

在Xevo™ TQ Absolute上使用直接进样法提高了环境水样中全氟烷基和多氟烷基化合物的检测灵敏度

Kari L. Organtini, Stuart Adams

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

随着消费者保护法规不断针对各种类型的水进行完善和更新，全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)的检测要求变得越来越严格。这种通过直接进样分析PFAS的简单方法需要依靠高灵敏度的质谱仪来达到必要的性能标准。Xevo TQ Absolute串联四极杆质谱仪超高的负离子灵敏度使直接进样法分析PFAS成为现实，样品进样量减少至10 µL，且不会影响方法性能。这种方法在饮用水、地下水、地表水和进水废水等四种水样基质中表现出优异的性能。33种化合物（11种羧酸盐、10种磺酸盐、8种前体和4种新兴化合物）测得的方法检测限范围为0.8-2.0 ng/L。

优势

- 采用稀释-上样法迅速完成极少的样品前处理，增加实验室通量，同时减少样品污染的潜在来源
- 在Xevo TQ Absolute上使用直接进样法进行分析提高了环境水样中PFAS的定量灵敏度
- 减少样品进样量有助于延长色谱柱使用寿命和维护离子源洁净度，同时确保获得合适的色谱结果

简介

PFAS分析是当下水质检测方案的重要组成部分，并且正在转变为环境和食品来源监测的常规要求。随着法规不断完善和更新，对方法灵敏度的要求变得愈发重要。固相萃取(SPE)是一种可以在进样前富集样品从而提高方法灵敏度的工具。还可以使用直接进样法，但这种方式对质谱仪的灵敏度性能有较高要求。直接进样在PFAS分析中成为一种越来越受欢迎的选择，因为这种制备方法快速、简单，能为实验室带来更高的样品通量。此外，样品在制备过程中无需使用过多的溶剂和实验室耗材，大幅减少潜在样品污染并避免浪费溶剂。

Xevo TQ Absolute超高的负离子灵敏度扩大了直接进样分析环境样品中PFAS的可能性范围。过去，通过直接进样分析水样中的PFAS时，需要相当大的进样体积（30和50 μL ）才能达到所需的检测限^{1,2}，而使用Xevo TQ Absolute只需进样10 μL 即可实现类似的性能。进样量减少意味着载样量降低，从而获得更好的色谱性能、延长色谱柱使用寿命并减少离子源的维护干预次数。这些优点有助于进一步增强直接进样法分析PFAS的简易性。

方法信息

使用沃特世应用纪要720006329ZH¹中描述的稀释方案制备样品。参照EPA程序EPA 821-R-16-006，使用10个试剂水重复样执行方法检测限(MDL)研究³。在配备PFAS分析方法包的ACQUITY™ UPLC I-Class PLUS系统FTN与Xevo TQ Absolute联用系统上进行分析。流动相为(A) 2 mM醋酸铵水溶液和(B) 2 mM醋酸铵的甲醇溶液，所用梯度如下。

时间 (min)	流速 (mL/min)	%A	%B	曲线
0	0.35	95	5	初始
1	0.35	95	5	6
2	0.35	50	50	6
15	0.35	15	85	8
19	0.50	0	100	1
20	0.35	95	5	1
25	0.35	95	5	1

本实验使用的质谱仪设置参见沃特世应用纪要720006329ZH。

结果与讨论

表1中列出了方法检测限(MDL)计算值。值得注意的是，由于PFBA、PFPeA和6:2 FTS在所用溶剂中存在背景污染，导致这些特定PFAS的MDL值异常偏高。而直接进样10 μ L水的MDL范围为0.8–2.0 ng/L，表示稀释前的样品浓度。

化合物	方法检测限 (ng/L)	化合物	方法检测限 (ng/L)
PFBA	21.9	PFNS	1.3
PFPeA	7.7	PFDS	1.1
PFHxA	1.6	PFUnDS	1.7
PFHpA	0.8	PFDoDS	1.0
PFOA	1.2	PFTTrDS	1.5
PFNA	1.2	GenX	1.1
PFDA	1.5	ADONA	0.9
PFUnDA	2.0	9Cl-PF3ONS	1.0
PFDoDA	1.5	11Cl-PF3OUdS	1.5
PFTriDA	1.4	4:2 FTS	1.4
PFTreDA	1.2	6:2 FTS	7.5
PFBS	0.8	FBSA	1.1
PFPeS	0.9	FHxSA	1.1
PFHxS	0.8	FOSA	1.1
PFHpS	1.0	N-Me-FOSAA	1.2
PFOS	1.0	N-Et-FOSAA	1.6

表1.使用直接进样法对制备试剂水测得的方法检测限(MDL)

图1为选定化合物在0.5-250 ng/L范围内的溶剂校准曲线。使用waters_connect™定量软件中的MS Quan应用程序处理数据，能够轻松地绘制数据图表并审查数据。对于此分析，在LLOQ附近允许有50%的偏差，在曲线的其余部分允许有30%的偏差。以上数值被用作EPA PFAS监管方法中的典型数据质量容差示例。

