

使用三重四极杆 LC/MS/MS 分析全氟和多氟烷基化合物 (PFAS)

 Brahm Prakash^{*1}, Gerard Byrne^{*1}, Tairo Ogura^{*1}, Cindy Lee^{*2}

* 1: Shimadzu Scientific Instruments (美国)、* 2: 营销创新中心 (新加坡)

关键字: 全氟烷基和多氟烷基化合物、PFAS、全氟化合物、PFC、饮用水、PFOA、PFOS、持久性有机污染物、POPs

摘要

本研究中, 使用岛津超快速质谱仪 (UFMS™) 对 EPA 方法 537 中规定的 20 种物质及 7 种扩展物质共 27 种物质利用一个方法进行同时分析, 包括 EPA 方法内的 14 种全氟烷基磺酸类 (Per- and polyfluoroalkyl substances、以下简称: PFAS)、6 种内标和替代内标及 7 种 EPA 方法外的物质。从饮用水萃取、浓缩及分离 PFAS 化合物, 使用 LCMS™-8045 和 LCMS™-8050 三重四极杆质谱进行检测。回收率 86~106% (LCMS-8050) 以及 77~104% (LCMS-8045) 均满足 EPA537 要求。此外, 通过 LCMS-8050 分析得到的方法检测限 (Method Detection Limit, MDL) 为 0.7 ~ 1.7 ng/L, LCMS-8045 的方法检测限为 0.7 ~ 3.3 ng/L, 均满足 EPA 对饮用水中 PFAS 分析的要求。

前言

全氟烷基和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类人为化学物质, 由于其具有耐热性、拒油、拒水性能而被广泛用作阻燃剂、食品包装材料和粘涂层。这些特性同时也使得它们很难被降解, 从而积累在环境中。此外, PFAS 具有远距离移动性, 并可能潜在地影响人类的健康 (例如对生殖和发育的影响)。

近年来, 饮用水中的 PFAS 污染问题引起了全世界的关注。为了保护公众健康并最大程度地减少人类对这些化学物质的接触, 美国、欧盟和澳大利亚已经公布了饮用水中全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 的健康建议指南 (例如: 美国设定 PFOS 和 PFOA 的限值总计不超过 70 ng/L)。

此外, 在美国的一些州 (例如加利福尼亚州、明尼苏达州、科罗拉多州、密歇根州和新泽西州) 设定了更为严格的限制, 对于 PFOS 和 PFOA 分别设定为 13 ng/L 和 14 ng/L。

美国环境保护局 (US EPA) 针对饮用水中的 PFAS 制定了方法 537。对于饮用水中的 14 种全氟烷基酸的测定, 使用固相萃取 (SPE) 和液相色谱三重质谱分析法。除了这些 PFAS (PFOA 及 PFOS) 外, 还包括了其它因使用增加而在环境中持久性出现的物质。本研究中, 除了列入 EPA 方法 537 的化合物以外, 还扩大了 PFAS 的范围, 追加包含氟调聚醇 (PFOA 的前驱体) 等 7 种化合物。

