

# 皮革和纺织品中47种全氟及多氟化合物的定量分析检测

## Quantitation of 47 Poly- and Perfluorinated Alkyl Substances in Leather and Textiles by LC-MS/MS

陈玉锟, 刘冰洁, 郭立海

Chen Yukun, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX中国应用技术中心

**Key word:** PFAS, Leather, Textiles, MRM

### 前言

全氟和多氟化合物是指直链或者支链中全部或部分氢原子被氟取代的有机化合物, 简称PFAS。PFAS因其具有独特的热稳定性和优良的疏水/疏油表面活性等被广泛应用于化工、金属电镀、皮革纺织品、纸张、包装、涂料等工业和消费品生产领域。PFASs是一种持久性污染物, 且碳链越长越稳定。已有毒理研究表明 PFASs 具有肝脏毒性、发育与生殖毒性、遗传和免疫毒性以及致癌性。国内外均有对皮革和纺织品中的 PFASs 作出限制: GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》和Oeko-Tex 100均为 33项, 其中30项均可使用液质进行检测<sup>[1,2]</sup>。而目前已有的纺织品方法标准GB/T 31126-2014《纺织品 全氟辛烷磺酰基化合物和全氟羧酸的测定》只包括8种PFASs<sup>[3]</sup>, 皮革方法标准GB/T 36929-2018《皮革和毛皮 化学试验 全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS) 和全氟辛酸类物

质 (PFOA) 的测定》只有两种<sup>[4]</sup>。并不能满足限量标准的检测要求。因此为了应对人们对产品安全的关注及国际贸易绿色壁垒, 建立了一个完整的、灵敏度高的、覆盖国内及国际限制的PFASs种类的检测方法。

### 本方法具有以下优势:

- 1、灵敏度高。前处理无需浓缩, 简化步骤, 省时省力;
- 2、化合物种类多, 共47种。包括全氟/多氟羧酸、全氟/多氟磺酸、全氟/多氟磺酰胺类、全氟/多氟醇类, 及其它部分全氟替代物。不止覆盖法规限制要求的可使用液质检测的30项, 且种类更多。
- 3、线性好
- 4、重复性好

表1. GB/T 18885-2020和Oeko-Tex 100对可使用液质检测的PFASs的限量要求

	GB/T 18885-2020	Oeko-Tex 100
PFOA及其盐类	1.0 µg/m <sup>2</sup>	0.025 mg/kg
PFOA相关物质 (8:2 FTOH、8:2 FTS); 总量	-	0.25 mg/kg (总量)
PFOS相关物质 (PFOS及其盐类、PFOSA、N-Me-FOSA、N-Et-FOSA、N-Me-FOSE、N-Et-FOSE); 总量	1.0 µg/m <sup>2</sup>	1.0 µg/m <sup>2</sup> (总量)
PFHpA和C9-C14的全氟羧酸	A类: 0.05 mg/kg, B和C类: 0.1 mg/kg	0.025 mg/kg (总量)
其它全氟羧酸 (PFBA、PFPeA、PFHxA、PF-3,7-DMOA)	A类: 0.05 mg/kg	
其它全氟磺酸 (PFBS、PFHxS、PFHpS、PFDS)	A类: 0.05 mg/kg	0.025 mg/kg (总量)
多氟羧酸/磺酸 (7HPFHpA、4HPFUnA、6:2-FTS)	A类: 0.05 mg/kg	0.025 mg/kg (总量)
部分氟化线性醇 (4:2 FTOH、6:2 FTOH、8:2 FTOH、10:2 FTOH)	A类: 0.5 mg/kg	0.25 mg/kg (总量)

## 实验方法

### 样品前处理

皮革前处理按照ISO 23702-1-2023中第8节进行<sup>[5]</sup>：取1 g（精确至0.1 g）试样于50 mL PP管或者PE管中。加入10 mL甲醇，60℃超声萃取2 h。冷却至室温后取0.5 mL上清液过0.22 μm PA或者PP滤膜，并转移至1.5 mL进样小瓶，再加入0.5 mL水，涡旋混匀后待上机检测。

纺织品前处理基于GB/T 31126-2014：取2 g剪碎后样品（精确至0.0001 g）于50 mL PP管中。加入10 mL甲醇，常温超声萃取40 min。过0.22 μm PA或者PP滤膜后转移至1.5 mL进样小瓶待上机检测。无需浓缩步骤即可满足检测要求。

