

## 依据 EN 17681-1/2 标准进行纺织品中 PFAS 的分析

01-01108-cn

东祐衣、古田将崇

### 特点描述

- ◆ 针对纺织品中的 PFAS，结合 LCMS 与 GCMS 可实现基准值以下水平的检测。
- ◆ 在低于欧盟 POPs 标准值 (25 ppb) 的加标回收试验中，所有组分的回收率均处于 70 ~ 130% 范围内，结果良好。
- ◆ 通过使用 LabSolutions，可统一管理 GCMS 和 LCMS，实现高效分析与解析。

### ■ 引言

有机氟化合物 (PFAS) 因其耐热性和疏水性等特性，被广泛应用于多种用途。然而，PFAS 具有极强的稳定性且难以分解，易在环境中积累，因此对人体健康的影响备受关注。要防止环境和体内 PFAS 的积累，关键在于切断其发生源。因此，各国正在推进立法以限制 PFAS 的生产、流通及在产品中的使用。例如，欧洲 POPs 法规中，将 PFOA、PFOS、PFHxS 等部分 PFAS 在物质、混合物及成品中的限值为 0.025 mg/kg (25ppb)<sup>1)</sup>。欧洲标准 EN 17681 规定了纺织品中 PFAS 的分析相关标准试验方法，根据目标组分和分析方法分为两个部分。EN 17681-1 规定了采用 LC/MS/MS 分析离子型 PFAS 的方法，EN 17681-2 则规定了采用 GC/MS(/MS) 分析半挥发性和挥发性中性 PFAS 的方法。特别是 EN 17681-1 标准在 2025 年修订后，通过改变预处理方法，使得 PFAS 的提取效率较以往有了显著提升<sup>2)3)</sup>。

在本应用报告中，我们将参考该标准，针对表 1 所列目标组分，为您介绍同时运用 LC/MS/MS 与 GC/MS/MS 的综合性分析方法。



图 1 LCMS-8050RX (左) 与 GCMS-TQ 8050 NX (右)

### ■ EN 17681-1/-2

EN 17681 是由欧洲委员会标准化机构 CEN 制定的标准，提供了纺织品中所含 PFAS 的定量分析方法。

- **EN 17681-1:** 2025 年 4 月修订的 N17681-1:2025 标准中，引入了结合碱水解的提取方法，取代了传统的甲醇提取法。通过此次修订，能够分解侧链氟化聚合物，从而高灵敏度地检测以往难以检出的 PFAS (特别是全氟调聚醇类: FTOHs)。分析采用 LC/MS/MS，对离子型 PFAS 进行全面评估。
- **EN 17681-2:** 针对半挥发性和挥发性的中性 PFAS，规定了采用 GC/MS(/MS) 的分析方法。这些组分难以通过 LC/MS/MS 测定，采用 GC/MS(/MS) 进行高灵敏度分析更为有效。目标包括全氟烷基醚和部分挥发性 PFAS，其中许多化合物与纺织品的防水处理和防污处理相关。

表 1 EN 17681-1/-2 的目标组分

#	化合物	EN 17681-1 (LC/MS/MS) 的目标	EN 17681-2 (GC/MS(/MS)) 的目标
1	PFBA	✓	
2	PFPeA	✓	
3	PFHxA	✓	
4	PFHpA	✓	
5	PFOA	✓	
6	PFNA	✓	
7	PFDA	✓	
8	PFUnA	✓	
9	PFDoA	✓	
10	PFTrDA	✓	
11	PFTeDA	✓	
12	PFBS	✓	
13	PFHxS	✓	
14	PFHpS	✓	
15	PFOS	✓	
16	PFDS	✓	
17	4:2FTS	✓	
18	6:2FTSA	✓	
19	8:2FTSA	✓	
20	10:2 FTS	✓	
21	FOSA	✓	
22	NMeFOSA	✓	
23	NEtFOSA	✓	
24	NMeFOSE	✓	✓
25	NEtFOSE	✓	✓
26	HFPO-DA	✓	
27	PF-3,7-DMOA	✓	
28	4HPFUnA	✓	
29	7HPPHpA	✓	
30	4:2FTOH	✓	*1
31	6:2FTOH	✓	*1
32	8:2FTOH	✓	*1
33	10:2FTOH	✓	*1
34	Me-PFOA		✓
35	Et-PFOA		✓ <sup>2)</sup>
36	6:2 FTA		✓
37	8:2 FTA		✓
38	10:2 FTA		✓
39	6:2 FTMA		✓
40	8:2 FTMA		✓
41	MPFOA	IS	
42	MPFOS	IS	
43	PFDoDiAOMe <sup>3)</sup>		替代物

