

ICS 67.100

CCS C 144

T/NAIA

团体标准

T/ NAIA XXX—2025

枸杞中 5 种全氟化合物含量的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of Five Perfluorinated Compounds in Lycium

Barbarum by HPLC-MS/MS

2025-XX-XX 发布

2025-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

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》规定编写。

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专利的责任。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院（国家市场监督管理总局重点实验室（枸杞及葡萄酒质量安全））、宁夏工商职业技术大学、宁夏医科大学、宁夏大学、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：

枸杞中 5 种全氟化合物含量的测定

高效液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了枸杞中全氟庚酸（PFHpA）、全氟辛酸（PFOA）、全氟壬酸（PFUnA）、全氟癸酸（PFDoA）、全氟己基磺酸（PFHxS）5 种全氟化合物含量的液相色谱-串联质谱检测方法。

本文件适用于枸杞中全氟庚酸（PFHpA）、全氟辛酸（PFOA）、全氟壬酸（PFUnA）、全氟癸酸（PFDoA）、全氟己基磺酸（PFHxS）5 种全氟化合物含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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实验方法

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，分散固相萃取法净化，反相色谱柱分离，供液相色谱-串联质谱仪测定，基质匹配外标法定量。

5 试剂和材料

本方法所用的试剂，除另有规定外，均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂

5.1 试剂

5.1.1 乙腈：色谱纯。

5.1.2 甲酸：色谱纯。

5.1.3 甲醇：色谱纯。

5.1.4 乙酸铵：色谱纯。

5.1.5 无水硫酸镁（ MgSO_4 ）：分析纯。

5.1.6 N-丙基乙二胺（N-primary secondary amine, PSA）：粒径 50 μm 。

5.1.7 石墨化炭黑（GCB）：粒径 50 μm 。

5.1.8 十八烷基键合硅胶吸附剂（ C_{18} ）：粒径 50 μm 。

5.1.9 0.5%甲酸乙腈：取 5.0mL 甲酸，用乙腈稀释定容至 1000mL。

5.1.10 2mmol/L 乙酸铵溶液：称取 0.1541g 乙酸铵，用水溶解并定容至 1000mL，混匀。

5.2 标准品

5 种全氟化合物混合标准物质的名称、化学分子式、CAS 号和浓度见附表 A。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 混合标准储备液 (10.0 µg/mL)：准确移取 100.0 µg/mL 混合标准溶液 1.0 mL，用甲醇 (5.1.3) 溶解并定容至 10.0 mL 中，于 -18℃ 冰箱中避光保存，保存期限为 3 个月。

5.3.2 混合标准中间液 (1.0 µg/mL)：准确移取上述标准储备液 (5.3.1) 1.0 mL，用甲醇 (5.1.3) 定容至 10.0 mL，于 -18℃ 避光贮存，有效期 1 个月。

5.3.3 标准工作液：移取适当体积的混合标准中间液 (5.3.2)，用空白样品基质溶液配制成质量浓度为 0.1 ng/mL、0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL 的标准工作液，临用现配。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-串联质谱仪：配备电喷雾离子源。

6.2 天平：感量 0.01 mg 和 0.01 g。

6.3 涡旋混合器。

6.4 高速离心机：最大转速 9000 r/min。

6.5 氮吹仪。

6.6 有机微孔滤膜，孔径 0.22 µm，或相当者。

7 分析步骤

7.1 制备与保存

取适量供试组织绞碎，并使均质，-18℃ 以下保存。

7.2 提取与净化

7.2.1 提取

称取 5 g 试样 (精确至 0.01 g)，置于 50 mL 具塞离心管中，加入 5 mL 水，涡旋 5 min，加入 15 mL 0.5% 甲酸乙腈 (5.1.9)，涡旋混合 5 min，6000 r/min 离心 5 min，取上清液，待净化；

