

利用超快速 LC-MS/MS 分析环境样品中的 PFAS

人们开始日渐关注全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 对环境的持久影响。本白皮书总结了用于监测 PFAS 的最先进的分析方法, 并演示了岛津超快速质谱仪 (UFMS) 在环境水中进行 PFAS 分析的速度和性能。所述方法包括简单的甲醇稀释, 然后直接进行 LC-MS/MS 上机分析。本研究采用三重四极杆质谱仪 LCMS-8060, 以有效分离和定量 49 种 PFAS, 所有化合物均在 13 分钟内洗脱。我们研究了 PFAS 的稳定性以及溶剂、小瓶和涡旋对回收率的影响。对 94% 的目标 PFAS (包括 ASTM D7979 中列出的所有化合物), 能够达到方法检出限 0.6 - 5.4 ng/L, 回收率 84 - 113%, 校准范围 5 - 200 ng/L 的水平。岛津 LCMS-8060 拥有极高的扫描速度和较短的驻留时间, 能够快速、灵敏且稳定地分析环境水中的 PFAS。

关键词:

全氟和多氟烷基化合物; PFAS; 全氟化合物; PFC; 环境; 地表水; 非饮用水; 地下水; 废水; PFOA; PFOS; 持久性有机污染物; POPs



水与环境分析

LCMS

<https://www.shimadzu.com/an>

发布日期:

2019年1月10日

作者:

Brahm Prakash¹, Cindy Lee²,
Gerard Byrne¹, Tairo Ogura¹

¹ 岛津科学仪器有限公司,
美国

² 营销创新中心, 新加坡

引言

■ 日渐加强的 PFAS 监测需求

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类高度稳定且难以降解的人造化学品。这些化学品具有耐热、防油和防水性能, 并用于制造众多消费品和工业产品 (例如食品包装材料、灭火泡沫和纺织品)。由于这些 PFAS 化合物难以降解, 具有毒性并对人类具有潜在危害 [1],[2],[3], PFAS 的环境泄漏与存在引起了全球的高度关注。

经由饮用水及其它环境介质的 PFAS 暴露已经由多项研究所确证 [4], [5], [6], [7]。2016 年 5 月, 美国国家环境保护局 (US EPA) 为 PFOA 和 PFOS 的总浓度设立了 70 万亿分之一 (ppt) 的饮用水浓度建议值 [8]。美国多个州 (如加利福尼亚州、明尼苏达州、新泽西州、科罗拉多州、马萨诸塞州、佛蒙特州和密歇根州) 都遵循了这一建议, 并建立了相似甚至更严格的 PFAS 指导水平, 达到了 13-14 ppt [9], [10] [11]。最近的研究表明, 各个地区 [12] 和各个国家 [13] 自来水中所含的 PFAS 化合物有所不同。越来越多的证据表明, 需要持续监测水源以及饮用水, 以控制 PFAS 暴露。

■ 可靠的PFAS分析方法

液相色谱与三重四极杆质谱仪 (LC-MS/MS) 以其灵敏度和特异性著称,被广泛用于水中 PFAS 的测定。鉴于 PFAS 监测具有重要的社会意义,所以需要开发和验证 LC-MS/MS的标准化分析方法,以确保所有结果一致可靠,尤其是用于实施监管的数据,一致可靠性更加重要。

2009年9月,US EPA 发布了 EPA 方法 537 Version 1.1 [14],以用于测定饮用水中的 14 种 PFAS 化合物。该方法后来用于在未管制污染物监测规则 3 (UCMR3) 期间,监测选定的 PFAS。然而,对于环境水(例如非饮用水、地表水、废水和地下水)和土壤基质,仍没有可用的标准 EPA 方法。US EPA 目前正在开发 EPA 方法 8327 [15],旨在使用 LC-MS/MS 分析环境水中的 PFAS。

在此期间,实验室使用内部开发方法(例如,改进的 EPA 方法 537)或由非政府标准化机构开发的方法,例如美国材料与试验协会(ASTM International)和ISO。

美国材料与试验协会为环境水和土壤中的 PFAS 分析分别开发了 ASTM D7979-17 [16] 和 ASTM D7968-17a [17]。这些 ASTM 方法之间的主要区别在于样品制备步骤。提取样品后的程序与 LC-MS/MS 方法基本相同。岛津是 ASTM D19.06 任务组成员之一,参与了 ASTM D7979 独立的第二次实验室验证。本白皮书介绍了这一验证的相关工作。表 1 总结了用于检测环境水和土壤基质中 PFAS 的各种 LC-MS/MS 方法。

表 1. 比较各种 EPA 和 ASTM 方法对水基质中 PFAS 的检测。

方法	EPA 537 [14]	ASTM D7979 [16]	ASTM D7968 [17]	EPA 8327 [15]
PFAS 化合物	14 种目标物 3 种替代物 3 种内标	21 种目标物 9 种替代物	21 种目标物 9 种替代物	24 种 PFAS 化合物 (详情待公布)
样品基质	饮用水	污泥、生活污水、污水厂入水及污水厂出水 (<0.2%固体含量)	土壤	地下水、地表水和废水。 待规定样品采集程序。
样品制备	250 mL → SPE → 1 mL	用 5 mL 甲醇稀释 5 mL → 过滤器 → 直接进样	用 10 mL 50% 甲醇提取 2 g → 过滤器 → 直接进样	直接进样法
进样量	10 μL	30 μL	30 μL	待宣布
定量	内标	外部校准 (允许同位素稀释或内标)	外部校准 (允许同位素稀释或内标)	待宣布

■ 不断扩大的PFAS化合物清单

由于 PFAS 会对人类健康和环境造成不良影响，因此 EPA 于2006年初启动了2010/2015 PFOA 管理计划[18]，以减少并最终消除产品和排放中的PFOA、PFOS和长链PFAS。业务遍布全球的八家相关公司已停止生产和进口这些选定的PFAS，转而选择替代品或完全摒弃 PFAS 行业。

GenX 工艺和技术已成为PFOA和PFOS的替代品；企业界已能够生产其它高性能含氟聚合物 (GenX 化学品)，如六氟环氧丙烷 (HFPO) 二聚酸及其铵盐。最近联合国全球科学委员会[19]建议全球禁止使用PFOA及其相关化学品，世界各地的制造商和工业界可能采用 GenX 化合物作为替代品。

