

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1334—2023

土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法

Soil and sediment—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。

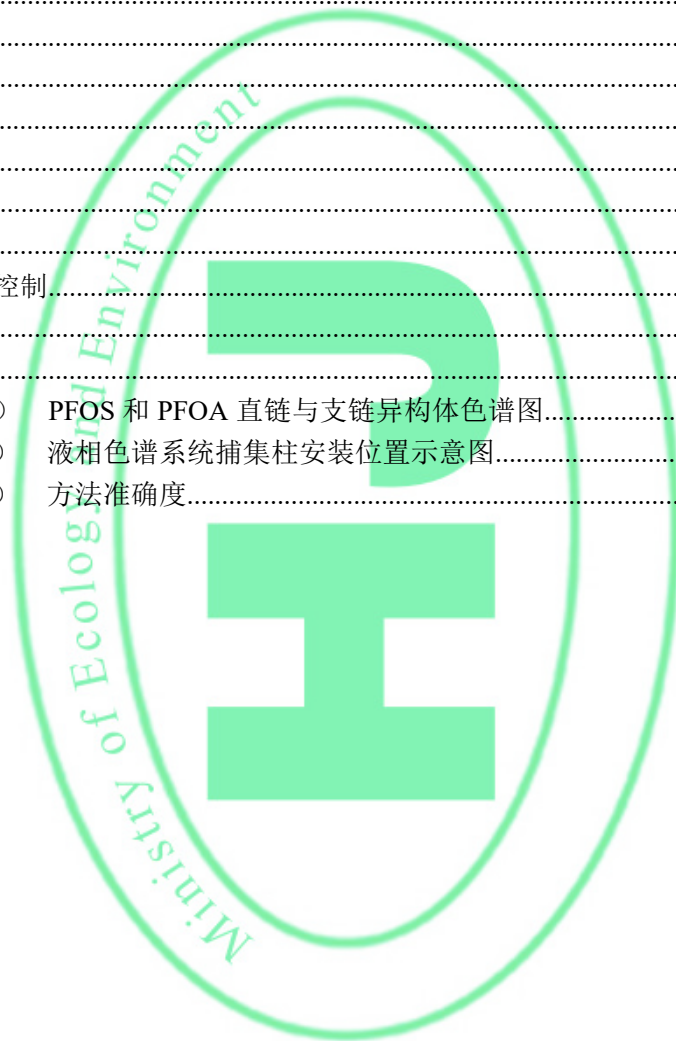
2023-12-05 发布

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.....	9
11 质量保证和质量控制.....	10
12 废物处置.....	10
13 注意事项.....	10
附录 A（资料性附录） PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体色谱图.....	11
附录 B（资料性附录） 液相色谱系统捕集柱安装位置示意图.....	12
附录 C（资料性附录） 方法准确度.....	13



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物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。

本标准规定了测定土壤和沉积物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持依迪亚（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。

土壤和沉积物 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定

同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法

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

本标准规定了测定土壤和沉积物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。

本标准适用于土壤和沉积物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 2 g，试样定容体积为 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 0.4 μ g/kg，测定下限为 1.6 μ g/kg；PFOA（以对应酸的浓度计）的方法检出限为 0.5 μ g/kg，测定下限为 2.0 μ g/kg。

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
GB 17378.5	海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范
HJ 442.4	近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 方法原理

土壤和沉积物中的 PFOS 和 PFOA 经甲醇水溶液提取、弱阴离子交换固相萃取柱净化，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 分析过程中含氟聚合物（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 PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体有效分

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，可通过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。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为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 甲醇-水混合溶液。

用甲醇（5.1）和水按 1:1 的体积比混合，临用现配。

5.6 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。

5.7 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。

5.8 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。

5.9 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。

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

移取适量 PFOS 标准贮备液（5.9），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。

5.11 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。

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

移取适量 PFOA 标准贮备液（5.11），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。

5.13 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。

5.14 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标准贮备液（5.13），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。

5.15 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，使用时应恢复至室温并摇匀。

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

取适量进样内标贮备液（5.15），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。

5.17 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。

5.18 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。

5.19 石英砂：粒径 150 μm ~250 μm （100 目~60 目）。

马弗炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h，稍冷却后置于洁净干燥器中备用。

5.20 针头式过滤器：聚丙烯或尼龙材质，0.22 μm 、0.45 μm 、0.8 μm 。

5.21 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.22 砂纸：25 μm ~75 μm （500 目~200 目）。

