

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 77.2—2008

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

**Ambient air and flue gas 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

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	4
5 试剂和材料	4
6 仪器和设备	6
7 采样	8
8 样品提取	9
9 样品净化	10
10 仪器分析	11
11 数据处理	14
12 报告	16
13 质量控制和质量保证	17
14 废物处理	20
15 注意事项	20
附录 A（规范性附录） 二噁英类分析流程图	21
附录 B（资料性附录） 二噁英类内标物质使用举例	22
附录 C（资料性附录） 标准溶液质量浓度序列举例	23
附录 D（资料性附录） 仪器设定条件举例	24
附录 E（资料性附录） 废气中二噁英类测定报告格式举例	25
附录 F（资料性附录） 环境空气中二噁英类测定报告格式举例	26

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气和废气中二噁英类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了环境空气和废气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 中气态样品测定部分。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F 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。

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

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 本标准适用于环境空气中二噁英类污染物的采样、样品处理及其定性和定量分析。

1.3 本标准适用于固定源排放废气中二噁英类污染物的采样、样品处理及其定性和定量分析。

1.4 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浓度以及干扰水平等多种因素。2,3,7,8-T₄CDD 仪器检出限应低于 0.1 pg, 当废气采样量为 4 m³ (标准状态) 时, 本方法对 2,3,7,8-T₄CDD 的最低检出限应低于 1 pg/m³; 当环境空气采样量为 1 000 m³ (标准状态) 时, 本方法对 2,3,7,8-T₄CDD 的最低检出限应低于 0.005 pg/m³。

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 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ/T 47 废气采样器技术条件

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 365 危险废物 (含医疗废物) 焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范

3 术语和定义、符号和缩略语

3.1 术语和定义

3.1.1 二噁英类 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)
多氯代二苯并-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 congeners

二噁英类所有化合物互为同类物。二噁英类共有 210 种同类物。

3.1.4 2,3,7,8-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
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	¹³ C ₁₂ -1,3,6,8-T ₄ CDF
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浓度折算为相当于 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英毒性的等价质量浓度, 毒性当量 (TEQ) 质量浓度为实测质量浓度与该异构体的毒性当量因子的乘积。

3.1.8 标准状态 standard condition

温度为 0℃, 压强为 101.325 kPa 时的气体状态。

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。

3.2.15 HRMS high resolution mass spectrometry

高分辨质谱。

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。

3.2.22 PUF polyurethane foam

聚氨基甲酸乙酯泡沫。

4 方法原理

本方法采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定环境空气、废气中的二噁英类，规定了环境空气、废气中二噁英类的采样、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。利用滤膜和吸附材料对环境空气、废气中的二噁英类进行采样，采集的样品加入提取内标，分别对滤膜和吸附材料进行处理得到样品提取液，再经过净化和浓缩转化为最终分析样品，用高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HRGC-HRMS）进行定性和定量分析，见附录 A “二噁英类分析流程图”。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的规定试剂，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 采样内标：二噁英类内标物质（溶液），一般选择 ^{13}C 标记或 ^{37}Cl 标记化合物作为采样内标，参见附录 B，每个样品的添加量为 0.5~2.0 ng。

5.10 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，每个样品的添加量一般为：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。

5.11 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，每个样品的添加量为 0.4~2.0 ng。

5.12 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 种不同的质量浓度梯度，参见附录 C。

5.13 过滤材料：采集环境空气样品使用石英纤维滤膜；采集废气样品使用玻璃纤维滤筒（或滤膜）或石英纤维滤筒（或滤膜）。

5.13.1 采集环境空气样品使用的石英纤维滤膜的处理方法：用铝箔将滤膜包好，并留有开口，放入马弗炉中 600℃ 下加热 6 h，并注意滤膜不能有折痕。处理好的滤膜用铝箔包好密封保存。从每批处理的滤膜中抽样进行二噁英类空白实验。

5.13.2 采集废气样品使用的玻璃纤维滤筒（或滤膜）或石英纤维滤筒（或滤膜）：要求对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率超过 99.95%（穿透率小于 0.05%）。使用之前的处理方法：分别用丙酮和甲苯超声清洗 30 min，然后真空干燥。石英纤维滤筒（或滤膜）也可以选择进行加热处理，放入马弗炉中 600℃ 下加热 6 h。处理后的滤筒（或滤膜）密封保存，并注意不能有折痕。从每批处理的滤筒（或滤膜）中抽样进行二噁英类空白实验。

5.14 吸附材料：采集环境空气样品使用聚氨基甲酸乙酯泡沫（PUF）；采集废气样品使用苯乙烯-二乙

烯基苯的聚合物，可使用市售 XAD-2 树脂或性能更好的吸附材料，也可使用 PUF。

5.14.1 PUF 的处理方法：使用之前的处理方法有两种：

(1) 首先用煮沸的蒸馏水洗 PUF，再将其放入温水中反复搓洗干净，控干 PUF 中的水分，用丙酮预清洗去除水分后，再用丙酮索氏提取 16 h 以上。

(2) 用丙酮在超声波池中清洗 3 次，每次 30 min。

以上两种方法任选其一。清洗后的 PUF 在真空干燥器中 50℃ 以下加热 8 h，而后保存在密封的 PUF 充填管中。

5.14.2 树脂的处理方法：使用之前的处理方法有两种：

(1) 树脂用丙酮洗净后，再用甲苯索氏提取 16 h 以上。

(2) 分别用丙酮和甲苯在超声波池中清洗 3 次，每次 30 min。

以上两种方法任选其一。清洗后的树脂在真空干燥器中 50℃ 以下加热 8 h，而后保存在密闭容器中。对处理好的吸附材料进行二噁英类空白实验。

5.15 盐酸：优级纯。

5.16 浓硫酸：优级纯。

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

5.18 氢氧化钾：优级纯。

5.19 硝酸银：优级纯。

5.20 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，待甲醇挥发完全后，在蒸发皿中摊开，厚度小于 10 mm。在 130℃ 温度下干燥 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。

5.21 2% 氢氧化钾硅胶：取硅胶 (5.20) 98 g，加入用氢氧化钾 (5.18) 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。

