

ICS xxx
中国标准文献分类号

T/GAIA

广东省分析测试协会团体标准

T/GAIA xxx—xxxx

水质 24 种全氟和多氟烷基化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法

Water quality - Determination of 24 poly- and perfluoroalkyl substances - High
performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

(征求意见稿)

xxxx-xx-xx 发布

xxxx-xx-xx 实施

广东省分析测试协会

发布

目录

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	5
9 结果计算与表示.....	6
10 检出限和定量限.....	7
11 正确度和精密度.....	7
12 质量控制	7
13 废物处理	9
附录 A（规范性）方法检出限和定量限.....	10
附录 B（资料性）液质参考条件.....	12
附录 C（资料性）参考色谱图.....	14
附录 D（资料性）精密度与正确度验证.....	15

前言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由广东省分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：中山大学、广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）、
XXX、XXX……

本文件主要起草人：李蕊、姬法辉、罗雨知、吕慧、郭鹏然、梁维新、XXX、XXX……

水质 24 种全氟和多氟烷基化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中 24 种全氟和多氟烷基化合物(Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS) 的高效液相色谱串联质谱法。

本标准适用于地表水中全氟丁酸 (PFBA)、全氟戊酸 (PFPeA)、全氟己酸 (PFHxA)、全氟庚酸 (PFHpA)、全氟辛酸 (PFOA)、全氟壬酸 (PFNA)、全氟癸酸 (PFDA)、全氟十一酸 (PFUnDA)、全氟十二酸 (PFDoDA)、全氟十三酸 (PFTrDA)、全氟十四酸 (PFTeDA)、全氟丁烷磺酸 (PFBS)、全氟戊烷磺酸 (PFPeS)、全氟己烷磺酸 (PFHxS)、全氟庚烷磺酸 (PFHpS)、全氟辛烷磺酸 (PFOS)、全氟壬烷磺酸 (PFNS)、全氟癸烷磺酸 (PFDS)、4:2 氟调聚磺酸 (4:2 FTS)、6:2 氟调聚磺酸 (6:2 FTS)、8:2 氟调聚磺酸 (8:2 FTS)、全氟辛烷磺酰胺 (FOSA)、N-甲基-全氟辛烷磺酰胺基乙酸 (N-MeFOSAA)、N-乙基-全氟辛烷磺酰胺基乙酸 (N-EtFOSAA) 共 24 种全氟和多氟烷基化合物的测定。

当地表水和地下水取样量为 200 mL (富集 100 倍), 定容体积为 2.0 mL 时, 24 种全氟和多氟烷基化合物的方法检出限为 0.03 ng/L~0.26 ng/L, 定量限为 0.8 ng/L~1.8 ng/L。

本标准测定目标化合物的方法检出限和测定下限详见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中, 注日期的引用文件, 仅该日期对应的版本适用于本文件; 不注日期的引用文件, 其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

HJ 494 水质采样技术指导

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 方法原理

样品经过阴离子固相萃取柱富集和净化后进样, 用高效液相色谱串联质谱分离检测全氟和多氟烷基化合物。根据保留时间和特征离子定性, 内标法定量。

4 干扰消除

4.1 玻璃器皿干扰消除

准备溶剂及配置不含目标化合物溶液所使用的玻璃器皿应仔细清洁。用洗涤剂、自来水和色谱纯水分别清洗玻璃器皿。非测定体积的玻璃器皿可用色谱纯溶剂润洗或在 400℃ 马弗炉中烘烤 2 小时。测定体积的玻璃器皿应用色谱纯溶剂润洗, 若在在马弗炉中烘烤温度不宜超过 120℃。铝箔纸中可能含有目标化合物, 在烘烤过程中不可使用铝箔遮盖器皿。目标化合物可能吸附在玻璃器皿表

面，造成干扰，样品及萃取液不可接触玻璃器皿及移液枪。样品的转移、稀释和储存过程中应使用聚丙烯容器。

4.2 试剂与耗材干扰消除

溶剂、试剂、样品瓶、瓶盖及其他样品制备过程中使用的耗材中的污染均可干扰分析结果。目标化合物可存在于含聚四氟乙烯的材料中，因此，在样品制备和保存过程中应避免使用聚四氟乙烯材料，应使用聚丙烯材料以消除干扰。液相色谱溶剂线、甲醇、铝箔纸、固体萃取样品线路等实验室常用设备及耗材中均可能含有目标化合物，需运行仪器空白样（12.3a）验证所用实验设备和耗材无污染。

