



PFAS檢測方法開發及 新興檢測技術分享

國家環境研究院

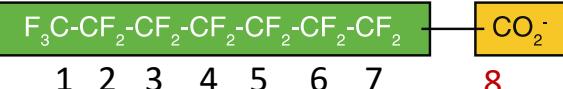
陳怡如科長

112年12月20日

全氟與多氟烷基物質定義 Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)

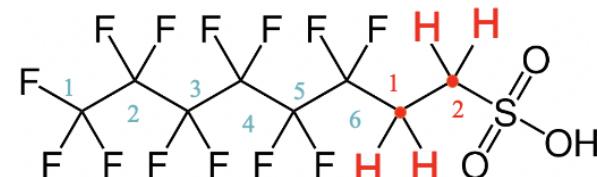
Perfluoroalkyl substances
全氟烷基物質 (碳全接上氟)

全氟辛烷磺酸, C8
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)
Tail  Head 

全氟辛酸, C8
Perfluorooctane carboxylate (PFOA)
Tail  Head 

氟系界面活性劑廣用於工業與民生，如造紙業、
消防泡沫劑、光阻劑等用途。

Polyfluoroalkyl substances
多氟烷基物質 (碳上至少1個氟被氫取代)



6:2 Fluorotelomer sulfonate
(6:2 FTSA)



管制長鏈PFAS

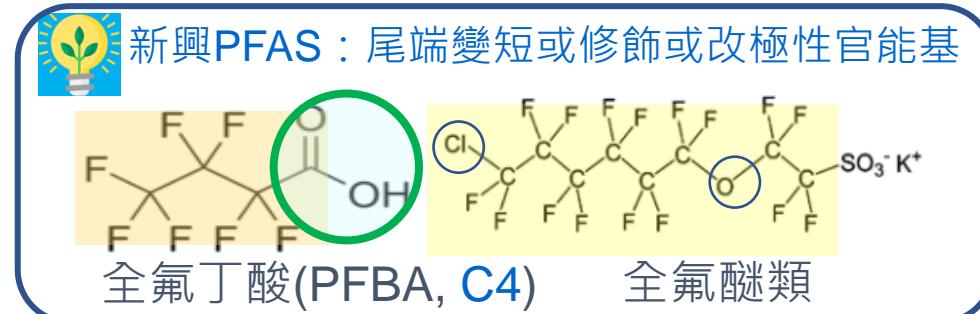
Polymers



Fluoropolymers

Polymeric Perfluoropolyethers (PFPE)

Side-chain fluorinated polymers



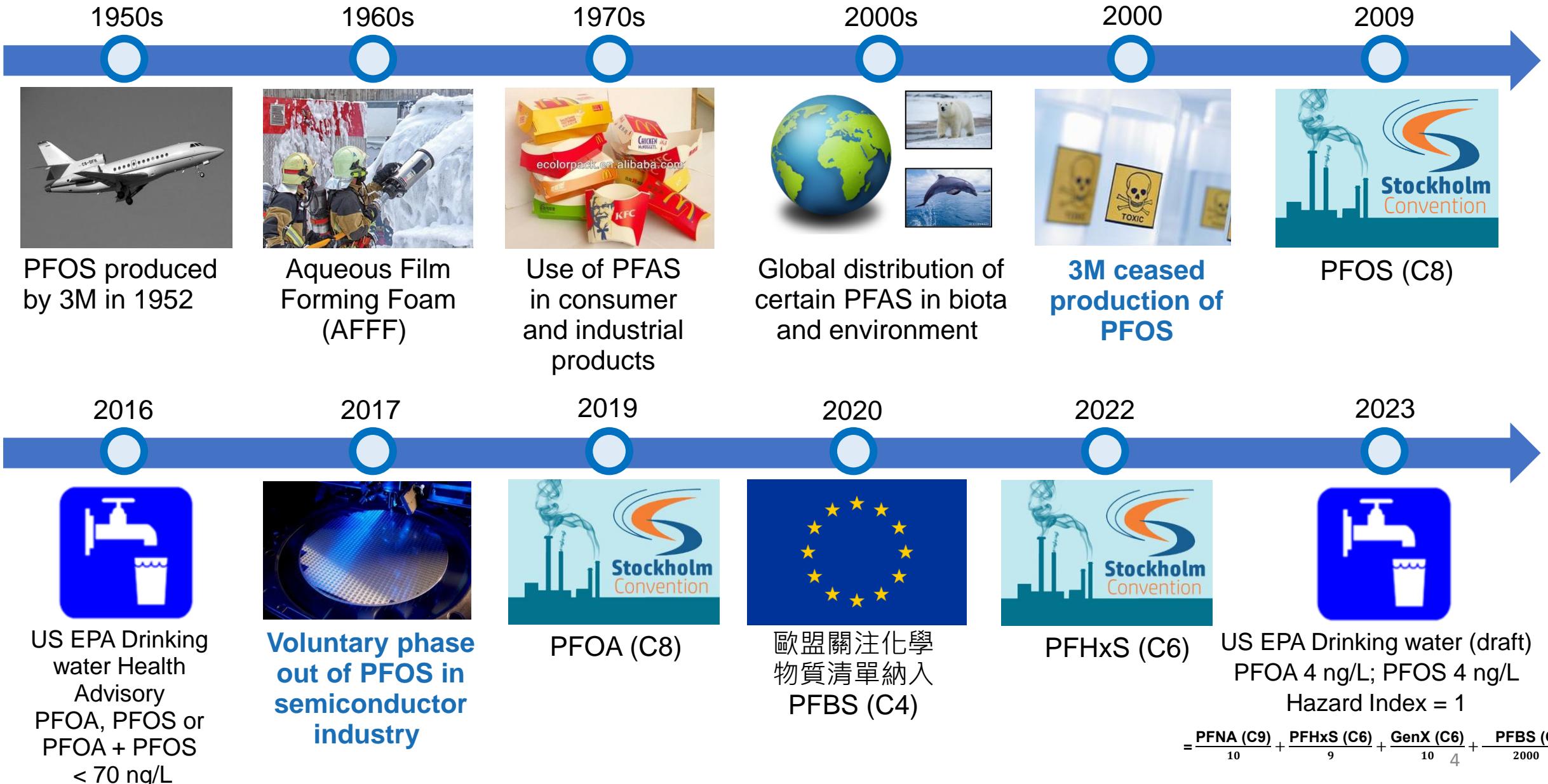
PFAS 的 PBT 特性

- 動物研究中，長鏈PFAS 會導致發育障礙、肝毒性、免疫系統問題和癌症(腎癌與睪丸癌)。
- 2023 年 11 月 IARC 已將 PFOA 歸類為對人類致癌(第 1 類)，將 PFOS 歸類為可能對人類致癌(第 2B 類)。



- 不易在環境(光或細菌等)中降解，因此容易累積在土壤或環境水體。
- PFAS 會在生物體中積累，使其在身體組織中的濃度不斷增加，稱為生物累積性。

Timeline



短鏈替代品不一定是更好的選擇



特性	研究內容	化合物	人體半衰期
持久性	<ul style="list-style-type: none">許多短鏈化合物仍然有高度持久性，可抵抗生物和化學降解 [3]因其短鏈溶解度較高，在環境中有更高的移動性 [3]	PFBA (C4)	3天
生物累積	<ul style="list-style-type: none">生物累積性較低，比 PFOA 和 PFOS 更快從人體中消除短鏈 PFAS 表現出更高的胎盤轉移效率 [4]	PFBS (C4)	28天
毒性	<ul style="list-style-type: none">GenX 化學品可能致癌[1]PFBS動物試驗：對甲狀腺、發育中的胎兒和腎臟造成健康影響[1]人類哮喘和血清膽固醇水平與 PFBS 暴露呈統計學顯著正相關[2]目前沒有足夠數據來計算GenX與 PFBS 的致癌風險濃度[1]	PFHxS (C6) PFOA (C8) PFOS (C8)	5.3~8.5年 2.1~3.8年 3.4~5年

Source: Fenton, et al. (2021). Environmental toxicology and chemistry, 40(3), 606-630.

資料來源：美國環保署網站 [1] <https://www.epa.gov/sdwa/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfoss>

[2] <https://www.epa.gov/chemical-research/learn-about-human-health-toxicity-assessment-pfbs>

[3] Brendel et al., 2018 ; Ateia et al., 2019

[4] Gao et al., 2019 ; Cai et al., 2020



歐盟高度關注物質 (SVHC) 清單

法規	高度關注物質 (SVHC) 清單
歐洲化學總署 (ECHA) REACH 法規 第58條款	<ul style="list-style-type: none">針對 1 類和 2 類致癌致突變和致生殖毒性物質 (CMR 物質)或是具有持久性生物累積性毒性物質高持久性高生物累積性物質 (PBT/vPvB 物質)有證據表明有同樣危害的物質 (例如: 內分泌干擾物質)歐盟製造商或是進口商的產品，若含有高度關注物質 (SVHC) 含量 0.1% 以上時，需要在 45 天內在供應鏈上傳遞該物質的相關資訊。



歐盟 REACH 中 SVHC (12種)

序號	中文名稱	英文名稱	納入日期	納入 SVHC 的理由
87	全氟十一酸	Henicosafluoroundecanoic acid	2012/12/19	非常持久性和非常生物 蓄積性(vPvB)
121	全氟十三酸	Pentacosafluorotridecanoic acid	2012/12/19	非常持久性和非常生物 蓄積性(vPvB)
122	全氟十二酸	Tricosafafluorododecanoic acid	2012/12/19	非常持久性和非常生物 蓄積性(vPvB)
123	全氟十四酸	Heptacosafluorotetradecanoic acid	2012/12/19	非常持久性和非常生物 蓄積性(vPvB)
141	全氟辛酸銨	Ammonium pentadecafluorooctanoate (APFO)	2013/6/20	生殖毒性、持久性、生物蓄積性和毒性(PBT)
142	全氟辛酸	Pentadecafluorooctanoic acid (PFOA)	2013/6/20	生殖毒性、持久性、生物蓄積性和毒性(PBT)
168	全氟壬酸及其鈉與銨鹽(3種)	Perfluorononan-1-oic-acid and its sodium and ammonium salt	2015/12/17	生殖毒性、持久性、生物蓄積性和毒性(PBT)
172	全氟癸酸，及其鈉與銨鹽(3種)	Nonadecafluorodecanoic acid (PFDA) and its sodium and ammonium salts	2017/1/12	生殖毒性
174	全氟己-1-磺酸及其鹽類(37種)	Perfluorohexane-1-sulphonic acid and its salts (PFHxS)	2017/7/7	非常持久性和非常生物蓄積性(vPvB)
201	2,3,3,3-四氟-2-(七氟丙氧基)丙酸、其鹽類等	2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)ropionic acid, its salts	2019/7/16	同等關注-可能對人體與環境健康造成嚴重效應
205	全氟丁烷磺酸及其鹽類(12種)	Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) and its salts	2020/1/16	同等關注-可能對人體與環境健康造成嚴重效應
232	全氟庚酸及其鹽類	Perfluoroheptanoic acid and its salts (PFHpA)	2023/1/17	生殖毒性、持久性、生物蓄積性和毒性(PBT)

← 歐盟管制短鏈
PFBS (C4)

飲用水中 PFAS 檢測方法



- 美國 EPA : 112.3提案 → 112 年底定案



編號	化合物	提議的MCL (ng/L)	危害指數標準值 (ng/L)	W542.51B 方法偵測極限 (ng/L)
1	全氟辛酸(PFOA)	4.0		0.6
2	全氟辛烷磺酸(PFOS)	4.0		0.1
3	全氟壬酸(PFNA)		10	0.2
4	全氟己烷磺酸(PFHxS)		9	0.2
5	全氟丁烷磺酸(PFBS)		2000	0.1
6	六氟環氧丙烷二聚酸(HFPO-DA) (通稱 GenX)	1.0 (無單位) 危害指數	10	0.7

Hazard Index = 1 (無單位)

