

《水质 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

《水质 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	5
3.3 参考依据	5
4 方法研究报告	6
4.1 方法研究的目标	6
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	10
4.7 废物处置	16
4.8 专利情况说明	16
5 方法验证	16
5.1 方法验证方案	16

6 重大分歧意见的处理依据和结果	18
7 贯彻实施标准的要求和措施建议	18
8 其它应予说明的事项	18
9 参考文献	19
附 1 方法验证报告	20

《水质 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）是环境中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。近几年来已经成为国内外环境学领域研究的热点。

由于 PFCs 在环境中的持久性及其长期的广泛应用，近年来，PFCs 已普遍存在于全球各地区水环境中，国内已有大量报道证实了 PFCs 在地表水中的存在。长江、黄河、珠江等七大水系及几大重要湖泊水体中均检出不同程度的 PFCs。PFCs 对人体健康的影响仍然需要更进一步研究，世界各国科学家及环境部门已经开始将其作为重点研究的污染物，特别是最常被使用的全氟羧酸（PFCAs）和全氟磺酸（PFSAAs）。美国、加拿大、欧盟等国家和地区的相关法规已对全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）进行了限制。其中，美国环保局（USEPA）将 PFCs 列入了 2016 年底颁布的第四批污染物候选名单（USEPA's Fourth Contaminant Candidate List）中。针对两种最常见的 PFCs（PFOA 和 PFOS），美国环保局（USEPA）将饮用水中 PFOA 和 PFOS 混合质量浓度的健康咨询水平定为 70 ng/L。加拿大卫生部也颁布了相关饮用水指南，其中 PFOA 的最高容许浓度为 0.2 µg/L，PFOS 的最高容许浓度为 0.6 µg/L。2019 年，我国将 PFOS 等物质列入《中国严格限制的有毒化学品目录》（2020 年），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》，这表明我国对 PFCs 治理的重视。

1.2 意义

近年来，PFCs 的去除是水处理行业关注的热点。虽然 PFCs 的检测和分析已经成为全球关注的问题之一，但这类化合物的分析依旧面临较大的挑战：（1）种类繁多、结构相似；（2）需要达到非常低的检测限，通常低至 ng/L；（3）PFCs 应用广泛，现场和实验室中存在许多污染源。因此，急需建立相关的标准来规范测定水质中全氟化合物。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，制定水体中 PFCs 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》。为了保护人体健康,美国设定了饮用水中PFOA和PFOS浓度之和的健康推荐值(70 ng/L)^[3],日本饮用水中这两类物质的总浓度限定值为50 ng/L^[4],我国广东省深圳市2020年发布的《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60-2020)将PFOA和PFOS纳入生活饮用水水质参考指标,指标限值为130 ng/L和40 ng/L。

目前,很多国家仍然允许继续生产和使用PFCs,这种情况在我国尤为严重,因此与其相关的环境问题也日益严重。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^[5]。国内外有关水体中的PFCs污染已有大量研究,大多集中于河水、海水、湖水等地表水系,而对于浓度相对较低的地下水中PFCs存在情况研究相对较少,但也陆续开展了一定的研究^[6]。据调查,我国七大流域环境中PFOA、全氟丁酸(PFBA)和PFOS为主要污染物。长江水体普遍检出PFCs,以短链同系物为主。PFBA和PFOA是黄河河口段水体最主要的PFCs,但明显低于长江和珠江。北京水源地鱼体内检出不同程度的全氟化合物。长江流域水产品中PFOS含量水平较高^[7]。

Han等^[8]发现胶州湾表层海水中14种典型全氟化合物总浓度的平均值存在明显的季节差异,春冬浓度高,为 21.29 ± 9.08 ng/L,夏秋季浓度低,为 10.40 ± 2.46 ng/L,并且胶州湾水生生物中PFOS的浓度存在食物链富集现象,鱼类中PFOS的浓度最高,为6.39 ng/g。Michio等^[9]测定了日本东京市16个地下水和泉水样品中的PFCs浓度,主要检出物质为PFOS、全氟庚酸(PFHxA)、PFOA和全氟壬酸,浓度范围分别为0.28~1.33 ng/L、未检出~20 ng/L、0.47~60 ng/L、0.1~94 ng/L,且部分样品中PFCs的浓度与废水中的水平相当。

Yao等^[10]检测分析了山东潍坊地下水中20种PFCs,结果表明PFOA为主要污染物,其次为PFHxA和全氟己酸(PFHxA)。Zhu等^[11]在淮河流域采集了29个地下水样品,PFOS、PFOA、PFNA和PFHxA检出率均大于79%,平均浓度分别为2.9 ng/L、1.2 ng/L、0.13 ng/L和0.13 ng/L。整体上,在PFCs的相关研究中地下水属于相对低浓度的环境介质,但PFOS和PFOA仍然出现高浓度的检出。杜国勇等^[12]发现,16种PFCs在长江流域重庆段水体中均有检出,总含量最高达61.94 ng/L。金一和等^[13]的调查显示,长江三峡库区水体中PFOA和PFOS浓度分别介于0.2~298 ng/L和0.1~37.8 ng/L之间,并在重庆市多个自来水厂均有检出。

Wang等^[14]调查了某大型生产企业废水中的PFCs,在出水中发现了相当高浓度的PFOS与PFOA,浓度均值分别达1021 μ g/L和153 μ g/L;在生产企业周边的地表水中也发现了浓度分别为98.4 ng/L和100 ng/L的PFOS与PFOA。So等^[15]调查了珠江与长江部分河段中PFCs,PFOS与PFOA在珠江与长江中均是主要污染物,但其污染物分布存在明显差异,其中PFOS在珠江中浓度最高,PFOA在长江浓度中最高,PFOS在珠江和长江中的浓度分别为0.90~99 ng/L与<0.01~14 ng/L,而PFOA在珠江和长江中的浓度分别为0.85~13 ng/L与<2.0~260 ng/L。

不同河流中PFCs的种类并不一致，在日本多摩川、美国恐怖角河流中，PFOS浓度最高，而在中国长江、黄河以及印度的卡佛里河，PFOA的浓度较其他种类的PFCs浓度更高。太湖水中主要PFCs为PFOS与PFOA，浓度均值分别为136 ng/L和29.2 ng/L^[16]，而在辽河中主要PFCs为PFHxS与PFOA，PFOS检出率并不高，说明了太湖和辽河水体中PFCs有不同的来源，辽河中PFOA与PFOS浓度范围为ND~27.9 ng/L与ND~6.6 ng/L^[17]。

当前，国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）及日本标准化组织（JIS）等国际组织、国家及地区已发布的水质中有关PFCs的检测方法标准主要有：《水质全氟辛基磺酸（PFOS）和全氟辛基羧酸（PFOA）的测定未过滤样品固相萃取-液相色谱/质谱法》（ISO25101-2009）、《固相萃取-液相色谱/串联质谱法测定饮用水中的多氟烷基物质》（EPA537.1-2020）、《饮用水中的全氟和多氟烷基物质的测定同位素稀释阴离子交换固相萃取-液相色谱/串联质谱法》（EPA533-2019）、《用液相色谱-串联质谱法测定水、污泥、进水、出水和废水中全氟化合物的标准试验方法》（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）、日本标准化组织方法《工业水和废水中全氟辛基磺酸（PFOS）和全氟辛基羧酸（PFOA）的检测方法》及《水质17种全氟化合物的测定高效液相色谱串联质谱法》（DB 32/T 4004-2021）。目前，生态环境部立项的《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法（征求意见稿）》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环境水样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《水质 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、浙江求实环境监测有限公司、浙江九安检测科技有限公司、绍兴柯桥环境技术服务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种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。

2.4 主要起草人及其工作情况

本方法主要起草人：刘树仁、施超宇等。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。

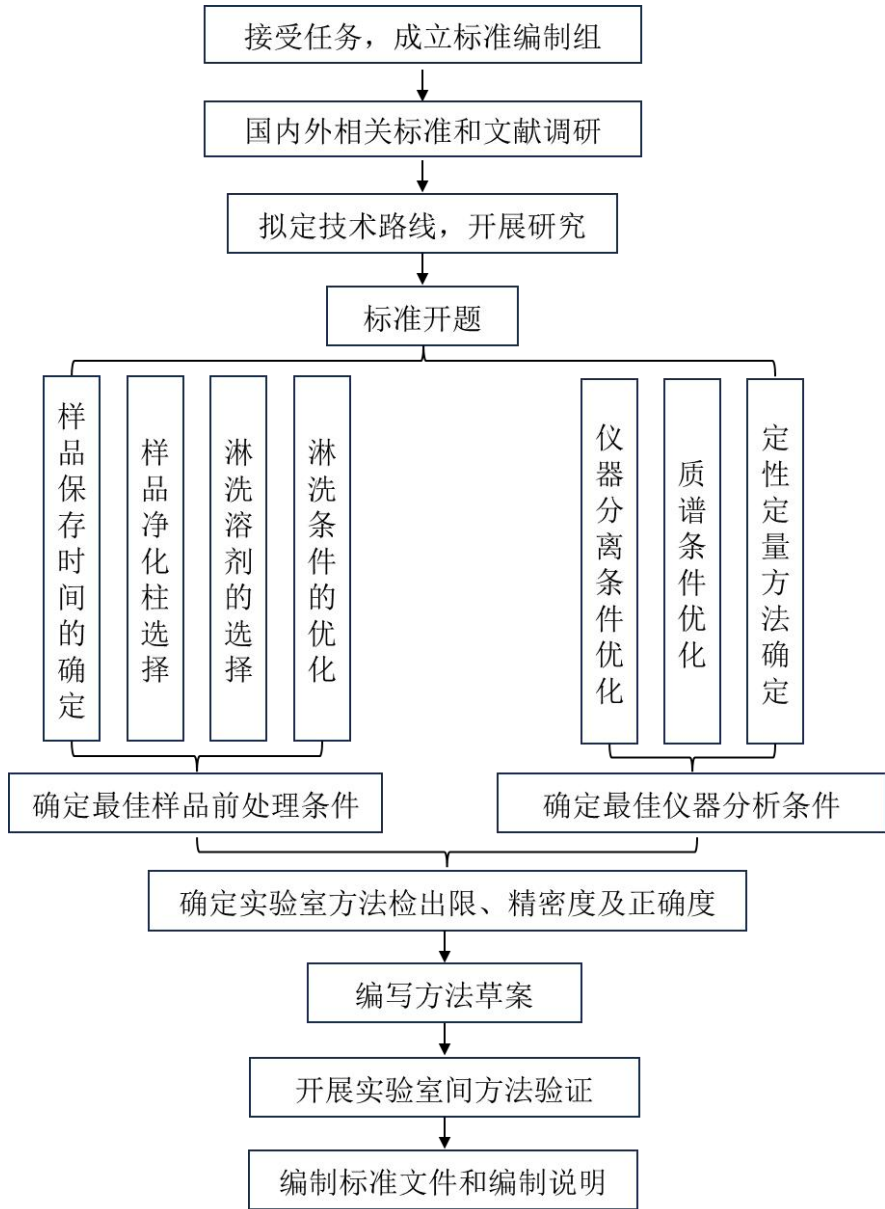


图 3.2-1 本标准制订技术路线图

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] 生活饮用水卫生标准（GB 5749-2022）
[3] 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

本标准应适用于水中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水体调查的需求。

针对《水质 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

水样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和分析纯试剂，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： $\rho = 2000 \text{ } \mu\text{g/L}$

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： $\rho = 200 \text{ } \mu\text{g/L}$

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： $\rho = 2000 \text{ } \mu\text{g/L}$

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，150 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℃

进样量： 5.0 μL

流速： 0.3 mL/min

梯度洗脱程序见表4.5-1

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℃

去溶剂气温度：350℃

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

记录最终读数，结果最多保留两位小数。

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 $\mu\text{g/L}$ 。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 $\text{MDL} = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ 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

序号	化合物	实际浓度 (ng/L)	测量结果(ng/L)							标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
			1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.0	1.06	1.05	1.05	1.04	1.10	1.09	1.05	0.02	0.39	1.54
2	PFPeA	1.0	1.27	1.32	1.27	1.29	1.25	1.34	1.31	0.03	0.48	1.91
3	L-PFBS	1.0	0.99	0.94	0.96	1.07	1.03	0.98	1.02	0.04	0.68	2.73
4	L-PFPeS	1.0	0.93	0.95	0.93	0.96	1.03	0.98	0.99	0.04	0.59	2.37
5	PFHxA	1.0	1.03	1.09	1.06	1.11	1.16	1.12	1.07	0.04	0.68	2.71
6	L-PFHxS	1.0	1.11	1.09	1.06	1.08	1.06	1.03	1.02	0.03	0.47	1.88
7	PFHpA	1.0	1.15	1.19	1.12	1.20	1.24	1.20	1.20	0.04	0.58	2.32
8	L-PFHpS	1.0	1.00	1.02	1.00	0.94	0.99	0.95	1.03	0.03	0.52	2.10
9	PFOA	1.0	1.45	1.45	1.44	1.47	1.37	1.40	1.43	0.03	0.53	2.14
10	L-PFOS	1.0	1.00	1.03	1.03	0.98	1.01	0.95	0.96	0.03	0.50	2.00
11	PFNA	1.0	0.96	1.00	0.91	0.98	0.97	1.01	1.01	0.04	0.56	2.24
12	L-PFNS	1.0	0.97	0.92	0.95	0.93	0.95	0.98	0.91	0.02	0.34	1.35
13	PFDA	1.0	0.95	0.97	0.97	1.02	0.98	0.95	0.99	0.02	0.37	1.46
14	L-PFDS	1.0	0.88	0.88	0.85	0.94	0.92	0.89	0.90	0.03	0.46	1.83
15	PFUdA	1.0	1.01	1.03	0.95	1.00	0.96	0.95	0.99	0.03	0.46	1.85
16	L-PFUdS	1.0	1.02	1.01	1.02	1.02	0.91	1.02	1.00	0.04	0.67	2.69
17	PFDoA	1.0	0.91	0.88	0.94	0.92	0.88	0.85	0.91	0.03	0.51	2.02
18	L-PFDoS	1.0	0.92	0.87	0.95	0.95	1.00	0.93	0.97	0.04	0.65	2.58
19	PFTTrDA	1.0	0.84	0.81	0.82	0.87	0.89	0.88	0.91	0.04	0.60	2.41
20	L-PFTTrDS	1.0	0.99	1.04	1.01	1.10	0.99	0.96	1.01	0.05	0.72	2.89

4.6.3 精密度

分别对地表水样品进行1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L三档浓度的加标试验7次，重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表4.6-2 添加浓度为1.00 ng/L 的样品精密度测试数据表

序号	化合物	测量结果(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.06	1.05	1.05	1.04	1.10	1.09	1.05	1.06	0.02	2.15
2	PFPeA	1.27	1.32	1.27	1.29	1.25	1.34	1.31	1.29	0.03	2.47
3	L-PFBS	0.99	0.94	0.96	1.07	1.03	0.98	1.02	1.00	0.04	4.46
4	L-PFPeS	0.93	0.95	0.93	0.96	1.03	0.98	0.99	0.97	0.04	3.71
5	PFHxA	1.03	1.09	1.06	1.11	1.16	1.12	1.07	1.09	0.04	3.94
6	L-PFHxS	1.11	1.09	1.06	1.08	1.06	1.03	1.02	1.08	0.03	2.19
7	PFHpA	1.15	1.19	1.12	1.20	1.24	1.20	1.20	1.19	0.04	3.30
8	L-PFHpS	1.00	1.02	1.00	0.94	0.99	0.95	1.03	0.99	0.03	3.40
9	PFOA	1.45	1.45	1.44	1.47	1.37	1.40	1.43	1.43	0.03	1.50
10	L-PFOS	1.00	1.03	1.03	0.98	1.01	0.95	0.96	0.99	0.03	3.23
11	PFNA	0.96	1.00	0.91	0.98	0.97	1.01	1.01	0.98	0.03	3.63
12	L-PFNS	0.97	0.92	0.95	0.93	0.95	0.98	0.91	0.94	0.04	2.72
13	PFDA	0.95	0.97	0.97	1.02	0.98	0.95	0.99	0.98	0.02	2.50
14	L-PFDS	0.88	0.88	0.85	0.94	0.92	0.89	0.90	0.89	0.03	3.28
15	PFUdA	1.01	1.03	0.95	1.00	0.96	0.95	0.99	0.98	0.03	3.21
16	L-PFUdS	1.02	1.01	1.02	1.02	0.91	1.02	1.00	1.00	0.04	4.04
17	PFDaA	0.91	0.88	0.94	0.92	0.88	0.85	0.91	0.90	0.03	3.37
18	L-PFDaS	0.92	0.87	0.95	0.95	1.00	0.93	0.97	0.94	0.04	4.36
19	PFTTrDA	0.84	0.81	0.82	0.87	0.89	0.88	0.91	0.86	0.04	4.39
20	L-PFTTrDS	0.99	1.04	1.01	1.10	0.99	0.96	1.01	1.01	0.05	4.44

