



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3694.12—2013

进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 12 部分:上光剂 液相色谱-串联质谱法

Determination of perfluorinated alkyl compounds in industrial products for
import and export—Part 12:Glazing agent—LC-MS/MS method

2013-11-06 发布

2014-06-01 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

SN/T 3694《进出口工业品中全氟烷基化合物测定》共分为 14 部分：

- 第 1 部分：化妆品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 2 部分：灭火剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 3 部分：润滑油 液相色谱-串联质谱法；
- 第 4 部分：石蜡 液相色谱-串联质谱法；
- 第 5 部分：洗涤剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 6 部分：油墨 液相色谱-串联质谱法；
- 第 7 部分：油漆和涂料 液相色谱-串联质谱法；
- 第 8 部分：电子电气产品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 9 部分：纺织品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 10 部分：胶粘剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 11 部分：皮革 液相色谱-串联质谱法；
- 第 12 部分：上光剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 13 部分：食品接触材料 液相色谱-串联质谱法；
- 第 14 部分：塑料制品 液相色谱-串联质谱法。

本部分为 SN/T 3694 的第 12 部分。

本部分按据 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意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这些专利的责任。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局、中华人民共和国吉林出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：奚奇辉、胡婷婷、来燕芳、芦春梅、戴锡冰、卢利军、颜秀娣、康明芹。

进出口工业品中全氟烷基化合物测定

第 12 部分:上光剂 液相色谱-串联质谱法

1 范围

SN/T 3694 的本部分规定了上光剂中全氟烷基化合物的液相色谱-串联质谱测定方法。

本部分适用于上光剂中全氟己酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一酸、全氟十二酸、全氟丁烷磺酸、全氟己烷磺酸、全氟辛烷磺酸、全氟癸烷磺酸的测定。

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试验方法

3 方法提要

用甲醇超声提取试样中的目标化合物,提取液经混合型弱阴离子交换固相萃取柱净化,液相色谱-串联质谱仪测定,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,所用水均为符合 GB/T 6682 的一级水。

4.1 甲醇:液相色谱纯。

4.2 乙酸铵:优级纯。

4.3 甲酸(含量为 50%,体积分数):优级纯。

4.4 氨水(含量为 25%,体积分数):优级纯。

4.5 全氟己酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一酸、全氟十二酸、全氟丁烷磺酸钾、全氟己烷磺酸钠、全氟辛烷磺酸钠、全氟癸烷磺酸钠标准物质:纯度大于等于 98%。标准物质详细信息见附录 A 的表 A.1。

4.6 2%甲酸溶液:取 2 mL 甲酸(4.3),用水稀释并定容至 100 mL,摇匀。

4.7 1%氨水甲醇溶液:取 1 mL 氨水(4.4),用甲醇稀释并定容至 100 mL,摇匀。

4.8 乙酸铵溶液:0.005 mol/L。称取 0.385 g 乙酸铵(4.2),用水溶解并定容至 1 000 mL,摇匀,过 0.22 μm 滤膜。

4.9 甲醇-0.005 mol/L 乙酸铵溶液(30:70,体积比):取 30 mL 甲醇,与 70 mL 0.005 mol/L 乙酸铵溶液(4.8)混合,摇匀。

4.10 标准储备溶液:准确称取适量全氟化合物标准物质(4.5),用甲醇溶解、定容,分别配制成浓度为 50 mg/L 的标准储备溶液,浓度以酸根计。

4.11 混合标准工作溶液:根据需要,用甲醇-乙酸铵溶液(4.9)将标准储备溶液(4.10)稀释成适当浓度的混合标准工作溶液。

4.12 混合型弱阴离子交换固相萃取柱: OasisWAX 3 mL, 60 mg 或相当者。

4.13 有机相滤膜: 0.22 μm , 使用前用甲醇超声。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联四极杆质谱仪: 配有电喷雾离子源, 管路选用 PEEK 或不锈钢材质。

5.2 分析天平: 感量 0.000 1 g 和 0.01 g。

5.3 超声波清洗仪。

5.4 固相萃取装置。

5.5 氮吹仪。

6 测定步骤

6.1 提取和净化

称取 1 g(精确至 0.01 g) 上光剂样品于具塞三角烧瓶中, 加入 20 mL 甲醇, 超声波提取 30 min 后, 将提取液移入 25 mL 容量瓶, 用适量甲醇淋洗三角烧瓶, 将淋洗液并入容量瓶并定容至 25 mL。

依次用 2 mL 甲醇和 2 mL 水活化固相萃取柱(4.12), 取 1.0 mL 样液用水稀释 10 倍后过固相萃取柱, 依次用 1 mL 2% 甲酸溶液(4.6)和 8 mL 甲醇(4.1)淋洗, 弃去淋洗液, 再用 4 mL 1% 氨水甲醇溶液(4.7)洗脱。收集洗脱液, 45 $^{\circ}\text{C}$ 以下氮吹干, 然后用甲醇-乙酸铵溶液(4.9)定容至 2.0 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 供液相色谱-串联质谱仪测定。