这些替代品也引发了一些健康和环境问题，因为它们有着与PFOA和PFOS类似的特性[20]。为加快评估，EPA 于2018年11月[21]更新了饮用水方法 - EPA 537.1 Version 1.0，将 GenX (HFPO- 二聚酸) 和其他三种化合物 (即 11D1-PF3OUdS、9CI-PF3ONS和ADONA, [21]) 纳入其中。

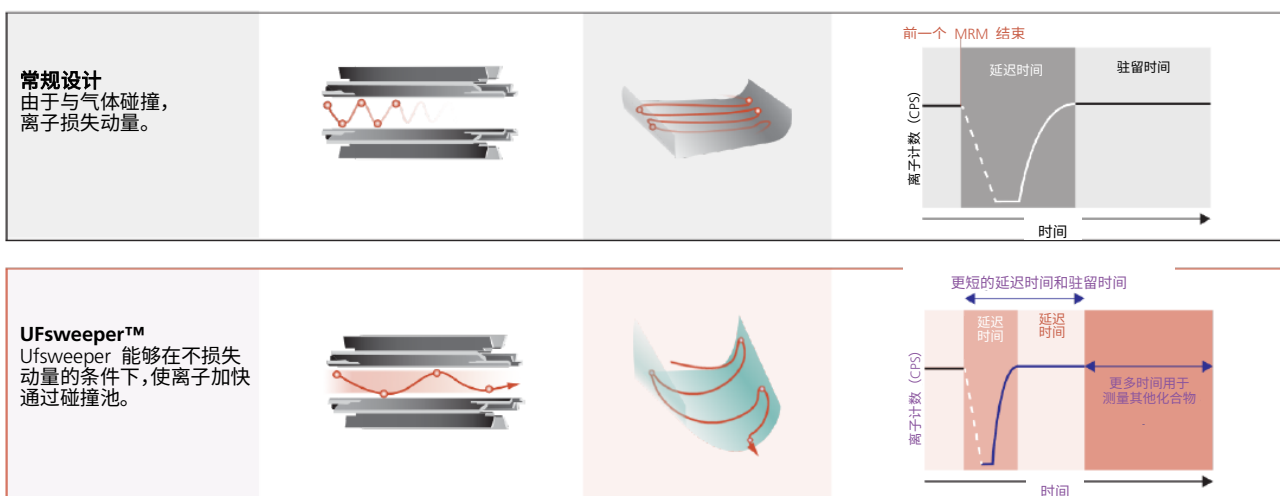
随着 EPA 于 2017 年发布针对 PFAS 的健康建议值，可靠分析方法的建立以及公众意识的不断提高，PFAS 的 监测和检测已逐渐常规化。随着类似化合物作为替代品的不断使用，PFAS 清单可能会继续扩大。

■ 分析仪器的适用性

为了适应不断扩大的PFAS化合物列表并提高LC-MS/MS分析的特异性和灵敏度，通常使用多反应监测 (MRM) 进行相关分析。岛津超快速质谱仪 (UFMS) 具有 555 MRM/sec的超快采集速率和极高的灵敏度，是单次快速灵敏分析多种PFAS化合物的理想之选。

岛津碰撞池 Ufsweeper™ 有助于显著提高采集速率。碰撞池经重新设计，能够实现超快速离子扫描，在不损失动量的条件下，离子可以加快通过碰撞池。岛津 UFMS 所拥有的独特功能有助于实现较短的驻留时间¹和延迟时间²，能够在不牺牲灵敏度的前提下，高速采集数据。UFMS 技术拥有更充裕的数据收集时间，能够满足PFAS分析的多物质同时检测需求，也确保了PFAS LC-MS/MS方法的潜在扩充需求。

本白皮书描述了用于监测 PFAS 的最先进的分析方法，重点介绍了 ASTM D7979 的验证工作。我们展示了一种包括简单样品制备和直接上机分析 (岛津 LCMS-8060) 的稳健方法，展示了 LCMS-8060 分离和分析环境样品中 49 种 PFAS 的设置方式、性能及兼容性。



¹ 驻留时间是用于获取质谱仪中特定 m/z 离子数据的时间。

² 必须切换 LC-MS/MS 测量条件以同时测量多种化合物。这一过程所需的时间称为延迟时间。由于在暂停期间无法获取数据，因此应尽可能缩短这一时间。

实验

■ PFAS 化合物清单和标准曲线的制备

表2列出了本研究中使用的所有49种PFAS化合物（30种目标物和19种同位素标记的替代物）。该清单涵盖了ASTM D7979方法中提及的PFAS化合物，并纳入了该方法附录中的其他化合物。所有PFAS标准品均购自Wellington Laboratories（安大略，圭尔夫）。

使用市售储备溶液制备所有49种化合物，储备标准溶液的浓度为200 ng/L。使用50:50（体积:体积）甲醇/水以及0.1%乙酸进一步稀释储备标准溶液，以获得其他八种标准溶液；它们的最终浓度分别为150、100、80、60、40、20、10和5 ng/L。标准品未经过滤。使用9点曲线进行校准，范围为5-200 ng/L。由于FHEA、FOEA和FDEA的方法检出限（MDL）较高，因此这些化合物的校准范围调整为100-4000 ng/L，并如上所述制备校准标准品。

制备储备溶液并将其储存在不含PFAS的聚丙烯（PP）容器中。在分析之前，彻底振荡溶液，然后转移到2 mL琥珀色玻璃LC小瓶中，并在24小时内进行分析，以获得最佳结果。如果样品或标准品放置在LC小瓶中，则一些PFAS化合物可能会沉淀、析出或吸附在表面上。为了确保均匀的溶液和最佳结果，必须在进样前对溶液进行涡旋。

■ 样品的制备

将含有每种同位素标记的PFAS替代物加标溶液添加到所有样品中，包括方法空白、重复样品、实验室对照样品、基质加标样品和报告限值确证样品。在95:5%（体积/体积）的乙腈（ACN）:水溶液中，制备20 µg/L的储备替代物加标溶液。用15 mL PP/HDPE离心管收集水样（5 mL）。此外，还需要制备空白溶液（含有5 mL试剂水）和实验室对照样品（含有每种PFAS的标准曲线最低点浓度）。

