

LC-MS/MS 测定食品接触材料中全氟化合物

LCMSMS-961

摘要： 本文建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪测定食品接触材料中 17 种全氟化合物的分析方法。方法学参数表明，在线性范围内 17 种全氟化合物相关性良好，精密度实验中保留时间和峰面积的 RSD 分别在 0.01%~0.51% 和 0.27%~12.83% 之间，该方法简便、快速、准确，可用于食品接触材料中全氟化合物的准确定量检测。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 食品接触材料 全氟化合物

技术特点：

- ❖ 相较于原标准，本方法检测的全氟化合物增加至 17 种，提高了方法适用性。
- ❖ 采用 Peakintelligence™ 色谱峰智能算法进行色谱峰积分，效解决基线复杂情况下识别不准确的问题，提高实验室数据质量。

全氟化合物 (perfluorocarbons, PFASs) 由于独特的物理化学性质，如降低表面张力、较好的稳定性、疏水性以及亲水性，所以在食品接触材料领域，应用非常广泛，主要被用作生产保鲜膜、聚四氟乙烯、食品包装表面的防水防油涂层（如防水防油纸制品等）以及不粘锅炊具涂层涂料等。有研究表明，PFASs 会从食品接触材料迁移到食品中，进而污染与其接触的食品，从而进入人体内。PFASs 非常稳定，

难以被身体新陈代谢、生物降解，同时具有持久性、蓄积性和远距离迁移等特性，其可在食物链中被累积放大，并在生物体内富集，从而危害人体健康。

本文参照 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》，建立一种测定食品接触材料中 17 种全氟化合物的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050，配置信息如下：

系统控制器：	CBM-20Alite	脱气机：	DGU-20A 5R
输液泵：	LC-30AD×2	柱温箱：	CTO-20A
自动进样器：	SIL-30AC	色谱工作站：	Labsolutions Ver. 5.128

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ HP (2.1 mm I.D.×100 mm, 1.9 μm
P/N: 227-30807-02, 岛津（上海）实验器材有限公司)

流动相：A-5 mmol/L 乙酸铵水溶液；B- 乙腈

进样体积：5 μL

柱温：40℃

流速：0.3 mL/min

洗针液：甲醇 / 水 = 1:1 (v:v)

洗脱方式：梯度洗脱，B 相起始浓度为 15%，时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
2.50	泵	B Conc	15
10.00	泵	B Conc	98
12.00	泵	B Conc	98
12.10	泵	B Conc	15
15.00	控制器	STOP	

质谱条件

离子化模式：	ESI-	雾化气流速：	3.0 L/min
接口电压：	-3 kV	干燥气流速：	10.0 L/min
接口温度：	300°C	加热气流速：	10.0 L/min
D L 温度：	250°C	碰撞气：	氩气
加热模块温度：	400°C	扫描模式：	多反应监测 (MRM)

表 2 MRM 参数

序号	中文名称	英文名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	全氟丁酸	PFBA	213.0	169.0	14	10	15
2	全氟戊酸	PFPeA	263.0	219.0 69.0	18 20	8 44	21 20
3	全氟己酸	PFHxA	313.0	269.0 119.0	11 11	9 21	10 17
4	全氟庚酸	PFHpA	299.0	80.0 99.0	10 10	33 27	23 30
5	全氟辛酸	PFOA	363.0	319.0 169.0	13 12	10 18	13 15
6	全氟壬酸	PFNA	413.0	369.0 169.0	11 14	10 19	15 15
7	全氟癸酸	PFDA	399.0	80.0 99.0	14 14	45 35	23 30
8	全氟十一酸	PFUnDA	463.0	419.0 219.0	10 10	10 17	18 12
9	全氟十二酸	PFDoDA	513.0	469.0 219.0	20 24	11 17	14 12
10	全氟十三酸	PFTTrDA	499.0	80.0 99.0	13 11	55 39	23 30
11	全氟十四酸	PFTeDA	563.0	519.0 269.0	20 20	13 18	22 10

12	全氟十六酸	PFHxDA	613.0	569.0	22	12	26
				269.0	22	19	10
13	全氟十八酸	PFODA	599.0	80.0	20	55	26
				99.0	20	47	10
14	全氟丁烷磺酸	PFBS	663.0	619.0	22	14	20
				269.0	22	21	10
15	全氟己烷磺酸	PFHxS	713.0	669.0	20	13	22
				369.0	26	22	15
16	全氟辛烷磺酸	PFOS	813.0	769.0	22	14	20
				369.0	22	23	15
17	全氟癸烷磺酸	PFDS	913.0	869.0	20	16	22
				369.0	20	26	15