表4.6-3 添加浓度为5.00 ng/L 的样品精密度测试数据表

序号	化合物	测量结果(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差(ng/L)	相对标准偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	5.47	5.39	5.48	5.55	5.65	5.35	5.53	5.49	0.10	1.82
2	PFPeA	5.88	5.58	5.85	5.93	5.77	5.92	5.46	5.77	0.18	3.14
3	L-PFBs	4.59	4.93	4.89	4.95	4.54	4.85	4.60	4.76	0.18	3.73
4	L-PFPeS	4.84	4.53	4.60	4.65	4.66	4.34	4.59	4.60	0.15	3.27
5	PFHxA	5.53	5.38	5.51	5.39	5.34	5.66	5.28	5.44	0.13	2.39
6	L-PFHxS	5.52	5.70	5.34	5.74	5.33	5.61	5.44	5.53	0.17	3.00
7	PFHpA	5.05	5.00	5.07	5.26	5.31	5.02	5.04	5.11	0.12	2.43
8	L-PFHpS	4.85	4.90	4.90	4.62	4.80	4.77	4.83	4.81	0.10	2.02
9	PFOA	5.04	5.12	4.98	5.16	4.97	5.01	4.87	5.02	0.10	1.94
10	L-PFOS	4.76	4.68	4.64	4.48	4.59	4.58	4.64	4.62	0.09	1.89
11	PFNA	5.66	5.56	5.54	5.54	5.80	6.00	5.76	5.69	0.17	3.00
12	L-PFNS	5.25	4.82	4.91	5.03	4.85	4.65	5.01	4.93	0.19	3.84
13	PFDA	4.98	5.05	5.20	5.35	5.22	5.24	5.23	5.18	0.12	2.41
14	L-PFDS	4.66	4.80	4.76	4.62	4.95	4.79	4.80	4.77	0.11	2.25
15	PFUdA	4.97	4.91	4.75	4.86	4.73	4.64	4.52	4.77	0.16	3.34
16	L-PFUdS	4.69	5.03	4.91	4.88	4.82	4.97	4.84	4.88	0.11	2.26
17	PFDaA	4.78	4.62	5.07	4.92	4.93	4.81	4.87	4.86	0.14	2.89
18	L-PFDaS	4.95	4.82	5.06	4.89	4.79	4.78	4.64	4.85	0.13	2.78
19	PFTTrDA	4.62	4.72	4.89	4.94	5.04	5.12	4.67	4.86	0.19	3.95
20	L-PFTTrDS	4.87	4.58	4.75	4.63	4.69	4.76	4.53	4.69	0.12	2.52

表4.6-4 添加浓度为50.00 ng/L 的样品精密度测试数据表

序号	化合物	测量结果(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	53.88	55.96	56.64	54.47	58.42	55.06	54.08	55.51	1.63	2.94
2	PFPeA	54.73	57.86	59.14	57.40	59.54	56.90	57.36	57.56	1.58	2.75
3	L-PFBS	47.74	48.10	46.69	46.14	47.15	48.20	47.23	47.32	0.75	1.59
4	L-PFPeS	44.78	48.32	48.09	46.34	46.69	45.60	47.90	46.82	1.35	2.88
5	PFHxA	55.17	53.64	52.56	53.21	53.80	50.23	53.81	53.20	1.53	2.87
6	L-PFHxS	48.75	50.82	50.77	50.61	47.67	51.34	50.67	50.09	1.34	2.68
7	PFHpA	49.82	49.112	51.17	51.39	50.24	48.82	50.24	50.11	0.96	1.91
8	L-PFHpS	50.12	50.45	47.59	49.05	48.22	48.75	48.47	48.95	1.02	2.09
9	PFOA	53.71	54.80	53.41	54.18	54.24	53.50	53.54	53.91	0.51	0.95
10	L-PFOS	54.07	50.00	52.90	52.18	54.22	53.73	53.58	52.95	1.48	2.80
11	PFNA	50.11	50.58	50.79	50.97	48.18	48.94	47.38	49.56	1.41	2.84
12	L-PFNS	49.67	44.61	50.93	46.24	50.12	50.88	51.25	49.10	2.61	5.32
13	PFDA	54.71	54.39	52.69	53.85	56.07	56.70	52.60	54.43	1.56	2.87
14	L-PFDS	44.69	47.64	48.62	49.71	48.45	45.56	48.60	47.61	1.82	3.82
15	PFUdA	49.38	50.58	50.70	51.68	51.46	47.50	50.87	50.31	1.44	2.87
16	L-PFUdS	49.73	48.76	46.92	48.34	47.87	49.30	50.09	48.72	1.11	2.27
17	PFDoA	44.42	46.49	42.19	43.32	45.90	45.14	42.05	44.22	1.75	3.97
18	L-PFDoS	44.91	42.11	44.24	43.11	44.86	46.86	45.62	44.53	1.57	3.53
19	PFTTrDA	45.83	43.24	45.52	44.72	45.92	45.66	45.35	39.18	0.94	2.08
20	L-PFTTrDS	47.38	45.02	46.43	45.03	47.75	46.08	44.80	46.93	1.19	2.58

4.6.4 正确度

对工厂污水样品进行1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L三档浓度的加标试验，按《水质 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。

表4.6-5 添加浓度为1.00 ng/L 的样品正确度测试数据表

序号	化合物	测量结果(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	10.00	10.09	10.08	10.21	10.23	10.04	9.92	10.08	9.12	95.89
2	PFPeA	10.52	10.40	10.50	10.39	10.50	10.05	10.30	10.38	9.38	99.86
3	L-PFBS	9.70	9.71	10.01	9.48	9.63	9.39	9.32	9.61	8.64	96.52
4	L-PFPeS	1.58	1.51	1.47	1.55	1.53	1.52	1.56	1.53	0.37	115.84
5	PFHxA	6.45	6.38	6.34	6.39	6.28	6.40	6.34	6.37	5.23	114.01
6	L-PFHxS	7.67	7.86	7.98	7.81	7.79	7.68	7.86	7.81	6.68	112.31
7	PFHpA	5.71	5.83	5.88	5.88	5.90	5.97	5.73	5.84	4.77	107.37
8	L-PFHpS	3.87	3.94	3.88	3.84	3.86	3.75	3.98	3.88	2.78	109.35
9	PFOA	25.48	25.98	25.67	25.63	26.12	26.28	25.85	25.86	24.94	91.80
10	L-PFOS	7.32	7.30	7.15	6.96	7.35	7.21	7.35	7.23	6.22	101.22
11	PFNA	7.19	7.83	7.76	7.80	7.57	7.74	7.76	7.75	6.58	117.57
12	L-PFNS	4.20	4.35	4.36	4.30	4.29	4.26	4.25	4.29	3.33	95.68
13	PFDA	4.19	4.23	4.13	4.17	4.13	4.16	4.08	4.16	3.08	107.13
14	L-PFDS	2.75	2.69	2.69	2.57	2.66	2.73	2.66	2.68	1.50	117.41
15	PFUdA	2.19	2.16	2.15	2.21	2.19	2.19	2.25	2.19	1.03	116.45
16	L-PFUdS	2.60	2.61	2.40	2.39	2.40	2.43	2.41	2.46	1.50	96.16
17	PFDoA	1.71	1.81	1.85	1.80	1.79	1.79	1.85	1.80	0.89	91.58
18	L-PFDoS	1.57	1.50	1.56	1.55	1.57	1.58	1.56	1.56	0.56	99.81
19	PFTTrDA	1.55	1.57	1.55	1.61	1.56	1.60	1.57	1.57	0.47	110.59
20	L-PFTTrDS	1.77	1.83	1.76	1.57	1.54	2.03	1.80	1.76	0.64	111.44

表4.6-6 添加浓度为5.00 ng/L 的样品正确度测试数据表

序号	化合物	测量结果(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初 始(ng/L)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	13.98	14.03	14.04	13.91	14.87	14.01	14.98	14.26	9.12	102.72
2	PFPeA	14.55	14.34	14.89	14.55	14.38	14.83	14.80	15.62	9.38	104.83
3	L-PFBS	14.17	14.84	14.00	14.37	13.93	14.08	13.83	14.17	8.64	110.67
4	L-PFPeS	5.32	5.46	5.06	5.33	5.25	5.16	5.36	5.28	0.37	98.07
5	PFHxA	10.03	10.23	10.13	10.20	10.16	10.12	10.04	10.11	5.23	97.68
6	L-PFHxS	11.53	11.59	11.68	11.63	11.52	11.56	11.56	11.58	6.68	97.95
7	PFHpA	9.55	9.63	9.48	9.52	9.72	9.67	9.63	9.60	4.77	96.6
8	L-PFHpS	8.55	8.56	8.58	8.55	8.26	8.49	8.49	8.50	2.78	114.30
9	PFOA	30.80	30.21	30.23	30.39	30.66	30.44	30.17	30.41	24.94	109.50
10	L-PFOS	11.85	11.74	11.85	11.71	11.88	11.83	11.73	11.80	6.22	111.52
11	PFNA	12.28	12.04	12.03	12.15	12.09	12.27	12.21	12.15	6.58	111.56
12	L-PFNS	8.50	8.25	8.28	8.36	8.49	8.50	8.61	8.43	3.33	101.92
13	PFDA	8.29	8.20	8.24	8.13	8.15	8.20	8.12	8.19	3.08	102.13
14	L-PFDS	6.35	6.24	6.36	6.34	6.40	6.38	6.23	6.33	1.50	96.51
15	PFUdA	6.72	6.65	6.99	6.51	6.37	6.48	6.35	6.58	1.03	111.09
16	L-PFUdS	7.07	7.01	7.04	7.00	7.06	7.06	7.04	7.04	1.50	110.77
17	PFDaA	6.53	6.53	6.38	6.43	6.29	6.50	6.39	6.44	0.89	111.00
18	L-PFDaS	5.32	5.36	5.28	5.56	5.50	5.54	5.15	5.39	0.56	96.60
19	PFTTrDA	5.37	5.28	5.46	5.10	5.33	5.39	5.45	5.34	0.47	97.50
20	L-PFTTrDS	6.20	6.01	6.18	6.04	5.95	6.05	6.00	6.06	0.64	108.38

表4.6-7 添加浓度为50.00 ng/L 的样品正确度测试数据表

序号	化合物	测量结果(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	65.84	65.93	65.03	65.30	65.23	65.32	65.44	65.44	9.12	112.63
2	PFPeA	67.19	67.61	67.16	67.78	67.83	67.64	67.80	67.57	9.38	116.39
3	L-PFBS	66.04	65.56	66.59	65.65	64.87	65.37	63.40	65.35	8.64	113.43
4	L-PFPeS	59.68	59.41	60.22	59.66	58.51	59.59	57.47	59.22	0.37	117.90
5	PFHxA	60.94	60.53	60.66	60.46	60.63	60.79	60.37	60.63	5.23	110.79
6	L-PFHxS	60.96	60.05	60.31	60.21	60.81	60.58	60.92	60.55	6.68	107.73
7	PFHpA	60.06	60.87	60.78	60.60	60.69	60.19	60.70	60.70	4.77	111.55
8	L-PFHpS	58.35	58.63	58.05	58.34	58.96	58.92	58.68	58.54	2.78	111.51
9	PFOA	77.22	77.44	75.26	77.09	76.92	75.70	76.64	76.61	24.94	103.34
10	L-PFOS	60.41	60.24	60.01	60.18	60.05	60.38	60.56	60.26	6.22	108.08
11	PFNA	60.32	60.09	60.06	60.39	60.42	60.05	60.45	60.25	6.58	107.36
12	L-PFNS	60.08	60.84	60.37	60.62	60.49	60.38	60.60	60.48	3.33	114.30
13	PFDA	57.12	57.10	57.07	57.06	57.05	57.02	57.04	57.07	3.08	107.96
14	L-PFDS	59.21	59.13	57.73	58.87	58.51	59.07	59.44	58.85	1.50	114.70
15	PFUdA	55.77	55.94	56.59	55.39	56.15	56.48	56.47	56.11	1.03	110.17
16	L-PFUdS	52.25	52.59	52.67	52.20	52.34	52.71	52.39	52.45	1.50	101.90
17	PFDaA	58.74	58.51	58.57	58.55	58.40	58.47	58.56	58.54	0.89	115.31
18	L-PFDaS	47.61	48.74	47.26	47.76	47.78	47.36	47.44	47.71	0.56	94.30
19	PFTTrDA	55.56	54.84	54.07	55.33	54.80	54.61	55.69	54.98	0.47	109.04
20	L-PFTTrDS	54.10	54.49	53.96	53.94	54.78	54.18	54.43	58.27	0.64	107.25

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修订技术导则》（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。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 家有实验条件的实验室，按照《水质 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，选取纯水作为空白基质，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；对地表水样品进行1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L三档浓度的加标试验，按《水质 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，验证方法精密度；对工厂污水样品进行1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L三档浓度的加标试验，按《水质 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，验证方法正确度。

5.1.3 方法验证过程

（1）方法验证前准备

按照《水质 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

选取纯水作为空白基质，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《水质 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

对地表水样品进行1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L三种浓度的加标试验，每个浓度测试7个平行样品，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等，统计其精密度数据。

(4) 正确度验证

对工厂污水样品进行1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L三种浓度的加标试验，按《水质 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，验证方法正确度。

每种浓度测试 7个平行样品，计算其平均值、相对标准偏差、回收率等，统计其正确度数据。

5.1.4 验证结论

(1) 精密度

六家实验室分别对浓度为1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L 的地表水加标样品进行了7次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.29%~6.45%、0.71%~4.35%和0.48%~5.33%；实验室间相对标准偏差分别为9.92%~24.62%、20.08%~52.16%和13.69%~55.01%。

(2) 正确度

六家实验室分别对浓度为1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L 的工厂污水加标样品进行了7次重复测定，回收率分别为82.56%~122.43%、86.77%~116.79%、89.06%~117.37%。

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协会团体标准的要求开展相关工作，依据《关于修订浙江省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 家具备实实验条件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] USEPA, EPA's Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Action Plan. In EPA, U., Ed. 2019.
- [4] MITCHELL J. Asia-Pac. J. Jp. Focus, 2020, 18(16): 5457.
- [5] 王小萍, 龚平, 姚檀栋. 青藏高原大气中挥发性全氟化合物和环状甲基硅氧烷的浓度、组成与空间特征. 第九届全国环境化学大会论文集. 2017: 6-6.
- [6] 陈典, 张照荷, 赵微, 等. 北京市再生水灌区地下水中典型全氟化合物的分布现状及生态风险. 岩矿测试, 2022, 41(3): 499-510.
- [7] 李娜, 盖一丹, 聂子宜, 等. 淡水环境中全氟化合物的研究趋势-中文文献bibliometrix分析. 山东化工, 2022, 51(22): 194-197, 200.
- [8] 韩同竹. 胶州湾海水和生物体中全氟化合物的分布特征及来源解析[D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2018: 14.
- [9] Michio M, Keisuke K, Nobuyuki S, et al. Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo. Environmental Science & Technology, 2009, 43(10): 3480-3486.
- [10] Yao YM, Zhu HK, Li B, et al. Distribution and primary source analysis of per- and poly- fluoroalkyl substances with different chain lengths in surface and groundwater in two cities, North China. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 108: 318-328.
- [11] Zhu XB, Jin L, Yang JP, et al. Perfluoroalkyl acids in the water cycle from a freshwater river basin to coastal waters in eastern China. Chemosphere, 2017, 168: 390-398.
- [12] 杜国勇, 蒋小萍, 卓丽, 等. 长江流域重庆段水体中全氟化合物的污染特征及风险评价. 生态环境学报, 2019, 28(11): 2266-2272.
- [13] 金一和, 丁梅, 翟成, 等. 长江三峡库区江水和武汉地区地面水中PFOS和PFOA污染现状调查. 生态环境, 2006, 15(3): 486-489.
- [14] Wang Y, Fu J, Wang T, et al. Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around an manufacturing facility in China. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21): 8062-8067.
- [15] So MK, Miyake Y, Yeung WY, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. Chemosphere, 2007, 68(11): 2085-2095.
- [16] Pan G, Zhou Q, Luan X, et al. Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): impact to human health and water standards. Science of the Total Environment, 2014, 487: 778-784.
- [17] Yang L, Zhu L, Liu Z. Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China. Chemosphere, 2011, 83(6): 806-814.

