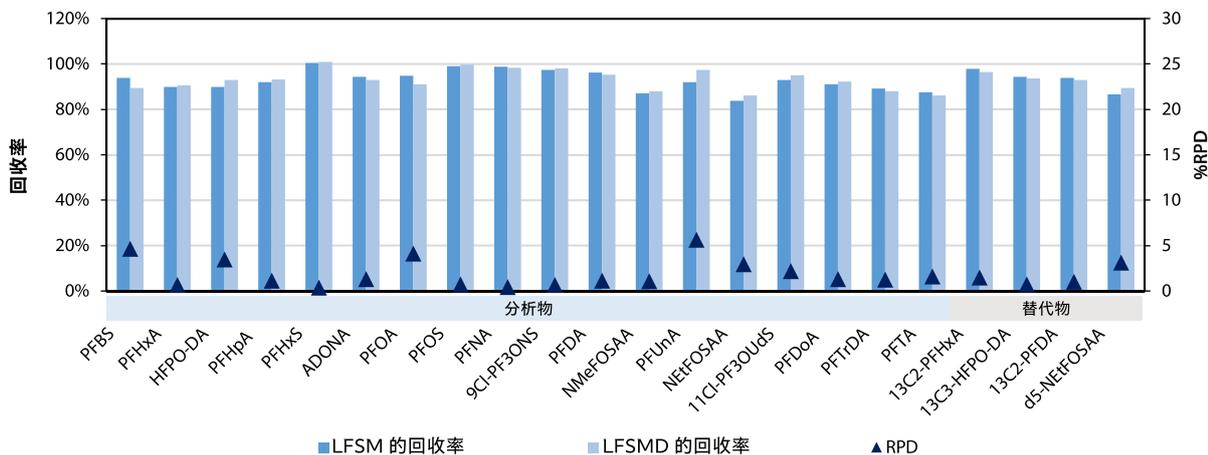


图6 使用饮用水进行的加标和回收试验结果

## ■ 结论

通过使用 LCMS-8060RX 液相色谱质谱仪和饮用水中 PFAS LC/MS/MS 分析方法包, 根据 EPA 方法 537.1 测定饮用水中的 18 种 PFAS。

以上装置能够稳定测定为 EPA 公布的最终 MCLs 十分之一的浓度水平 (MCLs: 4 ng/L PFOA、4 ng/L PFOS、10 ng/L PFHxS、10 ng/L PFNA 和 10 ng/L HFPO-DA)。

根据使用超纯水进行的加标和回收试验结果, 在超纯水中加标相当于最终 MCL 1/4 的浓度 (样品水中浓度为 1 ng/L) 的超纯水时, 可获得良好的回收率和可重复性结果。同样, 在饮用水中加标最终 MCL (样品水中浓度为 4 ng/L) 时, 获得了良好的回收率和可重复性结果。这些结果证实, 可以按照 EPA 方法 537.1 同时分析 PFAS 化合物, 且准确度良好。

此外, 饮用水中 PFAS LC/MS/MS 分析方法包可以很容易地建立分析方法, 确保分析结果准确。

## 参考文件

- 1) 全氟和多氟烷基化合物 (PFAS)  
最终 PFAS 国家初级饮用水法规  
<https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>
- 2) USEPA. 方法 537.1, 固相萃取和液相色谱 / 串联质谱法 (LC/MS/MS) 检测饮用水中的全氟和多氟烷基物质, 2.0 版, 2020 年 3 月  
<https://www.epa.gov/water-research/epa-drinking-water-research-methods>

岛津应用云



Nexera、Shim-pack 和 Shim-pack Velox 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家的商标。



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: 2024 年 10 月