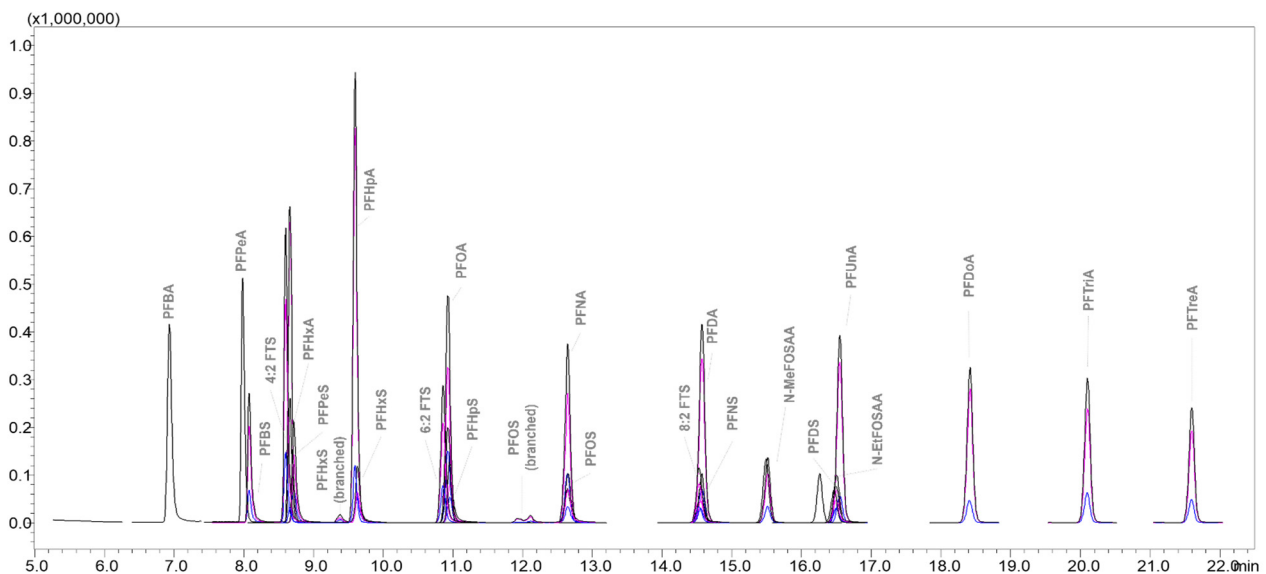


图 1 20 µg/L 的各 PFAS 的混合标准溶液中的所有 PFAS 的 MRM (粉色以及蓝色) 以及 TIC (黑色) 色谱图 (LCMS-8050)

本应用描述了岛津UFMS™在分析饮用水中21种PFAS(包括EPA方法537规定的全部14种)的性能表现。本次实验使用的是岛津三重四极杆质谱仪LCMS-8045和LCMS-8050。拥有555MRM/s的超高速采集速度和5ms超快速极性切换时间,岛津UFMS™系列产品可以对饮用水中PFAS进行快速、可靠、灵敏的定量分析。

实验

PFAS标准溶液制备

本研究中使用的27种PFAS(21种目标化合物、3种内标(IS)、以及3种替代内标)如表1所示。所有PFAS标准都购自惠灵顿实验室(安大略省圭尔夫)。用96:4(vol/vol)的甲醇:水溶液逐级稀释配制浓度为1.25、2.50、5.00、10.0、15.0、20.0、25.0、37.5、50.0以及100µg/L的标准溶液,以此绘制标准曲线。考虑到预处理过程会将样品中目标物富集,标准溶液的浓度范围设定为目标物实际范围的250倍。即,1.25µg/L的标准溶液相当于5ng/L的饮用水实际样品浓度。

表1 PFAS的一览表(目标化合物、内标及替代内标)

