

表 C.1 (续)

全氟化合物	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	RSD %
全氟十二酸	固态石蜡	0.05	72.9~106.0	12.3
		0.10	75.9~105.8	10.3
		0.50	81.7~108.6	9.1
	液态石蜡	0.05	72.8~108.0	11.5
		0.10	74.9~98.0	7.6
		0.50	81.0~105.6	8.1
全氟丁烷磺酸钠	固态石蜡	0.05	71.1~98.0	10.6
		0.10	73.9~98.0	9.3
		0.50	81.2~98.8	5.9
	液态石蜡	0.05	71.0~108.2	11.4
		0.10	74.8~99.9	8.2
		0.50	86.0~105.8	6.0
全氟己烷磺酸钠	固态石蜡	0.05	70.9~102.0	9.8
		0.10	73.9~97.0	7.8
		0.50	83.7~106.8	6.4
	液态石蜡	0.05	71.1~94.0	7.8
		0.10	73.8~109.0	10.9
		0.50	83.8~102.8	5.9
全氟辛烷磺酸钠	固态石蜡	0.05	71.1~106.0	10.8
		0.10	75.0~108.0	10.7
		0.50	82.4~108.6	8.2
	液态石蜡	0.05	71.1~106.0	11.4
		0.10	77.1~98.0	7.0
		0.50	80.9~105.6	8.1
全氟癸烷磺酸钠	固态石蜡	0.05	70.8~104.2	12.2
		0.10	72.9~98.0	9.5
		0.50	81.2~98.8	5.9
	液态石蜡	0.05	72.9~108.7	11.7
		0.10	82.0~103.9	7.8
		0.50	86.0~105.8	6.0



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3694.4—2014

进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第4部分：石蜡 液相色谱-串联质谱法

Determination of perfluorinated alkyl compounds in industrial products
for import and export—Part 4: Wax—LC-MS/MS method

2014-01-13 发布

2014-08-01 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：润滑剂 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：胶黏剂 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。

本部分是 SN/T 3694 的第 4 部分。

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

本部分主要起草人：张代辉、蒋永祥、牟峻、陈笑梅、张琼、朱晓雨、卢利军、刘海山。

进出口工业品中全氟烷基化合物测定

第4部分:石蜡 液相色谱-串联质谱法

1 范围

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

本部分适用于石蜡中全氟己酸、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—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法提要

样品采用四氢呋喃-水溶液作溶剂提取,提取液经混合型弱阴离子交换固相萃取柱净化后,用液相色谱-串联质谱仪测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为色谱,水为 GB/T 6682—2008 规定的一级水。

- 4.1 甲醇。
- 4.2 四氢呋喃:优级纯。
- 4.3 氨水(含量为25%,体积分数):优级纯。
- 4.4 醋酸钠:优级纯。
- 4.5 甲酸(含量为50%,体积分数)。
- 4.6 0.1%甲酸溶液(体积分数):取0.2 mL 甲酸(4.5),用水稀释并定容至100 mL。
- 4.7 2%甲酸溶液(体积分数):取4 mL 甲酸(4.5),用水稀释并定容至100 mL。
- 4.8 甲醇-0.1%甲酸溶液(7+3,体积比):量取70 mL 甲醇(4.1),30 mL 的0.1%甲酸溶液(4.6)。
- 4.9 0.1%氨水甲醇溶液(体积分数):取0.4 mL 氨水(4.3),用甲醇(4.1)稀释并定容至100 mL。
- 4.10 醋酸钠溶液:25 mmol/L。取2.05 g 醋酸钠(4.4),用水溶解并定容至1 000 mL。
- 4.11 四氢呋喃-水溶液(3+1,体积比):取75 mL 四氢呋喃,25 mL 水。
- 4.12 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、全氟丁烷磺酸钠、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:纯度大于或等于98%。标准物质详细信息见表A.1。
- 4.13 标准储备溶液:准确称取标准物质(精确至0.1 mg,以全氟化合物酸根计),用甲醇溶解后定量转移至100 mL 容量瓶中,甲醇定容,摇匀,分别配制成标准储备溶液。
- 4.14 标准工作溶液:根据需要用空白基质液稀释配制适当浓度的标准工作溶液,现用现配。
- 4.15 混合型弱阴离子交换固相萃取柱:Oasis WAX 3 mL,60 mg 或相当者。使用前依次用3 mL

SN/T 3694.4—2014

- 0.1%氨水甲醇溶液(4.9),3 mL 水预处理。
- 4.16 硅藻土:80 目~120 目。
- 4.17 微孔滤膜:有机系,0.22 μm ,使用前用甲醇超声处理。

5 仪器与设备

- 5.1 液相色谱-串联质谱仪:配备电喷雾离子源(ESI)。
- 5.2 超声波发生器(功率 $\geq 200\text{ W}$)。
- 5.3 天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g。
- 5.4 高速离心机:10 000 r/min。
- 5.5 涡旋混合器。
- 5.6 聚丙烯离心管:50 mL。
- 5.7 氮吹仪。

