

广东省分析测试协会团体标准  
《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（征求意见稿）》  
编制说明

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。

项目名称：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

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……

# 目录

1	项目背景 .....	4
1.1	任务来源.....	4
1.2	工作过程.....	4
2	标准制修订的必要性分析.....	6
2.1	全氟化合物的环境危害.....	6
2.2	相关环保标准和环保工作需要.....	10
3	国内外相关分析方法研究.....	11
3.1	主要国家和地区关于全氟化合物的标准分析方法.....	11
3.2	国内关于全氟化合物的标准分析方法.....	11
3.3	国内外科研分析方法进展.....	12
4	标准制订的基本原则和技术路线 .....	12
4.1	标准制订的基本原则.....	12
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	14
4.3	标准制定的技术路线.....	14
5	方法研究报告 .....	14
5.1	方法研究的目标.....	15
5.2	方法原理.....	15
5.3	试剂和材料.....	15
5.4	仪器和设备.....	16
5.5	样品.....	16
5.6	干扰消除.....	17
5.7	分析步骤.....	17
5.8	结果计算与表示.....	33

5.9	质量控制.....	34
5.10	废物处理.....	36
6	方法验证.....	37
6.1	方法验证方案.....	37
6.2	方法验证过程.....	40
6.3	方法验证结论.....	40
6.4	方法验证数据的取舍.....	48
7	与开题报告差异说明.....	48
8	参考文献.....	48
	附件一 方法验证报告 .....	50
1	原始测试数据.....	51
1.1	实验室基本情况.....	51
1.2	方法检出限、测定下限测试数据.....	52
1.3	精密度和正确度测试数据.....	73
2	方法验证结论.....	88
2.1	检出限.....	88
2.2	精密度.....	88
2.3	正确度.....	88

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

2021年11月2日,《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》中提出,我国重点区域、重点行业污染问题仍然突出,实现碳达峰、碳中和任务艰巨,生态环境保护任重道远。要从开展调查监测、深化末端治理等方面入手,加强新污染物治理。2022年12月生态环境部正式发布了《重点管控新污染物清单(2023年版)》,其中包含全氟辛基磺酸类、全氟辛酸类和全氟己基磺酸类全氟和多氟烷基化合物(Poly- and perfluoroalkyl substances, PFAS),对其使用有严格要求。在收到中山大学提交的《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》立项申请后,广东省分析测试协会下达了本标准立项通知。

## 1.2 工作过程

### (1) 成立标准编制小组

2022年4月,充分了解PFAS相关法规制定要求及现状后,成立标准制定小组,开始《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》的编写工作。小组成员主要由中山大学和广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)从事环境分析、具有丰富技术经验的研究人员组成。

### (2) 查询国内外相关标准和文献资料

2022年5月,根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定,围绕本方法标准开展了检索、查询、收集与分析国内外相关标准和文献资料的工作,其中包括江苏省地方标准《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)、美国环保局(EPA)《饮用水中全氟和多氟化合物的固相萃取液相质谱串联质谱标准分析方法》(Method 537.1),并在规章基础上拟定本标准采用的原则、方法和技术依据,使标准制定能达到国家对地表水中全氟化合物浓度的检测与控制的要求,适合于我国大部分环境监测实验室以及有关实验室的仪器设备、技术能力的需要。

### (3) 开题汇报,确定标准制订工作方案

2022年10月11日,编制完成《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》工作方案并提交广东省分析测试协会进行开题论证。会议上,编制组从两个方面汇报了开发PFAS分析标准的必要性与重要性,即PFAS检测技术服务有较大需求,且测定技术标准空缺。同时,编制组汇报了研究人员资质、仪器保障、经费保障和工作基础,并通过讨论确定本标准的主要目标、工作方案等内容。按照《HF 168 环境监测 分析方法标准制订技术导则》、《HJ 565 环境保护标准编制出版技术指

南》和《国家环境污染物检测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函[2009]10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

(4) 研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

标准编制组按照制定标准的要求，研究建立标准方法的实验方案，并进行方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、正确度及检出限的测定等试验。

(5) 方法验证工作

2023年3月至2023年9月，组织了5家具有丰富监测经验的实验室进行方法验证，在此数据基础上进行了数据汇总和分析整理工作，并编写完成了《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》验证汇总报告。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明

2023年7月至9月，编写《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》的标准文本征求意见稿及编制说明。

(7) 征求意见稿技术审查会

2023年 月 日，在 xx 召开标准征求意见稿技术审查会。专家组建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 全氟化合物的环境危害

#### 2.1.1 全氟化合物的种类和性质

全氟和多氟烷基化合物是一类人造氟化有机化学物质的总称，其有机物分子中至少一个碳原子上结合的氢原子全部被氟原子取代，并在末端链接不同的官能团。其化学通式为  $F(CF_2)_n-R$ 。PFAS 根据官能团的不同包含全氟磺酸（PFSA）、全氟羧酸（PFCA）、氟调聚磺酸（FTS）、全氟烷基磺酰胺（FASA）、全氟烷基磺酰胺乙酸（FASAA）等。目前检测较多的有全氟丁酸（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。

由于 PFAS 分子中非常稳定的 C-F 键的存在，使其具有表面活性高、耐热耐酸、疏水性和疏脂性。这些特性使 PFAS 得到广泛应用，如工业上金属电镀领域作抑雾剂、航空航天领域作发动机和热控制器的弹性密封件、电线制造中的涂层和绝缘、半导体行业中的光刻胶等；在生活上用于灭火器泡沫、不粘锅表面涂层、与食品接触的包装袋表面防水防油剂、冲锋衣表面涂层等。

表 1 本标准中检测的全氟和多氟烷基化合物种类

	名称	英文名称	英文缩写
11 种全氟羧酸 (Perfluorinated carboxylic acid, PFCA)	全氟丁酸	Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA
	全氟戊酸	Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA
	全氟己酸	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA
	全氟庚酸	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA
	全氟辛酸	Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA
	全氟壬酸	Perfluoro-n-nonaic acid	PFNA
	全氟癸酸	Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA
	全氟十一酸	Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUnDA
	全氟十二酸	Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDODA
	全氟十三酸	Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTTrDA
	全氟十四酸	Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA
7 种全氟磺酸 (Perfluorosulfonic acid, PFSA)	全氟戊烷磺酸	Sodium perfluoro-1-pentanesulfonate	PFPeS
	全氟己烷磺酸	Sodium perfluoro-1-hexanesulfonate	PFHxS
	全氟庚烷磺酸	Sodium-perfluoro-1-heptanesulfonamide	PFHpS
	全氟辛烷磺酸	Sodium perfluoro-1-octanesulfonate	PFOS
	全氟壬烷磺酸	Sodium perfluoro-1-nonanesulfonate	PFNS
	全氟癸烷磺酸	Sodium-perfluoro-1-decanesulfonate	PFDS
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
	6:2 氟调聚磺酸	Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate	6:2 FTS
	8:2 氟调聚磺酸	Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluorodecane sulfonate	8:2 FTS
1 种全氟烷基磺酰胺 (Perfluoroalkane sulfonamide, FASA)	全氟辛烷磺酰胺	Perfluoro-1-octanesulfonamide	FOSA
2 种全氟烷基磺酰	N-甲基-全氟辛烷磺酰胺基	N-methylperfluoro-1-	N-MeFOSAA



胺乙酸 (Perfluoroalkane sulfonamide acetic acid, FASAA)	乙酸 N-乙基-全氟辛烷磺酰胺基 乙酸	octanesulfonamidoacetic acid N-ethylperfluoro-1- octanesulfonamidoacetic acid	N-EtFOSAA
---	---------------------------	---	-----------

### 2.1.2 全氟化合物的环境危害

研究表明 PFAS 会对人类、动植物的健康乃至微生物群落的存活造成重大的负面影响。

在流行病学方面，研究评估了 PFAS 对意外接触人群的健康影响，发现这类人群出现了癌症、胆固醇水平升高、免疫和肝功能下降、重大的初生儿缺陷等健康问题；对生态环境而言，PFAS 通过影响微生物和动植物的生长繁殖功能进而对生态环境产生毒害作用；由于 PFAS 具有生态积累性和难降解性，因此了解其对于动物的毒性同样至关重要，比如对鱼类来说，PFAS 会通过影响鱼类的肠道微生物群、基因和肽水平，同时还通过激化激素化合物的表达，造成内分泌紊乱，导致雄性鱼类卵黄原蛋白水平上调和雌性鱼类产卵量下降，最终造成种群的缩小；而对鼠类来说，PFAS 会通过抑制蛋白质活性、改变酶结构，影响到小鼠、大鼠的肝脏、肾脏、脾脏以及其他器官。

### 2.1.3 全球相关法律法规

全球范围内，美国是拥有最完善 PFAS 法案的国家之一。1974 年，美国国会通过了安全饮用水法案（Safe Drinking Water Act, SDWA），其目的是通过对美国公共饮用水供水系统的规范管理，以确保公众的健康，为保障饮用水质量提供了最重要的指导和约束作用。现美国对 PFOA 和 PFOS 的每日容许摄入量（TDI）为不超过 20 ng/kg 体重/天（bw/d）。

2020 年 5 月 27 日，丹麦在其官方公报上发布了第 681 号命令，宣布食品包装禁用一切 PFAS，禁止在食品接触用纸和纸板材料及物品中使用 PFAS，该命令于 2020 年 7 月 1 日生效。由此，丹麦成为全球第一个立法全面禁止 PFAS 用于食品接触材料的国家。该命令没有给出具体的检出限值，因此丹麦食品管理局引入了一个指示值，即每克纸中含有的有机氟不得高于 20 μg。

2021 年 4 月 21 日，日本正式修订了《化审法施行令》，将 PFOA 及其盐类指定为日本《化审法》中定义的 I 类物质，并于同年 10 月 22 日正式实施，禁止其进口、生产和销售，但其中并不包括 PFOA 相关化合物。因此在 2022 年 7 月 7 日，日本环境省下属的中央环境审议会讨论后基本确定会将 56 种 PFOA 相关化合物增列为《化审法》中的 I 类物质。

英国健康保护署发布了关于 PFOA 和 PFOS 的每日容许摄入量水平，分别为 1.5  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$  和 0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ 。在饮用水指标方面，英国规定 PFOA 和 PFOS 总值不超过 0.3  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

德国联邦风险评估研究所规定的 PFOS 每日容许摄入量水平为 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ ，德国联邦环境保护署关于 PFOS 和 PFOA 的每日容许摄入量水平均为 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d}$ 。在饮用水指标方面，规定 PFOA 和 PFOS 总值不超过 0.3  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2022 年，中国对生活饮用水中的 PFOA 和 PFOS 含量作出了要求。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)中规定，生活饮用水中 PFOA 的含量应在 80  $\text{ng}/\text{L}$  以下，PFOS 的含量应在 40  $\text{ng}/\text{L}$  以下。

表 2 世界不同地区对饮用水中 PFAS 的限值水平

PFAS 种类	地区	限值水平 ( $\text{ng}/\text{L}$ )	规定年份
PFOA	美国环保局	4	2022
	美国 Alabama	7	2016
	美国 New Jersey	130-140	2015
	美国 Massachusetts	70-2000	2017
	澳大利亚/新西兰	560	2017
	加拿大	200	2018
	中国	80	2022
	PFOS	美国环保局	20
美国 Alabama		70	2016
美国 New Jersey		130-140	2015
美国 Massachusetts		70-2000	2017
澳大利亚/新西兰		560	2017
加拿大		60	2018
中国		40	2022
PFBS		美国环保局	200000

	美国 Massachusetts	70-2000	2017
PFNA	美国 New Jersey	130-140	2015
	美国 Massachusetts	70-2000	2017
GenX	美国环保局	10000	2022
PFAS 总量	美国环保局	$\Sigma$ PFOA+PFOS: 70	2016
	美国 Vermont	$\Sigma$ PFOA+PFOS: 20	2016
	欧盟	500	2021
	中国	无	无
	英国	$\Sigma$ PFOA+PFOS: 300	2009

## 2.2 相关环保标准和环保工作需要

目前涉及全氟和多氟烷基化合物检测标准主要是农产品和工业产品中 PFOA 和 PFOS 的标准，例如《电子电器产品种全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的测定 超高效液相色谱串联质谱法》（GB/T 37760-2019）、《皮革和毛皮 化学实验 全氟辛烷磺酰基化合物（PFOS）和全氟辛酸类物质（PFOA）的测定》（GB/T 36929-2018），此外还有饮用水中的地方标准《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），该标准仅涵盖了两类共 17 种 PFAS。且相关团体标准尚未制定。

《重点管控新污染物清单》是生态环境部、工业和信息化部、农业农村部、商务部、海关总署、市场监管总局根据《中华人民共和国环境保护法》、《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》以及国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》等相关法律法规和规范性文件，制定的清单，于 2023 年 3 月开始实施。《清单》中规定对列入清单的新污染物，应当按照国家有关规定采取禁止、限制、限排等环境风险管控措施。

为了保障生态安全，保障人类的身体健康，有必要对全氟和多氟烷基化合物其进行监测，了解其污染情况。目前，我国对全氟和多氟烷基化合物的检测方法进行了大量的研究，但是还没有形成统一的标准，环境监测和执法部门迫切需要统一标准。因此，建立全氟和多氟烷基化合物的测定方法标准迫在眉睫。该方法的建立能够为环境监测单位、环境科研单位对全氟和多氟烷基化合物的监测提供技术依据，从而对生态环境保护

产生积极的影响。该标准旨在建立一套适用于全氟和多氟烷基化合物的前处理方法、定量分析方法、仪器分析方法，并将其应用于全氟和多氟烷基化合物的检测与治理中。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家和地区关于全氟化合物的标准分析方法

2018年11月，美国EPA发布了饮用水中全氟化合物的固相萃取、液相质谱串联质谱标准分析方法（Method 537.1），是当前全球范围内，能够比较全面覆盖全氟化合物检测的一种技术标准。该技术方法能够检测出饮用水中12种全氟化合物，包括PFBS、PFDA、PFDoDA、PFHpA、PFHxS、PFHxA、PFNA、PFOS、PFOA、PFTeDA、PFTTrDA、PFUnDA，以及六种多氟化合物11Cl-PF3OUdS、9Cl-PF3ONS、ADONA、HFPO-DA、NEtFOSAA、NMeFOSAA。该方法的主要样品制备和检测过程为：250 mL水样中加入替代内标后用高度交联苯乙烯二乙烯基苯（SDVB）填料SPE小柱提取，目标物用甲醇洗脱后浓缩定容至1 mL后进行检测。仪器检测使用C18色谱柱用于LC/MS/MS检测，进样量10  $\mu$ L。单个实验室内的方法定量限（回收率50%~150%）为0.53~6.3 ng/L。

#### 3.2 国内关于全氟化合物的标准分析方法

我国目前全氟和多氟化合物的检测标准主要针对工业产品和农产品。在这些标准中一部分标准主要检测PFOS和PFOA这类已经被明确管制或即将被管制的物质，如《GB/T 37760-2019 电子电器产品种全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的测定 超高效液相色谱串联质谱法》。另一些标准涵盖了多种全氟化合物，如《SN/T 3694-2013 进出口工业品种全氟烷基化合物测定》系列进出口检验检疫行业标准。针对水中全氟和多氟烷基化合物的检测标准仅有江苏省地方标准《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）。

- DB 32/T 4004-2021 水质 17种全氟化合物的测定高效液相色谱串联质谱法
- GB/T 37760-2019 电子电器产品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的测定 超高效液相色谱串联质谱法
- GB/T 36929-2018 皮革和毛皮 化学实验 全氟辛烷磺酰基化合物（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）的测定 液相色谱-串联质谱法
- SN/T 4588-2016 出口蔬菜、水果中多种全氟烷基化合物测定液相色谱-串联质谱法
- SN/T 3694-2013 进出口工业品中全氟烷基化合物测定

在《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）中，水样经过固相萃取后，收集淋洗液并氮吹后，进行检测，能够检测到全氟丁酸（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）、全氟十六酸（PFHxDA）、全氟十八酸（PFODA）、全氟丁烷磺酸（PFBS）、全氟己烷磺酸（PFHxS）、全氟辛烷磺酸（PFOS）、全氟癸烷磺酸（PFDS）等共 17 种 PFAS，测定下限为 0.4 ng/L。

### 3.3 国内外科研分析方法进展

在科学研究中，对全氟和多氟烷基化合物这类物质的关注越来越多，可被检测的物质种类逐渐增多已达 30 余种。通过结合固相微萃取技术，PFAS 的检出限也不断降低。我国学者目前通常使用的方法是先使用固相萃取法提取水体中的目标全氟化合物，后采用氮吹使洗脱液浓缩至 1 mL，并且使用 C18 色谱柱和液相色谱串联质谱进行检测。500 mL 水样萃取浓缩至 1 mL 时 17 种全氟化合物的定量限可以达到 0.1-1 ng/L，分析技术已经较为成熟但还未形成团体技术标准。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）、《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》的要求，基本原则如下：

#### 4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求

本标注的方法检出限应不高于 1 ng/L，以满足相关环保要求。详见表 3。

表 3 24 种全氟和多氟烷基化合物

类别	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	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFBA	0.09	0.8
	全氟戊酸	Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA	2706-90-3	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> PFPeA	0.03	1.0
	全氟己酸	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA	307-24-4	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> PFHxA	0.08	1.4
	全氟庚酸	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA	375-85-9	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> PFHpA	0.09	1.4

	全氟辛酸	Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA	335-67-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> PFOA	0.05	1.3
	全氟壬酸	Perfluoro-n-nonaic acid	PFNA	375-95-1	<sup>13</sup> C <sub>9</sub> PFNA	0.06	1.4
	全氟癸酸	Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA	335-76-2	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> PFDA	0.06	1.3
	全氟十一酸	Perfluoro-n-undecanoic acid	PUnDA	N/A	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> PUnDA	0.32	1.8
	全氟十二酸	Perfluoro-n-dodecanoic acid	PDoA	307-55-1	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PDoDA	0.11	0.6
	全氟十三酸	Perfluoro-n-tridecanoic acid	PTrDA	72629-94-8	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PTrDA	0.07	0.8
	全氟十四酸	Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PTeDA	376-06-7	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> PTeDA	0.14	0.8
7 种全氟磺酸 (Perfluorosulfonic acid, PFSA)	全氟丁烷磺酸	Potassiumperfluoro-1-butanedisulfonate	PFBS	375-73-5	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> PFBS	0.8	0.8
	全氟戊烷磺酸	Sodiumperfluoro-1-pentanesulfonate	PFPeS	630402-22-1	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> PFHxS	0.9	0.9
	全氟己烷磺酸	Sodiumperfluoro-1-hexanesulfonate	PFHxS	355-46-4	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> PFHxS	0.9	0.9
	全氟庚烷磺酸	Sodiumperfluoro-1-heptanesulfonamide	PFHpS	375-92-8	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> PFOS	1.0	1.0
	全氟辛烷磺酸	Sodiumperfluoro-1-octanesulfonate	PFOS	1763-23-1	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> PFOS	1.0	1.0
	全氟壬烷磺酸	Sodiumperfluoro-1-nonanesulfonate	PFNS	98789-57-2	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> PFOS	0.9	0.9
	全氟癸烷磺酸	Sodiumperfluoro-1-decanedisulfonate	PFDS	335-77-3	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> PFOS	0.8	0.8
3 种氟调聚磺酸 (Fluorotelomersulfonic acid, FTS)	4:2 氟调聚磺酸	Sodium1H,1H,2H,2H-perfluorohexanesulfonate	4:2FTS	757124-72-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> 4:2FTS	0.8	0.8
	6:2 氟调聚磺酸	Sodium1H,1H,2H,2H-perfluorooctanesulfonate	6:2FTS	27619-97-2	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> 6:2FTS	0.9	0.9
	8:2 氟调聚磺酸	Sodium1H,1H,2H,2H-perfluorodecane	8:2FTS	39108-34-4	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> 8:2FTS	1.0	1.0

anesulfonate

1 种全氟烷基磺酰胺 (Perfluoroalkanesulfonamide, FASA) 和 2 种全氟烷基磺酰胺乙酸 (Perfluoroalkanesulfonamideacetic acid, FASAA)	全氟辛烷磺酰胺  N-甲基-全氟辛烷磺酰胺基乙酸  N-乙基-全氟辛烷磺酰胺基乙酸	Perfluoro-1-octanesulfonamide N-methylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	FOSA  N-MeFOSAA  N-EtFOSAA	754-91-6  2355-31-9  2991-50-6	<sup>13</sup> C <sub>8</sub> FOSA  d <sub>3</sub> -N-MeFOSAA  d <sub>5</sub> -N-EtFOSAA	0.8  1.1  1.3	0.8  1.1  1.3
--	---	--	--	--	---	---------------------------	---------------------------

