

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1333—2023

水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐 类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四 极杆质谱法

Water quality—Determination of perfluorooctanesulfonic acid,
perfluorooctanoic acid and their salts—Isotope dilution liquid
chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

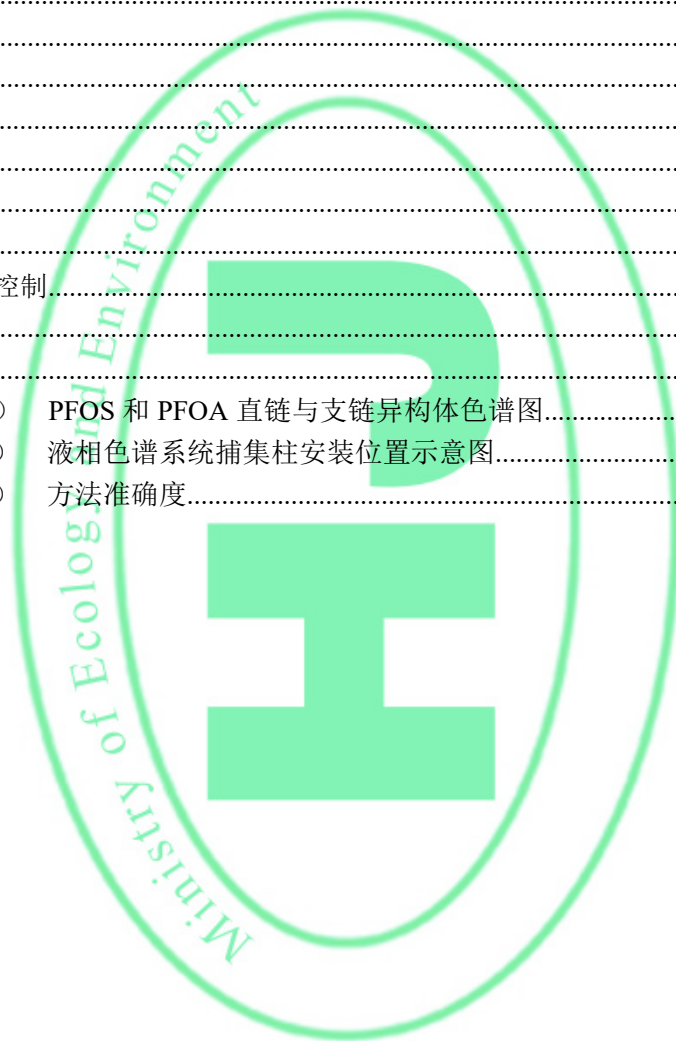
2023-12-05 发布

2024-07-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	7
10 准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处置.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（资料性附录） PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体色谱图.....	10
附录 B（资料性附录） 液相色谱系统捕集柱安装位置示意图.....	11
附录 C（资料性附录） 方法准确度.....	12



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中全氟辛基磺酸及其盐类、全氟辛酸及其盐类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中直链全氟辛基磺酸及其盐类、直链全氟辛酸及其盐类的同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准的附录 A～附录 C 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心、生态环境部对外合作与交流中心和中国环境科学研究院。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、广东省生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、山东省分析测试中心和中特依迪亚（北京）环境检测分析股份有限公司。

本标准生态环境部 2023 年 12 月 5 日批准。

本标准自 2024 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定

同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法

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

1 适用范围

本标准规定了测定水中全氟辛基磺酸及其盐类、全氟辛酸及其盐类的同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中直链全氟辛基磺酸及其盐类（perfluorooctanesulfonic acid and perfluorooctanesulfonate, PFOS）、直链全氟辛酸及其盐类（perfluorooctanoic acid and perfluorooctanoate, PFOA）的测定。

取样量为 0.5 L，定容体积为 1.0 ml，进样体积为 5.0 μ l 时，PFOS（以对应酸的浓度计）的方法检出限为 0.6 ng/L，测定下限为 2.4 ng/L，PFOA（以对应酸的浓度计）的方法检出限为 0.5 ng/L，测定下限为 2.0 ng/L。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3	海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水环境质量监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ 442.3	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品中的 PFOS 和 PFOA 经弱阴离子交换固相萃取柱富集净化，用液相色谱-三重四极杆质谱测定，根据保留时间、特征离子丰度比定性，同位素稀释法定量。

