

使用AEI源-TSQ 9610三重四极杆气质联用仪测定纺织品中PFCs

王仁萍

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：TSQ 9610三重四极杆气质联用仪，AEI，T-SRM，PFCs，纺织品

引言

全氟及多氟化合物（PFCs）是指有机化合物中烷基上的氢原子被氟原子取代后所形成的一类有机化合物，当烷基上的氢原子全部被取代称为全氟化合物，如常见的全氟辛酸（PFOA）和全氟辛烷磺酸（PFOS）；当仅有部分氢被取代的化合物称为多氟化合物，如全氟烷基乙醇（FTOH）和全氟烷基丙烯酸酯类（FTA、FTMA）化合物。此外全氟化合物按氟化碳链的长度，可以区分为短链和长链PFCs，按基团主要包括全氟烷基羧酸类（PFCA）、全氟烷基磺酸类（PFSA）、全氟烷基磺酰胺类和全氟调聚醇类等。PFCs 因具有良好的化学稳定性、疏水疏油性、热稳定性和表面活性等特点，被广泛应用于工业产品、纺织品等不同领域，除此之外，PFCs还具有高毒性、持久性、累积性、长距离迁移性，严重威胁人类健康和生态环境。近年来，欧盟、加拿大、丹麦及美国纷纷出台相应政令与法案，对PFCs进行管控限制。

全氟烷基乙醇和全氟烷基丙烯酸酯类PFCs为全氟烷基羧酸的前体物质，因其可以转化成更具毒性的全氟羧酸或本身具有生理毒性而被限制使用。氟调聚物碘（FTIs）是指在碳链的一端含有碘的混合卤代PFCs，属于全氟烷基乙醇类的前体物质。GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》对全氟烷基乙醇和全氟烷基丙烯酸酯类化合物的限制要求是每种化合物均不能超过0.5 mg/kg（婴幼儿用品），与国际标准OEKO-TEX STANDARD 100（2022版）要求一致。服装及鞋袜国际RSL管理（AFIRM）工作组发布的新版限制物质清单（RSL）（2022版），还将全氟辛酸甲酯、全氟辛酸乙酯、2-（全氟辛基）乙基甲基丙烯酸酯（8:2 FTMA）等化合物作为全氟辛酸相关物质进行限制，要求每种化合物不能超过1 mg/kg。氟调聚物碘尚未见相关限度报道。



目前纺织品中PFCs国内外检测标准主要包括液相色谱-质谱法和气相色谱-质谱法，其中气质联用法主要参考欧盟标准EN 17681-2:2022《纺织品和纺织产品-有机氟 第2部分：用气相色谱法萃取法测定挥发性化合物》，以及GB/T 29493.2-2021《纺织染整助剂中有害物质的测定 第2部分：全氟化合物（PFCs）的测定》，该标准均采用单四极杆气质联用仪检测PFCs。单四极杆气质联用仪有较强的普适性，在定性定量能力上均有不俗的表现，但其抗干扰能力相对较弱，因此亟需开发更高选择性和更高灵敏度的PFCs检测方法。

本文参考欧盟标准EN 17681-2:2022，基于赛默飞TSQ 9610三重四极杆气质联用平台建立了分析11种PFCs的方法。相较于单四极杆气质联用方法，三重四极杆GC-MS/MS的T-SRM二级功能有助于减少背景基质的干扰，可以提供更高的灵敏度和选择性。方法学结果表明该方法具有较好的灵敏度，重复性和线性，可用于纺织品中PFCs的准确定量。

表1 纺织品中全氟化合物的主要检测标准

国内外检测标准		
ISO	ISO 23702-1:2023	LC-MS
欧盟	EN 17681-1:2022《纺织品和纺织产品-有机氟 第1部分：用液相色谱法萃取法测定非挥发性化合物》	LC-MS
	EN 17681-2:2022《纺织品和纺织产品-有机氟 第2部分：用气相色谱法萃取法测定挥发性化合物》	GC-MS
国内	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》	LC-MS/MS
	GB/T 40917-2021《纺织品 全氟己烷磺酸及其盐类的测定》	LC-MS/MS
	GB/T 29493.2-2021纺织染整助剂中有害物质的测定 第2部分：全氟化合物（PFCs）的测定	LC-MS/MS GC-MS
	SN/T 2842-2011《纺织品中全氟辛烷磺酸和全氟辛酸的测定 液相色谱-串联质谱法》	LC-MS/MS