\*1: 虽然 EN 17681-2 标准未作要求，但我们也通过 GC/MS/MS 进行了分析。

\*2: 由于 Et-PFOA 在甲醇溶液中会转化为 Me-PFOA，故本次未纳入标准曲线绘制及加标回收试验的目标范围内。

\*3: Dimethylicosfluorododecane-1,10-dioate (二十氟十二烷-1,10-二酸二甲酯)

## ■ EN 17681-1/-2 的预处理方法

EN 17681-1/-2 的预处理方法如图 2、3 所示。EN 17681-1 在 2025 年修订时更改了预处理方法。修订前后的预处理方法如图 2 所示。原版 EN17681:2022 标准采用甲醇超声提取流程，而修订后的 EN 17681-1:2025 将使用 NaOH 进行碱水解处理。本文也遵循该步骤进行了预处理。具体操作是在切成 0.3 ~ 0.5 cm 见方的样品 1 g 中添加 NaOH 和甲醇，在 60°C 条件下进行 1 小时以上的超声波提取。随后定容至 20 mL，进行 pH 调节和过滤器过滤。为确认基质的影响，在添加 MPFOA 和 MPFOS 作为 IS 后，采用 LC/MS/MS 进行分析。EN 17681-1 未按照标准使用替代物。

EN 17681-2 的预处理方法如图 3 所示。同样，在切成 0.3 ~ 0.5 cm 以下的样品 1 g 中添加 10 mL 甲醇及替代物 PFDodiAOMe，在 60 °C 下进行 2 小时超声提取。随后，进行离心分离，取上清液进行 GC/MS/MS 分析。标准中注明必要时可通过氮气吹扫等方式进行浓缩，但本次予以省略。

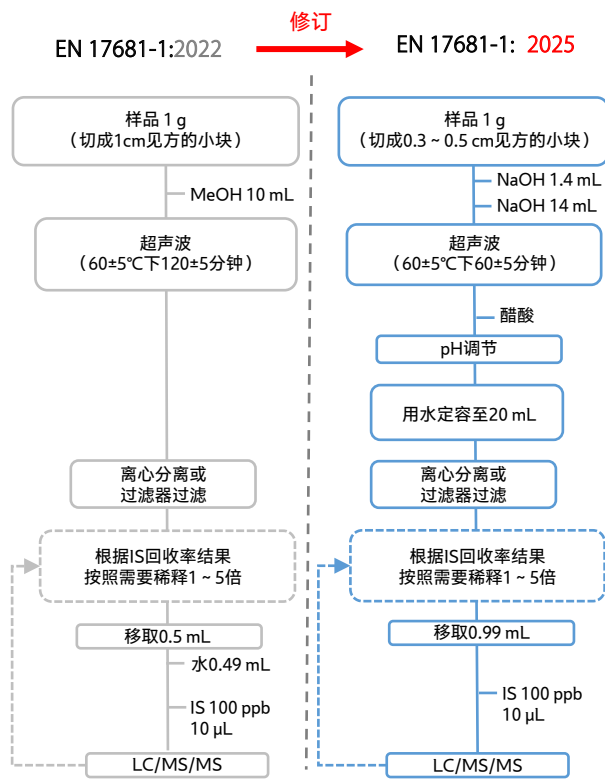


图 2 EN 17681-1 的预处理方法

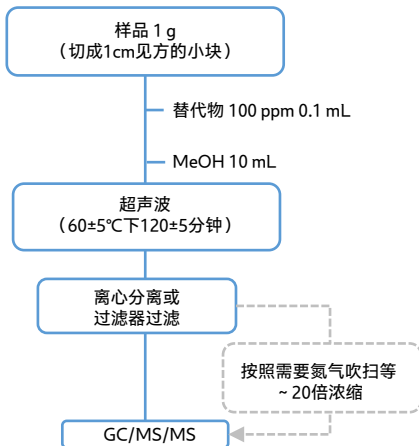


图 3 EN 17681-2 的预处理方法

## ■ EN 17681-1 (LC/MS/MS) 的分析条件

分析装置使用了三重四极型质谱仪 LCMS-8050RX (图 1(左))。分析条件如表 3 所示。PFAS 可能从系统或流动相等中洗脱，需要注意。此次为抑制系统残留的 PFAS 影响，在混合器与自动进样器之间安装了延迟色谱柱。此外，采用了 PFOS、PFOA 分析用试剂作为流动相。

