

气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定纺织品中 11种挥发性全氟化合物前体物

王春兰^{1*}, 张海焯¹, 朱丽², 胡望霞¹, 林紫威¹

(1. 深圳市计量质量检测研究院, 广东 深圳 518109; 2. 广州市疾病预防控制中心, 广东 广州 510440)

摘要:以甲醇为提取溶剂, 超声辅助提取纺织品中的全氟化合物前体物, 建立了一种气相色谱-三重四极杆质谱(GC-MS/MS)法同时测定纺织品中11种挥发性全氟化合物前体物: 4种氟调聚物醇(FTOHs)、3种氟调聚丙烯酸酯(FTAs)、2种全氟辛基磺酰胺(FOSAs)和2种全氟辛基磺酰胺乙醇(FOSEs)。考察了超声提取溶剂、提取温度和提取时间对提取效率的影响, 最终确定用甲醇为提取溶剂, 70℃下超声提取60 min, 目标物经VF-WAXms毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)程序升温分离, GC-MS/MS多反应监测(MRM)模式检测, 外标法定量。实验结果表明: 11种挥发性全氟化合物前体物在10~500 μg/L范围内线性关系良好, 相关系数(*r*)均不低于0.998 4; 以信噪比为3计算, 检出限(LOD)为0.002~0.04 mg/kg; 以信噪比为10计算, 定量限(LOQ)为0.006~0.1 mg/kg; 不同材质纺织品中, 11种挥发性全氟化合物前体物在高、中、低3个添加水平下的回收率为73.2%~117.2%, 相对标准偏差(RSD)为0.1%~9.4% (*n*=6)。该方法前处理简单, 定性、定量准确, 灵敏度高, 重现性好, 可有效用于纺织品中11种挥发性全氟化合物前体物的同时检测。实际样品分析发现, 当前全氟化合物前体物已被应用于纺织品整理当中。该方法的建立对我国纺织品中全氟化合物前体物风险物质的管控和检测标准的制定具有一定的理论和现实意义。

关键词:气相色谱-串联质谱法; 全氟化合物前体物; 纺织品

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2021)11-1239-08

Simultaneous determination of 11 volatile perfluorinated compound precursors in textiles using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

WANG Chunlan^{1*}, ZHANG Haixuan¹, ZHU Li², HU Wangxia¹, LIN Ziwei¹

(1. Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518109, China;

2. Guangzhou Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou 510440, China)

Abstract: Perfluorinated compounds (PFCs) are persistent organic compounds. PFCs are artificially prepared hydrocarbons in which hydrogen atoms are completely replaced by fluorine. PFCs have excellent thermal stability and chemical stability, high surface activity, and hydrophobic and/or oleophobic properties owing to their exceptionally strong C-F bonds, low polarizability, and weak intermolecular van der Waals interactions. Currently, PFCs and their precursors are widely used in textile production as finishing agents and surfactants. In recent years, increasing attention has been devoted to PFCs and their precursors. In many countries and regions, such as the European Union, Canada, Denmark, and the United States, directives and regulations have been issued to restrict the use of PFCs and their precursors; the number of these compounds in such lists is increasing continuously. Studies have shown that PFCs are hepatotoxic, embryotoxic, reproductive-toxic, neurotoxic, and carcinogenic, and can interfere

with the endocrine system, change animal instinct behavior, and potentially induce developmental neurotoxicity in humans, especially in young children. However, there are few established methods for the simultaneous detection of multiple PFC precursors, necessitating the same particularly for textiles. In this study, a method was developed for the simultaneous determination of 11 volatile PFC precursors in textiles using gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). The target compounds included four fluorotelomer alcohols (FTOHs), three fluorotelomer acrylates (FTAs), two fluorooctane sulfonamides (FOSAs), and two fluorooctane sulfonamide-ethanols (FOSEs). Studies have shown that FTOHs and FTAs are precursors of perfluorocarboxylic acid, and FOSAs are precursors of perfluorooctanesulfonic acid. Some PFC precursors are converted into perfluorocarboxylic acid and perfluoroalkyl sulfonic acid, which threaten human health and ecological security. In this study, an effective ultrasonic-assisted extraction method for the 11 target compounds was established. The effects of the extraction solvent, extraction temperature, and extraction time on the extraction efficiency were investigated. The optimum extraction conditions for the developed method were carrying out ultrasonic extraction at 70 °C for 60 min with methanol as the extraction solvent. Separation was performed on a VF-WAXms capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μm) with temperature programming, following which the target compounds were detected by GC-MS/MS in the multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantified using the external standard method. The matrix effects of three textile matrices were also investigated. The calibration curves of the 11 volatile PFC precursors showed good linearity in the concentration range of 10–500 μg/L with correlation coefficients not less than 0.998 4. The limits of detection were 0.002–0.04 mg/kg ($S/N=3$), and limits of quantification were 0.006–0.1 mg/kg ($S/N=10$). The recoveries for the 11 analytes in different textile matrix samples at three spiked levels ranged from 73.2% to 117.2% with relative standard deviations (RSDs) of 0.1%–9.4% ($n=6$). Through actual sample analysis, four PFC precursors were detected in the textile product samples. The method has the advantages of simple pretreatment, accurate qualitative and quantitative analysis, high sensitivity, and good reproducibility. It can be effectively used for the simultaneous determination of 11 volatile PFC precursors in textiles. The establishment of this method has theoretical and practical significance for controlling PFC precursor levels in textiles. This study offers a new testing method for mitigating risk to safety and controlling textile products. It also provides a reference for establishing testing standards for PFC precursors in textiles and other similar consumer goods.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); perfluorinated compound precursors; textiles

