

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□—202□

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-三重 四极杆质谱法

Water quality—Determination of perfluorooctanesulfonic acid and
perfluorooctanoic acid—Solid phase extraction/Liquid
chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	6
11 准确度.....	9
12 质量保证和质量控制.....	9
13 废物处置.....	10
14 注意事项.....	10
附录 A（资料性附录） 直链与支链异构体色谱图.....	11
附录 B（资料性附录） 系统干扰消除.....	12
附录 C（资料性附录） 延迟柱安装.....	13
附录 D（资料性附录） 方法准确度.....	14

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和全氟辛基羧酸的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的固相萃取/液相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准附录A～附录D均为资料性附录。

本标准为首次发布。

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站、江苏省泰州市环境监测中心、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202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□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基羧酸的测定 固相萃取 /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，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应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和全氟辛基羧酸及其盐类的固相萃取/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、工业废水和海水中全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸的测定。

当取样量为 0.5 L，浓缩体积为 1.0 ml，进样量为 5.0 µl 时，全氟辛基磺酸的方法检出限为 0.6 ng/L，测定下限为 2.4 ng/L；全氟辛基羧酸的方法检出限为 0.5 ng/L，测定下限为 2.0 ng/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB/T 14581 水质 湖泊和水库采样技术指导

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

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 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

直链异构体 linear isomer

直链全氟辛基磺酸和直链全氟辛基羧酸，即 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十七氟-*n*-辛烷磺酸和 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟-*n*-辛酸。

3.2

支链异构体 branched isomers

全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸链异构体中除直链异构体外的其他异构体。直链与支链异

构体色谱图示例见附录 A。

4 方法原理

水中的全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸经弱阴离子交换固相萃取柱富集净化,用高效液相色谱-三重四极杆质谱测定,根据保留时间、特征离子对定性,同位素稀释法定量。

5 干扰和消除

样品采集前,依次使用甲醇、纯水清洗采样瓶。样品前处理过程中应避免使用含氟材质的器皿。仪器中部分零部件可能含有全氟化合物,应在分析过程中予以控制,必要时可在液相系统阻尼器和进样针之间串联一支与分析柱固定相匹配的色谱柱作为延迟柱,实现系统背景干扰与样品中目标物的分离。也可将液相色谱中聚四氟乙烯材质的管路更换为不锈钢材质。增加延迟柱后背景干扰与样品中目标物分离的示例图参见附录 B。延迟柱安装示意图参见附录 C。对于基质较复杂的样品在满足方法检出限的前提下可适当减少样品体积以消除基质效应。

6 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,实验用水为新制备的不含目标物的纯水。

6.1 甲醇 (CH_3OH): 高效液相色谱纯。

6.2 乙酸 (CH_3COOH): 高效液相色谱纯。

6.3 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$): 优级纯。

6.4 氨水 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$): $w(\text{NH}_3)=25\%$ 。

6.5 氨水-甲醇混合溶液。

用氨水 (6.4) 和甲醇 (6.1) 按 2:98 的体积比混合,临用现配。

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

取 154 mg 乙酸铵 (6.3), 用水溶解定容至 1000 ml, 临用现配。

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

取 387 mg 乙酸铵 (6.3), 溶于 1.143 ml 乙酸 (6.2), 并用水定容至 1000 ml, 临用现配。

6.8 全氟辛基磺酸 (PFOS) 标准贮备液: $\rho(\text{PFOS})=50.0\text{ mg/L}$ 。

购置市售有证标准溶液,按照标准溶液证书要求进行保存,使用时应恢复至室温并摇匀。

6.9 全氟辛基磺酸 (PFOS) 标准使用液: $\rho(\text{PFOS})=1.00\text{ mg/L}$ 。

用甲醇 (6.1) 稀释 PFOS 标准贮备液 (6.8), 配制成浓度为 1.00 mg/L 的标准使用液, 于 4 °C 以下避光、冷藏, 可保存 60 d。

