

团体标准

T/BSES 003-2024

土壤和沉积物 全氟和多氟烷基化合物的 测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

Soil and sediment—Determination of per- and polyfluoroalkyl substances
—Liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

2024 - 12 - 19 发布

2024 - 12 - 19 实施

北京环境科学学会

发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 准确度.....	9
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处置.....	9
13 注意事项.....	10
附录 A（规范性附录）目标化合物方法检出限和测定下限.....	11
附录 B（资料性附录）目标化合物质谱条件.....	12
附录 C（资料性附录）方法准确度.....	16

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由北京环境科学学会提出并归口。

本文件由北京环境科学学会组织实施。

本文件起草单位：生态环境部对外合作与交流中心、国家环境分析测试中心、中国科学院生态环境研究中心

本文件主要起草人：张志丹、刘金林、唐晗昱、刘梦、刘承友、郭婧、刘岩、俞奔、张利飞、高丽荣、史亚利

土壤和沉积物 全氟和多氟烷基化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法

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

1 适用范围

本文件规定了测定土壤和沉积物中全氟丁酸及其盐类等 31 种全氟和多氟烷基化合物（per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS）的液相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件适用于土壤和沉积物中全氟丁酸及其盐类等 31 种 PFAS 的测定。

取样量为 1.0 g，试样定容体积为 1.0 ml，进样体积为 5.0 μ l 时，31 种 PFAS 的方法检出限为 1~2 μ g/kg，测定下限为 4~8 μ g/kg。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本文件引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 17378.5	海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
HJ 166	土壤环境监测技术规范
HJ 494	水质 采样技术指导
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 方法原理

土壤和沉积物中的目标化合物经氨水甲醇溶液提取、弱阴离子交换固相萃取柱净化，用液相色谱-三重四极杆质谱测定，根据保留时间、特征离子定性，同位素内标法定量。

4 干扰和消除

4.1 分析过程中含氟聚合物（如聚四氟乙烯）的使用可能对测定产生干扰，样品采集和前处理过程中应避免使用含氟聚合物材质的器皿。

4.2 液相色谱系统可能含有目标物，可使用捕集柱分离样品中目标物与仪器背景干扰，也可将液相色谱系统中聚四氟乙烯材质配件更换为聚醚醚酮或不锈钢材质。

5 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，实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

5.2 乙酸（CH₃COOH）：色谱纯。

5.3 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): $w \in [25\% \sim 28\%]$ 。

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

5.5 氨水-甲醇混合溶液 I。

将氨水 (5.3) 和甲醇 (5.1) 按 1.2:98.8 的体积比混合, 临用现配。

5.6 氨水-甲醇混合溶液 II。

将氨水 (5.3) 和甲醇 (5.1) 按 0.4:99.6 的体积比混合, 临用现配。

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

称取 154 mg 乙酸铵 (5.4), 加入 1000 ml 水溶解, 临用现配。

5.8 乙酸铵缓冲液: $\text{pH} \approx 4$ 。

在 1000 ml 水中加入 1.14 ml 乙酸 (5.2) 和 0.39 g 乙酸铵 (5.4), 混匀。

5.9 PFAS 标准贮备液: $\rho = 50.0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存, 使用前应恢复至室温并摇匀。当标准物质为盐时, 应将其浓度换算为对应酸的浓度。

5.10 PFAS 标准使用液: $\rho = 1.00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

取适量 PFAS 标准贮备液 (5.9) 用甲醇 (5.1) 稀释, PFAS 标准使用液密封、避光, $4 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以下冷藏保存。记录溶液液面, 当因溶剂挥发液面降低时应停止使用该使用液。

5.11 提取内标贮备液: $\rho = 2.00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

使用碳同位素标记全氟丁酸 ($^{13}\text{C}_4\text{-PFBA}$) 等 20 种化合物 (参见附录 B) 作为提取内标, 市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存, 使用前应恢复至室温并摇匀。当标准物质为盐时, 应将其浓度换算为对应酸的浓度。

5.12 提取内标使用液: $\rho = 0.200 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

取适量提取内标标准贮备液 (5.11) 用甲醇 (5.1) 稀释, 提取内标使用液密封、避光, $4 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以下冷藏保存。记录溶液液面, 当因溶剂挥发液面降低时应停止使用该使用液。

5.13 进样内标贮备液: $\rho = 2.00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

使用碳同位素标记全氟丁酸 ($^{13}\text{C}_3\text{-PFBA}$) 等 7 种化合物 (参见附录 B) 作为进样内标, 市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存, 使用时应恢复至室温并摇匀。当标准物质为盐时, 应将其浓度换算为对应酸的浓度。

5.14 进样内标使用液: $\rho = 0.200 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

取适量进样内标贮备液 (5.13) 用甲醇 (5.1) 稀释, 进样内标使用液密封、避光, $4 \text{ } ^\circ\text{C}$ 以下冷藏保存。记录溶液液面, 当因溶剂挥发液面降低时应停止使用该使用液。

5.15 弱阴离子交换固相萃取柱 I: 填料为键合哌嗪的 *N*-乙基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物, 150 mg/6 ml, 或其他等效固相萃取柱。

5.16 弱阴离子交换固相萃取柱 II: 填料为键合哌嗪的 *N*-乙基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物, 500 mg/6 ml, 或其他等效固相萃取柱。

