

附件 7

《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/
液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》

编制说明

《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重
四极杆质谱法》

标准编制组

二〇二一年十二月

项目名称：《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》

项目统一编号：2015-28

承担单位：国家环境分析测试中心，生态环境部对外合作与交流中心，中国环境科学研究院

编制组主要成员：杨文龙、刘金林、杜兵、董亮、张秀蓝、郭婧、史双昕、彭政、任志远、裴淑玮

环境标准研究所技术管理负责人：余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析.....	2
2.1	全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的环境危害.....	2
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2	国内相关分析方法研究.....	11
3.3	国内外相关文献方法研究.....	14
3.4	上述分析方法与本标准的关系.....	14
4	标准制订（修订）的基本原则和技术路线.....	15
4.1	标准制订（修订）的基本原则.....	15
4.2	标准制订（修订）的技术路线.....	15
5	方法研究报告.....	16
5.1	方法研究的目标.....	16
5.2	方法原理	17
5.3	试剂和材料.....	17
5.4	仪器和设备.....	18
5.5	样品.....	19
5.6	仪器分析	33
5.7	结果计算	44
5.8	方法特性参数.....	47
5.9	质量保证和质量控制.....	52
6	方法验证.....	54
6.1	方法验证方案.....	54
6.2	方法验证过程.....	55
7	与开题报告的差异说明.....	57
8	标准实施建议.....	57
9	标准开题论证情况.....	57
10	标准征求意见稿技术审查情况.....	57
11	标准征求意见情况（送审稿增加内容）.....	58
12	标准送审稿技术审查情况（报批稿增加内容）.....	58
13	标准行政审查情况（司务会报批稿/发布稿增加内容）.....	58
14	参考文献.....	58
附一	方法验证报告.....	66

《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年5月，原环境保护部办公厅发布了《关于征集2015年度国家环境保护标准计划项目承担单位的通知》（环办函〔2014〕647号），下达了编制《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-串联质谱法》的任务，该任务承担单位为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，项目统一编号为2015-28。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，查阅国内外资料

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接到此任务后，于2015年1月成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组根据《国家环保标准制修订工作管理办法》的相关规定，查询了国内外相关文献资料，查阅的文献资料主要集中于全氟辛基羧酸（perfluorooctanoic acid, PFOA）和全氟辛基磺酸（perfluorooctanesulfonic acid, PFOS）的基本理化性质、环境危害、国内外分析方法和限制标准等方面，重点调研了液相色谱-三重四极杆质谱法测定全氟辛基羧酸和全氟辛基磺酸的应用情况，同时对方法的适用范围和检出限等应用情况进行了分析，根据调研内容确定此标准制修订的基本原则和技术路线，编写了开题论证报告和标准草案。

1.2.2 召开标准开题论证会

2015年9月28日，原环境保护部科技标准司组织专家进行标准开题论证，论证委员会听取了标准主编单位的标准开题论证报告和标准初稿的内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：1、目标化合物确定为PFOA及PFOS，分析方法确定为同位素稀释/三重四极杆质谱法，适用范围增加海水；2、补充主要水体中PFOA及PFOS污染状况及标准限值，并根据限值重新确定标准的检出限目标；3、通过实验确定水样的保存时间及颗粒物对PFOA和PFOS的影响，增加固相萃取及直接进样的方法比对研究；4、需提出对仪器设备的性能及方法空白的要求；5、低浓度选择典型的地表水、海水，中浓度选择生活污水，高浓度选择工业废水进行方法验证；6、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.3 项目研究和方法验证工作

开题论证后，标准编制组根据开题论证会上专家委员会的意见和建议，进一步开展样品

保存、样品前处理及仪器分析等条件优化工作。2016年4月完成方法研究工作，形成标准草案，并于2016年5月~10月组织开展6家实验室的方法验证工作。2017年1月，标准编制组开始汇总和统计验证数据，编写方法验证报告。

1.2.4 编写标准方法征求意见稿和编制说明

2019年1月，根据原环境保护部颁布的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)、《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)的相关要求，编制组编写完成《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》标准征求意见稿和编制说明，并上报环境标准研究所、生态环境部生态环境监测司和法规与标准司。

1.2.5 召开征求意见稿技术审查会

2021年4月15日，标准编制组以腾讯视频会议的形式组织召开了标准征求意见稿技术审查会，专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、标准名称建议修改为“水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法”；

2、编制说明中补充方法检出限确定的依据、不同类型滤膜对目标物吸附的影响、提取内标回收率确定的依据，定量计算时以阴离子计的依据；

3、标准文本中适用范围明确测定目标物为直链全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸及其盐类，删除引用文件 HJ 493，在干扰消除部分增加基体干扰消除的方法，增加注意事项，在正确度中增加提取内标的统计结果；

4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据专家意见逐一进行了修改，完善了标准文本和编制说明的征求意见稿。

2 标准制订的必要性分析

2.1 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的环境危害

2.1.1 基本理化性质

全氟辛基磺酸(perfluorooctanesulfonic acid)，简称PFOS。分子式 $C_8HF_{17}O_3S$ ，分子量500.13，结构式见图2.1.1-1，CAS号1763-23-1，溶解度2.4 mg/L (25℃)，熔点90℃，闪点11℃。常温常压下为白色粉末，密度约1.837 g/cm³。产品主要以盐为主，如钾盐(CAS号2795-39-3)、二乙醇胺盐(CAS号70225-14-8)、铵盐(CAS号29081-56-9)、锂盐(CAS号29457-72-5)等。

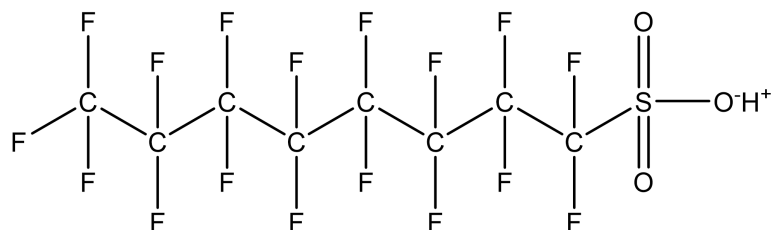


图 2.1.1-1 全氟辛基磺酸结构式

全氟辛基羧酸 (perfluorooctanoic acid), 简称 PFOA。分子式 $C_8HF_{15}O_2$, 分子量 414.07, 结构式见图 2.1.1-2, CAS 号 335-67-1, 水溶性 3.4 g/L, 熔点 55~60 °C, 沸点 189~191 °C。常温常压下为白色结晶, 密度约 1.7 g/cm³。

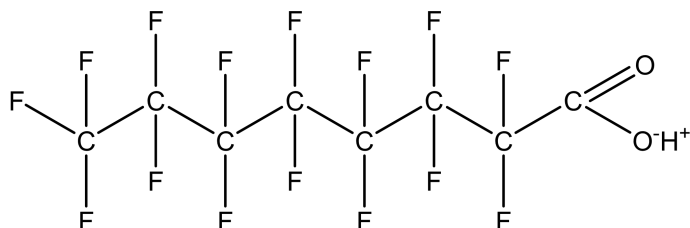


图 2.1.1-2 全氟辛基羧酸结构式

2.1.2 生产及使用情况

PFOS 最早由美国 3M 公司于 1952 年研制成功^[1], 目前主要的生产方式有 3 种, 即电化学氟化法、齐聚法和调聚法。电化学氟化法是将碳氢链烷基的酰氯或磺酰氯替换为相应的全氟烷基酰氟或磺酰氟产物, 由于反应剧烈易发生 C-C 链的断裂, 因此产物是不同链长同系物的混合物, 同时还有很多直链和支链异构体^[2]。齐聚法用氟阴离子催化四氟乙烯或六氟丙烯进行阴离子聚合反应, 得到带不饱和和双键的支链型全氟烷烃, 再以双键为活性官能团进行各类反应后制得氟碳表面活性剂。采用该方法安全性比较大, 反应容易控制, 但由于支链产物的表面活性不高, 其应用受到较大限制^[3]。目前主要使用调聚法以四氟乙烯为单体生产 PFOS, 这种方法得到的主要是直链产品或异丙醇异构体^[2]。历史上, 3M 公司是最大也是最重要的 PFOS 生产商, 3M 公司以外的 PFOS 产量很小。1985 年~2002 年, 3M 公司的 PFOS 累计产量为 1.37 万吨, 最大年产量 3700 吨, 2003 年初完全停产。自 2006 年起, 欧盟、美国、加拿大和日本等发达国家逐步采取控制措施限制 PFOS 的使用, PFOS 的国际市场需求明显萎缩^[4]。过去的十年内, PFOS 的生产已从北美地区转移到中国。2004 年~2006 年, 中国全氟辛基磺酰氟 (PFOSF) 的产量增加了 4 倍, 2006 年产量已经超过了 200 吨; PFOS 制造商的数量在 2002 年~2006 年呈增长趋势, 到 2006 年达到了 2002 年的 13~15 倍^[2]。2006 年后, 由于受到国际上禁用 PFOS 政策的影响, 其产量开始下降, 目前供应国内消费的 PFOS 量基本维持在 100 t (按 PFOSF 计) 左右^[3]。

我国确定有 PFOS 使用的领域主要有 3 个: (1) 电镀行业中使用的含有 PFOS 的铬雾抑制剂; (2) 卫生领域中基于氟虫胺的杀蟑饵剂等产品; (3) 消防领域中将 PFOS 用于泡沫灭火剂 (AFFF) 的添加剂。PFOS 可能的其他应用领域还包括半导体 (光阻材料、防反射涂层、光掩膜、蚀刻剂等)、航空液压油、涂料、地毯、皮革、服装、纸和包装等^[1]。在电镀行业

中，电镀槽添加铬雾抑制剂后，一方面可大幅降低槽液的表面张力，促使 H_2 、 O_2 等气体的溢出，另一方面能在槽液表面形成一层致密的泡沫层，在气体溢出时阻挡六价铬夹带溢出，从而防止镀铬时产生的气雾现象，原材料带出损失量明显减少，且不会改变镀铬层的物理性质及抗腐蚀能力，因而该行业铬雾抑制剂使用非常广泛，是目前国际上通用的工艺方法^[5]。目前，我国 PFOS 在电镀行业中使用量为 30 t~40 t，涉及产值 600 亿~700 亿^[5]。PFOS 类表面活性剂在泡沫灭火剂中的作用是降低灭火泡沫的表面张力、提高灭火泡沫的流动性以及泡沫的疏油能力^[6]。根据统计结果推算，2001 年~2008 年，中国消防行业 PFOS 类表面活性剂的累计使用量约 131 t，累计生产含 PFOS 泡沫灭火剂约 24224 t，库存总量约 18259 t^[7]。在我国，普通民用、商用建筑火灾扑救较少使用泡沫灭火剂，含 PFOS 泡沫灭火剂主要使用在石油化工、消防部队及军事设施（如野战油库或舰船）等领域的火灾防护，产品分散广泛。PFOS 类物质可用于生产织物整理剂，用于纺织印染后期的防水防紫外线的整理。含氟织物整理剂具有以往任何织物整理剂都无法比拟的功效，成为当今织物整理的主流。主要由含氟丙烯酸酯和其他不饱和单体进行乳液共聚而成，而含氟丙烯酸酯则由全氟烷基碘化物制备的含氟醇和丙烯酸发生酯化反应而得。含氟织物整理剂可应用于棉、羊毛、丝等天然纤维和各种合成纤维及混纺品，处理后纺织品具有多种优异性能^[3,8]。2002 年含氟织物整理剂进口量超过 5000 t，约消耗全氟烷基碘化物 500 t 以上^[4]。由于我国含 PFOS 的整理剂主要是根据外贸订单要求从国外采购，95%以上的产品均来自进口。

2.1.3 环境残留

Benskin 等^[9]在垃圾渗滤液中发现了高浓度的 PFOS、PFOA 及其前体物，总浓度高达 36 $\mu\text{g/L}$ ；PFOA 主要由直链异构体组成，可能来自调聚法生产的直链前体物的降解；PFASs（全/多氟化合物，per- and polyfluorinated substances）在垃圾渗滤液中的转化行为与渗滤液的 pH 和电导率及降水量相关。Lindstrom 等^[10]调查了施用活性污泥达 12 年之久的农田附近地表水和地下水中 PFASs 的存在情况，57%的水样中检出了 PFOA，最高浓度达 11000 ng/L ，22%样品的浓度超过了美国环保署建议健康浓度限值（400 ng/L ）；29%的样品检出了 PFOS，最高浓度达 151 ng/L 。水与土壤中全氟化合物浓度比值随碳链长度的增加而降低，说明了污泥中短链全氟化合物更易进入水体中，水与土壤中 PFOA 浓度比值为 0.04。污水处理厂被认为是全氟化合物进入水环境的重要来源，有研究调查了美国 6 家污水处理厂污水中全氟化合物的存在情况^[11]，在出水中发现了 58 ng/L ~1050 ng/L 的 PFOA 与 3 ng/L ~68 ng/L 的 PFOS，含工业污水的污水处理厂出水浓度较市政污水高。一级处理并未能降低污水中 PFASs 浓度，由于前体物的转化活性污泥处理更有可能增加 PFOA 与 PFOS 在出水中的浓度。2004 年，Boulangier 等^[12]首次报告了美国大湖区域水样中 PFASs 浓度，同时也首次报告了自然水体样品中 PFOS 前体物的存在，结果显示，大湖区域湖水中 PFOS 和 PFOA 的浓度范围分别为 21 ng/L ~70 ng/L 和 27 ng/L ~50 ng/L 。Labadie 和 Chevreuil^[13]在法国塞纳河河水发现了浓度范围为 1.1 ng/L ~18.0 ng/L 的 PFOA 和 9.9 ng/L ~39.7 ng/L 的 PFOS。Zushi 等^[14]调查了东京湾的 PFASs 污染状况，发现海水中 PFNA、PFOA 与 PFOS 浓度较高，浓度均值分别为 20.1 ng/L 、6.7 ng/L 、5.8 ng/L ，PFASs 在东京湾的空间分布与周边地区城市化程度相关，说明了本研究区域 PFASs 主要来自非点源污染。许多 PFASs 具有 POPs（persistent organic pollutants，

持久性有机污染物)的远距离传输性,因此对区域甚至全球范围内 PFASs 的环境赋存及其远距离传输的研究一直是 PFASs 研究的热点。Benskin 等^[15]调查了 PFASs 在大西洋和北冰洋广大海域近岸海水的空间分布,在大西洋中发现 PFOA 与 PFOS 是主要的 PFASs; PFASs 浓度水平与人类活动密切相关; PFOA/PFOS 比值在不同区域存在差异,在北半球大于 1,在赤道接近于 1,而在南半球小于 1。在北冰洋海水中总 PFASs 浓度范围为 40 pg/L~250 pg/L,其中 PFHpA、PFOA、PFOS 浓度较高; PFOA/PFOS 远大于 1 说明了极地地区的 PFASs 可能主要来自于挥发性前体物的远距离传输。

PFOA/PFOS 在我国的水环境中也有广泛检出。Wang 等^[16]调查了某大型生产企业废水中的 PFASs,在出水中发现了相当高浓度的 PFOS 与 PFOA,浓度均值分别达 1021 μg/L 和 153 μg/L;在生产企业周边的地表水中也发现了浓度分别为 984 ng/L 和 100 ng/L 的 PFOS 与 PFOA。Zhou 等^[17]也在武汉某氟化工工厂附近的汤逊湖中发现了高浓度的 PFASs (4570 ng/L~11890 ng/L),但主要以短链的 PFBA (1820 ng/L~6280 ng/L) 与 PFBS (2240 ng/L~4520 ng/L) 为主,而 PFOA 与 PFOS 浓度较低,分别为 70.5 ng/L~1390 ng/L 与 73.4 ng/L~1650 ng/L,推测 PFBA 与 PFBS 主要来自于未经处理的工业废水的排放,而 PFOA 与 PFOS 则主要来自经处理和未经处理的生活污水的排放。对于地表水,So 等^[18]调查了珠江与长江部分河段中 PFASs,PFOS 与 PFOA 在珠江与长江中均是主要污染物,但其污染物分布存在明显差异,其中 PFOS 在珠江中浓度最高,PFOA 在长江浓度中最高,PFOS 在珠江和长江中的浓度分别为 0.90 ng/L~99 ng/L 与 <0.01 ng/L~14 ng/L,而 PFOA 在珠江和长江中的浓度分别为 0.85 ng/L~13 ng/L 与 <2.0 ng/L~260 ng/L。PFASs 最高浓度点位于长江临近上海处,而在南京附近河段发现了高浓度的 PFBS (占总 PFASs 浓度的 22.9%~26.1%),可能存在 PFBS 的污染源。Wang 等^[19]在汉江流域设置了 23 个采样点,水样中总 PFASs 浓度范围为 8.9 ng/L~568 ng/L,其中 PFOA (<LOQ (limit of quantification)~256 ng/L) 与 PFOS (<LOQ~88.9 ng/L) 浓度较高,PFASs 的空间分布主要与工业排放与城市活动相关,据估计汉江向长江的 PFASs 排放通量为 16.9 kg/yr~127 kg/yr。太湖水中主要 PFASs 为 PFOS 与 PFOA,浓度均值分别为 136 ng/L 和 29.2 ng/L^[20],而在辽河中主要 PFASs 为 PFHxS 与 PFOA,PFOS 检出率并不高,说明了太湖和辽河水体中 PFASs 有不同的来源,辽河中 PFOA 与 PFOS 浓度范围为 ND (not detected)~27.9 与 ND~6.6 ng/L^[21]。海河流域 PFASs 总浓度范围为 12 ng/L~74 ng/L,由于工业活动的影响下游浓度高于上游,PFHxA、PFOA、PFOS 是主要的 PFASs,PFOA 与 PFOS 浓度均值分别为 15 与 3.7 ng/L^[22]。Mak 等^[23]调查了中国多个城市饮用水中的 PFASs,发现 PFOA 在饮用水中广泛存在,在所有样品中都有检出,其他检出的 PFASs 包括 PFHxA、PFOS、PFHpA、PFNA、PFBS、PFBA、PFDA 等;所调查城市饮用水中 PFASs 浓度次序为上海>武汉>南京>深圳>澳门>香港>台北>厦门>沈阳>北京,其中上海均值为 130 ng/L,北京均值为 0.71 ng/L;北京、沈阳、厦门、南京和上海羧酸浓度较高,而台北、香港、澳门、深圳和武汉磺酸浓度较高或与羧酸浓度相当,各地水源地 PFASs 组成不同,并且与当地地表水 PFASs 组成类似,说明了各地水源地 PFASs 污染来源存在差异,同时饮用水处理过程对 PFASs 去除效率不足。

2.1.4 毒性效应

全氟化合物对动物的毒性主要表现在肝脏毒性、发育毒性、免疫毒性、内分泌干扰及潜在的致癌性等^[24]。多数研究集中在全氟化合物暴露对实验动物的体重、肝脏、致癌性、死亡率和发育等方面的影响^[25]，如对大鼠产前暴露 PFOS 导致新生鼠体重下降、腭裂、降低新生鼠的存活率、推迟其眼睛睁开的时间、甲状腺荷尔蒙失调（主要表现在对血清 T4 和 T3 的抑制）、新生鼠生长发育迟缓^[26-29]。到目前为止，全氟化合物的毒性机理还不是很清楚，但全氟化合物对过氧化物酶体增殖体激活受体（PPARA）的激活和表达可能是其中一种机制^[30-31]。有研究指出 PFOS 还可以引起过氧化物酶体增殖，影响线粒体、微粒体、脂代谢相关蛋白的功能^[32-33]。全氟辛烷磺酸盐还可使钙离子和钾离子通道受到明显影响，使钙电流和钾电流显著增大^[34]。Zhou 等^[52-54]研究表明 PFOS 和 PFOA 等可能会对特定生物产生氧化胁迫和诱导细胞凋亡^[35]，具有雌激素效应^[36]，对斑马鱼胚胎产生发育毒性，并改变其基因表达^[37]。

全氟化合物对人体健康的效应研究主要关注其对心血管系统的影响^[38]。有研究发现丹麦中年人群血液中 PFOS 和 PFOA 浓度与总胆固醇水平有正相关关系，较高的胆固醇水平与心血管疾病相关^[39]。另一研究发现在美国某社区中 54951 位成年居民的 PFOA 和 PFOS 血清浓度与尿酸显著相关，而高尿酸症可能是高血压和其他心血管疾病的一个风险因子^[40]。有研究调查了全氟化合物对人类免疫系统的影响，在台湾进行的一项包括 231 例哮喘病儿童和 225 例非哮喘病儿童对照人群病例对照研究中，发现 PFOS、PFOA 等全氟化合物的浓度与血清免疫球蛋白 E 浓度、绝对嗜酸粒细胞数量、嗜酸粒细胞阳离子蛋白浓度和哮喘患者中的哮喘严重得分等具有正相关关系^[41]。全氟化合物对人类生殖系统的影响也是研究重点，在丹麦进行的一项前瞻性队列研究发现，PFOA 的子宫暴露可影响成年男性的精子质量和生殖系统荷尔蒙水平^[42]。一项关于不育人群血清 PFOS 和 PFOA 的暴露和效应剂量标志物的研究指出，不论男性还是女性不育人群血清中 PFOS 的浓度水平和特异性核受体的基因表达水平均明显高于作为对比的非不育人群^[43]。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

全氟化合物属于持久性有机污染物的一种，2009 年 5 月在瑞士日内瓦举行的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》缔约方大会第四届会议决定将全氟辛基磺酸及其盐类与全氟辛基磺酰氟等九种新增化学物质列入公约的受控范围，2019 年全氟辛酸、其盐类及其相关化合物也被列入公约受控名单。PFOS 与 PFOA 也是目前环境中检出最为广泛、浓度也相对较高的两种全氟化合物，目前各国颁布的生态和健康风险限值也主要针对这两类物质制定。PFOS 和 PFOA 是两种重要的持久性有机污染物。

2015 年，《中共中央国务院关于加快推进生态文明建设的意见》要求“建立健全化学品、持久性有机污染物、危险废物等环境风险防范与应急管理工作机制”。2011 年，《国务院关于加强环境保护重点工作的意见》要求“严格化学品环境管理……加强持久性有机污染物排放重点行业监督管理”。我国在《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006~2020 年）》中把持久性有机污染物控制列入国家长期科技发展计划的优先研究领域内。2013 年 6 月 18 日，最高人民法院、最高人民检察院《关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》，

明确“非法排放 POPs 等污染物超标三倍以上的”，应认定为“严重污染环境”，使得 POPs 等污染物非法排放行为的处理有了法律依据。在《生态环境监测规划纲要（2020-2035）》中提到“开展持久性有机污染物、抗生素和内分泌干扰物等新型污染物.....等手工监测”。

当前，世界各国对 PFOA/PFOS 的环境学行为已经开展大量研究，结果显示世界多个国家水体及沉积物等环境介质存在不同程度的 PFOA/PFOS 污染。文献数据也显示在我国的水体、土壤、沉积物样品中均有不同浓度 PFOA/PFOS 存在。

由于我国 PFOA/PFOS 监测技术体系研究起步较晚，我国现行的针对水体的 PFOA/PFOS 的监测技术较为缺乏，极大地制约了我国开展区域性和系统性环境中 PFOA/PFOS 的监测工作，不能满足国家对水体中 PFOA/PFOS 污染控制管理的需求。随着我国生态环境质量的逐步改善，人民群众对生态环保工作有了更高的期待，对包括细颗粒物、持久性有机污染物等与人体健康密切相关指标的监测提出了更多的诉求。制定水中 PFOA/PFOS 监测分析方法标准对于加强对持久性有机污染物监控与管理、保护环境和保障人民健康都具有重大意义。

表 2.2-1 水中 PFOA 及 PFOS 指导值

国家	制定年份	风险类型	介质	备注	PFOS	PFOA	单位	参考文献
澳大利亚和新西兰	2017	生态风险	淡水	99%物种保护	/	19	µg/L	[44]
				95%物种保护	/	220	µg/L	
				90%物种保护	/	632	µg/L	
				80%物种保护	/	1824	µg/L	
加拿大	2017	生态风险	地表水	/	6.8	/	µg/L	[45]
欧盟	2013	生态风险	内陆地表水	年均值	0.00065	/	µg/L	[46]
				最大值	36	/	µg/L	
			跨国地表水、沿海、领海	年均值	0.00013	/	µg/L	
				最大值	7.2	/	µg/L	
美国密歇根州	2015	健康风险	地表水	饮用	0.011	0.42	µg/L	[47]
				非饮用	0.012	12	µg/L	
澳大利亚	2017	健康风险	娱乐性景观水	/	/	5.6	µg/L	[44]