4 干扰和消除

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

4.2 支链异构体可能对测定产生干扰，应优化色谱条件，使支链与直链 PFOS 和 PFOA 有效分离。PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体色谱图参见附录 A。

4.3 液相色谱系统可能含有 PFOA，可使用捕集柱分离样品中 PFOA 与仪器背景干扰，液相色谱系统捕集柱安装位置示意图参见附录 B；也可将液相色谱系统中聚四氟乙烯材质配件更换为聚醚醚酮或不锈钢材质。

4.4 在满足方法检出限的前提下可适当减少取样量以降低样品基质效应。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

5.2 乙酸（CH₃COOH）：色谱纯。

5.3 氨水（NH₃·H₂O）： $w \in [25\%, 28\%]$ 。

5.4 乙酸铵（CH₃COONH₄）：优级纯。

5.5 氨水-甲醇混合溶液。

用氨水（5.3）和甲醇（5.1）按 2:98 的体积比混合，临用现配。

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

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

5.7 乙酸铵缓冲液： $\text{pH} \approx 4$ 。

称取 387 mg 乙酸铵（5.4），加入 1.143 ml 乙酸（5.2）、1000 ml 水，混匀。

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

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

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

移取适量 PFOS 标准贮备液（5.8），用甲醇（5.1）稀释，PFOS 标准使用液密封、避光，4 °C 以下冷藏可保存 60 d。

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

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

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

移取适量 PFOA 标准贮备液（5.10），用甲醇（5.1）稀释，PFOA 标准使用液密封、避光，4 °C 以下冷藏可保存 60 d。

5.12 提取内标混合贮备液： $\rho = 2.00 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

使用碳同位素标记全氟辛基磺酸或其盐类（¹³C₄-PFOS）和碳同位素标记全氟辛酸或其盐类（¹³C₄-PFOA）作为提取内标，市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

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

移取适量提取内标混合贮备液（5.12），用甲醇（5.1）稀释，提取内标使用液密封、避光，4 °C 以下冷藏可保存 60 d。

5.14 进样内标贮备液： $\rho = 50.0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

使用碳同位素标记全氟辛酸或其盐类（¹³C₂-PFOA）作为进样内标，市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

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

移取适量进样内标贮备液（5.14），用甲醇（5.1）稀释，进样内标使用液密封、避光，4 °C 以下冷藏可保存 60 d。

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

- 5.17 弱阴离子交换固相萃取柱 II：填料为键合哌嗪的 *N*-乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物，500 mg/6 ml，或其他等效固相萃取柱。
- 5.18 滤膜：玻璃纤维或石英材质，0.45 μm。
- 5.19 针头式过滤器：聚丙烯或尼龙材质，0.22 μm、0.45 μm。
- 5.20 氮气：纯度 ≥99.99%。

6 仪器和设备

- 6.1 采样瓶：聚丙烯或聚乙烯材质，1 L。
- 6.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪：液相色谱仪具备梯度洗脱功能，三重四极杆质谱仪配有电喷雾离子源，具备多反应监测功能。
- 6.3 色谱柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，填料粒径为 1.8 μm，柱长为 100 mm，内径为 2.1 mm。或其他性能相近的色谱柱。
- 6.4 捕集柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，填料粒径为 1.8 μm~5 μm，柱长为 50 mm，内径为 2.1 mm。或其他性能相近的色谱柱。
- 6.5 固相萃取装置：富集管路和固相萃取柱适配器均为聚丙烯材质。
- 6.6 水样抽滤装置：聚砜树脂等材质，避免使用玻璃材质。
- 6.7 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 6.8 烧杯：聚丙烯材质。
- 6.9 量筒：聚丙烯材质。
- 6.10 离心管：聚丙烯材质。
- 6.11 进样瓶：聚丙烯材质，2 ml。
- 6.12 容量瓶：聚丙烯材质。
- 6.13 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。将样品置于采样瓶（6.1）中，密封、避光，4℃以下冷藏保存，14 d 内完成试样的制备。

采集样品时应同时采集全程序空白样品。用采样瓶（6.1）装满水带至采样现场，采样时将水转移至另一个采样瓶（6.1）中，作为全程序空白样品，随实际样品一起保存并运输至实验室。

