

团 体 标 准

T/QDAS xxx-2021

水产加工食品中全氟烷基化合物的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of perfluorinated substances in aquatic
processed food by high performance liquid
chromatography-tandem mass spectrometry

(征求意见稿)

2021-xx-xx 发布

2021-xx-xx 实施



青岛市标准化协会发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 试样制备	2
8 测定	2
9 结果计算	4
10 检测方法灵敏度、准确度和精密度	4
附录 A （规范性） 22 种 PFASs 及内标物的质谱分析参数	5
附录 B （规范性） 空白样品中添加 5 μ g/kg 水平 22 种 PFASs 及内标总离子流图	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由青岛市产品质量监督检验研究院提出。

本文件由青岛市标准化协会归口。

本文件起草单位：青岛市产品质量监督检验研究院、中国水产科学研究院黄海水产研究所、青岛市华测检测技术有限公司、山东众合天成检验有限公司、青岛市标准化研究院。

本文件主要起草人：王智、郭萌萌、谭燕、乔海清、付燕秋、姚建华、肖林霞、王晓滨、李建兵、苏晓钰、邓建刚、褚学军、苏涛、汪浩、张毅、吕妍燕。

水产加工食品中全氟烷基化合物的测定 高效液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了水产加工食品中22种全氟烷基化合物（PFASs）的高效液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于干制水产品、水产动物类罐头等水产加工食品中的全氟丁酸（PFBA）、全氟戊酸（PFPeA）、全氟己酸（PFHxA）、全氟庚酸（PFHpA）、全氟辛酸（PFOA）、全氟壬酸（PFNA）、全氟癸酸（PFDA）、全氟十一烷酸（PFUDA）、全氟十二烷酸（PFDoA）、全氟十三烷酸（PFTrDA）、全氟十四烷酸（PFTeDA）、全氟十六烷酸（PFHxDA）、全氟十八烷酸（PFODA）、全氟丁烷磺酸（PFBS）、全氟戊烷磺酸（PFPeS）、全氟己烷磺酸（PFHxS）、全氟庚烷磺酸（PFHpS）、全氟辛烷磺酸（PFOS）、全氟壬烷磺酸（PFNS）、全氟癸烷磺酸（PFDS）、全氟十二烷磺酸（PFDoS）及全氟辛烷磺酰胺（PFOSA）共22种全氟烷基化合物的检测。

其它动物源性食品中的全氟烷基化合物成分也可参照本标准执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经酸化乙腈提取后用分散固相萃取结合通过式过滤柱净化方式进行样品前处理，利用超高效液相色谱（UPLC）的高分离度实现22种PFASs的快速分离，采用同位素内标法进行串联质谱定量分析。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

- 5.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。
- 5.2 乙腈（C₂H₃N）：色谱纯。
- 5.3 甲酸（HCOOH）：色谱纯。
- 5.4 乙酸铵（CH₃COONH₄）：色谱纯。
- 5.5 无水硫酸镁（MgSO₄）。
- 5.6 氯化钠（NaCl）。
- 5.7 乙二胺-N-丙基（N-propylethylenediamine, PSA）。

- 5.8 石墨化碳黑(PestiCarb, GCB)。
- 5.9 通过式固相萃取柱: Agilent Captiva EMR-Lipid 6mL 600mg (或与之性能相当者)。
- 5.10 22种全氟烷基化合物(PFASs)标准品: 英文名称、CAS号详见附录A。
- 5.11 混合内标物储备液: $^{13}\text{C}_8$ -全氟辛酸(MPFOA)和 $^{13}\text{C}_8$ -全氟辛烷磺酸(MPFOS)浓度为2000ng/mL(甲醇), -20°C 保存可使用12个月。
- 5.12 22种全氟烷基化合物(PFASs)标准储备液: 将22种PFASs标准品用甲醇稀释配制成浓度为100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液, -20°C 保存可使用6个月。
- 5.13 22种全氟烷基化合物(PFASs)标准中间液: 移取适量100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液用甲醇稀释配制成浓度为200ng/mL的标准中间液, -20°C 保存可使用3个月。
- 5.14 22种全氟烷基化合物(PFASs)标准工作液: 移取适量200ng/L的标准中间液, 用甲醇稀释配制成浓度为0.5ng/mL、1ng/mL、2ng/mL、5ng/mL、8ng/mL、10ng/mL的标准工作液, 现配现用。
- 5.15 混合内标工作液: 移取适量2000ng/mL的混合内标物储备液用甲醇稀释成浓度为200ng/mL的混合内标工作液, -20°C 保存可使用3个月。

