

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 77.3—202□

代替 HJ 77.3—2008

固体废物 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

**Solid waste—Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and
polychlorinated dibenzofurans—Isotope dilution / high resolution gas
chromatography-high resolution mass spectrometry**

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	3
5 干扰和消除	3
6 试剂和材料	3
7 仪器和设备	6
8 样品	7
9 分析步骤	11
10 结果计算与表示	13
11 准确度	18
12 质量保证和质量控制	19
13 报告	21
14 注意事项	21
附 录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	22
附 录 B（资料性附录） 二噁英类名称及异构体数目	23
附 录 C（规范性附录） 2,3,7,8-氯代二噁英类的毒性当量因子	24
附 录 D（资料性附录） 二噁英类采样分析流程	25
附 录 E（资料性附录） 二噁英类校准溶液系列示例	26
附 录 F（资料性附录） 二噁英类内标物质使用示例	27
附 录 G（资料性附录） 样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例	28
附 录 H（资料性附录） 二噁英类监测离子理论离子丰度比	29
附 录 I（资料性附录） 方法的准确度	30
附 录 J（资料性附录） 报告格式示例	36

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固体废物和固体废物浸出液中二噁英类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物和固体废物浸出液中二噁英类的同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准的附录A和附录C为规范性附录，附录B、附录D~附录J为资料性附录。

本标准是对《固体废物 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》（HJ 77.3-2008）的修订。

《固体废物 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》（HJ 77.3-2008）首次发布于2008年，起草单位为国家环境分析测试中心。本次为第一次修订。主要修订内容如下：

- 增加了固体废物浸出液的测定方法；
- 增加了干扰及消除、方法检出限、测定下限、样品保存时间、准确度等内容；
- 删除了符号和缩略语、废物处理等内容；
- 修改了规范性引用文件、试剂和材料、仪器和设备、样品、结果计算与表示、报告等内容；
- 完善了分析步骤、质量保证和质量控制等内容。

自本标准实施之日起，《固体废物 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》（HJ 77.3-2008）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心、浙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位：生态环境部华南环境科学研究所、重庆市生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、天津市生态环境监测中心、中国科学院大连化学物理研究所、国环绿洲（固安）环境科技有限公司。

本标准生态环境部2020年00月00日批准。

本标准自2020年00月00日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 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

警告：实验中使用的溶剂和标准样品溶液等具有毒性，试剂配制及样品前处理过程应在通风橱中操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物和固体废物浸出液中二噁英类的同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于固体废物和固体废物浸出液中二噁英类的测定。

固体废物取样量为 10 g，定容体积为 40 μL 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.2 ng/kg~1 ng/kg，测定下限为 0.8 ng/kg~4 ng/kg。详见附录 A。

固体废物浸出液取样量为 1 L，定容体积为 40 μL 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.4 pg/L~6 pg/L，测定下限为 1.6 pg/L~24 pg/L。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法

HJ 916 环境二噁英类监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

多氯代二苯并-对-二噁英 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs)

一氯代二苯并-对-二噁英~八氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 75 种同类物，参见附录 B。

3.2

四氯代二苯并-对-二噁英 tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins (T₄CDDs)

四氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 22 种异构体。

3.3

五氯代二苯并-对-二噁英 pentachlorodibenzo-*p*-dioxins (P₅CDDs)

五氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 14 种异构体。

3.4

六氯代二苯并-对-二噁英 hexachlorodibenzo-*p*-dioxins (H₆CDDs)

六氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 10 种异构体。

3.5

七氯代二苯并-对-二噁英 heptachlorodibenzo-*p*-dioxins (H₇CDDs)

七氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 2 种异构体。

3.6

八氯代二苯并-对-二噁英 octachlorodibenzo-*p*-dioxin (O₈CDD)

八氯代二苯并-对-二噁英，无异构体。

3.7

多氯代二苯并呋喃 polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)

一氯代二苯并呋喃~八氯代二苯并呋喃的统称，有 135 种同类物，参见附录 B。

3.8

四氯代二苯并呋喃 tetrachlorodibenzofurans (T₄CDFs)

四氯代二苯并呋喃的统称，有 38 种异构体。

3.9

五氯代二苯并呋喃 pentachlorodibenzofurans (P₅CDFs)

五氯代二苯并呋喃的统称，有 28 种异构体。

3.10

六氯代二苯并呋喃 hexachlorodibenzofurans (H₆CDFs)

六氯代二苯并呋喃的统称，有 16 种异构体。

3.11

七氯代二苯并呋喃 heptachlorodibenzofurans (H₇CDFs)

七氯代二苯并呋喃的统称，有 4 种异构体。

3.12

八氯代二苯并呋喃 octachlorodibenzofuran (O₈CDF)

八氯代二苯并呋喃，无异构体。

3.13

二噁英类 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs)

多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃的统称，有 210 种同类物。

3.14

2,3,7,8-氯代二噁英类 2,3,7,8-chlorine substituted PCDDs and PCDFs

第 2、3、7、8 位氢原子被氯原子取代的所有二噁英类化合物的统称，包括 7 种多氯代二苯并-对-二噁英和 10 种多氯代二苯并呋喃，共 17 种化合物，参见附录 C。

3.15

毒性当量因子 toxicity equivalency factor (TEF)

各二噁英类化合物与 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英 (2,3,7,8-T₄CDD) 对芳香烃受体 (AhR) 的亲性能之比。2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量因子参见附录 C。

3.16

毒性当量质量分数/质量浓度 toxicity equivalency quantity (TEQ)

各二噁英类化合物质量分数/质量浓度折算为相当于 2,3,7,8-T₄CDD 毒性的等价质量分数/质量浓度, 毒性当量质量分数/质量浓度为质量分数/质量浓度与该化合物毒性当量因子 (TEF) 的乘积。

4 方法原理

在固体废物和固体废物浸出液中加入提取内标, 经提取、净化、分离、浓缩等操作后, 加入进样内标, 经高分辨气相色谱-高分辨质谱仪检测, 根据保留时间和监测离子丰度比定性, 同位素稀释法定量。

固体废物和固体废物浸出液样品中二噁英类的采集、制备、提取、净化、分离及仪器分析流程参见附录 D。

5 干扰和消除

5.1 样品提取时, 多氯联苯、多氯二苯醚、多溴二苯醚、部分有机氯农药等常见干扰物会随目标化合物被一并提取。采用本方法中推荐的净化分离技术可减少或降低其干扰水平。

5.2 样品中存在目标化合物的同分异构体干扰测定时, 可通过改变色谱分离条件或更换不同性能色谱柱提高分离度。

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, 有机溶剂 (壬烷除外) 浓缩 1.0×10^4 倍后不得检出二噁英类, 实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

6.1 甲醇 (CH₃OH): 农残级。

6.2 丙酮 (CH₃COCH₃): 农残级。

6.3 甲苯 (C₇H₈): 农残级。

6.4 二氯甲烷 (CH₂Cl₂): 农残级。

6.5 正己烷 (C₆H₁₄): 农残级。

- 6.6 壬烷 (C₉H₂₀): 优级纯。
- 6.7 二甲基亚砷 (C₂H₆OS): 优级纯。
- 6.8 盐酸 (HCl): $\rho=1.18\text{ g/mL}$, $w\in[36.0\%, 38.0\%]$, 优级纯。
- 6.9 硫酸 (H₂SO₄): $mLw\in[95\%, 98\%]$, 优级纯。
- 6.10 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。
- 6.11 硝酸银 (AgNO₃): 优级纯。
- 6.12 氯化钠 (NaCl): 优级纯。
400 °C灼烧 4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。
- 6.13 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)。
400 °C灼烧 4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。
- 6.14 二氯甲烷-正己烷溶液 I。
二氯甲烷 (6.4) 与正己烷 (6.5) 以体积比 1:49 混合。
- 6.15 二氯甲烷-正己烷溶液 II。
二氯甲烷 (6.4) 与正己烷 (6.5) 以体积比 1:3 混合。
- 6.16 二氯甲烷-正己烷溶液 III。
二氯甲烷 (6.4) 与正己烷 (6.5) 以体积比 1:1 混合。
- 6.17 盐酸溶液。
将盐酸 (6.8) 和水以体积比 17:83 混合。
- 6.18 氢氧化钾溶液 I: $\rho(\text{KOH})=50\text{ g/L}$ 。
称取 5 g 氢氧化钾 (6.10) 溶于少量水中, 稀释至 100 mL。
- 6.19 氢氧化钾溶液 II: $C(\text{KOH})=2\text{ mol/L}$ 。
称取 11.22 g 氢氧化钾 (6.10) 溶于少量水中, 稀释至 100 mL。
- 6.20 氯化钠溶液: $\rho(\text{NaCl})=50\text{ g/L}$ 。
称取 5 g 氯化钠 (6.12) 溶于少量水中, 稀释至 100 mL。
- 6.21 硝酸银溶液: $\rho(\text{AgNO}_3)=400\text{ g/L}$ 。
称取 40 g 硝酸银 (6.11) 溶于少量水中, 稀释至 100 mL。
- 6.22 二噁英类标准溶液。
用壬烷 (6.6) 或甲苯 (6.3) 配制的 2,3,7,8-氯代二噁英类的标准溶液。可购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。
- 6.23 二噁英类校准溶液。
用壬烷 (6.6) 或甲苯 (6.3) 配制的二噁英类标准物质与相应内标物质的混合溶液, 至少应包括 5 种不同的质量浓度梯度, 参见附录 E。可购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。
- 6.24 提取内标。
选择同位素标记的二噁英类作为提取内标, 参见附录 F。可购买市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。
- 6.25 进样内标。
选择同位素标记的二噁英类作为进样内标, 参见附录 F。可购买市售有证标准溶液, 按

