

中华人民共和国消防救援行业标准

XF/T 3020—2023

灭火剂中全氟辛烷磺酰基化合物
(PFOS)的测定方法

Determination of perfluorooctane sulfonates (PFOS) in extinguishing agents

2023-07-19 发布

2023-10-19 实施

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 高效液相色谱-串联质谱法	1
4.1 原理	1
4.2 试剂和材料	1
4.3 仪器设备	2
4.4 试验步骤	2
4.5 结果计算	4
4.6 方法检测限	4
4.7 回收率与精密度	4
5 核磁共振波谱法	4
5.1 原理	4
5.2 试剂和材料	4
5.3 仪器设备	4
5.4 试验步骤	4
5.5 结果计算	5
5.6 方法检测限	5
5.7 回收率与精密度	5
附录 A (资料性) 灭火剂中常见 PFOS 信息	6
附录 B (资料性) 灭火剂中常见 PFOS 色谱图例	7
附录 C (资料性) 灭火剂中常见 PFOS 核磁共振氟谱(¹⁹ F NMR)图例	12

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。

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专利的责任。

本文件由中华人民共和国应急管理部提出。

本文件由全国消防标准化技术委员会灭火剂分技术委员会(SAC/TC 113/SC 3)归口。

本文件起草单位：应急管理部天津消防研究所、应急管理部消防产品合格评定中心、中国科学院大连化学物理研究所、中持依迪亚(北京)环境检测分析股份有限公司、江苏锁龙消防科技股份有限公司。

本文件主要起草人：陈培瑶、庄爽、李婧、赵婧、王帅、黄敦奕、刘慧敏、陆曦、李海洋、王畅、李杨、惠亚梅、李文超、潘德顺、王钧奇。

灭火剂中全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS)的测定方法

1 范围

本文件描述了灭火剂中全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)和核磁共振波谱(NMR)测定方法。

本文件适用于泡沫灭火剂、水系灭火剂中全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

全氟辛烷磺酰基化合物 perfluorooctane sulfonate(PFOS)

全氟辛烷磺酸、全氟辛烷磺酸盐及其衍生物。

注:分子结构通式为 $C_8F_{17}SO_2Y$,其中 Y 可以是羟基、金属、卤素、氨基等。

4 高效液相色谱-串联质谱法

4.1 原理

用水超声提取灭火剂中的 PFOS,萃取溶液经过一定的净化过滤后,通过高效液相色谱-串联质谱进行测试,外标法定量。

4.2 试剂和材料

高效液相色谱-串联质谱法试验使用的试剂和材料如下。

- 水:GB/T 6682 规定的一级水。
- 乙腈:色谱纯。
- 甲醇:色谱纯。
- 乙酸铵:分析纯。
- 微孔滤膜:水相,孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ 。
- 固相萃取柱:亲水亲脂平衡(HLB)固相萃取柱或其他相当者。
- 标准物质:见附录 A,纯度 $\geq 95\%$ 。
- 标准物质储备溶液:万分之一天平准确称取标准物质,用乙腈溶解、定容,配制成浓度为

100 mg/L的标准物质储备溶液。

- i) 标准工作溶液:用乙腈将标准物质储备溶液逐级稀释得到浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、2.5 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液。

4.3 仪器设备

高效液相色谱-串联质谱法试验使用的仪器设备如下。

- a) 高效液相色谱-串联质谱仪:离子源为电喷雾(ESI),检测器为三重四极杆串联质谱。
- b) 高速离心机:最大转速不低于 4 000 r/min。
- c) 分析天平:分度值 0.000 1 g。
- d) 固相萃取装置。
- e) 氮吹仪。
- f) 超声波振荡器。
- g) 移液器。
- h) 容量瓶 100 mL、500 mL、1 000 mL。
- i) 离心管 5 mL、50 mL。

4.4 试验步骤

4.4.1 样品处理

4.4.1.1 取样

取样应有代表性,取样前应将样品充分摇匀,保证样品与总体一致。

称取 10 mL 灭火剂于 50 mL 离心管中,加入水,超声振荡 10 min 充分溶解后,转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容,形成样品溶液。

注:取样和测试人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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律法规规定的条件。

4.4.1.2 稀释

对于按 4.4.1.1 的规定取样形成的样品溶液,应将其逐级稀释得到样品稀释溶液,以确保选定的测试样品中目标化合物的响应值在标准工作曲线的线性范围内,超过线性范围应继续稀释后再测定。

4.4.1.3 净化

干扰物浓度较高时,用固相萃取柱净化处理样品稀释溶液。以典型的 HLB 柱为例,依次用 3 mL 甲醇、3 mL 水活化固相萃取柱,准确移取 1 mL 样品稀释溶液至固相萃取柱中。用 6 mL 20% 甲醇水溶液淋洗,抽至近干后,用 6 mL 甲醇洗脱,整个固相萃取过程流速不超过 1 mL/min,保留洗脱液在氮吹仪上浓缩至干,并用乙腈定容至 1 mL。

