

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 77.2—2008

环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱—高分辨质谱法

Ambient air and waste gas Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs)and polychlorinated dibenzofurans(PCDFs)

Isotope dilution HRGC-HRMS

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2008-12-31 发布

2009-04-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义、符号和缩略语.....	1
4 方法原理.....	5
5 试剂和材料.....	5
6 仪器和设备.....	8
7 采样.....	11
8 样品提取.....	12
9 样品净化.....	14
10 仪器分析.....	15
11 数据处理.....	19
12 报告.....	22
13 质量控制和质量保证.....	24
14 废物处理.....	29
15 注意事项.....	29
附录 A（规范性附录）二噁英类分析流程图.....	30
附录 B（资料性附录）二噁英类内标物质使用举例.....	31
附录 C（资料性附录）标准溶液浓度序列举例.....	32
附录 D（资料性附录）仪器设定条件举例.....	33
附录 E（资料性附录）废气中二噁英类测定报告格式举例.....	34
附录 F（资料性附录）空气中二噁英类测定报告格式举例.....	35

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气和废气中二噁英类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了环境空气和废气中二噁英类的同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱测定法。

本标准是对《多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃的测定 同位素稀释高分辨毛细管气相色谱/高分辨质谱法》(HJ/T 77-2001)的修订。自本标准实施之日起，替代HJ/T 77-2001中气态样品测定部分。

本标准的附录A为规范性附录，附录B、附录C、附录D、附录E、附录F为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制定。

本标准起草单位：国家环境分析测试中心。

本标准环境保护部2008年12月31日批准。

本标准自2009年4月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气和废气 二噁英类的测定

同位素稀释高分辨气相色谱—高分辨质谱法

Ambient air and waste gas Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)
Isotope dilution HRGC-HRMS

1 适用范围

1.1 本标准规定了采用同位素稀释高分辨气相色谱—高分辨质谱联用法 (HRGC-HRMS) 对 2,3,7,8-位氯取代的二噁英类以及四氯~八氯取代的多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 进行定性和定量分析的方法。

1.2 本标准适用于环境空气中二噁英类污染物的采样、样品处理及其定性和定量分析。

1.3 本标准适用于固定源排放废气中二噁英类污染物的采样、样品处理及其定性和定量分析。

1.4 方法检出限取决于所使用的分析仪器的灵敏度、样品中的二噁英类浓度以及干扰水平等多种因素。2,3,7,8-T₄CDD 仪器检出限应低于 0.1pg, 当废气采样量为 4m³ (标准状态) 时, 本方法对 2,3,7,8-T₄CDD 的最低检出限应低于 0.6 pg/m³; 当空气采样量为 1000m³ (标准状态) 时, 本方法对 2,3,7,8-T₄CDD 的最低检出限应低于 0.003 pg/m³。

2 规范性引用文件

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

GB 16157	固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法
GB 8170	数值修约规则
HJ/T 47	废气采样器技术条件
HJ/T 48	烟尘采样器技术条件
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 365	危险废物 (含医疗废物) 焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范

3 术语和定义、符号和缩略语

3.1 术语和定义

3.1.1 二噁英类 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated

dibenzofurans (PCDFs)

多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 的统称。

3.1.2 异构体 isomer

在本标准中, 具有相同化学组成但氯取代位置不同的二噁英类互为异构体。

3.1.3 同类物 congeners

二噁英类所有化合物互为同类物。二噁英类共有210种同类物。

3.1.4 2,3,7,8-位氯代二噁英类 isomer substituted at 2,3,7,8-positions

所有 2,3,7,8-位置被氯原子取代的二噁英类同类物。包括 7 种四~八氯代二苯并-对-二噁英类以及 10 种四~八氯代二苯并呋喃, 共有 17 种见表 1。

表1 2,3,7,8-氯代二噁英类

序号	异构体名称	简称
1	2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英	2,3,7,8-T ₄ CDD
2	1,2,3,7,8-五氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8-P ₅ CDD
3	1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD
4	1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD
5	1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
6	1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD
7	八氯代二苯并-对-二噁英	O ₈ CDD
8	2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDF
9	1,2,3,7,8-五氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8-P ₅ CDF
10	2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃	2,3,4,7,8-P ₅ CDF
11	1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
12	1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF
13	1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF
14	2,3,4,6,7,8-六氯代二苯并呋喃	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
15	1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
16	1,2,3,4,7,8,9-七氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF
17	八氯代二苯并呋喃	O ₈ CDF

3.1.5 二噁英类内标 internal standard for PCDDs/PCDFs analysis

浓度已知的同位素 (¹³C或³⁷Cl) 标记的二噁英类标准物质壬烷 (或癸烷、甲苯等) 溶液, 见表2。

表2 可供选用的二噁英类内标

氯取代数	PCDDs	PCDFs
四氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8-T ₄ CDF
	$^{37}\text{Cl}_{14}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,3,6,8-T ₄ CDF
五氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF
六氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
七氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF
八氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF

3.1.6 毒性当量因子 toxicity equivalency factor (TEF)

指各二噁英类同类物与 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英对 Ah 受体的亲和性能之比。

3.1.7 毒性当量 toxic equivalent quantity (TEQ)

各二噁英类同类物浓度折算为相当于 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英毒性的等价浓度，毒性当量浓度为实测浓度与该异构体的毒性当量因子的乘积。

3.1.8 标准状态 Standard condition

温度为 0℃，压强为 101.325kPa 时的气体状态。

3.2 符号和缩略语

3.2.1 PCDDs polychlorinated dibenzo-p-dioxins

多氯代二苯并-对-二噁英。有 75 种同类物。

3.2.2 PCDFs polychlorinated dibenzofurans

多氯代二苯并呋喃。有 135 种同类物。

3.2.3 T₄CDDs tetrachlorodibenzo-p-dioxins

四氯代二苯并-对-二噁英。有 22 种异构体。

3.2.4 P₅CDDs pentachlorodibenzo-p-dioxins

五氯代二苯并-对-二噁英。有14种异构体。

3.2.5 **H₆CDDs** hexachlorodibenzo-p-dioxins

六氯代二苯并-对-二噁英。有10种异构体。

3.2.6 **H₇CDDs** heptachlorodibenzo-p-dioxins

七氯代二苯并-对-二噁英。有2种异构体。

3.2.7 **O₈CDD** octachlorodibenzo-p-dioxin

八氯代二苯并-对-二噁英。有1种异构体。

3.2.8 **T₄CDFs** tetrachlorodibenzofurans

四氯代二苯并呋喃。有38种异构体。

3.2.9 **P₅CDFs** pentachlorodibenzofurans

五氯代二苯并呋喃。有28种异构体。

3.2.10 **H₆CDFs** hexachlorodibenzofurans

六氯代二苯并呋喃。有16种异构体。

3.2.11 **H₇CDFs** heptachlorodibenzofurans

七氯代二苯并呋喃。有4种异构体。

3.2.12 **O₈CDF** octachlorodibenzofuran

八氯代二苯并呋喃。有1种异构体。

3.2.13 **RRF** relative response factor

相对响应因子。

3.2.14 **HRGC** high resolution gas chromatography

高分辨气相色谱。

3.2.15 **HRMS** high resolution mass spectrometry

高分辨质谱。

3.2.16 **HRGC-HRMS** high-resolution gas chromatography and high-resolution mass spectrometry

高分辨气相色谱—高分辨质谱联法。

3.2.17 **PFK** perfluorokerosene

全氟代煤油。

3.2.18 **SIM** selective ion monitoring

选择离子检测。

3.2.19 **EI** electron impact ionization

电子轰击离子化。

3.2.20 S/N Signal/Noise ratio

信噪比。

3.2.21 PCBs polychlorinated biphenyls

多氯联苯。

3.2.22 PUF polyurethane foam

聚氨基甲酸酯泡沫。

4 方法原理

本方法采用同位素稀释高分辨气相色谱—高分辨质谱法测定环境空气、废气中的二噁英类，规定了环境空气、废气中二噁英类的采样、样品处理及仪器分析等过程的标准操作程序以及整个分析过程的质量控制措施。利用滤膜和吸附材料对环境空气、废气中的二噁英类进行采样，采集的样品加入同位素标记内标，分别对滤膜和吸附材料进行处理得到样品提取液，再经过净化和浓缩转化为最终分析试样，用高分辨气相色谱—高分辨质谱法（HRGC—HRMS）进行定性和定量分析，见附录A“二噁英类分析流程图”。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的农残级试剂，并进行空白试验。有机溶剂浓缩10000倍不得检出二噁英类。

