

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□—202□

土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟 辛基羧酸的测定 液相色谱-三重 四极杆质谱法

Soil and sediment—Determination of perfluorooctanesulfonic acid and
perfluorooctanoic acid—Liquid chromatography-triple quadrupole
mass spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	7
11 准确度.....	10
12 质量保证和质量控制.....	11
13 废物处置.....	12
14 注意事项.....	12
附录 A（资料性附录） 直链与支链异构体色谱图.....	13
附录 B（资料性附录） 系统干扰消除.....	14
附录 C（资料性附录） 延迟柱安装.....	15
附录 D（资料性附录） 方法准确度.....	16

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物中全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准附录A～附录D均为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心、生态环境部对外合作与交流中心和中国环境科学研究院。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、江苏省泰州环境监测中心、山东省分析测试中心和中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定

液相色谱-三重四极杆质谱法

警告：实验中使用的试剂和标准溶液为有毒有害物质，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中直链全氟辛基羧酸和直链全氟辛基磺酸及其盐类的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中直链全氟辛基羧酸和直链全氟辛基磺酸及其盐类的测定。

当取样量为 2 g，试样定容体积为 1.0 ml，进样体积为 5.0 μl 时，直链全氟辛基羧酸的方法检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，直链全氟辛基磺酸的方法检出限为 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；直链全氟辛基羧酸的测定下限为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，直链全氟辛基磺酸的测定下限为 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

3.1

直链异构体 linear isomer

本标准中指直链全氟辛基磺酸和直链全氟辛基羧酸，即 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十七氟-*n*-辛烷磺酸和 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟-*n*-辛酸。

3.2

支链异构体 branched isomers

全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸异构体中除直链异构体外的其他异构体。直链与支链异构体色谱图示例见附录 A。

4 方法原理

土壤和沉积物中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸经甲醇水溶液提取，固相萃取柱净化，浓缩、定容后，用高效液相色谱-三重四极杆质谱测定，根据保留时间、特征离子对定性，同位素稀释法定量。

5 干扰和消除

样品采集前，依次使用甲醇、纯水清洗采样瓶。样品前处理过程中应避免使用含氟材质的器皿。仪器中部分零部件可能含有全氟化合物，应在分析过程中予以控制，必要时可在液相系统阻尼器和进样针之间串联一支与分析柱固定相匹配的色谱柱作为延迟柱，实现系统背景干扰与样品中目标物的分离。也可以将液相色谱中聚四氟乙烯材质的管路更换为不锈钢材质。增加延迟柱后背景干扰与样品中目标物分离的示例图参见附录 B。延迟柱安装示意图参见附录 C。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标物的纯水。

6.1 甲醇（ CH_3OH ）：高效液相色谱级。

6.2 乙酸（ CH_3COOH ）：高效液相色谱级。

6.3 乙酸铵（ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ）：优级纯。

6.4 氨水（ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）： $w(\text{NH}_3)=25\%$ 。

6.5 甲醇-水混合溶液。

用甲醇（6.1）和水按 1:1 的体积比混合，临用现配。

6.6 氨水-甲醇混合溶液。

用氨水（6.4）和甲醇（6.1）按 2:98 的体积比混合，临用现配。

6.7 乙酸铵水溶液： $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=2\text{ mmol/L}$ 。

取 154 mg 乙酸铵（6.3），用实验用水溶解定容至 1000 ml，临用现配。

6.8 乙酸铵缓冲液： $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)=0.025\text{ mol/L}$ ， $\text{pH}\approx 4$ 。

称取 387 mg 乙酸铵（6.3），溶于 1.143 ml 乙酸（6.2），用实验用水定容至 1000 ml，临用现配。

6.9 全氟辛基羧酸（PFOA）标准贮备液： $\rho(\text{PFOA})=50.0\text{ mg/L}$ 。

购置市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

6.10 全氟辛基羧酸（PFOA）标准使用液： $\rho(\text{PFOA})=1.00\text{ mg/L}$ 。

用甲醇（6.1）稀释 PFOA 标准贮备液（6.9），配制成浓度为 1.00 mg/L 的标准使用液，4℃以下冷藏、密封、避光，可保存 60 d。

6.11 全氟辛基磺酸（PFOS）标准贮备液： $\rho(\text{PFOS})=50.0\text{ mg/L}$ 。

购置市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

6.12 全氟辛基磺酸 (PFOS) 标准使用液: $\rho(\text{PFOS})=1.00 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇 (6.1) 稀释 PFOS 标准贮备液 (6.11), 配制成浓度为 1.00 mg/L 的标准使用液, 4°C 以下冷藏、密封、避光, 可保存 60 d。