PFAS Compounds	Abbreviation	CAS	Molecular Weight	Molecular Formula	IS, Surrogates and its Abbreviation	PFAS Listed in EPA Method 537
PERFLUOROALKYLCARBOXYLIC ACIDS						
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4	314.06	C ₆ F ₁₁ O ₂ H	M2PFHxA (Surr.) (¹³ C ₂ ¹² C ₄ F ₁₁ O ₂ H)	✓
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9	364.06	C ₇ F ₁₃ O ₂ H	-	✓
Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1	414.07	C ₈ F ₁₅ O ₂ H	M2PFOA (IS) (¹³ C ₂ ¹² C ₆ F ₁₅ O ₂ H)	✓
Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1	464.08	C ₉ F ₁₇ O ₂ H	-	✓
Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2	514.09	C ₁₀ F ₁₉ O ₂ H	M2PFDA (Surr.) (¹³ C ₂ ¹² C ₈ F ₁₉ O ₂ H)	✓
Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	2058-94-8	564.09	C ₁₁ F ₂₁ O ₂ H	-	✓
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1	614.10	C ₁₂ F ₂₃ O ₂ H	-	✓
Perfluorotridecanoic acid	PFTriA	72629-94-8	664.11	C ₁₃ F ₂₅ O ₂ H	-	✓
Perfluorotetradecanoic acid	PFTreA	376-06-7	714.12	C ₁₄ F ₂₇ O ₂ H	-	✓
PERFLUOROALKYLSULFONATES						
Perfluorobutyl sulfonate	PFBS	375-73-5	300.10	C ₄ F ₉ SO ₃ H	-	✓
Perfluoropentane sulfonate	PFPeS	2706-91-4	350.11	C ₅ F ₁₁ SO ₃ H	-	Additional
Perfluorohexyl sulfonate	PFHxS	355-46-4	400.11	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	-	✓
Perfluoroheptane sulfonate	PFHpS	375-92-8	450.12	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	-	Additional
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	1763-23-1	500.13	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	M4PFOS (IS) (¹³ C ₄ ¹² C ₄ F ₁₇ SO ₃ Na)	✓
Perfluorononane sulfonate	PFNS	68259-12-1	550.14	C ₉ F ₁₉ SO ₃ H	-	Additional
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	335-77-3	600.14	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	-	Additional
FLUORINATED TELOMER SULFONATES						
1H, 1H, 2H, 2H-perfluorohexane sulfonic acid	4:2 FTS	757124-72-4	328.15	C ₆ H ₅ F ₉ SO ₃	-	Additional
1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonic acid	6:2 FTS	27619-97-2	428.17	C ₈ H ₅ F ₁₃ SO ₃	-	Additional
1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecane sulfonic acid	8:2 FTS	39108-34-4	528.18	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ SO ₃	-	Additional
PERFLUOROCTANESULFONAMIDE AND PERFLUOROCTANESULFONAMIDOACETIC ACIDS						
2-(N-Methylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid	N-MeFOSAA	2355-31-9	571.21	C ₁₁ H ₆ F ₁₇ NSO ₄	d3-NMeFOSAA (IS) (C ₁₁ ² H ₃ ³ F ₁₇ NSO ₄)	✓
2-(N-Ethylperfluorooctanesulfonamido) acetic acid	N-EtFOSAA	2991-50-6	585.24	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NSO ₄	d5-NEtFOSAA (Surr.) (C ₁₂ ⁵ H ₃ ³ F ₁₇ NSO ₄)	✓

样品的制备

根据 EPA 方法 537，进行了样品的制备和固相萃取 (SPE)。为了减少潜在的 PFAS 污染，我们使用了安装有 PEEK 管的大体积采样套件的真空歧管。萃取使用 Biotage-ISOLUTE® 101 苯乙烯二乙烯基苯 (SDVB) 试剂盒 (500 mg/6 mL、部件号 101-0050-C) 进行。各 SPE 试剂盒最开始通入甲醇液，然后通入 LCMS 等级的超纯水用于活化。用 8mL 甲醇从 SPE 柱中洗脱待分析化合物，并用氮吹将甲醇溶液蒸发至近干。加入内标后，将固相萃取的样品重新溶解在甲醇：水的比例为 96：4 的溶液中至最终体积为 1 mL。建议在 LC/MS/MS 分析之前将 LC 样品瓶涡旋搅拌，以确保所有溶液均质化并获得一致的结果。

表 2 LC 系统和参数

LC System	: Nexera™-X2 UHPLC System
Analytical Column	: Shim-pack Velox SP-C18, 150 mm × 2.1 mm × 2.7 μm, Part No. 227-32003-04
Solvent Delay Column	: Shim-pack™ XR-ODS II, 75 mm × 2 mm × 2.2 μm, Part No. 228-41605-93
Column Temp.	: 40 °C
Injection Volume	: 1 μL*
Mobile Phase	: A: 20 mM Ammonium Acetate B: Methanol
Flow Rate	: 0.25 mL/min
Run Time	: 35 minutes

* 使用了比 EPA Method 537 的注入量 (10 μL) 少很多的注入量 (1 μL)。

表 3 LC/MS 参数

MS Instrument	: LCMS-8045 and LCMS-8050
Interface	: Electrospray Ionization (ESI)
Interface Temp.	: 300 °C
Desolvation Line Temp.	: 100 °C
Heat Block Temp.	: 200 °C
Heating Gas Flow	: 15 L/min
Drying Gas Flow	: 5 L/min
Nebulizing Gas Flow	: 3 L/min
Total MRMs	: 48