7.2 试样的制备

7.2.1 过滤

量取 500 ml 样品（7.1）于烧杯（6.8）中，加入 50.0 μl 提取内标使用液（5.13），混匀，使用水样抽滤装置（6.6）和滤膜（5.18）过滤。过滤后用乙酸（5.2）或氨水（5.3）调节 pH 值至 6~8。

7.2.2 固相萃取

依次用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液（5.5）、6 ml 甲醇（5.1）和 6 ml 水活化弱阴离子交换固相萃取柱 I（5.16），在活化过程中应确保固相萃取柱填料不暴露于空气中。将过滤后的样品（7.2.1）以 3 ml/min~

HJ 1333—2023

5 ml/min 的流速通过固相萃取柱后，依次用 6 ml 水和 8 ml 乙酸铵缓冲液（5.7）淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。用氮气（5.20）吹扫或固相萃取装置（6.5）的真空泵抽气干燥固相萃取柱 10 min，去除柱中残留水分。用 8 ml 甲醇（5.1）以 1 ml/min~3 ml/min 的流速淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。再用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液（5.5）以 1 ml/min~3 ml/min 的流速洗脱固相萃取柱，收集洗脱液于离心管（6.10）中。

注：可使用弱阴离子交换固相萃取柱 II（5.17），或减少取样量以防止填料穿透。

7.2.3 浓缩

用浓缩装置（6.7）将洗脱液（7.2.2）浓缩至近干，加入 50.0 μl 进样内标使用液（5.15），用甲醇（5.1）定容至 1.0 ml，混匀后经针头式过滤器（5.19）过滤至进样瓶（6.11）中，密封、避光，4 ℃ 以下冷藏保存，28 d 内完成分析。

7.3 空白试样的制备

用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

流动相 A：甲醇（5.1）；流动相 B：乙酸铵水溶液（5.6）；柱温：35 ℃；进样体积：5.0 μl；流速：0.3 ml/min；梯度洗脱程序见表 1。

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相A (%)	流动相B (%)
0	30	70
7	60	40
13	95	5
16	95	5
16.1	30	70
20	30	70

8.1.2 质谱

8.1.2.1 质谱参考条件

电喷雾离子源，负离子模式；监测方式：多反应监测；毛细管电压：2500 V；真空接口温度：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。多反应监测条件见表 2。

表2 质谱多反应监测条件

编号	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (V)
1	PFOA	413	369*	15	13
		413	169#	15	24
2	$^{13}\text{C}_2$ -PFOA	415	370*	15	13
		415	169#	15	24
3	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	417	372*	15	13
		417	172#	15	24
4	PFOS	499	80*	62	60
		499	99#	62	55
5	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS	503	80*	62	60
		503	99#	62	55

注：*为定量离子，#为定性离子。

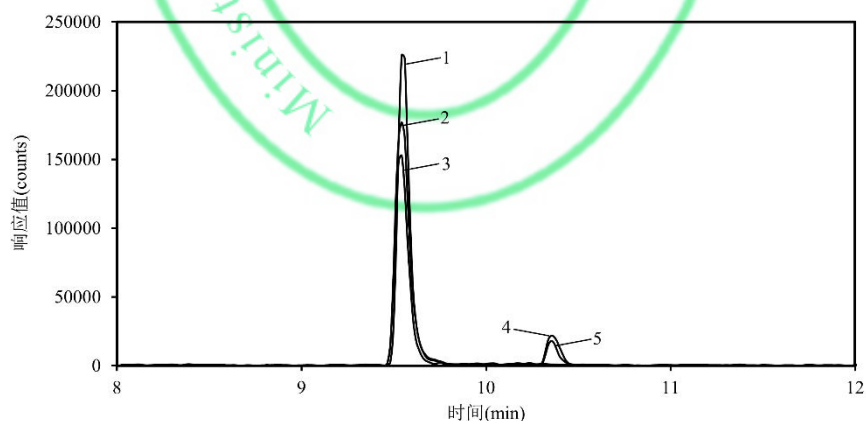
8.1.2.2 质谱仪的调谐

按照仪器说明书调谐仪器并确认仪器性能，仪器性能正常后测定样品。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的配制与测定