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

## 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 本标准适用于水中 24 种全氟和多氟烷基化合物的测定。

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。

4.2.2 本标准涵盖了 24 种全氟和多氟烷基化合物测定所需的提取和净化方法、仪器分析条件以及结果计算等内容。

## 4.3 标准制定的技术路线

本标准的技术路线为：采用固相萃取系统提取、净化、浓缩地表水样品中的 24 种全氟和多氟烷基化合物，用高效液相色谱串联质谱检测，并利用同位素内标法定量。

## 5 方法研究报告

## 5.1 方法研究的目标

- (1) 研究地表水样品中 24 种全氟和多氟烷基化合物的高效液相色谱串联质谱测定方法，确定方法的检出限、测定下限、精密度、正确度等参数
- (2) 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性
- (3) 依据《HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范》要求编写标准文本。

## 5.2 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。确定地表水中全氟和多氟烷基化合物浓度。

## 5.3 试剂和材料

### 5.3.1 试剂

除非另有说明，分析时均采用符合国家标准的分析纯试剂和无目标物检出的超纯水

- a) 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：色谱纯
- b) 纯水 (H<sub>2</sub>O)：色谱纯
- c) 乙腈 (CH<sub>3</sub>CN)：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%。

k) 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 $\leq 4^\circ\text{C}$ 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。

l) 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/水稀释于聚丙烯材料的容器中。标准使用液需密封保存，于 $\leq 4^\circ\text{C}$ 避光存放。使用时应恢复至室温，超声 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。



m) 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。

n) 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。

## 5.4 仪器和设备

- 高效液相色谱串联三重四极杆质谱仪: 可重复进 2~10  $\mu\text{L}$  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。
- 色谱柱: 装载柱长 100 mm、内径 2.1 mm、填料粒径 1.6  $\mu\text{m}$  的 C18 反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。
- 聚丙烯塑料广口瓶: 250~1000 mL。
- 聚丙烯样品管: 15 mL。
- 聚丙烯进样瓶: 2 mL, 或其他适合仪器的进样瓶。
- 天平: 精确度达 0.001 g。
- 固相萃取柱: 6mL, 150mg, 30  $\mu\text{m}$  弱阴离子交换反相吸附固相萃取柱。
- 固相萃取装置: 配有真空系统、缓冲瓶。
- 氮气吹干仪: 配备水浴功能。
- 漩涡混合器或其他可混合样品仪器。
- 超声仪。
- 一般实验室常用仪器和设备。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品采集

按照 HJ/T 91 和 HJ 494 中相关要求, 对地表水样品进行采集、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。

## 5.5.2 样品保存

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。

## 5.6 干扰消除

### 5.6.1 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 $400^{\circ}\text{C}$ 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 $120^{\circ}\text{C}$ 。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。

### 5.6.2 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，需运行仪器空白样验证所用实验设备和耗材无污染。

### 5.6.3 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可消除固相萃取柱干扰。

## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 提取净化方法

样品的制备通常采用固相萃取法（Solid phase extraction, SPE），将目标分析物从水样中提取并加以浓缩。

对比可浸润性反相吸附剂 HLB 固相萃取柱和混合型阴离子反相吸附剂 WAX 固相萃取柱发现，HLB 固相萃取柱适用于酸性、中性和碱性化合物，是一种通用型萃取柱。WAX 固相萃取柱对酸性化合物的选择性较高。

表 4 不同固相萃取柱 1% 洗脱液对于 24 种全氟和多氟烷基化合物的洗脱效果

目标化合物	内标回收率 (%)		
	WAX-1	HLB-1	C18-1
PFOA	146.0	126.8	127.8
PFBA	142.4	0.0	0.0
PFPeA	113.0	93.2	71.6
PFHxA	120.2	114.6	13.4
PFHpA	111.2	102.2	110.2
PFNA	116.6	106.8	105.8
PFDA	106.0	96.2	112.6
PFUnDA	86.4	95.3	83.1
PFDoDA	110.0	100.0	108.8
PFTriDA	134.2	103.4	124.8
PFTeDA	119.4	100.4	119.4
PFBS	112.3	100.2	105.8
PFPeS	117.8	102.4	32.0
PFHxS	119.0	116.2	114.6
PFHpS	116.6	95.6	107.6
PFOS	129.6	107.6	117.8
PFNS	102.4	100.6	103.8
PFDS	86.6	76.6	81.6
4:2FTS	124.2	143.2	141.8
6:2FTS	144.8	118.6	127.6
8:2FTS	143.8	135.6	126.6
POSA	125.2	118.4	110.8
MeFOSAA	131.8	122.0	128.4
EtFOSAA	123.4	120.8	122.2

实验表明，6 mL 150 mg 30 μm 混合型弱阴离子交换反相吸附固相萃取柱的萃取效果更好，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。

所有步骤应在通风橱中进行，具体如下。

(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 μg/L 的内标使用液。准备样品制备空白样，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。

## (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、10 mL 甲醇和 5 mL 纯水，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。

## (3) 负载样品

将 100~500 mL（固相萃取前的体积）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。

## (4) 洗脱样品

对比 0.1%、1%、2% 氨水/甲醇溶液对于 24 种全氟和多氟烷基化合物的洗脱效果，选定 1% 氨水/甲醇洗脱液对目标水样进行洗脱。

表 5 不同比例氨水/甲醇洗脱液对于 24 种全氟和多氟烷基化合物的洗脱效果

目标化合物	内标回收率 (%)		
	0.1%	1%	2%
PFOA	136.4	146.0	132.0
PFBA	124.0	142.4	112.0
PFPeA	116.8	113.0	109.4
PFHxA	123.4	120.2	122.4
PFHpA	106.6	111.2	109.2
PFNA	109.2	116.6	102.4
PFDA	105.0	106.0	102.0
PFUnDA	92.2	86.4	93.0
PFDoDA	99.0	110.0	107.8
PFTriDA	136.4	134.2	131.8
PFTeDA	117.4	119.4	118.8
PFBS	90.6	112.3	93.4
PFPeS	108.0	117.8	109.4
PFHxS	113.6	119.0	117.2
PFHpS	99.4	116.6	98.2
PFOS	116.4	129.6	114.8
PFNS	102.4	102.4	98.4
PFDS	86.2	86.6	81.6
4:2FTS	118.0	124.2	137.0
6:2FTS	122.8	144.8	142.6
8:2FTS	126.4	143.8	135.2
POSA	116.6	125.2	110.0
MeFOSAA	116.0	131.8	125.8
EtFOSAA	121.8	123.4	109.6

分别加入 3~5 mL 甲醇和 3~5 mL 1% 的氨水/甲醇溶液，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。

(5) 浓缩样品

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

## 5.7.2 仪器参考条件

### 5.7.2.1. 液相色谱参考条件

- a) 流动相 A: 0.1% 甲酸水溶液。
- b) 流动相 B: 0.1% 甲酸乙腈。
- c) 梯度洗脱程序见表 6。

表 6 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

- d) 运行时间: 20 min。
- e) 流速: 0.5 mL/min。
- f) 进样量: 5  $\mu$ L。根据不同仪器性能，可在 2~10  $\mu$ 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。

### 5.7.2.2. 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)。
- 其余条件参见表 7 至表 8。

表 7 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 8 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
PFDaA	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	4.52	2	349	80/99	60	80
PFHxS	4.87	2	399	80/99	80	100
PFHpS	5.14	2	449	80/99	90	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

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，上表为某型号 ESI 和质谱参数，以供参考。

### 5.7.2.3. 仪器调谐

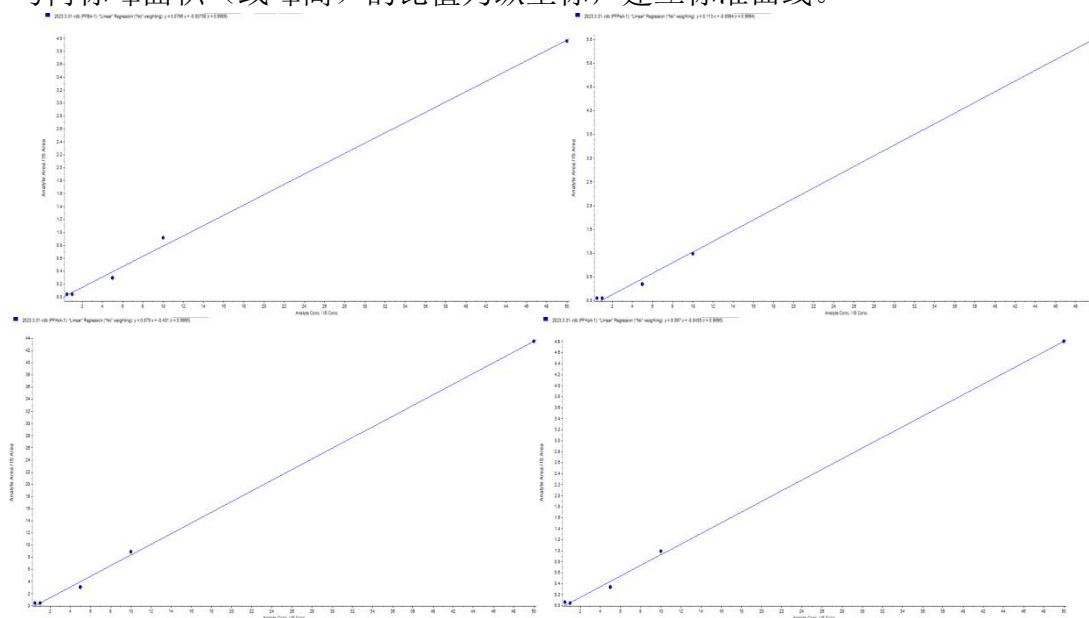
按照仪器使用说明书在规定时间和频次内对液相色谱串联质谱仪进行仪器质量数和灵敏度校正，以确保仪器处于最佳测试状态。

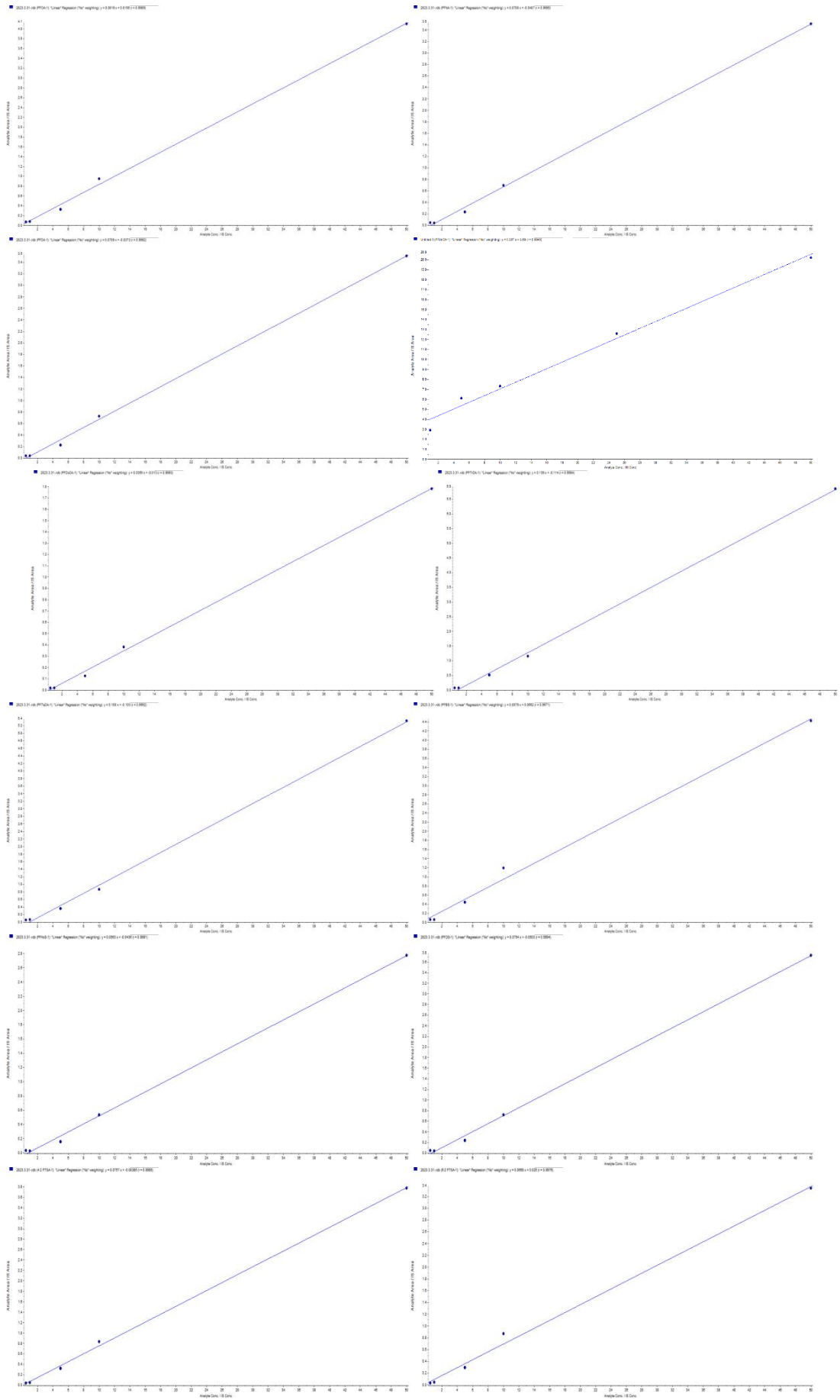
在仪器使用过程中，如发现仪器质量数出现明显偏差或灵敏度大幅下降时，应立即对仪器重新进行质量数和灵敏度校正。

### 5.7.3 标准曲线的建立

移取适量 100  $\mu\text{g/L}$  标准使用液，用 75:25 甲醇/水稀释，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  $\mu\text{L}$  内标使用液，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。







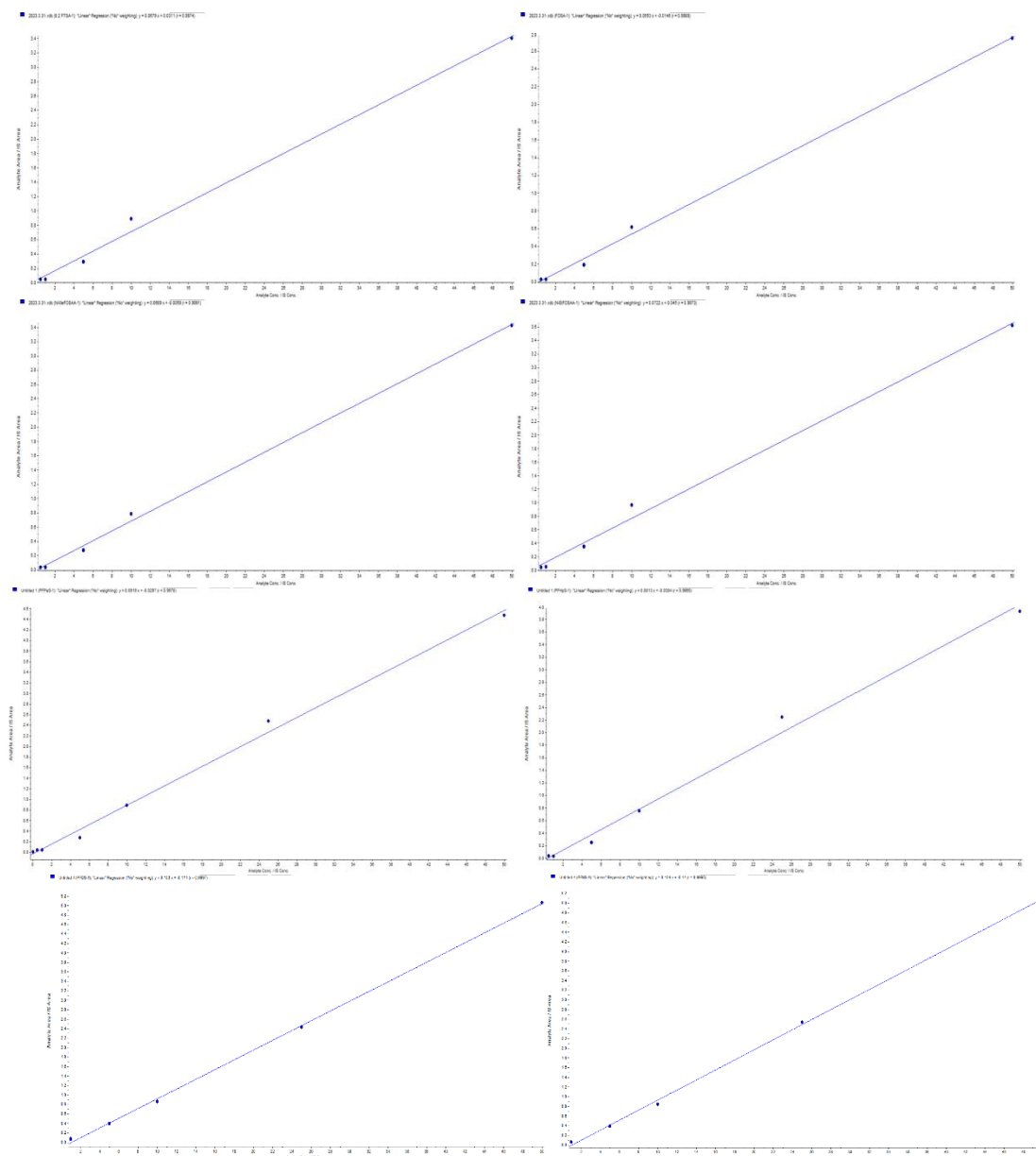


图 1 24 种全氟和多氟烷基化合物的标准曲线

#### 5.7.4 检出限与测定下限

按照样品分析的全部步骤，称取 500 mL 超纯水，加标浓度为 0.5 ng/L，平行 7 份，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平均测定的标准偏差，按公式计算方法检出限。

$$MDL = t_{n-1,0.99} \times S \quad (1)$$

公式中：MDL—方法检出限；

n—样品的平行测定次数；

t—自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S—n 次平均测定的标准偏差。

测定下限：以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

根据 HJ 168—2010 的 t 值表，平行测定次数为 7 次时， $t_{(n-1,0.99)}$ 取值为 3.143。

方法检出限（Limit of detection, LOD）定量限（Limit of quantification, LOQ）数据结果见表。

表 9 检出限与测定下限

物质	平行样	浓度 (ng/L)	平均浓度 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
<b>PFBA</b>	1	0.47	0.52	0.05	10.34	0.2	0.6
	2	0.53					
	3	0.63					
	4	0.53					
	5	0.48					
	6	0.50					
	7	0.50					
<b>PFPeA</b>	1	0.50	0.50	0.05	9.13	0.2	0.6
	2	0.54					
	3	0.48					
	4	0.42					
	5	0.57					
	6	0.49					
	7	0.50					
<b>PFHxA</b>	1	0.50	0.51	0.05	9.25	0.2	0.6
	2	0.45					
	3	0.56					
	4	0.55					
	5	0.44					
	6	0.53					
	7	0.51					
<b>PFHpA</b>	1	0.50	0.50	0.04	7.64	0.1	0.5
	2	0.55					
	3	0.52					
	4	0.42					
	5	0.52					
	6	0.51					
	7	0.50					
<b>PFOA</b>	1	0.6	0.52	0.06	12.35	0.2	0.8
	2	0.54					
	3	0.47					
	4	0.45					
	5	0.45					
	6	0.55					