6.13 碳同位素标记全氟辛基羧酸 ($^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$) 标准贮备液: $\rho(^{13}\text{C}_2\text{-PFOA})=50.0 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求进行保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。

6.14 碳同位素标记全氟辛基羧酸 ($^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$) 标准使用液 (进样内标): $\rho(^{13}\text{C}_2\text{-PFOA})=0.200 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇 (6.1) 稀释 $^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$ 标准贮备液 (6.13), 配制成浓度为 0.200 mg/L 的标准使用液, 4°C 以下冷藏、密封、避光, 可保存 60 d。

6.15 碳同位素标记全氟辛基羧酸 ($^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$) 及碳同位素标记全氟辛基磺酸 ($^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$) 混合标准贮备液: $\rho=2.00 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求进行保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。

6.16 碳同位素标记全氟辛基羧酸 ($^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$) 及碳同位素标记全氟辛基磺酸 ($^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$) 混合标准工作液 (提取内标): $\rho=0.200 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇 (6.1) 稀释 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ 及 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ 混合标准贮备液 (6.15), 配制成浓度为 0.200 mg/L 的标准使用液, 4°C 以下冷藏、密封、避光, 可保存 60 d。

6.17 弱阴离子交换固相萃取柱: 填料为键合胺基的聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物, 500 mg/6 ml , 或其它等效固相萃取柱。

6.18 石英砂: $150 \mu\text{m} \sim 830 \mu\text{m}$ (100 目 \sim 200 目)。

马弗炉中 450°C 灼烧 4 h, 稍冷却后置于洁净干燥器中备用。

6.19 针头式过滤器: $0.22 \mu\text{m}$ 、 $0.8 \mu\text{m}$, 聚丙烯材质。

6.20 进样瓶: 聚丙烯材质, 2 ml。

6.21 离心管: 聚丙烯材质, 15 ml、50 ml。

6.22 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.23 砂纸: $25 \mu\text{m} \sim 75 \mu\text{m}$ (200 目 \sim 500 目)。

6.24 铜丝: 纯度 $\geq 99.5\%$ 。

使用前用砂纸 (6.23) 打磨, 去除表层氧化物。再依次使用纯水、甲醇 (6.1) 清洗, 氮气干燥, 使铜丝具有光亮的表面, 每次临用前处理。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶: 聚丙烯或高密度聚乙烯材质广口瓶。

7.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪。

7.2.1 液相色谱仪: 具备梯度洗脱功能。

7.2.2 质谱仪: 三重四极杆质谱, 配有电喷雾离子源, 具备多反应监测 (MRM) 功能。

7.2.3 色谱柱: 填料为十八烷基硅烷键合硅胶, 填料粒径为 $1.8 \mu\text{m}$, 柱长为 100 mm, 内径为 2.1 mm。也可使用满足分析要求的其它性能相近的色谱柱。

7.2.4 延迟柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，填料粒径为 1.8 μm ，柱长为 50 mm，内径为 2.1 mm。也可使用满足延迟需求的其它性能相近的色谱柱。延迟柱安装在液相系统阻尼器和进样针之间，安装示意图参见附录 C。

7.3 冷冻干燥仪。

7.4 提取装置：水平振荡仪。

7.5 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

7.6 分析天平：实际分度值为 0.01 g。

7.7 离心机：转速 ≥ 4000 r/min。

7.8 漩涡混匀器：转速 ≥ 500 r/min。

7.9 固相萃取装置：富集管路为聚丙烯材质。

7.10 过滤装置：具有过滤功能的聚丙烯材质注射器。

7.11 样品筛：不锈钢材质，0.25 mm（60 目）。

7.12 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存土壤样品，按照 HJ 494 的相关要求采集水系沉积物样品，按照 GB 17378.3 的相关要求采集海洋沉积物样品。样品采集后，置于聚丙烯或聚乙烯材质采样瓶（7.1）中，4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存，28 d 内完成萃取；萃取液 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、密封、避光保存，30 d 内完成分析。