移取适量 PFOS 标准使用液 (5.9) 和 PFOA 标准使用液 (5.11) 于 5 ml 容量瓶 (6.12) 中，加入 250 μl 提取内标使用液 (5.13) 和 250 μl 进样内标使用液 (5.15)，用甲醇 (5.1) 定容，配制成浓度分别为 1.00 ng/ml、2.00 ng/ml、5.00 ng/ml、10.0 ng/ml、20.0 ng/ml、50.0 ng/ml、100 ng/ml 的标准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件 (8.1)，由低浓度到高浓度依次进样。记录各目标化合物、提取内标、进样内标的保留时间和定量离子峰面积。PFOS 和 PFOA 的总离子色谱图见图 1。



1——PFOA；2—— $^{13}\text{C}_2$ -PFOA（进样内标）；3—— $^{13}\text{C}_4$ -PFOA（提取内标）；4—— $^{13}\text{C}_4$ -PFOS（提取内标）；5——PFOS。

图1 PFOS 和 PFOA 的总离子色谱图 ($\rho = 10 \text{ ng/ml}$)

8.2.2 平均相对响应因子计算

目标化合物 i 的相对响应因子按照公式 (1) 计算。

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

式中： $\text{RRF}_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；

$A_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 定量离子的峰面积；

$A_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标定量离子的峰面积；

$\rho_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标的质量浓度，ng/ml；

$\rho_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的质量浓度，ng/ml。

目标化合物 i 的平均相对响应因子按照公式 (2) 计算。

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

式中： $\overline{\text{RRF}}_{s,i}$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子；

$\text{RRF}_{s,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

目标化合物 i 对应提取内标的相对响应因子按照公式 (3) 计算。

$$\text{RRF}_{es,ij} = \frac{A_{es,ij}}{A_{is,j}} \times \frac{\rho_{is,j}}{\rho_{es,ij}} \quad (3)$$

式中： $\text{RRF}_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标的相对响应因子；

$A_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标定量离子的峰面积；

$A_{is,j}$ ——标准系列中第 j 点进样内标定量离子的峰面积；

$\rho_{is,j}$ ——标准系列中第 j 点进样内标的质量浓度，ng/ml；

$\rho_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标的质量浓度，ng/ml。

目标化合物 i 对应提取内标的平均相对响应因子按照公式 (4) 计算。

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

式中： $\overline{\text{RRF}}_{es,i}$ ——目标化合物 i 对应提取内标的平均相对响应因子；

$\text{RRF}_{es,ij}$ ——标准系列中第 j 点目标化合物 i 对应提取内标的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

8.3 试样测定

按照与标准系列的配制与测定 (8.2.1) 相同的仪器条件测定试样 (7.2)。

8.4 空白试验

按照与试样测定 (8.3) 相同的仪器条件测定实验室空白试样 (7.3)。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据保留时间与离子丰度比定性分析。目标化合物保留时间应与样品中对应提取内标保留时间一致。比较试样中目标化合物 i 定性离子的相对丰度 $K_{\text{sam},i}$ 与浓度接近的标准溶液中定性离子相对丰度 $K_{\text{std},i}$ ，绝对偏差在 $\pm 30\%$ 以内时，即可判定为样品中存在该目标化合物。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

9.2 结果计算

9.2.1 试样中提取内标质量的计算

试样中目标化合物 i 对应提取内标的质量浓度按照公式 (7) 计算。

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

式中： $\rho_{\text{es},i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标的质量浓度，ng/ml；

$A_{\text{es},i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标定量离子的峰面积；

A_{is} ——进样内标定量离子的峰面积；

ρ_{is} ——进样内标的质量浓度，ng/ml；

$\overline{\text{RRF}}_{\text{es},i}$ ——目标化合物 i 对应提取内标的平均相对响应因子。

试样中目标化合物 i 对应提取内标的质量按照公式 (8) 计算。

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

式中： $m_{\text{es},i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标的质量，ng；

$\rho_{\text{es},i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标的质量浓度，ng/ml；

V_{c} ——试样定容体积，ml。

9.2.2 试样中目标化合物质量浓度的计算

试样中目标化合物 i 的质量浓度按公式 (9) 计算。

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

式中： $\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度，ng/ml；

$A_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 定量离子的峰面积；

$A_{es,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标定量离子的峰面积；

$\rho_{es,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标添加的质量浓度，ng/ml；

$\overline{RRF}_{s,i}$ ——目标化合物 i 的平均相对响应因子。

9.2.3 样品中目标化合物质量浓度的计算

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

$$\rho_i = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{V} \times \frac{M_{a,i}}{M_{s,i}} \quad (10)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物 i 的质量浓度（以对应酸的浓度计），ng/L；