6 测定步骤

6.1 提取

称取 1 g 试样(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 四氢呋喃-水溶液(3+1,体积比)(4.11),均质,用振荡器振荡提取 30 min,再超声提取 2 min。置离心机中,以 10 000 r/min 离心 10 min。吸取四氢呋喃-水层 2 mL 于玻璃试管中,氮吹至近干,用水稀释至 20 mL,用 2%甲酸(4.7)调节 pH 值至 4~5,待净化。

6.2 净化

将上述样液转移至混合型弱阴离子交换固相萃取柱(4.15)中,依次用 5 mL 醋酸钠溶液(4.10)和 5 mL 甲醇淋洗,弃去淋洗液。再用 3 mL 的 0.1%氨水甲醇溶液(4.9)洗脱,收集洗脱液。洗脱液经氮吹至近干后,用甲醇-0.1%甲酸溶液(4.8)定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜,滤液供 LC-MS/MS 测定。

6.3 测定

6.3.1 液相色谱条件

- 液相色谱参考条件如下:
- a) 色谱柱:Waters C_{18} , 2.1 mm \times 150 mm,3.5 μm ,或相当者;
 - b) 柱温:室温;
 - c) 流速:0.20 mL/min;
 - d) 进样量:10 μL ;
 - e) 流动相及梯度洗脱条件参见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 min	甲醇 %	0.1%甲酸溶液 %
0.0	70.0	30.0
4.5	73.0	27.0

表 1 (续)

时间 min	甲醇 %	0.1%甲酸溶液 %
5.0	85.0	15.0
6.0	85.0	15.0
6.1	93.0	7.0
14.0	100.0	0.0
14.1	70.0	30.0
20.0	70.0	30.0

6.3.2 质谱条件

- 质谱参考条件如下：
- a) 电离方式：电喷雾电离(ESI)；
 - b) 扫描方式：负离子扫描；
 - c) 检测方式：多反应监测(MRM)；
 - d) 电喷雾电压：-4 500 V；
 - e) 气帘气(CUR)：45 psi(0.31 MPa)；
 - f) 雾化气(GS1)：35 psi(0.24 MPa)；
 - g) 辅助气(GS2)：40 psi(0.28 MPa)；
 - h) 碰撞气(CAD)：6.0 psi(0.15 MPa)；
 - i) 离子源温度(TEM)：550.0 ℃；
 - j) 定性离子对、定量离子对、去簇电压、碰撞能量参见表 2。

表 2 目标化合物的监测离子对、去簇电压和碰撞能量

化合物名称	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	去簇电压 V	碰撞能量 V
全氟己酸	313.2	119.1	-31	-32
		268.9*	-40	-13
全氟辛酸	412.9	169.3	-33	-26
		369.1*	-34	-15
全氟壬酸	462.8	218.9	-37	-26
		419.2*	-36	-18
全氟癸酸	512.7	269.0	-36	-24
		469.1*	-39	-15
全氟十一酸	562.7	268.9	-40	-29
		519.4*	-39	-17

非商业性声明：所提供参数是在安捷伦 1100 液相色谱串联 API4000 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。

SN/T 3694.4—2014

表 2（续）

化合物名称	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	去簇电压 V	碰撞能量 V
全氟十二酸	612.8	268.8	—41	—29
		568.9	—44	—17
全氟丁烷磺酸	298.9	80.0 *	—60	—49
		99.0	—61	—42
全氟己烷磺酸	399.2	80.0 *	—80	—50
		98.9	—80	—53
全氟辛烷磺酸	498.9	80.0 *	—90	—43
		98.8	—90	—42
全氟癸烷磺酸	598.9	80.1 *	—100	—60
		98.9	—100	—51
注：带“*”为定量离子。				

6.3.3 液相色谱-串联质谱检测及确证

根据样液中被测组分含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液,标准工作溶液和待测样液中 10 种全氟烷基化合物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液与样液等体积参插进样测定。对于高浓度样品须适当进行系列稀释。

6.3.4 定性测定

标准溶液及样液均按 6.3.1 和 6.3.2 规定的条件进行测定,如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现,则对其进行确证。如经确证分析被测组分质量色谱峰保留时间与标准物质相一致,所选择的离子均出现;同时所选择离子的丰度比与标准样物质相关离子的相对丰度一致,相似度在允许偏差之内(见表 3),被确证的样品则可判定为阳性检出。

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%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

6.3.5 定量测定

根据试样中被测样液中被测组分的含量情况,选取响应值相近的标准工作液进行分析,对于高浓度样品应适当进行系列稀释。标准工作液和样液中被测组分的响应值均应在仪器线性响应范围内。在上述色谱条件下,参考保留时间为 2.90 min~18.70 min,外标法定量。标准溶液的多反应监测色谱图参见附录 B。