4.3 固相萃取柱干扰消除

采用固相萃取柱萃取过程可能带来干扰。通过运行样品制备空白样（12.3b）可消除固相萃取柱干扰。

5 试剂和材料

5.1 试剂

- a) 甲醇（CH₃OH）：色谱纯
- b) 纯水（H₂O）：色谱纯
- c) 乙腈（CH₃CN）：色谱纯
- d) 甲酸（HCOOH）：色谱纯
- e) 0.1%甲酸水溶液。量取 0.5mL 甲酸加入 500 mL 水，混匀。
- f) 0.1%甲酸乙腈溶液。量取 0.5mL 甲酸加入 500 mL 乙腈，混匀。
- g) 甲醇/水溶液：v:v=75:25。量取 250 mL 纯水加入 750 mL 甲醇，混匀。
- h) 氨水：w=25%，优级纯。
- i) 1%氨水/甲醇溶液。量取 40 mL 氨水加入 1000 mL 甲醇，混匀。
- j) 氮气：纯度≥99.99%。

5.2 标准样品

- a) 标准贮备液： $\rho = 2000 \mu\text{g/L}$ 。

可直接购买有证标准溶液，或用标准物质和 75:25 甲醇/水（5.1g）配制。直接购买的标准溶液可从原装的棕色安瓿瓶中转移至聚丙烯材料的容器中。后续的稀释步骤需在聚丙烯材料容器中进行。标准贮备液需密封保存，于≤4℃避光存放。使用时应恢复至室温，超声 1 min 以防目标化合物附着于瓶壁，并使用漩涡混合器摇匀。

- b) 标准使用液： $\rho = 100 \mu\text{g/L}$ （参考浓度）。

将标准贮备液用 75:25 甲醇/水（5.1g）稀释于聚丙烯材料的容器中。标准使用液需密封保存，于≤4℃避光存放。使用时应恢复至室温，超声 1min，并使用漩涡混合器摇匀。标准使用液需每次

分析时新鲜配制。

c) 内标贮备液： $\rho = 1000 \mu\text{g/L}$ 。

含有同位素标记物 $^{13}\text{C}_4$ PFBA、 $^{13}\text{C}_5$ PFPeA、 $^{13}\text{C}_5$ PFHxA、 $^{13}\text{C}_4$ PFHpA、 $^{13}\text{C}_8$ PFOA、 $^{13}\text{C}_9$ PFNA、 $^{13}\text{C}_6$ PFDA、 $^{13}\text{C}_6$ PFUnDA、 $^{13}\text{C}_2$ PFDODA、 $^{13}\text{C}_2$ PFTeDA、 $^{13}\text{C}_8$ FOSA、d3-N-MeFOSAA、d5-N-EtFOSAA、 $^{13}\text{C}_3$ PFBS、 $^{13}\text{C}_3$ PFHxS、 $^{13}\text{C}_8$ PFOS、 $^{13}\text{C}_2$ 4:2 FTS、 $^{13}\text{C}_2$ 6:2 FTS、 $^{13}\text{C}_2$ 8:2 FTS 的内标可直接购买有证标准溶液，或用标准物质和 75:25 甲醇/水 (5.1g) 配制。以上内标为建议组成，可根据实际情况进行调整。内标贮备液需在聚丙烯容器中密封保存，于 $\leq 4^\circ\text{C}$ 避光存放。使用时应恢复至室温，超声 1min 以防目标化合物附着于瓶壁，并使用漩涡混合器摇匀。

d) 内标使用液： $\rho = 100 \mu\text{g/L}$ (参考浓度)。

将内标贮备液用 75:25 甲醇/水 (5.1g) 稀释于聚丙烯材料的容器中。内标使用液需密封保存，于 $\leq 4^\circ\text{C}$ 避光存放。使用时应恢复至室温，超声 1 min，并使用漩涡混合器摇匀。内标使用液需每次分析时新鲜配制。

6 仪器和设备

6.1 高效液相色谱串联三重四极杆质谱仪：可重复进 2~10 μL 样品，具备梯度洗脱，流动相流速可达 0.3 mL/min，配有电喷雾离子源 (ESI)，具有多反应监测功能 (MRM)，具备可识别色谱峰的数据分析系统。

6.2 色谱柱：装载柱长 100 mm、内径 2.1 mm、填料粒径 1.6 μm 的 C18 反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

6.3 聚丙烯塑料广口瓶：250~1000 mL。

6.4 聚丙烯样品管：15 mL。

6.5 聚丙烯进样瓶：2 mL，或其他适合仪器的进样瓶。

6.6 天平：精确度达 0.001 g。

6.7 固相萃取柱：6 mL 150 mg 30 μm 混合型弱阴离子交换反相吸附固相萃取柱，建议填料为聚苯乙烯二乙烯苯或其它等效填料，聚丙烯外壳。

6.8 固相萃取装置：配有真空系统、缓冲瓶。

6.9 氮气吹干仪：配备水浴功能。

6.10 漩涡混合器或其他可混合样品仪器。

6.11 超声仪。

6.12 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 91 和 HJ 494 中相关要求，对地表水、地下水样品进行采集、运输和保存。采样人需戴丁腈橡胶手套进行采样，以避免来自食物包装、食物和饮料中的污染。采样时使用聚丙烯塑料广口瓶密封保存。记录样品编号、采样地、采样日期和时间、采样人等信息。