照标准溶液证书要求保存。

6.26 质量校准物质全氟煤油 (PFK): 纯度 \geq 98%。

市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。

6.27 质量校准物质全氟三丁胺 (PFTBA): $\rho=1.88$ g/mL。

市售有证标准溶液, 按照标准溶液证书要求保存。

6.28 铜粉 (珠)。

于干燥器中保存, 使用前, 用盐酸溶液 (6.17) 浸泡至铜粉 (珠) 无气泡产生, 然后用水、丙酮 (6.2)、甲苯 (6.3) 分别清洗, 临用前处理。

6.29 石墨化炭黑: 150 μ m \sim 178 μ m (100 目 \sim 80 目)。

6.30 硅藻土: 20 μ m \sim 100 μ m (600 目 \sim 150 目)。

6.31 硅胶: 60 μ m \sim 230 μ m (230 目 \sim 65 目)。

用二氯甲烷 (6.4) 洗净, 待二氯甲烷全部挥发后, 摊放在蒸发皿或烧杯中, 厚度小于 10 mm, 130 $^{\circ}$ C 烘烤 18 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。

6.32 氢氧化钾硅胶: $w(\text{KOH})=2\%$ 。

取硅胶 (6.31) 98 g, 加入氢氧化钾溶液 I (6.18) 40 mL, 使用旋转蒸发装置 50 $^{\circ}$ C 减压充分脱水。制备完成后装入玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。亦可购买市售商品, 于干燥器中密封保存。

6.33 硫酸硅胶 I: $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=22\%$ 。

取硅胶 (6.31) 78 g, 加入硫酸 (6.9) 22 g, 充分搅拌, 使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。亦可购买市售商品, 于干燥器中密封保存。

6.34 硫酸硅胶 II: $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=44\%$ 。

取硅胶 (6.31) 56 g, 加入硫酸 (6.9) 44 g, 充分搅拌, 使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。亦可购买市售商品, 于干燥器中密封保存。

6.35 硝酸银硅胶: $w(\text{AgNO}_3)=10\%$ 。

取硅胶 (6.31) 90 g, 加入硝酸银溶液 (6.21) 25 mL, 使用旋转蒸发装置 50 $^{\circ}$ C 减压充分脱水。制备完成后装入棕色玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。配制过程中使用棕色遮光板或铝箔遮挡光线, 避免硝酸银见光分解。亦可购买市售商品, 于干燥器中避光密封保存。

6.36 氧化铝。

层析填充柱用氧化铝 (碱性, 活性度 I), 也可使用活性氧化铝。必要时可按照如下步骤活化: 将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于 10 mm 的薄层, 130 $^{\circ}$ C 烘烤 18 h, 或在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层, 500 $^{\circ}$ C 灼烧 8 h, 活化后的氧化铝置于干燥器中冷却至室温, 转移至玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存, 保存时间不超过 5 d。亦可购买市售商品, 于干燥器中密封保存。

6.37 活性炭或活性炭硅胶。

在内衬聚四氟乙烯螺帽的玻璃瓶中将 9 g 石墨化炭黑 (6.29) 与 41 g 硅藻土 (6.30) 混合均匀, 130 $^{\circ}$ C 烘烤 6 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至玻璃瓶中密封, 于干燥器中保存。使用前, 用甲苯 (6.3) 索氏提取 48 h 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，180 °C 烘烤 4 h，再用旋转蒸发装置 50 °C 减压干燥 1 h，于干燥器中密封保存备用。亦可购买活性炭硅胶市售商品，于干燥器中密封保存。

6.38 样品自动净化柱。

包括多层硅胶柱、硅酸镁柱或氧化铝柱、活性炭硅胶柱，满足 2,3,7,8-氯代二噁英类净化分离要求。市售，避光保存。

6.39 石英砂：250 μm~380 μm（60 目~40 目）。

400 °C 灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

6.40 石英棉/玻璃棉。

使用前，用二氯甲烷（6.4）回流提取 6 h，或 200 °C 烘烤 2 h，于密闭玻璃容器中保存。

6.41 石英纤维滤筒。

使用前，400 °C 灼烧 6 h，冷却至室温后，于干燥器中保存。

6.42 氮气：纯度 ≥99.999%。

6.43 氦气：纯度 ≥99.999%。

7 仪器和设备

7.1 采样装置

应符合 HJ/T 20 的要求，并使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

7.2 样品容器

应符合 HJ/T 20 的要求，并使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或玻璃材质可密封器具。

7.3 分析仪器

7.3.1 高分辨气相色谱仪

7.3.1.1 进样口：具有分流/不分流进样功能，使用温度不低于 280 °C。也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式。

7.3.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，可在 50 °C~350 °C 范围内调节。

7.3.1.3 色谱柱：60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷或其他等效的低流失毛细管色谱柱。

注：为保证对 2,3,7,8-氯代二噁英类具有良好的分离度，存在干扰时可选择不同性能的毛细管色谱柱校核。

7.3.2 高分辨质谱仪

7.3.2.1 高分辨质谱仪为双聚焦磁质谱仪，具有气质联机接口，使用温度不低于 280 °C。

7.3.2.2 具有电子轰击离子源（EI），电子能量可在 25 eV~70 eV 范围内调节。

7.3.2.3 具有选择离子监测功能，质量校正使用锁定质量模式。

7.3.2.4 动态分辨率大于 1.0×10^4 （10%峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h 以上，当使用的内标包含 $^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$ 时，动态分辨率应大于 1.2×10^4 。

7.3.2.5 高分辨状态下（动态分辨率大于 1.0×10^4 ），1 s 内能够重复监测 12 个监测离子。

7.3.2.6 数据处理系统能够实时采集、记录及存储质谱数据。

7.4 前处理设备

7.4.1 提取装置：索氏提取器、加压流体萃取仪或其他性能相当的提取装置。

7.4.2 样品自动净化系统：可设定程序自动对样品自动净化柱（6.38）进行不同类别溶剂预淋洗、样品淋洗及淋洗液收集的功能。

7.4.3 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪以及功能相当的其他浓缩装置。

7.4.4 萃取装置：分液漏斗、液液萃取振荡器。

7.4.5 填充柱：内径 8 mm~15 mm，长 100 mm~300 mm 的玻璃填充柱。

7.4.6 玻璃管：内径约 8 mm，长约 160 mm 的可翻转玻璃管，配套聚四氟乙烯接头。

7.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20、HJ 298 和 HJ 916 的相关要求进行固体废物样品采集。

样品采集后，置于样品容器（7.2）中，在 4 °C 以下避光、密封保存，30 d 内完成样品制备。如不能及时分析，制备后的样品可在常温下避光、密封保存 1 a。样品提取液可在 -10 °C 以下避光、密封保存 1 a。

8.2 样品的制备

8.2.1 固态样品

固态样品的制备按照 HJ/T 20 的相关要求执行。样品经风干后，粉碎、筛分使 95% 以上的样品粒度达到 2 mm 以下，混匀、缩分。

8.2.2 液态样品

液态样品的制备按照 HJ/T 20 的相关要求执行。混匀、缩分后的样品量为试样量的 10 倍左右。

8.2.3 半固态样品

半固态样品的制备按照 HJ/T 20 的相关要求执行。样品制备原则上同 8.2.1 和 8.2.2。

8.2.4 固体废物浸出液

固体废物浸出液的制备按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的相关要求执行。

8.3 试样的制备

8.3.1 样品提取及分割

8.3.1.1 添加提取内标

称取/量取样品后，添加提取内标（6.24），提取内标推荐添加量为四氯代~七氯代二噁英类 0.4 ng~2.0 ng，八氯代二噁英类 0.8 ng~4.0 ng。

8.3.1.2 固态样品提取和浓缩

固态样品按以下步骤提取和浓缩：

- a) 称取 10 g（精确至 0.01 g）固态样品于石英纤维滤筒（6.41）中，如样品含碳状物，将石英纤维滤筒置于洁净的烧杯中，用盐酸溶液（6.17）浸泡。盐酸溶液（6.17）用量为每 1 g 样品至少加 10 mL，搅拌样品，使其与盐酸溶液充分接触并观察发泡情况，必要时再添加盐酸溶液（6.17），直到不再发泡为止。过滤盐酸溶液处理液，并用水充分冲洗石英纤维滤筒，再用少量甲醇（6.1）或丙酮（6.2）冲洗去除石英纤维滤筒及样品中的水分，将冲洗后的石英纤维滤筒及样品转入洁净的烧杯中，置于干燥器中避光充分干燥。若样品中不含碳状物，可省略盐酸处理步骤。
- b) 将上述水、甲醇或丙酮冲洗液与盐酸溶液处理液合并后，按照 mL 样品溶液与二氯甲烷体积比 10:1 的比例，在样品溶液中加入二氯甲烷（6.4）并液液萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠（6.13）脱水。
- c) 将上述充分干燥后的石英纤维滤筒及样品置于索氏提取器（7.4.1）中，以甲苯（6.3）为溶剂进行索氏提取 16 h 以上，回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。或将石英纤维滤筒及样品置于加压流体萃取仪（7.4.1）的萃取池中，参考条件：压力 10.3 MPa，温度 150 °C，萃取溶剂为甲苯（6.3），静态萃取时间 7 min，循环 3 次。将提取液与萃取液（8.3.1.2b）合并浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

8.3.1.3 液态样品萃取和浓缩

称取 10 g（精确至 0.01 g）液态样品于分液漏斗（7.4.4）中，加入 90 mL 水，按照 mL 样品溶液与二氯甲烷体积比 10:1 的比例，在样品溶液中加入二氯甲烷（6.4）并液液萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠（6.13）脱水，将萃取液浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

8.3.1.4 半固态样品提取和浓缩

称取 10 g（精确至 0.01 g）半固态样品，置于盛有 50 mL 甲苯（6.3）的烧杯中，搅拌使可溶解成分完全溶解，用布氏漏斗进行相分离。将不溶性残渣和滤纸转入洁净的烧杯中，置于干燥器中避光充分干燥，后按照 8.3.1.2 进行固态样品提取。将相分离后的样品溶液按照 8.3.1.3 进行二氯甲烷液液萃取，将萃取液与固态样品提取液合并浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

