



环境

废水中 PFAS 化合物的增强筛查：通过改进的燃烧—离子色谱法实施美国 EPA 方法 1621

作者

Terri Christison and Neil Rumachik

Thermo Fisher Scientific

Sunnyvale, CA, USA

关键词

Cindion C-IC 系统、AOF、PFHxS、
GAC、IonPac AS24 色谱柱，
Dionex Inuvion with RFIC 系统

引言

全氟和多氟烷基物质（PFAS）是超过 14,000 种合成氟化化合物的统称。根据经济合作与发展组织（OECD）的定义，PFAS 化合物是指含有完全氟化的甲基或亚甲基的烷基功能团的化合物；而美国环境保护署（EPA）则将其定义为至少有两个相邻饱和碳原子，其中一个完全氟化，另一个至少部分氟化的氟化合物^{1,2}。自 20 世纪 40 年代以来，PFAS 广泛存在于聚合物、表面活性剂、阻燃化学品、工业产品和消费品中³⁻⁶。除了广泛存在，PFAS 化合物还具有持久性和生物累积性，因此成为环境污染的焦点。对几种 PFAS 化合物（如全氟辛酸（PFOA）和全氟辛烷磺酸（PFOS））的毒理学研究表明，它们可能对生殖健康产生急性至慢性影响⁷⁻¹¹。对 EPA 归类为 PFAS 的其他数千种化合物的研究则较少。

美国 EPA 已针对 PFAS 制定了靶向和非靶向分析方法¹²⁻¹⁸。燃烧 - 离子色谱法（C-IC）此前已被证明可作为 PFAS 的筛查方法：PFAS 化合物被转化为 HF，随后通过抑制型电导检测的离子色谱（IC）分析氟化物¹⁹⁻²⁴。该技术被纳入 EPA 方法 1621，以可吸附有机氟（AOF）的形式用于非靶向测定 PFAS 含量²⁵⁻²⁸。依照 EPA 方法 1621 多实验室研究中的结果也发表于赛默飞世尔科技应用指南 AN002748 中，并在技术指南 TN003056 中提供了成功实施的额外建议^{29,30}。

在 EPA 方法 1621 合作研究中，我们发现通过最小化污染源可以降低系统空白并提高灵敏度、准确性和精密度^{29,30}。另一种降低系统空白的方法是设计吸附、燃烧 - 吸收系统以减少或消除污染。在本应用中，EPA 方法 1621 通过离线赛默飞世尔科技™ Cindion™ 吸附系统、配备液体和固体样品处理的 Cindion™ 燃烧 / 吸收系统以及赛默飞世尔科技 Dionex™ Inuvion™ 免试剂离子色谱 (RFIC™) 系统实现。吸附系统的设计旨在通过消除污染来最小化污染。为提高通量，吸附系统设计为半自动化，且能同时吸附处理六个水样样品。赛默飞世尔科技™ Cindion™ 燃烧离子色谱系统 (C-IC) 通过采用 Z 型折叠燃烧管在多个位置引入氧气，优化了燃烧效率。因此，燃烧管和炉体更短，燃烧耗时更少，同时占用空间更小，节省了拥挤的实验台空间。数据处理和系统管理也更高效，因为 Cindion C-IC 系统由单一软件——赛默飞世尔科技™ Chromeleon™ 色谱数据系统 (CDS) 控制。总体而言，该解决方案通过提高信噪比、改善加标回收率以及在更小空间内实现与先前结果相当的重现性，提供了更高的灵敏度。

实验部分

实验设备

Cindion C-IC 系统

- 赛默飞世尔科技™ Cindion™ 燃烧 / 吸收系统 (P/N B51006425)，配备赛默飞世尔科技™ Cindion™ C-IC 固体样品套件 (P/N B51006426)
- 赛默飞世尔科技™ Cindion™ 固体 / 液体自动进样器 (P/N B51006429)
- 赛默飞世尔科技™ Cindion™ 吸附系统 (P/N B51006430)，包含六个柱架
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ Inuvion™ 离子色谱系统，配备 RFIC (P/N 22185-60108)
- 可选的赛默飞世尔科技™ Dionex™ 淋洗液监测器，4 L (P/N 22185-62708)
- 赛默飞世尔科技™ Thermolyne™ 马弗炉，2 L 小型台式，用于清洁燃烧杯，推荐用于 EPA 方法 1621 (P/N FB1415M)

软件

Chromeleon CDS 软件，版本 7.3.2 或最新版本，兼容 Cindion C-IC 系统和淋洗液监测器驱动程序

耗材

IC 耗材

- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ IonPac™ AG24 保护柱和 IonPac AS24 分析柱，2 mm (P/N 064151, P/N 064153)
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ EGC 500 KOH 淋洗液发生器柱 (P/N 075778)
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ CR-ATC 600 电解捕获柱 (P/N 088662)
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ Inuvion™ RFIC 淋洗液脱气系统 (P/N 106-60001)
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ ADRS 600 抑制剂，2 mm (P/N 088667)
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ E/O 淋洗液组织器，配备两个 2 L HDPE 淋洗液瓶 (P/N 072057) 和一个 4 L HDPE 淋洗液瓶 (P/N 063292)
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ IC PEEK Viper™ 接头管路组件套件 (P/N B51000232)
- 100 μL PEEK 样品环 (P/N 042951)

