

ICS 13.040.50

CCS T00/09

团 体 标 准

T/CSES XXXX—20XX

土壤和沉积物 可提取有机氟的测定 燃烧 离子色谱法

Soil and sediment - Determination of extractable organic fluorine - Combustion ion
chromatography

（征求意见稿）

中国环境科学学会发布

20XX — XX — XX 发布

20XX — XX — XX 实施

目 次

1 适用范围..... 3

2 规范性引用文件..... 3

3 术语和定义..... 3

4 方法原理..... 3

5 干扰和消除..... 3

6 试剂和材料..... 4

7 仪器和设备..... 5

8 样品..... 6

9 分析步骤..... 7

10 结果计算与表示..... 8

11 准确度..... 9

12 质量保证和质量控制..... 10

13 废物处置..... 10

14 注意事项..... 10

附录 A（资料性）方法准确度 11

前 言

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

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国科学院生态环境研究中心提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：中国科学院生态环境研究中心、国家环境分析测试中心、生态环境部对外合作与交流中心、青岛盛瀚色谱技术有限公司、湖南三德盈泰环保科技有限公司、赛默飞世尔科技（中国）有限公司、瑞士万通中国有限公司、广州谱临晟科技有限公司。

本文件主要起草人：。

土壤和沉积物 可提取有机氟的测定 燃烧离子色谱法

1 适用范围

本文件规定了测定土壤和沉积物中可提取有机氟的燃烧离子色谱法。

本文件适用于土壤和沉积物中可提取有机氟的测定。

取样量为1.0 g，试样定容体积为0.2 ml，进样体积为0.2 ml时，可吸附有机氟的方法检出限为0.3 mg/kg（以氟离子计），测定下限为1.2 mg/kg（以氟离子计）。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3	海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输
GB 17378.5	海洋监测规范 第5部分：沉积物分析
HJ 84	水质 无机阴离子（F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、Br ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、SO ₄ ²⁻ ）的测定 离子色谱法
HJ 494	水质 采样技术导则
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

可提取有机氟（extractable organic fluorine, EOF）

土壤和沉积物中可经有机溶剂提取、弱阴离子交换固相萃取柱净化的全氟和多氟烷基化合物以及其他有机氟化合物。

4 方法原理

样品中的可提取有机氟经氨水甲醇溶液提取，经弱阴离子交换固相萃取柱净化，使用氨水溶液去除柱中氟离子干扰，固相萃取洗脱液中可提取有机氟在≥1000 °C燃烧，生成的氟离子用水吸收后，使用离子色谱测定，根据保留时间定性，外标法定量。

5 干扰和消除

5.1 含氟聚合物（如聚四氟乙烯）的使用可能对测定产生干扰，样品采集和前处理过程中应避免使用含氟聚合物材质的器皿；燃烧炉和离子色谱管路或配件中也可能含有目标物，应在仪器测定结果中扣除仪器空白值，详见 12.1。

5.2 高浓度样品测定可能引起残留，应在高浓度样品测定后运行仪器空白样品以消除干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和不含目标物的纯水。

6.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

6.2 乙酸（ CH_3COOH ）：色谱纯。

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

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

6.5 碳酸钠（ Na_2CO_3 ）：优级纯。

6.6 碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）：优级纯。

6.7 氢氧化钠（ NaOH ）：优级纯。

6.8 氨水-甲醇混合溶液 I。

用氨水（6.3）和甲醇（6.1）按 1.2:98.8 的体积比混合，临用现配。

6.9 氨水-甲醇混合溶液 II。

用氨水（6.3）和甲醇（6.1）按 0.4:99.6 的体积比混合，临用现配。

6.10 氨水溶液： $c(\text{NH}_4\text{OH})=0.01\%$ 。

取 0.4 ml 氨水（6.3）至 1000 ml 容量瓶，用水定容混匀，临用现配。

6.11 乙酸铵缓冲液： $\text{pH}\approx 4$ 。

取 387 mg 乙酸铵（6.4）和 1.143 ml 乙酸（6.2）至 1000 ml 容量瓶，用水定容混匀，临用现配。

6.12 离子色谱淋洗液。

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件并参考 HJ 84 进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

6.12.1 碳酸盐淋洗液 I： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=6.0\text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3)=5.0\text{ mmol/L}$ 。

准确称取 1.2720 g 碳酸钠（6.5）和 0.8400 g 碳酸氢钠（6.6），分别溶于适量水中，全量转入 2000 ml 容量瓶，用水稀释定容，混匀。

6.12.2 碳酸盐淋洗液 II： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=3.2\text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3)=1.0\text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.6784 g 碳酸钠（6.5）和 0.1680 g 碳酸氢钠（6.6），分别溶于适量水中，全量转入 2000 ml 容量瓶，用水稀释定容，混匀。

6.12.3 氢氧根淋洗液（由仪器自动在线生成或手工配制）。

6.12.3.1 氢氧化钾淋洗液：由淋洗液自动电解发生器在线生成。

6.12.3.2 氢氧化钠淋洗液： $c(\text{NaOH})=100\text{ mmol/L}$ 。

称取 100.0 g 氢氧化钠（6.7），加入 100 ml 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯烧杯（7.11）中静置 24 h，制得氢氧化钠贮备液，于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月。移取 5.20 ml 上述氢氧化钠贮备液于 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容，混匀后立即转移至淋洗液瓶中。可加氮气保护，以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

6.13 全氟己基磺酸（perfluorohexane sulfonate, PFHxS）标准贮备液： $\rho=50.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

6.14 PFHxS 标准使用液： $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取适量 PFHxS 标准贮备液（6.13），用甲醇（6.1）稀释，密封、避光、4℃以下冷藏，可保存 60 d。

6.15 氟化钠标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.16 氟化钠标准使用液： $\rho=1\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

量取适量氟化钠标准贮备液（6.15），用水稀释，混匀。

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

6.18 弱阴离子交换固相萃取柱 II：填料为键合哌嗪的 *N*-乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物，500 mg/6 ml，或其他等效固相萃取柱。

6.19 滤膜：玻璃纤维或石英材质，0.45 μm 。

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

6.21 燃烧舟：石英或陶瓷材质，可容纳至少 200 μl 样品。新燃烧舟使用前应使用甲醇浸泡 1h 后用棉棒擦拭，再用纯水冲洗后 450℃下灼烧 1h，不使用时储存于洁净干燥器中。

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

马弗炉中 450℃灼烧 4 h，稍冷却后置于洁净干燥器中备用。

6.23 砂纸：25 μm ~75 μm （500 目~200 目）。

6.24 铜丝：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

使用前用砂纸（6.23）打磨，去除表层氧化物。再依次使用水、甲醇（6.1）清洗，使用氮气（6.25）干燥，使铜丝具有光亮的表面，每次临用前处理。

6.25 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.26 氧气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6.27 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 采样容器：不含氟聚合物材质容器。

7.2 燃烧离子色谱仪：燃烧管材质为石英或石英混合陶瓷，燃烧炉入口温度至少可达 900℃，出口温度可达 1100℃；燃烧单元可保持稳定氧气流速（如 300~400 ml/min），如同时使用氩气，可保持稳定氩气流速（~200 ml/min），具备燃烧时通入水分功能；气体吸收单元吸收管可容纳至少 5 ml 吸收液，具备精确测定吸收液体积功能，具备自动清洗吸收管和样品流经管线功能；离子色谱仪流动相流速范围为 0.1~3.0 ml/min，流速精度 $\leq 2\%$ ，使用电导率检测器，温度控制精度 $\leq 0.01\text{ }^\circ\text{C}$ ，线性范围至少为 1~1000 $\mu\text{S/cm}$ 。

7.3 阴离子色谱柱：阴离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。

7.4 冷冻干燥仪。

7.5 提取装置：水平振荡仪或其他性能相当的设备。

- 7.6 离心机：最小离心力 2000×g。
- 7.7 涡旋振荡混匀器。
- 7.8 固相萃取装置：富集管路和固相萃取柱适配器均为聚丙烯材质。
- 7.9 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 7.10 样品筛：不锈钢材质，孔径为 250 μm（60 目）。
- 7.11 烧杯：聚丙烯材质。
- 7.12 量筒：聚丙烯材质。
- 7.13 离心管：聚丙烯材质。
- 7.14 容量瓶：聚丙烯材质。

8 样品

8.1 样品采集和保存

土壤和沉积物样品采集和保存按照 HJ/T 166、HJ 494 和 GB 17378.3 的相关要求执行。采样量不少于 250 g。样品采集后，置于采样容器（7.1）中，密封、避光，4℃以下冷藏保存，14 d 内完成提取。

8.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），自然阴干或冷冻干燥后，研磨、均质、过样品筛（7.10）。

8.3 水分的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

8.4 试样的制备

8.4.1 提取

准确称取 1.0 g 样品（7.2）转入 50 ml 离心管（7.13）中，加入 15 ml 氨水-甲醇混合溶液 I（6.8），用涡旋振荡混匀器（7.7）混合 1 min，用提取装置（7.5）以 100 r/min 常温振荡 1 h，用离心机（7.6）离心 10 min，转移上清液于另一离心管（7.13）中；在保留样品的离心管中加入 10 ml 氨水-甲醇混合溶液 I（6.8），重复提取 1 次，用离心机（7.6）离心 10 min，上清液与第一次提取液合并；在保留样品的离心管中加入 5 ml 氨水-甲醇混合溶液 I（6.8），手动振荡使样品分散，用离心机（7.6）离心 10 min，合并 3 次提取液。使用浓缩装置（7.9）浓缩提取液体积至约 5 ml，经 0.45 μm 针头式过滤器（6.20）过滤后加入 45 ml 水，混匀，使用乙酸（6.2）或氨水（6.3）调节 pH 值至 6~7，待净化。

