

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 77.1—2008

水质 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

Water 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.....	4
5 试剂和材料.....	5
6 仪器和设备.....	7
7 采样.....	8
8 样品前处理.....	9
9 样品净化.....	11
10 仪器分析.....	13
11 数据处理.....	17
12 报告.....	19
13 质量控制和质量保证.....	21
14 废物处理.....	25
15 注意事项.....	25
附录 A（规范性附录）二噁英类分析流程图.....	26
附录 B（资料性附录）二噁英类内标物质使用举例.....	27
附录 C（资料性附录）标准溶液浓度序列举例.....	28
附录 D（资料性附录）仪器设定条件举例.....	29
附录 E（资料性附录）水质中二噁英类测定报告格式举例.....	30

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水质中二噁英类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了水质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/T77-2001)的修订。自本标准实施之日起，替代HJ/T77-2001中液态样品测定部分。

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为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

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。

水质 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

Water 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-位氯取代二噁英类以及四氯至八氯取代的多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯二苯并呋喃 (PCDFs) 进行定性和定量分析的方法。

1.2 本标准适用于原水、废水、饮用水与工业生产用水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 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, 当取样量为 10L 时, 本方法对 2,3,7,8-T₄CDD 的最低检出限应低于 0.5pg/L。

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/T 6816	水质 词汇 第一部分和第二部分
GB 8170	数值修约规则
GB/T 12997	水质采样方案设计技术规定
GB/T 12998	水质采样技术指导
GB/T 12999	水质采样样品的保存和管理技术规定
GB/T 14581	水质 湖泊和水库采样技术指导
HJ/T 52	水质 河流采样技术指导
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 92	水污染物排放总量监测技术规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范

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)

多氯二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯二苯并呋喃 (PCDFs) 的统称。

3.1.2 异构体 isomer

在本标准中，化学组成相同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-位氯代二噁英类

序号	异构体名称	简称
1	2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英类	2,3,7,8-T ₄ CDD
2	1,2,3,7,8-五氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,7,8-P ₅ CDD
3	1,2,3,4,7,8-六氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD
4	1,2,3,6,7,8-六氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD
5	1,2,3,7,8,9-六氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
6	1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD
7	八氯二苯并-对-二噁英类	O ₈ CDD
8	2,3,7,8-四氯二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDF
9	1,2,3,7,8-五氯二苯并呋喃	1,2,3,7,8-P ₅ CDF
10	2,3,4,7,8-五氯二苯并呋喃	2,3,4,7,8-P ₅ CDF
11	1,2,3,4,7,8-六氯二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
12	1,2,3,6,7,8-六氯二苯并呋喃	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF
13	1,2,3,7,8,9-六氯二苯并呋喃	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF
14	2,3,4,6,7,8-六氯二苯并呋喃	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
15	1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并呋喃	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
16	1,2,3,4,7,8,9-七氯二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF
17	八氯二苯并呋喃	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

取代氯原子数	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
	$^{37}\text{Cl}_4$ -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。