5.23 铜丝：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

使用前用砂纸（5.22）打磨，去除表层氧化物。再依次使用水、甲醇（5.1）清洗，使用氮气（5.21）干燥，使铜丝具有光亮的表面，每次临用前处理。

6 仪器和设备

6.1 采样容器：不含氟聚合物材质容器。

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 冷冻干燥仪。

6.6 提取装置：水平振荡仪或其他性能相当的设备。

6.7 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

6.8 分析天平：实际分度值为 0.01 g。

6.9 离心机：最小离心力 2000 \times g。

6.10 涡旋振荡混匀器。

6.11 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。

6.12 样品筛：不锈钢材质，孔径为 250 μm （60 目）。

6.13 烧杯：聚丙烯材质。

6.14 离心管：聚丙烯材质。

6.15 进样瓶：聚丙烯材质，2 ml。

6.16 容量瓶：聚丙烯材质。

6.17 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

分别按照 HJ/T 166、HJ/T 91、HJ 442.4、GB 17378.3 的相关要求采集和保存土壤和沉积物样品。采样量不少于 250 g。样品采集后，置于采样容器（6.1）中，密封、避光，4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏保存，28 d 内完成提取。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），自然阴干或冷冻干燥后，研磨、均质、过样品筛（6.12）。

7.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

7.4 试样的制备

7.4.1 提取

准确称取 2.0 g 样品（7.2）转入 50 ml 离心管（6.14）中，加入 50.0 μ l 提取内标使用液（5.14）和 10 ml 甲醇-水混合溶液（5.5），用涡旋振荡混匀器（6.10）混合 1 min。用提取装置（6.6）以 300 r/min 常温振荡 2 h，用离心机（6.9）离心 10 min。转移上清液于另一支离心管（6.14）中。在保留样品的离心管中加入 10 ml 甲醇-水混合溶液（5.5）重复提取 1 次，合并 2 次提取液。提取液经 0.8 μ m 针头式过滤器（5.20）过滤后加入 80 ml 水，使用乙酸（5.2）或氨水（5.3）调节 pH 值至 6~8，待净化。

注：样品中含有硫时，提取液过滤前可使用铜丝（5.23）消除硫的干扰。

7.4.2 净化

依次用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液（5.6）、6 ml 甲醇（5.1）和 6 ml 水活化弱阴离子交换固相萃取柱 I（5.17），在活化过程中应确保固相萃取柱填料不暴露于空气中。将经稀释的提取液（7.4.1）以 3 ml/min~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（5.8）淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。用氮气（5.21）吹扫或固相萃取装置（6.11）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（5.6）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（6.14）中。

注 1：污染场地内或周边样品可使用弱阴离子交换固相萃取柱 II（5.18）以防止填料穿透。

注 2：样品提取和净化过程应连续完成。

7.4.3 浓缩

用浓缩装置（6.7）将洗脱液（7.4.2）浓缩至近干，加入 50.0 μ l 进样内标使用液（5.16），用甲醇（5.1）定容至 1.0 ml，混匀后经 0.22 μ m 或 0.45 μ m 针头式过滤器（5.20）过滤至进样瓶（6.15）中，密封、避光，4 $^{\circ}$ C 以下冷藏保存，28 d 内完成分析。

7.5 空白试样的制备

用石英砂（5.19）代替样品，按照与试样的制备（7.4）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（5.7）；柱温：35 $^{\circ}$ C；进样体积：5.0 μ l；流

速：0.3 ml/min；梯度洗脱程序参见表 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 °C；去溶剂气温度：350 °C；雾化气流量：1.0 L/min；去溶剂气流量：15 L/min；反吹气流量：1.5 L/min；碰撞气流量：0.25 ml/min。多反应监测条件参见表 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 C ₂ -PFOA	415	370*	15	13
		415	169#	15	24
3	¹³ C ₄ -PFOA	417	372*	15	13
		417	172#	15	24
4	PFOS	499	80*	62	60
		499	99#	62	55
5	¹³ C ₄ -PFOS	503	80*	62	60
		503	99#	62	55