用甲醇1:1稀释样品（5 mL），并加入40 µL替代物加标溶液，然后涡旋2分钟，得到80 ng/L浓度的稀释溶液。过滤样品并向滤液中加入乙酸（10 µL）以调节pH。将试样转移至LC小瓶，以用于进样并利用LC-MS/MS分析。

■ LCMS分析和仪器条件

分析和仪器条件如表3所示。各个PFAS标准品分别进样分析，以确保良好的物质确证和最大的分辨率。整理好各个保留时间和最佳MRM参数后，制备PFAS标准混合物（含有所有PFAS化合物）并将其用于后续分析。使用LabSolutions软件在不连接色谱柱的情况下直接优化所有化合物参数，包括前体离子、产物离子和碰撞能量。使用至少两个MRM通道。

岛津UFMS具有555 MRM/sec的超快采集速率和5 msec的高极性切换速度，在保证高灵敏度的同时，还能保证MRM事件间的快速切换，每个色谱峰至少能获得10个数据点。通过比较样品和标准品的MRM通道来确定目标化合物。使用目标化合物的定量MRM通道（表4）对目标分析物进行定量。使用LabSolutions软件计算浓度以产生线性回归。排除原点后，使用1/x的拟合权重来赋予低浓度校准点更多的权重。

表2. 本白皮书中纳入的49种PFAS（目标化合物和同位素标记的替代物）清单。

序号	PFAS 化合物	缩写	分子式	替代物及其缩写
全氟羧酸				
1	全氟丁酸	PFBA	C ₄ F ₇ O ₂ H	MPFBA (¹³ C ₄ F ₇ O ₂ H)
2	全氟戊酸	PFPeA	C ₅ F ₉ O ₂ H	MPFPeA (¹³ C ₅ F ₉ O ₂ H)
3	全氟己酸	PFHxA	C ₆ F ₁₁ O ₂ H	MPFHxA (¹³ C ₂ ¹² C ₄ F ₁₁ O ₂ H)
4	全氟庚酸	PFHpA	C ₇ F ₁₃ O ₂ H	MPFHpA (¹³ C ₄ ¹² C ₃ F ₁₃ O ₂ H)
5	全氟辛酸	PFOA	C ₈ F ₁₅ O ₂ H	MPFOA (¹³ C ₈ F ₁₅ O ₂ H)
6	全氟壬酸	PFNA	C ₉ F ₁₇ O ₂ H	MPFNA (¹³ C ₉ F ₁₇ O ₂ H)
7	全氟癸酸	PFDA	C ₁₀ F ₁₉ O ₂ H	MPFDA (¹³ C ₆ ¹² C ₄ F ₁₉ O ₂ H)
8	全氟十一烷酸	PFUnA	C ₁₁ F ₂₁ O ₂ H	MPFUnA (¹³ C ₇ ¹² C ₄ F ₂₁ O ₂ H)
9	全氟十二烷酸	PFDoA	C ₁₂ F ₂₃ O ₂ H	MPFDoA (¹³ C ₂ ¹² C ₁₀ F ₂₃ O ₂ H)
10	全氟十三烷酸	PFTriA	C ₁₃ F ₂₅ O ₂ H	-
11	全氟十四烷酸	PFTreA	C ₁₄ F ₂₇ O ₂ H	MPFTreA (¹³ C ₂ ¹² C ₁₂ F ₂₇ O ₂ H)
全氟烷基磺酸盐				
12	全氟丁基磺酸盐	PFBS	C ₄ F ₉ SO ₃ H	MPFBS (¹³ C ₃ ¹² C ₁ F ₉ SO ₃ Na)
13	全氟戊烷磺酸盐	PFPeS	C ₅ F ₁₁ SO ₃ H	-
14	全氟己基磺酸盐	PFHxS	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	MPFHxS (¹³ C ₃ ¹² C ₃ F ₁₃ SO ₃ Na)
15	全氟庚烷磺酸盐	PFHpS	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	-
16	全氟辛基磺酸盐	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	MPFOS (¹³ C ₈ F ₁₇ SO ₃ Na)
17	全氟壬烷磺酸盐	PFNS	C ₉ F ₁₉ SO ₃ H	-
18	全氟癸烷磺酸盐	PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	-
不饱和氟调酸				
19	2H-全氟-2-辛烯酸 (6:2)	FHUEA	C ₈ H ₂ O ₂ F ₁₂	-
20	2H-全氟-2-癸烯酸 (8:2)	FOUEA	C ₁₀ H ₂ O ₂ F ₁₆	-
氟调酸				
21	2-全氟己基乙酸 (6:2)	FHEA	C ₈ H ₃ O ₂ F ₁₃	-
22	3-全氟庚基丙酸 (7:3)	FHpPA	C ₁₀ H ₅ O ₂ F ₁₅	-
23	2-全氟辛基乙酸 (8:2)	FOEA	C ₁₀ H ₃ O ₂ F ₁₇	-
24	2-全氟癸基乙酸 (10:2)	FDEA	C ₁₂ H ₃ O ₂ F ₂₁	-
氟化调聚物磺酸盐				
25	1H, 1H, 2H, 2H-全氟己烷磺酸钠	4-2 FTS	C ₆ H ₄ F ₉ SO ₃ Na	M4-2 FTS (¹³ C ₂ ¹² C ₄ H ₄ F ₉ SO ₃ Na)
26	1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛烷磺酸钠	6-2 FTS	C ₈ H ₄ F ₁₃ SO ₃ Na	M6-2 FTS (¹³ C ₂ ¹² C ₆ H ₄ F ₁₃ SO ₃ Na)
27	1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸烷磺酸钠	8-2 FTS	C ₁₀ H ₄ F ₁₇ SO ₃ Na	M8-2 FTS (¹³ C ₂ ¹² C ₈ H ₄ F ₁₇ SO ₃ Na)
全氟辛酰胺和全氟辛酰胺基甲酸				
28	2- (N-甲基全氟辛烷磺酰胺基) 乙酸	N-MeFOSAA	C ₁₁ H ₆ F ₁₇ NSO ₄	MN-MeFOSAA (C ¹¹ H ₃ H ₃ F ₁₇ NSO ₄)
29	2- (N-乙基全氟辛烷磺酰胺基) 乙酸	N-EtFOSAA	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NSO ₄	MN-EtFOSAA (C ¹² H ₅ H ₃ F ₁₇ NSO ₄)
30	全氟辛烷	FOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NSO ₂	MFOSA (¹³ C ₈ H ₂ F ₁₇ NSO ₂)

