

# 岛津 LCMS-8060 测定纺织品中 25 种 PFAS

## LCMSMS-489

**摘要：**本文建立使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用技术测定纺织品中 25 种全氟有机物 PFAS，系统采用杂质延迟法消除了本底干扰的影响。该方法分析的灵敏度高，25 种全氟有机物 PFAS 的仪器检出限均小于 25 ng/L，线性关系也良好，相关系数均大于 0.995。在仪器分析精密度的上，不同浓度标准溶液连续进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.25% 和 4.71% 以下，分析精密度高。回收率上，在阴性棉布样品上的加标回收率在 80.1%~110.9% 之间，回收率结果良好，准确度高。该方法可作为纺织品第三方检测公司等相关行业参考使用。

**关键词：**纺织品 PFAS 三重四极杆质谱

全氟和多氟烷基化合物 (PFAS) 是一组高度稳定且难以降解的人造化学品，这些化学品具有耐热、防油和防水性能，常用于制造众多消费品和工业产品 (例如食品包装材料、灭火泡沫和纺织品)。PFAS 化合物难降解、有毒性，对人类具有潜在危害，因此全球高度关注环境中浸出和存在的 PFAS。

欧盟 2006/122/EC 法令指出，PFOS 的含量达到或超过 0.005% 不得用作生产原料及制剂组分，纺织品及其他涂层材料限量为 1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  (规则样品) 或 1.0 mg/kg (非规则样品)；欧盟鞋类生态标签 (2009/563/EC) 要求不得使用 PFOS；欧盟 REACH 法规第 8、9 和 14 批明确将 PFOS、全氟十一烷酸、全氟十二烷酸、全氟十三烷酸和全氟十四烷酸列为高持久性、生物累积性物质，第 17 批明确从 2020 年 7 月 4 日起，当产品中 PFOA 及其盐类、相关物质含量浓度大于等于 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，PFOA 相关物质总含量浓度大于等于 1000

$\mu\text{g}/\text{kg}$  时，不得生产及投放市场。国际环保纺织协会 Oeko-Tex Standard100 更将 PFOS、PFOA、全氟庚酸、全氟壬酸和全氟癸酸等常见 24 种氟化物列入纺织品考核项目，对其使用进行严格限制。

在分析测试标准上，欧洲标准化委员会也发布了液质联用仪测定 PFAS 的方法 (CEN/TS15968:2010)，该方法目前在纺织行业中被普遍使用。国内也有针对纺织品测试 PFAS 的标准，如 GB/T31126-2014、纺织染整助剂 GB/T29493.2-2013 以及其他相关行业标准。由于含氟化合物 PFAS 在各种基质中大多处于痕量水平，因此当前标准大多采用液质联用法进行测试。

本文使用岛津高灵敏度的液质联用系统 LCMS-8060，参照 CEN/TS15968:2010，建立测试 PFAS 的分析方法，该方法分析速度快，灵敏度高，可为纺织检测等相关行业参考使用。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津 LCMS-8060 三重四极杆液质联用系统，前端液相为 LC-30A 超高效液相系统，具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

输液泵：LC-30AD $\times$ 2

自动进样器：SIL-30AC

脱气机：DGU-20 A<sub>5</sub>

柱温箱：CTO-30A

色谱工作站：LabSolutions Ver 5.97

## 1.2 分析条件

### 液相条件

延迟柱：Shim-pack XR-ODS II 75 mm. L×3.0 mm I.D., 2.2 μm  
 (岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 228-41624-91)

色谱柱：BEH C18, 2.1 mm I.D. ×100 mm L., 1.7 μm

流动相：A相 - 20mM 乙酸铵水溶液；B相 - 甲醇

流速：0.4 mL/min

柱温：40°C

进样体积：20 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Modle	Command	Value
1.50	Pumps	Pump B Conc.	60
6.00	Pumps	Pump B Conc.	85
7.10	Pumps	Pump B Conc.	100
9.00	Pumps	Pump B Conc.	100
9.10	Pumps	Pump B Conc.	10
13.00	Controller	Stop	

### 质谱条件

离子化模式：ESI (-)

