

附件 1

《表面活性剂中 31 种全氟和多氟烷基化合物（PFAS）和总可氧化前驱体（TOP）的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》 编制说明

《表面活性中 31 种全氟和多氟烷基化合物（PFAS）和总可
氧化前驱体（TOP）的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》
标准编制组

二〇二四年十一月

目录

1 标准制订的必要性.....	1
2 标准制订过程.....	3
2.1 任务来源	3
2.2 工作过程	3
2.2.1 成立标准编制工作小组	3
2.2.2 查阅国内外相关标准和文献资料.....	3
2.2.2.1 靶向分析标准调研	3
2.2.2.2 TOP 分析方法调研	8
2.2.2.3 上述标准与分析方法与本标准的关系.....	9
2.2.3 标准制订的基本原则与技术路线.....	10
2.2.3.1 标准制订的基本原则	10
2.2.3.2 标准制订的技术路线	10
2.2.4 实验室内方法研究.....	11
2.2.5 方法验证工作	12
2.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明	13
3 标准主要内容.....	14
3.1 标准框架	14
3.2 范围	14
3.3 规范性引用文件	14
3.4 术语和定义	15
3.5 方法原理	15
3.6 试样制备要求	15
3.7 仪器测定	15
3.8 结果计算与表示	16
3.9 准确度	16
3.10 质量保证和质量控制	16
3.11 环境管理要求	16
4 参考文献.....	17
附录 A.....	19
附录 B.....	23

1 标准制订的必要性

作为高性能表面活性剂，氟表面活性剂是最重要的涉全氟和多氟烷基化合物（PFAS）工业品门类。氟表面活性剂主要用于织物整理、食品包装、餐盒、消防灭火、油田开采等领域。据统计，2023 年全球氟表面活性剂市场规模约 6.374 亿美元，其中亚太地区约 3.458 亿美元。而根据中国氟硅有机材料工业协会的数据统计，我国目前氟表面活性剂及功能制剂主要为全氟烷基系列，产能在 3000 吨/年左右。其中，在纺织工业的含氟三防整理剂领域，国内已有多家企业生产含氟织物整理剂及其相应单体，其产能规模占全球产能 50%以上。食品包装、餐盒领域的含氟处理剂消费量已达到 2000 吨。

近年来，PFAS 成为管控热点，越来越多的 PFAS 被作为持久性有机污染物（POPs）列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（以下简称《公约》）。全氟辛基磺酸（PFOS）及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOSF）于 2009 年列入；全氟辛酸（PFOA）及其盐类和相关化合物于 2019 年列入，全氟己烷磺酸（PFHxS）及其盐类和相关化合物于 2022 年列入。这些物质在中国也已被列入《重点管控新污染物清单》（2023 年版）。目前，长链全氟烷基类物质（LC-PFCAs）已通过《公约》审查委员会审议，待批准增列。此外，含氟替代品（如短链同系物和全氟/多氟醚羧酸）的生物累积性虽已被证实不会对环境 and 人类健康造成威胁，但它们仍因自身固有的迁移性而被欧盟在 PFAS 限制提案中提出须加以管控。近年来，含氟聚合物也因满足 OECD 2021 和 EPA 2023 等定义而归属于 PFAS 范畴，并通过欧盟的 PFAS 限制提案和美国的 TSCA 等加以管控。从整体来看，PFAS 已从长链到短链、从酸到前体物、从小分子到聚合物的受管制趋势发展，最终将从 POPs 走向整体管控。

目前，国际上对包括表面活性剂在内的产品已给出了明确的限值，涉及多种类的 PFAS。例如，欧盟于 2017 年 6 月 14 日在其官方公报上发布（EU）2017/1000，新增 REACH 法规附件 XVII 第 68 项关于 PFOA 的限制条款，正式将 PFOA 及其盐类和相关物质纳入 REACH 法规限制清单。规定自 2020 年 7 月 4 日起，该物质本身不得生产或投放市场，当 PFOA 及其盐类物质含量 ≥ 25 ppb 或者 PFOA 相关物质单项或者多项的总量 ≥ 1000 ppb 时，不得用于生产或投放市场作为另一种物质的组分、混合物或物品。后续欧盟进一步对 C9~C14 的全氟烷基羧酸（PFCA）、PFHxS 和全氟己烷羧酸（PFHxA）等物质提出了限值，具体整理如表 1-1 所示。

表 1 POPs 法规及 REACH 法规附录 XVII 中的 PFAS 限值

PFAS 名称	限值
PFOS*	对于化学品或混合物: 10 mg/kg (ppm); 对于处理过的制品: 总含量为 0.1% (按重量计) 或 1 µg/m ² (涂层材料)
PFOA 及其盐类和相关化合物	PFOA 及其盐类的总含量为 25 ppb, PFOA 相关化合物为 1000 ppb
C9~C14 PFCA 及其盐类和相关化合物	C9~C14 PFCA 及其盐类的总含量为 25 ppb, C9~C14 PFCA 相关化合物为 260 ppb
PFHxS 及其盐类和相关化合物	PFHxS 及其盐类的总含量为 25 ppb, PFHxS 相关化合物为 1000 ppb
PFHxA 及其盐类和相关化合物	PFHxA 及其盐类的总含量为 25 ppb, PFHxA 相关化合物为 1000 ppb

* 欧盟已于 2023 年 12 月 4 日发布了欧盟 POPs 法规 (EU) 2019/1021 的修订草案, 计划修订附件 I 中 PFOS 的相关限值, 对于化学品或混合物: 25 ppb; 对于处理过的制品: 总含量为 1 mg/kg (按重量计)

近年来, PFAS 前体物也被已被纳入相关产品的 PFAS 限值。2021 年, 澳大利亚在针对消防泡沫的法案中对 TOP 和总有机氟提出了限值要求: 消防泡沫中 C4~C12 的 PFSA 及其前驱体浓度不超过 10 mg/kg, C4 及以上的 PFCA 及其同系物以 TOP-A 计其浓度不超过 50 mg/kg; 此外无氟泡沫的总有机氟浓度不超过 6.4 mg-F/kg。大量相关研究报告显示某些不含 PFOS 的泡沫灭火剂中含有大量 PFAS 及其前驱体。这些前驱体被释放到环境中后, 会转化成 PFOS、PFOA、PFHxS 等物质, 对环境和人体健康造成危害。

由于缺乏产品标准等原因, 在表面活性剂最终产品中使用的表面活性剂成分信息、是否含有《公约》中已管控或即将管控物质等情况暂不清楚。为了解表面活性剂中 PFAS 类物质使用情况, 避免替代产品中含有《公约》中的 PFOA 和 PFHxS 类等新增管控物质, 但考虑到国内对在表面活性剂产品中除 PFOS 和 PFOA 等少数物质以外的 PFAS 类物质检测标准尚存在空白, 所以需调研国内外表面活性剂产品中 PFAS 相关标准情况。同时, 考虑我国当前的普遍仪器设备条件, 借鉴国内外已有的实践, 以液相色谱串联质谱 (LC-MS/MS) 为主要技术手段, 结合羟基自由基氧化转化前驱体, 编制适应管理需求、易被我国大部分实验室采用推广的表面活性剂中典型 PFAS 及总可氧化前驱体 (TOP) 的分析方法, 为履行《公约》和应对国际绿色贸易壁垒提供技术保障。