	7	0.59					
<b>PFNA</b>	1	0.46	0.50	0.05	9.62	0.2	0.6
	2	0.49					
	3	0.56					
	4	0.55					
	5	0.42					
	6	0.52					
	7	0.51					
<b>PFDA</b>	1	0.55	0.51	0.03	6.14	0.1	0.4
	2	0.51					
	3	0.47					
	4	0.53					
	5	0.47					
	6	0.52					
	7	0.49					
<b>PFUnD A</b>	1	0.59	0.52	0.05	8.65	0.2	0.6
	2	0.49					
	3	0.50					
	4	0.50					
	5	0.49					
	6	0.59					
	7	0.49					
<b>PFDaA</b>	1	0.49	0.48	0.08	17.46	0.3	1.0
	2	0.46					
	3	0.58					
	4	0.42					
	5	0.34					
	6	0.58					
	7	0.47					
<b>PFTrDA</b>	1	0.51	0.48	0.07	13.75	0.2	0.9
	2	0.55					
	3	0.53					
	4	0.41					
	5	0.37					
	6	0.47					
	7	0.52					
<b>PFTeDA</b>	1	0.40	0.43	0.06	13.34	0.2	0.8
	2	0.46					
	3	0.54					
	4	0.39					

	5	0.37					
	6	0.41					
	7	0.44					
<b>PFBS</b>	1	0.53	0.53	0.01	2.77	0.0	0.1
	2	0.54					
	3	0.51					
	4	0.52					
	5	0.54					
	6	0.55					
	7	0.52					
<b>PFPeS</b>	1	0.42	0.47	0.03	7.29	0.1	0.4
	2	0.45					
	3	0.47					
	4	0.44					
	5	0.49					
	6	0.53					
	7	0.49					
<b>PFHxS</b>	1	0.53	0.54	0.06	11.20	0.2	0.8
	2	0.49					
	3	0.63					
	4	0.50					
	5	0.50					
	6	0.63					
	7	0.51					
<b>PFHpS</b>	1	0.48	0.47	0.03	5.84	0.1	0.4
	2	0.49					
	3	0.49					
	4	0.45					
	5	0.44					
	6	0.44					
	7	0.50					
<b>PFOS</b>	1	0.59	0.54	0.04	8.06	0.1	0.5
	2	0.53					
	3	0.54					
	4	0.45					
	5	0.53					
	6	0.57					
	7	0.54					
<b>PFNS</b>	1	0.50	0.48	0.04	8.85	0.1	0.5
	2	0.53					

	3	0.52					
	4	0.45					
	5	0.40					
	6	0.49					
	7	0.50					
<b>PFDS</b>	1	0.46	0.44	0.03	7.37	0.1	0.4
	2	0.47					
	3	0.44					
	4	0.40					
	5	0.43					
	6	0.41					
	7	0.49					
<b>4:2FTS</b>	1	0.44	0.44	0.07	16.35	0.2	0.9
	2	0.31					
	3	0.46					
	4	0.52					
	5	0.38					
	6	0.46					
	7	0.50					
<b>6:2FTS</b>	1	0.61	0.56	0.06	11.24	0.2	0.8
	2	0.61					
	3	0.54					
	4	0.61					
	5	0.46					
	6	0.62					
	7	0.51					
<b>8:2FTS</b>	1	0.53	0.51	0.06	11.84	0.2	0.8
	2	0.61					
	3	0.52					
	4	0.46					
	5	0.42					
	6	0.51					
	7	0.49					
<b>FOSA</b>	1	0.45	0.46	0.05	10.82	0.2	0.6
	2	0.56					
	3	0.45					
	4	0.43					
	5	0.41					
	6	0.45					
	7	0.47					

<b>N- MeFOS AA</b>	1	0.52	0.53	0.04	8.11	0.1	0.5
	2	0.55					
	3	0.51					
	4	0.57					
	5	0.48					
	6	0.60					
	7	0.49					
<b>N- EtFOSA A</b>	1	0.58	0.53	0.04	7.63	0.1	0.5
	2	0.58					
	3	0.50					
	4	0.52					
	5	0.48					
	6	0.55					
	7	0.50					

相对标准偏差 RSD 为 2.77~17.46%，实验室内方法检出限为 0.2 ng/L，测定下限为 0.6 ng/L (不同物质 0.1~1 ng/L)。

### 5.7.5 正确度和精密度

量取超纯水空白样品，加标浓度分别为 1、10、100 ng/L，每个浓度平行配置 6 份。分别测定并计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、回收率，实验室内精密度和正确度计算公式见公式 (2) ~ (5)。

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (2)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{x_i} \times 100\% \quad (4)$$

$$P_i = \frac{\bar{x}_i}{\mu} \quad (5)$$

公式中： $x_k$ —第  $i$  个物质某一浓度水平样品进行的第  $k$  次测试结果；

$x_i$ —第  $i$  个物质某一浓度水平样品测试的平均值；

$S_i$ —第  $i$  个物质某一浓度水平样品测试的标准偏差；

$RSD_i$ —第  $i$  个物质某一浓度水平样品测试的相对标准偏差；

$P_i$ —第  $i$  个物质某一浓度水平样品测试的回收率；

$\mu$ —加标浓度；

测定结果详见表 10 至表 12。

表 10 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 11 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	PFDoDA	10.02	11.30	10.52	10.94	10.44	10.88	10.68	0.45	4.21	106.83
16	PFTTrDA	9.52	10.14	10.14	10.46	9.72	10.82	10.13	0.47	4.68	101.33
17	PFTeDA	8.16	9.30	10.02	8.90	9.82	10.12	9.39	0.76	8.08	93.87
18	N- MeFOSA	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 12 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 <sub>o</sub> DA	102.80	102.60	113.60	107.60	109.40	103.60	106.60	4.41	4.14	106.60
16	PFT <sub>r</sub> DA	116.20	129.40	117.80	125.40	123.00	118.00	121.63	5.17	4.25	121.63
17	PFT <sub>e</sub> 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

表 10 至表 12 可以看出, 不同浓度的空白加标样品, 相对标准偏差在 0.12%~17.29%, 说明方法的精密度良好; 回收率在 72.37%~129.08%, 说明方法的正确度良好。

### 5.7.6 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  $\mu\text{g/L}$ ) 的色谱图详见图 2。

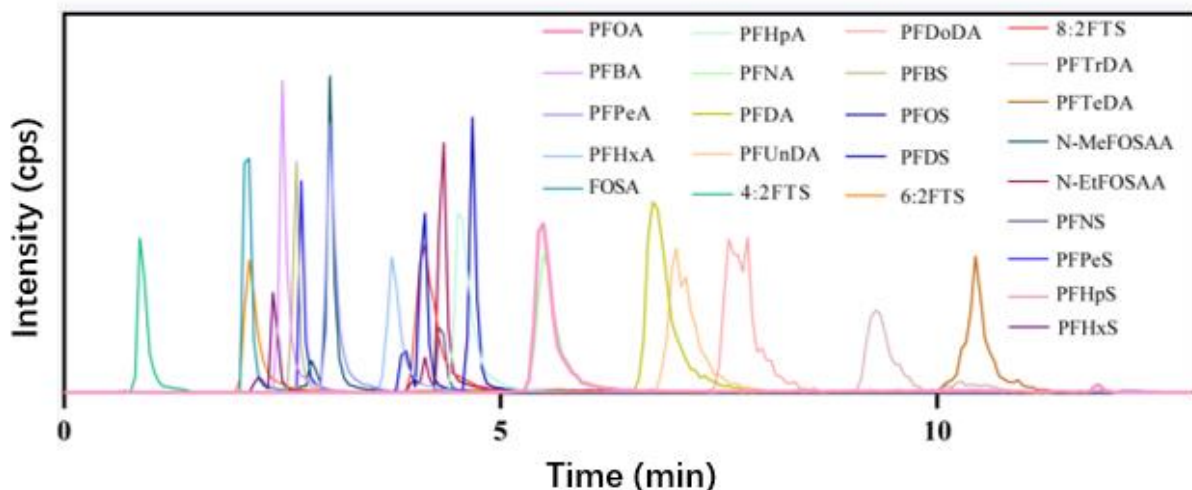


图 2 24 种全氟和多氟烷基化合物的色谱图

### 5.7.7 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、标准曲线、标准曲线验证样、样品制备空白样、现场空白样、实验控制样品、样品（每 10 个样品运行一个持续验证标准样）、平行样品、加标样品、持续验证标准样。

## 5.8 结果计算与表示

### 5.8.1 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子离子的相对丰度（ $K_{sam}$ ）与浓度接近的标准溶液中对应的定性子离子的相对丰度（ $K_{std}$ ）进行比较，偏差不超过表 4 规定范围，则可判定样品中存在对应的目标化合物。

$$K_{sam} = \frac{A_2}{A_1} \times 100\% \quad (6)$$

式中： $K_{sam}$ ——样品中目标化合物定性子离子的相对丰度；

$A_2$ ——样品中目标化合物二级质谱定性子离子的响应值；

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

$$K_{std} = \frac{A_{std2}}{A_{std1}} \times 100\% \quad (7)$$

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 13 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

### 5.8.2 定量分析

通过定性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（8）计算：

$$C_i = \frac{X_s V_t D}{V_s} \quad (8)$$

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。

### 5.8.3 结果表示

结果以 ng/L 表示，最多保留三位有效数字。

## 5.9 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。

### 5.9.1 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%。

### 5.9.2 标准曲线

运行至少 5 个标准工作溶液以制成标准曲线。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 $\geq 0.99$ ；每个标准样品的计算浓度应为理论浓度的 75%~125%。

### 5.9.3 空白样

a) 仪器空白样 (Instrument blank)。仪器空白样由 1 mL 75:25 甲醇/水溶液加 50  $\mu\text{L}$  内标使用液组成，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。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。

### 5.9.4 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/水溶液将来源不同的标准样品稀释至中等浓度 (如 1  $\mu\text{g/L}$ )，转移 1 mL 至进样瓶并添加 50  $\mu\text{L}$  内标使用液，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 $\pm 30\%$ 。

### 5.9.5 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  $\mu\text{g/L}$ 。该中间点的计算浓度应为实际浓度的 $\pm 30\%$ 。

### 5.9.6 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。

### 5.9.7 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  $\mu\text{L}$  10  $\mu\text{g/L}$  的标准工作液添加至 100~200 mL 水样，继而添加 100  $\mu\text{L}$  内标使用液，混合均匀后萃取，将 1 mL 萃取液转移至进样瓶，可配置得 0.25  $\mu\text{L}$  加标样品。

### 5.9.8 平行样品

每 20 个样品或每批次（ $\leq 20$  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%。

## 5.10 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。

## 6 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函 [2009] 10 号）的要求，组织了 5 家具有丰富分析测试经验的实验室进行验证。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，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

### 6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况见表 14。

表 14 验证单位及验证人员概况

序号	单位	仪器型号	人员	职称	分析 工作 年限
1	东华大学	Agilent1260-6120	高小婷	科研助理	4 年
2	上海第二工业大学	前端液相岛津 lc-20AXR 后端质谱岛津 8040	朱大海	讲师	5 年
3	青岛生态检测中心	Agilent 1290-6470A	鞠青	副高级工程师	12 年
4	生态环境部华南环境 科学研究所	AB SCIEX API 4000 <sup>+</sup>	陈来国 李智慧	研究员 助理工程师	23 年 5 年
5	广东省测试分析研究 所	Agilent 1290 UHPLC&6470A LC-MS	梁维新	研究实习员	5 年

### 6.1.2 方法验证方案

方法验证方案及工作方法的编写按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）中规定进行，具体验证方案如下：

#### 6.1.2.1. 方法验证方案试样的制备及分析

样品前处理：200~500mL 水体中加入内标 10ng。活化 OASIS-WAX 固相萃取小柱，依次通过 4mL0.1%的氨水/甲醇溶液，4mL 甲醇和 4mL 超纯水。将加入内标的水样通过小柱，之后用 4mL 甲醇和 4mL 的 0.1%氨水/甲醇溶液淋洗，收集淋洗液。在整个固相萃

取过程中，液体经过小柱的流速控制在 1 滴/秒。将收集到的 8mL 淋洗液用高纯氮气吹至 1mL，通过 0.2 $\mu$ m 滤膜后装于 1.5mL 棕色进样瓶，置于-20 $^{\circ}$ C 保存，等待仪器检测。

流动相：流动相 A：0.1% 甲酸水溶液。流动相 B：0.1% 甲酸乙腈。

运行时间：20 min。

流速：0.5 mL/min。

柱温：40 $^{\circ}$ C。

进样量：5  $\mu$ L。根据不同仪器性能，可在 2~10  $\mu$ L 范围内调节。

表 15 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

质谱参数中选择离子扫描模式的母离子和子离子参数见表。

表 16 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 17 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
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

## 6.1.2.2. 标准系列配置



吸取不同体积的标准使用液，用甲醇稀释，制备至少 7 个浓度点的标准系列，24 种全氟和多氟化合物的质量浓度分别为 0.1、0.5、1、5、10、50、100 ng/mL，其中内标浓度均为 10 ng/mL。

#### 6.1.2.3. 检出限及测定下限的确定

称取 500 mL 超纯水，加入 24 种全氟和多氟化合物标准溶液，加标浓度为 0.5 ng/L。加标样品经过前处理后平行测定 7 次。计算 7 次测定结果的标准偏差 S，此时检出限  $MDL=S \times 3.143$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

#### 6.1.2.4. 精密度和正确度测定

向空白基质加标，通过各加标浓度的相对标准偏差验证方法精密度，向 500 mL 高纯水中加入 24 种全氟和多氟化合物标准溶液，加标浓度分别为 1、10、100 ng/L，每个浓度平行配置 6 份，按照样品分析的全流程步骤测定。

向实际地表水样加标，通过计算加标回收率验证方法的正确度，加标浓度为 20 ng/L，平行配置 6 份，按照样品分析的全流程步骤测定。

## 6.2 方法验证过程

筛选了有资历的验证单位，并提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照验证方案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。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。

## 6.3 方法验证结论

### 6.3.1 检出限和测定下限

五家实验室 24 种全氟和多氟化合物的方法检出限和测定下限见表。

表 18 方法验证的方法检出限

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	最终值
1	PFBA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
2	PFPeA	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
3	PFHxA	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
4	PFHpA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
5	PFOA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
6	PFNA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
7	PFUNDA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

8	PFBS	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
9	PFHxS	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
10	PFOS	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2
11	POSA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
12	4:2FTS	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2
13	6:2FTS	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
14	8:2FTS	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
15	PFDODA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
16	PFTTrDA	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
17	PFTeDA	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2
18	N- MeFOSAA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
19	N- EtFOSAA	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
20	PFNS	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2
21	PFDA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
22	PFDS	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
23	PFPeA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
24	PFHpS	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2

表 19 方法验证的测定下限

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	最终值
1	PFBA	0.9	0.7	0.9	0.8	0.7	0.8
2	PFPeA	1	0.8	1.1	0.7	0.7	0.9
3	PFHxA	0.8	0.6	0.7	0.7	0.9	0.7
4	PFHpA	0.5	0.6	0.6	0.5	0.9	0.6
5	PFOA	0.8	0.7	0.6	0.6	0.8	0.7
6	PFNA	0.7	0.8	1	0.9	0.8	0.8
7	PFUNDA	0.9	0.6	0.6	0.9	0.9	0.8
8	PFBS	0.8	0.7	1.1	0.8	1	0.9
9	PFHxS	0.9	0.6	0.8	0.5	1	0.8
10	PFOS	0.6	0.7	0.6	0.9	0.4	0.6
11	POSA	0.8	0.7	0.9	0.7	0.5	0.7
12	4:2FTS	0.9	0.9	0.9	1	0.5	0.8
13	6:2FTS	0.9	1	0.8	0.9	0.9	0.9
14	8:2FTS	0.8	0.5	0.6	1	0.6	0.7
15	PFDODA	0.6	0.9	0.7	0.9	1	0.8
16	PFTTrDA	0.4	0.6	0.8	0.5	0.8	0.6
17	PFTeDA	0.6	0.6	0.6	1	0.7	0.7
18	N- MeFOSAA	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.8

19	N- EtFOSAA	0.5	0.9	0.9	0.9	1	0.8
20	PFNS	0.8	0.8	0.8	0.5	0.5	0.7
21	PFDA	0.8	0.8	0.9	0.9	0.7	0.8
22	PFDS	0.8	0.7	0.6	0.5	0.8	0.7
23	PFPeA	0.9	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8
24	PFHpS	0.8	0.5	0.8	0.7	0.8	0.7

### 6.3.2 精密度与正确度

表 20 低浓度(1 ng/L)实验室内精密度数据 (RSD %)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
1	PFBA	9.52	5.76	10.11	10.57	9.84
2	PFPeA	12.50	8.99	10.10	10.70	8.62
3	PFHxA	6.75	8.19	9.73	8.34	10.06
4	PFHpA	10.26	8.46	10.97	10.03	8.76
5	PFOA	11.80	9.20	10.00	9.82	9.67
6	PFNA	9.17	11.04	9.48	7.36	12.09
7	PFUNDA	10.64	12.83	10.23	10.04	9.09
8	PFBS	8.85	10.28	8.46	10.31	9.12
9	PFHxS	9.25	8.94	9.11	9.35	10.69
10	PFOS	7.80	9.77	7.98	13.12	13.14
11	POSA	11.62	10.88	10.73	13.91	12.49
12	4:2FTS	8.40	10.38	8.89	6.56	8.94
13	6:2FTS	14.88	9.17	11.58	9.87	10.68
14	8:2FTS	10.29	12.82	9.83	10.98	13.63
15	PFDoDA	9.95	13.24	10.36	9.80	8.45
16	PFTTrDA	11.10	11.07	12.41	13.50	11.43
17	PFTeDA	8.06	9.12	9.83	13.03	8.56
18	N- MeFOSAA	8.25	10.81	11.02	10.98	11.54
19	N- EtFOSAA	11.51	8.67	12.55	5.83	12.09
20	PFNS	12.32	11.94	13.24	11.69	13.81
21	PFDA	10.30	12.55	8.06	6.49	9.30
22	PFDS	10.31	8.06	8.88	6.44	10.65
23	PFPeA	9.04	9.36	13.40	13.92	8.68
24	PFHpS	8.73	8.51	9.65	10.70	9.57

表 21 中浓度(10 ng/L)实验室内精密度数据 (RSD %)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
1	PFBA	1.17	8.22	8.65	4.54	12.72
2	PFPeA	1.43	11.95	12.28	13.34	14.72
3	PFHxA	1.34	5.25	12.98	9.25	13.10
4	PFHpA	1.00	15.69	8.99	11.67	9.55
5	PFOA	1.25	16.71	12.12	13.23	12.70
6	PFNA	1.46	13.08	8.67	12.63	14.19
7	PFUNDA	0.78	6.88	14.11	15.25	7.58
8	PFBS	1.04	8.87	7.88	11.70	10.31
9	PFHxS	0.98	13.53	10.66	11.70	10.77
10	PFOS	1.48	7.85	10.99	12.48	14.56

11	POSA	1.13	13.94	13.05	8.47	10.51
12	4:2FTS	0.94	13.19	15.43	9.48	9.12
13	6:2FTS	1.41	15.08	13.83	12.46	13.98
14	8:2FTS	1.11	11.15	13.01	10.93	10.46
15	PFDoDA	1.53	14.41	9.19	10.97	14.82
16	PFTTrDA	1.34	7.41	8.00	10.12	13.01
17	PFTeDA	0.37	12.63	10.32	18.27	3.72
18	N- MeFOSAA	1.08	12.32	13.44	12.60	10.34
19	N- EtFOSAA	0.91	9.87	17.16	9.88	8.52
20	PFNS	1.21	8.63	6.95	8.96	11.55
21	PFDA	1.26	14.82	7.36	10.48	13.13
22	PFDS	1.37	12.94	12.59	7.37	13.49
23	PFPeA	1.46	11.72	9.80	9.68	15.35
24	PFHpS	1.23	13.95	9.98	11.39	12.32

