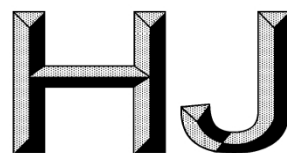


附件 4



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 77.1—202□

代替 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 quality—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.....	16
12 质量保证和质量控制.....	19
13 报告.....	21
14 废物处置.....	21
15 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） 样品过滤、萃取、提取、净化、分离及仪器分析流程图.....	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） 二噁英类标准物质使用示例.....	28
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.....	29
附录 H（资料性附录） 二噁英类监测离子理论离子丰度比.....	30
附录 I（资料性附录） 方法的准确度.....	31
附录 J（资料性附录） 报告格式示例.....	43

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中二噁英类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水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《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》（HJ 77.1-2008）的修订。

《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》（HJ 77.1-2008）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：

- 补充完善了方法检出限；
- 取消了样品检出限；
- 增加了样品保存时间；
- 补充优化样品净化及分离方法；
- 增加了测定下限及准确度数据；
- 补充完善了质量保证和质量控制要求。

自本标准实施之日起，《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》（HJ 77.1-2008）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202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

警告：实验中使用的溶剂和标准样品等具有毒性，试剂配制及样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应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

本标准规定了测定水中二噁英类的同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准适用于地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中二噁英类的测定。

样品取样量为10.0 L，定容体积为20 μl时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为0.04 pg/L~0.4 pg/L，测定下限为0.16 pg/L~1.6 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文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB/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 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

HJ 494 水质 采样技术指导

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，非 2,3,7,8-氯代二噁英类化合物毒性当量因子为 0。

3. 16

毒性当量质量浓度 toxic equivalent quantity (TEQ)

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

3. 17

二噁英类毒性当量质量浓度 toxic equivalent quantity of PCDD/Fs

17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度之和。

4 方法原理

水样添加提取内标后，采用液液萃取方式对水样中的二噁英类提取，或首先使用玻璃纤维滤膜和固相萃取膜对水样过滤与萃取，再使用提取装置对玻璃纤维滤膜和固相萃取膜提取，提取液经净化、分离、浓缩等操作后，加入进样内标并定容，采用高分辨气相色谱-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。

水样中二噁英类的过滤、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，多氯二苯醚、溴代二噁英类、多氯联苯、多溴二苯醚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 当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，分析时均用符合国家标准的分析纯试剂，有机溶剂浓缩 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 (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 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84 \text{ g/ml}$, $w \in [95\%, 98\%]$, 优级纯。
- 6.8 氢氧化钠 (NaOH)。
- 6.9 硝酸银 (AgNO_3): 优级纯。
- 6.10 氯化钠 (NaCl): 优级纯。
380 °C下烘烤 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。
- 6.11 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。
380 °C下烘烤 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 正己烷洗净水: 用正己烷 (6.5) 充分洗涤过的纯水。
- 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 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=40 \text{ g/L}$ 。
称取 4 g 氢氧化钠 (6.8) 溶于少量水中, 稀释至 100 ml。
- 6.17 氯化钠溶液: $\rho(\text{NaCl})=50 \text{ g/L}$ 。
称取 5 g 氯化钠 (6.10) 溶于少量水中, 稀释至 100 ml。
- 6.18 硝酸银溶液: $\rho(\text{AgNO}_3)=400 \text{ g/L}$ 。
称取 40 g 硝酸银 (6.9) 溶于少量水中, 稀释至 100 ml。
- 6.19 二噁英类标准溶液。
指用壬烷 (6.6) 或甲苯 (6.3) 配制的 2,3,7,8-氯代二噁英的类标准溶液。可购买市售有证标准溶液, 参照标准溶液证书要求保存。
- 6.20 二噁英类校准溶液。
指用壬烷 (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, 参照标准溶液证书要求保存。
- 6.21 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, 参照标准溶液证书要求保存。
- 6.22 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, 参照标准溶液证书要求保存。

6.23 全氟煤油（PFK）：纯度 $\geq 98\%$ 。

市售有证标准溶液，参照标准溶液证书要求保存。

6.24 全氟三丁胺（PFTBA）： $\rho=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

市售有证标准溶液，参照标准溶液证书要求保存。

6.25 石墨化炭黑： $150 \mu\text{m}\sim 178 \mu\text{m}$ （100目 \sim 80目）。

6.26 硅藻土： $20 \mu\text{m}\sim 100 \mu\text{m}$ （600目 \sim 150目）。

6.27 硅胶： $60 \mu\text{m}\sim 230 \mu\text{m}$ （230目 \sim 65目）。

用二氯甲烷（6.4）洗净，待二氯甲烷（6.4）全部挥发后，摊放在蒸发皿或烧杯中，厚度小于10 mm，在130℃温度下烘烤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。

6.28 氢氧化钠硅胶： $w(\text{NaOH})=33\%$ 。

取硅胶（6.27）67 g，加入氢氧化钠溶液（6.16）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。

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

取硅胶（6.27）56 g，加入硫酸（6.7）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。

6.30 硝酸银硅胶： $w(\text{AgNO}_3)=10\%$ 。

取硅胶（6.27）90 g，加入硝酸银溶液（6.18）25 ml，使用旋转蒸发装置在约50℃下减压充分脱水。制备完成后装入棕色玻璃试剂瓶中密封，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，避光保存。

6.31 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，在130℃温度下烘烤18 h，或在培养皿中铺成厚度小于5 mm的薄层，在500℃温度下灼烧8 h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却至室温后，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。

6.32 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9.0 g石墨化炭黑（6.25）与41 g硅藻土（6.26）混合均匀，于130℃下烘烤6 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，在干燥器中保存。使用前，使用甲苯（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，在180℃下烘烤4 h，再用旋转蒸发装置在50℃下减压干燥1 h，在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。

6.33 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。

6.34 石英棉。

使用前用二氯甲烷（6.4）回流提取6 h，干燥后保存于密闭玻璃容器中。

6.35 固相萃取膜：固定相为十八烷基硅烷键合硅胶（C₁₈）的萃取膜。

6.36 滤膜：玻璃纤维材质，滤膜孔径约0.45 μm 。

6.37 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6.38 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 采样工具

采样工具应符合 HJ 164、HJ 494 及 GB 17378.3 等要求，选用不锈钢、聚四氟乙烯等材质。使用前用甲醇（6.1）或丙酮（6.2）等溶剂清洗。

7.2 样品容器

样品容器材质应使用棕色玻璃、不锈钢、聚四氟乙烯等材质，容器具备密封功能。使用前用甲醇（6.1）或丙酮（6.2）等溶剂清洗。

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，温度可在 50 °C~350 °C 范围内调节；

7.3.1.3 色谱柱：60 m（柱长） \times 250 μ m（内径） \times 0.25 μ m（膜厚），固定相为改性 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。2,3,7,8-氯代二噁英类分离效果良好，并能分辨目标化合物的色谱峰流出顺序；

注：为保证对所关注的 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。

7.3.1.4 载气：氦气（6.38）。

7.3.2 高分辨质谱仪

7.3.2.1 高分辨质谱仪为磁质谱仪，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），电子轰击能量可在 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 水样过滤装置：玻璃三角漏斗、锥形瓶或抽滤装置等。

7.5 水样萃取装置：分液漏斗、固相萃取装置。

7.6 干燥装置：冷冻干燥仪、干燥器等。

- 7.7 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。
- 7.8 样品自动净化系统：对样品自动净化柱（6.33）具有自动选择不同类别溶剂预淋洗、样品淋洗及淋洗液收集的功能。
- 7.9 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。
- 7.10 填充柱：内径 8 mm~15 mm，长 100 mm~300 mm 的玻璃填充柱。
- 7.11 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。
- 7.12 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集和保存

水样参考 GB 17378.3、GB/T 14581、HJ/T 52、HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关要求采集。样品采样量应满足检测分析的需求，且符合 HJ 916 技术要求。

水样保存参照 HJ 493 技术要求执行，应密封、避光运输，送至实验室的水样 0 °C~10 °C 密封、避光保存，30 d 内开展试样的制备。样品提取液可于-10 °C 以下密封、避光保存 1 a。

8.2 试样的制备

8.2.1 添加提取内标

用量筒量取约 10 L 水样，添加提取内标（6.21），充分混合。若分批次提取样品，每次均需添加提取内标。提取内标推荐添加总量为四氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.2 ng~1.0 ng，八氯代二噁英类 0.4 ng~2.0 ng。如果提取液需要分取，则取样量和提取内标添加量应适当增加。

注 1：根据样品浓度可适当调整取样量；

注 2：为保证提取内标与样品混合均匀，可选择甲醇（6.1）或丙酮（6.2）对提取内标（6.21）溶液稀释，再添加到样品中。

8.2.2 过滤

样品中悬浮固体较多时，先用水样过滤装置（7.4）过滤量取的全部样品，收集滤液用于下一步样品的萃取。过滤后的玻璃纤维滤膜置于干燥装置（7.6）中充分干燥。若水样无需过滤处理，可直接进行样品的萃取。

8.2.3 萃取

8.2.3.1 液液萃取

将滤液（8.2.2）或量取的水样（8.2.1）转移至分液漏斗（7.5）中，使用二氯甲烷（6.4）进行液液萃取，至少萃取 3 次。合并萃取液，经无水硫酸钠（6.11）脱水后，浓缩至 1 ml~2 ml。