过微孔滤膜或高速离心后,按稀释溶液浓度由低到高的顺序供上机测定。

4.4.2 高效液相色谱-串联质谱参考条件

4.4.2.1 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。以下参数已被证明适用于测试。

- a) 色谱柱:ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1 \times 100 mm, RRHD 1.8 μm 或其他等效色谱柱。
- b) 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。
- c) 流动相:流动相 A, 2 mmol/L 乙酸铵水溶液;流动相 B, 乙腈。

- d) 梯度洗脱程序:见表 1。
 e) 流速:0.25 mL/min。
 f) 进样量:4 μ L。
 g) 质谱类型:三重四极杆串联质谱。
 h) 质谱离子源:电喷雾离子源(ESI),正离子或负离子模式。
 i) 扫描模式:多反应监测(MRM)。
 j) 毛细管电压: \pm 3 500 V。
 k) 干燥气流速:11 L/min。
 l) 干燥气温度:300 $^{\circ}$ C。
 m) 雾化气压力:40 psi。

表 1 高效液相色谱梯度洗脱程序

时间 min	2mmol/L 乙酸铵水溶液 %	乙腈 %
0	80	20
1.0	80	20
10.0	0	100
11.0	0	100
11.1	80	20
13.0	80	20

4.4.2.2 目标物质的质谱参数,参见附录 A。

4.4.3 定性测定

按照 4.4.2 规定的测试条件对标准工作溶液和样品稀释溶液进行 LC-MS/MS 测试,如果样品中的色谱峰保留时间与对应标准工作溶液一致(变化范围在 \pm 2.5%之内);样品中目标化合物的两个子离子的相对丰度与质量浓度相当标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不得超过表 2 的规定,则可判断样品中存在 PFOS。部分标准物质的特征离子信息参见附录 A,色谱图参见附录 B。

表 2 定性离子相对丰度的最大允许偏差

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

4.4.4 定量测定

以标准工作溶液定量离子峰面积为纵坐标,标准工作溶液质量浓度为横坐标,将各测量点线性拟合绘制标准工作曲线,所绘标准曲线的线性相关系数应大于 0.99。将测试样品中目标化合物的定量离子峰面积与标准曲线相对应,得到对应的质量浓度。

4.4.5 空白测定

除了没有分析物,空白样品的处理、测试程序与样品完全相同。

4.5 结果计算

按公式(1)计算 PFOS 的含量 X_i 。

$$X_i = (C_i - C_0) \times A \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

C_i ——从标准曲线得到的被测 PFOS 的质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

C_0 ——从标准曲线得到的空白试验 PFOS 的质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

A ——样品稀释倍数。

取两次平行测定结果的算术平均值，保留三位有效数字。

4.6 方法检测限

本方法对 PFOS 的检测限为 $0.6 \mu\text{g/L}$ 。

4.7 回收率与精密度

按本测定方法所确定的实验条件，在添加质量分数为 $0.05\% \sim 2\%$ 时，回收率为 $80\% \sim 120\%$ ，相对标准偏差小于 10% 。

5 核磁共振波谱法

5.1 原理

以全氟丁基磺酸钾作为内标物质，加入到待测灭火剂中配制混合溶液，在核磁共振波谱仪上测定目标分析物和内标物的 ^{19}F 响应信号，根据内标物和目标分析物在特定化学位移处的积分面积，计算目标分析物的含量。

5.2 试剂和材料

核磁共振波谱法试验使用的试剂和材料如下。

- a) 全氟丁基磺酸钾：纯度 $>99.5\%$ 。
- b) 氘代水：纯度 99.9% 。

5.3 仪器设备

核磁共振波谱法试验使用的仪器设备如下。

- a) 核磁共振波谱仪：不低于 400 MHz ， ^{19}F 探头。
- b) 分析天平：分度值 0.0001 g 。
- c) 超声波振荡器。
- d) 核磁样品管。

5.4 试验步骤

核磁共振波谱法的试验步骤如下。

- a) 称取质量为 $0.1 \text{ g} \sim 1.0 \text{ g}$ (精确至 1 mg) 的灭火剂待测样品直接加入核磁管，加入 0.5 mL 氘代水，称量 25 mg (精确至 1 mg) 的高纯全氟丁基磺酸钾加入核磁管作为内标，超声处理至核磁管内样品和内标完全溶解。
- b) 将配制好的样品放入核磁共振波谱仪内进行测定，以下仪器参数已被证明对测试是合适的：

试验温度 25 ℃, 脉冲序列号 zgflqn, 脉冲宽度(P1)13.9 usec, 采样时间(AQ)0.73 s, 弛豫时间(D1)1 s, 采集次数 32。

- c) 对收集到的信号进行傅里叶变换、相位校正。
- d) 选择内标物在¹⁹F NMR 谱图中化学位移为 $\delta = -81.5$ ppm 处的三重峰作为内标峰, 待测样品在 $\delta = -82.0$ ppm ~ -84.0 ppm 处的三重峰作为定量峰, 分别确定内标峰和定量峰的准确积分面积。附录 C 为 PFOS 在核磁共振氟谱中的典型谱图。