全氟化合物 (perfluorinated compounds, PFCs) 是碳氢化合物中的氢原子全部被氟原子取代后所形成的有机化合物, 是一类持久性有机污染

物^[1]。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, 被作为整理剂和表

引用本文:王春兰,张海焯,朱丽,胡望霞,林紫薇. 气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定纺织品中 11 种挥发性全氟化合物前体物. 色谱, 2021, 39(11): 1239–1246.

WANG Chunlan, ZHANG Haixuan, ZHU Li, HU Wangxia, LIN Ziwei. Simultaneous determination of 11 volatile perfluorinated compound precursors in textiles using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(11): 1239–1246.

面活性剂在纺织品的生产中大量使用^[2]。

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。国际环保纺织协会发布的生态纺织品标准(OEKO-TEX Standard 100)从 2017 年版起持续对氟调聚物醇(fluorotelomer alcohols, FTOHs)、氟调聚丙烯酸酯(fluorotelomer acrylates, FTAs)、全氟辛基磺酰胺(fluorooctane sulfonamides, FOSAs)和全氟辛基磺酰胺乙醇(fluorooctane sulfonamide ethanols, FOSEs)类化合物提出限量要求。2020 年版的 OEKO-TEX Standard 100 对生态纺织品的限量要求为:包括 2 种 FOSAs 和 2 种 FOSEs 在内的 7 种全氟化合物及其前体物的总量不能超过 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$;此外,对婴幼儿纺织品的要求更为严格,所限制使用的 PFCs 及其前体物种类达 33 种之多,其中包括本文所关注的 4 种 FTOHs 及 3 种 FTAs,要求该 7 种化合物每种均不能超过 $0.5 \text{ mg}/\text{kg}$ 。经对比发现,我国新发布的标准 GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》也对这 33 种 PFCs 及其前体物进行了限制使用,对于本研究所涉及的 11 种 PFCs 前体物的限量值要求与 2020 年版 OEKO-TEX Standard 100 限量值要求一致。

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^[3-5]。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^[6,7]。摄入体内的 PFCs 前体物通过体内转化最终氧化生成全氟羧酸和全氟烷基磺酸,进一步威胁人类健康和生态安全。鉴于当前应用于纺织品等消费品中的 PFCs 前体物种类较多、多种前体物同时检测的方法还不成熟,对提升检测分析效能提出了更高的要求,因此,建立多种 PFCs 前体物同时检测的高效方法,对于我国纺织品等消费品中 PFCs 前体物检测标准的制定和产品质量安全风险管控,都具有理论和现实意义。

目前,国内外已有许多关于多种全氟化合物同时检测的报道^[8,9],多数方法采用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)^[10-17],气相色谱-质谱(GC-MS)则相对较少^[17-20]。随着对 PFCs 前体物研究的深入,对 PFCs 前体物的检测研究也十分活跃。Martin

等^[21]利用 GC-MS 法,将正、负化学源用于分析空气中 7 种 PFCs 前体物;罗建波等^[22]采用气相色谱-正化学电离源质谱法建立了水和沉积物中 7 种 PFCs 前体物的测定方法;石瑀等^[23]、杨琳等^[24,25]则将 LC-MS/MS 法分别应用于血清^[23]、母乳^[24]和牛奶^[25]等生物样品中 PFCs 前体物的含量测定;郭萌萌等^[26]利用液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱建立了鱼肉中 18 种 PFCs 及其 21 种前体物质的同时分析方法;张明等^[27]和陈勇杰等^[28]采用 LC-MS/MS 法,分别建立了大气降水^[27]及污水与污泥基质^[28]等环境样品中 PFCs 前体物的检测方法;张子豪等^[29]采用气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法建立了纸制食品接触材料中 9 种 PFCs 前体物的迁移量检测方法。用 GC-MS 法测定纺织品中 PFCs 前体物的文献有少数报道^[30,31],如程群等^[30]采用 GC-MS 法测定纺织品中两种 FOSEs,但两种化合物的检出限较高,为 $1.0 \text{ mg}/\text{kg}$,方法的应用受到一定限制。当前,将 GC-MS/MS 法用于纺织品中多种 PFCs 前体物的检测方法尚未见报道。基于此,本研究拟开发一种高效准确的测试方法,将气相色谱-串联质谱技术应用于纺织品中多种挥发性 PFCs 前体物的同时检测,也为建立完善的纺织品中 PFCs 前体物检测标准提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Trace1310-TSQ 9000 气相色谱-三重四极杆质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司),J&W VF-WAXms 毛细管色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)(美国 Agilent 公司),SK2510LHC 超声波清洗仪(上海科导)。