8.2.3.2 固相萃取

使用丙酮（6.2）或二氯甲烷（6.4）清洗固相萃取装置（7.5）。将固相萃取膜（6.35）和滤膜（6.36）（可选）顺次放在支撑网上，放置固相萃取漏斗，用夹子固定。

按照以下程序进行润洗、活化和膜固相萃取：

- a) 加入约 10 ml 甲苯（6.3），开启抽滤泵抽去甲苯（6.3），重新加入约 10 ml 甲苯（6.3），浸润 5 min，抽滤除去甲苯（6.3）；
- b) 加入约 10 ml 丙酮（6.2），开启抽滤泵抽去丙酮（6.2），重新加入约 10 ml 丙酮（6.2），浸润 5 min，抽滤除去丙酮（6.2）；
- c) 加入约 10 ml 甲醇（6.1），并使其浸润约 1 min，开启抽滤泵缓慢抽去甲醇（6.1），使液面降至距萃取膜 2 mm~5mm，关闭抽滤泵，保持固相萃取膜（6.35）湿润；
- d) 再用约 10 ml 纯水清洗固相萃取漏斗及活化固相萃取膜（6.35），并保持固相萃取膜（6.35）湿润；
- e) 将滤液（8.2.2）或量取的水样（8.2.1）缓慢注入固相萃取装置（7.5）中进行萃取，通过调节泵的抽力控制萃取流量，萃取流量不宜大于 100 ml/min；
- f) 样品添加完毕后，立即用纯水清洗样品容器，并将清洗液注入固相萃取漏斗中，漏斗内壁也用少量纯水清洗；
- g) 待清洗液全部经过固相萃取膜（6.35）后，继续维持抽气，除去萃取膜上水分；
- h) 取出玻璃纤维滤膜（6.36）和固相萃取膜（6.35），置于干燥装置（7.6）中充分干燥；
- i) 用二氯甲烷（6.4）或丙酮（6.2）清洗样品容器和固相萃取装置（7.5）内壁，单独收集清洗液，清洗液经无水硫酸钠（6.11）脱水后，浓缩至 1 ml~2 ml。

8.2.4 提取

8.2.4.1 索氏提取

若滤液（8.2.2）选用液液萃取方式，将干燥后的玻璃纤维滤膜（8.2.2）转移至索氏提取器（7.7）中提取。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。将索氏提取液与液液萃取步骤（8.2.3.1）的萃取液合并，浓缩至 1 ml~2 ml。

若滤液（8.2.2）选用固相萃取方式，将干燥后的玻璃纤维滤膜（8.2.2）和固相萃取膜（8.2.3.2）转移至索氏提取器（7.7）中提取。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。将索氏提取液与固相萃取（8.2.3.2）过程有机溶剂清洗液合并，浓缩至 1 ml~2 ml。

8.2.4.2 加压流体萃取

若滤液（8.2.2）选用液液萃取方式，将玻璃纤维滤膜（8.2.2）转移至萃取池中，萃取池中加入一定量无水硫酸钠（6.11）或硅藻土（6.26），进行加压流体萃取。提取液转移至烧瓶，与液液萃取（8.2.3.1）步骤的萃取液合并，浓缩至 1 ml~2 ml。

若滤液（8.2.2）选用固相萃取方式，将玻璃纤维膜（8.2.2）和固相萃取膜（8.2.3.2）转移至萃取池

中，萃取池中加入一定量无水硫酸钠（6.11）或硅藻土（6.26），进行加压流体萃取。提取液转移至烧瓶，与固相萃取（8.2.3.2）过程有机溶剂清洗液合并，浓缩至1 ml~2 ml。

加压流体萃取参考萃取条件为：压力 10.3 MPa，温度 120 °C，萃取溶剂为甲苯（6.3），静态萃取时间 5 min，循环 3 次。

8.2.4.3 其他提取方式

在满足本方法质量控制要求的情况下，可使用其他提取溶剂或提取方法。

8.2.5 分取

将合并、浓缩后提取液（8.2.4）定容，根据留样需求和样品中预估二噁英类质量浓度的高低，分取 25%~100%（整数比例）的提取液作为净化分析样品，剩余样品溶液作为留样，-10 °C 以下密封、避光保存。

8.2.6 净化及分离

8.2.6.1 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。

将分取的提取液（8.2.5）用 50 ml~150 ml 正己烷（6.5）洗入分液漏斗（7.5）中，再加入 10 ml~20 ml 硫酸（6.7），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（6.17）洗涤有机相，重复数次洗至中性，有机相经无水硫酸钠（6.11）脱水后，浓缩至 1 ml~2 ml。

在内径 8 mm~12 mm 填充柱（7.10）底部垫一小团石英棉（6.34），干法装填 3 g 硅胶（6.27）和约 10 mm 厚的无水硫酸钠（6.11）。填充后硅胶柱用 50 ml 正己烷（6.5）预淋洗，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。

8.2.6.2 多层硅胶柱净化

在内径 12 mm~15 mm 填充柱（7.10）底部垫一小团石英棉（6.34），自下而上依次干法装填 3 g 硅胶（6.27）、5 g 氢氧化钠硅胶（6.28）、2 g 硅胶（6.27）、10 g 硫酸硅胶（6.29）、2 g 硅胶（6.27）、3 g 硝酸银硅胶（6.30）和 5 g 无水硫酸钠（6.11）。填充后多层硅胶柱用 100 ml 正己烷（6.5）预淋洗，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（8.2.5）转移至多层硅胶柱上，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。

8.2.6.3 氧化铝柱净化分离

在内径 8 mm~12 mm 填充柱（7.10）底部垫一小团石英棉（6.34），自下而上依次干法装填约 10 mm

厚的无水硫酸钠（6.11）、10 g 氧化铝（6.31）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（6.11），填充后氧化铝柱用 50 ml 正己烷（6.5）预淋洗，保持液面与无水硫酸钠（6.11）齐平，弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化（8.2.6.1）或多层硅胶柱净化（8.2.6.2）后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 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，待浓缩定容后仪器分析。

8.2.6.4 活性炭硅胶柱净化分离

在内径 8 mm 玻璃管（7.11）一端填入石英棉（6.34），依次装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（6.11）、1.0g 活性炭硅胶（6.32）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（6.11）、石英棉（6.34），使活性炭硅胶（6.32）处于玻璃管（7.11）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（8.2.6.1）或多层硅胶柱净化（8.2.6.2）的样品浓缩液转移到活性炭硅胶柱上。

活性炭硅胶柱淋洗可采取以下任意 1 种方式：

- 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，待浓缩定容后仪器分析；
- 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，待浓缩定容后仪器分析。

8.2.6.5 自动净化

将样品自动净化柱（6.33）按顺序连接在样品自动净化系统（7.8）上，按程序配好各淋洗溶液并连接好管路，设定淋洗程序。

将分取的提取液（8.2.5）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，待浓缩定容后仪器分析。样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序参见附录 G。

注：在满足本方法质量控制要求的前提下，可选择使用不同类型净化柱或淋洗溶剂。

8.2.6.6 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。使用前应用标准溶液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。

8.2.7 浓缩定容

将浓缩后的淋洗液（8.2.6.3、8.2.6.4 或 8.2.6.5）用浓缩装置（7.9）进一步浓缩至近干。添加进样内

标（6.22），加入壬烷（6.6）或甲苯（6.3），定容至 20 μl ~50 μl ，将定容后的样品混匀后转移至样品瓶中，待测。进样内标推荐添加量为 0.1 ng~1.0 ng。

8.3 空白试样的制备

用正己烷洗净水（6.12）代替样品，按与试样的制备（8.2）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 $^{\circ}\text{C}$ ；进样方式：不分流；进样量：1 μl ；载气流量：1.2 ml/min。

色谱柱升温程序：130 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min，以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$ ，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 320 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min。

9.1.2 高分辨质谱参考条件

离子源温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；电子能量：35 eV；传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；监测方式：选择离子监测模式（SIM）。

二噁英类及质量校准物质监测离子质量数见表 1。

表 1 二噁英类及质量校准物质监测离子质量数

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	¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs	/	367.8949	369.8919
13	¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs	/	401.8559	403.8530
14	¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs	/	435.8169	437.8140
15	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	/	469.7780	471.7750
16	¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.9419	317.9389	/
17	¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs	/	351.9000	353.8970
18	¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	383.8639	385.8610	/

序号	化合物简称	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
19	$^{13}\text{C}_{12}\text{-H}_7\text{CDFs}$	417.8253	419.8220	/
20	$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$	451.7860	453.7830	/
21	PFK	292.9825 (四氯代二噁英类定量用)		
		354.9792 (五氯代二噁英类定量用)		
		392.9760 (六氯代二噁英类定量用)		
		430.9729 (七氯代二噁英类定量用)		
		442.9729 (八氯代二噁英类定量用)		
22	PFTBA	313.9834 (四氯代二噁英类定量用)		
		351.9802 (五氯代二噁英类定量用)		
		375.9802 (六氯代二噁英类定量用)		
		413.9770 (七氯代二噁英类定量用)		
		425.9770 (八氯代二噁英类定量用)		
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 (6.23) 或 PFTBA (6.24) 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 (6.20) 浓度系列至少应有 5 个非零质量浓度梯度，参见附录 E。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 个监测离子丰度比应与理论离子丰度比 (参见附录 H) 大体一致，变化范围应在 $\pm 15\%$ 以内。校准溶液中，最低质量浓度的待测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。

