

特点描述

- ◆ 水产品 (虾) 中 30 种 PFAS 的验证方法符合 AOAC SMPR 2023.003 的所有标准
- ◆ 该方法精度高、回收率高、定量限 (LOQ) 低
- ◆ 使用 QuEChERS 进行简单快速的萃取

■ 引言

自 20 世纪 50 年代以来, 全氟和多氟化合物 (PFAS) 是一组种类繁多的人造化学品, 被广泛应用于多种产品中。PFAS 可通过接触环境污染区域、食品加工过程或接触包装进入食品中。由于 PFAS 与健康危害关系密切, 因此需要一种准确的分析方法。在本应用中, 我们开发了一种 PFAS 的分析方法, 该方法使用 QuEChERS 技术快速提取水产品中的 30 种低浓度的 PFAS, 然后使用岛津 Nexera 液相色谱仪和岛津 LCMS-8060NX 三重四极杆质谱仪进行分析 (图 1)。

我们对色谱和仪器操作参数进行了优化, 以获得极佳的峰形、分离度和灵敏度。提高了对 4 种 PFAS 包括: PFOA、PFHxS、PFNA 和 PFOS 的灵敏度。

在这项应用中, 我们平行处理三次的方式添加了三种浓度水平的样品。为提高准确性, 采用同位素稀释及基质匹配进行标准曲线的建立。回收率和精密度与 AOAC SMPR2023.003 的要求进行了比较。此外, 我们还确定了定量限 (LOQ), 即符合准确度和精密度、离子比、保留时间和限定离子信噪比标准的最低浓度。所有回收率、精确度和最低检测限均符合 SMPR 的验收标准。表 1 列出了目标分析物、其缩写、化学文摘号和实验确定的 LOQ。



图 1: Nexera™ 和 CMS™-8060NX. 离子聚焦设计可在更高的气体流量和更高的有效温度下提高信号强度。

表 1: PFAS 分析物、缩略语、化学文摘社编号和方法 LOQ

分析物名称	首字母缩略词	CAS No.	LOQ (ppb)
全氟丁酸	PFBA	375-22-4	0.055
全氟戊酸	PFPeA	2706-90-3	0.0055
全氟己酸	PFHxA	307-24-4	0.0055
全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	0.055
全氟辛酸	PFOA	335-67-1	0.0055
全氟壬酸	PFNA	375-95-1	0.0055
全氟癸酸	PFDA	335-76-2	0.0055
全氟十一酸	PFUnA	2058-94-8	0.0055
全氟十二酸	PFDoA	307-55-1	0.055

全氟十三酸	PFTrDA	72629-94-8	0.055
全氟十四酸	PFTeDA	376-06-7	0.055
九氟丁磺酸四丁基铵	PFBS	375-73-5	0.055
九氟丁磺酸四丁基铵	PFPeS	2706-91-4	0.055
全氟戊烷磺酸钾盐	PFHxS	355-46-4	0.0055
全氟戊烷磺酸钾盐	PFHpS	375-92-8	0.0055
全氟辛基磺酸钾	PFOS	1763-23-1	0.055
全氟辛基磺酸钾	PFNS	68259-12-1	0.0055
全氟辛基磺酸钾	PFDS	335-77-3	0.0055
全氟辛基磺酸钾	PFUnDS	749786-16-1	0.0055
全氟辛基磺酸钾	PFDoS	79780-39-5	0.0055
全氟辛基磺酸钾	PFTrDS	791563-89-8	0.055
全氟辛烷磺胺	PFOSA	754-91-6	0.055
9-氯十六氟-3-氧烷酮-1-磺酸	9Cl-PF3ONS	756426-58-1	0.0055
11-氯二十碳氟-3-氧十一烷-1-磺酸	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9	0.0055
六氟环氧丙烷二聚酸	HFPO-DA	13252-13-6	0.055
4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸	DONA	919005-14-4	0.0055
1H, 1H, 2H, 2H-全氟己烷磺酸	4:2 FTS	757124-72-4	0.055
1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛烷磺酸	6:2 FTS	27619-97-2	0.55
1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸烷磺酸	8:2 FTS	39108-34-4	0.0055
1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷磺酸	10:2 FTS	120226-60-0	0.0055

