

干大豆中 30 种全氟和多氟烷基化合物的测定

使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 通过式净化和 LC/MS/MS 检测

作者

Limian Zhao,
Matthew Giardina 和
Emily Parry
安捷伦科技有限公司

前言

Agilent Captiva EMR PFAS Food 小柱专为分析食品中的全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 进行开发和优化。本研究的目的是开发和验证用于测定干大豆中 30 种 PFAS 的完整工作流程。该方法采用 QuEChERS 萃取，然后使用 Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行增强型脂质去除 (EMR) 混合模式通过式净化，并使用 Agilent 6495D 三重四极杆液质联用系统 (LC/TQ) 进行检测。经验证，该方法符合 AOAC 标准方法性能要求 (SMPR) 2023.003^[1]，包括方法适用性、灵敏度、准确度和精密度。

实验部分

化学品与试剂

天然 PFAS 和同位素标记的内标 (ISTD) 溶液购自 Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada)。

溶液与标准品

标准溶液和其他试剂的制备列于之前的应用简报中^[2]。

设备与材料

研究使用 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统进行，该系统与配备安捷伦喷射流 iFunnel 电喷雾离子 (ESI) 源的 6495D LC/TQ 联用。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

本研究中用于样品前处理的其他设备与之前研究中使用的设备相同^[2]。

使用 Agilent InfinityLab 无 PFC HPLC 转换工具包（部件号 5004-0006）对 1290 Infinity II 液相色谱系统进行了改进，该工具包包括一根 $4.6 \times 30\text{ mm}$ 的 Agilent InfinityLab PFC 延迟柱（部件号 5062-8100）。使用 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 (95 \AA , $2.1 \times 100\text{ mm}$, $1.8\text{ }\mu\text{m}$; 部件号 959758-902) 和 ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 (2.1 mm , $1.8\text{ }\mu\text{m}$, 压力上限 1200 bar) UHPLC 保护柱（部件号 821725-901）进行色谱分离。

使用的其他安捷伦消耗品包括：

- Bond Elut QuEChERS EN 萃取试剂盒, EN 15662 方法, 缓冲盐, 陶瓷均质子 (部件号 5982-5650CH)
- Captiva EMR PFAS Food II 小柱, 6 mL, 750 mg (部件号 5610-2232)

- 聚丙烯 (PP) 卡口盖和样品瓶, 1 mL (部件号 5182-0567 和 5182-0542)
- PP 螺口盖样品瓶和螺口瓶盖, 2 mL (部件号 5191-8150 和 5191-8151)
- 管和管盖, 50 mL, 50/包 (部件号 5610-2049)
- 管和管盖, 15 mL, 100/包 (部件号 5610-2039)

本研究中使用的所有消耗品均经过测试和验证，其 PFAS 清洁度均可接受。

LC/MS/MS 仪器条件

LC/MS/MS 方法条件列于之前的应用简报中^[2]。

样品前处理

干大豆购自当地超市，使用机械搅拌器将其研磨成细粉。然后将大豆粉用于样品萃取。称取 5 g 样品置于洁净的 PP 50 mL 管中，用于萃取。将天然 PFAS 加标溶液和内标溶液适当加入质量控制 (QC) 样品中，并仅将内标加入基质空白样品中。然后按照图 1 所述的样品前处理程序对样品进行处理。

