

附件 5

ICS XXXXXXXX

CCS X XX

团 体 标 准

T/ZJEEMA XXXX—2024

土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联 质谱法

Soil and sediment--Determination of 20 Perfluorinated compounds (PFCs)--Liquid
chromatography-tandem mass spectrometry

(征求意见稿)

2024-XX-XX发布

2024-XX-XX实施

浙江省生态环境监测协会 发布

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由浙江省生态环境监测协会归口。

本文件起草单位：浙江树人学院交叉科学研究院 浙江中一检测研究院股份有限公司 中国计量大学 浙江九安检测科技有限公司 浙江格临检测股份有限公司

本文件主要起草人：郭子立 孙晓欣 洪文俊 刘岩 刘孝礼 魏青 杜芳 夏志强 杨阳 何莹 钱鸣蓉 孙阳洋 李方方 仲晓芳 甘维伦

土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法

警示-使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了土壤中 20 种全氟化合物测定的干扰和消除、试剂与材料、仪器与设备、样品测定、分析步骤、结果计算与表示、检出限和定量限、精密度和准确度、质量保证与质量控制、废物处理。

本文件适用于土壤中 20 种全氟化合物的测定。

2 规范性引用文件

本标准内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

- GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
- GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
- HJ 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
- HJ/T 166 土壤环境监测技术规范
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

20 种全氟化合物 20 Perfluorinated compounds (PFCs)

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 (PFUdA)、全氟十二酸 (PFDoA)、全氟十三酸 (PFTTrDA)、全氟丁烷磺酸 (L-PFBS)、全氟戊烷磺酸 (L-PFPeS)、全氟己烷磺酸 (L-PFHxS)、全氟庚烷磺酸 (L-PFHpS)、全氟辛烷磺酸 (L-PFOS)、全氟壬烷磺酸 (L-PFNS)、全氟癸烷磺酸 (L-PFDS)、全氟十一烷磺酸 (L-PFUdS)、全氟十二烷磺酸 (L-PFDoS)、全氟十三烷磺酸 (L-PFTTrDS) 共 20 种物质，参见表 1

4 干扰和消除

为防止干扰，样品前处理过程中应避免使用聚四氟乙烯等含氟材质的器皿。在样品保存和制备过程中，样品瓶、瓶盖、量杯、离心管、滴管等器具应使用聚丙烯塑料材质，不应使用含氟塑料或玻璃材质。液相色谱仪器中部分零部件可能含有全氟化合物，在分析过程中应予以控制，必要时可使用聚丙烯材质或者不锈钢材质管路以消除干扰，也可在仪器中安装捕集柱。

5 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 甲醇 (CH₃OH)：色谱级。

5.1.2 乙酸 (CH₃COOH)：色谱级。

5.1.3 乙酸铵 (CH₃COONH₄)：色谱级。

5.1.4 氨水 (NH₃·H₂O)：质量分数为 25%，优级纯。

5.1.5 甲醇-水混合溶液：用甲醇 (5.1.1) 和水按 1:1 的体积比混合，临用现配。

5.1.6 氨水-甲醇混合溶液：用氨水 (5.1.4) 和甲醇 (5.1.1) 按 2:98 的体积比混合，临用现配。

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

取 154 mg 乙酸铵 (5.1.3)，用实验用水溶解定容至 1000 mL，临用现配。

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

称取 387 mg 乙酸铵 (5.1.3)，溶于 1.143 mL 乙酸 (5.1.2)，用实验用水定容至 1000 mL，临用现配。

5.2 标准溶液

5.2.1 全氟化合物标准贮备液： $\rho=2000 \mu\text{g/L}$ 。

可直接购买有证标准溶液，或称取标准物质用甲醇配制。贮备液使用棕色样品瓶密封保存，4℃ 存放或参照制造商产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.2.2 全氟化合物标准使用液： $\rho=200 \mu\text{g/L}$ 。