注：可根据样品实际情况适当调整标准曲线浓度范围。

9.3 试样测定

将待测样品 (8.2.7) 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 (8.3)。

10 结果计算与表示

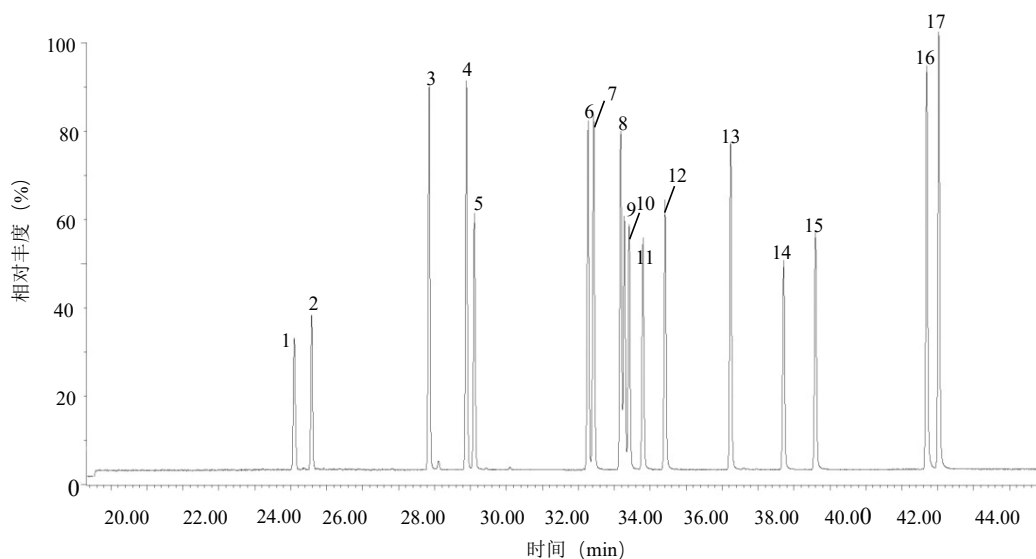
10.1 定性分析

10.1.1 二噁英类

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，且其丰度比应与理论离子丰度比一致（参见附录 H），变化范围应在±15%以内。

10.1.2 2,3,7,8-氯代二噁英类

除满足 10.1.1 节要求外，色谱峰的保留时间应与校准溶液一致（±3 s 以内），同时内标物质与二噁英类校准溶液的相对保留时间亦一致（±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：固定相为改性 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。

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。

$$\text{RRF}_{\text{es},i} = \frac{m_{\text{es},i}}{m_{\text{s},i}} \times \frac{A_{\text{s},i}}{A_{\text{es},i}} \quad (1)$$

式中： $\text{RRF}_{\text{es},i}$ ——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；

$m_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

$m_{\text{s},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物的绝对量，pg；

$A_{\text{s},i}$ ——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；

$A_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标物质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。

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

式中： $\text{RRF}_{\text{rs},i}$ ——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；

$m_{\text{rs},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中进样内标的绝对量，pg；

$m_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标的绝对量，pg；

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

$A_{\text{rs},i}$ ——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。

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

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；

$\text{RRF}_{\text{es},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中目标化合物相对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。

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

式中： RSD ——目标化合物相对提取内标的相对响应因子的相对标准偏差，%；

$\overline{\text{RRF}}_{\text{es},i}$ ——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。

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

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。

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

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 F。

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

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；

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

10.3.4 样品中目标化合物的质量浓度

样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（8）计算。

$$\rho_j = \frac{m_j}{V} \times D \quad (8)$$

式中： ρ_j ——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 ——添加了提取内标的样品取样体积， L ；

D ——依据试样分取比例计算的稀释倍数。

10.4 结果表示

10.4.1 实测质量浓度

2,3,7,8-氯代二噁英类实测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”。四氯代二噁英类~八氯代二噁英类的质量浓度根据各氯代异构体质量浓度累加计算。

10.4.2 毒性当量质量浓度

2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度为实测质量浓度与对应的毒性当量因子（参见附录 C）的乘积。若实测质量浓度低于方法检出限，则以 0 计算毒性当量质量浓度。

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（9）计算。

$$\rho = \sum_{j=1}^{17} \rho_j \times \text{TEF}_j \quad (9)$$

式中： ρ ——样品中二噁英类毒性当量质量浓度， pg TEQ/L ；

ρ_j ——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。

注：可以根据监测的要求使用不同版本的毒性当量因子来计算 2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度，在监测报告中应注明使用的毒性当量因子的版本。

10.4.3 质量浓度单位

实测质量浓度单位以 pg/L 表示，毒性当量质量浓度单位以 pg TEQ/L 表示。

10.4.4 数值修约与表达

测定结果小数点后位数应与检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对加标质量浓度为四氯代二噁英类 0.10 pg/L、0.50 pg/L、5.0 pg/L，五氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.50 pg/L、2.5 pg/L、25 pg/L，八氯代二噁英类 1.0 pg/L、5.0 pg/L、50 pg/L，对应加标毒性当量浓度为 1.0 pg TEQ/L、5.0 pg TEQ/L、50 pg TEQ/L 的空白样品进行 7 次重复测定。2,3,7,8-氯代二噁英类实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~16%、3.2%~20%、1.5%~14%；实验室间相对标准偏差分别为 7.3%~21%、7.9%~22%、5.4%~17%；重复性限分别为 0.02 pg/L~0.23 pg/L、0.15 pg/L~1.4 pg/L、0.72 pg/L~8.6 pg/L；再现性限分别为 0.04 pg/L~0.47 pg/L、0.26 pg/L~2.9 pg/L、1.8 pg/L~20 pg/L。二噁英类毒性当量质量浓度的实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~6.3%、3.9%~13%、2.0%~8.0%；实验室间相对标准偏差分别为 9.5%、11%、8.9%；重复性限分别为 0.11 pg TEQ/L、1.1 pg TEQ/L、7.1 pg TEQ/L；再现性限分别为 0.27 pg TEQ/L、1.7 pg TEQ/L、13 pg TEQ/L。

6家实验室分别对加标质量浓度为四氯代二噁英类 0.10 pg/L、0.50 pg/L、5.0 pg/L，五氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.50 pg/L、2.5 pg/L、25 pg/L，八氯代二噁英类 1.0 pg/L、5.0 pg/L、50 pg/L，对应加标毒性当量浓度为 1.0 pg TEQ/L、5.0 pg TEQ/L、50 pg TEQ/L 的地表水样品进行 7 次重复测定。2,3,7,8-氯代二噁英类实验室内相对标准偏差分别为 3.2%~23%、3.8%~18%、1.8%~16%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%~30%、6.6%~17%、5.0%~16%；重复性限分别为 0.03 pg/L~0.29 pg/L、0.14 pg/L~1.3 pg/L、1.2 pg/L~12 pg/L；再现性限分别为 0.03 pg/L~0.66 pg/L、0.17 pg/L~2.3 pg/L、1.6 pg/L~21 pg/L。二噁英类毒性当量质量浓度实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~4.4%、3.4%~5.4%、2.0%~5.3%；实验室间相对标准偏差分别为 7.3%、7.7%、7.3%；重复性限分别为 0.09 pg TEQ/L、0.60 pg TEQ/L、4.7 pg TEQ/L；再现性限分别为 0.23 pg TEQ/L、1.2 pg TEQ/L、11 pg TEQ/L。

6家实验室分别对加标质量浓度为四氯代二噁英类 0.10 pg/L、0.50 pg/L、5.0 pg/L，五氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.50 pg/L、2.5 pg/L、25 pg/L，八氯代二噁英类 1.0 pg/L、5.0 pg/L、50 pg/L，对应加标毒性当量浓度为 1.0 pg TEQ/L、5.0 pg TEQ/L、50 pg TEQ/L 的工业废水样品进行 7 次重复测定。2,3,7,8-氯代二噁英类实验室内相对标准偏差分别为 2.6%~18%、4.7%~18%、3.0%~22%；实验室间相对标准偏差分别为 6.8%~12%、7.3%~12%、8.0%~17%；重复性限分别为 0.03 pg/L~0.25 pg/L、0.13 pg/L~1.2 pg/L、1.1 pg/L~11 pg/L；再现性限分别为 0.04 pg/L~0.26 pg/L、0.18 pg/L~1.3 pg/L、1.8 pg/L~18 pg/L。二噁英类毒性当量质量浓度的实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~3.9%、3.0%~5.9%、2.9%~6.7%；实验室间相对标准偏差分别为 8.8%、9.0%、11%；重复性限分别为 0.08 pg TEQ/L、0.64 pg TEQ/L、6.7 pg TEQ/L；再现性限分别为 0.27 pg TEQ/L、1.3 pg TEQ/L、16 pg TEQ/L。

