

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 77.4—2025

代替 HJ 77.4—2008

土壤和沉积物 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

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

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2025-12-22发布

2026-07-01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	5
8 样品	6
9 分析步骤	9
10 结果计算与表示	11
11 准确度	15
12 质量保证和质量控制	16
13 报告	18
14 注意事项	18
附录A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	19
附录B（资料性附录） 二噁英类名称及异构体数目	20
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	21
附录D（资料性附录） 样品提取、净化、分离及仪器分析流程图	22
附录E（资料性附录） 二噁英类校准溶液系列示例	23
附录F（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	24
附录G（资料性附录） 二噁英类监测离子理论离子丰度比	25
附录H（资料性附录） 二噁英类内标物质使用示例	26
附录I（资料性附录） 方法的准确度	27
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》《中华人民共和国土壤污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范土壤和沉积物中二噁英类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物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《土壤和沉积物 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 77.4-2008）的修订。

《土壤和沉积物 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 77.4-2008）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：

- 增加了干扰和消除、方法检出限、测定下限、样品保存时间、准确度等内容；
- 删除了部分术语和定义、符号和缩略语、样品检出限、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，《土壤和沉积物 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 77.4-2008）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：浙江省生态环境监测中心、国家环境分析测试中心。

本标准验证单位：湖北省生态环境监测中心站、重庆市生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、浙江省台州生态环境监测中心、浙江省宁波生态环境监测中心、浙江大学。

本标准生态环境部 2025 年 12 月 22 日批准。

本标准自 2026 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 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

本标准规定了测定土壤和沉积物中二噁英类的同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中二噁英类的测定。

样品取样量为 10 g，定容体积为 30 μL 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.08 ng/kg~0.7 ng/kg，测定下限为 0.32 ng/kg~2.8 ng/kg。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。

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/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 442.4 近岸海域环境监测技术规范 第四部分 近岸海域沉积物监测

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

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，见附录 A。

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)的亲性能和之比。2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量因子见附录 C。

3.16

毒性当量质量分数 **toxicity equivalency quantity(TEQ)**

各二噁英类化合物质量分数折算为相当于 2,3,7,8-T₄CDD 毒性的等价质量分数，毒性当量质量分数为质量分数与该化合物毒性当量因子(TEF)的乘积。样品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，非 2,3,7,8-氯代二噁英类毒性远低于 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，其毒性

当量质量分数忽略不计。

4 方法原理

土壤或沉积物样品制备后添加提取内标，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。

土壤和沉积物样品中二噁英类的提取、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、硫、腐殖质等常见干扰物会随目标化合物一并提取。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 (CH_3OH): 农残级。

6.2 丙酮 (CH_3COCH_3): 农残级。

6.3 甲苯 (C_7H_8): 农残级。

6.4 二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 农残级。

6.5 正己烷 (C_6H_{14}): 农残级。

6.6 壬烷 (C_9H_{20}): 优级纯。

6.7 盐酸 (HCl): $\rho=1.18 \text{ g/mL}$, $w \in [36.0\%, 38.0\%]$, 优级纯。

6.8 硫酸 (H_2SO_4): $w \in [95\%, 98\%]$, 优级纯。

6.9 氢氧化钠 (NaOH)。

6.10 硝酸银 (AgNO_3): 优级纯。

6.11 氯化钠 (NaCl): 优级纯。

400℃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。

6.12 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

400℃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 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。

6.14 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。

6.15 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。

6.16 盐酸溶液。

盐酸 (6.7) 与水以体积比 17:83 混合。

6.17 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=40 \text{ g/L}$ 。

称取 4 g 氢氧化钠 (6.9) 溶于少量水中，稀释至 100 mL。

6.18 氯化钠溶液： $\rho(\text{NaCl})=50\text{ g/L}$ 。

称取 5 g 氯化钠（6.11）溶于少量水中，稀释至 100 mL。

6.19 硝酸银溶液： $\rho(\text{AgNO}_3)=400\text{ g/L}$ 。

称取 40 g 硝酸银（6.10）溶于少量水中，稀释至 100 mL。

6.20 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。

6.21 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。

6.22 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 E。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.23 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 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 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。

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

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.26 凝胶渗透色谱校正标准贮备液。

市售有证标准溶液，包含玉米油（ $\rho=300\text{ mg/mL}$ ）、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（ $\rho=15\text{ mg/mL}$ ）、五氯酚（ $\rho=1.4\text{ mg/mL}$ ）、苾（ $\rho=0.1\text{ mg/mL}$ ）、单质硫（ $\rho=0.5\text{ mg/mL}$ ），按照标准溶液证书要求保存。

6.27 铜粉（珠）。

于干燥器中保存，使用前用盐酸溶液（6.16）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。

6.28 石墨化炭黑：150 μm ~178 μm （100 目~80 目）。

6.29 硅藻土：20 μm ~100 μm （600 目~150 目）。

6.30 硅胶：60 μm ~230 μm （230 目~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℃ 烘烤 18 h，放在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。

6.31 氢氧化钠硅胶： $w(\text{NaOH})=1.3\%$ 。

取硅胶（6.30）67 g，加入氢氧化钠溶液（6.17）33 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。

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

取硅胶（6.30）56 g，加入硫酸（6.8）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。

6.33 硝酸银硅胶： $w(\text{AgNO}_3)=10\%$ 。

取硅胶（6.30）90 g，加入硝酸银溶液（6.19）25 mL，使用旋转蒸发装置 50℃ 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。

6.34 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℃烘烤 18 h, 或在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层, 500℃灼烧 8 h, 活化后的氧化铝在干燥器内冷却至室温, 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。

6.35 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(6.28)与 41 g 硅藻土(6.29)混合均匀, 130℃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℃烘烤 4 h, 再用旋转蒸发装置 50℃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, 避光保存。

6.36 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。

6.37 石英砂: 250 μm~380 μm (60 目~40 目)。

400℃灼烧 4 h, 置于干燥器中冷却至室温, 转移至玻璃瓶中密封保存。

6.38 石英棉/玻璃棉。

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

6.39 石英纤维滤筒。

400℃灼烧 6 h, 置于干燥器中保存。

6.40 氮气: 纯度≥99.999%。

6.41 氦气: 纯度≥99.999%。

7 仪器和设备

7.1 采样设备

采样设备应符合 GB 17378.3、HJ/T 166、HJ 442.4、HJ 494 及 HJ 916 的相关要求, 选用不锈钢(木质)、采土(泥)器等。

7.2 样品容器

样品容器应符合 GB 17378.3、HJ/T 166、HJ 442.4、HJ 494 及 HJ 916 的相关要求, 并使用棕色玻璃、不锈钢等材质, 容器可密封。

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℃。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℃~350℃范围内可调节。

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进行校核。

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℃。
- 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。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 冷冻干燥仪。
- 7.4.2 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。
- 7.4.3 样品自动净化系统：可设定程序自动对样品自动净化柱（6.36）进行不同类别溶剂预淋洗、样品淋洗及淋洗液收集。
- 7.4.4 凝胶渗透色谱仪：配有紫外检测器（波长 254 nm）及凝胶柱，装填约 70 g 多孔聚苯乙烯二乙烯基苯生物活性微球体填料，5 mL~10 mL 样品定量环。可根据不同厂家的设计对进样体积进行校正。
- 7.4.5 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪以及性能相当的其他浓缩装置。
- 7.4.6 填充柱：内径 8 mm~15 mm，长 100 mm~300 mm 的玻璃填充柱。
- 7.4.7 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。
- 7.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

土壤样品按照 HJ/T 166 和 HJ 916 的相关要求采集，沉积物样品按照 GB 17378.3、HJ/T 91、HJ 442.4、HJ 494 和 HJ 916 的相关要求采集。

样品采集后，置于样品容器（7.2）中，4℃以下避光、密封保存，30 d 内完成样品的制备（8.2）。如不能及时分析，样品可在制备后避光、密封，常温下保存 1 a。样品提取液可于-10℃以下避光、密封保存 1 a。

8.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），参照 GB 17378.5、HJ/T 166 和 HJ 442.4 的相关要求，对土壤或沉积物样品采用自然风干或冷冻干燥仪（7.4.1）脱水处理。脱水后样品经研磨、过筛，分取后密封保存于棕色玻璃瓶中。样品风干及过筛时应避免阳光直射，同时防止样品间的交叉污染。

