

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 77.4—2008

土壤和沉积物 二噁英类的测定

同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法

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

Isotope dilution HRGC-HRMS

2008-12-31 发布

2009-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2008 年 第 68 号

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》、《中华人民共和国大气污染防治法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范二噁英类的测定方法，现批准《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》等四项标准为国家环境保护标准，并予以发布。

标准名称、编号如下：

- 一、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）
- 二、环境空气和废气 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 77.2—2008）
- 三、固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HJ 77.3—2008）
- 四、土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HJ 77.4—2008）

以上标准自 2009 年 4 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

自标准实施之日起，《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/T 77—2001）废止。

特此公告。

2008 年 12 月 31 日

HJ 77.4—2008

目 次

前 言.....	iv
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 采样.....	6
8 样品预处理.....	6
9 样品前处理.....	6
10 样品净化.....	7
11 仪器分析.....	8
12 数据处理.....	10
13 报告.....	12
14 质量控制和质量保证.....	14
15 废物处理.....	15
16 注意事项.....	16
附录 A（规范性附录） 二噁英类分析流程图.....	17
附录 B（资料性附录） 二噁英类内标物质使用示例.....	18
附录 C（资料性附录） 标准溶液质量浓度序列示例.....	19
附录 D（资料性附录） 仪器设定条件示例.....	20
附录 E（资料性附录） 报告格式示例.....	21

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤及沉积物中二噁英类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了土壤及沉积物中二噁英类的同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法。

本标准是对《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/T 77—2001)的修订。自本标准实施之日起，替代HJ/T 77—2001中土壤及沉积物样品测定部分。

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。

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

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-高分辨质谱法（HRGC-HRMS）对 2,3,7,8-氯代二噁英类、四氯～八氯取代的多氯代二苯并-对-二噁英（PCDDs）和多氯代二苯并呋喃（PCDFs）进行定性和定量分析的方法。

1.2 本标准适用于全国区域土壤背景、农田土壤环境、建设项目土壤环境评价、土壤污染事故以及河流、湖泊与海洋沉积物的环境调查中的二噁英类分析。

1.3 方法检出限取决于所使用的分析仪器的灵敏度、样品中的二噁英类质量分数以及干扰水平等多种因素。2,3,7,8-T₄CDD 仪器检出限应低于 0.1 pg，当土壤及沉积物取样量为 100 g 时，本方法对 2,3,7,8-T₄CDD 的最低检出限应低于 0.05 ng/kg。

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 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
GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

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 dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) 多氯代二苯并-对-二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 的统称。

3.1.2 异构体 isomer

在本标准中，具有相同化学组成但氯取代位置不同的二噁英类互为异构体。

3.1.3 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。

3.1.4 2,3,7,8-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 种四氯～八氯代二苯并-对-二噁英以及 10 种四氯～八氯代二苯并呋喃，共有 17 种，见表 1。

表 1 2,3,7,8-氯代二噁英类

序号	异构体名称	简称
1	2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英	2,3,7,8-T ₄ CDD
2	1,2,3,7,8-五氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8-P ₅ CDD
3	1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD
4	1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD

序号	异构体名称	简称
5	1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
6	1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并-对-二噁英	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD
7	八氯代二苯并-对-二噁英	O ₈ CDD
8	2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDF
9	1,2,3,7,8-五氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8-P ₅ CDF
10	2,3,4,7,8-五氯代二苯并呋喃	2,3,4,7,8-P ₅ CDF
11	1,2,3,4,7,8-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
12	1,2,3,6,7,8-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF
13	1,2,3,7,8,9-六氯代二苯并呋喃	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF
14	2,3,4,6,7,8-六氯代二苯并呋喃	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
15	1,2,3,4,6,7,8-七氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
16	1,2,3,4,7,8,9-七氯代二苯并呋喃	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF
17	八氯代二苯并呋喃	O ₈ CDF

3.1.5 二噁英类内标 internal standard for PCDDs/PCDFs analysis

质量浓度已知的同位素 (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

氯原子取代数	PCDDs	PCDFs
四氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF
	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,7,8-T ₄ CDF
	³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-T ₄ CDD	
五氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF
六氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
七氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF
八氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	¹³ 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 2,3,7,8-四氯代二苯并-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)

各二噁英类同类物质量分数折算为相当于 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英毒性的等价质量分数, 毒性当量 (TEQ) 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。