方法验证报告

方法名称：水质 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：刘树仁 实验师

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

六家实验室分别对地表水样品进行1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L三档浓度的加标试验 7 次，重复测定的平均值、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1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.00	1.02	1.06	0.96	1.01	0.97	0.95	1.00	0.04	4.05
2	PFPeA	1.22	1.24	1.20	1.31	1.26	1.30	1.21	1.25	0.04	3.29
3	L-PFBS	0.99	1.07	0.96	1.04	1.03	0.98	1.06	1.02	0.04	4.11
4	L-PFPeS	0.99	0.95	1.00	0.96	1.03	1.02	0.99	0.99	0.03	3.02
5	PFHxA	1.01	1.06	1.04	1.07	1.10	1.09	1.03	1.06	0.04	3.32
6	L-PFHxS	1.10	1.09	1.03	1.03	1.06	1.03	1.01	1.05	0.03	3.13
7	PFHpA	1.12	1.15	1.13	1.17	1.19	1.16	1.14	1.15	0.02	2.08
8	L-PFHpS	0.97	1.02	0.99	0.94	0.99	0.95	1.01	0.98	0.03	2.96
9	PFOA	1.26	1.35	1.32	1.27	1.30	1.35	1.25	1.30	0.04	3.34
10	L-PFOS	1.00	1.05	1.00	0.98	1.03	0.95	0.95	0.99	0.04	3.91
11	PFNA	0.98	1.02	1.05	0.93	1.01	0.98	0.96	0.99	0.04	4.07
12	L-PFNS	1.00	0.95	0.98	1.01	0.92	0.91	0.97	0.96	0.03	3.60
13	PFDA	0.98	1.01	1.02	0.95	0.97	0.95	0.99	0.98	0.03	2.58
14	L-PFDS	0.94	0.94	0.91	0.90	0.89	0.92	0.90	0.91	0.02	2.19
15	PFUdA	1.04	0.97	1.03	1.01	1.05	0.92	0.98	1.00	0.04	4.44
16	L-PFUdS	0.92	1.01	1.05	1.00	0.93	0.99	0.91	0.97	0.05	5.44
17	PFDaA	0.94	0.93	0.98	1.01	0.95	0.97	0.91	0.96	0.03	3.65
18	L-PFDaS	0.95	0.99	0.95	0.95	1.00	1.04	0.97	0.98	0.03	3.44
19	PFTTrDA	0.96	0.93	1.00	0.91	0.98	0.95	0.91	0.95	0.04	3.84
20	L-PFTTrDS	1.01	0.90	0.93	0.96	0.87	0.96	0.87	0.93	0.05	5.53

表1- 5 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	5.21	5.18	5.11	5.17	5.30	5.33	5.17	5.21	0.08	1.50
2	PFPeA	5.38	5.28	5.55	5.63	5.47	5.52	5.16	5.43	0.16	3.02
3	L-PFBS	4.69	5.00	4.99	5.05	4.64	4.95	4.70	4.86	0.17	3.60
4	L-PFPeS	4.56	4.70	4.75	4.44	4.76	4.69	4.82	4.67	0.13	2.81
5	PFHxA	5.23	5.36	5.24	5.19	5.51	5.13	5.08	5.25	0.14	2.74
6	L-PFHxS	5.55	5.19	5.59	5.18	5.46	5.29	5.40	5.38	0.17	3.09
7	PFHpA	4.73	4.92	5.11	5.16	4.87	5.19	4.97	4.99	0.17	3.38
8	L-PFHpS	5.08	5.08	4.80	4.78	4.95	5.10	5.26	5.01	0.17	3.49
9	PFOA	5.20	5.26	5.34	5.15	5.39	5.25	5.28	5.27	0.08	1.53
10	L-PFOS	4.86	4.82	5.16	5.27	5.16	5.12	5.04	5.06	0.17	3.31
11	PFNA	5.26	5.26	5.24	5.24	5.30	5.40	5.36	5.29	0.06	1.19
12	L-PFNS	4.85	4.94	5.06	4.88	4.78	5.04	4.88	4.92	0.10	2.06
13	PFDA	5.08	5.53	5.38	5.35	5.27	5.46	5.11	5.31	0.17	3.20
14	L-PFDS	4.83	4.79	4.75	5.18	4.82	5.13	4.86	4.91	0.17	3.51
15	PFUdA	4.94	4.78	4.89	4.76	4.67	4.55	4.97	4.80	0.15	3.18
16	L-PFUdS	5.06	4.94	4.91	4.85	5.00	4.87	5.09	4.96	0.09	1.87
17	PFDaA	4.65	5.10	5.15	5.16	4.84	4.90	4.68	4.93	0.21	4.35
18	L-PFDaS	4.85	5.09	5.22	4.82	5.11	4.87	4.88	4.98	0.16	3.19
19	PFTTrDA	4.75	4.92	4.97	5.07	5.15	4.70	4.78	4.91	0.17	3.47
20	L-PFTTrDS	4.71	4.78	4.86	4.82	5.09	4.86	4.74	4.84	0.13	2.59

表1-6 添加浓度为50.00 ng/L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(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	52.23	52.91	52.74	52.69	52.33	52.35	52.50	52.54	0.25	0.48
2	PFPeA	51.13	52.41	50.67	51.88	50.17	50.63	51.40	51.18	0.78	1.52
3	L-PFBS	50.37	49.96	49.41	48.42	52.47	48.50	50.64	49.97	1.40	2.80
4	L-PFPeS	48.59	48.36	46.61	46.96	45.87	48.17	48.86	47.63	1.14	2.40
5	PFHxA	53.91	52.83	53.48	51.07	50.50	51.08	51.18	52.01	1.37	2.63
6	L-PFHxS	53.09	54.04	53.88	49.94	51.61	52.94	53.36	52.69	1.45	2.75
7	PFHpA	53.39	51.44	54.66	52.51	49.09	54.51	53.66	52.75	1.96	3.72
8	L-PFHpS	51.72	49.86	49.32	53.49	49.02	48.74	51.99	50.59	1.81	3.58
9	PFOA	55.07	53.68	54.45	54.51	53.77	53.81	55.34	54.37	0.66	1.21
10	L-PFOS	50.27	53.17	52.45	54.49	55.00	54.85	50.54	52.97	1.98	3.74
11	PFNA	52.85	52.06	52.24	48.45	49.21	48.65	51.12	50.65	1.85	3.65
12	L-PFNS	51.88	51.20	49.51	51.39	51.15	51.52	49.15	50.83	1.06	2.08
13	PFDA	54.66	52.96	54.12	56.34	56.97	52.87	54.93	54.69	1.56	2.85
14	L-PFDS	47.91	48.89	49.98	48.72	45.83	48.87	48.18	48.34	1.29	2.66
15	PFUdA	50.85	50.97	51.95	51.73	47.77	51.14	51.12	50.79	1.39	2.74
16	L-PFUdS	46.03	47.19	43.61	48.14	49.57	50.36	46.30	47.31	2.29	4.84
17	PFDaA	46.76	42.46	43.59	46.17	45.41	42.32	47.03	44.82	2.01	4.48
18	L-PFDaS	42.38	44.51	43.38	45.13	47.13	45.89	42.65	44.44	1.75	3.94
19	PFTTrDA	43.51	45.79	44.99	46.19	45.93	45.62	43.78	45.12	1.07	2.38
20	L-PFTTrDS	45.29	46.70	45.30	48.02	50.35	45.07	45.56	46.61	1.95	4.19

表1-7 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.06	1.12	1.05	1.09	1.13	1.09	1.05	1.08	0.03	3.01
2	PFPeA	1.35	1.26	1.34	1.33	1.30	1.31	1.28	1.31	0.03	2.37
3	L-PFBS	0.99	0.98	0.96	1.03	0.99	0.98	1.06	1.00	0.03	3.45
4	L-PFPeS	1.01	0.95	0.89	0.96	0.99	0.98	0.95	0.96	0.04	3.97
5	PFHxA	1.06	1.01	1.06	1.04	1.08	1.07	1.07	1.05	0.02	2.15
6	L-PFHxS	1.06	1.09	1.03	1.03	1.06	1.03	1.09	1.06	0.03	2.55
7	PFHpA	1.11	1.15	1.08	1.15	1.20	1.16	1.16	1.14	0.04	3.41
8	L-PFHpS	0.99	1.02	1.00	0.97	0.99	0.95	1.03	0.99	0.03	2.69
9	PFOA	1.35	1.35	1.44	1.37	1.41	1.30	1.39	1.38	0.05	3.31
10	L-PFOS	1.00	1.06	1.01	0.98	1.03	0.96	0.96	1.00	0.04	3.70
11	PFNA	1.04	0.95	0.99	1.06	1.05	0.93	0.97	1.00	0.05	5.43
12	L-PFNS	1.00	0.97	0.95	0.89	0.98	0.98	0.90	0.95	0.04	4.04
13	PFDA	0.96	1.00	0.94	0.97	0.95	0.93	1.01	0.97	0.03	2.99
14	L-PFDS	0.91	0.93	0.95	0.94	0.92	0.98	0.90	0.93	0.03	2.95
15	PFUdA	0.98	0.99	0.94	0.97	0.93	0.94	0.99	0.96	0.03	2.90
16	L-PFUdS	0.89	0.88	0.89	0.89	0.78	0.89	0.87	0.87	0.04	4.91
17	PFDxA	0.93	0.94	0.97	0.97	0.91	0.87	0.91	0.93	0.04	3.80
18	L-PFDxS	0.93	0.86	0.96	0.99	0.99	0.92	0.95	0.94	0.04	4.74
19	PFTTrDA	0.86	0.86	0.87	0.87	0.83	0.92	0.91	0.87	0.03	3.60
20	L-PFTTrDS	1.01	0.96	0.99	0.96	0.87	0.90	0.93	0.95	0.05	5.12

表1-8 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	5.18	5.10	5.20	5.28	5.38	5.06	5.26	5.21	0.11	2.11
2	PFPeA	5.44	5.11	5.41	5.49	5.32	5.48	5.18	5.35	0.15	2.83
3	L-PFBS	4.72	4.79	4.74	4.82	4.97	4.71	4.83	4.80	0.09	1.87
4	L-PFPeS	4.99	5.15	4.83	5.05	4.90	4.94	4.92	4.97	0.11	2.14
5	PFHxA	5.25	5.09	5.23	5.10	5.04	5.39	4.98	5.16	0.14	2.77
6	L-PFHxS	5.24	5.44	5.04	5.48	5.03	5.34	5.15	5.25	0.18	3.48
7	PFHpA	5.11	4.87	4.75	4.96	5.01	4.99	5.18	4.98	0.14	2.90
8	L-PFHpS	4.84	4.76	4.76	4.65	4.63	4.62	4.92	4.74	0.11	2.37
9	PFOA	5.04	5.13	5.20	4.85	4.64	4.90	5.19	4.99	0.21	4.16
10	L-PFOS	4.96	4.92	4.97	5.20	5.10	5.19	5.18	5.07	0.12	2.43
11	PFNA	5.40	5.29	5.26	5.26	5.55	5.77	5.51	5.43	0.19	3.46
12	L-PFNS	4.95	4.47	4.57	4.70	4.51	4.79	4.68	4.67	0.17	3.57
13	PFDA	4.85	4.93	5.02	5.06	5.16	5.06	5.15	5.03	0.11	2.25
14	L-PFDS	4.68	4.95	4.68	4.75	4.84	4.84	4.89	4.80	0.11	2.19
15	PFUdA	4.64	4.57	4.79	4.52	4.78	4.67	4.54	4.65	0.11	2.38
16	L-PFUdS	4.73	4.70	4.57	4.84	4.63	4.64	4.66	4.68	0.09	1.83
17	PFDaA	4.69	4.76	4.75	4.80	4.81	4.96	4.93	4.81	0.10	2.02
18	L-PFDaS	4.62	4.77	4.74	4.88	4.84	4.98	4.66	4.78	0.13	2.63
19	PFTTrDA	4.75	4.86	4.55	4.60	4.71	4.80	4.61	4.70	0.12	2.46
20	L-PFTTrDS	4.75	5.10	4.90	4.93	5.00	4.74	4.95	4.91	0.13	2.66

表1-9 添加浓度为50.00 ng/L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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	49.03	50.93	51.55	49.57	52.66	50.11	49.22	50.44	1.34	2.65
2	PFPeA	49.80	52.65	53.82	52.24	54.18	50.88	52.20	52.25	1.54	2.95
3	L-PFBS	48.44	49.59	47.49	46.99	46.09	47.50	46.16	47.47	1.25	2.62
4	L-PFPeS	46.75	49.97	49.76	48.17	48.49	47.50	49.59	48.60	1.23	2.53
5	PFHxA	50.20	48.82	47.83	47.33	48.96	46.78	48.97	48.41	1.16	2.41
6	L-PFHxS	49.37	48.07	48.93	48.79	48.38	46.72	50.66	48.70	1.21	2.48
7	PFHpA	49.89	48.34	46.56	49.49	47.54	48.43	49.36	48.52	1.18	2.43
8	L-PFHpS	49.43	51.37	47.31	48.64	48.43	47.54	48.11	48.69	1.38	2.83
9	PFOA	48.87	50.12	48.60	49.31	49.36	47.99	48.72	48.99	0.68	1.38
10	L-PFOS	51.84	48.50	50.87	49.49	49.34	51.45	51.49	50.42	1.30	2.58
11	PFNA	49.60	48.76	48.95	50.02	47.84	48.54	47.12	48.69	0.99	2.04
12	L-PFNS	48.20	49.59	48.35	47.08	48.61	48.30	49.64	48.54	0.88	1.82
13	PFDA	49.79	48.23	47.95	49.00	51.03	51.60	47.86	49.35	1.51	3.05
14	L-PFDS	49.16	52.40	52.48	51.68	52.30	50.12	51.46	51.37	1.27	2.48
15	PFUdA	51.31	52.64	52.77	53.85	53.61	50.26	55.96	52.91	1.84	3.48
16	L-PFUdS	51.70	50.34	51.61	49.67	50.66	50.23	51.10	50.76	0.75	1.48
17	PFDaA	48.86	51.14	49.41	47.65	50.49	49.65	48.26	49.35	1.22	2.47
18	L-PFDaS	49.40	46.32	48.66	47.42	49.35	52.03	50.18	49.05	1.85	3.78
19	PFTTrDA	50.41	48.33	50.07	49.19	50.51	50.23	49.89	49.80	0.78	1.57
20	L-PFTTrDS	51.32	49.52	51.07	49.53	50.53	52.09	49.28	50.48	1.07	2.12