5.1 甲醇

5.2 丙酮

5.3 甲苯

5.4 正己烷

5.5 二氯甲烷

5.6 壬烷或癸烷

5.7 水：用正己烷(5.4)充分洗涤过的蒸馏水。除非另有说明，本标准中涉及的水均指经过上述处理的蒸馏水。

5.8 25%二氯甲烷—正己烷溶液：二氯甲烷（5.5）与正己烷（5.4）以体积比1:3混合。

5.9 采样内标：二噁英类内标物质(溶液)，一般选择¹³C标记或³⁷Cl标记化合物作为采样内标，参见附录B，每个样品的添加量为0.5ng~2.0ng。

- 5.10 提取内标：二噁英类内标物质(溶液)，一般选择¹³C标记或³⁷Cl标记化合物作为提取内标，参见附录B，每个样品的添加量一般为：四氯~七氯化合物0.4ng~2.0ng，八氯化合物0.8ng~4.0ng，并且以不超过定量线性范围为宜。
- 5.11 进样内标：二噁英类内标物质(溶液)，一般选择¹³C标记或³⁷Cl标记化合物作为进样内标，参见附录B，每个样品的添加量为0.4ng~2.0ng。
- 5.12 标准溶液：指以壬烷(或癸烷、甲苯等)为溶剂配制的二噁英类标准物质与相应内标物质的混合溶液。标准溶液的浓度精确已知，且浓度序列应涵盖HRGC-HRMS的定量线性范围，包括5种不同的浓度梯度，参见附录C。
- 5.13 过滤材料：采集空气样品使用石英纤维滤膜；采集废气样品使用玻璃纤维滤筒（或滤膜）或石英纤维滤筒（或滤膜）。
- 5.13.1 空气样品使用的石英纤维滤膜的处理方法：用铝箔将滤膜包好，并留有开口，放入马弗炉中400℃下加热6h，并注意滤膜不能有折痕。处理好的滤膜用铝箔包好密封保存。从每批处理的滤膜中抽样进行二噁英类空白实验。
- 5.13.2 废气样品使用的玻璃纤维滤筒（或滤膜）或石英纤维滤筒（或滤膜）：要求对粒径大于0.3μm颗粒物的阻留效率超过99.95%(穿透率小于0.05%)。使用之前的处理方法：分别用丙酮和甲苯超声清洗30min，然后真空干燥。石英纤维滤筒（或滤膜）也可以选择进行加热处理，放入马弗炉中600℃下加热6h。处理后的滤筒（或滤膜）密封保存，并注意不能有折痕。从每批处理的滤筒（或滤膜）中抽样进行二噁英类空白实验。
- 5.14 吸附材料：采集空气样品使用聚氨酯甲酸乙酯泡沫（PUF）；采集废气样品使用苯乙烯-二乙烯基苯的聚合物，可使用市售XAD-2树脂或性能更好的吸附材料，也可使用PUF。
- 5.14.1 PUF的处理方法：使用之前的处理方法有两种：
- 5.14.1.1 首先用煮沸的水烫洗PUF，再将其放入温水中反复搓洗干净，空干PUF中的水分，用丙酮预清洗去除水分后，再用丙酮索氏提取16h以上。
- 5.14.1.2 用丙酮在超声波池中清洗3次，每次30min。
- 以上两种方法任选其一。清洗后的PUF在真空干燥器中50℃以下加热8h，而后保存在密封的PUF充填管中。
- 5.14.2 树脂的处理方法：使用之前的处理方法有两种：
- 5.14.2.1 树脂用丙酮洗净后，再用甲苯索氏提取16h以上。
- 5.14.2.2 分别用丙酮和甲苯在超声波池中清洗3次，每次30min。

以上两种方法任选其一。清洗后的树脂在真空干燥器中50°C以下加热8h，而后保存在密闭容器中。对处理好的吸附材料进行二噁英类空白实验。

- 5.15 盐酸：优级纯。
- 5.16 浓硫酸：优级纯。
- 5.17 无水硫酸钠：分析纯以上。在380°C温度下处理4h，密封保存。
- 5.18 氢氧化钾：优级纯。
- 5.19 硝酸银：优级纯。
- 5.20 硅胶：层析填充柱用硅胶0.063mm~0.212mm (70~230目)，在烧杯中用甲醇（5.1）洗净，待甲醇挥发完全后，在蒸发皿中摊开，厚度小于10mm。在130°C温度下干燥18h，然后放入干燥器冷却30min，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。
- 5.21 2%氢氧化钾硅胶：取硅胶(5.20)98g，加入用氢氧化钾(5.18)配制的50g/L氢氧化钾溶液40mL，在旋转蒸发装置中约50°C温度下减压脱水，去除大部分水分后，继续在50°C~80°C减压脱水1h，硅胶变成粉末状。所制成的硅胶含有2%(w/w)的氢氧化钾，将其装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。
- 5.22 22%硫酸硅胶：取硅胶(5.20)78g，加入浓硫酸(5.16) 22g，充分混合后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。
- 5.23 44%硫酸硅胶：取硅胶(5.20) 56g，加入浓硫酸(5.16) 44g，充分混合后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。
- 5.24 10%硝酸银硅胶：取硅胶(5.20)90g，加入用硝酸银(5.19)配制的400g/L硝酸银溶液28mL，在旋转蒸发装置中约50°C温度下减压充分脱水。配制过程中应使用棕色遮光板或铝箔遮挡光线。所制成的硅胶含有10%(w/w)的硝酸银，将其装入棕色试剂瓶密封，保存在干燥器中。
- 5.25 氧化铝：层析填充柱用氧化铝(碱性，活性度I)，可以直接使用活性氧化铝。必要时可以如下步骤进行活化：将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于10mm的薄层，在130°C温度下处理18h，或者在培养皿中铺成厚度小于5mm的薄层，在500°C温度下处理8h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却30min，装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。氧化铝活化后应尽快使用。
- 5.26 活性炭或活性炭硅胶：

可选用下述二种配制方法配制活性炭，活性炭硅胶可使用市售成品：

5.26.1 配方CC: Carbopack C/Celite 545 (18%)。混合9.0g的Carbopack C活性炭与41g的Celite545于附聚四氟乙烯内衬螺帽的250mL玻璃瓶中混合均匀, 使用前于130℃活化6h, 冷却后储于干燥箱内保存备用。

5.26.2 配方AX: AX-21/Celite 545 (8%)。混合10.7g的AX-21活性炭与124g的Celite545于附聚四氟乙烯内衬螺帽的250mL玻璃瓶中, 充分震荡搅拌, 使其完全混合, 使用前于130℃活化6h, 冷却后储于干燥箱内保存备用。

使用前, 以甲苯为溶剂索氏提取48h以上, 确认甲苯不变色, 若甲苯变色, 重复索氏提取。索氏提取后, 在180℃温度下干燥4h, 再用旋转蒸发装置干燥1h(50℃)。在干燥器中密封保存备用。

5.27 石英棉: 使用前在200℃温度下处理2h, 密封保存。

以上材料均可选择符合二噁英类分析要求的市售商业产品。

6 仪器和设备

6.1 采样装置

6.1.1 环境空气二噁英类采样装置

环境空气二噁英类采样装置应按图1所示采样流程进行设计, 过滤材料支架尺寸应与滤膜匹配, 吸附材料容器应能够容纳2块PUF, 并保证系统的气密性。

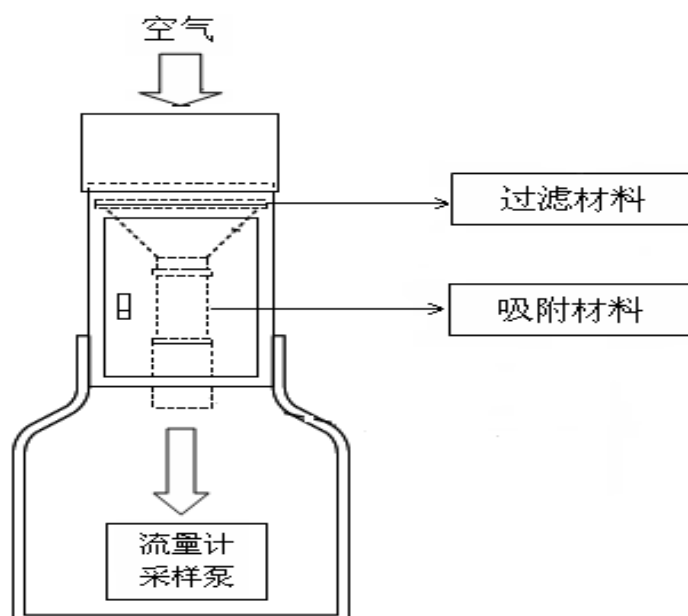


图1 环境空气二噁英类采样装置示意图

6.1.1.1 过滤材料支架: 起支撑作用, 可以将作为过滤材料的滤膜不留缝隙地装上且不会损

坏滤膜，并可以和 PUF 充填管连接。

6.1.1.2 吸附材料充填管：不锈钢或铝制，可容纳 2 块 PUF。

6.1.1.3 PUF： $\phi 90\text{mm}\sim 100\text{mm}$ ，厚 $50\text{mm}\sim 60\text{mm}$ ，密度 $0.016\text{g}/\text{cm}^3$ 。PUF 在直径上应比吸附材料充填管略大。

6.1.1.4 石英纤维滤膜：滤膜尺寸大小应与过滤材料支架匹配。

6.1.1.5 采样泵：进行高流速采样时，在装有滤膜的状态下，采样泵负载流量应能达到 $800\text{L}/\text{min}$ ，并具有流量自动调节功能，能够保证在 $500\text{L}/\text{min}\sim 700\text{L}/\text{min}$ 的流量下连续采样；进行中等流速采样时，在装有滤膜的状态下，采样泵负载流量应能达到 $400\text{L}/\text{min}$ ，并具有流量自动调节功能，能够保证在 $100\text{L}/\text{min}\sim 300\text{L}/\text{min}$ 的流量下连续长时间采样。

6.1.1.6 流量计：要求进行高流速采样时，可设定流量范围为 $500\text{L}/\text{min}\sim 700\text{L}/\text{min}$ ；进行中等流速采样时，可设定流量范围为 $100\text{L}/\text{min}\sim 300\text{L}/\text{min}$ 。流量计在环境空气二噁英类采样装置正常使用状态下按照标准流量计进行校准。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

6.1.2 废气二噁英类采样装置

废气二噁英类采样装置可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器，其构成包括采样管、滤筒（或滤膜）、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置等部分，见图 2。

