

应用纪要

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)

Kari L. Organtini, Gareth E. Cleland, Kenneth J. Rosnack

Waters Corporation



摘要

本应用纪要展示了使用最近开发的ASTM 7979-17方法（美国国家环境保护局第5分局(EPA Region 5), Lawrence B. Zintek博士）分析环境水体中的目标PFAS，其中不仅包括美国法规中规定的物质，还包括其它新型目标化合物（ADONA、9Cl-PF3ONS和11Cl-PF3OUdS）。

优势

利用Xevo TQ-XS执行ASTM 7979-17方法有利于：

- 可对少量的样品经过简单的前处理，实现缩短分析时间并提高样品通量。
- 低至ng/L级的PFAS化合物高灵敏度分析，满足法规要求。
- 一种用于监测非饮用水基质中PFAS化合物的稳定可靠型解决方案。

简介

全氟烷基化合物(PFAS)是一类人工合成的化合物，由于其特有的化学性质而存在于多种消费品和工业工艺中。常见应用包括灭火泡沫、杀虫剂制剂、防水涂层、地板蜡和食品接触类纸类产品的抗油涂层。由于PFAS应用广泛，在使用过程中又会从材料中浸出，导致这类物质无处不在，经常在环境中检出。2009年，《斯德哥尔摩公约》将其列为持久性有机污染物(POP)¹。考虑到这类化合物具有持久性、无处不在并且可能具有毒性的特征，无论是传统/常见PFAS，还是它们的新型替代物短链PFAS，全球大多数监管机构无不密切监测其使用、产生及影响。

出于监测和研究目的，通常需要检测ng/L或ppt级的PFAS。在美国，饮用水的监管需遵循《安全饮用水法》，而其它环境水体则需遵循《清洁水法》。在针对饮用水的第三次《非管制污染物监测规则》(Unregulated Contaminant Monitoring Rule, UCMR3)²中，美国EPA要求监测六种不同的PFAS化合物，其中每种组分的最低报告水平为30-200 ng/L。美国EPA还基于有关PFAS影响的最佳同行评审研究发布了70 ng/L急性暴露量的健康忠告³。在欧盟，饮用水的监管遵循《饮用水水质指令》(98/83/EC)，而其他环境水体则遵循EC《水框架指令》(WFD)(2013/39/EU)⁴。WFD明确将PFOS视作“优先有害物质”。

本应用纪要展示了使用最近开发的ASTM 7979-17方法（美国国家环境保护局第5分局(EPA Region 5), Lawrence B. Zintek博士）⁵分析环境水体中的目标PFAS，其中不仅包括美国法规中规定的物质，还包括其它新型目标化合物（ADONA、9Cl-PF3ONS和11Cl-PF3OUdS）。由于许多国家都需要参考美国EPA及其它

机构发布的指导原则，因此决定在相关检测水平下通过单次分析检测尽可能多的化合物。

实验

ASTM 7979-17方法目前包含21种PFAS化合物的分析，该方法的附录中还列出了另外10种。该应用在此方法基础上又添加了8种，使PFAS分析物的总数达到39种。在新添加的化合物中，有三种属于新型目标PFAS化合物，包括ADONA、9Cl-PF3ONS（F-53B的主要组分）和11Cl-PF3OUdS（F-53B的次要组分）。表1列出了该方法中含有所有PFAS化合物的信息。所有标准品均购自Wellington Laboratories。

表1. 研究中所含的PFAS化合物

化合物名称	缩写	CAS号	PFAS类别	ASTM 7979-17 化合物	替代物
全氟丁酸	PFBA	375-22-4	羧酸盐	x	¹³ C-PFBA
全氟戊酸	PFPeA	2706-90-3	羧酸盐	x	¹³ C ₅ -PFPeA
全氟己酸	PFHxA	307-24-4	羧酸盐	x	¹³ C ₆ -PFHxA
全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	羧酸盐	x	¹³ C ₇ -PFHpA
全氟辛酸	PFOA	335-67-1	羧酸盐	x	¹³ C ₈ -PFOA
全氟壬酸	PFNA	375-95-1	羧酸盐	x	¹³ C ₉ -PFNA
全氟癸酸	PFDA	335-76-2	羧酸盐	x	¹³ C ₁₀ -PFDA
全氟十一烷酸	PFUnDA	2058-94-8	羧酸盐	x	¹³ C ₁₁ -PFUnDA
全氟十二烷酸	PFDoDA	307-55-1	羧酸盐	x	¹³ C-PFDoDA
全氟十三烷酸	PFTriDA	72629-94-8	羧酸盐	x	-
全氟十四烷酸	PFTreDA	376-06-7	羧酸盐	x	¹³ C ₂ -PFTreDA
全氟十六烷酸	PFHxDA	67905-19-5	羧酸盐	x	¹³ C ₂ -PFHxDA
全氟十八烷酸	PFOcDA	16517-11-6	羧酸盐	-	-
全氟丁基磺酸盐	PFBS	29420-49-3	磺酸盐	x	¹³ C ₃ -PFBS
全氟戊烷磺酸盐	PFPeS	2706-91-4	磺酸盐	其它	-
全氟己烷磺酸盐	PFHxS	3871-99-6	磺酸盐	x	¹³ C ₃ -PFHxS
全氟庚烷磺酸盐	PFHpS	375-92-8	磺酸盐	其它	-
全氟辛烷磺酸盐	PFOS	1763-23-1	磺酸盐	x	¹³ C ₈ -PFOS
全氟壬烷磺酸盐	PFNS	N/A	磺酸盐	其它	-
全氟癸烷磺酸盐	PFDS	335-77-3	磺酸盐	其它	-
全氟辛基磺酰胺	FOSA	754-91-6	磺酰胺	其它	¹³ C ₈ -FOSA
N-乙基全氟辛基磺酰胺乙酸	N-EtFOSAA	2991-50-6	磺酰氨基乙酸	其它	D ₅ -N-EtFOSAA
N-甲基全氟辛基磺酰胺乙酸	N-MeFOSAA	2355-31-9	磺酰氨基乙酸	其它	D ₃ -N-MeFOSAA
N-甲基全氟辛烷磺酰胺	N-MeFOSA	31506-32-8	磺酰胺	-	D-N-MeFOSA
N-乙基全氟辛烷磺酰胺	N-EtFOSA	4151-50-2	磺酰胺	-	D-N-EtFOSA
6:2氟调聚物不饱和和羧酸 (2H-全氟-2-辛烯酸)	FHUEA	70887-88-6	不饱和调聚物酸	x	-
8:2氟调聚物不饱和和羧酸 (2H-全氟-2-癸烯酸)	FOUEA	70887-84-2	不饱和调聚物酸	x	¹³ C-FOUEA
8:2氟调聚磷酸二酯	8:2 diPAP	678-41-1	磷酸酯	-	¹³ C ₄ -8:2 diPAP
4:2氟调聚物磺酸盐	4:2 FTS	757124-72-4	调聚物磺酸盐	其它	¹³ C ₂ -4:2 FTS
6:2氟调聚物磺酸盐	6:2 FTS	29420-49-3	调聚物磺酸盐	其它	¹³ C ₂ -6:2 FTS
8:2氟调聚物磺酸盐	8:2 FTS	39108-34-4	调聚物磺酸盐	其它	¹³ C ₂ -8:2 FTS
五氟乙基十氟环己 磺酸钾盐	PFecHS	67584-42-3	环状化合物	x	-
2-全氟己基乙酸	FHEA	53826-12-3	调聚物酸	x	¹³ C-FHEA
2-全氟辛基乙酸	FOEA	27854-31-5	调聚物酸	x	¹³ C-FOEA
2-全氟癸基乙酸	FDEA	53826-13-4	调聚物酸	x	¹³ C-FDEA
3-全氟庚基丙酸	FHpPA	812-70-4	其它	x	-
十二氟-3H-4,8-二氧杂壬酸钠	ADONA	958445-44-8	其它	-	-
9-氯十六氟-3-氧杂环己酮-1-磺酸钾	9Cl-PF3ONS	73606-19-6	其它	-	-
11-氯二十氟-3-氧杂十一烷-1-磺酸钾	11Cl-PF3OUdS	73606-19-6	其它	-	-

