

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 650-2013

土壤、沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-低 分辨质谱法

Soil and sediment Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins
(PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)

Isotope dilution HRGC-LRMS

(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。

2013-06-03发布

2013-09-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	I
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.....	3
5 试剂和材料.....	4
6 仪器和设备.....	5
7 样品.....	6
8 分析步骤.....	8
9 结果计算与表示.....	10
10 精密度和准确度.....	12
11 质量保证和质量控制.....	12
12 检测报告.....	13
13 废物处理.....	13
附录 A（规范性附录） 二噁英类分析流程图.....	155
附录 B（资料性附录） 二噁英类校准物质使用举例.....	16
附录 C（资料性附录） 样品前处理及分析流程图.....	17
附录 D（资料性附录） 方法精密度和准确度.....	18
附录 E（资料性附录） 测定结果记录.....	19

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，规范土壤及沉积物中二噁英类污染物高分辨气相色谱-低分辨质谱监测方法，制定本标准。

本标准规定了土壤及沉积物中二噁英类物质的高分辨气相色谱-低分辨质谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录A为规范性附录，附录B~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。

本标准主要起草单位：浙江省环境监测中心、环境保护部环境保护标准研究所。

本标准验证单位：国家环境分析测试中心、辽宁省环境监测中心、湖北省环境监测中心、宁波市环境监测中心

本标准环境保护部2013年6月3日批准。

本标准自2013年9月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤、沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释/ 高分辨气相色谱-低分辨质谱法

警告：实验中所使用的标准品、有机试剂等均为有毒化合物，其溶液配制、前处理等均应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤及沉积物中的多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃同位素稀释/高分辨气相色谱-低分辨质谱方法。

本标准适用于土壤和沉积物中二噁英类物质的初步筛查，主要包括从四氯到八氯的多氯二苯并二噁英、二苯并呋喃的高分辨气相色谱/低分辨质谱联用的测定方法。事故仲裁、建设项目评价及验收等建议采用 HJ77.4 等高分辨质谱方法。

本标准方法的检出限随仪器的灵敏度、样品中二噁英浓度及干扰水平等因素变化。当土壤取样量为 20g 时，对 2,3,7,8-TCDD 的检出限应低于 1.0 ng/kg，见表 1。

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。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、储存与运输
- HJ 77.4 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/T 166 土壤环境监测技术规范
- HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义、符号和缩略语

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 术语和定义

3.1.1 二噁英类 Polychlorinated dibenzodioxins (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 同类物 Congener

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。

3.1.3 2,3,7,8-氯代二噁英类 PCDDs/PCDFs isomer substituted at 2,3,7,8-positions

指在 2,3,7,8-位有氯原子取代的二噁英类同类物。其中多氯二苯并-对-二噁英有 7 种，多氯二苯并呋喃有 10 种，共有 17 种，参见表 1。

3.1.4 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, 见表 2。包括样品前处理流程中
添加的净化内标和进样内标。

3.1.5 毒性当量因子 Toxicity equivalency factor, 简称 TEF

指各二噁英类同类物与 2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英对芳香烃 (Ah) 受体亲和性能之比。

3.1.6 毒性当量 Toxic equivalent quantity, 简称 TEQ

各二噁英类同类物质量分数折算为相当于 2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英毒性的等价质量
分数, 毒性当量质量分数为实测质量分数与该异构体的毒性当量因子的乘积。

表 1 2, 3, 7, 8-氯代二噁英类及方法检出限

序号	异构体名称	简称	检出限(ng/kg)
1	2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英类	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.3
2	1,2,3,7,8-五氯二苯并-对-二噁英类	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.5
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	0.6
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	0.6
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	0.6
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	1.2
7	八氯二苯并-对-二噁英类	OCDD	1.7
8	2,3,7,8-四氯二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2
9	1,2,3,7,8-五氯二苯并呋喃	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.3
10	2,3,4,7,8-五氯二苯并呋喃	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.3
11	1,2,3,4,7,8-六氯二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.4
12	1,2,3,6,7,8-六氯二苯并呋喃	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.4
13	1,2,3,7,8,9-六氯二苯并呋喃	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.4
14	2,3,4,6,7,8-六氯二苯并呋喃	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.4
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	1.4
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	1.4
17	八氯二苯并呋喃	OCDF	1.4

表 2 可供选用的二噁英类内标

取代氯原子数	PCDDs	PCDFs
四氯	³⁷ C ₁₄ -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	¹³ C ₁₂ -1,2,7,8-T ₄ CDF ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF
五氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF
六氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-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 CDF
七氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF
八氯	¹³ C ₁₂ -OCDD	¹³ C ₁₂ -OCDF

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 **OCDD** 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 **OCDF** 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。
- 3.2.15 **LRMS** Low-resolution mass spectrometry
低分辨质谱仪。
- 3.2.16 **SIM** selective ion monitoring
选择离子检测。
- 3.2.17 **EI** electron impact ionization
电子轰击离子化
- 3.2.18 **S/N** signal/noise ratio
信噪比
- 3.2.19 **PCBs** polychlorinated biphenyls
多氯联苯