表 3 Nexera 及 LCMS-8050RX 的分析条件

UHPLC (Nexera™ -X3 System)	
分析柱	: Shim-pack™ Scepter C18-120
色谱柱	: (100 mm × 3.0 mm I.D., 1.9 μm, P/N: 227-31013-03)
延迟柱	: PFAS 专用延迟柱
色谱柱	: (GL Science, P/N 5020-90005)
流动相 A	: 5 mM 乙酸铵水溶液
流动相 B	: 5 mM 乙酸铵乙腈溶液
梯度程序	: B 1% - 45% (2.0-5.0 min) - 99% (18.0 - 21.0 min) - 1% (21.1-25.0 min)
流速	: 0.30 mL/min (0.0-5.0 min) - 0.40 mL/min (18.0-21.0 min) - 0.30 mL/min (21.1-25.0 min)
色谱柱温度	: 40 °C
进样量	: 5 μL
运行时间	: 25 min

MS (LCMS-8050RX)	
离子化方式	: ESI (负离子模式)
模式	: MRM
雾化气流量	: 3 L/min
干燥气流量	: 5 L/min
加热气流量	: 10 L/min
脱溶剂管温度	: 150 °C
加热块温度	: 250 °C
CID	: 250 kPa
接口温度	: 200 °C
接口电压	: -1 kV
探针位置	: +2 mm
m/z	: 参考表 5

## ■ EN 17681-2 (GC/MS(/MS)) 的分析条件

分析装置采用了三重四极型质谱仪 GCMS-TQ8050NX (图 1(右)) 与高灵敏度离子源 BEIS (Boosted efficiency ion source) 的组合配置。BEIS (Boosted efficiency ion source) 通过优化电子束的聚焦，能够将电离效率提升至最高水平，从而实现痕量 PFAS 更稳定的分析。分析条件如表 4 所示。

表 4 GCMS-TQ8050 NX 的分析条件

GC (Nexis GC-2030)	
自动进样器	: AOC-30i
进样口温度	: 250 °C
进样模式	: 不分流 (高压进样 250 kPa, 1 分钟)
载气	: He
载气控制方式	: 线速度 (40 cm/s)
色谱柱	: SH-I-624Sil MS (P/N 221-75963-60) (60 m × 0.32 mm I.D., 1.8 μm)
保护柱	: SH-I(P/N 227-36305-01) (5 m × 0.32 mm)
色谱柱温度	: 40 °C (3 min) - 25 °C /min - 250 °C - 15 °C /min - 280 °C (5 min)
进样量	: 2 μL

MS (GCMS-TQ8050 NX)	
离子源	: BEIS
离子源温度	: 200 °C
接口温度	: 250 °C
采集模式	: MRM
m/z	: 参考表 5

## ■ 标准试样的测定

EN 17681-1 标准样品配制为溶液浓度 0.1 ~ 10 µg/L (FTOH 为 10 ~ 1000 µg/L)，采用绝对标准曲线法绘制标准曲线。表 5 左侧为 LC/MS/MS 标准样品的测定结果，图 4 显示了作为代表性 PFAS 的 PFOA 和 PFOS 的标准曲线。各化合物的标准曲线相关系数 R > 0.998，显示出良好的线性关系。此外，标准曲线最低浓度点的重现性 (n=5) 在多数组分中表现出良好结果，%RSD<20。此外，各校准点的平均真实值 (n=5) 在标准曲线的所有浓度水平下均落在 80 ~ 120% 范围内。图 5 所示为目标 33 组分溶液浓度为 0.1 µg/L 的 MRM 色谱图 (FTOH 为 10 µg/L)。即使在标准曲线的最低浓度水平下，也呈现出良好的谱峰形状。

表 5 标准样品的测定结果一览 (左: EN 17681-1(LC/MS/MS), 右: EX17681-2(GC/MS/MS))