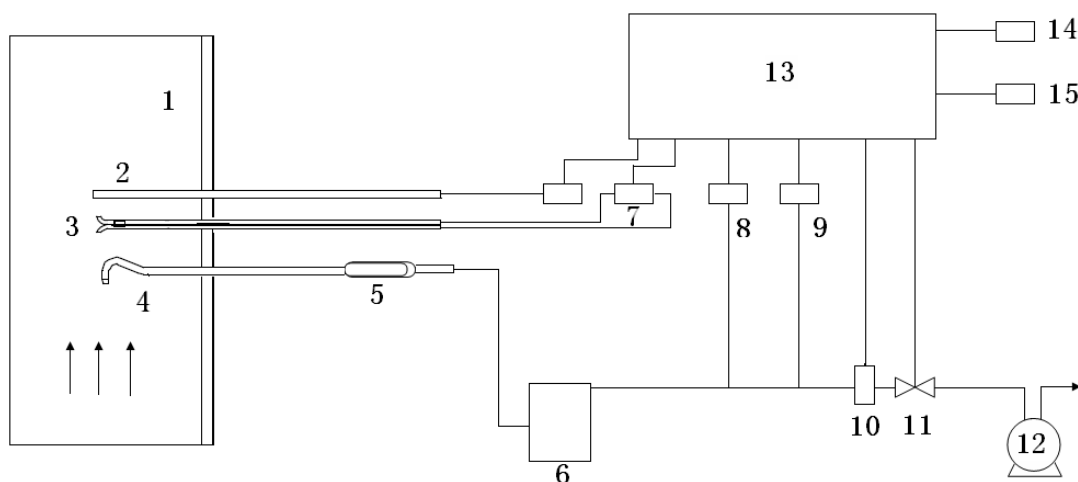


图2 废气二噁英类采样装置示意图

1—烟道；2—热电偶或热电阻温度计；3—皮托管；4—采样管；

5—滤筒（或滤膜）；6—带有冷凝装置的气相吸附单元；7—微压传感器；

8—压力传感器；9—温度传感器；10—流量传感器；11—流量调节装置；
12—采样泵；13—微处理系统；14—微型打印机或接口；15—显示器

6.1.2.1 采样管：采样管材料为硼硅酸盐玻璃、石英玻璃或钛合金合金，采样管内表面应光滑流畅。采样管应带有加热装置，以避免在采样过程中废气中的水分在采样管中冷凝，采样管加热应在 105℃~125℃ 范围内。当废气温度高于 500℃ 时，应使用带冷却水套的采样管，使废气温度降低到滤筒正常工作的温度范围内。采样嘴的内径不小于 4mm，精度为 0.1mm，弯曲角度应为不大于 30° 的锐角。

6.1.2.2 滤筒（或滤膜）托架：滤筒（或滤膜）托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与滤筒（或滤膜）相匹配，应便于滤筒（或滤膜）的取放，接口处密封良好。

6.1.2.3 带有冷凝装置的气相吸附单元：冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝下来的水，贮存冷凝水容器的容积应不小于 1L。气相吸附单元可以是气相吸附柱，气相吸附柱一般是内径 30mm~50mm、长 70mm~200mm、容量 100mm~150mL 的玻璃管，可装填 20g~40g 吸附材料；也可以是 PUF 充填管；也可以是冲击瓶和气相吸附柱相组合。

6.1.2.4 流量计量和控制装置：用于指示和控制采样流量的装置，能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。流量计在废气二噁英类采样装置正常使用状态下按照标准流量计进行校准。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

6.1.2.5 采样泵：泵的空载抽气流量应不少于 6L/min，当采样系统负载阻力为 20kPa 时，流量应不低于 30L/min。

6.2 前处理装置

样品前处理装置要用碱性洗涤剂和水充分洗净，使用前依次用甲醇(或丙酮)、正己烷(或甲苯或二氯甲烷)等溶剂冲洗，定期进行空白试验。所有接口处严禁使用油脂。

6.2.1 索氏提取器或性能相当的设备。

6.2.2 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪或K-D浓缩等装置。

6.2.3 层析填充柱：内径8mm~15mm，长200mm~300mm的玻璃填充柱管。

6.3 分析仪器

使用高分辨气相色谱-高分辨质谱法(HRGC-HRMS)对二噁英类进行分析。

6.3.1 高分辨气相色谱：应满足 10.1.1 节要求并具有下述功能：

6.3.1.1 进样口：具有不分流进样功能，最高使用温度不低于280℃。也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式。

- 6.3.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，可在50°C~350°C温度区间内进行调节。
- 6.3.1.3 毛细管色谱柱：内径0.10mm~0.32mm，膜厚0.10μm~0.25μm，柱长25m~60m。可对2,3,7,8-氯代二噁英类化合物进行良好的分离，并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。
- 6.3.1.4 载气：高纯氮气，99.999%
- 6.3.2 高分辨质谱仪：应为双聚焦磁质谱，满足 10.1.2 节要求并具有下述功能：
- 6.3.2.1 具有气质联机接口。
- 6.3.2.2 具有电子轰击离子源，电子加速电压可在25V~70V范围调节。
- 6.3.2.3 具有选择离子检测功能，并使用锁定质量模式(Lockmass)进行质量校正。
- 6.3.2.4 动态分辨率大于10000(10%峰谷定义，下同)并至少可稳定24h以上。当使用的内标包含¹³C-O₈CDF时，动态分辨率应大于12000。
- 6.3.2.5 高分辨状态(分辨率>10000)下能够在1s内重复监测12个选择离子。
- 6.3.2.6 数据处理系统：能够实时采集、记录及存储质谱数据。

7 采样

7.1 环境空气二噁英类采样方法

- 7.1.1 采样之前对现场进行调查。原则上采样点应位于开阔地带，距可能扰动空气流的障碍物至少 2m 以上。采样器应安装在距离地面 1.5m 以上的位置。为防止地面扬尘，可在设备附近铺设塑料布或其他隔离物。采样时间应尽量避免大风或下雨天气。
- 7.1.2 将环境空气二噁英类采样装置运至采样点，连接采样装置并固定。使用实验室用无尘纸将采样装置内采集颗粒物和气溶胶部分的接口处擦干净。将装有 2 个 PUF 的 PUF 充填管安装到采样装置上，把滤膜放在滤膜架上，固定好。
- 7.1.3 采样前添加采样内标，要求采样内标物质的回收率为 70%~130%，超过此范围要重新采样。
- 7.1.4 启动采样装置，准备采样。首先设定采样流量，并开始采样。采样开始 5 分钟后再次调整流量并记录，在采样结束之前读取流量并记录。若使用了累计流量计，则同时记录总采样体积。
- 7.1.5 现场测量空气温度、湿度、风速、风向等参数，对采样点周围环境进行描述记录。若采样点周边存在污染源，还应记录污染源名称、排放情况、距离采样点位距离及方位等信息。若采样过程中出现故障或其他变化，则应详细记录故障或变化情况以及采取的措施和结果。条件允许时可对采样现场和周边环境拍摄照片。

7.1.7 采样结束后尽量在阴暗处拆卸采样装置，避免外界污染。将 PUF 充填管密封，装入密实袋中。滤膜采样面向里对折，用铝箔包好后装入密实袋中密封保存。样品应低温保存并尽快送至实验室分析。

7.2 废气二噁英类采样方法

7.2.1 采样之前进行必要的资料收集或现场调查，确认采样现场符合废气二噁英类采样基本要求。

7.2.2 根据 GB1657 计算出等速采样条件下排气筒断面位置、各采样点所需的采样流量。开始采样前，预先测定各采样点处的废气温度、水分含量、压力、气流速度等参数等。

7.2.3 根据样品采样量和等速采样流量，确定总采样时间及各点采样时间。由于废气采样的特殊性，采样需在一段较长的时间内进行以避免短时间的不稳定工况对采样结果造成影响，一般总采样时间应不少于 2 小时。样品采样量还应同时满足方法检出限的要求。

7.2.4 采样前加入采样内标。要求采样内标物质的回收率为 70%~130%，超过此范围要重新采样。

7.2.5 连接废气二噁英类采样装置，检查系统的气密性。

7.2.6 将采样管插入烟道第一采样点处，封闭采样孔，使采样嘴对准气流方向(其与气流方向偏差不得大于 10°)，启动采样泵，迅速调节采样流量到第一采样点所需的等速流量值，采样流量与计算的等速流量之间的相对误差应在±10%的范围内。

7.2.7 采样期间当压力、温度有较大变化时，需随时将有关参数输入计算器，重新计算等速采样流量，并调节流量计至所需的等速采样流量。若滤筒阻力增大到无法保持等速采样，则应更换滤筒后继续采样。采样过程中，气相吸附柱应注意避光，并保持在 30℃ 以下。

7.2.8 第一点采样后，立即将采样管移至第二采样点，迅速调整采样流量到第二采样点所需的等速流量值，继续进行采样。依次类推，顺序在各点采样。

7.2.9 采样结束后，迅速抽出采样管，同时停止采样泵，记录起止时间、累计流量计读数等参数。

7.2.10 拆卸采样装置时应尽量避免阳光直接照射。取出滤筒保存在专用容器中，用水冲洗采样管和连接管，冲洗液与冷凝水一并保存在棕色试剂瓶中。气相吸附柱两端密封后避光保存。样品应尽快送至实验室分析。

