

《土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法 (征求意见稿)》

编制说明

《土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》编制组

二〇二四年八月

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 目的.....	1
1.2 意义.....	1
1.3 必要性.....	1
2 工作简况.....	3
2.1 任务来源.....	3
2.2 起草单位.....	3
2.3 工作过程.....	3
2.4 主要起草人及其工作情况.....	4
3 标准编制主要内容.....	4
3.1 编制原则.....	4
3.2 标准编制的技术路线.....	4
3.3 参考依据.....	5
4 方法研究报告.....	5
4.1 方法研究的目标.....	5
4.2 方法原理.....	6
4.3 试剂和材料.....	6
4.4 仪器和设备.....	7
4.5 测试方法.....	8
4.6 测试步骤.....	9
4.7 废物处置.....	15
4.8 专利情况说明.....	15
5 方法验证.....	15
5.1 方法验证方案.....	15

6 重大分歧意见的处理依据和结果	17
7 贯彻实施标准的要求和措施建议	17
8 其它应予说明的事项	17
9 参考文献	18
附 1 方法验证报告	19

《土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 目的

全氟化合物（perfluorinated compounds, PFCs）是一类新型持久性有机污染物（POPs），因其结构中包含一条与氟元素相连的碳链（不易与水结合）和一个酸性基团（易与水结合），使得它具有极强的稳定性、良好的疏水疏油性和表面活性而被广泛应用于工业和日常生活方面。研究发现，全氟化合物难以被自然降解并容易聚集在各种自然环境中及生物体内，对生态环境及人类健康构成威胁。毒理学研究证实，PFCs具有肝脏毒性、心血管毒性、甲状腺毒性、神经系统毒性、免疫系统毒性及潜在致癌性等，且其毒性具有非常长的潜伏期，这对生态环境及人类健康将构成严重的威胁。2009年，《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》将全氟辛烷磺酸（PFOS）及其盐类列入持久性有机污染物优控名单。

1.2 意义

基于 PFCs 的环境持久性、毒性大、生物蓄积性强等特点，PFCs 环境污染问题已成为科学界和政府关注的热点。土壤和沉积物是环境的重要载体，是 PFCs 沉降和储存的场所，可用于指示 PFCs 的环境污染程度。近年来，国内外学者也对部分区域土壤、河流沉积物及污水处理厂活性污泥中 PFCs 的分布情况进行了调查研究。研究表明，辽东湾土壤中总 PFCs 的浓度为低于检测限至 3.14 ng/g 干重。淮河流域土壤中的 PFCs 以全氟辛酸（PFOA）、PFOS 和全氟壬酸（PFNA）为主，总量最高为 22 μg/kg 干重。美国旧金山湾的表层沉积物中 PFOS 和 PFOA 最高浓度分别为 3.76 和 0.39 ng/g 干重。

土壤中 PFCs 污染虽然具有普遍性，但因其基质复杂，PFCs 污染物的含量极低，兼具有疏水性、疏油性等特点仍有大量可萃取有机氟难以定性和定量。因此，如何降低土壤中 PFCs 检出限，提高测定的精密度和准确度，甄别和分析更多的 PFCs 及未知的有机氟是全面研究 PFCs 分布特征亟待解决的问题之一。另外，《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。

1.3 必要性

2009年5月，《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（POPs公约）第四次缔约方大会已经将 PFOS 及其盐类为代表的 PFCs 列入持久性有机污染物优控名单而禁止使用^[1]。我国生态环境部于2019年也将 PFOS 和 PFOA 两类物质列入《关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告》中^[2]。2020年，公开征集将 PFOA 等添加到《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》。虽然世界一些国家

和地区已陆续制定了相关规定来限制 PFCs 的生产和使用，但由于多年来的使用和积累，PFCs 在全球范围内的大气、水体、沉积物、土壤、生物体等多种介质中均有检出，甚至在北极和青藏高原等极端气候区域也发现了 PFCs 的污染踪迹。

目前，国内外对PFCs在土壤和沉积物中的分布已有很多报道，且研究主要集中在沿海或工业发达城市，这些地区土壤和沉积物中PFCs的污染往往更为严重。Bao等^[3]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PFCs，总PFCs浓度范围为0.48~90 $\mu\text{g/kgdw}$ ，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PFCs，占总浓度的37%~99%。Zhou等^[4]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PFCs，总浓度为41.8~800 $\mu\text{g/kgdw}$ ，PFBS与PFOS是最主要的PFCs单体，浓度范围分别为21.1~114 $\mu\text{g/kgdw}$ 与10.9~623 $\mu\text{g/kgdw}$ ，PFOA在沉积物中的平均浓度为2.35 $\mu\text{g/kgdw}$ ，说明了由于PFOS的逐步禁止使用，短链的PFCs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。Zhong等^[5]在黄海和东海低氧区采集了68个表层沉积物，检测出19种PFCs，其中PFOA平均浓度最大，为0.792 ng/g。

Meng等^[6]检测淮河流域土壤中PFCs，发现水闸、渡口处等离水源较近的土壤中PFCs含量明显高于其它区域，最大PFOA和PFOS浓度为0.20 ng/g和0.21 ng/g。Gao等^[7]在采集的71个东海海洋沉积物中，测定了PFBS、PFHxS、PFOS、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFDoDA九种PFCs。其检出率为100%，PFCs浓度范围为0.03~1.77 ng/gdw。PFOA浓度范围为ND~0.87 ng/gdw。PFOS浓度范围为ND~0.89 ng/gdw。Chen等^[8]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0.34~65.8 $\mu\text{g/kgdw}$ 。

珠江三角洲4个城市土壤PFCs的含量存在差异，其在东莞和深圳的平均含量高于广东和珠海，反映城市经济活动和产业结构水平与土壤PFCs的污染程度密切相关^[9]。天津东部滨海新区土壤样品PFCs含量远高于其他行政区，且最高值出现在滨海新区太平镇北排水河周边土壤，PFCs含量达61.39 ng/g，说明该地区可能受到点源污染的影响^[10]。湖北省孝昌县某化工厂周边土壤PFCs的总浓度高达58.22~2075.6 ng/g^[11]，且检出浓度与距厂区距离呈显著负相关，表明生产企业作为PFCs的直接来源地，对周围土壤有更直接而重大的影响。偏远地区或工业欠发达地区，未受到人类活动的显著影响，土壤PFCs的赋存程度较低，与工业化城市土壤中PFCs浓度最大可相差4~5个数量级。美国、日本和墨西哥工业区和污水处理厂周边农田土壤的PFCs含量高于其他地区^[12]。

当前，国际组织、国家及地区发布的土壤和沉积物中有关PFCs的检测方法标准比较少，主要有：《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》（ASTMD7979-2019）、《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）》（EPA8327-2019）、《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》（ASTMD7968-2017a）。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PFCs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）。目前，生态环境部立项的《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-三重四级杆质谱法（征求意见稿）》正在推进中，其中涵盖了两种氟化合物。然而，随着全氟化合物被列入我

国2022年《新污染物治理行动方案》，同时针对浙江省氟化工较为发达的情况，急需在我省范围内建立土壤、沉积物等环境基质中多种氟化物测定的技术标准，满足对我省环境样品中氟化合物精准测定的需求。

2 工作简况

2.1 任务来源

2023年3月，浙江树人学院交叉科学研究院向浙江省生态环境监测协会提出制定《土壤 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》团体标准的申请，经协会组织相关领域专家进行评审，通过了制定此团体标准的申请。

2.2 起草单位

浙江树人学院交叉科学研究院牵头，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等单位及公司协作编制，由浙江大学环境健康研究所、浙江省制药工程重点实验室、绿城农科检测技术有限公司、云南华衡检测技术有限公司、中国计量大学能源环境与安全工程学院、浙江中一检测研究院股份有限公司等6家单位协助完成验证。

2.3 工作过程

本项目开展期间主要工作包括了成立标准编制组，开展前期研究工作（包括文献调研、技术背景调研）、建立标准方法、开展方法验证实验和标准编制等流程，具体工作内容如下所示。

2.3.1 成立标准编制组，查询资料及调研

2023年4月，浙江树人学院交叉科学研究院牵头，浙江中一检测研究院股份有限公司等单位及公司，成立了标准编制组，召开了标准制定工作启动会。随后编制组查询了国内外的相关文献资料，查阅的文献资料主要集中于20中全氟化合物的基本理化性质、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类化合物的应用情况，同时对方法的适用范围和检出限等应用情况进行了分析，根据调研内容确定此标准制定的基本原则和技术路线，编写了立项论证报告和标准草案。

2.3.2 召开标准立项论证会

2023年4月18日，浙江省生态环境保护监测协会组织专家进行标准立项论证，专家组听取了标准主编单位的标准立项论证报告和标准初稿的内容介绍，经质询、讨论，专家组一致同意立项，并形成以下意见：1、符合国家标准化发展需求，对接浙江省新产业发展要求，对生态环境保护具有重要意义。2、按方法学要求，完善样品存储条件的考察，规范样品前处理方法，兼顾方法学参数等方面开展标准制定，满足标准的准确性、规范性要求。3、进一步明确标准适用范围，按照相关要求撰写文本。

2.3.3 项目研究和方法验证工作

立项论证后，标准编制组根据立项论证会上专家组的意见和建议，进一步开展样品的保存、前处理及仪器分析等条件的优化工作。2024年4月完成方法研究工作，形成标准草案，并于2024年6月~2024年7月，组织开展6家有相关分析经验的实验室对方法进行验证。通过测试不同浓度梯度的20种全氟化合物，分析6家实

验室中 20 种全氟化合物的精密度和正确度指标，得到实验室内和实验室间的相对标准偏差、回收率等结果，为标准编写提供数据支撑。

2.3.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2024 年7月，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，编制组对 6 家实验室的验证数据进行汇总分析，编写方法验证报告，并组织起草人编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2.3.5 主要起草人及其工作情况

本方法主要起草人：郭子立、孙晓欣等。在本方法制定过程中，分工开展了前期研究工作（包括文献调研、技术背景调研），建立标准方法和验证实验技术方案，协调组织验证单位进行验证实验，针对数据结果进行审核评估。组织多轮讨论会，对文本及编制说明进行编制、修撰，最终定稿。

3 标准编制主要内容

3.1 编制原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求进行编制。

（1）方法的检出限和测定范围满足相关环境标准和环保工作的要求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求。

（3）方法标准内容完整，表述准确，编写规范，易于理解，便于实施。适合我国国情，具有科学性、普遍适用性和可操作性，易于推广使用。

3.2 标准编制的技术路线

本标准的技术路线为水样经弱离子交换固相萃取柱富集净化，先使用甲醇去除富集柱中的杂质，再使用氨水甲醇溶液淋洗得到目标物。目标物经液相色谱三重四极杆质谱仪检测，根据样品中目标化合物的保留时间、碎片离子对质荷比及其丰度比定性，同位素稀释法定量。本标准制定的技术路线详见图3.2-1。

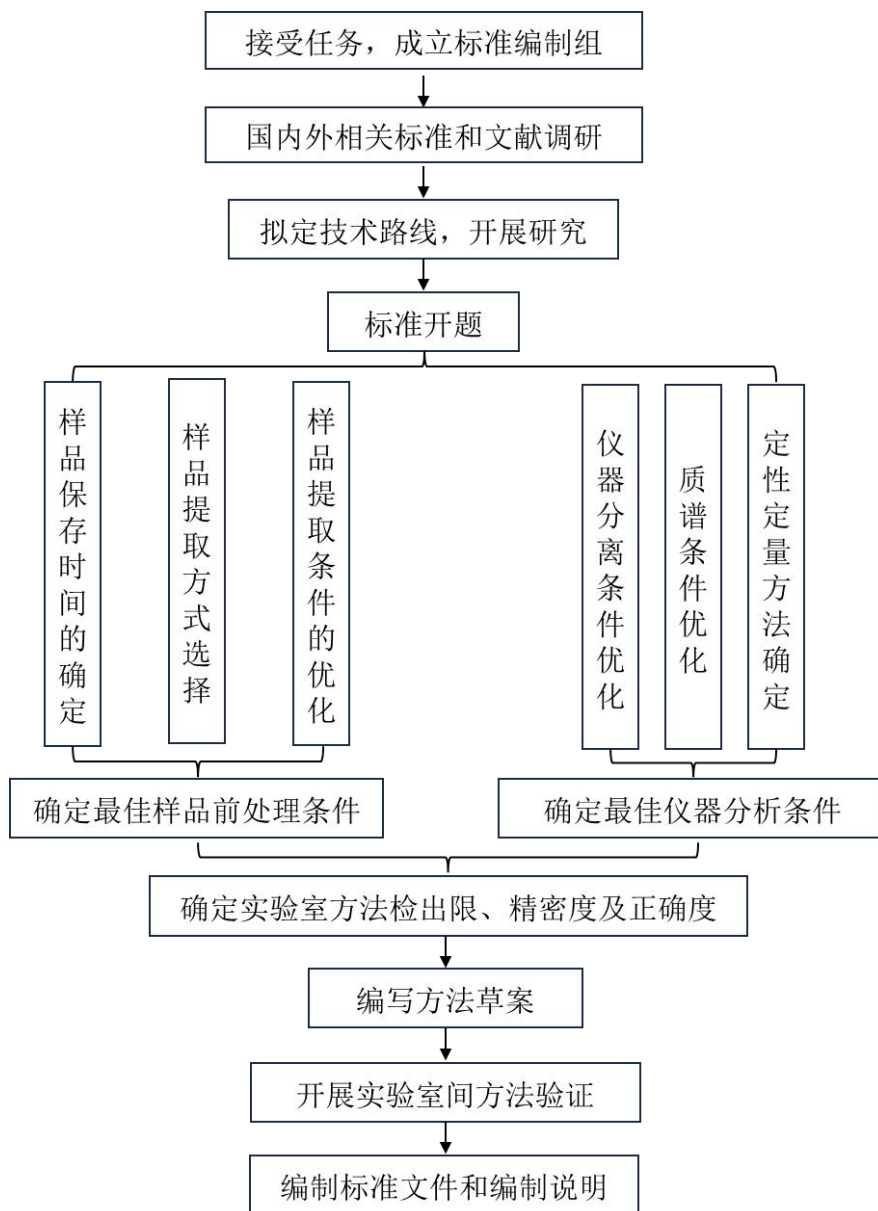


图 3.2-1 本标准制订技术路线图

3.3 参考依据

[1] 《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）

[2] 江苏省地方标准（DB 32/T4004-2021）

4 方法研究报告

4.1 方法研究的目标

本标准应适用于土壤中20种全氟类化合物的测定，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调查的需求。

针对《土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》标准，邀请六家实验室开展方法验证测试工作，测试不同浓度梯度的 20 种全氟化合物，通过分析六家实验室中各全氟化合物的精密度和正确度指标，得到实验室内和实验室间的相对标准偏差、回收率等结果，为标准编写提供数据支撑。

4.2 方法原理

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

4.3 试剂和材料

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

4.3.1 试剂

- (1) 甲醇 (CH_3OH)：色谱级。
- (2) 乙酸 (CH_3COOH)：色谱级。
- (3) 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)：色谱级。
- (4) 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)：质量分数为 25%，优级纯。
- (5) 甲醇-水混合溶液：用甲醇和水按 1:1 的体积比混合，临用现配。
- (6) 氨水-甲醇混合溶液：用氨水和甲醇按 2:98 的体积比混合，临用现配。
- (7) 乙酸铵水溶液： $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 2 \text{ mmol/L}$ 。取 154 mg 乙酸铵，用实验用水溶解定容至 1000 mL，临用现配。
- (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，溶于 1.143 mL 乙酸，用实验用水定容至 1000 mL，临用现配。

4.3.2 标准溶液

- (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，或用标准物质和甲醇配制。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。

- (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。

- (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、MPFDaA、MPFHxS、MPFOS。可直接购买有证标准溶液，或用标准物质和甲醇配制。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。

- (4) 内标使用液： $\rho = 200 \mu\text{g/L}$

将内标贮备液（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 4.3-1 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

4.3.3 材料

- (1) 采样瓶：聚丙烯或高密度聚乙烯材质广口瓶。
- (2) 进样瓶：聚丙烯材质，2 mL。
- (3) 离心管：聚丙烯材质，15 mL、50 mL。
- (4) 针式过滤器：聚丙烯材质，0.22 μm 有机系滤膜。
- (5) 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- (6) 纯水：GB/T 6682中规定的一级水。

4.4 仪器和设备

4.4.1 液相色谱-三重四极杆质谱仪

液相色谱仪：具有梯度洗脱功能。

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。

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。

4.4.2 分析天平

实际分度值为0.01 g。

4.4.3 离心机

转速 ≥ 4000 r/min。

4.4.4 涡旋混匀器

转速 ≥ 500 r/min。

4.4.5 浓缩装置

氮吹仪或者其他性能相当的仪器。

4.4.6 固相萃取装置

管路为聚丙烯材质，配有真空系统和缓冲瓶。

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。

4.4.7 一般实验室常用仪器和设备

4.5 测试方法

4.5.1 液相色谱方法

流动相：A：甲醇；B：2 mM乙酸铵水溶液

柱温：35°C

进样量：5.0 μ L

流速：0.3 mL/min

梯度洗脱程序见表4.1-1

表 4.5-1 梯度洗脱程序

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	30	70
8	65	35
10	95	5
16	95	5
16.01	30	70
20	30	70

4.5.2 质谱仪方法

通过优化三重四极杆串联质谱条件，包括毛细管高压、去溶剂气温度、去溶剂气流量、锥孔电压、碰撞能量等质谱参数，确定了适宜的质谱条件。

电离模式：ESI⁻

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4.5-2

表 4.5-2 目标物多反应监测参考条件

序号	化合物	监测离子对 m/z	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-PFTTrDS	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