6家实验室分别对加标质量浓度为四氯代二噁英类 0.10 pg/L、0.50 pg/L、5.0 pg/L，五氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.50 pg/L、2.5 pg/L、25 pg/L，八氯代二噁英类 1.0 pg/L、5.0 pg/L、50 pg/L，对应加标毒性当量浓度为 1.0 pg TEQ/L、5.0 pg TEQ/L、50 pg TEQ/L 的海水样品进行 7 次重复测定。2,3,7,8-氯代二噁英类实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~13%、1.9%~17%、3.4%~21%；实验室间相对标准偏差分别为 8.5%~14%、8.5%~15%、7.7%~18%；重复性限分别为 0.02 pg/L~0.18 pg/L、0.08 pg/L~0.85 pg/L、0.81 pg/L~11 pg/L；再现性限分别为 0.04 pg/L~0.28 pg/L、0.17 pg/L~1.6 pg/L、1.8 pg/L~21 pg/L。二噁英类毒性当量质量浓度的实验室内相对标准偏差分别为 2.0%~4.4%、3.1%~8.0%、2.9%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为 12%、12%、10%；重复性限分别为 0.09 pg TEQ/L、0.63 pg TEQ/L、5.9 pg TEQ/L；再现性限分别为 0.33 pg TEQ/L、1.7 pg TEQ/L、14 pg TEQ/L。

6家实验室分别对有 2 种 2,3,7,8-氯代二噁英类检出的地表水样品进行 6 次重复测定，实

验室内相对标准偏差为 13%和 25%，实验室间相对标准偏差为 2.5%和 19%，重复性限为 0.25 pg/L 和 15 pg/L，再现性限为 0.32 pg/L 和 15 pg/L。二噁英类毒性当量质量浓度实验室内相对标准偏差为 10%~21%，实验室间相对标准偏差为 3.3%；重复性限为 0.02 pg TEQ/L，再现性限为 0.02 pg TEQ/L。

6 家实验室分别对有 7 种 2,3,7,8-氯代二噁英类检出的工业废水样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为 6.4%~40%，实验室间相对标准偏差为 10%~29%，重复性限为 0.09 pg/L~2.2 pg/L，再现性限为 0.11 pg/L~2.7 pg/L。二噁英类毒性当量质量浓度实验室内相对标准偏差为 12%~22%，实验室间相对标准偏差为 9.1%；重复性限为 0.11 pg TEQ/L，再现性限为 0.12 pg TEQ/L。

方法精密度数据分别参见附录 I 中表 I.1、表 I.2 和表 I.3。

11.2 正确度

6 家实验室分别对加标质量浓度为四氯代二噁英类 0.10 pg/L、0.50 pg/L、5.0 pg/L，五氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.50 pg/L、2.5 pg/L、25 pg/L，八氯代二噁英类 1.0 pg/L、5.0 pg/L、50 pg/L，对应加标毒性当量浓度为 1.0 pg TEQ/L、5.0 pg TEQ/L、50 pg TEQ/L 的空白样品进行 7 次重复测定。2,3,7,8-氯代二噁英类回收率范围分别为 55.1%~133%、53.9%~130%、57.1%~116%；加标回收率最终值分别为 $85.1\% \pm 30.6\%$ ~ $101\% \pm 14.6\%$ 、 $83.0\% \pm 36.6\%$ ~ $96.5\% \pm 36.1\%$ 、 $81.1\% \pm 26.8\%$ ~ $93.8\% \pm 10.2\%$ 。二噁英类毒性当量质量浓度的加标回收率范围分别为 87.3%~110%、79.8%~110%、82.3%~105%；加标回收率最终值分别为 $95.3\% \pm 18.0\%$ 、 $93.4\% \pm 19.6\%$ 、 $92.6\% \pm 16.6\%$ 。

6 家实验室分别对加标质量浓度为四氯代二噁英类 0.10 pg/L、0.50 pg/L、5.0 pg/L，五氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.50 pg/L、2.5 pg/L、25 pg/L，八氯代二噁英类 1.0 pg/L、5.0 pg/L、50 pg/L，对应加标毒性当量浓度为 1.0 pg TEQ/L、5.0 pg TEQ/L、50 pg TEQ/L 的地表水样品进行 7 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 60.4%~124%、59.5%~111%、66.4%~122%；加标回收率最终值分别为 $68.8\% \pm 8.0\%$ ~ $104\% \pm 28.3\%$ 、 $73.8\% \pm 14.7\%$ ~ $99.0\% \pm 16.9\%$ 、 $76.1\% \pm 10.0\%$ ~ $101\% \pm 22.3\%$ 。二噁英类毒性当量质量浓度的加标回收率范围分别为 89.2%~112%、82.8%~105%、85.0%~105%；加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 14.8\%$ 、 $94.3\% \pm 14.6\%$ 、 $93.8\% \pm 12.8\%$ 。

6 家实验室分别对加标质量浓度为四氯代二噁英类 0.10 pg/L、0.50 pg/L、5.0 pg/L，五氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.50 pg/L、2.5 pg/L、25 pg/L，八氯代二噁英类 1.0 pg/L、5.0 pg/L、50 pg/L，对应加标毒性当量浓度为 1.0 pg TEQ/L、5.0 pg TEQ/L、50 pg TEQ/L 的工业废水样品进行 7 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 51.8%~124%、51.9%~117%、55.6%~125%；加标回收率最终值分别为 $56.6\% \pm 11.4\%$ ~ $107\% \pm 19.0\%$ 、 $64.8\% \pm 11.5\%$ ~ $99.4\% \pm 17.4\%$ 、 $73.2\% \pm 21.8\%$ ~ $97.5\% \pm 34.0\%$ 。二噁英类毒性当量质量浓度的加标回收率范围分别为 87.6%~116%、83.1%~110%、79.0%~110%；加标回收率最终值分别为 $103\% \pm 18.2\%$ 、 $96.2\% \pm 17.2\%$ 、 $93.0\% \pm 19.9\%$ 。

6 家实验室分别对加标质量浓度为四氯代二噁英类 0.10 pg/L、0.50 pg/L、5.0 pg/L，五氯代二噁英类~七氯代二噁英类 0.50 pg/L、2.5 pg/L、25 pg/L，八氯代二噁英类 1.0 pg/L、5.0 pg/L、50 pg/L，对应加标毒性当量浓度为 1.0 pg TEQ/L、5.0 pg TEQ/L、50 pg TEQ/L 的海水样品进行 7 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 50.8%~124%、54.4%~121%、58.0%~115%；加标回收率最终值分别为 $66.2\% \pm 16.0\%$ ~ $104\% \pm 21.5\%$ 、 $69.8\% \pm 14.3\%$ ~ $98.2\% \pm 23.3\%$ 、 $77.5\% \pm 27.7\%$ ~ $95.3\% \pm 22.9\%$ 。二噁英类毒性当量质量浓度的加标回收率范围分别为 78.3%~113%、72.6%~107%、74.5%~107%；加

标回收率最终值分别为 98.9%±22.7%、92.9%±22.6%、92.4%±20.9%。

方法正确度数据参见附录 I 中表 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。实验室空白中四氯代二噁英类~七氯代二噁英类测定结果应低于方法检出限，八氯代二噁英类测定结果应低于测定下限。

12.2 仪器性能确认

样品分析按一定周期或频次(每 24 h 或每批样品测定至少 1 次)，需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 仪器检出限确认

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(10)计算，修约为 1 位有效数字。

$$IDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (10)$$

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。应经常检查仪器，并确认仪器检出限，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平均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 90 d。

12.5 连续校准

选择中间质量浓度的二噁英类校准溶液，按一定周期或频次(每 24 h 或每批样品测定至少 1 次)测定，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 进样内标确认

同一浓度水平下，样品进样内标的峰面积应不低于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。

12.7 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 CDF	30~150
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₃ CDF	30~145
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₃ CDF	30~130
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	30~135
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	30~130
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	30~135
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	30~135
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	30~140
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	30~140
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	30~135
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₃ CDD	30~140
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	30~130
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	30~130
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	30~140
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	20~140

12.8 平行样测定

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）应至少测定 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大于 40%。

12.9 正确度测定

每批次应至少测定 1 个基体加标样品。2,3,7,8-氯代二噁英类基体加标样品的回收率范围为 50%~150%，二噁英类毒性当量质量浓度基体加标样品回收率范围为 70%~130%。

13 报告

测定对象包括 2,3,7,8-氯代二噁英类、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（T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF）。结果报告宜采用表格的形式，应包括目标化合物、实测质量浓度、毒性当量因子以及毒性当量质量浓度等内容，参见附录 J。

14 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法处置。

15 注意事项

15.1 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。接触过高浓度样品的玻璃器皿可使用高温烘烤的方法去除干扰，或按危险废物处置。

15.2 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

当样品取样量为 10.0 L，定容体积为 20 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	化合物名称	化合物简称	CAS No.	检出限 (pg/L)	测定下限 (pg/L)
1	2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDF	51207-31-9	0.05	0.20
2	1,2,3,7,8-五氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	57117-41-6	0.3	1.2
3	2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	57117-31-4	0.2	0.8
4	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	0.2	0.8
5	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	0.2	0.8
6	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	0.2	0.8
7	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	0.3	1.2
8	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	0.3	1.2
9	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	0.2	0.8
10	八氯代二苯并呋喃	O ₈ CDF	39001-02-0	0.3	1.2
11	2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英	2,3,7,8-T ₄ CDD	1746-01-6	0.04	0.16
12	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	0.2	0.8
13	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	0.2	0.8
14	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	0.2	0.8
15	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	0.3	1.2
16	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	0.2	0.8
17	八氯代二苯并-对-二噁英	O ₈ CDD	3268-87-9	0.4	1.6

