



科学、公正、高效、快捷

中正检测

浙江中正检测技术服务有限公司



中华人民共和国国家标准

GB/T 29493.2—2013

纺织染整助剂中有害物质的测定 第2部分：全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS) 和全氟辛酸(PFOA)的测定 高效液相色谱-质谱法

Determination of harmful substances in textile dyeing and finishing auxiliaries—
Part 2: Determination of perfluorooctane sulfonates and perfluorooctanoic acid—
HPLC-MS/MS method

2013-02-07 发布

2013-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 29493《纺织染整助剂中有害物质的测定》分为9个部分：

- 第1部分：多溴联苯和多溴二苯醚的测定 气相色谱-质谱法；
- 第2部分：全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定 高效液相色谱-质谱法；
- 第3部分：有机锡化合物的测定 气相色谱-质谱法；
- 第4部分：稠环芳烃化合物(PAHs)的测定 气相色谱-质谱法；
- 第5部分：乳液聚合物中游离甲醛含量的测定；
- 第6部分：聚氨酯预聚物中异氰酸酯基含量的测定；
- 第7部分：聚氨酯涂层整理剂中二异氰酸酯单体的测定；
- 第8部分：聚丙烯酸酯类产品中残留单体的测定；
- 第9部分：丙烯酰胺的测定。

本部分为 GB/T 29493 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会(SAC/TC 134/SC 1)归口。

本部分起草单位：浙江传化股份有限公司、上海天祥质量技术服务有限公司、东华大学。

本部分主要起草人：陈如、王建平、余琼蕾、赵梅、赵婷、王建庆。

纺织染整助剂中有害物质的测定

第2部分:全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS) 和全氟辛酸(PFOA)的测定

高效液相色谱-质谱法

1 范围

GB/T 29493 的本部分规定了纺织染整助剂中全氟辛烷磺酰基化合物和全氟辛酸的高效液相色谱-质谱检测方法。

本部分适用于各类纺织染整助剂中全氟辛烷磺酰基化合物和全氟辛酸的测定。

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

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

样品采用甲醇溶剂,超声波提取试样中的全氟辛烷磺酰基化合物 PFOS 和全氟辛酸 PFOA,以高效液相色谱/质谱联用仪(HPLC-MS/MS)测定和确证,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,仅使用确认为分析纯的试剂。

4.1 甲醇(色谱级)。

4.2 全氟辛基磺酸钾标准品,(PFOS,CAS No.: 2795-39-3),纯度 $\geq 95\%$ (质量分数)。

4.3 全氟辛酸标准品,(PFOA,CAS No.: 335-67-1),纯度 $\geq 95\%$ (质量分数)。

4.4 全氟辛基磺酸钾标准储备溶液(200 mg/L):

准确称取全氟辛烷磺酰基化合物标准品——全氟辛基磺酸钾(4.2)0.020 g(精确至 0.001 g),以甲醇溶解,并定容至 100 mL。

4.5 全氟辛酸标准储备溶液(200 mg/L):

准确称取全氟辛酸(4.3)0.020 g(精确至 0.001 g),以甲醇溶解,并定容至 100 mL。

注:标准储备溶液保存于 0℃~4℃,有效期 1 年。

4.6 全氟辛基磺酸钾标准溶液(20 mg/L):

准确移取 10 mL 全氟辛基磺酸钾标准储备溶液(4.4),以甲醇定容至 100 mL。

4.7 全氟辛酸标准溶液(20 mg/L):

准确移取 10 mL 全氟辛酸标准储备溶液(4.5),以甲醇定容至 100 mL。

注:标准溶液保存于 0℃~4℃,有效期 3 个月。

4.8 全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸混合标准溶液(20 μg/L):

分别准确移取 100 μL 全氟辛基磺酸钾标准溶液(4.6)和全氟辛酸标准溶液(4.7),以甲醇定容至 100 mL。

注:混合标准溶液保存于 0 °C~4 °C,有效期 1 个月。

4.9 全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸混合标准工作溶液(0.25 μg/L,0.5 μg/L,1.0 μg/L,2.0 μg/L,4.0 μg/L),现配现用。

