

根据 EPA 方法 1621 对 AOF (可吸附有机氟) 的分析

Tomoka Kaseda¹, Shunsuke Goto²
 1 岛津制作所, 2 Nittoseiko Analytech

特点描述

- ◆ 可根据 EPA 方法 1621, 使用燃烧装置和 IC 的组合进行 AOF 分析。
- ◆ AOF 分析是筛选 PFAS 的一种简单而有用的技术。
- ◆ CIC 系统实现了从样品燃烧到离子色谱分析的整个过程的自动化。

■ 引言

美国环境保护署 (USEPA) 公布了方法 1621¹⁾, 这是一种通过燃烧离子色谱法 (CIC) 测定水基质中 AOF 的筛选方法。该方法可检测溶解在水中的有机氟化合物。有机氟化合物的常见来源是 PFAS 和非 PFAS 含氟化合物, 如杀虫剂和药物。

样品中的 AOF 化合物会被吸附在颗粒活性炭 (GAC) 上, 并通过燃烧分解。产生的燃烧气体被收集在吸收溶液中, 然后通过离子色谱法分析其中的氟化物。与其他分析方法比较, 这种技术的一个优点是它提供了 PFAS 总量的信息。

在本应用报告中, 我们介绍了使用 CIC 对 AOF 进行分析的方法。针对 EPA 方法 1621 中规定的加标化合物全氟己烷磺酸 (PFHxS), 评估了初始精密度和回收率 (IPR)。

■ 实验

岛津 HIC-ESP 离子色谱仪配备 Nittoseiko Analytech Co., Ltd. 的 AQF-2100H 燃烧装置 (图 1)。样品制备和分析过程总结如下。

1. 样品通过 TXA-04 吸收装置。
(Nittoseiko Analytech Co., Ltd.)
2. 冲洗 GAC 柱去除其中的无机氟。
3. GAC 被转移到陶瓷容器中并燃烧
4. 燃烧产物被吸收溶液捕获
5. 使用离子色谱法分析吸收溶液

表 1 显示了燃烧和色谱的分析条件。

表 1 AQF-5000H 和 HIC-ESP 的分析条件

系统	: AQF-5000H
样品容器	: 陶瓷
热解管	: 陶瓷内管 + 石英外管
裂解炉入口温度	: 1000°C
裂解炉出口温度	: 1100°C
氧气流速	: 400 mL/min
氩气流速	: 200 mL/min
加湿氩气流速	: 100 mL/min
吸收溶液	: 试剂水
最终吸收溶液体积	: 11.3 mL

系统	: HIC-ESP
色谱柱	: Shim-pack™ IC-SA2 ^{*1} (250 mm×4.0 mm I.D., 9 μm)
流动相	: 0.6 mmol/L Na ₂ CO ₃ 12 mmol/L NaHCO ₃
流速	: 1.0 mL/min
柱温	: 30°C
进样量	: 50 μL
抑制装置	: ICDS™-40A
检测	: 电导率

*1 P/N: 228-38983-91



图 1 燃烧离子色谱仪

由 Nittoseiko Analytech Corporation 制造的 AQF-5000H 自动样品燃烧器 (右侧)
 和由岛津制作所制造的 HIC-ESP 电渗析抑制型离子色谱仪 (左侧)

■ 燃烧校准曲线

EPA 方法 1621 要求校准标准品需经过燃烧过程，但不经过活性炭处理。在本次分析中，使用氟化钠溶液作为标准溶液，取 200 μL 标准溶液进行燃烧，并吸收到 11.3 mL 超纯水中。用于绘制燃烧校准曲线的 1.8 μg/L 标准溶液的色谱图如图 2 所示。使用磷酸标准溶液作为内标。

