

化粧品中全氟烷基物質之檢驗方法

Method of Test for Perfluoroalkyl Substances in Cosmetics

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於化粧品中perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) 、 perfluorooctanoic acid (PFOA) 、 nonadecafluorodecanoic acid (PFDA)及perfluorononan-1-oic acid (PFNA)等4項全氟烷基物質之檢驗。
2. 檢驗方法：檢體經萃取後，以液相層析串聯質譜儀(liquid chromatograph/tandem mass spectrometer, LC-MS/MS)分析之方法。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 液相層析串聯質譜儀：
 - 2.1.1.1. 離子源：電灑離子化(electrospray ionization, ESI)。
 - 2.1.1.2. 遲滯管(Delay column)：Isolator Column，3.5 μm ，內徑2.1 mm \times 5 cm，或同級品。安裝於液相層析儀幫浦(pump)與自動進樣系統(autosampler)之間。
 - 2.1.1.3. 層析管：Poroshell 120 EC-C18，2.7 μm ，內徑2.1 mm \times 10 cm，或同級品。
 - 2.1.2. 超音波振盪器(Ultrasonicator)。
 - 2.1.3. 旋渦混合器(Vortex mixer)。
 - 2.1.4. 離心機(Centrifuge)：可達3800 $\times\text{g}$ 以上。
 - 2.2. 試藥：甲醇及醋酸銨均採用層析質譜級；冰醋酸採試藥級；去離子水(比電阻於25 $^{\circ}\text{C}$ 可達18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上)；PFOS、PFOA、PFDA及PFNA對照用標準品(濃度均為100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ in methanol)；Perfluoro[$^{13}\text{C}_8$]octane sulfonic acid ($^{13}\text{C}_8$ -PFOS)、perfluoro[$^{13}\text{C}_8$]octanoic acid ($^{13}\text{C}_8$ -PFOA)、perfluoro[1,2,3,4,5,6,7,8,9- $^{13}\text{C}_9$]decanoic acid ($^{13}\text{C}_9$ -PFDA)及perfluoro[$^{13}\text{C}_9$]nonanoic acid ($^{13}\text{C}_9$ -PFNA)同位素內部標準品(濃度均為50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ in methanol)。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 容量瓶：10 mL，Pyrex材質。
 - 2.3.2. 離心管：15 mL，PP材質。
 - 2.3.3. 濾膜：孔徑0.2 μm ，Nylon材質。
 - 2.4. 移動相溶液之調製：
 - 2.4.1. 移動相溶液A：

稱取醋酸銨0.385 g，加去離子水溶解使成1000 mL，以冰醋酸調整pH值至4.8，經濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液A。

2.4.2. 移動相溶液B：甲醇。

2.5. 內部標準溶液之配製：

取適量¹³C₈-PFOS、¹³C₈-PFOA、¹³C₉-PFDA、¹³C₉-PFNA同位素內部標準品混合，以甲醇稀釋至1000 ng/mL，供作內部標準溶液。

2.6. 標準溶液之配製：

取適量PFOS、PFOA、PFDA及PFNA對照用標準品及內部標準溶液混合，以甲醇稀釋至1~20 ng/mL (含內部標準品濃度10 ng/mL)，供作標準溶液。

2.7 檢液之調製：

將檢體混勻，取約0.4 g，精確稱定，加入內部標準溶液100 μL及甲醇約8 mL，超音波振盪30分鐘，以甲醇定容至10 mL，置於離心管中，以3800 ×g離心5分鐘，取上清液，經濾膜過濾，供作檢液。

2.8. 標準曲線之製作：

精確量取標準溶液各3 μL，分別注入液相層析串聯質譜儀中，依下列條件進行分析。就各全氟烷基物質與內部標準品之波峰面積比，與對應之各全氟烷基物質濃度，分別製作標準曲線。

液相層析串聯質譜分析測定條件^(註2)：

遲滯管：Isolator Column，3.5 μm，內徑2.1 mm × 5 cm。

層析管：Poroshell 120 EC-C18，2.7 μm，內徑2.1 mm × 10 cm。

層析管溫度：40°C。

注入量：3 μL。

移動相溶液：A液與B液以下列條件進行梯度分析。

時間(min)	A (%)	B (%)
0.0 → 0.5	95 → 95	5 → 5
0.5 → 9.0	95 → 0	5 → 100
9.0 → 12.0	0 → 0	100 → 100
12.0 → 12.5	0 → 95	100 → 5
12.5 → 16.0	95 → 95	5 → 5

移動相流速：0.3 mL/min。

樣品槽溫度：15°C。

離子化模式：ESI負離子。

毛細管電壓(Capillary voltage)：2.0 kV。

離子源溫度(Ion source temperature)：150°C。

溶媒揮散溫度(Desolvation temperature)：450°C。

進樣錐氣體流速(Cone gas flow rate)：50 L/hr。

溶媒揮散氣體流速(Desolvation gas flow rate)：800 L/hr。

偵測模式：多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM)。

偵測離子對、進樣錐電壓(cone voltage)與碰撞能量(collision energy)如下表：

分析物	離子對	進樣錐 電壓 (V)	碰撞 能量 (eV)
	前驅離子(m/z) > 產物離子(m/z)		
PFOS	499 > 80*	30	42
	499 > 99	30	42
PFOA	413 > 369*	15	10
	413 > 169	15	18
PFDA	513.0 > 469*	20	10
	513.0 > 269	20	15
PFNA	463 > 419*	15	10
	463 > 219	15	16
¹³ C ₈ -PFOS (I.S.)	507.0 > 80	30	40
¹³ C ₈ -PFOA (I.S.)	421 > 376	15	10
¹³ C ₉ -PFDA (I.S.)	522.0 > 477	20	12
¹³ C ₉ -PFNA (I.S.)	472 > 427	15	10

