

LC-MS/MS 法同时定量分析婴儿食品中的 32 种 PFAS（全氟和多氟烷基物质）

Samruddha Chavan, Shalu Nair, Nitish Suryawanshi, Nitin Shukla, Devika Tupe, Siddhesh Ghadi, Ramesh Manigiri, Jitendra Kelkar, Pratap Rasam
Shimadzu Analytical (India) Pvt.Ltd.

特点描述

- ◆ 一种简单的 QuEChERS 提取结合 dSPE 净化定量测定 PFAS。
- ◆ 该方法符合现有标准（根据 AOAC SMPR 2023.003），且无需使用 ISTD。
- ◆ 该方法所需时间短有助于在检测实验室中实现高通量分析。

■ 引言

PFAS（全氟和多氟烷基物质）是一类高持久性化学品，因其难以发生环境降解而被广泛称为“永久化学品”（图 1）。PFAS 存在于消防泡沫、不粘锅和防水织物等产品中，目前被认为是主要的环境和健康污染物。这些物质在土壤、水和包括人类在内的生物体内积累，随着时间的推移，可能会对健康造成严重影响。

考虑到 PFAS 的潜在长期污染性，对其进行检测和定量测定至关重要。先进的分析方法，尤其是 LC-MS/MS 联合多反应监测（MRM），具有准确测量 PFAS 浓度所需的专属性和灵敏度。然而，PFAS 分析中的主要挑战之一是最大限度地减少 LC 系统内以及样品收集和制备过程中 PFAS 残留物导致的背景污染。而减少这些污染源的有效策略对于获得可靠的 PFAS 定量结果而言至关重要。

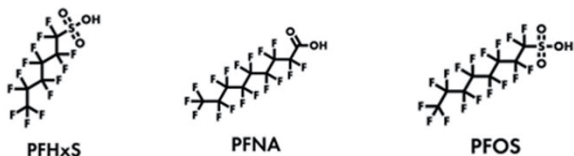


图 1: PFHxS、PFNS 和 PFOS 的结构

在这篇应用，我们介绍了一项实验室验证方法，快速提取了婴儿配方奶粉（婴儿食品）中痕量浓度的 32 种 PFAS（表 1），包括使用 QuEChERS 作为提取技术，然后使用岛津 LCMS-8060NX 三重四极杆质谱仪和岛津 Nexera™ X3 液相色谱仪进行质谱分析（图 2）。

■ 材料和方法

对照品从 Ehrenstorfer 博士处获得，货号如下：EPA 方法 533 PFAS 混合物 100 µg/mL（DRE-A50000151MW）。

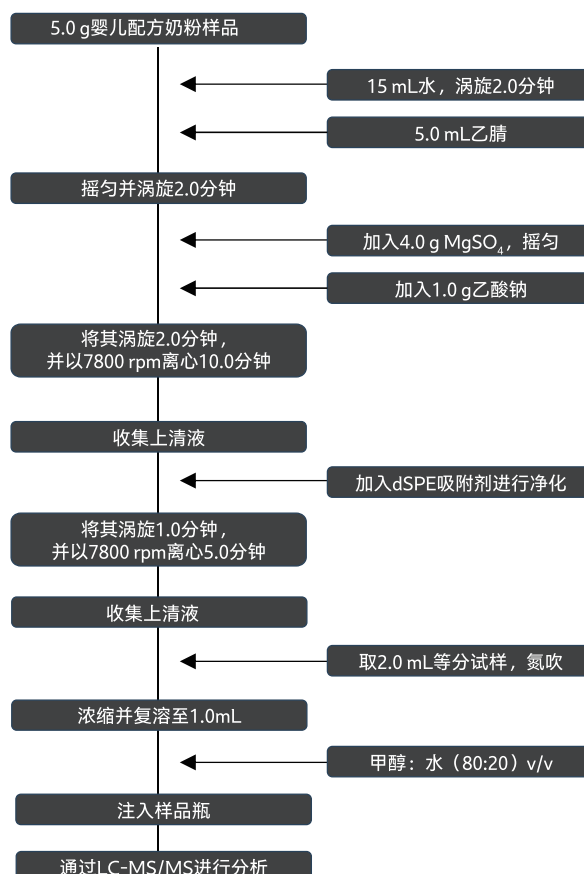
标准曲线在 0.005 至 10 µg/L 范围内进行分析（某些化合物为 0.05-10 µg/L，PFBA 为 0.25-10 µg/L）。通过外标法和 1/C² 的加权回归绘制校准曲线。0.01、0.05 和 0.25 µg/kg 浓度水平各制备六份重复的加标样品。