标准品:1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-己醇(4:2FTOH, 98.0%)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-辛醇(6:2FTOH, 98.0%)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-癸醇(8:2FTOH, 98.0%)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟-1-十二烷醇(10:2FTOH, 97.0%)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基丙烯酸酯(6:2FTA, 97.0%)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基丙烯酸酯(8:2FTA, 97.0%)、1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基丙烯酸酯(10:2FTA, 98.0%)、N-甲基全氟辛烷磺酰胺(N-Me-FOSA, 97.0%)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺(N-Et-FOSA, 98.0%)、N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙醇(N-Me-FOSE, 95.0%)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙醇(N-Et-FOSE, 95.0%),均购自

加拿大 Toronto Research Chemicals。本实验所用试剂均为色谱纯。11 种全氟化合物前体物的化学结构式见图 1。

1.2 标准溶液的配制

分别准确称取适量的 11 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适当体积的容量瓶中,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 °C 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 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准工作溶液。

1.3 阳性样品的制备

取本实验室获得的阳性样品(含 2 种全氟化合物前体物的纺织布片),用碎布机切碎成 5 mm×5 mm 大小的碎片,混匀后用含有其他混合标准物质的溶液充分浸泡,期间每 12 h 充分搅拌一次,72 h 后滤出,晾干,混匀,密封保存备用。

1.4 样品前处理

取代表性纺织品,切碎或剪碎成 5 mm×5 mm 的碎片,准确称取 1.00 g 试样于提取器中,加入 20.0 mL 甲醇,密封,于 70 °C 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,

按仪器分析条件进行测定。

1.5 气相色谱-串联质谱条件

气相色谱 高纯氦气为载气,柱流速为 1 mL/min,进样口温度 220 °C,脉冲不分流进样,进样量 2 μL ,进样脉冲压力 120 kPa,脉冲时间 1 min,分流出口的吹扫流量 100 mL/min,吹扫时间 2 min,色谱柱升温程序为:初温 40 °C(保持 1 min),以 5 °C/min 升温至 75 °C(保持 1 min),再以 15 °C/min 升至 240 °C(保持 4 min)。

质谱 电子轰击离子源(EI)温度 250 °C,传输线温度 250 °C,电离能量 70 eV,采集模式:多反应监测离子模式(MRM),time 模式。

2 结果和讨论

2.1 质谱条件优化

基于 GC-MS/MS MRM 模式可以将母离子和子离子一一对应的高选择性,通过设定多个时间段和扫描通道实现对纺织样品中 11 种全氟化合物前体物的同时检测。为了获得最佳的质谱条件保证对分析物定性和定量的准确性,对待测物的母离子、子离子和碰撞能量等参数进行考察。先通过 GC 分离和单级全扫描获得每种前体物的保留时间和一级碎片离子,选择响应较高的一级碎片离子为母离子,然后

