

参照ASTM 7968使用简化的样品前处理方法分析土壤中全氟烷基化合物(PFAS)的大体积进样技术

Kari L. Organtini, Kenneth J. Rosnack

Waters Corporation

摘要

本应用纪要介绍了将ASTM（美国材料与试验协会）7968方法应用于Waters Xevo TQ-XS三重四极杆质谱仪，对土壤中的PFAS进行灵敏可靠的分析。该方法利用有限的样品前处理技术来提升土壤样品处理的通量，并利用大体积进样，将样品进样到高灵敏度LC-MS/MS系统中进行，确保了分析所需的灵敏度。

优势

- 一套按照ASTM 7968方法检测和定量土壤中传统PFAS和新型PFAS的完整解决方案
- 该解决方案只需极少的样品前处理，就能够提高样品通量，并同时满足PFAS灵敏度分析中低至ng/kg (ppt)级浓度范围的常规要求
- 节省时间和资源

简介

全氟烷基化合物(PFAS)作为普遍存在的环境污染物，在全球范围内受到广泛关注。它们常见于水和土壤中，是许

多样品类型中的关注污染物。PFAS通过多种来源进入环境，包括工业废物排放、使用和处置含有PFAS和PFAS前体的消费品，以及使用消防泡沫。PFAS的化学特性使其具有极强的抗降解性和极强的生物累积性。人类健康风险与PFAS暴露有关，全球相关机构都在密切监测它们的影响。

人类接触PFAS的途径有很多，包括摄入受污染的饮用水，以及食用在受污染的土壤和水存在下生长的食物。因此，了解和监测这些污染源的暴露水平已成为人们关注的重点。修复和来源归属工作也依赖于测定水和土壤中环境PFAS含量的稳定解决方案。

之前的应用纪要中已经提出了分析各类水样中PFAS的解决方案^{1,2,3}。本应用纪要介绍了将ASTM（美国材料与试验协会）7968方法应用于Waters Xevo TQ-XS三重四极杆质谱仪，对土壤中的PFAS进行灵敏可靠的分析。该方法利用有限的样品前处理技术来提升土壤样品处理的通量，并利用大体积进样，将样品进样到高灵敏度LC-MS/MS系统中进行，确保了分析所需的灵敏度。

实验

鉴于PFAS在制成品中的广泛使用，在分析PFAS样品时必须特别小心。由于所需检测限要求达到ng/kg (ppt)级范围，因此必须解决样品采集、前处理和分析中的挑战。应注意避免使用任何含有Teflon或PTFE的材料，以及任何设计为防水的服装或物品。从样品采集到分析，都应使用高密度聚丙烯(HDPE)容器和样品瓶。接触样品之前不得使用个人护理产品（即乳液、化妆品等）。在实际操作中，建议在使用前检查所有实验室用品是否受PFAS污染。

由于LC的关键部件在生产过程中使用或存在PFAS物质，所以色谱系统不可避免地会受到污染。虽然无法完全去除系统PFAS污染，但可以采取措施减少污染和延迟色谱污染。执行PFAS分析之前，必须在UPLC系统上安装Waters PFAS分析方法包（P/N: 176004548）。该方法包由不含PFAS的组件（例如，采用PEEK管替代传统的Teflon涂层溶剂管路）和Isolator色谱柱组成，其中Isolator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。PFAS分析方法包的安装简便快捷⁴。

土壤样品由美国国家环境保护局(EPA)第5分局提供。样品包括沙子、淤泥、瘦粘土和富粘土。所有样品在被实验室接收之前，均被EPA使用不同浓度的24种PFAS化合物加标处理。样品在未知预加标浓度的情况下进行了提取和盲法分析。

每个样品取2 g，按照ASTM 7968方法进行前处理⁵。向每个样品中加入10 mL 1:1水:甲醇。使用20 μ L氢氧化铵将样品pH调节至9~10。使用摇床振摇样品1小时，然后在1900 rpm下离心10分钟。使用带有25 mm双层玻璃纤维和GHP膜式过滤器的一次性聚丙烯注射器（P/N: WAT200802）过滤全部上清液。过滤后，向每个样品中加入50

μL乙酸。将每个样品的等分试样转移至聚丙烯自动进样器样品瓶中，并用聚乙烯盖（P/N: 186005230）密封。

萃取完成后，选择另外七种已知浓度的新型PFAS（GenX、ADONA、9Cl-PF3ONS、11Cl-PF3OUdS、PFMBA、PFEEESA和NFDHA）加标到样品中，评估将这些新型PFAS纳入方法后的效果。

