



中华人民共和国国家标准

GB/T 37760—2019

电子电气产品中全氟辛酸和 全氟辛烷磺酸的测定 超高效液相色谱串联质谱法

Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid
in electronic and electrical products—Ultra high performance liquid
chromatographic method with tandem mass spectrometry

2019-06-04 发布

2020-01-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本标准起草单位：深圳市计量质量检测研究院、中国电子技术标准化研究院、珠海出入境检验检疫局、中国检验检疫科学研究院、深圳出入境检验检疫局、工业和信息化部电子第五研究所。

本标准主要起草人：幸苑娜、陈茜、杨志鹏、高坚、张旭、陈朝方、张晨曦、林国生、伍利兵、马强、余淑媛、黄秋鑫、王欣、叶雨萌、陈泽勇、张理、谷兰。



电子电气产品中全氟辛酸和 全氟辛烷磺酸的测定 超高效液相色谱串联质谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了电子电气产品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的超高效液相色谱串联质谱测定方法。本标准适用于电子电气产品聚合物材料中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的测定。

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

GB/T 26125—2011 电子电气产品 六种限用物质(铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚)的测定

SJ/T 11692 电子电气产品中限用物质检测样品拆分指南

3 原理

以甲醇作为溶剂萃取试样,经超声水浴提取后冷却过膜为待测液,取适量待测液用超高效液相色谱串联质谱(UHPLC-MS/MS)进行分析,外标法定量计算试样中全氟辛酸或全氟辛烷磺酸的含量。

4 试剂和材料

4.1 水:GB/T 6682 规定的一级水。

4.2 甲醇:色谱纯。

4.3 乙腈:色谱纯。

4.4 全氟辛酸标准物质:纯度大于或等于 98%,分子式为 $C_7F_{15}COOH$,CAS 号为 335-67-1。

4.5 全氟辛烷磺酸标准物质:纯度大于或等于 98%,分子式为 $C_8F_{17}SO_2OH$,CAS 号为 1763-23-1。

4.6 乙酸铵:色谱纯。

4.7 液氮:工业级。

4.8 全氟辛酸及全氟辛烷磺酸混合标准储备液:准确称取全氟辛酸(见 4.4)及全氟辛烷磺酸(见 4.5)各 10 mg(精确到 0.000 1 g)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(见 4.2)溶解并稀释到刻度,摇匀,即得到浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 全氟辛酸及全氟辛烷磺酸混合标准储备液。

4.9 全氟辛酸及全氟辛烷磺酸混合标准工作溶液:准确量取适当体积的全氟辛酸及全氟辛烷磺酸混合标准储备液(见 4.8)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇(见 4.2)稀释并定容至刻度,得到浓度为 10 ng/mL 、

20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、500 ng/mL 和 1 000 ng/mL 全氟辛酸及全氟辛烷磺酸混合标准工作溶液。

5 仪器与设备

5.1 仪器管路:不应使用含有全氟化合物的材料。若仪器管路中因含有聚四氟乙烯导致全氟辛酸或全氟辛烷磺酸的仪器空白值高于 10 ng/mL,则应更换成为不锈钢管路。

5.2 超高效液相色谱串联质谱联用仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

5.3 超声波水浴萃取装置:53 kHz,100 W。

5.4 分析天平:精度 0.1 mg。

5.5 涡旋混合器。

5.6 高速离心机:转速不小于 10 000 r/min。

5.7 微孔滤膜:有机相,0.22 μm 。

5.8 筛孔板:孔径 0.5 mm。

5.9 液氮粉碎机。

6 样品制备

按 SJ/T 11692 对电子电气产品进行拆分,按 GB/T 26125—2011 中 5.3 对拆分的均质聚合物材料进行样品制备。固体样品应经液氮粉碎机(见 5.9)粉碎后,过孔径 0.5 mm 的筛孔板(见 5.8)。

每批分析的样品数量不要超过 20 个,包括空白样、平行样和加标回收样品。

每一批样品应至少制备一个空白样和一个平行样。空白加标回收率应在 80%~110% 范围内,实验室内的精密度不应低于 10%。

7 试验步骤

7.1 萃取

准确称取样品 1 g(精确到 0.1 mg)于 50 mL 带盖玻璃瓶或聚丙烯瓶中,准确加入 10.0 mL 甲醇(见 4.2),涡旋混匀后在室温下超声萃取 30 min,萃取液冷却至室温后以 10 000 r/min 的转速离心 5 min 以上,取离心后的上层清液过 0.22 μm 微孔滤膜(见 5.7)后,滤液作为待测液。