在整个分析过程中，采用购自ERA（美国科罗拉多州戈尔登）的认证QC标准品（货号：731）作为仪器QC检

查样品，此样品适用于地下水和地表水检测。该标准品包含12种PFAS化合物的混合物，还提供了混合物中各化合物的标准值和QC性能可接受限值，可实现快速直接的仪器QC评估。

由于要求的检测限低至ng/L级，且PFAS应用广泛，因此必须应对样品采集、前处理和分析方面的特殊挑战。由于现场和实验室中存在许多常见的PFAS污染源，因此，在现场应注意避免使用含Teflon的材料（例如防水服/外套）、塑料剪贴板、防水笔记本和化学冰袋。而在实验室中应避免使用便笺、某些一次性玻璃移液器、铝箔、带Teflon密封垫的样品瓶盖和LDPE溶剂瓶等物品。实际上，建议根据实际情况在使用前对所有实验室用品的PFAS污染情况进行检查。色谱系统会不可避免地受到污染，应采取措施以最大程度减小任何系统影响，所以本实验采用了适用于UPLC系统的沃特世PFC分析试剂盒（部件号：176001744）。该试剂盒由不含PFAS的组件（例如，采用PEEK管替代传统的Teflon涂层溶剂管路）和PFC Isolator色谱柱组成，其中PFC Isolator色谱柱有助于延迟任何残留的本底干扰物质，避免其与分析峰发生共流出。PFC分析试剂盒的安装简便快捷⁶。

样品预处理

样品由美国EPA第5分局根据《合作研发协议》(Cooperative Research and Development Agreement, EPA CRADA #884-16)提供。提供的样品包括试剂水、地表（河流）水、地下水、废水进水和废水出水。在实验室接收样品之前，先使用高浓度和低浓度的一组PFAS化合物对每个水样进行加标（每种浓度三个重复样）。此外，每个样品还接收两个空白样。

将每个5 mL水样全部用于分析，从而避免任何化合物损失。每个样品中添加160 ng/L同位素标记的替代物（见表1）。在进行任何前处理步骤之前，将替代物加入样品中，用于确定方法回收率。然后向每个水样中加入5 mL甲醇，涡旋混合2 min。使用配备玻璃过滤器（直径25 mm，孔径1.0 μm）的一次性聚丙烯注射器对全部10 mL样品进行过滤，该注射器堆叠在聚丙烯GHP过滤器（直径25 mm，孔径0.2 μm）上方。过滤后，向每个样品中加入10 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（部件号：186005230）密封。

LC条件

LC系统：	ACQUITY UPLC I-Class (配备PFC试剂盒)
色谱柱：	ACQUITY UPLC CSH苯己基 1.7 μm, 2.1 × 100 mm
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
醋酸铵

流动相B: 甲醇+ 2 mM醋酸铵

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

MS条件

MS系统: Xevo TQ-XS

电离模式	ESI-
毛细管	1.0 kV
电压:	
脱溶剂气温度:	500 °C
脱溶剂气流速:	1100 L/h
锥孔气流速:	150 L/h
离子源温度:	120 °C
方法事件:	将15~21 min的流出物导流至废液

使用QuanOptimize进行方法优化

使用MassLynx中的QuanOptimize工具对各化合物的所有MRM参数进行优化。QuanOptimize将通过进样自动确定各化合物所需的母离子、碎片离子、锥孔电压和碰撞能量。在本方法中，QuanOptimize生成的MRM详细列于附表A中。QuanOptimize可通过在MassLynx样品列表中列出质量数或化学式，逐个评估QuanOptimize方法中规定的锥孔电压和碰撞能量。然后，软件将自动处理结果并生成报告，其中包含MRM通道以及相应的锥孔电压和碰撞能量（图1）。该工具还可以对新添加的化合物进行快速简便地MRM方法参数优化，未来的分析方法可能需要添加这些化合物。