6.2 测定

6.2.1 色谱参考条件

由于测试结果取决于所使用的仪器, 因此不能给出色谱/质谱分析的普遍参数。下列参数已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱: C_{18} 柱, 100 mm \times 2.1 mm(内径), 1.7 μm , 或相当者;
- b) 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 进样量: 10 μL ;
- d) 流动相: 梯度洗脱条件见表 1;
- e) 流速: 0.3 mL/min。

表 1 液相色谱梯度洗脱条件

时间 min	甲醇 %	0.005 mol/L 乙酸铵 %
0.00	30	70
4.00	90	10
9.00	90	10
9.10	30	70
13.00	30	70

6.2.2 质谱参考条件¹⁾

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱/质谱分析的普遍参数。下列参数已被证明对测试是合适的:

- a) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
- b) 扫描极性:负离子扫描;
- c) 扫描方式:多反应监测(MRM);
- d) 电喷雾电压:−3 500 V;
- e) 鞘气(N₂)压力:275.8 kPa(40 psi);
- f) 毛细管温度:350℃;
- g) 辅助气(N₂)压力:1 575 kPa(15 bar);
- h) 碰撞气(Ar)压力:0.2 Pa(1.5 mTorr);
- i) 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

化合物名称	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	碰撞能量 V
全氟己酸(PFH _x A)	313.2	119.1	21
		268.9*	11
全氟辛酸(PFOA)	412.9	169.3	21
		369.1*	13
全氟壬酸(PFNA)	462.8	218.9	13
		419.2*	11
全氟癸酸(PFDA)	512.7	269.0	16
		469.1*	13
全氟十一酸(PFUdA)	562.7	268.9	20
		519.4*	14
全氟十二酸(PFDoA)	612.8	268.8	16
		568.9*	15
全氟丁烷磺酸(PFBS)	298.9	80.0*	43
		99.0	30
全氟己烷磺酸(PFH _x S)	399.2	80.0*	39
		98.9	33
全氟辛烷磺酸(PFOS)	498.9	80.0*	43
		98.8	42
全氟癸烷磺酸(PFDS)	598.9	80.1*	49
		98.9	51
注：带“*”的为定量离子。			

1) 质谱参数是在 Quantum AM 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不同厂家和型号的仪器。

6.2.3 定性测定

按照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,允许偏差小于±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

6.2.4 定量测定

根据试样中被测物的含量,选取响应值相近的标准工作液进行分析。以目标化合物的峰面积为纵坐标,以目标化合物的浓度为横坐标作标准工作曲线,按照外标法进行定量计算。标准工作液和样液中待测物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,应用甲醇稀释到适当浓度后分析。在上述色谱条件下,参考保留时间和标准溶液的多反应监测(MRM)色谱图参见附录 B 的图 B.1。

6.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

7 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中全氟烷基化合物的含量(以酸根计),计算结果应扣除空白值。

$$X_i = \frac{(c_i - c_{0,i}) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X_i ——上光剂试样中被测组分含量(以酸根计),单位为微克每千克(μg/kg);
- c_i ——从标准工作曲线得到的样液被测组分溶液浓度,单位为微克每升(μg/L);
- $c_{0,i}$ ——从标准工作曲线得到的空白试验被测组分溶液浓度,单位为微克每升(μg/L);
- V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样量,单位为克(g);
- f ——稀释因子。

结果保留 3 位有效数字。

8 方法测定低限

本方法对上光剂中 10 种全氟烷基化合物的测定低限均为 50 μg/kg。

9 回收率和精密度

9.1 回收率

样品中 10 种全氟烷基化合物的添加浓度、回收率范围参见附录 C 的表 C.1。

9.2 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

附 录 A
(规范性附录)
标准物质信息

表 A.1 标准物质 CAS 号、分子式及相对分子质量

化合物名称	CAS 号	分子式	相对分子质量
全氟己酸	307-24-4	$C_6HF_{11}O_2$	314.05
全氟辛酸	335-67-1	$C_8HF_{15}O_2$	414.07
全氟壬酸	375-95-1	$C_9H_{17}FO_2$	464.08
全氟癸酸	335-76-2	$C_{10}HF_{19}O_2$	514.09
全氟十一酸	2058-94-8	$C_{11}HF_{21}O_2$	564.09
全氟十二酸	307-55-1	$C_{12}HF_{23}O_2$	614.10
全氟丁烷磺酸钾	29420-49-3	$C_4F_9SO_3K$	338.19
全氟己烷磺酸钠	82382-12-5	$C_6F_{13}SO_3Na$	422.10
全氟辛烷磺酸钠	—	$C_8F_{17}SO_3Na$	522.11
全氟癸烷磺酸钠	—	$C_{10}F_{21}SO_3Na$	622.13

附录 B

(资料性附录)