表 3. LCMS 系统和仪器条件。

LCMS 仪器	岛津 LCMS-8060																										
分析色谱柱	Shim-pack GIST Phenyl-Hexyl, 2.1 mm ID × 100 mm, 3 μm 粒径																										
溶剂延迟柱	Shim-pack XR-ODS, 3 mm ID × 50 mm, 2.2 μm 粒径																										
柱温	40 °C																										
进样量	10 μL																										
LC 流速	0.4 mL/min																										
流动相 A	含有 20 mM 醋酸铵的 LCMS 级水																										
流动相 B	乙腈																										
梯度条件	<table border="1"> <thead> <tr> <th>时间 (分钟)</th> <th>溶剂线 A(%)</th> <th>溶剂线 B(%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>14</td> <td>35</td> <td>65</td> </tr> <tr> <td>14.1</td> <td>2</td> <td>98</td> </tr> <tr> <td>17.1</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>90</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>			时间 (分钟)	溶剂线 A(%)	溶剂线 B(%)	0	90	10	1	90	10	3	70	30	14	35	65	14.1	2	98	17.1	90	10	20	90	10
时间 (分钟)	溶剂线 A(%)	溶剂线 B(%)																									
0	90	10																									
1	90	10																									
3	70	30																									
14	35	65																									
14.1	2	98																									
17.1	90	10																									
20	90	10																									
运行/采集时间	20 分钟 (所有 49 种 PFAS 化合物在 13 分钟内洗脱)																										
接口	电喷雾电离 (ESI)																										
接口温度	300 °C																										
脱溶剂管温度	100 °C																										
加热块温度	200 °C																										
加热气流量	15 L/min																										
干燥气流量	5 L/min																										
雾化气流量	3 L/min																										
MRM 通道数	74																										

所描述的 LC-MS/MS 方法完全按照 ASTM 方法 D7979 中的指示进行。根据 ASTM 液相色谱 (LC) 条件进行一项改进。本研究中仅使用了两个 LC 流动相。未使用 ASTM 方法中规定的试剂 C (含有 400 mM 乙酸铵的 95:5% 乙腈 - 水溶液)。本研究使用易于制备的 LC 流动相 (表 3)。此外, 与 ASTM 方法规定的流动相相比, 这里使用的流动相获得的色谱峰形状和灵敏度与之相似, 甚至更好。

■ 避免污染

PFAS 可能存在于取样和储存容器中, 甚至可能污染样品。因此应重点考虑 PFAS 的来源, 最好使用不含 PFAS 的材料、优质溶剂, 并通过进样多种空白溶液来冲洗仪器, 以将其污染降至最低。

在这一研究中, 使用溶剂延迟柱以消除玻璃容器、实验室耗材 (例如移液枪吸头) 和 LC 系统 (例如泵和管) 中存在的 PFAS 污染。该溶剂延迟柱位于自动进样器之前, 有助于延迟 PFAS 洗脱。图 1 显示的是使用延迟柱的情况, 这种杂质延迟方法可以区分仅源自样品的 PFOA。此外, 岛津服务工程师团队能够搭建严格满足要求的 HPLC 配置 (包括溶剂管线、管道、旁路溶剂管线等), 这些配置经证明可以提供无污染的数据。

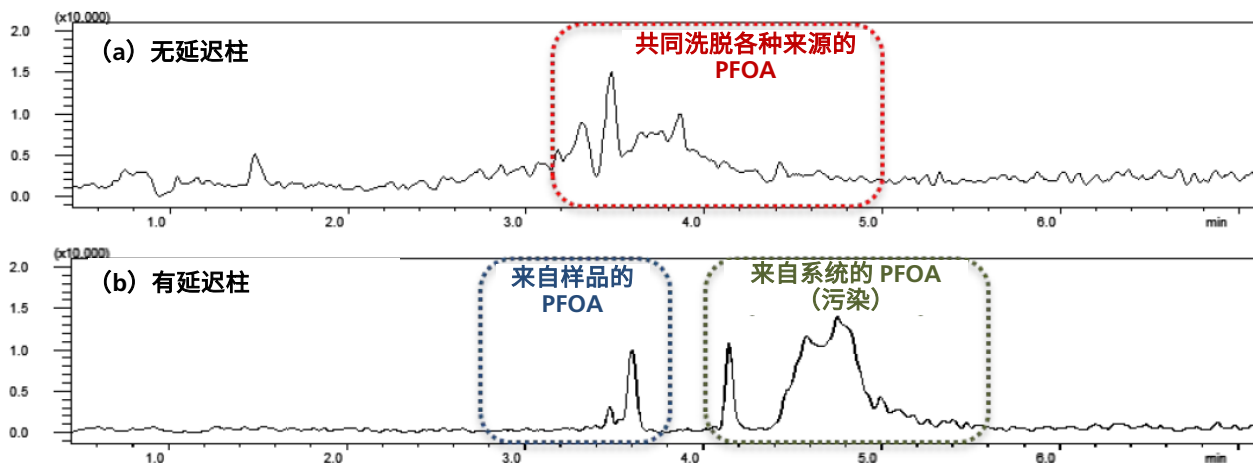


图 1. PFOA 的色谱图：(a) 无延迟柱 (b) 有延迟柱。

结果和讨论

■ 色谱分离

图2显示了在100 ng/L的混合标准溶液中所有49种PFAS化合物的重叠MRM和总离子流 (TIC) 色谱图。所有PFAS化合物在13分钟内洗脱。表4列出了每种PFAS化合物的保留时间和MRM通道 (定量离子)。

