

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2392—2009

进出口化工产品中全氟辛烷磺酸的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Determination of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in
chemical products for import and export—LC-MS/MS

2009-09-02 发布

2010-03-16 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准负责起草单位：中华人民共和国吉林出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：卢利军、周晓、张代辉、韩大川、李爱军、芦春梅、荣会。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

进出口化工产品中全氟辛烷磺酸的测定

液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了进出口化工产品中全氟辛烷磺酸(PFOS)的液相色谱-质谱/质谱检测方法。

本标准适用于胶粘剂、润滑油、石蜡和溶剂性涂料中 PFOS 的测定和确证。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

石蜡样品采用快速溶剂提取仪经甲醇提取,液体样品、油状液体样品采用液液分配经甲醇提取,油状液体样品再经 C_{18} 固相萃取柱净化,样液经浓缩定容后,供液相色谱-质谱/质谱仪测定和确证,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇:色谱纯。

4.2 甲酸:色谱纯。

4.3 硅藻土:80 目~120 目。

4.4 PFOS 标准品(perfluorooctane sulfonic acid, $C_8H_9F_{17}O_3S$; 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十七氟辛烷-1-磺酸, CAS No. 1763-23-1): 纯度大于或等于 97%。

4.5 标准储备溶液:准确称取适量的 PFOS 标准品,用甲醇配制成 1.0 mg/mL 的标准贮备液,在 0℃~4℃ 冰箱中保存。

4.6 标准工作溶液:根据需要用甲醇稀释配制适当浓度的标准工作液,现用现配。

4.7 固相萃取柱:BOND ODS- C_{18} , 1.0 g, 6 mL, 或相当者。

4.8 微孔滤膜:有机系, 0.20 μm 。

5 仪器与设备

5.1 液相色谱-串联四极杆质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

5.2 快速溶剂萃取仪。

5.3 振荡器。

5.4 超声波发生器。

5.5 分析天平:感量为 0.000 1 g、0.01 g。

5.6 旋转蒸发器。

5.7 离心机:4 000 r/min。

- 5.8 涡旋混合器。
- 5.9 具塞聚丙烯离心管:50 mL。
- 5.10 浓缩瓶:50 mL、250 mL。
- 5.11 移液器:1 000 μ L、100 μ L。
- 5.12 粉碎机或类似设备。

6 样品制备

将样品破碎成小块,经液氮冷冻后用粉碎机(5.12)破碎成粒径小于1 mm的颗粒。

7 测定步骤

7.1 提取和净化

7.1.1 石蜡样品

称取试样约2 g(精确到0.01 g)(半固体样品需加入约1 g硅藻土,搅拌均匀)。放入萃取池中,池内样品的上下两层均用专用滤膜保护,轻轻压实至池底部,参见附录A规定的条件进行提取。

提取完毕后,将提取液转移至250 mL浓缩瓶中,在40℃水浴中旋转蒸发,浓缩,用甲醇定容至20 mL,取1 mL溶液用0.2 μ m滤膜过滤,滤液供LC-MS/MS测定。

7.1.2 溶剂性涂料及胶粘剂样品

称取2 g试样(精确到0.01 g)于50 mL离心管中,加入30 mL甲醇,用振荡器振荡提取30 min,再超声提取20 min。置离心机中,以4 000 r/min离心10 min。吸取上清液于250 mL浓缩瓶中。重复上述提取步骤,合并提取液,在40℃水浴中旋转蒸发,浓缩。用甲醇定容至20 mL,取1 mL溶液用0.2 μ m滤膜过滤,滤液供LC-MS/MS测定。

