|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 点击此处添加ICS号 |
| CCS | |  | | --- | | D:\000000部门项目\09标准化插件开发\程序源代码\StandardEditor_ShanDongKeXieYuan\团标首页面字母T.pngD:\000000部门项目\09标准化插件开发\程序源代码\StandardEditor_ShanDongKeXieYuan\团标首页面字母T后面的反斜杠.png |   点击此处添加CCS号 |

     团体标准

T/XXX XXXX—XXXX

化妆品中全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）的测定

Determination of Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Cosmetics

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

江苏省轻工协会  发布

化妆品中全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）的测定

* 1. 范围

本标准规定了化妆品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的液相色谱-串联质谱测定方法。

本标准适用于霜乳液、蜡基、粉膏等化妆品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定。

* 1. 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

SN/T 2393 进出口洗涤用品和化妆品中全氯辛烷磺酸的测定液相色谱-质谱/质谱法

GB 31604.35 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定

* 1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 原理

化妆品中的PFOS和PFOA经提取、浓缩定容后，液相色谱分离，电喷雾离子源(ESI)电离，多反应监测模式(MRM)检测，同位素内标法定量。

* 1. 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682 规定的一级水。

注：本标准中使用到的所有有机溶剂和材料，在使用前，应进行空白实验。 如本底值高于定量限，应对有机溶剂进 行重蒸，更换试验材料，直至本底值低于定量限。

* + 1. 试剂
       1. 乙腈（CH3CN）：色谱纯。
       2. 甲醇（CH3OH）：色谱纯。
       3. 乙酸铵（CH3COONH4）：色谱纯。
       4. 冰乙酸（CH3COOH）。
       5. 氨水（NH3•H2O）。
    2. 标准品
       1. 全氟辛烷磺酸（PFOS）（CAS号：1763-23-1)，纯度≥99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质）；
       2. 全氟辛酸（PFOA）（CAS号：335-67-1，纯度≥98%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质）；
       3. 同位素内标：1,2,3,4-13C-PFOS（MPFOS）、13C-PFOA（MPFOA）。
    3. 材料
       1. 微孔滤膜：有机系，孔径0.22μm。
       2. 弱阴离子交换(Weak Anion Exchanger，WAX)固相萃取柱：150 mg/6 mL。
    4. 试剂配制
       1. 5 mmol/L乙酸铵

称取0.385 g乙酸铵，用水溶解并定容至1000 mL，摇匀，过0.22 μm滤膜。

* + - 1. 0.1%氨化甲醇

取200 mL甲醇于250 mL容量瓶内，准确移取250 μL氨水于甲醇中，甲醇定容，超声混匀。

* + - 1. 25 mmol/L 乙酸铵缓冲液(pH=4.0±0.5)

取0.385 g乙酸铵，用180 mL水溶解，加冰乙酸调节pH至4士0.5，用水定容至200 mL。

* + 1. 标准溶液配制
       1. PFOS和PFOA混合标准储备溶液

准确称取PFOS和PFOA各5 mg(精确至0.000 01g)，用甲醇稀释定容至100 mL容量瓶，配制成浓度均为50 μg/mL的PFOS和PFOA标准溶液。-4℃环境下保存。

* + - 1. PFOS和PFOA混合标准工作溶液

吸取PFOS和PFOA标准溶液，用甲醇稀释，配制成PFOS和PFOA浓度分别为100 ng/mL的混合标准工作溶液。-4℃环境下保存。

* + - 1. 同位素内标混合工作溶液

吸取MPFOS和MPFOA混合标准储备溶液，用甲醇稀释，配制成MPFOS和MPFOA浓度为100 ng/mL的同位素内标混合工作溶液。-4℃环境下保存。

* + - 1. PFOS、PFOA和同位素内标混合标准工作溶液

用甲醇稀释PFOS、PFOA混合标准工作液和同位素内标混合工作溶液，配制PFOS和PFOA浓度为2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL和40 ng/mL的系列PFOS、PFOA和同位素内标(内标浓度均为2 ng/mL)混合工作溶液。-4℃环境下保存。

* 1. 仪器和设备

注:为降低高效液相色谱管道中引入的PFOS和PFOA的污染,需要对特氟龙材质管路替换为PEEK管路或不锈钢管路。

* + 1. 液相色谱-串联质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI)。
    2. 天平：感量为0.01 mg。
    3. 加速溶剂萃取仪。
    4. 涡旋振荡器。
    5. 氮吹仪。
    6. 冷冻研磨机。
  1. 分析步骤
     1. 提取和纯化
        1. 固体和半固体样品
           1. 粉状、膏状、棒状型样品

称取2g试样(精确到0.01g)(半固体样品需加入约1g硅藻土,搅拌均匀)。放入洁净的萃取池中,池内样品的上下两层均用专用滤膜保护,轻轻压实至池底部,参见附录A规定的条件进行提取。提取完毕后,将提取液转移至250mL浓缩瓶中,在40℃水浴中旋转蒸发,浓缩。用甲醇定容至20ml,取1m,溶液用0.2um 滤膜过滤,滤液供1C-MS/MS测定。