6 仪器和设备

- 6.1 液相色谱仪-串联质谱仪(LC-MS/MS): 配有电喷雾离子源。
- 6.2 分析天平: 感量分别为0.0001g和0.00001g。
- 6.3 离心机: 转速6000r/min或以上。
- 6.4 涡旋振荡器。
- 6.5 氮吹浓缩仪。
- 6.6 固相萃取装置。
- 6.7 离心管: 50mL聚丙烯(PP)。

7 试样制备

将样品可食部分进行匀浆处理或制成粉末,干制水产品按相关产品标准进行复水处理后进行匀浆均质处理。

8 测定

8.1 提取

称取2.00g均质样品于50mL离心管中,加入内标物(MPFOA、MPFOS各2ng)和2mL超纯水,涡旋混合1min后,加入2g无水硫酸镁和1g氯化钠,加入0.1%甲酸乙腈10mL涡旋震荡提取10min。以9000r/min离心5min。

8.2 净化

上清液移入另一离心管中加入60mgPSA和30mgGCB充分涡旋混合后9000r/min离心5min,取上清液5mL经通过式固相萃取柱净化。含有机酸和色素等杂质较少的样品可不加入PSA和GCB,直接取上清液5mL经通过式固相萃取柱净化。净化后的提取液经 40°C 氮吹至干用甲醇定容至1.0mL,过0.2 μm 滤膜过滤后,供LC-MS/MS分析。

8.3 仪器测定

8.3.1 液相色谱条件

- 8.3.1.1 色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1×100mm, 1.7μm) ;
- 8.3.1.2 柱温: 40℃;
- 8.3.1.3 流速: 0.3mL/min;
- 8.3.1.4 进样量: 5μL;
- 8.3.1.5 流动相: A 为 5mmol/L 乙酸铵水溶液 (0.1%甲酸), B 为甲醇, 梯度洗脱程序见表 1。

表1 梯度洗脱程序

时间, min	A, %	B, %	Curve
0.0	95.0	5.0	6
1.0	5.0	95.0	6
3.0	5.0	95.0	6
3.01	95.0	5.0	6
6.00	95.0	5.0	1

8.3.2 质谱条件

- 8.3.2.1 离子源: 电喷雾离子源 (ESI);
- 8.3.2.2 监测模式: 多反应监测 (MRM), 负离子模式;
- 8.3.2.3 毛细管电压: 2.5kV;
- 8.3.2.4 离子源温度: 140℃;
- 8.3.2.5 脱溶剂气流量: 氮气 1000L/h;
- 8.3.2.6 脱溶剂气温度: 350℃;
- 8.3.2.7 锥孔气流量: 氮气 30L/h;
- 8.3.2.8 碰撞气流量: 氩气 0.15mL/min;
- 8.3.2.9 22 种 PFASs 及 2 种内标化合物的质谱条件参数详见附录 A。

8.4 定性测定

进行样品测定时, 如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致 (0.5%以内), 并且在扣除背景后的样品质谱图中, 所选择的离子均出现, 而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致 (见表 2), 则可判断样品中存在这种成分。

表2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (%)	K>50%	50%≥k>20%	20%≥k>10%	k≤10%
允许的最大偏差 (%)	± 20	± 25	± 30	± 50

8.5 定量测定

本标准采用内标法以峰面积比计算, 多点校准进行定量测定。标准溶液的浓度应包含待测化合物的浓度。空白样品中添加 5μg/kg 水平 22 种 PFASs 的总离子流图详见附录 B。