7.1.3 润滑油样品

称取2 g(精确到0.01 g),于50 mL离心管中,加入5 mL甲醇,用涡旋混合器混匀,置离心机中,4 000 r/min离心10 min。用5 mL水和5 mL甲醇预淋洗ODS- C_{18} 柱,取甲醇相,移入 C_{18} 固相萃取柱。用5 mL甲醇进行淋洗,控制洗脱流速在1 mL/min。收集全部洗脱液于50 mL浓缩瓶中,于40℃水浴中旋转浓缩。用甲醇定容至20 mL,取1 mL溶液经0.2 μ m滤膜过滤,滤液供LC-MS/MS测定。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱-质谱/质谱条件

- a) 色谱柱: C_{18} 柱,150 mm \times 2.1 mm(i. d.),3.5 μ m;
- b) 柱温:30℃;
- c) 进样量:10 μ L;
- d) 流动相:甲醇+0.1%甲酸水溶液(70+30,V/V);
- e) 流速:0.20 mL/min;
- f) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
- g) 扫描方式:负离子扫描;
- h) 检测方式:多反应监测(MRM),定量离子对(m/z)499.9 $>$ 80.0,定性离子对(m/z)499.9 $>$ 99.0和499.9 $>$ 80.0;
- i) 其他质谱参数参见附录B。

7.2.2 标准曲线绘制

在本标准确定的实验条件下,取一系列PFOS的标准溶液,浓度为0.01 μ g/mL、0.02 μ g/mL、0.05 μ g/mL、0.10 μ g/mL、0.20 μ g/mL、0.50 μ g/mL、1.00 μ g/mL,供液相色谱-质谱/质谱测定,得到标准工作曲线。

7.2.3 定量测定

待仪器稳定后,将样液进行测定,在上述色谱条件下 PFOS 的参考保留时间约为:1.60 min,PFOS 标准品多反应监测色谱图参见附录 C;定量离子对为 499.9>80.0,外标法定量。

7.2.4 定性测定

按照液相色谱-质谱/质谱条件测定样品和标准工作溶液,如果检测的质量色谱峰保留时间与标准品一致,所有选择离子对(499.9>80.0,499.9>99.0)均应出现,则根据定性选择离子对的种类及其相对丰度比对其进行阳性确证。定性时应当与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,相对丰度允许偏差不超过表 1 规定的范围,则可判定样品中存在对应的被测物。

表 1 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%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.2.5 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表达

用色谱数据处理机,用标准曲线按式(1)计算试样中 PFOS 含量:

$$X = c \times V / m \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X——试样中 PFOS 含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 - c——标准曲线查得的 PFOS 的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
 - V——样液稀释后总体积,单位为毫升(mL);
 - m——试样质量,单位为克(g)。
- 计算结果应扣除空白值。

9 测定低限(LOQ)

测定低限为 0.10 mg/kg。

10 方法的回收率和精密度

样品中 PFOS 的添加浓度及其回收率、精密度实验数据见表 2,在 0.10 mg/kg~10.0 mg/kg 水平时,平均回收率为 80.0%~109.0%。

表 2 化工产品中 PFOS 的添加回收率和精密度(n=10)

化工产品名称	添加浓度/(mg/kg)	回收率范围/%	精密度/%
胶粘剂	0.10	80.0~98.0	7.1
	1.0	80.5~97.5	7.4
	10.0	81.3~98.8	5.9
润滑油	0.10	80.0~98.2	6.8
	1.0	82.0~96.5	5.5
	10.0	86.0~105.8	6.0
石蜡	0.10	80.0~101.0	7.3
	1.0	80.1~96.5	5.7
	10.0	90.3~106.8	4.8