实验部分

仪器与色谱条件

Thermo Scientific™ AS 1610 液体自动进样器

Thermo Scientific™ TRACE 1610 气相色谱仪

Thermo Scientific™ TSQ 9610 三重四极杆气质联用仪配备AEI源

Thermo Scientific™ Chromeleon™ 7.3.2 数据处理系统

表2 气相与质谱参数

TRACE 1610 GC气相参数	
色谱柱	TG-WAXMS 30 m*0.25 mm*0.25 μm (P/N: 26088-1420)
进样口	分流不分流进样口 (SSL)
衬管	超惰性不分流衬管 (PN:453A1925-UI)
进样模式	不分流进样
隔垫吹扫流量	5 ml/min
进样口温度	300 °C
载气, 流速	高纯氦气 (纯度: 99.999%) , 1 ml/min
进样体积	2.0 μL
程序升温	50 °C(5 min), 20 °C/min_180 °C
TSQ 9610 质谱参数	
传输线温度 (°C)	240 °C
离子源AEI温度 (°C)	300 °C
数据采集模式	Timed-SRM
采集离子对	各化合物的采集离子对信息见表2

表3 Timed-SRM参数

化合物名称	CAS	保留时间 (min)	定量离子对(eV)	定性离子对 (eV)	定性离子对 (eV)
4:2FTOH	2043-47-2	7.546	196.0 / 127.1 (6)	95.0 / 69.0 (12)	244.0 / 127.1 (8)
6:2FTOH	647-42-7	8.122	296.0 / 127.1 (6)	95.0 / 69.0 (12)	344.0 / 127.1 (6)
10:2FTI	2043-54-1	8.200	674.0 / 527.1 (8)	674.0 / 477.1 (8)	674.0 / 145.1 (18)
8:2FTA	27905-45-9	8.406	518.0 / 99.1 (8)	518.1 / 137.1 (16)	518.1 / 456.0 (6)
8:2FTOH	678-39-7	8.732	396.1 / 127.1 (8)	396.1 / 77.1 (30)	95.0 / 69.0 (12)
8:2 FTMA	1996-88-9	8.774	532.1 / 113.1 (10)	532.1 / 86.1 (12)	86.1 / 68.1 (6)
12:2 FTI	30046-31-2	9.034	774.0 / 627.1 (8)	774.0 / 577.0 (8)	627.0 / 69.0 (38)
10:2 FTA	17741-60-5	9.134	618.0 / 99.1 (10)	618.1 / 556.1 (8)	618.1 / 137.1 (18)
10:2 FTOH	865-86-1	9.367	496.0 / 127.1 (8)	95.0 / 69.0 (12)	131.0 / 69.0 (18)
10:2 FTMA	2144-54-9	9.479	632.0 / 113.1 (10)	632.0 / 86.1 (12)	632.0 / 95.1 (18)
12:2 FTOH	39239-77-5	10.006	596.0 / 127.1 (8)	95.0 / 69.0 (12)	169.0 / 69.1 (10)

标准品溶液配制

准确量取适量标准品母液，以甲醇为溶剂，分别稀释至1, 5, 10, 100 ng/mL作为系列标准曲线工作溶液。灵敏度溶液：1 ng/mL标准品溶液作为灵敏度测试溶液。