优化并调整色谱分离, 以在尽可能短的时间内获得各峰之间最好的分离。即使对于早期洗脱的PFBS, 这些 PFAS 也获得了良好的峰形。

最重要的是, 异构体 (例如PFOS和PFHxS) 得到了色谱分离。可以通过具有苯基 - 己基官能团的柱来实现这一点。在包含最后用乙腈冲洗以除去污染物步骤的情况下, 总 LC-MS/MS 运行时间为20分钟。

氟调酸能同时产生[M-H]⁻和[M-HF-H]⁻离子, 与相应不饱和和氟调酸产生的离子相同。即使在优化的色谱条件下, 这些化合物的保留时间也几乎相同。为了减少[M-HF-H]⁻离子的产生并将氟调酸错误识别降至最低, 使用了较低的脱溶剂管温度。

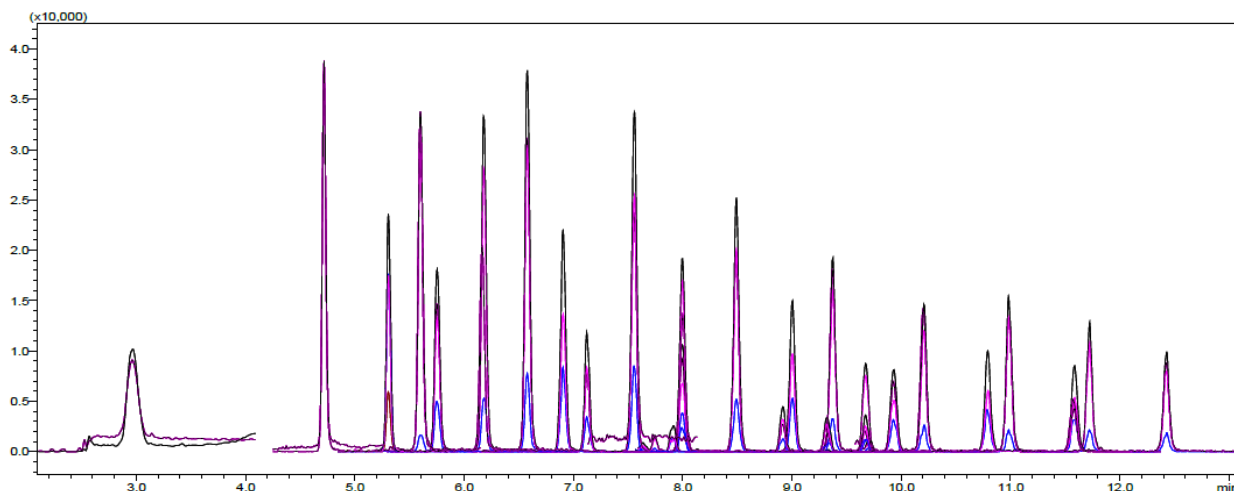


图 2. 混合标准溶液中所有 49 种 PFAS 的 MRM (粉红色和蓝色) 和 TIC (黑色) 色谱图, 每种 PFAS 浓度为 100 ng/L。

表4. MRM通道 (定量离子)、保留时间、方法检出限 (MDL)、校准范围、PFAS的准确度和精度结果。

序号	化合物	MRM 通道 (定量离子)	RT (min)	方法检出限 (ng/L)	校准范围 (ng/L)	20 ng/L 的 回收率 (%)	20 ng/L 的 RSD (%)
1	PFBA	212.90 > 169.00	3.092	4.1	5 – 200	112	6.6
2	MPFBA	217.00 > 172.10	3.095	5.0	5 – 200	86	10.2
3	PFPeA	263.00 > 219.00	4.753	0.9	5 – 200	101	2.9
4	MPFPeA	268.00 > 223.00	4.754	0.6	5 – 200	100	1.4
5	4-2 FTS	327.00 > 307.00	5.347	1.7	5 – 200	102	3.2
6	M4-2 FTS	329.00 > 309.00	5.347	1.2	5 – 200	92	3.0
7	PFHxA	312.90 > 269.00	5.652	1.3	5 – 200	101	3.9
8	MPFHxA	317.90 > 273.00	5.653	1.1	5 – 200	101	2.3
9	PFBS	298.90 > 80.10	5.824	1.5	5 – 200	101	10.4
10	MPFBS	301.90 > 80.10	5.825	1.1	5 – 200	98	4.1
11	FHUEA	357.00 > 293.00	6.210	2.6	5 – 200	108	5.6
12	FHEA	376.90 > 293.00	6.225	32.5	100 – 4000	99*	5.3*
13	PFHpA	362.90 > 319.00	6.642	1.4	5 – 200	103	4.2
14	MPFHpA	366.90 > 322.00	6.643	0.7	5 – 200	99	2.2
15	PFPeS	348.90 > 79.90	6.992	1.1	5 – 200	100	4.7
16	6-2 FTS	427.00 > 406.90	7.194	2.5	5 – 200	113	7.3
17	M6-2 FTS	429.00 > 408.90	7.195	1.8	5 – 200	101	3.8
18	PFOA	412.90 > 369.00	7.635	5.1	5 – 200	96	5.7
19	MPFOA	420.90 > 376.00	7.636	0.7	5 – 200	99	2.0
20	FHpPA	440.90 > 337.00	7.965	9.4	5 – 200	84	28
21	FOEA	476.90 > 393.00	8.066	48.3	100 – 4000	103*	5.5*
22	FOUEA	456.90 > 392.90	8.076	1.6	5 – 200	104	3.6
23	PFHxS	398.90 > 80.10	8.094	1.5	5 – 200	96	9.8
24	MPFHxS	401.90 > 80.10	8.102	1.7	5 – 200	100	3.4
25	PFNA	462.90 > 418.90	8.588	1.7	5 – 200	104	6.3
26	M9PFNA	471.90 > 426.90	8.589	1.6	5 – 200	103	4.2
27	8-2 FTS	526.90 > 506.90	9.011	3.2	5 – 200	90	25.2
28	M8-2 FTS	528.90 > 508.90	9.012	1.8	5 – 200	89	12.3
29	PFHpS	448.90 > 79.90	9.131	1.6	5 – 200	99	8.2
30	N-MeFOSAA	569.90 > 419.00	9.410	3.6	5 – 200	101	15.0
31	MN-MeFOSAA	572.90 > 419.00	9.420	5.4	5 – 200	102	9.6
32	PFDA	512.90 > 468.90	9.486	2.3	5 – 200	108	5.7
33	MPFDA	518.90 > 473.90	9.487	1.1	5 – 200	98	4.7
34	FDEA	576.90 > 493.00	9.762	35.5	100 – 4000	89*	7.0*
35	N-EtFOSAA	583.90 > 419.00	9.767	5.3	5 – 200	118	16.3
36	MN-EtFOSAA	588.90 > 419.00	9.768	4.2	5 – 200	130	13.0
37	PFOS	498.90 > 80.10	10.076	3.0	5 – 200	105	7.8
38	MPFOS	506.90 > 80.10	10.077	1.5	5 – 200	107	5.0
39	PFUnA	562.90 > 519.00	10.330	2.9	5 – 200	100	11.6
40	MPFUnA	569.90 > 525.00	10.331	1.5	5 – 200	103	4.6
41	PFNS	548.90 > 79.90	10.946	1.3	5 – 200	112	7.3
42	PFDoA	612.90 > 568.90	11.122	2.2	5 – 200	98	6.5
43	MPFDoA	614.90 > 569.90	11.123	0.8	5 – 200	100	4.1
44	FOSA	497.90 > 77.90	11.586	0.6	5 – 200	88	6.8
45	MFOSA	505.90 > 77.90	11.588	1.6	5 – 200	94	5.4
46	PFDS	598.90 > 79.90	11.760	2.1	5 – 200	108	5.4
47	PFTriA	662.90 > 618.90	11.877	1.1	5 – 200	99	4.6
48	PFTreA	712.90 > 668.90	12.586	1.1	5 – 200	92	3.5
49	MPFTreA	714.90 > 669.90	12.587	0.7	5 – 200	92	4.3