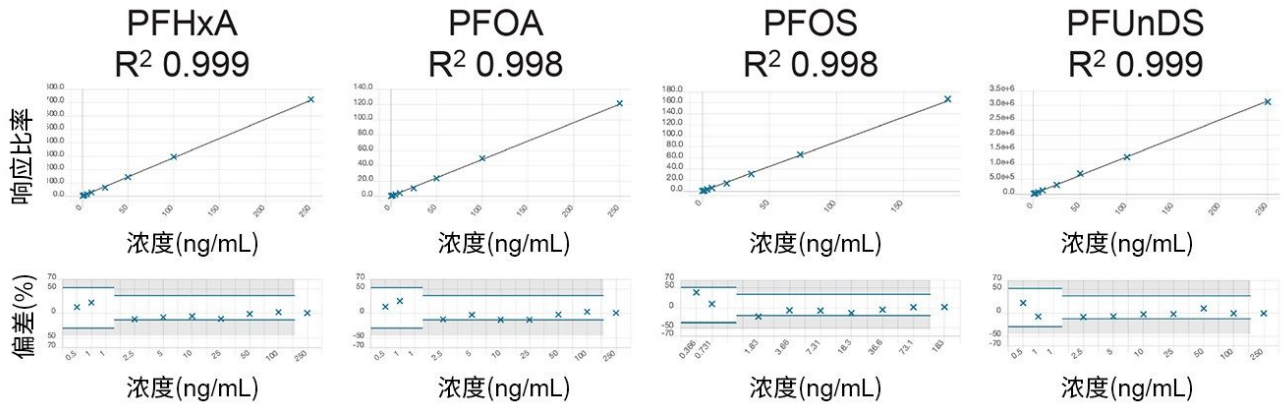


图1.四种PFAS化合物的校准数据，展示了校准曲线线性和校准偏差。

在Xevo TQ Absolute上使用该方法评估了各种复杂程度的水样，包括饮用水、地下水、地表水和废水。仪器的灵敏度如图2所示，图中显示了废水样品加标五种不同浓度PFOS获得的色谱图。在本例中，支链异构体和线性异构体在最低加标浓度下均可检出，即使接近检测限，也能准确定量样品中的所有异构体。此外，图3通过整个样品批次（约120个样品）中10 ng/L CCV样品的七次进样证明了方法性能的稳定性。在该方法中，所有化合物计算浓度的精密度均在10% RSD范围内，大多低于5%。最后，表2列出了在四种水样中检出的PFAS浓度。在Xevo TQ Absolute上进样10 μL时，虽然有两种化合物在废水中检出的浓度较高，但其余PFAS的检出浓度均低于5.0 ng/L，得到可靠定量。