雾化气流速：3.0 L/min

加热气流速：10.0 L/min

干燥气流速：10.0 L/min

接口温度：300°C

加热模块温度：400°C

DL 温度：250°C

碰撞气：氩气 270 kPa

MRM 参数：见表 2

表 2 PFAS MRM 参数

No.	中文名称	英文简称	CAN NO.	前体离子	产物离子	Q1Pre Bias(V)	CE(V)	Q3Pre Bias(V)
1	全氟丁酸	PFBA	456-22-4	212.95	169.00*	10	9	19
2	全氟戊酸	PFPA	356-42-3	262.90	219.05*	10	8	27
					69.00	18	45	20
3	全氟丁基磺酸	PFBS	375-73-5	298.85	79.70 *	15	36	25
					98.85	21	30	19
4	1H- 十二氟庚酸	HPFHpA	1546-95-8	344.90	280.85*	13	11	21
					130.95	27	25	23
5	全氟己酸	PFHxA	307-24-4	312.85	268.95 *	16	9	30
					90.95	11	21	15
6	全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	362.80	319.00*	18	10	17
					169.00	10	17	29
7	全氟己基磺酸	PFHxS	355-46-4	398.80	79.80*	14	50	26
					98.85	19	32	12

8	1H,1H,2H,2H-全氟辛烷磺酸	H <sub>4</sub> PFOS 6:2	27619-97-2	426.85	406.90*	12	22	21
					81.00	20	41	13
9	全氟辛酸	PFOA	335-67-1	412.85	368.80*	20	10	21
					169.20	11	18	19
10	全氟庚烷磺酸	PFHpS	375-92-8	448.80	79.90*	16	44	13
					98.95	13	45	20
11	全氟壬酸	PFNA	375-95-1	462.80	418.90*	17	11	21
					218.95	17	17	23
12	全氟辛基磺酸	PFOS	1763-23-1	498.80	80.00*	12	50	13
					98.95	23	42	11
13#	13C-全氟辛基磺酸	MPFOS	/	502.80	79.85*	24	53	12
14	2H,2H-全氟癸酸	H <sub>2</sub> PFDA	27854-31-5	476.95	392.90*	26	14	15
					62.95	19	8	21
15	全氟-3,7-二甲基辛酸	PF-3,7-DMOA	172155-07-6	512.85	468.75*	24	11	19
					218.90	20	15	25
16	1H,1H,2H,2H-全氟癸烷磺酸	8:2 FTS	39108-34-4	526.80	506.80*	26	26	20
					80.90	26	47	28
17	全氟癸酸	PFDA	335-76-2	512.85	468.75*	20	11	18
					219.00	24	18	12
18	2-(N-甲基全氟辛烷磺酰胺基)乙酸	N-MeFOSA	31506-32-8	511.75	169.20*	26	27	18
					218.90	24	28	16
19	1H,1H,2H,2H-全氟十一烷酸	H <sub>4</sub> PFMnA	83310-58-1	490.85	366.90*	24	22	26
					387.00	14	12	20
20	全氟辛基磺酰胺	PFOSA	754-91-6	497.75	77.90*	19	36	29
					169.00	18	29	20
21	全氟十一烷酸	PFMnA	4234-23-5	562.75	518.80*	20	12	20
					269.00	26	18	14
22	全氟癸烷磺酸	PFDS	335-77-3	598.75	79.85*	22	54	29
					98.85	22	47	17
23	全氟十二烷酸	PFDOA	307-55-1	612.75	568.85*	28	12	22
					169.10	22	26	17
24	全氟十三烷酸	PFTrA	72629-94-8	662.80	618.80*	26	13	24
					169.10	36	28	19
25	2-(N-乙基全氟辛烷磺酰胺基)乙酸	N-EtFOSA	4151-50-2	525.80	169.25*	40	27	24
					218.90	20	25	23
26	全氟十四烷酸	PFTeA	376-06-7	712.70	668.80*	32	14	20
					169.20	20	26	14

\* 表示定量离子对, # 表示内标物

## ■ 样品前处理

### 2.1 标准溶液配制

储备溶液：将表 2 中各化合物分别用甲醇溶解获得 1000 mg/L 的单标储备溶液，取各单标储备溶液用 10% 甲醇水溶液稀释混合，获得 20.0 mg/L 混合储备溶液。