4

方法原理

按相应采样规范采集样品并干燥，采用索氏提取、加速溶剂萃取或其它等效并经验证的方法进行提取，提取液用硫酸/硅胶柱或多层硅胶柱净化及氧化铝柱或活性炭分散硅胶柱等分

离，浓缩后加入进样内标，使用高分辨气相色谱-低分辨质谱法（HRGC-LRMS）进行定性和定量分析。参见附录 A，二噁英类分析流程图。

5

试剂和材料

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

5.1 丙酮 ((CH₃)₂CO)

5.2 甲苯 (C₇H₈)

5.3 正己烷 (n-C₆H₁₄)

5.4 甲醇 (CH₃OH)

5.5 二氯甲烷 (CH₂Cl₂)

5.6 无水硫酸钠 (NaSO₄): 优级纯，使用前在马弗炉中 660℃焙烧 6h，待冷却至 150℃后，转移至干燥器中，冷却后装入试剂瓶中，干燥保存。

5.7 盐酸溶液: 优级纯，1+1。

5.8 硫酸: 优级纯， ρ (H₂SO₄)=1.84g/ml。

5.9 氢氧化钠溶液: c (NaOH) =1mol/L。

5.10 10%硝酸银硅胶: 市售，保存在干燥器中。

5.11 还原铜

使用前用盐酸 (5.7)、蒸馏水、丙酮 (5.1)、甲苯 (5.2) 分别淋洗，放入干燥器中保存。

5.12 硅胶

将色谱用硅胶 (100~200 目) 放入烧杯中，用二氯甲烷 (5.5) 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 10mm，在 130℃的条件下加热 18h，放在干燥器中冷却 30min。装入密闭容器后放入干燥器中保存。

5.13 氢氧化钠碱性硅胶: ω =33%

取硅胶 (5.12) 67g，加入浓度为 1mol/l 的氢氧化钠溶液 (5.9) 33g，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

5.14 硫酸硅胶: ω =44%

取硅胶 (5.12) 100g，加入 78.6g 的硫酸 (5.8)，充分振荡后变成粉末状。制备完成后装入试剂瓶中密封，保存在干燥器内。

5.15 氧化铝

色谱用氧化铝 (碱性 活性度 I)。分析过程中可以直接使用活性氧化铝。必要时可进行活化，活化方法为: 将氧化铝摊放在烧杯中，厚度小于 10mm，在 130℃的条件下加热 18h，或者在培养皿中铺成 5 mm 厚度，在 500℃的条件下加热 8h，放在干燥器内冷却 30min。装入密闭容器后放在干燥器内保存。活化后应尽快使用。

5.16 活性碳分散硅胶: 市售，保存在干燥器中。

5.17 氮气: 高纯氮气，99.999%。

5.18 水: 用正己烷 (5.3) 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上述处理过的蒸馏水。

- 5.19 二氯甲烷-正己烷溶液：3% (v/v)
二氯甲烷和正己烷以 3:97 的体积比混合。
- 5.20 二氯甲烷-正己烷溶液：50% (v/v)
二氯甲烷和正己烷以 1:1 的体积比混合。
- 5.21 二氯甲烷-正己烷溶液：25% (v/v)
二氯甲烷和正己烷以 1:3 的体积比混合。
- 5.22 氯化钠溶液： ρ (NaCl) = 0.15g/ml。取 150g 氯化钠溶于水中，稀释至 1L。
- 5.23 碱性洗涤剂：市售。
- 5.24 校准标准：市售二噁英类校准标准物质，需要涵盖 17 种不同氯取代二噁英及呋喃，见附录 B。
- 5.25 净化内标：市售二噁英类净化内标物质，一般选择 8-17 种 ^{13}C 标记化合物作为净化内标，见附录 B。
- 5.26 进样内标：市售二噁英类进样内标物质，一般选择 1~2 种 ^{13}C 标记化合物作为进样内标，见附录 B。
- 5.27 全氟三丁胺 (PFTBA) 校准调谐标准溶液，市售。

6

仪器和设备

6.1 采样装置

6.1.1 采样工具：应符合 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的要求，并使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

6.1.2 样品容器：应符合 HJ/T 166 和 GB 17378.3 的要求，并使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或玻璃材质可密封器具。

6.2 前处理装置

样品前处理装置要用碱性洗涤剂 (5.23) 和水充分洗净，使用前依次用丙酮 (5.1)、正己烷 (5.3) 或甲苯 (5.2) 等溶剂冲洗，定期进行空白试验。所有接口处严禁使用油脂。

6.2.1 索氏提取器或具有相当功能的设备

6.2.2 浓缩装置：旋转蒸发浓缩器、氮吹仪以及相当浓缩装置等。

6.2.2 快速萃取装置：带 34ml 和 66ml 的萃取池，萃取压力不低于 1500psi，萃取温度需要大于 120℃。

6.2.3 层析柱：内径 8~15mm，长 200~300mm 玻璃层析柱。

6.3 分析仪器

使用高分辨气相色谱-低分辨质谱 (HRGC-LRMS) 对二噁英类进行分析。

6.3.1 高分辨气相色谱：进样部分采用柱上进样或者不分流进样方式，进样口最高使用温度 250~280℃。

6.3.1.1 石英毛细管色谱柱：长度为 25~60m，内径为 0.1~0.32mm，膜厚为 0.1~0.25 μm 石英毛细管色谱柱，可对 2,3,7,8-位氯取代异构体进行良好分离，并能判明这些化合物的色谱峰流出顺序。为保证对所有的 2,3,7,8-位氯取代异构体都能很好的分离，宜选择 2 种不同极性的毛细管柱分别测定。

