

ICS 13.040.01

Z 10

HJ

# 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 77.2—2025

代替 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 and polychlorinated dibenzofurans—Isotope dilution / high  
resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry

本电子版为正式标准文件，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2025-12-22发布

2026-07-01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 .....	9
9 分析步骤 .....	12
10 结果计算与表示 .....	14
11 准确度 .....	19
12 质量保证和质量控制 .....	20
13 报告 .....	23
14 注意事项 .....	23
附录A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限 .....	24
附录B（资料性附录） 二噁英类名称及异构体数目 .....	25
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 .....	26
附录D（资料性附录） 二噁英类采样分析流程 .....	27
附录E（资料性附录） 二噁英类校准溶液系列示例 .....	28
附录F（资料性附录） 二噁英类内标物质使用示例 .....	29
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示例 .....	30
附录H（资料性附录） 二噁英类监测离子理论离子丰度比 .....	31
附录I（资料性附录） 方法的准确度 .....	32
附录J（资料性附录） 报告格式示例 .....	36

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气和废气中二噁英类的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放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《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）的修订。

《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）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：

- 增加了干扰和消除、方法检出限、测定下限、样品保存时间、准确度、采样器校准等内容；
- 删除了部分术语和定义、符号和缩略语、平行样、废物处理等内容；
- 修改了规范性引用文件、试剂和材料、仪器和设备、样品、结果计算与表示、报告等内容；
- 完善了分析步骤、质量保证和质量控制等内容。

自本标准实施之日起，《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）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：国家环境分析测试中心、浙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位：生态环境部华南环境科学研究所、重庆市生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、天津市生态环境监测中心、中国科学院大连化学物理研究所、国环绿洲（固安）环境科技有限公司。

本标准生态环境部 2025 年 12 月 22 日批准。

本标准自 2026 年 7 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

# 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

警告：实验中使用的溶剂和标准样品溶液等具有毒性，试剂配制及样品前处理过程应在通风橱中操作；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。

本标准适用于环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气中二噁英类的测定。

环境空气和无组织排放监控点空气采样量为 500 m<sup>3</sup>（标准状态），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 0.003 pg/m<sup>3</sup>~0.03 pg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.012 pg/m<sup>3</sup>~0.12 pg/m<sup>3</sup>。详见附录 A。

固定污染源有组织排放废气采样量为 2 m<sup>3</sup>（标准状态干烟气），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 0.000 6 ng/m<sup>3</sup>~0.007 ng/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.002 4 ng/m<sup>3</sup>~0.028 ng/m<sup>3</sup>。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标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

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

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 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

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

HJ 916 环境二噁英类监测技术规范

HJ 1405 排污单位污染物排放口监测点位设置技术规范

## 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 (T<sub>4</sub>CDDs)

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 (P<sub>5</sub>CDDs)**  
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 (H<sub>6</sub>CDDs)**  
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 (H<sub>7</sub>CDDs)**  
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 (O<sub>8</sub>CDD)**  
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 (T<sub>4</sub>CDFs)**  
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 (P<sub>5</sub>CDFs)**  
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 (H<sub>6</sub>CDFs)**  
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 (H<sub>7</sub>CDFs)**  
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 (O<sub>8</sub>CDF)**  
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 A。

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-T<sub>4</sub>CDD)对芳香烃受体(AhR)的亲性和性能之比。2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量因子参见附录 C。

## 3.16

**毒性当量质量浓度 toxicity equivalency quantity (TEQ)**

各二噁英类化合物质量浓度折算为相当于 2,3,7,8-TCDD 毒性的等价质量浓度，毒性当量质量浓度为质量浓度与该化合物毒性当量因子 (TEF) 的乘积。样品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，非 2,3,7,8-氯代二噁英类毒性远低于 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，其毒性当量质量浓度忽略不计。

## 3.17

**标准状态 standard condition**

温度为 273.15 K，压强为 101.325 kPa 时的气体状态。

## 4 方法原理

用采样器将环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气中的二噁英类分别采集到石英滤膜或石英滤筒、聚氨酯泡沫 (PUF) 或 XAD-2 树脂等吸附材料及冷凝水 (仅废气) 中，采样前加入采样内标，采样后在吸附材料中加入提取内标，经提取、净化、分离、浓缩等操作后，加入进样内标，经高分辨气相色谱-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。

环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气样品中二噁英类的采集、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，多氯联苯、多氯二苯醚、多溴二苯醚、部分有机氯农药等常见干扰物会随目标化合物被一并提取。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 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，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，有机溶剂 (壬烷除外) 浓缩  $1.0 \times 10^4$  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 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )：农残级。

6.2 丙酮 ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )：农残级。

6.3 甲苯 ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )：农残级。

6.4 二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )：农残级。

6.5 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )：农残级。

6.6 壬烷 ( $\text{C}_9\text{H}_{20}$ )：优级纯。

6.7 盐酸 ( $\text{HCl}$ )： $\rho=1.18 \text{ g/mL}$ ， $w \in [36.0\%, 38.0\%]$ ，优级纯。

6.8 硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )： $w \in [95\%, 98\%]$ ，优级纯。

6.9 氢氧化钾 ( $\text{KOH}$ )：优级纯。

6.10 硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )：优级纯。

6.11 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )：优级纯。

400℃灼烧 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 无水硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

400℃灼烧 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。

6.13 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 盐酸溶液。

将盐酸 (6.7) 和水以体积比 17:83 混合。

6.17 氢氧化钾溶液： $\rho(\text{KOH})=50 \text{ g/L}$ 。

称取 5 g 氢氧化钾 (6.9) 溶于少量水中，稀释至 100 mL。

6.18 氯化钠溶液： $\rho(\text{NaCl})=50 \text{ g/L}$ 。

称取 5 g 氯化钠 (6.11) 溶于少量水中，稀释至 100 mL。

6.19 硝酸银溶液： $\rho(\text{AgNO}_3)=400 \text{ g/L}$ 。

称取 40 g 硝酸银 (6.10) 溶于少量水中，稀释至 100 mL。

6.20 二噁英类标准溶液。

用壬烷 (6.6) 或甲苯 (6.3) 配制的 2,3,7,8-氯代二噁英类标准溶液。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.21 二噁英类校准溶液。

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，按照标准溶液证书要求保存。

6.22 采样内标。

选择同位素标记的二噁英类作为采样内标，参见附录 F。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.23 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 F。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.24 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 F。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.25 质量校准物质全氟煤油 (PFK)：纯度 $\geq 98\%$ 。

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

6.26 质量校准物质全氟三丁胺 (PFTBA)： $\rho=1.88 \text{ g/mL}$ 。

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

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

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

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

用二氯甲烷 (6.4) 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 10 mm，130℃ 烘烤 18 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。

6.30 氢氧化钾硅胶： $w(\text{KOH})=2\%$ 。

取硅胶 (6.29) 98 g，加入氢氧化钾溶液 (6.17) 40 mL，使用旋转蒸发装置 50℃ 减压充分脱水。制备完成后装入玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。亦可购买市售商品，于干燥器中密封保存。

**6.31 硫酸硅胶 I:  $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=22\%$ 。**

取硅胶 (6.29) 78 g, 加入硫酸 (6.8) 22 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。亦可购买市售商品, 于干燥器中密封保存。

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

取硅胶 (6.29) 56 g, 加入硫酸 (6.8) 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。亦可购买市售商品, 于干燥器中密封保存。

**6.33 硝酸银硅胶:  $w(\text{AgNO}_3)=10\%$ 。**

取硅胶 (6.29) 90 g, 加入硝酸银溶液 (6.19) 25 mL, 使用旋转蒸发装置 50℃ 减压充分脱水。制备完成后装入棕色玻璃瓶中密封, 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, 于干燥器中避光密封保存。

**6.34 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, 130℃ 烘烤 18 h, 或在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层, 500℃ 灼烧 8 h, 活化后的氧化铝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, 保存时间不超过 5 d。亦可购买市售商品, 于干燥器中密封保存。

**6.35 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 g 石墨化炭黑 (6.27) 与 41 g 硅藻土 (6.28) 混合均匀, 130℃ 烘烤 6 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。使用前, 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, 180℃ 烘烤 4 h, 再用旋转蒸发装置 50℃ 减压干燥 1 h, 于干燥器中密封保存备用。亦可购买活性炭硅胶市售商品, 于干燥器中密封保存。

**6.36 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。

**6.37 石英滤筒。**

对 0.3  $\mu\text{m}$  标准粒子的截留效率不低于 99.9%。使用前, 400℃ 灼烧 5 h, 冷却至室温后, 于干燥器中保存。

**6.38 石英滤膜。**

对 0.3  $\mu\text{m}$  标准粒子的截留效率不低于 99%。使用前, 400℃ 灼烧 5 h, 冷却至室温后, 于干燥器中保存。

**6.39 聚氨酯泡沫 (PUF)。**

PUF 密度为 0.016  $\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.025 \text{g}/\text{cm}^3$ , 直径为 60 mm~100 mm, 厚度为 50 mm~80 mm。使用前, 选择以下 3 种方式之一, 对 PUF 进行预处理。

(1) 先用煮沸的水烫洗 PUF, 再将其放入温水中反复搓洗 2 次以上, 沥干水分后, 再使用丙酮 (6.2) 浸泡并沥干, 然后使用丙酮索氏提取 16 h 以上, 回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。

(2) 用丙酮 (6.2) 对 PUF 进行 3 次超声清洗, 每次 30 min。

(3) 对 PUF 进行加压流体萃取, 参考条件: 压力 10.3 MPa, 温度 100℃, 萃取溶剂为丙酮 (6.2), 静态萃取时间 5 min, 循环 3 次。

将预处理后的 PUF 置于真空干燥箱中 50℃ 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。

**6.40 XAD-2 树脂: 250  $\mu\text{m}$ ~840  $\mu\text{m}$  (60 目~20 目)。**

XAD-2 树脂主要成分是苯乙烯-二乙烯苯共聚物, 比表面积不小于 430  $\text{m}^2/\text{g}$ , 25℃ 下堆积密度 (湿态) 不小于 1.02  $\text{g}/\text{mL}$ 。使用前, 选择以下 2 种方式之一, 对 XAD-2 树脂进行预处理。

