

# SN

## 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3694.14—2013

---

### 进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 14 部分：塑料制品 液相色谱-串联质谱法

Determination of perfluorinated alkyl compounds  
in industrial products for import and export—  
Part 14: Plastic products—LC-MS/MS method

2013-11-06 发布

2014-06-01 实施

---

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局 发 布

## 前 言

SN/T 3694《进出口工业品中全氟烷基化合物测定》共分为 14 部分：

- 第 1 部分：化妆品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 2 部分：灭火剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 3 部分：润滑油 液相色谱-串联质谱法；
- 第 4 部分：石蜡 液相色谱-串联质谱法；
- 第 5 部分：洗涤剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 6 部分：油墨 液相色谱-串联质谱法；
- 第 7 部分：油漆和涂料 液相色谱-串联质谱法；
- 第 8 部分：电子电气产品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 9 部分：纺织品 液相色谱-串联质谱法；
- 第 10 部分：胶粘剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 11 部分：皮革 液相色谱-串联质谱法；
- 第 12 部分：上光剂 液相色谱-串联质谱法；
- 第 13 部分：食品接触材料 液相色谱-串联质谱法；
- 第 14 部分：塑料制品 液相色谱-串联质谱法。

本部分为 SN/T 3694 的第 14 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局、中华人民共和国吉林出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：朱晓雨、赵庆松、顿玉慧、韩大川、陈笑梅、周晓、郑自强、卢利军。

# 进出口工业品中全氟烷基化合物测定

## 第 14 部分:塑料制品

### 液相色谱-串联质谱法

#### 1 范围

SN/T 3694 的本部分规定了塑料制品中全氟烷基化合物的液相色谱-串联质谱测定方法。

本部分适用于塑料制品中全氟己酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一酸、全氟十二酸、全氟丁烷磺酸、全氟己烷磺酸、全氟辛烷磺酸、全氟癸烷磺酸的测定。

#### 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 分析实验室用水规格和试验方法

#### 3 方法提要

用甲醇超声提取试样中的目标化合物,液相色谱-串联质谱仪测定,外标法定量。

#### 4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,所用水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 甲醇:液相色谱纯。

4.2 乙酸铵:优级纯。

4.3 乙酸铵溶液:0.005 mol/L。称取 0.385 g 乙酸铵(4.2),用水溶解并定容至 1 000 mL,摇匀,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜。

4.4 全氟己酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一酸、全氟十二酸、全氟丁烷磺酸钾、全氟己烷磺酸钠、全氟辛烷磺酸钠、全氟癸烷磺酸钠标准物质:纯度大于等于 98%。标准物质详细信息见附录 A 的表 A.1。

4.5 标准储备溶液:准确称取适量全氟化合物标准物质(4.4),用甲醇溶解、定容,分别配制成浓度为 50 mg/L 的标准储备溶液,浓度以酸根计。

4.6 混合标准工作溶液:根据需要,用甲醇将标准储备溶液(4.5)稀释成适当浓度的混合标准工作溶液。

4.7 有机相滤膜:0.22  $\mu\text{m}$ ,使用前用甲醇超声。

#### 5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联质谱仪:配有电喷雾离子源。

- 5.2 分析天平:感量 0.000 1 g 和 0.01 g。
- 5.3 粉碎机或类似设备。
- 5.4 涡旋混合器。
- 5.5 超声波清洗器。
- 5.6 台式离心机:转速不低于 4 000 r/min。

## 6 试样制备

将塑料制品中拆分的样品破碎成小于 1 cm×1 cm 的小块,液氮冷冻后用粉碎机(5.3)破碎成粒径小于 1 mm 的颗粒。

## 7 测定步骤

### 7.1 提取

称取 1 g(精确至 0.01 g)破碎后的试样,置入 50 mL 离心管中,加 10 mL 甲醇,涡旋混匀后超声提取 40 min,以 4 000 r/min 离心 3 min。上清液过 0.22 μm 滤膜(4.7)后,供液相色谱-串联质谱仪测定。