2 标准制订过程

2.1 任务来源

2024 年 9 月 19 日，中华环保联合会发布关于《表面活性剂中 31 种全氟和多氟烷基化合物（PFAS）和总可氧化前驱体（TOP）的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》团体标准的立项公告，该任务承担单位为生态环境部对外合作与交流中心、清华大学和上海市检测中心。

2.2 工作过程

2.2.1 成立标准编制工作小组

生态环境部对外合作与交流中心、清华大学和上海市检测中心接到任务后，于 2024 年 9 月成立了标准编制组。参编单位在 PFAS 领域开展过大量的研究工作，编制组成员均具有长期从事 PFAS 等新污染物研究工作的丰富经验，熟悉 PFAS 分析相关的样品前处理、仪器检测及质量保证和质量控制措施等。

2.2.2 查阅国内外相关标准和文献资料

标准编制组根据《国家环保标准制修订工作管理办法》的相关规定，查询了国内外关于氟表面活性剂的基本理化性质、生产及使用情况、PFAS 管控和限制标准等方面的文献资料，重点调研了国内外 PFAS 分析方法和液相色谱-三重四极杆质谱法测定 PFAS 的应用情况，集中分析了标准方法的适用范围、检出限和样品前处理等应用情况，根据调研内容确定本文件制订的基本原则和技术路线，编制了标准草案，并通过团体标准立项审查。

2.2.2.1 靶向分析标准调研

（1）产品中 PFAS 的相关检测标准

国内外已发布了多部产品中 PFAS 的相关检测标准，主要针对 PFOS 或 PFOA 一种到几十种 PFAS 制定了分析方法，见表 2。

表 2 产品中 PFAS 的相关检测标准

序号	标准编号	标准名称
1	GB/T 24169-2009	《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》
2	SN/T 2394-2009	分别是《进出口灭火剂中全氟辛烷磺酸的测定 液相色谱-质谱/质谱法》
3	SN/T 3694.2-2014	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》
4	XF/T 3020-2023	《灭火剂中全氟辛烷磺酰基化合物（PFOS）的测定方法》
5	CEN/TS 15968: 2010	《涂层和浸渍固体制品、液体和消防泡沫中可萃取全氟辛烷磺酸（PFOS）的测定 用 LC-qMS 或 LC-串联 MS 进行取样、萃取和分析的方法》
6	DoD AFFF01	《用于证明符合 MIL-PRF-24385 的水成膜泡沫（AFFF）中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的测定》
7	GB/T 24169-2009	《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》
8	GB/T 28606-2012	《涂料中全氟辛酸及其盐的测定 高效液相色谱—串联质谱法》
9	GB/T 29493.2-2021	《纺织染整助剂中有害物质的测定 第 2 部分：全氟化合物（PFCs）的测定》
10	GB/T 31126-2014	《纺织品 全氟辛烷磺酰基化合物和全氟羧酸的测定》
11	GB/T 33893-2017	《分离膜中全氟辛烷磺酰基化合物（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）的测定 液相色谱-串联质谱法》
12	GB/T 36929-2018	《皮革和毛皮 化学试验 全氟辛烷磺酰基化合物（PFOS）和全氟辛酸类物质（PFOA）的测定》
13	GB/T 37760-2019	《电子电气产品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的测定 超高效液相色谱串联质谱法》
14	GB/T 40917-2021	《纺织品 全氟己烷磺酸及其盐类的测定》
15	SN/T 3694.1-2014	《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》
16	SN/T 3694.3-2014	《进出口工业品中全氟烷基化合物测定 第 3 部分：润滑剂

序号	标准编号	标准名称
		液相色谱-串联质谱法》
17	SN/T 3694.4-2014	《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》
18	SN/T 3694.5-2014	《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》
19	SN/T 3694.6-2014	《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》
20	SN/T 3694.7-2014	《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》
21	SN/T 3694.10- 2013	《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》
22	SN/T 3694.11- 2013	《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》
23	SN/T 3694.12- 2013	《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》
24	SN/T 3694.13- 2013	《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》
25	SN/T 3694.14- 2013	《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》
26	SN/T 2257-2015	《聚四氟乙烯材料及不粘锅涂层中全氟辛酸（PFOA）的测 定 气相色谱-质谱法》
27	SN/T 2392-2009	《进出口化工产品中全氟辛酸磺酸的测定 液相色谱-质谱/ 质谱法》
28	SN/T 2393-2009	《进出口洗涤用品和化妆品中全氟辛酸磺酸的测定 液相色 谱-质谱/质谱法》
29	SN/T 2395-2009	《进出口轻工产品中全氟辛酸磺酸的测定 液相色谱-质谱/ 质谱法》
30	SN/T 2396-2009	《进出口轻工产品中全氟辛酸磺酸的测定 液相色谱-质谱/ 质谱法》
31	SN/T 2449-2010	《皮革及其制品中全氟辛酸磺磺的测定 液相色谱-质谱/质 谱法》

序号	标准编号	标准名称
32	SN/T 2842-2022	《进出口纺织品 全氟和多氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》
33	SN/T 3334.1-2013	《小型家用电器中全氟辛酸及其盐类的测定 液相色谱-串联质谱法》
34	SN/T 5352-2021	《纸制耐热材料中全氟和多氟化合物的测定 》
35	DB35/T 1868-2019	《塑料制品中全氟辛酸含量的测定 气相色谱法》
36	QB/T 4554-2013	《鞋类 化学试验方法 全氟辛烷磺酸盐和全氟辛酸的测定 液相色谱-串联质谱法》
37	HG/T 5662-2019 (不适合公开)	《纺织染整助剂 防水防油剂类产品中全氟烷酸（全氟十一酸、全氟十二酸、全氟十三酸、全氟十四酸）的测定》
38	20240215-T-607 (正在起草)	《皮革和毛皮 全氟和多氟烷基化合物的测定 第1部分：液相色谱法测定非挥发性化合物》
39	20213120-T-608 (正在批准)	《纺织品 全氟及多氟化合物的测定 第2部分：气相色谱-质谱法》
40	20221376-T-608 (正在起草)	《纺织品 全氟及多氟化合物的测定 第1部分：液相色谱-串联质谱法》
41	20241957-T-608 (正在起草)	《纺织品 全氟及多氟化合物的测定 第3部分：燃烧-离子色谱筛查法》
42	20240942-T-469 (正在起草)	《消费品中重点化学物质检测方法 第8部分：全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）》
43	T/CSEA28-2023	《铬雾抑制剂中全氟辛基磺酸及化合物（PFOS）的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》

（2）环境介质中 PFAS 的相关检测标准

环境介质中 PFAS 的相关检测标准用于分析地下水、地表水、废水、土壤、沉积物、生物固体、组织和垃圾填埋场沥滤液、固体废物等基质，分析物从 PFOS 或 PFOA 一种到 40 种 PFAS，见表 3。