C-IC 耗材

- GAC 移除工具 (EST Analytical, P/N A16-20A-0001)
- 安捷伦科技聚丙烯小瓶, 1 mL (Fisher Scientific P/N NC2038456) 和赛默飞世尔科技™ SureSTART™ 聚乙烯卡扣盖 (P/N 6ERC11PE), 或 Fisher Scientific™ 无PFAS小瓶和盖, 用于储存开盖的PFAS标准品 (P/N 03-452-581)
- Fisherbrand™ 坩埚钳 (Fisher Scientific P/N 13-820-023)
- Fisherbrand™ Nitrile 洁净室手套, Class 10, ISO 4 (Fisher Scientific P/N 12892004) (A-F特小至2X大号)
- Fisherbrand™ Elite™ 可调移液器, 200 μ L, 和 Fisherbrand™ SureOne™ 移液器吸头 (Fisher Scientific P/N BE00200 和 P/N 02-707-409)
- Fisherbrand™ 不锈钢镊子 (Fisher Scientific P/N 12-000-157)
- Hamilton™ 700 微升注射器, 100 μ L, 金属柱塞 (Fisher Scientific P/N 14-813-091)
- Newtex™ ZetexPlus™ 耐热手套, 200 系列 (Fisher Scientific P/N 11-392-53)
- 赛默飞世尔科技™ Cindion™ C-IC 石英棉 (用于总悬浮固体 (TSS > 8 mg/L) 的样品 (P/N B51006451))
- 赛默飞世尔科技™ Cindion™ C-IC 活性碳柱——颗粒活性炭 (GAC) 柱 (P/N B51006452, 每包 100 个) 和柱架, 用于通过 Cindion C-IC 吸附系统吸附样品 (P/N B1006453, 每个)
- 赛默飞世尔科技™ Cindion™ C-IC 固体进样套件 (固体舟、固体托盘、固体夹持器)——备用耗材 (P/N B51006427)
- 赛默飞世尔科技™ Cindion™ C-IC 石英杯 (P/N B51006446)
- 赛默飞世尔科技™ Nalgene™ HDPE 广口瓶, 125 mL (P/N 02-893-5C)
- 赛默飞世尔科技™ Nalgene™ 真空聚丙烯干燥器, 用于储存清洁的燃烧杯 (P/N 08-642-5)
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ 氟化物标准品, 1000 mg/L (P/N 037158)
- 氟化物标准品, 1000 mg/L, 第二来源, SPEX CertiPrep™ (Fisher Scientific P/N AS-F9-5Y)
- Fisher Chemical™ 甲醇, Optima™ 级, 用于清洁 (Fisher Scientific P/N A454-4) (CAS 67-56-1)
- 赛默飞世尔科技™ 甲醇, UHPLC-MS 级, PFAS 含量最低的甲醇, 用于清洁 (P/N A458-1) (CAS 67-56-1)
- Fisher Chemical™ 硝酸钠, ACS 认证 (Fisher Scientific P/N S343-3) (CAS 7631-99-4)
- 全氟-1-己烷磺酸钠标准品, 50 μ g/mL (溶于甲醇) (Wellington Laboratories L-PTHxS), 用于加标回收实验 (F 当量 = 64.6%; 29.26 μ g/mL F) ——储存于无PFAS的小瓶和盖中

分析方法

样品制备——使用 Cindion C-IC 吸附系统:

样品制备 参见标准和样品制备部分

标准品制备 参见标准和样品制备部分

样品燃烧——Cindion C-IC 系统

温度 (°C) 炉温: 1050, 1050

水合作用传输线: 175

燃烧管入口, 标记为氩气线: 100

氧气流量 (mL/min) 主氧气: 200

涡轮氧气: 100

两步燃烧程序 3 mm/s 至 75 mm, 保持 60 s

3 mm/s 至 150 mm, 保持 300 s

样品吸收——Cindion C-IC 系统:

吸收溶液 3.5 mL 去离子水

进样至 IC 100 μ L

样品分析——Dionex Ionuvion with RFIC 离子色谱系统:

色谱柱 Dionex IonPac AG24 保护柱 Dionex IonPac AS24 分离柱

Dionex EGC-500 KOH 淋洗液发生罐
Dionex CR-ATC 600 捕获柱
Dionex RFIC 脱气盒

KOH 梯度 25 mM KOH (0 至 4 分钟)
25–75 mM (4 至 6 分钟)
75–25 mM (10 至 10.1 分钟)
25 mM (10.1–15 分钟)

流速 0.32 mL/min

柱温 30°C

检测 抑制型电导, ADRS 600, 2 mm, 60 mA, 自循环模式

典型背景电导 \approx 0.4 μ S/cm

典型系统压力 \approx 2000 psi, 配备 500 psi 背压管路

试剂

- Fisher Chemical™ 氢氧化铵, 28–30 w/w%, Certified ACS, 用于清洁容器 (Fisher Scientific P/N A669S-500) (CAS 1336-21-6)
- 赛默飞世尔科技™ Dionex™ 氯化物标准品, 1000 mg/L (P/N 037159)
- 去离子水, 电阻率 18 M Ω -cm, TOC < 50 ng/mL
- 赛默飞世尔科技化学品 Drierite™ 指示剂, 500 g, 8 目, 用于储存清洁的燃烧杯 (Fisher Scientific P/N 21909-5000)

标准和样品制备

试剂

根据EPA方法1621第7.14节,配制2 M硝酸钠和10 mM硝酸钠。配制1%氢氧化铵甲醇溶液,用于Cindion吸附系统、样品瓶和工具的初始清洁。配制500 mL 10%甲醇去离子水溶液,用于清洁Cindion吸附系统。