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

当前，国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）及日本标准化组织（JIS）等国际组织、国家及地区已发布的环境中有关 PFASs 的检测方法标准主要集中于水中 PFASs 的检测，包括《Water quality - Determination of

perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) - Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry》(ISO 25101-2009)、《Determination of selected per- and polyfluorinated alkyl substances in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)》(EPA 537.1-2020)、《Determination of per- and polyfluoroalkyl substances in drinking water by isotope dilution anion exchange solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry》(EPA 533-2019)、《Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) using external standard calibration and multiple reaction monitoring (MRM) liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)》(EPA 8327-2019)、《Standard test method for determination of per- and polyfluoroalkyl substances in water, sludge, influent, effluent and wastewater by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)》(ASTM D7979-2019)及日本标准化组织方法《Testing methods for perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in industrial water and wastewater》(JIS K0450-70-10-2011), 土壤和沉积物中 PFASs 的相关检测标准较少, 主要为《Standard test method for determination of polyfluorinated compounds in soil by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)》(ASTM D7968-2017a)。其中美国 EPA 的一个方法草案中也详细规定了污泥和生物固体中 PFASs 的分析方法, 该方法草案名称为《Draft procedure for analysis of perfluorinated carboxylic acids and sulfonic acids in sewage sludge and biosolids by HPLC/MS/MS》(EPA-821-R-11-007-2011)。国外相关方法技术内容和特性指标详见表 3.1-1。

表 3.1-1 国外标准分析方法技术内容

标准名称	EPA 533-2019	EPA 537.1-2020	EPA 8327-2019	EPA-821-R-11 -007-2011	ISO 25101-2009	JIS K0450-70-10-2011	ASTM D7979-2019	ASTM D7968-2017a
检测物质	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS	PFOA/PFOS	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs
适用范围	饮用水	饮用水	地表水、地下水、废水及固体	污泥和生物固体	饮用水、地下水、地表水、海水	工业废水、市政污水	水、废水、污泥	土壤
检出限	1.6 ng/L~16 ng/L	0.70 ng/L~2.8 ng/L	10 ng/L~50 ng/L	0.028 ng/L~7.65 µg/kg	2 ng/L~10 ng/L	-	0.7 ng/L~106.8 ng/L	2.41 ng/L~258.37 ng/kg
样品采集	聚丙烯或聚乙烯材质采样瓶采集样品, 每升水中添加 1 g 醋酸铵保存剂	聚丙烯材质采样瓶采集样品, 每升水中添加 5.0 g 三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐 (Trizma) 保存剂	使用高密度聚乙烯或聚丙烯材质采样瓶采集样品	聚丙烯材质采样瓶采集样品	聚丙烯材质采样瓶采集样品, 每升水中添加 80 mg 硫代硫酸钠	聚丙烯材质采样瓶采集样品	聚丙烯材质采样瓶采集样品	玻璃或聚丙烯材质采样瓶采集样品
样品保存	样品于 10 °C 以下冷藏保存 2 d, 6 °C 以下冷藏保存 28 d; 样品提取液于室温保存 28 d	样品于 10 °C 以下冷藏保存 2 d, 6 °C 以下冷藏保存 14 d; 样品提取液于室温保存 28 d	样品于 6 °C 以下冷冻或冷藏保存 28 d, 样品提取液于 6 °C 以下冷冻或冷藏保存 30 d	样品于 4 °C 以下保存 60 d, 样品提取液于 4 °C 以下保存 30 d	样品在 4 °C ±2 °C 储存, 保存 14 d	样品在 0 °C~10 °C 储存, 尽快分析	样品在 0 °C~6 °C 储存, 保存 28 d	样品在 0 °C~6 °C 储存, 保存 28 d
样品萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子交换柱	固相萃取, 萃取柱填料为苯乙烯-二乙烯基苯聚合物	添加甲醇, 使水相和有机相体积比为 1:1, 过滤后, 使用乙酸调节 pH 为 3~4	振荡萃取, 萃取溶剂为乙腈:甲醇 (1:1, V/V)	固相萃取, 萃取柱为 HLB、WAX、C ₁₈	固相萃取, 萃取柱为 HLB、WAX、C ₁₈	水样加入甲醇混匀、过滤后, 乙酸调节 pH≈3, 过滤后仪器分析; 污泥样(固体 2%以内)	2 g 土壤样品, 加入 10 ml 甲醇水溶液 (V/V, 1/1), 加入氨水调节 pH≈9, 振荡萃取

标准名称	EPA 533-2019	EPA 537.1-2020	EPA 8327-2019	EPA-821-R-11 -007-2011	ISO 25101-2009	JIS K0450-70-10-2011	ASTM D7979-2019	ASTM D7968-2017a
							加入甲醇, 加入氨水调节 pH≈9, 振荡后过滤, 乙酸调节 pH≈3, 仪器分析	后离心, 过滤上清液, 乙酸调节 pH 为 3~4, 仪器分析
样品净化	固相萃取净化, 氨水甲醇洗脱	固相萃取净化, 甲醇洗脱	-	待净化液调节 pH 为 6.5, 固相萃取净化, 萃取柱为 WAX 柱, 氨水甲醇洗脱	固相萃取净化, 甲醇和氨水甲醇洗脱	固相萃取净化, 甲醇和氨水甲醇洗脱	-	-
分析仪器	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS
定量方法	同位素稀释法	内标法	外标法	内标法	同位素稀释法	同位素稀释法	外标法	外标法
注 1: WAX: 键合胺基的聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物填料萃取柱; 注 2: HLB: 二乙烯基苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物填料萃取柱。								

3.2 国内相关分析方法研究

国内已发布的关于 PFOA/PFOS 的检测标准分析方法主要集中于食品及化工产品领域，环境领域尚未发布相关标准分析方法。已发布的食品及化工产品领域分析方法标准主要有《食品安全国家标准 动物源性食品中全氟辛烷磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 的测定》(GB 5009.253-2016)、《食品包装材料中全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS) 的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(GB/T 23243-2009)、《氟化工产品和消费品中全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS) 的测定 高效液相色谱-串联质谱法》(GB/T 24169-2009)、《纺织染整助剂中有害物质的测定 第 2 部分：全氟辛烷磺酰基化合物 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 的测定 高效液相色谱-质谱法》(GB/T 29493.2-2013)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 1 部分：化妆品 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.1-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 2 部分：灭火剂 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.2-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 3 部分：润滑剂 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.3-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 4 部分：石蜡 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.4-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 5 部分：洗涤剂 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.5-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 6 部分：油墨 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.6-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 7 部分：油漆和涂料 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.7-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 8 部分：电子电气产品 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.8-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 9 部分：纺织品 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.9-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 10 部分：胶粘剂 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.10-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 11 部分：皮革 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.11-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 12 部分：上光剂 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.12-2014)、《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 13 部分：食品接触材料 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.13-2014) 及《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 14 部分：塑料制品 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 3694.14-2014)。国内相关方法技术内容和特性指标详见表 3.2-1。

表 3.2-1 国内标准分析方法技术内容

标准名称	GB 5009.253-2016	GB 23243-2009	GB 24169-2009	GB 29493.2-2013	SN 3694.1-2014	SN 3694.2-2014	SN 3694.3-2014	SN 3694.4-2014	SN 3694.5-2014
物质名称	PFOS/PFOA	PFOS	PFOS	PFOS/PFOA	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs
适用范围	动物源性食品	食品包装材料	氟化工产品和消费品	纺织染整助剂	化妆品	灭火剂	润滑剂	石蜡	洗涤剂
检出限	0.002 μg/kg ~ 0.02 μg/kg	0.4 μg/m ²	氟化工产品质量为 0.0002%，消费品为 0.4 μg/m ²	10 μg/kg	50 μg/kg	50 μg/kg	50 μg/kg	50 μg/kg	50 μg/kg
样品采集	-	-	-	-	-	-	-	-	-
样品保存	-	-	-	-	-	-	-	-	-
样品萃取	振荡萃取，萃取溶剂为酸性乙腈水溶液 (2:1, V:V)	加压流体萃取，萃取溶剂为乙腈	氟化工产品：超声萃取，萃取溶剂为水；消费品：加压流体萃取，萃取溶剂为乙腈	超声萃取，萃取溶剂为甲醇	液体样品：超声萃取，萃取溶剂为甲醇；粉状、乳状样品：加压流体萃取，萃取溶剂为甲醇	超声萃取，萃取溶剂为甲醇	油状样品：加压流体萃取，萃取溶剂为甲醇；脂状样品：振荡+超声萃取，萃取溶剂为四氢呋喃-水溶液	振荡+超声萃取，萃取溶剂为四氢呋喃-水溶液	液体和粉状样品：声萃取，萃取溶剂为甲醇；块状样品，加压流体萃取，萃取溶剂为甲醇
样品净化	分散固相萃取，萃取剂 N-丙基乙二胺、C ₁₈ 、石墨化炭黑	-	氟化工产品：固相萃取，萃取柱为 HLB 柱，乙腈洗脱	-	固相萃取，萃取柱为弱阴离子固相萃取柱，氨水甲醇洗脱	固相萃取，萃取柱为弱阴离子固相萃取柱，氨水甲醇洗脱	固相萃取，萃取柱为弱阴离子固相萃取柱，氨水甲醇洗脱	固相萃取，萃取柱为弱阴离子固相萃取柱，氨水甲醇洗脱	固相萃取，萃取柱为弱阴离子固相萃取柱，氨水甲醇洗脱
分析仪器	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS
定量方法	同位素稀释法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法

续表

标准名称	SN 3694.6-2014	SN 3694.7-2014	SN 3694.8-2013	SN 3694.9-2013	SN 3694.10-2013	SN 3694.11-2013	SN 3694.12-2013	SN 3694.13-2013	SN 3694.14-2013
物质名称	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs	PFOA/PFOS 及其他 PFASs
适用范围	油墨	油漆和涂料	电子电气产品	纺织品	胶黏剂	皮革	上光剂	食品接触材料	塑料制品
检出限	50 µg/kg	50 µg/kg	10 µg/kg	10 µg/kg	50 µg/kg	50 µg/kg	50 µg/kg	10 µg/kg	10 µg/kg
样品采集	-	-	-	-	-	-	-	-	-
样品保存	-	-	-	-	-	-	-	-	-
样品萃取	加压流体萃取, 萃取溶剂为甲醇	加压流体萃取, 萃取溶剂为甲醇	超声萃取, 萃取溶剂为甲醇	超声萃取, 萃取溶剂为甲醇	超声萃取, 萃取溶剂为甲醇	加压流体萃取, 萃取溶剂为甲醇	超声萃取, 萃取溶剂为甲醇	超声萃取, 萃取溶剂为甲醇	超声萃取, 萃取溶剂为甲醇
样品净化	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱, 氨水甲醇洗脱	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱, 氨水甲醇洗脱	-	-	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱, 氨水甲醇洗脱	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱, 氨水甲醇洗脱	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱, 氨水甲醇洗脱	-	-
分析仪器	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS	HPLC-MS/MS
定量方法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法	外标法

3.3 国内外相关文献方法研究

对于 PFASs 的分析,水样一般经固相萃取法净化富集,固相萃取法(solid phase extraction, SPE)是目前使用最为广泛的萃取水相中 PFASs 的预处理技术,该方法操作简单,溶剂消耗少,能同时完成萃取和净化步骤,可实现自动化操作。但需避免全自动固相萃取系统采用聚四氟等含氟材料的管路。另外,当水样含颗粒物时,需预先过滤水样,不能实现水相和颗粒相的同时分析。需要注意的是滤膜可能会污染样品,玻璃纤维、尼龙、醋酸纤维素和聚醚砜等滤膜上都可能残留有 PFASs。因此, Schultz 等人^[48]选择离心的方法分离水相和颗粒相。

目前商用的固相萃取柱有多种类型, Pan 等^[49]比较了 4 种固相萃取小柱(PR、P、C 和 HLB 柱)对 9 种 PFASs 的萃取回收效果。结果表明, HLB 柱效果最好,回收率为 57.3%~118%。Yamashita 等^[50]利用 HLB 固相萃取小柱,分析了海水中 7 种 PFASs 的含量,灵敏度可达 pg/L。然而, HLB 柱对低碳数 PFASs 富集效率较低。Taniyasu 等^[51]发现 WAX 柱对 22 种 PFASs 的总体萃取效果要好于 HLB 柱。Alzaga 等^[52]建立了顶空固相微萃取法,避免了固相萃取污染样品的可能性,但需要在样品中先加入衍生试剂使其具有挥发性,操作较为繁琐。此外, Zhang 等^[53]合成了磁性纳米材料($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-C}_{18}$ -壳聚糖)用来萃取环境水样中的 PFASs,为 PFASs 的分析方法提供了新思路。近年来,被动采样法也广泛应用于水样的采集过程中,具体方法是在 PES 膜之间填装吸附材料(极性有机污染物采样器,简称 POCIS)。该方法适用于 $\text{Log Kow} < 3.5$ 的化合物, Kaserzon 等^[54]对 5 种全氟烷基酸和 3 种烷基磺酸进行了研究,目标物浓度为 0.1 ng/L~12 ng/L 时,方法有较好的重现性。

目前,最常用的 PFASs 检测仪器是高效液相色谱串联质谱仪(HPLC 较-MS/MS)。高效液相色谱法(HPLC)的应用避免了衍生化的步骤,同时具有好的分离度;串联质谱(MS/MS)技术有效提高了信噪比,具有重复性好和分析时间短等优点,在分析易挥发的氟代调聚物方面也有良好的效果。Berger 等^[55]对比了离子阱、飞行时间和三重四极杆 3 种类型的质谱在分析痕量 PFASs 的效果,结果表明相较于串联四极杆,离子阱质谱的灵敏度较低,但适用于 PFASs 的同分异构体的定性和结构解析;飞行时间质谱虽然有高选择性和高灵敏度,但线性范围窄。

3.4 上述分析方法与本标准的关系

目前,国内的 PFASs 分析标准方法主要集中于进出口行业固体样品的分析,但固体样品的净化方法值得本标准借鉴。国外关于水样的分析方法较多,主要有两种技术路线,即直接进样法和固相萃取法,对于低浓度水样的分析,由于直接进样法检出限较高而难以满足需求;而对于高浓度水样,如工业废水来说,可能基质较为复杂而对仪器分析产生干扰,因此本标准选择使用固相萃取法。由于 PFASs 类物质的化学结构,国内外标准方法中弱阴离子交换固相萃取填料较为常用,本方法也选择了弱阴离子交换固相萃取柱来对水样进行富集净化。

国内外已发布的 PFOA/PFOS 分析方法标准中,仪器分析方法均为液相色谱串联质谱法;文献方法指出液相色谱串联质谱法是分析 PFOA/PFOS 较好的仪器方法,也是主流的分析方法。随着我国环境监测基础能力的快速发展,目前液相色谱三重四极杆质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置,因此,在我国建立液相色谱三重四极杆质谱法检测环境中

PFOA/PFOS 含量，已具备硬件基础。考虑到方法的先进性、可行性、适用性，本标准选择液相色谱三重四极杆质谱法作为仪器分析方法。

对于定量方法，国内标准多采用外标法，而国外方法采用了外标法、内标法、同位素稀释法等，本标准选择了定量更为准确的同位素稀释法。

4 标准制订（修订）的基本原则和技术路线

4.1 标准制订（修订）的基本原则

（1）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求

本标准制定的目的在于对我国环境及污染源水样中 PFOS 和 PFOA 进行测定，目前浓度较低的环境水体中 PFOA 及 PFOS 的检出浓度范围主要为 ng/L 级别，方法检出限和测定范围需满足水样实际浓度的检测需求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求

使用实际样品加标实验对本标准方法进行验证，并进行不同实验室间的方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标的可靠性。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用

目前液相色谱三重四极杆质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置，而前处理使用的固相萃取法也是水样净化富集的常用方法，具有推广使用的基础。

4.2 标准制订（修订）的技术路线

本标准的技术路线为水样经弱阴离子交换固相萃取柱富集净化，先使用甲醇去除富集柱中的杂质，再使用氨水甲醇溶液淋洗得到目标物。目标物经液相色谱三重四极杆质谱仪检测，根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子对质荷比及其丰度比定性，同位素稀释法定量。本标准制订的技术路线详见图 4.2-1。

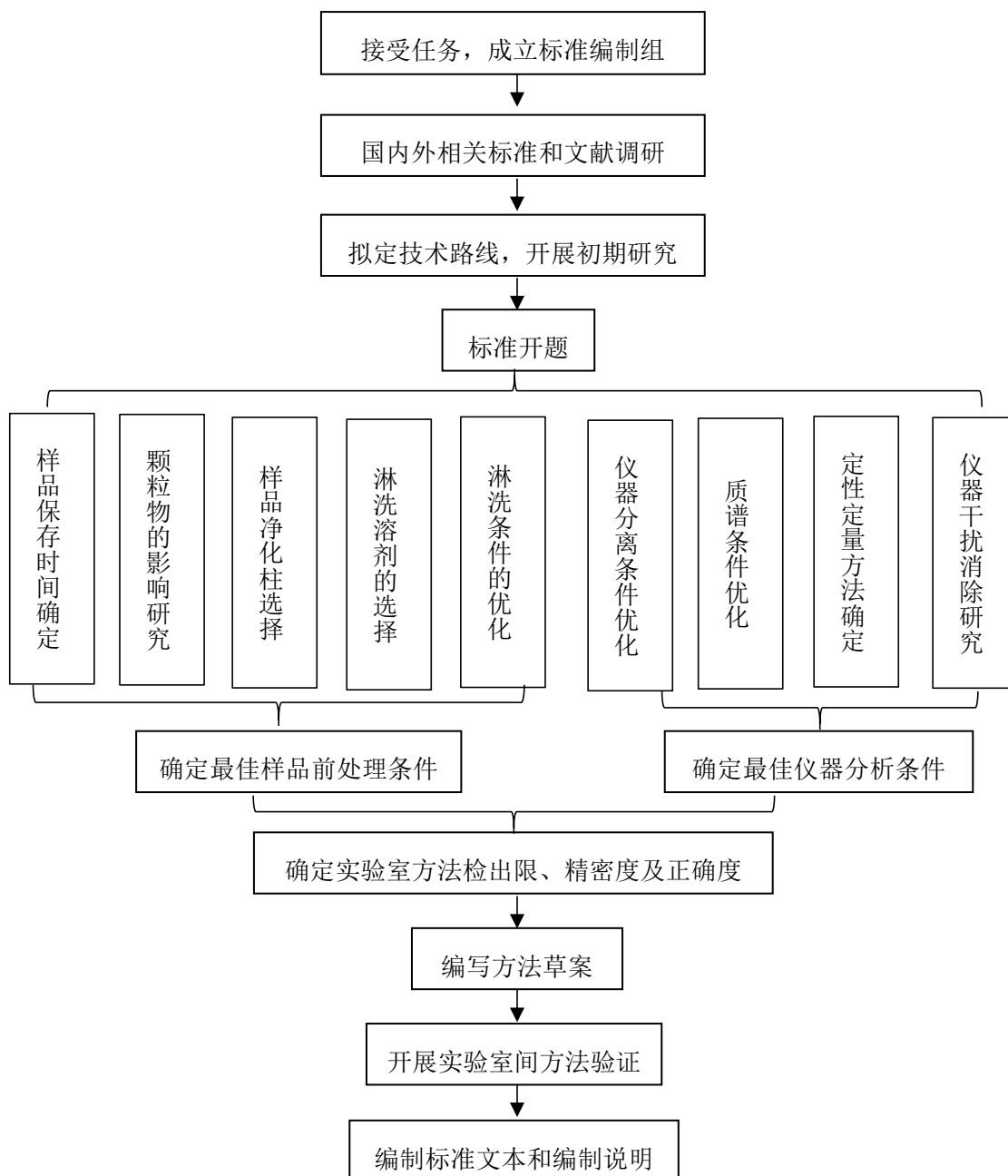


图 4.2-1 本标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准应适用于水中 PFOA 及 PFOS 的测定，同时在我国现有仪器装备水平的条件下，检出限尽可能满足风险筛查值及水体调查的需求。文献资料显示，水中 PFOA 及 PFOS 的检出浓度范围主要为零点几微克每升至几百微克每升，现有 PFOA 及 PFOS 风险评估值低至 0.13 ng/L。本标准的方法检出限需达到零点几微克每升，才能达到风险评估和调查需求。通过对目前我国现有液相色谱三重四极杆质谱联用仪装备情况初步调研，发现一部分国家级及省级监测实验室配备的仍是比较老的液相色谱三重四极杆质谱联用仪（LCMS），如安捷伦

公司的 LCMS/6410 型号、岛津公司的 LCMS/8040 型号、沃特世公司的 LCMS/Quattro premier 型号, 这些仪器的灵敏度低于新一代热源型 LCMS。因此, 本方法检出限根据国内一般通用 LCMS 仪器水平制定, 检出限能达到零点几微克每升, 基本满足风险指导值及绝大部分环境样品的检测需求。依据实验室仪器装备情况, 可使用更灵敏的仪器获得更低检出限。

全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸工业品中主要以直链异构体为主, 部分产品含有少量支链异构体, EPA 533-2019、EPA 537.1-2020 和 EPA 8327-2019 标准中规定了测试直链异构体和支链异构体, 其中支链异构体以直链异构体制作校准曲线进行半定量, ISO 25101-2009、JIS K0450-70-10-2011、ASTM D7979-2019 及 ASTM D7968-2017a 标准中规定了测试直链异构体。我国已发布的 GB 5009.253-2016、GB23243-2009、GB 24169-2009、GB 29493.2-2013、SN 3694.1-14 均未提及支链异构体的定性定量分析方法。考虑到支链异构体复杂且目前能够获得的标准物质主要为直链异构体。因此本标准的主要目标是准确定性定量水中直链异构体, 待支链异构体定性定量检测技术成熟时, 再进行方法修订。为满足我国履约监测需求, 需要时, 按调查目的, 通过方法验证后本方法也适用于其他直链和支链全氟化合物的测定。

本标准规定了测定水中全氟辛基磺酸及全氟辛基羧酸的液相色谱三重四极杆质谱法。

本标准适用于水中全氟辛基磺酸 (PFOS) 及全氟辛基羧酸 (PFOA) 的测定。其他全氟烷基磺酸及全氟烷基羧酸如果通过方法适用性验证, 也可采用本标准测定。

本方法的检出限达到 1 ng/L 级, 平行样品测试结果的相对偏差小于 30%, 基质加标回收率范围拟控制在 70%~130%。

5.2 方法原理

水样经弱阴离子交换固相萃取柱富集净化, 先使用甲醇去除富集柱中的杂质, 再使用氨水甲醇溶液淋洗得到目标物。目标物经液相色谱-三重四极杆质谱仪检测, 根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子对质荷比及其丰度比定性, 同位素稀释法定量。

5.3 试剂和材料

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

5.3.1 甲醇 (CH_3OH): 高效液相色谱纯。

5.3.2 乙酸 (CH_3COOH): 高效液相色谱纯。

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

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

5.3.5 氨水-甲醇混合溶液。

用氨水 (5.3.4) 和甲醇 (5.3.1) 按 2:98 的体积比混合。

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

取 154 mg 乙酸铵 (5.3.3), 用水溶解定容至 1000 ml。

5.3.7 乙酸铵缓冲液: $c=0.025\text{ mol/L}$, $\text{pH}=4$ 。

取 0.387 g 乙酸铵 (5.3.3) 与 1.143 ml 乙酸 (5.3.2) 溶于水, 并用水定容至 1000 ml。

5.3.8 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。

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

用甲醇 (5.3.1) 稀释 PFOS 标准贮备液 (5.3.8), 配制成浓度为 1.00 mg/L 的标准使用液, 于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光、冷藏, 保存时间为 60 d。

5.3.10 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。

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

用甲醇 (5.3.1) 稀释 PFOA 标准贮备液 (5.3.10), 配制成浓度为 1.00 mg/L 的标准使用液, 于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光、冷藏, 保存时间为 60 d。

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

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。

5.3.13 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 (5.3.1) 稀释 $^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$ 标准贮备液 (5.3.12), 配制成浓度为 0.200 mg/L 的标准使用液, 于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光、冷藏, 保存时间为 60 d。

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

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。

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

用甲醇 (5.3.1) 稀释 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ 及 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ 混合标准贮备液 (5.3.14), 配制成浓度为 0.200 mg/L 的标准使用液, 于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下避光、冷藏, 保存时间为 60 d。

5.3.16 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, $150 \text{ mg}/6 \text{ ml}$ 或 $500 \text{ mg}/6 \text{ ml}$, 或其它性能相近的固相萃取柱。

5.3.17 针头式过滤器: $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 或 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$, 聚丙烯材质, 或其他性能相近的滤头。