采集后的样品应放置在加入冰块或其他制冷剂的保温箱中，尽快运回实验室，于 $\leq 6^{\circ}\text{C}$ 冷藏，不可冷冻。抵达实验室的样品应于 14 天内进行萃取，萃取液应于 28 天内进行分析。

7.2 样品制备

样品的制备采用固相萃取法（Solid phase extraction, SPE），所有步骤应在通风橱中进行，具体如下。

7.2.1 内标添加

将 100~500 mL 水样转移至聚丙烯塑料样品瓶中，添加 100 μL 100 $\mu\text{g/L}$ 的内标使用液（5.2d）。准备样品制备空白样（12.3b），即将样品制备过程中的 100 mL 水样替换为 100 mL 纯水，该样品制备空白样随样品经过所有样品制备及分析步骤，以排除样品制备过程中的污染。

7.2.2 调节固相萃取柱

将固相萃取柱安装在固相萃取装置上，用移液枪分别加入 5 mL 1%的氨水/甲醇溶液（5.1i）、10 mL 甲醇（5.1a）和 5 mL 纯水（5.1b），在添加溶剂过程中始终保持柱头湿润，流速控制在每秒 1 滴。在润洗的最后一步保持少量纯水在固相萃取柱内。

7.2.3 负载样品

将 100~500 mL（固相萃取前的体积，9.2）添加了内标的水样缓慢通过固相萃取柱，流速控制在每秒 1 滴，直至再无液滴从萃取柱下方流出。此时目标化合物已被固定在固相萃取柱上。摒弃之前通过萃取柱的淋洗液和样品。

7.2.4 洗脱样品

分别加入 3~5 mL 甲醇（5.1a）和 3~5 mL 1%的氨水/甲醇溶液（5.1i），将 6~10 mL 样品管置于固相萃取柱下方收集淋洗液，直至再无液滴从萃取柱下方流出。用 2~3 mL 甲醇（5.1a）润洗装水样的样品瓶，并将润洗液与样品管中的淋洗液混合，形成萃取液。

7.2.5 浓缩样品

将萃取液在氮气吹干仪上浓缩至 1mL（固相萃取后的体积，9.2）。将其中 1 mL 转移至进样瓶，待测。

7.3 现场空白样的制备

每批样品需至少配备一个现场空白样（Field blank, FB）。在实验室中准备两个聚丙烯塑料广口瓶，其中一个（FB1）添加 200 mL 纯水后密封，另外一个保持空瓶（FB2），随样品瓶运输至采样地。在采样地将 FB1 中的纯水倒入至 FB2，密封保存并将 FB2 标记为现场空白样。现场空白样随其他样品运输至实验室并按照样品制备相同的步骤进行现场空白样的制备，以排除采样及储存过程中的污染。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 液相色谱参考条件

- a) 流动相 A: 0.1%甲酸水溶液（5.1e）。
- b) 流动相 B: 0.1%甲酸乙腈（5.1f）。
- c) 梯度洗脱程序见附录 B 中的表 B1。
- d) 运行时间: 20 min。
- e) 流速: 0.5 mL/min。
- f) 进样量: 5 μ L。根据不同仪器性能，可在 2~10 μ L 范围内调节。
- g) 柱温: 40°C。

由于测试结果受到所用仪器、色谱柱等影响，不能给出液相色谱普遍参数。以上液相色谱条件，仅供参考。

8.1.2 质谱参考条件

离子源: 电喷雾离子源（ESI），负离子模式。

监测方式: 多反应监测（MRM）。

其余条件参见附录 B。

由于测试结果受到所用仪器影响，不能给出质谱仪普遍参数。附录 B 为某型号 ESI 和质谱参数，以供参考。

8.1.3 仪器调谐

按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱串联质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

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时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

8.2 校准

8.2.1 标准曲线的建立

移取适量 100 μ g/L 标准使用液（5.2b），用 75:25 甲醇/水（5.1g）稀释，配制成 5 个及以上不

同浓度的标准工作溶液，参考浓度为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10、20 $\mu\text{g/L}$ 。移取 1 mL 标准工作溶液于进样瓶中，加入 50 μL 内标使用液（5.2d），混匀待测。

标准工作溶液的测定应按照由低浓度到高浓度的顺序依次进行，以防止高浓度标准工作溶液的延滞。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，建立标准曲线。

8.2.2 标准参考谱图

在本标准推荐的仪器参考条件下，24 种全氟和多氟烷基化合物（质量浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ ）和 19 种内标（质量浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ ）的色谱图详见附录 C。

8.3 样品测定

按照与运行标准曲线相同的仪器条件进行所有样品和质量控制样品的测定。测定顺序应为仪器空白样（12.3a）、标准曲线（12.3b）、标准曲线验证样（12.4）、样品制备空白样（12.3b）、现场空白样（12.3c）、实验控制样品（12.6）、样品（每 10 个样品运行一个持续验证标准样）、平行样品（12.8）、加标样品（12.7）、持续验证标准样（12.5）。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

