

# 赛默飞全新一代三重四极杆液质联用测定纺织染整助剂中的27种全氟化合物（PFCs）

彭毅侯 郭藤

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

**关键词：** 纺织染整助剂，全氟化合物（PFCs），氟化工，TSQ 三重四极杆液质联用仪

## 摘要

本文使用了 Thermo Scientific 全新一代高效液相色谱串联三重四极杆质谱，建立了纺织染整助剂中 27 种全氟化合物（PFCs）的快速检测方法，以满足国家标准 GB/T 29493.2-2021 的分析需求。本方法使用常规 C18 反向分离色谱柱（Thermo Hypersil Gold C18 Column 2.1×100mm, 2.6μm），以 5mMol/L 乙酸铵水溶液、乙腈作为流动相，流速为 0.3 mL/min，柱温为 30℃。采用 ESI 源负离子模式进行 SRM 扫描。该方法具有良好的超高的灵敏度、选择性、重复性，可满足日常检测需求。

## 1. 引言

在现代纺织业中，染整助剂作为专用化学品在纺织业全产业链中均扮演着至关重要的角色，进而影响着全球纺织品服装贸易的生态安全。近年来随着对于全氟化合物（PFCs）对人类健康影响研究的深入及广泛关注，这些化合物的在纺织品的潜在健康威胁中也引发了担忧。

研究表明，长期与 PFCs 接触与暴露，可能会造成多方面的蓄积性健康影响。如 PFCs 可能对内分泌系统产生影响，导致激素水平的失衡。这可能导致肥胖，生长发育异常、代谢和性激素功能异常等。PFCs 与生殖系统的一些健康问题有关，包括生育问题和发育异常；一些 PFCs 被怀疑与不育、早期流产、出生缺陷以及婴儿发育迟缓等问题相关联。由于该类物质的极难代谢特点，在生物体内具有长期蓄积性，因此研究还发现，某些 PFCs 可能对免疫系统产生负面影响，导致免疫功能的减弱。这可能增加个体对感染和疾病的敏感性；长期蓄积导致的慢性健康问题，如心血管疾病、肝脏问题和肿瘤。

在生态环境方面，PFCs 的制造和使用导致这些化合物进入水体、土壤和空气。由于它们的持久性，PFCs 在环境中残留时间较长，难以自然分解。这使得它们有可能通过生物蓄积的方式进入食物链，对野生动植物产生危害，对水生生物的影响尤为显著。此外，PFCs 还可以通过大气沉降的方式影响远离生产源的地区，扩大了其潜在影响范围。因此，减少对 PFCs 的使用、改进生产和处置方法，以及采用更环保的替代品都是维护人类健康和生态平衡所需的综合措施。

随着国家对纺织产品安全性及生态影响的日益关注，全新一代版 GB/T 29493.2-2021（代替 GB/T 29493.2-2013）也明确了使用 LC-MS/MS 法对痕量级别的 PFCs 化合物进行测定。赛默飞全新一代高效液相色谱串联三重四极杆平台拥有超高灵敏度、高抗污染能力、优秀的重复性与易用性。本文建立了纺织染整助剂中测定 27 种 PFCs 化合物的 LC-MS/MS 法，以应对新国标的分析检测需求。