将回收率和精密度与 AOAC SMPR 2023.003 的要求进行了比较。此外，我们将定量限（LOQ）确定为符合回收率准确度和精密度的最低浓度。所有回收率、精密度和 LOQ 均符合标准要求。我们对色谱和仪器操作参数进行了优化，以获得最佳的峰形、分离度和灵敏度（图 3）。



图 2: 与 Nexera™ X3 UHPLC 联用的岛津 LCMS-8060NX 三重四极杆质谱仪

■ 样品制备



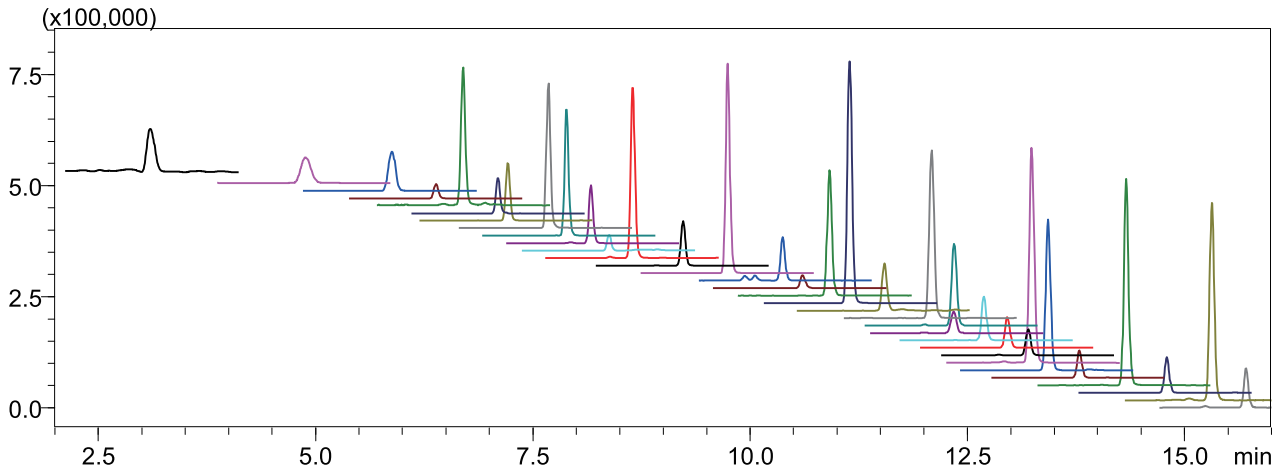


图 3: 婴儿配方奶粉 (婴儿食品) 基质中 0.1 µg/kg PFAS 的代表性全离子色谱, 20 分钟内分离所有峰

表 1: PFAS 分析物、缩略语、CAS 登记号和 SMPR LOQ

天然 PFAS 分析物	首字母缩略词	CAS 登记号	SMPR 要求的 LOQ (ppb)
全氟丁酸	PFBA	375-22-4	1.0
全氟戊酸	PFPeA	2706-90-3	1.0
全氟丁烷磺酸	PFBS	375-73-5	0.1
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟己烷磺酸	4-2 FTS	757124-72-4	0.1
全氟己酸	PFHxA	307-24-4	0.1
六氟丙烯醚二酸	HFPO-DA	13252-13-6	0.1
九氟丁磺酸四丁基铵	PFPeS	2706-91-4	0.1
全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	0.1
4,8- 二氧杂 -3H- 全氟壬酸	DONA	919005-14-4	0.1
全氟己烷磺酸	PFHxS	355-46-4	0.01
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟辛烷磺酸	6-2 FTS	27619-97-2	0.1
全氟辛酸	PFOA	335-67-1	0.01
全氟戊烷磺酸钾盐	PFHpS	375-92-8	0.1
全氟壬酸	PFNA	375-95-1	0.01
全氟辛基磺酸	PFOS	1763-23-1	0.01
1H, 1H, 2H, 2H- 全氟癸烷磺酸	8-2 FTS	39108-34-4	0.1
全氟癸酸	PFDA	335-76-2	0.1
9- 氯十六氟 -3- 氧烷酮 -1- 磺酸	9Cl-PF3ONS	756426-58-1	0.1
全氟壬烷磺酸	PFNS	68259-12-1	0.1
全氟十一酸	PFUnA	2058-94-8	0.1
全氟辛烷磺胺	PFOSA	754-91-6	0.1
N- 甲基全氟辛烷磺酰氨基乙酸	N-MeFOSAA	2355-31-9	0.1