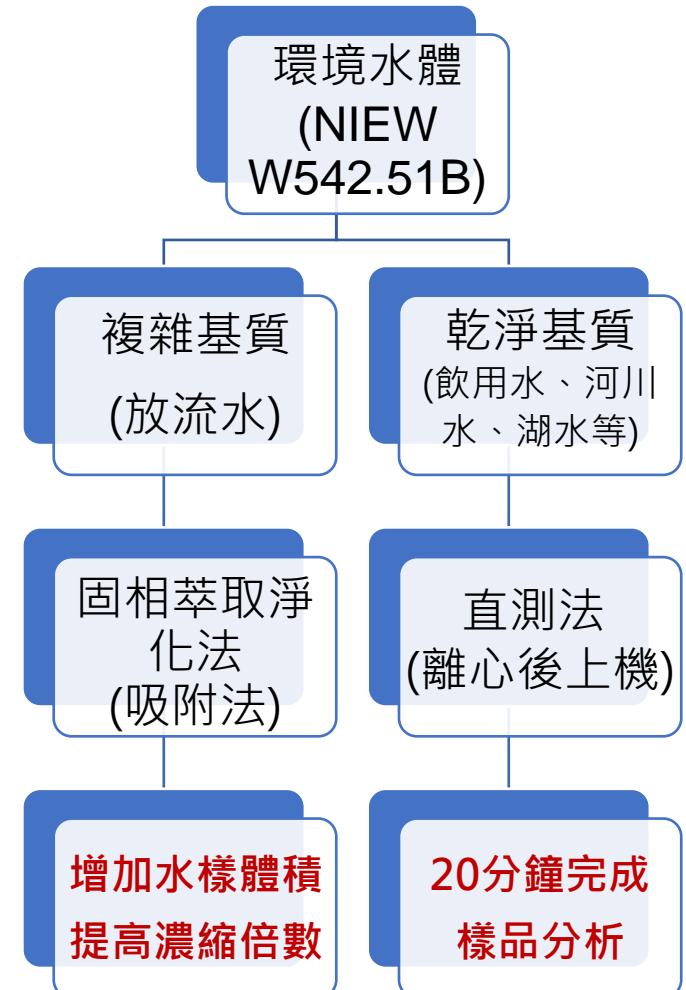
$$= \frac{\text{PFNA (C9)}}{10} + \frac{\text{PFHxS (C6)}}{9} + \frac{\text{GenX (C6)}}{10} + \frac{\text{PFBS (C4)}}{2000}$$



NIEA方法偵測極限可達美國擬管制限值

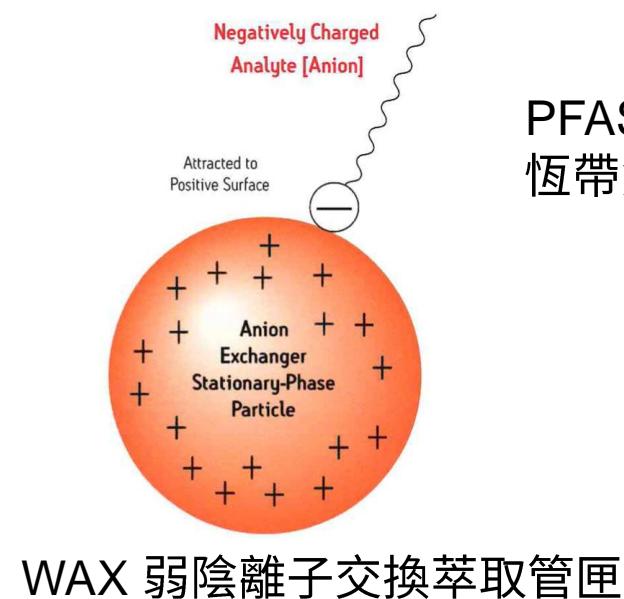
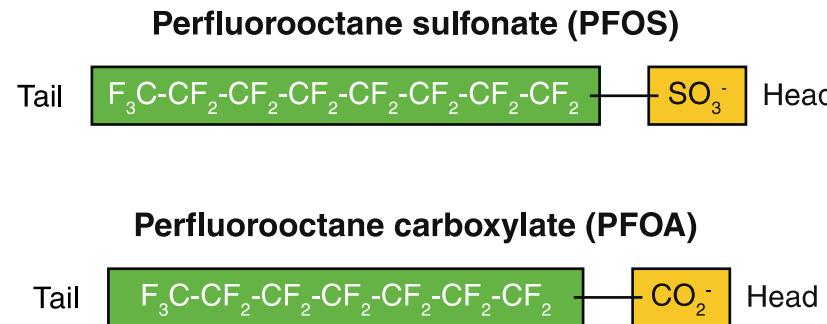
水中全氟與多氟化合物檢測方法 - 液相層析串聯 式質譜儀法(NIEA W542.51B)

- 本所自95年開始調查環境水體，101年公告檢測方法(NIEA W542.50B)，可檢測PFOA、PFOS、PFDA共3項。
- 109年修訂方法(NIEA W542.51B)，新增16測項共計19項PFAS，**包含短鏈及長鏈全氟化合物**之檢測項目；
- 新增直測法，乾淨基質可直接離心後上機，提升檢測效率。
- 107~110年完成河川、濕地、偏遠地區溪流、高山湖泊及淨水廠原水與清水等環境水體中全氟化合物調查。

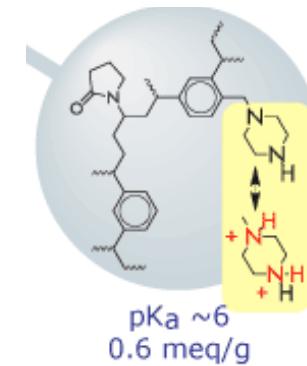


水中全氟與多氟化合物檢測方法 - 液相層析串聯式質譜儀法(NIEA W542.51B)

- 濃縮：使用固相萃取(Solid phase extraction, SPE)法，搭配 WAX 弱陰離子交換萃取管匣，進行水樣濃縮與淨化。
- 液相層析串聯式質譜儀分析(LC/MS-MS)



WAX 弱陰離子交換萃取管匣



通過調配吸附劑的pH值
改變其吸附或脫附狀態

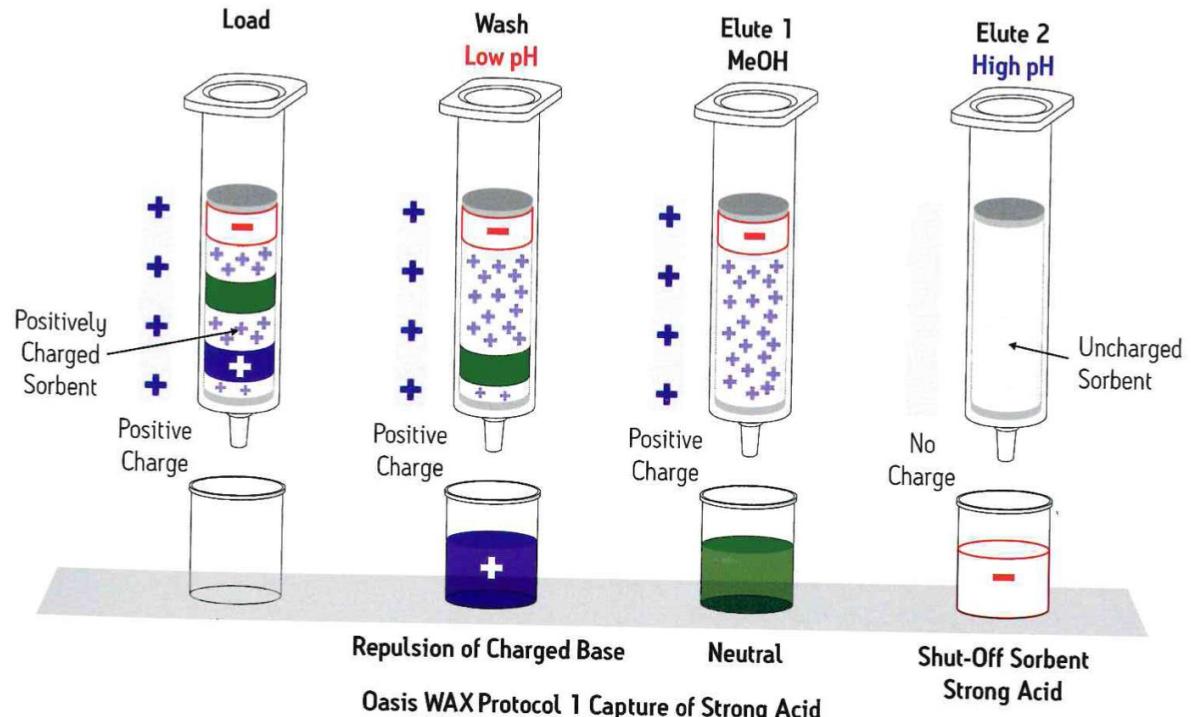
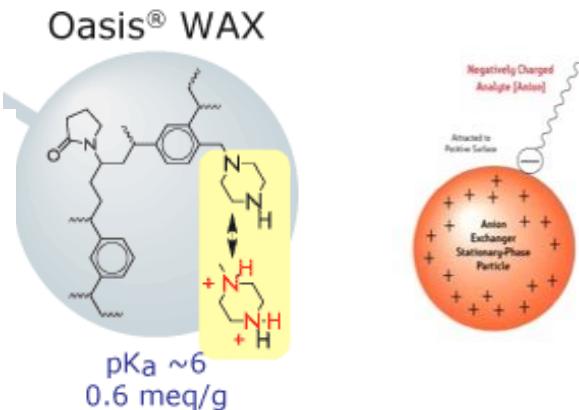
Name	Acronym	Water Solubility* 20-25°C (g/l)	Vapor Pressure [Pa]	Density 20-20°C (g/ml)	Melting Point [°C]	Boiling Point [°C]	Dissociation Constant [pKa]
Perfluoroalkyl Carboxylates / Perfluoroalkyl Carboxylic Acids	PFCAs				強酸 (pKa ~0.2)		
Perfluorobutanoic Acid	PFBA	Miscible	1307	1.65	-17.5	121	-0.2 to 0.7
Perfluoropentanoic Acid	PFPeA	112.6	1057	1.7	----	124.4	-0.06
Perfluorohexanoic Acid	PFHxA	21.7	457	1.72	14	143	-0.13
Perfluoroheptanoic Acid	PFHpA	4.2	158	1.79	30	175	-0.15
Perfluorooctanoic Acid	PFOA	3.4-9.5	4-1300	1.8	37-60	188-192	-0.16 to 3.8
Perfluorononanoic Acid	PFNA	9.5	1.3	1.75	59-56	218	-0.17
Perfluorodecanoic Acid	PFDA	9.5	0.2	1.76	77-88	218	-0.17
Perfluoroundecanoic Acid	PFUnA	0.004	0.1	1.76	83-101	160-230	-0.17
Perfluorododecanoic Acid	PFDoA	0.0007	0.01	1.77	107-109	245	-0.17 to 0.8
Perfluorotridecanoic Acid	PFTrdA	0.0002	0.3	1.77	----	----	----
Perfluorotetradecanoic Acid	PFTeDA	0.00003	0.1	1.78	----	276	----
Perfluoropentadecanoic Acid	PFPeDA	----	----	----	----	----	----
Pentadecafluoroctanoic Acid Ammonium Salt							
Perfluoroalkyl Sulfonates / Perfluoroalkyl Sulfonic Acids	PFSAs				超強酸 (pKa -2.6~6)		
Perfluorobutane Sulfonate	PFBS	46.2-56.6	631	1.81	76-84	211	-6 to -5.0
Perfluorohexane Sulfonate	PFHxS	2.3	58.9	----	----	----	-6 to -5.0
Perfluoroheptane Sulfonate	PFHpS	----	----	----	----	----	----
Perfluorooctane Sulfonate	PFOS	1.52-1.57	6.7	----	54	>400	-6 to -2.6
Perfluorodecane Sulfonate	PFDS	0.002	0.71	----	----	----	----
Fluorotelomer sulfonic acids FTs					次強酸 (pKa 1.3)		
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorobutanesulfonic Acid H4-PFBS (2:2 FTS)	H4-PFBS (2:2 FTS)	----	----	----	----	----	----
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorohexanesulfonic Acid (4:2 FTS)	H4-PFHxS (4:2 FTS)	27.9	0.33	----	----	----	----
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctanesulfonic Acid (6:2 FTS)	H4-PFOS (6:2 FTS)	1.3	0.11	----	----	----	1.31
1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanesulfonic Acid (8:2 FTS)	H4-PFDeS (8:2 FTS)	0.06	0.01	----	----	----	1.32
Perfluorooctane Sulfonamide and Derivatives	(FOSA)				弱酸 (pKa 6.24)		
Perfluorooctane Sulfonamide	PFOSA	----	----	----	154-155	----	6.24