### 7.2 测定

#### 7.2.1 色谱参考条件

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

- a) 色谱柱:C<sub>18</sub>柱,100 mm×2.1 mm(内径),1.7 μm,或相当者;
- b) 柱温:30 ℃;
- c) 进样量:10 μL;
- d) 流动相:梯度洗脱条件见表 1;
- e) 流速:0.3 mL/min。

表 1 液相色谱梯度洗脱条件

时间 min	甲醇 %	0.005 mol/L 乙酸铵 %
0.00	30	70
4.00	90	10
9.00	90	10
9.10	30	70
13.00	30	70

#### 7.2.2 质谱参考条件<sup>1)</sup>

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱/质谱分析的普遍参数。下列参数已被证明

1) 非商业性声明:质谱参数是在 Quantum AM 质谱仪上完成的,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号的仪器。

对测试是合适的:

- a) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
- b) 扫描极性:负离子扫描;
- c) 扫描方式:多反应监测(MRM);
- d) 电喷雾电压:−3 500 V;
- e) 鞘气(N<sub>2</sub>)压力:275.8 kPa(40 psi);
- f) 毛细管温度:350 ℃;
- g) 辅助气(N<sub>2</sub>)压力:1 575 kPa(15 bar);
- h) 碰撞气(Ar)压力:0.2 Pa(1.5 m Torr);
- i) 监测离子对信息、碰撞能量等见表 2。

表 2 目标化合物的监测离子对和碰撞能量

化合物名称	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	碰撞能量 V
全氟己酸(PFH <sub>6</sub> A)	313.2	119.1	21
		268.9 *	11
全氟辛酸(PFOA)	412.9	169.3	21
		369.1 *	13
全氟壬酸(PFNA)	462.8	218.9	13
		419.2 *	11
全氟癸酸(PFDA)	512.7	269.0	16
		469.1 *	13
全氟十一酸(PFUdA)	562.7	268.9	20
		519.4 *	14
全氟十二酸(PFDoA)	612.8	268.8	16
		568.9 *	15
全氟丁烷磺酸(PFBS)	298.9	80.0 *	43
		99.0	30
全氟己烷磺酸(PFH <sub>6</sub> S)	399.2	80.0 *	39
		98.9	33
全氟辛烷磺酸(PFOS)	498.9	80.0 *	43
		98.8	42
全氟癸烷磺酸(PFDS)	598.9	80.1 *	49
		98.9	51

注:带“\*”的为定量离子。

### 7.2.3 定性测定

按照上述条件测定样品和标准工作溶液,如果样品的质量色谱峰保留时间与标准品一致,允许偏差小于±2.5%;定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致,相对丰度允许偏差

不超过表 3 规定的范围,则可判断样品中存在相应的被测物。

表 3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 %	>50	20~50	10~20	≤10
允许的最大偏差 %	±20	±25	±30	±50

7.2.4 定量测定

根据试样中被测物的含量,选取响应值相近的标准工作液进行分析。以目标化合物的峰面积为纵坐标,以目标化合物的浓度为横坐标作标准工作曲线,按照外标法进行定量计算。标准工作液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,应用甲醇稀释到适当浓度后分析。在上述色谱条件下,参考保留时间见附录 B 的表 B.1,标准溶液的多反应监测(MRM)色谱图见图 B.1。

7.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中全氟烷基化合物的含量,计算结果应扣除空白值。

$$X_i = \frac{(c_i - c_{0,i}) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $X_i$  ——塑料制品试样中被测组分含量(以酸根计),单位为微克每千克( $\mu\text{g}/\text{kg}$ );
- $c_i$  ——从标准工作曲线得到的样液被测组分溶液浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );
- $c_{0,i}$  ——从标准工作曲线得到的空白试验被测组分溶液浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g}/\text{L}$ );
- $V$  ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

$f$  ——稀释因子。  
结果保留 3 位有效数字。

9 测定低限

本方法对塑料制品中 10 种全氟烷基化合物的测定低限均为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10 回收率和精密度