8.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），使用自然阴干或冷冻干燥方式对样品进行干燥处理。样品干燥后，研磨、均质、过样品筛（7.11）。

8.3 水分的测定

称取一份样品进行干物质含量和含水率的测定。土壤干物质含量按照 HJ 613 进行测定，沉积物含水率按照 GB 17378.5 进行测定。

8.4 试样的制备

8.4.1 提取

称取 2 g（精确至 0.01 g）样品用于提取。将样品转入 50 ml 离心管（6.21），加入 50.0 μl 提取内标（6.16）及 10 ml 甲醇-水混合溶液（6.5），漩涡混合 1 min。以 300 r/min 常温振荡 2 h，以 4000 r/min 离心 10 min。转移上清液于另一离心管中。重复上述操作二次，合并二次萃取液。萃取液经 0.8 μm 针头式过滤器过滤后加入 80 ml 水，使用乙酸（6.2）或氨水（6.4）调节 pH 为 6~7，待净化。

注 1：样品提取方式亦可选择振荡提取以外的其他等效提取方式。

注2: 当样品中含有硫时, 可在提取液中添加铜丝(6.24), 去除硫的干扰。

8.4.2 净化

依次用6 ml 氨水-甲醇混合溶液(6.6)、6 ml 甲醇(6.1)和6 ml 水活化固相萃取柱(6.17), 在活化过程中, 应确保固相萃取柱中填料不暴露于空气中。将8.4.1步骤所得萃取液以3 ml/min~5 ml/min的流速通过固相萃取柱。上样结束后, 使用8 ml 乙酸铵缓冲液(6.8)淋洗固相萃取柱, 弃去淋洗液。用氮气(6.22)吹扫或用固相萃取装置的真空泵干燥萃取柱10 min, 去除萃取柱中的残留水分。使用8 ml 甲醇(6.1)以1 ml/min~3 ml/min的流速淋洗固相萃取柱, 弃去淋洗液。使用6 ml 氨水-甲醇混合溶液(6.6)以1 ml/min~3 ml/min的流速淋洗固相萃取柱, 收集洗脱液。

8.4.3 浓缩

用浓缩装置(7.5)将洗脱液(8.4.2)浓缩至近干并用甲醇定容至1 ml, 经0.22 μm针头式过滤器过滤后, 加入50.0 μl 进样内标(6.14), 混匀后待测。

处理好的试样应4℃以下冷藏、密封、避光保存, 30 d内完成分析。

8.5 空白试样的制备

用石英砂代替样品, 按照与试样的制备(8.4)相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 液相色谱参考条件

使用甲醇(6.1)和乙酸铵水溶液(6.7)作为流动相。柱温: 35℃; 进样量: 5.0 μl; 流速: 0.3 ml/min; 梯度洗脱程序见表1。

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	甲醇 (%)	乙酸铵水溶液 (%)
0	30	70
5	65	35
9	95	5
11	95	5
11.1	30	70
12	30	70

9.1.2 质谱参考条件

电喷雾离子源, 负离子模式; 监测方式: 多反应监测(MRM); 毛细管电压: 2500 V; 真空接口温度: 200℃; 去溶剂气温度: 350℃; 雾化气流量: 1.0 L/min; 去溶剂气流量:

15 L/min; 反吹气流量: 1.5 L/min; 碰撞气流量: 0.25 ml/min。具体条件见表 2。

表2 目标物多反应监测参考条件

编号	化合物	监测离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)
1	PFOA	413>369*	15	13
		413>169#	15	24
2	¹³ C ₂ -PFOA	415>370*	15	13
		415>169#	15	24
3	¹³ C ₄ -PFOA	417>372*	15	13
		417>169#	15	24
4	PFOS	499>99#	62	55
		499>80*	62	60
5	¹³ C ₄ -PFOS	503>99#	62	55
		503>80*	62	60