7.2 测定

应避免高浓度和低浓度样品的交替试验。当高浓度样品在低浓度样品之前时,应对低浓度样品进行重复性试验。

采用超高效液相色谱串联质谱联用仪(见 5.2)按照下述参数对待测液(见 7.1)进行测定。由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数,设定的参数应保证测试时,被测组分与其他组分能够得到的有效的分离。具体实例可参见附录 A。

- a) 色谱柱: C_{18} 柱或相当者;
- b) 梯度洗脱;
- c) 电离方式: ESI^- ;
- d) 测定模式:多重反应监测模式(MRM)。

注:每测定 20 批次样品宜进行一次质控校正。

7.3 定性和定量分析

7.3.1 定性分析

本标准采用色谱峰的保留时间(参见图 B.1)并参照表 A.2 进行定性,总离子流色谱图参见附录 B。所选择的监测离子对的相对丰度比与标准品的离子对的相对丰度比的偏差应在规定允许的范围内:相对丰度大于 50%,允许±20%的相对偏差;相对丰度在 20%~50%之间,允许±25%的相对偏差;相对丰度在 10%~20%之间,允许±30%的相对偏差;相对丰度小于 10%,允许±50%的相对偏差。

7.3.2 定量分析

如果定性检出全氟辛酸或全氟辛烷磺酸,采用外标法进行定量分析,将全氟辛酸及全氟辛烷磺酸混合标准工作溶液(见 4.9)和待测液在相同条件下进样,按第 8 章进行结果计算。

7.3.3 空白试验

除不加试样外,均按上述步骤进行空白试验。每批样品均需进行空白试验。

8 结果计算

以标准工作溶液的浓度为横坐标、定量离子峰面积为纵坐标做图,得到标准曲线回归方程。将样品溶液中检测出的全氟辛酸或全氟辛烷磺酸的峰面积代入标准曲线,可得样品溶液中全氟辛酸或全氟辛烷磺酸的质量浓度。样品中全氟辛酸或全氟辛烷磺酸的含量的计算见式(1)。

$$M = \frac{(c - c_0) \times V \times n}{1\,000 \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- M —— 样品中全氟辛酸或全氟辛烷磺酸的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 样品溶液中全氟辛酸或全氟辛烷磺酸的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- c_0 —— 空白试样中全氟辛酸或全氟辛烷磺酸的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- n —— 稀释倍数;
- V —— 样品溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m —— 样品取样量,单位为克(g)。

9 检出限和测定低限

全氟辛酸的检出限和测定低限分别为 0.01 mg/kg 和 0.035 mg/kg。全氟辛烷磺酸的检出限和测定低限分别为 0.006 mg/kg 和 0.021 mg/kg。

10 回收率和精密度

10.1 回收率

全氟辛酸和全氟辛烷磺酸在 0.1 mg/kg、1 mg/kg 及 10 mg/kg 三个浓度水平进行空白加标回收试验,其回收率为 80%~110%。

10.2 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不应超过两个测定值的算术平均值的 10%。

11 试验报告

试验报告应包含以下内容：

- a) 样品来源及描述；
- b) 本标准的编号；
- c) 与本标准的任何偏离；
- d) 在测试中观察到的异常现象；
- e) 测试日期。

附 录 A
(资料性附录)

超高效液相色谱串联质谱联用仪参考工作条件

可测定全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的 UHPLC-MS/MS 有多种型号,以下仅以某型号的 UHPLC-MS/MS 为例提供参考,其他型号的 UHPLC-MS/MS 的工作条件可以根据各自仪器的具体情况而定:

- a) 色谱柱: C_{18} (1.7 μm 2.1 mm \times 100 mm) 或相当者;
- b) 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 液相色谱流动相及参考分离条件见表 A.1;
- d) 进样量: 2 μL ;
- e) 电离方式: ESI^- ;
- f) 测定模式: 多重反应监测模式(MRM);
- g) 离子源温度: 320 $^{\circ}\text{C}$;
- h) 雾化气流速: 8 mL/min;
- i) 雾化气压力: 35 psi;
- j) 测定离子及其质谱参考工作条件见表 A.2,全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的二级质谱图见图 A.1。