表 3 环境介质中 PFAS 的相关检测标准

序号	标准编号	标准名称
1	GB5750.8-2023	《生活饮用水标准检验方法第八部分-有机物指标》
2	DB 32/T 4004-2021	《水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》
3	DB 37/T	《水质 30 种全（多）氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法（征求意见稿）》
4	HJ 1333	《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法》
5	HJ 1334	《土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法》
6	EPA Method 533	《饮用水中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和液相色谱/串联质谱法》
7	EPA Method 537.1	《饮用水中特定全氟和多氟烷基物质的测定 固相萃取和液相色谱/串联质谱（LC/MS/MS）法》
8	EPA Method 8327	《全氟和多氟烷基物质（PFAS）的测定 使用外标校准和多反应监测（MRM）的液相色谱/串联质谱（LC/MS/MS）法》
9	EPA Method 8328	《使用同位素内标法固相萃取和多重反应监测（MRM）模式检测固体中全氟化合物液相色谱/串联质谱（LC/MS/MS）法》
10	EPA Method 1633	《LC-MS/MS 法分析水、固体、生物固体和组织样品中的 PFAS》
11	EPA Method 1621	《燃烧离子色谱法（CIC）测定水中可吸附有机氟（AOF）的筛选方法》
12	EPA OTM-45 草案	《固定源中选定的全氟和多氟烷基物质的测量》
13	ISO 21675:2019	《水质 水中全氟烷基和多氟烷基物质（PFAS）的测定 固相萃取-液相色谱-串联质谱（LC-MS/MS）法》
14	ISO 25101:2009	《水质 未过滤样品中全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）的测定 固相萃取和液相色谱/质谱法》
15	ASTM D7968-17a	《土壤中多氟化合物测定的标准试验方法 液相色谱串联质谱（LC/MS/MS）法》
16	ASTM D7979-20	《水、污泥、进水、出水和废水中的全氟和多氟烷基物质测定的标准试验方法 液相色谱串联质谱（LC/MS/MS）

序号	标准编号	标准名称
		法》
17	ASTM D8421-22	《通过共溶剂化液相色谱-串联质谱法（LC/MS/MS）测定水中全氟和多氟烷基物质（PFAS）的标准方法》
18	ASTM D8535-23	《通过溶剂萃取、过滤和 LC-MS-MS 法测定土壤-生物固体基质中的 PFAS》
19	ASTM D8560-24	《通过溶剂萃取、过滤和 LC-MS-MS 法测定土壤-生物固体基质中的 PFAS》
20	JIS K 0450-70-10:2011	《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》
21	CDC: 6304.08	《在线固相萃取-高效液相色谱-涡轮离子喷雾串联质谱（在线 SPE-HPLC-TIS-MS/MS）法》

（3）其他有关 PFAS 的检测标准

其他有关 PFAS 的检测标准主要针对食物和饲料，见表 4。

表 4 其他有关 PFAS 的检测标准

序号	标准编号	标准名称
1	GB 5009.253-2016	《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》
2	DB35/T 1693-2017	《饲料中 6 种全氟化合物含量的测定 高效液相色谱-串联质谱法》
4	SN/T 3544-2013	《出口食品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸盐的测定 液相色谱-质谱/质谱法》
5	SN/T 4588-2016	《出口蔬菜、水果中多种全氟烷基化合物测定 液相色谱-串联质谱法》
6	SN/T 5222-2019	《蜂蜜中 20 种全氟烷基化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》
7	HG/T 5167-2017	《循环冷却水中羧酸盐及磺酸盐类聚合物含量的测定方法》
8	U.S. FDA C-010.03	《Determination of 30 Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food and Feed using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS)》

2.2.2.2 TOP 分析方法调研

TOP 分析法是一种用于将可氧化的 PFAS 前驱体转化为 PFAA 的方法，PFAA 是一类高度稳定的化合物，包括 PFCA 和 PFSA。PFAA 在环境中分解的可能性很小并且 PFAA 可通过靶向 PFAS 分析方法进行测量。该分析法的目标是准确量化样品中存在的 PFAA 前驱体。TOP 分析法的主要优点之一是与靶向分析中使用的分析仪器相同，这使得实验室更容易获得该分析法，因为不需要投资额外的仪器。Houtz 和 Sedla¹ 开发了 TOP 检测方法，用于评估样品中是否存在 PFAS 前驱体。该检测方法包括利用热量和碱性条件活化过硫酸盐从而氧化 PFAS 前驱体的步骤。在氧化过程中，该检测方法会产生过量的羟基自由基，将 PFAS 前驱体完全转化为 PFCA（如 PFOA）。在这种氧化条件下，PFCA 是最终产物，无法进一步氧化。TOP 转化后的 PFCA 可以使用 LC-MS/MS 进行定量。自 TOP 分析方法开发以来，许多研究团队都采用其进行 PFAS 分析，并对其进行了各种方法优化¹⁻⁷。最常见的改进方案包括增加氧化剂或碱的浓度，通常是为了弥补有机物含量高的样品中有机物竞争羟基自由基导致 PFAS 前驱体的氧化不完全，对氧化剂本身或活化源进行优化的研究相对较少⁸⁻⁹。目前，已有多篇文献使用 TOP 方法对消防泡沫等表面活性剂产品中的 PFAS 前驱体进行转化和分析^{2, 10-13}。

目前，TOP 已在澳大利亚昆士兰州等被纳入 PFAS 限值，美国和加拿大的商业实验室也可提供 TOP 分析。不过，国际上目前尚未有 TOP 分析方法的相关标准，美国 EPA 用于执行 TOP 的标准方法还在验证阶段。

2.2.2.3 上述标准与分析方法与本标准的关系

目前，国内外对表面活性剂中 PFAS 的相关标准分析方法较少，且这些标准分析方法通常仅针对 PFOA 和 PFOS 等几种 PFAS。此外，国内外无针对 PFAS 前驱体的标准分析方法。

国内的 PFASs 分析标准方法主要集中于进出口行业固体样品的分析，但固体样品的净化方法值得本标准方法借鉴。国外关于水样的分析方法较多，主要有两种技术路线，即直接进样法和固相萃取（SPE）法。对于低浓度水样的分析，由于直接进样法检出限较高而难以满足需求，通常需要采用 SPE 进行富集和净化；而对于高浓度水样，如果直接进样可能基质较为复杂而对仪器分析产生干扰，需先进行过滤净化。由于 SPE 净化处理流程复杂且 SPE 柱较滤膜相对昂贵，此外表面活性剂中 PFAS 浓度可高达 g/L 水平，分析试样通常需要稀释和进行净化以除去试样的复杂基质，因此本标准选择使用过滤后直接进样法。由于 PFASs 固有的化学结构和理化性质，国内外标准方法中尼龙滤膜较为常用，本方法也选择了 EPA

Method 163 推荐的 PALL 品牌的尼龙滤膜来对水样进行净化。

国内外标准及文献方法中，对 PFAS 前驱体的检测主要采用 TOP 分析，有热活化和光活化等方式，本方法选择 TOP 前处理流程简单、易操作的经典热活化法。

国内外已发布的 PFAS 分析方法标准中，仪器分析方法主要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 PFAS 较好的仪器方法，也是主流的分析方法。随着我国环境监测基础能力的快速发展，目前液相色谱三重四极杆质谱仪已在我国环境监测系统得到大量配置。因此，在我国建立液相色谱三重四极杆质谱法检测环境中 PFAS 含量，已具备硬件基础。考虑到方法的先进性、可行性、适用性，本标准方法选择液相色谱三重四极杆质谱法作为仪器分析方法。