8.4.2 净化

依次用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液 II (6.9)、6 ml 甲醇 (6.1) 和 6 ml 水活化弱阴离子交换固相萃取柱 I (6.17)，在活化过程中应确保固相萃取柱填料不暴露于空气中。将 8.4.1 步骤所得经稀释提取液以 3 ml/min~5 ml/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后，使用 30 ml 0.01% 氨水溶液 (6.10) 以 3 ml/min~5 ml/min 的流速通过固相萃取柱。清洗后依次用 4 ml 水和 4 ml 乙酸铵缓冲液 (6.11) (对于弱阴离子交换固相萃取柱 II，水和乙酸铵缓冲液体积为 50 ml 和 10 ml) 淋洗固相萃取柱，弃去淋洗液。用氮气 (6.25) 吹扫或固相萃取装置 (7.8) 的真空泵抽气干燥固相萃取柱 10 min，去除柱中残留水分。将离心管中残余样品倒出并甩干，用 6 ml 甲醇 (6.1) 清洗离心管后以 1 ml/min~3 ml/min 的流速洗脱固相萃取柱，收集洗脱液；再用 6 ml 氨水-甲醇混合溶液 II (6.9) 以 1 ml/min~3 ml/min 的流速洗脱固相萃取柱，两次洗脱液合并于 15 ml 离心管 (7.13) 中。

注 1：污染场地内或周边样品可使用弱阴离子交换固相萃取柱 II (6.18) 以防止填料穿透。

注 2：样品提取和净化过程应连续完成。

8.4.3 浓缩

用浓缩装置 (7.9) 将洗脱液 (8.4.2) 浓缩至低于 0.2 ml，用甲醇 (6.1) 定容至 0.2 ml，密封、避光，4℃以下冷藏保存，14 d 内完成分析。

8.5 空白试样的制备

用石英砂 (6.22) 代替样品，按照与试样的制备 (8.4) 相同的步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 燃烧炉

参考条件 1：燃烧管材质：石英；燃烧管温度：1000℃；氧气流速：450 ml/min；氩气流速：200 ml/min；水分流速：0.25 μl/s；吸收液：水；吸收液体积：~10 ml；燃烧炉升温程序：位置 1：210 mm，时间 1: 60 s；位置 2：250 mm，时间 2: 60 s；位置 3：280 mm，时间 3: 60 s；位置 4：310 mm，时间 4: 400 s；时间 5: 140 s；自动速度：5 mm/s。

参考条件 2：燃烧管材质：石英；燃烧炉入口温度：1050℃；燃烧炉出口温度：1050℃；氧气流速：300 ml/min；氩气流速：100 ml/min；水分流速：0.3 ml/min；吸收液：水；吸收液体积：6~8 ml；燃烧炉升温程序：带火焰传感器的自动燃烧程序。

9.1.2 离子色谱

参考条件1：淋洗液：15 mM KOH（仪器自动在线生成）；淋洗液流速：0.7 ml/min；等度洗脱；进样体积：50 μ l；柱温：35 $^{\circ}$ C；检测器池温度：35 $^{\circ}$ C。

参考条件2：淋洗液：碳酸盐淋洗液II（6.12.2）；淋洗液流速：0.7 ml/min；等度洗脱；进样体积：200 μ l；柱温：35 $^{\circ}$ C；检测器池温度：40 $^{\circ}$ C。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的配制与测定

移取适量氟化钠标准使用液（6.16）于5 ml容量瓶（7.14）中，用水定容，配制成浓度分别为1.00 ng/ml、10.0 ng/ml、20.0 ng/ml、50.0 ng/ml、100 ng/ml、200 ng/ml、500 ng/ml、1000 ng/ml的标准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件（9.1），由低浓度到高浓度依次进样。记录氟离子的保留时间和峰面积。

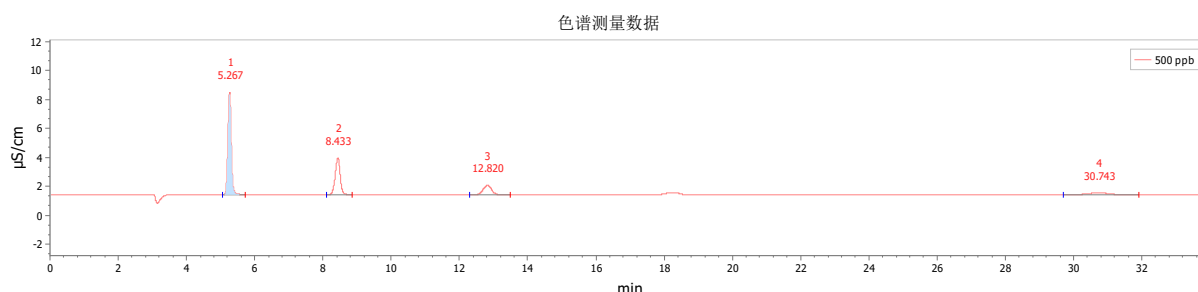


图1 氟离子（#1）色谱图

9.2.2 校准曲线的建立

以标准系列浓度为横坐标，以氟离子峰面积为纵坐标，建立校准曲线的线性回归方程。

9.3 试样测定

按照与标准系列的配制与测定（9.2.1）相同的仪器条件测定试样（8.4）。若测定结果超过标准系列最高浓度点，可用甲醇（6.1）稀释后重新测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同的仪器条件测定实验室空白试样（8.5）。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

根据氟离子保留时间定性，样品与标准溶液中氟离子保留时间相对偏差不超过1.5%。

10.2 结果计算

土壤样品中可提取有机氟的质量浓度（以氟离子计）按照公式（1）计算。

$$w = \frac{\rho_a \times V_a}{m_s \times w_{dm} \times 1000} \quad (1)$$

式中：w——样品中 EOF 的质量浓度（以氟离子计），mg/kg；

ρ_a ——样品吸收液中 EOF 的质量浓度（以氟离子计），ng/ml；

V_a ——样品吸收液的体积，ml；

m_s ——样品的取样量，g；

w_{dm} ——样品干物质的质量分数（含量），%。

沉积物样品中可提取有机氟的质量浓度（以氟离子计）按照公式（2）计算。

$$w = \frac{\rho_a \times V_a}{m_s \times (1 - w_{H_2O}) \times 1000} \quad (2)$$

式中：w——样品中 EOF 的质量浓度（以氟离子计），mg/kg；

ρ_a ——样品吸收液中 EOF 的质量浓度（以氟离子计），ng/ml；

V_a ——样品吸收液的体积，ml；

m_s ——样品的取样量，g；

w_{H_2O} ——沉积物样品的含水率，%。

10.3 结果计算与表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

六家实验室分别对可提取有机氟浓度为 0.3 mg/kg、2.0 mg/kg、5.0 mg/kg 的统一样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 4.5%~9.5%、2.3%~6.7%、1.6%~9.0%，实验室间相对标准偏差分别为 8.1%、8.9%、5.7%，重复性限分别为 0.06 mg/kg、0.20 mg/kg、1.33 mg/kg，再现性限分别为 0.09 mg/kg、0.44 mg/kg、1.75 mg/kg。

11.2 正确度

六家实验室分别对可提取有机氟浓度为 0.3 mg/kg、2.0 mg/kg、5.0 mg/kg 的统一样品进行测定，加标回收率范围分别为 61.2%~98.2%、64.7%~90.0%、79.0%~127.8%，加标回收率最终值分别为 76.1±19.2%、76.6±17.8%、94.8±13.2%。

方法准确度结果参见附录 A。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个全程序空白和 1 个实验室空白。燃烧炉升温后应连续运行仪器空白，直至连续三个仪器空白测定值相对标准偏差 $\leq 10\%$ 后再测定样品，样品测定值应扣除上述三个仪器空白测定值均值。

12.2 校准

校准曲线回归系数应 ≥ 0.995 ，否则应查找原因，重新测定标准系列。选择标准系列中间点的标准溶液连续校准，每分析 20 个或每批次样品（少于 20 个）连续校准 1 次，测定结果相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。

12.3 平行样

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

12.4 基体加标

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个基体加标样品，使用 PFHxS 标准使用液（6.14）加标，加标回收率应在 60%~130%之间。

13 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保存，并做好相应的标识，依法处置。

14 注意事项

玻璃容器可能吸附目标化合物，采样和分析过程中应避免使用玻璃材质器皿。

附 录 A

(资料性)

方法准确度

方法精密度结果见表 A.1，方法正确度结果见表 A.2。

表 A.1 方法精密度

化合物	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	实验室内相对标准 偏差 (%)	实验室间相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/kg)	再现性限 (mg/kg)
可提取有机氟 (以氟离子计)	沉积物	0.3	4.5~9.5	8.1	0.06	0.09
	背景土壤	2.0	2.3~6.7	8.9	0.20	0.44
	工业土壤	5.0	1.6~9.0	5.7	1.33	1.75

表 A.2 方法正确度

化合物	样品类型	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 (%)
可提取有机氟 (以氟离子计)	沉积物	0.3	61.2~98.2	76.1±19.2
	背景土壤	2.0	64.7~90.0	76.6±17.8
	工业土壤	5.0	79.0~127.8	94.8±13.2

