

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

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

编制说明

（征求意见稿）

传化智联股份有限公司

上海天祥质量技术服务有限公司

2020年6月

《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》

国家标准编制说明

1 任务来源

根据国家标准化管理委员会 2020 年 3 月下达的国标委发〔2020〕6 号文《国家标准化管理委员会关于下达 2020 年推荐性国家标准计划（修订）的通知》，《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》列入国家标准制定计划（立项计划编号为 20200893-T-606），项目周期 18 个月。由传化智联股份有限公司、上海天祥质量技术服务有限公司等等负责起草。该标准由中国石油和化学工业联合会提出，全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会（SAC/TC 134/SC1）归口。

2 制定本标准的意义

全氟化合物是世界上最难降解的有机化学污染物之一，其持久存在于环境中，具有高生物蓄积性和多种毒性，被生物体摄入后与蛋白质键合后存在于血液中，并在肝脏、肾脏、肌肉等蓄积，呈现出显著的生物富集性，严重威胁着人类生存的环境及身体健康。此外，因其远距离环境迁移能力而导致的全球性污染也引起全世界范围的广泛关注。当前，在全球范围内已经有多个国家提出相应的法律法规对其进行使用约束。2006 年 1 月，美国环保署提出了 PFOA 自主削减计划。2006 年 12 月 27 日，欧洲议会和部长理事会联合发布《关于限制全氟辛烷磺酸销售及使用的指令》（2006/122/EC），该指令是对理事会《关于统一各成员国有关限制销售和使用禁止危险材料及制品的法律法规和管理条例的指令（76/769）》的第三十次修订。限制 PFOS 在产品、半成品、零件及用于特定零部件中及产品的涂层表面，如纺织品中使用。对销售和使用的物质和制剂中，PFOS 的含量不得超过 0.005%（50ppm），在半成品、物品或零部件中，PFOS 含量不得高于 0.1%（1000ppm）或对纺织品和其他的涂层材料而言，PFOS 的含量不得超过 1μg/m²。2011 年 3 月 2 日，欧盟委员会公布第 207/2011 号法规，将原第 53 项（全氟辛烷磺化物，

PFOS) 从 REACH 法规附件 XVII 中删除, 因为该物质已被认定为是持久性有机污染物质 (POPs), 应禁止生产及销售。但对纺织品或其它涂层材料的限量要求仍为 $<1\mu\text{g}/\text{m}^2$ 。2017 年 6 月 15 日, REACH 法规附件 XVII 新增第 68 项关于全氟辛酸铵 (PFOA) 的限制, 当物品或混合物中 PFOA (包括其盐类) 的浓度大于等于 25ppb, 或 PFOA 相关物质的浓度大于等于 1000ppb 不得投放市场, 此要求从 2020 年 7 月 4 日执行。部分其它 PFCs 也被列入 REACH 高度关注物质。鉴于 PFCs 的危害, 全球各大服装品牌采取了 PFCs 淘汰行动, 发布了分阶段淘汰声明以应对 PFCs 带来的健康与环境问题。除此之外, STANDARD 100 by OEKO-TEX®、Bluesign、GOTS 等国际认证以及 ZDHC-MRSL 也对纺织品及纺织染整助剂中的 PFCs 的限制逐步扩充, 从最初的 PFOA、PFOS 扩充至 34 项 PFCs。

全氟化合物是世界上最难降解的有机化学污染物之一, 其持久存在于环境中, 具有高生物蓄积性和多种毒性, 被生物体摄入后与蛋白质键合后存在于血液中, 并在肝脏、肾脏、肌肉等中蓄积, 呈现出显著的生物富集性, 严重威胁着人类生存的环境及身体健康。此外, 因其远距离环境迁移能力而导致的全球性污染也引起全世界范围的广泛关注。当前, 在全球范围内已经有多个国家提出相应的法律法规对其进行使用约束。2006 年 1 月, 美国环保署提出了 PFOA 自主削减计划。2006 年 12 月 27 日, 欧洲议会和部长理事会联合发布《关于限制全氟辛烷磺酸销售及使用的指令》(2006/122/EC), 该指令是对理事会《关于统一各成员国有关限制销售和使用禁止危险材料及制品的法律法规和管理条例的指令 (76/769)》的第三十次修订。限制 PFOS 在产品、半成品、零件及用于特定零部件中及产品的涂层表面, 如纺织品中使用。对销售和使用的物质和制剂中, PFOS 的含量不得超过 0.005% (50ppm), 在半成品、物品或零部件中, PFOS 含量不得高于 0.1% (1000ppm) 或对纺织品和其他的涂层材料而言, PFOS 的含量不得超过 $1\mu\text{g}/\text{m}^2$ 。2011 年 3 月 2 日, 欧盟委员会公布第 207/2011 号法规, 将原第 53 项 (全氟辛烷磺化物, PFOS) 从 REACH 法规附件 XVII 中删除, 因为该物质已被认定为是持久性有机污染物质 (POPs), 应禁止生产及销售。但对纺织品或其它涂层材料的限量要求仍为 $<1\mu\text{g}/\text{m}^2$ 。2017 年 6 月 15 日, REACH 法规附件 XVII 新增第

68 项关于全氟辛酸铵（PFOA）的限制，当物品或混合物中 PFOA（包括其盐类）的浓度大于等于 25ppb，或 PFOA 相关物质的浓度大于等于 1000ppb 不得投放市场，此要求从 2020 年 7 月 4 日执行。部分其它 PFCs 也被列入 REACH 高度关注物质。鉴于 PFCs 的危害，全球各大服装品牌采取了 PFCs 淘汰行动，发布了分阶段淘汰声明以应对 PFCs 带来的健康与环境问题。除此之外，STANDARD 100 by OEKO-TEX®、Bluesign、GOTS 等国际认证以及 ZDHC-MRSL 也对纺织品及纺织染整助剂中的 PFCs 的限制逐步扩充，从最初的 PFOA、PFOS 扩充至 33 项 PFCs。

在纺织染整助剂行业中，防水防油防污整理是一类具有特殊功能的后整理，通过含氟防水防油剂，即常说的 C8、C6 含氟防水剂实现纺织品的防水、防油、防污等功能，在服装（羽绒服、休闲服、运动服等）、户外用品（帐篷、箱包、雨伞等）、家纺（窗帘、沙发、地毯等）、和产业类（无纺布、广告布、汽车内饰等）等下游领域均有应用。

纺织染整助剂作为消费品（纺织品）的生产原料，其有害物质的测定备受关注，本标准制定符合《国务院关于印发深化标准化工作改革方案的通知》（国发〔2015〕13 号）中关于加强保障人身健康、生态环境安全的要求，符合《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020 年）》中“三、重点领域-消费品”中关于开展消费品安全标准和配套检验方法的制定与实施、“四、重大工程-消费品安全标准化工程”中“建立完善消费品安全标准体系、促进我国消费品安全水平不断提高；围绕化学安全等开展消费品安全标准‘筑篱’专项行动”的要求。

本标准的 2013 版本建立了对纺织染整助剂中的 PFOS 和 PFOA 这 2 种 PFCs 的分析方法标准，鉴于法规以及行业、企业关注的全氟化合物已经多达 30 多种，有必要尽快对此标准进行修订，扩大标准对相应有害物质的覆盖范围。

3 标准制定工作简况

为了切实做好《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》标准的编制工作，起草单位专门成立了标准起草工作组，制订了标准起

草工作方案，有计划有步骤地开展各项工作。主要工作过程如下：

1) 2019 年 03 月-2019 年 05 月，调研行业对此标准的需求，查阅国内外有关文献和标准。

2) 2019 年 06 月-2019 年 08 月，对国内外的分析检测标准进行对比分析，进行预研，确定实验方案，对方法的可行性进行了论证。

3) 2019 年 09 月-2019 年 12 月，根据实验方案，进行有关试验方法的条件选择和系统方法确认工作，确定了试验方法，形成标准草案，对标准进行了预审，并对标准及编制说明进一步完善。

4) 2020 年 04 月-2020 年 06 月，经各方的共同努力，对相关实验数据进行整理并形成标准草案征求意见稿和编制说明征求意见稿，发各委员及有关生产单位征求意见。

4 采用国际标准和国外先进标准情况的说明

标准起草小组没有查询到国外相关标准资料，本标准未采用国际标准和国外先进标准。

5 标准制定的基本原则和方法原理

5.1 国内外相关测试方法和标准

从检测方法来看，PFCs 的检测方法主要是高效液相色谱-质谱法(LC-MS)、高效液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS)、高效液相色谱/四级杆/飞行时间串联质谱 (HPLC/TOF/MS) 和气相色谱-质谱法(GC-MS)。

串联质谱是目前文献报道中使用最广泛地全氟类化合物定量检测方法，虽然设备较为昂贵，但该方法的选择性和灵敏度均很高，对样品的前处理要求较低，检测范围大，检测极限低，已经得到了国内外许多研究者的青睐。相关的检测标准主要有：

GB/T 24169-2009 氟化工产品和消费品中全氟辛烷磺酰基化合物的测定 高

效液相色谱-串联质谱法

SN/T 2392-2009 进出口化工产品全氟辛烷磺酸的测定 液相色谱-质谱/质谱法

ISO 25101-2009 水质-全氟辛烷磺酸和全氟辛酸的测定-使用固相萃取和LC/MS法测定水样的方法

CEN/TS 15968-2010 Determination of extractable perfluorooctanesulphonate(PFOS) in coated and impregnated solid articles, liquids and fire fighting foams -Method for sampling ,extraction and analysis by LC-MS or LC-tandem/MS

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

本标准的 2013 版本建立了对纺织染整助剂中的 PFOS 和 PFOA 这 2 种 PFCs 的分析方法标准, 鉴于法规以及行业、企业关注的全氟化合物已经多达 30 多种, 本标准拟通过修订, 对不同种类的全氟化合物分别建立标准方法, 扩大标准对相应有害物质的覆盖范围。