4.5.3 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。

4.5.4 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。

4.6 测试步骤

4.6.1 校准曲线

(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 0.50、1.00、5.00、10、50、100 µg/L。移取 1 mL 标准工作溶液于进样瓶中，加入 50 µL 内标使用液，混匀后待测。

(2) 标准曲线的建立：按照仪器条件，有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，用最小二乘法绘制校准曲线，给出各物质的线性拟合方程和相关系数。

4.6.2 方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A.1.1方法检出限的一般确定方法进行测定，根据公式 $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ 进行计算，计算出检出限应判断合理性。测定下限为四倍的方法检出限。

表4.6-1 检出限、测定下限测试数据表

单位：(µg/kg)

序号	化合物	测量结果							标准偏差	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.29	0.30	0.27	0.27	0.27	0.28	0.28	0.01	0.04	0.14
2	PFPeA	0.33	0.34	0.34	0.33	0.33	0.33	0.37	0.01	0.04	0.15
3	L-PFBS	0.28	0.28	0.31	0.28	0.30	0.28	0.31	0.02	0.05	0.20
4	L-PFPeS	0.32	0.31	0.35	0.36	0.32	0.31	0.30	0.02	0.07	0.27
5	PFHxA	0.25	0.30	0.24	0.28	0.29	0.28	0.28	0.02	0.07	0.28
6	L-PFHxS	0.26	0.27	0.27	0.26	0.26	0.29	0.29	0.01	0.05	0.18
7	PFHpA	0.46	0.43	0.44	0.43	0.45	0.42	0.47	0.02	0.05	0.21
8	L-PFHpS	0.25	0.25	0.26	0.26	0.26	0.28	0.24	0.01	0.04	0.16
9	PFOA	0.37	0.31	0.31	0.32	0.28	0.34	0.33	0.03	0.08	0.33
10	L-PFOS	0.32	0.32	0.31	0.34	0.37	0.34	0.34	0.02	0.06	0.26
11	PFNA	0.40	0.36	0.38	0.38	0.33	0.37	0.40	0.02	0.08	0.30
12	L-PFNS	0.32	0.32	0.32	0.28	0.33	0.33	0.29	0.02	0.07	0.26
13	PFDA	0.49	0.51	0.52	0.54	0.50	0.48	0.53	0.02	0.06	0.25
14	L-PFDS	0.30	0.31	0.30	0.33	0.28	0.32	0.29	0.02	0.05	0.21
15	PFUdA	0.52	0.55	0.55	0.56	0.55	0.57	0.49	0.03	0.08	0.33
16	L-PFUdS	0.22	0.21	0.19	0.20	0.17	0.20	0.18	0.02	0.05	0.22
17	PFDoA	0.43	0.38	0.41	0.37	0.36	0.35	0.36	0.03	0.09	0.37
18	L-PFDoS	0.21	0.23	0.20	0.18	0.19	0.18	0.20	0.02	0.06	0.24
19	PFTTrDA	0.34	0.33	0.33	0.33	0.32	0.33	0.33	0.01	0.03	0.11
20	L-PFTTrDS	0.21	0.21	0.21	0.21	0.22	0.21	0.21	0.01	0.02	0.08

4.6.3 精密度

对土壤样品进行 0.25 µg/kg、1.25 µg/kg、12.50 µg/kg 三档浓度的加标试验，按《土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》方法内容进行实验，对 7 个平行样进行测试分析，得到测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表4.6-2 添加浓度为0.25 µg/kg的样品精密度测试数据表

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.29	0.31	0.29	0.30	0.28	0.29	0.29	0.29	0.01	3.40
2	PFPeA	0.32	0.30	0.34	0.30	0.33	0.33	0.31	0.32	0.01	4.64
3	L-PFBS	0.33	0.32	0.31	0.32	0.30	0.33	0.29	0.31	0.01	4.27
4	L-PFPeS	0.31	0.33	0.31	0.29	0.31	0.29	0.32	0.31	0.02	4.89
5	PFHxA	0.35	0.35	0.36	0.35	0.36	0.34	0.36	0.35	0.01	1.91
6	L-PFHxS	0.30	0.28	0.27	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.01	3.64
7	PFHpA	0.36	0.40	0.38	0.35	0.38	0.38	0.40	0.38	0.02	4.85
8	L-PFHpS	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.31	0.29	0.01	3.40
9	PFOA	0.86	0.81	0.85	0.72	0.85	0.82	0.73	0.81	0.06	6.89
10	L-PFOS	0.37	0.35	0.33	0.37	0.34	0.35	0.37	0.36	0.02	4.78
11	PFNA	0.43	0.40	0.41	0.46	0.42	0.42	0.42	0.42	0.02	4.11
12	L-PFNS	0.30	0.32	0.34	0.31	0.33	0.31	0.30	0.31	0.01	4.58
13	PFDA	0.47	0.49	0.49	0.49	0.51	0.48	0.50	0.49	0.01	2.48
14	L-PFDS	0.28	0.25	0.26	0.28	0.29	0.25	0.29	0.27	0.02	6.29
15	PFUdA	0.57	0.57	0.55	0.57	0.58	0.60	0.51	0.56	0.03	5.21
16	L-PFUdS	0.22	0.22	0.21	0.21	0.19	0.21	0.20	0.21	0.01	4.95
17	PFDaA	0.29	0.30	0.28	0.29	0.28	0.32	0.31	0.29	0.01	5.01
18	L-PFDaS	0.33	0.34	0.36	0.33	0.36	0.33	0.37	0.35	0.02	4.94
19	PFTTrDA	0.52	0.53	0.56	0.52	0.52	0.53	0.53	0.53	0.02	2.88
20	L-PFTTrDS	0.27	0.27	0.26	0.25	0.25	0.26	0.25	0.26	0.01	3.11

表4.6-3 添加浓度为1.25 µg/kg的样品精密度测试数据表

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.21	1.23	1.28	1.24	1.27	1.24	1.23	1.24	0.03	2.03
2	PFPeA	1.08	1.08	1.14	1.13	1.11	1.09	1.18	1.11	0.04	3.26
3	L-PFBS	1.22	1.21	1.11	1.23	1.12	1.19	1.17	1.18	0.05	3.98
4	L-PFPeS	1.08	1.13	1.04	1.13	1.19	1.12	1.21	1.13	0.06	5.22
5	PFHxA	1.39	1.30	1.30	1.32	1.37	1.37	1.33	1.34	0.04	2.72
6	L-PFHxS	1.20	1.26	1.36	1.27	1.25	1.20	1.17	1.24	0.06	5.05
7	PFHpA	1.42	1.41	1.50	1.50	1.47	1.44	1.48	1.46	0.04	2.60

8	L-PFHpS	1.21	1.17	1.17	1.13	1.11	1.21	1.22	1.17	0.04	3.61
9	PFOA	1.58	1.62	1.77	1.68	1.74	1.71	1.71	1.69	0.07	3.95
10	L-PFOS	1.29	1.35	1.28	1.35	1.27	1.44	1.49	1.35	0.08	6.01
11	PFNA	1.29	1.37	1.29	1.29	1.36	1.37	1.37	1.33	0.04	3.04
12	L-PFNS	0.99	1.10	1.09	1.05	1.14	1.18	1.08	1.09	0.06	5.54
13	PFDA	1.42	1.43	1.51	1.45	1.46	1.49	1.51	1.47	0.04	2.56
14	L-PFDS	1.05	1.14	1.10	1.15	1.07	1.09	1.09	1.10	0.03	3.13
15	PFUdA	1.47	1.34	1.50	1.47	1.43	1.47	1.44	1.45	0.05	3.64
16	L-PFUdS	1.06	1.10	1.06	1.08	1.09	1.07	1.09	1.08	0.02	1.56
17	PFDaA	1.13	1.15	1.12	1.15	1.09	1.16	1.13	1.13	0.02	1.98
18	L-PFDaS	1.20	1.31	1.28	1.22	1.25	1.31	1.26	1.26	0.04	3.21
19	PFTTrDA	1.41	1.38	1.38	1.42	1.39	1.41	1.38	1.40	0.02	1.39
20	L-PFTTrDS	1.14	1.18	1.20	1.18	1.22	1.18	1.18	1.19	0.02	2.03

表4.6-4 添加浓度为12.50 µg/kg的样品精密度测试数据表

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.24	13.02	12.54	12.49	12.42	12.35	12.81	12.55	0.27	2.17
2	PFPeA	11.42	11.85	11.37	11.50	11.20	11.24	11.56	11.45	0.22	1.89
3	L-PFBS	11.74	11.36	12.56	12.61	13.45	12.10	12.07	12.27	0.68	5.54
4	L-PFPeS	11.90	11.69	12.69	12.24	13.26	11.88	12.14	12.26	0.55	4.47
5	PFHxA	12.97	13.35	13.29	12.94	12.99	13.32	13.00	13.12	0.19	1.42
6	L-PFHxS	12.61	12.84	13.49	12.79	13.90	13.17	12.65	13.06	0.48	3.69
7	PFHpA	13.77	13.76	13.69	13.54	13.18	13.27	13.56	13.54	0.23	1.73
8	L-PFHpS	11.64	12.72	12.88	12.95	13.40	12.94	12.91	12.78	0.54	4.24
9	PFOA	14.86	13.32	14.35	13.86	13.45	13.97	13.45	13.89	0.56	4.03
10	L-PFOS	11.98	12.55	13.08	13.08	12.30	13.17	13.05	12.75	0.47	3.69
11	PFNA	12.26	12.59	12.84	12.84	12.88	13.19	12.88	12.78	0.29	2.27
12	L-PFNS	10.75	11.25	11.53	11.32	11.07	11.45	12.22	11.37	0.45	4.00
13	PFDA	13.71	13.70	13.31	13.46	13.60	13.28	13.35	13.49	0.18	1.37
14	L-PFDS	10.38	10.53	10.32	10.26	10.60	10.65	10.44	10.45	0.15	1.39
15	PFUdA	12.87	12.33	12.43	12.22	12.42	12.08	12.42	12.40	0.24	1.98
16	L-PFUdS	10.67	10.05	10.90	10.20	9.99	10.01	10.79	10.37	0.40	3.84
17	PFDaA	10.33	10.29	10.56	10.34	10.20	10.18	10.30	10.32	0.12	1.20
18	L-PFDaS	10.18	10.18	10.15	10.45	10.32	10.47	10.39	10.31	0.13	1.31
19	PFTTrDA	10.77	10.26	10.72	10.39	10.33	10.16	10.46	10.44	0.23	2.19
20	L-PFTTrDS	10.18	10.22	9.83	10.27	9.89	9.86	10.33	10.08	0.22	2.14

4.6.4 正确度

对土壤样品进行 0.25 µg/kg、1.25 µg/kg、12.50 µg/kg三档不同浓度的加标试验，按《土壤 20种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》方法内容进行实验，对7个平行样进行测试分析，得到回收率。

表4.6-5 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg))	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.29	0.31	0.29	0.30	0.28	0.29	0.29	0.29	0.03	104.95
2	PFPeA	0.32	0.30	0.34	0.30	0.33	0.33	0.31	0.32	0.08	93.39
3	L-PFBS	0.33	0.32	0.31	0.32	0.30	0.33	0.29	0.31	0.05	104.20
4	L-PFPeS	0.31	0.33	0.31	0.29	0.31	0.29	0.32	0.31	0.05	104.22
5	PFHxA	0.35	0.35	0.36	0.35	0.36	0.34	0.36	0.35	0.09	106.09
6	L-PFHxS	0.30	0.28	0.27	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.04	98.75
7	PFHpA	0.36	0.40	0.38	0.35	0.38	0.38	0.40	0.38	0.11	107.64
8	L-PFHpS	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.31	0.29	0.03	103.49
9	PFOA	0.86	0.81	0.85	0.72	0.85	0.82	0.73	0.81	0.45	96.34
10	L-PFOS	0.37	0.35	0.33	0.37	0.34	0.35	0.37	0.36	0.13	91.03
11	PFNA	0.43	0.40	0.41	0.46	0.42	0.42	0.42	0.42	0.19	101.19
12	L-PFNS	0.30	0.32	0.34	0.31	0.33	0.31	0.30	0.31	0.06	102.64
13	PFDA	0.47	0.49	0.49	0.49	0.51	0.48	0.50	0.49	0.21	110.50
14	L-PFDS	0.28	0.25	0.26	0.28	0.29	0.25	0.29	0.27	0.01	104.85
15	PFUdA	0.57	0.57	0.55	0.57	0.58	0.60	0.51	0.56	0.32	99.30
16	L-PFUdS	0.22	0.22	0.21	0.21	0.19	0.21	0.20	0.21	0.00	82.97
17	PFDoA	0.29	0.30	0.28	0.29	0.28	0.32	0.31	0.29	0.04	100.00
18	L-PFDoS	0.33	0.34	0.36	0.33	0.36	0.33	0.37	0.35	0.09	100.18
19	PFTTrDA	0.52	0.53	0.56	0.52	0.52	0.53	0.53	0.53	0.29	95.60
20	L-PFTTrDS	0.27	0.27	0.26	0.25	0.25	0.26	0.25	0.26	0.05	82.88

表4.6-6 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg))	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.21	1.23	1.28	1.24	1.27	1.24	1.23	1.24	0.03	97.02
2	PFPeA	1.08	1.08	1.14	1.13	1.11	1.09	1.18	1.11	0.08	82.38
3	L-PFBs	1.22	1.21	1.11	1.23	1.12	1.19	1.17	1.18	0.05	89.95
4	L-PFPeS	1.08	1.13	1.04	1.13	1.19	1.12	1.21	1.13	0.05	86.61
5	PFHxA	1.39	1.30	1.30	1.32	1.37	1.37	1.33	1.34	0.09	100.13
6	L-PFHxS	1.20	1.26	1.36	1.27	1.25	1.20	1.17	1.24	0.04	96.26
7	PFHpA	1.42	1.41	1.50	1.50	1.47	1.44	1.48	1.46	0.11	107.98
8	L-PFHpS	1.21	1.17	1.17	1.13	1.11	1.21	1.22	1.17	0.03	91.59
9	PFOA	1.58	1.62	1.77	1.68	1.74	1.71	1.71	1.69	0.45	107.32
10	L-PFOS	1.29	1.35	1.28	1.35	1.27	1.44	1.49	1.35	0.13	98.20
11	PFNA	1.29	1.37	1.29	1.29	1.36	1.37	1.37	1.33	0.19	92.98
12	L-PFNS	0.99	1.10	1.09	1.05	1.14	1.18	1.08	1.09	0.06	82.47
13	PFDA	1.42	1.43	1.51	1.45	1.46	1.49	1.51	1.47	0.21	100.60
14	L-PFDS	1.05	1.14	1.10	1.15	1.07	1.09	1.09	1.10	0.01	87.21
15	PFUdA	1.47	1.34	1.50	1.47	1.43	1.47	1.44	1.45	0.32	90.31
16	L-PFUdS	1.06	1.10	1.06	1.08	1.09	1.07	1.09	1.08	0.00	86.48
17	PFDoA	1.13	1.15	1.12	1.15	1.09	1.16	1.13	1.13	0.04	87.02
18	L-PFDoS	1.20	1.31	1.28	1.22	1.25	1.31	1.26	1.26	0.09	93.38
19	PFTTrDA	1.41	1.38	1.38	1.42	1.39	1.41	1.38	1.40	0.29	88.41
20	L-PFTTrDS	1.14	1.18	1.20	1.18	1.22	1.18	1.18	1.19	0.05	90.80

表4.6-7 添加浓度为12.5 µg/kg 的样品正确度测试数据表

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.24	13.02	12.54	12.49	12.42	12.35	12.81	12.55	0.03	100.18
2	PFPeA	11.42	11.85	11.37	11.50	11.20	11.24	11.56	11.45	0.08	90.90
3	L-PFBS	11.74	11.36	12.56	12.61	13.45	12.10	12.07	12.27	0.05	97.74
4	L-PFPeS	11.90	11.69	12.69	12.24	13.26	11.88	12.14	12.26	0.05	97.66
5	PFHxA	12.97	13.35	13.29	12.94	12.99	13.32	13.00	13.12	0.09	104.28
6	L-PFHxS	12.61	12.84	13.49	12.79	13.90	13.17	12.65	13.06	0.04	104.20
7	PFHpA	13.77	13.76	13.69	13.54	13.18	13.27	13.56	13.54	0.11	107.42
8	L-PFHpS	11.64	12.72	12.88	12.95	13.40	12.94	12.91	12.78	0.03	101.97
9	PFOA	14.86	13.32	14.35	13.86	13.45	13.97	13.45	13.89	0.45	108.38
10	L-PFOS	11.98	12.55	13.08	13.08	12.30	13.17	13.05	12.75	0.13	100.94
11	PFNA	12.26	12.59	12.84	12.84	12.88	13.19	12.88	12.78	0.19	100.89
12	L-PFNS	10.75	11.25	11.53	11.32	11.07	11.45	12.22	11.37	0.06	90.49
13	PFDA	13.71	13.70	13.31	13.46	13.60	13.28	13.35	13.49	0.21	106.20
14	L-PFDS	10.38	10.53	10.32	10.26	10.60	10.65	10.44	10.45	0.01	83.56
15	PFUdA	12.87	12.33	12.43	12.22	12.42	12.08	12.42	12.40	0.32	96.65
16	L-PFUdS	10.67	10.05	10.90	10.20	9.99	10.01	10.79	10.37	0.00	82.97
17	PFDoA	10.33	10.29	10.56	10.34	10.20	10.18	10.30	10.32	0.04	82.16
18	L-PFDoS	10.18	10.18	10.15	10.45	10.32	10.47	10.39	10.31	0.09	81.69
19	PFTTrDA	10.77	10.26	10.72	10.39	10.33	10.16	10.46	10.44	0.29	81.21
20	L-PFTTrDS	10.18	10.22	9.83	10.27	9.89	9.86	10.33	10.08	0.05	80.25