* FHEA、FOEA 和 FDEA (MDL 研究的加标浓度为 100 ng/L, 精度和准确度研究, 浓度为 400 ng/L)

■ PFAS稳定性研究 - 溶剂、LC小瓶材料和涡旋的影响

使用以下溶剂评估制备的PFAS标准品的保质期:分别盛装于玻璃和聚丙烯小瓶中的10%、30%、50%、70%和90%的甲醇。图3显示的是PFAS相对强度与保存时间(时间/小时)的关系曲线图。图表显示,在ASTM方法中,使用50%甲醇水溶液可以充分溶解PFAS化合物并使它们保持在溶液中。而对于较低浓度的甲醇(10%和30%甲醇),由于PFAS不溶于所用溶剂,所以显示PFAS显著损失。90%甲醇的回收率与70%甲醇相似。

此外,还研究了LC小瓶(琥珀色玻璃和聚丙烯)的材料,以确定PFAS在不同小瓶表面上的吸附性。无论LC小瓶所用材料如何,都观察到类似的回收率和总量。除了LC小瓶的材料,涡旋对PFAS回收率也有极大的影响(图4)。为了证明使用涡旋混合器的重要性,应使PFAS标准溶液静置24小时。制备最终使用的中等浓度校准检查(50 ng/L)溶液,并测定混合之前和之后小瓶中PFAS化合物的回收率。图4显示了涡旋前后PFAS化合物的色谱图。在涡旋之前,长链PFAS的回收率明显较低。涡旋能够确保溶液的均匀,并获得一致的结果。

如果小瓶的盖被刺穿,小瓶中的PFAS浓度会有所改变,因为有机溶剂(即甲醇:水溶液)和/或PFAS化合物可能会因穿孔而损失。如果要多次使用校准标准品,建议使用带有密封可更换盖的琥珀色玻璃瓶。进样后立即密封小瓶可以减少PFAS的损失。

■ 校准范围和方法检出限(MDL)

使用9点标准曲线对所有PFAS化合物进行校准,范围为5 ng/L - 200 ng/L。但FOHA、FOEA和FDEA(氟调酸)的校准范围为100-4000 ng/L。使用1/x加权评估曲线的线性,不强制通过原点。表4显示了校准范围,所有标准曲线的回归系数(R^2)均大于0.99。图5显示了一些选定的PFAS化合物的标准曲线和回归系数(R^2)。

通过加标水样(5mL)进行MDL研究。FHEA、FOEA和FDEA在100 ng/L浓度时加标;其余的PFAS化合物在20 ng/L浓度时加标。表4显示了测定的MDL、回收率(%)和RSD(%)。使用LCMS-8060,44种PFAS化合物(不包括氟调聚酸)的MDL在0.6 - 5.4 ng/L的范围内。同样地,这44种PFAS的回收率(%)和RSD(%)均在可接受的限度内(70-130%)。

■ 总结和结论

本白皮书总结并说明了岛津UFMS在环境样品中分析PFAS的性能和兼容性。通过参考ASTM D7979,使用简单的直接进样方法和快速LC-MS/MS分析(LCMS-8060)分离和定量49种PFAS化合物。无需SPE的直接进样可以实现最大通量的分析,并将样品制备的影响、损失和污染降至最低。LCMS-8060的高速和高灵敏度特性实现了0.6 - 5.4 ng/L的方法检出限,除FTA外的所有PFAS化合物的回收率为84 - 113%。这些结果均在质量控制要求和限制范围之内。岛津LCMS-8060拥有极高的扫描速度和短暂的驻留时间,可快速、可靠、灵敏定量环境水中的PFAS。