方法1：固相萃取法 WAX陰離子交換萃取管

- Sample - 澄清液加入甲酸調整 pH 值，使樣品 pH 值小於 3 後，進行固相萃取。
- Condition - 固相萃取管匣以 6 mL 含 2% 氨水之甲醇與 6 mL 甲醇分別流洗，續以 6 mL 試劑水流洗，管匣未乾之前，關閉閥門。加入 2 mL 0.1% 甲酸水溶液浸泡約 2 分鐘後進行流洗，管匣快乾之前關閉閥門，使管匣保持濕潤狀態。
- Load - 樣品以大約 3 mL/min 至 5 mL/min 之流率流經固相萃取管匣。(每秒一滴)
- Wash - 繼以 3 mL 之 0.1% 甲酸水溶液清洗管匣，接著加入 2 mL 試劑水清洗管匣。抽乾固相萃取管匣約 15 分鐘，以肉眼判斷管匣是否乾燥，若還有水分，續抽至乾燥為止。
- Elute - 固相萃取管匣加入 6 mL 甲醇沖提管匣，流率約每秒一滴，以離心管收集沖提液。續加入 6 mL 含 2 % 氨水之甲醇沖提管匣，流率約每秒一滴，用前述離心管合併收集沖提液。若沖提液不易流出，可以針筒之活塞略施壓力壓出，惟壓出後流率維持約每秒一滴。

WAX 陰離子
交換萃取管匣

pKa~6

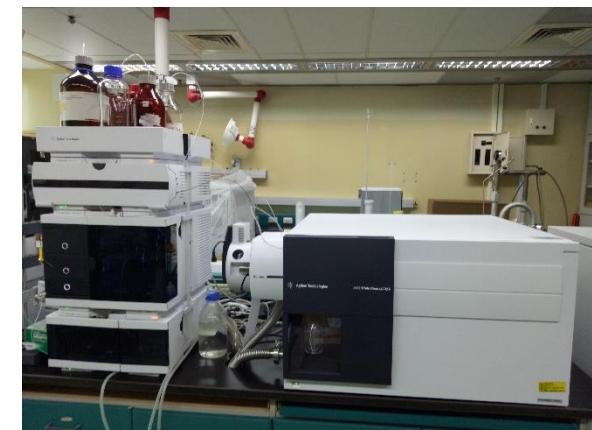


方法2:直接注射法

◆ 操作流程

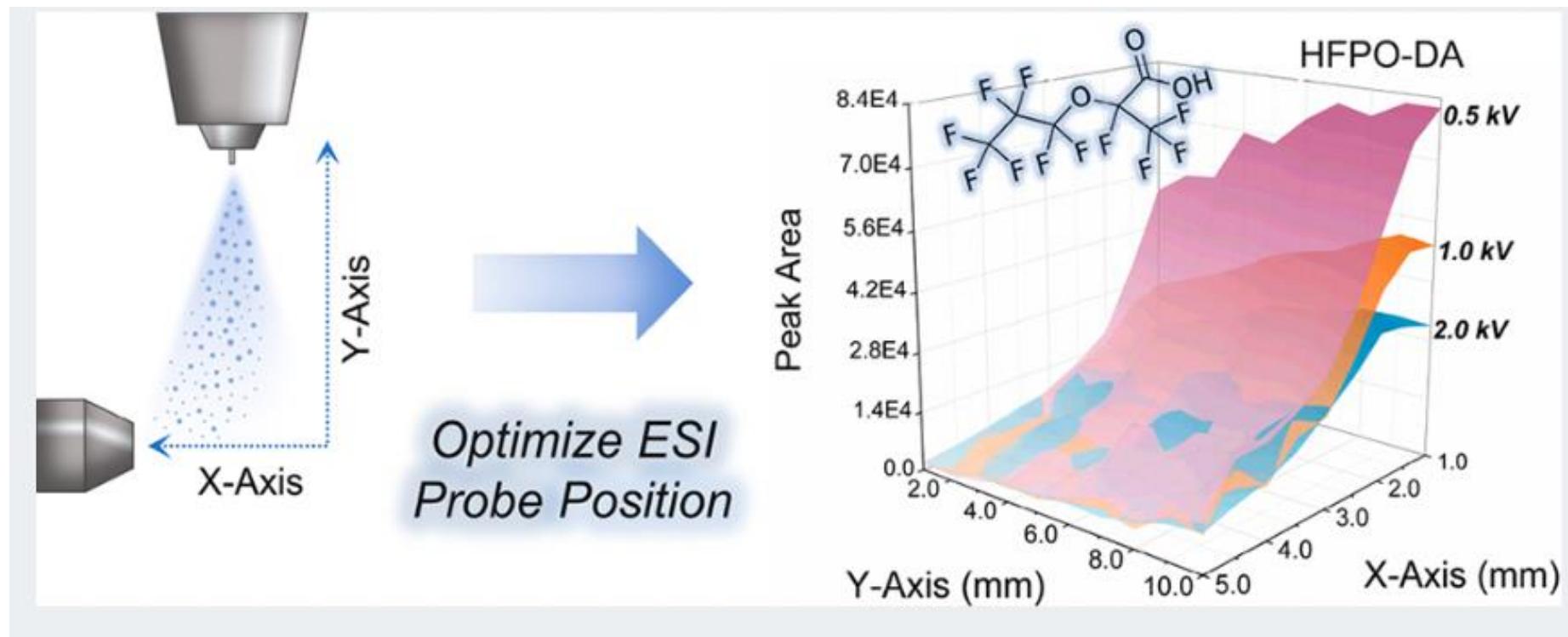
吸取1mL水樣到塑膠材質的Eppendorf，加入內標準品，以12000 rpm轉速離心15分鐘，取上清液直接上機分析。

- ◆ 適用環境水體如飲用水等，放流水可評估其基質添加回收率以評估其基質干擾情況。
- ◆ 檢量線範圍：1(0.5)-200 ng/L



Gen-X (HFPO-DA)檢測的特殊性

- 國際文獻



J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2020, 31, 2124–2132

Richard A. Brase and David C. Spink

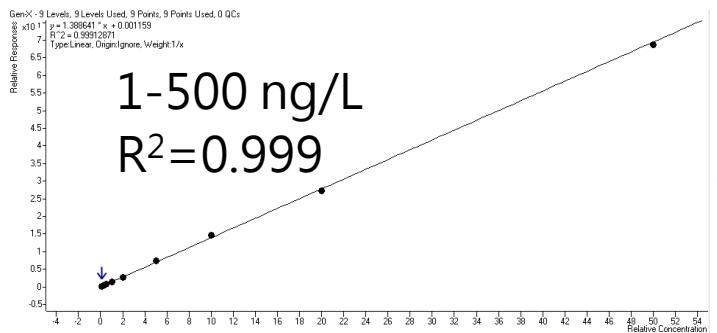
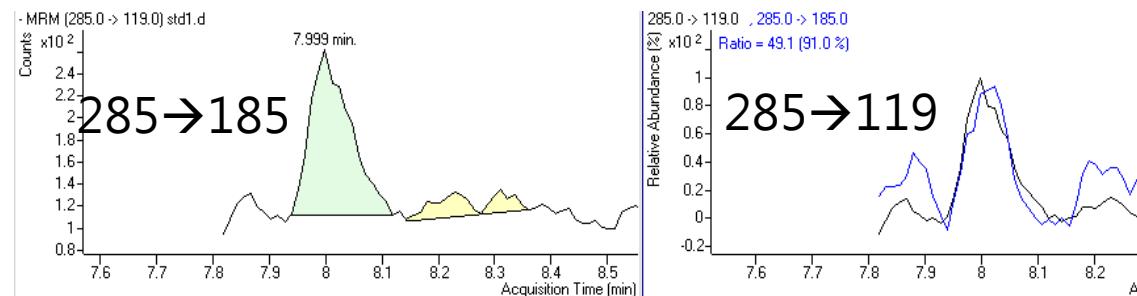
Gen-X (HFPO-DA)檢測 (調整W542參數)

負電荷模式串聯式質譜儀條件(電噴灑法) [W542.51B]: **modified**

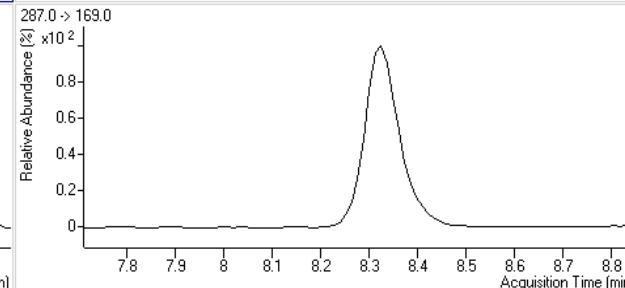
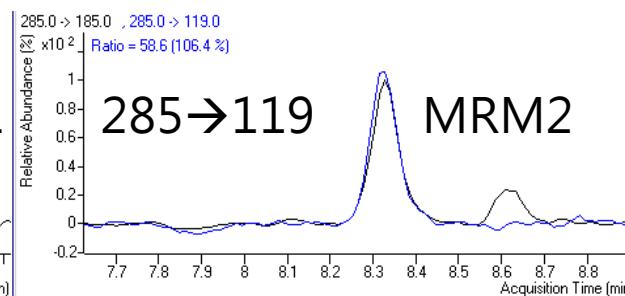
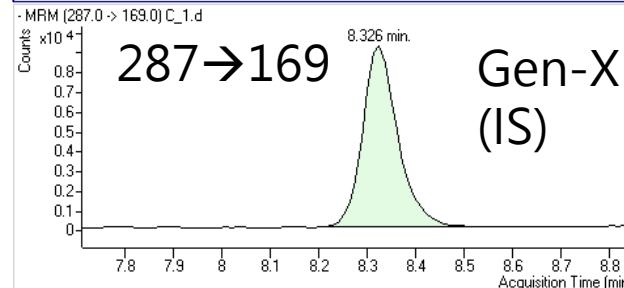
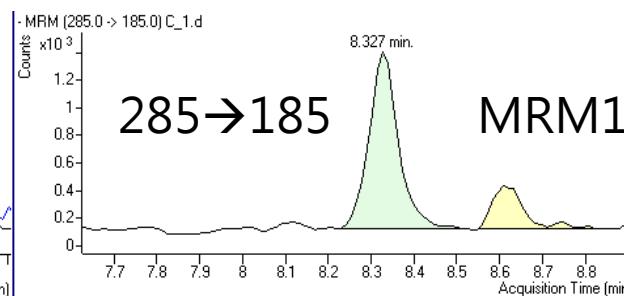
- (1) 乾燥氣體溫度(Drying gas temperature):290 °C 。 **220**
(2) 乾燥氣體流率(Drying gas flow rate):18 L/min 。 **11**
(3) 霧化氣體壓力(Nebulizer gas pressure) :35 psi 。 **30**

- (4) 鞘氣溫度(Sheath gas temperature):400 °C 。 **300**
(5) 鞘氣流率(Sheath gas flow rate):12 L/min 。 **10**
(6) 毛細管電壓(Capillary voltage):4000 V 。 **3000**