■ 样品制备和分析条件

样品的制备方法是將准备好的虾样品一式三份，按三种不同浓度添加 30 种全氟辛烷磺酸标样（表 1）和 16 种同位素标记的内标。加标浓度范围为 0.001、0.01、0.10、1.0 和 10.0 ng/g。对其他虾样品进行了定量分析，加标量分别为 0.0055、0.055、0.55 和 5.5 ng/g，一式三份。由于标准曲线是在虾基质中提取的，并经过了相同的程序，因此可以直接从曲线上计算出样品中每种 PFAS 的最终浓度。

將冷冻虾在室温下解冻，然后用干冰在研磨机中以每分钟 4000 转的转速粉碎 30 秒。將磨碎的样品在冷冻箱中存放一夜，以除去所有干冰。称取 10 克样品，然后加入 10 mL 乙腈。將样品涡旋 1 分钟，然后加入一个 QuEChERS 包。样品振荡 1 分钟，然后以 4000 转/分的转速离心 5 分钟。將等量的乙腈层转移到试管中，用不含 PFAS 的试剂水稀释 5 倍。然后，样品通过弱阴离子交换（WAX）固相萃取（SPE）净化，用碱性甲醇洗脱 PFAS。为了提高灵敏度，將 2 mL 提取物浓缩在 400 μ L 甲醇-水混合物中。

在超高效液相色谱仪（岛津 Nexera）上注入适于获得所需灵敏度提取物的体积。所有化合物均在 9 分钟内实现了充分分离。（图 2 色谱图显示了所有峰的分离情况）。

在这项研究中，岛津公司评估了 1984 种不同的仪器设置以及 6 种不同的色谱柱和梯度组合，以获得最佳的峰形和峰间分辨率，并最大限度地提高 PFOA、PFHxS、PFNA 和 PFOS 的信噪比。质谱分析在岛津 LCMS-8060NX 上进行，加热电喷雾离子化在负模式下运行。表 2 列出了特定化合物的 MRM 转换和相关内标。对色谱法进行了调整，以充分分离 PFOA 与潜在的胆酸干扰，并提供支链异构体和线性异构体的基线分辨率（图 3）。