7.2.2 净化

取 10 mL 上清液加入 QuEChERS (含 800 mg MgSO₄、100 mg PSA、50 mg GCB、80 mg C₁₈)，涡旋 2 min，充分混匀，9000 r/min 离心 5 min。取 5 mL 上清液氮吹至近干，用甲醇-水 (90:10, V/V) 定容至 1.0 mL，定容后过 0.22 µm 滤膜，供 HPLC-MS/MS 分析。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱: C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm×100 mm, 3.5 μm), 或相当者。
- b) 柱温: 30℃。
- c) 流动相: A: 95% 2mmol/L 乙酸铵 (5.1.10) +5%乙腈, B: 乙腈 (5.1.1); 梯度洗脱见表 1。
- d) 流速: 0.4mL/min。
- e) 进样量: 5μL。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间/min	流速/ (mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	0.4	98	2
0.5	0.4	98	2
5.5	0.4	25	75
11.5	0.4	5	95
13.5	0.4	70	30
15.0	0.4	98	2

7.3.2 质谱参考条件

- a) 电离方式: 电喷雾离子源 (AJS ESI)。
- b) 扫描方式: 负离子扫描。
- c) 检测方式: 多反应监测 (MRM)。
- d) 鞘气温度: 300℃。
- e) 鞘气流速: 11.0L/min。
- f) 雾化器压力: 45 psi。
- g) 喷嘴电压: 500V。
- h) 毛细管电压: 3500V。
- i) 定性离子对、定量离子对、碎裂电压、碰撞能量等参数参见附录 B。

7.4 定性确证

7.4.1 保留时间

被测物质色谱峰保留时间与标准物质色谱峰保留时间相比较, 相对误差应在±2.5%以内。

7.4.2 离子丰度比

相同实验条件下进行样品测定时, 如果检出色谱峰的保留时间与标准样品相一致, 并且在扣除背景后的样品质谱图中, 所选择的离子均出现。而且样品化合物的离子丰度比与质量浓度相当的标准溶液相比, 相似度的允许偏差不超过表 2 规定的范围, 则可判定样品中存在目标组分。

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	>50%	>20%至 50%	>10%至 20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.5 定量测定

将基质标准溶液与试液依次注入液相色谱-串联质谱仪中,采用基质标准溶液校准曲线外标法定量,待测试液中目标物的响应值均应在仪器检测的定量线性范围内,超过线性范围时应进行适当倍数稀释后再进行分析。在上述液相色谱质谱条件下,PFHpA、PFOA、PFUnA、PFDoA、PFHxS 5种全氟化合物标准溶液的特征离子质量色谱图见附录 C。

7.6 空白试验

除不加试样外,均按上述步骤进行。

8 结果与表达

试样中 6 种全氟化合物含量按式 (1) 进行计算:

$$X = \frac{C \times V \times 1000}{m \times 1000} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X ——试样中化合物含量,单位为微克每千克 ($\mu\text{g}/\text{kg}$);
- C ——由标准曲线计算出的试样溶液浓度,单位为纳克每毫升 (ng/mL);
- V ——试样的最终定容体积,单位为毫升 (mL);
- m ——试样质量,单位为克 (g);
- f ——稀释倍数。

注:测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留三位有效数字。

9 精密度

在重复性测定条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

10 定量限

PFHpA、PFOA、PFUnA、PFDoA 和 PFHxS 5 种全氟化合物定量限均为 $0.05\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

附录 A
(资料性)

表 A.1 5 种全氟化合物标准品名称、化学分子式、CAS 号和浓度

序号	名称	化学分子式	CAS 号	浓度
1	全氟庚酸 (PFHpA)	$C_7HF_{13}O_2$	375-85-9	10μg/mL
2	全氟辛酸 (PFOA)	$C_8HF_{15}O_2$	335-67-1	10μg/mL
3	全氟壬酸 (PFUnA)	$C_9HF_{17}O_2$	375-95-1	10μg/mL
4	全氟癸酸 (PFDaA)	$C_{10}HF_{19}O_2$	335-76-2	10μg/mL
5	全氟己基磺酸 (PFHxS)	$C_6HF_{13}O_3S$	355-46-4	10μg/mL

附录 B
(资料性)

表 B.1 5 种全氟化合物标准品质谱参数

被测物名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压(v)	碰撞能量(eV)
全氟癸酸 (PFDoA)	613	569*	100	8
		319		20
全氟庚酸 (PFHpA)	362.9	319*	72	4
		169		14
全氟壬酸 (PFUnA)	563	519*	100	12
		269		20
全氟辛酸 (PFOA)	413	369*	69	4
		169		12
全氟己基磺酸 (PFHxS)	398.9	99*	100	45
		80		49

附录 C
(资料性)

图 C.1 5 种全氟化合物标准溶液定量离子对典型色谱图