通过对比样品与标准样品中 1 个母离子和 2 个子离子的响应值鉴定目标化合物。在相同实验条件下，试样中目标化合物的保留时间与标准样品中该目标化合物的保留时间的相对偏差的绝对值应小于 2.5%；且对试样中目标化合物定性离子的相对丰度（ K_{sam} ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性离子的相对丰度（ K_{std} ）进行比较，偏差不超过表 1 规定范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

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

式中： K_{sam} ——样品中目标化合物定性离子的相对丰度；

A_2 ——样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

A_1 ——样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

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

式中： K_{std} ——标准样品中目标化合物定性离子的相对丰度比，%；

A_{std2} ——标准样品中目标化合物二级质谱定性离子的响应值；

A_{std1} ——标准样品中目标化合物二级质谱定量离子的响应值。

表 1 定性确证时相对离子丰度比的最大允许偏差

K_{std}	K_{sam} 允许的偏差
%	%
$K_{std} > 50$	± 20

$20 < K_{std} \leq 50$	± 25
$10 < K_{std} \leq 20$	± 30
$K_{std} \leq 10$	± 50

9.2 定量分析

通过定性子离子的丰度进行定量。如出现干扰情况，可用二级子离子进行定量。样品中 24 种全氟和多氟烷基化合物的浓度按照公式（3）计算：

$$C_i = \frac{X_s V_t D}{V_s} \quad (3)$$

式中： C_i ——第 i 种全氟和多氟烷基化合物的浓度，ng/L；

X_s ——仪器分析计算出的浓度，ng/L；

V_t ——样品经过固相萃取后的体积，mL；

D ——稀释系数，若样品萃取液经过稀释后进样则计算相应的稀释系数，若未稀释 $D = 1$ ；

V_s ——样品固相萃取前的体积，mL。

9.3 结果表示

结果以 ng/L 表示，最多保留三位有效数字。

10 检出限和定量限

方法检出限（Limit of detection, LOD）定量限（Limit of quantification, LOQ）详见附录 D。

11 正确度和精密度

在添加浓度 1~100 ng/L 范围内，回收率为 70%~130%，相对标准偏差为 1%~25%。详见附录 D。

12 质量控制

目标化合物的分析应遵循严格的质量控制（Quality control, QC）流程，具体如下。

12.1 内标

同位素标记物作为内标（Internal standard, IS）应添加到包含标准样、质量控制样品、水样在内的每个样品当中。水样在进行萃取前添加内标，标准样和空白在仪器分析前添加内标。内标面积应为标准曲线中内标平均峰面积的 50%~150%。

12.2 标准曲线

运行至少 5 个标准工作溶液以制成标准曲线（8.2.1）。标准曲线需达到以下标准方可继续运行样品：标准曲线系数的相对标准偏差应 $\leq 20\%$ ；线形相关系数应 ≥ 0.99 ；每个标准样品的计算浓度应为理论浓度的 75%~125%。

12.3 空白样

a) 仪器空白样 (Instrument blank)。仪器空白样由 1 mL 75:25 甲醇/水溶液 (5.1g) 加 50 μ L 内标使用液 (5.2d) 组成, 用以追踪系统污染情况。仪器空白样应在仪器运行后第一个进样, 并在最高浓度的标准样品进样后再次运行仪器空白样, 以及每 20 个样品间运行一次仪器空白样。仪器空白样中的目标化合物的浓度应低于定量限的 1/2。

b) 样品制备空白样 (SPE blank)。每批样品应使用 100 mL 纯水经过所有样品制备及分析步骤, 以排除样品制备过程中固相萃取柱带来的污染。样品制备空白样仪器空白样中的目标化合物的浓度应低于定量限的 1/2。

c) 现场空白样 (Field blank)。每批水样采集需至少配备一个现场空白样 (7.3)。现场空白样随其他样品运输至实验室并进行相同的目标化合物分析, 以排除采样及储存过程中的污染。现场空白样中的目标化合物的浓度应低于定量限的 1/2。

12.4 标准曲线验证

每次运行标准曲线时应进行标准曲线验证 (Initial calibration verification, ICV)。用 75:25 甲醇/水溶液 (5.1g) 将来源不同的标准样品稀释至中等浓度 (如 1 μ g/L), 转移 1 mL 至进样瓶并添加 50 μ L 内标使用液 (5.2d), 在运行水样前运行此标准曲线验证样品, 计算的浓度应为实际浓度的 $\pm 30\%$ 。

12.5 持续验证标准

持续验证标准 (Continuing calibration verification, CCV) 指每批样品应每间隔 10 个样品运行一次标准曲线中间点, 参考浓度为 1 μ g/L。该中间点的计算浓度应为实际浓度的 $\pm 30\%$ 。