8.3 水分的测定

按照 HJ 613 测定土壤样品干物质含量，按照 GB 17378.5 测定沉积物样品含水率。

8.4 试样的制备

8.4.1 添加提取内标

称取约 10 g (精确至 0.01 g) 样品, 添加提取内标 (6.22)。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。

注: 根据样品类型、干扰程度、污染物含量及萃取方法调整取样量, 对于高浓度样品, 可适当减少取样量或适当增加提取内标添加量并按一定比例分割提取液 (8.4.2)。

8.4.2 提取

8.4.2.1 盐酸处理

如样品含碳状物, 需用盐酸溶液 (6.16) 处理。

将样品 (8.4.1) 转移至石英纤维滤筒 (6.39) 中, 用盐酸溶液 (6.16) 处理。盐酸的用量为每 1 g 样品至少加 10 mL 盐酸溶液 (6.16)。搅拌样品, 使其与盐酸溶液 (6.16) 充分接触并观察发泡情况, 必要时再添加盐酸溶液 (6.16), 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放入烧杯中, 转移至洁净的干燥器中充分干燥。将冲洗液与盐酸溶液处理液合并后, 按样品溶液与二氯甲烷 (6.4) 体积比 10:1 的比例液液萃取, 重复 3 次, 萃取液使用无水硫酸钠 (6.12) 脱水。将石英纤维滤筒及样品充分干燥后, 采用索氏提取或加压流体萃取方式提取。将萃取液和提取液合并, 浓缩至 1 mL~2 mL。

8.4.2.2 索氏提取

在样品 (8.4.1 或 8.4.2.1) 中按 1:1 的比例加入无水硫酸钠 (6.12) 或硅藻土 (6.29), 转移至索氏提取器 (7.4.2) 上, 用甲苯 (6.3) 为溶剂提取 16 h 以上, 回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。将提取液浓缩至 1 mL~2 mL。

8.4.2.3 加压流体萃取

将样品 (8.4.1 或 8.4.2.1) 转移至加压流体萃取仪 (7.4.2) 的萃取池中, 按 1:1 的比例加入无水硫酸钠 (6.12) 或硅藻土 (6.29)。参考条件: 压力 10.3 MPa, 温度 120℃, 萃取溶剂为甲苯 (6.3), 静态萃取时间 5 min, 循环 3 次, 收集提取液。将提取液浓缩至 1 mL~2 mL。

8.4.3 净化及分离

8.4.3.1 除硫

如样品中含硫, 提取液应首先除硫。

在提取液 (8.4.2) 中添加 50 mL 正己烷 (6.5), 再加入适量处理后的铜粉 (珠) (6.27), 充分振荡, 直至铜粉 (珠) 不变色, 静置 30 min, 过滤, 收集滤液, 浓缩至 1 mL~2 mL。

8.4.3.2 凝胶渗透色谱 (GPC) 净化

样品存在大分子干扰时, 可选择凝胶渗透色谱仪 (7.4.4) 对提取液 (8.4.2) 或经除硫后的提取液 (8.4.3.1) 净化处理。

使用二氯甲烷 (6.4) 淋洗凝胶渗透色谱仪, 弃去淋洗液。注入凝胶渗透色谱校正标准贮备液 (6.26) 于样品定量环中, 使用二氯甲烷 (6.4) 自动洗脱校正标准贮备液, 记录紫外检测器响应信号。正常色

谱流出峰顺序依次为玉米油、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、五氯酚、芘和硫。设置二噁英类收集时间段,以85%以上玉米油信号峰流出且85%以上邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯能被收集的时间点为样品开始收集时间,硫最高信号峰时间点为样品结束收集时间。

将提取液(8.4.2)或经除硫后的提取液(8.4.3.1)转移至定量环中,使用二氯甲烷(6.4)洗脱,收集二噁英类时间段内的淋洗液。将淋洗液浓缩至10 mL,加入3 mL正己烷(6.5),浓缩至1 mL~2 mL。

注:凝胶渗透色谱净化过程中,每20个样品或每批次(少于20个样品/批)应进行凝胶渗透色谱校正标准贮备液(6.26)确认,如五氯酚的回收率高于85%,则认为净化有效,反之,则前一处理批次样品应重新提取净化。

8.4.3.3 硫酸处理-硅胶柱净化

如提取液颜色较深,可使用硫酸处理-硅胶柱净化。

将提取液(8.4.2)或经除硫(8.4.3.1)、GPC净化(8.4.3.2)后的提取液用50 mL~150 mL正己烷(6.5)洗入分液漏斗中,再加入10 mL~20 mL硫酸(6.8),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(6.18)洗涤有机相,重复数次洗至中性,有机相经无水硫酸钠(6.12)脱水后,浓缩至1 mL~2 mL。

在内径8 mm~12 mm填充柱(7.4.6)底部垫一小团石英棉/玻璃棉(6.38),干法装填3 g硅胶(6.30)和约10 mm厚的无水硫酸钠(6.12)。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。将硫酸处理后的浓缩液转移至硅胶柱上,用150 mL正己烷(6.5)淋洗样品,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。

8.4.3.4 多层硅胶柱净化

在内径12 mm~15 mm填充柱(7.4.6)底部垫一小团石英棉/玻璃棉(6.38),自下而上依次干法装填3 g硅胶(6.30)、5 g氢氧化钠硅胶(6.31)、2 g硅胶(6.30)、10 g硫酸硅胶(6.32)、2 g硅胶(6.30)、3 g硝酸银硅胶(6.33)和5 g无水硫酸钠(6.12)。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。将提取液(8.4.2)或经除硫(8.4.3.1)、GPC净化(8.4.3.2)后的提取液转移至多层硅胶柱上,用100 mL正己烷(6.5)淋洗样品,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。

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。

8.4.3.5 氧化铝柱净化分离

在内径8 mm~12 mm填充柱(7.4.6)底部垫一小团石英棉/玻璃棉(6.38),自下而上依次干法装填约10 mm厚的无水硫酸钠(6.12)、10 g氧化铝(6.34)、约10 mm厚的无水硫酸钠(6.12),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(8.4.3.3)或多层硅胶柱净化(8.4.3.4)的样品浓缩液转移到氧化铝柱上。先用100 mL二氯甲烷-正己烷溶液I(6.13)淋洗,弃去淋洗液。再用150 mL的二氯甲烷-正己烷溶液III(6.15)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。

8.4.3.6 活性炭硅胶柱净化分离

在内径8 mm玻璃管(7.4.7)一端填入石英棉/玻璃棉(6.38),依次装填约10 mm厚的无水硫酸钠(6.12)、1.0 g活性炭硅胶(6.35)、约10 mm厚的无水硫酸钠(6.12)、石英棉/玻璃棉(6.38),使活性炭硅胶(6.35)处于玻璃管(7.4.7)中间位置。填充后用25 mL正己烷(6.5)预淋洗。将经过硫酸处理-硅胶柱净化(8.4.3.3)或多层硅胶柱净化(8.4.3.4)的样品浓缩液转移到活性炭硅胶柱上。活性炭硅胶柱的淋洗方式可选取以下任意1种:

- a) 活性炭硅胶柱反向淋洗。依次使用 25 mL 正己烷 (6.5)、40 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 II (6.14) 淋洗活性炭硅胶柱, 待淋洗液全部流出后, 弃去淋洗液。然后翻转活性炭硅胶柱, 使用 60 mL 甲苯 (6.3) 淋洗, 调节淋洗流速约为 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。
- b) 活性炭硅胶柱正向淋洗。依次使用 25 mL 正己烷 (6.5)、200 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 II (6.14) 淋洗活性炭硅胶柱, 待淋洗液全部流出后, 弃去淋洗液。使用 200 mL 甲苯 (6.3) 淋洗, 调节淋洗流速约为 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。

8.4.3.7 自动净化

将样品自动净化柱 (6.36) 按顺序连接在样品自动净化系统 (7.4.3) 上, 配制各淋洗溶液并连接好管路, 设定淋洗程序。

将提取液 (8.4.2) 或经除硫 (8.4.3.1)、GPC 净化 (8.4.3.2) 后的提取液注入样品定量环中, 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 F。

8.4.3.8 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 (6.20) 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。