5.5 结果计算

按公式(2)计算灭火剂中 PFOS 的含量 W_i 。

$$W_i = \frac{F_s \times m_i \times M_s}{F_i \times m_s \times M_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

F_s ——定量峰积分面积;

F_i ——内标峰积分面积;

m_s ——样品质量, 单位为克(g);

m_i ——内标质量, 单位为克(g);

M_s ——样品分子量;

M_i ——内标分子量;

取两次平行测定结果的算术平均值, 保留三位有效数字。

5.6 方法检测限

本方法对 PFOS 的检测限为 0.05%。

5.7 回收率与精密度

按本测定方法所确定的实验条件, 在添加质量分数为 0.1% ~ 1% 时, 回收率为 80% ~ 120%, 相对标准偏差小于 10%。

附 录 A
(资料性)
灭火剂中常见 PFOS 信息

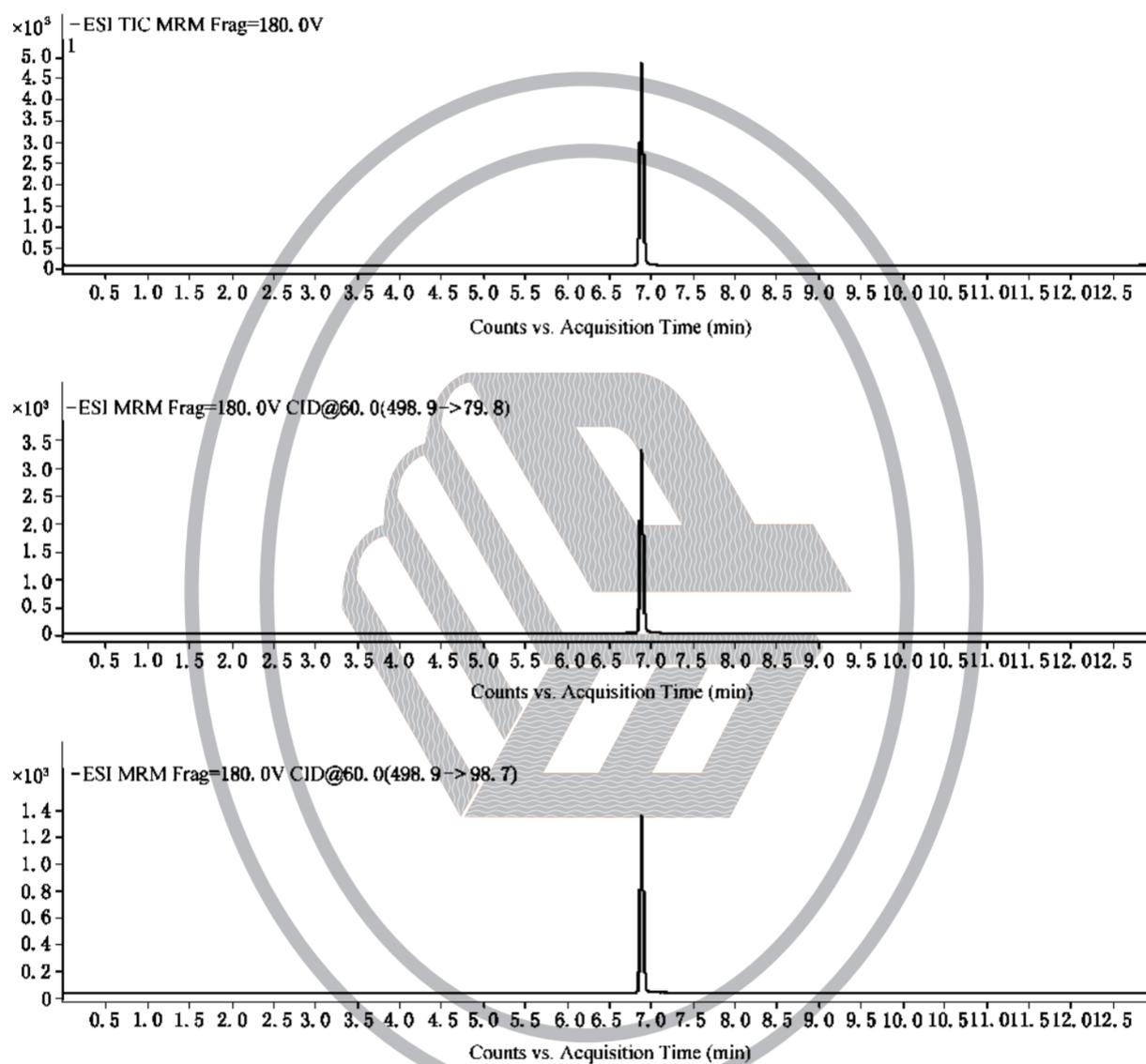
灭火剂中常见的 PFOS 分子式及质谱参数见表 A.1。

表 A.1 灭火剂中常见的 PFOS 分子式及质谱参数

化合物名称	化学结构式	化学文摘 登记号	母离子	子离子	碎裂电压 Fragment V	碰撞能量 CE V
全氟辛烷磺酸	$C_8F_{17}SO_3H$	1763-23-1	498.9	79.8*	-190	-60
				98.7		-50
全氟辛烷磺酸盐 (钾盐)	$C_8F_{17}SO_3M(K)$	—	498.9	79.8*	-190	-60
				98.7		-50
全氟辛烷磺酰胺 基丙基二甲基胺	$C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$	13417-01-1	585.0	58.1	+150	+60
				85.1*		+45
全氟辛烷磺酰胺 基丙基三甲基铵 碘化物	$C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3I^-$	1652-63-7	599.0	60.1*	+180	+50
				73.1		+50
全氟辛烷磺酰胺 基丙基氧化铵	$C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2O$	30295-51-3	600.9	58.1*	+180	+50
全氟辛烷磺酰胺 基丙基甜菜碱	$C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2$ $CH_2CH_2COO^-$	75046-16-1	656.9	70.1	+190	+60
				85.1*		+50
注 1: 全氟辛烷磺酸盐可能以钾盐、钠盐、锂盐、铵盐等形式存在。 注 2: 加“*”为定量离子对。						