6.3.1.2 柱箱温度：温度控制范围在 50~350℃，能进行程序升温。

6.3.2 低分辨质谱

离子源温度，250℃；电子轰击（EI）模式；电子轰击能，70eV；选择离子检出方法（SIM 法）。

6.3.3 载气：高纯氦气（纯度为 99.999%以上）。

7 样品

7.1 采集与保存

7.1.1 按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 要求进行采样。样品采集后，避光保存，尽快送至实验室进行样品制备和样品分析。用于样品采集的器械、材料等应保持清洁，采样前应使用水和有机溶剂清洗。

7.1.2 按照 HJ/T 166 和 GB 17378.3 要求，将采集后的样品在实验室中风干、破碎、过筛。保存在棕色玻璃瓶中。

7.1.3 含水率的测定

参照 HJ 613 测定土壤含水率。

7.2 试样的制备

试样的制备主要包括净化内标的加入、样品的提取、提取液的多种净化、净化液的浓缩、进样内标的加入，前处理过程的流程图见附录 C。

7.2.1 样品的提取

7.2.1.1 索氏提取法

称取约 20g 风干过筛样品放入索氏提取器的提取杯中，在每个样品中加入 1ng 的 $^{13}\text{C}_{12}$ -标记的净化内标。用 200~300ml 左右的甲苯（5.2）提取 16h 以上。将提取液浓缩至 1~2ml，定容到 5ml，待净化。

7.2.1.2 快速萃取方法

在小烧杯中称取约 20g 的风干过筛样品，加入一定量的无水硫酸钠（5.6），将样品转移至快速萃取装置的萃取池中，同时加入一定量的 $^{13}\text{C}_{12}$ -标记的净化内标。设定的萃取条件为：压力 1500psi，温度 120℃，提取溶剂甲苯（5.2），100%充满萃取池模式，高温高压静置 5min，循环三次。提取后的样品按 7.2.1.1 方法浓缩定容，待净化。

7.2.1.3 如沉积物样品含大量的硫化物，需要进行脱硫净化。脱硫方法如下：将样品提取液浓缩至 50ml 左右，加入处理后的还原铜，充分振荡，过滤，收集滤液，按照 7.2.1.1 方法浓缩定容。

7.2.2 样品的净化

7.2.2.1 硫酸-硅胶柱净化：

当样品颜色较深，干扰较大时，采用硫酸-硅胶柱净化方法。

7.2.2.1.1 将 7.2.1 浓缩后的样品放入 250ml 的分液漏斗中，加入 75ml 正己烷（5.3），用 30ml 硫酸（5.8）振摇约 10min，静置后弃去水相，重复操作直至硫酸层为无色。正己烷层用 50ml 15% 氯化钠溶液（5.22）反复洗至中性，经无水硫酸钠（5.6）脱水后，浓缩到 2mL 以下，按照 7.2.2.1.2 或 7.2.2.2 方法继续净化处理。

7.2.2.1.2 在玻璃层析柱的底部添入玻璃棉，填入 3g 硅胶（5.12），再在其上部加入约 10mm 厚的无水硫酸钠（5.6）。

7.2.2.1.3 用 50ml 的正己烷（5.3）冲洗硅胶柱，液面保持在无水硫酸钠层以上。将样品浓缩液缓慢转入硅胶柱，再用 1ml 正己烷反复洗涤浓缩瓶，同样转移至硅胶柱上，待液面降至无水硫酸钠层以下，用 120ml 正己烷以 2.5ml/min（每秒 1 滴）的流速进行淋洗。淋洗液用浓缩器浓缩到 1ml 左右，用于下一步处理。

注 1：玻璃柱层析时，分步收集馏分的条件随着填充剂的种类、活性或者溶剂的种类、溶剂量而变化，在操作之前，用煤灰提取液等包含全部二噁英的样品进行分步实验，以确定条件。

7.2.2.2 多层硅胶柱净化

7.2.2.2.1 在玻璃层析柱（内径 15mm）底部添加一些玻璃棉，依次称取 3g 硅胶（5.12）、5g 33% 氢氧化钠碱性硅胶（5.13）、2g 硅胶（5.12）、10g 44% 硫酸硅胶（5.14）、2g 硅胶（5.12）、5g 10% 硝酸银硅胶（5.10）和 5g 无水硫酸钠（5.6）。

7.2.2.2.2 用 50ml 正己烷淋洗，保持液面在无水硫酸钠层上面。

7.2.2.2.3 取 7.2.1 的提取液，用氮气除去甲苯，剩余液体量约为 0.5ml。将该浓缩液缓慢注入玻璃柱中，液面保持在柱子填充部分的上端。用 1ml 的正己烷反复洗涤浓缩瓶，同样转移到玻璃柱上。

7.2.2.2.4 将 120ml 正己烷装入分液漏斗置于硅胶柱上方，以 2.5ml/min（每秒 1 滴）的流速缓慢滴入硅胶柱中进行淋洗。

7.2.2.2.5 淋洗液用浓缩器浓缩到 1ml，用于下一步处理。如果充填部分的颜色变深或出现穿透现象，则应重复 7.2.2.2 的操作。

7.2.2.3 活性氧化铝净化

7.2.2.3.1 在玻璃层析柱的底部添入玻璃棉，填入 20g 活化后氧化铝（5.15），并在其上部加入 10mm 厚的无水硫酸钠，用 50ml 正己烷淋洗后。液面保持在硫酸钠的上部。