表1-10 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.98	0.97	0.97	1.02	0.97	1.01	0.97	0.98	0.02	2.50
2	PFPeA	1.18	1.22	1.18	1.20	1.16	1.15	1.21	1.18	0.03	2.38
3	L-PFBs	0.97	0.96	0.94	1.04	1.02	0.99	1.03	0.99	0.04	4.20
4	L-PFPeS	0.95	0.95	0.95	0.98	1.02	0.97	0.96	0.97	0.03	2.60
5	PFHxA	0.95	0.94	0.98	1.04	1.01	1.04	0.99	0.99	0.04	3.98
6	L-PFHxS	1.07	1.05	1.02	1.04	1.02	1.00	0.98	1.02	0.03	2.92
7	PFHpA	1.11	1.15	1.11	1.15	1.19	1.16	1.16	1.15	0.03	2.52
8	L-PFHpS	1.01	1.00	1.00	0.93	0.96	0.95	1.05	0.98	0.04	4.24
9	PFOA	1.35	1.35	1.34	1.37	1.37	1.30	1.33	1.35	0.02	1.80
10	L-PFOS	0.97	1.04	1.03	0.95	1.02	1.00	1.00	1.00	0.03	3.34
11	PFNA	1.00	1.04	0.95	1.02	1.01	1.05	1.05	1.02	0.04	3.50
12	L-PFNS	0.91	0.92	0.93	0.95	0.96	0.97	0.98	0.95	0.02	2.32
13	PFDA	0.95	0.97	0.97	1.00	0.98	0.94	1.02	0.98	0.03	2.84
14	L-PFDS	0.94	0.94	0.91	1.00	0.98	0.95	0.96	0.95	0.03	3.06
15	PFUdA	1.02	1.00	0.97	1.03	0.94	0.93	0.97	0.98	0.04	3.82
16	L-PFUdS	0.86	0.88	0.89	0.89	0.82	0.88	0.87	0.87	0.03	2.99
17	PFDaA	0.98	0.96	1.02	1.00	0.95	0.92	0.98	0.97	0.03	3.31
18	L-PFDaS	1.03	0.99	1.07	1.07	1.11	1.04	1.09	1.06	0.04	3.88
19	PFTTrDA	0.91	0.87	0.88	0.81	0.96	0.94	0.97	0.90	0.06	6.15
20	L-PFTTrDS	0.99	0.96	0.93	0.96	0.99	1.01	1.04	0.98	0.04	3.86

表1-11 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	0.98	0.97	0.97	1.02	0.97	1.01	0.97	0.98	0.02	2.50
2	PFPeA	1.18	1.22	1.18	1.20	1.16	1.15	1.21	1.18	0.03	2.38
3	L-PFBS	0.97	0.96	0.94	1.04	1.02	0.99	1.03	0.99	0.04	4.20
4	L-PFPeS	0.95	0.95	0.95	0.98	1.02	0.97	0.96	0.97	0.03	2.60
5	PFHxA	0.95	0.94	0.98	1.04	1.01	1.04	0.99	0.99	0.04	3.98
6	L-PFHxS	1.07	1.05	1.02	1.04	1.02	1.00	0.98	1.02	0.03	2.92
7	PFHpA	1.11	1.15	1.08	1.15	1.19	1.16	1.16	1.14	0.04	3.23
8	L-PFHpS	1.01	1.00	1.00	0.93	0.96	0.95	1.05	0.98	0.04	4.24
9	PFOA	1.35	1.35	1.34	1.37	1.37	1.30	1.33	1.35	0.02	1.80
10	L-PFOS	0.97	1.04	1.03	0.95	1.02	1.00	1.00	1.00	0.03	3.34
11	PFNA	1.00	1.04	0.95	1.02	1.01	1.05	1.05	1.02	0.04	3.50
12	L-PFNS	0.91	0.92	0.93	0.95	0.96	0.97	0.98	0.95	0.02	2.32
13	PFDA	0.95	0.97	0.97	1.00	0.98	0.94	1.02	0.98	0.03	2.84
14	L-PFDS	0.94	0.94	0.91	1.00	0.98	0.95	0.96	0.95	0.03	3.06
15	PFUdA	1.02	1.00	0.97	1.03	0.94	0.93	0.97	0.98	0.04	3.82
16	L-PFUdS	0.86	0.88	0.89	0.89	0.82	0.88	0.87	0.87	0.03	2.99
17	PFDoA	0.98	0.96	1.02	1.00	0.95	0.92	0.98	0.97	0.03	3.31
18	L-PFDoS	1.03	0.99	1.07	1.07	1.11	1.04	1.09	1.06	0.04	3.88
19	PFTTrDA	0.91	0.87	0.88	0.81	0.96	0.94	0.97	0.90	0.06	6.15
20	L-PFTTrDS	0.99	0.96	0.93	0.96	0.99	1.01	1.04	0.98	0.04	3.86

表1-12 添加浓度为50.00 ng/L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(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	52.86	51.54	51.37	52.32	51.96	50.98	49.76	51.55	1.00	1.95
2	PFPeA	51.76	53.04	51.30	53.44	50.80	51.26	51.66	51.89	0.98	1.88
3	L-PFBS	47.00	49.59	49.04	48.05	49.10	48.13	49.90	48.69	1.01	2.08
4	L-PFPeS	50.22	49.99	48.24	48.59	47.50	49.80	49.12	49.07	1.01	2.05
5	PFHxA	50.54	49.46	50.11	50.70	47.13	50.71	47.44	49.44	1.54	3.11
6	L-PFHxS	49.72	50.67	50.51	47.57	48.24	51.57	48.62	49.56	1.46	2.95
7	PFHpA	50.02	48.07	51.29	49.14	45.72	51.14	46.92	48.90	2.11	4.32
8	L-PFHpS	51.35	47.49	49.95	50.12	48.65	49.37	50.25	49.60	1.24	2.51
9	PFOA	51.70	50.31	51.08	51.14	50.40	50.44	48.60	50.52	0.99	1.95
10	L-PFOS	48.90	52.80	49.08	51.12	52.63	51.48	49.80	50.83	1.61	3.16
11	PFNA	50.48	50.69	51.87	48.08	48.84	49.28	47.38	49.52	1.58	3.19
12	L-PFNS	49.51	47.83	48.14	47.02	47.78	48.15	48.41	48.12	0.76	1.57
13	PFDA	51.29	49.59	50.75	52.97	53.60	49.50	48.19	50.84	1.95	3.83
14	L-PFDS	48.54	49.52	47.61	48.35	49.46	47.50	49.44	48.63	0.87	1.79
15	PFUdA	47.48	47.60	48.58	48.36	47.40	49.77	47.38	48.08	0.89	1.85
16	L-PFUdS	47.66	48.82	48.24	48.77	46.20	46.99	49.56	48.03	1.16	2.42
17	PFDaA	49.39	49.09	50.22	47.80	47.04	48.95	50.29	48.97	1.20	2.45
18	L-PFDaS	47.01	49.14	48.01	49.76	51.76	50.52	43.91	48.59	2.59	5.33
19	PFTTrDA	48.14	50.42	49.62	50.82	50.56	50.25	48.04	49.69	1.16	2.33
20	L-PFTTrDS	49.92	51.33	49.93	52.65	51.98	49.70	48.82	50.62	1.39	2.74

表1-13 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.02	1.05	1.05	1.02	1.00	0.97	1.06	1.02	0.03	3.20
2	PFPeA	1.09	1.13	1.08	1.10	1.06	1.15	1.12	1.10	0.03	2.66
3	L-PFBS	0.98	0.98	0.96	1.03	1.04	1.02	1.04	1.01	0.03	3.13
4	L-PFPeS	0.95	0.93	0.94	0.96	1.02	0.99	0.99	0.97	0.03	3.28
5	PFHxA	0.99	1.07	1.09	1.07	1.01	1.04	1.01	1.04	0.04	3.63
6	L-PFHxS	1.07	1.05	1.08	1.00	1.02	1.03	0.98	1.03	0.04	3.46
7	PFHpA	1.16	1.15	1.11	1.15	1.21	1.16	1.11	1.15	0.03	2.80
8	L-PFHpS	0.99	1.00	1.01	0.98	0.95	0.98	1.02	0.99	0.02	2.33
9	PFOA	1.16	1.16	1.11	1.18	1.18	1.11	1.14	1.14	0.03	2.58
10	L-PFOS	0.92	0.96	0.95	1.01	0.93	0.92	0.90	0.94	0.04	3.85
11	PFNA	0.99	1.01	0.95	1.00	0.93	0.97	0.97	0.97	0.03	3.09
12	L-PFNS	0.92	0.97	0.98	0.99	0.91	0.95	1.01	0.96	0.03	3.45
13	PFDA	0.97	0.92	0.94	0.99	1.00	0.91	0.97	0.96	0.04	3.67
14	L-PFDS	0.86	0.85	0.89	0.90	0.94	0.86	0.91	0.89	0.03	3.57
15	PFUdA	0.88	0.96	0.95	0.94	0.96	0.95	0.86	0.93	0.04	4.62
16	L-PFUdS	0.97	0.96	0.95	0.93	0.92	0.91	1.02	0.95	0.04	4.07
17	PFDaA	0.94	0.90	0.91	0.94	0.89	0.91	0.97	0.92	0.03	2.97
18	L-PFDaS	0.94	0.99	0.95	1.02	0.96	0.95	0.94	0.96	0.03	3.02
19	PFTTrDA	0.91	0.87	0.89	0.90	0.92	0.94	0.97	0.91	0.03	3.74
20	L-PFTTrDS	1.10	1.10	1.07	0.99	0.96	1.04	1.04	1.04	0.05	5.18

表1-14 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	5.06	4.98	5.07	5.14	5.24	4.94	5.12	5.08	0.10	1.97
2	PFPeA	5.17	5.17	5.24	5.22	5.36	5.21	5.05	5.20	0.09	1.79
3	L-PFBs	4.81	5.05	5.01	5.07	4.96	5.07	4.82	4.97	0.11	2.25
4	L-PFPeS	5.06	4.75	4.82	4.87	4.88	4.86	4.81	4.86	0.10	1.98
5	PFHxA	5.11	5.38	5.31	5.39	5.34	5.26	5.28	5.30	0.09	1.79
6	L-PFHxS	5.22	5.30	5.34	5.34	5.33	5.21	5.44	5.31	0.08	1.48
7	PFHpA	4.85	5.00	5.07	5.16	5.21	5.02	4.94	5.04	0.12	2.46
8	L-PFHpS	5.15	4.90	4.90	4.92	4.90	4.97	5.12	4.98	0.11	2.20
9	PFOA	4.97	5.04	5.01	4.80	4.82	4.85	5.09	4.94	0.12	2.33
10	L-PFOS	4.89	4.95	4.91	5.10	5.01	5.09	5.15	5.02	0.10	2.00
11	PFNA	5.27	5.17	5.15	5.15	5.39	5.28	5.36	5.25	0.10	1.88
12	L-PFNS	4.88	4.88	4.77	4.68	4.91	4.93	4.76	4.83	0.09	1.96
13	PFDA	5.08	5.15	5.01	5.16	5.13	5.25	5.24	5.15	0.08	1.65
14	L-PFDS	4.85	4.90	4.95	4.81	5.15	4.89	5.00	4.94	0.11	2.32
15	PFUdA	5.07	5.01	4.84	4.96	4.83	4.73	4.81	4.89	0.12	2.50
16	L-PFUdS	4.78	5.03	5.01	4.98	4.91	5.07	4.93	4.96	0.09	1.92
17	PFDaA	4.97	4.92	5.17	5.12	5.13	4.91	4.97	5.03	0.11	2.23
18	L-PFDaS	5.05	4.92	5.16	5.09	4.89	5.19	4.93	5.03	0.12	2.43
19	PFTTrDA	4.91	4.81	4.99	5.04	5.14	5.02	4.96	4.98	0.10	2.06
20	L-PFTTrDS	4.77	4.57	4.85	4.72	4.78	4.86	4.62	4.74	0.11	2.33

表1-15 添加浓度为50.00 ng/L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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	50.65	52.61	53.25	51.21	51.92	51.76	50.84	51.75	0.94	1.82
2	PFPeA	51.44	54.39	52.59	53.96	52.97	51.48	53.92	52.96	1.20	2.26
3	L-PFBS	49.88	47.10	48.89	48.37	47.44	49.07	47.52	48.32	1.02	2.11
4	L-PFPeS	46.09	45.42	45.20	43.56	43.89	45.86	45.03	45.01	0.95	2.12
5	PFHxA	51.86	50.43	48.88	50.02	50.57	47.22	50.58	49.94	1.49	2.98
6	L-PFHxS	49.83	49.65	50.54	50.40	48.81	48.26	51.33	49.83	1.05	2.11
7	PFHpA	51.53	49.93	48.10	51.13	49.11	49.89	50.99	50.10	1.22	2.44
8	L-PFHpS	48.99	50.06	48.73	49.11	50.03	47.95	50.56	49.35	0.91	1.85
9	PFOA	51.28	49.78	50.20	51.66	50.98	50.29	51.04	50.75	0.67	1.32
10	L-PFOS	50.58	50.00	49.54	49.05	50.97	51.21	50.18	50.22	0.77	1.53
11	PFNA	48.10	50.37	50.56	51.67	50.29	48.00	49.54	49.79	1.34	2.70
12	L-PFNS	46.69	47.93	47.87	49.47	47.11	47.83	48.18	47.87	0.88	1.83
13	PFDA	51.43	51.13	49.53	50.62	52.71	51.98	49.44	50.98	1.21	2.38
14	L-PFDS	48.01	49.78	50.70	49.73	50.54	47.83	50.68	49.61	1.22	2.47
15	PFUdA	49.41	47.55	47.65	48.58	48.38	48.65	47.82	48.29	0.67	1.38
16	L-PFUdS	48.75	49.01	49.10	46.74	50.00	48.34	47.08	48.43	1.16	2.39
17	PFDxA	48.76	47.70	49.66	47.72	49.14	48.43	49.53	48.71	0.80	1.64
18	L-PFDxS	48.22	49.58	49.59	50.52	47.17	48.05	49.88	49.00	1.20	2.45
19	PFTTrDA	47.39	45.66	48.21	46.01	47.48	47.21	48.89	47.26	1.14	2.40
20	L-PFTTrDS	48.06	46.55	48.01	46.56	47.37	48.78	46.32	47.38	0.94	1.98

表1-16 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.04	1.06	1.07	1.08	1.02	1.01	1.05	1.05	0.02	2.31
2	PFPeA	1.08	1.13	1.08	1.10	1.06	1.05	1.04	1.08	0.03	2.72
3	L-PFBs	1.02	0.98	0.96	1.05	1.03	0.98	1.02	1.01	0.03	3.19
4	L-PFPeS	0.97	0.99	0.97	0.96	1.03	1.02	1.03	1.00	0.03	3.25
5	PFHxA	1.01	1.01	1.06	1.07	1.08	1.07	1.10	1.06	0.03	3.25
6	L-PFHxS	1.07	1.06	1.06	1.04	1.03	1.00	0.99	1.04	0.03	3.01
7	PFHpA	1.12	1.17	1.12	1.17	1.15	1.19	1.20	1.16	0.03	2.70
8	L-PFHpS	1.01	1.00	1.02	0.98	0.97	0.98	0.93	0.98	0.03	3.10
9	PFOA	1.06	1.06	1.05	1.08	1.08	1.01	1.04	1.05	0.02	2.31
10	L-PFOS	1.03	1.07	1.06	1.06	1.02	1.03	1.04	1.04	0.02	1.95
11	PFNA	1.04	1.08	0.99	1.06	1.05	1.05	1.09	1.05	0.03	3.18
12	L-PFNS	0.92	0.93	1.01	0.99	0.98	0.95	0.96	0.96	0.03	3.04
13	PFDA	1.02	1.04	1.04	1.09	1.05	1.02	1.06	1.05	0.02	2.22
14	L-PFDS	0.99	1.00	0.97	1.06	1.04	1.01	1.02	1.01	0.03	2.88
15	PFUdA	0.94	0.97	0.89	0.94	0.90	0.86	0.92	0.92	0.04	4.03
16	L-PFUdS	0.89	0.77	0.89	0.83	0.78	0.89	0.85	0.84	0.05	6.45
17	PFDxA	0.98	1.03	1.02	1.00	0.95	0.92	0.98	0.98	0.04	3.93
18	L-PFDxS	0.97	0.93	1.01	1.01	1.06	0.99	1.03	1.00	0.04	4.11
19	PFTTrDA	0.91	0.93	0.94	1.00	1.02	1.00	1.03	0.98	0.05	4.99
20	L-PFTTrDS	0.99	0.99	1.04	1.01	1.04	0.93	0.96	0.99	0.04	4.24