- 原方法 (W542.51) 檢測GenX, 1 ppt



- 修改 (**modified**) 方法檢測GenX, 1 ppt



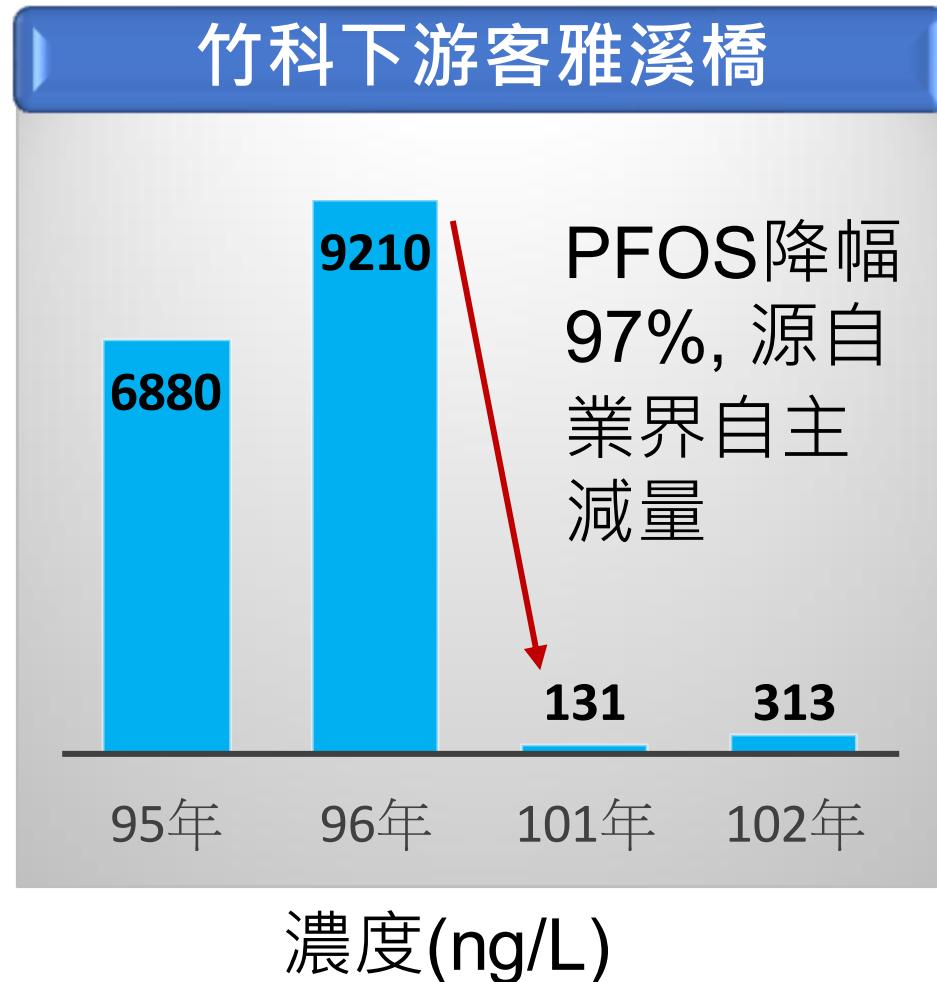
US EPA 8327 (直接注射法)

- US EPA 方法 8327 是一種稀釋並直接注射至液相層析/串聯質譜 (LC/MS/MS) 分析24 種 PFAS方法。
- 用於快速分析地表水、地下水和廢水
- Dilution: 50/50 methanol : water, with 0.1% acetic acid
- Calibration ranging: 5 to 200 ng/L
- Injection volume: 10-30 μ L
- External standard calibration.
- Isotopically labeled surrogates.

Table 1. Target analytes, surrogates, CAS # and acronyms of PFAS analyzed.

Compounds	Acronym	CAS #	Surrogate	Acronym
Carboxylic Acids				
Perfluoro-n-Butanoic Acid	PFBA	375-22-4	Perfluoro-n-[¹³ C ₄]Butanoic Acid	MPFBA
Perfluoro-n-Pentanoic Acid	PPeA	2706-90-3	Perfluoro-n-[¹³ C ₅]Pentanoic acid	M5PPeA
Perfluoro-n-Hexanoic Acid	PFhxA	307-24-4	Perfluoro-n-[1,2,3,4,6- ¹³ C ₅]Hexanoic Acid	M5PFhxA
Perfluoro-n-Heptanoic Acid	PFHpA	375-85-9	Perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]Heptanoic Acid	M4PFHpA
Perfluorooctanoic Acid	PFOA	335-67-1	Perfluoro-n-[¹³ C ₈]Octanoic Acid	M8PFOA
Perfluoro-n-Nonanoic Acid	PFNA	375-95-1	Perfluoro-n-[¹³ C ₉]Nonanoic Acid	M9PFNA
Perfluoro-n-Decanoic Acid	PFDA	335-76-2	Perfluoro-n-[1,2,3,4,5,6- ¹³ C ₆]Decanoic Acid	M6PFDA
Perfluoro-n-Undecanoic Acid	PFUnDA	2058-94-8	Perfluoro-n-[1,2,3,4,5,6,7- ¹³ C ₇]Undecanoic Acid	M7PFUnDA
Perfluoro-n-Dodecanoic Acid	PFDoDA	307-55-1	Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]Dodecanoic Acid	MPFDoA
Perfluoro-n-Tetradecanoic Acid	PFTeDA	376-06-7	Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]Tetradecanoic Acid	M2PFTeDA
Perfluoro-n-Tridecanoic Acid	PFTriA	72629-94-8	-	-
Sulfonic Acids				
Potassium Perfluoro-1-Butanesulfonate	PFBS	375-73-5	Sodium Perfluoro-1-[2,3,4- ¹³ C ₃]Butanesulfonate	M3PFBS
Potassium Perfluorohexanesulfonate	PFHxS	355-46-4	Sodium Perfluoro-1-[1,2,3- ¹³ C ₂] Hexanesulfonate	M3PFHxS
Perfluorooctyl Sulfonic Acid	PFOS	1763-23-1	Sodium Perfluoro-1-[¹³ C ₈]Octanesulfonate	M8PFOS
Sodium 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-1-Hexanesulfonate	4:2 FTS	757124-72-4	Sodium 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂]Hexanesulfonate	M2-4:2 FTS
Sodium 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctane Sulfonic Acid	6:2 FTS	27619-97-2	Sodium 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂]Octanesulfonate	M2-6:2 FTS2
Sodium 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecane Sulfonic Acid	8:2 FTS	39108-34-4	Sodium 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-1-[1,2- ¹³ C ₂] Decanesulfonate	M2-8:2 FTS
Sodium Perfluoro-1-Pentanesulfonate	PPeS	2706-91-4	-	-
Perfluorohexane Sulfonic Acid	PFHpS	375-92-8	-	-
Sodium Perfluoro-n-Nonanesulfonate	PFNS	68259-12-1	-	-
Sodium Perfluoro-1-Decanesulfonate	PFDS	335-77-3	-	-
Sulfonamides and Sulfonamidoacetic Acids				
N-methylperfluoro-1-Octanesulfonamidoacetic Acid	N-MeFOSAA	2355-31-9	N-Methyl-d3-Perfluoro-1-Octanesulfonamidoacetic Acid	d3-N-MeFOSAA
N-ethylperfluoro-1-Octanesulfonamidoacetic Acid	N-EtFOSAA	2991-50-6	-	-
Perfluoro-1-Octanesulfonamide	FOSA	754-91-6	-	-

環境水體調查結果



108-110年環境水體

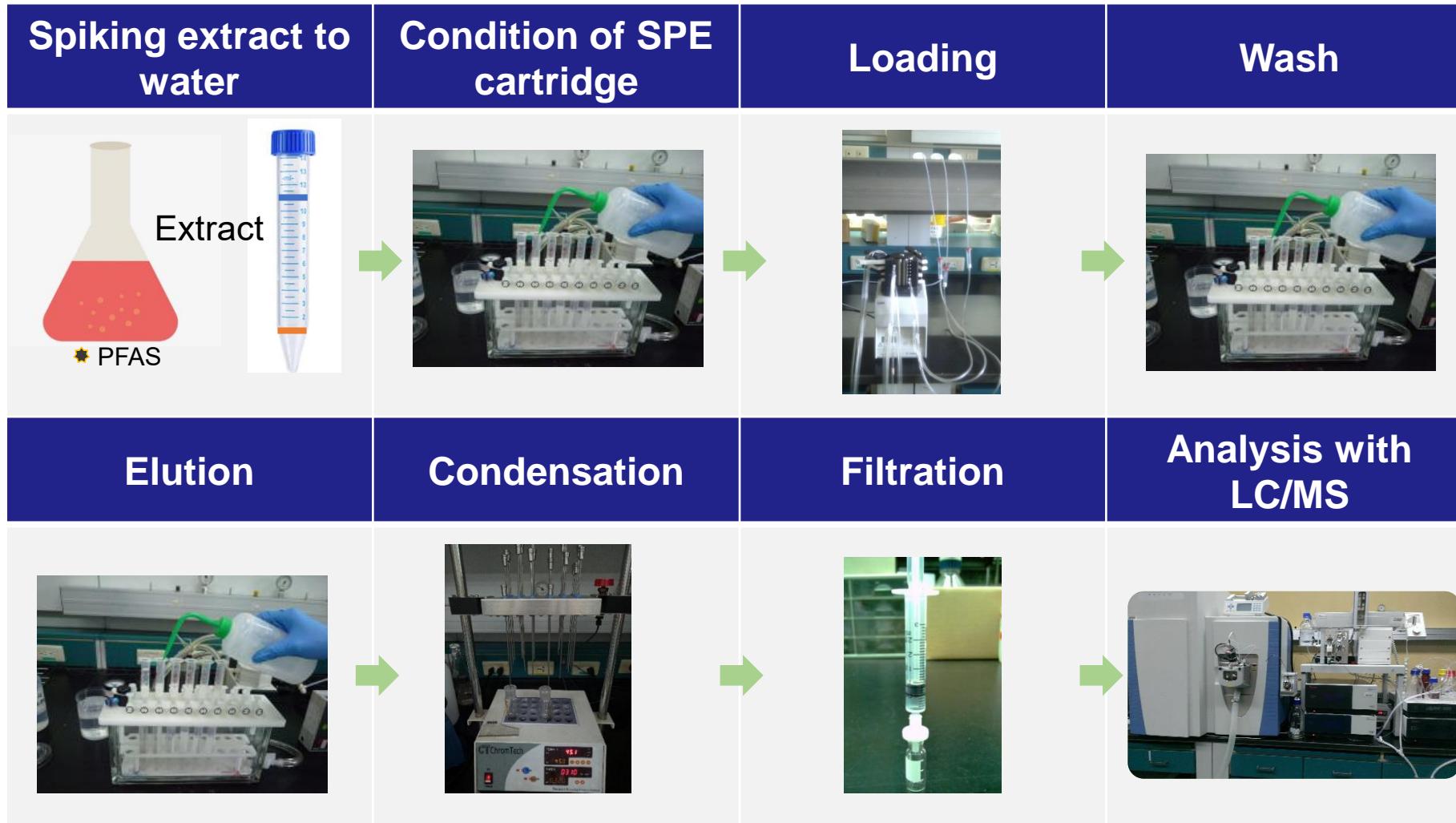
鹽水溪、塔寮坑溪、南崁溪、三爺宮溪
急水溪、北港溪、阿公店溪、後龍溪
富林溪、朴子溪、德龜溪、大坑崁溪
PFOA:ND (MDL=15 ng/L)- 118 ng/L
PFOS:ND (MDL=13ng/L) - 3904 ng/L

土壤中全氟化合物檢測方法 (NIEA S501)

- 109年增訂土壤中全氟化合物檢測方法(NIEA S501)，新增19項全氟化合物檢測，**包含短鏈及長鏈全氟化合物**。
- 樣品以**含 0.2% 氨水之甲醇**震盪萃取至少 4 小時，續將萃液離心 添加於試劑水中進行**固相萃取**，再以甲醇及含 2% 氨水之甲醇沖提化合物，經吹氮、回溶及過濾後，以液相層析串聯式質譜儀(Liquid chromatography – tandem mass spectrometry, LC/MS-MS) 檢測全氟與多氟化合物。
- 本所與土基會合作，106年、108年、110年完成160組全國土壤樣品PFAS調查。



