



中华人民共和国国家标准

GB 31604.35—2016

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸 (PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定

2016-10-19 发布

2017-04-19 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 23243—2009《食品包装材料中全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的测定 高效液相色谱-串联质谱法》。

本标准与 GB/T 23243—2009 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定”;
- 增加了标准的适用范围;
- 增加了测定对象全氟辛酸(PFOA);
- 增加了样品制备方法;
- 增加了净化步骤,采用弱阴离子交换固相萃取柱净化;
- 提高了检测方法的灵敏度。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸 (PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于纸板盒类、橡胶类、聚乙烯类、塑料类、树脂类、不粘锅涂层等食品接触材料及制品中PFOS和PFOA的测定。

2 原理

食品接触材料及制品中的PFOS和PFOA采用甲醇作为提取溶剂,加速溶剂萃取法提取,弱阴离子交换固相萃取柱净化,液相色谱分离,电喷雾离子源(ESI)电离,多反应监测模式(MRM)检测,同位素内标法定量。

3 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。

注:本标准中使用到的所有有机溶剂和材料,在使用前,应进行空白实验。如本底值高于定量限,应对有机溶剂进行重蒸,更换试验材料,直至本底值低于定量限。

3.1 试剂

- 3.1.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 3.1.2 乙腈(CH_3CN):色谱纯。
- 3.1.3 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$):优级纯。
- 3.1.4 冰乙酸(CH_3COOH)。
- 3.1.5 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

3.2 试剂配制

3.2.1 5 mmol/L 乙酸铵

称取0.385 g乙酸铵,用水溶解并定容至1 000 mL,摇匀,过0.22 μm 滤膜。

3.2.2 0.1%氨化甲醇

取200 mL甲醇于250 mL容量瓶内,准确移取250 μL 氨水于甲醇中,甲醇定容,超声混匀。

3.2.3 25 mmol/L 乙酸铵缓冲液($\text{pH}=4.0\pm 0.5$)

取0.385 g乙酸铵,用180 mL水溶解,加冰乙酸调节pH至 4 ± 0.5 ,用水定容至200 mL。

3.3 标准品

3.3.1 全氟辛烷磺酸(PFOS) ($C_8HF_{17}O_3S$, CAS 号:1763-23-1), 纯度 $\geq 99\%$, 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.2 全氟辛酸(PFOA) [$CF_3(CF_2)_6COOH$, CAS 号:335-67-1], 纯度 $\geq 98\%$, 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.3 1,2,3,4- $^{13}C_4$ -PFOS(MPFOS)和 $^{13}C_4$ -PFOA(MPFOA)标准品溶液: 浓度均为 50 $\mu g/mL$ 。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 PFOS 和 PFOA 混合标准储备溶液

准确称取 PFOS 和 PFOA 各 5 mg(精确至 0.000 01 g), 用甲醇稀释定容至 100 mL 容量瓶, 配制成浓度均为 50 $\mu g/mL$ 的 PFOS 和 PFOA 标准溶液。-4 $^{\circ}C$ 环境下保存。

3.4.2 PFOS 和 PFOA 混合标准工作溶液

吸取 PFOS 和 PFOA 标准溶液, 用甲醇稀释, 配制成 PFOS 和 PFOA 浓度分别为 100 ng/mL 的混合标准工作溶液。-4 $^{\circ}C$ 环境下保存。

3.4.3 同位素内标混合工作溶液

吸取 MPFOS 和 MPFOA 混合标准储备溶液, 用甲醇稀释, 配制成 MPFOS 和 MPFOA 浓度为 100 ng/mL 的同位素内标混合工作溶液。-4 $^{\circ}C$ 环境下保存。

3.4.4 PFOS、PFOA 和同位素内标混合标准工作溶液

用甲醇稀释 PFOS、PFOA 混合标准工作液和同位素内标混合工作溶液, 配制 PFOS 和 PFOA 浓度为 2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL 和 40 ng/mL 的系列 PFOS、PFOA 和同位素内标(内标浓度均为 2 ng/mL)混合工作溶液。-4 $^{\circ}C$ 环境下保存。