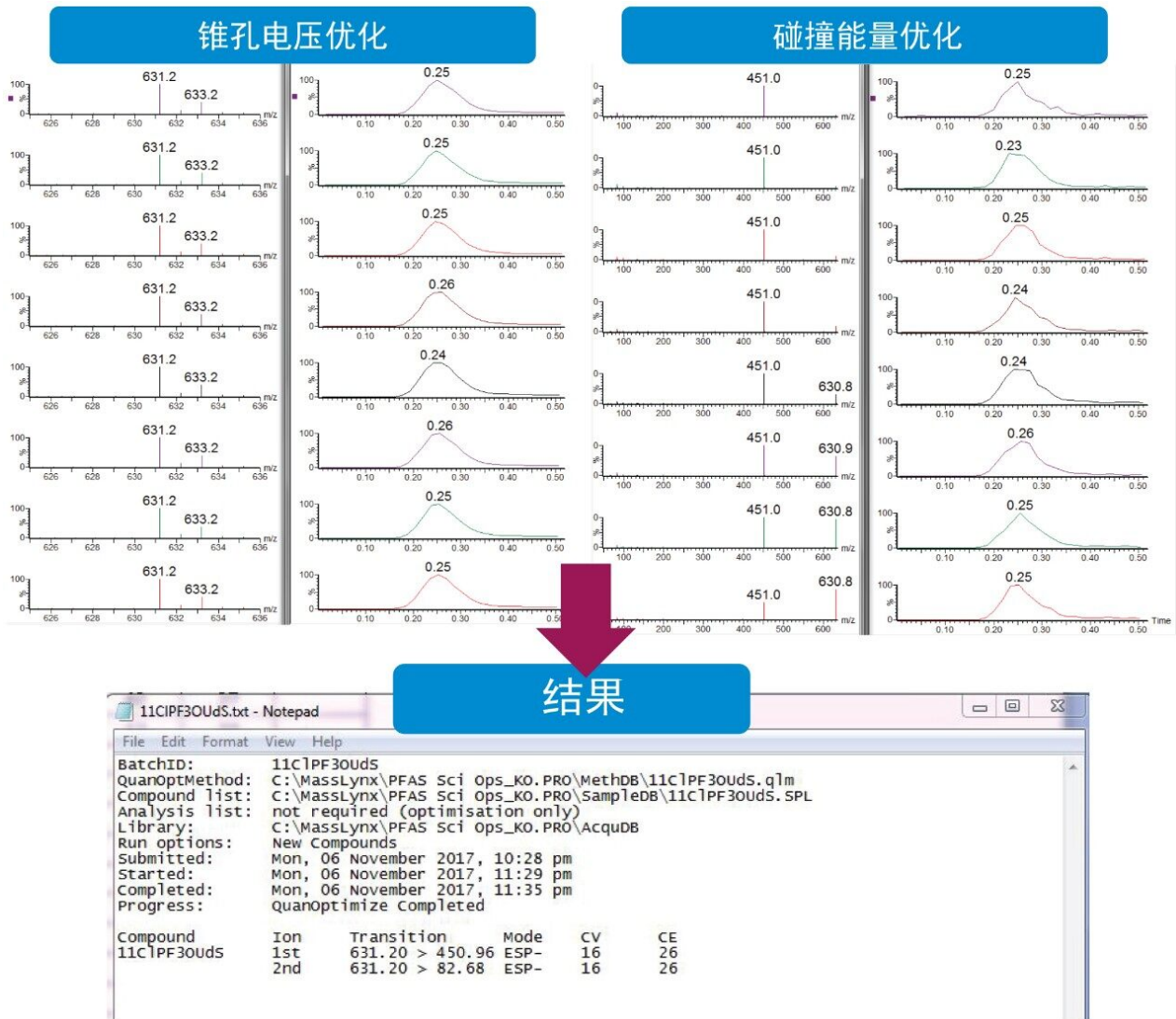


图1. MassLynx QuanOptimize工具示例，展示了锥孔电压和碰撞能量优化的过程以及化合物优化的结果。

结果与讨论

样品分析按照ASTM 7979-17所述方法进行，并对流动相组成进行了细微变更。本研究使用甲醇代替乙腈。另外，将两种流动相中添加的醋酸铵浓度由官方方法中建议的20 mM降至2 mM。两种变更均是因为醋酸铵在乙腈中存在溶解度问题。这些变更对方法性能（例如峰分离度或响应）无负面影响，还能使液相色谱方法更加稳定。所有天然化合物及其同位素替代物的叠加色谱图如图2所示。