* 代表定量离子对

■ 样品前处理

1) 提取：称取 1 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℃，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。

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℃ 下氮气吹干，1 mL 甲醇复溶后过 0.22 μm 微孔滤膜，供液相色谱 - 串联质谱测定。

■ 结果与讨论

3.1 Peakintelligence™ 色谱峰智能算法积分

本实验色谱图积分处理使用的是 Peakintelligence™ 色谱峰智能算法。在处理低浓度样品或复杂基质样品时，传统的积分模式有时会因为默认积分参数不合适目标峰漏积分或者把杂质峰作为目标物进行错误积分的情况，需要实验人员调整积分参数或手动进行识别。而 Peakintelligence 无需设置任何积分参数，即可自动、快速、准确完成目标物色谱峰的积分，减少实验人员的校验积分的工作量，提高工作效率，见图 1。

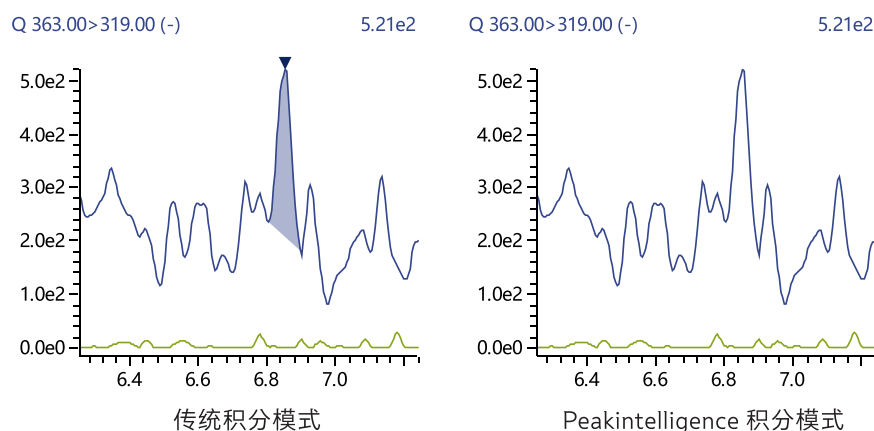


图 1 空白市售一次性水杯 PFOA 不同积分模式下 MRM 色谱图

3.2 标准样品谱图

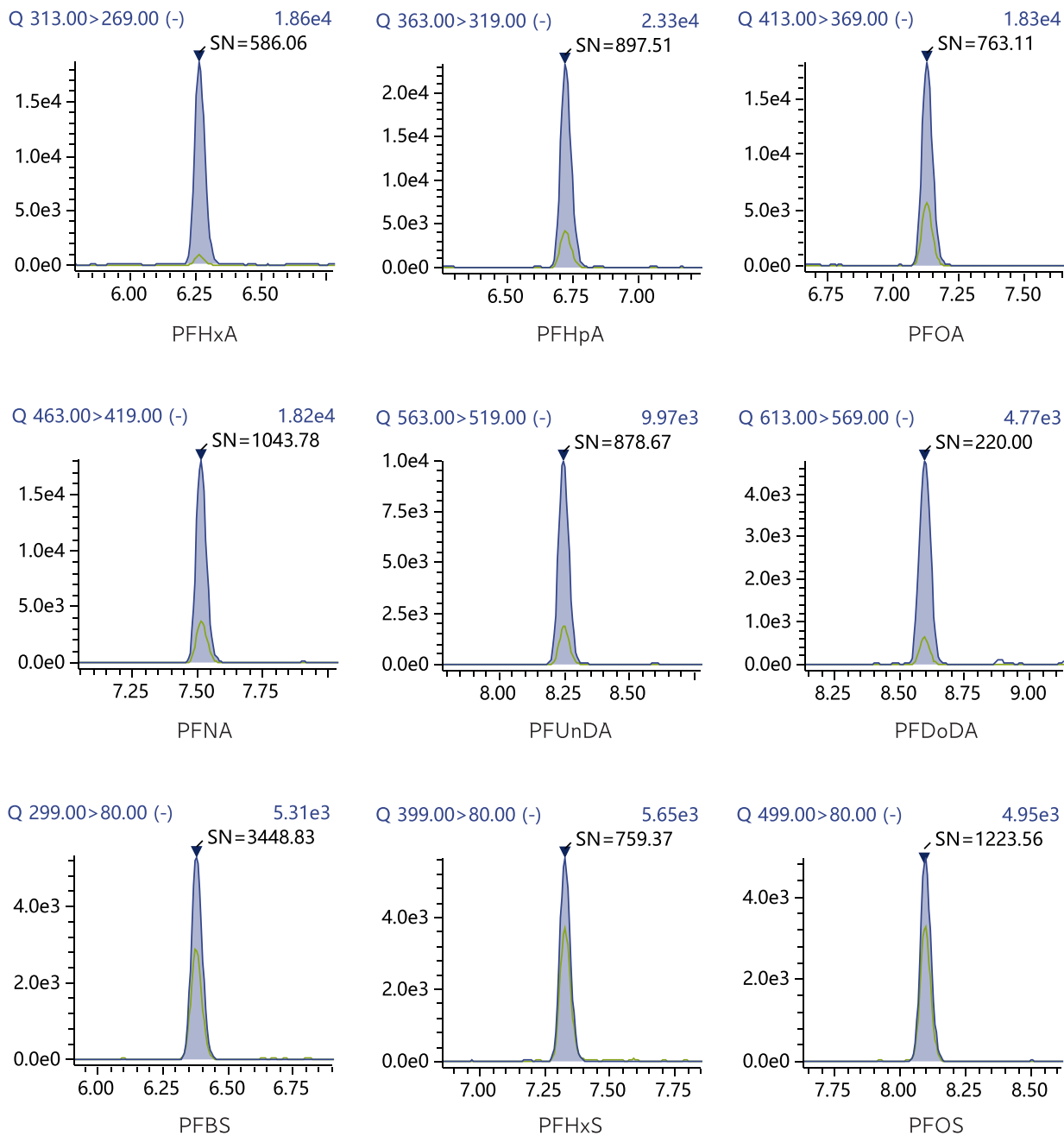


图 2 部分全氟化合物标准溶液 MRM 色谱图 (0.05 µg/L)

3.3 校准曲线和灵敏度

配制浓度分别为 0.05、0.1、0.5、1、5 µg/L 的系列混合标准溶液,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标做标准曲线。根据 0.05 µg/L 标准溶液数据,以 10 倍信噪比计算方法定量限,具体结果见表 3。

表 3 17 种全氟化合物相关系数及定量限

序号	化合物	相关系数 r	定量限 (µg/L)	序号	化合物	相关系数 r	定量限 (µg/L)
1	PFBA	0.999	0.0012	10	PFTTrDA	0.996	0.0012
2	PFPeA	0.999	0.0017	11	PFTeDA	0.996	0.0079
3	PFHxA	0.999	0.0009	12	PFHxDA	0.992	0.0029
4	PFHpA	0.999	0.0006	13	PFODA	0.998	0.0001