3.2 符号和缩略语

3.2.1 PCDDs polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins

多氯代二苯并-对-二噁英。有 75 种同类物。

3.2.2 PCDFs polychlorinated dibenzofurans

多氯代二苯并呋喃。有 135 种同类物。

3.2.3 T₄CDDs tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins

- 四氯代二苯并-对-二噁英。有 22 种异构体。
- 3.2.4 **P₅CDDs** pentachlorodibenzo-*p*-dioxins
五氯代二苯并-对-二噁英。有 14 种异构体。
- 3.2.5 **H₆CDDs** hexachlorodibenzo-*p*-dioxins
六氯代二苯并-对-二噁英。有 10 种异构体。
- 3.2.6 **H₇CDDs** heptachlorodibenzo-*p*-dioxins
七氯代二苯并-对-二噁英。有 2 种异构体。
- 3.2.7 **O₈CDD** octachlorodibenzo-*p*-dioxin
八氯代二苯并-对-二噁英。有 1 种异构体。
- 3.2.8 **T₄CDFs** tetrachlorodibenzofurans
四氯代二苯并呋喃。有 38 种异构体。
- 3.2.9 **P₅CDFs** pentachlorodibenzofurans
五氯代二苯并呋喃。有 28 种异构体。
- 3.2.10 **H₆CDFs** hexachlorodibenzofurans
六氯代二苯并呋喃。有 16 种异构体。
- 3.2.11 **H₇CDFs** heptachlorodibenzofurans
七氯代二苯并呋喃。有 4 种异构体。
- 3.2.12 **O₈CDF** octachlorodibenzofuran
八氯代二苯并呋喃。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-高分辨质谱法测定土壤及沉积物中的二噁英类，规定了土壤及沉积物中二噁英类的采样、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。按相应采样规范采集样品并干燥。加入提取内标后使用盐酸处理。分别对盐酸处理液和盐酸处理后样品进行液液萃取和索氏提取，萃取液和提取液溶剂置换为正己烷后合并，进行净化、分离及浓

HJ 77.4—2008

缩操作。加入进样内标后使用高分辨色谱-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 10 000 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 ^{13}C 标记或 ^{37}Cl 标记化合物作为提取内标，参见附录 B，每样品添加量一般为：四氯~七氯代化合物 0.4~2.0 ng，八氯代化合物 0.8~4.0 ng，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 ^{13}C 标记或 ^{37}Cl 标记化合物作为进样内标，参见附录 B，每样品添加量为 0.4~2.0 ng。

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。标准溶液的质量浓度精确已知，且质量浓度序列应涵盖 HRGC-HRMS 的定量线性范围，包括 5 种质量浓度梯度，参见附录 C。

5.12 盐酸：优级纯。

5.13 浓硫酸：优级纯。

5.14 无水硫酸钠：分析纯以上，在 380℃ 温度下处理 4 h，密封保存。

5.15 氢氧化钾：优级纯。

5.16 硝酸银：优级纯。

5.17 硅胶：层析填充柱用硅胶 0.063~0.212 mm，（70~230 目），在烧杯中用甲醇（5.1）洗净，甲醇挥发完全后，在蒸发皿中摊开，厚度小于 10 mm。130℃ 下干燥 18 h，然后放入干燥器冷却 30 min，装入试剂瓶中密封，保存在干燥器中。

5.18 2%氢氧化钾硅胶：取硅胶（5.17）98 g，加入用氢氧化钾（5.15）配制的 50 g/L 氢氧化钾溶液 40 ml，使用旋转蒸发装置在约 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 1 h，硅胶变成粉末状。所制成的硅胶含有 2%（质量分数）的氢氧化钾，将其装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

5.19 22%硫酸硅胶：取硅胶（5.17）78 g，加入浓硫酸（5.13）22 g，充分混合后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

5.20 44%硫酸硅胶：取硅胶（5.17）56 g，加入浓硫酸（5.13）44 g，充分混合后变成粉末状。将所制成的硅胶装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

5.21 10%硝酸银硅胶：取硅胶（5.17）90 g，加入用硝酸银（5.16）配制的 400 g/L 硝酸银溶液 28 ml，使用旋转蒸发装置在约 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%（质量分数）的硝酸银，将其装入棕色试剂瓶密封，保存在干燥器中。

5.22 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。必要时可以如下

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℃ 温度下处理 18 h，或者在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层，在 500℃ 下处理 8 h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却 30 min 后，装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。氧化铝活化后应尽快使用。

5.23 活性炭或活性炭硅胶：活性炭可选用下述两种配制方法，或使用市售活性炭硅胶成品。

(1) Carbopack C/Celite 545 (18%)。混合 9.0 g 的 Carbopack C 活性炭与 41 g 的 Celite545，于附聚四氟乙烯内衬螺帽的 250 ml 玻璃瓶中混合均匀，使用前于 130℃ 活化 6 h，冷却后储于干燥箱内保存备用。

(2) AX-21/Celite 545 (8%)。混合 10.7 g 的 AX-21 活性炭与 124 g 的 Celite545 于附聚四氟乙烯内衬螺帽的 250 ml 玻璃瓶中，使其完全混合均匀，使用前于 130℃ 活化 6 h，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 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℃ 温度下干燥 4 h，再用旋转蒸发装置干燥 1 h (50℃)。在干燥器中密封保存备用。

5.24 石英棉：使用前在 200℃ 下处理 2 h，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 采样工具：应符合 HJ/T 166 及 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 及 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和水充分洗净，使用前依次用甲醇（或丙酮）、正己烷（或甲苯或二氯甲烷）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 索氏提取器或性能相当的设备。

6.2.2 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪以及 K-D 浓缩装置等。

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

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 高分辨毛细管柱气相色谱：应满足 11.1.1 节要求并具有下述功能：

(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。

(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。

(3) 毛细管色谱柱：内径 0.10~0.32 mm，膜厚 0.10~0.25 μm，柱长 25~60 m。可对 2,3,7,8-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。

(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 11.1.2 节的要求并具有下述功能：

(1) 具有气质联机接口。

(2) 具有电子轰击离子源，电子轰击电压可在 25~70 V 范围调节。

(3) 具有选择离子检测功能，并使用锁定质量模式 (Lock mass) 进行质量校正。

(4) 动态分辨率大于 10 000 (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 12 000。

