

饮用水中全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)的超痕量检测，以符合美国国家环境保护局(US EPA)新提出的临时健康建议水平

Kari L. Organtini, Henry Foddy, Nicola Dreolin, Stuart Adams, Kenneth J. Rosnack, Peter Hancock

Waters Corporation

摘要

全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)是数以千计的合成化学品，具有毒性，且持久存在于人类和动物体内以及环境中。它们对人类健康有负面影响，其生物蓄积性和生物放大作用还会对生态系统构成威胁。然而，由于它们的稳定性极高、物理和化学特性优异，因此被大量用于工业和消费品，例如不粘涂层或防水材料。

为了达到足够低的检测限以满足暴露法规、建议或容差的要求，必须实施精心设计和执行的工作流程，包括分析物富集步骤（例如固相萃取）、超高效液相色谱(UPLC™)和高灵敏度质谱仪。本应用纪要详细介绍了使用Oasis™ WAX对PFAS进行SPE萃取来富集水样，并在Waters™ ACQUITY™ Premier UPLC和Xevo™ TQ Absolute质谱仪上执行分析的方法。饮用水中PFOA、PFOS和PFBS分析的定量限(LOQ)均为0.001 ng/L，而GenX (HFPO-DA)为0.004 ng/L。这些浓度水平都低于US EPA更新的2022年临时健康建议水平(HAL)。

优势

- 超痕量分析符合新的US EPA健康建议水平(HAL)，可检测饮用水中低至0.001 ng/L的PFAS
 - 利用PFAS安装方法包减少和分离溶剂中以及样品分析物的LC组分中可能存在的PFAS污染，提高结果的可信度
 - 沃特世提供全面的分析工作流程解决方案，包括标准品、消耗品、硬件、软件、培训和能力验证
-

简介

全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)是一类合成化学品，在各种商业和消费品中都有应用。它们的特点是化学性质极其稳定且结构多样。从不粘涂层或防水涂层的工业制造到化妆品，再到消防泡沫，PFAS的使用范围非常广。这类化学品本身及其降解物都是会在人类和动物体内以及环境中积聚的持久性有毒污染物。PFAS可以在环境中留存数十年，因此有时被称为“永久化学品”。

人类接触PFAS的方式有很多，包括通过消费品、工业或室内灰尘接触，以及通过受污染的饮用水摄入。PFAS对人类健康的负面影响十分广泛，对此人们也在继续开展调查。此外，PFAS污染还会影响生态系统，而修复受污染的土壤和水体会产生一定成本。一些国家/地区对饮用水、地下水和地表水中各种PFAS的浓度规定了法规限值或建议限值。虽然本应用纪要重点是介绍水中的污染物检测，但值得一提的是，针对食品等其他基质中的PFAS，也有设定监管水平的计划。

为保护公众健康和环境，相关部门不断制定和更新PFAS检测要求的建议限值与监管限值，使得检测要求变得越来越具挑战性。例如，2022年6月15日，US EPA收紧了饮用水中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛酸磺酸(PFOS)的终生健康建议水平(HAL)²。PFOA的建议浓度为0.004 ng/L（万亿分之一，ppt），PFOS的建议浓度为0.02 ng/L，在撰写本文档时，这两者都被归为临时水平。这些浓度水平与EPA在2016年建议的总水平70 ng/L (ppt)相比要严格很多³。另外，2021年初，欧盟开始执行修订版饮用水指令(EU) 2020/2184，该指令中规定了一组20种PFAS的建议总限值为0.1 µg/L (100 ng/L)，测得的PFAS总水平限值为0.5 µg/L (500 ng/L)⁴。该指令要求单个PFAS的检出水平不得超过个位数ng/L范围。

本应用纪要侧重于达到更严格EPA HAL限值，详细介绍了一种使用Oasis WAX对PFAS进行SPE萃取来富集水样，在Waters ACQUITY Premier UPLC和Xevo TQ Absolute MS上执行分析，并用waters_connect™定量分析软件进行数据分析的PFAS分析工作流程方法。

实验

样品前处理

当要求极低的定量限时，例如PFOA和PFOS的EPA 2022临时HAL，样品处理、制备和分析的最佳实践对于减少样品污染至关重要，因为这些污染可能导致在报告样品中这些普遍存在的化合物时不准确。在样品前处理和分析过程中，我们非常小心，所有消耗品和试剂在使用前都筛查了是否存在PFAS污染。建议在运行此分析的各个实验室中采用相同的过程，以在处理样品之前评估PFAS污染水平并解决问题。所有样品均在典型的共享实验室环境中制