《土壤和沉积物 可提取有机氟的测定 燃烧离子色
谱法（征求意见稿）》
编制说明

《土壤和沉积物 可提取有机氟的测定 燃烧离子色谱法》

标准编制组

二〇二四年十一月

目 录

1	工作简况	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制定修订原则	2
3	标准主要条文或技术内容的依据和专利情况说明	2
3.1	编制背景	2
3.1.1	全氟和多氟烷基化合物的基本理化性质	2
3.1.2	全氟和多氟烷基化合物的环境残留	3
3.1.3	全氟和多氟烷基化合物的毒性效应	4
3.1.4	相关环保标准和环保工作的需要	4
3.2	国内外研究现状	5
3.2.1	方法原理	5
3.2.2	国内外现有标准方法研究	7
3.2.3	国内外相关文献方法研究	11
3.2.4	标准制定（修订）的技术路线	12
3.3	标准主要内容	13
3.3.1	适用范围	13
3.3.2	规范性引用文件	13
3.3.3	术语定义	14
3.3.4	方法原理	14
3.3.5	干扰和消除	14
3.3.6	试剂和材料	14
3.3.7	仪器和设备	16
3.3.8	样品	17
3.3.9	分析步骤	27
3.3.10	结果计算与表示	31
3.3.11	准确度	32
3.3.12	质量保证和质量控制	35
3.3.13	废物处置	36
4	方法验证	36
4.1	参与方法验证的实验室基本情况	36
4.2	方法验证方案	36
4.3	方法验证过程	37
4.3.1	方法验证前的准备	37
4.3.2	方法检出限、测定下限验证	37
4.3.3	精密度验证	37
4.3.4	正确度验证	37
4.4	方法验证结论	37
4.4.1	方法检出限和测定下限	37
4.4.2	精密度	38
4.4.3	正确度	38
5	与相关标准的关系分析	38
6	重大分歧或重难点的处理经过和依据	38

参考文献.....	39
附件一	45

《土壤和沉积物 可提取有机氟的测定 燃烧离子色谱法 (征求意见稿)》编制说明

1 工作简况

1.1 任务来源

2024 年 5 月，中国环境科学学会组织了专家评审立项论证，且立项公示无异议后正式立项并下达了《土壤和沉积物 可提取有机氟的测定 燃烧离子色谱法》团体标准的编制任务。本标准由国家环境分析测试中心、中国科学院生态环境研究中心、生态环境部对外合作与交流中心、青岛盛瀚色谱技术有限公司、湖南三德盈泰环保科技有限公司、赛默飞世尔科技（中国）有限公司、瑞士万通中国有限公司、广州谱临晟科技有限公司编制。

1.2 工作过程

国家环境分析测试中心、中国科学院生态环境研究中心、生态环境部对外合作与交流中心、青岛盛瀚色谱技术有限公司、湖南三德盈泰环保科技有限公司、赛默飞世尔科技（中国）有限公司、瑞士万通中国有限公司、广州谱临晟科技有限公司接到此任务后，于 2024 年 5 月成立了标准编制组。

2024 年 5 月，根据《国家环境保护标准修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》的相关规定，标准编制工作组查阅了国内外相关文献资料，主要集中于全氟和多氟烷基化合物（per-and polyfluoroalkyl substances, PFAS）的理化性质、环境危害、限值标准和国内外分析方法等方面，重点调研了可提取有机氟-燃烧离子色谱法测定全氟和多氟烷基化合物的应用情况，根据调研内容确定此标准制修订的基本原则和技术路线。

2024 年 5 月至 2024 年 8 月，标准编制组对样品保存时间、氟离子的影响、不同性质目标物的适用性、不同性质土壤和沉积物的适用性、干扰消除等方面进行了方法研究，并开展了方法检出限、精密度、正确度等方法特性指标的确认实验。

2024 年 8 月标准编制组开展了六家实验室的方法验证工作，于 2024 年 9 月收回全部验证报告。编制组对数据进行了汇总分析，并编写完成方法验证汇总报告。

2024 年 9~10 月标准编制组编写了《土壤和沉积物 可提取有机氟的测定 燃烧离子色谱法》（征求意见稿）标准文本及编制说明。

2024 年 11 月 6 日，《水质 可提取有机氟的测定 燃烧离子色谱法》（征求意见稿）

顺利通过技术审查。编制组根据专家意见对文本和编制说明进行修改完善，提请中国环境科学学会公开征求意见。

2 标准制定修订原则

标准编制过程中满足以下几个原则：

(1) 依据《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、《国家环境保护标准修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求，以文献调研为基础，参考国内外最新的标准、方法和技术，确保方法标准的科学性、先进性和可操作性；

(2) 方法检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；

(3) 方法具有普遍适用性，可操作性强，易于推广使用；

(4) 与国家、行业、地方、团体标准相协调。

3 标准主要条文或技术内容的依据和专利情况说明

3.1 编制背景

3.1.1 全氟和多氟烷基化合物的基本理化性质

全氟和多氟烷基化合物是一类高度氟化的脂肪族物质，即除官能团中的氢原子外，碳骨架上的氢原子全部或部分被氟原子替代的人工合成有机化合物。其中检出较多且浓度较高的有全氟辛基磺酸（perfluorooctanesulfonic acid, PFOS）和全氟辛酸（perfluorooctanoic acid, PFOA）（图 3.1.1-1）。由于 PFAS 的特殊理化特性，包括较强稳定性、疏水、疏油性等，被广泛应用于地毯、皮革、纺织、包装、灭火泡沫、洗发香波、地板打磨、电镀等工业和民用领域。由于结构中含有高能量的 C-F 化学键，该类化合物普遍具有很高的稳定性，难以水解、光解和被微生物降解，因此许多 PFAS 具有环境持久性及高生物累积性。

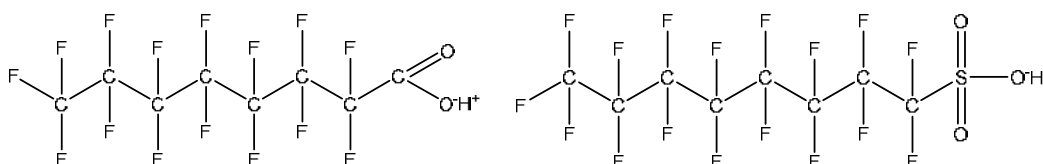


图 3.1.1-1 PFOA 和 PFOS 结构式

3.1.2 全氟和多氟烷基化合物的环境残留

全氟和多氟烷基化合物具有在各种环境介质中长期迁移的潜力,由于近点源排放、大气干湿沉降、地表径流和地下水渗漏等一些迁移模式,地表水、地下水和大气中的部分 PFAS 会进入土壤环境,使土壤成为 PFAS 的重要贮存库^[1-5]。土壤中全氟和多氟烷基化合物的污染程度和空间分布一般与当地工业化和城市化程度密切相关^[6],工业发达地区的土壤全氟和多氟烷基化合物污染更为严重。胡国成等^[7]发现珠三角地区土壤中 PFOA 与 PFOS 总量在 0.02~2.41 ng/g。在氟化工厂及周边土壤中 PFAS 污染往往更严重,有研究发现湖北某化工厂周边土壤中 PFAS 的总浓度为 58.22~2075.6 ng/g,主要污染物为 PFOS,其次是 PFOA 和 PFHxS,且检出浓度与距厂区距离呈显著负相关,表明生产企业作为 PFAS 的直接来源,对周围土壤有更直接而重大的影响^[8]。天津东部滨海新区土壤样品 PFAS 含量远高于其他行政区,且最高值出现在滨海新区太平镇北排河周边土壤,PFAS 含量达 61.39 ng/g,说明该地区可能受到点源污染的影响^[9]。

在常规消防训练或意外灭火活动中使用水成膜泡沫会导致 PFAS 排放到土壤中并迁移到周围地区,从而导致土壤和地下水环境污染以及对相关生态系统健康的潜在破坏^[10-15]。例如,Brusseau 等人研究了 1000 多个地点土壤中的 PFAS 浓度,发现在消防训练场地经常检测出 PFOS、PFHxS、PFOA 和 PFHxA。土壤中 PFOS 的最高浓度可达 460000 mg/kg,中位浓度为 8722 mg/kg, PFOA 最大浓度为 50000 mg/kg,中位浓度为 83 mg/kg^[16]。澳大利亚一个历史悠久的消防训练场地土壤中检出了 60 多种 PFAS,包括全氟羧酸、全氟烷基磺酸以及新型 PFAS^[17]。消防泡沫释放的 PFAS 也成为我国土壤 PFAS 污染不可忽视的新源头^[18],Zhu 等的研究表明上海消防站土壤 PFAS 含量高出工业区土壤约 7 倍^[19]。

PFAS 在土壤中积累的另一个主要途径是在土地上施用生物固体^[20],这种做法会将多种 PFAS 扩散到农业生产领域^[21-23]。2007 年美国生产了约 720 万吨生物固体(干重),其中约 55%的生物固体被施用于土壤^[24]。生物固体中的 PFOS 浓度可达到 mg/kg 的水平^[25-27]。据估计,在美国仅生物固体的土地施用每年就会向农田排放 1.4~2.1 吨的 PFOS^[28]。阿拉巴马州迪凯特的农田十多年来一直在使用生物固体,因此土壤中的 PFOS 浓度也达到 mg/kg 的水平^[29]。研究发现,多种 PFAS 分布在土壤剖面中,短链 PFAS 在深层土壤中有明显的沥滤作用,在紧邻地下水的 17 米深的渗流带土壤中,可以检测出 PFOS 和 PFOA^[30]。