标准品

从1000 mg/L氟化物标准储备液中配制5至7个1至50 mg/L的氟化物标准品。从第二来源氟化物标准储备液中配制2.5 mg/L和12.5 mg/L的校准验证(CV)标准品。向每个标准品中加入0.5 mL 2 M硝酸钠。

样品

为制备样品,向125 mL广口HDPE瓶中加入去离子水(用于方法空白)、添加PFAS标准的去离子水或水样,直至体积达到瓶口。向每个样品中加入0.5 mL 2 M硝酸钠。混合、编号并盖紧每个瓶子。记录初始重量和瓶号,以及加载样品到GAC材料后的最终重量。

燃烧准备

标准品

将200 μ L每个校准标准品直接加入燃烧杯中,通过C-IC进行分析,以测定结果进行标准曲线拟合。校正标准品以类似方式加入,并用于验证校准曲线在所有序列中。

校准结果折算:首先将标准品的体积(200 μ L)归一化为样品体积(100 mL),得到500倍稀释的浓度(μ g/L)。例如,2.5 mg/L标准品配制为5 μ g/L。2.5 mg/L和12.5 mg/L CV标准品的预期结果分别为5和25 μ g/L。

样品

Cindion吸附系统使用“Load Tray”功能移动托盘,更方便加载样品和小瓶。位置:无盖样品加载在前排,随后是10 mM硝酸钠冲洗液、去离子水冲洗液、10%甲醇清洁溶液,最后是去离子水清洁溶液。“Run”功能将100 mL样品处理到颗粒活性炭(GAC)柱上,用25 mL硝酸钠冲洗,最后用20 mL去离子水冲洗,然后用空注射器泵入空气干燥。“Clean”功能用第一排去离子水清洁空GAC柱架,随后用10%甲醇和去离子水清洁。建议在样品之间使用两个清洁循环。

通过“Run”模式处理样品后,记录样品瓶的最终重量,并通过C-IC分析GAC材料。

仪器设置和安装

潜在污染源

为充分发挥痕量分析方法的潜力,必须预先排除潜在的污染源。关于实现低污染水平的详细讨论和成功实施EPA方法1621的建议,请参见赛默飞世尔科技技术指南TN003056³⁰。

按照图1、赛默飞世尔科技技术指南TN003773和仪器手册中的指示,安装并设置Dionex Inuvion IC系统与其他Cindion C-IC系统组件。

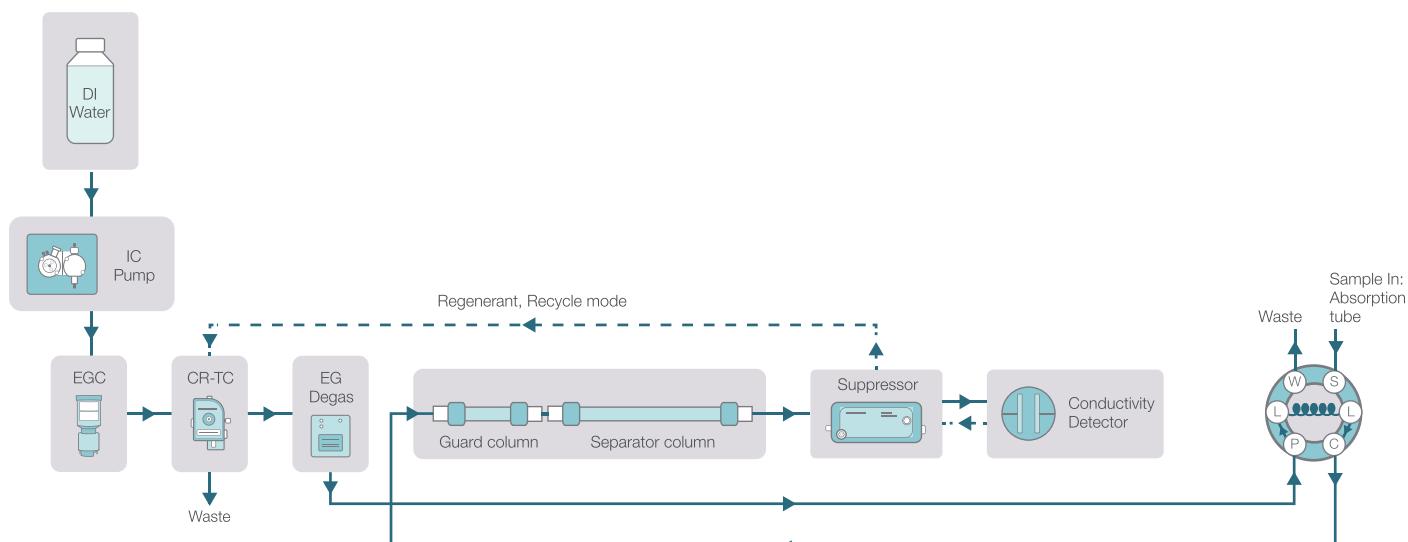


图1. 离子色谱流程图

C-IC 系统操作

Cindion C-IC 系统的操作在赛默飞世尔科技技术指南 TN003773 中有详细讨论³³。

清洁度评估

C-IC 系统和 C-IC 耗材必须清洁，以使残留污染水平低于预期检限。为实现 Cindion 吸附单元的清洁目标，系统和空 GAC 载体最初用 1% 氢氧化铵甲醇溶液冲洗，随后依次用去离子水、含 10% 甲醇的去离子水和去离子水冲洗 6 次。以 GAC 每个通道收集的方法空白 (MB) 和 C-IC 对空白收集后的活性炭分析结果来评估清洁度。