方法条件

液相色谱系统:	ACQUITY UPLC I-Class PLUS, 配备PFAS方法包 (P/N: 176004548)
色谱柱:	ACQUITY UPLC CSH苯己基柱2.1 × 100 mm, 1.7 μm (P/N: 186005407)
柱温:	35 °C
样品温度:	10 °C
进样体积:	30 μL
流动相A:	95:5水:甲醇 + 2 mM乙酸铵
流动相B:	甲醇 + 2 mM乙酸铵

梯度

时间 (min)	流速 (mL/min)	%A	%B
0	0.3	100	0
1	0.3	80	20
6	0.3	55	45
13	0.3	20	80
14	0.4	5	95
17	0.4	5	95
18	0.3	100	0
22	0.3	100	0

质谱条件

质谱系统:	Xevo TQ-XS
电离模式:	ESI-
毛细管电压:	0.5 kV
脱溶剂气温度:	350 °C
脱溶剂气流速:	1100 L/h
锥孔气流速:	150 L/h
离子源温度:	100 °C

结果与讨论

ASTM 7968方法要求每批样品的提取和分析中纳入一系列对照样品，包括试剂空白、方法空白、定量下限(LLOQ)检查和实验室对照样品(LCS)。每种对照的说明以及通过标准如图1所示。所提供的土壤样品分三批进行前处理，每批的对照样品均通过了所有标准。