4.6.5 输出材料

输出材料包含标准品证书、原始谱图、原始提取数据、结果数据、测试报告等。

4.7 废物处置

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

4.8 专利情况说明

本标准不涉及专利，无侵权风险。

5 方法验证

5.1 方法验证方案

5.1.1 参与方法验证的实验室情况

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择6家有相关分析经验的实验室开展了本方法的验证，分别为浙江大学环境健康研究所、浙江省制药工程重点实验室、绿城农科检

测技术有限公司、云南华衡检测技术有限公司、中国计量大学能源环境与安全工程学院、浙江中一检测研究院股份有限公司。各实验室用于验证工作的仪器设备情况见表5.1-1。

表5.1-1 验证单位及监测设备一览表

序号	验证单位	仪器品牌	仪器型号
1	浙江大学环境健康研究所	Waters	I-class TQ-s
2	浙江省制药工程重点实验室	Waters	Xevo TQ-S micro
3	绿城农科检测技术有限公司	岛津	TQ 8050
4	云南华衡检测技术有限公司	安捷伦	1290-6475
5	中国计量大学能源环境与安全学院	安捷伦	1290-6470A
6	浙江中一检测研究院股份有限公司	岛津	LC-MS-8045

5.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室，按照《土壤 20种全氟化合物的测定 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分析和方法验证。开展验证前，编制组通过组织验证单位相关人员到本实验室结合本标准的原理对样品的前处理和上机测试进行了系统的学习，使参与验证的实验人员熟练掌握本标准的操作要求，为开展方法的实验室间验证奠定基础。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位需按照要求完成方法验证报告。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，选取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、高浓度空白加标样品，验证方法的精密度；选取土壤样品为实际加标样品，验证方法的正确度。

5.1.3 方法验证过程

（1）方法验证前准备

按照《土壤 20种全氟化合物的测定 高效液相色谱-串联质谱法》（标准草案）准备实验用品。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

（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 20种全氟化合物的测定 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，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差（SD）。方法检出限为空白均值浓度+3 SD 或空白均值浓度的 3 倍，取较大者。

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

(3) 精密度验证

对土壤样品进行 0.25 $\mu\text{g/kg}$ 、1.25 $\mu\text{g/kg}$ 、12.50 $\mu\text{g/kg}$ 三种浓度的加标试验，按《土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》方法内容进行实验，对 7 个平行样进行测试分析，得到测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(4) 正确度验证

对土壤样品进行 0.25 $\mu\text{g/kg}$ 、1.25 $\mu\text{g/kg}$ 、12.50 $\mu\text{g/kg}$ 三种不同浓度的加标试验，按《土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》方法内容进行实验，对 7 个平行样进行测试分析，得到回收率。

5.1.4 验证结论

(1) 精密度

六家实验室分别对土壤样品进行 0.25 $\mu\text{g/kg}$ 、1.25 $\mu\text{g/kg}$ 、12.50 $\mu\text{g/kg}$ 三种浓度的加标试验，对 7 个平行样进行测试分析，实验室内相对标准偏差分别为 1.50%~7.08%、0.67%~5.28% 和 0.70%~4.51%；实验室间相对标准偏差分别为 6.44%~45.05%、4.61%~49.35% 和 7.27%~29.95%。

(2) 正确度

六家实验室分别对土壤样品进行 0.25 $\mu\text{g/kg}$ 、1.25 $\mu\text{g/kg}$ 、12.50 $\mu\text{g/kg}$ 三种不同浓度的加标试验，对 7 个平行样进行测试分析，得到回收率，加标回收率最终值分别为 80.69%~122.43%，80.51%~115.93% 和 90.22%~113.03%。

6 重大分歧意见的处理依据和结果

无重大分歧意见。

7 贯彻实施标准的要求和措施建议

本方法严格贯彻浙江省生态环境监测协会团体标准的要求开展相关工作，依据《关于修订浙江省生态环境监测协会团体标准管理办法（试行）》的通知 [浙环监协（2023）47号] 组织申请、立项、起草、编制等工作，并邀请了 6 家具备实验室资质认定的单位进行验证实验，全过程监督把控，确保验证结果可靠。

8 其它应予说明的事项

无。

9 参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 关于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》新增列九种持久性有机污染物的《关于附件A、附件B和附件C修正案》和新增列硫丹的《关于附件A修正案》生效的公告[z/oL].(2014-03-26)[2022-03-20].
- [2] 生态环境部, 关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告. 公告 2019 年第 10 号, 生态环境部, 北京, 2019.
- [3] Bao J, Liu W, Liu L, et al. Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8075-8080.
- [4] Zhou Z, Liang Y, Shi Y, et al. Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9249-9257.
- [5] 钟慧芳. 我国东部沿海沉积物和土壤中全氟化合物的污染特征研究. 武汉: 江汉大学, 2021: 21.
- [6] 孟晶, 王铁宇, 王佩, 等. 淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征. *环境科学*, 2013, 34(8): 3188-3194.
- [7] 高燕, 傅建捷, 朱娜丽, 等. 东海表层沉积物中全氟化合物污染水平研究. 第七届全国环境化学学术大会论文集. 2013: 58-59.
- [8] Chen S, Jiao XC, Gai N, et al. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China. *Environmental Pollution*. 2016. 211: 124-131.
- [9] 胡国成, 郑海, 张丽娟, 等. 珠江三角洲土壤中全氟化合物污染特征研究. *中国环境科学*, 2013, 33(s1): 37-42.
- [10] Prevedouros K, Cousins I T, Buck RC, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology*, 2006, 37(11): 32-44.
- [11] 许静, 翦敏林, 蔡印莹, 等. 生产企业及周边环境中全氟化合物的污染特征. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 496-505.
- [12] Strynar MJ, Lindstrom AB, Nakayama SF, et al. Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils. *Chemosphere*, 2012, 86(3): 252-257.

方法验证报告

方法名称：土壤 20 种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法

项目承担单位：浙江树人学院交叉科学研究院

项目验证单位：浙江大学环境健康研究所、浙江省制药工程重点实验室、绿城农科检测技术有限公司、中国计量大学能源环境与安全工程学院、浙江中一检测研究院股份有限公司、云南华衡检测技术有限公司

项目负责人及职称：钱鸣蓉 教授

通讯地址：浙江省杭州市拱墅区舟山东路36号交叉科学研究院

联系方式：18969136677

报告编写人及职称：郭子立 特聘副研究员

报告日期：2024 年 8 月 22 日

1 原始数据

1.1 实验室基本情况

本次验证的六家有资质实验室的具体情况见表1-1、表1-2 及表1-3。

表1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
浙江大学环境健康研究所	王嘉莹	女	28	工程师	环境工程	2
浙江省制药工程重点实验室	苏凤	女	41	助理研究员	药物化学	15
	顾金苹	男	37	副教授	化学生物学	8
绿城农科检测技术有限公司	孙文闪	男	40	高级工程师	生态环境监测与分析	13
	周婷婷	女	39	高级工程师	分析化学	15
云南华衡检测技术有限公司	邹明宇	男	32	工程师	分析化学	6
	黄子玉	女	30	液相液质组负责人	食品分析	5
中国计量大学能源环境与安全学院	洪文俊	男	37	中级	环境科学	13
	周新怡	女	32	中级	分析化学	7
	张喜龙	男	25	初级	环境工程	3
	邸启	男	25	初级	环境工程	2
浙江中一检测研究院股份有限公司	施超宇	女	29	助理工程师	食品科学与工程	6

表1-2 主要仪器使用情况登记表

实验室编号	验证实验室	仪器品牌	仪器型号	性能状况
1	浙江大学环境健康研究所	Waters	I-class TQ-s	良好
2	浙江省制药工程重点实验室	Waters	Xevo TQ-S micro	良好
3	绿城农科检测技术有限公司	岛津	TQ 8050	良好
4	云南华衡检测技术有限公司	安捷伦	1290-6475	良好
5	中国计量大学能源环境与安全学院	安捷伦	1290-6470A	良好
6	浙江中一检测研究院股份有限公司	岛津	LC-MS-8045	良好

表1-3 使用标准品登记表

实验室 编号	验证实验室	名称	厂家、规格	备注
1	浙江大学环境健康 研究所	5813/20 PFAC天然溶 液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
		质量标记的PFCA和 PFSA溶液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
2	浙江省制药工程重点 实验室	5813/20 PFAC天然溶 液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
		质量标记的PFCA和 PFSA溶液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
3	绿城农科检测技术 有限公司	5813/20 PFAC天然溶 液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
		质量标记的PFCA和 PFSA溶液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
4	云南华衡检测技术 有限公司	5813/20 PFAC天然溶 液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
		质量标记的PFCA和 PFSA溶液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
5	中国计量大学能源环 境与安全学院	5813/20 PFAC天然溶 液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
		质量标记的PFCA和 PFSA溶液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
6	浙江中一检测研究 院股份有限公司	5813/20 PFAC天然溶 液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	
		质量标记的PFCA和 PFSA溶液/混合物	Wellington、1.2 mL 2000 ng/mL	

1.2方法精密度测试数据

六家实验室分别对土壤样品进行 0.25 µg/kg、1.25 µg/kg、12.50 µg/kg三种浓度的加标试验，按《土壤 20种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》方法进行实验，对7个平行样进行测试分析，得到测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差，结果见表1-4至1-21。

表1-4 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江大学环境健康研究所

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.29	0.28	0.28	0.31	0.29	0.29	0.31	0.29	0.01	4.34
2	PFPeA	0.37	0.35	0.33	0.37	0.34	0.35	0.37	0.35	0.02	4.66
3	L-PFBs	0.30	0.28	0.27	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.01	3.43
4	L-PFPeS	0.29	0.32	0.33	0.28	0.33	0.31	0.30	0.31	0.02	5.99
5	PFHxA	0.35	0.40	0.38	0.32	0.38	0.38	0.38	0.37	0.03	6.86
6	L-PFHxS	0.29	0.32	0.34	0.31	0.33	0.31	0.30	0.31	0.02	4.79
7	PFHpA	0.37	0.35	0.35	0.37	0.34	0.35	0.37	0.36	0.01	4.03
8	L-PFHpS	0.29	0.32	0.31	0.31	0.31	0.31	0.30	0.31	0.01	2.76
9	PFOA	0.82	0.81	0.85	0.72	0.85	0.82	0.73	0.80	0.05	6.41
10	L-PFOS	0.34	0.34	0.34	0.34	0.35	0.33	0.35	0.34	0.01	1.80
11	PFNA	0.47	0.44	0.46	0.44	0.49	0.43	0.45	0.45	0.02	4.58
12	L-PFNS	0.29	0.32	0.34	0.31	0.33	0.31	0.30	0.31	0.01	4.77
13	PFDA	0.47	0.49	0.49	0.49	0.51	0.48	0.50	0.49	0.01	2.63
14	L-PFDS	0.29	0.30	0.30	0.29	0.28	0.32	0.31	0.30	0.01	4.17
15	PFUdA	0.57	0.57	0.55	0.57	0.58	0.69	0.56	0.57	0.01	2.44
16	L-PFUdS	0.24	0.22	0.24	0.21	0.21	0.24	0.22	0.22	0.01	4.84
17	PFDaA	0.33	0.31	0.33	0.33	0.34	0.33	0.34	0.33	0.01	2.80
18	L-PFDaS	0.33	0.34	0.36	0.33	0.36	0.33	0.37	0.35	0.02	4.81
19	PFTTrDA	0.54	0.54	0.54	0.52	0.52	0.54	0.52	0.53	0.01	1.71
20	L-PFTTrDS	0.30	0.28	0.27	0.28	0.27	0.26	0.27	0.28	0.01	4.45

表1-5 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江大学环境健康研究所

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.18	1.21	1.25	1.21	1.25	1.22	1.21	1.22	0.03	2.18
2	PFPeA	1.05	1.06	1.12	1.10	1.09	1.06	1.15	1.09	0.04	3.39
3	L-PFBS	1.19	1.18	1.09	1.20	1.10	1.16	1.14	1.15	0.05	3.92
4	L-PFPeS	1.06	1.11	1.02	1.11	1.17	1.10	1.19	1.11	0.06	5.28
5	PFHxA	1.35	1.27	1.27	1.29	1.35	1.34	1.30	1.31	0.03	2.64
6	L-PFHxS	1.18	1.24	1.33	1.24	1.23	1.17	1.15	1.22	0.06	4.99
7	PFHpA	1.40	1.38	1.47	1.47	1.44	1.41	1.45	1.43	0.04	2.54
8	L-PFHpS	1.19	1.14	1.15	1.11	1.09	1.18	1.20	1.15	0.04	3.68
9	PFOA	1.54	1.58	1.73	1.65	1.71	1.68	1.68	1.65	0.07	4.07
10	L-PFOS	1.30	1.37	1.30	1.37	1.34	1.46	1.38	1.36	0.05	3.98
11	PFNA	1.30	1.38	1.30	1.30	1.37	1.39	1.38	1.35	0.04	3.10
12	L-PFNS	1.18	1.11	1.10	1.16	1.18	1.11	1.09	1.13	0.04	3.33
13	PFDA	1.43	1.45	1.53	1.47	1.48	1.51	1.53	1.49	0.04	2.64
14	L-PFDS	1.06	1.15	1.11	1.16	1.08	1.11	1.11	1.11	0.04	3.34
15	PFUdA	1.49	1.35	1.52	1.49	1.45	1.49	1.45	1.46	0.05	3.61
16	L-PFUdS	1.06	1.10	1.06	1.08	1.09	1.07	1.09	1.08	0.02	1.56
17	PFDoA	1.13	1.15	1.12	1.15	1.09	1.16	1.13	1.13	0.02	1.98
18	L-PFDoS	1.20	1.31	1.28	1.22	1.25	1.31	1.26	1.26	0.04	3.21
19	PFTTrDA	1.34	1.38	1.38	1.37	1.39	1.36	1.38	1.37	0.02	1.18
20	L-PFTTrDS	1.06	1.08	1.08	1.08	1.09	1.05	1.06	1.07	0.01	1.34

表1-6 添加浓度为12.50 µg/kg的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江大学环境健康研究所

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	13.17	13.06	13.29	13.24	13.17	13.33	13.83	13.30	0.25	1.88
2	PFPeA	12.33	12.79	12.35	12.42	12.10	12.14	12.48	12.37	0.23	1.87
3	L-PFBS	12.68	12.40	12.56	12.62	12.53	13.07	13.03	12.70	0.26	2.01
4	L-PFPeS	12.85	12.63	13.27	13.21	14.32	12.83	13.11	13.17	0.56	4.22
5	PFHxA	14.00	14.42	14.10	13.98	14.03	14.38	14.04	14.14	0.19	1.31
6	L-PFHxS	13.61	13.87	14.57	13.82	14.76	14.22	13.67	14.07	0.45	3.21
7	PFHpA	13.87	13.86	13.78	13.68	13.98	13.58	13.90	13.81	0.14	1.00
8	L-PFHpS	12.58	13.73	13.41	13.98	13.47	13.72	13.44	13.48	0.45	3.32
9	PFOA	14.55	14.38	14.49	14.22	14.52	14.34	14.53	14.43	0.13	0.87
10	L-PFOS	12.94	13.55	14.13	14.13	13.28	13.73	14.10	13.69	0.47	3.40
11	PFNA	13.24	13.60	13.87	13.62	13.91	13.49	13.91	13.66	0.25	1.84
12	L-PFNS	11.61	12.14	12.45	12.23	11.95	12.37	12.69	12.21	0.35	2.89
13	PFDA	13.81	14.04	13.87	13.53	13.94	13.59	13.66	13.78	0.19	1.37
14	L-PFDS	11.62	11.79	11.56	11.49	11.62	11.93	11.69	11.67	0.15	1.26
15	PFUdA	13.17	13.31	13.19	12.94	13.42	13.03	13.41	13.21	0.18	1.38
16	L-PFUdS	11.95	11.25	11.96	11.43	11.19	11.21	12.08	11.58	0.40	3.44
17	PFDaA	11.57	11.52	11.83	11.58	11.53	11.41	11.53	11.57	0.13	1.11
18	L-PFDoS	11.42	11.40	11.37	11.71	11.56	11.72	11.63	11.55	0.15	1.29
19	PFTTrDA	11.82	11.49	12.01	11.64	11.57	11.38	11.71	11.66	0.21	1.79
20	L-PFTTrDS	11.40	11.44	11.01	11.51	11.07	11.29	11.57	11.33	0.22	1.90

表1-7 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江省制药工程重点实验室

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.30	0.30	0.29	0.01	2.58
2	PFPeA	0.35	0.35	0.34	0.37	0.34	0.36	0.38	0.35	0.02	4.39
3	L-PFBS	0.31	0.29	0.27	0.30	0.29	0.29	0.30	0.29	0.01	3.83
4	L-PFPeS	0.30	0.32	0.33	0.32	0.31	0.31	0.31	0.32	0.01	3.60
5	PFHxA	0.36	0.33	0.34	0.36	0.35	0.36	0.33	0.35	0.01	4.00
6	L-PFHxS	0.30	0.32	0.34	0.33	0.33	0.31	0.31	0.32	0.02	4.82
7	PFHpA	0.38	0.35	0.34	0.35	0.34	0.36	0.36	0.36	0.01	4.16
8	L-PFHpS	0.30	0.30	0.29	0.28	0.28	0.31	0.31	0.29	0.01	3.94
9	PFOA	0.86	0.81	0.85	0.72	0.75	0.82	0.73	0.79	0.06	7.08
10	L-PFOS	0.35	0.35	0.34	0.34	0.35	0.35	0.33	0.34	0.01	2.06
11	PFNA	0.47	0.44	0.47	0.50	0.49	0.44	0.45	0.47	0.02	5.23
12	L-PFNS	0.31	0.32	0.33	0.32	0.33	0.31	0.31	0.32	0.01	2.88
13	PFDA	0.47	0.49	0.50	0.50	0.50	0.49	0.50	0.49	0.01	2.15
14	L-PFDS	0.30	0.28	0.28	0.29	0.28	0.29	0.29	0.29	0.01	2.56
15	PFUdA	0.58	0.58	0.57	0.58	0.59	0.61	0.51	0.57	0.03	5.07
16	L-PFUdS	0.24	0.23	0.24	0.22	0.22	0.24	0.23	0.23	0.01	4.64
17	PFDaA	0.31	0.29	0.29	0.29	0.32	0.30	0.30	0.30	0.01	3.58
18	L-PFDoS	0.33	0.34	0.36	0.34	0.37	0.35	0.37	0.35	0.02	4.68
19	PFTTrDA	0.55	0.55	0.54	0.53	0.54	0.55	0.53	0.54	0.01	1.50
20	L-PFTTrDS	0.31	0.29	0.29	0.28	0.27	0.26	0.28	0.28	0.01	4.71