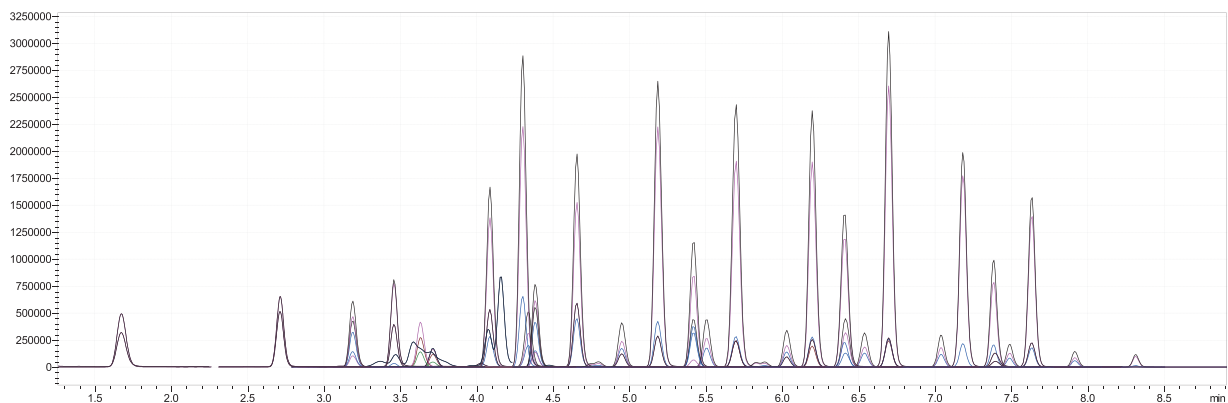


图 2：虾基质中 0.55 µg/kg PFAS 的色谱图，9 分钟内分离出所有色谱峰

MRM 色谱图

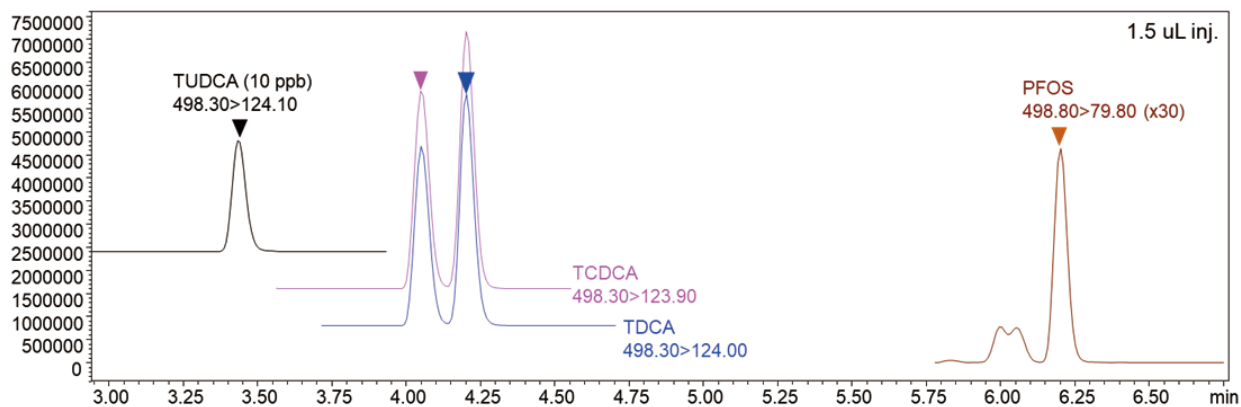


图 3：从胆酸中分离 PFOS 及全 PFOS 和线性异构体之间的基线分辨率

表 2：MRM 过渡和内部标准关联

分析物	定量离子	限定离子	内标
PFBA	212.9 > 168.8		¹³ C ₄ -PFBA
PFPeA	262.9 > 218.8		¹³ C ₅ -PFPeA
PFHxA	313 > 268.8	313 > 118.9	¹³ C ₅ -PFHxA
PFHpA	362.9 > 318.9	362.9 > 168.8	¹³ C ₄ -PFHpA
PFOA	412.9 > 368.9	412.9 > 168.8	¹³ C ₈ -PFOA
PFNA	462.9 > 418.5	462.9 > 218.6	¹³ C ₉ -PFNA
PFDA	512.9 > 468.95	512.9 > 268.55	¹³ C ₆ -PFDA
PFUnA	562.9 > 518.95	562.9 > 269	¹³ C ₇ -PFUnA
PFDoA	612.9 > 268.6	612.9 > 168.6	¹³ C ₇ -PFUnA
PFTTrDA	663 > 618.6	663 > 168.5	¹³ C ₇ -PFUnA
PFTeDA	713 > 669	713 > 168.5	¹³ C ₇ -PFUnA
PFBS	298.8 > 79.8	298.8 > 98.9	¹³ C ₅ -PFHxA
PFPeS	348.8 > 79.8	348.8 > 98.9	¹³ C ₄ -PFHpA
PFHxS	398.8 > 79.8	398.8 > 98.9	¹³ C ₃ -PFHxS
PFHpS	448.8 > 79.8	448.8 > 99	¹³ C ₆ -PFDA
PFOS	498.8 > 79.8	498.8 > 98.9	¹³ C ₈ -PFOS
PFNS	548.9 > 79.8	548.8 > 99	¹³ C ₇ -PFUnA
PFDS	598.8 > 99	598.8 > 79.8	¹³ C ₇ -PFUnA
PFUnDS	649 > 99	649 > 80	¹³ C ₈ -PFOS
PFDoS	699 > 80	699 > 99	¹³ C ₂ -PFDoA
PFTTrDS	749 > 80	749 > 279.6	¹³ C ₇ -PFUnA
PFOSA	498 > 78	498 > 477.95	¹³ C ₈ -PFOSA
9Cl-PF3ONS	530.8 > 350.8	532.9 > 352.95	¹³ C ₈ -PFOS
11Cl-PF3OUdS	631 > 451	632.9 > 452.95	¹³ C ₇ -PFUnA
HFPO-DA	284.8 > 168.8	284.8 > 118.9	¹³ C ₃ -HFPO-DA
DONA	376.9 > 250.8	376.9 > 84.9	¹³ C ₄ -PFHpA
4:2 FTS	326.9 > 80.9	326.9 > 306.8	¹³ C ₂ -4:2 FTS
6:2 FTS	426.9 > 80.8	426.9 > 406.9	¹³ C ₂ -6:2 FTS
8:2 FTS	526.9 > 506.45	526.9 > 80.55	¹³ C ₃ -PFHxS
10:2 FTS	626.9 > 606.7	626.9 > 80.9	¹³ C ₇ -PFUnA