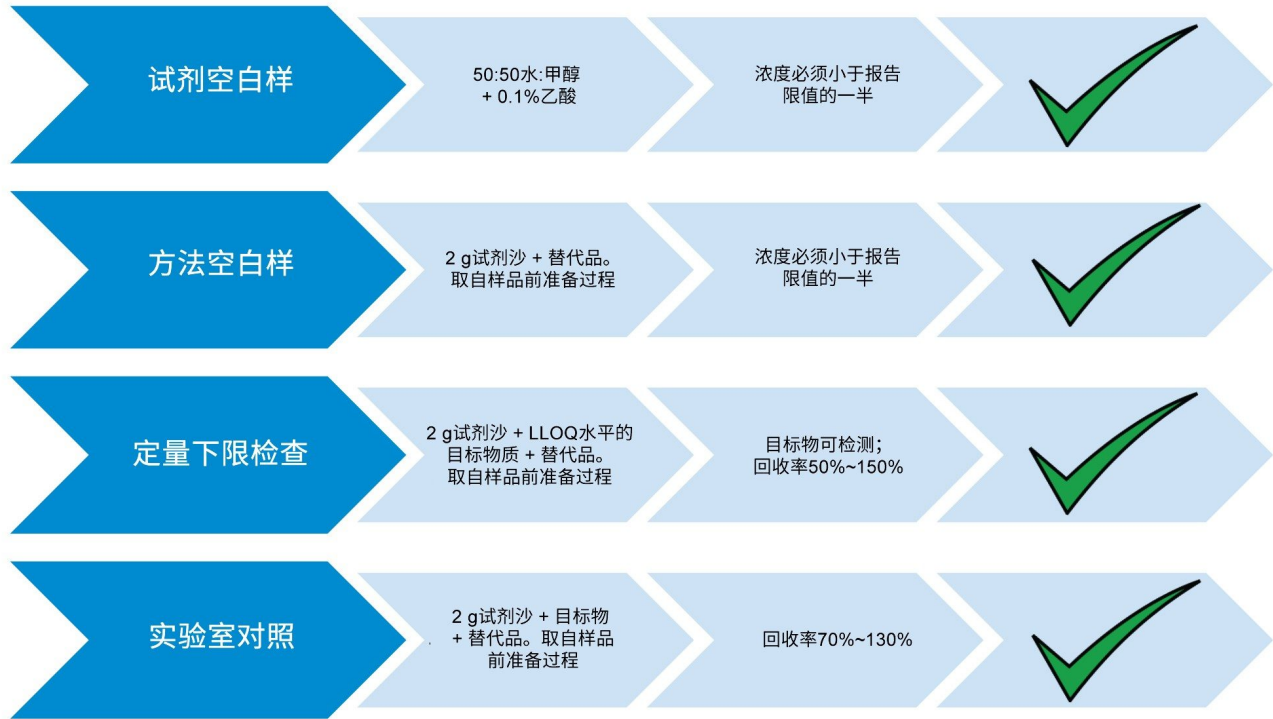


图1.前处理和分析每批样品时所需的对照样品。

本研究的定量下限(LLOQ)通过样品分析的标准曲线范围确定，该范围源自ASTM 7968方法中建议的标准曲线范围。ASTM 7968要求LLOQ为标准曲线中的最低浓度点。因此，本次评估中曲线的最低点（5 ng/L或25 ng/kg）被确定为大多数PFAS的LLOQ，少数PFAS的LLOQ略高。但是，这并不会反映使用Xevo TQ-XS的方法的灵敏度或检测限。计算得出的检测限（表1）通常比该方法规定的标准曲线范围低5~10倍。由此可以修改方法（即，进一步稀释样品、降低进样体积和减少样品质量），进一步提高方法稳定性。作为对照的一部分，研究中评估了萃取后的每个样品批次试剂沙中的LLOQ水平。LLOQ检查的回收率（表1）均在77%~135%的范围内，轻松满足LLOQ样品允许的50%~150%范围。表1还突出显示了ASTM 7968中所述的报告范围，表明使用Xevo TQ-XS分析的所有化合物均在要求范围内。最后，表1还突出显示了分析的所有化合物的线性，所有化合物的 R^2 值均 >0.995 ，除了6:2 FTS的 R^2 值以外(0.994)。图2展示了一系列标准曲线，以及LLOQ下所示化合物的定量和定性MRM色谱图。

化合物	样品瓶中的 LLOQ (ng/L)	土壤中的 LLOQ (ng/kg)	检测限 (ng/L)	报告范围* (ng/kg)	LLOQ的回收率 (ng/L)	R ²
PFBA	25	125	10.0	125-1000	100.0	0.999
PFPeA	5	25	0.8	125-1000	98.9	0.999
PFHxA	5	25	0.8	25-1000	85.6	0.999
PFHpA	5	25	0.8	25-1000	93.7	0.999
PFOA	5	25	0.6	25-1000	99.2	0.999
PFNA	5	25	0.2	25-1000	95.1	0.998
PFDA	5	25	1.3	25-1000	99.3	0.998
PFUnDA	5	25	0.2	25-1000	91.2	0.998
PFDoDA	5	25	1.1	25-1000	77.2	0.999
PFTriDA	5	25	1.9	25-1000	99.0	0.999
PFTreDA	5	25	2.1	25-1000	109.8	0.996
PFBS	5	25	0.2	25-1000	94.3	0.999
PFPeS	5	25	0.6	25-1000	83.9	0.999
PFHxS	5	25	0.6	25-1000	80.4	0.999
PFHpS	5	25	1.1	25-1000	111.9	0.998
PFOS	5	25	1.1	25-1000	135.8	0.998
PFNS	5	25	2.3	25-1000	128.0	0.995
PFDS	5	25	1.7	25-1000	133.0	0.997
FOSA	5	25	1.1	25-1000	94.3	0.999
N-Et-FOSAA	5	25	1.9	25-1000	102.8	0.997
N-Me-FOSAA	5	25	0.4	25-1000	124.2	0.999
4:2 FTS	5	25	1.3	25-1000	87.8	0.999
6:2 FTS	5	25	1.9	25-1000	NA	0.994
8:2 FTS	5	25	0.6	25-1000	95.2	0.997
ADONA	5	25	0.7	-	-	0.999
9Cl-PF3ONS	5	25	1.3	-	-	0.997
11Cl-PF3OUdS	5	25	0.9	-	-	0.998
GenX	5	25	5.0	-	-	0.999
PFMBA	5	25	0.7	-	-	0.995
PFEESA	5	25	1.1	-	-	0.998
NFDHA	10	50	10.0	-	-	0.995

表1.使用Xevo TQ-XS按照ASTM 7968执行分析的方法参数指标。本研究中使用的样品瓶内和样品中LLOQ值、检测限能力、LLOQ样品的回收率以及标准曲线线性。（*根据ASTM 7968方法中指定的报

告范围。)