3.2 符号和缩略语

3.2.1 PCDDs polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins

多氯二苯并-对-二噁英。有75种同类物。

3.2.2 PCDFs polychlorinated dibenzofurans

多氯二苯并呋喃。有135种同类物。

3.2.3 T₄CDDs tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins

四氯二苯并-对-二噁英。有22种异构体。

3.2.4 P₅CDDs pentachlorodibenzo-*p*-dioxins

五氯二苯并-对-二噁英。有14种异构体。

3.2.5 H₆CDDs hexachlorodibenzo-*p*-dioxins

六氯二苯并-对-二噁英。有 10 种异构体。

3.2.6 H₇CDDs heptachlorodibenzo-*p*-dioxins

七氯二苯并-对-二噁英。有2种异构体。

3.2.7 **O₈CDD** octachlorodibenzo-p-dioxin

八氯二苯并-对-二噁英。有1种异构体。

3.2.8 **T₄CDFs** tetrachlorodibenzofurans

四氯二苯并呋喃。有38种异构体。

3.2.9 **P₅CDFs** pentachlorodibenzofurans

五氯二苯并呋喃。有28种异构体。

3.2.10 **H₆CDFs** hexachlorodibenzofurans

六氯二苯并呋喃。有16种异构体。

3.2.11 **H₇CDFs** heptachlorodibenzofurans

七氯二苯并呋喃。有4种异构体。

3.2.12 **O₈CDF** octachlorodibenzofuran

八氯二苯并呋喃。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

高分辨气相色谱法。

3.2.15 **HRMS** high-resolution mass spectrometry

高分辨质谱法。

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

高分辨气相色谱—高分辨质谱联用法。

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。

4 方法原理

本方法采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定水质中的二噁英类，规定了水质中二噁英类的样品采集、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管理措施。采集样品后在水质样品中加入同位素标记内标，利用玻璃纤维滤膜和固相萃取圆盘对水质样品中的二噁英类进行过滤与萃取，分别对玻璃纤维滤膜和固相萃取圆盘进行提取处理得到样品提取液，再经过净化、分离以及浓缩定容转化为最终分析样品，加入进样内标后使用高分辨气相色谱—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 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，见附录B，每样品添加量一般为：四氯~七氯取代化合物0.4 ng~2.0ng，八氯取代化合物0.8ng~4.0ng，并且以不超过定量线性范围为宜。

5.10 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(参考附录B中的例子)，每样品添加量为0.4ng~2.0ng。

5.11 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，见参考附录C。

5.12 玻璃纤维滤膜：孔径约0.45μm。

5.13 固相萃取圆盘：固定了十八烷基(ODS)硅胶的圆盘形固相。

5.14 硫代硫酸钠：优级纯。

5.15 浓硫酸：优级纯。

5.16 无水硫酸钠：分析纯以上，在380°C温度下处理4h，密封保存。

- 5.17 氢氧化钾：优级纯。
- 5.18 硝酸银：优级纯。
- 5.19 硅胶：层析填充柱用硅胶0.063 mm~0.212mm（70目~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℃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。
- 5.20 2%氢氧化钾硅胶：取硅胶(5.19)98g，加入用氢氧化钾(5.17)配制的50g/L氢氧化钾溶液40mL，在旋转蒸发装置中约50℃温度下减压脱水，去除大部分水分后，继续在50℃~80℃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。
- 5.21 22%硫酸硅胶：取硅胶(5.19)78g，加入浓硫酸(5.15)22g，充分震荡后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。
- 5.22 44%硫酸硅胶：取硅胶(5.19)56g，加入浓硫酸(5.15)44g，充分震荡后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。
- 5.23 10%硝酸银硅胶：取硅胶(5.19)90g，加入用硝酸银(5.18)配制的400g/L硝酸银溶液28mL，在旋转蒸发装置中约50℃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。
- 5.24 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℃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℃温度下处理8h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却30min，贮存在密封的试剂瓶中。氧化铝活化后应尽快使用。
- 5.25 活性炭或活性炭硅胶：
可选择下述二种配制方法之一配制活性炭，或使用市售活性炭硅胶成品。
- 5.25.1 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。
- 5.25.2 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。

5.26 石英棉：使用前在200°C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 样品容器

样品容器应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。如无特殊规定可使用玻璃容器，使用前用甲醇(或丙酮)及甲苯(或二氯甲烷)充分清洗。

6.1.2 采水器具

采水器具使用不锈钢等制品，使用前用甲醇（或丙酮）充分清洗。

当根据不同水体特征及采样深度等要求需使用采水器时，参照河流采样技术指导 GB 12997 及水质湖泊和水库采样技术指导 GB/T 14581 中的要求选择采水器。