### 液相条件

液相色谱仪：SCIEX ExionLC™系统

分析柱：C18色谱柱

捕集柱：与分析柱相同规格的色谱柱或等效柱

流速：0.4 mL/min

流动相A：水（2 mM乙酸铵）流动相B：甲醇

柱温：40℃

洗脱程序：梯度洗脱（如表2）

表2. 流动相洗脱程序

Time (min)	A%	B%
0	80	20
1	80	20
10	5	95
12	5	95
12.1	80	20
15	80	20

### 质谱条件

离子源：ESI负模式，采用Scheduled MRM模式

离子源参数：

气帘气（CUR）：30 psi 碰撞气（CAD）：9 (Medium)

离子源温度（TEM）：450℃ 离子喷雾电压（IS）：-4500 V

雾化气（Gas1）：50 psi 辅助加热气（Gas2）：55 psi

表3. 47种PFAS离子对信息表

序号	化合物名称	简称	Q1	Q3	RT (min)	DP	CE
1	全氟丁酸	PFBA	213	168.9	2.5	-30	-11
			263	218.9	5	-30	-11
2	全氟戊酸	PFPeA	263	63	5	-30	-29
			312.9	268.9	5.9	-35	-13
3	全氟己酸	PFHxA	312.9	119	5.9	-35	-26
			345	280.9	5.6	-16	-40
4	7H-十二氟庚酸	7HPFHpA	345	131.2	5.6	-35	-40
			362.9	318.9	6.7	-35	-15
5	全氟庚酸	PFHpA	362.9	168.9	6.7	-35	-21
			412.9	368.9	7.3	-35	-15
6	全氟辛酸	PFOA	412.9	168.9	7.3	-35	-25
			513	469	8.2	-5	-12
7	全氟-3,7-二甲基辛酸	PF-3,7-DMOA	513	269	8.2	-5	-22
			462.9	418.9	7.9	-40	-14
8	全氟壬酸	PFNA	462.9	218.9	7.9	-40	-23
			512.9	468.9	8.4	-60	-16
9	全氟癸酸	PFDA	512.9	218.9	8.4	-60	-24
			491	387	8.6	-60	-19
10	2H,2H,3H,3H-全氟十一酸	4HPFUnA	491	367	8.6	-60	-34
			562.9	518.9	8.8	-53	-19
11	全氟十一烷酸	PFUnA	562.9	268.9	8.8	-53	-26
			612.8	568.8	9.2	-60	-19
12	全氟十二烷酸	PFDoA	612.8	168.9	9.2	-60	-31
			662.8	618.8	9.5	-60	-17
13	全氟十三烷酸	PFTrDA	662.8	168.9	9.5	-60	-34
			712.8	668.8	9.8	-60	-17
14	全氟十四烷酸	PFTeDA	712.8	168.9	9.8	-60	-34
			329.05	169.05	6.2	-22	-20
15	2,3,3,3-四氟-2-(七氟丙氧基)丙酸	HPFO-DA	329.05	285.05	6.2	-22	-9
			298.9	80	5.2	-70	-63
16	全氟丁磺酸	PFBS	298.9	99	5.2	-70	-48
			398.9	80	6.7	-70	-86
17	全氟己基磺酸	PFHxS	398.9	99	6.7	-70	-70

表3. 47种PFAS离子对信息表 (续)