表1-8 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江省制药工程重点实验室

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.32	1.34	1.39	1.35	1.39	1.35	1.34	1.35	0.03	2.03
2	PFPeA	1.18	1.18	1.24	1.23	1.21	1.18	1.28	1.21	0.04	3.26
3	L-PFBS	1.33	1.31	1.21	1.34	1.22	1.29	1.27	1.28	0.05	3.98
4	L-PFPeS	1.18	1.23	1.13	1.23	1.25	1.22	1.20	1.21	0.04	3.34
5	PFHxA	1.46	1.42	1.41	1.44	1.50	1.49	1.45	1.45	0.03	2.23
6	L-PFHxS	1.30	1.37	1.42	1.38	1.37	1.30	1.27	1.34	0.05	3.86
7	PFHpA	1.55	1.53	1.51	1.50	1.52	1.52	1.51	1.52	0.01	0.91
8	L-PFHpS	1.32	1.27	1.28	1.23	1.21	1.31	1.33	1.28	0.05	3.61
9	PFOA	1.72	1.76	1.68	1.58	1.64	1.61	1.61	1.66	0.07	3.94
10	L-PFOS	1.46	1.52	1.44	1.52	1.49	1.37	1.46	1.47	0.05	3.53
11	PFNA	1.46	1.54	1.45	1.45	1.52	1.54	1.54	1.50	0.05	3.04
12	L-PFNS	1.32	1.24	1.22	1.29	1.31	1.24	1.21	1.26	0.04	3.47
13	PFDA	1.60	1.61	1.58	1.63	1.65	1.55	1.60	1.60	0.03	1.98
14	L-PFDS	1.18	1.28	1.23	1.29	1.20	1.23	1.23	1.23	0.04	3.13
15	PFUdA	1.66	1.50	1.69	1.65	1.61	1.65	1.61	1.63	0.06	3.64
16	L-PFUdS	1.19	1.23	1.18	1.20	1.21	1.19	1.22	1.20	0.02	1.48
17	PFDaA	1.27	1.27	1.25	1.27	1.21	1.29	1.26	1.26	0.03	1.99
18	L-PFDoS	1.34	1.45	1.42	1.35	1.39	1.46	1.40	1.40	0.04	3.12
19	PFTTrDA	1.49	1.53	1.53	1.52	1.54	1.51	1.53	1.52	0.02	1.06
20	L-PFTTrDS	1.19	1.21	1.20	1.20	1.21	1.17	1.18	1.19	0.02	1.30

表1-9 添加浓度为12.50 µg/kg的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江省制药工程重点实验室

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.66	12.50	12.72	12.67	12.60	12.76	13.23	12.73	0.24	1.85
2	PFPeA	11.80	12.24	11.75	11.89	11.58	11.62	11.94	11.83	0.22	1.89
3	L-PFBS	12.14	11.74	12.02	12.08	11.99	12.50	12.47	12.14	0.27	2.23
4	L-PFPeS	12.30	12.08	13.11	12.65	13.20	12.28	12.55	12.60	0.43	3.39
5	PFHxA	13.40	13.05	13.24	13.38	13.43	13.02	13.43	13.28	0.18	1.35
6	L-PFHxS	13.03	13.28	13.94	13.22	14.37	13.61	13.08	13.50	0.50	3.69
7	PFHpA	13.27	13.27	13.19	13.04	13.38	13.00	13.30	13.21	0.14	1.06
8	L-PFHpS	12.03	13.14	12.83	13.38	12.90	12.89	12.86	12.86	0.42	3.23
9	PFOA	13.93	13.76	13.87	13.60	13.90	13.49	13.90	13.78	0.17	1.25
10	L-PFOS	12.38	12.97	13.52	13.52	12.71	13.61	13.49	13.17	0.49	3.69
11	PFNA	12.67	13.01	13.27	13.27	13.31	12.91	13.31	13.11	0.25	1.91
12	L-PFNS	11.71	12.24	12.55	12.33	12.05	12.47	13.30	12.38	0.49	4.00
13	PFDA	13.42	13.40	13.48	13.64	13.30	13.70	13.77	13.53	0.17	1.29
14	L-PFDS	11.81	11.89	11.66	11.81	11.97	12.02	11.78	11.85	0.12	1.04
15	PFUdA	13.27	13.42	13.53	13.04	13.52	12.89	13.52	13.31	0.26	1.94
16	L-PFUdS	12.05	11.34	12.30	11.52	11.28	11.30	12.18	11.71	0.45	3.84
17	PFDxA	11.67	11.61	12.08	11.67	11.52	11.50	11.63	11.67	0.19	1.67
18	L-PFDxS	11.49	11.50	11.46	11.80	11.65	11.82	11.73	11.64	0.15	1.31
19	PFTTrDA	12.16	11.59	12.10	11.73	11.66	11.47	11.80	11.79	0.26	2.19
20	L-PFTTrDS	11.49	11.54	11.10	11.60	11.16	11.13	11.66	11.38	0.24	2.14

表1-10 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：绿城农科检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.35	0.35	0.34	0.35	0.35	0.36	0.37	0.35	0.01	3.05
2	PFPeA	0.43	0.43	0.41	0.42	0.41	0.43	0.41	0.42	0.01	2.53
3	L-PFBS	0.37	0.34	0.34	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35	0.01	2.72
4	L-PFPeS	0.36	0.39	0.42	0.38	0.40	0.37	0.37	0.38	0.02	4.85
5	PFHxA	0.44	0.42	0.42	0.43	0.42	0.42	0.41	0.42	0.01	2.11
6	L-PFHxS	0.37	0.39	0.41	0.38	0.40	0.37	0.37	0.39	0.02	4.13
7	PFHpA	0.46	0.43	0.42	0.45	0.41	0.43	0.46	0.43	0.02	4.44
8	L-PFHpS	0.37	0.39	0.37	0.38	0.40	0.37	0.37	0.38	0.01	3.08
9	PFOA	0.67	0.69	0.67	0.66	0.71	0.71	0.68	0.68	0.02	2.68
10	L-PFOS	0.42	0.42	0.41	0.41	0.40	0.40	0.40	0.41	0.01	2.28
11	PFNA	0.52	0.53	0.54	0.54	0.53	0.52	0.54	0.53	0.01	1.62
12	L-PFNS	0.36	0.39	0.41	0.38	0.39	0.37	0.37	0.38	0.02	4.63
13	PFDA	0.55	0.59	0.60	0.60	0.62	0.59	0.60	0.59	0.02	3.80
14	L-PFDS	0.37	0.36	0.34	0.35	0.34	0.34	0.33	0.35	0.01	3.97
15	PFUdA	0.70	0.69	0.70	0.70	0.71	0.73	0.65	0.70	0.03	3.83
16	L-PFUdS	0.29	0.27	0.29	0.26	0.27	0.29	0.27	0.28	0.01	4.35
17	PFDaA	0.40	0.39	0.41	0.40	0.41	0.42	0.42	0.41	0.01	2.62
18	L-PFDaS	0.42	0.41	0.44	0.40	0.44	0.46	0.45	0.43	0.02	4.54
19	PFTTrDA	0.64	0.66	0.65	0.64	0.63	0.66	0.64	0.65	0.01	1.55
20	L-PFTTrDS	0.37	0.35	0.35	0.34	0.33	0.37	0.33	0.35	0.02	4.51

表1-11 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：绿城农科检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.28	1.31	1.36	1.31	1.31	1.32	1.31	1.31	0.02	1.72
2	PFPeA	1.40	1.40	1.46	1.45	1.43	1.45	1.50	1.44	0.04	2.53
3	L-PFBS	1.30	1.28	1.21	1.30	1.24	1.26	1.24	1.26	0.04	2.81
4	L-PFPeS	1.32	1.21	1.30	1.21	1.29	1.30	1.29	1.27	0.05	3.60
5	PFHxA	1.47	1.46	1.43	1.40	1.46	1.45	1.41	1.44	0.03	1.84
6	L-PFHxS	1.37	1.34	1.44	1.35	1.33	1.27	1.42	1.36	0.06	4.15
7	PFHpA	1.51	1.49	1.60	1.52	1.56	1.53	1.53	1.53	0.04	2.29
8	L-PFHpS	1.29	1.24	1.25	1.20	1.23	1.28	1.27	1.25	0.03	2.47
9	PFOA	1.71	1.72	1.88	1.79	1.83	1.82	1.82	1.80	0.06	3.49
10	L-PFOS	1.42	1.49	1.46	1.48	1.45	1.53	1.50	1.48	0.04	2.42
11	PFNA	1.42	1.50	1.44	1.41	1.49	1.52	1.50	1.47	0.04	2.96
12	L-PFNS	1.29	1.26	1.24	1.26	1.26	1.21	1.24	1.25	0.03	2.00
13	PFDA	1.59	1.57	1.66	1.59	1.61	1.64	1.66	1.62	0.04	2.29
14	L-PFDS	1.23	1.25	1.20	1.26	1.25	1.22	1.20	1.23	0.02	1.90
15	PFUdA	1.57	1.47	1.65	1.61	1.57	1.59	1.58	1.58	0.05	3.48
16	L-PFUdS	1.16	1.20	1.15	1.18	1.11	1.17	1.14	1.16	0.03	2.53
17	PFDaA	1.24	1.24	1.22	1.24	1.21	1.26	1.23	1.23	0.02	1.29
18	L-PFDaS	1.31	1.42	1.38	1.40	1.36	1.42	1.37	1.38	0.04	2.76
19	PFTTrDA	1.46	1.49	1.42	1.49	1.50	1.48	1.50	1.48	0.03	2.09
20	L-PFTTrDS	1.24	1.22	1.25	1.22	1.21	1.22	1.25	1.23	0.01	1.21

表1-12 添加浓度为12.50 µg/kg的样品精密度测试数据表

验证单位： 绿城农科检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.73	12.58	12.80	12.75	12.68	12.84	12.82	12.74	0.09	0.70
2	PFPeA	11.88	12.32	12.08	11.96	11.90	11.74	12.02	11.98	0.18	1.52
3	L-PFBS	12.21	12.32	12.10	12.15	12.07	12.63	12.55	12.29	0.22	1.81
4	L-PFPeS	12.46	12.16	12.70	12.73	12.79	12.35	12.63	12.54	0.23	1.83
5	PFHxA	13.49	13.89	13.82	13.96	13.51	13.85	13.52	13.72	0.21	1.50
6	L-PFHxS	13.11	13.36	13.78	13.31	13.71	13.70	13.16	13.45	0.28	2.06
7	PFHpA	13.36	13.35	13.34	13.12	13.48	13.08	13.28	13.29	0.14	1.07
8	L-PFHpS	12.36	13.22	12.91	13.46	12.98	12.97	12.94	12.98	0.34	2.60
9	PFOA	14.01	13.85	13.81	13.50	13.99	13.57	13.99	13.82	0.21	1.50
10	L-PFOS	12.46	13.05	13.61	13.60	13.04	13.45	13.08	13.18	0.41	3.09
11	PFNA	12.75	13.09	13.36	13.35	12.89	12.99	13.42	13.12	0.26	1.99
12	L-PFNS	11.74	12.28	12.59	12.36	12.08	12.50	12.84	12.34	0.36	2.90
13	PFDA	14.21	14.01	14.02	13.68	14.09	13.74	13.81	13.94	0.20	1.41
14	L-PFDS	12.14	11.92	12.05	11.62	12.00	12.06	11.87	11.95	0.17	1.44
15	PFUdA	13.31	13.46	13.83	13.08	13.56	13.17	13.24	13.38	0.26	1.92
16	L-PFUdS	12.08	11.88	12.34	11.55	11.31	11.33	12.21	11.82	0.42	3.57
17	PFDaA	11.70	11.65	11.96	11.71	12.06	11.53	11.66	11.75	0.19	1.58
18	L-PFDoS	11.53	11.70	11.50	11.84	11.69	11.60	11.76	11.66	0.12	1.06
19	PFTTrDA	12.20	11.62	12.14	11.77	11.44	11.50	11.84	11.79	0.29	2.50
20	L-PFTTrDS	11.52	11.32	11.13	11.63	12.19	11.41	11.70	11.56	0.34	2.94

表1-13 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.30	0.29	0.29	0.30	0.30	0.31	0.29	0.30	0.01	2.79
2	PFPeA	0.39	0.37	0.35	0.38	0.35	0.37	0.39	0.37	0.02	4.78
3	L-PFBS	0.32	0.34	0.28	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31	0.02	5.41
4	L-PFPeS	0.31	0.33	0.35	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.02	4.58
5	PFHxA	0.37	0.42	0.40	0.37	0.40	0.40	0.40	0.39	0.02	4.01
6	L-PFHxS	0.31	0.33	0.35	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.02	4.58
7	PFHpA	0.39	0.37	0.37	0.38	0.37	0.37	0.39	0.38	0.01	2.70
8	L-PFHpS	0.34	0.33	0.35	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.01	3.69
9	PFOA	0.62	0.64	0.62	0.67	0.66	0.66	0.63	0.64	0.02	3.37
10	L-PFOS	0.36	0.36	0.35	0.36	0.37	0.37	0.37	0.36	0.01	1.83
11	PFNA	0.44	0.41	0.44	0.41	0.41	0.45	0.42	0.43	0.02	4.04
12	L-PFNS	0.31	0.33	0.35	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.02	4.58
13	PFDA	0.49	0.46	0.46	0.44	0.44	0.48	0.47	0.46	0.02	4.04
14	L-PFDS	0.31	0.28	0.29	0.30	0.29	0.30	0.32	0.30	0.01	4.49
15	PFUdA	0.60	0.60	0.58	0.57	0.59	0.58	0.53	0.58	0.02	3.77
16	L-PFUdS	0.25	0.23	0.25	0.23	0.22	0.25	0.23	0.24	0.01	5.05
17	PFDoA	0.34	0.33	0.35	0.35	0.35	0.35	0.36	0.35	0.01	2.86
18	L-PFDoS	0.34	0.36	0.38	0.35	0.38	0.35	0.39	0.36	0.02	4.94
19	PFTTrDA	0.55	0.54	0.54	0.55	0.55	0.57	0.55	0.55	0.01	1.63
20	L-PFTTrDS	0.32	0.30	0.29	0.29	0.28	0.27	0.29	0.29	0.01	4.73

表1-14 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.27	1.32	1.32	1.28	1.32	1.28	1.27	1.30	0.02	1.89
2	PFPeA	1.37	1.37	1.38	1.37	1.40	1.37	1.47	1.39	0.04	2.63
3	L-PFBS	1.27	1.25	1.15	1.29	1.23	1.23	1.21	1.23	0.04	3.62
4	L-PFPeS	1.26	1.27	1.28	1.29	1.23	1.24	1.28	1.26	0.02	1.81
5	PFHxA	1.44	1.35	1.42	1.37	1.42	1.39	1.38	1.39	0.03	2.34
6	L-PFHxS	1.24	1.30	1.40	1.36	1.30	1.24	1.27	1.30	0.06	4.79
7	PFHpA	1.42	1.45	1.50	1.52	1.52	1.49	1.53	1.49	0.04	2.80
8	L-PFHpS	1.26	1.21	1.22	1.17	1.21	1.25	1.26	1.22	0.03	2.71
9	PFOA	1.64	1.67	1.76	1.74	1.80	1.77	1.70	1.73	0.06	3.36
10	L-PFOS	1.38	1.40	1.37	1.44	1.42	1.41	1.36	1.40	0.03	2.11
11	PFNA	1.38	1.46	1.38	1.37	1.45	1.47	1.36	1.41	0.05	3.28
12	L-PFNS	1.33	1.25	1.35	1.30	1.32	1.25	1.22	1.29	0.05	3.75
13	PFDA	1.53	1.55	1.59	1.47	1.54	1.56	1.59	1.55	0.04	2.69
14	L-PFDS	1.19	1.29	1.24	1.30	1.21	1.29	1.24	1.25	0.04	3.41
15	PFUdA	1.67	1.52	1.59	1.66	1.63	1.66	1.63	1.62	0.06	3.41
16	L-PFUdS	1.20	1.24	1.19	1.21	1.26	1.20	1.23	1.22	0.03	2.06
17	PFDaA	1.28	1.28	1.31	1.28	1.22	1.30	1.27	1.28	0.03	2.18
18	L-PFDoS	1.45	1.46	1.43	1.37	1.41	1.47	1.41	1.43	0.04	2.60
19	PFTTrDA	1.50	1.45	1.54	1.54	1.55	1.52	1.55	1.52	0.03	2.29
20	L-PFTTrDS	1.20	1.21	1.21	1.14	1.22	1.18	1.19	1.19	0.03	2.40