12.6 实验控制样品

每批样品应运行一次实验控制样品 (Laboratory control sample, LCS)。实验控制样品为在样品制备空白样 (12.3b) 中添加已知浓度的标准样, 该浓度应大于定量限并小于标准曲线中间点。

参考浓度及制备方法: 将 50 μ L 10 μ g/L 的标准工作液 (8.2.1) 添加至 100~200 mL 纯水, 继而添加 100 μ L 内标使用液 (5.2d), 混合均匀后按照 8.2~8.5 萃取, 将 1 mL 萃取液转移至进样瓶, 可配置得 0.25 μ g/L 实验控制样品。

12.7 加标样品

每批样品运行一次加标样品 (Matrix spike, MS), 即在水样中添加已知浓度的标准样, 该浓度应大于定量限并小于标准曲线中间点。加标回收率应在 70%~130%。

参考浓度及制备方法: 将 50 μ L 10 μ g/L 的标准工作液 (8.2.1) 添加至 100~200 mL 水样, 继而添加 100 μ L 内标使用液 (5.2d), 混合均匀后按照 8.2~8.5 萃取, 将 1 mL 萃取液转移至进样

瓶，可配置得 0.25 $\mu\text{g/L}$ 加标样品。

12.8 平行样品

每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品/批) 至少测定一个平行样。在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于其算术平均值的 20%。

13 废物处理

实验中产生的废物应集中收集，尤其是包含有机溶剂（如甲醇、乙腈等）的废液。收集后的废液应置于通风橱中分类保存，并做好相应标识，标识应包含废物累积起始时间、废物组成、废物收集人、收集实验室位置等相关信息。委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和定量限

表 A.1 给出了本方法中目标化合物的方法检出限和定量限。固相萃取法以取样体积 200 mL (富集 100 倍) 时计。

表 A.1 24 种全氟和多氟烷基化合物

名称	英文名称	英文缩写	CAS 号	内标	检出限 (ng/L)	定量限 (ng/L)
11 种全氟羧酸 (Perfluorinated carboxylic acid, PFCA)						
全氟丁酸	Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA	375-22-4	¹³ C ₄ PFBA	0.09	0.8
全氟戊酸	Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	¹³ C ₅ PFPeA	0.03	1.0
全氟己酸	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA	307-24-4	¹³ C ₅ PFHxA	0.08	1.4
全氟庚酸	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA	375-85-9	¹³ C ₄ PFHpA	0.09	1.4
全氟辛酸	Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA	335-67-1	¹³ C ₈ PFOA	0.05	1.3
全氟壬酸	Perfluoro-n-nonaic acid	PFNA	375-95-1	¹³ C ₉ PFNA	0.06	1.4
全氟癸酸	Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA	335-76-2	¹³ C ₆ PFDA	0.06	1.3
全氟十一酸	Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUnDA	N/A	¹³ C ₆ PFUnDA	0.32	1.8
全氟十二酸	Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoA	307-55-1	¹³ C ₂ PFDoDA	0.11	0.6
全氟十三酸	Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTTrDA	72629-94-8	¹³ C ₂ PFTeDA	0.07	0.8
全氟十四酸	Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA	376-06-7	¹³ C ₂ PFTeDA	0.14	0.8
7 种全氟磺酸 (Perfluorosulfonic acid, PFSA)						
全氟丁烷磺酸	Potassium perfluoro-1-butanedisulfonate	PFBS	375-73-5	¹³ C ₃ PFBS	0.8	0.8
全氟戊烷磺酸	Sodium perfluoro-1-pentadisulfonate	PFPeS	630402-22-1	¹³ C ₃ PFHxS	0.9	0.9
全氟己烷磺酸	Sodium perfluoro-1-hexadisulfonate	PFHxS	355-46-4	¹³ C ₃ PFHxS	0.9	0.9
全氟庚烷磺酸	Sodium-perfluoro-1-heptadisulfonamide	PFHpS	375-92-8	¹³ C ₈ PFOS	1.0	1.0
全氟辛烷磺酸	Sodium perfluoro-1-octadisulfonate	PFOS	1763-23-1	¹³ C ₈ PFOS	1.0	1.0
全氟壬烷磺酸	Sodium perfluoro-1-nonadisulfonate	PFNS	98789-57-2	¹³ C ₈ PFOS	0.9	0.9
全氟癸烷磺酸	Sodium-perfluoro-1-decadisulfonate	PFDS	335-77-3	¹³ C ₈ PFOS	0.8	0.8
3种氟调聚磺酸 (Fluorotelomer sulfonic acid, FTS)						
4:2 氟调聚磺酸	Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorohexane sulfonate	4:2 FTS	757124-72-4	¹³ C ₂ 4:2 FTS	0.8	0.8