本标准为标准体系中纺织染整助剂产品测定方法标准, 本计划属于方法标准修订, 推荐性国家标准, 与国内现行国标、行标协调, 没有矛盾和冲突。

本标准不涉及知识产权问题。

5.2 标准制定的方法原理

5.2.1 HPLC/MS/MS测定27种离子型全氟化合物含量

对于离子型全氟化合物, 采用甲醇作为溶剂, 超声波提取试样中的全氟化合物, 以高效液相色谱/质谱联用仪(HPLC—MS/MS)测定和确证, 外标法定量。

5.2.2 GC/MS测定7种全氟化合物含量

对于非离子挥发性全氟化合物，采用叔丁基甲醚溶剂，超声波提取试样中的氟化调聚物醇和氟化丙烯酸酯，以气相色谱/质谱联用仪（GC/MS）测定，内标法定量。

6 标准方法制定的内容和依据

6.1 方法研究的目的

通过条件试验总结出用甲醇与叔丁基甲醚溶解纺织染整助剂，以便使用LC/MS/MS测定 27种离子型全氟化合物和GC/MS法测定7种非离子型全氟化合物，确定方法的精密度、回收率等各项特性。方法包括试样准备、试样前处理、仪器分析、数据处理和实验验证等方面的内容，详细说明实验室材料、试剂、仪器以及具体的操作步骤，并就液相色谱质谱联用仪与气相色谱质谱联用仪条件和试样前处理方面的内容进行详细的阐述，以便于在分析实施过程中加强管理、保证数据质量。

6.2 关于标准名称的确定

对标准的名称进行修改，因标准测定的有害物质扩展，标准中涵盖两种测试方法，故删除原标准名称中关于测试方法的描述；测定物质的种类由 2 种增加至 34 种；按照全氟化合物的种类采用不同的方式提取后分别采用高效液相色谱，标准名称确定为“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”。

6.3 关于标准适用范围的确

标准名称修改前后其适用范围未发生变化，仍适用于各类纺织染整助剂产品中全氟化合物含量的测定。

6.4 标准制定的编写格式和原则

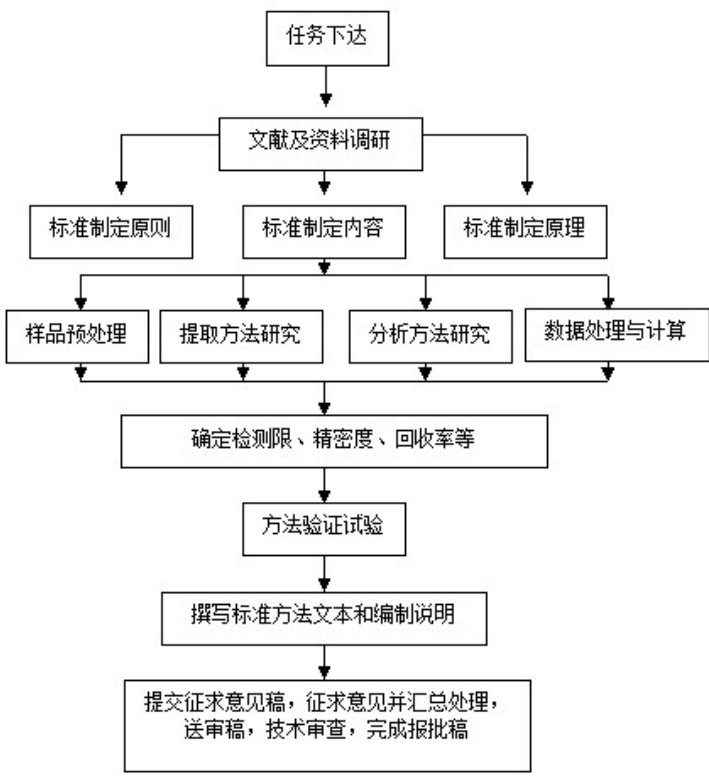
根据标准制订计划的要求，标准起草工作组收集国内外关于测定全氟化合物含量的研究现状、相关分析方法及其存在的问题，制定了具体的技术路线，

并由研究人员对方法进行条件试验、方法确认、撰写方法文本和编制说明等工作。依据GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2001《标准编写规则第4部分：化学分析方法》中的各项规定，标准起草工作组力求编写的标准符合规范化和标准化的要求。

本标准编制时参考其它领域最新的方法标准和技术文献，又考虑国内现有的检测机构的能力和实际情况，力求方法标准的科学性、先进性、普遍适用性和可操作性，易于推广应用；并确保所编制的方法检出限和线性范围能满足相关环保标准和法规的要求，经过方法确认确保方法的准确可靠，保证方法能满足纺织染整助剂中全氟化合物的含量测定要求。

6.5 方法技术路线

方法技术路线如图一所示。



图一技术路线图

7 高效液相色谱-质谱测定27种全氟化合物含量

7.1 试剂和材料

除非另有说明，均使用符合国家标准的优级纯化学试剂，水为符合GB/T 6682规定的一级水。

7.1.1 所测27种氟化物标品。

7.1.2 甲醇，色谱级。

7.1.3 乙腈，色谱级。

7.1.4 醋酸铵。

7.1.5 0.45 μm 再生纤维素过滤膜。

7.1.6 一次性注射器：5mL。

7.1.7 移液枪。

7.1.8 70mL玻璃试管。

7.1.9 10mL，50mL，100mL容量瓶。

7.1.10 纺织染整助剂。

7.2 仪器和设备

7.2.1 高效液相色谱串联四级杆质谱仪（HPLC-MS/MS），配有电喷雾离子源（ESI）。

7.2.2 可控温超声波浴，工作频率40kHz。

7.2.3 分析天平：感量0.1mg。

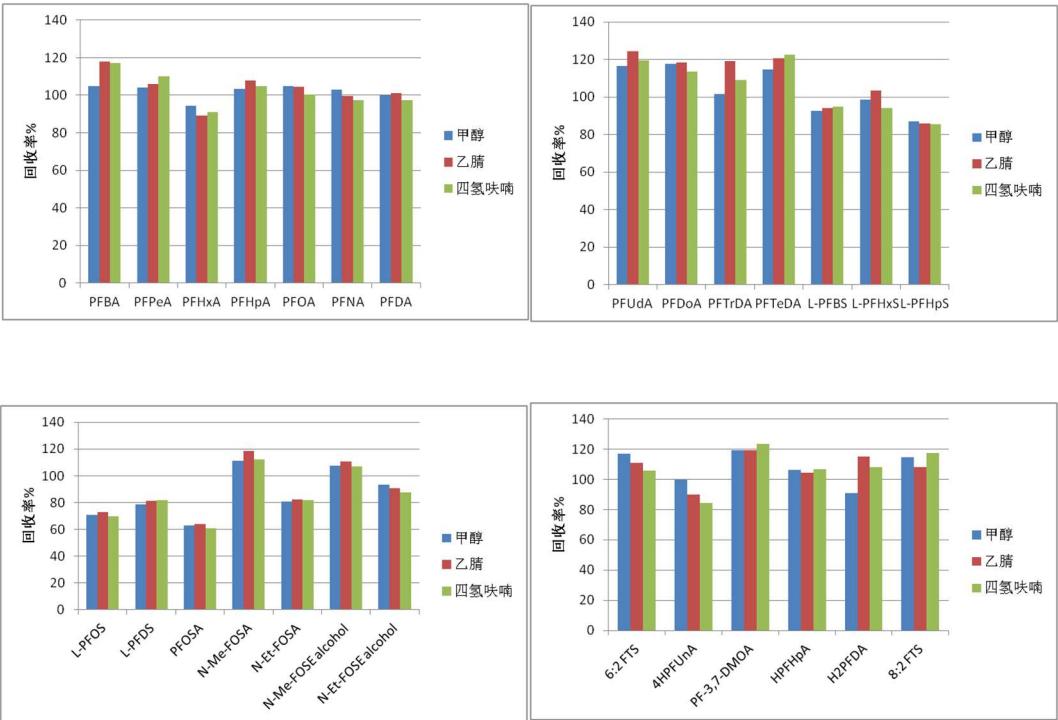
7.3 试样前处理

为使整个染整加工过程中各道工序顺利进行，提高产品质量，减少弊病，增加效益，纺织品处理过程中往往加入各种助剂，包括印染前处理剂、染色助剂、整理剂等，而为了达到所防水、放油、防污的效果，通常于助剂中加入有机氟化物。有害物质的提取手段主要有液液萃取、索式提取、超声波萃取和快速溶剂提

取等。液液萃取、索式提取法溶剂消耗量大，提取时间长，效率低；快速溶剂提取需要商品化的仪器设备，成本较高，不利于广泛推广。相比之下，超声萃取法同时具有操作简单需、萃取时间短，设备以普及等优点。因此标准采用超声波萃取法作为全氟化合物的提取方法。