备，未进行重大实验室改造。

在样品分析过程中，对溶剂空白进样（1:1水:甲醇，含2 mM醋酸铵）和提取空白样品（经过所有样品前处理步骤的250 mL试剂水样品）的污染水平进行了评估和持续监测。

所有标准品均购自Wellington Laboratories。在进行样品提取之前，向样品中加入提取内标(EIS)。此EIS包含 $^{13}\text{C}_8$ -PFOA、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOS、 $^{13}\text{C}_3$ -PFBS和 $^{13}\text{C}_3$ -HFPODA。在样品提取后的复溶步骤中，向样品中加入进样内标(IIS)。IIS包含 $^{13}\text{C}_2$ -PFOA和 ^{13}C -PFOS。

向代表饮用水的水样中加入0.004和0.02 ng/L PFAS标准品，以测试临时PFOA和PFOS水平。PFBS和HFPO-DA (GenX)也在这些水平上进行了评估，以确定2022 HAL更新涵盖的所有化合物的定量限。由于之前已经证明PFBS和GenX HAL（分别为2000和10 ng/L）并非难以达到，因此本实验未测试这些特定浓度^{5,6}。使用图1中描述的Oasis WAX SPE方法提取样品。使用提供的方法，以500x的富集因子制备样品。

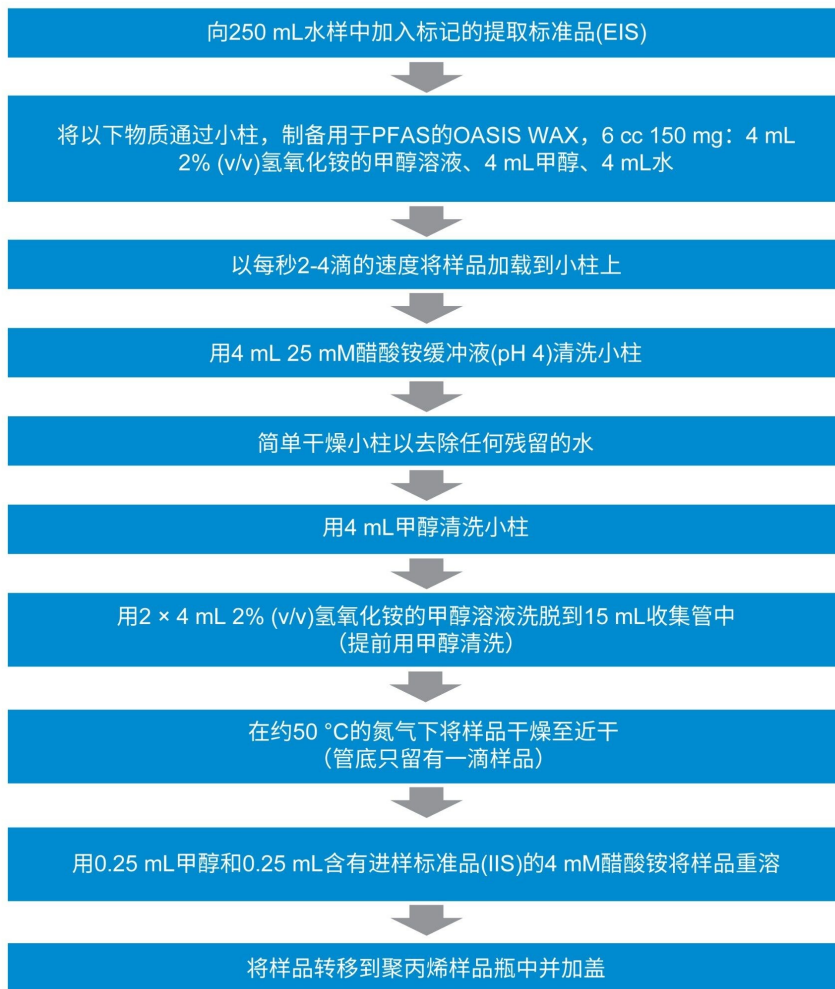


图1.使用Oasis WAX PFAS分析小柱提取饮用水样品的完整SPE方法

液相色谱条件

液相色谱系统：	配备FTN的ACQUITY Premier BSM
样品瓶：	700 μ L聚丙烯螺口带盖瓶
色谱柱：	ACQUITY Premier BEH C ₁₈ 2.1 x 100 mm, 1.7 μ m (P/N: 186009453)