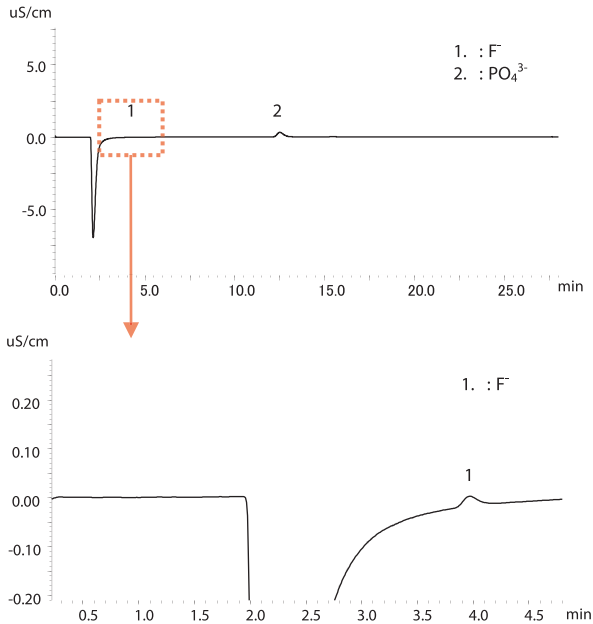


图 2 氟化钠标准溶液 (1.8 μg/L) 的色谱图
(下方: 氟离子附近的放大色谱图)

根据氟离子浓度在 1.8 μg/L 至 442.5 μg/L 之间的标准溶液的分析结果，绘制了六点校准曲线。所得的校准曲线见表 2。该校准曲线使用二次方程绘制，每个校准点的测量浓度均在标称浓度的 80-120% 范围内，符合 EPA 方法 1621 要求。表 2 显示了每个校准点浓度的准确度 (%) 以及计算得出的浓度。

表 2 每个校准点的浓度和准确度 (%)

标称浓度 (μg/L)	面积	测量浓度 (μg/L)	准确度 (%)
1.8	198	2.04	113.2
8.8	663	8.79	99.9
17.7	1,265	17.5	99.1
88.5	6,154	88.3	99.8
177.0	12,332	177.2	100.1
442.5	31,031	442.5	100

RSE (相对标准误差) 根据以下所述步骤计算得出。RSE 为 7.7%，确认小于规定的 20%。

$$RSE = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{x'_i - x_i}{x_i} \right]^2}{n - p}}$$

- x_i : 每个校准标准品的标称浓度 (真实值)
- x'_i : 每个校准标准品的测量浓度
- n : 曲线中标准品浓度水平的数量
- p : 曲线类型 (2 = 线性, 3 = 二次曲线)

■ 方法空白 (MB)

为确定预处理过程中使用的试剂和仪器是否存在氟离子污染，将 100 mL 超纯水通过 GAC，按照相同方法进行分析。

图 3 显示了方法空白的色谱图。

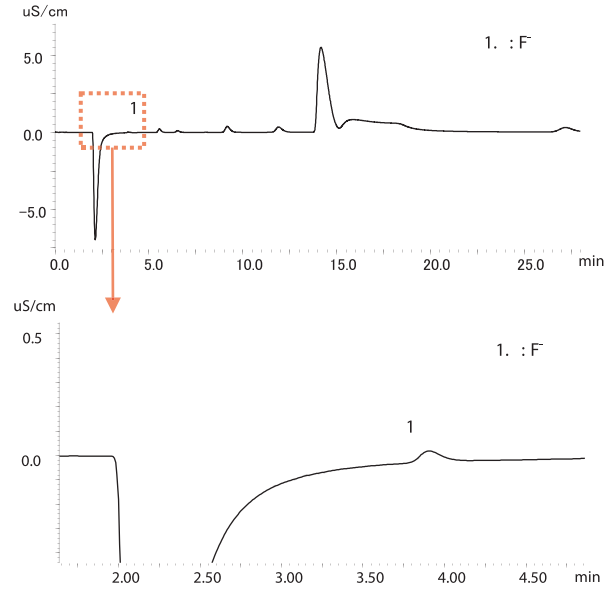


图 3 方法空白色谱图
(下方: 氟离子附近的放大色谱图)