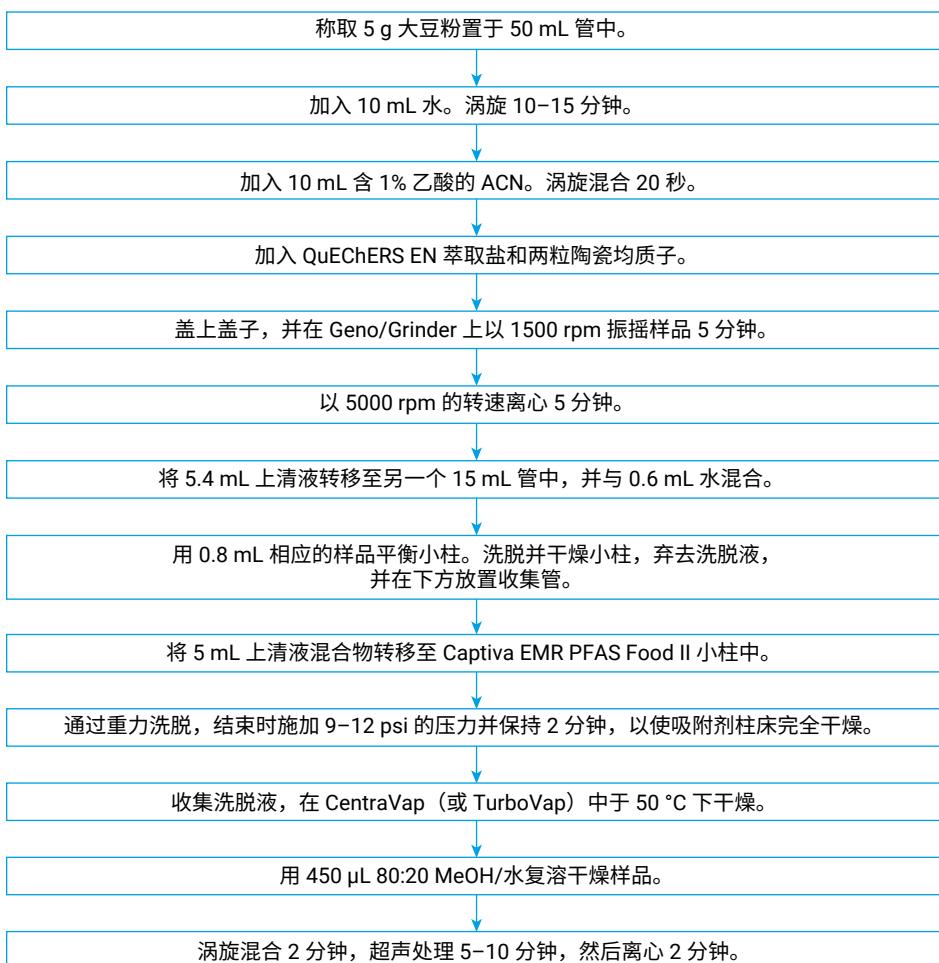


图 1. 干大豆 PFAS 分析的样品前处理程序

方法性能评估

对方法的定量限 (LOQ)、测定以及回收率准确度和精密度进行了验证。使用大豆粉制备 0.05、0.1、0.5、1.0 和 2.0 µg/kg 的 5 个预加标 QC 浓度样品，每个浓度平行制备 4 份或 5 份。大豆粉中的 ISTD 预加标浓度为 1.0 µg/kg。此外，平行制备 5–7 份基质空白样品，预加标 1.0 µg/kg ISTD 用于定量。

结果与讨论

EMR 混合模式通过式净化

将 EMR 混合模式通过式净化与传统分散固相萃取 (dSPE) 净化的 PFAS 目标分析物回收率和大豆基质去除率（使用 LC/Q-TOF 总离子流色谱图 (TIC) 扫描进行评估）进行比较。图 2 显示了 (A) PFAS 目标分析物回收率比较和 (B) LC/Q-TOF 的 TIC 扫描基质样品背景。

结果表明，与传统 dSPE 净化相比，使用 Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行 EMR 混合模式通过式净化可显著提高 PFAS 目标分析物回收率和大豆基质去除率。

方法验证

根据 AOAC SMPR 指南验证了新开发的方法，对大豆中的 30 种 PFAS 目标分析物进行测定。将干大豆视为“饲料”基质类别，要求四种核心 PFAS 目标分析物 (PFOS、PFOA、PFNA 和 PFHxS) 的 LOQ ≤ 0.5 µg/kg，其余 PFAS 目标分析物的 LOQ ≤ 5.0 µg/kg^[2]。