标准物质多反应监测(MRM)色谱图

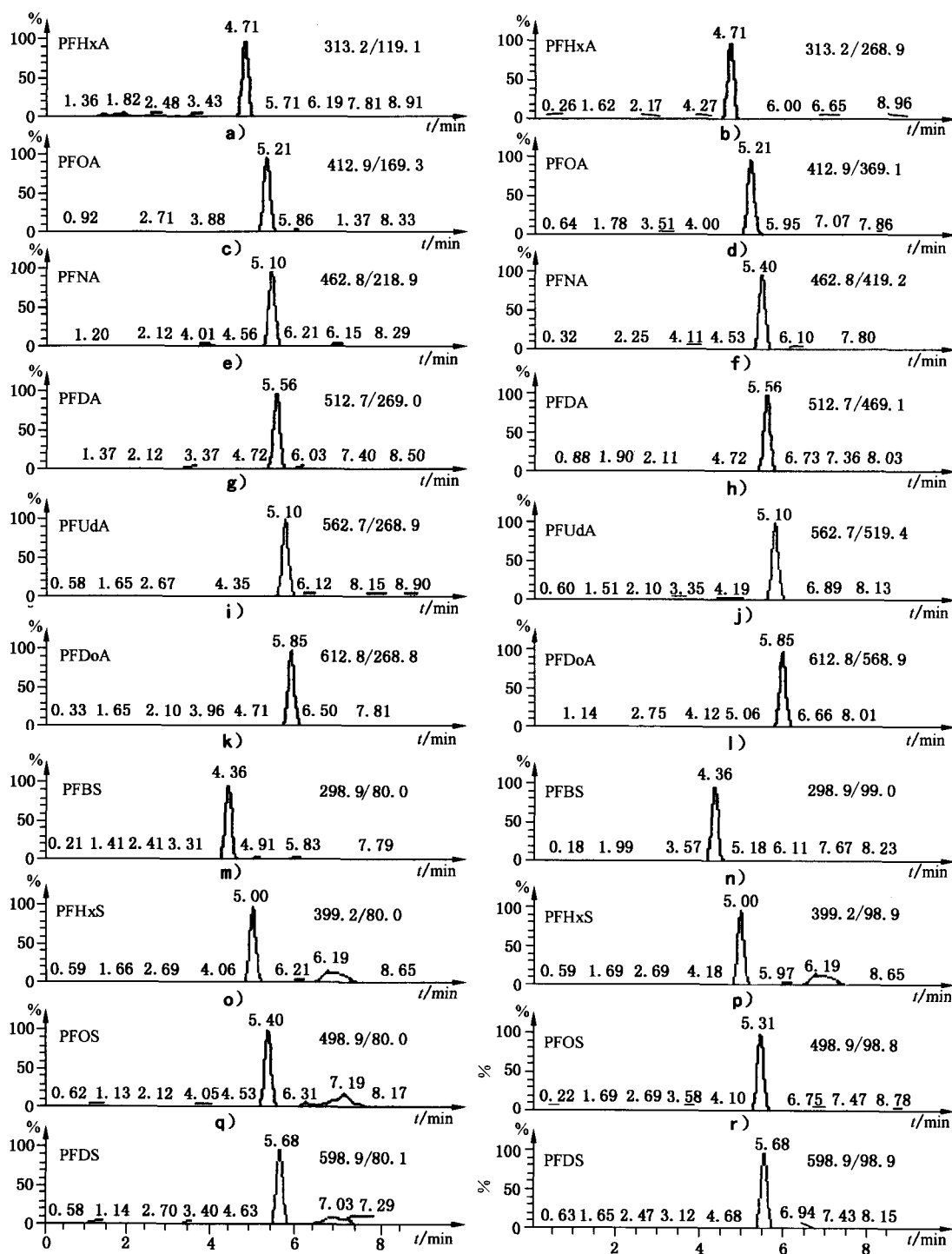


图 B.1 标准物质多反应监测(MRM)色谱图

附 录 C
(资料性附录)
添加浓度和回收率范围

表 C.1 10 种全氟烷基化合物的回收率范围

待测物名称	添加浓度 $\mu\text{g/kg}$	回收率范围 %
全氟己酸	50	93.8~103.7
	100	89.6~111.7
	200	84.0~95.9
全氟辛酸	50	81.6~103.3
	100	78.9~98.7
	200	90.0~101.4
全氟壬酸	50	83.9~104.9
	100	80.5~100.6
	200	88.3~101.3
全氟癸酸	50	87.3~104.3
	100	88.0~104.1
	200	89.8~100.0
全氟十一酸	50	82.0~102.9
	100	86.8~101.5
	200	93.4~101.7
全氟十二酸	50	93.5~117.0
	100	87.9~106.6
	200	90.4~112.3
全氟丁烷磺酸	50	89.6~106.9
	100	99.8~112.5
	200	94.2~101.4
全氟己烷磺酸	50	97.4~119.3
	100	96.5~102.6
	200	94.2~102.3
全氟辛烷磺酸	50	88.0~105.5
	100	89.8~105.9
	200	94.3~101.3
全氟癸烷磺酸	50	89.8~116.5
	100	82.1~106.8
	200	90.0~109.7