$\rho_{c,i}$ ——试样中目标化合物 i 的质量浓度，ng/ml；

V_c ——试样定容体积，ml；

V ——取样量，L；

$M_{a,i}$ ——目标化合物 i 对应酸的分子量；

$M_{s,i}$ ——标准溶液中目标化合物 i 对应盐的分子量。

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对 PFOS 和 PFOA 加标浓度均分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 的空白样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~15%、0.8%~15%、1.3%~15%；实验室间相对标准偏差分别为 12%~14%、11%、8.6%~12%；重复性限分别为 1.1 ng/L~1.2 ng/L、5.2 ng/L~7.9 ng/L、33 ng/L~35 ng/L；再现性限分别为 2.0 ng/L~2.2 ng/L、13 ng/L~14 ng/L、56 ng/L~69 ng/L。

6 家实验室对 PFOS 和 PFOA 加标浓度均分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 的地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~28%、1.3%~25%、1.3%~21%；实验室间相对标准偏差分别为 9.8%~31%、3.4%~12%、2.5%~16%；重复性限分别为 1.6 ng/L~2.6 ng/L、8.1 ng/L~17 ng/L、29 ng/L~48 ng/L；再现性限分别为 2.1 ng/L~5.7 ng/L、9.0 ng/L~21 ng/L、30 ng/L~103 ng/L。

方法精密度结果参见附录 C 中表 C.1。

10.2 正确度

6家实验室对PFOS和PFOA加标浓度均分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L的空白样品重复测定6次：加标回收率范围分别为74.0%~118%、77.0%~119%、70.0%~105%；加标回收率最终值分别为98.3%±24%~98.7%±28%、95.2%±21%~101%±21%、91.1%±22%~99.0%±17%。

6家实验室对PFOS和PFOA加标浓度均分别为5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L的地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等统一实际样品重复测定6次：加标回收率范围分别为65.3%~123%、72.0%~121%、81.9%~123%；加标回收率最终值分别为88.3%±24%~97.3%±33%、90.3%±19%~102%±20%、98.9%±29%~107%±12%。

提取内标回收率范围为40.3%~155%。

方法正确度结果参见附录C中表C.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每20个或每批次样品（少于20个）至少分析1个全程序空白和1个实验室空白，空白测试结果应低于方法检出限。

11.2 校准

相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，重新测定标准系列并计算相对响应因子。选择标准系列中间点的标准溶液连续校准，每分析20个或每批次样品（少于20个）连续校准1次，测定结果相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。

11.3 平行样

每20个或每批次样品（少于20个）至少分析1个平行样，平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

