

依照欧盟和英国饮用水条例扩展水基质样品UPLC-MS/MS直接进样分析方法的PFAS覆盖范围和灵敏度

Jenny Davies, Stuart Adams, Simon Hird, Kari L. Organtini, Kenneth J. Rosnack

Waters Corporation

摘要

本应用纪要介绍了一种直接进样方法，旨在满足英国饮用水监察署(DWI)列出的47种全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)以及2020年欧盟饮用水指令(DWD)规定的20种PFAS的分析要求，共计48种分析物。本研究将ACQUITY™ Premier UPLC系统与使用UniSpray™离子源的XEVO™ TQ Absolute串联四极杆质谱仪联用。在进样体积为50 µL时，所有48种分析物的方法检测限(MDL)均达到亚ng/L水平。在三天内分析饮用水、地表水和河流水的验证批次，证明了方法稳定性。

优势

在配备UniSpray离子源的XEVO TQ Absolute上执行直接进样具有以下优势：

- 一种直接进样方法，适用于检测和定量分析多种PFAS，并且同时符合欧盟DWD和英国DWI的法规要求
- 样品用量更少，制备时间更短，分析生产率更高
- 灵敏度更高，检测限达到亚ng/L水平，优于典型的饮用水PFAS法规要求

简介

PFAS的身影遍布全球环境，俗称“永远的化学品”。这类物质来源于各种消费品和生产工艺，常见用途包括各种不同产品的防水涂层和消防泡沫。它们的应用非常广泛，但存在毒性和潜在的生物蓄积性，因此在应用上遭到限制。

欧盟针对人类食用的饮用水的水质问题制定的指令(EU) 2020/2184中规定了一组20种PFAS¹。该指令对20种指定PFAS的总和浓度设定了0.1 µg/L的质量参数值（限值），该值与各PFAS分析物的定量限（要求为5 ng/L或更低）有关。对于最终用作饮用水供应的原水源，英格兰和威尔士的饮用水监察署(DWI)在一封信函中指出，要求自来水公司监测47种PFAS²。但这封信函中尚未确定PFAS的最高限值。该文件提到，DWI于2021年1月发布了关于饮用水中PFOS和PFOA的指导意见，其中指出，自来水公司应采用分级的风险评估方法，并将每种分析物的检测水平设定为0.01 µg/L，确保在显著低于任何触发浓度的情况下也能够充分定量³。假设原水源中的容许浓度与饮用水的浓度相近或更高。

对于在PFAS的常规分析中认为没必要或不需要进行分析物富集的实验室而言，直接进样方法越来越受欢迎。他们的样品前处理方法非常简单，不仅能降低污染和出错几率，还能缩短分析时间并满足分析所需的大量样品的要求，从而提高实验室的样品通量并降低分析成本。为了在不进行样品富集的情况下实现上述低浓度检测，我们将ACQUITY Premier UPLC系统与配备UniSpray离子源的Xevo TQ Absolute联用。UniSpray离子源可提供额外的灵敏度优势，有关实现这一目标的更多详细信息可以参阅之前发表的文献⁴。UniSpray是一种大气压电离技术，可使色谱柱洗脱液在流出接地毛细管时雾化，然后被引至保持高电压的撞击针上。与电喷雾电离(ESI)相比，该过程产生的液滴更小，形成的气相离子更多，电离效率更高。通常情况下，这种电离机制对PFAS都特别有益，响应和信号都得到改善，尽管改善程度因化合物而异。为遵守欧盟及英格兰和威尔士现行的饮用水法规限值，并确保该方法能够应对未来这些限值可能降低的要求，本研究设定了目标：无论是何种类型的水，列出的所有PFAS都要达到1 ng/L的方法检测限。

实验

背景污染

PFAS广泛存在于许多产品中，导致背景污染成为PFAS分析的一大挑战。从样品采集和前处理再到分析的每个阶段都必须小心谨慎，这一点非常重要。安装沃特世PFAS方法包可减少来自色谱系统和溶剂的背景干扰。该方法包由不含PFAS的组件组成，例如用PEEK管路取代了传统PTFE涂层的溶剂管路。方法包中还包含一支隔离柱，安装该