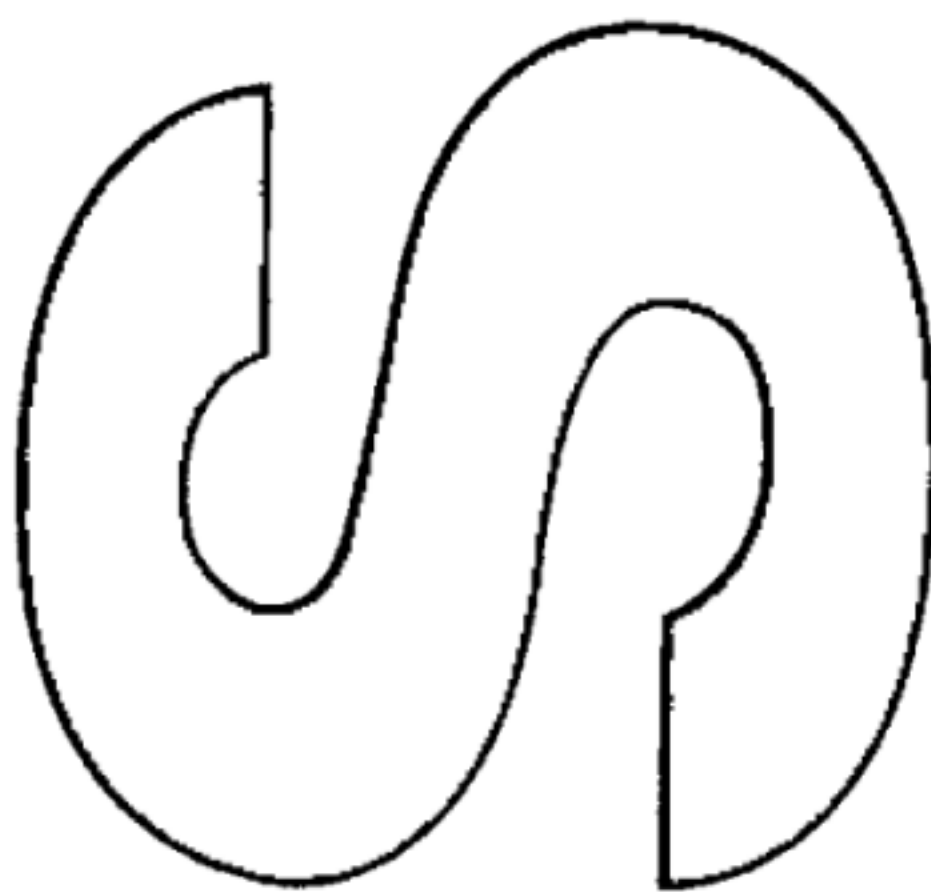
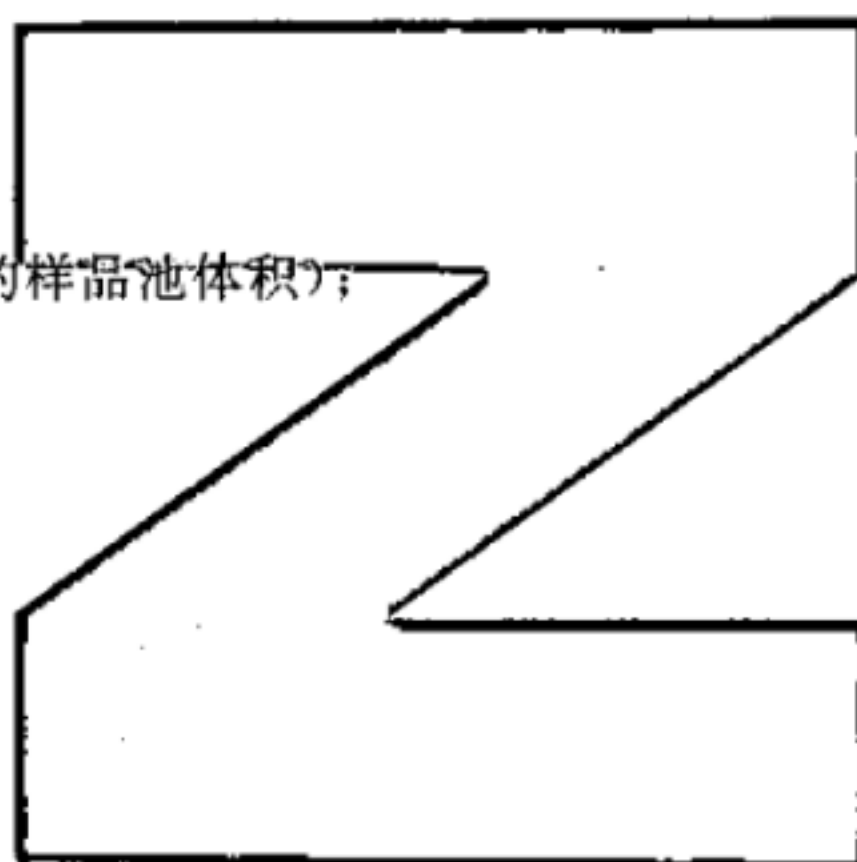
表 2 (续)