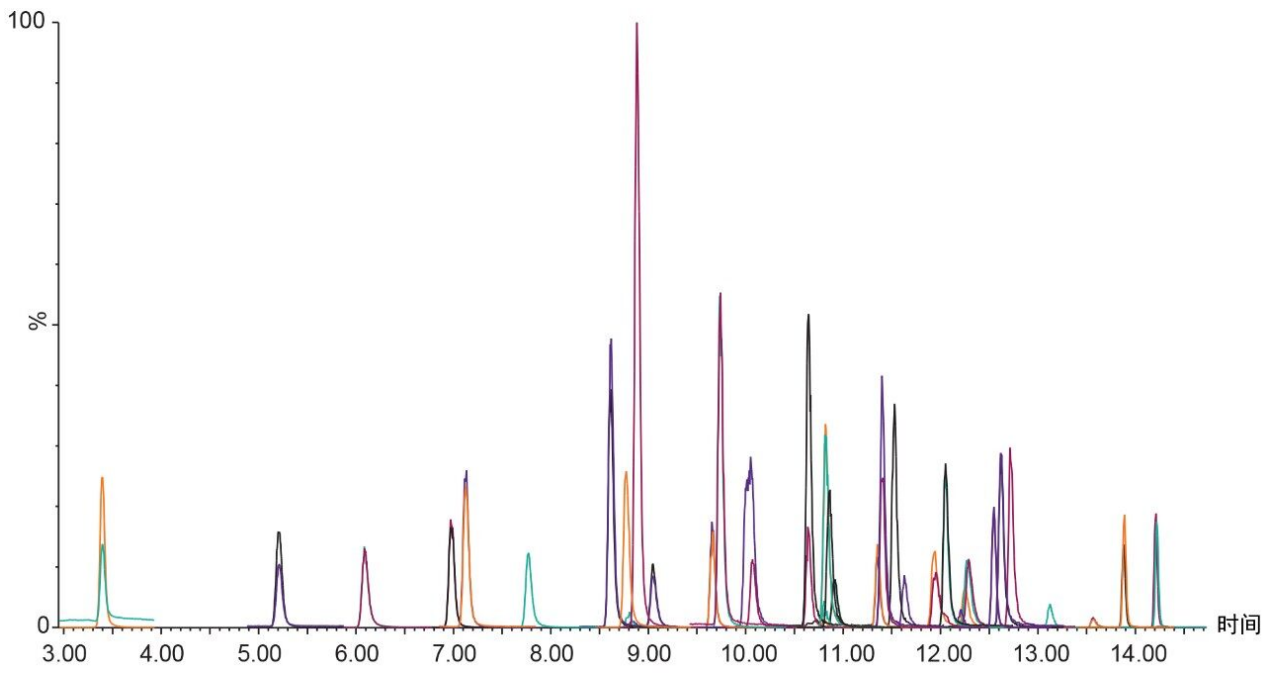


图2.利用该方法分析的所有PFAS化合物的叠加图

方法检测限

本实验还通过方法检测限(MDL)研究对样品分析方法的灵敏度进行了评估。向试剂水中加入各种浓度的PFAS分析物(表2)和80 ng/L替代物标准溶液,制得9个重复样品。分析前,所有样品均经过样品预处理程序。使用以下公式计算MDL值:

$$MDL = SD \times t_{n-1}, \text{ 其中 } SD = n \text{ 次重复测定的标准偏差, } t_{n-1} = 2.896 \text{ (n-1个样品的 } t \text{ 检验值)}$$

MDL值均远低于ASTM 7979方法中规定的报告限值,表明该方法非常适用于该分析。无法计算调聚物磺酸盐异构体6:2 FTS的MDL值,因为样品前处理所用的溶剂导致该化合物被污染。其余PFAS化合物无背景干扰或污染。对于线性回归拟合,ASTM 7979要求校准曲线的 R^2 值必须达到0.98或更高。如表2所示,所有化合物均符合这一要求。PFOA和PFOS的校准曲线示例如图3所示。图3还展示了进样浓度为2.5 ng/L时PFOA和PFOS的色谱图,表明这两种化合物的灵敏度比规定报告限值高出一倍。

表2. 该方法中所有化合物的方法检测限(MDL)结果

化合物	样品加标浓度 (ng/L)	MDL (ng/L)	报告范围 (ng/L)*	R ²
PFBA	100	25.20	50-2000	0.993
PFPeA	10	1.04	50-2000	0.999
PFHxA	10	1.33	10-400	0.999
PFHpA	10	0.91	10-400	0.999
PFOA	10	1.42	10-400	0.999
PFNA	10	1.32	10-400	0.999
PFDA	10	0.84	10-400	0.998
PFUnDA	10	2.52	10-400	0.996
PFDoDA	10	1.76	10-400	0.993
PFTriDA	10	2.34	10-400	0.991
PFTreDA	10	1.99	10-400	0.993
PFHxDA	200	25.41	-	0.984
PFOcDA	400	41.99	-	0.983
PFBS	10	1.21	10-400	0.999
PFPeS	10	1.07	10-400	0.999
PFHxS	10	1.41	10-400	0.999
PFHpS	10	1.57	10-400	0.999
PFOS	10	1.61	10-400	0.999
PFNS	10	1.67	10-400	0.999
PFDS	10	1.44	10-400	0.997
FOSA	10	1.29	10-400	0.999
N-Et-FOSAA	10	1.90	10-400	0.997
N-Me-FOSAA	10	1.59	10-400	0.999
N-Et-FOSA	10	1.45	-	0.997
N-Me-FOSA	10	1.19	-	0.999
FHUEA	10	1.53	10-400	0.999
FOUEA	10	1.36	-	0.999
8:2 diPAP	300	50.16	-	0.988
4:2 FTS	10	1.50	10-400	0.999
6:2 FTS	10	N/A	10-400	0.999
8:2 FTS	10	2.62	10-400	0.997
PFecHS	10	1.17	10-400	0.998
FHEA	200	42.19	300-8000	0.994
FOEA	200	50.38	200-8000	0.997
FDEA	200	79.48	200-8000	0.993
FHpPA	10	1.47	10-400	0.999
ADONA	10	0.82	-	0.999
9Cl-PF3ONS	10	1.06	-	0.999
11Cl-PF3OUdS	10	1.45	-	0.998

