



中华人民共和国国家标准

GB 5009.205—2013

食品安全国家标准

食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定

2013-11-29 发布

2014-06-01 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 5009.205—2007 《食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定》。

本标准与 GB/T 5009.205—2007 相比，主要变化如下：

- 增加了加速溶剂萃取（ASE）方法；
- 增加了WHO于2005年修订后的多氯代二苯并二噁英及呋喃和二噁英样多氯联苯毒性当量因子。

食品安全国家标准

食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定

1 范围

本标准规定了食品中17种2,3,7,8-取代的多氯代二苯并二噁英(PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(PCDFs)和12种二噁英样多氯联苯(DL-PCBs)含量及二噁英毒性当量(TEQ)的测定方法。

本标准适用于附录A的表A.1中规定的食品中17种2,3,7,8-取代多氯代二苯并二噁英及多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs)和12种DL-PCBs含量及其TEQ的测定。

2 原理

应用高分辨气相色谱—高分辨质谱联用技术,在质谱分辨率大于10 000的条件下,通过精确质量测量监测目标化合物的两个离子,获得目标化合物的特异性响应。以目标化合物的同位素标记化合物为定量内标,采用稳定性同位素稀释法准确测定食品中2,3,7,8位氯取代的PCDD/Fs和DL-PCBs的含量;并以各目标化合物的毒性当量因子(TEF)与所测得的含量相乘后累加,得到样品中二噁英及其类似物的毒性当量(TEQ)。

3 试剂和材料

3.1 有机溶剂

注:以下有机溶剂均为农残级,浓缩10 000倍后不得检出二噁英及其类似物。

- 3.1.1 丙酮(C₃H₆O)。
- 3.1.2 正己烷(C₆H₁₄)。
- 3.1.3 甲苯(C₇H₈)。
- 3.1.4 环己烷(C₆H₁₂)。
- 3.1.5 二氯甲烷(CH₂Cl₂)。
- 3.1.6 乙醚(C₄H₁₀O)。
- 3.1.7 甲醇(CH₃OH)。
- 3.1.8 正壬烷(C₉H₂₀)。
- 3.1.9 异辛烷(C₈H₁₈)。
- 3.1.10 乙酸乙酯(CH₃COOCH₂CH₃)。
- 3.1.11 乙醇(CH₃CH₂OH)。

3.2 标准溶液

3.2.1 PCDD/Fs标准溶液

注:本标准推荐使用EPA1613-1997规定的标准溶液,各实验室可根据具体情况选用相当的标准品。如果需要制备储备溶液,应该在通风橱中进行,并且戴上防毒面罩。

3.2.1.1 校正和时间窗口确定的标准溶液(CS3WT溶液):用壬烷配制,为含有天然和同位素标记PCDD/Fs(定量内标、净化标准和回收率内标)的溶液,用于方法的校正和确证,并可以用于DB5 MS毛细管柱(或等效柱)时间窗口确定和2,3,7,8-TCDD分离度的检查(见附录B的表B.1)。

3.2.1.2 净化标准溶液:用壬烷配制的 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD溶液(浓度为 $40\ \mu\text{g/L} \pm 2\ \mu\text{g/L}$)。

3.2.1.3 同位素标记定量内标的储备溶液:用壬烷配制的 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs溶液(见附录B的表B.2)。

3.2.1.4 回收率内标标准溶液:用壬烷配制的 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD和 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD溶液(见附录B的表B.3)。

3.2.1.5 精密度和回收率检查标准溶液(PAR):用壬烷配制的含天然PCDD/Fs溶液(见附录B的表B.4),用于方法建立时的初始精密度和回收率试验(IPR)及过程精密度和回收率试验(OPR)。

3.2.1.6 保留时间窗口确定的标准溶液(TDTFWD):用于确定规定毛细管柱中四氯至八氯取代化合物出峰顺序,同时用于检查在规定的色谱柱中2,3,7,8-TCDD和2,3,7,8-TCDF的分离度(见附录B的表B.6)。

3.2.1.7 校正标准溶液:为含有天然和同位素标记的PCDD/Fs系列校正溶液(见附录B的表B.7),其中CSL为浓度更低的天然PCDD/Fs校正溶液,用于质谱系统校正。测定校正标准溶液,可以获得天然与标记PCDD/Fs的相对响应因子(RRF)。此外,CS3用于已建立RRF的日常校正和校正曲线校验(VER);CS1用于检查HRGC-HRMS必须具备的灵敏度。由于食品要求的灵敏度更低,可以使用CSL进行灵敏度检查。

3.2.2 DL-PCBs标准溶液

注:本标准推荐使用EPA1668A规定的标准溶液,各实验室可根据具体情况选用相当的标准品。如果需要制备储备溶液,应该在通风橱中进行,并且戴上防毒面罩。

3.2.2.1 时间窗口确定和定量内标标准溶液:用壬烷配制的含同位素标记DL-PCBs的溶液(见附录B的表B.8)。

3.2.2.2 同位素标记的净化内标标准溶液:用壬烷配制含 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,4'-TrPCB、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-PePCB和 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',5,5',6-HPCB溶液(见附录B的表B.9)。

3.2.2.3 同位素标记的回收率内标标准溶液:用壬烷配制含 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-TePCB、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4',5,5'-PePCB、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3',4,4',5'-HxPCB和 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaPCB溶液(见附录B的表B.10)。

3.2.2.4 精密度和回收率检查标准溶液(PAR):用壬烷配制的含天然DL-PCBs溶液(见附录B的表B.11),用于方法建立时的初始精密度和回收率试验(IPR)及过程精密度和回收率试验(OPR)。

3.2.2.5 校正标准溶液:为含有天然(目标化合物)和同位素标记(定量内标、净化标准和回收率内标)的DL-PCBs系列校正溶液(见附录B的表B.12)。其中CS3用于已建立RRF的日常校正和校正曲线校验(VER),CS1用于检查HRGC-HRMS必须具备的灵敏度。

3.2.2.6 高灵敏度检查的标准溶液:为天然DL-PCBs的溶液(浓度 $0.2\ \mu\text{g/L}$,见附录B的表B.13)。

3.2.2.7 校正检查的标准溶液:浓度相当于CS3,不含同位素标记,仅为天然DL-PCBs的溶液($50\ \mu\text{g/L}$,见附录B的表B.14)。

3.3 样品净化用吸附剂

注:样品净化用吸附剂应在制备后尽快使用,如果经过一段较长时间的保存,应检验其活性。在装有氧化铝和硅胶等容器上应标识其制备日期或开封日期。如果标识不可辨认,应废弃吸附剂,重新制备。由于存在PCBs污染问题,有时适合于PCDD/Fs测定的试剂不一定适合DL-PCBs的测定,应该经过检查证实没有干扰后使用。

3.3.1 氧化铝

注:如果内标化合物的回收率能达到要求,则可在酸性氧化铝或碱性氧化铝中选择一种用于样品提取液净化。但所有样品,包括初始精确度和回收率检查试验,均应使用同样类型的氧化铝。

3.3.1.1 酸性氧化铝:在 $130\ \text{℃}$ 下至少加热活化12 h。

3.3.1.2 碱性氧化铝：在600 °C下至少加热活化24 h。加热温度不能超过700 °C，否则其吸附能力降低。活化后保存在130 °C的密闭烧瓶中。应在烘烤后五天内使用。

3.3.2 硅胶

3.3.2.1 规格：75 μ m~250 μ m 或相当等级的硅胶。

3.3.2.2 活性硅胶：使用前，取硅胶分别用甲醇、二氯甲烷清洗，在180 °C下至少烘烤1 h或150 °C下至少烘烤4 h（最多6 h）。在干燥器中冷却，保存在带螺帽密封的玻璃瓶中。

3.3.2.3 酸化硅胶（44%，质量分数）：称取56 g活性硅胶置于250 mL具塞磨口旋转烧瓶中，在玻璃棒搅拌下加入44 g硫酸，将烧瓶用旋转蒸发器旋转1 h~2 h，使之混和均匀无结块，置干燥器内，可保存3周。

3.3.2.4 碱化硅胶（33%，质量分数）：称取100g活性硅胶置于250 mL具塞磨口旋转烧瓶中，在玻璃棒搅拌下逐滴加入49 g NaOH溶液（1 mol/L），将烧瓶用旋转蒸发器中旋转1 h~2 h，使之混和均匀无结块。将碱化硅胶置干燥器内保存。

3.3.2.5 硝酸银硅胶：称取10 g硝酸银置于100 mL烧杯中，加水40 mL溶解。将该溶液转移至250 mL旋转烧瓶中，慢慢加入90 g活性硅胶，在旋转蒸发器中旋转1 h~2 h，使之干燥并混和均匀。取出后，在干燥器中冷却，置于褐色玻璃瓶内保存。

3.3.3 弗罗里土

3.3.3.1 规格：150 μ m~250 μ m。使用前，称取500 g，装入索氏提取器中，用适量正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）提取24 h。

3.3.3.2 含水1%（质量分数）的弗罗里土：称取弗罗里土99.0 g，加水1.0 mL，搅拌均匀，用带聚氟乙烯螺帽的玻璃瓶封装。

3.3.4 混合活性炭

称取9.0 g Carbpak C（推荐使用Supelco 1-0258，或其他相当的类型）和41.0 g Celite 545（推荐使用Supelco 2-0199，或其他相当的类型），充分混和，含活性炭为18%（质量分数）。在130 °C中至少活化6 h，在干燥器中保存。