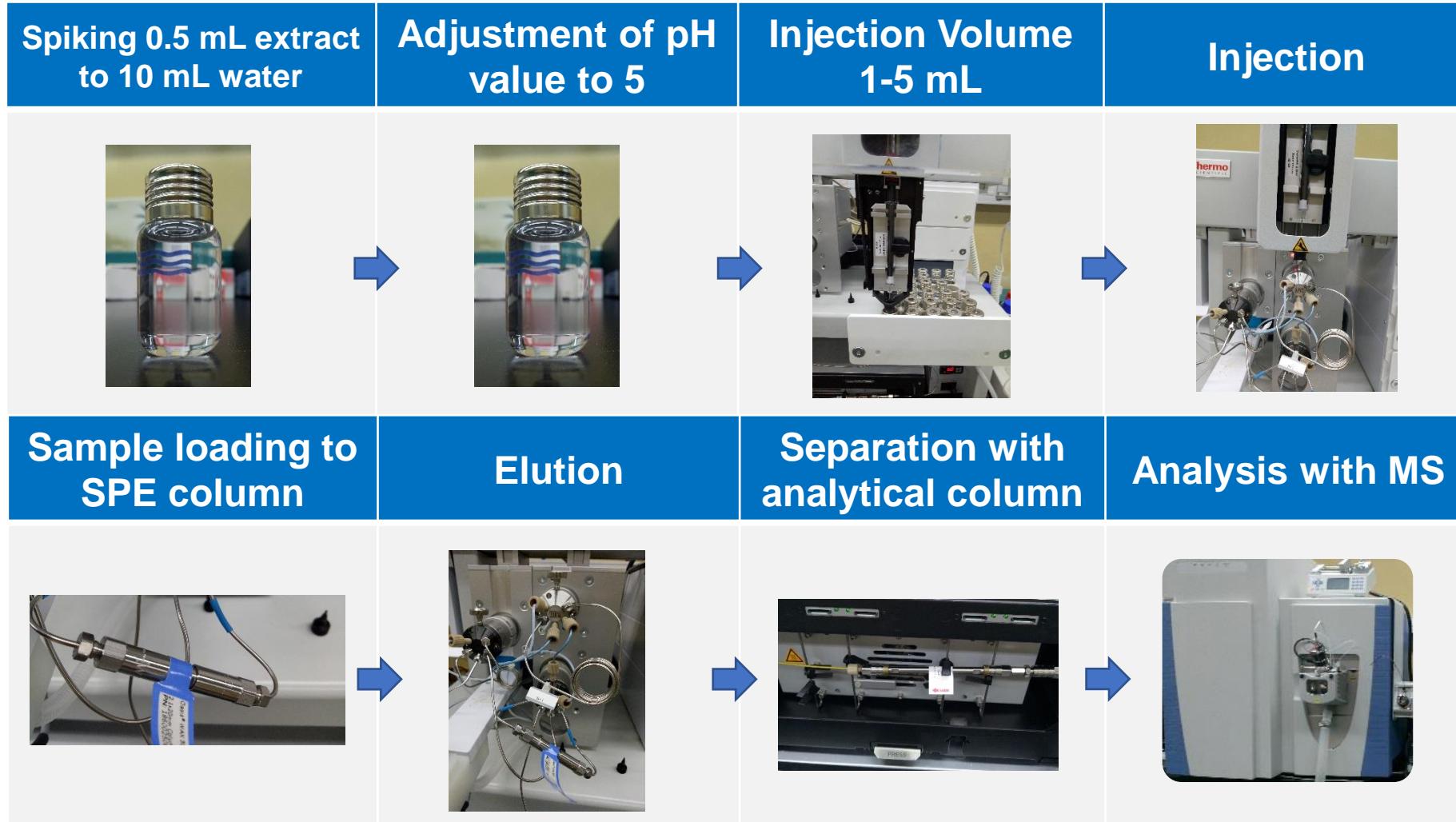
Solid Phase Extraction (SPE)



Time-consuming (1-2 days)

Aim: <20 minutes per sample

Automate Online SPE



Time-consuming (1-2 days)

Aim: <20 minutes per sample

國環院研究方向

- ◆ 各基質PFAS檢測技術建立

- 空氣

- 污泥：以土壤方法（NIEA S501）進行驗證

- ◆ 非目標物篩測（非常規測項）

- Suspect screening**：原物料篩查

- Nontarget screening**：工業廢水與其污水處理廠放流水

- ◆ 總氧化前驅物試驗 Total oxidizable precursor (TOP) assay

- ◆ 可吸附有機氟 Adsorbable organic fluorine (AOF)

空氣中PFAS研究

- 周界空氣，以高流量採樣器進行採樣，採樣流率設定500 L/min 。
- 空氣採樣體積720 m³。 (約採20小時)



PFAS in Air on GC/MS-MS and LC/MS-MS

- PFAS 檢測之空氣樣品：GC/MS-MS and LC/MS-MS analysis



GC/MS-MS for **semi-volatile** PFAS

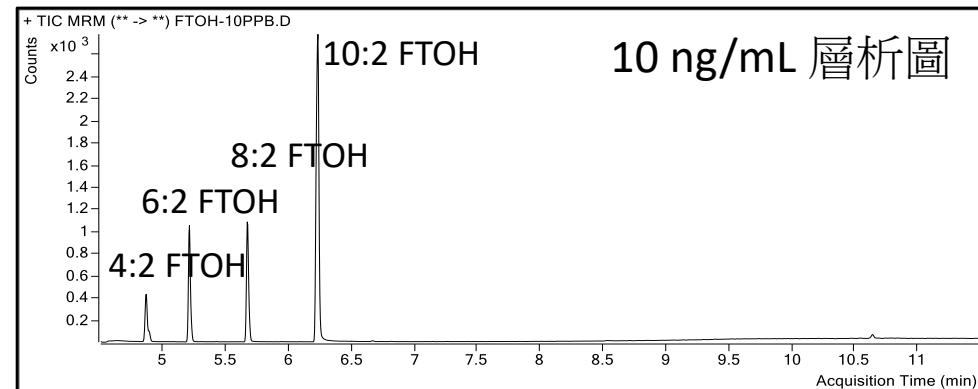


LC/MS-MS for **polar** PFAS

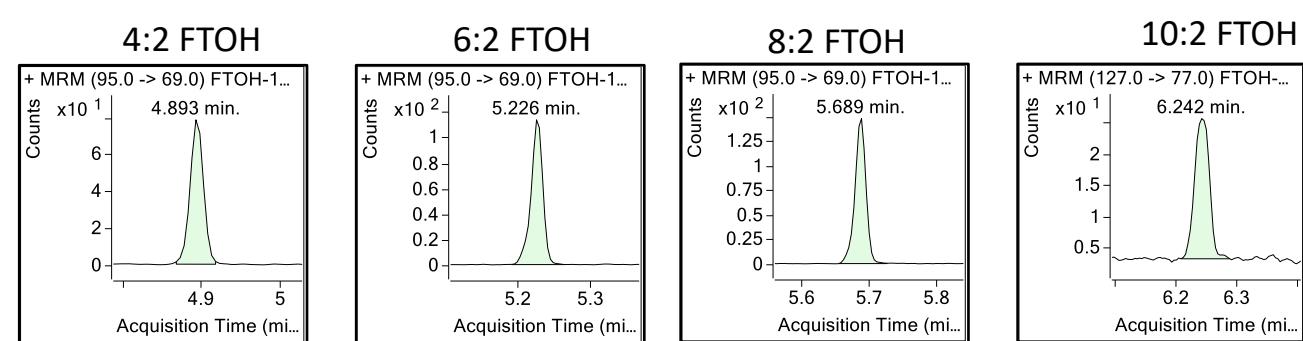


PFAS in Air (GC/MS-MS)

- GC/MS-MS
 - Column: J&W DB-WAX GC Column, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm
 - Oven: 40°C, hold for 1 minute, 40°C to 150°C at 20°C/min, hold for 0 minute, 150°C to 240°C at 30°C/min, hold for 2 minutes
 - Carrier Gas flow: Helium, 1 mL/min
 - Inlet Temperature: 240 °C
 - Injection Mode: Splitless
 - Transfer Line Temperature: 240 °C
 - MRM

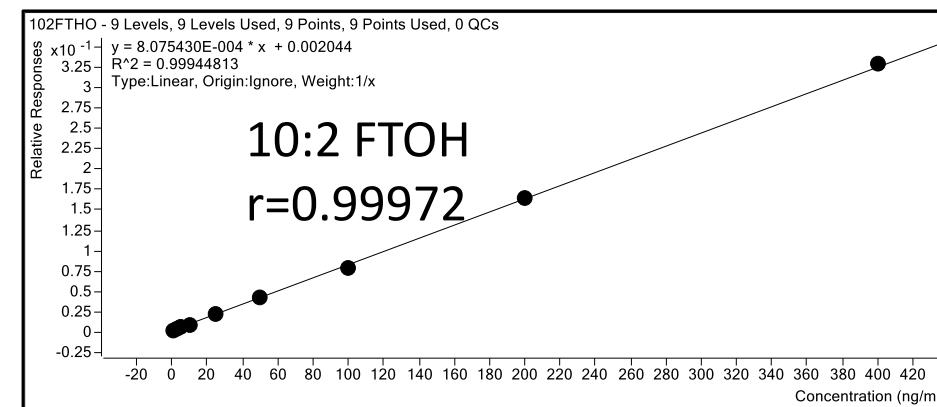
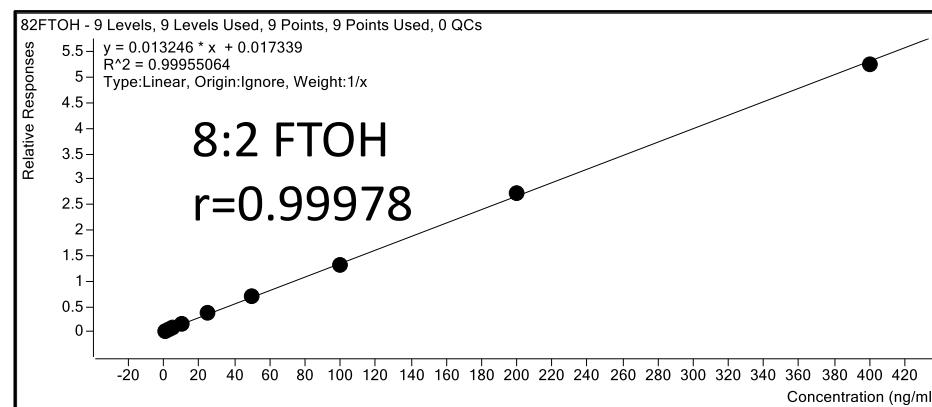
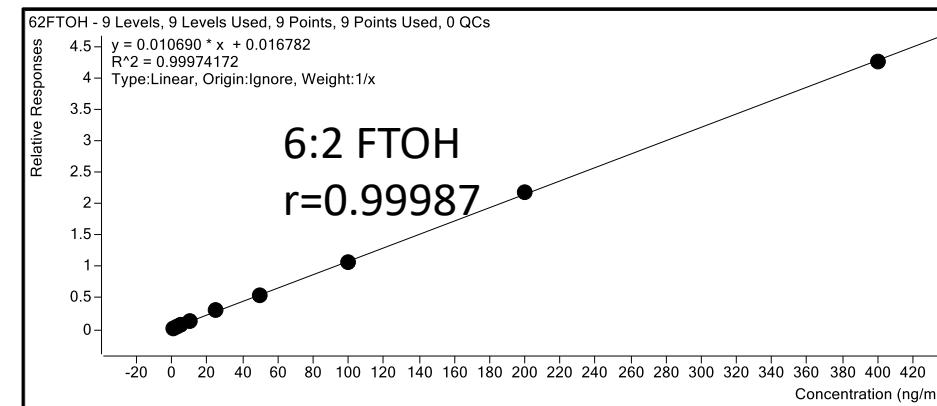
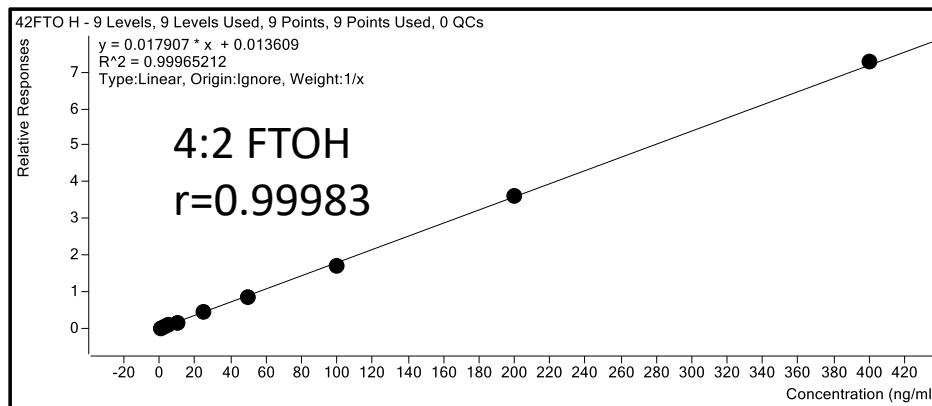


