

通过实验室间研究评估UPLC-MS/MS方法测定饮用水中PFAS（检查饮用水是否符合欧盟饮用水指令）的效果

Simon Hird, Stuart Adams, Kari L. Organtini, Hannah Willmer, Joanne Williams

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

沃特世之前开发了一种基于直接进样液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)测定饮用水中全氟烷基和多氟烷基化合物(PFAS)的方法，该方法适用于检查饮用水是否符合修订后的欧盟饮用水指令。本应用简报将介绍通过实验室间研究成功评估该方法效果的应用，研究使用了配备PFAS分析方法包和Isolator色谱柱的ACQUITY UPLC系统以及配备UniSpray离子源的Xevo TQ-XS串联四极杆质谱仪。将含有20种PFAS的参比物质与含有PFAS天然化合物和同位素标记类似物的标准溶液一起送至七个Waters实验室。实验室在收到参比物质后对其进行稀释，制备PFAS化合物浓度为0.01 µg/L的测试样品。由于大多数实验室都存在污染问题，因此无法对全氟丁酸(PFBA)的结果进行评估。经测定，对于其他PFAS，该方法的正确度在96%~110%范围内。观察到各实验室内部的重复性和实验室间的重现性非常一致，RSD均低于20%。

优势

- 该方法在沃特世七个不同的实验室成功进行了实施，并且这些实验室代表了不同程度的PFAS分析经验水平

- 本实验室间研究表明，该方法具有出色的分析效果和可信度，它易于使用且适用于针对法规要求检测饮用水中的PFAS
- 利用我们基于结果的支持模型，使该方法得以广泛实施，确保客户取得成功

简介

PFAS又称为“永久性化学物质”，在许多国家的环境中均有检出。几十年来，越来越多的证据表明此类物质在环境中广泛存在，并且会对人类健康和生态环境产生不利影响¹。PFAS已被用于许多工业应用，服装、食品包装、炊具、化妆品和地毯等消费品以及灭火泡沫中均含有该物质。由于PFAS的应用十分广泛，并且该物质不可生物降解，因此全球各地饮用水都面临着多来源的污染问题。美国尚无关于饮用水中PFAS的联邦强制性标准，但美国国家环境保护局(EPA)正在制定《关于PFAS的国家一级饮用水规章》(PFAS National Primary Drinking Water Regulation)，并计划在2022年年底颁布²。虽未制定相关标准，EPA于2016年就饮用水中的PFOA和PFOS含量制定了非强制性健康指导水平³。鉴于暂无联邦饮用水标准，美国许多州根据对健康影响的不同程度，对饮用水、地表水和地下水中的PFAS设定了限制⁴。在欧洲，目前已对饮用水中的PFAS含量进行监管⁵。饮用水指令旨在规定人类饮用水质量，从而通过确保人类饮用水健康、干净，保护人类健康，避免因饮用水受到污染而遭受不利影响。修订后的饮用水指令于2020年1月生效，其将20种PFAS的总含量限制为0.1 µg/L。

在此前的报告中，我们介绍了沃特世开发的一种直接进样测定PFAS的方法，该方法可检查饮用水是否符合2020年欧盟饮用水指令的要求。每种PFAS均达到了0.001 µg/L的定量限(LOQ)，可以确信该方法可用于检测20种PFAS的总含量限值0.1 µg/L，而无需进行任何预浓缩操作。该方法在配备Xevo TQ-XS串联四极杆质谱仪与特有UniSpray离子源的ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统上采用了ACQUITY Premier BEH Shield RP18色谱柱⁶。虽然在负离子模式下使用电喷雾电离时PFAS响应良好，但已证实UniSpray能够稳定提高对所有20种PFAS分析的灵敏度。此外，ACQUITY Premier UPLC色谱柱上的新型MaxPeak 高性能表面(HPS)技术能够提高对长链PFAS分析的灵敏度。在本文中，我们提供了实验室间研究的结果，以供评估该方法的实施难易程度以及进一步评估该方法的效果。