*根据ASTM 7979-17方法设置列出的报告范围⁵。

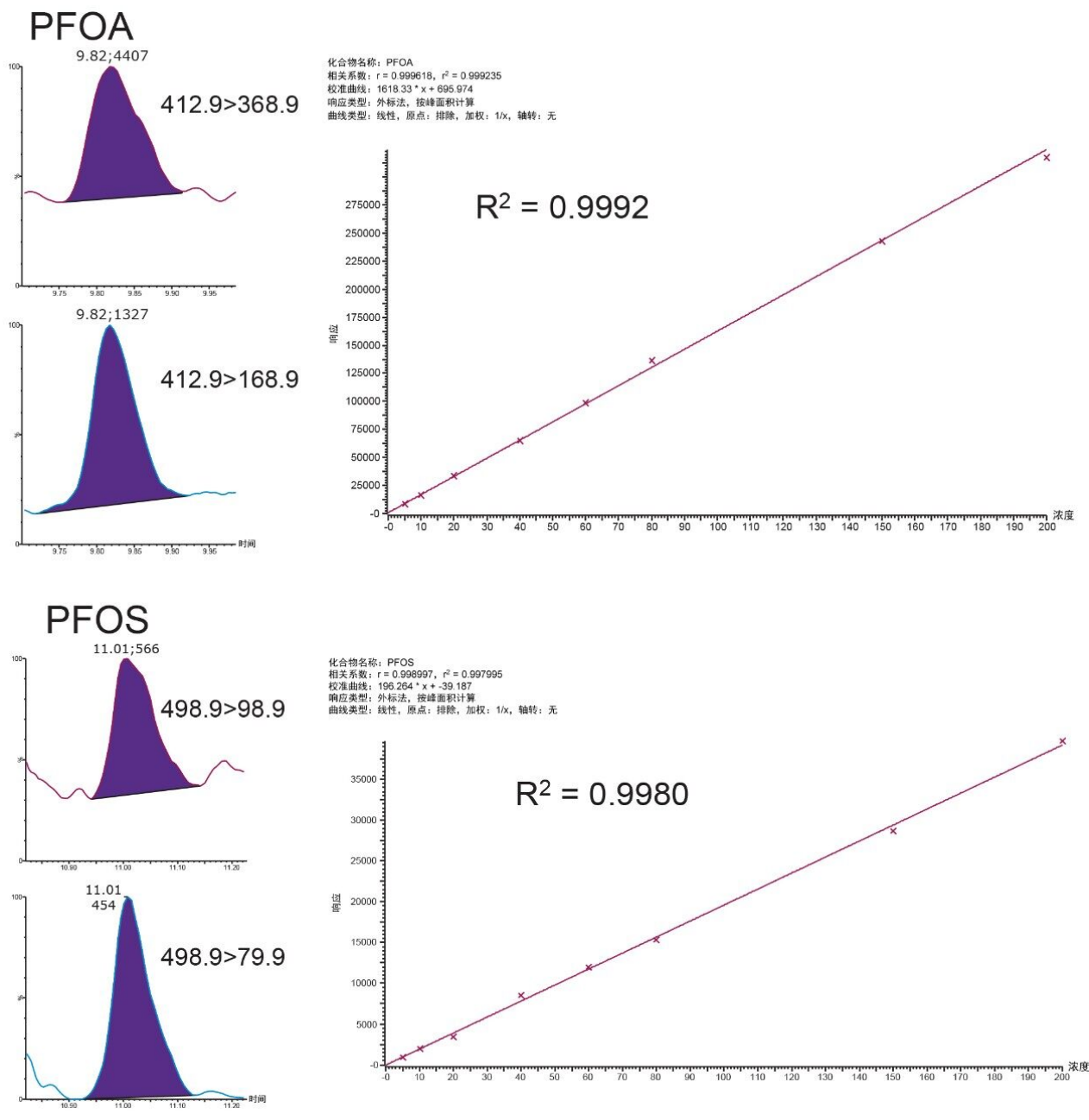


图3.PFOA（上图）和PFOS（下图）的色谱图和校准曲线示例。色谱图代表进样浓度为2.5 ng/L的结果，该浓度为规定报告下限的一半。

对照样品

ASTM 7979-17方法要求运行对照样品，且这些样品必须符合图4所概述的标准。除受到溶剂污染的6:2 FTS外，所有其它化合物均符合对照标准。



图4.ASTM 7979-17方法设定的对照样品标准

样品分析

按照ASTM 7979-17所述方法，将两种加标浓度下的每种基质样品制备三个重复样，然后进行分析。仅将当前写入ASTM方法的化合物加入水样。对以高加标浓度和低加标浓度加入各种水样中的所有PFAS化合物进行检测。PFBA和PFPeA的低加标浓度和高加标浓度分别为300 ng/L和1000 ng/L。4:2、6:2和8:2 FTS的低加标浓度和高加标浓度分别为1200 ng/L和4000 ng/L。所有其它PFAS化合物的低加标浓度为60 ng/L，高加标浓度为200 ng/L。图5展示了地表（河流）水样品中所有以低浓度加标的PFAS化合物示例。

使用同位素标记的替代物标准品测定PFAS化合物的回收率，在样品预处理和分析之前，将这些替代物标准品加入样品中。对于没有可用替代物的化合物，使用保留时间和化学结构接近的化合物作为替代物。表3所示为加入五个水样中的所有PFAS化合物的回收率。ASTM 7979要求的回收率%范围为70%~130%。除PFTreDA、PFTriDA和FDEA外，该方法中包括的所有其它化合物均处于该范围内。与溶剂标准品中的响应相比，样品中的实验结果表明，这些化合物具有增强效应。该增强效应可能与这些化合物与样品中的基质组分共流出相关。必要时，可以根据替代物标准品的回收率百分比或使用基质匹配校准曲线进行定量分析，从而对样品浓度进行校正。

附表B中突出显示的%RSD值证明该方法还具有良好的重复性。所有基质样品均一式三份，如n=3 RSD值所示。这些值代表完整的方法重现性。还对单个试剂水和地下水样品进行了20次进样分析，得到仪器重复性数据（附表B中的%RSD值）。同样，由于6:2 FTS发生溶剂污染，因此无法计算出用于表示方法重复性的准确%

