

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 77—2001

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

Determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzo-*p*-furans by isotope dilution HRGC/HRMS

2001-10-19 发布

2002-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

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》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，配合《危险废物焚烧污染控制标准》和《生活垃圾焚烧污染控制标准》等有关国家环境标准的实施，保障人民群众身体健康，制定本标准。

本标准应用同位素稀释、高分辨毛细管气相色谱(HRGC)/高分辨质谱(HRMS)联用技术测定液态、固态、气态和生物组织中的 2,3,7,8-位氯取代及四至八氯代二苯并二噁英及呋喃，本标准参考了当前国际上通用的美国 EPA 1613 二噁英标准分析方法。

本标准由国家环保总局科技标准司提出。

本标准由中国科学院水生生物研究所负责起草。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃的测定 同位素稀释高分辨气相色谱/高分辨质谱法

1 主题内容与适用范围

1.1 方法适用于用高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS)联用技术测定液态、固态、气态和生物样品中四至八氯代二苯并二噁英(PCDDs)及二苯并呋喃(PCDFs);本方法参考了美国 EPA 1613 方法。

1.2 本方法适用于表 1 中所列的 17 种 2,3,7,8-位氯取代二苯并二噁英及呋喃的检测,对每个异构体的最低检测限(ML)见表 2。

2 引用标准

当下列标准和规范在本标准中引用时,与本标准同效。

GB 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

HJ/T 47—1999 烟气采样器技术条件

HJ/T 48—1999 烟尘采样器技术条件

当上述标准和规范被修订时,应使用其最新版本。

3 分析过程中的干扰和干扰消除

3.1 应使用高纯溶剂(一般以进口农残级试剂)以满足超痕量分析的要求,必要时溶剂应在全玻璃系统中重蒸。此外,柱填料也可通过提取或溶剂洗脱来纯化。

3.2 玻璃器皿应正确清洗,防止通过玻璃表面吸附,造成目标化合物损失或污染样品。

3.2.1 玻璃器皿在使用后应立即使用洗涤剂清洗,然后再用溶剂淋洗。洗涤时,在玻璃器皿中放入洗涤剂并超声清洗 30 s。玻璃器皿上可拆卸的部分,特别是分液漏斗上的聚四氟活塞,在用洗涤剂清洗之前应将其拆开单独清洗。

3.2.2 在用洗涤剂清洗之后,玻璃器皿应立即用甲醇淋洗,再用水洗净,然后依次用甲醇、丙酮和二氯甲烷淋洗。

3.2.3 切勿将用常规清洗方法清洗的玻璃器皿放入烘箱中烘烤。按上述方法将玻璃器皿彻底清洗干净后,方可放入烘箱中烘烤。切忌对玻璃器皿进行反复烘烤,以防止在玻璃表面形成活性部位,导致对二噁英的不可逆吸附。

3.2.4 索氏抽提装置在使用前应先用甲苯预抽提 3 h。分液漏斗常用二氯甲烷/甲苯(体积比 4:1)振荡 2 min、沥干,再用纯二氯甲烷振荡 2 min。

3.3 分析中使用的所有实验用品必须确保不含有任何干扰物,每分析 20 个样品后对参考物和空白对照考查一次。

3.4 多次使用过的玻璃器皿应根据所处理样品的特殊性对其编号,以便跟踪实验室内造成个别样品污染的来源,有助于判断曾用于处理过高浓度样品的一些玻璃器皿是否需要进一步清洗。

4 安全问题

4.1 本方法中所用的溶剂和试剂都具有一定的毒性,对健康具有潜在的危害,因此,应尽量减少与这些化学品的直接接触。

4.1.1 动物暴露实验已发现 2,3,7,8-TCDD 具有很强的致畸、致癌和致突变性。它在水中的溶解度约为 200 ng/kg,在有机溶剂中可溶解 0.14%。从 2,3,7,8-TCDD 的毒理学数据和物理性质来看,操作二噁英化合物的人员一定要经过安全知识培训。

4.1.2 本方法极力推荐购买稀释过的标准溶液。制备储备液,应该在通风橱中进行,并且应戴上防毒面罩。

4.2 实验室应备有专门用于化学品安全操作的防毒面具;同时操作人员应具有个人安全数据表。

4.3 含二噁英样品的处理与放射性物质或传染性物质同样重要。实验室必须具备良好的通风条件,同时应严格控制出入实验室的人员。

4.3.1 防护设备:实验室应备有塑料手套、实验服、安全眼镜或口罩以及通风橱。在可能产生烟雾或尘埃的分析操作中,操作人员应戴上装有活性炭的呼吸器。在操作暴露样品或标样时应当佩戴眼镜等保护设备。在处理高浓度二噁英样品时,应当在乳胶手套内再加一双耐溶剂手套。

4.3.2 个人卫生:在每次实验后,应彻底将手和前臂洗净。

4.3.3 防护措施,隔离工作区应贴上标记;玻璃器皿应与工具隔离,并在通风橱的顶端安放塑料吸附纸以便监测污染状况。

4.3.4 废气的排放:气相色谱仪分流出的废气和质谱仪泵中抽出的废气应该用装有活性炭的柱子吸附,也可通入油脂或高沸点的醇中吸收处理。

4.3.5 废物的处理:首先应尽量减少废弃的污染物。其次,废物缸中必须放入衬垫的塑料袋;勤杂工和其他工作人员必须经过废物处理安全操作的培训。

4.3.6 污染去除

4.3.6.1 个人的污染:用大量肥皂水或洗涤剂进行清洗。

4.3.6.2 玻璃器皿、工具和表面:分别用溶剂、洗涤剂和超纯水清洗。

4.3.7 实验服污染:集中收集到塑料袋中作废物处理。

4.3.8 表面污染检查:用一片滤纸在工具和工作台的表面擦拭,然后经抽提后浓缩进行 GC-ECD 分析。如果在擦拭检测中擦拭片增重超过 10 μg ,就必须对设备和工作台进行彻底清洗。

5 设备和材料

5.1 制备样品的装置

5.1.1 通风橱。

5.1.2 组织匀浆器:匀浆器应带有不锈钢转轴和快速切削的刀片。

5.1.3 肉类粉碎机:内部的盘片上应有直径为 3~5 mm 的筛孔。

5.1.4 含水量测定装置。

5.1.5 天平

称量精度:至少能精确称到 0.1 mg。

最小量程:至少能称量到 10 mg。

5.1.6 250、500 和 2 000 mL 带有聚四氟活塞开关的玻璃分液漏斗。

5.1.7 带 90 或 140 mm 沙芯的过滤装置。

5.1.8 索氏抽提器抽提容量为 200 mL,外径为 50 mm。

5.1.9 机械振荡器和带聚四氟瓶盖的盐酸消化瓶(500~600 mL)。

5.1.10 玻璃吸管。

5.1.11 玻璃色谱柱

5.1.11.1 150 mm 长×8 mm 内径玻璃色谱柱。

5.1.11.2 200 mm 长×15 mm 内径贮液器。

5.1.11.3 300 mm 长×25 mm 内径玻璃色谱柱。

5.1.12 旋转蒸发器,带有调温水浴加热器。

5.1.12.1 旋转蒸发器的真空源来自于蒸发器上的可调阀门和真空泵。

5.1.12.2 最好装备一个循环水泵和冷凝水装置,它能节约大量的水并保持恒定的水温和压力。

5.1.13 氮气吹干装置:安装在通风橱内并能将温度控制在 0~60℃ 范围内。

5.2 气相色谱仪

5.2.1 须有无分流或柱上进样器,并能程序升温。

5.2.2 毛细管气相色谱柱:RTX-2330(60 m 长,0.25 mm ID,0.1 μm df)或 DB-5 ms(60 m 长,0.32±0.02 mm ID;0.25 μm df)或其他固定相相当的毛细管色谱柱。

5.3 质谱仪:应能在 1 s 内分辨率达到 10 000 时,至少重复选择检测到 12 个精确的质量数。

5.4 数据处理系统:收集、记录和存储质谱数据。

6 试剂和标准

6.1 试剂

以下试剂均应达到农残级。

6.1.1 硫酸:优级纯。

6.1.2 盐酸:浓度 220 g/L。

6.1.3 氯化钠:用纯水按 5%(m/V)比例配制。

6.1.4 无水硫酸钠。

6.1.5 高纯氮气。

6.1.6 溶剂:丙酮、甲苯、正己烷、甲醇、二氯甲烷和壬烷,均在玻璃器皿中重蒸,并用 GC 分析来确认对分析无干扰。

6.1.7 石英砂(60/70 目):用索氏抽提器抽提后,在 450℃ 至少烘烤 4 h。

6.2 提取

6.3 吸附剂

6.3.1 硅胶

6.3.1.1 活化硅胶:100~200 目,用二氯甲烷清洗,在 180℃ 至少烘烤 1 h,在干燥器中冷却,然后储存在带有螺帽的玻璃瓶中。

6.3.1.2 酸化硅胶(44%,质量分数):将 44.0 g 浓硫酸和 56.0 g 活性硅胶放在一个干净的容器内混合,搅拌均匀,用带聚四氟螺帽的瓶子封装。

6.3.1.3 碱化硅胶:用 30 mL 1 mol/L 氢氧化钠和 100 g 活性硅胶在一个干净的容器内混合,搅拌均匀,用带聚四氟螺帽的瓶子封装。

6.3.2 氧化铝:酸性或碱性氧化铝都可用于样品纯化。

6.3.2.1 酸性氧化铝,在 130℃ 加热活化至少 12 h。

6.3.2.2 碱性氧化铝,保存在 130℃ 的密封的烧瓶中,必须在烘烤后的五天之内使用。

6.3.3 活性炭

6.3.3.1 将 9.0 g Carboxpak C 和 41.0 g Celite 545 按 18%(质量分数)比例混合,在 130℃ 下活化 6 h 后,储存在干燥器中备用。

6.3.4 弗罗里土柱

6.3.4.1 弗罗里土:分析纯,60~100 目。

6.3.4.2 1%水(质量分数)的弗罗里土:用1.0 mL的超纯水和99.0 g的弗罗里土在一个干净的容器内混合,搅拌均匀,用带聚四氟螺帽的瓶子封装。

6.4 二噁英标准溶液:购买的标准溶液或混合物应标明它们的纯度、浓度和认证机构,或者从已知纯度和组成的物质中制备(表3)。如果化学品的纯度为98%或更高,可以用重量来计算而无需重新计算标准的浓度。

6.5 用壬烷配制标准溶液

6.5.1 校正标准(CS1-CS5):制备出表4中所示的五种校正溶液(溶剂为壬烷);响应因子可以用这些溶液浓度来测定。

6.6 保留时间确定标准:用来确定二噁英异构体的起始至结束保留时间,以及确证GC柱对异构体的分离效果。标准中至少应含有表5中所列的化合物。

6.7 标准参考物:该考察样品中应含有已知浓度二噁英并且与分析基质相近的、已被认可的参考物质。

7 样品采集、保存、储存和有效期

7.1 采集的样品应放入棕色玻璃瓶中。水样(至少20 L以上)收集后经固相萃取(SPE)后放入冰箱中保存,固体样品用大口径采样器采集。

7.2 水样在到达实验室前需保存在0~4℃的黑暗处。如果样品的pH大于9,应用硫酸调至pH7~9。固体、半固体、油和混合相样品在到达实验室之前应在4℃以下避光保存。样品到达实验室后,液体样品应储存在0~4℃黑暗处。固体、半固体、油和生物组织样品均应储存在温度低于-10℃的暗处。