LC/MS/MS 分析以及设备条件

将在表 2 和表 3 所示的条件下萃取的溶液 1 μL 注入到 LCMS-8045 和 LCMS-8050 中，进行 PFAS 分析。使用 Shim-pack Velox™ SP-C18 色谱柱分离包括 PFHxS 和 PFOS 的分支和直链异构体的 PFAS 化合物。

表 4 保持时间 (RT) 以及 MRM 跃迁

PFAS Compound	RT (mins)	Precursor Ion	Product Ion
PFBS	8.046	298.90	80.10* 99.10
4:2 FTS	8.558	327.00	80.90* 307.00
PFHxA	8.614	312.90	269.00* 119.10
M2PFHxA (Surr.)	8.650	315.00	270.00*
PFPeS	8.666	348.90	79.90* 98.90
PFHpA	9.512	362.90	319.00* 169.00
PFHxS	9.558	398.90	80.10* 99.10
6:2 FTS	10.770	427.00	406.90* 80.00
PFOA	10.840	412.90	369.00* 169.00
PFHpS	10.859	448.90	79.90* 98.90
M2PFOA (IS)	10.877	415.00	370.00*
PFNA	12.545	462.90	418.90* 219.00
PFOS	12.550	498.90	80.10* 99.10
M4PFOS (IS)	12.575	503.00	80.00*
8:2 FTS	14.436	526.90	506.90* 80.90
PFNS	14.469	548.90	79.90* 98.90
M2PFDA (Surr.)	14.484	515.00	469.95*
PFDA	14.486	512.90	468.90* 219.00
M-N-MeFOSAA (IS)	15.403	572.90	419.00*
N-MeFOSAA	15.423	569.90	419.00* 482.90
M-N-EtFOSAA (Surr.)	16.357	588.90	419.00*
PFDS	16.397	598.90	79.90* 98.90
N-EtFOSAA	16.411	583.90	419.00* 482.90
PFUnA	16.449	562.90	519.00* 269.00
PFDoA	18.339	612.90	568.90* 169.00
PFTriA	20.035	662.00	618.90* 169.00
PFTreA	21.549	712.90	668.90* 169.00

由于 PFAS 广泛存在于诸如管路和 HPLC 系统等实验室装置中，因此即使使用 LCMS 等级的试剂溶剂，也不可能从 LC 流动相中完全去除 PFAS。因此，应使用溶剂延迟柱进行高灵敏度分析。

在自动进样器之前安装比分析柱保留能力更强的 C18 小柱，以捕集流动相中的 PFAS。在色谱洗脱过程中，来自样品的 PFAS 峰首先流出，并与第二个峰分离，第二个峰是由延迟色谱柱捕获的流动相中的 PFAS 引起的。

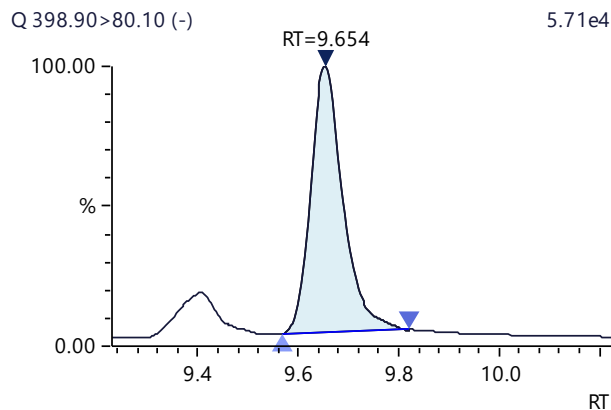


图 2 PFHxS 异构体的分离 (20 µg/L)

■ 结果与讨论

通过色谱法进行分离

对各目标 PFAS 选择了 2 个 MRM 通道（定量离子对和定性离子对）（表 4）。为了显示典型的色谱图，图 1 重复显示了使用 LCMS-8050 获得的混合标准溶液（20 µg/L）中所有 PFAS 的 MRM 和总离子流（TIC）的色谱图。