注: 带*为定量离子对, #为定性离子对。

9.1.3 质谱仪的调谐

实验前应按照仪器说明书方法进行仪器调谐并确认仪器性能。仪器性能正常后进行样品测试。

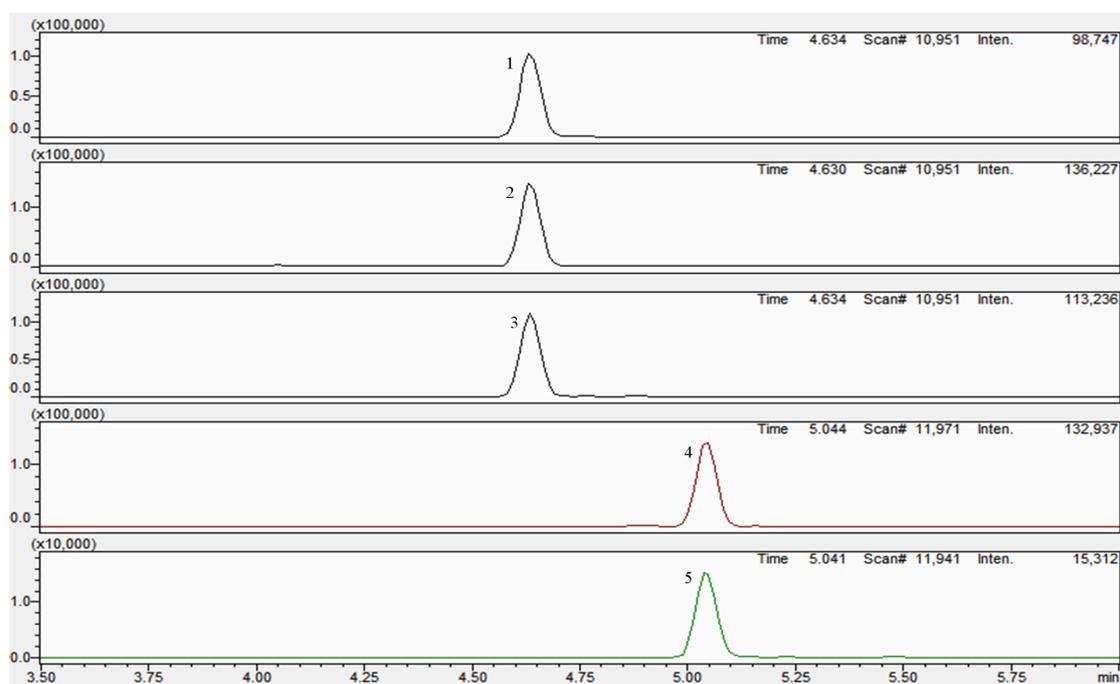
9.2 校准

9.2.1 标准溶液系列的配制

移取适量全氟辛酸标准使用液 (6.10) 和全氟辛基磺酸标准使用液 (6.12) 于 5 ml 容量瓶, 加入 250 μ l 提取内标标准使用液 (6.16) 和 250 μ l 进样内标标准使用液 (6.14), 用甲醇 (6.1) 稀释至标线, 配制至少 5 个浓度点的标准系列, 标准系列浓度分别为 2.00 μ g/L、5.00 μ g/L、10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100 μ g/L (此为参考浓度)。

9.2.2 标准曲线的建立

按照仪器参考条件 (9.1), 由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。以目标物浓度为横坐标, 目标物的峰面积与对应提取内标的峰面积比值和对应提取内标物浓度的乘积为纵坐标, 建立标准曲线。全氟辛酸和全氟辛基磺酸总离子色谱图见图 1。



1——¹³C₄-PFOA（提取内标）；2——PFOA；3——¹³C₂-PFOA（进样内标）；4——PFOS；
5——¹³C₄-PFOS（提取内标）。

图 1 全氟辛基羧酸和全氟辛基磺酸总离子色谱图

9.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（9.2.2）相同的步骤进行试样（8.4）的测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的步骤进行空白试样（8.5）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

根据保留时间与离子对丰度比例定性分析，目标物保留时间应与样品中对应提取内标保留时间一致。样品中某目标物定性离子对的相对丰度 K_{sam} 与浓度接近的标准溶液中定性离子对相对丰度 K_{std} 进行比较，偏差 $\leq 30\%$ 时，即可判定为样品中存在目标物。

样品中某目标物定性离子对的相对丰度 K_{sam} 按照公式（1）计算：

$$K_{\text{sam}} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： K_{sam} ——试样中某目标物定性离子对的相对丰度，%；