使用受 PFAS 污染的水进行农业灌溉是将这些污染物扩散到土壤中的另一个来源^[31]。经处理后的水中通常含有 $\mu\text{g/kg}$ 至 mg/kg 水平的 PFAS^[32]。用处理过的废水灌溉会导致 PFAS

在土壤中积累，浓度达到毫克/千克水平^[33]。Mroczko 等人分析了经处理的废水、井水地下水和用井水灌溉的农作物中的 20 种目标 PFAS^[34]，经处理的废水中发现了 10 种 PFAS，总浓度为 88 ng/L，最高浓度为 155 ng/L。

3.1.3 全氟和多氟烷基化合物的毒性效应

全氟和多氟烷基化合物经工业废水排放进入自然水体可导致水生生物受到污染。在中国小清河流域一家含氟聚合物生产厂下游捕捞的野生鲤鱼血清中，HFPO-TA 浓度中值达 1540 ng/L，血清中的生物累积系数（BAF）为 2.18 L/kg，显著高于 PFOA（1.93 L/kg）^[35]。在工厂附近的青蛙体内也检测到了 HFPO-TA，BAF 为 0.76 L/kg，高于 PFOA 的 0.37 L/kg^[36]。中国是 F-53B 的主要生产国，但在格陵兰岛的北极熊、海豹和虎鲸等哺乳动物中均有检出 F-53B，浓度分别为 0.27、0.045 和 0.023 ng/g，表明 F-53B 具有长距离迁移特性^[37]。

全氟和多氟烷基化合物的人体残留可能导致肝毒性、肾毒性、发育毒性、脂质代谢紊乱和其他毒性。由于 PFAS 与脂肪酸结构相似，已被证实会干扰过氧化物酶体增殖物激活受体的信号通路，从而导致人体脂质代谢紊乱和肝中毒。与 PFOS 相比，6:2 Cl-PFESA 的毒性可能高于 PFOS。HFPO-DA 与 PFOA 相比，具有类似甚至更高的肝毒性倾向^[38]。很多类型 PFAS 在人体中被检出，于美国北卡罗来纳州居住在化工厂附近的志愿者血清中检测到了全氟-3,5,7,9-四氧杂癸酸和全氟-3,5,7,9,11-五氧杂十二烷酸，浓度中值分别为 2 ng/ml 和 <0.5 ng/ml，且 2 种化合物检出率均达 98%^[39]。在中国东部发达地区，人体内 6:2 Cl-PFESA 浓度仅次于或与 PFOS 和 PFOA 等相当，成为最主要的 PFAS 类型。6:2 Cl-PFESA 在配对的孕妇血清样本和脐带血中检出浓度的平均值分别为 0.8~2.3 ng/ml，仅次于 PFOA 和 PFOS^[40]。一项研究分析了嗜鱼者、镀铬工人及普通人的血清和尿液中 F-53B 和 PFOS 的浓度，发现与普通人相比，嗜鱼者血清中 F-53B 的浓度中值增加了 20 倍，镀铬工人血清中 F-53B 的浓度中值是普通工人的 10 倍^[41]。PFAS 与脂肪酸的结构相似，在体内可能会与脂肪酸结合蛋白或与运输蛋白发生相互作用。研究发现，与 PFOA 相比，HFPO-TA 与人类肝脂肪酸结合蛋白（hl-FABP）及血清白蛋白（ALB）的结合能力更强，这可能是 HFPO-TA 在血清和肝脏中积累的重要原因^[42]。

3.1.4 相关环保标准和环保工作的需要

《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》将全氟辛基磺酸和全氟辛基磺酰氟、全氟辛酸及其盐类和其相关化合物、全氟己基磺酸及其盐类和其相关化合物 3 类物质列入受控

清单实施管控。《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物审查委员会在 2023 年 POPRC-19/2 号决定中，建议将长链全氟羧酸及其盐类和其相关化合物列入附件 A 进行淘汰。部分国家规定了饮用水中几种常见 PFAS 的总浓度限值，对总量进行管控，如日本规定饮用水中 PFOS 和 PFOA 两种全氟化合物总浓度限值为 50 ng/L，美国规定饮用水中 4 种 PFAS 总危险指数为 1，欧盟规定饮用水中 20 种 PFAS 总浓度限值为 100 ng/L。超过 8000 种传统全氟化合物的替代品也在被广泛使用，动物实验研究发现，全氟化合物替代品也具有与传统全氟化合物相似的毒性。2023 年欧洲化学品管理局公布了丹麦、德国、荷兰、挪威、瑞典五国共同提交的在欧洲境内全面限制 PFAS（超过 1 万种物质）生产、投放、使用的提案。由于 PFAS 类物质数量庞大以及分析检测标准物质的缺乏，难以对 PFAS 进行逐个分析。国际社会开始将 PFAS 作为一个整体而不是单独的化学品来管控，如欧盟在最新发布的《饮用水指令（EU）2020/2184）》中将饮用水中 PFAS 总浓度限值设定为 0.5 µg/L。

我国《新污染物治理行动方案》提出“科学评估，精准施策”的原则，对包括 PFOS 和 PFOA 等的持久性有机污染物等新污染物的治理进行了全面部署。《重点管控新污染物清单（2023 年版）》规定了对全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOS 类）的管控措施，包括禁止生产和加工使用（特定用途除外），且自 2024 年 1 月 1 日起禁止进出口；对全氟辛酸及其盐类和相关化合物（PFOA 类）的管控包括禁止新建全氟辛酸生产装置和限制生产、加工使用（特定用途除外）；对全氟己基磺酸及其盐类和其相关化合物（PFHxS 类）的管控包括禁止生产、加工使用和进出口。《新污染物生态环境监测标准体系表（2024 年版）》中的监测指标以列入管控清单、国际公约、优控名录和优评计划中的新污染物为主，包括了 PFOS 类、PFOA 类和 PFHxS 类。

我国作为 PFAS 生产和消费大国，在我国的水体、土壤、沉积物样品中发现多种 PFAS 的广泛存在，但目前 LC-MS/MS 检测到的 PFAS 数量有限，难以满足估算未知 PFAS 浓度、全面评估 PFAS 污染和暴露水平的需求，PFAS 类物质的总量监测方法亟需制定，本标准的制定对于加强对新污染物监控与管理、保护环境和保障人民健康都具有重大意义。

3.2 国内外研究现状

3.2.1 方法原理

总有机氟化物分析方法包括可吸附总有机氟（adsorbable organic fluorine, AOF）和可提取总有机氟（extracable organic fluorine, EOF），其原理是使用活性炭吸附或使用固相萃取柱

富集有机氟化物，通过高温燃烧将有机氟化物转化为无机氟离子，使用离子色谱测定氟离子浓度用以表征有机氟的含量。

对于样品前处理，由于 PFAS 类物质的化学性质，国内外标准方法中固相萃取填料以弱阴离子交换固相萃取填料较为常用，也有标准采用亲水亲脂平衡固相萃取柱，如 EPA 537.1，由于亲水亲脂平衡固相萃取柱对短链 PFAS 的回收率较低，该标准目标物未包括短链 PFAS。弱阴离子交换固相萃取柱是分析 PFAS 的常见填料，这利用了 PFAS 的亲水亲脂特性。该填料具有非极性基团和极性基团，通过调节 pH 值可使极性基团带正电，可与带负电的目标物相结合。使用时 PFAS 首先通过亲脂力结合于填料的亲脂基团上，再调节 pH 值使填料带正电，离子型 PFAS 的末端带负电基团通过离子力与填料相结合，使用甲醇清洗填料，未带电和带正电的杂质被洗脱，由于离子力的强度远大于亲脂力，离子型 PFAS 仍保留于填料上，此时再调节 pH 使填料带负电，离子型 PFAS 与填料的离子力类型变为静电斥力而得以洗脱（图 3.2.1-1）。对于离子型 PFAS，使用弱阴离子交换固相萃取柱富集净化水样可获得更好的杂质去除效果，但对于中性 PFAS，由于其可通过甲醇洗脱，当目标物包括中性 PFAS 时甲醇清洗液也应作为洗脱液收集。

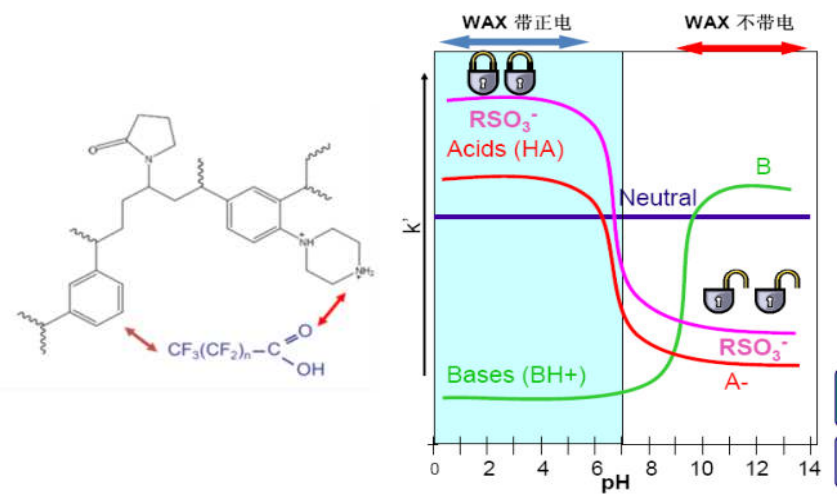


图 3.2.1-1 弱阴离子交换固相萃取原理图

燃烧离子色谱（combustion ion chromatography, CIC）是一种结合了燃烧技术和离子色谱分析的分析方法，可以处理固体、液体和气体等多种样品形式。将样品放入燃烧系统中进行高温燃烧，PFAS 类物质转化为 HF 气体。燃烧产生的气体通过一个分离系统，以去除可能干扰后续分析的颗粒物和多余的氧气。随后，气体被引入到一个吸收系统中，HF 被特定的