8.4.4 上机样品的制备

将浓缩后的淋洗液 (8.4.3.5 或 8.4.3.6 或 8.4.3.7) 用浓缩装置 (7.4.5) 进一步浓缩至近干。添加进样内标 (6.23), 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。

8.5 空白试样的制备

用石英砂 (6.37) 代替样品, 按与试样的制备 (8.4) 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 (6.41); 流量: 1.2 mL/min。
色谱柱升温程序: 130 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 以 15 $^{\circ}$ C/min 升温至 210 $^{\circ}$ C, 然后以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 310 $^{\circ}$ C, 再以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 320 $^{\circ}$ C, 保持 5 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	319.896 5	321.893 6	/
2	P ₅ CDDs	/	355.854 6	357.851 7 ^a
3	H ₆ CDDs	/	389.815 7	391.812 7 ^a
4	H ₇ CDDs	/	423.776 7	425.773 7
5	O ₈ CDD	/	457.737 7	459.734 8
6	T ₄ CDFs	303.901 6	305.898 7	/
7	P ₅ CDFs	/	339.859 7	341.856 8
8	H ₆ CDFs	/	373.820 7	375.817 8
9	H ₇ CDFs	/	407.781 8	409.778 8
10	O ₈ CDF	/	441.742 8	443.739 8
11	¹³ C ₁₂ -T ₄ CDDs	331.936 8	333.933 9	/
12	¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs	/	367.894 9	369.891 9
13	¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs	/	401.855 9	403.853 0
14	¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs	/	435.816 9	437.814 0
15	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	/	469.778 0	471.775 0
16	¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.941 9	317.938 9	/
17	¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs	/	351.900 0	353.897 0
18	¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	383.863 9	385.861 0	/
19	¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs	417.825 3	419.822 0	/
20	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	451.786 0	453.783 0	/
21	PFK	292.982 5（四氯代二噁英类校准用）		
		354.979 2（五氯代二噁英类校准用）		
		392.976 0（六氯代二噁英类校准用）		
		430.972 9（七氯代二噁英类校准用）		
		442.972 8（八氯代二噁英类校准用）		
22	PFTBA	313.983 9（四氯代二噁英类校准用）		
		351.980 7（五氯代二噁英类校准用）		
		375.980 7（六氯代二噁英类校准用）		
		413.977 5（七氯代二噁英类校准用）		
		425.977 5（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。				

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（6.24）或 PFTBA（6.25）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 ¹³C₁₂-O₈CDF 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（6.21）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浓度范围。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 G） $\pm 15\%$ 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（8.4.4）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（8.5）。

10 结果计算与表示

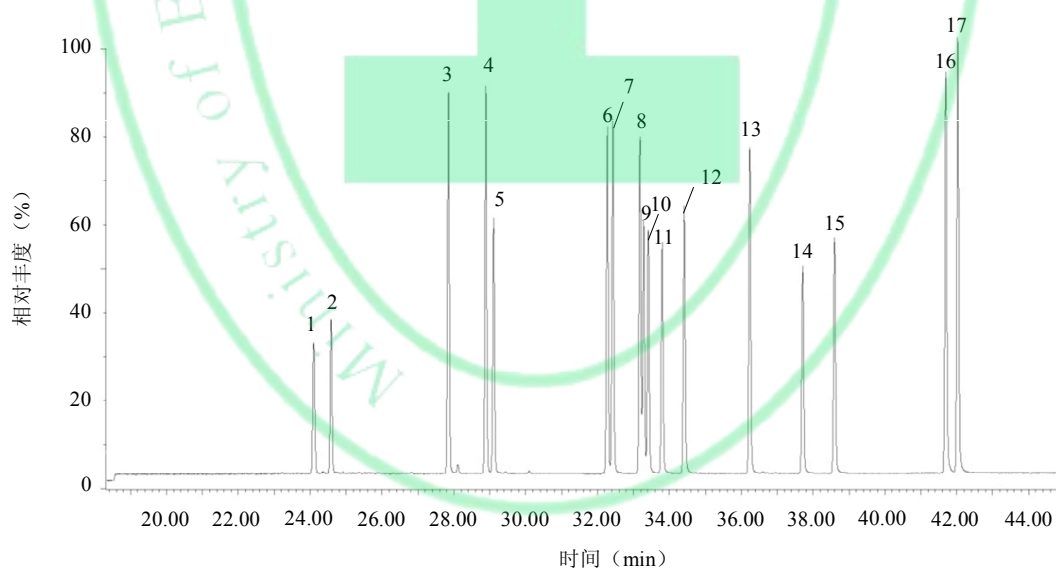
10.1 定性分析

10.1.1 二噁英类

在色谱图上，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 G） $\pm 15\%$ 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 ± 15 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/¹³C₁₂-1,2,3,4-T₄CDD; 2——2,3,7,8-T₄CDD/¹³C₁₂-2,3,7,8-T₄CDD;
 3——1,2,3,7,8-P₅CDF/¹³C₁₂-1,2,3,7,8-P₅CDF; 4——2,3,4,7,8-P₅CDF/¹³C₁₂-2,3,4,7,8-P₅CDF;
 5——1,2,3,7,8-P₅CDD/¹³C₁₂-1,2,3,7,8-P₅CDD; 6——1,2,3,4,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-H₆CDF;
 7——1,2,3,6,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-H₆CDF; 8——2,3,4,6,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-2,3,4,6,7,8-H₆CDF;

9——1,2,3,4,7,8-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-H₆CDD; 10——1,2,3,6,7,8-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-H₆CDD;
 11——1,2,3,7,8,9-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-H₆CDD; 12——1,2,3,7,8,9-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-H₆CDF;
 13——1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF; 14——1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD/¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD;
 15——1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF; 16——O₈CDD/¹³C₁₂-O₈CDD; 17——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。

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

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。

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

式中:

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

$\text{RRF}_{\text{es},i}$ ——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。

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

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，%；

$\text{RRF}_{\text{es},i}$ ——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。

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

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；

$\text{RRF}_{\text{rs},i}$ ——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。

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

式中：

R ——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；

$\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}$ ——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 $\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ 计算，参见附录 H。

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

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 土壤样品中目标化合物的质量分数

土壤样品中目标化合物的质量分数,按照公式(8)计算。

$$w_{1,j} = \frac{m_j}{m_1 \times w_{dm}} \times D \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$w_{1,j}$ ——土壤样品中目标化合物 j 的质量分数, ng/kg;
 m_j ——试样中目标化合物 j 的量, pg;
 m_1 ——样品的称取量, g;
 w_{dm} ——土壤样品的干物质含量, %;
 D ——稀释倍数。

10.3.5 沉积物样品中目标化合物的质量分数

沉积物样品中目标化合物的质量分数,按照公式(9)计算。

$$w_{2,j} = \frac{m_j}{m_2 \times (1 - w_{H_2O})} \times D \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$w_{2,j}$ ——沉积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_2 ——样品的称取量, g;
 w_{H_2O} ——沉积物样品的含水率, %;
 D ——稀释倍数。

10.4 结果表示

10.4.1 质量分数

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。

10.4.2 毒性当量质量分数

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。

样品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。

$$w = \sum_{j=1}^{17} w_{1或2,j} \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (10)$$

式中：

w ——样品中二噁英类毒性当量质量分数，ng TEQ/kg；

$w_{1或2,j}$ ——土壤或沉积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。

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质量分数为四氯代二噁英类0.250 ng/kg、5.00 ng/kg、50.0 ng/kg，五氯代～七氯代二噁英类1.25 ng/kg、25.0 ng/kg、250 ng/kg，八氯代二噁英类2.50 ng/kg、50.0ng/kg、500 ng/kg，对应加标毒性当量质量分数为2.50 ngTEQ/kg、50.0 ngTEQ/kg、501 ngTEQ/kg的空白石英砂样品进行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5.2%～37%、1.6%～19%和1.6%～13%；实验室间相对标准偏差分别为7.9%～21%、6.4%～15%和4.2%～11%；重复性限分别为0.09 ng/kg～1.1 ng/kg、0.59 ng/kg～11 ng/kg和5.0 ng/kg～90 ng/kg；再现性限分别为0.16 ng/kg～1.5 ng/kg、1.0 ng/kg～15 ng/kg和7.4 ng/kg～147 ng/kg。二噁英类毒性当量质量分数的实验室内相对标准偏差分别为3.9%～8.4%、1.1%～5.4%和0.92%～4.0%；实验室间相对标准偏差分别为11%、12%和8.5%；重复性限分别为0.4 ngTEQ/kg、4.3 ngTEQ/kg和40 ngTEQ/kg；再现性限分别为0.8 ngTEQ/kg、17 ngTEQ/kg和122 ngTEQ/kg。