附录 B
(资料性附录)

二噁英类名称及异构体数目

一氯代二噁英类~八氯代二噁英类名称及相应异构体数目见表 B.1。

表 B.1 二噁英类物质名称及异构体数目

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 (2005)	I-TEF
1	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1	0.1
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.03	0.05
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.3	0.5
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
6	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
7	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.1	0.1
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.01	0.01
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01	0.01
10	O ₈ CDF	0.0003	0.001
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	1	1
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.5
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.1	0.1
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.1	0.1
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.1	0.1
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.01	0.01
17	O ₈ CDD	0.0003	0.001

注 1: WHO-TEF (2005) 为世界卫生组织 2005 年修订的毒性当量因子;
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)

样品过滤、萃取、提取、净化、分离及仪器分析流程图

样品中二噁英类的过滤、萃取、提取、净化、分离及仪器分析流程见图 D.1。

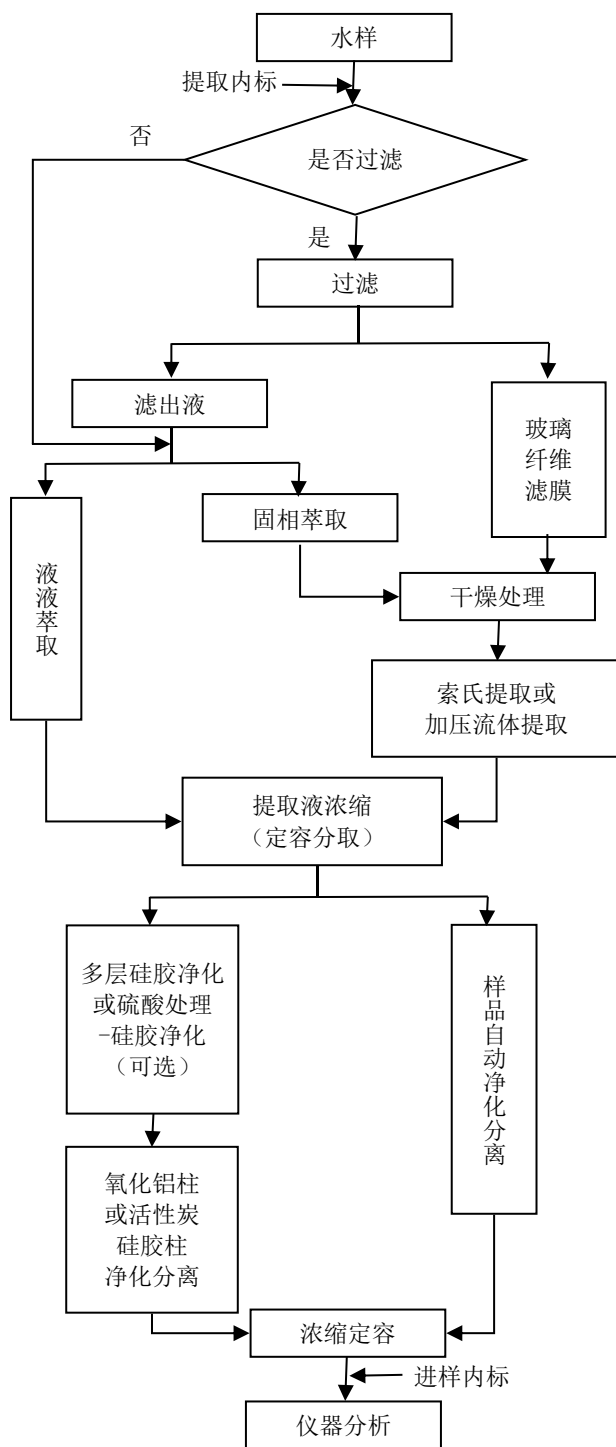


图 D.1 样品过滤、萃取、提取、净化、分离及仪器分析流程图

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)				
		STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
目标化合物						
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.100	0.250	0.500	2.00	10.0
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
7	O ₈ CDD	1.00	2.50	5.00	20.0	100
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.100	0.250	0.500	2.00	10.0
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
13	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
14	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.500	1.25	2.50	10.0	50.0
17	O ₈ CDF	1.00	2.50	5.00	20.0	100
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

序号	化合物简称	质量浓度 (ng/ml)				
		STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
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)
二噁英类标准物质使用示例

二噁英类标准物质使用示例见表 F.1。

表 F.1 二噁英类标准物质使用示例

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	T ₄ CDDs		
3	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
4	P ₅ CDDs		
5	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
6	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
7	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	
8	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
9	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
10	H ₇ CDDs		
11	O ₈ CDD	¹³ C ₁₂ -OCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
12	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
13	T ₄ CDFs		
14	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
15	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
16	P ₅ CDFs	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
17	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
18	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
19	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
20	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
21	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
22	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
23	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
24	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
25	O ₈ CDF	¹³ C ₁₂ -OCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
注：计算 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD 结果时，其相对响应因子由 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD 和 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD 的相对响应因子的平均值代替计算。			

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

将分取的提取液 (8.2.5) 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III (6.15) 反向淋洗硅酸镁柱, 60 ml 二氯甲烷-正己烷III (6.15) 正向淋洗活性炭硅胶柱 1, 60 ml 甲苯 (6.3) 溶液反向淋洗活性炭柱 1, 最后用 105 ml 甲苯 (6.3) 溶液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 G.1。

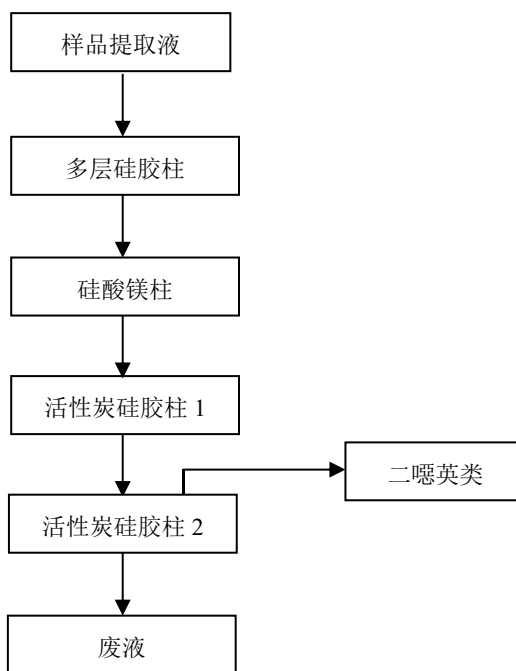


图 G.1 样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序

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 加标样品方法精密度汇总表

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/L)	再现性限 (pg/L)
1	2,3,7,8-T ₄ CDF	空白	0.10	7.6~14	9.8	0.03	0.04
			0.50	7.9~19	17	0.15	0.26
			5.0	1.5~8.0	13	0.72	1.8
		地表水	0.10	7.7~15	12	0.03	0.04
			0.50	6.5~13	8.1	0.14	0.17
			5.0	7.6~14	6.9	1.4	1.6
		工业废水	0.10	9.3~17	9.7	0.03	0.04
			0.50	4.7~13	11	0.14	0.19
			5.0	9.1~12	8.7	1.5	1.8
		海水	0.10	6.6~13	14	0.02	0.04
			0.50	4.8~8.6	12	0.08	0.17
			5.0	3.4~10	15	1.0	2.1
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	空白	0.50	3.6~13	7.7	0.11	0.14
			2.5	4.4~12	11	0.61	0.88
			25	2.3~11	9.4	4.6	7.4
		地表水	0.50	5.3~12	12	0.12	0.21
			2.5	6.7~14	12	0.65	0.97
			25	1.8~14	6.8	6.5	7.5
		工业废水	0.50	4.2~8.5	9.3	0.11	0.17
			2.5	5.9~14	11	0.74	1.0
			25	10~22	11	11	12
		海水	0.50	4.6~8.7	10	0.09	0.16
			2.5	1.9~6.4	12	0.24	0.69
			25	13~21	11	11	12
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	空白	0.50	4.9~9.9	9.7	0.09	0.15
			2.5	6.1~14	9.0	0.62	0.81
			25	2.7~10	8.6	4.0	6.6
		地表水	0.50	5.3~13	9.0	0.13	0.18
			2.5	6.3~13	9.1	0.66	0.85
			25	9.5~15	6.3	8.2	8.6
		工业废水	0.50	5.5~8.9	10	0.11	0.17
			2.5	7.6~11	11	0.61	0.94
			25	12~18	14	10	13
		海水	0.50	4.7~9.8	14	0.11	0.22
			2.5	8.5~12	13	0.66	1.0
			25	6.9~16	7.7	7.9	8.8