RSD值。在大多数情况下，%RSD值低于10%，大多数化合物的RSD低于5%。

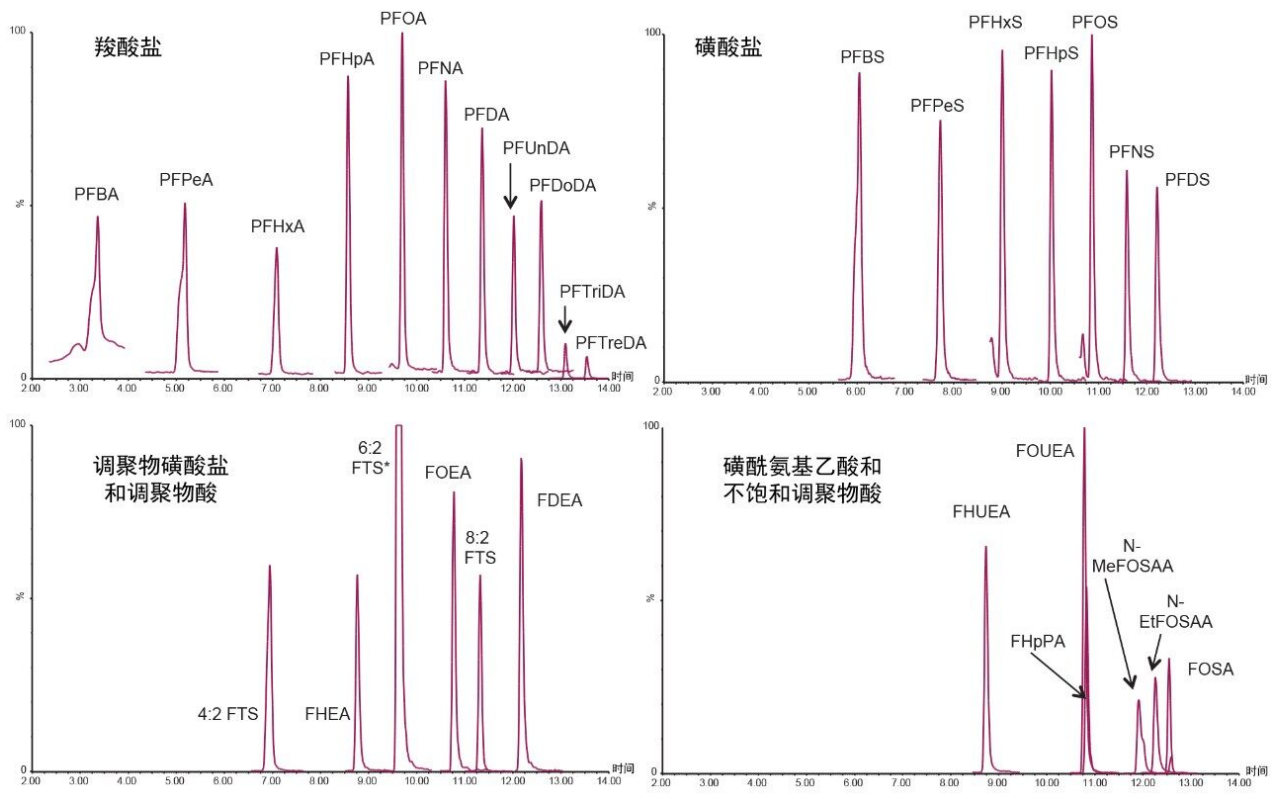


图5.在低浓度加标的地表水样品中检测到的所有PFAS化合物。PFBA和PFPeA的加标浓度为300 ng/L；4:2、6:2和8:2 FTS的加标浓度为1200 ng/L；所有其它化合物的加标浓度为60 ng/L。*所示化合物超出范围。

表3. 加标到水样中的所有化合物的回收率百分比

基质中的平均回收率%						
化合物	试剂水	地下水	地表水	废水进水	废水出水	回收化合物
PFBA	82.7	82.1	80.9	80.8	85.5	¹³ C-PFBA
PFPeA	89.1	87.7	90.2	88.1	91.4	¹³ C ₅ -PFPeA
PFHxA	89.7	90.1	91.7	91.3	93.3	¹³ C ₅ -PFHxA
PFHpA	90.6	89.8	92.6	91.3	91.9	¹³ C ₄ -PFHpA
PFOA	92.5	92.0	94.2	94.7	94.3	¹³ C ₈ -PFOA
PFNA	93.0	92.2	94.3	94.8	95.2	¹³ C ₉ -PFNA
PFDA	97.0	97.1	100.2	100.7	99.2	¹³ C ₈ -PFDA
PFUnDA	106.4	102.9	107.1	106.2	108.0	¹³ C ₇ -PFUnDA
PFDoDA	116.3	113.3	119.0	118.5	120.0	¹³ C-PFDoDA
PFTriDA	198.3	183.7	205.5	228.0	197.1	¹³ C ₂ -PFTriDA
PFTreDA	198.3	183.7	205.5	228.0	197.1	¹³ C ₂ -PFTreDA
PFBS	94.6	92.1	96.8	93.8	96.1	¹³ C ₃ -PFBS
PFPeS	94.6	92.1	96.8	93.8	96.1	¹³ C ₃ -PFPeS
PFHxS	89.8	88.1	91.3	91.9	93.5	¹³ C ₃ -PFHxS
PFHpS	92.8	90.6	94.6	94.1	93.5	¹³ C ₈ -PFHpS
PFOS	92.8	90.6	94.6	94.1	93.5	¹³ C ₈ -PFOS
PFNS	92.8	90.6	94.6	94.1	93.5	¹³ C ₈ -PFNS
PFDS	92.8	90.6	94.6	94.1	93.5	¹³ C ₈ -PFDS
FOSA	92.9	92.8	95.1	94.3	95.9	¹³ C ₈ -FOSA
N-Et-FOSAA	127.4	120.6	127.7	129.4	130.0	D ₅ -N-EtFOSAA
N-Me-FOSAA	122.7	122.7	123.2	127.3	126.3	D ₃ -N-MeFOSAA
FHUEA	98.2	96.3	100.3	102.2	100.8	¹³ C-FOUEA
FOUEA	98.2	96.3	100.3	102.2	100.8	¹³ C-FOUEA
4:2 FTS	108.0	97.5	99.1	104.0	110.6	¹³ C ₂ -4:2 FTS
6:2 FTS	108.3	96.4	117.9	107.6	100.0	¹³ C ₂ -6:2 FTS
8:2 FTS	107.9	116.3	103.5	117.8	121.2	¹³ C ₂ -8:2 FTS
FHEA	100.2	98.4	104.3	105.3	110.4	¹³ C-FHEA
FOEA	100.5	94.9	99.1	101.1	102.6	¹³ C-FOEA
FDEA	155.0	140.8	164.1	162.3	159.1	¹³ C-FDEA
FHpPA	97.0	97.1	100.2	100.7	99.2	¹³ C ₆ -PFDA