为评估炉体的系统空白，运行 6 至 12 次不燃烧任何杯子的序列。按照 EPA 方法 1621 第 4.2.2 节清洁燃烧杯²⁸。

结果与讨论

官方 EPA 方法 1621 已从草案方法更新，因此部分章节编号有所变化。此外，该方法从 EPA 方法更新为在 4 分钟而非 6 分钟启动梯度，以确保所有阴离子完全从色谱柱中洗脱。

初始能力验证

在 EPA 方法 1621 中，分析样品前需要进行初始能力验证 (IDC)。IDC 包括确定氟化物和氯化物的保留时间窗口、校准相对标准误差 (RSE) <20%、初始精密度验证 (RSD <20%) 以及准确度在 20% 以内。在 EPA 方法 1621 第 10.2.2 节中，氟化物必须与水峰 (空体积) 和洗脱在氟化物附近的其他峰分离 >1 分钟，以确保准确测定。在抑制型电导的氢氧化物淋洗液分离中，如图 2 所示，水峰较小且与氟化物分离。氟化物在平坦的基线区域中远离水峰洗脱。这些保留时间实验的结果总结于表 1。氟化物符合保留时间标准。

Standards: Combustion of 200 μ L of 10 mg/L fluoride and chloride

Peaks: 1. Water dip 2.51 min
2. Fluoride 3.53
3. Chloride 6.27
4. Carbonate-sulfate

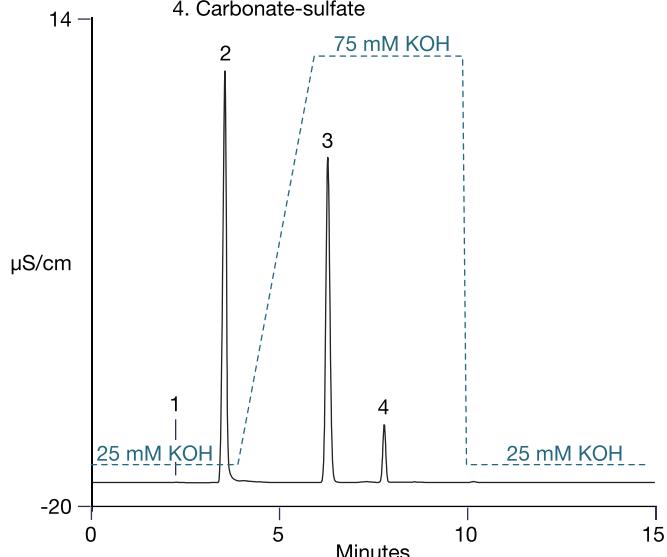


Figure 2.Determining retention time windows

校准

根据 EPA 方法 1621 第 10.3.0 节，通过氟化物的峰面积响应与归一化到 100 mL 样品体积的浓度确定校准曲线。浓度首先根据燃烧标准品体积与吸附样品体积的 1/500 比例 (0.2/100 mL) 进行归一化。例如，燃烧 200 μ L 1 mg/L 氟化物校准标准品绘制为 2 μ g/L 氟化物。根据 EPA 方法 1621 第 10.3.2 节，需要使用 RSE 比较并选择最佳校准拟合。关于使用 RSE 选择最佳校准曲线的优势，赛默飞世尔科技应用指南 AN002748 和技术指南 TN003056、TN003551 和 TN003643 中有详细讨论^{29,30,37,38}。Chromleon CDS RSE 计算表可轻松添加到任何 Chromleon CDS 表格中。为方便使用，该表格将包含在此应用 eWorkflow 的“默认”模板中，可在赛默飞世尔科技 AppsLab 库中找到³⁹。更多信息请参见附录中的 RSE 公式。

Table 1.Determining fluoride retention time window

Peak	Retention time (min)	Peak window (min)	Separation(min)	EPA Method 1621 limit
Water dip	2.51 \pm 0.04	--	--	--
Fluoride	3.55 \pm 0.10	3.35-3.75	1.04	>1 min
Chloride*	6.23 \pm 0.02	6.13-6.43	2.68	>1 min
EPA Method 1621 criteria			PASS	

*0.2 mL of 10 mg/mL fluoride and chloride,n=3

简要来说, 为确定 RSE, 通过允许零偏移和计算与面积加权 (无、 $1/A$ 、 $1/A^2$) 相关的曲线拟合来评估线性和二次拟合。选择 RSE 最低的校准曲线。在我们的实验中, 我们使用带偏移和 $1/A^2$ 面积加权的二次拟合曲线。该曲线提供了最低的 RSE (5.75), 并符合 EPA 设定的 20% RSE 限制 (表 2)。图 3 显示了最终的校准图。

初始准确度和精密度验证

EPA 方法 1621 第 9.2.1 节要求在分析样品前进行初始准确度 (IDA) 和精密度 (IDP) 验证。IDA 和 IDP 证明仪器和实验室性能适合该方法。IDA 和 IDP 通过制备和分析两个 MB 和四个添加 $25 \mu\text{g/L}$ 等效氟 (来自 PFHxS 标准品) 的去离子水重复样来确定。IDA 和 IDP 结果表明, 该方法和本实验室符合 IDC 要求 (表 3)。结果与 AN002748 中报告的 RSD 和回收率相似: RSD 4.5% vs. AN002748 中的 4.6%, 回收率 103% vs. AN002748 中的 98%。

Table 2. Comparison of relative standard error (RSE) and coefficient of determination (r^2)