6.2 前处理装置

6.2.1 固相萃取装置

装置是由固相萃取圆盘、漏斗、支撑网、垫圈、底盘、夹子、橡胶栓、吸附瓶、泵组、成。图 1 为固相萃取装置萃取部分的示例示意图。

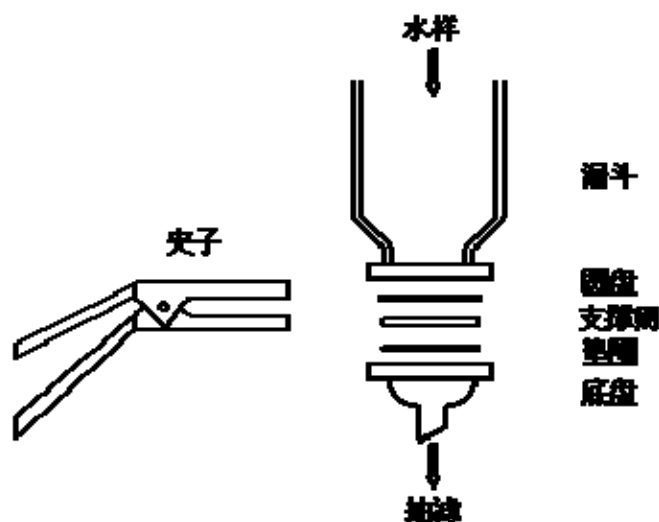


图 1 固相萃取装置萃取部分示例示意图

6.2.2 索氏提取装置或性能相当的设备。

6.2.3 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪或K-D浓缩等装置。

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

6.2.5 布氏漏斗。

6.3 分析仪器

使用高分辨毛细管柱气相色谱-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：应为双聚焦磁质谱，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℃~350℃温度区间内进行调节。

6.3.1.3 毛细管色谱柱：内径0.10 mm~0.32mm，膜厚0.10μm~0.25μm，柱长25m~60m。可对2,3,7,8-位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：高纯氦气，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 制定采样方案

样品的采集参考 GB/T12997 中规定的原则制订采样方案，并参考 GB/T12998 中的基本指导原则细化采样方案。

监测对象属于地表水或污水时，可参考 HJ/T 91 进一步细化采样方案，并根据水体类别，具体参考 GB/T 14581 或 HJ/T 52 等国家现行有效的指导或规范。监测对象属于地下水时，可参考 HJ/T 164 进一步细化采样方案。对于工业生产排放废水的监测，可参考 HJ/T 92。

7.2 确定采样量

根据公式(1)估算出测定所需的样品量作为水质样品的最低采集量。

$$V = Q_{DL} \times \frac{y}{x} \times \frac{V_E}{V_r} \times \frac{1}{\rho_{DL}} \dots\dots\dots(1)$$

式中： V — 测定所需样品量，L；
Q_{DL} — 测定方法的检测下限，pg；

- y — 最终检测液量, μL ;
- x — GC/MS 注入量, μL ;
- V_E — 萃取液量, mL ;
- V_E' — 萃取液分取量, mL ;
- ρ_{DL} — 所需样品的检测下限, pg/L 。

7.3 采集方法

参考GB/T 12998中规定的基本指导原则, 根据不同水质类别对采样的要求进行样品采集。

监测对象属于地表水或污水时, 可参考HJ/T 91进行采样。监测对象属于地下水时, 可参考HJ/T 164进行采样。对于工业生产排放废水的监测, 可参考HJ/T 92。当监测对象为河流时, 可进一步参考 HJ/T 52中的指导方法。当监测对象为湖泊或水库时, 可进一步参考 GB/T 14581中的指导方法。

7.4 采样记录

采集样品时记录下列事项:

- a) 样品的名称及样品编号;
- b) 采集地点的名称及采集点位;
- c) 采集样品时间;
- d) 采集时的天气情况、前一天的天气情况;
- e) 采样人员姓名记录及签名;
- f) 采集地点的情况(记录可能对样品的水质有影响的情况, 例如简单绘制采集现场的概要图等);
- g) 采集时的气温和水温;
- h) 河流的流量、废水的排水量;
- i) 其他, 样品的外观(样品颜色、浑浊等)、有无异味等作为参考事项。

7.5 样品的运输与保存

水质样品应密封遮光运输, 并尽快进行分析测定。如不能立即开展分析测定工作, 应使水质样品保存在 $4^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 的暗冷处, 并尽快进行分析测定。水质样品的保存与管理应符合 GB/T 12999 中的一般性规定。

8 样品前处理

8.1 记录样品量

样品量的计算方法是将装有样品容器的重量减去空容器重量，或者采集样品时在样品容器液面位置处做标记，测定结束后注入自来水放到标记处，测量水的体积作为样品量进行记录。

8.2 添加提取内标

一般情况下，应在样品进行过滤、萃取之前添加提取内标。通常添加量为四至七氯代化合物0.4ng~2ng、八氯代化合物0.8ng~4ng。以多个容器采集水样时，向各容器内添加净化内标的量要基本相同，并记录添加总量。如果样品提取液需要分割使用(如样品中二噁英类预期浓度过高需要加以控制或者需要预留保存样)，则提取内标添加量应适当增加，分析测试结果应满足方法检出限要求。