* + - 1. 液体样品

称取 2g试样(精确到0.01g)于50m1,离心管中,加人 30ml,甲醇,用振荡器振荡提取 30 min,再超声提取 20min。置离心机中,以4000r/min离心10min。吸取上清液于250ml,浓缩瓶中。重复上述提取步骤,合并提取液,在40℃水浴中旋转蒸发,浓缩。用甲醇定容至20ml,取1ml,溶液用0.2mm滤膜过滤,滤液供1C/MS/MS测定。

* + - 1. 乳状、油状液体样品

称取2g试样(精确到0.01g),于50mL离心管中,加入5ml甲醇,用涡旋混合器混匀,置离心机中,4 000 r/min离心 10 min。用5m上水和5ml甲醇预淋洗 ODSC8柱,取甲醇相,移人 C8同相萃取柱。用5ml,甲醇进行淋洗,控制洗脱流速在1ml/min。收集全部洗脱液于50ml,浓缩瓶中，于40℃水浴中旋转浓缩。用甲醇定容至20ml,取1ml浴液经0.2m滤膜过滤,滤液供LCMS/MS测定。

* + 1. 液相色谱参考条件
       1. 色谱柱：C18，柱长150mm，内径2.1mm，粒径3μm，或同等性能色谱柱。
       2. 柱温：40℃。
       3. 进样量：10μL。
       4. 流动相：5mmol/L 乙酸铵：乙腈，梯度洗脱条件见表1。
       5. 流速：0.2 mL/min。

1. 液相色谱梯度洗脱条件

| 时间/min | 5 mmol/L 乙酸铵/% | 乙腈/% |
| --- | --- | --- |
| 0 | 90 | 10 |
| 2 | 40 | 60 |
| 4 | 20 | 80 |
| 10 | 0 | 100 |
| 12 | 0 | 100 |
| 14 | 90 | 10 |
| 15 | 90 | 10 |

* + 1. 质谱参考条件
       1. 离子源：电喷雾离子源（ESI）。
       2. 扫描极性：负离子扫描。
       3. 扫描方式：多反应监测（MRM）。
       4. 电喷雾电压：-4000V。
       5. 鞘气（N2）温度：325℃。
       6. 鞘气流速：12.0 L/min。
       7. 干燥气温度：250℃。
       8. 干燥气流速：10.0 L/min。
       9. 监测离子对信息、碰撞能量等见表2。

1. 目标化合物的监测离子对和碰撞能力

| 化合物 | 母离子 | 子离子 | 碎裂电压/V | 碰撞电压/eV | 驻留时间/ms |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| PFOA | 413.0 | 369.1\*/169.0 | -60 | -5/-10 | 100/100 |
| PFOS | 499.1 | 80.0\*/99.0 | -100 | -5/-50 | 100/100 |
| MPFOA | 417.1 | 372.0 | -80 | -5 | 100/100 |
| MPFOS | 503.1 | 99.1 | -180 | -5 | 100/100 |
| \*定量离子 | | | | | |

* + 1. 定性测定

按上述条件测定试样和标准工作溶液,如果试样的质量色谱峰保留时间与标准物质一致,允许偏差为士2.5%;定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致,相对丰度允许偏差不超过表3规定的范围,则可判断样品中存在相应的被测物。

1. 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

| 相对离子丰度/% | >50 | >20~50 | >10~20 | ≤10 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 允许的最大偏差/% | ±20 | ±25 | ±30 | ±50 |

* + 1. 标准曲线的制作

将系列PFOS、PFOA和同位素内标混合标准工作溶液分别注人液相色谱-串联质谱仪分析,以PFOS(或 PFOA)的浓度为横坐标,PFOS(或PFOA)的定量离子质量色谱峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标,绘制标准曲线。PFOS和PFOA的参考保留时间见图 A.1，MPFOS和MPFOA的参考保留时间见图 A.1。

标准工作溶液和试样中PFOS和PFOA的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,则重新取样,增加相应内标添加量,使内标浓度与待测液浓度相匹配,然后用甲醇稀释到适当浓度后分析。

* + 1. 试样溶液的测定

将试样溶液注人液相色谱-串联质谱仪分析,得到PFOS和PFOA的峰面积,根据标准曲线得到试样中PFOS和PFOA的浓度。

* 1. 分析结果的表述

试样中PFOS和PFOA的含量按式（1）计算：

()

式中：

X——试样中的PFOS和PFOA的含量，单位为纳克每克（ng/g）;

ρ——依据标准曲线获得PFOS（或PFOA）的溶液浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）;

V——试样溶液体积，单位为毫升（mL）;

M——试样称样量，单位为克（g）。

结果保留小数点后两位有效数字。

* 1. 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

* 1. 其他

方法PFOS和PFOA的检出限均为1.0 ng/g,定量限均为2.0 ng/g.

2. （规范性）  
   全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)色谱图