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

2.2.3 标准制订的基本原则与技术路线

2.2.3.1 标准制订的基本原则

标准编制过程中满足以下几个原则。

（1）响应《公约》关于低 POPs 含量废物判别、生态环境管理中 POPs 废物鉴别、产品进出口中应对绿色贸易壁垒合规性判别等多方面的需求。

（2）标准方法在原理上符合国际上当前进展水平，具有先进性；同时尽可能简化操作步骤，在样品前处理和仪器分析部分考虑到国内实验室的装备水平，使标准方法具有普遍适用性，易于推广使用。

（3）工业分析为基本定位，兼顾环境监测分析方法要求，与国家、行业、地方、团体标准相协调。

（4）方法准确可靠，满足各项方法特征指标和相关环保标准和环保工作的要求。

2.2.3.2 标准制订的技术路线

依据 PFAS 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，本标准的技术路线为（见图 4-1）：根据样品的浓度水平进行稀释，加入净化内标物后涡旋混匀，氮吹至近干，加入甲醇水溶液复溶，加进样内标物后再次涡旋混匀，用一次性注射器将样品通过 0.20 μm 针头式滤膜过滤至进样瓶得到目标物。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

法和内标法定量。

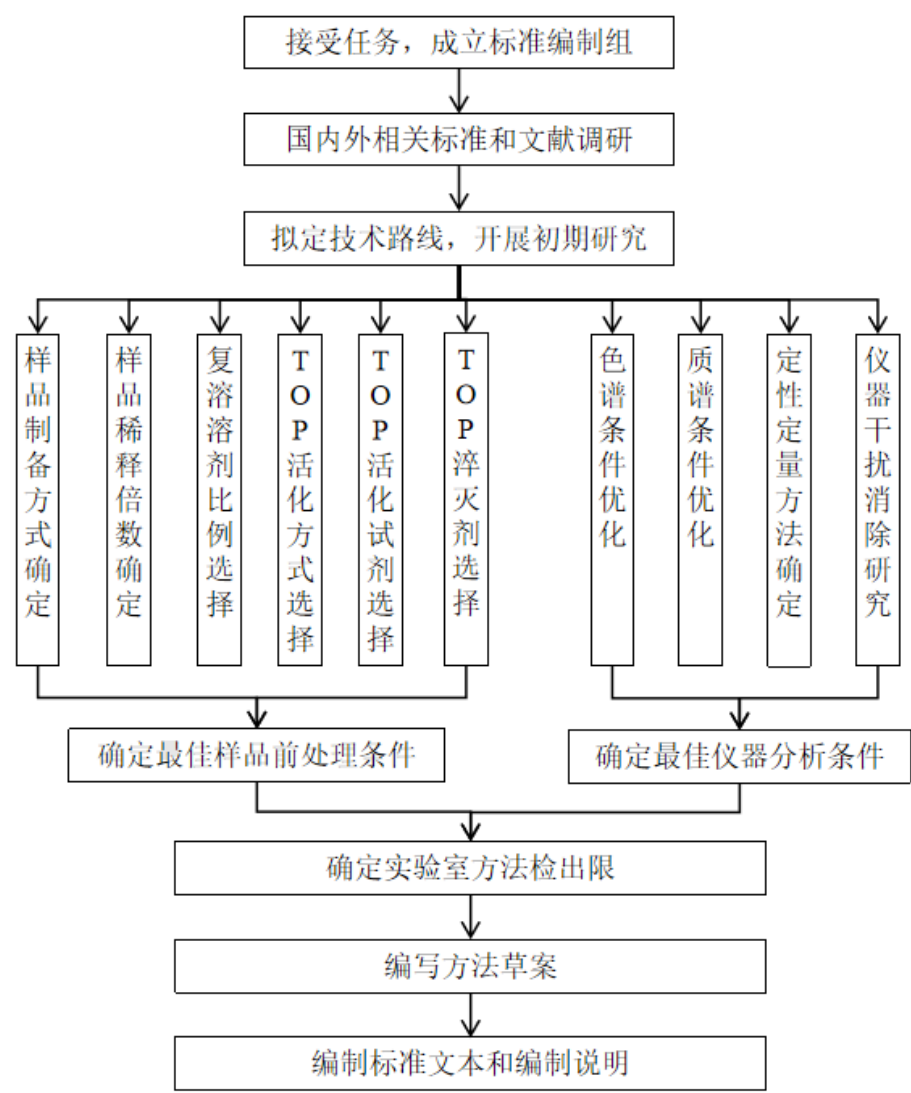


图 4-1 本标准制订技术路线图

2.2.4 实验室内方法研究

2024 年 9 月至 2024 年 10 月，标准编制组对样品稀释倍数确定、TOP 淬灭剂类型和剂量确定、氮吹的影响、甲醇水溶液定容比例、滤膜选择和滤膜前处理、流动相比比例、进样体积等方面进行了方法研究，确定了最终的分析方法，开展了线性范围、仪器检出限和测定下限、有证标准物质、精密度、正确度等方法特性指标的确认实验。

实验室内方法研究发现：根据前期大量样品检测结果统计，直接分析和 TOP 分析的试样稀释倍数分别为 20000 倍和 400000 倍，对于浓度更高或含量比较低的样品，可酌情增减

稀释倍数，一般直接分析和 TOP 分析的稀释范围分别为 2000 倍~200000 倍和 400000 倍~800000 倍。对于 TOP 淬灭剂，相比 4% HCl-MeOH，4%乙酸甲醇溶液条件下 PFCA 回收率更高，谱图响应信号更佳。此外，乙酸甲醇溶液的乙酸比例对 PFCA 的回收率没有显著影响，但 4%乙酸甲醇溶液的内标回收率最佳，因此选择 4%乙酸甲醇溶液作为 TOP 淬灭剂。在样品前处理过程中，氮吹与否对靶向分析和 TOP 的实验结果的影响较小，为简化方法流程，在结果可接受范围内可省略氮吹步骤。

对于仪器分析，探究了 PFAS 在 4 种流动相（醋酸铵溶液）浓度下的仪器响应信号（S/N），S/N 依次为：10 mM > 2 mM > 20 mM > 1 mM，因此选择 10 mM 醋酸铵溶液作为流动相 A 相，甲醇为流动相 B 相。进样体积对仪器分析的影响显示，31 种 PFAS 中，多数物质的仪器响应信号随进样体积增大而增强，根据仪器进样体积要求（≤ 10 μL）并结合物质的色谱结果，选择进样体积为 5 μL。

通过前处理方法和测试条件优化，开展实验室内方法验证。选取超纯水作为空白基质，分析全程序空白样品及空白基质加标样，通过低、中、高、超高浓度的统一样品进行了 6 次平行测定和统计，计算平均值、相对标准偏差、加标回收率等参数，验证方法的精密度。正确度验证选取市售某品牌表面活性剂稀释液作为表面活性剂实际加标样品和选取 NIST RM8690 有证标准物质稀释液作为消防泡沫实际加标样品进行 6 次平行测定和统计。