吸收液（如水、氢氧化钠溶液）吸收，并转化为离子形式。吸收后的溶液进入离子色谱仪进行分离和检测。通过与已知浓度的标准样品比较，可以对样品中的总有机氟化合物进行定量分析。燃烧离子色谱原理如图 3.2.1-2 所示。

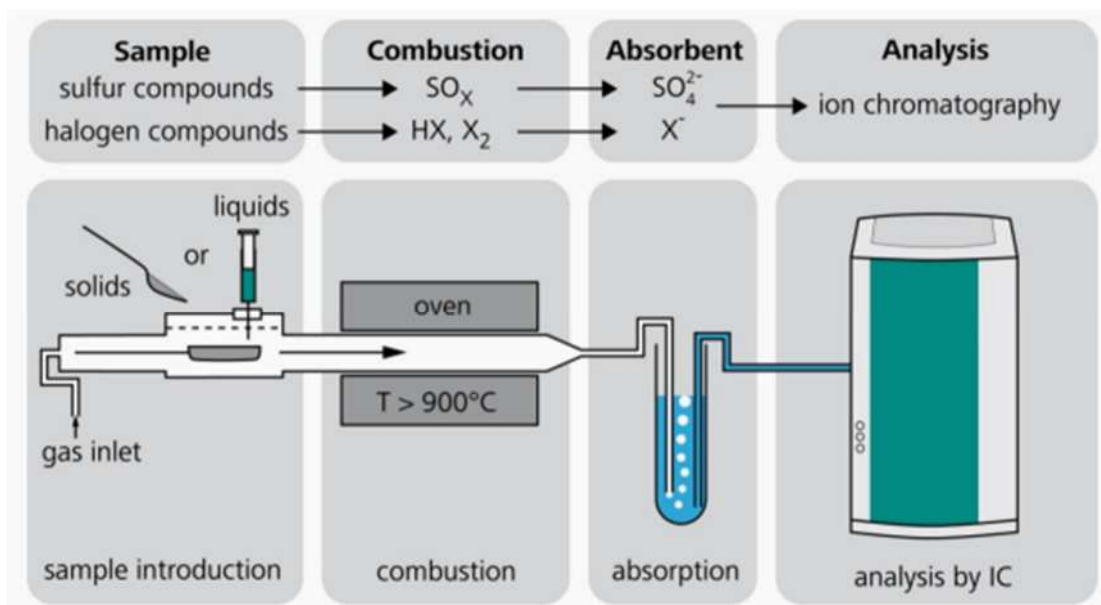


图 3.2.1-2 燃烧离子色谱原理图

3.2.2 国内外现有标准方法研究

当前，国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）及日本标准化组织（JIS）等国际组织、国家及地区已发布的方案及标准中极少有针对环境中全氟化合物的非靶标和可疑物筛查方法标准，已发布的环境中有关 PFAS 的检测方法标准主要集中于水中 PFAS 的靶向分析，包括《Water quality-Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water-Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)》（ISO 21675-2019）、《Determination of selected per- and polyfluorinated alkyl substances in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)》（EPA 537.1-2020）、《Determination of per- and polyfluoroalkyl substances in drinking water by isotope dilution anion exchange solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry》（EPA 533-2019）、《Analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous, solid, biosolids, and tissue samples by LC-MS/MS》（EPA 1633-2024）、《Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) using external standard calibration and multiple reaction monitoring (MRM) liquid

chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)》(EPA 8327-2019)、《Standard test method for determination of per- and polyfluoroalkyl substances in water, sludge, influent, effluent and wastewater by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)》(ASTM D7979-2019)和《Testing methods for perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in industrial water and wastewater》(JIS K0450-70-10-2011)等。

国外土壤和沉积物中 PFAS 的相关检测标准较少,主要为《Standard test method for determination of polyfluorinated compounds in soil by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)》(ASTM D7968-2017a),美国 EPA Method 1633-2024 (Analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous, solid, biosolids, and tissue samples by LC-MS/MS)也规定了固体样品的分析方法。

我国环境领域全氟化合物的标准分析方法主要有《水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1333-2023)和《土壤和沉积物全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法》(HJ 1334-2023),目标物包含全氟辛基磺酸和全氟辛酸 2 种物质。

国内其他领域已发布的关于全氟化合物的检测标准分析方法主要集中于食品、纺织、电子、进出口等领域。已发布的食品领域分析方法标准主要有《食品安全国家标准 动物源性食品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定》(GB 5009.253-2016)、《进出口纺织品 全氟和多氟化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 2842-2022)、《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 4588-2016)、《蜂蜜中 20 种全氟烷基化合物的测定 液相色谱-串联质谱法》(SN/T 5222-2019)。纺织领域分析方法标准主要有《纺织品 全氟辛烷磺酰基化合物和全氟羧酸的测定》(GB/T 31126-2014)、《纺织染整助剂中有害物质的测定 第 2 部分:全氟化合物(PFCs)的测定》(GB/T 29493.2-2021)、《纺织品 全氟己烷磺酸及其盐类的测定》(GB/T 40917-2021)。电子领域分析方法标准主要有《电子电气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 37760-2019)。进出口领域分析方法标准主要有《进出口工业品中全氟烷基化合物测定》(SN/T 3694.12-2013)、《进出口灭火剂中全氟辛烷磺酸的测定 液相色谱-质谱/质谱法》(SN/T 2394-2009)等。

对于有机氟化合物总量分析方法,仅德国和美国发布了水体中 AOF 的监测方法(DIN 38409-59:《German standard methods for the examination of water, waste water and sludge-

Parameters characterizing effects and substances (group H) -Part 59: Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (H 59)》和 EPA Method 1621: 《Determination of Adsorbable Organic Fluorine (AOF) in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC)》), 欧盟即将发布水体中 AOF 的方法标准 (prEN ISO 18127《Water quality - Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) -Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (ISO/DIS 18127: 2024)》), 瑞典和德国正在研究制定 EOF 和总可氧化前体物(TOP)的监测方法标准。目前国外还没有分析土壤和沉积物样品中总 PFAS 的标准方法。

我国对于水中可吸附卤素分析有《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 离子色谱法》(HJ/T 83-2001), 但该方法检出限较高, 难以满足需求。可吸附有机卤素分析标准还有《水质 可吸附有机卤素(AOX)的测定 微库仑法》(HJ 1214-2021), 采用了微库仑法测定氟离子。

表 5-1 主要国家、地区及国际组织 AOF/EOF/TOP 相关监测方法

标准号	年份	介质	目标物	检测范围	标准名称
DIN 38409-59	2022	水、污水、污泥	AOF	> 2.0 µg F/L	German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Part 59: Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) using combustion and subsequent ion chromatographic measurement (H 59)
EPA Method 1621	2024	非中水	AOF	1.0~50 µg F/L	Screening method for the determination of adsorbable organic fluorine (AOF) in aqueous matrices by combustion ion chromatography (CIC)
prEN ISO 18127	2024	水	AOF	2.0 µg F/L	Water quality - Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) – Method using combustion and subsequent ion chromatographic measurement
DIN 3608	草案	土壤及滤出液	TOP	-	Solid - Determination of perfluoroalkylanic acids by LC-MS/MS according to oxidative digestion of soil eluates (TOP assay)
EPA	-	水	EOF/TOP	-	制定中
HJ 83	2001	水	AOX	5~300 µg F/L	水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 离子色谱法

3.2.3 国内外相关文献方法研究

Abercron 等^[43] 进行了用于 AOF 测定的 CIC 方法的优化和验证, 对 25 种有机氟化合物的分析表明, 回收率在 16%到 121%之间。地表水的 AOF 值在 2.3 到 24.5 $\mu\text{g/L}$ 之间, 85% 废水的 AOF 浓度在 2.0~8.5 $\mu\text{g/L}$ 之间, 56%地下水 AOF 浓度低于检出限, 44%地下水 AOF 浓度在 2.0~6.1 $\mu\text{g/L}$ 之间。对一家化工废水处理厂的 22 个样本进行了 CIC 分析, 并通过 LC-MS/MS 确定了 14 种 PFAS, AOF 值高达 555 $\mu\text{g/L}$, 而 LC-MS/MS 测定的 PFAS 总浓度为 8.8 $\mu\text{g/L}$ (以 F 计), 表明 CIC 涵盖了目前 LC-MS/MS 未检测到的大量有机氟化合物。Han 等^[44] 优化的 AOF 方法对 29 种 PFAS 的 AOF 回收率范围为 53~113%, 而三种短链 PFAS 由于吸附效率低, 回收率也较低(19~39%); 不同环境水体基质中 PFAS 混合物的回收率为 64~84%, 并且几乎不受氟化物、溶解性有机物或其他基质成分的影响; AOF 方法对于估算未知 PFAS 浓度、筛选 PFAS 污染和评估 PFAS 暴露具有重要意义。Han 等同时也指出 $\text{C}_3\sim\text{C}_4$ PFAS 的低回收率(19~39%)不仅是当前 AOF 方法的挑战, 也是其他 PFAS 分析方法(如 EOF 和固相萃取靶向分析)的挑战, 因此需要进一步的研究来探索更好的样品前处理策略, 包括对短链 PFAS 具有更高吸附效率的吸附剂和可以防止这类物质损失的淋洗方法。