色谱柱有助于延迟任何残留背景干扰物质，避免它们与分析峰发生共流出。方法包和色谱柱的安装均直接快捷⁵。有关监测PFAS避免污染的最佳实践的详细信息，请参阅沃特世™白皮书⁶。

本研究从英国各地的水源采集了不同类型的饮用水（软水和硬水）样品以及两个用作饮用水供应的原水样品，储存于5 °C下以待分析。按照图1所示的工作流程制备分析样品。使用试剂水制备分段标准曲线样品并通过内标响应进行结果定量。最终萃取物中的内标浓度范围为5~50 ng/L，具体取决于分析物。所有标准品均购自Wellington Laboratories。本应用中所用的48种PFAS和25种内标的信息可参见附录A。

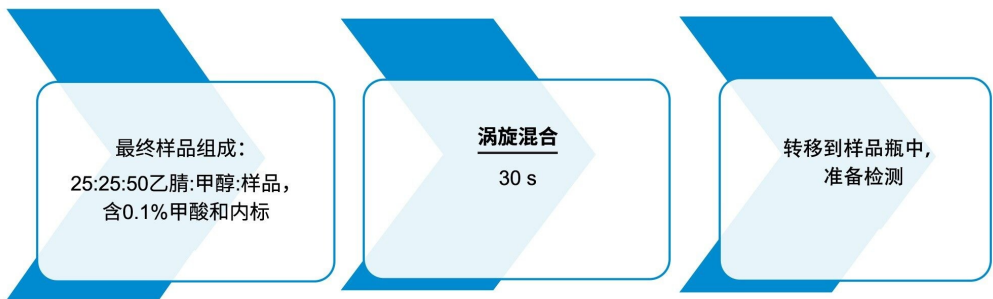


图1. 饮用水和环境水样品的前处理工作流程

液相色谱条件

液相色谱系统：	ACQUITY Premier UPLC，配备BSM和FTN样品管理器，安装沃特世PFAS方法包和Atlantis™ Premier BEH™ C18 AX 5 μm, 2.1 x 50 mm隔离柱 (P/N: 186009407)
样品瓶：	聚丙烯材质12 × 32 mm螺纹口样品瓶，700 μL (P/N: 186005219)，带预开口PTFE/硅胶隔垫 (P/N: 186000305)
色谱柱：	ACQUITY Premier CSH™ C ₁₈ , 1.7 μm, 2.1 mm x 100 mm (P/N: 186009461)

柱温：	40 °C
样品温度：	15 °C
进样体积：	50 µL
流速：	0.350 mL
流动相A：	2 mM乙酸铵水溶液:甲醇95:5 (v:v)
流动相B：	含2 mM乙酸铵的甲醇
清除溶剂和密封清洗液：	甲醇:水(50:50)
清洗溶剂：	甲醇:水(90:10)

质谱条件

质谱系统：	Xevo TQ Absolute
电离模式：	UniSpray，负离子模式
采集范围：	MRM
撞击器电压：	0.9 kV
脱溶剂气温度：	400 °C
脱溶剂气流速：	900 L/h
锥孔气流速：	150 L/h

离子源温度：110 °C

MRM通道

各化合物的MRM参数见附录A。

数据管理

信息学软件：waters_connect™定量软件平台

结果与讨论

方法优化

在同时分析具有多种官能团（包括碳链长度）的PFAS时，需要仔细平衡参数以便所有分析物均获得理想性能。样品组成和脱溶剂气温度是对性能产生显著影响的两个因素。后续章节将讨论与优化方法相关的各个方面。