A_2 ——试样中某目标物定性离子对的峰面积；

A_1 ——试样中某目标物定量离子对的峰面积。

标准溶液中某目标物定性离子对的相对丰度 K_{std} 按照公式（2）计算：

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std2}}}{A_{\text{std1}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K_{std} ——标准溶液中某目标物定性离子对的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中某目标物定性离子对的峰面积；

A_{std1} ——标准溶液中某目标物定量离子对的峰面积。

10.2 结果计算

10.2.1 平均相对响应因子计算

按照公式（3）计算目标物的相对响应因子。

$$\text{RRF}_{\text{csi}} = \frac{A_{\text{si}}}{A_{\text{csi}}} \times \frac{\rho_{\text{csi}}}{\rho_{\text{si}}} \quad (3)$$

式中： RRF_{csi} ——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；

ρ_{csi} ——标准溶液中第 i 点提取内标的质量浓度，ng/ml；

ρ_{si} ——标准溶液中第 i 点目标物的质量浓度，ng/ml；

A_{csi} ——标准溶液中第 i 点提取内标定量离子对峰面积；

A_{si} ——标准溶液中第 i 点目标物定量离子对峰面积。

按照公式（4）计算目标物的平均相对响应因子。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{cs}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{csi}}}{n} \quad (4)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_{\text{cs}}$ ——目标物的平均相对响应因子；

RRF_{csi} ——标准溶液中第 i 点目标物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

按照公式（5）计算提取内标的相对响应因子。

$$\text{RRF}_{\text{rsi}} = \frac{A_{\text{csi}}}{A_{\text{rsi}}} \times \frac{\rho_{\text{rsi}}}{\rho_{\text{csi}}} \quad (5)$$

式中： RRF_{rsi} ——标准溶液中第 i 点提取内标的相对响应因子；

ρ_{rsi} ——标准溶液中第 i 点进样内标的质量浓度，ng/ml；

ρ_{csi} ——标准溶液中第 i 点提取内标的质量浓度，ng/ml；

A_{csi} ——标准溶液中第 i 点提取内标定量离子对峰面积；

A_{rsi} ——标准溶液中第 i 点进样内标定量离子对峰面积。

按照公式（6）计算提取内标的平均相对响应因子。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{rsi}}}{n} \quad (6)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}$ ——提取内标的平均相对响应因子；

RRF_{rsi} ——标准溶液中第 i 点提取内标的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

10.2.2 试样中提取内标的计算

按照公式（7）计算试样中提取内标质量。

$$m_{cs} = \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \times \frac{\rho_{rs}}{\overline{RRF}_{rs}} \times V \quad (7)$$

式中： m_{cs} ——试样中提取内标质量，ng；

A_{cs} ——试样中提取内标定量离子对峰面积；

A_{rs} ——试样中进样内标定量离子对峰面积；

ρ_{rs} ——试样中进样内标的质量浓度，ng/ml；

V ——试样定容体积，ml；

\overline{RRF}_{rs} ——提取内标的平均相对响应因子。

10.2.3 试样中目标物的计算

按照公式（8）计算试样中目标物的质量浓度。

$$\rho = \frac{A}{A_{cs}} \times \frac{\rho_{cs}}{\overline{RRF}_{cs}} \times \frac{M_1}{M_2} \quad (8)$$

式中： ρ ——试样中目标物的质量浓度，ng/ml；

A ——试样中目标物定量离子对峰面积；

A_{cs} ——试样中提取内标定量离子对峰面积；

ρ_{cs} ——试样中提取内标的质量浓度，ng/ml；

\overline{RRF}_{cs} ——目标物的平均相对响应因子；

M_1 ——目标物对应阴离子分子量；

M_2 ——标准溶液中目标物对应盐或酸分子量。

10.2.4 土壤样品中目标物的计算

按照公式（9）计算土壤样品中目标物的质量分数（含量）。

$$w_i = \frac{\rho \times V}{m_i \times w_{dm}} \quad (9)$$

式中： w_i ——土壤样品中目标物的质量分数（含量）， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ ——试样中目标物的质量浓度，ng/ml；