结论

- ASTM 7979-17方法所需的样品前处理步骤极少，因此能够缩短样品周转时间。
- 本文所述结果满足甚至超过ASTM 7979-17方法的要求。
- 本文所述结果满足甚至超过EPA健康指导中提出的PFOS急性暴露量70 ng/L。
- 在Xevo TQ-XS上使用大体积直接进样方法具有超高灵敏度，许多化合物的方法检测限均低至ng/L级。
- 在高浓度和低浓度水样中均检测到所有目标PFAS化合物，且获得了优异的回收率和重现性。

参考文献

1. Secretariat of the Stockholm Convention. Stockholm Convention. <https://chm.pops.int>. Accessed 30 March 2018.
2. U.S EPA. Third Unregulated Contaminant Monitoring Rule. <https://www.epa.gov/dwucmr/third-unregulated-contaminant-monitoring-rule>. <<https://www.epa.gov/dwucmr/third-unregulated-contaminant-monitoring-rule>> Accessed 30 March 2018.
3. U.S. EPA. PFOA & PFOS Drinking Water Health Advisories. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf. Accessed 30 March 2018.
4. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039>. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039>> Accessed 30 March 2018.
5. ASTM D7979-17, Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water, Sludge, Influent, Effluent and Wastewater by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, <http://www.astm.org>. <<http://www.astm.org>>
6. L Mullin和J Burgess. 采用PFC分析试剂盒对全氟烷基化合物(PFAS)进行超低浓度检测. 沃特世技术简报编号720005701ZH. 2016年5月.

附表A. MRM方法详细信息

化合物	母离子	碎片离子	CV	CE	RT
PFBA	213.0	169	8	5	3.01
PFPeA	262.9	218.9	5	5	4.78
PFHxA	312.9	268.9	16	6	6.68
		118.9	16	21	
PFHpA	362.9	318.9	14	8	8.18
		168.9	14	14	
PFOA	412.9	368.9	22	7	9.31
		168.9	22	15	
PFNA	462.9	418.9	18	9	10.23
		218.9	18	15	
PFDA	512.9	468.9	6	9	11.00
		218.9	6	15	
PFUnDA	562.9	518.9	8	8	11.66
		268.9	8	14	
PFDoDA	612.9	568.9	12	12	12.22
		168.9	12	21	
PFTriDA	662.9	168.9	14	22	12.73
		218.9	14	20	
PFTreDA	712.9	218.9	14	22	13.18
		168.9	14	20	
PFHxDA	812.9	168.9	22	28	13.86
		218.9	22	22	
PFODA	912.9	168.9	34	28	14.38
		218.9	34	28	
PFBS	289.9	80.1	7	27	5.62
		99.1	7	27	
PFPeS	348.9	79.9	32	31	7.31
		98.9	32	25	
PFHxS	398.9	80.1	38	35	8.59
		99.1	38	29	
PFHpS	448.9	79.9	16	34	9.62
		98.9	16	34	
PFOS	498.9	79.9	30	42	10.47
		98.9	30	40	
PFNS	548.9	80.1	24	40	11.20
		99.1	24	36	
PFDS	598.9	80.1	46	46	11.83
		99.1	46	46	
FOSA	498.0	77.9	40	29	12.25
N-EtFOSAA	584.0	418.9	34	15	11.89
		525.9	34	18	
N-MeFOSAA	569.9	418.9	36	15	11.55
		168.9	36	27	
N-EtFOSA	526.0	169	18	25	13.89
		219	18	21	
N-MeFOSA	511.9	168.9	16	25	13.56
		218.9	16	21	
FHUEA	356.9	292.9	20	12	8.34
		242.9	20	27	
FOUEA	456.9	392.9	20	11	10.41
		118.9	20	44	
8:2 diPAP	989.0	96.73	31	33	14.01
		542.9	31	25	
4:2 FTS	326.9	306.9	42	18	6.55
		80.9	42	27	
6:2 FTS	427.0	406.9	12	22	9.24
		80.1	12	32	
8:2 FTS	526.9	506.9	28	26	10.96
		80.9	28	37	
PFecHS	460.9	380.9	44	22	9.61
		99.1	44	22	
FHEA	376.9	292.9	13	11	8.37
		312.9	13	5	

化合物	母离子	碎片离子	CV	CE	RT
FOEA	476.9	392.9	9	11	10.40
		242.9	9	22	
FDEA	576.9	492.9	5	24	11.83
		512.9	5	7	
FHpPA	440.9	336.9	26	10	10.48
		316.9	26	19	
ADONA	376.9	251	12	10	8.45
		84.9	12	22	
9Cl-PF3ONS	531.0	351	14	22	11.11
		82.9	14	20	
11Cl-PF3OUdS	631.0	450.9	16	26	12.31
		82.9	16	26	
¹³ C-PFBA	217	172	7	8	3.01
¹³ C ₆ -PFPeA	268	223	11	7	4.78
¹³ C ₅ -PFHxA	318	273	10	6	6.68
		120	10	18	
¹³ C ₄ -PFHpA	367	322	16	7	8.18
		172	16	15	
¹³ C ₈ -PFOA	421	376	6	8	9.31
		172	6	16	
¹³ C ₉ -PFNA	472	172	7	18	10.23
		223	7	18	
¹³ C ₆ -PFDA	519	473.9	25	7	11.00
		219	25	13	
¹³ C ₇ -PFUnDA	569.9	524.9	9	8	11.66
		273.9	9	14	
¹³ C-PFDoDA	615	569.9	23	10	12.22
		168.9	23	22	
¹³ C ₂ -PFTreDA	715	168.9	18	25	13.18
		219	18	25	
¹³ C ₂ -PFHxDA	815	169	14	31	13.86
		219	14	22	
¹³ C ₃ -PFBS	301.9	80.1	34	28	5.62
		99.1	34	24	
¹³ C ₃ -PFHxS	402	80.1	13	38	8.59
		99.1	13	30	
¹³ C ₈ -PFOS	507	80.1	36	34	10.47
		99.1	36	34	
¹³ C ₈ -FOSA	506	77.9	13	28	12.25
D ₅ -N-EtFOSAA	589	418.9	24	17	11.89
		482.9	24	13	
D ₃ -N-MeFOSAA	573	418.9	17	18	11.55
		515	17	18	
D-N-EtFOSA	531	168.9	15	25	13.89
		218.9	15	23	
D-N-MeFOSA	515	168.9	34	21	13.56
		218.9	34	21	
¹³ C-FOUEA	458.9	393.9	14	10	10.41
		395	14	18	
¹³ C ₄ -8:2 diPAP	993	97.1	38	33	14.01
¹³ C ₂ -4:2 FTS	329	309	14	18	6.55
		80.9	14	21	
¹³ C ₂ -6:2 FTS	429	409	48	21	9.24
		80.9	48	27	
¹³ C ₂ -8:2 FTS	529	509	20	27	10.96
		80.9	20	37	
¹³ C-FHEA	379	294	10	23	8.37
		63.9	10	5	
¹³ C-FOEA	478.9	393.9	14	14	10.40
		243.9	14	23	
¹³ C-FDEA	579	494	15	19	11.83
		244	15	40	