注：*为定量离子，#为定性离子。

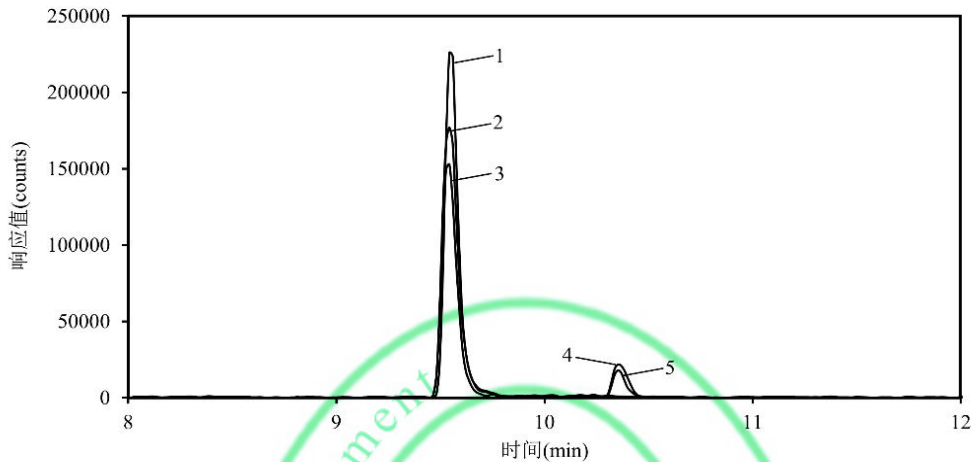
8.1.3 质谱仪的调谐

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 (5.10) 和 PFOA 标准使用液 (5.12) 于 5 ml 容量瓶 (6.16) 中，加入 250 μl 提取内标使用液 (5.14) 和 250 μl 进样内标使用液 (5.16)，用甲醇 (5.1) 定容，配制成浓度分别为 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（ $\rho = 10.0 \text{ ng/ml}$ ）

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。

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

式中： $\overline{\text{RRF}}_{\text{es},i}$ ——目标化合物*i*对应提取内标的平均相对响应因子；
 $\text{RRF}_{\text{es},ij}$ ——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（7.4）。

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（7.5）。

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。比较样品中目标化合物*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±30%以内时，即可判定为样品中存在该目标化合物。

样品中目标化合物*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。

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

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

$$m_{es,i} = \rho_{es,i} \times V_c \quad (8)$$

式中： $m_{es,i}$ ——试样中目标化合物 i 对应提取内标的质量，ng；
 $\rho_{es,i}$ ——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 土壤样品中目标化合物质量分数的计算

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

$$w_{1,i} = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{m_1 \times w_{dm}} \times \frac{M_{a,i}}{M_{s,i}} \quad (10)$$

式中： $w_{1,i}$ ——土壤样品中目标化合物 i 的质量分数（以对应酸的浓度计）， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
 $\rho_{c,i}$ ——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；
 m_1 ——土壤样品的取样量，g；
 w_{dm} ——土壤样品中的干物质含量（质量分数），%；
 $M_{a,i}$ ——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。

9.2.4 沉积物样品中目标化合物质量分数的计算

沉积物样品中目标化合物 i 的质量分数（以对应酸的浓度计）按照公式（11）计算。

$$w_{2,i} = \frac{\rho_{c,i} \times V_c}{m_2 \times (1 - w_{H_2O})} \times \frac{M_{a,i}}{M_{s,i}} \quad (11)$$

式中： $w_{2,i}$ ——沉积物样品中目标化合物 i 的质量分数（以对应酸的浓度计）， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

$\rho_{c,i}$ ——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;
 m_2 ——沉积物样品的取样量, g;
 w_{H_2O} ——沉积物样品的含水率, %;
 $M_{a,i}$ ——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 加标浓度分别为 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 4.0%~15%、4.4%~11%、1.2%~7.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.0%~5.7%、1.2%~2.4%、1.5%~2.3%; 重复性限分别为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~3.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 再现性限分别为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室对 PFOS 和 PFOA 加标浓度分别为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的背景土壤和生产企业周边土壤统一样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 7.8%~14%、1.9%~11%; 实验室间相对标准偏差分别为 1.7%~2.7%、2.6%~2.8%; 重复性限分别为 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~7.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 再现性限分别为 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、6.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~9.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

6 家实验室对 PFOS 和 PFOA 加标浓度分别为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的河流沉积物和海域沉积物统一样品重复测定 6 次: 实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~12%、1.5%~13%; 实验室间相对标准偏差分别为 3.5%~4.9%、2.5%~3.9%; 重复性限分别为 1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 再现性限分别为 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~2.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~6.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

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 加标浓度分别为 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的石英砂样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 90.0%~110%、90.0%~106%、91.2%~106%; 加标回收率最终值分别为 100% \pm 13%~102% \pm 15%、98.4% \pm 11%~102% \pm 6.9%、97.6% \pm 9.0%~97.9% \pm 8.4%。

6 家实验室对 PFOS 和 PFOA 加标浓度分别为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的背景土壤和生产企业周边土壤统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 90.0%~110%、90.8%~106%; 加标回收率最终值分别为 97.0% \pm 12%~103% \pm 13%、101% \pm 11%~101% \pm 7.8%。