7.3.1 提取溶剂的选择

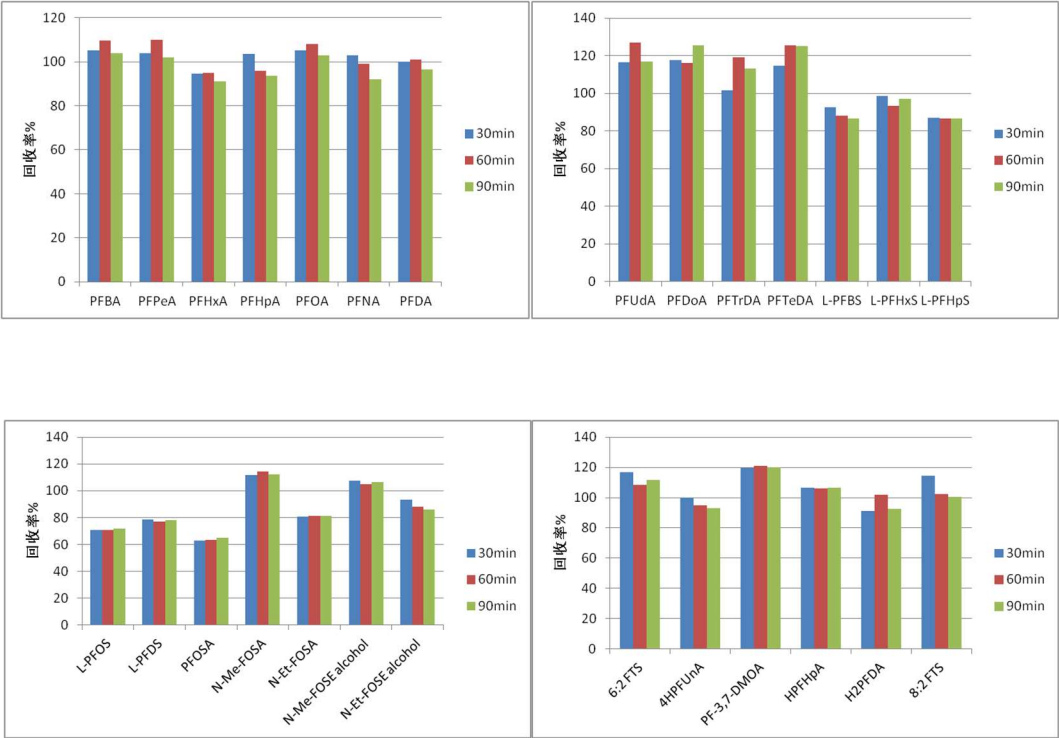
称取0.2g纺织染整助剂于50mL试管中，分别加入10mL甲醇、乙腈与四氢呋喃到空白基质样品中，加入混合标品，在室温下，使用常见频率40kHz的超声波提取器对空白加标样品提取30min，提取液经再生纤维素滤膜过滤后用甲醇稀释10倍进样分析，平行测定5个样品。考察不同提取溶剂对27种PFC的萃取效果的影响。从图二提取溶剂对27种全氟化合物的萃取效率的影响来看，对大部分化合物来说用甲醇来做提取溶剂，萃取效率相对较好，纵观国内外的标准与相关文献，全氟化合物的提取溶剂基本是甲醇，所以本方法采用甲醇做提取溶剂。



图二提取溶剂对 27 种全氟化合物的萃取效率的影响

7.3.2 超声提取时间的影响

称取 0.2g 纺织染整助剂于 40mL 试管中，加入 10mL 甲醇到空白基质样品中，加入混合标品，在室温下，使用常见频率 40kHz 的超声波提取器对空白加标样品分别超声提取 30min、60min、90min，提取液经再生纤维素滤膜过滤后用甲醇稀释 10 倍进样分析，平行测定 5 个样品。考察提取时间对 27 种 PFC 的萃取效果的影响，从图三提取时间对 27 种全氟化合物的萃取效率的影响显示，超声萃取时间对全氟化合物的回收率影响不大，所以选择 30min。

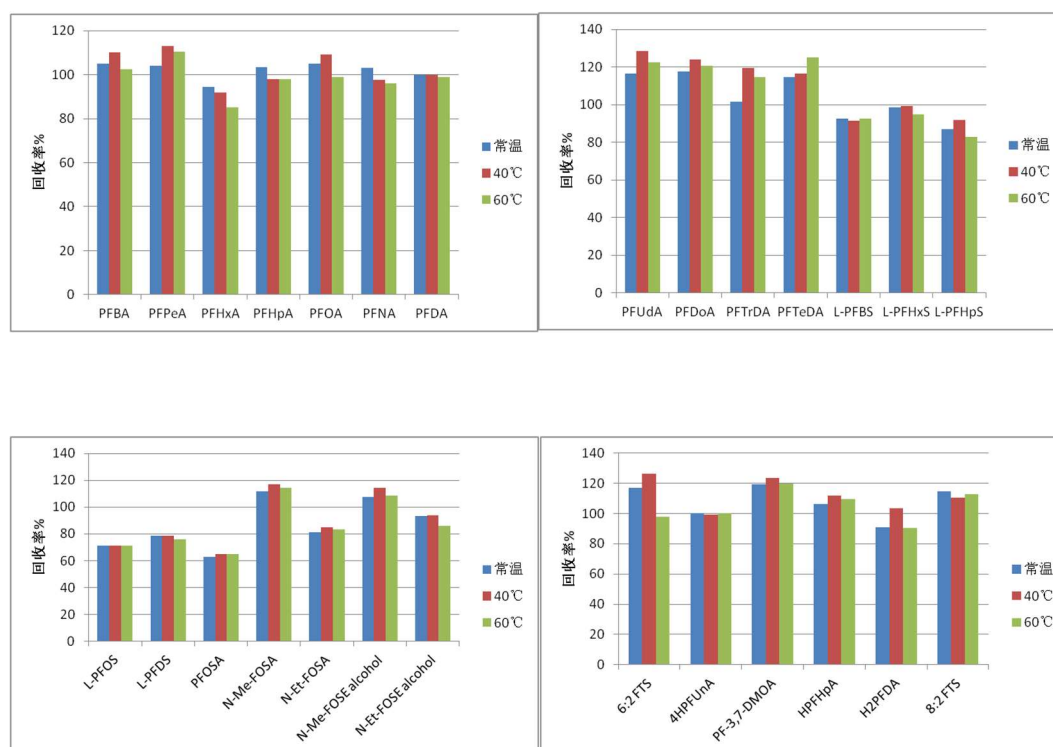


图三 提取时间对 27 种全氟化合物的萃取效率的影响

7.3.3 超声提取温度的影响

称取 0.2g 纺织染整助剂于 40mL 试管中，加入 10mL 甲醇到空白基质样品中，加入混合标品，在室温下，分别在常温、40 °C、60 °C 下分别超声提取 30 min，提取液经再生纤维素滤膜过滤后用甲醇稀释 10 倍进样分析，平行测定 5 个样品，考察超声提取温度对目标物的提取结果影响，图四提取温度对 27 种全氟化合物的萃取效率的影响可以看出随着温度的增加，目标物浓度标变化不

大。因此选择在室温条件下超声提取。



图四提取温度对 27 种全氟化合物的萃取效率的影响

7.4 仪器及参数选择

全氟化合物是一类化学稳定性与热稳定性的化合物，不易挥发，不适宜用 GC/MS 分析，适合用液相色谱进行分离。

高效液相色谱-电喷雾电离-串联质谱联用技术是以 HPLC 为分离手段、四级杆串联质谱为质量分析器的分析技术，集 HPLC 的高分离能力与 MS 的高灵敏度、强定性专属特异性于一体，为样品尤其是复杂基体样品分析及定量测定提供了可靠手段，串联质谱（MS/MS）是将两个质量选择器串联，可对分子离子进行多级裂解，进而获得丰富的化合物碎片信息，对化合物进行定性及定量。与单级质谱相比，能明显改善信号的信噪比，具有更高的灵敏度及选择性。

因此，本文选用高效液相色谱-电喷雾电离-串联质谱联用作为 PFCs 的检测仪器。

7.4.1 质谱条件的优化

分别取 1mg/L 27 种全氟化合物的单标工作溶液进样，采用针泵直接进样方式优化质谱条件。采用一级质谱全扫描方式得到每个化合物的质谱图，27 种化合物在正模式下响应较低，因此选择在 ESI 负模式下对全氟化合物进行分析。在该模式下 N-Me-FOSE alcohol 与 N-Et-FOSE alcohol 两个化合物分子离子峰需要加 CH₃COO⁻，其余化合物生成特征离子峰[M-H]⁻，将其选为母离子峰。通过氮气碰撞产生碎片离子进行离子扫描，选择丰度较高的碎片离子作为定性和定量特征离子。利用 Optimizer 优化软件，进一步细致碎裂电压（DP）和碰撞电压（CE）。优化的参数见表一。

表一 各个化合物的质谱参数

化合物	离子对 (m/z)	去簇电压 (DP) /V	入口电压 (EP) /V	碰撞气电压 (CE) /V	碰撞室出口电压 (CXP) /V
PFBA	212.9 / 168.8*	-20	-3	-10	0
PFPcA	262.9/ 219*	-15	-4	-10	0
PFHxA	312.9 /268.9*	-20	-2.5	-10	-2
	312.9 / 118.8	-20	-2.5	-28	0
PFHpA	362.9 / 318.9*	-20	-3.5	-10	-4
	362.9 / 168.9	-20	-3.5	-24	0
PFOA	412.9 / 368.9*	-20	-4	-12	-4
	412.9 / 169	-20	-4	-22	0
PFNA	462.9 / 418.9*	-20	-3.5	-12	-4
	462.9 / 218.8	-20	-3.5	-20	0

PFDA	512.9 / 469.1	-20	-5.5	-14	-4
	512.9 / 218.9*	-20	-5.5	-22	0
PFUdA	562.9 / 518.9*	-20	-6	-32	0
	562.9 / 268.9	-20	-6	-20	0
PFDoA	612.8/ 568.8*	-25	-5.5	-34	0
	612.8/ 168.9	-25	-5.5	-26	0
PFTTrDA	662.8/ 168.9	-25	-6	-36	0
	662.8 / 618.8*	-25	-6	-30	0
PFTeDA	712.8/ 668.8*	-30	-5.5	-42	0
	712.8/ 168.9	-30	-5.5	-36	0
PFBS	298.9 / 80*	-60	-4	-52	0
	298.9 / 99	-60	-4	-40	0
PFHxS	398.9/ 80*	-70	-8	-58	0
	398.9/ 99	-70	-8	-52	0
PFHpS	448.9 / 79.9	-70	-8.5	-72	0
	448.9 / 99*	-70	-8.5	-60	0
PFOS	498.9 / 80*	-85	-6.5	-80	0
	498.9 / 98.9	-85	-6.5	-64	0
PFDS	598.9/ 80*	-95	-9.5	-86	0
	598.9/ 98.9	-95	-9.5	-80	0
PFOSA	497.8 / 77.8*	-75	-5	--54	0
	497.8 / 169.0	-75	-5	-44	0
N-Me-FOSA	511.8 /168.7*	-85	-3.5	-40	0
	511.8 /218.9	-85	-3.5	-40	0