8.3.1.5 二甲基亚砷萃取和浓缩

若上述提取液（8.3.1.2c、8.3.1.3 或 8.3.1.4）中含有油脂，可以使用二甲基亚砷萃取法，

去除碳氢化合物等低极性有机物，按照以下程序进行：

- a) 在分液漏斗（7.4.4）中加入 25 mL 用正己烷（6.5）饱和的二甲基亚砜（6.7）溶液，将浓缩后的样品提取液（8.3.1.2c、8.3.1.3 或 8.3.1.4）转入分液漏斗中，以 40 mL 正己烷（6.5）冲洗样品瓶一并转入分液漏斗，液液萃取，静置分离二甲基亚砜层。重复以上操作 4 次，共得到约 100 mL 二甲基亚砜溶液，将其转入另一个分液漏斗（7.4.4）。
- b) 向盛有 100 mL 二甲基亚砜溶液的分液漏斗中加入 75 mL 正己烷（6.5）和 100 mL 水，液液萃取，静置分离正己烷层。重复以上操作 3 次，共得到约 225 mL 正己烷溶液，将其转入另一个分液漏斗（7.4.4）。
- c) 向盛有 225 mL 正己烷溶液的分液漏斗中加入氢氧化钾溶液 II（6.19）10 mL，振荡洗涤，然后再加入 25 mL 水洗涤，静置分层，萃取液使用无水硫酸钠（6.13）脱水，将正己烷溶液浓缩。

8.3.1.6 固体废物浸出液萃取和浓缩

量取 1 L 固体废物浸出液（8.2.4）于分液漏斗（7.4.4）中，按照样品溶液与二氯甲烷体积比 10:1 的比例，在浸出液中加入二氯甲烷（6.4）并液液萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠（6.13）脱水，将萃取液浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

8.3.1.7 样品提取液分割

使用正己烷（6.5）将提取液（8.3.1.2c、8.3.1.3、8.3.1.4、8.3.1.5c 或 8.3.1.6）定容，根据留样需求和样品中预估二噁英类质量分数/质量浓度的高低，分取整数比例的提取液作为净化分析试样，待净化。

8.3.2 净化及分离

8.3.2.1 除硫

如样品中含硫，提取液应首先除硫。

在分取的提取液（8.3.1.7）中添加 50 mL 正己烷（6.5），再加入适量处理后的铜粉（珠）（6.28），充分振荡，直至铜粉（珠）（6.28）不变色，静置 30 min，过滤，收集滤液。

8.3.2.2 硫酸处理-硅胶柱净化

初步净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化（8.3.2.2）或多层硅胶柱净化（8.3.2.3）其中之一，如试样溶液颜色较深，使用硫酸处理-硅胶柱净化。将分取的提取液（8.3.1.7）或除硫后的提取液（8.3.2.1）用 50 mL~150 mL 正己烷（6.5）洗入分液漏斗（7.4.4）中，再加入 10 mL~20 mL 硫酸（6.9），轻微振荡，静置分层，弃去硫酸层，重复操作至硫酸层变浅或无色。加入适量氯化钠溶液（6.20）洗涤有机相，重复数次洗至中性，有机相经无水硫酸钠（6.13）脱水后，浓缩至 1 mL~2 mL。

在内径 8 mm~12 mm 填充柱（7.4.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（6.40），自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（6.13）、3 g 硅胶（6.31）、约 10 mm 厚的无水硫酸

钠(6.13)。填充后硅胶柱用 50 mL 正己烷(6.5)预淋洗并排出气泡,保持液面与无水硫酸钠齐平,弃去预淋洗液。将硫酸处理后的样品浓缩液转移至硅胶柱上,用 100 mL 正己烷(6.5)淋洗,调节淋洗速度约为 2.5 mL/min(大约 1 滴/s),收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 mL~2 mL,待进一步净化分离。

8.3.2.3 多层硅胶柱净化

在内径 12 mm~15 mm 填充柱(7.4.5)底部垫一小团石英棉/玻璃棉(6.40),自下而上依次干法装填 4 g 无水硫酸钠(6.13)、0.9 g 硅胶(6.31)、3 g 氢氧化钾硅胶(6.32)、0.9 g 硅胶(6.31)、4.5 g 硫酸硅胶 II(6.34)、6 g 硫酸硅胶 I(6.33)、0.9 g 硅胶(6.31)、3 g 硝酸银硅胶(6.35)、6 g 无水硫酸钠(6.13)。填充后多层硅胶柱用 100 mL 正己烷(6.5)预淋洗并排出气泡,保持液面与无水硫酸钠齐平,弃去预淋洗液。将分取的提取液(8.3.1.7)或除硫后的提取液(8.3.2.1)转移至多层硅胶柱上,用 150 mL 正己烷(6.5)淋洗,调节淋洗速度约为 2.5 mL/min(大约 1 滴/s),收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 mL~2 mL,待进一步净化分离。

注:若多层硅胶柱中硫酸硅胶装填部分的颜色出现穿透现象,则应重新净化。

8.3.2.4 氧化铝柱净化分离

进一步净化分离可以选择氧化铝柱(8.3.2.4)或活性炭硅胶柱(8.3.2.5)其中之一。在内径 8 mm~12 mm 填充柱(7.4.5)底部垫一小团石英棉/玻璃棉(6.40),自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.13)、10 g 氧化铝(6.36)、约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.13),填充后氧化铝柱用 50 mL 正己烷(6.5)预淋洗并排出气泡,保持液面与无水硫酸钠齐平,弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化(8.3.2.2)或多层硅胶柱净化(8.3.2.3)后的样品浓缩液转移至氧化铝柱上。先用 100 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 I(6.14)淋洗,弃去淋洗液。再用 150 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 III(6.16)淋洗,调节淋洗速度约为 2.5 mL/min(大约 1 滴/s),收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 mL 以下,待制备后分析。

8.3.2.5 活性炭硅胶柱净化分离

活性炭硅胶柱淋洗方式可选取以下任意 1 种方式:

- a) 活性炭硅胶柱反向淋洗。在内径 8 mm 玻璃管(7.4.6)一端填入石英棉/玻璃棉(6.40),依次装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.13)、1 g 活性炭硅胶(6.37)、约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.13)、石英棉/玻璃棉(6.40),使活性炭硅胶(6.37)处于玻璃管(7.4.6)中间位置。填充后用 20 mL 正己烷(6.5)预淋洗并排出气泡。将经过硫酸处理-硅胶柱净化(8.3.2.2)或多层硅胶柱净化(8.3.2.3)后的样品浓缩液转移至活性炭硅胶柱上。先用 100 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 II(6.15)淋洗,弃去淋洗液。然后翻转活性炭硅胶柱,用 40 mL 甲苯(6.3)淋洗,收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 mL 以下,待制备后分析。
- b) 活性炭硅胶柱正向淋洗。在内径 8 mm~12 mm 填充柱(7.4.5)底部垫一小团石英棉/玻璃棉(6.40),自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.13)、1 g 活性炭硅胶(6.37)、约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.13),填充后活性炭硅胶柱用 20

mL 正己烷 (6.5) 预淋洗并排出气泡, 保持液面与无水硫酸钠齐平, 弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化 (8.3.2.2) 或多层硅胶柱净化 (8.3.2.3) 后的样品浓缩液转移至活性炭硅胶柱上。先用 200 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 II (6.15) 淋洗, 弃去淋洗液。再用 200 mL 甲苯 (6.3) 淋洗, 调节淋洗速度约为 2.5 mL/min (大约 1 滴/s), 收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 mL 以下, 待制备后分析。

8.3.2.6 自动净化

以上净化步骤亦可选用样品自动净化系统 (7.4.2) 完成。将样品自动净化柱 (6.38) 按顺序连接在样品自动净化系统 (7.4.2) 上, 配制各淋洗溶液并连接好管路, 设定淋洗程序。

将分取的提取液 (8.3.1.7) 或除硫后的提取液 (8.3.2.1) 注入样品定量环中, 对样品进行净化、分离, 收集含有二噁英类组分的淋洗液, 将淋洗液浓缩至 1 mL 以下, 待制备后分析。样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序参见附录 G。

8.3.2.7 其他净化分离方法

可以使用其他方法或装置进行样品的净化分离处理。使用前, 用有证标准物质或二噁英类标准溶液 (6.22) 进行净化和分离效果试验, 并确认满足本方法质量保证和质量控制的要求。

8.3.3 上机样品的制备

将浓缩后的淋洗液 (8.3.2.4、8.3.2.5 或 8.3.2.6) 用浓缩装置 (7.4.3) 进一步浓缩至近干。添加进样内标 (6.25), 用壬烷 (6.6) 或甲苯 (6.3) 将样品制备至 10 μ L~50 μ L, 待测。进样内标推荐添加量为 0.2 ng~2.0 ng。

8.4 空白试样的制备

用预处理过的石英砂 (6.39) 代替样品, 按与试样的制备 (8.3) 相同步骤制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 高分辨气相色谱参考条件

进样口温度: 280 $^{\circ}$ C; 进样方式: 不分流; 进样量: 1 μ L; 载气: 氦气 (6.43), 流量: 1.0 mL/min。

色谱柱升温程序: 140 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C, 保持 16 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 235 $^{\circ}$ C, 保持 7 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 310 $^{\circ}$ C, 保持 10 min。