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/L)	再现性限 (pg/L)
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	空白	0.50	4.5~6.7	8.8	0.07	0.14
			2.5	5.4~15	7.9	0.59	0.75
			25	2.1~8.2	7.9	3.4	6.0
		地表水	0.50	5.9~11	8.8	0.12	0.16
			2.5	3.8~12	7.7	0.59	0.74
			25	8.7~13	5.0	7.5	7.6
		工业废水	0.50	2.6~9.6	11	0.12	0.20
			2.5	7.3~15	12	0.70	1.0
			25	8.4~17	15	8.9	13
		海水	0.50	5.8~8.9	9.0	0.11	0.16
			2.5	6.3~14	12	0.69	1.0
			25	14~21	14	11	13
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	空白	0.50	4.0~9.7	9.8	0.09	0.16
			2.5	3.2~19	8.5	0.65	0.81
			25	1.7~11	7.5	4.5	6.4
		地表水	0.50	4.8~11	11	0.11	0.18
			2.5	7.7~14	7.1	0.72	0.81
			25	9.2~15	11	7.3	9.6
		工业废水	0.50	7.2~9.1	8.2	0.12	0.16
			2.5	6.6~15	8.8	0.84	0.98
			25	7.2~13	12	6.7	10
		海水	0.50	5.0~11	10	0.13	0.19
			2.5	7.8~14	15	0.78	1.2
			25	7.8~15	11	7.3	9.4
6	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	空白	0.50	5.6~7.1	9.1	0.09	0.15
			2.5	6.0~18	8.7	0.71	0.86
			25	2.3~12	8.4	4.4	6.7
		地表水	0.50	5.5~9.1	11	0.11	0.18
			2.5	5.5~13	9.7	0.67	0.88
			25	5.5~13	8.8	6.5	8.4
		工业废水	0.50	4.7~7.9	8.7	0.10	0.16
			2.5	5.5~15	12	0.74	1.1
			25	5.5~12	13	6.2	11
		海水	0.50	5.5~9.2	11	0.11	0.18
			2.5	4.3~13	15	0.58	1.1
			25	5.5~15	11	7.1	9.4
7	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	空白	0.50	2.3~16	7.8	0.13	0.16
			2.5	5.0~17	9.1	0.65	0.84
			25	2.4~12	8.6	4.4	6.8
		地表水	0.50	6.4~13	12	0.14	0.21
			2.5	9.8~13	8.7	0.78	0.92

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/L)	再现性限 (pg/L)			
		工业废水	25	9.3~16	9.6	7.6	9.5			
			0.50	3.2~8.0	8.9	0.09	0.16			
			2.5	6.4~14	11	0.84	1.1			
		海水	25	3.6~14	9.8	7.1	9.2			
			0.50	2.9~8.3	11	0.09	0.17			
			2.5	11~13	13	0.78	1.1			
			25	7.5~12	11	6.0	8.9			
			8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	空白	0.50	4.5~12	7.3	0.10	0.14
						2.5	4.4~15	9.0	0.71	0.88
25	2.8~8.5	5.4				3.9	5.1			
地表水	0.50	5.4~13			8.0	0.12	0.16			
	2.5	5.8~15			7.1	0.77	0.85			
	25	7.7~14			7.8	7.7	8.8			
工业废水	0.50	5.4~8.8			8.4	0.11	0.16			
	2.5	8.0~16			10	0.78	1.0			
	25	4.2~14			17	6.9	14			
海水	0.50	6.0~8.5	12	0.10	0.19					
	2.5	3.5~15	8.5	0.78	0.91					
	25	9.4~15	10	7.5	9.6					
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	空白	0.50	2.7~11	11	0.10	0.18			
			2.5	3.9~12	11	0.57	0.88			
			25	2.9~12	11	4.5	8.1			
		地表水	0.50	6.1~12	14	0.12	0.23			
			2.5	7.1~10	12	0.58	0.93			
			25	8.8~14	9.8	7.3	9.3			
		工业废水	0.50	7.1~8.4	11	0.11	0.19			
			2.5	8.9~13	8.5	0.77	0.90			
			25	8.2~12	9.7	6.7	8.9			
海水	0.50	4.5~8.0	9.0	0.09	0.15					
	2.5	6.4~14	9.9	0.67	0.90					
	25	8.7~14	11	7.0	9.5					
10	O ₈ CDF	空白	1.0	4.2~16	18	0.22	0.47			
			5.0	4.2~20	22	1.4	2.9			
			50	3.2~12	17	8.6	20			
		地表水	1.0	6.5~23	30	0.28	0.66			
			5.0	8.1~14	17	1.3	2.3			
			50	7.4~13	16	12	21			
		工业废水	1.0	7.7~17	10	0.20	0.24			
			5.0	7.1~18	8.9	1.2	1.3			
			50	5.2~14	15	10	18			
海水	1.0	6.4~11	12	0.17	0.28					
	5.0	4.8~11	10	0.78	1.2					

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/L)	再现性限 (pg/L)
			50	6.4~7.8	18	7.6	21
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	空白	0.10	3.9~16	21	0.02	0.06
			0.50	5.2~16	19	0.15	0.29
			5.0	4.2~14	13	1.1	1.9
		地表水	0.10	4.7~13	7.7	0.03	0.03
			0.50	12~15	8.4	0.17	0.19
			5.0	5.2~11	11	1.2	1.9
		工业废水	0.10	9.6~15	8.7	0.03	0.04
			0.50	5.4~12	10	0.13	0.18
			5.0	3.0~9.2	13	1.1	1.9
		海水	0.10	7.5~12	12	0.03	0.04
			0.50	7.1~14	14	0.13	0.22
			5.0	4.0~9.8	12	0.81	1.8
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	空白	0.50	5.1~13	9.7	0.11	0.16
			2.5	5.3~10	12	0.54	0.90
			25	1.8~11	10	4.5	7.8
		地表水	0.50	4.8~13	5.9	0.12	0.14
			2.5	8.1~16	8.4	0.79	0.91
			25	6.7~13	7.9	6.6	7.8
		工业废水	0.50	7.3~11	8.1	0.13	0.17
			2.5	8.5~15	7.3	0.83	0.91
			25	7.3~13	11	6.4	9.0
		海水	0.50	3.6~11	12	0.11	0.20
			2.5	6.8~14	12	0.75	1.0
			25	8.2~13	10	6.9	9.2
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	空白	0.50	3.3~12	11	0.10	0.17
			2.5	7.4~11	8.9	0.64	0.83
			25	2.7~11	8.5	4.0	6.6
		地表水	0.50	4.5~11	8.7	0.11	0.16
			2.5	8.6~14	6.6	0.78	0.84
			25	7.1~12	8.0	5.7	7.2
		工业废水	0.50	6.2~10	10	0.11	0.18
			2.5	8.1~14	10	0.75	1.0
			25	5.0~12	9.2	5.8	7.9
		海水	0.50	3.5~13	8.5	0.13	0.16
			2.5	5.4~17	15	0.80	1.3
			25	3.6~12	14	5.6	9.8
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	空白	0.50	5.4~10	10	0.11	0.17
			2.5	4.9~16	12	0.69	1.0
			25	2.1~9.2	11	3.9	8.3
		地表水	0.50	4.8~10	7.0	0.12	0.15
			2.5	10~18	9.3	0.83	1.0
			25	5.9~13	7.7	6.3	7.7
		工业废水	0.50	6.2~14	6.8	0.14	0.16
			2.5	9.4~13	9.1	0.75	0.92

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/L)	再现性限 (pg/L)	
			25	7.5~12	12	6.5	9.8	
			海水	0.50	5.6~12	12	0.13	0.20
				2.5	9.2~13	12	0.80	1.1
				25	4.5~14	16	6.2	12
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	空白	0.50	4.2~14	7.3	0.12	0.14	
			2.5	3.5~17	12	0.73	1.1	
			25	2.8~8.4	9.8	3.9	7.3	
		地表水	0.50	5.7~8.6	8.2	0.10	0.15	
			2.5	7.9~15	9.6	0.78	1.0	
			25	8.6~13	10	6.6	8.9	
		工业废水	0.50	5.0~10	12	0.11	0.19	
			2.5	8.8~16	8.0	0.89	1.0	
			25	8.5~12	10	6.3	8.6	
		海水	0.50	4.8~9.9	14	0.12	0.22	
			2.5	7.8~13	14	0.74	1.1	
			25	6.3~12	13	5.4	9.2	
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	空白	0.50	2.7~11	10	0.10	0.17	
			2.5	4.5~15	12	0.60	0.94	
			25	5.2~7.8	8.0	4.3	6.5	
		地表水	0.50	4.6~8.2	7.4	0.09	0.14	
			2.5	8.2~15	8.5	0.86	1.0	
			25	7.5~12	10	6.4	8.7	
		工业废水	0.50	6.8~12	7.8	0.13	0.16	
			2.5	7.8~14	7.5	0.78	0.88	
			25	6.5~13	8.0	6.8	8.0	
		海水	0.50	6.3~10	12	0.11	0.20	
			2.5	7.1~16	11	0.80	1.0	
			25	5.8~13	16	6.4	12	
17	O ₈ CDD	空白	1.0	4.3~12	8.4	0.23	0.32	
			5.0	5.2~13	9.6	1.1	1.6	
			50	1.6~9.4	8.2	7.9	13	
		地表水	1.0	11~21	5.8	0.29	0.29	
			5.0	6.7~13	9.9	0.90	1.3	
			50	6.3~11	6.6	9.1	11	
		工业废水	1.0	12~18	7.0	0.25	0.26	
			5.0	6.0~14	11	0.86	1.2	
			50	6.5~13	16	9.3	18	
		海水	1.0	6.5~13	12	0.18	0.28	
			5.0	5.1~12	14	0.85	1.6	
			50	4.6~12	16	7.4	19	
18	二噁英类 毒性当量	空白	1.0	2.3~6.3	9.5	0.11	0.27	
			5.0	3.9~13	11	1.1	1.7	

