

谱临晟 氧弹燃烧—离子色谱测总氟 PFAS 筛选法

认识 PFAS

全氟和多氟化合物 (Per and Polyfluoroalkyl Substances, 简称 PFAS), 是含有至少一个完全氟化碳原子的全氟烷基和多氟烷基物质。这个家族成员庞大, 由近 5000 种合成化学物质组成, 包括全氟烷基酸 (PFAAs)、全氟烷基羧酸/全氟烷基羧酸 (PFCAs)、全氟烷基磺酸/全氟烷基磺酸酯(PFSAs)、全氟烷基磺酰胺(FASAs)等。

PFAS 因其独特的疏水疏油性, 在食品接触用纸制品领域主要用于生产包装和接触快餐食品、烘烤食品和蛋糕的纸制品; 但作为一类极为稳定的化学物, PFAS 一旦进入人体内, 它们可在人体内长期蓄积并影响消费者健康。

已有的毒理研究表明 PFAS 会对实验动物造成肝脏毒性、发育与生殖毒性、遗传和免疫毒性以及有致癌效应, 而一些流行病学调查也发现人体暴露于 PFAS 与部分疾病或癌症的发生有关。

法规背景

国家/地区	法规	所管控的产品	所管控的PFAS及其限值	执行日期
中国	生态环境部公告2019年第10号《关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告》	物质、产品	(1) 全氟辛基磺酸(PFOS)及其盐类: 不得使用; (2) 全氟辛基磺酰氟(PFOSF): 不得使用	2019年3月26日
欧盟	POPs法规(法规(EU) 2019/1021)	物质、混合物、物品	(1) 全氟辛酸(PFOA)及其盐类: ≤ 0.025 mg/kg (25 ppb); (2) 全氟辛酸(PFOA)相关化合物: ≤ 1 mg/kg (1000 ppb) (总和)	2020年7月4日
欧盟	REACH法规高度关注物质(SVHC)	物质、混合物、物品	(1) 全氟十三酸: $\leq 0.1\%$; (2) 全氟十二烷酸: $\leq 0.1\%$; (3) 全氟十一烷酸: $\leq 0.1\%$; (4) 全氟代十四酸: $\leq 0.1\%$; (5) 全氟辛酸铵(APFO): $\leq 0.1\%$; (6) 全氟辛酸(PFOA): $\leq 0.1\%$; (7) 全氟壬酸(PFNA)及其钠盐和铵盐: $\leq 0.1\%$; (8) 全氟癸酸(PFDA)及其钠盐和铵盐: $\leq 0.1\%$; (9) 全氟己基磺酸(PFHxS)及其盐类: $\leq 0.1\%$; (10) 全氟丁烷磺酸(PFBS)及其盐类: $\leq 0.1\%$; (11) 3,3,3-四氟-2-(七氟丙氧基)丙酸及其盐和酰卤化物: $\leq 0.1\%$	多个日期执行
丹麦	行政命令第681/2020号	食品接触用纸和纸板	全氟和多氟烷基物质(PFAS): 不得使用	2020年7月1日
加拿大	SOR/2012-285及其修订 SOR/2016-252	物质、产品	(1) 全氟辛基磺酸(PFOS)及其盐类和相关物质: 不得含有; (2) 全氟辛酸(PFOA)及其盐类: 不得含有; (3) C7-C8全氟烷基物质(C7-C8 PFAS): 不得含有; (4) C9-C21全氟羧酸(C9-C21 PFCAs)及其盐类: 不得含有; (5) C8-C20全氟烷基物质(C8-C20 PFAS): 不得含有	2017年1月1日
美国 缅因州	06-096 C.M.R. ch. 890	特定儿童用品	全氟辛基磺酸(PFOS)及其盐类: $< PQL$ (实际定量限) (对于故意添加); 或 < 100 mg/kg (100 ppm) (对于污染物)	2020年7月28日
美国 华盛顿州	HB2658 华盛顿州CHCC (173-334 WAC)	食品包装 特定儿童用品	全氟和多氟烷基物质(PFAS): 不得故意使用 (1) 全氟辛酸(PFOA)及其相关物质: $< PQL$ (实际定量限) (对于故意添加); 或 < 100 mg/kg (100 ppm) (对于污染物) (2) 全氟辛基磺酸(PFOS)及其盐类: $< PQL$ (实际定量限) (对于故意添加); 或 < 100 mg/kg (100 ppm) (对于污染物)	2022年1月1日 2011年8月21日
美国 佛蒙特州	佛蒙特州 CHCC (18 V.S.A. 第38A章)	特定儿童产品	(1) 全氟辛酸(PFOA): $< PQL$ (实际定量限) (对于故意添加); 或 < 100 mg/kg (100 ppm) (对于污染物); (2) 全氟辛基磺酸(PFOS)及其盐类: $< PQL$ (实际定量限) (对于故意添加); 或 < 100 mg/kg (100 ppm) (对于污染物)	2014年6月10日
美国 俄勒冈州	俄勒冈州HPC2CH(OAR-333-016)	特定儿童产品	全氟辛基磺酸(PFOS)及其盐类: $< PQL$ (实际定量限) (对于故意添加); 或 < 100 mg/kg (100 ppm) (对于污染物)	2016年1月1日
美国 纽约州	纽约环境保护法, 第37节, 第IX编 S.8817和A.4739-C	特定儿童产品 由纸、纸板和植物纤维制成的食品包装	(1) 全氟辛酸(PFOA)及相关物质: $< PQL$ (实际定量限) (对于故意添加); 或 < 100 mg/kg (100 ppm) (对于污染物) (2) 全氟辛基磺酸(PFOS)及其盐类: $< PQL$ (实际定量限) (对于故意添加); 或 < 100 mg/kg (100 ppm) (对于污染物) 全氟和多氟烷基物质(PFAS): 不得故意添加	2020年3月1日 2022年12月31日
美国 罗得岛州	S.218	食品包装	全氟和多氟烷基物质(PFAS): 不得故意添加	2020年1月1日
美国 马萨诸塞州	S.1315 (SD 678)	食品包装	全氟和多氟烷基物质(PFAS): 不得故意添加	2020年1月1日

