

T/CSEA

团 体 标 准

T/CSEA 28—2023

铬雾抑制剂中全氟辛基磺酸及其盐类 (PFOS) 的测定液相色谱- 三重四极杆质谱法

Determination of Perfluorooctanesulfonic Acid and the Salts (PFOS) in Chromium
Mist Inhibitors Liquid Chromatography- Triple Quadrupole Mass Spectrometry

(发布稿)

2023 - 8 - 22 发布

2023 - 9 - 1 实施

中国表面工程协会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 试剂和材料 1

6 仪器和设备 2

7 样品 2

 7.1 试样的制备 2

 7.2 空白试样的制备 2

8 分析步骤 2

 8.1 仪器条件 2

 8.2 校准 2

 8.3 试样测定 3

9 结果计算与表示 3

 9.1 定性分析 3

 9.2 结果计算 3

 9.3 结果表示 3

10 质量控制 3

 10.1 方法检出限 4

 10.2 空白试验 4

 10.3 回收率 4

 10.4 平行样 4

附录 A（资料性） 全氟辛基磺酸标准物质 LC/MS/MS（ESI）的质谱参数 5

附录 B（资料性） 全氟辛基磺酸标准物质色谱图 6

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

目前国内外铬雾抑制剂品牌众多，成分复杂。为保证铬雾抑制剂的合法性和合规性，本文件针对铬雾抑制剂产品中是否含有全氟辛基磺酸及其盐类的测试方法做出技术性指导。

本文件由中国表面工程协会提出提出。

本文件由中国表面工程协会提出归口。

本文件起草单位：生态环境部对外合作与交流中心、中国表面工程协会、中国表面工程协会电镀分会、北京表面工程协会。

本文件主要起草人：郑哲、陈文静、张扬、彭政、马捷、王新国、孙国庆、宋志富、王新红。

铬雾抑制剂中全氟辛基磺酸及其盐类（PFOS）的测定液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的试剂和标准溶液为有毒有害物质，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行。操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了采用高效液相色谱-三重四极杆质谱（LC-MS/MS）测定铬雾抑制剂中全氟辛基磺酸及其盐类（PFOS）含量的方法。

本文件适用于铬雾抑制剂中全氟辛基磺酸及其盐类（PFOS）含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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
GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 16631 高效液相色谱法通则

3 术语和定义

GB/T 16631界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

固体样品经甲醇溶解，液体样品经甲醇稀释，用高效液相色谱-三重四极杆质谱仪测定，通过保留时间和特征离子对进行定性，外标法定量。

5 试剂和材料

- 5.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。
- 5.2 甲醇：高效液相色谱级。
- 5.3 乙腈：高效液相色谱级。
- 5.4 全氟辛基磺酸标准物质：纯度不小于 95%（质量分数），分子式为 $C_8F_{17}SO_3H$ ，CAS 号为 1763-23-1。
- 5.5 乙酸铵水溶液：5 mmol/L，准确称取 0.385 g 乙酸铵溶于水中，转移至 1 L 容量瓶中定容至刻度，摇匀。
- 5.6 全氟辛基磺酸标准储备溶液：200 mg/L，准确称取全氟辛基磺酸标准物质（5.4）0.020 g，精确至 0.1 mg，置于 100 ml 容量瓶中，用甲醇（5.2）溶解，稀释至刻度，混匀。在 0℃~4℃ 避光保存，有效期为 12 个月。
- 5.7 全氟辛基磺酸一级标准中间溶液：2 mg/L，准确移取全氟辛基磺酸标准储备溶液（5.6）0.5 ml 到 50 ml 容量瓶中，用甲醇（5.2）稀释并定容至刻度。在 0℃~4℃ 避光保存，有效期为 6 个月。
- 5.8 全氟辛基磺酸二级标准中间溶液：0.1 mg/L，准确移取全氟辛基磺酸一级标准中间溶液（5.7）5 ml 到 100 ml 容量瓶中，用甲醇（5.2）稀释并定容至刻度。在 0℃~4℃ 避光保存，有效期为 3 个月。
- 5.9 石英砂：150 μm~830 μm（100 目~200 目），马弗炉中 450℃ 灼烧 4 h，稍冷却后置于洁净干燥器中备用。

6 仪器和设备

- 6.1 高效液相色谱-三重四极杆质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI），具备多反应监测（MRM）功能。
- 6.2 超声波发生器：工作频率为 40 kHz。
- 6.3 分析天平：感量 0.0001 g。
- 6.4 离心管：50 ml，聚丙烯材质。
- 6.5 容量瓶：10 ml、50 ml、100 ml，聚丙烯材质。
- 6.6 移液器：50μl、200μl、500μl、1ml、5ml、10ml，聚丙烯材质。
- 6.7 进样小瓶：2 ml，聚丙烯材质。
- 6.8 实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 试样的制备

- 1) 对于固体样品，准确称取0.1 g样品，精确至0.01 g，置于离心管（6.4）中，准确加入20.0ml甲醇（5.2），密闭，使用超声波发生器（6.2）辅助溶解样品，样品完全溶解后取1.0 ml进行LC-MS/MS分析；
- 2) 对于液体样品，准确量取1.5 ml样品，精确至0.01 ml，置于离心管（6.4）中，准确加入18.5 ml 甲醇（5.2），密闭、混匀，所得溶液取1.0 ml进行LC-MS/MS分析。

7.2 空白试样的制备

用石英砂（5.9）或纯水代替样品，应按与试样相同步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器条件