8 样品提取

8.1 添加提取内标

一般情况下，应在样品进行提取处理前添加提取内标。

8.2 环境空气样品的提取

8.2.1 将滤膜放入索氏提取器中，用甲苯提取16~24h。

8.2.2 将PUF放入索氏提取器中，用丙酮提取16~24h。

8.2.3 将8.2.1和8.2.2两部分提取液分别进行浓缩，溶剂转换为正己烷，再次浓缩后合并，作为该环境空气样品的试样溶液。对试样溶液进行样品净化。

8.3 废气样品的提取

8.3.1 样品的洗出

8.3.1.1 气相吸附柱：将气相吸附柱中的吸附材料全部倒入烧杯中，转移至洁净的干燥器中充分干燥。

8.3.1.2 滤筒（或滤膜）：将滤筒架中的滤筒（或滤膜）取出，用 2mol/L 的盐酸处理滤筒（或滤膜）。转动滤筒（或滤膜）使烟尘与盐酸充分接触并观察发泡情况，必要时再添加盐酸，直到不再发泡为止。用布氏漏斗过滤盐酸处理液，并用水充分冲洗滤筒（或滤膜），再用少量甲醇（或丙酮）冲去水分。如滤筒架与滤筒（或滤膜）的连接部有可见灰尘，用水将灰尘冲入布氏漏斗中。将冲洗好的滤筒（或滤膜）放入烧杯中转移至洁净的干燥器中充分干燥。

8.3.1.3 用水、甲醇（或丙酮）冲洗烟枪内壁，将灰尘冲入布氏漏斗中，充分抽滤至干后，将布氏漏斗中的玻璃纤维滤膜放入烧杯中转移至洁净的干燥器中充分干燥。经布氏漏斗过滤得到的处理液进行液液萃取（8.3.2）。

8.3.2 液液萃取

将采样时收集的冷凝水、冲洗液（7.2.10）以及样品洗出时的处理液（8.3.1.3）混合，按照每 1L 溶液加 100mL 二氯甲烷的比例，震荡萃取，重复 3 次，萃取液用无水硫酸钠脱水。

8.3.3 样品提取

充分干燥后的吸附材料、滤筒（或滤膜）、滤纸以甲苯为溶剂进行索氏提取 16h 以上。

将上述 8.3.2 和 8.3.3 各部分萃取液和提取液分别进行浓缩，将溶剂转换为正己烷，再次浓缩后合并作为该废气样品的试样溶液。对试样溶液进行样品净化。

可选择使用其他符合提取要求、满足本方法质量控制/质量保证要求的提取装置进行样品的提取。

8.4 试样溶液的分割

可根据样品中二噁英类预期浓度的高低分取25%~100%(整数比例)的试样溶液作为分析用试样溶液, 剩余转移至棕色密封储液瓶中冷藏贮存。

9 样品净化

初步净化可以选择硫酸处理(9.1)-硅胶柱净化或多层硅胶柱(9.2)净化其中之一。进一步净化则可以选择氧化铝柱(9.3)净化或活性炭硅胶柱(9.4)净化其中之一。对于共存干扰较多的样品也可以组合使用多种净化步骤。

9.1 硫酸处理-硅胶柱净化

9.1.1 将试样溶液用浓缩器浓缩至 1ml~2mL。

9.1.2 将试样溶液浓缩液用 50ml~150mL 正己烷洗入分液漏斗, 每次加入适量(10ml~20mL)浓硫酸, 轻微振荡, 静置分层, 弃去硫酸层。根据硫酸层颜色的深浅重复操作 2~4 次。

9.1.3 正己烷层每次加入适量的水洗涤, 重复洗至中性。正己烷层经无水硫酸钠脱水后, 用浓缩器浓缩至至 1ml~2mL。

9.1.4 层析填充柱底部垫一小团石英棉, 用 10mL 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 20g~30g 硅胶和 20mL 正己烷, 用玻璃棒缓缓搅动赶掉气泡, 倒入层析填充柱, 让正己烷流出, 待硅胶层稳定后, 再充填约 10mm 厚的无水硫酸钠, 用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。

9.1.5 用 50mL 正己烷淋洗硅胶柱, 然后将浓缩液转移到硅胶柱上。用 150mL 正己烷淋洗, 调节淋洗速度约为 2.5mL/min(大约 1 滴/s)。

9.1.6 洗出液浓缩至至 1ml~2mL。

9.2 多层硅胶柱净化

9.2.1 将试样溶液用浓缩器浓缩至 1ml~2mL。

9.2.2 在层析填充柱底部垫一小团石英棉, 用 10mL 正己烷冲洗内壁。依次装填无水硫酸钠 4g, 硅胶 0.9g, 2%氢氧化钾硅胶 3g, 硅胶 0.9g, 44%硫酸硅胶 4.5g, 22%硫酸硅胶 6g, 硅胶 0.9g, 10%硝酸银硅胶 3g, 无水硫酸钠 6g, 用 100mL 正己烷淋洗硅胶柱。

9.2.3 将试样溶液浓缩液定量转移到多层硅胶柱上。

9.2.4 用 200mL 正己烷淋洗, 调节淋洗速度约为 2.5mL/min(大约 1 滴/s)。

9.2.5 洗出液浓缩至 1ml~2mL。

若多层硅胶柱颜色加深较多, 应重复上述 9.2.1~9.2.5 净化操作。

9.3 氧化铝柱净化

氧化铝柱净化是为了进一步去除样品中可能存在的干扰成分。

9.3.1 在层析填充柱底部垫一小团石英棉, 用 10mL 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 10g 氧

化铝和 10mL 正己烷，用玻璃棒缓缓搅动赶走气泡，倒入层析填充柱，让正己烷流出，待氧化铝层稳定后，再充填约 10mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 50mL 正己烷淋洗氧化铝柱。

9.3.2 将经过初步净化的洗出液浓缩液转移到氧化铝柱上。首先用 100mL 的 2%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5mL/min(大约 1 滴/s)。洗出液为第一组分。

9.3.3 然后用 150mL 的 50%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗氧化铝柱(淋洗速度约为 2.5mL/min)，得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英类。

9.3.4 将第二组分洗出液浓缩至 1ml~2mL。

9.4 活性炭硅胶柱净化

活性炭硅胶柱净化可以取代氧化铝柱净化。

9.4.1 在层析填充柱底部垫一小团石英棉，用 10mL 正己烷冲洗内壁。干法充填约 10mm 厚的无水硫酸钠和 1.0g 活性炭硅胶。注入 10mL 正己烷，敲击层析填充柱赶走气泡，再充填约 10mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 20mL 正己烷淋洗硅胶柱。

9.4.2 将经过初步净化的洗出液浓缩液转移到活性炭硅胶柱上。首先用 200mL 的 25%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5mL/min(大约 1 滴/s)。洗出液为第一组分。

9.4.3 然后用 200mL 甲苯溶液淋洗活性炭硅胶柱(淋洗速度约为 2.5mL/min)，得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英类。

9.4.4 将第二组分洗出液浓缩至 1ml~2mL。

9.5 其他样品净化方法

可以使用凝胶渗透色谱(GPC)、高压液相色谱(HPLC)、自动样品处理装置以及其他净化方法或装置等进行样品的净化处理。使用前应用标准样品或标准溶液进行分离和净化效果试验，并确认满足本方法质量控制/质量保证要求。

9.6 上机样品制备

9.6.1 样品的浓缩

由 9.3.4 或 9.4.4 所得的第二组分洗出液用高纯氮吹除多余的溶剂，浓缩至近干。

9.6.2 添加进样内标

添加 0.4ng~2.0ng 进样内标(5.11)，加入壬烷(或癸烷、甲苯)定容至适当体积，使进样内标浓度同制作相对响应因子的标准曲线进样内标浓度相同，封装后作为上机试样。

10 仪器分析

10.1 仪器条件

10.1.1 高分辨气相色谱条件设定

选择适当操作条件来分离2,3,7,8-氯代二噁英类化合物，推荐GC条件为：

进样方式：不分流进样1 μ L

进样口温度：270 $^{\circ}$ C

载气流量：1.0mL/min

色谱接口温度：270 $^{\circ}$ C

色谱柱：固定相 5%苯基95%聚甲基硅氧烷，柱长60m，内径0.25mm，膜厚0.25 μ m.