5.22 22% 硫酸硅胶：取硅胶 (5.20) 78 g，加入浓硫酸 (5.16) 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。

5.23 44% 硫酸硅胶：取硅胶 (5.20) 56 g，加入浓硫酸 (5.16) 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。

5.24 10% 硝酸银硅胶：取硅胶 (5.20) 90 g，加入用硝酸银 (5.19) 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。

5.25 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进行活化：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℃ 温度下处理 8 h，活化后的氧化铝在干燥器内冷却 30 min，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。

5.26 活性炭或活性炭硅胶：可选用下述两种配制方法配制活性炭，活性炭硅胶可使用市售成品：

(1) Carboxpack C/Celite 545 (18%)。混合 9.0 g 的 Carboxpack C 活性炭与 41 g 的 Celite 545，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 Celite 545 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。

5.27 石英棉：使用前在 200℃ 温度下处理 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 环境空气二噁英类采样装置

环境空气二噁英类采样装置应按图 1 所示采样流程进行设计，过滤材料支架尺寸应与滤膜匹配，吸附材料容器应能够容纳 2 块 PUF，并保证系统的气密性。

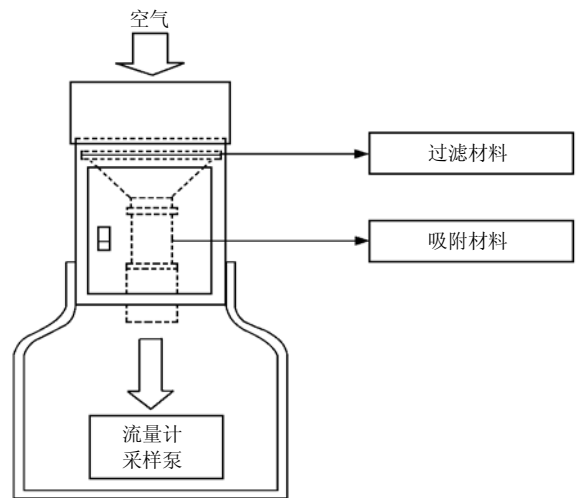


图 1 环境空气二噁英类采样装置示意图

6.1.1.1 过滤材料支架：起支撑作用，可以将作为过滤材料的滤膜不留缝隙地装上且不会损坏滤膜，并可以和吸附材料充填管连接。

6.1.1.2 吸附材料充填管：不锈钢或铝制，可容纳 2 块 PUF。

6.1.1.3 PUF： $\phi 90 \sim 100$ mm，厚 50~60 mm，密度 0.016 g/cm³。PUF 在直径上应比吸附材料充填管略大。

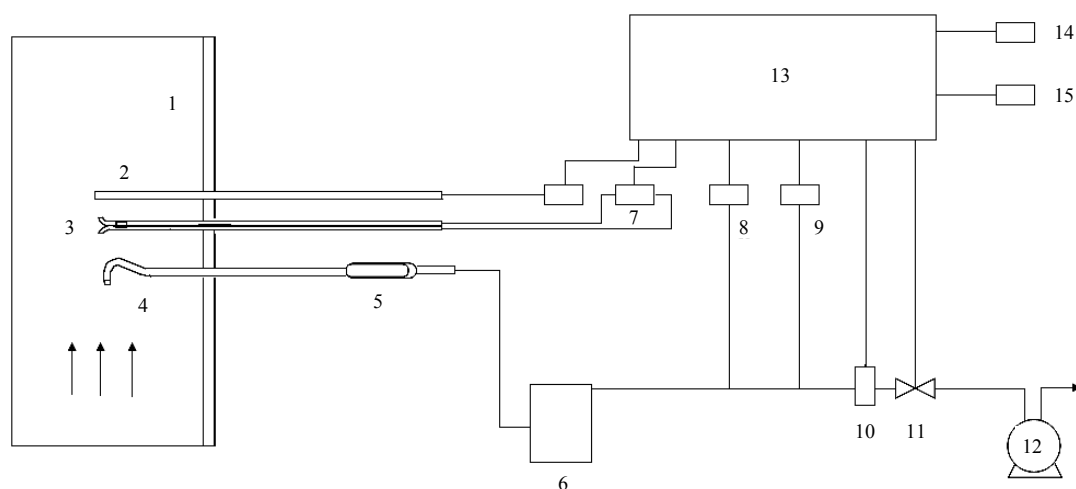
6.1.1.4 石英纤维滤膜：滤膜尺寸大小应与过滤材料支架匹配。

6.1.1.5 采样泵：进行高流速采样时，在装有滤膜的状态下，采样泵负载流量应能达到 800 L/min，并具有流量自动调节功能，能够保证在 500~700 L/min 的流量下连续采样；进行中等流速采样时，在装有滤膜的状态下，采样泵负载流量应能达到 400 L/min，并具有流量自动调节功能，能够保证在 100~300 L/min 的流量下连续长时间采样。

6.1.1.6 流量计：要求进行高流速采样时，可设定流量范围为 500~700 L/min；进行中等流速采样时，可设定流量范围为 100~300 L/min。流量计在环境空气二噁英类采样装置正常使用状态下使用标准流量计进行校准。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

6.1.2 废气二噁英类采样装置

废气二噁英类采样装置可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器，其构成包括采样管、滤筒（或滤膜）、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置等部分，见图 2。



1—烟道；2—热电偶或热电阻温度计；3—皮托管；4—采样管；5—滤筒（或滤膜）；
6—带有冷凝装置的气相吸附单元；7—微压传感器；8—压力传感器；9—温度传感器；10—流量传感器；
11—流量调节装置；12—采样泵；13—微处理系统；14—微型打印机或接口；15—显示器

图2 废气二噁英类采样装置示意图

6.1.2.1 采样管：采样管材料为硼硅酸盐玻璃、石英玻璃或钛合金金属合金，采样管内表面应光滑流畅。采样管应带有加热装置，以避免在采样过程中废气中的水分在采样管中冷凝，采样管加热应在 105～125℃ 范围内。当废气温度高于 500℃ 时，应使用带冷却水套的采样管，使废气温度降低到滤筒正常工作的温度范围内。采样嘴的内径不小于 4 mm，精度为 0.1 mm，弯曲角度应为不大于 30° 的锐角。