9.1.2 高分辨质谱参考条件

离子源温度: 280 $^{\circ}$ C; 电子能量: 35 eV; 传输线温度: 280 $^{\circ}$ C; 监测方式: 选择离子

监测模式（SIM）。

二噁英类及质量校准物质的监测离子质量数见表 1。

表 1 二噁英类及质量校准物质的监测离子质量数

序号	化合物简称	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
1	T ₄ CDDs	319.8965	321.8936	/
2	P ₅ CDDs	/	355.8546	357.8517 ^a
3	H ₆ CDDs	/	389.8157	391.8127 ^a
4	H ₇ CDDs	/	423.7767	425.7737
5	O ₈ CDD	/	457.7377	459.7348
6	T ₄ CDFs	303.9016	305.8987	/
7	P ₅ CDFs	/	339.8597	341.8568
8	H ₆ CDFs	/	373.8207	375.8178
9	H ₇ CDFs	/	407.7818	409.7788
10	O ₈ CDF	/	441.7428	443.7398
11	¹³ C ₁₂ -T ₄ CDDs	331.9368	333.9339	/
12	³⁷ Cl ₄ -T ₄ CDD ^b	327.8847	/	/
13	¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs	/	367.8949	369.8919
14	¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs	/	401.8559	403.8530
15	¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs	/	435.8169	437.8140
16	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	/	469.7780	471.7750
17	¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.9419	317.9389	/
18	¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs	/	351.9000	353.8970
19	¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	383.8639	385.8610	/
20	¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs	417.8253	419.8220	/
21	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	451.7860	453.7830	/
22	PFK	292.9825（四氯代二噁英类校准用）		
		354.9792（五氯代二噁英类校准用）		
		392.9760（六氯代二噁英类校准用）		
		430.9729（七氯代二噁英类校准用）		
		442.9728（八氯代二噁英类校准用）		
23	PFTBA	313.9839（四氯代二噁英类校准用）		
		351.9807（五氯代二噁英类校准用）		
		375.9807（六氯代二噁英类校准用）		
		413.9775（七氯代二噁英类校准用）		
		425.9775（八氯代二噁英类校准用）		
注：/表示无此项内容。				
^a 可能存在 PCBs 干扰；				
^b 该化合物仅有一个监测离子。				

9.2 校准

9.2.1 仪器性能检查

仪器使用前，应调谐高分辨质谱仪，导入质量校准物质 PFK（6.26）或 PFTBA（6.27）得到稳定的响应后，手动或自动优化质谱仪参数，使质量校准物质的监测离子质量数动态分辨率大于 1.0×10^4 ，且峰形呈正态分布。当使用的内标包含 $^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$ 时，动态分辨率应大于 1.2×10^4 。

9.2.2 标准曲线的建立

二噁英类校准溶液（6.23）浓度系列至少应有 5 个非零质量浓度梯度，参见附录 E，可根据样品实际情况适当调整标准曲线范围。按照仪器参考条件（9.1），由低浓度到高浓度依次进样，记录各目标化合物的保留时间和监测离子质谱峰的峰面积。校准溶液中目标化合物的 2 个监测离子丰度比的变化范围应在理论离子丰度比（参见附录 H） $\pm 15\%$ 以内。校准溶液中，最低质量浓度的目标化合物色谱峰信噪比应大于 10。

以目标化合物的浓度为横坐标，目标化合物与提取内标监测离子峰面积的比值和提取内标浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

9.3 试样测定

将待测样品（8.3.3）按照与标准曲线的建立（9.2.2）相同条件测定。

9.4 空白试验

按照与试样测定（9.3）相同条件测定空白试样（8.4）。

10 结果计算与表示

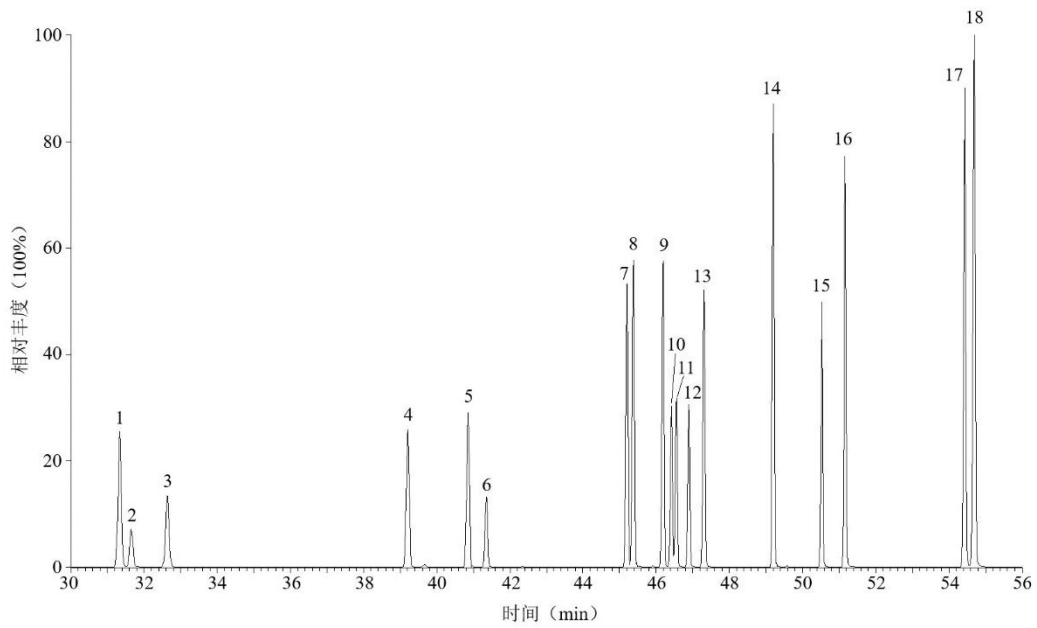
10.1 定性分析

10.1.1 二噁英类

在色谱图上，对信噪比大于 3 的色谱峰视为有效峰。二噁英类的 2 个监测离子在指定保留时间窗口内同时存在，且其丰度比的变化范围应在理论离子丰度比（参见附录 H） $\pm 15\%$ 以内。

10.1.2 2,3,7,8-氯代二噁英类

除满足 10.1.1 要求外，色谱峰的保留时间应与校准溶液相差 $\pm 15\text{ s}$ 以内，同时其提取内标的相对保留时间应与校准溶液相差 $\pm 0.5\%$ 以内。2,3,7,8-氯代二噁英类标准物质总离子色谱图见图 1。



- 1——2,3,7,8-T₄CDF/¹³C₁₂-2,3,7,8-T₄CDF; 2——¹³C₁₂-1,2,3,4-T₄CDD;
 3——2,3,7,8-T₄CDD/¹³C₁₂-2,3,7,8-T₄CDD/³⁷Cl₄-2,3,7,8-T₄CDD;
 4——1,2,3,7,8-P₅CDF/¹³C₁₂-1,2,3,7,8-P₅CDF; 5——2,3,4,7,8-P₅CDF/¹³C₁₂-2,3,4,7,8-P₅CDF;
 6——1,2,3,7,8-P₅CDD/¹³C₁₂-1,2,3,7,8-P₅CDD; 7——1,2,3,4,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-H₆CDF;
 8——1,2,3,6,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-H₆CDF; 9——2,3,4,6,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-2,3,4,6,7,8-H₆CDF;
 10——1,2,3,4,7,8-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-H₆CDD; 11——1,2,3,6,7,8-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-H₆CDD;
 12——1,2,3,7,8,9-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-H₆CDD; 13——1,2,3,7,8,9-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-H₆CDF;
 14——1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF;
 15——1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD/¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD;
 16——1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF; 17——O₈CDD/¹³C₁₂-O₈CDD; 18——O₈CDF。

图 1 2,3,7,8-氯代二噁英类标准物质总离子色谱图（色谱柱：固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚））

10.2 定量分析

根据监测离子峰面积，采用同位素稀释法定量。样品中进样内标的峰面积应不低于同一浓度水平下二噁英类校准溶液中进行样内标峰面积的 70%，否则应查找原因，重新测定。

10.3 结果计算

10.3.1 平均相对响应因子

目标化合物相对于提取内标的相对响应因子，按照公式（1）计算。

$$RRF_{es,i} = \frac{m_{es,i}}{m_{s,i}} \times \frac{A_{s,i}}{A_{es,i}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：RRF_{es,i}——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

*m*_{es,i}——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的绝对量，pg；

*m*_{s,i}——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物的绝对量，pg；

*A*_{s,i}——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物的监测离子峰面积之和；

*A*_{es,i}——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和。

提取内标相对于进样内标的相对响应因子，按照公式（2）计算。

$$\text{RRF}_{\text{rs},i} = \frac{m_{\text{rs},i}}{m_{\text{es},i}} \times \frac{A_{\text{es},i}}{A_{\text{rs},i}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：RRF_{rs,i}——第*i*个浓度校准溶液中提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

*m*_{rs,i}——第*i*个浓度校准溶液中进样内标的绝对量，pg；

*m*_{es,i}——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的绝对量，pg；

*A*_{es,i}——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的监测离子峰面积之和；

*A*_{rs,i}——第*i*个浓度校准溶液中进样内标的监测离子峰面积之和。

目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子，按照公式（3）计算。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{es}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{es},i}}{n} \dots\dots\dots (3)$$

式中： $\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子；

RRF_{es,i}——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

n——校准溶液系列的数量。

目标化合物相对于提取内标的相对响应因子的相对标准偏差，按照公式（4）计算。

$$\text{RSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{RRF}_{\text{es},i} - \overline{\text{RRF}}_{\text{es}})^2}{n-1}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中：RSD——目标化合物相对于提取内标的相对响应因子的相对标准偏差，%；

RRF_{es,i}——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

$\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子；

n——校准溶液系列的数量。

提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子，按照公式（5）计算。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{rs},i}}{n} \dots\dots\dots (5)$$

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

RRF_{rs,i}——第*i*个浓度校准溶液中提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

n——校准溶液系列的数量。

10.3.2 提取内标回收率

试样中提取内标回收率，按照公式（6）计算。

$$R_e = \frac{A'_{es}}{A'_{rs}} \times \frac{m'_{rs}}{m'_{es}} \times \frac{100}{\overline{RRF}_{rs}} \dots\dots\dots (6)$$