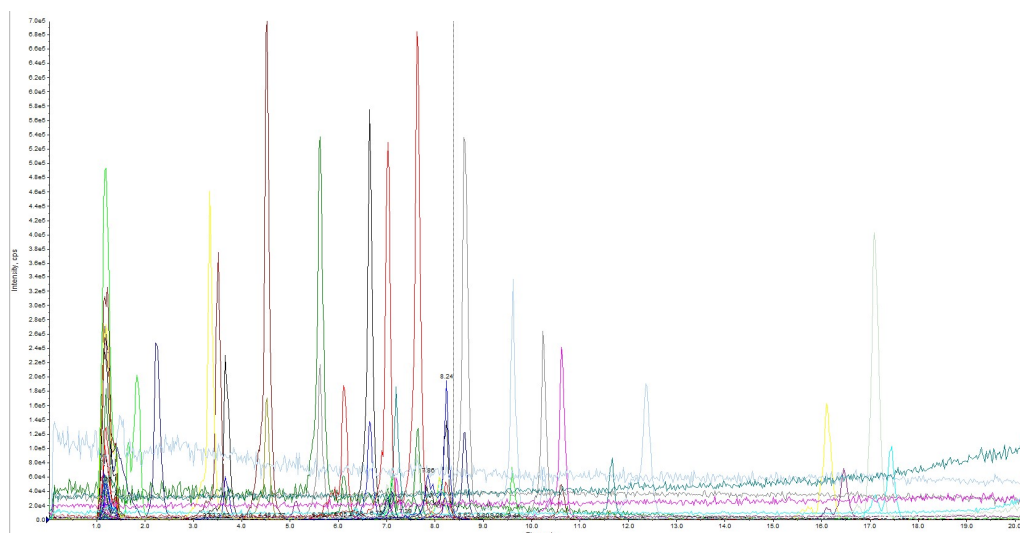
N-Et-FOSA	525.8 / 168.7*	-80	-5.5	-42	0
	525.8 / 219.0	-80	-5.5	-42	0
N-Me-FOSE alcohol	615.8 / 58.8*	-20	-11.5	-38	-4
	615.8 / 59.7	-20	-11.5	-36	-58
N-Et-FOSE alcohol	629.9 / 58.9*	-35	-5	-32	0
	629.9 / 57.9	-35	-5	-36	-52
6:2 FTS	426.8 / 406.7*	-50	-10.5	-54	-2
	426.8 / 81	-50	-10.5	-66	0
4HPFUnA	490.9 / 366.9	-35	-4.5	-28	-4
	490.9 / 386.8*	-35	-4.5	-14	-4
PF-3,7-DMOA	512.5 / 468.7*	-5	-4	-12	-4
	512.5 / 268.9	-5	-4	-22	-2
HPFHpA	344.9 / 280.7*	-10	-5.5	-12	-2
	344.9 / 39	-10	-5.5	-36	-4
H2PFDA	476.9 / 62.6*	-5	-3.5	-24	-6
	476.9 / 392.9	-5	-3.5	-20	-4
8:2 FTS	527.0 / 81	-60	-9	-64	0
	527.0 / 506.9*	-60	-9	-26	-4
注：*为定量离子对。					

7.4.2 色谱条件的优化

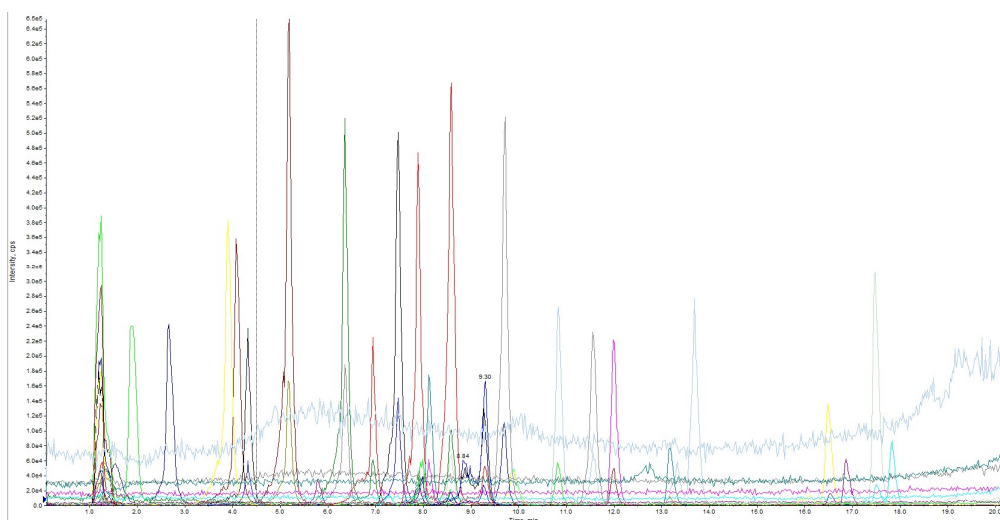
采用乙酸铵缓冲溶液以改善色谱峰性，通过优化流动相的梯度洗脱条件，使27中PFCs在20分钟内得到分离。当流动相水相中不加乙酸铵时，PFCs几乎没有质谱信号响应，说明PFCs无法有效的进行离子化，水相中加入5mmol的乙酸

铵各个化合物的响应已经满足要求。各离子的选择离子色谱图如下图五。所示盐离子的浓度越大对柱子的伤害越大。所以本文选5mmol乙酸铵。除了水相加入乙酸铵，有机相乙腈中加入5mmol乙酸铵的选择离子色谱图