空白样品中的 AOF 浓度 (μg/L) 根据 EPA 方法 1621 步骤计算得出。公式如下所示:

$$AOF (\mu\text{g/L}) = C_{MB} \times \frac{V_{abs}}{V_{MB}}$$

AOF: 1 L 样品中所含的 AOF 浓度 (μg/L)

C_{MB} : 方法空白的测量浓度 (μg/L)

V_{abs} : 吸收溶液的体积 (mL)

V_{MB} : 通过活性炭的方法空白体积 (mL)

表 3 显示了对方法空白进行连续四次分析的重复性和定量结果平均值。确认方法空白值小于 EPA 方法 1621 中规定的 4.0 μg/L。

表 3 方法空白的定量结果

	结果	标准
方法空白样品 (μg/L)	0.60	< 4.0

■ 初始精密度和回收率 (IPR)

取四份等分的超纯水，分别加入 25 µg/L 的 PFHxS 作为氟离子前体物。图 4 显示了 PFHxS 标准溶液的色谱图。表 4 列出了连续四次 PFHxS 标准溶液分析的平均回收率 (%) 和重复性 (%RSD) 结果。

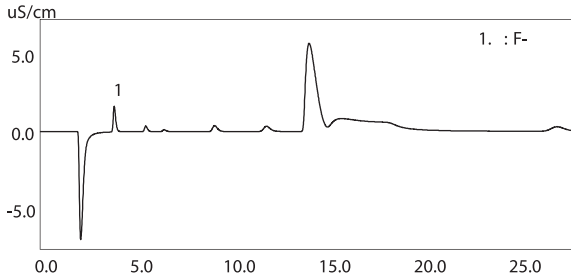


图 4 25 µg/L PFHxS 标准溶液的色谱图

表 4 IPR 计算结果

	结果	标准
平均回收率 (%)	95.5	80-120
RSD%	2.42	< 20

■ 方法检出限 (MDL)

根据《美国联邦法规》第 40 编第 136 部分附录 B 计算 MDL。MDL^b 根据对方法空白在三天内进行七次重复分析的数据计算得出，MDL^s 则根据对 25 µg/L 的 PFHxS 标准溶液在三天内进行七次重复分析的数据计算得出。用于计算 MDL^b 和 MDL^s 的公式如下所示：

$$MDL^s = t^{(n-1, 1-\alpha=0.99)} S^s$$

MDL^s: 根据加标样品计算得出的 MDL

$t^{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$: 单尾检验 (99%) 中自由度为 (n-1) 的 t 值

S^s: 加标样品多次分析的标准偏差

$$MDL^b = x + t^{(n-1, 1-\alpha=0.99)} S^b$$

MDL^b: 根据方法空白分析计算得出的 MDL

x: 方法空白的平均值

$t^{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$: 单尾检验 (99%) 中自由度为 (n-1) 的 t 值

S^b: 方法空白多次分析的标准偏差

计算的 MDL^b 和 MDL^s 结果见表 5。由于 MDL^s 大于 MDL^b，因此 MDL 确定为 1.27 µg/L。

表 5 MDL

	MDL (µg/L)
MDL ^b	0.97
MDL ^s	1.27

■ 总结

本应用报告展示了使用配备 Nittoseiko Analytech Co., Ltd. AQF-5000H 燃烧装置的岛津 HIC-ESP 离子色谱仪分析 AOF。

使用 PFHxS 获得了 IPR 以及 MDL，结果均在 EPA 方法 1621 规定的标准范围内。

< 参考文献 >

- 1) EPA 方法 1621: 通过 CIC 测定水质中 AOF 的筛选方法
- 2) 《美国联邦法规》第 40 编第 136 部分附录 B - 方法检出限的定义和确定程序 - 修订版 2

Shim-pack 和 ICDS 是岛津制作或其附属公司在日本和其他国家的商标。



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。

岛津应用云



> 请填写调查问卷

相关产品

部分产品可能已更新为较新型号。



> 阴离子抑制型离子
色谱仪

相关解决方案

> 环境

> 水

> 价格咨询

> 产品咨询

> 技术服务/
技术支持咨询

> 其他咨询