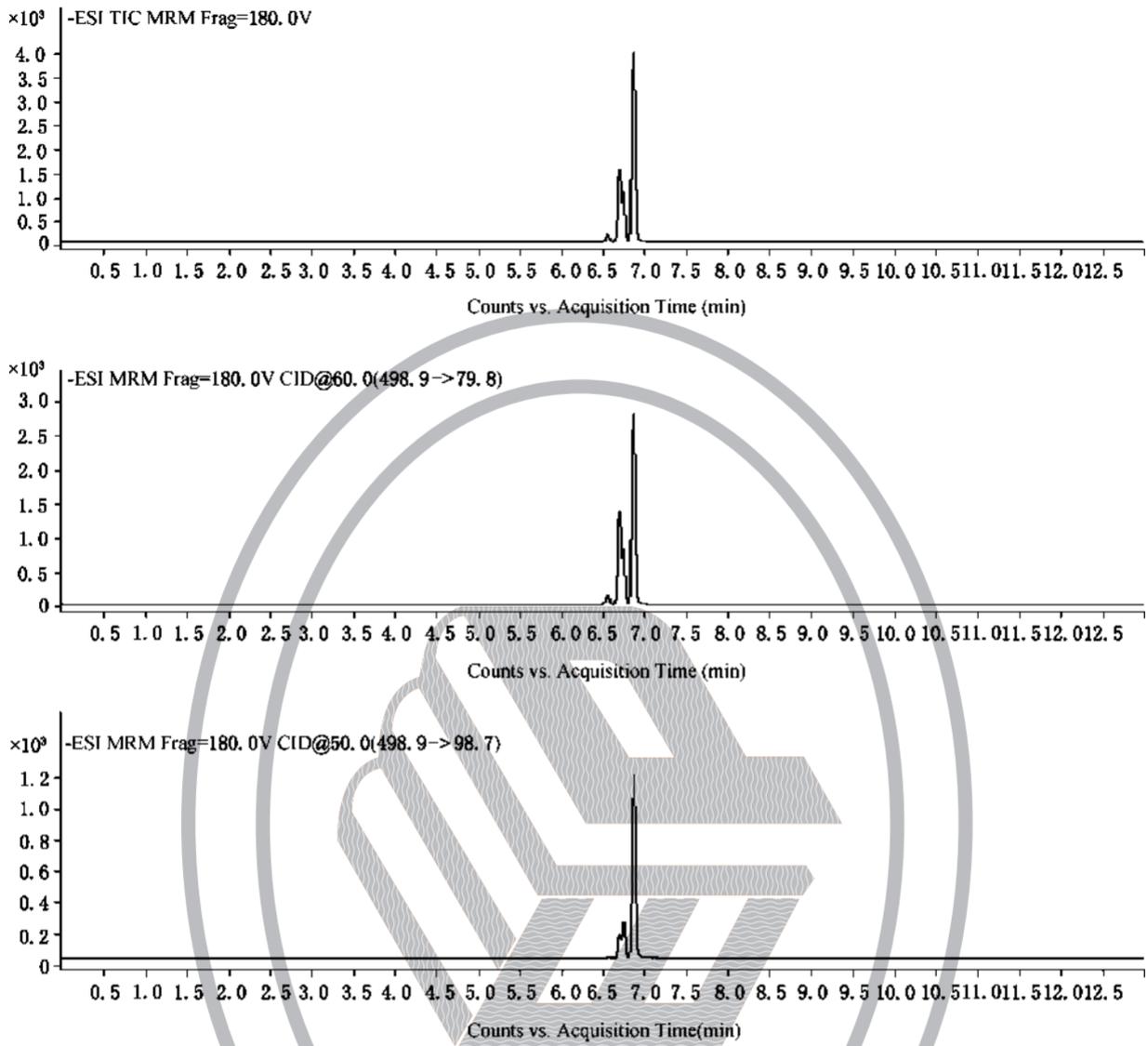
附录 B
(资料性)
灭火剂中常见 PFOS 色谱图例

灭火剂中常见 PFOS 的色谱图见图 B.1。



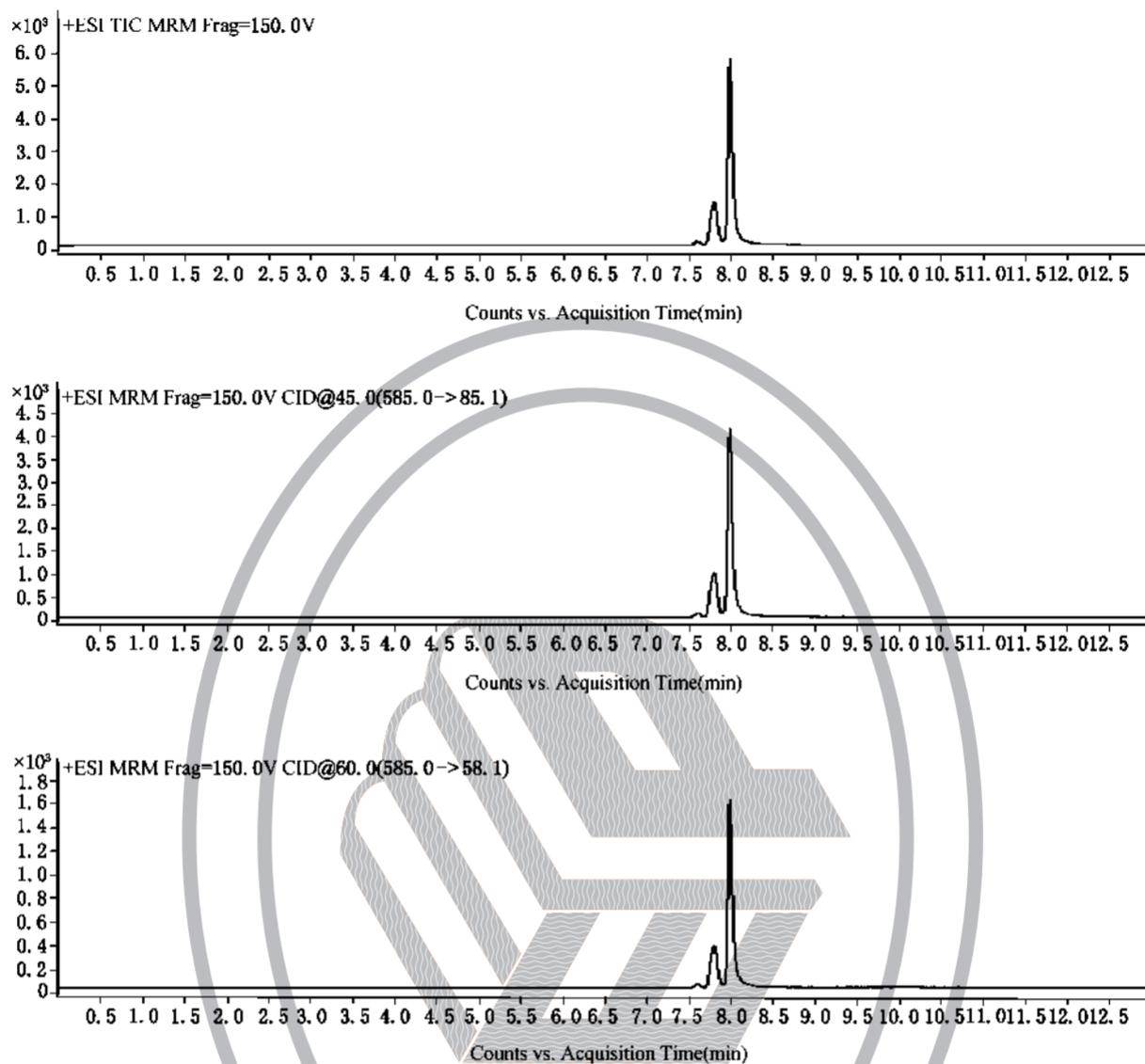