5.17 石英砂: 粒径 $150 \text{ } \mu\text{m} \sim 250 \text{ } \mu\text{m}$ (100 目 \sim 60 目)。

马弗炉中 $450 \text{ } ^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h, 稍冷却后置于洁净干燥器中备用。

5.18 针头式过滤器: 聚丙烯或尼龙材质, $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 。

5.19 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样容器: 不含氟聚合物材质容器。

- 6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱仪具备梯度洗脱功能，三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源，具备多反应监测功能。
- 6.3 色谱柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，填料粒径为 1.8 μm ，柱长为 100 mm，内径为 2.1 mm。也可使用其他性能相近的色谱柱。
- 6.4 捕集柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，填料粒径为 1.8 μm ~5 μm ，柱长为 50 mm，内径为 2.1 mm。也可使用其他性能相近的色谱柱。
- 6.5 冷冻干燥仪。
- 6.6 提取装置：水平振荡仪或其他性能相当的设备。
- 6.7 离心机：最小离心力 2000 \times g。
- 6.8 涡旋振荡混匀器。
- 6.9 固相萃取装置：富集管路和固相萃取柱适配器均为聚丙烯材质。
- 6.10 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 6.11 样品筛：不锈钢材质，孔径为 250 μm （60 目）。
- 6.12 离心管：聚丙烯材质，15 ml、50 ml。
- 6.13 进样瓶：聚丙烯材质，2 ml。
- 6.14 容量瓶：聚丙烯材质。

7 样品

7.1 样品采集和保存

土壤和沉积物样品采集和保存按照 HJ 166、HJ 494 的相关要求执行。采样量不少于 250 g。样品采集后，置于采样容器（6.1）中，密封、避光，4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存，14 d 内完成提取。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），自然阴干或冷冻干燥后，研磨、均质、过样品筛（6.11）。

7.3 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 17378.5 执行。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

准确称取 1.0 g 样品（7.2）转入 50 ml 离心管（6.12）中，加入 50.0 μl 提取内标使用液（5.12），涡旋混匀后静置半小时。加入 15 ml 氨水-甲醇混合溶液 I（5.5），用涡旋振荡混匀器（6.8）混合 1 min，用提取装置（6.6）以 300 r/min 常温振荡 1 h，用离心机（6.7）离心 10 min，转移上清液于另一离心管（6.12）中；在保留样品的离心管中加入 10 ml 氨水-甲醇混合溶液 I（5.5），重复提取 1 次，用离心机（6.7）离心 10 min，上清液与第一次提取液合并；在保留样品的离心管中加入 5 ml 氨水-甲醇混合溶液 I（5.5），手动振荡使样品分散，用离心机（6.7）离心 10 min，合并 3 次提取液。使用浓缩装置（6.10）浓缩提取液体积至约 5 ml，经 0.45 μm 针头式过滤器（5.18）过滤后加入 45 ml 水，混匀，使用乙酸（5.2）或氨水（5.3）调节 pH 值至 6~7，待净化。

7.4.2 净化

依次用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液 II (5.6)、6 ml 甲醇 (5.1) 和 6 ml 水活化弱阴离子交换固相萃取柱 I (5.15)，在活化过程中应确保固相萃取柱填料不暴露于空气中。将 7.4.1 步骤所得经稀释提取液以 3 ml/min~5 ml/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后，依次用 4 ml 水和 4 ml 乙酸铵缓冲液 (5.8) (对于弱阴离子交换固相萃取柱 II，水和乙酸铵缓冲液体积分别为 50 ml 和 10 ml) 淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。用氮气 (5.19) 吹扫或固相萃取装置 (6.9) 的真空泵抽气干燥固相萃取柱 10 min，去除柱中残留水分。将离心管中残余样品倒净，用 6 ml 甲醇 (5.1) 清洗离心管后将甲醇以 1 ml/min~3 ml/min 的流速洗脱固相萃取柱，收集洗脱液；再用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液 II (5.6) 以 1 ml/min~3 ml/min 的流速洗脱固相萃取柱，两次洗脱液合并于 15 ml 离心管 (6.12) 中。

注 1：样品基质较复杂时可使用弱阴离子交换固相萃取柱 II (5.16) 以防止填料穿透。

注 2：样品提取和净化过程应连续完成。

7.4.3 浓缩

用浓缩装置 (6.10) 将洗脱液 (7.4.2) 浓缩至近干，加入 50.0 μ l 进样内标使用液 (5.14)，用甲醇 (5.1) 定容至 1.0 ml，使用针头式过滤器 (5.18) 过滤试样至进样瓶 (6.13) 中，密封、避光，4 $^{\circ}$ C 以下冷藏保存，28 d 内完成分析。

7.5 空白试样的制备

用石英砂 (5.17) 代替样品，按照与试样的制备 (7.4) 相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲醇 (5.1)；流动相 B：乙酸铵水溶液 (5.7)；柱温：35 $^{\circ}$ C；进样量：5.0 μ l；流速：0.3 ml/min；梯度洗脱程序参见表 1。

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相A (%)	流动相B (%)
0	15	85
2	45	55
12	90	10
16	90	10
16.1	15	85
20	15	85