表 22 高浓度(100 ng/L)实验室内精密度数据 (RSD %)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
1	PFBA	11.07	10.30	10.30	7.38	6.43
2	PFPeA	11.68	7.39	4.17	7.21	8.67
3	PFHxA	10.79	9.29	10.38	11.79	10.79
4	PFHpA	10.45	9.24	9.67	8.22	9.90
5	PFOA	5.61	10.52	9.21	6.63	4.67
6	PFNA	11.01	9.94	6.90	11.35	10.25
7	PFUNDA	13.48	5.79	5.33	10.29	6.83
8	PFBS	9.79	9.02	11.00	9.20	8.87
9	PFHxS	5.92	12.94	12.44	12.29	7.12
10	PFOS	6.70	4.55	9.00	9.86	10.79
11	POSA	7.91	9.78	11.06	6.49	11.72
12	4:2FTS	11.63	9.13	13.79	9.08	10.26
13	6:2FTS	8.98	8.90	10.89	12.30	5.46
14	8:2FTS	11.41	4.62	5.80	11.13	9.63
15	PFDoDA	10.96	8.70	12.18	9.59	10.21
16	PFTTrDA	4.77	8.21	6.98	10.53	9.01
17	PFTeDA	11.98	11.60	11.04	9.38	11.82
18	N- MeFOSAA	9.93	6.72	3.76	11.33	7.08
19	N- EtFOSAA	9.30	4.08	9.52	9.86	8.39
20	PFNS	8.42	12.16	11.52	9.85	8.68

21	PFDA	4.92	11.29	9.35	9.54	13.61
22	PFDS	11.89	13.76	6.19	9.21	10.02
23	PFPeA	8.82	8.65	11.07	11.71	9.38
24	PFHpS	8.78	10.47	6.48	13.91	10.57

表 23 环境样品加标组 (20 ng/L) 实验室内精密度数据 (RSD %)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
1	PFBA	5.27	4.60	4.90	5.04	3.98
2	PFPeA	4.83	6.02	3.90	8.23	5.42
3	PFHxA	5.14	2.97	6.44	0.60	6.07
4	PFHpA	5.01	6.95	5.08	5.00	4.78
5	PFOA	5.46	6.80	3.56	3.65	6.10
6	PFNA	6.42	5.51	5.51	3.43	5.25
7	PFUNDA	5.84	6.91	6.88	7.54	5.70
8	PFBS	6.31	5.73	3.44	7.68	6.48
9	PFHxS	5.75	6.93	6.36	2.53	4.67
10	PFOS	2.95	7.34	6.50	4.86	6.32
11	POSA	5.03	4.90	7.00	7.94	5.91
12	4:2FTS	5.90	5.36	8.78	7.50	6.00
13	6:2FTS	7.69	7.12	7.18	5.36	7.23
14	8:2FTS	5.37	4.87	6.90	6.82	5.77
15	PFDoDA	7.78	7.80	3.50	5.92	6.56
16	PFTTrDA	5.96	5.28	4.54	7.48	4.97
17	PFTeDA	6.29	5.25	6.29	3.26	6.41
18	N- MeFOSAA	7.61	5.15	3.31	6.00	7.07
19	N- EtFOSAA	3.73	5.52	2.87	5.25	5.90
20	PFNS	5.21	6.87	6.84	6.82	5.91
21	PFDA	7.25	2.55	6.13	7.60	6.03
22	PFDS	5.46	5.95	4.60	6.88	4.04
23	PFPeA	5.82	6.13	3.75	4.99	5.33
24	PFHpS	4.89	5.84	4.27	7.22	5.69

表 24 低浓度(1 ng/L)实验室内正确度数据 (回收率%)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
1	PFBA	99.00	110.67	106.33	106.33	108.50
2	PFPeA	102.67	108.17	102.67	98.50	104.67
3	PFHxA	111.50	102.83	101.67	103.67	100.83
4	PFHpA	102.00	108.17	99.67	107.50	103.17

5	PFOA	103.83	108.17	95.83	106.00	101.83
6	PFNA	95.50	98.83	103.50	111.00	94.00
7	PFUNDA	111.00	101.17	98.67	102.00	107.17
8	PFBS	108.50	99.33	106.50	102.17	101.83
9	PFHxS	100.83	103.00	95.83	102.33	101.17
10	PFOS	106.83	104.00	100.50	100.50	104.33
11	POSA	107.33	98.17	100.00	101.17	101.17
12	4:2FTS	93.83	103.00	97.67	100.50	107.00
13	6:2FTS	102.00	110.33	101.67	100.50	106.83
14	8:2FTS	104.17	99.83	108.33	100.33	101.17
15	PFDoDA	107.67	94.17	103.17	103.17	104.67
16	PFTTrDA	99.00	99.83	101.00	101.17	96.00
17	PFTeDA	109.50	96.50	102.83	100.83	100.00
18	N- MeFOSAA	107.50	97.50	106.00	102.67	99.50
19	N- EtFOSAA	101.83	103.33	104.17	108.17	101.67
20	PFNS	98.17	107.17	100.17	103.17	100.17
21	PFDA	96.17	107.00	100.67	98.33	101.67
22	PFDS	103.50	105.00	95.50	98.50	107.17
23	PFPeA	95.33	105.17	97.83	100.33	97.83
24	PFHpS	111.83	108.00	101.50	107.00	96.00

表 25 中浓度(10 ng/L)实验室内精密度数据 (回收率%)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
1	PFBA	91.77	103.07	105.43	107.45	91.77
2	PFPeA	97.37	93.33	104.10	95.97	97.37
3	PFHxA	102.45	108.07	103.00	100.22	102.45
4	PFHpA	104.68	92.22	91.45	103.05	104.68
5	PFOA	98.35	100.30	97.53	94.78	98.35
6	PFNA	103.07	102.02	105.80	102.83	103.07
7	PFUNDA	102.67	95.97	92.17	97.88	102.67
8	PFBS	100.55	103.82	94.23	102.13	100.55
9	PFHxS	91.03	97.48	102.22	104.05	91.03
10	PFOS	101.53	93.93	103.07	106.23	101.53
11	POSA	107.47	100.57	101.65	95.62	107.47
12	4:2FTS	102.65	102.48	100.88	99.27	102.65
13	6:2FTS	100.65	98.85	97.80	105.63	100.65
14	8:2FTS	106.03	107.03	99.70	104.27	106.03
15	PFDoDA	102.98	96.22	101.38	100.13	102.98
16	PFTTrDA	102.92	112.82	88.95	107.78	102.92

17	PFTeDA	99.63	104.53	101.45	99.72	99.63
18	N- MeFOSAA	104.07	97.75	100.63	98.68	104.07
19	N- EtFOSAA	106.97	97.02	101.40	94.45	106.97
20	PFNS	105.17	109.48	94.70	93.70	105.17
21	PFDA	96.02	95.68	89.95	101.65	96.02
22	PFDS	101.22	90.38	98.52	93.62	101.22
23	PFPeA	94.83	91.28	102.30	101.42	94.83
24	PFHpS	99.47	98.17	103.93	95.45	99.47

表 26 高浓度(100 ng/L)实验室内精密度数据 (回收率%)

序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
1	PFBA	103.82	99.87	101.32	109.98	101.73
2	PFPeA	106.47	94.02	112.13	101.18	110.80
3	PFHxA	107.18	110.08	103.35	102.82	103.48
4	PFHpA	103.52	103.43	103.52	108.40	108.05
5	PFOA	111.83	99.60	95.32	102.28	109.47
6	PFNA	103.48	100.08	104.30	98.05	94.92
7	PFUNDA	97.32	105.55	111.23	104.25	94.37
8	PFBS	103.12	100.85	106.07	104.17	105.33
9	PFHxS	93.03	98.25	102.92	108.43	105.95
10	PFOS	110.50	103.18	101.32	99.45	105.23
11	POSA	97.63	103.22	104.77	103.70	98.07
12	4:2FTS	102.80	98.62	100.47	104.47	102.80
13	6:2FTS	103.50	101.18	100.90	99.18	91.73
14	8:2FTS	107.57	105.40	108.02	105.47	104.72
15	PFDoDA	96.37	107.42	99.53	109.28	106.22
16	PFTTrDA	109.52	111.02	103.97	98.53	101.77
17	PFTeDA	98.85	99.20	97.77	102.20	102.55
18	N- MeFOSAA	104.63	91.42	95.85	100.07	103.15
19	N- EtFOSAA	95.48	114.02	104.07	96.37	104.63
20	PFNS	98.90	100.72	100.98	102.52	100.67
21	PFDA	101.03	109.37	104.95	101.13	97.27
22	PFDS	102.72	105.50	102.25	99.55	94.60
23	PFPeA	110.22	98.55	106.85	100.53	102.77
24	PFHpS	99.93	101.42	105.67	101.68	101.92

表 27 环境样品加标组 (20 ng/L) 实验室内精密度数据 (加标回收率%)



序号	物质	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
1	PFBA	95.40	94.35	101.15	92.25	94.35
2	PFPeA	99.60	102.75	102.25	97.20	98.35
3	PFHxA	95.25	97.25	99.40	104.80	102.85
4	PFHpA	99.05	101.20	100.90	102.10	98.05
5	PFOA	98.40	96.15	104.05	97.55	97.45
6	PFNA	99.25	99.25	97.75	98.05	100.25
7	PFUNDA	101.30	99.05	102.95	98.85	97.15
8	PFBS	93.90	94.75	99.35	96.70	100.60
9	PFHxS	98.65	92.70	101.70	94.70	100.70
10	PFOS	97.70	95.25	100.75	99.10	93.20
11	POSA	96.15	97.95	100.20	99.10	95.25
12	4:2FTS	97.75	100.60	94.95	99.00	98.25
13	6:2FTS	97.95	98.80	99.10	97.40	98.65
14	8:2FTS	96.35	102.25	102.80	99.40	95.00
15	PFDoDA	100.05	97.55	95.55	94.95	94.95
16	PFTTrDA	100.55	96.15	105.00	98.75	99.30
17	PFTeDA	97.30	97.35	97.60	94.05	100.70
18	N- MeFOSAA	96.50	93.65	98.00	93.45	95.60
19	N- EtFOSAA	92.95	101.25	96.25	93.90	97.05
20	PFNS	100.35	94.05	97.10	96.20	99.80
21	PFDA	93.40	101.55	100.60	95.75	100.55
22	PFDS	95.70	98.70	96.95	100.55	100.00
23	PFPeA	94.60	97.50	94.55	100.35	93.60
24	PFHpS	101.20	99.10	92.80	96.75	95.65

## 6.4 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：由于不同品牌、不同型号高效液相色谱串联质谱灵敏度会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同品牌仪器。
- (2) 以本方法确定的 4 倍检出限作为目标物的测定下限。
- (3) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

## 7 与开题报告差异说明

无

## 8 参考文献

- [1] BONEFELD-JORGENSEN E C, LONG M H, FREDSLUND S O, et al. Breast cancer

- risk after exposure to perfluorinated compounds in Danish women: a case-control study nested in the Danish National Birth Cohort [J]. *Cancer Causes & Control*, 2014, 25(11): 1439-48.
- [2] LI P Y, OYANG X H, XIE X C, et al. Phytotoxicity induced by perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via metabolomics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389.
- [3] HUANG J, WANG Q Y, LIU S, et al. Comparative chronic toxicities of PFOS and its novel alternatives on the immune system associated with intestinal microbiota dysbiosis in adult zebrafish [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425.
- [4] KANG J S, AHN T G, PARK J W. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) induce different modes of action in reproduction to Japanese medaka (*Oryzias latipes*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368: 97-103.
- [5] GUO H, ZHANG H X, SHENG N, et al. Perfluorooctanoic acid (PFOA) exposure induces splenic atrophy via overactivation of macrophages in male mice [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407.
- [6] LUEBKER D J, CASE M T, YORK R G, et al. Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats [J]. *Toxicology*, 2005, 215(1-2): 126-48.
- [7] LAU C, THIBODEAUX J R, HANSON R G, et al. Effects of perfluorooctanoic acid exposure during pregnancy in the mouse [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 90(2): 510-8.

## 附件一

### 方法验证报告

方法名称： 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  
主编单位： 中山大学环境科学与工程学院  
验证单位： 东华大学、上海第二工业大学、生态环境部华南环境科学研究所、  
中国广州分析测试中心、山东省青岛生态环境监测中心  
项目负责人： 李蕊  
报告编写人： 李蕊、姬法辉、罗雨知、吕慧、郭鹏然、梁维新  
通讯地址： 广州市番禺区小谷围街道贝岗村外环东路 132 号  
联系电话： 13719390070  
报告日期： 2023 年 9 月 28 日

# 1 原始测试数据

## 1.1 实验室基本情况

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 5 家经验丰富的实验室对《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》进行方法验证。其中实验室 1 为东华大学、2 为上海第二工业大学、3 为山东省青岛生态环境监测中心、4 为生态环境部华南环境科学研究所、5 为中国广州分析测试中心。

附表 1 参加验证人员情况登记表

人员	职称	分析工作年限
高小婷	科研助理	4 年
朱大海	讲师	5 年
鞠青	副高级工程师	12 年
陈来国	研究员	23 年
李智慧	助理工程师	5 年
梁维新	实习研究员	5 年

附表 2 使用仪器情况登记表

序号	单位	仪器名称	仪器型号	性能状况
1	东华大学	高效液相色谱串联质谱仪	Agilent 1260-6120	正常
2	上海第二工业大学	高效液相色谱串联质谱仪	岛津 Lc-20AXR 岛津 8040	正常
3	青岛生态检测中心	高效液相色谱串联质谱仪	Agilent 1290-6470A	正常
4	生态环境部华南环境科学研究所	高效液相色谱串联质谱仪	AB SCIEX API 4000+	正常
5	广东省测试分析研究所	高效液相色谱串联质谱仪	Agilent 1290 UHPLC&6470A LC-MS	正常

附表 3 使用试剂及溶液登记表

序号	单位	名称	生产厂家/规格	纯化处理
1	东华大学	甲醇	Acmecc	色谱纯
		乙腈	CNW	色谱纯
		甲酸	Macklin	色谱纯
2	上海第二工业大学	甲醇	Aladdin	色谱纯
		乙腈	Merck	色谱纯
		甲酸	CNW	色谱纯
3	青岛生态检测中心	甲醇	CNW	色谱纯

		乙腈	CNW	色谱纯
		甲酸	Aladdin	色谱纯
4	华南环境科学研究所	甲醇	Macklin	色谱纯
		乙腈	CNW	色谱纯
		甲酸	Acmecc	色谱纯
		甲醇	Merck	色谱纯
5	广东省测试分析研究所	乙腈	Merck	色谱纯
		甲酸	CNW	色谱纯

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168 的检出限确定方法，将 5 家实验室测定的《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》目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总，见附表 4、5、6、7、8。

附表 4 实验室 1 方法检出限、测定下限测试数据 (n=7)

物质	平行样	浓度 (ng/L)	平均浓度 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
<b>PFBA</b>	1	0.58	0.50	0.07	14.02	0.2	0.9
	2	0.58					
	3	0.53					
	4	0.41					
	5	0.51					
	6	0.51					
	7	0.41					
<b>PFPeA</b>	1	0.43	0.47	0.08	16.43	0.2	1.0
	2	0.56					
	3	0.6					
	4	0.41					
	5	0.41					
	6	0.45					
	7	0.43					
<b>PFHxA</b>	1	0.45	0.47	0.07	13.71	0.2	0.8
	2	0.5					
	3	0.49					
	4	0.6					
	5	0.45					
	6	0.4					
	7	0.43					
<b>PFHpA</b>	1	0.51	0.50	0.04	7.45	0.1	0.5
	2	0.5					

	3	0.52					
	4	0.42					
	5	0.53					
	6	0.52					
	7	0.49					
<b>PFOA</b>	1	0.53	0.48	0.07	13.82	0.2	0.8
	2	0.49					
	3	0.43					
	4	0.4					
	5	0.41					
	6	0.56					
	7	0.54					
<b>PFNA</b>	1	0.52	0.49	0.06	11.82	0.2	0.7
	2	0.43					
	3	0.42					
	4	0.49					
	5	0.48					
	6	0.59					
	7	0.47					
<b>PFDA</b>	1	0.45	0.47	0.07	15.24	0.2	0.9
	2	0.51					
	3	0.44					
	4	0.4					
	5	0.51					
	6	0.6					
	7	0.4					
<b>PFUnDA</b>	1	0.42	0.53	0.07	12.57	0.2	0.8
	2	0.59					
	3	0.54					
	4	0.57					
	5	0.49					
	6	0.48					
	7	0.6					
<b>PFDoA</b>	1	0.56	0.50	0.07	14.92	0.2	0.9
	2	0.46					
	3	0.51					
	4	0.56					
	5	0.4					
	6	0.59					
	7	0.42					

<b>PFTTrDA</b>	1	0.46	0.50	0.05	9.66	0.2	0.6
	2	0.43					
	3	0.58					
	4	0.53					
	5	0.51					
	6	0.51					
	7	0.49					
<b>PFTeDA</b>	1	0.52	0.49	0.06	12.41	0.2	0.8
	2	0.51					
	3	0.46					
	4	0.41					
	5	0.44					
	6	0.59					
	7	0.53					
<b>PFBS</b>	1	0.45	0.53	0.07	13.10	0.2	0.9
	2	0.6					
	3	0.6					
	4	0.45					
	5	0.48					
	6	0.55					
	7	0.59					
<b>PFPeS</b>	1	0.56	0.51	0.07	14.58	0.2	0.9
	2	0.4					
	3	0.48					
	4	0.6					
	5	0.59					
	6	0.51					
	7	0.45					
<b>PFHxS</b>	1	0.41	0.48	0.06	12.92	0.2	0.8
	2	0.49					
	3	0.52					
	4	0.4					
	5	0.58					
	6	0.5					
	7	0.48					
<b>PFHpS</b>	1	0.54	0.48	0.05	10.45	0.2	0.6
	2	0.51					
	3	0.41					
	4	0.43					
	5	0.54					

	6	0.48					
	7	0.48					
<b>PFOS</b>	1	0.42	0.46	0.03	6.06	0.1	0.4
	2	0.46					
	3	0.46					
	4	0.45					
	5	0.48					
	6	0.51					
	7	0.45					
<b>PFNS</b>	1	0.45	0.47	0.05	10.10	0.2	0.6
	2	0.48					
	3	0.46					
	4	0.45					
	5	0.57					
	6	0.49					
	7	0.42					
<b>PFDS</b>	1	0.57	0.49	0.07	13.56	0.2	0.8
	2	0.47					
	3	0.53					
	4	0.4					
	5	0.58					
	6	0.46					
	7	0.45					
<b>4:2FTS</b>	1	0.58	0.55	0.04	7.76	0.1	0.5
	2	0.51					
	3	0.58					
	4	0.56					
	5	0.54					
	6	0.58					
	7	0.47					
<b>6:2FTS</b>	1	0.49	0.50	0.06	12.86	0.2	0.8
	2	0.58					
	3	0.5					
	4	0.59					
	5	0.48					
	6	0.43					
	7	0.43					
<b>8:2FTS</b>	1	0.59	0.51	0.06	11.95	0.2	0.8
	2	0.47					
	3	0.59					



	4	0.55					
	5	0.46					
	6	0.47					
	7	0.46					
<b>FOSA</b>	1	0.6	0.50	0.06	12.00	0.2	0.8
	2	0.51					
	3	0.4					
	4	0.5					
	5	0.47					
	6	0.49					
	7	0.52					
<b>N-MeFOSA A</b>	1	0.41	0.49	0.07	14.50	0.2	0.9
	2	0.45					
	3	0.45					
	4	0.56					
	5	0.58					
	6	0.54					
	7	0.42					
<b>N-EtFOSAA</b>	1	0.47	0.49	0.07	13.49	0.2	0.8
	2	0.58					
	3	0.49					
	4	0.46					
	5	0.57					
	6	0.41					
	7	0.43					