表1-15 添加浓度为12.50 µg/kg的样品精密度测试数据表

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	13.00	12.84	12.81	13.01	12.94	13.11	13.59	13.04	0.26	2.01
2	PFPeA	12.12	12.58	12.07	11.96	11.89	11.94	12.27	12.12	0.24	1.98
3	L-PFBS	12.47	12.06	12.10	12.41	12.32	12.84	12.81	12.43	0.31	2.49
4	L-PFPeS	12.63	12.41	13.22	12.99	13.44	12.61	12.89	12.88	0.36	2.83
5	PFHxA	13.77	14.17	14.11	13.99	13.79	14.14	13.80	13.97	0.18	1.29
6	L-PFHxS	13.38	13.64	13.07	13.58	14.76	13.98	13.43	13.69	0.55	3.99
7	PFHpA	13.63	13.63	13.55	13.39	13.24	13.35	13.66	13.49	0.16	1.22
8	L-PFHpS	12.36	13.00	12.93	13.24	12.75	12.74	12.71	12.82	0.28	2.15
9	PFOA	14.31	14.14	14.25	13.72	14.28	13.85	14.28	14.12	0.23	1.66
10	L-PFOS	12.72	13.32	13.39	13.89	13.05	13.98	13.36	13.39	0.44	3.29
11	PFNA	13.01	13.36	13.39	13.63	13.42	13.26	13.17	13.32	0.20	1.48
12	L-PFNS	11.42	11.94	12.49	12.02	11.75	12.16	12.97	12.11	0.51	4.18
13	PFDA	13.82	13.32	13.64	13.30	13.20	13.36	13.43	13.44	0.22	1.60
14	L-PFDS	12.68	12.87	12.61	12.54	12.95	13.01	12.75	12.77	0.18	1.39
15	PFUdA	14.36	14.53	14.64	14.37	14.64	13.95	14.63	14.44	0.25	1.74
16	L-PFUdS	13.04	12.28	13.32	12.47	12.21	12.23	13.43	12.71	0.54	4.22
17	PFDaA	12.63	12.57	13.15	12.63	12.47	12.44	12.58	12.64	0.24	1.89
18	L-PFDoS	12.44	12.44	11.91	12.77	12.61	12.79	12.69	12.52	0.31	2.45
19	PFTTrDA	13.16	12.54	13.10	13.45	12.62	12.41	12.78	12.87	0.38	2.94
20	L-PFTTrDS	12.44	12.48	12.01	12.05	12.08	12.04	12.63	12.25	0.26	2.11

表1-16 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.28	0.26	0.28	0.27	0.28	0.28	0.29	0.28	0.01	3.08
2	PFPeA	0.35	0.33	0.34	0.35	0.32	0.34	0.36	0.34	0.01	3.93
3	L-PFBS	0.29	0.27	0.28	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	0.01	2.71
4	L-PFPeS	0.28	0.30	0.31	0.30	0.31	0.29	0.29	0.30	0.01	3.92
5	PFHxA	0.34	0.38	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.01	3.05
6	L-PFHxS	0.28	0.30	0.32	0.31	0.31	0.29	0.29	0.30	0.01	4.89
7	PFHpA	0.35	0.33	0.32	0.35	0.32	0.34	0.36	0.34	0.02	4.97
8	L-PFHpS	0.28	0.30	0.32	0.31	0.31	0.29	0.29	0.30	0.01	4.64
9	PFOA	0.56	0.58	0.58	0.61	0.60	0.55	0.57	0.58	0.02	3.53
10	L-PFOS	0.33	0.33	0.36	0.35	0.33	0.34	0.34	0.34	0.01	3.35
11	PFNA	0.44	0.41	0.46	0.42	0.46	0.41	0.42	0.43	0.02	5.13
12	L-PFNS	0.28	0.30	0.32	0.34	0.31	0.29	0.29	0.30	0.02	6.42
13	PFDA	0.47	0.46	0.47	0.47	0.48	0.46	0.47	0.47	0.01	1.68
14	L-PFDS	0.28	0.28	0.25	0.28	0.27	0.26	0.29	0.27	0.01	5.16
15	PFUdA	0.56	0.54	0.52	0.54	0.56	0.57	0.53	0.55	0.02	3.16
16	L-PFUdS	0.27	0.25	0.27	0.25	0.25	0.24	0.26	0.26	0.01	4.35
17	PFDoA	0.31	0.30	0.32	0.32	0.28	0.32	0.33	0.31	0.02	5.26
18	L-PFDoS	0.31	0.32	0.34	0.36	0.34	0.32	0.35	0.33	0.02	5.49
19	PFTTrDA	0.52	0.51	0.51	0.53	0.49	0.51	0.50	0.51	0.01	2.34
20	L-PFTTrDS	0.29	0.27	0.29	0.26	0.26	0.30	0.28	0.28	0.01	5.39

表1-17 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.24	1.27	1.32	1.27	1.31	1.28	1.27	1.28	0.03	2.03
2	PFPeA	1.36	1.36	1.42	1.41	1.39	1.37	1.46	1.40	0.04	2.68
3	L-PFBS	1.26	1.24	1.14	1.26	1.15	1.22	1.20	1.21	0.05	3.98
4	L-PFPeS	1.25	1.17	1.27	1.17	1.23	1.15	1.25	1.21	0.05	3.97
5	PFHxA	1.43	1.34	1.33	1.36	1.41	1.41	1.37	1.38	0.04	2.72
6	L-PFHxS	1.23	1.30	1.40	1.31	1.29	1.23	1.20	1.28	0.06	5.05
7	PFHpA	1.46	1.45	1.42	1.49	1.40	1.48	1.46	1.45	0.03	2.27
8	L-PFHpS	1.25	1.20	1.21	1.17	1.14	1.24	1.26	1.21	0.04	3.61
9	PFOA	1.63	1.66	1.63	1.60	1.64	1.63	1.64	1.63	0.02	1.09
10	L-PFOS	1.38	1.44	1.36	1.43	1.41	1.53	1.45	1.43	0.06	3.92
11	PFNA	1.38	1.45	1.47	1.37	1.44	1.46	1.45	1.43	0.04	2.90
12	L-PFNS	1.25	1.17	1.16	1.22	1.24	1.24	1.25	1.22	0.04	3.24
13	PFDA	1.51	1.52	1.61	1.54	1.63	1.58	1.61	1.57	0.05	3.05
14	L-PFDS	1.12	1.21	1.16	1.22	1.13	1.16	1.24	1.18	0.04	3.79
15	PFUdA	1.57	1.42	1.59	1.56	1.52	1.61	1.53	1.54	0.06	4.04
16	L-PFUdS	1.20	1.16	1.11	1.14	1.14	1.13	1.15	1.15	0.03	2.31
17	PFDaA	1.20	1.20	1.24	1.20	1.14	1.21	1.19	1.20	0.03	2.40
18	L-PFDaS	1.27	1.42	1.34	1.28	1.32	1.38	1.33	1.33	0.05	3.98
19	PFTTrDA	1.41	1.45	1.50	1.44	1.46	1.43	1.45	1.45	0.03	1.81
20	L-PFTTrDS	1.12	1.16	1.13	1.14	1.15	1.11	1.11	1.13	0.02	1.74

表1-18 添加浓度为12.50 µg/kg的样品精密度测试数据表

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.18	12.28	12.49	12.44	12.38	12.53	13.00	12.47	0.26	2.11
2	PFPeA	11.59	11.78	11.54	11.67	11.37	11.41	11.73	11.59	0.15	1.33
3	L-PFBS	11.92	11.53	11.56	11.86	11.78	12.28	12.25	11.88	0.30	2.51
4	L-PFPeS	12.08	11.87	12.63	12.42	13.46	12.06	12.33	12.41	0.53	4.27
5	PFHxA	13.16	13.55	13.49	13.14	13.19	13.02	13.20	13.25	0.20	1.48
6	L-PFHxS	12.80	13.04	13.69	12.99	13.86	13.37	12.85	13.23	0.42	3.18
7	PFHpA	13.04	13.03	12.95	12.81	13.39	12.77	13.06	13.01	0.20	1.58
8	L-PFHpS	11.82	12.91	12.60	13.14	13.17	12.66	12.64	12.71	0.46	3.58
9	PFOA	13.68	13.52	13.62	13.61	13.65	13.25	13.66	13.57	0.15	1.12
10	L-PFOS	12.16	12.74	13.28	12.78	12.48	13.37	13.25	12.87	0.45	3.53
11	PFNA	12.44	12.78	13.04	13.03	13.07	12.68	13.25	12.90	0.28	2.15
12	L-PFNS	12.17	11.42	11.50	11.50	11.98	11.63	12.40	11.80	0.39	3.26
13	PFDA	13.22	13.20	13.04	13.22	13.10	12.78	12.84	13.06	0.18	1.39
14	L-PFDS	12.98	13.17	12.92	12.83	13.26	12.82	13.06	13.01	0.17	1.29
15	PFUdA	13.96	14.12	14.24	13.70	13.99	13.53	14.23	13.97	0.27	1.91
16	L-PFUdS	13.35	12.57	13.63	12.76	12.42	12.52	13.50	12.96	0.51	3.94
17	PFDaA	12.93	12.87	13.21	12.76	12.77	12.74	12.88	12.88	0.16	1.27
18	L-PFDaS	12.74	12.74	13.20	13.08	12.91	13.10	13.00	12.96	0.18	1.38
19	PFTTrDA	13.48	12.84	12.91	13.00	12.92	12.71	13.08	12.99	0.24	1.88
20	L-PFTTrDS	12.23	12.03	12.30	12.10	11.87	12.33	12.18	12.15	0.16	1.34

表1-19 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.36	0.34	0.35	0.36	0.36	0.35	0.38	0.36	0.01	3.67
2	PFPeA	0.42	0.41	0.42	0.43	0.42	0.39	0.39	0.41	0.02	3.73
3	L-PFBS	0.38	0.35	0.34	0.37	0.37	0.36	0.36	0.36	0.01	3.69
4	L-PFPeS	0.32	0.32	0.35	0.31	0.34	0.32	0.32	0.33	0.01	4.15
5	PFHxA	0.45	0.44	0.48	0.44	0.48	0.41	0.47	0.45	0.03	5.91
6	L-PFHxS	0.37	0.37	0.39	0.39	0.36	0.38	0.38	0.38	0.01	3.30
7	PFHpA	0.42	0.44	0.42	0.41	0.42	0.44	0.47	0.43	0.02	4.84
8	L-PFHpS	0.37	0.40	0.42	0.39	0.41	0.38	0.42	0.40	0.02	4.74
9	PFOA	0.64	0.64	0.67	0.66	0.69	0.71	0.66	0.67	0.02	3.47
10	L-PFOS	0.43	0.43	0.42	0.42	0.44	0.41	0.48	0.43	0.02	5.20
11	PFNA	0.58	0.54	0.52	0.55	0.56	0.54	0.56	0.55	0.02	3.60
12	L-PFNS	0.37	0.33	0.39	0.39	0.37	0.38	0.38	0.37	0.02	5.67
13	PFDA	0.58	0.52	0.56	0.56	0.58	0.60	0.57	0.57	0.03	4.61
14	L-PFDS	0.37	0.35	0.35	0.36	0.35	0.38	0.34	0.36	0.01	4.02
15	PFUdA	0.62	0.60	0.63	0.64	0.56	0.64	0.64	0.62	0.03	4.55
16	L-PFUdS	0.25	0.27	0.25	0.27	0.27	0.24	0.25	0.25	0.01	4.96
17	PFDoA	0.33	0.37	0.34	0.32	0.35	0.32	0.36	0.34	0.02	5.04
18	L-PFDoS	0.41	0.42	0.40	0.41	0.39	0.42	0.39	0.40	0.01	3.60
19	PFTTrDA	0.65	0.67	0.67	0.65	0.65	0.67	0.66	0.66	0.01	1.66
20	L-PFTTrDS	0.38	0.35	0.34	0.35	0.34	0.36	0.34	0.35	0.01	3.94

表1-20 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.40	1.43	1.43	1.45	1.46	1.44	1.43	1.43	0.02	1.15
2	PFPeA	1.25	1.26	1.32	1.31	1.30	1.26	1.37	1.29	0.04	3.24
3	L-PFBS	1.42	1.40	1.29	1.47	1.30	1.38	1.36	1.37	0.07	4.76
4	L-PFPeS	1.26	1.32	1.22	1.32	1.38	1.30	1.41	1.32	0.06	4.92
5	PFHxA	1.61	1.51	1.52	1.53	1.54	1.56	1.55	1.55	0.03	2.13
6	L-PFHxS	1.39	1.46	1.57	1.47	1.46	1.39	1.37	1.45	0.07	4.88
7	PFHpA	1.65	1.63	1.62	1.64	1.65	1.62	1.65	1.64	0.01	0.71
8	L-PFHpS	1.41	1.35	1.36	1.32	1.30	1.40	1.42	1.37	0.05	3.47
9	PFOA	1.84	1.88	1.88	1.87	1.88	1.90	1.85	1.87	0.02	1.03
10	L-PFOS	1.55	1.62	1.54	1.62	1.59	1.73	1.65	1.61	0.06	3.97
11	PFNA	1.55	1.64	1.55	1.54	1.65	1.65	1.64	1.60	0.05	3.19
12	L-PFNS	1.41	1.32	1.32	1.38	1.40	1.32	1.30	1.35	0.04	3.30
13	PFDA	1.71	1.72	1.76	1.74	1.77	1.79	1.77	1.75	0.03	1.75
14	L-PFDS	1.26	1.36	1.31	1.38	1.30	1.31	1.31	1.32	0.04	2.98
15	PFUdA	1.77	1.60	1.80	1.77	1.72	1.76	1.72	1.73	0.06	3.68
16	L-PFUdS	1.26	1.31	1.27	1.28	1.29	1.27	1.30	1.28	0.02	1.21
17	PFDaA	1.35	1.36	1.35	1.36	1.29	1.37	1.34	1.35	0.03	1.93
18	L-PFDaS	1.45	1.55	1.51	1.45	1.49	1.56	1.50	1.50	0.04	2.94
19	PFTTrDA	1.59	1.63	1.65	1.62	1.64	1.61	1.64	1.63	0.02	1.17
20	L-PFTTrDS	1.29	1.29	1.30	1.29	1.29	1.30	1.31	1.29	0.01	0.67

表1-21 添加浓度为12.50 µg/kg的样品精密度测试数据表

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	标准偏差(µg/kg)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.47	12.32	12.53	12.31	12.42	12.57	13.04	12.52	0.25	1.99
2	PFPeA	11.63	12.06	11.58	11.56	11.41	11.45	11.77	11.64	0.22	1.91
3	L-PFBS	11.96	11.57	11.85	11.80	11.82	12.32	12.29	11.94	0.27	2.28
4	L-PFPeS	12.12	11.91	12.92	12.29	13.50	12.10	12.37	12.46	0.56	4.51
5	PFHxA	13.03	13.60	13.54	13.18	13.23	13.56	13.24	13.34	0.22	1.67
6	L-PFHxS	12.84	13.08	13.54	13.03	14.16	13.41	12.89	13.28	0.47	3.51
7	PFHpA	13.08	13.07	12.80	12.85	13.18	12.81	13.10	12.98	0.16	1.24
8	L-PFHpS	11.86	12.95	12.64	13.18	12.53	12.70	12.68	12.65	0.41	3.26
9	PFOA	13.72	13.56	13.67	13.41	13.55	13.29	13.70	13.56	0.16	1.19
10	L-PFOS	12.03	12.78	13.32	13.32	12.52	13.42	13.29	12.96	0.53	4.08
11	PFNA	12.28	12.82	13.08	13.08	13.11	12.73	13.12	12.89	0.31	2.40
12	L-PFNS	10.95	11.45	11.54	11.53	11.27	11.66	12.44	11.55	0.46	3.96
13	PFDA	13.26	13.04	13.08	12.76	13.15	12.82	12.88	13.00	0.18	1.40
14	L-PFDS	11.71	11.87	11.65	11.58	11.95	11.80	11.77	11.76	0.12	1.06
15	PFUdA	12.42	12.55	12.66	12.03	12.65	12.05	12.64	12.43	0.28	2.24
16	L-PFUdS	13.30	12.52	13.58	12.54	12.45	12.47	13.44	12.90	0.51	3.98
17	PFDaA	12.88	12.82	13.16	12.89	12.54	12.69	12.83	12.83	0.19	1.48
18	L-PFDaS	12.69	12.54	12.65	13.03	12.86	13.05	12.95	12.82	0.20	1.54
19	PFTTrDA	13.43	12.79	13.36	12.78	12.87	12.66	13.03	12.99	0.30	2.30
20	L-PFTTrDS	12.68	12.53	12.25	12.80	12.32	12.28	12.88	12.54	0.26	2.06

1.4方法正确度测试数据

六家实验室分别对土壤样品进行 0.25 µg/kg、1.25 µg/kg、12.50 µg/kg三档不同浓度的加标试验，按《土壤 20种全氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》方法进行实验，对7个平行样进行测试分析，得到回收率，结果见表1-22至表1-39。

表1-22 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江大学环境健康研究所

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.29	0.28	0.28	0.31	0.29	0.29	0.31	0.29	0.03	103.35
2	PFPeA	0.37	0.35	0.33	0.37	0.34	0.35	0.37	0.35	0.08	108.02
3	L-PFBs	0.30	0.28	0.27	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.05	93.61
4	L-PFPeS	0.29	0.32	0.33	0.28	0.33	0.31	0.30	0.31	0.05	105.86
5	PFHxA	0.35	0.40	0.38	0.35	0.38	0.38	0.38	0.37	0.09	115.07
6	L-PFHxS	0.29	0.32	0.34	0.31	0.33	0.31	0.30	0.31	0.04	109.21
7	PFHpA	0.37	0.35	0.35	0.37	0.34	0.35	0.37	0.36	0.11	98.58
8	L-PFHpS	0.29	0.32	0.31	0.31	0.31	0.31	0.30	0.31	0.03	111.21
9	PFOA	0.82	0.81	0.85	0.72	0.85	0.82	0.73	0.80	0.35	103.65
10	L-PFOS	0.34	0.34	0.34	0.34	0.35	0.33	0.35	0.34	0.13	85.49
11	PFNA	0.47	0.44	0.46	0.44	0.49	0.43	0.45	0.45	0.19	106.92
12	L-PFNS	0.29	0.32	0.34	0.31	0.33	0.31	0.30	0.31	0.06	102.50
13	PFDA	0.47	0.49	0.49	0.49	0.51	0.48	0.50	0.49	0.21	110.36
14	L-PFDS	0.29	0.30	0.30	0.29	0.28	0.32	0.31	0.30	0.01	115.95
15	PFUdA	0.57	0.57	0.55	0.57	0.58	0.69	0.56	0.57	0.32	100.99
16	L-PFUdS	0.24	0.22	0.24	0.21	0.21	0.24	0.22	0.22	0.00	89.97
17	PFDoA	0.33	0.31	0.33	0.33	0.34	0.33	0.34	0.33	0.04	114.57
18	L-PFDoS	0.33	0.34	0.36	0.33	0.36	0.33	0.37	0.35	0.09	100.32
19	PFTTrDA	0.54	0.54	0.54	0.52	0.52	0.54	0.52	0.53	0.29	96.74
20	L-PFTTrDS	0.30	0.28	0.27	0.28	0.27	0.26	0.27	0.28	0.05	90.88