6 家实验室对 PFOS 和 PFOA 加标浓度分别为 5.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的海域沉积物、河流沉积物统一样品重复测定 6 次: 加标回收率范围分别为 80.0%~106%、82.8%~102%; 加标回收率最终值分别为 94.7% \pm 21%~96.7% \pm 9.4%、94.7% \pm 11%~95.2% \pm 13%。

提取内标回收率范围为 55%~112%。

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 个实验室空白，实验室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。选择标准曲线中间点浓度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 70%~130%之间。

11.5 提取内标回收率

提取内标回收率应在 40%~150%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

因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

PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体色谱图见图 A.1。

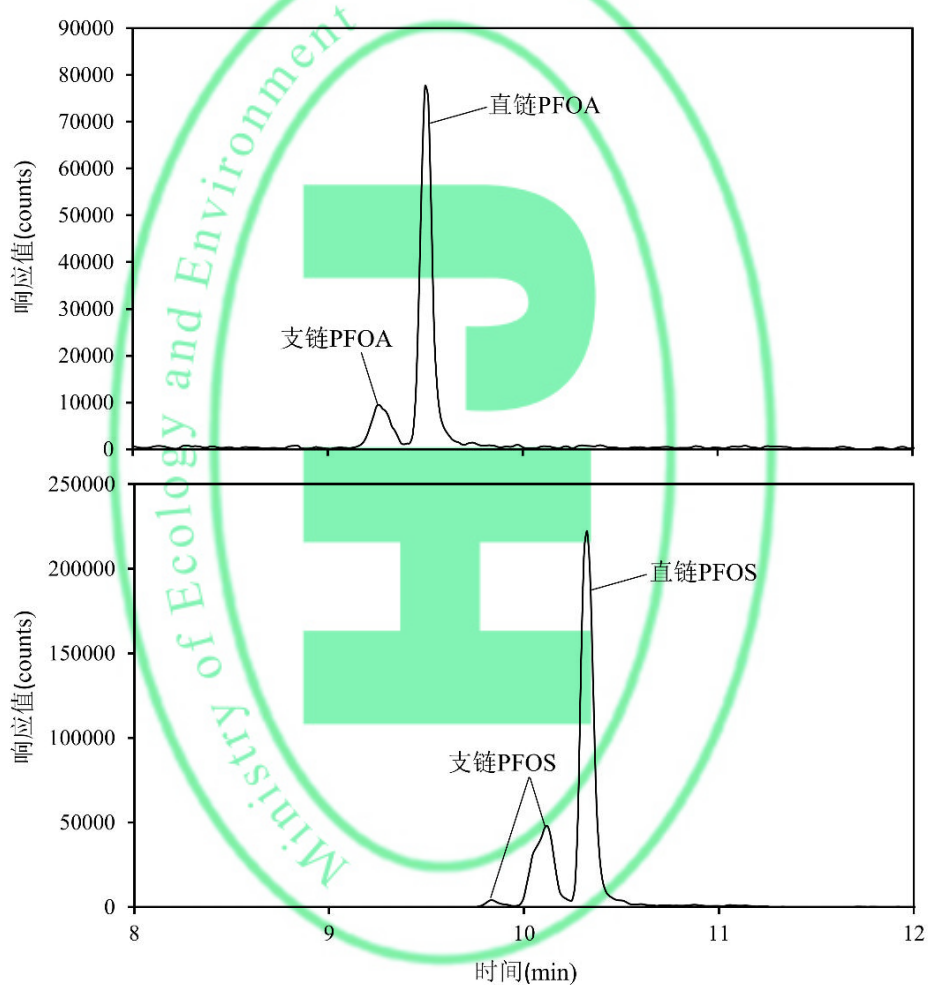
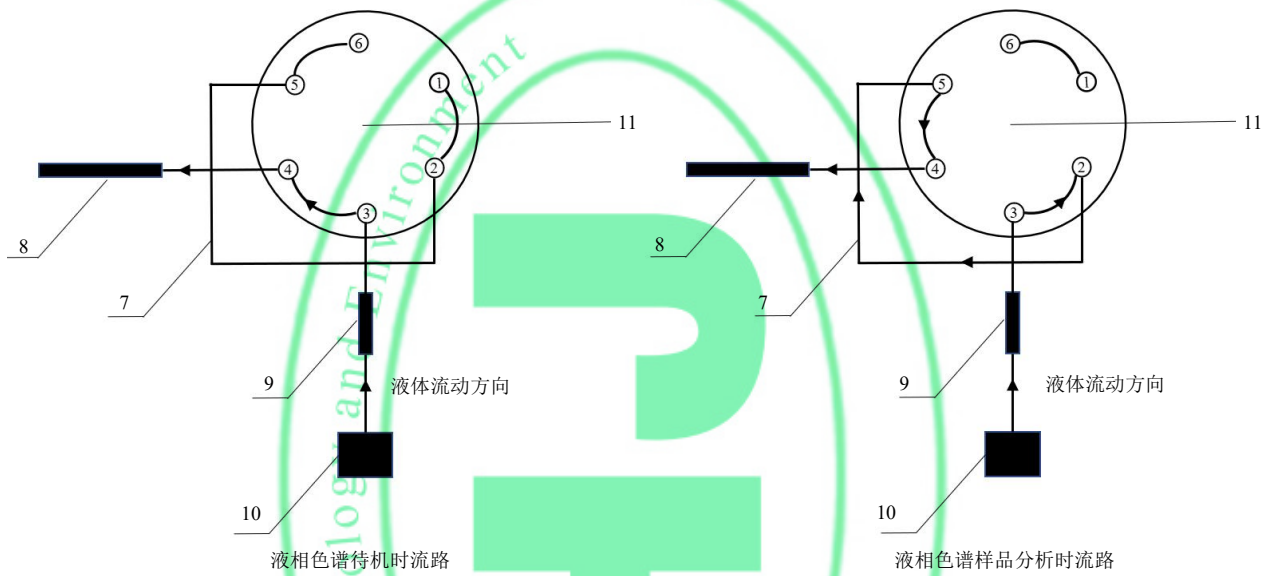