实验结果

标准色谱图

基于以上色谱条件，采用TSQ 9610系统分析，10 ng/mL PFCs的谱图如图1。

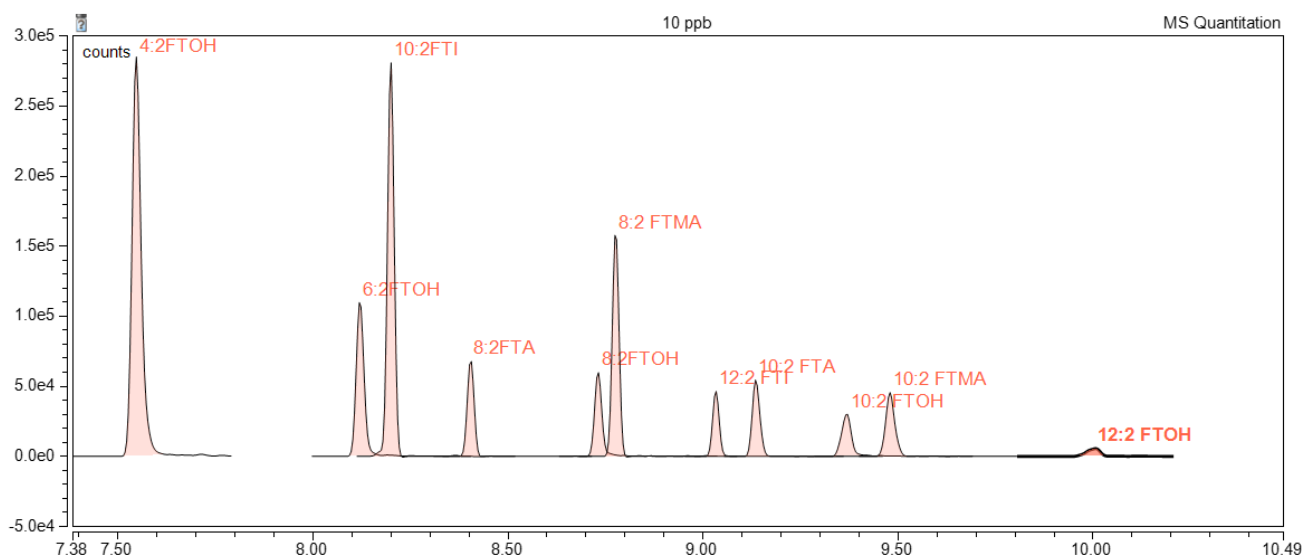


图1 10 ng/mL PFCs标准品溶液谱图

线性、重复性及灵敏度结果

采用1-100 ng/mL 标准品溶液进行线性考察，10 ng/mL与100 ng/mL 两个浓度点标准品溶液连续进样8次进行重复性的考察，灵敏度考察采用1 ng/mL，定量离子对按照峰到峰计算信噪比，以信噪比S/N=3计算检出限。详细方法学数据见表4。

表4 11种PFCs方法学数据结果

No.	化合物名称	判定系数R ²	10 ng/mL RSD%(n=8)	100 ng/mL RSD%(n=8)	检出限 (ng/mL)
1	4:2FTOH	0.99997	2.55	1.87	0.007
2	6:2FTOH	0.99996	4.38	1.64	0.016
3	10:2FTI	0.99998	5.30	1.55	0.006
4	8:2FTA	0.99999	4.76	3.01	0.040
5	8:2FTOH	0.99995	4.50	3.21	0.060
6	8:2 FTMA	0.99995	4.75	1.93	0.015
7	12:2 FTI	0.99998	1.92	4.31	0.047
8	10:2 FTA	0.99985	4.93	4.03	0.047
9	10:2 FTOH	0.99946	3.94	3.56	0.087
10	10:2 FTMA	0.99990	3.76	3.11	0.035
11	12:2 FTOH	0.99995	3.48	2.72	0.550