* 定量離子對

2.9. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各3 μL，分別注入液相層析串聯質譜儀中，依2.8節條件進行分析。就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及多重反應偵測相對離子強度(^{註1})鑑別之，並依下列計算式求出檢體中各全氟烷基物質之含量(ng/g)：

$$\text{檢體中各全氟烷基物質之含量(ng/g)} = \frac{C \times V}{M}$$

C：由標準曲線求得檢液中各全氟烷基物質之濃度(ng/mL)

V：檢體最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

註1：相對離子強度由定性離子對與定量離子對之波峰面積相除而得(≤ 100%)，容許範圍如下：

相對離子強度(%)	容許範圍(%)
> 50	± 20

> 20~50	± 25
> 10~20	± 30
≤ 10	± 50

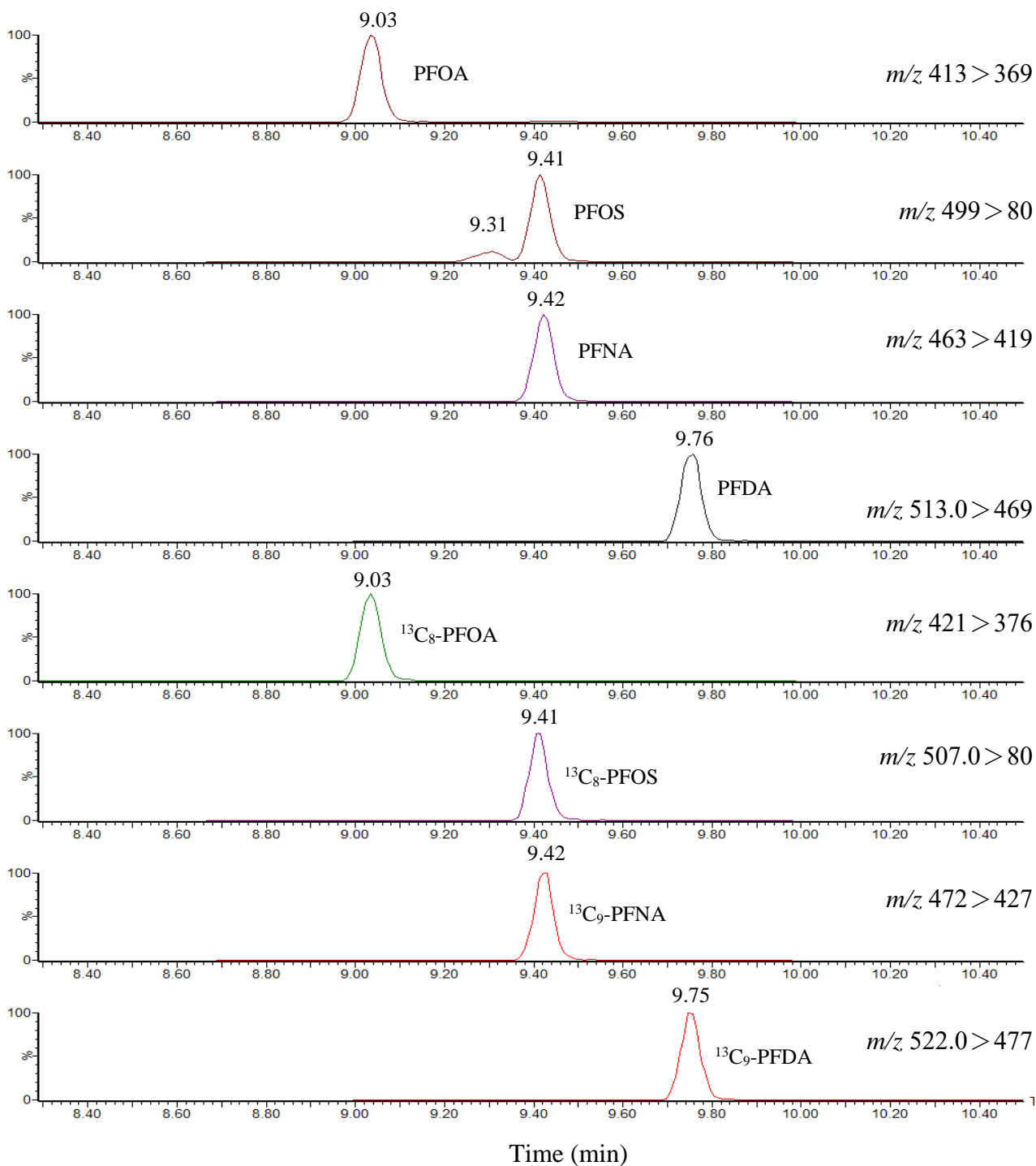
註2：上述測定條件分析不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

- 附註：1. 本檢驗方法之定量極限均為25 ng/g。
2. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

參考文獻：

1. Whitehead, H. D., Venier, M., Wu, Y., Eastman, E., Urbanik, S., Diamond, M. L., Shalin, A., Schwartz-Narbonne, H., Bruton, T. A., Blum, A., Wang, Z., Green, M., Tighe, M., Wilkinson, J. T., McGuinness, S. and Peaslee, G. F. 2021. Fluorinated compounds in North American cosmetics. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 8: 538-544.
2. Harris, K. J., Munoz, G., Woo, V., Sauv e, S. and Rand, A. A. 2022. Targeted and suspect screening of per- and polyfluoroalkyl substances in cosmetics and personal care products. *Environ. Sci. Technol.* 56: 14594-14604.

參考層析圖譜



圖、以 LC-MS/MS 分析 PFOA 等 4 項全氟烷基物質標準品及其同位素內部標準品之 MRM 圖譜