6.1.2.2 滤筒（或滤膜）托架：滤筒（或滤膜）托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与滤筒（或滤膜）相匹配，应便于滤筒（或滤膜）的取放，接口处密封良好。

6.1.2.3 带有冷凝装置的气相吸附单元：冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝下来的水，贮存冷凝水容器的容积应不小于 1 L。气相吸附单元可以是气相吸附柱，气相吸附柱一般是内径 30～50 mm、长 70～200 mm、容量 100～150 ml 的玻璃管，可装填 20～40 g 吸附材料；也可以是 PUF 充填管；也可以是冲击瓶和气相吸附柱相组合。

6.1.2.4 流量计量和控制装置：用于指示和控制采样流量的装置，能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。流量计在废气二噁英类采样装置正常使用状态下使用标准流量计进行校准。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

6.1.2.5 采样泵：泵的空载抽气流量应不少于 60 L/min，当采样系统负载阻力为 20 kPa 时，流量应不低于 30 L/min。

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、氮吹仪或 K-D 浓缩等装置。

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

使用高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HRGC-HRMS）对二噁英类进行分析。

6.3.1 高分辨气相色谱：应满足 10.1.1 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：高纯氮气，99.999%。

6.3.2 高分辨质谱仪：应为双聚焦磁质谱，满足 10.1.2 节要求并具有下述功能：

(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。

(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 环境空气二噁英类采样方法

7.1.1 采样之前对现场进行调查。原则上采样点应位于开阔地带，距可能扰动环境空气流的障碍物至少 2 m 以上。采样器应安装在距离地面 1.5 m 以上的位置。为防止地面扬尘，可在设备附近铺设塑料布或其他隔离物。采样时间应尽量避免大风或下雨天气。

7.1.2 将环境空气二噁英类采样装置运至采样点，连接采样装置并固定。使用实验室用无尘纸将采样装置内采集颗粒物和气溶胶部分的接口处擦干净。将装有 2 个 PUF 的吸附材料充填管安装到采样装置上，把滤膜放在滤膜架上，固定好。

7.1.3 采样前添加采样内标，要求采样内标物质的回收率为 70%~130%，超过此范围要重新采样。

7.1.4 启动采样装置，准备采样。首先设定采样流量，并开始采样。采样开始 5 min 后再次调整流量并记录，在采样结束之前读取流量并记录。若使用了累计流量计，则同时记录总采样体积。

7.1.5 现场测量空气温度、湿度、风速、风向等参数，对采样点周围环境进行描述记录。若采样点周边存在污染源，还应记录污染源名称、排放情况、距离采样点位距离及方位等信息。若采样过程中出现装置故障或其他变化，则应详细记录故障或变化情况以及采取的措施和结果。条件允许时可对采样现场和周边环境拍摄照片。

7.1.6 采样结束后尽量在阴暗处拆卸采样装置，避免外界的污染。将吸附材料充填管密封，装入密实袋中。滤膜采样面向里对折，用铝箔包好后装入密实袋中密封保存。样品应低温保存并尽快送至实验室分析。

7.2 废气二噁英类采样方法

7.2.1 采样之前进行必要的资料收集或现场调查，确认采样现场符合废气二噁英类采样基本要求。

7.2.2 根据烟道断面大小，确定采样点数和位置。开始采样前，预先测定各采样点处的废气温度、水分含量、压力、气流速度等参数，结合所选采样嘴直径，根据 GB/T 16157 计算出等速采样条件下各采样点所需的采样流量。

7.2.3 根据样品采样量和等速采样流量，确定总采样时间及各点采样时间。由于废气采样的特殊性，采样需在一段较长的时间内进行以避免短时间的不稳定工况对采样结果造成影响，一般总采样时间应不少于 2 h。样品采样量还应同时满足方法检出限的要求。

7.2.4 采样前加入采样内标。要求采样内标物质的回收率为 70%~130%，超过此范围要重新采样。

7.2.5 连接废气二噁英类采样装置，检查系统的气密性。

7.2.6 将采样管插入烟道第一采样点处，封闭采样孔，使采样嘴对准气流方向（其与气流方向偏差不

得大于 10°), 启动采样泵, 迅速调节采样流量到第一采样点所需的等速流量值, 采样流量与计算的等速流量之间的相对误差应在 $\pm 10\%$ 的范围内。

7.2.7 采样期间当压力、温度有较大变化时, 需随时将有关参数输入计算器, 重新计算等速采样流量, 并调节流量计至所需的等速采样流量。若滤筒阻力增大到无法保持等速采样, 则应更换滤筒后继续采样。采样过程中, 气相吸附柱应注意避光, 并保持在 30°C 以下。

7.2.8 第一点采样后, 立即将采样管移至第二采样点, 迅速调整采样流量到第二采样点所需的等速流量值, 继续进行采样。依此类推, 顺序在各点采样。

7.2.9 采样结束后, 迅速抽出采样管, 同时停止采样泵, 记录起止时间、累计流量计读数等参数。

7.2.10 拆卸采样装置时应尽量避免阳光直接照射。取出滤筒保存在专用容器中, 用水冲洗采样管和连接管, 冲洗液与冷凝水一并保存在棕色试剂瓶中。气相吸附柱两端密封后避光保存。样品应尽快送至实验室分析。

8 样品提取

8.1 添加提取内标

一般情况下, 应在样品进行提取处理前添加提取内标。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浓度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。

8.2 环境空气样品的提取

8.2.1 将滤膜放入索氏提取器中, 用甲苯提取 16~24 h。

8.2.2 将 PUF 放入索氏提取器中, 用丙酮提取 16~24 h。

8.2.3 将 8.2.1 和 8.2.2 两部分提取液分别进行浓缩, 溶剂转换为正己烷, 再次浓缩后合并, 作为分析样品, 进行净化处理。

8.3 废气样品的提取

8.3.1 样品的洗出

8.3.1.1 气相吸附柱: 将气相吸附柱中的吸附材料全部倒入烧杯中, 转移至洁净的干燥器中充分干燥。

8.3.1.2 滤筒(或滤膜): 将滤筒架中的滤筒(或滤膜)取出, 用 2 mol/L 的盐酸处理滤筒(或滤膜)。转动滤筒(或滤膜)使烟尘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(或滤膜), 再用少量甲醇(或丙酮)冲去水分。如滤筒架与滤筒(或滤膜)的连接部有可见灰尘, 用水将灰尘冲入布氏漏斗中。将冲洗好的滤筒(或滤膜)放入烧杯中转移至洁净的干燥器中充分干燥。