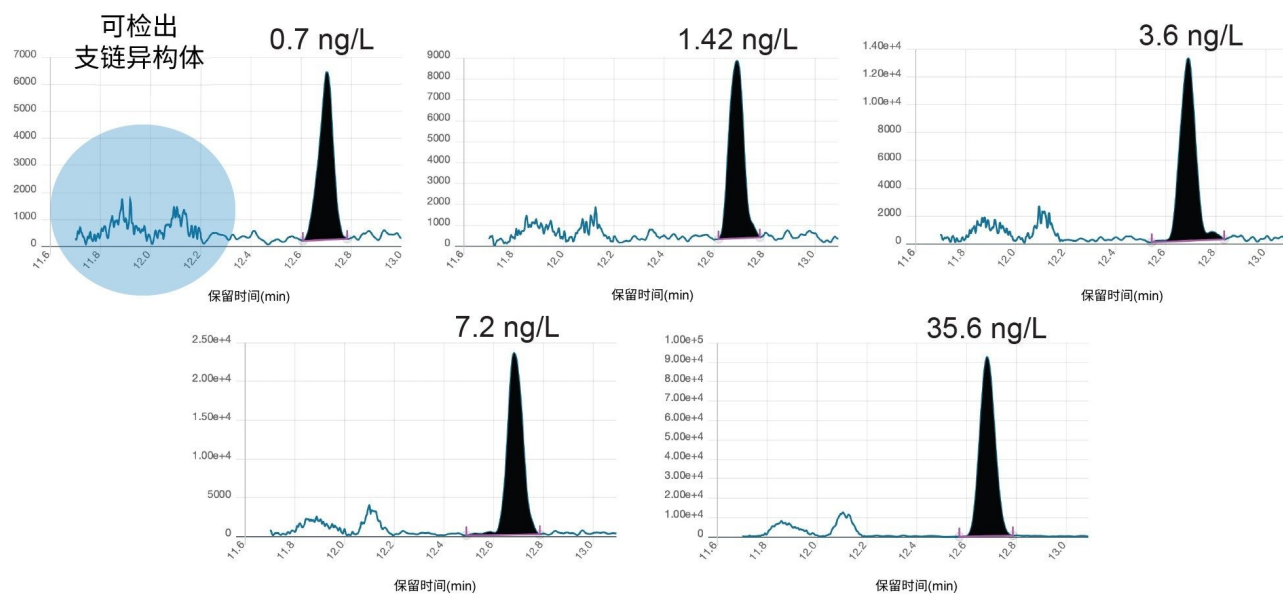


图2.废水进水中不同加标浓度下的PFOS

	浓度(ng/mL)			
	废水	饮用水	地下水	地表水
PFHxA	17.4	4.6	3.8	3.8
PFHpA	4.1	2.0	2.0	2.2
PFOA	16.2	4.4	2.8	4.3
PFNA	2.5	<LLOQ	-	-
PFDA	1.6	-	-	-
PFBS	2.6	1.9	1.5	<LLOQ
PFHxS	1.2	<LLOQ	-	<LLOQ
PFOS	1.8	-	-	1.0
FBSA	<LLOQ	<LLOQ	-	<LLOQ
FOSA	<LLOQ	-	-	-
NMeFOSAA	2.7	-	-	-

表2.被测水样在Xevo TQ Absolute上检出的PFAS浓度。<LLOQ表示阳性鉴定结果，但由于浓度低于校准范围，未予报告。

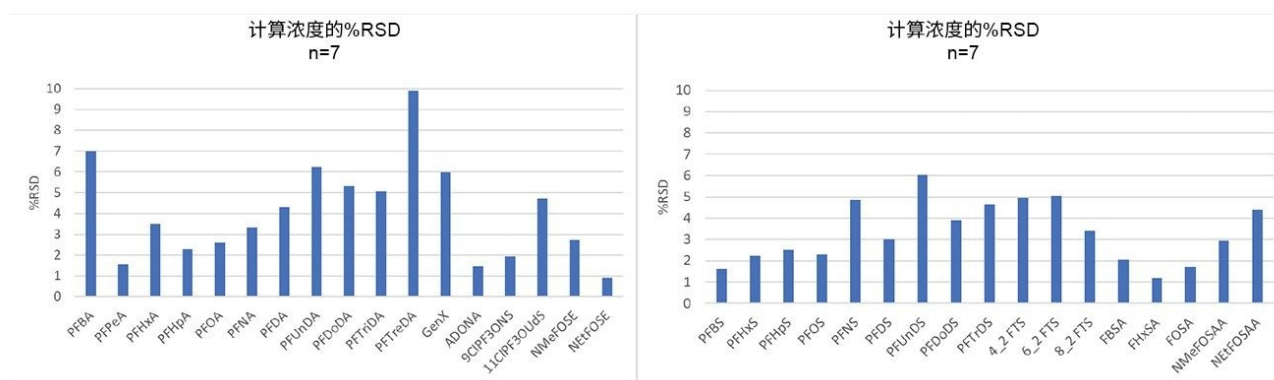


图3.在超过120次进样的样品批次中，n=7次进样10 ng/L CCV的计算浓度的精密度(%RSD)

结论

随着水源污染方面的消费者保护法规不断完善和更新，要求的PFAS方法检测限也越来越低。直接进样法分析PFAS作为一种快速又简单的选择越来越受欢迎。这种方法不仅需要依靠高灵敏度的质谱仪来达到必要的性能标准，还需要较大的进样体积才能达到所需的检测限。而Xevo TQ Absolute超高的负离子灵敏度使直接进样法分析PFAS成为现实，无需大体积进样，同时还能保持方法性能。本研究以饮用水、地下水、地表水和进水废水评价了在Xevo TQ Absolute上使用该方法的性能。33种化合物测得的方法检测限范围为0.8–2.0 ng/L。在这些水样中检出的PFAS浓度低至1.2 ng/L。超高灵敏度的Xevo TQ Absolute结合直接进样分析和更少的进样量，有助于实现快速、准确、高通量的PFAS样品分析，与常规的大体积进样方法相比，还具有延长色谱柱使用寿命和减少离子源维护次数的额外优势。

参考资料

1. Organtini K, Cleland G, Rosnack K. 参照ASTM 7979–17利用大体积直接进样法分析环境水样品中的全氟烷基化合物(PFAS). 沃特世应用纪要 [720006329ZH](#), 2018年6月.
2. Willmer H, Organtini K, Adams S. 通过UPLC-MS/MS直接进样法常规测定饮用水中的全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)以满足欧盟饮用水指令2020/2184的要求. 沃特世应用纪要 [720007413ZH](#), 2021年10月.
3. US Environmental Protection Agency. Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2. EPA 821-R-16-006. December 2016.

特色产品

[ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统 <https://www.waters.com/134613317>](https://www.waters.com/134613317)

[Xevo TQ Absolute </nextgen/cn/zh/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html>](https://www.waters.com/nextgen/cn/zh/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html)
[waters_connect <https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135040165>](https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135040165)

720007559ZH, 2022年3月

© 2023 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie设置](#)

[沪ICP备06003546号-2](#) [京公网安备 31011502007476号](#)