

ICS 67.100

CCS C 144

T/NAIA

# 团体标准

T/ NAIA XXX—2025

## 牛奶中 6 种全氟化合物含量的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of Six Perfluorinated Compounds in Milk 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：

# 牛奶中 6 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

本文件规定了牛奶中全氟丁酸（PFBA）、全氟壬酸（PFNA）、全氟癸酸（PFDA）、全氟-4-甲氧基丁酸（PFMBA）、全氟十三烷酸（PFTTrDA）和全氟十四酸（PFTeDA）6 种全氟化合物含量的液相色谱-串联质谱检测方法。

本文件适用于牛奶中全氟丁酸（PFBA）、全氟壬酸（PFNA）、全氟癸酸（PFDA）、全氟-4-甲氧基丁酸（PFMBA）、全氟十三烷酸（PFTTrDA）和全氟十四酸（PFTeDA）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

试样经乙腈提取，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，基质匹配内标法定量。

### 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 甲醇：色谱纯。

5.1.3 氯化钠：分析纯。

5.1.4 乙酸铵：色谱纯。

5.1.5 Captiva EMR PFAS Food I 小柱（680mg，6mL）。

5.1.6 5mmol/L 乙酸铵溶液：称取 0.3854g 乙酸铵，用水溶解并定容至 1000mL，混匀。

5.1.7 50%甲醇乙腈溶液：取 500mL 甲醇，用乙腈定容至 1000mL，混匀。

5.1.8 50%甲醇溶液：取 500mL 甲醇，用水定容至 1000mL，混匀。

#### 5.2 标准品

6 种全氟化合物混合标准溶液和 6 种全氟化合物内标混合标准溶液 ( $^{13}\text{C}_9\text{-PFNA}$ 、 $^{13}\text{C}_6\text{-PFDA}$ 、 $^{13}\text{C}_5\text{-PFPeA}$ 、 $^{13}\text{C}_2\text{-PFDaA}$ 、 $^{13}\text{C}_2\text{-PFTeDA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{-PFBA}$ ) 的名称、化学分子式、CAS 号和浓度见附录 A。

### 5.3 标准溶液配制

**5.3.1 混合标准储备液 (10.0 $\mu\text{g/mL}$ )**：准确移取 100.0 $\mu\text{g/mL}$  混合标准溶液 1.0mL，用甲醇 (5.1.2) 溶解并定容至 10.0mL 中，于 -18 $^{\circ}\text{C}$  冰箱中避光保存，保存期限为 3 个月。

**5.3.2 混合内标储备液 (2.0 $\mu\text{g/mL}$ )**：准确移取 20.0 $\mu\text{g/mL}$  混合内标标准溶液 1.0mL，用甲醇 (5.1.2) 溶解并定容至 10.0mL 中，于 -18 $^{\circ}\text{C}$  冰箱中避光保存，保存期限为 3 个月。

**5.3.3 混合标准中间液 (1.0 $\mu\text{g/mL}$ )**：准确移取上述标准储备液 (5.3.1) 1.0mL，用甲醇 (5.1.2) 定容至 10.0mL，于 -18 $^{\circ}\text{C}$  避光贮存，有效期 1 个月。

**5.3.4 混合内标中间液 (20.0ng/mL)**：准确移取上述标准储备液 (5.3.2) 0.1mL，用甲醇 (5.1.2) 定容至 10.0mL，于 -18 $^{\circ}\text{C}$  避光贮存，有效期 1 个月。

**5.3.5 标准工作液**：移取适当体积的混合标准中间液 (5.3.3) 和混合内标中间液 (5.3.4)，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 (内标浓度为 2.0ng/mL)，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 0.01mg 和 0.01g。

**6.3 涡旋混合器**。

**6.4 高速离心机**：最大转速 9000r/min。

**6.5 氮吹仪**。

**6.6 有机微孔滤膜**，孔径 0.22 $\mu\text{m}$ ，或相当者。

## 7 分析步骤

### 7.1 制备与保存

牛奶样品混合均匀，装入密闭洁净容器，冷藏保存。

### 7.2 提取与净化

#### 7.2.1 提取

称取 5g 试样 (精确至 0.01g) 置于 50mL 具塞离心管中，加入内标工作液，混匀，加入 10mL 乙腈，涡旋混匀 10min，8000r/min 离心 5min。

### 7.2.2 净化

取 Captiva EMR PFAS Food I 小柱（5.1.5），用 5mL 50%甲醇乙腈溶液（5.1.7）预清洗活化小柱，取 5.0 mL 备用液过柱，收集全部流出液，加入 1.5g 氯化钠（5.1.3）混匀震荡分层，5000r/min 离心 5min，准确吸取乙腈层 4.0 mL 氮吹近干，1.0 mL 甲醇水（5.1.8）复溶，过 0.22 $\mu$ m 滤膜（6.6），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：C<sub>18</sub> 色谱柱（2.1 mm×150 mm，3.5  $\mu$ m），或相当者。
- b) 柱温：30℃。
- c) 流动相：A：5mmol/L 乙酸铵（5.1.6），B：乙腈（5.1.1）；梯度洗脱见表 1。
- d) 流速：0.4mL/min。
- e) 进样量：5 $\mu$ L。

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         | 90      | 10      |
| 2.0    | 0.4         | 70      | 30      |
| 8.5    | 0.4         | 55      | 45      |
| 11.5   | 0.4         | 25      | 75      |
| 13.5   | 0.4         | 70      | 30      |
| 15.0   | 0.4         | 90      | 10      |