8.3.1.3 用水、甲醇(或丙酮)冲洗烟枪内壁, 将灰尘冲入布氏漏斗中, 充分抽滤至干后, 将布氏漏斗中的玻璃纤维滤膜放入烧杯中转移至洁净的干燥器中充分干燥。经布氏漏斗过滤得到的处理液进行液液萃取(8.3.2)。

8.3.2 液液萃取

将采样时收集的冷凝水、冲洗液(7.2.10)以及样品洗出时的处理液(8.3.1.3)混合, 按照每 1 L 溶液加 100 ml 二氯甲烷的比例, 震荡萃取, 重复 3 次, 萃取液用无水硫酸钠脱水。

8.3.3 样品提取

充分干燥后的吸附材料、滤筒(或滤膜)、滤纸以甲苯为溶剂进行索氏提取 16~24 h。

将该提取液和上述 8.3.2 节的萃取液分别进行浓缩, 将溶剂转换为正己烷, 再次浓缩后合并作为分析样品, 进行净化处理。

可选择使用其他符合提取要求、满足本方法质量保证/质量控制要求的提取装置进行样品的提取。

8.4 样品溶液的分割

可根据样品中二噁英类预期质量浓度的高低分取 25%~100% (整数比例) 的样品溶液作为分析样品, 剩余样品溶液转移至棕色密封储液瓶中冷藏贮存。

9 样品净化

初步净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化（9.1）或多层硅胶柱净化（9.2）其中之一。进一步净化则可以选择氧化铝柱净化（9.3）或活性炭硅胶柱净化（9.4）其中之一。对于共存干扰较多的样品也可以组合使用多种净化步骤。

9.1 硫酸处理-硅胶柱净化

9.1.1 将样品溶液用浓缩器浓缩至 1~2 ml。

9.1.2 将样品溶液浓缩液用 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。

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

9.1.4 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。

9.1.5 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）。

9.1.6 洗出液浓缩至 1~2 ml。

9.2 多层硅胶柱净化

9.2.1 将样品溶液用浓缩器浓缩至 1~2 ml。

9.2.2 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。

9.2.3 将样品溶液浓缩液定量转移到多层硅胶柱上。

9.2.4 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）。

9.2.5 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 9.2.1~9.2.5 节净化操作。

9.3 氧化铝柱净化

氧化铝柱净化是为了进一步去除样品中可能存在的干扰成分。

9.3.1 在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硫酸钠粉末。用 50 ml 正己烷淋洗氧化铝柱。

9.3.2 将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到氧化铝柱上。首先用 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。

9.3.3 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。

9.3.4 将第二组分洗出液浓缩至 1~2 ml。

9.4 活性炭硅胶柱净化

活性炭硅胶柱净化可以取代氧化铝柱净化。

9.4.1 在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硫酸钠粉末。用 20 ml 正己烷淋洗硅胶柱。

9.4.2 将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到活性炭硅胶柱上。首先用 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。

9.4.3 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。

9.4.4 将第二组分洗出液浓缩至 1~2 ml。

9.5 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控制/质量保证要求。

9.6 上机样品制备

9.6.1 样品的浓缩

由 9.3.4 节或 9.4.4 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。

9.6.2 添加进样内标

添加 0.4~2.0 ng 进样内标（5.11），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。

10 仪器分析

10.1 仪器条件

10.1.1 高分辨气相色谱条件设定

选择适当操作条件来分离 2,3,7,8-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℃；

载气流量：1.0 ml/min；

色质接口温度：270℃；

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℃，保持 1 min 后以 20℃/min 的速度升温至 200℃，停留 1 min 后以 5℃/min 的速度升温至 220℃，停留 16 min 后以 5℃/min 的速度升温至 235℃后停留 7 min，以 5℃/min 的速度升温至 310℃停留 10 min。

也可使用其他操作条件，参见附录 D。

10.1.2 高分辨质谱条件设定

设置仪器满足如下条件，并使用标准溶液或标准参考物质确认保留时间窗口。

10.1.2.1 使用 SIM 法选择待测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）。

10.1.2.2 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。

10.2 质量校正

仪器分析开始前需进行质量校正。监测表 3 中各质量数范围内 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。

10.3 SIM检测

10.3.1 按 10.1 节要求设置高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪条件。

10.3.2 注入 PFK，响应稳定后，按 10.1 节及 10.2 节要求进行仪器调谐与质量校正后分析最终分析样品。每 12 h 对分辨率及质量校正进行验证。不符合 10.1 节及 10.2 节要求时应重新进行调谐及质量校正。

10.3.3 完成测定后，取得各监测离子的色谱图，确认 PFK 峰离子丰度差异小于 20%，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。

表 3 质量数设定（监测离子和锁定质量数）

同类物	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺
T ₄ CDDs	319.896 5	321.893 6	
P ₅ CDDs		355.854 6	357.851 7*
H ₆ CDDs		389.815 7	391.812 7*
H ₇ CDDs		423.776 7	425.773 7
O ₈ CDD		457.737 7	459.734 8
T ₄ CDFs	303.901 6	305.898 7	
P ₅ CDFs		339.859 7	341.856 8
H ₆ CDFs		373.820 7	375.817 8
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。

10.4 相对响应因子制作

10.4.1 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。

10.4.2 离子丰度比确认

标准溶液中化合物对应的两个监测离子的离子丰度比应与理论离子丰度比（见表 4）大体一致，变化范围应在±15%以内。

10.4.3 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）。

10.4.4 相对响应因子

与各质量浓度点待测化合物相对应的提取内标的相对响应因子（RRF_{es}）由（1）式算出，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。