7.3 生物组织样品

7.3.1 野外采集的生物组织用铝箔纸包裹,运输过程中应在低于4℃的温度下保存。

7.3.2 到达实验室后,样品应该保存在-10℃的暗处。

7.4 焚烧装置尾气和空气采样

7.4.1 焚烧装置尾气采样

7.4.1.1 采样内标

为了检验采样过程的有效性和采样效率,在采样操作之前添加采样内标。供选用的内标物质为¹³C或³⁷Cl标记的二噁英(见表10)。

7.4.1.2 过滤和吸附材料

7.4.1.2.1 滤筒:玻璃纤维滤筒,要求对0.3 μm颗粒物的阻留效率大于99.95%(穿透率小于0.05%)。使用之前分别用丙酮和甲苯进行超声波洗涤30 min,然后真空干燥。处理后的滤筒保存在干净的玻璃容器中,从每批处理滤筒中抽样进行二噁英空白检验。

7.4.1.2.2 吸附材料:使用市售XAD-2树脂或性能更好的吸附材料。使用之前,吸附材料用丙酮洗净后,再用甲苯进行索氏提取16 h以上,然后用丙酮和甲苯(2次)超声清洗30 min,最后在真空干燥器中50℃以下加热8 h,保存在密闭容器中。处理好的吸附材料要经过与采样分析同样的操作进行空白实验,以确保其不含有任何影响二噁英分析的干扰成分。

7.4.1.3 采样装置

焚烧装置尾气二噁英采样装置(图4)包括采样管、滤筒托架、冲击瓶、树脂柱、冷凝水装置、微电脑烟尘平行采样仪等部分。本装置参考了国家环保总局HJ/T 48—1999《烟尘采样器技术条件》及中华人民共和国国家标准GB/T 16157—1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》等。

7.4.1.3.1 采样管:采样管材料为硼硅酸盐玻璃或石英玻璃,采样嘴的内径应不小于4 mm,精度为0.1 mm。采样管内表面应光滑流畅。

7.4.1.3.2 滤筒托架:滤筒托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成,尺寸与滤筒相匹配,滤筒取放应方便。部件整体应密封良好。

7.4.1.3.3 冲击瓶:四只0.5~1 L的冲击瓶串联,第一只为空瓶,第二只盛放100~300 mL甘二醇,

第三只为空瓶,第四只盛放 2/3 瓶容量的硅胶。

7.4.1.3.4 树脂柱: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。

7.4.1.3.5 微电脑平行采样系统:该系统集测定烟气流速、自动选择采样点等多种功能于一体。尾气采样过程中,在装有滤筒时应能达到 10~40 L/min 的流量,可连续运行 7 h 以上,具有恒定流量调节功能。采样完成后,能自动计算等速采样烟气流量、含氧量、含水量等参数。

7.4.1.4 采样步骤

7.4.1.4.1 采样之前对现场进行调查并测定废气参数,确定干排气分子量和采样嘴的大小,并估算采样量。采样量取决于废气中二噁英的浓度水平和仪器检出限。一般不应少于 3 m³ 干烟气的采样量。

7.4.1.4.2 实验室准备工作包括玻璃部件的清洗、药品和试剂的准备等。干净的玻璃部件和树脂柱用铝箔封好待用。

7.4.1.4.3 现场利用微电脑平行采样系统测量排气温度、流速、压力、水分含量、等速采样流量等参数,等速采样流量计算公式如下:

$$Q_r = 0.00047d^2V_s \left(\frac{B_a + P_s}{273 + t_s} \right) \left[\frac{M_{sd}(273 + t_r)}{B_a + P_r} \right]^{1/2} (1 - X_{sw})$$

式中:

Q_r ——等速采样流量, L/min;

d ——采样嘴直径, mm;

V_s ——测点气体流速, m/s;

B_a ——大气压力, Pa;

P_s ——排气静压, Pa;

P_r ——流量计前气体压力, Pa;

t_s ——排气温度, C;

t_r ——流量计前气体温度, C;

M_{sd} ——干排气的分子量, kg/kmol;

X_{sw} ——排气中的水分含量(体积分数), %。

7.4.1.4.4 连接采样装置。堵住采样嘴,启动采样泵,检查系统的气密性。

7.4.1.4.5 根据实际情况决定是否添加采样内标,添加内标的种类参见表 10。若采样系统已经得到实验验证并且操作人员已熟练掌握采样技术,则不必每次都添加采样内标。内标物质的添加量一般为 1~20 ng。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。

7.4.1.4.6 将采样管插入烟道,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°),然后开动采样泵,并迅速调整流量至等速采样流量。采样期间流量与测点流速的相对误差应在 -5%~10% 范围内,每隔 60 min 对等速采样流量作必要的调整。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,冲击瓶浸在冰水浴中,温度保持在 6℃ 以下,树脂吸附柱保持在 30℃ 以下。树脂吸附柱应注意避光。

7.4.1.4.7 达到所需的采样量后,迅速抽出采样管,同时停止采样泵,记录起止时间或采样体积等参数。

7.4.1.4.8 在避光处拆卸采样装置,尽量避免外界空气的混入。取出滤筒保存在专用容器中,用丙酮、甲苯冲洗采样管和连接管,冲洗液与冲击瓶中的吸收液一并保存在棕色试剂瓶中。树脂柱两端密封后避光保存。样品应尽快送至实验室分析。

7.4.2 空气采样

7.4.2.1 采样原理

空气中的二噁英分布于颗粒物上或以气态形式存在,所以要同时使用过滤和吸附材料对空气中的

二噁英进行大流量采样。过滤材料支架和吸附材料容器采用不锈钢或玻璃制作,尺寸应与采样材料匹配,部件之间连接紧凑(见图 5)。

7.4.2.2 过滤及吸附材料

7.4.2.2.1 滤膜:玻璃纤维滤膜,使用之前分别用丙酮和甲苯进行超声波洗涤 30 min,然后真空干燥。处理后的滤膜称重后用铝箔包严,密封在塑料袋中。

7.4.2.2.2 聚氨酯泡沫(PUF):市售 PUF 有 $\phi 90\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 或 $\phi 60\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ 等规格,密度 0.016 g/cm^3 。使用之前用蒸馏水和丙酮洗净,然后用丙酮索氏提取 16 h 以上,最后减压干燥,封装保存。

7.4.2.3 采样仪器

7.4.2.3.1 采样泵:采样泵应满足大流量空气采样的要求,负载流量应大于 800 L/min ,并具有恒定流量调节功能。

7.4.2.3.2 流量计:流量指示范围应能覆盖 $300\sim 1\,300\text{ L/min}$ 。有条件时附加使用累积流量计。定期对流量计进行校准。

7.4.2.4 采样步骤

7.4.2.4.1 清洗采样器:用玻璃棉蘸丙酮擦洗采样器的滤膜支架和 PUF 容器。干燥后用铝箔包装待用。

7.4.2.4.2 安放采样器:原则上应安装在距离地面 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。将 2~3 块聚氨酯泡沫装入 PUF 容器中,并将容器安装到采样器上。然后将滤膜装入支架。安装后应尽快开始采样。

7.4.2.4.3 采样量:空气采集量大约为 $1\,000\text{ m}^3$ 。采样流量为 $500\sim 1\,000\text{ L/min}$,累计采样 24 h 左右。采样时间应避免大风或下雨天气。

7.4.2.4.4 采样纪录:纪录采样点的环境情况,如采样时段的气压、温度、天气,采样日期、起止时间、采样流量等参数。

7.4.2.4.5 样品保管:采样结束后,取下滤膜,用铝箔包严,密封在塑料袋中。聚氨酯泡沫连同其容器一起用铝箔包严,密封在塑料袋中。样品应尽快送至实验室分析。

8 样品的制备

8.1 对所有样品都必须有按相同步骤处理的空白对照。

8.1.1 对于含有颗粒的样品,固体百分比和颗粒度大小应该分别予以测定。

8.1.2 液体样品:因为二噁英可能吸附于悬浮颗粒上,液体样品的制备方法需考虑样品中固体的含量(图 1)。

8.1.2.1 没有肉眼可见颗粒的液体样品,用分液漏斗直接提取或者固相萃取法(SPE)提取。

8.1.2.2 含肉眼可见颗粒物或悬浮固体少于百分之一的液体样品,先用 SPE 直接提取或过滤,再用索式抽提器提取颗粒和滤膜,滤液也可用分液漏斗提取。

8.1.2.3 对于固体含量超过 1% 的液体样品,需要提供含 10 g 固体的样品量。

8.1.3 固体样品制备,通过索氏抽提器提取(图 1)。

8.1.4 多相样品:含有二噁英的相需要过滤和离心,让其与不含二噁英的相分开。含有机相的多相样品中,二噁英主要存在于有机相中(图 2)。

8.1.5 多相样品需经研磨、匀浆和混合(图 2)。

8.1.6 组织样品:鱼及其他组织的制备按后面章节中的规定步骤处理(图 3)。

8.2 悬浮固体百分比的测定:用来测定固体含量的样品就不能再用作二噁英的测定。

8.2.1 液体和多相样品

8.2.1.1 干燥并称取一片滤膜,结果保留三位有效数字。

8.2.1.2 充分混匀样品,过滤样品 10.0 mL 。

8.2.1.3 滤膜应在 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 下至少干燥 12 h, 然后置于干燥器中保存。

8.2.1.4 固体质量分数计算:

$$\text{固体的质量分数} = \frac{\text{干燥后的样品重量(g)} - \text{滤膜重量(g)}}{10 \text{ g}} \times 100$$

8.2.2 无水液体、固体、半固体样品及主要成分是水的多相样品, 但不包括生物组织样品。

8.2.2.1 称取 5~10 g 样品置于称量杯中, 结果保留三位有效数字。

8.2.2.2 在 $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下至少干燥 12 h, 并在干燥器中保存。

8.3 悬浮固体含量小于 1% 的液体样品的制备

8.3.1 无肉眼可见颗粒的水样通过以下程序制备: 分别利用分液漏斗或 SPE 直接提取。含肉眼可见颗粒及含悬浮颗粒少于 1% 的水样, 采用下述程序制备: SPE 提取或经过滤后进一步制备。过滤后滤膜和颗粒用索氏抽提器提取, 滤液用分液漏斗提取。SPE 的固相和滤膜用索氏抽提器提取。

8.3.2 样品制备和质量控制(QC)