## 2. 实验部分

### 2.1 仪器：

Thermo Scientific™ Vanquish Flex 超高效液相色谱系统；  
Thermo Scientific™ TSQ 系列三重四极杆质谱；

### 2.2 试剂及标准品：

乙腈（质谱纯）、甲醇（质谱纯）、实验用水为 Milli-Q 去离子水；甲酸（质谱纯）。27 种标品（化合物列表见表 1）。

表 1 化合物列表

序号	化合物名称	英文缩写	CAS号	分子式	分子量
1	全氟丁酸	PFBA	375-22-4	C <sub>4</sub> F <sub>7</sub> O <sub>2</sub> H	213.9
2	全氟戊酸	PFPeA	2706-90-3	C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> O <sub>2</sub> H	263.9
3	全氟己酸	PFHxA	307-24-4	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub> H	313.9
4	全氟庚酸	PFHpA	375-85-9	C <sub>7</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub> H	363.9
5	全氟辛酸	PFOA	335-67-1	C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> O <sub>2</sub> H	413.9
6	全氟壬酸	PFNA	375-95-1	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub> H	464.1
7	全氟癸酸	PFDA	335-76-2	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> O <sub>2</sub> H	514.2
8	全氟十一酸	PFUdA	2058-94-8	C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> O <sub>2</sub> H	564.1
9	全氟十二酸	PFDoA	307-55-1	C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> O <sub>2</sub> H	614.1
10	全氟十三酸	PFTrDA	72629-94-8	C <sub>13</sub> F <sub>25</sub> O <sub>2</sub> H	664.1
11	全氟十四酸	PFTeDA	376-06-7	C <sub>14</sub> F <sub>27</sub> O <sub>2</sub> H	714.1
12	全氟丁基磺酸	PFBS	375-73-5	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	299.9
13	全氟己基磺酸	PFHxS	355-46-4	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	399.9
14	全氟庚基磺酸	PFHpS	375-92-8	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	449.9
15	全氟辛基磺酸	PFOS	1763-23-1	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	499.9
16	全氟癸基磺酸	PFDS	335-77-3	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H	600.0
17	全氟辛基磺酰胺	PFOSA	754-91-6	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> F <sub>17</sub>	499.1
18	N-甲基全氟辛基磺酰胺	N-Me-FOSA	31506-32-8	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> NSF <sub>17</sub>	513.0
19	N-乙基全氟辛基磺酰胺	N-Et-FOSA	4151-50-2	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> NSF <sub>17</sub>	527.0
20	N-甲基-全氟辛基磺酰胺乙醇	N-Me-FOSE	24448-09-7	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> NSF <sub>17</sub>	557.1
21	N-乙基-全氟辛基磺酰胺乙醇	N-Et-FOSE	1691-99-2	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> NSF <sub>17</sub>	571.1
22	1H,1H,2H,2H-全氟辛磺酸	6:2 FTS	27619-97-2	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	428.1
23	2H,2H,3H,3H-全氟十一酸	4HPFUnA	34598-33-9	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	492.1
24	全氟-3,7-二甲基辛酸	PF-3,7DMOA	172155-07-6	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	514.1
25	7H-十二氟庚酸	HPFHpA	1546-95-8	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> F <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	346.1
26	2H,2H-全氟癸酸	H2PFDA	27854-31-5	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	477.9
27	1H,1H,2H,2H-全氟癸磺酸	8:2 FTS	39108-34-4	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	528.0

### 2.3 色谱条件

色谱柱: Thermo Scientific Hypersil Gold C<sub>18</sub> (2.6μm, 2.1×100mm) ;

柱温: 40 °C ;

进样量: 5 μL ;