见图六，从两图可以看出，有机相加入乙酸铵与不加乙酸相比，对各个离子的峰性与响应变化不大，因此只在水相中加入乙酸铵。



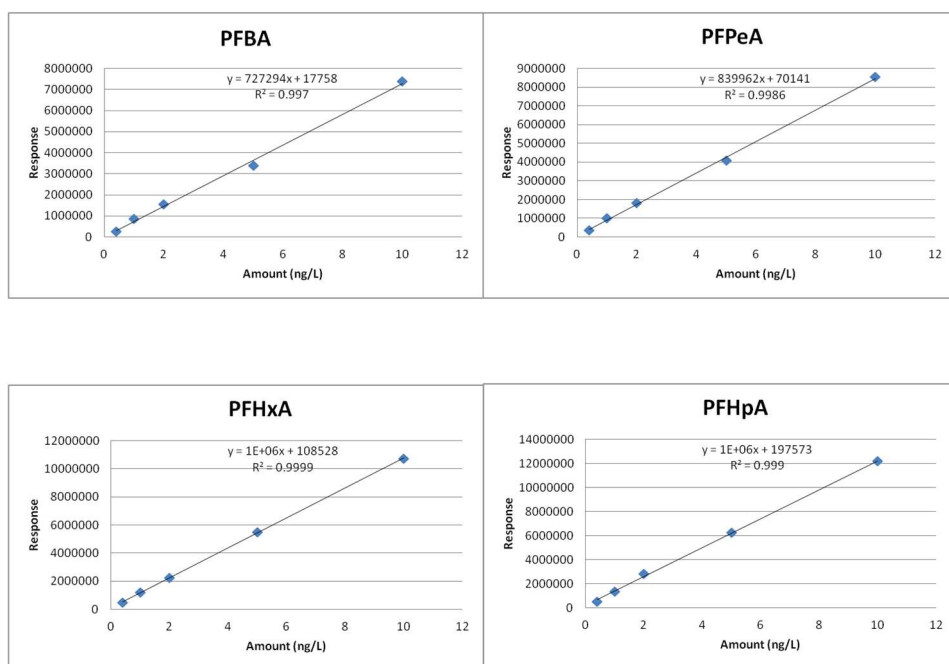
图五 水相加入乙酸铵的 27 个化合物的选择离子色谱图

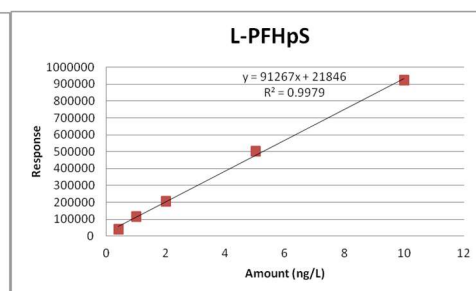
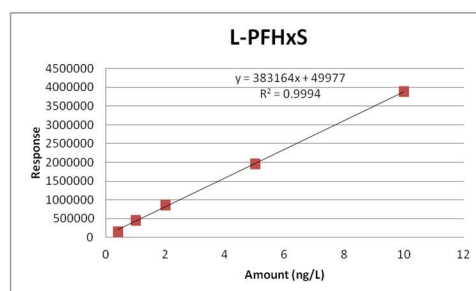
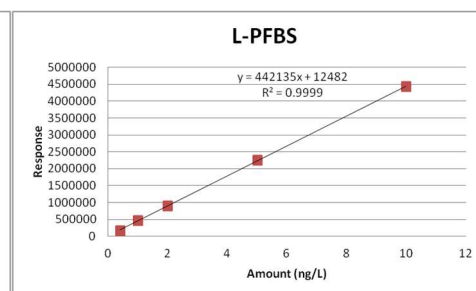
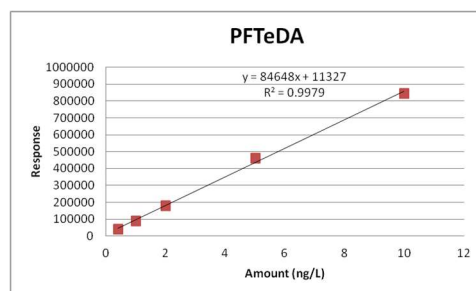
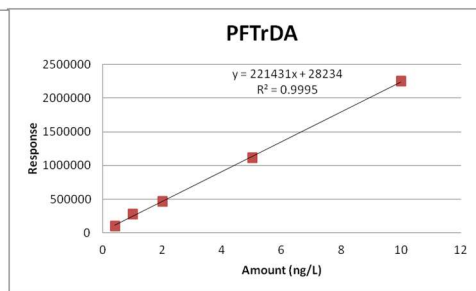
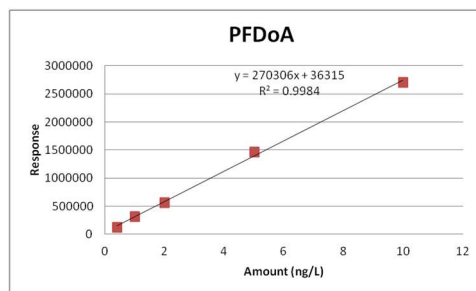
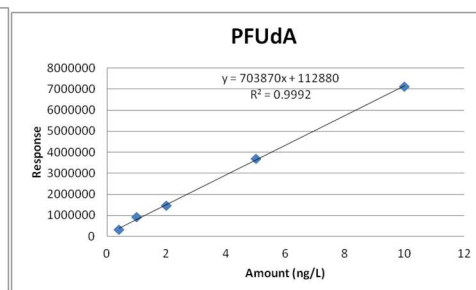
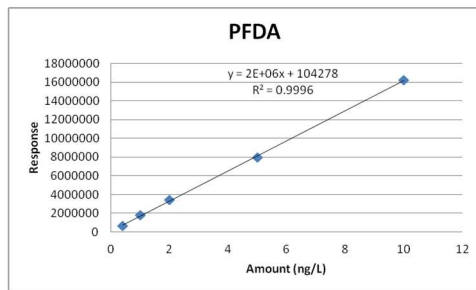
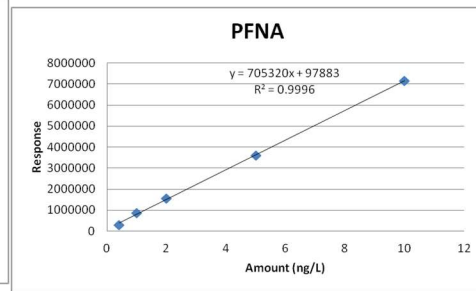
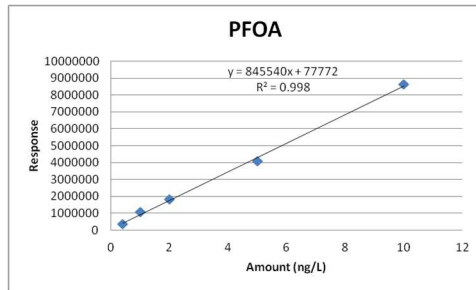


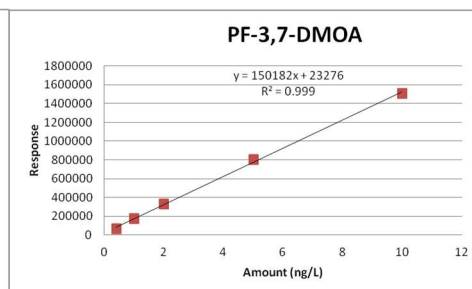
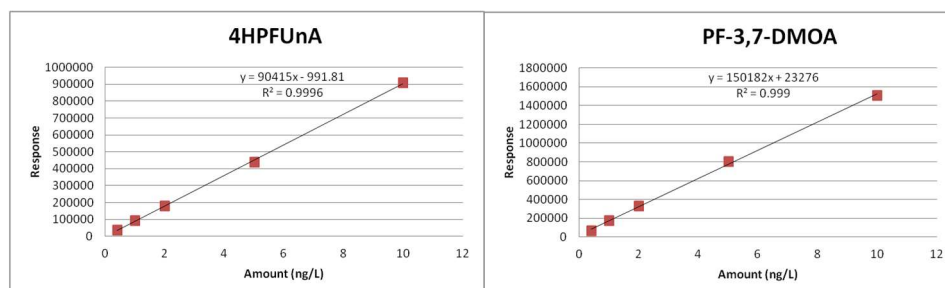
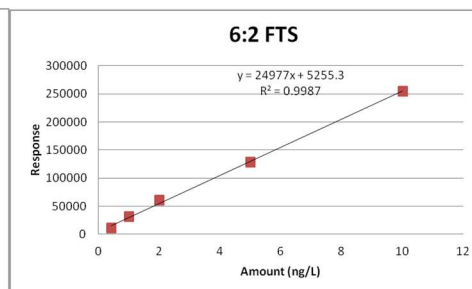
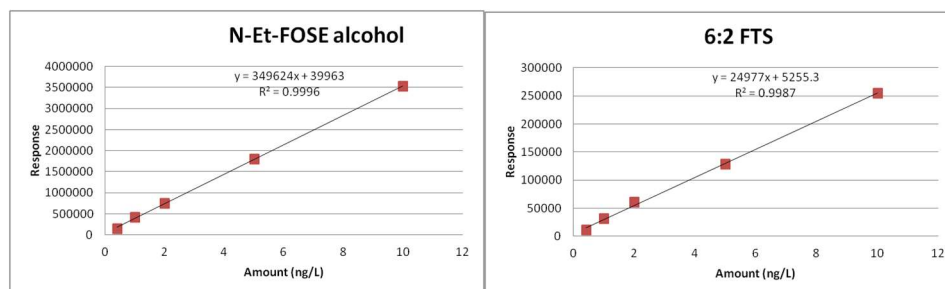
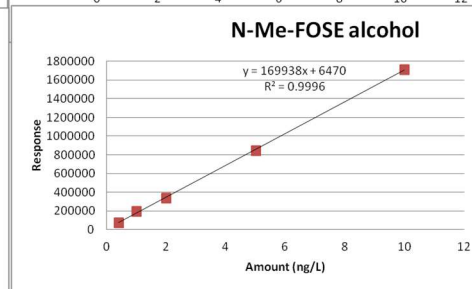
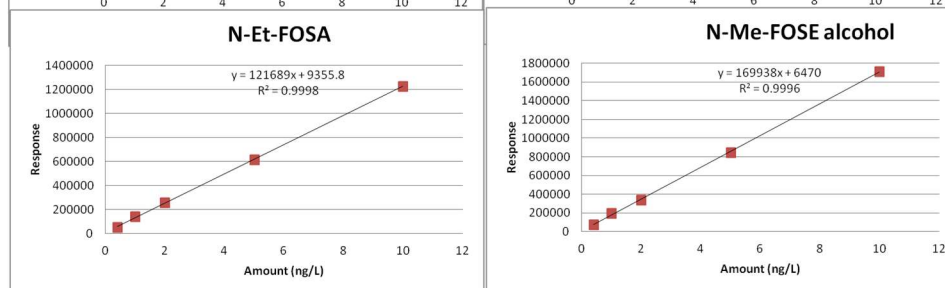
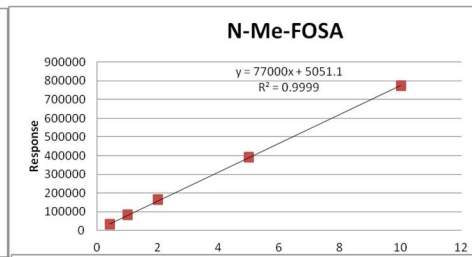
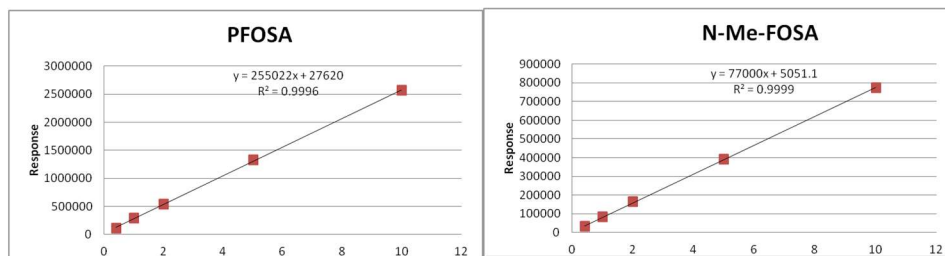
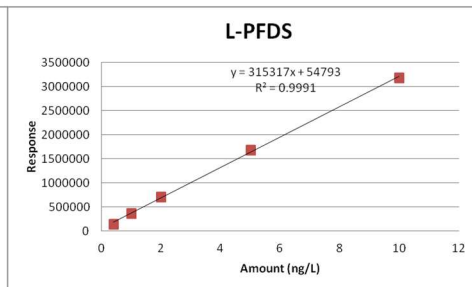
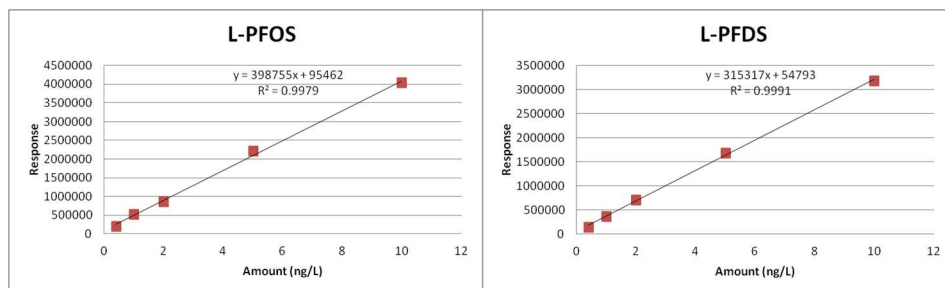
图六 水相与有机相均加入乙酸铵的 27 个化合物的选择离子色谱图