(1) 用水清洗 2 遍, 再用丙酮 (6.2) 浸泡后去除水分, 使用甲苯 (6.3) 或二氯甲烷 (6.4) 索氏提



取 16 h 以上，回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。

(2) 分别用丙酮 (6.2) 和甲苯 (6.3) 对 XAD-2 树脂进行 3 次超声清洗，每次 30 min。

将预处理后的 XAD-2 树脂置于真空干燥箱中 50℃ 加热至溶剂完全挥发，密封保存。亦可购买满足本标准质量控制要求的市售洁净 XAD-2 树脂。

6.41 石英棉/玻璃棉。

使用前，用二氯甲烷 (6.4) 回流提取 6 h，或 200℃ 烘烤 2 h，于密闭玻璃容器中保存。

6.42 氮气：纯度≥99.999%。

6.43 氦气：纯度≥99.999%。

## 7 仪器和设备

### 7.1 采样装置

#### 7.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气二噁英类采样装置

##### 7.1.1.1 采样装置的构成

环境空气和无组织排放监控点空气二噁英类采样装置需满足 HJ 691 的相关要求，或使用市售成套装置，具有自动累积采样体积且可根据气温、气压自动换算累积标况采样体积的功能，同时具有自动定时、断电再启、流量自动调节功能。

采样头应满足 HJ 691 的相关要求。主要包括过滤材料支架、吸附材料充填管、流量计、采样泵等部分，见示意图 1。

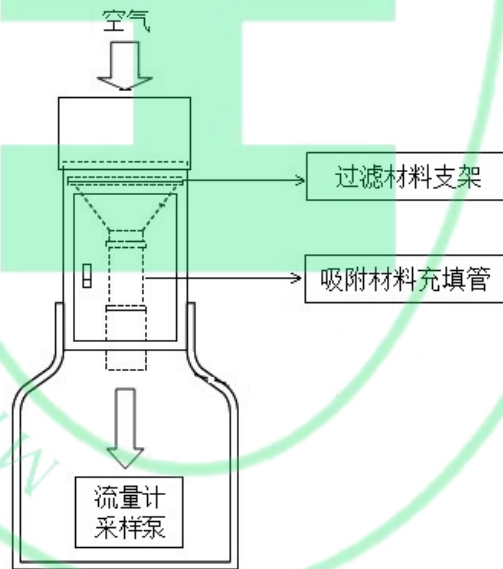


图 1 环境空气和无组织排放监控点空气二噁英类采样装置示意图

##### 7.1.1.2 过滤材料支架

支架起支撑作用，可将石英滤膜 (6.38) 不留缝隙地装上且不会损坏滤膜，并和吸附材料充填管连

接。

### 7.1.1.3 吸附材料充填管

外套材质为不锈钢或铝制，内管材质为硼硅酸盐玻璃或石英玻璃，内径应比 PUF (6.39) 直径略小，至少可容纳 2 块 PUF 并保证系统的气密性。

### 7.1.1.4 采样泵

进行超大流量采样时，负载流量应能达到 800 L/min；进行大流量采样时，负载流量应能达到 225 L/min。具有流量自动调节功能，保证能连续采样。

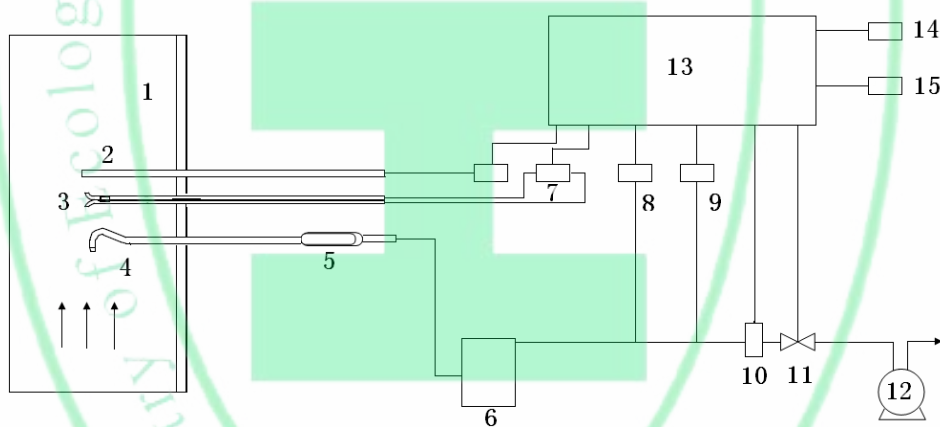
### 7.1.1.5 流量计

量程能满足采样泵工作流量范围。

## 7.1.2 固定污染源有组织排放废气二噁英类采样装置

### 7.1.2.1 采样装置的构成

固定污染源有组织排放废气二噁英类采样装置可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器或市售成套装置，其构成包括采样管、颗粒物吸收装置、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置、采样泵等部分，见示意图 2。



1——烟道；2——热电偶或热电阻温度计；3——皮托管；4——采样管；5——颗粒物吸收装置；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——流量计量和控制装置；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 固定污染源有组织排放废气二噁英类采样装置示意图

### 7.1.2.2 采样管及采样嘴

采样管材质为硼硅酸盐玻璃、石英玻璃或钛合金，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，加热温度应在 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或其他同等功能设备，使废气温度降低到滤筒正常工作的温度范围内。采样嘴材质同采样管要求，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。

### 7.1.2.3 颗粒物吸收装置

包括石英滤筒（膜）托架和加热装置。石英滤筒（膜）托架采用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与石英滤筒（膜）（6.37 或 6.38）相匹配，应便于石英滤筒（膜）的取放，接口处密封良好。

### 7.1.2.4 带有冷凝装置的气相吸附单元

冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝的水，贮存冷凝水容器的容积应不小于 1 L。气相吸附单元一般是气相吸附柱，为内径 30 mm~50 mm、长 70 mm~200 mm、容量 100 mL~150 mL 的棕色玻璃管，装填 20 g~40 g XAD-2 树脂（6.40），上端填充石英棉/玻璃棉（6.41），防止树脂流失。

### 7.1.2.5 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。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

### 7.1.2.6 采样泵

泵的空载抽气流量应不低于 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。

## 7.2 分析仪器

### 7.2.1 高分辨气相色谱仪

7.2.1.1 进样口：具有分流/不分流进样功能，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。

7.2.1.2 柱温箱：具有程序升温功能，可在 50℃~350℃ 范围内调节。

7.2.1.3 色谱柱：60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 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。

注：为保证对 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。

### 7.2.2 高分辨质谱仪

7.2.2.1 高分辨质谱仪为双聚焦磁质谱仪，具有气质联机接口，使用温度不低于 280℃。

7.2.2.2 具有电子轰击离子源（EI），电子能量可在 25 eV~70 eV 范围内调节。

7.2.2.3 具有选择离子监测功能，质量校正使用锁定质量模式。

7.2.2.4 动态分辨率大于  $1.0 \times 10^4$ （10%峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h，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  $1.2 \times 10^4$ 。

7.2.2.5 高分辨状态下（动态分辨率大于  $1.0 \times 10^4$ ），1 s 内能够重复监测 12 个监测离子。

7.2.2.6 数据处理系统能够实时采集、记录及存储质谱数据。

## 7.3 前处理设备

7.3.1 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。

7.3.2 样品自动净化系统：可设定程序自动对样品自动净化柱（6.36）进行不同类别溶剂预淋洗、样品淋洗及淋洗液收集。

7.3.3 浓缩装置：旋转蒸发装置、氮吹仪以及性能相当的其他浓缩装置。

7.3.4 萃取装置：分液漏斗、液液萃取振荡器。

7.3.5 填充柱：内径 8 mm~15 mm，长 100 mm~300 mm 的玻璃填充柱。

7.3.6 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。

7.3.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

### 8.1 样品采集

#### 8.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品采集

8.1.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气采样操作按照 HJ 194、HJ/T 55、HJ 691 和 HJ 916 中有关规定执行。采样前将采样内标（6.22）添加于 PUF（6.39）中，加标点位不少于 3 个，每种采样内标的添加量为 0.5 ng~2.0 ng，加标后至少放置 5 min。

8.1.1.2 现场测量气温、气压、风速、风向等气象参数，确认石英滤膜（6.38）无破损后，用镊子轻轻夹住滤膜边缘将其放置在过滤材料支架上，毛面朝上。将已加入采样内标的 PUF（6.39）装入吸附材料充填管时，确保 PUF 之间以及其与充填管内壁之间紧密接触无缝隙。将各部分按图 1 安装并确保仪器稳固，采样前进行采样系统的气密性和仪器运行稳定性等检查，确保仪器性能符合要求后再进行采样。采样体积不少于 500 m<sup>3</sup>（标准状态）。

8.1.1.3 采样结束后，取出滤膜向内对折，用铝箔包好，密封保存。从吸附材料充填管中取出 PUF，用铝箔包好，密封保存。记录采样体积、采样时间等参数。采样后的石英滤膜和 PUF 合并为环境空气和无组织排放监控点空气样品。

#### 8.1.2 固定污染源有组织排放废气样品采集

8.1.2.1 固定污染源有组织排放废气排放口的监测断面、监测孔、工作平台、梯架等应满足 HJ 1405 有关要求，采样操作按照 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 916 中有关规定执行。采样前向气相吸附柱中的 XAD-2 树脂（6.40）添加采样内标（6.22），每种采样内标的添加量为 0.5 ng~2.0 ng，加标后至少放置 5 min。

8.1.2.2 进行必要的资料收集或现场调查，布设采样点位，根据相关标准测定烟气温度、含湿量、压力、气流速度等参数。合理选择等速采样流量，开展等速采样；因烟气流速变化较大等原因无法实现等速采样时，可采用恒流采样方式。