PFHxS（图 2）以及 PFOS（图 3 以及图 4）的分支以及直链异构体使用 Shim-pack Velox SP-C18 色谱柱分离。

标准曲线的线性和定期校正检查

所有目标 PFAS 都配制成混标一次进样分析，并以此建立 10 点标准曲线。全部标准曲线（表 5）的 R^2 均高于 0.999，使用这些标准曲线进行了 PFAS 的定量。此外，按照低浓度（20 µg/L）、中浓度（50 µg/L）、高浓度（100 µg/L）在 2 周的分析中反复注入 4 次，实施了定期校正检查（CCC）。3 个浓度水平下的所有 PFAS 化合物的回收率都在 EPA 的 CCC 标准（真值的 70 ~ 130%）范围内。数据显示 LCMS-8045 和 LCMS-8050 都能可靠地满足 EPA 方法 537 要求的浓度范围，且信噪比表现优异（图 3、图 4）。

表 5 使用 LCMS-8045 测定的标准曲线的线性（1.25 ~ 100 µg/L 以及 CCC 的 % RSD (n = 4)）

Compound	Linearity (R^2)	Low Concentration (20 µg/L)		Mid Concentration (50 µg/L)		High Concentration (100 µg/L)	
		Conc.	%RSD	Conc.	%RSD	Conc.	%RSD
PFBS	0.9977	21	2	46	3	103	2
4:2FTS*	0.9928	22	2	45	7	94	1
PFHxA	0.9968	21	4	48	6	102	3
PFPeS*	0.9985	21	2	46	2	100	1
PFHpA	0.9974	21	5	46	5	101	2
PFHxS	0.9968	21	3	46	5	104	3
6:2 FTS*	0.9968	21	4	44	4	95	2
PFOA	0.9967	21	5	47	7	103	3
PFHpS*	0.9982	21	4	45	8	104	6
PFOS	0.9986	20	6	44	7	103	12
PFNA	0.9975	21	10	47	2	100	3
8:2 FTS*	0.9940	23	14	46	13	94	13
PFNS*	0.9978	21	2	46	6	100	5
PFDA	0.9969	21	3	47	3	98	2
N-MeFOSAA	0.9979	21	3	47	1	100	3
N-EtFOSAA	0.9980	22	4	48	2	102	5
PFDS*	0.9970	21	4	45	11	103	5
PFUnA	0.9973	21	4	48	4	100	6
PFDoA	0.9975	21	4	48	3	103	6
PFTriA	0.9967	20	5	45	5	101	5
PFTreA	0.9966	21	5	47	4	103	3