8.3 过滤

8.3.1 将添加了提取内标的样品用玻璃纤维滤膜过滤，分开过残留物与滤出液。

8.3.2 过滤完毕后，将玻璃纤维滤膜放入干燥器中，使玻璃纤维滤膜以及滤纸上的过滤残留物充分干燥。

8.4 滤出液的萃取

对于过滤后的水质样品，根据样品量和共存有机物的量等条件可以选择固相萃取法或者液液萃取法，对滤出液进行萃取。

8.4.1 固相萃取法

8.4.1.1 将固相萃取用圆盘放在底盘的支撑网上，放置固相萃取用专用漏斗，用夹子固定好固相萃取装置。

8.4.1.2 漏斗中加入约 10mL 的甲苯，开启抽滤泵抽去甲苯。抽去甲苯后，重新加入约 10mL 甲苯，浸润 5 分钟，抽滤除去甲苯。

8.4.1.3 漏斗中注入约 10mL 的丙酮，开启抽滤泵抽去丙酮。抽去丙酮后，重新加入约 10mL 丙酮，浸润 5 分钟，抽滤除去丙酮。

8.4.1.4 漏斗中加入约 10mL 甲醇，并使其浸润圆盘约 1 分钟，抽去甲醇，使其降至离圆盘表层 2mm~5mm 左右，关闭抽滤泵开关。其后直至萃取操作结束保持固相萃取用圆盘的湿润。

8.4.1.5 样品进行固相萃取之前，用约 10mL 水清洗漏斗及圆盘，并保持圆盘的湿润。

8.4.1.6 将过滤步骤中得到的滤出液(8.3.1)注入固相萃取装置的漏斗中，进行吸附过滤。过水速率约为 100mL/min。

8.4.1.7 漏斗中的样品滤完之前，用少量水清洗样品容器，并将清洗液注入固相萃取漏斗中，漏斗的内壁也用少量纯净水清洗。

8.4.1.8 经充分抽滤除去水分后，取下萃取用圆盘，放入干燥器中使其充分干燥。

8.4.1.9 用二氯甲烷(或甲苯)清洗样品容器内壁，清洗液经过无水硫酸钠脱水后，浓缩至

1mL~2mL。样品瓶中加入 300mL 甲苯，作为索氏提取步骤的萃取溶剂。

8.4.2 液液萃取法

8.4.2.1 将过滤得到的滤出液(8.3.1)注入分液漏斗中，以 1L:100mL 的比例在滤出液中添加甲苯或二氯甲烷，振荡萃取约 20 分钟。以甲苯为溶剂需萃取 10 次，以二氯甲烷为溶剂需萃取 3 次，经过无水硫酸钠脱水后混合甲苯或二氯甲烷萃取液。

8.4.2.2 样品容器内壁用甲苯或二氯甲烷清洗，清洗液用无水硫酸钠脱水后与上述萃取液混合。用旋转蒸发装置浓缩萃取液，浓缩至 1mL~2mL，加入甲苯，作为索氏提取步骤的萃取溶剂。

8.5 索氏提取

8.5.1 若采用固相萃取法，将干燥好的固相(圆盘等)与玻璃纤维滤膜(8.3.2)一起放入索氏提取器中，与固相萃取步骤得到的萃取溶剂(8.4.1.9)一起进行索氏提取，索氏提取 16 小时以上。

8.5.2 若采用液液萃取法，将干燥好的玻璃纤维滤膜(8.3.2)一起放入索氏提取器中，与液液萃取步骤得到的萃取溶剂(8.4.2.2)一起进行索氏提取，索氏提取 16 小时以上。

8.5.3 可选择使用加速溶剂萃取等其他符合提取要求的提取方法进行样品的提取。可以通过分析有证参考物质或参加实验室间能力验证的方法对其他提取方法进行评估。

8.6 提取液的分割

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)的提取液作为分析样品，剩余样品转移至棕色密封储液瓶中冷藏储存。

9 样品净化

样品净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化(9.1)或多层硅胶柱净化(9.2)其中之一。对于干扰物的分离净化可以选择氧化铝柱净化(9.3)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方法。

9.1 硫酸处理-硅胶柱净化

9.1.1 将样品溶液用浓缩器浓缩至 1mL~2mL。

9.1.2 将浓缩液用 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，直到硫酸层的颜色无色或变浅。

9.1.3 正己烷层加入适量的水洗涤，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 1mL ~2mL。