分析检测手段

1、特定物质定量测量法, 可用 GC-MS、LCMSMS 对各种 PFAS 进行检测, 目前已有实验室对 30-60 种 PFAS 进行定性定量, 但是已发现的 PFAS 种类高达 600 多种, 对全物质进行检测, 不太现实。一般检测过程: 样品经过提取、浓缩、净化后, 使用色谱质谱联用设备对已知的多种 PFAS 进行检测, 用内标或者外标法定量。

2、总氟筛选法, 氧弹燃烧—离子色谱法 (谱临晟公司可为实验室定制开发解决方案), 技术路线: 检测的氟离子来源于氟化物, 氟化物则包括了 PFAS 和其他含氟物质; 而将氟离子含量换算回 PFAS 含量时, 是基于氟离子全部来源于 PFAS, 因此筛查结果往往是大于等于真实存在的 PFAS 含量的, 所以实

实验室可根据实际情况设定一个安全限值线，作为实验室的风险评价，如实验室把 PFAS 安全限值设置为 10ppm，筛选法测出来的氟离子浓度，换算成 PFAS 浓度为 10ppm,判定该样品属于高风险样品，则需要用 GCMS、LC-MS/MS 法对每个组分进行定性定量进行确证。总氟筛选法适用于低风险低含量的样品中 PFAS 的合格判定，该方法对于第三方的消费品实验室来说，不失为一个快速、性价比高的检测方法。下文将重点展开该法的检测过程以及需要注意的技术细节。

针对可燃烧样品，如食品包装材料、纺织品、塑料制品、防水服、软垫&地毯等，可通过氧弹燃烧法，离子色谱检测氟离子，到达总量筛选的目的。参考 EN14582-2016。

样品前处理过程：称取 0.2g 样品（1mm*1mm），放置在氧弹燃烧装置，点火充分燃烧后，将吸收液转移至 50mL 容量瓶，定容，过膜，上机待测。

仪器条件

仪器：谱临晟离子色谱 IC20;