分别准确移取 12.5 μL,25 μL,50 μL,100 μL,200 μL 全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸混合标准溶液(4.8),以甲醇定容至 1 mL。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱-串联四极杆质谱仪(LC-MS/MS),配有电喷雾离子源(ESI)。

5.2 可控温超声波浴,工作频率 40 kHz,70 °C 时控温精度为 ±5 °C。

5.3 电子天平,感量 0.000 1 g。

5.4 提取器,由硬质玻璃制成,管状,具密封塞,50 mL。

5.5 一次性注射器,1 mL~5 mL。

5.6 0.45 μm 尼龙过滤头。

6 分析步骤

6.1 试样的处理

称取 1.00 g 试样(精确至 0.01 g),置于提取器(5.4)中,准确加入 10.0 mL 甲醇(4.1)加塞密闭。将提取器置于(70±5)°C 可控温超声波浴(5.2)中提取(30±2) min 后,冷却到室温。用一次性注射器(5.5)将样品溶液通过 0.45 μm 尼龙过滤头(5.6)过滤至样品瓶中,以甲醇(4.1)稀释 10 倍后,进行 HPLC-MS/MS 分析。

6.2 分析方法

6.2.1 HPLC-MS/MS 分析条件

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

- a) 色谱柱:C18 柱,2.1 mm×150 mm,粒径 3.5 μm,或相当者;
- b) 流速:0.3 mL/min;
- c) 柱温:40 °C;
- d) 进样量:10 μL;
- e) 离子源:电喷雾离子化电离源(ESI),负离子模式;
- f) 扫描方式:多反应监测(MRM);
- g) 雾化气、碰撞气均为高纯氮气;
- h) 流动相:
流动相 A:二级水(符合 GB/T 6682—2008 要求);
流动相 B:甲醇;
- i) 梯度洗脱程序:见表 1。

表 1 高效液相色谱梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	80	20
3	20	80
10	20	80
11	80	20
15	80	20

6.2.2 HPLC-MS/MS 定性和定量分析

分别取 10 μL 试样溶液和标准工作溶液进行 HPLC-MS/MS 分析。通过比较试样溶液与标准工作溶液的保留时间以及质谱中两个离子对进行定性分析,通过比较试样与标样在定量离子对的色谱峰面积进行定量分析。全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸 API 2000 HPLC-MS/MS 电喷雾离子源参考条件见表 2。

注:采用上述分析条件时,全氟辛基磺酸钾(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的选择离子流谱图参见附录 A。

表 2 全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸 API 2000 HPLC-MS/MS 电喷雾离子源参考条件

化合物	离子对 (m/z)	去簇电压 (DP)/V	聚集电压 (FP)/V	入口电压 (EP)/V	碰撞气能量 (CE)/V	碰撞室出口电压 (CXP)/V
PFOS	498.9/79.8*	-60	-400	-9	-95	-10
	498.9/98.9	-30	-400	-9	-70	-10
PFOA	413.0/369.0*	-20	-170	-5	-18	-25
	413.0/168.9	-20	-170	-5	-25	-10

注:*为定量离子对。

7 空白实验

除不加试样外,按上述 6.1 测定步骤进行。

8 结果计算

样品中全氟辛基磺酸钾(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)含量以 w 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$w = \frac{\rho \times V \times A \times F}{m \times A_s \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w —— 样品中全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ —— 标准溶液全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);

V —— 样品提取所用甲醇的总体积,单位为毫升(mL);

A —— 样品溶液中全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸的峰面积;

F ——稀释因子；

m ——样品量,单位为克(g)；

A_s ——标准溶液中全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸的峰面积。

取两次平行测定的算术平均值,按 GB/T 8170—2008 修约至整数为测定结果。

9 测定低限、回收率和精密度

9.1 测定低限

本方法的测定低限为 10 mg/kg。

9.2 回收率

本方法对全氟辛基磺酸钾和全氟辛酸的回收率为 80%~120%。

9.3 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差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%。

10 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- a) 试样的描述；
- b) 本部分的编号；
- c) 试验结果；
- d) 与本部分的差异；
- e) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)
高效液相色谱-质谱分析图例