程序升温：初始温度140 $^{\circ}$ C,保持1分钟后以20 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温至200 $^{\circ}$ C，停留1分钟后以5 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温至220 $^{\circ}$ C,停留16分钟后以5 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温至235 $^{\circ}$ C后停留7分钟。以5 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温至310 $^{\circ}$ C停留10分钟。

也可使用其他操作条件参见附录 D。

10.1.2 高分辨质谱条件设定

设置仪器满足如下条件，并使用标准溶液或标准参考物质确认保留时间窗口。

10.1.2.1 使用SIM法选择待测化合物的两个监测峰离子进行监测，如表3所示(³⁷Cl-T₄CDD仅有一个监测峰离子)。

10.1.2.2 导入PFK得到稳定的响应后，优化质谱仪器参数使得表3中各质量范围内PFK峰离子的分辨率 \gt 10000，当使用的内标包含¹³C-O₈CDF时，分辨率应大于12000。

10.2 质量校正

仪器分析开始前需进行质量校正。监测表3中各质量范围内PFK峰离子的荷质比及分辨率，分辨率应全部达到10000以上，通过锁定质量模式进行质量偏移校正。校正过程完成后保存质量校正文件。

10.3 SIM 检测

10.3.1 按10.1节要求设置高分辨气相色谱—高分辨质谱联用仪条件。

10.3.2 注入PFK，响应稳定后，按10.1及10.2节要求进行仪器调谐与质量校正后分析试样。每12小时对分辨率及质量校正进行验证。不符合10.1及10.2节要求时应重新进行调谐及质量校正。

10.3.3 完成测定后，取得各监测离子的色谱图，确认PFK峰离子丰度差异 \lt 20%，检查是否存在干扰以及2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类的分离效果，最后进行数据处理。按各化合物的离子荷质比记录谱图。

10.4 相对响应因子制作

10.4.1 标准溶液测定

标准溶液浓度序列应有 5 种以上浓度，对每个浓度应重复 3 次进样测定。

10.4.2 离子丰度比确认

标准溶液中化合物对应的两个监测离子的离子丰度比应与理论离子丰度比一致，见表 4，变化范围应小于 15%。

10.4.3 信噪比确认

标准溶液浓度序列中最低浓度的化合物信噪比(S/N)应大于 10。取谱图基线测量值标准偏差的 2 倍作为噪声值 N。也可以取噪声最大值和最小值之差的 2/5 作为噪声值 N。以噪声中线为基准，到峰顶的高度为峰高(信号 S)。

表3 质量数设定(监测离子和锁定质量数)

同类物	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	
T ₄ CDDs	319.8965	321.8936		
P ₅ CDDs		355.8546	357.8517*	
H ₆ CDDs		389.8157	391.8127*	
H ₇ CDDs		423.7767	425.7737	
O ₈ CDD		457.7377	459.7348	
T ₄ CDFs		303.9016	305.8987	
P ₅ CDFs			339.8597	341.8568
H ₆ CDFs			373.8207	375.8178
H ₇ CDFs			407.7818	409.7788
O ₈ CDF			441.7428	443.7398
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDDs		331.9368	333.9339	
³⁷ Cl ₄ -T ₄ CDD	327.8847			
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs		367.8949		369.8919
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs		401.8559		403.8530
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs		435.8169		437.8140
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD		469.7780		471.7750
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.9419	317.9389		
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs		351.9000		353.8970
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	383.8369	385.8610		
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs	417.8253	419.8220		
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	451.7860	453.7830		
PFK (Lock mass)		292.9825(四氯代二噁英类定量用) 354.9792(五氯代二噁英类定量用) 392.9760(六氯代二噁英类定量用) 430.9729(七氯代二噁英类定量用) 442.9729(八氯代二噁英类定量用)		

注：* 可能存在 PCBs 干扰

10.4.4 相对响应因子

与各浓度点待测化合物相对应的提取内标的相对响应因子(RRF_{cs})由(1)式算出，并计算

其平均值和相对标准偏差，相对标准偏差应在±20%以内，否则应重新制作校准曲线。

$$RRF_{es} = \frac{Q_{es}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{es}} \dots\dots\dots(1)$$

式中： Q_{es} — 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q_s — 标准溶液中待测化合物的绝对量，pg；

A_s — 标准溶液中待测化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es} — 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和。

表4 根据氯原子同位素丰度比推算的理论离子丰度比

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
T ₄ CDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
P ₅ CDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		
H ₆ CDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
H ₇ CDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
O ₈ CDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
T ₄ CDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
P ₅ CDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		
H ₆ CDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
H ₇ CDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
O ₈ CDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11

注：(1)M 表示质量数最低的同位素；

(2)以最大离子丰度作为 100%。

同样，分别用(2)式和(3)式计算进样内标相对于提取内标以及提取内标相对于采样内标的相对响应因子 RRF_{rs} 和 RRF_{ss}。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{es}} \times \frac{A_{es}}{A_{rs}} \dots\dots\dots(2)$$

式中： Q_{rs} — 标准溶液中进样内标物质的绝对量，pg；

Q_{es} — 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

A_{es} — 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和；

A_{rs} — 标准溶液中进样内标物质的监测离子峰面积之和。

$$RRF_{ss} = \frac{Q_{es}}{Q_{ss}} \times \frac{A_{ss}}{A_{es}} \dots\dots\dots(3)$$

式中： Q_{es} — 标准溶液中提取内标物质的绝对量， μg ；

Q_{ss} — 标准溶液中采样内标物质的绝对量， μg ；

A_{ss} — 标准溶液中采样内标物质的监测离子峰面积之和；

A_{es} — 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和。

10.5 样品测定

取得相对响应因子之后，对处理好的分析样品按下述步骤测定：

10.5.1 标准溶液确认

选择中间浓度的标准溶液，按一定周期或频次(每 12 小时或每批样品测定至少 1 次)测定。浓度变化不应超过 $\pm 35\%$ ，否则应查找原因，重新测定或重新制作相对响应因子。

10.5.2 测定样品

将空白样品和分析试样按照10.3所述的程序进行测定，得到二噁英类各监测离子的色谱图。

11 数据处理

11.1 色谱峰确认

11.1.1 进样内标的确认

分析试样中进样内标的峰面积应不低于标准溶液中进样内标峰面积的 70%。否则应查找原因，重新测定。

11.1.2 色谱峰确认

在色谱图上，对信噪比 S/N 大于 3 以上的色谱峰视为有效峰。

11.1.3 峰面积：对 11.1.2 中确认的色谱峰进行峰面积计算。

11.2 定性

11.2.1 二噁英类同类物

二噁英类同类物的两监测离子在指定保留时间窗口内，并同时存在且其离子丰度比与表 4 所列理论离子丰度比一致，相对偏差小于 15%。同时满足上述条件的色谱峰被定性为二噁英类物质。

11.2.2 2,3,7,8-氯代二噁英类

除满足 11.2.1 部分要求外，色谱峰的保留时间应与标准溶液一致($\pm 3s$ 以内)，同内标物质的相对保留时间亦与标准溶液一致($\pm 0.5\%$ 以内)。同时满足上述条件的色谱峰被定性为

2,3,7,8-氯代二噁英类。

11.3 定量

11.3.1 采用内标法计算分析试样中被检出的二噁英类化合物的绝对量(Q)，按(4)式计算2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类的 Q。对于非 2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类，采用具有相同氯原子取代数的 2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类 RRF_{es} 均值计算。

$$Q = \frac{A}{A_{es}} \times \frac{Q_{es}}{RRF_{es}} \dots\dots\dots(4)$$

式中： Q — 分析试样中待测化合物的量， ng；
A — 色谱图上待测化合物的监测离子峰面积之和；
 A_{es} — 提取内标的监测离子峰面积之和；
 Q_{es} — 提取内标的添加量， ng；
 RRF_{es} — 待测化合物相对提取内标的相对响应因子。

11.3.2 根据所计算的同类物的 Q，用(5)式计算出气体样品中的待测化合物浓度，结果修约为 2 位有效数字。

$$\rho = \frac{Q}{V_{sd}} \dots\dots\dots(5)$$

式中： ρ — 样品中待测化合物的浓度，对于环境空气样品单位为 $\text{pg}/\text{m}^3(0^\circ\text{C}, 101.325\text{kPa})$ ，
对于废气样品单位为 ng/m^3 (标准状态)；
Q — 分析试样中待测化合物的总量， ng；
 V_{sd} — 气体样品采集量， m^3 (标准状态)。

对废气样品要进行氧气浓度校正，用实测浓度 ρ_i 代入(6)式求出换算浓度。

$$\rho = \frac{21 - O_n}{21 - O_s} \times \rho_i \dots\dots\dots(6)$$

式中： ρ — 二噁英类换算浓度， ng/m^3 (标准状态)；
 O_n — 换算氧气浓度， 11%；
 O_s — 废气中的氧气浓度， %(若废气中氧气浓度超过 20%，则取 $O_s=20$)；
 ρ_i — 废气中的二噁英类实测浓度， ng/m^3 (标准状态)。

11.4 回收率确认

11.4.1 提取内标的回收率

根据提取内标峰面积与进样内标峰面积的比以及对应的相对响应因子(RRF_{rs})均值，按照(7)式计算提取内标的回收率。当表 5 所列内标物质用作提取内标时，回收率应满足规定

的范围。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100\%}{Q_{es}} \dots\dots\dots(7)$$

式中： R — 提取内标回收率， %；
 A_{es} — 提取内标的监测离子峰面积之和；
 A_{rs} — 进样内标的监测离子峰面积之和；
 Q_{rs} — 进样内标的添加量， ng；
 RRF_{rs} — 提取内标相对于进样内标的相对响应因子；
 Q_{es} — 提取内标的添加量， ng。

表 5 提取内标回收率

内标		范围	内标		范围
四氯代	¹³ C-2378-T ₄ CDD	25%~164%	¹³ C-2378-T ₄ CDF		24%~169%
五氯代	¹³ C-12378-P ₅ CDD	25%~181%	¹³ C-12378-P ₅ CDF		24%~185%
			¹³ C-23478-P ₅ CDF		21%~178%
六氯代	¹³ C-123478-H ₆ CDD	32%~141%	¹³ C-123478-H ₆ CDF		32%~141%
	¹³ C-123678-H ₆ CDD	28%~130%	¹³ C-123678-H ₆ CDF		28%~130%
			¹³ C-234678-H ₆ CDF		28%~136%
			¹³ C-123789-H ₆ CDF		29%~147%
七氯代	¹³ C-1234678-H ₇ CDD	23%~140%	¹³ C-1234678-H ₇ CDF		28%~143%
			¹³ C-1234789-H ₇ CDF		26%-138%
八氯代	¹³ C-O ₈ CDD	17%-157%			