8.1.2.3 根据样品采样量需求和采样流量，确定总采样时间及各采样点采样时间。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。对于连续运行设施，单次样品的采集时间应不少于 2 h；对于间歇式运行或单次工况运行不足 2 h 的设施，样品采集时间应尽量覆盖单次工况运行的全周期。采样体积尽量不少于 2 m<sup>3</sup>（标准状态干烟气），采集样品数量参照 HJ 916 中的相关要求。

8.1.2.4 按要求将石英滤筒（膜）（6.37 或 6.38）和已加入采样内标（6.22）的气相吸附柱安装在采样装置上，连接采样装置，检查系统的气密性。将采样管插入烟道第一采样点处，封闭采样孔，使采样嘴正对气流方向（其与气流方向偏差不大于 10°），启动采样泵开始等速采样，等速跟踪相对误差应在 ±10% 以内。采样过程中，加热采样管和石英滤筒（膜）至 105℃~125℃之间，防止烟气中的水汽冷凝；烟气在经过 XAD-2 树脂前，须充分冷却至 30℃以下。

8.1.2.5 采样期间压力、温度有较大变化或石英滤筒（膜）阻力增大至无法保持等速采样时，则应更换石英滤筒（膜）后继续采样。第一点采样结束后，立即将采样管移至第二采样点，自动等速跟踪采样或者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。依次类推，顺序在各点采样。采样过程中应对烟气参数进行监控，每个样品在采样起始、中间及结束阶段各测定 1 次含氧量，总测定时

间不少于总采样时间的三分之一。

8.1.2.6 采样结束后，尽快抽出采样管，记录采样时间、采样体积等参数。取出石英滤筒（膜）托架和气相吸附柱，两端密封后避光保存；冷凝水保存在棕色试剂瓶中，用水、丙酮（6.2）或甲醇（6.1）冲洗采样管内壁，冲洗液并入样品冷凝水中。采样后的石英滤筒（膜）、XAD-2 树脂、混有冲洗液的冷凝水合并为固定污染源有组织排放废气样品。

### 8.1.3 全程序空白样品

将石英滤筒（膜）（6.37 或 6.38）、已加入采样内标（6.22）的 XAD-2 树脂（6.40）或 PUF（6.39）密封保存带至采样现场，安装在采样装置上不进行采样，随后取出，按照与样品运输和保存相同的条件带回实验室。

## 8.2 样品保存

样品采集后应避光、密封保存和运输，30 d 内完成提取。提取液试样在 4℃ 以下避光、密封保存，并在 40 d 内完成分析。样品提取液可在 -10℃ 以下避光、密封保存 1 a。

## 8.3 试样的制备

### 8.3.1 样品提取及分割

#### 8.3.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品提取和浓缩

将石英滤膜（6.38）和 PUF（6.39）置于索氏提取器（7.3.1）中，添加提取内标（6.23），提取内标推荐添加量为四氯代~七氯代二噁英类 0.4 ng~2.0 ng，八氯代二噁英类 0.8 ng~4.0 ng。以甲苯（6.3）为溶剂进行索氏提取 16 h 以上，回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。或将石英滤膜（6.38）和 PUF（6.39）置于加压流体萃取仪（7.3.1）的萃取池中，添加提取内标（6.23）。参考条件：压力 10.3 MPa，温度 100℃，萃取溶剂为二氯甲烷-正己烷溶液Ⅲ（6.15），静态萃取时间 5 min，循环 3 次。将提取液浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

#### 8.3.1.2 固定污染源有组织排放废气样品提取和浓缩

将固定污染源有组织排放废气样品的各部分分别提取：

- a) XAD-2 树脂：将气相吸附柱中的 XAD-2 树脂（6.40）全部转移至洁净的玻璃皿中，用丙酮（6.2）冲洗气相吸附柱内壁，收集丙酮冲洗液，将 XAD-2 树脂置于干燥器中避光充分干燥。
- b) 石英滤筒（膜）：将石英滤筒（膜）托架中的石英滤筒（膜）（6.37 或 6.38）取出，置于洁净的烧杯中，用盐酸溶液（6.16）浸泡。转动石英滤筒（膜）使颗粒物与盐酸溶液充分接触并观察发泡情况，必要时再添加盐酸溶液（6.16），直到不再发泡为止。过滤盐酸溶液处理液，并用水充分冲洗石英滤筒（膜），如石英滤筒（膜）托架与石英滤筒（膜）的连接部有颗粒物，用水将颗粒物冲至滤纸上，再用少量甲醇（6.1）或丙酮（6.2）冲洗去除石英滤筒（膜）及样品中的水分，将冲洗后的石英滤筒（膜）及滤纸转入洁净的烧杯中，置于干燥器中避光充分干燥。将冲洗液与盐酸溶液处理液、气相吸附柱丙酮冲洗液[8.3.1.2a)]合并为样品处理液。若石英滤筒（膜）表面无明显可脱落的颗粒物，可省略盐酸处理步骤。
- c) 将采样时收集的含有冲洗液的冷凝水（8.1.2.6）以及样品处理液[8.3.1.2b)]混合，按照样品溶液与二氯甲烷体积比 10:1 的比例，在样品溶液中加入二氯甲烷（6.4）并液液萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠（6.12）脱水。
- d) 将上述充分干燥后的 XAD-2 树脂、石英滤筒（膜）和滤纸置于索氏提取器（7.3.1）中，添加

提取内标（6.23），提取内标推荐添加量为四氯代~七氯代二噁英类 0.4 ng~2.0 ng，八氯代二噁英类 0.8 ng~4.0 ng。以甲苯（6.3）为溶剂进行索氏提取 16 h 以上，回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。将提取液与萃取液[8.3.1.2c]合并浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

### 8.3.1.3 样品提取液分割

使用正己烷（6.5）将提取液[8.3.1.1 或 8.3.1.2d]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，分取整数比例的提取液作为净化分析试样，待净化。

## 8.3.2 净化及分离

### 8.3.2.1 硫酸处理-硅胶柱净化

初步净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化（8.3.2.1）或多层硅胶柱净化（8.3.2.2）其中之一，如试样溶液颜色较深，使用硫酸处理-硅胶柱净化。将分取的提取液（8.3.1.3）用 50 mL~150 mL 正己烷（6.5）洗入分液漏斗（7.3.4）中，再加入 10 mL~20 mL 硫酸（6.8），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（6.18）洗涤有机相，重复数次洗至中性，有机相经无水硫酸钠（6.12）脱水后，浓缩至 1 mL~2 mL。

在内径 8 mm~12 mm 填充柱（7.3.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（6.41），自下而上依次干法装填 3 g 硅胶（6.29）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（6.12）。填充后硅胶柱用 50 mL 正己烷（6.5）预淋洗并排出气泡，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将硫酸处理后的样品浓缩液转移至硅胶柱上，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，待进一步净化分离。

### 8.3.2.2 多层硅胶柱净化

在内径 12 mm~15 mm 填充柱（7.3.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（6.41），自下而上依次干法装填 4 g 无水硫酸钠（6.12）、0.9 g 硅胶（6.29）、3 g 氢氧化钾硅胶（6.30）、0.9 g 硅胶（6.29）、4.5 g 硫酸硅胶 II（6.32）、6 g 硫酸硅胶 I（6.31）、0.9 g 硅胶（6.29）、3 g 硝酸银硅胶（6.33）、6 g 无水硫酸钠（6.12）。填充后多层硅胶柱用 100 mL 正己烷（6.5）预淋洗并排出气泡，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（8.3.1.3）转移至多层硅胶柱上，用 150 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，待进一步净化分离。

注：若多层硅胶柱中硫酸硅胶装填部分的颜色出现穿透现象，则应重新净化。

### 8.3.2.3 氧化铝柱净化分离

进一步净化分离可以选择氧化铝柱（8.3.2.3）或活性炭硅胶柱（8.3.2.4）其中之一。在内径 8 mm~12 mm 填充柱（7.3.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（6.41），自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（6.12）、10 g 氧化铝（6.34）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（6.12），填充后氧化铝柱用 50 mL 正己烷（6.5）预淋洗并排出气泡，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化（8.3.2.1）或多层硅胶柱净化（8.3.2.2）后的样品浓缩液转移至氧化铝柱上。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，待制备后分析。

### 8.3.2.4 活性炭硅胶柱净化分离

活性炭硅胶柱淋洗方式可选取以下任意 1 种：

a) 活性炭硅胶柱反向淋洗。在内径 8 mm 玻璃管（7.3.6）一端填入石英棉/玻璃棉（6.41），依次

装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.12)、1 g 活性炭硅胶(6.35)、约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.12)、石英棉/玻璃棉(6.41)，使活性炭硅胶(6.35)处于玻璃管(7.3.6)中间位置。填充后活性炭硅胶柱用 20 mL 正己烷(6.5)预淋洗并排出气泡，弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化(8.3.2.1)或多层硅胶柱净化(8.3.2.2)后的样品浓缩液转移至活性炭硅胶柱上。先用 100 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 II(6.14)淋洗，弃去淋洗液。然后翻转活性炭硅胶柱，用 40 mL 甲苯(6.3)淋洗，收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 mL 以下，待制备后分析。

- b) 活性炭硅胶柱正向淋洗。在内径 8 mm~12 mm 填充柱(7.3.5)底部垫一小团石英棉/玻璃棉(6.41)，自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.12)、1 g 活性炭硅胶(6.35)、约 10 mm 厚的无水硫酸钠(6.12)，填充后活性炭硅胶柱用 20 mL 正己烷(6.5)预淋洗并排出气泡，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化(8.3.2.1)或多层硅胶柱净化(8.3.2.2)后的样品浓缩液转移至活性炭硅胶柱上。先用 200 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 II(6.14)淋洗，弃去淋洗液。再用 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，待制备后分析。

### 8.3.2.5 自动净化

以上净化步骤亦可选用样品自动净化系统(7.3.2)完成。将样品自动净化柱(6.36)按顺序连接在样品自动净化系统(7.3.2)上，配制各淋洗溶液并连接好管路，设定淋洗程序。