9.1.4 层析填充柱底部填充一小团石英棉，用 10mL 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 20g~30g

硅胶和 10mL 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,然后将浓缩液定量转移到硅胶柱上。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 洗脱液浓缩至 1 mL~2mL。

9.2 多层硅胶柱净化

9.2.1 在层析填充柱底部填充一小团石英棉,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。

9.2.2 将样品溶液浓缩至 1mL~2mL。

9.2.3 将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 洗脱液浓缩至 1mL~2mL。

若淋洗结束后,多层硅胶柱着色明显,应重复上述 9.2.1~9.2.5 净化操作,或选择采用其他净化方法。

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 在层析填充柱底部填充一小团石英棉,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掉气泡,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 将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到氧化铝柱上。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)。洗脱液为第一组分。

9.3.3 然后用 150mL50%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗氧化铝柱(淋洗速度约为 2.5mL/min),得到的洗脱液为第二组分,该组分含有目标化合物二噁英类。

9.3.4 将第二组分洗脱液浓缩至 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,敲击层析填充柱赶掉气泡,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 正己烷淋洗活性炭硅胶柱。

9.4.2 将经过初步净化的样品浓缩液定量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)。洗脱液为第一组分。

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)，得到的洗脱液为第二组分，该组分含有目标化合物二噁英类。

9.4.4 将第二组分洗脱液浓缩至 1mL~2mL 左右。

9.5 其他净化方法

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

9.6 上机样品的制备

9.6.1 样品的浓缩

由 9.3.4 或 9.4.4 所得的第二组分洗脱液用高纯氮吹除多余的溶剂，浓缩至微湿。

9.6.2 添加进样内标

添加 0.4ng~2.0ng 进样内标(5.10)，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，转移至进样瓶后作为上机样品。

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-位氯代二噁英类化合物，推荐条件为：

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

色质接口温度：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，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法选择待测各化合物的两个监测峰离子进行监测,如表3所示(^{37}Cl -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峰离子的分辨率大于10000,当内标使用 ^{13}C -O₈CDF时,分辨率应大于12000。

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
$^{13}\text{C}_{12}$ -T ₄ CDDs	331.9368	333.9339	
$^{37}\text{Cl}_4$ -T ₄ CDD	327.8847		
$^{13}\text{C}_{12}$ -P ₅ CDDs		367.8949	369.8919
$^{13}\text{C}_{12}$ -H ₆ CDDs		401.8559	403.8530
$^{13}\text{C}_{12}$ -H ₇ CDDs		435.8169	437.8140
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD		469.7780	471.7750
$^{13}\text{C}_{12}$ -T ₄ CDFs	315.9419	317.9389	
$^{13}\text{C}_{12}$ -P ₅ CDFs		351.9000	353.8970
$^{13}\text{C}_{12}$ -H ₆ CDFs	383.8369	385.8610	
$^{13}\text{C}_{12}$ -H ₇ CDFs	417.8253	419.8220	
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDF	451.7860	453.7830	
PFK (Lock mass)		292.9825(四氯二噁英类定量用) 330.9792(五氯二噁英类定量用) 380.9760(六氯二噁英类定量用) 430.9729(七氯二噁英类定量用) 442.9729(八氯二噁英类定量用)	

注: * 可能存在PCBs干扰

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 注入质量校准物质(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峰离子丰度差异小于20%以及2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类的分离效果以判断干扰是否存在，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(见表4)大体一致，变化范围应在±15%以内。

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%。

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)。

10.4.4 相对响应因子计算

各浓度点待测化合物相对提取内标的相对响应因子(RRF_{es})由(2)式计算，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。

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

- 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。

同样，提取内标相对于进样内标的相对响应因子 RRF_{rs} 由(3)式计算。

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

- 式中： RRF_{rs} — 提取内标相对于进样内标的相对响应因子；
 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。

10.5 样品测定

取得相对响应因子之后，对处理好的分析试样按下述步骤测定：

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±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 的色谱峰视为有效峰。