5.3.18 滤膜: 玻璃纤维材质, $0.45 \text{ }\mu\text{m}$, 或其他性能相近的滤膜。

5.3.19 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

注: 对于标准使用液的保存条件, EPA Method 537.1-2020 规定保存于室温或 $\leq 4 \text{ }^\circ\text{C}$, ISO 25101-2009 规定保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, JIS K 0450-70-10: 2011 规定避光保存于 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 均未规定保存时间, 参照以上标准本规定标准使用液避光保存于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 并参照洗脱液的保存时间 (见 5.5.1) 规定保存时间为 60 d。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样瓶: 聚丙烯或聚乙烯材质采样瓶。

5.4.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪: 三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源, 具备多反应监测功能; 色谱仪具备梯度洗脱功能; 色谱柱填料为十八烷基硅烷键合硅胶, 填料粒径为 $3.5 \text{ }\mu\text{m}$, 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。

5.4.3 固相萃取装置。

5.4.4 水样抽滤装置: 材质为聚砜等, 避免使用玻璃材质的抽滤装置。

- 5.4.5 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 5.4.6 分析天平：实际分度值为0.01 g。
- 5.4.7 烧杯：聚丙烯材质，500 ml。
- 5.4.8 离心管：聚丙烯材质，15 ml。
- 5.4.9 量筒：聚丙烯材质，500 ml。
- 5.4.10 进样瓶：聚丙烯材质，2 ml。
- 5.4.11 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ/T 91、HJ 91.1、HJ 164、HJ 442.3 和 HJ 493 的相关规定进行采样布点和样品采集。由于全氟化合物类物质易吸附于玻璃材质的采样瓶壁上，国外标准多采用聚丙烯材质采样瓶，也有标准采用有机玻璃材质采样瓶（ISO 25101:2009）。本标准使用聚丙烯材质样品瓶采集 1.0 L 样品。

编制组对不同种类不同浓度水样的保存时间进行了研究，包括地表水、地下水、近岸海水、生活污水、工业废水，水样使用滤膜（5.3.17）过滤后保存于 4℃ 以下，分别于第 0 d，7 d，14 d，21 d，28 d 分析水样中目标物的浓度，平行测定 3 次。不同水样浓度均值及取样量如表 5.5.1-1 所示，保存时间结果如表 5.5.1-2 所示。

表 5.5.1-1 水样浓度及取样量

水样类型	地表水	地下水	近岸海水	生活污水	工业废水
PFOA 浓度均值 (ng/L)	60.4	4.4	165	154	8876
PFOS 浓度均值 (ng/L)	40.1	11.7	129	95.3	22678
取样量 (ml)	500	500	500	100	1

表 5.5.1-2 水样保存时间结果

取样时间		0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	相对标准偏差 (%)
地表水	PFOA/M4PFOA 峰面积均值	60.4	69.7	69.7	65.0	66.6	5.6
	PFOS/M4PFOS 峰面积均值	40.1	43.7	43.7	51.0	41.9	9.9
地下水	PFOA/M4PFOA 峰面积均值	4.4	3.3	4.4	3.3	4.4	14.8
	PFOS/M4PFOS 峰面积均值	11.7	6.5	10.4	9.1	7.8	21.4
海水	PFOA/M4PFOA 峰面积均值	165	151	147	158	154	4.6
	PFOS/M4PFOS 峰面积均值	129	116	109	111	128	8.2
生活污水	PFOA/M4PFOA 峰面积均值	154	211	211	154	146	18.7
	PFOS/M4PFOS 峰面积均值	95.3	137.7	148.2	95.3	95.3	23.1
工业废水	PFOA/M4PFOA 峰面积均值	8876	9330	9265	8746	9913	4.9
	PFOS/M4PFOS 峰面积均值	22678	24946	22416	23463	26341	6.9

从表 5.5.1-2 可知, 在 28 d 的保存期内, PFOS 与 PFOA 的浓度未发生明显变化, 相对标准偏差小于 30%。

编制组对样品经富集定容后的固相萃取洗脱液的保存时间也进行了研究, 将经制备的洗脱液保存于 4 °C 以下, 分别于第 0 d, 5 d, 10 d, 15 d, 20 d, 25 d, 30 d, 35 d, 40 d, 60 d 分析洗脱液中目标物的浓度, 结果如表 5.5.1-3 所示。

表 5.5.1-3 洗脱液保存时间结果

保存时间	PFOA 浓度 (ng/ml)	PFOS 浓度 (ng/ml)
0 d	10.2	10.3
5 d	10.1	10.1
10 d	9.6	10.1
15 d	10.2	10.4
20 d	9.7	10.2
25 d	9.4	9.6
30 d	10.4	10.2
35 d	9.6	9.6
40 d	9.3	9.8

保存时间	PFOA 浓度 (ng/ml)	PFOS 浓度 (ng/ml)
60 d	9.6	9.5
均值 (ng/ml)	9.8	10.0
标准偏差 (ng/ml)	0.4	0.3
相对标准偏差 (%)	3.8	3.3

从表 5.5.1-3 可知, 洗脱液在 60 d 内 PFOA 与 PFOS 的浓度保存稳定, 相对标准偏差分别为 3.8%和 3.3%。

EPA Method 537.1-2020 规定水样在 6 °C 下可保存 14 d, 洗脱液在室温下可保存 28 d; ASTM 7979-2019 规定水样在 0 °C~6 °C 下可保存 28 d; ISO 25101-2009 规定水样可在 (4 ±2) °C 下保存 14 d; JIS K 0450-70-10:2011 规定水样避光保存于 0 °C~10 °C 下, 尽快分析, 洗脱液避光保存于 5 °C 以下尽快分析。参照以上标准方法及实验结果, 规定水样在 4 °C 以下保存 14 d, 洗脱液在 4 °C 以下保存 60 d。

5.5.2 样品的过滤

5.5.2.1 颗粒物的影响

使用抽滤装置 (5.4.4) 及玻璃纤维滤膜 (5.3.18) 过滤水样, 弃去颗粒物, 只分析经过滤水样。

由于 PFASs 类物质的较强极性, 水中 PFASs 与悬浮颗粒物及沉积物的结合量较少^[17]。本方法研究了颗粒物中吸附的 PFOA 与 PFOS 的量占颗粒物与水相中总量的比例。选择了颗粒物含量相对较低的若干地表水样及颗粒物含量相对较高的市政污水, 分别测定颗粒物及经过滤水样中的 PFOS 与 PFOA 含量, 并进行对比。结果如表 5.5.2-1 所示。对于地表水样品来说, 颗粒物中 PFOS 与 PFOA 含量占颗粒物与水相中总量的比例分别为 0.2%~2.5%与 0.1%~0.4%; 对于市政污水样品来说, 颗粒物中 PFOS 与 PFOA 含量占颗粒物与水相中总量的比例分别为 3.0%~8.4%与 0.1%~0.3%。结果表明, 与水相相比, 颗粒物中 PFOS 与 PFOA 含量占比较低, 由于 PFOS 较 PFOA 更易与颗粒物结合^[17], 颗粒物中 PFOS 含量占比高于 PFOA; 由于市政污水尤其是进水颗粒物含量较高, 颗粒物中 PFOS 与 PFOA 含量占比高于地表水。本实验的结果与文献类似, 即 PFOS 与 PFOA 主要存在于水相中, 因此本方法只分析经过滤水样。

表 5.5.2.1-1 水样中悬浮颗粒物及经过滤水样中 PFOS 与 PFOA 的含量

样品	水样体积 (ml)	颗粒物重量 (g)	PFOS			PFOA		
			颗粒物含量 (ng)	经过滤水样含量 (ng)	颗粒物含量占比 (%)	颗粒物含量 (ng)	经过滤水样含量 (ng)	颗粒物含量占比 (%)
地表水 1	500	0.01	1.7	204	1.6	0.1	69.2	0.2
地表水 2	500	0.03	0.6	44.3	2.5	0.5	244	0.2
地表水 3	500	0.04	0.03	44.6	0.2	0.3	71.4	0.4
地表水 4	500	0.03	0.04	48.1	0.2	0.1	69.7	0.1

地表水 5	500	0.03	0.5	52.1	1.7	0.1	78.3	0.1
地表水 6	500	0.01	1.1	294	0.7	0.3	250	0.1
市政污水出水	500	0.01	5.6	370	3.0	0.4	269	0.1
市政污水进水	500	0.16	8.9	194	8.4	0.6	195	0.3

5.5.2.2 滤膜的影响

现有标准及文献通常使用玻璃纤维滤膜对水样进行过滤,对滤膜可能带来的空白及对回收率的影响进行了研究,使用纯水、经玻璃纤维滤膜过滤纯水、纯水加标(加标浓度为 20 ng/L)样品及经玻璃纤维滤膜过滤纯水加标(加标浓度为 20 ng/L)样品,分别过固相萃取柱后分析,每种样品 3 个平行。从表 5.5.2.2-1 可以看出,玻璃纤维滤膜过滤未引入空白,但经过滤后加标样品回收率略低于未经过滤样品,玻璃纤维滤膜可能对目标物略有吸附,但仍可满足方法回收率要求。

表 5.5.2.2-1 玻璃纤维滤膜的影响

	PFOA (ng/L)	PFOS (ng/L)	PFOA 回收率 (%)	PFOS 回收率 (%)
纯水	ND	ND	-	-
经过滤纯水	ND	ND	-	-
纯水加标	-	-	92.3	86.5
经过滤纯水加标	-	-	80.5	82.3

5.5.3 样品的富集净化

5.5.3.1 富集净化柱的选择

有机样品富集净化常选用固相萃取方法(SPE),常见的固相萃取柱有 Florisil(硅酸镁)、硅胶、氧化铝、HLB、WAX、PEP(苯乙烯二乙烯基苯共聚物)、C₁₈等类型。其中 Florisil、硅胶、氧化铝主要用于弱极性至非极性化合物,如多氯联苯、多环芳烃等,净化原理为通过吸附极性化合物、弱吸附或不吸附弱极性至非极性化合物而达到净化目的,特点是水分引入会极大降低填料活性,使填料吸附能力极大降低,致使净化能力下降。PFOA/PFOS 是一类离子型化合物,化合物结构既有亲水基团又有疏水基团,属于弱极性至极性化合物,故 Florisil(硅酸镁)、硅胶、氧化铝不适合用于 PFOA/PFOS 样品的富集净化。

国内外标准及文献方法中,PFOA/PFOS 样品主要使用固相萃取方法富集净化,固相萃取柱主要使用 HLB、WAX、PEP、C₁₈等类型,HLB、PEP 因填料键合有亲水亲脂基团而广泛适用于各种类型有机物的富集净化分析;WAX 柱为弱阴离子填料柱而主要适用于离子态有机物富集净化分析;C₁₈ 萃取柱因对大部分有机物有很好的吸附能力,且水分的引入不会影响其活性,适用于大部分有机物的富集净化分析。基于 PFOA/PFOS 的物理性质,本标准分别对 HLB、WAX、PEP、C₁₈ 四种萃取柱进行试验研究,选择一种净化效果好,回收率高

的萃取柱作为 PFOA/PFOS 样品的富集净化柱。试验过程如下：量取甲醇水溶液 (V/V, 5/95) 200 ml，向甲醇中添加 20 ng PFOA/PFOS 标准溶液及 10 ng 提取内标，混匀后使用 HLB、WAX、PEP、C₁₈ 萃取柱富集。

HLB 柱富集净化过程：使用前首先用 6 ml 甲醇和 6 ml 水淋洗活化，然后将样品以 5~10 ml/min 的流速通过小柱，待样品完全通过小柱后，抽干柱中残留的水，用 8 ml 甲醇洗脱，收集洗脱液并浓缩至 1 ml，加入进样内标混匀待分析。

WAX 柱富集净化过程：依次用 6 ml 氨水甲醇溶液，6 ml 甲醇和 6 ml 水进行淋洗活化，然后将样品以 5 ml/min~10 ml/min 的流速通过小柱，待样品完全通过小柱后，用 6 ml 乙酸盐缓冲液淋洗，抽干柱中残留的水，使用 6 ml 甲醇淋洗去除柱中杂质，最后用 6 ml 氨水甲醇溶液洗脱，收集洗脱液并浓缩至 1 ml，加入进样内标混匀待分析。

PEP 柱富集净化过程：使用前首先用 6 ml 甲醇和 6 ml 水淋洗活化，然后将样品以 5~10 ml/min 的流速通过小柱，待样品完全通过小柱后，抽干柱中残留的水，用 8 ml 甲醇洗脱，收集洗脱液并浓缩至 1 ml，加入进样内标混匀待分析。

C₁₈ 柱富集净化过程：使用前首先用 6 ml 甲醇和 6 ml 水淋洗活化，然后将样品以 5~10 ml/min 的流速通过小柱，待样品完全通过小柱后，抽干柱中残留的水，用 8 ml 甲醇洗脱，收集洗脱液并浓缩至 1 ml，加入进样内标混匀待分析。

表 5.5.3.1-1~表 5.5.3.1-4 列出了 HLB、WAX、PEP、C₁₈ 四种固相萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 的测定结果。由表 5.5.3.1-1~表 5.5.3.1-4 数据得出，HLB、WAX、PEP、C₁₈ 四种固相萃取柱中 PFOA/PFOS 的回收率范围分别为 101%~115%、99%~100%、90%~110%、86%~107%，均满足 70%~130% 的质控要求，但 PEP、C₁₈ 固相萃取柱中提取内标的回收率较低，分别为 55%~101%、38%~62%，故本标准不推荐使用 PEP、C₁₈ 作为富集净化柱。HLB、WAX 固相萃取柱中提取内标的回收率均较好，分别为 95%~96%、94%~98%。其中 WAX 萃取柱基于弱阴离子交换机理比 HLB 萃取柱在洗脱过程中多了甲醇淋洗净化步骤，杂质去除效果更好。综上，本标准选择 WAX 萃取柱作为富集净化柱。

表 5.5.3.1-1 HLB 萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 测试结果 (ng)

化合物名称	HLB-1	HLB-2	HLB-3	均值	加标量	回收率 (%)
PFOA	23.6	22.6	23.0	23.1	20.0	115
PFOS	20.8	20.9	19.0	20.2	20.0	101
¹³ C ₄ -PFOA	9.2	10.6	8.9	9.6	10.0	96
¹³ C ₄ -PFOS	9.1	10.1	9.3	9.5	10.0	95

表 5.5.3.1-2 WAX 萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 测试结果 (ng)

化合物名称	WAX-1	WAX-2	WAX-3	均值	加标量	回收率 (%)
PFOA	20.1	20.4	19.0	19.8	20.0	99
PFOS	21.5	19.9	18.8	20.1	20.0	100

¹³ C ₄ -PFOA	9.6	8.6	11.1	9.8	10.0	98
¹³ C ₄ -PFOS	9.3	8.2	10.6	9.4	10.0	94

表 5.5.3.1-3 PEP 萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 测试结果 (ng)

化合物名称	PEP-1	PEP-2	PEP-3	均值	加标量	回收率 (%)
PFOA	19.9	16.5	17.5	17.9	20.0	90
PFOS	21.5	19.5	24.7	21.9	20.0	110
¹³ C ₄ -PFOA	9.4	10.6	10.3	10.1	10.0	101
¹³ C ₄ -PFOS	5.8	5.8	5.0	5.5	10.0	55

表 5.5.3.1-4 C₁₈ 萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 测试结果 (ng)

化合物名称	C ₁₈ -1	C ₁₈ -2	C ₁₈ -3	均值	加标量	回收率 (%)
PFOA	17.2	17.5	16.9	17.2	20.0	86
PFOS	21.2	21.1	22.0	21.4	20.0	107
¹³ C ₄ -PFOA	6.0	8.3	4.4	6.2	10.0	62
¹³ C ₄ -PFOS	4.5	3.3	3.6	3.8	10.0	38

5.5.3.2 水样 pH 的影响

为确定水样 pH 值对弱阴离子交换固相萃取柱富集效率的影响,对 pH 值分别为 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 的空白加标水样进行分析,平行测定 3 次,计算不同 pH 下提取内标 ¹³C₄-PFOA (M4PFOA) 和 ¹³C₄-PFOS (M4PFOS) 的回收率,结果如图 5.5.3.2-1 所示。M4PFOA 的回收率范围为 102%~133%, 相对标准偏差 8.7%; M4PFOS 的回收率范围为 71.8%~108%, 相对标准偏差 12.9%。不同 pH 值水样提取内标回收率相对标准偏差小于 30%, pH 值对弱阴离子交换固相萃取柱富集目标物的效率无显著影响。考虑到大多数标准未调节 pH 值,本标准也选择不调节水样 pH 值。

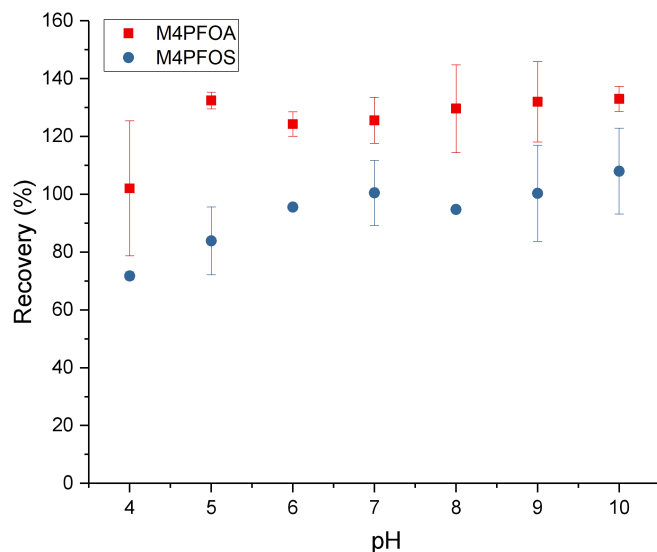


图 5.5.3.2-1 不同 pH 空白加标水样提取内标回收率

5.5.3.3 淋洗与洗脱液用量

弱阴离子交换固相萃取柱在酸性环境时对 PFOA/PFOS 的保留能力最强，在碱性环境时对 PFOA/PFOS 的保留能力较弱。因此样品富集后，使用乙酸铵缓冲液调节萃取柱为酸性环境，可以使用甲醇净化液淋洗萃取柱去除萃取柱上的杂质，再使用氨水甲醇作为洗脱液得到目标物 PFOA/PFOS。

一般情况，萃取柱上的杂质去除率随着甲醇净化液的使用量增大而增大，但随着甲醇净化液使用量的无限制增加，PFOA/PFOS 也可能会损失。故本标准分别研究了甲醇及氨水甲醇的最佳使用量。

研究发现，当甲醇淋洗液小于 16 ml 时，PFOA 及 PFOS 含量没有损失，详见图 5.5.3.3-1。氨水甲醇作为洗脱溶剂，PFOA 及 PFOS 洗脱曲线见图 5.5.3.3-2。从图 5.5.3.3-2 中可看出，4 ml 氨水甲醇已全部洗脱 PFOA 及 PFOS，PFOA 及 PFOS 主要在前 2 ml 洗脱液中(大于 95%)被洗脱，前处理过程中应避免洗脱液损失。因不同样品基质以及不同品牌、不同批次净化柱间存在的差异可能会影响淋洗溶剂和洗脱溶剂使用量，为尽可能去除杂质干扰并避免 PFOA/PFOS 损失，综合考虑，本标准建议萃取柱的甲醇净化液使用量为 8 ml，氨水甲醇洗脱液的使用量为 6 ml，建议实验室在使用不同品牌、不同批次的净化柱时需验证甲醇净化液和氨水甲醇洗脱液的使用量。

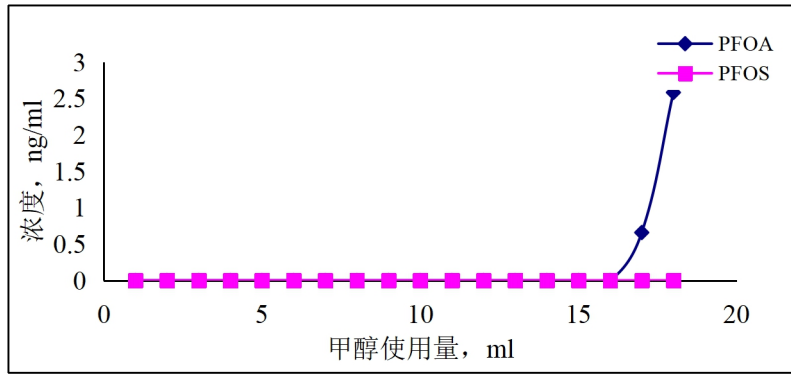


图 5.5.3.3-1 甲醇净化液使用量对 PFOA/PFOS 的影响趋势图

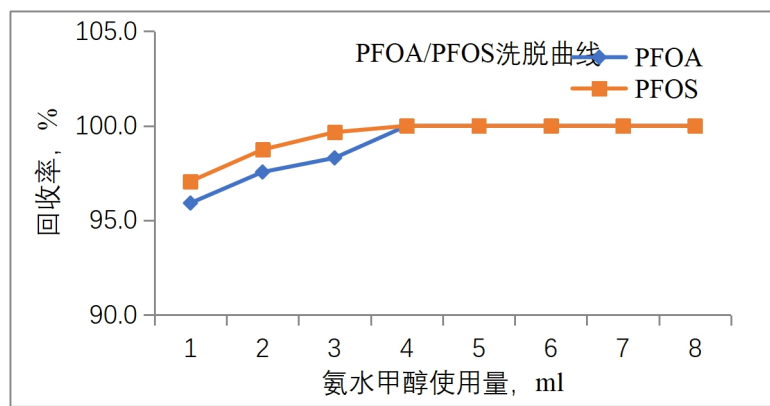


图 5.5.3.3-2 PFOA/PFOS 洗脱曲线

5.5.3.4 其他固相萃取条件的选择

除水样 pH 值、淋洗溶液体积、洗脱溶液体积通过实验进行了优化，其他固相萃取条件依据了现有标准方法（表 5.5.3.4-1），上样体积设定为 3 ml/min~6 ml/min；清洗活化溶液及体积依次为 4 ml 0.5%氨水甲醇溶液；4 ml 甲醇；4 ml 水，其中 ISO 25101-2009 和 JIS K 0450-70-10:2011 中氨水甲醇溶液浓度分别为 0.1%和 1%，本准备选择了中间值 0.5%；锁定溶液及体积为 4 ml 0.025 mol/L 乙酸铵缓冲溶液（pH=4）；淋洗溶液选择甲醇，根据条件实验体积设定为 8 ml；洗脱溶液选择 0.5%氨水甲醇，根据条件实验体积设定为 6 ml。

表 5.5.3.4-1 现有标准方法及本标准固相萃取条件

	EPA Method 533-2019	ISO 25101-2009	JIS K 0450-70-10: 2011	本标准
适用范围	饮用水	饮用水、地下水、地表水、海水	市政污水、工业废水	地表水、地下水、海水、市政污水、工业废水
水样 pH 值	6~8	-	-	-
上样体积	100 ml~250 ml	500 ml	<1000 ml	-
固相萃取柱填料规	200 ml~500 mg	150 ml~250 mg	100 ml~200 mg	500 mg

	EPA Method 533-2019	ISO 25101-2009	JIS K 0450-70-10: 2011	本标准
格				
上样速度	5 ml/min	3 ml/min~6 ml/min	3 ml/min~6 ml/min	3 ml/min~6 ml/min
清洗活化溶液及体 积	10 ml 甲醇; 10 ml 0.1 M 磷酸盐 缓冲溶液 (pH=7)	4 ml 0.1%氨水甲醇 溶液; 4 ml 甲醇; 4 ml 水	1%氨水甲醇溶液; 甲醇; 水	4 ml 0.5%氨水甲醇 溶液; 4 ml 甲醇; 4 ml 水
锁定溶液及体积	10 ml 1 g/L 乙酸铵 水溶液	4 ml 0.025 mol/L 乙 酸铵缓冲溶液 (pH=4)	0.025 mol/L 乙酸铵 缓冲溶液 (pH=4)	4 ml 0.025 mol/L 乙 酸铵缓冲溶液 (pH=4)
淋洗溶液及体积	1 ml 甲醇	4 ml 甲醇	甲醇	8 ml 甲醇
洗脱溶液及体积	5 ml 2%氨水甲醇 溶液 (两次)	4 ml 0.1%氨水甲醇 溶液	2~5 ml 0.1%氨水 甲醇溶液(2~3次)	6 ml 0.5%氨水甲醇 溶液