■ 定量分析

校准标准的处理方法与样品相同。在基质匹配标准品中不强制进行零同位素稀释校准的线性模型具有最佳拟合度和最佳分析物回收率。曲线上每个点的残差为预期值的 $\pm 25\%$ 。图 3-6 分别显示了 PFOA、PFHxS、PFNA 和 PFOS 的校准曲线。PFHxS 和 PFOS 的支链异构体和线性异构体被整合在一起。

图 3: PFOA 校准曲线

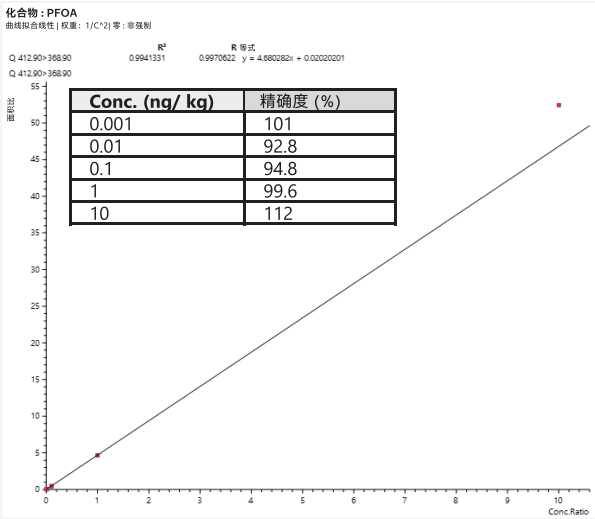


图 4: PFHxS 校准曲线

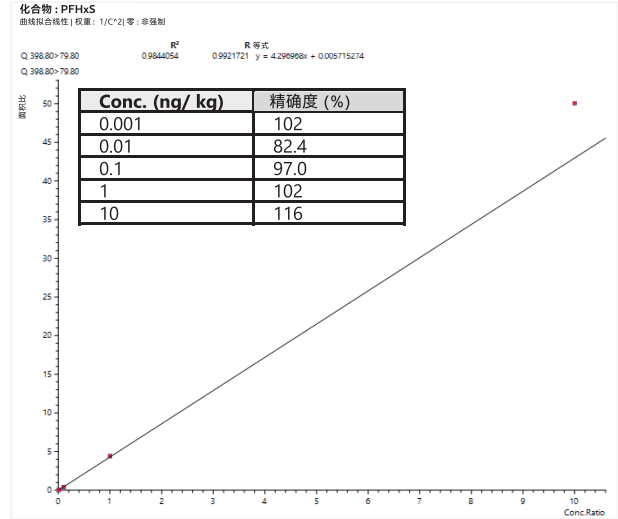


图 5: PFNA 校准曲线

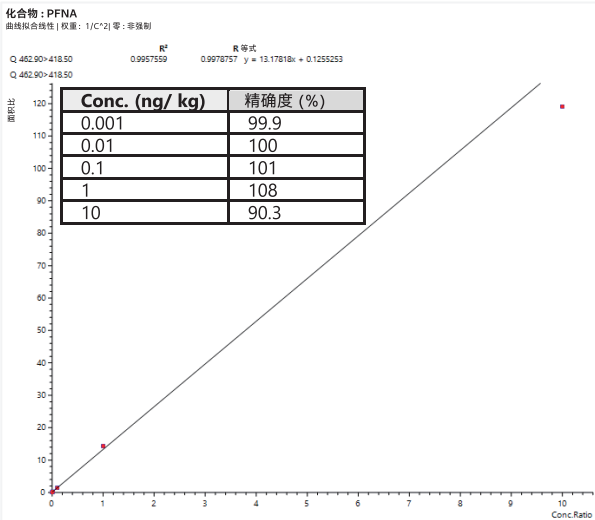
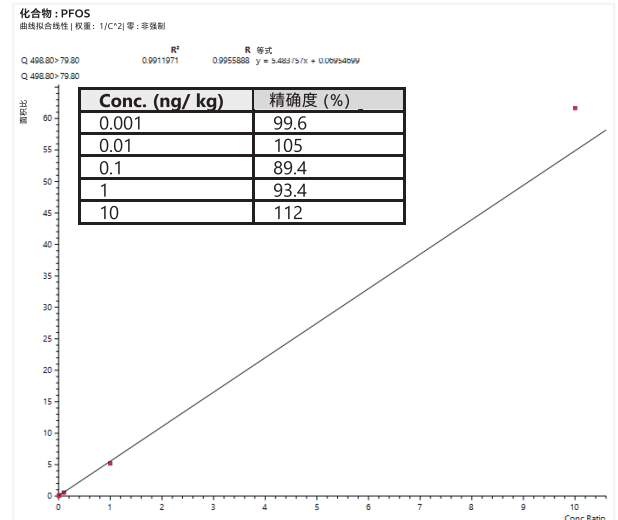