8.6 空白试验

除不加试料外，采用完全相同的步骤进行平行操作。

9 结果计算

试样中22种PFASs成分含量按式（1）计算：

$$X_i = \frac{C_i \times V \times F}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——试样中PFASs含量，ng/g；

C_i ——提取液中PFASs含量，ng/mL；

V ——样液定容体积，mL；

F ——样液稀释倍数；

m ——称量样品质量，g；

测定结果用平行测定的算术平均值表示，结果保留3位有效数字。

10 检测方法灵敏度、准确度和精密度

10.1 灵敏度

本方法水产加工食品中22种PFASs的各定量限详见附录A。

10.2 准确度

本方法在0.5μg/kg ~5.0μg/kg添加浓度水平的回收率为70%~120%。

10.3 精密度

在重复性条件下获得的2次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

附录 A

(规范性)

22 种 PFASs 及内标物的质谱分析参数

表 A.1 22 种 PFASs 及内标物的质谱分析参数

序号	化合物	CAS 号	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (eV)	锥孔电压 (kV)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	全氟丁酸 (PFBA)	375-22-4	213	169*	20	8	0.1
				168.9	20	8	
2	全氟戊酸 (PFPeA)	2706-90-3	263	219*	20	8	0.1
				209	20	11	
3	全氟己酸 (PFHxA)	307-24-4	312.9	269*	25	8	0.1
				119	20	18	
4	十三氟庚酸 (PFHpA)	375-85-9	363	319*	20	15	0.1
				169	20	27	
5	全氟辛酸 (PFOA)	335-67-1	413	369*	20	16	0.1
				169	20	30	
6	全氟壬酸 (PFNA)	375-95-1	463	419*	25	20	0.25
				219	25	30	
7	十九氟癸酸 (PFDA)	335-76-2	513	469*	20	20	0.1
				219	20	30	
8	全氟十一烷酸 (PFUdA)	2058-94-8	563	519*	20	20	0.1
				219	20	30	
9	全氟十二烷酸 (PFDoA)	307-55-1	613	569*	25	23	0.1
				169	25	45	
10	全氟十三酸 (PFTrDA)	72629-94-8	663	619*	25	23	0.1
				169	25	45	
11	全氟十四酸 (PFTeDA)	376-06-7	713	669*	25	26	0.25
				169	25	55	
12	全氟十五酸 (PFHxDA)	67905-19-5	813	769*	25	25	0.1
				169	25	58	
13	全氟十六酸 (PFODA)	16517-11-6	913	869*	25	25	0.1
				169	25	60	
14	全氟丁烷磺酸 (PFBS)	45187-15-3	299	79.9*	50	48	0.1
				99	50	35	
15	全氟戊烷磺酸 (PFPeS)	2706-91-4	348.9	79.9*	32	31	0.1
				98.9	32	30	
16	全氟己烷磺酸 (PFHxS)	355-46-4	399	79.9*	65	55	0.1
				99	65	40	
17	全氟庚烷磺酸 (PFHpS)	375-92-8	449	79.9*	16	34	0.1
				99	16	34	
18	全氟辛烷磺酸 (PFOS)	1763-23-1	499	79.9*	20	55	0.1
				99	20	55	
19	全氟壬烷磺酸 (PFNS)	98789-57-2	549	80*	65	55	0.1
				99	60	50	
20	全氟癸烷磺酸 (PFDS)	335-77-3	599	79.9*	85	60	0.1
				99	85	52	
21	全氟十二烷磺酸 (PFDoS)	1260224-54 -1	699	99*	70	57	0.1
				130	70	60	
22	全氟辛基磺酰胺 (PFOSA)	754-91-6	498	77.9*	25	80	0.1
				169	25	30	

T/QDAS xxx—2021

23	全氟辛烷磺酸内标 (MPFOS)		507	79.9	30	70	0.1
				99.0	30	65	
24	全氟辛酸内标 (MPFOA)		421	223	20	16	0.1
				376	20	16	

附录 B (规范性)

空白样品中添加 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平 22 种 PFASs 及内标总离子流图



图 B.1 空白样品中添加 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 水平 22 种 PFASs 及内标总离子流图