5.5.3.5 填料穿透实验

在 500 mg 和 150 mg 填料的固相萃取柱上添加不同体积的复杂基质水成膜泡沫灭火剂原液，分别为 0.02 ml，0.05 ml，0.1 ml，0.2 ml，0.5 ml，1 ml，含 PFOS 量分别为 0.64 μg ，1.6 μg ，3.2 μg ，6.4 μg ，16 μg ，32 μg ，以评估存在基质干扰的情况下填料对目标物的最大吸附量。对于 500 mg 填料，在添加量为 0.02 ml~0.5 ml 的范围内，添加量与响应值成正比，当添加量增加为 1 ml 时添加量与响应值不成正比（图 5.5.3.5.-1），这可能是由于填料穿透引起的，因此穿透临界值设定为 16 μg ，当进样量为 500 ml 时，水样穿透浓度为 32 $\mu\text{g/L}$ ；当进样量为 1 ml 时，水样穿透浓度为 16 $\mu\text{g/L}$ 。对于 150 mg 填料，在添加量为 0.02 ml~0.2 ml 的范围内，添加量与响应值成正比，当添加量增加为 0.5 ml 时添加量与响应值不成正比（图 5.5.3.5.-2），因此穿透临界值设定为 6.4 μg ，当进样量为 500 ml 时，水样穿透浓度为 12.8 $\mu\text{g/L}$ ；当进样量为 1 ml 时，水样穿透浓度为 6.4 $\mu\text{g/L}$ 。两种规格的固相萃取柱均可满足大部分实际样品的分析要求，如浓度较高的电镀废水 PFOS 浓度为 0.2 $\mu\text{g/ml}$ 。

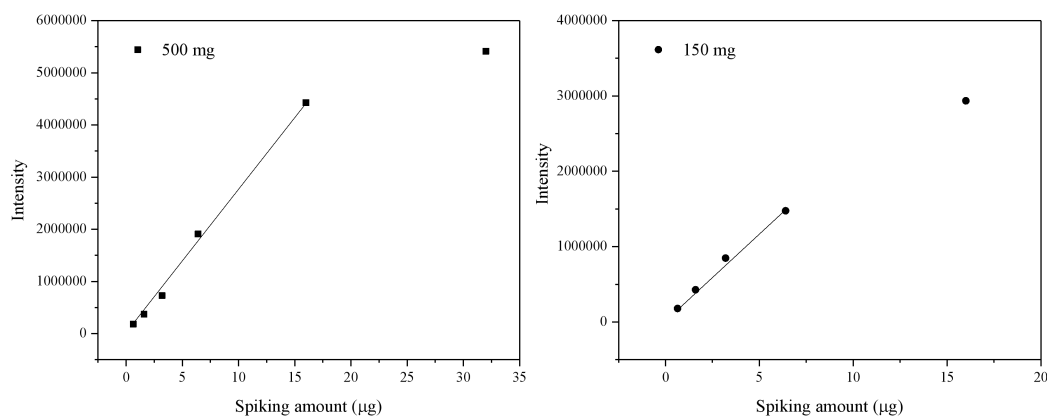


图 5.5.3.5-1 固相萃取填料吸附量穿透实验

此外,对上样体积对固相萃取填料穿透的影响进行了研究,将 PFOA 与 PFOS 空白加标浓度为 25 ng/L 的不同体积溶液,包括 0.5 L, 1 L, 2 L, 5 L, 分别使用 150 mg 和 500 mg 填料固相萃取柱富集,洗脱后定容至 1 ml 上机测定,结果如图 5.5.3.5-2 所示,当上样体积在 0.5 L~5 L 的范围内,对于两种规格的固相萃取柱来说,PFOA 与 PFOS 的回收率均无显著差异,说明上样量在 0.5 L~5 L 的范围内不会对目标物造成损失。

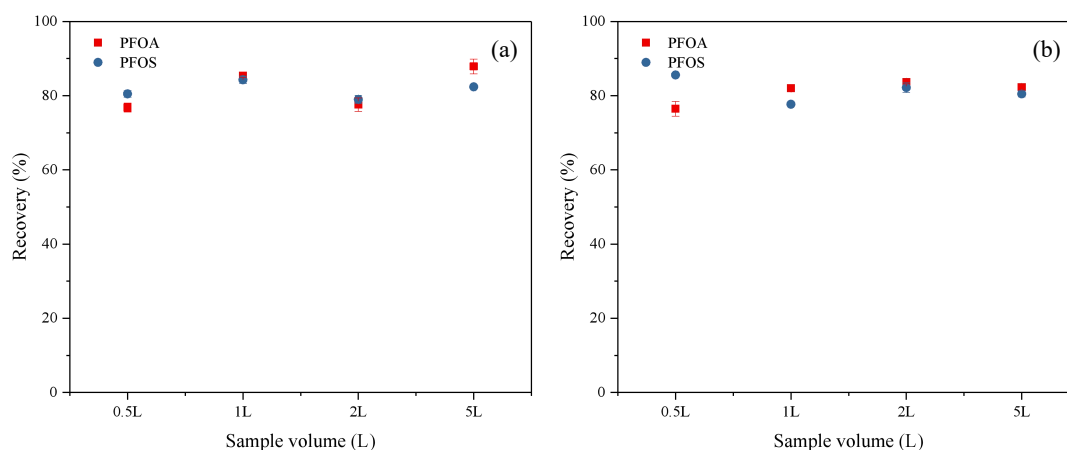


图 5.5.3.5-2 固相萃取填料上样体积穿透实验 (a) 500 mg; (b) 150 mg

5.5.4 样品浓缩定容

将洗脱液氮吹浓缩至 1 ml,经 0.22 μm 滤膜过滤,加入 10.0 μl 碳同位素标记全氟辛酸羧酸 (¹³C₂-PFOA) 标准使用液(进样内标),漩涡混匀,备测。

通常,使用液相色谱分析有机物时会在甲醇中混入一定比例水对样品进行定容,以改善峰形,本研究通过配制不同类型的溶液作为定容溶剂,从目标物峰面积大小和色谱图峰形完整度等方面选取合适的定容溶剂。不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 及提取内标峰面积测试结果见表 5.5.4-1,不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 及提取内标峰面积变化趋势图见图 5.5.4-1,不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 色谱图见图 5.5.4-2。从图 5.5.4-2 中看出,氨水甲醇(V/V, 0.5/100)、甲醇、甲醇/水(V/V, 96/4)、甲醇/水(V/V, 7/3)、甲醇/水(V/V, 1/1)、甲醇/水(V/V, 3/7)作为定容溶剂时,目标物峰形均较好。从图 5.5.4-1 可看出,随着定容溶剂中水含量增高,PFOA 和 PFOS 及提取内标峰面积呈先增加后降低的趋势,整体变化幅度不大。考虑到甲醇对目标物的溶解性更好,为了避免溶质析出现象的发生,综上,本研究选择甲醇作为定容溶剂。

表 5.5.4-1 不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 及提取内标峰面积

定容溶剂	PFOA 峰面积	PFOS 峰面积	¹³ C ₄ -PFOA 峰面积	¹³ C ₄ -PFOS 峰面积
氨水甲醇 (V/V, 0.5/100)	526491	48435	367686	51717
氨水甲醇 (V/V, 0.5/100)	557743	49662	344276	53526
氨水甲醇 (V/V, 0.5/100)	540374	49082	401286	47588
甲醇	498882	40997	409784	61125
甲醇	460814	46172	423365	55283
甲醇	464370	45003	405082	58110

定容溶剂	PFOA 峰面积	PFOS 峰面积	¹³ C ₄ -PFOA 峰面积	¹³ C ₄ -PFOS 峰面积
甲醇/水 (V/V, 96/4)	566807	54034	410242	56799
甲醇/水 (V/V, 96/4)	584377	54030	422263	62556
甲醇/水 (V/V, 96/4)	592441	51481	428241	58622
甲醇/水 (V/V, 7/3)	555929	52649	414023	56221
甲醇/水 (V/V, 7/3)	600235	49299	428188	59353
甲醇/水 (V/V, 7/3)	558637	48424	406138	63868
甲醇/水 (V/V, 1/1)	458399	43836	349678	46896
甲醇/水 (V/V, 1/1)	478565	44786	368204	50395
甲醇/水 (V/V, 1/1)	463839	37934	387542	46387
甲醇/水 (V/V, 3/7)	493362	42350	373663	49230
甲醇/水 (V/V, 3/7)	493895	42382	384487	44932
甲醇/水 (V/V, 3/7)	470596	42302	369817	47043

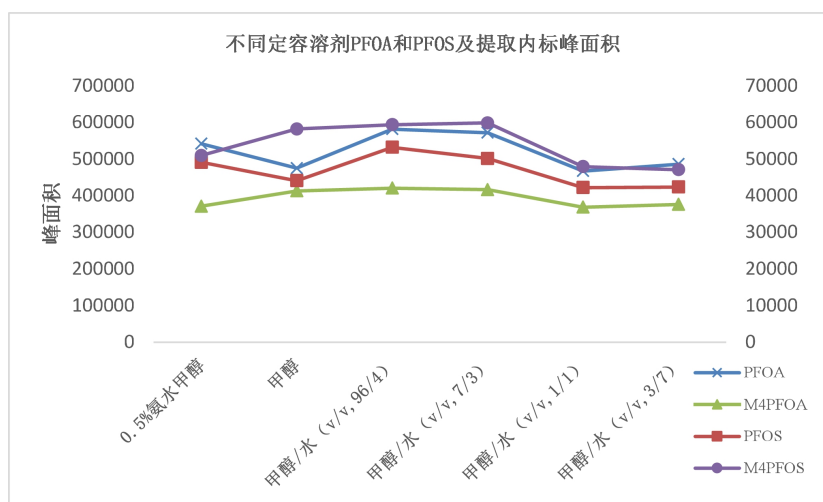


图 5.5.4-1 不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 及提取内标峰面积变化趋势图

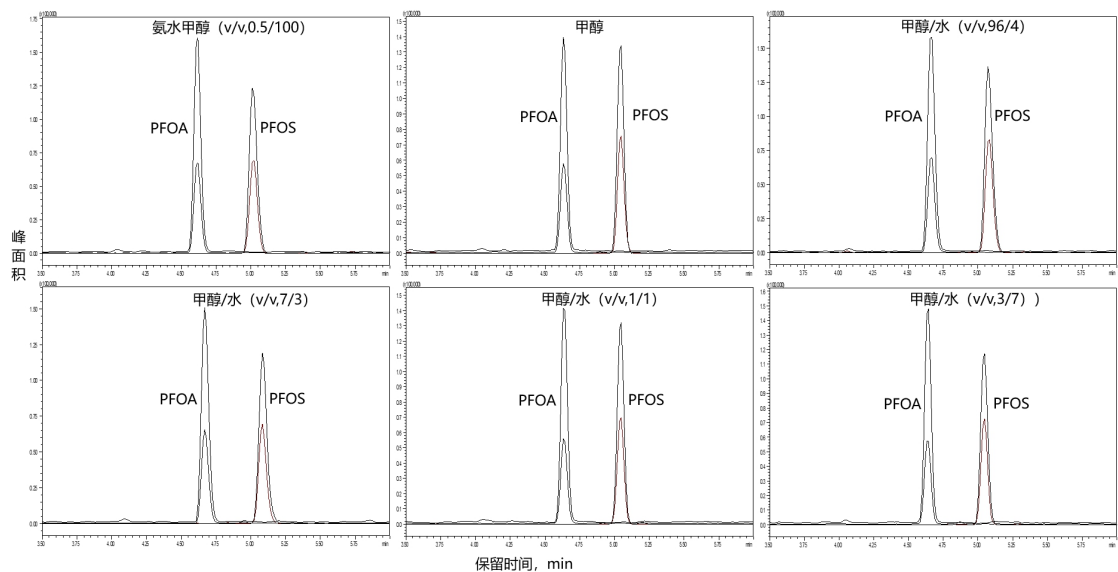


图 5.5.4-2 不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 色谱图

对实验室常见针头过滤器进行了研究，包括聚丙烯、尼龙、聚砜材质，由于常见聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯滤头可能含有目标物应避免使用。对过滤器对空白及回收率的影响进行了研究。分别使用 0.22 μm 各材质针头过滤器过滤 1 ml 甲醇及 1 ml 甲醇中标准溶液（浓度为 20 ng/ml），平行测定三次。如表 5.5.4-2 所示，经聚丙烯、尼龙、聚砜材质针头过滤器过滤并未引入空白，且 PFOA 与 PFOS 回收率范围为 80.2%~104%，其中聚砜材质针头式过滤器对 PFOS 略有吸附，聚丙烯或尼龙材质针头过滤器均可用于颗粒物去除。

表 5.5.4-2 针头过滤器的影响

		PFOA (ng/ml)	PFOS (ng/ml)	PFOA 回收率 (%)	PFOS 回收率 (%)
聚丙烯	经过滤甲醇	ND	ND	-	-
	经过滤标准溶液	-	-	95.5	102
尼龙	经过滤甲醇	ND	ND	-	-
	经过滤标准溶液	-	-	104	104
聚砜	经过滤甲醇	ND	ND	-	-
	经过滤标准溶液	-	-	97.8	80.2

5.5.5 空白

在分析样品的同时，取 500 ml 纯水代替样品，按与试样制备相同的步骤制备全程序空白试样。

5.5.6 复杂基质实际样品的测定

编制组对基质较复杂的工业废水,包括镀铬废水与水成膜泡沫灭火剂废水的分析进行了研究,其中镀铬废水来自某电镀企业污水处理厂出水,由于未采集到含水成膜泡沫灭火剂的消防废水,使用水成膜泡沫灭火剂产品作为研究对象。将 1 ml 镀铬废水与水成膜泡沫灭火剂分别溶于 50 ml 纯水中,并添加提取内标,平行测定 6 次,对提取内标回收率进行分析,结果如表 5.5.6-2 所示。对于 1 ml 镀铬废水来说,提取内标 M4PFOA 与 M4PFOS 的回收率均值分别为 113%与 84.3%,基质对目标物分析无明显基质抑制或增强效应。但对于 1 ml 水成膜泡沫灭火剂来说, M4PFOA 回收率为 29.6%,受到基质抑制效应影响; M4PFOS 回收率为 595%,受到明显基质增强效应影响。当水成膜泡沫灭火剂产品使用量降低为 0.02 ml 时, M4PFOA 与 M4PFOS 的回收率均值分别为 58.0%与 41.2%,满足回收率要求。由于水成膜泡沫灭火剂中的高目标物含量(表 5.5.6-1),当减小进样量时,仍能满足分析要求。因此对于高浓度复杂基体样品分析,为降低基体效应,应对样品进行稀释后测定。

表 5.5.6-1 镀铬废水与水成膜泡沫灭火剂中 PFOA 与 PFOS 的浓度

	PFOA 浓度 (μg/L)	PFOS 浓度 (μg/L)
镀铬废水	88.8	227
水成膜泡沫灭火剂	399	31714

表 5.5.6-2 废水实际样品提取内标回收率

废水使用量	M4PFOA		M4PFOS	
	回收率均值 (%)	相对标准偏差 (%)	回收率均值 (%)	相对标准偏差 (%)
1 ml 镀铬废水	113	8.0	84.3	9.2
1 ml 水成膜泡沫灭火剂	29.6	14.9	595	7.6
0.02 ml 水成膜泡沫灭火剂	58.0	4.3	41.2	22.4

5.5.7 水样富集与直接进样的比较

为比较富集与直接进样两种方式,对 PFOA 与 PFOS 浓度分别为 151 ng/L 和 100 ng/L 的某地表水样分别使用弱阴离子固相萃取柱富集与直接进样进行分析,谱图如图 5.5.7-1 所示。

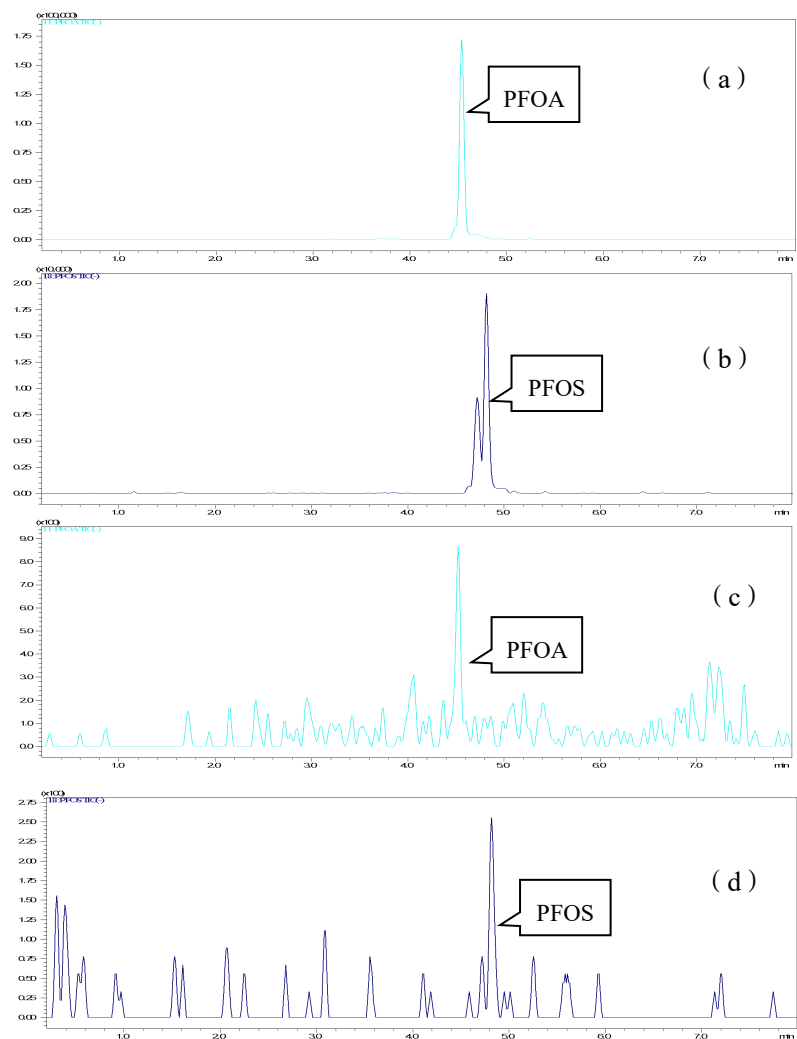


图 5.5.7-1 (a)水样经富集的 PFOA 谱图；(b)水样经富集的 PFOS 谱图；(c)水样直接进样的 PFOA 谱图；(d)水样直接进样的 PFOS 谱图

水样经富集后 PFOA 和 PFOS 的峰形尖锐且杂质较少（图 5.5.7-1 (a)和(b)），而直接进样的谱图杂质较多，PFOA 与 PFOS 接近检出限（图 5.5.7-1 (c)和(d)）。大多数环境样品的 PFOA 与 PFOS 含量低于本实验所用水样，因此直接进样的方式将难以检出。而对于浓度较高但基质较为复杂的样品，如工业废水来说，其较复杂的基质可能对仪器造成污染，不适合用直接进样的方式测定。弱阴离子交换固相萃取柱除富集外，可以对杂质进行有效去除（图 5.5.7-2），且能够满足低浓度样品分析的要求，因此本标准选择使用弱阴离子交换固相萃取柱富集的方式分析水样。

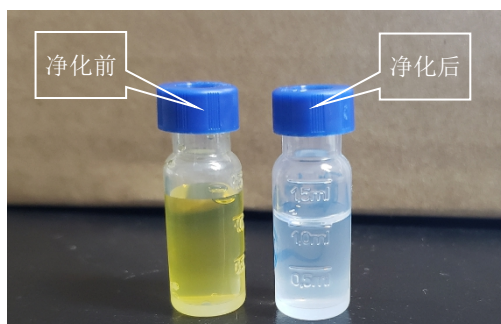


图 5.5.7-2 工业废水净化前与净化后对比

5.6 仪器分析

5.6.1 仪器背景干扰

仪器分析过程中，液相色谱仪的液相流路中含有聚四氟材料的管路，因此仪器分析过程中可能会引入空白干扰，其中 PFOA 的假阳性检出较为普遍。在本实验室的液相系统更换了一台新的脱气机后，甲醇溶剂进样时发现了较高的 PFOA 干扰，响应值相当于 5 ng/ml (图 5.6.1-1)。为判断干扰来源，分别将 10 ml 甲醇和乙腈浓缩，进样结果发现浓缩后的甲醇或乙腈中 PFOA 浓度与无浓缩的溶剂中浓度相当，因此推断干扰来自液相系统。由于液相系统中存在含氟聚合物材料，流动相将溶出的 PFOA 流经色谱柱，带到检测器。当溶出的 PFOA 流经色谱柱时，色谱柱中填料对其具有吸附解析过程。在采用了梯度洗脱方法的过程中，当水相比比例较大时，色谱柱中填料对 PFOA 的吸附过程为主要过程；当水相减少有机相增加时，吸附过程逐渐减弱，解析过程不断加强；当有机相达到一定比例后，解析过程为主要过程。由于色谱柱与 PFOA 之间的相互作用，使得色谱柱对溶出的 PFOA 有一个捕集再释放的现象，因此在溶剂的扫描谱图中 PFOA 保留时间处发现了假阳性干扰。

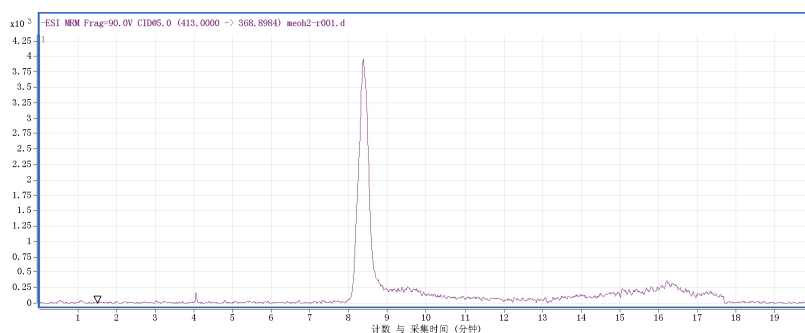


图 5.6.1-1 液相管路中的 PFOA

针对这种情况，利用了色谱柱对系统中干扰物能够捕集并释放的原理，在液相系统阻尼器和进样针之间串联延迟柱，液相系统被溶出的 PFOA 先被延迟柱捕集，当流动相中有机相增加到一定比例时，被捕集的 PFOA 被洗脱进入色谱柱后进入检测器。背景中的 PFOA 出峰时间较样品中的 PFOA 出峰时间晚一个峰宽，即可实现样品中待测物质与干扰物的分离。如图 5.6.1-2 所示，在液相系统阻尼器和进样针之间串联了一支与分析柱相同的色谱柱作为延迟柱后，样品的每个分析过程为：进样前，液相系统进样针之前被流动相溶出的 PFOA 在延迟柱顶端被吸附；进样后，延迟柱继续吸附保留流动相中的 PFOA，随着流动相中有机相的不断增加，延迟柱中固定相对 PFOA 的吸附作用不断减弱，解析作用增强，因此被捕集的 PFOA 流出延迟柱，流经分析柱被进一步延展，最后进入检测器。与此同时，进样后样品中 PFOA 被吸附在色谱柱顶端，随着流动相中有机相的增加，PFOA 向检测器方向流动。由于延迟柱与分析柱完全一致，在忽略液相系统的延迟体积的情况下，可以认为当杂质峰抵达分析柱时，样品中的 PFOA 已进入检测器。因此，杂质的出峰时间将比样品出峰时间长出分析柱的死时间（约为 1.2 min）。在实际样品分析的过程中，液相色谱的延迟体积越大，系统平衡需要的时间越长，即下一针进样的等待时间越长。

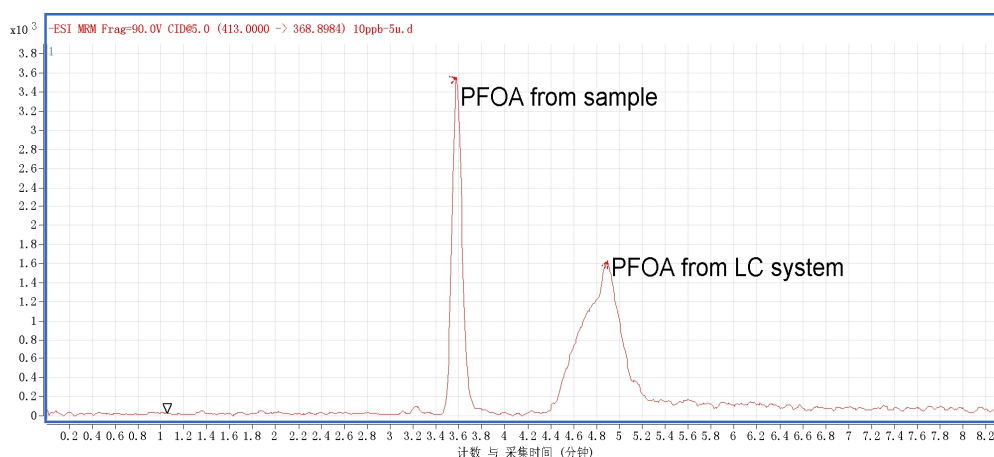


图 5.6.1-2 标准溶液中 PFOA 与系统中 PFOA 干扰分离图

5.6.2 仪器方法

目前，最常用的全氟化合物检测仪器是 HPLC-ESI-MS/MS。高效液相色谱法（HPLC）的应用避免了衍生化的步骤，同时具有好的分离度；串联质谱（MS/MS）技术有效提高了信噪比，具有重复性好和分析时间短等优点。本研究选择目前最常用的 HPLC-ESI-MS/MS 分析水中的 PFOA 及 PFOS，在仪器灵敏度、线性范围、重现性等方面进行了验证。