Compound	RT	Transition
4:2 FTOH	4.89	127 > 77, 95> 69
6:2 FTOH	5.23	127 > 77, 95> 69
8:2 FTOH	5.69	127 > 77, 95> 69
10:2 FTOH	6.24	127 > 77, 95> 69



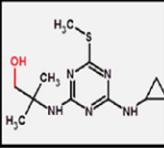
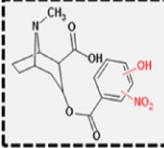
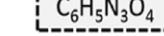
4:2 FTOH-8:2 FTOH (GC/MS-MS)

- 檢量線圖 (線性範圍1-400 ng/mL, 內標濃度50 ng/mL)



無標準品之PFAS檢測技術

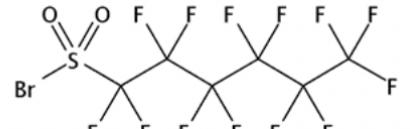
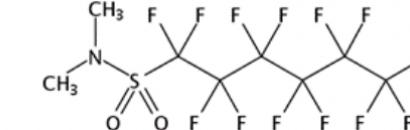
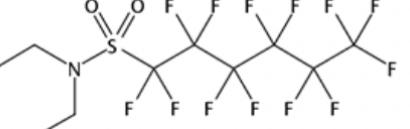
1. Target screening : 已知滯留時間(RT), 已知前驅離子HRMS, 已知質譜碎片 (HR)MS – MS。
2. **Suspect screening** : 相關資訊指出樣品疑似含某化合物，但在沒有標準品的情況下，可計算精確質荷數與isotope pattern的圖譜。
3. **Non-target screening**: 沒有任何資訊，精確質荷數、isotope 、adduct與碎片資訊都需要實驗才可取得。

Example	Identification confidence	Minimum data requirements
	Level 1: Confirmed structure by reference standard	MS, MS ² , RT, Reference Std.
	Level 2: Probable structure a) by library spectrum match b) by diagnostic evidence	MS, MS ² , Library MS ² MS, MS ² , Exp. data
 <chem>C6H5N3O4</chem>	Level 3: Tentative candidate(s) structure, substituent, class	MS, MS ² , Exp. data
	Level 4: Unequivocal molecular formula	MS isotope/adduct
	Level 5: Exact mass of interest	MS

Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 2097–2098

Suspect screening (Level 3) : 有化合物結構，計算其精確質荷數與isotope pattern的圖譜 (MS1與MS2) ，進行預測與比對。

Annex**Initial indicative list of perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds 試例**

CAS	Name	Structure
111393-39-6	1-Hexanesulfonyl bromide, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-tridecafluoro-	
1270179-82-2	1-Hexanesulfonamide, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-tridecafluoro-N,N-dimethyl-	
1270179-93-5	1-Hexanesulfonamide, N,N-diethyl-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-tridecafluoro-	

→

Isotope simulation

New Insert Replace

Chemical formula C4F9SO2H

Peptide/Protein

Plus H2O 282.9480771 amu Change mixture...

Adduct Identity H

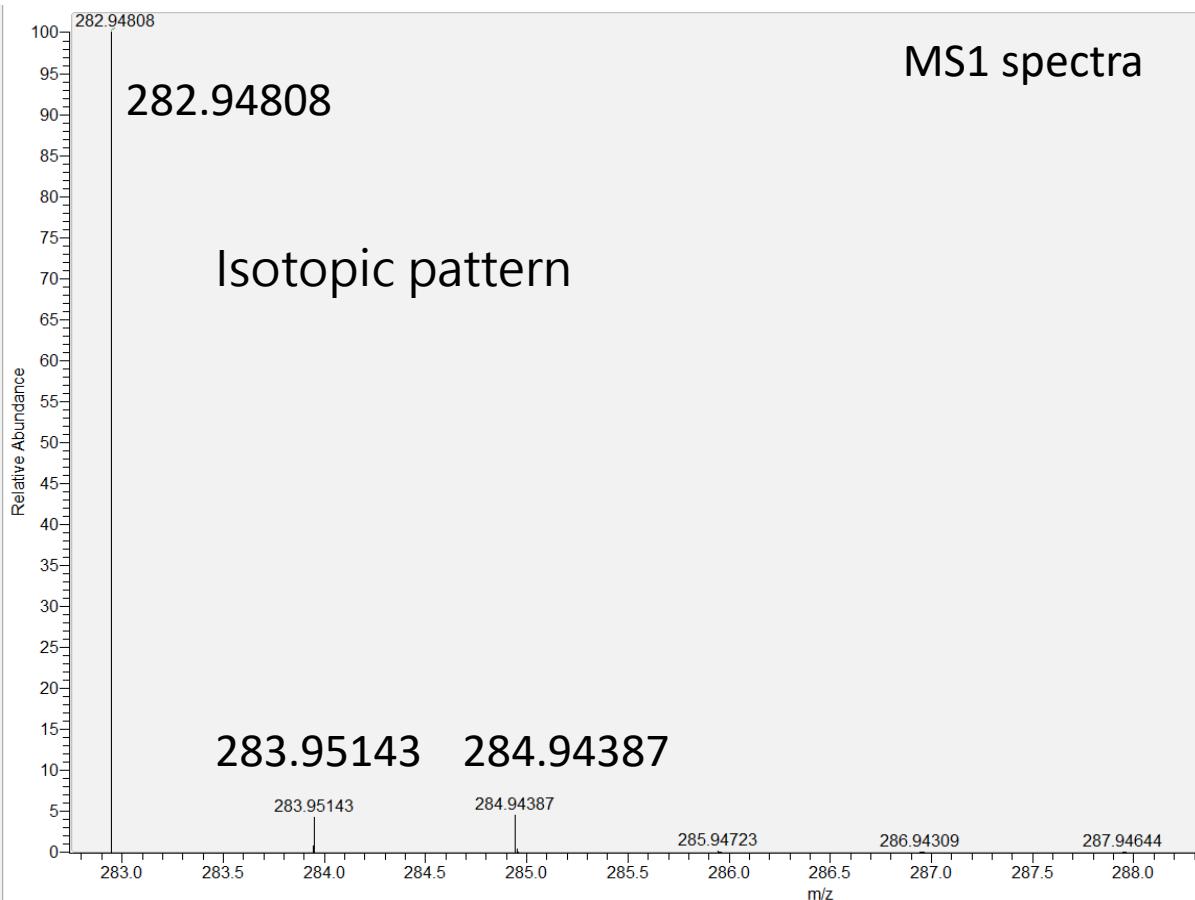
Concentration One

Charge distribution Most abundant: -1

Half width: 0

來自斯德哥爾摩公約 (下載來源<https://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>)

Suspect list



- Mass accuracy <5ppm
 - Mass accuracy
$$(ppm) = \frac{m_{true} - m_{measured}}{m_{true}} \cdot 10^6$$
- Isotopic pattern matching
- MS2 fragments matching (碎片
數量決定鑑定confidence level
信心水平高低)

1 ppm = 200.0000 +/- 0.0002

Table 1. Criteria for PFAS Identification at Various Confidence Levels^a

Level	Identification Confidence	Accurate Mass	Mass Defect	Isotopic Pattern Match	Consistent RT	Homologue (number; level)	MS ² Fragments (number; type)	Library MS ²	Reference Standard
Level 1a	Confirmed by reference standard	✓	✓	✓	✓			✓	✓
Level 1b	Indistinguishable from reference standard	✓	✓	✓	✓			✓	✓
Level 2a	Probable by library spec. match	✓	✓	✓	✓			✓	
Level 2b	Probable by diagnostic fragmentation evidence	✓	✓	✓	✓	≥ 1; ≥ level 3	≥ 3; diagnostic		
Level 2c	Probable by diagnostic homologue evidence	✓	✓	✓	✓	≥ 2; ≥ level 2a	≥ 2; diagnostic		
Level 3a	Positional isomer candidates	✓	✓	✓	✓	≥ 1; ≥ level 3	≥ 1; subclass-aligned		
Level 3b	Fragmentation-based candidate	✓	✓	✓	✓	≥ 1; ≥ level 3	≥ 1; subclass-aligned		
Level 3c	Circumstantial candidate with fragmentation evidence	✓	✓	✓	✓	≥ 1; ≥ level 3	≥ 1; subclass-aligned (in silico)		
Level 3d	Circumstantial candidate with homologue evidence	✓	✓	✓	✓	≥ 2; ≥ level 2a			
Level 4	Unequivocal molecular formula	✓	✓	✓					
Level 5a	PFAS suspect screening exact mass match	✓ (suspect list match)					https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.estlett.2c00206?fig=tbl1&ref=pdf		
Level 5b	Nontarget PFAS exact mass of interest	✓	✓			≥ 3	≥ 2; subclass-aligned (in silico)		

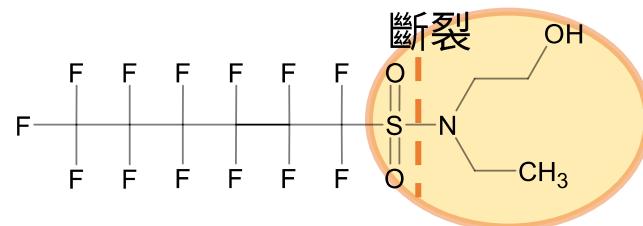
毒性及關注化學物質中全氟與多氟烷基物質

- 可疑物篩選(suspect screening)：有化合物清單，但沒標準品。
- 透過發展可疑物篩選（無標準品）(suspect screening) 技術，如經篩查指出疑似可能結構，再透過合成標準品方式，經確認（confirmed）後，進行定量檢測。

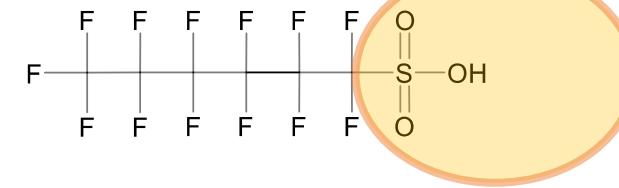


TMC 367精密清洗溶劑（含氟溶劑）

含氟(C_6F_{13})持久性



生物降解或環境降解



(終端產物)

