

采用 ISQ 7610 气相色谱—质谱联用法同时测定纺织品中 10 种挥发性全氟化合物

刘国

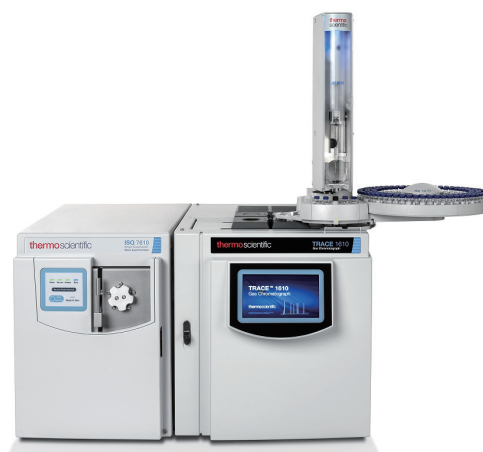
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键字： ISQ 7610 气质联用仪， T-SIM， PFCs， 纺织品

前言

全氟及多氟化合物（PFCs）是指碳氢化合物中的氢原子被氟原子取代后所形成的一类持久性有机污染物，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 的氟烷基链分子极性低，C-F 键短，键能很大，因此 PFCs 具有优良的热稳定性、化学稳定性、高表面活性及疏水疏油性能等特点，被广泛应用于工业产品、纺织品等不同领域。

近年来，国内外对 PFCs 及其前体物的关注度越来越高，欧盟、加拿大、丹麦及美国各州纷纷出台相应政令或法案对 PFCs 及其前体物进行限制，且被限制使用的化合物种类有逐渐增多的趋势。相关研究表明，PFCs 具有肝毒性、胚胎毒性、生殖毒性、神经毒性和致癌性等，能干扰内分泌，改变动物的本能行为，对人类特别是幼儿可能具有潜在的发育神经毒性。FTOHs 和 FTAs 类化合物为全氟羧酸的前体物；FOSAs 为全



氟辛基磺酸的前体物。摄入人体内的 PFCs 前体物通过体内转化最终氧化生成全氟羧酸和全氟辛基磺酸，进一步威胁人类健康和生态安全。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 1.0 mg/kg。

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》，还有于 2025 年 6 月实施的 GB/T 31126.2-2024《纺织品全氟及多氟化合物 第 2 部分：气相色谱 - 质谱法》，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，在定性定量能力均有不俗的表现。

本文参考国家标准 GB/T 31126.2-2024《纺织品全氟及多氟化合物 第 2 部分：气相色谱 - 质谱法》，基于赛默飞 ISQ 7610 单四极杆气质联用平台建立了分析 10 种 PFCs 的方法。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 31126.2-2024 《纺织品 全氟及多氟化合物的测定 气相色谱-质谱法》	GC-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

1 实验部分

1.1 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™ ISQ 7610 单四极杆气质联用仪

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-35MS 30 m*0.25 mm*0.25 μm
进样口	分流不分流进样口 (SSL)
衬管	超惰性分流衬管 (PN:453A1925-UI)
进样模式	分流进样,分流比10:1
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%), 1.2 ml/min
进样体积	2.0 μL
程序升温	初温40 °C (保持2 min), 以15°C/min升温至100 °C (保持1 min), 再以 30°C/min升温至300 °C (保持3 min)
ISQ 7610 质谱参数	
传输线温度 (°C)	300 °C
离子源温度 (°C)	300 °C
数据采集模式	Timed-SIM
采集特征离子	各化合物的采集离子信息见表3

表3 10种全氟及多氟化合物特征离子表

序号	化合物名称	CAS编号	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	全氟辛酸甲酯 (Me-PFOA)	376-27-2	2.34	131	119,169,381
2	全氟丁基乙醇 (4:2FTOH)	2043-47-2	2.58	95	119,196,244
3	全氟辛酸乙酯 (Et-PFOA)	3108-24-5	2.92	169	119,281,369
4	全氟己基乙醇 (6:2FTOH)	647-42-7	3.54	95	69,131,295
5	全氟辛基乙醇 (8:2FTOH)	678-39-7	4.60	95	69,131,169
6	全氟癸基乙醇 (10:2FTOH)	865-86-1	5.62	95	69,131,169
7	全氟己基乙基丙烯酸酯 (6:2FTA)	17527-29-6	5.76	55	99,77,418
8	全氟辛基乙基丙烯酸酯 (8:2FTA)	27905-45-9	6.69	55	77,99,518
9	2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯 (8:2FTMA)	1996-88-9	7.60	86	113,119,532
10	全氟癸基乙基丙烯酸酯 (10:2FTA)	17741-60-5	7.67	55	77,99,131