5.6.2.1 色谱条件

色谱柱：固定相填料 C₁₈，100 mm×2.1 mm×1.8 μm

流动相：A：甲醇，B：2 mM/L 乙酸铵水溶液

流速：0.3 ml/min

柱温：35 °C

进样量：10 μl

梯度洗脱程序见表 5.6.2.1-1

表 5.6.2.1-1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流速 (ml/min)	A (%)	B (%)
0	0.3	30	70
5	0.3	65	35
9	0.3	100	0
11	0.3	100	0
12	0.3	30	70

5.6.2.2 进样量

进样体积为 2 μl~20 μl 的范围内 PFOA/PFOS 峰面积数据见表 5.6.2.2-1, 进样量变化对应 PFOA/PFOS 峰面积变化趋势图见图 5.6.2.2-1, 从图中看出, 进样量为 2.0 μl~20 μl 的范围内, PFOA 及 PFOS 峰面积随着进样量增加基本呈线性递增, $R^2 > 0.98$ 。即进样量可在 2.0 μl~20.0 μl 范围内进行选择。从增大检出限角度应选择最大进样量, 但进样量大于 10.0 μl 后, PFOA 峰形不规则且进样量过大时, 样品基质对色谱柱影响较大 (见图 5.6.2.2-2), 综合考虑进样量确定为 5.0 μl。

表 5.6.2.2-1 不同进样量对应 PFOA/PFOS 峰面积

进样量 (μl)	PFOA 峰面积	PFOS 峰面积
2	27807	6054
5	66799	15217
10	129113	33654
20	332148	76133

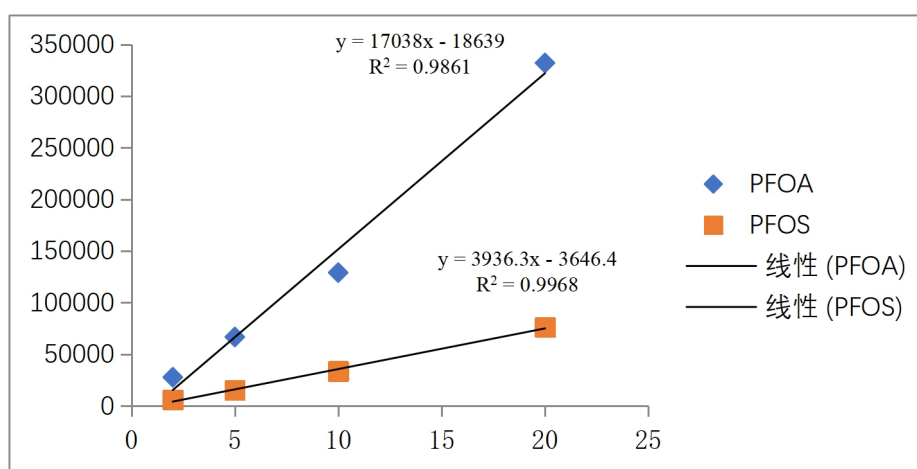


图 5.6.2.2-1 进样量变化对应 PFOA/PFOS 峰面积变化趋势图

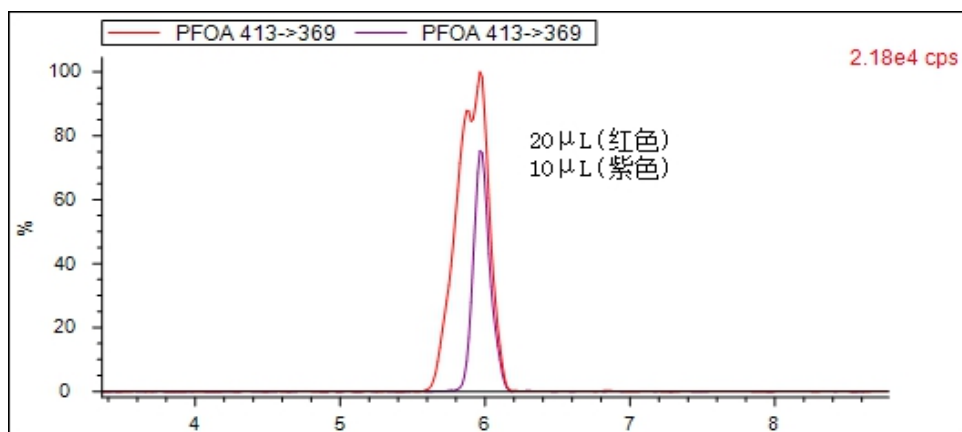


图 5.6.2.2-2 进样量为 10.0 μl 及 20.0 μl 对应的 PFOA 色谱图

5.6.2.3 流动相的选择

编制组分别验证了水和甲醇、0.2 mM/L 乙酸铵水溶液和甲醇、2 mM/L 乙酸铵水溶液和甲醇作为流动相时 PFOA/PFOS 的色谱学行为，PFOA/PFOS 色谱图见图 5.6.2.3-1～图 5.6.2.3-3，同一浓度 PFOA/PFOS 的峰面积及信噪比见表 5.6.2.3-1。

从表 5.6.2.3-1 可看出，流动相中加入缓冲盐后 PFOA/PFOS 峰面积降低，当乙酸铵水溶液浓度达到 2 mM/L 后，PFOA/PFOS 峰面积降低约 2 倍，其中 PFOA 信噪比降低约 2 倍，PFOS 信噪比上升约 2 倍。由于峰面积的下降，首先考虑不加缓冲盐对 PFOA/PFOS 进行分析，标准溶液浓度为 0.5 ng/ml～200 ng/ml，分析后校准曲线见图 5.6.2.3-4，PFOA 线性相关系数 $R^2=1.0000$ ，PFOS 线性相关系数 $R^2=0.9925$ ；PFOA 相对保留时间的 RSD=2.7%，PFOS 相对保留时间的 RSD=3.5%。从图 5.6.2.3-4 校准曲线的线性相关系数可看出，使用水/甲醇流动相时，PFOA 响应值大，峰形好，而 PFOS 峰形较 PFOA 差，故其线性相关系数小于 PFOA。

表 5.6.2.3-1 PFOA/PFOS 峰面积及信噪比

流动相	化合物浓度	PFOA 峰面积	PFOS 峰面积	峰底宽 (min)		信噪比 (S/N)	
				PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
水/甲醇	5 ng/ml	49156	11140	0.47	0.66	113	44
0.2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇		31766	5395	0.50	0.43	101	53
2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇		27870	5933	0.50	0.15	57	82

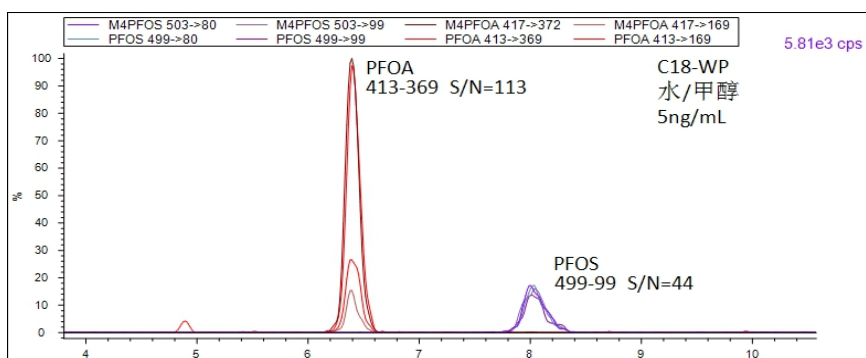


图 5.6.2.3-1 使用水/甲醇流动相时，PFOA/PFOS 色谱图

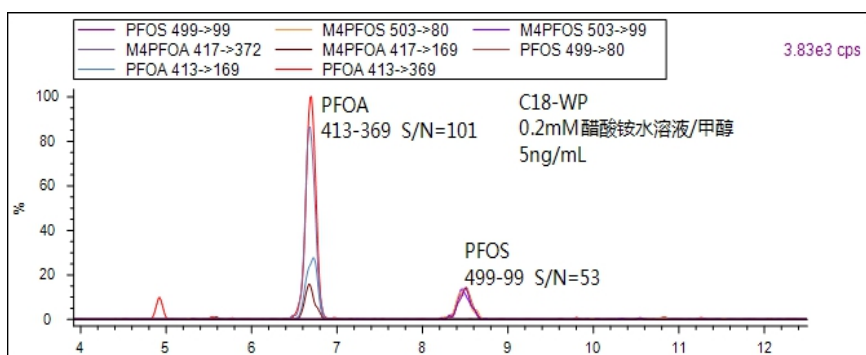


图 5.6.2.3-2 使用 0.2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇流动相时，PFOA/PFOS 色谱图

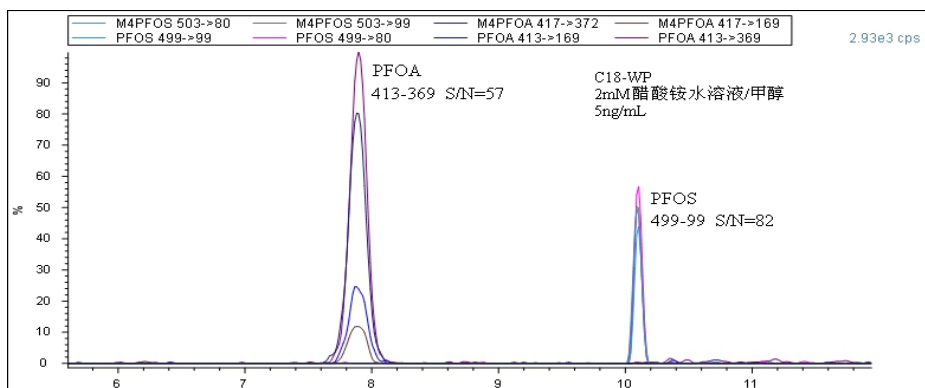


图 5.6.2.3-3 使用 2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇流动相时，PFOA/PFOS 色谱图

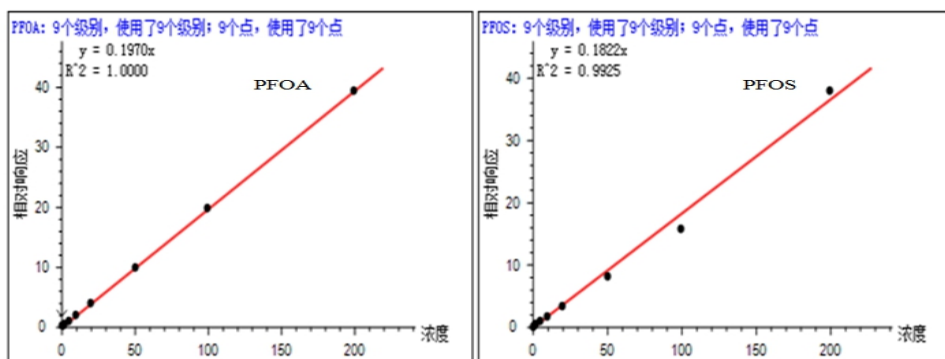


图 5.6.2.3-4 使用水/甲醇流动相时，PFOA/PFOS 校准曲线

采用水/甲醇流动相对实际样品进行分析，进样内标 ($^{13}\text{C}_2$ -PFOA) 色谱图见图 5.6.2.3-5 (样品数量 50 个)。图 5.6.2.3-5 中，进样内标理论保留时间是 6.32 min，但实际样品中进样内标保留时间在 4.35 min~9.80 min 之间变化，最大保留时间与最小保留时间差为 5.45 min，不满足质控要求。故水/甲醇流动相不能满足实际样品分析。

考虑流动相中添加缓冲盐对实际样品进行分析，从表 5.6.2.3-1 看出，当流动相由 0.2 mM/L 乙酸铵水溶液变为 2 mM/L 乙酸铵水溶液时，PFOA/PFOS 的峰面积变化不明显且缓冲盐浓度的变化对 PFOA 的峰底宽度影响不大，但对 PFOS 的峰底宽度影响较大，流动相为 2 mM/L 乙酸铵水溶液时，PFOS 的峰底宽度从 0.66 下降到 0.15，降幅约 4 倍，极大改变 PFOS 峰形。PFOS 的信噪比随着缓冲盐浓度的增加而增大，但 PFOA 的信噪比却随着缓冲盐浓度的增加而减小。当缓冲盐的浓度为 2 mM/L 时，虽然 PFOA 的信噪比下降了，但是峰面积变化不明显，而 PFOS 的峰形得到最大改善，综合考虑确定缓冲盐的浓度为 2 mM/L。当使用 2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇作为流动相时，实际样品中进样内标 ($^{13}\text{C}_2$ -PFOA) 色谱图见图 5.6.2.3-6 (样品数量 50 个)，从图 5.6.2.3-6 中可看出，流动相中增加乙酸铵后，样品保留时间波动很小。进样内标理论保留时间是 7.85 min，实际样品中进样内标保留时间在 7.75 min~7.94 min 之间变化， $SD=0.09$ min， $RSD=1.1\%$ ，满足质控要求。故本标准选择 2 mM/L 醋酸铵水溶液/甲醇作为流动相对实际样品进行分析。标准溶液浓度为 0.5 ng/ml~200 ng/ml 的校准曲线见图 5.6.2.3-7，PFOA 线性相关系数 $R^2=0.9989$ ，PFOS 线性相关系数 $R^2=0.9993$ ；PFOA 相对保留时间的 $RSD=1.2\%$ ，PFOS 相对保留时间的 $RSD=0.2\%$ 。与水/甲醇作为流动相时的保留时间相比较，PFOA 及 PFOS 保留时间的 RSD 均降低，尤其 PFOS 降低较为显著，从 3.5% 下降为 0.2%。

从图 5.6.2.3-7 校准曲线的线性相关系数可看出，使用 2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇作为流动相时，PFOS 峰形得到极大改善，重现性变好，线性相关系数得到提高。

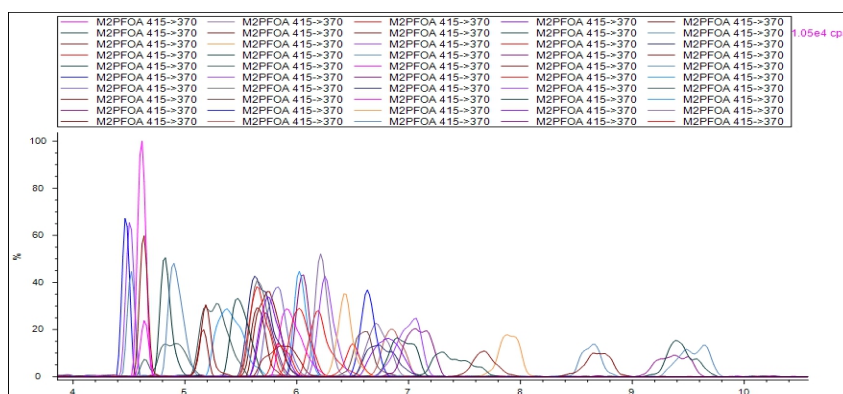


图 5.6.2.3-5 水/甲醇作为流动相时，实际样品中进样内标色谱图

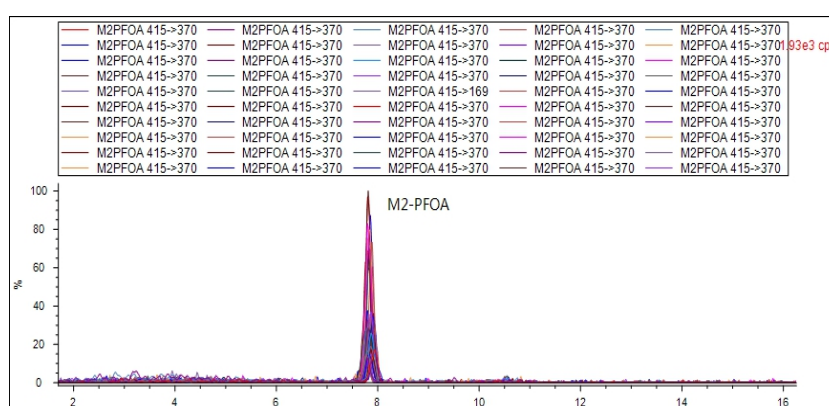


图 5.6.2.3-6 2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇作为流动相时，实际样品中进样内标色谱图

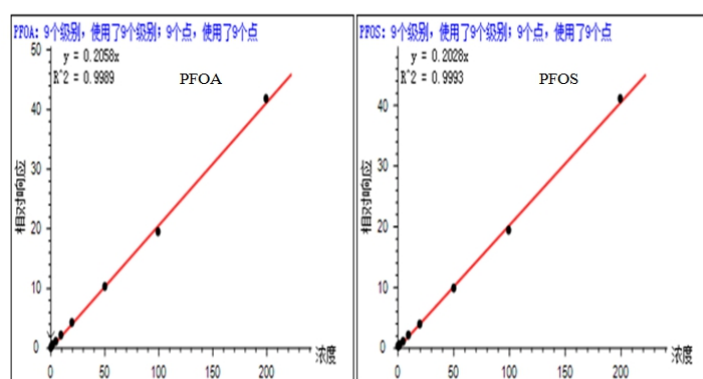


图 5.6.2.3-7 2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇作为流动相时，PFOA/PFOS 校准曲线

5.6.2.4 质谱条件

通过优化三重四极杆串联质谱条件，包括毛细管高压、去溶剂气温度、去溶剂气流量、锥孔电压、碰撞能量等质谱参数，确定了适宜的质谱条件，建立了同位素稀释法定量、保留时间及参比离子定性的 PFOA 及 PFOS 仪器分析方法。化合物浓度在 0 ng/ml~200 ng/ml 的范围内，PFOA 及 PFOS 的线性相关系数 R 均大于 0.995。

编制组对比了去溶剂气温度在 250 °C~500 °C 下 PFOA/PFOS 的响应，发现去溶剂气温度为 350 °C 时，PFOA/PFOS 响应值最大；对比了去溶剂气流量在 10 L/min~20 L/min 下 PFOA/PFOS 的响应，发现去溶剂气流量为 15 L/min 时，PFOA/PFOS 响应值最大；对比了毛细管高压在 2.5、3.5 kV 时 PFOA/PFOS 的响应，发现 PFOA/PFOS 的响应在 2.5、3.5 kV 时无明显变化，当毛细管电压较大时，长时间放电会造成喷针的尖端损坏，故毛细管电压选择 2.5 kV；通过对比锥孔电压及碰撞能量在 9 V~66 V 范围内 PFOA/PFOS 的响应，得出锥孔电压为 15 V、碰撞能量为 13 V 时，PFOA 响应达到最大值；锥孔电压为 62 V、碰撞能量为 55 V 时，PFOS 响应达到最大值。

(1) 质谱条件

电离模式：ESI⁻

毛细管电压：2.5 kV

真空接口温度：200 °C

去溶剂气温度：350 °C

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

(2) 化合物参考条件见表 5.6.2.4-1。

表 5.6.2.4-1 化合物参考条件

序号	化合物名称	定量离子对 (<i>m/z</i>)	定性离子对 (<i>m/z</i>)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)	扫描时间 (ms)
1	PFOA	413-369		15	13	50
2	PFOA		413-169	15	24	50
3	¹³ C ₂ -PFOA	415-370		15	13	50
4	¹³ C ₂ -PFOA		415-169	15	24	50
5	¹³ C ₄ -PFOA	417-372		15	13	50
6	¹³ C ₄ -PFOA		417-169	15	24	50
7	PFOS	499-99		62	55	50
8	PFOS		499-80	62	60	50
9	¹³ C ₄ -PFOS	503-99		62	55	50
10	¹³ C ₄ -PFOS		503-80	62	60	50

(3) 去溶剂气温度

对比了去溶剂气温度在 250、350、425、500 °C 时 PFOA/PFOS 的峰面积 (表 5.6.2.4-2)，去溶剂气温度为 350 °C 时 PFOA 的峰面积最大，去溶剂气温度为 500 °C 时 PFOS 的峰面积最大，但是当去溶剂气温度为 500 °C 时 PFOA 的峰面积急剧下降，而此时 PFOS 的峰面积提升不到 20%，综合考虑确定去溶剂气温度为 350 °C。

表 5.6.2.4-2 去溶剂气温度优化值

去溶剂气温度 (°C)	PFOA 峰面积	PFOS 峰面积
250	95184	19260
350	97270	22350
425	49798	22523
500	17895	26335

(4) 去溶剂气流量

对比去溶剂气流量在 10 L/min、15 L/min、20 L/min 时 PFOA/PFOS 的峰面积(表 5.6.2.4-3), 去溶剂气流量为 15 L/min 时 PFOA/PFOS 的峰面积达到最大, 故确定去溶剂气流量为 15 L/min。

表 5.6.2.4-3 去溶剂气流量优化值

去溶剂气流量 (L/min)	PFOA 峰面积	PFOS 峰面积
10	95710	20371
15	97270	22350
20	78489	21443

(5) 毛细管高压

对比毛细管高压在 2.5 kV、3.5 kV 时 PFOA/PFOS 的峰面积 (表 5.6.2.4-4), 毛细管高压在 2.5 kV 时 PFOA/PFOS 的峰面积达到最大, 故确定毛细管高压为 2.5 kV。

表 5.6.2.4-4 毛细管高压优化值

毛细管高压 (kV)	PFOA 峰面积	PFOS 峰面积
2.5	97270	22350
3.5	88690	19590

(6) 锥孔电压

通过改变锥孔电压得出不同锥孔电压下 PFOA/PFOS 的峰面积 (表 5.6.2.4-5), 锥孔电压为 15 V 时, PFOA 母离子 413 得到最大峰面积; 锥孔电压为 62 V 时 PFOS 母离子 499 得到最大峰面积, 故确定 PFOA 锥孔电压为 15 V, PFOS 锥孔电压为 62 V。

表 5.6.2.4-5 锥孔电压优化值

化合物	母离子	锥孔电压 (V)	峰面积
PFOA	413	9	763111
		11	908103
		13	1044974
		15	1107230
		17	1061721
		19	976465

化合物	母离子	锥孔电压 (V)	峰面积
		21	847883
PFOS	499	52	454643
		54	449474
		56	469447
		58	489984
		60	490415
		62	504928
		64	499849
		66	491633

(7) 碰撞能量

通过改变碰撞能量得出不同碰撞能量下 PFOA/PFOS 的峰面积 (表 5.6.2.4-6), 碰撞能量为 13 V 时, PFOA 子离子 369 得到最大峰面积; 碰撞能量为 24 V 时, PFOA 子离子 169 得到最大峰面积; 碰撞能量为 55 V 时, PFOS 子离子 99 得到最大峰面积; 碰撞能量为 60 V 时, PFOS 子离子 80 得到最大峰面积。故确定 PFOA 离子对 413-369 碰撞能量为 13 V, PFOA 离子对 413-169 碰撞能量为 24 V, PFOS 离子对 499-99 碰撞能量为 55 V, PFOS 离子对 499-80 碰撞能量为 60 V。

表 5.6.2.4-6 碰撞能量优化值

化合物	子离子	碰撞能量 (V)	峰面积
PFOA	369	9	684271
		11	953310
		13	1073585
		15	991657
		17	817851
		19	598072
		21	365031
		23	210463
PFOA	169	20	342975
		22	416017
		24	437354
		26	421445
		28	379839
		30	319397
		32	259112
		34	197700
PFOS	99	47	225256
		49	263016
		51	266568
		53	271138

化合物	子离子	碰撞能量 (V)	峰面积
		55	273731
		57	259876
		59	243034
		61	225256
		54	374089
		56	398187
		58	397903
PFOS	80	60	399336
		62	376073
		64	365684
		66	365684