#### 7.3.2 质谱参考条件

- a) 电离方式：电喷雾离子源（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 $\pm 2.5\%$ 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，PFNA、PFDA、PFMBA、PFTrDA、PFTeDA 和 PFBA 6 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（ $\mu\text{g/kg}$ ）；
  - $C$  ——由标准曲线计算出的试样溶液浓度，单位为纳克每毫升（ $\text{ng/mL}$ ）；
  - $V$  ——试样的最终定容体积，单位为毫升（ $\text{mL}$ ）；
  - $m$  ——试样质量，单位为克（ $\text{g}$ ）；
  - $f$  ——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

PFNA、PFDA 和 PFTrDA 定量限为  $0.05\mu\text{g/kg}$ ，PFMBA、PFBA 和 PFTeDA 的定量限为  $0.10\mu\text{g/kg}$ 。

附录 A  
(资料性)

表 A.1 6 种全氟化合物标准品和 6 种内标物名称、化学分子式、CAS 号和浓度

| 序号 | 名称                                                                                       | 化学分子式                                                                        | CAS 号        | 浓度        |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------|
| 1  | 全氟壬酸<br>(PFNA)                                                                           | C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>                               | 375-95-1     | 10.0μg/mL |
| 2  | 全氟癸酸<br>(PFDA)                                                                           | C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>                              | 335-76-2     | 10.0μg/mL |
| 3  | 全氟-4-甲氧基丁酸<br>(PFMBA)                                                                    | C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub>                                | 863090-89-5  | 10.0μg/mL |
| 4  | 全氟十三烷酸<br>(PFTTrDA)                                                                      | C <sub>13</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>                              | 72629-94-8   | 10.0μg/mL |
| 5  | 全氟十四酸<br>(PFTeDA)                                                                        | C <sub>12</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub>                              | 376-06-7     | 10.0μg/mL |
| 6  | 全氟丁酸<br>(PFBA)                                                                           | C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>                                | 375-22-4     | 10.0μg/mL |
| 7  | 全氟壬酸- <sup>13</sup> C <sub>9</sub><br>( <sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA)              | <sup>13</sup> C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>                 | 2283397-80-6 | 2.0μg/mL  |
| 8  | 全氟癸酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub><br>( <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA)              | <sup>13</sup> C <sub>6</sub> C <sub>4</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>  | 2328024-56-0 | 2.0μg/mL  |
| 9  | 全氟戊- <sup>13</sup> C <sub>5</sub><br>( <sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA)              | <sup>13</sup> C <sub>5</sub> CHF <sub>11</sub> O <sub>3</sub>                | 2283397-79-3 | 2.0μg/mL  |
| 10 | 全氟十二酸- <sup>3</sup> C <sub>2</sub><br>( <sup>3</sup> C <sub>2</sub> -PFD <sub>o</sub> A) | C <sub>10</sub> <sup>13</sup> C <sub>2</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub> | 960315-52-0  | 2.0μg/mL  |
| 11 | 全氟十四酸- <sup>13</sup> C <sub>2</sub><br>( <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA)           | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> C <sub>12</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub> | 2708218-82-8 | 2.0μg/mL  |
| 12 | 全氟丁酸<br>( <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA)                                            | <sup>13</sup> C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>                  | 1017281-29-6 | 2.0μg/mL  |

附录 B  
(资料性)

表 B.1 6 种全氟化合物标准品和 6 种内标物的质谱参数

| 被测物名称                                                                                    | 母离子<br>(m/z) | 子离子<br>(m/z) | 碎裂电压<br>(v) | 碰撞能量<br>(eV) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| 全氟壬酸 (PFNA)                                                                              | 463          | 419*         | 166         | 2            |
|                                                                                          |              | 219          |             | 17           |
| 全氟癸酸 (PFDA)                                                                              | 513          | 469*         | 166         | 2            |
|                                                                                          |              | 219          |             | 17           |
| 全氟-4-甲氧基丁酸<br>(PFMBA)                                                                    | 279          | 235*         | 166         | 1            |
|                                                                                          |              | 84.9         |             | 12           |
| 全氟十三烷酸<br>(PFTTrDA)                                                                      | 663          | 619*         | 166         | 5            |
|                                                                                          |              | 169          |             | 5            |
| 全氟十四酸<br>(PFTeDA)                                                                        | 713          | 669*         | 166         | 9            |
|                                                                                          |              | 169          |             | 29           |
| 全氟丁酸<br>(PFBA)                                                                           | 213          | 169*         | 60          | 8            |
| 全氟壬酸- <sup>13</sup> C <sub>9</sub><br>( <sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA)              | 472          | 427          | 166         | 5            |
| 全氟癸酸- <sup>13</sup> C <sub>6</sub><br>( <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA)              | 519          | 474          | 72          | 8            |
| 全氟戊- <sup>13</sup> C <sub>5</sub><br>( <sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA)              | 268          | 223          | 60          | 8            |
| 全氟十二酸- <sup>3</sup> C <sub>2</sub><br>( <sup>3</sup> C <sub>2</sub> -PFD <sub>o</sub> A) | 615          | 570          | 90          | 12           |
| 全氟十四酸- <sup>13</sup> C <sub>2</sub><br><sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA)             | 715          | 670          | 90          | 12           |
| 全氟丁酸<br>( <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA)                                            | 216          | 171.9        | 65          | 8            |

### 附录 C (资料性)

图 C.1 6 种全氟化合物标准品和 6 种内标化合物定量离子对典型色谱图