11.1.3 峰面积

计算 11.1.2 中确认的色谱峰的峰面积。

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定性为二噁英类物质。

11.2.2 2,3,7,8-位氯代二噁英类

除满足 11.2.1 节要求外，色谱峰的保留时间应与标准溶液一致(±3s 以内)，同内标物质的相对保留时间亦与标准溶液一致(±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样品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-氯代二噁英类的 Q。对于非 2,3,7,8-位氯代二噁英类，采用具有相同氯原子取代数的 2,3,7,8-氯代二噁英类 RRF_{es} 均值计算。

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

式中： Q — 分析样品中待测化合物的量，pg；

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，pg；

RRF_{es} — 提取内标的相对进样内标的响应因子。

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

$$\rho = (Q - Q_t) \times \frac{1}{V} \dots\dots\dots(5)$$

此时， ρ — 样品中的待测化合物浓度，pg/L；
 Q — 分析试样中待测化合物的总量，pg；
 Q_t — 空白样品中待测化合物的总量，pg；
 V — 样品采集量，L。

11.4 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(6)式计算提取内标的回收率，并确认提取内标的回收率在表 5 规定的范围之内。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100\%}{Q_{es}} \dots\dots\dots(6)$$

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} — 相应进样内标的监测离子峰面积之和；
 Q_{rs} — 相应进样内标的添加量，pg；
 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，pg。

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%			

11.5 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-位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~五氯二噁英类 0.1pg，六氯~七氯二噁英类 0.2pg，八氯二噁英类 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。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材料和试剂，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；然后进行与样品处理相同的净化、仪器分析、定性和定量。重复上述操作空白测定 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(7)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。

式中： ρ_{DL} — 样品的检测下限，pg/L；

$$\rho_{DL} = DL \times \frac{v}{v_i} \times \frac{V_E}{V_{E'}} \times \frac{1}{V} \dots\dots\dots (7)$$

- DL — 测定方法的检测下限，pg；
- v — 测定用样品的液量， μL ；
- v_i — 注入 GC/MS 的进样量， μL ；
- V_E — 萃取液量，mL；
- $V_{E'}$ — 萃取液的分取量，mL；
- V — 样品采集量，L。

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，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-氯代二噁英类、四氯~八氯代二噁英类($T_4\text{CDDs} \sim O_8\text{CDD}$ 和 $T_4\text{CDFs} \sim O_8\text{CDF}$)的同类物及其总和，见表 6。

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 其他 T ₄ CDDs	T ₄ CDFs	2,3,7,8-T ₄ CDF 其他 T ₄ CDFs
五氯	P ₅ CDDs	1,2,3,7,8-P ₅ CDD 其他 P ₅ CDDs	P ₅ CDFs	1,2,3,7,8-P ₅ CDF 2,3,4,7,8-P ₅ CDF 其他 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 其他 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 其他 H ₆ CDFs
七氯	H ₇ CDDs	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD 其他 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 其他 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 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低于样品检出限(N.D.)。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-位氯代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，使用样品检出限的二分之一计算毒性当量。

12.3.3 浓度单位

水质样品的实测浓度单位以pg/L表示，毒性当量浓度单位以pg TEQ/L表示。

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。浓度结果位数应不多于检出限位数，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

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。若提取内标的回收率不符合表5规定的范围，应查找原因，重新进行提取和净化操作。

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，当样品制备或测试条件改变时应重新确认方法检出限。需要注意的是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浓度的 1/10。对每一个样品都要计算样品检出限。如果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满足相关规定要求。

13.1.3 空白实验

空白实验分为试剂空白与操作空白。试剂空白用于检查分析仪器的污染情况；操作空白用来检查样品制备过程的污染程度。

13.1.3.1 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。

13.1.3.2 操作空白

为评价实验环境的污染干扰水平，应定期进行操作空白实验。除不添加实际样品外，操作空白试验的样品制备、前处理、仪器分析和数据处理步骤与实际样品分析步骤相同，结果应低于评价浓度的 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。

13.1.4 平行实验

平行实验频度取样品总数的 10%左右。对于 17 种 2,3,7,8-位氯代二噁英类，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 ±30% 以内。

13.1.5 标准溶液

标准溶液应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 采水器具应当在使用之前充分洗净，并在运输过程中避免污染。