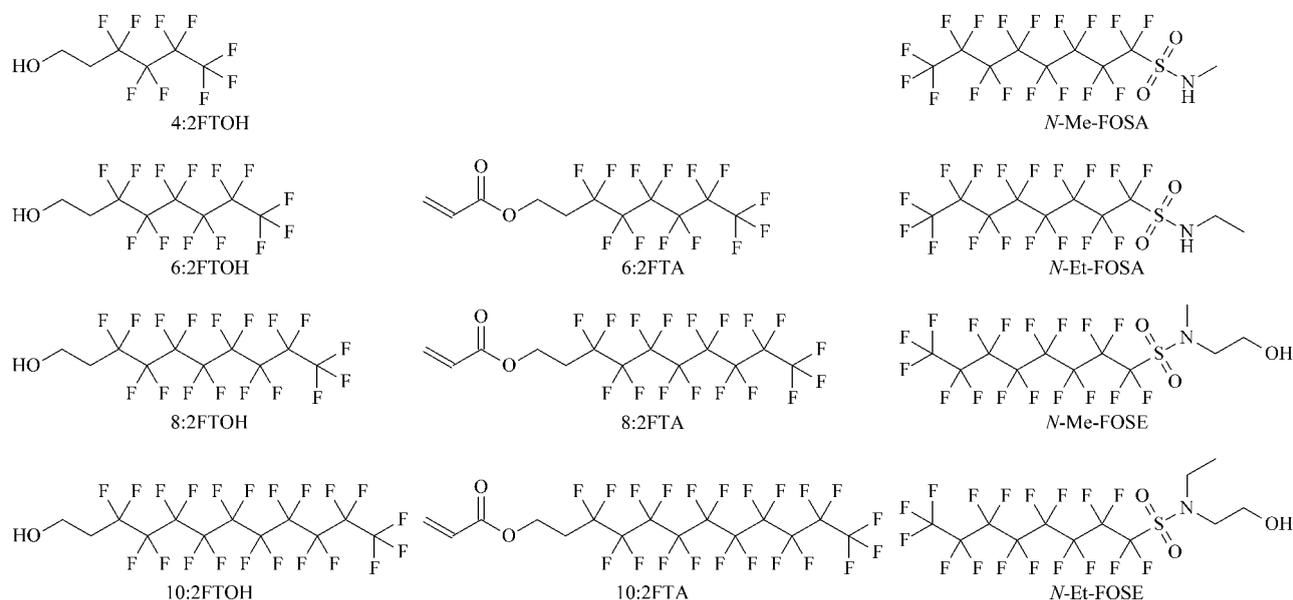


图 1 11 种全氟化合物前体物的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of the 11 perfluorinated compound precursors

4:2FTOH: 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-hexanol; 6:2FTOH: 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-octanol; 6:2FTA: 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl acrylate; 8:2FTOH: 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-decanol; 8:2FTA: 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl acrylate; 10:2FTOH: 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-dodecanol; 10:2FTA: 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorododecyl acrylate; N-Me-FOSA: N-methyl-perfluorooctane sulfonamide; N-Me-FOSE: N-methyl-perfluorooctane sulfonamide ethanol; N-Et-FOSA: N-ethyl-perfluorooctane sulfonamide; N-Et-FOSE: N-ethyl-perfluorooctane sulfonamide ethanol.

采用子离子扫描方式通过优化碰撞能量获得子离子,最后采用 MRM 模式对待测物进行定性和定量分析。试验选择的质谱参数见表 1。

表 1 11 种全氟化合物前体物的保留时间、监测离子对及碰撞能量
Table 1 Retention times, monitoring ion pairs, and collision energies of the 11 perfluorinated compound precursors

Compound	CAS No.	<i>t</i> / min	MRM ion pairs (<i>m/z</i>)	CEs/ eV
6:2FTA	17527-29-6	7.31	55.0>27.0*;418.1>99.0	25;42
4:2FTOH	2043-47-2	8.05	95.0>69.0*;196.1>127.0	25;18
8:2FTA	27905-45-9	8.87	55.0>27.0*;518.1>99.0	18;48
6:2FTOH	647-42-7	9.01	95.0>69.0*;296.1>127.0	25;35
8:2FTOH	678-39-7	10.18	95.0>69.0*;131.0>68.9	28;46
10:2FTA	17741-60-5	10.76	55.0>27.0*;618.0>99.1	20;58
10:2FTOH	865-86-1	11.35	95.0>69.0*;131.0>68.9	30;42
<i>N</i> -Et-FOSA	4151-50-2	15.75	108.0>80.0*;131.0>68.9	10;44
<i>N</i> -Me-FOSA	31506-32-8	16.23	94.0>30.0*;131.0>68.9	22;48
<i>N</i> -Me-FOSE	24448-09-7	17.30	526.0>462.0*;131.0>68.9	52;39
<i>N</i> -Et-FOSE	1691-99-2	17.36	540.0>169.0*;131.0>68.9	41;39

* Quantitative ion. CEs: collision energies.

图 2 是 11 种全氟化合物前体物混合标准溶液在已建立条件下获得的 MRM 谱图,从图中可以看出 11 种化合物色谱峰分离较好,峰形对称且尖锐,能满足测试要求。

2.2 样品处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的选择

提取是指通过溶解、吸着、挥发等方式将样品中的痕量全氟化合物前体物分离出来的操作步骤。由于全氟化合物前体物含量甚微,提取效率的高低直接影响分析结果的准确性,因此选择合适的提取溶剂至关重要。比较了几种常用的超声提取溶剂,甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷、丙酮、乙腈的提取效果,甲醇、乙酸乙酯、乙腈作溶剂时色谱峰形较好,

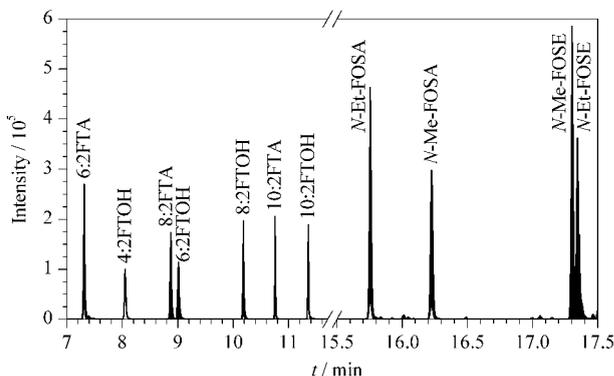


图 2 11 种全氟化合物前体物的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatograms of the 11 perfluorinated compound precursors