EN 17681-1						EN 17681-2					
#	化合物	定量离子对	标准曲线范围 (µg/L)	相关系数 R	0.1 µg/L 的 Area% RS*D4 (n=5)	#	1 化合物	定量离子对	标准曲线范围 (µg/L)	相关系数 R	1 µg/L 的 Area% RSD (n=5)
1	PFBA	213.00>169.00	0.1-10	0.9985	4.0%	24	N-MeFOSE	526.10>461.70	1-100	0.9992	6.3%
2	PFPeA	263.00>219.00	0.1-10	0.9984	1.9%	25	N-EtFOSE	540.10>56.10	1-100	0.9993	2.1%
3	PFHxA	312.95>269.00	0.1-10	0.9982	6.6%	30	4:2FTOH	196.10>127.10	1-100	0.9983	5.5%
4	PFHpA	362.95>319.00	0.1-10	0.9987	6.3%	31	6:2FTOH	95.00>69.00	1-100	0.9994	3.0%
5	PFOA	412.95>369.00	0.1-10	0.9987	2.4%	32	8:2FTOH	95.00>69.00	1-100	0.9994	3.1%
6	PFNA	462.95>418.95	0.1-10	0.9988	6.5%	33	10:2FTOH	95.00>69.00	1-100	0.9988	4.8%
7	PFDA	512.95>468.95	0.1-10	0.9984	2.8%	34	Me-PFOA	169.10>69.10	1-100	0.9984	3.2%
8	PFUnA	562.95>518.95	0.1-10	0.9986	2.2%	35	Et-PFOA	169.10>69.10	-	-	-
9	PFDoA	612.95>568.95	0.1-10	0.9986	6.1%	36	6:2 FTA	418.10>99.10	1-100	0.9986	9.5%
10	PFTrDA	662.95>618.95	0.1-10	0.9986	7.7%	37	8:2 FTA	518.10>99.00	1-100	0.9985	8.1%
11	PFTeDA	712.95>668.95	0.1-10	0.9984	4.6%	38	10:2 FTA	618.10>99.10	1-100	0.9992	9.8%
12	PFBS	298.95>79.95	0.1-10	0.9985	3.6%	39	6:2 FTMA	432.10>113.20	1-100	0.9989	5.1%
13	PFHxS	398.95>79.95	0.1-10	0.9987	3.8%	40	8:2 FTMA	532.10>113.10	1-100	0.9984	7.6%
14	PFHpS	448.95>79.95	0.1-10	0.9986	3.9%	43	PFDodiAOMe	574.10>374.10	1000	-	-
15	PFOS	498.95>79.95	0.1-10	0.9988	4.6%						
16	PFDS	598.90>79.95	0.1-10	0.9987	5.1%						
17	4:2FTS	326.95>306.95	0.1-10	0.9982	6.9%						
18	6:2FTSA	426.95>406.95	0.1-10	0.9983	5.8%						
19	8:2FTSA	526.95>506.95	0.1-10	0.9983	17.5%						
20	10:2 FTS	627.00>606.90	0.1-10	0.9984	15.0%						
21	FOSA	497.95>77.95	0.1-10	0.9983	3.2%						
22	NMeFOSA	511.95>169.00	0.1-10	0.9995	10.5%						
23	NEtFOSA	526.00>169.00	0.1-10	0.9991	8.6%						
24	NMeFOSE	616.00>59.00	0.1-10	0.9988	9.2%						
25	NEtFOSE	630.00>59.00	0.1-10	0.9991	10.2%						
26	HFPO-DA	329.00>169.00	0.1-10	0.9988	5.5%						
27	PF-3,7-DMOA	513.00>469.10	0.1-10	0.9989	6.1%						
28	4HPFUnA	491.05>367.00	0.1-10	0.9986	16.6%						
29	7HPFHpA	345.05>281.00	0.1-10	0.9985	4.7%						
30	4:2FTOH	323.05>59.10	10-1000	0.9996	11.6%						
31	6:2FTOH	423.15>59.15	10-1000	0.9982	17.1%						
32	8:2FTOH	523.10>59.00	10-1000	0.9991	11.5%						
33	10:2FTOH	623.10>59.20	10-1000	0.9990	22.6%						
41	MPFOA	417.05>372.05	1000	-	-						
42	MPFOS	503.00>80.10	1000	-	-						

\*4: FTOH 4 种在 10 µg/L 浓度下计算 Area%RSD (n=5)