样品中 10 种全氟烷基化合物的添加浓度、回收率范围和精密度参见附录 C 的表 C.1。

附 录 A  
(规范性附录)  
标准物质信息

表 A.1 标准物质 CAS 号、分子式及相对分子质量

化合物名称	CAS 号	分子式	相对分子质量
全氟己酸	307-24-4	$C_6 HF_{11} O_2$	314.05
全氟辛酸	335-67-1	$C_8 HF_{15} O_2$	414.07
全氟壬酸	375-95-1	$C_9 HF_{17} O_2$	464.08
全氟癸酸	335-76-2	$C_{10} HF_{19} O_2$	514.09
全氟十一酸	2058-94-8	$C_{11} HF_{21} O_2$	564.09
全氟十二酸	307-55-1	$C_{12} HF_{23} O_2$	614.10
全氟丁烷磺酸钾	29420-49-3	$C_4 F_9 SO_3 K$	338.19
全氟己烷磺酸钠	82382-12-5	$C_6 F_{13} SO_3 Na$	422.10
全氟辛烷磺酸钠	—	$C_8 F_{17} SO_3 Na$	522.11
全氟癸烷磺酸钠	—	$C_{10} F_{21} SO_3 Na$	622.13



附录 B  
(资料性附录)

标准物质多反应监测(MRM)色谱图和保留时间

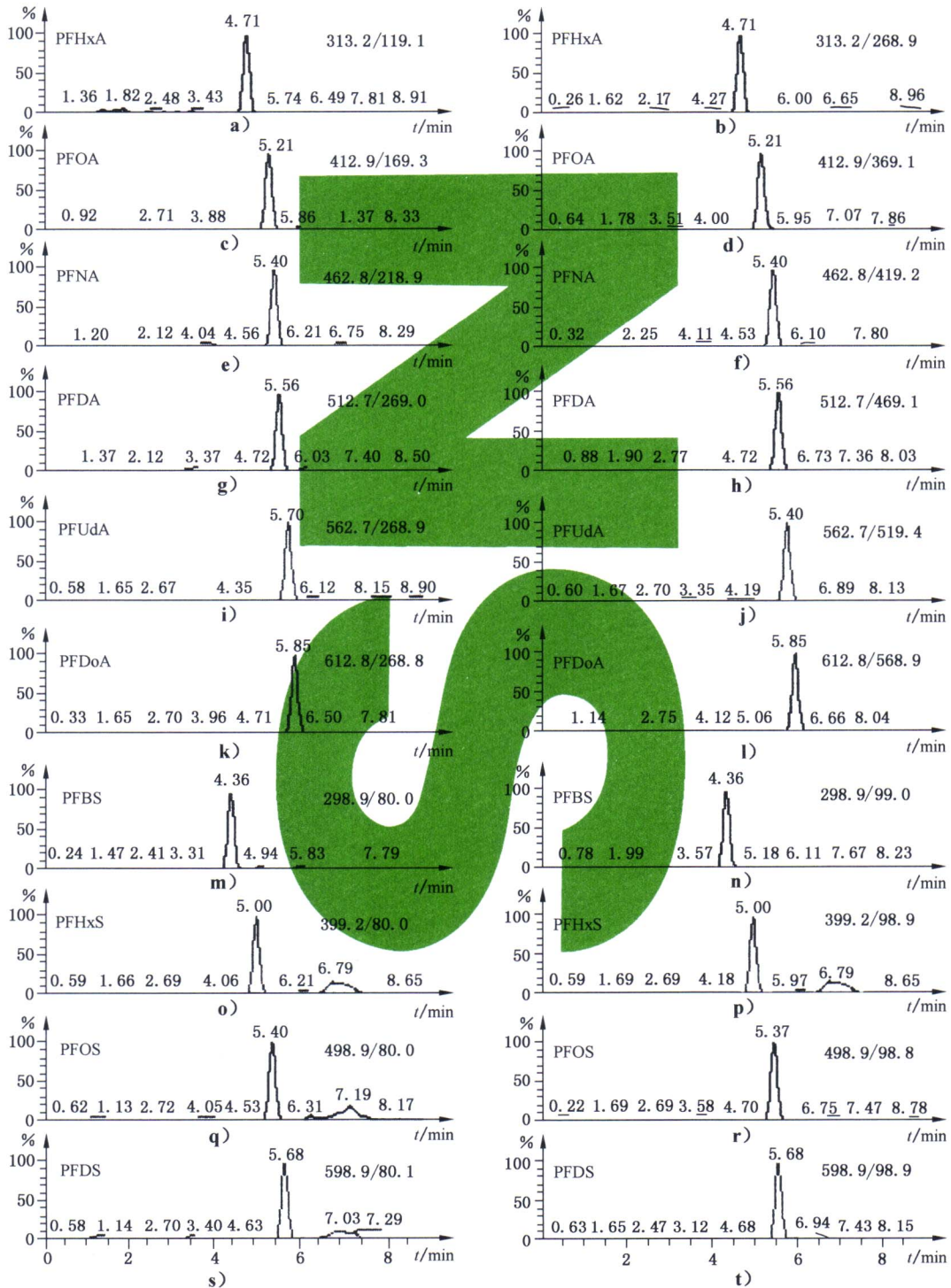


图 B.1 标准物质多反应监测(MRM)色谱图



表 B.1 10 种全氟化合物的保留时间

化合物名称	保留时间 min	化合物名称	保留时间 min
全氟己酸	4.71	全氟十二酸	5.85
全氟辛酸	5.21	全氟丁烷磺酸	4.36
全氟壬酸	5.40	全氟己烷磺酸	5.00
全氟癸酸	5.56	全氟辛烷磺酸	5.40
全氟十一酸	5.70	全氟癸烷磺酸	5.68

## 附录 C

(资料性附录)

添加浓度、回收率范围和精密度

表 C.1 十种全氟烷基化合物的回收率范围和精密度数据

待测物名称	添加浓度 μg/kg	软塑料		硬塑料	
		回收率范围 %	相对标准偏差 %	回收率范围 %	相对标准偏差 %
全氟己酸	10	77.1~102.8	9.9	83.9~105.0	8.8
	20	79.0~96.5	6.4	78.3~104.3	12.4
	50	85.0~102.2	7.8	79.1~99.0	7.6