表1-17 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	5.14	5.07	5.15	5.22	5.07	5.03	5.20	5.12	0.07	1.39
2	PFPeA	5.13	5.25	5.20	5.17	5.13	5.27	5.14	5.18	0.06	1.11
3	L-PFBS	4.81	4.83	4.79	4.85	4.97	4.96	4.83	4.86	0.07	1.47
4	L-PFPeS	4.95	4.76	4.82	4.87	4.88	4.98	4.82	4.87	0.08	1.58
5	PFHxA	5.10	5.06	5.18	5.07	5.02	5.12	4.96	5.07	0.07	1.37
6	L-PFHxS	5.19	5.36	5.02	5.40	5.01	5.27	5.11	5.19	0.16	3.00
7	PFHpA	5.10	4.90	4.97	4.94	4.99	4.89	5.10	4.98	0.09	1.71
8	L-PFHpS	4.84	4.71	4.71	4.84	4.82	4.98	4.91	4.83	0.10	2.08
9	PFOA	5.02	5.09	5.05	4.85	4.97	4.90	5.04	4.99	0.09	1.77
10	L-PFOS	4.95	5.00	4.86	5.16	5.07	5.15	5.10	5.04	0.11	2.19
11	PFNA	5.32	5.23	5.21	5.21	5.45	5.64	5.41	5.35	0.16	3.00
12	L-PFNS	4.94	4.83	4.82	4.73	4.96	4.87	4.71	4.84	0.10	1.97
13	PFDA	4.98	5.05	5.07	5.03	5.08	5.01	5.11	5.05	0.04	0.86
14	L-PFDS	4.80	4.94	4.80	4.96	5.08	4.93	5.03	4.93	0.11	2.15
15	PFUdA	4.91	4.85	4.69	4.80	4.67	4.98	4.86	4.82	0.11	2.32
16	L-PFUdS	4.93	4.96	4.85	4.82	4.86	4.91	4.98	4.90	0.06	1.26
17	PFDxA	4.92	4.86	5.00	5.05	5.06	4.75	4.81	4.92	0.12	2.50
18	L-PFDxS	4.89	4.76	4.99	5.02	4.73	5.01	4.98	4.91	0.12	2.52
19	PFTTrDA	4.96	4.86	4.83	4.88	4.97	5.05	4.91	4.92	0.08	1.59
20	L-PFTTrDS	5.00	4.82	4.89	4.77	4.83	4.99	4.89	4.89	0.09	1.78

表1-18 添加浓度为50.00 ng/L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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	52.26	54.28	54.95	52.84	52.67	53.41	52.46	53.27	1.01	1.89
2	PFPeA	53.09	54.12	55.36	55.68	55.75	55.19	55.64	54.98	1.00	1.83
3	L-PFBS	49.31	51.03	50.29	49.76	48.26	50.63	48.88	49.74	0.99	1.99
4	L-PFPeS	48.44	49.87	49.65	49.95	50.29	49.23	49.46	49.56	0.60	1.21
5	PFHxA	52.93	52.04	51.20	47.56	52.18	48.73	52.19	50.98	2.03	3.98
6	L-PFHxS	47.29	51.24	50.15	50.01	48.75	49.80	51.77	49.86	1.50	3.01
7	PFHpA	50.18	51.53	49.63	50.76	50.67	48.36	50.61	50.25	1.01	2.02
8	L-PFHpS	50.56	50.76	49.16	48.58	51.62	49.35	49.02	49.86	1.12	2.24
9	PFOA	52.10	53.16	50.23	53.98	52.61	51.89	51.93	52.27	1.17	2.25
10	L-PFOS	52.32	48.50	50.22	50.62	50.60	50.97	51.88	50.73	1.24	2.44
11	PFNA	47.83	50.97	51.18	51.32	49.73	49.47	49.96	50.07	1.23	2.46
12	L-PFNS	48.18	48.27	49.40	49.85	48.61	49.35	49.71	49.05	0.69	1.41
13	PFDA	54.51	52.76	50.82	52.23	53.77	55.00	51.02	52.87	1.64	3.10
14	L-PFDS	48.35	48.21	47.16	48.22	47.00	49.20	47.14	47.90	0.82	1.71
15	PFUdA	47.90	49.06	49.18	50.13	49.92	46.08	49.35	48.80	1.40	2.87
16	L-PFUdS	48.24	48.33	49.51	49.04	48.43	46.91	48.59	48.44	0.81	1.67
17	PFDxA	48.09	49.10	50.93	48.02	49.52	48.78	50.79	49.32	1.18	2.39
18	L-PFDxS	48.56	46.85	48.91	47.82	48.51	49.45	49.25	48.48	0.90	1.85
19	PFTTrDA	46.46	44.94	46.15	45.38	46.54	46.29	45.99	45.96	0.59	1.29
20	L-PFTTrDS	47.90	46.67	47.04	46.68	46.32	48.58	46.46	47.09	0.84	1.78

表1-19 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	1.02	1.01	0.98	1.02	1.04	1.01	1.08	1.02	0.03	2.90
2	PFPeA	1.18	1.13	1.18	1.10	1.16	1.15	1.12	1.14	0.03	2.53
3	L-PFBS	0.99	0.94	0.96	1.07	1.03	0.98	1.02	1.00	0.04	4.35
4	L-PFPeS	0.95	0.97	0.95	0.98	1.04	1.00	1.01	0.99	0.03	3.55
5	PFHxA	1.01	1.01	1.07	1.07	1.01	0.97	0.98	1.02	0.04	4.03
6	L-PFHxS	1.07	1.05	1.02	1.04	1.02	1.00	0.98	1.02	0.03	2.92
7	PFHpA	1.03	1.10	1.03	1.11	1.10	1.03	1.03	1.06	0.04	3.77
8	L-PFHpS	1.00	1.00	1.02	0.98	0.97	0.94	1.04	0.99	0.04	3.54
9	PFOA	1.25	1.25	1.20	1.18	1.27	1.30	1.24	1.24	0.04	3.56
10	L-PFOS	1.07	1.11	1.10	1.06	1.09	1.03	1.04	1.07	0.03	2.97
11	PFNA	1.04	0.96	0.99	1.03	1.05	1.08	1.01	1.02	0.04	3.99
12	L-PFNS	0.98	0.97	0.93	0.93	1.00	0.93	1.01	0.96	0.03	3.13
13	PFDA	0.96	1.01	0.97	1.02	1.01	0.95	0.99	0.99	0.03	2.63
14	L-PFDS	0.99	1.00	0.97	0.98	1.04	1.01	1.02	1.00	0.02	2.23
15	PFUdA	0.94	1.01	0.99	1.00	0.96	0.95	0.95	0.97	0.03	2.94
16	L-PFUdS	0.86	0.88	0.84	0.89	0.91	0.89	0.92	0.89	0.03	3.13
17	PFDoA	0.97	0.96	0.91	0.92	0.95	0.92	0.88	0.93	0.03	3.34
18	L-PFDoS	0.97	0.92	1.01	0.95	1.00	0.93	0.97	0.96	0.03	3.53
19	PFTTrDA	0.87	0.84	0.85	0.91	0.92	0.91	0.94	0.89	0.04	4.20
20	L-PFTTrDS	0.96	0.93	1.01	0.96	1.01	1.04	0.96	0.98	0.04	4.20

表1-20 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	5.03	4.95	5.04	5.11	5.21	4.91	5.09	5.05	0.10	1.98
2	PFPeA	5.24	5.14	5.21	5.29	5.13	5.28	5.02	5.19	0.10	1.85
3	L-PFBS	4.85	4.79	4.95	4.81	4.80	4.91	4.86	4.85	0.06	1.19
4	L-PFPeS	4.90	5.09	4.86	4.81	4.82	4.90	4.85	4.89	0.09	1.93
5	PFHxA	5.09	4.94	5.07	4.95	4.90	5.02	4.84	4.97	0.09	1.83
6	L-PFHxS	5.08	5.26	4.90	5.30	4.89	5.17	5.00	5.09	0.17	3.26
7	PFHpA	5.01	4.86	4.83	4.82	4.87	4.88	5.00	4.90	0.08	1.59
8	L-PFHpS	4.81	4.96	4.96	4.88	4.86	4.83	4.78	4.87	0.07	1.44
9	PFOA	4.90	4.98	5.04	4.82	4.83	4.77	5.03	4.91	0.11	2.21
10	L-PFOS	4.82	4.84	4.90	5.04	4.95	5.04	5.00	4.94	0.09	1.85
11	PFNA	5.22	5.12	5.10	5.10	5.26	5.16	5.12	5.15	0.06	1.23
12	L-PFNS	4.81	4.98	4.87	4.99	4.91	4.81	4.87	4.89	0.07	1.49
13	PFDA	4.88	4.91	5.06	4.91	5.08	5.10	4.99	4.99	0.09	1.83
14	L-PFDS	4.92	4.76	4.92	4.88	4.71	4.85	4.76	4.83	0.08	1.76
15	PFUdA	4.83	4.77	4.81	4.82	4.79	4.80	4.88	4.82	0.03	0.71
16	L-PFUdS	4.95	4.79	4.87	4.84	4.98	4.83	4.80	4.87	0.07	1.50
17	PFDoA	4.84	4.78	4.63	4.68	4.69	4.87	4.63	4.73	0.10	2.07
18	L-PFDoS	4.71	4.78	4.62	4.75	4.75	4.84	4.70	4.74	0.07	1.46
19	PFTTrDA	4.78	4.88	4.85	4.65	4.68	4.68	4.83	4.76	0.09	1.96
20	L-PFTTrDS	4.83	4.74	4.81	4.89	4.95	4.82	4.89	4.85	0.07	1.40

表1-21 添加浓度为50.00 ng/L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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	54.22	55.18	56.03	53.69	53.64	54.28	53.30	54.34	0.96	1.77
2	PFPeA	54.95	57.08	56.36	56.62	56.76	56.12	56.58	56.35	0.69	1.22
3	L-PFBS	48.96	49.32	50.91	50.36	49.37	51.42	49.45	49.97	0.93	1.86
4	L-PFPeS	49.00	47.54	48.31	49.56	49.91	49.82	48.12	48.89	0.92	1.89
5	PFHxA	50.39	50.86	51.78	50.43	50.02	49.45	50.03	50.42	0.74	1.47
6	L-PFHxS	49.97	52.04	51.97	53.00	49.89	50.56	48.99	50.92	1.44	2.83
7	PFHpA	51.04	52.34	50.39	51.61	51.46	49.04	51.46	51.05	1.06	2.08
8	L-PFHpS	51.34	50.67	49.81	48.27	51.44	50.97	49.69	50.31	1.13	2.25
9	PFOA	53.82	54.02	52.63	52.91	53.46	52.72	53.99	53.36	0.61	1.14
10	L-PFOS	52.29	49.22	52.12	51.40	51.44	52.95	51.80	51.60	1.18	2.29
11	PFNA	49.33	50.80	50.01	50.19	48.40	49.16	48.60	49.50	0.87	1.77
12	L-PFNS	48.89	48.83	50.15	49.46	49.34	50.10	50.47	49.60	0.65	1.30
13	PFDA	51.93	53.61	51.91	53.07	52.29	52.92	51.82	52.51	0.70	1.33
14	L-PFDS	48.91	46.86	47.84	48.93	47.67	48.78	47.82	48.12	0.78	1.63
15	PFUdA	48.60	49.80	49.92	50.90	50.68	48.72	50.09	49.82	0.88	1.78
16	L-PFUdS	48.95	48.98	49.14	48.56	47.09	48.52	49.31	48.65	0.75	1.53
17	PFDoA	46.64	45.71	47.41	48.54	48.12	47.36	47.27	47.29	0.93	1.96
18	L-PFDoS	47.13	47.33	48.46	48.33	47.08	46.08	47.84	47.46	0.82	1.74
19	PFTTrDA	45.05	47.46	46.74	47.94	47.14	46.88	46.57	46.83	0.91	1.94
20	L-PFTTrDS	48.60	47.24	48.65	47.25	48.97	49.30	47.02	48.15	0.95	1.96

1.4方法正确度测试数据

对工厂污水样品进行1.00 ng/L、5.00 ng/L、50.00 ng/L三档浓度的加标试验，按《水质 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。见表1-22至表1-39。

表1-22 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	9.99	9.89	9.96	10.07	10.01	10.08	10.03	10.00	9.00	100.35
2	PFPeA	10.31	10.77	10.19	10.58	10.29	10.37	10.18	10.42	9.38	100.46
3	L-PFBS	9.50	9.52	9.81	9.28	9.49	9.41	9.26	9.50	8.64	82.56
4	L-PFPeS	1.45	1.48	1.63	1.48	1.54	1.52	1.50	1.52	0.52	99.07
5	PFHxA	6.32	6.37	6.35	6.25	6.22	6.26	6.16	6.29	5.38	89.56
6	L-PFHxS	7.52	7.95	8.04	7.71	7.82	7.65	7.63	7.78	6.83	92.72
7	PFHpA	5.60	5.90	5.71	5.76	5.76	5.87	5.78	5.77	4.77	99.87
8	L-PFHpS	3.79	3.92	3.87	3.81	3.91	3.76	3.78	3.84	2.78	105.17
9	PFOA	25.87	25.81	25.97	25.66	25.62	26.11	26.27	25.84	24.94	96.13
10	L-PFOS	7.35	7.17	7.15	7.01	7.00	7.28	7.35	7.16	6.22	96.38
11	PFNA	7.63	7.68	7.73	7.60	7.64	7.42	7.75	7.62	6.73	91.13
12	L-PFNS	4.98	4.12	4.26	4.27	4.22	4.95	4.91	4.47	3.48	104.79
13	PFDA	4.11	4.14	4.15	4.05	4.16	4.08	4.05	4.12	3.23	87.19
14	L-PFDS	2.72	2.69	2.75	2.63	2.63	2.52	2.61	2.66	1.65	99.64
15	PFUdA	2.25	2.14	2.12	2.11	2.16	2.14	2.23	2.16	1.18	98.81
16	L-PFUdS	2.55	2.69	2.56	2.35	2.34	2.36	2.38	2.48	1.50	96.04
17	PFDoA	1.68	1.77	1.82	1.84	1.81	1.77	1.76	1.78	0.89	89.20
18	L-PFDoS	1.54	1.47	1.79	1.53	1.52	1.54	1.55	1.56	0.56	100.37
19	PFTTrDA	1.52	1.52	1.54	1.53	1.55	1.52	1.57	1.53	0.47	107.19
20	L-PFTTrDS	1.74	1.79	1.66	1.83	1.73	1.54	1.51	1.71	0.64	104.22

表1-23 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	14.68	14.73	15.21	14.74	14.61	15.14	14.57	14.85	9.00	116.23
2	PFPeA	15.58	15.76	14.26	14.06	15.69	14.59	14.26	14.99	9.38	110.13
3	L-PFBS	13.81	14.02	13.99	13.88	14.54	13.72	14.09	13.99	8.64	107.35
4	L-PFPeS	6.19	5.69	5.74	6.33	5.88	5.94	6.20	5.96	0.52	109.45
5	PFHxA	10.81	11.01	10.91	10.98	10.68	10.54	10.94	10.82	5.38	109.16
6	L-PFHxS	12.28	12.46	12.34	12.77	12.90	12.43	12.38	12.53	6.83	113.46
7	PFHpA	10.34	11.23	10.42	10.27	11.18	10.31	10.51	10.63	4.77	116.76
8	L-PFHpS	8.38	8.39	9.02	8.41	8.51	8.38	9.05	8.51	2.78	116.17
9	PFOA	30.18	29.61	29.63	29.48	29.46	29.78	30.05	29.69	24.94	96.02
10	L-PFOS	11.61	11.99	11.51	11.61	11.91	11.48	11.91	11.69	6.22	109.91
11	PFNA	11.74	11.78	12.03	11.80	11.79	11.91	11.85	11.84	6.73	102.35
12	L-PFNS	8.33	8.08	8.12	8.19	11.58	8.32	11.48	8.77	3.48	113.52
13	PFDA	9.03	9.10	9.02	9.04	9.06	9.06	8.95	9.05	3.23	116.02
14	L-PFDS	7.31	7.20	7.09	7.21	7.53	7.20	7.25	7.26	1.65	112.05
15	PFUdA	6.76	6.90	6.91	6.89	6.85	6.98	6.82	6.88	1.18	113.91
16	L-PFUdS	8.41	6.93	6.87	6.90	6.86	8.66	6.92	7.44	1.50	117.24
17	PFDoA	6.40	7.10	6.40	6.25	6.30	7.02	6.16	6.58	0.89	112.69
18	L-PFDoS	5.47	5.21	5.26	5.17	5.58	5.45	5.39	5.36	0.56	96.10
19	PFTTrDA	6.43	6.48	6.25	6.16	6.33	6.43	5.98	6.35	0.47	116.55
20	L-PFTTrDS	6.40	6.07	6.19	6.05	6.70	6.33	6.91	6.29	0.64	114.74