V ——试样定容体积，ml；

m_i ——土壤样品的取样量，g；

w_{dm} ——土壤样品干物质的质量分数（含量），%；

10.2.5 沉积物样品中目标物的计算

按照公式（10）计算沉积物样品中目标物的质量分数。

$$w_j = \frac{\rho \times V}{m_j \times (1 - w_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (10)$$

式中： w_j ——沉积物样品中目标物的质量分数， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

ρ ——试样中目标物的质量浓度， ng/ml ；

V ——试样定容体积， ml ；

m_j ——沉积物样品的质量， g ；

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——沉积物样品的含水率， $\%$ ；

10.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。结果应注明以阴离子计。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 石英砂加标浓度分别为 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 $2.3\% \sim 14.6\%$ 、 $4.4\% \sim 10.4\%$ 、 $1.4\% \sim 7.9\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $3.0\% \sim 5.7\%$ 、 $1.2\% \sim 2.4\%$ 、 $1.5\% \sim 2.3\%$ ；重复性限范围分别为 $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $3.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 3.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围分别为 $0.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $1.1 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $4.0 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 4.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 背景土壤和生产企业周边土壤加标浓度分别为 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 $7.8\% \sim 14.4\%$ 、 $1.9\% \sim 10.7\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $1.7\% \sim 2.7\%$ 、 $2.6\% \sim 2.8\%$ ；重复性限范围分别为 $1.3 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.4 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 7.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围分别为 $1.4 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $6.2 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 9.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 海域沉积物和河流沉积物加标浓度分别为 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 $2.5\% \sim 12.2\%$ 、 $1.5\% \sim 13.3\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $3.5\% \sim 4.9\%$ 、 $2.5\% \sim 3.9\%$ ；重复性限范围分别为 $1.2 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 1.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $3.8 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 4.9 \mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限范围分别为 $1.3 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 2.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.8 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 6.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

精密度结果参见附录 D 中表 D.1。

11.2 正确度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 石英砂加标浓度分别为 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 $91.5\% \sim 111\%$ 、 $89.5\% \sim 106\%$ 、 $91.1\% \sim 106\%$ ；加标回收率最终值分别为 $100\% \pm 12\% \sim 103\% \pm 12\%$ 、 $98.4\% \pm 11\% \sim 101\% \pm 6\%$ 、 $97.6\% \pm 8\% \sim 97.8\% \pm 8\%$ 。

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为 $5.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $25.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 $90.6\% \sim 111\%$ 、 $90.8\% \sim 105\%$ ；加标回收率最终值分别为 $97.1\% \pm 10\% \sim 103\% \pm 12\%$ 、 $101\% \pm 7\% \sim$

101%±10%。

6家实验室对 PFOA 及 PFOS 海域沉积物样品、河流沉积物样品加标浓度分别为 5.00 μg/kg、25.0 μg/kg 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 81.0%~106%、83.0%~103%；加标回收率最终值分别为 95.0%±18%~96.5%±9%、94.9%±10%~95.3%±12%。

正确度结果参见附录 D 中表 D.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

12.1.1 仪器空白

样品分析前，应先分析 1 个仪器空白，可使用流动相为样品作为仪器空白测试，测试结果应低于方法检出限。

12.1.2 实验室空白

每 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个实验室空白，实验室空白测试结果应低于方法检出限。

若空白试验未满足以上要求，则应采取排除污染并重新分析同批样品。

12.2 校准

使用平均相对响应因子校准时，相对响应因子的相对标准偏差应≤20%。否则应查找原因，重新绘制校准曲线。

选择标准曲线的中间浓度点进行连续校准，每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行 1 次连续校准，测定结果相对误差应在±20%以内。否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

12.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个平行样，当测定结果≥10 倍方法检出限时，平行样相对偏差应在±30%以内。当测定结果<10 倍方法检出限时，平行样相对偏差应在±50%以内。

12.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个基体加标样，加标回收率应在 70%~130%之间。