7.2.2.3.2 将 7.2.2.1 或 7.2.2.2 净化后的样品溶液适量缓慢移入氧化铝柱，用 1ml 正己烷反复清洗容器，洗脱液也转移入氧化铝柱上。待样品溶液液面在硫酸钠层的下部时，加入 70ml 甲苯溶液淋洗，甲苯流出后，弃去所有的淋洗液。再加入 30ml 正己烷，收集该部分淋洗液为 A 部分，主要含多氯联苯等物质。然后用 220ml 50%（v/v）二氯甲烷—正己烷溶液（5.20）以 2.5ml/min（每秒 1 滴）的速度进行淋洗，得到淋洗液 B 部分，此部分溶液含有二噁英类物质。然后用 50ml 的二氯甲烷淋洗层析柱直至不再流出，得到淋洗液 C 部分。保留 A 部分和 C 部分直至测定结束（A 部分和 C 部分溶液可以合并在一起）。

7.2.2.3.3 将 B 部分淋洗液用浓缩器浓缩到 1ml 以下，转移至 5ml 浓缩管中（或者直接进行 7.2.2.4 步操作），用氮气吹至近干，添加进样内标，并用壬烷或甲苯定容至 20 μ l，转移入 100 μ l 小样品管中，封装待仪器分析。

注 2：氧化铝的活性随着生产批号和开封后的保存时间不同而有很大的变化。活性降低时 1, 3, 6, 8-T4CDD 和 1, 3, 6, 8-T4CDF 可能会在第一部分淋洗液中溶出，而八氯代物用 50% 的二氯甲烷—正己烷溶液用规定的量在第二部分淋洗液中不能洗脱出来。所以在操作之前，用煤灰提取液等包含全部二噁英的样品进行分步实验，以确定条件。

7.2.2.4 小活性氧化铝柱净化

当用 7.2.2.3 方法不能较好地净化时，可以操作本步骤。在一次性滴管的头部添加少量的玻璃棉，再称取 1g 的活性氧化铝（5.15）于滴管上，加入 5ml 的正己烷淋洗层析管。待正己烷溶液在氧化铝上部时，将 7.2.2.3 中的浓缩样品转移入柱上，用 0.5ml 的正己烷清洗样品瓶三次，清洗液同时转移到层析柱上。待样品溶液液面在氧化铝层上部时，弃去淋洗液，依次加入 12ml 3% (v/v) 二氯甲烷-正己烷溶液（5.19）、17ml 50% (v/v) 二氯甲烷-正己烷溶液（5.20）和 5ml 二氯甲烷（5.5）进行淋洗，收集的淋洗液分别标注为 B（a）部分、B（b）部分和 B（c）部分，其中 B（b）部分含有二噁英，将 B（a）和 B（c）部分合并存放直至分析结束。按 7.2.2.3.3 浓缩 B（b）部分溶液，待仪器分析。

7.2.2.5 活性碳分散硅胶柱净化

取一根内径 8mm 的玻璃管，由下至上分别加入玻璃棉、10mm 无水硫酸钠、1g 的活性碳分散硅胶（5.16）、10mm 无水硫酸钠、玻璃棉。固定架安装好层析柱，用甲苯充分洗净后，再用正己烷置换柱内的甲苯。将 7.2.2.1 或 7.2.2.2 处理后的样品进一步浓缩至 0.5ml，转移该浓缩样品至层析柱上，清洗样品瓶一次，清洗液同时转移到层析柱上，停留 15min，再清洗样品瓶两次，同样转移到层析柱上。待样品溶液在玻璃棉层以下时，加入 25ml 正己烷，弃去该淋洗液，然后加入 40ml 25% (v/v) 二氯甲烷-正己烷（5.21）混合溶液，收集该片段溶液保存。将活性碳柱反转，用 50ml 甲苯淋洗该柱，收集甲苯溶液，二噁英主要在此步骤中淋洗下来，按 7.2.2.3.3 浓缩待分析。

7.2.2.6 其它净化方法

可以使用凝胶渗透色谱（GPC）、高效液相色谱（HPLC）、自动样品处理装置（FMS）等自动净化技术代替手工净化方式进行样品的净化处理。使用前必须用焚烧设施布袋除尘器底灰样品提取液进行分离和净化效果试验，并经验证确认满足本方法质量控制/质量保证要求后方可使用。

8

分析步骤

8.1 测定条件

8.1.1. 气相色谱参考条件的设定

毛细管色谱柱，60m×0.32mm，膜厚0.1μm（二苯基-95%二甲基硅氧烷固定液），或其它相当毛细管色谱柱；色谱柱温度，100℃（2min）→（25℃/min）→200℃→（3℃/min）→280℃（5min）；载气，氦气；流速，1.4ml/min；进样口温度，280℃；接口温度，280℃；进样量，1μl，不分流进样。