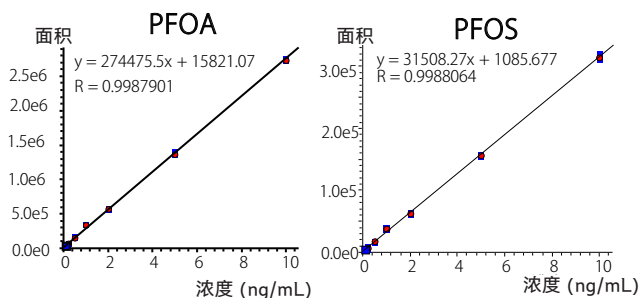


图 4 EN 17681-1 LCMS-TQ8050RX 测定的 PFOA 和 PFOS 标准曲线

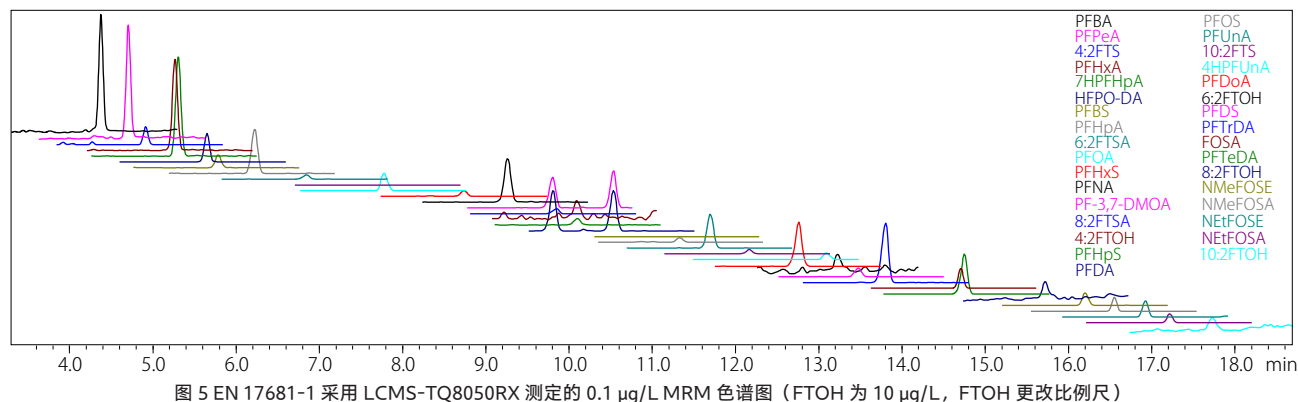


图 5 EN 17681-1 采用 LCMS-TQ8050RX 测定的 0.1 µg/L MRM 色谱图 (FTOH 为 10 µg/L, FTOH 更改比例尺)

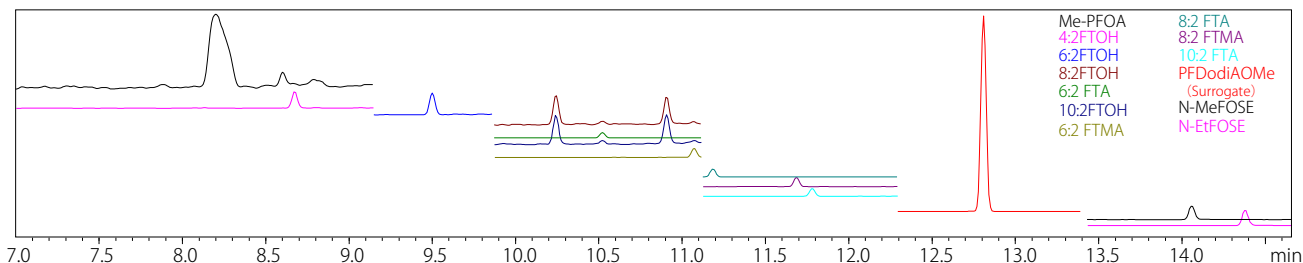


图 6 EN 17681-2 GCMS-TQ8050 NX 测定的 1 µg/L MRM 色谱图 (PFDodiAOMe 浓度为 1 mg/L, 因浓度较高而更改比例尺)

## ■ 加标回收试验

EN 17681-1 的预处理按照图 2 的 EN 17681-1:2025 执行。实际样品中使用 1 克 100% 纯棉手套，添加至样品中浓度为 20 ppb (FTOH 为 2000 ppb)。EN 17681-1 标准不采用替代物，因此，为考察基质对回收率的影响，在预处理的最后阶段添加 MPFOA 和 MPFOS 作为内标样品 (IS)，确认 IS 的回收率 (表 6)。为使该 IS 的回收率达到标准的 60% 以上，将最终提取溶液适当稀释 2 ~ 5 倍后，采用 LC/MS/MS 进行分析。本次测定前将最终提取溶液预处理后稀释 2 倍，确认 IS 在标准范围内 (表 6)。17681-1 的加标回收试验结果如图 7、8 所示。所有化合物的平均回收率 (n=3) 均在 70% ~ 130% 范围内，回收率 %RSD (n=3) 均小于 11%，结果良好。