	Linear			Quadratic			RSE limit
	No weighting	$1/A$	$1/A^2$	No weighting	$1/A$	$1/A^2$	
RSE*	38.76	20.47	7.25	13.22	5.94	5.75	20
r^2 **	0.9967	0.9928	0.9900	0.9982	0.9977	0.9970	

$n = 7$

* RSE = Relative Standard Error, weighting = none, $1/\text{area}$, or $1/(\text{area})^2$

** r^2 = Coefficient of determination

Calibration range = $2 \mu\text{g/L}$ to $100 \mu\text{g/L}$ based on a 100 mL sample

Table 3. Initial demonstration of accuracy and precision

EPAMethod 1621	Prescribed limit	Experimental value
IDA (Section 9.2.1)	Recovery with 们土 20%	Recovery = 103.2%
IDP (Section 9.2.1)	RSD < 20 %	RSD = 4.47%

方法空白和方法检测限

为评估 Cindion 吸附系统清洁后的初始清洁度, 对每个通道测定 MB。Cindion 吸附系统 #1 和 #2 的结果平均分别为 1.11 ± 0.046 和 $2.02 \pm 0.15 \mu\text{g/L}$ 氟化物。

根据 EPA 方法 1621 第 9.2.2 节, 在三天内测定 MB 和方法检测限 (MDL)。每天制备和分析两到三个 MB 重复样和 $5 \mu\text{g/L}$ 等效氟 (PFHxS) MDL 标准品。总共分析了 $n=7$ 个 MB 和 MDL 标准品。

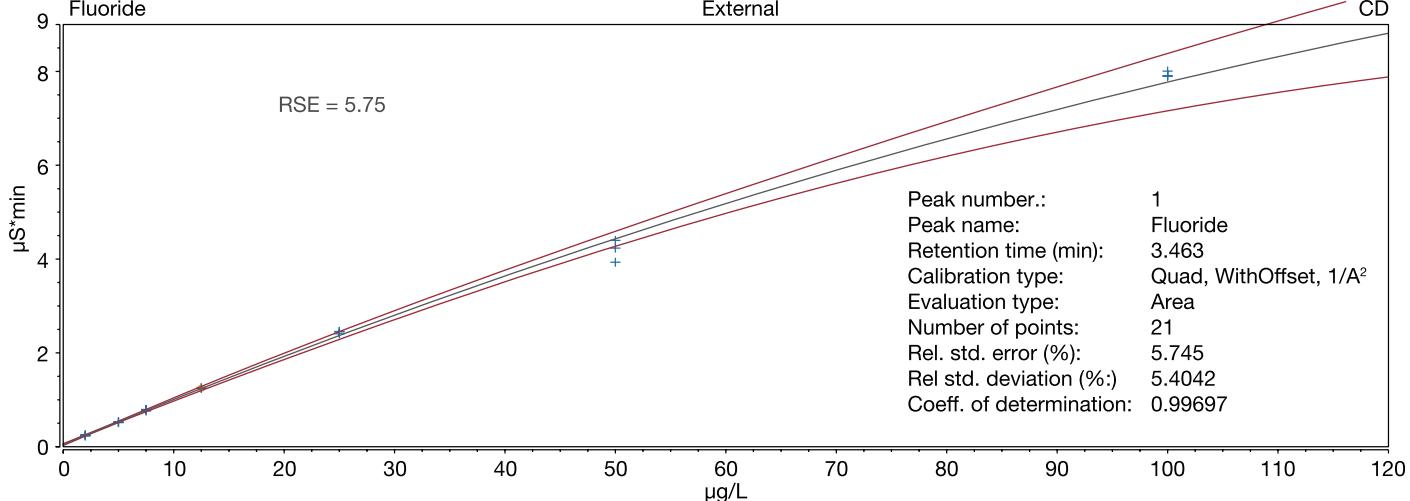


Figure 3. Calibration curve with RSE of 5.75

为计算 MDL，从单个 MDL 结果中减去平均 MB 2.167 $\mu\text{g/L}$ 氟化物。平均 MDL 的标准偏差 0.54 乘以学生 t 检验常数 3.14 (n=7)。计算得到的 MDL 为 1.7 $\mu\text{g/L}$ (表 4)。MB 略高于 AN002748 中先前报告的结果，这归因于 GAC 材料。计算得到的 MDL 略低于先前报告的结果，展示了 Cindion C-IC 设计在灵敏度方面的优势。

样品

该方法应用于市政饮用水、混合废水和渗滤池水样。结果如表 5 所示。样品中氟含量低于 5 $\mu\text{g/L}$ ，范围为 2 至 5 $\mu\text{g/L}$ ，废水中含量最高。

测定添加 PFHxS 标准的回收率

为验证方法准确度，在两个浓度下测定添加 PFHxS 标准的回收率，并对三个样品进行三次重复测定 (表 5)。废水颗粒被捕获在 GAC 柱的空隙中，因此不需要玻璃棉，这排除了高浓度或不确定的氟污染。

Sample prep.: Adsorbed onto GAC columns using the Cindion adsorption module
 Samples: A: DI water method blank
 B: 5 $\mu\text{g/L}$ equiv. Fluorine (PFHxS)
 Peaks: A B
 1. Fluoride 2.17 4.57 $\mu\text{g/L}$