* EPA Method537 中未记载的追加的 PFAS 化合物

LCMS-8045

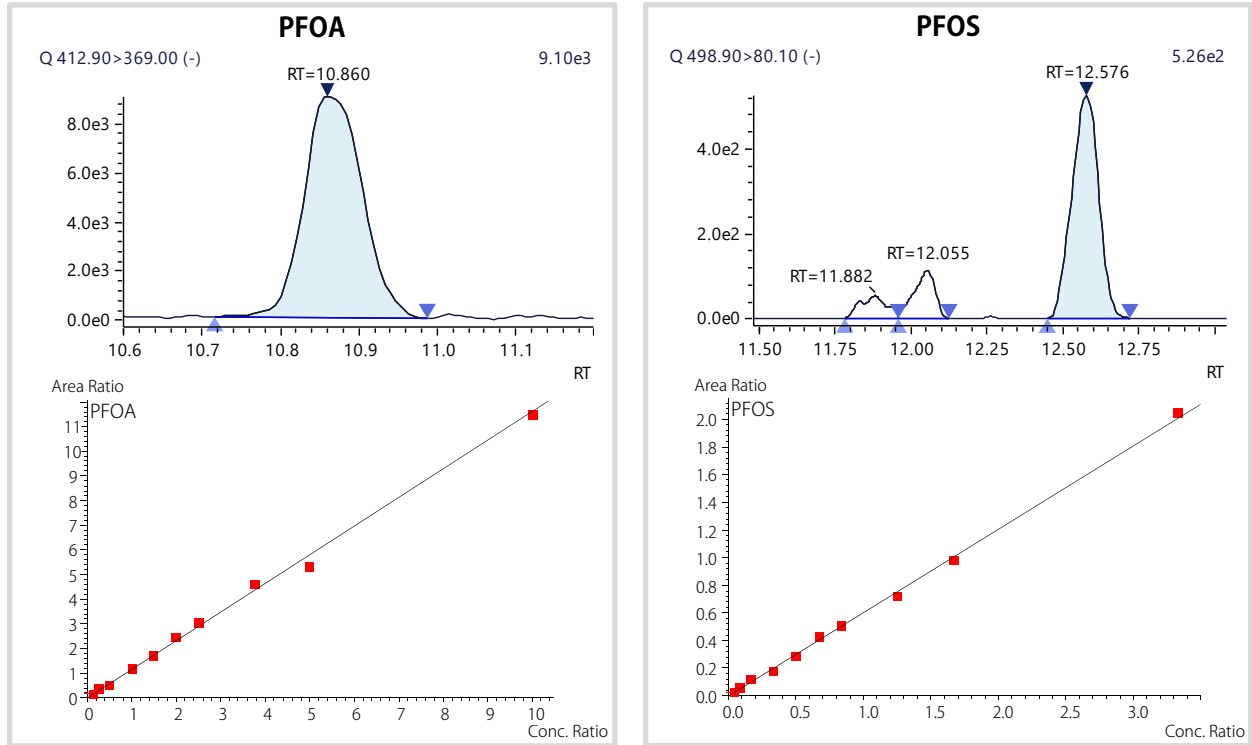


图3 使用 LCMS-8045 测定的 PFOA 以及 PFOS 的 MRM 色谱图 (1.25 µg/L 的情况下) 以及标准曲线

LCMS-8050

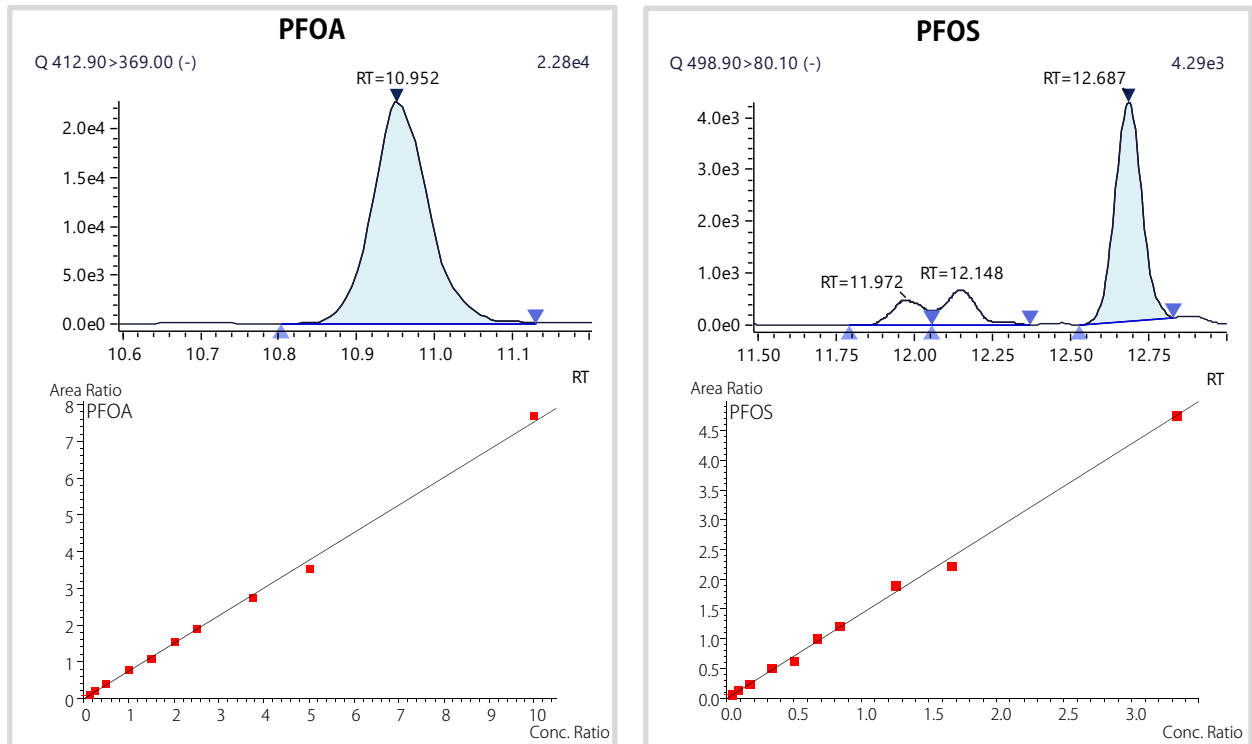


图4 使用 LCMS-8050 测定的 PFOA 以及 PFOS 的 MRM 色谱图 (1.25 µg/L 的情况下) 以及标准曲线

方法检出限 (MDL)

通过在 250 mL 的水实际样品中添加各 PFAS 至浓度 5 ng/L 实施了 MDL 试验。然后将这些样品进行预处理,并用 96: 4 的甲醇:水浓缩至最终体积为 1mL。

3 天内依此法分析了 9 个样品。使用 LCMS-8045 以及 LCMS-8050 的试验结果如表 6 中汇总所示,分别达到了 0.7 ~ 3.3 ng/L 以及 0.7 ~ 1.6 ng/L 的 MDL。

表 6 使用 LCMS-8045 和 LCMS-8050 测定的 MDL 的讨论结果

Compound	Spiked Conc. (ng/L)	LCMS-8045				LCMS-8050			
		Calculated Conc. (ng/L), n = 9	% Recovery	% RSD	MDL (ng/L)	Calculated Conc. (ng/L), n = 9	% Recovery	%RSD	MDL (ng/L)
PFBS	5	4.2	83	12	1.5	5.1	102	8	1.2
4:2FTS*	5	5.2	104	14	2.1	4.9	98	9	1.3
PFHxA	5	4.1	81	10	1.2	4.7	94	7	1.0
PFPeS*	5	4.1	81	13	1.5	4.8	96	9	1.4
PFHpA	5	4.2	84	8	1.1	4.7	94	7	1.0