6.10 全氟辛基羧酸 (PFOA) 标准贮备液: $\rho(\text{PFOA})=50.0\text{ mg/L}$ 。

购置市售有证标准溶液,按照标准溶液证书要求进行保存,使用时应恢复至室温并摇匀。

6.11 全氟辛基羧酸 (PFOA) 标准使用液: $\rho(\text{PFOA})=1.00\text{ mg/L}$ 。

用甲醇（6.1）稀释 PFOA 标准贮备液（6.10），配制成浓度为 1.00 mg/L 的标准使用液，于 4℃ 以下避光、冷藏，可保存 60 d。

6.12 碳同位素标记全氟辛基羧酸（ $^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$ ）标准贮备液： $\rho(^{13}\text{C}_2\text{-PFOA})=50.0\text{ mg/L}$ 。

购置市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

6.13 碳同位素标记全氟辛基羧酸（ $^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$ ）标准使用液（进样内标）： $\rho(^{13}\text{C}_2\text{-PFOA})=0.200\text{ mg/L}$ 。

用甲醇（6.1）稀释 $^{13}\text{C}_2\text{-PFOA}$ 标准贮备液（6.12），配制成浓度为 0.200 mg/L 的标准使用液，于 4℃ 以下避光、冷藏，可保存 60 d。

6.14 碳同位素标记全氟辛基磺酸（ $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ ）及碳同位素标记全氟辛基羧酸（ $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ ）混合标准贮备液： $\rho=2.00\text{ mg/L}$ 。

购置市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求进行保存，使用时应恢复至室温并摇匀。

6.15 碳同位素标记全氟辛基磺酸（ $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ ）及碳同位素标记全氟辛基羧酸（ $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ ）混合标准使用液（提取内标）： $\rho=0.200\text{ mg/L}$ 。

用甲醇（6.1）稀释 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ 及 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ 混合标准贮备液（6.14），配制成浓度为 0.200 mg/L 的标准使用液，于 4℃ 以下避光、冷藏，可保存 60 d。

6.16 弱阴离子交换固相萃取柱：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 500 mg/6 ml，或其它性能相近的固相萃取柱。

6.17 针头式过滤器：0.45 μm 或 0.22 μm ，聚丙烯或尼龙材质。

6.18 滤膜：玻璃纤维材质，0.45 μm ，或其他性能相近的滤膜。

6.19 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶：聚丙烯或聚乙烯材质样品瓶，1 L。

7.2 液相色谱-三重四极杆质谱仪。

7.2.1 液相色谱仪：具备梯度洗脱功能。

7.2.2 质谱仪：三重四极杆质谱，配有电喷雾离子源，具备多反应监测（MRM）功能。

7.2.3 色谱柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，填料粒径为 3.5 μm ，柱长为 100 mm，内径为 1.8 mm。也可使用满足分析要求的其它性能相近的色谱柱。

7.2.4 延迟柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，填料粒径为 3.5 μm ，柱长为 50 mm，内径为 2.1 mm。也可使用满足延迟需求的其它性能相近的色谱柱。延迟柱安装在液相系统阻尼器和进样针之间，安装示意图参见附录 C。

7.3 固相萃取装置：每路配有独立的调节阀，可控制流速，配有放气阀，压力可调。

7.4 水样抽滤装置：材质为聚砜树脂等，避免使用玻璃材质的抽滤装置。

7.5 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。

7.6 烧杯：聚丙烯材质，500 ml。

7.7 量筒：聚丙烯材质，500 ml。

7.8 离心管：聚丙烯材质，15 ml。

7.9 进样瓶：聚丙烯材质，2 ml。

7.10 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ/T 91、HJ 91.1、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定进行采样布点和样品采集。使用采样瓶（7.1）采集 1 L 样品，4℃以下冷藏、密封、避光保存，14 d 内完成样品前处理。