13.2.1.2 样品容器不能用采集的水样冲洗。

13.2.1.3 根据不同水质与采样要求(如深度、频率、时间等)需要使用采样器时，选择的采样

器的性能必须符合技术要求，并严格按照采样器的使用方法及要求进行安装、调试和采样，注意记录相关参数。

13.2.1.4 采样时应使用定位仪(GPS)定位

13.2.1.5 采样时应避开水面及水中的漂浮物与悬浮物。

13.2.1.6 采集的样品应具有代表性。如采样过程中出现采水器故障、水体发生变化等其他突发状况，则应详细记录故障和则应详细记录现场情况，并记录采取的措施和实际采样情况。记录上应有操作人员签名。

13.2.1.7 保持水样的弱酸性状态。

13.2.1.8 对于可能含余氯的水样，加入适量的硫代硫酸钠除去余氯干扰。

13.2.1.9 采集到的水样应被贮存在密闭容器内以防泄露或被周围环境所污染。每个容器瓶应贴有标签，标明样品信息。样品运输时应避光防震，并冷藏避光贮存。废水及污水的样品组成成分较为复杂，应尽快测定。若不能及时处理，在避光及冷藏条件下保存水样。

13.2.2 样品制备

13.2.2.1 过滤步骤：对于悬浮物较多、容易堵塞滤纸孔的水质样品，可先使用孔径大的玻璃纤维滤膜进行过滤，再用孔径约 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜进行过滤。

13.2.2.2 固相萃取：对于固相萃取法，可使用固相萃取圆盘、柱式滤膜、滤筒等各种固相，并选择相应固相萃取装置。选择固相及固相萃取装置时，需满足下列条件：1)完成水质样品的萃取后，固相中的水分能够被充分地去除。2)选择的固相在充分地去除水分之后，能够在溶剂中萃取，能够应用于样品提取步骤。对于有机物种类多的样品以及无法确认吸附过水量的样品，为了防止吸附过度应确认萃取用固相的过水量。以固相萃取圆盘为例，1个 90mm 圆盘的水样处理量应小于 5L。

13.2.2.3 液-液萃取：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。

13.2.2.4 索氏提取：应用于索氏提取步骤的固相，在索氏提取之前应得到充分干燥。有条件时应选择带有水分分离功能的索氏提取器。注意滤纸或圆盘等固相在索氏提取器中的放置位置，不要让滤纸或圆盘等固相挡住索氏提取器下部的回流管口，且固相应低于索氏提取器上部的回流管口的位置。

13.2.2.5 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确定最佳实验条件，避免样品中的二噁英类在净化过程中的损失。

13.2.2.6 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。因此，应根据实际情况确定最佳实验条件。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。