(5) 高分辨状态 (分辨率 > 10 000) 下能够在 1 s 内重复监测 12 个选择离子。

HJ 77.4—2008

(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

在实施土壤或沉积物采样之前，应制定采样方案，采样方案包括采样目的和要求、采样程序、安全和质量保证、采样记录等。必要时对现场进行事前调查。

7.2 采样方法

土壤样品采集参照 HJ/T 166 执行，沉积物样品采集参照 GB 17378.3 执行。

采样人员应熟悉上述标准中关于土壤样品及沉积物采样的技术要求。采样工具应保持清洁，采样前应使用水和有机溶剂清洗，避免采集的样品间的交叉污染。

采样时应记录样品的名称、来源、采样量、保存状况、采样点位、采样日期、采样人员等信息。采样人员应及时填写采样记录或采样报告。

样品应尽快送至实验室进行样品制备和样品分析。

8 样品预处理

8.1 样品的风干及筛分

土壤及沉积物样品风干及筛分参照 HJ/T 166 及 GB 17378.5 相关部分进行操作。采集样品风干及筛分时应避免日光直接照射及样品间的交叉污染。

8.2 含水率的测定

称取 5 g 以上的土壤及沉积物样品，105~110℃烘 4 h 后放在干燥器中冷却至室温，称重。使用下式计算含水率 (w , %)。

$$w = \frac{\text{干燥前样品重量} - \text{干燥后样品重量}}{\text{干燥前样品重量}} \times 100\%$$

9 样品前处理

9.1 添加提取内标

在样品处理之前添加提取内标。如果样品提取液需要分割使用（如样品中二噁英类预期质量分数过高需要加以控制或者需要预留保存样），提取内标添加量则应适当增加。

9.2 盐酸处理

称取一定量样品于滤筒中，用 2 mol/L 的盐酸进行处理。盐酸的用量为每 1 g 样品至少加 20 mmol HCl。搅拌样品，使其与盐酸充分接触并观察发泡情况，必要时再添加盐酸，直到不再发泡为止。用布氏漏斗过滤盐酸处理液，并用水充分冲洗滤筒，再用少量甲醇（或丙酮）淋洗去除滤筒及样品中的水分，将冲洗好的滤筒放入烧杯中转移至洁净的干燥器中充分干燥。

9.3 样品提取

9.3.1 液液萃取

将样品前处理的处理液（9.2）合并，按照每 1 L 盐酸处理液使用 100 ml 二氯甲烷的比例进行震荡萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠脱水干燥。

9.3.2 样品提取

滤筒及样品充分干燥后以甲苯为溶剂进行索氏提取，提取时间应在 16 h 以上。

将该提取液和 9.3.1 萃取液溶剂置换为正己烷后合并，作为分析样品，进行净化处理。

若样品中不含碳状物，可以省略盐酸处理，直接进行提取操作。实验室可以通过分析有证参考物质或参加国际能力验证的方法对快速溶剂萃取等其他提取方法的使用进行评估。

9.4 样品溶液的分割

可根据样品中二噁英类预期质量分数的高低分取 25%~100%（整数比例）的样品溶液作为样品储备液，样品储备液应转移至棕色密封储液瓶中冷藏贮存。

10 样品净化

样品净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化（10.1）或硅胶柱净化（10.2）方法。对干扰物的分离净化可以选择氧化铝柱净化（10.3）或活性炭硅胶柱净化（10.4）方法。

10.1 硫酸处理-硅胶柱净化

10.1.1 将样品溶液浓缩至 1~2 ml。

10.1.2 将浓缩液用 50~150 ml 正己烷洗入分液漏斗，每次加入适量（10~20 ml）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 1~3 次。

10.1.3 正己烷层每次加入适量的水洗滌，重复洗至中性。正己烷层经无水硫酸钠脱水后，浓缩至 1~2 ml。

10.1.4 填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 ml 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 3 g 硅胶和 10 ml 正己烷，用玻璃棒缓缓搅动赶掉气泡，倒入填充柱，让正己烷流出，待硅胶层稳定后，再填充约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。

10.1.5 用 50 ml 正己烷淋洗硅胶柱，然后将浓缩液定量转移到硅胶柱上。用 150 ml 正己烷淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s）。

10.1.6 洗出液浓缩至 1~2 ml。

10.2 多层硅胶柱净化

10.2.1 在填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 ml 正己烷冲洗内壁。依次装填无水硫酸钠 4 g，硅胶 0.9 g，2%氢氧化钾硅胶 3 g，硅胶 0.9 g，44%硫酸硅胶 4.5 g，22%硫酸硅胶 6 g，硅胶 0.9 g，10%硝酸银硅胶 3 g，无水硫酸钠 6 g，用 100 ml 正己烷淋洗硅胶柱。

10.2.2 将样品溶液浓缩至 1~2 ml。

10.2.3 将浓缩液定量转移到多层硅胶柱上。

10.2.4 用 200 ml 正己烷淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s）。

10.2.5 洗出液浓缩至 1~2 ml。

若多层硅胶柱颜色加深较多，应重复上述 10.2.1~10.2.5 节净化操作。样品含硫量较高时，可在索氏提取器的蒸馏烧瓶中加入 5~10 g 铜珠或在多层硅胶柱上端加入适量铜粉。