3.4 其他材料

3.4.1 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯。

3.4.2 硫酸（H₂SO₄）：优级纯。

3.4.3 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

3.4.4 硝酸银（AgNO₃）：优级纯。

3.4.5 草酸钠（Na₂C₂O₄）：优级纯。

3.4.6 玻璃棉：使用前以二氯甲烷及正己烷回流48 h，用氮气吹干后，置于棕色瓶内备用。

3.4.7 凝胶色谱填料：Bio-Beads S-X3，38 μ m~75 μ m。

3.4.8 硅藻土（选用）：加速溶剂萃取用。

3.5 参考基质

玉米油或其他植物油。基质中未检出PCDD/Fs和DL-PCBs为最理想的情况。由于环境中PCBs的广泛存在，植物油中可能存在背景水平的PCBs，作为基质时要求其背景水平不得超过附录C表C.1中的检测限的值。

4 仪器和设备

4.1 高分辨气相色谱-高分辨质谱仪(HRGC-HRMS)。

- 4.2 气相色谱柱，不同的目标物应选用不同的气相色谱柱：
- a) 用于 PCDD/Fs 检测：DB-5ms（5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷）柱，60 m×0.25 mm×0.25 μm 或等效色谱柱；RTX-2330（90%双氰丙基-10%苯基氰丙基聚硅氧烷），60 m×0.25 mm×0.1 μm 或等效色谱柱；
 - b) 用于 DL-PCBs 检测：DB-5ms 柱，60 m×0.25 mm×0.25 μm 或等效色谱柱。
- 4.3 组织匀浆器。
 - 4.4 绞肉机。
 - 4.5 冻干机。
 - 4.6 旋转蒸发器。
 - 4.7 氮气浓缩器。
 - 4.8 超声波清洗器。
 - 4.9 振荡器。
 - 4.10 索氏提取器。
 - 4.11 天平：感量为 0.1 mg。
 - 4.12 恒温干燥箱：用于烘烤和贮存吸附剂，能够在 105 °C~250 °C 范围内保持恒温（±5 °C）。
 - 4.13 玻璃层析柱：带聚四氟乙烯柱塞，150 mm×8 mm，300 mm×15 mm。
 - 4.14 全自动样品净化系统（选用）：配备酸碱复合硅胶柱、氧化铝和活性炭净化柱。
 - 4.15 凝胶色谱系统（GPC）（选用，手动或自动系统）：玻璃柱（内径 15 mm~20 mm），内装 50 g S-X3 凝胶。
 - 4.16 高效液相色谱仪（HPLC）（选用）：包括泵、自动进样器、六通转换阀、检测器和馏分收集器，配备 Hypercarb（100 mm×4.6 mm，5 μm）或相当色谱柱。
 - 4.17 加速溶剂萃取仪（选用）。

5 试样制备与净化

5.1 样品采集与保存

- 5.1.1 现场采集的样品用避光材料如铝箔、棕色玻璃瓶等包装，置冷冻箱中运输到实验室，-10 °C 以下低温保存。
- 5.1.2 液体或固体样品，如鱼、肉、蛋、奶等经过匀浆使其匀质化后可使用冷冻干燥或无水硫酸钠干燥，混匀。油脂类样品可直接用正己烷溶解后进行净化分离。

5.2 试样制备

5.2.1 溶剂和提取液的旋转蒸发浓缩

5.2.1.1 连接旋转蒸发器，将水浴锅预热至 45 °C。在试验开始前，预先将 100 mL 正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）作为提取溶剂浓缩，以清洗整个旋转蒸发仪系统。如有必要，对经浓缩后的溶剂以及收集瓶中的溶剂进行检验，以便对污染状况进行检查。在两个浓缩样品之间，分三次用 2 mL~3 mL 溶剂洗涤旋转蒸发仪接口，用烧杯收集废液。

5.2.1.2 将装有样品提取液的茄形瓶连接到旋转蒸发器上，缓慢抽真空。

5.2.1.3 将茄形瓶降至水浴锅中，调节转速和水浴的温度（或真空度），使浓缩在 15 min~20 min 内完成。在正确的浓缩速度下，流入废液收集瓶中的溶剂流量应保持稳定，溶剂不能有爆沸或可见的沸腾现象发生。

注：如果浓缩过快，可能会使样品损失。

5.2.1.4 当茄形瓶中溶剂约为 2 mL 时，将茄形瓶从水浴锅中移开，停止旋转。缓慢并小心地向旋转蒸发仪中放气，确保打开阀门时不要太快，以免样品冲出茄形瓶。用 2 mL 溶剂洗涤接口，用烧杯收集废液。

5.2.2 索氏提取

5.2.2.1 提取前,在索氏提取器中装入一支空的纤维素或玻璃纤维提取套筒,以正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)为提取溶剂,预提取 8 h 后取出晾干。

5.2.2.2 将下列处理好的样品装入提取套筒中(附录 D 图 D.1),高度以不超过溢流管为限。在提取套筒中加入适量 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的定量内标的储备溶液(3.2.1.3),用玻璃棉盖住样品,平衡 30 min 后装入索氏提取器,以适量正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)为溶剂提取 18 h~24 h,回流速度控制在 3 次/h~4 次/h。

鱼、肉、蛋、奶等样品:称取 50 g~200 g 样品(精确到 0.001 g),经过冷冻干燥后,准确称重,计算含水量。根据估计的污染水平,称取适量试样(精确到 0.001 g),加无水硫酸钠研磨,制成能自由流动的粉末。将粉末全部转移至处理好的提取套筒,置于索氏抽提器中进行提取。

奶酪等固体乳制品样品:将奶酪直接研成细末后称量,其他固体乳制品直接称量。称取适量试样(通常为 10 g,精确到 0.001 g),置研钵中,加无水硫酸钠,研磨成干燥的、可以自由流动的粉末。无水硫酸钠与海砂混合物使用量取决于试样的取样量及含水量。将粉末全部移至处理好的提取套筒。用沾有正己烷的棉签将研钵、表面皿和研磨棒擦净。该棉签一同放入套筒中进行提取。

注:当已知样品含量或估计其含量较高时,应适当减少用于分析的试样量。所有试样、空白试验、初始精密度及回收率试验(IPR)、过程精密度及回收率试验(OPR)应具有相同的分析过程,以便检查污染来源及损失情况。

5.2.2.3 提取后,将提取液转移到茄形瓶中,旋转蒸发浓缩至近干。

5.2.2.4 茄形瓶中的残留物用少量正己烷溶解以进行下面的净化。如需要考察净化过程的回收率则加入净化标准溶液(3.2.1.2),但日常的分析中该步骤可省略。

5.2.2.5 若结果报告需报告脂肪含量,则需要测定样品的脂肪含量。测定脂肪含量后,可以加少量正己烷溶解,以备进行净化处理。

5.2.2.6 脂肪含量的测定:浓缩前准确称重茄形瓶,将溶剂浓缩至干后准确称重茄形瓶,两次称重结果的差值为试样的脂肪量。

按式(1)计算脂肪含量:

$$X_f = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_f ——脂肪含量, %;

m_1 ——试样的脂肪量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

5.2.3 液液萃取

5.2.3.1 依情况准确量取液体奶样品 200 mL~300 mL,转移至大小合适的分液漏斗中,加入适量 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的定量内标的储备溶液(3.2.1.3)。

5.2.3.2 按 20 mg/g 样品的比例称取草酸钠,加少量水溶解后,将该溶液加入样品,充分振摇。

5.2.3.3 加入与样品等体积的乙醇,再进行振摇。

5.2.3.4 在样品-乙醇溶液中加入与 5.2.3.3 等体积的乙醚:正己烷(2:3,体积比),振摇 1 min。静置分层后,转移出有机相。然后在水相中加入与样品原始体积相同的正己烷,振摇 1 min。静置分层后,转移出有机相。合并有机相,浓缩至小于 75 mL。

5.2.3.5 转移提取液至 250 mL 分液漏斗中,加入 30 mL 蒸馏水振摇,弃去水相。

5.2.3.6 转移上层有机相至 250 mL 烧瓶中,加入适量无水硫酸钠,振摇。静置 30 min 后,用一张经过甲苯淋洗过的滤纸过滤,滤液置于茄形瓶中。

5.2.3.7 将提取液转移到茄形瓶中,旋转蒸发浓缩至近干。如需测定脂肪含量,则按 5.2.2.6 步骤进行脂肪含量的测定。

5.2.3.8 茄形瓶中的残留物用少量正己烷溶解以进行下面的净化。如需要考察净化过程的回收率则加入净化标准溶液（3.2.1.2），但日常的分析中该步骤可省略。

5.2.4 加速溶剂萃取

5.2.4.1 提取前应将所用萃取池以正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）进行清洗。

5.2.4.2 将下列处理好的样品装入萃取池中。萃取池中应预先放入醋酸纤维素过滤膜。在萃取池中加入适量 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的定量内标的储备溶液（3.2.1.3），密闭后，放于萃取仪上，以正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）为溶剂提取。参考条件为：温度，150 °C；压力，10.3MPa（1500 psi）；循环，1次；静态时间，10 min。

鱼、肉、蛋等含水量较高样品：称取 50 g~200 g 样品（精确到 0.001 g），经过冷冻干燥后，准确称重，计算含水量。根据估计的污染水平，称取适量试样（精确到 0.001 g），置研钵中，研磨成粉状，加入硅藻土，混匀后，全部转移至处理好的萃取池。

液体乳样品：准确称取 80 g~100 g 样品（精确到 0.001 g），经过冷冻干燥后，置研钵中，研磨成粉状，加入硅藻土，混匀后，全部转移至处理好的萃取池。

干燥样品：研磨成粉后，根据估计的污染水平，称取适量试样（精确到 0.001 g），置研钵中，加入硅藻土，混匀后，全部转移至处理好的萃取池。

每个样品所对应硅藻土用量取决于所应用的萃取池的体积和所称取的该样品研磨后的体积。

5.2.4.3 提取后，进一步处理按5.2.2.3~5.2.2.6步骤进行。

5.2.5 其他

取适量黄油等油脂试样置烧杯中，加热至 50 °C~60 °C，使油脂明显地分离出来。融化的油脂经干燥的滤纸或者一小段玻璃棉过滤到另一容器中，从中准确称取油脂样品适量（精确到 0.001 g），用正己烷溶解后，加入适量 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的定量内标。