结果与讨论

本研究为评估实验室提供了：

- 分析方案，包括目标分析物和内标列表（见表1）、仪器配置、方法和要使用的参数，以及指南文件和分析批序列
- 定制水参比物质以及天然PFAS和同位素标记PFAS储备液，由ERA和Wellington Laboratories提供。

欧洲法规中列出的化合物包括两个系列，一个是全氟羧酸(PFCA)类化合物，另一个是全氟磺酸(PFSA)类化合物，两个系列的碳原子数均在4至13之间，化合物总计20种（表1）。虽然其中大多数PFAS为人所熟知，并已被纳入美国EPA方法中，但在这个前提下，仍有三种化合物相对较“新”，它们分别是C11、C12和C13 PFSA（PFUnDS、PFDoDS和PFTrS）。

名称	缩写	内标
全氟丁酸	PFBA	¹³ C ₄ -PFBA
全氟戊酸	PFPeA	¹³ C ₅ -PFPeA
全氟己酸	PFHxA	¹³ C ₅ -PFHxA
全氟庚酸	PFHpA	¹³ C ₄ -PFHpA
全氟辛酸	PFOA	¹³ C ₈ -PFOA
全氟壬酸	PFNA	¹³ C ₉ -PFNA
全氟癸酸	PFDA	¹³ C ₆ -PFDA
全氟十一烷酸	PFUnDA	¹³ C ₇ -PFUnDA
全氟十二烷酸	PFDoDA	¹³ C ₂ -PFDoDA
全氟十三酸	PFTTrDA	-
全氟丁基磺酸盐	PFBS	¹³ C ₃ -PFBS
全氟戊烷磺酸盐	PFPS	-
全氟己烷磺酸盐	PFHxS	¹³ C ₃ -PFHxS
全氟庚烷磺酸盐	PFHpS	-
全氟辛烷磺酸盐	PFOS	¹³ C ₈ -PFOS
全氟壬烷磺酸盐	PFNS	-
全氟癸烷磺酸盐	PFDS	-
全氟十一烷磺酸盐	PFUnDS	-
全氟十二烷磺酸盐	PFDoDS	-
全氟十三烷磺酸盐	PFTTrDS	-

表1.本研究所用PFAS及用作内标的稳定同位素类似物列表。

原始方法是在配备FL样品管理器(SM)的ACQUITY UPLC系统上开发的，因此每个实验室都对样品管理器进行了修改，使方法可用于他们基于FTN的系统。参与的实验室需要在使用前按照指南安装PFAS分析方法包和Isolator色谱柱⁷。这样可以为分析含PFAS的样品建立完整流路，同时尽可能减少背景污染的干扰。该方法需要卸载和更换

组件（例如，一些含有已知PFAS的管组件），并需要通过使用Isolator色谱柱延迟来自样品的信号，将任何不可避免的干扰与流动相等来源分开。

来自七家实验室的参与者被要求按照方案说明，根据通过分析LC-MS级水中的标准品获得的相应校准曲线，并使用稳定同位素类似物作为内标（如有），测定重复进样($n=6$)的含有20种PFAS化合物（浓度为 $0.01 \mu\text{g/L}$ ）的水测试样品中的分析物浓度。所有参与的实验室都很繁忙，并且他们在分析PFAS方面的经验水平不尽相同。由于实验室只有少量时间在其系统上设置该方法，因此本研究就该方法的实施难易程度以及出现的任何关键问题提供了宝贵反馈意见。由于一些实验室出现了比较严重的污染问题，因此无法对PFBA的结果进行评估。这再次说明，在设计任何水中PFAS含量级别的研究时，需要仔细考虑污染源。当采取适当的缓解措施时（例如，使用外置活塞式移液器、所有玻璃器皿在使用前冲洗、使用瓶装水作为流动相，以及彻底冲洗所有UPLC管路），各实验室都报告该方法分析PFBA的效果良好（ $n=3$ ；正确度98%， $\text{RSD}_r=4\%$ ， $\text{RSD}_{RL}=5.8\%$ ）。