优化分析样品前处理流程

长链PFAS在水中的溶解度降低会导致分析物沉淀或粘附到容器壁上。为了评估分析物的回收率，我们使用两种不同的方法制备了样品，两种方法均将天然分析物加标至水样中并混匀。方法1将一份水样转移至离心管中制备样品。方法2不转移水样，而是使用储存水样时所用的同一容器进行制备。使用软饮用水六次重复进样分析的浓度计算两种方法制备的样品的平均回收率，结果见图2。使用方法1制备样品时，长链分析物的回收率较差。而相比之下，使用未曾转移过样品的方法2时，样品中的分析物回收率没有表现出相同的问题。结果表明，向样品收集容器中加入有机溶剂有助于分析物溶解，还能冲洗容器壁上的所有分析物，从而提高回收率。采用该方法制备样品时，所有48种分析物的回收率都达到83~124%。

样品组成对峰形的影响

样品组成和前处理过程可以显著改善响应和色谱分离结果。长链PFAS（具有10个及以上碳原子的羧酸和磺酸）在水中的溶解度降低，这一点在PFHxDA（C16）和PFODA（C18）中尤为明显。通过增加最终有机溶剂的含量稀释

这些化合物后，结果明显改善。但是，将有机溶剂的含量提高到50%以上时，短链PFAS的峰形变差，需要进一步稀释样品，导致样品难以达到要求的低检测浓度。

选择样品组成中有机溶剂比例为50%的折中方案（乙腈:甲醇:水25:25:50 (v/v/v)）作为理想的有机溶剂混合溶液，使所有分析物达到理想的溶解度和性能。向样品中添加0.1%浓度的甲酸后，先洗脱分析物的峰形有所改善。

提供足够的时间来涡旋混合样品是样品前处理中的另一个关键细节，对于获得可重现的结果至关重要，尤其是长链PFAS。PFAS的溶解度数据表明，PFAS碳链越长，在水中的溶解度越低⁶。因此，这些长链分析物有可能会沉淀并粘附在容器壁上。确保分析物在样品前处理过程中通过涡旋混合溶解，可以显著提高分析物的重现性。

比较使用电喷雾电离和UniSpray时PFAS的响应

通过使用电喷雾和UniSpray电离技术分析10 ng/L试剂水样品的20次重复进样，直接比较两种电离技术。使用UniSpray时，所有48种分析物的响应都得到改善，信号平均增加2~7倍。这些性能提升对于通常存在灵敏度问题的化合物特别重要，比如GenX和PFHxDA。图3展示了使用两种电离方法分析这些分析物得到的色谱图。从图中可以看出，使用UniSpray离子源时，GenX和PFHxDA的响应提高了7倍，信噪比(S/N)提高了4倍。更多信息和背景参见沃特世应用纪要[720007413ZH](#)⁷。

提高不稳定化合物的分析灵敏度

使用“系统控制”中的waters_connect MRM优化工具优化化合物的MRM参数。该功能可通过直接注样自动确定每种化合物的碎片离子、锥孔电压和碰撞能量。该过程既快速又简单，可显著缩短方法开发时间。

优化脱溶剂气温度可以显著提高响应。通常情况下，对不稳定的PFAS需要采用较低的脱溶剂气温度；从GenX和HFPO-TA可以看出这一点，这两种化合物都容易发生源内碎裂。图4所示为四种分析物在不同脱溶剂气温度下得到的叠加色谱图。GenX和HFPO-TA的理想脱溶剂气温度为350 °C，而其他更稳定的分析物则需要选择更高的温度。为使所有48种PFAS都能在合适的温度下分析，我们选择了400 °C的折衷方案，以获得尽可能高的总体方法灵敏度。