附表B. 每种基质中所有化合物的重现性，用%RSD表示。n=3的重复分析表示方法重现性。n=20的重复分析表示仪器重现性。

	基质中的%RSD											
	试剂水			地下水			地表水		废水进水		废水出水	
	低加标浓度 (n=3)	低加标浓度 (n=20)	高加标浓度 (n=3)	低加标浓度 (n=3)	低加标浓度 (n=20)	高加标浓度 (n=3)	低加标浓度 (n=3)	高加标浓度 (n=3)	低加标浓度 (n=3)	高加标浓度 (n=3)	低加标浓度 (n=3)	高加标浓度 (n=3)
PFBA	4.6	7.0	2.1	15.6	2.1	2.7	2.1	2.8	1.7	5.8	5.7	4.3
PFPeA	2.5	1.2	0.7	7.4	1.7	1.6	2.2	0.4	3.0	3.0	6.6	2.7
PFHxA	2.8	2.2	3.8	6.6	1.8	1.7	1.6	1.9	2.6	1.6	9.8	3.1
PFHpA	2.6	1.9	1.1	4.4	4.0	2.4	8.9	2.1	3.3	1.7	7.8	3.1
PFOA	8.8	5.6	1.0	5.9	5.1	1.5	9.5	2.5	4.5	1.5	5.1	2.3
PFNA	3.4	6.9	7.6	6.3	6.8	2.5	8.2	1.0	2.4	11.2	4.9	6.4
PFDA	1.4	4.2	2.7	8.7	5.1	1.3	5.2	1.9	2.2	4.3	8.8	5.1
PFUnDA	7.0	6.2	1.3	9.3	6.2	2.7	8.9	1.9	10.6	8.5	9.8	3.8
PFDoDA	1.0	5.8	2.4	2.0	6.5	11.5	8.1	0.5	4.8	8.2	7.0	4.2
PFTriDA	0.8	3.5	0.5	5.0	2.3	1.4	4.0	2.6	3.6	8.2	5.0	4.7
PFTreDA	4.0	5.5	3.1	8.4	6.0	2.2	2.3	1.5	1.5	14.4	8.2	2.5
PFBS	1.1	2.5	0.3	6.2	1.7	1.2	1.5	1.5	4.4	6.6	2.5	3.3
PFPeS	2.0	2.2	1.1	2.5	2.4	0.3	1.4	0.1	2.5	2.4	1.4	1.9
PFHxS	2.5	3.9	1.2	2.6	4.0	1.7	2.5	4.1	5.4	2.3	10.9	4.1
PFHpS	1.4	4.3	1.0	6.2	3.2	3.8	2.6	1.6	2.7	3.8	3.6	2.6
PFOS	9.0	4.4	1.8	7.9	5.7	3.1	7.2	1.5	4.9	1.5	9.5	3.0
PFNS	5.3	3.8	3.0	4.0	3.9	2.8	5.6	1.3	1.5	6.3	10.2	2.8
PFDS	5.7	6.6	1.6	3.0	5.5	3.7	3.0	1.8	3.8	4.0	0.3	3.3
FOSA	2.0	2.6	1.5	5.8	3.1	2.2	4.4	0.7	0.8	2.0	15.6	2.9
N-Et-FOSAA	4.4	5.0	3.5	2.8	4.9	3.0	2.3	4.1	6.9	7.5	1.0	4.2
N-Me-FOSAA	4.2	4.3	2.3	3.9	4.1	2.2	2.2	3.2	0.6	6.2	11.5	4.2
FHUEA	2.6	1.8	1.7	1.7	2.2	0.4	0.6	2.0	0.6	2.2	1.2	2.2
FOUEA	1.0	2.4	2.3	0.1	2.7	2.1	2.9	1.0	0.7	1.2	0.6	2.0
4:2 FTS	0.9	3.2	17.6	2.3	3.1	1.8	12.3	5.3	11.4	2.5	10.2	4.9
6:2 FTS	N/A	4.1	N/A	N/A	3.2	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8:2 FTS	6.4	7.8	2.8	4.9	8.2	2.5	10.8	6.6	6.2	4.2	3.1	8.6
FHEA	4.8	5.3	6.3	3.2	7.6	1.5	8.2	0.6	3.6	4.5	9.1	3.5
FOEA	1.2	9.0	3.7	8.2	7.4	7.0	9.9	3.3	10.0	3.0	4.2	1.1
FDEA	6.2	6.8	4.4	3.6	7.4	4.6	7.8	5.1	8.6	11.2	9.5	7.8
FHpPA	2.1	2.9	0.9	1.5	3.2	2.6	2.1	1.8	0.9	1.3	0.3	2.4

特色产品

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

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

MassLynx MS软件 <<https://www.waters.com/513662>>

720006329ZH, 2018年6月

©2019 Waters Corporation. All Rights Reserved.