1.2 标准品溶液配制

分别准确称取适量的 10 种全氟化合物前体物标准物质, 用甲醇配制成 200 mg/L 的标准储备溶液。分别移取适量各单种标准储备溶液于容量瓶中, 用甲醇定容, 配制成质量浓度为 2.0、10 和 80 mg/L 的混合标准中间溶液, 于 4℃ 冷藏保存。分别移取适量标准中间溶液于 25 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 配制成质量浓度分别为 10、20、50、100、200、500 µg/L 的系列混合标准工作溶液。

1.3 样品前处理

取代表性纺织品, 切碎或剪碎成 5 mmx5 mm 的碎片, 准确称取 1.00 g 试样于提取器中, 加入 20.0mL 甲醇, 密封, 于 70℃ 水浴中超声 60 min, 冷却至室温, 提取液经 0.45 µm 针式尼龙膜过滤后, 按前述仪器分析条件进行测定。

2 实验结果

2.1 标准品溶液色谱图

基于以上色谱条件, 采用 ISQ 7610 系统分析, 500 µg/L PFCs 的谱图如图 1。

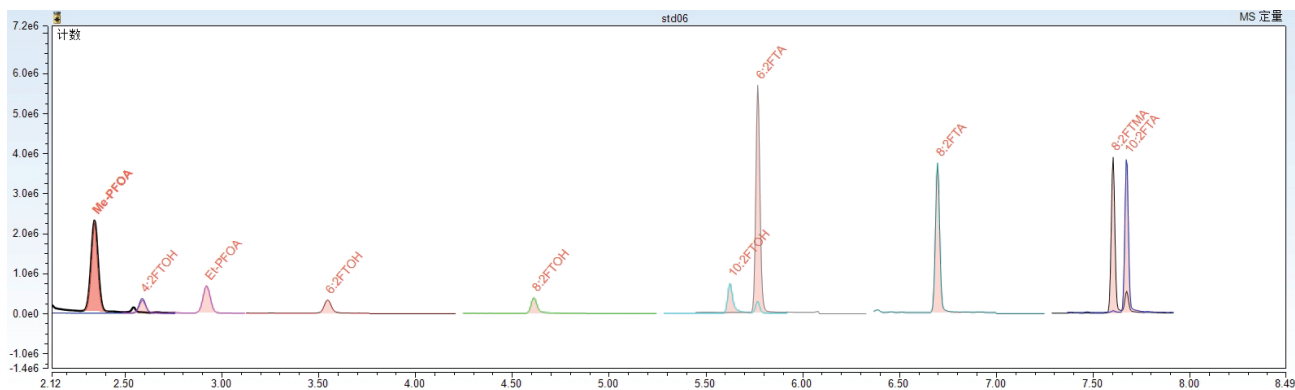


图1 500 µg/L PFCs标准品溶液谱图

2.2 线性、重复性和灵敏度

采用 10-500 µg/L 标准品溶液进行线性考察, 10 µg/L 与 500 µg/L 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 10 µg/L 浓度, 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 10种PFCs方法学数据结果

序号	化合物名称	判定系数	10 µg/L RSD%(n=8)	500 µg/L RSD%(n=8)	检出限 (µg/L)
1	全氟辛酸甲酯 (Me-PFOA)	0.998	2.34	1.03	0.25
2	全氟丁基乙醇 (4:2FTOH)	0.998	2.58	2.53	3.23
3	全氟辛酸乙酯 (Et-PFOA)	0.999	2.92	1.56	3.02
4	全氟己基乙醇 (6:2FTOH)	0.998	3.54	1.87	3.68
5	全氟辛基乙醇 (8:2FTOH)	0.999	1.60	1.64	3.08
6	全氟癸基乙醇 (10:2FTOH)	0.998	2.62	2.45	1.76
7	全氟己基乙基丙烯酸酯 (6:2FTA)	0.999	1.76	1.04	0.05
8	全氟辛基乙基丙烯酸酯 (8:2FTA)	0.998	3.69	3.11	0.54
9	2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯 (8:2FTMA)	0.999	2.60	1.60	0.52
10	全氟癸基乙基丙烯酸酯 (10:2FTA)	0.999	3.67	2.33	1.36