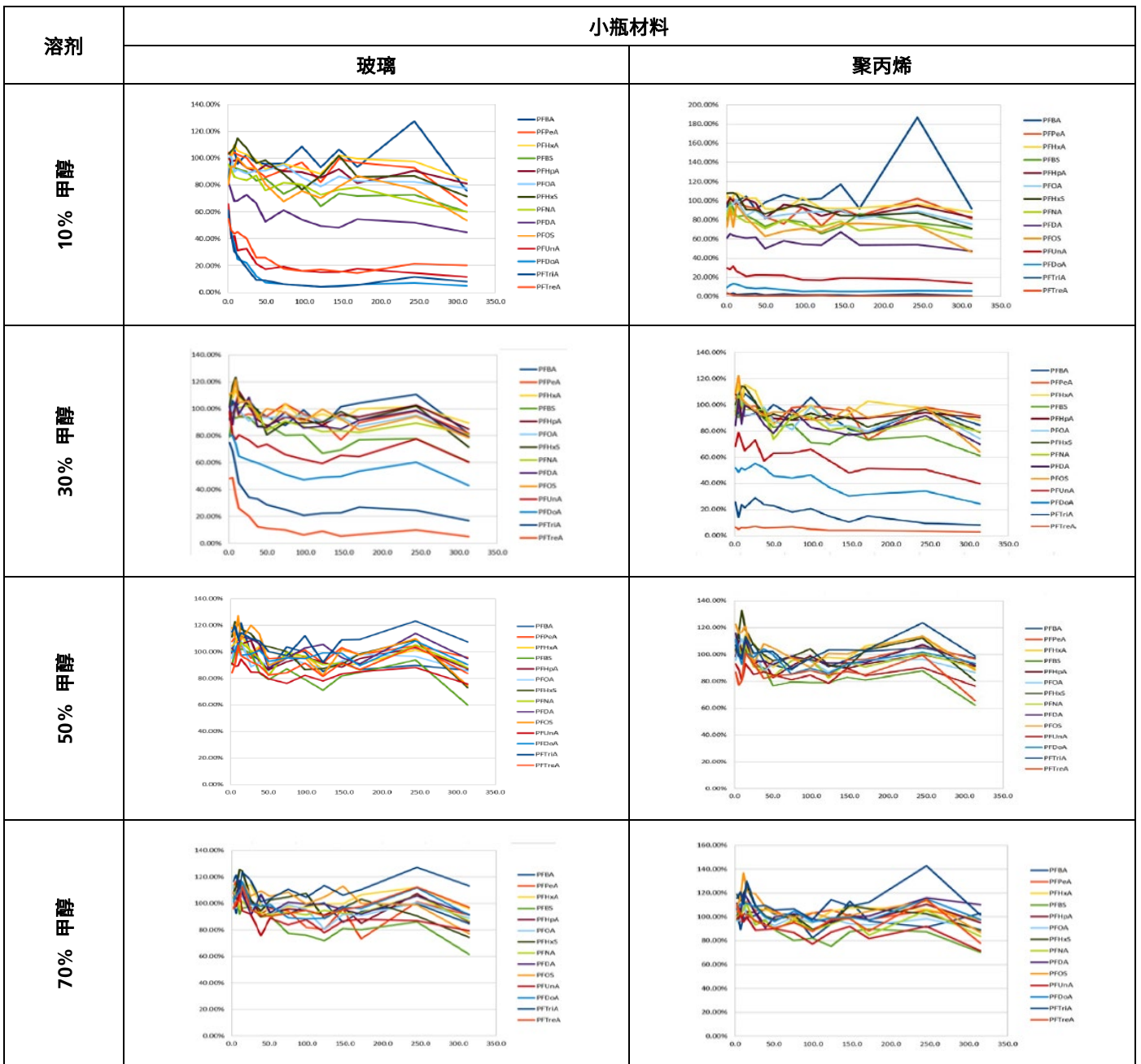


图 3. PFAS 回收率与玻璃和聚丙烯 LC 小瓶所具有的各种溶剂保质期（时间/小时）的关系曲线。

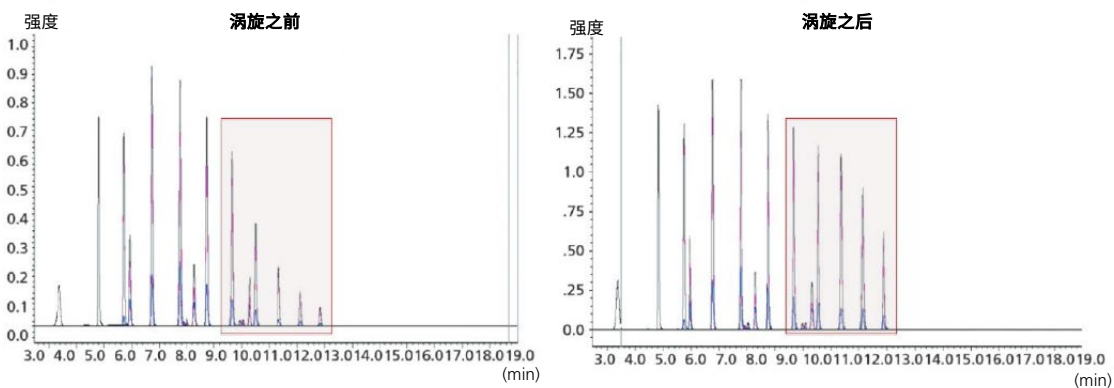


图 4. 混合标准品 PFAS 溶液瓶之前（左）和之后（右）的 PFAS 回收率。

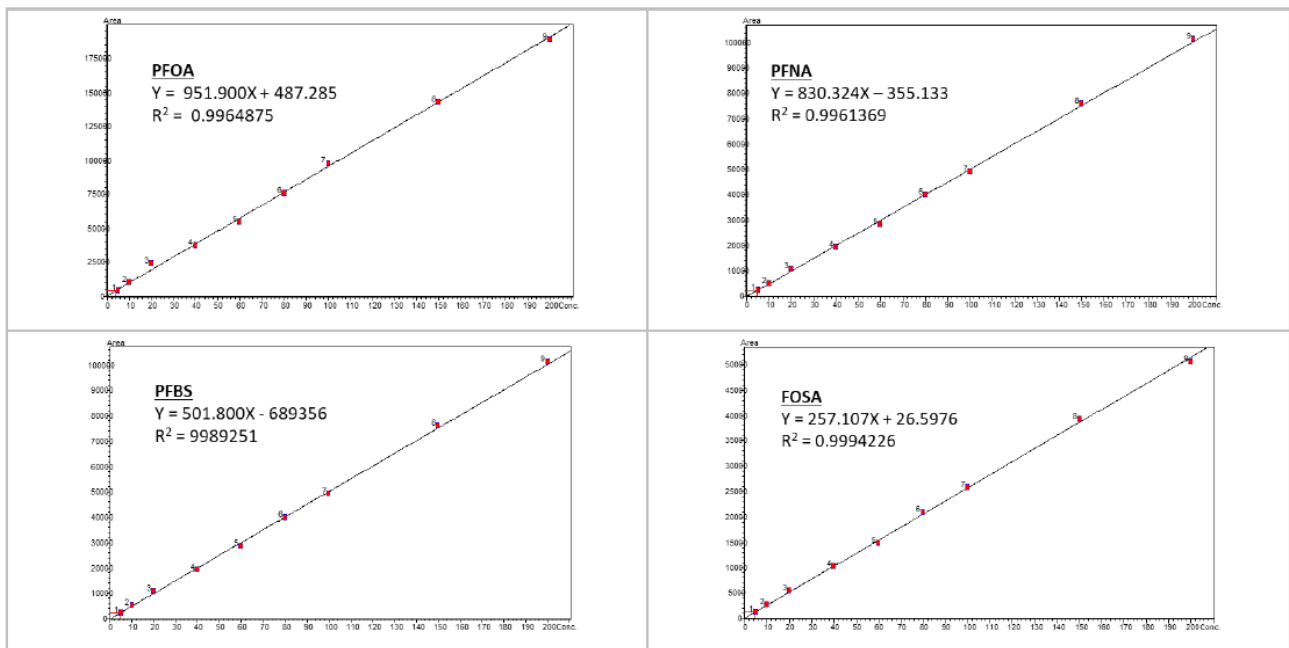


图 5. 使用 LCMS-8060 获得的 10 μ L 进样的代表性标准曲线 (PFOA, PFBS, PFNA 和 FOSA)。

参考文献

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) and Your Health," 31 October 2018. [Online]. Available: <https://www.atsdr.cdc.gov/pfas/>. [Accessed 11 December 2018].
- [2] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens and J. Seed, "Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings," *Toxicological Sciences*, vol. 99, no. 2, pp. 366-394, 1 October 2007.
- [3] Environmental Protection Agency, "Lifetime Health Advisories and Health Effects Support Documents for Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate," *Federal Register*, vol. 81, no. 101, pp. 33250-33251, 2016.
- [4] United States Environmental Protection Agency (US EPA), "PFOA, PFOS and Other PFASs: Basic Information about PFAS," 20 August 2018. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/pfas/basic-information-pfas#exposed>. [Accessed 5 December 2018].
- [5] Sara Sahlin, Swedish Environmental Protection Agency, "PFAS in the Baltic Sea Region: Inventory of Awareness, Actions and Strategies Related to Highly Fluorinated Substances PFAS, including PFOS," 2017.
- [6] W. H. O. (WHO), Keeping our water clean: the case of water contamination in the Veneto Region, Italy, Copenhagen, Denmark: World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe, 2016.
- [7] K. M. Rappazzo, E. Coffman and E. P. Hines, "Exposure to Perfluorinated Alkyl Substances and Health Outcomes in Children: A Systematic Review of the Epidemiologic Literature," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 14, no. 7, p. 691, 2017.
- [8] United States Environmental Protection Agency, "Supporting Documents for Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS," November 2016. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/supporting-documents-drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>. [Accessed 4 December 2018].
- [9] United States Environmental Protection Agency (US EPA), "U.S. State Resources about PFAS," [Online]. Available: <https://www.epa.gov/pfas/us-state-resources-about-pfas>. [Accessed 4 December 2018].
- [10] C. Alder, "Analysis of State-by-State Differences in PFAS Regulation," Northeastern University Social Science Environmental Health Research Institute, 2 October 2018. [Online]. Available: <https://pfasproject.com/2018/10/02/analysis-of-state-by-state-differences-in-pfas-regulation/>. [Accessed 11 December 2018].