- 仪器条件应符合下列规定：
- 1) 色谱柱：C18柱，3.5 μm×2.1 mm×150 mm，也可使用满足分析要求的其它性能相近的色谱柱；
 - 2) 流动相A：乙酸铵水溶液（5.5），流动相B：乙腈（5.3）；
 - 3) 流动相流速：0.2-0.4 ml/min；
 - 4) 柱温：40 °C；
 - 5) 进样量：10 μl；
 - 6) 梯度洗脱程序：应符合表1的规定；
 - 7) 离子源：电喷雾离子化电离源，负离子模式；
 - 8) 扫描方式：多反应监测（MRM）；
 - 9) 电喷雾离子源参考条件：见附录A。

表1 液相色谱梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	70	30
20	0	100
25	0	100
25.1	70	30
30	70	30

8.2 校准

1) 准确移取全氟辛基磺酸二级标准中间溶液 (5.8) 40 μl 、100 μl 、200 μl 、500 μl 、1000 μl 到10 ml 容量瓶 (6.5) 中, 用甲醇 (5.2) 稀释并定容至刻度, 分别配制成0.4 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液。

2) 按仪器条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。

3) 记录目标化合物的保留时间和定量离子峰面积。

4) 全氟辛基磺酸标准物质的色谱图见附录B。

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立 (8.2) 相同的步骤进行试样 (7.1) 的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

通过比较试样溶液与标准工作溶液中被测组分的保留时间以及定性离子对相对丰度 (见附录A) 进行定性分析, 试样溶液中被测组分定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液中被测组分的相对离子丰度允许偏差不超过表2规定时, 可判断试样中存在目标物。

表2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	$\geq 50\%$	$> 20\% \sim 50\%$	$> 10\% \sim 20\%$	$\leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

9.2 结果计算

试样溶液中全氟辛基磺酸及其盐类 (PFOS) 的响应值应在标准工作曲线的线性范围内。如果样品含量超过校准工作曲线范围, 应将试样溶液稀释到适当浓度后分析。

固体样品中全氟辛基磺酸及其盐类含量以质量分数 w 计, 单位为毫克每千克 (mg/kg), 按式 (1) 计算:

$$w = \frac{\rho \times V \times f}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中:

ρ ——校准曲线法得到的目标化合物质量浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

V ——样品经溶解所得溶液的体积, 单位为毫升 (ml);

f ——稀释因子;

m ——试样的质量, 单位为克 (g)。

液体样品中全氟辛基磺酸及其盐类含量以质量浓度 c 计, 单位为毫克每升 (mg/L), 按式 (2) 计算:

$$c = \frac{\rho \times V \times f}{V_s \times 1000} \quad (2)$$

式中:

ρ ——校准曲线法得到的目标化合物质量浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$);

V ——样品经稀释所得溶液的体积, 单位为毫升 (ml);

f ——稀释因子;

V_s ——试样的体积, 单位为毫升 (ml)。

9.3 结果表示

计算结果应以两次平行测定结果的算术平均值表示, 应按GB/T 8170的修约值比较法修约至小数点后两位。

10 质量控制

10.1 方法检出限

对于固体样品，本方法的检出限应为0.6 mg/kg。对于液体样品，本方法的检出限应为0.04 mg/L。

10.2 空白试验

每20个样品或少于20个样品/批应至少分析1个空白，空白测试结果应低于方法检出限。

10.3 回收率

每20个样品或少于20个样品/批应至少分析1个基体加标样品，加标回收率应在70%~140%之间。

10.4 平行样

每20个样品或少于20个样品/批应至少分析1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±30%以内。

附 录 A
(资料性)

全氟辛基磺酸标准物质 LC/MS/MS (ESI) 的质谱参数

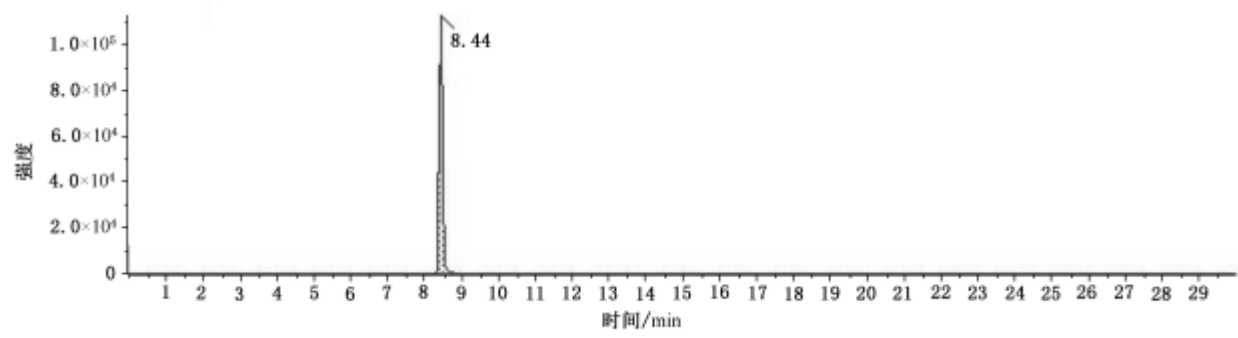
表A. 1给出了全氟辛基磺酸标准物质LC/MS/MS (ESI) 的质谱参数。

序号	化合物名称	离子对 (m/z)	去簇电压 (DP) /V	碰撞室入口电 压 (EP) /V	碰撞气电压 (CE) /V	碰撞室出口电 压 (CXP) /V
1	全氟辛基磺酸 (PFOS)	498.9/80*	85	6.5	80	0
		498.9/98.9#	85	6.5	64	0

注1：*为定量离子对，#为定性离子对。

附 录 B
(资料性)
全氟辛基磺酸标准物质色谱图

图B.1给出了全氟辛基磺酸标准物质的LC-MS/MS选择离子流色谱图。



图B.1 全氟辛基磺酸（PFOS）采集离子对为 498.9/80.0 的选择离子流色谱图