12.5 提取内标回收率

样品中提取内标回收率应在 40%~150%，否则应查找原因，直到回收率满足要求，才能进行定量计算。

13 废物处置

实验中产生的废液和废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

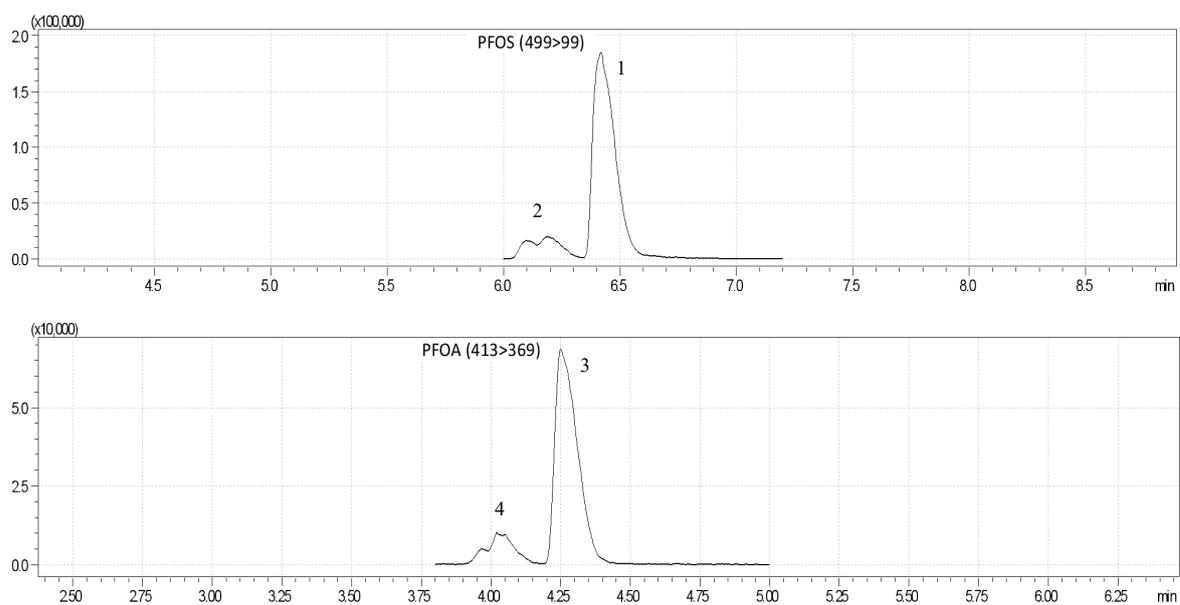
14 注意事项

14.1 样品前处理过程应避免使用含氟器皿，防止引入目标物干扰。

14.2 污染场地（如生产企业厂区内）土壤中 PFOA、PFOS 浓度较高，可以通过减少样品量、稀释提取液等方法进行测试。

附录 A
(资料性附录)
直链与支链异构体色谱图

直链与支链异构体色谱图见图 A.1。

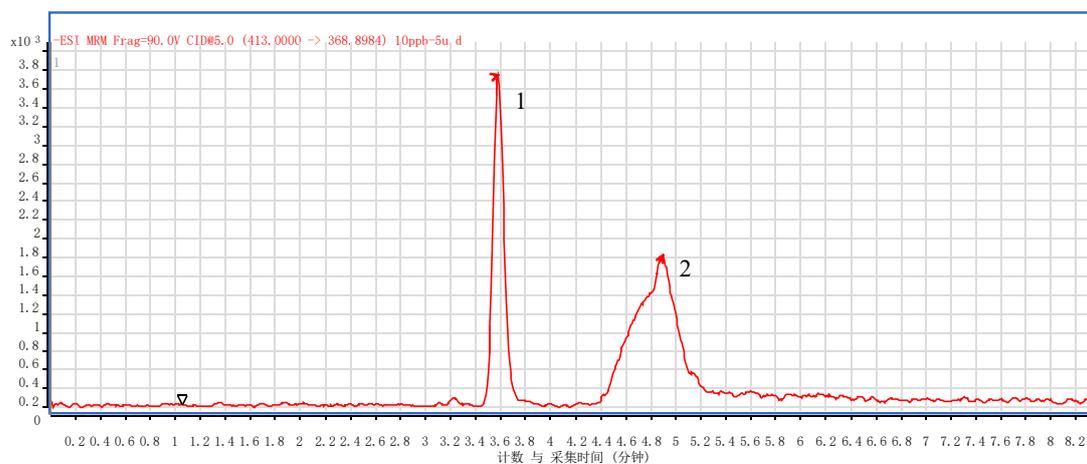


1——直链 PFOS；2——支链 PFOS；3——直链 PFOA；4——支链 PFOA。

图 A.1 直链与支链异构体色谱图

附录 B
(资料性附录)
系统干扰消除

仪器分析过程中,可在液相系统阻尼器和进样针之间串联一支与分析柱固定相相同的色谱柱为延迟柱,样品中的 PFOA 直接进入分析色谱柱,而液相系统中存在的 PFOA 先由延迟柱捕集后再随着流动相洗脱进入分析色谱柱。因此来自液相系统的 PFOA 出峰时间较样品中 PFOA 出峰时间晚,通过适当的保留时间设置,可以实现系统背景干扰与样品中目标物的分离。样品中 PFOA 与系统干扰峰分离图见图 B.1。

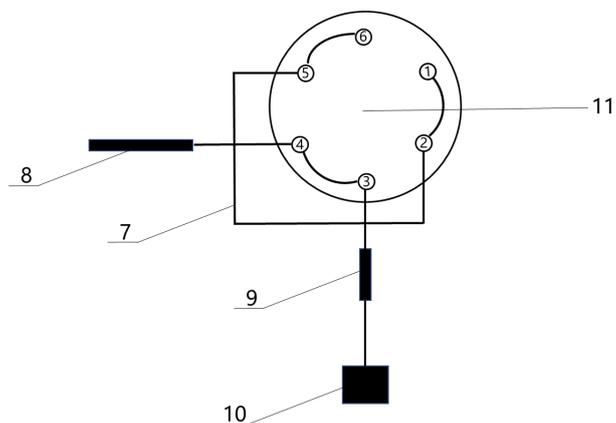


1——样品中 PFOA; 2——系统干扰峰。

图 B.1 样品中 PFOA 与系统干扰峰分离图

附录 C
(资料性附录)
延迟柱安装

延迟柱安装位置示意图 C.1。



1——废液出口；2——定量环出口；3——流动相入口；4——流动相出口；5——定量环入口；6——样品入口；7——定量环；8——色谱柱；9——延迟柱；10——阻尼器；11——六通阀。

图 C.1 延迟柱安装示意图

附录 D
(资料性附录)
方法准确度

采用振荡萃取、固相萃取净化，测定加标样品的精密度和正确度。表 D.1 给出方法精密度数据，表 D.2 给出方法正确度数据。