序号	化合物名称	简称	Q1	Q3	RT (min)	DP	CE	序号	化合物名称	简称	Q1	Q3	RT (min)	DP	CE
18	全氟庚基磺酸	PFHpS	448.7	79.9	7.4	-80	-92	34	N-乙基全氟辛基磺酰胺乙醇	N-Et-FOSE	630	58.9	9.9	-70	-67
			448.7	98.9	7.4	-80	-81				616	45	9.9	-70	-56
19	全氟辛烷磺酸	PFOS	498.9	80	7.9	-100	-100	35	N-甲基全氟-1-己磺酰胺	N-MeFHxSA	412	169	8.7	-90	-33
			498.9	99	7.9	-100	-95				412	119	8.7	-90	-44
20	全氟癸烷磺酸	PFDS	598.8	79.9	8.8	-100	-100	36	全氟己烷磺酰胺	PFHxSA	398	78	7.7	-90	-67
			598.8	98.9	8.8	-100	-100				398	169	7.7	-90	-37
21	1H, 1H, 2H, 2H-全氟己烷磺酸	4:2 FTS	326.9	306.8	0.1	-50	-29	37	3-全氟戊基丙酸	5:3 FTCA	341	237	6.8	-50	-19
			326.9	81.1	0.1	-50	-52				341	217	6.8	-50	-42
22	1H,1H,2H,2H-全氟辛磺酸	6:2 FTS	426.8	407	7.3	-45	-35	38	N-甲基-N-(全氟-1-辛烷磺酰基)甘氨酸	N-MeFOSAA	570	419	8.6	-95	-31
			426.8	80.9	7.3	-45	-72				570	483	8.6	-95	-28
23	1H,1H,2H,2H全氟癸磺酸	8:2 FTS	526.9	506.8	8.4	-50	-37	39	N-乙基-N-(全氟-1-辛烷磺酰基)甘氨酸	N-EtFOSAA	584	419	8.8	-95	-31
			526.9	80.9	8.4	-50	-84				584	526	8.8	-95	-33
24	1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基磺酸	10:2 FTS	627	607.1	9.2	-50	-44	40	1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟-N-(2-羟乙基)-N-甲基丁烷-1-磺酰胺	4:2 FSOH	416	59	7.5	-40	-48
			627	81	9.2	-50	-95				402	45	7.5	-40	-45
25	N-乙基全氟辛烷磺酰胺	N-EtFOSA-M	526	168.9	9.9	-58	-38	41	2-全氟己基乙酸	6:2 FTCA	377	293	6.9	-40	-25
			526	218.9	9.9	-58	-33				377	63	6.9	-40	-27
26	N-甲基全氟辛烷磺酰胺	N-MeFOSA-M	511.9	168.9	9.6	-30	-36	42	2H,2H-全氟癸酸	H2PFDA	476.9	393	8.1	-20	-22
			511.9	218.9	9.6	-30	-34				476.9	413	8.1	-20	-11
27	全氟辛烷磺酰胺	PFOSA	498	78	8.9	-60	-100	43	全氟-1-十二烷磺酸	PFDoS	699	80	9.5	-80	-115
			498	169	8.9	-60	-95				699	99	9.5	-80	-100
28	1H,1H,2H,2H全己-1醇	4:2 FTOH	323	59	0.1	-10	-55	44	全氟戊烷磺酸	PFPeS	349	80	6	-80	-80
			309	45	0.1	-10	-55				349	99	6	-80	-80
29	1H.1H.2H,2H全氟辛-1-醇	6:2 FTOH	423	59	8.5	-10	-55	45	全氟壬烷磺酸 (全氟-1-壬烷磺酸)	PFNS	549	80	8.4	-100	-100
			409	45	8.5	-50	-55				549	99	8.4	-100	-95
30	1H.1H.2H,2H-全氟癸-1-醇	8:2 FTOH	523	59	9.5	-30	-60	46	全氟正十六烷酸	PFHxDA	813	768.9	10.3	-70	-20
			509	45	9.5	-20	-60				813	168.9	10.3	-70	-35
31	1H,1H,2H,2H-全氟-1-十二醇	10:2 FTOH	623	59	10.3	-50	-60	47	全氟正十八烷酸	PFODA	913	868.9	10.6	-70	-22
			609	45	10.3	-40	-60				913	168.9	10.6	-70	-38
32	1H, 1H, 2H, 2H-全氟十四烷-1-醇	12:2 FTOH	723	59	10.8	-50	-60								
			709	45	10.8	-50	-62								
33	N-甲基全氟辛基磺酰胺乙醇	N-Me-FOSE	616	58.9	9.7	-40	-60								
			602	45	9.7	-50	-56								

## 实验结果

### 1 标准曲线及灵敏度结果

47种PFAS在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内均具有良好的线性关系 ( $r > 0.998$ )，灵敏度满足GB/T 18885-2020和Okeo-Tex 100的限量要求。