内标溶液：稀释 MPFOS 内标储备溶液，制备 500 ng/L 的内标稀释溶液，此溶液用于标准工作溶液的配制。稀释内标储备溶液获得 100 ng/mL 内标溶液，用于样品前处理的前加标溶液。

校准工作溶液：使用内标稀释溶液将中间混合储备溶液稀释，分别得到 2.0 ng/L, 5.0 ng/L, 10.0 ng/L, 20.0 ng/L, 50.0 ng/L, 100 ng/L, 200 ng/L, 500 ng/L, 1000 ng/L 和 2000 ng/L 标准工作液（此时各校准溶液的内标浓度均为 500 ng/L）。

### 2.2 样品制备

规则样品的处理（皮革、各类衣料纺织品、鞋面料等）：取样品 50 cm<sup>2</sup> (5 cm\*10 cm) 或至少 2.0 g，将其剪成 2.5\*2.5 mm 碎片，称重后加入具塞试管中，加入 9.9 mL 甲醇（确保覆盖样品）和 0.1 mL 内标溶液（100 ng/mL），拧紧试管盖子，置于超声波水浴箱中 70°C 恒温加热超声 60 min。冷却溶液，加入 10.0 mL 超纯水振荡摇匀，取上清液过 0.22 μm PTFE 滤膜，待机测试。若样品基质较为复杂，且超声提取后的溶液较为浑浊，则可将提取液再过 SPE C18 小柱进行处理，处理过程为：将约 20 mL 样品溶液转移至 C18 小柱，抽干小柱，再用 10 mL 甲醇洗脱，往滤液中加入 10 mL 水稀释，取溶液过 0.22 μm PTFE 滤膜，待机测试。

非规则样品的处理（粉末，颗粒状或其他不规则纺织类样品）：将样品碾碎，称重 2.0 g 加入具塞试管中，其他前处理步骤同上。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 MRM 色谱图

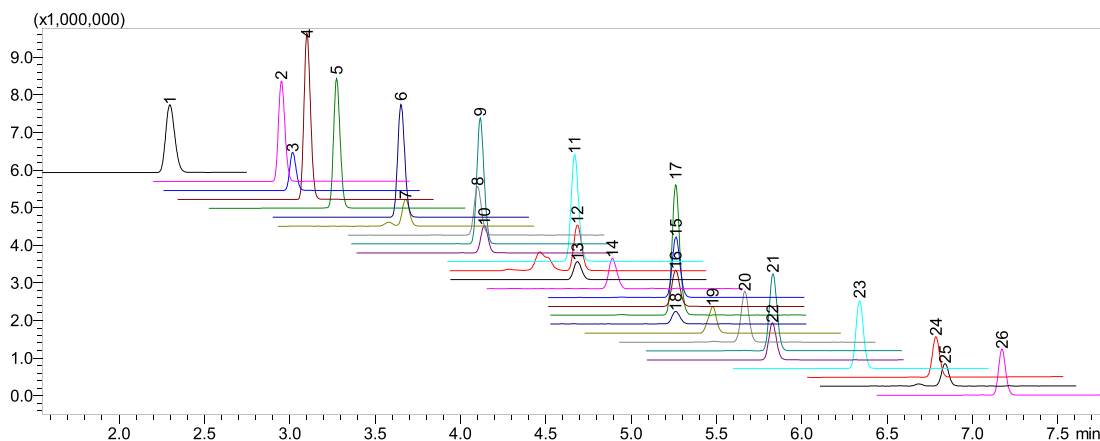


图 1 PFAS MRM 色谱图 (500 ng/L, ID 号同表 2)

### 3.2 系统残留

为消除系统残留的影响，本文使用 Shim-pack XR-ODS II 75 mm. L×3.0 mm I.D., 2.2 μm 色谱柱作为延迟柱，安装于自动进样器与混合器之间，可有效延迟系统背景中存在的 PFAS。如下图 2-3 所示，背景干扰峰在该系统中实现与目标物的有效分离。