5.6.3 线性范围

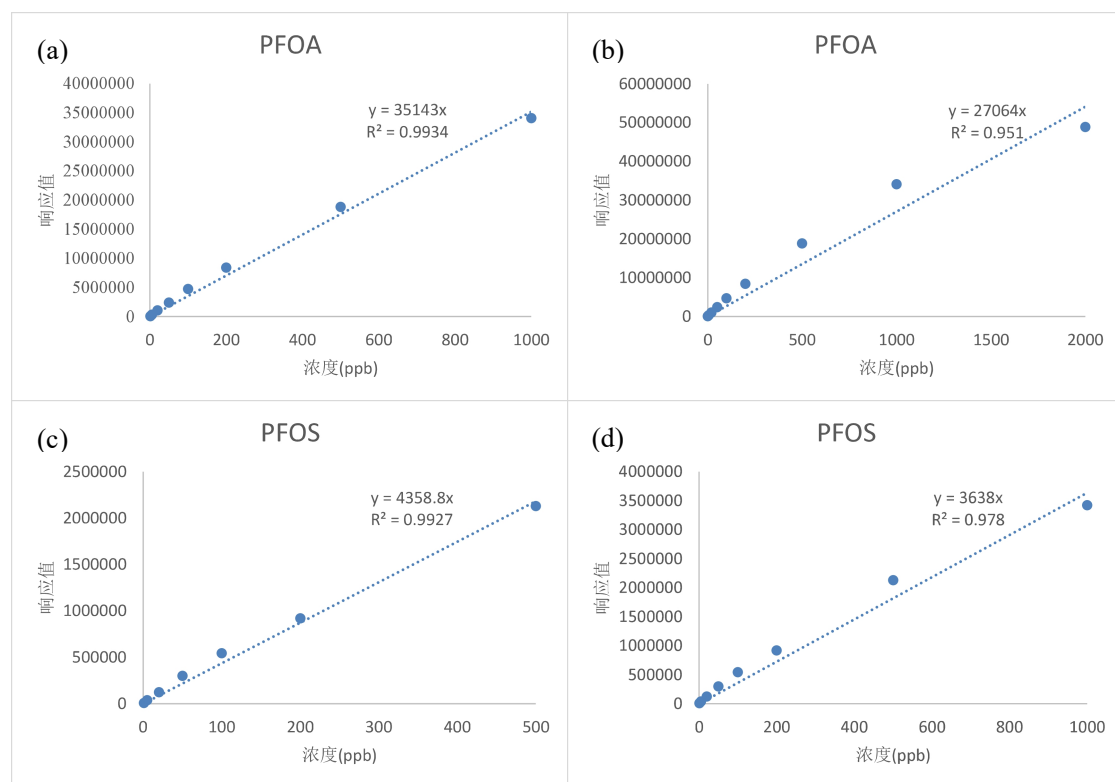


图 5.6.3-1 PFOA 与 PFOS 线性范围 (a) 0~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内的 PFOA 校准曲线; (b) 0~2000 $\mu\text{g/L}$ 范围内的 PFOA 校准曲线; (c) 0~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内的 PFOS 校准曲线; (d) 0~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内的 PFOS 校准曲线

从图 5.6.3-1 可知, 对于 PFOA 来说, 在 0~1000 $\mu\text{g/L}$ 的范围内, 浓度与响应值之间线性关系良好, 当浓度增加至 2000 $\mu\text{g/L}$ 时, 线性相关性难以满足要求; 对于 PFOS 来说, 在 0~500 $\mu\text{g/L}$ 的范围内, 浓度与响应值之间线性关系良好, 当浓度增加至 1000 $\mu\text{g/L}$ 时, 线性相关性难以满足要求, 因此 PFOA 的线性范围是 0~1000 $\mu\text{g/L}$, PFOS 的线性范围是 0~500 $\mu\text{g/L}$, 对于浓度超过此范围的样品, 需要稀释后测定。

5.7 结果计算

5.7.1 定性分析

根据试样中目标物和标准溶液中目标物的保留时间、定性离子对、定量离子对进行定性。由图 5.6.2.3-6 中可看出，流动相中增加乙酸铵后，样品保留时间波动很小，目标物保留时间应与样品中对应提取内标保留时间一致。

相对丰度经常用于质谱的定性分析，试样中各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度进行比较。ISO 25101-2009 规定试样中各组分定性离子对的相对丰度偏差应 $\leq 25\%$ ，EPA 8327-2019 规定试样中各组分定性离子对的相对丰度偏差应 $\leq 30\%$ ，GB 5009.253-2016 则对试样中各组分定性离子对的相对丰度偏差进行了分类规定，相对丰度大于 50%时，偏差 $\leq 20\%$ ；相对丰度为 20%~50%时，偏差 $\leq 25\%$ ；相对丰度为 10%~20%时，偏差 $\leq 30\%$ ；相对丰度 $\leq 20\%$ 时，偏差 $\leq 50\%$ 。

由空白及基质加标实验数据结果得出，试样中各组分定性离子对的相对丰度与浓度接近的标准溶液中定性离子对相对丰度相对偏差均小于 20%。

综上，本标准规定样品中某组分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。当 $>30\%$ 时，应通过专业判断确定目标物是否存在，避免测定的假阴性或假阳性问题。

样品中某组分定性离子对的相对丰度 K_{sam} 按照公式（1）计算：

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

式中： K_{sam} ——样品中某组分定性离子对的相对丰度，%；

A_2 ——样品中某组分定性离子对的峰面积；

A_1 ——样品中某组分定量离子对的峰面积。

标准溶液中某组分定性离子对的相对丰度 K_{std} 按照公式（2）计算：

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

式中： K_{std} ——标准溶液中某组分定性离子对的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中某组分定性离子对的峰面积；

A_{std1} ——标准溶液中某组分定量离子对的峰面积。

5.7.2 定量分析

PFOA 与 PFOS 标准溶液有盐形态，也有酸形态。定量计算时既能以化合物阴离子的含量参与计算，也能以化合物分子形态（酸形态）的含量参与计算。其中标准 EPA 533-2019、EPA 537.1-2020、EPA 8327-2019 及 ISO 25101-2009 定量时均以阴离子计，标准 JIS K0450-70-10-2011、ASTM D7979-2019 和 ASTM D7968-2017a 定量时未明确是以阴离子计还是以酸计，我国标准 GB 5009.253-2016、GB23243-2009、GB 24169-2009 及 GB 29493.2-2013 定量时均以酸计，标准 SN 3694.1-14 定量时以阴离子计，不论是以阴离子计还是以酸计，

二者均可以通过换算得到统一的结果。考虑到国外标准大部分以阴离子计,故 PFOA 及 PFOS 定量计算时,本标准以阴离子计。

5.7.2.1 相对响应因子的计算

$$RRF_{csi} = \frac{A_{si}}{A_{csi}} \times \frac{\rho_{csi}}{\rho_{si}} \quad (3)$$

式中: RRF_{csi} ——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子;

ρ_{csi} ——标准系列中第 i 点提取内标的质量浓度, ng/ml;

ρ_{si} ——标准系列中第 i 点目标物的质量浓度, ng/ml;

A_{csi} ——标准系列中第 i 点提取内标定量离子对峰面积;

A_{si} ——标准系列中第 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。

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

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

RRF_{csi} ——标准系列中第 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。

$$RRF_{rsi} = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{\rho_{rsi}}{\rho_{csi}} \quad (5)$$

式中: RRF_{rsi} ——标准系列中第 i 点提取内标的相对响应因子;

ρ_{rsi} ——标准系列中第 i 点进样内标的质量浓度, ng/ml;

ρ_{csi} ——标准系列中第 i 点提取内标的质量浓度, ng/ml;

A_{rsi} ——标准系列中第 i 点进样内标定量离子对峰面积;

A_{csi} ——标准系列中第 i 点提取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。

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

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

RRF_{rsi} ——标准系列中第 i 点提取内标的相对响应因子;

n ——标准系列点数。

5.7.2.2 试样提取内标的计算

按照公式 (7) 计算提取内标质量。

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

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，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。

5.7.2.3 试样中目标物的计算

试样中目标物的质量浓度按公式（8）计算。

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

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。

5.7.2.4 样品中目标物质量浓度的计算

样品中目标物的质量浓度按公式（9）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho \times V \times D}{V_i} \quad (9)$$

式中： ρ_i ——样品中目标物的质量浓度，ng/L；⁽⁷⁾
 ρ ——试样中目标物的质量浓度，ng/ml；
 V ——试样定容体积，ml；
 V_i ——样品取样量，L；
 D ——稀释倍数。

5.7.3 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。

5.8 方法特性参数

5.8.1 方法检出限

本实验室按照样品分析的全部步骤，首先进行全程序空白实验，全程序空白中未检出PFOA/PFOS，故采用添加含量为估计方法检出限值2~5倍的样品进行 n ($n \geq 7$)次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。PFOA/PFOS测试结果见表5.8.1-1。对结果进行合理性判断，PFOA检出限为0.1 ng/L，PFOS检出限为0.2 ng/L，样品浓度为1.00 ng/L，满足50%的被分析物样品浓度在3~5倍计算出的方法检出限的范围内，至少90%的被分析物样品浓度在1~10倍计算出的方法检出限的范围内要求。当取样量为0.5 L，定容体积为1.0 ml时，PFOA/PFOS方法检出限为0.1 ng/L~0.2 ng/L，测定下限为0.4 ng/L~0.9 ng/L。

表 5.8.1-1 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		PFOA	PFOS
测 定 结 果 (ng/L)	1	0.44	0.55
	2	0.46	0.65
	3	0.47	0.60
	4	0.49	0.67
	5	0.39	0.54
	6	0.44	0.63
	7	0.47	0.48
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.45	0.59
标准偏差 S_i (ng/L)		0.03	0.07
t 值		3.143	3.143
方法检出限 (ng/L)		0.1	0.3
测定下限 (ng/L)		0.4	1.2

5.8.2 方法精密度

分别进行空白基质低、中、高浓度加标测试，验证方法的精密度，详细数据见表5.8.2-1~表5.8.2-3。加标浓度分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L和200 ng/L时，测试结果的相对标准偏差分别为4.3%~9.0%、0.9%~1.3%和2.3%~4.1%。

表 5.8.2-1 精密度测试数据（低浓度）

平行样品编号		浓度（含量）1: 5.00 ng/L	
		PFOA	PFOS
测 定 结 果	1	5.7	5.7
	2	5.1	4.9
	3	5.3	4.4

果 (ng/L)	4	5.4	4.9
	5	5.5	4.6
	6	5.7	5.0
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		5.5	4.9
标准偏差 S_i (ng/L)		0.2	0.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.3	9.0

表 5.8.2-2 精密度测试数据（中浓度）

平行样品编号		浓度（含量）1: 40.0 ng/L	
		PFOA	PFOS
测 定 结 果 (ng/L)	1	40.1	43.0
	2	40.7	43.5
	3	40.5	43.5
	4	40.9	42.2
	5	40.0	42.3
	6	40.4	42.8
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		40.4	42.9
标准偏差 S_i (ng/L)		0.3	0.6
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.9	1.3

表 5.8.2-3 精密度测试数据（高浓度）

平行样品编号		浓度（含量）3: 200 ng/L	
		PFOA	PFOS
测 定 结 果 (ng/L)	1	195	214
	2	195	206
	3	193	191
	4	194	207
	5	189	209
	6	184	198
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		192	204
标准偏差 S_i (ng/L)		4.1	8.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	4.1

5.8.3 方法正确度

选取地下水、海水作为低浓度实际加标样品，加标浓度为 5.00 ng/L；选取地表水、海水、生活污水作为中浓度实际加标样品，加标浓度为 40.0 ng/L；选取生活污水、工业废水

(稀释后镀铬废水)作为高浓度实际加标样品,加标浓度为200 ng/L。本实验室方法验证数据详见表 5.8.3-1~表 5.8.3-7。地下水加标浓度为 5.00 ng/L 时,加标回收率为 97.7%~101%;海水加标浓度为 5.00 ng/L 时,加标回收率为 92.3%~104%;海水加标浓度为 40.0 ng/L 时,加标回收率为 89.1%~114%;地表水加标浓度为 40.0 ng/L 时,加标回收率为 86.8%~106%;生活污水加标浓度为 40.0 ng/L 时,加标回收率为 95.0%~96.9%;生活污水加标浓度为 200 ng/L 时,加标回收率为 108%~112%;工业废水加标浓度为 200 ng/L 时,加标回收率为 103%~105%。

表 5.8.3-1 地下水低浓度加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 5.00 ng/L	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (ng/L)	1	10.9	6.4
	2	10.5	5.3
	3	10.9	5.8
	4	11.1	6.2
	5	10.2	6.3
	6	10.4	6.5
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		10.7	6.1
标准偏差 S_i (ng/L)		0.4	0.5
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.3	7.5
样品测定结果 (ng/L)		5.6	1.2
加标回收率 \bar{p}_i (%)		101	97.7

表 5.8.3-2 海水低浓度加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 5.00 ng/L	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (ng/L)	1	6.6	8.3
	2	6.9	9.8
	3	6.6	9.1
	4	5.8	8.0
	5	6.1	9.1
	6	5.9	9.0
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		6.3	8.9
标准偏差 S_i (ng/L)		0.4	0.7
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.0	7.2
样品测定结果 (ng/L)		1.7	3.7
加标回收率 \bar{p}_i (%)		92.3	104

表 5.8.3-3 地表水中浓度加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 40.0 ng/L	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (ng/L)	1	46.2	43.4
	2	45.4	43.6
	3	47.7	43.0
	4	42.8	41.0
	5	41.4	48.2
	6	43.6	45.2
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		44.5	44.1
标准偏差 S_i (ng/L)		2.3	2.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.2	5.5
样品测定结果 (ng/L)		9.8	1.8
加标回收率 \bar{p}_i (%)		86.8	106

表 5.8.3-4 海水中浓度加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 40.0 ng/L	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (ng/L)	1	36.8	51.4
	2	37.4	48.9
	3	36.8	46.7
	4	38.1	48.3
	5	37.0	51.8
	6	37.9	47.7
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		37.3	49.1
标准偏差 S_i (ng/L)		0.6	2.0
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.5	4.2
样品测定结果 (ng/L)		1.7	3.7
加标回收率 \bar{p}_i (%)		89.1	114

表 5.8.3-5 生活污水中浓度加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 40.0 ng/L	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (ng/L)	1	42.1	41.7
	2	42.2	41.1
	3	43.9	39.6

	4	43.1	41.3
	5	44.5	39.4
	6	43.9	38.4
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		43.3	40.3
标准偏差 S_i (ng/L)		1.0	1.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.3	3.2
样品测定结果 (ng/L)		5.3	1.5
加标回收率 \bar{p}_i (%)		95.0	96.9

表 5.8.3-6 生活污水高浓度加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 200 ng/L	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (ng/L)	1	221	232
	2	225	241
	3	224	220
	4	223	219
	5	217	221
	6	220	225
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		222	226
标准偏差 S_i (ng/L)		2.9	8.6
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.3	3.8
样品测定结果 (ng/L)		5.3	1.5
加标回收率 \bar{p}_i (%)		108	112

表 5.8.3-7 工业废水高浓度加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 200 ng/L	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (ng/L)	1	207	216
	2	207	213
	3	208	215
	4	209	216
	5	197	207
	6	209	226
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		206	216
标准偏差 S_i (ng/L)		4.6	6.2
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.2	2.9

样品测定结果 (ng/L)	0.6	6.6
加标回收率 \bar{p}_i (%)	103	105

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 空白试验

(1) 仪器空白

从 6 家实验室验证过程中了解到, 大部分实验室的仪器管路系统不存在 PFOA 干扰, 少部分实验室的仪器管路系统存在 PFOA 干扰。对于仪器管路系统存在 PFOA 干扰的情况, 可利用色谱柱对系统中干扰物能够捕集并释放的原理, 在液相系统阻尼器和进样针之间串联延迟柱, 液相系统被溶出的 PFOA 先被延迟柱捕集, 当流动相中有机相增加到一定比例时, 捕集的 PFOA 被洗脱进入色谱柱, 再进入检测器, 即可实现样品中待测物质与干扰物的分离。也可通过把液相色谱系统内的聚四氟乙烯材质的管路更换为不锈钢管路进行 PFOA 干扰消除。

样品分析前, 应先分析一个仪器空白, 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。

(2) 全程序空白

6 家验证实验室提供的结果中, 空白均低于方法检出限, 故本标准要求全程序空白应低于方法检出限。

每 20 个样品或每批 (少于 20 个样品/批) 须做一个全程序空白试验, 全程序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, 则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

5.9.2 校准

6 家验证实验室提供的结果中, 校准系列中间点浓度测定误差范围为 0.4%~12.2%, 详见表 5.9.2-1。使用平均相对响应因子进行校准时, EPA 8327-2019 规定相对响应因子的相对标准偏差应小于 20%。

本标准规定, 使用平均相对响应因子进行校准时, 相对响应因子的相对标准偏差应小于 20%; 否则应查找原因, 重新建立标准系列。每测定 20 个样品或每批 (少于 20 个样品/批) 需测定一个校准系列中间点浓度的标准溶液, 测定值与配置值的相对误差应 \leq 20%。否则应查找原因, 重新建立校准系列。

表 5.9.2-1 校准控制指标数据汇总表

实验室号	相对响应因子相对标准偏差	中间点浓度测定误差
1	9.8%~18.7%	1.2%~12.0%
2	5.2%~9.6%	0.4%~1.6%

实验室号	相对响应因子相对标准偏差	中间点浓度测定误差
3	3.6%~6.5%	2.0%~4.6%
4	4.5%~7.7%	2.0%~9.9%
5	6.6%~10.5%	0.7%~6.2%
6	8.9%~13.8%	3.5%~12.2%

5.9.3 平行样

6家实验室对PFOA及PFOS空白加标浓度分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L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3.2%~15.5%、0.8%~15.1%、2.6%~27.3%。

EPA 8327-2019规定平行样测定结果的相对偏差应 \leq 30%，ASTM D7968-2017a、ASTM D7979-2019、EPA 537.1-2020等方法的质控范围也得出平行样品的相对偏差允许值为30%。

综上，本标准规定每20个样品或每批（少于20个样品/批），需分析一个平行样。平行样测定结果的相对偏差应 \leq 30%。否则应查找原因，重新分析同批样品。

5.9.4 回收率

6家实验室对PFOA及PFOS在地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L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64.9%~123%、71.9%~121%、81.9%~123%。

ISO 25101-2009标准中要求PFOA/PFOS的基质加标回收率为70%~125%，EPA 8327-2019、EPA 537.1-2020、EPA 533-2019及ASTM D7979-2019等标准中要求PFOA/PFOS的基质加标回收率为70%~130%。其中EPA 8327-2019规定样品浓度在测定下限范围时，加标回收率要求为40%~150%。EPA 533-2019定量方法为同位素稀释法，其对提取内标回收率要求为40%~200%。

综上，本标准规定每20个样品或每批（少于20个样品/批），需分析一个基质加标样品。基质加标样品测定结果的回收率应在70%~130%。否则应查找原因，重新分析同批样品。提取内标回收率应在40%~160%，否则应查找原因，直到回收率满足要求，才能进行定量计算。

表 5.9.4-1 提取内标回收率汇总表

实验室号	¹³ C ₄ -PFOA回收率 (%)	¹³ C ₄ -PFOS回收率 (%)
1	58.6~137	41.1~144
2	66.3~142	60.1~150
3	42.8~136	40.4~148
4	73.8~128	65.6~155
5	40.3~134	45.6~148

实验室号	¹³ C ₄ -PFOA回收率 (%)	¹³ C ₄ -PFOS回收率 (%)
6	66.2~127	62.5~136

5.9.5 废物处置

实验室产生的废物应分类存放，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质单位进行处置。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证实验室和验证人员

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)要求，调研实验室在持久性有机污染物分析方面的能力，最终确定 6 家方法验证实验室。6 家实验室分别为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，江苏省泰州市环境监测中心，山东省分析测试中心，中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。参与方法验证的实验室和人员的基本情况见表 6.1.1-1。参加验证的实验室仪器及试剂使用情况详见附件一《方法验证报告》。

表 6.1.1-1 参与方法验证的实验室和人员的基本情况

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	浙江省生态环境监测中心	王静	女	38	教授级高工	环境科学	13
		刘铮铮	女	34	高工	化学	9
2	广东省生态环境监测中心	贾静	女	33	工程师	药物分析学	7
		林玉君	女	33	高工	分析化学	8
		肖文	男	42	高工	物理化学	15
3	湖北省生态环境监测中心站	李爱明	男	38	高工	分析化学	15
		贺小敏	女	34	高工	食品科学	11
		杨金泉	女	30	工程师	分析化学	5
4	江苏省泰州市环境监测中心	张永兵	男	41	高工	环境科学	9
5	山东省分析测试中心	赵汝松	男	44	研究员	环境科学	15
		王晓利	女	38	副研究员	环境科学	9
		徐桂菊	女	33	助理研究员	分析化学	4
6	中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	汪伟	男	39	高工	环境保护	8
		王薇	女	27	工程师	环境科学与工程	1
		万宇	女	23	助工	环境保护	1

6.1.2 验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室,按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行分析和方法验证。开展验证前,编制组通过组织验证单位相关人员到本实验室结合本标准的原理对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习,使参与验证的实验人员熟练掌握本标准的操作要求,为开展方法的实验室间验证奠定基础。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位需按照要求完成方法验证报告。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,选取纯水作为空白基质,通过分析全程序空白样品及空白基质加标样品来计算方法检出限;通过低、中、高浓度空白加标样品,验证方法的精密度;选取地下水、海水作为低浓度实际加标样品,选取地表水、海水、生活污水作为中浓度实际加标样品,选取生活污水、工业废水作为高浓度实际加标样品,验证方法的正确度。

6.2 方法验证过程

6.2.1 验证过程

6.2.1.1 方法验证前的准备

按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》(标准草案)准备实验用品。在方法验证前,参加验证的分析人员了解并掌握了方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。

6.2.1.2 方法检出限、测定下限验证

选取纯水作为空白基质,通过分析全程序空白样品及空白基质加标样品来计算方法检出限。当空白试验中检测出目标物质时,按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤,重复 n ($n \geq 7$)次空白试验,将各测定结果换算为样品中的浓度或含量,计算 n 次平行测定的标准偏差(SD)。方法检出限为空白均值浓度+ $3SD$ 或空白均值浓度的3倍,取较大者。

当空白试验中未检测出目标物质时,对浓度值或含量为估计方法检出限值2~5倍的空白加标样品进行 n ($n \geq 7$)次平行测定。按HJ 168-2010附录A中检出限的计算公式得出方法检出限。最终方法的检出限为各实验室所得检出限结果的最高值。测定下限为检出限值的4倍。

6.2.1.3 精密度验证

选取纯水作为空白基质,通过低、中、高浓度空白基质样品加标,验证方法的精密度,加标浓度分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L。每个浓度测试6个平行样品,计算其平均

值、标准偏差、相对标准偏差等，统计其精密度数据。

6.2.1.4 正确度验证

采集地表水、地下水、近岸海水、生活污水、工业废水等实际样品用作正确度方法验证，地表水来自流经某大型城市的海河支流，地下水来自某大型城市浅层地下水，近岸海水来自某沿海城市近岸海域，生活污水来自某大型城市市政污水厂出水，工业废水是经稀释的某电镀企业废水。选取地下水、海水作为低浓度实际加标样品，加标浓度为 5.00 ng/L；选取地表水、海水、生活污水作为中浓度实际加标样品，加标浓度为 40.0 ng/L；选取生活污水、工业废水作为高浓度实际加标样品，加标浓度为 200 ng/L，验证方法的正确度。

每个浓度测试 6 个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差、回收率等，统计其正确度数据。

6.2.2 验证结论

6.2.2.1 方法检出限和测定下限

当取样量为 0.5 L，浓缩体积为 1.0 ml，进样量为 5.0 μ l 时，PFOA 的方法检出限为 0.5 ng/L，PFOS 的方法检出限为 0.6 ng/L；PFOA 的测定下限为 2.0 ng/L，PFOS 的测定下限为 2.4 ng/L。此检出限能满足大多数环境水样的分析，当样品浓度较低时，可通过提高取样量或者使用灵敏度更高的仪器来获得更低的方法检出限。

6.2.2.2 精密度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 空白加标浓度分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 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 3.2%~15.5%、0.8%~15.1%、2.0%~27.3%；实验室间相对标准偏差分别为 11.3%~14.1%、10.3%~11.2%、8.6%~14.7%；重复性限 (r) 分别为 1.1 ng/L~1.2 ng/L、5.3 ng/L~11.2 ng/L、32.8 ng/L~34.9 ng/L；再现性限 (R) 分别为 1.9 ng/L~2.2 ng/L、13.0 ng/L~14.0 ng/L、56.8 ng/L~68.5 ng/L。

6.2.2.3 正确度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品加标浓度分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 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 64.9%~123%、71.9%~121%、81.9%~123%；加标回收率最终值分别为 88.3% \pm 15.2%~97.4% \pm 17.9%、90.2% \pm 9.3%~102% \pm 10.1%、98.8% \pm 14.6%~106% \pm 6.1%。

综上，PFOA 和 PFOS 的方法检出限为 0.5 ng/L，达到了预期要求，能够满足痕量分析的需求。6 家实验室空白、基质加标实验结果统计显示，实验室内及实验室间相对标准偏差均小于 30%，加标回收率均在 70%~130% 范围内，空白均低于方法检出限，方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。