6:2 氟调聚磺酸	Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate	6:2 FTS	27619-97-2	¹³ C ₂ 6:2 FTS	0.9	0.9
8:2 氟调聚磺酸	Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorodecane sulfonate	8:2 FTS	39108-34-4	¹³ C ₂ 8:2 FTS	1.0	1.0
1 种全氟烷基磺酰胺 (Perfluoroalkane sulfonamide, FASA) 和 2 种全氟烷基磺酰胺乙酸 (Perfluoroalkane sulfonamide acetic acid, FASAA)						
全氟辛烷磺酰胺	Perfluoro-1-octanesulfonamide	FOSA	754-91-6	¹³ C ₈ FOSA	0.8	0.8
N-甲基-全氟辛烷磺酰胺基乙酸	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-MeFOSAA	2355-31-9	d3-N-MeFOSAA	1.1	1.1
N-乙基-全氟辛烷磺酰胺基乙酸	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-EtFOSAA	2991-50-6	d5-N-EtFOSAA	1.3	1.3

附录 B

(资料性)

液质参考条件

液相色谱流动相梯度洗脱程序、ESI-质谱参数、24 种全氟和多氟烷基化合物在某质谱仪上的参考质谱参数见表 B.1~B.3。

表 B.1 液相色谱流动相梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相 A	流动相 B
0	10	90
1	60	40
8	15	85
10	0	100
13	90	10
18	90	10

表 B.2 ESI-质谱参数

ESI 参数	
极性	负离子模式
毛细针头电压	-1.5 kV
锥孔反吹气流量	50 L/hr
脱溶剂气流量	800 L/hr

表 B.3 质谱参考条件

目标化合物	保留时间 (min)	保留时间窗口(min)	母离子 (m/z)	一级/二级子离子(m/z)	碰撞能量 (V)	去簇电压 (V)
PFBA	2.24	2	213	169	12	40
PFPeA	3.32	2	263	219/69	12	40
PFHxA	3.69	2	313	269/119	12	50
PFHpA	4.62	2	363	319/169	15	50
PFOA	5.31	2	413	369/169	15	50
PFNA	6.34	2	463	419/219	15	60
PFDA	7.14	2	513	469/219	17	60
PFUnDA	8.48	2	563	519/269	17	70
PFDoA	9.94	2	613	569/319	19	60
PFTTrDA	10.4	2	663	619/369	20	54
PFTeDA	12	2	713	669/219	20	36
PFBS	3.39	2	299	80/99	60	90
PFPeS	4.25	2	349	80/99	70	90

T/GAIA xxx—xxxx

PFHxS	4.87	2	399	80/99	80	100
PFHpS	5.67	2	449	80/99	80	100
PFOS	6.06	2	498.9	80/99	110	100
PFNS	6.57	2	549	80/99	50	90
PFDS	7.24	2	598.9	80/99	90	125
4:2FTS	3.11	2	327	81/307	27	70
6:2FTS	4.56	2	427	81/407	32	100
8:2FTS	6.56	2	527	81/507	38	100
FOSA	7.13	2	498	78/478	87	95
N-MeFOSAA	8.14	2	570	419/483	30	60
N-EtFOSAA	8.55	2	589	419/483	30	40

附录 C
 (资料性)
 参考色谱图

24 种全氟和多氟烷基化合物和 19 种内标在参考条件下的色谱图见图 C.1。

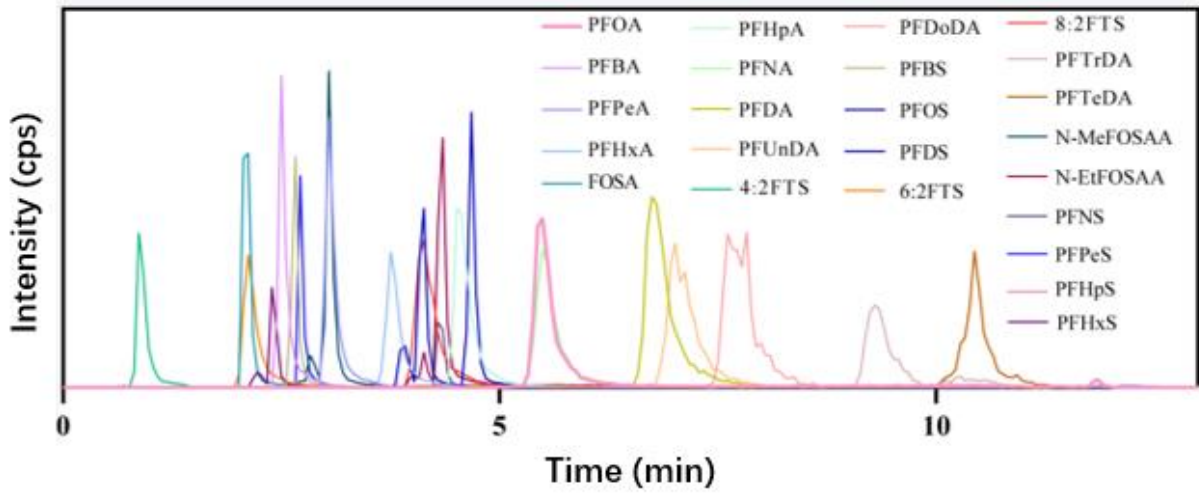


图 C.1 24 种全氟和多氟烷基化合物和 19 种内标色谱图

附录 D

(资料性)