5.3 试样净化

5.3.1 酸化硅胶净化

5.3.1.1 在浓缩的样品提取液中加入 100 mL 正己烷，并加入 50 g 酸化硅胶，用旋转蒸发仪在 70 °C 条件下旋转加热 20 min。

5.3.1.2 静置 8 min~10 min 后，将正己烷倒入茄形瓶中。

5.3.1.3 用 50 mL 正己烷洗瓶中硅胶，收集正己烷于 5.3.1.2 的茄形瓶中，重复 3 次。用旋转蒸发仪浓缩至 2 mL~5 mL。

如果酸化硅胶的颜色较深，则应重复上述过程，直至酸化硅胶为浅黄色。

5.3.2 混合硅胶柱净化

5.3.2.1 层析柱的填充：取内径为 15 mm 的玻璃柱，底部填以玻璃棉后，依次装入 2 g 活性硅胶、5 g 碱性硅胶、2 g 活性硅胶、10 g 酸化硅胶、2 g 活性硅胶、5 g 硝酸银硅胶、2 g 活性硅胶和 2 g 无水硫酸钠。干法装柱，轻敲层析柱，使其分布均匀（见附录 D 图 D.3）。

5.3.2.2 用 150 mL 正己烷预淋洗层析柱。当液面降至无水硫酸钠层上方约 2 mm 时，关闭柱阀，弃去淋洗液，柱下放一茄形瓶。检查层析柱，如果出现沟流现象应重新装柱。

5.3.2.3 将已浓缩的提取液加入柱中，打开柱阀使液面下降，当液面降至无水硫酸钠层时，关闭柱阀。

5.3.2.4 用 5 mL 的正己烷洗涤原茄形瓶（5.3.1.3）2 次，将洗涤液一并加入柱中，打开柱阀，使液面降至无水硫酸钠层。

5.3.2.5 如果仅测定 PCDD/Fs，则用 350 mL 正己烷洗脱；如果同时测定 PCDD/Fs 和 DL-PCBs，则用 400 mL 正己烷洗脱，收集洗脱液。

5.3.2.6 将收集在茄形瓶中的洗脱液用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL~5 mL，供下一步净化用。

5.3.3 氧化铝柱净化

注：本标准中使用的两种氧化铝柱仅是吸附剂用量不同。氧化铝柱 1 为 25 g 碱性氧化铝，氧化铝柱 2 为 2.5 g 碱性氧化铝（见附录 D 图 D.4）。

5.3.3.1 氧化铝柱 1

5.3.3.1.1 层析柱填充：取内径为 15 mm 的玻璃柱，底部填以玻璃棉后，依次装入 25 g 氧化铝、10 g 无水硫酸钠。干法装柱，轻敲层析柱，使吸附剂分布均匀。

5.3.3.1.2 用 150 mL 正己烷预淋洗层析柱，当液面流至氧化铝上方约 2 mm 时，关闭柱阀。弃去淋洗液，检查层析柱，如果出现沟流现象应重新填柱。

5.3.3.1.3 加入经过混合硅胶柱净化的提取液，并用 5 mL 正己烷分两次洗涤原茄形瓶（5.3.2.6），将洗涤液合并后上柱，重复洗涤一次。

5.3.3.1.4 用 60 mL 正己烷清洗烧瓶后淋洗氧化铝柱，弃去淋洗液。

5.3.3.1.5 仅测定 PCDD/Fs 时：用 200 mL 正己烷:二氯甲烷（98:2，体积比）淋洗干扰组分，弃去淋洗液。柱下放一茄形瓶，用 200 mL 正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）洗脱，收集洗脱液，加入 3 mL 的辛烷或壬烷，供 PCDD/Fs 分析用。

5.3.3.1.6 同时测定 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 时：柱下放一茄形瓶，用 90 mL 甲苯洗脱，收集洗脱液，加入 3 mL 的辛烷或壬烷，供 DL-PCBs 分析用。柱下放置另一茄形瓶，再用 200 mL 正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）洗脱，收集洗脱液，加入 3 mL 的辛烷或壬烷，供 PCDD/Fs 分析用。

5.3.3.1.7 将收集在茄形瓶中的各洗脱液分别用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL~5 mL，供下一步净化用。

5.3.3.2 氧化铝柱 2

层析柱填充：

a) 取内径为 6 mm~7 mm 的玻璃柱，底部填以玻璃棉后，依次装入 2.5 g 氧化铝和 2 g 无水硫酸钠。干法装柱，轻敲层析柱，使吸附剂分布均匀；

b) 用 20 mL 正己烷预淋洗层析柱，弃去淋洗液。检查层析柱是否有沟流，如果出现沟流应重新填柱；

c) 加入经氧化铝柱 1 净化的提取液（PCDD/Fs 部分），使其完全渗入柱内；

d) 用 4 mL 正己烷:二氯甲烷（98:2，体积比）冲洗原茄形瓶（5.3.3.1），将冲洗下来的溶液，倒入柱内，让其完全渗入柱内；重复一次；

e) 用 40 mL 的正己烷:二氯甲烷（98:2，体积比）（包括烧瓶清洗）淋洗，弃去淋洗液，柱下放一茄形瓶；

f) 用 30 mL 正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）淋洗液洗脱 PCDD/Fs，收集洗脱液，加入 3 mL 的辛烷或壬烷；

g) 用 30 mL 正己烷:二氯甲烷（99:1，体积比）预淋洗层析柱，弃去淋洗液，柱下放一茄形瓶。检查层析柱是否有沟流现象，如果出现沟流应重新装柱；

k) 加入浓缩后的经氧化铝柱 1 净化的提取液（DL-PCBs 部分），让其完全渗入柱内；

l) 用 5 mL 正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）洗涤原茄形瓶（5.3.3.1）两次。当样品已完全渗入柱内，将冲洗下来的溶液，倒入柱内，使其完全渗入柱内；

m) 用 15 mL 正己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）洗脱，收集洗脱液，加入 3 mL 的辛烷或壬烷；

n) 将收集在茄形瓶中的各洗脱液分别用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL~5 mL 左右，供进一步测定或净化用。

5.3.4 凝胶渗透柱净化

注：用于去除样品提取液中类脂的备选净化方法，必要时选择。

5.3.4.1 在层析柱底部填上玻璃棉，装入 50 g Bio-Beads S-X3 凝胶，用甲苯冲洗后，保存在环己烷:乙酸乙酯（1:1，体积比）中。

注：凝胶柱放置时，溶剂不得流空。

5.3.4.2 在样品提取液（通常浓缩至 3 mL~5 mL）中加少量正己烷，注入层析柱，使样品提取液完全渗入柱内。

5.3.4.3 用 10 mL 环己烷:乙酸乙酯（1:1，体积比）分两次洗涤原茄形瓶，转入柱内。

5.3.4.4 用 100 mL 环己烷:乙酸乙酯（1:1，体积比）淋洗，弃去淋洗液，柱下放一茄形瓶。

5.3.4.5 用 90 mL 环己烷:乙酸乙酯（1:1，体积比）洗脱，得到的洗脱液中含 PCDD/Fs 和 DL-PCBs。

5.3.5 活性炭柱净化

注：PCDD/Fs 和非邻位氯取代的 DL-PCBs 备选的净化方法，必要时选择。

5.3.5.1 活性炭柱制备：取 5 mL 一次性玻璃移液管，切除上端约 3.8 cm 处并挫磨锐缘处，取适量玻璃棉置入并以两只 1 mL 玻璃移液管于刻度“0”处塞紧，依次填入 0.5 mL 活性硅胶、0.7 mL Carbon/Celite545、0.5 mL 活性硅胶，取适量玻璃棉置入并塞紧。使用前用下列溶剂依次淋洗：4 mL 甲苯、2 mL 二氯甲烷:甲醇:甲苯（75:20:5，体积比）和 4 mL 环己烷:二氯甲烷（1:1，体积比）。

5.3.5.2 净化：先以 2.5 mL 甲醇及 2.5 mL 二氯甲烷:正己烷（1:1，体积比）溶液依次将活性炭柱（切口端向上）淋洗两次，弃去淋洗液，倒置柱管（切口端向下），将浓缩到约 1 mL 的提取液（已进行除脂处理）小心移入活性炭柱，然后用 1 mL 二氯甲烷:正己烷（1:1，体积比）溶液洗涤原瓶两次，并移入活性炭柱内，待液面流至玻璃棉时，用吸球吹出柱内溶剂。再次倒置管柱（切口端向上），用 25 mL 甲苯洗脱柱子，用 50 mL 茄形瓶收集洗脱液。

5.3.5.3 收集的洗脱液加入 3 mL 的辛烷或壬烷。将收集的洗脱液分别用旋转蒸发器浓缩至 3 mL~5 mL。

5.3.6 弗罗里土柱净化

注：PCDD/Fs 备选的净化方法，必要时选择。

5.3.6.1 层析柱填充：取直径为 15 mm 的玻璃柱，底部填上玻璃棉后，依次装入 2 g 无水硫酸钠、15 g 弗罗里土、2 g 无水硫酸钠。以正己烷湿法装柱，轻敲层析柱，使吸附剂分布均匀。