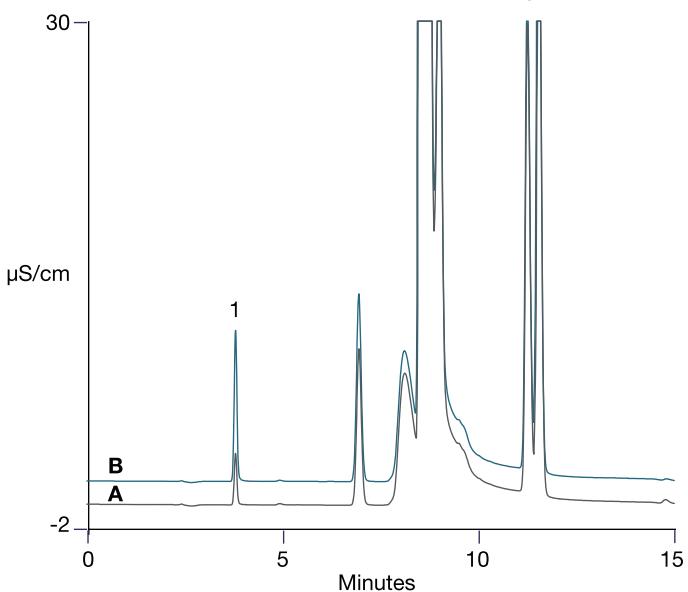


Figure 4. Method blank and 5 $\mu\text{g/L}$ equivalent fluorine MDL standard

Table 4. Comparison of 3-day test of method blanks and 5 $\mu\text{g/L}$ equiv. MDL standards

	Cindion C-IC and adsorption modules		Previous C-IC system reported in AN002748	
	Method blank F' ($\mu\text{g/L}$)	MDL standard* F' ($\mu\text{g/L}$)	Method blank F' ($\mu\text{g/L}$)	MDL standard* F' ($\mu\text{g/L}$)
Average over 3 days, X	2.17	4.57	1.23	4.76
Standard deviation (σ)	0.37	0.57	0.17	0.80
Calculated MDL**	—	1.7	—	2.5
Calculated ML(LOQ)	—	ML=5	—	ML=8

* Average method blank subtracted

**Section ii: $\text{MDL}(\text{s}) = 3.14 * \sigma^{40}$

Where $\text{MDL}(\text{s})$ is the MDL for spiked MDL standards, 3.14 is the Student's t-test value for $n = 7$, 99 percentile, and σ is the standard deviation.

Method limit (ML) = $3.18 * \text{MDL}$

Table 5. Sample results and recovery results of added PFHxS standard

Sample	Total fluoride ($\mu\text{g/L}$)		Recovered (%)
	Measured*	Added	
Municipal drinking water	1.81 \pm 1.02	8.0	81.6 \pm 1.6
		23.99	101 \pm 16
Blended wastewater	4.86 \pm 0.55	8.0	93.6 \pm 14
		23.99	86.5 \pm 5
Percolation pond water	0.29 \pm 0.26	8.0	101 \pm 5
		23.99	94.5 \pm 7.3

*After MBs were subtracted

该方法是准确可靠的，如添加 PFHxS 标准的回收率在 82% 至 101% 所示，优于先前 AN002748 中报告的 80% 至 117% 回收率。图 5 展示了方法空白、废水及加标回收分离谱图的比较。

MB 和过程检查表明该方法运行良好且在预期限值内（表 6）。

Sample prep.: Adsorbed onto GAC columns using the Cindion adsorption module
 Samples: A: DI water method blank
 B: Municipal wastewater
 C: Sample B plus 9.99 $\mu\text{g/L}$ equiv. Fluorine (PFHxS)
 Peaks: A B C
 1. Fluoride 2.1 6.7 14.9 $\mu\text{g/L}$

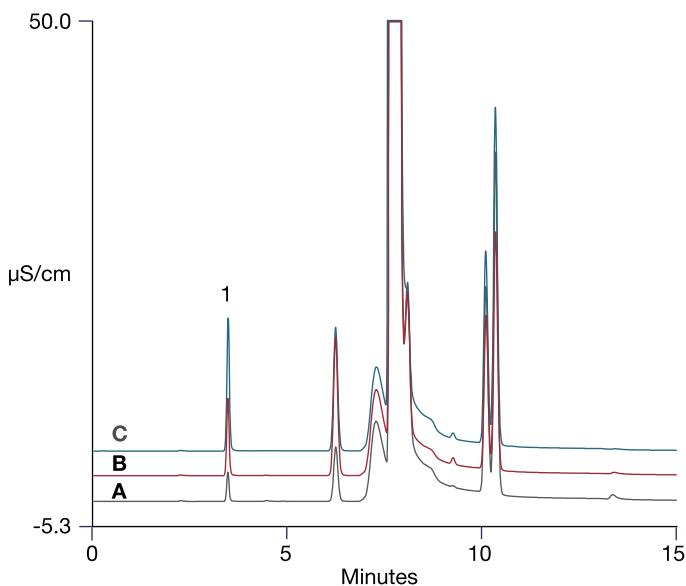


Figure 5. Determination of PFAS in wastewater by AOF and C-IC

Table 6. Quality control checks for sample sequences

	Sample sequences	Total fluoride ($\mu\text{g/L}$)		Recovered (%)
		Measured*	Added	
Method blanks	Drinking water	2.18 \pm 0.28	--	--
	Wastewater	2.06 \pm 0.09	--	--
	Pond water	2.59 \pm 0.44	--	--
Low CV	Drinking water	4.45 \pm 0.24	5.0	88.9
	Wastewater	5.05 \pm 0.37	5.0	101
	Pond water	5.10 \pm 0.12	5.0	102
OPR (n=1)*	Drinking water	23.4	25	93.6
	Wastewater	20.5	25	81.9
	Pond water	21.5	25	85.9
Medium CV	Drinking water	21.4 \pm 1.15	25	85.5
	Wastewater	22.5 \pm 1.02	25	90.1
	Pond water	25.20 \pm 0.1	25	101
Method limits		80–120% OPR: 70–130%		