11.4.2 采样内标的回收率

根据采样内标峰面积与提取内标峰面积的比以及对应的相对响应因子(RRF_{ss})，按照(8)式计算采样内标的回收率，并确认采样内标的回收率在 70%~130%的范围之内。

$$R_s = \frac{A_{ss}}{A_{es}} \times \frac{Q_{es}}{RRF_{ss}} \times \frac{100}{Q_{ss}} \dots\dots\dots(8)$$

式中： R_s — 采样内标回收率(%)；
 A_{ss} — 采样内标的监测离子峰面积之和；
 A_{es} — 提取内标的监测离子峰面积之和；
 Q_{es} — 提取内标的添加量， ng；

RRF_{ss} — 内标相对于采样内标的相对响应因子;

Q_{ss} — 采样内标的添加量, ng。

11.5 检出限

11.5.1 仪器检出限

选择制作相对响应因子的系列浓度标准溶液中最低浓度的标准溶液进行 5 次以上重复测定, 对溶液中二噁英类的 2,3,7,8-氯代二噁英类进行定量, 计算测定值的标准偏差 s, 取标准偏差的 3 倍(3s), 修约为 1 位有效数字作为仪器检出限。仪器检出限限值规定为四氯~五氯代二噁英类 0.1pg, 六氯~七氯代二噁英类 0.2pg, 八氯代二噁英类 0.5pg。当测得仪器检出限高于限值时, 应查找原因, 重新测定使其满足标准限值的要求。实验室应定期对仪器的检出限进行检验和确认。

11.5.2 方法检出限

使用与实际采样操作相同的采样材料和试剂(如吸收液、吸附剂、滤筒等), 按照本方法进行提取, 提取液中添加标准物质, 添加量为仪器检出限的 3~10 倍; 进行与样品处理相同的净化、仪器分析、定性和定量。重复上述测定操作至少 5 次, 计算测定值的标准偏差, 取标准偏差的 3 倍, 结果修约为 1 位有效数字作为方法检出限。

11.5.3 样品检出限

根据(9)式计算样品检出限。要求样品检出限达到评价浓度的 1/10 以下。

$$\rho_{DL} = \frac{D_L}{1000} \times \frac{v}{v_i} \times \frac{1}{V_{sd}} \dots\dots\dots(9)$$

式中: ρ_{DL} — 样品检出限, ng/m³ (标准状态);

D_L — 方法检出限, pg;

v — 制成分析样品的量, μ l;

v_i — GC/MS 进样量, μ l;

V_{sd} — 气体采样量, m³(标准状态)。

12 报告

12.1 报告格式

结果报告宜采用表格的形式, 表中应包括测定对象、实测浓度、换算浓度(含氧量换算)、所采用的毒性当量因子以及毒性当量浓度等内容, 参见附录 E 中的例子。

12.2 测定对象

测定对象包括各个 2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类、四氯~八氯代二噁英类(T4CDDs~

O8CDD 和 T4CDFs~O8CDF)的同类物及其总和(表 6)。

12.3 计算

12.3.1 实测浓度

大于样品检出限的二噁英类同类物浓度直接记录，低于样品检出限的浓度记为N.D. (低于样品检出限)。同类物总量浓度根据各异构体浓度累加计算，二噁英类总量浓度则根据各同类物浓度累加计算。

12.3.2 毒性当量计算

2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类的实测浓度进一步换算为毒性当量浓度(TEQ)，毒性当量浓度为实测浓度与该同类物的毒性当量因子(表 7)的乘积。对于低于样品检出限的测定结果如无特别指明，使用样品检出限计算毒性当量。

表6 二噁英类测定对象的表示方法

氯取代数	PCDDs		PCDFs	
四氯	T ₄ CDDs	2,3,7,8-T ₄ CDD 其它 T ₄ CDDs	T ₄ CDFs	2,3,7,8-T ₄ CDF 其它 T ₄ CDFs
五氯	P ₅ CDDs	1,2,3,7,8-P ₅ CDD 其它 P ₅ CDDs	P ₅ CDFs	1,2,3,7,8-P ₅ CDF 2,3,4,7,8-P ₅ CDF 其它 P ₅ CDFs
六氯	H ₆ CDDs	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD 其它 H ₆ CDDs	H ₆ CDFs	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF 2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF 其它 H ₆ CDFs
七氯	H ₇ CDDs	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD 其它 H ₇ CDDs	H ₇ CDFs	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF 1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF 其它 H ₇ CDFs
八氯	O ₈ CDD	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	O ₈ CDF	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF
Σ(四氯~八氯)	总 PCDDs		总 PCDFs	
	Σ(PCDDs+PCDFs)			

12.3.3 浓度单位

空气样品的实测浓度单位以 pg/m^3 表示，毒性当量浓度单位以 $\text{pg TEQ}/\text{m}^3$ 表示；废气样品的实测浓度单位以 ng/m^3 表示，毒性当量浓度单位以 $\text{ng TEQ}/\text{m}^3$ 表示。在没有特别注明的情况下，均指标准状况下的浓度。

12.3.4 数值修约与表达

报告检出限按数值修约规则 GB 8170 修约为 1 位有效数字。浓度结果位数应与检出限位数相同，按数值修约规则 GB 8170 修约为 2 位或 1 位有效数字。

表7 二噁英类的毒性当量因子(TEF)

二噁英类		WHO-TEF(2005)	I-TEF
PCDDs	2,3,7,8-T ₄ CDD	1	1
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.5
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.01	0.01
	O ₈ CDD	0.0003	0.001
	其他 PCDDs	0	0
PCDFs	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.03	0.05
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.3	0.5
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01	0.01
	O ₈ CDF	0.0003	0.001
	其他 PCDFs	0	0

可以根据监测的要求使用不同的 TEF 来计算二噁英类的浓度，在监测报告中须注明使用的 TEF 的版本。

13 质量控制和质量保证

使用本方法的实验室应具备合乎要求的样品分析能力、标准物质和空白操作以及数据评价和质量控制能力，所有分析结果应符合本方法所规定的质量保证要求。

13.1 数据可靠性保证

13.1.1 内标回收率

13.1.1.1 采样内标的回收率：应对采样内标的回收率进行确认，采样内标的回收率应在70%~130%的范围。

13.1.1.2 提取内标的回收率：必须始终对提取内标的回收率进行确认。提取内标的回收率应符合表5规定的范围。

13.1.2 检出限确认

针对二噁英类分析的特殊性，本方法规定了三种检出限，即仪器检出限、方法检出限和样品检出限。应对三种检出限进行检验和确认。

13.1.2.1 仪器检出限

定期进行检查和调谐仪器，当改变测量条件时应重新确认仪器检出限。

13.1.2.2 方法检出限：应定期检查和确认方法检出限，特别是当样品制备或测试条件改变时，必须检验和确认方法检出限。应当注意，不同的实验条件或操作人员可能得到不同的方法检出限。

13.1.2.3 样品检出限：样品检出限应低于评价对象浓度的1/10。对每一个样品都要计算样品检出限。如果评价对象的排放标准或质量标准中规定了分析方法的检出限，则本方法的样品检出限应达到其规定要求。

13.1.2.4 样品测定时的检出限确认：对于实际样品测定时未检出的2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类，应该用靠近峰的基线求出噪声值，并利用标准溶液的色谱图计算检出限，该计算结果应小于或等于方法检出限。若计算检出限大于方法检出限，应查找原因，重新进行样品制备或分析操作。

13.1.3 空白实验

空白实验分为三种：操作空白、试剂空白、运输空白。操作空白用来检查样品制备过程的污染程度；试剂空白监视分析仪器的污染情况；运输空白是对从采样、送样到仪器分析的全过程污染检验。

13.1.3.1 操作空白

操作空白实验的目的是为了建立一个不受污染干扰的分析环境。操作空白除无实际样品外，按照与样品分析相同的操作步骤进行样品制备、前处理、仪器分析和数据处理，操作空白应低于评价浓度的1/10。在样品制备过程有重大变化时(如使用新的试剂或仪器设备，或

者仪器维修后再次使用时)或样品间可能存在交叉污染时(如高浓度样品)应进行操作空白的分析。

13.1.3.2 试剂空白

任何样品的仪器分析都应该同时分析待测样品溶液所使用的溶剂作为试剂空白。所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

13.1.3.3 运输空白

运输空白实验的目的是检查从准备采样到样品分析过程中存在的污染情况。按照本标准的规定准备采样材料和溶液并带至采样现场,但是不进行实际采样操作;带回实验室并完成其余分析步骤,所得结果为运输空白。运输空白实验的频度约为采样总数的 10%。对于空气样品,每次采样都要进行运输空白实验。空白值较低时,污染可忽略不计。运输空白值较高时,如果样品实测值远大于运输空白值(例如规定两者相差 2 个数量级以上),则可以从样品实测值中扣除运输空白值。而如果运输空白值接近甚至大于样品实测值,则被认为是分析失误或操作异常,应查找污染原因,消除污染后重新采样分析。

13.1.4 平行实验

用 2 台仪器同时采集相同的气体,得到平行样品。有条件时平行实验频度取样品总数的 10%左右。对于 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类,大于检出限 3 倍以上的平行实验结果取平均值,单次平行实验结果应在平均值的 $\pm 30\%$ 以内。