表1-24 添加浓度为50.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	65.40	65.48	64.63	64.34	64.89	64.48	64.82	64.87	9.00	111.72
2	PFPeA	63.83	64.23	63.80	62.09	64.39	62.05	62.46	63.40	9.38	107.77
3	L-PFBS	62.53	61.95	61.25	62.74	62.28	63.26	62.37	62.34	8.64	107.40
4	L-PFPeS	57.75	56.70	56.44	57.21	57.60	57.68	56.68	57.23	0.52	113.25
5	PFHxA	62.64	62.25	62.38	62.61	62.19	62.35	62.46	62.40	5.38	114.06
6	L-PFHxS	65.51	65.60	64.89	62.56	64.80	62.35	62.10	64.29	6.83	114.28
7	PFHpA	61.90	61.81	61.33	62.49	62.49	62.32	62.41	62.06	4.77	114.67
8	L-PFHpS	56.42	59.23	59.50	56.92	58.95	57.26	59.22	58.05	2.78	110.87
9	PFOA	82.86	83.07	81.00	84.79	82.73	82.57	81.42	82.84	24.94	115.39
10	L-PFOS	62.14	61.98	62.84	63.85	61.76	61.92	61.80	62.42	6.22	112.21
11	PFNA	62.05	61.84	61.81	62.12	62.15	61.80	61.22	61.96	6.73	110.26
12	L-PFNS	57.08	57.80	51.84	55.01	57.35	57.59	57.47	56.11	3.48	105.65
13	PFDA	59.01	59.00	58.97	54.20	58.96	54.39	58.95	57.42	3.23	108.81
14	L-PFDS	56.25	56.17	54.84	57.58	56.89	55.93	55.59	56.28	1.65	109.05
15	PFUdA	59.93	60.42	57.73	57.89	58.51	57.37	58.09	58.64	1.18	114.77
16	L-PFUdS	57.24	57.56	55.43	57.48	57.64	57.19	57.32	57.09	1.50	111.24
17	PFDaA	55.76	55.80	55.01	55.58	55.64	55.99	55.62	55.63	0.89	109.49
18	L-PFDoS	45.23	44.26	46.30	44.17	44.90	45.37	45.39	45.04	0.56	89.06
19	PFTTrDA	56.58	55.90	55.16	56.74	56.36	57.05	57.68	56.30	0.47	112.06
20	L-PFTTrDS	55.20	55.57	55.06	54.54	55.04	55.84	53.53	55.21	0.64	108.65

表1-25 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	9.88	9.89	9.95	9.96	10.01	9.97	9.92	9.92	8.88	106.13
2	PFPeA	10.13	10.44	10.22	10.26	10.25	10.05	10.17	10.17	9.15	106.73
3	L-PFBS	9.21	9.22	9.51	9.65	9.60	9.83	9.49	9.49	8.44	106.28
4	L-PFPeS	1.60	1.53	1.58	1.53	1.49	1.47	1.45	1.45	0.37	114.89
5	PFHxA	6.13	6.17	6.15	6.06	6.03	6.07	5.97	5.97	5.03	105.28
6	L-PFHxS	7.29	7.71	7.80	7.47	7.58	7.42	7.40	7.40	6.44	108.38
7	PFHpA	5.43	5.72	5.53	5.59	5.59	5.69	5.79	5.79	4.48	113.98
8	L-PFHpS	3.67	3.80	3.75	3.69	3.79	3.65	3.66	3.66	2.68	103.63
9	PFOA	25.89	25.75	25.68	25.98	25.65	25.81	25.96	25.96	24.82	99.82
10	L-PFOS	7.12	6.95	6.93	7.14	7.22	7.06	7.13	7.13	6.22	85.62
11	PFNA	7.40	7.44	7.49	7.37	7.41	7.19	7.51	7.51	6.35	105.26
12	L-PFNS	4.83	3.99	4.13	4.14	4.09	4.80	4.76	4.76	3.50	89.11
13	PFDA	3.98	4.02	4.03	3.93	4.03	3.96	3.93	3.93	3.08	89.62
14	L-PFDS	2.63	2.61	2.67	2.55	2.55	2.44	2.53	2.53	1.66	90.90
15	PFUdA	2.19	2.08	2.06	2.04	2.10	2.08	2.16	2.16	1.13	96.93
16	L-PFUdS	2.47	2.61	2.48	2.48	2.47	2.38	2.31	2.31	1.62	83.79
17	PFDoA	1.73	1.72	1.76	1.78	1.76	1.71	1.70	1.70	0.91	82.76
18	L-PFDoS	1.49	1.42	1.73	1.48	1.47	1.49	1.50	1.50	0.61	90.31
19	PFTTrDA	1.54	1.48	1.50	1.57	1.54	1.47	1.53	1.53	0.52	99.69
20	L-PFTTrDS	1.68	1.74	1.57	1.68	1.67	1.49	1.46	1.46	0.68	93.31

表1-26 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始(ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	14.23	14.28	14.24	14.29	14.16	14.18	14.13	14.23	8.88	106.71
2	PFPeA	13.98	14.16	13.82	13.63	14.08	14.15	13.82	13.97	9.15	96.00
3	L-PFBS	13.39	13.59	13.57	13.46	14.09	13.30	13.65	13.57	8.44	102.78
4	L-PFPeS	6.00	5.49	5.53	5.64	5.67	5.76	6.01	5.68	0.37	107.09
5	PFHxA	10.48	10.67	10.57	10.64	10.32	10.19	10.60	10.48	5.03	109.33
6	L-PFHxS	11.90	12.05	11.96	12.35	12.47	12.05	12.00	12.13	6.44	113.42
7	PFHpA	10.02	10.89	10.10	9.96	10.84	9.99	10.18	10.30	4.48	116.07
8	L-PFHpS	8.12	8.13	7.94	8.15	8.22	8.12	7.97	8.11	2.68	108.29
9	PFOA	29.26	28.70	28.72	30.52	30.49	28.87	29.13	29.43	24.82	91.27
10	L-PFOS	11.26	11.60	11.15	11.26	11.52	11.12	11.52	11.32	6.22	102.47
11	PFNA	11.32	11.36	11.67	11.44	11.43	11.54	11.49	11.46	6.35	102.25
12	L-PFNS	8.08	7.84	7.87	7.94	8.22	8.06	8.13	8.00	3.50	90.41
13	PFDA	9.11	8.82	8.74	8.92	8.78	8.95	8.67	8.89	3.08	115.45
14	L-PFDS	7.08	6.98	6.88	6.99	7.30	6.97	7.03	7.03	1.66	107.48
15	PFUdA	6.91	6.98	6.70	6.68	6.64	6.77	6.99	6.78	1.13	113.59
16	L-PFUdS	6.15	6.72	6.66	6.69	6.65	6.39	6.71	6.54	1.62	98.93
17	PFDoA	6.20	6.28	6.20	6.06	6.11	6.21	5.98	6.18	0.91	104.78
18	L-PFDoS	5.30	5.05	5.10	5.01	5.41	5.29	5.23	5.19	0.61	91.76
19	PFTTrDA	6.23	6.28	6.05	5.97	6.14	6.23	5.79	6.15	0.52	111.61
20	L-PFTTrDS	6.17	5.89	6.00	5.87	6.50	6.13	6.70	6.09	0.68	109.99

表1-27 添加浓度为50.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	66.09	66.17	65.31	66.07	65.57	66.22	65.50	65.90	8.88	113.93
2	PFPeA	64.50	64.91	64.47	64.25	65.07	64.21	64.61	64.57	9.15	110.85
3	L-PFBS	63.19	62.61	61.89	63.40	62.94	63.93	63.03	62.99	8.44	109.11
4	L-PFPeS	58.35	57.29	57.04	57.81	58.21	58.29	57.28	57.83	0.37	114.76
5	PFHxA	63.30	62.91	63.03	63.32	62.84	63.00	63.16	63.07	5.03	116.10
6	L-PFHxS	66.20	66.29	65.58	65.32	65.48	65.12	65.85	65.66	6.44	118.50
7	PFHpA	62.62	62.46	62.05	63.15	63.15	62.98	63.06	62.73	4.48	116.60
8	L-PFHpS	57.12	59.86	60.12	57.63	59.57	57.97	59.85	58.71	2.68	112.39
9	PFOA	83.74	83.94	81.85	85.68	83.60	83.44	82.28	83.71	24.82	117.37
10	L-PFOS	62.79	62.63	62.61	62.63	62.41	62.57	62.45	62.61	6.22	112.72
11	PFNA	62.71	62.49	62.46	62.77	62.80	62.45	62.03	62.61	6.35	112.36
12	L-PFNS	57.68	58.41	57.70	56.91	57.96	58.20	58.07	57.81	3.50	108.69
13	PFDA	59.64	59.62	59.59	59.98	59.58	59.17	59.57	59.59	3.08	113.01
14	L-PFDS	56.84	56.76	55.42	58.18	57.49	56.52	56.17	56.87	1.66	110.22
15	PFUdA	58.56	58.05	58.33	58.50	59.13	57.98	58.70	58.43	1.13	114.67
16	L-PFUdS	57.84	58.17	56.12	58.19	58.24	57.79	57.93	57.72	1.62	112.27
17	PFDoA	56.42	56.39	56.66	56.17	56.23	56.64	56.21	56.42	0.91	110.96
18	L-PFDoS	45.71	44.73	46.79	46.67	45.37	45.85	45.87	45.85	0.61	90.49
19	PFTTrDA	57.18	56.49	55.74	57.34	56.95	57.65	55.29	56.89	0.52	112.29
20	L-PFTTrDS	55.78	56.15	55.64	55.22	55.62	56.43	55.19	55.81	0.68	110.08

表1-28 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	9.95	9.85	9.92	10.03	9.97	10.05	9.99	9.96	9.07	90.13
2	PFPeA	10.28	10.75	10.16	10.56	10.26	10.34	10.15	10.39	9.38	97.66
3	L-PFBS	9.76	9.77	9.77	9.87	9.24	9.05	9.69	9.58	8.64	95.28
4	L-PFPeS	1.44	1.47	1.53	1.37	1.33	1.31	1.29	1.41	0.37	101.91
5	PFHxA	6.21	6.26	6.24	6.14	6.10	6.15	6.04	6.18	5.23	93.36
6	L-PFHxS	7.43	7.87	7.97	7.62	7.74	7.57	7.55	7.70	6.76	91.73
7	PFHpA	5.47	5.78	5.59	5.64	5.64	5.75	5.86	5.65	4.77	90.56
8	L-PFHpS	3.63	3.76	3.70	3.64	3.75	3.60	3.62	3.68	2.84	82.84
9	PFOA	26.24	26.18	25.74	25.43	25.39	26.88	26.04	25.98	25.04	94.10
10	L-PFOS	7.26	7.08	7.06	6.91	6.72	7.19	7.26	7.03	6.22	84.42
11	PFNA	7.55	7.59	7.65	7.52	7.56	7.33	7.67	7.53	6.58	97.72
12	L-PFNS	4.84	3.96	4.11	4.12	4.06	4.81	4.77	4.32	3.47	90.91
13	PFDA	3.95	3.99	4.00	3.89	4.00	3.93	3.89	3.96	3.08	86.57
14	L-PFDS	2.53	2.51	2.57	2.45	2.45	2.33	2.42	2.47	1.50	96.05
15	PFUdA	2.06	1.95	1.92	1.91	1.97	1.95	2.03	1.96	1.03	94.23
16	L-PFUdS	2.36	2.51	2.37	2.26	2.25	2.26	2.29	2.34	1.50	82.78
17	PFDaA	1.67	1.77	1.68	1.74	1.68	1.76	1.65	1.72	0.89	82.26
18	L-PFDaS	1.53	1.46	1.59	1.52	1.51	1.53	1.54	1.52	0.56	96.70
19	PFTTrDA	1.38	1.31	1.33	1.41	1.38	1.31	1.37	1.35	0.47	89.10
20	L-PFTTrDS	1.53	1.59	2.09	2.01	1.52	1.33	1.30	1.68	0.64	98.15

表1-29 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	14.76	14.80	15.28	14.81	14.69	15.22	14.65	14.93	9.07	116.42
2	PFPeA	14.68	14.86	14.33	14.13	14.79	14.67	14.33	14.58	9.38	103.25
3	L-PFBS	13.88	14.09	14.06	13.95	14.61	13.79	14.16	14.07	8.64	108.78
4	L-PFPeS	6.23	5.73	5.77	6.36	5.91	5.97	6.24	5.99	0.37	113.11
5	PFHxA	10.86	11.06	10.96	11.03	11.74	11.60	10.99	11.21	5.23	119.01
6	L-PFHxS	12.34	12.53	12.40	11.84	11.97	12.49	12.44	12.26	6.76	110.50
7	PFHpA	10.39	11.29	10.47	10.32	11.24	10.36	10.56	10.68	4.77	117.85
8	L-PFHpS	8.42	8.43	8.06	8.45	8.56	8.42	8.10	8.39	2.84	110.12
9	PFOA	30.34	29.76	29.78	30.64	30.62	29.93	30.20	30.18	25.04	102.73
10	L-PFOS	11.67	12.06	11.56	11.67	11.98	11.53	11.98	11.75	6.22	111.15
11	PFNA	11.81	11.85	12.10	11.86	11.85	11.97	11.91	11.91	6.58	106.62
12	L-PFNS	8.37	8.12	8.16	8.23	11.64	8.36	11.54	8.81	3.47	114.63
13	PFDA	8.81	8.73	8.69	8.89	8.76	9.01	8.99	8.82	3.08	115.12
14	L-PFDS	7.34	7.24	7.13	7.25	7.57	7.23	7.29	7.29	1.50	115.79
15	PFUdA	6.16	6.23	6.35	6.33	6.49	6.45	6.25	6.33	1.03	105.90
16	L-PFUdS	8.45	6.96	6.90	6.93	6.90	8.70	6.95	7.48	1.50	117.99
17	PFDaA	6.43	6.14	6.43	6.28	6.33	6.06	6.20	6.28	0.89	107.64
18	L-PFDaS	5.50	5.24	5.28	5.20	5.61	5.48	5.42	5.38	0.56	96.64
19	PFTTrDA	5.46	5.51	5.28	5.19	5.37	5.46	5.30	5.38	0.47	98.03
20	L-PFTTrDS	6.44	6.10	6.22	6.09	6.24	6.36	6.34	6.24	0.64	112.26

表1-30 添加浓度为50.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	66.91	67.00	66.13	66.95	66.39	66.11	66.32	66.58	9.07	114.95
2	PFPeA	65.31	65.72	65.28	65.64	65.88	65.60	66.00	65.57	9.38	112.50
3	L-PFBS	63.98	63.39	62.67	64.19	63.72	64.73	63.81	63.78	8.64	110.29
4	L-PFPeS	59.08	58.01	57.75	58.53	58.94	59.02	57.99	58.55	0.37	116.20
5	PFHxA	64.09	63.70	63.82	63.16	63.63	63.79	64.00	63.70	5.23	117.02
6	L-PFHxS	67.03	67.12	66.40	66.24	66.30	66.03	66.77	66.52	6.76	119.58
7	PFHpA	63.49	63.24	63.91	63.94	63.94	63.76	63.85	63.71	4.77	117.93
8	L-PFHpS	60.96	60.60	60.88	60.47	60.31	60.82	60.59	60.67	2.84	115.64
9	PFOA	82.78	82.99	82.87	82.75	82.65	82.48	83.30	82.76	25.04	115.58
10	L-PFOS	63.58	63.41	63.53	63.56	63.19	63.35	63.23	63.44	6.22	114.37
11	PFNA	63.49	63.27	63.24	63.56	63.59	63.23	63.01	63.40	6.58	113.53
12	L-PFNS	58.40	59.14	57.73	57.98	58.68	58.92	58.80	58.48	3.47	110.10
13	PFDA	60.38	60.36	60.33	60.92	60.32	60.11	60.31	60.40	3.08	114.61
14	L-PFDS	57.55	57.47	56.11	58.91	58.21	57.23	56.87	57.58	1.50	111.95
15	PFUdA	61.32	61.82	59.06	59.23	59.87	58.70	59.44	60.00	1.03	117.78
16	L-PFUdS	58.56	58.89	66.94	57.04	58.97	58.51	58.65	59.82	1.50	116.30
17	PFDaA	57.20	57.10	57.44	56.87	56.93	56.43	56.91	56.99	0.89	112.19
18	L-PFDoS	46.28	45.29	47.38	45.28	45.94	46.42	46.44	46.10	0.56	91.18
19	PFTTrDA	57.89	57.19	56.44	58.06	57.66	58.37	59.02	57.60	0.47	114.68
20	L-PFTTrDS	56.47	56.85	56.34	56.03	56.32	57.13	57.00	56.52	0.64	111.90