高效液相色谱-质谱分析图见图 A.1~A.4。

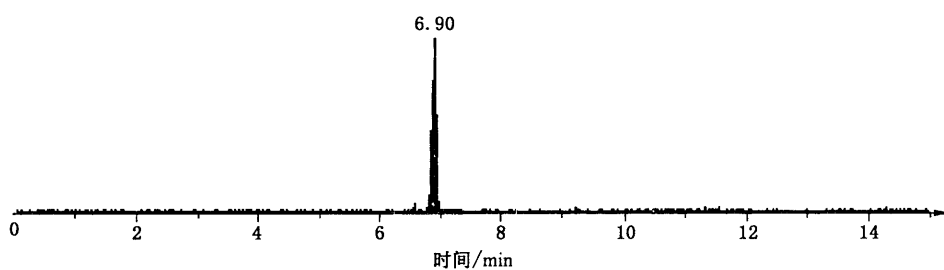


图 A.1 PFOS 采集离子对为 498.9/79.8 时的选择离子流图谱

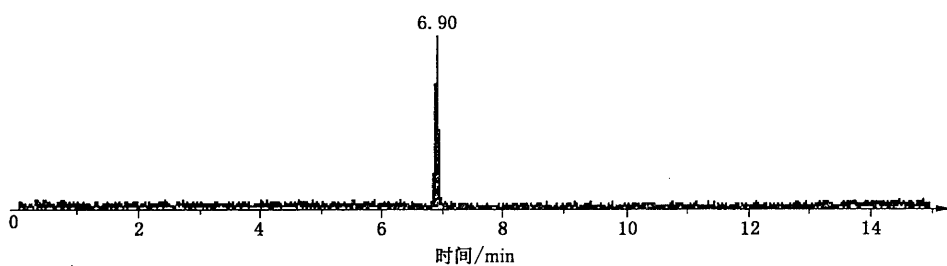


图 A.2 PFOS 采集离子对为 498.9/98.9 时的选择离子流图谱

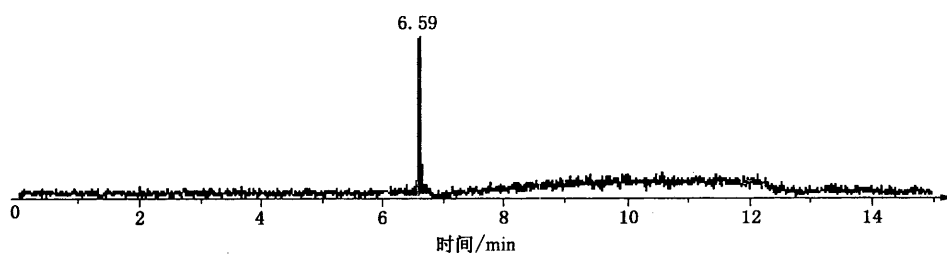


图 A.3 PFOA 采集离子对为 413.1/369.0 时的选择离子流图谱

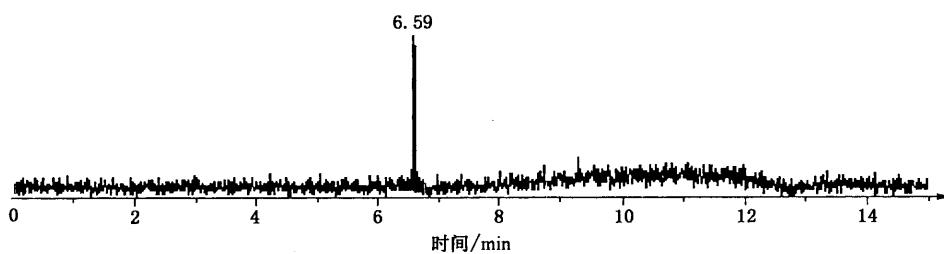


图 A.4 PFOA 采集离子对为 413.1/168.9 时的选择离子流图谱

中华人民共和国
国家标准
纺织染整助剂中有害物质的测定
第2部分:全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)
和全氟辛酸(PFOA)的测定
高效液相色谱-质谱法
GB/T 29493.2—2013

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字
2013年6月第一版 2013年6月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47250 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 29493.2—2013