如果条件不许可,可以省略平行样品的采集这一步。条件许可时,也不要求每次都进行平行实验。

13.1.5 标准溶液

标准溶液应当装在密封的玻璃容器中避光冷藏保存,以避免由于溶液挥发引起的浓度变化。建议在每次使用前后称量并记录标准溶液的重量。。

13.2 操作要求

13.2.1 采样

13.2.1.1 采样器材的准备和保存: 采样设备和材料(过滤材料、吸附材料等)应当在使用之前充分洗净。过滤及吸附材料应贮存在密闭容器中以避免污染。

13.2.1.2 采样器的安装和使用: 安装工具和采样器部件应冲洗干净以减少引起污染的可能性。应固定好所有组件,检查仪器密闭状态,确保操作时无泄露。

13.2.1.3 气体流量计: 应保证气体流量计达到方法的精确度要求,并且定期校准。

13.2.1.4 样品的代表性

应根据相应样品的采样标准或规范确认样品的代表性。废气采样应当避开采样对象

的不稳定工作阶段，最好在工作条件稳定 1h 后开始采样。

如果采样过程中出现故障或其他变化，则应详细记录故障或变化情况以及采取的措施和效果。

13.2.1.5 样品的贮存和运输

采集到的样品应被贮存在密闭容器内以防泄露或被周围环境所污染。样品运输或贮存时应避光，应冷藏贮存。

13.2.2 样品制备

样品制备过程中应注意以下事项：

13.2.2.1 样品的提取

对于液相样品的萃取，应严格掌握液-液萃取条件，确保萃取发生在目标溶剂层。对于应用索氏提取器的固体样品，在索氏提取之前应得到充分干燥(在干净的干燥器中风干)。有条件时应选择带有水分分离功能的索氏提取器。

13.2.2.2 硫酸处理-硅胶柱净化或多层硅胶柱净化

应确认淋洗后的样品溶液无明显着色。改变净化柱的填充材料的类型或用量时，以及改变淋洗溶剂的种类或用量时，应通过制作淋洗曲线等方法优化实验条件，避免样品中的二噁英类在净化过程中的损失。

13.2.1.3 氧化铝柱净化

在氧化铝活性较低时，可能发生 1,3,6,8-T₄CDD 和 1,3,6,8-T₄CDF 被淋洗到第一组分以及第二组分中的 O₈CDD 和 O₈CDF 未被淋洗出来等异常情况。生产批次以及开启封口后的贮存时间和贮存条件的不同对氧化铝的活性会产生较大影响。上述问题产生时，应通过制作淋洗曲线等方法优化实验条件。

13.2.1.4 活性炭柱净化

活性炭硅胶使用前应使用飞灰提取液进行分离试验，优化实验条件。

13.2.3 定性和定量

13.2.3.1 气相色谱

应定期确认响应因子是否稳定、待测化合物的保留时间是否在合理的范围内以及色谱峰是否能够有效分离。如果出现异常，可以尝试把色谱柱的一端或两端截掉 10cm~30cm 或重新老化色谱柱；如果问题仍没有解决，则应更换新的色谱柱。

13.2.3.2 质谱仪

用质量校准物质（PFK）调谐并进行质量校正，确认动态分辨率满足要求。定期检查并纪录仪器的基本参数。

13.2.3.3 参数设置

根据标准溶液的色谱峰保留时间对时间窗口进行分组,使得待测化合物以及相应内标的色谱峰在适当的时间窗口中出现。每组时间窗口中的选择离子的检测周期应小于1s。

13.2.3.4 仪器的维护

为保证气相色谱/质谱联用仪的工作性能,应定期检查和维护 HRGC-HRMS 系统,定期清洗和更换进样口以及离子源等易受到污染的部件。

13.2.3.5 仪器稳定性

定期测定并计算相对响应因子,同使用的相对响应因子值比较,变化范围应在±35%范围内,否则应查找原因,重新制作相对响应因子。

13.2.4 玻璃器皿的清洗

使用过的玻璃器皿应及时清洗。使用中性或碱性洗涤剂清洗玻璃器皿,再用清水及水充分冲洗玻璃器皿内、外壁,在洁净的空间中使其晾干。若使用烘箱进行烘干,注意要使用专用烘箱(即该烘箱只用于烘干玻璃器皿,不用于其它分析操作),烘箱设定温度不宜过高以免玻璃器皿表面产生活性点对目标化合物进行吸附。用于分析高、低浓度样品的玻璃器具应分别在不同的清洗器中进行清洗,避免交叉污染。

13.3 分析记录

记录、整理并保存下列信息:

13.3.1 采样工具、采样材料和试剂的准备、处理和贮存条件等。

13.3.2 采样记录:包括采样日期、采样方法、采样点位信息、采样量、样品编号及名称等信息。

13.3.3 样品处理:包括分析时间、提取和净化、提取液分取比例、内标添加记录等信息

13.3.4 分析仪器记录:包括仪器调谐、操作条件等信息。

13.3.5 质控记录:内标回收率、空白结果等。

13.3.6 结果报告

13.3.7 色谱文件、数据计算表格等电子文档。

13.4 质量管理报告

记录下列与质量管理有关的信息,必要时提交含有这些数据的报告。

13.4.1 气体流量计的校准和溯源。

13.4.2 气相色谱/质谱联用仪的例行检查、调谐和校准记录。

13.4.3 标准物质的生产商和溯源。

- 13.4.4 检出限结果及确认。
- 13.4.5 空白实验结果及确认。
- 13.4.6 回收率结果及确认。
- 13.4.7 分析操作的原始记录（全过程）。

14 废物处理

- 14.1 实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。
- 14.2 气相色谱分流口及质谱机械泵废气应通过活性炭柱、含油或高沸点醇的吸收管排出。
- 14.3 实验过程中产生的 pH<2 的含盐酸样品应进行中和后排放。
- 14.4 液体及可溶性废弃物可溶解于甲醇或乙醇中并以紫外灯(波长低于 290nm)照射处理，若无二噁英类检出后可按普通废物处置。
- 14.5 二噁英类在800℃以上可以有效降解。口罩、塑料手套和滤纸等低浓度水平废弃物可委托具有资质的设施进行焚化处置。
- 14.6 实验室产生的废弃物属于危险废物时，按有关法律规定进行处置。

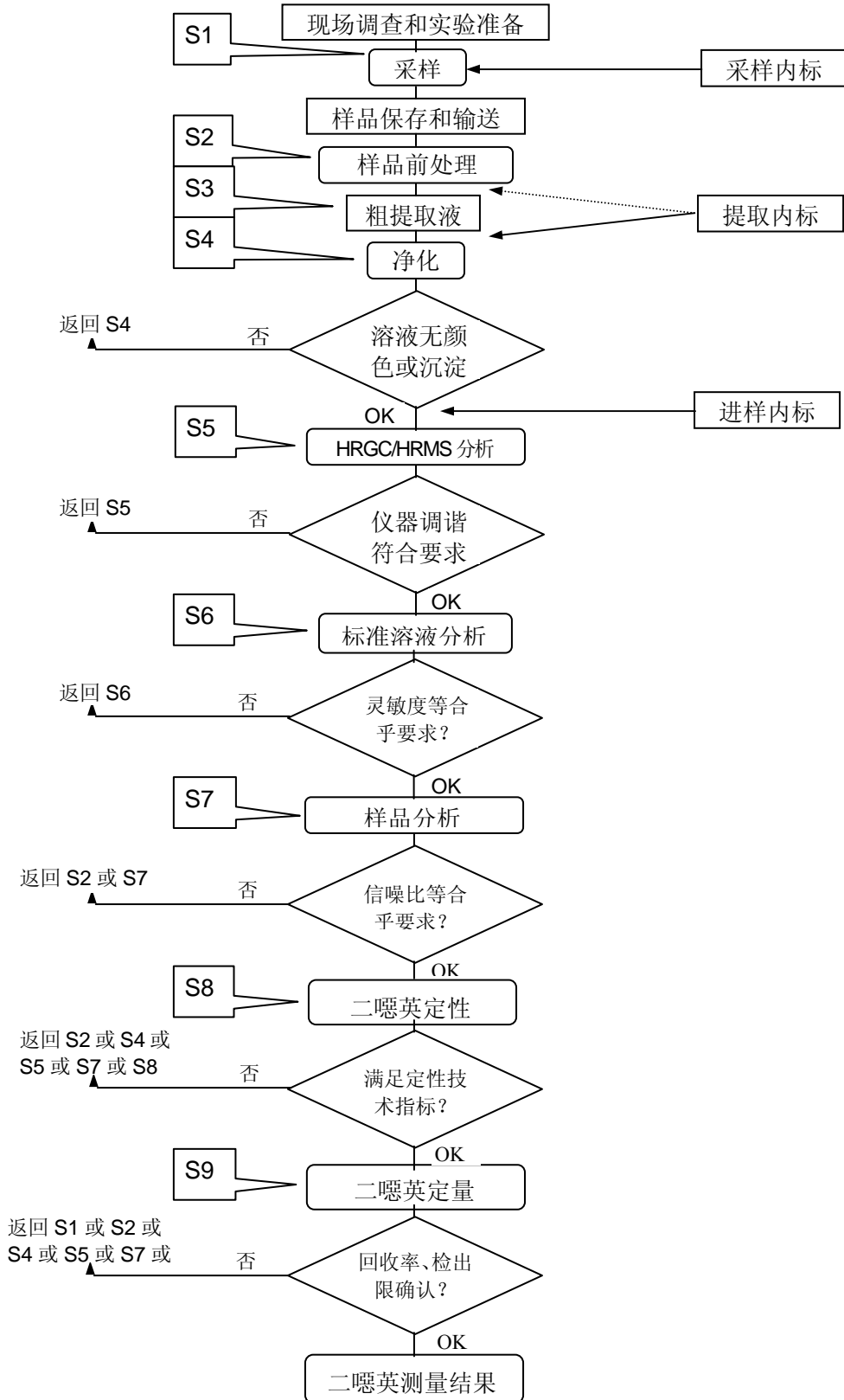
15 注意事项

本方法中提及的试剂及化合物具有一定健康风险，应尽量减少分析人员对这些化合物的暴露。

- 15.1 分析人员应了解二噁英类分析操作以及相关的风险，并接受相关的专业培训。建议实验室的分析人员定期进行日常体检。
- 15.2 实验室应选用可直接使用的低浓度标准物质，减少或避免对高浓度标准物质的操作。
- 15.3 实验室应配备手套、试验服，安全眼镜或面具、可用于放射性物质处理的手套箱及通风橱等保护措施。