将分取的提取液(8.3.1.3)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，待制备后分析。样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序参见附录 G。

### 8.3.2.6 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，用二噁英类标准溶液(6.20)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。

### 8.3.3 上机样品的制备浓缩

将浓缩后的淋洗液(8.3.2.3、8.3.2.4 或 8.3.2.5)用浓缩装置(7.3.3)进一步浓缩至近干。添加进样内标(6.24)，用壬烷(6.6)或甲苯(6.3)将样品制备至 10 μL~50 μL，待测。进样内标推荐添加量为 0.2 ng~2.0 ng。

## 8.4 空白试样的制备

用预处理过、未采样的石英滤筒(膜)(6.37 或 6.38)、XAD-2 树脂(6.40)、PUF(6.39)代替样品，按与试样的制备(8.3)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℃；进样方式：不分流；进样量：1 μL；载气：氦气(6.43)；流量：1.0 mL/min。  
色谱柱升温程序：140℃保持 1 min，以 20℃/min 升温至 200℃，保持 1 min，以 5℃/min 升温至 220℃，保持 16 min，以 5℃/min 升温至 235℃，保持 7 min，以 5℃/min 升温至 310℃，保持 10 min。

## 9.1.2 高分辨质谱参考条件

离子源温度：280℃；电子能量：35 eV；传输线温度：280℃；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 <sub>4</sub> CDDs	319.896 5	321.893 6	/
2	P <sub>5</sub> CDDs	/	355.854 6	357.851 7 <sup>a</sup>
3	H <sub>6</sub> CDDs	/	389.815 7	391.812 7 <sup>a</sup>
4	H <sub>7</sub> CDDs	/	423.776 7	425.773 7
5	O <sub>8</sub> CDD	/	457.737 7	459.734 8
6	T <sub>4</sub> CDFs	303.901 6	305.898 7	/
7	P <sub>5</sub> CDFs	/	339.859 7	341.856 8
8	H <sub>6</sub> CDFs	/	373.820 7	375.817 8
9	H <sub>7</sub> CDFs	/	407.781 8	409.778 8
10	O <sub>8</sub> CDF	/	441.742 8	443.739 8
11	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>4</sub> CDDs	331.936 8	333.933 9	/
12	<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -T <sub>4</sub> CDD <sup>b</sup>	327.884 7	/	/
13	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P <sub>5</sub> CDDs	/	367.894 9	369.891 9
14	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>6</sub> CDDs	/	401.855 9	403.853 0
15	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> CDDs	/	435.816 9	437.814 0
16	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDD	/	469.778 0	471.775 0
17	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -T <sub>4</sub> CDFs	315.941 9	317.938 9	/
18	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -P <sub>5</sub> CDFs	/	351.900 0	353.897 0
19	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>6</sub> CDFs	383.863 9	385.861 0	/
20	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -H <sub>7</sub> CDFs	417.825 3	419.822 0	/
21	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDF	451.786 0	453.783 0	/
22	PFK	292.982 5（四氯代二噁英类校准用）		
		354.979 2（五氯代二噁英类校准用）		
		392.976 0（六氯代二噁英类校准用）		
		430.972 9（七氯代二噁英类校准用）		
		442.972 8（八氯代二噁英类校准用）		
23	PFTBA	313.983 9（四氯代二噁英类校准用）		
		351.980 7（五氯代二噁英类校准用）		
		375.980 7（六氯代二噁英类校准用）		
		413.977 5（七氯代二噁英类校准用）		
		425.977 5（八氯代二噁英类校准用）		
注：“/”表示无此项内容。				
<sup>a</sup> 可能存在 PCBs 干扰；				
<sup>b</sup> 该化合物仅有一个监测离子。				



## 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（6.25）或 PFTBA（6.26）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  $1.0 \times 10^4$ ，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  $1.2 \times 10^4$ 。

### 9.2.2 标准曲线的建立

二噁英类校准溶液（6.21）浓度系列至少应有 5 个非零质量浓度梯度，参见附录 E，可根据样品实际情况适当调整标准曲线浓度范围。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 个监测离子丰度比的变化范围应在理论离子丰度比（参见附录 H） $\pm 15\%$  以内。校准溶液中，最低质量浓度的目标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。

## 9.3 试样测定

将待测样品（8.3.3）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（8.4）。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 定性分析

#### 10.1.1 二噁英类

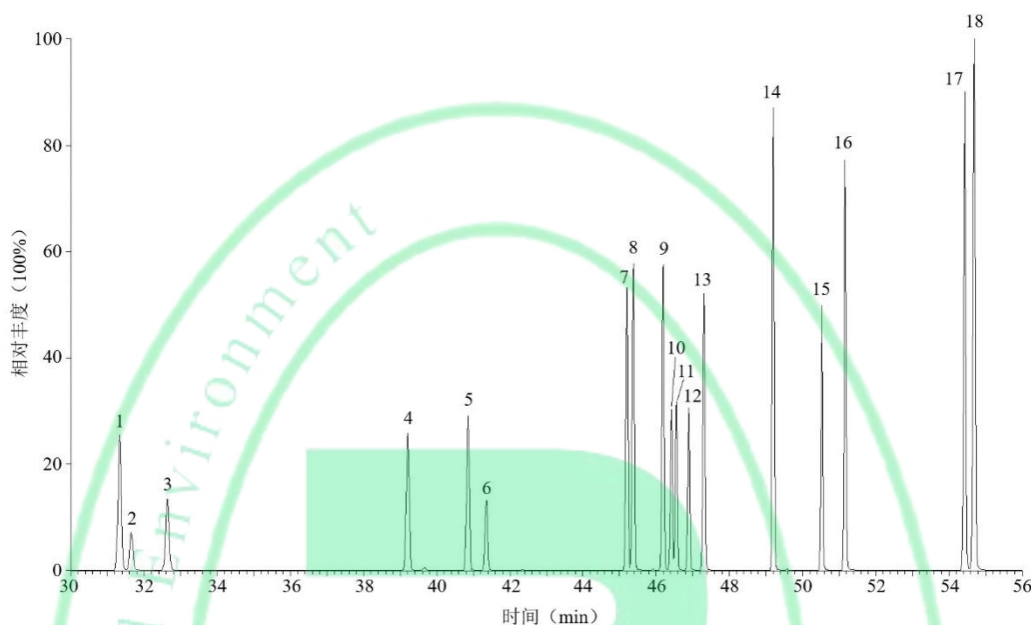
在色谱图上，信噪比大于 3 的色谱峰视为有效峰。二噁英类的 2 个监测离子在指定保留时间窗口内同时存在，且其丰度比的变化范围应在理论离子丰度比（参见附录 H） $\pm 15\%$  以内。

#### 10.1.2 2,3,7,8-氯代二噁英类

除满足 10.1.1 要求外，色谱峰的保留时间应与校准溶液相差  $\pm 15\text{ s}$  以内，同时其提取内标的相对保留时间应与校准溶液相差  $\pm 0.5\%$  以内。2,3,7,8-氯代二噁英类标准物质总离子色谱图见图 3。

### 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。样品中进样内标的峰面积应不低于同一浓度水平下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。



- 1——2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDF; 2——<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-T<sub>4</sub>CDD;  
 3——2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD/<sup>37</sup>Cl<sub>4</sub>-2,3,7,8-T<sub>4</sub>CDD; 4——1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDF;  
 5——2,3,4,7,8-P<sub>5</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,4,7,8-P<sub>5</sub>CDF; 6——1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDD/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8-P<sub>5</sub>CDD;  
 7——1,2,3,4,7,8-H<sub>6</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,7,8-H<sub>6</sub>CDF; 8——1,2,3,6,7,8-H<sub>6</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,6,7,8-H<sub>6</sub>CDF;  
 9——2,3,4,6,7,8-H<sub>6</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,4,6,7,8-H<sub>6</sub>CDF; 10——1,2,3,4,7,8-H<sub>6</sub>CDD/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,7,8-H<sub>6</sub>CDD;  
 11——1,2,3,6,7,8-H<sub>6</sub>CDD/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,6,7,8-H<sub>6</sub>CDD; 12——1,2,3,7,8,9-H<sub>6</sub>CDD/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8,9-H<sub>6</sub>CDD;  
 13——1,2,3,7,8,9-H<sub>6</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8,9-H<sub>6</sub>CDF; 14——1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDF;  
 15——1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,6,7,8-H<sub>7</sub>CDD; 16——1,2,3,4,7,8,9-H<sub>7</sub>CDF/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4,7,8,9-H<sub>7</sub>CDF;  
 17——O<sub>8</sub>CDD/<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-O<sub>8</sub>CDD; 18——O<sub>8</sub>CDF。

图3 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)]

### 10.3 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。

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

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。

$$RRF_{rs,i} = \frac{m_{rs,i}}{m_{es,i}} \times \frac{A_{es,i}}{A_{rs,i}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$RRF_{rs,i}$  ——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；

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

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

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

$A_{rs,i}$  ——第  $i$  个浓度校准溶液中进样内标的监测离子峰面积之和。

采样内标相对于提取内标的相对响应因子，按照公式（3）计算。

$$RRF_{ss,i} = \frac{m_{es,i}}{m_{ss,i}} \times \frac{A_{ss,i}}{A_{es,i}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$RRF_{ss,i}$  ——第  $i$  个浓度校准溶液中采样内标相对于提取内标的相对响应因子；

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

$m_{ss,i}$  ——第  $i$  个浓度校准溶液中采样内标的绝对量，pg；

$A_{ss,i}$  ——第  $i$  个浓度校准溶液中采样内标的监测离子峰面积之和；

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

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（4）计算。

$$\overline{RRF}_{es} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{es,i}}{n} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

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

$RRF_{es,i}$  ——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；

$n$  ——校准溶液系列的数量。

目标化合物相对于提取内标的相对响应因子的相对标准偏差，按照公式（5）计算。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_{es,i} - \overline{RRF}_{es})^2}{n-1}} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