5	PFOA	0.999	0.0007	14	PFBS	0.998	0.0001
6	PFNA	0.999	0.0005	15	PFHxS	0.996	0.0007
7	PFDA	0.999	0.0013	16	PFOS	0.997	0.0004
8	PFUnDA	0.999	0.0006	17	PFDS	0.997	0.0001
9	PFDoDA	0.996	0.0023				

3.4 重复性实验

取 0.05、0.5 和 5 µg/L 混合标准溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 4。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

序号	化合物	RSD% (0.05 µg/L)		RSD% (0.5 µg/L)		RSD% (5 µg/L)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	PFBA	0.51	2.52	0.17	1.38	0.29	0.27
2	PFPeA	0.18	1.75	0.05	1.11	0.08	0.47
3	PFHxA	0.17	1.39	0.06	1.20	0.06	0.60
4	PFHpA	0.17	1.42	0.04	1.13	0.05	0.94
5	PFOA	0.15	3.97	0.04	0.70	0.05	0.64
6	PFNA	0.13	3.43	0.04	1.57	0.04	0.59
7	PFDA	0.12	2.18	0.05	1.97	0.04	1.23
8	PFUnDA	0.14	6.08	0.04	1.61	0.05	1.31
9	PFDoDA	0.12	7.31	0.03	2.17	0.04	3.10
10	PFTTrDA	0.11	6.31	0.02	3.25	0.04	2.06
11	PFTeDA	0.14	11.92	0.02	3.10	0.04	2.25
12	PFHxDA	0.11	12.83	0.02	1.87	0.04	1.70
13	PFODA	0.10	6.64	0.01	2.07	0.05	1.14
14	PFBS	0.19	3.07	0.05	1.18	0.06	0.43
15	PFHxS	0.13	0.92	0.04	0.86	0.05	0.83
16	PFOS	0.14	6.55	0.04	0.91	0.04	0.33
17	PFDS	0.12	12.63	0.03	2.71	0.04	1.83