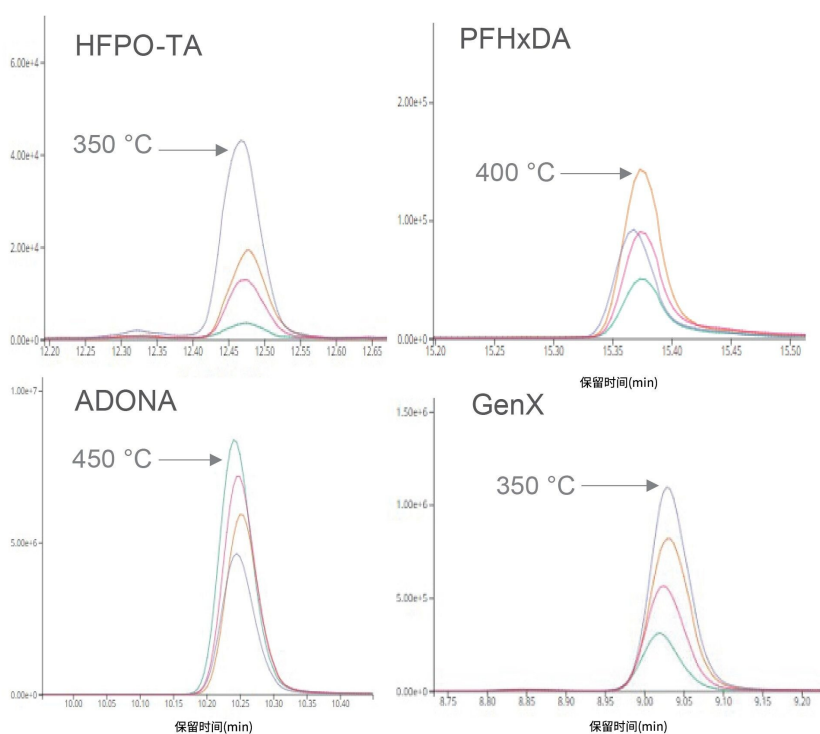


图4.HFPO-TA、PFHxDA、ADONA和GenX的脱溶剂气温度分别为350 °C（紫色）、400 °C（橙色）、450 °C（粉色）和500 °C（蓝绿色）

仪器和方法性能

在整个研究中使用了内标试剂水分段标准曲线样品。标准曲线范围通常为0.5 ng/L~50 ng/L，详细信息见表1。所有分析物的 R^2 值均大于0.99，残差<20%。标准曲线示例见图5，每20个样品穿插一个分段标准曲线样品。

精密度

为从保留时间的稳定性和响应的重复性角度确定该方法的精密度，我们向四种类型的水样中每一种都加标了10 ng/L的浓度并混匀，制得六份重复的子样品，每天分析，持续三天。在为期3天的分析中，所有分析物的保留时间均表现稳定($SD \leq 0.03$ min)。根据所有测量结果得到的平均浓度的重复性表明，在所有类型的水中，除两种分析物外，所有其他分析物的%RSD均小于15%，而PFOS和PFOA的%RSD均小于7%。河流水中PFBA的重复性较差(18%RSD)，这是因为在三天的研究过程中使用了不同瓶装的甲醇，以至于在样品前处理过程使用的甲醇中该分析物的含量增加，导致结果出现差异。PFODA在饮用水与河流水中都表现为异常值，重复性>20%RSD。这可能是因

为它在水中的溶解度有限，导致子样品之间存在差异。三天内所有分析物的重复性值(%RSD)如图6所示。

灵敏度

用试剂水制备2 ng/L加标样品，重复进样20次，开展方法检测限研究，评估方法的灵敏度。使用EPA 821-R-16-006⁸中的公式计算MDL，详细信息如下；

$$MDL = SD \times t_{n-1}$$

SD = 重复测定的标准偏差， t_{n-1} = n-1个样品的t检验值

将最低浓度设定为加标浓度的十分之一(0.2 ng/L)应用于数据集，所有48种化合物的MDL均达到亚ng/L水平⁸。这一结果优于原定目标，表明该方法适用于检查样品是否符合2020 EU DWD中规定的现行法规要求。完整的MDL值列表可参见表1。为验证该方法在实际水样的分析中能否达到上述水平，我们以0.2 ng/L的浓度加标各种类型的水并进行了分析。FOSA、PFNA、PFUnDA和PFTrDS的色谱图如图7所示，证实可以获得良好的色谱分析结果，并且响应明显高于空白水平，说明该方法能够在这些浓度下完成定量分析。

图8展示了该方法分离和定量低浓度支链PFAS和直链PFAS的能力，其中包含0.73 ng/L直链PFOS和0.20 ng/L支链PFOS的试剂水样品的色谱图证明，该方法可以定量亚ng/L浓度的直链和支链化合物，并且可以清晰分离它们。