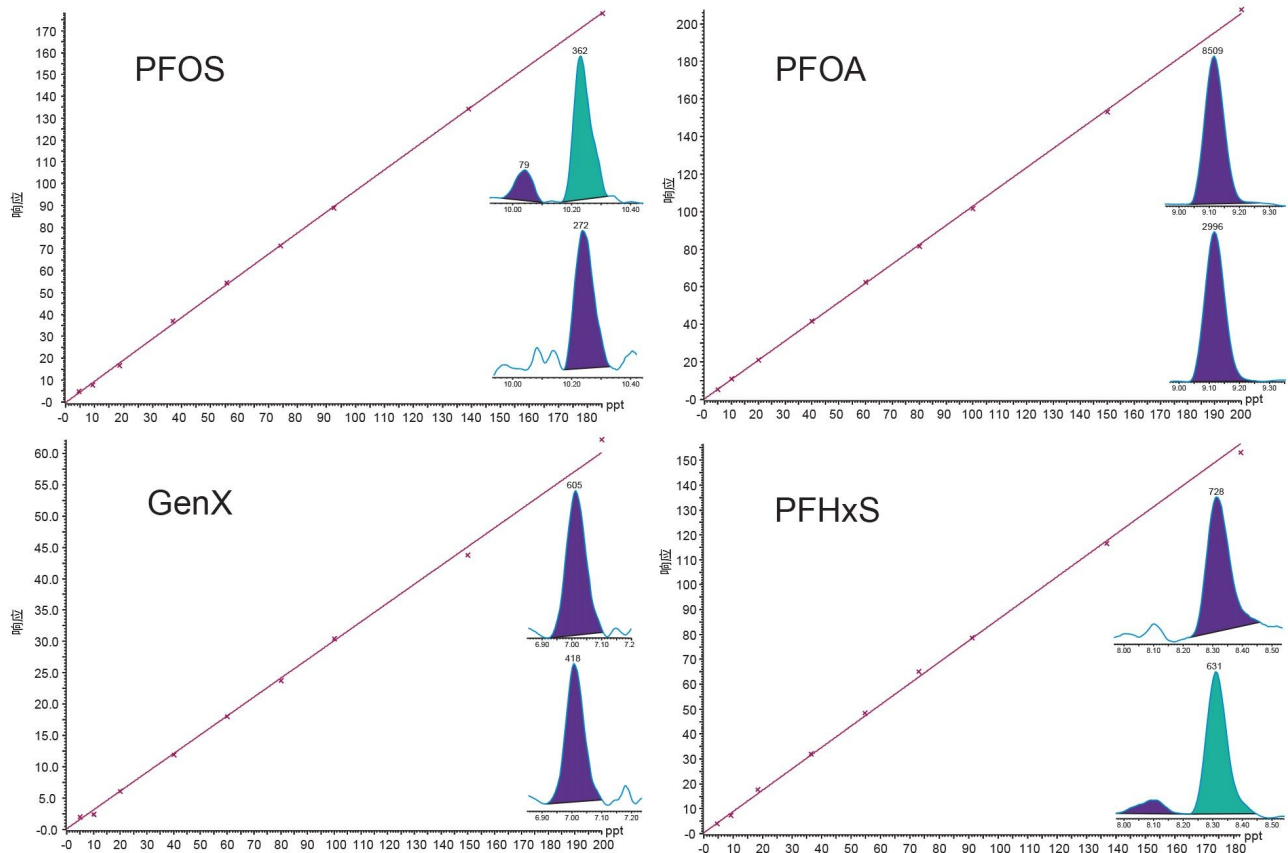


图2.方法中包含的选定PFAS的标准曲线以及在LLOQ下的定量和定性通道的色谱图。

在ASTM 7968方法中，回收率百分比的计算是基于样品前处理前加入土壤样品中的同位素标记的替代标准品。该方法要求回收率在70%~130%的范围内。图3展示了本次评估的方法回收率，图中显示了本研究中使用的同位素标记替代品的范围。在分析的所有四种土壤基质中均突出显示了回收率。误差条表示每种土壤类型15个样品回收率的标准差。所有PFAS的回收率都在70%~130%范围内，仅6:2 FTS和8:2 FTS的回收率值的标准偏差略高于130%。6:2 FTS是许多实验室中已知的污染物，8:2 FTS是使用电喷雾电离较难分析的PFAS化合物之一，因此这些化合物的差异性略微升高。