表 4 根据氯原子同位素丰度比推算的理论离子丰度比

	M	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12	M+14
T ₄ CDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
P ₅ CDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		
H ₆ CDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
H ₇ CDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
O ₈ CDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
T ₄ CDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
P ₅ CDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		
H ₆ CDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
H ₇ CDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
O ₈ CDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11

注：（1）M 表示质量数最低的同位素；
（2）以最大离子丰度作为 100%。

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

式中： Q_{es} —— 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q_{s} —— 标准溶液中待测化合物的绝对量，pg；

A_{s} —— 标准溶液中待测化合物的监测离子峰面积之和；

A_{es} —— 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和。

同样，分别用（2）式和（3）式计算提取内标相对于进样内标以及采样内标相对于提取内标的相对响应因子 RRF_{rs} 和 RRF_{ss} 。

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

式中： Q_{rs} —— 标准溶液中进样内标物质的绝对量，pg；

Q_{es} —— 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

A_{es} —— 标准溶液中提取内标物质的监测离子峰面积之和；

A_{rs} —— 标准溶液中进样内标物质的监测离子峰面积之和。

$$\text{RRF}_{\text{ss}} = \frac{Q_{\text{es}}}{Q_{\text{ss}}} \times \frac{A_{\text{ss}}}{A_{\text{es}}} \quad (3)$$

式中： Q_{es} —— 标准溶液中提取内标物质的绝对量，pg；

Q_{ss} —— 标准溶液中采样内标物质的绝对量，pg；

A_{ss} —— 标准溶液中采样内标物质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。

10.5 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：

10.5.1 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。

10.5.2 测定样品

将空白样品和最终分析样品按照 10.3 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。

11 数据处理

11.1 色谱峰确认

11.1.1 进样内标的确认

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。

11.1.2 色谱峰确认

在色谱图上,对信噪比 S/N 大于 3 以上的色谱峰视为有效峰。

11.1.3 峰面积:对 11.1.2 节中确认的色谱峰进行峰面积计算。

11.2 定性

11.2.1 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,且其离子丰度比与表 4 所列理论离子丰度比一致,相对偏差小于 15%。同时满足上述条件的色谱峰定性为二噁英类物质。

11.2.2 2,3,7,8-氯代二噁英类

除满足 11.2.1 节部分要求外,色谱峰的保留时间应与标准溶液一致(±3s 以内),同时内标物质的相对保留时间亦与标准溶液一致(±0.5%以内)。同时满足上述条件的色谱峰定性为 2,3,7,8-氯代二噁英类。

11.3 定量

11.3.1 采用内标法计算分析样品中被检出的二噁英类化合物的绝对量(Q),按(4)式计算 2,3,7,8-氯代二噁英类的 Q 。对于非 2,3,7,8-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。

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

式中: Q ——分析样品中待测化合物的量,ng;

A ——色谱图上待测化合物的监测离子峰面积之和;

A_{es} ——提取内标的监测离子峰面积之和;

Q_{es} ——提取内标的添加量,ng;

RRF_{es} ——待测化合物相对提取内标的相对响应因子。

11.3.2 根据所计算的各同类物的 Q ,用(5)式计算出气体样品中的待测化合物质量浓度,结果修约为 2 位有效数字。

$$\rho = \frac{Q}{V_{sd}} \quad (5)$$

式中: ρ ——样品中待测化合物的质量浓度,对于环境空气样品(标准状态)单位为 pg/m^3 ,对于废气样品(标准状态)单位为 ng/m^3 ;

Q ——分析样品中待测化合物的总量,ng;

V_{sd} ——气体样品量(标准状态), m^3 。

对废气样品要进行氧气质量浓度校正,用实测质量浓度 ρ_i 代入(6)式求出换算质量浓度。

$$\rho = \frac{21 - \varphi_n(O_2)}{21 - \varphi_s(O_2)} \times \rho_i \quad (6)$$

式中: ρ ——二噁英类换算质量浓度(标准状态), ng/m^3 ;

$\varphi_n(O_2)$ ——换算氧气体积分数,11%;

$\varphi_s(O_2)$ ——废气中的氧气体积分数,%(若废气中氧气体积分数超过 20%,则取 $\varphi_s(O_2)=20$);

ρ_i —— 废气中的二噁英类实测质量浓度（标准状态）， ng/m^3 。

11.4 回收率确认

11.4.1 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值以及对应的相对响应因子（ RRF_{rs} ）均值，按照（7）式计算提取内标的回收率。当表 5 所列内标物质用作提取内标时，回收率应在规定的范围之内，否则应查找原因，重新进行提取和净化操作。

$$R = \frac{A_{\text{es}}}{A_{\text{rs}}} \times \frac{Q_{\text{rs}}}{\text{RRF}_{\text{rs}}} \times \frac{100\%}{Q_{\text{es}}} \quad (7)$$

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 。

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%
			$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8,9-H}_6\text{CDF}$	29%~147%
七氯	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,6,7,8-H}_7\text{CDD}$	23%~140%	$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,6,7,8-H}_7\text{CDF}$	28%~143%
			$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8,9-H}_7\text{CDF}$	26%~138%
八氯	$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDD}$	17%~157%		

11.4.2 采样内标的回收率

根据采样内标峰面积与提取内标峰面积的比以及对应的相对响应因子（ RRF_{ss} ），按照（8）式计算采样内标的回收率，并确认采样内标的回收率在 70%~130% 的范围之内。

$$R_s = \frac{A_{\text{ss}}}{A_{\text{es}}} \times \frac{Q_{\text{es}}}{\text{RRF}_{\text{ss}}} \times \frac{100\%}{Q_{\text{ss}}} \quad (8)$$

式中： R_s —— 采样内标回收率，%；

A_{ss} —— 采样内标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_{ss} —— 采样内标相对于提取内标的相对响应因子；

Q_{ss} —— 采样内标的添加量， ng 。

11.5 检出限

11.5.1 仪器检出限

选择制作相对响应因子的系列质量浓度标准溶液中最低质量浓度的标准溶液进行 5 次以上重复测

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。

11.5.2 方法检出限

使用与实际采样操作相同的采样材料和试剂（如吸收液、吸附剂、滤筒等），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；进行与样品处理相同的净化、仪器分析、定性和定量。重复上述操作空白测定共计 5 次，计算测定值的标准偏差，取标准偏差的 3 倍，结果修约为 1 位有效数字作为方法检出限。