5.3.6.2 用 200 mL 正己烷淋洗已被活化的弗罗里土柱，当液面至距无水硫酸钠层约 2 mm 时，关闭柱阀，弃去淋洗液。

5.3.6.3 加入浓缩后的提取液（已进行除脂处理），打开柱阀。

5.3.6.4 用正己烷洗涤原茄形瓶 2 次，合并至弗罗里土柱中。

5.3.6.5 用 200 mL 正己烷淋洗干扰组分，弃去淋洗液，柱下放一茄形瓶。

5.3.6.6 用 300 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液。

5.3.6.7 将 3 mL 辛烷或壬烷加入收集的洗脱液中，将收集的洗脱液用旋转蒸发器浓缩至 3 mL~5 mL。

5.3.7 全自动样品净化系统自动净化分离

注：全自动样品净化系统的自动净化分离原理与传统的柱色谱方法相同，该系统使用三根一次性商业化净化柱，依次为多层硅胶柱、碱性氧化铝柱和活性炭柱。整个净化过程通过计算机按设定程序控制往复泵和阀门进行。

5.3.7.1 由于全自动样品净化系统提供的净化柱存在容量问题，在处理高脂肪含量时需要预先使用酸化硅胶去除样品中的大部分脂肪。这可以通过在全自动样品净化系统中增加一个大容量酸化硅胶柱解决；也可以合并采用任选步骤 5.3.1、5.3.2 或 5.3.4 或组合方法手动去除样品中的大部分脂肪，予以解决。

注：当样品回收率出现异常时，应对全自动样品净化系统流速进行校正。

5.3.7.2 按仪器使用说明要求，连接净化层析柱。

5.3.7.3 将各净化柱按顺序连接在全自动样品净化系统上，按程序配好各洗脱溶液并连接好管路，设定计算机洗脱程序（参见附录 D 图 D.5）。

- 5.3.7.4 将经酸化硅胶或者凝胶渗透色谱处理的浓缩提取液转移到全自动样品净化系统的进样管。
- 5.3.7.5 按照洗脱流程图顺序洗脱(参见附录D图D.5),对样品进行净化、分离,分别收集 PCDDs/Fs 和 DL-PCBs 组分。
- 5.3.7.6 将收集的各洗脱液分别用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL~5 mL。
- 5.3.8 其他

为了将 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 从基质材料中充分地分离出来,可根据基质材料或干扰组分的具体情况选用不同的吸附剂进行净化。制备酸化硅胶以除去组织样品中的脂肪。凝胶渗透色谱可用来除去那些能导致气相色谱柱柱效降低的大分子干扰物(如蜂蜡等酸碱不能破坏的大分子),必要时可用手动层析柱对提取液进行初步净化。酸性、中性和碱性硅胶、氧化铝和弗罗里土可用于消除非极性和极性的干扰物质。活性炭柱能将 PCDD/Fs 以及非邻位氯取代的 PCB77、PCB126 和 PCB169 与其他同类物质和干扰物质分离,可在必要时使用。除了非邻位氯取代的 PCB77、PCB126 和 PCB169 外,其他 DL-PCBs 一般不需要活性炭柱净化。HPLC 可以特异性地分离某些类似物和同系物。

通常在用酸化硅胶或凝胶渗透色谱除去组织样品中的类脂后,使用3根层析柱净化,即一根混合型硅胶柱和两根不同的氧化铝柱,PCDD/Fs和DL-PCBs净化流程图见附录D图D.2。也可以采取其他备选净化方法,组合使用。无论采用何种组合,在进行净化前,实验室应证实其选择的净化过程能满足方法的要求。

5.4 微量浓缩与溶剂交换

5.4.1 提取物的溶剂交换

5.4.1.1 将浓缩的提取液转移到带聚四氟乙烯硅胶垫的棕色螺口瓶中,置于氮气浓缩器下吹氮浓缩(可在 45 °C 的控温条件下进行)。

注:气流过大会引起样品损失,氮气流速调节到能够使溶剂表面轻微振动。

5.4.1.2 如果需要称重,有必要将提取物用氮气吹至恒重。

5.4.1.3 如果属于提取液净化溶剂更换,按以下步骤操作:

- 如果采用凝胶色谱系统(GPC)净化,需在凝胶色谱系统(GPC)进样前用二氯甲烷将提取液体积调至 5.0 mL。如果用 HPLC 净化,则需在 HPLC 进样前将提取液浓缩至 1.0 mL。
- 如果用层析柱(硅胶、活性炭或弗罗里土)进行净化,则需将提取物溶剂转换成正己烷,并定容至 1.0 mL。

5.4.2 净化后的微量浓缩与溶剂交换

如果提取液浓缩后用于 HRGC/HRMS 分析,则将净化分离后得到的各流分分别用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL~5 mL,再在氮气下浓缩至 1 mL~2 mL,然后在氮气流下定量转移至装有 0.2 mL 的锥形衬管的进样瓶中,并用正己烷洗涤浓缩蒸馏瓶,一并转入锥形衬管中。待浓缩至约 100 μ L,分别加入适量 PCDDs/Fs 和 DL-PCBs 回收率内标溶液,壬烷(可用辛烷代替)定容。继续在细小的氮气流下浓缩至溶剂只含壬烷或辛烷。样品溶液的最终体积可根据情况调整,大约为 20 μ L。将进样瓶密封,并标记样品编号。室温下暗处保存,供 HRGC/HRMS 分析用。如果样品当日不进行 HRGC/HRMS 分析,则于 <-10 °C 下保存。

PCDD/Fs和DL-PCBs的分析流程图可参见附录D的图D.2。

6 PCDD/Fs 色谱分析

6.1 HRGC/HRMS 条件

6.1.1 GC 的色谱条件

推荐筛选色谱柱为 DB-5ms 柱或等效柱,柱长 60 m、内径 0.25 mm、液膜厚度 0.25 μ m; 对于

2,3,7,8-TCDF 的确证推荐使用 DB-235ms 柱或等效柱, 柱长 30 m、内径 0.25 mm、液膜厚度 0.25 μm ; 也可以使用 RTX-2330 或等效柱, 柱长 50 m~60 m、内径 0.25 mm、液膜厚度 0.20 μm 。

注: 为了得到最佳的分离度和灵敏度, 需要优化 GC 色谱条件, 且优化后, 标准溶液、空白、IPR 及 OPR 检查和样品检测都应采用相同的 GC 条件。

采用 DB-5ms 色谱柱或等效柱的推荐条件:

- a) 进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$;
- b) 传输线温度: 310 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 柱温: 120 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min); 以 43 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 220 $^{\circ}\text{C}$ (保持 15 min); 以 2.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 以 0.9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 260 $^{\circ}\text{C}$, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 310 $^{\circ}\text{C}$ (保持 9 min);
- d) 载气: 恒流, 0.8 mL/min。

采用 RTX-2330 色谱柱或等效柱的推荐条件 (供选择使用):

- a) 进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$;
- b) 传输线温度: 260 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 柱温: 90 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1.5 min); 以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 180 $^{\circ}\text{C}$; 再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 260 $^{\circ}\text{C}$ (保持 30 min);
- d) 载气: 恒流, 1 mL/min。

6.1.2 质谱参数

6.1.2.1 分辨率: 在分辨率 $\geq 10\,000$ 的条件下, 进样 PCDD/Fs 单标或目标化合物与相邻组分没有干扰的混标溶液, 监测附录 C 的表 C.3 规定的各化合物两个精确质量数的离子, 得到其选择离子流图。

6.1.2.2 质量校正: PCDD/Fs 分析的运行时间可能超过质谱仪的质量稳定期。这是由于质谱仪在高分辨模式下运行时, 百万分之几的质量数偏移 (如百万分之五质量数) 可能对仪器的性能产生严重影响, 为此, 需要对偏移的质量进行校正。可以采用参考气 (全氟煤油, PFK; 或全氟三丁胺, FC43) 的质量数锁定进行质量偏移校正。锁定的质量数取决于附录 C 的表 C.3 各窗口中监测的精确质量数。分析过程中调节进入 HRMS 中参考气的量, 要求监测的锁定质量数信号强度不得超过检测器满量程的 10%。

注: 过量的参考气可能引起噪声且增加对离子源的污染, 导致清洗离子源的频率增加。

6.1.2.3 选择一个参考气离子碎片, 如接近 m/z 304 (TCDF) 的 m/z 304.9824 (PFK) 信号, 调整质谱以满足最小所需的 10 000 分辨率 (10% 峰谷分离)。分辨率应大于或等于 10 000, 精确的 m/z 与附录 C 的表 C.3 中的理论 m/z 之间的偏差应小于百万分之五。

6.1.2.4 在给定的 GC 条件下, 进样 1 μL 或 2 μL CS1 校正溶液 (附录 B 的表 B.7), 考察离子丰度比、最小水平、信噪比及绝对保留时间:

- a) 测定各目标化合物峰面积, 计算附录 C 的表 C.3 中规定的精确质量数离子的丰度比, 并与附录 C 的表 C.4 中理论值比较, 并符合质量控制的要求; 否则需要调谐质谱仪, 重新测定, 使其符合规定, 并对质谱仪的分辨率进行确认;
- b) 各窗口有必要进行连续监测, 确保在 GC 运行中能够监测全部 PCDD/Fs。各窗口中监测的精确质量数离子参见附录 C 的表 C.3。如果仅测定 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF, 则将窗口修改为包括四氯和五氯异构体、二苯醚和锁定质量数;
- c) HRGC/HRMS 应满足附录 C 的表 C.1 最低检测限要求, 进样 CS1 时 PCDD/Fs 和标记化合物的信噪比应大于 10:1;
- d) $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD 在 DB-5 柱上的绝对保留时间应大于 25.0 min。

6.1.3 保留时间窗口确定

采用优化的升温程序, 进样时间窗口确定的标准溶液。附录 B 的表 B.5 给出了时间窗口确定的标准溶液流出顺序 (最先出峰、最后出峰)。如果仅检测 2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF, 则无须进行时间