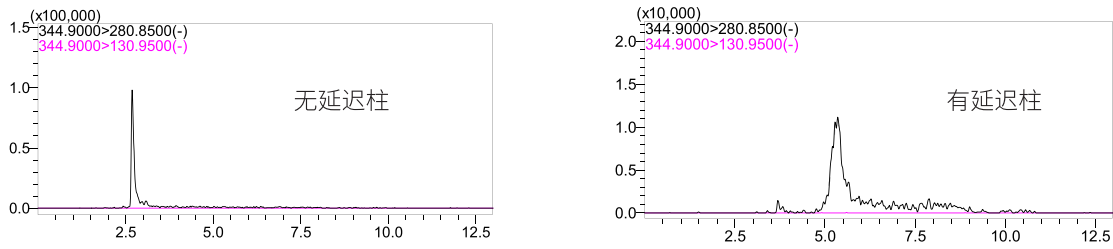


图 2 走本底空白时检出 HPFHpA MRM 色谱图 (左图: 无延迟柱, 右图: 有延迟柱)

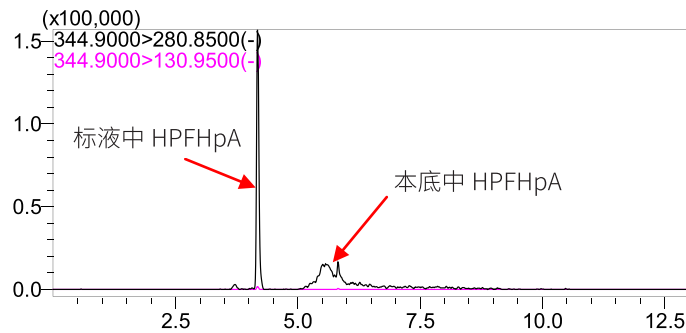


图 3 上样分析 HPFHpA MRM 色谱图 (有延迟柱)

### 3.3 标准曲线

按 1.2 分析条件测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 采用内标法建立校准曲线, 其中部分化合物的校准曲线见图 4, 25 种 PFAS 在相应线性范围内, 相关系数在 0.9950~0.9996 之间, 各浓度点准确度在 87.9%~112.4% 之间, 线性相关性良好。在 25 种 PFAS 中的绝大多数化合物的仪器检出限小于 5 ng/L, 仅有 N-MeFOSA、H2PFDA、PFTrA、N-EtFOSA 的仪器检出限在 5-22 ng/L 之间, PFAS 在该液质联用系统上测试的灵敏度高, 检测限值远低于欧盟 2006/122/EC 法令中的限值要求 (1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  (规则样品) 或 1.0 mg/kg (非规则样品), 对应此方法中的进样溶液浓度为 250 ng/L)。其线性方程、相关系数及仪器检出限 (ASTM, S/N=3) 见表 3。