PFHxS	5	4.3	85	6	0.7	4.8	96	8	1.2
6:2 FTS*	5	4.6	92	17	2.3	4.8	96	7	1.1
PFOA	5	4.6	92	12	1.6	4.7	94	7	1.0
PFHpS*	5	4.0	80	9	1.0	4.7	95	11	1.6
PFOS	5	4.0	81	15	1.7	4.6	92	6	0.8
PFNA	5	4.0	80	7	0.8	4.8	97	5	0.7
8:2 FTS*	5	5.0	100	22	3.3	5.3	106	11	1.7
PFNS*	5	4.0	81	9	2.1	4.4	91	8	1.1
PFDA	5	4.1	83	8	1.0	4.8	95	10	1.4
N-MeFOSAA	5	3.9	78	15	1.7	4.6	91	9	1.2
N-EtFOSAA	5	3.8	77	11	1.2	4.4	88	10	1.3
PFDS*	5	4.1	82	18	2.2	4.6	92	10	1.4
PFUnA	5	4.1	82	12	1.5	4.4	88	11	1.4
PFDoA	5	4.0	79	14	1.6	4.3	86	9	1.2
PFTriA	5	3.9	78	13	1.4	4.4	87	10	1.3
PFTreA	5	4.0	79	15	1.8	4.3	86	11	1.3

* EPA Method537 中未记载的追加的 PFAS 化合物

准确度和精密度

在 7 个 LCMS 级超纯水空白样中添加 60 ng/L (ppt) 的 PFAS 进行回收率和精密度的验证。

表 7 显示了 7 次平均测定浓度，并以回收率和相对标准偏差 (RSD) 考察了测定的准确度和精密度。使用 LCMS-8045 和 LCMS-8050 得到的回收率全部在真值的 ±20% 以内，满足 EPA 标准。

表 7 使用 LCMS-8045 以及 LCMS-8050 的 60 ng/L 时的对象 PFAS 的准确度 (%回收率) 以及精密度 (% RSD)