3.5 材料

3.5.1 微孔滤膜: 有机系, 孔径 0.22 μm 。

3.5.2 弱阴离子交换(Weak Anion Exchanger, WAX)固相萃取柱: 150 mg/6 mL。

3.5.3 液氮。

4 仪器和设备

注: 为降低高效液相色谱管道中引入的 PFOS 和 PFOA 的污染, 需要对特氟龙材质管路替换为 PEEK 管路或不锈钢管路。

4.1 液相色谱-串联质谱仪: 配有电喷雾离子源(ESI)。

4.2 天平: 感量为 0.01 mg。

4.3 加速溶剂萃取仪。

4.4 涡旋振荡器。

4.5 氮吹仪。

4.6 冷冻研磨机。

5 分析步骤

5.1 试样制备

塑料类、硅胶类试样:剪碎至 5 mm × 5 mm 以下,再用液氮冷冻粉碎机研磨成粉末状;树脂类打碎,再用液氮冷冻粉碎机研磨成粉末状;涂层类试样:用小刀刮下,再用液氮冷冻粉碎机研磨成粉末状;纸板盒类、聚乙烯类试样:用剪刀剪成 1 cm × 1 cm 大小。

5.2 提取和净化

5.2.1 提取

称取 1 g(精确至 0.01 g)试样,放入加速溶剂萃取池中,提取溶剂为甲醇,提取溶剂体积为 60% 的样品池体积,萃取温度为 110 °C,加热时间 5 min,平衡 5 min,重复 2 次,萃取液放置至室温,氮气吹干至约 0.5 mL,加 10 mL 水,混匀待净化。

5.2.2 净化

依次用 4 mL 0.1% 氨化甲醇、4 mL 甲醇、4 mL 水活化平衡 WAX 固相萃取柱后,将上述溶液转移至固相萃取柱内,加 4 mL 25 mmol/L 乙酸铵缓冲液淋洗,4 mL 0.1% 氨化甲醇洗脱,收集洗脱液于 40 °C 下氮气吹干,1 mL 甲醇复溶后过 0.22 μm 微孔滤膜,LC-MS/MS 分析。

5.3 液相色谱参考条件

5.3.1 色谱柱: C₁₈, 柱长 150 mm, 内径 2.1 mm, 粒径 3 μm, 或同等性能色谱柱。

5.3.2 柱温: 40 °C。

5.3.3 进样量: 10 μL。

5.3.4 流动相: 5 mmol/L 乙酸铵: 乙腈, 梯度洗脱条件见表 1。

5.3.5 流速: 0.2 mL/min。

表 1 液相色谱梯度洗脱条件

时间/min	5 mmol/L 乙酸铵/%	乙腈/%
0	90	10
2	40	60
4	20	80
10	0	100
12	0	100
14	90	10
15	90	10

5.4 质谱参考条件

5.4.1 离子源: 电喷雾离子源(ESI)。

5.4.2 扫描极性: 负离子扫描。

5.4.3 扫描方式: 多反应监测(MRM)。

- 5.4.4 电喷雾电压: -4 000 V。
 5.4.5 鞘气(N₂)温度: 325 °C。
 5.4.6 鞘气流速: 12.0 L/min。
 5.4.7 干燥气温度: 250 °C。
 5.4.8 干燥气流速: 10.0 L/min。
 5.4.9 监测离子对信息、碰撞能量等见表 2。

表 2 目标化合物的监测离子对和碰撞能量

化合物	母离子	子离子	碎裂电压/V	碰撞电压/eV	驻留时间/ms
PFOA	413.0	369.1* /169.0	-60	-5/-10	100/100
PFOS	499.1	80.0* /99.0	-100	-50/-50	100/100
MPFOA	417.1	372.0	-80	-5	100/100
MPFOS	503.1	99.1	-180	-5	100/100
* 定量离子(quantification ion)。					

5.5 定性测定

按上述条件测定试样和标准工作溶液,如果试样的质量色谱峰保留时间与标准物质一致,允许偏差为±2.5%;定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致,相对丰度允许偏差不超过表 3 规定的范围,则可判断样品中存在相应的被测物。

表 3 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	>20~50	>10~20	≤10
允许的最大偏差/%	±20	±25	±30	±50