土壤中的回收率百分比

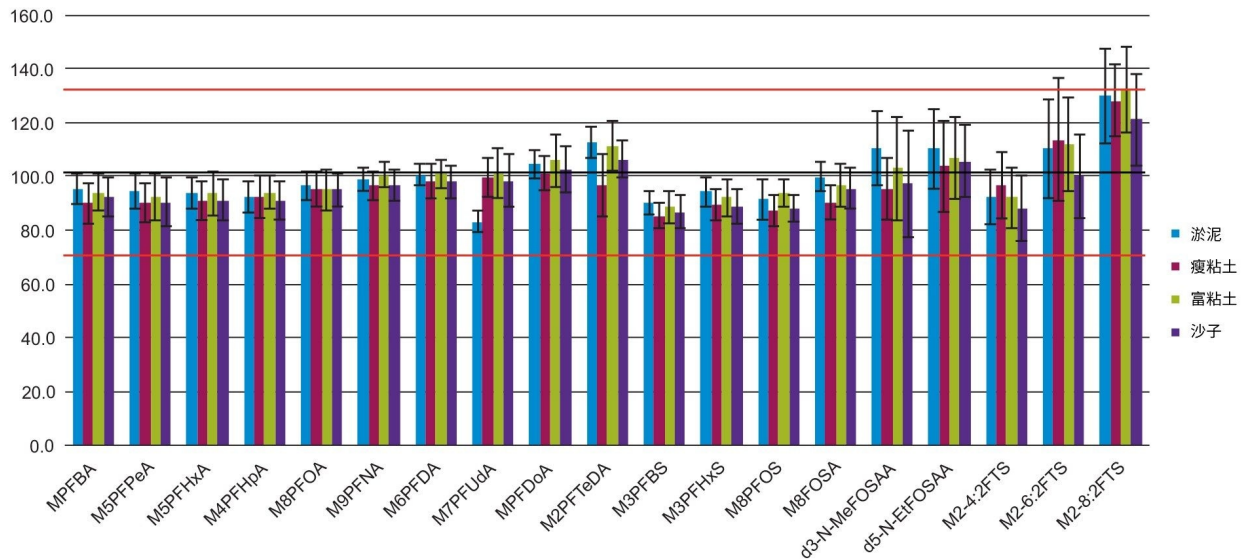


图3.在样品预处理之前加标的各种替代标准品的回收率百分比和标准差(n=15)。红线表示ASTM 7968中指定的可接受回收率范围，即70%~130%。

样品中预加标的24种PFAS以及添加到样品中的7种新型PFAS均可在所有四种土壤类型中轻松检出。图4展示了在瘦粘土样品中检出的所有PFAS示例。按照ASTM 7968的规定，在TargetLynx中使用外部校准对样品进行定量分析。图5展示了所选对照样品和土壤样品的定量示例。TargetLynx会自动计算回收率百分比和离子丰度比值。虽然此特定方法未作要求，但在鉴定样品中的化合物时，可以使用离子丰度比信息作为额外的确证信息。