8.2 样品的过滤

量取 500 ml 样品，向样品中添加 50.0 µl 提取内标（6.15），使用水样抽滤装置（7.4）及玻璃纤维滤膜（6.18）过滤样品。

8.3 试样的制备

依次用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液（6.5）、6 ml 甲醇（6.1）和 6 ml 水活化固相萃取柱（6.16），在活化过程中液面应保持在填料以上。将过滤后的 500 ml 样品（8.2）以 3 ml/min~5 ml/min 流速通过固相萃取柱。上样结束后，使用 8 ml 乙酸铵缓冲液（6.7）淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。使用真空泵干燥固相萃取柱 10 min，使用 8 ml 甲醇（6.1）淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。使用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液（6.5）淋洗固相萃取柱，收集洗脱液。

用浓缩装置（7.5）将洗脱液浓缩并用甲醇（6.1）定容至 1.0 ml，经针头式过滤器（6.17）过滤后加入 50.0 µl 进样内标（6.13），混匀后待测。

制备好的试样应于 4℃以下冷藏、密封、避光保存，30 d 内完成分析。

8.4 空白试样的制备

用纯水代替样品，按照与试样的制备（8.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 液相色谱参考条件

使用甲醇（6.1）和乙酸铵水溶液（6.6）作为流动相。柱温：35℃；进样量：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）	甲醇（%）	乙酸铵水溶液（%）
0	30	70
5	65	35
9	100	0

时间 (min)	甲醇 (%)	乙酸铵水溶液 (%)
11	100	0
12	30	70

9.1.2 质谱参考条件

电喷雾离子源，负离子模式；检测方式：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 2。

表2 目标物多反应监测条件

编号	化合物	监测离子对（ <i>m/z</i> ）	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>169	15	24
4	PFOS	499>99*	62	55
		499>80	62	60
5	¹³ C ₄ -PFOS	503>99*	62	55
		503>80	62	60
注：带*为定量离子对。				

9.1.3 质谱仪的调谐

实验前应按照仪器说明书方法进行仪器调谐并确认仪器性能，仪器性能正常后进行样品测试。

9.2 校准

9.2.1 标准系列溶液的配制

移取适量全氟辛基磺酸标准使用液（6.9）和全氟辛基羧酸标准使用液（6.11）于 5 ml 容量瓶，加入 250 μl 提取内标标准使用液（6.15）和 250 μl 进样内标标准使用液（6.13），用甲醇（6.1）稀释至标线，配制至少 5 个浓度点的标准系列，标准系列浓度分别为 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ （此为参考浓度）。