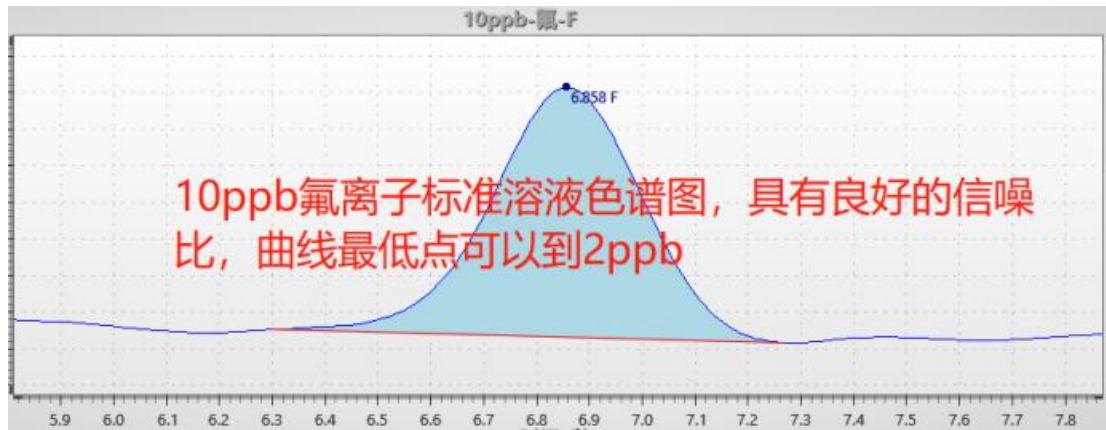
色谱柱：F 离子筛选专用柱;

淋洗液：氢氧化钾溶液;

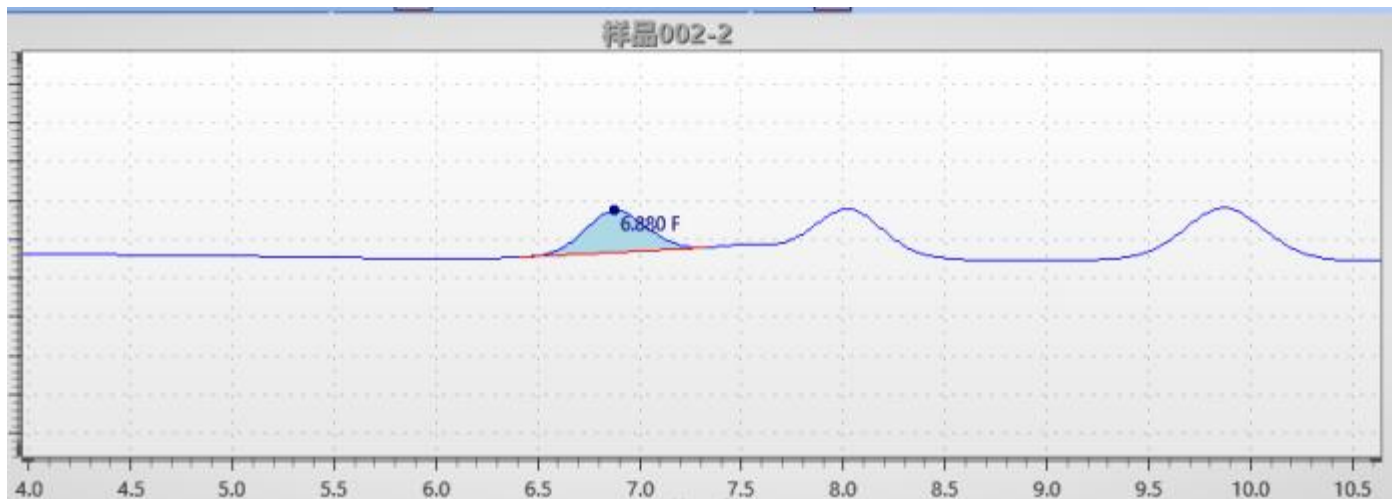
流速：1.0ml/min;

运行时间：16min.