EN 17681-2 的预处理按照图 3 执行。与 17681-1 相同，实际样品使用了 1 克 100% 纯棉手套。加标回收试验中，添加至样品中的浓度为 25 ppb。图 9 和图 10 显示了采用内标法进行定量的结果。所有化合物的平均回收率 (n=3) 均在 70-130% 范围内，回收率的 %RSD (n=3) 均小于 10%，表明回收率良好。

表 6 EN 17681-1 中 IS (MFOA 与 MPFOS) 的回收率

#	化合物	平均回收率 (n=3)
41	MPFOA	102.1%
42	MPFOS	102.3%

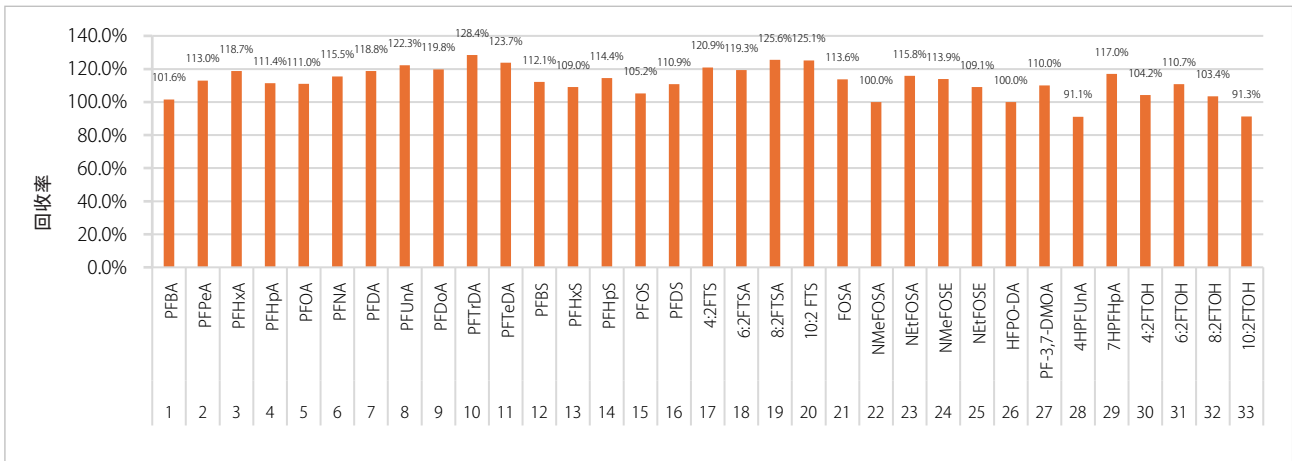


图 7 EN 17681-1 (LC/MS/MS) 的回收率结果

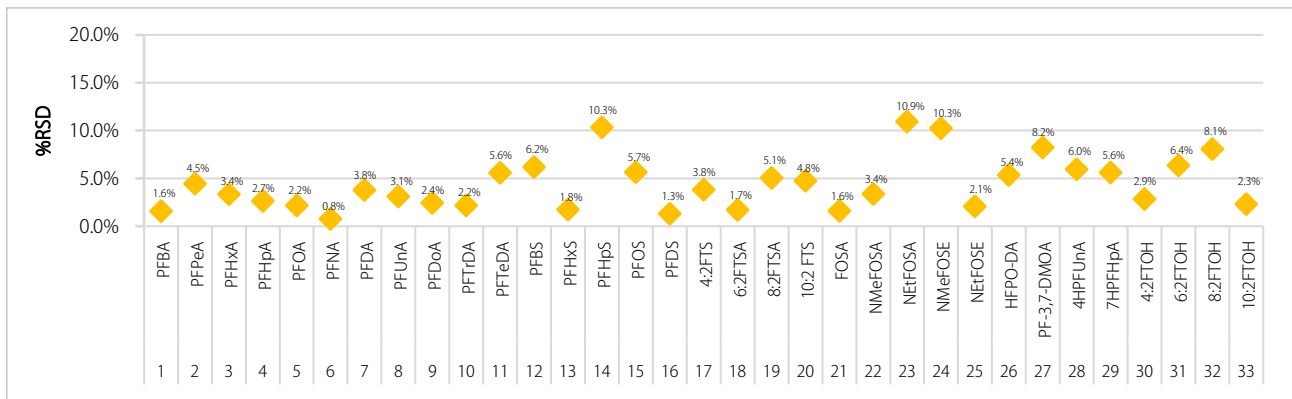


图 8 EN 17681-1 (LC/MS/MS) 的重现性结果

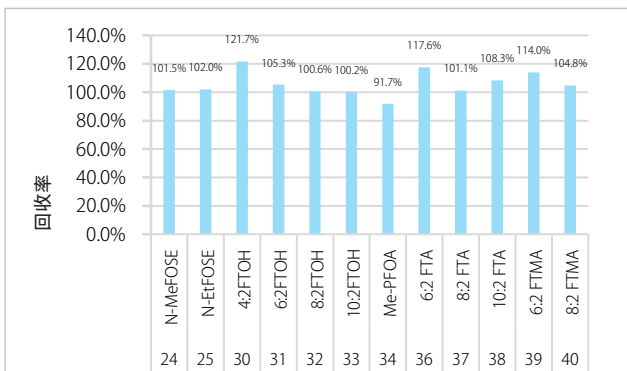


图 9 EN 17681-2 (GC/MS/MS) 的回收率结果

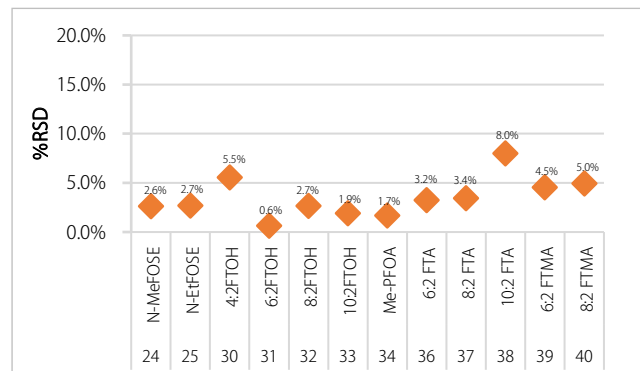


图 10 EN 17681-2 (GC/MS/MS) 的重现性结果