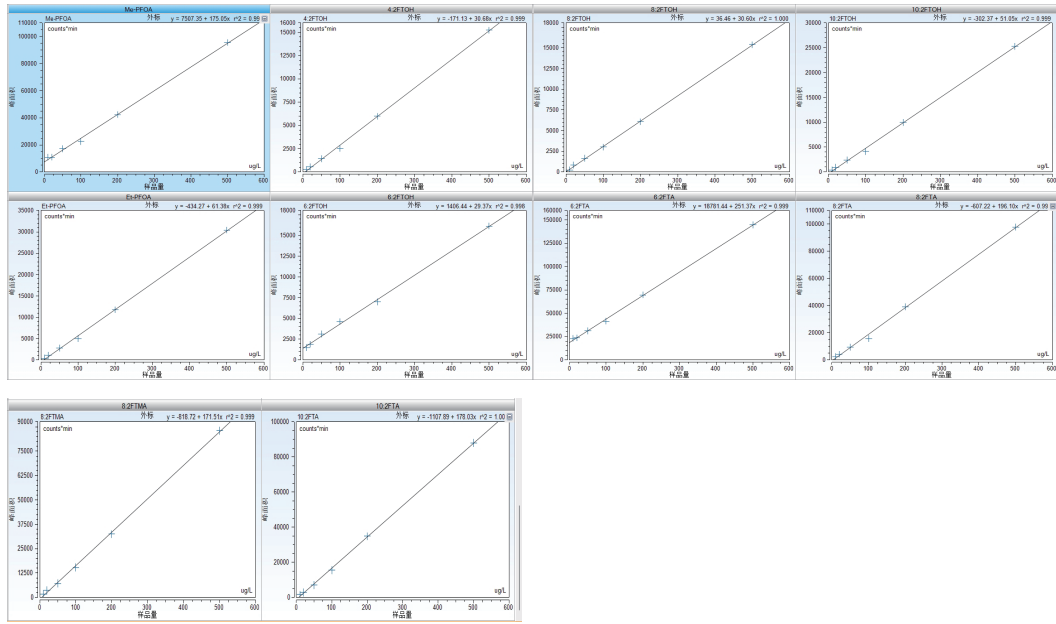


图2 10种PFCs的标准曲线 (10-500 µg/L)

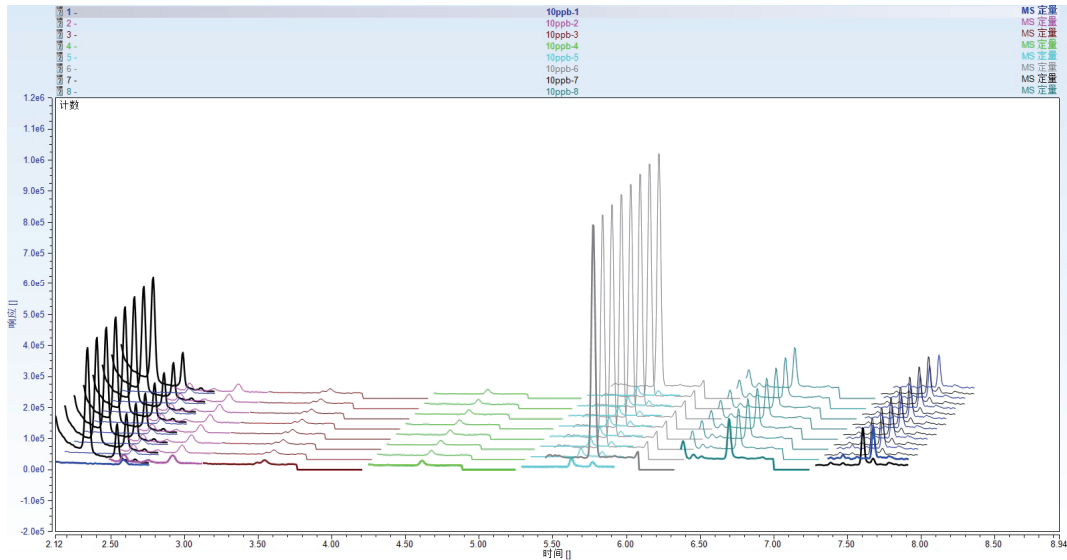


图3 八次连续进样重叠定量色谱图 (10 µg/L)

2.3 实际样品测试

在纺织品检测中发现，涂层纺织品（经涂层整理的纺织品）往往被列为全氟化合物测试项目的重点考核对象之一。采用本方法对 4 个纺织样品进行检测，所检测结果均未检出上述目标全氟化合物。

3 总结

本文采用 ISQ 7610 对 10 种 PFCs 的测定进行了方法学验证。实验结果表明，10 种 PFCs 在 10-500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性均在 0.998 以上，10 $\mu\text{g/L}$ 与 500 $\mu\text{g/L}$ 两个浓度点峰面积重复性在 4.0% 以内，按 10 $\mu\text{g/L}$ 浓度下信噪比以 $\text{SN}=3$ 计算检出限在 0.18-3.68 $\mu\text{g/L}$ 。该方法快速简便、耗时短，具有良好的灵敏度、准确度和精密度，为纺织品全氟化合物前体物风险监控提供了一种快速、高效、可靠的分析手段。

赛默飞 ISQ 7610 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，显著提高仪器的生产效率。变色龙软件在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