8.3.2.1 分别称量样品瓶的毛重与净重并精确至 $\pm 1 \text{ g}$ 。

8.3.2.2 在样品中加入稀释的标记标准添加工作液, 让样品平衡 1~2 h。

8.3.2.3 在使用 SPE 提取时, 应在样品中加入 5 mL 甲醇, 封好摇匀后再进行提取。

8.3.3 颗粒过滤

8.3.3.1 在干净的过滤烧瓶顶上安装布氏漏斗。抽真空的情况下, 将样品瓶中的样品全部通过布氏漏斗中的玻璃纤维膜。

8.3.3.2 用 5 mL 蒸馏水洗涤样品瓶两次, 将全部颗粒都转移到滤膜上。

8.3.3.3 称取空样品瓶并精确至 $\pm 1 \text{ g}$, 以差量法测出样品重量。

8.3.3.4 用分液漏斗提取滤液, 用索氏抽提器提取含有颗粒的滤膜。

8.4 制备含量大于 1% 固体的样品

8.4.1 在干净的烧杯或玻璃器中, 称取充分混合的样品, 固体含量至少为 10 g。

8.4.2 往样品中加入稀释的标记标准添加工作溶液。

8.4.3 搅拌或振荡平衡 1~2 h。

8.4.4 弃去多余的水。

8.4.5 对于粒径大于 1 mm 的颗粒样品, 应在通风柜中将样品平铺在干净的铝箔上, 待样品干燥后。

8.4.6 用索氏抽提器提取样品。

8.5 多相样品

8.5.1 测定固体百分比, 确定可提供含有 10 g 固体的样品量。

8.5.2 用玻璃纤维滤纸过滤样品。

8.5.3 弃去所有水相。

8.5.4 如果样品颗粒粒径大于 1 mm, 在通风橱中将样品铺在干净的铝箔上, 待样品干燥后研细并用索氏抽提器提取。如果样品颗粒粒径小于 1 mm, 则干燥后用索氏抽提器直接提取。

8.6 样品研磨、匀浆或混合: 颗粒粒径大于 1 mm 的样品, 应将颗粒粒径研至 1 mm 以下。

8.6.1 样品的研磨、匀浆或混合操作应在通风橱进行, 避免实验室污染。

8.6.2 研磨: 纸和纸浆、污泥和不定形的固体可以使用研磨机。某些情况下, 可借助干冰或液氮使样品温度降低至冰冻状态有助于研磨, 样品的研磨要在干净的研钵中进行, 注意样品温度不能超过 50°C 。

8.6.3 匀浆或混合: 如果未充分研磨的颗粒或者研磨后粒径仍大于 1 mm 的颗粒, 可用高速匀浆处理。

8.6.4 研细后的样品用索氏抽提器提取。

8.7 生物组织: 生物组织样品需经匀浆处理。

8.7.1 样品在冰冻条件下匀浆更为有效。

8.7.2 每次分析需要 10 g 生物组织样品(湿重)。实验室应匀浆处理至少 20 g 生物组织样品以备相同

样品的再提取分析。

8.7.3 将组织切成小碎片在组织匀浆器中匀浆或在搅肉器中研碎样品。为了保证匀浆度,应至少研磨3次。

8.7.4 将大约10 g(湿重)匀浆组织转入干净、已称重的400~500 mL烧杯中。在使用HCl消解时,则应将组织转入干净、已称重的500~600 mL大口瓶中,记录重量(10 mg精度)。

8.7.5 将剩余的匀浆组织转入干净瓶中,用四氟膜密封于-10℃以下储存。

9 提取和浓缩

9.1 用分液漏斗提取滤液和不可见颗粒的液体

9.1.1 将添加了内标的样品或滤液置于2 L分液漏斗中,用5 mL蒸馏水淋洗样品瓶或烧瓶两次并将洗涤液加入分液漏斗中。

9.1.2 在样品中加入60 mL二氯甲烷,摇荡分液漏斗2 min。静置10 min以上以便有机相和水相分离。如果形成乳状而且大于有机相体积,则用下述方法来完成相分离:将二氯甲烷提取物通过一个装有约一半粉状无水硫酸钠的小柱中,并用溶剂洗涤玻璃漏斗,提取物最后转入用溶剂洗涤过的浓缩瓶中。如果形成乳状液,必须采用一些物理的方法以完成分离。使用的方法依样品而定,包括搅拌、玻璃毛过滤、相分离纸、离心、冰浴中超声、添加NaCl或其他物理方法。另外,固相或其他提取技术可以阻止乳状液的形成。经验表明可溶有机物含量高的水样(如造纸废水),利用酸化可以减少乳状液的形成。在1 L造纸工业废水样品中加入400 mL乙醇也可以减少乳状液的形成。

9.1.3 水样用60 mL二氯甲烷再提取两次,合并的提取液通过无水硫酸钠柱并转入浓缩瓶中。在第3次提取后,用至少20 mL二氯甲烷洗涤分液漏斗,洗涤液通过无水硫酸钠柱并转入浓缩瓶。重复洗涤至少两次。

9.1.4 进行大体积浓缩。

9.2 固体含量少于1%的样品处理方法

9.2.1 固相萃取的准备

9.2.1.1 过滤前在过滤器上加上固相萃取片。

9.2.1.2 用15 mL甲苯洗涤过滤器的边缘。抽真空直到出现几个液滴。降低真空度以使滤片浸湿约1 min,加大真空度抽去全部的甲苯。再用15 mL丙酮重复洗一次,滤片置空气中晾干。

9.2.1.3 以15 mL甲醇再润湿滤片,润湿约1 min,减压抽去大部分甲醇,保留约1 mm高度甲醇,以保持滤片的湿润。

9.2.1.4 加入约50 mL蒸馏水洗涤滤片,让大部分通过滤片,滤膜上最后要留一层水。

9.2.2 提取

9.2.2.1 将样品加入布氏漏斗中,抽真空开始提取。调整真空度使整个提取不少于10 min。对于颗粒物含量高的样品,过滤时间应为8 h以上。

9.2.2.2 在样品快抽完时,加入约50 mL蒸馏水洗下样品瓶中所有的固体,通过滤片抽滤。

9.2.2.3 抽滤完全部样品和洗涤液后,用少量蒸馏水洗涤盛水槽的内壁。

9.2.2.4 将晾干的滤片置于玻璃皿中。

9.3 索氏抽提器提取固体样品

9.3.1 将约10 g干燥样品装入提取滤纸筒中,上层用50 g石英砂盖住。

9.3.2 加入200~250 mL甲苯,加热开始回流并调节回流速度。

9.3.3 回流16~24 h,冷却后拆开装置,记录收集的体积。

9.3.4 移去蒸馏烧瓶,并将收集管中的甲苯与烧瓶里的提取物合并。

9.3.5 浓缩提取物

9.4 生物组织提取:组织提取的两种方法。

9.4.1 索氏抽提

9.4.1.1 将 20~30 mg 无水硫酸钠加入烧杯中,并与约 5 g 样品充分混和。用铝箔盖住平衡 12~24 h,提取前再搅匀以防止结块。

9.4.1.2 加入 200~250 mL 二氯甲烷/正己烷(1:1)于回流瓶中。

9.4.1.3 将样品和无水硫酸钠混合物转入样品提取滤纸筒,并装入索式抽提器中。

9.4.1.4 用溶剂清洗烧杯后一并转入收集管中。加热回流抽提 18~24 h。

9.4.1.5 抽提完毕,待冷却后再拆开装置。

9.4.1.6 定量转移提取物于大体积浓缩瓶中,旋转浓缩提取物使其体积至 1~2 mL。

9.4.1.7 类脂含量测定

按上述方法用二氯甲烷/正己烷(1:1)提取生物组织,旋转浓缩后,在 60℃并于氮气流下吹至恒重,然后计算类脂含量,计算时需保留三位有效数字,计算公式如下:

$$\text{类脂的质量分数} = \frac{\text{残留物的重量(g)}}{\text{组织的重量(g)}} \times 100$$

9.4.2 HCl 消解和浓缩

9.4.2.1 加入 200 mL 220 g/L HCl 和 200 mL 二氯甲烷/正己烷(1:1)于样品中。

9.4.2.2 密封摇荡 1~3 次。每隔 10~30 s 时间在通风橱中打开活塞放出多余的压力。

9.4.2.3 密封后再置于摇床上,调整摇床及摇速使酸、溶剂和生物组织稳定摇动,摇荡时间为 12~24 h。

9.4.2.4 消解完毕,移走瓶子。静置,使溶剂和酸分层。

9.4.2.5 将溶剂通过玻璃漏斗倒入大体积瓶中,用 25 mL 正己烷清洗样品瓶。萃取液再用无水硫酸钠干燥后转入浓缩器中。

9.4.2.6 用大体积浓缩法浓缩溶剂至 1~2 mL。

9.5 碱和酸再提取

9.5.1 将样品提取物置于分液漏斗中。

9.5.2 往提取物中加入 50 mL 20%(m/V)KOH 溶液并置于通风橱中摇荡 2 min,不时放气,分离水层。重复进行碱洗 2~4 次,直至水层无色。尽量减少提取物与碱的接触时间,以防止二噁英的降解。

9.5.3 向提取物中加入 50 mL 1%(m/V)NaCl 溶液,反复洗涤 2~4 次,弃去水相。

9.5.4 向提取物中加入 50 mL H₂SO₄,反复酸洗 2~4 次至水相无色。

9.5.5 再次加入 1%(m/V)NaCl 溶液洗涤 2~4 次并弃去水相。

9.5.6 将提取物经过含有 7~10 cm 柱床高度的无水硫酸钠小柱。用 30~50 mL 正己烷清洗分液漏斗并通过该小柱。将提取物收集于圆底烧瓶中浓缩。

9.6 大体积浓缩

9.6.1 旋转蒸发

9.6.2 K-D 浓缩器:K-D 浓缩器用于浓缩二氯甲烷和正己烷溶剂。

9.7 溶剂交换

9.7.1 用硅胶、氧化铝、活性炭或弗罗里土色谱柱纯化的提取物要换成正己烷为溶剂。

9.7.2 将装有提取物的小管移到氮气吹干装置上,调节氮气流使溶剂表面仅轻微晃动。

9.7.3 将小管移入 45℃水浴继续浓缩。

9.7.4 当液体体积剩约 1 mL 时,加入所需溶剂 2~3 mL 并继续浓缩至约 1 mL。重复再加溶剂浓缩一次。

10 提取物的纯化

10.1 二噁英的纯化主要由三根色谱柱组成,即:多层酸化硅胶柱、氧化铝柱和弗罗里土柱。

10.1.1 氧化铝和弗罗里土用于除去非极性干扰物,还可用来去除氯代二苯醚。

10.1.2 多层酸化硅胶柱主要用于除去组织样品中的类脂和非持久性污染物,若类脂多于 500 mg,应再用一根多层酸化硅胶柱重复纯化一次。

10.2 多层酸化硅胶柱纯化

10.2.1 按下列步骤填充色谱柱:从柱的底部向顶部装柱顺序依次为:2 g 无水硫酸钠,4 g 硅胶,10 g 酸化硅胶,2 g 硅胶和 5 g 无水硫酸钠。正己烷湿法装柱,轻敲色谱柱使这些吸附剂分布均匀。

10.2.2 用 80 mL 正己烷预淋洗柱。当正己烷流至离无水硫酸钠层只有 2~3 mm 时,关闭柱阀,弃去洗脱液。检查色谱柱的沟流情况。如果出现沟流,重新装柱。

10.2.3 将已浓缩的提取物上柱。打开柱阀,直到提取物在无水硫酸钠上部只剩下 2~3 mm,装提取物的瓶用正己烷荡洗三次,并分别加入色谱柱。

10.2.4 用 245 mL 正己烷洗脱二噁英,并收集洗脱液。

10.2.5 浓缩洗脱液以便进一步纯化。

10.3 氧化铝柱纯化步骤

10.3.1 从柱的底部向顶部装柱顺序依次为:2 g 无水硫酸钠,25 g 碱性氧化铝,20 g 无水硫酸钠,正己烷湿法装柱。

10.3.2 轻敲色谱柱使吸附剂分布均匀。

10.3.3 依次用 100 mL 的正己烷,预淋洗填充柱,当氧化铝的液面仍有 2~3 mm 时,关上活塞。

10.3.4 弃去淋洗液,检查色谱柱是否有沟流,如果有,则弃去此柱,重新装柱。

10.3.5 加入浓缩后的抽提液,打开活塞直至液面仅剩 1 mm。

10.3.6 用 200 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比为 98:2)淋洗干扰组分,弃去淋洗液。