8.1.2 质谱参考条件

电喷雾离子源，负离子模式；监测方式：多反应监测；毛细管电压：2500 V；真空接口温度：300 $^{\circ}$ C；

脱溶剂气温度：250 ℃；雾化气流量：3 L/min；加热气流量：10 L/min；干燥气流量：10 L/min。多反应监测条件参见附录 B。

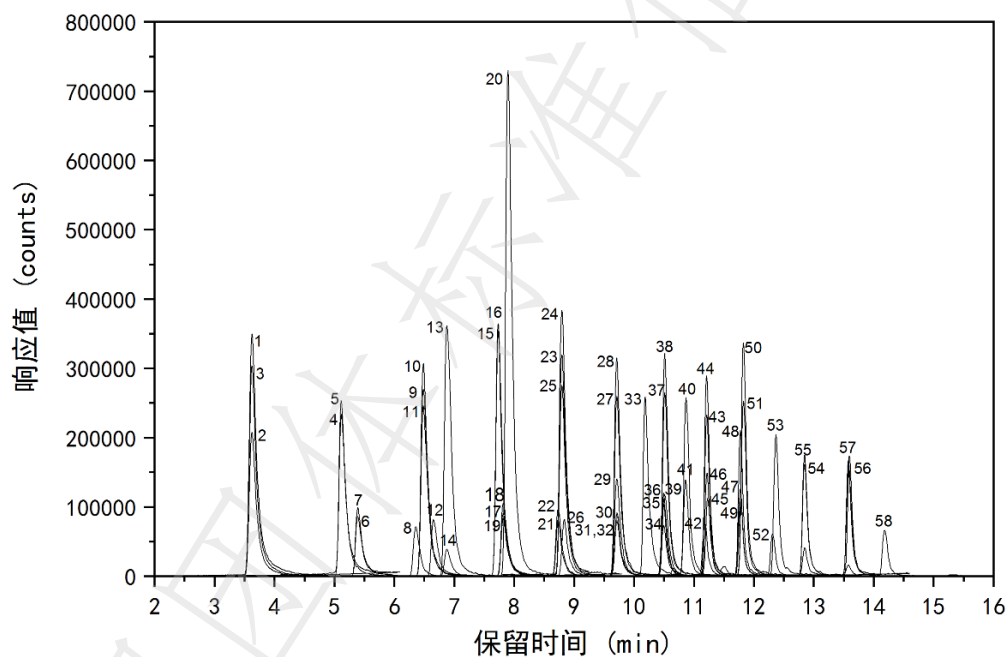
8.1.3 质谱仪的调谐

按照仪器说明书调谐仪器并确认仪器性能，仪器性能正常后测定样品。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的配制与测定

移取适量 PFAS 标准使用液 (5.10) 于 5 ml 容量瓶 (6.14) 中，加入 50.0 μl 提取内标使用液 (5.12) 和 50.0 μl 进样内标使用液 (5.14)，用甲醇 (5.1) 定容，配制成浓度分别为 1.00 ng/ml、2.00 ng/ml、5.00 ng/ml、10.0 ng/ml、20.0 ng/ml、50.0 ng/ml、100 ng/ml 的标准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件 (8.1)，由低浓度到高浓度依次进样。记录各目标化合物、提取内标、进样内标的保留时间和定量离子峰面积。目标化合物、提取内标、进样内标色谱图见图 1。



1-PFBA; 2-¹³C₄PFBA; 3-¹³C₃PFBA; 4-PFPeA; 5-¹³C₅PFPeA; 6-PFBS; 7-¹³C₃PFBS; 8-4:2 FTS; 9-PFHxA; 10-¹³C₅PFHxA; 11-¹³C₂PFHxA; 12-PFPeS; 13-HFPO-DA; 14-¹³C₃HFPO-DA; 15-PFHpA; 16-¹³C₄PFHpA; 17-PFHxS; 18-¹³C₃PFHxS; 19-¹⁸O₂PFHxS; 20-ADONA; 21-6:2 FTS; 22-¹³C₂6:2FTS; 23-PFOA; 24-¹³C₈PFOA; 25-¹³C₄PFOA; 26-PFHpS; 27-PFNA; 28-¹³C₉PFNA; 29-¹³C₅PFNA; 30-PFOS; 31-¹³C₃PFOS; 32-¹³C₄PFOS; 33-9Cl-PF3ONS; 34-PFNS; 35-8:2 FTS; 36-¹³C₂8:2FTS; 37-PFDA; 38-¹³C₆PFDA; 39-¹³C₂PFDA; 40-NMeFOSAA; 41-²H₃NMeFOSAA; 42-PFDS; 43-PFUnDA; 44-¹³C₇PFUnDA; 45-NEtFOSAA; 46-²H₅NEtFOSAA; 47-FOSA; 48-¹³C₈FOSA; 49-PFUnDS; 50-PFDoDA; 51-¹³C₂PFDoDA; 52-PFDoDS; 53-PFTrDA; 54-PFTeDA; 55-¹³C₂PFTeDA; 56-PFHxDA; 57-¹³C₂PFHxDA; 58-PFOA