图 6: PFOS 校准曲线



对空白基质和至少三种不同浓度加标（从低于 SMPR 所要求的 LOQ 到估计 LOQ 的约 100 倍）进行了一式三份的分析。表 3 列出了每种浓度下每种分析物的回收率和重复性。通过在 SMPR-2023_003 中列出的要求最低检测限或低于最低检测限的浓度下进行加标，估算出每种分析物的最低检测限。加标样品一式三份进行分析，计算平均值和重复性标准偏差。然后，用标准偏差除以平均值，再乘以 100%，计算出重复性百分相对标准偏差 (RSD)。

精确标记的类似物被用作同位素稀释标准，但在少数情况下，我们发现 ¹³C₂ 会受到基质干扰。在这种情况下，选择另一种非干扰同位素。表 3 列出了测试的分析物和相关的校准同位素。在单一实验室验证过程中，虾基质中含有与 ¹³C₃-PFBS 同位素共凝的未知干扰，因此改用 ¹³C₅-PFHxA。

所有基质和化合物的最低检测限都是通过 Excel 工作表确定的，该工作表比较了 SMPR 的各项要求，包括保留时间、回收率、重复性、限定离子的 S/N > 3 和 $\pm 30\%$ 的离子比率。PFBA、PFPeA 和 PFOSA 的 LOQ 设为最低浓度，符合回收率和重复性要求，信噪比大于 10。符合 SMPR 所有要求的最低浓度被定为 LOQ。图 7 显示了 PFHxS、PFNA、PFOA 和 PFOS 及其相应内部标准的 LOQ 峰值示例。

表 3：每种分析物在每种峰值浓度下的回收率和重复性

分析物	尖峰浓度 (ppb)	平均浓度 (ppb)	标准差	%RSD	平均回收率 (%)
PFBA	空白样品	0.007			
	0.055	0.056	0.98	0.98	100.3
	0.55	0.518	0.32	0.34	94.1
	5.5	5.478	0.35	0.35	99.6
PFPeA	空白样品	ND			
	0.0055	0.005	3.52	3.81	92.6
	0.055	0.054	2.17	2.23	97.6
	0.55	0.517	0.67	0.71	94.1
	5.5	5.751	0.26	0.25	104.6
PFHxA	空白样品	0.001			
	0.0055	0.005	9.08	9.50	95.6
	0.055	0.057	1.48	1.43	103.7
	0.55	0.538	0.66	0.67	97.8
	5.5	5.871	0.15	0.14	106.8
PFHpA	空白样品	0.001			
	0.0055	0.005	3.90	4.06	96.1
	0.055	0.051	0.75	0.82	92.0
	0.55	0.518	0.26	0.28	94.2
	5.5	6.161	1.25	1.12	112.0
PFOA	空白样品	ND			
	0.0055	0.006	6.16	5.89	104.6
	0.055	0.053	0.67	0.69	95.8
	0.55	0.543	1.59	1.61	98.8
	5.5	6.303	0.67	0.58	114.6
PFNA	空白样品	0.000			
	0.0055	0.006	7.32	6.77	108.1
	0.055	0.056	0.68	0.67	102.1
	0.55	0.583	0.55	0.52	106.0
	5.5	5.340	2.53	2.61	97.1
PFDA	空白样品	0.000			
	0.0055	0.006	4.45	4.38	101.6
	0.055	0.056	0.72	0.71	101.9
	0.55	0.572	0.86	0.83	104.0
	5.5	5.827	2.00	1.89	105.9
PFUnA	空白样品	ND			
	0.0055	0.007	6.07	4.92	123.3
	0.055	0.056	2.29	2.27	100.9
	0.55	0.579	1.03	0.98	105.2
	5.5	5.789	1.91	1.82	105.3
PFDoA	空白样品	0.001			
	0.055	0.054	6.52	6.67	97.7
	0.55	0.528	3.51	3.66	96.0
	5.5	5.863	3.10	2.91	106.6
PFTTrDA	空白样品	ND			
	0.055	0.063	2.31	2.01	115.0
	0.55	0.586	3.89	3.65	106.6
	5.5	6.215	2.56	2.26	113.0
PFTeDA	空白样品	0.001			
	0.055	0.055	5.22	5.23	99.7
	0.55	0.555	4.27	4.23	100.8
	5.5	6.313	3.03	2.64	114.8
PFBS	空白样品	0.001			
	0.055	0.051	5.55	5.93	93.6
	0.55	0.527	2.83	2.95	95.8
	5.5	5.940	2.31	2.14	108.0
PFPeS	空白样品	0.002			
	0.0055	0.004	15.88	20.67	76.8
	0.055	0.055	3.92	3.89	100.7
	0.55	0.598	3.29	3.02	108.8
	5.5	5.713	0.71	0.68	103.9