10.3.7 用 200 mL 正己烷/二氯甲烷(体积比为 1:1)洗脱,收集洗脱液。

10.4 弗罗里土柱纯化

10.4.1 用 200 mL 正己烷预淋洗活化的弗罗里土柱。

10.4.2 当柱内剩余溶剂离填料高度为 2~3 mm 左右时,将正己烷提取液加入柱中。

10.4.3 用 200 mL 正己烷淋洗干扰物并弃去洗脱液。

10.4.4 用 300 mL 二氯甲烷洗脱二噁英并收集洗脱液,浓缩洗脱液供进一步纯化。

10.4.5 将提取物转移至 0.3 mL 的锥形小管中进行最后的浓缩。浓缩提取物至约 100 μ L 后再加入 10 μ L 含¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD 回收率内标,继续浓缩至恒重。室温下暗处保存以备 GC/MS 分析。

11 HRGC/HRMS 分析

11.1 建立的操作条件要符合规定内标所允许的最小保留时间及表 2 中二噁英的相对保留时间。

11.1.1 GC 操作条件:

进样口温度:280℃;

传输线温度:260℃;

初始温度:90℃(1.5 min);

升温程序:90~180℃,25℃/min;

180~260℃,2℃/min;

260℃停留 30 min。

11.2 离子丰度比和信噪比

11.2.1 所有的二噁英异构体和 CS1 标准中标记化合物的离子丰度比应该在表 8 中的质量控制(QC)范围内。

11.2.2 二噁英及 CS1 中标记化合物峰的信噪比必须大于 10:1。

11.2.3 质谱分辨率达到 10 000。

11.3 异构体的确认

11.3.1 按照图 6~图 7 计算它们在相应的色谱柱上距 2,3,7,8-TCDD 和 TCDF 最近的异构体的 GC 峰重叠百分比。

11.3.2 确认离相距最近的流出异构体峰的峰底重叠应小于 25% (在图 6~图 7 中以 $100 \times x/y$ 表达)。

11.4 同位素稀释校正:提取前将 17 种 2,3,7,8-氯取代二噁英标记化合物加入样品中,二噁英异构体的参考化合物见表 2。

11.4.1 对每个化合物的检定是用覆盖该浓度的校正曲线来进行的。用相对响应(RR)(标记对天然)与标准液中的浓度制出图表或者采用线性回归计算。相对响应依下述步骤进行确定,共采用五个校正点。

11.4.2 利用表 7 中 M 和 $M+2$ 精确 m/z 的响应面积,测定单个二噁英异构体相对于它的标记物的响应。对每个校正标准,用以下公式计算:

$$RR = \frac{(A_{1n} + A_{2n}) \times c_1}{(A_{1i} + A_{2i}) \times c_n}$$

式中:

A_{1n} 和 A_{2n} ——天然二噁英的 M 和 $M+2m/z$ 的峰面积;

A_{1i} 和 A_{2i} ——标记物的 M 和 $M+2m/z$ 的峰面积;

c_1 ——校正标准中标记化合物的浓度(表 4);

c_n ——校正标准中天然二噁英的浓度(表 4)。

11.4.3 分析校正标准 CS1~CS5 来校正分析系统,计算每种浓度下的 RR 。

11.4.4 线性:如果在五点校正范围中任何一种化合物的相对回收率(RR)都恒定(变异系数小于 20%),则可以选择它们的平均 RR ;否则,需要重新制作校正曲线。

11.4.5 响应因子(RF):校正时需要测定的 RF 用下列公式来计算:

$$RF = \frac{(A_{1s} + A_{2s}) \times c_{is}}{(A_{1is} + A_{2is}) \times c_s}$$

式中:

A_{1s} 和 A_{2s} ——天然二噁英的 M 和 $M+2m/z$ 峰面积;

A_{1is} 和 A_{2is} ——标记内标的 M 和 $M+2m/z$ 峰的面积;

c_{is} ——标记内标的浓度(表 4);

c_s ——校正标准中天然二噁英的浓度(表 4)。

11.4.6 分别进样 1.0 或 2.0 μL CS1-CS5 校正标准,并在每种浓度水平上计算 RF 。

11.4.7 线性:在五点校正范围内,任何一种化合物的 RF 都恒定(变异系数小于 35%),则可选择其平均值为响应因子。

11.5 联合校正:利用含有天然二噁英,标记二噁英以及内标的校正溶液(表 4),通过同位素稀释和内标法,利用单组分析的校正曲线来确认变化情况(表 4),如果不能满足其中一种规定的校正限值,则需要重新校正。

11.6 数据储存:MS 数据应该收集、记录并储存。

11.6.1 数据采集:应将每一个精确 m/z 的信号在整个检测过程中收集并存储于储存设备中。

11.6.2 响应因子和多点校正:利用数据系统记录响应因子表(同位素稀释的响应比)和多点校正曲线。相对标准偏差(变异系数)用来检验校正的线性。

11.7 样品在分离纯化后要尽早进行分析测定,以减少蒸发、吸附或降解造成的损失。

12 仪器校正及实验运行

12.1 所有二噁英及标记化合物的 GC/MS 运行参数每隔 12 h 需要重新校正一次。CS3 标定标准可用于校正系统运行状况。只有在仪器所有参数达标后,才能开始样品分析。

12.2 校正标准

12.2.1 所有二噁英的 m/z 丰度比必须在表 8 所规定的范围内;否则,质谱必须重新调试直至 m/z 丰度比处于规定范围内,并且重新校正。如果调试改变了质谱的分辨率,在重新校正前还应该先调分辨率。

12.2.2 标准中每个二噁英异构体及标准物峰的 S/N 不能低于 10,否则质谱必须重新进行调试校正。

12.2.3 利用同位素稀释法计算二噁英的浓度。标记化合物的目录见表 1,计算标记物浓度用内标法。

12.3 保留时间及 GC 分辨率

12.3.1 保留时间

12.3.1.1 绝对保留时间:在校正试验中,内标¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD 的绝对保留时间,应在标准的保留时间±15 s 的范围内。

12.3.1.2 相对保留时间:在校正试验中,二噁英异构体及标记物的相对保留时间应在表 2 所规定的范围内。

12.3.2 GC 分辨率

12.3.2.1 分别在不同的色谱柱上分析同位素标准。

12.3.2.2 2,3,7,8-TCCD 与其他四氯代二苯并二噁英 m/z 319.896 5 同位素标记物之间及 2,3,7,8-TCDF 与其他四氯代二苯并呋喃 m/z 303.901 6 同位素标准物之间的最低分离度在其各自柱上不能低于 75%(图 6 及图 7)。

12.3.3 2,3,7,8-氯取代异构体的分离未达到要求,应调试 GC 并重新校正或更换 GC 柱再次重新进行校正实验。

12.4 当天的精确度及回收率

12.4.1 提取过程的精确度及回收率需在同批样品分析之前进行。

12.4.2 用同位素稀释法计算二噁英浓度。

12.4.3 将每个天然二噁英及标记物浓度进行比较,但若有任何一种化合物浓度不在给定范围内,则表明此化合物的提取/浓缩过程运行不正常。这种情况下则需重新制备、提取及纯化同批样品并重复当天的精确度及回收率实验。

12.4.4 修正质量分析图并建立实验室运行流程图。通过计算平均回收率(R)及回收率标准偏差(SR)建立每种基质中各种二噁英异构体的精确度报告。以内标回收率的 $R-2SR$ 至 $R+2SR$,表示精确度,如:若 $R=95\%$, $S=5\%$,则精确度为 $85\% \sim 105\%$ 。

13 定性

13.1 表 7 中两个精确的 m/z 的信号必须出现并且在两秒内达到最大。

13.2 实际样品中每一精确 m/z 的信噪比(S/N)必须大于 2.5。

13.3 表 7 中所规定的两个精确 m/z 的峰面积比率必须在表 8 所规定的范围内。

13.4 所有 2,3,7,8-氯取代的二噁英峰的相对保留时间都必须在表 2 规定的范围内。

13.5 确认分析:由于 2,3,7,8-TCDF 不能在 DB-5 柱上得到很好分离,因此,凡是在 DB-5 柱上识别出的 2,3,7,8-TCDF 的样品,还必须在 RTX-2330 柱或相类似 GC 柱上再次进行确认分析(见表 5)。

13.6 如果没有达到以上的定性要求,则需要对样品提取液进一步纯化以去除干扰物质。

14 定量

14.1 同位素稀释定量:在样品提取前添加一定量的标记物,可校正二噁英的回收率。因为二噁英和它们的标记同系物在提取、浓缩和 GC 中会具有相似的行为。相对响应(RR)值与初始标准数据可直接计算浓度。只要标记物的添加量是常量,则可应用下列公式计算:

$$c_{ex}(\text{ng/mL}) = \frac{(A1_n + A2_n) \times c_1}{(A1_1 + A2_1) \times RR}$$

式中：

c_{ex} ——提取物中二噁英的浓度；

$A1_n$ 和 $A2_n$ ——天然二噁英的 M 和 $M+2m/z$ 的峰面积；

$A1_1$ 和 $A2_1$ ——标记物的 M 和 $M+2m/z$ 的峰面积；

RR ——相对响应值；

c_1 ——校正标准中标记物的浓度(表 4)。

14.1.1 非 2,3,7,8-氯取代二噁英的峰均利用所有相同氯代的 2,3,7,8-氯取代异构体标记的平均响应因子来定量。

14.2 内标定量及标记化合物回收率

14.2.1 提取物中¹³C 标记同系物以及标记的纯化标准的浓度,用初始标准数据的响应因子及以下公式计算：

$$c_{ex}(\text{ng/mL}) = \frac{(A1_s + A2_s) \times c_{is}}{(A1_{is} + A2_{is}) \times RF}$$

式中：

c_{ex} ——提取物中二噁英的浓度；

$A1_s$ 和 $A2_s$ ——天然二噁英的 M 和 $M+2m/z$ 峰面积；

$A1_{is}$ 和 $A2_{is}$ ——标记内标的 M 和 $M+2m/z$ 峰的面积；

RF ——响应因子；

c_{is} ——标记内标的浓度(表 4)。

14.2.2 用上述所测定的浓度和下列公式计算¹³C 标记化合物的回收率,计算公式如下：

$$\text{回收率} = \frac{\text{测定的浓度}(\mu\text{g/mL})}{\text{添加的浓度}(\mu\text{g/mL})} \times 100$$