图 1 目标化合物色谱图

8.2.2 平均相对响应因子计算

目标化合物 *i* 的相对响应因子按照公式 (1) 计算。

$$\text{RRF}_{s,ij} = \frac{A_{s,ij}}{A_{es,ij}} \times \frac{\rho_{es,ij}}{\rho_{s,ij}} \quad (1)$$

式中： $RRF_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；
 $A_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 定量离子的峰面积；
 $A_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标定量离子的峰面积；
 $\rho_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标的质量浓度，ng/ml；
 $\rho_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的质量浓度，ng/ml。
 目标化合物 i 的平均相对响应因子按照公式（2）计算。

$$\overline{RRF}_{s,i} = \frac{\sum_{j=1}^n RRF_{s,ij}}{n} \quad (2)$$

式中： $\overline{RRF}_{s,i}$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子；
 $RRF_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；
 n ——标准系列点数。
 提取内标 i 的相对响应因子按照公式（3）计算。

$$RRF_{es,ij} = \frac{A_{es,ij}}{A_{is,ij}} \times \frac{\rho_{is,ij}}{\rho_{es,ij}} \quad (3)$$

式中： $RRF_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点提取内标 i 的相对响应因子；
 $A_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点提取内标 i 定量离子的峰面积；
 $A_{is,ij}$ ——标准系列中第 j 点提取内标 i 对应进样内标定量离子的峰面积；
 $\rho_{is,ij}$ ——标准系列中第 j 点提取内标 i 对应进样内标的质量浓度，ng/ml；
 $\rho_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点提取内标 i 的质量浓度，ng/ml。
 提取内标 i 的平均相对响应因子按照公式（4）计算。

$$\overline{RRF}_{es,i} = \frac{\sum_{j=1}^n RRF_{es,ij}}{n} \quad (4)$$

式中： $\overline{RRF}_{es,i}$ ——提取内标 i 的平均相对响应因子；
 $RRF_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点提取内标 i 的相对响应因子；
 n ——标准系列点数。

8.3 试样测定

按照与标准系列的配制与测定（8.2.1）相同的仪器条件测定试样（7.4）。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件测定实验室空白试样（7.5）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比例定性分析。当目标化合物对应提取内标与其结构相同时，试样中目标

化合物保留时间应与其对应提取内标保留时间相同；当目标化合物对应提取内标与其结构不同时，试样中目标化合物的保留时间与标准溶液中该目标化合物保留时间的相对偏差的绝对值应小于 2.5%。比较样品中目标化合物 i 定性离子的相对丰度 $K_{\text{sam},i}$ 与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度 $K_{\text{std},i}$ ，绝对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

样品中目标化合物 i 定性离子的相对丰度 $K_{\text{sam},i}$ 按照公式 (5) 计算。

$$K_{\text{sam},i} = \frac{A_{\text{sam}2,i}}{A_{\text{sam}1,i}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $K_{\text{sam},i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{sam}2,i}$ ——试样中目标化合物 i 定性离子的峰面积；

$A_{\text{sam}1,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

标准溶液中目标化合物 i 定性离子的相对丰度 $K_{\text{std},i}$ 按照公式 (6) 计算。

$$K_{\text{std},i} = \frac{A_{\text{std}2,i}}{A_{\text{std}1,i}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： $K_{\text{std},i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的相对丰度，%；

$A_{\text{std}2,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定性离子的峰面积；

$A_{\text{std}1,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 定量离子的峰面积。

9.2 结果计算

9.2.1 试样中提取内标质量的计算

试样中提取内标 i 的质量浓度按照公式 (7) 计算。

$$\rho_{\text{es},i} = \frac{A_{\text{es},i}}{A_{\text{is},i}} \times \frac{\rho_{\text{is},i}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{es},i}} \quad (7)$$

式中： $\rho_{\text{es},i}$ ——提取内标 i 的质量浓度，ng/ml；

$A_{\text{es},i}$ ——提取内标 i 定量离子的峰面积；

$A_{\text{is},i}$ ——提取内标 i 对应进样内标定量离子的峰面积；

$\rho_{\text{is},i}$ ——提取内标 i 对应进样内标的质量浓度，ng/ml；

$\overline{\text{RRF}}_{\text{es},i}$ ——提取内标 i 的平均相对响应因子。

试样中提取内标 i 的质量按照公式 (8) 计算。

$$m_{\text{es},i} = \rho_{\text{es},i} \times V_c \quad (8)$$

式中： $m_{\text{es},i}$ ——提取内标 i 的质量，ng；

$\rho_{\text{es},i}$ ——提取内标 i 的质量浓度，ng/ml；

V_c ——试样定容体积，ml。

9.2.2 试样中目标化合物浓度的计算

试样中目标化合物 i 的质量浓度按公式 (9) 计算。

$$\rho_{c,i} = \frac{A_{c,i}}{A_{es,i}} \times \frac{\rho_{es,i}}{RRF_{s,i}} \quad (9)$$

式中： $\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度，ng/ml；
 $A_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积；
 $A_{es,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标定量离子的峰面积；
 $\rho_{es,i}$ ——目标化合物 i 对应提取内标添加的质量浓度，ng/ml；
 $RRF_{s,i}$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子。

9.2.3 土壤样品中目标化合物质量分数的计算

土壤样品中目标化合物 i 的质量分数（以对应酸的浓度计）按照公式（10）计算。

$$w_{1,i} = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{m_1 \times w_{dm}} \quad (10)$$