附表 5 实验室 2 方法检出限、测定下限测试数据 (n=7)

物质	平行样	浓度 (ng/L)	平均浓度 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
<b>PFBA</b>	1	0.44	0.49	0.06	11.78	0.2	0.7
	2	0.57					
	3	0.51					
	4	0.45					
	5	0.5					
	6	0.54					
	7	0.41					
<b>PFPeA</b>	1	0.46	0.51	0.06	12.81	0.2	0.8
	2	0.57					
	3	0.57					
	4	0.4					

	5	0.5					
	6	0.48					
	7	0.56					
<b>PFHxA</b>	1	0.55	0.54	0.05	8.36	0.1	0.6
	2	0.58					
	3	0.57					
	4	0.53					
	5	0.6					
	6	0.49					
	7	0.48					
<b>PFHpA</b>	1	0.51	0.46	0.05	10.04	0.1	0.6
	2	0.48					
	3	0.43					
	4	0.48					
	5	0.41					
	6	0.4					
	7	0.51					
<b>PFOA</b>	1	0.51	0.51	0.05	10.43	0.2	0.7
	2	0.57					
	3	0.57					
	4	0.53					
	5	0.43					
	6	0.49					
	7	0.46					
<b>PFNA</b>	1	0.5	0.53	0.07	12.66	0.2	0.8
	2	0.41					
	3	0.51					
	4	0.57					
	5	0.59					
	6	0.5					
	7	0.6					
<b>PFDA</b>	1	0.57	0.52	0.05	9.21	0.2	0.6
	2	0.49					
	3	0.56					
	4	0.47					
	5	0.46					
	6	0.51					
	7	0.57					
<b>PFUnDA</b>	1	0.45	0.47	0.06	12.41	0.2	0.7
	2	0.41					

	3	0.5					
	4	0.41					
	5	0.5					
	6	0.44					
	7	0.57					
<b>PFDoA</b>	1	0.56	0.53	0.05	9.37	0.2	0.6
	2	0.58					
	3	0.49					
	4	0.49					
	5	0.45					
	6	0.54					
	7	0.57					
<b>PFTTrDA</b>	1	0.43	0.48	0.06	12.07	0.2	0.7
	2	0.55					
	3	0.5					
	4	0.48					
	5	0.54					
	6	0.41					
	7	0.42					
<b>PFTTeDA</b>	1	0.52	0.50	0.06	11.82	0.2	0.7
	2	0.55					
	3	0.48					
	4	0.6					
	5	0.48					
	6	0.43					
	7	0.45					
<b>PFBS</b>	1	0.55	0.51	0.07	13.87	0.2	0.9
	2	0.52					
	3	0.6					
	4	0.42					
	5	0.59					
	6	0.45					
	7	0.46					
<b>PFPeS</b>	1	0.59	0.48	0.08	16.95	0.3	1.0
	2	0.54					
	3	0.43					
	4	0.42					
	5	0.4					
	6	0.56					
	7	0.41					

<b>PFHxS</b>	1	0.46	0.46	0.04	8.33	0.1	0.5
	2	0.52					
	3	0.45					
	4	0.41					
	5	0.51					
	6	0.46					
	7	0.44					
<b>PFHpS</b>	1	0.47	0.49	0.07	14.59	0.2	0.9
	2	0.4					
	3	0.49					
	4	0.58					
	5	0.4					
	6	0.56					
	7	0.52					
<b>PFOS</b>	1	0.49	0.45	0.05	10.49	0.1	0.6
	2	0.44					
	3	0.42					
	4	0.54					
	5	0.45					
	6	0.43					
	7	0.4					
<b>PFNS</b>	1	0.43	0.46	0.05	9.96	0.1	0.6
	2	0.4					
	3	0.47					
	4	0.46					
	5	0.47					
	6	0.46					
	7	0.55					
<b>PFDS</b>	1	0.43	0.48	0.06	12.94	0.2	0.8
	2	0.49					
	3	0.52					
	4	0.44					
	5	0.51					
	6	0.59					
	7	0.41					
<b>4:2FTS</b>	1	0.43	0.49	0.07	14.74	0.2	0.9
	2	0.43					
	3	0.45					
	4	0.55					
	5	0.6					

	6	0.42					
	7	0.53					
<b>6:2FTS</b>	1	0.41	0.50	0.06	12.92	0.2	0.8
	2	0.51					
	3	0.41					
	4	0.58					
	5	0.53					
	6	0.52					
	7	0.53					
<b>8:2FTS</b>	1	0.59	0.48	0.07	13.71	0.2	0.8
	2	0.5					
	3	0.42					
	4	0.45					
	5	0.47					
	6	0.53					
	7	0.4					
<b>FOSA</b>	1	0.54	0.54	0.06	10.27	0.2	0.7
	2	0.42					
	3	0.52					
	4	0.57					
	5	0.57					
	6	0.58					
	7	0.55					
<b>N- MeFOSA A</b>	1	0.46	0.49	0.06	12.24	0.2	0.7
	2	0.49					
	3	0.41					
	4	0.51					
	5	0.45					
	6	0.49					
	7	0.6					
<b>N- EtFOSAA</b>	1	0.47	0.54	0.04	7.19	0.1	0.5
	2	0.58					
	3	0.54					
	4	0.54					
	5	0.59					
	6	0.54					
	7	0.53					

附表 6 实验室 3 方法检出限、测定下限测试数据 (n=7)

物质	平行样	浓度 (ng/L)	平均浓度 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
<b>PFBA</b>	1	0.57	0.49	0.07	13.85	0.2	0.9
	2	0.45					
	3	0.47					
	4	0.4					
	5	0.43					
	6	0.56					
	7	0.54					
<b>PFPeA</b>	1	0.59	0.52	0.09	17.16	0.3	1.1
	2	0.58					
	3	0.4					
	4	0.42					
	5	0.46					
	6	0.59					
	7	0.6					
<b>PFHxA</b>	1	0.53	0.54	0.05	9.93	0.2	0.7
	2	0.44					
	3	0.57					
	4	0.57					
	5	0.54					
	6	0.6					
	7	0.5					
<b>PFHpA</b>	1	0.5	0.48	0.05	9.40	0.1	0.6
	2	0.55					
	3	0.44					
	4	0.53					
	5	0.45					
	6	0.46					
	7	0.44					
<b>PFOA</b>	1	0.58	0.53	0.05	8.99	0.2	0.6
	2	0.44					
	3	0.54					
	4	0.54					
	5	0.58					
	6	0.53					
	7	0.51					
<b>PFNA</b>	1	0.5	0.51	0.08	15.15	0.2	1.0
	2	0.41					

	3	0.59					
	4	0.47					
	5	0.43					
	6	0.58					
	7	0.59					
<b>PFDA</b>	1	0.52	0.52	0.05	9.29	0.2	0.6
	2	0.56					
	3	0.55					
	4	0.53					
	5	0.57					
	6	0.49					
	7	0.43					
<b>PFUnDA</b>	1	0.43	0.49	0.08	17.16	0.3	1.1
	2	0.59					
	3	0.57					
	4	0.58					
	5	0.45					
	6	0.42					
	7	0.4					
<b>PFDoA</b>	1	0.6	0.53	0.06	12.17	0.2	0.8
	2	0.52					
	3	0.46					
	4	0.6					
	5	0.56					
	6	0.5					
	7	0.44					
<b>PFTTrDA</b>	1	0.51	0.55	0.05	8.59	0.1	0.6
	2	0.58					
	3	0.46					
	4	0.58					
	5	0.54					
	6	0.56					
	7	0.59					
<b>PFTeDA</b>	1	0.51	0.53	0.07	13.93	0.2	0.9
	2	0.47					
	3	0.57					
	4	0.6					
	5	0.6					
	6	0.4					
	7	0.53					

<b>PFBS</b>	1	0.5	0.49	0.07	14.76	0.2	0.9
	2	0.59					
	3	0.4					
	4	0.44					
	5	0.58					
	6	0.48					
	7	0.44					
<b>PFPeS</b>	1	0.47	0.48	0.06	13.19	0.2	0.8
	2	0.51					
	3	0.49					
	4	0.6					
	5	0.48					
	6	0.4					
	7	0.43					
<b>PFHxS</b>	1	0.5	0.47	0.04	9.39	0.1	0.6
	2	0.42					
	3	0.47					
	4	0.46					
	5	0.51					
	6	0.51					
	7	0.4					
<b>PFHpS</b>	1	0.59	0.52	0.05	10.11	0.2	0.7
	2	0.52					
	3	0.47					
	4	0.51					
	5	0.53					
	6	0.57					
	7	0.44					
<b>PFOS</b>	1	0.51	0.47	0.06	13.47	0.2	0.8
	2	0.47					
	3	0.45					
	4	0.47					
	5	0.58					
	6	0.4					
	7	0.4					
<b>PFNS</b>	1	0.5	0.49	0.05	10.20	0.2	0.6
	2	0.46					
	3	0.56					
	4	0.54					
	5	0.48					



	6	0.41					
	7	0.48					
<b>PFDS</b>	1	0.54	0.51	0.06	11.87	0.2	0.8
	2	0.47					
	3	0.54					
	4	0.4					
	5	0.52					
	6	0.59					
	7	0.51					
<b>4:2FTS</b>	1	0.54	0.50	0.07	14.62	0.2	0.9
	2	0.58					
	3	0.42					
	4	0.55					
	5	0.55					
	6	0.45					
	7	0.4					
<b>6:2FTS</b>	1	0.4	0.46	0.07	14.58	0.2	0.8
	2	0.5					
	3	0.59					
	4	0.4					
	5	0.42					
	6	0.46					
	7	0.47					
<b>8:2FTS</b>	1	0.47	0.52	0.07	14.28	0.2	0.9
	2	0.58					
	3	0.41					
	4	0.55					
	5	0.57					
	6	0.45					
	7	0.6					
<b>FOSA</b>	1	0.57	0.49	0.05	10.47	0.2	0.6
	2	0.46					
	3	0.53					
	4	0.46					
	5	0.43					
	6	0.46					
	7	0.53					
<b>N- MeFOSAA</b>	1	0.58	0.49	0.05	10.78	0.2	0.7
	2	0.41					
	3	0.47					

	4	0.53					
	5	0.49					
	6	0.47					
	7	0.5					
<b>N-EtFOSAA</b>	1	0.52	0.51	0.07	12.89	0.2	0.8
	2	0.49					
	3	0.51					
	4	0.4					
	5	0.58					
	6	0.57					
	7	0.46					

附表 7 实验室 4 方法检出限、测定下限测试数据 (n=7)

物质	平行样	浓度 (ng/L)	平均浓度 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
<b>PFBA</b>	1	0.59	0.49	0.06	13.07	0.2	0.8
	2	0.45					
	3	0.53					
	4	0.51					
	5	0.51					
	6	0.4					
	7	0.44					
<b>PFPeA</b>	1	0.44	0.50	0.06	11.40	0.2	0.7
	2	0.47					
	3	0.51					
	4	0.49					
	5	0.59					
	6	0.54					
	7	0.43					
<b>PFHxA</b>	1	0.59	0.51	0.05	10.43	0.2	0.7
	2	0.57					
	3	0.51					
	4	0.45					
	5	0.49					
	6	0.49					
	7	0.46					
<b>PFHpA</b>	1	0.4	0.46	0.04	8.30	0.1	0.5
	2	0.42					
	3	0.5					
	4	0.45					

	5	0.47					
	6	0.5					
	7	0.47					
<b>PFOA</b>	1	0.5	0.50	0.05	10.06	0.2	0.6
	2	0.59					
	3	0.52					
	4	0.48					
	5	0.42					
	6	0.51					
	7	0.5					
<b>PFNA</b>	1	0.48	0.50	0.07	13.50	0.2	0.9
	2	0.44					
	3	0.57					
	4	0.6					
	5	0.41					
	6	0.52					
	7	0.49					
<b>PFDA</b>	1	0.4	0.50	0.07	15.08	0.2	0.9
	2	0.59					
	3	0.59					
	4	0.48					
	5	0.42					
	6	0.48					
	7	0.52					
<b>PFUnDA</b>	1	0.47	0.51	0.06	11.71	0.2	0.8
	2	0.53					
	3	0.41					
	4	0.49					
	5	0.59					
	6	0.56					
	7	0.52					
<b>PFDoA</b>	1	0.47	0.49	0.04	7.47	0.1	0.5
	2	0.45					
	3	0.55					
	4	0.51					
	5	0.5					
	6	0.51					
	7	0.45					
<b>PFTTrDA</b>	1	0.58	0.52	0.07	13.42	0.2	0.9
	2	0.55					

	3	0.41					
	4	0.6					
	5	0.56					
	6	0.51					
	7	0.45					
<b>PFTeDA</b>	1	0.43	0.47	0.05	11.26	0.2	0.7
	2	0.51					
	3	0.54					
	4	0.4					
	5	0.52					
	6	0.44					
	7	0.45					
<b>PFBS</b>	1	0.43	0.48	0.08	17.23	0.3	1.0
	2	0.4					
	3	0.58					
	4	0.45					
	5	0.54					
	6	0.59					
	7	0.4					
<b>PFPeS</b>	1	0.44	0.52	0.08	14.35	0.2	0.9
	2	0.57					
	3	0.6					
	4	0.48					
	5	0.58					
	6	0.58					
	7	0.42					
<b>PFHxS</b>	1	0.42	0.48	0.08	16.33	0.2	1.0
	2	0.46					
	3	0.4					
	4	0.59					
	5	0.57					
	6	0.52					
	7	0.41					
<b>PFHpS</b>	1	0.6	0.50	0.07	14.83	0.2	0.9
	2	0.6					
	3	0.44					
	4	0.41					
	5	0.48					
	6	0.5					
	7	0.47					

<b>PFOS</b>	1	0.51	0.46	0.04	8.62	0.1	0.5
	2	0.49					
	3	0.44					
	4	0.45					
	5	0.42					
	6	0.42					
	7	0.51					
<b>PFNS</b>	1	0.41	0.48	0.08	17.35	0.3	1.0
	2	0.55					
	3	0.6					
	4	0.41					
	5	0.41					
	6	0.54					
	7	0.42					
<b>PFDS</b>	1	0.54	0.48	0.06	12.55	0.2	0.8
	2	0.57					
	3	0.45					
	4	0.5					
	5	0.4					
	6	0.48					
	7	0.43					
<b>4:2FTS</b>	1	0.52	0.51	0.07	14.11	0.2	0.9
	2	0.53					
	3	0.41					
	4	0.58					
	5	0.6					
	6	0.48					
	7	0.43					
<b>6:2FTS</b>	1	0.45	0.47	0.04	8.33	0.1	0.5
	2	0.44					
	3	0.41					
	4	0.5					
	5	0.47					
	6	0.5					
	7	0.52					
<b>8:2FTS</b>	1	0.46	0.53	0.07	13.27	0.2	0.9
	2	0.41					
	3	0.56					
	4	0.59					
	5	0.55					

	6	0.58					
	7	0.59					
<b>FOSA</b>	1	0.59	0.56	0.04	7.34	0.1	0.5
	2	0.56					
	3	0.58					
	4	0.5					
	5	0.5					
	6	0.6					
	7	0.56					
<b>N-MeFOSAA</b>	1	0.51	0.49	0.05	10.73	0.2	0.7
	2	0.42					
	3	0.42					
	4	0.48					
	5	0.51					
	6	0.52					
	7	0.56					
<b>N-EtFOSAA</b>	1	0.44	0.48	0.06	11.54	0.2	0.7
	2	0.53					
	3	0.48					
	4	0.49					
	5	0.42					
	6	0.57					
	7	0.43					

附表 8 实验室 5 方法检出限、测定下限测试数据 (n=7)

物质	平行样	浓度 (ng/L)	平均浓度 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	RSD (%)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
<b>PFBA</b>	1	0.57	0.52	0.06	10.76	0.2	0.7
	2	0.5					
	3	0.59					
	4	0.51					
	5	0.5					
	6	0.42					
	7	0.54					
<b>PFPeA</b>	1	0.51	0.51	0.06	11.48	0.2	0.7
	2	0.42					
	3	0.53					
	4	0.46					
	5	0.58					
	6	0.57					

	7	0.48					
<b>PFHxA</b>	1	0.57	0.50	0.08	15.10	0.2	0.9
	2	0.4					
	3	0.52					
	4	0.6					
	5	0.53					
	6	0.46					
	7	0.42					
<b>PFHpA</b>	1	0.53	0.51	0.07	14.39	0.2	0.9
	2	0.48					
	3	0.42					
	4	0.6					
	5	0.57					
	6	0.41					
	7	0.54					
<b>PFOA</b>	1	0.48	0.50	0.06	12.40	0.2	0.8
	2	0.58					
	3	0.48					
	4	0.47					
	5	0.6					
	6	0.48					
	7	0.43					
<b>PFNA</b>	1	0.59	0.54	0.06	11.06	0.2	0.8
	2	0.54					
	3	0.49					
	4	0.43					
	5	0.57					
	6	0.57					
	7	0.59					
<b>PFDA</b>	1	0.55	0.50	0.07	14.58	0.2	0.9
	2	0.46					
	3	0.4					
	4	0.43					
	5	0.55					
	6	0.49					
	7	0.6					
<b>PFUnDA</b>	1	0.42	0.49	0.08	16.54	0.3	1.0
	2	0.42					
	3	0.4					
	4	0.47					

	5	0.56					
	6	0.58					
	7	0.58					
<b>PFD<sub>o</sub>A</b>	1	0.57	0.52	0.08	15.00	0.2	1.0
	2	0.43					
	3	0.54					
	4	0.59					
	5	0.6					
	6	0.4					
	7	0.52					
<b>PFT<sub>r</sub>DA</b>	1	0.55	0.51	0.04	6.82	0.1	0.4
	2	0.49					
	3	0.51					
	4	0.54					
	5	0.54					
	6	0.45					
	7	0.52					
<b>PFT<sub>e</sub>DA</b>	1	0.45	0.53	0.04	7.36	0.1	0.5
	2	0.57					
	3	0.54					
	4	0.52					
	5	0.55					
	6	0.55					
	7	0.52					
<b>PFBS</b>	1	0.52	0.52	0.04	7.30	0.1	0.5
	2	0.55					
	3	0.53					
	4	0.49					
	5	0.48					
	6	0.59					
	7	0.5					
<b>PFPeS</b>	1	0.59	0.50	0.07	14.02	0.2	0.9
	2	0.49					
	3	0.59					
	4	0.46					
	5	0.47					
	6	0.4					
	7	0.48					
<b>PFH<sub>x</sub>S</b>	1	0.56	0.51	0.05	9.04	0.1	0.6
	2	0.44					



	3	0.51					
	4	0.57					
	5	0.52					
	6	0.47					
	7	0.53					
<b>PFHpS</b>	1	0.4	0.50	0.08	15.79	0.2	1.0
	2	0.54					
	3	0.43					
	4	0.44					
	5	0.58					
	6	0.48					
	7	0.6					
<b>PFOS</b>	1	0.47	0.51	0.06	12.51	0.2	0.8
	2	0.58					
	3	0.55					
	4	0.45					
	5	0.41					
	6	0.54					
	7	0.55					
<b>PFNS</b>	1	0.53	0.50	0.05	10.75	0.2	0.7
	2	0.52					
	3	0.49					
	4	0.57					
	5	0.4					
	6	0.48					
	7	0.53					
<b>PFDS</b>	1	0.55	0.55	0.05	8.25	0.1	0.6
	2	0.59					
	3	0.58					
	4	0.58					
	5	0.49					
	6	0.48					
	7	0.57					
<b>4:2FTS</b>	1	0.43	0.51	0.08	15.22	0.2	1.0
	2	0.58					
	3	0.51					
	4	0.43					
	5	0.57					
	6	0.6					
	7	0.43					