化工产品名称	添加浓度/(mg/kg)	回收率范围/%	精密度/%
溶剂性涂料	0.10	80.0~93.0	4.6
	1.0	82.0~109.0	9.5
	10.0	83.8~102.8	5.9

附录 A
(资料性附录)
快速溶剂提取仪萃取条件¹⁾

A.1 快速溶剂提取仪萃取条件

- a) 样品池温度:70 ℃;
- b) 压力:1 500 psi²⁾;
- c) 加热时间:5 min;
- d) 静态萃取时间:5 min;
- e) 溶剂:甲醇;
- f) 冲洗体积:甲醇(60%的样品池体积);
- g) 氮气吹扫:60 s;
- h) 循环次数:2 次。



1) 非商业性声明:附录 A 所列参数是在 ASE300 快速萃取仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

2) 1 psi=6.89 kPa,下同。

附录 B
(资料性附录)

API 4000 LC-MS /MS 检测 PFOS 质谱条件³⁾

B.1 电喷雾离子源参考条件

检测离子对及电压参数:

- a) 气帘气(CUR):25 psi;
- b) 雾化气(GS1):30 psi;
- c) 辅助气(GS2):20 psi;
- d) 电喷雾电压(IS):-4 500.00 V;
- e) 碰撞气(CAD):6.0 psi;
- f) 离子源温度(TEM):550.0 ℃;
- g) 去簇电压(DP):-90 V;
- h) 碰撞能量(CE):499.9>80.0 离子对为-13 V,499.9>99.0 离子对为-20 V。

3) 非商业性声明:附录 B 所列参数是在 API 4000 质谱仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 C
(资料性附录)
PFOS 标准品的多反应监测色谱图

C.1 PFOS 标准品的多反应监测色谱图(见图 C.1)