柱温： 45 °C

样品温度： 10 °C

进样体积： 10 µL

流速： 0.3 mL/min

流动相A： 2 mM乙酸铵水溶液

流动相B： 2 mM醋酸铵甲醇溶液

梯度表

时间(min)	%A	%B	曲线
0	95	5	初始
1	75	25	6
6	50	50	6
13	15	85	6
14	5	95	6
17	5	95	6
18	95	5	6
22	95	5	6

质谱条件

MS系统： Xevo TQ Absolute

电离模式： ESI-

毛细管电压： 0.5 kV

离子源温度:	100 °C
脱溶剂气温度:	350 °C
脱溶剂气流速:	900 L/h
锥孔气流速:	150 L/h
MRM方法:	有关完整MRM方法的详细信息, 请参见附录

数据管理

色谱软件:	waters_connect定量分析软件
质谱软件:	waters_connect定量分析软件
信息学软件:	waters_connect定量分析软件

结果与讨论

我们在位于两个不同实验室的两台不同仪器上评估了Xevo TQ Absolute的仪器灵敏度。实验室1位于英国威姆斯洛, 实验室2位于美国马萨诸塞州米尔福德。表1列出了每个实验室的定量限(LOQ)以及LOQ下的信噪比(S:N)。LOQ被确定为S:N值 ≥ 10 时的校准水平, 并根据样品制备过程中视为500倍富集因子的样品浓度报告。如表1所示, 每种化合物的LOQ远低于EPA指南建议的最低报告水平, 也低于HAL水平(临时和终生)。这些结果表明TQ Absolute的灵敏度足以进行这一具有挑战性的分析。

在0.0005~0.08 ng/L(样品瓶中的当量浓度0.25~40 ng/L)的样品范围内采集校准样品, 所有曲线在此范围内呈线性, 相关系数 ≥ 0.992 , 残差在30%以内。图2描绘了该范围内所有四种PFAS的校准曲线。

在样品前处理过程中要小心操作, 以尽可能减少和控制污染。所有四种PFAS化合物均未出现在溶剂空白进样中, 表明LC-MS/MS系统本身以及样品瓶均未受到PFAS污染。在不同浓度的提取空白中检测到PFOA、PFOS和

PFBS，表明这些化合物是在样品前处理步骤中引入的。提取空白的PFOA污染约占0.004 ng/L样品加标的21%，而PFOS约占0.02 ng/L样品加标的4%。PFBS污染也与0.02 ng/L样品加标进行了比较，是该响应的8%。由于PFBS的HAL比该样品加标高几个数量级，因此可以认为这种提取空白污染可以忽略不计。溶剂空白、提取空白和提取样品中所有四种化合物的叠加色谱图如图3所示。此外，在没有最终裁决的情况下，EPA建议将表1中列出的最低报告水平作为临时指导水平。因此，根据EPA方法中的数据质量指南，例如EPA 537.1和533中的指南，污染水平明显低于1/3 MRL要求^{7,8}。

样品前处理方法的性能在0.004和0.02 ng/L样品加标中通过其计算浓度和回收率值进行评估，结果列于表2中。回收率百分比是对每个浓度进行三次重复提取的平均值。平均回收率和%RSD值证明了出色的方法准确度和重复性。两种浓度水平下每种化合物的回收率都在90%~111%之间，RSD在2%~13%的范围内。这为报告饮用水样品中这些具有超痕量水平的结果提供了高度的信心。

化合物	实验室1 LOQ ng/L	实验室1 LOQ的S:N	实验室2 LOQ ng/L	实验室2 LOQ的S:N	EPA HAL ng/L	临时最低报告 水平 ng/L
PFOA	0.001	10	0.001	10	0.004 (临时)	4
PFOS	0.001	12	0.001	27	0.02 (临时)	4
PFBS	0.0009	24	0.002	27	2,000	3
HFPO-DA (GenX)	0.004	21	0.004	10	10	5

表1.两个实验室使用两套不同的TQ Absolute系统测得的每种PFAS的定量限(LOQ)和信噪比(S:N)

0.004 ng/L加标浓度				
	预期浓度 (ng/L)	平均计算浓度 (ng/L)	% RSD	平均回收率 %
PFOA	0.0040	0.0042	5	105
PFOS	0.0029	0.0030	5	103
PFBS	0.0035	0.0032	2	90
GenX	0.0040	0.0037	13	91
0.02 ng/L加标浓度				
	预期浓度 (ng/L)	平均计算浓度 (ng/L)	% RSD	平均回收率 %
PFOA	0.020	0.022	9	111
PFOS	0.015	0.014	6	94
PFBS	0.018	0.017	3	96
GenX	0.020	0.021	10	107

表2.加标浓度为0.004和0.02 ng/L的水样中每种PFAS的平均计算浓度、%RSD和平均回收率百分比($n=3$)