正己烷、二氯甲烷作溶剂时色谱峰较宽,丙酮作溶剂时出现杂峰,对出峰保留时间靠前的化合物形成干扰;相同分析条件下,目标物峰面积响应从高到低依次为:乙酸乙酯>甲醇>乙腈。与乙酸乙酯相比,甲醇作溶剂目标物的色谱峰更窄;又因为采用乙酸乙酯提取时提取液颜色较深,可能提取更多的杂质;且甲醇也常被用作纺织物中全氟化合物及其前体物的提取溶剂^[13,30,31],综合考虑,选择甲醇作为提取溶剂。

2.2.2 提取温度的优化

采用单因素变量法考察超声提取温度对 11 种全氟化合物前体物提取效率的影响,分别考察了 40、50、60、70 °C (常温常压下甲醇的沸点为 64.7 °C) 条件下超声提取的效率,如图 3 所示,3 种 FTAs 提取率随提取温度变化不明显;4 种 FTOHs 提取率随提取温度的升高有增加的趋势,当提取温度为 70 °C,4 种 FTOHs 提取率最高;*N*-Et-FOSA、*N*-Me-FOSA、*N*-Me-FOSE 和 *N*-Et-FOSE 4 种前体物提取率对提取温度的变化趋势不明显,在 60 °C 条件下略高,但综合考虑,70 °C 条件下 11 种全氟化合物前体物相对提取效率均超过 88.2%,故选择 70 °C 为最终提取温度。

2.2.3 提取时间的优化

在提取温度为 70 °C 条件下,比较了超声时间对全氟化合物前体物提取效率的影响,结果如图 4 所示,当提取 60 min 时大部分全氟化合物前体物基本提取完全,且继续增加提取时间,部分化合物提取量有所下降,因此超声提取时间选择 60 min 较为合适。

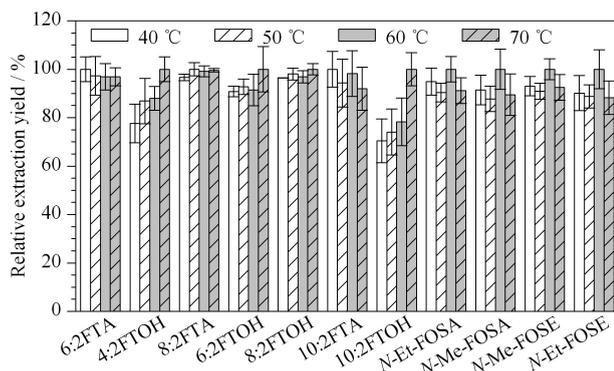


图 3 不同提取温度下 11 种全氟化合物前体物的提取效率 ($n=3$)

Fig. 3 Extraction yield of the 11 perfluorinated compound precursors at different extraction temperatures ($n=3$)

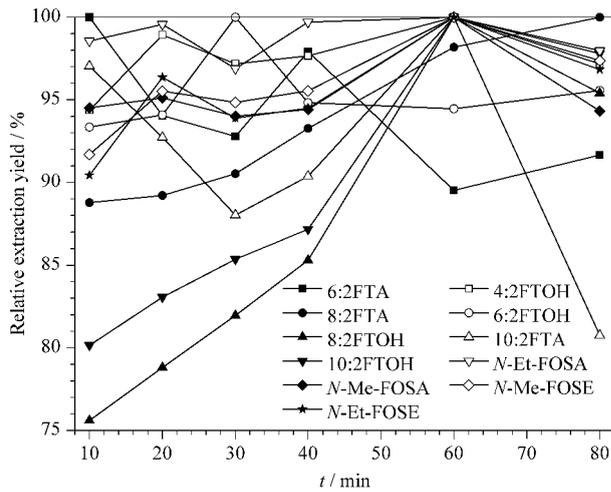


图 4 不同提取时间下 11 种全氟化合物前体物的提取效率

Fig. 4 Extraction yield of the 11 perfluorinated compound precursors at different extraction times

2.3 基质效应的考察

基质效应是指目标物以外的其他组分的存在对目标物测定值的影响,包括基质抑制和基质增强两种效应,用离子基质抑制率或增强率(L)表示^[32]。 $L = (\text{基质匹配标准曲线的斜率} - \text{溶剂标准曲线的斜率}) / \text{溶剂标准曲线的斜率} \times 100\%$,当 $L > 0$,表示基质增强效应;当 $L < 0$,表示基质抑制效应。实验选取纯棉织物、合成纤维、合成革 3 种样品,考察 11 种全氟化合物前体物在实际样品中的基质效应,得到基质效应分布结果见图 5。结果发现,不同材质的纺织基体对目标离子的作用有所不同,在合成纤维中的基质效应较弱,在纯棉织物基质中表现为一定的基质抑制效应,但在合成革基质中表现为一定的基质增强效应。11 种前体物在 3 种基质的样品中 L 处