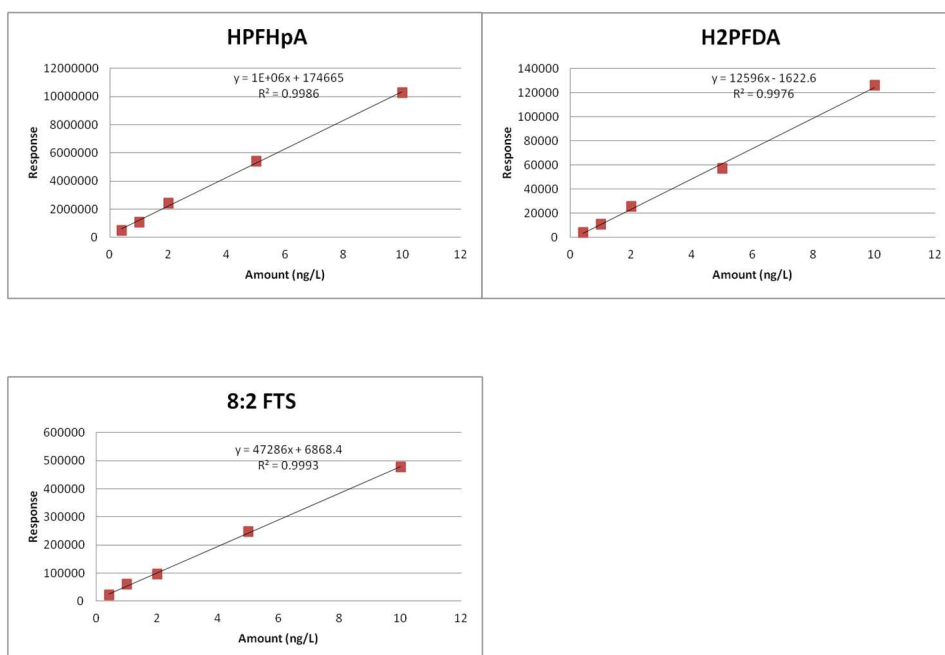
7.5 标准曲线绘制

在本方法实验所确定的仪器条件下，对浓度 0.4、1、2、5、10 ng/L 的 27 种 PFCs 标准工作溶液进行分析测定，浓度 c 与响应值具有良好的线性关系。上述标准工作曲线如图七所示。









图七 27 种全氟化合物标准工作曲线

7.6 检出限的确定

7.6.1 检出限的确定

检出限的测定方式是以 3 倍信噪比物浓度分析而得，27 种全氟化合物的检出限见表二。

表二 27 种全氟化合物化合物的检出限

化合物	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
检出限 (mg/kg)	0.08	0.05	0.05	0.07	0.04	0.07
化合物	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	PFBS
检出限 (mg/kg)	0.05	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06

化合物	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFOSA	N-Me-FOSA
检出限 (mg/kg)	0.03	0.04	0.04	0.06	0.06	0.06
化合物	N-Et-FOSA	N-Me-FOSE alcohol	N-Et-FOSE alcohol	6:2 FTS	4HPFUn A	PF-3,7-DMOA
检出限 (mg/kg)	0.07	0.09	0.10	0.05	0.07	0.07
化合物	HPFHpA	H2PFDA	8:2 FTS			
检出限 (mg/kg)	0.09	0.09	0.09			

7.6.2 方法测定低限的确定

根据检出限和方法条件可计算而得方法的测定低限。本方法27种化合物的方法测定低限见表三。

表三 本方法 27 种化合物的测定低限

化合物	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
检出限 (mg/kg)	0.24	0.14	0.12	0.22	0.14	0.23
化合物	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA	PFTeDA	PFBS
检出限 (mg/kg)	0.16	0.23	0.22	0.19	0.22	0.19
化合物	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFOSA	N-Me-FOSA

检出限 (mg/kg)	0.09	0.13	0.15	0.19	0.22	0.19
化合物	N-Et-FOSA	N-Me-FOSE alcohol	N-Et-FOSE alcohol	6:2 FTS	4HPFUn A	PF-3,7- DMOA
检出限 (mg/kg)	0.23	0.30	0.33	0.16	0.24	0.22
化合物	HPFHp A	H2PFDA	8:2 FTS			
检出限 (mg/kg)	0.29	0.29	0.30			

7.7 方法的精密度与回收率

本实验采用对液体、膏状与粉末三种助剂样品加入混合标准溶液方法，添加量分别为0.2、1、5 mg/kg。计算得到试样的回收率见表四、表五与表六，液体助剂回收率在73%~112%之间，相对标准偏差RSD在4%~12%之间，膏体助剂回收率在81%~117%之间，相对标准偏差RSD在3%~14%之间，粉末助剂回收率在70%~118%之间，相对标准偏差RSD在6%~17%之间，可见方法的精密度和回收率都较好。

化合物	低 0.2mg/kg		中 1mg/kg		高 5mg/kg	
	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%
PFBA	73	10	77	5	82	9
PFPeA	75	10	77	3	79	8
PFHxA	81	9	89	3	88	11
PFHpA	88	6	97	2	97	4

PFOA	94	6	105	3	101	8
PFNA	90	3	104	4	104	4
PFDA	87	5	101	2	101	8
PFUdA	89	6	102	4	98	5
PFDoA	87	5	102	4	104	6
PFTTrDA	86	6	103	5	103	9
PFTeDA	83	7	92	4	97	5
PFBS	76	6	87	3	89	6
PFHxS	84	7	98	2	98	7
PFHpS	91	8	101	5	101	4
PFOS	90	5	109	5	102	7
PFDS	85	3	100	5	101	7
PFOSA	84	4	101	2	100	6
N-Me-FOSA	82	8	97	5	94	6
N-Et-FOSA	78	7	93	4	95	6
N-Me-FOSE alcohol	80	3	91	4	96	7
N-Et-FOSE alcohol	77	5	94	4	95	6
6:2 FTS	87	7	112	6	111	8
4HPFUnA	84	5	104	6	103	8
PF-3,7-DMOA	94	7	109	5	106	7
HPFHpA	101	8	91	4	88	8
H2PFDA	88	12	106	2	109	7
8:2 FTS	88	7	106	6	108	5

表四 液体助剂中 27 种全氟化合物不同加标浓度的回收率与精密度

化合物	低 0.2mg/kg		中 1mg/kg		高 5mg/kg	
	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%
PFBA	97	7	95		102	7
PFPeA	111	5	104	4	107	5

PFHxA	113	9	107	6	104	5
PFHpA	81	10	107	3	117	5
PFOA	94	6	105	3	101	8
PFNA	107	5	110	4	109	3
PFDA	104	10	108	6	109	7
PFUdA	94	13	110	6	112	4
PFDoA	89	11	93	4	106	3
PFTTrDA	108	5	101	3	102	2
PFTeDA	90	8	94	4	95	5
PFBS	87	10	112	6	112	5
PFHxS	100	6	102	4	105	3
PFHpS	96	6	98	6	103	5
PFOS	107	4	100	3	103	5
PFDS	90	5	95	4	102	4
PFOSA	102	6	103	9	103	7
N-Me-FOSA	95	4	98	6	102	5
N-Et-FOSA	98	5	101	5	106	4
N-Me-FOSE alcohol	111	6	93	6	101	4
N-Et-FOSE alcohol	89	6	95	3	99	4
6:2 FTS	109	6	108	7	109	4
4HPFUnA	88	14	92	3	96	6
PF-3,7-DMOA	100	6	108	4	111	3
HPFHpA	107	5	99	5	99	4
H2PFDA	94	11	104	10	108	4
8:2 FTS	109	9	114	5	109	4

表五 膏状助剂中27种全氟化合物不同加标浓度的回收率与精密度

化合物	低 0.2mg/kg	中 1mg/kg	高 5mg/kg
-----	------------	----------	----------

	平均回收 率%	RSD%	平均回收 率%	RSD%	平均回收 率%	RSD%
PFBA	81	6	74	6	81	9
PFPeA	83	9	89	12	73	13
PFHxA	87	7	90	8	70	11
PFHpA	75	15	70	9	70	9
PFOA	75	9	71	7	78	15
PFNA	94	12	101	9	115	8
PFDA	93	8	103	12	110	12
PFUdA	85	13	89	7	79	17
PFDoA	88	13	103	13	108	13
PFTTrDA	100	9	94	16	100	9
PFTeDA	75	15	70	12	91	13
PFBS	88	11	88	4	97	8
PFHxS	85	5	76	13	79	7
PFHpS	78	9	82	6	89	6
PFOS	93	8	96	3	104	6
PFDS	88	11	89	4	97	7
PFOSA	85	13	93	8	104	9
N-Me-FOSA	100	9	77	15	86	9
N-Et-FOSA	101	12	77	4	89	8
N-Me-FOSE alcohol	99	15	70	10	71	15
N-Et-FOSE alcohol	110	15	71	15	68	12
6:2 FTS	109	7	113	6	118	5
4HPFUnA	86	14	85	3	72	9
PF-3,7-DMOA	102	11	108	12	106	14
HPFHpA	102	15	106	5	116	12
H2PFDA	98	15	87	15	110	8
8:2 FTS	108	14	95	12	107	15

表六 粉末助剂中 27 种全氟化合物不同加标浓度的回收率与精密度

8 气相色谱质谱法测定4种氟化调聚物醇和3种氟化丙烯酸酯

8.1 试剂和材料

除非另有说明，仅使用优级纯试剂和符合GB/T 6682规定的一级水。

8.1.1 叔丁基甲醚，色谱级

8.1.2 甲醇，色谱级

8.1.3 四氢呋喃，色谱级

8.1.4 标准物质见表七

表七 4种氟化调聚物醇和3种氟化丙烯酸酯的基本信息

序号	化合物	缩写	CAS 号	分 子	分子式
1	1H,1H,2H,2H-全氟己-1-醇	4:2 FTOH	2043-47-2	264.09	C ₆ H ₅ F ₉ O
2	1H,1H,2H,2H-全氟辛-1-醇	6:2 FTOH	647-42-7	364.1	C ₈ H ₅ F ₁₃ O
3	1H,1H,2H,2H-全氟癸-1-醇	8:2 FTOH	678-39-7	464.12	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O
4	1,1,2,2-四氢全氟十二醇	10:2 FTOH	865-86-1	564.13	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O
5	1H,1H,2H,2H-全氟辛醇丙烯酸酯	6:2 FTA	17527-29-6	418.15	C ₁₁ H ₇ F ₁₃ O ₂
6	1H,1H,2H,2H-全氟癸醇丙烯酸酯	8:2 FTA	27905-45-9	518.17	C ₁₃ H ₇ F ₁₇ O ₂
7	2-全氟癸基丙烯酸乙酯	10:2 FTA	17741-60-5	618.18	C ₁₅ H ₇ F ₂₁ O ₂
内标	全氟-1,10-癸二酸二甲酯	PFDodiAOMe	84750-88-9	618.16	C ₁₄ H ₆ F ₂₀ O ₄