式中： R_e ——试样中提取内标回收率，%；
 A'_{es} ——试样中提取内标的监测离子峰面积之和；
 A'_{rs} ——试样中进样内标的监测离子峰面积之和；
 m'_{rs} ——试样中进样内标的添加量，pg；
 m'_{es} ——试样中提取内标的添加量，pg；
 \overline{RRF}_{rs} ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子。

10.3.3 目标化合物的量

试样中目标化合物的量按照公式（7）计算，对于四氯代~八氯代的多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃的量，采用具有相同氯原子取代数的2,3,7,8-氯代二噁英类 \overline{RRF}_{es} 计算。

$$m_j = \frac{A_j}{A'_{es}} \times \frac{m'_{es}}{\overline{RRF}_{es}} \dots\dots\dots (7)$$

式中： m_j ——试样中目标化合物 j 的量，pg；
 A_j ——试样中目标化合物 j 的监测离子峰面积之和；
 A'_{es} ——试样中提取内标的监测离子峰面积之和；
 m'_{es} ——试样中提取内标的添加量，pg；
 \overline{RRF}_{es} ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子。

10.3.4 固体废物样品中目标化合物的质量分数

固体废物样品中目标化合物的质量分数，按照公式（8）计算。

$$w_j = \frac{m_j}{m} \times D_1 \dots\dots\dots (8)$$

式中： w_j ——固体废物样品中目标化合物 j 的质量分数，ng/kg；
 m_j ——试样中目标化合物 j 的量，pg；
 m ——固体废物样品的称样量（湿重），g；
 D_1 ——依据固体废物试样分取比例计算的稀释倍数。

10.3.5 固体废物浸出液样品中目标化合物的质量浓度

固体废物浸出液样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（9）计算。

$$\rho_j = \frac{m_j}{V} \times D_2 \dots\dots\dots (9)$$

式中： ρ_j ——固体废物浸出液样品中目标化合物 j 的质量浓度， pg/L ；

m_j ——试样中目标化合物 j 的量， pg ；

V ——固体废物浸出液样品的取样量， L ；

D_2 ——依据固体废物浸出液试样分取比例计算的稀释倍数。

10.4 结果表示

10.4.1 质量分数/质量浓度

固体废物样品中，2,3,7,8-氯代二噁英类质量分数大于方法检出限，应直接记录；若低于方法检出限，则记为“ND”。四氯代~八氯代二噁英类质量分数根据各氯代异构体质量分数累加计算。

固体废物浸出液样品中，2,3,7,8-氯代二噁英类质量浓度大于方法检出限，应直接记录；若低于方法检出限，则记为“ND”。四氯代~八氯代二噁英类质量浓度根据各氯代异构体质量浓度累加计算。

10.4.2 毒性当量质量分数/质量浓度

固体废物样品中，2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量分数为质量分数与对应的毒性当量因子（见附录C）的乘积。若质量分数低于方法检出限，则以0计算毒性当量质量分数，有特别指明，可按方法检出限的1/2计算毒性当量质量分数。

固体废物样品中二噁英类毒性当量质量分数为17种2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量分数之和。按照公式（10）计算。

$$w = \sum_{j=1}^{17} w_j \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (10)$$

式中： w ——固体废物样品中二噁英类毒性当量质量分数， ng TEQ/kg ；

w_j ——固体废物样品中目标化合物 j 的质量分数， ng/kg ；

TEF_j ——目标化合物 j 的毒性当量因子，使用时应注明毒性当量因子的版本。

固体废物浸出液样品中，2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度为质量浓度与对应的毒性当量因子（见附录C）的乘积。若质量浓度低于方法检出限，则以0计算毒性当量质量浓度，有特别指明，可按方法检出限的1/2计算毒性当量质量浓度。

固体废物浸出液样品中二噁英类毒性当量质量浓度为17种2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度之和。按照公式（11）计算。

$$\rho = \sum_{j=1}^{17} \rho_j \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (11)$$

式中： ρ ——固体废物浸出液样品中二噁英类毒性当量质量浓度， pg TEQ/L ；

ρ_j ——固体废物浸出液样品中目标化合物 j 的质量浓度， pg/L ；

TEF_j ——目标化合物 j 的毒性当量因子，使用时应注明毒性当量因子的版本。

10.4.3 数值修约与表达

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后的位数与方法检出限一致。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对加标量为 0.50 ng/kg~5.0 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉炉渣、16 ng/kg~160 ng/kg 的生活污水处理厂污泥和 640 ng/kg~6400 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉飞灰实际样品进行 6 次重复测定，2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 0.46%~13%、1.6%~13%和 0.96%~13%，实验室间相对标准偏差分别为 5.5%~18%、2.9%~15%和 1.8%~13%，重复性限分别为 0.1 ng/kg~4.2 ng/kg、2.7 ng/kg~79 ng/kg 和 93 ng/kg~ 1.1×10^3 ng/kg，再现性限分别为 0.1 ng/kg~19 ng/kg、3.0 ng/kg~ 1.7×10^2 ng/kg 和 89 ng/kg~ 1.4×10^3 ng/kg。

6 家实验室分别对加标量为 4.0 pg/L~40 pg/L 的生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液、160 pg/L~1600 pg/L 的生活污水处理厂污泥浸出液和 7273 pg/L~72727 pg/L 的生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液实际样品进行 6 次重复测定，2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~19%、0.47%~19%和 0.75%~16%，实验室间相对标准偏差分别为 6.8%~16%、8.6%~13%和 10%~19%，重复性限分别为 0.7 pg/L~10 pg/L、23 pg/L~ 3.5×10^2 pg/L 和 7.5×10^2 pg/L~ 1.4×10^4 pg/L，再现性限分别为 1.2 pg/L~15 pg/L、52 pg/L~ 6.4×10^2 pg/L 和 2.1×10^3 pg/L~ 2.4×10^4 pg/L。

方法精密度数据参见附录 I 中表 I.1 和表 I.2。

11.2 正确度

6 家实验室分别对平均测定结果为 0.070 ng/kg~52 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉炉渣、0.13 ng/kg~205 ng/kg 的生活污水处理厂污泥和 8.8 ng/kg~885 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉飞灰，相应加标量为 0.50 ng/kg~5.0 ng/kg、16 ng/kg~160 ng/kg 和 640 ng/kg~6400 ng/kg 的实际样品进行 6 次重复测定，2,3,7,8-氯代二噁英类的加标回收率范围分别为 81.7%~117%、81.7%~119%和 80.1%~116%，加标回收率最终值分别为 $86.3\% \pm 6.2\%$ ~ $97.4\% \pm 20\%$ 、 $92.4\% \pm 7.5\%$ ~ $102\% \pm 19\%$ 和 $84.7\% \pm 3.5\%$ ~ $93.1\% \pm 15\%$ 。

6 家实验室分别对未检出二噁英类的生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液、生活污水处理厂污泥浸出液和生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液，相应加标量为 4.0 pg/L~40 pg/L、160 pg/L~1600 pg/L 和 7273 pg/L~72727 pg/L 的实际样品进行 6 次重复测定，2,3,7,8-氯代二噁英类的加标回收率范围分别为 73.2%~112%、72.0%~111%和 72.5%~122%，加标回收率最终值分别为 $81.3\% \pm 15\%$ ~ $95.8\% \pm 21\%$ 、 $87.6\% \pm 18\%$ ~ $95.5\% \pm 22\%$ 和 $90.6\% \pm 18\%$ ~ $96.2\% \pm 32\%$ 。

方法正确度数据参见附录 I 中表 I.3 和表 I.4。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白。实验室空白中二噁英类测定结果应低于方法检出限。

12.2 仪器性能检查

样品分析按每 24 h 或每批样品至少 1 次检查高分辨质谱仪的仪器性能，验证分辨率及质量校正，质量校准物质的监测离子质量数动态分辨率需大于 1.0×10^4 ，否则该批次样品需重新测定。

12.3 检出限

12.3.1 仪器检出限

选择计算相对响应因子的最低质量浓度的二噁英类校准溶液进行 7 次重复测定，定量校准溶液中 2,3,7,8-氯代二噁英类，计算测定结果的标准偏差，仪器检出限按照公式（12）计算，修约为 1 位有效数字。

$$IDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (12)$$

式中：IDL——仪器检出限，pg；

n ——校准溶液的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）， $t_{(6,0.99)}=3.143$ ；

S —— n 次平行测定的标准偏差，pg。

仪器检出限规定为四氯代、五氯代二噁英类 0.1 pg，六氯代、七氯代二噁英类 0.2 pg，八氯代二噁英类 0.5 pg。当测量条件改变或绘制标准曲线时，应确认仪器检出限。当仪器检出限计算结果高于规定限值时，应查找原因，解决后重新测定，使其满足要求。

12.3.2 方法检出限

固体废物样品，使用与实际样品等量的石英砂（6.39），添加二噁英类标准溶液（6.22）；固体废物浸出液样品，使用与实际样品等量的石英砂（6.39）制备浸出液，向浸出液中添加二噁英类标准溶液（6.22）。按照与实际样品相同的制备和分析步骤，重复分析 n ($n \geq 7$) 个加标样品。定量样品中 2,3,7,8-氯代二噁英类，计算测定结果的标准偏差，方法检出限按照公式（13）和公式（14）计算，修约为 1 位有效数字。

算出 MDL 后，需判断其合理性，如果测定平均值在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，说明用于测定 MDL 的初次加标浓度比较合适；如果测定平均值不在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，则需要增加或减少加标量，重新进行平行分析。重新测定后，前后两批次测定的方差中较大者记为 S^2_A ，较小者记为 S^2_B ，若 $S^2_A/S^2_B > 3.05$ ，则将本批次测定的方差标记为前一批次测定的方差，再次调整加标量重新分析，直到 $S^2_A/S^2_B < 3.05$ 时，按照公式（13）和公式（14）计算 MDL，再行比较直至测定平均值在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，取其作为 MDL。