7 与开题报告的差异说明

无。

8 标准实施建议

无。

9 标准开题论证情况

2015年9月28日，组织专家进行标准开题论证，论证委员会听取了标准主编单位的标准开题论证报告和标准初稿的内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：1、目标化合物确定为PFOA及PFOS，分析方法确定为同位素稀释/三重四极杆质谱法，适用范围增加海水；2、补充主要水体中PFOA及PFOS污染状况及标准限值，并根据限值重新确定标准的检出限目标；3、通过实验确定水样的保存时间及颗粒物对PFOA和PFOS的影响，增加固相萃取及直接进样的方法比对研究；4、需提出对仪器设备的性能及方法空白的要求；5、低浓度选择典型的地表水、海水，中浓度选择生活污水，高浓度选择工业废水进行方法验证；6、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

10 标准征求意见稿技术审查情况

2021年4月15日，标准编制组以腾讯视频会议的形式组织召开了标准征求意见稿技术审查会，专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、标准名称建议修改为“水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法”；

2、编制说明中补充方法检出限确定的依据、不同类型滤膜对目标物吸附的影响、提取内标回收率确定的依据，定量计算时以阴离子计的依据；

3、标准文本中适用范围明确测定目标物为直链全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸及其盐类，删除引用文件HJ 493，在干扰消除部分增加基体干扰消除的方法，增加注意事项，在正确度中增加提取内标的统计结果；

4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据专家意见逐一进行了修改，完善了标准文本和编制说明的征求意见稿。

11 标准征求意见情况（送审稿增加内容）

/

12 标准送审稿技术审查情况（报批稿增加内容）

/

13 标准行政审查情况（司务会报批稿/发布稿增加内容）

（司务会报批稿增加内容：报批稿征求业务司意见的情况）

（发布稿增加内容：监测司司务会审查情况）

（其他行政审查情况，如部长专题会）

14 参考文献

- [1]吴广龙,余立风,胡乐,彭颖,丁琼.我国削减并逐步替代全氟辛烷磺酸盐(PFOS)的策略与建议[J].生态毒理学报.2012, 7(5): 477-482.
- [2]宋璐宁,陆志波,尹志高.PFOA 与 PFOS 环境排放与控制的综述[J].四川环境.2015, 34(2): 149-153.
- [3]梅胜放.我国 PFOS/PFOA 的生产、应用以及国内外标准现状[J].有机氟工业.2008, 1: 21-25.
- [4]丁琼,陈海君,苏畅,吴素慷,吴恩涛,高新华,赵子鹰,施川.积极应对新增列 POPs[N].中国环境报, 2013-11-7(004).
- [5]林安,李训生.持久性有机污染物在电镀行业减量化与替代[J].新技术新工艺.2008, 12: 10-13.
- [6]田亮,王鹏翔,傅学成,庄爽,包志明.中国消防行业使用 PFOS 的基本情况分析及对策.持久性有机污染物论坛 2009 暨第四届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集[C].浙江,中国化学会,2009.
- [7]余威,王鹏翔,田亮,傅学成,包志明.PFOS 受控的公约进展及中国消防行业使用 PFOS 情况[J].消防科学与技术.2010, 29(6): 513-515.
- [8]李春,郭红霞,蒋永祥.纺织品中全氟辛烷磺酰基化合物的生态问题及应对策略探讨[J].现代纺织技术,2009, 3: 69-72.
- [9]Benskin J.P., Li B., Ikononou M.G., Grace J.R., Li L.Y. Per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate: patterns, time trends, and sources [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(21): 11532-11540.
- [10]Lindstrom A.B., Strynar M.J., Delinsky A.D., Nakayama S.F., McMillan L., Libelo E. L., Neill M., Thomas L. Application of WWTP biosolids and resulting perfluorinated compound contamination of surface and well water in Decatur, Alabama, USA [J]. En

- Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 8015-8021.
- [11] Sinclair E. and Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(5): 1408-1414.
- [12] Boulanger B., Vargo J., Schnoor J.L., Hornbuckle K.C. Detection of perfluorooctane surfactants in great lakes water [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(15): 4064-4070.
- [13] Labadie P. and Chevreuil M. Biogeochemical dynamics of perfluorinated alkyl acids and sulfonates in the River Seine (Paris, France) under contrasting hydrological conditions [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(12): 3634-3639.
- [14] Zushi Y., Ye F., Motegi M., Nojiri K., Hosono S., Suzuki T., Kosugi Y., Yaguchi K., Masunaga S. Spatially detailed survey on pollution by multiple perfluorinated compounds in the Tokyo Bay basin of Japan [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2887-2893.
- [15] Benskin J.P., Muir D.C.G., Scott B.F., Spencer C., De Silva A.O., Kylin H., Martin J.W., Morris A., Lohmann R., Tomy G., Rosenberg B., Taniyasu S., Yamashita N. Perfluoroalkyl acids in the Atlantic and Canadian Arctic Oceans [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(11): 5815-5823.
- [16] Wang Y., Fu J., Wang T., Liang Y., Pan Y., Cai Y., Jiang G. Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around a manufacturing facility in China [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21): 8062-8067.
- [17] Zhou Z., Liang Y., Shi Y., Xu L., Cai Y. Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(16): 9249-9257.
- [18] So M.K., Miyake Y., Yeung W.Y., Ho Y.M., Taniyasu S., Rostkowski P., Yamashita N., Zhou B.S., Shi X.J., Wang J.X., Giesy J.P., Yu H., Lam P.K.S. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China [J]. Chemosphere, 2007, 68(11): 2085-2095.
- [19] Wang B., Cao M., Zhu H., Chen J., Wang L., Liu G., Gu X., Lu X. Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China [J]. Chemosphere, 2013, 93(3): 468-473.
- [20] Pan G., Zhou Q., Luan X., Fu Q.S. Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): impact to human health and water standards [J]. Science of the Total Environment, 2014, 487: 778-784.
- [21] Yang L., Zhu L., Liu Z. Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China [J]. Chemosphere, 2011, 83(6): 806-814.

- [22]Yan Z., Cai Y., Zhu G., Yuan J., Tu L., Chen C., Yao S. Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu Drainage Canal in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84 (2): 265-271.
- [23]Mak Y.L., Taniyasu S., Yeung L.W., Lu G., Jin L., Yang Y., Lam P.K., Kannan K., Yamashita N. Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu Drainage Canal in Tianjin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 4824-4829.
- [24]史亚利,潘媛媛,王杰明,蔡亚岐.全氟化合物的环境问题[J].*化学进展*.2009, 021(002): 369-376.
- [25]Kennedy G.L., Butenhoff J.L., Olsen G.W., O'Connor J.C., Seacat A.M., Perkins R.G., Biegel L.B., Murphy S.R., Farrar D.G. The toxicology of perfluorooctanoate[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2004, 34(4): 351-384.
- [26]Lau C., Thibodeaux J.R., Hanson R.G., Rogers J.M., Grey B.E., Stanton M.E., Butenhoff J.L., Stevenson L.A. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. II: postnatal evaluation[J]. *Toxicological Sciences*, 2003, 74(2): 382-392.
- [27]Luebker D.J., Case M.T., York R.G., Moore J.A., Hansen K.J., Butenhoff J.L. Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats [J]. *Toxicology*, 2005, 215(1-2): 126-148.
- [28]Luebker D.J., York R.G., Hansen K.J., Moore J.A., Butenhoff J.L. Neonatal mortality from in utero exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS) in Sprague–Dawley rats: dose–response, and biochemical and pharmacokinetic parameters[J]. *Toxicology*, 2005, 215(1-2) : 149-169.
- [29]Thibodeaux J.R., Hanson R.G., Rogers J.M., Grey B.E., Barbee B.D., Richards J.H., Butenhoff J.L., Stevenson L.A., Lau C. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I: maternal and prenatal evaluations[J]. *Toxicological Sciences*, 2003, 74(2): 369-381.
- [30]Abbott B.D., Wolf C.J., Schmid J.E., Das K.P., Zehr R.D., Helfant L., Nakayama S., Lindstrom A.B., Lau C. Perfluorooctanoic acid–induced developmental toxicity in the mouse is dependent on expression of peroxisome proliferator–activated receptor- α [J]. *Toxicological Sciences*, 2007, 98(2): 571-581.
- [31]Abbott B.D., Wood C.R., Watkin A.M., Tatum-Gibbs K., Das K.P., Lau C. Effects of perfluorooctanoic acid (PFOA) on expression of peroxisome proliferator-activated receptors (PPAR) and nuclear receptor-regulated genes in fetal and postnatal CD-1 mouse tissues[J]. *Reproductive Toxicology*, 2012, 33(4): 491-505.
- [32]Kudo N., Suzuki E., Katakura M., Ohmori K., Noshiro R., Kawashima Y. Comparison of the elimination between perfluorinated fatty acids with different carbon chain length in rats[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2001, 134(2): 203-216.
- [33]Chinje E., Kentish P., Jarnot B., George M., Gibson G. Induction of the CYP4A subfamily by perfluorodecanoic acid: the rat and the guinea pig as susceptible and non-sus

- ceptible species[J]. *Toxicology Letters*, 1994, 71(1): 69-75.
- [34]Liao C.Y., Li X.Y., Wu B., Duan S., Jiang G.B. Acute enhancement of synaptic transmission and chronic inhibition of synaptogenesis induced by perfluorooctane sulfonate through mediation of voltage-dependent calcium channel[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5335-5341.
- [35]Liu C., Yu K., Shi X., Wang J., Lam P.K., Wu R.S., Zhou B. Induction of oxidative stress and apoptosis by PFOS and PFOA in primary cultured hepatocytes of freshwater tilapia (*Oreochromis niloticus*)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, 82(2): 135-143.
- [36]Liu C., Du Y., Zhou B. Evaluation of estrogenic activities and mechanism of action of perfluorinated chemicals determined by vitellogenin induction in primary cultured tilapia hepatocytes[J]. *Aquatic Toxicology*, 2007, 85(4): 267-277.
- [37]Shi X., Du Y., Lam P.K., Wu R.S., Zhou B. Developmental toxicity and alteration of gene expression in zebrafish embryos exposed to PFOS[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2008, 230(1): 23-32.
- [38]史亚利, 蔡亚岐.全氟和多氟化合物环境问题研究[J].*化学进展*. 2014, 026(004): 665-681.
- [39]Eriksen K.T., Raaschou-Nielsen O., McLaughlin J.K., Lipworth L., Tjønneland A., Overvad K., Sørensen M. Association between plasma PFOA and PFOS levels and total cholesterol in a middle-aged Danish population[J]. *PLoS One*, 2013, 8(2).
- [40]Steenland K., Tinker S., Shankar A., Ducatman A. Association of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) with uric acid among adults with elevated community exposure to PFOA[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(2): 229-233.
- [41]Dong G.H., Tung K.Y., Tsai C.H., Liu M.M., Wang D., Liu W., Jin Y.H., Hsieh W.S., Lee Y.L., Chen P.C. Serum polyfluoroalkyl concentrations, asthma outcomes, and immunological markers in a case-control study of Taiwanese children[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, 121(4): 507-513.
- [42]Vested A., Ramlau-Hansen C.H., Olsen S.F., Bonde J.P., Kristensen S.L., Halldorsson T. I., Becher G., Haug L.S., Ernst E.H., Toft G. Associations of in utero exposure to perfluorinated alkyl acids with human semen quality and reproductive hormones in adult men[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, 121(4): 453-458.
- [43]La Rocca C., Alessi E., Bergamasco B., Caserta D., Ciardo F., Fanell E., Focardi S., Gueranti C., Stecca L., Moscarini M. Exposure and effective dose biomarkers for perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in infertile subjects: preliminary results of the PREVIENI project[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2012, 215(2): 206-211.
- [44]PFAS National Environmental Management Plan[S/OL].HEPA, 2018. https://www.epa.vic.gov.au/your-environment/land-and-groundwater/pfas-in-victoria/~/_/media/Files/Your%20environment/Land%20and%20groundwater/PFAS%20in%20Victoria/PFAS%20NEMP/FINAL

_PFAS-NEMP-20180110.pdf.

- [45]Canadian Environmental Protection Act[S/OL]. ECCC, 2017. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=38E6993C-1#toc010>.
- [46]EU Directive[S/OL]. 2013/39/EU. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj>.
- [47]Water Quality Values Surface Water Assessment Section, Michigan DEQ, Rule 57, 2018[S/OL]. https://www.michigan.gov/documents/deq/wrd-swas-rule57_372470_7.pdf.
- [48]Schultz M.M., Barofsky D.F., Field J.A. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry - characterization of municipal wastewaters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (1): 289-295.
- [49]Pan Y.Y., Shi Y.L., Cai Y.Q. Determination of perfluorinated compounds in human blood samples by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36 (10): 1321-1326.
- [50]Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii Y., Okazawa T., Petrick G., Gamo T. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (21): 5522-5528.
- [51]Taniyasu S., Kannan K., So M.K., Gulkowska A., Sinclair E., Okazawa T., Yamashita N. Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1093 (1-2): 89-97.
- [52]Alzaga R., Bayona J.M. Determination of perfluorocarboxylic acids in aqueous matrices by ion-pair solid-phase microextraction-in-port derivatization-gas chromatography-negative ion chemical ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1042 (1-2): 155-162.
- [53]Zhang X., Niu H., Pan Y., Shi Y., Cai Y. Chitosan-coated octadecyl-functionalized magnetite nanoparticles: preparation and application in extraction of trace pollutants from environmental water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(6): 2363-2371.
- [54]Kaserzon S.L., Kennedy K., Hawker D.W., Thompson J., Carter S., Roach A.C., Booi K., Mueller J.F. Development and calibration of a passive sampler for perfluorinated alkylcarboxylates and sulfonates in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(9): 4985-4993.
- [55]Berger U., Langlois I., Oehme M., Kallenborn R. Comparison of three types of mass spectrometer for high-performance liquid chromatography/mass spectrometry analysis of perfluoroalkylated substances and fluorotelomer alcohols[J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 10(5): 579-588.
- [56]ISO 25101:2009 Water Quality-Determination of Perfluorooctanesulfonate(PFOS) and Perfluorooctanoate(PFOA)-Method for Unfiltered Samples Using Solid Phase Extraction and

- d Liquid Chromatography/Mass Spectrometry[S]. International Organization of Standardization, 2009.
- [56]EPA 537.1-2020 Determination of Selected Per-And Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry[S]. USEPA, 1996.
- [57]ASTM D7979-2019 Standard Test Method for Determination of Perfluorinated Compounds in Water, Sludge, Influent, Effluent and Wastewater by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[S]. American Society for Testing and Materials, 2015.
- [58]ASTM D7968-2017a Standard Test Method for Determination of Perfluorinated Compounds in Soil by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[S]. American Society for Testing and Materials, 2014.
- [59]JIS K0450-70-10-2011 Testing Methods for Perfluorooctane-Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Industrial Water and Wastewater[S]. Japanese Standard Association, 2011.
- [60]EPA 8327 Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Using External Standard Calibration and Multiple Reaction Monitoring (MRM) Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)[S]. USEPA, 2019.
- [61]Draft Procedure for Analysis of Perfluorinated Carboxylic Acids and Sulfonic Acids in Sewage Sludge and Biosolids by HPLC/MS/MS, EPA-821-R-11-007[R]. USEPA Office of Water, NW Washington, 2011.
- [62]EPA 533 Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Iotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry [S]. USEPA, 2019.
- [63]食品安全国家标准 动物源性食品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定 GB 5009.253-2016 [S/OL]. <http://down.foodmate.net/standard/sort/3/49386.html>.
- [64]全国化学标准化技术委员会.食品包装材料中全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的测定 高效液相色谱-串联质谱法 GB/T 23243-2009 [S/OL].<http://down.foodmate.net/standard/sort/3/20292.html>.
- [65]全国化学标准化技术委员会.氟化工产品和消费品中全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的测定 高效液相色谱-串联质谱法 GB/T 24169-2009 [S/OL]. <http://www.gb688.cn/bzgk/gb/newGbInfo?hcno=D514279D61E6501197E0CF7778F33F24>.
- [66]全国染料标准化技术委员会.纺织染整助剂中有害物质的测定 第2部分：全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定 高效液相色谱-质谱法 GB/T 29493.2-2013 [S/OL].<http://www.gb688.cn/bzgk/gb/newGbInfo?hcno=75299F03F2D56E98B48DD3166A6712CE>.
- [67]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第1部分：化妆品液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.1-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%25252525203694.1-2014/>.

- [68]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第2部分: 灭火剂液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.2-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.2-2014/>.
- [69]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第3部分: 润滑剂液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.3-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.3-2014/>.
- [70]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第4部分: 石蜡液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.4-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.4-2014/>.
- [71]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第5部分: 洗涤剂液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.5-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.5-2014/>.
- [72]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第6部分: 油墨液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.6-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.6-2014/>.
- [73]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第7部分: 油漆和涂料液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.7-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.7-2014/>.
- [74]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第8部分: 电子电气产品液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.8-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.8-2013/>.
- [75]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第9部分: 纺织品液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.9-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.9-2013/>.
- [76]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第10部分: 胶粘剂液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.10-2014[S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.10-2013/>.
- [77]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第11部分: 皮革液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.11-2014[S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.11-2013/>.
- [78]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第12部分: 上光剂液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.12-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.12-2013/>.
- [79]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第13部分: 食品接触材料液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.13-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.13-2013/>.
- [80]国家认证认可监督管理委员会.进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第14部分: 塑料制品液相色谱-串联质谱法 SN/T 3694.14-2014 [S/OL]. <https://www.spc.org.cn/online/SN%252FT%25203694.14-2014/>.

N%252FT%25203694.14-2013/.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定
固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法

项目承担单位：国家环境分析测试中心、生态环境部对外合作与交流中心、
中国环境科学研究院

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、江苏省泰州市环境监测中心、山东省分析测
试中心、中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

项目负责人及职称：杜兵（高级工程师）

通讯地址及电话：北京市朝阳区育慧南路 1 号 电话：010-84665750

报告编写人及职称：杨文龙（工程师）

报告日期：2019 年 1 月 7 日

目 录

1	原始测试数据.....	68
1.1	实验室基本情况.....	68
1.2	方法检出限、测定下限测试数据.....	70
1.3	方法精密度测试数据.....	74
1.4	方法正确度测试数据.....	78
1.5	其他需要说明的问题.....	84
2	方法验证数据汇总.....	84
2.1	方法检出限、测定下限汇总.....	84
2.2	方法精密度汇总.....	85
2.3	方法正确度汇总.....	86
3	方法验证结论.....	88

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1.1-1~附表 1.1-3。其中实验室编号 1 为浙江省生态环境监测中心，编号 2 为广东省生态环境监测中心，编号 3 为湖北省生态环境监测中心站，编号 4 为江苏省泰州市环境监测中心，编号 5 为山东省分析测试中心，编号 6 为中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。

附表 1.1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	浙江省生态环境监测中心	王 静	女	38	教授级高工	环境科学	13
		刘铮铮	女	34	高 工	化 学	9
2	广东省生态环境监测中心	贾 静	女	33	工程师	药物分析学	7
		林玉君	女	33	高 工	分析化学	8
		肖 文	男	42	高 工	物理化学	15
3	湖北省生态环境监测中心站	李爱明	男	38	高 工	分析化学	15
		贺小敏	女	34	高 工	食品科学	11
		杨金泉	女	30	工程师	分析化学	5
4	江苏省泰州市环境监测中心	张永兵	男	41	高 工	环境科学	9
5	山东省分析测试中心	赵汝松	男	44	研究员	环境科学	15
		王晓利	女	38	副研究员	环境科学	9
		徐桂菊	女	33	助理研究员	分析化学	4
6	中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司	汪 伟	男	39	高 工	环境保护	8
		王 薇	女	27	工程师	环境科学与工程	1
		万 宇	女	23	助 工	环境保护	1

附表 1.1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
液相色谱三重四极杆质谱仪	Waters Quattro Premier	VAA217	良好	浙江省生态环境监测中心
液相色谱三重四极杆质谱仪	Waters2695-API 3200 QTrap	AA23511102	良好	广东省生态环境监测中心
液相色谱三重四极杆质谱仪	安捷伦 LC1260-6460	DEBAB00911/SG124 47202	良好	湖北省生态环境监测中心站
液相色谱三重四极杆质谱仪	安捷伦 LC1260-6460	SG11297207	良好	江苏省泰州市环境监测中心
液相色谱三重四极杆质谱仪	AB SCIEX QTRAP 5500	AU215441408	良好	山东省分析测试中心
液相色谱三重四极杆质谱仪	岛津 LC20AD -API 3200 QTrap	AF28371507	良好	中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

附表 1.1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
甲醇	Thermo Fisher、HPLC 级	浙江省生态环境监测中心
乙腈	Thermo Fisher、HPLC 级	
氨水	Sigma-Aldrich、色谱纯	
乙酸	Sigma-Aldrich、色谱纯	
乙酸铵	Sigma-Aldrich、色谱纯	
弱阴离子固相萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/150 mg	
甲醇	Merck、HPLC 级	广东省生态环境监测中心
乙腈	Merck、HPLC 级	
氨水	CNW、HPLC 级	
乙酸	CNW、HPLC 级	
乙酸铵	CNW、HPLC 级	
弱阴离子固相萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/150 mg	
甲醇	Thermo Fisher、HPLC 级	湖北省生态环境监测中心站
乙腈	Thermo Fisher、HPLC 级	
氨水	Sigma-Aldrich、色谱纯	
乙酸	Sigma-Aldrich、色谱纯	

名称	生产厂家、规格	验证单位
乙酸铵	Sigma-Aldrich、色谱纯	江苏省泰州市环境监测中心
弱阴离子固相萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/150 mg	
甲醇	J&K、LCMS 级	
乙腈	J&K、LCMS 级	
氨水	Sigma-Aldrich、色谱纯	
乙酸	Sigma-Aldrich、色谱纯	
乙酸铵	Sigma-Aldrich、色谱纯	
弱阴离子固相萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/150 mg	
甲醇	Thermo Fisher、HPLC 级	山东省分析测试中心
乙腈	Thermo Fisher、HPLC 级	
氨水	Sigma-Aldrich、色谱纯	
乙酸	Sigma-Aldrich、色谱纯	
乙酸铵	Sigma-Aldrich、色谱纯	
弱阴离子固相萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/150 mg	
甲醇	DUKSAN、HPLC 级	中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司
乙腈	DUKSAN、HPLC 级	
氨水	京纯试剂、色谱纯	
乙酸	Sigma-Aldrich、色谱纯	
乙酸铵	Fluka、色谱纯	
弱阴离子固相萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/150 mg	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6 家实验室对加标浓度为 0.5 ng/L 的空白基质水样按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差，当自由度为 6，置信度为 99% 时， t 值为 3.143，按 HJ 168-2010 中检出限的验证要求，6 家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证。方法检出限和测定下限数据见附表 1.2-1~1.2-6。

附表 1.2-1 浙江省生态环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2016年07月23日

平行样品编号		PFOA	PFOS	备注
测定结果 (ng/L)	1	0.86	0.79	
	2	0.76	0.65	
	3	0.78	0.80	
	4	0.74	0.70	
	5	0.72	0.63	
	6	0.71	0.68	
	7	0.71	0.61	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.75	0.69	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.05	0.08	
t 值		3.143	3.143	
检出限 (ng/L)		0.2	0.3	
测定下限 (ng/L)		0.8	0.12	
注： i 为实验室编号。				

附表 1.2-2 广东省生态环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2016年05月11日

平行样品编号		PFOA	PFOS	备注
测定结果 (ng/L)	1	0.94	0.42	
	2	0.95	0.42	
	3	0.83	0.56	
	4	0.83	0.39	
	5	0.94	0.37	
	6	0.87	0.47	
	7	0.88	0.46	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		0.89	0.44	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.05	0.06	
t 值		3.143	3.143	
检出限 (ng/L)		0.2	0.2	
测定下限 (ng/L)		0.8	0.8	
注： i 为实验室编号。				

附表 1.2-3 湖北省生态环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2016年05月06日

平行样品编号	PFOA	PFOS	备注	
测定结果 (ng/L)	1	0.58	0.71	
	2	0.41	0.49	
	3	0.28	0.56	
	4	0.55	0.95	
	5	0.35	0.78	
	6	0.54	0.56	
	7	0.20	0.85	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)	0.42	0.70		
标准偏差 S_i (ng/L)	0.15	0.17		
t 值	3.143	3.143		
检出限 (ng/L)	0.5	0.6		
测定下限 (ng/L)	2.0	2.4		
注： i 为实验室编号。				