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (pg/L)	再现性限 (pg/L)	
	质量浓度 (pg TEQ/L)	地表水	50	2.0~8.0	8.9	7.1	13	
			1.0	1.5~4.4	7.3	0.09	0.23	
			5.0	3.4~5.4	7.7	0.60	1.2	
		工业废水	50	2.0~5.3	7.3	4.7	11	
			1.0	1.9~3.9	8.8	0.08	0.27	
			5.0	3.0~5.9	9.0	0.64	1.3	
		海水	50	2.9~6.7	11	6.7	16	
			1.0	2.0~4.4	12	0.09	0.33	
			5.0	3.1~8.0	12	0.63	1.7	
				50	2.9~6.2	10	5.9	14

表1.2 地表水样品方法精密度汇总表

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 (pg/L)	再现性限 (pg/L)
1	2,3,7,8-T ₄ CDF	/	/	/	/
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	/	/	/	/
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	/	/	/	/
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	/	/	/	/
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	/	/	/	/
6	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	/	/	/	/
7	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	/	/	/	/
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	/	/	/	/
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	/	/	/	/
10	O ₈ CDF	/	/	/	/
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	/	/	/	/
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	/	/	/	/
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	/	/	/	/
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	/	/	/	/
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	/	/	/	/
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	18~25	19	0.25	0.32
17	O ₈ CDD	13~23	2.5	15	15
18	二噁英类毒性当量质量浓度 (pg TEQ/L)	10~21	3.3	0.02	0.02
注: /表示无此项内容。					

表1.3 工业废水样品方法精密度汇总表

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 (pg/L)	再现性限 (pg/L)
1	2,3,7,8-T ₄ CDF	18~35	18	0.18	0.21

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 (pg/L)	再现性限 (pg/L)
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	/	/	/	/
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	18~26	14	0.18	0.20
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	13~27	11	0.14	0.15
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	12~22	10	0.09	0.11
6	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	/	/	/	/
7	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	/	/	/	/
8	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	6.4~34	14	0.16	0.17
9	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	/	/	/	/
10	O ₈ CDF	/	/	/	/
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	/	/	/	/
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	/	/	/	/
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	/	/	/	/
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	/	/	/	/
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	/	/	/	/
16	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	14~35	15	0.19	0.20
17	O ₈ CDD	10~40	29	2.2	2.7
18	二噁英类毒性当量 质量浓度 (pg TEQ/L)	11~22	9.1	0.11	0.12
注: /表示无此项内容。					

表1.4 加标样品方法正确度汇总表

序号	化合物简称	样品 类型	加标水平 (pg/L)	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	0.10	88.0~118	99.7	10.0	99.7±19.9
			0.50	75.6~124	96.2	16.1	96.2±32.1
			5.0	80.6~116	93.3	12.2	93.3±24.5
		地表水	0.10	79.7~111	93.9	10.8	93.9±21.5
			0.50	80.4~103	93.6	7.6	93.6±15.2
			5.0	89.3~108	95.4	6.6	95.4±13.2
		工业 废水	0.10	85.0~109	94.9	9.2	94.9±18.4
			0.50	82.0~111	95.4	10.0	95.4±20.0
			5.0	85.3~110	96.9	8.5	96.9±16.9
		海水	0.10	70.0~105	92.9	12.6	92.9±25.2
			0.50	68.8~101	89.0	10.9	89.0±21.8
			5.0	64.3~105	88.5	13.5	88.5±27.0
2	1,2,3,7,8- P ₅ CDF	空白	0.50	85.0~102	95.2	7.3	95.2±14.6
			2.5	78.3~104	92.3	9.7	92.3±19.4
			25	80.7~104	92.8	8.7	92.8±17.4
		地表水	0.50	82.6~120	101	12.6	101±25.1
			2.5	83.5~111	93.0	11.0	93.0±21.9

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		工业废水	25	91.5~109	95.9	6.5	95.9±13.1
			0.50	87.5~117	105	9.8	105±19.5
			2.5	75.8~105	94.1	10.3	94.1±20.6
		海水	25	80.9~111	95.2	10.4	95.2±20.8
			0.50	73.5~101	91.1	9.3	91.1±18.6
			2.5	61.5~90.0	78.6	9.3	78.6±18.7
3	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	空白	25	84.0~105	93.7	9.1	93.7±18.2
			0.50	79.8~105	91.2	8.2	91.2±16.4
			2.5	82.1~103	91.3	7.8	91.3±15.6
		地表水	25	90.3~114	103	9.2	103±18.4
			0.50	82.1~108	94.0	8.6	94.0±17.1
			2.5	85.0~100	93.4	5.9	93.4±11.8
		工业废水	25	86.0~117	104	10.4	104±20.7
			0.50	84.5~115	95.0	10.7	95.0±21.5
			2.5	72.5~111	93.8	12.8	93.8±25.6
		海水	25	80.5~124	103	14.1	103±28.3
			0.50	69.9~103	92.0	12.2	92.0±24.3
			2.5	78.9~98.9	92.9	7.1	92.9±14.2
4	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	空白	25	85.8~105	96.4	8.5	96.4±17.0
			0.50	83.2~104	92.3	7.3	92.3±14.6
			2.5	83.1~102	92.0	7.3	92.0±14.5
		地表水	25	88.7~115	101	8.9	101±17.8
			0.50	84.6~106	93.6	7.2	93.6±14.4
			2.5	86.5~100	94.4	4.7	94.4±9.4
		工业废水	25	86.8~120	106	11.7	106±23.4
			0.50	80.1~114	96.1	11.1	96.1±22.1
			2.5	73.0~109	89.4	13.5	89.4±26.9
		海水	25	85.0~110	102	9.2	102±18.3
			0.50	72.5~104	90.8	10.6	90.8±21.2
			2.5	71.6~110	90.8	12.4	90.8±24.9
5	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	空白	25	84.6~107	95.8	9.4	95.8±18.8
			0.50	83.4~106	92.9	7.9	92.9±15.7
			2.5	85.5~104	92.4	6.9	92.4±13.8
		地表水	25	87.0~115	102	10.8	102±21.5
			0.50	82.9~101	95.2	6.7	95.2±13.4
			2.5	88.1~114	94.0	10.0	94.0±19.9
		工业废水	25	91.9~119	105	8.5	105±17.1
			0.50	85.2~108	99.4	8.7	99.4±17.4
			2.5	77.3~112	96.9	11.7	96.9±23.3
		海水	0.50	84.9~118	104	10.8	104±21.5

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
			2.5	76.7~116	93.3	13.5	93.3±27.0
			25	71.9~100	90.0	9.5	90.0±19.0
6	2,3,4,6,7,8- H ₆ CDF	空白	0.50	87.4~110	97.7	8.9	97.7±17.7
			2.5	82.6~108	93.9	8.1	93.9±16.3
			25	85.8~106	92.6	7.7	92.6±15.5
		地表水	0.50	83.1~115	100	10.9	100±21.8
			2.5	79.4~107	93.5	9.1	93.5±18.1
			25	80.2~104	95.9	8.4	95.9±16.8
		工业 废水	0.50	94.0~122	106	9.2	106±18.4
			2.5	79.7~115	98.5	11.7	98.5±23.4
			25	79.1~117	94.0	12.6	94.0±25.3
		海水	0.50	81.1~112	101	10.9	101±21.9
			2.5	75.5~117	96.6	14.5	96.6±29.1
			25	77.9~106	92.6	9.7	92.6±19.5
7	1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	空白	0.50	88.6~110	97.8	7.6	97.8±15.2
			2.5	83.2~109	93.6	8.5	93.6±17.1
			25	84.7~105	92.2	7.9	92.2±15.8
		地表水	0.50	87.8~123	102	11.7	102±23.4
			2.5	80.3~102	96.1	8.3	96.1±16.7
			25	87.9~113	96.4	9.3	96.4±18.5
		工业 废水	0.50	95.4~124	107	9.5	107±19.0
			2.5	86.5~117	95.7	10.9	95.7±21.9
			25	83.6~112	95.4	9.3	95.4±18.6
		海水	0.50	81.3~112	102	10.7	102±21.3
			2.5	78.2~109	94.2	11.9	94.2±23.7
			25	74.3~103	93.1	10.0	93.1±20.0
8	1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDF	空白	0.50	91.6~109	101	7.3	101±14.6
			2.5	85.0~108	96.2	8.6	96.2±17.3
			25	88.1~102	93.8	5.1	93.8±10.2
		地表水	0.50	87.8~113	101	8.1	101±16.1
			2.5	85.2~102	94.6	6.7	94.6±13.5
			25	89.6~112	97.8	7.6	97.8±15.2
		工业 废水	0.50	90.3~118	103	8.7	103±17.4
			2.5	82.3~110	95.9	9.8	95.9±19.5
			25	74.9~125	97.5	17.0	97.5±34.0
		海水	0.50	82.1~119	103	11.9	103±23.7
			2.5	84.6~109	94.7	8.1	94.7±16.2
			25	74.5~100	93.7	9.5	93.7±19.1
9	1,2,3,4,7,8,9- H ₇ CDF	空白	0.50	88.8~120	99.8	11.1	99.8±22.2
			2.5	84.6~113	93.4	10.2	93.4±20.3
			25	79.8~108	92.1	9.9	92.1±19.9