表1-31 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	10.05	9.95	10.02	10.13	10.07	10.14	10.09	10.06	9.14	92.21
2	PFPeA	10.37	10.33	10.25	10.35	10.36	10.44	10.24	10.33	9.36	97.15
3	L-PFBS	9.56	9.57	9.87	9.78	9.34	9.56	9.81	9.64	8.67	97.33
4	L-PFPeS	1.46	1.49	1.42	1.49	1.45	1.43	1.41	1.45	0.38	107.05
5	PFHxA	6.36	6.41	6.39	6.29	6.25	6.30	6.19	6.31	5.25	106.29
6	L-PFHxS	7.57	8.00	8.09	7.75	7.87	7.70	7.68	7.81	6.71	109.49
7	PFHpA	5.63	5.94	5.74	5.80	5.80	5.90	6.01	5.83	4.81	102.56
8	L-PFHpS	3.81	3.95	3.89	3.83	3.93	3.79	3.80	3.86	2.84	101.51
9	PFOA	26.12	26.07	25.61	26.31	26.28	25.75	25.91	26.01	25.03	97.20
10	L-PFOS	7.39	7.22	7.19	7.05	6.86	7.32	7.40	7.20	6.26	94.43
11	PFNA	7.68	7.72	7.78	7.65	7.69	7.47	7.80	7.68	6.61	107.52
12	L-PFNS	4.31	4.14	4.29	4.30	4.24	4.38	4.34	4.29	3.36	92.78
13	PFDA	4.13	4.17	4.18	4.08	4.18	4.11	4.08	4.13	3.10	103.41
14	L-PFDS	2.53	2.51	2.57	2.55	2.55	2.53	2.52	2.54	1.51	103.16
15	PFUdA	2.17	2.15	2.13	2.12	2.18	2.16	2.14	2.15	1.04	110.86
16	L-PFUdS	2.57	2.71	2.57	2.37	2.36	2.37	2.40	2.48	1.52	95.41
17	PFDaA	1.69	1.78	1.83	1.85	1.82	1.78	1.77	1.79	0.90	89.15
18	L-PFDaS	1.54	1.48	1.50	1.54	1.53	1.55	1.56	1.53	0.58	95.04
19	PFTTrDA	1.50	1.53	1.55	1.43	1.50	1.53	1.58	1.52	0.49	103.01
20	L-PFTTrDS	1.75	1.80	1.58	1.64	1.74	1.55	1.52	1.65	0.67	98.75

表1-32 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	14.21	14.25	14.13	14.26	14.14	14.06	14.20	14.18	9.14	100.73
2	PFPeA	13.48	13.66	14.19	13.99	13.59	14.52	14.19	13.94	9.36	91.64
3	L-PFBS	13.74	13.95	13.92	13.81	14.47	13.65	14.01	13.94	8.67	105.32
4	L-PFPeS	5.51	5.66	5.71	5.30	5.84	5.91	5.66	5.65	0.38	105.51
5	PFHxA	10.75	10.95	10.85	10.92	10.62	10.48	10.88	10.78	5.25	110.60
6	L-PFHxS	12.22	12.39	12.28	12.70	12.83	12.36	12.31	12.44	6.71	114.54
7	PFHpA	10.29	10.18	10.36	10.22	10.12	10.26	10.45	10.27	4.81	109.22
8	L-PFHpS	8.34	8.35	8.57	8.37	8.46	8.34	8.00	8.35	2.84	110.08
9	PFOA	30.03	29.45	29.47	29.32	29.29	29.63	29.89	29.59	25.03	91.01
10	L-PFOS	11.55	11.93	11.45	11.55	11.85	11.42	11.85	11.66	6.26	107.92
11	PFNA	11.67	11.71	11.97	11.74	11.73	11.85	11.79	11.78	6.61	103.43
12	L-PFNS	8.29	8.04	8.08	8.15	8.52	8.27	8.43	8.25	3.36	97.91
13	PFDA	8.37	8.06	8.67	8.34	8.01	8.61	8.60	8.38	3.10	105.67
14	L-PFDS	7.07	6.99	7.06	7.05	7.00	7.04	7.00	7.03	1.51	110.48
15	PFUdA	5.79	5.84	5.88	5.86	5.82	5.94	5.83	5.85	1.04	96.18
16	L-PFUdS	6.37	6.89	6.83	6.86	6.83	6.61	6.88	6.75	1.52	104.63
17	PFDaA	6.01	6.06	6.04	5.89	6.01	5.99	6.04	6.01	0.90	102.18
18	L-PFDaS	5.44	5.18	5.23	5.15	5.55	5.43	5.37	5.33	0.58	95.15
19	PFTTrDA	5.78	5.83	5.74	5.69	5.98	5.94	5.95	5.84	0.49	107.13
20	L-PFTTrDS	6.06	6.04	6.16	6.02	6.27	6.29	6.17	6.15	0.67	109.61

表1-33 添加浓度为50.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	64.88	64.97	65.10	65.85	65.36	64.00	65.30	65.07	9.14	111.88
2	PFPeA	64.30	64.70	64.27	63.90	64.87	63.87	64.27	64.31	9.36	109.86
3	L-PFBS	62.99	62.41	61.70	63.20	62.74	63.73	62.83	62.80	8.67	108.32
4	L-PFPeS	58.17	57.11	56.86	57.63	58.03	58.11	57.10	57.57	0.38	114.39
5	PFHxA	56.10	56.71	57.84	56.11	56.65	56.81	57.95	56.88	5.25	103.30
6	L-PFHxS	57.99	57.08	57.37	57.09	57.28	57.89	65.63	58.62	6.71	103.87
7	PFHpA	58.40	58.26	58.83	58.95	58.95	58.78	58.87	58.72	4.81	107.90
8	L-PFHpS	59.91	59.67	59.94	59.42	59.38	59.76	59.66	59.68	2.84	113.79
9	PFOA	77.47	77.68	78.59	77.41	77.34	77.18	77.02	77.53	25.03	105.18
10	L-PFOS	62.60	62.43	61.38	61.40	62.21	62.38	62.25	62.09	6.26	111.74
11	PFNA	62.51	62.29	62.26	62.58	62.61	62.25	61.79	62.33	6.61	111.51
12	L-PFNS	57.50	58.22	57.44	57.64	57.77	58.01	57.89	57.78	3.36	108.90
13	PFDA	59.45	59.43	59.40	58.74	59.39	58.93	59.38	59.25	3.10	112.33
14	L-PFDS	56.66	56.58	55.24	58.00	57.31	56.34	56.00	56.59	1.51	110.17
15	PFUdA	55.37	55.86	56.15	55.32	55.95	55.80	55.52	55.71	1.04	109.36
16	L-PFUdS	57.66	57.98	55.91	57.97	58.06	57.61	57.75	57.56	1.52	112.12
17	PFDaA	52.22	53.21	52.46	53.99	53.05	52.45	52.03	52.77	0.90	103.78
18	L-PFDaS	46.56	47.59	46.65	48.52	46.23	46.70	46.72	47.00	0.58	92.88
19	PFTTrDA	57.00	56.31	55.57	57.16	56.77	57.47	58.11	56.91	0.49	112.89
20	L-PFTTrDS	55.60	55.97	55.47	55.01	55.45	56.25	55.99	55.68	0.67	110.07

表1-34 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	9.95	9.96	9.98	9.98	9.92	9.96	9.94	9.96	8.97	99.18
2	PFPeA	10.12	10.57	10.34	10.39	10.28	10.18	10.22	10.30	9.24	106.38
3	L-PFBS	9.33	9.34	9.63	9.76	9.12	9.94	9.59	9.53	8.57	96.26
4	L-PFPeS	1.22	1.25	1.40	1.35	1.31	1.39	1.27	1.31	0.33	98.70
5	PFHxA	6.21	6.25	6.23	6.14	6.10	6.14	6.04	6.16	5.18	97.75
6	L-PFHxS	7.38	7.80	7.90	7.56	7.68	7.51	7.49	7.62	6.63	98.40
7	PFHpA	5.50	5.79	5.60	5.66	5.66	5.76	5.87	5.69	4.71	97.93
8	L-PFHpS	3.72	3.85	3.79	3.74	3.84	3.69	3.71	3.76	2.83	93.76
9	PFOA	25.51	26.46	25.99	26.69	25.66	26.13	25.28	25.96	25.01	95.41
10	L-PFOS	7.21	7.04	7.02	7.15	7.13	7.15	7.22	7.13	6.16	97.45
11	PFNA	7.49	7.54	7.59	7.46	7.50	7.29	7.61	7.50	6.52	97.73
12	L-PFNS	4.29	4.14	4.18	4.20	4.14	4.36	4.22	4.22	3.25	97.14
13	PFDA	4.03	4.07	4.08	3.98	4.08	4.01	3.98	4.03	3.06	96.79
14	L-PFDS	2.47	2.44	2.50	2.59	2.58	2.47	2.56	2.52	1.55	96.65
15	PFUdA	2.01	2.10	2.08	2.07	2.13	2.10	2.18	2.10	1.03	106.98
16	L-PFUdS	2.50	2.65	2.51	2.31	2.30	2.31	2.34	2.42	1.50	91.52
17	PFDaA	1.65	1.74	1.78	1.81	1.78	1.74	1.73	1.75	0.89	85.94
18	L-PFDaS	1.51	1.44	1.76	1.50	1.49	1.51	1.52	1.53	0.56	97.50
19	PFTTrDA	1.56	1.49	1.51	1.59	1.56	1.49	1.55	1.54	0.51	103.03
20	L-PFTTrDS	1.70	1.76	1.70	1.76	1.69	1.51	1.48	1.66	0.64	101.64

表1-35 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	13.50	13.55	14.02	14.56	14.43	13.96	14.39	14.06	8.97	101.88
2	PFPeA	14.34	13.52	14.08	13.89	13.45	14.41	14.08	13.97	9.24	94.67
3	L-PFBS	13.64	13.85	13.82	13.71	14.36	13.55	13.91	13.84	8.57	105.36
4	L-PFPeS	6.02	5.61	5.66	5.25	5.79	5.87	6.03	5.75	0.33	108.39
5	PFHxA	9.68	9.87	9.77	9.84	9.84	9.90	9.80	9.82	5.18	92.66
6	L-PFHxS	11.13	11.30	11.19	11.60	11.73	11.27	11.23	11.35	6.63	94.28
7	PFHpA	10.21	10.10	10.29	10.14	10.04	10.18	10.08	10.15	4.71	108.77
8	L-PFHpS	8.28	8.29	7.67	8.31	8.39	8.28	7.54	8.11	2.83	105.61
9	PFOA	29.81	29.24	29.26	31.10	31.07	29.42	29.68	29.94	25.01	98.71
10	L-PFOS	11.47	11.24	11.36	11.47	11.15	11.34	11.26	11.33	6.16	103.41
11	PFNA	11.57	11.61	11.89	11.65	11.65	11.76	11.70	11.69	6.52	103.44
12	L-PFNS	7.83	7.98	8.02	8.09	7.84	7.91	7.94	7.95	3.25	93.98
13	PFDA	8.30	8.39	8.31	8.11	8.95	8.13	8.44	8.38	3.06	106.25
14	L-PFDS	7.22	7.11	7.01	7.12	7.04	7.11	7.17	7.11	1.55	111.22
15	PFUdA	6.12	6.26	6.33	6.11	6.27	6.39	6.54	6.29	1.03	105.21
16	L-PFUdS	6.31	6.84	6.79	6.81	6.78	6.55	6.83	6.70	1.50	104.01
17	PFDxA	5.72	6.01	5.82	6.18	6.22	5.94	6.09	6.00	0.89	102.23
18	L-PFDxS	5.40	5.15	5.19	5.11	5.51	5.39	5.33	5.30	0.56	94.78
19	PFTTrDA	6.35	6.40	6.17	6.08	6.26	6.35	5.90	6.22	0.51	114.21
20	L-PFTTrDS	5.90	6.00	6.11	5.98	5.62	6.25	5.82	5.95	0.64	106.25

表1-36 添加浓度为50.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	64.16	64.24	63.40	63.03	63.66	63.14	63.59	63.60	8.97	109.28
2	PFPeA	62.62	63.01	62.59	62.01	63.17	62.97	62.39	62.68	9.24	106.89
3	L-PFBS	61.34	60.78	60.09	61.55	61.10	62.06	61.19	61.16	8.57	105.18
4	L-PFPeS	51.65	52.62	52.37	52.12	51.51	52.59	51.61	52.07	0.33	103.48
5	PFHxA	61.46	61.07	61.20	65.35	61.01	61.17	65.20	62.35	5.18	114.34
6	L-PFHxS	57.27	57.35	57.66	58.18	58.57	57.98	57.73	57.82	6.63	102.38
7	PFHpA	56.59	56.64	57.04	57.31	58.31	58.14	58.22	57.46	4.71	105.50
8	L-PFHpS	57.16	56.11	58.37	56.66	56.83	56.99	57.10	57.03	2.83	108.41
9	PFOA	77.29	77.50	79.46	78.18	77.17	77.01	77.88	77.78	25.01	105.56
10	L-PFOS	60.96	60.80	59.46	59.45	60.59	60.75	60.63	60.38	6.16	108.44
11	PFNA	60.88	60.66	60.64	60.94	60.97	60.63	59.76	60.64	6.52	108.24
12	L-PFNS	53.99	53.70	54.29	54.40	54.26	54.50	53.38	54.08	3.25	101.66
13	PFDA	55.90	55.88	56.85	56.79	57.84	55.98	56.83	56.58	3.06	107.03
14	L-PFDS	55.18	55.11	53.80	56.49	55.81	54.87	54.53	55.11	1.55	107.13
15	PFUdA	54.79	53.27	52.63	52.79	53.41	54.29	57.99	54.17	1.03	106.28
16	L-PFUdS	53.15	56.47	54.19	53.20	53.54	53.11	54.24	53.99	1.50	104.97
17	PFDaA	54.59	54.75	54.83	54.53	54.59	54.82	54.57	54.67	0.89	107.56
18	L-PFDoS	48.37	46.42	48.43	47.25	48.05	48.51	48.53	47.94	0.56	94.76
19	PFTTrDA	55.51	54.84	54.12	55.67	55.29	55.97	56.59	55.43	0.51	109.84
20	L-PFTTrDS	54.15	54.51	54.02	54.31	54.00	54.78	54.32	54.30	0.64	107.32

表1-37 添加浓度为1.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	10.20	10.17	10.22	10.04	10.12	10.05	10.00	10.11	9.23	88.16
2	PFPeA	10.27	10.73	10.16	10.55	10.26	10.34	10.15	10.35	9.43	92.43
3	L-PFBS	9.47	9.49	9.78	9.90	9.56	9.65	9.73	9.65	8.69	96.53
4	L-PFPeS	1.44	1.47	1.43	1.38	1.34	1.32	1.49	1.41	0.37	103.58
5	PFHxA	6.30	6.35	6.33	6.23	6.20	6.24	6.14	6.26	5.23	102.64
6	L-PFHxS	7.50	7.93	8.02	7.68	7.80	7.63	7.61	7.74	6.74	100.26
7	PFHpA	5.58	5.88	5.69	5.74	5.74	5.85	5.96	5.78	4.83	95.24
8	L-PFHpS	3.78	3.91	3.85	3.79	3.90	3.75	3.77	3.82	2.87	95.50
9	PFOA	25.90	25.84	25.78	26.08	26.04	25.62	25.67	25.85	24.80	104.69
10	L-PFOS	7.33	7.15	7.13	6.99	6.80	7.26	7.33	7.14	6.16	97.59
11	PFNA	7.61	7.65	7.71	7.58	7.62	7.40	7.73	7.61	6.58	103.79
12	L-PFNS	4.26	4.11	4.25	4.26	4.20	4.22	4.30	4.23	3.28	95.09
13	PFDA	4.09	4.13	4.14	4.04	4.14	4.07	4.04	4.09	3.08	100.93
14	L-PFDS	2.51	2.68	2.54	2.63	2.63	2.51	2.60	2.58	1.57	101.71
15	PFUdA	2.05	2.13	2.11	2.10	2.06	2.04	2.02	2.07	1.05	102.30
16	L-PFUdS	2.54	2.69	2.55	2.35	2.34	2.35	2.37	2.45	1.48	97.86
17	PFDaA	1.67	1.76	1.81	1.83	1.81	1.76	1.75	1.77	0.84	93.52
18	L-PFDaS	1.53	1.46	1.78	1.52	1.51	1.53	1.54	1.56	0.56	99.89
19	PFTTrDA	1.48	1.52	1.44	1.51	1.49	1.51	1.47	1.49	0.47	102.29
20	L-PFTTrDS	1.73	1.79	1.66	1.72	1.72	1.53	1.50	1.66	0.71	95.78