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

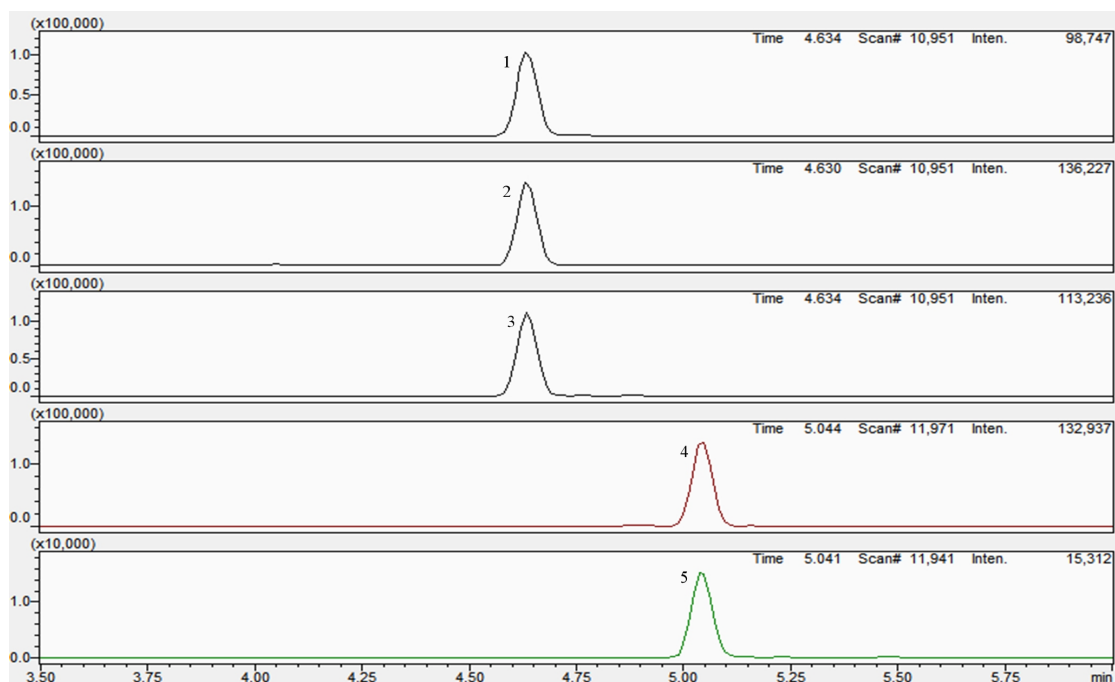


图 1 全氟辛基磺酸和全氟辛基羧酸总离子色谱图

9.2.2 标准曲线的建立

按照测量条件（9.1），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样分析。以目标物浓度为横坐标，目标物的峰面积与对应提取内标的峰面积比值和对应提取内标物浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。全氟辛基羧酸和全氟辛基磺酸总离子色谱图见图 1。

9.3 试样测定

按照与标准曲线的建立（9.2.2）相同的步骤进行试样（8.3）的测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的步骤进行空白试样（8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

根据保留时间与离子对丰度比例定性分析，目标物保留时间应与样品中对应提取内标保留时间一致。样品中某目标物定性离子对的相对丰度 K_{sam} 与浓度接近的标准溶液中定性离子对相对丰度 K_{std} 进行比较，偏差 $\leq 30\%$ 时，即可判定为样品中存在目标物。

样品中某目标物定性离子对的相对丰度 K_{sam} 按照公式（1）计算：

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

式中： K_{sam} —— 试样中某目标物定性离子对的相对丰度，%；

A_2 —— 试样中某目标物定性离子对的峰面积；

A_i ——试样中某目标物定量离子对的峰面积。

标准溶液中某目标物定性离子对的相对丰度 K_{std} 按照公式（2）计算：

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

式中： K_{std} ——标准溶液中某目标物定性离子对的相对丰度，%；

A_{std2} ——标准溶液中某目标物定性离子对的峰面积；

A_{std1} ——标准溶液中某目标物定量离子对的峰面积。

10.2 结果计算

10.2.1 平均相对响应因子计算

按照公式（3）计算目标物的相对响应因子。

$$RRF_{csi} = \frac{A_{si}}{A_{csi}} \times \frac{\rho_{csi}}{\rho_{si}} \quad (3)$$

式中： RRF_{csi} ——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

ρ_{csi} ——标准溶液中第 i 点提取内标的质量浓度，ng/ml；

ρ_{si} ——标准溶液中第 i 点目标物的质量浓度，ng/ml；

A_{csi} ——标准系列中第 i 点提取内标定量离子对的峰面积；

A_{si} ——标准系列中第 i 点目标物定量离子对的峰面积。

按照公式（4）计算目标物的平均相对响应因子。

$$\overline{RRF}_{cs} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{csi}}{n} \quad (4)$$

式中： $\overline{RRF}_{cs}$ ——目标物平均相对响应因子；

RRF_{csi} ——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

按照公式（5）计算提取内标的相对响应因子。

$$RRF_{rsi} = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{\rho_{rsi}}{\rho_{csi}} \quad (5)$$

式中： RRF_{rsi} ——标准系列中第 i 点提取内标的相对响应因子；

ρ_{rsi} ——标准系列中第 i 点进样内标的质量浓度，ng/ml；

ρ_{csi} ——标准系列中第 i 点提取内标的质量浓度，ng/ml；

A_{rsi} ——标准系列中第 i 点进样内标定量离子对的峰面积；

A_{csi} ——标准系列中第 i 点提取内标定量离子对的峰面积。

按照公式（6）计算提取内标的平均相对响应因子。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{rs}i}}{n} \quad (6)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}$ ——提取内标的平均相对响应因子；