## ■ 实际样本的测定结果

图 11 显示了使用 17681-1(LC/MS/MS) 方法将旧滑雪服作为实际样品进行测定的结果。为与修订前的预处理条件进行比较, 参照 17681-1:2022 和 17681-1:2025 两种方法进行预处理后发现: 采用 17681-1:2025 标准通过碱水解提取时, NMeFOSE、6:2FTOH、8:2FTOH 及 10:2FTOH 的检出量均超出标准曲线范围上限, 且呈现显著增长趋势。通过使用 2025 年修订的 17681-1:2025 预处理方法, 可高效提取 PFAS。LC/MS/MS 的 33 种目标组分中有 20 种被检出。

参照 17681-2 对相同滑雪服进行预处理后, 使用 GC/MS/MS 进行测定的结果显示, 12 种组分中有 8 种被检出。此外, 8:2FTOH 和 10:2FTOH 的检测结果显示超出了标准曲线的上限 (图 12)。

## ■ 结论

根据 EN 17681-1/-2 测定了纺织品中的 PFAS。EN17681-1 采用 LCMS-8050RX、EN 进行测定, 17681-2 采用 GCMS TQ8050NX 进行测定。结果表明, 通过组合 LC/MS/MS 和 GC/MS, 所有目标化合物均可在 25 ppb 以下完成测定。即使在欧盟 POPs 法规标准值 (25 ppb) 水平的加标回收试验中, 回收率也显示出 70 ~ 130% 的良好结果。通过使用 2025 年修订的 17681-1:2025 预处理方法, 证实了其能够高效提取 PFAS。