式中： $w_{1,i}$ ——土壤样品中目标化合物 i 的质量分数（含量，以对应酸的浓度计）， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 $\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度，ng/ml；
 V_c ——试样定容体积，ml；
 m_1 ——土壤样品的取样量，g；
 w_{dm} ——土壤样品干物质的质量分数（含量），%。

9.2.4 沉积物样品中目标化合物质量分数的计算

沉积物样品中目标化合物 i 的质量分数（以对应酸的浓度计）按照公式（11）计算。

$$w_{2,i} = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{m_2 \times (1 - w_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (11)$$

式中： $w_{2,i}$ ——沉积物样品中目标化合物 i 的质量分数（含量，以对应酸的浓度计）， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 $\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度，ng/ml；
 V_c ——试样定容体积，ml；
 m_2 ——沉积物样品的取样量，g；
 $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——沉积物样品的含水率，%。

9.3 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。

10 准确度

10.1 精密度

5 家实验室对 31 种 PFAS 在沉积物、土壤等实际样品中加标浓度分别为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、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 0.5%~30.4%、3.5%~27.4%；实验室间相对标准偏差分别为 1.9%~19.2%、2.4%~24.4%；重复性限分别为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~17.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；再现性限分别为 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~22.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~21.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 正确度

5家实验室对31种PFAS在沉积物、土壤等实际样品中加标浓度分别为2.5 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60.3%~131%、60.4%~140%；加标回收率最终值分别为62.2%±4.6%~120%±13.2%、90.7%±21.2%~126%±17.8%。

精密度和正确度结果参见附录C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每20个样品或每批样品（少于20个）至少分析1个实验室空白，实验室空白测试结果应低于方法检出限。若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

11.2 校准

相对响应因子的相对标准偏差应≤20%；否则应查找原因，重新测定标准系列并计算相对响应因子。选择标准曲线中间点浓度的标准溶液连续校准，每分析20个样品或每批样品（少于20个）连续校准1次，测定结果相对误差应在±20%以内。否则应查找原因，重新测定标准系列并计算相对响应因子。

11.3 平行样

每20个样品或每批样品（少于20个）至少分析1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在±30%以内。

11.4 基体加标

每20个样品或每批样品（少于20个）至少分析1个基体加标样品，加标回收率应在50%~150%之间。

11.5 提取内标回收率

提取内标回收率应在40%~160%之间，否则应查找原因，并重新分析样品。

12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

13 注意事项

因玻璃容器可能吸附目标化合物，采样和分析过程中应避免使用玻璃材质器皿。

附 录 A
(规范性附录)
目标化合物方法检出限和测定下限

表 A.1 目标化合物方法检出限和测定下限

编号	缩写	英文名	中文名	CAS No.	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	PFBA	Perfluorobutanoic acid	全氟丁酸	375-22-4	1	4
2	PFPeA	Perfluoropentanoic acid	全氟戊酸	2706-90-3	1	4
3	PFHxA	Perfluorohexanoic acid	全氟己酸	307-24-4	1	4
4	PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	全氟庚酸	375-85-9	1	4
5	PFOA	Perfluorooctanoic acid	全氟辛酸	335-67-1	1	4
6	PFNA	Perfluorononanoic acid	全氟壬酸	375-95-1	1	4
7	PFDA	Perfluorodecanoic acid	全氟癸酸	335-76-2	1	4
8	PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	全氟十一酸	2058-94-8	2	8
9	PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	全氟十二酸	307-55-1	2	8
10	PFTTrDA	Perfluorotridecanoic acid	全氟十三酸	72629-94-8	2	8
11	PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	全氟十四酸	376-06-7	1	4
12	PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	全氟十六酸	67905-19-5	1	4
13	PFODA	Perfluoro-n-octadecanoic acid	全氟十八酸	16517-11-6	1	4
14	PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	全氟丁烷磺酸	375-73-5	1	4
15	PFPeS	Perfluoropentanesulfonic acid	全氟戊烷磺酸	2706-91-4	1	4
16	PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	全氟己烷磺酸	355-46-4	1	4
17	PFHpS	Perfluoroheptanesulfonic acid	全氟庚烷磺酸	375-92-8	2	8
18	PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	全氟辛烷磺酸	1763-23-1	1	4
19	PFNS	Perfluorononanesulfonic acid	全氟壬烷磺酸	68259-12-1	1	4
20	PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid	全氟癸烷磺酸	335-77-3	1	4
21	PFUnDS	Perfluoroundecanesulfonic acid	全氟十一烷磺酸	749786-16-1	1	4
22	PFDoDS	Perfluorododecanesulfonic acid	全氟十二烷磺酸	79780-39-5	1	4
23	HFPO-DA	Hexafluoropropylene dimer acid	六氟环氧丙烷二聚酸	13252-13-6	1	4