Forster 等^[45] 开发了采用了 AOF 和 EOF 两种提取技术的燃烧离子色谱法用于检测工业废水、河水和空气中的总有机氟(total organic fluorine, TOF), AOF 方法对 39 种 PFAS 和 PFAS 混合物的回收率分别为 46~112%和 87%, 对于 50 ml 样品的检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$, 对于 500 ml 样品的检出限为 0.3 $\mu\text{g/L}$; EOF 方法对 PFAS 单体和 PFAS 混合物的回收率分别为 72~99%和 91%, 对于 500 ml 样品的检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$, 对于 1200 ml 样品的检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$; 使用优化的 TOF 方法评估了实际样品测试情况, 与 LC-MS/MS 相比, TOF 方法的测试值显著更高, 证明了 TOF 方法提供了对 PFAS 更全面的测试方案, 对已知和未知的有机氟化合物检测范围更大。Forster 等^[46]将 TOF 分析与靶向 LC-MS/MS 分析相结合, 为南卡罗来纳州的地表水创建了一个全州 PFAS 热点图, 在 40 个采样地点中, 有 38 个地点检测到超出检出限的有机氟化合物浓度(高于 100 ng/L); 在使用 LC-MS/MS 分析的 33 种目标 PFAS 中, 最普遍的是 PFOS、PFOA、PFHpA 和 PFHxS, LC-MS/MS 仅占 TOF 测量值的 2%。Karman 等^[47] 首次对污泥和水基质中的可萃取有机氟和总氟的质量平衡进行了实验室间比较, 3 个参与者使用燃烧离子色谱和液相色谱-串联质谱方法分析了未添加和添加了 PFAS 的超纯水、2 个未添加 PFAS 的地下水、未添加 PFAS 的污水处理厂出水和污泥, 以及 1 个未

添加 PFAS 的地下水提取液。对于添加 60 ng/L 和 334 ng/L 有机氟化合物（以 F 计）的水样，EOF 的准确性范围为 85%~101%和 76%~109%，实验室间偏差为 9%~19%，实验室内偏差为 3%~27%；16 种 PFAS 的总浓度对 EOF 的贡献范围为 2.2%~60%，其他有机氟化合物对 EOF 的贡献更大，特别是水样中的超短链全氟烷基酸（例如三氟乙酸）以及污泥中的全氟烷基酸前体（例如全氟烷基磷酸二酯）。

对于土壤和沉积物样品中总 PFAS 分析，Shojaei 等^[48]对土壤总 PFAS 浓度在 TOF 中占比进行了研究，先后使用酸性和碱性溶剂的提取方法比仅使用碱性溶剂提取的结果提高了 35%，此外需要特定的样品稀释方案来克服由酸性提取步骤引起的基质效应。Ruyle^[49]还指出 CIC 操作，如重复的样品注射，是测量不确定性的主要来源；空白污染和不完全的无机氟去除可能会引入额外的不确定性，建议分析人员考虑操作过程中的方法不确定性，如仪器之间的精度差异、数据处理步骤（如空白扣除和平行样分析）。一些文献研究对土壤和沉积物样品中 EOF 方法进行了优化，表 3.2.2-1 汇总了文献中的 EOF 分析方法。

表 3.2.2-1 文献中土壤和沉积物中可提取有机氟分析方法汇总

	提取溶剂	提取方式	净化方式	F ⁻ 去除方法	F ⁻ 吸收溶液
Spaan et al., 2023 ^[50]	甲醇	-	分散活性炭	-	-
Müller et al., 2023 ^[51]	1%乙酸溶液；9:1 甲醇/1%乙酸溶液	超声提取	C18 固相萃取柱	-	水
Guckert et al., 2022 ^[52]	甲醇	超声提取/振荡提取	弱阴离子交换固相萃取柱	0.01%氨水溶液	水
Yeung et al., 2013 ^[53]	200 mM NaOH 甲醇溶液	超声提取/振荡提取	活性炭固相萃取柱/弱阴离子交换固相萃取柱	0.01%氨水溶液/水	0.02 mM NaOH 溶液
Codling et al., 2018 ^[54]	1%乙酸溶液；9:1 甲醇/1%乙酸溶液	超声提取	亲水亲脂平衡固相萃取柱	-	-
Codling et al., 2014 ^[55]	甲基叔丁基醚	振荡提取	分散活性炭	-	-

3.2.4 标准制定（修订）的技术路线

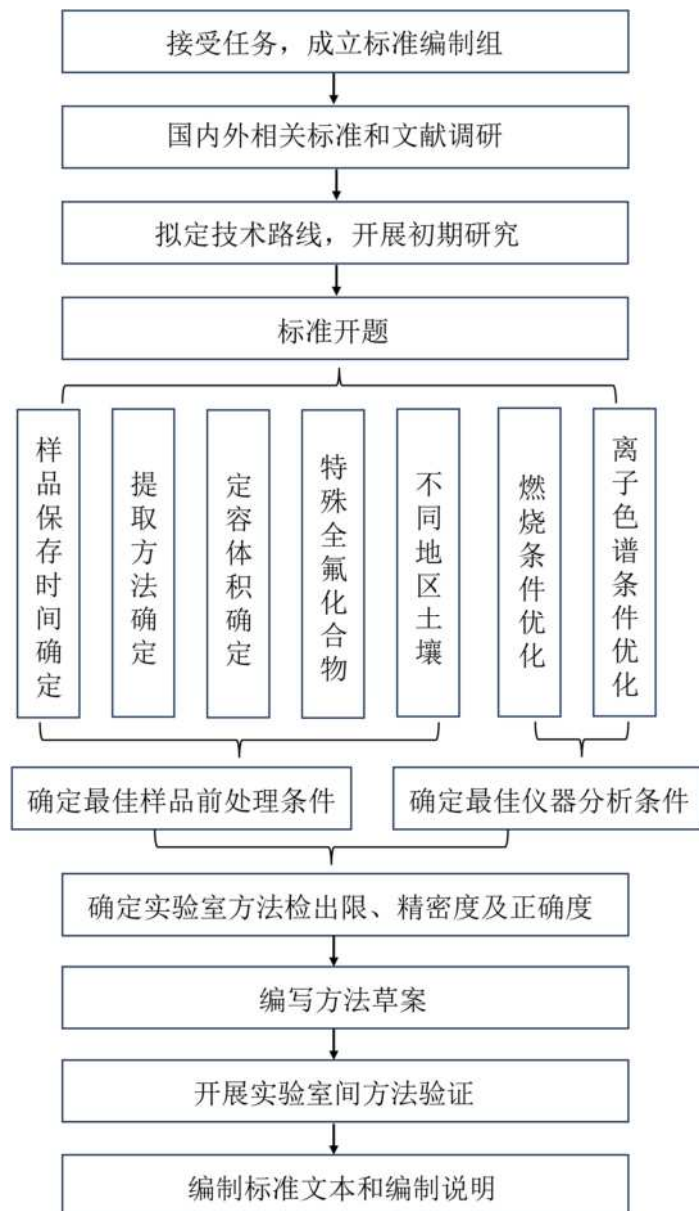


图 3.2.3-1 标准制定（修订）技术路线

3.3 标准主要内容

3.3.1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中的可提取有机氟的燃烧离子色谱法。

3.3.2 规范性引用文件

根据分析方法制修订的技术要求，以及可提取有机氟样品采集、提取、检测的实际情况，引用已有的相关标准文件。包括 GB 17378.3《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与

运输》、GB 17378.5《海洋监测规范 第5部分：沉积物分析》、HJ 91《地表水和污水监测技术规范》、HJ 166《土壤环境监测技术规范》、HJ 613《土壤 干物质和水分的测定 重量法》、HJ 84《水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》。

3.3.3 术语定义

标准文件规定了文本中可提取有机氟的定义。

3.3.3.1

可提取有机氟（extractable organic fluorine, EOF）

土壤和沉积物中可经有机溶剂提取并经弱阴离子交换固相萃取净化的全氟和多氟烷基化合物以及其他有机氟化合物。

3.3.4 方法原理

样品中的有机氟化合物经甲醇水溶液提取，经弱阴离子交换固相萃取柱净化，使用氨水溶液去除柱中氟离子干扰，固相萃取洗脱液中有机氟化合物在≥1000℃燃烧生成氟离子，使用离子色谱测定氟离子，根据保留时间定性，外标法定量。

3.3.5 干扰和消除

含氟聚合物（如聚四氟乙烯）的使用可能对测定产生干扰，样品采集和前处理过程中应避免使用含氟聚合物材质的器皿；燃烧炉和离子色谱管路或配件中也可能含有目标物，燃烧炉升温后应连续运行仪器空白，直至连续三个仪器空白测定值相对标准偏差≤10%后再测定样品，样品测定值应扣除上述三个仪器空白测定值均值；每20个或每批次样品（少于20个）至少分析1个全程序空白和1个实验室空白。高浓度样品测定可能引起残留，应在高浓度样品测定后运行仪器空白样品以消除干扰。

3.3.6 试剂和材料

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

3.3.6.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

3.3.6.2 乙酸（CH₃COOH）：色谱纯。

3.3.6.3 氨水（NH₃·H₂O）：w≈25%。

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

3.3.6.5 碳酸钠 (Na_2CO_3)：优级纯。

3.3.6.6 碳酸氢钠 (NaHCO_3)：优级纯。

3.3.6.7 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。

3.3.6.8 氨水-甲醇混合溶液 I：用氨水和甲醇按 1.2:98.8 的体积比混合，临用现配。

3.3.6.9 氨水-甲醇混合溶液 II：用氨水和甲醇按 0.4:99.6 的体积比混合，临用现配。

3.3.6.10 乙酸铵缓冲液：pH≈4。

在 1000 ml 水中加入 387 mg 乙酸铵和 1.143 ml 乙酸，混匀。

3.3.6.11 离子色谱淋洗液。

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

3.3.6.11.1 碳酸盐淋洗液 I： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 6.0 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 5.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 1.2720 g 碳酸钠和 0.8400 g 碳酸氢钠，分别溶于适量水中，全量转入 2000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。