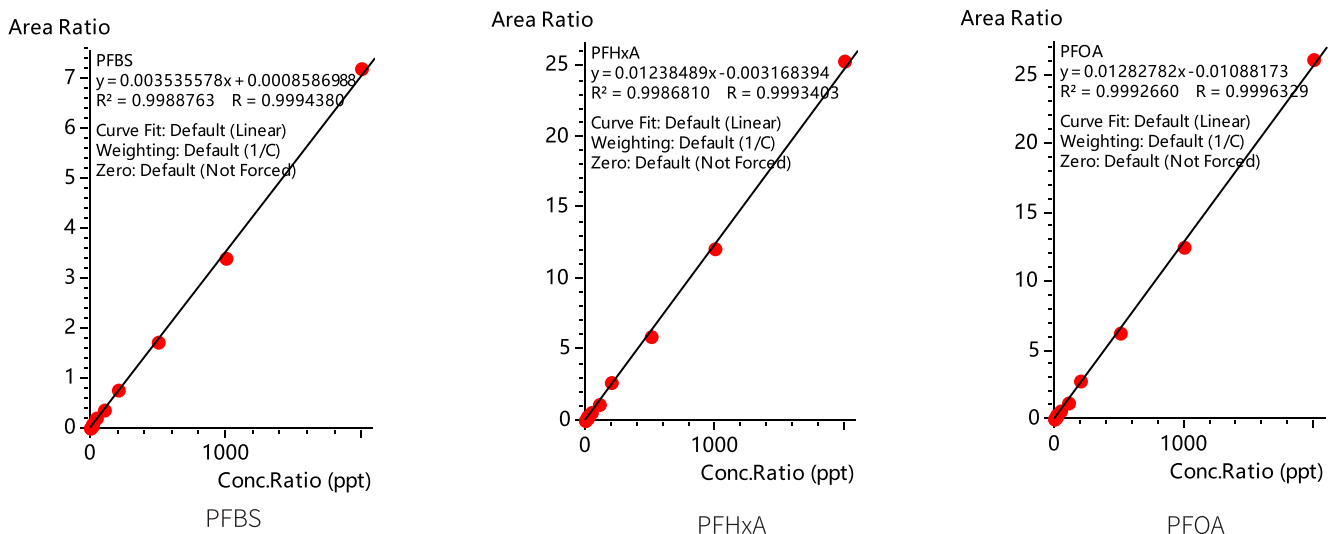


图 4 部分 PFAS 化合物标准曲线

表 3 25 种 PFAS 标准曲线参数 (权重 1/c)

编号	化合物	线性方程	线性范围 (ng/L)	相关系数 r	准确度 (%)	仪器检出限 ng/L
1	PFBA	$Y = (0.00847891)X + (0.0624362)$	5-1000	0.9994	91.5-111.6	1.5
2	PFPA	$Y = (0.00934158)X + (-0.000737194)$	5-1000	0.9993	94.3-108.1	1.6
3	PFBS	$Y = (0.00351278)X + (-0.00253120)$	5-2000	0.9996	91.2-107.7	0.8
4	HPFHpA	$Y = (0.0153195)X + (-0.00592054)$	2-1000	0.9996	94.3-106.1	0.45
5	PFHxA	$Y = (0.0123990)X + (-0.00980909)$	5-2000	0.9993	91.7-109.0	1.0
6	PFHpA	$Y = (0.0188884)X + (-0.00842853)$	5-1000	0.9994	92.5-106.9	0.65
7	PFHxS	$Y = (0.00258078)X + (-0.00238235)$	5-2000	0.9996	91.3-103.4	1.1
8	H <sub>4</sub> PFOS 6:2	$Y = (0.00161787)X + (0.000330923)$	10-2000	0.9995	95.7-109.0	1.5
9	PFOA	$Y = (0.0128373)X + (-0.0153386)$	5-1000	0.9996	94.3-108.3	0.82
10	PFHpS	$Y = (0.00281155)X + (-0.00795956)$	10-2000	0.9993	94.8-106.3	1.6
11	PFNA	$Y = (0.0123595)X + (-0.0276255)$	10-1000	0.9985	95.3-104.8	3.1
12	PFOS	$Y = (0.00179722)X + (-0.00946196)$	10-2000	0.9993	91.3-105.8	3.2
14	H <sub>2</sub> PFDA	$Y = (3.70017e-005)X + (0.000693615)$	100-2000	0.998	89.2-107.1	18
15	PF-3,7-DMOA	$Y = (0.00915503)X + (-0.0263115)$	10-2000	0.9992	91.7-104.4	1.6
16	8:2 FTS	$Y = (0.00141620)X + (-0.00334962)$	5-2000	0.9993	90.4-110.0	1.6
17	PFDA	$Y = (0.00936729)X + (-0.0151196)$	10-1000	0.9994	87.9-105.5	1.5
18	N-MeFOSA	$Y = (0.000510606)X + (-0.00227427)$	100-2000	0.9984	91.7-105.8	22
19	H <sub>4</sub> PFMnA	$Y = (0.00183906)X + (-0.00626457)$	10-2000	0.9974	96.8-108.8	2.0
20	PFOSA	$Y = (0.00129960)X + (-0.00214100)$	5-2000	0.9996	92.3-106.3	1.1
21	PFMnA	$Y = (0.00927150)X + (-0.0186587)$	10-1000	0.9965	934-111.4	1.5
22	PFDS	$Y = (0.00150817)X + (-0.00654352)$	10-2000	0.9968	91.3-112.4	3.2
23	PFDoA	$Y = (0.00758928)X + (-0.0348410)$	10-2000	0.998	94.7-109.0	3.3
24	PFTrA	$Y = (0.00230730)X + (-0.0188431)$	50-2000	0.995	96.7-109.6	10
25	N-EtFOSA	$Y = (0.000118688)X + (0.0152948)$	200-2000	0.9952	96.0-106.8	21
26	PFTeA	$Y = (0.00441837)X + (-0.0478113)$	50-2000	0.9950	91.1-103.7	4.4