窗口确定试验。

6.1.4 异构体确认

6.1.4.1 采用分析程序及优化的分析条件, 进样专属性检查的标准溶液(附录 B 的表 B.8), 进行异构体确认。

6.1.4.2 在相应的色谱柱的四氯窗口色谱图上分别计算距 2,3,7,8-TCDD(如附录 D 的图 D.6)和 TCDF 最近的异构体 GC 色谱峰重叠百分比。

6.1.4.3 在相应的色谱柱的四氯窗口色谱图上, 确认相距最近的异构体与 2,3,7,8 位取代化合物色谱峰的底部重叠(如附录 D 的图 D.6)应小于 25%。如果重叠超过 25%, 应调整分析条件并重新测试或更换 GC 柱, 重新进行校正。按式(2)计算峰谷高比。

$$HV = \frac{x}{y} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

HV ——峰谷高比;

x ——2,3,7,8-TCDD 与 1,2,3,7/1,2,3,8-TCDD 的峰谷高度, 单位为毫米(mm);

y ——2,3,7,8-TCDD 的峰高, 单位为毫米(mm)。

6.1.5 同位素稀释的校正

注: 在样品提取前, 将附录 B 的表 B.2 中含有 15 个 2,3,7,8 位取代的同位素标记 PCDD/Fs 定量内标溶液加到样品中(见 5.2.2.2、5.2.3.1、5.2.4.1、5.2.5)。

6.1.5.1 由校正标准溶液的分析结果, 绘制天然化合物与标记化合物的 RRF 对浓度的校正曲线或采用线性回归方程计算。由 5 个校正标准溶液测定各化合物的相对响应因子(RRF)。

6.1.5.2 根据附录 C 的表 C.3 中第一和第二个精确质量数离子的响应峰面积, 按式(3)计算各化合物相对于其标记化合物的 RRF。

$$RRF = \frac{(A_{1n} + A_{2n}) \times c_1}{(A_{1l} + A_{2l}) \times c_n} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_{1n} ——PCDD/Fs 的第一个质量数离子的峰面积;

A_{2n} ——PCDD/Fs 的第二个质量数离子的峰面积;

c_1 ——校正标准中目标化合物的浓度, 单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

A_{1l} ——标记化合物的第一个质量数离子的峰面积;

A_{2l} ——标记化合物的第二个质量数离子的峰面积;

c_n ——校正标准中定量内标化合物的浓度, 单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)。

6.1.5.3 在给定的条件下, 分别进样 CS1~CS5 校正标准溶液(3.2.1.7), 计算各标准溶液中目标化合物的 RRF。

6.1.5.4 线性试验: 在测试的 5 个标准溶液的浓度范围内, 如果各化合物的 RRF 结果稳定(变异系数小于 20%), 则可以采用 RRF 的均值进行计算; 否则, 采用 5 个浓度校正标准溶液的校正曲线。

6.1.6 内标校正

注: 适合于没有直接对应 ^{13}C 标记的稳定性同位素化合物的 OCDF 的测定以及定量内标与净化标准回收率的测定。

6.1.6.1 响应因子(RF):

a) OCDF 的 RF 按式 (4) 计算:

$$RF = \frac{(A_{I_s} + A_{2_s}) \times c_{is}}{(A_{I_{is}} + A_{2_{is}}) \times c_s} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

 A_{I_s} ——OCDF 的第一个质量数离子的峰面积; A_{2_s} ——OCDF 的第二个质量数离子的峰面积; c_{is} ——校正标准中 $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD 的浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$); $A_{I_{is}}$ —— $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD 的第一个质量数离子的峰面积; $A_{2_{is}}$ —— $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD 的第二个质量数离子的峰面积; c_s ——校正标准中 OCDF 的浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

b) 定量内标和净化标准的 RF 按式 (5) 计算:

$$RF = \frac{(A_{I_s} + A_{2_s}) \times C_{is}}{(A_{I_{is}} + A_{2_{is}}) \times C_s} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

 A_{I_s} ——定量内标的第一个质量数离子的峰面积; A_{2_s} ——定量内标的第二个质量数离子的峰面积; c_{is} ——校正标准中回收率内标的浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$); $A_{I_{is}}$ ——回收率内标的第一个质量数离子的峰面积; $A_{2_{is}}$ ——回收率内标的第二个质量数离子的峰面积; c_s ——校正标准中定量内标的浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。注: $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD 只有一个 m/z , 见附录 B 的表 B.7。6.1.6.2 在给定的条件下, 进样 CS1~CS5 校正标准溶液各 1.0 μL (或 2.0 μL), 采用内标法校正分析系统, 计算各目标化合物的 RF。

6.1.6.3 线性试验: 在测试的 5 个校正标准的浓度范围内, 如果各化合物的 RF 保持恒定 (相对标准偏差 RSD 小于 35%), 则可采用 5 个浓度点的 RF 均值, 否则需要采用 5 个浓度的校正曲线。

6.1.7 联合校正

进样含 PCDD/Fs、标记化合物及内标的校正溶液, 由同位素稀释和内标方法获得校正曲线, 并分析曲线的变化。如果不能满足需要, 则需要重新校正。

6.1.8 数据存储

记录并存储 MS 采集的数据。

6.2 仪器校正和运行检查

6.2.1 性能检查

在分析过程中，每隔 12 h 校验一次 GC/MS 性能。注入 CS3 校正标准溶液，检查分析系统的各项性能指标。只有在符合规定的情况下，才能进行空白、IPR、OPR 和样品的检测。

6.2.2 MS 分辨率

分析前，应确认 MS 静态分辨率应至少为 10 000，并每隔 12 h 检查一次。一旦分辨率达不到要求，则应采取相应的校正措施。

6.2.3 校正标准的验证

6.2.3.1 检查附录 C 的表 C.4 中各目标化合物离子的丰度比是否符合规定，如果不符合，需要调谐质谱仪，重新校正，使监测离子的丰度比符合规定。

6.2.3.2 校正标准中 PCDD/Fs 及其同位素标记化合物的色谱峰信噪比 (S/N) 应大于 10，否则需要调谐质谱仪，重复进行校正。

6.2.3.3 采用同位素稀释技术，根据相应的定量内标计算 PCDD/Fs 含量；采用内标法，计算定量内标的回收率，应符合附录 C 的表 C.2 的要求。

6.2.4 保留时间及 GC 分辨率

6.2.4.1 保留时间

6.2.4.1.1 对保留时间：在校正试验中，回收内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD 及 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD 的绝对保留时间偏差应在 ± 15 s 范围内。

6.2.4.1.2 相对保留时间：在校正试验中，PCDD/Fs 及标记化合物的相对保留时间应在附录 C 的表 C.1 规定的限度范围内。

6.2.4.2 GC 分辨率

6.2.4.2.1 在相应的色谱柱上进样校正标准溶液，检查分离度，要求在 $m/z=319.8965$ 时，2,3,7,8-TCDD 与其他四氯代二苯并二噁英异构体峰谷高度(附录 D 的图 D.6)不应超过 25%。

6.2.4.2.2 如果任何目标化合物的绝对保留时间和 2,3,7,8-氯取代异构体的分离度未达到要求，应调试 GC 或更换 GC 柱，并重新校正。

6.2.5 分析过程中的精密度及回收率试验 (OPR)

6.2.5.1 在同一批样品分析之前，应首先进行分析过程的精密度及回收率 (OPR) 试验。在空白参考基质 (3.5) 中加入 PCDD/Fs 的精密度和回收率检查标准溶液 (3.2.1.5) 使其最终提取液 (20 μL) 中 PCDD/Fs 的浓度达到附录 C 的表 C.2 中的测试浓度。对制备好的 OPR 样品进行分析，分析步骤应与实际样品完全一致，提取液最终定容至 20 μL 。

6.2.5.2 采用同位素稀释法，根据定量内标，计算 PCDD/Fs 含量。用内标法计算 1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF 含量 (计算 OPR 测定值时定量公式中的样品量为 0.02 mL，计算结果单位相应改为 $\mu\text{g/L}$) 同时计算各同位素标记化合物的回收率，并与附录 C 的表 C.2 规定进行比较，测定值均在规定的范围内后方可进行实际样品的分析。

6.2.6 空白对照检查

OPR 试验后，应进行样品的空白对照检查，以确定分析系统未受到污染及没有 OPR 分析的残留，然后才能进行样品的检测。

6.3 定性分析

6.3.1 对净化后的试样提取液进行仪器分析，监测附录 C 的表 C.3 中两个精确的 m/z 信号，信号应在

2 s 内达到最大值。

6.3.2 在样品提取液中,监测各 PCDD/Fs 离子的精确质量数,阳性样品中目标 PCDD/Fs 的 GC 峰 S/N 不应小于 2.5,而校正标准中 PCDD/Fs 的 GC 峰 S/N 不应小于 10。

6.3.3 附录 C 的表 C.3 监测的两个质量数离子的峰面积比值应符合附录 C 的表 C.4 要求,或在校正标准 CS3 中相应两个质量数离子的峰面积比值的 $\pm 10\%$ 范围内。

6.3.4 各目标化合物的相对保留时间应符合附录 C 的表 C.1 的规定。

6.3.5 确认分析:由于 2,3,7,8-TCDF 异构体在 DB-5ms 柱上未能得到良好分离,因此,如果在 DB-5ms 柱或等效检出 2,3,7,8-TCDF 的样品,应在 RTX-2330 或等效的色谱柱上进行确认分析。四氯窗口 $m/z = 303.9016$ 色谱图中 2,3,7,8-TCDF 与其他四氯代呋喃异构体之间峰谷高度均不应超过 25%。