24	ADONA	4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	4,8-二氧-3H-全氟壬酸	919005-14-4	1	4
25	9Cl-PF3ONS	9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸	756426-58-1	1	4
26	4:2 FTS	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorohexane sulfonic acid	1H,1H,2H,2H-全氟己烷磺酸	757124-72-4	1	4
27	6:2 FTS	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctane sulfonic acid	1H,1H,2H,2H-全氟辛烷磺酸	27619-97-2	2	8
28	8:2 FTS	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorodecane sulfonic acid	1H,1H,2H,2H-全氟癸烷磺酸	39108-34-4	2	8
29	FOSA	Perfluoro-1-octanesulfonamide	全氟辛基磺酰胺	754-91-6	2	8
30	NMeFOSA A	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-甲基全氟辛基磺酰胺基乙酸	2355-31-9	2	8
31	NEtFOSAA	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-乙基全氟辛基磺酰胺基乙酸	2991-50-6	1	4

附 录 B
(资料性附录)
目标化合物质谱条件

表 B. 1 目标化合物质谱条件

编号	缩写	定量离子对	碰撞能 (v)	定性离子对	碰撞能 (v)	提取内标	进样内标
目标物							
1	PFBA	213>169	8	-	-	¹³ C ₄ PFBA	-
2	PFPeA	263>219	7	263>69	43	¹³ C ₅ PFPeA	-
3	PFHxA	313>269	8	313>119	19	¹³ C ₅ PFHxA	-
4	PFHpA	363>319	11	363>169	16	¹³ C ₄ PFHpA	-
5	PFOA	413>369	10	413>169	18	¹³ C ₈ PFOA	-
6	PFNA	463>419	11	463>219	17	¹³ C ₉ PFNA	-
7	PFDA	513>469	10	513>219	17	¹³ C ₆ PFDA	-
8	PFUnDA	563>519	12	563>269	17	¹³ C ₇ PFUnDA	-
9	PFDoDA	613>569	11	613>269	18	¹³ C ₂ PFDoDA	-
10	PFTeDA	663>619	12	663>269	19	¹³ C ₂ PFTeDA	-
11	PFTeDA	713>669	14	713>369	40	¹³ C ₂ PFTeDA	-
12	PFHxDA	813>769	14	813>369	22	¹³ C ₂ PFHxDA	-
13	PFODA	913>869	16	913>369	28	¹³ C ₂ PFHxDA	-
14	PFBS	299>80	37	299>99	27	¹³ C ₃ PFBS	-
15	PFPeS	349>80	36	349>99	29	¹³ C ₃ PFBS	-
16	PFHxS	399>80	39	399>99	32	¹³ C ₃ PFHxS	-
17	PFHpS	449>80	55	449>99	38	¹³ C ₃ PFHxS	-
18	PFOS	499>80	47	499>99	43	¹³ C ₈ PFOS	-
19	PFNS	549>80	53	549>99	46	¹³ C ₈ PFOS	-
20	PFDS	599>80	55	599>99	49	¹³ C ₈ PFOS	-
21	PFUnDS	649>80	54	649>99	48	¹³ C ₈ PFOS	-
22	PFDoDS	699>80	54	699>99	53	¹³ C ₈ PFOS	-

23	HFPO-DA	285>169	6	329>285	6	¹³ C ₃ HFPO-DA	-
24	ADONA	377>251	11	377>85	29	¹³ C ₃ HFPO-DA	-
25	9Cl-PF3ONS	531>351	25	531>83	26	¹³ C ₈ PFOS	-
26	4:2 FTS	327>307	18	327>81	27	¹³ C ₂₆ :2FTS	-
27	6:2 FTS	427>407	21	427>81	42	¹³ C ₂₆ :2FTS	-
28	8:2 FTS	527>507	26	527>81	38	¹³ C ₂₈ :2FTS	-
29	FOSA	498>78	35	498>169	29	¹³ C ₈ FOSA	-
30	NMeFOSAA	570>419	17	570>483	14	² H ₃ NMeFOSAA	-
31	NEtFOSAA	584>419	19	584>526	20	² H ₅ NEtFOSAA	-
提取内标							
1	¹³ C ₄ PFBA	217>172	8	-	-	-	¹³ C ₃ PFBA
2	¹³ C ₅ PFPeA	268>223	7	268>70	43	-	¹³ C ₃ PFBA
3	¹³ C ₅ PFHxA	318>273	8	318>120	19	-	¹³ C ₂ PFHxA
4	¹³ C ₄ PFHpA	367>322	11	367>169	16	-	¹³ C ₂ PFHxA
5	¹³ C ₈ PFOA	421>376	10	421>172	18	-	¹³ C ₄ PFOA
6	¹³ C ₉ PFNA	472>427	11	472>226	17	-	¹³ C ₅ PFNA
7	¹³ C ₆ PFDA	519>474	10	519>219	17	-	¹³ C ₂ PFDA
8	¹³ C ₇ PFUnDA	570>525	12	570>270	17	-	¹³ C ₂ PFDA
9	¹³ C ₂ PFDoDA	615>570	11	615>269	18	-	¹³ C ₂ PFDA
10	¹³ C ₂ PFTeDA	715>670	14	715>369	40	-	¹³ C ₂ PFDA
11	¹³ C ₂ PFHxDA	815>770	14	815>369	22	-	¹³ C ₂ PFDA
12	¹³ C ₃ PFBS	302>80	37	302>99	27	-	¹³ C ₂ PFHxA
13	¹³ C ₃ PFHxS	402>80	39	402>99	32	-	¹⁸ O ₂ PFHxS
14	¹³ C ₈ PFOS	507>80	47	507>99	43	-	¹³ C ₄ PFOS
15	¹³ C ₃ HFPO-DA	287>169	6	332>287	6	-	¹³ C ₂ PFHxA
16	¹³ C ₂₆ :2FTS	429>409	21	429>81	42	-	¹³ C ₄ PFOA
17	¹³ C ₂₈ :2FTS	529>509	26	529>81	38	-	¹³ C ₂ PFDA
18	¹³ C ₈ FOSA	506>78	35	506>172	29	-	¹³ C ₂ PFDA
19	² H ₃ NMeFOSAA	573>419	17	573>515	14	-	¹³ C ₂ PFDA
20	² H ₅ NEtFOSAA	589>419	19	589>531	20	-	¹³ C ₂ PFDA