<b>6:2FTS</b>	1	0.48	0.53	0.04	8.13	0.1	0.5
	2	0.56					
	3	0.57					
	4	0.49					
	5	0.55					
	6	0.57					
	7	0.48					
<b>8:2FTS</b>	1	0.54	0.50	0.05	10.89	0.2	0.7
	2	0.44					
	3	0.53					
	4	0.43					
	5	0.5					
	6	0.48					
	7	0.58					
<b>FOSA</b>	1	0.44	0.53	0.06	11.52	0.2	0.8
	2	0.6					
	3	0.52					
	4	0.58					
	5	0.46					
	6	0.52					
	7	0.57					
<b>N- MeFOSAA</b>	1	0.41	0.49	0.06	12.46	0.2	0.8
	2	0.52					
	3	0.49					
	4	0.46					
	5	0.46					
	6	0.6					
	7	0.46					
<b>N- EtFOSAA</b>	1	0.59	0.51	0.06	12.18	0.2	0.8
	2	0.46					
	3	0.51					
	4	0.41					
	5	0.49					
	6	0.51					
	7	0.51					

### 1.3 精密度和正确度测试数据

准备目标化合物含量为不同浓度加标样品进行精密度测定，5 家实验室测试原始数据分别见附表 9 至附表 13。

附表 9 实验室 1 精密度和正确度测试数据

低浓度 (1 ng/L)											
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	1.14	0.92	0.96	1.07	0.95	0.9	0.99	0.09	9.52	99.00
2	PFPeA	0.97	1.18	1.2	0.91	0.94	0.96	1.03	0.13	12.50	102.67
3	PFHxA	1	1.18	1.04	1.16	1.16	1.15	1.12	0.08	6.75	111.50
4	PFHpA	1.05	1.18	0.95	1.09	0.94	0.91	1.02	0.10	10.26	102.00
5	PFOA	0.86	1.16	1.04	0.97	1.01	1.19	1.04	0.12	11.80	103.83
6	PFNA	0.96	0.88	0.96	0.92	0.89	1.12	0.96	0.09	9.17	95.50
7	PFUNDA	1.15	1.18	1.17	1.19	0.88	1.09	1.11	0.12	10.64	111.00
8	PFBS	1.06	1.04	1.19	1.12	1.17	0.93	1.09	0.10	8.85	108.50
9	PFHxS	0.99	1.05	0.9	1.14	1.06	0.91	1.01	0.09	9.25	100.83
10	PFOS	0.95	1.13	1.16	1.02	1.13	1.02	1.07	0.08	7.80	106.83
11	POSA	1.09	1.06	0.85	1.19	1.06	1.19	1.07	0.12	11.62	107.33
12	4:2FTS	1.03	1.03	0.92	0.94	0.86	0.85	0.94	0.08	8.40	93.83
13	6:2FTS	1.14	1.13	1.2	0.89	0.89	0.87	1.02	0.15	14.88	102.00
14	8:2FTS	0.9	1.12	1.19	0.99	1.08	0.97	1.04	0.11	10.29	104.17
15	PFDoDA	1.2	0.99	0.92	1.13	1.06	1.16	1.08	0.11	9.95	107.67
16	PFTTrDA	0.89	0.93	0.92	1.18	0.96	1.06	0.99	0.11	11.10	99.00
17	PFTeDA	1	1.12	1.19	1.19	0.99	1.08	1.10	0.09	8.06	109.50
18	N-MeFOSAA	0.92	1.17	1.03	1.09	1.12	1.12	1.08	0.09	8.25	107.50
19	N-EtFOSAA	1.11	0.85	1.1	1.14	0.92	0.99	1.02	0.12	11.51	101.83
20	PFNS	0.85	0.88	0.91	1.06	1.16	1.03	0.98	0.12	12.32	98.17
21	PFDA	1	1.01	0.85	1.11	0.94	0.86	0.96	0.10	10.30	96.17
22	PFDS	0.88	1.17	0.98	1.01	1.03	1.14	1.04	0.11	10.31	103.50
23	PFPeA	0.96	0.89	0.89	0.94	1.12	0.92	0.95	0.09	9.04	95.33
24	PFHpS	1.16	1.2	1.12	1.18	0.93	1.12	1.12	0.10	8.73	111.83
中浓度 (10 ng/L)											
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	10.81	10.33	9.22	8.05	8.11	8.54	9.18	1.17	12.72	91.77
2	PFPeA	10.21	10.88	8.08	9.67	8.06	11.52	9.74	1.43	14.72	97.37
3	PFHxA	11.64	11.5	8.68	10.71	8.57	10.37	10.25	1.34	13.10	102.45
4	PFHpA	11.73	8.98	11.21	10.7	9.7	10.49	10.47	1.00	9.55	104.68
5	PFOA	10.3	9.23	10.48	8.26	9	11.74	9.84	1.25	12.70	98.35
6	PFNA	8.13	10.08	9.33	11.88	10.56	11.86	10.31	1.46	14.19	103.07
7	PFUNDA	11.3	10.02	9.71	9.6	9.76	11.21	10.27	0.78	7.58	102.67
8	PFBS	11.39	8.98	10.24	9.51	9.08	11.13	10.06	1.04	10.31	100.55
9	PFHxS	8.92	9.07	8.76	8.81	10.98	8.08	9.10	0.98	10.77	91.03
10	PFOS	11.89	8.88	11.75	10.09	10.09	8.22	10.15	1.48	14.56	101.53
11	POSA	11.48	10.44	11.55	8.96	11.96	10.09	10.75	1.13	10.51	107.47

12	4:2FTS	11.06	10.9	10.23	8.46	10.49	10.45	10.27	0.94	9.12	102.65
13	6:2FTS	11.69	10.85	8.49	9.23	8.75	11.38	10.07	1.41	13.98	100.65
14	8:2FTS	10.4	10.84	11.68	9	11.9	9.8	10.60	1.11	10.46	106.03
15	PFD <sub>o</sub> DA	11.07	11.88	8.73	11.99	9.34	8.78	10.30	1.53	14.82	102.98
16	PFT <sub>r</sub> DA	8.2	11.59	10.73	9.38	11.66	10.19	10.29	1.34	13.01	102.92
17	PFT <sub>e</sub> DA	10.45	10.18	9.68	10.24	9.65	9.58	9.96	0.37	3.72	99.63
18	N-MeFOSAA	10.66	8.87	10.98	9.5	10.54	11.89	10.41	1.08	10.34	104.07
19	N-EtFOSAA	11.41	10.07	11.7	10.56	11.16	9.28	10.70	0.91	8.52	106.97
20	PFNS	11.95	10.11	9.16	10.82	9.26	11.8	10.52	1.21	11.55	105.17
21	PFDA	8.21	9.57	10.74	11.19	8.13	9.77	9.60	1.26	13.13	96.02
22	PFDS	11.66	10.29	8.78	10.52	11.27	8.21	10.12	1.37	13.49	101.22
23	PFPeA	11.82	8.56	9.37	8.34	8.19	10.62	9.48	1.46	15.35	94.83
24	PFHpS	10.91	8.11	8.78	10.66	10.13	11.09	9.95	1.23	12.32	99.47
高浓度 (100 ng/L)											
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	88.1	108.7	114.8	90.4	111	109.9	103.82	11.49	11.07	103.82
2	PFPeA	95.8	110.6	118.3	86.6	113	114.5	106.47	12.43	11.68	106.47
3	PFHxA	85.2	112.3	103.9	116.7	111.8	113.2	107.18	11.56	10.79	107.18
4	PFHpA	117	114	96.5	93.3	107.8	92.5	103.52	10.82	10.45	103.52
5	PFOA	114	119.1	100.9	112.9	109	115.1	111.83	6.27	5.61	111.83
6	PFNA	114.5	91.8	115.1	91.5	96.5	111.5	103.48	11.40	11.01	103.48
7	PFUNDA	106.7	87.7	94.6	86.7	119.4	88.8	97.32	13.12	13.48	97.32
8	PFBS	109.9	86.1	105.3	97.1	106	114.3	103.12	10.10	9.79	103.12
9	PFHxS	89	91.2	101.4	86.3	93.2	97.1	93.03	5.51	5.92	93.03
10	PFOS	117.8	119.4	110	110.8	99.9	105.1	110.50	7.41	6.70	110.50
11	POSA	98.3	108.6	90.8	103.8	88.1	96.2	97.63	7.72	7.91	97.63
12	4:2FTS	108.3	113.4	93.7	91	118.2	92.2	102.80	11.95	11.63	102.80
13	6:2FTS	110.3	108.4	85.3	105.5	102.9	108.6	103.50	9.29	8.98	103.50
14	8:2FTS	116.7	117.2	91.7	108.4	118.3	93.1	107.57	12.27	11.41	107.57
15	PFD <sub>o</sub> DA	109	95	87.7	87	89.5	110	96.37	10.56	10.96	96.37
16	PFT <sub>r</sub> DA	111	99.8	114.1	109.3	109.1	113.8	109.52	5.22	4.77	109.52
17	PFT <sub>e</sub> DA	89.9	106.2	117	88.6	103.2	88.2	98.85	11.84	11.98	98.85
18	N-MeFOSAA	112.1	116	106.8	108.9	89.5	94.5	104.63	10.39	9.93	104.63
19	N-EtFOSAA	95.9	91.2	111.7	96.2	92.6	85.3	95.48	8.88	9.30	95.48
20	PFNS	99.7	89.1	91.8	95.6	108.9	108.3	98.90	8.32	8.42	98.90
21	PFDA	101	98.1	98.7	95.4	103.5	109.5	101.03	4.97	4.92	101.03
22	PFDS	96	112.6	92.5	116	87.3	111.9	102.72	12.21	11.89	102.72
23	PFPeA	107.8	119.2	115.4	112.6	114.4	91.9	110.22	9.72	8.82	110.22
24	PFHpS	103.1	95.7	111.5	94.5	87.9	106.9	99.93	8.77	8.78	99.93

环境样品 (20 ng/L)											
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	19.37	21.5	19.53	19.2	18.39	19.9	19.65	1.04	5.27	95.40
2	PFPeA	19.89	19.75	20.29	19.03	21.61	19.01	19.93	0.96	4.83	99.60
3	PFHxA	20.38	18.07	20.23	20.71	18.9	19.99	19.71	1.01	5.14	95.25
4	PFHpA	21.08	20.23	19.76	18.13	20.46	20.14	19.97	1.00	5.01	99.05
5	PFOA	18.79	21.21	19.33	20.88	21.12	21.46	20.47	1.12	5.46	98.40
6	PFNA	18.46	19	21	21.45	19.6	21.36	20.15	1.29	6.42	99.25
7	PFUNDA	19.11	18.8	21.81	21.32	20.21	20.48	20.29	1.19	5.84	101.30
8	PFBS	18.39	21.78	19.6	19.23	18.48	19.43	19.49	1.23	6.31	93.90
9	PFHxS	20.43	20.45	21.66	20.49	18.92	18.53	20.08	1.16	5.75	98.65
10	PFOS	19.4	19.06	20.26	19.65	20.61	19.45	19.74	0.58	2.95	97.70
11	POSA	19.2	20.14	18.07	20.98	19.5	19.2	19.52	0.98	5.03	96.15
12	4:2FTS	19.64	20.49	19.8	18.4	18.15	21.12	19.60	1.16	5.90	97.75
13	6:2FTS	18.68	21.98	19.18	20.76	21.78	18.56	20.16	1.55	7.69	97.95
14	8:2FTS	20.72	20.74	20.09	21.02	18.09	19.75	20.07	1.08	5.37	96.35
15	PFDoDA	21.19	18.21	19.11	18.78	21.9	21.32	20.09	1.56	7.78	100.05
16	PFTrDA	20.22	21.35	19.24	19.45	21.99	21.97	20.70	1.23	5.96	100.55
17	PFTeDA	18.49	21.82	20.59	20.42	18.85	20.9	20.18	1.27	6.29	97.30
18	N-MeFOSAA	18.3	18.13	20.15	19.93	21.34	21.82	19.95	1.52	7.61	96.50
19	N-EtFOSAA	19.01	18.01	18.07	19.49	19.43	19.51	18.92	0.71	3.73	92.95
20	PFNS	19.63	20.79	20.63	18.47	21.42	20.74	20.28	1.06	5.21	100.35
21	PFDA	18.02	18.07	19.12	21.56	19.16	20.6	19.42	1.41	7.25	93.40
22	PFDS	18.46	18.88	19.13	21.08	20.08	18.36	19.33	1.06	5.46	95.70
23	PFPeA	19.53	20.55	18.55	18.12	20.07	21.06	19.65	1.14	5.82	94.60
24	PFHpS	20.88	19.52	21.93	20.55	19.13	20.5	20.42	1.00	4.89	101.20

附表 10 实验室 2 精密度和正确度测试数据

低浓度 (1 ng/L)											
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	1.14	1.12	1.01	1.18	1.14	1.05	1.11	0.06	5.76	110.67
2	PFPeA	0.92	1.16	1.16	1.1	1.14	1.01	1.08	0.10	8.99	108.17
3	PFHxA	1.16	0.92	0.97	1.01	1.08	1.03	1.03	0.08	8.19	102.83
4	PFHpA	1.06	1.17	1.18	1.01	1.12	0.95	1.08	0.09	8.46	108.17
5	PFOA	1.18	0.97	0.98	1.15	1.03	1.18	1.08	0.10	9.20	108.17
6	PFNA	0.88	0.85	1.02	1.01	1.02	1.15	0.99	0.11	11.04	98.83
7	PFUNDA	1.16	1.02	0.87	1.01	1.15	0.86	1.01	0.13	12.83	101.17

8	PFBS	1.03	0.93	0.86	1.11	1.1	0.93	0.99	0.10	10.28	99.33
9	PFHxS	0.92	1.08	0.92	1.15	1.05	1.06	1.03	0.09	8.94	103.00
10	PFOS	1.05	1.13	1.07	1.14	0.87	0.98	1.04	0.10	9.77	104.00
11	POSA	0.94	1.18	0.95	0.87	0.94	1.01	0.98	0.11	10.88	98.17
12	4:2FTS	1.19	1.06	0.92	0.92	1.1	0.99	1.03	0.11	10.38	103.00
13	6:2FTS	1.03	1.18	1.17	1.15	1.16	0.93	1.10	0.10	9.17	110.33
14	8:2FTS	1.2	0.91	0.92	0.93	0.91	1.12	1.00	0.13	12.82	99.83
15	PFDODA	1.01	0.93	0.85	0.85	0.85	1.16	0.94	0.12	13.24	94.17
16	PFTDA	0.97	0.95	0.87	1.02	0.98	1.2	1.00	0.11	11.07	99.83
17	PFTeDA	0.93	0.92	1.12	1.02	0.9	0.9	0.97	0.09	9.12	96.50
18	N-MeFOSAA	1.13	0.9	0.88	1.08	0.9	0.96	0.98	0.11	10.81	97.50
19	N-EtFOSAA	0.88	1.03	1.05	1.05	1.03	1.16	1.03	0.09	8.67	103.33
20	PFNS	1.18	1.17	1.04	0.96	1.19	0.89	1.07	0.13	11.94	107.17
21	PFDA	1.18	1.19	1.13	0.95	0.86	1.11	1.07	0.13	12.55	107.00
22	PFDS	1.13	0.98	1.14	1.09	0.93	1.03	1.05	0.08	8.06	105.00
23	PFPeA	0.9	1.1	1.06	1.12	1.16	0.97	1.05	0.10	9.36	105.17
24	PFHpS	0.97	1.16	1.16	0.96	1.13	1.1	1.08	0.09	8.51	108.00

中浓度 (10 ng/L)

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	10.1	10.58	9.51	11.51	9.27	10.87	10.31	0.85	8.22	103.07
2	PFPeA	9.92	8.39	10.66	8.07	8.59	10.37	9.33	1.12	11.95	93.33
3	PFHxA	11.13	10.69	11.39	10.65	9.81	11.17	10.81	0.57	5.25	108.07
4	PFHpA	8.22	8.14	9.08	8.36	11.94	9.59	9.22	1.45	15.69	92.22
5	PFOA	10.45	11.92	9.31	8.24	11.94	8.32	10.03	1.68	16.71	100.30
6	PFNA	11.99	9.46	10.52	11.39	8.49	9.36	10.20	1.33	13.08	102.02
7	PFUNDA	9.43	9.36	9.82	10.82	9.11	9.04	9.60	0.66	6.88	95.97
8	PFBS	9.33	9.71	10.19	11.71	10.08	11.27	10.38	0.92	8.87	103.82
9	PFHxS	10.04	8.26	8.29	11.01	9.52	11.37	9.75	1.32	13.53	97.48
10	PFOS	10.17	9.23	8.62	8.94	10.44	8.96	9.39	0.74	7.85	93.93
11	POSA	10.99	10.89	8.66	11.69	9.96	8.15	10.06	1.40	13.94	100.57
12	4:2FTS	11.14	11.45	11.56	8.32	9.94	9.08	10.25	1.35	13.19	102.48
13	6:2FTS	8.22	10.83	8.56	11.92	9.01	10.77	9.89	1.49	15.08	98.85
14	8:2FTS	10.16	8.6	11.9	10.82	11.56	11.18	10.70	1.19	11.15	107.03
15	PFDODA	10.06	11.86	10.18	9.16	8.38	8.09	9.62	1.39	14.41	96.22
16	PFTDA	11.95	11.91	9.67	11.47	11.26	11.43	11.28	0.84	7.41	112.82
17	PFTeDA	11.97	10.67	8.54	9.68	11.84	10.02	10.45	1.32	12.63	104.53
18	N-MeFOSAA	11.99	9.68	9.7	8.88	9.86	8.54	9.78	1.20	12.32	97.75
19	N-EtFOSAA	9.95	8.94	8.62	10.22	9.26	11.22	9.70	0.96	9.87	97.02
20	PFNS	9.57	11.59	11.99	11.67	10.34	10.53	10.95	0.94	8.63	109.48

21	PFDA	10.79	8.58	11.23	10.49	8.21	8.11	9.57	1.42	14.82	95.68
22	PFDS	8.67	9.37	8.15	11.24	8.67	8.13	9.04	1.17	12.94	90.38
23	PFPeA	8.09	8.58	8.97	9.52	11.08	8.53	9.13	1.07	11.72	91.28
24	PFHpS	8.63	11.39	11.62	8.45	9.28	9.53	9.82	1.37	13.95	98.17
高浓度 (100 ng/L)											
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	102.3	85.7	112.8	99.4	108.3	90.7	99.87	10.29	10.30	99.87
2	PFPeA	106.1	90.2	87.9	97.7	93.6	88.6	94.02	6.94	7.39	94.02
3	PFHxA	119.3	118.5	117.2	109.2	94.2	102.1	110.08	10.23	9.29	110.08
4	PFHpA	110.7	102.3	111.1	85.2	104.9	106.4	103.43	9.55	9.24	103.43
5	PFOA	92.6	112.2	110.8	87.4	102.6	92	99.60	10.48	10.52	99.60
6	PFNA	99.2	116	89.4	90.9	98.6	106.4	100.08	9.95	9.94	100.08
7	PFUNDA	96	106.6	113.4	110.3	104.4	102.6	105.55	6.11	5.79	105.55
8	PFBS	104.6	107.7	110.9	102	87.4	92.5	100.85	9.10	9.02	100.85
9	PFHxS	98.3	118.5	86.9	85.5	107.2	93.1	98.25	12.71	12.94	98.25
10	PFOS	101.4	96.4	101.5	106.2	110.2	103.4	103.18	4.70	4.55	103.18
11	POSA	102.1	93.3	112.3	89.2	109.8	112.6	103.22	10.10	9.78	103.22
12	4:2FTS	107.9	111.2	94.5	94.9	95.6	87.6	98.62	9.01	9.13	98.62
13	6:2FTS	94.3	100.4	95.1	117.3	105.4	94.6	101.18	9.01	8.90	101.18
14	8:2FTS	110.4	98.8	105.5	111.6	102.6	103.5	105.40	4.87	4.62	105.40
15	PFDODA	106.9	115.4	99.9	119.1	94.1	109.1	107.42	9.35	8.70	107.42
16	PFTDA	101.5	97.7	118	116	119.2	113.7	111.02	9.12	8.21	111.02
17	PFTeDA	86	91.6	100.1	119.9	98.2	99.4	99.20	11.51	11.60	99.20
18	N-MeFOSAA	85.8	100.5	95.5	85	93.7	88	91.42	6.14	6.72	91.42
19	N-EtFOSAA	105.5	118.1	111.9	115.7	116.3	116.6	114.02	4.66	4.08	114.02
20	PFNS	89.5	108	112.5	113.6	95.4	85.3	100.72	12.24	12.16	100.72
21	PFDA	118.9	118.4	103.6	116.4	111.9	87	109.37	12.34	11.29	109.37
22	PFDS	97.4	88.2	117.1	119.3	119	92	105.50	14.52	13.76	105.50
23	PFPeA	111.4	91.5	100.6	87.3	97.8	102.7	98.55	8.52	8.65	98.55
24	PFHpS	93.5	116.9	99.8	90.3	96.2	111.8	101.42	10.62	10.47	101.42
环境样品 (20 ng/L)											
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	20.94	18.46	19.87	18.65	19.51	19.43	19.48	0.90	4.60	94.35
2	PFPeA	21.87	21.33	19.34	21.61	21.57	19.06	20.80	1.25	6.02	102.75
3	PFHxA	19.74	19.75	19.23	19.75	20.5	18.77	19.62	0.58	2.97	97.25
4	PFHpA	18.79	21.54	18.63	21.45	19.69	21.58	20.28	1.41	6.95	101.20
5	PFOA	18.16	21.97	19.8	20.48	20.1	18.7	19.87	1.35	6.80	96.15
6	PFNA	18.56	21.33	20.41	18.57	20.19	20.13	19.87	1.10	5.51	99.25