14.3 固态样品中二噁英的浓度可利用提取物中该化合物的浓度及固体的重量来计算：

$$\text{固体中的浓度}(\text{ng/kg}) = \frac{c_{ex} \times V_{ex}}{W_s}$$

式中：

c_{ex} ——化合物在提取液中的浓度；

V_{ex} ——提取液体积, mL；

W_s ——样品重量(干重), kg。

14.4 液体样品中的二噁英的浓度可利用提取液中该化合物的浓度和液体的体积来计算：

$$\text{液体中的浓度}(\text{pg/L}) = \frac{c_{ex} \times V_{ex}}{V_s}$$

式中：

c_{ex} ——提取液中该化合物的浓度；

V_{ex} ——提取液体积, mL；

V_s ——样品体积, L。

14.5 待测化合物定量质荷比上的 MID 面积不能超过系统的校正范围,否则应该减少样品的量。

14.5.1 样品体积较少甚至所取样品量不足以代表整个样品(见表 9),则应将样品稀释 10 倍,并将提取物中内标浓度相应稀释调至 100 pg/ μ L,然后利用内标法测定稀释提取物中的某一等份的含量或浓度。

14.6 二噁英浓度结果应保留三位有效数字,并且标记化合物应在所有标准、空白和样品中都要存在。

14.6.1 报告中采用的浓度单位和水平

14.6.1.1 水样:用 pg/L 报告结果

14.6.1.2 固体样品(土壤、底泥、过滤芯、腐殖质):根据样品干重报告(ng/kg)。同时要报告固体的含量,以便于校正结果。

14.6.1.3 生物组织:以组织的湿重为分母报告浓度(ng/kg),同时报告含水量和类脂含量。

14.6.1.4 报告中的检测水平

14.6.1.4.1 标准和样品:出具在最低水平(表2)或该水平以上的报告结果。低于最低水平的结果应标明“未检出”。

14.6.1.4.2 空白:只报告最低检测限 1/3 以上水平的结果。

14.6.2 稀释样品中二噁英的浓度用校正范围内定量质荷比峰面积来计算。

14.6.3 对标记同系物的二噁英浓度可以用校正范围内定量质荷比的峰面积来计算,同时该标记化合物的回收率也应在本方法的正常范围内(表6)。

14.6.4 对每种氯取代异构体的总浓度进行计算(如:总 TCDD、总 TCDF、总 PeCDD 等)。计算时只需将相同氯取代的所有异构体的浓度相加(其中包括 2,3,7,8-氯取代和非 2,3,7,8-氯取代异构体)。

15 分析质量保证和质量控制(QA 和 QC)

15.1 分析质量保证的最基本的要求包括:实验室分析能力的初步证明,添加标记化合物样品的分析数据评价和数据质量控制规范,以及标样和空白的操作分析能力。实验室操作应与已建立操作标准的实验室作比对,并且分析数据应符合本方法要求的质量保证参数。

15.1.1 必须有方法空白来证明系统未被污染。

15.1.2 所有分析样品必须添加标记化合物。

15.1.3 实验室应经常考察校正结果、精确度和回收率,以确认分析系统处于正常状态。

15.2 实验室应该对各种样品基质添加稀释的标记化合物溶液进行验证实验,用来评估本方法的运行情况。

15.3 样品中标记化合物的回收率需要按期评价并做好记录。

15.3.1 定期对各种基质样品进行平行样分析(至少五个),计算出标记化合物的平均回收率(R)和回收率标准偏差(SR)。

15.4 方法空白:参考物基质的空白用来证明实验系统未被污染。

15.5 QC 考察样品:定期分析 QC 考察样品以确认校正标准的准确性和分析过程中的可靠性。

15.6 为了满足超痕量分析要求,所用计量器具都要经常校正。

16 污染防护和废弃物处理

16.1 本方法中所用溶剂若处理得当,对环境仅有很小的威胁。同时所有溶剂均可蒸馏回收。

16.2 标准的制备体积应根据各实验室的需要,以免标准积存。

16.3 实验室应负责遵守国家和地方的废物管理法规,特别是有毒物质的标识和处理条例,控制与减少通风橱和操作台中的污染源。

16.4 样品中含 HCl 并且 pH 小于 2 时,应视为有毒物质,必须中和后才能进一步处理。

16.5 二噁英在 800℃ 以上温度可被分解。低含量二噁英的废弃物,例如吸附纸、组织、动物尸体和塑料手套可以在焚烧炉中焚烧处理。

16.6 液体或可溶性废弃物应先溶于甲醇或乙醇中,然后在波长小于 290 nm 的紫外灯下照射数天,直至不再检出二噁英为止。

17 图和表

表 1 同位素稀释高分辨毛细管气相色谱
(HRGC)/高分辨质谱(HRMS)法检测多氯代二苯并二噁英及呋喃

二噁英	CAS 登记号	标记同系物	CAS 登记号
2,3,7,8-TCDD	1746-01-6	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	76523-40-5
总-TCDD	41903-57-5	—	—
2,3,7,8-TCDF	51207-31-9	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	89059-46-1
总-TCDF	55722-27-5	—	—
1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	109719-79-1
总-PeCDD	36088-22-9	—	—
1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	109719-77-9
2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	116843-02-8
总-PeCDF	30402-15-4	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	109719-80-4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	109719-81-5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	109719-82-6
总-HxCDD	34465-46-8	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	114423-98-2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	116843-03-9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	116843-04-0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	116843-05-1
总-HxCDF	55684-94-1	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	109719-83-7
总-HxCDD	37871-00-4	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	109719-84-8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109719-94-0
总-HpCDF	38998-75-3	—	—
OCDD	3268-87-9	¹³ C ₁₂ -OCDD	114423-97-1
OCDF	39001-02-0	¹³ C ₁₂ -OCDF	—

注 1. 多氯代二苯并二噁英及呋喃
 TCDD=四氯代二苯并二噁英 TCDF=四氯代二苯并呋喃
 PeCDD=五氯代二苯并二噁英 PeCDF=五氯代二苯并呋喃
 HxCDD=六氯代二苯并二噁英 HxCDF=六氯代二苯并呋喃
 HpCDD=七氯代二苯并二噁英 HxCDF=七氯代二苯并呋喃
 OCDD=八氯代二苯并二噁英 OCDF=八氯代二苯并呋喃

2. ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD 为回收率内标化合物

表 2 二噁英的保留时间和定量参考物,相对保留时间和最低检测限

二噁英	保留时间和定量参考物	相对保留时间	最低检测限 ¹⁾		
			水 (pg/L, ppq)	固体 (ng/kg, ppt)	提取物 (pg/μL, ppb)
2,3,7,8-TCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	0.999~1.003	10	1	0.5
2,3,7,8-TCDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	0.999~1.002	10	1	0.5
1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	0.999~1.002	50	5	2.5
2,3,4,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	0.999~1.002	50	5	2.5

表 2(续)

二 噁 英	保留时间和定量参考物	相对保留时间	最低检测限 ¹⁾		
			水 (pg/L, ppq)	固体 (ng/kg, ppt)	提取物 (pg/ μ L, ppb)
1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	0.999~1.002	50	5	2.5
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	0.923~1.103			
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	0.976~1.043			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	1.000~1.425			
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	1.011~1.526			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	1.000~1.567			
1,2,3,4,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.999 9~1.001	50	5	2.5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.997~1.005	50	5	2.5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.999~1.001	50	5	2.5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.999~1.001	50	5	2.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.999~1.001	50	5	2.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.998~1.004	50	5	2.5
1,2,3,7,8,9-HxCDD		1.000~1.019	50	5	2.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.999~1.001	50	5	2.5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.999~1.001	50	5	2.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.999~1.001	50	5	2.5
OCDF	¹³ C ₁₂ -OCDF	0.999~1.008	100	10	5.0
OCDD	¹³ C ₁₂ -OCDD	0.999~1.001	100	10	5.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.944~0.970			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.949~0.975			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.977~1.047			
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.959~1.021			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.977~1.000			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.981~1.003			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.043~1.085			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.057~1.151			
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.086~1.110			
¹³ C ₁₂ -OCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.032~1.311			
¹³ C ₁₂ -OCDF					

1) 每次分析的最低检测限(ML)指整个分析系统能给出的可识别信号及可检测的标准浓度水平。假若样品重量、体积和纯化步骤已确定,则等同于最低校准标准浓度。

表 3 二噁英及标记化合物的贮备液及工作液的浓度(ng/mL)

二 噁 英	标记化合物 的储备溶液 ¹⁾	标记化合物 的工作液 ²⁾	天然化合物 的储备液 ³⁾	天然化合物 的工作液 ⁴⁾
2,3,7,8-TCDD	—	—	40	0.8
2,3,7,8-TCDF	—	—	40	0.8
1,2,3,7,8-PeCDD	—	—	200	4
1,2,3,7,8-PeCDF	—	—	200	4
2,3,4,7,8-PeCDF	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	—	—	200	4

表 3(续)

二 噁 英	标记化合物 的储备溶液 ¹⁾	标记化合物 的工作液 ²⁾	天然化合物 的储备液 ³⁾	天然化合物 的工作液 ⁴⁾
1,2,3,7,8,9-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	—	—	200	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	—	—	200	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	—	—	200	4
2,3,4,6,7,8-HxCDD	—	—	200	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	—	—	200	4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	—	—	200	4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	—	—	200	4
OCDD	—	—	400	8
OCDF	—	—	400	8
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,9-HxCDD	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	2	—	—
¹³ C ₁₂ -OCDD	200	4	—	—
回收率内标				
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	200			

1) 溶剂为壬烷,并可稀释成工作液;
2) 每天用丙酮从储备液配制;
3) 溶剂为壬烷并可稀释成工作液;
4) 每天用丙酮从储备液配制。

表 4 二噁英校正标准液的浓度(ng/mL)

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200
2,3,7,8-TCDF	0.5	2	10	40	200
1,2,3,7,8-PeCDD	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1 000
2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1 000

表 4(续)

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.5	10	50	200	1 000
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.5	10	50	200	1 000
OCDD	5.0	20	100	400	2 000
OCDF	5.0	20	100	400	2 000
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	200	200	200	200	200
¹³ C ₁₂ -OCDF					
回收率内标: ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100

表 5 二噁英部分异构体在 DB-5 和 RTX-2330 柱上的流出顺序

二噁英	DB-5 柱		RTX-2330 柱	
	第一流出峰	最后流出峰	第一流出峰	最后流出峰
TCDF	1,3,6,8-	1,2,8,9-	1,3,6,8-	3,4,6,7-
TCDD	1,3,6,8-	1,2,8,9-	1,3,6,8-	1,2,8,9-
PeCDF	1,3,4,6,8-	1,2,3,8,9-	1,3,4,6,8-	2,3,4,6,7-
PeCDD	1,2,4,7,9-	1,2,3,8,9-	1,2,4,7,9/1,2,4,6,8-	1,2,3,8,9-
HxCDF	1,2,3,4,6,8-	1,2,3,4,8,9-	1,2,3,4,6,8-	2,3,4,6,7,8-
HxCDD	1,2,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7-	1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9/1,2,3,4,6,8-	1,2,3,4,6,7-
HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-	1,2,3,4,7,8,9-	1,2,3,4,6,7,8-	1,2,3,4,7,8,9-
HpCDD	1,2,3,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7,8-	1,2,3,4,6,7,9-	1,2,3,4,6,7,9-

表 6 样品中添加的二噁英标记化合物必须达到的回收率

化 合 物	实验浓度/ (ng/mL)	标记化合物回收率	
		(ng/mL)	(%)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100	25~164	25~164
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100	24~169	24~169
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	200	25~181	25~181
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	200	24~185	24~185
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	200	21~178	21~178
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	200	32~141	32~141
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	200	28~130	28~130