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad (13)$$

$$MDL = t_{(v_A+v_B, 0.99)} \times S_p \quad (14)$$

式中： S_p ——组合标准偏差，ng/kg 或 pg/L；

v_A ——方差较大批次的自由度， n_A-1 ；

v_B ——方差较小批次的自由度， n_B-1 ；

S_A^2 ——前后两批次测定的方差中较大者；

S_B^2 ——前后两批次测定的方差中较小者；

MDL——方法检出限，ng/kg 或 pg/L；

t ——自由度为 v_A+v_B ，置信度为 99%时的 t 分布值（单侧）。

对于二噁英类多组分分析方法，一般要求 17 种同类物的测定平均值，落入计算出 MDL 的 3~5 倍之间的比例不少于 50%，落入 1~10 倍之间的比例不少于 90%。

12.4 标准曲线

二噁英类校准溶液系列各质量浓度点目标化合物相对于提取内标的相对响应因子相对标准偏差不大于 20%，否则应重新绘制标准曲线。仪器连续开机时，同一台仪器的同一条标准曲线在仪器正常运行下的使用期限不得超过 180 d。

12.5 连续校准

选择中间质量浓度的二噁英类校准溶液，每 24 h 或每批样品至少 1 次测定，目标化合物及内标的测定结果峰面积应不低于初始标准曲线在该点峰面积的 70%，质量浓度变化应在 ±35% 以内，否则应查找原因，解决后重新连续校准，或者重新绘制标准曲线计算相对响应因子。

12.6 提取内标回收率

提取内标回收率应满足表 2 要求，否则应查找原因，直至回收率满足要求，才能进行样品定量分析。

表 2 提取内标回收率范围

氯原子取代数	内标	范围	内标	范围
四氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	25%~164%	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	24%~169%
五氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	25%~181%	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	24%~185%
			$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	21%~178%
六氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	32%~141%	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	32%~141%
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	28%~130%	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	28%~130%
			$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	28%~136%
			$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	29%~147%
七氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	23%~140%	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	28%~143%

氯原子取代数	内标	范围	内标	范围
			$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8,9-H}_7\text{CDF}$	26%~138%
八氯	$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDD}$	17%~157%		

12.7 平行样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个平行样，当 2,3,7,8-氯代二噁英类的测定结果大于方法测定下限时，平行样之间的相对偏差绝对值不超过 30%。

12.8 正确度测定

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个固体废物基体加标样品或有证参考物质。基体加标样品中目标化合物的回收率应在 70%~130%范围之内，有证参考物质的测定结果应在其证书提供的参考值范围内。

13 报告

报告对象为 2,3,7,8-氯代二噁英类，应包括目标化合物、质量分数/质量浓度、毒性当量因子以及毒性当量质量分数/质量浓度等内容，也可给出四氯代~七氯代的多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃（ $\text{T}_4\text{CDDs}\sim\text{H}_7\text{CDDs}$ 和 $\text{T}_4\text{CDFs}\sim\text{H}_7\text{CDFs}$ ）质量分数/质量浓度。报告宜采用表格形式，参见附录 J 中表 J.1 和表 J.2。

14 注意事项

14.1 实验过程中使用的玻璃器皿可能污染样品，使用前应清洗干净，并用甲醇（6.1）或丙酮（6.2）、二氯甲烷（6.4）或甲苯（6.3）和正己烷（6.5）依次冲洗。所有接口处严禁使用油脂。

14.2 接触过高浓度样品的玻璃器皿不能用于低浓度样品分析，沾染二噁英类的实验器皿，如无法去除污染，应按危险废物处置。

14.3 分析人员应了解二噁英类分析操作以及相关风险，做好防护措施，并接受相关的专业培训。

附录 A
(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

当固体废物取样量为 10 g (精确至 0.01 g)，定容体积为 40 μL 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限、测定下限见表 A.1；当固体废物浸出液取样量为 1 L，定容体积为 40 μL 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限、测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物简称	CAS No.	固体废物		固体废物浸出液	
			方法检出限 (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)	方法检出限 (pg/L)	测定下限 (pg/L)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	1746-01-6	0.2	0.8	0.4	1.6
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	40321-76-4	0.5	2	3	12
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	39227-28-6	0.5	2	2	8
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	57653-85-7	0.5	2	4	16
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	19408-74-3	0.4	1.6	4	16
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	35822-46-9	0.7	2.8	6	24
7	O ₈ CDD	3268-87-9	0.9	3.6	5	20
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	51207-31-9	0.2	0.8	0.5	2
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	57117-41-6	0.5	2	3	12
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	57117-31-4	0.5	2	2	8
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	70648-26-9	0.6	2.4	2	8
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	57117-44-9	0.6	2.4	4	16
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	72918-21-9	0.5	2	2	8
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	60851-34-5	0.6	2.4	3	12
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	67562-39-4	0.6	2.4	3	12
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	55673-89-7	0.6	2.4	3	12
17	O ₈ CDF	39001-02-0	1	4	5	20

附 录 B
(资料性附录)

二噁英类名称及异构体数目

一氯代~八氯代二噁英类名称及相应异构体数目见表 B.1。

表 B.1 二噁英类名称及异构体数目

序号	化合物名称	化合物简称	分子式	异构体数目
1	一氯代二苯并-对-二噁英	M ₁ CDDs	C ₁₂ H ₇ ClO ₂	2
2	二氯代二苯并-对-二噁英	D ₂ CDDs	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	10
3	三氯代二苯并-对-二噁英	T ₃ CDDs	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O ₂	14
4	四氯代二苯并-对-二噁英	T ₄ CDDs	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	22
5	五氯代二苯并-对-二噁英	P ₅ CDDs	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	14
6	六氯代二苯并-对-二噁英	H ₆ CDDs	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	10
7	七氯代二苯并-对-二噁英	H ₇ CDDs	C ₁₂ HCl ₇ O ₂	2
8	八氯代二苯并-对-二噁英	O ₈ CDD	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	1
9	多氯代二苯并-对-二噁英	PCDDs	/	75
10	一氯代二苯并呋喃	M ₁ CDFs	C ₁₂ H ₇ ClO	4
11	二氯代二苯并呋喃	D ₂ CDFs	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O	16
12	三氯代二苯并呋喃	T ₃ CDFs	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O	28
13	四氯代二苯并呋喃	T ₄ CDFs	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	38
14	五氯代二苯并呋喃	P ₅ CDFs	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	28
15	六氯代二苯并呋喃	H ₆ CDFs	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	16
16	七氯代二苯并呋喃	H ₇ CDFs	C ₁₂ HCl ₇ O	4
17	八氯代二苯并呋喃	O ₈ CDF	C ₁₂ Cl ₈ O	1
18	多氯代二苯并呋喃	PCDFs	/	135
注：/表示无此项内容。				

附 录 C
(规范性附录)

2, 3, 7, 8-氯代二噁英类的毒性当量因子

2,3,7,8-氯代二噁英类的毒性当量因子见表 C.1。

表 C.1 2, 3, 7, 8-氯代二噁英类的毒性当量因子

序号	化合物简称	WHO-TEF (2022)	I-TEF
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	1	1
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.4	0.5
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.09	0.1
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.07	0.1
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.05	0.1
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.05	0.01
7	O ₈ CDD	0.001	0.001
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.07	0.1
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.01	0.05
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.1	0.5
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.3	0.1
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.09	0.1
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.2	0.1
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.02	0.01
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.1	0.01
17	O ₈ CDF	0.002	0.001

注 1: WHO-TEF 为世界卫生组织制订的毒性当量因子, 如有修订, 以最新版本为准;
注 2: I-TEF 为北大西洋公约组织制订的国际毒性当量因子。

附录 D
(资料性附录)
二噁英类采样分析流程

固体废物和固体废物浸出液中二噁英类的采集、制备、提取、净化、分离及仪器分析流程见图 D.1。

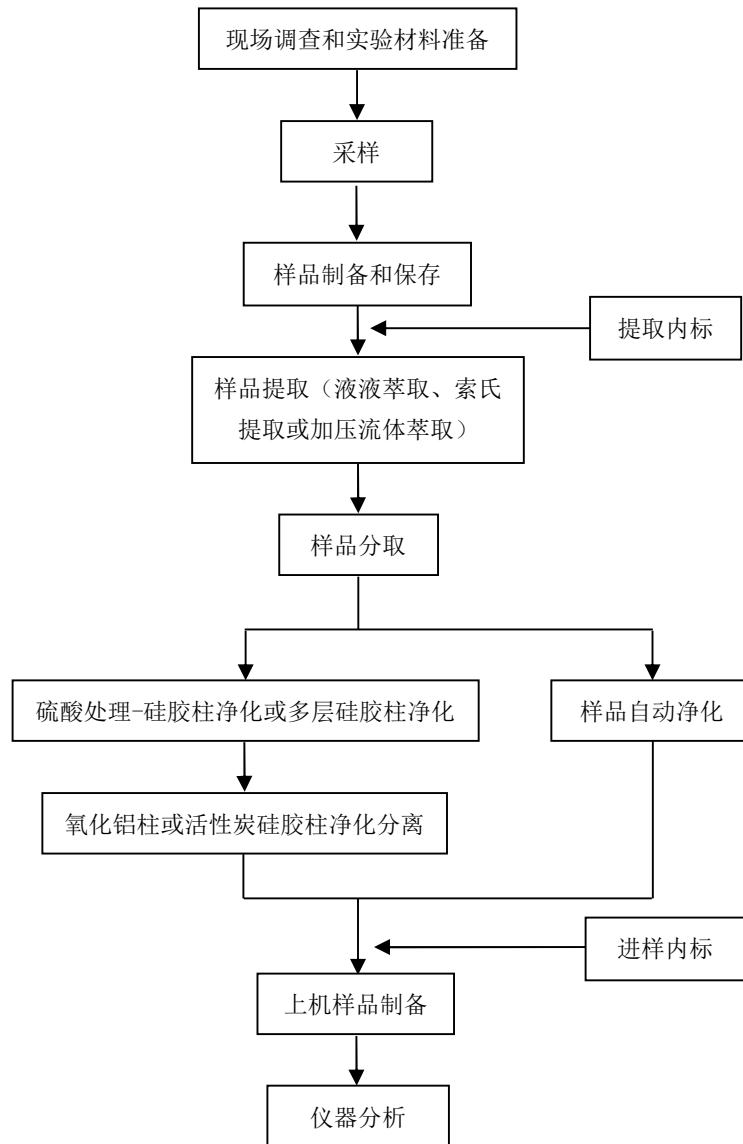


图 D.1 样品采集、制备、提取、净化、分离及仪器分析流程图

附录 E
(资料性附录)