全氟辛酸	10	78.5~106.1	11.8	79.8~100.9	9.6
	20	77.4~100.5	10.9	79.8~98.0	7.5
	50	76.4~98.8	8.3	81.7~98.4	7.6
全氟壬酸	10	78.1~106.1	10.1	79.1~103.5	8.7
	20	84.1~103.5	8.4	81.0~97.9	7.8
	50	87.1~102.5	5.9	76.5~100.3	9.4
全氟癸酸	10	78.5~102.4	11.3	83.6~98.6	7.4
	20	86.7~97.5	4.4	76.7~98.0	9.5
	50	85.7~102.1	6.5	78.9~103.0	12.9
全氟十一酸	10	88.5~105.4	6.3	77.0~101.1	10.1
	20	81.3~100.9	8.2	81.9~96.1	6.5
	50	82.0~101.9	10.2	78.2~101.1	9.9
全氟十二酸	10	91.0~101.1	3.6	76.9~107.3	12.9
	20	80.9~98.6	7.5	86.8~101.8	6.8
	50	80.5~100.9	9.1	80.5~102.8	8.3
全氟丁烷磺酸	10	83.4~99.1	5.8	79.9~105.1	11.4
	20	75.2~99.1	12.6	78.8~101.6	9.0
	50	81.8~99.9	7.5	82.8~97.6	6.2
全氟己烷磺酸	10	79.9~103.2	11.2	82.8~99.4	6.2
	20	86.9~102.4	5.8	82.8~101.8	9.1
	50	83.6~91.5	3.5	76.8~97.7	9.1

表 C.1 (续)

待测物名称	添加浓度 μg/kg	软塑料		硬塑料	
		回收率范围 %	相对标准偏差 %	回收率范围 %	相对标准偏差 %
全氟辛烷磺酸	10	80.7~101.5	8.2	80.4~100.7	9.8
	20	77.3~100.8	8.8	77.1~96.1	8.4
	50	79.3~101.4	10.6	77.8~94.1	8.3
全氟癸烷磺酸	10	79.3~102.6	11.6	81.1~101.4	8.2
	20	78.1~99.4	9.9	84.1~102.5	6.5
	50	76.0~97.8	9.6	77.6~97.2	8.2