表 6(续)

化 合 物	实验浓度/ (ng/mL)	标记化合物回收率	
		(ng/mL)	(%)
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	200	26~152	26~152
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	200	26~123	26~123
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	200	29~147	29~147
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	200	28~136	28~136
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	400	23~140	23~140
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	400	28~143	28~143
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	400	26~138	26~138
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	200	34~313	17~157
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	1 000	—	—

表 7 二噁英的描述指标,精确 m/z , m/z 类型及元素组成

描述指标	精确 m/z ¹⁾	m/z 类型	元素组成	化合物 ²⁾
1	303.901 6	<i>M</i>	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4\text{O}$	TCDF
	305.898 7	<i>M</i> +2	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}$	TCDF
	313.983 9	Lock		FC43
	315.941 9	<i>M</i>	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4\text{O}$	TCDF ³⁾
	317.938 9	<i>M</i> +2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}$	TCDF
	319.896 5	<i>M</i>	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4\text{O}_2$	TCDD
	321.893 6	<i>M</i> +2	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{ClO}_2$	TCDD
	327.884 7	<i>M</i>	$\text{C}_{12}\text{H}_4^{37}\text{Cl}_4\text{O}_2$	TCDD
	331.936 8	<i>M</i>	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4\text{O}_2$	TCDD ³⁾
	333.933 9	<i>M</i> +2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}_2$	TCDD ³⁾
	339.859 7	<i>M</i> +2	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}$	PeCDF
	341.856 7	<i>M</i> +4	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	PeCDF
	351.900 0	<i>M</i> +2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}$	PeCDF
	353.897 0	<i>M</i> +4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	PeCDF ³⁾
	355.854 6	<i>M</i> +2	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}_2$	PeCDD
	357.851 6	<i>M</i> +4	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	PeCDD
	363.980 7	QC	—	FC43
	367.894 9	<i>M</i> +2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}_2$	PeCDD ³⁾
	369.891 9	<i>M</i> +4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	PeCDD ³⁾
	2	337.862 7	<i>M</i>	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_5\text{O}$
339.859 8		<i>M</i> +2	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}$	PeCDF
341.856 9		<i>M</i> +4	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	PeCDF
351.900 0		<i>M</i> +2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}$	PeCDF
351.980 7		Lock	—	FC43
353.897 0		<i>M</i> +4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	PeCDF ³⁾
355.854 7		<i>M</i> +2	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}_2$	PeCDD
357.851 8		<i>M</i> +4	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	PeCDD
367.894 9		<i>M</i> +2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{ClO}_2$	PeCDD ³⁾
369.891 9		<i>M</i> +4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}_2\text{O}_2$	PeCDD ³⁾
373.820 8		<i>M</i> +2	$\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}_2$	HxCDF
375.817 9		<i>M</i> +4	$\text{C}_{12}\text{H}_3^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	HxCDF
385.861 0		<i>M</i> +2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{ClO}$	HxCDF ³⁾
387.858 0		<i>M</i> +4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2^{35}\text{Cl}_4^{37}\text{Cl}_2\text{O}$	HxCDF ³⁾

表 7(续)

描述指标	精确 m/z ¹⁾	m/z 类型	元素组成	化合物 ²⁾
	389.815 7	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO ₂	HxCDD
	391.812 8	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HxCDD
	401.855 9	M+2	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDD ³⁾
	403.852 9	M+4	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HxCDD ³⁾
	413.977 5	QC	—	FC43
3	371.823 7	M	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₆ O	HxCDF
	373.820 8	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDF
3	375.817 9	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	HxCDF
	375.980 7	Lock	—	FC43
	385.861 0	M+2	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDF ³⁾
	387.858 0	M+4	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	HxCDF ³⁾
	389.815 7	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO ₂	HxCDD
	391.812 8	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HxCDD
	401.855 9	M+2	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDD ³⁾
	403.852 9	M+4	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HxCDD ³⁾
	407.781 8	M+2	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HpCDF
	409.778 9	M+4	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	HpCDF
	419.822 0	M+2	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HpCDF ³⁾
	421.819 0	M+4	¹³ C ₁₂ H ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	HpCDF ³⁾
	423.776 7	M+2	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO ₂	HpCDD
	425.773 8	M+4	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HpCDD
	425.977 5	QC	—	FC43
	435.816 9	M+2	¹³ C ₁₂ H ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO ₂	HpCDD ³⁾
	437.814 0	M+4	¹³ C ₁₂ H ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HpCDD ³⁾
4	425.977 5	Lock	—	FC43
	441.742 8	M+2	C ₁₂ ³⁶ Cl ₆ ³⁷ ClO	OCDF
	443.739 9	M+4	C ₁₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂ O	OCDF
	453.783 0	M+2	¹³ C ₁₂ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl ₁ O	OCDF ³⁾
	455.780 1	M+4	¹³ C ₁₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂ O	OCDF ³⁾
	457.737 7	M+2	C ₁₂ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ ClO ₂	OCDD
	459.734 8	M+4	C ₁₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂ O ₂	OCDD
	463.974 3	QC	—	FC43
	469.777 9	M+2	¹³ C ₁₂ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ ClO ₂	OCDD ³⁾
	471.775 0	M+4	¹³ C ₁₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂ O ₂	OCDD ³⁾

1) 原子核质量:
H=1.007 825 C=12.000 00 ¹³C=13.003 355 F=18.998 4 O=15.994 915
³⁵Cl=34.968 853 ³⁷Cl=36.995 903

2) TCDD=四氯代二苯并二噁英 TCDF=四氯代二苯并呋喃
PeCDD=五氯代二苯并二噁英 PeCDF=五氯代二苯并呋喃
HxCDD=六氯代二苯并二噁英 HxCDF=六氯代二苯并呋喃
HpCDD=七氯代二苯并二噁英 HpCDF=七氯代二苯并呋喃
OCDD=八氯代二苯并二噁英 OCDF=八氯代二苯并呋喃

3) 标记化合物。

表 8 理论离子丰度比及 QC 范围

氯原子数	m/z 比率	理论比率	QC 限 ¹⁾	
			低	高
4	$M/(M+2)$	0.77	0.65	0.89
5	$(M+2)/(M+4)$	1.55	1.32	1.78
6	$(M+2)/(M+4)$	1.24	1.05	1.43
6 ²⁾	$M/(M+2)$	0.51	0.43	0.59
7	$(M+2)/(M+4)$	1.05	0.88	1.20
7 ³⁾	$M/(M+2)$	0.44	0.37	0.51
8	$(M+2)/(M+4)$	0.89	0.76	1.02

1) QC 限为理论离子丰度±15%；
2) 只用于¹³Cl₁₂-HxCDF；
3) 只用于¹³Cl₁₂-HpCDF。

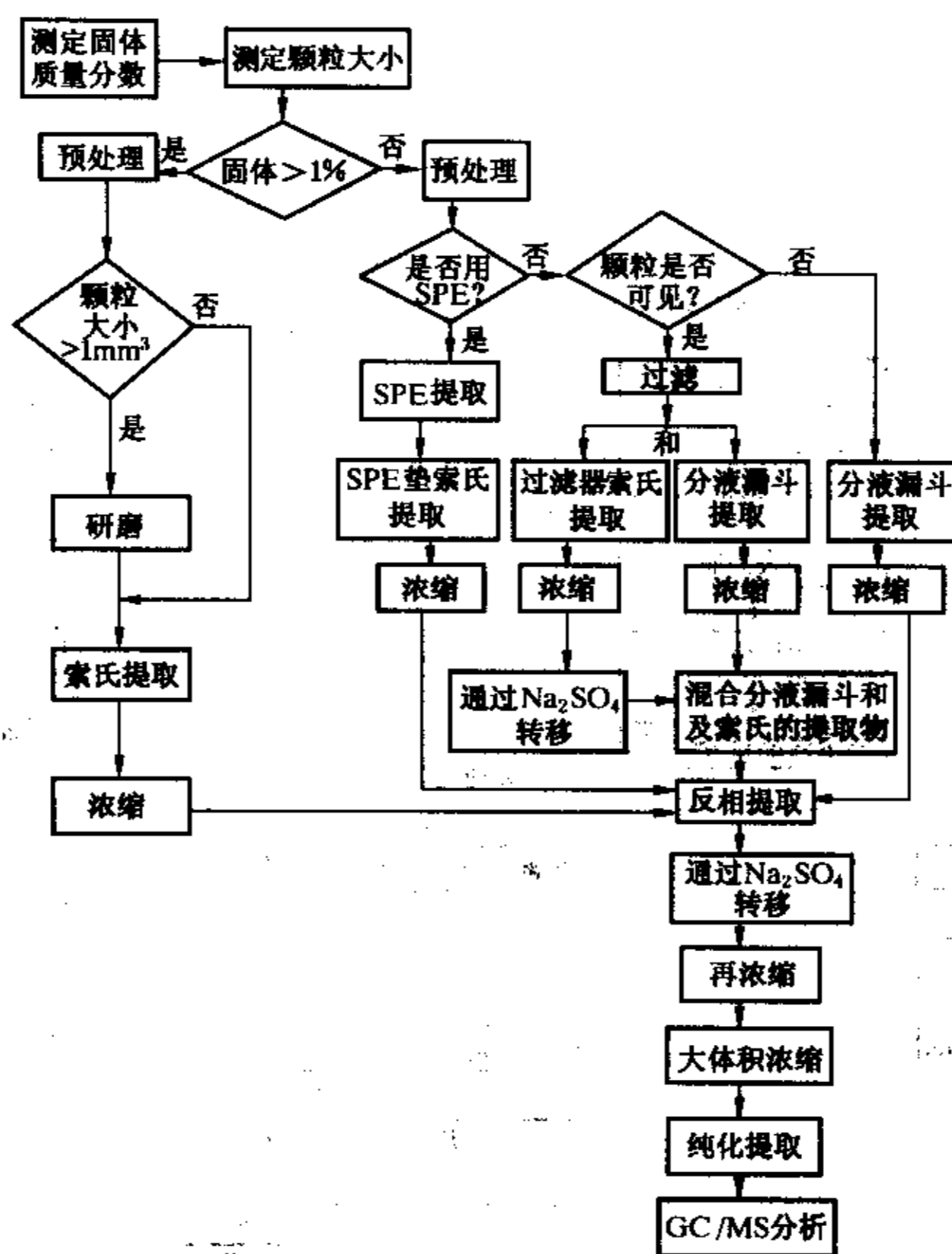
表 9 各种基质样品提取的参考量

样品基质	例子	固相质量分数/%	相	提取量
单相				
水	饮用水 地下水 处理废水	<1		1 000 mL
固相	干的土壤 腐殖质 飞灰	>20	固相	10 g
有机物	废溶剂 废油 有机聚合物	<1	有机物	10 g
组织	鱼 人体脂肪组织	—	有机物	10 g
多相				
液相/固相				
水相/固相	湿土 未处理污水 消化的城市污泥 过滤芯 纸浆	1~30	固相	10 g
有机相/固相	工业污泥、含油废物	1~100	有机相和固相	10 g
液相/液相				
水相/有机相	处理厂污水 未处理污水 燃料废物	<1	有机相	10 g
水相/有机相/固相	未处理污水 燃料废物	>1	有机相和固相	10 g