a) 全氟辛烷磺酸(盐)直链异构体的高效液相色谱-串联质谱色谱图

图 B.1 灭火剂中常见 PFOS 的色谱图



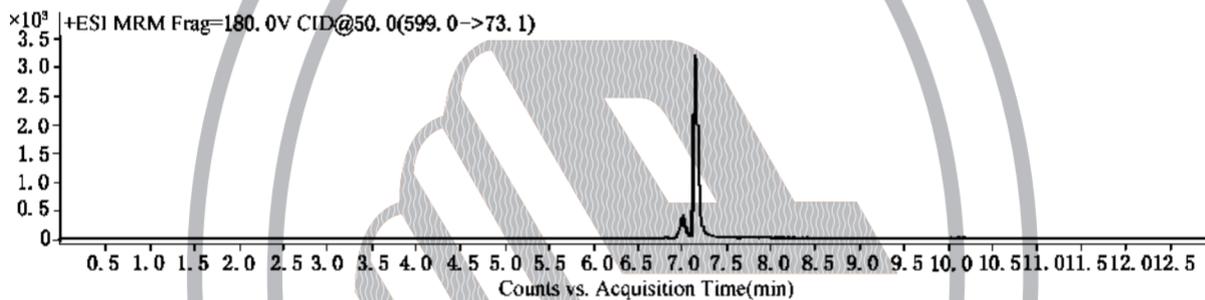
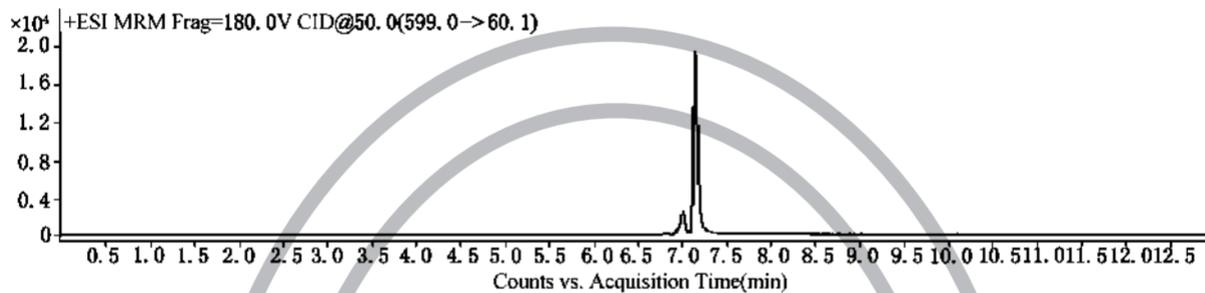