将全氟化合物标准贮备液 (5.2.1) 按需要用甲醇稀释。标准使用液于 4℃ 避光保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。存放期限 30 天。

5.2.3 内标贮备液： $\rho=2000 \mu\text{g/L}$ 。

内标为同位素标记物 MPFBA、MPFHxA、MPFOA、MPFNA、MPFDA、MPFUdA、MPFDoA、MPFHxS、MPFOS。可直接购买有证标准溶液，或称取标准物质用甲醇配制。贮备液使用棕色样品瓶密封保存，4℃ 存放或参照制造商产品说明。使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.2.4 内标使用液： $\rho=200 \mu\text{g/L}$ 。

将内标贮备液 (5.2.3) 按需要用甲醇稀释。内标使用液于 4℃ 避光保存。使用时应恢复至室温，并摇匀。存放期限 30 天。

表 1.20 种全氟化合物名称和内标信息

名称	英文名称	英文缩写	CAS号	内标
全氟丁酸	Perfluorobutanoic acid	PFBA	375-22-4	MPFBA
全氟戊酸	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	MPFBA
全氟己酸	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4	MPFHxA

全氟庚酸	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9	MPFHxA
全氟辛酸	Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1	MPFOA
全氟壬酸	Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1	MPFNA
全氟癸酸	Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2	MPFDA
全氟十一酸	Perfluoroundecanoic acid	PFUdA	2058-94-8	MPFUdA
全氟十二酸	Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1	MPFDoA
全氟十三酸	Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	72629-94-8	MPFDoA
全氟丁烷磺酸	Perfluorobutane sulfonate	L-PFBS	375-73-5	MPFHxS
全氟戊烷磺酸	Perfluoropentane sulfonate	L-PFPeS	3871-99-6	MPFHxS
全氟己烷磺酸	Perfluorohexane sulfonate	L-PFHxS	355-46-4	MPFHxS
全氟庚烷磺酸	Perfluoroheptane sulfonate	L-PFHpS	375-92-8	MPFHxS
全氟辛烷磺酸	Perfluorooctane sulfonate	L-PFOS	1763-23-1	MPFOS
全氟壬烷磺酸	Perfluorononane sulfonate	L-PFNS	68259-12-1	MPFOS
全氟癸烷磺酸	Perfluorodecane sulfonate	L-PFDS	335-77-3	MPFOS
全氟十一烷磺酸	Perfluoroundecane sulfonate	L-PFUdS	749786-16-1	MPFOS
全氟十二烷磺酸	Perfluorododecane sulfonate	L-PFDoS	74780-39-5	MPFOS
全氟十三烷磺酸	Perfluorotridecane sulfonate	L-PFTTrDS	791563-89-8	MPFOS

5.3 材料

- 5.3.1 采样瓶：聚丙烯或高密度聚乙烯材质广口瓶。
- 5.3.2 进样瓶：聚丙烯材质，2 mL。
- 5.3.3 离心管：聚丙烯材质，15 mL、50 mL。
- 5.3.4 针式过滤器：聚丙烯材质，0.22 μm 有机系滤膜。
- 5.3.5 氮气：纯度 ≥ 99.99%。
- 5.3.6 石英砂：100 目~200 目。马弗炉中 450℃ 灼烧 4 h，稍冷却后置于洁净干燥器中备用。

6 仪器与设备

6.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪。

- 6.1.1 液相色谱仪：具备梯度洗脱功能。
- 6.1.2 质谱仪：三重四极杆质谱仪，配有电喷雾（ESI）离子源和多反应监测（MRM）功能。
- 6.1.3 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 100 mm、内径 2.1 mm。或者其它性能接近的色谱柱。