6.3.6 当上述定性指标(6.3.1~6.3.5)未达到要求时,应进一步净化样品,除去干扰物质后重新分析。

6.4 定量测定

6.4.1 同位素稀释定量

在样品提取前,定量添加 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记的定量内标,以校正 PCDD/Fs 的回收率。根据测定的相对响应和样品取样量与 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标加入量,按式(6)计算样品中目标化合物的浓度:

$$c_{ex} = \frac{(A_{1_n} + A_{2_n}) \times m_1}{(A_{1_l} + A_{2_l}) \times RRF \times m_2} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c_{ex} ——样品中 PCDD/Fs 的浓度,单位为微克每千克 ($\mu\text{g}/\text{kg}$);

A_{1_n} ——PCDD/Fs 的第一个质量数离子的峰面积;

A_{2_n} ——PCDD/Fs 的第二个质量数离子的峰面积;

m_1 ——样品提取前加入的 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标量,单位为纳克 (ng);

A_{1_l} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的第一个质量数离子的峰面积;

A_{2_l} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的第二个质量数离子的峰面积;

RRF ——相对响应因子;

m_2 ——试样量,单位为克 (g)。

由于存在潜在的干扰,在样品中没有添加 OCDF 的同位素标记物,而 OCDF 是用 OCDD 的 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标进行定量。当然,在样品的提取、浓缩和净化过程中,由于 OCDD 和 OCDF 化学行为不同,采用这种计算方式,可能导致 OCDF 定量的准确度降低。但是,由于相对于其他二噁英及呋喃类化合物而言,OCDF 毒性较低,故准确度降低不会产生显著的影响。

由于使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD 作为回收率内标,因此 1,2,3,7,8,9-HxCDD 的定量也不能采用严格的同位素稀释法,而采用 1,2,3,4,7,8-HxCDD 和 1,2,3,6,7,8-HxCDD 的 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标平均响应进行定量计算。

6.4.2 内标定量及标记化合物回收率

6.4.2.1 样品中 1,2,3,7,8,9-HxCDD 的浓度分别采用 1,2,3,4,7,8-HxCDD 和 1,2,3,6,7,8-HxCDD 的 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标平均响应,OCDF 以 OCDD 的 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标为内标,按式(7)计算:

$$c_{ex} = \frac{(A_{I_s} + A_{2_s}) \times m_{is}}{(A_{I_{is}} + A_{2_{is}}) \times RF \times m_3} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

c_{ex} ——样品中 1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF 的浓度, 单位为微克每千克 ($\mu\text{g}/\text{kg}$);

A_{I_s} ——PCDD/Fs 的第一个质量数离子的峰面积;

A_{2_s} ——PCDD/Fs 的第二个质量数离子的峰面积;

m_{is} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的量, 单位为纳克 (ng);

$A_{I_{is}}$ —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的第一个质量数离子的峰面积;

$A_{2_{is}}$ —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的第二个质量数离子的峰面积;

RF ——响应因子;

m_3 ——试样量, 单位为克 (g)。

样品提取液中 ^{13}C 标记定量内标及 ^{37}Cl -净化标准的浓度采用测定的响应因子, 按式 (8) 计算:

$$c_{ex} = \frac{(A_{I_s} + A_{2_s}) \times c_{is}}{(A_{I_{is}} + A_{2_{is}}) \times RF} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c_{ex} ——提取液中 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标及 ^{37}Cl -净化标准的浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$);

A_{I_s} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标及 ^{37}Cl -净化标准的第一个质量数离子的峰面积;

A_{2_s} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标及 ^{37}Cl -净化标准的第二个质量数离子的峰面积;

c_{is} ——回收率内标的浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$);

$A_{I_{is}}$ ——回收率内标的第一个质量数离子的峰面积;

$A_{2_{is}}$ ——回收率内标的第二个质量数离子的峰面积;

RF ——响应因子。

注: ^{37}Cl -净化内标只有 1 个 m/z。

6.4.2.2 由上述测定的浓度, 按式 (9) 计算 $^{13}\text{C}_{12}$ 定量内标和 ^{37}Cl -净化标准的回收率 (%):

$$X_2 = \frac{c_1}{c_2} \times 100\% \dots\dots\dots (9)$$

式中:

X_2 ——回收率, %;

c_1 ——测得浓度, 单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$);

c_2 ——加入浓度, 单位微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$)。

6.4.3 定量的其他要求

如果化合物的定量离子峰面积超过校正标准范围, 则应减少样品的取样量。

6.4.4 结果报告

- 6.4.4.1 标准、空白和样品中 PCDD/Fs 和标记化合物浓度结果应保留三位有效数字。
- 6.4.4.2 在定量限或以上的结果，以实际检测结果报告。低于检测限的结果可以报告“未检出”或按管理机构的要求报告。
- 6.4.4.3 空白对照应报告 1/3 定量限以上的测定结果。
- 6.4.4.4 根据需要，可以报告总 PCDDs、总 PCDFs 和总 PCDD/Fs 的测定结果。

7 DL-PCBs 的色谱分析

7.1 HRGC-HRMS 条件

7.1.1 推荐的色谱条件

色谱柱：DB-5ms 柱或等效柱，柱长 60 m、内径 0.25 mm、液膜厚度 0.25 μm 。

进样口温度：290 $^{\circ}\text{C}$ 。

接口温度：290 $^{\circ}\text{C}$ 。

柱温：80 $^{\circ}\text{C}$ （保持 2 min）；以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 150 $^{\circ}\text{C}$ ；再以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 270 $^{\circ}\text{C}$ （保持 3 min），以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 330 $^{\circ}\text{C}$ （保持 1 min）。

载气：恒流，1.2 mL/min。

为了得到最佳的分离度和灵敏度，需要对 GC 条件进行优化。条件优化后，标准溶液、空白、IPR 及 OPR 和样品测定应执行相同的 GC 条件。

7.1.2 质谱（MS）参数

7.1.2.1 分辨率

7.1.2.1.1 采用参考气（PFK 或 FC43）对质谱仪进行调谐，在 $m/z300\sim350$ 质量范围内，监测 $m/z330.9792$ 或 PFK 其他碎片离子，使质谱仪的分辨率达到 10 000（10%峰谷）。分析过程中调节进入 HRMS 中参考气的量，要求所选择的锁定质量数信号强度不得超过检测器满量程的 10%。

7.1.2.1.2 在分辨率 $\geq 10\,000$ 条件下，监测附录 C 的表 C.3 中规定的各目标化合物的两个精确质量数离子，得到相应的选择离子流图（SICP）。由于监测离子的质量范围宽，在整个质量范围内，可能难以保持 10000 分辨率。为此，分辨率 ≥ 8000 也是适用的，但是，需要保持中间质量数离子的分辨率 ≥ 10000 。

7.1.2.2 质量校正

采用 PFK（或其他参考气）锁定质量数对质谱仪的质量偏移进行校正。每组中锁定的质量数离子见附录 C 的表 C.3（以 PFK 为例）。

7.1.2.3 离子丰度比、最小水平和信噪比

7.1.2.3.1 在给定的 GC 条件下，进样 1 μL 或 2 μL CS1 校正标准溶液（参见附录 B 的表 B.12）。测定各目标化合物峰面积，计算附录 C 表的 C.3 中规定的精确质量数离子的丰度比，并与附录 C 的表 C.4 中的理论值比较。CS1 标准溶液中所有的 PCBs 和标记化合物的离子丰度比应符合附录 C 的表 C.4 质量控制（QC）要求；否则需要调谐质谱仪，重新测定，使其符合规定，并对质谱仪的分辨率进行确认。

7.1.2.3.2 各窗口中监测的精确质量数离子参见附录 C 的表 C.3。各窗口有必要进行连续监测，确保在 GC 运行中能够监测全部 DL-PCBs。

7.1.2.3.3 HRGC/HRMS 应满足附录 C 的表 C.1 最低检测限要求，进样 CS1，DL-PCBs 和标记化合物的信噪比应大于 10:1。

7.1.3 同位素稀释校正

注：在样品提取前，将附录定量内标（ $^{13}\text{C}_{12}$ 标记化合物）溶液加到样品中（见 5.2.2.2、5.2.3.1、5.2.4.1、5.2.5）。

7.1.3.1 由校正溶液的分析结果，绘制天然化合物与 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记化合物的 RRF 对浓度的校正曲线或采用线性回归方程计算。采用下列方法，由 5 个校正标准溶液测定各化合物的相对响应。

7.1.3.2 根据附录 C 的表 C.3 中第一个和第二个精确质量数离子的响应峰面积，按式 (10) 计算各化合物相对于其 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记化合物的 RRF。

$$RRF = \frac{(A_{1_n} + A_{2_n}) \times c_1}{(A_{1_l} + A_{2_l}) \times c_n} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

A_{1_n} ——DL-PCBs 的第一个 m/z 的面积；

A_{2_n} ——DL-PCBs 的第二个 m/z 的面积；

c_1 ——校正标准中 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记化合物的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

A_{1_l} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记化合物的第一个 m/z 的面积；

A_{2_l} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记化合物的第二个 m/z 的面积；

c_n ——校正标准中天然化合物的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

7.1.3.3 在给定的条件下，分别进样 CS1~CS5 校正溶液，计算各标准溶液中目标化合物的 RRF。对于高灵敏度监测，应包括 CS0.2 浓度点。计算各目标化合物的 RRF 及 5 个浓度点的 RRF 均值和相对标准差。