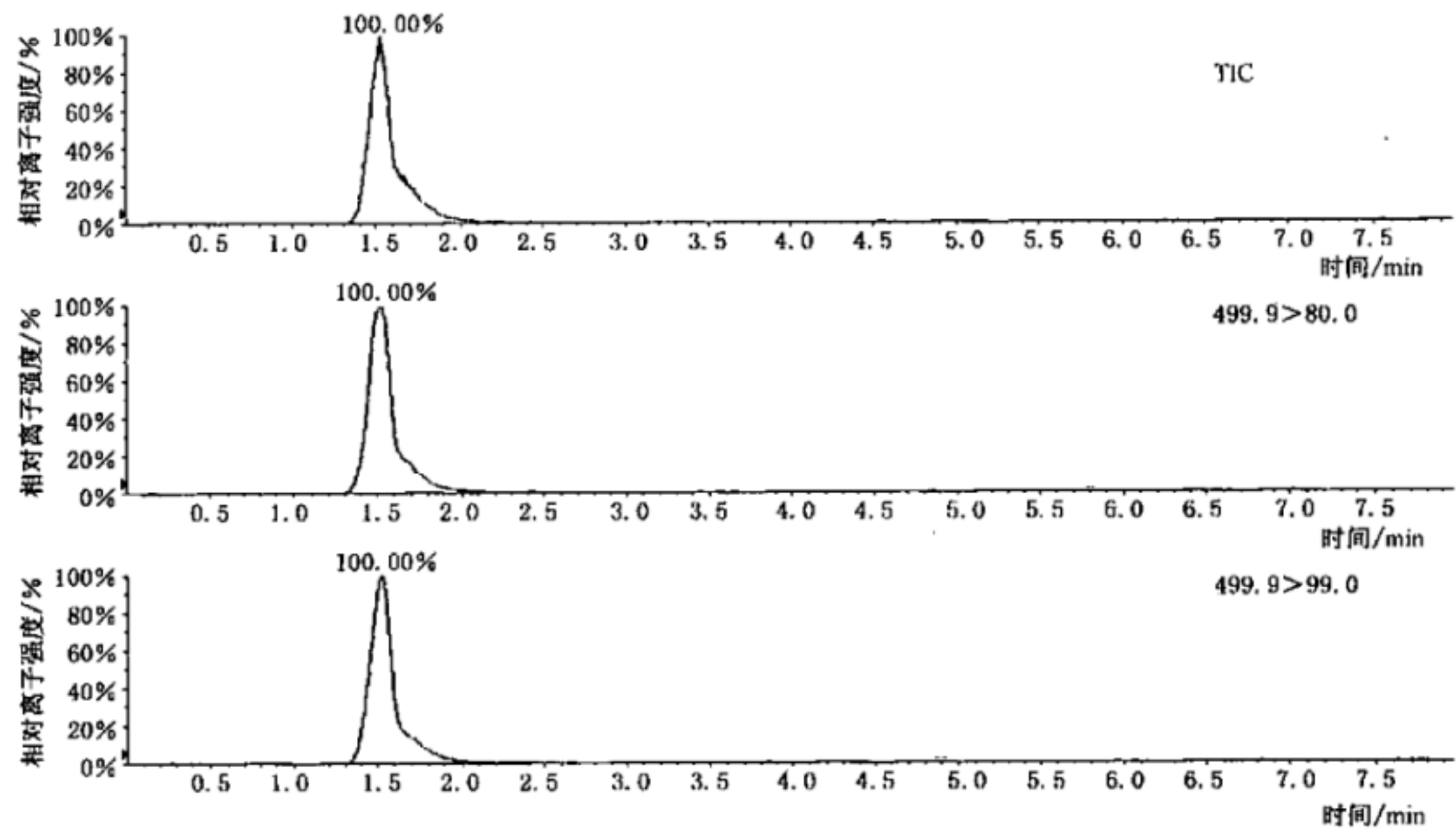


图 C.1 PFOS 标准品的多反应监测色谱图

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口化工产品中全氟辛酸磺酸的测定
液相色谱-质谱/质谱法

SN/T 2392—2009

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

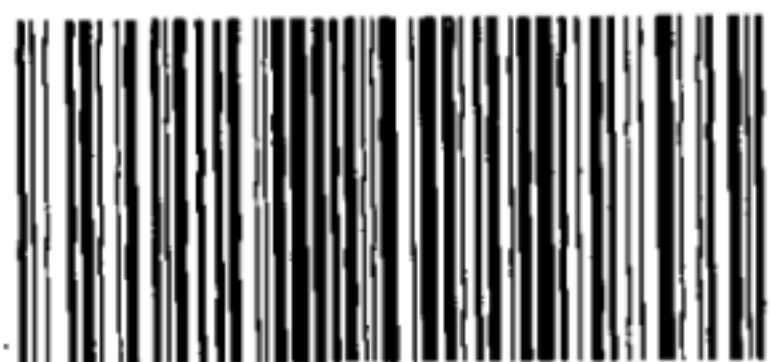
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号:155066·2-20109 定价 16.00 元



SN/T 2392—2009