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

$RRF_{es,i}$  ——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；

$\overline{RRF}_{es}$  ——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（6）计算。

$$\overline{RRF}_{rs} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{rs,i}}{n} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$\overline{RRF}_{rs}$  ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子；

$RRF_{rs,i}$  ——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。

采样内标相对于提取内标的平均相对响应因子，按照公式（7）计算。

$$\overline{RRF}_{ss} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{ss,i}}{n} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$\overline{RRF}_{ss}$  ——采样内标相对于提取内标的平均相对响应因子；

$RRF_{ss,i}$  ——第  $i$  个浓度校准溶液中采样内标相对于提取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（8）计算。

$$R_e = \frac{A'_{es}}{A'_{rs}} \times \frac{m'_{rs}}{m'_{es}} \times \frac{100}{\overline{RRF}_{rs}} \dots\dots\dots (8)$$

式中：

$R_e$  ——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；

$\overline{RRF}_{rs}$  ——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子。

### 10.3.3 采样内标回收率

试样中采样内标回收率，按照公式（9）计算。

$$R_s = \frac{A'_{ss}}{A'_{es}} \times \frac{m'_{es}}{m'_{ss}} \times \frac{100}{\overline{RRF}_{ss}} \dots\dots\dots (9)$$

式中：

$R_s$  ——试样中采样内标回收率，%；

$A'_{ss}$  ——试样中采样内标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；

$m'_{ss}$  ——试样中采样内标的添加量，pg；

$\overline{RRF}_{ss}$  ——采样内标相对于提取内标的平均相对响应因子。

### 10.3.4 目标化合物的量

试样中目标化合物的量按照公式（10）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  $\overline{RRF}_{es}$  计算。

$$m_j = \frac{A_j}{A'_{es}} \times \frac{m'_{es}}{RRF_{es}} \dots\dots\dots (10)$$

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；
- $RRF_{es}$  ——目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子。

10.3.5 环境空气和无组织排放监控点空气样品中目标化合物的质量浓度

环境空气和无组织排放监控点空气样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（11）计算。

$$\rho_{1,j} = \frac{m_j}{V_{sd1}} \times D_1 \dots\dots\dots (11)$$

式中：

- $\rho_{1,j}$  ——环境空气和无组织排放监控点空气样品中目标化合物  $j$  的质量浓度，pg/m<sup>3</sup>；
- $m_j$  ——试样中目标化合物  $j$  的量，pg；
- $V_{sd1}$  ——环境空气和无组织排放监控点空气采样量（标准状态），m<sup>3</sup>；
- $D_1$  ——依据空气试样分取比例计算的稀释倍数。

10.3.6 固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物的质量浓度

固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（12）计算。

$$\rho_{2,j} = \frac{m_j}{V_{sd2}} \times \frac{1}{1000} \times D_2 \dots\dots\dots (12)$$

式中：

- $\rho_{2,j}$  ——固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物  $j$  的质量浓度，ng/m<sup>3</sup>；
- $m_j$  ——试样中目标化合物  $j$  的量，pg；
- $V_{sd2}$  ——固定污染源有组织排放废气采样量（标准状态干烟气），m<sup>3</sup>；
- $D_2$  ——依据废气试样分取比例计算的稀释倍数。

10.3.7 固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物的基准氧含量排放质量浓度

固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物的基准氧含量排放质量浓度，按照公式（13）计算。

$$\rho_{nj} = \frac{21 - \varphi_n(O_2)}{21 - \varphi_s(O_2)} \times \rho_{2,j} \dots\dots\dots (13)$$

式中：

- $\rho_{nj}$  ——固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物  $j$  的基准氧含量排放质量浓度，ng/m<sup>3</sup>；
- $\varphi_n(O_2)$  ——基准氧含量，%（参见相关行业排放/控制标准）；
- $\varphi_s(O_2)$  ——废气中3次氧含量测定值的平均值，% [若废气中氧含量超过20%，则取  $\varphi_s(O_2)=20$ ]；
- $\rho_{2,j}$  ——固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物  $j$  的质量浓度，ng/m<sup>3</sup>。

注：未规定基准氧含量，但规定了单位产品基准排气量的行业，需将质量浓度折算为基准排气量排放浓度；既未规定基准氧含量，又未规定单位产品基准排气量的行业，直接以质量浓度计。

## 10.4 结果表示

### 10.4.1 质量浓度

2,3,7,8-氯代二噁英类质量浓度大于样品检出限，应直接记录；若低于样品检出限，则记为“ND”。四氯代~八氯代二噁英类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质量浓度与对应的毒性当量因子（见附录C）的乘积。若质量浓度低于样品检出限，则以0计算毒性当量质量浓度，有特别指明，可按样品检出限的1/2计算毒性当量质量浓度。

环境空气和无组织排放监控点空气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（14）计算。

$$\rho_1 = \sum_{j=1}^{17} \rho_{1,j} \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$\rho_1$  ——环境空气和无组织排放监控点空气样品中二噁英类毒性当量质量浓度（标准状态），  
pg TEQ/m<sup>3</sup>；

$\rho_{1,j}$  ——环境空气和无组织排放监控点空气样品中目标化合物 $j$ 的质量浓度，pg/m<sup>3</sup>；

$\text{TEF}_j$  ——目标化合物 $j$ 的毒性当量因子，使用时应注明毒性当量因子的版本。

固定污染源有组织排放废气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（15）计算。

$$\rho_2 = \sum_{j=1}^{17} \rho_{n,j} \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (15)$$

式中：

$\rho_2$  ——固定污染源有组织排放废气样品中二噁英类毒性当量质量浓度（标准状态干烟气），  
ng TEQ/m<sup>3</sup>；

$\rho_{n,j}$  ——固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物 $j$ 的基准氧含量排放质量浓度，ng/m<sup>3</sup>；

$\text{TEF}_j$  ——目标化合物 $j$ 的毒性当量因子，使用时应注明毒性当量因子的版本。

### 10.4.3 数值修约与表达

测定结果最多保留3位有效数字，小数点后的位数与方法检出限一致。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

6家实验室分别对加标量为0.005 7 ng~0.057 ng的环境空气、0.16 ng~1.6 ng的环境空气和7.2 ng~72 ng的无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复测定，2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为1.4%~19%、1.1%~16%和0.90%~17%，实验室间相对标准偏差分别为4.7%~14%、3.8%~13%和2.2%~12%，重复性限分别为0.002 ng~0.02 ng、0.033 ng~0.33 ng和0.61 ng~9.6 ng，再现性限分别为0.003 ng~0.03 ng、0.044 ng~0.73 ng和0.93 ng~22 ng。

6家实验室分别对加标量为0.005 0 ng~0.050 ng的火化机有组织排放废气、0.16 ng~1.6 ng的生活

垃圾焚烧炉有组织排放废气和 6.8 ng~68 ng 的危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气实际样品进行 6 次重复测定, 2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~13%、0.71%~8.3%和 0.66%~5.1%, 实验室间相对标准偏差分别为 4.2%~15%、5.0%~11%和 4.4%~11%, 重复性限分别为 0.002 ng~0.02 ng、0.014 ng~0.24 ng 和 0.37 ng~6.2 ng, 再现性限分别为 0.003 ng~0.04 ng、0.040 ng~0.58 ng 和 1.4 ng~23 ng。

方法精密度数据参见附录 I 中表 I.1 和表 I.2。

### 11.2 正确度

6 家实验室分别对平均测定结果为 0.000 68 ng~0.039 ng 的环境空气、0.001 8 ng~0.31 ng 的环境空气和 0.006 6 ng~0.55 ng 的无组织排放监控点空气, 相应加标量为 0.005 7 ng~0.057 ng、0.16 ng~1.6 ng 和 7.2 ng~72 ng 的实际样品进行 6 次重复测定, 2,3,7,8-氯代二噁英类的加标回收率范围分别为 84.2%~119%、81.4%~120%和 87.0%~124%, 加标回收率最终值分别为 94.5%±17%~107%±16%、95.6%±18%~106%±12%和 94.2%±4.2%~102%±24%。

6 家实验室分别对平均测定结果为 0.003 3 ng~0.057 ng 的火化机有组织排放废气、0.010 ng~0.67 ng 的生活垃圾焚烧炉有组织排放废气和 0.11 ng~5.9 ng 的危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气, 相应加标量为 0.005 0 ng~0.050 ng、0.16 ng~1.6 ng 和 6.8 ng~68 ng 的实际样品进行 6 次重复测定, 2,3,7,8-氯代二噁英类的加标回收率范围分别为 81.2%~127%、83.6%~118%和 83.9%~121%, 加标回收率最终值分别为 93.7%±15%~105%±33%、96.3%±16%~105%±13%和 96.0%±12%~104%±22%。

方法正确度数据参见附录 I 中表 I.3 和表 I.4。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 空白试验

空白试验包括实验室空白和全程序空白。每批次处理好的石英滤筒(膜)(6.37 或 6.38)、XAD-2 树脂(6.40)或者 PUF(6.39)应进行实验室空白测定。每次采样应按照不少于样品总数的 10%进行全程序空白测定, 如果样品数少于 10, 应测定不少于 1 个全程序空白。在与检出限试验相同的气体体积下, 实验室空白和全程序空白中 O<sub>8</sub>CDD、O<sub>8</sub>CDF 测定结果应低于测定下限, 其余 15 种 2,3,7,8-氯代二噁英类测定结果应低于方法检出限。

### 12.2 仪器性能检查

样品分析按每 24 h 或每批样品至少 1 次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<sup>4</sup>, 否则该批次样品需重新测定。

### 12.3 检出限

#### 12.3.1 仪器检出限

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(16)计算, 修约为 1 位有效数字。

$$IDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (16)$$

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， $\text{pg}$ 。

仪器检出限规定为四氯代、五氯代二噁英类 0.1  $\text{pg}$ ，六氯代、七氯代二噁英类 0.2  $\text{pg}$ ，八氯代二噁英类 0.5  $\text{pg}$ 。当测量条件改变时，应确认仪器检出限。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。