31 种 PFAS 的仪器检出限(IDL)范围为：0.10~1.93 ng/mL（详见附录 A 表 A.1），满足表面活性剂的检测需求。28 种 PFAS 的线性范围为 0~250 μg/kg，3 种 FTS 类的线性范围为 0~100 μg/kg，31 种 PFAS 均满足 $R^2 > 0.99$ 。31 种 PFAS 的测定下限为 2.47~5.09 μg/kg；加标回收率为 82.58%~169.76%，其中 88.17%满足 70%~130%的加标回收率要求。7 次 MDL 重复测试，内标物回收率为 50.90%~134.42%，其中 83.67%满足加标回收率要求（70%~130%）。有证标准物质进行直接分析和 TOP 分析的测试结果的相对误差为 2.00%~15.00% 和 6.00%~91.00%。精密度验证的空白基质加标浓度分别为 6 μg/kg、30 μg/kg、225 μg/kg，测试结果的相对标准偏差分别为 4.15%~22.78%、2.89%~24.09%、1.11%~8.60%，95.7%加标回收率在 70%~130%范围内；内标物回收率分别为 88.79%~121.74%、28.62%~117.50%、26.62%~178.89%，内标回收率在 70%~130%范围内的分别为 100%、78.6%、78.6%。正确度验证选取表面活性剂 S1 作为低浓度实际加标样品，加标浓度为 20 μg/kg 时，测试结果的相对标准偏差为 2.24%~33.10%，加标回收率为 6.03%~227.86%，87.10%加标回收率在 70%~130%范围内，基质和基质加标的内标物回收率分别为 4.39%~132.70%和 5.31%~141.07%；内标回收率在 70%~130%范围内的分别为 64.29%和 46.43%。

2.2.5 方法验证工作

2024 年 10 月，标准编制组对 5 家实验室开展了方法验证工作，并完成全部验证报告回收。编制组对数据进行了汇总分析，并完成方法验证汇总报告编写。

对沃特世科技有限公司（北京分公司）、北京师范大学、中国矿业大学（北京）、中国中医科学院、北京脑科学与类脑研究所 5 家分析测试单位开展实验室间方法性能验证。5 家实验室精密度验证对空白基质低、中、高、超高浓度（浓度分别为 6 $\mu\text{g/Kg}$ 、30 $\mu\text{g/Kg}$ 、90 $\mu\text{g/Kg}$ 、225 $\mu\text{g/Kg}$ ）的统一样品进行了 6 次平行测定和统计，对比实验室间相对标准偏差、加标回收率。5 家实验室正确度验证对表面活性剂稀释液和有证标准物质稀释液实际样品加标浓度分别为 20.00 $\mu\text{g/kg}$ 和 30.00 $\mu\text{g/kg}$ 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计，对比实验室间相对标准偏差、加标回收率和相对误差。验证结果如下：5 家实验室对有证标准物质进行直接分析和 TOP 分析的测试结果的相对标准偏差为 15.00%~32.00%和 10.00%~41.00%。对 4 种表面活性剂(S1、S2、S3、S4)实际样品的测试结果显示 S1 中的 PFAS 主要是 PFCA(C4~C6)、6:2 FTS，其中 6:2 FTS 浓度最高(50.07 $\mu\text{g/kg}$)；TOP 氧化后，6:2 FTS 完全转变为短链 PFCA(< C8)。S2 中的 PFAS 主要是 PFCA(C4~C6)、6:2 FTS，其中 6:2 FTS 浓度最高(156.37 $\mu\text{g/kg}$)；TOP 氧化后，6:2 FTS 完全转变为短链 PFCA(< C8)。S3 中的 PFAS 主要是 PFCA(C4~C8)、PFSA(C6~C8)、FOSA，其中 PFOS 浓度最高(126.18 $\mu\text{g/kg}$)；TOP 氧化后，全部 FOSA、PFHxS、PFHpS 和绝大部分 PFOS 转变为 PFCA(< C8)。S4 中的 PFAS 主要是 PFCA(C4~C6)、6:2 FTS，其中 6:2 FTS 浓度最高(147.86 $\mu\text{g/kg}$)；TOP 氧化后，6:2 FTS 完全转变为短链 PFCA(< C8)。5 家测试单位对空白基质低、中、高、超高浓度加标测试（浓度分别为 6 $\mu\text{g/Kg}$ 、30 $\mu\text{g/Kg}$ 、90 $\mu\text{g/Kg}$ 、225 $\mu\text{g/Kg}$ ）进行精密度验证，相对标准偏差分别为 3.52%~121.57%、3.34%~64.77%、2.97%~34.38%、2.16%~38.56%；重复性限分别为 0.53 $\mu\text{g/kg}$ ~4.59 $\mu\text{g/kg}$ 、2.17 $\mu\text{g/kg}$ ~13.03 $\mu\text{g/kg}$ 、3.48 $\mu\text{g/kg}$ ~40.88 $\mu\text{g/kg}$ 、17.22 $\mu\text{g/kg}$ ~66.40 $\mu\text{g/kg}$ ；再现性限分别为 1.36 $\mu\text{g/kg}$ ~53.72 $\mu\text{g/kg}$ 、3.62 $\mu\text{g/kg}$ ~78.52 $\mu\text{g/kg}$ 、17.80 $\mu\text{g/kg}$ ~68.26 $\mu\text{g/kg}$ 、26.89 $\mu\text{g/kg}$ ~197.74 $\mu\text{g/kg}$ ；加标回收率满足要求（70%~130%）。5 家单位分别进行基质加标测试验证正确度，表面活性剂 S1 和有证参考物质 RM 的加标浓度分别为 20 $\mu\text{g/Kg}$ 和 30 $\mu\text{g/Kg}$ ，S1 的相相对标准偏差分别为 1.51%~8.92%、3.82%~21.43%、1.19%~25.06%、0.52%~6.54%、1.36%~46.02%，RM 的相对标准偏差分别为 1.15%~5.85%、3.070%~19.20%、1.23%~16.40%、0.80%~5.50%、0.99%~25.88%；S1 的加标回收率分别为 27.58%~147.75%、60.29%~136.14%、29.22%~164.78%、55.13%~146.68%、25.17%~362.42%，RM 的加标回收率分别为 34.00%~178.89%、59.72%~154.00%、6.97%~153.64%、45.36%~123.54%、33.28%~264.89%。5 家单位的 S1 和 RM 的加标回收率分别为 41.97%~148.26%、35.87%~159.55%，相对误差分别为 7.00%~89.31%、4.94%~57.28%。

2.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2024 年 9 月至 2024 年 10 月，标准编制组按照《环境监测分析方法标准制修订技术导》（HJ 168—2010）的要求，研究制订表面活性剂中 PFAS 的标准分析方法。完成标准征求意见

见稿及编制说明，通过征求意见稿技术审查会。

3 标准主要内容

3.1 标准框架

本标准正文包括 范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、干扰和消除、材料和试剂、仪器和设备、样品收集和保存、样品的制备、仪器测定、结果计算与表示、准确度、质量保证和质量控制、废物处置、注意事项 15 部分。