6.2 分析天平：实际分度值为 0.01 g。

6.3 离心机：转速 ≥ 4000 r/min。

- 6.4 涡旋混匀器：转速 ≥ 500 r/min。
- 6.5 浓缩装置：氮吹仪或者其他性能相当的仪器。
- 6.6 固相萃取装置：管路为聚丙烯材质，配有真空系统和缓冲瓶。
- 6.7 固相萃取小柱：填料为键合胺基的聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，500 mg/6 mL，或其它等效固相萃取柱。
- 6.8 真空冷冻干燥机。
- 6.9 样品筛：不锈钢材质，60 目。
- 6.10 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 的相关要求采集和保存，水体沉积物样品则按照 HJ 494 的相关要求采集。样品采集后，保存于事先准备好的采样瓶（5.3.1）中，4°C 以下冷藏、密封、避光保存。如不能及时分析，应在 30 天内分析完成。

7.2 样品的制备

去除样品中的异物（石子、树枝、叶片等），使用自然阴干或冷冻干燥的方式处理样品。样品干燥后，研磨、均质、过样品筛（6.9）。

7.3 水分的测定

称取一份样品进行干物质含量和含水率的测定。土壤干物质含量的测定按照 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

称取 2 g（精确至 0.01 g）样品用于提取。将样品转入 50 mL 离心管（5.3.3），加入 50.0 μ L 内标使用液（5.2.4）及 10 mL 甲醇-水混合溶液（5.1.5），涡旋混合 1 min。以 300 r/min 常温振荡 2 h，然后以 4000 r/min 离心 10 min。转移上清液于另一离心管中。重复上述操作二次，合并二次萃取液。萃取液经针头式过滤器过滤后加入 80 mL 水，使用乙酸（5.1.2）或氨水（5.1.4）调节 pH 为 6~7，待净化。

7.4.2 净化

依次用 6 mL 氨水-甲醇混合溶液（5.1.6）、6 mL 甲醇（5.1.1）和 6 mL 水活化固相萃取柱（6.7），在活化过程中，应确保固相萃取柱中填料不暴露于空气中。将 7.4.1 步骤所得萃取液以 3 mL/min~5 mL/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后，使用 8 mL 乙酸铵缓冲液（5.1.8）淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。用氮气（5.3.5）吹扫或用固相萃取装置的真空泵干燥萃取柱 10 min，去除萃取柱中的残留水分。使用 8 mL 甲醇（5.1.1）以 1 mL/min~3 mL/min 的流速淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。使用 6 mL 氨水-甲醇混合溶液（5.1.6）以 1 mL/min~3 mL/min 的流速淋洗固相萃取柱，收集洗脱液。

7.4.3 浓缩

用浓缩装置（6.5）将洗脱液（7.4.2）浓缩至近干并用甲醇定容至 1 mL，经 0.22 μm 针头式过滤器过滤后，加入 50.0 μL 内标使用液（5.2.4），混匀后待测。

处理好的试样应 4°C 以下冷藏、密封、避光保存，30 天内完成分析。

7.5 空白试样的制备

用石英砂（5.3.6）代替样品，按与试样制备（7.4）相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

使用甲醇（5.1.1）和乙酸铵水溶液（5.1.7）作为流动相。柱温：35°C；进样量：5.0 μL ；流速：0.3 mL/min；梯度洗脱程序见表 2。

表 2. 梯度洗脱程序

时间 (min)	甲醇 (%)	乙酸铵水溶液 (%)
0	30	70
8	65	35
10	95	5
16	95	5
16.01	30	70
20	30	70

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（MRM）；毛细管电压：2500 V；真空接口温度：200°C；去溶剂气温度：350°C；雾化气流量：1.0 L/min；去溶剂气流量：15 L/min；反吹气流量：1.5 L/min；碰撞气流量：0.25 mL/min。具体条件见表 3。