二元泵流动相 A: 5 mMol/L 乙酸铵 - 水溶液; B: 乙腈; 梯度洗脱条件见图 1。

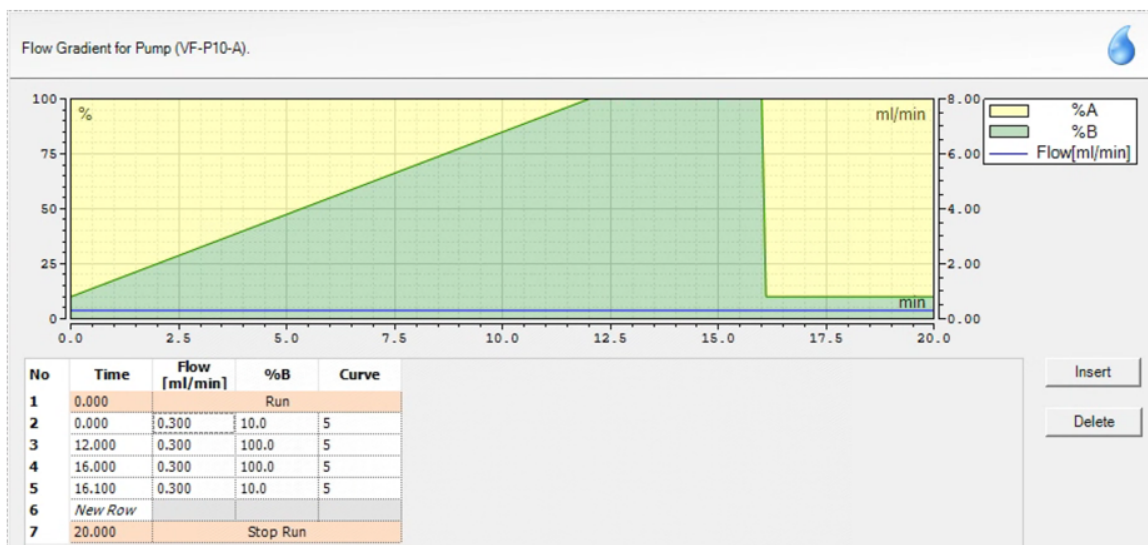


图 1 二元泵梯度洗脱条件

## 2.4 质谱条件

离子源：可加热电喷雾离子源（H-ESI）；

监测模式：选择反应监测模式 (SRM)；

扫描模式：负离子模式扫描；

喷雾电压：2000 V；

蒸发温度：350 °C；

离子传输管温度：320 °C；

鞘气：45 Arb；

辅助气：8 Arb，

Q1 分辨率 (FWHM)：0.7，Q3 分辨率 (FWHM)：1.2；

碰撞气压力：1.5 mTorr；多选择反应监测 (SRM)

离子对参数见表 2。

表 2 SRM 参数

Compound	Polarity	Precursor (m/z)	Product (m/z)	Collision Energy (V)	RF Lens (V)
PFBA	Negative	212.8	168.8	9	31
PFPeA	Negative	262.8	218.8	8	31
PFBS	Negative	298.8	79.8	35	97
PFBS	Negative	298.8	98.8	31	97
PFHxA	Negative	312.8	118.8	21	33
PFHxA	Negative	312.8	268.8	9	33
HPFHpA	Negative	344.7	38.8	16	35
HPFHpA	Negative	344.7	280.9	11	35
PFHpA	Negative	362.8	168.8	17	35
PFHpA	Negative	362.8	318.8	9	35

6:2FTS	Negative	426.8	80.8	35	107
6:2FTS	Negative	426.8	406.8	22	107
PFOA	Negative	412.7	168.8	18	39
PFOA	Negative	412.7	368.8	9	39
PFHxS	Negative	398.7	79.8	43	103
PFHxS	Negative	398.	98.8	38	103
PFNA	Negative	462.7	218.8	16	42
PFNA	Negative	462.7	418.8	10	42
H2PFDA	Negative	476.8	62.8	5	39
H2PFDA	Negative	476.8	392.8	15	39
PFHpS	Negative	448.8	79.7	46	111
PFHpS	Negative	448.8	98.8	41	111
8:2FTS	Negative	526.8	80.8	40	130
8:2FTS	Negative	526.8	506.7	26	130
PFDA	Negative	512.7	218.7	18	50
PFDA	Negative	512.7	468.8	10	50
PF-3,7-DMOA	Negative	512.8	268.8	18	51
PF-3,7-DMOA	Negative	512.8	468.8	8	51
PFOS	Negative	498.7	79.8	52	115
PFOS	Negative	498.7	98.7	44	115
PFUdA	Negative	562.7	268.8	18	52
PFUdA	Negative	562.7	518.8	11	52
4HPFUnA	Negative	490.8	366.8	21	54
4HPFUnA	Negative	490.8	386.8	12	54
PFDoA	Negative	612.7	168.8	26	55
PFDoA	Negative	612.7	568.8	11	55
PFDS	Negative	598.8	79.8	58	249
PFDS	Negative	598.8	98.7	51	249
PFTTrDA	Negative	662.8	168.8	28	59
PFTTrDA	Negative	662.8	618.8	12	59
PFTeDA	Negative	712.7	168.8	29	63
PFTeDA	Negative	712.7	668.8	12	63
PFOSA	Negative	497.8	77.7	36	103
PFOSA	Negative	497.8	168.8	30	103
N-Me-FOSE	Negative	615.8	58.9	17	58
N-Me-FOSE	Negative	615.8	59.9	90	58
N-Me-FOSA	Negative	511.8	168.8	28	98
N-Me-FOSA	Negative	511.8	218.8	26	98
N-Et-FOSE	Negative	629.8	58.4	83	59
N-Et-FOSE	Negative	629.8	58.9	18	59
N-Et-FOSA	Negative	525.9	168.8	28	133
N-Et-FOSA	Negative	525.9	218.8	25	133

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 出峰情况

采用上述仪器方法，获得了良好的色谱峰，多种 PFCs 在 20 分钟色谱条件下分离良好，出峰位置没有干扰，27 种目标物色谱图见图 2，各组分灵敏度均满足分析测试需求。