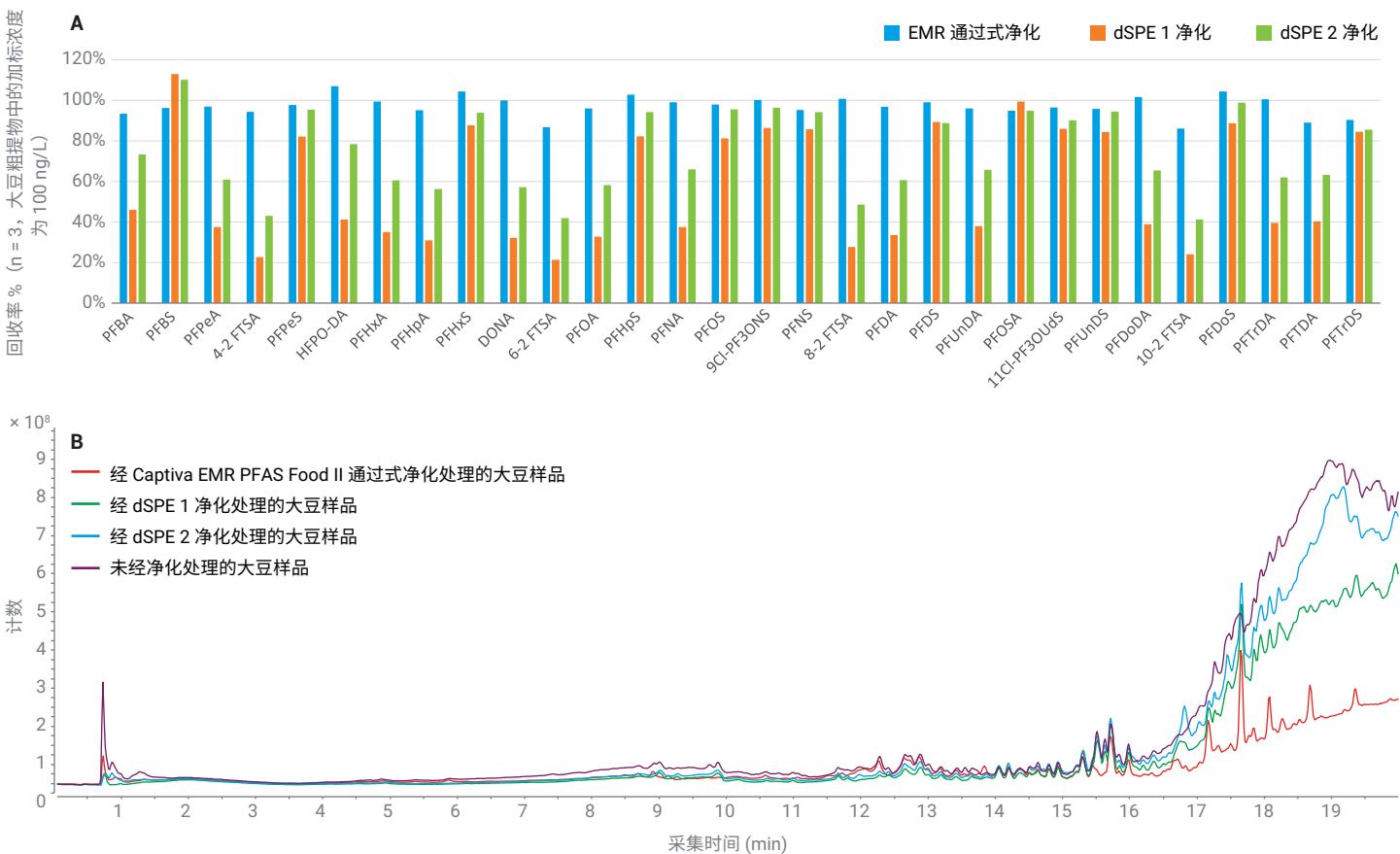


图 2. 比较使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行的 EMR 通过式净化与传统 dSPE 净化：(A) PFAS 回收率和 (B) 使用 LC/Q-TOF 和 ESI TIC 扫描获得的基质净化度

方法 LOQ

根据之前的应用简报中所述的方法来确定方法 LOQ^[2]。表 1 显示大豆中各种目标分析物计算出来的最低可报告值 (LOQ_{cal}) 和验证方法值 (LOQ_{val})。验证方法 LOQ 均低于或等于饲料基质所要求的 LOQ。图 3 显示四种核心 PFAS 目标分析物的大豆基质空白色谱图和经验验证的 LOQ 浓度色谱图。

表 1. 大豆基质中 30 种目标分析物的方法最低可报告值 (LOQ_{cal}) 和验证值 (LOQ_{val})