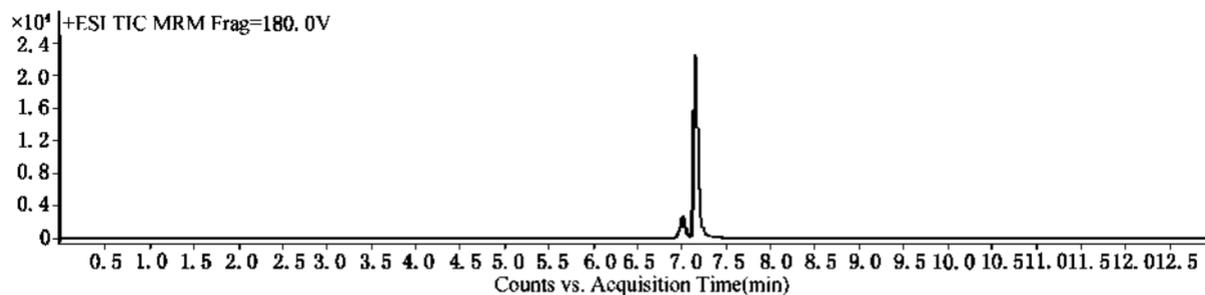
b) 全氟辛烷磺酸(盐)的高效液相色谱-串联质谱色谱图

图 B. 1 (续)

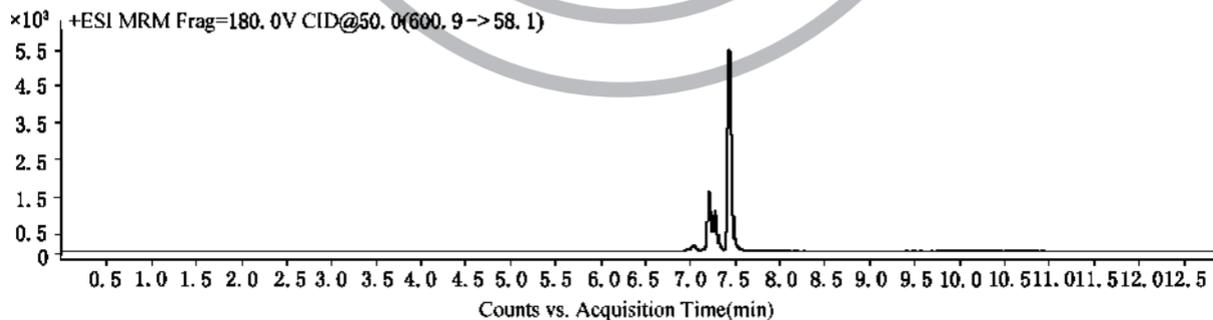
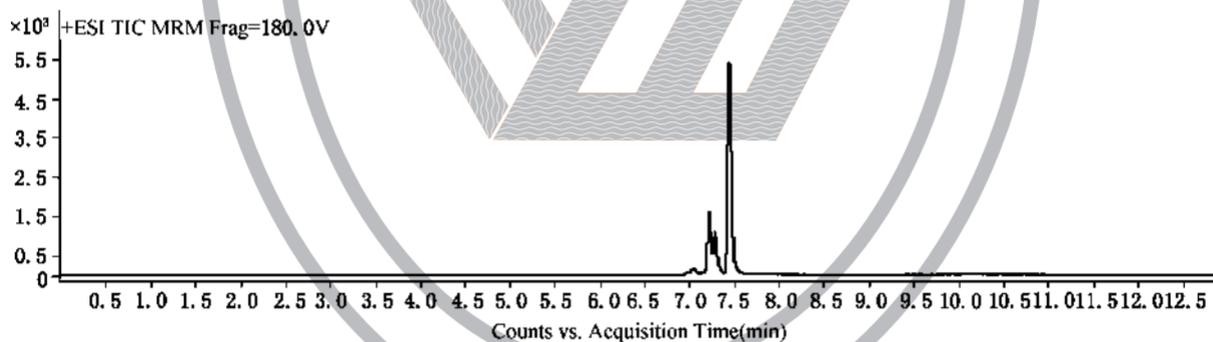