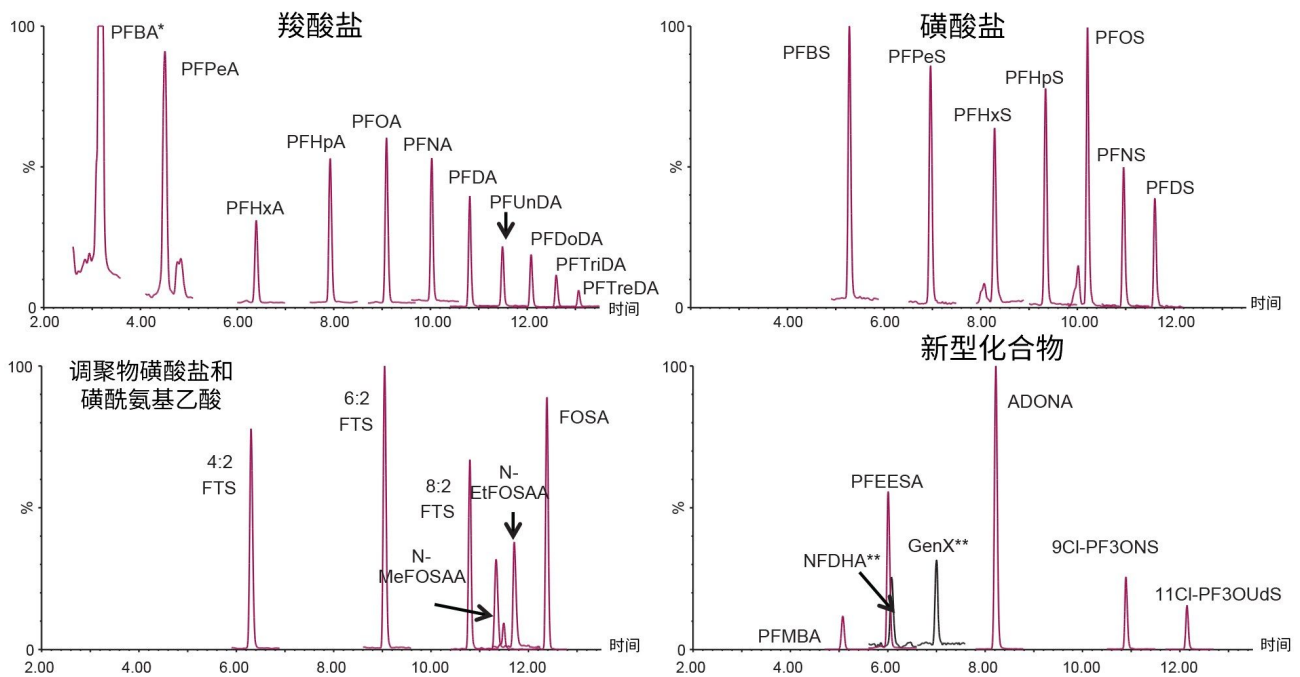


图4. 色谱图展示了在瘦粘土样品中检测到的PFAS，包括ASTM 7968方法中目前尚未纳入的新型PFAS。

*化合物超出标度。

**化合物显示为放大状态。

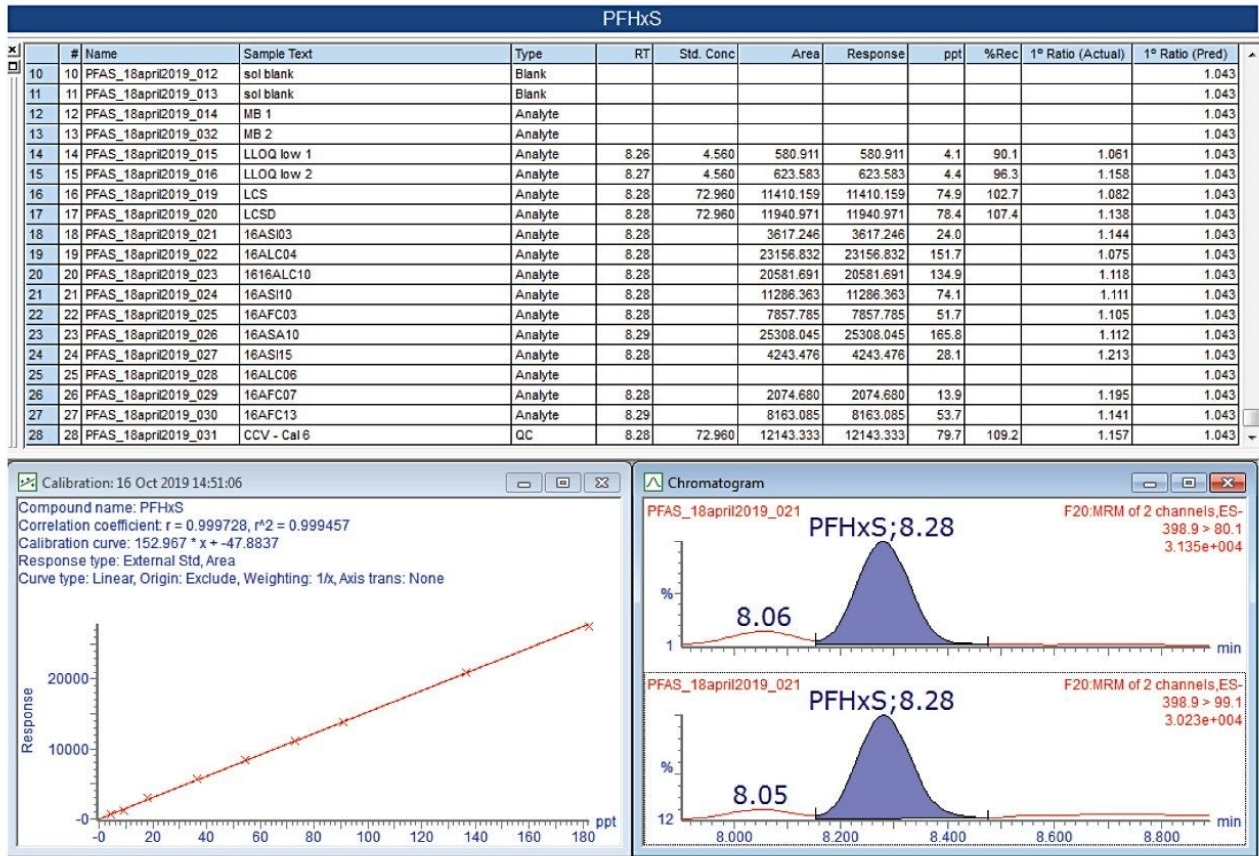


图5. TargetLynx 中线性 PFHxS 的示例，展示了选定对照样品和土壤样品的定量分析。RT 为 8.05 的峰显示为支链异构体。

为确保仪器稳定性，每处理 10 个土壤样品后进行连续校正检验 (CCV) 进样。将标准曲线上的中等浓度点用作 CCV 水平。每次 CCV 进样均在单独的样品瓶中进行，确保不会因样品蒸发而引入偏差。在 36 小时的运行时间内，整个样品队列共包含 90 次进样。CCV 进样的稳定性非常好，如图 6 中的 PFOA 示例所示。这表明该系统在长时间进样高基质载样的样品方面具有良好的稳定性。