目标分析物	大豆 LOQ ($\mu\text{g/kg}$)	
	LOQ _{cal}	LOQ _{val}
PFBA	2.191	5
PFPeA	0.011	0.1
PFBS	0.008	0.05
4:2 FTS	NA	0.05
PFPeS	NA	0.05
PFHxA	0.03	0.05
HFPO-DA	NA	0.05
PFHpA	0.029	0.05
PFHxS*	0.007	0.05
DONA	0.002	0.5
6:2 FTS	0.072	0.1
PFOA*	0.031	0.05
PFHpS	NA	0.05
PFNA*	0.007	0.05
PFOS*	0.003	0.05
9CI-PF3ONS	0.001	0.05

目标分析物	大豆 LOQ ($\mu\text{g/kg}$)	
	LOQ _{cal}	LOQ _{val}
8:2 FTS	0.002	0.05
PFNS	NA	0.05
PFDA	0.007	0.05
PFDS	NA	0.05
PFUnDA	NA	0.05
PFOSA	0.003	0.05
11CI-PF3OUDS	0.001	0.05
PFUnDS	0.001	0.05
PFDoDA	0.004	0.05
10:2 FTS	NA	0.05
PFDoS	NA	0.05
PFTrDA	NA	0.05
PFTrDS	NA	0.05
PFTeDA	0.015	0.05