### 12.3.2 方法检出限

使用与实际采样操作相同的石英滤筒（膜）（6.37 或 6.38）、XAD-2 树脂（6.40）或者 PUF（6.39），添加二噁英类标准溶液（6.20），按照与实际样品相同的制备和分析步骤，重复分析  $n$ （ $n \geq 7$ ）个加标样品，定量样品中 2,3,7,8-氯代二噁英类，计算测定结果的标准偏差，方法检出限按照公式（17）和公式（18）计算，修约为 1 位有效数字。

算出 MDL 后，需判断其合理性，如果测定平均值在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，说明用于测定 MDL 的初次加标浓度比较合适；如果测定平均值不在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，则需要增加或减少加标量，重新进行平行分析。重新测定后，前后两批次测定的方差中较大者记为  $S_A^2$ ，较小者记为  $S_B^2$ ，若  $S_A^2/S_B^2 > 3.05$ ，则将本批次测定的方差标记为前一批次测定的方差，再次调整加标量重新分析，直到  $S_A^2/S_B^2 < 3.05$  时，按照公式（17）和公式（18）计算 MDL，再行比较直至测定平均值在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，取其作为 MDL。

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\text{MDL} = t_{(v_A+v_B,0.99)} \times S_p \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中：

- $S_p$  ——组合标准偏差， $\text{pg}/\text{m}^3$  或  $\text{ng}/\text{m}^3$ ；  
 $v_A$  ——方差较大批次的自由度， $n_A-1$ ；  
 $v_B$  ——方差较小批次的自由度， $n_B-1$ ；  
 $S_A^2$  ——前后两批次测定的方差中较大者；  
 $S_B^2$  ——前后两批次测定的方差中较小者；  
MDL ——方法检出限， $\text{pg}/\text{m}^3$  或  $\text{ng}/\text{m}^3$ ；  
 $t$  ——自由度为  $v_A+v_B$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布值（单侧）。

对于二噁英类多组分分析方法，一般要求 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的测定平均值，落入计算出 MDL 的 3~5 倍之间的比例不少于 50%，落入 1~10 倍之间的比例不少于 90%。

### 12.3.3 样品检出限

环境空气和无组织排放监控点空气样品按照公式（19）计算样品检出限。

$$\text{SDL}_1 = \frac{M_{1,j}}{V_{\text{sd1}}} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中：

- $\text{SDL}_1$  ——环境空气和无组织排放监控点空气样品检出限， $\text{pg}/\text{m}^3$ ；  
 $M_{1,j}$  ——环境空气和无组织排放监控点空气方法检出限样品中目标化合物  $j$  的量， $\text{pg}$ ；  
 $V_{\text{sd1}}$  ——环境空气和无组织排放监控点空气采样量（标准状态）， $\text{m}^3$ 。



固定污染源有组织排放废气样品按照公式（20）计算样品检出限。

$$SDL_2 = \frac{M_{2,j}}{V_{sd2}} \dots\dots\dots (20)$$

式中：

- SDL<sub>2</sub> ——固定污染源有组织排放废气样品检出限，ng/m<sup>3</sup>；
- M<sub>2,j</sub> ——固定污染源有组织排放废气方法检出限样品中目标化合物j的量，ng；
- V<sub>sd2</sub> ——固定污染源有组织排放废气采样量（标准状态干烟气），m<sup>3</sup>；

如果行业类别中规定了排放限值，以各同类物的样品检出限与 TEF 相乘计算毒性当量质量浓度并求和，应低于排放限值的 1/10。

### 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 180 d。

### 12.5 连续校准

选择中间质量浓度的二噁英类校准溶液，每 24 h 或每批样品至少 1 次测定，目标化合物及内标的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 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

氯原子取代数	内标	范围	内标	范围
四氯	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	25%~164%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	24%~169%
五氯	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	25%~181%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	24%~185%
			<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	21%~178%
六氯	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	32%~141%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	32%~141%
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	28%~130%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	28%~130%
			<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	28%~136%
七氯			<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	29%~147%
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	23%~140%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	28%~143%
八氯	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDD	17%~157%	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	26%~138%

### 12.7 采样内标回收率

采样内标回收率应在 70%~130% 范围之内，否则应查找原因，重新进行采样。

### 12.8 采样器校准

用于校准采样器的标准流量计应定期检定，采样器按照仪器说明书进行流量校准，采样实际流量与设定流量之间的波动应在 ±5% 以内。

### 13 报告

报告对象为 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，内容应包括目标化合物、质量浓度、废气折算排放浓度、毒性当量因子以及毒性当量质量浓度等，同时可给出四氯代~七氯代的多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃（T<sub>4</sub>CDDs~H<sub>7</sub>CDDs 和 T<sub>4</sub>CDFs~H<sub>7</sub>CDFs）质量浓度。报告宜采用表格形式，参见附录 J 中表 J.1 和表 J.2。

### 14 注意事项

14.1 实验过程中使用的玻璃器皿可能污染样品，使用前清洗干净，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。

14.2 接触过高浓度样品的玻璃器皿不能用于低浓度样品分析，沾染二噁英类的实验器皿，如无法去除污染，应按危险废物处置。

14.3 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

当环境空气和无组织排放监控点空气采样量为 500 m<sup>3</sup> (标准状态), 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; 当固定污染源有组织排放废气采样量为 2 m<sup>3</sup> (标准状态干烟气), 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	化合物简称	CAS No.	环境空气和无组织排放监控点空气		固定污染源有组织排放废气	
			方法检出限 (pg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (pg/m <sup>3</sup> )	方法检出限 (ng/m <sup>3</sup> )	测定下限 (ng/m <sup>3</sup> )
1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	1746-01-6	0.005	0.02	0.000 6	0.002 4
2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	40321-76-4	0.02	0.08	0.002	0.008
3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	39227-28-6	0.02	0.08	0.003	0.012
4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	57653-85-7	0.02	0.08	0.002	0.008
5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	19408-74-3	0.02	0.08	0.003	0.012
6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	35822-46-9	0.02	0.08	0.004	0.016
7	O <sub>8</sub> CDD	3268-87-9	0.03	0.12	0.007	0.028
8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	51207-31-9	0.003	0.012	0.002	0.008
9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	57117-41-6	0.02	0.08	0.002	0.008
10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	57117-31-4	0.02	0.08	0.004	0.016
11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	70648-26-9	0.02	0.08	0.002	0.008
12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	57117-44-9	0.02	0.08	0.002	0.008
13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	72918-21-9	0.02	0.08	0.004	0.016
14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	60851-34-5	0.02	0.08	0.002	0.008
15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	67562-39-4	0.02	0.08	0.004	0.016
16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	55673-89-7	0.02	0.08	0.003	0.012
17	O <sub>8</sub> CDF	39001-02-0	0.03	0.12	0.005	0.02

附录 B  
(资料性附录)

二噁英类名称及异构体数目

一氯代~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 <sub>1</sub> CDDs	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	2
2	二氯代二苯并-对-二噁英	D <sub>2</sub> CDDs	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10
3	三氯代二苯并-对-二噁英	T <sub>3</sub> CDDs	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14
4	四氯代二苯并-对-二噁英	T <sub>4</sub> CDDs	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	22
5	五氯代二苯并-对-二噁英	P <sub>5</sub> CDDs	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	14
6	六氯代二苯并-对-二噁英	H <sub>6</sub> CDDs	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10
7	七氯代二苯并-对-二噁英	H <sub>7</sub> CDDs	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	2
8	八氯代二苯并-对-二噁英	O <sub>8</sub> CDD	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1
9	多氯代二苯并-对-二噁英	PCDDs	/	75
10	一氯代二苯并呋喃	M <sub>1</sub> CDFs	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> ClO	4
11	二氯代二苯并呋喃	D <sub>2</sub> CDFs	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O	16
12	三氯代二苯并呋喃	T <sub>3</sub> CDFs	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O	28
13	四氯代二苯并呋喃	T <sub>4</sub> CDFs	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	38
14	五氯代二苯并呋喃	P <sub>5</sub> CDFs	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	28
15	六氯代二苯并呋喃	H <sub>6</sub> CDFs	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O	16
16	七氯代二苯并呋喃	H <sub>7</sub> CDFs	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O	4
17	八氯代二苯并呋喃	O <sub>8</sub> CDF	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> 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 (2022)	I-TEF
1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	1	1
2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	0.4	0.5
3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0.09	0.1
4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	0.07	0.1
5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	0.05	0.1
6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	0.05	0.01
7	O <sub>8</sub> CDD	0.001	0.001
8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	0.07	0.1
9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0.01	0.05
10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0.1	0.5
11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.3	0.1
12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.09	0.1
13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	0.2	0.1
14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.1	0.1
15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	0.02	0.01
16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	0.1	0.01
17	O <sub>8</sub> CDF	0.002	0.001

注 1：“WHO-TEF”为世界卫生组织制订的毒性当量因子，如有修订，以最新版本为准；  
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)  
二噁英类采样分析流程

环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气中二噁英类的采集、提取、净化、分离及仪器分析流程见图 D.1。