3.2 范围

本文件描述了采用液相色谱-三重四极杆质谱法直接测定和 TOP 后测定表面活性剂中 31 种 PFAS 的方法。

本文件适用于表面活性剂中全氟丁酸（PFBA）、全氟戊酸（PFPeA）、全氟己酸（PFHxA）、全氟庚酸（PFHpA）、全氟辛酸（PFOA）、全氟壬酸（PFNA）、全氟癸酸（PFDA）、全氟十一酸（PFUnA）、全氟十二酸（PFDoA）、全氟十三酸（PFTTrDA）、全氟十四酸（PFTeDA）、全氟丁烷磺酸（PFBS）、全氟戊烷磺酸（PFPeS）、全氟己烷磺酸（PFHxS）、全氟庚烷磺酸（PFHpS）、全氟辛烷磺酸（PFOS）、全氟壬烷磺酸（PFNS）、全氟癸烷磺酸（PFDS）、1H,1H,2H,2H-全氟己烷磺酸（4:2 FTS）、1H,1H,2H,2H-全氟辛烷磺酸（6:2 FTS）、1H,1H,2H,2H-全氟癸烷磺酸（8:2 FTS）、全氟辛基磺酰胺（PFOSA）、N-甲基全氟辛基磺酰胺（NMeFOSA）、N-乙基全氟辛基磺酰胺（NEtFOSA）、N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙醇（NMeFOSE）、N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙醇（NEtFOSE）、9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸（9Cl-PF3ONS）、11-氯-3-氧杂全氟十一烷磺酸（11Cl-PF3OUdS）、六氟环氧丙烷二聚酸（HFPO-DA）、4,8-二氧-3H-全氟壬酸（ADONA）、全氟壬烯氧基苯磺酸钠（OBS）共 31 种 PFAS 的测定，详见附录 B 表 B.1。

3.3 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。

引用文件主要要包括 PFAS 相关检测标准和分析方法。

3.4 术语和定义

本文件对 PFAS、前驱体和 TOP 三个术语进行了定义。

3.5 方法原理

（1）直接分析

表面活性剂经水溶液稀释、针头式过滤器过滤，用液相色谱-三重四极杆质谱直接测定其中的 PFAS，根据保留时间和特征离子丰度比定性，同位素稀释法和内标法定量。

（2）TOP 分析

表面活性剂经水溶液稀释，用碱性溶液热活化过硫酸盐氧化前处理，再经滤膜过滤后，用液相色谱-三重四极杆质谱测定其中的 PFAS，根据保留时间和特征离子丰度比定性，同位素稀释法和内标法定量。

对比直接测定和氧化后测定所得到的 11 种 PFCA 和 7 种 PFSA 的总量，将其增量作为 TOP 指示值。

3.6 试样制备要求

本部分从 PFAS 试样制备的全过程，对干扰和消除、材料和试剂、仪器和设备、样品收集和保存、样品的制备提出具体要求。因玻璃容器可能吸附目标化合物，为保证结果准确，特别提出在采样和分析过程中应避免使用玻璃材质器皿的注意事项。

3.7 仪器测定

（1）色谱条件

色谱系统的适用性试验通常包括理论板数、分离度、重复性和拖尾因子等四个参数。其中，分离度和拖尾因子是考察分离效果的重要指标。实际检测中，各品种项下规定的条件除固定相种类、流动相组分、检测器类型不得改变外，其余如色谱柱内径、长度、载体粒度、流动相流速、混合流动相各组分的比例、柱温、进样量、检测的灵敏度等，均可适当改变，以达到系统适用性试验的要求。

色谱柱：ZORBAX Eclipse Plus C18，3.5 μm $\times$ 2.1 mm $\times$ 150 mm，流动相：流动相 A 为 10 mM 醋酸铵水溶液，流动相 B 为甲醇，柱温：35 $^{\circ}\text{C}$ ，流速：0.3 mL/min，进样量：5 μL ，梯度洗脱条件：如表 5 所示。

表 5 梯度洗脱条件

时间 (min)	流动相A (%)	流动相B (%)
1.00	70	30
3.00	40	60
8.00	5	95
14.00	5	95
14.01	70	30
18.00	70	30

(2) 质谱条件

质谱采用电喷雾离子源 (ESI)，负离子电离模式，多反应监测方式 (MRM)，毛细管电压为 3500 V，鞘气加热温度为 350 °C，鞘气流速为 7 L/min，目标物 and 同位素内标的质谱参数如附录 A 表 A.2 所示，保留时间示例如附录 A 表 A.1 所示。

3.8 结果计算与表示

本文件提供了目标化合物定性分析和定量分析的计算方法和 TOP 指示值的计算公式。

3.9 准确度

进行了实验室内和实验室间的方法性能验证，包括以超纯水为空白基质加标测试的精密度和以实际样品加标测试的正确度测试。

3.10 质量保证和质量控制

为保证结果的科学性、准确性和可靠性，进行了空白试验、相对响应因子校准、平行样测试并控制基体加标回收率和定量内标回收率。

3.11 环境管理要求

从防范 PFAS 分析测试过程污染环境的角度，对废物处置提出在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，依法处置的明确要求。

4 参考文献

1. Houtz, E. F.; Sedlak, D. L. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46 (17), 9342–9349. <https://doi.org/10.1021/es302274g>.
2. Al Amin, M.; Luo, Y.; Nolan, A.; Robinson, F.; Niu, J.; Warner, S.; Liu, Y.; Dharmarajan, R.; Mallavarapu, M.; Naidu, R.; Fang, C. Total Oxidisable Precursor Assay towards Selective Detection of PFAS in AFFF. *Journal of Cleaner Production* 2021, 328, 129568. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129568>.
3. Gockener, B.; Eichhorn, M.; Lammer, R.; Kotthoff, M.; Kowalczyk, J.; Numata, J.; Schafft, H.; Lahrssen-Wiederholt, M.; Bücking, M. Transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from feed into the eggs of laying hens. Part 1: analytical results including a modified total oxidizable precursor assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2020, 68(45), pp. 12527–12538. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c04456>.
4. Houtz, E.; Wang, M.; Park, J.-S. Identification and fate of aqueous film forming foam derived per- and polyfluoroalkyl substances in a wastewater treatment plant. *Environmental Science & Technology* 2018, 52 (22), 13212–13221. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04028>.
5. Janda, J.; Nödler, K.; Scheurer, M.; Happel, O.; Nürenberg, G.; Zwiener, C.; Lange, F. T. Closing the gap – inclusion of ultrashort-chain perfluoroalkyl carboxylic acids in the total oxidizable precursor (TOP) assay protocol. *Environmental Science Processes & Impacts* 2019, 21 (11), 1926–1935. <https://doi.org/10.1039/c9em00169g>.
6. Liu, M.; Munoz, G.; Duy, S. V.; Sauvé, S.; Liu, J. Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Contaminated Soil and Groundwater at Airports: A Canadian Case Study. *Environmental Science & Technology* 2021, 56 (2), 885–895. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04798>.
7. Schellenberger, S.; Liagouridis, I.; Awad, R.; Khan, S.; Plassmann, M.; Peters, G.; Benskin, J. P.; Cousins, I. T. An Outdoor Aging Study to Investigate the Release of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Functional Textiles. *Environmental Science & Technology* 2022, 56 (6), 3471–3479. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06812>.
8. Hutchinson, S.; Rieck, T.; Wu, X. Advanced PFAS precursor digestion methods for biosolids. *Environmental Chemistry* 2020, 17 (8), 558. <https://doi.org/10.1071/en20008>.
9. Kaiser, A.M.; Saracevic, E.; Schaar, H.P.; Weiss, S.; Hornek-Gausterer, R. Ozone as oxidizing agent for the total oxidizable precursor (TOP) assay and as a preceding step for activated carbon treatments concerning per- and polyfluoroalkyl substance removal. *J. Environ. Manage* 2021, 300,