图 A.1 PFOS 和 PFOA 直链与支链异构体色谱图

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。



- 1——废液出口；2——定量环 A 口；3——流动相入口；4——流动相出口；5——定量环 B 口；6——样品入口；
7——定量环；8——色谱柱；9——捕集柱；10——流动相混合器；11——六通阀。

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 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
全氟辛基磺酸 及其盐类 (以酸计)	石英砂	1.00	4.1~11	3.0	0.2	0.3
		5.00	6.6~11	1.2	1.2	1.4
		25.0	1.7~7.9	2.3	3.2	4.3
	环境背景土壤	5.00	7.8~12	1.7	1.3	1.4
	生产企业周边土壤	25.0	3.6~11	2.8	7.3	9.0
	海域沉积物	5.00	3.3~12	3.5	1.2	1.3
	河流沉积物	25.0	3.0~13	3.9	4.9	6.4
全氟辛酸 及其盐类 (以酸计)	石英砂	1.00	4.0~15	5.7	0.2	0.3
		5.00	4.4~10	2.4	1.1	1.1
		25.0	1.2~5.7	1.5	3.0	4.0
	环境背景土壤	5.00	8.2~14	2.7	1.5	1.7
	生产企业周边土壤	25.0	1.9~8.9	2.6	5.4	6.2
	海域沉积物	5.00	2.5~11	4.9	1.3	2.2
	河流沉积物	25.0	1.5~8.2	2.5	3.8	5.8

表 C.2 方法正确度

化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原样浓度均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标后浓度均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	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)	石英砂	1.00	N.D.	1.0	90.0~110	102 \pm 15
		5.00	N.D.	4.9	90.0~106	98.4 \pm 11
		25.0	N.D.	24.4	92.4~106	97.6 \pm 9.0
	环境背景土壤	5.00	N.D.	4.9	90.0~104	97.0 \pm 12
	生产企业周边 土壤	25.0	11.8	37.1	90.8~106	101 \pm 11
	海域沉积物	5.00	N.D.	4.8	90.0~102	96.7 \pm 9.4
	河流沉积物	25.0	N.D.	23.8	82.8~101	95.2 \pm 13
全氟辛酸 及其盐类 (以酸计)	石英砂	1.00	N.D.	1.0	90.0~110	100 \pm 13
		5.00	N.D.	5.1	98.0~106	102 \pm 6.9
		25.0	N.D.	24.5	91.2~103	97.9 \pm 8.4
	环境背景土壤	5.00	N.D.	5.2	94.0~110	103 \pm 13
	生产企业周边 土壤	25.0	6.6	31.8	96.0~106	101 \pm 7.8
	海域沉积物	5.00	1.0	5.7	80.0~106	94.7 \pm 21
	河流沉积物	25.0	1.5	25.2	88.0~102	94.7 \pm 11