5.6 标准曲线的制作

将系列 PFOS、PFOA 和同位素内标混合标准工作溶液分别注入液相色谱-串联质谱仪分析,以 PFOS(或 PFOA)的浓度为横坐标,PFOS(或 PFOA)的定量离子质量色谱峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标,绘制标准曲线。PFOS 和 PFOA 的参考保留时间约为 4.65 min 和 5.45 min,MPFOS 和 MPFOA 的参考保留时间约为 4.65 min 和 5.45 min,见图 A.1。

标准工作溶液和试样中 PFOS 和 PFOA 的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,则重新取样,增加相应内标添加量,使内标浓度与待测液浓度相匹配,然后用甲醇稀释到适当浓度后分析。

5.7 试样溶液的测定

将试样溶液注入液相色谱-串联质谱仪分析,得到 PFOS 和 PFOA 的峰面积,根据标准曲线得到试样中 PFOS 和 PFOA 的浓度。

6 分析结果的表述

试样中 PFOS 和 PFOA 的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{\rho \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X ——试样中 PFOS 和 PFOA 的含量,单位为纳克每克(ng/g)；

ρ ——依据标准曲线获得 PFOS(或 PFOA)的溶液浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL)；

V ——试样溶液体积,单位为毫升(mL)；

m ——试样称样量,单位为克(g)。

结果保留两位有效数字。

7 精密度

在重复性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%。

8 其他

方法 PFOS 和 PFOA 的检出限均为 1.0 ng/g,定量限均为 2.0 ng/g。

附录 A
色谱图

标准品(PFOS、PFOA)和同位素内标(MPFOS、MPFOA)的 MRM 色谱图见图 A.1。

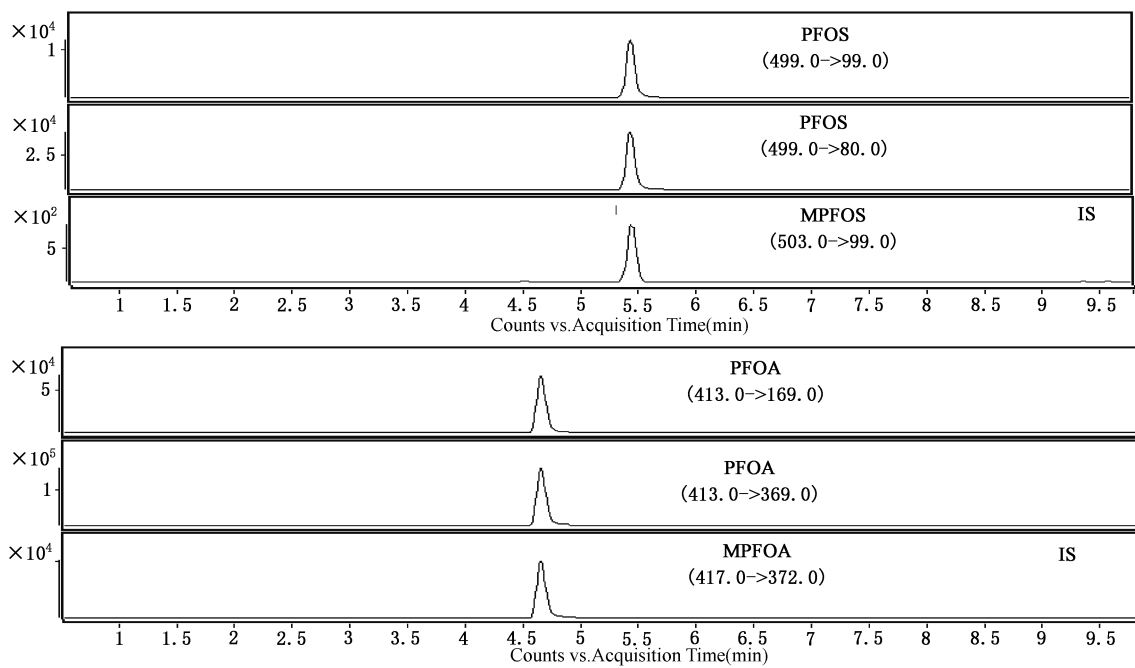


图 A.1 标准品(PFOS、PFOA)和同位素内标(MPFOS、MPFOA)的 MRM 色谱图(浓度为 10 ng/mL)