进样内标							
1	¹³ C ₃ PFBA	216>172	8	-	-	-	-
2	¹³ C ₂ PFHxA	315>270	8	315>119	19	-	-
3	¹³ C ₄ PFOA	417>372	10	417>169	18	-	-
4	¹³ C ₅ PFNA	468>423	11	468>219	17	-	-
5	¹³ C ₂ PFDA	515>470	10	515>219	17	-	-
6	¹⁸ O ₂ PFHxS	403>84	39	403>103	32	-	-
7	¹³ C ₄ PFOS	503>80	47	503>99	43	-	-

附 录 C
(资料性附录)
方法准确度

表 C.1 方法精密度数据汇总

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对标准偏 差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PFBA	土壤	25	2.4	9.7	3.9	7.6
	沉积物	2.5	0.4	10.8	1.6	1.9
PFPeA	土壤	25	2.3	7.6	4.5	7.7
	沉积物	2.5	0.1	3.9	0.7	0.7
PFHxA	土壤	25	1.9	6.1	6.0	7.7
	沉积物	2.5	0.2	8.0	0.8	1.0
PFHpA	土壤	25	1.8	5.3	12.9	12.9
	沉积物	2.5	0.5	10.8	1.6	2.1
PFOA	土壤	25	2.0	6.3	5.3	7.4
	沉积物	2.5	0.2	3.9	2.0	2.0
PFNA	土壤	25	4.2	5.0	11.9	15.9
	沉积物	2.5	8.0	14.2	1.5	22.5
PFDA	土壤	25	1.8	5.7	5.5	7.0
	沉积物	2.5	0.1	4.7	0.5	0.5
PFUnDA	土壤	25	1.4	4.8	5.7	6.6
	沉积物	2.5	0.1	1.9	0.5	0.5
PFDODA	土壤	25	4.9	19.3	4.1	14.3
	沉积物	2.5	0.1	4.4	0.4	0.4
PFTrDA	土壤	25	1.6	5.6	4.8	6.4
	沉积物	2.5	0.2	9.8	0.5	0.8
PFTeDA	土壤	25	0.8	2.8	6.4	6.4
	沉积物	2.5	0.3	10.8	0.5	0.5
PFHxDA	土壤	25	2.5	8.7	4.8	8.3
	沉积物	2.5	0.2	7.1	0.4	0.6
PFODA	土壤	25	3.2	12.5	9.4	12.5
	沉积物	2.5	0.3	16.0	0.9	1.3
PFBS	土壤	25	1.2	3.6	6.2	6.5
	沉积物	2.5	0.4	3.6	1.3	1.7

PFPeS	土壤	25	2.4	8.5	6.0	8.6
	沉积物	2.5	0.4	14.2	1.0	1.5
PFHxS	土壤	25	4.1	11.2	8.3	13.7
	沉积物	2.5	1.2	7.7	1.4	3.7
PFHpS	土壤	25	1.6	5.3	7.3	8.1
	沉积物	2.5	0.1	5.2	1.4	1.4
PFOS	土壤	25	1.4	4.7	8.7	8.9
	沉积物	2.5	0.3	5.1	1.2	1.3
PFNS	土壤	25	3.1	10.8	9.6	12.4
	沉积物	2.5	0.2	7.1	0.7	0.8
PFDS	土壤	25	2.7	9.5	6.8	9.7
	沉积物	2.5	0.4	18.3	0.6	1.4
PFUnDS	土壤	25	2.0	6.6	7.8	9.0
	沉积物	2.5	0.3	12.6	0.9	1.1
PFDoDS	土壤	25	1.2	4.0	6.3	6.7
	沉积物	2.5	0.1	3.0	0.7	0.7
HFPO-DA	土壤	25	4.1	11.9	17.6	19.8
	沉积物	2.5	1.3	19.2	1.4	3.8
ADONA	土壤	25	4.5	16.7	5.1	13.5
	沉积物	2.5	0.2	9.9	0.3	0.7
9Cl-PF3ONS	土壤	25	5.4	15.9	16.8	21.6
	沉积物	2.5	1.1	10.8	1.6	3.3
4:2 FTS	土壤	25	5.7	24.4	7.5	17.4
	沉积物	2.5	0.4	16.5	0.9	1.4
6:2 FTS	土壤	25	1.5	5.3	17.6	17.6
	沉积物	2.5	4.8	9.9	1.5	13.5
8:2 FTS	土壤	25	4.4	15.7	6.0	13.5
	沉积物	2.5	0.2	6.2	0.6	0.7
FOSA	土壤	25	1.4	4.6	4.5	5.6
	沉积物	2.5	0.1	4.7	0.6	0.6
NMeFOSAA	土壤	25	0.7	2.4	6.3	6.3
	沉积物	2.5	0.2	9.3	0.7	0.9
NEtFOSAA	土壤	25	1.6	5.2	6.9	7.8
	沉积物	2.5	0.2	10.4	0.5	2.8