10.3 氧化铝柱净化

10.3.1 在填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 ml 正己烷冲洗内壁。在烧杯中加入 10 g 氧化铝和 10 ml 正己烷，用玻璃棒缓缓搅动赶掉气泡，倒入填充柱，让正己烷流出，待氧化铝层稳定后，再填充约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的无水硫酸钠粉末。用 50 ml 正己烷淋洗氧化铝柱。

10.3.2 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 100 ml 的 2%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s）。洗出液为第一组分。

10.3.3 用 150 ml 的 50%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗氧化铝柱（淋洗速度约为 2.5 ml/min），得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英类。

10.3.4 将第二组分洗出液浓缩至 1~2 ml。

10.4 活性炭硅胶柱净化

10.4.1 在填充柱底部垫一小团石英棉，用 10 ml 正己烷冲洗内壁。干法填充约 10 mm 厚的无水硫酸钠和 1.0 g 活性炭硅胶。注入 10 ml 正己烷，敲击填充柱赶掉气泡，再填充约 10 mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的无水硫酸钠粉末。用 20 ml 正己烷淋洗硅胶柱。

10.4.2 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 200 ml 的 25%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s）。洗出液为第一组分。

HJ 77.4—2008

10.4.3 用 200 ml 甲苯淋洗活性炭硅胶柱（淋洗速度约为 2.5 ml/min），得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英类。

10.4.4 将第二组分洗出液浓缩至 1~2 ml。

10.5 其他样品净化方法

可以使用凝胶渗透色谱（GPC）、高压液相色谱（HPLC）、自动样品处理装置以及其他净化方法或装置等进行样品的净化处理。使用前应用标准样品或标准溶液进行分离和净化效果试验，并确认满足本方法质量保证/质量控制要求。

10.6 上机样品制备

10.6.1 样品的浓缩

由 10.3.4 节或 10.4.4 节所得的第二组分洗出液用高纯氮吹除多余的溶剂，浓缩至微湿。

10.6.2 添加进样内标

添加 0.4~2.0 ng 进样内标（5.10），加入壬烷（或癸烷、甲苯）定容至适当体积，使进样内标质量浓度与制作相对响应因子的标准曲线进样内标质量浓度相同，转移至进样瓶后作为最终分析样品。

11 仪器分析

11.1 仪器条件

11.1.1 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-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：1.0 ml/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 60 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m；

程序升温：初始温度 140 $^{\circ}$ C，保持 1 min 后以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 200 $^{\circ}$ C，停留 1 min 后以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 220 $^{\circ}$ C，停留 16 min 后以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 235 $^{\circ}$ C 后停留 7 min，以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 310 $^{\circ}$ C 停留 10 min。

也可使用其他操作条件，参见附录 D。

11.1.2 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。

11.1.2.1 使用 SIM 法选择待测化合物的两个监测峰离子进行监测，如表 3 所示（ $^{37}\text{Cl}_4\text{-T}_4\text{CDD}$ 仅有一个监测峰离子）。

11.1.2.2 导入质量校准物质（PFK）得到稳定的响应后，优化质谱仪器参数使得表 3 中各质量数范围内 PFK 峰离子的分辨率大于 10 000，当使用的内标包含 $^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$ 时，分辨率应大于 12 000。

表 3 质量数设定（监测离子和锁定质量数）

同类物	M^+	$(\text{M}+2)^+$	$(\text{M}+4)^+$
T_4CDDs	319.896 5	321.893 6	
P_5CDDs		355.854 6	357.851 7*
H_6CDDs		389.815 7	391.812 7*
H_7CDDs		423.776 7	425.773 7
O_8CDD		457.737 7	459.734 8
T_4CDFs	303.901 6	305.898 7	
P_5CDFs		339.859 7	341.856 8
H_6CDFs		373.820 7	375.817 8

同类物	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺
H ₇ CDFs		407.781 8	409.778 8
O ₈ CDF		441.742 8	443.739 8
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDDs	331.936 8	333.933 9	
³⁷ Cl ₄ -T ₄ CDD	327.884 7		
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs		367.894 9	369.891 9
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs		401.855 9	403.853 0
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs		435.816 9	437.814 0
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD		469.778 0	471.775 0
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.941 9	317.938 9	
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs		351.900 0	353.897 0
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	383.836 9	385.861 0	
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs	417.825 3	419.822 0	
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	451.786 0	453.783 0	
PFK (Lock mass)		292.982 5 (四氯代二噁英类定量用)	
		354.979 2 (五氯代二噁英类定量用)	
		392.976 0 (六氯代二噁英类定量用)	
		430.972 9 (七氯代二噁英类定量用)	
		442.972 9 (八氯代二噁英类定量用)	
注：* 可能存在 PCBs 干扰。			

11.2 质量校正

仪器分析开始前需进行质量校正。监测表 3 中各质量数范围内 PFK 峰离子的荷质比及分辨率，分辨率应全部达到 10 000 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。

11.3 SIM检测

11.3.1 按 11.1 节要求设置高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪条件。

11.3.2 注入质量校准物质 (PFK)，响应稳定后，按 11.1 节及 11.2 节要求进行仪器调谐与质量校正后进行最终分析样品分析。每 12 h 对分辨率及质量校正进行验证。不符合 11.1 节及 11.2 节要求时应重新进行调谐及质量校正。