3.3.6.11.2 碳酸盐淋洗液 II： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.6784 g 碳酸钠和 0.1680 g 碳酸氢钠，分别溶于适量水中，全量转入 2000 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。

3.3.6.11.3 氢氧根淋洗液（由仪器自动在线生成或手工配制）。

3.3.6.11.4 氢氧化钾淋洗液：由淋洗液自动电解发生器在线生成。

3.3.6.11.5 氢氧化钠淋洗液： $c(\text{NaOH}) = 100 \text{ mmol/L}$ 。

称取 100.0 g 氢氧化钠，加入 100 ml 水，搅拌至完全溶解，于聚乙烯烧杯中静置 24 h，制得氢氧化钠贮备液，于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月。移取 5.20 ml 上述氢氧化钠贮备液于 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀后立即转移至淋洗液瓶中。可加氮气保护，以减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO_2 而失效。

3.3.6.12 全氟己基磺酸（perfluorohexane sulfonate, PFHxS）标准贮备液： $\rho = 50.0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存，使用前应恢复至室温并摇匀。

3.3.6.13 PFHxS 标准使用液： $\rho = 10.0 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量 PFHxS 标准贮备液，用甲醇稀释，密封、避光、4 °C 以下冷藏，可保存 60 d。

3.3.6.14 氟化钠标准贮备液： $\rho = 1000 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

3.3.6.15 氟化钠标准使用液： $\rho = 1 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。

量取适量氟化钠标准贮备液，用水稀释，混匀。

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

3.3.6.17 弱阴离子交换固相萃取柱 II：填料为键合哌嗪的 *N*-乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物，500 mg/6 ml，或其他等效固相萃取柱。

3.3.6.18 滤膜：玻璃纤维或石英材质，0.45 μm 。

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

3.3.6.20 燃烧舟：石英或陶瓷材质，可容纳至少 200 μL 样品。新燃烧舟使用前应使用甲醇浸泡 1h 后用棉棒擦拭，再用纯水冲洗后 450 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 1h，不使用时储存于洁净干燥器中。

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

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

3.3.6.22 砂纸：25 μm ~75 μm （500 目~200 目）。

3.3.6.23 铜丝：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

使用前用砂纸打磨，去除表层氧化物。再依次使用水、甲醇清洗，使用氮气（6.25）干燥，使铜丝具有光亮的表面，每次临用前处理。

3.3.6.24 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

3.3.6.25 氧气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

3.3.6.26 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

3.3.7 仪器和设备

3.3.7.1 采样瓶：不含氟聚合物材质容器。

3.3.7.2 燃烧离子色谱仪：燃烧管材质为石英或石英混合陶瓷，燃烧炉入口温度至少可达 900 $^{\circ}\text{C}$ ，出口温度可达 1100 $^{\circ}\text{C}$ ；燃烧单元可保持稳定氧气流速（如 300~400 ml/min），如同时使用氩气，可保持稳定氩气流速（~200 ml/min），具备燃烧时通入水分功能；气体吸收单元吸收管可容纳至少 5 ml 吸收液，具备精确测定吸收液体积功能，具备自动清洗吸收管和样品流经管线功能；离子色谱仪流动相流速范围为 0.1~3.0 ml/min，流速精度 $\leq 2\%$ ，使用电导率检测器，温度控制精度 ≤ 0.01 $^{\circ}\text{C}$ ，线性范围至少为 1~1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

3.3.7.3 阴离子色谱柱：阴离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。

3.3.7.4 冷冻干燥仪。

- 3.3.7.5 提取装置：水平振荡仪或其他性能相当的设备。
- 3.3.7.6 离心机：最小离心力 2000×g。
- 3.3.7.7 涡旋振荡混匀器。
- 3.3.7.8 固相萃取装置：富集管路和固相萃取柱适配器均为聚丙烯材质。
- 3.3.7.9 浓缩装置：氮吹浓缩仪或其他性能相当的设备。
- 3.3.7.10 样品筛：不锈钢材质，孔径为 250 μm（60 目）。
- 3.3.7.11 烧杯：聚丙烯材质。
- 3.3.7.12 量筒：聚丙烯材质。
- 3.3.7.13 离心管：聚丙烯材质。
- 3.3.7.14 容量瓶：聚丙烯材质。
- 3.3.7.15 一般实验室常用仪器和设备。

3.3.8 样品

3.3.8.1 样品采集和保存

土壤和沉积物样品采集和保存按照 HJ/T 166、HJ/T 91 和 GB 17378.3 的相关要求执行。采样量不少于 250 g。样品采集后，置于采样容器中，密封、避光，4℃以下冷藏保存，14 d 内完成提取。

编制组对样品保存时间进行了研究。由于大多数离子型 PFAS 较为稳定，如全氟羧酸、全氟烷基磺酸及其离子型替代物等，但部分 PFAS 类物质具有半挥发性及生物可降解性，如氟调醇类物质、全氟烷基磺酰胺、全氟烷基磺酰胺基乙醇等，由于氟调醇类物质难以被本标准所使用的弱阴离子交换固相萃取柱富集，且全氟烷基磺酰胺的挥发性强于全氟烷基磺酰胺基乙醇，编制组选择了全氟辛基磺酰胺(FOSA)作为典型具半挥发性及生物可降解性的 PFAS 研究了样品的保存时间。在 1.0 g 实际土样中添加 3.09 μg FOSA（2.0 μg F），在 4℃分别保存至 7d、14d、21d、28d，经前处理后定容至 1.0 ml，取 0.5 ml 使用燃烧离子色谱测定，结果如表 3.3.8-1 和图 3.3.8-1 所示。

表 3.3.8-1 不同保存时间土壤加标回收结果

土壤保存时间	可提取有机氟浓度（以 F 计）（mg/kg）	回收率（%）
0 d	1.27±0.02	64.3±1.1
7 d	1.12±0.07	55.9±3.7

土壤保存时间	可提取有机氟浓度（以 F 计）（mg/kg）	回收率（%）
14 d	1.09±0.05	54.3±2.6
21 d	1.26±0.06	62.9±3.1
28 d	1.13±0.02	56.6±0.9
均值（mg/kg）	1.17	58.6
标准偏差（mg/kg）	0.08	4.2
相对标准偏差（%）	7.2	7.2

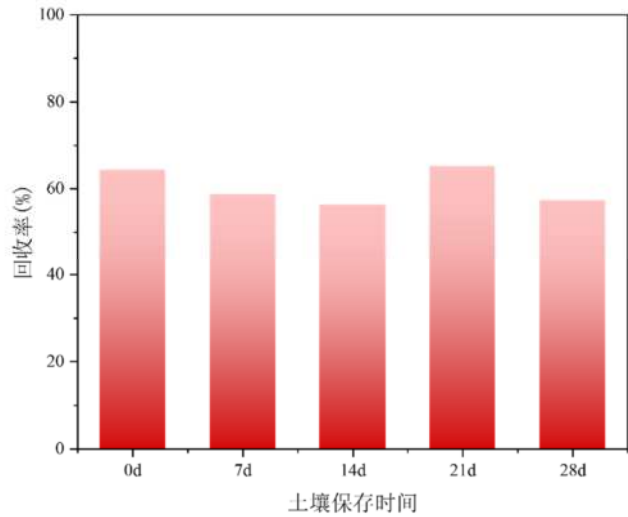


图 3.3.8-1 不同保存时间土壤加标回收结果

从表 3.3.8-1 和图 3.3.8-1 可知，0~28d 土壤保存时间的加标样品回收率均在 60%左右，回收率均值为 58.6%，相对标准偏差为 7.2%；土样保存至 7d、14d、21d、28d 测定浓度是起始浓度的 88.2%、85.8%、99.2%、89.0%，说明了样品冷藏可至少保存 28 天，但为谨慎起见规定了采样后土壤的保存时间为 14 d。

3.3.8.2 土壤和沉积物基质氟离子的影响

土壤和沉积物基质中含有的氟离子可能对测定产生干扰，编制组对样品前处理过程对基质中氟离子的提取效率进行了研究，以评估基质氟离子的可能影响。取沉积物、背景土壤和污染土壤各 2.0 g，平均分为 2 份，其中 1 份使用水提取，定容至 10 ml，使用离子色谱进样测试；另外 1 份以 0.3%氨水甲醇提取，经固相萃取后使用 0.01%氨水甲醇溶液清洗柱中氟

离子，洗脱液定容至 200 μl ，使用燃烧离子色谱测试。所有样品测定两个平行样。结果如表 3.3.8-3 和图 3.3.8-3 所示。

表 3.3.8-3 不同方式提取液 F 测定结果

样品类型	水提取液可溶性 F 浓度 (mg/kg)	氨水/甲醇提取并固相萃取洗脱液 F 浓度 (mg/kg)
沉积物 1	1488.8	0.01
沉积物 2	1716.2	0.01
背景土壤 1	903.7	0.03
背景土壤 2	982.7	0.03
工业土壤 1	891.7	2.9
工业土壤 2	906.9	3.3