7.1.3.4 RRF 的线性：在测试的 5 个标准溶液的浓度范围内，如果各化合物的 RRF 结果稳定（相对标准偏差 $\text{RSD} < 20\%$ ），则可以采用 RRF 的均值进行计算；否则，需要采用 5 个浓度的校正曲线。

7.1.4 内标校正

内标法适合于测定 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标及净化标准的回收率的测定。

根据附录 C 的表 C.3 中第一个和第二个精确质量数离子的响应峰面积，按式 (11) 计算响应因子 RF：

$$RF = \frac{(A_{1_s} + A_{2_s}) \times c_{is}}{(A_{1_{is}} + A_{2_{is}}) \times c_s} \dots\dots\dots (11)$$

式中：

A_{1_s} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 定量内标及净化标准的第一个质量数离子的峰面积；

A_{2_s} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 定量内标及净化标准的第二个质量数离子的峰面积；

c_{is} ——校正标准中回收率内标的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)；

$A_{1_{is}}$ ——回收率内标的第一个质量数离子的峰面积；

$A_{2_{is}}$ ——回收率内标的第二个质量数离子的峰面积；

c_s ——校正标准中定量内标及净化标准的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g/L}$)。

7.2 HRGC/HRMS 分析

7.2.1 进样前，在样品提取液中加入适量 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记回收率内标 (5.4.2)。

7.2.2 进样 1.0 μL 含 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记回收率内标的样品提取液。

7.2.3 在保留时间窗口下，监测精确质量数离子，且监测高氯取代化合物时应确保其碎片离子对低氯取代化合物不产生影响。

7.3 校正和运行检查

7.3.1 校正检查要求与 PCDD/Fs 要求相同。

7.3.2 保留时间：要求对绝对保留时间和相对保留时间进行考察：

- a) 绝对保留时间：验证试验中， $^{13}\text{C}_{12}$ 标记 DL-PCBs/窗口定义标准同类物的绝对保留时间在其校正标准相应保留时间的 ± 15 s 范围内。如果采用了替代的柱或柱系统，在该柱上进行的校正标准相应保留时间的 ± 15 s 范围内；
- b) 相对保留时间：验证试验中，天然 PCB 和标记化合物的相对保留时间在其相应的限值内。如果采用了替代的柱或柱系统，在该柱相应的 RRT 限值内；
- c) 如果任一化合物的绝对和相对保留时间不在规定的限值内，GC 便不能有效地工作。这种情况下，应调整 GC 并重复验证试验或重做校正，或替换 GC 柱并进行校正验证或重做校正。

7.3.3 GC 分辨率要求与 PCDD/F 要求相同（见 6.2.4.2）。

7.4 过程精密度及回收率

7.4.1 在同一批样品分析之前，应首先进行分析过程的精密度及回收率（OPR）试验。在空白参考基质（3.5）中加入 DL-PCBs 的精密度和回收率检查标准溶液（3.2.2.4）使其最终提取液（20 μL ）中 DL-PCBs 的浓度达到附录 C 的表 C.2 中的测试浓度。对制备好的 OPR 样品进行分析，分析步骤应与实际样品完全一致，提取液最终定容至 20 μL 。

7.4.2 用同位素稀释法计算最终提取液中 DL-PCBs 的浓度（计算 OPR 测定值时定量公式中的样品量为 0.02 mL，计算结果单位相应改为 $\mu\text{g/L}$ ）。用内标法计算标记物的百分回收率。

7.4.3 将测定浓度和回收率与附录 C 的表 C.3 中规定的范围进行比较，若所有化合物均在可接受范围内，则系统的效能可以接受，并可以进行空白及样品分析。但如果有任何一个化合物浓度在给定的范围之外，则重新准备、提取、净化同一批样品，并重复 OPR 试验。

7.4.4 空白对照：在 OPR 试样分析以后立刻进行每批样品中空白样的分析，以证明系统没有受到污染及 OPR 分析时没有过载残留。空白的分析结果应达到要求才能开始样品分析。

7.5 定性分析

7.5.1 进样样液，附录 C 的表 C.3 中两个精确 m/z 离子的信号应存在并且在两个扫描内达到最大化。

7.5.2 对于样品提取液中每个 PCB，其每个精确 m/z 的 GC 峰的 S/N 应大于或等于 2.5，对于校正标准中的 DL-PCBs，其 S/N 不应低于 10。

7.5.3 所监测的两个准确 m/z 的积分面积比应在附录 C 的表 C.4 所规定的限值内，或在最新测试获得的 CS-3 或 VER 中测得比例的 $\pm 15\%$ 范围内。

7.5.4 任何一种 PCB 峰的相对保留时间应在附录 C 的表 C.1 规定的 RRT 的 QC 限值内；如果采用了替代的柱或柱系统，则要在该系统相应的 RRT 的 QC 限值内。

7.5.5 由于同类物峰的重迭和干扰物质的影响，有可能使所有的定性标准全部都无法满足。高氯取代同类物也有可能发生 1 个或多个的氯丢失，从而使同一保留时间流出的低氯取代同类物的浓度出现放大的错误。如果这些干扰影响了定性，那就应另取一份样品进行提取，进一步净化并分析。

7.6 定量测定

7.6.1 同位素稀释定量

7.6.1.1 通过提取前在各份样品中添加已知量的 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标，可修正 DL-PCBs 的回收率，因

为天然 PCBs 与其标记物在提取、浓缩、GC 色谱行为上会具有相似的效应。只要 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记物的添加量恒定，与校正数据相关的 RRF 可直接确定最终提取物中相应化合物的浓度。

7.6.1.2 用来自校正数据的 RRF 和式 (12) 可计算出提取物中 DL-PCBs 的浓度：

$$c_{ex} = \frac{(A_{1_n} + A_{2_n}) \times c_i}{(A_{1_i} + A_{2_i}) \times RRF \times m_4} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

c_{ex} ——样品中 DL-PCBs 的浓度，单位为微克每千克 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)；

A_{1_n} ——目标 DL-PCBs 的第一个质量数离子的峰面积；

A_{2_n} ——目标 DL-PCBs 的第二个质量数离子的峰面积；

c_i ——加入 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的量，单位为纳克 (ng)；

A_{1_i} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的第一个质量数离子的峰面积；

A_{2_i} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的第二个质量数离子的峰面积；

RRF ——相对响应因子；

m_4 ——试样量，单位为克 (g)。

7.6.2 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记物回收率

7.6.2.1 提取物中 ^{13}C 标记净化标准和 ^{13}C 标记定量内标的浓度是利用从校正数据确定的响应因子，用式 (13) 计算：

$$c_{ex} = \frac{(A_{1_s} + A_{2_s}) \times c_{is}}{(A_{1_{is}} + A_{2_{is}}) \times RF} \dots\dots\dots (13)$$

式中：

c_{ex} ——提取液中 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记净化标准和 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$)；

A_{1_s} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记净化标准或 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的第一个质量数离子的峰面积；

A_{2_s} —— $^{13}\text{C}_{12}$ 标记净化标准或 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标的第二个质量数离子的峰面积；

c_{is} ——回收率内标的浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$)；

$A_{1_{is}}$ ——回收率内标的第一个质量数离子的峰面积；

$A_{2_{is}}$ ——回收率内标的第二个质量数离子的峰面积；

RF ——响应因子。

7.6.2.2 用 7.6.2.1 所测定的提取液中的浓度来计算 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记定量内标和 $^{13}\text{C}_{12}$ 标记净化标准的百分回收率，式 (14) 如下：

$$X_3 = \frac{c_3}{c_4} \times 100 \dots\dots\dots (14)$$

式中：

X_3 ——回收率，%；

c_3 ——测得浓度，单位为微克每升 ($\mu\text{g}/\text{L}$)；

c_4 ——加入浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）。

7.6.3 定量的其他要求

如果任何化合物两个定量 m/z 离子之一的峰面积超过系统的校正范围，则以一定的稀释比稀释，使浓度降至校正范围内。如果能用同位素稀释法可靠定量，则可以将含水样品稀释或取一小份土壤、组织或混合相样品进行分析。

7.6.4 结果报告

标准、空白和样品中的 PCB 和标记化合物浓度结果都应报告三位有效数字。空白、标准和样品分析报告最低定量水平以上的结果。附录 C 的表 C.1 所列的估计检测限（EML）是基于实验室的一般污染水平，实验室可为每个 DL-PCB 建立低于此 EML 的检测限（ML）。除分别单独报告样品和空白的结果外，还可以报告空白修正的结果，即从样品浓度中扣除空白值以进行空白修正。

8 分析结果的表述

8.1 毒性当量的计算

按照 WHO 规定的二噁英及其类似物的毒性当量因子（见附录 A 的表 A.1）和式(15)~式(20)计算样品中的二噁英类化合物的毒性当量(TEQ)。

$$TEQ_i = TEF_i \times c_i \dots\dots\dots (15)$$

$$TEQ_{PCDDs} = \sum TEF_{iPCDDs} \times c_{iPCDDs} \dots\dots\dots (16)$$

$$TEQ_{PCDFs} = \sum TEF_{iPCDFs} \times c_{iPCDFs} \dots\dots\dots (17)$$

$$TEQ_{PCDD/Fs} = TEQ_{PCDDs} + TEQ_{PCDFs} \dots\dots\dots (18)$$

$$TEQ_{DL-PCBs} = \sum TEF_{iDL-PCBs} \times c_{iDL-PCBs} \dots\dots\dots (19)$$

$$TEQ_{(PCDD/Fs+DL-PCBs)} = TEQ_{PCDD/Fs} + TEQ_{DL-PCBs} \dots\dots\dots (20)$$

式中：

TEQ_i ——食品中 PCDD/Fs 或 DL-PCBs 中同系物的二噁英毒性当量（以 TEQ 计），单位为微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）；

TEF_i ——PCDD/Fs 或 DL-PCBs 中同系物的毒性当量因子；

c_i ——食品中 PCDD/Fs 或 DL-PCBs 中同系物的浓度，单位为微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）；