7	PFUNDA	21.53	20.43	21.51	19.15	21.71	18.35	20.45	1.41	6.91	99.05
8	PFBS	18.87	20.72	21.46	18.95	19.59	18.71	19.72	1.13	5.73	94.75
9	PFHxS	18.29	18.44	21.78	19.86	18.67	18.74	19.30	1.34	6.93	92.70
10	PFOS	18.22	18.32	20.96	19.51	21.57	18.59	19.53	1.43	7.34	95.25
11	POSA	19.59	20.62	19.91	20.33	18.18	20.9	19.92	0.98	4.90	97.95
12	4:2FTS	18.82	20.49	18.96	20.65	20.83	21.52	20.21	1.08	5.36	100.60
13	6:2FTS	18.28	19.43	21.5	18.23	21.12	20.46	19.84	1.41	7.12	98.80
14	8:2FTS	18.81	21.64	21.38	20.77	20.88	20.36	20.64	1.00	4.87	102.25
15	PFDoDA	20.98	18.42	18.32	21.34	21.94	19.36	20.06	1.56	7.80	97.55
16	PFTTrDA	18.51	20.61	20.42	18.43	20.03	20.71	19.79	1.05	5.28	96.15
17	PFTeDA	20.25	20.02	19.48	18.13	21.31	20.02	19.87	1.04	5.25	97.35
18	N- MeFOSAA	20.2	18.51	20.38	20.07	18.62	18.16	19.32	1.00	5.15	93.65
19	N- EtFOSAA	19.88	18.75	21.76	21.52	21.18	20.52	20.60	1.14	5.52	101.25
20	PFNS	18.52	18.53	20.48	18.34	18.52	21.46	19.31	1.33	6.87	94.05
21	PFDA	20.37	21.5	20.26	21.45	21.17	20.84	20.93	0.53	2.55	101.55
22	PFDS	21.66	18.8	20.56	19.97	19.29	18.53	19.80	1.18	5.95	98.70
23	PFPeA	19.8	20.49	20.59	21.98	18.43	19.22	20.09	1.23	6.13	97.50
24	PFHpS	19.98	19.55	21.7	18.9	18.43	20.36	19.82	1.16	5.84	99.10

附表 11 实验室 3 精密度和正确度测试数据

低浓度 (1 ng/L)											
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	1.16	0.96	0.99	0.95	1.14	1.18	1.06	0.11	10.11	106.33
2	PFPeA	1.11	1.02	1.01	1.18	0.93	0.91	1.03	0.10	10.10	102.67
3	PFHxA	1.07	1.1	1.12	0.96	0.99	0.86	1.02	0.10	9.73	101.67
4	PFHpA	0.93	0.94	0.91	0.96	1.04	1.2	1.00	0.11	10.97	99.67
5	PFOA	1.12	1	0.95	0.88	0.85	0.95	0.96	0.10	10.00	95.83
6	PFNA	1.13	1.07	0.96	0.93	0.96	1.16	1.04	0.10	9.48	103.50
7	PFUNDA	0.88	0.89	1.02	1.11	1.09	0.93	0.99	0.10	10.23	98.67
8	PFBS	0.98	0.95	1.13	1.18	1.11	1.04	1.07	0.09	8.46	106.50
9	PFHxS	0.93	0.89	0.93	0.99	1.12	0.89	0.96	0.09	9.11	95.83
10	PFOS	0.94	0.9	1.11	1.08	1.01	0.99	1.01	0.08	7.98	100.50
11	POSA	1.08	0.85	0.99	0.91	1.14	1.03	1.00	0.11	10.73	100.00
12	4:2FTS	0.9	0.88	1.07	1.02	0.92	1.07	0.98	0.09	8.89	97.67
13	6:2FTS	1.1	1	1.19	1.02	0.86	0.93	1.02	0.12	11.58	101.67
14	8:2FTS	1.13	1.12	0.93	0.97	1.17	1.18	1.08	0.11	9.83	108.33
15	PFDoDA	1.15	0.96	0.98	1.11	0.88	1.11	1.03	0.11	10.36	103.17
16	PFTTrDA	1.17	0.87	1.15	0.9	0.97	1	1.01	0.13	12.41	101.00



17	PFTeDA	1.05	1.18	0.91	0.95	1.1	0.98	1.03	0.10	9.83	102.83
18	N- MeFOSAA	1.1	1.04	1.11	0.85	1.06	1.2	1.06	0.12	11.02	106.00
19	N- EtFOSAA	1.2	0.95	0.88	0.98	1.19	1.05	1.04	0.13	12.55	104.17
20	PFNS	0.88	0.85	1.13	1.09	0.92	1.14	1.00	0.13	13.24	100.17
21	PFDA	1.1	0.87	1.03	0.98	0.99	1.07	1.01	0.08	8.06	100.67
22	PFDS	1.05	1.04	0.86	0.9	0.88	1	0.96	0.08	8.88	95.50
23	PFPeA	0.88	0.93	0.86	0.93	1.2	1.07	0.98	0.13	13.40	97.83
24	PFHpS	1.01	0.97	0.89	1.11	0.96	1.15	1.02	0.10	9.65	101.50
中浓度 (10 ng/L)											
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	10.18	9.71	11.58	9.95	10.02	11.82	10.54	0.91	8.65	105.43
2	PFPeA	8.67	10.59	9.12	11.75	11.67	10.66	10.41	1.28	12.28	104.10
3	PFHxA	8.45	9.41	11.33	9.55	11.73	11.33	10.30	1.34	12.98	103.00
4	PFHpA	10.43	9.09	8.59	8.02	9.21	9.53	9.15	0.82	8.99	91.45
5	PFOA	8.87	8.83	8.71	11.54	10.79	9.78	9.75	1.18	12.12	97.53
6	PFNA	9.35	9.85	10.62	11.84	11.33	10.49	10.58	0.92	8.67	105.80
7	PFUNDA	8.76	8.26	8.91	11.72	9.4	8.25	9.22	1.30	14.11	92.17
8	PFBS	8.27	9.58	9.09	10.5	9.77	9.33	9.42	0.74	7.88	94.23
9	PFHxS	10.65	8.71	11.49	11.26	9.73	9.49	10.22	1.09	10.66	102.22
10	PFOS	10.02	11.38	11.59	9.04	9.01	10.8	10.31	1.13	10.99	103.07
11	POSA	8.05	9.72	9.59	11.49	11.52	10.62	10.17	1.33	13.05	101.65
12	4:2FTS	9.24	8.02	10.52	11.93	11.7	9.12	10.09	1.56	15.43	100.88
13	6:2FTS	9.04	11.71	11.18	9.44	8.29	9.02	9.78	1.35	13.83	97.80
14	8:2FTS	8.42	8.98	9.49	10.92	11.94	10.07	9.97	1.30	13.01	99.70
15	PFDODA	9.01	10.5	9.2	9.92	10.82	11.38	10.14	0.93	9.19	101.38
16	PFTTrDA	8.14	9.72	9.76	8.92	8.6	8.23	8.90	0.71	8.00	88.95
17	PFTeDA	11	11.83	9.33	9.21	9.92	9.58	10.15	1.05	10.32	101.45
18	N- MeFOSAA	11.89	8.71	9.7	8.55	10.23	11.3	10.06	1.35	13.44	100.63
19	N- EtFOSAA	8.12	11.61	11.72	11.59	9.68	8.12	10.14	1.74	17.16	101.40
20	PFNS	8.18	9.99	9.5	9.88	9.58	9.69	9.47	0.66	6.95	94.70
21	PFDA	10.08	8.29	8.41	9.06	8.78	9.35	9.00	0.66	7.36	89.95
22	PFDS	9.59	8.43	9.74	8.74	11.05	11.56	9.85	1.24	12.59	98.52
23	PFPeA	9.23	9.5	9.75	9.96	11.23	11.71	10.23	1.00	9.80	102.30
24	PFHpS	11.2	11.14	11.45	9.79	9.97	8.81	10.39	1.04	9.98	103.93
高浓度 (100 ng/L)											
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	98.7	85.7	97.6	101.8	107.1	117	101.32	10.43	10.30	101.32
2	PFPeA	116.5	109.6	107.9	117.5	106.6	114.7	112.13	4.68	4.17	112.13

3	PFHxA	117.2	91	99.9	97.1	116	98.9	103.35	10.73	10.38	103.35
4	PFHpA	97.4	106.4	101.9	111.4	88.1	115.9	103.52	10.02	9.67	103.52
5	PFOA	101.8	92.2	109.6	88.7	93.3	86.3	95.32	8.77	9.21	95.32
6	PFNA	97.8	101.8	97.4	115.3	102.9	110.6	104.30	7.19	6.90	104.30
7	PFUNDA	112.5	112.2	100.8	116.3	116.9	108.7	111.23	5.93	5.33	111.23
8	PFBS	103.8	90.6	114.5	94.5	119.1	113.9	106.07	11.67	11.00	106.07
9	PFHxS	118.5	117.2	86.7	93.1	99.3	102.7	102.92	12.80	12.44	102.92
10	PFOS	103.3	92.5	96	118.4	97.9	99.8	101.32	9.12	9.00	101.32
11	POSA	118.3	104.8	105.2	89.6	116.7	94	104.77	11.59	11.06	104.77
12	4:2FTS	117.9	94.5	97.1	90.7	85.3	117.3	100.47	13.85	13.79	100.47
13	6:2FTS	85.1	113.7	108.7	108.3	94.3	95.3	100.90	10.99	10.89	100.90
14	8:2FTS	109.8	114.5	105.1	100.7	115.6	102.4	108.02	6.27	5.80	108.02
15	PFDoDA	104.7	114.6	86.9	111.2	90	89.8	99.53	12.12	12.18	99.53
16	PFTTrDA	113.9	100.1	94.3	111	101.6	102.9	103.97	7.26	6.98	103.97
17	PFTeDA	101	89.9	87.2	110.5	109.8	88.2	97.77	10.79	11.04	97.77
18	N-MeFOSAA	95.4	102.3	93.6	93.1	97.6	93.1	95.85	3.61	3.76	95.85
19	N-EtFOSAA	112	89.8	102.4	109.6	115	95.6	104.07	9.91	9.52	104.07
20	PFNS	105.4	110	88.8	97.4	116.5	87.8	100.98	11.63	11.52	100.98
21	PFDA	112.3	93.9	102.9	113	114.6	93	104.95	9.81	9.35	104.95
22	PFDS	103	99.5	113	103.5	100.8	93.7	102.25	6.33	6.19	102.25
23	PFPeA	89.5	115.4	113.1	116.4	94.1	112.6	106.85	11.83	11.07	106.85
24	PFHpS	95.5	110.7	102.2	111.1	101.8	112.7	105.67	6.85	6.48	105.67

环境样品 (20 ng/L)

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	20.85	19.34	21.88	20.85	20.03	21.94	20.82	1.02	4.90	101.15
2	PFPeA	21.53	20.7	20.89	20.79	19.85	19.3	20.51	0.80	3.90	102.25
3	PFHxA	20.83	21.69	19.51	18.12	20.25	19.06	19.91	1.28	6.44	99.40
4	PFHpA	18.39	20.19	21.26	20.36	20.25	21.15	20.27	1.03	5.08	100.90
5	PFOA	20.47	21.49	21.55	21.78	21.51	19.9	21.12	0.75	3.56	104.05
6	PFNA	19.21	20.85	21.49	18.61	20.93	19.95	20.17	1.11	5.51	97.75
7	PFUNDA	18.04	21.98	20.83	21.57	21.47	20.42	20.72	1.43	6.88	102.95
8	PFBS	21.46	19.74	19.91	20.85	19.84	19.96	20.29	0.70	3.44	99.35
9	PFHxS	19.38	20.8	21.83	18.55	21.71	20.87	20.52	1.30	6.36	101.70
10	PFOS	21.52	21.16	21.61	19.91	18.67	18.9	20.30	1.32	6.50	100.75
11	POSA	18.83	20.35	21.52	19.98	18.08	21.54	20.05	1.40	7.00	100.20
12	4:2FTS	18.18	20.21	21.93	18.19	21.72	18.58	19.80	1.74	8.78	94.95
13	6:2FTS	18.78	20.5	21.98	18.85	18.52	21.05	19.95	1.43	7.18	99.10
14	8:2FTS	18.15	20.07	21.65	21.75	20.83	21.84	20.72	1.43	6.90	102.80
15	PFDoDA	19.17	19.19	20.08	20.14	20.08	21.04	19.95	0.70	3.50	95.55

16	PFTrDA	19.36	21.34	20.63	21.29	21.76	22	21.06	0.96	4.54	105.00
17	PFTeDA	21.14	20.11	18.57	20.62	21.37	18.47	20.05	1.26	6.29	97.60
18	N- MeFOSAA	19.37	19.36	19.61	21.13	19.88	19.93	19.88	0.66	3.31	98.00
19	N- EtFOSAA	19.16	20.24	20.67	19.57	19.4	19.61	19.78	0.57	2.87	96.25
20	PFNS	20.34	18.19	18.4	19.15	21.71	20.27	19.68	1.34	6.84	97.10
21	PFDA	18.78	21.25	20.46	21.8	19.13	19.33	20.13	1.23	6.13	100.60
22	PFDS	20.38	18	20.1	18.94	20.06	19.69	19.53	0.90	4.60	96.95
23	PFPeA	19.03	20.88	19.51	19.78	18.98	20.29	19.75	0.74	3.75	94.55
24	PFHpS	18.98	18.88	19.07	20.89	19.4	18.58	19.30	0.82	4.27	92.80

附表 12 实验室 4 精密度和正确度测试数据

低浓度 ( 1 ng/L)											
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	1.2	1.05	1.13	0.9	1.13	0.97	1.06	0.11	10.57	106.33
2	PFPeA	1.07	0.97	1.14	0.85	0.97	0.91	0.99	0.11	10.70	98.50
3	PFHxA	1.02	0.97	1.18	0.96	0.99	1.1	1.04	0.09	8.34	103.67
4	PFHpA	1.05	1.2	1.09	0.88	1.13	1.1	1.08	0.11	10.03	107.50
5	PFOA	1	1.16	0.94	0.96	1.15	1.15	1.06	0.10	9.82	106.00
6	PFNA	1.19	1.16	1.17	1.09	1.08	0.97	1.11	0.08	7.36	111.00
7	PFUNDA	1.01	1.07	0.89	1.1	0.91	1.14	1.02	0.10	10.04	102.00
8	PFBS	1	1.02	1.11	1.17	0.88	0.95	1.02	0.11	10.31	102.17
9	PFHxS	0.99	1.2	1.06	0.96	0.99	0.94	1.02	0.10	9.35	102.33
10	PFOS	1.14	1.13	1.1	0.91	0.85	0.9	1.01	0.13	13.12	100.50
11	POSA	0.95	0.88	0.91	0.95	1.2	1.18	1.01	0.14	13.91	101.17
12	4:2FTS	1.03	1.12	0.98	1.01	0.95	0.94	1.01	0.07	6.56	100.50
13	6:2FTS	0.87	1.01	0.93	1	1.07	1.15	1.01	0.10	9.87	100.50
14	8:2FTS	0.87	0.99	0.98	1.17	0.92	1.09	1.00	0.11	10.98	100.33
15	PFDoDA	0.97	1.01	1.08	1.08	1.17	0.88	1.03	0.10	9.80	103.17
16	PFTrDA	0.98	0.94	0.86	1.2	1.16	0.93	1.01	0.14	13.50	101.17
17	PFTeDA	0.96	1.17	0.98	0.87	0.9	1.17	1.01	0.13	13.03	100.83
18	N- MeFOSAA	1.02	1.2	0.89	1.05	1.08	0.92	1.03	0.11	10.98	102.67
19	N- EtFOSAA	1.16	1.09	0.98	1.08	1.13	1.05	1.08	0.06	5.83	108.17
20	PFNS	0.98	0.97	0.87	1.14	1.03	1.2	1.03	0.12	11.69	103.17
21	PFDA	0.98	0.97	0.89	1.09	0.99	0.98	0.98	0.06	6.49	98.33
22	PFDS	0.94	0.91	1	1.08	1.03	0.95	0.99	0.06	6.44	98.50
23	PFPeA	1.11	0.85	1.15	1.12	0.94	0.85	1.00	0.14	13.92	100.33
24	PFHpS	1.03	0.95	1.17	0.93	1.17	1.17	1.07	0.11	10.70	107.00
中浓度 ( 10 ng/L)											
编	物质	测定值 (ng/L)						x (ng/L)	S (ng/L)	RSD	P (%)