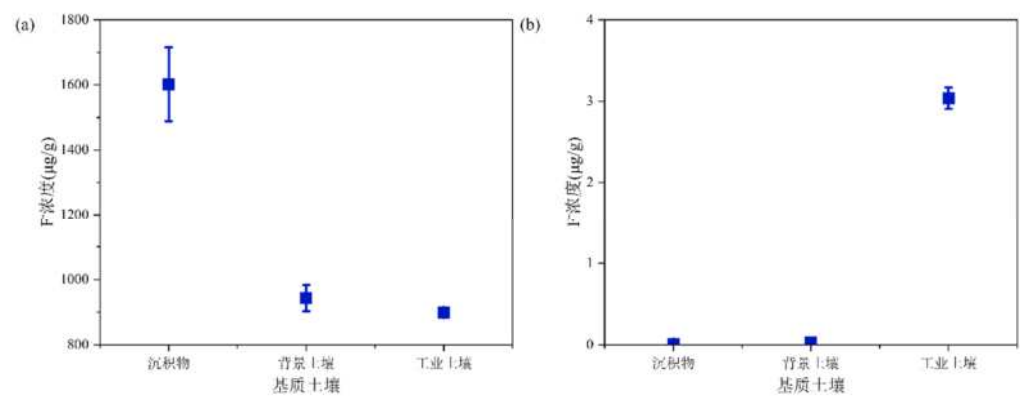


图 3.3.8-3 水提取液 (a) 和氨水甲醇提取并固相萃取洗脱液 (b) 可溶性 F 结果

从表 3.3.8-3 和图 3.3.8-3 可知，相比水提取液原有可溶性 F 浓度，经氨水/甲醇提取、固相萃取、氨水溶液清洗后的 F 浓度大幅下降，沉积物、背景土壤和工业土壤的原有可溶性 F 平均去除率分别为 100%，100%和 99.7%，说明前处理过程对基质土壤中原有可能干扰测定的可溶性 F 的去除有效。

3.3.8.3 样品定容与进样体积

编制组对样品定容与进样体积是否影响样品测定结果进行了研究，选择 1 ml 浓度约为 5.0 $\mu\text{g F/g}$ 的工业土壤洗脱液，分别定容至 100、200、300、400、500 μl ，全部进样，使用

燃烧离子色谱进样测试，结果如表 3.3.8-4 和图 3.3.8-4 所示。

表 3.3.8-4 不同样品定容与进样体积回收率结果

样品定容与进样体积	可提取有机氟测定浓度（以 F 计） （mg/kg）	回收率（%）
100 μl	4.7	93.8
200 μl	4.8	95.6
300 μl	5.1	102.2
400 μl	5.1	102.9
500 μl	5.2	103.5

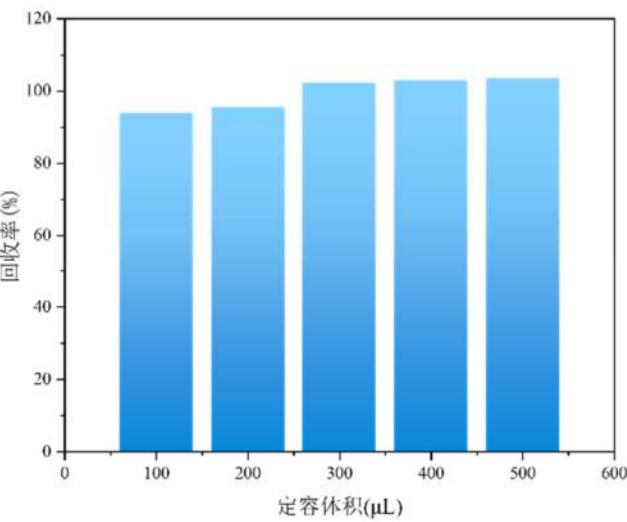


图 3.3.8-4 不同样品定容与进样体积回收率结果

从表 3.3.8-4 和图 3.3.8-4 可知，样品定容与进样体积分别为 100、200、300、400、500 μl 时，可提取有机氟（以 F 计）的回收率范围为 93.8%~103.5%，样品定容与进样体积对可提取有机氟燃烧离子测定结果无显著影响。虽然实验结果显示样品定容与进样体积对可提取有机氟燃烧离子测定结果无显著影响，考虑到部分品牌燃烧离子色谱仪燃烧舟或燃烧杯体积较小，不超过 200 μl，而上样体积太小时（如 100 μl）样品转移带来的误差较大，本标准规定样品进样体积为 200 μl（或其他合适体积（当使用自动进样器时））。

3.3.8.4 不同性质全氟和多氟烷基化合物的适用性

PFAS 包含多种不同结构化合物，除传统全氟羧酸（perfluorinated carboxylates, PFCAs）

和全氟烷基磺酸（perfluoroalkyl sulfonates，PFSA）外，还包括全氟烷基磺酰胺（perfluorooctanesulfonamides，FOSAs）、全氟烷基磺酰胺基乙醇（perfluorooctanesulfonamido ethanols，FOSEs）、全氟烷基磺酰胺基乙酸（perfluorooctanesulfonamidoacetic acids，FOSAAs）、氟调羧酸（fluorotelomer acids，FTCAs）、不饱和氟调羧酸（unsaturated fluorotelomer acids，FTUAs）、氟调磺酸（fluorotelomer sulfonates，FTSs）、全/多烷基醚羧酸（per-/polyfluoroalkyl ether carboxylic acids，PFECAs）、全/多烷基醚磺酸（per-/polyfluoroalkyl ether sulfonic acids，PFESAs）等，结果见表 3.3.8-5，不同结构 PFAS 直接燃烧回收率为 87.4%~103.3%，均满足本方法要求。

表 3.3.8-5 不同结构 PFAS 直接燃烧回收率结果

简称	英文名	类别	回收率（%）
PFBA	Perfluorobutanoic acid	全氟羧酸	95.9
PFOA	Perfluorooctanoic acid		98.6
PFDODA	Perfluorododecanoic acid		100.5
PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid	全氟磺酸	103.0
PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid		103.3
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid		89.5
PFUnDS	perfluoroundecanesulfonic acid		101.3
HFPO-DA	Hexafluoropropylene dimer acid	全/多烷基醚羧酸	92.7
6:2 Cl-PFAES	9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	全/多烷基醚磺酸	87.4
6:2 FTS	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctane sulfonic acid	氟调磺酸	88.6
FOSA	Perfluoro-1-octanesulfonamide	全氟烷基磺酰胺	93.5
8:2 FTOH	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol	氟调醇	95.9
6:2 FTAB	Carboxymethyldimethyl-3-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulphonyl]amino]propylammonium	两性化合物	99.5
PFMeS	Trifluoromethanesulfonic acid	超短链化合物	96.0

见结构 PFAS 经弱阴离子交换固相萃取前处理的回收率进行了研究，包括 PFCAs、PFSA_s、FOSA_s、FOSE_s、FOSAA_s、FTCA_s、FTUA_s、FTS_s、PFECAs、PFESA_s 等，均满足本方法要求，但部分物质，如中性的氟调醇类（如 8:2 FTOH）、同时包含带正电和带负电基团的两性化合物（如 6:2 FTAB）、碳数小于 4 的超短链化合物（如 PFMeS）等，现有标准方法未进行研究，本标准对 8:2 FTOH、6:2 FTAB、PFMeS 经溶剂提取和固相萃取后再使用燃烧离子色谱测定的回收率进行了研究。在土壤样品中添加 8:2 FTOH、6:2 FTAB、PFMeS 标物，加标浓度为 2.0 mg/kg（以 F 计），经提取-固相萃取前处理后定容至 200 μl，采用燃烧离子色谱法测定可提取有机氟（以 F 计）浓度，并计算回收率。特殊性质 PFAS 回收率结果如表 3.3.8-6 和图 3.3.8-5 所示。

表 3.3.8-6 特殊性质 PFAS 回收率结果

化合物名称	可提取有机氟浓度（以 F 计） （mg/kg）	回收率（%）
6:2 FTAB	1.4	70.6
PFMeS	0.8	38.1
8:2 FTOH	0.3	15.1

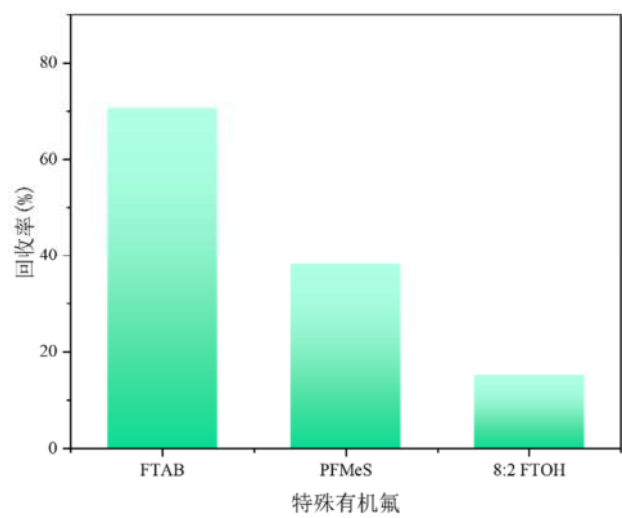


图 3.3.8-5 特殊性质 PFAS 回收率结果

从表 3.3.8-5 和图 3.3.8-5 可知，6:2 FTAB 的回收率为 70.6%，可达到方法正确度要求；PFMeS 的回收率为 38.1%，8:2 FTOH 的回收率为 15.1%，均低于方法正确度要求。PFMeS

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/708002075130007006>