注：1. 用于提取的样品量，一般为 10 g 固状物(干重)。1 L 水样含 1% 固状物即含 10 g 固状物。对于固状物含量大于 1% 的水样则取较小体积样品，以便有 10 g 固状物(干重)用于提取。
2. 有些样品的基质可能是不定形的，二噁英的疏水性使其在含水相的多相中一般优先分配或吸附于其他相中。
3. 水样在加入标记物后进行过滤，滤液及过滤收集的固体物质分别进行提取，提取后的物质合并后进行纯化及分析。

表 10 尾气采样和样品提取纯化添加内标量

二 噁 英	使用浓度/(pg/ μ L)
提取纯化混合内标 ²	
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	200
¹³ C ₁₂ -OCDD	200
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeDF	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	400
¹³ C ₁₂ -OCDF	1 000
采样混合内标 ¹	
³⁷ C ₁₁ -2,3,7,8-TCDD	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	200
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	400
回收率混合内标 ³	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	200
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	200
注：1. 在采样前加入 20 μ L 采样混合内标 ¹ 到滤纸筒上；	
2. 样品索氏抽提前在样品中加入 20 μ L 提取纯化混合内标 ² ；	
3. 在样品纯化后浓缩到约 0.3 mL 时，将 10 μ L 回收率混合内标 ³ 加入到浓缩液中。	



SPE——固相萃取

图 1 水和固相样品的分析流程图

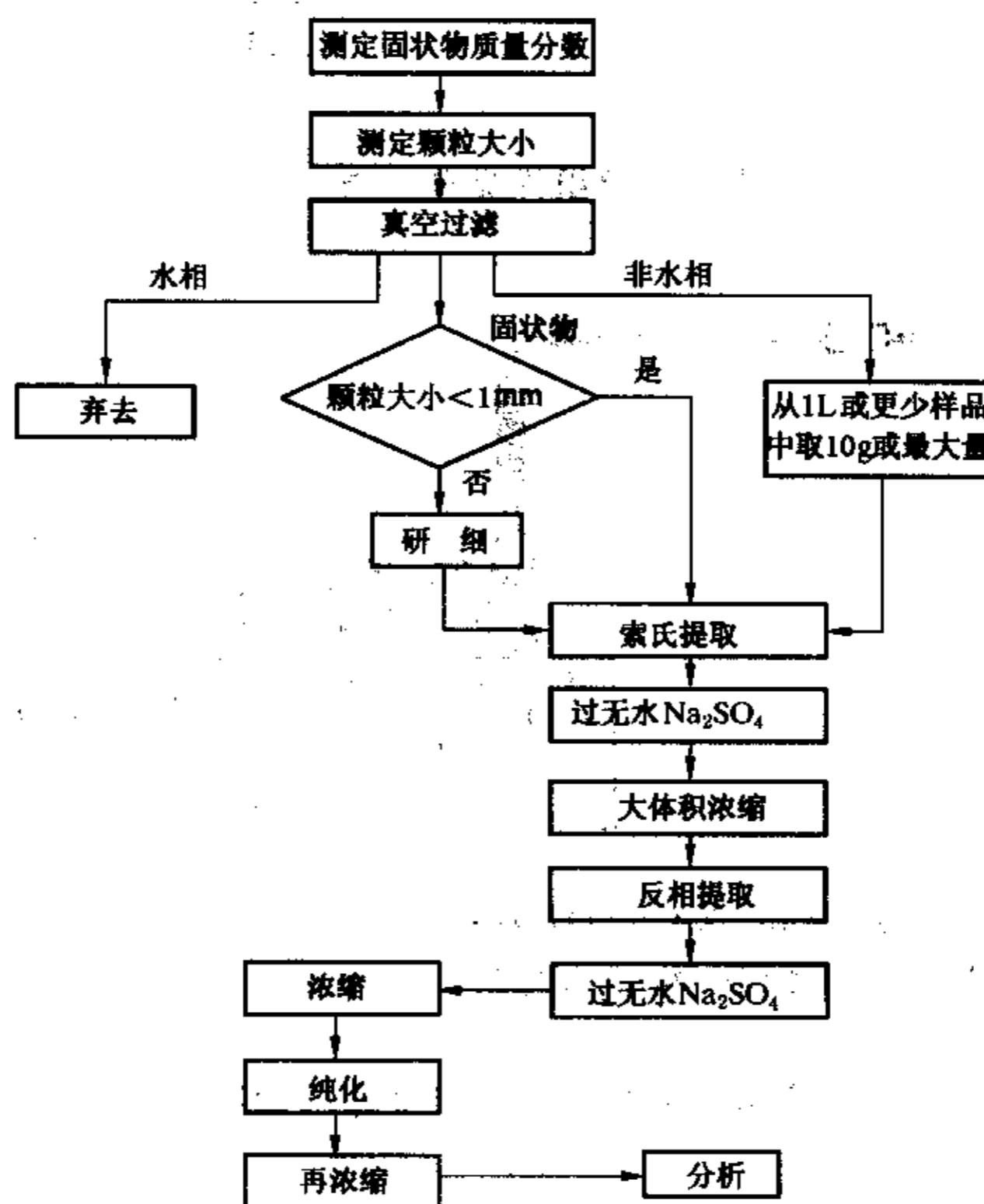


图 2 多相样品分析流程图

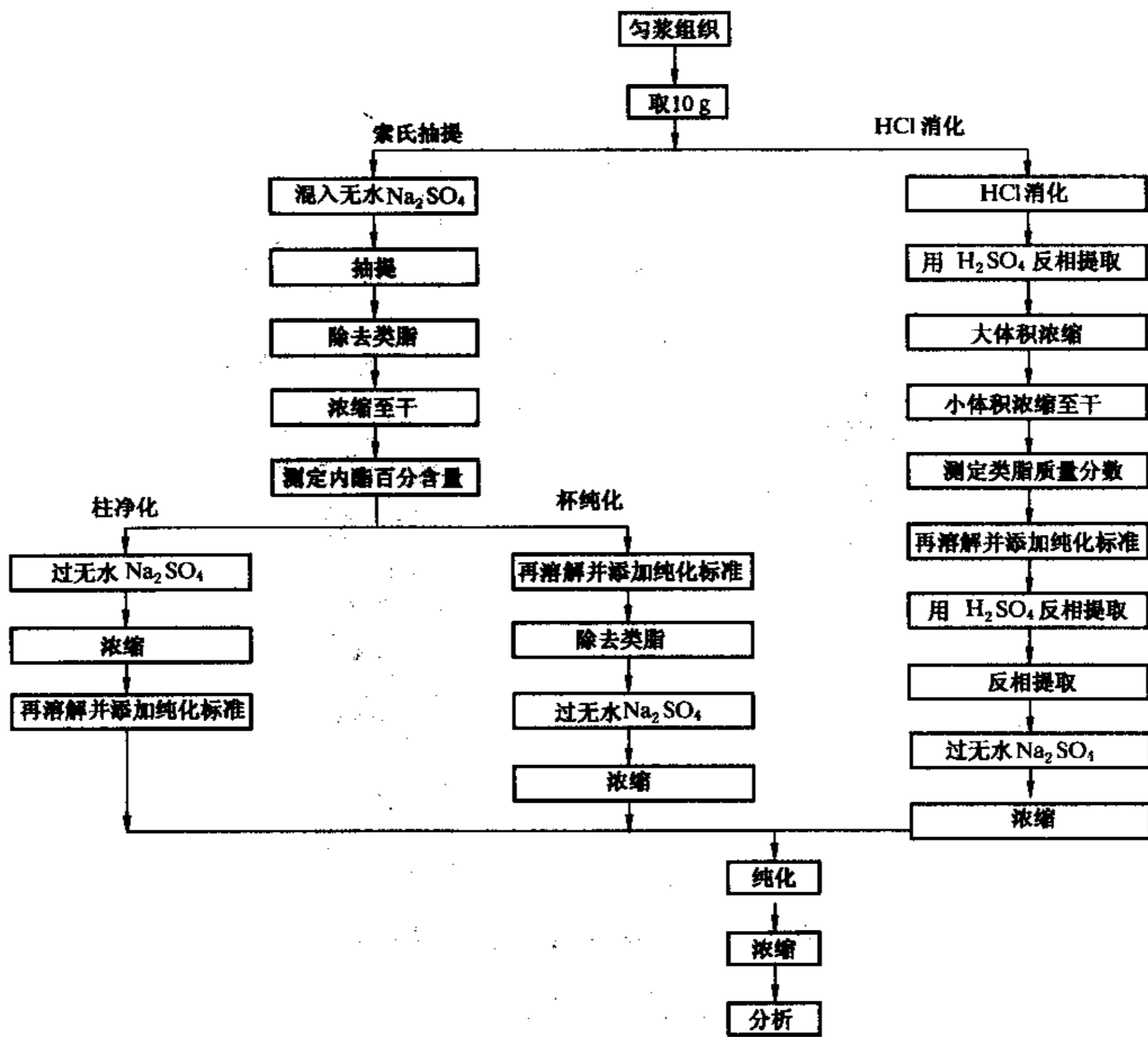
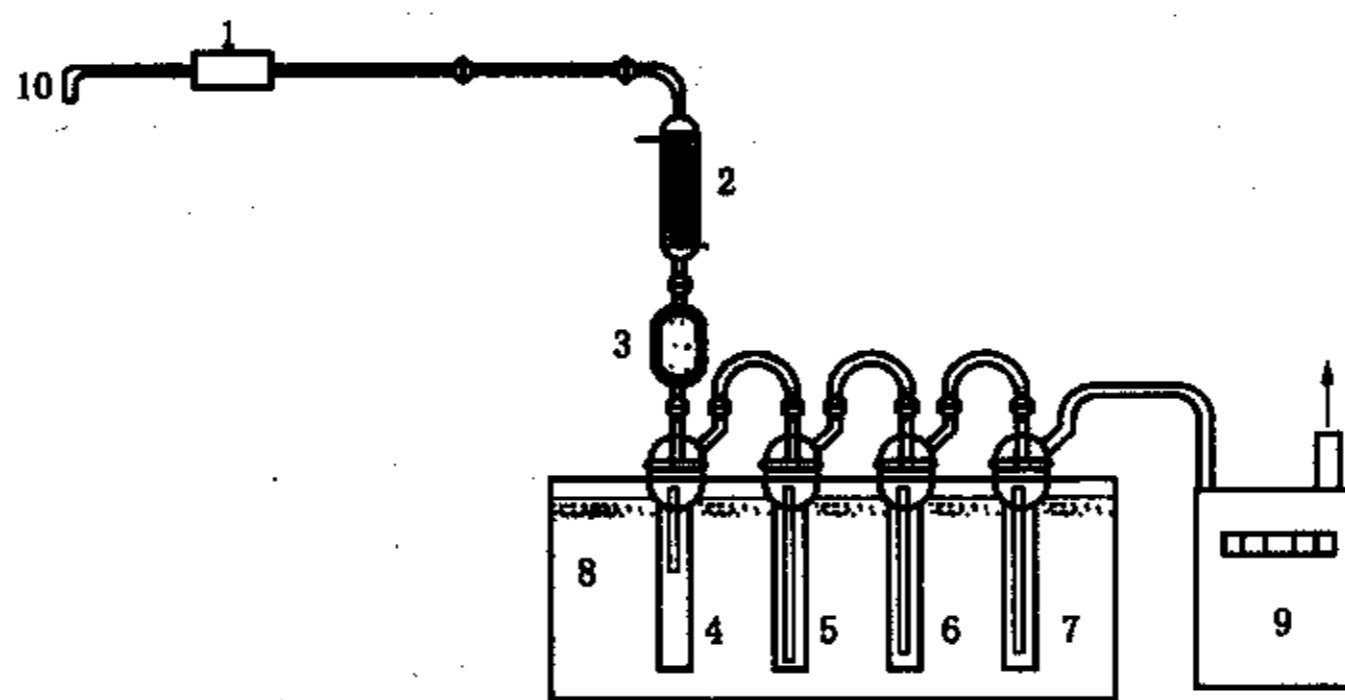
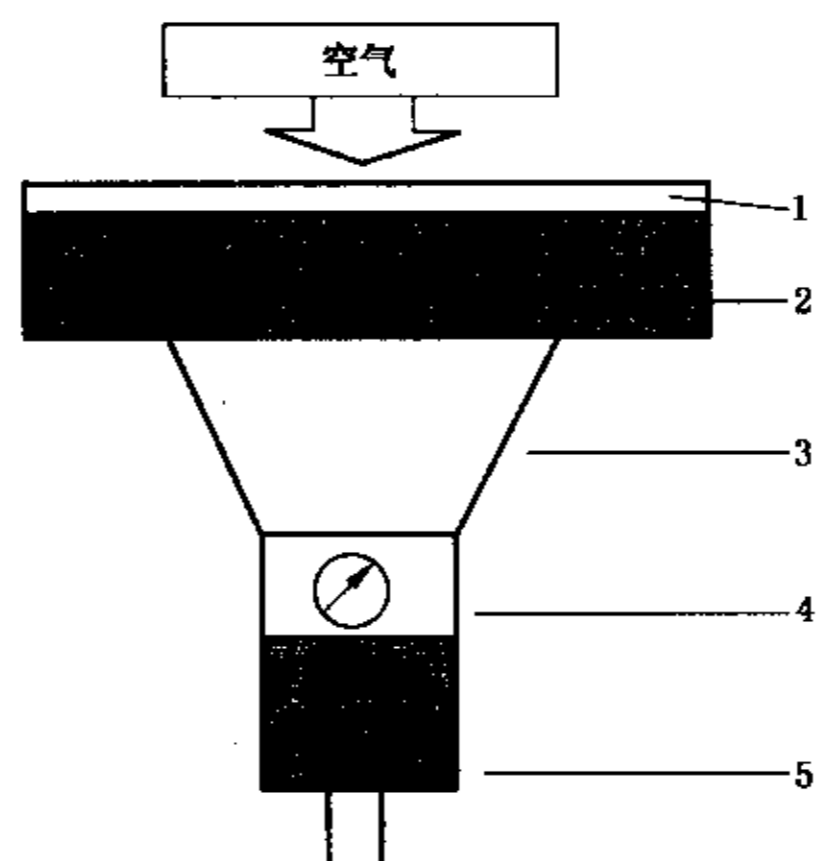