Compound	LCMS-8045			LCMS-8050		
	Average Conc. (ng/L), n = 7	% Recovery	% RSD	Average Conc. (ng/L), n = 7	% Recovery	% RSD
PFBS	52	87	13	54	90	6
4:2FTS*	54	90	13	56	94	8
PFHxA	52	87	12	52	87	9
PFPeS*	54	90	14	54	90	9
PFHpA	53	88	16	52	87	10
PFHxS	54	89	13	54	90	8
6:2 FTS*	55	92	15	55	92	9
PFOA	52	86	14	53	88	11
PFHpS*	54	90	13	53	89	9
PFOS	53	89	17	51	85	12
PFNA	51	86	16	64	107	21
8:2 FTS*	51	86	19	56	93	9
PFNS*	54	89	15	55	92	11
PFDA	52	87	13	52	87	10
N-MeFOSAA	53	88	15	53	88	9
N-EtFOSAA	54	90	15	56	93	10
PFDS*	52	86	17	53	89	9
PFUnA	51	85	11	53	88	10
PFDoA	51	86	14	51	85	9
PFTriA	49	82	14	51	85	9
PFTreA	49	82	14	49	81	8

* EPA Method 537 中未记载的追加的 PFAS 化合物

表 8 使用 LCMS-8045 以及 LCMS-8050 测定的加标样品中替代物的平均浓度 (n=7)、% 回收率和 %RSD

Compound	Fortified Conc. (ng/L)	LCMS-8045			LCMS-8050		
		Average Conc (ng/L, n=7)	% Recovery	% RSD	Average Conc (ng/L, n=7)	% Recovery	% RSD
M2PFHxA	40	43	107	14	40	101	10
M2PFDA	40	44	109	12	42	106	13
M-N-EtFOSAA	160	175	109	14	160	100	12

替代内标的回收率

类似的，通过在萃取前水样中添加替代内标以考察替代内标的回收率。在预处理后，利用 LC/MS 对替代物添加水样品进行了分析。替代内标的回收率必须在 70 ~ 130% 的范围内 (EPA、9.3.5 项) 以保证方法可靠性。

向 250 mL 的水样品中添加 10 ng 的 M2PFHxA、10 ng 的 M2PFDA 以及 40 ng 的 M-N-EtFOSAA，配制成 M2PFHxA 和 M2PFDA 浓度 40 ng/L，M-N-EtFOSAA 浓度 160 ng/L 的加标样品，重复 7 次。使用 LCMS-8045 以及 LCMS-8050 算出的回收率如表 8 所示。所有回收率都在 (100±10)% 以内，完全满足 EPA 要求。

总结和结论

本应用考察了岛津 UFMSTTM 分析 EPA 方法 537 中 PFAS 的性能，并在 EPA 标准中追加了 7 种 PFAS 一并做了考察。在不同型号的仪器上用相同的 SPE 前处理方法处理了所有的样品和空白样。LCMS-8050 和 LCMS-8045 的方法检出限分别为 0.7 ~ 1.7 ng/L、0.7 ~ 3.3 ng/L，均满足 EPA 饮用水中 PFAS 检测要求。且本方法的进样量仅为 1 μL，远小于 EPA 原方法中的 10 μL。较小的进样量减轻了仪器负担，使得方法更稳健，并降低了长期运行成本。此外，通过在一个系统上运行多个 EPA 方法，岛津超快速和高灵敏度的 UFMSTTM 系列仪器可以进一步提高生产效率，在这种情况下，我们特别推荐 LCMS-8050。

参考文献

- U.S. EPA, "EPA Method 537: Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by SPE and LC/MS/MS," Washington D.C., 2009.
- ASTM International, "ASTM D7979-17: Standard Test Method for Determination of Perfluorinated Compounds in Water, Sludge, Influent, Effluent and Wastewater by LC/MS/MS," Conshohocken PA, 2017.

岛津应用云



LCMS、Nexera、Shim-pack、以及 Shim-pack Velox 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。

ISOLUTE 是 Biotage AB 的商标。

此外，本文中出现的公司名称和产品名称是各公司的商标及注册商标。

本文中可能对“TM”和“®”进行了省略。



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：2020年2月