每家实验室都成功实施了该色谱法，使极性最强的PFAS保留了足够长的时间，在整个过程中色谱峰形状呈高斯外形且保留时间稳定。从浓度为 $0.001 \mu\text{g/L}$ 的标准品分析色谱图（图1）中可以看出，该方法的灵敏度很高。

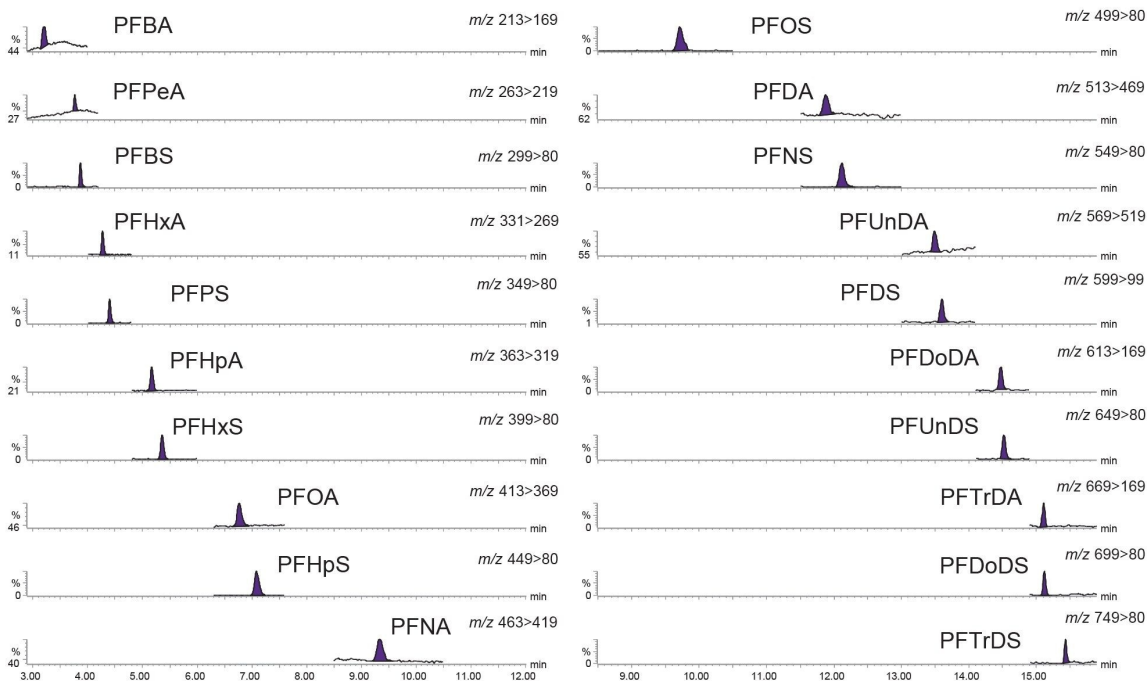


图1.分析浓度为 $0.001 \mu\text{g/L}$ 的标准品得到的PFAS典型色谱图。

校准曲线显示线性响应良好，通常使用权重为 $1/x$ 、 $r^2>0.99$ 以及残差 $<20\%$ 的线性拟合（图2）。

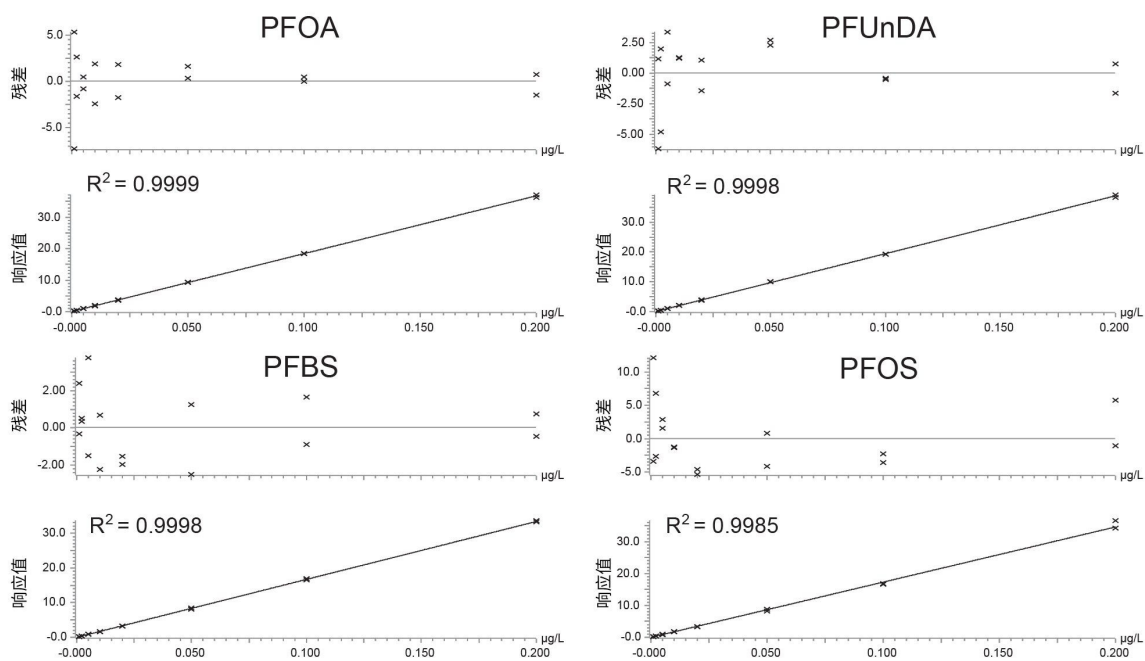


图2.LC-MS级水中所选0.001–0.20 µg/L范围内PFAS的典型校准曲线。

各实验室都证实该方法能够准确地定量水测试样品中的所有PFAS（表2），PFBA除外。正确度在96%至110%之间，每家实验室内的重复性值(RSD_r)_r在10%至16%之间，实验室间的重现性值(RSD_{RL})_{RL}在10%至19%之间。详细验证结果见表2，汇总见图3和图4。在所有情况下，分析水测试样品得到的离子比率和保留时间均与常用标准非常吻合⁸。

	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	
重复性 (% RSD _r)	11%	10%	12%	11%	11%	10%	10%	11%	12%	
重现性 (% RSD _{RL})	15%	15%	17%	19%	13%	14%	12%	19%	10%	
正确度 (%)	104%	104%	103%	105%	102%	103%	102%	110%	101%	

	PFBS	PFPS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFNS	PFDS	PFUnDS	PFDoDS	PFTTrDS
重复性 (% RSD _r)	10%	10%	11%	10%	11%	10%	11%	11%	14%	16%
重现性 (% RSD _{RL})	12%	14%	14%	15%	14%	13%	12%	10%	13%	19%
正确度 (%)	103%	99%	103%	100%	104%	100%	101%	101%	99%	96%