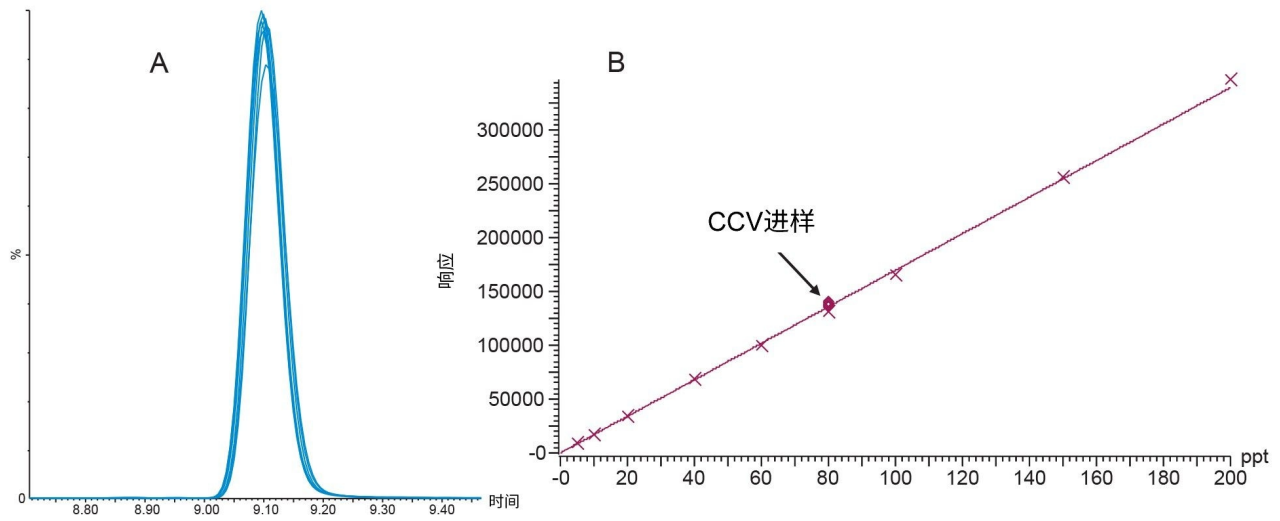


图6.(A) 在约36小时内六次CCV进样的PFOA峰的叠加色谱图及相关校准点，以及 (B) 六次CCV进样在标准曲线上的图示。

结论

- 结果证明，该解决方案（包括Xevo TQ-XS和PFAS方法包）非常适用于实现ASTM 7968方法的要求，简化了系统和方法的采用以及纳入常规实验室设置的过程。
- ASTM 7968方法能够对各种土壤和沉积物类型中的PFAS进行高通量分析。
- 尽管ASTM 7968未纳入任何新型PFAS，但如果实验室需要扩大检测范围，则可以轻松地将它们纳入方法中。
- 方法中提供的整体解决方案只需极少的样品前处理即可灵敏、准确且稳定地分析各种土壤和沉积物中的PFAS，有助于节省成本和资源。

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).沃特世公司应用纪要, 720006329ZH.2018.

2. Organtini, K.; Rosnack, K.; Stevens, D.; Ross, D. 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).沃特世公司应用纪要, 720006471ZH.2019.
3. Organtini, K.; Brinster, K.; Rosnack, K. 饮用水中的全氟烷基化合物(PFAS): 根据EPA 537.1使用PS2小柱进行萃取. 沃特世公司应用纪要, 720006695ZH.2019.
4. Mullin, L.; Burgess, J. 采用PFAS分析试剂盒对全氟烷基化合物(PFAS)进行超低浓度检测.沃特世公司技术简报, 720005701ZH.2016.
5. ASTM D7968, Standard Test Method for Determination of Polyfluorinated Compounds in Soil by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org.