表1-38 添加浓度为5.00 ng/L 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(ng/L)							平均值(ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	14.44	14.48	14.16	14.29	14.17	14.10	14.23	14.27	9.23	100.68
2	PFPeA	13.52	13.70	14.22	14.02	13.63	14.55	14.22	13.98	9.43	91.00
3	L-PFBS	13.77	13.98	13.95	13.84	14.50	13.67	14.04	13.96	8.69	105.52
4	L-PFPeS	5.17	5.67	5.72	5.31	5.36	5.62	5.18	5.43	0.37	101.20
5	PFHxA	10.78	9.97	10.87	9.94	9.65	9.51	9.90	10.09	5.23	97.19
6	L-PFHxS	12.24	11.42	11.30	11.73	11.85	11.39	11.34	11.61	6.74	97.51
7	PFHpA	10.31	11.20	10.39	10.24	11.15	10.28	10.47	10.58	4.83	114.97
8	L-PFHpS	8.35	8.36	8.99	8.38	9.48	8.35	9.02	8.71	2.87	116.79
9	PFOA	30.09	29.52	29.53	30.39	30.36	29.69	29.95	29.93	24.80	102.68
10	L-PFOS	11.58	11.95	11.47	11.58	11.87	11.44	11.87	11.68	6.16	110.36
11	PFNA	11.70	11.74	12.00	11.76	11.75	11.87	11.81	11.80	6.58	104.59
12	L-PFNS	8.31	8.06	8.09	8.17	8.54	8.29	8.45	8.27	3.28	99.86
13	PFDA	8.39	8.07	8.49	8.20	8.03	8.23	8.42	8.26	3.08	103.58
14	L-PFDS	7.08	7.18	7.07	7.09	7.01	7.17	7.20	7.12	1.57	110.95
15	PFUdA	6.10	6.17	6.73	6.70	6.83	6.57	6.19	6.47	1.05	108.43
16	L-PFUdS	6.38	6.41	6.35	6.38	6.34	6.63	6.90	6.48	1.48	100.16
17	PFDoA	5.78	5.81	5.98	5.66	5.79	6.00	5.64	5.81	0.84	99.44
18	L-PFDoS	5.45	5.19	5.24	5.16	5.56	5.44	5.38	5.35	0.56	95.77
19	PFTTrDA	5.91	5.64	5.72	5.63	5.88	6.01	5.96	5.82	0.47	107.11
20	L-PFTTrDS	5.99	6.06	6.17	6.04	6.11	5.82	6.09	6.04	0.71	106.60

表1-39 添加浓度为50.00 ng/L 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	水样初始 (ng/L)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6	7			
1	PFBA	62.99	61.07	62.25	61.79	62.49	61.88	62.43	61.72	9.23	104.98
2	PFPeA	61.48	61.86	61.45	61.04	62.02	61.00	61.43	61.47	9.43	104.08
3	L-PFBS	60.23	59.67	58.99	60.43	59.99	60.93	60.07	60.04	8.69	102.71
4	L-PFPeS	55.62	54.61	54.36	55.10	53.48	53.56	54.59	54.47	0.37	108.20
5	PFHxA	60.34	59.96	60.08	59.16	59.90	60.05	59.01	59.78	5.23	109.11
6	L-PFHxS	60.10	60.18	62.50	61.88	60.41	61.69	61.44	61.17	6.74	108.87
7	PFHpA	58.36	59.53	57.81	58.19	58.19	58.02	58.11	58.32	4.83	106.98
8	L-PFHpS	56.97	57.05	57.31	56.46	56.78	56.79	57.04	56.91	2.87	108.09
9	PFOA	77.81	78.01	78.01	77.66	77.69	77.53	78.42	77.88	24.80	106.15
10	L-PFOS	59.85	59.69	59.16	59.13	59.48	59.64	59.52	59.50	6.16	106.67
11	PFNA	59.77	59.56	59.53	59.83	59.86	59.52	59.38	59.63	6.58	106.12
12	L-PFNS	54.97	55.67	54.82	54.88	55.24	55.47	55.35	55.20	3.28	103.84
13	PFDA	56.84	56.82	56.79	56.46	56.78	56.64	56.78	56.73	3.08	107.30
14	L-PFDS	54.17	54.10	52.82	55.45	54.79	53.87	53.54	54.11	1.57	105.08
15	PFUdA	54.72	54.19	55.60	55.76	54.36	55.26	54.95	54.98	1.05	107.85
16	L-PFUdS	55.13	55.44	54.02	54.99	55.51	55.08	55.21	55.05	1.48	107.16
17	PFDoA	52.49	52.75	53.72	53.54	53.59	53.71	53.57	53.34	0.84	105.00
18	L-PFDoS	48.56	48.63	46.60	47.39	48.24	48.70	47.72	47.98	0.56	94.84
19	PFTTrDA	54.50	53.84	53.13	54.65	54.28	54.95	55.56	54.42	0.47	107.90
20	L-PFTTrDS	53.16	53.52	53.03	53.16	53.02	53.78	53.19	53.27	0.71	105.12

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 (ng/L)	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	1.0	4.05	3.01	2.50	3.20	2.31	2.90	20.56
		5.0	1.50	2.11	2.51	1.97	1.39	1.98	21.55
		50	0.48	2.65	1.95	1.82	1.89	1.77	40.14
2	PFPeA	1.0	3.29	2.37	2.38	2.66	2.72	2.53	12.85
		5.0	3.02	2.83	2.74	1.79	1.11	1.85	33.85
		50	1.52	2.95	1.88	2.26	1.83	1.22	31.13
3	L-PFBS	1.0	4.11	3.45	4.20	3.13	3.19	4.35	14.51
		5.0	3.60	1.87	0.86	2.25	1.47	1.19	52.16
		50	2.80	2.62	2.08	2.11	1.99	1.86	16.78
4	L-PFPeS	1.0	3.02	3.97	2.60	3.28	3.25	3.55	14.13
		5.0	2.81	2.14	1.77	1.98	1.58	1.93	20.80
		50	2.40	2.53	2.05	2.12	1.21	1.89	22.86
5	PFHxA	1.0	3.32	2.15	3.98	3.63	3.25	4.03	20.34
		5.0	2.74	2.77	2.99	1.79	1.37	1.83	29.67
		50	2.63	2.41	3.11	2.98	3.98	1.47	30.09
6	L-PFHxS	1.0	3.13	2.55	2.92	3.46	3.01	2.92	9.92
		5.0	3.09	3.48	2.26	1.48	3.00	3.26	27.15
		50	2.75	2.48	2.95	2.11	3.01	2.83	12.58
7	PFHpA	1.0	2.08	3.41	2.52	2.80	2.70	3.77	21.35
		5.0	3.38	2.90	2.97	2.46	1.71	1.59	28.89
		50	3.72	2.43	4.32	2.44	2.02	2.08	33.62
8	L-PFHpS	1.0	2.96	2.69	4.24	2.33	3.10	3.54	21.46
		5.0	3.49	2.37	1.62	2.20	2.08	1.44	32.89
		50	3.58	2.83	2.51	1.85	2.24	2.25	23.73
9	PFOA	1.0	3.34	3.31	1.80	2.58	2.31	3.56	24.62
		5.0	1.53	4.16	2.57	2.33	1.77	2.21	38.22
		50	1.21	1.38	1.95	1.32	2.25	1.14	29.20
10	L-PFOS	1.0	3.91	3.70	3.34	3.85	1.95	2.97	22.65
		5.0	3.31	2.43	2.76	2.00	2.19	1.85	22.37
		50	3.74	2.58	3.16	1.53	2.44	2.29	28.92
11	PFNA	1.0	4.07	5.43	3.50	3.09	3.18	3.99	22.21
		5.0	1.19	3.46	1.37	1.88	3.00	1.23	48.60
		50	3.65	2.04	3.19	2.70	2.46	1.77	26.76

12	L-PFNS	1.0	3.60	4.04	2.32	3.45	3.04	3.13	17.88
		5.0	2.06	3.57	1.75	1.96	1.97	1.49	34.45
		50	2.08	1.82	1.57	1.83	1.41	1.30	17.25
13	PFDA	1.0	2.58	2.99	2.84	3.67	2.22	2.63	17.39
		5.0	3.20	2.25	2.20	1.65	0.86	1.83	38.72
		50	2.85	3.05	3.83	2.38	3.10	1.33	30.58
14	L-PFDS	1.0	2.19	2.95	3.06	3.57	2.88	2.23	18.75
		5.0	3.51	2.19	2.44	2.32	2.15	1.76	24.79
		50	2.66	2.48	1.79	2.47	1.71	1.63	21.69
15	PFUdA	1.0	4.44	2.90	3.82	4.62	4.03	2.94	19.32
		5.0	3.18	2.38	2.47	2.50	2.32	0.71	36.27
		50	2.74	3.48	1.85	1.38	2.87	1.78	34.20
16	L-PFUdS	1.0	5.44	4.91	2.99	4.07	6.45	3.13	30.14
		5.0	1.87	1.83	2.60	1.92	1.26	1.50	24.79
		50	4.84	1.48	2.42	2.39	1.67	1.53	53.24
17	PFD _o A	1.0	3.65	3.80	3.31	2.97	3.93	3.34	10.27
		5.0	4.35	2.02	1.61	2.23	2.50	2.07	39.33
		50	4.48	2.47	2.45	1.64	2.39	1.96	38.65
18	L-PFD _o S	1.0	3.44	4.74	3.88	3.02	4.11	3.53	15.79
		5.0	3.19	2.63	1.91	2.43	2.52	1.46	25.51
		50	3.94	3.78	5.33	2.45	1.85	1.74	44.27
19	PFT _o DA	1.0	3.84	3.60	6.15	3.74	4.99	4.20	22.34
		5.0	3.47	2.46	2.17	2.06	1.59	1.96	28.13
		50	2.38	1.57	2.33	2.40	1.29	1.94	23.65
20	L-PFT _o DS	1.0	5.53	5.12	3.86	5.18	4.24	4.20	14.35
		5.0	2.59	2.66	2.06	2.33	1.78	1.40	22.79
		50	4.19	2.12	2.74	1.98	1.78	1.96	36.89

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 (ng/L)	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	1.0	100.35	106.13	109.75	92.21	99.18	88.16	88.16~109.75
		5.0	116.23	106.71	98.74	100.73	101.88	100.68	98.74~116.23
		50	111.72	113.93	101.30	111.88	109.28	104.98	101.30~113.93
2	PFPeA	1.0	100.46	106.73	113.98	97.15	106.38	92.43	92.43~113.98
		5.0	110.13	96.00	104.60	91.64	94.67	91.00	91.00~110.13
		50	107.77	110.85	94.80	109.86	106.89	104.08	94.80~110.85
3	L-PFBS	1.0	82.56	106.28	96.85	97.33	96.26	96.53	82.56~106.28
		5.0	107.35	102.78	92.16	105.32	105.36	105.52	92.16~107.35
		50	107.40	109.11	97.44	108.32	105.18	102.71	97.44~109.11
4	L-PFPeS	1.0	99.07	114.89	114.36	107.05	98.70	103.58	98.70~114.89
		5.0	109.45	107.09	93.85	105.51	108.39	101.20	93.85~109.45
		50	113.25	114.76	99.57	114.39	103.48	108.20	99.57~114.76
5	PFHxA	1.0	89.56	105.28	113.54	106.29	97.75	102.64	89.56~113.54
		5.0	109.16	109.33	104.34	110.60	92.66	97.19	92.66~110.60
		50	114.06	116.10	108.66	103.30	114.34	109.11	103.30~116.10
6	L-PFHxS	1.0	92.72	108.38	108.14	109.49	98.40	100.26	83.96~112.47
		5.0	113.46	113.42	99.70	114.54	94.28	97.51	94.28~114.54
		50	114.28	118.50	106.64	103.87	102.38	108.87	102.38~118.50
7	PFHpA	1.0	99.87	113.98	109.99	102.56	97.93	95.24	95.24~113.89
		5.0	116.76	116.07	109.94	109.22	108.77	114.97	108.77~116.76
		50	114.67	116.60	105.02	107.90	105.50	106.98	105.02~116.60
8	L-PFHpS	1.0	105.17	103.63	119.14	101.51	93.76	95.50	93.76~119.14
		5.0	116.17	108.29	93.80	110.08	105.61	116.79	93.80~116.79
		50	110.87	112.39	103.19	113.79	108.41	108.09	103.19~113.79
9	PFOA	1.0	96.13	99.82	116.39	97.20	95.41	104.69	95.41~116.39
		5.0	96.02	91.27	112.15	91.01	98.71	102.68	91.01~112.15
		50	115.39	117.37	107.39	105.18	105.56	106.15	105.18~117.37
10	L-PFOS	1.0	96.38	85.62	112.77	94.43	97.45	97.59	85.62~112.77
		5.0	109.91	102.47	107.89	107.92	103.41	110.36	102.47~110.36
		50	112.21	112.72	104.45	111.74	108.44	106.67	104.45~112.72
11	PFNA	1.0	91.13	105.26	114.12	107.52	97.73	103.79	91.12~114.12
		5.0	102.35	102.25	97.69	103.43	103.44	104.59	97.69~104.59
		50	110.26	112.36	102.99	111.51	108.24	106.12	102.99~112.38
12	L-PFNS	1.0	104.79	89.11	100.14	92.78	97.14	95.09	89.11~104.79

		5.0	113.52	90.41	89.49	97.91	93.98	99.86	89.49~113.52
		50	105.65	108.69	97.68	108.90	101.66	103.84	97.68~108.90
13	PFDA	1.0	87.19	89.62	122.43	103.41	96.79	100.93	87.19~122.43
		5.0	116.02	115.45	106.40	105.67	106.25	103.58	103.58~116.02
		50	108.81	113.01	109.23	112.33	107.03	107.30	107.30~113.01
14	L-PFDS	1.0	99.64	90.90	105.86	103.16	96.65	101.71	90.90~105.86
		5.0	112.05	107.48	91.82	110.48	111.22	110.95	91.82~112.05
		50	109.05	110.22	94.09	110.17	107.13	105.08	94.09~110.22
15	PFUDa	1.0	98.81	96.93	111.87	110.86	106.98	102.30	96.93~111.87
		5.0	113.91	113.59	92.79	96.18	105.21	108.43	92.79~113.91
		50	114.77	114.67	103.77	109.36	106.28	107.85	103.77~114.77
16	L-PFUDs	1.0	96.04	83.79	110.79	95.41	91.52	97.86	83.79~110.79
		5.0	117.24	98.93	92.46	104.63	104.01	100.16	92.46~117.24
		50	111.24	112.27	94.52	112.12	104.97	107.16	94.52~112.12
17	PFDaA	1.0	89.20	82.76	102.76	89.15	85.94	93.52	82.76~102.76
		5.0	112.69	104.78	86.77	102.18	102.23	99.44	86.77~112.69
		50	109.49	110.96	92.25	103.78	107.56	105.00	92.25~110.96
18	L-PFDaS	1.0	100.37	90.31	117.00	95.04	97.50	99.89	90.31~117.00
		5.0	96.10	91.76	99.28	95.15	94.78	95.77	91.76~99.28
		50	89.06	90.49	92.15	92.88	94.76	94.84	89.06~94.84
19	PFTrDA	1.0	107.19	99.69	102.30	103.01	103.03	102.29	99.69~107.19
		5.0	116.55	111.61	86.91	107.13	114.21	107.11	86.91~116.55
		50	112.06	112.29	91.18	112.89	109.84	107.90	91.18~112.89
20	L-PFTrDS	1.0	104.22	93.31	99.02	98.75	101.64	95.78	93.31~104.22
		5.0	114.74	109.99	90.35	109.61	106.25	106.60	90.35~114.74
		50	108.65	110.08	91.67	110.07	107.32	105.12	91.67~110.08