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		地表水	0.50	81.3~124	104	14.2	104±28.3
			2.5	76.4~106	94.5	10.9	94.5±21.8
			25	84.8~108	94.2	9.3	94.2±18.5
		工业废水	0.50	89.1~124	103	11.7	103±23.4
			2.5	81.0~101	93.3	8.0	93.3±15.9
			25	82.6~109	93.9	9.1	93.9±18.3
		海水	0.50	84.3~109	101	9.1	101±18.2
			2.5	76.4~102	94.3	9.3	94.3±18.7
			25	71.9~99.3	91.8	10.4	91.8±20.8
10	O ₈ CDF	空白	1.0	55.1~97.3	85.1	15.3	85.1±30.6
			5.0	53.9~109	83.0	18.3	83.0±36.6
			50	57.1~93.9	81.1	13.4	81.1±26.8
		地表水	1.0	60.4~115	71.5	21.7	71.5±43.3
			5.0	65.5~108	83.4	13.7	83.4±27.5
			50	73.7~110	83.9	13.0	83.9±26.0
		工业废水	1.0	51.8~67.8	56.6	5.7	56.6±11.4
			5.0	54.5~68.5	64.8	5.7	64.8±11.5
			50	55.8~83.2	73.2	10.9	73.2±21.8
		海水	1.0	51.1~73.6	66.9	8.3	66.9±16.5
			5.0	58.2~79.1	69.8	7.1	69.8±14.3
			50	58.0~88.7	77.5	13.8	77.5±27.7
11	2,3,7,8-T ₄ CDD	空白	0.10	79.0~133	94.5	19.3	94.5±38.6
			0.50	76.8~130	96.5	18.1	96.5±36.1
			5.0	78.8~114	93.3	11.9	93.3±23.9
		地表水	0.10	83.3~102	94.8	7.3	94.8±14.6
			0.50	77.1~97.8	88.4	7.4	88.4±14.8
			5.0	89.3~108	95.4	6.6	95.4±13.2
		工业废水	0.10	82.0~107	94.8	8.3	94.8±16.6
			0.50	75.5~104	92.5	9.5	92.5±19.0
			5.0	80.0~114	93.5	11.7	93.5±23.3
		海水	0.10	73.2~105	92.2	10.9	92.2±21.7
			0.50	69.4~111	94.0	13.6	94.0±27.1
			5.0	77.2~113	95.3	11.4	95.3±22.9
12	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	空白	0.50	83.2~108	94.3	9.2	94.3±18.4
			2.5	78.5~110	93.0	10.8	93.0±21.5
			25	80.6~105	92.9	9.4	92.9±18.9
		地表水	0.50	93.4~107	102	6.0	102±12.1
			2.5	86.2~107	95.5	8.0	95.5±16.0
			25	83.9~105	91.9	7.2	91.9±14.4
		工业废水	0.50	89.4~115	105	8.5	105±17.1
			2.5	85.8~107	98.4	7.2	98.4±14.4

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		海水	25	84.2~111	92.5	9.9	92.5±19.8
			0.50	75.2~108	96.8	12.1	96.8±24.2
			2.5	74.0~105	92.0	10.8	92.0±21.5
			25	73.7~102	90.9	9.5	90.9±18.9
13	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	空白	0.50	84.4~105	96.4	10.1	96.4±20.1
			2.5	80.5~107	94.8	8.5	94.8±17.0
			25	83.9~101	92.6	7.9	92.6±15.7
		地表水	0.50	88.6~116	104	9.1	104±18.1
			2.5	89.5~108	96.2	6.4	96.2±12.7
			25	81.1~102	90.3	7.2	90.3±14.4
		工业废水	0.50	88.4~120	101	10.5	101±21.0
			2.5	79.6~111	97.3	10.2	97.3±20.3
			25	82.1~105	90.5	8.3	90.5±16.6
		海水	0.50	83.1~107	97.5	8.2	97.5±16.5
			2.5	74.9~121	96.6	14.8	96.6±29.6
			25	66.0~103	87.1	12.0	87.1±23.9
14	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	空白	0.50	84.8~109	95.5	10.0	95.5±19.9
			2.5	78.8~112	92.8	10.8	92.8±21.7
			25	81.4~110	92.7	10.7	92.7±21.4
		地表水	0.50	91.1~112	103	7.2	103±14.5
			2.5	79.9~105	96.3	9.0	96.3±17.9
			25	84.5~105	94.3	7.3	94.3±14.5
		工业废水	0.50	86.7~107	98.0	6.7	98.0±13.3
			2.5	84.5~108	96.4	8.8	96.4±17.6
			25	78.9~112	93.3	11.2	93.3±22.3
		海水	0.50	78.0~114	98.9	12.0	98.9±23.9
			2.5	77.8~111	98.2	11.7	98.2±23.3
			25	69.3~110	90.9	14.4	90.9±28.8
15	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	空白	0.50	82.6~102	94.4	6.9	94.4±13.8
			2.5	75.5~108	95.9	11.9	95.9±23.9
			25	80.2~103	93.8	9.2	93.8±18.3
		地表水	0.50	90.8~115	103	8.4	103±16.9
			2.5	81.1~110	97.0	9.4	97.0±18.7
			25	81.1~106	92.8	9.4	92.8±18.7
		工业废水	0.50	81.4~119	102	12.0	102±24.0
			2.5	83.6~107	94.6	7.6	94.6±15.2
			25	79.9~107	91.2	9.2	91.2±18.3
		海水	0.50	74.9~115	98.3	13.3	98.3±26.5
			2.5	70.2~110	94.7	13.3	94.7±26.6
			25	70.9~106	88.8	11.1	88.8±22.2
16	1,2,3,4,6,7,8-	空白	0.50	84.6~115	97.4	10.1	97.4±20.3

序号	化合物简称	样品类型	加标水平 (pg/L)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	
	H ₇ CDD		2.5	83.8~115	93.3	10.9	93.3±21.7	
			25	85.7~106	92.2	7.3	92.2±14.7	
			0.50	92.1~113	102	7.5	102±15.0	
		地表水		2.5	84.7~108	99.0	8.5	99.0±16.9
				25	80.2~107	91.8	9.2	91.8±18.4
				0.50	85.9~107	101	7.8	101±15.6
		工业废水		2.5	87.3~109	97.2	7.3	97.2±14.6
				25	78.8~100	91.3	7.3	91.3±14.5
				0.50	73.7~110	96.2	11.9	96.2±23.9
		海水		2.5	76.0~107	94.1	10.6	94.1±21.3
				25	71.9~115	92.1	14.7	92.1±29.4
				0.50	83.2~105	92.1	7.6	92.1±15.1
17	O ₈ CDD	空白	1.0	93.0~112	99.1	8.4	99.1±16.7	
			5.0	80.4~108	92.8	8.9	92.8±17.9	
			50	83.2~105	92.1	7.6	92.1±15.1	
		地表水		1.0	64.1~76.0	69.8	4.0	69.8±8.0
				5.0	59.5~79.8	73.8	7.3	73.8±14.7
				50	66.4~80.3	76.1	5.0	76.1±10.0
		工业废水		1.0	54.7~65.2	59.1	4.1	59.1±8.2
				5.0	51.9~70.5	64.9	6.8	64.9±13.7
				50	55.6~82.1	73.9	11.6	73.9±23.2
		海水		1.0	50.8~72.0	66.2	8.0	66.2±16.0
				5.0	54.4~81.5	72.6	10.0	72.6±20.1
				50	60.5~86.6	78.1	12.6	78.1±25.3
18	二噁英类 毒性当量 质量浓度 (pg TEQ/L)	空白	1.0	87.3~110	95.3	9.0	95.3±18.0	
			5.0	79.8~110	93.4	9.8	93.4±19.6	
			50	82.3~105	92.6	8.3	92.6±16.6	
		地表水		1.0	89.2~112	101	7.4	101±14.8
				5.0	82.8~105	94.3	7.3	94.3±14.6
				50	85.0~105	93.8	6.4	93.8±12.8
		工业废水		1.0	87.6~116	103	9.1	103±18.2
				5.0	83.1~110	96.2	8.6	96.2±17.2
				50	79.0~110	93.0	9.9	93.0±19.9
		海水		1.0	78.3~113	98.9	11.4	98.9±22.7
				5.0	72.6~107	92.9	11.3	92.9±22.6
				50	74.5~107	92.4	10.5	92.4±20.9

附录 J
(资料性附录)
报告格式示例

二噁英类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	实测质量浓度 (pg/L)	毒性当量因子 (I-TEF)	毒性当量质量浓度 (pg TEQ/L)
PCDDs	1	2,3,7,8-T ₄ CDD			
	2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD			
	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			
PCDFs	8	2,3,7,8-T ₄ CDF			
	9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF			
	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			
PCDD/Fs	18	T ₄ CDDs		/	/
	19	P ₅ CDDs		/	/
	20	H ₆ CDDs		/	/
	21	H ₇ CDDs		/	/
	22	O ₈ CDD		/	/
	22	T ₄ CDFs		/	/
	23	P ₅ CDFs		/	/
	24	H ₆ CDFs		/	/
	25	H ₇ CDFs		/	/
	26	O ₈ CDF		/	/
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: 当实测质量浓度低于方法检出限时用“ND”表示, 计算毒性当量质量浓度时以 0 计算。					