11.3.3 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%，检查是否存在干扰以及 2,3,7,8-氯代二噁英类的分离效果，最后进行数据处理。按各化合物的离子荷质比记录谱图。

11.4 相对响应因子制作

11.4.1 标准溶液测定

标准溶液质量浓度序列应有 5 种以上质量浓度，对每个质量浓度应重复 3 次进样测定。

11.4.2 离子丰度比确认

标准溶液中化合物对应的两个检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	100.0	48.74	10.72	0.94	0.01		
P ₅ CDDs	62.06	100.0	64.69	21.08	3.50	0.25		
H ₆ CDDs	51.79	100.0	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
H ₇ CDDs	44.43	100.0	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
O ₈ CDD	34.54	88.80	100.0	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
T ₄ CDFs	77.55	100.0	48.61	10.64	0.92			

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
P ₅ CDFs	62.14	100.0	64.57	20.98	3.46	0.24		
H ₆ CDFs	51.84	100.0	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
H ₇ CDFs	44.47	100.0	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
O ₈ CDF	34.61	88.89	100.0	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%。

11.4.3 信噪比确认

标准溶液质量浓度序列中最低质量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)。

11.4.4 相对响应因子计算

各质量浓度点待测化合物相对于提取内标的相对响应因子 (RRF_{es}) 由式 (1) 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。

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

式中：Q_s —— 标准溶液中待测化合物的绝对量，pg；

Q_{es} —— 标准溶液中提取内标物质的绝对量，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。

提取内标相对于进样内标的相对响应因子 (RRF_{rs}) 由式 (2) 计算。

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

式中：Q_{es} —— 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q_{rs} —— 标准溶液中进样内标物质的绝对量，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。

11.5 样品测定

取得相对响应因子之后，对处理好的最终分析样品按下述步骤测定。

11.5.1 标准溶液确认

选择中间质量浓度的标准溶液，按一定周期或频次 (每 12 h 或每批样品至少 1 次) 测定。质量浓度变化不应超过 ±35%，否则应查找原因，重新测定或重新制作相对响应因子。

11.5.2 测定样品

将空白样品和最终分析样品按照 11.3 节所述的程序进行测定，得到二噁英类各监测离子的色谱图。

12 数据处理

12.1 色谱峰确认

12.1.1 进样内标确认

分析样品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。

12.1.2 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。

12.1.3 峰面积：计算 12.1.2 节中确认的色谱峰的峰面积。

12.2 定性

12.2.1 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。

12.2.2 2,3,7,8-氯代二噁英类

除满足 12.2.1 节要求外，色谱峰的保留时间应与标准溶液一致（±3 s 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。

12.3 定量

12.3.1 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)，按式 (3) 计算 2,3,7,8-氯代二噁英类化合物的 Q 。对于非 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_{es} 均值计算。

$$Q = \frac{A}{A_{es}} \times \frac{Q_{es}}{RRF_{es}} \quad (3)$$

式中： Q —— 分析样品中待测化合物的量，ng；

A —— 色谱图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，ng；

RRF_{es} —— 待测化合物相对提取内标的相对响应因子。

12.3.2 用式 (4) 计算样品中的待测化合物质量分数，结果修约为 2 位有效数字。

$$\omega = \frac{Q}{m(1-w)} \quad (4)$$

式中： ω —— 样品中待测化合物的质量分数，ng/kg；

Q —— 样品中待测化合物总量，ng；

m —— 样品量，kg；

w —— 含水率，%。

12.4 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，按公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。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。

$$R = \frac{A_{es}}{A_{rs}} \times \frac{Q_{rs}}{RRF_{rs}} \times \frac{100\%}{Q_{es}} \quad (5)$$

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} —— 进样内标的监测离子峰面积之和；

Q_{rs} —— 进样内标的添加量，ng；

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，ng。

12.5 检出限

12.5.1 仪器检出限

选择制作相对响应因子的系列质量浓度标准溶液中最低质量浓度的标准溶液进行 5 次重复测定,对溶液中 2,3,7,8-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。仪器检出限值规定为四氯~五氯代二噁英类 0.1 pg,六氯~七氯代二噁英类 0.2 pg,八氯代二噁英类 0.5 pg。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。实验室应定期对仪器的检出限进行检验和确认。

12.5.2 方法检出限

使用与实际采样操作相同的试剂,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、定性和定量操作。重复上述操作空白测定,共计 5 次。计算测定值的标准偏差,取标准偏差的 3 倍修约为 1 位有效数字作为方法检出限。

表 5 提取内标回收率

氯原子取代数	内标	范围	内标	范围
四氯	$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,7,8-T}_4\text{CDD}$	25%~164%	$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,7,8-T}_4\text{CDF}$	24%~169%
五氯	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8-P}_5\text{CDD}$	25%~181%	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8-P}_5\text{CDF}$	24%~185%
			$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,4,7,8-P}_5\text{CDF}$	21%~178%
六氯	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8-H}_6\text{CDD}$	32%~141%	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8-H}_6\text{CDF}$	32%~141%
	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,6,7,8-H}_6\text{CDD}$	28%~130%	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,6,7,8-H}_6\text{CDF}$	28%~130%
			$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,4,6,7,8-H}_6\text{CDF}$	28%~136%
七氯			$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8,9-H}_6\text{CDF}$	29%~147%
	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,6,7,8-H}_7\text{CDD}$	23%~140%	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,6,7,8-H}_7\text{CDF}$	28%~143%
八氯			$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8,9-H}_7\text{CDF}$	26%~138%
	$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDD}$	17%~157%		