113692. <https://doi.org/10.1016/j.>

10. Fan, X.; Bao, Y.; Mumtaz, M.; Huang, J.; Yu, G. Determination of Total Oxidizable Precursors in Foam Surfactants and Foam Contaminated Water Based on UV-Activated Persulfate Oxidation. *Science of The Total Environment* 2021, 763, 142943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142943>.
11. Liu, M.; Glover, C. M.; Munoz, G.; Duy, S. V.; Sauvé, S.; Liu, J. Hunting the Missing Fluorine in Aqueous Film-Forming Foams Containing per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Journal of Hazardous Materials* 2024, 464, 133006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133006>.
12. Patch, D.; O'Connor, N.; Vereecken, T.; Murphy, D.; Munoz, G.; Ross, I.; Glover, C.; Scott, J.; Koch, I.; Sauvé, S.; Liu, J.; Weber, K. Advancing PFAS Characterization: Enhancing the Total Oxidizable Precursor Assay with Improved Sample Processing and UV Activation. *Science of The Total Environment* 2024, 909, 168145. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168145>.
13. Glover, C. M.; Pazoki, F.; Munoz, G.; Sauvé, S.; Liu, J. Enhancing Total Oxidizable Precursor Assay for Characterization of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Uv Versus Heat Activation; preprint; SSRN, 2023. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4646324>.

附录 A

(规范性附录)

表 A.1 31 种 PFAS 保留时间和仪器检出限

序号	化合物	相对保留时间 (min)	仪器检出限 (μg/Kg)
1	PFBA	3.86	0.32
2	PFPeA	9.01	0.34
3	PFHxA	10.24	0.26
4	PFHpA	10.95	0.22
5	PFOA	11.50	0.29
6	PFNA	11.95	0.33
7	PFDA	12.37	0.32
8	PFUnA	12.69	0.33
9	PFDoA	13.01	0.32
10	PFTTrDA	13.30	0.19
11	PFTeDA	13.59	0.25
12	PFBS	9.37	0.49
13	PFPeS	10.24	0.36
14	PFHxS	10.98	0.54
15	PFHpS	11.50	0.39
16	PFOS	11.91	0.10
17	PFNS	12.30	0.37
18	PFDS	12.65	0.66
19	9Cl-PF3ONS	12.14	0.19
20	11Cl-PF3OUdS	12.81	0.38
21	4:2 FTS	10.17	0.30
22	6:2 FTS	11.47	0.62
23	8:2 FTS	12.37	1.12
24	HFPO-DA	10.47	0.43
25	ADONA	11.01	0.26
26	OBS	12.52	1.84
27	PFOSA	13.02	0.34

序号	化合物	相对保留时间 (min)	仪器检出限 (µg/Kg)
28	NMeFOSA	13.83	1.57
29	NEtFOSA	14.15	1.63
30	NMeFOSE	13.85	1.88
31	NEtFOSE	14.14	1.93

表 A.2 质谱参数

序号	化合物	母离子 (Da)	子离子 (Da)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
1	PFBA	212.9	168.9	60	8
2	PFPeA	262.9	218.9	61	5
3	PFHxA	312.9	268.9	60	5
4	PFHxA	312.9	119.0	60	21
5	PFHpA	362.8	318.8	60	5
6	PFHpA	362.8	168.9	60	17
7	PFOA	413.1	368.9	65	5
8	PFOA	413.1	168.9	65	17
9	PFNA	462.9	418.8	60	5
10	PFNA	462.9	218.9	60	17
11	PFDA	513.1	468.8	50	9
12	PFDA	513.1	268.9	50	17
13	PFUnA	563.1	518.9	88	9
14	PFUnA	563.1	493.2	88	29
15	PFDoA	613.1	568.9	103	9
16	PFTTrDA	663.1	618.9	93	9
17	PFTTrDA	663.1	168.9	93	29
18	PFTeDA	713.1	668.9	88	13
19	PFBS	298.8	98.9	128	33
20	PFBS	298.8	80.0	128	37
21	PFPeS	348.8	98.9	136	37
22	PFPeS	348.8	80.0	136	45
23	PFHxS	398.8	98.9	161	41

序号	化合物	母离子 (Da)	子离子 (Da)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
24	PFHxS	398.8	80.0	161	45
25	PFHpS	448.8	98.9	166	45
26	PFHpS	448.8	80.0	166	49
27	PFOS	498.8	98.9	172	45
28	PFOS	498.8	80.0	172	50
29	PFNS	548.9	98.9	191	53
30	PFNS	548.9	80.0	191	57
31	PFDS	598.8	98.9	196	53
32	PFDS	598.8	80.0	196	61
33	9Cl-PF3ONS	530.7	350.9	136	29
34	9Cl-PF3ONS	530.7	83.0	136	29
35	11Cl-PF3OUdS	630.9	450.9	136	35
36	4:2 FTS	327.1	306.9	123	21
37	4:2 FTS	327.1	81.0	123	29
38	6:2 FTS	427.2	406.9	128	25
39	6:2 FTS	427.2	81.0	128	37
40	8:2 FTS	527.2	506.8	171	29
41	8:2 FTS	527.2	81.0	171	41
42	HFPO-DA	329	285.0	55	5
43	ADONA	376.9	250.9	80	10
44	ADONA	376.9	84.9	80	18
45	OBS	602.9	171.9	130	40
46	OBS	602.9	108.0	130	40
47	PFOSA	498.14	168.9	136	33
48	PFOSA	498.14	78.0	136	37
49	NMeFOSA	512.16	218.9	128	25
50	NMeFOSA	512.16	168.9	128	29
51	NEtFOSA	526.19	218.9	128	25
52	NEtFOSA	526.19	168.9	128	29
53	NMeFOSE	615.7	59.1	98	13
54	NEtFOSE	629.8	59.1	103	13