* 核心 PFAS 目标分析物

NA = 不适用

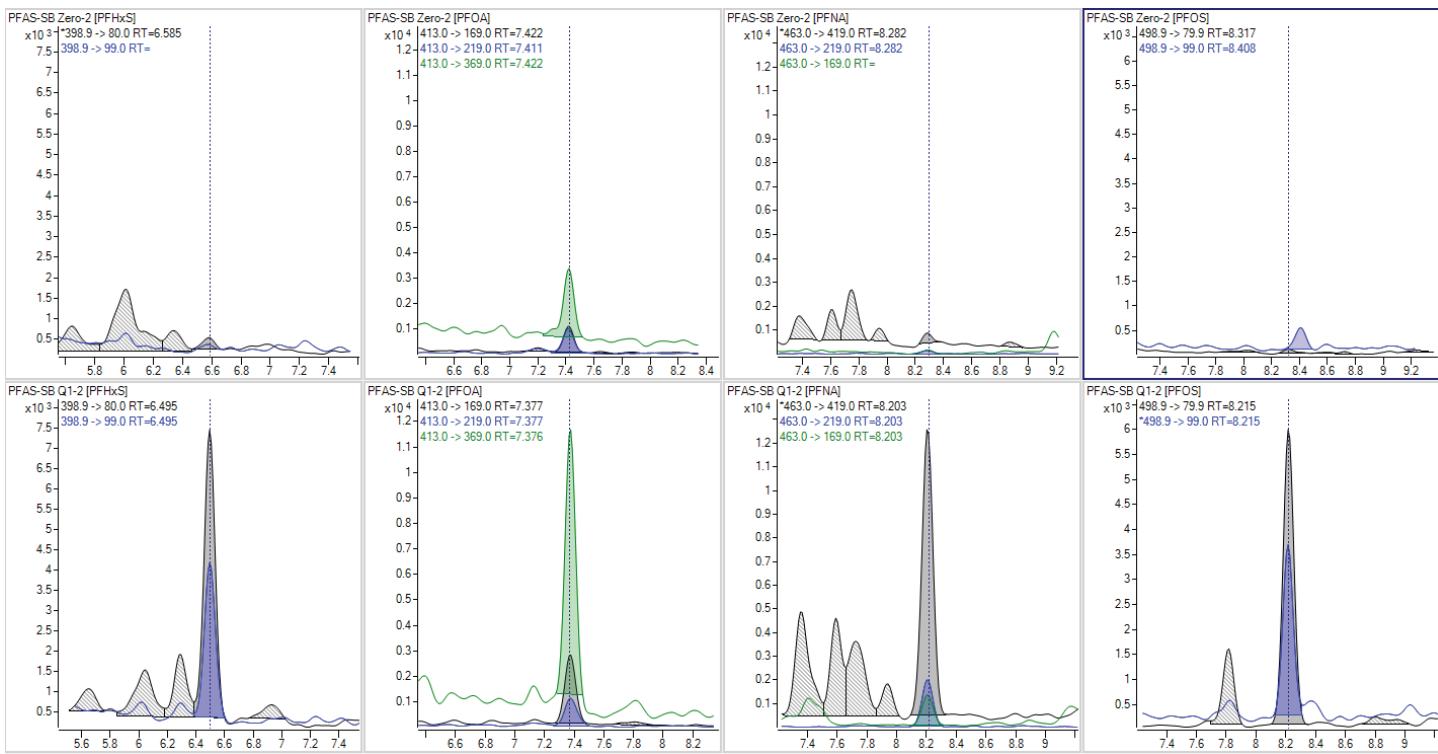


图 3. 大豆基质空白样品（上图）和核心 PFAS 目标分析物的 LOQ (0.05 $\mu\text{g/kg}$) 样品（下图）色谱图：PFFxS、PFOA、PFNA 和 PFOS（从左到右）

方法准确度与精密度

对于饲料中使用相应 ISTD 的 PFAS 目标分析物，方法回收率的可接受标准为 65%–135%，方法重现性 RSD% ≤ 25%。对于未使用相应同位素 ISTD 的 PFAS 目标分析物，回收率的可接受标准为 40%–140%，且 RSD% ≤ 30%。图 4 所示的最终报告验证结果包括大豆的三个 QC 浓度，即 LOQ、中和高浓度，表明干大豆中所有 30 种 PFAS 目标分析物的方法回收率和重现性均可接受。

结论

本研究开发并验证了一种用于分析大豆中 30 种 PFAS 目标分析物的简单、快速且可靠的方法，该方法首先使用 QuEChERS 萃取，随后通过 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 小柱进行混合模式通过式净化，最后进行 LC/MS/MS 检测。经验证，该方法具有可接受的性能，满足 AOAC SMPR 2023.003 中的要求。

参考文献

- AOAC (2023) Standard Method Performance Requirements (SMPRs) for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Produce, Beverages, Dairy Products, Eggs, Seafood, Meat Products, and Feed (AOAC SMPR 2023.003)
- Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. 使用 Agilent Captiva EMR PFAS Food II 通过式净化和 LC/MS/MS 检测测定婴儿配方奶粉、牛奶和鸡蛋中的 30 种全氟和多氟烷基化合物 (PFAS)，
安捷伦科技公司应用简报，
出版号 5994-7366ZHCN, 2024

www.agilent.com

DE99389632

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2024
2024 年 6 月 1 日，中国出版
5994-7371ZHCN

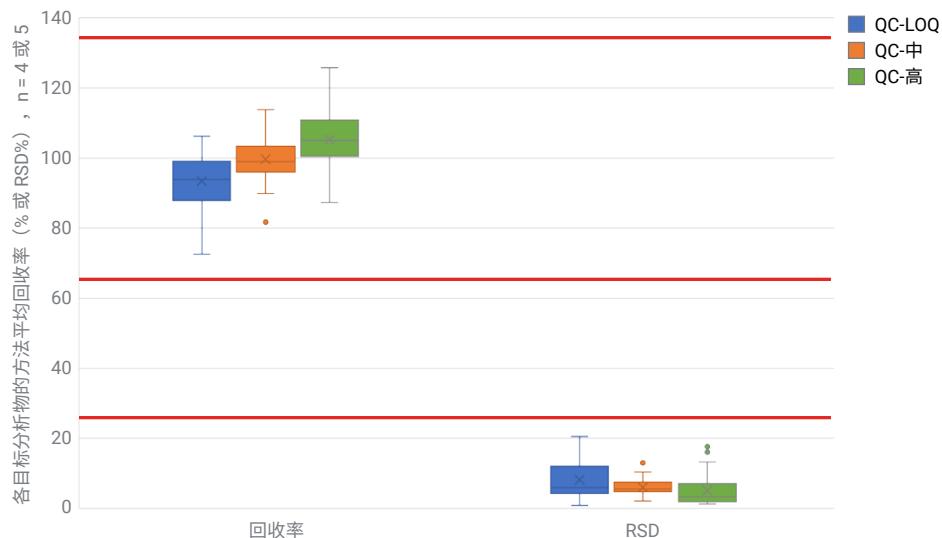


图 4. 干大豆 PFAS 分析的方法验证回收率和重现性 (RSD%) 汇总

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn