

附件 9

《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定  
液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》  
编制说明

《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-三重四  
极杆质谱法》

标准编制组

二〇二一年十二月

项目名称：《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》

项目统一编号：2015-32

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和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	相关环保标准和环保工作的需要.....	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.....	13
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.....	16
5	方法研究报告.....	18
5.1	方法研究的目标.....	18
5.2	方法原理.....	18
5.3	试剂和材料.....	18
5.4	仪器和设备.....	21
5.5	样品.....	21
5.6	试样制备.....	29
5.7	仪器分析.....	42
5.8	结果计算.....	57
5.9	方法特性参数.....	60
5.10	方法适用性研究.....	65
5.11	质量保证和质量控制.....	69
6	方法验证.....	71
6.1	方法验证方案.....	71
6.2	方法验证过程.....	72
7	与开题报告的差异说明.....	74
8	标准实施建议.....	75
9	标准开题论证情况.....	75
10	标准征求意见稿技术审查情况.....	75
11	标准征求意见情况（送审稿增加内容）.....	75
12	标准送审稿技术审查情况（报批稿增加内容）.....	76
13	标准行政审查情况（司务会报批稿/发布稿增加内容）.....	76

14 参考文献.....	77
附件一 方法验证报告.....	84

# 《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法（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《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-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2015-32。

### 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《国家环境保护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和全氟辛基磺酸的基本理化性质、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分析，编写了开题论证报告和标准草案。根据调研内容确定此标准制修订的基本原则和技术路线。

#### 1.2.2 召开标准开题论证会

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、标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整；2、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；3、标准主要内容及编制标准的技术路线基本可行。并提出以下具体修改意见和建议：1、目标化合物确定为全氟辛基羧酸和全氟辛基磺酸，分析方法确定为同位素稀释-三重四极杆质谱法；2、进一步补充土壤及沉积物中全氟辛基羧酸和全氟辛基磺酸污染状况；3、通过实验确定土壤及沉积物样品的保存时间；4、需提出对仪器设备的性能及方法空白的要求；5、土壤低浓度选择典型的环境背景样品，高浓度选择生产企业周边样品进行方法验证；沉积物选择河流底质及海水底质样品进行方法验证；6、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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，标准编制组编写完成《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-串联质谱法》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。

#### 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“土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法”；

2、编制说明中补充方法检出限确定的依据、实际土壤样品分别使用振荡萃取、超声波萃取和加压流体萃取的对比数据、净化液定容溶剂的选择、定量计算时以阴离子计的依据，使用海洋沉积物优化样品净化过程中的实验条件；

3、标准文本中增加引用文件 HJ 25.2、铜丝制备方法、修改定性分析的要求，适用范围中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，在干扰和消除或注意事项中补充采样、前处理过程的背景污染预防消除，准确度中增加提取内标的统计结果，质量控制部分增加实验室空白，删除全程序空白要求；

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 (Perfluorooctane sulfonic acid; 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptafluorooctanesulfonic acid)，简称 PFOS。分子式  $C_8HF_{17}O_3S$ ，分子量 500.13，结构式见图 2-1，CAS 号 1763-23-1，溶解度 2.4 mg/L (25 °C)，熔点 90 °C，闪点 11 °C。常温常压下为白色粉末，密度约 1.837 g/cm<sup>3</sup>。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。

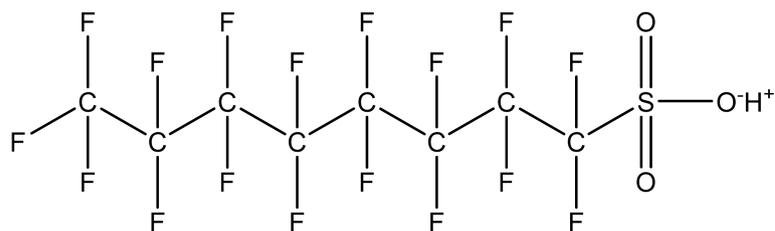


图 2-1 全氟辛基磺酸结构式

全氟辛基羧酸 (Perfluorooctanoic acid; Perfluoroheptanecarboxylic acid; Perfluorocaprylic acid), 简称 PFOA。分子式  $C_8HF_{15}O_2$ , 分子量 414.07, 结构式见图 2-2, CAS 号 335-67-1, 水溶性 3.4 g/L, 熔点  $55\text{ }^\circ\text{C}\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点  $189\text{ }^\circ\text{C}\sim 191\text{ }^\circ\text{C}$ 。常温常压下为白色结晶, 密度约  $1.7\text{ g/cm}^3$ 。

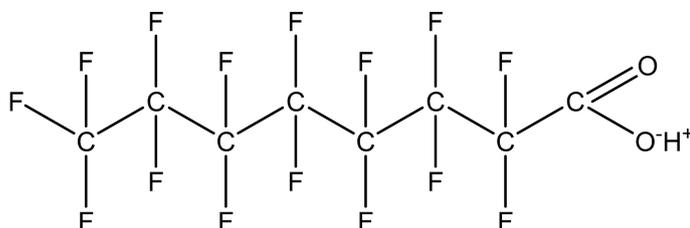


图 2-2 全氟辛基羧酸结构式

### 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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。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<sup>[2]</sup>。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 PFOA 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<sup>[4]</sup>。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 制造商的数量从 2002 年~2006 年呈增长趋势, 到 2006 年达到了 2002 年的 13~15 倍<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。

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<sup>[1]</sup>。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<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 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<sup>[7]</sup>。目前我国 PFOS 在电镀行业中年使用量为 30 t~40 t, 涉及产值 600~700 亿<sup>[8]</sup>。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<sup>[5]</sup>。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<sup>[6]</sup>。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<sup>[3]</sup>。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<sup>[4]</sup>。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

Houtz 等<sup>[9]</sup>调查了在 1970 年~1990 年期间曾大量使用水性成膜型泡沫灭火剂的美国某空军基地表层土壤和蓄水层土壤中全氟化合物 (PFASs) 的存在, 在土壤中发现高浓度的 PFOS, 表层土壤平均浓度为 2400 μg/kgdw, 蓄水层土壤平均浓度为 270 μg/kgdw, PFHxS 浓度约为 PFOS 的 1%~10%; 羧酸浓度远低于磺酸, 在表层土壤中 PFOA (21 μg/kgdw) 浓度较高, 而在蓄水层土壤中 PFHxA (45 μg/kgdw) 浓度较高。Kumar 等<sup>[10]</sup>调查了美国乔治亚州附近河流沉积物中 PFASs, 沉积物中 PFASs 浓度较低 (<0.1 μg/kgdw~1.8 μg/kgdw), 其中 PFOS 检出率较高 (0.1 μg/kgdw~0.8 μg/kgdw), 此外在沉积物柱芯中还测得了 PFHpA (1.8 μg/kgdw)。Lam 等<sup>[11]</sup>对越南河流沉积物中 PFASs 进行了全国范围内的调查, PFHxS (均值 2.48 μg/kgdw) 与 PFOS (均值 0.52 μg/kgdw) 是沉积物中主要的两种 PFASs, 分别占总浓度的 71% 和 15%, 沉积物浓度最高点位于某污水处理厂下游河流。Lam 等<sup>[12]</sup>调查了韩国主要的 6 条河流沉积物中的 PFASs, PFOS 和 PFDODA 是主要的 PFASs 单体, PFOS 浓度均值为 0.12 μg/kgdw, 占 PFASs 总浓度的 32%, PFDODA 浓度均值为 0.05 μg/kgdw; 此外还测得了其他长链全氟羧酸, 如 PFOA、PFNA、PFDA 和 PFUnDA, 说明了长链 PFASs 较易在沉积物中富集。PFASs 在沉积物与水间的分配系数随链长的增长而增大, 链长是决定 PFASs 在沉积物中吸附的主要结构因素, 而磺酸的沉积物/水分配系数高于羧酸。Zushi 等<sup>[13]</sup>研究了东京湾沉积物柱芯中 PFASs 的分布, 发现 PFOS 及其前体物浓度在 20 世纪 90 年代开始下

降, 而 PFOA 浓度快速增加, 说明了 PFASs 生产在 2001 年 PFOSF 被禁止后转向使用调聚法生产 PFASs。Gómez 等<sup>[14]</sup>在西班牙北部经济发达地区附近海域沉积物中只发现了痕量 PFASs, 浓度范围为 0.01  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~0.13  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , 以 PFOS 与 PFOA 为主。Avanti 等<sup>[15]</sup>调查了希腊两家污水处理厂污泥中 PFASs, PFOS 是污泥中主要 PFASs (浓度均值 6.7  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ), 在全部污泥样品中均有检出, 其他检出率较高的 PFASs 包括 PFOA、PFUnDA、PFHxA、PFHxS; PFASs 在污泥中的吸附同样与链长有关, 链长越长越易富集于污泥中; 一级污泥与二级污泥相比更易吸附污水中 PFASs, 可能与一级污泥更高的有机物含量与脂类含量有关, 而不同污泥不同的 pH 也可能影响污泥的电性从而影响 PFASs 在污泥中的吸附。Sun 等<sup>[16]</sup>调查了瑞典 20 家市政污水厂污泥中长链 PFASs, 发现 PFASs 在污泥中普遍存在 (28  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~637  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ), PFOS 是主要的 PFASs, 其他检出的 PFASs 包括 PFHxS 与 PFDS; 一些 PFOS 浓度高的污水处理厂可能与电镀工业废水与织物处理废水的排放、消防泡沫的使用有关; 全氟羧酸类, 如 PFOA、PFDA、PFDoDA, 在污泥中的含量远低于 PFOS, 说明了相同链长的磺酸在污泥中吸附能力要强于羧酸。由于 PFASs 的远距离传输性, Llorca 等<sup>[17]</sup>在南极洲土壤也发现了 PFASs 的存在, 主要污染物为 PFHxA 与 PFOS, 浓度范围为 0.16  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~0.83  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ 。

Bao 等<sup>[18]</sup>研究了位于我国辽宁的某大型氟化工企业周边河流沉积物中 PFASs, 总 PFASs 浓度范围为 0.48  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~90  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , 浓度较高点位均位于临近工厂出水口处, PFOA 是沉积物中主要 PFASs, 占总浓度的 37%~99%。Zhou 等<sup>[19]</sup>调查了位于武汉受氟化工企业排放影响的汤逊湖沉积物中 PFASs, 总浓度为 41.8  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~800  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , PFBS 与 PFOS 是最主要的 PFASs 单体, 浓度范围分别为 21.1  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~114  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$  与 10.9  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~623  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , PFOA 在沉积物中的平均浓度为 2.35  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , 作者同样发现 PFASs 在沉积物中的富集与链长有关。在汤逊湖的两根沉积物柱芯中同样发现了 PFASs, 总 PFASs 浓度分别为 58.8  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~238  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$  与 5.07  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~28.2  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , PFBS、PFOS、PFBA 是主要的污染物, 占总浓度的 90%以上, 说明了由于 PFOS 的逐步禁止使用, 短链的 PFASs 正成为其替代品。水溶性较强的短链羧酸, 如 PFBA, 可能主要存在于沉积物孔隙水中, 而脂溶性较强的 PFOS 可能主要倾向于与沉积物有机质相结合。Bao 等<sup>[20]</sup>调查了流经广州的珠江与流经上海的黄浦江河段沉积物中 PFASs, 发现珠江中总 PFASs 浓度为 0.09  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~3.6  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , PFOS 是主要的污染物 (ND~3.1  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ), 而黄浦江中总 PFASs 浓度为 0.25  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~1.1  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , PFOA 是主要的污染物 (0.20  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~0.64  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ )。Bao 等<sup>[21]</sup>发现在大辽河沉积物中的总 PFASs 浓度范围为 0.29  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~1.03  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , PFOS (<LOQ~0.37  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ) 与 PFOA (<LOQ~0.17  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ) 是主要污染物。Zhang 等<sup>[22]</sup>调查了滇池沉积物中 PFASs 的存在状况, 总 PFASs 浓度水平为 0.95  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ±0.63  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , PFOS 是主要污染物 (0.07  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~0.83  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ )。Wang 等<sup>[23]</sup>发现了渤海湾的海洋沉积物中总 PFASs 浓度范围为 <LOQ~4.31  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ , PFOS (<LOQ~1.97  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ) 与 PFOA (<LOQ~0.542  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ) 是主要污染物, 浓度高点位于市政污水与工业污水排放口附近。Chen 等<sup>[24]</sup>在中国东部农村地区的表层土壤中也检出了 PFASs, 可能来自周边污染源的远距离传输, 检出率最高的 PFASs 是 PFOA、PFUnDA、PFBA、PFDA、PFOS, 总 PFASs 浓度范围为 0.34  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~65.8  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ; 长三角的农村地区土壤 PFASs 浓度较人口较少工业化程度较低的淮河流域与

黄河流域高，南方地区较北方地区高；在一些土壤样品中发现 PFOA 浓度高于 PFOS，说明了农村地区土壤 PFASs 可能主要来自大气沉降。Yan 等<sup>[25]</sup>在上海的 25 个污水处理厂活性污泥中发现了 PFASs 的广泛存在（126  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~809  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ），PFOA 是主要的 PFASs 单体，浓度范围为 23.2  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ~298  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ ，短链 PFASs (<C6) 也广泛检出；当污泥被施用于农田时，农田土壤中 PFOA 与 PFOS 估算为 1.08  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$  和 7.53  $\mu\text{g}/\text{kgdw}$ 。Zhang 等<sup>[26]</sup>研究了污水中 PFASs 吸附于污泥的行为与机理，发现 PFASs 的吸附为非线性吸附，影响吸附的主要因素为污泥蛋白质含量；随着 pH 的降低 PFASs 的吸附增加，而  $\text{Ca}^{2+}$  的增加也增强了 PFASs 的吸附；对于 C5~C15 的 PFASs，随着碳链的增长 PFASs 的吸附增强，但对 C2~C5 的 PFASs，随着碳链的增长 PFASs 的吸附减弱。

#### 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<sup>[27]</sup>。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<sup>[28]</sup>，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<sup>[29-32]</sup>。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<sup>[33-34]</sup>。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<sup>[35-36]</sup>。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<sup>[37]</sup>。Liu 等<sup>[38-40]</sup>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<sup>[38]</sup>，具有雌激素效应<sup>[39]</sup>，对斑马鱼胚胎产生发育毒性，并改变其基因表达<sup>[40]</sup>。

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<sup>[41]</sup>。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<sup>[42]</sup>。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<sup>[43]</sup>。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对 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<sup>[44]</sup>。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<sup>[45]</sup>。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<sup>[46]</sup>。

## 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（POPs）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、全氟辛基磺酰氟等九种新增化学物质列入公约附件 A、B 或 C 的受控范围。目前有 182 个国家和地区加入公约，中国也是缔约国之一。

作为国际斯德哥尔摩公约的缔约国，我国对国际履约工作非常重视，2004年11月11日，第十届全国人民代表大会常务委员会第十次会议决定：批准加入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。为履行公约，2007年国务院批准了由原国家环保总局会同外交部、发改委、科技部、财政部、建设部、商务部、农业部、卫生部、海关总署和电监会共11个相关部门组织编制的《中国履行〈关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约〉国家实施计划》（以下简称“国家实施计划”）。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内容；2012年7月，《全国POPs污染防治“十二五”规划》发布，POPs被纳入“十二五”规划，明确指出履行POPs公约，开展多环境介质中POPs的污染特征研究，生态风险评价及减排防控对策研究是环境保护工作的重点。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。2013年8月30日，人大常委会批准接受10种新POPs修正案；2014年3月26日，原环境保护部在北京组织召开中国履行斯德哥尔摩公约国家实施计划更新启动会，宣布自3月26日起《关于持久性有机污染物（POPs）的斯德哥尔摩公约》修正案对我国生效。针对这个修正案，中国12个部委在北京发布联合公告，对新增列包括多溴联苯醚在内的十类POPs作出了淘汰和限制的规定，并将加强对其生产、流通、使用和进出口的监督管理。公告提出在下阶段公约履约和POPs污染防治工作中，要以改善大气、水、土壤环境质量和解决损害群众健康的突出环境问题为着眼点，大力推进POPs污染防治。

在《生态环境监测规划纲要（2020-2035）环监测（2019）86号附件》中提到“需深度参与全球环境治理、履行国际公约，加强持久性有机污染物监测”。

当前，世界各国对PFOA/PFOS的环境学行为已经开展研究，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。斯德哥尔摩公约秘书处发布的《全球持久性有机物监测计划指南》（Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants）中要求“定期开展环境介质和人体中持久性有机物的监测”。

由于我国PFOA/PFOS监测技术体系研究起步较晚，我国现行的针对土壤和沉积物的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，不能满足国家对土壤和沉积物中PFOA/PFOS污染控制管理和履约监测的需求。《国家环境保护标准十三五发展规划纲要》指出为满足履约工作需要，应加快全氟辛基磺酸、多溴联苯醚等新增持久性有机污染物监测分析方法标准的制订。因此，制定土壤和沉积物中PFOA/PFOS监测分析方法标准对于国家履约、保护环境和保障人民健康都具有重大意义。

### 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（AST

M) 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 PFAS 的检测方法标准主要集中于水中 PFAS 的检测, 分别为《水质 全氟辛基磺酸 (PFOS) 和全氟辛基羧酸 (PFOA) 的测定 未过滤样品固相萃取-液相色谱/质谱法》(ISO 25101-2009)、《固相萃取-液相色谱/串联质谱法测定饮用水中的多氟烷基物质》(EPA 537.1-2020)、《饮用水中的全氟和多氟烷基物质的测定同位素稀释阴离子交换固相萃取-液相色谱/串联质谱法》(EPA 533-2019)、《用液相色谱-串联质谱法测定水、污泥、进水、出水和废水中全氟化合物的标准试验方法》(ASTM D7979-2019)、《使用外标法和多重反应监测 (MRM) 模式检测全氟化合物液相色谱/串联质谱 (LC/MS/MS)》(EPA 8327-2019) 及日本标准化组织方法《工业水和废水中全氟辛基磺酸 (PFOS) 和全氟辛基羧酸 (PFOA) 的检测方法》(JIS K0450-70-10-2011), 土壤和沉积物中 PFAS 的相关检测标准较少, 主要为《用液相色谱-串联质谱法测定土壤中全氟化合物的标准试验方法》(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 PFAS 的分析方法, 该方法草案名称为《用高效液相色谱串联质谱法分析污泥和生物固体中全氟羧酸和磺酸的方法草案》(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。

表 3-1 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-11-2018	ISO 25101-2009	JIS K0450-70-10-2011	ASTM D7979-2019	ASTM D7968-2017a
检测物质	PFOA/PFOS 及其同类物	PFOA/PFOS 及其同类物	PFOA/PFOS 及其同类物	PFOA/PFOS 及其同类物	PFOA/PFOS	PFOA/PFOS	PFOA/PFOS 及其同类物	PFOA/PFOS 及其同类物
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/kg~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（HDPE）或聚丙烯（PP）材质样品瓶采集样品	聚丙烯材质样品瓶采集样品	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	玻璃或聚丙烯材质样品瓶采集样品
样品保存	样品 10 °C 以下冷藏保存 2 天，6 °C 以下冷藏保存 28 天；样品提取液室温保存 28 天。	样品 10 °C 以下冷藏保存 2 天，6 °C 以下冷藏保存 14 天；样品提取液室温保存 28 天。	样品 6 °C 以下冷冻或冷藏保存 28 天，样品提取液 6 °C 以下冷冻或冷藏保存 30 天。	样品 4 °C 以下保存 60 天，样品提取液 4 °C 以下保存 30 天。	样品在 4 °C±2 °C 储存，保存时间 14 天。	样品在 0 °C~10 °C 储存，尽快分析。	样品在 0 °C~6 °C 储存，保存时间 28 天。	样品在 0 °C~6 °C 储存，保存时间 28 天。
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	振荡萃取，萃取溶剂乙腈:甲醇（V:V, 1:1）	固相萃取，萃取柱为 HLB、WAX、C <sub>18</sub>	固相萃取，萃取柱为 HLB、WAX、C <sub>18</sub>	水样品加入甲醇混匀、过滤后，乙酸调节 pH≈3，过滤后仪器分析；污泥样（固体 2%以	2g 土壤样品，加入 10ml 甲醇水溶液（V:V, 1:1），加入氨水调节 pH≈9, 振

标准名称	EPA 533-2019	EPA 537.1-2020	EPA 8327-2019	EPA-821-R-11-2018	ISO 25101-2009	JIS K0450-70-10-2011	ASTM D7979-2019	ASTM D7968-2017a
			为 3~4				内) 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	荡萃取后离心, 过滤上清液, 乙酸调节 pH 为 3~4, 仪器分析
样品净化	SPE 净化, 氨水甲醇洗脱。	SPE 净化, 甲醇洗脱	-	待净化液调节 pH 为 6.5, 固相萃取, 萃取柱为 WAX 柱, 氨水甲醇洗脱	SPE 净化, 甲醇和氨水甲醇洗脱	SPE 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~表 3-3。

表 3-2 国内标准分析方法主要技术参数比较

标准编号	物质名称	适用范围	检出限	分析仪器	定量方法
GB 5009.253-2016	PFOS, PFOA	动物源性食品	0.002 µg/kg~0.02 µg/kg	HPLC-MS/MS	同位素稀释法
GB 23243-2009	PFOS	食品包装材料	0.4 µg/m <sup>2</sup>	HPLC-MS/MS	外标法
GB 24169-2009	PFOS	氟化工产品和消费品	氟化工产品为质量分数 0.0002%，消费品为 0.4 µg/m <sup>2</sup>	HPLC-MS/MS	外标法
GB 29493.2-2013	PFOS, PFOA	纺织染整助剂	10 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.1-2014	PFOA/PFOS 及其同类物	化妆品	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法

标准编号	物质名称	适用范围	检出限	分析仪器	定量方法
SN 3694.2-2014	PFOA/PFOS 及其同类物	灭火剂	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.3-2014	PFOA/PFOS 及其同类物	润滑剂	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.4-2014	PFOA/PFOS 及其同类物	石蜡	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.5-2014	PFOA/PFOS 及其同类物	洗涤剂	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.6-2014	PFOA/PFOS 及其同类物	油墨	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.7-2014	PFOA/PFOS 及其同类物	油漆和涂料	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.8-2013	PFOA/PFOS 及其同类物	电子电气产品	10 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.9-2013	PFOA/PFOS 及其同类物	纺织品	10 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.10-2013	PFOA/PFOS 及其同类物	胶黏剂	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.11-2013	PFOA/PFOS 及其同类物	皮革	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.12-2013	PFOA/PFOS 及其同类物	上光剂	50 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.13-2013	PFOA/PFOS 及其同类物	食品接触材料	10 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法
SN 3694.14-2013	PFOA/PFOS 及其同类物	塑料制品	10 µg/kg	HPLC-MS/MS	外标法

表 3-3 国内标准分析方法前处理条件比较

标准编号	样品萃取	样品净化	样品洗脱
GB 5009.253-2016	酸性乙腈水溶液 (2:1, V:V) 振荡萃取	分散固相萃取, 萃取剂 N-丙基乙二胺、C <sub>18</sub> 、石墨化碳黑	-
GB23243-2009	加压流体萃取, 萃取溶剂乙腈	-	-
GB 24169-2009	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	氟化工产品: 固相萃取, 萃取柱为 HLB 柱	氟化工产品: 乙腈
GB 29493.2-2013	超声萃取, 萃取溶剂为甲醇	-	-
SN 3694.1-2014	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	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇

标准编号	样品萃取	样品净化	样品洗脱
SN 3694.2-2014	甲醇超声萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.3-2014	油状样品, 甲醇加压流体萃取; 脂状样品, 四氢呋喃-水溶液振荡+超声萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.4-2014	四氢呋喃-水溶液振荡+超声萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.5-2014	液体和粉状样品, 甲醇超声萃取; 块状样品加压流体萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.6-2014	甲醇加压流体萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.7-2014	甲醇加压流体萃取仪萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.8-2013	甲醇超声提取	-	-
SN 3694.9-2013	甲醇超声提取	-	-
SN 3694.10-2013	甲醇超声提取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.11-2013	甲醇加压流体萃取仪萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.12-2013	甲醇超声萃取	固相萃取, 萃取柱为弱阴离子固相萃取柱	氨水甲醇
SN 3694.13-2013	甲醇超声萃取	-	-
SN 3694.14-2013	甲醇超声萃取	-	-

注: 所列分析方法均无相关样品采集及样品保存规定。

### 3.3 国内外相关文献方法研究

土壤与底泥类固体样品的前处理顺序为干燥、均质、萃取、稀释、富集净化和浓缩等程序。Schroder<sup>[47]</sup>以污泥样品为基质, 比较了索氏萃取、加压溶剂萃取 (PLE) 和热蒸气萃取 3 种方法的萃取效率。PLE 方法得到的结果最好, 10 种 PFASs 的回收率为 105%~120%。Alzaga 等<sup>[48]</sup>对 PLE 法萃取溶剂的组成进行了优化, 使用乙腈:甲醇 (1:3) 萃取回收率大于 95%, 然而不可避免 PLE 系统中聚四氟管路带来的背景干扰。超声萃取技术逐渐成为目前环境固体样品的主要萃取手段, Higgins 等<sup>[49]</sup>使用超声法对底泥和污泥中的 12 种 PFASs 进行了萃取, 萃取溶剂依次为 1% 乙酸水溶液和 1% 乙酸的甲醇水 (90:10) 溶液, 检测前使用 C<sub>18</sub> 固相萃取小柱对萃取液净化, 底泥和污泥样品的回收率分别为 73%~98% 和 41%~91%。Stock 等人<sup>[50]</sup>用离子对试剂法对加拿大北部地区的底泥进行了萃取分析, 13 种 PFASs 的回收率为 62%~138%。

土壤与底泥类固体样品经萃取后，萃取液使用水稀释，再使用固相萃取法净化。固相萃取法（Solid Phase Extraction, SPE）是目前使用最为广泛的萃取水相中全氟化合物（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<sup>[51]</sup>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<sup>[52]</sup>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<sup>[53]</sup>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<sup>[54]</sup>发现 WAX 柱对 22 种 PFASs 的总体萃取效果要好于 HLB 柱。Alzaga 等<sup>[55]</sup>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<sup>[56]</sup>合成了磁性纳米材料（Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C18-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 膜之间填充吸附材料（极性有机污染物采样器，简称 POCIS）。该方法适用于 LogK<sub>ow</sub><3.5 的化合物，Kaserzon 等<sup>[57]</sup>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-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，在分析易挥发的氟代调聚物方面也有良好的效果。Berger 等<sup>[58]</sup>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。

本标准使用甲醇水溶液通过机械振荡或超声萃取方法萃取土壤和沉积物中 PFOA 及 PFOS，萃取液经具有弱阴离子交换功能的填料富集净化，净化后的样品使用高效液相色谱串联质谱法检测，同位素稀释法定量。

### 3.4 上述分析方法与本标准的关系

目前，国内无土壤及沉积物中 PFOA 及 PFOS 的相关标准分析方法，国际上土壤及沉积物中 PFOA 及 PFOS 的相关标准分析方法也较少。国内外相关标准分析方法主要集中于水体、食品及化工产品中全氟化合物的检测。

国内外已发布的 PFOA/PFOS 分析方法标准中，仪器分析方法均为高效液相色谱串联质谱法；文献方法指出高效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，目前高效液相色谱串联质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置，因此，在我国建立高效液相色谱串联质谱法检测环境中 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

高效液相色谱串联质谱法作为仪器分析方法。

土壤及沉积物中有机物的萃取方法有索式萃取、加压流体萃取、超声辅助萃取、微波萃取、机械振荡萃取等方法；有机物的净化方法有固相萃取净化、凝胶渗透色谱净化、浓硫酸磺化等方法。国内外标准及文献方法中，对固体样品中 PFOA/PFOS 的萃取，使用了加压流体萃取、超声辅助萃取、机械振荡萃取等萃取方法，萃取溶剂有甲醇、甲醇水溶液、甲醇乙腈混合溶液、四氢呋喃-水溶液等，净化普遍使用 HLB、WAX、C<sub>18</sub> 固相萃取柱等净化方式；定量方法有外标法、内标法和同位素稀释法等。其中，ASTM D7968 适用于土壤中全氟化合物（包括 PFOA 及 PFOS）的测定。该标准方法可为本标准制修订的研究提供参考。ASTM D7968 使用机械振荡方法萃取土壤和沉积物中的全氟化合物，萃取溶剂为甲醇水溶液（V/V，1:1）（pH=9~10），萃取液离心后经高效液相色谱串联质谱检测，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，外标法定量。

本标准依据 PFOA 及 PFOS 的化学性质与方法的易操作性，在借鉴国内外标准和文献方法经验基础上，通过实验室验证，选择合适的萃取、净化、仪器分析、定性定量方法，建立萃取效率高、净化效果好、定性定量准确、适用性强、操作方便的分析方法。方法建立后充分进行实验室间验证，验证方法的精密度及正确度。

本标准的技术路线为使用振荡或超声方法萃取土壤和沉积物中的全氟辛基羧酸（PFOA）及全氟辛基磺酸（PFOS），萃取溶剂为甲醇水溶液（V/V，1:1），离心后取上清液用高纯水稀释为甲醇含量不大于 20% 的溶液，经具有弱阴离子交换功能的填料富集，先使用甲醇去除富集柱上的杂质，再使用氨水甲醇溶液淋洗得到目标物。目标物经高效液相色谱串联质谱检测，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。本标准的仪器使用方法与国内外相关标准方法一致，均为液相色谱三重四极杆串联质谱法；本标准萃取方法为机械振荡或超声萃取，ASTM D7968 萃取方法为机械振荡；本标准在前处理过程中增加了固相萃取净化步骤，ASTM D7968 无净化步骤，在去除杂质干扰方面本标准优于 ASTM D7968 方法；本标准使用同位素稀释法进行定性定量，ASTM D7968 使用外标法定量，本标准定性定量更为准确。

## 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

目前，我国已发布的《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）、《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618-2018）及《海洋沉积物质量标准》（GB 18668-2002）等土壤和沉积物相关的质量标准中均未含 PFOA 及 PFOS 标准限值。当前，本标准的制定主要为我国履约监测服务；待我国土壤和沉积物中 PFOA 及 PFOS 相关质量标准发布后，也可为土壤和沉积物相关质量标准服务。斯德哥尔摩公约秘书处发布的《全球持久性有机物监测计划指南》（Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants）中要求“定期开展环境介质和人体中持久性有机物的监测”。另外，国际上一些国家对不同类型土壤用地中 PFOA 及 PFOS 风险指导值进行了规定，详见表 4-1。因此，本标准应适用于土壤和沉积物中 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土壤和沉积物调查的需求。文献资料显示,土壤及沉积物中 PFOA 及 PFOS 的检出浓度范围主要为零点几微克每千克至几百微克每千克,现有国内外土壤 PFOA 及 PFOS 风险评估值范围分别为 0.1 mg/kg~50 mg/kg 及 0.01 mg/kg~1 mg/kg (表 4-1)。本标准的方法检出限需达到零点几微克每千克,才能达到风险评估和调查需求。同时方法经多家实验室验证后,方法精密度、正确度等特性指标需与国际标准 ASTM D7968 大致相当。

本标准拟通过机械振荡、超声辅助萃取、固相萃取柱净化、液相色谱串联质谱法等通用技术手段制定出适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的土壤、沉积物中的 PFOA/PFOS 的监测方法标准,方法具有普遍适用性,易于推广使用。

表 4-1 不同类型土壤用地中 PFOA 及 PFOS 风险指导值

国家	制定年份	风险类型	介质	类型	PFOS	PFOA
澳大利亚	2018	健康风险	带花园的住宅用地	/	/	0.1 mg/kg dw
			封闭的住宅用地	/	/	20 mg/kg dw
			公共用地	/	/	10 mg/kg dw
			工业/商业用地	/	/	50 mg/kg dw
		生态风险	公共用地	生态直接暴露	1 mg/kg dw	10 mg/kg dw
			住宅用地	生态直接暴露	0.01 mg/kg dw	/
工业/商业用地	生态直接暴露		0.14 mg/kg dw	/		
加拿大	2017	生态风险	农业用地	/	0.01 mg/kg dw	/
			住宅用地/公园	/	0.01 mg/kg dw	/
			商业用地	粗粒土	0.14 mg/kg dw	/
				细土	0.21 mg/kg dw	/
			工业用地	粗粒土	0.14 mg/kg dw	/
				细土	0.21 mg/kg dw	/

#### 4.2 标准制订(修订)的技术路线

国内外已发布的 PFOA/PFOS 分析方法标准中,仪器分析方法均为高效液相色谱串联质谱法;文献方法指出高效液相色谱串联质谱法和分析 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,目前高效液相色谱串联质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置,因此,在我国建立高效液相色谱串联质谱法检测环境中 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,本标准选择高效液相色谱串联质谱法作为仪器分析方法。

土壤及沉积物中有机物的萃取方法有索式萃取、加压流体萃取、超声辅助萃取、微波萃取、机械振荡萃取等方法;有机物的净化方法有固相萃取净化、凝胶渗透色谱净化、浓硫酸磺化等方法。国内外标准及文献方法中,对固体样品中 PFOA/PFOS 的萃取,使用了加压流体萃取、超声辅助萃取、机械振荡萃取等萃取方法,萃取溶剂有甲醇、甲醇水溶液、甲醇乙腈混合溶液、四氢呋喃-水溶液等,净化普遍使用 HLB、WAX、C<sub>18</sub> 固相萃取柱等净化方式,

定量方法有外标法、内标法和同位素稀释法等。本标准依据 PFOA 及 PFOS 的化学性质与方法的易操作性，在借鉴国内外标准和文献方法经验基础上，通过实验室验证，选择合适的萃取、净化、仪器分析、定性定量方法，建立萃取效率高、净化效果好、定性定量准确、适用性强、操作方便的分析方法。

本标准的技术路线为使用振荡或超声方法萃取土壤和沉积物中的全氟辛基羧酸（PFOA）及全氟辛基磺酸（PFOS），萃取溶剂为甲醇水溶液（V/V，1:1），离心后取上清液用高纯水稀释为甲醇含量不大于 10% 的溶液，经具有弱阴离子交换功能的填料富集，先使用甲醇去除富集柱上的杂质，再使用氨水甲醇溶液淋洗得到目标物。目标物经高效液相色谱串联质谱检测，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。本标准制订技术路线详见图 4-1。

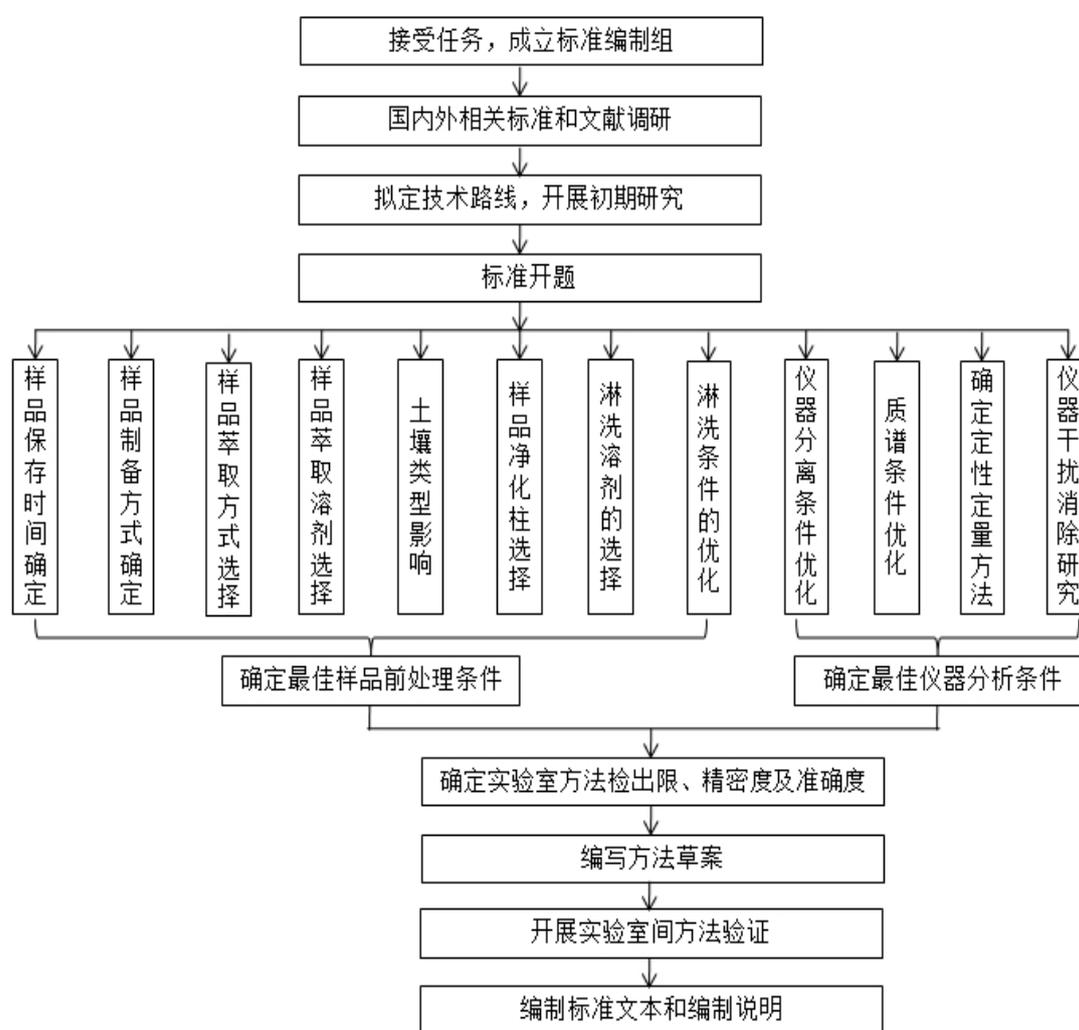


图 4-1 本标准制订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准应适用于土壤和沉积物中 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土壤和沉积物调查的需求。文献资料显示,土壤及沉积物中 PFOA 及 PFOS 的检出浓度范围主要为零点几微克每千克至几百微克每千克,现有国内外土壤 PFOA 及 PFOS 风险评估值范围分别为 0.1 mg/kg~50 mg/kg 及 0.01 mg/kg~1 mg/kg。本标准的方法检出限需达到零点几微克每千克,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千克,基本满足风险指导值及绝大部分环境土壤和沉积物样品的检测需求。各实验室根据具体仪器装备情况,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量土壤和沉积物中直链异构体,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。

本方法的检出限、测定范围、精密度和正确度拟与 ASTM D7968 大致相当,方法检出限达到零点几个微克每千克,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

使用机械振荡或超声辅助萃取方法萃取土壤和沉积物中的全氟辛基羧酸(PFOA)及全氟辛基磺酸(PFOS),离心后取上清液用高纯水稀释为甲醇含量不大于 20%的溶液,使用乙酸调节 pH 值为 6~7。经具有弱阴离子交换功能的填料富集,先使用甲醇淋洗去除杂质,再使用氨水甲醇溶液淋洗得到目标物。目标物经高效液相色谱串联质谱检测,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 乙腈 (CH<sub>3</sub>CN)：色谱级。

5.3.2 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：色谱级。

5.3.3 乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH)：色谱级。

5.3.4 乙酸铵 (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)：色谱纯。

5.3.5 氨水 (NH<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O)：w(NH<sub>3</sub>)=25%。

5.3.6 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。

5.3.7 氢氧化钾-水溶液：ρ=1.00 g/L。

称取1.00 g氢氧化钾溶于蒸馏水中，转移至1 L容量瓶，用蒸馏水定容至刻度线，摇匀。临用现配。

5.3.8 氢氧化钾-甲醇溶液：ρ=1.00 g/L。

称取1.00 g氢氧化钾溶于甲醇中，转移至1 L容量瓶，用甲醇定容至刻度线，摇匀。临用现配。

5.3.9 甲醇水溶液。

用甲醇和水按1:1的体积比混合，摇匀。临用现配。

5.3.10 氨水甲醇溶液。

用甲醇和氨水按2:98的体积比混合，摇匀。临用现配。

5.3.11 乙酸铵水溶液：c(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)=2 mmol/L。

称取154 mg乙酸铵溶于蒸馏水中，转移至1 L容量瓶，用蒸馏水定容至刻度线，摇匀。临用现配。

5.3.12 乙酸盐缓冲液：c=0.025 mol/L，pH=4。

称取387 mg乙酸铵，溶于1.143 ml乙酸中，转移至1 L容量瓶，用蒸馏水定容至刻度线，摇匀。临用现配。

5.3.13 全氟辛基羧酸 (PFOA) 标准贮备液：ρ(PFOA)=50.0 mg/L。

购买市售有证标准溶液，4 °C下冷藏、避光保存，或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.3.14 全氟辛基羧酸 (PFOA) 标准使用液：ρ(PFOA)=1.00 mg/L。

移取200 μl全氟辛基羧酸 (PFOA) 标准贮备液于10 ml棕色容量瓶，用甲醇定容至刻度线，摇匀。转移至聚丙烯瓶中，4 °C下冷藏，密封、避光保存。

5.3.15 全氟辛基磺酸 (PFOS) 标准贮备液：ρ(PFOS)=50.0 mg/L。

购买市售有证标准溶液，4 °C下冷藏、避光保存，或参照标准溶液证书进行保存。使用时恢复至室温并摇匀。

5.3.16 全氟辛基磺酸 (PFOS) 标准使用液：ρ(PFOS)=1.00 mg/L。

移取200 μl全氟辛基磺酸 (PFOS) 标准贮备液于10 ml棕色容量瓶，用甲醇定容至刻度线，摇匀。转移至聚丙烯瓶中，4 °C下冷藏，密封、避光保存。

5.3.17 碳同位素标记全氟辛基羧酸 (<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA) 标准贮备液：ρ(<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA)=50.0 mg/L。

购买市售有证标准溶液，4 °C下冷藏、避光保存，或参照标准溶液证书进行保存。使用时恢复至室温并摇匀。

5.3.18 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):  $\rho(^{13}\text{C}_2\text{-PFOA})=1.00\text{ mg/L}$ 。

移取 200  $\mu\text{l}$  碳同位素标记全氟辛基羧酸 ( $^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$ ) 标准贮备液于 10 ml 棕色容量瓶, 用甲醇定容至刻度线, 摇匀。转移至聚丙烯瓶中, 4  $^{\circ}\text{C}$  下冷藏, 密封、避光保存。

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

购买市售有证标准溶液, 4  $^{\circ}\text{C}$  下冷藏、避光保存, 或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并摇匀。

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

移取 1000  $\mu\text{l}$  碳同位素标记全氟辛基羧酸 ( $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ ) 及碳同位素标记全氟辛基磺酸 ( $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ ) 混合标准贮备液于 10 ml 棕色容量瓶, 用甲醇定容至刻度线, 摇匀。转移至聚丙烯瓶中, 4  $^{\circ}\text{C}$  下冷藏, 密封、避光保存。

5.3.21 WAX 萃取柱: 500 mg/6 ml。

填料为亚甲基哌嗪环修饰的乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物基质或其他等效填料。

5.3.22 HLB 萃取柱: 500 mg/6 ml。

填料为二乙烯基苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物或其他等效填料。

5.3.23 PEP 萃取柱: 500 mg/6 ml。

填料为苯乙烯二乙烯基苯共聚物或其他等效填料。

5.3.24  $\text{C}_{18}$  萃取柱: 1000 mg/6 ml。

填料为  $\text{C}_{18}$  键合硅胶或其他等效填料。

5.3.25 石英砂。

马弗炉中 450  $^{\circ}\text{C}$  灼烧 4 h, 冷却至室温后密封保存。

5.3.26 采样瓶、进样瓶、离心管、针头过滤器等使用聚丙烯材质。

注 1: 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  $\leq 4^{\circ}\text{C}$ , ISO 25101-2009 规定保存于  $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , JIS K 0450-70-10: 2011 规定避光保存于  $5^{\circ}\text{C}$  以下, 均未规定保存时间。综上, 本标准规定标准使用液避光、冷藏、保存, 并参照洗脱液的保存时间 (见 5.5.1) 规定保存时间为 60 d。

注 2: 美国环境保护局 (EPA) 发布的标准方法《固相萃取-液相色谱/串联质谱法测定饮用水中的多氟烷基物质》(EPA 537.1-2020) 及《饮用水中的全氟和多氟烷基物质的测定同位素稀释阴离子交换固相萃取-液相色谱/串联质谱法》(EPA 533-2019) 中规定样品及样品萃取液不能使用玻璃容器贮存, 因为目标物可能会吸附到玻璃表面。购买的标准溶液贮存于玻璃安瓿瓶中是可以的, 但标准溶液转移或稀释后应储存于聚丙烯容器中。《使用外标法和多重反应监测 (MRM) 模式检测全氟化合物 液相色谱/串联质谱 (LC/MS/MS)》(EPA 8327-2019) 提到, 在玻璃容器中以 50: 50 的甲醇-水 (含 0.1% 乙酸) 储存标准溶液时, 发现一些 PFASs 目标物会损失, 故建议使用塑料容器 (聚丙烯) 或高密度聚乙烯 (HDPE) 来制备和存储样品和标准品。国际标准化组织 (ISO) 发布的标准方法《水质 全氟辛基磺酸

(PFOS) 和全氟辛基羧酸 (PFOA) 的测定 未过滤样品固相萃取-液相色谱/质谱法》(ISO 25101-2009) 也规定样品及样品萃取液使用聚丙烯材质容器贮存, 故本标准在样品、样品萃取液及标准溶液贮存容器材质选择上, 沿用上述国际标准方法规定内容, 均使用聚丙烯或高密度聚乙烯材质。

## 5.4 仪器和设备

### 5.4.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪。

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

5.4.1.2 液相色谱仪: 具备梯度洗脱功能。

5.4.1.3 色谱柱: 填料为十八烷基硅烷键合硅胶, 填料粒径为 3.5  $\mu\text{m}$ , 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。

5.4.2 冷冻干燥仪。

5.4.3 提取装置: 水平振荡仪, 超声波水浴仪: 功率  $\geq 500$  w。

5.4.4 浓缩装置: 氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

5.4.5 分析天平: 实际分度值为 0.01 g。

5.4.6 离心机: 转速  $\geq 4000$  r/min。

5.4.7 漩涡混匀器: 转速  $\geq 500$  r/min。

5.4.8 固相萃取装置: 与样品接触的管线均为聚丙烯材质。

5.4.9 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

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集, 沉积物样品按照 GB 17378.3 的相关要求采集。样品采集后保存于聚丙烯 (PP) 或聚乙烯 (PE) 材质器皿中。运输过程中应密封、冷藏、避光。如暂不能分析, 应冷藏、密封、避光保存。

样品从现场采集到实验室分析, 包括采集、流转、运输等环节, 所经历的时间周期较长, 样品中 FPOA/PFOS 在这段时间里是否会发生变化, 直接关系数据的准确性, 所以研究土壤及沉积物中 FPOA/PFOS 的保存时间及样品萃取液中 FPOA/PFOS 的保存时间有着重要的意义。

样品中 PFOA/PFOS 保存时间试验过程为: 分别向土壤及沉积物样品中加入一定量 PFOA/PFOS 标准溶液, 使土壤及沉积物样品中 PFOA/PFOS 浓度均为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 混匀后冷藏、密封、避光保存, 分别在其保存时间为 0 d、5 d、10 d、15 d、20 d、25 d、30 d、35 d、40 d、60 d 时, 取样品进行分析, 每次分析平行测试 5 个样品。样品萃取液中 PFOA/PFOS 保存时间试验过程为: 将制备好的样品萃取液冷藏、密封、避光保存, 分别于 0 d、5 d、10 d、15 d、20 d、25 d、30 d、35 d、40 d、60 d 后进行仪器分析。土壤样品中 PFOA/PFOS 不同保存时间测试结果见表 5.5.1-1, 沉积物样品中 PFOA/PFOS 不同保存时间测试结果见表 5.5.1-2, 样品萃取液中 PFOA/PFOS 不同保存时间测试结果见表 5.5.1-3, 土壤样品中 PFOA/PFOS 浓度随保存时间变化趋势图见图 5.5.1-1, 沉积物样品中 PFOA/PFOS 浓度随保存

时间变化趋势图见图 5.5.1-2，样品萃取液中 PFOA/PFOS 浓度随保存时间变化趋势图见图 5.5.1-3。

表 5.5.1-1 土壤样品中 PFOA/PFOS 不同保存时间测试结果

样品基质	样品保存时间 (d)	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
土壤	0	4.9	5.0
土壤	0	4.9	5.2
土壤	0	5.0	4.2
土壤	0	5.1	5.1
土壤	0	4.8	4.8
土壤	5	4.8	4.8
土壤	5	4.7	4.8
土壤	5	4.7	4.7
土壤	5	4.4	4.5
土壤	5	5.2	5.5
土壤	10	4.5	4.4
土壤	10	4.7	4.2
土壤	10	4.7	5.1
土壤	10	4.4	4.5
土壤	10	5.0	5.2
土壤	15	4.8	5.2
土壤	15	4.6	5.2
土壤	15	4.4	4.7
土壤	15	4.8	4.6
土壤	15	4.6	4.1
土壤	20	4.9	5.0
土壤	20	5.1	5.3
土壤	20	5.2	5.0
土壤	20	4.7	5.1
土壤	20	4.8	4.1
土壤	25	4.7	5.0
土壤	25	4.5	4.3
土壤	25	4.9	5.1
土壤	25	4.9	4.9
土壤	25	5.2	4.9
土壤	30	4.9	5.4
土壤	30	4.4	4.6
土壤	30	4.4	4.6
土壤	30	4.7	4.3
土壤	30	4.6	5.5
土壤	35	4.7	3.8

样品基质	样品保存时间 (d)	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
土壤	35	4.5	5.1
土壤	35	4.9	4.8
土壤	35	4.9	5.3
土壤	35	4.7	4.3
土壤	40	5.3	5.3
土壤	40	5.1	5.3
土壤	40	4.8	5.3
土壤	40	5.1	5.9
土壤	40	4.8	4.9
土壤	60	5.0	4.6
土壤	60	5.3	5.5
土壤	60	4.5	4.8
土壤	60	4.9	4.5
土壤	60	4.4	4.6
均值	/	4.8	4.8
标准偏差	/	0.3	0.4
相对标准偏差, %	/	5.5	8.9

表 5.5.1-2 沉积物样品中 PFOA/PFOS 不同保存时间测试结果

样品基质	样品保存时间 (d)	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
沉积物	0	4.8	4.4
沉积物	0	4.9	4.9
沉积物	0	4.6	4.8
沉积物	0	5.1	5.0
沉积物	0	5.1	5.0
沉积物	5	4.9	4.2
沉积物	5	4.6	4.4
沉积物	5	4.6	4.4
沉积物	5	5.3	5.1
沉积物	5	4.9	4.1
沉积物	10	5.2	5.0
沉积物	10	4.6	4.8
沉积物	10	4.6	4.0
沉积物	10	4.9	5.1
沉积物	10	4.7	4.6
沉积物	15	4.3	4.8
沉积物	15	5.2	4.8
沉积物	15	4.5	4.4

样品基质	样品保存时间 (d)	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
沉积物	15	4.6	4.0
沉积物	15	4.5	4.7
沉积物	20	4.6	4.5
沉积物	20	5.5	4.4
沉积物	20	4.7	4.4
沉积物	20	4.8	4.5
沉积物	20	4.3	4.5
沉积物	25	4.7	5.4
沉积物	25	4.5	4.7
沉积物	25	4.7	4.2
沉积物	25	4.4	4.5
沉积物	25	4.6	4.5
沉积物	30	4.6	4.0
沉积物	30	4.6	4.0
沉积物	30	4.1	4.7
沉积物	30	4.4	4.7
沉积物	30	4.7	5.0
沉积物	35	4.3	4.2
沉积物	35	4.7	4.4
沉积物	35	4.2	4.7
沉积物	35	4.9	5.1
沉积物	35	4.4	4.4
沉积物	40	4.6	4.9
沉积物	40	4.9	5.3
沉积物	40	4.5	4.7
沉积物	40	4.7	4.3
沉积物	40	5.3	4.8
沉积物	60	4.7	4.0
沉积物	60	4.6	4.7
沉积物	60	4.3	4.5
沉积物	60	4.6	3.9
沉积物	60	4.3	4.2
均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	/	4.7	4.6
标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	/	0.3	0.4
相对标准偏差 (%)	/	6.3	8.0

表 5.5.1-3 样品萃取液中 PFOA/PFOS 不同保存时间测试结果

样品基质	样品保存时间 (d)	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
------	---------------	---	---

样品基质	样品保存时间 (d)	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
萃取液	0	5.5	5.6
萃取液	0	4.8	5.4
萃取液	0	4.8	4.9
萃取液	0	5.0	4.7
萃取液	0	5.5	5.1
萃取液	5	5.0	5.7
萃取液	5	5.2	5.1
萃取液	5	4.5	4.6
萃取液	5	5.3	4.8
萃取液	5	5.3	5.1
萃取液	10	5.1	5.2
萃取液	10	4.6	4.7
萃取液	10	4.6	5.1
萃取液	10	4.8	5.3
萃取液	10	4.8	5.0
萃取液	15	5.3	5.3
萃取液	15	5.1	5.3
萃取液	15	4.8	5.3
萃取液	15	4.9	5.3
萃取液	15	5.3	4.8
萃取液	20	4.9	5.4
萃取液	20	4.9	4.8
萃取液	20	4.9	5.3
萃取液	20	4.7	5.0
萃取液	20	4.9	5.1
萃取液	25	4.8	5.2
萃取液	25	4.6	5.2
萃取液	25	4.8	4.6
萃取液	25	4.6	4.5
萃取液	25	4.8	4.5
萃取液	30	5.5	4.9
萃取液	30	5.1	5.7
萃取液	30	4.8	4.4
萃取液	30	5.2	4.9
萃取液	30	5.4	5.7
萃取液	35	4.9	4.7
萃取液	35	4.9	4.7
萃取液	35	5.0	5.1
萃取液	35	4.5	4.7
萃取液	35	4.8	4.8
萃取液	40	4.7	5.6

样品基质	样品保存时间 (d)	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
萃取液	40	4.7	5.1
萃取液	40	4.5	4.4
萃取液	40	4.7	4.2
萃取液	40	4.7	5.1
萃取液	60	4.7	5.4
萃取液	60	4.6	4.8
萃取液	60	4.7	4.4
萃取液	60	5.0	4.8
萃取液	60	5.0	4.4
均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	/	4.9	5.0
标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	/	0.3	0.4
相对标准偏差 (%)	/	5.5	7.6

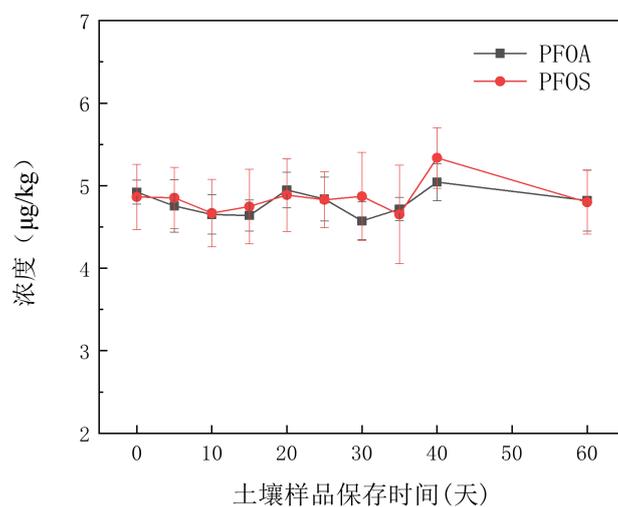


图 5.5.1-1 土壤样品中 PFOA/PFOS 浓度随保存时间变化趋势图

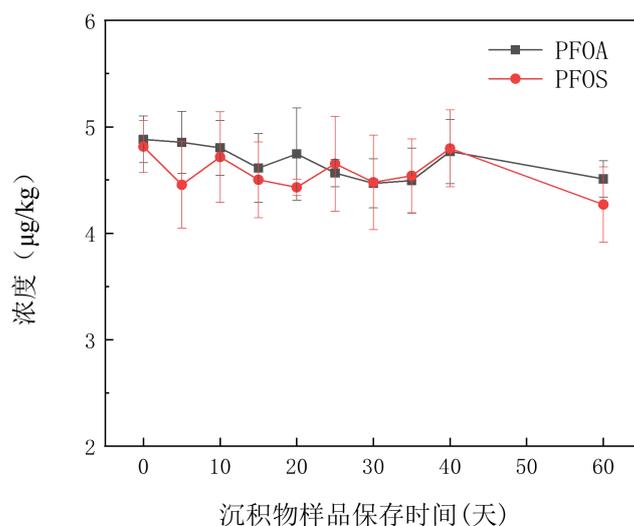


图 5.5.1-2 沉积物样品中 PFOA/PFOS 浓度随保存时间变化趋势图

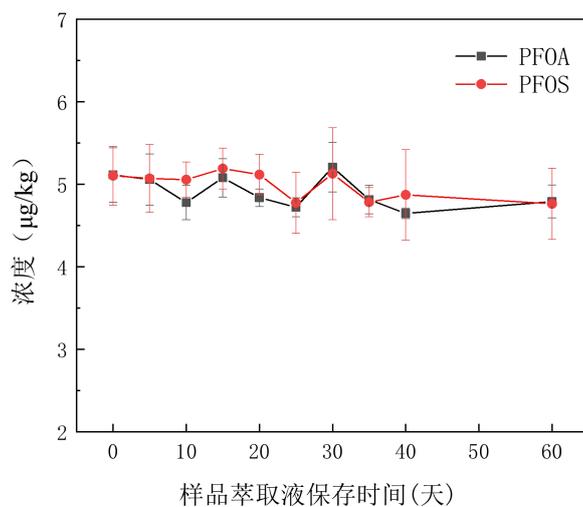


图 5.5.1-3 样品萃取液中 PFOA/PFOS 浓度随保存时间变化趋势图

表 5.5.1-1~表 5.5.1-3 可得出，土壤和沉积物样品干燥后，冷藏、密封、避光保存，60 d 内，土壤样品中 PFOA/PFOS 测试结果相对标准偏差为 5.5%~8.9%，沉积物样品中 PFOA/PFOS 测试结果相对标准偏差为 6.3%~8.0%，均在样品测试的误差范围内 ( $\leq 30\%$ )；0 d、5 d、10 d、15 d、20 d、25 d、30 d、35 d、40 d、60 d 时，土壤和沉积物样品中 PFOA/PFOS 加标回收率范围为 86%~96%，均在质控范围内 (70%~130%)，故 60 d 内土壤和沉积物样品中 PFOA/PFOS 的含量未发生显著变化。样品萃取液冷藏、密封、避光保存，60 d 内，样品萃取液中 PFOA/PFOS 测试结果相对标准偏差为 5.5%~7.6%，在样品测试的误差范围内 ( $\leq 30\%$ )，故 60 d 内样品萃取液中 PFOA/PFOS 的含量未发生变化。ASTM D7968

推荐土壤保存时间为 28 d, EPA 8327 推荐样品提取液保存 30 d。因样品的保存时间可能受样品基质类型、样品中微生物含量、样品干湿度等因素影响, 而实验验证过程较难考虑齐全所有因素。综合从严考虑, 本标准规定样品的保存时间为 28 d, 样品冷藏、密封、避光保存; 样品萃取液的保存时间为 30 d, 样品萃取液冷藏、密封、避光保存。

### 5.5.2 样品的制备

样品采集后一般可以分析鲜样, 也可以对样品进行干燥后再进行分析。鲜样分析时, 样品取样代表性问题一直未得到有效解决。干样分析时, 样品经过研磨、均质、过筛, 样品均一性较好, 能有效解决取样代表性问题。本标准取样量拟定为 2 g, 取样量较低, 考虑到样品取样代表性, 本标准规定分析干样。

常见的样品干燥方式有自然阴干和冷冻干燥两种方式, 本标准研究了自然阴干和冷冻干燥两种方法对样品中 PFOA/PFOS 含量的影响。具体试验过程为: 向沉积物鲜样中加入一定量 PFOA/PFOS, 使沉积物中 PFOA/PFOS 浓度均为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 分别采用自然阴干和冷冻干燥两种方法对样品进行干燥处理。其中样品阴干时间为 5~7 d, 测试结果详见表 5.5.2-1。表 5.5.2-1 结果显示, 样品自然阴干和冷冻干燥两种方法测试结果的相对标准偏差为 7.2%~7.7%, 在样品测试的误差范围内 ( $\leq 30\%$ ), 故本标准规定样品可以选择自然阴干与冷冻干燥两种方式进行样品干燥处理, 样品干燥后, 需研磨、均质、过 60 目 (0.25 mm) 筛 (不锈钢材质), 6  $^{\circ}\text{C}$  以下密封、避光保存。

表 5.5.2-1 不同干燥方法样品中 PFOA/PFOS 测试结果

干燥类型	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
样品自然阴干	4.4	4.9
样品自然阴干	4.4	5.0
样品自然阴干	4.6	4.2
样品自然阴干	4.6	5.2
样品自然阴干	4.6	5.0
样品冷冻干燥	5.0	5.7
样品冷冻干燥	5.2	5.1
样品冷冻干燥	4.5	4.6
样品冷冻干燥	5.3	4.8
样品冷冻干燥	5.3	5.1
均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	4.8	5.0
标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.3	0.4
相对标准偏差 (%)	7.2	7.7

### 5.5.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行, 沉积物样品含水率的测定按照 GB 1737 8.5 执行。

## 5.6 试样制备

### 5.6.1 样品萃取

#### 5.6.1.1 萃取方式的选择

国外标准中，对土壤和沉积物的萃取，主要使用振荡萃取方法。国内标准中，尚无土壤和沉积物中全氟烷基化合物的分析方法标准，主要有食品和工业品中全氟烷基化合物的相关分析方法标准。食品中全氟烷基化合物使用振荡萃取方法，工业品中全氟烷基化合物的萃取，分别使用了加压流体萃取、超声辅助萃取、振荡萃取等多种萃取方法。

加压流体萃取仪设备较贵，样品萃取时所有样品萃取液均需要流过仪器特定管路，仪器管路中含有聚四氟乙烯等材质，这些材质会引入 PFOA/PFOS 干扰。工业品中全氟化合物含量限值高，仪器管路引入的干扰对结果影响较小，故可以使用加压流体萃取方法。本标准适用于环境土壤中 PFOA/PFOS 的分析，环境土壤中 PFOA/PFOS 浓度较低，加压流体萃取仪引入的干扰对结果影响大，故本标准不推荐使用加压流体萃取仪萃取土壤和沉积物中 PFOA/PFOS。

实验室对北京吉天公司生产的加压流体萃取仪（APLE-2000）和美国赛默飞公司生产的加压流体萃取仪（ASE 300）进行了 PFOA/PFOS 空白试验，试验结果见表 5.6.1.1-1，结果显示加压流体萃取仪中 PFOA/PFOS 有检出，且不同仪器之间检出浓度不同。

表 5.6.1.1-1 加压流体萃取空白试验结果

加压流体萃取仪类型	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
APLE-2000-1	0.1	0.1
APLE-2000-2	0.1	0.2
APLE-2000-3	0.1	0.1
ASE 300-1	0.4	0.3
ASE 300-2	0.2	0.4
ASE 300-3	0.5	0.1

机械振荡仪价格低廉，全国各实验室已广泛配置，样品萃取时接触样品萃取液的器皿属于外置，容易更换、清洗，交叉污染风险较小。国外标准方法土壤和沉积物中 PFOA/PFOS 的主流提取方式为机械振荡。因此本标准拟使用机械振荡萃取方式萃取样品中 PFOA/PFOS，并验证机械振荡萃取方式对 PFOA/PFOS 测试结果的影响。具体试验过程为：向土壤样品中加入一定量 PFOA/PFOS，使土壤样品中 PFOA/PFOS 浓度均为  $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，使用机械振荡方法萃取样品。测试结果详见表 5.6.1.1-2。机械振荡萃取样品测试结果的相对标准偏差为  $3.9\% \sim 8.4\%$ ，均在样品测试的误差范围内 ( $\leq 30\%$ )；加标回收率范围为  $98.0\% \sim 122\%$ ，也满足质控范围 ( $70\% \sim 130\%$ )。

表 5.6.1.1-2 机械振荡萃取样品测试结果

萃取方式	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOA 回收率 (%)	PFOS 回收率 (%)
机械振荡萃取	4.7	5.4	94.0	108
机械振荡萃取	4.9	5.5	98.0	110
机械振荡萃取	5.5	5.7	110	114
机械振荡萃取	5.6	6.1	112	122
机械振荡萃取	6.2	5.9	124	118
机械振荡萃取	5.9	5.5	118	110
机械振荡萃取	5.7	5.9	114	118
机械振荡萃取	4.9	5.5	98.0	110
机械振荡萃取	5.6	5.5	112	110
机械振荡萃取	5.2	5.6	104	112
均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	5.4	5.7	108	113
标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.46	0.22	/	/
相对标准偏差 (%)	8.4	3.9	/	/

考虑到加标样品回收率与实际样品准确度在提取效率评估中可能会有差别,为了确保机械振荡的提取效率能够达到要求,本研究选取了某实际样品,分别采用加压流体萃取、超声萃取及机械振荡 3 种萃取方法对样品进行萃取,评估机械振荡萃取方法的提取效率,样品测试结果见表 5.6.1.1-3。表 5.6.1.1-3 结果可看出,使用加压流体萃取方法得到的样品结果 PFOA 与 PFOS 均值分别为  $31.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $14.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 提取内标回收率为  $65.0\% \sim 70.3\%$ ; 使用超声萃取方法得到的样品结果 PFOA 与 PFOS 均值分别为  $34.2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $16.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 提取内标回收率为  $65.2\% \sim 68.8\%$ ; 使用机械振荡萃取方法得到的样品结果 PFOA 与 PFOS 均值分别为  $33.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $16.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 提取内标回收率为  $61.8\% \sim 72.7\%$ ; 机械振荡萃取方法 PFOA 和 PFOS 测试均值与加压流体萃取方法 PFOA 和 PFOS 测试均值相对偏差分别为  $2.4\%$ 和  $7.8\%$ , 机械振荡萃取方法 PFOA 和 PFOS 测试均值与超声萃取方法 PFOA 和 PFOS 测试均值相对偏差分别为  $1.4\%$ 和  $0.9\%$ , 3 种萃取方法提取内标回收率基本一致。

由此可见,机械振荡萃取方法的提取效率能够达到加压流体萃取和超声萃取方法的提取效率水平。

综上,本标准确定样品萃取方法为机械振荡萃取。

表 5.6.1.1-3 机械振荡和加压流体萃取实际样品测试结果

萃取方式	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA 回收率 (%)	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS 回收率 (%)
加压流体萃取	31.3	13.5	72.7	65.5
加压流体萃取	32.7	15.0	70.4	63.0
加压流体萃取	31.2	13.7	68.0	66.3
均值	31.7	14.0	70.3	65.0
标准偏差	0.7	0.7	1.9	1.4

萃取方式	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA 回收率 (%)	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS 回收率 (%)
相对标准偏差 (%)	2.2	4.7	2.7	2.2
机械振荡萃取	33.2	14.6	71.3	65.8
机械振荡萃取	33.2	16.5	74.1	65.2
机械振荡萃取	33.6	18.2	72.7	54.5
均值	33.3	16.4	72.7	61.8
标准偏差	0.2	1.5	1.2	5.2
相对标准偏差 (%)	0.6	9.0	1.6	8.4
超声萃取	33.9	18.3	69.2	61.1
超声萃取	34.1	13.8	69.1	70.8
超声萃取	34.7	16.2	68.0	63.8
均值	34.2	16.1	68.8	65.2
标准偏差	0.3	1.8	0.6	4.1
相对标准偏差 (%)	0.9	11	0.8	6.2

### 5.6.1.2 萃取溶剂的选择

国内外标准和文献方法中,对固体样品中 PFOA/PFOS 的萃取溶剂有甲醇、甲醇水溶液、甲醇乙腈混合溶液、四氢呋喃-水溶液等,其中四氢呋喃-水溶液主要用于萃取化工产品中全氟化合物,也有把萃取溶剂调节成碱性再进行萃取的方法。借鉴国内外标准和文献方法中萃取溶剂的选择经验,本标准分别选择水、甲醇/水溶液 ( $V/V$ , 1/1)、甲醇、氢氧化钾水溶液、氢氧化钾水溶液/甲醇 ( $V/V$ , 1/1)、氢氧化钾甲醇溶液共 6 种溶剂萃取样品中 PFOA 及 PFOS,对比不同萃取溶剂的测试结果,找出萃取效率高,萃取杂质少的萃取溶剂。具体试验过程为:向土壤样品中加入一定量 PFOA/PFOS,使土壤样品中 PFOA/PFOS 浓度均为  $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。测试结果详见表 5.6.1.2-1。结果显示,水及氢氧化钾水溶液萃取土壤中 PFOA 和 PFOS 时,PFOA 能被有效萃取,但 PFOS 不能被有效萃取。甲醇/水溶液 ( $V/V$ , 1/1)、甲醇、氢氧化钾水溶液/甲醇 ( $V/V$ , 1/1)、氢氧化钾甲醇溶液均能有效萃取样品中 PFOA 及 PFOS。

采用单因素 ANOVA 方法对含甲醇的 4 种溶剂萃取的测试结果进行统计分析,在 95% 的置信区间下:对于 PFOA,甲醇/水溶液 ( $V/V$ , 1/1) 萃取测试结果与甲醇萃取测试结果存在显著性差异, $P$  值为 0.029,氢氧化钾水溶液/甲醇 ( $V/V$ , 1/1) 萃取测试结果与甲醇萃取测试结果存在显著性差异, $P$  值为 0.034,其他组间均不存在显著性差异。对于 PFOS,四种含甲醇溶剂的萃取测试结果组间均不存在显著性差异, $P$  值介于 0.284~0.925 之间。因采用单因素 ANOVA 方法统计分析时,未考虑到分析测试误差因素,需进一步分析上述溶剂萃取效果的区别。对于 PFOA,四种含甲醇溶剂萃取测试结果相对标准偏差为 6.7%;对于 PFOS,四种含甲醇溶剂萃取测试结果相对标准偏差为 8.3%,均小于 30%,满足分析测试误差要求。一般情况下,萃取溶剂的萃取效率随着有机相比例的升高而提升,萃取效率提升的同时样品中的杂质也会更多的被萃取。考虑到高纯水的加入,降低了有机相的比例,既能保证样品中 PFOA/PFOS 被有效萃取,又能使杂质被更少萃取,故本标准选择甲醇/水溶液 ( $V/V$ , 1/1)

作为萃取溶剂。

表 5.6.1.2-1 不同萃取溶剂萃取样品中 PFOA/PFOS 测试结果

萃取溶剂	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
水	5.5	ND
水	5.1	ND
水	4.5	ND
水	4.7	ND
氢氧化钾水溶液	5.7	ND
氢氧化钾水溶液	5.5	ND
氢氧化钾水溶液	4.6	ND
氢氧化钾水溶液	4.6	ND
甲醇/水溶液 (V/V, 1/1)	5.0	5.4
甲醇/水溶液 (V/V, 1/1)	5.2	4.5
甲醇/水溶液 (V/V, 1/1)	5.3	5.5
甲醇/水溶液 (V/V, 1/1)	5.8	4.7
氢氧化钾水溶液/甲醇 (V/V, 1/1)	5.2	4.5
氢氧化钾水溶液/甲醇 (V/V, 1/1)	5.7	4.2
氢氧化钾水溶液/甲醇 (V/V, 1/1)	5.2	5.7
氢氧化钾水溶液/甲醇 (V/V, 1/1)	5.4	4.6
甲醇	4.8	5.1
甲醇	6.0	4.9
甲醇	5.2	4.5
甲醇	4.5	5.6
氢氧化钾甲醇溶液	5.6	5.6
氢氧化钾甲醇溶液	5.4	4.9
氢氧化钾甲醇溶液	5.4	4.5
氢氧化钾甲醇溶液	4.4	5.7
均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	5.2	5.0
标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.4	0.5
相对标准偏差 (%)	8.7	10.3
注：ND 表示未检出，均值、标准偏差、相对标准偏差为含甲醇萃取溶剂计算结果		

### 5.6.1.3 萃取条件的选择

选取含目标物的某土壤样品，使用机械振荡萃取方法，设置萃取时间分别为 0.5 h、1 h、2 h、12 h、24 h，每个样品均分别收集第一次萃取液、第二次萃取液和第三次萃取液，每次萃取液均单独分析。不同萃取时间样品测试结果见表 5.6.1.3-1；不同萃取次数样品萃取效率见图 5.6.1.3-1 及图 5.6.1.3-2。

表 5.6.1.3-1 结果可看出，样品萃取时间为 0.5 h、1 h、2 h、12 h、24 h 时，目标物测试

结果相对标准偏差为 6.7%~11.7%，测试结果偏差范围满足质控要求 30%。图 5.6.1.3-1 及图 5.6.1.3-2 看出，当单次萃取时间大于 2 h 时，萃取两次后萃取效率基本达到 100%。综合考虑方法的便捷性、时效性，本标准单次萃取时间确定为 2 h，萃取次数为 2 次。

表 5.6.1.3-1 不同萃取时间样品中 PFOA/PFOS 测试结果

样品萃取时间	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
0.5 h	6.8	9.8
1 h	7.5	10.1
2 h	7.6	12.2
12 h	8.1	12.7
24 h	7.9	10.6
均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	7.6	11.1
标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.5	1.3
相对标准偏差 (%)	6.7	11.7

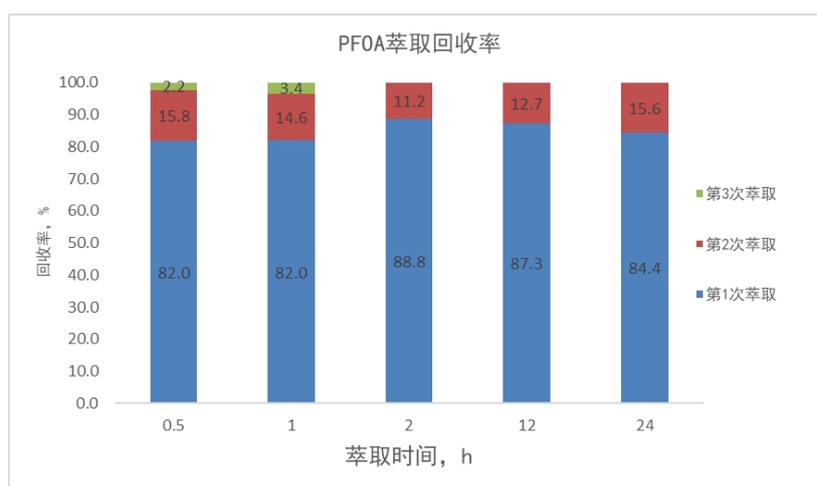


图 5.6.1.3-1 不同萃取次数样品中 PFOA 萃取回收率

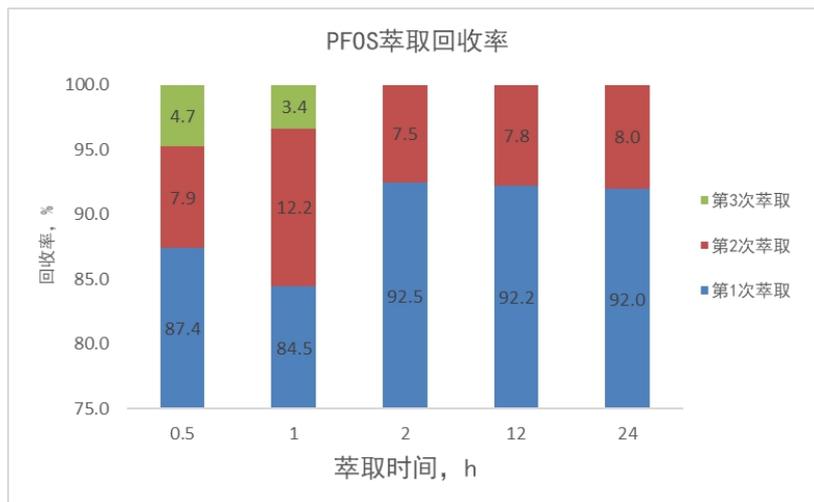


图 5.6.1.3-2 不同萃取次数样品中 PFOS 萃取回收率

## 5.6.2 样品净化

### 5.6.2.1 净化柱的选择

有机样品净化常选用固相萃取方法 (SPE), 常见的净化柱有 Florisil (硅酸镁)、硅胶、氧化铝、HLB、WAX、PEP (苯乙烯二乙烯基苯共聚物)、C<sub>18</sub> 等类型。其中 Florisil、硅胶、氧化铝主要用于净化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, 且样品萃取液含有 50%水分, 故 Florisil (硅酸镁)、硅胶、氧化铝不适合 PFOA/PFOS 样品净化。

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净化, 净化柱主要使用 HLB、WAX、PEP、C<sub>18</sub> 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; C<sub>18</sub> 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, 而适用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、C<sub>18</sub> 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, 向甲醇水溶液 (V/V, 5/95) 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、C<sub>18</sub> 萃取柱净化。

**HLB 柱净化过程:** 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 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~10 ml 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 ml~10 ml 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。

C<sub>18</sub> 柱净化过程：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 ml~10 ml 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 5.6.2.1-1~表 5.6.2.1-4 列出了 HLB、WAX、PEP、C<sub>18</sub> 四种固相萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 的测定结果。由表 5.6.2.1-1~表 5.6.2.1-4 数据得出，HLB、WAX、PEP、C<sub>18</sub> 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、C<sub>18</sub> 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、C<sub>18</sub> 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。图 5.6.2.1-1 为沉积物加标样品（加标浓度为 5.0 μg/kg）提取液（提取溶剂为甲醇水溶液（V/V，1/1））未进行净化，浓缩至 1 ml，过滤后加入进样内标的仪器分析谱图；图 5.6.2.1-2 为沉积物加标样品（加标浓度为 5.0 μg/kg）提取液（提取溶剂为甲醇水溶液（V/V，1/1））使用 WAX 萃取柱净化后，浓缩至 1 ml，过滤后加入进样内标的仪器分析谱图。图 5.6.2.1-1~图 5.6.2.1-2 可看出，直接分析未净化的样品，基质干扰较严重，主要体现为：（1）峰形不规整；（2）保留时间发生漂移，影响目标物定性；（3）响应强度下降较严重，未净化样品中 PFOA 响应强度约 9000，PFOS 响应强度约 800；净化后样品中 PFOA 响应强度约 70000，PFOS 响应强度约 7000，响应强度下降幅度约 1 个数量级。

考虑到 WAX 萃取柱为离子型萃取柱，而海洋沉积物中含有大量的盐，需研究盐产生的钠离子和氯离子对样品的富集净化是否影响。故本研究选择渤海的海洋沉积物作为基质研究 WAX 萃取柱对 PFOA 和 PFOS 的适用性。通过海洋沉积物基质加标样品分析进行评估，海洋沉积物基质加标样品测试结果见表 5.6.2.1-5。表 5.6.2.1-5 结果得出，海洋沉积物基质加标测试中 PFOA 和 PFOS 加标回收率分别为 72.5%~75.2%、94.7%~96.0%，提取内标 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA 和 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS 回收率分别为 59.1%~86.3%、45.8%~90.4%，均满足质控要求。由此可见，WAX 萃取柱也适用于海洋沉积物中 PFOA 和 PFOS 分析。综上，本标准选择 WAX 萃取柱作为富集净化柱。

表 5.6.2.1-1 HLB 萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 测试结果

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

表 5.6.2.1-2 WAX 萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 测试结果

化合物名称	测试结果 (ng)			均值 (ng)	加标量 (ng)	回收率 (%)
	WAX-1	WAX-2	WAX-3			
PFOA	20.1	20.4	19.0	19.8	20.0	99
PFOS	21.5	19.9	18.8	20.1	20.0	100
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	9.6	8.6	11.1	9.8	10.0	98
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	9.3	8.2	10.6	9.4	10.0	94

表 5.6.2.1-3 PEP 萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 测试结果

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

表 5.6.2.1-4 C18 萃取柱富集净化 PFOA/PFOS 测试结果

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

表 5.6.2.1-5 海洋沉积物 PFOA/PFOS 测试结果

样品类型	样品测试结果 (μg/kg)				加标回收率 (%)			
	PFOA	PFOS	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	PFOA	PFOS	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
海洋沉积物	N.D.	N.D.	8.6	9.0	/	/	86.3	90.4
海洋沉积物+1	18.1	23.7	5.9	4.6	72.5	94.8	59.1	45.8
海洋沉积物+2	18.2	24.0	7.8	6.5	72.8	96.0	77.7	64.7
海洋沉积物+3	18.8	23.8	7.5	6.8	75.2	95.2	74.7	68.3
海洋沉积物+4	18.7	23.7	8.2	9.0	74.9	94.7	81.5	90.2

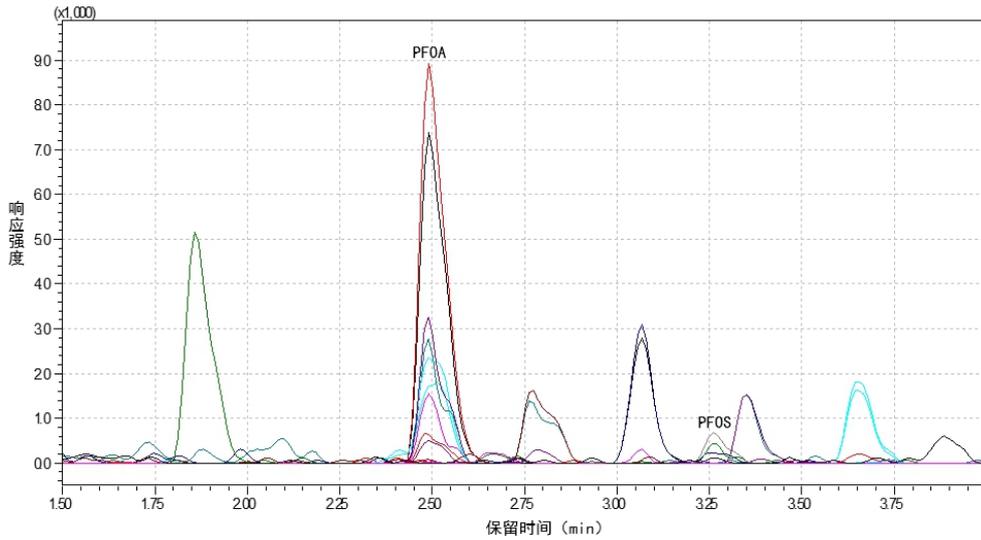


图 5.6.2.1-1 未净化沉积物样品色谱图

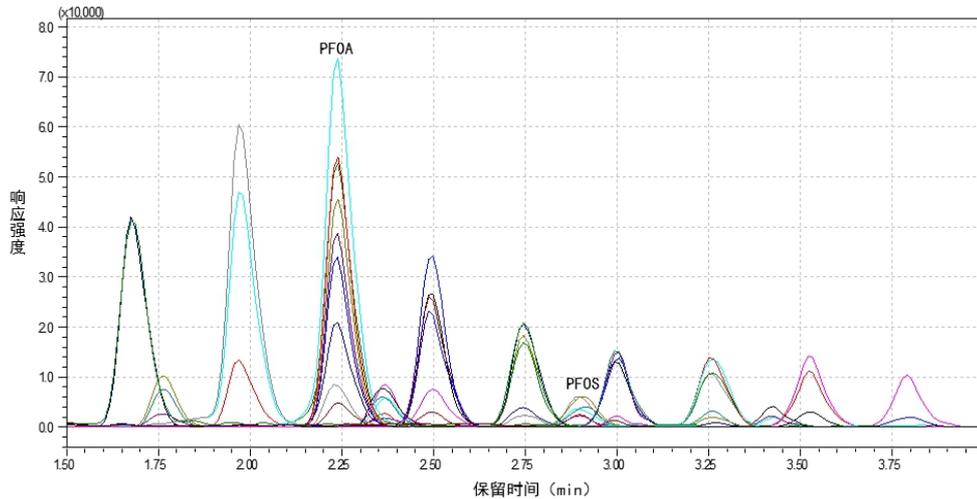


图 5.6.2.1-2 WAX 萃取柱净化后沉积物样品色谱图

### 5.6.2.2 萃取液稀释比例的确定

土壤和沉积物样品使用甲醇/水溶液 (V/V, 1/1) 萃取后, 萃取液需进一步使用 WAX 柱富集净化。此时, 萃取液中甲醇占比约 50% (甲醇/水, V/V), 甲醇的占比可能会影响 WAX 柱的富集效率, 故本方法研究了甲醇占比分别为 10%、20%、30%、40%、50% 时, WAX 柱的富集效率。具体测试过程为, 分别配制 10% (甲醇/水, V/V)、20% (甲醇/水, V/V)、30% (甲醇/水, V/V)、40% (甲醇/水, V/V)、50% (甲醇/水, V/V) 甲醇水溶液, 分别量取上述溶液各 200 ml, 向溶液中分别添加 10 ng PFOA/PFOS 标准溶液及 10 ng 提取内标, 混匀后使用 WAX 萃取柱净化。测试结果详见表 5.6.2.2-1。结果显示, 萃取液中甲醇占比在 10%~50% 范围内, PFOA/PFOS 测试结果相对标准偏差为 3.7%~6.9%, 均小于 30%, 满足

分析误差要求。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净化柱富集效率，为尽可能避免有机相比比例的增加造成净化柱富集效率降低。综合考虑，本标准规定样品富集净化时，萃取液中甲醇浓度应不大于 20%。考虑到碱性样品会造成待净化溶液偏碱性，而 WAX 净化柱在弱酸性条件下对目标物的富集效率高，故本标准规定，样品净化前，需使用乙酸或氨水调节待净化溶液的 pH 为 6~7。

表 5.6.2.2-1 萃取液中甲醇比例对富集效率的影响

萃取液中甲醇占比（甲醇/水，V/V）（%）	PFOA（ng）	PFOS（ng）
10	10.9	9.9
10	10.9	11.8
20	10.8	11.0
20	10.8	11.3
30	10.1	11.5
30	10.6	11.7
40	10.3	9.7
40	10.4	10.4
50	9.6	11.3
50	10.5	10.0
均值（ng）	10.5	10.9
标准偏差（ng）	0.4	0.7
相对标准偏差（%）	3.7	6.9

### 5.6.2.3 净化与洗脱

弱阴离子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最佳使用量的选择方法。

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 5.6.2.3-1。氨水甲醇作为洗脱溶剂，PFOA 及 PFOS 洗脱曲线见图 5.6.2.3-2。图 5.6.2.3-2 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净化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。

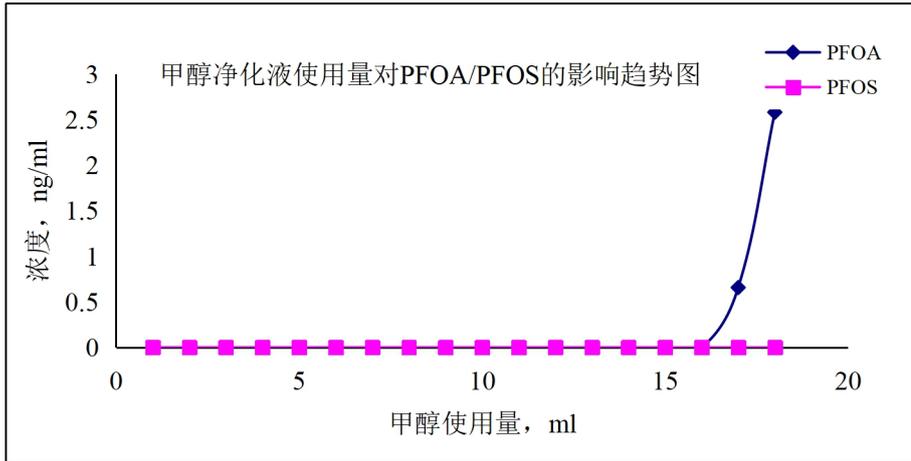


图 5.6.2.3-1 甲醇净化液使用量对 PFOA/PFOS 的影响趋势图

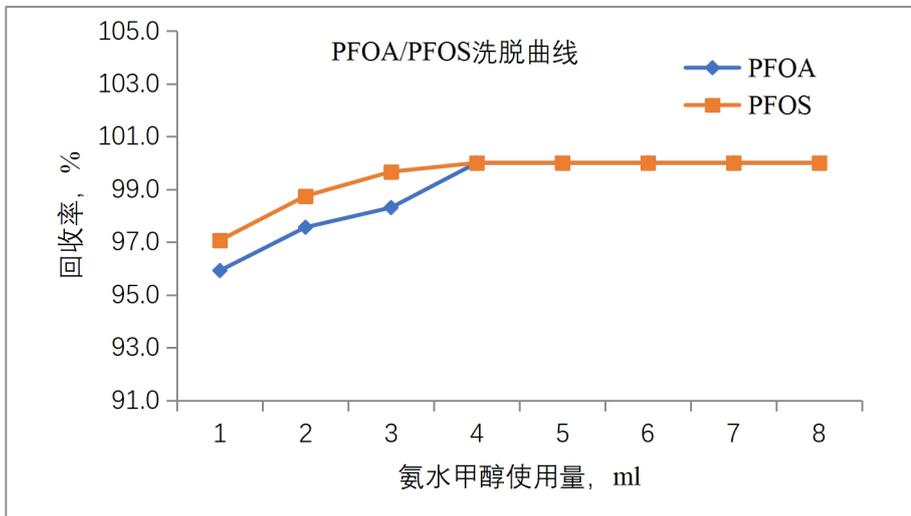


图 5.6.2.3-2 PFOA/PFOS 洗脱曲线

#### 5.6.2.4 样品除硫

某些沉积物样品中含有硫，对仪器分析会产生干扰。由于萃取溶剂为甲醇水溶液，甲醇水溶液对硫的溶解度较低，一般情况下，使用 8 ml 甲醇净化液淋洗萃取小柱时，已经能去除大部分硫杂质。当样品中硫含量过高影响检测时，可将氨水甲醇洗脱液浓缩后，加入活化好的铜丝或铜粒去除硫的干扰。铜丝、铜粒的活化过程为：先用 2 mol/L 稀盐酸浸泡 5 min，使用高纯水分 3 次清洗去除残留的酸，再使用甲醇荡洗两次。此外，在样品提取时也可在甲醇溶液中加入适量的铜粉去除硫。图 5.6.2.4-1 为含大量硫的沉积物样品中铜丝去除硫前后对比图。

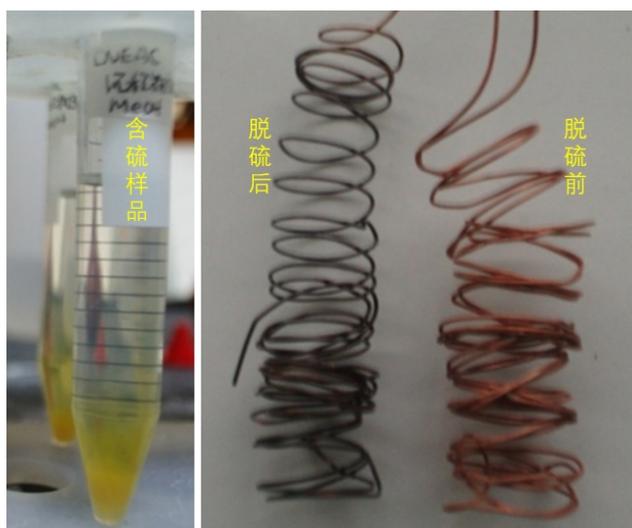


图 5.6.2.4-1 含大量硫的沉积物样品中铜丝去除硫前后对比图

#### 5.6.2.5 样品浓缩

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 5.6.2.5-1，不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 及提取内标峰面积变化趋势图见图 5.6.2.5-1，不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 色谱图见图 5.6.2.5-2。从图 5.6.2.5-2 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 5.6.2.5-1 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。具体操作步骤为：将洗脱液氮吹浓缩并用甲醇定容至 1.0 ml，经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤，加入 10.0  $\mu\text{l}$  碳同位素标记全氟辛酸羧酸 ( $^{13}\text{C}_2$ -PFOA) 标准使用液 (进样内标)，漩涡混匀，备测。

表 5.6.2.5-1 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	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA 峰面积	$^{13}\text{C}_4$ -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
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

定容溶剂	PFOA 峰面积	PFOS 峰面积	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA 峰面积	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS 峰面积
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

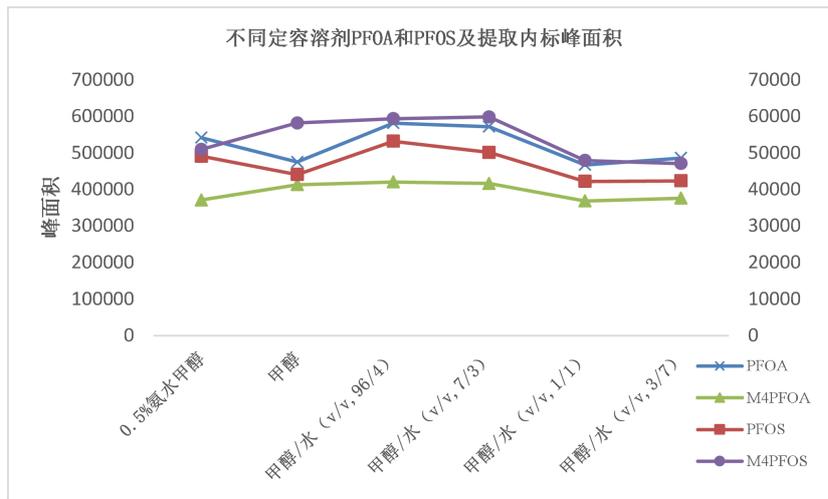


图 5.6.2.5-1 不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 及提取内标峰面积变化趋势图

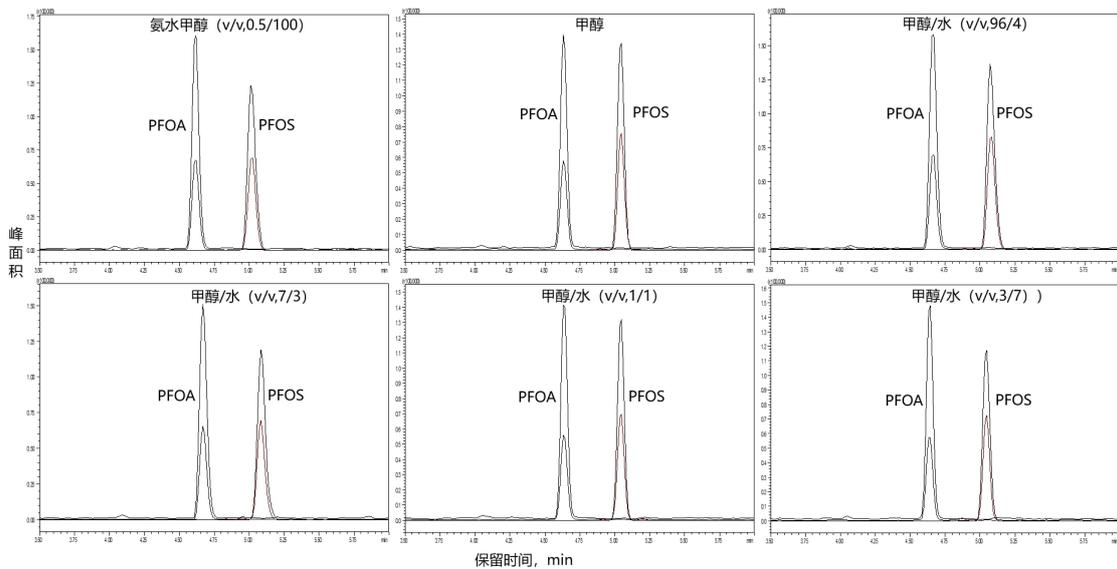


图 5.6.2.5-2 不同定容溶剂 PFOA 和 PFOS 色谱图

### 5.6.2.6 空白

试样的制备在分析样品的同时，取 2 g 石英砂代替样品，按与试样制备相同的步骤制备空白试样。

## 5.7 仪器分析

### 5.7.1 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会引入空白干扰，其中 PFOA 的假阳性检出较为普遍。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 5.7.1-1)。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。采用了梯度洗脱方法过程中，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。由于色谱柱对 PFOA 的作用，使得色谱柱对溶出的 PFOA 有一个捕集再释放的现象，因此对溶剂的扫描谱图中 PFOA 保留时间处发现了假阳性干扰。

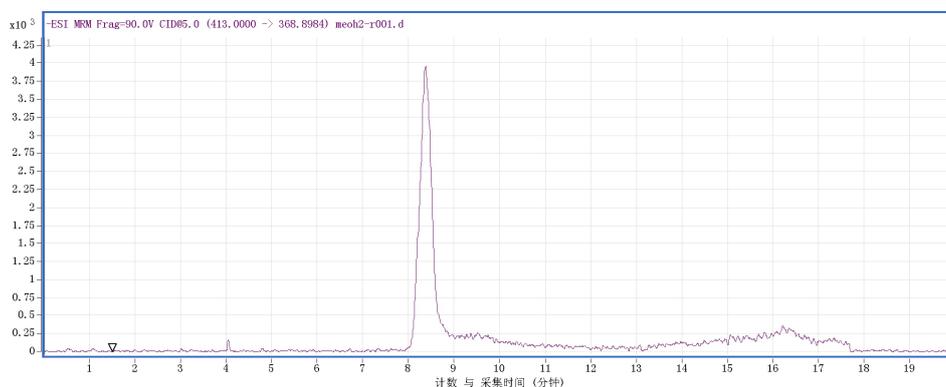


图 5.7.1-1 甲醇中 PFOA

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（示意图见图 5.7.1-3），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，进入检测器。背景中的 PFOA 出峰时间较样品中 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 5.7.1-2 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。

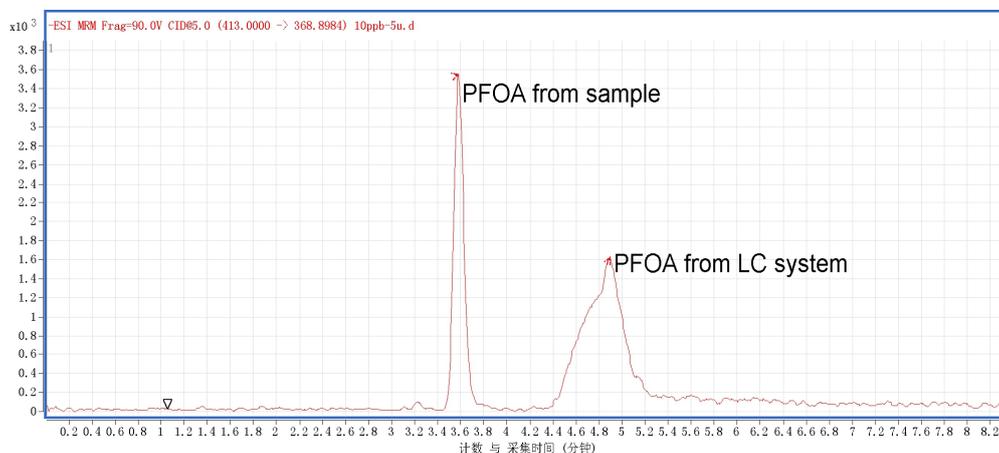
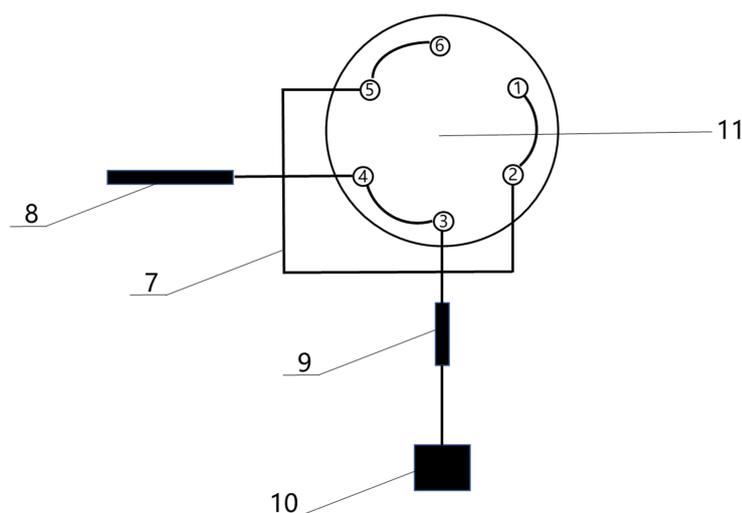


图 5.7.1-2 标准溶液中 PFOA 与系统中 PFOA 干扰分离图



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

图 5.7.1-3 延迟柱安装示意图

## 5.7.2 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）技术有效的提高了信噪比，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

分析土壤及沉积物中的 PFOA 及 PFOS，在仪器灵敏度，线性范围，重现性等方面进行了验证。

通过对液相色谱条件优化，包括进样量的选择、流动相的优化、缓冲盐的添加、梯度洗脱程序的改变等参数确定了适宜的液相色谱条件，PFOA 与 PFOS 峰形尖锐、完全实现基线分离。对比进样体积 2.0  $\mu\text{l}$ 、5.0  $\mu\text{l}$ 、10.0  $\mu\text{l}$ 、20.0  $\mu\text{l}$  条件下 PFOA 及 PFOS 的峰面积及峰形，进样体积 2  $\mu\text{l}$ ~20  $\mu\text{l}$  范围内 PFOA 及 PFOS 峰面积随着进样量增加基本呈线性递增，在不影响峰形条件下，进样量为 10  $\mu\text{l}$  时，化合物响应值最大。对比添加缓冲盐（乙酸铵）前后 PFOA 及 PFOS 的峰形及保留时间稳定性。发现分析实际样品时，添加缓冲盐（乙酸铵）前，化合物的保留时间有较大偏移，偏移程度大于 5 min；添加缓冲盐（乙酸铵）后，化合物的保留时间稳定性得到急剧改善；缓冲盐浓度从 0.2 mM/L 上升为 2 mM/L 后，PFOS 峰形更加尖锐，信噪比更高；在引入基质后，PFOA 及 PFOS 峰面积及离子丰度比例受到一定影响，尤其是在低浓度时峰面积重现性受影响较大。

### 5.7.2.1 色谱条件

色谱柱：固定相填料 C<sub>18</sub>，100 mm×2.1 mm×1.8  $\mu\text{m}$

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  $^{\circ}\text{C}$

进样量：10  $\mu\text{l}$

梯度洗脱程序见表 5.7.2.1-1。

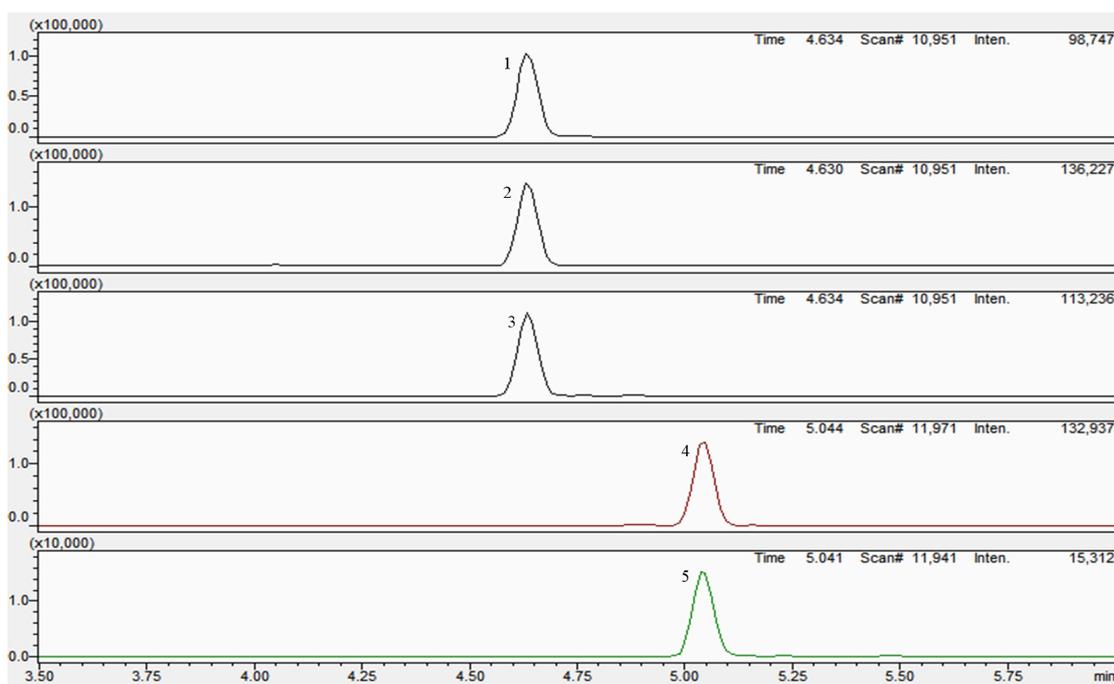
表 5.7.2.1-1 梯度洗脱程序

时间 (min)	比列 A (%)	比列 B (%)
0	30	70
5	65	35
9	95	5
11	95	5
11.1	30	70
12	30	70

本研究统计了国内外已发布标准方法中全氟化合物的分析色谱柱信息，详见表 5.7.2.1-2。统计结果显示，全氟化合物分析用色谱柱填料主要为 C<sub>18</sub>，色谱柱长度范围为 50 mm~150 mm，粒径范围为 1.7  $\mu\text{m}$ ~5  $\mu\text{m}$ 。一般情况，色谱柱越长，粒径越小，柱效越高，峰分离度越好，其中粒径影响效果更显著。但随着色谱柱增长，粒径变小，柱压也会变大，对液相色谱的载压能力要求也越高。因此，本研究选择的色谱柱填料为 C<sub>18</sub>，同时分别使用 1.8  $\mu\text{m}$ 、3.5  $\mu\text{m}$  粒径的色谱柱对目标物进行分析，两种色谱柱均能得到峰形和分离度均较好的色谱图，详见图 5.7.2.1-1~图 5.7.2.1-2。

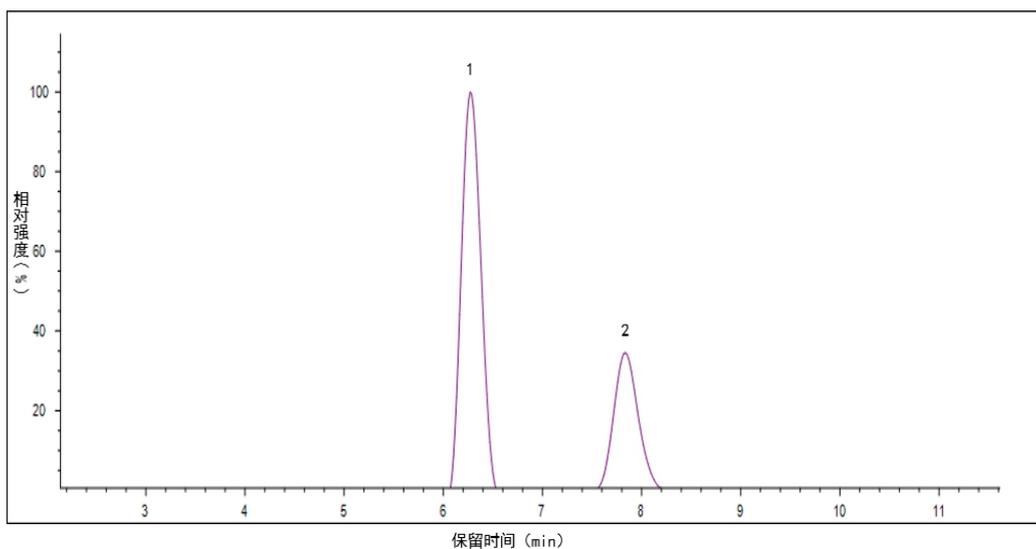
表 5.7.2.1-2 不同标准方法中分析全氟化合物的色谱柱信息

标准方法名称	色谱柱
EPA 533-2019	C <sub>18</sub> , 50 mm×2 mm×3 μm
EPA 537.1-2020	C <sub>18</sub> , 150 mm×2.1 mm×5 μm
EPA 8327-2019	C <sub>18</sub> , 100 mm×2.1 mm×1.8 μm Phenyl-Hexyl, 100 mm×2.1 mm×1.7 μm SP- C <sub>18</sub> , 150 mm×2.1 mm×2.7 μm
EPA-821-R-11-2018	C <sub>18</sub> , 100 mm×2.1 mm×3.5 μm
ISO 25101-2009	C <sub>18</sub> , 150 mm×2.1 mm×3 μm
ASTM D7979-2019	C <sub>18</sub> , 100 mm×2.1 mm×1.8 μm Phenyl-Hexyl, 50 mm×2.1 mm×1.7 μm
ASTM D7968-2017a	C <sub>18</sub> , 100 mm×2.1 mm×1.8 μm Phenyl-Hexyl, 50 mm×2.1 mm×1.7 μm
GB 5009.253-2016	C <sub>18</sub> , 150 mm×2.1 mm×5 μm
GB 23243-2009	C <sub>18</sub> , 150 mm×2.1 mm×5 μm
GB 24169-2009	C <sub>18</sub> , 150 mm×2.1 mm×5 μm
GB 29493.2-2013	C <sub>18</sub> , 150 mm×2.1 mm×3.5 μm



1—<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA (提取内标)；2—PFOA；3—<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA (进样内标)；4—PFOS；  
5—<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS (提取内标)。

图 5.7.2.1-1 100 mm×2.1 mm×1.8 μm 色谱柱上目标物色谱图



1—PFOA/<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA (进样内标) /<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA (提取内标)；2—PFOS /<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS (提取内标)

图 5.7.2.1-2 100 mm×2.1 mm×3.5 μm 色谱柱上目标物色谱图

### 5.7.2.2 进样量

进样体积 2 μl~20 μl 范围内 PFOA/PFOS 峰面积数据见表 5.7.2.2-1，进样量变化对应 PFOA/PFOS 峰面积变化趋势图见图 5.7.2.2-1，图中看出，进样量为 2.0 μl~20 μl 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 5.7.2.2-2），综合考虑进样量确定为 5.0 μl。

表 5.7.2.2-1 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

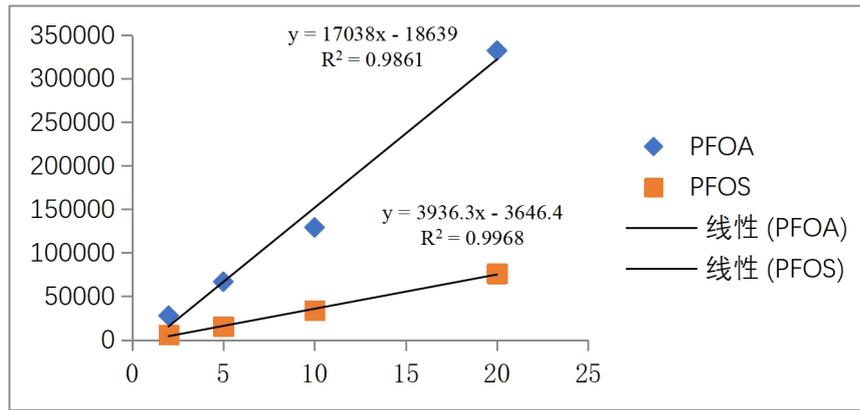


图 5.7.2.2-1 进样量变化对应 PFOA/PFOS 峰面积变化趋势图

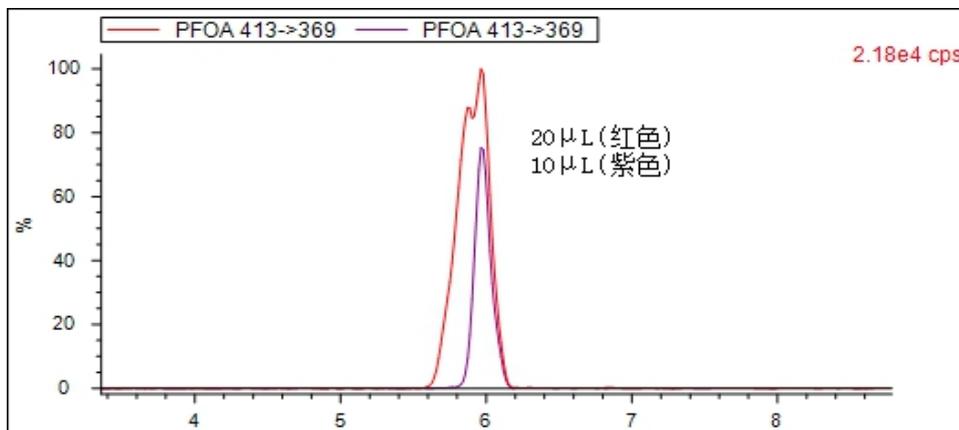


图 5.7.2.2-2 进样量为 10.0 μl 及 20.0 μl 对应 PFOA 色谱图

### 5.7.2.3 流动相的选择

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 5.7.2.3-1~图 5.7.2.3-3，同一浓度 PFOA/PFOS 的峰面积及信噪比见表 5.7.2.3-1。

表 5.7.2.3-1 可看出，流动相中加入缓冲盐后 PFOA/PFOS 峰面积降低，但 PFOS 信噪比升高。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 0.5 ng/ml~200 ng/ml 分析后，校准曲线见图 5.7.2.3-4，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 5.7.2.3-4 校准曲线的线性相关系数可看出，因为水/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 5.7.2.3-1 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

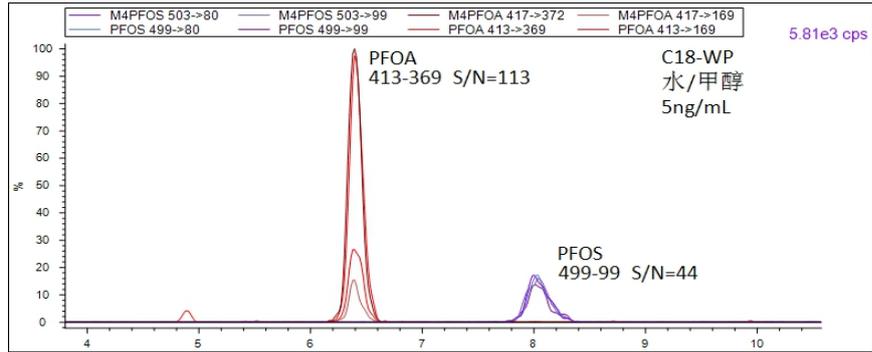


图 5.7.2.3-1 水/甲醇流动相时，PFOA/PFOS 色谱图

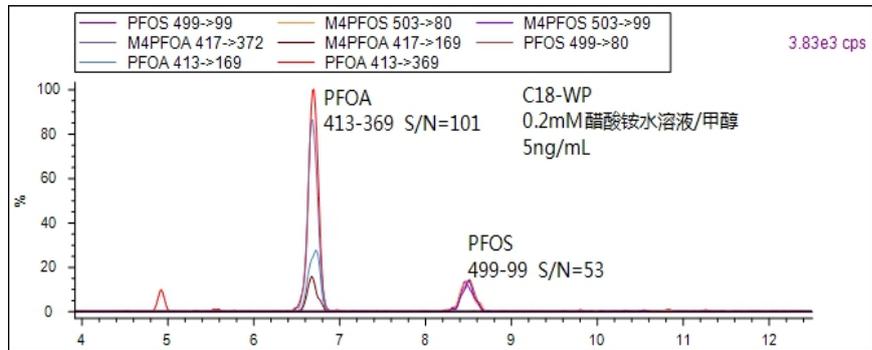


图 5.7.2.3-2 0.2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇流动相时，PFOA/PFOS 色谱图

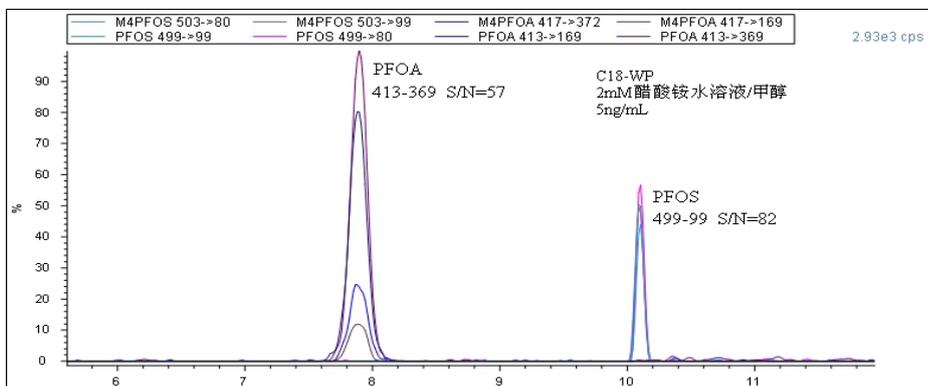


图 5.7.2.3-3 2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇流动相时, PFOA/PFOS 色谱图

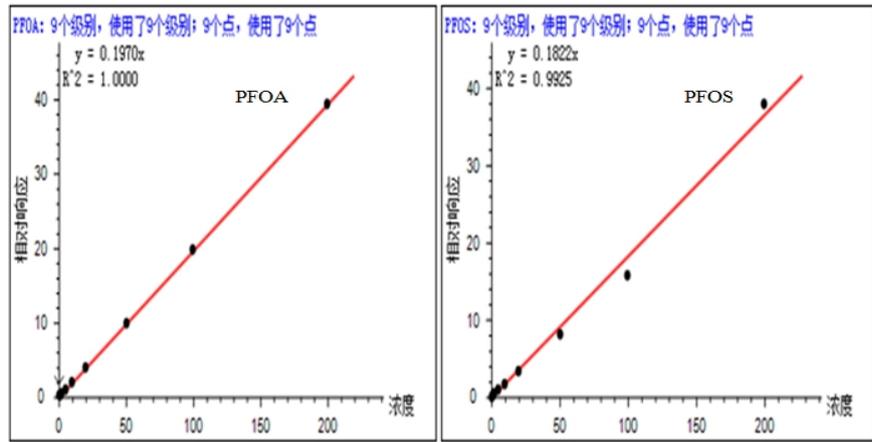


图 5.7.2.3-4 水/甲醇流动相时, PFOA/PFOS 校准曲线

采用水/甲醇流动相对实际样品进行分析, 进样内标 ( $^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$ ) 色谱图见图 5.7.2.3-5 (样品数量 50 个)。图 5.7.2.3-5 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, 表 5.7.2.3-1 看出, 当流动相由 0.2 mM/L 醋酸铵水溶液变为 2 mM/L 醋酸铵水溶液时, 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 醋酸铵水溶液时, 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 ( $^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$ ) 色谱图见图 5.7.2.3-6 (样品数量 50 个), 图 5.7.2.3-6 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 7.75~7.94 min 之间变化,  $\text{SD}=0.09$ ,  $\text{RSD}=1.1\%$ , 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 0.5 ng/ml~200 ng/ml 的校准曲线见图 5.7.2.3-7, PFOA 线性相关系数  $r=0.9989$ , PFOS 线性相关系数  $r=0.9993$ ; PFOA 相对保留时间的  $\text{RSD}=1.2\%$ , PFOS 相对保留时间的  $\text{RSD}=0.2\%$ 。与水/甲醇流动相时保留时间相比较, PFOA 及 PFOS 保留时间的  $\text{RSD}$  均降低, 尤其 PFOS 降低较为显著, 从 3.5% 下降为 0.2%。

从图 5.7.2.3-7 校准曲线的线性相关系数可看出, 使用 2 mM/L 醋酸铵水溶液/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。

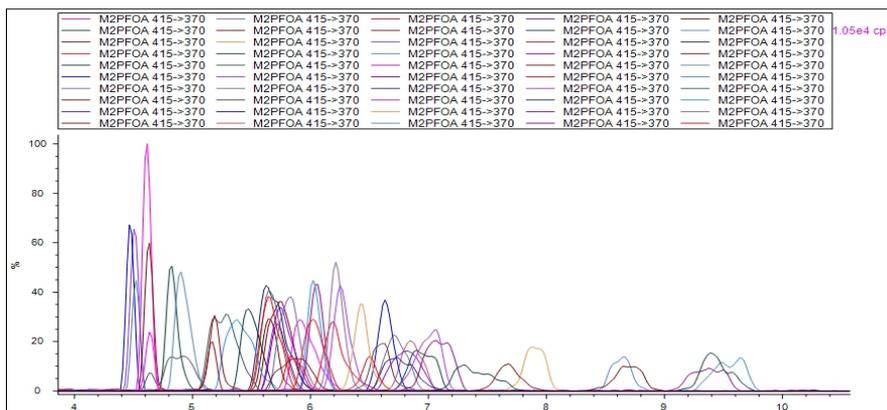


图 5.7.2.3-5 水/甲醇作为流动相时，实际样品中进样内标色谱图

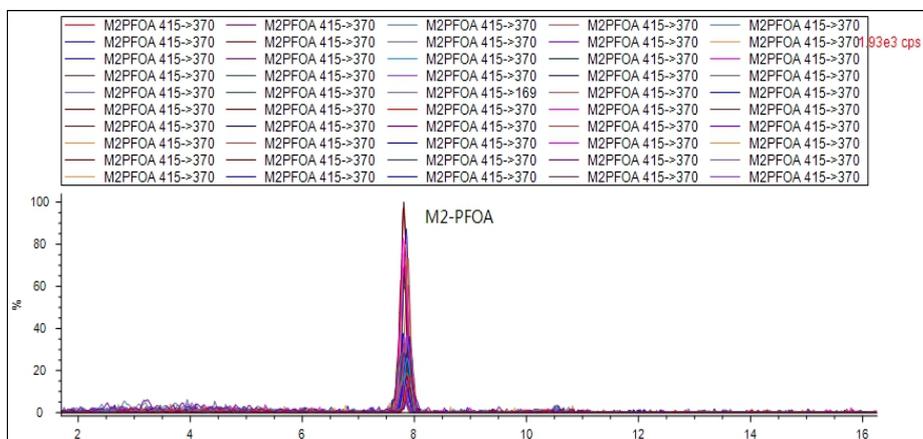


图 5.7.2.3-6 2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇作为流动相时，实际样品中进样内标色谱图

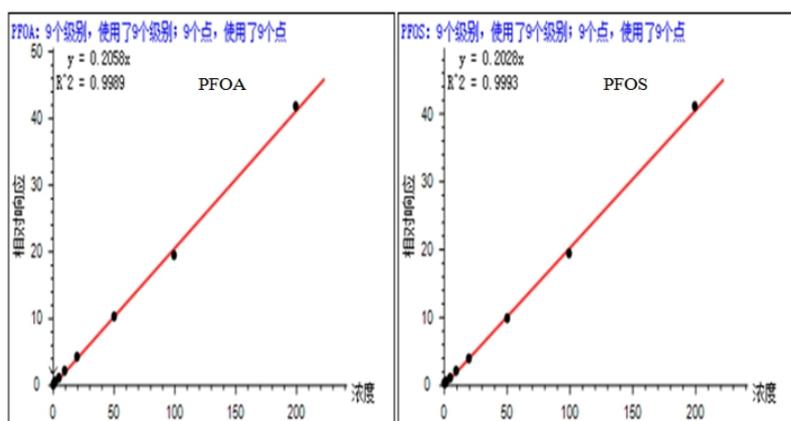


图 5.7.2.3-7 2 mM/L 乙酸铵水溶液/甲醇流动相时，PFOA/PFOS 校准曲线

#### 5.7.2.4 质谱条件

通过优化三重四极杆串联质谱条件,包括毛细管电压、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 0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内, PFOA 及 PFOS 的线性相关系数  $r$  均大于 0.998。对比了去溶剂气温度在 250  $^{\circ}\text{C}$ ~500  $^{\circ}\text{C}$  下 PFOA/PFOS 的峰面积,发现去溶剂气温度为 350  $^{\circ}\text{C}$  时, PFOA/PFOS 峰面积最大;对比了去溶剂气流量在 10 L/min~20 L/min 下 PFOA/PFOS 的峰面积,发现去溶剂气流量为 15 L/min 时, PFOA/PFOS 峰面积最大;对比了毛细管电压在 2.5 kV、3.5 kV 时 PFOA/PFOS 的峰面积,毛细管电压在 2.5 kV 时 PFOA/PFOS 的峰面积较大,故确定毛细管电压为 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 峰面积,得出锥孔电压为 15 V、碰撞能量为 13 V 时, PFOA 峰面积达到最大;锥孔电压为 62 V、碰撞能量为 55 V 时, PFOS 峰面积达到最大。

##### (1) 质谱条件

电离模式: ESI

雾化气流量: 1.0 L/min

毛细管电压: 2.5 kV

去溶剂气流量: 15 L/min

真空接口温度: 200  $^{\circ}\text{C}$

反吹气流量: 1.5 L/min

去溶剂气温度: 350  $^{\circ}\text{C}$

碰撞气流量: 0.25 ml/min

(2) 化合物参考条件见表 5.7.2.4-1。

表 5.7.2.4-1 化合物参考条件

序号	化合物名称	定量离子对 ( $m/z$ )	定性离子对 ( $m/z$ )	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	$^{13}\text{C}_2$ -PFOA	415-370		15	13	50
4	$^{13}\text{C}_2$ -PFOA		415-169	15	24	50
5	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	417-372		15	13	50
6	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA		417-169	15	24	50
7	PFOS	499-80		62	55	50
8	PFOS		499-99	62	60	50
9	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS	503-80		62	55	50
10	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS		503-99	62	60	50

##### (3) 去溶剂气温度

对比了去溶剂气温度在 250  $^{\circ}\text{C}$ 、350  $^{\circ}\text{C}$ 、425  $^{\circ}\text{C}$ 、500  $^{\circ}\text{C}$  时 PFOA/PFOS 的峰面积(表 5.7.2.4-2),去溶剂气温度为 350  $^{\circ}\text{C}$  时 PFOA 的峰面积最大,去溶剂气温度为 500  $^{\circ}\text{C}$  时 PFOS 的峰面积最大,但是当去溶剂气温度为 500  $^{\circ}\text{C}$  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  $^{\circ}\text{C}$ 。

表 5.7.2.4-2 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 5.7.2.4-3), 去溶剂气流量 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 5.7.2.4-3 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) 毛细管电压

对比毛细管电压在 2.5 kV、3.5 kV 时 PFOA/PFOS 的峰面积(表 5.7.2.4-4), 毛细管电压在 2.5 kV 时 PFOA/PFOS 的峰面积达到最大, 故确定毛细管电压为 2.5 kV。

表 5.7.2.4-4 毛细管电压优化值

毛细管电压 (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用锥孔电压下 PFOA/PFOS 峰面积(表 5.7.2.4-5), 得出锥孔电压为 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 5.7.2.4-5 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
		21	847883

化合物	母离子	锥孔电压 (V)	峰面积
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 峰面积 (表 5.7.2.4-6), 得出碰撞能量为 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 60V 时, PFOS 子离子 80 得到最大峰面积; 故确定 PFOA 413-369 碰撞能量为 13 V, PFOA 413-169 碰撞能量为 24 V, PFOS 499-99 碰撞能量为 55 V, PFOS 499-80 碰撞能量为 60 V。

表 5.7.2.4-6 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
		55	273731
		57	259876
		59	243034

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

#### (8) 线性范围

PFOA 及 PFOS 标准溶液在 1 ng/ml~1000 ng/ml 浓度范围内按优化好的仪器条件进行分析, 仪器测试结果见表 5.7.2.4-7, 以  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 和  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 分别作为 PFOA 和 PFOS 的内标绘制校准曲线。PFOA 浓度为 1 ng/ml~1000 ng/ml 时, 校准曲线见图 5.7.2.3-8; PFOS 浓度为 1 ng/ml~1000 ng/ml 时, 校准曲线见图 5.7.2.3-9, PFOS 浓度为 1 ng/ml~200 ng/ml 时, 校准曲线见图 5.7.2.3-10。图 5.7.2.3-8~图 5.7.2.3-10 可看出, PFOA 浓度为 1 ng/ml~1000 ng/ml 时, 校准曲线线性相关系数  $r$  大于 0.999; PFOS 浓度为 1 ng/ml~1000 ng/ml 时, 校准曲线线性相关系数  $r$  为 0.993, PFOS 浓度为 1 ng/ml~200 ng/ml 时, 校准曲线线性相关系数  $r$  大于 0.999。由表 5.7.2.4-7 可看出,  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 和  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 峰面积随着 PFOA 和 PFOS 浓度增大而减小, 当 PFOS 浓度为 500 ng/ml 时,  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 峰面积相对 PFOS 浓度为 1 ng/ml 时, 峰面积下降约 2 倍。综上, PFOA 浓度在 1 ng/ml~1000 ng/ml 范围线性较好, PFOS 浓度在 1 ng/ml~200 ng/ml 范围线性较好。

表 5.7.2.4-7 PFOA 和 PFOS 标准溶液测试

浓度 (ng/ml)	PFOA 峰面积	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA 峰面积	PFOS 峰面积	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS 峰面积
1	33890	311156	6356	68682
5	154049	283728	24295	58677
20	892027	408340	148063	85158
50	1389806	258487	229965	55059
100	2666603	254079	427105	51270
200	4976466	249942	751865	46244
500	10193222	196723	1512351	32403
1000	16730840	163884	2256796	30217