6家实验室分别对加标质量分数为四氯代二噁英类0.250 ng/kg、5.00 ng/kg、50.0 ng/kg，五氯代～七氯代二噁英类1.25 ng/kg、25.0 ng/kg、250 ng/kg，八氯代二噁英类2.50 ng/kg、50.0 ng/kg、500 ng/kg，对应加标毒性当量质量分数为2.50 ng TEQ/kg、50.0 ng TEQ/kg、501 ng TEQ/kg的土壤样品进行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5.1%～34%、1.8%～15%和1.9%～12%；实验室间相对标准偏差分别为6.9%～23%、4.5%～15%和3.4%～11%；重复性限分别为0.08 ng/kg～1.2 ng/kg、0.74 ng/kg～9.1 ng/kg和4.8 ng/kg～72 ng/kg；再现性限分别为0.15 ng/kg～1.4 ng/kg、0.90 ng/kg～14 ng/kg和6.4 ng/kg～132 ng/kg。二噁英类毒性当量质量分数的实验室内相对标准偏差分别为3.4%～11%、2.3%～3.9%和0.77%～2.7%；实验室间相对标准偏差分别为11%、11%和8.6%；重复性限分别为0.5 ng TEQ/kg、4.9 ng TEQ/kg和27 ng TEQ/kg；再现性限分别为0.9 ng TEQ/kg、16 ng TEQ/kg和120 ng TEQ/kg。

6家实验室分别对加标质量分数为四氯代二噁英类0.250 ng/kg、5.00 ng/kg、50.0 ng/kg，五氯代～七氯代二噁英类1.25 ng/kg、25.0 ng/kg、250 ng/kg，八氯代二噁英类2.50 ng/kg、50.0 ng/kg、500 ng/kg，对应加标毒性当量质量分数为2.50 ng TEQ/kg、50.0 ng TEQ/kg、501 ng TEQ/kg的沉积物样品进行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4.2%～34%、2.2%～17%和1.4%～11%；实验室间相对标准偏差分别为8.7%～22%、5.2%～13%和4.3%～12%；重复性限分别为0.10 ng/kg

~1.2 ng/kg、0.66 ng/kg~11 ng/kg 和 5.8 ng/kg~83 ng/kg；再现性限分别为 0.18 ng/kg~1.5 ng/kg、0.98 ng/kg~13 ng/kg 和 8.0 ng/kg~141 ng/kg。二噁英类毒性当量质量分数的实验室内相对标准偏差分别为 4.1%~9.7%、2.4%~4.1%和 0.73%~3.2%；实验室间相对标准偏差分别为 11%、9.0%和 8.2%；重复性限分别为 0.5 ng TEQ/kg、5.1 ng TEQ/kg 和 35 ng TEQ/kg；再现性限分别为 0.9 ng TEQ/kg、14 ng TEQ/kg 和 117 ng TEQ/kg。

方法精密度数据参见附录 I 中表 I.1。

11.2 正确度

6 家实验室分别对加标质量分数为四氯代二噁英类 0.250 ng/kg、5.00 ng/kg、50.0 ng/kg，五氯代~七氯代二噁英类 1.25 ng/kg、25.0 ng/kg、250 ng/kg，八氯代二噁英类 2.50 ng/kg、50.0 ng/kg、500 ng/kg，对应加标毒性当量质量分数为 2.50 ng TEQ/kg、50.0 ng TEQ/kg、501 ng TEQ/kg 的空白石英砂样品进行 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 70.0%~129%、81.4%~128%和 82.7%~115%；加标回收率最终值分别为 $98.8\% \pm 24.4\%$ ~ $108\% \pm 21.2\%$ 、 $97.2\% \pm 20.0\%$ ~ $106\% \pm 31.6\%$ 和 $96.4\% \pm 16.8\%$ ~ $99.9\% \pm 17.8\%$ 。二噁英类毒性当量质量分数的加标回收率范围分别为 86.2%~115%、86.1%~116%和 85.4%~107%；加标回收率最终值分别为 $102\% \pm 21.6\%$ 、 $102\% \pm 23.8\%$ 和 $98.3\% \pm 16.6\%$ 。

6 家实验室分别对加标质量分数为四氯代二噁英类 0.250 ng/kg、5.00 ng/kg、50.0 ng/kg，五氯代~七氯代二噁英类 1.25 ng/kg、25.0 ng/kg、250 ng/kg，八氯代二噁英类 2.50 ng/kg、50.0 ng/kg、500 ng/kg，对应加标毒性当量质量分数为 2.50 ng TEQ/kg、50.0 ng TEQ/kg、501 ng TEQ/kg 的土壤样品进行 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 74.8%~137%、83.2%~122%和 80.6%~110%；加标回收率最终值分别为 $99.0\% \pm 32.2\%$ ~ $114\% \pm 27.2\%$ 、 $96.6\% \pm 8.6\%$ ~ $103\% \pm 25.8\%$ 和 $96.0\% \pm 16.2\%$ ~ $100\% \pm 16.4\%$ 。二噁英类毒性当量质量分数的加标回收率范围分别为 85.5%~121%、88.9%~115%和 85.5%~107%；加标回收率最终值分别为 $105\% \pm 24.8\%$ 、 $102\% \pm 21.8\%$ 和 $97.7\% \pm 16.8\%$ 。

6 家实验室分别对加标质量分数为四氯代二噁英类 0.250 ng/kg、5.00 ng/kg、50.0 ng/kg，五氯代~七氯代二噁英类 1.25 ng/kg、25.0 ng/kg、250 ng/kg，八氯代二噁英类 2.50 ng/kg、50.0 ng/kg、500 ng/kg，对应加标毒性当量质量分数为 2.50 ng TEQ/kg、50.0 ng TEQ/kg、501 ng TEQ/kg 的沉积物样品进行 6 次重复测定。2,3,7,8-氯代二噁英类加标回收率范围分别为 75.3%~137%、83.1%~124%和 80.5%~113%；加标回收率最终值分别为 $98.7\% \pm 31.0\%$ ~ $110\% \pm 22.2\%$ 、 $97.7\% \pm 12.8\%$ ~ $104\% \pm 27.2\%$ 和 $95.8\% \pm 24.0\%$ ~ $100\% \pm 17.6\%$ 。二噁英类毒性当量质量分数的加标回收率范围分别为 84.6%~118%、89.3%~112%和 87.6%~108%；加标回收率最终值分别为 $102\% \pm 23.0\%$ 、 $101\% \pm 18.2\%$ 和 $97.9\% \pm 16.0\%$ 。

6 家实验室分别对有证标准物质进行 6 次重复测定 2,3,7,8-氯代二噁英类的相对误差范围为-18%~49%；相对误差最终值为 $-9.8\% \pm 19.6\%$ ~ $34\% \pm 21.4\%$ 。二噁英类毒性当量质量分数的相对误差范围为-5.4%~3.9%；相对误差最终值为 $-1.2\% \pm 6.6\%$ 。

方法正确度数据参见附录 I 中表 I.2 和表 I.3。

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 O₈CDD 和 O₈CDF 测定结果应低于测定下限，其余 15 种 2,3,7,8-氯代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 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 (11) 计算，修约为 1 位有效数字。

$$IDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad \text{..... (11)}$$

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。当测量条件改变时，应确认仪器检出限。当测得的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。

12.4 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 $\pm 35\%$ 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

序号	提取内标	回收率范围 (%)
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	35~150
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	25~165
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	35~145
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35~135
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	25~145
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	20~155
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	25~155
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	25~160
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	20~155
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	35~135
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	35~135
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	30~140

续表

序号	提取内标	回收率范围 (%)
13	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8,9-H}_6\text{CDF}$	30~135
14	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,6,7,8-H}_7\text{CDF}$	25~145
15	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8,9-H}_7\text{CDF}$	25~145