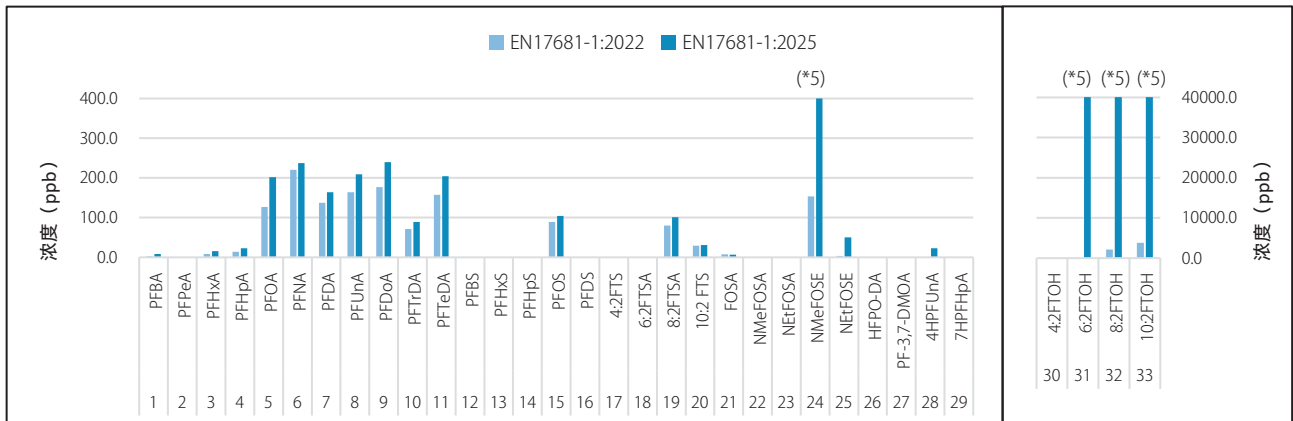


图 11 参照 EN 17681-1:2022 与 EN 17681-1:2025 的实际样品测定结果比较 (LC/MS/MS)

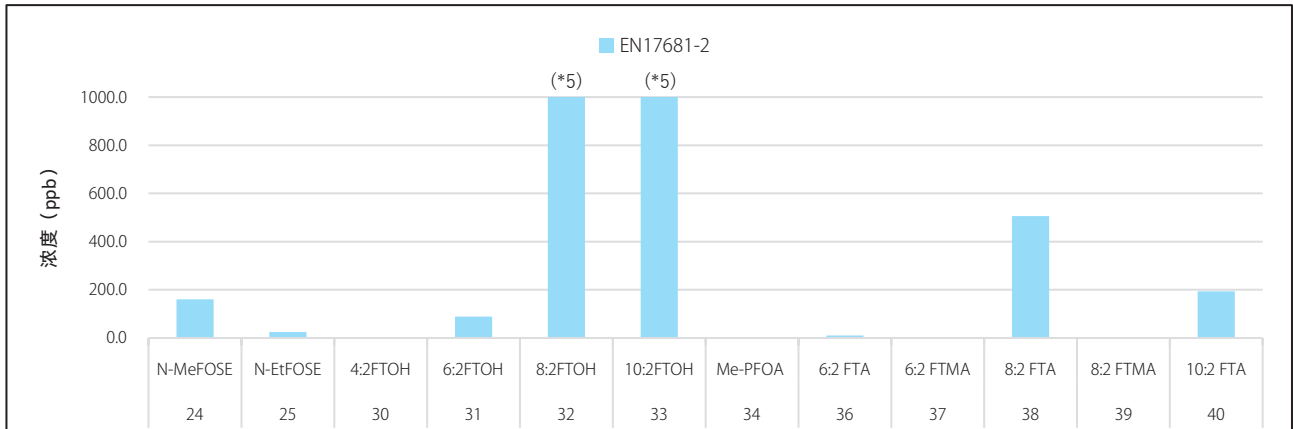


图 12 参照 EN 17681-2 的实际样品测定结果 (GC/MS/MS)

\*5: 检测值超出标准曲线浓度范围, 但为便于比较, 图 11、12 的图表以标准曲线最高点作为上限显示。

### < 参考文献 >

- 1) [EUR-Lex - 02019R1021-20251203 - EN - EUR-Lex](#)
- 2) [EN 17681-1:2025 Textiles and textile products - Per- and polyfluoroalkyl substances \(PFAS\) - Part 1: Analysis of an alkaline extract using liquid chromatography and tandem mass spectrometry](#)
- 3) [EN 17681-2:2022 Textiles and textile products - Organic fluorine - Part 2: Determination of volatile compounds by extraction method using gas chromatography](#)

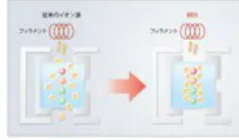


> 问卷调查

## 相关产品 部分产品可能已更新至新型号。



> GCMS-TQ™ 8050 NX  
三重四级型气相色谱质谱分析仪



> Boosted efficiency  
ion source  
GCMS-TQ8050 NX 高灵敏度离子源



> LCMS-TQ RX 系列  
三重四级型质谱仪

## 相关领域

> 化学

> 塑料-化学

> 环境

> 有机氟化合物  
(PFAS)

> 价格咨询

> 产品咨询

> 技术咨询

> 其他咨询  
Powered by