c) 全氟辛烷磺酰胺基丙基二甲基胺的高效液相色谱-串联质谱色谱图

图 B.1 (续)

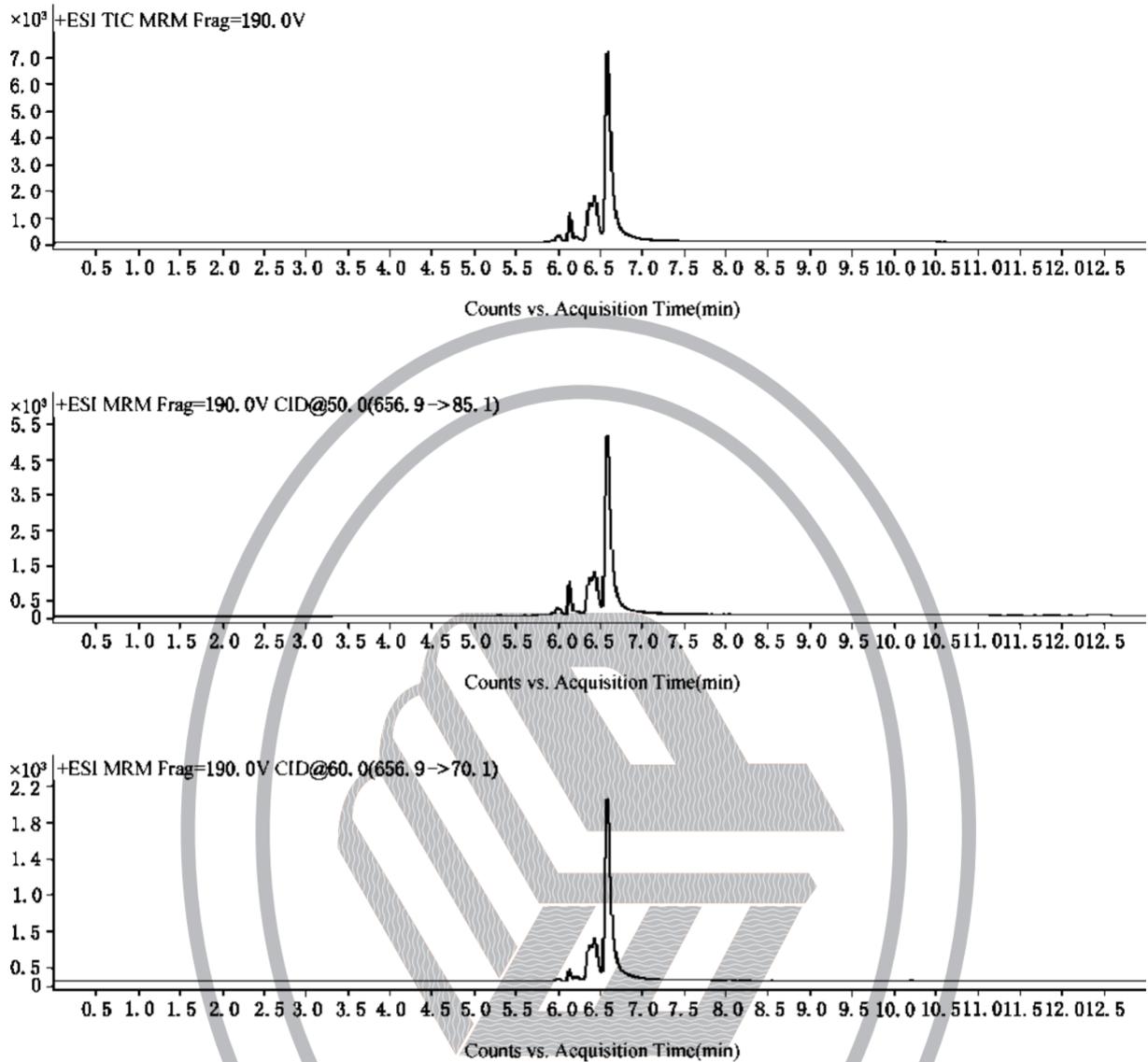


d) 全氟辛烷磺酰胺基丙基三甲铵碘化物的高效液相色谱-串联质谱色谱图



e) 全氟辛烷磺酰胺基丙基氧化铵的高效液相色谱-串联质谱色谱图

图 B.1 (续)



f) 全氟辛烷磺酰胺基丙基甜菜碱的高效液相色谱-串联质谱色谱图

注：电解法生产的 PFOS 同时含有直链异构体和支链异构体，不同异构体在色谱中的保留能力不同，因此形成多重峰。在灭火剂中实际应用的 PFOS 多见同时含有直链和支链异构体。