全氟癸烷磺酸	PFDS	335-77-3	0.1
1H,1H,2H,2H- 全氟十二烷磺酸	10-2 FTS	120226-60-0	0.1
N- 乙基全氟辛烷磺酰氨基乙酸	N-MeFOSAA	2991-50-6	0.1
全氟十二酸	PFDoA	307-55-1	0.1
11- 氯二十碳氟 -3- 氧十一烷 -1- 磺酸	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9	0.1
全氟十一烷基磺酸	PFUnDS	749786-16-1	0.1
全氟十三酸	PFTriDA	72629-94-8	0.1
全氟十二烷基磺酸	PFDoS	79780-39-5	0.1
全氟十四酸	PFTeDA	376-06-7	0.1
全氟十三烷基磺酸	PFTTrDS	791563-89-8	0.1

■ 结果和讨论

我们根据 SANTE 指南研究了分析方法的专属性、线性、回收率和精密度等验证参数。获得的 LC-MS/MS 结果如表 2 所示。

❖ 系统精密度和专属性

通过计算 1 µg/kg PFAS 混合物六份重复样品的峰面积和保留时间的变异性来评价系统精密度。结果显示峰面积的 RSD% 小于 20%，保留时间在 ±0.1 min 的容许限度内。通过将空白样品（试剂和基质）的响应值与报告水平进行比较确定了分析方法的专属性。试剂 / 基质空白样品的响应值在报告限度的 30% 以内，符合可接受标准。

❖ 线性

我们在线性研究中使用了基质匹配的校正标样。校准曲线范围为 0.005 至 10 µg/L（三种化合物为 0.05-10 µg/L，PFBA 为 0.25-10 µg/L）。所有校正标样的准确度 % 均在 80% 至 120% 之间，根据指南规定，准确度符合要求。代表性化合物的 LOQ 水平色谱图和线性图如图 4 所示。

❖ 回收率

通过对照基质匹配校准曲线分析浓度为 0.01、0.05 和 0.25 µg/kg 的加标样品来评价回收率，每个水平有六份重复样品。大多数化合物的平均回收率在 65-135% 范围内。根据 AOAC SMPR，所有化合物在 LOQ 水平下重现性良好。

❖ 精密度

对于精密度，进行了重复性和实验室内重现性研究。根据基质匹配线性回算了加标样品的浓度。

❖ 重复性 (RSD_r) / 重现性 (RSD_R)

在 0.01、0.05 和 0.25 µg/kg 浓度水平下，六次进样的重复性 RSD% 小于 25%，在 0.01、0.05 和 0.25 µg/kg 浓度水平下，对六份不同的加标样品进行了回收率重现性实验。各 LOQ 水平六份加标样品回收率的 RSD% 均小于 40%。