*After MBs were subtracted

结论

本应用指南展示了使用改进的 C-IC 工作流程解决方案匹配美国 EPA 方法 1621 的结果。C-IC 完整流程包括使用离线 Cindion 吸附系统吸附废水样品中的 PFAS、使用 Cindion 燃烧 - 吸收系统将 PFAS 燃烧为氟化物、以及使用配备 RFIC 的 Dionex Inuvion IC 仪器进行定量。与赛默飞世尔科技应用指南 AN002748 中 EPA 方法 1621 匹配方案相比，结果有所改进。在重现性相当 (4.5% RSD vs. 4.6%) 的条件下，MDL 结果 (1.7 $\mu\text{g/L}$ vs. 2.3 $\mu\text{g/L}$) 得到改善，准确度结果 (82–101% vs. 70–120%) 也得到改善。该方法展示了 Cindion C-IC 系统在测量 AOF 和筛查废水中 PFAS 方面的显著优势。此外，氢氧化物淋洗液的使用提供了更准确的报告，因为氟化物与水负峰有更好的分离度，无需手动积分。这些数据共同突出了 C-IC 在消除样品基质并仅测量样品中可吸附氟含量方面的强大能力，成功实现了美国 EPA 方法 1621 的目标。

参考文献

1. OECD, 《协调全氟和多氟烷基物质的术语: 建议和实用指南》, 风险管理系列第 61 号, OECD 出版, 法国巴黎, 2021 年。
2. 欧洲氟碳技术委员会 (EFCTC), 美国 EPA 对 PFAS 的工作定义排除了 TFA, EFCTC, 比利时布鲁塞尔, 2021 年 11 月 2 日。
3. 国家毒物计划 (NTP), 《与全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 暴露相关的免疫毒性专论》, 美国卫生与公众服务部国家环境卫生科学研究所国家毒理学计划办公室健康评估与翻译部门, 2016 年。[2024 年 1 月 18 日查阅]
4. 经济合作与发展组织 (OECD), 环境理事会化学品与生物技术委员会。《主要全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 的事实卡片》, 风险管理系列第 68 号, ENV/CEO/MONO(2022), 法国巴黎。
5. OECD, 《食品包装 (纸和纸板) 中的 PFAS 及其替代品: 危害概况》, 风险管理系列第 69 号, ENV/CEO/MONO(2022), 法国巴黎。
6. McCoy, J., 《PFAS 有“正确”定义吗?》, 波士顿大学公共卫生学院, 2022 年 3 月 8 日。
7. 国际癌症研究机构。《致癌危害识别专论》, 第 110 卷: 全氟辛酸、四氟乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯丙烷和 1,3-丙磺酸内酯, 2014 年。
8. 国际癌症研究机构。《致癌危害识别专论》, 第 135 卷: 全氟辛酸和全氟辛烷磺酸, 2023 年 12 月。
9. Petroff, R.I. 等, 《密歇根母婴队列中产前全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 暴露后 DNA 甲基化和羟甲基化对出生结局的中介效应》, 《临床表观遗传学》, 2023 年, 15:40-60; <https://doi.org/10.1186/s13148-023-01461-5>
10. Kim, S. 等, 《全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 的表观遗传变化》, 《环境污染》, 2021 年, 279, 6 月 15 日, 116929。doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116929>
11. Braun, J., 《布朗大学流行病学家解析“永久化学品”及其健康影响研究》, 布朗大学健康与医学主题, 2022 年 7 月 28 日。
12. 美国环境保护署 (EPA), 《方法 533: 通过同位素稀释阴离子交换固相萃取和液相色谱 / 串联质谱法测定饮用水中的全氟和多氟烷基物质》, EPA 815-B-19-020, 美国 EPA 地下水与饮用水办公室标准与风险管理部门技术支持中心, 2019 年 11 月。
13. 美国环境保护署 (EPA), 《方法 1633, 修订版 A, 通过 LC-MS/MS 分析水、固体、生物固体和组织样品中的全氟和多氟烷基物质 (PFAS)》, EPA 820-B-24-007。美国环境保护署水办公室 (43031) 科学与技术工程与分析部门, 华盛顿特区, 2024 年 12 月。
14. Tracy, M.L., 赛默飞世尔科技, 技术指南 73: 《使用在线样品浓缩、反相液相色谱和抑制型电导检测测定水样中的全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS)》, 2016 年。
15. Zhang, X. 等, 赛默飞世尔科技, 应用指南 AN73883: 《使用自动化固相萃取和 LC-MS/MS 根据美国 EPA 方法 533 测定饮用水中的全氟和多氟烷基物质 (PFAS)》, 2020 年。
16. Qiu, C. 等, 赛默飞世尔科技, 应用指南 AN73346: 《使用自动化固相萃取和 LC-MS/MS 测定饮用水中的全氟和多氟烷基物质 (PFAS)》, 2020 年。
17. McHale, K., 赛默飞世尔科技, 应用指南 AN002348: 《根据 EPA 草案方法 1633 通过 LC-MS/MS 定量水样中的全氟和多氟烷基物质 (PFAS)》, 2023 年。
18. Grim, C. 等, 赛默飞世尔科技, 应用指南 AN002771: 《根据 EPA 方法 1633 通过 LC-MS/MS 分析土壤样品中的全氟和多氟烷基物质 (PFAS)。采用半自动化固相萃取净化》, 2024 年。
19. Lord, H. 等, 《通过燃烧 - 离子色谱法进行总有机氟 (TOF) 分析: 监测 PFAS 影响的新工具》, 必维国际检验集团海报。2022 年 8 月 1-5 日, 美国弗吉尼亚州水晶城国家环境监测会议 (NEMC) 展示。
20. Miyake, Y. 等, 《使用燃烧 - 离子色谱法测定水中痕量总氟: 确定水中单个全氟化合物的质量平衡方法》, 《色谱 A》, 2007 年, 1143, 98-104。https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.071
21. Hu, J. 等, 赛默飞世尔科技, 应用指南 72333: 《使用燃烧 - 离子色谱系统测定废水中的可吸附有机卤素》, 2017 年。
22. Neist, U. 等, 赛默飞世尔科技, 客户应用指南 CAN73481: 《通过燃烧 IC 测定 AOF——水样中 PFAS 的非目标补充测定》, 2020 年。
23. Impellitteri, C., 《EPA 区域 1 及州和部落合作伙伴 PFAS 科学网络研讨会第 2 场: 环境介质中 PFAS 的分析方法》, 2020 年 9 月 16 日。
24. Han, Y. 等, 《可吸附有机氟分析的全面验证及当前水中总全氟和多氟烷基物质方法的性能比较》, 《ACS EST Water》, 2021 年, 1, 1474-1482。DOI:10.1021/acsestwater.1c00047
25. Jones, J.L. 等, 《开发用于废水的标准化可吸附有机氟筛查方法, 通过燃烧 - 离子色谱法检测》, 《分析方法》, 2022 年, 36。
26. 美国环境保护署水办公室, 《清洁水法方法 1621 用于可吸附有机氟 (AOF) 的单实验室验证报告》, EPA 820-B-22-003。2022 年 4 月。
27. 美国环境保护署 (EPA), 《方法 1621 的多实验室验证研究报告: 通过燃烧 - 离子色谱法 (CIC) 测定水基质中的可吸附有机氟 (AOF)》, EPA 821-B-24-003。美国环境保护署水办公室 (43031) 科学与技术工程与分析部门, 华盛顿特区, 美国, 2024 年 1 月。
28. 美国环境保护署 (EPA), 《方法 1621: 通过燃烧 - 离子色谱法 (CIC) 测定水基质中的可吸附有机氟 (AOF)》, EPA 821-B-24-002。美国环境保护署水办公室 (43031) 科学与技术工程与分析部门, 华盛顿特区, 美国, 2024 年 1 月。
29. Christison, T. 和 Rumachik, N., 赛默飞世尔科技, 应用指南 AN002748: 《EPA 草案方法 1621 合作研究结果: 使用可吸附有机氟和燃烧 - 离子色谱法 (CIC) 筛查废水中的 PFAS 化合物》, 2024 年。
30. Christison, T. 和 Rumachik, N., 赛默飞世尔科技, 技术指南 TN003056: 《成功实施 EPA 方法 1621 的技术: 使用可吸附有机氟和燃烧 - IC 筛查 PFAS 化合物》, 2024 年。