结论

随着PFAS法规和指南继续趋向于要求更低的检测限，正如2022年EPA健康建议水平所见，继续推进PFAS工作流程以达到这样的水平至关重要。借助使用Xevo TQ Absolute的增强负离子模式灵敏度，以及使用Oasis WAX SPE小柱进行样品提取所获得的样品富集，本研究证明典型实验室可以达到EPA的HAL要求。这包括PFOA和PFOS的临时ppt水平，除分析准备共享实验室的正常范围之外，无需额外或特殊资源就达到了这些水平。分析中的挑战性因素经证明是样品前处理过程中的清洁度，可限制该步骤中的PFAS污染量。正如本研究所示，即使在任何实验室中采用最佳实践并且小心操作，可能也无法完全消除所有污染，但通过关注实验室实践和样品处理，可以将污染保持在最低限度，不会显著影响报告的结果。在指定了HAL的四种PFAS中，PFOA经证明是背景污染最严重的化合物，但仍处于典型的数据质量指南范围内。使用Oasis WAX小柱的SPE方法准确且重复性好，分析重复样时具有出色的回收率和%RSD。本研究介绍的完整工作流程表明，可以可靠地检测饮用水样品中ppq范围内具有挑战性的痕量PFAS。

参考资料

1. De Silva AO, Armitage JM, Bruton TA, Dassuncao C, Heiger-Bernays W, Hu XC, Kärrman A, Kelly B, Ng C, Anna Robuck, Sun M, Webster TF, Sunderland EM. PFAS Exposure Pathways for Humans and Wildlife: A Synthesis of Current Knowledge and Key Gaps in Understanding. *Env. Tox. & Chem.*; 2021 Mar; 40(3): 631–657.
2. United States Environmental Protection Agency, Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS, [epa.gov](https://www.epa.gov/sdwa/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos), [Internet] Accessed 14 December 2022: <https://www.epa.gov/sdwa/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>.
3. United States Environmental Protection Agency, FACT SHEET PFOA & PFOS Drinking Water Health Advisories, [epa.gov](https://www.epa.gov), [Internet] Accessed 14 December 2022: https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf.
4. European Union, EUR-Lex, Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast), [Internet] Accessed 14 December 2022: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>.
5. K Organtini, K Rosnack, D Stevens, E Ross. 使用固相萃取(SPE)和LC-MS/MS分析环境水样品中的传统和新型全氟烷基化合物(PFAS). 沃特世应用纪要 [720006471ZH](#), 2019.
6. K Organtini, S Adams. 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. 沃特世应用纪要 [720007559ZH](#), 2022.
7. Shoemaker, J and Tettenhorst, D. Method 537.1: Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, 2018.
8. Rosenblum, L and Wendelken, S. Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Ground Water and Drinking Water, Standards and Risk Management Division, 2019.

附录

化合物	母离子	碎片离子	定量离子	CV	CE	内标	内标的种类
PFOA	412.9	369	x	10	10	¹³ C ₈ -PFOA	
		169		10	15		
PFBS	298.9	80.1	x	15	30	¹³ C ₃ -PFBS	
		99.1		15	30		
PFOS	498.9	80.1	x	15	40	¹³ C ₈ -PFOS	
		99.1		15	40		
GenX (HFPO-DA)	285	169	x	5	7	¹³ C ₃ -GenX	
		119		5	35		
¹³ C ₈ -PFOA	420.9	375.9	x	5	15	¹³ C ₂ -PFOA	提取(EIS)
		172		5	10		
¹³ C ₃ -PFBS	301.9	80.1	x	10	30	¹³ C-PFOS	提取(EIS)
		99.1		10	25		
¹³ C ₈ -PFOS	506.9	80.1	x	15	40	¹³ C-PFOS	提取(EIS)
		99.1		15	40		
¹³ C ₃ -GenX	287	169	x	5	12	¹³ C ₂ -PFOA	提取(EIS)
		119		5	12		
¹³ C ₂ -PFOA	415	370	x	10	10	-	进样(IIS)
		169		10	15		
¹³ C-PFOS	503	80.1	x	5	40	-	进样(IIS)
		99.1		5	40		

特色产品

[ACQUITY Premier系统](/nextgen/cn/zh/products/chromatography/chromatography-systems/acquity-premier-system.html)

[Xevo TQ Absolute三重四极杆质谱仪](/nextgen/cn/zh/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html)

[waters_connect定量分析软件](/nextgen/cn/zh/products/informatics-and-software/waters_connect-for-quantitation.html)

720007855ZH, 2023年2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](#)