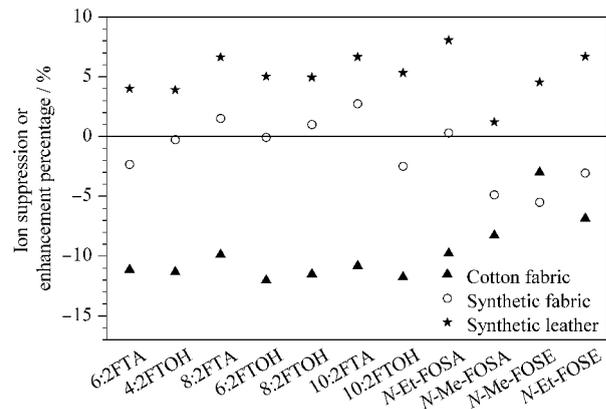


图 5 11 种全氟化合物前体物的离子抑制或增强率

Fig. 5 Ion suppression or enhancement percentages of the 11 perfluorinated compound precursors

于 $-12.0\% \sim 8.1\%$ 之间,说明本实验中的基质效应并不明显,实验结果可以接受。

2.4 标准曲线、检出限和定量限

用甲醇将标准储备液进行逐级稀释,配制成不同浓度的混合标准溶液,按照已建立的 GC-MS/MS 条件进行测定。结果发现 11 种全氟化合物前体物质量浓度在 $10 \sim 500 \mu\text{g/L}$ 范围内,其峰面积 Y 与质量浓度 $X (\mu\text{g/L})$ 有良好的线性关系,线性相关系数 $r \geq 0.9984$ 。以信噪比为 3 ($S/N=3$) 计算方法的检出限,以 $S/N=10$ 计算方法的定量限,11 种全氟化合物前体物的线性方程、线性相关系数、检出限和定量限见表 2。

表 2 11 种全氟化合物前体物的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Regression equations, correlation coefficients (r), limits of detection (LODs), and limits of quantification (LOQs) of the 11 perfluorinated compound precursors

Compound	Regression equation	r	LOD/ (mg/kg)	LOQ/ (mg/kg)
6:2FTA	$Y = 1514X - 7845$	0.9996	0.02	0.06
4:2FTOH	$Y = 632.5X - 3116$	0.9992	0.01	0.04
8:2FTA	$Y = 1062X - 3652$	0.9991	0.03	0.01
6:2FTOH	$Y = 812.3X - 4550$	0.9991	0.01	0.03
8:2FTOH	$Y = 740.1X - 1409$	0.9987	0.002	0.006
10:2FTA	$Y = 833.2X - 5348$	0.9989	0.04	0.1
10:2FTOH	$Y = 642X - 3177$	0.9987	0.002	0.006
N-Et-FOSA	$Y = 1923X - 12060$	0.9986	0.004	0.01
N-Me-FOSA	$Y = 1179X - 6168$	0.9990	0.002	0.006
N-Me-FOSE	$Y = 2493X - 17390$	0.9987	0.003	0.01
N-Et-FOSE	$Y = 1557X - 12250$	0.9984	0.005	0.02

Y : peak area of the analyte; X : mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

2.5 回收率和精密度

在纯棉织物、合成纤维和合成革 3 种材质的纺织样品中各分别添加 $100 \mu\text{L}$ 2.0、10 和 80 mg/L 的混合标准溶液(添加水平相当于 0.2、1 和 $8 \mu\text{g}$),按 1.4 节进行前处理,然后在 GC-MS/MS 实验条件下进样分析。每个添加水平平行做 6 个样品,计算 11 种全氟化合物前体物的平均回收率和相对标准偏差(RSD)。由表 3 可以看出,不同材质的纺织品中 11 种挥发性全氟化合物前体物在 3 个添加水平下的加标回收率为 $73.2\% \sim 117.2\%$,RSD 为 $0.1\% \sim 9.4\%$ ($n=6$),说明建立的分析方法准确可靠。

2.6 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 30 个纺织样品进

行检测,包括 10 个非涂层纺织品、10 个涂层纺织品和 10 个合成革。当样品检出浓度较低时(如 2[#]样品),根据预测的浓度值,配制相近浓度标准溶液进行分析,以单点外标法对样品重新进行定量,结果如表 4 所示,所检测的 30 个测试样品中,有 13 个样品

检出 6:2FTOH、8:2FTOH、10:2FTOH 以及 N-Me-FOSE 等前体物,涂层纺织品和非涂层纺织品均可能存在全氟化合物前体物;所测试的 10 个合成革样品有 7 个检出 FTOHs,检出概率较大,且检出 8:2FTOH 和 10:2FTOH 含量较高。