PFHxS	空白样品	ND			
	0.0055	0.004	14.59	17.62	82.8
	0.055	0.052	2.32	2.45	94.9
	0.55	0.535	1.06	1.09	97.2
	5.5	6.070	0.25	0.23	110.4
PFHpS	空白样品	0.001			
	0.0055	0.006	20.96	18.27	114.8
	0.055	0.057	9.51	9.14	104.0
	0.55	0.590	8.60	8.02	107.2
	5.5	6.223	4.30	3.80	113.1
PFOS	空白样品	0.001			
	0.055	0.053	5.12	5.28	96.9
	0.55	0.517	1.77	1.88	94.0
	5.5	5.700	1.03	0.99	103.6
PFNS	空白样品	0.001			
	0.0055	0.006	5.17	4.42	117.0
	0.055	0.052	3.68	3.86	95.1
	0.55	0.526	3.20	3.35	95.6
	5.5	6.117	4.19	3.76	111.2
PFDS	空白样品	0.000			
	0.0055	0.006	9.46	8.11	116.6
	0.055	0.056	0.87	0.85	102.6
	0.55	0.569	4.82	4.67	103.4
	5.5	6.148	4.56	4.08	111.8
PFUnDS	空白样品	ND			
	0.0055	0.004	15.95	19.84	80.4
	0.055	0.056	5.75	5.66	101.5
	0.55	0.594	0.61	0.56	107.9
	5.5	5.614	0.85	0.84	102.1
PFDoS	空白样品	0.000			
	0.0055	0.007	14.15	11.90	118.9
	0.055	0.056	5.90	5.80	101.7
	0.55	0.607	4.68	4.24	110.3
	5.5	5.949	2.90	2.68	108.2
PFTrDS	空白样品	0.000			
	0.0055	0.005	8.10	7.94	102.0
	0.055	0.057	4.16	4.03	103.2
	0.55	0.581	5.25	4.97	105.7
	5.5	6.228	3.96	3.50	113.2
PFOSA	空白样品	0.001			
	0.0055	0.006	9.45	8.91	106.1
	0.055	0.055	3.80	3.81	99.8
	0.55	0.556	0.78	0.77	101.1
	5.5	5.973	1.75	1.61	108.6
9CI-PF3ONS	空白样品	0.000			
	0.0055	0.004	7.22	8.57	84.3
	0.055	0.054	1.65	1.67	98.6
	0.55	0.570	0.78	0.75	103.6
	5.5	5.896	2.62	2.44	107.2
11CI-PF3OUdS	空白样品	0.001			
	0.0055	0.006	5.66	5.06	112.0
	0.055	0.054	1.81	1.85	97.8
	0.55	0.546	3.03	3.06	99.2
	5.5	6.022	3.61	3.30	109.5
HFPO-DA	空白样品	0.002			
	0.0055	0.005	6.55	6.59	99.4
	0.055	0.053	2.17	2.24	96.9
	0.55	0.517	3.93	4.18	94.0
	5.5	5.653	0.95	0.93	102.8