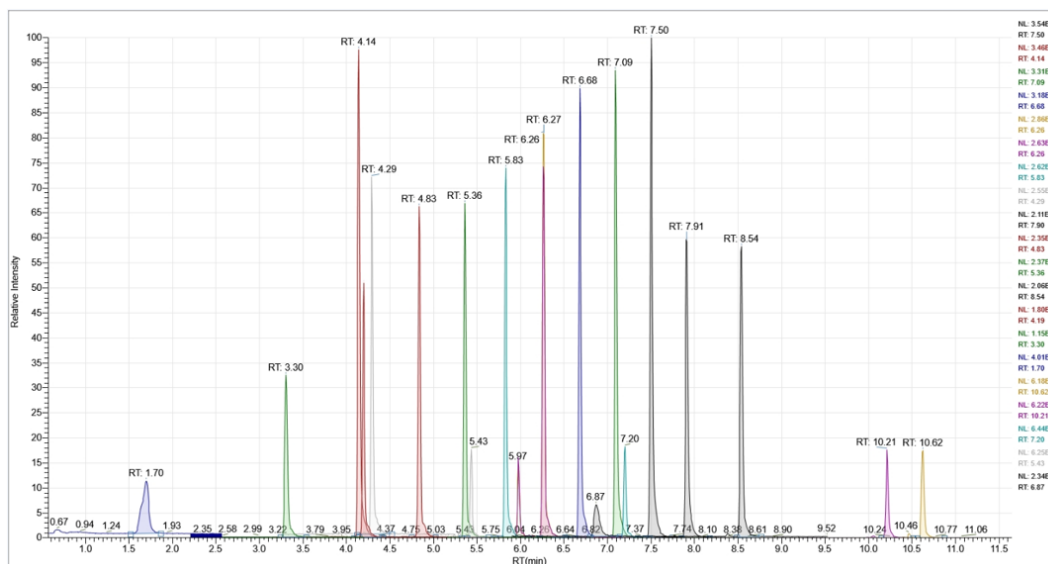


图 2 27 种目标物色谱图

#### 3.2 方法灵敏度、线性和精密度

使用上述条件进行分析，使用高通量定量软件 TraceFinder 5.1 进行数据处理，可自动快速创建方法、加载样品、自动生成数据、手动查看和编辑结果，并完成数据查看和报告处理，软件数据结果界面见图 3。