12.5.3 样品检出限

按式(6)计算样品检出限,样品检出限应在评价质量分数的 1/10 以下。

$$\omega_{\text{DL}} = \frac{D_{\text{L}}}{1000} \times \frac{1}{m(1-w)} \quad (6)$$

式中: ω_{DL} —— 样品检出限, ng/kg;

D_{L} —— 方法检出限, pg;

m —— 称取样品量, kg;

w —— 含水率, %。

13 报告

13.1 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、实测质量分数、采用的毒性当量因子以及毒性当量(TEQ)质量分数等内容(参见附录 E 中的例子)。

13.2 测定对象

测定对象包括 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类、四氯~八氯代二噁英类($\text{T}_4\text{CDDs} \sim \text{O}_8\text{CDD}$ 和 $\text{T}_4\text{CDFs} \sim \text{O}_8\text{CDF}$) 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

氯原子取代数	PCDDs		PCDFs	
四氯	T_4CDDs	2,3,7,8- T_4CDD T_4CDDs 总量	T_4CDFs	2,3,7,8- T_4CDF T_4CDFs 总量

氯原子取代数	PCDDs		PCDFs	
五氯	P ₅ CDDs	1,2,3,7,8-P ₅ CDD P ₅ CDDs 总量	P ₅ CDFs	1,2,3,7,8-P ₅ CDF 2,3,4,7,8-P ₅ CDF P ₅ CDFs 总量
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 H ₆ CDDs 总量	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 H ₆ CDFs 总量
七氯	H ₇ CDDs	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD H ₇ CDDs 总量	H ₇ CDFs	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF 1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF H ₇ CDFs 总量
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)	PCDDs 总量		PCDFs 总量	
	Σ (PCDDs+PCDFs)			

13.3 计算

13.3.1 实测质量分数

大于样品检出限的二噁英类同类物质量分数直接记录，低于样品检出限的质量分数记为 N.D.（低于样品检出限）。同类物总量质量分数根据各异构体质量分数累加计算，二噁英类总量质量分数则根据各同类物质量分数累加计算。

13.3.2 毒性当量（TEQ）质量分数

2,3,7,8-氯代二噁英类的实测质量分数进一步换算为毒性当量（TEQ）质量分数，毒性当量（TEQ）质量分数为实测质量分数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 1/2 计算毒性当量（TEQ）质量分数。

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	0.000 3	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	0.000 3	0.001

	其他 PCDFs	0	0
--	----------	---	---

13.3.3 质量分数单位

实测质量分数单位以 ng/kg 表示，毒性当量（TEQ）质量分数单位以 ng/kg 表示。

13.3.4 数值修约与表达

报告检出限按数值修约规则 GB/T 8170 修约为 1 位有效数字。质量分数结果位数应不多于检出限位数，按数值修约规则 GB/T 8170 修约为 2 位或 1 位有效数字。

可以根据监测的要求使用不同的 TEF 来计算二噁英类的毒性当量（TEQ）质量分数，在监测报告中须注明使用的 TEF 的版本。

14 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。

14.1 数据可靠性保证

14.1.1 内标回收率

提取内标的回收率：应对所有样品提取内标的回收率进行确认。

14.1.2 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。

14.1.2.1 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。

14.1.2.2 方法检出限：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的方法检出限不同。

14.1.2.3 样品检出限：样品检出限应低于评价质量分数的 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。

14.1.3 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；操作空白用于检查样品制备过程的污染程度。

14.1.3.1 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。

14.1.3.2 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。除不使用实际样品外，操作空白试验的样品制备、前处理、净化、仪器分析和数据处理步骤与实际样品分析步骤相同，结果应低于评价质量分数的 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（如高质量分数样品）应进行操作空白的分析。

14.1.4 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-氯代二噁英类，对大于检出限 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 $\pm 30\%$ 以内。

14.1.5 标准溶液

标准溶液应当在密封的玻璃容器中避光冷藏保存，以避免由于溶剂挥发引起的质量浓度变化。建议在每次使用前称量并记录标准溶液的重量。

14.2 操作要求

14.2.1 采样

14.2.1.1 采样器材的准备和保存：采样设备和材料在使用之前应充分洗净避免污染。

14.2.1.2 采样器的使用：采样工具应冲洗干净以减少引起污染的可能性，可使用水和有机溶剂清洗，

从而避免样品间的交叉污染。

14.2.1.3 样品的代表性：应根据相应样品的采样标准或规范确认样品的代表性。

14.2.1.4 样品的贮存和运输：样品采集后应贮存在密闭容器内以避免损失及污染。应在避光条件下运输或贮存样品。

14.2.2 样品制备

14.2.2.1 样品提取：使用液液萃取时，应严格控制萃取条件，确认萃取完全。使用索氏提取时，提取之前应充分干燥，条件允许时应选择带有水分分离功能的索氏提取器。

14.2.2.2 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优化实验条件，避免样品中的二噁英类在净化过程中的损失。

14.2.2.3 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。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。

14.2.2.4 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。

14.2.3 定性和定量

14.2.3.1 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 10~30 cm 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。