结论

新法规的发布使业界迫切需要更灵敏且分析范围更广的分析方法，以便应对扩展后的目标PFAS列表。本文所述研究表明，使用Xevo TQ Absolute搭配UniSpray离子源可以获得更高的灵敏度，以检查样品是否符合现行法规（使用直接进样法，无需任何富集步骤）。以英国各地的各种饮用水和原水为样品进行的方法性能研究表明，这是一种稳定耐用的分析方法，可提供可重现的结果，所有分析物的保留性能一致，满足甚至优于法规要求。

优化后的方法得出的结论是：

- 所有48种分析物均达到亚ng/L MDL水平，表明该方法适用于检查样品是否符合现行法规（包括欧盟饮用水指令2020/2184）。
- 与ESI相比，UniSpray离子源的峰面积响应和信噪比有所改善，证明该方法可以提高灵敏度。
- 使用PFAS方法包和特殊的隔离柱降低了总体系统背景，从而能够检测痕量PFAS。

参考资料

1. 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) [Online] <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj> <<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>> .
 2. Drinking Water Inspectorate (DWI) Information Letter, Requirements for Poly and Perfluorinated Alkyl Substances (PFAS) Monitoring by Water Companies in England and Wales 05/2021 [Online] <https://dwi-content.s3.eu-west-2.amazonaws.com/wp-content/uploads/2021/10/04203217/Information-Letter-PFAS-Monitoring.pdf> <<https://dwi-content.s3.eu-west-2.amazonaws.com/wp-content/uploads/2021/10/04203217/Information-Letter-PFAS-Monitoring.pdf>> .
 3. Drinking Water Inspectorate (DWI), Guidance on the Water Supply (Water Quality) Regulations 20161 Specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) Concentrations in Drinking Water, January 2021 [Online] <https://cdn.dwi.gov.uk/wp-content/uploads/2021/01/12110137/PFOS-PFOA-guidance-2021.pdf> <<https://cdn.dwi.gov.uk/wp-content/uploads/2021/01/12110137/PFOS-PFOA-guidance-2021.pdf>> .
 4. S. Bajic. Waters UniSpray Ionization Source. Waters White Paper 720006009 <https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/unispray_ionization_source_white_paper.pdf> , 2017.
 5. PFAS Analysis Kit for ACQUITY UPLC Systems. Waters User Guide 715006386 <<https://www.waters.com/waters/support.htm?lid=135047135>> v01.2020年3月.
 6. ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2022. PFAS Technical and Regulatory Guidance Document and Fact Sheets PFAS-1, Table 4-1. Washington, D.C.: Interstate Technology and Regulatory
-

Council, PFAS Team. <https://pfas-1.itrcweb.org/> <<https://pfas-1.itrcweb.org/>> Accessed 21 Sept 2023.

7. Nicola Dreolin, Henry Foddy, Kari Organtini, Stuart Adams, Ken Rosnack, Peter Hancock. Best Practices for Monitoring PFAS Contamination in a Routine Shared-Space Commercial Laboratory, Waters White Paper [720007905](#) <<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720007905en.pdf>> .April 2023.
8. Hannah Willmer, Kari L. Organtini, Stuart Adams.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.
9. US Environmental Protection Agency. Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2. EPA 821-R-16-006. December 2016 [online] [Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2; December 2016 \(epa.gov\)](#) <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-12/documents/mdl-procedure_rev2_12-13-2016.pdf> .
10. 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1月.

特色产品

ACQUITY Premier系统 <<https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135077739>>

Xevo TQ Absolute三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/nextgen/global/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html>>

waters_connect定量软件平台 <https://www.waters.com/nextgen/global/products/informatics-and-software/waters_connect-for-quantitation.html>

720008137ZH, 2023年12月



© 2025 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私策略](#) [商标](#) [招聘](#) [法律和隐私声明](#) [危险化学品生产经营许可证](#) [Cookie Cookie 设置](#)

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