表1-23 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江大学环境健康研究所

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.18	1.21	1.25	1.21	1.25	1.22	1.21	1.22	0.03	94.95
2	PFPeA	1.05	1.06	1.12	1.10	1.09	1.06	1.15	1.09	0.08	80.51
3	L-PFBS	1.19	1.18	1.09	1.20	1.10	1.16	1.14	1.15	0.05	88.01
4	L-PFPeS	1.06	1.11	1.02	1.11	1.17	1.10	1.19	1.11	0.05	84.74
5	PFHxA	1.35	1.27	1.27	1.29	1.35	1.34	1.30	1.31	0.09	97.93
6	L-PFHxS	1.18	1.24	1.33	1.24	1.23	1.17	1.15	1.22	0.04	94.33
7	PFHpA	1.40	1.38	1.47	1.47	1.44	1.41	1.45	1.43	0.11	105.70
8	L-PFHpS	1.19	1.14	1.15	1.11	1.09	1.18	1.20	1.15	0.03	89.77
9	PFOA	1.54	1.58	1.73	1.65	1.71	1.68	1.68	1.65	0.35	104.53
10	L-PFOS	1.30	1.37	1.30	1.37	1.34	1.46	1.38	1.36	0.13	98.59
11	PFNA	1.30	1.38	1.30	1.30	1.37	1.39	1.38	1.35	0.19	93.00
12	L-PFNS	1.18	1.11	1.10	1.16	1.18	1.11	1.09	1.13	0.06	86.14
13	PFDA	1.43	1.45	1.53	1.47	1.48	1.51	1.53	1.49	0.21	101.95
14	L-PFDS	1.06	1.15	1.11	1.16	1.08	1.11	1.11	1.11	0.01	88.15
15	PFUdA	1.49	1.35	1.52	1.49	1.45	1.49	1.45	1.46	0.32	91.64
16	L-PFUdS	1.06	1.10	1.06	1.08	1.09	1.07	1.09	1.08	0.00	86.48
17	PFDaA	1.13	1.15	1.12	1.15	1.09	1.16	1.13	1.13	0.04	87.02
18	L-PFDaS	1.20	1.31	1.28	1.22	1.25	1.31	1.26	1.26	0.09	93.38
19	PFTTrDA	1.34	1.38	1.38	1.37	1.39	1.36	1.38	1.37	0.29	86.41
20	L-PFTTrDS	1.06	1.08	1.08	1.08	1.09	1.05	1.06	1.07	0.05	81.94

表1-24 添加浓度为12.50 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江大学环境健康研究所

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	13.17	13.06	13.29	13.24	13.17	13.33	13.83	13.30	0.03	106.15
2	PFPeA	12.33	12.79	12.35	12.42	12.10	12.14	12.48	12.37	0.08	98.32
3	L-PFBS	12.68	12.40	12.56	12.62	12.53	13.07	13.03	12.70	0.05	101.17
4	L-PFPeS	12.85	12.63	13.27	13.21	14.32	12.83	13.11	13.17	0.05	105.22
5	PFHxA	14.00	14.42	14.10	13.98	14.03	14.38	14.04	14.14	0.09	112.39
6	L-PFHxS	13.61	13.87	14.57	13.82	14.76	14.22	13.67	14.07	0.04	112.28
7	PFHpA	13.87	13.86	13.78	13.68	13.98	13.58	13.90	13.81	0.11	109.57
8	L-PFHpS	12.58	13.73	13.41	13.98	13.47	13.72	13.44	13.48	0.03	107.57
9	PFOA	14.55	14.38	14.49	14.22	14.52	14.34	14.53	14.43	0.35	112.70
10	L-PFOS	12.94	13.55	14.13	14.13	13.28	13.73	14.10	13.69	0.13	108.53
11	PFNA	13.24	13.60	13.87	13.62	13.91	13.49	13.91	13.66	0.19	107.80
12	L-PFNS	11.61	12.14	12.45	12.23	11.95	12.37	12.69	12.21	0.06	97.20
13	PFDA	13.81	14.04	13.87	13.53	13.94	13.59	13.66	13.78	0.21	108.54
14	L-PFDS	11.62	11.79	11.56	11.49	11.62	11.93	11.69	11.67	0.01	93.31
15	PFUdA	13.17	13.31	13.19	12.94	13.42	13.03	13.41	13.21	0.32	103.14
16	L-PFUdS	11.95	11.25	11.96	11.43	11.19	11.21	12.08	11.58	0.00	92.64
17	PFDaA	11.57	11.52	11.83	11.58	11.53	11.41	11.53	11.57	0.04	92.18
18	L-PFDaS	11.42	11.40	11.37	11.71	11.56	11.72	11.63	11.55	0.09	91.60
19	PFTTrDA	11.82	11.49	12.01	11.64	11.57	11.38	11.71	11.66	0.29	90.95
20	L-PFTTrDS	11.40	11.44	11.01	11.51	11.07	11.29	11.57	11.33	0.05	90.22

表1-25 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江省制药工程重点实验室

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.30	0.30	0.29	0.03	104.30
2	PFPeA	0.35	0.35	0.34	0.37	0.34	0.36	0.38	0.35	0.08	108.01
3	L-PFBS	0.31	0.29	0.27	0.30	0.29	0.29	0.30	0.29	0.05	95.47
4	L-PFPeS	0.30	0.32	0.34	0.32	0.31	0.31	0.31	0.32	0.05	107.00
5	PFHxA	0.36	0.33	0.34	0.36	0.35	0.36	0.33	0.35	0.09	103.20
6	L-PFHxS	0.30	0.32	0.34	0.33	0.33	0.31	0.31	0.32	0.04	111.86
7	PFHpA	0.38	0.35	0.34	0.35	0.34	0.36	0.36	0.36	0.11	98.63
8	L-PFHpS	0.30	0.30	0.29	0.28	0.28	0.31	0.31	0.29	0.03	105.86
9	PFOA	0.86	0.81	0.75	0.72	0.85	0.82	0.73	0.81	0.35	99.84
10	L-PFOS	0.35	0.35	0.34	0.34	0.35	0.35	0.33	0.34	0.13	86.98
11	PFNA	0.47	0.44	0.47	0.50	0.49	0.44	0.45	0.47	0.19	112.09
12	L-PFNS	0.31	0.32	0.33	0.32	0.33	0.31	0.31	0.32	0.06	103.86
13	PFDA	0.47	0.49	0.50	0.50	0.50	0.49	0.50	0.49	0.21	112.41
14	L-PFDS	0.30	0.28	0.28	0.29	0.28	0.29	0.29	0.29	0.01	111.60
15	PFUdA	0.58	0.58	0.57	0.58	0.59	0.61	0.51	0.57	0.32	102.73
16	L-PFUdS	0.24	0.23	0.24	0.22	0.22	0.24	0.23	0.23	0.00	91.91
17	PFDaA	0.31	0.29	0.29	0.29	0.32	0.30	0.30	0.30	0.04	101.30
18	L-PFDoS	0.33	0.34	0.36	0.34	0.37	0.35	0.37	0.35	0.09	102.41
19	PFTTrDA	0.55	0.55	0.54	0.53	0.54	0.55	0.53	0.54	0.29	100.16
20	L-PFTTrDS	0.31	0.29	0.29	0.28	0.27	0.26	0.28	0.28	0.05	92.92

表1-26 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江省制药工程重点实验室

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.32	1.34	1.39	1.35	1.39	1.35	1.34	1.35	0.03	105.85
2	PFPeA	1.18	1.18	1.24	1.23	1.21	1.18	1.28	1.21	0.08	90.30
3	L-PFBS	1.33	1.31	1.21	1.34	1.22	1.29	1.27	1.28	0.05	98.30
4	L-PFPeS	1.18	1.23	1.13	1.23	1.25	1.22	1.20	1.21	0.05	92.66
5	PFHxA	1.46	1.42	1.41	1.44	1.50	1.49	1.45	1.45	0.09	109.01
6	L-PFHxS	1.30	1.37	1.42	1.38	1.37	1.30	1.27	1.35	0.04	104.39
7	PFHpA	1.55	1.53	1.51	1.50	1.52	1.52	1.51	1.52	0.11	112.91
8	L-PFHpS	1.32	1.27	1.28	1.23	1.21	1.31	1.33	1.28	0.03	99.94
9	PFOA	1.72	1.76	1.68	1.58	1.64	1.61	1.61	1.66	0.35	105.02
10	L-PFOS	1.46	1.52	1.44	1.52	1.49	1.37	1.46	1.47	0.13	107.01
11	PFNA	1.46	1.54	1.45	1.45	1.52	1.54	1.54	1.50	0.19	105.04
12	L-PFNS	1.32	1.24	1.22	1.29	1.31	1.24	1.21	1.26	0.06	96.31
13	PFDA	1.60	1.61	1.58	1.63	1.65	1.55	1.60	1.60	0.21	111.21
14	L-PFDS	1.18	1.28	1.23	1.29	1.20	1.23	1.23	1.23	0.01	98.13
15	PFUdA	1.66	1.50	1.69	1.65	1.61	1.65	1.61	1.63	0.32	104.69
16	L-PFUdS	1.19	1.23	1.18	1.20	1.21	1.19	1.22	1.20	0.00	96.14
17	PFDaA	1.27	1.27	1.25	1.27	1.21	1.29	1.26	1.26	0.04	97.14
18	L-PFDoS	1.34	1.45	1.42	1.35	1.39	1.46	1.40	1.40	0.09	104.65
19	PFTTrDA	1.49	1.53	1.53	1.52	1.54	1.51	1.53	1.52	0.29	98.64
20	L-PFTTrDS	1.19	1.21	1.20	1.20	1.21	1.17	1.18	1.19	0.05	91.55

表1-27 添加浓度为12.50 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江省制药工程重点实验室

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.66	12.50	12.72	12.67	12.60	12.76	13.23	12.73	0.03	101.63
2	PFPeA	11.80	12.24	11.75	11.89	11.58	11.62	11.94	11.83	0.08	93.98
3	L-PFBS	12.14	11.74	12.02	12.08	11.99	12.50	12.47	12.14	0.05	96.66
4	L-PFPeS	12.30	12.08	13.11	12.65	13.20	12.28	12.55	12.60	0.05	100.38
5	PFHxA	13.40	13.05	13.24	13.38	13.43	13.02	13.43	13.28	0.09	105.52
6	L-PFHxS	13.03	13.28	13.94	13.22	14.37	13.61	13.08	13.50	0.04	107.71
7	PFHpA	13.27	13.27	13.19	13.04	13.38	13.00	13.30	13.21	0.11	104.77
8	L-PFHpS	12.03	13.14	12.83	13.38	12.90	12.89	12.86	12.86	0.03	102.66
9	PFOA	13.93	13.76	13.87	13.60	13.90	13.49	13.90	13.78	0.35	107.46
10	L-PFOS	12.38	12.97	13.52	13.52	12.71	13.61	13.49	13.17	0.13	104.36
11	PFNA	12.67	13.01	13.27	13.27	13.31	12.91	13.31	13.11	0.19	103.38
12	L-PFNS	11.71	12.24	12.55	12.33	12.05	12.47	13.30	12.38	0.06	98.55
13	PFDA	13.42	13.40	13.48	13.64	13.30	13.70	13.77	13.53	0.21	106.57
14	L-PFDS	11.81	11.89	11.66	11.81	11.97	12.02	11.78	11.85	0.01	94.71
15	PFUdA	13.27	13.42	13.53	13.04	13.52	12.89	13.52	13.31	0.32	103.97
16	L-PFUdS	12.05	11.34	12.30	11.52	11.28	11.30	12.18	11.71	0.00	93.67
17	PFDaA	11.67	11.61	12.08	11.67	11.52	11.50	11.63	11.65	0.04	92.99
18	L-PFDaS	11.49	11.50	11.46	11.80	11.65	11.82	11.73	11.64	0.09	92.32
19	PFTTrDA	12.16	11.59	12.10	11.73	11.66	11.47	11.80	11.79	0.29	91.98
20	L-PFTTrDS	11.49	11.54	11.10	11.60	11.16	11.13	11.66	11.38	0.05	90.65

表1-28 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：绿城农科检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.35	0.35	0.34	0.35	0.35	0.36	0.37	0.35	0.08	109.75
2	PFPeA	0.43	0.43	0.41	0.42	0.41	0.43	0.41	0.42	0.13	113.98
3	L-PFBs	0.37	0.34	0.34	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35	0.01	96.85
4	L-PFPeS	0.36	0.39	0.42	0.38	0.40	0.37	0.37	0.38	0.10	114.36
5	PFHxA	0.44	0.42	0.42	0.43	0.42	0.42	0.41	0.42	0.14	113.54
6	L-PFHxS	0.37	0.39	0.41	0.38	0.40	0.37	0.37	0.39	0.12	108.14
7	PFHpA	0.46	0.43	0.42	0.45	0.41	0.43	0.46	0.43	0.16	109.99
8	L-PFHpS	0.37	0.39	0.37	0.38	0.40	0.37	0.37	0.38	0.08	119.14
9	PFOA	0.67	0.69	0.67	0.66	0.71	0.71	0.68	0.68	0.39	116.39
10	L-PFOS	0.42	0.42	0.41	0.41	0.40	0.40	0.40	0.41	0.13	112.77
11	PFNA	0.52	0.53	0.54	0.54	0.53	0.52	0.54	0.53	0.25	114.12
12	L-PFNS	0.36	0.39	0.41	0.38	0.39	0.37	0.37	0.38	0.13	100.14
13	PFDA	0.55	0.59	0.60	0.60	0.62	0.59	0.60	0.59	0.29	122.43
14	L-PFDS	0.37	0.36	0.34	0.35	0.34	0.34	0.33	0.35	0.08	105.86
15	PFUdA	0.70	0.69	0.70	0.70	0.71	0.73	0.65	0.70	0.42	111.87
16	L-PFUdS	0.29	0.27	0.29	0.26	0.27	0.29	0.27	0.28	0.00	110.79
17	PFDaA	0.40	0.39	0.41	0.40	0.41	0.42	0.42	0.41	0.15	102.76
18	L-PFDaS	0.42	0.41	0.44	0.40	0.44	0.46	0.45	0.43	0.14	117.00
19	PFTTrDA	0.64	0.66	0.65	0.64	0.63	0.66	0.64	0.65	0.39	102.30
20	L-PFTTrDS	0.37	0.35	0.35	0.34	0.33	0.37	0.33	0.35	0.10	99.02

表1-29 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：绿城农科检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.28	1.31	1.36	1.31	1.31	1.32	1.31	1.31	0.08	98.74
2	PFPeA	1.40	1.40	1.46	1.45	1.43	1.45	1.50	1.44	0.13	104.60
3	L-PFBS	1.30	1.28	1.21	1.30	1.24	1.26	1.24	1.26	0.01	92.16
4	L-PFPeS	1.32	1.21	1.30	1.21	1.29	1.30	1.29	1.27	0.10	93.85
5	PFHxA	1.47	1.46	1.43	1.40	1.46	1.45	1.41	1.44	0.14	104.34
6	L-PFHxS	1.37	1.34	1.44	1.35	1.33	1.27	1.42	1.36	0.12	99.70
7	PFHpA	1.51	1.49	1.60	1.52	1.56	1.53	1.53	1.53	0.16	109.94
8	L-PFHpS	1.29	1.24	1.25	1.20	1.23	1.28	1.27	1.25	0.08	93.80
9	PFOA	1.71	1.72	1.88	1.79	1.83	1.82	1.82	1.80	0.39	112.15
10	L-PFOS	1.42	1.49	1.46	1.48	1.45	1.53	1.50	1.48	0.13	107.89
11	PFNA	1.42	1.50	1.44	1.41	1.49	1.52	1.50	1.47	0.25	97.69
12	L-PFNS	1.29	1.26	1.24	1.26	1.26	1.21	1.24	1.25	0.13	89.49
13	PFDA	1.59	1.57	1.66	1.59	1.61	1.64	1.66	1.62	0.29	106.40
14	L-PFDS	1.23	1.25	1.20	1.26	1.25	1.22	1.20	1.23	0.08	91.82
15	PFUdA	1.57	1.47	1.65	1.61	1.57	1.59	1.58	1.58	0.42	92.79
16	L-PFUdS	1.16	1.20	1.15	1.18	1.11	1.17	1.14	1.16	0.00	92.46
17	PFDaA	1.24	1.24	1.22	1.24	1.21	1.26	1.23	1.23	0.15	86.77
18	L-PFDaS	1.31	1.42	1.38	1.40	1.36	1.42	1.37	1.38	0.14	99.28
19	PFTTrDA	1.46	1.49	1.42	1.49	1.50	1.48	1.50	1.48	0.39	86.91
20	L-PFTTrDS	1.24	1.22	1.25	1.22	1.21	1.22	1.25	1.23	0.10	90.35