14.2.3.2 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。定期检查并记录仪器的基本参数。

14.2.3.3 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 1 s。

14.2.3.4 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。

14.2.3.5 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。

14.3 分析记录

实验室应记录、整理并保存下列信息。

14.3.1 采样工具、采样材料和试剂的准备、处理和贮存条件等。

14.3.2 采样记录：包括采样日期、采样方法、采样点位信息、采样量、样品编号及名称等信息。

14.3.3 样品处理：包括分析时间、提取和净化、提取液分取比例、内标添加记录等信息。

14.3.4 分析仪器记录：包括仪器调谐、操作条件等信息。

14.3.5 质控记录：内标回收率、空白结果等。

14.3.6 结果报告。

14.3.7 色谱文件、数据计算表格等电子文档。

14.4 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。

14.4.1 气相色谱-质谱联用仪的例行检查、调谐和校准记录。

14.4.2 标准物质的生产商和溯源。

14.4.3 检出限结果及确认。

14.4.4 空白实验结果及确认。

14.4.5 回收率结果及确认。

HJ 77.4—2008

14.4.6 分析操作的原始记录（全过程）。

15 废物处理

15.1 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。

15.2 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。

15.3 实验过程中产生的含酸废液应集中收集处理。

15.4 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 290 nm）照射处理，若无二噁英类检出可按普通废物处置。

15.5 二噁英类在 800℃ 以上可以有效降解。口罩、橡胶手套和滤纸等低质量浓度水平废物可委托具有资质的设施进行焚化处置。

15.6 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。

16 注意事项

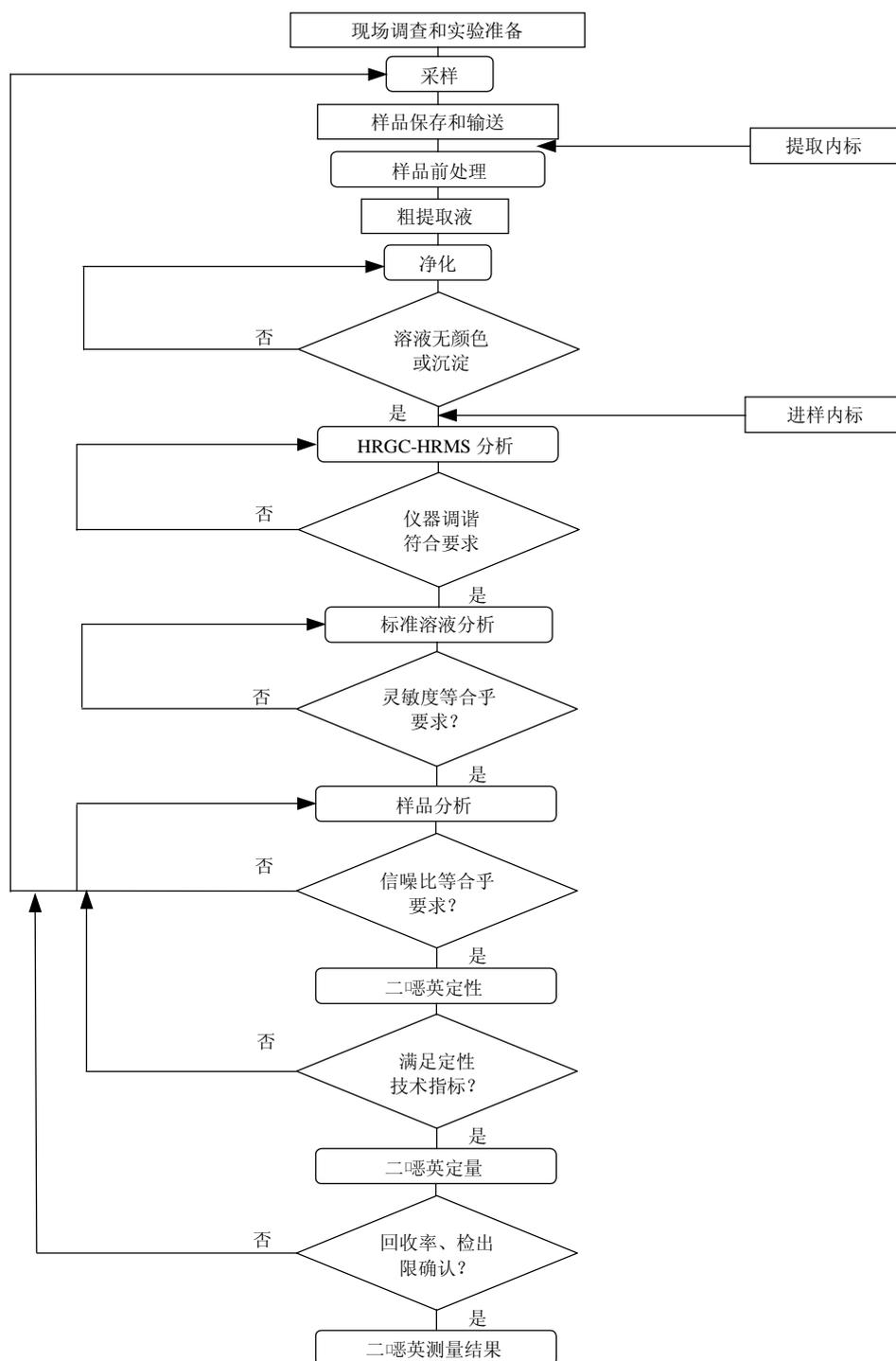
本方法中涉及的试剂及化合物具有一定健康风险，应尽量减少分析人员对这些化合物的暴露。