DONA	空白样品	0.000			
	0.0055	0.005	2.04	2.07	98.7
	0.055	0.060	3.96	3.59	110.1
	0.55	0.619	2.37	2.10	112.6
	5.5	5.714	1.95	1.87	103.9
4:2 FTS	空白样品	ND			
	0.055	0.052	1.92	2.05	93.6
	0.55	0.535	0.35	0.36	97.2
	5.5	5.663	0.80	0.78	103.0
6:2 FTS	空白样品	0.018			
	0.055	0.048	4.12	4.66	88.4
	0.55	0.495	1.60	1.78	90.0
	5.5	5.290	1.26	1.31	96.2
8:2 FTS	空白样品	0.000			
	0.0055	0.005	5.61	6.54	85.8
	0.055	0.060	1.83	1.67	110.1
	0.55	0.609	3.59	3.25	110.6
	5.5	5.790	0.83	0.79	105.3
10:2 FTS	空白样品	0.000			
	0.0055	0.006	13.17	12.02	109.5
	0.055	0.065	2.75	2.34	117.8
	0.55	0.641	2.69	2.31	116.6
	5.5	6.102	4.75	4.28	110.9

ND= 平均结果小于零

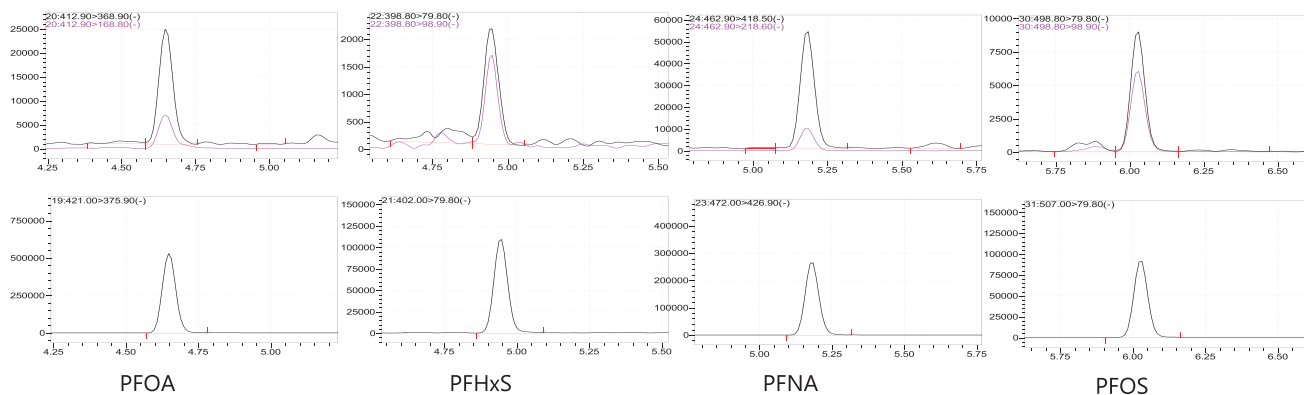


图7: 含内部标准的 LOQ 峰值

■ 结论

在本应用研究中, 岛津 LCMS-8060NX 三重四极杆质谱仪与岛津 Nexera 液相色谱仪联用, 测量了虾基质中的 30 种 PFAS 化合物, 并与 AOAC SMPR 2023.003 规定的标准进行了比较。对色谱条件和质谱仪进行了优化, 以实现所有分析物的良好分离、线性异构体和支链异构体之间的基线分辨率, 以及 PFOS 和潜在干扰胆酸之间两分钟的分

离。精确度和回收率以及实验确定的 LOQ 都完全符合 SMPR 的要求。

■ 参考文献

- 1) AOAC SMPR 2023.003

UAFMS

ULTRA FAST MASS SPECTROMETRY



LCMS-8045RX

LCMS-8050RX

LCMS-8060RX

LCMS-2020

LCMS-2050

Q-TOF LCMS-9030/9050

岛津制作所成立于1875年，始终秉持“以科学技术向社会做贡献”的理念，致力于引领先进技术的发展，积淀了丰厚的创新底蕴。岛津科学仪器（SSI）成立于1975年，是岛津制作所的美国子公司，致力于为整个北美、中美和南美洲部分地区的实验室提供全面的分析解决方案。SSI服务网络遍布全美，共设有10个区域办事处，东西海岸均开设应用实验室，我们的技术专家、服务和销售工程师可随时为您提供服务。

有关岛津科学仪器的更多信息，以及如何联系您当地的办事处，请访问我们的网站 www.ssi.shimadzu.com

岛津应用云



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5月