$\text{RRF}_{\text{rs}i}$ ——标准系列中第 i 点提取内标的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

10.2.2 试样中提取内标的计算

按照公式（7）计算提取内标质量。

$$m_{\text{cs}} = \frac{A_{\text{cs}}}{A_{\text{rs}}} \times \frac{\rho_{\text{rs}}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}} \times V \quad (7)$$

式中： m_{cs} ——试样中提取内标质量，ng；

A_{cs} ——试样中提取内标定量离子对的峰面积；

A_{rs} ——试样中进样内标定量离子对的峰面积；

ρ_{rs} ——试样中进样内标的质量，ng/ml；

V ——试样定容体积，ml；

$\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}$ ——提取内标的平均相对响应因子。

10.2.3 试样中目标物的计算

试样中目标物的质量浓度按公式（8）计算。

$$\rho = \frac{A}{A_{\text{cs}}} \times \frac{\rho_{\text{cs}}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{cs}}} \times \frac{M_1}{M_2} \quad (8)$$

式中： ρ ——试样中目标物的质量浓度，ng/ml；

A ——试样中目标物定量离子对的峰面积；

A_{cs} ——试样中提取内标定量离子对的峰面积；

ρ_{cs} ——试样中提取内标的质量浓度，ng/ml；

$\overline{\text{RRF}}_{\text{cs}}$ ——目标物的平均相对响应因子；

M_1 ——目标物对应阴离子分子量；

M_2 ——标准溶液中目标物对应盐或酸分子量。

10.2.4 样品中目标物质量浓度的计算

样品中目标物的质量浓度按公式（9）计算。

$$\rho_i = \frac{\rho \times V \times D}{V_i} \quad (9)$$

式中： ρ_i ——样品中目标物的质量浓度，ng/L；

ρ ——试样中目标物的质量浓度，ng/ml；

V ——试样定容体积, ml;

V_i ——样品取样量, L;

D ——稀释倍数。

10.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致, 最多保留 3 位有效数字。结果应注明以阴离子计。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 空白加标浓度分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为 3.2%~15.5%、0.8%~15.1%、2.0%~27.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 11.3%~14.1%、10.3%~11.2%、8.6%~14.7%; 重复性限分别为 1.1 ng/L~1.2 ng/L、5.3 ng/L~11.2 ng/L、32.8 ng/L~34.9 ng/L; 再现性限分别为 1.9 ng/L~2.2 ng/L、13.0 ng/L~14.0 ng/L、56.8 ng/L~68.5 ng/L。

精密度结果参见附录 D 中表 D.1。

11.2 正确度

6 家实验室对 PFOA 及 PFOS 在地下水、海水、地表水、生活污水和工业废水等实际样品中加标浓度分别为 5.00 ng/L、40.0 ng/L、200 ng/L 的统一样品进行了 6 次平行测定和统计, 加标回收率范围分别为 64.9%~123%、71.9%~121%、81.9%~123%; 加标回收率最终值分别为 $88.3\% \pm 15.2\% \sim 97.4\% \pm 17.9\%$ 、 $90.2\% \pm 9.3\% \sim 102\% \pm 10.1\%$ 、 $98.8\% \pm 14.6\% \sim 106\% \pm 6.1\%$; 提取内标回收率范围为 40.4%~155%。

正确度结果参见附录 D 中表 D.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

12.1.1 仪器空白

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

12.1.2 全程序空白

每 20 个样品或每批 (少于 20 个样品/批) 至少分析 1 个全程序空白, 全程序空白测试结果应低于方法检出限。

若空白试验未满足以上要求, 则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

12.2 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，重新建立标准系列。

选择标准系列的中间浓度点进行连续校准，每分析 20 个样品或每批（少于 20 个样品/批）进行 1 次连续校准，测定结果相对误差应 $\pm 20\%$ 以内。否则应查找原因，重新建立标准系列。

12.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个平行样，平行样相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

12.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析 1 个基体加标样，加标回收率应在 70%~130%之间。