6.4 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

6.5 结果计算和表述

用色谱数据处理软件或按式(1)计算试样中每种全氟烷基化合物含量:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times f \times 1\,000}{A_{is} \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i —— 试样中全氟烷基化合物 i 含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i —— 样液中全氟烷基化合物的峰面积;

c_i —— 标准工作液中全氟烷基化合物 i 的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_{is} —— 标准工作液中全氟烷基化合物 i 的峰面积;

m —— 称样量,单位为克(g);

f —— 稀释因子。

计算结果应扣除空白值,全氟烷基化合物含量以酸根计,结果保留三位有效数字。

7 测定低限

本方法的测定低限均为 0.05 mg/kg。

8 回收率和精密度

样品中 10 种全氟烷基化合物的添加浓度及其回收率、精密度实验数据参见附录 C。

SN/T 3694.4—2014

附 录 A
(规范性附录)
标准物质信息

表 A.1 标准物质 CAS 号、分子式及分子量

化合物名称	CAS 号	分子式	分子量
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	$C_9HF_{17}O_2$	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
全氟丁烷磺酸钠	29420-49-3	$C_4F_9SO_3Na$	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	4021-47-0	$C_8F_{17}SO_3Na$	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)
标准溶液多反应监测(MRM)色谱图

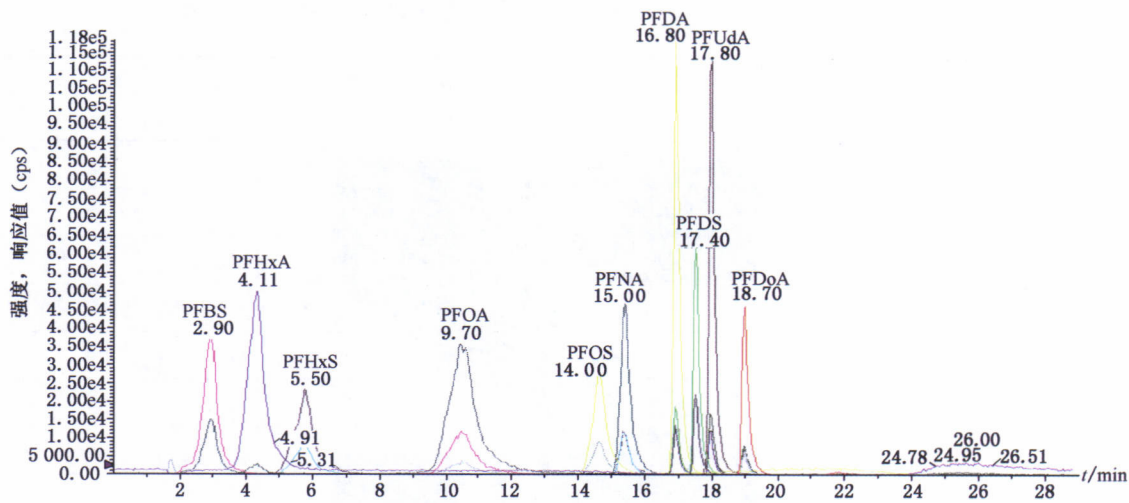


图 B.1 标准溶液多反应监测(MRM)色谱图

表 B.1 标准溶液参考保留时间

化合物名称	保留时间 min	化合物名称	保留时间 min
全氟丁烷磺酸(PFBS)	2.90	全氟壬酸(PFNA)	15.00
全氟己酸(PFHxA)	4.11	全氟癸酸(PFDA)	16.80
全氟己烷磺酸(PFHxS)	5.50	全氟癸烷磺酸(PFDS)	17.40
全氟辛酸(PFOA)	9.70	全氟十一酸(PFUdA)	17.80
全氟辛烷磺酸(PFOS)	14.00	全氟十二酸(PFDoA)	18.70

非商业性声明:附录 B 所列参数是在 API4000 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)

不同添加水平回收率范围及精密度

表 C.1 不同添加水平回收率范围及精密度

全氟化合物	样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %	RSD %
全氟己酸	固态石蜡	0.05	70.2~106.0	16.4
		0.10	75.0~108.0	10.5
		0.50	83.4~105.0	7.3
	液态石蜡	0.05	75.7~100.3	8.7
		0.10	79.0~102.1	8.8
		0.50	89.0~109.2	6.5
全氟辛酸	固态石蜡	0.05	72.0~107.6	17.4
		0.10	75.0~108.8	10.7
		0.50	90.2~105.4	5.0
	液态石蜡	0.05	72.0~107.6	16.2
		0.10	74.8~100.0	8.4
		0.50	81.0~98.6	6.0
全氟壬酸	固态石蜡	0.05	70.6~108.0	17.5
		0.10	77.9~108.3	9.9
		0.50	89.2~105.2	5.2
	液态石蜡	0.05	72.8~108.8	11.3
		0.10	80.0~99.9	7.0
		0.50	89.6~104.8	4.9
全氟癸酸	固态石蜡	0.05	71.2~107.8	17.7
		0.10	83.0~108.0	9.2
		0.50	88.8~102.6	4.1
	液态石蜡	0.05	72.5~106.0	15.6
		0.10	75.0~105.1	10.1
		0.50	73.0~108.8	10.3
全氟十一酸	固态石蜡	0.05	72.6~106.0	15.3
		0.10	70.9~108.2	11.3
		0.50	83.0~108.8	7.8
	液态石蜡	0.05	70.9~104.9	12.5
		0.10	77.8~109.0	10.1
		0.50	83.8~102.8	5.9