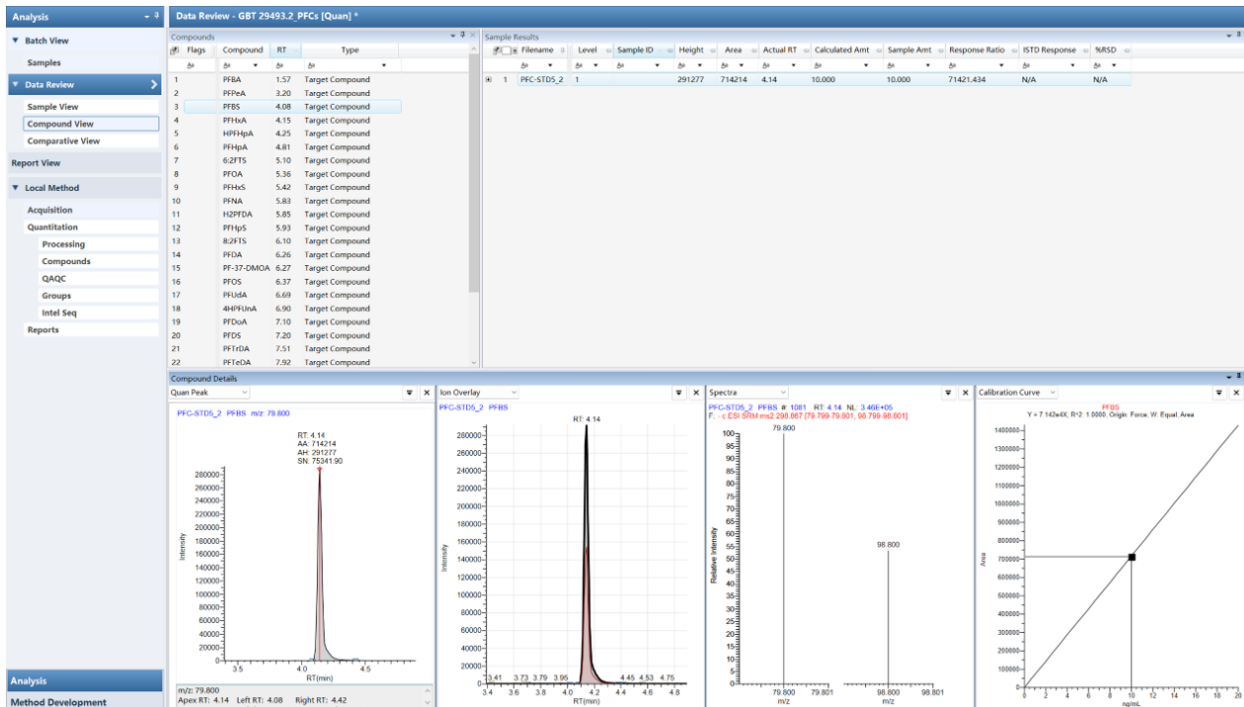


图 3 TraceFinder 5.1 结果视图 Compound View

(展示的是 27 种 PFCs 的结果：样品数据、定量离子色谱图、定量定性离子色谱叠加图、SRM 质谱图、校准曲线等)

结果表明所有目标物的 LOD 均小于等于 0.2 ng/mL，具有极高的灵敏度；各目标物在线性范围内相关系数 R2 均大于 0.995；为考察方法稳定性，在基质加标（加标浓度 1 ng/mL）连续进 6 针，峰面积重现性均小于 6.2%，具体结果见表 3。

表 3 目标物 LOD、LOQ、线性范围、重现性测试结果

序号	化合物	LOD/ (ng/mL)	LOQ/ (ng/mL)	线性范围/ (ng/mL)	RSD/% (1 ng/mL n=6)
1	PFBA	<0.10	0.20	0.2-50	0.63
2	PFPeA	<0.10	0.20	0.2-50	1.63
3	PFHxA	<0.10	0.20	0.2-50	4.82
4	PFHpA	<0.10	0.20	0.2-50	2.18
5	PFOA	<0.10	0.20	0.2-50	0.76
6	PFNA	<0.10	0.20	0.2-50	3.11
7	PFDA	<0.10	0.20	0.2-50	1.45
8	PFUdA	<0.10	0.20	0.2-50	6.20
9	PFDoA	<0.10	0.20	0.2-50	2.05
10	PFTrDA	<0.10	0.20	0.2-50	4.39
11	PFTeDA	<0.10	0.20	0.2-50	1.11
12	PFBS	<0.10	0.20	0.2-50	2.84
13	PFHxS	<0.10	0.20	0.2-50	3.94
14	PFHpS	<0.10	0.20	0.2-50	5.20
15	PFOS	0.2	0.4	0.4-100	1.68
16	PFDS	<0.10	0.20	0.2-50	4.43
17	PFOSA	<0.10	0.20	0.2-50	5.75
18	N-Me-FOSA	<0.10	0.20	0.2-50	0.99
19	N-Et-FOSA	<0.10	0.20	0.2-50	1.37
20	N-Me-FOSE	0.2	0.4	0.4-100	1.56
21	N-Et-FOSE	0.2	0.4	0.4-100	4.68
22	6:2 FTS	<0.10	0.20	0.2-50	2.97
23	4HPFUnA	0.2	0.4	0.4-100	3.06
24	PF-3,7DMOA	<0.10	0.20	0.2-50	5.12
25	HPFHpA	<0.10	0.20	0.2-50	4.35
26	H2PFDA	0.2	0.4	0.4-100	3.85
27	8:2 FTS	<0.10	0.20	0.2-50	2.49

#### 4. 结论

本实验采用赛默飞全新一代 LC-QQQ 超高效液相色谱串联三重四极杆液质建立了同时分析检测纺织染整助剂中的 27 种全氟化合物 (PFCs) 的检测方法。化合物色谱峰尖锐对称, 27 种 PFCs 在 20 分钟梯度洗脱下分离良好, 三重四极杆液质有超高的灵敏度、选择性、通量、重复性, 可满足国家标准 GB/T 29493.2-2021 纺织染整助剂中全氟化合物的分析要求。

#### 参考文献

1. 国家标准 GB/T 29493.2-2021 纺织染整助剂中有害物质的测定 第二部分: 全氟化合物 (PFCs) 的测定



赛默飞  
官方微信

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
www.thermofisher.com

thermo scientific