### 3.4 精密度

分别取三个不同浓度的标准工作溶液连续平行测定 6 次, 考察仪器精密度。结果显示, 25 种 PFAS 在各浓度下的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.25% 和 0.35%~4.71% 之间, 仪器精密度良好 (见表 4)。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	化合物名称	20.0 ng/L (RSD%)		50 ng/L (RSD%)		100 ng/L (RSD%)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	PFBA	0.06	0.68	0.06	0.45	0.10	0.35
2	PFPA	0.07	2.02	0.05	1.02	0.11	1.23
3	PFBS	0.06	2.3	0.05	1.06	0.11	1.33
4	HPFHpA	0.06	0.78	0.06	1.11	0.11	0.77
5	PFHxA	0.06	1.64	0.05	1.50	0.10	1.14
6	PFHpA	0.05	2.62	0.04	1.36	0.08	1.42
7	PFHxS	0.05	2.27	0.04	1.56	0.09	1.43
8	H <sub>4</sub> PFOS 6:2	0.05	3.52	0.04	1.93	0.08	2.06
9	PFOA	0.04	2.3	0.04	0.98	0.08	1.38
10	PFHpS	0.03	2.19	0.04	2.55	0.08	1.78
11	PFNA	0.07	1.76	0.04	1.72	0.06	1.95
12	PFOS	0.04	3.19	0.04	3.08	0.08	2.27
14	H <sub>2</sub> PFDA	0.12	4.71	0.10	3.91	0.09	2.88
15	PF-3,7-DMOA	0.05	1.64	0.04	1.39	0.07	1.55
16	8:2 FTS	0.04	4.02	0.03	3.83	0.07	1.72
17	PFDA	0.07	3.17	0.05	2.99	0.09	2.80
18	N-MeFOSA	0.05	3.50	0.05	3.38	0.09	3.05
19	H <sub>4</sub> PFMnA	0.06	1.91	0.06	2.19	0.06	2.04
20	PFOSA	0.04	3.61	0.04	2.67	0.07	2.12
21	PFMnA	0.03	3.46	0.04	2.92	0.07	1.48
22	PFDS	0.04	3.32	0.03	2.73	0.06	1.35
23	PFDoA	0.02	2.72	0.03	2.66	0.06	1.76
24	PFTrA	0.03	3.01	0.03	2.92	0.05	2.37
25	N-EtFOSA	0.25	4.23	0.25	3.74	0.07	2.95
26	PFTeA	0.03	3.76	0.03	2.92	0.05	2.16

### 3.5 回收率

取阴性棉布样本,按照 2.2 样品制备方法,分别添加标准溶液和内标溶液,制备理论浓度分别为 0 (空白)、0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  (样品处理后的溶液理论浓度为 125 ng/L) 和 1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  (样品处理后的溶液理论浓度为 250 ng/L) 的基质加标样品溶液,按照 1.2 条件测试,考察加标回收率。其中空白样品以及 1.0  $\text{g}/\text{m}^2$  加标浓度棉布基质样品的测试色谱图如图 7-8, 25 种 PFAS 在各浓度下的加标回收率见表 5。结果显示,不同加标浓度的回收率范围在 80.1%-110.9% 之间,回收率结果良好。