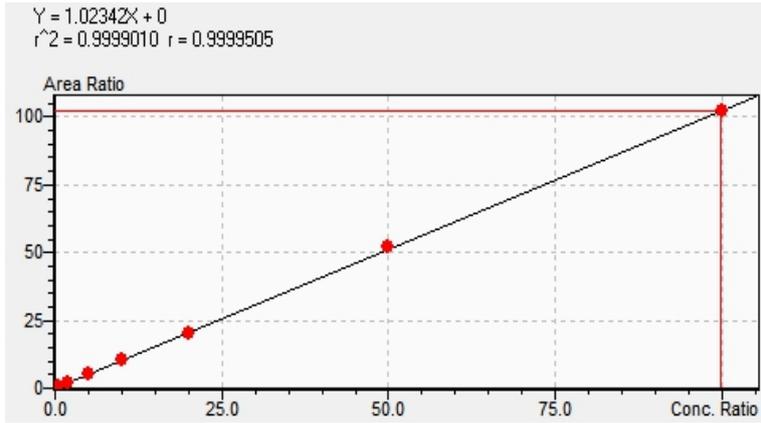


图 5.7.2.3-8 PFOA 校准曲线 (1~1000 ng/ml)

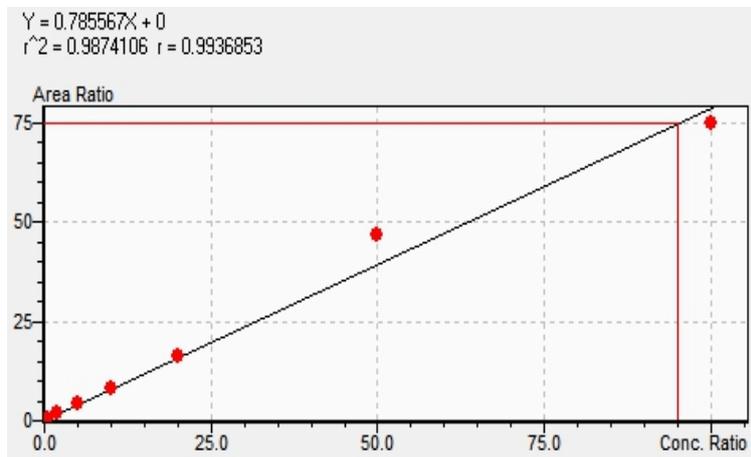


图 5.7.2.3-9 PFOS 校准曲线 (1~1000 ng/ml)

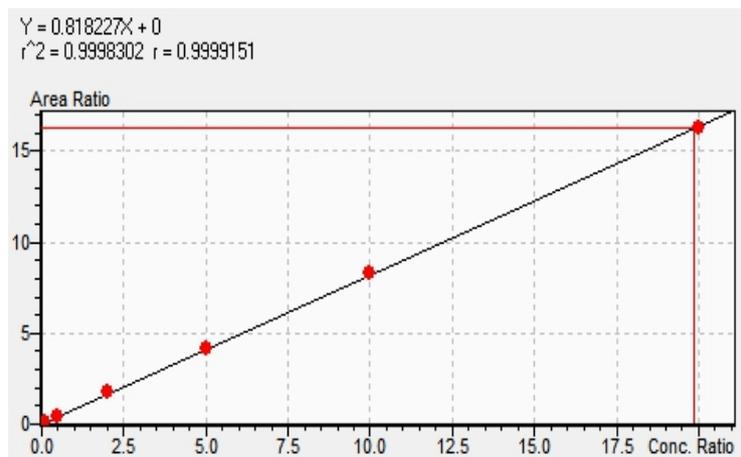


图 5.7.2.3-10 PFOS 校准曲线 (1~200 ng/ml)

(8) 其他类型仪器参考条件

标准编制组同时使用了不同品牌的仪器进行了目标物条件优化。

其中仪器 A 质谱参考条件如下：

离子源：ESI-

喷雾电压：2800V (-)

鞘气压力：38 Arb

辅助气压力：10 Arb

蒸发温度：320 °C

离子传输毛细管温度：400 °C

碰撞气压力：1.50 mTorr

监测模式：SRM

表 5.7.2.4-8 仪器 A 质谱条件

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> )	碰撞能 (V)	管透镜电压 (V)	源裂解电压 (V)
1	PFOA	413-369		86	13	6
2	PFOA		413-169	86	24	6
3	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOA	415-370		87	13	8
4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOA		415-169	87	24	8
5	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	417-372		88	13	8
6	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA		417-169	88	24	8
7	PFOS	499-80		115	55	25
8	PFOS		499-99	115	60	25
9	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	503-80		116	55	25
10	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS		503-99	116	60	25

仪器 B 质谱参考条件如下：

离子源：ESI-

毛细管电压：2500 V

喷嘴电压：0 V

CAV 电压：9 V

鞘流气温度：350 °C

鞘流气流速：11 ml/min

干燥气温度：320 °C

干燥气流速：6 ml/min

雾化器压力：30 psi

监测模式：SRM

表 5.7.2.4-9 仪器 B 质谱条件

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> )	碎裂电压 (V)	碰撞能 (V)
1	PFOA	413-369		80	1
2	PFOA		413-169	80	12

序号	化合物名称	定量离子对 ( $m/z$ )	定性离子对 ( $m/z$ )	碎裂电压 (V)	碰撞能 (V)
3	$^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$	415-370		80	1
4	$^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$		415-169	80	12
5	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	417-372		80	1
6	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$		417-169	80	12
7	PFOS	499-80		190	52
8	PFOS		499-99	190	68
9	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$	503-80		190	52
10	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$		503-99	190	68

## 5.8 结果计算

### 5.8.1 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。通过统计石英砂、土壤及沉积物加标实验中各目标物的保留时间，统计结果详见图 5.8.1-1。其中 PFOA 最大保留时间与最小保留差值为 0.03 min，PFOS 最大保留时间与最小保留差值为 0.04 min， $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$  最大保留时间与最小保留差值为 0.03 min， $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$  最大保留时间与最小保留差值为 0.04 min。从图 5.8.1-1 可看出，PFOA 与  $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$  保留时间波动完全一致，PFOS 与  $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$  保留时间波动完全一致，因本标准采用的是同位素稀释法，提取内标为碳取代目标物，且每个目标物均对应一个碳取代化合物，即 PFOA 对应  $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ ，PFOS 对应  $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ 。从验证数据统计结果可看出，PFOA 与  $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$  色谱学行为一致，PFOS 与  $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$  色谱学行为一致。因此本标准规定，目标物定性时，目标物保留时间应与样品中对应提取内标保留时间一致。

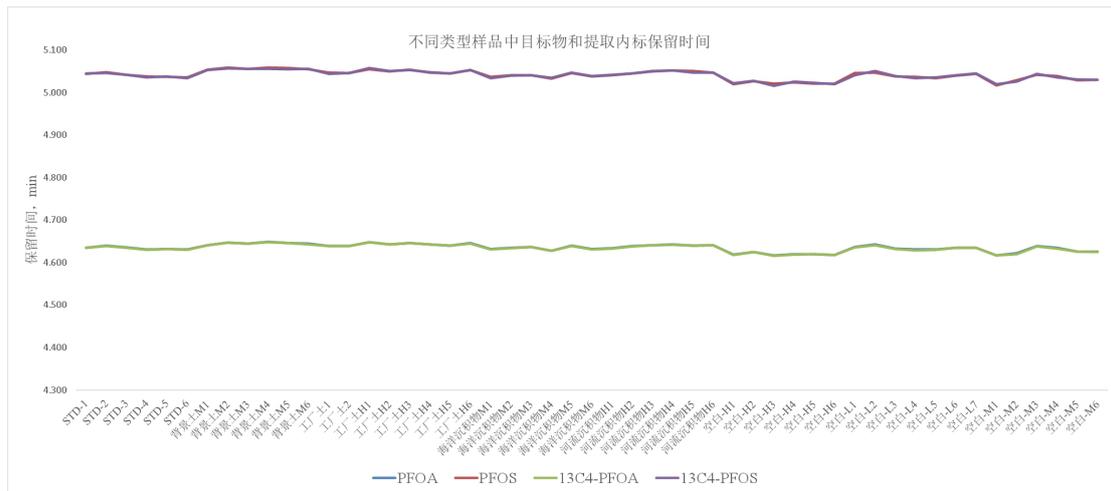


图 5.8.1-1 不同类型样品中目标物和提取内标保留时间

相对丰度经常用于质谱的定性分析，试样中各目标物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 规定试样中各目标物定性离子对的相对

丰度偏差应≤25%，EPA 8327 规定试样中各目标物定性离子对的相对丰度偏差应≤30%，GB 5009.253 则对试样中各目标物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≤20%，相对丰度为 20%~50%时，偏差≤25%，相对丰度为 10%~20%时，偏差≤30%，相对丰度≤20%时，偏差≤50%。

由石英砂、土壤及沉积物加标实验数据结果得出，试样中各目标物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的相对偏差均小于 20%。

综上，本标准规定样品中某目标物定性离子对的相对丰度 $K_{\text{sam}}$ 与浓度接近的标准溶液中定性离子对相对丰度 $K_{\text{std}}$ 的相对偏差应≤30%。

样品中某目标物定性离子对的相对丰度 $K_{\text{sam}}$ 按照公式（1）计算：

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

式中： $K_{\text{sam}}$ ——样品中某目标物定性离子对的相对丰度，%；

$A_2$ ——样品中某目标物定性离子对的峰面积；

$A_1$ ——样品中某目标物定量离子对的峰面积。

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

$$K_{\text{std}} = \frac{A_{\text{std}2}}{A_{\text{std}1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $K_{\text{std}}$ ——标准溶液中某目标物定性离子对的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2}$ ——标准溶液中某目标物定性离子对的峰面积；

$A_{\text{std}1}$ ——标准溶液中某目标物定量离子对的峰面积。

## 5.8.2 定量分析

### 5.8.2.1 平均相对响应因子计算

按照公式（3）计算目标物的相对响应因子。

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

式中： $RRF_{csi}$ ——标准溶液中第  $i$  点目标物的相对响应因子；

$\rho_{csi}$ ——标准溶液中第  $i$  点提取内标的质量浓度，ng/ml；

$\rho_{si}$ ——标准溶液中第  $i$  点目标物的质量浓度，ng/ml；

$A_{csi}$ ——标准溶液中第  $i$  点提取内标定量离子对峰面积；

$A_{si}$ ——标准溶液中第  $i$  点目标物定量离子对峰面积。

按照公式（4）计算目标物的平均相对响应因子。

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

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

$RRF_{csi}$ ——标准溶液中第  $i$  点目标物的相对响应因子；

$n$ ——标准系列点数。

按照公式（5）计算提取内标的相对响应因子。

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

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

$\rho_{rsi}$ ——标准溶液中第  $i$  点进样内标的质量浓度，ng/ml；

$\rho_{csi}$ ——标准溶液中第  $i$  点提取内标的质量浓度，ng/ml；

$A_{csi}$ ——标准溶液中第  $i$  点提取内标定量离子对峰面积；

$A_{rsi}$ ——标准溶液中第  $i$  点进样内标定量离子对峰面积。

按照公式（6）计算提取内标的平均相对响应因子。

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

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

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

$n$ ——标准系列点数。

#### 5.8.2.2 试样中提取内标的计算

按照公式（7）计算试样中提取内标质量。

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

式中： $m_{cs}$ ——试样中提取内标质量，ng；

$A_{cs}$ ——试样中提取内标定量离子对峰面积；

$A_{rs}$ ——试样中进样内标定量离子对峰面积；

$\rho_{rs}$ ——试样中进样内标的质量浓度，ng/ml；

$V$ ——试样定容体积，ml；

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

#### 5.8.2.3 试样中目标物的计算

按照公式（8）计算试样中目标物的质量浓度。

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

式中： $\rho$ ——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；

$\rho_{cs}$ ——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；

$M_l$ ——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。

#### 5.8.2.4 土壤样品中目标物的计算

按照公式（9）计算土壤样品中目标物的质量分数（含量）。

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

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

$\rho$ ——试样中目标物的质量浓度， $\text{ng}/\text{ml}$ ；

$V$ ——试样定容体积， $\text{ml}$ ；

$m_i$ ——土壤样品的取样量， $\text{g}$ ；

$W_{dm}$ ——土壤样品干物质的质量分数（含量）， $\%$ ；

#### 5.8.2.5 沉积物样品中目标物的计算

按照公式（10）计算沉积物样品中目标物的质量分数。

$$w_j = \frac{\rho \times V}{m_j \times (1 - W_{H_2O})} \quad (10)$$

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

$\rho$ ——试样中目标物的质量浓度， $\text{ng}/\text{ml}$ ；

$V$ ——试样定容体积， $\text{ml}$ ；

$m_j$ ——沉积物样品的质量， $\text{g}$ ；

$W_{H_2O}$ ——沉积物样品的含水率， $\%$ ；

#### 5.8.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

### 5.9 方法特性参数

#### 5.9.1 方法检出限

依据标准《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，对土壤和沉积物中 PFOA 及 PFOS 的方法检出限进行计算。标准要求：按照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，按公式（A.1）计算方法检出限。如果空白试验的测定值过高，或变动较大时，任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的 1/2”以内。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (\text{A.1})$$

式中：MDL——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；  
 $t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布；  
 $S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  值可参考表 5.9.1-1 取值。

表 5.9.1-1  $t$  值表

平行测定次数 ( $n$ )	自由度 ( $n-1$ )	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

当空白试验中未检测出目标物质时，按照样品分析的全部步骤，对浓度值或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，按公式 (A.2) 和公式 (A.3) 计算方法检出限。 $MDL$  值计算出来后，需判断其合理性。对于单一目标物的分析方法，如果样品浓度超过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。在进行重新测定后，将前一批测定的方差（即  $S^2$ ）与本批测定的方差相比较，较大者记为  $S^2_A$ ，较小者记为  $S^2_B$ 。若  $S^2_A/S^2_B > 3.05$ ，则将本批测定的方差标记为前一批测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。若  $S^2_A/S^2_B < 3.05$ ，则按下列公式计算方法检出限：

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S^2_A + v_B S^2_B}{v_A + v_B}} \quad (\text{A.2})$$

$$MDL = t_{(v_A+v_B,0.99)} \times S_p \quad (\text{A.3})$$

式中： $v_A$ ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

$v_B$ ——方差较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

$S_p$ ——组合标准偏差；

$t$ ——自由度为  $v_A + v_B$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布。

对于多目标物的分析方法，一般要求至少有 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，同时，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，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明用于测定  $MDL$  的初次样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与  $MDL$  比值不在 3~5 之间的化合物，要增加或减少浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的  $MDL$  作为该化合物的  $MDL$ 。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,按公式(A.2)和公式(A.3)计算方法检出限。PFOA/PFOS 测试结果见表 5.9.1-2。对结果进行合理性判断, PFOA 检出限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , PFOS 检出限为 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 样品浓度为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 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范围内的要求。

当取样量为 2.0 g, 定容体积为 1.0 ml 时, PFOA 方法检出限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 测定下限为 1.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , PFOS 方法检出限为 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 测定下限为 1.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 5.9.1-2 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  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.9	1.0
	2	1.1	1.0
	3	1.0	1.0
	4	0.9	1.0
	5	0.9	0.8
	6	0.8	0.9
	7	1.1	0.8
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.9	0.9
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.11	0.08
$t$ 值		3.143	3.143
方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.4	0.3
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.6	1.2

### 5.9.2 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 5.9.2-1~表 5.9.2-3。加标浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时,测试结果的相对标准偏差分别为 8.0%~11%、9.2%~13%和 7.6%~11%。

表 5.9.2-1 精密度测试数据 (低浓度)

平行样品编号		浓度 (含量) 1: 0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		PFOA	PFOS
测 定 结 果  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.9	1.0
	2	1.1	1.0
	3	1.0	1.0
	4	0.9	1.0
	5	0.9	0.8
	6	0.8	0.9
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.9	0.9
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.1	0.1
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		11	8.0

表 5.9.2-2 精密度测试数据（中浓度）

平行样品编号		浓度（含量）1: 5.00 µg/kg	
		PFOA	PFOS
测定结果 (µg/kg)	1	4.5	3.9
	2	5.2	4.8
	3	5.8	5.6
	4	5.8	5.6
	5	5.7	5.6
	6	5.6	5.5
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/kg)		5.4	5.2
标准偏差 $S_i$ (µg/kg)		0.5	0.7
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		9.2	13

表 5.9.2-3 精密度测试数据（高浓度）

平行样品编号		浓度（含量）3: 25.0 µg/kg	
		PFOA	PFOS
测定结果 (µg/kg)	1	23.0	21.2
	2	24.7	26.1
	3	21.6	20.9
	4	25.2	26.1
	5	26.2	26.2
	6	26.3	26.2
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/kg)		24.5	24.4
标准偏差 $S_i$ (µg/kg)		1.9	2.6
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		7.6	11

### 5.9.3 方法正确度

选取某地环境背景土壤作为低浓度土壤实际加标样品，选取某生产企业周边土壤作为高浓度土壤实际加标样品；选取某海域底质作为低浓度沉积物实际加标样品，选取某河流底质作为高浓度沉积物实际加标样品。将上述土壤和沉积物样品自然阴干、研磨、均质、过 60 目（0.25 mm）筛后，0 °C~6 °C 密封、避光保存。将上述土壤和沉积物样品分发至各验证实验室，作为方法正确度验证样品。本实验室方法验证数据详见表 5.9.3-1~表 5.9.3-4。环境背景土壤加标浓度为 5.00 µg/kg 时，测试结果的相对标准偏差为 8.0%~10%，加标回收率为 108%~110%；生产企业周边土壤加标浓度为 25.0 µg/kg 时，测试结果的相对标准偏差为 4.9%~5.5%，加标回收率为 100%~103%；海域底质加标浓度为 5.00 µg/kg 时，测试结果的相对标准偏差为 6.1%~14%，加标回收率为 90.7%~108%；河流底质加标浓度为 25.0 µg/kg 时，测试结果的相对标准偏差为 3.0%~7.2%，加标回收率为 102%~108%。

表 5.9.3-1 环境背景土壤加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 5.00 µg/kg	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (µg/kg)	1	5.3	4.8
	2	6.2	5.6
	3	5.9	6.3
	4	5.0	5.5
	5	5.2	4.9
	6	5.3	5.3
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/kg)		5.5	5.4
标准偏差 $S_i$ (µg/kg)		0.4	0.6
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		8.0	10
样品测定结果 (µg/kg)		ND	ND
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		110	108
注: ND 表示低于方法检出限。			

表 5.9.3-2 工业区土壤加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 25.0 µg/kg	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (µg/kg)	1	32.2	36.6
	2	34.2	34.7
	3	30.4	35.1
	4	32.3	38.6
	5	34.8	34.9
	6	33.0	32.9
平均值 $\bar{x}_i$ (µg/kg)		32.8	35.5
标准偏差 $S_i$ (µg/kg)		1.6	1.9
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.9	5.5
样品测定结果 (µg/kg)		7.9	9.7
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		100	103
注: ND 表示低于方法检出限。			

表 5.9.3-3 海域底质加标测试结果

平行样品编号		加标浓度: 5.00 µg/kg	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (µg/kg)	1	5.1	5.6
	2	5.6	4.6
	3	5.2	6.0
	4	5.3	5.9
	5	5.9	5.9
	6	5.0	4.3

平均值 $\bar{x}_i$ (μg/kg)	5.4	5.4
标准偏差 $S_i$ (μg/kg)	0.3	0.7
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	6.1	14
样品测定结果 (μg/kg)	0.8	ND
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)	90.7	108
注：ND 表示低于方法检出限。		

表 5.9.3-4 河流底质加标测试结果

平行样品编号		加标浓度：25.0 μg/kg	
		PFOA	PFOS
加标样品测定结果 (μg/kg)	1	26.4	26.9
	2	26.5	28.4
	3	25.5	26.3
	4	26.2	30.0
	5	27.9	24.4
	6	26.9	26.1
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/kg)		26.6	27.0
标准偏差 $S_i$ (μg/kg)		0.8	1.9
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.0	7.2
样品测定结果 (μg/kg)		1.2	ND
加标回收率 $\bar{p}_i$ (%)		102	108
注：ND 表示低于方法检出限。			

## 5.10 方法适用性研究

### 5.10.1 土壤有机质含量影响

土壤种类较多，可以分为砂质土、黏质土、壤土等类型，不同类型土壤中的有机质含量不同。有机质含量是影响土壤对有机物吸附能力的重要因素之一。故本标准选择不同有机质含量的样品作为基质，验证方法的适用性。本标准选择了有机质含量在 0 g/kg~75.0 g/kg 范围的土壤进行了 PFOA/PFOS 分析，分析结果见表 5.10.1-1，土壤中 PFOA/PFOS 含量随有机质含量变化趋势图见图 5.10.1-1。结果显示，有机质含量在 0 g/kg~75.0 g/kg 范围内，样品中 PFOA/PFOS 测试结果的相对标准偏差为 4.9~7.5，均小于 30%，满足分析测试误差要求。因绝大部分土壤有机质含量小于 75.0 g/kg，故本标准的技术路线适用于不同有机质含量样品中 PFOA/PFOS 的检测。

表 5.10.1-1 不同有机质含量土壤中 PFOA/PFOS 测试结果

样品类型	有机质 (g/kg)	PFOA 测定值 (μg/kg)	PFOS 测定值 (μg/kg)
土壤	0	4.7	5.0

样品类型	有机质 (g/kg)	PFOA 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	PFOS 测定值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
土壤	1	5.3	5.4
土壤	2	4.9	5.4
土壤	5	4.9	5.7
土壤	6	4.7	5.3
土壤	9	5.1	5.8
土壤	12	5.3	5.5
土壤	15	5.2	5.7
土壤	19	5.1	5.0
土壤	22	5.3	4.8
土壤	25	4.9	4.8
土壤	28	5.4	5.2
土壤	35	4.8	4.5
土壤	38	5.1	5.0
土壤	40	4.9	5.7
土壤	46	5.0	5.8
土壤	48	5.4	4.8
土壤	53	4.6	5.4
土壤	59	4.7	5.4
土壤	64	5.1	5.9
土壤	72	4.9	5.3
均值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	/	5.0	5.3
标准偏差 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	/	0.2	0.4
相对标准偏差 (%)	/	4.9	7.5

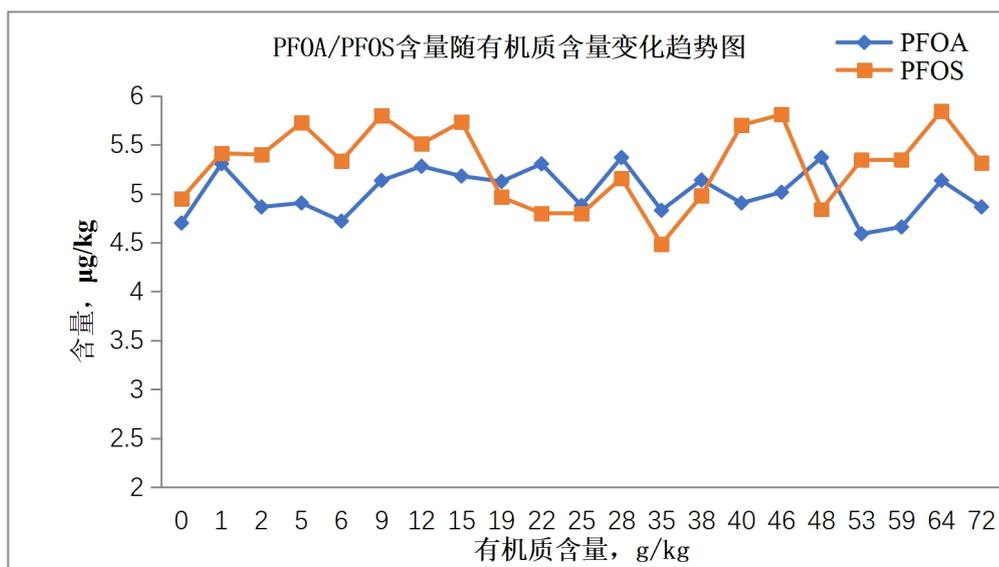


图 5.10.1-1 土壤中 PFOA/PFOS 含量随有机质含量变化趋势图

### 5.10.2 不同土壤样品类型基质影响

实验室选择了 6 种不同土壤类型进行基质加标测试，土壤样品类型覆盖我国南部、北部及中原地区土壤类型。分别为广东徐闻玄武岩砖红壤（1）、陕西洛川黄土（2）、内蒙古杭锦后旗盐碱土（3）、吉林省长春德惠市黑钙土（4）、辽宁省大连金县大孤山棕壤土（5）及湖南长沙井湾子红壤土（6），六种土壤类型 PFOA/PFOS 基质加标测试结果见表 5.10.2-1。从表 5.10.2-1 得到，六种土壤类型 PFOA/PFOS 基质加标回收率范围为 78.3%~115%，提取内标回收率范围为 63.0%~107%，均满足质控要求，故本方法适用性好。

表 5.10.2-1 六种土壤类型 PFOA/PFOS 基质加标测试结果

样品类型	样品测试结果 (µg/kg)				加标回收率 (%)			
	PFOA	PFOS	M <sub>4</sub> PFOA	M <sub>4</sub> PFOS	PFOA	PFOS	M <sub>4</sub> PFOA	M <sub>4</sub> PFOS
1	0.1	ND	4.3	3.8	/	/	85.9	75.4
1-加 1	5.2	4.5	3.9	3.3	102	89	77.1	66.2
1-加 2	5.1	4.9	3.9	4.1	99.2	98.5	78.0	81.7
1-加 3	5.5	5.7	3.8	3.6	108	115	75.1	71.6
2	0.1	ND	5.2	4.1	/	/	104	82.2
2-加 1	5.0	4.3	4.6	4.5	98.0	86.4	91.2	90.3
2-加 2	4.6	5.1	4.4	3.5	89.4	102	88.1	70.6
2-加 3	4.2	4.6	5.2	4.1	81.4	92.6	104	81.8
3	0.1	ND	5.3	4.9	/	/	107	97.4
3-加 1	4.4	5.4	4.1	3.4	85.8	107	82.0	67.0
3-加 2	4.5	4.7	3.9	3.4	87.0	94.0	78.9	67.9
3-加 3	4.0	4.6	5.3	4.3	78.3	92.9	106	85.8
4	0.2	ND	3.9	3.2	/	/	78.7	63.2
4-加 1	5.0	5.8	3.9	3.5	96.0	115	77.9	69.4
4-加 2	4.7	4.8	4.0	3.6	90.6	96.7	80.5	72.4

样品类型	样品测试结果 (µg/kg)				加标回收率 (%)			
	PFOA	PFOS	M <sub>4</sub> PFOA	M <sub>4</sub> PFOS	PFOA	PFOS	M <sub>4</sub> PFOA	M <sub>4</sub> PFOS
4-加 3	4.6	4.4	4.3	3.2	87.2	87.5	85.3	63.1
5	0.1	0.0	4.0	3.2	/	/	80.3	63.0
5-加 1	5.1	4.6	4.6	4.1	99.1	92.6	92.0	82.5
5-加 2	4.5	4.7	4.2	3.4	88.1	94.3	84.4	67.2
5-加 3	5.2	5.0	4.2	4.0	102	100	83.6	79.7
6	0.1	0.0	4.2	3.2	/	/	83.2	63.4
6-加 1	4.7	4.9	3.6	3.5	91.5	97.5	71.8	69.8
6-加 2	4.4	4.2	4.7	4.5	86.6	83.4	94.5	89.1
6-加 3	4.6	4.9	4.0	3.8	89.3	98.1	80.0	75.9

### 5.10.3 国际比对

标准编制组所在实验室参加了联合国环境规划署组织的关于《斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物的第二次实验室间国际比对 (Second UNEP Interlaboratory Assessment on the Stockholm Convention POPs)，对联合国环境规划署提供的标准溶液中 PFOA/PFOS 及沉积物中 PFOA/PFOS 进行了测试，测试结果均为满意，详见图 5.10.2-1 (标准编制组所在实验室代号为 L005)，图中 S 表示结果为满意、Q 表示结果为有问题、U 表示结果为不满意、B 表示未提供数据。比对结果进一步证明使用本标准方法分析土壤和沉积物中 PFOA/PFOS，得到的结果是准确、可靠的。

Matrix	Determinand	L001	L002	L003	L004	L005
Standard solution I	L-PFOS anion	S	S	B	S	S
	FOSA	B	B	B	B	S
	PFBA	B	B	B	S	S
	PFPeA	B	B	B	S	Q
	PFHxA	S	S	B	S	S
	PFHpA	S	S	B	S	S
	PFOA	S	S	B	S	S
	PFNA	S	S	B	S	S
	PFDA	S	S	B	S	S
	PFUDA	S	S	B	S	B
	PFDoA	S	S	B	S	B
	PFTTrDA	S	S	B	S	B
	PFTeDA	S	S	B	S	B
	L-PFBS	B	B	B	S	U
	L-PFHxS	S	S	B	S	S
	L-PFHpS	B	B	B	B	B
	L-PFDS	S	S	B	B	B
	MeFOSA	S	S	B	B	B
	EtFOSA	B	B	B	B	B
	MeFOSE	B	B	B	B	B
EtFOSE	B	B	B	B	B	
Sediment	L-PFOS anion	B	B	B	S	S
	FOSA	B	B	B	B	S

5.10.2-1 标准溶液及沉积物中 PFOA/PFOS 国际比对结果

## 5.11 质量保证和质量控制

### 5.11.1 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，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) 实验室空白

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）应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。

### 5.11.2 校准

6 家验证实验室提供的结果中，PFOA 及 PFOS 校准曲线的线性相关系数范围为 0.998~1.000，校准曲线中间点浓度测定偏差范围为 0.4%~12.2%，详见表 5.11.2-1。当使用校准曲线进行校准时，EPA 8327 规定线性相关系数应 $\geq 0.995$ ，ASTM D7968 规定线性相关系数应 $\geq 0.99$ ；使用平均相对响应因子进行校准时，EPA 8327 规定相对响应因子的相对标准偏差应小于 20%。EPA 537 规定校准曲线中间点浓度的测定值与配置值的相对偏差应 $\leq 20\%$ ，EPA 8327 和 ASTM D7968 均规定校准曲线中间点浓度的测定值与配置值的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

综上，本标准规定，当使用校准曲线进行校准时，线性相关系数应 $\geq 0.995$ 。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，重新绘制校准曲线。每测定 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批）需测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与配置值的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。否则应查找原因，重新建立校准曲线。

表 5.11.2-1 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	相对响应因子相对标准偏差	中间点浓度测定偏差
1	0.998~0.999	9.8~18.7	1.2%~12.0%
2	0.999~1.000	5.2~9.6	0.4%~1.6%
3	0.999	3.6~6.5	2.0%~4.6%
4	0.999	4.5~7.7	2.0%~9.9%
5	0.999	6.6~10.5	0.7%~6.2%
6	0.999	8.9~13.8	3.5%~12.2%

### 5.11.3 平行样

6家实验室对PFOA及PFOS石英砂加标浓度分别为1.0 μg/kg、5.0 μg/kg、25.0 μg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为2.3%~14.6%、4.4%~10.4%、1.4%~7.9%；

6家实验室对PFOA及PFOS背景土壤和生产企业周边土壤加标浓度分别为5.0 μg/kg、25.0 μg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为7.8%~14.4%、1.9%~10.7%；实验室间相对标准偏差分别为1.7%~2.7%、2.6%~2.8%；

6家实验室对PFOA及PFOS海域沉积物和河流沉积物加标浓度分别为5.0 μg/kg、25.0 μg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为2.5%~12.2%、1.5%~13.3%；实验室间相对标准偏差分别为3.5%~4.9%、2.5%~3.9%；

6家实验室石英砂、背景土壤、生产企业周边土壤、海域沉积物和河流沉积物等样品测试结果的相对标准偏差最大值为14.6%。EPA 8327规定平行样测定结果的相对偏差应在±30%以内，ASTM D7968、ASTM D7979、EPA 537等方法质控范围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在±30%以内。否则应查找原因，重新分析同批样品。

### 5.11.4 回收率

6家实验室对PFOA及PFOS石英砂加标浓度分别为1.0 μg/kg、5.0 μg/kg、25.0 μg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。加标回收率范围分别为91.5%~111%、89.5%~106%、91.1%~106%。

6家实验室对PFOA及PFOS背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为5.00 μg/kg、25.0 μg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。加标回收率范围分别为90.6%~111%、90.8%~105%。

6家实验室对PFOA及PFOS海域沉积物样品、河流沉积物样品加标浓度分别为5.00 μg/kg、25.0 μg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。加标回收率范围分别为81.0%~

106%、83.0%~103%。

6家实验室对PFOA及PFOS石英砂加标浓度分别为1.0 μg/kg、5.0 μg/kg、25.0 μg/kg，背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为5.00 μg/kg、25.0 μg/kg，海域沉积物样品、河流沉积物样品加标浓度分别为5.00 μg/kg、25.0 μg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。提取内标回收率范围分别为75.9%~110%、76.4%~108%、72.0%~112%、55.0%~91.2%、57.2%~91.5%、56.0%~93.4%、55.5%~87.2%；提取内标回收率最终值分别为84.7%±10%~87.4%±22%、81.9%±12%~85.7%±22%、84.9%±22%~90.0%±22%、71.6%±24%~72.9%±30%、68.5%±22%~73.6%±26%、73.3%±20%~76.7%±24%、68.0%±20%~68.5%±26%。

6家实验室对石英砂、背景土壤、生产企业周边土壤、海域沉积物和河流沉积物等样品测试结果的加标回收率最大范围为81.0%~111%。提取内标回收率最大范围为55.0%~112%。

ISO 25101标准中要求PFOA/PFOS的基质加标回收率为70%~125%，EPA 8327、EPA 537、EPA 533、ASTM D7968及ASTM D7979等标准中要求PFOA/PFOS的基质加标回收率为70%~130%。其中EPA 8327规定样品浓度在测定下限范围时，加标回收率要求为50%~150%。EPA 533分析方法为同位素稀释法，其对提取内标回收率要求为50%~200%。

综上，本标准规定每20个样品或每批（少于20个样品/批），应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%~150%，否则应查找原因，直到回收率满足要求，才能进行定量计算。

### 5.11.5 废物处置

实验室产生的废物应分类存放，集中保管，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订技术导则》（HJ 168-2020）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	李爱民	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
		惠亚梅	女	41	高工	环境科学	6
		李文超	女	34	工程师	环境化学	9

### 6.1.2 验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织6家有资质的实验室，按照《土壤和沉积物 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》（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订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选取石英砂作为空白基质，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、高浓度样品加标，验证方法的精密度；选取某地环境背景土壤（黄土）作为低浓度土壤实际加标样品，选取某生产企业周边土壤（水稻土）作为高浓度土壤实际加标样品，选取某海域底质作为低浓度沉积物实际加标样品，选取某河流底质作为高浓度沉积物实际加标样品，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

方法验证方案是按照《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》（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、仪器及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

选取石英砂作为空白基质,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《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》(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( $SD$ )。按 HJ 168-2020 附录 A 中检出限的计算公式得出方法检出限。

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 3~5 倍的空白加标样品进行  $n$  ( $n \geq 7$ ) 次平行测定。按 HJ 168-2020 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

选取石英砂作为空白基质,通过低、中、高浓度空白基质样品加标,空白基质低、中、高加标浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。选取某地环境背景土壤作为低浓度土壤实际加标样品,加标浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;选取某生产企业周边土壤作为高浓度土壤实际加标样品,加标浓度为 25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;选取某海域底质作为低浓度沉积物实际加标样品,加标浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;选取某河流底质作为高浓度沉积物实际加标样品,加标浓度为 25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,验证方法的精密度。每个浓度测试 6 个平行样品,计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等,统计其精密度数据。

### 6.2.1.4 正确度验证

选取石英砂作为空白基质,通过低、中、高浓度空白基质样品加标,空白基质低、中、高加标浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。选取某地环境背景土壤作为低浓度土壤实际加标样品,加标浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;选取某生产企业周边土壤作为高浓度土壤实际加标样品,加标浓度为 25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;选取某海域底质作为低浓度沉积物实际加标样品,加标浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;选取某河流底质作为高浓度沉积物实际加标样品,加标浓度为 25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,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 2.0 g,定容体积为 1.0 ml 时,PFOA 的方法检出限为 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,PFOS 的方法检出限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;PFOA 的测定下限为 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,PFOS 的测定下限为 1.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 6.2.2.2 精密度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 石英砂加标浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~14.6%、

4.4%~10.4%、1.4%~7.9%；实验室间相对标准偏差分别为 3.0%~5.7%、1.2%~2.4%、1.5%~2.3%；重复性限 ( $r$ ) 范围分别为 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限 ( $R$ ) 范围分别为 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

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

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

### 6.2.2.3 正确度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 石英砂加标浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 91.5%~111%、89.5%~106%、91.1%~106%；加标回收率最终值分别为 100% $\pm$ 12%~103% $\pm$ 12%、98.4% $\pm$ 11%~101% $\pm$ 6.2%、97.6% $\pm$ 8.4%~97.8% $\pm$ 7.6%。

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 90.6%~111%、90.8%~105%；加标回收率最终值分别为 97.1% $\pm$ 9.6%~103% $\pm$ 12%、101% $\pm$ 6.8%~101% $\pm$ 9.8%。

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 海域沉积物样品、河流沉积物样品加标浓度分别为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 81.0%~106%、83.0%~103%；加标回收率最终值分别为 95.0% $\pm$ 18%~96.5% $\pm$ 8.6%、94.9% $\pm$ 10%~95.3% $\pm$ 12%。

综上，PFOA 的方法检出限为 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，PFOS 的方法检出限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，达到了预期要求，能够满足履约痕量分析的需求。6 家实验室石英砂样品、背景土壤样品、生产企业周边土壤样品、海域沉积物样品、河流沉积物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。

## 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，生态环境部生态环境监测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、标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整；2、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；3、标准主要内容及编制标准的技术路线基本可行。并提出以下具体修改意见和建议：1、目标化合物确定为全氟辛基羧酸和全氟辛基磺酸，分析方法确定为同位素稀释-三重四极杆质谱法；2、进一步补充土壤及沉积物中全氟辛基羧酸和全氟辛基磺酸污染状况；3、通过实验确定土壤及沉积物样品的保存时间；4、需提出对仪器设备的性能及方法空白的要求；5、土壤低浓度选择典型的环境背景样品，高浓度选择生产企业周边样品进行方法验证；沉积物选择河流底质及海水底质样品进行方法验证；6、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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，生态环境部生态环境监测司组织专家进行标准征求意见稿技术审查，专家组听取了标准主编单位编制的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。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“土壤和沉积物全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定液相色谱-三重四极杆质谱法”；2、编制说明中补充方法检出限确定的依据、实际土壤样品分别使用振荡萃取、超声波萃取和加压流体萃取的对比数据、净化液定容溶剂的选择、定量计算时以阴离子计的依据，使用海洋沉积物优化样品净化过程中的实验条件；3、标准文本中增加引用文件 HJ 25.2、铜丝制备方法、修改定性分析的要求，适用范围中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，在干扰和消除或注意事项中补充采样、前处理过程的背景污染预防消除，正确度中增加提取内标的统计结果，质量控制部分增加实验室空白，删除全程序空白要求；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。

## 11 标准征求意见情况（送审稿增加内容）

征求意见的回复意见和处理情况具体见附二《国家环境保护标准征求意见情况汇总表》。

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] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Houtz E.F., Higgins C.P., Field J.A., Sedlak D.L. Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil[J]. Environmental Science & Technology, 2013.47(15): 8187-8195.
- [10] Kumar K.S., Zushi Y., Masunaga S., Gilligan M., Pride C., Sajwan K.S. Perfluorinated organic contaminants in sediment and aquatic wildlife, including sharks, from Georgia, USA[J]. Marine Pollution Bulletin, 2009.58(4): 621-629.
- [11] Lam N.H., Cho C.R., Kannan K., Cho H.S. A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles[J]. Journal of Hazardous Materials, in press. 2016.
- [12] Lam N.H., Cho C.R., Lee J.S., Soh H.Y., Lee B.C., Lee J.A., Tatarozako N., Sasaki K., Saito N., Iwabuchi K., Kannan K., Cho H.S. Perfluorinated alkyl substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: A nationwide survey[J]. Science of The Total Environment, 2014.491-492: 154-162.
- [13] Zushi Y., Tamada M., Kanai Y., Masunaga S. Time trends of perfluorinated compounds from the sediment core of Tokyo Bay, Japan (1950s-2004)[J]. Environmental Pollution, 2010.158(3): 756-763.
- [14] Gómez C., Vicente J., Echavarrri-Erasun B., Porte C., Lacorte S. Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain)[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011. 62(5): 948-955.

- [15] Avanti O.S., Ventouri E.I., Stasinakis A.S., Thomaidis N.S. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012. 239-240: 24-31.
- [16] Sun H., Gerecke A.C., Giger W., Alder A.C. Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland[J]. *Environmental Pollution*, 2011. 159(2): 654-662.
- [17] Llorca M., Farré M., Tavano M.S., Alonso B., Koremblit G., Barceló D. Fate of a broad spectrum of perfluorinated compounds in soils and biota from Tierra del Fuego and Antarctica[J]. *Environmental Pollution*, 2012. 163: 158-166.
- [18] Bao J., Liu W., Liu L., Jin Y., Dai J., Ran X., Zhang Z., Tsuda S. Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011. 45(19): 8075-8080.
- [19] 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.
- [20] Bao J., Liu W., Liu L., Jin Y., Ran X., Zhang Z. Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China[J]. *Chemosphere*, 2010. 80(2): 123-130.
- [21] Bao J., Jin Y., Liu W., Ran X., Zhang Z. Perfluorinated compounds in sediments from the Daliao River system of northeast China[J]. *Chemosphere*, 2009. 77(5): 652-657.
- [22] Zhang Y., Meng W., Guo C., Xu J., Yu T., Fan W., Li L. Determination and partitioning behavior of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in water and sediment from Dianchi Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2012. 88(11): 1292-1299.
- [23] Wang T., Lu Y., Chen C., Naile J.E., Khim J.S., Park J., Luo W., Jiao W., Hu W., Giesy J.P. Perfluorinated compounds in estuarine and coastal areas of north Bohai Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011. 62(8): 1905-1914.
- [24] Chen S., Jiao X.C., Gai N., Li X.J., Wang X.C., Lu G.H., Piao H.T., Rao Z., Yang Y.L. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China[J]. *Environmental Pollution*. 2016. 211: 124-131.
- [25] Yan H., Zhang C.J., Zhou Q., Chen L., Meng X.Z. Short- and long-chain perfluorinated acids in sewage sludge from Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2012. 88(11): 1300-1305.
- [26] Zhang C., Yan H., Li F., Hu X., Zhou Q. Sorption of short- and long-chain perfluoroalkyl surfactants on sewage sludges[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013. 260: 689-699.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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-alpha[J]. *Toxicological Sciences*, 2007.98 (2): 571-581.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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-susceptible species[J]. *Toxicology Letters*, 1994.71 (1): 69-75.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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).
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] Schroder H. F. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003.1020(1):131-151.
- [48] Alzaga R., Salgado-Petinal C., Jover E., Bayona J. M. Development of a procedure for the determination of perfluorocarboxylic acids in sediments by pressurised fluid extraction, headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatographic-mass spectrometric determination[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005.1083(1-2):1-6.
- [49] Higgins C. P., Field J. A., Criddle C. S., Luthy R. G. Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005.39(11):3946-3956.
- [50] Stock N. L., Furdui V. I., Muir D. C. G., Mabury S. A. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination[J].*Environmental Science & Technology*, 2007.41(10):3529-3536.

- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] Kaserzon S.L., Kennedy K., Hawker D.W., Thompson J., Carter S., Roach A.C., Booij K., Mueller J.F. Development and calibration of a passive sampler for perfluorinated alkyl carboxylates and sulfonates in water[J]. *Environmental Science & Technology*,2012.46 (9):4985-4993.
- [58] 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.
- [59] ISO 25101:2009 Water Quality-Determination Of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) And Perfluorooctanoate (PFOA)-Method For Unfiltered Samples Using Solid Phase Extraction And Liquid Chromatography/Mass Spectrometry[S]. International Organization of Standardization, 2009.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] JIS K0450-70-10-2011 Testing methods for perfluorooctane-sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in industrial water and wastewater[S]. Japanese Standard Association,2011.
- [64] 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.
- [65] 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]. U.S. Environmental Protection Agency Office of Water, NW Washington,2011.
- [66] EPA 533 Determination Of Per- And Polyfluoroalkyl Substances In Drinking Water By Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction And Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry [S]. USEPA, 2019.
- [67] 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>.
- [68] 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>.
- [69] 全国化学标准化技术委员会.氟化工产品 and 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/bz/gk/gb/newGbInfo?hcno=D514279D61E6501197E0CF7778F33F24>.
- [70] 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/bz/gk/gb/newGbInfo?hcno=75299F03F2D56E98B48DD3166A6712CE>.
- [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 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%252FT%25203694.1-2014/>.
- [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 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/>.
- [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 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/>.

- [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 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/>.
- [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 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/>.
- [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 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/>.
- [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 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/>.
- [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 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/>.
- [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 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/>.
- [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 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/>.
- [81] 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/>.
- [82] 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/>.
- [83] 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/>.
- [84] 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%25203694.14-2013/>.

附件一

# 方法验证报告

方法名称：土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的  
测定 高效液相色谱-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.....	86
1.1 实验室基本情况.....	86
1.2 方法检出限、测定下限测试数据.....	89
1.3 方法精密度测试数据.....	93
1.4 方法正确度测试数据.....	96
1.5 其他需要说明的问题.....	103
2 方法验证数据汇总.....	错误! 未定义书签。
2.1 方法检出限、测定下限汇总.....	103
2.2 方法精密度汇总.....	104
2.3 方法正确度汇总.....	107
3 方法验证结论.....	110

## 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 至附表 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	李爱民	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	江伟	男	44	高 工	生物化工	13
		惠亚梅	女	41	高 工	环境科学	6
		李文超	女	34	工程师	环境化学	9

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
液相色谱串联质谱联用仪	Waters Quattro Premier	VAA217	良好	浙江省生态环境监测中心
液相色谱串联质谱联用仪	Waters2695-API 3200 QTrap	AA23511102	良好	广东省生态环境监测中心
液相色谱串联质谱联用仪	安捷伦 LC1260-6460	DEBAB00911/SG1 2447202	良好	湖北省生态环境监测中心站
液相色谱串联质谱联用仪	安捷伦 LC1260-6460	SG11297207	良好	江苏省泰州环境监测中心
液相色谱串联质谱联用仪	AB SCIEX QTRAP 5500	AU215441408	良好	山东省分析测试中心
液相色谱串联质谱联用仪	Agilent 1260 Infinity II--6470	SG1849G106	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	
弱阴离子萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/500mg	
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	
弱阴离子萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/500mg	
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	
弱阴离子萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/500mg	
甲醇	J&K、LCMS 级	江苏省泰州环境监测中心
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	
弱阴离子萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/500mg	
弱阴离子萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/500mg	
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	
弱阴离子萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/500mg	
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	
弱阴离子萃取柱	Waters Oasis WAX 固相萃取小柱、6 cc/500mg	

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

选取石英砂作为空白基质，通过分析空白基质加标样品来计算方法检出限。按照《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》（标准草案）中样品分析的全部步骤，重复  $n$  ( $n \geq 7$ ) 次试验，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 ( $SD$ )。按 HJ 168-2020 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 家实验室对 PFOA 及 PFOS 石英砂加标浓度分别为  $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计，结果详见附表 1.2-1~附表 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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.2	1.0
	2	1.2	1.1
	3	1.2	1.0
	4	1.3	0.9
	5	0.9	1.1
	6	0.9	1.2
	7	1.1	1.1
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.1	1.1	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.15	0.09	
$t$ 值	3.143	3.143	
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.5	0.3	
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	2.0	1.2	
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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.9	1.1	
	2	1.0	1.0	
	3	1.0	1.1	
	4	0.9	0.9	
	5	0.9	0.9	
	6	0.9	1.1	
	7	1.0	1.0	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.0	1.0		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.07	0.09		
$t$ 值	3.143	3.143		
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.3	0.3		
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.2	1.2		
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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.0	0.9	
	2	0.9	0.9	
	3	1.0	1.0	
	4	0.9	0.9	
	5	1.0	0.9	
	6	1.0	1.0	
	7	1.0	0.9	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.0	0.9		
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.07	0.04		
$t$ 值	3.143	3.143		
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.3	0.2		
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.2	0.8		
注： $i$ 为实验室编号。				

附表 1.2-4 江苏省泰州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 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.0	1.2	
	2	0.9	0.9	
	3	1.0	1.1	
	4	0.9	0.9	
	5	1.0	1.1	
	6	1.1	1.0	
	7	0.9	0.9	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.0	1.0	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.07	0.12	
$t$ 值		3.143	3.143	
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.3	0.4	
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		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31日

平行样品编号		PFOA	PFOS	备注
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.1	1.2	
	2	1.0	1.1	
	3	1.0	1.0	
	4	1.2	1.1	
	5	1.0	1.1	
	6	1.0	1.0	
	7	0.9	1.0	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.0	1.1	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.1	0.1	
$t$ 值		3.143	3.143	
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.4	0.4	
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.6	1.6	
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：2021 年 07 月 28 日

平行样品编号	PFOA	PFOS	备注
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.0	1.1
	2	1.0	1.0
	3	0.9	1.0
	4	1.0	1.1
	5	1.0	1.1
	6	1.0	1.0
	7	0.9	1.0
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.0	1.0	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.05	0.05	
$t$ 值	3.143	3.143	
检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.2	0.2	
测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.8	0.8	
注： $i$ 为实验室编号。			

### 1.3 方法精密度测试数据

选取石英砂作为空白基质，通过低、中、高浓度空白基质样品加标，验证方法的精密度。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 家实验室对 PFOA 及 PFOS 石英砂加标浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计，结果详见附表 1-3.1~附表 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 (1.00) 1		浓度 (5.00) 2		浓度 (25.0) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.2	1.0	5.1	5.1	24.5	26.0	
	2	1.2	1.1	5.3	4.0	26.2	25.1	
	3	1.2	1.0	5.0	4.5	26.4	22.1	
	4	1.3	0.9	5.2	4.0	26.5	25.9	
	5	0.9	1.1	6.0	4.6	26.4	23.7	
	6	0.9	1.2	5.3	4.7	24.8	21.6	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.1	1.0	5.3	4.5	25.8	24.0	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.2	0.1	0.3	0.5	0.9	1.9	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		14.6	9.3	6.5	10.1	3.6	7.9	
注：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 (1.00) 1		浓度 (5.00) 2		浓度 (25.0) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	0.9	1.1	4.7	4.5	24.1	24.6	
	2	1.0	1.0	5.0	5.2	22.7	23.3	
	3	1.0	1.1	5.2	5.4	25.4	25.4	
	4	0.9	0.9	5.0	4.5	24.0	23.4	
	5	0.9	0.9	4.8	4.8	25.0	24.5	
	6	0.9	1.1	5.6	5.3	26.0	26.5	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.9	1.0	5.0	4.9	24.5	24.6	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.1	0.1	0.3	0.4	1.2	1.2	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		8.2	9.3	6.2	8.3	4.8	5.0	
注： $i$ 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 (1.00) 1		浓度 (5.00) 2		浓度 (25.0) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.0	0.9	5.3	5.4	26.3	25.5	
	2	0.9	0.9	5.2	5.3	23.1	24.1	
	3	1.0	1.0	5.4	4.9	23.1	23.2	
	4	0.9	0.9	4.3	4.5	25.2	24.8	
	5	1.0	0.9	4.4	5.6	24.9	24.9	
	6	1.0	1.0	4.8	4.7	24.5	24.3	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.0	0.9	4.9	5.0	24.5	24.5	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.07	0.04	0.5	0.4	1.2	0.8	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		7.5	4.1	10.1	8.4	5.1	3.3	
注： $i$ 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 (1.00) 1		浓度 (5.00) 2		浓度 (25.0) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.0	1.2	5.2	5.6	26.5	26.0	
	2	0.9	0.9	5.3	5.5	26.2	28.1	
	3	1.0	1.1	5.0	5.4	25.4	25.1	
	4	0.9	0.9	5.2	5.5	23.5	27.9	
	5	1.0	1.1	5.7	5.1	25.4	25.6	
	6	1.1	1.0	5.4	4.7	24.8	25.6	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.0	1.1	5.3	5.3	25.3	26.4	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.1	0.1	0.2	0.3	1.1	1.3	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		6.1	11.2	4.4	6.6	4.2	4.9	
注： $i$ 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31日