12.5 提取内标回收率

样品中提取内标回收率应在 40%~160%，否则应查找原因，并重新分析样品。

13 废物处置

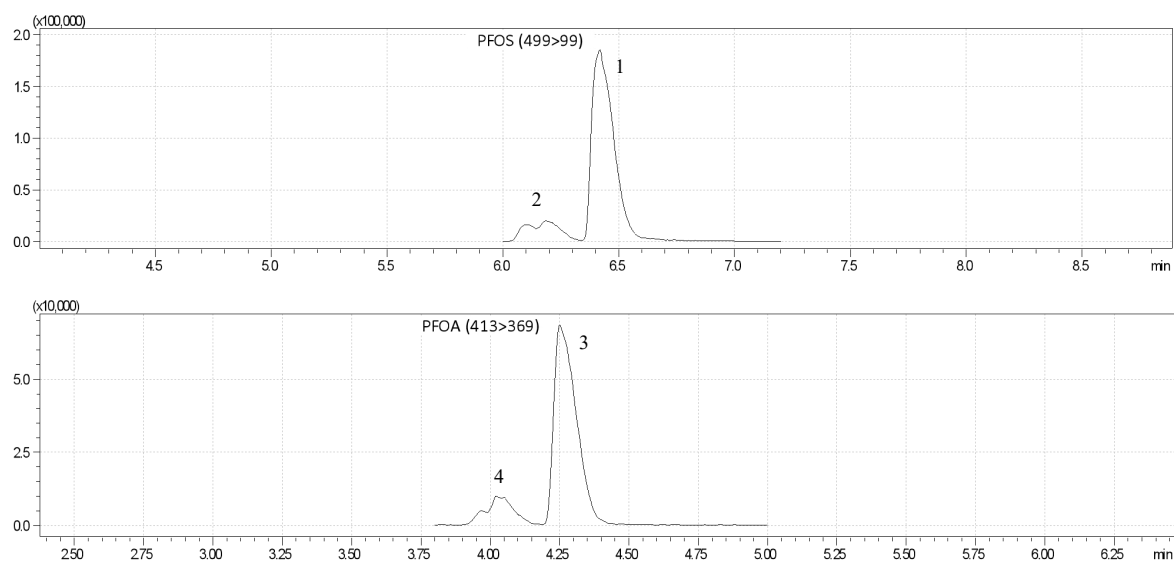
实验中产生的废液和废物应分类收集，集中保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