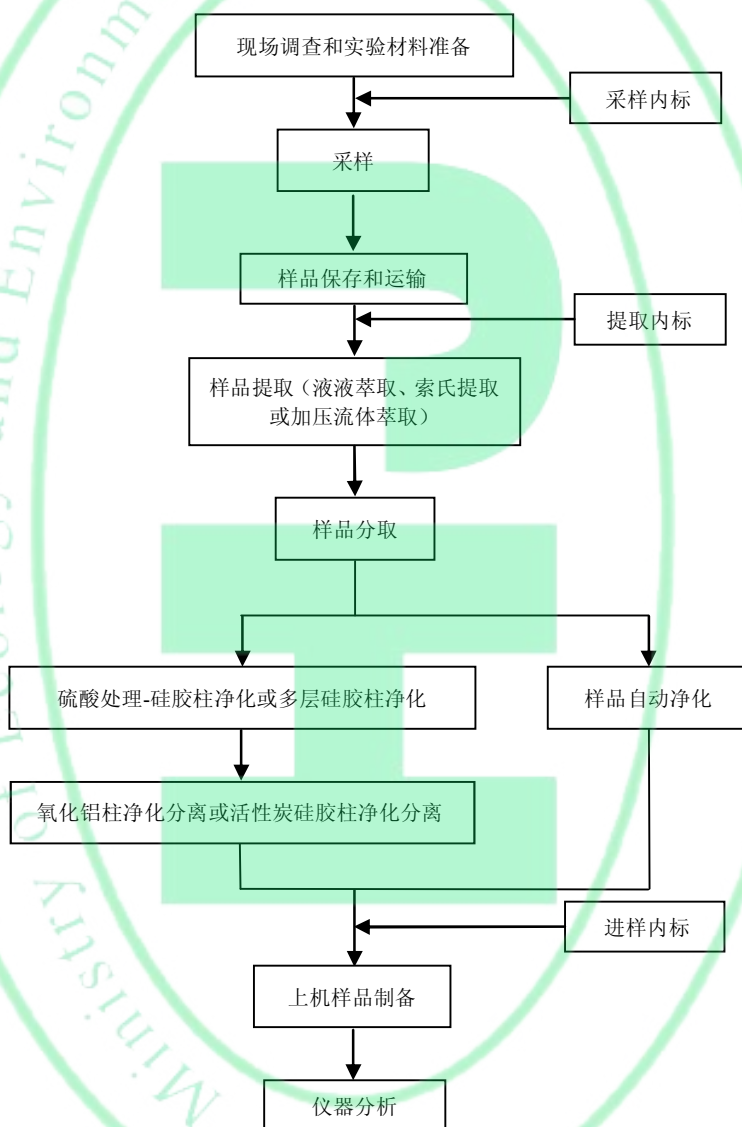


图 D.1 样品采集、提取、净化、分离及仪器分析流程图

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)													
		CSL	CS0.5	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5							
1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	0.1	0.25	0.5	2.0	10	40	200							
2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000							
3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD														
4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD														
5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD														
6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	1.0	2.5	5.0	20	100	400	2 000							
7	O <sub>8</sub> CDD														
8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF														
9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF														
10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000							
11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF														
12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF														
13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF														
14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF														
15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF														
16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	1.0	2.5	5.0	20	100	400	2 000							
17	O <sub>8</sub> CDF														
18	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD														
19	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD														
20	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD								100	100	100	100	100	100	100
21	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD														
22	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD														
23	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -O <sub>8</sub> CDD														
24	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	100	100	100	100	100	100	100							
25	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF														
26	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF														
27	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF														
28	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF														
29	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF														
30	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	100	100	100	100	100	100	100							
31	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF														
32	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF														
33	<sup>37</sup> Cl <sub>4</sub> -2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD														
34	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,4-T <sub>4</sub> CDD	100	100	100	100	100	100	100							
35	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD														

附 录 F  
(资料性附录)  
二噁英类内标物质使用示例

二噁英类内标物质使用示例见表 F.1。

表 F.1 二噁英类内标物质使用示例

序号	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
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T <sub>4</sub> CDD			○			○			○			○
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD		○			○			○			○	
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8-T <sub>4</sub> CDF				○								
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF		○			○			○			○	
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD		○			○			○			○	
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	○				○			○			○	
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF		○						○		○		
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD		○						○		○		
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD		○			○			○			○	
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD			○			○			○			○
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF		○						○		○		
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF		○			○			○			○	
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	○							○				
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF		○						○				
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD		○			○			○			○	
16	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF		○			○			○			○	
17	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	○			○				○		○		
18	$^{13}\text{C}_{12}$ -O <sub>8</sub> CDD		○			○			○			○	
19	$^{13}\text{C}_{12}$ -O <sub>8</sub> CDF		○										
20	$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD							○			○		



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示例

将分取的提取液（8.3.1.3）注入样品定量环。首先用 20 mL 正己烷（6.5）预淋洗净化系统，包括多层硅胶柱和活性炭硅胶柱，然后将样品定量环中的提取液自动输送至多层硅胶柱中，按照仪器设定顺序用 90 mL 正己烷（6.5）淋洗柱系统，50 mL 甲苯（6.3）反向淋洗活性炭硅胶柱，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。

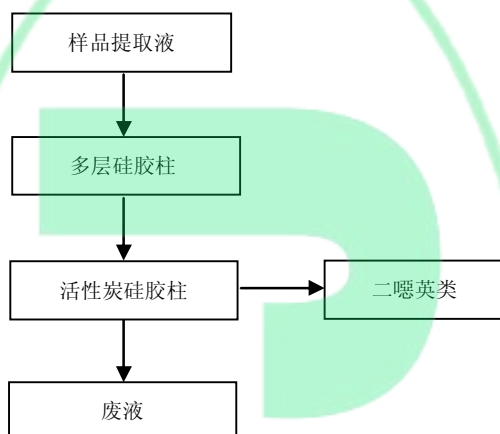


图 G.1 样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例

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 <sub>4</sub> CDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01	/	/
2	P <sub>5</sub> CDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25	/	/
3	H <sub>6</sub> CDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	/
4	H <sub>7</sub> CDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
5	O <sub>8</sub> CDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
6	T <sub>4</sub> CDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92	/	/	/
7	P <sub>5</sub> CDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24	/	/
8	H <sub>6</sub> CDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	/
9	H <sub>7</sub> CDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
10	O <sub>8</sub> 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 环境空气和无组织排放监控点空气实际样品加标精密度测试数据

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 r (ng)			再现性限 R (ng)		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	5.5~19	3.2~16	1.4~10	13	8.8	2.2	0.002	0.033	0.91	0.003	0.049	0.93
2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	3.6~12	2.1~7.5	1.8~5.0	14	4.6	5.3	0.01	0.13	3.1	0.01	0.16	6.0
3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	3.0~7.8	1.9~9.6	2.7~8.0	10	3.8	6.7	0.01	0.14	4.5	0.01	0.16	7.7
4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	3.3~10	2.7~8.9	1.6~4.1	7.3	4.2	5.1	0.01	0.13	3.2	0.01	0.15	5.8
5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	5.1~8.1	3.9~8.8	1.6~14	10	4.8	5.7	0.01	0.15	7.6	0.01	0.17	8.9
6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	1.5~8.3	1.2~5.9	1.2~4.5	11	4.3	3.3	0.01	0.11	2.8	0.02	0.15	4.2
7	O <sub>8</sub> CDD	1.4~9.7	1.2~8.7	0.90~5.7	6.0	5.7	4.0	0.02	0.27	6.0	0.02	0.37	9.4
8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	2.4~17	2.6~11	1.6~4.2	14	5.1	6.9	0.003	0.035	0.61	0.006	0.044	1.5
9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	2.2~7.0	2.2~14	1.6~7.1	8.5	5.1	6.7	0.01	0.17	4.3	0.01	0.20	7.7
10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	3.5~12	1.1~15	2.4~17	12	6.7	7.5	0.01	0.21	8.1	0.02	0.26	10
11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	3.5~6.9	1.5~15	2.3~6.5	5.5	5.5	5.1	0.01	0.24	4.1	0.01	0.26	6.3
12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	2.1~6.3	1.7~12	2.9~5.2	6.8	7.2	6.1	0.01	0.16	4.0	0.01	0.23	7.0
13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	2.2~9.7	2.7~14	1.4~17	8.6	8.7	12	0.01	0.19	9.6	0.01	0.27	15
14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	3.2~7.2	1.7~8.3	2.4~9.1	4.7	6.3	5.4	0.01	0.13	5.0	0.01	0.20	7.1
15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	2.1~7.1	1.3~10	1.6~5.6	11	6.1	5.6	0.01	0.17	3.3	0.02	0.25	6.4
16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	3.7~12	1.5~8.7	1.7~16	12	6.8	7.6	0.01	0.11	6.8	0.01	0.19	9.7
17	O <sub>8</sub> CDF	5.0~11	1.1~10	2.1~6.4	8.1	13	10	0.02	0.33	8.2	0.03	0.73	22

表 1.2 固定污染源有组织排放废气实际样品加标精密度测试数据

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 r (ng)			再现性限 R (ng)		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	2.7~13	1.5~4.5	0.83~3.1	11	8.2	7.3	0.002	0.014	0.37	0.003	0.040	1.4
2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	3.5~9.4	1.6~4.3	1.2~3.9	8.3	5.3	6.5	0.008	0.071	2.6	0.011	0.15	6.7
3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	3.1~10	1.5~3.7	0.69~3.1	5.4	6.8	7.0	0.007	0.068	2.1	0.008	0.17	6.8
4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	5.9~12	1.3~4.4	1.0~4.8	5.1	5.2	5.7	0.008	0.082	2.8	0.009	0.15	6.1
5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	4.2~13	1.5~6.0	0.66~3.4	7.6	7.7	6.7	0.008	0.10	2.5	0.010	0.21	6.9
6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	4.0~13	1.4~4.9	1.5~4.0	5.3	5.0	5.6	0.012	0.12	3.0	0.013	0.21	6.3
7	O <sub>8</sub> CDD	4.0~12	1.1~8.3	1.1~3.1	10	8.0	6.7	0.02	0.24	4.1	0.03	0.51	13
8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	1.9~8.9	1.6~3.7	1.8~2.4	11	7.8	11	0.005	0.018	0.46	0.010	0.057	2.4
9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	1.9~9.8	1.2~3.9	1.2~3.1	5.4	5.7	8.6	0.009	0.071	2.1	0.011	0.16	8.6
10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	4.5~9.3	2.0~7.5	1.3~5.1	6.4	7.2	10	0.010	0.11	3.0	0.013	0.22	11
11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	3.6~9.0	1.4~4.3	1.2~3.3	4.2	6.1	5.6	0.010	0.083	2.6	0.011	0.19	6.0
12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	4.3~8.9	1.1~4.5	1.5~3.1	6.0	7.1	6.2	0.010	0.085	2.4	0.012	0.21	6.5
13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	7.7~12	1.2~5.6	1.7~4.1	12	7.4	6.0	0.009	0.096	3.2	0.013	0.20	6.7
14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	5.0~9.4	1.3~5.9	1.8~4.1	4.5	5.7	4.4	0.009	0.10	2.9	0.010	0.20	5.1
15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	2.7~6.1	0.71~4.0	0.74~3.4	5.0	8.8	6.6	0.010	0.093	2.4	0.015	0.37	7.5
16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	4.5~10	1.1~6.6	1.2~3.3	14	10	8.8	0.008	0.11	2.2	0.015	0.27	8.9
17	O <sub>8</sub> CDF	6.0~11	2.2~5.1	1.0~4.6	15	11	11	0.02	0.19	6.2	0.04	0.58	23