表2.实验室间研究结果汇总。

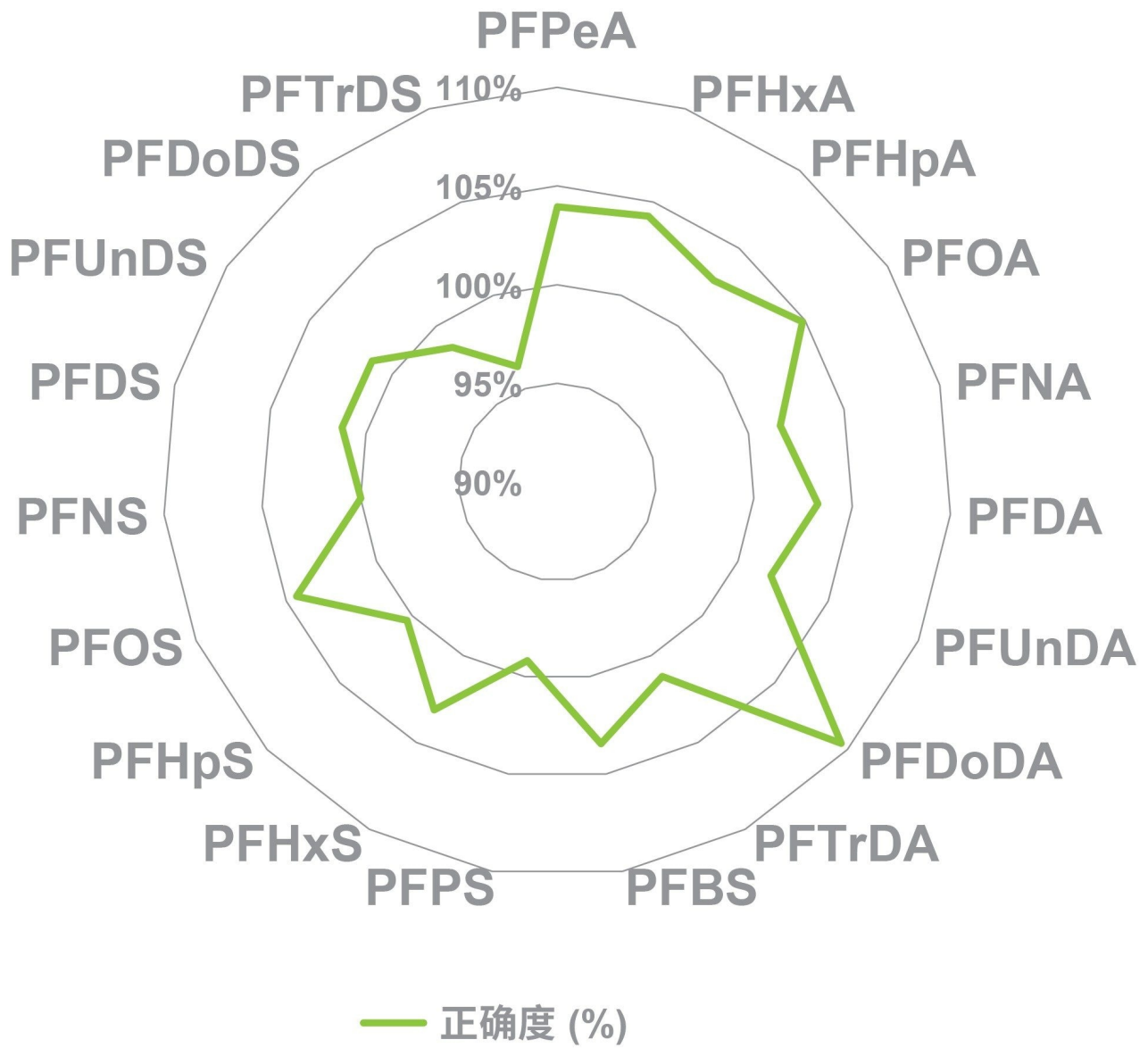
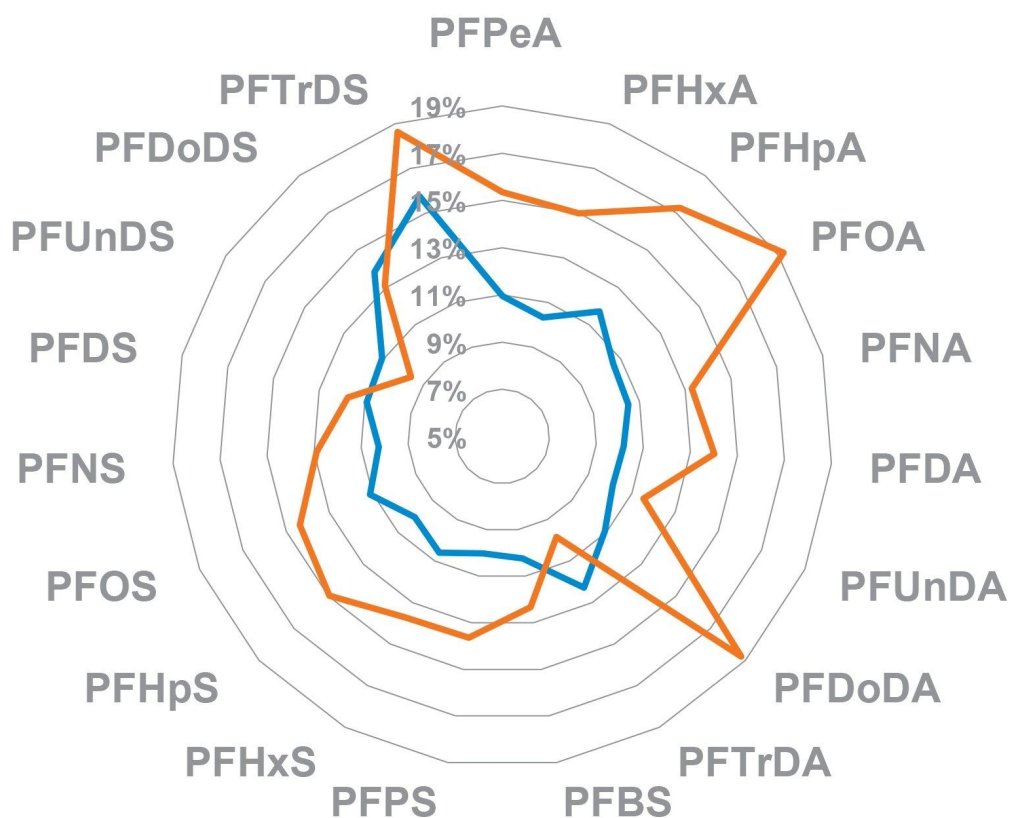