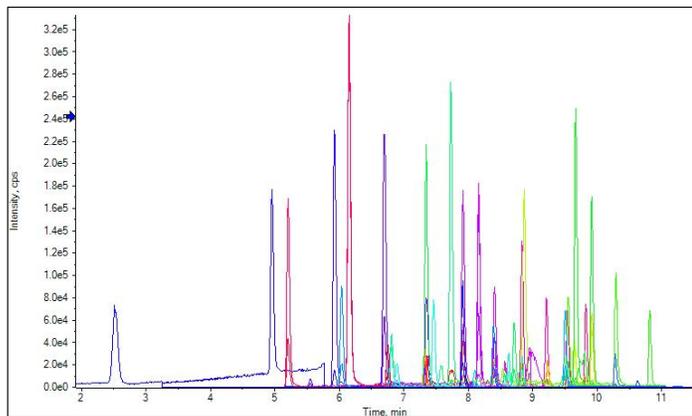


图1. 47种PFAS的提取离子流色谱图

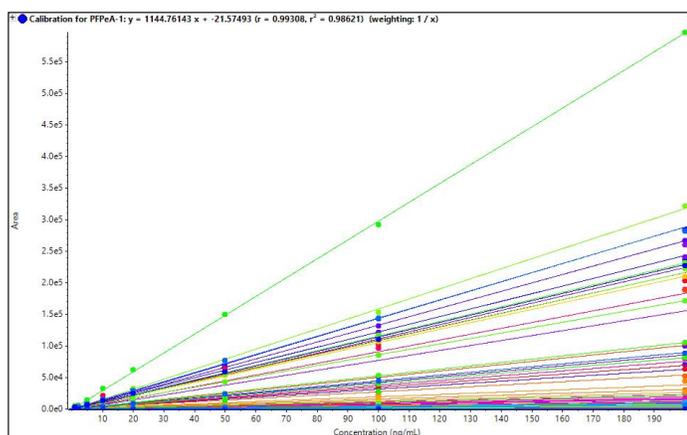


图2. 47种PFAS的标准曲线图

### 2 重复性

位于定量限附近浓度的标准品连续进样6针，47种PFAS峰面积的标准偏差均在2%以内，仪器的稳定性良好（表4）。

表4. 47种PFAS连续进样重复性

化合物名称	连续进样峰面积的标准偏差 (%)	化合物名称	连续进样峰面积的标准偏差 (%)
PFBA	1.33	N-EtFOSA-M	1.15
PFPeA	1.95	N-MeFOSA-M	1.48
PFHxA	1.69	PFOSA	1.68
7HPFHpA	1.33	4:2 FTOH	1.97
PFHpA	1.98	6:2 FTOH	1.85
PFOA	1.27	8:2 FTOH	1.73
PF-3,7-DMOA	0.68	10:2 FTOH	1.54
PFNA	1.38	12:2 FTOH	1.47
PFDA	1.64	N-Me-FOSE	1.34
4HPFUnA	1.55	N-Et-FOSE	1.59
PFUnA	1.14	N-MeFHxSA	1.24
PFDaA	1.57	PFHxSA	1.63
PFTrDA	1.87	5:3 FTCA	0.98
PFTeDA	0.84	N-MeFOSAA	1.42
HPFO-DA	1.37	N-EtFOSAA	1.59
PFBS	1.54	4:2 FSOH	1.38
PFHxS	1.67	6:2 FTCA	1.68
PFHpS	1.57	H2PFDA	1.75
PFOS	1.38	PFDoS	1.36
PFDS	1.58	PFPeS	1.77
4:2 FTS	1.73	PFNS	1.53
6:2 FTS	1.57	PFHxDA	1.27
8:2 FTS	1.68	PFODA	1.46
10:2 FTS	1.26		

## 总结

建立了一种基于 SCIEX LC-MS/MS 快速检测皮革和纺织品中47种PFAS的方法。该方法前处理无需浓缩，简单快捷、检测的化合物种类齐全、灵敏度高、重复性好、准确度高，能完全满足标准的限量要求。

## 参考文献

- [1] GB/T 18885-2020 生态纺织品技术要求[S].
- [2] International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology. Oeko-Tex Standard 100 [EB/OL]. <https://www.oeko-tex.com>
- [3] GB/T 31126-2014 纺织品 全氟辛烷磺酰基化合物和全氟羧酸的测定[S].
- [4] GB/T 36929-2018 皮革和毛皮 化学试验 全氟辛烷磺酰基化合物（PFOS）和全氟辛酸类物质（PFOA）的测定[S].
- [5] ISO 23702-1-2023 Leather - Per- and polyfluoroalkyl substances - Part 1: Determination of non-volatile compounds by extraction method using liquid chromatography [S].

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-32390-A



### SCIEX中国

北京分公司  
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话：010-5808-1388  
传真：010-5808-1390  
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心  
上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话：021-2419-7201  
传真：021-2419-7333  
官网：[sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州办公室  
广州国际生物岛星岛环北路1号  
B2栋501、502单元  
电话：020-8842-4017

官方微信：[SCIEX-China](#)