8.1.5 标准工作曲线溶液：FTA混合标准工作溶液（0.02 mg/L，0.05 mg/L，0.1 mg/L，0.5 mg/L，1.0 mg/L），FTOH混合标准工作溶液（0.2 mg/L，0.5 mg/L，1 mg/L，5 mg/L，10 mg/L）。

8.1.6 一次性注射器：1mL~5mL。

8.1.7 移液枪。

8.1.8 10mL和100mL容量瓶

8.1.9 0.45um再生纤维过滤头

8.1.10 提取器，由硬质玻璃制成，管状，具塞闭塞，50mL。

8.1.11 纺织染整助剂

8.2 仪器和设备

8.2.1 气相色谱-质谱仪，配有EI离子源。

8.2.2 可控温超声波浴，工作频率40 kHz，40 °C时控温精度为±4 °C。

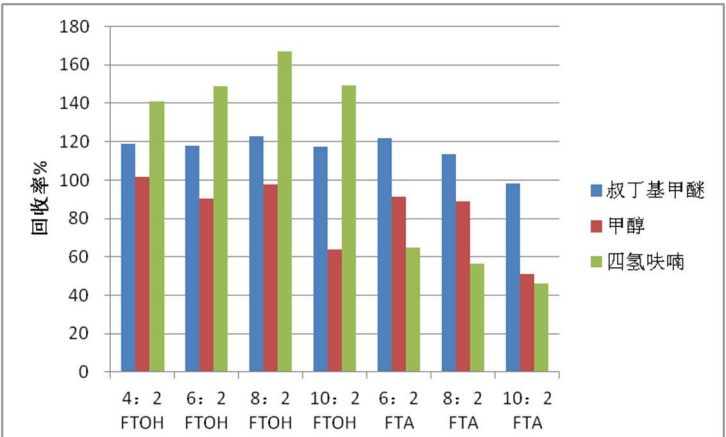
8.2.3 分析天平：感量0.1mg。

8.3 样品前处理

为使整个染整加工过程中各道工序顺利进行，提高产品质量，减少弊病，增加效益，纺织品处理过程中往往加入各种助剂，种类包括印染前处理剂、印染助剂、整理剂等，而为了达到所需效果，通常于助剂中加入有机氟化物。有害物质的提取手段主要有液液萃取、索式提取、超声波萃取和快速溶剂提取等。液液萃取、索式提取法溶剂消耗量大，提取时间长，效率低；快速溶剂提取需要商品化的仪器设备，成本较高，不利于广泛推广。相比之下，超声萃取法同时具有操作简单需、萃取时间短，设备以普及等优点。因此标准采用超声波萃取法作为全氟化合物的提取方法。

8.3.1 提取溶剂

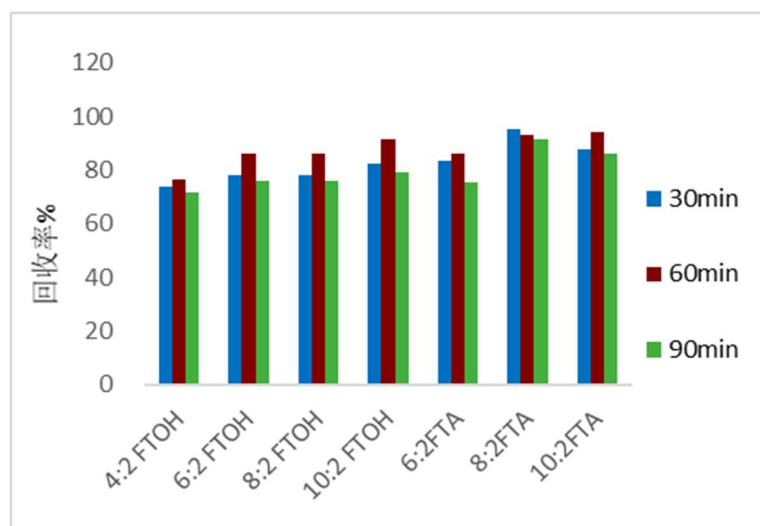
称取 0.2g 不含全氟化合物的纺织染整助剂，分别加入 10mL 甲醇、叔丁基甲醚与四氢呋喃到空白基质样品中，加入混合标品，在 40 °C 水浴下，使用常见频率 40kHz 的超声波提取器对空白加标样品提取 60min，考虑不同提取溶剂对 7 种全氟调聚物的提取效果。从图八 提取溶剂对全氟调聚物萃取效率的影响可以看出，以叔丁基甲醚做溶剂时，FTOHs 与 FTAs 的回收率在 90~110%之间。而且用甲醇做溶剂的色谱图 4: 2 FTOH 会产生裂分峰而且回收率偏低，THF 做溶剂回收率偏高，所以选择叔丁基甲醚作为提取溶剂。



图八 提取溶剂对全氟调聚物萃取效率的影响

8.3.2 萃取时间的优化

称取0.2g不含全氟化合物的纺织染整助剂，加入10mL叔丁基甲醚到空白基质样品中，加入混合标品，在40℃水浴下，使用常见频率40kHz的超声波提取器对空白加标样品分别提取30min、60min、90min，对五种空白基质加标样品进行超声萃取时间选择实验，由图九 提取溶剂对全氟调聚物萃取效率的影响结果显示，随着超声萃取时间的增加全氟化合物的回收率影响有所增加，超过60min回收率有所下降，所以选择60min作为提取时间。

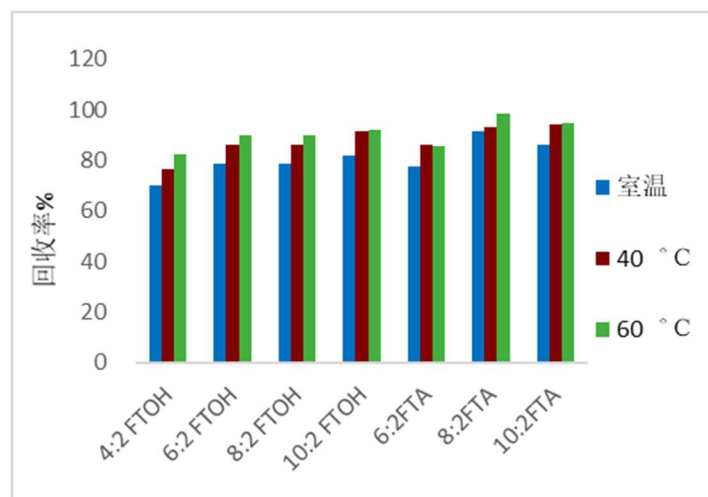


图九 提取时间对全氟调聚物萃取效率的影响

8.3.3 萃取温度的优化

称取 0.2g 不含全氟化合物的纺织染整助剂，加入 10mL 叔丁基甲醚到空白基质样品中，加入混合标品，分别在常温、40℃、60℃水浴下，使用常见频率

40kHz 的超声波提取器对空白加标样品分别提取 60min，考察超声提取温度对目标物的提取结果影响，图十为 提取时间对全氟调聚物萃取效率的影响示意图，升高温度化合物的回收率增加。40 °C 和 60 °C 水平相当。因此选择在 40 °C 条件下超声提取。



图十 提取温度对全氟调聚物萃取效率的影响

8.4 仪器参数选择

全氟调聚物是醇与酯类，易挥发且比较稳定，在溶剂中难以质子化或去质子化，不适合直接用电喷雾和液相分析，适宜用气相色谱质谱（GC/MS）分析。

气相色谱质谱作为一种通用的色谱检测方法，相比于其他气相色谱法，具有定性可靠的优点，不仅能提供保留时间定性，还能提供质谱图，并通过分子离子峰的准确质量、碎片离子峰强比、同位素离子峰等进行定性；通过选择离子扫描等数据采集方式还可降低化学噪声和干扰影响，具有较高的定量灵敏度。

8.4.1 色谱条件的优化

全氟调聚物极性较弱，色谱柱使用DB-5MS的弱极性柱。

色谱柱温度是影响分析时间和分离效果的重要因素，柱温有恒温和程序升

温两种方法。四种醇类与三种酯类性质相近，选择程序升温，能使各组分良好分离并得到尖锐的峰型，缩短分析时间。综合考虑到分析时间和分析效果，实验最终的优化的程序条件见表八。

表八 全氟调聚物的程序升温条件

速率[°C/min]	温度 [°C]	保持时间[min]	总时间[min]
-	35	3.0	3.0
35	90	0	4.6
12	165	0	10.8
50	290	2.5	15.8

8.4.2 质谱条件的优化

采用选择离子方式 (GC-MS/SIM) 进行测定。在试验过程中,首先通过全扫描方式 (GC-MS /SCAN) 作出总离子流图 (TIC)，然后选择质谱图中丰度相对较高、分子质量较大的碎片离子，全氟调聚物的特征离子见表九。针对 测试样品来进行 GC-MS /SIM 选择试验。测定时可根据其标准物和待测样品的 SIM 离子 流图中的峰面积，采用外标法定量。确证时， 可根据待测阳性检出物中碎片离子的种类和丰度比，作为其阳性判别的依据。