11.5.3 样品检出限

根据（9）式计算样品检出限。要求样品检出限达到评价质量浓度的 1/10 以下。

$$\rho_{DL} = \frac{D_L}{1000} \times \frac{1}{V_{sd}} \quad (9)$$

式中： ρ_{DL} —— 样品检出限（标准状态），ng/m³；
 D_L —— 方法检出限，pg；
 V_{sd} —— 气体样品量（标准状态），m³。

12 报告

12.1 报告格式

结果报告宜采用表格的形式，表中应包括测定对象、实测质量浓度、换算质量浓度（含氧量换算）、所采用的毒性当量因子以及毒性当量（TEQ）质量浓度等内容，参见附录 E。

12.2 测定对象

测定对象包括各个 2,3,7,8-氯代二噁英类、四氯～八氯代二噁英类（T₄CDDs～O₈CDD 和 T₄CDFs～O₈CDF）的同类物及其总和（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 ₄ CDDs	2,3,7,8-T ₄ CDD T ₄ CDDs 总量	T ₄ CDFs	2,3,7,8-T ₄ CDF T ₄ CDFs 总量
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）			

12.3 计算

12.3.1 实测质量浓度

大于样品检出限的二噁英类同类物质量浓度直接记录，低于样品检出限的质量浓度记为 N.D.（低于样品检出限）。同类物总量质量浓度根据各异构体质量浓度累加计算，二噁英类总量质量浓度则根据各同类物质量浓度累加计算。

12.3.2 毒性当量（TEQ）质量浓度

2,3,7,8-氯代二噁英类的实测质量浓度进一步换算为毒性当量（TEQ）质量浓度，毒性当量（TEQ）质量浓度为实测质量浓度与该同类物的毒性当量因子（表 7）的乘积。对于低于样品检出限的测定结果如无特别指明，使用样品检出限的 1/2 计算毒性当量（TEQ）质量浓度。

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

12.3.3 质量浓度单位

环境空气样品的实测质量浓度单位以 pg/m^3 表示，毒性当量（TEQ）质量浓度单位以 pg/m^3 表示；废气样品的实测质量浓度单位以 ng/m^3 表示，毒性当量（TEQ）质量浓度单位以 ng/m^3 表示。在没有特别注明的情况下，均指标准状况下的质量浓度。

12.3.4 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。质量浓度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 来计算二噁英类毒性当量（TEQ）质量浓度，在监测报告中须注明使用的 TEF 的版本。

13 质量控制和质量保证

使用本方法的实验室应具备合乎要求的样品分析能力、标准物质和空白操作以及数据评价和质量控制能力，所有分析结果应符合本方法所规定的质量保证要求。

13.1 数据可靠性保证

13.1.1 内标回收率

13.1.1.1 采样内标的回收率：应对采样内标的回收率进行确认，采样内标的回收率应在 70%~130% 的范围。若采样内标的回收率不符合规定的范围，应查找原因，重新进行采样。

13.1.1.2 提取内标的回收率：必须始终对提取内标的回收率进行确认。若提取内标的回收率不符合表 5 规定的范围，应查找原因，重新进行提取和净化操作。

13.1.2 检出限确认

针对二噁英类分析的特殊性，本方法规定了三种检出限，即仪器检出限、方法检出限和样品检出限。应对三种检出限进行检验和确认。

13.1.2.1 仪器检出限：定期进行检查和调谐仪器，当改变测量条件时应重新确认仪器检出限。

13.1.2.2 方法检出限：应定期检查和确认方法检出限，特别是当样品制备或测试条件改变时，必须检验和确认方法检出限。应当注意，不同的实验条件或操作人员可能得到不同的方法检出限。

13.1.2.3 样品检出限：样品检出限应低于评价对象质量浓度的 1/10。对每一个样品都要计算样品检出限。如果评价对象的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达到其规定要求。

13.1.3 空白实验

空白实验分为三种：操作空白、试剂空白、运输空白。操作空白用来检查样品制备过程的污染程度；试剂空白监视分析仪器的污染情况；运输空白是对从采样、送样到仪器分析的全过程污染检验。

13.1.3.1 操作空白：操作空白实验的目的是为了建立一个不受污染干扰的分析环境。操作空白除不使用实际样品外，按照与样品分析相同的操作步骤进行样品制备、前处理、净化、仪器分析和数据处理，操作空白应低于评价质量浓度的 1/10。在样品制备过程有重大变化时（如使用新的试剂或仪器设备，或者仪器维修后再次使用时）或样品间可能存在交叉污染时（如高质量浓度样品）应进行操作空白的分析。

13.1.3.2 试剂空白：任何样品的仪器分析都应该同时分析待测样品溶液所使用的溶剂作为试剂空白。所有试剂空白测试结果应低于方法检出限。

13.1.3.3 运输空白：运输空白实验的目的是检查从准备采样到样品分析过程中存在的污染情况。按照本标准的规定准备采样材料和溶液并带至采样现场，但是不进行实际采样操作；带回实验室并完成其余分析步骤，所得结果为运输空白。运输空白实验的频度约为采样总数的 10%。对于环境空气样品，每次采样都要进行运输空白实验。空白值较低时，污染可忽略不计。运输空白值较高时，如果样品实测值远大于运输空白值（例如规定两者相差 2 个数量级以上），则可以从样品实测值中扣除运输空白值。而如果运输空白值接近甚至大于样品实测值，则被认为是分析失误或操作异常，应查找污染原因，消除污染后重新采样分析。

13.1.4 平行实验

用 2 台仪器同时采集相同的气体，得到平行样品。有条件时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，大于检出限 3 倍以上的平行实验结果取平均值，单次平行实验结果应在平均值的±30% 以内。

如果条件不许可，可以省略平行样品的采集这一步。条件许可时，也不要求每次都进行平行实验。

13.1.5 标准溶液

标准溶液应当装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。建议在每次使用前后称量并记录标准溶液的重量。