附录

表 A1. 定义

Term	Definition	Description
AOF	Adsorbable organic fluorine	Fluorocarbon and perfluorocarbon compounds in water or solvent that adhere to a sorbent like activated carbon or ion exchangers.
CV	Calibration verification standard	Check standards prepared from an inorganic fluoride standard that are from a different (second) source than the calibration standards. Added directly to combustion cups. Run at the beginning and the end of each sequence.
GAC	Granular activated carbon	Carbon material used for adsorbing organic compounds.
IPR	Initial precision recovery standard	Used to determine the expected process check value (OPR). Prepared by adding PFHxS standard to DI water. Processed through adsorption, combustion, absorption, and IC analysis.
MB	Method blanks	DI water processed through adsorption, combustion, absorption, and IC analysis. Indicates the lowest actual measurements possible and the baseline contamination of the C-IC and the filtration module. Always run at the beginning and the end of each sequence.
MDL	Method detection limit	The lowest reliable measurement, typically 3x S/N. In this test, the standard is processed through the adsorption on carbon, combusted, absorbed, and analyzed by IC.
MDL(b)	Method detection limit of blanks, n = 7	Defined as: (Mean of method blanks) plus (standard deviation x Student t-test factor).
MDL(s)	Method detection limit of 5 ng/mL PFHxS standard, n = 7	Defined as: (standard deviation) x (Student t-test factor).
OPR	Ongoing precision recovery standard	Check standard run at the beginning of each sequence. Prepared by adding PFHxS standard to 100 mL of DI water. Processed through the adsorption on carbon, combusted, absorbed, and analyzed by IC.
PFHxS	Perfluorinated sulfonate standard	Sodium perfluoro-1-hexanesulfonate standard. Used for MDL and QC check standards.
RSE	Relative standard error	Error from calibration line. Defines the best fit of a calibration curve.
TSS	Total suspended solids	Includes any loose particulates or precipitated solids in the water sample.

Relative standard error formula

Definition of the relative standard error to determine instrument linearity

with

$$RSE = 100 \times \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\left[\frac{x'_i - x_i}{x_i} \right]^2}{n-p}}$$

x_i = Nominal concentration (true value) of each calibration standard

x'_i = Measured concentration of each calibration standard

n = Number of standard levels in the curve

p = Type of curve (2 = linear, 3 = quadratic)



赛默飞
官方微信



赛默飞色谱
与质谱中国

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.cn

ThermoFisher
SCIENTIFIC