表 3 3 种材质的纺织品样品中添加 11 种全氟化合物前体物的回收率及其相对标准偏差 ($n=6$)
Table 3 Recoveries and relative standard deviations of the 11 perfluorinated compound precursors spiked in the three textile samples ($n=6$)

Compound	Recoveries/% (RSDs/%)								
	Cotton fabric			Synthetic fabric			Synthetic leather		
	0.2 μg	1 μg	8 μg	0.2 μg	1 μg	8 μg	0.2 μg	1 μg	8 μg
6:2FTA	85.2 (8.3)	78.4 (6.3)	77.3 (5.4)	99.6 (6.2)	80.7 (6.4)	75.5 (6.2)	81.7 (4.5)	75.8 (6.7)	87.3 (9.3)
4:2FTOH	99.8 (5.2)	99.8 (3.8)	112.6 (8.4)	98.1 (5.6)	96.0 (1.3)	95.2 (2.0)	93.7 (7.4)	90.7 (1.6)	94.4 (6.0)
8:2FTA	114.0 (3.5)	115.2 (1.2)	114.6 (6.4)	108.3 (7.0)	115.3 (9.1)	105.9 (3.2)	73.2 (5.4)	81.5 (1.7)	76.0 (5.2)
6:2FTOH	105.2 (3.5)	99.6 (2.5)	103.3 (1.5)	100.7 (1.4)	95.7 (2.4)	93.2 (1.3)	100.6 (1.7)	117.2 (9.2)	101.0 (2.0)
8:2FTOH	106.5 (2.1)	94.4 (5.8)	105.4 (3.6)	111.7 (4.3)	90.6 (4.6)	93.5 (2.1)	92.5 (4.4)	95.4 (4.2)	101.3 (5.0)
10:2FTA	99.7 (3.8)	97.3 (3.7)	102.6 (5.9)	101.8 (3.8)	100.9 (4.1)	101.3 (3.3)	95.6 (2.5)	98.6 (3.0)	98.0 (5.2)
10:2FTOH	116.2 (4.0)	96.3 (6.5)	100.1 (4.0)	99.1 (0.1)	90.8 (5.4)	90.4 (3.5)	78.8 (4.1)	86.5 (3.7)	99.3 (5.4)
N-Et-FOSA	92.8 (7.8)	84.7 (6.3)	91.0 (8.7)	95.3 (7.0)	81.3 (5.6)	90.2 (3.4)	105.9 (8.2)	92.5 (7.3)	98.5 (1.0)
N-Me-FOSA	94.5 (7.4)	80.5 (6.3)	87.4 (6.2)	86.6 (9.0)	79.4 (5.9)	91.7 (4.8)	96.4 (7.0)	90.3 (4.7)	101.9 (2.6)
N-Me-FOSE	114.6 (3.3)	102.5 (7.7)	104.8 (7.9)	95.1 (8.5)	93.0 (7.6)	99.6 (8.9)	110.1 (6.3)	94.5 (9.2)	100.5 (9.4)
N-Et-FOSE	103.6 (6.5)	102.3 (8.3)	105.9 (9.1)	100.5 (5.5)	97.4 (9.2)	98.7 (8.9)	107.4 (8.7)	97.8 (4.2)	101.8 (5.8)

表 4 纺织样品中 11 种全氟化合物前体物的分析结果(仅列出有检出目标物的样品)

Table 4 Analytical results of the 11 perfluorinated compound precursors in textile samples (only samples with at least one target compound detected are listed)

Compound	Contents/(mg/kg)												
	Uncoated textile samples			Coated textile samples			Synthetic leather samples						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]
6:2FTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4:2FTOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8:2FTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6:2FTOH	-	-	26.3	0.38	-	-	-	3.63	6.72	3.68	3.81	3.34	2.94
8:2FTOH	0.24	-	-	0.72	0.61	26.2	196	1058	1745	1398	1269	1421	347
10:2FTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10:2FTOH	-	-	-	0.34	2.83	100	41.1	327	572	497	405	1837	386
N-Et-FOSA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Me-FOSA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Me-FOSE	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Et-FOSE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

-: not detected.

3 结论

本研究利用 GC-MS/MS 技术,建立了一种高效且能同时检测纺织品中 11 种全氟化合物前体物的分析方法。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。通过实际样品测试分析发现,全氟化合物前体物已被较广泛地用于国内纺织品整理之中。该法可为当前相关产品安全质量风险防控提供参考。

参考文献:

- [1] Hu J Y, Dai J Y. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, 8 (5): 650
胡佳玥,戴家银.生态毒理学报,2013,8(5):650
- [2] Liu W, Zhang Z Q. Chemical & Textile Technology, 2016, 45 (1): 27
刘葳,张增强.化纤与纺织技术,2016,45(1):27
- [3] Zhang H N, Wen B, Zhang S Z. Environmental Chemistry, 2019, 38(1): 42
张宏娜,温蓓,张淑贞.环境化学,2019,38(1):42
- [4] Wei R G, Zhang Y F, Qin Z F. Asian Journal of Ecotoxicology, 2012, 7(5): 483