表 1.3 环境空气和无组织排放监控点空气实际样品加标正确度测试数据

序号	化合物简称	低浓度				中浓度				高浓度			
		加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_p$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_p$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_p$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	84.2~118	94.7	12	94.7±23	81.4~107	95.6	8.8	95.6±18	92.0~96.8	94.2	2.1	94.2±4.2
2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	90.6~119	101	11	101±22	93.5~106	102	4.9	102±10	92.8~106	98.6	5.2	98.6±10
3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	87.4~107	94.5	8.3	94.5±17	94.3~103	98.9	3.8	98.9±7.7	88.4~107	96.0	6.4	96.0±13
4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	94.8~106	99.8	4.1	99.8±8.2	95.8~109	103	4.4	103±8.9	94.2~107	97.6	5.0	97.6±10
5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	93.7~113	100	7.2	100±14	93.8~106	102	4.9	102±10	92.8~108	97.9	5.6	97.9±11
6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	92.0~108	101	5.8	101±12	94.6~108	102	5.0	102±10	94.0~103	96.6	3.2	96.6±6.5
7	O <sub>8</sub> CDD	91.4~99.3	96.5	2.9	96.5±5.8	91.0~106	98.9	6.1	98.9±12	88.9~100	95.2	3.8	95.2±7.6
8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	96.5~116	107	7.8	107±16	98.6~114	106	6.0	106±12	93.9~110	101	6.9	101±14
9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	94.4~109	100	6.7	100±13	95.5~110	104	5.5	104±11	92.4~110	97.5	6.5	97.5±13
10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	86.4~112	100	11	100±22	94.1~112	104	7.4	104±15	91.5~111	96.9	7.3	96.9±15
11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	93.4~104	97.7	4.0	97.7±8.0	92.6~110	102	6.2	102±12	90.3~105	97.2	5.0	97.2±10
12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	90.9~109	98.2	6.2	98.2±12	93.1~112	103	7.7	103±15	88.6~106	96.9	5.9	96.9±12
13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	91.3~99.3	95.2	2.7	95.2±5.4	89.5~120	103	9.9	103±20	89.5~124	102	12	102±24
14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	95.1~113	102	6.9	102±14	92.6~113	103	7.2	103±14	91.8~106	98.5	5.4	98.5±11
15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	96.9~115	106	8.0	106±16	94.2~120	105	9.1	105±18	89.1~106	97.1	5.5	97.1±11
16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	87.1~112	99.7	9.3	99.7±19	94.3~115	101	7.7	101±15	91.3~111	97.7	7.5	97.7±15
17	O <sub>8</sub> CDF	90.0~105	94.5	5.6	94.5±11	89.4~117	100	13	100±26	87.0~112	99.0	10	99.0±21

表 1.4 固定污染源有组织排放废气实际样品加标正确度测试数据

序号	化合物简称	低浓度				中浓度				高浓度			
		加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_p$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_p$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)	加标回收率范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_p$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD	86.0~120	102	13	102±26	85.9~106	96.3	7.9	96.3±16	90.0~110	96.9	7.1	96.9±14
2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD	81.2~127	105	16	105±33	97.4~113	104	5.3	104±11	93.3~109	101	6.4	101±13
3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD	88.4~112	99.4	9.0	99.4±18	87.4~106	99.1	6.7	99.1±13	89.2~106	98.2	6.7	98.2±13
4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD	90.4~108	98.9	7.7	98.9±15	93.7~108	103	5.2	103±10	94.0~108	101	5.6	101±11
5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD	88.4~102	97.1	5.1	97.1±10	90.9~112	103	7.7	103±15	92.5~110	101	6.7	101±13
6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD	87.2~112	97.0	8.9	97.0±18	94.3~111	103	5.2	103±10	93.9~107	101	5.7	101±11
7	O <sub>8</sub> CDD	82.8~107	96.4	9.3	96.4±19	83.6~108	99.0	8.6	99.0±17	87.7~107	97.2	6.5	97.2±13
8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF	86.0~116	97.3	11	97.3±21	90.0~118	103	10	103±21	90.5~121	104	11	104±22
9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF	81.6~120	97.2	17	97.2±34	91.4~107	102	5.7	102±11	87.9~107	97.8	8.5	97.8±17
10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF	85.2~120	96.1	12	96.1±25	90.9~107	101	6.6	101±13	86.5~110	99.5	10	99.5±21
11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF	84.8~112	96.6	9.4	96.6±19	89.7~110	102	6.7	102±13	90.3~102	96.5	5.4	96.5±11
12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	92.0~119	101	10	101±20	87.5~109	102	7.6	102±15	90.2~104	98.0	6.0	98.0±12
13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF	94.0~120	103	9.6	103±19	96.6~115	105	6.3	105±13	95.1~112	103	6.3	103±13
14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF	89.6~112	98.9	8.0	98.9±16	94.5~114	102	6.8	102±14	91.7~102	97.2	4.2	97.2±8.4
15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF	88.0~109	96.7	6.9	96.7±14	86.2~112	100	8.6	100±17	83.9~100	96.0	6.1	96.0±12
16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF	89.2~107	97.1	7.8	97.1±16	84.8~114	99.2	9.9	99.2±20	86.9~113	99.9	8.8	99.9±18
17	O <sub>8</sub> CDF	82.8~104	93.7	7.6	93.7±15	85.0~117	99.0	12	99.0±23	85.7~119	102	11	102±22

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 和表 J.2。

表 J.1 环境空气和无组织排放监控点空气中二噁英类测定报告格式示例

类别	序号	化合物简称	质量浓度 (pg/m <sup>3</sup> )	TEF	毒性当量质量浓度 (pg TEQ/m <sup>3</sup> )
PCDDs	1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD		×1	
	2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD		×0.5	
	3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD		×0.1	
	4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD		×0.1	
	5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD		×0.1	
	6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD		×0.01	
	7	O <sub>8</sub> CDD		×0.001	
PCDFs	8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF		×0.1	
	9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF		×0.05	
	10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF		×0.5	
	11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF		×0.1	
	12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF		×0.1	
	13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF		×0.1	
	14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF		×0.1	
	15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF		×0.01	
	16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF		×0.01	
	17	O <sub>8</sub> CDF		×0.001	
PCDD/Fs <sup>a</sup>	18	T <sub>4</sub> CDDs		/	/
	19	P <sub>5</sub> CDDs		/	/
	20	H <sub>6</sub> CDDs		/	/
	21	H <sub>7</sub> CDDs		/	/
	22	T <sub>4</sub> CDFs		/	/
	23	P <sub>5</sub> CDFs		/	/
	24	H <sub>6</sub> CDFs		/	/
	25	H <sub>7</sub> CDFs		/	/
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: 样品量_____m <sup>3</sup> (标准状态);					
注 4: 当质量浓度低于样品检出限时用 “ND” 表示, 以 0 计算毒性当量质量浓度。					
<sup>a</sup> 可选项目。					

表 J.2 固定污染源有组织排放废气中二噁英类测定报告格式示例

类别	序号	化合物简称	质量浓度 (ng/m <sup>3</sup> )	基准氧含量排放质量浓度 (ng/m <sup>3</sup> )	TEF	毒性当量质量浓度 (ng TEQ/m <sup>3</sup> )
PCDDs	1	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD			×1	
	2	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD			×0.5	
	3	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDD			×0.1	
	4	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDD			×0.1	
	5	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDD			×0.1	
	6	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDD			×0.01	
	7	O <sub>8</sub> CDD			×0.001	
PCDFs	8	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF			×0.1	
	9	1,2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF			×0.05	
	10	2,3,4,7,8-P <sub>5</sub> CDF			×0.5	
	11	1,2,3,4,7,8-H <sub>6</sub> CDF			×0.1	
	12	1,2,3,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF			×0.1	
	13	1,2,3,7,8,9-H <sub>6</sub> CDF			×0.1	
	14	2,3,4,6,7,8-H <sub>6</sub> CDF			×0.1	
	15	1,2,3,4,6,7,8-H <sub>7</sub> CDF			×0.01	
	16	1,2,3,4,7,8,9-H <sub>7</sub> CDF			×0.01	
	17	O <sub>8</sub> CDF			×0.001	
PCDD/Fs <sup>a</sup>	18	T <sub>4</sub> CDDs			/	/
	19	P <sub>5</sub> CDDs			/	/
	20	H <sub>6</sub> CDDs			/	/
	21	H <sub>7</sub> CDDs			/	/
	22	T <sub>4</sub> CDFs			/	/
	23	P <sub>5</sub> CDFs			/	/
	24	H <sub>6</sub> CDFs			/	/
	25	H <sub>7</sub> CDFs			/	/
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: 基准氧含量排放质量浓度以生活垃圾焚烧炉基准氧含量 11%折算;						
注 3: 毒性当量因子采用国际毒性当量因子 (I-TEF);						
注 4: 样品量_____m <sup>3</sup> (标准状态干烟气);						
注 5: 当质量浓度低于样品检出限时用“ND”表示, 以 0 计算毒性当量质量浓度。						
<sup>a</sup> 可选项目。						