8.1.2 质谱仪（MS）校正及测定

在仪器开机状态下，设定必要的条件后，注入 PFTBA 或其它校正调谐标准溶液依照仪器内部质量校正程序进行操作，质量数调谐范围 m/z 35~550 amu，关键离子丰度应满足相应的规范要求。保留质量校正结果。

使用选择离子测定方法（SIM 法），选定的质量数及离子丰度比见表 3。记录各氯代物色谱图，确认 2,3,7,8-氯取代物能够得到有效分离。

8.2 标准曲线的建立

8.2.1 校准溶液的测定

按照资料性附录 B 配置的校准标准溶液或其它校准标准系列按照 SIM 测定操作进行。

8.2.2 峰面积强度比确认

从得到的色谱图上，确认各个标准物质对应的两个监测离子的峰面积强度比与通过氯原子同位素丰度比推算的离子强度比几乎一致。见表 3 和表 4。

表 3 二噁英类测定的质量数（检测离子）及离子丰度比

	氯代物	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	离子丰度比 (%)
待测物质	T ₄ CDDs	320	322*		0.77±0.12
	P ₅ CDDs	354	356*		1.55±0.13
	H ₆ CDDs		390*	392	1.24±0.19
	H ₇ CDDs		424*	426	1.04±0.16
	OCDD		458	460*	0.89±0.13
	T ₄ CDFs	304	306*		0.77±0.12
	P ₅ CDFs	338	340*		1.55±0.13
	H ₆ CDFs		374*	376	1.24±0.19
	H ₇ CDFs		408*	410	1.04±0.16
	OCDF		442	444*	0.89±0.13
内标物质	¹³ C ₁₂ —T ₄ CDDs	332	334*		
	¹³ C ₁₂ —P ₅ CDDs	366	368*		
	¹³ C ₁₂ —H ₆ CDDs		402*	404	
	¹³ C ₁₂ —H ₇ CDDs		436*	438	
	¹³ C ₁₂ —OCDD		470	472*	
	¹³ C ₁₂ —T ₄ CDFs	316	318*		
	¹³ C ₁₂ —P ₅ CDFs	350	352*		
	¹³ C ₁₂ —H ₆ CDFs		386*	388	
	¹³ C ₁₂ —H ₇ CDFs		420*	422	
	¹³ C ₁₂ —OCDF		454	456*	

“*”标注为定量离子。

8.2.3 相对响应因子的计算

8.2.3.1 按照公式（1）计算净化内标相对响应因子 RRF_{CS}

$$RRF_{CS} = \frac{O_{CS}}{Q_S} \times \frac{A_S}{A_{CS}} \quad (1)$$

式中：

RRF_{CS}——净化内标的相对响应因子；

Q_{CS}——校准标准溶液中净化内标质量，ng；

Q_S——校准标准溶液中待测物质质量，ng；

A_S——校准标准溶液中待测物质峰面积；

A_{CS}——校准标准溶液中净化内标峰面积。

8.2.3.2 按照公式（2）计算进样内标的相对响应因子 RRF_{rs}。

$$RRF_{rs} = \frac{Q_{rs}}{Q_{cs}} \times \frac{A_{cs}}{A_{rs}} \quad (2)$$

式中：

RRFRs——进样内标相对响应因子；

Qrs——校准标准溶液中进样内标质量，ng；

Qcs——校准标准溶液中净化内标质量，ng；

Acs——校准标准溶液中净化内标峰面积；

Ars——校准标准溶液中进样内标峰面积。

8.3 样品测定

将预处理后的样品，按照与标准曲线相同的条件进行测定。根据峰面积进行定量。

9

结果计算与表示

9.1 色谱峰的检出

确认 8.3 样品测定中分析样品进样内标的峰面积是标准溶液中同等浓度进样内标的峰面积的 70%~130%，超出该范围，要查明原因后重新测定。

9.2 定性

9.2.1 二噁英类同类物

二噁英类同类物的两个监测离子在指定的保留时间窗口内同时存在，并且其离子丰度比与表 4 所列理论离子丰度比相对偏差小于 15%（浓度在 3 倍检出限时在±25% 以内）。同时满足上述条件的色谱峰定性为二噁英类物质。

9.2.2 2,3,7,8-氯取代二噁英类的定性

除满足 9.2.1 条件要求之外，色谱峰的保留时间应与标准溶液一致（±3s 以内），同时内标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定性为 2,3,7,8-氯代二噁英类。

表 4 氯原子同位素存在的丰度比推断离子强度比

	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
OCDD	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
OCDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11

9.3 二噁英类物质定量

9.3.1 2,3,7,8-氯取代异构体的量 (Q_i)。

按公式 (3) 以对应的净化内标的添加量为基准, 采用内标法求出。非 2,3,7,8-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_{cs} 均值计算。

$$Q_i = \frac{A_i}{A_{csi}} \times \frac{Q_{csi}}{RRF_{cs}} \quad (3)$$

式中:

Q_i——提取液中 i 异构体的量, ng;

A_i——色谱图上 i 异构体的峰面积;

A_{csi}——对应净化内标物质的峰面积;

Q_{csi}——对应净化内标物质的添加量, ng;

RRF_{cs}——对应净化内标物质的相对响应因子。

9.3.2 浓度计算

按公式 (4) 计算样品中的各异构体的浓度。

$$C_i = (Q_i - Q_t) \times \frac{1}{M} \quad (4)$$

式中:

C_i——样品中 i 异构体的浓度, ng/kg;

Q_i——提取液总量中 i 异构体的质量, ng;

Q_t——空白实验中 i 异构体的的质量, ng;

M——干基样品量, kg。

9.4 结果的表示

9.4.1 结果的表示方法

二噁英类化合物浓度测定结果, 要有 2,3,7,8-氯取代异构体的浓度, 四氯~八氯代物 (T₄CDDs-OCDD 和 T₄CDFs-OCDF) 同族体的浓度、并记录它们的总和。

当各异构体的浓度大于检出限时, 原值记录; 低于检出限的, 按照低于检出限记录。

各同族体的浓度和它们的总和按照被检出的异构体浓度计算。样品的检出限也要明确记录。

9.4.2 浓度单位 二噁英类实测值用 ng/kg 表示。

9.4.3 毒性当量的换算

当二噁英类化合物的浓度换算成毒性当量时, 用测定浓度乘以毒性当量因子 (TEF), 以

TEQ ng/kg 表示。

9.4.3.1 毒性当量因子 (TEF)

没有特殊指定的时候, 二噁英类化合物的毒性当量因子见附录 D。

9.4.3.2 毒性当量的计算

计算各个异构体的浓度, 计算总毒性当量。当高于检出限时按照原值进行计算, 低于检出限时按照 0 值计算毒性当量, 最后加和计算总的毒性当量。

10

精密度和准确度

10.1 精密度

五家实验室分别对含二噁英类污染物毒性当量浓度为 64.8 ng/kg 的土壤样品进行了测定: 实验室间 17 种不同二噁英类同类物相对标准偏差变化范围在 3.1%~24.4%之间, 毒性当量相对标准偏差为 5.4%。

10.2 准确度

五家实验室分别在土壤样品中加入 1.0ng 不同同位素内标, 8 种同位素内标平均加标回收率范围在 48.6%~92.4%之间。

精密度和准确度结果详见附录 D。

11

质量保证和质量控制

11.1 校准曲线相对校正因子

制作校准曲线的净化内标相对响应因子 RRFcs 相对标准偏差需控制在±20%以内, 超出范围需要重新调整仪器或者重新配置标准系列。

11.2 连续校准

选择标准曲线的中间浓度点, 每天至少一次进行 SIM 测定, 计算各个异构体对应的净化内标相对响应因子 RRFcs 和进样内标相对响应因子 RRFrs, 将此结果与 8.2.3 的计算结果进行对比, 确认变化值在±20%以内。如果超过这个范围, 应查找原因, 重新测定。如果保留时间在一天内变化超过±5%, 或者与内标物的相对保留时间在±2%以上, 应查找原因, 重新测定。

11.3 确认内标物质的回收率

按照公式 (5) 确认净化内标的回收率。

作为定量的 $^{13}\text{C}_{12}$ -标记的同类物的信噪比>20:1

$$Rc = \frac{A_{csi}}{A_{rsi}} \times \frac{Q_{rsi}}{RRF_{rs}} \times \frac{100}{Q_{csi}} \quad (5)$$

式中:

Rc——净化内标的回收率, %;

Acsi——净化内标的峰面积;

Arsi——对应的进样内标的峰面积;

Qrsi——对应的进样内标的添加量, ng;

RRFrs——对应的进样内标的相对响应因子;

Qcsi——净化内标的添加量, ng。

每个样品中单个 2,3,7,8-氯代 PCDDs/PCDFs 的净化内标回收率需满足：四氯代至六氯代同类物回收率为 50~130%；七氯代至八氯代同类物回收率为 40~130%。若某种同类物的回收率超过此要求，但对总的 I-TEQ 的毒性贡献不超过 10%，其回收率的范围可放宽到：四氯代至六氯代同类物回收率为 30~150%；七氯代至八氯代同类物回收率为 20~150%。若净化内标的回收率不在上述范围之内，需重新进行前处理，再测定。

11.4 仪器的检出限

制作标准曲线的标准溶液的最低浓度（四氯代及五氯代二噁英类同类物 10~50pg，六氯代及七氯代二噁英类同类物 20~100pg，八氯代二噁英类同类物 50~250pg）。对 2,3,7,8-氯代异构体进行定量，这样的操作反复进行 5 次以上，计算测定结果的标准偏差，标准偏差的 3 倍为仪器检出限。

如果仪器的检出限超过下列值：四氯代及五氯代二噁英类同类物 10pg，六氯代及七氯代二噁英类同类物 25pg，八氯代二噁英类同类物 50pg，重新检查器具、仪器，要调整仪器的检出限低于以上值。

仪器的检出限随着使用 GC/MS 的状态而变化，一定周期内要进行确认。在使用仪器和测定条件变化的时候必须进行确认。

11.5 样品

11.5.1 每批样品至少应采集一个运输空白和全程序空白样品。空白中目标化合物浓度应小于下列条件的最大值：

- (1) 方法检出限；
- (2) 相关环保标准限值的 5%；
- (3) 样品分析结果的 5%。

若空白试验未满足以上要求，则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

每批样品应至少进行一次试剂空白分析，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应分析一个试剂空白。

11.5.2 每批样品应进行一次平行样分析，样品数量多于 20 个时，每 20 个样品应进行一个平行样分析。平行样分析时目标化合物的相对偏差应小于 30%，同位素内标物质的回收率应满足 11.3 要求。