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，2,3,7,8-氯代二噁英类的测定结果大于方法测定下限时，平行样之间单个化合物的相对偏差绝对值不大于 40%。

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 个土壤或沉积物有证标准物质，有证标准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 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，内容应包括目标化合物、质量分数、毒性当量因子以及毒性当量质量分数等，同时可给出四氯代~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。报告宜采用表格形式，参见附录 J。

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

样品取样量为 10 g (精确至 0.01 g), 定容体积为 30 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 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	化合物简称	CAS No.	检出限 (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)
1	2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英	2,3,7,8-T ₄ CDD	1746-01-6	0.08	0.32
2	1,2,3,7,8-五氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	40321-76-4	0.5	2.0
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	39227-28-6	0.4	1.6
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	57653-85-7	0.5	2.0
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	19408-74-3	0.4	1.6
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	35822-46-9	0.5	2.0
7	八氯代二苯并-对-二噁英	O ₈ CDD	3268-87-9	0.7	2.8
8	2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDF	51207-31-9	0.09	0.36
9	1,2,3,7,8-五氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	57117-41-6	0.5	2.0
10	2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	57117-31-4	0.4	1.6
11	1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	70648-26-9	0.4	1.6
12	1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	57117-44-9	0.5	2.0
13	2,3,4,6,7,8-六氯代二苯并呋喃	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	60851-34-5	0.5	2.0
14	1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	72918-21-9	0.4	1.6
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	67562-39-4	0.5	2.0
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	55673-89-7	0.4	1.6
17	八氯代二苯并呋喃	O ₈ CDF	39001-02-0	0.6	2.4

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	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
14	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.2	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)
样品提取、净化、分离及仪器分析流程图

土壤和沉积物样品中二噁英类的提取、净化、分离及仪器分析流程见图 D.1。

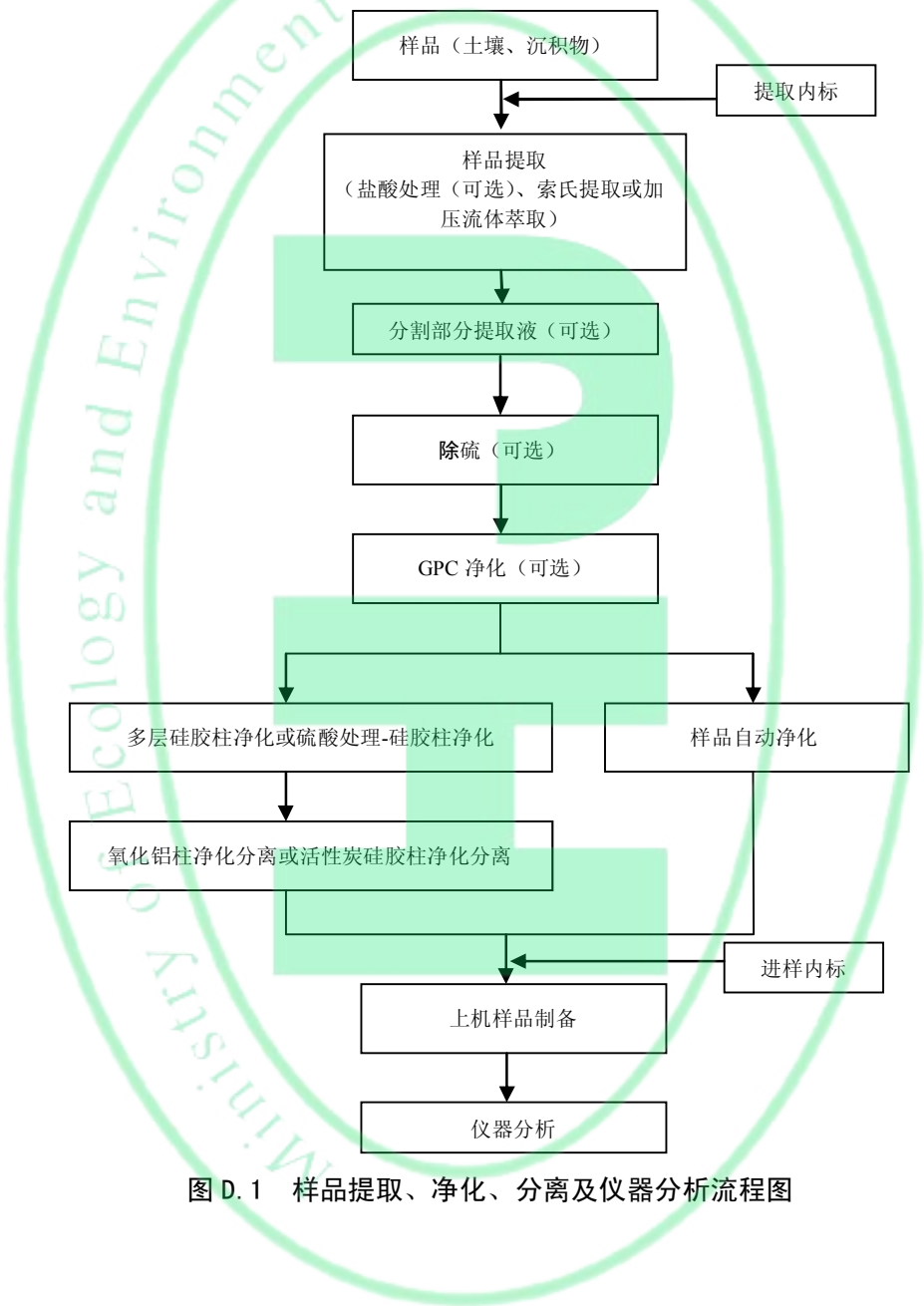


图 D.1 样品提取、净化、分离及仪器分析流程图

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）				
		STD1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
目标化合物						
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.100	0.500	2.00	10.0	40.0
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.500	2.50	10.0	50.0	200
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.500	2.50	10.0	50.0	200
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.500	2.50	10.0	50.0	200
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.500	2.50	10.0	50.0	200
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.500	2.50	10.0	50.0	200
7	O ₈ CDD	1.00	5.00	20.0	100	400
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.100	0.500	2.00	10.0	40.0
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.500	2.50	10.0	50.0	200
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.500	2.50	10.0	50.0	200
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.500	2.50	10.0	50.0	200
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.500	2.50	10.0	50.0	200
13	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.500	2.50	10.0	50.0	200
14	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.500	2.50	10.0	50.0	200
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.500	2.50	10.0	50.0	200
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.500	2.50	10.0	50.0	200
17	O ₈ CDF	1.00	5.00	20.0	100	400
提取内标						
18	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	100	100	100	100	100
19	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	100	100	100	100	100
20	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	100	100	100	100	100
21	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	100	100	100	100	100
22	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	100	100	100	100	100
23	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	200	200	200	200	200
24	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	100	100	100	100	100
25	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	100	100	100	100	100
26	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	100	100	100	100	100
27	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	100	100	100	100	100
28	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	100	100	100	100	100
29	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	100	100	100	100	100
30	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	100	100	100	100	100
31	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	100	100	100	100	100
32	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	100	100	100	100	100
进样内标						
33	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD	100	100	100	100	100
34	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	100	100	100	100	100

附录 F

(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

将提取液（8.4.2）或经除硫（8.4.3.1）、GPC 净化（8.4.3.2）后的提取液注入样品定量环。首先用 70 mL 正己烷（6.5）、70 mL 二氯甲烷-正己烷溶液Ⅲ（6.15）、50 mL 甲苯（6.3）预淋洗净化系统，包括多层硅胶柱、硅酸镁柱、活性炭硅胶柱 1 和活性炭硅胶柱 2，然后将样品环中的提取液自动输送至多层硅胶柱中，按照仪器设定顺序依次用 40 mL 正己烷（6.5）淋洗多层硅胶柱，140 mL 正己烷（6.5）淋洗多层硅胶柱、硅酸镁柱和活性炭硅胶柱 1，50 mL 二氯甲烷-正己烷溶液Ⅲ（6.15）反向淋洗硅酸镁柱，60 mL 二氯甲烷-正己烷溶液Ⅲ（6.15）正向淋洗活性炭硅胶柱 1，60 mL 甲苯（6.3）反向淋洗活性炭硅胶柱 1，最后用 105 mL 甲苯（6.3）反向淋洗活性炭硅胶柱 2，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 F.1。