精密度与正确度验证

采用实验室自来水 (n=3) 进行了加标回收率测定, 统计数据见表 D.1 至表 D.3。

表 D.1 低浓度(1 ng/L)空白基体加标测定精密度数据 (n=6)

编号	物质	测定值 (ng/L)						x (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	P (%)
		1	2	3	4	5	6				
1	PFBA	1.05	1.26	0.95	1.12	1.10	1.09	1.10	0.10	9.10	109.50
2	PFPeA	0.91	0.98	1.01	1.15	0.98	1.14	1.03	0.10	9.28	102.63
3	PFHxA	0.71	0.95	0.57	0.70	0.69	0.73	0.72	0.13	17.29	72.37
4	PFHpA	1.14	1.11	1.06	1.11	0.99	1.13	1.09	0.06	5.17	109.07
5	PFOA	1.01	1.16	1.20	1.01	1.07	1.07	1.09	0.08	7.12	108.60
6	PFNA	1.17	1.41	1.12	1.21	1.10	1.21	1.20	0.11	9.05	120.43
7	PFUNDA	0.93	0.93	1.18	1.17	1.07	1.18	1.08	0.12	11.23	107.67
8	PFBS	1.25	1.01	1.23	1.05	1.03	1.08	1.11	0.11	9.67	110.67
9	PFHxS	1.25	1.21	1.01	1.19	1.15	1.20	1.17	0.08	7.17	116.87
10	PFOS	1.01	1.20	1.10	1.07	0.99	1.12	1.08	0.08	7.09	108.00
11	POSA	0.99	1.19	0.91	1.02	0.96	1.01	1.01	0.09	9.29	101.27
12	4:2FTS	1.15	1.24	1.16	1.22	1.12	1.20	1.18	0.05	3.88	118.17
13	6:2FTS	0.81	0.92	0.85	0.83	0.85	1.01	0.88	0.07	8.45	87.90
14	8:2FTS	0.96	1.13	1.01	1.08	1.05	1.08	1.05	0.06	5.71	105.00
15	PFDoDA	1.24	1.36	1.14	1.36	1.17	1.21	1.25	0.10	7.83	124.53
16	PFTTrDA	1.11	1.07	1.00	1.01	1.16	0.98	1.06	0.07	6.63	105.77
17	PFTeDA	1.07	1.22	1.07	1.31	1.14	1.01	1.14	0.11	9.62	113.80
18	N- MeFOSA A	1.00	1.08	0.96	1.25	1.07	1.28	1.11	0.13	11.58	110.67
19	N- EtFOSAA	1.16	1.13	1.06	1.17	1.04	1.15	1.12	0.05	4.63	111.73
20	PFNS	1.14	1.11	0.99	1.01	1.03	1.04	1.05	0.06	5.65	105.03
21	PFDA	1.08	0.99	1.07	1.06	1.04	1.03	1.05	0.03	3.00	104.67
22	PFDS	0.87	0.97	0.95	1.02	0.95	1.03	0.96	0.06	6.13	96.43
23	PFPeA	1.24	1.29	1.24	1.24	1.24	1.34	1.26	0.04	3.28	126.23
24	PFHpS	1.12	1.19	1.12	1.18	1.15	1.20	1.16	0.03	2.96	116.07

表 D.2 中浓度(10 ng/L)空白基体加标测定精密度数据 (n=6)

编号	物质	测定值 (ng/L)						x (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	P (%)
		1	2	3	4	5	6				
1	PFBA	10.48	11.74	11.18	11.38	11.86	11.68	11.39	0.51	4.48	113.87
2	PFPeA	10.16	10.14	10.06	10.54	10.54	10.84	10.38	0.31	2.96	103.80
3	PFHxA	10.30	9.82	9.32	10.72	10.52	9.74	10.07	0.53	5.28	100.70
4	PFHpA	8.70	9.60	9.76	9.62	9.60	9.86	9.52	0.42	4.38	95.23
5	PFOA	11.70	10.34	10.42	10.16	10.28	10.32	10.54	0.58	5.47	105.37
6	PFNA	10.76	10.40	11.20	10.70	10.84	11.30	10.87	0.33	3.07	108.67
7	PFUNDA	10.64	9.13	9.07	11.49	9.42	11.88	10.27	1.24	0.12	102.72
8	PFBS	10.00	10.20	9.24	10.98	10.46	10.24	10.19	0.57	5.62	101.87
9	PFHxS	9.04	10.10	9.26	10.20	9.28	9.54	9.57	0.48	4.99	95.70
10	PFOS	9.92	9.92	11.18	10.56	11.08	10.06	10.45	0.58	5.51	104.53