- [11] California Water Boards, State Water Resources Control Board, "Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)," 13 July 2018. [Online]. Available: https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkin_gwater/PFOA_PFOS.html. [Accessed 13 December 2018].
- [12] X. C. Hu, D. Q. Andrews, A. B. Lindstrom, T. A. Bruton, L. A. Schaider, P. Grandjean, R. Lohmann, C. C. Carignan, A. Blum, S. A. Balan, C. P. Higgins and E. M. Sunderland, "Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas and Wastewater Treatment Plants," *Environmental Science & Technology Letters*, vol. 3, no. 10, pp. 344-350, 2016.

- [13] H. A. Kabore, S. Vo Duy, G. Munoz, M. Ladjji, M. Desrosiers, J. Liu, T. K. Sory and S. Sauve, "Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances," *Science of The Total Environment*, Vols. 616-617, pp. 1089-1100, 2018.
- [14] U.S. Environmental Protection Agency, "US EPA Method 537: Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography / Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)," Washington D.C., 2009.
- [15] United States Environmental Protection Agency, "US EPA - PFAS Research and Development," 14 August 2018. [Online]. Available: https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-08/documents/r4_combined_presentations_.pdf. [Accessed 5 December 2018].
- [16] ASTM International, "ASTM D7979-17: Standard Test Method for Determination of Perfluorinated Compounds in Water, Sludge, Influent, Effluent and Wastewater by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)," West Conshohocken, 2017.
- [17] ASTM International, "ASTM D7968-17a: Standard Test Method for Determination of Perfluorinated Compounds in Soil by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)," West Conshohocken, 2017.
- [18] United States Environmental Protection Agency (US EPA), "Assessing and Managing Chemicals under TSCA, Fact Sheet: 2010/2015 PFOA Stewardship Program," [Online]. Available: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/fact-sheet-20102015-pfoa-stewardship-program>. [Accessed 23 December 2018].
- [19] Secretariat of the Basel, Rotterdam and Stockholm Conventions (UNEP), "Two More Toxic Chemicals Recommended to be Eliminated as UN Scientific Committee Paves Way for Ban on Widely-Used PFOA [Press Release]," 18 September 2018. [Online]. Available: <http://www.brsmeas.org/Implementation/MediaResources/PressReleases/POPRC14PressReleases/tabid/7685/language/en-US/Default.aspx>. [Accessed 3 December 2018].
- [20] S. A. Meiburg, "Emerging Contaminants and Environmental Health," *North Carolina Medical Journal*, vol. 79, no. 5, pp. 315-316, 2018.
- [21] U.S. Environmental Protection Agency, "US EPA Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography / Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)," Washington D.C., 2018.



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:2019年5月