表 2: LC-MS/MS 分析结果总结

序号	化合物名称	保留时间 (min)	R ²	目标离子	参考离子	LOQ (ppb)	RSD _r (%)	RSD _R (%)	回收率 (%)
1	PFBA	3.107	0.9958	213.00>169.10	----	0.25	19.50	1.60	113.32
2	PFPeA	4.891	0.9927	263.20>219.15	----	0.01	16.70	5.73	83.17
3	PFBS	5.893	0.9673	299.10>80.00	299.10>98.95	0.01	11.49	8.43	110.05
4	4-2 FTS	6.394	0.9930	327.20>80.90	327.20>306.95	0.05	15.33	11.54	90.89
5	PFHxA	6.701	0.9964	312.90>269.10	312.90>119.10	0.01	6.45	6.94	96.07
6	HFPO-DA	7.100	0.9919	285.00>185.10	285.00>169.20	0.01	18.07	10.77	100.37
7	PFPeS	7.216	0.9924	349.10>99.00	349.10>79.95	0.01	13.16	8.53	110.9
8	PFHpA	7.683	0.9947	363.20>319.05	363.20>169.05	0.01	7.01	9.64	111.01
9	DONA	7.894	0.9960	377.10>251.00	377.10>84.90	0.01	4.70	6.20	119.90
10	PFHxS	8.172	0.9953	398.90>80.00	398.90>98.95	0.01	6.24	6.78	115.62
11	6-2 FTS	8.377	0.9958	426.90>406.95	426.90>386.90	0.05	4.12	6.42	113.28
12	PFOA	8.657	0.9951	412.90>368.95	412.90>219.10	0.01	9.04	6.26	117.1
13	PFHpS	9.231	0.9949	449.10>79.85	449.10>169.15	0.01	9.52	9.15	118.86
14	PFNA	9.750	0.9955	463.10>418.95	463.10>169.05	0.01	12.11	7.62	91.97
15	PFOS	10.384	0.9927	498.90>79.95	498.90>98.90	0.01	11.92	13.48	94.48
16	8-2 FTS	10.615	0.9932	526.80>506.95	526.80>81.00	0.01	10.45	12.11	116.55
17	PFDA	10.919	0.9973	513.10>468.95	513.10>169.10	0.01	6.02	7.14	115.24
18	9CI-PF3ONS	11.153	0.9976	530.90>350.95	533.00>352.95	0.01	4.52	5.67	111.38
19	PFNS	11.559	0.9976	549.00>98.95	549.00>79.95	0.01	9.76	3.24	108.28
20	PFUnA	12.101	0.9965	563.10>519.00	563.10>169.30	0.01	16.96	10.83	115.76
21	PFOSA	12.360	0.9970	498.10>77.90	498.10>477.85	0.01	11.90	7.73	104.67
22	N-Me-FOSAA	12.346	0.9836	570.10>418.90	570.10>511.90	0.05	13.41	7.88	63.07
23	PFDS	12.703	0.9977	598.90>79.95	598.90>98.95	0.01	14.36	11.25	109.3
24	10-2 FTS	12.969	0.9942	626.90>606.90	626.90>80.90	0.01	13.99	7.48	72.03
25	N-Et-FOSAA	13.215	0.9836	584.10>419.00	584.10>525.95	0.01	13.26	8.81	70.50
26	PFDoA	13.248	0.9967	612.80>169.10	612.80>568.90	0.01	4.86	5.03	117.82
27	11CIPF3OUdS	13.443	0.9964	630.70>450.90	631.10>198.90	0.01	10.93	5.78	114.78
28	PFUnDS	13.802	0.9925	648.90>80.05	648.90>98.90	0.01	9.16	11.57	113.27
29	PFTriA	14.336	0.9929	662.90>618.90	662.90>269.00	0.01	8.59	14.34	105.5
30	PFDoS	14.800	0.9967	698.90>79.90	698.90>98.90	0.01	13.99	4.98	106.13
31	PFTeDA	15.321	0.9957	713.00>668.95	713.00>468.90	0.01	8.79	13.62	90.24
32	PFTrDS	15.711	0.9987	749.00>230.00	749.00>98.85	0.01	6.05	18.20	115.62