表 D.1 方法的精密度

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
全氟辛基羧酸	石英砂	1.0	4.0~15	5.7	0.2	0.3
		5.0	4.4~10	2.4	1.1	1.1
		25.0	1.2~5.7	1.5	3.0	4.0
	环境背景土壤	5.0	8.2~14	2.7	1.5	1.7
	生产企业周边土壤	25.0	1.9~8.9	2.6	5.4	6.2
	河流沉积物	25.0	1.5~8.2	2.5	3.8	5.8
全氟辛基磺酸	石英砂	1.0	4.1~11	3.0	0.2	0.3
		5.0	6.6~11	1.2	1.2	1.4
		25.0	1.7~7.9	2.3	3.2	4.3
	环境背景土壤	5.0	7.8~12	1.7	1.3	1.4
	生产企业周边土壤	25.0	3.6~11	2.8	7.3	9.0
	海域沉积物	5.0	3.3~12	3.5	1.2	1.3
	河流沉积物	25.0	3.0~13	3.9	4.9	6.4

表 D.2 方法的正确度

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
全氟辛基羧酸	石英砂	0.5	94.0~111	100 \pm 12
		5.0	97.6~106	101 \pm 6
		25.0	91.1~103	97.8 \pm 8
	环境背景土壤	5.0	93.0~111	103 \pm 12
	生产企业周边土壤	25.0	96.0~105	101 \pm 7
	海域沉积物	5.0	81.0~106	95.0 \pm 18
	河流沉积物	25.0	88.0~103	94.9 \pm 10
全氟辛基磺酸	石英砂	0.5	91.5~110	103 \pm 12
		5.0	89.5~106	98.4 \pm 11
		25.0	92.3~106	97.6 \pm 8
	环境背景土壤	5.0	90.6~103	97.1 \pm 10
	生产企业周边土壤	25.0	90.8~105	101 \pm 10
	海域沉积物	5.0	89.7~102	96.5 \pm 9
	河流沉积物	25.0	83.0~101	95.3 \pm 12