12 检测报告

结果报告宜采用表格的形式，表中应包括测定对象、实测质量分数、采用的毒性当量因子、以及毒性当量质量分数等内容（见附录 E）。

13 废物处理

13.1 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。

13.2 气相色谱分流及质谱机械泵废气应通过活性碳柱、含油或高沸点醇的吸收管后排出。

13.3 实验过程中产生的含酸废液应集中收集处理。

13.4 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，若无二噁英类检出可按普通废物处置。

13.5 二噁英类在 800℃ 以上可以有效分解。口罩、橡胶手套和滤纸等低质量浓度水平的废物可

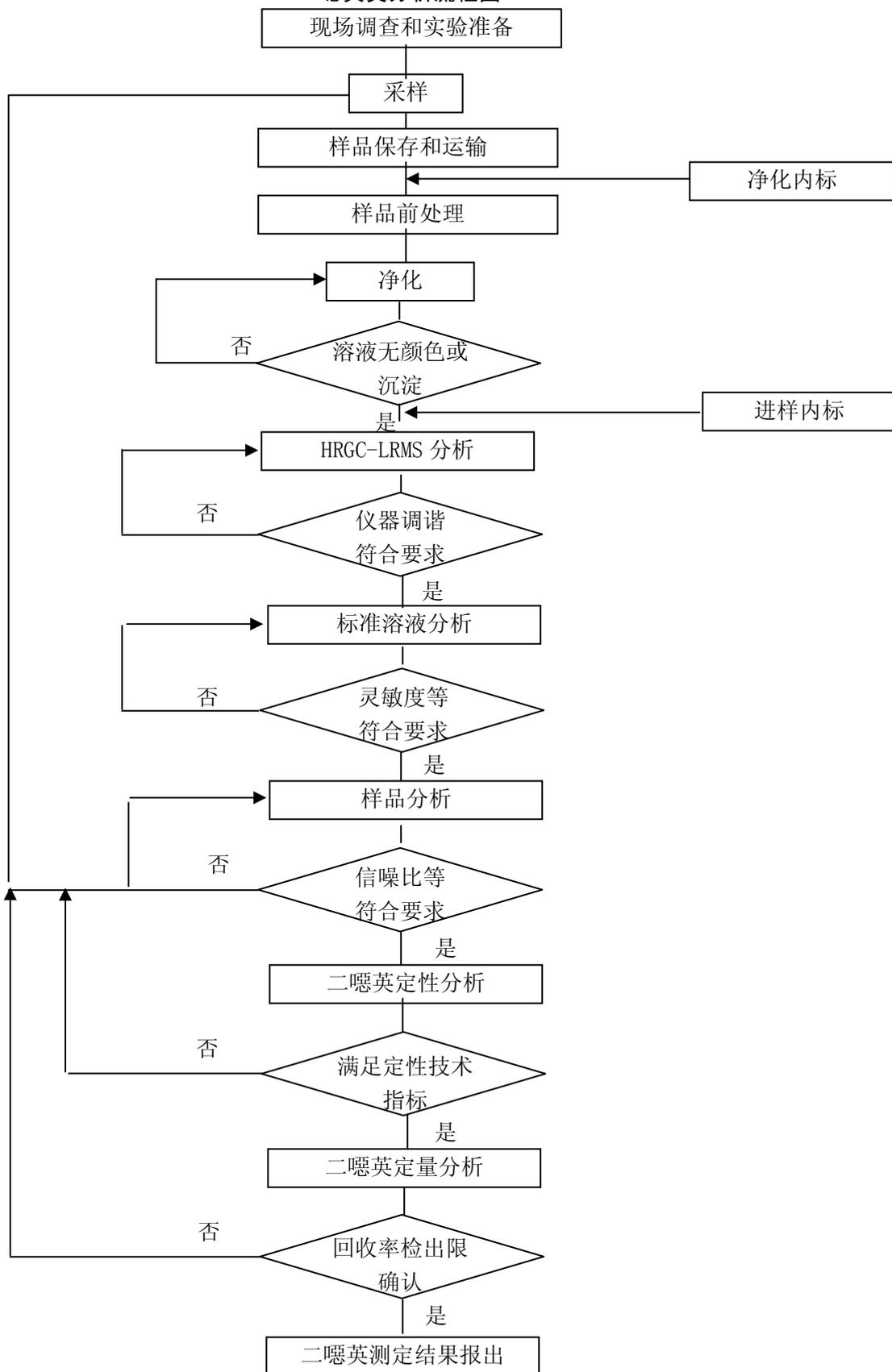
委托具有资质的设施进行焚化处置。

13.6 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。

附录 A

(规范性附录)