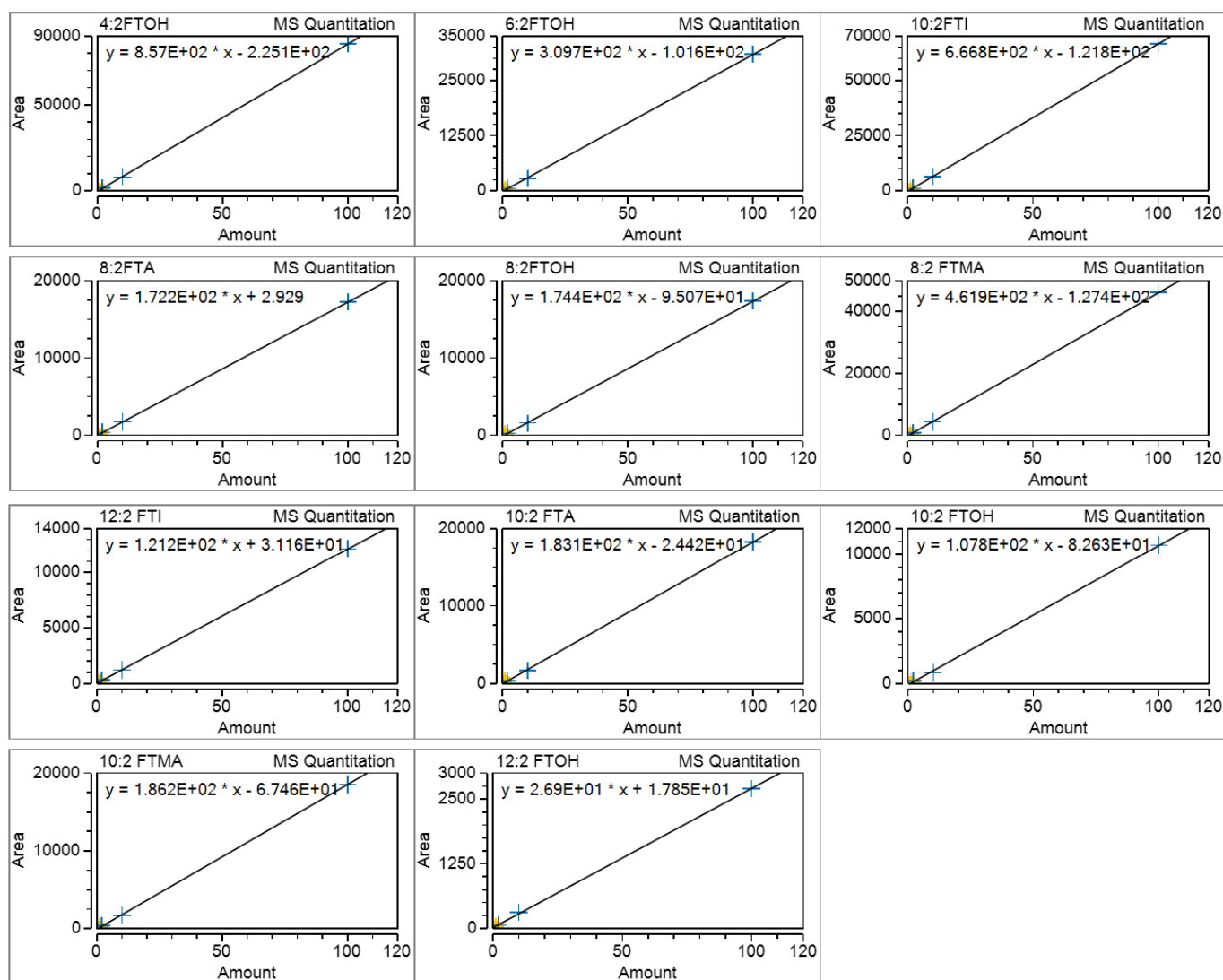


图2 11种PFCs的标准曲线 (1-100 ng/mL)

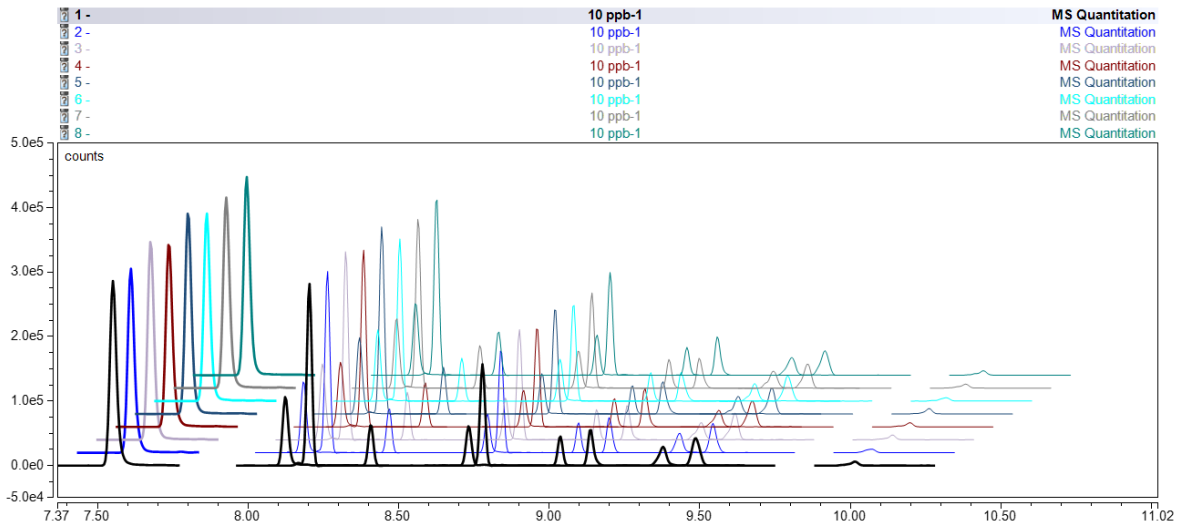


图3 八次连续进样重叠定量色谱图 (10 ng/mL)