附录 A
(规范性附录)

二噁英类分析流程图



附录 B

(资料性附录)

二噁英类内标物质使用举例

内标物质	例 1			例 2			例 3			例 4		
	采 样 内 标	提 取 内 标	进 样 内 标	采 样 内 标	提 取 内 标	进 样 内 标	采 样 内 标	提 取 内 标	进 样 内 标	采 样 内 标	提 取 内 标	进 样 内 标
$^{13}\text{C}_{12-1,2,7,8-\text{T}_4\text{CDF}}$				○								
$^{13}\text{C}_{12-2,3,7,8-\text{T}_4\text{CDF}}$		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4-\text{T}_4\text{CDD}}$			○			○			○			○
$^{13}\text{C}_{12-2,3,7,8-\text{T}_4\text{CDD}}$		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8-\text{P}_5\text{CDF}}$	○				○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12-2,3,4,7,8-\text{P}_5\text{CDF}}$		○						○		○		
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8-\text{P}_5\text{CDD}}$		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4,7,8-\text{H}_6\text{CDF}}$		○						○		○		
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,6,7,8-\text{H}_6\text{CDF}}$		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8,9-\text{H}_6\text{CDF}}$	○							○				
$^{13}\text{C}_{12-2,3,4,6,7,8-\text{H}_6\text{CDF}}$		○						○				
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4,7,8-\text{H}_6\text{CDD}}$		○						○		○		
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,6,7,8-\text{H}_6\text{CDD}}$		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8,9-\text{H}_6\text{CDD}}$			○			○			○			○
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4,6,7,8-\text{H}_7\text{CDF}}$		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4,7,8,9-\text{H}_7\text{CDF}}$	○			○				○		○		
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4,6,7,8-\text{H}_7\text{CDD}}$		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4,6,7,8,9-\text{O}_8\text{CDF}}$		○										
$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4,6,7,8,9-\text{O}_8\text{CDD}}$		○			○			○			○	
$^{37}\text{Cl}_4-2,3,7,8-\text{T}_4\text{CDD}$							○			○		

附录 C

(资料性附录)

标准溶液浓度序列举例

标准物质和内标物质	浓度 (ng/ml)				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
2,3,7,8-T ₄ CDD 1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.4	2.0	10	40	200
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.0	5.0	25	100	500
O ₈ CDD	2.0	10	50	200	1000
2,3,7,8-T ₄ CDF 1,2,3,7,8-P ₅ CDF 2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.4	2.0	10	40	200
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF 2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF 1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.0	5.0	25	100	500
O ₈ CDF	2.0	10	50	200	1000
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF ¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	200	200	200	200	200

附录 D

(资料性附录)

仪器设定条件举例

例一:

气相色谱	<p>①分析对象: T₄CDDs、T₄CDFs、P₅CDFs 同类物及其 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱: SP-2331, 内径 0.32mm, 长 60m, 膜厚 0.2μm 柱温: 100℃(1.5min)→(20℃/min)→180℃→(3℃/min)→260℃(25min) 进样口温度: 260℃</p> <p>②分析对象: P₅CDDs、H₆CDDs、H₆CDFs 同类物及其 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱: SP-2331, 内径 0.32mm, 长 60m, 膜厚 0.2μm 柱温: 100℃(1.5min)→(20℃/min)→210℃→(3℃/min)→260℃(25min) 进样口温度: 260℃</p> <p>③分析对象: H₇CDD/Fs、O₈CDD/F 同类物及其 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱: DB-17, 内径 0.32mm, 长 30m, 膜厚 0.15μm 柱温: 100℃(1.5min)→(20℃/min)→200℃→(10℃/min)→280℃(5min) 进样口温度: 280℃ 以上进样方式均为不分流进样(90s), 进样量均为 1μl</p>
质谱	分辨率: 大于 10000; 电子加速电压: 70V; 离子化电流: 1mA; 离子源温度: 260℃; 检测方法: SIM 法(lock MS)

例二:

气相色谱	<p>①分析对象: T₄CDDs~H₆CDDs、T₄CDFs~H₆CDFs 同类物及其 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱: SP-2331, 内径 0.25mm, 长 60m, 膜厚 0.2μm 柱温: 100℃(1min)→(20℃/min)→200℃→(2℃/min)→260℃ 进样口温度: 260℃</p> <p>②分析对象: H₇CDD/Fs、O₈CDD/F 同类物及其 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱: HP-5, 内径 0.20mm, 长 25m, 膜厚 0.25μm 柱温: 100℃(1min)→(20℃/min)→200℃→(5℃/min)→300℃ 进样口温度: 300℃ 以上进样方式均为不分流进样(60s), 进样量均为 1μl</p>
质谱	分辨率: 大于 10000; 电子加速电压: 70V; 离子化电流: 1mA; 离子源温度: 270℃; 检测方法: SIM 法(lock MS)

例三:

气相色谱	分析对象: T ₄ CDDs~O ₈ CDD、T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同类物及总量和 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱: DB-5ms, 内径 0.32mm, 长 60m, 膜厚 0.25μm 柱温: 160℃(2min)→(5℃/min)→220℃(16min)→(5℃/min)→235℃(7min)→(5℃/min)→330℃ 进样口温度: 270℃ 进样方式: 不分流进样 进样量: 1μl
质谱	分辨率: 大于 10000; 色质接口温度: 290℃; 离子源温度: 220℃; 离子化电流: 0.6mA; 离子加速电压: 7.5kV; 检测方法: SIM 法(lock MS)

附录 E

(资料性附录)

废气中二噁英类测定报告格式举例

二噁英类		实测浓度(ρ_s)	换算浓度(ρ)	毒性当量浓度(TEQ)	
		ng/m ³	ng/m ³	I-TEF	ng/m ³
多 氯 二 苯 并 对 二 噁 英	2,3,7,8-T ₄ CDD			×1	
	T ₄ CDDs			—	—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD			×0.5	
	P ₅ CDDs			—	—
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD			×0.1	
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD			×0.1	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD			×0.1	
	H ₆ CDDs			—	—
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD			×0.01	
	H ₇ CDDs			—	—
	O ₈ CDD			×0.001	
	PCDDs 总量			—	
多 氯 二 苯 并 呋 喃	2,3,7,8-T ₄ CDF			×0.1	
	T ₄ CDFs			—	—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF			×0.05	
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF			×0.5	
	P ₅ CDFs			—	—
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF			×0.1	
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF			×0.1	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF			×0.1	
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF			×0.1	
	H ₆ CDFs			—	—
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF			×0.01	
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF			×0.01	
	H ₇ CDFs			—	—
	O ₈ CDF			×0.001	
PCDFs 总量			—		
二噁英总量(PCDDs+PCDFs)				—	

- 【注】 1. 实测浓度 (ρ_s): 二噁英浓度测定值 (ng/m³)。
 2. 换算浓度 (ρ): 二噁英浓度的 11% 含氧量换算值 (ng/m³ at O₂=11%);

$$\rho = (21-11) / (21-O_s) \times \rho_s$$
 式中, O_s: 废气中含氧量, %。
 3. 毒性当量浓度 (TEQ): 2,3,7,8-T₄CDD 毒性当量 (ng/m³)。

附录 F

(资料性附录)

空气中二噁英类测定报告格式举例

二噁英类		实测浓度	毒性当量浓度(TEQ)	
		pg/m ³	I-TEF	pg/m ³
多 氯 二 苯 并 对 二 噁 英	2,3,7,8-T ₄ CDD		×1	
	T ₄ CDDs		—	—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD		×0.5	
	P ₅ CDDs		—	—
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD		×0.1	
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD		×0.1	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD		×0.1	
	H ₆ CDDs		—	—
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD		×0.01	
	H ₇ CDDs		—	—
	O ₈ CDD		×0.001	
	PCDDs 总量		—	
多 氯 二 苯 并 呋 喃	2,3,7,8-T ₄ CDF		×0.1	
	T ₄ CDFs		—	—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF		×0.05	
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF		×0.5	
	P ₅ CDFs		—	—
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF		×0.1	
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	H ₆ CDFs		—	—
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF		×0.01	
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF		×0.01	
	H ₇ CDFs		—	—
	O ₈ CDF		×0.001	
PCDFs 总量		—		
二噁英总量(PCDDs+PCDFs)			—	

- 【注】 1. 实测浓度 (ρ): 样品中二噁英浓度测定值, pg/m³ (1pg=10⁻¹²g)。
 2. 毒性当量浓度 (TEQ): 2,3,7,8-T₄CDD 毒性当量 (pg/m³)。
 3. 空气采样量: m³。
 4. 检出限: 当实测浓度低于检出限时用“N.D.”表示, 计算毒性当量浓度时以 0 (或者 1/2 检出限或者检出限) 计。