序号	化合物	母离子 (Da)	子离子 (Da)	锥孔电压 (V)	碰撞电压 (V)
55	$^{13}\text{C}_4$ PFBA	217.03	171.9	60	5
56	$^{13}\text{C}_5$ PFPeA	268.04	222.9	60	5
57	$^{13}\text{C}_2$ PFHxA	315.04	269.9	60	5
58	$^{13}\text{C}_4$ PFHpA	367.05	321.9	60	5
59	$^{13}\text{C}_4$ PFOA	417.06	371.8	50	5
60	$^{13}\text{C}_5$ PFNA	468.07	422.9	60	5
61	$^{13}\text{C}_2$ PFDA	515.07	469.9	60	5
62	$^{13}\text{C}_2$ PFUnA	565.0	519.8	100	8
63	$^{13}\text{C}_2$ PFDoA	615.0	570.0	120	2
64	$^{13}\text{C}_3$ PFHxS	401.8	98.9	156	41
65	$^{13}\text{C}_3$ PFHxS	401.8	80.0	156	49
66	$^{13}\text{C}_8$ PFOS	506.9	98.9	196	49
67	$^{13}\text{C}_8$ PFOS	506.9	80.0	196	77
68	$^{13}\text{C}_2$ 6:2FTS	429.2	408.9	128	25
69	$^{13}\text{C}_2$ 6:2FTS	429.2	81	128	41
70	$^{13}\text{C}_8$ PFOSA	506.1	78	156	37
71	$^{13}\text{C}_3$ HFPO-DA	332	286.7	120	69
72	$^{13}\text{C}_3$ HFPO-DA	184.9	118.9	93	17
73	$^{13}\text{C}_2$ PFOA	414.9	370	70	5

附录 B

（资料性附录）

31 种 PFAS 的信息

表 B.1 本方法测定的 31 种 PFAS 与同位素内标的基本信息

序号	物质名称	英文缩写	CAS 号	分子式	相对分子质量	定量内标	进样内标
1	全氟丁酸 Perfluorobutanoic acid	PFBA	375-22-4	C ₄ F ₇ O ₂ H	213.9	¹³ C ₄ PFBA	¹³ C ₂ PFOA
2	全氟戊酸 Perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	C ₅ F ₉ O ₂ H	263.91	¹³ C ₅ PFPeA	
3	全氟己酸 Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4	C ₆ F ₁₁ O ₂ H	313.92	¹³ C ₂ PFHxA	
4	全氟庚酸 Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9	C ₇ F ₁₃ O ₂ H	363.93	¹³ C ₄ PFHpA	
5	全氟辛酸 Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1	C ₈ F ₁₅ O ₂ H	413.93	¹³ C ₄ PFOA	

序号	物质名称	英文缩写	CAS 号	分子式	相对分子质量	定量内标	进样内标
6	全氟壬酸 Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1	C ₉ F ₁₇ O ₂ H	464.08	¹³ C ₅ PFNA	¹³ C ₂ PFOA
7	全氟癸酸 Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2	C ₁₀ F ₁₉ O ₂ H	514.22	¹³ C ₂ PFDA	
8	全氟十一酸 Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	2058-94-8	C ₁₁ F ₂₁ O ₂ H	564.1	¹³ C ₂ PFUnA	
9	全氟十二酸 Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1	C ₁₂ F ₂₃ O ₂ H	614.11	¹³ C ₂ PFDoA	
10	全氟十三酸 Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	72629-94-8	C ₁₃ F ₂₅ O ₂ H	664.11	¹³ C ₂ PFDoA	
11	全氟十四酸 Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7	C ₁₄ F ₂₇ O ₂ H	714.11	¹³ C ₂ PFDoA	
12	全氟丁烷磺酸 Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	375-73-5	C ₄ F ₉ SO ₃ H	299.92	¹³ C ₃ PFHxS	
13	全氟戊烷磺酸 Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	2706-91-4	C ₅ F ₁₁ SO ₃ H	350.11	¹³ C ₃ PFHxS	
14	全氟己烷磺酸 Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	355-46-4	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	399.97	¹³ C ₃ PFHxS	

序号	物质名称	英文缩写	CAS 号	分子式	相对分子质量	定量内标	进样内标
15	全氟庚烷磺酸 Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	375-92-8	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	449.98	¹³ C ₈ PFOS	¹³ C ₂ PFOA
16	全氟辛烷磺酸 Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	1763-23-1	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	499.99	¹³ C ₈ PFOS	
17	全氟壬烷磺酸 Perfluorononanesulfonic acid	PFNS	68259-12-1	C ₉ F ₁₉ SO ₃ H	550.14	¹³ C ₈ PFOS	
18	全氟癸烷磺酸 Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	335-77-3	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	600.01	¹³ C ₈ PFOS	
19	1H,1H,2H,2H-全氟己烷磺酸 1H,1H,2H,2H-Perfluorohexanesulphonic acid	4:2 FTS	27619-93-8	C ₆ H ₄ F ₉ SO ₃ H	351.14	¹³ C ₂ 6:2 FTS	
20	1H,1H,2H,2H-全氟辛烷磺酸 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctanesulphonic acid	6:2 FTS	27619-97-2	C ₈ H ₄ F ₁₃ SO ₃ H	428.17	¹³ C ₂ 6:2 FTS	
21	1H,1H,2H,2H-全氟癸烷磺酸 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanesulphonic acid	8:2 FTS	39108-34-4	C ₁₀ H ₄ F ₁₇ SO ₃ H	528.0	¹³ C ₂ 6:2 FTS	
22	全氟辛基磺酰胺 Perfluorooctanesulfonamide	PFOSA	754-91-6	C ₈ H ₂ O ₂ NS ₂ F ₁₁ 7	499.15	¹³ C ₈ PFOSA	
23	N-甲基全氟辛基磺酰胺 N-Methyl-perfluorooctanesulfonamide	NMeFOSA	31506-32-8	C ₉ H ₄ O ₂ NSF ₁₇	513.03	¹³ C ₈ PFOSA	

序号	物质名称	英文缩写	CAS 号	分子式	相对分子质量	定量内标	进样内标
24	N-乙基全氟辛基磺酰胺 N-Ethyl- perfluorooctanesulfonamide	NEtFOSA	4151-50-2	$C_{10}H_6O_2NSF_1$ 7	527.06	$^{13}C_8$ PFOSA	$^{13}C_2$ PFOA
25	N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙醇 N-Methyl- perfluorooctanesulfonamidoethanol	NMeFOSE	24448-09-7	$C_{11}H_8O_3NSF_1$ 7	557.08	$^{13}C_8$ PFOSA	
26	N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙醇 N-Ethyl- perfluorooctanesulfonamidoethanol	NEtFOSE	1691-99-2	$C_{12}H_{10}O_3NSF$ 17	571.11	$^{13}C_8$ PFOSA	
27	9-氯-3-氧杂全氟壬烷磺酸 9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS	756426-58-1	$C_8ClF_{16}SO_4H$	532.60	$^{13}C_3$ HFPO- DA	
28	11-氯-3-氧杂全氟十一烷磺酸 11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	11Cl- PF3OUdS	763051-92-9	$C_{10}ClF_{20}SO_4$ H	632.60	$^{13}C_3$ HFPO- DA	
29	六氟环氧丙烷二聚酸 Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA	13252-13-6	$C_6F_{11}O_3H$	330.05	$^{13}C_3$ HFPO- DA	
30	4,8-二氧-3H-全氟壬酸 4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA	919005-14-4	$C_7H_2F_{12}O_4$	378.1	$^{13}C_3$ HFPO- DA	
31	全氟壬烯氧基苯磺酸钠 Sodium perfluorononyloxybenzenesulfonate	OBS	87-56-8	$C_{15}H_4F_{19}SO_4$ Na	664.2	$^{13}C_8$ PFOS	