表1-30 添加浓度为12.50 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：绿城农科检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.73	12.58	12.80	12.75	12.68	12.84	12.82	12.74	0.08	101.30
2	PFPeA	11.88	12.32	12.08	11.96	11.90	11.74	12.02	11.98	0.13	94.80
3	L-PFBS	12.21	12.32	12.10	12.15	12.07	12.63	12.55	12.29	0.01	97.44
4	L-PFPeS	12.46	12.16	12.70	12.73	12.79	12.35	12.63	12.54	0.10	99.57
5	PFHxA	13.49	13.89	13.82	13.96	13.51	13.85	13.52	13.72	0.14	108.66
6	L-PFHxS	13.11	13.36	13.78	13.31	13.71	13.70	13.16	13.45	0.12	106.64
7	PFHpA	13.36	13.35	13.34	13.12	13.48	13.08	13.28	13.29	0.16	105.02
8	L-PFHpS	12.36	13.22	12.91	13.46	12.98	12.97	12.94	12.98	0.08	103.19
9	PFOA	14.01	13.85	13.81	13.50	13.99	13.57	13.99	13.82	0.39	107.39
10	L-PFOS	12.46	13.05	13.61	13.60	13.04	13.45	13.08	13.18	0.13	104.45
11	PFNA	12.75	13.09	13.36	13.35	12.89	12.99	13.42	13.12	0.25	102.99
12	L-PFNS	11.74	12.28	12.59	12.36	12.08	12.50	12.84	12.34	0.13	97.68
13	PFDA	14.21	14.01	14.02	13.68	14.09	13.74	13.81	13.94	0.29	109.23
14	L-PFDS	12.14	11.92	12.05	11.62	12.00	12.06	11.87	11.95	0.08	94.95
15	PFUdA	13.31	13.46	13.83	13.08	13.56	13.17	13.24	13.38	0.42	103.69
16	L-PFUdS	12.08	11.88	12.34	11.55	11.31	11.33	12.21	11.82	0.00	94.52
17	PFDaA	11.70	11.65	11.96	11.71	12.06	11.53	11.66	11.75	0.15	92.82
18	L-PFDoS	11.53	11.70	11.50	11.84	11.69	11.60	11.76	11.66	0.14	92.15
19	PFTTrDA	12.20	11.62	12.14	11.77	11.44	11.50	11.84	11.79	0.39	91.18
20	L-PFTTrDS	11.52	11.32	11.13	11.63	12.19	11.41	11.70	11.56	0.10	91.67

表1-31 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.30	0.29	0.29	0.30	0.30	0.31	0.29	0.30	0.06	97.36
2	PFPeA	0.39	0.37	0.35	0.38	0.35	0.37	0.39	0.37	0.11	105.27
3	L-PFBS	0.32	0.34	0.28	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31	0.07	95.39
4	L-PFPeS	0.31	0.33	0.35	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.06	107.58
5	PFHxA	0.37	0.42	0.40	0.37	0.40	0.40	0.40	0.39	0.11	115.72
6	L-PFHxS	0.31	0.33	0.35	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.07	105.93
7	PFHpA	0.39	0.37	0.37	0.38	0.37	0.37	0.39	0.38	0.15	93.84
8	L-PFHpS	0.34	0.33	0.35	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.09	98.36
9	PFOA	0.62	0.64	0.62	0.67	0.66	0.66	0.63	0.64	0.37	109.76
10	L-PFOS	0.36	0.36	0.35	0.36	0.37	0.37	0.37	0.36	0.13	94.28
11	PFNA	0.44	0.41	0.44	0.41	0.41	0.45	0.42	0.43	0.17	102.13
12	L-PFNS	0.31	0.33	0.35	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.08	98.93
13	PFDA	0.49	0.46	0.46	0.44	0.44	0.48	0.47	0.46	0.19	110.56
14	L-PFDS	0.31	0.28	0.29	0.30	0.29	0.30	0.32	0.30	0.03	108.28
15	PFUdA	0.60	0.60	0.58	0.57	0.59	0.58	0.53	0.58	0.32	104.89
16	L-PFUdS	0.25	0.23	0.25	0.23	0.22	0.25	0.23	0.24	0.00	94.62
17	PFDaA	0.34	0.33	0.35	0.35	0.35	0.35	0.36	0.35	0.07	111.05
18	L-PFDoS	0.34	0.36	0.38	0.35	0.38	0.35	0.39	0.36	0.09	107.09
19	PFTTrDA	0.55	0.54	0.54	0.55	0.55	0.57	0.55	0.55	0.29	105.25
20	L-PFTTrDS	0.32	0.30	0.29	0.29	0.28	0.27	0.29	0.29	0.06	92.57

表1-32 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.27	1.32	1.32	1.28	1.32	1.28	1.27	1.30	0.06	99.29
2	PFPeA	1.37	1.37	1.38	1.37	1.40	1.37	1.47	1.39	0.11	102.35
3	L-PFBS	1.27	1.25	1.15	1.29	1.23	1.23	1.21	1.23	0.07	92.92
4	L-PFPeS	1.26	1.27	1.28	1.29	1.23	1.24	1.28	1.26	0.06	96.20
5	PFHxA	1.44	1.35	1.42	1.37	1.42	1.39	1.38	1.39	0.11	103.04
6	L-PFHxS	1.24	1.30	1.40	1.36	1.30	1.24	1.27	1.30	0.07	98.99
7	PFHpA	1.42	1.45	1.50	1.52	1.52	1.49	1.53	1.49	0.15	107.82
8	L-PFHpS	1.26	1.21	1.22	1.17	1.21	1.25	1.26	1.22	0.09	90.96
9	PFOA	1.64	1.67	1.76	1.74	1.80	1.77	1.70	1.73	0.37	108.51
10	L-PFOS	1.38	1.40	1.37	1.44	1.42	1.41	1.36	1.40	0.13	101.57
11	PFNA	1.38	1.46	1.38	1.37	1.45	1.47	1.36	1.41	0.17	99.16
12	L-PFNS	1.33	1.25	1.35	1.30	1.32	1.25	1.22	1.29	0.08	96.44
13	PFDA	1.61	1.55	1.59	1.47	1.54	1.56	1.59	1.56	0.19	109.75
14	L-PFDS	1.19	1.29	1.24	1.30	1.21	1.29	1.24	1.25	0.03	97.75
15	PFUdA	1.67	1.52	1.59	1.66	1.63	1.66	1.63	1.62	0.32	104.42
16	L-PFUdS	1.20	1.24	1.19	1.21	1.26	1.20	1.23	1.22	0.00	97.35
17	PFDaA	1.28	1.28	1.31	1.28	1.22	1.30	1.27	1.28	0.07	96.53
18	L-PFDoS	1.45	1.46	1.43	1.37	1.41	1.47	1.41	1.43	0.09	106.70
19	PFTTrDA	1.50	1.45	1.54	1.54	1.55	1.52	1.55	1.52	0.29	99.01
20	L-PFTTrDS	1.20	1.21	1.21	1.14	1.22	1.18	1.19	1.19	0.06	90.64

表1-33 添加浓度为12.50 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：云南华衡检测技术有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	13.00	12.84	12.81	13.01	12.94	13.11	13.59	13.04	0.06	103.91
2	PFPeA	12.12	12.58	12.07	11.96	11.89	11.94	12.27	12.12	0.11	96.06
3	L-PFBS	12.47	12.06	12.10	12.41	12.32	12.84	12.81	12.43	0.07	98.87
4	L-PFPeS	12.63	12.41	13.22	12.99	13.44	12.61	12.89	12.88	0.06	102.59
5	PFHxA	13.77	14.17	14.11	13.99	13.79	14.14	13.80	13.97	0.11	110.90
6	L-PFHxS	13.38	13.64	13.07	13.58	14.76	13.98	13.43	13.69	0.07	109.01
7	PFHpA	13.63	13.63	13.55	13.39	13.24	13.35	13.66	13.49	0.15	106.79
8	L-PFHpS	12.36	13.00	12.93	13.24	12.75	12.74	12.71	12.82	0.09	101.85
9	PFOA	14.31	14.14	14.25	13.72	14.28	13.85	14.28	14.12	0.37	109.99
10	L-PFOS	12.72	13.32	13.39	13.89	13.05	13.98	13.36	13.39	0.13	106.08
11	PFNA	13.01	13.36	13.39	13.63	13.42	13.26	13.17	13.32	0.17	105.20
12	L-PFNS	11.42	11.94	12.49	12.02	11.75	12.16	12.97	12.11	0.08	96.18
13	PFDA	13.82	13.32	13.64	13.30	13.20	13.36	13.43	13.44	0.22	106.02
14	L-PFDS	12.68	12.87	12.61	12.54	12.95	13.01	12.75	12.77	0.03	101.94
15	PFUdA	14.36	14.53	14.64	14.37	14.64	13.95	14.63	14.44	0.32	113.02
16	L-PFUdS	13.04	12.28	13.32	12.47	12.21	12.23	13.43	12.71	0.00	101.67
17	PFDaA	12.63	12.57	13.15	12.63	12.47	12.44	12.58	12.64	0.07	100.56
18	L-PFDoS	12.44	12.44	11.91	12.77	12.61	12.79	12.69	12.52	0.09	99.41
19	PFTTrDA	13.16	12.54	13.10	13.45	12.62	12.41	12.78	12.87	0.29	100.65
20	L-PFTTrDS	12.44	12.48	12.01	12.05	12.08	12.04	12.63	12.25	0.06	97.50

表1-34 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.28	0.26	0.28	0.27	0.28	0.28	0.29	0.28	0.03	98.40
2	PFPeA	0.35	0.33	0.34	0.35	0.32	0.34	0.36	0.34	0.08	102.14
3	L-PFBS	0.29	0.27	0.28	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	0.05	89.50
4	L-PFPeS	0.28	0.30	0.31	0.30	0.31	0.29	0.29	0.30	0.05	99.55
5	PFHxA	0.34	0.38	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.09	109.07
6	L-PFHxS	0.28	0.30	0.32	0.31	0.31	0.29	0.29	0.30	0.04	104.12
7	PFHpA	0.35	0.33	0.32	0.35	0.32	0.34	0.36	0.34	0.11	91.25
8	L-PFHpS	0.28	0.30	0.32	0.31	0.31	0.29	0.29	0.30	0.03	107.69
9	PFOA	0.56	0.58	0.58	0.61	0.60	0.55	0.57	0.58	0.35	92.96
10	L-PFOS	0.33	0.33	0.36	0.35	0.33	0.34	0.34	0.34	0.13	84.25
11	PFNA	0.44	0.41	0.46	0.42	0.46	0.41	0.42	0.43	0.19	98.92
12	L-PFNS	0.28	0.30	0.32	0.34	0.31	0.29	0.29	0.30	0.06	98.41
13	PFDA	0.47	0.46	0.47	0.47	0.48	0.46	0.47	0.47	0.21	102.22
14	L-PFDS	0.28	0.28	0.25	0.28	0.27	0.26	0.29	0.27	0.01	106.01
15	PFUdA	0.56	0.54	0.52	0.54	0.56	0.57	0.53	0.55	0.32	92.06
16	L-PFUdS	0.27	0.25	0.27	0.25	0.25	0.24	0.26	0.26	0.00	103.20
17	PFDaA	0.31	0.30	0.32	0.32	0.28	0.32	0.33	0.31	0.04	105.42
18	L-PFDoS	0.31	0.32	0.34	0.36	0.34	0.32	0.35	0.33	0.09	95.70
19	PFTTrDA	0.52	0.51	0.51	0.53	0.49	0.51	0.50	0.51	0.29	88.14
20	L-PFTTrDS	0.29	0.27	0.29	0.26	0.26	0.30	0.28	0.28	0.05	91.19

表1-35 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.24	1.27	1.32	1.27	1.31	1.28	1.27	1.28	0.03	99.90
2	PFPeA	1.36	1.36	1.42	1.41	1.39	1.37	1.46	1.40	0.08	104.97
3	L-PFBS	1.26	1.24	1.14	1.26	1.15	1.22	1.20	1.21	0.05	92.68
4	L-PFPeS	1.25	1.17	1.27	1.17	1.23	1.15	1.25	1.21	0.05	93.08
5	PFHxA	1.43	1.34	1.33	1.36	1.41	1.41	1.37	1.38	0.09	103.24
6	L-PFHxS	1.23	1.30	1.40	1.31	1.29	1.23	1.20	1.28	0.04	99.15
7	PFHpA	1.46	1.45	1.42	1.49	1.40	1.48	1.46	1.45	0.11	107.15
8	L-PFHpS	1.25	1.20	1.21	1.17	1.14	1.24	1.26	1.21	0.03	94.32
9	PFOA	1.63	1.66	1.63	1.60	1.64	1.63	1.64	1.63	0.35	102.98
10	L-PFOS	1.38	1.44	1.36	1.43	1.41	1.53	1.45	1.42	0.13	104.09
11	PFNA	1.38	1.45	1.47	1.37	1.44	1.46	1.45	1.43	0.19	99.60
12	L-PFNS	1.25	1.17	1.16	1.22	1.24	1.24	1.25	1.22	0.06	92.77
13	PFDA	1.51	1.52	1.61	1.54	1.63	1.58	1.61	1.57	0.21	108.81
14	L-PFDS	1.12	1.21	1.16	1.22	1.13	1.16	1.24	1.18	0.01	93.57
15	PFUdA	1.57	1.42	1.59	1.56	1.52	1.61	1.53	1.54	0.32	98.12
16	L-PFUdS	1.20	1.16	1.11	1.14	1.14	1.13	1.15	1.15	0.00	91.72
17	PFDaA	1.20	1.20	1.24	1.20	1.14	1.21	1.19	1.20	0.04	92.30
18	L-PFDaS	1.27	1.42	1.34	1.28	1.32	1.38	1.33	1.33	0.09	99.06
19	PFTTrDA	1.41	1.45	1.50	1.44	1.46	1.43	1.45	1.45	0.29	92.52
20	L-PFTTrDS	1.12	1.16	1.13	1.14	1.15	1.11	1.11	1.13	0.05	86.59

表1-36 添加浓度为12.50 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：中国计量大学能源环境与安全工程学院

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.18	12.28	12.49	12.44	12.38	12.53	13.00	12.47	0.03	99.54
2	PFPeA	11.59	11.78	11.54	11.67	11.37	11.41	11.73	11.59	0.08	92.01
3	L-PFBS	11.92	11.53	11.56	11.86	11.78	12.28	12.25	11.88	0.05	94.65
4	L-PFPeS	12.08	11.87	12.63	12.42	13.46	12.06	12.33	12.41	0.05	98.86
5	PFHxA	13.16	13.55	13.49	13.14	13.19	13.02	13.20	13.25	0.09	105.31
6	L-PFHxS	12.80	13.04	13.69	12.99	13.86	13.37	12.85	13.23	0.04	105.50
7	PFHpA	13.04	13.03	12.95	12.81	13.39	12.77	13.06	13.01	0.11	103.18
8	L-PFHpS	11.82	12.91	12.60	13.14	13.17	12.66	12.64	12.71	0.03	101.40
9	PFOA	13.68	13.52	13.62	13.61	13.65	13.25	13.66	13.57	0.35	105.79
10	L-PFOS	12.16	12.74	13.28	12.78	12.48	13.37	13.25	12.87	0.13	101.92
11	PFNA	12.44	12.78	13.04	13.03	13.07	12.68	13.25	12.90	0.19	101.71
12	L-PFNS	12.17	11.42	11.50	11.50	11.98	11.63	12.40	11.80	0.06	93.93
13	PFDA	13.22	13.20	13.04	13.22	13.10	12.78	12.84	13.06	0.21	102.77
14	L-PFDS	12.98	13.17	12.92	12.83	13.26	12.82	13.06	13.01	0.01	103.99
15	PFUdA	13.96	14.12	14.24	13.70	13.99	13.53	14.23	13.97	0.32	109.20
16	L-PFUdS	13.35	12.57	13.63	12.76	12.42	12.52	13.50	12.96	0.00	103.71
17	PFDoA	12.93	12.87	13.21	12.76	12.77	12.74	12.88	12.88	0.04	102.68
18	L-PFDoS	12.74	12.74	13.20	13.08	12.91	13.10	13.00	12.96	0.09	102.96
19	PFTTrDA	13.48	12.84	12.91	13.00	12.92	12.71	13.08	12.99	0.29	101.61
20	L-PFTTrDS	12.23	12.03	12.30	12.10	11.87	12.33	12.18	12.15	0.05	96.78

表1-37 添加浓度为0.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.36	0.34	0.35	0.36	0.36	0.35	0.38	0.36	0.11	99.06
2	PFPeA	0.42	0.41	0.42	0.43	0.42	0.39	0.39	0.41	0.16	100.61
3	L-PFBS	0.38	0.35	0.34	0.37	0.37	0.36	0.36	0.36	0.13	93.17
4	L-PFPeS	0.32	0.32	0.35	0.31	0.34	0.32	0.32	0.33	0.12	80.69
5	PFHxA	0.45	0.44	0.48	0.44	0.48	0.41	0.47	0.45	0.19	105.65
6	L-PFHxS	0.37	0.37	0.39	0.39	0.36	0.38	0.38	0.38	0.12	104.80
7	PFHpA	0.42	0.44	0.42	0.41	0.42	0.44	0.47	0.43	0.19	97.91
8	L-PFHpS	0.37	0.40	0.42	0.39	0.41	0.38	0.42	0.40	0.13	107.29
9	PFOA	0.64	0.64	0.67	0.66	0.69	0.71	0.66	0.67	0.42	97.66
10	L-PFOS	0.43	0.43	0.42	0.42	0.44	0.41	0.48	0.43	0.20	92.71
11	PFNA	0.58	0.54	0.52	0.55	0.56	0.54	0.56	0.55	0.29	105.98
12	L-PFNS	0.37	0.33	0.39	0.39	0.37	0.38	0.38	0.37	0.13	96.22
13	PFDA	0.58	0.52	0.56	0.56	0.58	0.60	0.57	0.57	0.30	106.37
14	L-PFDS	0.37	0.35	0.35	0.36	0.35	0.38	0.34	0.36	0.11	99.23
15	PFUdA	0.62	0.60	0.63	0.64	0.56	0.64	0.64	0.62	0.37	100.67
16	L-PFUdS	0.25	0.27	0.25	0.27	0.27	0.24	0.25	0.25	0.00	101.97
17	PFDoA	0.33	0.37	0.34	0.32	0.35	0.32	0.36	0.34	0.08	104.24
18	L-PFDoS	0.41	0.42	0.40	0.41	0.39	0.42	0.39	0.40	0.17	93.83
19	PFTTrDA	0.65	0.67	0.67	0.65	0.65	0.67	0.66	0.66	0.42	98.35
20	L-PFTTrDS	0.38	0.35	0.34	0.35	0.34	0.36	0.34	0.35	0.13	90.57