附录

化合物	CAS号	母离子	碎片离子	CV	CE	RT
PFBA	375-22-4	213.0	169	8	5	3.08
PFPeA	2706-99-3	262.9	218.9	5	5	4.48
PFHxA	307-24-4	312.9	268.9 118.9	16 16	6 21	6.35
PFHpA	375-85-9	362.9	318.9 168.9	14 14	8 14	7.9
PFOA	335-67-1	412.9	368.9 168.9	22 22	7 15	9.06
PFNA	378-99-1	462.9	418.9 218.9	18 18	9 15	10.01
PFDA	335-76-2	512.9	468.9 218.9	6 6	9 15	10.80
PFUnDA	2058-94-8	562.9	518.9 268.9	8 8	8 14	11.47
PFDoDA	307-55-1	612.9	568.9 168.9	12 12	12 21	12.06
PFTriDA	72629-94-8	662.9	168.9 218.9	14 14	22 20	12.59
PFTeDA	376-06-7	712.9	218.9 168.9	14 14	22 20	13.05
PFBS	29420-49-3	298.9	80.1 99.1	7 7	27 27	5.25
PFPeS	2706-91-4	348.9	79.9 98.9	32 32	31 25	6.92
PFHxS	3871-99-6	398.9	80.1 99.1	38 38	35 29	8.25
PFHpS	375-92-6	448.9	79.9 98.9	16 16	34 34	9.31
PFOS	1763-23-1	498.9	79.9 98.9	30 30	42 40	10.18
PFNS	N/A	548.9	80.1 99.1	24 24	40 36	10.94
PFDS	335-77-3	598.9	80.1 99.1	46 46	46 46	11.58
FOSA	754-91-6	498.0	77.9	40	29	12.38
N-EFOSAA	2991-50-6	584.0	418.9 525.9	34 34	15 18	11.68
N-MeFOSAA	2355-31-9	569.9	418.9 168.9	36 36	15 27	11.33
4:2 FTS	757124-72-4	326.9	306.9 80.9	42 42	18 27	6.25
6:2 FTS	29420-49-3	427.0	406.9 80.1	12 12	22 32	9.01
8:2 FTS	39108-34-4	528.9	506.9 80.9	28 28	26 37	10.77
ADONA	958445-44-8	376.9	251 84.9	12 12	10 22	8.18
9Cl-PF3ONS	73606-19-6	531.0	351 82.9	14 14	22 20	10.87
11Cl-PF3OUs	73606-19-6	631.0	450.9 82.9	16 16	26 26	12.12
GenX	13252-13-6	285.0	119 185	5 5	39 7	6.95
PFMBA	863090-89-5	278.9	95 235	10 10	10 5	5.02
NFDHA	15172-58-6	294.9	201 85	5 5	10 20	6.05
PFEESA	113507-82-7	314.9	135 83	15 15	20 20	5.99
¹² C-PFBA	-	217	172	7	8	3.08
¹² C-PFPeA	-	268	223	11	7	4.48
¹² C ₁ -PFHxA	-	318	273 120	10 10	6 16	6.35
¹² C ₁ -PFHpA	-	367	322 172	16 16	7 15	7.9
¹² C ₁ -PFOA	-	421	376 172	6 6	8 16	9.06
¹² C ₁ -PFNA	-	472	172 223	7 7	18 18	10.01
¹² C ₁ -PFDA	-	519	473.9 219	25 25	7 13	10.80
¹² C ₁ -PFUnDA	-	569.9	524.9 273.9	9 9	8 14	11.47
¹² C ₁ -PFDoDA	-	615	569.9 168.9	23 23	10 22	12.06
¹² C ₁ -PFTeDA	-	715	168.9 219	18 18	25 25	13.05
¹² C ₁ -PFBS	-	301.9	80.1 99.1	34 34	28 24	5.25
¹² C ₁ -PFHxS	-	402	80.1 99.1	13 13	38 30	8.25
¹² C ₁ -PFOS	-	507	80.1 99.1	38 36	34 34	10.18
¹² C ₁ -FOSA	-	506	77.9	13	28	12.38
D ₁ -N-EFOSAA	-	589	418.9 482.9	24 24	17 13	11.68
D ₁ -N-MeFOSAA	-	573	418.9 515	17 17	18 18	11.33
¹² C ₂ -4:2 FTS	-	329	309 80.9	14 14	18 21	6.25
¹² C ₂ -6:2 FTS	-	429	409 80.9	48 48	21 27	9.01
¹² C ₂ -8:2 FTS	-	529	509 80.9	20 20	27 37	10.77
¹² C ₁ -GenX	-	287	119	5	12	6.95

附表A. MRM方法详细信息

特色产品

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

[Xevo TQ-XS三重四极杆质谱仪 <https://www.waters.com/134889751>](https://www.waters.com/134889751)

[MassLynx MS软件 <https://www.waters.com/513662>](https://www.waters.com/513662)

[TargetLynx <https://www.waters.com/513791>](https://www.waters.com/513791)

[QuanOptimize <https://www.waters.com/534330>](https://www.waters.com/534330)

720006764ZH, 2020年2月



©2019 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](#)