11	POSA	9.36	9.64	9.02	9.50	9.00	8.84	9.23	0.32	3.45	92.27
12	4:2FTS	8.94	10.44	11.34	10.50	10.16	10.54	10.32	0.78	7.59	103.20
13	6:2FTS	9.16	10.64	10.46	10.50	10.48	10.86	10.35	0.60	5.82	103.50
14	8:2FTS	9.96	9.62	10.10	9.90	9.16	10.46	9.87	0.44	4.48	98.67
15	PFD _o DA	10.02	11.30	10.52	10.94	10.44	10.88	10.68	0.45	4.21	106.83
16	PFT _r DA	9.52	10.14	10.14	10.46	9.72	10.82	10.13	0.47	4.68	101.33
17	PFT _e DA	8.16	9.30	10.02	8.90	9.82	10.12	9.39	0.76	8.08	93.87
18	N-MeFOSAA	12.08	12.40	10.02	11.52	12.44	12.44	11.82	0.95	8.03	118.17
19	N-EtFOSAA	12.08	12.40	10.02	11.52	12.44	12.44	11.82	0.95	8.03	118.17
20	PFNS	10.84	10.96	9.94	10.90	9.58	10.66	10.48	0.58	5.52	104.80
21	PFDA	10.58	10.30	10.74	10.94	12.00	11.46	11.00	0.62	5.67	110.03
22	PFDS	9.84	8.88	8.24	10.30	8.30	9.12	9.11	0.83	9.07	91.13
23	PFPeA	10.12	10.46	10.30	10.30	11.32	10.46	10.49	0.42	4.04	104.93
24	PFHpS	10.78	11.36	10.56	11.00	11.06	11.02	10.96	0.27	2.47	109.63

表 D.3 高浓度(100 ng/L)空白基体加标测定精密度数据 (n=6)

编号	物质	测定值 (ng/L)						x (ng/L)	S (ng/L)	RSD (%)	P (%)
		1	2	3	4	5	6				
1	PFBA	96.20	106.20	127.60	118.00	113.60	119.00	113.43	10.97	9.67	113.43
2	PFPeA	87.40	110.60	122.40	108.60	110.60	110.40	108.33	11.41	10.53	108.33
3	PFHxA	98.40	116.20	113.20	120.40	114.80	108.40	111.90	7.69	6.87	111.90
4	PFHpA	103.60	111.20	121.00	112.60	105.80	111.60	110.97	6.08	5.48	110.97
5	PFOA	99.60	107.20	125.00	111.20	115.00	109.80	111.30	8.45	7.60	111.30
6	PFNA	102.20	110.00	120.20	113.80	104.40	111.40	110.33	6.51	5.90	110.33
7	PFUNDA	86.30	85.30	91.70	95.90	117.70	88.20	94.18	12.16	12.91	129.08
8	PFBS	92.60	112.20	122.00	105.60	109.40	112.20	109.00	9.70	8.90	109.00
9	PFHxS	102.60	109.00	116.00	111.00	117.60	105.80	110.33	5.79	5.25	110.33
10	PFOS	93.40	117.40	109.80	111.60	108.80	105.20	107.70	8.07	7.49	107.70
11	POSA	96.80	105.20	104.60	103.80	97.80	95.60	100.63	4.35	4.32	100.63
12	4:2FTS	100.40	101.40	111.60	104.60	111.20	107.40	106.10	4.79	4.52	106.10
13	6:2FTS	104.00	105.80	106.00	102.60	109.60	108.60	106.10	2.66	2.50	106.10
14	8:2FTS	95.40	104.20	107.00	109.00	113.40	111.60	106.77	6.45	6.04	106.77
15	PFD _o DA	102.80	102.60	113.60	107.60	109.40	103.60	106.60	4.41	4.14	106.60
16	PFT _r DA	116.20	129.40	117.80	125.40	123.00	118.00	121.63	5.17	4.25	121.63
17	PFT _e DA	98.80	112.20	111.60	133.80	116.80	100.40	112.27	12.70	11.32	112.27
18	N-MeFOSAA	123.00	115.80	129.40	106.00	105.40	103.80	113.90	10.61	9.32	113.90
19	N-EtFOSAA	123.00	115.80	129.40	106.00	105.40	103.80	113.90	10.61	9.32	113.90
20	PFNS	100.60	118.20	106.60	101.80	111.80	114.00	108.83	7.01	6.44	108.83
21	PFDA	101.40	106.60	114.40	114.80	110.80	123.20	111.87	7.51	6.71	111.87
22	PFDS	84.80	93.00	95.20	92.00	93.60	91.60	91.70	3.61	3.94	91.70
23	PFPeA	103.80	95.60	110.00	101.40	102.60	106.40	103.30	4.86	4.71	103.30
24	PFHpS	101.00	105.60	102.20	104.20	111.20	113.40	106.27	4.98	4.69	106.27