二噁英类校准溶液系列示例

二噁英类校准溶液系列示例见表 E.1。

表 E.1 二噁英类校准溶液系列示例

序号	化合物简称	质量浓度 (ng/mL)						
		CSL	CS0.5	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1	0.25	0.5	2.0	10	40	200
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1000
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD							
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD							
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD							
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD							
7	O ₈ CDD	1.0	2.5	5.0	20	100	400	2000
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1	0.25	0.5	2.0	10	40	200
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1000
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF							
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF							
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF							
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF							
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF							
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF							
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF							
17	O ₈ CDF	1.0	2.5	5.0	20	100	400	2000
18	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	100	100	100	100	100	100	100
19	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD							
20	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD							
21	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD							
22	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	200	200	200	200	200	200	200
23	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD							
24	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF							
25	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF							
26	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF							
27	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF							
28	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF							
29	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF							
30	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF							
31	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF							
32	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.1	0.25	0.5	2.0	10	40	200
33	³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-T ₄ CDD							
34	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD							
35	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	100	100	100	100	100	100	100

附录 F
(资料性附录)

二噁英类内标物质使用示例

二噁英类内标物质使用示例见表 F.1。

表 F.1 二噁英类内标物质使用示例

序号	内标物质	例 1		例 2	
		提取内标	进样内标	提取内标	进样内标
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDD		○		○
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	○		○	
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	○		○	
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	○		○	
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	○		○	
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	○		○	
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	○		○	
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	○		○	
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD		○		○
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	○		○	
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	○		○	
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	○		○	
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	○		○	
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	○		○	
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	○		○	
16	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	○		○	
17	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	○		○	
18	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDF			○	

附录 G
(资料性附录)

样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例

将分取的提取液 (8.3.1.7) 或除硫后的提取液 (8.3.2.1) 注入样品定量环。首先用 20 mL 正己烷 (6.5) 预淋洗净化系统, 包括多层硅胶柱和活性炭硅胶柱, 然后将样品定量环中的提取液自动输送至多层硅胶柱中, 按照仪器设定顺序用 90 mL 正己烷 (6.5) 淋洗柱系统, 50 mL 甲苯 (6.3) 反向淋洗活性炭硅胶柱, 收集该片段淋洗液。样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序见图 G.1。

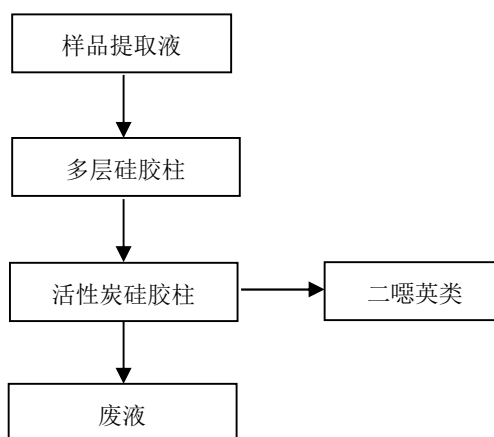


图 G.1 样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例

附录 H

(资料性附录)

二噁英类监测离子理论离子丰度比

根据氯原子同位素丰度比推算的二噁英类监测离子理论离子丰度比见表 H.1。

表 H.1 二噁英类监测离子理论离子丰度比

序号	化合物简称	M	$M+2$	$M+4$	$M+6$	$M+8$	$M+10$	$M+12$	$M+14$
1	T ₄ CDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01	/	/
2	P ₅ CDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25	/	/
3	H ₆ CDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	/
4	H ₇ CDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
5	O ₈ CDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
6	T ₄ CDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92	/	/	/
7	P ₅ CDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24	/	/
8	H ₆ CDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	/
9	H ₇ CDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
10	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; 注 2: 以最大离子丰度作为 100%; 注 3: /表示无此项内容。									

附 录 I
(资料性附录)
方法的准确度

方法的精密度和正确度汇总数据见表 I.1~表 I.4。

表 I.1 固体废物实际样品加标精密度测试数据

序号	化合物简称	实验室内相对标准偏差 (%)			实验室间相对标准偏差 (%)			重复性限 r (ng/kg)			再现性限 R (ng/kg)		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	2.4~13	3.1~11	1.9~8.9	5.5	4.0	1.8	0.1	2.7	93	0.1	3.0	89
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.9~10	3.0~13	1.9~8.1	10	8.0	9.3	0.5	15	4.4×10 ²	0.9	22	8.6×10 ²
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.1~10	3.0~7.5	1.4~9.9	7.4	5.2	7.4	0.5	11	4.9×10 ²	0.7	15	7.6×10 ²
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.3~12	2.2~8.6	1.5~8.5	8.6	2.9	5.4	0.6	11	3.7×10 ²	0.9	12	5.6×10 ²
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.7~9.8	2.4~13	1.6~13	8.3	6.4	6.3	0.5	15	5.3×10 ²	0.8	19	7.1×10 ²
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.1~4.7	2.7~8.8	1.1~9.4	13	7.3	8.9	0.8	13	6.2×10 ²	3.0	22	1.1×10 ³
7	O ₈ CDD	0.46~4.1	3.1~13	0.96~9.4	12	15	4.3	4.2	79	1.1×10 ³	19	1.7×10 ²	1.3×10 ³
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	2.9~9.8	1.8~12	1.2~8.5	18	8.7	4.5	0.3	3.5	1.0×10 ²	0.8	5.6	1.3×10 ²
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2.2~7.7	2.5~9.5	1.3~7.6	10	6.0	7.7	0.5	13	3.7×10 ²	1.1	18	7.5×10 ²
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.9~11	2.7~8.6	1.0~7.7	14	6.0	8.3	0.7	11	3.6×10 ²	1.6	17	7.6×10 ²
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.6~12	2.8~7.3	1.1~7.8	9.5	4.9	4.6	0.8	12	3.7×10 ²	1.3	15	5.0×10 ²

序号	化合物简称	实验室内相对标准偏差 (%)			实验室间相对标准偏差 (%)			重复性限 r (ng/kg)			再现性限 R (ng/kg)		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2.1~11	2.4~7.7	1.1~8.1	8.9	5.1	5.3	0.6	11	3.7×10 ²	1.1	15	5.5×10 ²
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.8~12	2.2~8.1	2.2~9.5	15	6.3	7.1	0.6	12	4.2×10 ²	1.3	18	7.1×10 ²
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2.9~7.9	2.8~8.5	1.2~7.7	15	5.2	4.5	0.6	10	3.6×10 ²	1.7	15	4.9×10 ²
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.7~12	2.5~4.4	1.0~13	15	8.3	5.8	1.6	9.1	6.1×10 ²	3.8	22	7.4×10 ²
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.3~9.2	1.6~7.2	2.6~9.9	9.2	11	13	0.6	11	4.6×10 ²	1.0	28	1.2×10 ³
17	O ₈ CDF	2.5~7.1	2.8~12	1.2~5.7	14	10	7.8	2	39	6.7×10 ²	5	62	1.4×10 ³

表 1.2 固体废物浸出液实际样品加标精密度测试数据

序号	化合物简称	实验室内相对标准偏差 (%)			实验室间相对标准偏差 (%)			重复性限 r (pg/L)			再现性限 R (pg/L)		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	4.0~17	2.5~9.5	1.6~9.9	6.8	12	10	1.1	26	1.2×10 ³	1.2	52	2.1×10 ³
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3.0~18	1.9~8.6	1.7~12	7.1	13	16	5	1.1×10 ²	7.3×10 ³	5	2.8×10 ²	1.6×10 ⁴
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.8~14	1.8~14	1.4~15	10	11	11	4	1.4×10 ²	7.9×10 ³	6	2.6×10 ²	1.2×10 ⁴
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.5~19	1.3~8.8	2.5~14	6.8	10	14	5	1.1×10 ²	8.5×10 ³	5	2.3×10 ²	1.5×10 ⁴
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.8~16	1.3~16	2.5~11	7.4	11	13	4	1.7×10 ²	6.4×10 ³	5	2.6×10 ²	1.4×10 ⁴
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.7~11	0.93~19	0.93~16	7.8	12	13	4	1.8×10 ²	9.1×10 ³	5	2.8×10 ²	1.5×10 ⁴
7	O ₈ CDD	2.2~14	0.87~19	2.6~11	11	13	11	7	3.5×10 ²	1.3×10 ⁴	13	6.4×10 ²	2.4×10 ⁴
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	3.7~9.1	1.6~10	1.3~5.8	11	11	17	0.7	23	7.5×10 ²	1.3	53	3.3×10 ³