11.4 基体加标

每20个或每批次样品（少于20个）至少分析1个基体加标样品，加标回收率应在60%~130%之间。

11.5 提取内标回收率

提取内标回收率应在40%~160%之间。

12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

13 注意事项

玻璃容器可能吸附目标化合物，采样和分析过程中应避免使用玻璃材质器皿。

附录 A
(资料性附录)
PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体色谱图

在仪器参考条件(8.1)下, PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体色谱图见图 A.1。

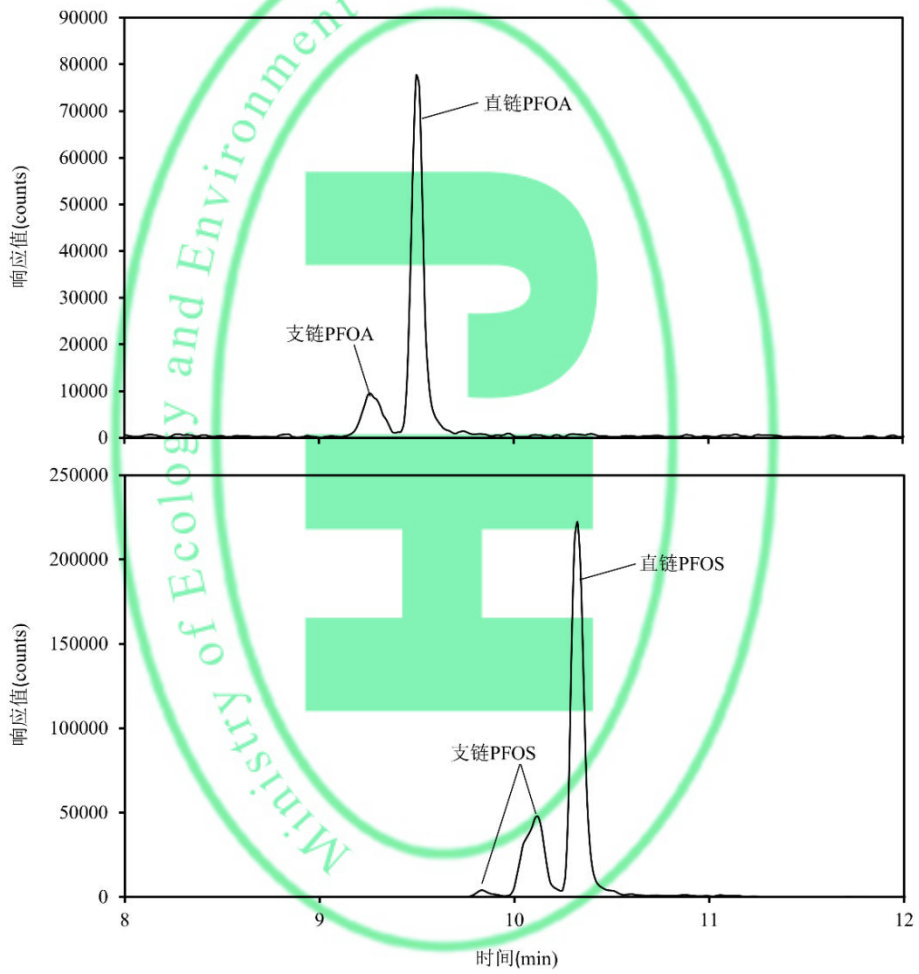


图 A.1 PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体色谱图

附录 B
 (资料性附录)
 液相色谱系统捕集柱安装位置示意图

液相色谱系统捕集柱安装位置示意图见图 B.1。

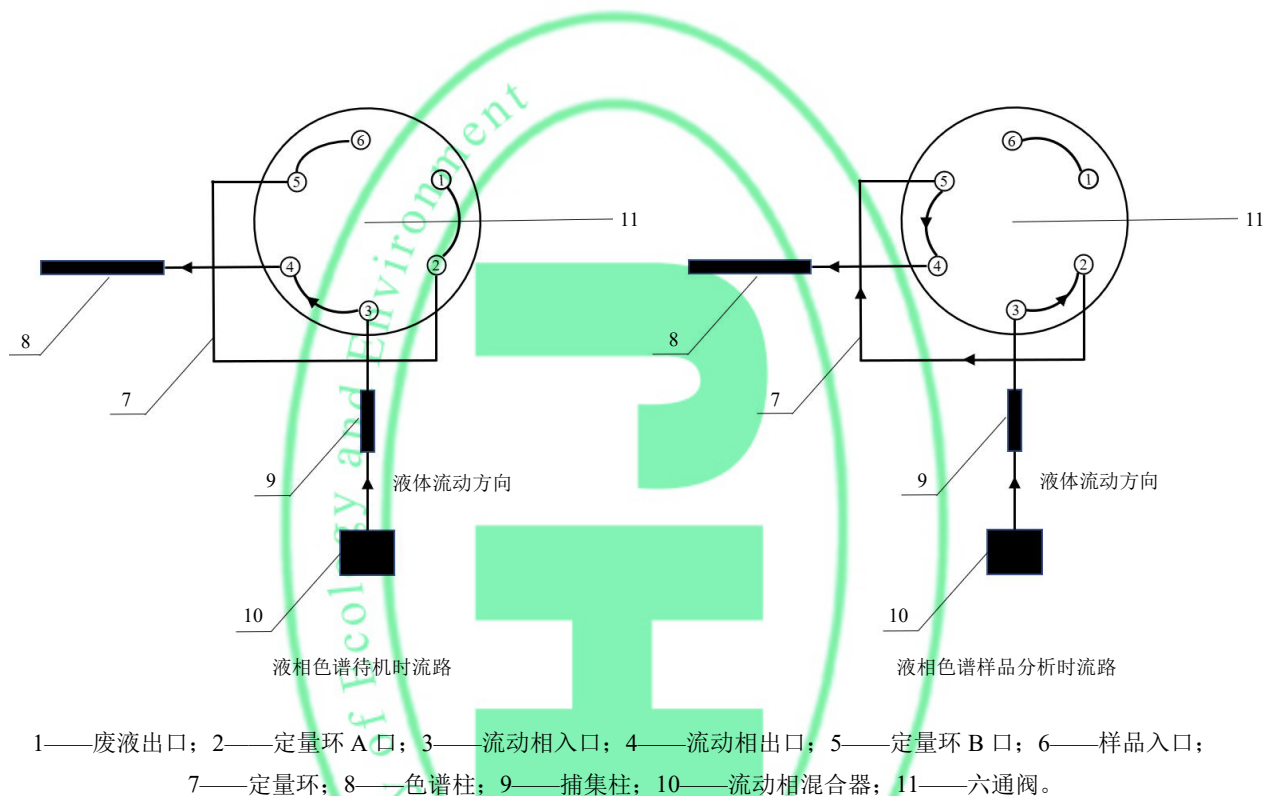


图 B.1 捕集柱安装位置示意图

附录 C
(资料性附录)
方法准确度

全氟辛基磺酸 (CAS No.: 1763-23-1) 及其盐类、全氟辛酸 (CAS No.: 335-67-1) 及其盐类的方法精密度结果汇总见表 C.1, 方法正确度结果汇总见表 C.2。

表 C.1 方法精密度

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 (ng/L)	再现性限 (ng/L)
全氟辛基磺酸 及其盐类 (以酸计)	空白	5.00	3.3~15	14	1.2	2.2
		40.0	1.9~15	11	7.9	14
		200	1.3~15	12	35	69
	地下水	5.00	2.9~23	9.8	1.7	2.1
	海水	5.00	3.6~28	31	2.6	5.7
		40.0	3.1~9.7	8.3	8.1	12
	地表水	40.0	4.0~25	12	17	21
	生活污水	40.0	1.5~21	11	11	17
		200	2.1~12	7.4	40	57
工业废水	200	1.4~21	16	48	103	
全氟辛酸 及其盐类 (以酸计)	空白	5.00	3.4~15	12	1.1	2.0