13.2.2.7 活性炭硅胶柱

活性炭硅胶使用前应通过制作淋洗曲线等方法确认分离效果，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

使用质量校准物质(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。

13.3 分析记录

记录、整理并保存下列信息：

13.3.1 采样器具、采样材料的准备等信息，如使用采样器，应包含调试、校准和操作情况。

13.3.2 采样过程记录，如采样点位、采样日期、采样方法、气温、水温、水样特征、采样量等信息。

13.3.3 样品运输、交接和贮存条件记录等。

13.3.4 样品处理记录，包括分析时间、提取液分取比例、内标添加记录等信息。

13.3.5 分析仪器记录，包括仪器调谐、校准和操作条件等信息。

13.3.6 质控记录，包括内标回收率与空白实验结果等信息。

13.3.7 结果报告。

13.3.8 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，必要时提交含有下述文件的报告。

13.4.1 气相色谱/质谱联用仪的例行检查、调试和校准记录。

13.4.2 标准物质的生产商和溯源。

13.4.3 检出限及其确认。

13.4.4 空白实验结果及确认。

13.4.5 回收率结果及确认。

13.4.6 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

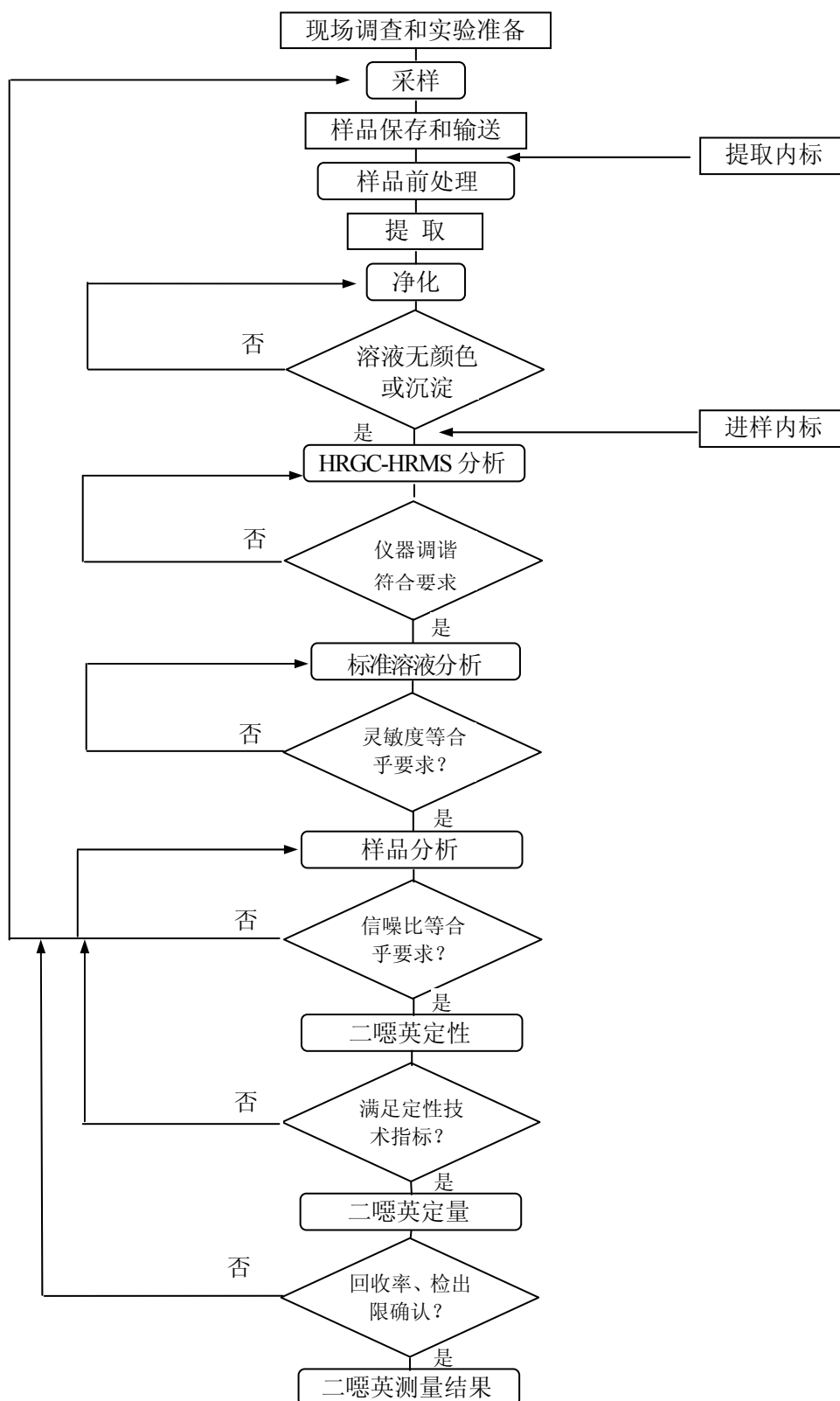
本方法中涉及的试剂及化合物具有一定健康风险，应尽量减少分析人员对这些化合物的暴露。

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、实验服，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	
	提取 内标	进样 内标	提取 内标	进样 内标
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	○		○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDD		○		○
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ 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	○		○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ 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 CDF	○		○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	○		○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	○		○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	○		○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ 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			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	○		○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	○			
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ 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-位氯代二噁英类 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-位氯代二噁英类 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-位氯代二噁英类 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-位氯代二噁英类 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-位氯代二噁英类 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-位氯代二噁英类 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)

水质中二噁英类测定报告格式举例

二噁英类		实测浓度(ρ)	毒性当量浓度(TEQ)	
		pg/L	TEF	pg/L
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		×1	
	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		×0.0001	
	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		×0.0001		
PCDFs 总量		—		
二噁英总量(PCDDs+PCDFs)			—	

- 【注】 1. 实测浓度(ρ): 二噁英浓度测定值(pg/L)。
 2. 毒性当量浓度(TEQ): 2,3,7,8-T₄CDD 毒性当量(pg/L.)。
 3. 样品采样量: _____L。
 4. 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 1/2 检出限或者检出限)计。