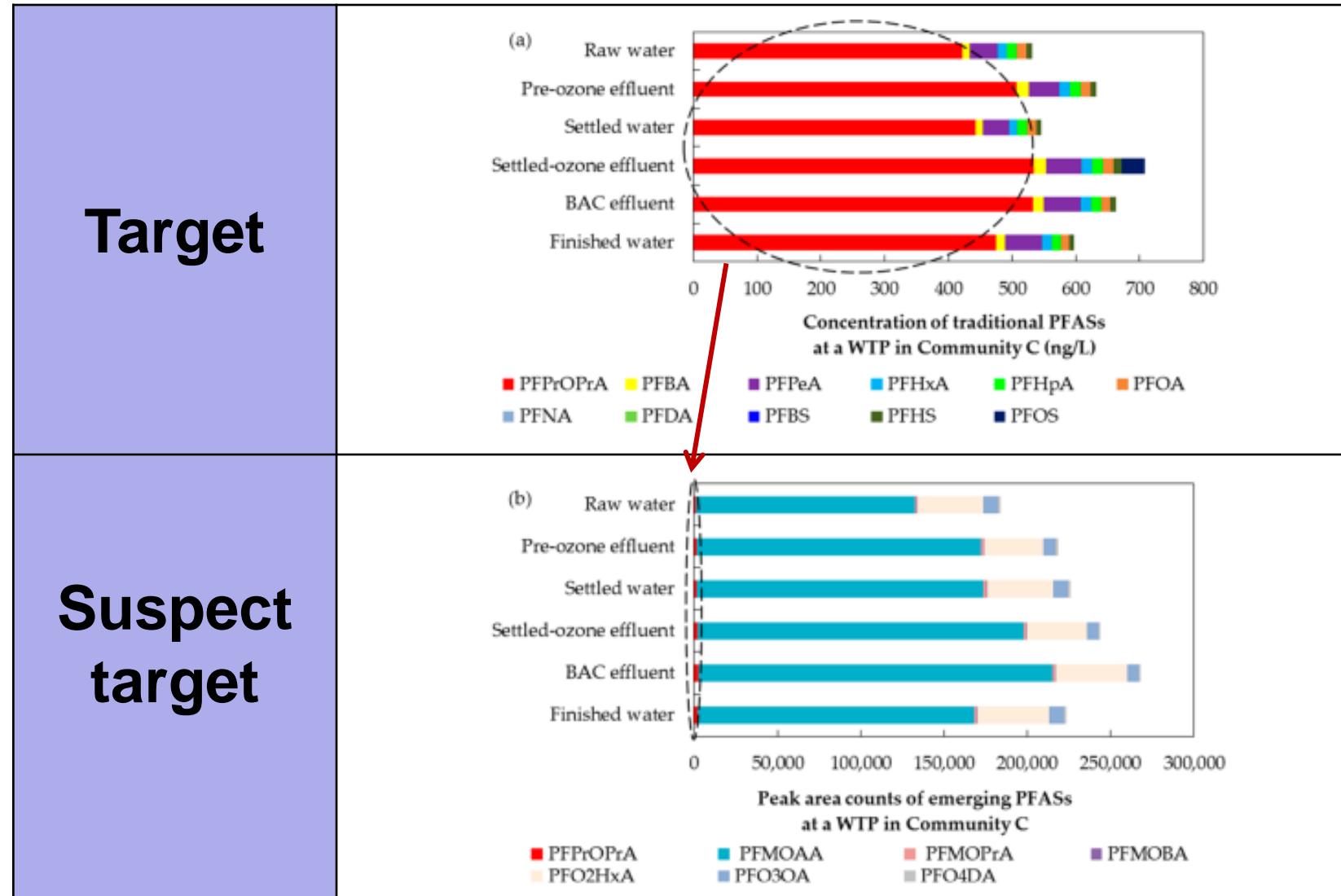


3M™ Novec™ 1902 電子級塗層
(含氟丙烯酸酯)



管制前驅物

無標準品之PFAS檢測技術 (放流水)



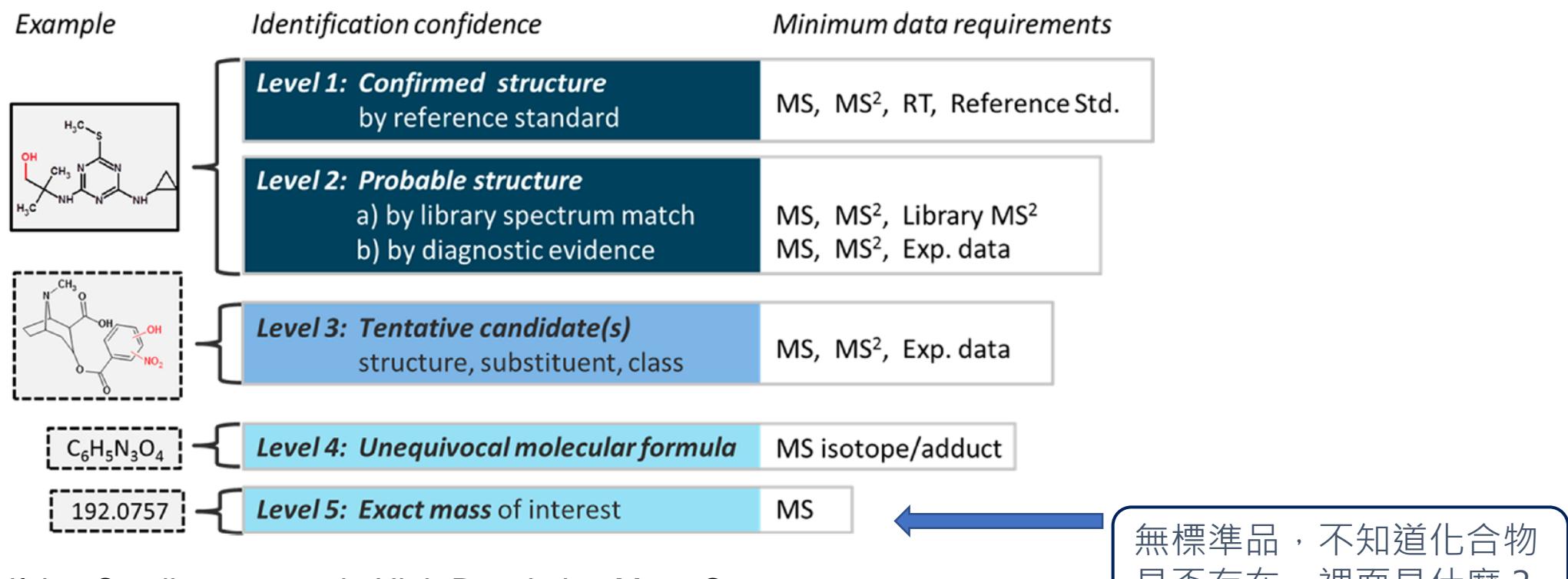


問題：裡面是什麼？



非目標物檢測

無標準品之PFAS檢測技術 Non-target screening



Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry:
Communicating Confidence Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 2097–2098

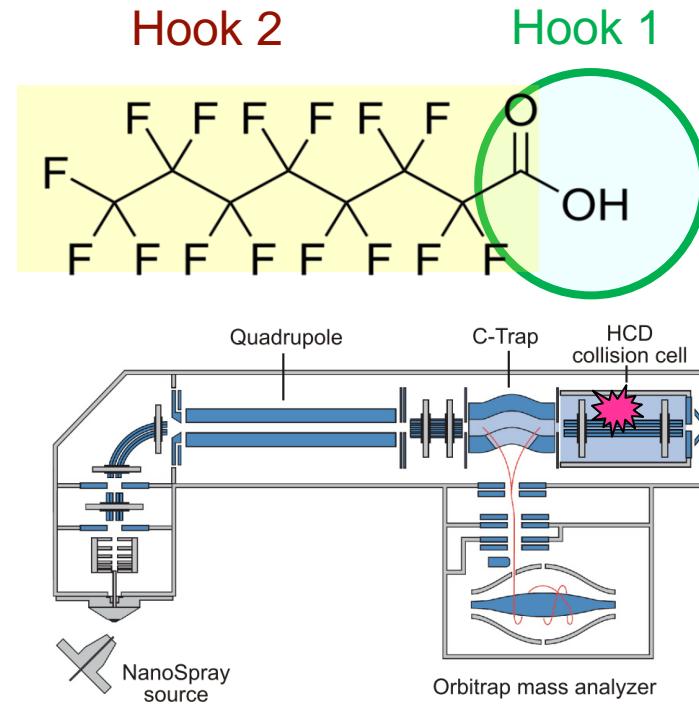
研發新興污染物綠色檢測方法

Non-target screening

- 因PFAS高達上萬種，使用高解析度傅立葉轉換電場軌道離子阱質譜儀，在不使用標準品下，藉由篩測PFAS的特定官能基質譜碎片，鑑定新興PFAS。

常規方法

方法名稱	PFAS檢測
	NIEA W542.51B NIEA S501.60B NIEA T101.12C NIEA T509.20C
檢測儀器	LC-MS/MS
檢測物質	19種 <u>PFAS</u>
適用基質	水/土壤/原物料



高解析度傅立葉轉換電場軌道離子阱質譜儀

無標準品之PFAS檢測技術困難點

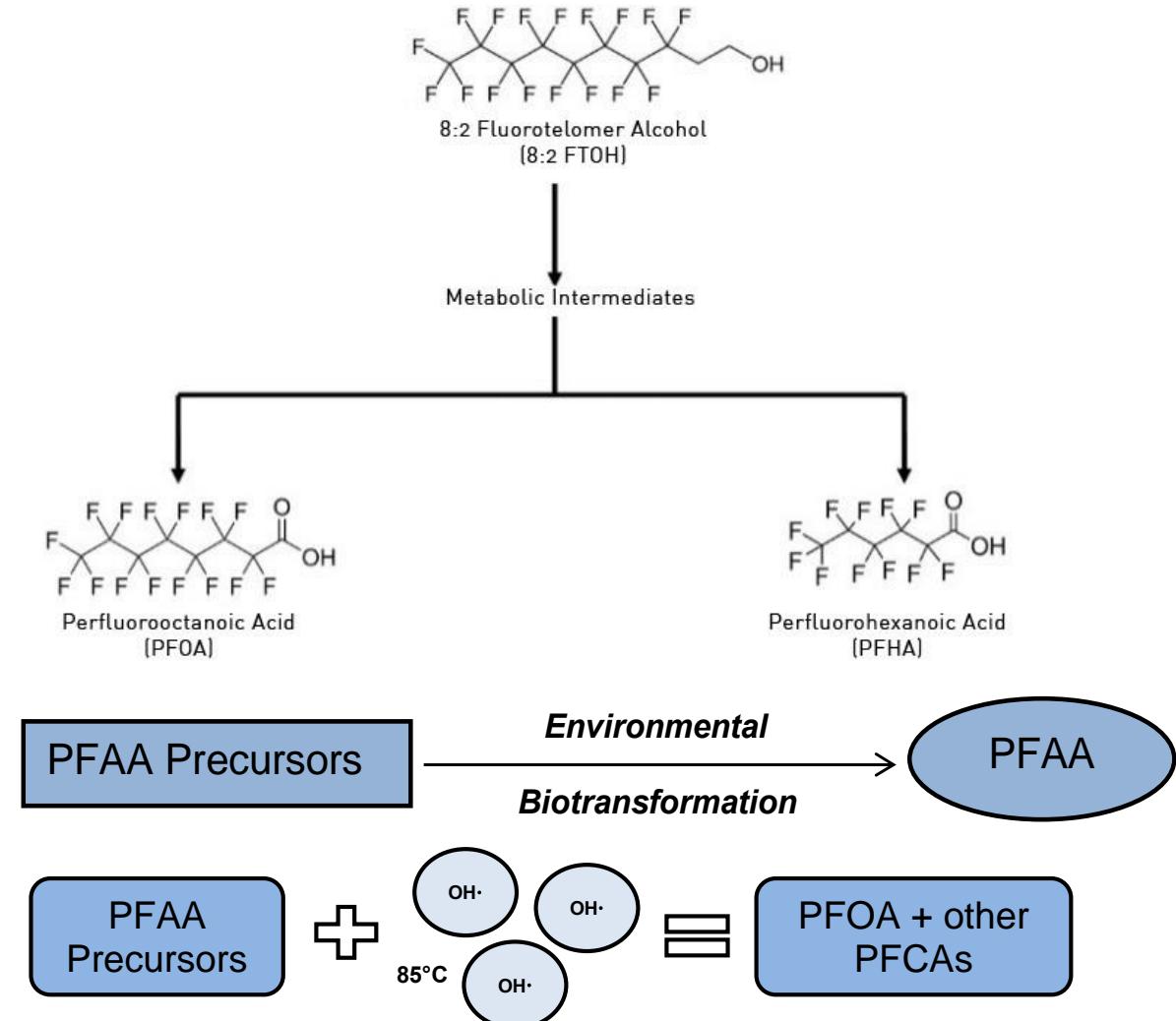
- 需由具高解析質譜經驗的實驗室執行
 1. 解構質譜碎片能力為關鍵要素。
 2. 選擇適當上機方法（離子化）。
 3. 開發合適前處理萃取淨化（不同基質如消防泡沫與光阻劑，前處理方法不同）。
 4. 目前本院運用於廢水與原物料分析。



Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay

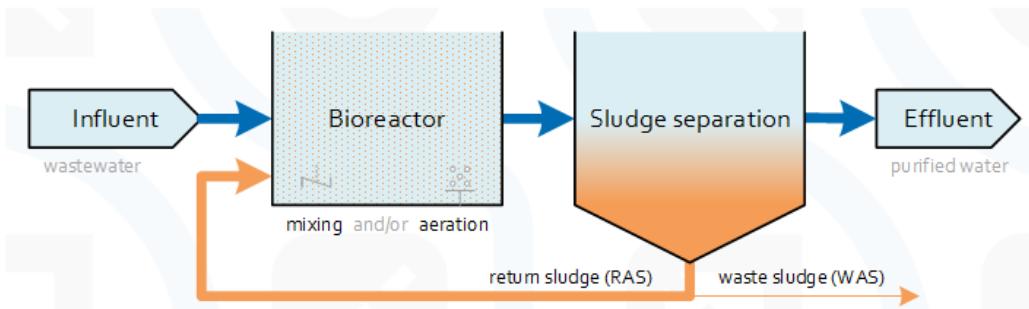
總氧化前驅物試驗法

- PFAS前驅物在環境中可降解為末端PFAS化合物。
- TOP Assay 氧化 PFAS 前驅物（**其中大部分是目前無法透過目標技術測量的化合物**），將其轉化為可測量的最終 PFAS 化合物。
- TOP 測定通常用於複雜的樣品基質，例如垃圾滲濾液、廢水、生物固體和水成膜泡棉。

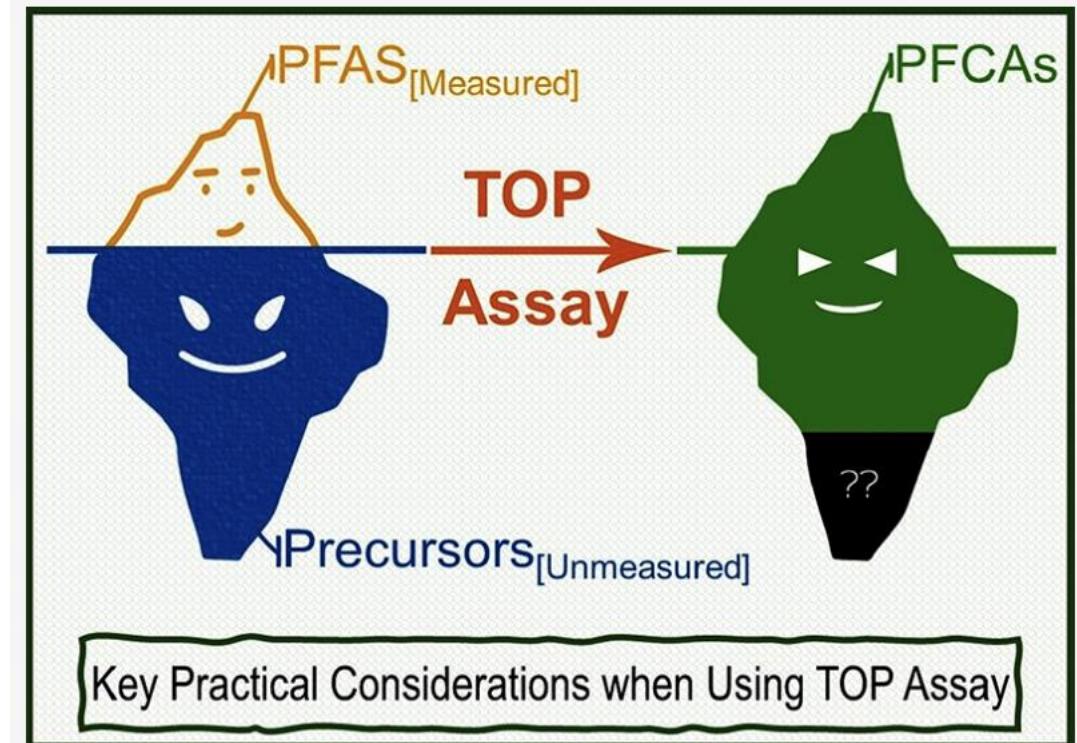


Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay

- 親水端多變化，有上千種化合物，管理不易
- 國際尚未有標準方法（草案）
- 目前發展中，未來可運用於環境水體包含放流水與飲用水管理，以及原物料管理。



<https://watertp.tech/technologies/biological-treatment/>



Environ. Sci. Technol. Lett. 2023, 10, 292–301
Total Oxidizable Precursor (TOP) Assay-Best Practices, Capabilities and Limitations for PFAS Site Investigation and Remediation Mohamed Ateia,* Dora Chiang, Michaela Cashman, and Carolyn Acheson

USEPA Method 1621 (draft) Adsorbable Organic Fluorine (AOF)

Screening Method for the Determination of in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC) 單一實驗室驗證，2022年4月方法草案。

自動水樣處理方式：

1. Adsorption: 100 mL aqueous sample is passed through two GAC columns
2. Washing: the GAC columns are rinsed with sodium nitrate(NaNO_3) to remove inorganic fluoride
3. Breakage and absorption: combusted at least 1000 °C in an O_2 / Ar stream, and the gaseous HF is absorbed into reagent water.
4. Analysis: The fluoride is separated by ion chromatography (IC) (external standard technique).

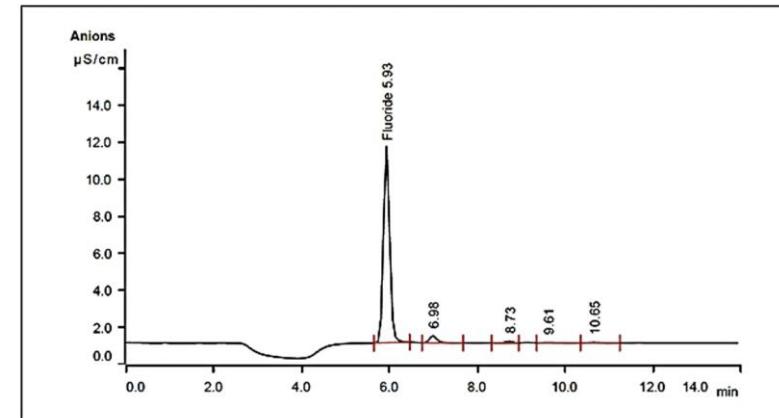


Figure 1. Sample Ion Chromatography

Separation was done using a Dionex IonPac AS24, 7 μm , 2 x 250 mm IC column and a 2 x 50 mm guard column.

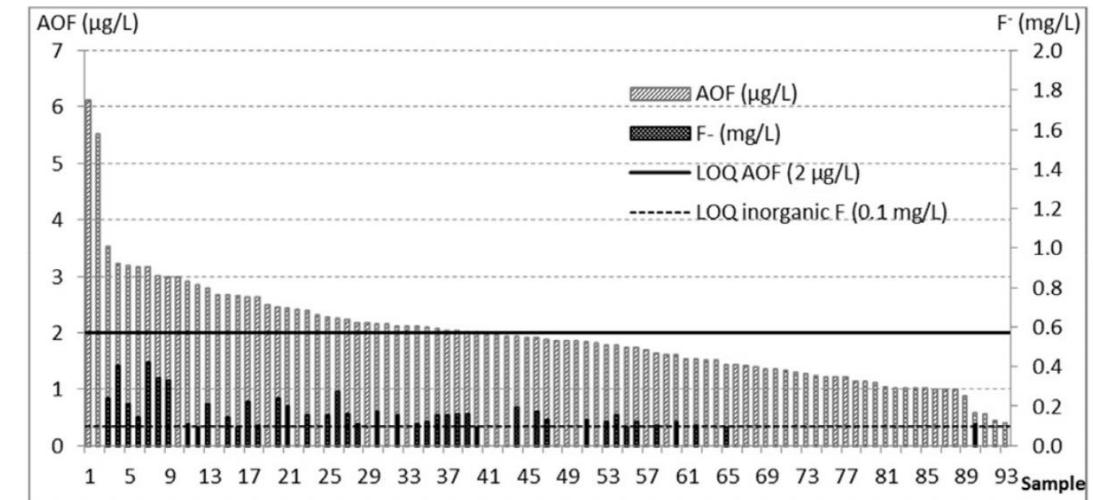
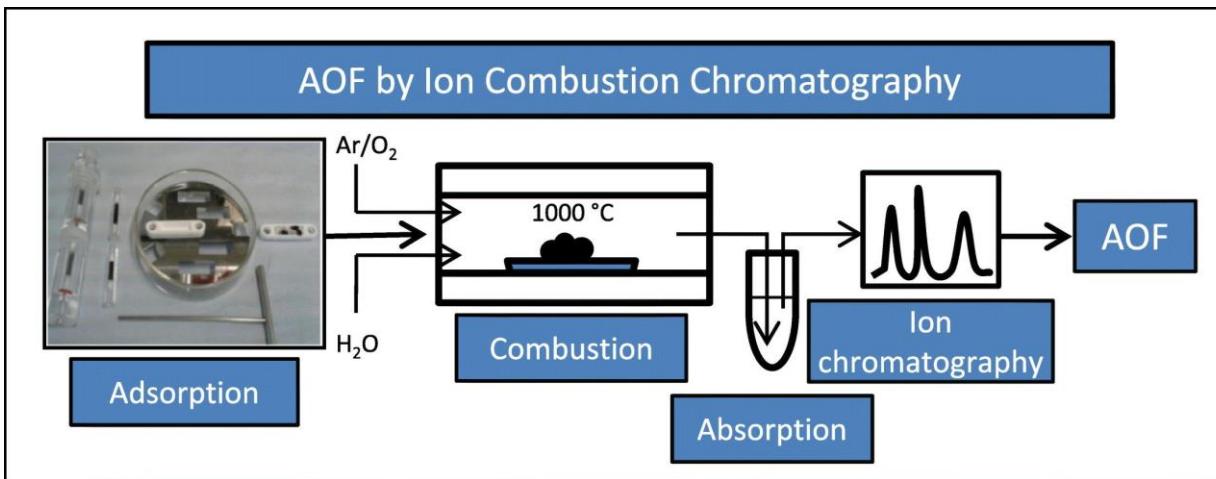
Table 2. Example Calibration Standard Solutions

Analyte	Calibration Standards ($\mu\text{g F/L}$)					
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
AOF	1.0	2.0	5.0	10	25	50

From USEPA 1621

USEPA Method 1621 (draft) -Adsorbable Organic Fluorine (AOF)-CIC

- 可自動化分析水樣可吸附有機氟 (AOF)



Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC)
Abercron et al. Science of The Total Environment **2019** 384-391, Volume 673

結論

- ◆ 國環院已公告19個PFAS測項之水中與土壤中檢測方法（W542與S501），新PFAS化合物清單（如Gen-X）可依業務單位管制需求，修訂公告方法。
- ◆ 本院目前評估發展之研究技術
 - 因PFAS多達10,000種且多數標準品無法取得，故本院持續發展非目標物檢測技術、總氧化前驅物試驗等方法，以掌握原物料與廢污水中潛在污染來源。
 - 評估可吸附有機氟的檢測技術與設備。
- ◆ PFAS生活中無所不在，將透過科技計畫進行環境降解物研究、毒理與危害評估以及PFAS處理技術等研究。



環境智庫