表九 全氟调聚物的特征碎片离子

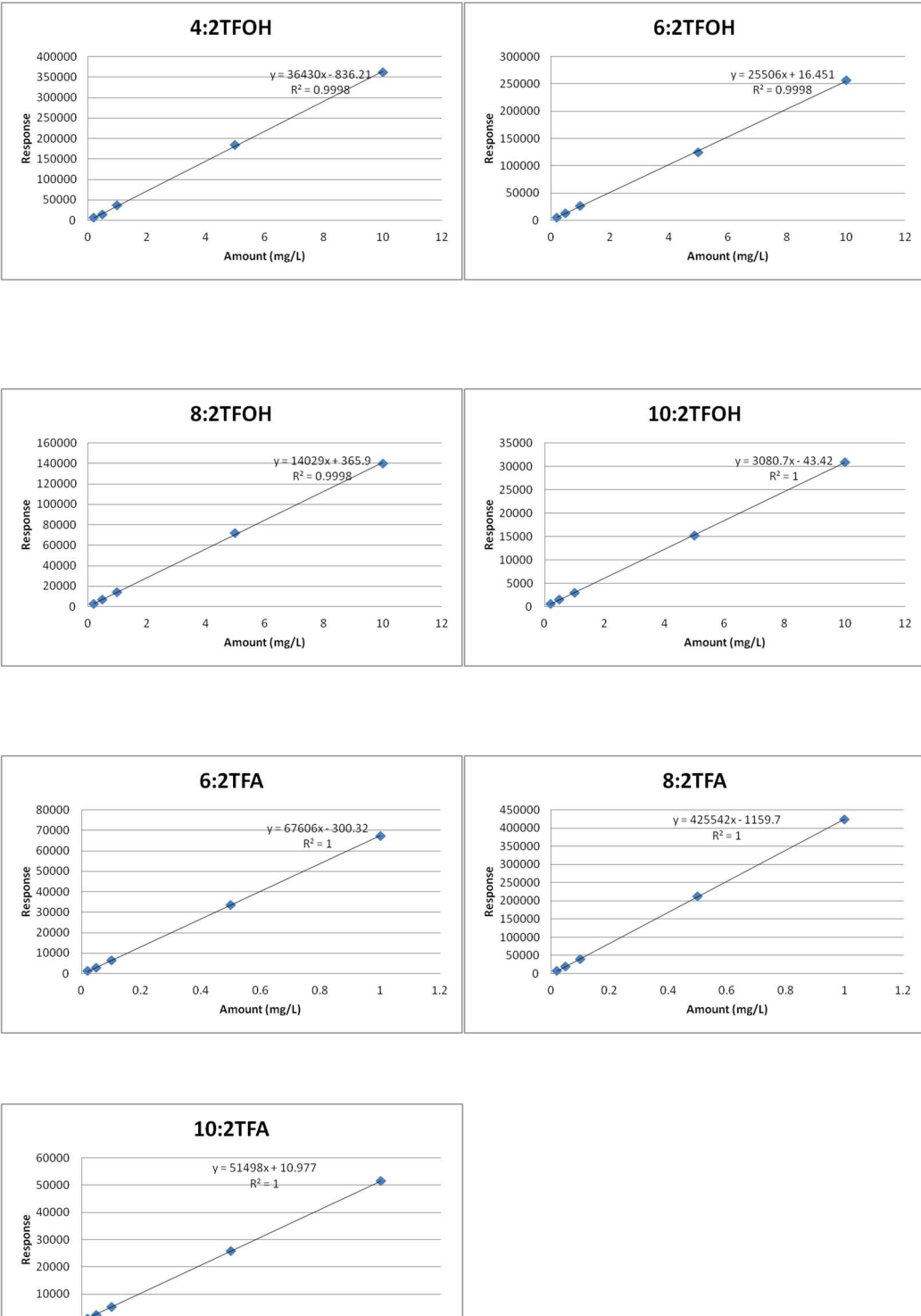
化合物	定量离子	定性离子
4:2 FTOH	244	131, 196, 95
6:2 FTOH	344	131, 196, 95
8:2 FTOH	131	444, 405, 463
10:2 FTOH	131	544, 505, 563
6:2 FTA	418	131, 99, 55
8:2 FTA	518	131, 99, 55
10:2 FTA	618	131, 99, 55

IS	574	131, 374, 474
----	-----	---------------

8.5 标准曲线绘制

对浓度0.02 mg/L, 0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L的FTA标准系列溶液, 0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L的FTOH标准系列溶液进行分析测定, 浓度C与响应值具有良好的线性关系。

以上浓度下7个化合物的工作曲线如图十一所示:



图十一 FTOH 与 FTA 的工作曲线

8.6 检出限的确定

8.6.1 检出限的确定

检出限的测定方式是以3倍信噪比物浓度分析而得，全氟调聚物的检出限见表十

表 十 本方法全氟调聚物的检出限

化合物	4:2 FTOH	6:2 FTOH	8:2 FTOH	10:2 FTOH	6:2 FTA	8:2 FTA	10:2 FTA
检出限 (mg/kg)	2.33	2.58	2.87	1.20	0.27	0.27	0.23

8.6.2 方法测定低限的确定

以10倍检出限作为测定下限，根据测定下限和方法条件可计算而得方法的测定低限如表十一所示。

表 十一 本方法全氟调聚物的测定低限

化合物	4:2 FTOH	6:2 FTOH	8:2 FTOH	10:2 FTOH	6:2 FTA	8:2 FTA	10:2 FTA
检出限 (mg/kg)	7.78	8.59	9.56	3.98	0.90	0.91	0.76

8.7 方法的精密度和回收率

本实验采用对液体助剂、膏状助剂与粉末助剂实际样品加入标准溶液方法，添加量FTA为1、5、50mg/kg、FTOH为10、50、500 mg/kg。计算得到混合标准溶液的回收率见表十二、十三与十四，液体助剂回收率在94%~115%之间，相对标准偏差RSD在0.2%~6.0%之间，膏状助剂回收率在84%~110%之间，相对标准偏差RSD在2.2%~7.5%之间，粉末助剂回收率在73%~100%之间，相对标准偏差RSD在4%~15%之间，可见方法的精密度和回收率都较好。

表十二液体助剂中全氟调聚物方法精密度和回收率

化合物	FTA/FTOH (1/10mg/kg)		FTA/FTOH (5/50mg/kg)		FTA/FTOH (50/500mg/kg)	
	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%
4:2 FTOH	95	4.3	104	3.1	109	4.4
6:2 FTOH	98	5.6	107	5.3	113	4.8
8:2 FTOH	94	3.6	105	2.9	112	4.6
10:2 FTOH	97	4.9	107	5.3	112	6.0
6:2 FTA	99	0.2	115	4.3	107	4.4
8:2 FTA	98	0.4	115	4.3	108	4.9
10:2 FTA	98	0.5	110	5.2	114	3.4

表十三 膏状基质中全氟调聚物方法精密度和回收率

FTA/FTOH	FTA/FTOH	FTA/FTOH
----------	----------	----------

化合物	(1/10mg/kg)		(5/50mg/kg)		(50/500mg/kg)	
	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%
4:2 FTOH	87	6.3	90	6.4	95	3.1
6:2 FTOH	90	3.8	91	3.6	92	2.5
8:2 FTOH	84	4.2	89	3.9	91	2.7
10:2 FTOH	89	6.0	97	3.7	91	2.2
6:2 FTA	93	3.7	94	3.6	92	2.5
8:2 FTA	99	8.8	110	6.1	101	3.6
10:2 FTA	107	7.5	110	4.0	110	3.6

表十四 膏状基质中全氟调聚物方法精密度和回收率

化合物	FTA/FTOH (1/10mg/kg)		FTA/FTOH (5/50mg/kg)		FTA/FTOH (50/500mg/kg)	
	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%	平均回收率%	RSD%
4:2 FTOH	73	11	93	15	100	11
6:2 FTOH	84	10	95	8	96	9
8:2 FTOH	91	11	88	6	86	8
10:2 FTOH	85	5	86	4	80	6
6:2 FTA	89	10	95	7	94	8
8:2 FTA	87	10	89	8	89	9
10:2 FTA	85	9	86	9	86	11

9 方法验证试验

9.1 LC/MS/MS法测定27种离子型全氟化合物

待补充。

9.2 GC/MS法测定7种非离子型全氟化合物含量

待补充。

10 标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

标准起草人在接受标准起草任务时就曾对相关内容进行专利检索，未发现标准内容涉及专利和知识产权。

11 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

国家对各行业产品的质量、安全、环保越来越重视，纺织染整助剂涉及生产、使用、运输、贮存等各个环节的安全性也同样越来越受到关注。各类纺织染整助剂中因原料来源广泛，可能含有多种重金属，因此，制定标准对纺织染整助剂中9种重金属的测定方法进行统一和规范，可以更有效更安全地组织生产、贸易及其使用，有利于行业内的技术交流和沟通，对于加强产品的质量控制、行业技术交流和产业化推广具有非常重要的意义，可切实促进行业技术水平的整体提高，保护人类健康和环境安全，推动我国纺织染整助剂行业的健康发展。

12 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与我国现行相关的法律、法规、规章等保持协调一致，没有冲突。

13 标准性质的建议说明

建议本标准为推荐性国家标准。

14 贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会负责解释、组织宣贯。

15 废止现行相关标准的建议

本标准为首次制定，无废止其他相关标准建议意见。

16 其它应予说明的事项

无。

17 主要参考文献

[1] CEN/TS 15968:2010 Determination of extractable perfluorooctanesulfonate

(PFOS) in coated and impregnated solid articles, liquids and fire fighting foams -
Method for sampling, extraction and analysis by LCMS/MS or LC-MS

[2] BS EN ISO 23702-1:2018 Determination of non-volatile compounds by extraction
method using liquid chromatography/tandem mass spectrometry detector (LC-
MS/MS).

[3] 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

[4] GB/T 24169-2009 氟化工产品和消费品中全氟辛烷磺酰基化合物（PFOS）的测定

[5] GB/T 18885-2009 生态纺织品技术要求

[6] SN/T 2392-2009 进出口化工产品中全氟辛烷磺酸的测定 液相色谱-质谱/质谱法

[7] ISO 25101-2009 水质-全氟辛烷磺酸和全氟辛酸的测定-使用固相萃取和
LC/MS 法测定水样的方法

附验证报告