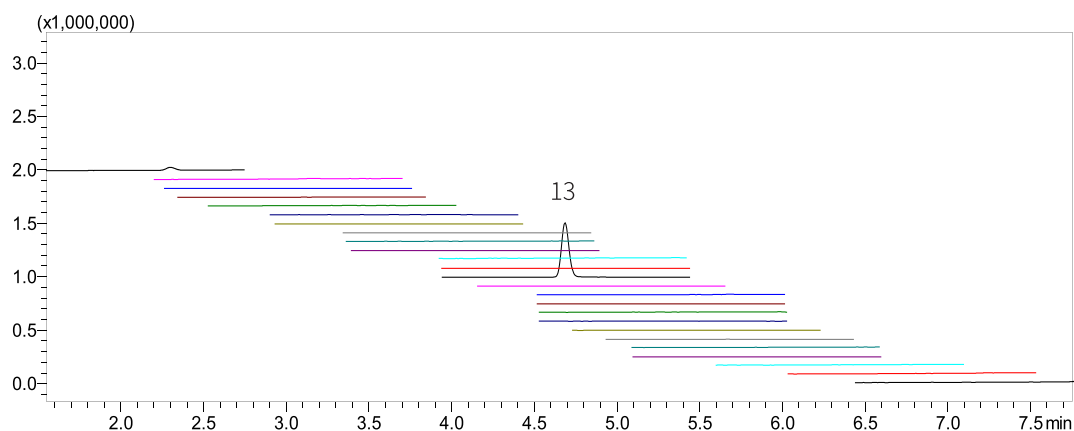


图 5 阴性棉布样品 MRM 色谱图

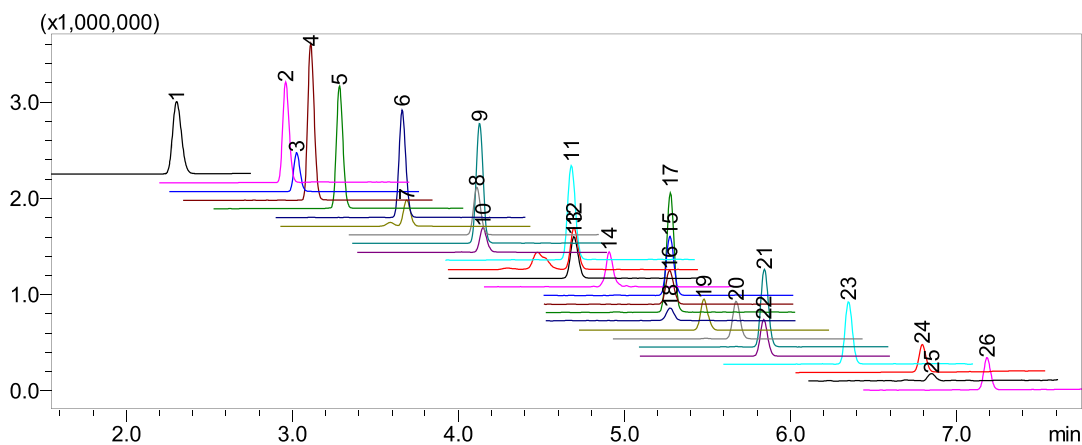


表 5 25 种 PFAS 加标回收率

编号	化合物名称	回收率 (%) 加标 0.5( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	回收率 (%) 加标 1.0( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )
1	PFBA	87.1	90.4
2	PFPA	84.3	86.2
3	PFBS	84.0	87.9
4	HPFHpA	83.1	86.8
5	PFHxA	85.7	88.5
6	PFHpA	81.1	85.3
7	PFHxS	105.2	109.3
8	H4PFOS6:2	83.2	85.6
9	PFOA	89.1	87.4
10	PFHpS	87.1	90.4
11	PFNA	83.3	89.2
12	PFOS	88.6	92.0
14	H2PFDA	80.4	82.5
15	PF-3,7-DMOA	80.7	81.4
16	8:2FTS	87.6	90.3

17	PFDA	103.4	108.9
18	N-MeFOSA	98.1	104.2
19	H4PFMnA	80.1	82.6
20	PFOSA	103.8	110.9
21	PFMnA	91.9	94.6
22	PFDS	104.8	107.3
23	PFDoA	103.2	108.6
24	PFTra	83.8	87.0
25	N-EtFOSA	84.7	86.3
26	PFTeA	82.4	85.0

## ■ 结论

本文建立使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用测定纺织品中 25 种 PFAS 方法，通过使用杂质延迟法可有效去除系统本底干扰的影响。该方法采用内标法定量，分析灵敏度高，25 种 PFAS 的仪器检出限均小于 25 ng/L，远低于欧盟 2006/122/EC 法令的限值要求。在仪器分析精密度上，其保留时间和峰面积均表现出了良好的重复性。在加标回收率实验中，各物质回收率也在 80.1% ~ 110.9% 之间。该方法分析速度快、灵敏度高，准确性好，可满足纺织品中低浓度的 PFAS 检测要求。

岛津应用云