图3.分析浓度为0.01 μg/L的水测试样品得到的PFAS正确度值汇总。



— 重复性 (%RSD_r)

— 重现性 (%RSD_{RL})

图4.分析浓度为0.01 μg/L的水测试样品得到的PFAS的每家实验室内的重复性值(RSD_r)和实验室间重现性值(RSD_{RL})汇总。

结论

这项实验室间研究评价了该方法测定水中20种PFAS的效果。每家实验室均按照入门指南成功实施了该方法（包括安装ACQUITY UPLC PFAS方法包），并证实它能提供稳定的色谱分离以及良好的分析灵敏度。参与的实验室都证实该方法能够很准确地定量水测试样品中的PFAS，但PFBA除外。正确度在96%至100%之间，且每家实验室内的重复性和实验室间的重现性均小于20%。除三个实验室外，其余实验室均出现了与PFBA污染相关的问题。本研究

证实，该UPLC-MS/MS直接进样方法可以在多个实验室中实施，并且适用于检查饮用水供应是否符合全球各种监管和建议限值要求。

参考资料

1. Kurwadkar S *et al.* Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water and Wastewater: A Critical Review of their Global Occurrence and Distribution. *Sci. Total Environ.* 2022 809:151003.
2. <https://www.epa.gov/newsreleases/epa-advances-science-protect-public-pfoa-and-pfos-drinking-water> <<https://www.epa.gov/newsreleases/epa-advances-science-protect-public-pfoa-and-pfos-drinking-water>> .
3. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos> <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>> .
4. <https://www.bclplaw.com/en-GB/insights/state-by-state-regulation-of-pfas-substances-in-drinking-water.html> <<https://www.bclplaw.com/en-GB/insights/state-by-state-regulation-of-pfas-substances-in-drinking-water.html>> .
5. 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>> .
6. 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. 2021. 沃特世应用纪要720007413ZH.
7. PFAS Analysis Kit for ACQUITY UPLC Systems User Guide 720006689 <<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/720006689en.pdf>> .
8. Document No.SANTE/12682/2019.Guidance Document on Analytical Quality, Control, and Method Validation Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed.

致谢

由衷感谢以下沃特世机构的工作人员为我们提供运行样品方面的支持：奥地利示范实验室、比利时示范实验室、法国示范实验室、英国和爱尔兰示范实验室、新加坡解决方案中心、新加坡IFWRC和美国米尔福德科学运营实验室。

特色产品

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

[UniSpray离子源 <https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=134891755>](https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=134891755)

720007538ZH, 2022年2月

© 2022 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