		40.0	0.8~9.0	11	5.2	13
		200	2.0~12	8.6	33	56
	地下水	5.00	1.6~9.2	10	1.7	3.1
	海水	5.00	4.6~13	15	1.6	3.0
		40.0	1.3~15	3.4	8.9	9.0
	地表水	40.0	3.0~16	9.2	9.8	15
	生活污水	40.0	2.1~14	11	9.6	15
		200	1.3~17	5.7	47	55
工业废水	200	2.1~9.1	2.5	29	30	

表 C.2 方法正确度

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	原样浓度均值 (ng/L)	加标后浓度均值 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
全氟辛基磺酸 及其盐类 (以酸计)	空白	5.00	N.D.	4.9	74.0~114	98.7±28
		40.0	N.D.	38.1	77.0~105	95.2±21
		200	N.D.	182	70.0~101	91.1±22
	地下水	5.00	0.7	5.1	72.0~105	88.3±24
	海水	5.00	1.1	6.0	77.7~123	97.1±31
		40.0	1.1	42.1	92.7~116	102±20
	地表水	40.0	2.5	42.5	90.5~121	100±26
	生活污水	40.0	3.3	41.4	86.1~118	95.3±23
		200	3.3	216	97.8~121	106±17
工业废水	200	9.1	207	81.9~123	98.9±29	
全氟辛酸 及其盐类 (以酸计)	空白	5.00	N.D.	4.9	86.0~118	98.3±24
		40.0	N.D.	40.5	86.8~119	101±21
		200	N.D.	198	82.0~105	99.0±17
	地下水	5.00	4.8	9.3	74.7~108	90.2±22
	海水	5.00	1.6	6.5	65.3~109	97.3±33
		40.0	1.6	41.4	95.1~103	99.5±6.6
	地表水	40.0	8.5	44.6	72.0~97.3	90.3±19
	生活污水	40.0	5.4	42.4	74.1~105	92.3±21
		200	5.4	219	100~117	107±12
工业废水	200	0.8	201	97.0~103	100±4.8	