表 C.2 方法正确度数据汇总

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
PFBA	土壤	25	78.4 ~ 107	90.7 ± 21.2
	沉积物	2.5	82.1 ~ 102	94.4 ± 18.6
PFPeA	土壤	25	108 ~ 131	121 ± 18.8
	沉积物	2.5	96.2 ~ 106	99.7 ± 8.8
PFHxA	土壤	25	114 ~ 131	124 ± 15.2
	沉积物	2.5	95.2 ~ 115	104 ± 17.2
PFHpA	土壤	25	116 ~ 136	126 ± 17.8
	沉积物	2.5	82.4 ~ 105	90.7 ± 17.4
PFOA	土壤	25	110 ~ 130	122 ± 15.2
	沉积物	2.5	99.6 ~ 118	105 ± 15.4
PFNA	土壤	25	80.3 ~ 122	100 ± 36.4
	沉积物	2.5	89.0 ~ 115	102 ± 20.6
PFDA	土壤	25	113 ~ 131	122 ± 13.8
	沉积物	2.5	83.5 ~ 109	92.6 ± 19.2
PFUnDA	土壤	25	112 ~ 127	121 ± 11.4
	沉积物	2.5	92.5 ~ 104	97.6 ± 8.6
PFDoDA	土壤	25	88.7 ~ 134	99.9 ± 38.4
	沉积物	2.5	60.3 ~ 66.1	62.2 ± 4.6
PFTrDA	土壤	25	113 ~ 127	118 ± 13.2
	沉积物	2.5	75.4 ~ 98.7	88.7 ± 19.6
PFTeDA	土壤	25	112 ~ 121	116 ± 6.6
	沉积物	2.5	86.1 ~ 114	97.6 ± 21.2
PFHxDA	土壤	25	102 ~ 130	117 ± 20.4
	沉积物	2.5	85.4 ~ 99.1	92.4 ± 13.2
PFODA	土壤	25	92.1 ~ 122	104 ± 25.8
	沉积物	2.5	69.3 ~ 102	85.2 ± 27.2
PFBS	土壤	25	120 ~ 132	126 ± 8.6
	沉积物	2.5	98.9 ~ 131	115 ± 25.8
PFPeS	土壤	25	97.1 ~ 120	111 ± 19.4
	沉积物	2.5	90.4 ~ 128	107 ± 29.0
PFHxS	土壤	25	107 ~ 140	119 ± 25.0
	沉积物	2.5	78.5 ~ 98.9	91.2 ± 15.6
PFHpS	土壤	25	115 ~ 130	123 ± 13.0

	沉积物	2.5	93.7 ~ 108	103 ± 11.2
PFOS	土壤	25	108 ~ 127	120 ± 14.8
	沉积物	2.5	111 ~ 129	120 ± 13.2
PFNS	土壤	25	97.7 ~ 130	116 ± 25.2
	沉积物	2.5	89.6 ~ 103	95.4 ± 10.6
PFDS	土壤	25	95.7 ~ 121	112 ± 21.2
	沉积物	2.5	81.6 ~ 128	97.6 ± 35.6
PFUnDS	土壤	25	108 ~ 128	119 ± 15.6
	沉积物	2.5	79.2 ~ 109	91.7 ± 22.6
PFDoDS	土壤	25	113 ~ 125	119 ± 9.6
	沉积物	2.5	79.6 ~ 85.4	82.7 ± 5.0
HFPO-DA	土壤	25	84.5 ~ 108	98.6 ± 19.4
	沉积物	2.5	99.6 ~ 126	116 ± 21.0
ADONA	土壤	25	88.9 ~ 128	108 ± 36.2
	沉积物	2.5	84.3 ~ 107	91.7 ± 18.2
9Cl-PF3ONS	土壤	25	89.9 ~ 120	104 ± 26.0
	沉积物	2.5	82.1 ~ 105	96.4 ± 18.8
4:2 FTS	土壤	25	60.4 ~ 120	93.5 ± 45.6
	沉积物	2.5	72.7 ~ 114	97.7 ± 32.2
6:2 FTS	土壤	25	100 ~ 118	109 ± 12.8
	沉积物	2.5	79.0 ~ 114	96.3 ± 31.8
8:2 FTS	土壤	25	88.3 ~ 131	112 ± 35.4
	沉积物	2.5	106 ~ 122	115 ± 14.2
FOSA	土壤	25	114 ~ 129	121 ± 11.2
	沉积物	2.5	89.3 ~ 104	93.9 ± 12.4
NMeFOSAA	土壤	25	115 ~ 122	119 ± 5.6
	沉积物	2.5	79.4 ~ 96.5	89.3 ± 16.6
NEtFOSAA	土壤	25	114 ~ 132	124 ± 13.0
	沉积物	2.5	77.0 ~ 103	93.3 ± 19.4