14.1 样品前处理过程应避免使用含氟器皿，防止引入目标物干扰。

14.2 样品采集前，依次使用甲醇、纯水清洗采样瓶。

附录 A
(资料性附录)
直链与支链异构体色谱图

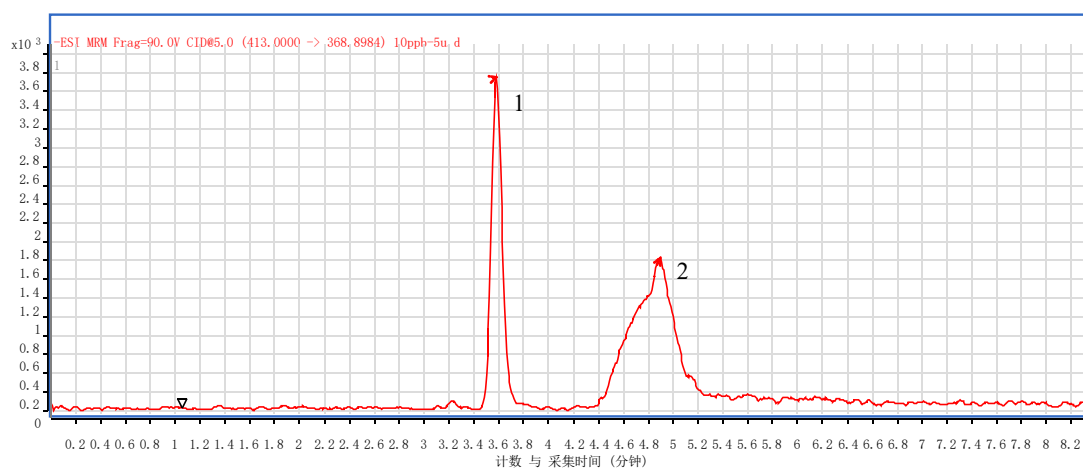


1——直链 PFOS；2——支链 PFOS；3——直链 PFOA；4——支链 PFOA。

图 A. 1 直链与支链异构体色谱图

附录 B
(资料性附录)
系统干扰消除

仪器分析过程中,可在液相系统阻尼器和进样阀之间串联一支与分析柱固定相匹配的色谱柱为延迟柱,样品中的 PFOA 直接进入分析色谱柱,而液相系统中存在的 PFOA 先由延迟柱捕集后再随着流动相洗脱进入分析色谱柱,因此来自液相系统的 PFOA 出峰时间较样品中 PFOA 出峰时间晚,通过适当的保留时间设置,可以实现系统背景干扰与样品中目标物的分离。样品中 PFOA 与系统中干扰分离见图 B.1。

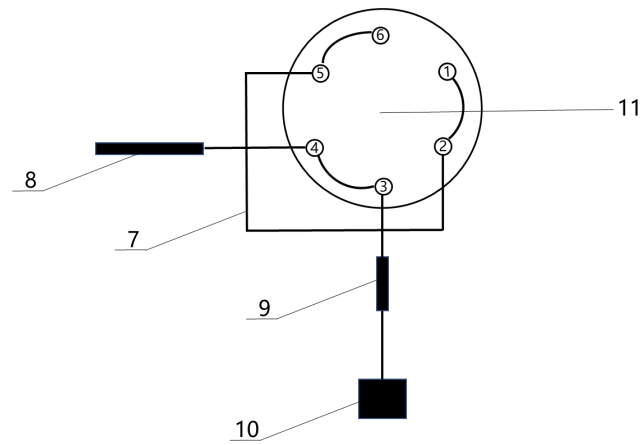


1——样品中 PFOA; 2——系统干扰峰。

图 B.1 样品中 PFOA 与系统中干扰分离图

附录 C
(资料性附录)
延迟柱安装

延迟柱安装位置示意图 C.1。



1——废液出口；2——定量环出口；3——流动相入口；4——流动相出口；5——定量环入口；6——样品入口；7——定量环；8——色谱柱；9——延迟柱；10——阻尼器；11——六通阀。

图 C.1 延迟柱安装示意图

附录 D
(资料性附录)
方法准确度

方法精密度结果汇总见表 D.1，方法正确度结果汇总见表 D.2。

表 D.1 方法的精密度

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	空白基质	5.00	3.2~14.6	14.1	1.2	2.2
		40.0	1.9~15.1	11.2	7.9	14.0
		200	2.6~27.3	14.7	34.9	68.5
全氟辛基羧酸	空白基质	5.00	3.2~15.5	11.3	1.1	1.9
		40.0	0.8~9.0	10.6	5.3	13.0
		200	2.6~11.7	8.6	32.8	56.8

表 D.2 方法的正确度

化合物	样品类型	加标浓度 (ng/L)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
全氟辛基磺酸	地下水	5.00	71.5~105	88.3±12.2
	海水	5.00	78.2~123	97.4±15.2
		40.0	92.6~116	102±10.1
	地表水	40.0	90.5~121	99.9±12.8
	生活污水	40.0	86.1~118	95.2±11.4
		200	98.0~121	106±8.1
	工业废水	200	81.9~123	98.8±14.6
全氟辛基羧酸	地下水	5.00	74.4~109	90.5±11.2
	海水	5.00	64.9~109	97.1±16.6
		40.0	95.0~103	99.5±3.5
	地表水	40.0	71.9~97.2	90.2±9.3
	生活污水	40.0	74.1~105	92.4±10.7
		200	99.7~117	106±6.1
	工业废水	200	96.9~103	100±2.5