- 韦荣国, 张银凤, 秦占芬. 生态毒理学报, 2012, 7(5): 483
- [5] Mariussen E. Arch Toxicol, 2012, 86(9): 1349
- [6] Yang L, Li J G. Environmental Chemistry, 2015, 34(4): 649
杨琳, 李敬光. 环境化学, 2015, 34(4): 649
- [7] Guo M M, Tan Z J, Wu H Y, et al. China Fishery Quality and Standards, 2018, 8(4): 25
郭萌萌, 谭志军, 吴海燕, 等. 中国渔业质量与标准, 2018, 8(4): 25
- [8] He S S, Shi Y L, Cai Y Q, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(3): 287
贺思思, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 色谱, 2020, 38(3): 287
- [9] He J C, Zhang S Y, Su Y Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(1): 86
贺锦灿, 张诗韵, 苏榆媛, 等. 色谱, 2020, 38(1): 86
- [10] Cai W N, Guo D M, Li M J, et al. Sci Total Environ, 2019, 667(1): 594
- [11] Boiteux V, Bach C, Sagres V, et al. Int J Environ Anal Chem, 2016, 96(6/7/8/9/10): 705
- [12] Kubwabo C, Kosarac I, Lalonde K. Chemosphere, 2013, 91(6): 771
- [13] Zheng J G, Liu W, Zhang Z H, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(2): 213
郑建国, 刘葳, 张子豪, 等. 分析测试学报, 2016, 35(2): 213
- [14] Tao X M, Hu A S, Wang N N. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2018, 54(7): 788
陶小美, 胡爱生, 王宁宁, 等. 理化检验-化学分册, 2018, 54(7): 788
- [15] Zabaleta I, Blanco-Zubiaguirre L, Baharli E N, et al. Food Chem, 2020, 321: 126746
- [16] Zabaleta I, Bizkarguenaga E, Bilbao D, et al. Talanta, 2016, 152: 353
- [17] Yamamoto A, Hisatomi H, Ando T, et al. Anal Bioanal Chem, 2014, 406: 4745
- [18] Xia J F, Yuan K, Yang G J, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(2): 268
夏静芬, 袁凯, 杨国靖, 等. 分析化学, 2017, 45(2): 268
- [19] Wang X Y, Shen W J, Wang H, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(1): 32
王晓研, 沈伟健, 王红, 等. 色谱, 2019, 37(1): 32
- [20] Zhao X, Cai Y, Wu F, et al. Microchem J, 2011, 98(2): 207
- [21] Martin J W, Muir D C G, Moody C A, et al. Anal Chem, 2002, 74(3): 584
- [22] Luo J B, Lu Y, Li F S. Environmental Chemistry, 2011, 30(10): 1793
罗建波, 卢媛, 李法松, 等. 环境化学, 2011, 30(10): 1793
- [23] Shi Y, Yang L, Li J G, et al. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2014, 48(7): 628
石瑀, 杨琳, 李敬光, 等. 中华预防医学杂志, 2014, 48(7): 628
- [24] Yang L, Yu X P, Wang M, et al. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2015, 49(6): 529
杨琳, 于欣平, 王梦, 等. 中华预防医学杂志, 2015, 49(6): 529
- [25] Yang L, Wang M, Li J G, et al. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2015, 14(3): 200
杨琳, 王梦, 李敬光, 等. 中国卫生工程学, 2015, 14(3): 200
- [26] Guo M M, Guo J, Wu H Y, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(10): 1504
郭萌萌, 国佼, 吴海燕, 等. 分析化学, 2016, 44(10): 1504
- [27] Zhang M, Tang F L, Xu J F, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(10): 1073
张明, 唐访良, 徐建芬, 等. 色谱, 2017, 35(10): 1073
- [28] Chen Y J, Zhang B B, Chen G S, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(4): 533
陈勇杰, 张蓓蓓, 陈国松, 等. 分析化学, 2019, 47(4): 533
- [29] Zhang Z H, Xiao Q, Zhong H N, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(9): 1002
张子豪, 肖前, 钟怀宁, 等. 分析测试学报, 2018, 37(9): 1002
- [30] Cheng Q, He J R, Huang P, et al. The Light & Textile Industries of Fujian, 2018(1): 36
程群, 何建仁, 黄萍, 等. 福建轻纺, 2018(1): 36
- [31] Wang G X, Lin D L, Wang Y H, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(9): 1049
王改侠, 林丹丽, 王玉环, 等. 理化检验-化学分册, 2011, 47(9): 1049
- [32] Peng Z M, Zhu L, Deng M Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(11): 1140
彭祖茂, 朱丽, 邓梦雅, 等. 色谱, 2018, 36(11): 1140