序号	化合物简称	实验室内相对标准偏差 (%)			实验室间相对标准偏差 (%)			重复性限 r (pg/L)			再现性限 R (pg/L)		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2.6~10	1.3~7.1	1.9~15	11	13	15	4	87	7.5×10 ³	6	2.8×10 ²	1.5×10 ⁴
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2.0~18	2.2~6.8	0.77~13	8.4	12	19	5	99	7.1×10 ³	6	2.6×10 ²	1.9×10 ⁴
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.0~16	1.2~19	1.6~11	11	10	14	4	1.7×10 ²	6.8×10 ³	6	2.6×10 ²	1.5×10 ⁴
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.0~17	1.1~13	1.7~11	9.1	11	14	4	1.4×10 ²	6.5×10 ³	6	2.5×10 ²	1.4×10 ⁴
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.2~12	1.7~12	1.4~12	16	11	16	4	1.3×10 ²	6.6×10 ³	8	2.5×10 ²	1.6×10 ⁴
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.5~9.0	1.9~14	1.4~9.4	9.4	10	14	3	1.5×10 ²	6.1×10 ³	5	2.4×10 ²	1.4×10 ⁴
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2.4~13	0.47~19	1.2~14	11	10	12	3	1.7×10 ²	7.3×10 ³	6	2.6×10 ²	1.4×10 ⁴
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2.0~9.6	1.1~19	0.75~12	10	10	17	3	1.7×10 ²	7.3×10 ³	5	2.5×10 ²	1.8×10 ⁴
17	O ₈ CDF	1.5~18	1.0~13	1.6~12	13	8.6	10	10	2.7×10 ²	1.4×10 ⁴	15	4.2×10 ²	2.2×10 ⁴

表 1.3 固体废物实际样品加标正确度测试数据

序号	化合物简称	低浓度				中浓度				高浓度			
		加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P}\pm 2S_P$ (%)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P}\pm 2S_P$ (%)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P}\pm 2S_P$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	85.0~101	92.4	5.8	92.4±12	86.0~96.5	92.4	3.7	92.4±7.5	83.0~87.5	84.7	1.7	84.7±3.5
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	82.9~107	93.1	9.7	93.1±19	84.5~107	96.3	7.4	96.3±15	80.9~103	90.7	8.6	90.7±17
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	83.5~101	90.1	6.8	90.1±14	86.8~99.4	94.6	4.9	94.6±9.9	80.1~102	90.7	7.5	90.7±15
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	85.8~103	92.6	7.3	92.6±15	93.9~101	96.4	2.7	96.4±5.4	84.7~97.9	89.0	5.0	89.0±10

序号	化合物简称	低浓度				中浓度				高浓度			
		加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P}\pm 2S_P$ (%)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P}\pm 2S_P$ (%)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P}\pm 2S_P$ (%)
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	81.7~103	90.0	7.5	90.0±15	89.5~107	96.6	6.1	96.6±12	85.1~100	89.2	5.8	89.2±12
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	82.6~110	93.9	11	93.9±23	81.7~111	96.1	9.8	96.1±20	82.3~98.5	88.1	5.5	88.1±11
7	O ₈ CDD	83.2~91.5	86.3	3.1	86.3±6.2	85.4~112	98.3	10	98.3±20	81.8~89.2	85.4	2.5	85.4±5.0
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	83.0~117	97.1	13	97.1±26	93.2~119	102	9.6	102±19	86.9~102	92.3	5.5	92.3±11
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	83.0~105	91.4	8.1	91.4±16	86.5~103	95.5	6.0	95.5±12	85.5~105	93.1	7.6	93.1±15
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	85.6~106	94.5	7.7	94.5±15	89.2~102	96.1	5.8	96.1±12	82.2~103	88.6	7.5	88.6±15
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	85.7~98.3	93.2	4.8	93.2±9.5	89.5~104	96.7	4.9	96.7±10	82.6~94.6	88.3	4.5	88.3±9.0
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	82.2~98.0	91.7	7.0	91.7±14	88.8~104	97.8	5.2	97.8±10	84.0~98.0	89.7	5.0	89.7±10
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	85.0~115	97.4	10	97.4±20	94.2~109	98.5	6.2	98.5±12	86.6~105	92.4	7.0	92.4±14
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	86.0~108	94.1	9.4	94.1±19	92.3~104	96.0	4.4	96.0±8.8	84.2~93.5	88.0	3.4	88.0±6.7
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	85.5~110	95.1	11	95.1±22	84.0~110	97.0	8.3	97.0±17	84.5~100	90.5	5.8	90.5±12
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	83.6~98.8	90.8	7.3	90.8±15	83.2~113	98.2	11	98.2±22	81.6~116	91.5	13	91.5±25
17	O ₈ CDF	82.5~103	89.3	7.5	89.3±15	87.9~107	96.2	8.1	96.2±16	82.2~103	89.4	7.2	89.4±14

表 1.4 固体废物浸出液实际样品加标正确度测试数据

序号	化合物简称	低浓度				中浓度				高浓度			
		加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	84.6~100	90.3	6.2	90.3±12	76.8~104	90.1	10	90.1±21	74.2~98.8	90.6	9.1	90.6±18
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	77.8~92.4	84.3	6.0	84.3±12	78.5~109	92.3	12	92.3±23	77.1~111	93.8	15	93.8±29
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	73.8~95.4	84.7	8.9	84.7±18	73.6~99.6	90.0	9.8	90.0±20	78.4~104	91.9	9.7	91.9±19
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	76.8~92.6	83.1	5.7	83.1±11	82.8~108	92.2	9.5	92.2±19	75.0~106	92.3	13	92.3±25
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	77.6~91.5	85.2	6.3	85.2±13	75.9~99.9	88.7	9.5	88.7±19	79.3~111	95.0	12	95.0±24
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	80.3~97.1	88.6	6.9	88.6±14	74.0~105	90.3	10	90.3±21	76.2~108	93.6	12	93.6±25
7	O ₈ CDD	80.5~106	90.1	10	90.1±20	72.3~104	91.7	12	91.7±24	77.3~107	95.9	10	95.9±21
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	79.7~112	95.8	11	95.8±21	75.1~107	95.5	11	95.5±22	75.9~121	95.5	16	95.5±32
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	76.5~101	86.7	9.4	86.7±19	73.4~103	90.4	12	90.4±24	72.5~109	92.1	13	92.1±27
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	76.3~95.5	86.9	7.3	86.9±15	78.7~111	94.3	11	94.3±22	74.6~122	94.8	18	94.8±36
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	73.2~94.2	83.2	8.8	83.2±18	75.2~98.9	89.7	9.4	89.7±19	75.5~107	91.8	13	91.8±26
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	73.4~91.5	81.3	7.4	81.3±15	76.0~102	90.1	9.8	90.1±20	78.4~110	93.7	13	93.7±25
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	74.5~109	85.9	14	85.9±27	72.0~98.7	88.7	10	88.7±20	76.2~112	93.6	15	93.6±30
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	76.0~93.7	84.9	7.9	84.9±16	76.4~97.0	88.4	8.7	88.4±17	77.5~111	93.3	13	93.3±26
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	76.3~97.1	85.7	9.2	85.7±18	74.5~99.6	87.6	9.0	87.6±18	80.9~114	95.5	12	95.5±24
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	74.4~92.9	84.9	8.2	84.9±16	78.5~102	88.7	8.5	88.7±17	75.6~119	96.2	16	96.2±32

序号	化合物简称	低浓度				中浓度				高浓度			
		加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
17	O ₈ CDF	76.4~106	87.6	11	87.6±22	75.5~98.7	88.2	7.6	88.2±15	76.3~102	91.9	9.2	91.9±18

附录 J
(资料性附录)
报告格式示例

二噁英类的结果报告格式示例见表 J.1 和表 J.2。

表 J.1 固体废物中二噁英类测定报告格式示例

类别	序号	化合物简称	质量分数 (ng/kg)	TEF	毒性当量质量分数 (ng TEQ/kg)
PCDDs	1	2,3,7,8-T ₄ CDD		×1	
	2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD		×0.5	
	3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD		×0.1	
	4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD		×0.1	
	5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD		×0.1	
	6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD		×0.01	
	7	O ₈ CDD		×0.001	
PCDFs	8	2,3,7,8-T ₄ CDF		×0.1	
	9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF		×0.05	
	10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF		×0.5	
	11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF		×0.1	
	14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF		×0.01	
	16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF		×0.01	
	17	O ₈ CDF		×0.001	
PCDD/Fs ^a	18	T ₄ CDDs		/	/
	19	P ₅ CDDs		/	/
	20	H ₆ CDDs		/	/
	21	H ₇ CDDs		/	/
	22	T ₄ CDFs		/	/
	23	P ₅ CDFs		/	/
	24	H ₆ CDFs		/	/
	25	H ₇ CDFs		/	/
二噁英类毒性当量质量分数					
注 1: /表示不进行毒性当量质量分数换算; 注 2: 毒性当量因子采用国际毒性当量因子 (I-TEF); 注 3: 样品量_____g (湿重); 注 4: 当质量分数低于样品检出限时用“ND”表示, 以 0 计算毒性当量质量分数。					
^a 可选项目。					

表 J.2 固体废物浸出液中二噁英类测定报告格式示例

类别	序号	化合物简称	质量浓度 (pg/L)	TEF	毒性当量质量浓度 (pg TEQ/L)
PCDDs	1	2,3,7,8-T ₄ CDD		×1	
	2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD		×0.5	
	3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD		×0.1	
	4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD		×0.1	
	5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD		×0.1	
	6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD		×0.01	
	7	O ₈ CDD		×0.001	
PCDFs	8	2,3,7,8-T ₄ CDF		×0.1	
	9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF		×0.05	
	10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF		×0.5	
	11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF		×0.1	
	14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF		×0.1	
	15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF		×0.01	
	16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF		×0.01	
	17	O ₈ CDF		×0.001	
PCDD/Fs ^a	18	T ₄ CDDs		/	/
	19	P ₅ CDDs		/	/
	20	H ₆ CDDs		/	/
	21	H ₇ CDDs		/	/
	22	T ₄ CDFs		/	/
	23	P ₅ CDFs		/	/
	24	H ₆ CDFs		/	/
	25	H ₇ CDFs		/	/
二噁英类毒性当量质量浓度					
注 1: /表示不进行毒性当量质量浓度换算; 注 2: 毒性当量因子采用国际毒性当量因子 (I-TEF); 注 3: 样品量 _____ L; 注 4: 当质量浓度低于样品检出限时用“ND”表示, 以 0 计算毒性当量质量浓度。					
^a 可选项目。					