表 A.1 超高效液相色谱流动相及参考分离条件

时间 min	流速 mL/min	流动相 A(水,10 mmol/L 乙酸铵) %	流动相 B(乙腈) %
0	0.25	50	50
4	0.25	10	90
5	0.25	30	70
7	0.25	50	50

表 A.2 全氟辛酸及全氟辛烷磺酸测试的质谱工作条件

物质名称	电离模式	监测离子对 m/z	碰撞能量 eV	碎裂电压 V
全氟辛酸	ESI^-	413.0/369.0*	5	135
		413.0/169.0	10	135
全氟辛烷磺酸	ESI^-	498.9/80.1*	50	135
		498.9/99.0	45	135

* 定量离子。

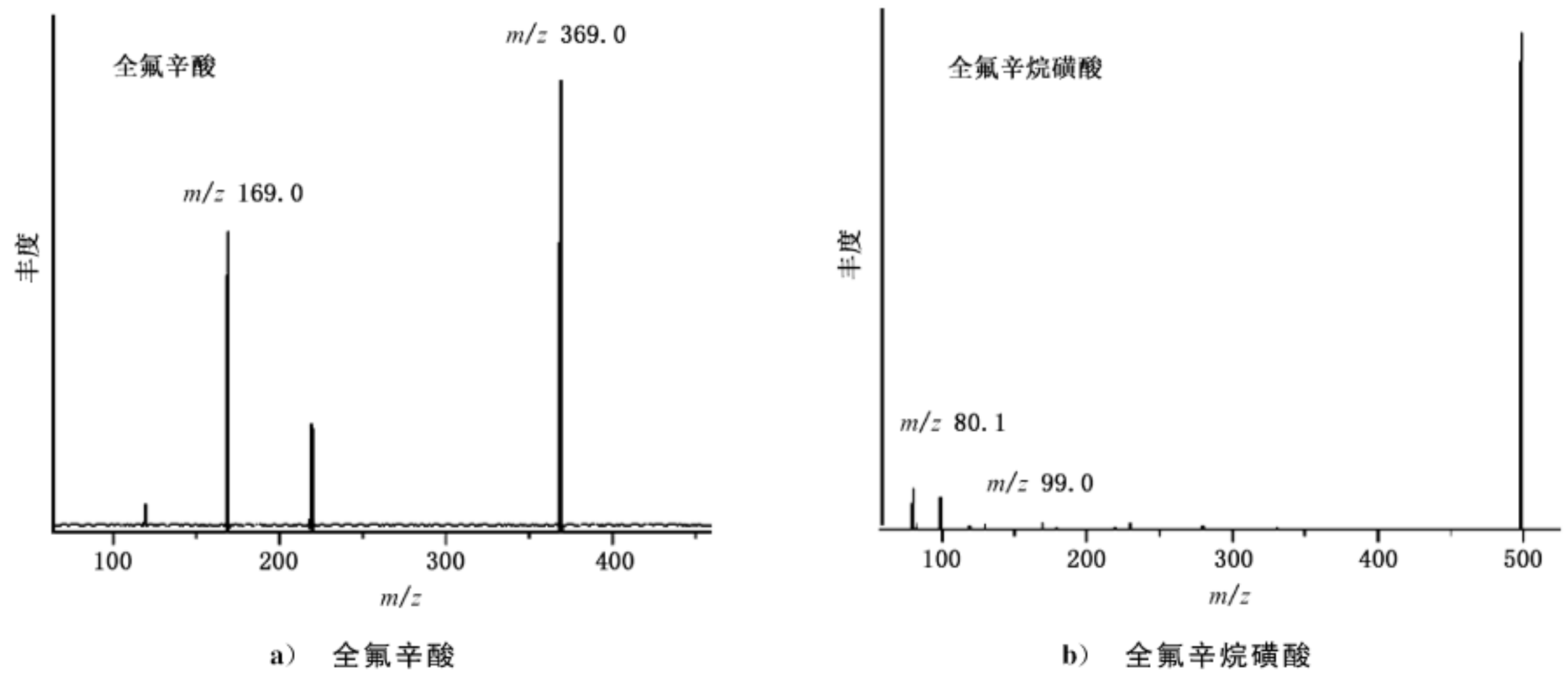
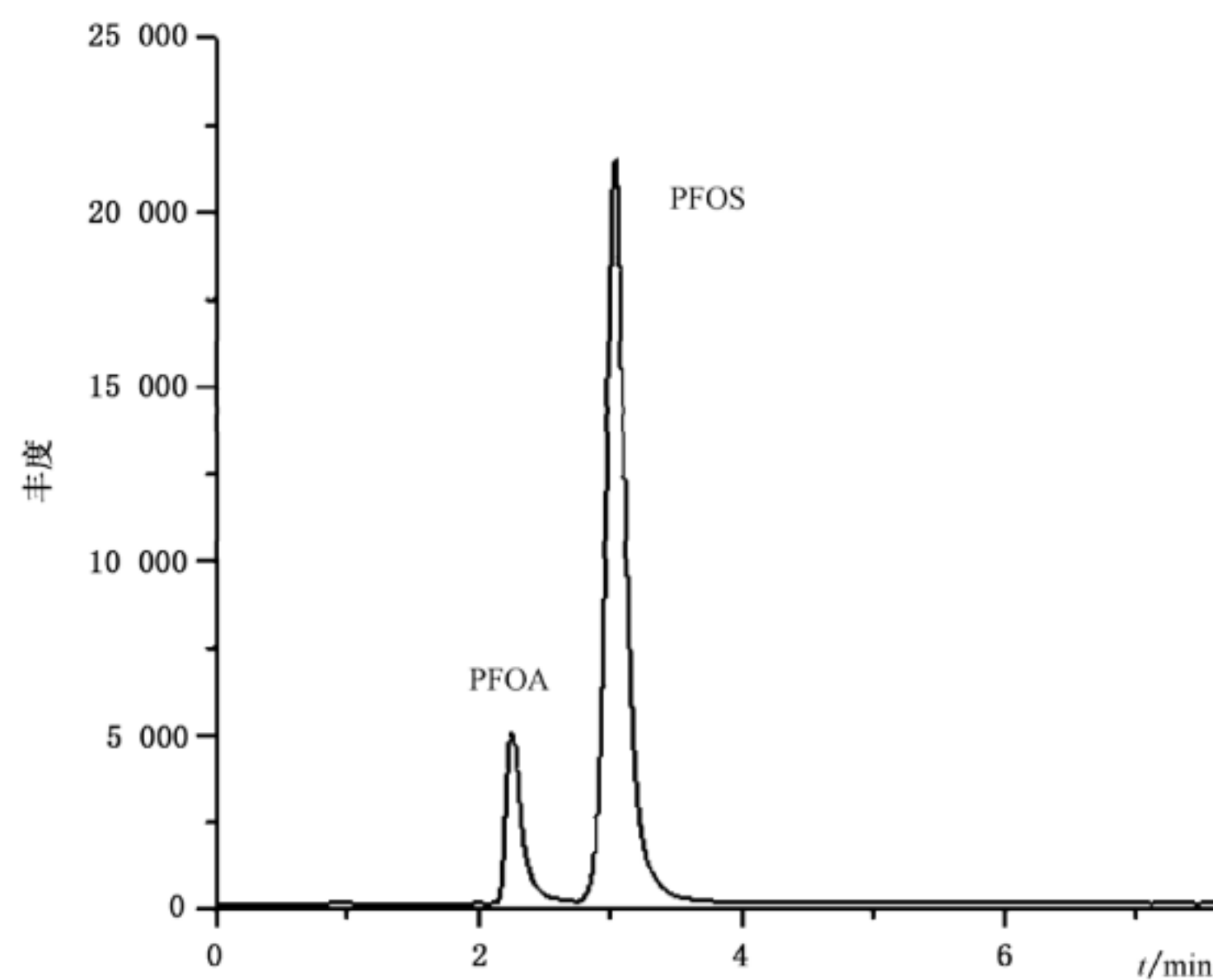


图 A.1 全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的超高效液相色谱串联质谱二级质谱图

附录 B
(资料性附录)

全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的超高效液相色谱串联质谱总离子流色谱图

全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的超高效液相色谱串联质谱总离子流色谱图见图 B.1。



注：所测 PFOA 及 PFOS 为直链与支链异构体的总和。

图 B.1 全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的超高效液相色谱串联质谱总离子流色谱图