13.2 操作要求

13.2.1 采样

13.2.1.1 采样器材的准备和保存：采样设备和材料（过滤材料、吸附材料等）应当在使用之前充分洗净。过滤及吸附材料应贮存在密闭容器中以避免污染。

13.2.1.2 采样器的安装和使用：安装工具和采样器部件应冲洗干净以减少引起污染的可能性。应固定好所有组件，检查仪器密闭状态，确保操作时无泄漏。

13.2.1.3 气体流量计：应保证气体流量计达到方法的精确度要求，并且定期校准。

13.2.1.4 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。废气采样应当避开采样对象的不稳定工作阶段，最好在工作条件稳定 1 h 后开始采样。

如果采样过程中出现故障或其他变化，则应详细记录故障或变化情况以及采取的措施和效果。

13.2.1.5 样品的贮存和运输：采集到的样品应被贮存在密闭容器内以避免损失或被周围环境所污染。样品运输或贮存时应避光，应冷藏贮存。

13.2.2 样品制备

样品制备过程中应注意以下事项：

13.2.2.1 样品的提取：对于液相样品的萃取，应严格掌握液液萃取条件，确保萃取发生在目标溶剂层。对于应用索氏提取的固体样品，在索氏提取之前应得到充分干燥（在干净的干燥器中风干）。有条件时应选择带有水分分离功能的索氏提取器。

13.2.2.2 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。

13.2.2.3 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。

13.2.2.4 活性炭柱净化：活性炭硅胶使用前应通过制作淋洗曲线等方法确认分离效果，优化实验条件。

13.2.3 定性和定量

13.2.3.1 气相色谱：应定期确认响应因子是否稳定、待测化合物的保留时间是否在合理的范围内以及色谱峰是否能够有效分离。如果出现异常，可以尝试把色谱柱的一端或两端截掉 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。

13.2.3.2 质谱仪：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。

13.2.3.3 参数设置：根据标准溶液的色谱峰保留时间对时间窗口进行分组，使得待测化合物以及相应内标的色谱峰在适当的时间窗口中出现。每组时间窗口中的选择离子的检测周期应小于 1 s。

13.2.3.4 仪器的维护：为保证气相色谱-质谱联用仪的工作性能，应定期检查和维修 HRGC-HRMS 系统，定期清洗和更换进样口以及离子源等易受到污染的部件。

13.2.3.5 仪器稳定性：定期测定并计算相对响应因子，同使用的相对响应因子值比较，变化范围应在 ±35% 范围内，否则应查找原因，重新制作相对响应因子。

13.2.4 玻璃器皿的清洗

使用过的玻璃器皿应及时清洗。使用中性或碱性洗涤剂清洗玻璃器皿，再用清水及水充分冲洗玻璃器皿内、外壁，在洁净的空间中使其晾干。若使用烘箱进行烘干，注意要使用专用烘箱（即该烘箱只用于烘干玻璃器皿，不用于其他分析操作），烘箱设定温度不宜过高以免玻璃器皿表面产生活性点对目标化合物进行吸附。用于分析高、低质量浓度样品的玻璃器具应分别在不同的清洗器中进行清洗，避免交叉污染。