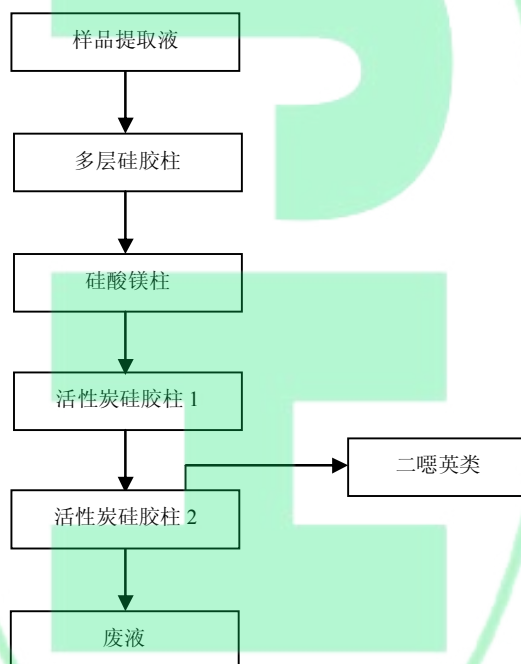


图 F.1 样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例

附 录 G
(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 G.1。

表 G.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: 以最大离子丰度为 100%; 注 3: “/”表示无此项内容。									

附 录 H
(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 H.1。

表 H.1 二噁英类内标物质使用示例

序号	化合物简称	提取内标	进样内标
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
4	1,2,3,6,7,8-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
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
7	O ₈ CDD	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
12	1,2,3,6,7,8-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 CDD
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
17	O ₈ CDF	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
18	T ₄ CDDs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
19	P ₅ CDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
20	H ₆ CDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
21	H ₇ CDDs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
22	T ₄ CDFs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
23	P ₅ CDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
24	H ₆ CDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
25	H ₇ CDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD

注：计算 1,2,3,7,8,9-H₆CDD 结果时，其内标峰面积由 ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-H₆CDD 和 ¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-H₆CDD 监测离子峰面积的平均值代替。

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.3。

表 I.1 方法精密度汇总表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (ng/kg)	实验室间相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/kg)	再现性限 (ng/kg)
1	2,3,7,8- T ₄ CDF	空白	0.250	9.9~18	21	0.10	0.18
			5.00	3.1~5.1	6.4	0.59	1.0
			50.0	3.0~7.5	4.9	6.5	9.0
		土壤	0.250	6.9~21	17	0.09	0.15
			5.00	2.7~7.7	4.5	0.74	0.90
			50.0	2.4~4.5	3.4	4.8	6.4
		沉积物	0.250	8.9~20	21	0.10	0.18
			5.00	2.6~8.0	5.2	0.74	0.98
			50.0	3.0~8.1	5.2	5.8	8.8
2	1,2,3,7,8- P ₃ CDF	空白	1.25	13~24	12	0.7	0.7
			25.0	6.4~14	12	6.3	10
			250	4.4~6.9	7.7	41	65
		土壤	1.25	9.2~20	19	0.5	0.8
			25.0	7.7~12	10	7.1	9.7
			250	2.5~9.0	6.5	41	58
		沉积物	1.25	9.4~18	10	0.6	0.6
			25.0	7.6~15	13	7.7	12
			250	3.1~9.7	9.7	47	78
3	2,3,4,7,8- P ₅ CDF	空白	1.25	8.5~20	10	0.6	0.6
			25.0	1.6~12	15	5.7	12
			250	3.0~8.0	9.1	42	74
		土壤	1.25	10~17	15	0.5	0.7
			25.0	5.7~11	10	7.0	9.9
			250	2.7~8.4	8.2	39	67
		沉积物	1.25	11~27	11	0.5	0.6
			25.0	5.5~9.6	8.8	5.6	8.1
			250	4.6~8.2	10	45	82
4	1,2,3,4,7,8- H ₆ CDF	空白	1.25	8.2~24	14	0.6	0.8
			25.0	8.3~13	12	7.1	11
			250	5.4~12	9.2	51	78
		土壤	1.25	6.7~25	15	0.6	0.7
			25.0	8.2~14	12	7.8	11
			250	4.6~9.9	8.4	45	70
		沉积物	1.25	12~21	14	0.5	0.7
			25.0	7.6~16	10	7.5	9.8
			250	2.1~9.3	8.0	39	64

续表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (ng/kg)	实验室间相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/kg)	再现性限 (ng/kg)
5	1,2,3,6,7,8- H ₆ CDF	空白	1.25	11~24	16	0.7	0.8
			25.0	4.1~9.9	10	5.6	8.6
			250	4.0~11	10	46	81
		土壤	1.25	9.5~23	14	0.6	0.8
			25.0	7.0~14	12	7.5	11
			250	4.9~11	7.9	52	72
		沉积物	1.25	11~34	17	0.6	0.9
			25.0	6.6~17	13	8.6	12
			250	4.0~9.9	8.8	47	75
6	2,3,4,6,7,8- H ₆ CDF	空白	1.25	5.2~20	12	0.5	0.6
			25.0	7.0~14	8.7	7.6	9.3
			250	4.8~11	8.7	47	74
		土壤	1.25	7.2~27	19	0.6	0.9
			25.0	5.4~10	11	6.0	9.7
			250	2.7~10	10	47	83
		沉积物	1.25	9.5~20	12	0.5	0.6
			25.0	5.5~10	8.9	6.0	8.4
			250	1.8~9.2	8.7	42	72
7	1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	空白	1.25	9.3~37	10	0.7	0.7
			25.0	7.3~12	12	7.3	11
			250	1.6~8.8	8.9	44	74
		土壤	1.25	7.2~20	8.0	0.5	0.6
			25.0	6.6~13	11	6.9	9.8
			250	4.2~9.6	7.9	40	64
		沉积物	1.25	12~30	17	0.7	0.9
			25.0	5.6~10	12	5.9	10
			250	4.0~8.2	12	39	91
8	1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDF	空白	1.25	8.1~14	9.8	0.4	0.5
			25.0	3.5~12	11	5.7	9.4
			250	3.0~7.5	6.8	43	62
		土壤	1.25	12~30	16	0.6	0.8
			25.0	7.1~15	13	7.6	11
			250	2.9~10	8.6	47	73
		沉积物	1.25	10~23	18	0.6	0.9
			25.0	8.0~14	11	7.7	11
			250	3.0~8.8	9.8	35	74
9	1,2,3,4,7,8,9- H ₇ CDF	空白	1.25	11~31	14	0.6	0.8
			25.0	7.0~13	10	6.7	9.5
			250	4.3~13	11	50	86
		土壤	1.25	9.2~34	14	0.7	0.8
			25.0	8.1~13	13	7.3	11
			250	4.1~6.6	8.2	39	66
		沉积物	1.25	9.5~20	13	0.5	0.7
			25.0	7.2~9.9	11	6.3	9.6
			250	5.0~8.9	7.7	44	66