表1-38 添加浓度为1.25 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.40	1.43	1.43	1.45	1.46	1.44	1.43	1.43	0.11	105.91
2	PFPeA	1.25	1.26	1.32	1.31	1.30	1.26	1.37	1.29	0.16	90.82
3	L-PFBS	1.42	1.40	1.29	1.47	1.30	1.38	1.36	1.37	0.13	99.70
4	L-PFPeS	1.26	1.32	1.22	1.32	1.38	1.30	1.41	1.32	0.12	95.37
5	PFHxA	1.61	1.51	1.52	1.53	1.54	1.56	1.55	1.55	0.19	108.72
6	L-PFHxS	1.39	1.46	1.57	1.47	1.46	1.39	1.37	1.45	0.12	106.45
7	PFHpA	1.65	1.63	1.62	1.64	1.65	1.62	1.65	1.64	0.19	116.13
8	L-PFHpS	1.41	1.35	1.36	1.32	1.30	1.40	1.42	1.37	0.13	98.84
9	PFOA	1.84	1.88	1.88	1.87	1.88	1.90	1.85	1.87	0.42	115.93
10	L-PFOS	1.55	1.62	1.54	1.62	1.59	1.73	1.65	1.61	0.20	112.92
11	PFNA	1.55	1.64	1.55	1.54	1.65	1.65	1.64	1.60	0.29	105.29
12	L-PFNS	1.41	1.32	1.32	1.38	1.40	1.32	1.30	1.35	0.13	97.23
13	PFDA	1.71	1.72	1.76	1.74	1.77	1.79	1.77	1.75	0.30	115.76
14	L-PFDS	1.26	1.36	1.31	1.38	1.30	1.31	1.31	1.32	0.11	96.88
15	PFUdA	1.77	1.60	1.80	1.77	1.72	1.76	1.72	1.73	0.37	109.47
16	L-PFUdS	1.26	1.31	1.27	1.28	1.29	1.27	1.30	1.28	0.00	102.75
17	PFDaA	1.35	1.36	1.35	1.36	1.29	1.37	1.34	1.35	0.08	101.25
18	L-PFDaS	1.45	1.55	1.51	1.45	1.49	1.56	1.50	1.50	0.17	106.27
19	PFTTrDA	1.59	1.63	1.65	1.62	1.64	1.61	1.64	1.63	0.42	96.93
20	L-PFTTrDS	1.29	1.29	1.30	1.29	1.29	1.30	1.31	1.29	0.13	93.56

表1-39 添加浓度为12.50 µg/kg 的样品正确度测试数据表

验证单位：浙江中一检测研究院股份有限公司

序号	化合物	测量结果(µg/kg)							平均值(µg/kg)	土样初始(µg/kg)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	12.47	12.32	12.53	12.31	12.42	12.57	13.04	12.52	0.11	99.30
2	PFPeA	11.63	12.06	11.58	11.56	11.41	11.45	11.77	11.64	0.16	91.82
3	L-PFBS	11.96	11.57	11.85	11.80	11.82	12.32	12.29	11.94	0.13	94.53
4	L-PFPeS	12.12	11.91	12.92	12.29	13.50	12.10	12.37	12.46	0.12	98.67
5	PFHxA	13.03	13.60	13.54	13.18	13.23	13.56	13.24	13.34	0.19	105.22
6	L-PFHxS	12.84	13.08	13.54	13.03	14.16	13.41	12.89	13.28	0.12	105.30
7	PFHpA	13.08	13.07	12.80	12.85	13.18	12.81	13.10	12.98	0.19	102.40
8	L-PFHpS	11.86	12.95	12.64	13.18	12.53	12.70	12.68	12.65	0.13	100.16
9	PFOA	13.72	13.56	13.67	13.41	13.55	13.29	13.70	13.56	0.42	105.08
10	L-PFOS	12.03	12.78	13.32	13.32	12.52	13.42	13.29	12.96	0.20	102.02
11	PFNA	12.28	12.82	13.08	13.08	13.11	12.73	13.12	12.89	0.29	100.82
12	L-PFNS	10.95	11.45	11.54	11.53	11.27	11.66	12.44	11.55	0.13	91.34
13	PFDA	13.26	13.04	13.08	12.76	13.15	12.82	12.88	13.00	0.30	101.57
14	L-PFDS	11.71	11.87	11.65	11.58	11.95	11.80	11.77	11.76	0.11	93.23
15	PFUdA	12.42	12.55	12.66	12.03	12.65	12.05	12.64	12.43	0.37	96.50
16	L-PFUdS	13.30	12.52	13.58	12.54	12.45	12.47	13.44	12.90	0.00	103.20
17	PFDoA	12.88	12.82	13.16	12.89	12.54	12.69	12.83	12.83	0.08	102.01
18	L-PFDoS	12.69	12.54	12.65	13.03	12.86	13.05	12.95	12.82	0.17	101.22
19	PFTTrDA	13.43	12.79	13.36	12.78	12.87	12.66	13.03	12.99	0.42	100.58
20	L-PFTTrDS	12.68	12.53	12.25	12.80	12.32	12.28	12.88	12.54	0.13	99.28

2. 方法验证数据汇总

2.1 方法精密度汇总

对6家实验室测定的精密度数据进行汇总，统计结果详见表1-40。

表1-40 精密度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 (µg/kg)	实验室 1 相对标准偏差	实验室 2 相对标准偏差	实验室 3 相对标准偏差	实验室 4 相对标准偏差	实验室 5 相对标准偏差	实验室 6 相对标准偏差	实验室间 相对标准偏差
1	PFBA	0.25	4.34	2.58	3.05	2.79	3.08	3.67	19.90
		1.25	2.18	2.03	1.72	1.89	2.03	1.15	20.12
		12.5	1.88	1.85	0.70	2.01	2.11	1.99	29.95
2	PFPeA	0.25	4.66	4.39	2.53	4.78	3.93	3.73	20.70
		1.25	3.39	3.26	2.53	2.63	2.68	3.24	12.89
		12.5	1.87	1.89	1.52	1.98	1.33	1.91	14.94
3	L-PFBS	0.25	3.43	3.83	2.72	5.41	2.71	3.69	27.33
		1.25	3.92	3.98	2.81	3.62	3.98	4.76	16.45
		12.5	2.01	2.23	1.81	2.49	2.51	2.28	12.29
4	L-PFPeS	0.25	5.99	3.60	4.85	4.58	3.92	4.15	18.84
		1.25	5.28	3.34	3.60	1.81	3.97	4.92	32.45
		12.5	4.22	3.39	1.83	2.83	4.27	4.51	29.57
5	PFHxA	0.25	6.86	4.00	2.11	4.01	3.05	5.91	40.95
		1.25	2.64	2.23	1.84	2.34	2.72	2.13	14.15
		12.5	1.31	1.35	1.50	1.29	1.48	1.67	10.13
6	L-PFHxS	0.25	4.79	4.82	4.13	4.58	4.89	3.30	13.89
		1.25	4.99	3.86	4.15	4.79	5.05	4.88	10.68
		12.5	3.21	3.69	2.06	3.99	3.18	3.51	20.39
7	PFHpA	0.25	4.03	4.16	4.44	2.70	4.97	4.84	19.51
		1.25	2.54	0.91	2.29	2.80	2.27	0.71	46.01
		12.5	1.00	1.06	1.07	1.22	1.58	1.24	17.66
8	L-PFHpS	0.25	2.76	3.94	3.08	3.69	4.64	4.74	21.07
		1.25	3.68	3.61	2.47	2.71	3.61	3.47	16.19
		12.5	3.32	3.23	2.60	2.15	3.58	3.26	17.74
9	PFOA	0.25	6.41	7.08	2.68	3.37	3.53	3.47	41.51
		1.25	4.07	3.94	3.49	3.36	1.09	1.03	49.35
		12.5	0.87	1.25	1.50	1.66	1.12	1.19	22.20
10	L-PFOS	0.25	2.25	2.06	2.28	1.83	3.35	5.20	45.05
		1.25	1.80	3.53	2.42	2.11	3.92	3.97	32.52
		12.5	3.40	3.69	3.09	3.29	3.53	4.08	9.81
11	PFNA	0.25	4.58	5.23	1.62	4.04	5.13	3.60	33.16
		1.25	3.10	3.04	2.96	3.28	2.9	3.19	4.61
		12.5	1.84	1.91	1.99	1.48	2.15	2.40	15.76
12	L-PFNS	0.25	4.77	2.88	4.63	4.58	6.42	5.67	24.77
		1.25	3.33	3.47	2.00	3.75	3.24	3.30	19.08
		12.5	2.89	4.00	2.90	4.18	3.26	3.96	16.55
13	PFDA	0.25	2.63	2.15	3.80	4.04	1.68	4.61	36.94

		1.25	2.64	1.98	2.29	2.69	3.05	1.75	20.20
		12.5	1.37	1.29	1.41	1.60	1.39	1.40	7.27
14	L-PFDS	0.25	4.17	2.56	3.97	4.49	5.16	4.02	21.08
		1.25	3.34	3.13	1.90	3.41	3.79	2.98	20.89
		12.5	1.26	1.04	1.44	1.39	1.29	1.06	18.36
15	PFUdA	0.25	2.44	5.07	3.83	3.77	3.16	4.55	24.77
		1.25	3.61	3.64	3.48	3.41	4.04	3.68	6.03
		12.5	1.38	1.94	1.44	1.74	1.91	2.24	17.61
16	L-PFUdS	0.25	4.84	4.64	4.35	5.05	4.35	4.96	6.44
		1.25	1.56	1.48	2.53	2.06	2.31	1.21	27.94
		12.5	3.44	3.84	3.57	4.22	3.94	3.98	7.44
17	PFDaA	0.25	2.80	3.58	2.62	2.86	5.26	5.04	31.87
		1.25	1.98	1.99	1.29	2.18	2.4	1.93	18.98
		12.5	1.11	1.67	1.58	1.89	1.27	1.48	18.69
18	L-PFDoS	0.25	4.81	4.68	4.54	4.94	5.49	3.60	13.27
		1.25	3.21	3.12	2.76	2.60	3.98	2.94	15.65
		12.5	1.29	1.31	1.06	2.45	1.38	1.54	32.44
19	PFTTrDA	0.25	1.71	1.50	1.55	1.63	2.34	1.66	17.76
		1.25	1.18	1.06	2.09	2.29	1.81	1.17	33.23
		12.5	1.79	2.19	2.50	2.94	1.88	2.30	18.63
20	L-PFTTrDS	0.25	4.45	4.71	4.51	4.73	5.39	3.94	10.22
		1.25	1.34	1.30	1.21	2.40	1.74	0.67	40.24
		12.5	1.90	2.14	2.94	2.11	1.34	2.06	24.72

2.2 方法正确度汇总

对6家实验室测定的正确度数据进行汇总，统计结果详见表1-41。

表1-41 正确度汇总表

序号	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g/kg}$)	实验室1 回收率	实验室2 回收率	实验室3 回收率	实验室4 回收率	实验室5 回收率	实验室6 回收率	最终回收率范围
1	PFBA	0.25	103.35	104.3	109.75	97.36	98.4	99.06	98.4~109.75
		1.25	94.95	105.85	98.74	99.29	99.9	105.91	94.95~105.91
		12.5	106.15	101.63	101.3	103.91	99.54	99.3	99.3~106.15
2	PFPeA	0.25	108.02	108.01	113.98	105.27	102.14	100.61	100.61~113.98
		1.25	80.51	90.3	104.6	102.35	104.97	90.82	80.51~104.97
		12.5	98.32	93.98	94.8	96.06	92.01	91.82	91.82~98.32
3	L-PFBS	0.25	93.61	95.47	96.85	95.39	89.5	93.17	89.5~96.85
		1.25	88.01	98.3	92.16	92.92	92.68	99.7	88.01~99.7
		12.5	101.17	96.66	97.44	98.87	94.65	94.53	94.53~101.17
4	L-PFPeS	0.25	105.86	107.00	114.36	107.58	99.55	80.69	80.69~114.36
		1.25	84.74	92.66	93.85	96.2	93.08	95.37	84.74~96.2
		12.5	105.22	100.38	99.57	102.59	98.86	98.67	98.67~105.22
5	PFHxA	0.25	115.07	103.20	113.54	115.72	109.07	105.65	103.58~115.72
		1.25	97.93	109.01	104.34	103.04	103.24	108.72	97.93~109.64
		12.5	112.39	105.52	108.66	110.9	105.31	105.22	105.22~112.39
6	L-PFHxS	0.25	109.21	111.86	108.14	105.93	104.12	104.8	104.12~111.86
		1.25	94.33	104.39	99.7	98.99	99.15	106.45	94.33~106.45
		12.5	112.28	107.71	106.64	109.01	105.5	105.3	105.3~112.28
7	PFHpA	0.25	98.58	98.63	109.99	93.84	91.25	97.91	91.25~109.99
		1.25	105.7	112.91	109.94	107.82	107.15	116.13	105.7~112.91
		12.5	109.57	104.77	105.02	106.79	103.18	102.4	102.4~109.57
8	L-PFHpS	0.25	111.21	105.86	119.14	98.36	107.69	107.29	96.93~119.14
		1.25	89.77	99.94	93.8	90.96	94.32	98.84	89.77~99.94
		12.5	107.57	102.66	103.19	101.85	101.4	100.16	100.16~107.57
9	PFOA	0.25	103.65	99.84	116.39	109.76	92.96	97.66	92.96~116.39
		1.25	104.53	105.02	112.15	108.51	102.98	115.93	102.98~115.93
		12.5	112.7	107.46	107.39	109.99	105.79	105.08	105.08~112.7
10	L-PFOS	0.25	84.5	86.98	112.77	94.28	84.25	92.71	84.25~112.77
		1.25	98.59	107.01	107.89	101.57	104.09	112.92	98.59~112.92
		12.5	108.53	104.36	104.45	106.08	101.92	102.02	101.92~108.53
11	PFNA	0.25	106.92	112.09	114.12	102.13	98.92	105.98	98.92~114.12
		1.25	93	105.04	97.69	99.16	99.6	105.29	93~105.29
		12.5	107.8	103.38	102.99	105.2	101.71	100.82	100.82~107.8
12	L-PFNS	0.25	102.5	103.86	100.14	98.93	98.41	96.22	96.22~103.86
		1.25	86.14	96.31	89.49	96.44	92.77	97.23	86.14~97.23
		12.5	97.2	98.55	97.68	96.18	93.93	91.34	91.34~98.55
13	PFDA	0.25	110.36	112.41	122.43	110.56	102.22	106.37	102.22~122.43
		1.25	101.95	111.21	106.4	109.75	108.81	115.76	101.95~115.76
		12.5	108.54	106.57	109.23	106.02	102.77	101.57	101.57~109.23

14	L-PFDS	0.25	115.95	111.6	105.86	108.28	106.01	99.23	99.23~114.9
		1.25	88.15	98.13	91.82	97.75	93.57	96.88	88.15~97.75
		12.5	93.31	94.71	94.95	101.94	103.99	93.23	93.23~103.99
15	PFUdA	0.25	99.16	102.73	111.87	104.89	92.06	100.67	92.06~111.87
		1.25	91.64	104.69	92.79	104.42	98.12	109.47	91.64~109.47
		12.5	103.14	103.97	103.69	113.02	109.2	96.5	96.5~113.02
16	L-PFUdS	0.25	89.97	91.91	110.79	94.62	103.2	101.97	89.97~110.79
		1.25	86.48	96.14	92.46	97.35	91.72	102.75	86.48~102.75
		12.5	92.64	93.67	94.52	101.67	103.71	103.2	92.64~103.71
17	PFDoA	0.25	114.57	101.3	102.76	111.05	105.42	104.24	101.3~114.57
		1.25	87.02	97.14	86.77	96.53	92.3	101.25	86.77~101.25
		12.5	92.07	92.99	92.82	100.56	102.68	102.01	92.07~102.68
18	L-PFDoS	0.25	100.32	102.41	117	107.09	95.7	93.83	93.83~117
		1.25	93.38	104.65	99.28	106.7	99.06	106.27	93.38~106.7
		12.5	91.6	92.32	92.15	99.41	102.96	101.22	91.6~102.96
19	PFTTrDA	0.25	96.74	100.16	102.3	105.25	88.14	98.35	88.14~105.25
		1.25	86.41	98.64	86.91	99.01	92.52	96.93	86.41~99.01
		12.5	90.95	91.98	91.18	100.65	101.61	100.58	90.95~101.61
20	L-PFTTrDS	0.25	90.88	92.92	99.02	92.57	91.19	90.57	90.57~99.02
		1.25	81.94	91.55	90.35	90.64	86.59	93.56	81.94~93.56
		12.5	90.22	90.65	91.67	97.5	96.78	99.28	90.22~99.28