13.3 分析记录

记录、整理并保存下列信息：

13.3.1 采样工具、采样材料和试剂的准备、处理和贮存条件等。

13.3.2 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。

HJ 77.2—2008

13.3.3 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。

13.3.4 分析仪器记录：包括仪器调谐、操作条件等信息。

13.3.5 质控记录：内标回收率、空白结果等。

13.3.6 结果报告

13.3.7 色谱文件、数据计算表格等电子文档。

13.4 质量管理报告

记录下列与质量管理有关的信息，必要时提交含有这些数据的报告。

13.4.1 气体流量计的校准和溯源。

13.4.2 气相色谱-质谱联用仪的例行检查、调谐和校准记录。

13.4.3 标准物质的生产商和溯源。

13.4.4 检出限结果及确认。

13.4.5 空白实验结果及确认。

13.4.6 回收率结果及确认。

13.4.7 分析操作的原始记录（全过程）。

14 废物处理

14.1 实验室应遵守各级管理部门的废物管理法律规定，避免废物排放对周边环境的污染。

14.2 气相色谱分流口及质谱机械泵废气应通过活性炭柱、含油或高沸点醇的吸收管排出。

14.3 实验过程中产生的含酸废液应集中收集处理。

14.4 液体及可溶性废弃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。

14.5 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弃物可委托具有资质的设施进行焚化处置。

14.6 实验室产生的废弃物属于危险废物时，按有关法律规定进行处置。

15 注意事项

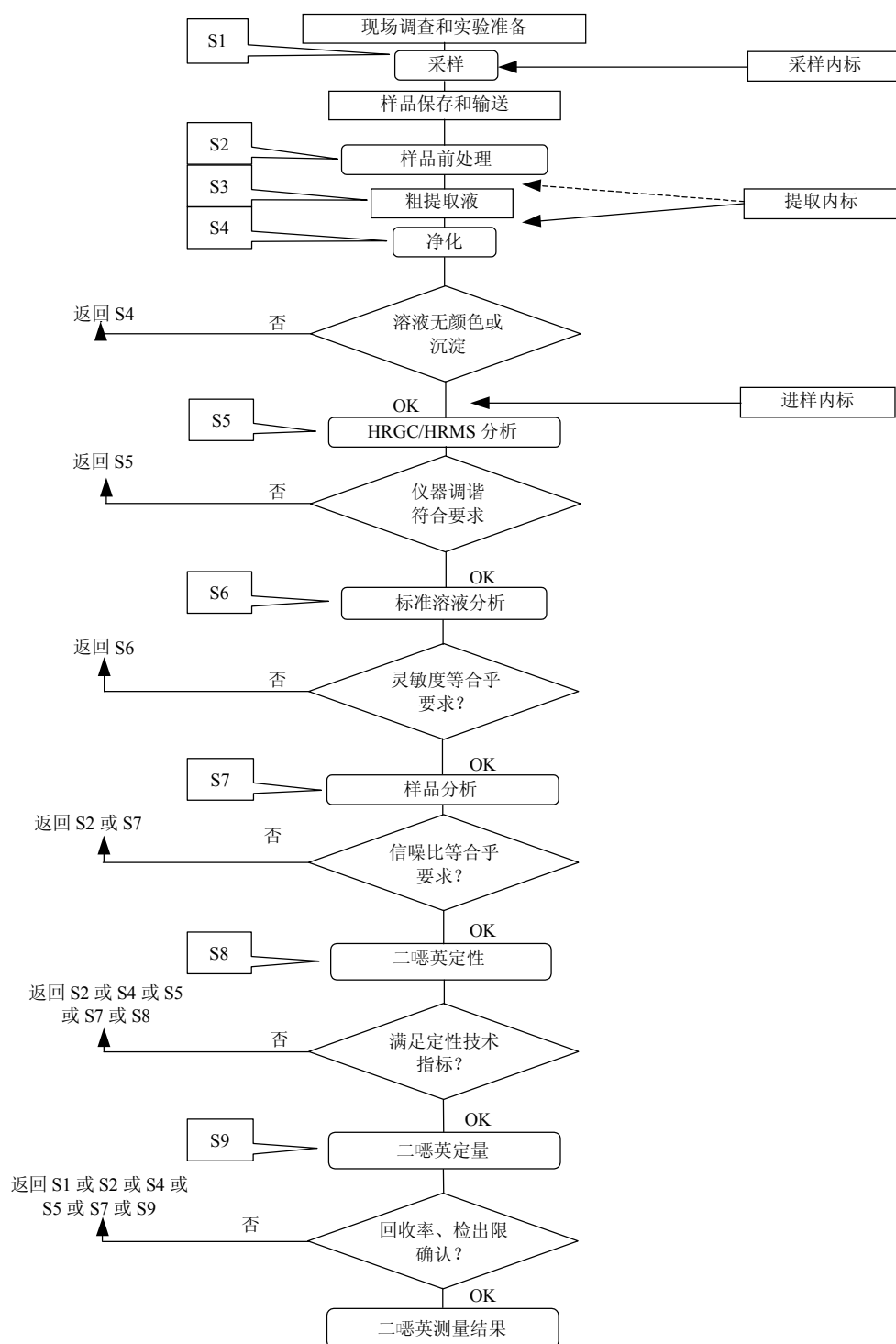
本方法中提及的试剂及化合物具有一定健康风险，应尽量减少分析人员对这些化合物的暴露。

15.1 分析人员应了解二噁英类分析操作以及相关的风险，并接受相关的专业培训。建议实验室的分析人员定期进行日常体检。

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

15.3 实验室应配备手套、试验服、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举例

内标物质	例 1			例 2			例 3			例 4		
	采样 内标	提取 内标	进样 内标	采样 内标	提取 内标	进样 内标	采样 内标	提取 内标	进样 内标	采样 内标	提取 内标	进样 内标
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8- T_4CDF				○								
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDF		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4- T_4CDD			○			○			○			○
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDD		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDF	○				○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8- P_5CDF		○						○		○		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDD		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDF		○						○		○		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDF		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDF	○							○				
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- H_6CDF		○						○				
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDD		○						○		○		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDD		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD			○			○			○			○
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDF		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9- H_7CDF	○			○				○		○		
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD		○			○			○			○	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9- O_8CDF		○										
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9- O_8CDD		○			○			○			○	
$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8- T_4CDD							○			○		

附 录 C
(资料性附录)
标准溶液质量浓度序列举例

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)
仪器设定条件举例

例一：

气相色谱	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℃ 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℃ ③ 分析对象：H₇CDD/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℃ 以上进样方式均为不分流进样 (90 s)，进样量均为 1 μl
质谱	分辨率：大于 10 000；电子加速电压：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	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℃ ② 分析对象：H₇CDD/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℃ 以上进样方式均为不分流进样 (60 s)，进样量均为 1 μl
质谱	分辨率：大于 10 000；电子加速电压：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	分析对象：T₄CDDs~O₈CDD、T₄CDFs~O₈CDF 同类物及总量和 2,3,7,8-氯代二噁英类 色谱柱：DB-5 ms，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
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)

废气中二噁英类测定报告格式举例

二噁英类		实测质量浓度 (ρ_s)	换算质量浓度 (ρ)	毒性当量 (TEQ) 质量浓度	
		ng/m ³	ng/m ³	TEF	ng /m ³
多氯代二苯并呋二噁英	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			—	—
	二噁英类总量Σ (PCDDs+PCDFs)			—	—
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. 实测质量浓度 (ρ_s)：二噁英类质量浓度测定值 (ng/m³)。
2. 换算质量浓度 (ρ)：二噁英类质量浓度的 11%含氧量换算值 (ng/m³)；
 $\rho = (21-11) / [21-\varphi_s(O_2)] \times \rho_s$ 式中， $\varphi_s(O_2)$ ：废气中含氧量，%。
3. 毒性当量因子 (TEF)：采用国际毒性当量因子 I-TEF 定义。
4. 毒性当量 (TEQ) 质量浓度：折算为相当于 2,3,7,8-T₄CDD 的质量浓度 (ng /m³)。
5. 样品量：_____m³ (标准状态)。
6. 当实测质量浓度低于检出限时用 “N.D.” 表示，计算毒性当量 (TEQ) 质量浓度时以 1/2 检出限计算。

附录 F
(资料性附录)

环境空气中二噁英类测定报告格式举例

二噁英类		实测质量浓度	毒性当量 (TEQ) 质量浓度	
		pg/m ³	I-TEF	pg /m ³
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. 实测质量浓度 (ρ)：样品中二噁英类质量浓度测定值，pg/m ³ (1pg=10 ⁻¹² g)。 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) 质量浓度：折算为相当于 2,3,7,8-T ₄ CDD 的质量浓度，pg/m ³ 。 4. 样品量：_____m ³ (标准状态)。 5. 当实测质量浓度低于检出限时用 “N.D.” 表示，计算毒性当量 (TEQ) 质量浓度时以 1/2 检出限计算。				

中华人民共和国国家环境保护标准
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

*

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 2.25

字数 70 千字

统一书号: 1380209 · 235

定价: 27.00 元