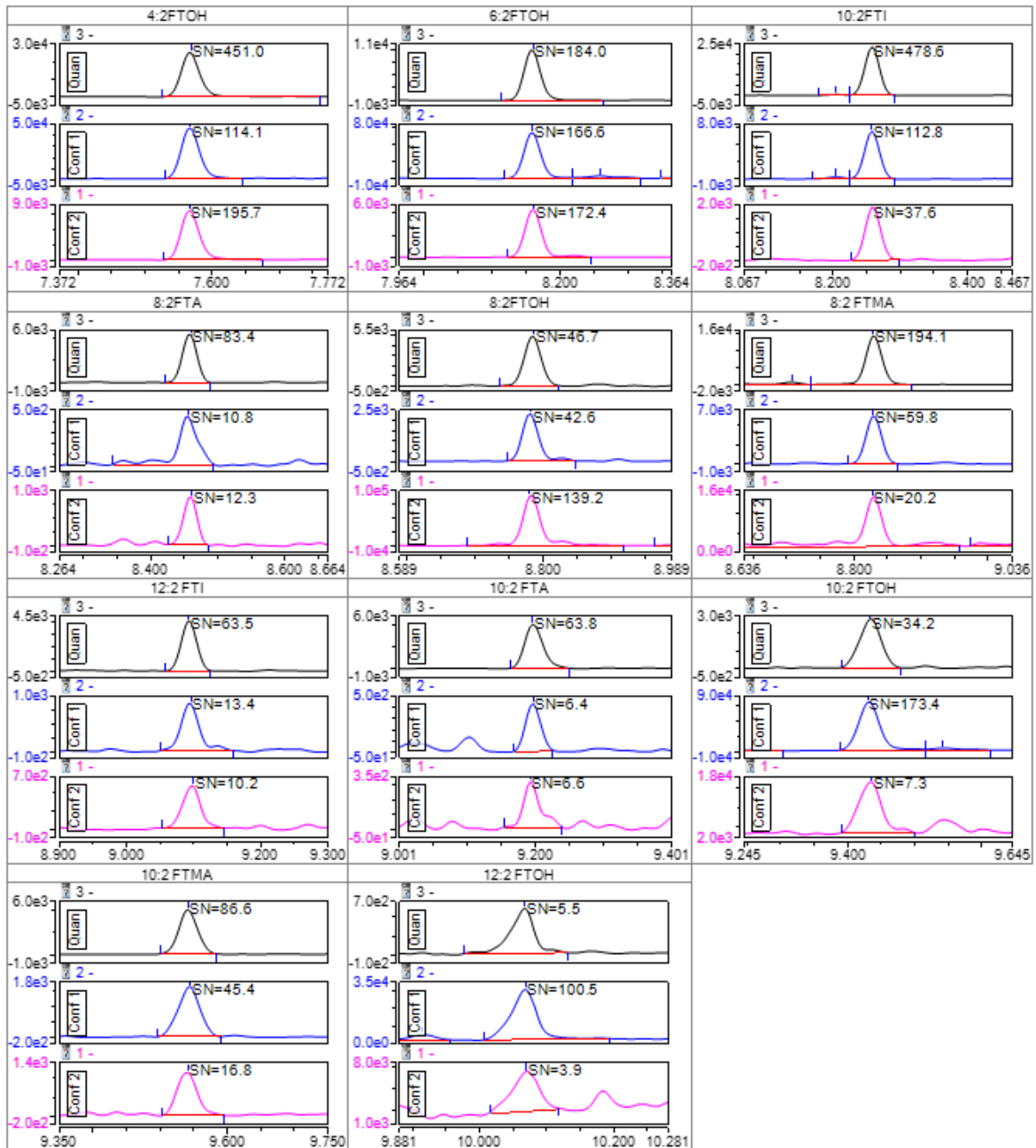


图4 1 ng/mL各化合物信噪比

总结

本文采用TSQ 9610 AEI源对11种PFCs的测定进行了方法学验证。实验结果表明，11种PFCs在1-100 ng/mL浓度范围内线性判定系数均在0.9994以上，10 ng/mL与100 ng/mL两个浓度点定量离子对峰面积重复性在5.3%以内，按1 ng/mL浓度下信噪比以SN=3计算检出限在0.006-0.550 ng/mL。该方法具有出色的灵敏度，良好的重复性与线性，可将其应用于纺织品中全氟烷基乙醇类、全氟烷基丙烯酸酯类以及氟调聚物碘类的测定。

TSQ 9610具有行业内领先的灵敏度和稳定性，该系统基于NeverVent技术的真空锁 (VPI) 功能和V-Lock离子源插件可以实现免卸真空即能完成日常维护的操作，如更换色谱柱，清洗离子源，更换AEI源灯丝，显著提高仪器的生产效率。赛默飞AEI源具有独特的结构设计，是一种新型的，具备超高稳定性与灵敏度的离子源。软件方面变色龙软件定性定量分析操作简单，可实现快速建立分析方法，数据处理方法。软件界面简单易上手，报告模板可进行自定义设计方便结果分析。



赛默飞
官方微信

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

thermo scientific