16.1 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。

16.2 实验室应选用可直接使用的低质量浓度标准物质，减少或避免对高质量浓度标准物质的操作。

16.3 实验室应配备手套、实验服、安全眼镜、面具、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示例

二噁英类标准物质	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)
标准溶液质量浓度序列示例

标准物质和内标物质	质量浓度/(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	1 000
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	1 000
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)
仪器设定条件示例

例一：

气相色谱	<p>① 分析对象：T₄CDDs、T₄CDFs、P₅CDFs 同类物及其 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱：SP-2331，内径 0.32 mm，长 60 m，膜厚 0.2 μm 柱温：100℃ (1.5 min) → (20℃/min) → 180℃ → (3℃/min) → 260℃ (25 min) 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-氯代二噁英类 色谱柱：SP-2331，内径 0.32 mm，长 60 m，膜厚 0.2 μm 柱温：100℃ (1.5 min) → (20℃/min) → 210℃ → (3℃/min) → 260℃ (25 min) 进样口温度：260℃</p> <p>③ 分析对象：H₆CDD/Fs、O₈CDD/F 同类物及其 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱：DB-17，内径 0.32 mm，长 30 m，膜厚 0.15 μm 柱温：100℃ (1.5 min) → (20℃/min) → 200℃ → (10℃/min) → 280℃ (5 min) 进样口温度：280℃</p> <p>以上进样方式均为不分流进样 (90 s)，进样量均为 1 μl</p>
质谱	分辨率：大于 10 000；电子轰击电压：70 V；离子化电流：1 mA；离子源温度：260℃；检测方法：SIM 法 (Lock mass)

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-氯代二噁英类 色谱柱：SP-2331，内径 0.25 mm，长 60 m，膜厚 0.2 μm 柱温：100℃ (1 min) → (20℃/min) → 200℃ → (2℃/min) → 260℃ 进样口温度：260℃</p> <p>② 分析对象：H₆CDD/Fs、O₈CDD/F 同类物及其 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱：HP-5，内径 0.20 mm，长 25 m，膜厚 0.25 μm 柱温：100℃ (1 min) → (20℃/min) → 200℃ → (5℃/min) → 300℃ 进样口温度：300℃</p> <p>以上进样方式均为不分流进样 (60 s)，进样量均为 1 μl</p>
质谱	分辨率：大于 10 000；电子轰击电压：70 V；离子化电流：1 mA；离子源温度：270℃；检测方法：SIM 法 (Lock mass)

例三：

气相色谱	<p>分析对象：T₄CDDs-O₈CDD、T₄CDFs-O₈CDF 同类物及其总量和 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱：DB-5ms，内径 0.32 mm，长 60 m，膜厚 0.25 μm 柱温：160℃ (2 min) → (5℃/min) → 220℃ (16 min) → (5℃/min) → 235℃ (7 min) → (5℃/min) → 330℃ 进样口温度：270℃ 进样方式：不分流进样 进样量：1 μl</p>
质谱	分辨率：大于 10 000；色质接口温度：290℃；离子源温度：220℃；离子化电流：0.6 mA；离子加速电压：7.5 kV；检测方法：SIM 法 (Lock mass)

附录 E
(资料性附录)
报告格式示例

二噁英类		实测质量分数 (w)		毒性当量 (TEQ) 质量分数	
		ng/kg		TEF	ng/kg
多氯代二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDD			×1	
	T ₄ CDDs 总量			—	—
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD			×0.5	
	P ₅ CDDs 总量			—	—
	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 总量			—	—
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD			×0.01	
	H ₇ CDDs 总量			—	—
	O ₈ CDD			×0.001	
	PCDDs 总量			—	—
	多氯代二苯并呋喃	2,3,7,8-T ₄ CDF			×0.1
T ₄ CDFs 总量				—	—
1,2,3,7,8-P ₅ CDF				×0.05	
2,3,4,7,8-P ₅ CDF				×0.5	
P ₅ CDFs 总量				—	—
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 总量				—	—
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 总量				—	—
O ₈ CDF			×0.001		
PCDFs 总量			—	—	
二噁英类总量Σ (PCDDs+PCDFs)				—	

注：1. 实测质量分数 (w)：二噁英类质量分数测定值，ng/kg。
2. 毒性当量因子 (TEF)：采用国际毒性当量因子 I-TEF 定义。
3. 毒性当量 (TEQ) 质量分数：折算为相当于 2,3,7,8-T₄CDD 的质量分数，ng/kg。
4. 样品量：_____kg。
5. 当实测质量分数低于检出限时用 “N.D.” 表示，计算毒性当量 (TEQ) 质量分数时以 1/2 检出限计算。

中华人民共和国国家环境保护标准
土壤和沉积物 二噁英类的测定
同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法
HJ 77.4—2008

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京崇文区广渠门内大街16号)

网址: <http://www.cesp.cn>

电话: 010—67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2009年4月第1版 开本 880×1230 1/16

2009年4月第1次印刷 印张 2

字数 60千字

统一书号: 1380209·238

定价: 24.00元