图3 组织样品分析流程图



1—滤筒托架；2—冷凝水；3—XAD-2 树脂柱；4—空缓冲瓶；5—甘二醇；6—空缓冲瓶；
7—硅胶；8—冰水混合物；9—微电脑平行采样系统；10—恒流采样枪

图4 焚烧装置尾气采样示意图



1—纤维滤膜；2—聚氨酯泡沫(PUF)；3—采样斗；4—流量计；5—泵组件

图 5 空气采样示意图

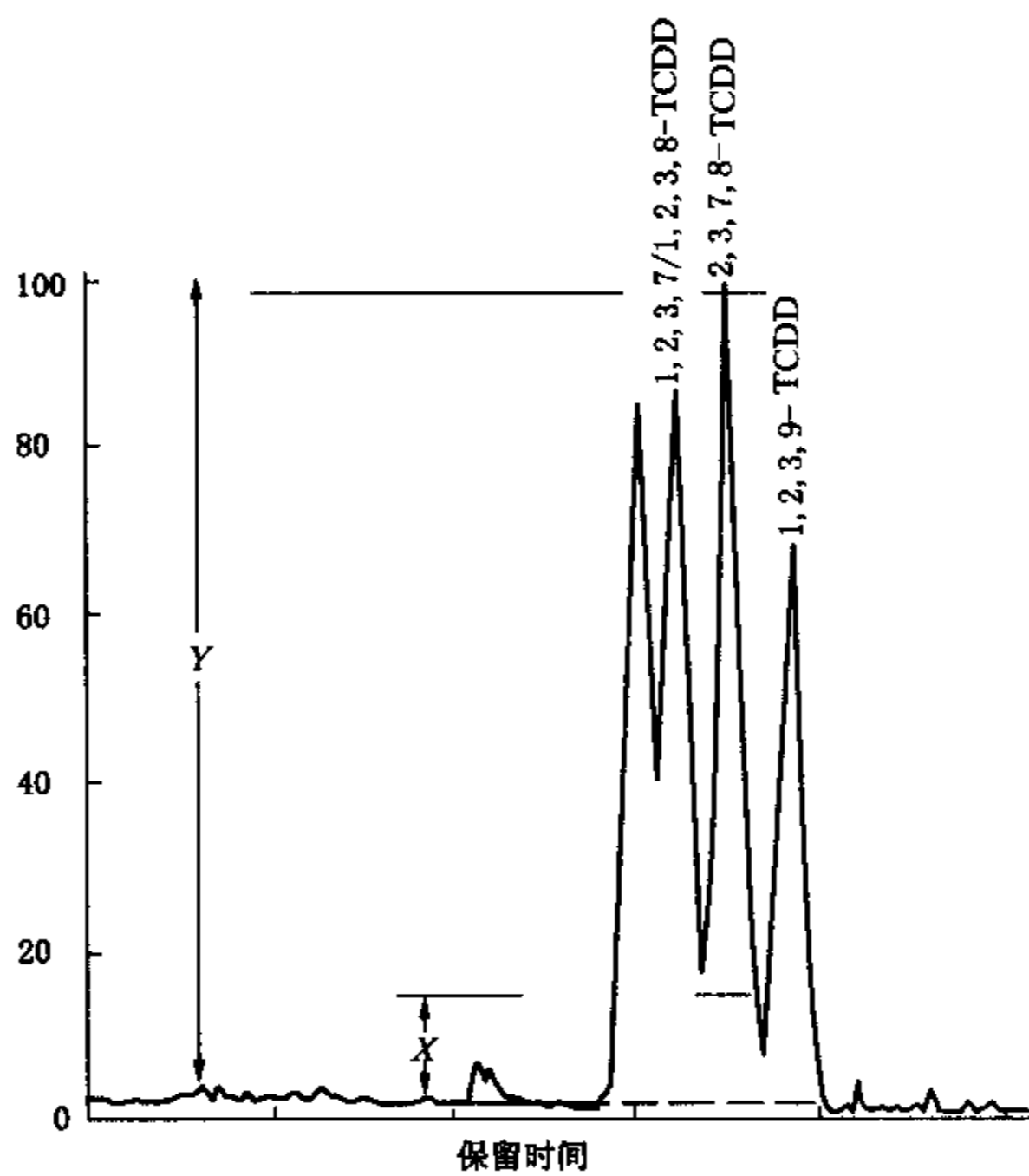


图 6 2,3,7,8-TCDD 与其他异构体的分离度

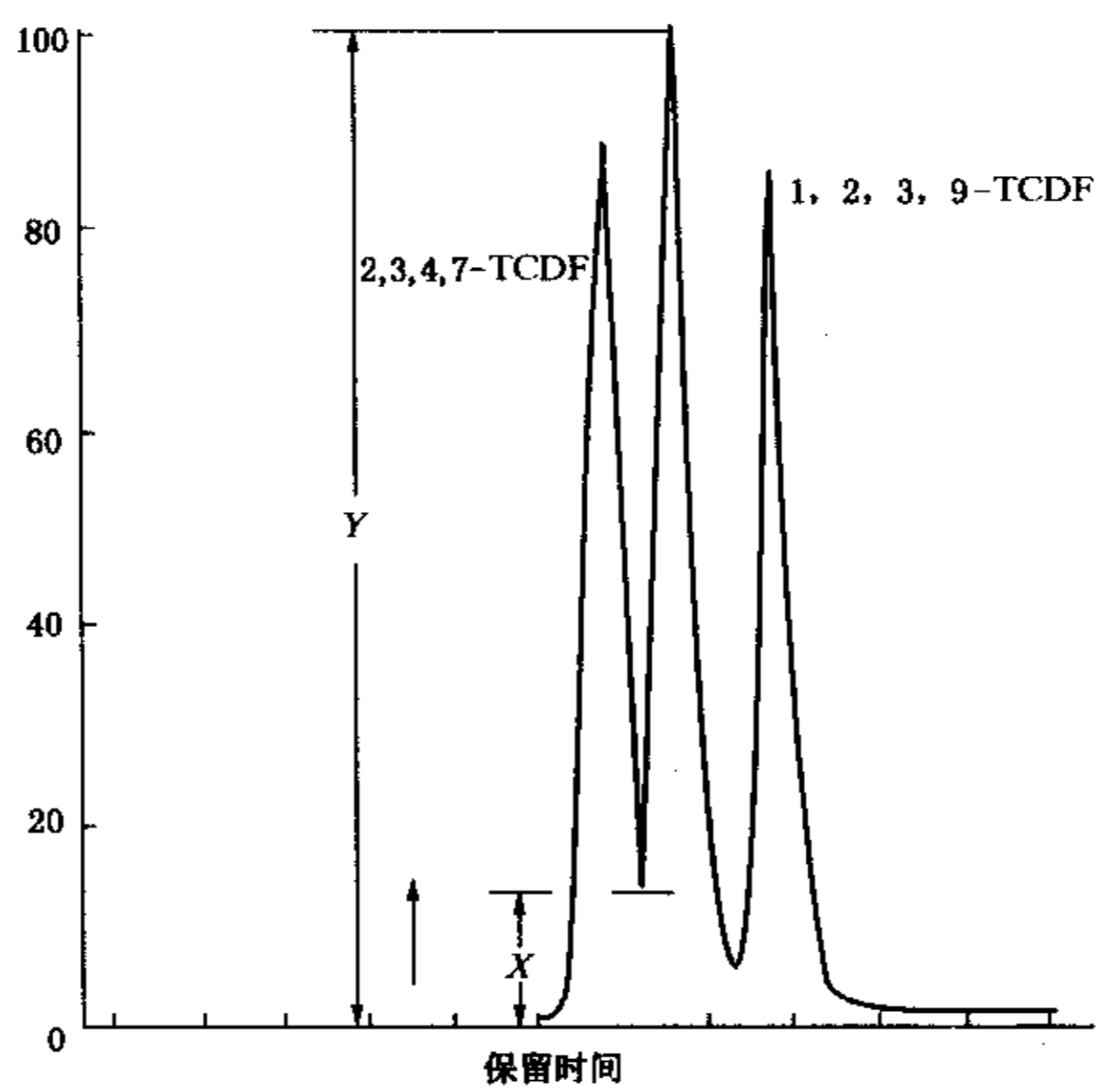


图 7 2,3,7,8-TCDF 与其他异构体的分离度