3.5 实际样品测定

取市售一次性水杯，按上述方法进行样分析，各组分均未检出。

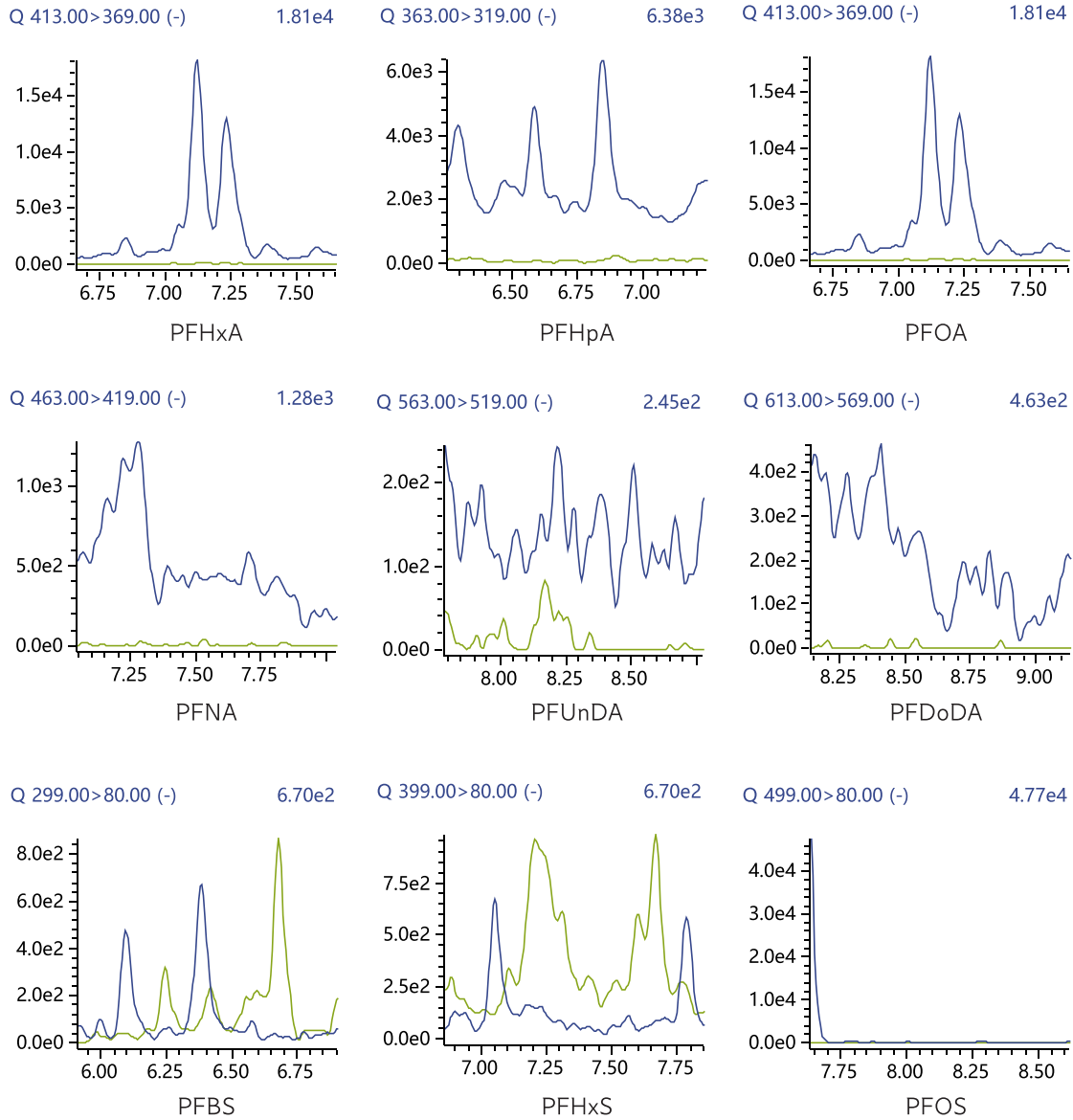


图3 空白市售一次性水杯部分MRM色谱图

■ 结论

本文参考 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》，建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪检测食品接触材料中 17 种全氟化合物的分析方法。在 0.05 $\mu\text{g/L}$ ~5 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数 r 在 0.99 以上。对市售一次性水杯进行了测试，实际样品中未有全氟化合物检出。该方法分析灵敏度高，重复性好，可供相关行业检测人员参考使用。

岛津应用云