图 B.1 (续)

附录 C

(资料性)

灭火剂中常见 PFOS 核磁共振氟谱 (^{19}F NMR) 图例

灭火剂中常见 PFOS 的 ^{19}F NMR 谱图及定量谱图见图 C.1~图 C.2。

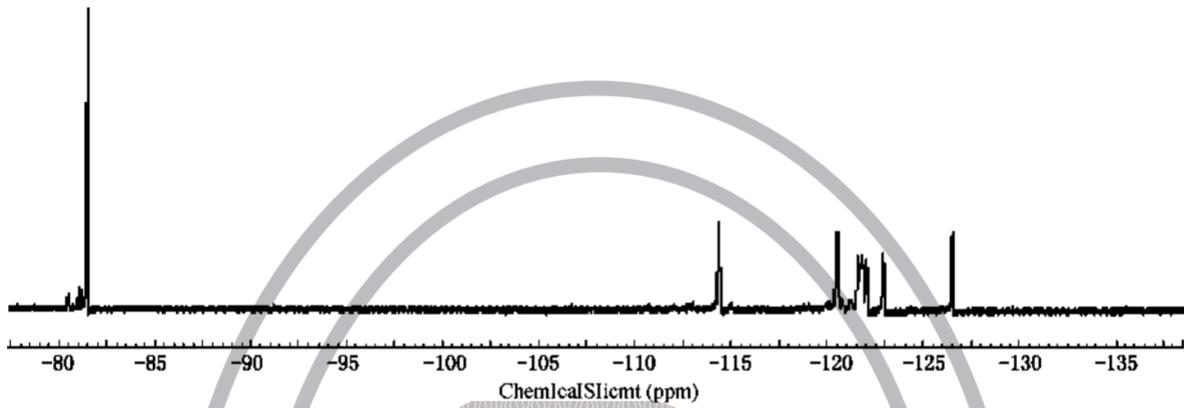


图 C.1 全氟辛烷磺酸钾的 ^{19}F NMR 谱图

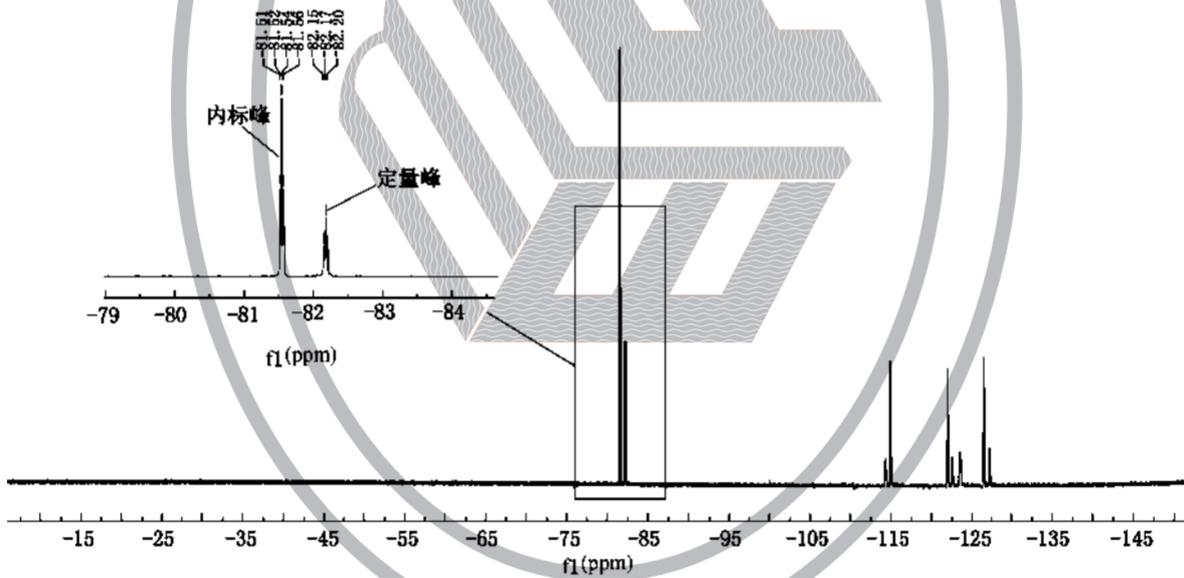


图 C.2 内标物全氟丁基磺酸钾与待测样品全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS) 混合物的 ^{19}F NMR 定量谱图