二噁英类分析流程图

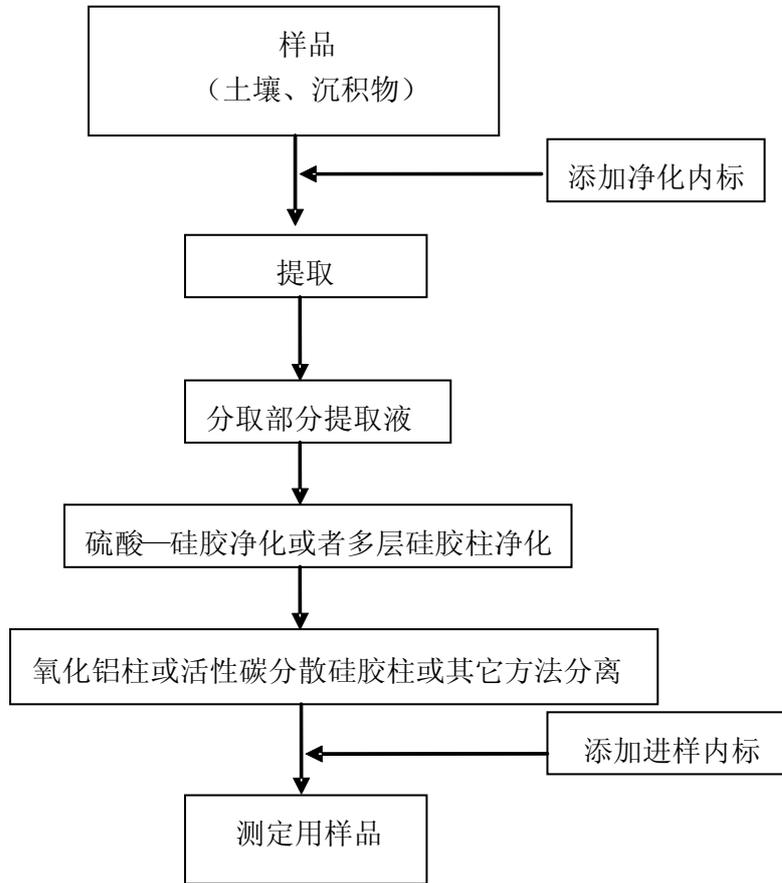


附录 B
(资料性附录)

二噁英类校准物质使用举例

校准溶液编号	浓度 (ng/ml)				
	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5
未标记物质					
2,3,7,8-T ₄ CDD	10	20	40	100	200
2,3,7,8-T ₄ CDF	10	20	40	100	200
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	50	100	200	500	1000
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	50	100	200	500	1000
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	50	100	200	500	1000
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	50	100	200	500	1000
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	50	100	200	500	1000
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	50	100	200	500	1000
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	50	100	200	500	1000
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	50	100	200	500	1000
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	50	100	200	500	1000
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	50	100	200	500	1000
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	50	100	200	500	1000
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	50	100	200	500	1000
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	50	100	200	500	1000
OCDD	100	200	400	1000	2000
OCDF	100	200	400	1000	2000
净化内标					
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8- T ₄ CDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8- T ₄ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8- P ₅ CDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8- P ₅ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8- P ₅ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8- H ₆ CDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8- H ₆ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8- H ₆ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9- H ₆ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8- H ₇ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9- H ₇ CDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	200	200	200	200	200
进样内标					
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	100	100	100	100	100

附录 C
(资料性附录)
样品前处理及分析流程图



附录 D
(资料性附录)
方法精密度和准确度

附表 D.1 中给出了方法的精密度指标。

附表 D.1 方法的精密度

序号	化合物	平均值 (ng/kg)	实验室间相对标准偏差
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	1.88	20.9%
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	12.4	19.7%
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	5.29	4.5%
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	19.4	9.0%
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	19.1	10.9%
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	91.9	3.9%
7	OCDD	337	5.7%
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	22.4	9.3%
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	70.3	5.8%
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	54.0	4.2%
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	89.9	7.8%
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	42.6	5.6%
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	4.41	22.8%
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	13.9	24.4%
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	192	3.1%
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	24.3	22.7%
17	OCDF	113	6.0%
18	I-TEQ	63.8	5.4%

附表 D.2 中给出了测定土壤样品时, 方法的平均加标回收率、标准偏差及加标回收率最终值等准确度指标。

附表 D.2 方法的准确度

序号	化合物	加标量(ng)	$\overline{P(\%)}$	$S_{\overline{P}}$	$\overline{P\%} \pm 2S_{\overline{P}}$
1	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	1.0	78.0	4.1	78.0±8.2
2	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.0	64.4	5.6	64.4±11.2
3	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1.0	92.4	7.6	92.4±15.2
4	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.0	77.3	4.0	77.3±8.0
5	¹³ C ₁₂ -OCDD	2.0	48.6	2.9	48.6±5.8
6	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	1.0	76.5	6.7	76.5±13.4
7	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.0	67.7	9.8	67.7±19.6
8	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.0	93.0	9.4	93.0±18.8
9	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.0	85.1	11.5	85.1±23.0

附录 E
(资料性附录)
测定结果记录

		土壤、沉积物			
		实测质量分数 (ng/kg)	方法定量下 限 (ng/kg)	毒性当 量因子	毒性当量 (I-TEQ ng/kg)
多氯二 苯并二 噁英	2,3,7,8-T ₄ CDD			1	
	T ₄ CDDs			-	
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD			0.5	
	P ₅ CDDs			-	
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD			0.1	
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD			0.1	
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD			0.1	
	H ₆ CDDs			-	
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD			0.01	
	H ₇ CDDs			-	
	OCDD			0.001	
	Total PCDDs		-	-	
	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				-	
OCDF				0.001	
Total PCDFs			-	-	
Total PCDDs+ PCDFs			-	-	
I-TEQ					