附表 1.2-4 江苏省泰州市环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省泰州市环境监测中心

测试日期：2016年05月26日

平行样品编号	PFOA	PFOS	备注	
测定结果 (ng/L)	1	0.56	0.45	
	2	0.49	0.40	
	3	0.76	0.52	
	4	0.57	0.61	
	5	0.65	0.68	
	6	0.51	0.47	
	7	0.55	0.60	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)	0.58	0.53		
标准偏差 S_i (ng/L)	0.09	0.10		
t 值	3.143	3.143		
检出限 (ng/L)	0.3	0.4		
测定下限 (ng/L)	1.2	1.6		
注： i 为实验室编号。				

附表 1.2-5 山东省分析测试中心方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2016年10月25日

平行样品编号	PFOA	PFOS	备注
测定结果 (ng/L)	1	0.66	0.58
	2	0.58	0.48
	3	0.67	0.52
	4	0.77	0.51
	5	0.75	0.48
	6	0.71	0.47
	7	0.75	0.39
平均值 \bar{x}_i (ng/L)	0.70	0.49	
标准偏差 S_i (ng/L)	0.07	0.06	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.3	0.2	
测定下限 (ng/L)	1.2	0.8	
注： i 为实验室编号。			

附表 1.2-6 中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2016年05月18日

平行样品编号	PFOA	PFOS	备注
测定结果 (ng/L)	1	0.47	1.00
	2	0.65	1.00
	3	0.46	0.65
	4	0.54	1.10
	5	0.58	1.10
	6	0.53	1.00
	7	0.53	0.76
平均值 \bar{x}_i (ng/L)	0.54	0.94	
标准偏差 S_i (ng/L)	0.06	0.17	
t 值	3.143	3.143	
检出限 (ng/L)	0.2	0.6	
测定下限 (ng/L)	0.8	2.4	
注： i 为实验室编号。			

1.3 方法精密度测试数据

6家实验室对加标浓度分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 的空白基质水样按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,平行测定 6 次,方法精密度数据见附表 1.3-1~1.3-6。

附表1.3-1 精密度测试数据

验证单位:浙江省生态环境监测中心

测试日期:2016年07月23日

平行号		试 样						备注
		浓度 (5.00) 1		浓度 (40.0) 2		浓度 (200) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	5.4	5.6	40.9	38.6	208	206	
	2	5.0	5.3	40.7	39.9	199	194	
	3	5.1	5.2	40.2	38.5	200	203	
	4	5.2	5.1	40.7	40.1	205	203	
	5	5.4	5.4	41.1	40.1	204	206	
	6	5.4	5.4	41.0	39.6	193	195	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		5.3	5.3	40.8	39.5	202	201	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.2	0.2	0.3	0.7	5.3	5.3	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.2	3.2	0.8	1.9	2.6	2.7	
注 1: 试样浓度(含量)在测定下限附近取值, 浓度(含量) 1<浓度(含量) 2<浓度(含量) 3。								
注 2: i 为实验室编号。								

附表1.3-2 精密度测试数据

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2016年05月11日

平行号		试 样						备注
		浓度 (5.00) 1		浓度 (40.0) 2		浓度 (200) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	4.1	5.7	37.5	31.8	190	204	
	2	5.2	6.3	39.7	38.8	203	145	
	3	4.9	5.1	38.3	49.4	194	199	
	4	4.8	6.2	43.3	47.0	211	210	
	5	4.5	4.9	32.7	40.8	257	156	
	6	4.9	6.1	37.7	44.0	201	171	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		4.7	5.7	38.2	42.0	209	181	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.4	0.6	3.4	6.3	24.5	27.3	
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.4	10.5	9.0	15.1	11.7	15.1	
注1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注2：i为实验室编号。								

附表1.3-3 精密度测试数据

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2016年05月06日

平行号		试 样						备注
		浓度 (5.00) 1		浓度 (40.0) 2		浓度 (200) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	5.6	2.7	37.0	29.9	164	149	
	2	3.5	3.6	35.0	30.4	155	150	
	3	4.2	4.0	33.5	28.1	169	140	
	4	4.5	4.0	32.6	33.4	159	137	
	5	4.7	3.8	34.8	31.7	170	140	
	6	4.6	4.3	35.4	31.0	164	123	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		4.5	3.7	34.7	30.8	164	140	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.7	0.5	1.5	1.8	5.8	9.8	
相对标准偏差 RSD_i (%)		15.5	14.6	4.4	5.8	3.5	7.0	
注1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注2：i为实验室编号。								

附表1.3-4 精密度测试数据

验证单位：江苏省泰州市环境监测中心

测试日期：2016年05月26日

平行号		试 样						备注
		浓度 (5.00) 1		浓度 (40.0) 2		浓度 (200) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	4.2	4.5	38.0	40.1	206	191	
	2	4.0	4.7	40.3	36.5	200	190	
	3	4.5	4.8	39.3	37.6	200	188	
	4	4.5	5.0	39.7	38.6	201	201	
	5	4.3	4.7	40.2	39.0	202	192	
	6	4.1	5.0	39.2	40.8	191	187	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		4.3	4.8	39.5	38.8	200	192	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.2	0.2	0.8	1.6	4.9	5.0	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.0	4.2	2.1	4.1	2.5	2.6	
注1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注2： i 为实验室编号。								

附表1.3-5 精密度测试数据

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2016年10月25日

平行号		试 样						备注
		浓度 (5.00) 1		浓度 (40.0) 2		浓度 (200) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	6.2	5.7	48.2	40.6	212	194	
	2	6.0	4.9	47.6	42.6	193	189	
	3	5.0	5.0	44.4	42.3	200	189	
	4	6.2	5.4	48.1	41.4	215	194	
	5	5.8	5.7	51.7	41.4	225	189	
	6	6.0	5.3	45.7	42.4	207	191	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		5.8	5.3	47.6	41.8	209	191	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.5	0.3	2.5	0.8	11.2	2.6	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.9	6.2	5.2	1.9	5.4	1.3	
注1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注2： i 为实验室编号。								

附表1.3-6 精密度测试数据

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2016年05月18日

平行号		试 样						备注
		浓度（5.00）1		浓度（40.0）2		浓度（200）3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	5.0	5.1	41.2	34.2	209	197	
	2	4.6	4.5	42.3	36.8	204	190	
	3	4.4	4.2	41.6	35.5	200	183	
	4	4.8	4.8	42.4	36.3	209	184	
	5	5.0	5.6	41.8	34.8	204	189	
	6	5.0	4.4	42.1	35.5	200	182	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		4.8	4.8	41.9	35.5	204	188	
标准偏差 S_i (ng/L)		0.3	0.5	0.5	0.9	4.0	5.7	
相对标准偏差RSD _i (%)		5.6	10.9	1.1	2.7	2.0	3.0	
注1：试样浓度（含量）在测定下限附近取值，浓度（含量）1<浓度（含量）2<浓度（含量）3。 注2： <i>i</i> 为实验室编号。								

1.4 方法正确度测试数据

6家实验室按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》中样品分析的全部步骤进行处理和测定，进行方法正确度的验证工作，PFOA及PFOS在地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L的加标回收试验的加标回收率和标准偏差的汇总情况见附表1.4-1~1.4-6。

附表 1.4-1 实际样品加标测试数据表

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2016年07月23日

平行样		地下水		海水		地表水		海水		生活污水		生活污水		工业废水		备注
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	9.6	6.3	6.4	5.9	45.0	39.1	40.1	41.2	42.8	37.9	223	211	204	207	
	2	9.3	5.9	7.1	6.3	46.7	38.7	40.4	38.9	43.6	38.4	222	213	202	203	
	3	9.3	5.9	6.5	5.8	47.7	41.2	40.9	39.4	42.0	38.0	221	217	200	205	
	4	9.4	5.9	6.2	5.8	45.4	35.5	40.7	40.7	41.4	37.3	218	210	205	208	
	5	9.3	5.9	6.5	5.8	46.4	38.1	38.9	42.3	41.4	37.4	219	205	198	203	
	6	9.6	5.8	6.5	5.7	43.9	37.9	40.8	40.2	41.6	36.9	215	206	193	200	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		5.1	1.4	1.8	1.6	9.7	2.0	1.8	1.6	6.6	1.6	6.6	1.6	0.9	6.7	
平均值 \bar{y}_i (ng/L)		9.4	6.0	6.5	5.9	45.9	38.4	40.3	40.5	42.1	37.7	220	210	200	204	
加标量 μ (ng/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	200	200	200	200	
加标回收率 P_i (%)		86.8	91.9	93.9	86.4	90.3	91.0	96.2	97.2	88.9	90.1	107	104	99.7	98.8	
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。																
注2: i 为实验室编号。																

附表1.4-2 实际样品加标测试数据表

验证单位：广东省生态环境监测中心

测试日期：2016年05月11日

平行样		地下水		海水		地表水		海水		生活污水		生活污水		工业废水		备注
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	7.7	4.4	6.6	5.8	51.2	39.6	44.0	44.4	44.0	40.4	216	217	185	135	
	2	7.0	4.7	7.5	4.6	32.1	45.2	50.8	44.8	40.0	42.0	192	245	218	222	
	3	8.9	3.9	6.3	4.2	48.0	67.2	34.0	50.4	37.7	54.0	244	217	210	142	
	4	7.4	4.9	7.3	4.8	42.4	65.2	40.2	48.2	50.4	29.6	260	240	208	137	
	5	7.9	4.2	5.8	4.3	39.5	46.4	35.6	38.8	34.5	38.6	208	291	173	180	
	6	8.4	5.6	8.2	5.9	43.6	38.2	40.2	50.6	38.8	50.4	162	264	185	167	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		3.5	0.0	1.5	0.0	4.4	1.9	1.5	0.0	2.1	4.4	2.1	4.4	0.9	0.0	
平均值 \bar{y}_i (ng/L)		7.9	4.6	6.9	4.9	42.8	50.3	40.8	46.2	40.9	42.5	214	246	197	164	
加标量 μ (ng/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	200	200	200	200	
加标回收率 P_i (%)		87.9	92.3	109	98.5	95.9	121	98.2	116	97.0	95.1	106	121	97.8	81.9	
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。																
注2: i 为实验室编号。																

附表1. 4-3 实际样品加标测试数据表

验证单位：湖北省生态环境监测中心站

测试日期：2016年05月06日

平行样		地下水		海水		地表水		海水		生活污水		生活污水		工业废水		备注
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	7.8	4.3	7.9	5.1	47.7	41.9	44.3	40.3	41.8	50.9	230	193	201	273	
	2	10.0	3.4	7.7	6.7	44.2	39.9	40.9	45.1	47.6	46.4	235	219	213	258	
	3	9.2	5.6	7.2	4.7	47.6	42.8	46.3	45.8	50.9	49.6	211	232	216	253	
	4	10.1	5.6	6.0	6.6	46.9	52.5	39.2	46.0	42.0	45.2	206	216	209	273	
	5	9.1	6.1	7.0	9.2	46.7	37.7	45.4	47.5	49.5	46.4	220	218	200	239	
	6	9.8	6.6	6.3	4.7	50.2	50.4	40.3	49.8	40.0	43.7	217	215	203	262	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		4.7	0.0	1.8	0.0	8.3	0.0	1.8	0.0	6.1	0.0	6.1	0.0	0.7	14.3	
平均值 \bar{y}_i (ng/L)		9.3	5.3	7.0	6.1	47.2	44.2	42.7	45.8	45.3	47.0	220	216	207	260	
加标量 μ (ng/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	200	200	200	200	
加标回收率 P_i (%)		93.3	105	104	123	97.2	111	102	114	98.0	118	107	108	103	123	
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。																
注2: i 为实验室编号。																

附表1.4-4 实际样品加标测试数据表

验证单位：江苏省泰州市环境监测中心

测试日期：2016年05月26日

平行样		地下水		海水		地表水		海水		生活污水		生活污水		工业废水		备注
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	9.5	5.4	4.9	3.9	35.5	37.6	39.0	42.4	36.3	37.3	207	192	199	187	
	2	8.6	5.1	4.4	5.2	35.3	35.2	39.4	45.2	36.0	35.1	209	193	191	187	
	3	9.0	5.1	4.7	4.6	40.9	36.9	43.4	39.0	37.7	34.6	205	202	190	188	
	4	9.3	4.5	4.8	4.1	38.1	37.5	40.0	37.2	32.9	36.3	207	206	194	189	
	5	9.6	5.4	4.4	4.3	35.7	35.9	35.5	39.6	36.0	40.1	201	192	193	188	
	6	8.2	5.7	4.8	4.2	36.4	39.4	39.3	38.7	31.4	36.1	200	212	200	195	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		5.3	1.6	1.4	0.5	8.2	0.9	1.4	0.5	5.4	0.6	5.4	0.6	0.6	6.2	
平均值 \bar{y}_i (ng/L)		9.0	5.2	4.7	4.4	37.0	37.1	39.4	40.4	35.1	36.6	205	200	195	189	
加标量 μ (ng/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	200	200	200	200	
加标回收率 P_i (%)		74.4	71.5	64.9	78.2	71.9	90.5	95.0	99.6	74.1	90.0	99.7	99.5	96.9	91.4	
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。																
注2: i 为实验室编号。																

附表1.4-5 实际样品加标测试数据表

验证单位：山东省分析测试中心

测试日期：2016年10月25日

平行样		地下水		海水		地表水		海水		生活污水		生活污水		工业废水		备注
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	11.7	4.7	7.3	4.8	43.8	35.5	44.7	36.2	43.8	39.2	249	219	204	213	
	2	11.4	4.9	7.9	5.3	45.0	40.0	43.6	37.1	51.3	39.3	243	208	200	212	
	3	9.8	4.6	7.2	5.1	52.0	39.7	41.4	38.0	49.5	36.7	264	219	192	248	
	4	11.2	5.4	6.2	5.1	46.0	40.0	46.8	38.5	51.0	38.4	219	207	227	259	
	5	10.6	5.4	7.5	5.3	47.0	38.6	40.5	34.5	44.9	38.4	229	206	201	218	
	6	10.8	4.7	7.3	4.8	48.6	40.5	39.9	38.1	49.2	36.7	242	217	196	224	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		5.5	1.1	1.9	0.0	10.1	1.4	1.9	0.0	6.1	1.2	6.1	1.2	0.7	13.8	
平均值 \bar{y}_i (ng/L)		10.9	5.0	5.5	5.3	47.1	39.1	42.8	37.0	48.3	38.1	241	212	203	229	
加标量 μ (ng/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	200	200	200	200	
加标回收率 P_i (%)		109	76.9	107	101	92.4	94.2	102	92.6	105	92.5	117	106	101	108	
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。																
注2: i 为实验室编号。																

附表1.4-6 实际样品加标测试数据表

验证单位：中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司

测试日期：2016年05月18日

平行样		地下水		海水		地表水		海水		生活污水		生活污水		工业废水		备注
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 (ng/L)	1	10.0	4.5	6.3	8.8	53.6	51.2	41.5	45.3	43.4	48.8	222	224	214	190	
	2	9.0	4.8	7.0	11.3	47.2	42.2	42.2	41.3	44.0	45.0	210	196	191	197	
	3	9.6	4.7	6.6	10.2	48.2	47.9	42.4	43.5	42.6	45.3	210	210	213	197	
	4	9.5	5.3	5.7	8.6	43.9	41.0	43.2	40.7	41.4	45.4	207	206	196	188	
	5	9.1	4.2	6.4	9.7	47.0	45.7	42.0	45.3	41.9	51.4	208	200	209	199	
	6	9.8	4.2	5.8	8.5	46.0	47.3	42.4	38.1	41.5	42.7	209	210	208	193	
平均值 \bar{x}_i (ng/L)		4.9	0.0	1.1	4.7	10.2	9.0	1.1	4.7	6.2	12.0	6.2	12.0	0.7	13.8	
平均值 \bar{y}_i (ng/L)		9.5	4.6	6.3	9.5	47.7	45.9	42.3	42.4	42.5	46.4	211	208	205	194	
加标量 μ (ng/L)		5.00	5.00	5.00	5.00	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	200	200	200	200	
加标回收率 P_i (%)		91.8	92.2	105	96.8	93.5	92.2	103	94.2	90.8	86.1	102	98.0	102	90.1	
注1: \bar{x}_i 为实际样品测试均值, \bar{y}_i 为加标样品测试均值。																
注2: i 为实验室编号。																

1.5 其他需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总方法检出限、测定下限汇总

6家实验室对加标浓度为0.5 ng/L的空白基质水样按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差,当自由度为6,置信度为99%时, t 值为3.143,按HJ 168-2010中检出限的验证要求,6家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证,方法检出限和测定下限的汇总情况见附表2.1-1。其中,实验室编号1为浙江省生态环境监测中心,实验室编号2为广东省生态环境监测中心,实验室编号3为湖北省生态环境监测中心站,实验室编号4为江苏省泰州环境监测中心,实验室编号5为山东省分析测试中心,实验室编号6为中持依迪亚(北京)环境检测分析股份有限公司。

附表 2.1-1 检出限测试数据汇总表

实验室号	试样			
	检出限 (ng/L)		测定下限 (ng/L)	
	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
1	0.2	0.3	0.8	1.2
2	0.2	0.2	0.8	0.8
3	0.5	0.6	2.0	2.4
4	0.3	0.4	1.2	1.6
5	0.3	0.2	1.2	0.8
6	0.2	0.6	0.8	2.4

结论:本标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。当取样量为0.5 L,浓缩体积为1.0 ml,进样量为5.0 μ l时,PFOA的方法检出限为0.5 ng/L,测定下限为2.0 ng/L,PFOS的方法检出限为0.6ng/L,测定下限为2.4 ng/L。

2.2 方法精密度汇总

6家实验室对加标浓度分别为5.00、40.0、200 ng/L的空白基质水样按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》(标准草案)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,平行测定6次,方法精密度数据的汇总情况见附表2.2-1。其中,实验室编号1为浙江省生态环境监测中心,实验室编号2为广东省生态环境监测中心,实验室编号3为湖北省生态环境监测中心站,实验室编号4为江苏省泰州市环境监测中心,实验室编号5为山东省分析测试中心,实验室编号6为中持依迪亚(北京)环境检测分析股份有限公司。

附表 2.2-1 PFOA 方法精密度测试数据汇总表(空白加标)

实验室号	浓度(5.00 ng/L) 1			浓度(40.0 ng/L) 2			浓度(200 ng/L) 3		
	\bar{x}_i (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD _i (%)
1	5.3	0.2	3.2	40.8	0.3	0.8	202	5.3	2.6
2	4.7	0.4	8.4	38.2	3.4	9.0	209	24.5	11.7
3	4.5	0.7	15.5	34.7	1.5	4.4	164	5.8	3.5
4	4.3	0.2	5.0	39.5	0.8	2.1	200	4.9	2.5
5	5.8	0.5	7.9	47.6	2.5	5.2	209	11.2	5.4
6	4.8	0.3	5.6	41.9	0.5	1.1	204	4.0	2.0
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	4.9			40.5			198		
S' (ng/L)	0.6			4.3			17.1		
RSD' (%)	11.3			10.6			8.6		
重复性限 r (ng/L)	1.1			5.3			32.8		
再现性限 R (ng/L)	1.9			13.0			56.8		

附表 2.2-2 PFOS 方法精密度测试数据汇总表（空白加标）

实验室号	浓度（5.00 ng/L）1			浓度（40.0 ng/L）2			浓度（200 ng/L）3		
	\bar{x}_i (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (ng/L)	S_i (ng/L)	RSD _i (%)
1	5.3	0.2	3.2	39.5	0.7	1.9	201	201	5.3
2	5.7	0.6	10.5	42.0	6.3	15.1	181	181	27.3
3	3.7	0.5	14.6	30.8	1.8	5.8	140	140	9.8
4	4.8	0.2	4.2	38.8	1.6	4.1	192	192	5.0
5	5.3	0.3	6.2	41.8	0.8	1.9	200	191	2.6
6	4.8	0.5	10.9	35.5	0.9	2.7	223	188	5.7
$\bar{\bar{x}}$ (ng/L)	4.9			38.1			190		
S' (ng/L)	0.7			4.3			27.9		
RSD' (%)	14.1			11.2			14.7		
重复性限 r (ng/L)	1.2			7.9			34.9		
再现性限 R (ng/L)	2.2			14.0			68.5		

结论：6家实验室对PFOA及PFOS空白加标浓度分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L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3.2%~15.5%、0.8%~15.1%、2.0%~27.3%；实验室间相对标准偏差分别为11.3%~14.1%、10.3%~11.2%、8.6%~14.7%；重复性限（ r ）分别为1.1 ng/L~1.2 ng/L、5.3 ng/L~11.2 ng/L、32.8 ng/L~34.9 ng/L；再现性限（ R ）分别为1.9 ng/L~2.2 ng/L、13.0 ng/L~14.0 ng/L、56.8 ng/L~68.5 ng/L。

2.3 方法正确度汇总

6家实验室按照《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤进行处理和测定，进行方法正确度的验证工作，PFOA及PFOS在地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L的加标回收试验的加标回收率和标准偏差的汇总情况见附表2-3-1至附表2-3-2。其中，实验室编号1为浙江省生态环境监测中心，实验室编号2为广东省生态环境监测中心，实验室编号3为湖北省生态环境监测中心站，实验室编号4为江苏省泰州市环境监测中心，实验室编号5为山东省分析测试中心，实验室编号6为中持依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。

附表2.3-1 PFOA实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	地下水（加标 5.00 ng/L）	海水（加标 5.00 ng/L）	地表水（加标 40.0 ng/L）	海水（加标 40.0 ng/L）	生活污水（加 标40.0 ng/L）	生活污水（加 标200 ng/L）	工业废水（加 标200 ng/L）
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	86.8	93.9	90.3	96.2	88.9	107	99.7
2	87.9	109	95.9	98.2	97.0	106	97.8
3	93.3	104	97.2	102	98.0	107	103
4	74.4	64.9	71.9	95.0	74.1	99.7	96.9
5	109	107	92.4	102	105	117	101
6	91.8	105	93.5	103	90.8	102	102
\bar{P} (%)	90.5	97.1	90.2	99.5	92.4	106	100
$S_{\bar{P}}$ (%)	11.2	16.6	9.3	3.5	10.7	6.1	2.5

附表2.3-2 PFOS实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	地下水（加标 5.00 ng/L）	海水（加标 5.00 ng/L）	地表水（加标 40.0 ng/L）	海水（加标 40.0 ng/L）	生活污水（加 标40.0 ng/L）	生活污水（加 标200 ng/L）	工业废水（加 标200 ng/L）
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	91.9	86.4	91.0	97.2	90.1	104	98.8
2	92.3	98.5	121	116	95.1	121	81.9
3	105	123	111	114	118	108	123
4	71.5	78.2	90.5	99.6	90.0	99.5	91.4
5	76.9	101	94.2	92.6	92.5	106	108
6	92.2	96.8	92.2	94.2	86.1	98.0	90.1
\bar{P} (%)	88.3	97.4	99.9	102	95.2	106	98.8
$S_{\bar{P}}$ (%)	12.2	15.2	12.8	10.1	11.4	8.1	14.6

结论：6家实验室对PFOA及PFOS在地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L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64.9%~123%、71.9%~121%、81.9%~123%；加标回收率最终值分别为88.3%±15.2%~97.4%±17.9%、90.2%±9.3%~102%±10.1%、

98.8%±14.6%~106%±6.1%。

3 方法验证结论

3.1 方法检出限和测定下限

当取样量为 0.5 L, 浓缩体积为 1.0 ml, 进样量为 5.0 μ l 时, PFOA 的方法检出限为 0.5 ng/L, PFOS 的方法检出限为 0.6 ng/L; PFOA 的测定下限为 2.0 ng/L, PFOS 的测定下限为 2.4 ng/L。

3.2 精密度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 空白加标浓度分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 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 3.2%~15.5%、0.8%~15.1%、2.0%~27.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 11.3%~14.1%、10.3%~11.2%、8.6%~14.7%; 重复性限 (r) 分别为 1.1 ng/L~1.2 ng/L、5.3 ng/L~11.2 ng/L、32.8 ng/L~34.9 ng/L; 再现性限 (R) 分别为 1.9 ng/L~2.2 ng/L、13.0 ng/L~14.0 ng/L、56.8 ng/L~68.5 ng/L。

3.3 正确度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 在地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 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 64.9%~123%、71.9%~121%、81.9%~123%; 加标回收率最终值分别为 88.3%±15.2%~97.4%±17.9%、90.2%±9.3%~102%±10.1%、98.8%±14.6%~106%±6.1%。

3.4 整体结论

PFOA 和 PFOS 的方法检出限为 0.5 ng/L, 达到了预期要求, 能够满足痕量分析的需求。

6 家实验室空白加标样品, 地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水样品加标实验结果统计显示, 实验室内及实验室间相对标准偏差均小于 30%, 加标回收率均在 70%~130% 范围内, 空白均低于方法检出限, 方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。