号		1	2	3	4	5	6			(%)	
1	PFBA	10.52	9.95	11.07	11.35	10.92	10.66	10.75	0.49	4.54	107.45
2	PFPeA	8.99	9.27	11.8	10.29	9.09	8.14	9.60	1.28	13.34	95.97
3	PFHxA	8.43	9.51	10.79	10.05	10.5	10.85	10.02	0.93	9.25	100.22
4	PFHpA	9.9	11.92	10.34	9.06	11.51	9.1	10.31	1.20	11.67	103.05
5	PFOA	10.6	11.46	8.69	8.9	8.28	8.94	9.48	1.25	13.23	94.78
6	PFNA	11.9	9.71	8.45	10.6	11.5	9.54	10.28	1.30	12.63	102.83
7	PFUNDA	8.28	11.25	8.23	9.7	9.44	11.83	9.79	1.49	15.25	97.88
8	PFBS	9.25	11.33	8.97	9.99	11.99	9.75	10.21	1.20	11.70	102.13
9	PFHxS	11.07	8.7	11.01	11.84	10.66	9.15	10.41	1.22	11.70	104.05
10	PFOS	11.8	8.94	11.91	9.03	11.17	10.89	10.62	1.33	12.48	106.23
11	POSA	9.89	8.95	8.61	10.04	10.77	9.11	9.56	0.81	8.47	95.62
12	4:2FTS	11.35	9.77	9.57	10.51	8.55	9.81	9.93	0.94	9.48	99.27
13	6:2FTS	10.53	10.91	11.53	11.87	10.4	8.14	10.56	1.32	12.46	105.63
14	8:2FTS	10.43	10.67	9	11.19	12	9.27	10.43	1.14	10.93	104.27
15	PFDoDA	8.49	9.61	11.69	10.71	9.51	10.07	10.01	1.10	10.97	100.13
16	PFTeDA	11.18	11.61	8.75	11.36	11.44	10.33	10.78	1.09	10.12	107.78
17	PFTeDA	8.03	11.89	8.07	10.86	11.94	9.04	9.97	1.82	18.27	99.72
18	N-MeFOSAA	8.57	11.59	10.6	10.66	8.78	9.01	9.87	1.24	12.60	98.68
19	N-EtFOSAA	9.49	9.62	10.66	8.55	8.2	10.15	9.45	0.93	9.88	94.45
20	PFNS	10.01	10.62	9.07	9.39	8.85	8.28	9.37	0.84	8.96	93.70
21	PFDA	9.94	11.77	10.03	9.38	11.01	8.86	10.17	1.07	10.48	101.65
22	PFDS	8.59	10.36	8.8	9.92	9.51	8.99	9.36	0.69	7.37	93.62
23	PFPeA	10.06	9	11.1	9.25	9.97	11.47	10.14	0.98	9.68	101.42
24	PFHpS	10.55	8.02	10.16	8.86	8.96	10.72	9.55	1.09	11.39	95.45
高浓度 (100 ng/L)											
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	114.7	102.8	113.8	97.1	113.7	117.8	109.98	8.12	7.38	109.98
2	PFPeA	98.1	91.1	110.9	105.3	105.5	96.2	101.18	7.29	7.21	101.18
3	PFHxA	88.3	115.2	97.3	111.7	90.8	113.6	102.82	12.12	11.79	102.82
4	PFHpA	104.6	93.3	113.6	118.2	113.8	106.9	108.40	8.91	8.22	108.40
5	PFOA	93.9	97.4	106.2	113.1	102.6	100.5	102.28	6.78	6.63	102.28
6	PFNA	116	89.9	88.4	88.9	105.1	100	98.05	11.13	11.35	98.05
7	PFUNDA	103.6	92.9	117.1	92.4	103.4	116.1	104.25	10.73	10.29	104.25
8	PFBS	102.1	99.9	120	96.2	95.6	111.2	104.17	9.59	9.20	104.17
9	PFHxS	118.1	85.1	115.6	99.6	114.8	117.4	108.43	13.33	12.29	108.43
10	PFOS	116.4	97.5	98.2	103.2	93.9	87.5	99.45	9.80	9.86	99.45
11	POSA	105.7	115.5	98.6	105.3	99.5	97.6	103.70	6.73	6.49	103.70
12	4:2FTS	93.9	99.1	119.4	112.3	100.1	102	104.47	9.49	9.08	104.47
13	6:2FTS	119.7	98.9	88.8	103.6	98.9	85.2	99.18	12.20	12.30	99.18

14	8:2FTS	96.7	102.5	118.7	117	88.7	109.2	105.47	11.74	11.13	105.47
15	PFDoDA	113.7	115.3	108.2	88.6	114.7	115.2	109.28	10.48	9.59	109.28
16	PFTTrDA	92.1	105	105.1	112.6	87.5	88.9	98.53	10.38	10.53	98.53
17	PFTeDA	95.5	118.5	90.5	105.2	100.6	102.9	102.20	9.59	9.38	102.20
18	N- MeFOSAA	96.1	91.7	86.2	106.7	117.9	101.8	100.07	11.34	11.33	100.07
19	N- EtFOSAA	85.3	89.6	95.4	113.1	97	97.8	96.37	9.50	9.86	96.37
20	PFNS	109.2	90	89.6	112.7	107.7	105.9	102.52	10.10	9.85	102.52
21	PFDA	95.9	113	112.4	89	96.4	100.1	101.13	9.65	9.54	101.13
22	PFDS	93.4	96.8	102.4	116.3	98	90.4	99.55	9.17	9.21	99.55
23	PFPeA	92.4	86.8	94.7	100.8	110.5	118	100.53	11.78	11.71	100.53
24	PFHpS	85.9	85.1	117.6	116.3	100.6	104.6	101.68	14.15	13.91	101.68
环境样品 (20 ng/L)											
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	18.65	20.97	18.81	18.91	18.28	19.61	19.21	0.97	5.04	92.25
2	PFPeA	21.86	18.4	20.74	18.46	20.98	18.08	19.75	1.63	8.23	97.20
3	PFHxA	21.49	21.53	21.44	21.32	21.71	21.55	21.51	0.13	0.60	104.80
4	PFHpA	20.08	21.98	21.45	21.7	19.4	20.25	20.81	1.04	5.00	102.10
5	PFOA	19.38	20.25	20.63	19.25	18.69	20	19.70	0.72	3.65	97.55
6	PFNA	19.97	19.7	20.56	19.71	18.74	20.58	19.88	0.68	3.43	98.05
7	PFUNDA	20.27	20.07	18.36	20.77	18.01	22	19.91	1.50	7.54	98.85
8	PFBS	20.27	21.83	18.51	20.16	18	21.48	20.04	1.54	7.68	96.70
9	PFHxS	18.98	18.49	18.35	19.31	19.07	19.61	18.97	0.48	2.53	94.70
10	PFOS	20.62	18.43	19.44	19.21	20.82	20.57	19.85	0.96	4.86	99.10
11	POSA	21.85	18.5	20.44	21.78	18.47	21.78	20.47	1.63	7.94	99.10
12	4:2FTS	21.22	21.64	21.9	19.24	18.02	19.97	20.33	1.52	7.50	99.00
13	6:2FTS	21.06	19.55	18.97	18.74	20.9	21	20.04	1.07	5.36	97.40
14	8:2FTS	21.43	20.19	20.04	18.01	18.92	21.45	20.01	1.36	6.82	99.40
15	PFDoDA	18.16	20.05	18.19	20.12	20.99	20.12	19.61	1.16	5.92	94.95
16	PFTTrDA	21.49	19.61	18.57	19.46	21.92	18.34	19.90	1.49	7.48	98.75
17	PFTeDA	18.61	18.37	18.81	19.89	19.61	19.57	19.14	0.62	3.26	94.05
18	N- MeFOSAA	19.71	18.32	18.43	21.07	18.16	18.51	19.03	1.14	6.00	93.45
19	N- EtFOSAA	18.69	19.43	18.01	18.83	20.86	19.95	19.30	1.01	5.25	93.90
20	PFNS	18.06	19.06	21.98	20.74	20.45	20.44	20.12	1.37	6.82	96.20
21	PFDA	18.7	21.26	18.11	20.09	21.48	18.33	19.66	1.49	7.60	95.75
22	PFDS	19.49	20.06	18.08	21.94	21.46	20.11	20.19	1.39	6.88	100.55
23	PFPeA	21.1	20.11	18.87	20.85	20.79	18.88	20.10	1.00	4.99	100.35
24	PFHpS	21.54	20.79	21.91	19.32	18.6	18.72	20.15	1.45	7.22	96.75

附表 13 实验室 5 精密度和正确度测试数据

低浓度 (1 ng/L)											
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	0.92	1.18	0.99	1.1	1.15	1.17	1.09	0.11	9.84	108.50
2	PFPeA	0.92	1.14	1.09	0.99	1	1.14	1.05	0.09	8.62	104.67
3	PFHxA	1.02	1.1	1.13	0.89	1.02	0.89	1.01	0.10	10.06	100.83
4	PFHpA	1	1.13	1.01	0.89	1.13	1.03	1.03	0.09	8.76	103.17
5	PFOA	0.88	1.12	0.96	1.11	1.08	0.96	1.02	0.10	9.67	101.83
6	PFNA	0.87	1.13	0.85	0.89	0.87	1.03	0.94	0.11	12.09	94.00
7	PFUNDA	0.93	1.1	1.15	1.12	0.97	1.16	1.07	0.10	9.09	107.17
8	PFBS	0.91	0.99	1.1	0.92	1.13	1.06	1.02	0.09	9.12	101.83
9	PFHxS	1.06	0.95	1.01	1.19	0.87	0.99	1.01	0.11	10.69	101.17
10	PFOS	1.04	0.89	1.07	0.88	1.19	1.19	1.04	0.14	13.14	104.33
11	POSA	0.86	1.13	0.96	1.07	0.89	1.16	1.01	0.13	12.49	101.17
12	4:2FTS	0.97	0.94	1.17	1.07	1.15	1.12	1.07	0.10	8.94	107.00
13	6:2FTS	1.19	0.88	1.07	1.07	1.02	1.18	1.07	0.11	10.68	106.83
14	8:2FTS	1.08	0.94	1.2	0.87	1.11	0.87	1.01	0.14	13.63	101.17
15	PFDoDA	1.13	1.03	1	1.1	0.9	1.12	1.05	0.09	8.45	104.67
16	PFTTrDA	1.07	0.86	0.92	1.12	0.93	0.86	0.96	0.11	11.43	96.00
17	PFTeDA	0.89	1.05	1.02	1.1	1.04	0.9	1.00	0.09	8.56	100.00
18	N-MeFOSAA	1.2	0.96	1.04	0.88	0.98	0.91	1.00	0.11	11.54	99.50
19	N-EtFOSAA	0.87	1.12	1	1.11	1.13	0.87	1.02	0.12	12.09	101.67
20	PFNS	0.91	0.88	1.17	1.13	1.07	0.85	1.00	0.14	13.81	100.17
21	PFDA	1.01	1.11	1.09	0.86	1.07	0.96	1.02	0.09	9.30	101.67
22	PFDS	1.11	1.12	1.2	1.11	0.87	1.02	1.07	0.11	10.65	107.17
23	PFPeA	0.92	1.05	1.1	0.9	1	0.9	0.98	0.08	8.68	97.83
24	PFHpS	0.92	0.93	0.92	1.01	0.86	1.12	0.96	0.09	9.57	96.00
中浓度 (10 ng/L)											
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	10.81	10.33	9.22	8.05	8.11	8.54	9.18	1.17	12.72	91.77
2	PFPeA	10.21	10.88	8.08	9.67	8.06	11.52	9.74	1.43	14.72	97.37
3	PFHxA	11.64	11.5	8.68	10.71	8.57	10.37	10.25	1.34	13.10	102.45
4	PFHpA	11.73	8.98	11.21	10.7	9.7	10.49	10.47	1.00	9.55	104.68
5	PFOA	10.3	9.23	10.48	8.26	9	11.74	9.84	1.25	12.70	98.35
6	PFNA	8.13	10.08	9.33	11.88	10.56	11.86	10.31	1.46	14.19	103.07
7	PFUNDA	11.3	10.02	9.71	9.6	9.76	11.21	10.27	0.78	7.58	102.67
8	PFBS	11.39	8.98	10.24	9.51	9.08	11.13	10.06	1.04	10.31	100.55
9	PFHxS	8.92	9.07	8.76	8.81	10.98	8.08	9.10	0.98	10.77	91.03
10	PFOS	11.89	8.88	11.75	10.09	10.09	8.22	10.15	1.48	14.56	101.53

11	POSA	11.48	10.44	11.55	8.96	11.96	10.09	10.75	1.13	10.51	107.47
12	4:2FTS	11.06	10.9	10.23	8.46	10.49	10.45	10.27	0.94	9.12	102.65
13	6:2FTS	11.69	10.85	8.49	9.23	8.75	11.38	10.07	1.41	13.98	100.65
14	8:2FTS	10.4	10.84	11.68	9	11.9	9.8	10.60	1.11	10.46	106.03
15	PFDoDA	11.07	11.88	8.73	11.99	9.34	8.78	10.30	1.53	14.82	102.98
16	PFTTrDA	8.2	11.59	10.73	9.38	11.66	10.19	10.29	1.34	13.01	102.92
17	PFTeDA	10.45	10.18	9.68	10.24	9.65	9.58	9.96	0.37	3.72	99.63
18	N-MeFOSAA	10.66	8.87	10.98	9.5	10.54	11.89	10.41	1.08	10.34	104.07
19	N-EtFOSAA	11.41	10.07	11.7	10.56	11.16	9.28	10.70	0.91	8.52	106.97
20	PFNS	11.95	10.11	9.16	10.82	9.26	11.8	10.52	1.21	11.55	105.17
21	PFDA	8.21	9.57	10.74	11.19	8.13	9.77	9.60	1.26	13.13	96.02
22	PFDS	11.66	10.29	8.78	10.52	11.27	8.21	10.12	1.37	13.49	101.22
23	PFPeA	11.82	8.56	9.37	8.34	8.19	10.62	9.48	1.46	15.35	94.83
24	PFHpS	10.91	8.11	8.78	10.66	10.13	11.09	9.95	1.23	12.32	99.47
高浓度 (100 ng/L)											
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	96.3	109.4	105.2	106.1	101.4	92	101.73	6.55	6.43	101.73
2	PFPeA	119.2	113.8	98.5	117.4	98.7	117.2	110.80	9.61	8.67	110.80
3	PFHxA	109.7	114.5	98.1	88	95.6	115	103.48	11.17	10.79	103.48
4	PFHpA	116.1	90.7	113.6	119.2	100.9	107.8	108.05	10.70	9.90	108.05
5	PFOA	104.1	112.8	102.7	108.9	114.8	113.5	109.47	5.11	4.67	109.47
6	PFNA	93.5	97.2	85	113	90.3	90.5	94.92	9.73	10.25	94.92
7	PFUNDA	103.6	85.8	96.4	90.8	90.8	98.8	94.37	6.45	6.83	94.37
8	PFBS	103.7	109.8	87.4	112.5	111.5	107.1	105.33	9.35	8.87	105.33
9	PFHxS	96	108.8	116.2	100.3	102.9	111.5	105.95	7.54	7.12	105.95
10	PFOS	113.3	116.6	90.7	103.3	114.5	93	105.23	11.36	10.79	105.23
11	POSA	103.7	89.7	99.9	117.6	88.9	88.6	98.07	11.49	11.72	98.07
12	4:2FTS	107.7	119.7	90.5	94.4	98.8	105.7	102.80	10.54	10.26	102.80
13	6:2FTS	86.2	101.1	91	90.6	89.5	92	91.73	5.00	5.46	91.73
14	8:2FTS	100.6	117.6	95.6	108	92.6	113.9	104.72	10.08	9.63	104.72
15	PFDoDA	89.7	117.7	103.1	107.9	118.1	100.8	106.22	10.84	10.21	106.22
16	PFTTrDA	105.7	92.5	99.6	97.3	118.3	97.2	101.77	9.17	9.01	101.77
17	PFTeDA	114.7	113.8	88.5	106.8	87	104.5	102.55	12.13	11.82	102.55
18	N-MeFOSAA	100.7	108.5	97.6	95.3	101.9	114.9	103.15	7.30	7.08	103.15
19	N-EtFOSAA	107.9	106.7	92.2	114.2	95.6	111.2	104.63	8.78	8.39	104.63
20	PFNS	98.3	89.8	99	95.1	108.2	113.6	100.67	8.73	8.68	100.67
21	PFDA	85.4	111.9	92.5	115.7	92.5	85.6	97.27	13.24	13.61	97.27
22	PFDS	93.5	89.9	99.6	86.3	111.2	87.1	94.60	9.48	10.02	94.60
23	PFPeA	100.4	105.9	114.7	89.4	95.1	111.1	102.77	9.64	9.38	102.77

24	PFHpS	108.5	109.5	114	92.7	86.2	100.6	101.92	10.78	10.57	101.92
环境样品 (20 ng/L)											
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	19.66	19.75	18.02	19.12	18.12	18.6	18.88	0.75	3.98	94.35
2	PFPeA	18.17	20.42	19.98	18.65	20.78	20.43	19.74	1.07	5.42	98.35
3	PFHxA	21.24	18.23	21.08	21.6	21.31	20.32	20.63	1.25	6.07	102.85
4	PFHpA	18.6	21.2	20.09	18.98	19.15	19.66	19.61	0.94	4.78	98.05
5	PFOA	20.19	20.84	19.51	18.15	20.91	21.61	20.20	1.23	6.10	97.45
6	PFNA	19.27	19.97	21.95	20.07	21.34	21.68	20.71	1.09	5.25	100.25
7	PFUNDA	19.56	21.96	19.37	18.61	19.61	19.72	19.81	1.13	5.70	97.15
8	PFBS	21.65	19.52	21.35	19.49	18.88	21.97	20.48	1.33	6.48	100.60
9	PFHxS	20.27	20.07	21.55	21.3	19.29	21.71	20.70	0.97	4.67	100.70
10	PFOS	18.64	18.04	19.06	18.94	20.19	21.43	19.38	1.22	6.32	93.20
11	POSA	18	20.54	19.61	18.72	21.14	20.05	19.68	1.16	5.91	95.25
12	4:2FTS	20.57	18.22	21.11	21.79	20.12	19.96	20.30	1.22	6.00	98.25
13	6:2FTS	19.6	21.15	18.41	19.14	18.34	21.76	19.73	1.43	7.23	98.65
14	8:2FTS	19.89	19.54	20.71	18.19	18.89	21.28	19.75	1.14	5.77	95.00
15	PFDoDA	19.48	19.74	20.96	18.83	21.68	18.21	19.82	1.30	6.56	94.95
16	PFTTrDA	19.81	19.6	20.9	19.32	21.91	21.1	20.44	1.02	4.97	99.30
17	PFTeDA	20.85	19.94	21.46	18.37	19.07	21.5	20.20	1.30	6.41	100.70
18	N-MeFOSAA	18.06	19.67	18.22	21.61	18.32	19.68	19.26	1.36	7.07	95.60
19	N-EtFOSAA	18.49	20.94	20.93	18.39	19.67	18.97	19.57	1.15	5.90	97.05
20	PFNS	21.02	21.25	21.86	18.62	20.08	19.53	20.39	1.21	5.91	99.80
21	PFDA	21.3	18.24	20.1	20.73	21.41	19.42	20.20	1.22	6.03	100.55
22	PFDS	21.76	20.84	20.6	19.94	19.69	19.63	20.41	0.82	4.04	100.00
23	PFPeA	18.48	20.56	18.75	18.67	20.54	18.41	19.24	1.03	5.33	93.60
24	PFHpS	20.98	19.33	19.64	20.92	18.02	20.42	19.89	1.13	5.69	95.65



## 2 方法验证结论

### 2.1 检出限

五家实验室验证结果表明,当取样量为 500 mL、进样量为 3  $\mu\text{L}$  时,24 种全氟和多氟烷基化合物的检出限为 0.2 ng/L,测定下限为 0.8 ng/L。远低于世界上现有全氟和多氟烷基化合物环境质量标准,方法检出限满足现在及以后环保标准的要求。方法的各项特性指标能达到预期要求。

### 2.2 精密度

五家实验室对 24 种全氟和多氟烷基化合物加标浓度为 1 ng/L 的标准样品进行了 6 次重复测定实验室内相对标准偏差为 5.76%~14.88%;实验室间相对标准偏差分别为 2.09%~6.78%。

五家实验室对 24 种全氟和多氟烷基化合物加标浓度为 10 ng/L 的标准样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差为 0.37%~18.27%;实验室间相对标准偏差分别为 1.39%~8.61%。

五家实验室对 24 种全氟和多氟烷基化合物加标浓度为 100 ng/L 的标准样品进行了 6 次重复测定实验室内相对标准偏差为 3.76%~13.91%;实验室间相对标准偏差分别为 1.28%~7.30%。

五家实验室对 24 种全氟和多氟烷基化合物加标浓度为 20 ng/L 的环境样品进行了 6 次重复测定实验室内相对标准偏差为 0.6%~8.78%;实验室间相对标准偏差分别为 0.84%~3.92%。

### 2.3 正确度

五家实验室对 24 种全氟和多氟烷基化合物浓度为 1 ng/L 的标准样品进行了分析测定,回收率为 93.83%~111.83%,不同物质的回收率最终值分别为 95.17%~110.07%。

五家实验室对 24 种全氟和多氟烷基化合物浓度为 10 ng/L 的标准样品进行了分析测定,回收率为 88.95%~112.82%,不同物质的回收率最终值分别为 91.00%~108.27%。

五家实验室对 24 种全氟和多氟烷基化合物浓度为 100 ng/L 的标准样品进行了分析测定,回收率为 91.42%~114.02%,不同物质的回收率最终值分别为 93.57%~111.75%。

五家实验室对 24 种全氟和多氟烷基化合物浓度为 20 ng/L 的环境样品进行了分析测定,加标回收率为 92.25%~105.00%,不同物质的回收率最终值分别为 95.44%~100.26%。