表 3. 目标物多反应监测参考条件

序号	化合物	监测离子对 <i>m/z</i>	裂解电压 V	碰撞能量 V
1	PFBA	213→169	-40	-13
2	PFPeA	263→219/69	-40	-10/-50
3	PFHxA	313→269/119	-45	-13/-27
4	PFHpA	363→319/169	-30	-14/-24
5	PFOA	413→369/169	-40	-14/-24
6	PFNA	463→419/169	-35	-16/-24
7	PFDA	513→469/219	-40	-18/-26
8	PFUdA	563→519/319	-70	-16/-28
9	PFDoA	613→569/169	-70	-18/-36
10	PFTTrDA	663→619/169	-65	-20/-38

11	L-PFBS	299→80/99	-90	-70/-38
12	L-PFPeS	349→80/99	-90	-70/-38
13	L-PFHxS	399→80/99	-90	-90/-72
14	L-PFHpS	449→80/99	-90	-70/-38
15	L-PFOS	499→80/99	-105	-110/-98
16	L-PFNS	549→80/99	-120	-110/-100
17	L-PFDS	599→80/99	-120	-124/-110
18	L-PFUdS	649→80/99	-120	-124/-110
19	L-PFDoS	699→80/99	-120	-120/-100
20	L-PFTrDS	749→80/99	-120	-120/-105
21	MPFBA	217→172	-50	-12
22	MPFHxA	315→270	-55	-14
23	MPFOA	417→372	-70	-20
24	MPFNA	468→423	-70	-22
25	MPFDA	515→470	-75	-17
26	MPFUdA	565→520	-60	-15
27	MPFDoA	615→570	-60	-15
28	MPFHxS	403→103	-90	-75
29	MPFOS	503→80	-90	-95

8.1.3 质谱仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对串联质谱仪进行仪器调谐并确认仪器性能。在仪器使用过程中,如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅下降,应立即对仪器进行质量数和灵敏度的校正。

8.2 校准

8.2.1 标准溶液的配制

移取适量的 20 种全氟化合物标准使用液,用甲醇稀释,配制至少 5 个浓度点的标准工作溶液,参考浓度分别为 1、5、10、50、100 $\mu\text{g/L}$ 。移取 1 mL 标准工作溶液于进样瓶(5.3.2)中,加入 50 μL 内标使用液,混匀后待测。

8.2.2 标准曲线的建立

按照仪器参考条件(8.1),由低浓度到高浓度的顺序依次对标准工作溶液进行测定。以目标化合物与对应内标的浓度比为横坐标,以其对应的峰面积(或峰高)与内标峰面积(或峰高)的比值为纵坐标,建立标准曲线。

8.2.3 试样测定

按照与标准曲线的建立(8.2.2)相同的仪器条件进行试样(7.4)的测定。

8.3 空白试样测定

按照与试样测定(8.2.3)相同的仪器条件进行试样(7.5)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

选择 1 个母离子和 2 个子离子，对目标化合物进行监测。在相同实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于 2.5%；且对试样中目标化合物定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表 4 规定范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

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

式中：

K_{sam} ——样品中目标化合物定性离子的相对丰度，%；

A_2 ——样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

A_1 ——样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

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

式中：

K_{std} ——标准样品中目标化合物定性离子的相对丰度比，%；

A_{std2} ——标准样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

A_{std1} ——标准样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

表 4. 定性确证时相对离子丰度比的最大允许偏差

K_{std} %	K_{sam} 允许的偏差 %
$K_{std} > 50$	± 20
$20 < K_{std} \leq 50$	± 25
$10 < K_{std} \leq 20$	± 30
$K_{std} \leq 10$	± 50

9.2 定量分析

样品中 20 种全氟化合物的质量浓度，按照公式（3）进行计算：

$$\rho_i = \frac{x_i \times m_{is}}{V_w} \quad (3)$$

式中：

ρ_i ——样品中第 i 种全氟化合物的质量浓度；

x_i ——由标准曲线计算所得试样中第 i 种全氟化合物与对应内标的浓度比；

m_{is} ——第 i 种全氟化合物对应内标的添加质量；

V_w ——样品体积。

9.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，数据最多保留至小数点后两位。

10 检出限和定量限

方法检出限和定量限见附录B。

11 准确度和精密度

在添加浓度 0.25~12.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内，回收率为80.51%~122.43%，相对标准偏差为 0.67%~7.08%。具体结果见附录C。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准