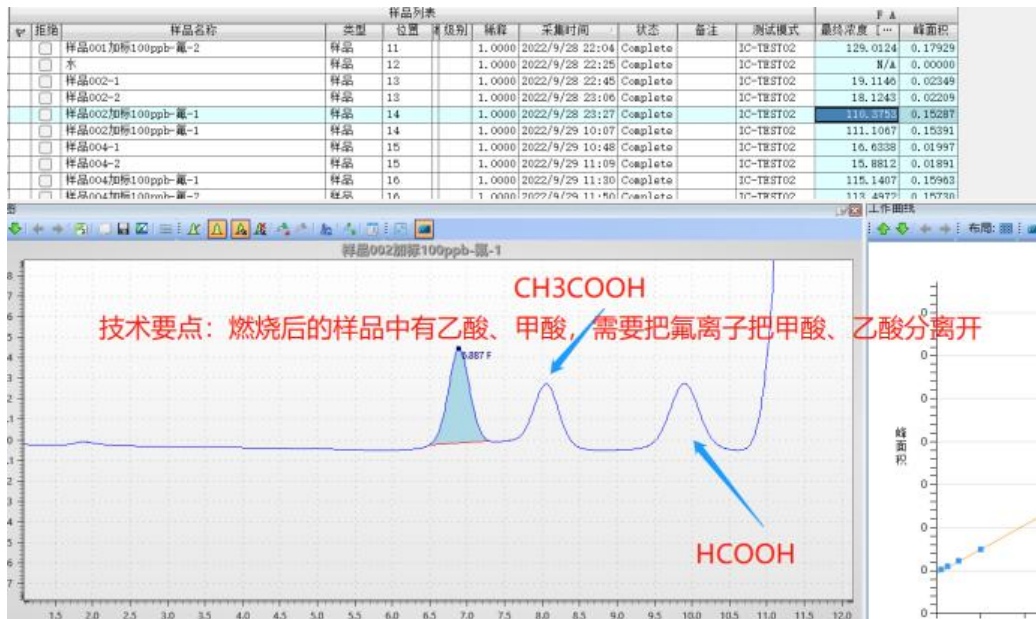
方法应用表现:



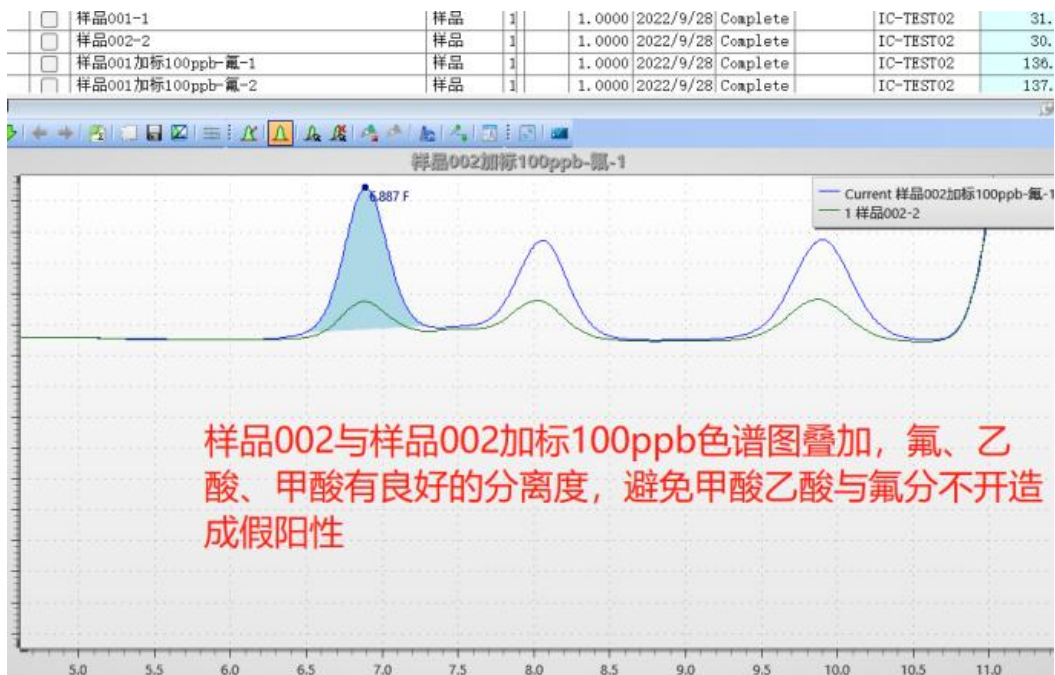
10ppb 氟离子标准溶液色谱图



好样品 002 氧弹燃烧后上机色谱图，氟与乙酸甲酸分离度良好

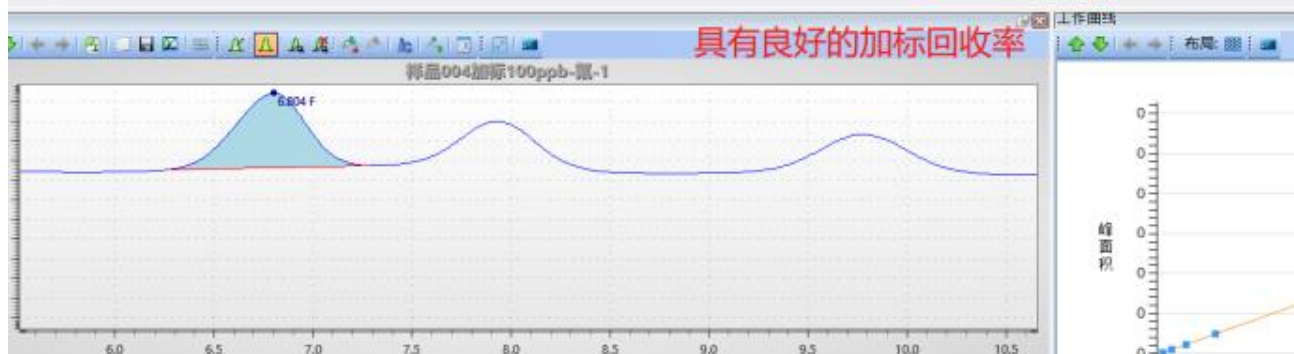


关键技术要点：灵敏高、分离度好，避免对氟离子造成干扰



样品 002 与样品 002 加标 100ppb 色谱图叠加

<input type="checkbox"/>	样品001-1	样品	1	1.0000	2022/9/28	Complete	IC-TEST02	31.7295	0.04008
<input type="checkbox"/>	样品002-2	样品	1	1.0000	2022/9/28	Complete	IC-TEST02	30.6493	0.03892
<input type="checkbox"/>	样品001加标100ppb-混-1	样品	1	1.0000	2022/9/28	Complete	IC-TEST02	136.6825	0.17789
<input type="checkbox"/>	样品001加标100ppb-混-2	样品	1	1.0000	2022/9/28	Complete	IC-TEST02	137.7346	0.17929
<input type="checkbox"/>	水	样品	1	1.0000	2022/9/28	Complete	IC-TEST02	N/A	0.00000
<input type="checkbox"/>	样品002-1	样品	1	1.0000	2022/9/28	Complete	IC-TEST02	19.0995	0.02349
<input type="checkbox"/>	样品002-2	样品	1	1.0000	2022/9/28	Complete	IC-TEST02	18.0304	0.02209
<input type="checkbox"/>	样品002加标100ppb-混-1	样品	1	1.0000	2022/9/28	Complete	IC-TEST02	117.6157	0.15287
<input type="checkbox"/>	样品002加标100ppb-混-1	样品	1	1.0000	2022/9/29	Complete	IC-TEST02	118.4054	0.15391
<input type="checkbox"/>	样品004-1	样品	1	1.0000	2022/9/29	Complete	IC-TEST02	16.4215	0.01997
<input type="checkbox"/>	样品004-2	样品	1	1.0000	2022/9/29	Complete	IC-TEST02	15.6090	0.01891
<input type="checkbox"/>	样品004加标100ppb-混-1	样品	1	1.0000	2022/9/29	Complete	IC-TEST02	122.7600	0.15963
<input type="checkbox"/>	样品004加标100ppb-混-2	样品	1	1.0000	2022/9/29	Complete	IC-TEST02	120.9859	0.15730



样品 001-004 平行性好，加标回收良好

RSD 表现:

将标准曲线的第 3 个浓度点 (10ug/L)，重复测定 6 次，以峰面积和保留时间计算 RSD，结果如下表。

总体稳定性良好，峰面积的 RSD 小于 0.4%，保留时间的 RSD 小于 0.2%。

样品列表	氟 A-A	
样品名称	峰面积	保留时间
重复性 1	0.01572	6.85393
重复性 2	0.01586	6.87823
重复性 3	0.01581	6.87574
重复性 4	0.01573	6.87514
重复性 5	0.01577	6.87603

重复性 6	0.01582	6.87173
平均值	0.01579	6.87180
SD	0.00005	0.00900
RSD	0.35%	0.13%

小结

谱临晟开发的应用：氧弹燃烧——离子色谱法 测试总氟 为实验室提供一个快速、测试成本低、实用性好，筛选 PFAS 的方法。详情请随时联络谱临晟。