续表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (ng/kg)	实验室间相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/kg)	再现性限 (ng/kg)
10	O ₈ CDF	空白	2.50	12~22	15	1.1	1.5
			50.0	6.3~9.9	8.5	11	15
			500	2.3~8.4	8.9	90	147
		土壤	2.50	9.8~22	12	1.2	1.4
			50.0	1.8~9.6	6.7	9.1	12
			500	2.3~8.3	8.2	72	132
		沉积物	2.50	6.6~20	15	1.0	1.4
			50.0	4.3~12	6.5	11	13
			500	2.1~8.2	8.7	83	141
11	2,3,7,8- T ₄ CDD	空白	0.250	5.2~17	20	0.09	0.16
			5.00	4.0~5.4	7.3	0.64	1.2
			50.0	2.9~4.7	4.2	5.0	7.4
		土壤	0.250	8.3~18	23	0.08	0.18
			5.00	3.6~7.4	5.0	0.79	1.0
			50.0	2.1~7.6	5.2	6.0	9.0
		沉积物	0.250	5.2~19	22	0.10	0.18
			5.00	2.2~6.4	6.4	0.66	1.1
			50.0	1.7~6.5	4.3	6.0	8.0
12	1,2,3,7,8- P ₅ CDD	空白	1.25	12~25	7.9	0.6	0.6
			25.0	4.8~12	13	6.9	11
			250	2.5~11	10	50	82
		土壤	1.25	11~28	6.9	0.7	0.7
			25.0	7.8~15	14	7.1	12
			250	3.9~6.8	11	36	82
		沉积物	1.25	4.2~26	8.7	0.6	0.7
			25.0	5.5~14	9.4	7.2	9.3
			250	5.2~11	6.8	49	64
13	1,2,3,4,7,8- H ₆ CDD	空白	1.25	12~29	13	0.7	0.8
			25.0	4.9~19	11	7.6	10
			250	2.6~7.6	11	39	84
		土壤	1.25	8.5~27	14	0.5	0.7
			25.0	6.6~11	7.9	6.1	7.8
			250	4.2~8.5	8.7	44	71
		沉积物	1.25	13~19	18	0.6	0.8
			25.0	7.9~15	13	7.6	11
			250	1.4~9.3	8.2	37	67
14	1,2,3,6,7,8- H ₆ CDD	空白	1.25	13~28	14	0.7	0.8
			25.0	7.1~10	12	6.1	10
			250	5.2~11	11	48	85
		土壤	1.25	13~26	16	0.6	0.8
			25.0	8.1~12	15	6.8	12
			250	3.8~12	9.0	48	75
		沉积物	1.25	7.9~25	16	0.6	0.8
			25.0	3.0~11	11	5.6	9.1
			250	4.4~8.4	11	42	83

续表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (ng/kg)	实验室间相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (ng/kg)	再现性限 (ng/kg)
15	1,2,3,7,8,9- H ₆ CDD	空白	1.25	8.2~21	16	0.5	0.8
			25.0	5.7~14	12	6.5	10
			250	4.9~10	8.8	46	73
		土壤	1.25	5.1~17	12	0.4	0.6
			25.0	6.5~15	11	6.7	9.5
			250	4.5~9.6	9.7	46	78
		沉积物	1.25	6.4~26	15	0.6	0.8
			25.0	8.3~14	8.4	7.9	9.3
			250	1.9~7.2	9.7	39	75
16	1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDD	空白	1.25	8.9~23	10	0.6	0.7
			25.0	8.1~13	13	7.1	11
			250	3.4~12	8.5	50	74
		土壤	1.25	12~27	16	0.7	0.9
			25.0	4.9~13	8.0	6.5	8.2
			250	4.3~7.9	11	45	86
		沉积物	1.25	11~31	16	0.6	0.8
			25.0	7.4~14	9.1	7.2	9.3
			250	3.9~8.3	7.5	41	64
17	O ₈ CDD	空白	2.50	11~24	12	1.1	1.3
			50.0	3.4~8.2	7.2	9.0	13
			500	2.3~7.6	7.1	83	124
		土壤	2.50	5.1~32	11	1.2	1.4
			50.0	2.5~9.6	8.0	8.3	14
			500	1.9~6.9	4.5	70	90
		沉积物	2.50	7.7~22	16	1.2	1.5
			50.0	4.7~8.8	6.7	9.5	13
			500	2.4~6.9	7.2	81	124
18	二噁英类毒性当量 质量分数 (ng TEQ/kg)	空白	2.50	3.9~8.4	11	0.4	0.8
			50.0	1.1~5.4	12	4.3	17
			501	0.92~4.0	8.5	40	122
		土壤	2.50	3.4~11	11	0.5	0.9
			50.0	2.3~3.9	11	4.9	16
			501	0.77~2.7	8.6	27	120
		沉积物	2.50	4.1~9.7	11	0.5	0.9
			50.0	2.4~4.1	9.0	5.1	14
			501	0.73~3.2	8.2	35	117

表 1.2 样品加标试验方法正确度汇总表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (ng/kg)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDF	空白	0.250	79.3~129	101	21.0	101±42.0
			5.00	88.3~105	97.5	6.3	97.5±12.6
			50.0	90.0~104	98.4	4.8	98.4±9.6
		土壤	0.250	82.0~128	103	17.8	103±35.6
			5.00	89.3~102	96.6	4.3	96.6±8.6
			50.0	93.3~103	98.1	3.3	98.1±6.6
		沉积物	0.250	80.0~137	104	22.2	104±44.4
			5.00	91.4~106	98.5	5.1	98.5±10.2
			50.0	90.3~103	96.6	5.0	96.6±10.0
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	空白	1.25	83.9~114	104	12.5	104±25.0
			25.0	84.5~113	101	11.6	101±23.2
			250	87.7~106	98.7	7.6	98.7±15.2
		土壤	1.25	77.9~128	101	18.9	101±37.8
			25.0	87.6~110	100	10.3	100±20.6
			250	90.5~107	99.4	6.4	99.4±12.8
		沉积物	1.25	93.9~126	110	11.1	110±22.2
			25.0	85.7~120	101	13.1	101±26.2
			250	81.7~105	96.1	9.3	96.1±18.6
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	空白	1.25	86.7~113	99.4	10.4	99.4±20.8
			25.0	84.8~128	106	15.8	106±31.6
			250	83.0~109	99.3	9.0	99.3±18.0
		土壤	1.25	86.3~131	107	16.3	107±32.6
			25.0	91.3~118	103	10.7	103±21.4
			250	87.1~110	98.7	8.1	98.7±16.2
		沉积物	1.25	84.9~114	101	11.2	101±22.4
			25.0	86.4~111	101	8.9	101±17.8
			250	86.1~110	98.3	10.1	98.3±20.2
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	空白	1.25	84.1~120	106	15.2	106±30.4
			25.0	81.4~112	101	12.2	101±24.4
			250	83.2~104	97.1	9.0	97.1±18.0
		土壤	1.25	83.3~121	99.4	15.1	99.4±30.2
			25.0	88.5~120	103	12.9	103±25.8
			250	84.0~104	96.0	8.1	96.0±16.2
		沉积物	1.25	84.3~124	107	15.2	107±30.4
			25.0	88.2~117	101	10.2	101±20.4
			250	85.6~104	95.9	7.7	95.9±15.4
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	空白	1.25	80.5~128	107	16.6	107±33.2
			25.0	84.4~113	97.2	10.0	97.2±20.0
			250	89.4~115	99.2	9.9	99.2±19.8
		土壤	1.25	80.1~125	107	15.4	107±30.8
			25.0	86.1~117	102	12.2	102±24.4
			250	89.0~110	98.9	7.8	98.9±15.6
		沉积物	1.25	83.2~131	105	18.2	105±36.4
			25.0	85.0~124	104	13.6	104±27.2
			250	88.7~113	100	8.8	100±17.6

续表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (ng/kg)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
6	2,3,4,6,7,8- H ₆ CDF	空白	1.25	86.5~118	105	12.3	105±24.6
			25.0	87.9~111	101	8.8	101±17.6
			250	83.3~105	97.7	8.5	97.7±17.0
		土壤	1.25	75.7~133	105	20.3	105±40.6
			25.0	91.8~120	103	11.4	103±22.8
			250	83.1~108	97.3	10.1	97.3±20.2
		沉积物	1.25	85.7~115	101	11.9	101±23.8
			25.0	91.9~114	102	9.1	102±18.2
			250	86.9~113	99.5	8.7	99.5±17.4
7	1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	空白	1.25	88.0~118	103	10.6	103±21.2
			25.0	90.9~119	102	12.0	102±24.0
			250	85.4~111	99.9	8.9	99.9±17.8
		土壤	1.25	89.3~111	102	8.2	102±16.4
			25.0	86.9~113	100	10.7	100±21.4
			250	86.8~104	96.6	7.6	96.6±15.2
		沉积物	1.25	79.1~126	101	17.2	101±34.4
			25.0	84.2~117	103	12.4	103±24.8
			250	81.3~110	95.8	12.0	95.8±24.0
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	空白	1.25	96.9~123	108	10.6	108±21.2
			25.0	82.5~115	97.4	11.2	97.4±22.4
			250	88.1~109	99.3	6.8	99.3±13.6
		土壤	1.25	77.1~124	99.0	16.1	99.0±32.2
			25.0	89.0~119	101	12.7	101±25.4
			250	86.3~110	97.2	8.4	97.2±16.8
		沉积物	1.25	83.2~137	106	19.2	106±38.4
			25.0	86.2~115	101	11.5	101±23.0
			250	80.5~106	97.0	9.5	97.0±19.0
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	空白	1.25	80.5~124	99.6	14.1	99.6±28.2
			25.0	86.4~114	102	10.3	102±20.6
			250	86.2~113	98.3	10.4	98.3±20.8
		土壤	1.25	87.5~124	104	15.0	104±30.0
			25.0	87.7~118	103	12.9	103±25.8
			250	87.0~105	96.9	8.0	96.9±16.0
		沉积物	1.25	89.2~126	105	13.3	105±26.6
			25.0	90.7~117	102	11.0	102±22.0
			250	86.9~108	97.6	7.5	97.6±15.0
10	O ₈ CDF	空白	2.50	81.7~122	104	15.5	104±31.0
			50.0	87.5~108	97.2	8.3	97.2±16.6
			500	85.7~106	97.9	8.8	97.9±17.6
		土壤	2.50	82.9~118	102	12.5	102±25.0
			50.0	92.5~110	100	6.7	100±13.4
			500	89.4~108	100	8.2	100±16.4
		沉积物	2.50	85.3~122	107	15.7	107±31.4
			50.0	89.9~106	97.7	6.4	97.7±12.8
			500	87.2~106	98.2	8.5	98.2±17.0