每批样品应建立标准曲线，相关系数应 ≥ 0.995 ，否则需重新绘制标准曲线。

每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 之内。

12.2 空白试验

12.2.1 仪器空白

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

12.2.2 实验室空白

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

12.3 平行试验

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

13 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(资料性)
目标化合物色谱参考保留时间

表A.1 20 种全氟化合物在8.1.1色谱条件下的参考保留时间

序号	化合物	保留时间 min
1	PFBA	4.8
2	PFPeA	7.8
3	PFHxA	9.9
4	PFHpA	11.3
5	PFOA	12.2
6	PFNA	12.9
7	PFDA	13.5
8	PFUdA	14.0
9	PFDoA	14.4
10	PFTTrDA	14.7
11	L-PFBS	8.3
12	L-PFPeS	10.1
13	L-PFHxS	11.3
14	L-PFHpS	12.2
15	L-PFOS	12.9
16	L-PFNS	13.4
17	L-PFDS	13.9
18	L-PFUdS	14.3
19	L-PFDoS	14.6
20	L-PFTTrDS	14.9
21	MPFBA	4.8
22	MPFHxA	9.9
23	MPFOA	12.2
24	MPFNA	12.9
25	MPFDA	13.5
26	MPFUdA	14.0
27	MPFDoA	14.4
28	MPFHxS	11.3
29	MPFOS	12.9

附录 B
(资料性)
方法检出限和定量限

表B.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物	检出限 μg/kg	定量限 μg/kg
1	PFBA	0.04	0.14
2	PFPeA	0.04	0.15
3	L-PFBS	0.05	0.20
4	L-PFPeS	0.07	0.27
5	PFHxA	0.07	0.28
6	L-PFHxS	0.05	0.18
7	PFHpA	0.05	0.21
8	L-PFHpS	0.04	0.16
9	PFOA	0.08	0.33
10	L-PFOS	0.06	0.26
11	PFNA	0.08	0.30
12	L-PFNS	0.07	0.26
13	PFDA	0.06	0.25
14	L-PFDS	0.05	0.21
15	PFUdA	0.08	0.33
16	L-PFUdS	0.05	0.22
17	PFDoA	0.09	0.37
18	L-PFDoS	0.06	0.24
19	PFTrDA	0.03	0.11
20	L-PFTrDS	0.02	0.08

附录 C
(资料性)
精密度和正确度验证

表C.1 方法精密度和准确度

序号	化合物	精密度	准确度
		相对标准偏差 (%)	加标回收率 (%)
1	PFBA	0.70~4.34	94.95~109.75
2	PFPeA	1.33~4.78	80.51~113.98
3	L-PFBS	1.81~5.41	88.01~101.17
4	L-PFPeS	1.81~5.99	80.69~114.36
5	PFHxA	1.29~6.86	97.93~115.72
6	L-PFHxS	2.06~5.05	94.33~112.28
7	PFHpA	0.71~4.97	91.25~112.91
8	L-PFHpS	2.15~4.74	89.77~119.14
9	PFOA	0.87~7.08	92.96~116.39
10	L-PFOS	1.80~5.20	84.25~112.92
11	PFNA	1.48~5.23	93.00~114.12
12	L-PFNS	2.00~6.42	86.14~103.86
13	PFDA	1.29~4.61	101.57~122.43
14	L-PFDS	1.04~5.16	88.15~114.90
15	PFUdA	1.38~5.07	91.64~113.02
16	L-PFUdS	1.21~5.05	86.48~110.79
17	PFDoA	1.11~5.26	86.77~114.57
18	L-PFDoS	1.06~5.49	91.6~117.00
19	PFTrDA	1.06~2.94	86.41~105.25
20	L-PFTrDS	0.67~5.39	81.94~99.28