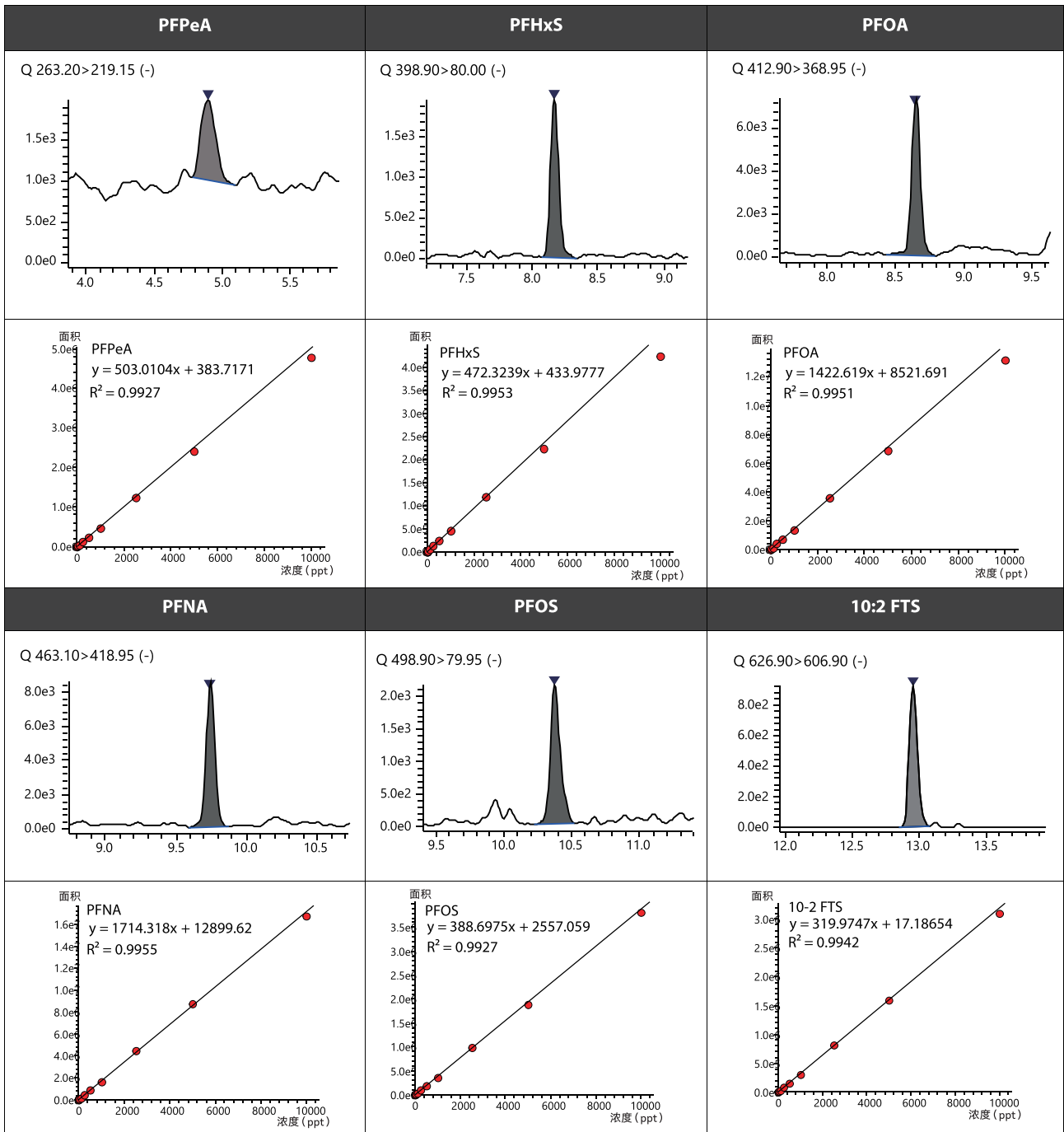


图 4: LOQ 水平下的代表性线性图和色谱图

■ 结论

- ✓ 我们开发了一种简单、灵敏、快速的 LC-MS/MS 方法来定量测定婴儿配方奶粉中的 32 种 PFAS 化合物。
- ✓ 该方法利用基于 QuEChERS 的提取技术进行高效样品制备。
- ✓ 该方法使用岛津的 LC-MS/MS 仪器，具有高灵敏度和重现性，在痕量水平上达到了符合 AOAC SMPR 标准的较低相对标准偏差 (RSDr 和 RSDR)。
- ✓ 这种方法为分析婴儿配方奶粉中的多种 PFAS 提供了可靠的解决方案，非常适用于专注于食品安全的检测实验室。

岛津应用云



Nexera 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2024 年 10 月

➤ 请填写调查问卷

相关产品 某些产品可能更新为更新的型号。



➤ Nexera系列
超高效液相色谱仪



➤ LCMS-8060NX
液相色谱质谱仪



➤ LCMS-TQ RX系列
三重四极杆LC-MS/MS

相关解决方案

➤ 食品和饮料

➤ PFAS

➤ 价格询问

➤ 产品询问

➤ 技术服务/支持询问

➤ 其他询问