续表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (ng/kg)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	空白	0.250	70.0~125	101	20.1	101±40.2
			5.00	87.7~106	99.8	7.3	99.8±14.6
			50.0	92.9~105	99.1	4.1	99.1±8.2
		土壤	0.250	78.7~137	104	24.4	104±48.8
			5.00	92.1~104	99.1	4.9	99.1±9.8
			50.0	92.2~104	98.5	5.1	98.5±10.2
		沉积物	0.250	75.3~131	99.9	22.1	99.9±44.2
			5.00	91.0~107	100	6.4	100±12.8
			50.0	94.8~106	98.9	4.2	98.9±8.4
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	空白	1.25	88.7~111	102	8.1	102±16.2
			25.0	82.7~117	99.9	12.9	99.9±25.8
			250	83.1~107	97.3	9.8	97.3±19.6
		土壤	1.25	90.0~108	102	7.0	102±14.0
			25.0	84.2~122	102	14.8	102±29.6
			250	80.6~106	97.0	10.7	97.0±21.4
		沉积物	1.25	84.3~105	99.5	8.7	99.5±17.4
			25.0	89.4~110	101	9.4	101±18.8
			250	88.8~106	97.3	6.6	97.3±13.2
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	空白	1.25	84.4~117	101	13.6	101±27.2
			25.0	90.4~118	102	11.3	102±22.6
			250	82.7~109	97.6	10.9	97.6±21.8
		土壤	1.25	84.5~123	103	14.2	103±28.4
			25.0	86.7~106	98.4	7.8	98.4±15.6
			250	85.5~108	97.4	8.4	97.4±16.8
		沉积物	1.25	79.9~126	99.8	17.8	99.8±35.6
			25.0	83.1~113	98.7	12.7	98.7±25.4
			250	88.6~111	99.8	8.2	99.8±16.4
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	空白	1.25	81.9~124	105	15.1	105±30.2
			25.0	81.9~111	98.9	12.2	98.9±24.4
			250	83.0~112	97.8	10.4	97.8±20.8
		土壤	1.25	84.1~131	104	17.1	104±34.2
			25.0	83.2~121	102	15.3	102±30.6
			250	85.3~109	97.6	8.8	97.6±17.6
		沉积物	1.25	84.7~127	103	16.4	103±32.8
			25.0	88.3~116	101	10.6	101±21.2
			250	82.6~110	96.8	10.5	96.8±21.0
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	空白	1.25	78.7~127	106	17.2	106±34.4
			25.0	85.7~118	102	11.9	102±23.8
			250	84.5~105	96.4	8.4	96.4±16.8
		土壤	1.25	96.7~134	114	13.6	114±27.2
			25.0	87.4~112	97.7	10.4	97.7±20.8
			250	83.3~107	96.8	9.3	96.8±18.6
		沉积物	1.25	88.5~131	107	15.5	107±31.0
			25.0	91.6~112	101	8.5	101±17.0
			250	84.5~105	96.4	9.4	96.4±18.8

续表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (ng/kg)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	空白	1.25	87.2~110	99.8	10.2	99.8±20.4
			25.0	85.3~117	100	12.6	100±25.2
			250	84.9~107	97.7	8.3	97.7±16.6
		土壤	1.25	74.8~123	103	16.5	103±33.0
			25.0	90.4~113	102	8.1	102±16.2
			250	82.6~107	96.4	10.8	96.4±21.6
		沉积物	1.25	78.4~115	98.7	15.5	98.7±31.0
			25.0	86.8~114	102	9.3	102±18.6
			250	85.4~106	99.2	7.4	99.2±14.8
17	O ₈ CDD	空白	2.50	83.9~113	98.8	12.2	98.8±24.4
			50.0	94.2~111	101	7.2	101±14.4
			500	87.8~107	99.8	7.1	99.8±14.2
		土壤	2.50	96.3~128	107	11.7	107±23.4
			50.0	89.6~112	101	8.1	101±16.2
			500	93.5~105	98.8	4.5	98.8±9.0
		沉积物	2.50	80.1~120	101	16.1	101±32.2
			50.0	91.3~108	98.4	6.6	98.4±13.2
			500	87.6~107	99.1	7.1	99.1±14.2
18	二噁英类毒性当量 质量分数 (ng TEQ/kg)	空白	2.50	86.2~115	102	10.8	102±21.6
			50.0	86.1~116	102	11.9	102±23.8
			501	85.4~107	98.3	8.3	98.3±16.6
		土壤	2.50	85.5~121	105	12.4	105±24.8
			50.0	88.9~115	102	10.9	102±21.8
			501	85.5~107	97.7	8.4	97.7±16.8
		沉积物	2.50	84.6~118	102	11.5	102±23.0
			50.0	89.3~112	101	9.1	101±18.2
			501	87.6~108	97.9	8.0	97.9±16.0

表 1.3 有证标准物质方法正确度汇总表

序号	化合物简称	参考值 (ng/kg)	平均值 (ng/kg)	RE_i (%)	\overline{RE} (%)	S_{RE} (%)	$\overline{RE} \pm 2S_{RE}$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDF	52.5±16	55.5	-1.2~9.8	5.8	4.0	5.8±8.0
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	12.6±5.0	12.4	-15~13	-1.4	9.5	-1.4±19.0
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	18.5±6.1	16.7	-18~7.8	-9.8	9.8	-9.8±19.6
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	67.3±24	61.9	-16~8.2	-8.0	8.3	-8.0±16.6
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	20.3±8.7	19.7	-11~5.8	-3.1	6.4	-3.1±12.8
6	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	16±8.0	15.5	-9.3~2.3	-3.4	4.7	-3.4±9.4
7	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.68±4.0	3.60	21~49	34	10.7	34±21.4
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	299±73	309	-1.5~12	3.4	4.5	3.4±9.0
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	15.1±4.6	15.5	-4.3~11	2.6	6.5	2.6±13.0
10	O ₈ CDF	509±157	526	-11~15	3.4	10.4	3.4±20.8
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	17.7±5.6	18.0	-8.0~12	1.6	7.0	1.6±14.0
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	7.96±2.8	7.86	-16~15	-1.3	11.7	-1.3±23.4
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	8.66±2.7	8.32	-11~-0.89	-4.0	3.7	-4.0±7.4
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	20.8±4.8	20.2	-8.2~1.8	-2.9	4.1	-2.9±8.2
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	17.3±8.0	16.9	-15~6.0	-2.4	8.1	-2.4±16.2
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	293±63	303	2.0~8.4	3.6	2.4	3.6±4.8
17	O ₈ CDD	1 899±456	2028	-8.5~18	6.8	8.9	6.8±17.8
18	二噁英类毒性当量 质量分数 (ng TEQ/kg)	60.6	59.9	-5.4~3.9	-1.2	3.3	-1.2±6.6

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。

表 J.1 报告格式示例

类别	序号	化合物简称	质量分数 (ng/kg)	毒性当量因子 (I-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	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF		0.1	
	14	1,2,3,7,8,9-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: 当质量分数低于方法检出限时用 “ND” 表示。					
^a 可选项目。					