平行号		试 样						备注
		浓度 (1.00) 1		浓度 (5.00) 2		浓度 (25.0) 3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.1	1.2	5.5	5.7	23.0	23.0	
	2	1.0	1.1	5.6	5.8	22.7	23.6	
	3	1.0	1.0	5.3	4.9	20.3	24.2	
	4	1.2	1.1	4.7	4.7	23.4	24.0	
	5	1.0	1.1	4.8	4.8	23.2	23.9	
	6	1.0	1.0	4.2	4.7	24.0	24.0	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.0	1.1	5.0	5.1	22.8	23.8	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.1	0.1	0.5	0.5	1.3	0.5	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		6.2	5.6	10.4	10.2	5.7	1.9	
注： $i$ 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：2021年07月28日

平行号		试 样						备注
		浓度（1.00）1		浓度（5.00）2		浓度（25.0）3		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	1.0	1.1	4.7	3.9	23.8	22.6	
	2	1.0	1.0	5.8	5.3	23.9	23.0	
	3	0.9	1.0	4.8	4.5	24.0	23.1	
	4	1.0	1.1	4.7	4.6	24.4	22.8	
	5	1.0	1.1	4.8	5.0	23.4	23.9	
	6	1.0	1.0	4.9	4.6	23.7	23.1	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		1.0	1.0	5.0	4.6	23.9	23.1	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		0.04	0.05	0.4	0.5	0.3	0.4	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		4.0	5.0	8.0	10.9	1.2	1.7	
注： $i$ 为实验室编号。								

## 1.4 方法正确度测试数据

选取某地环境背景土壤作为低浓度土壤实际加标样品，选取某生产企业周边土壤作为高浓度土壤实际加标样品，选取某海域底质作为低浓度沉积物实际加标样品，选取某河流底质作为高浓度沉积物实际加标样品，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家实验室对PFOA及PFOS背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品及海域沉积物样品、河流沉积物样品加标浓度分别为5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的统一样品进行了6次平行测定和统计，结果详见附表1-4.1~附表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

平行号	实际样品																备注	
	样品				样品				样品				样品					
	背景土壤 样品		背景土壤 加标样品		生产企业周边 土壤样品		生产企业周边 土壤加标样品		海域底质 样品		海域底质 加标样品		河流底质 样品		河流底质 加标样品			
	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS		
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	ND	ND	4.8	4.2	7.1	13.8	32.4	43.9	0.8	ND	6.9	4.5	1.2	ND	23.2	21.6	
	2	ND	ND	6.3	5.1	6.0	11.0	33.3	36.0	1.0	ND	6.2	4.6	1.6	ND	24.0	20.9	
	3	/	/	6.3	5.1	/	/	29.6	33.1	/	/	7.1	5.5	/	/	24.0	19.4	
	4	/	/	5.0	4.2	/	/	32.6	35.3	/	/	5.6	4.1	/	/	26.1	22.2	
	5	/	/	4.8	4.8	/	/	36.5	39.8	/	/	5.8	4.3	/	/	23.2	19.1	
	6	/	/	4.7	3.9	/	/	32.9	41.1	/	/	5.6	3.9	/	/	23.0	21.2	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	ND	ND	5.3	4.5	6.6	12.4	32.9	38.2	0.9	ND	6.2	4.5	1.4	ND	23.9	20.7		
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0		
加标回收率 $P_i$ (%)	/	/	106	91.0	/	/	105	103	/	/	106	89.7	/	/	90.0	83.0		
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

平行号		实际样品																备注
		样品				样品				样品				样品				
		背景土壤 样品		背景土壤 加标样品		生产企业周边 土壤样品		生产企业周边 土壤加标样品		海域底质 样品		海域底质 加标样品		河流底质 样品		河流底质 加标样品		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	ND	ND	5.5	5.4	7.9	12.1	35.2	36.6	1.4	ND	6.2	4.6	1.3	ND	23.9	22.5	
	2	ND	ND	5.1	4.9	6.3	10.9	37.4	33.1	0.9	ND	6.4	5.4	1.1	ND	27.4	24.9	
	3	/	/	4.5	4.0	/	/	31.9	35.0	/	/	5.5	4.2	/	/	23.6	24.5	
	4	/	/	5.3	5.1	/	/	32.5	36.7	/	/	7.1	5.6	/	/	24.7	29.5	
	5	/	/	5.8	5.4	/	/	34.8	32.0	/	/	6.4	4.7	/	/	24.7	24.9	
	6	/	/	6.1	5.9	/	/	29.0	31.8	/	/	5.8	4.8	/	/	23.3	19.7	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		ND	ND	5.4	5.1	7.1	11.5	33.5	34.2	1.2	ND	6.2	4.9	1.2	ND	24.6	24.3	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		/	/	107	102	/	/	105	90.8	/	/	101	97.5	/	/	93.5	97.3	
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

平行号		实际样品																备注
		样品				样品				样品				样品				
		背景土壤 样品		背景土壤 加标样品		生产企业周边 土壤样品		生产企业周边 土壤加标样品		海域底质 样品		海域底质 加标样品		河流底质 样品		河流底质 加标样品		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	ND	ND	5.5	5.2	8.4	14.4	34.1	39.7	1.0	ND	6.6	5.6	2.0	ND	24.9	22.6	
	2	ND	ND	6.0	5.0	7.4	10.8	34.0	37.2	1.2	ND	5.7	4.3	1.7	ND	27.2	25.3	
	3	/	/	5.0	5.2	/	/	30.8	33.3	/	/	6.1	4.9	/	/	26.3	25.3	
	4	/	/	5.5	4.9	/	/	30.9	39.8	/	/	5.9	5.3	/	/	30.4	27.8	
	5	/	/	5.1	4.8	/	/	31.4	41.9	/	/	5.6	4.6	/	/	27.2	24.9	
	6	/	/	6.2	5.9	/	/	33.1	40.9	/	/	6.2	4.9	/	/	24.3	22.5	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		ND	ND	5.5	5.2	7.9	12.6	32.4	38.8	1.1	ND	6.0	5.0	1.8	ND	26.7	24.7	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		/	/	111	103	/	/	97.9	105	/	/	98.0	99.1	/	/	99.7	98.9	
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1-4.4 实际样品加标测试数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2016年05月26日

平行号		实际样品																备注
		样品				样品				样品				样品				
		背景土壤 样品		背景土壤 加标样品		生产企业周边 土壤样品		生产企业周边 土壤加标样品		海域底质 样品		海域底质 加标样品		河流底质 样品		河流底质 加标样品		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	ND	ND	4.9	4.4	6.1	10.4	29.7	39.6	1.0	ND	6.1	4.5	1.7	ND	26.2	24.6	
	2	ND	ND	4.3	4.3	6.6	11.2	30.4	35.2	1.3	ND	6.8	5.6	1.9	ND	27.0	24.9	
	3	/	/	5.1	5.0	/	/	34.1	33.7	/	/	6.1	5.5	/	/	27.5	24.4	
	4	/	/	4.4	4.3	/	/	33.3	39.0	/	/	5.6	4.8	/	/	27.7	25.2	
	5	/	/	5.0	5.0	/	/	30.5	36.6	/	/	5.8	4.7	/	/	28.2	26.1	
	6	/	/	4.2	4.2	/	/	29.1	38.7	/	/	6.6	5.5	/	/	28.0	26.2	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		ND	ND	4.7	4.5	6.4	10.8	31.2	37.2	1.2	ND	6.2	5.1	1.8	ND	27.4	25.2	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		/	/	93.0	90.6	/	/	99.4	105	/	/	100	102	/	/	103	101	
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31日

平行号		实际样品																备注
		样品				样品				样品				样品				
		背景土壤 样品		背景土壤 加标样品		生产企业周边 土壤样品		生产企业周边 土壤加标样品		海域底质 样品		海域底质 加标样品		河流底质 样品		河流底质 加标样品		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	ND	ND	4.7	4.7	5.5	9.1	30.4	34.6	0.8	ND	4.9	4.9	1.4	ND	26.0	23.9	
	2	ND	ND	4.9	4.8	5.5	9.0	31.0	36.6	0.9	ND	4.8	5.1	1.5	ND	24.8	24.5	
	3	/	/	5.7	5.8	/	/	29.0	33.3	/	/	4.8	5	/	/	23.1	24.2	
	4	/	/	4.2	4.7	/	/	32.4	33.9	/	/	5.5	5	/	/	26.3	26.2	
	5	/	/	4.6	4.6	/	/	30.2	32.9	/	/	4.9	5	/	/	27.0	23.7	
	6	/	/	4.9	4.8	/	/	32.2	35.9	/	/	4.5	4.6	/	/	24.1	24.3	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		ND	ND	4.8	4.9	5.5	9.1	30.9	34.6	0.9	ND	4.9	4.9	1.5	ND	25.2	24.5	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		/	/	96.8	97.8	/	/	102	102	/	/	81.0	98.7	/	/	95.1	97.9	
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1-4.6 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：2021年07月28日

平行号		实际样品																备注
		样品				样品				样品				样品				
		背景土壤 样品		背景土壤 加标样品		生产企业周边 土壤样品		生产企业周边 土壤加标样品		海域底质 样品		海域底质 加标样品		河流底质 样品		河流底质 加标样品		
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1	ND	ND	4.9	4.6	5.8	14.0	29.9	40.2	0.5	ND	4.9	4.7	1.1	ND	23.0	22.6	
	2	ND	ND	5.1	4.6	6.0	14.7	30.9	40.8	0.6	ND	4.9	4.9	1.1	ND	23.5	22.9	
	3	/	/	6.1	5.6	/	/	29.6	37.7	/	/	4.9	4.5	/	/	22.5	21.8	
	4	/	/	5.0	4.7	/	/	30.2	39.5	/	/	4.9	4.7	/	/	23.4	24.0	
	5	/	/	5.0	4.7	/	/	29.6	37.4	/	/	4.9	4.6	/	/	23.2	23.8	
	6	/	/	5.0	5.0	/	/	29.3	40.0	/	/	4.6	4.5	/	/	23.2	25.3	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		ND	ND	5.2	4.9	5.9	14.4	29.9	39.3	0.6	ND	4.8	4.6	1.1	ND	23.1	23.4	
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	/	/	5.0	5.0	/	/	25.0	25.0	
加标回收率 $P_i$ (%)		/	/	104	98.0	/	/	96.0	99.6	/	/	84.0	92.0	/	/	88.0	93.6	
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

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

6家实验室对加标浓度为1.0 µg/kg的空白基质土壤样品按照《土壤和沉积物 全氟辛酸及全氟辛基磺酸的测定 高效液相色谱串联质谱法》(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 168-2020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 (µg/kg)		测定下限 (µg/kg)	
	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
1	0.5	0.3	2.0	1.2
2	0.3	0.3	1.2	1.2
3	0.3	0.2	1.2	0.8
4	0.3	0.4	1.2	1.6
5	0.4	0.4	1.6	1.6
6	0.2	0.2	0.8	0.8

结论:6家实验室按照《土壤和沉积物 全氟辛酸及全氟辛基磺酸的测定 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,按HJ 168-2020中检出限的计算公式得出方法检出限和测定下限。该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2.0 g,定容体积为1.0 ml时,PFOA的方法检出限为0.5 µg/kg,PFOS的方法检出限为0.4 µg/kg;PFOA的测定下限为2.0 µg/kg,PFOS的测定下限为1.6 µg/kg。

## 2.2 方法精密度汇总

附表 2.2-1 PFOA 方法精密度测试数据汇总表（石英砂样品）

实验室号	浓度（1.0 μg/kg）1			浓度（5.0 μg/kg）2			浓度（25.0 μg/kg）3		
	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	$S_i$ (μg/kg)	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	$S_i$ (μg/kg)	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	$S_i$ (μg/kg)	RSD <sub>i</sub> (%)
1	1.1	0.2	14.6	5.3	0.3	6.5	25.8	0.9	3.6
2	0.9	0.1	8.2	5.0	0.3	6.2	24.5	1.2	4.8
3	1.0	0.1	7.5	4.9	0.5	10.1	24.5	1.2	5.1
4	1.0	0.1	6.1	5.3	0.2	4.4	25.3	1.1	4.2
5	1.0	0.1	6.2	5.0	0.5	10.4	22.8	1.3	5.7
6	1.0	0.04	4.0	5.0	0.4	8.0	23.9	0.3	1.2
$\bar{\bar{x}}$ (μg/kg)	1.0			5.1			24.5		
$S'$ (μg/kg)	0.06			0.12			0.37		
RSD' (%)	5.7			2.4			1.5		
重复性限 $r$ (μg/kg)	0.2			1.1			3.0		
再现性限 $R$ (μg/kg)	0.3			1.1			4.0		

附表 2.2-2 PFOS 方法精密度测试数据汇总表（石英砂样品）

实验室号	石英砂加标浓度（1.0 μg/kg）			石英砂加标浓度（5.0 μg/kg）			石英砂加标浓度（25.0 μg/kg）		
	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	$S_i$ (μg/kg)	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	$S_i$ (μg/kg)	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	$S_i$ (μg/kg)	RSD <sub>i</sub> (%)
1	1.0	0.1	9.3	4.5	0.5	10.1	24.0	1.9	7.9
2	1.0	0.1	9.3	4.9	0.4	8.3	24.6	1.2	5.0
3	0.9	0.0	4.1	5.0	0.4	8.4	24.5	0.8	3.3
4	1.1	0.1	11.2	5.3	0.3	6.6	26.4	1.3	4.9
5	1.1	0.1	5.6	5.1	0.5	10.2	23.8	0.5	1.9
6	1.0	0.05	5.0	4.6	0.5	10.9	23.1	0.4	1.7
$\bar{\bar{x}}$ (μg/kg)	1.0			4.9			24.4		
$S'$ (μg/kg)	0.03			0.06			0.56		
RSD' (%)	3.0			1.2			2.3		
重复性限 $r$ (μg/kg)	0.2			1.2			3.2		
再现性限 $R$ (μg/kg)	0.3			1.4			4.3		

附表 2.2-3 PFOA 和 PFOS 方法精密度测试数据汇总表(背景土壤和生产企业周边土壤样品)

实验室号	背景土壤加标浓度 (5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						生产企业周边土壤加标浓度 (25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )					
	PFOA			PFOS			PFOA			PFOS		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$\text{RSD}_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$\text{RSD}_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$\text{RSD}_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$\text{RSD}_i$ (%)
1	5.3	0.8	14.4	4.5	0.5	11.2	32.9	2.2	6.7	38.2	4.1	10.7
2	5.4	0.5	9.9	5.1	0.6	12.2	33.5	3.0	8.9	34.2	2.2	6.4
3	5.5	0.5	8.2	5.2	0.4	7.8	32.4	1.5	4.8	38.8	3.1	8.1
4	4.7	0.4	8.9	4.5	0.4	8.1	31.2	2.0	6.5	37.2	2.3	6.3
5	4.8	0.5	10.4	4.9	0.4	8.8	30.9	1.3	4.2	34.6	1.5	4.2
6	5.2	0.5	8.7	4.9	0.4	8.0	29.9	0.6	1.9	39.3	1.4	3.6
$\bar{\bar{x}}$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	5.2			4.8			31.8			37.0		
$S'$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	0.14			0.08			0.83			1.02		
$\text{RSD}'$ (%)	2.7			1.7			2.6			2.8		
重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.5			1.3			5.4			7.3		
再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.7			1.4			6.2			9.0		

附表 2.2-4 PFOA 和 PFOS 方法精密度测试数据汇总表（海域沉积物和河流沉积物样品）

实验室号	海域沉积物加标浓度（5.0 μg/kg）						河流沉积物加标浓度（25.0 μg/kg）					
	PFOA			PFOS			PFOA			PFOS		
	$\bar{x}_i$ (μg/kg)	$S_i$ (μg/kg)	RSD <sub>i</sub> (%)									
1	6.2	0.7	10.7	4.5	0.5	12.2	23.9	1.2	4.9	20.7	1.2	5.9
2	6.2	0.6	9.3	4.9	0.5	10.2	24.6	1.5	6.0	24.3	3.2	13.3
3	6.0	0.3	5.7	5.0	0.5	9.6	26.7	2.2	8.2	24.7	2.0	8.0
4	6.2	0.5	7.7	5.1	0.5	9.6	27.4	0.7	2.7	25.2	0.8	3.0
5	4.9	0.3	6.5	4.9	0.2	4.0	25.2	1.5	5.8	24.5	0.9	3.7
6	4.8	0.1	2.5	4.6	0.2	3.3	23.1	0.4	1.5	23.4	1.2	5.3
$\bar{\bar{x}}$ (μg/kg)	5.7			4.8			25.2			23.8		
$S'$ (μg/kg)	0.2			0.17			0.64			0.92		
RSD' (%)	4.9			3.5			2.5			3.9		
重复性限 $r$ (μg/kg)	1.3			1.2			3.8			4.9		
再现性限 $R$ (μg/kg)	2.2			1.3			5.8			6.4		

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

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

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

## 2.3 方法正确度汇总

附表2.3-1 PFOA和PFOS石英砂样品加标测试数据汇总表

实验室号	石英砂 (加标浓度1.0 µg/kg)		石英砂 (加标浓度5.0 µg/kg)		石英砂 (加标浓度25.0 µg/kg)	
	$P_i$ (%)		$P_i$ (%)		$P_i$ (%)	
	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
1	111	105	106	89.5	103	96.2
2	94.0	100	100	98.8	98.1	98.3
3	95.0	91.5	97.6	101	98.2	97.9
4	99.3	106	105	106	101	106
5	105	110	101	102	91.1	95.1
6	98.3	105	99.0	93.0	95.5	92.3
$\bar{P}$ (%)	100	103	101	98.4	97.8	97.6
$S_{\bar{P}}$ (%)	5.9	5.9	3.1	5.6	3.8	4.2

附表2.3-2 PFOA实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	背景土壤样品 (加标浓度5.0 µg/kg)	生产企业周边土壤样品 (加标浓度25.0 µg/kg)	海域底质样品 (加标浓度5.0 µg/kg)	河流底质样品 (加标浓度25.0 µg/kg)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	106	105	106	90.0
2	107	105	101	93.5
3	111	97.9	98.0	100
4	93.0	99.4	100	103
5	96.8	102	81.0	95.1
6	104	96.0	84.0	88.0
$\bar{P}$ (%)	103	101	95.0	94.9
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.2	3.4	9.2	5.2

附表2.3-3 PFOS实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	背景土壤样品 (加标浓度5.0 µg/kg)	生产企业周边土壤样品 (加标浓度25.0 µg/kg)	海域底质样品 (加标浓度5.0 µg/kg)	河流底质样品 (加标浓度25.0 µg/kg)
	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)	$P_i$ (%)
1	91.0	103	89.7	83.0
2	102	90.8	97.5	97.3
3	103	105	99.1	98.9
4	90.6	105	102	101
5	97.8	102	98.7	97.9
6	98.0	99.6	92.0	93.6
$\bar{P}$ (%)	97.1	101	96.5	95.3
$S_p$ (%)	4.8	4.9	4.3	5.9

附表2.3-4 空白样品提取内标测试数据汇总表

实验室号	石英砂 (加标浓度1.0 µg/kg)		石英砂 (加标浓度5.0 µg/kg)		石英砂 (加标浓度25.0 µg/kg)	
	$P_i$ (%)		$P_i$ (%)		$P_i$ (%)	
	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$
1	79.7	75.9	77.3	78.7	80.6	77.8
2	85.3	110	76.4	108	112	107
3	78.6	80.2	76.6	77.7	80.8	80.1
4	83.2	79.2	81.8	77.6	85.6	81.4
5	93.3	89.8	93.6	85.4	93.4	72.0
6	88.1	89.0	85.9	86.7	88.3	91.2
$\bar{P}$ (%)	84.7	87.4	81.9	85.7	90.0	84.9
$S_p$ (%)	5	11	6	11	11	11

附表2.3-5 实际样品提取内标测试数据汇总表

实验室号	背景土壤样品 (加标浓度5.0 µg/kg)		生产企业周边土壤样品 (加标浓度25.0 µg/kg)		海域底质样品 (加标浓度5.0 µg/kg)		河流底质样品 (加标浓度25.0 µg/kg)	
	$P_i$ (%)		$P_i$ (%)		$P_i$ (%)		$P_i$ (%)	
	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$	$^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$
1	55.0	60.3	57.2	64.1	56.0	59.6	55.5	57.8
2	85.3	83.8	78.1	72.6	72.6	93.4	62.8	76.3
3	58.3	58.6	64.5	63.0	68.1	72.3	57.6	60.3
4	61.9	59.5	62.4	60.2	73.7	69.6	61.2	59.7
5	91.2	81.8	87.8	59.6	87.6	73.7	87.2	68.8
6	85.8	85.5	91.5	91.3	81.6	91.5	86.6	84.9
$\bar{P}$ (%)	72.9	71.6	73.6	68.5	73.3	76.7	68.5	68.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	15	12	13	11	10	12	13	10

结论：6家实验室对PFOA及PFOS石英砂加标浓度分别为1.0 µg/kg、5.0 µg/kg、25.0 µg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。加标回收率范围分别为91.5%~111%、89.5%~106%、91.1%~106%；加标回收率最终值分别为100%±12%~103%±12%、98.4%±11%~101%±6.2%、97.6%±8.4%~97.8%±7.6%。

6家实验室对PFOA及PFOS背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为5.00 µg/kg、25.0 µg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。加标回收率范围分别为90.6%~111%、90.8%~105%；加标回收率最终值分别为97.1%±9.6%~103%±12%、101%±6.8%~101%±9.8%。

6家实验室对PFOA及PFOS海域沉积物样品、河流沉积物样品加标浓度分别为5.00 µg/kg、25.0 µg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。加标回收率范围分别为81.0%~106%、83.0%~103%；加标回收率最终值分别为95.0%±18%~96.5%±8.6%、94.9%±10%~95.3%±12%。

6家实验室对PFOA及PFOS石英砂加标浓度分别为1.0 µg/kg、5.0 µg/kg、25.0 µg/kg，背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为5.00 µg/kg、25.0 µg/kg，海域沉积物样品、河流沉积物样品加标浓度分别为5.00 µg/kg、25.0 µg/kg的统一样品进行了6次平行测定和统计。提取内标回收率范围分别为75.9%~110%、76.4%~108%、72.0%~112%、55.0%~91.2%、57.2%~91.5%、56.0%~93.4%、55.5%~87.2%；提取内标回收率最终值分别为84.7%±10%~87.4%±22%、81.9%±12%~85.7%±22%、84.9%±22%~90.0%±22%、71.6%±24%~72.9%±30%、68.5%±22%~73.6%±26%、73.3%±20%~76.7%±24%、68.0%±20%~68.5%±26%。

### 3 方法验证结论

#### 3.1 方法检出限和测定下限

当取样量为 2.0 g，定容体积为 1.0 ml 时，PFOA 的方法检出限为 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，PFOS 的方法检出限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；PFOA 的测定下限为 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，PFOS 的测定下限为 1.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

#### 3.2 精密度

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

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

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

#### 3.3 正确度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 石英砂加标浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 91.5%~111%、89.5%~106%、91.1%~106%；加标回收率最终值分别为 100% $\pm$ 12%~103% $\pm$ 12%、98.4% $\pm$ 11%~101% $\pm$ 6.2%、97.6% $\pm$ 8.4%~97.8% $\pm$ 7.6%。

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 90.6%~111%、90.8%~105%；加标回收率最终值分别为 97.1% $\pm$ 9.6%~103% $\pm$ 12%、101% $\pm$ 6.8%~101% $\pm$ 9.8%。

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 海域沉积物样品、河流沉积物样品加标浓度分别为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。加标回收率范围分别为 81.0%~106%、83.0%~103%；加标回收率最终值分别为 95.0% $\pm$ 18%~96.5% $\pm$ 8.6%、94.9% $\pm$ 10%~95.3% $\pm$ 12%。

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 石英砂加标浓度分别为 1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，背景土壤样品、生产企业周边土壤样品加标浓度分别为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，海域沉积物

样品、河流沉积物样品加标浓度分别为 5.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。提取内标回收率范围分别为 75.9%~110%、76.4%~108%、72.0%~112%、55.0%~91.2%、57.2%~91.5%、56.0%~93.4%、55.5%~87.2%；提取内标回收率最终值分别为 84.7% $\pm$ 10%~87.4% $\pm$ 22%、81.9% $\pm$ 12%~85.7% $\pm$ 22%、84.9% $\pm$ 22%~90.0% $\pm$ 22%、71.6% $\pm$ 24%~72.9% $\pm$ 30%、68.5% $\pm$ 22%~73.6% $\pm$ 26%、73.3% $\pm$ 20%~76.7% $\pm$ 24%、68.0% $\pm$ 20%~68.5% $\pm$ 26%。

### 3.4 整体结论

PFOA 的方法检出限为 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，PFOS 的方法检出限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，达到了预期要求，能够满足痕量分析的需求。

6 家实验室石英砂样品、背景土壤样品、生产企业周边土壤样品、海域沉积物样品、河流沉积物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。