其余下标为特定 PCDD/Fs 或 DL-PCBs 的组合。

8.2 最终结果的报告

8.2.1 样品中的 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 结果需要报告测定的 17 种 PCDD/Fs 和 12 种 DL-PCBs 的浓度、检测限和各自的 TEQ 数值，以及 TEQ_{PCDDs} 、 TEQ_{PCDFs} 、 $TEQ_{PCDD/Fs}$ 、 $TEQ_{DL-PCBs}$ 和 $TEQ_{PCDD/Fs+DL-PCBs}$ ，所有数据都应报告三位有效数字。

8.2.2 一般以组织的湿重含量报告结果（ $\mu\text{g/kg}$ ），而不是依据组织的脂肪含量。同时报告脂类的百分含量，以便于用户可根据他们的意愿计算以脂类计的浓度。

8.2.3 在定量限或以上的结果以实际结果报告；低于检测限的结果可以报告“未检出”或按管理机构的要求报告。

8.2.4 出具结果报告时应注明所采用 TEF 的来源。

9 质量保证/质量控制

9.1 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的操作标准的实验室对比，并且分析数据应符合本方法要求的质量保证参数。

9.2 初始精密度和回收率（IPR）检查试验：在实验室开始使用本方法进行实际样品的分析前需要对实验室的分析能力进行检查。平行称取 4 份适量参考基质（3.5），每份均加入 PCDD/Fs 的精密度和回收率检查标准溶液（3.2.1.5）及 DL-PCBs 的精密度和回收率检查标准溶液（3.2.2.4）使其最终提取液（20 μL ）中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的浓度达到附录 C 的表 C.2 中的测试浓度。对制备好的 IPR 样品进行分析，分析步骤应与实际样品完全一致。计算 4 个 IPR 样品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的实际测定值（计算 IPR 测定值时 6.4.1 和 7.6.1 定量公式中的样品量为 0.02 mL，计算结果单位相应改为 $\mu\text{g/L}$ ）及定量内标的回收率的均值（ \bar{X} ）和标准偏差（ S ）并与附录 C 的表 C.2 中的规定范围比较，当所有化合物的结果都在其规定范围内时表明实验室具备了分析能力，才可以开展实际样品的分析。

9.3 应有方法空白来证明系统未被污染。

9.4 所有分析样品应添加标记化合物。

9.5 每个标记化合物的回收率都应符合附录 C 的表 C.2 所列的范围内。如果任何一个化合物的回收率不能满足要求，那么本方法对于该样品中该化合物的方法效能是不能接受的。应增加额外的净化过程来将回收率恢复到正常范围内。所采用了所有的净化过程但回收率仍不在正常范围，那么就需要将样品稀释，或减少基质样品的取样量。

9.6 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。

9.7 实验室应该对各种样品基质添加标记化合物溶液进行验证实验，用来评估方法的运行情况。

9.8 样品中标记化合物的回收率需要按期评价并做好记录。定期对各种基质样品进行平行样分析（至少 5 个），计算出标记化合物的平均回收率和相对标准偏差。

9.9 质量控制考察样品：定期分析质量控制考察样品以确认校正标准的准确性和分析过程的可靠性。

9.10 为了满足超痕量分析要求，所用计量器具需要经常校正。

9.11 实验室应按时核查校正曲线、精确度和回收率，以确认分析系统的质量处于良好控制状态。

9.12 如果任何一个 PCB 在空白中高于附录 C 的表 C.1 所列的 MDL 或限量标准的 1/3（取更大者），或在各 PCB 的最低水平上检出了干扰物，则应终止样品分析，直到对该批样品重新提取和分析并确定同批空白中没有明显污染。在报告结果或呈报给有关机构之前，所有样品应有未污染的空白结果。

10 其他

10.1 方法的检测限

2,3,7,8-四氯代二苯并二噁英（2,3,7,8-TCDD）和 2,3,7,8-四氯代二苯并呋喃（2,3,7,8-TCDF）为 0.04 ng/kg、八氯代二苯并二噁英（OCDD）和八氯代二苯并呋喃（OCDF）为 0.40 ng/kg、其余 PCDD/Fs 为 0.20 ng/kg、DL-PCB 为 1.00 ng/kg。

10.2 分析过程中的干扰及消除

10.2.1 溶剂、试剂、玻璃器皿和其他样品处理用的物品若被污染或干扰过高都会引起背景增加，以致得到错误的结果。因此，本方法需要使用高纯度的溶剂或采用全玻璃系统重蒸的溶剂。如有必要，柱填

料应通过溶剂提取或洗脱纯化。

10.2.2 将玻璃器皿和工具隔离，隔离工作区应有标记。玻璃器皿应正确清洗，防止通过玻璃器皿表面吸附，造成目标化合物损失和污染样品。玻璃器皿清洗步骤如下：

- a) 玻璃器皿在使用后应立即用溶剂淋洗并用洗涤剂洗净。玻璃器皿在洗涤剂中超声波清洗约 30 s 即可。玻璃器皿上可拆卸的部分，如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；
- b) 在用洗涤剂清洗之后，玻璃器皿应立即用溶剂淋洗。甲醇淋洗后，用热水洗净，再依次用甲醇、丙酮和二氯甲烷淋洗；
- c) 切勿使用常规的方法烘烤可反复使用的玻璃器皿，以致使玻璃表面产生活性位点而不可逆地吸附 PCDD/Fs；
- d) 索氏提取装置在使用前应先用甲苯预提取 3 h。分液漏斗应用二氯甲烷/甲苯（80：20，体积比）振荡 2 min，沥干，再用纯二氯甲烷振荡 2 min。

10.2.3 分析用的所有材料应确保不含有任何干扰物，分析 20 个样品后需要考察参考物和空白对照的结果：

- a) 参考物基质应与分析样品尽量接近。事实上，参考物不应该含有可检测水平 PCDD/Fs，但应含有与被分析样品相似浓度水平的基质干扰物；
- b) 样品中提取出的干扰物依据采样的地点和样品来源的不同而不同。干扰物的浓度可能要比 PCDD/Fs 高几个数量级。最常见的几种干扰物质是多氯联苯、甲氯基联苯、羟基二苯醚、苄基苯醚、多环芳烃和农药。由于食品中 PCDD/Fs 为超痕量低水平，因此，有效地净化步骤十分重要。

10.2.4 对于可重复使用的玻璃器皿应根据处理样品的特殊性进行标记，这样有助于在实验室内跟踪造成样品污染的来源，识别与高浓度样品有关的一些玻璃器皿是否需要进一步清洗或不得使用。

10.2.5 组织中类脂含量影响样品 PCDD/Fs 的分析。不同物种和不同部位组织中的类脂含量变化很大，且类脂在各种有机溶剂的溶解变化大，当类脂含量高时，阻塞净化步骤中的柱色谱。类脂可以用酸解步骤去除，然后再用氧化铝、或弗罗里土，和活性炭以及其他净化步骤去除干扰组分。

10.3 污染防护和废弃物的管理

10.3.1 谨慎处理本方法中所使用的溶剂和化学品，减少对环境的污染。

10.3.2 妥善保管本方法所使用的标准溶液，避免不必要的接触和暴露。

10.3.3 实验室应遵守国家和地方的废弃物管理法规，特别是有毒物质的鉴别和排放条例，控制和减小通风橱和工作台面的污染源。

10.3.4 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。专门用于化学品安全操作的防毒面具。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过滤的呼吸器。在操作暴露样品或标准样品时应当佩戴眼睛等保护设备。在处理高浓度 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 样品时，应当在乳胶套内再加一双耐溶剂手套。通风橱顶端安放塑料吸附纸便于监测污染状况。从色一质联用仪中排出的废气应用装有活性炭的柱子吸附，或通入油脂或高沸点的醇中吸收处理。

10.3.5 表面污染检查：用一片滤纸在工具和工作台的表面擦试。然后经抽提后浓缩，并用 GC-ECD 分析。如果每次擦试检测低于 0.1 μg ，则可认为是清洁的。如果检测中超过 10 μg ，则表明应对设备和工作间进行清洗，并提示在此之前所作的工作和实验结果不可靠。

10.3.6 污染去除要尽可能的彻底，具体可按以下要求进行操作：

- a) 人员污染的去除：用大量肥皂水或洗涤剂进行清洗；
- b) 玻璃器皿、工具和表面：分别用溶剂、洗涤剂和超纯水清洗；
- c) 实验服清洗：已被污染的实验服应该收集到塑料袋中。搬运废物袋和洗涤衣服的人应接受适当

的操作训练。如果洗衣工知道其危害，他们便可在将实验服放入洗衣机中时避免接触它们。在洗其他衣物之前，洗衣机应空载运行一次。

10.3.7 废物的处理：首先应尽量减少污染废物。其次，废物缸中须放入衬垫的塑料袋。勤杂工和其他人员应经过废物的处理安全操作培训。液体或可溶废物应先溶于甲酸或乙醇中，然后在波长小于 290 nm 的紫外灯下照射数天直到不再检出 PCDD/Fs 为止。PCDD/Fs 在 800 °C 以上就可分解。低浓度的废弃物，例如吸附纸、组织、动物尸体和塑料手套可以在合适的焚烧炉中焚烧处理。较大的量（毫克水平）应当安全地包装并通过能处理剧毒废物的商业或政府渠道进行处理。

附录 A

多氯代二苯并二噁英及呋喃和二噁英样多氯联苯毒性当量因子

多氯代二苯并二噁英及呋喃和二噁英样多氯联苯毒性当量因子见表 A.1。

表 A.1 WHO 规定的具有二噁英毒性当量因子 (TEF) 的多氯代二苯并二噁英及呋喃和二噁英样多氯联苯

化合物		WHO 1998 TEF	WHO 2005 TEF	编号	
PCDD/Fs ^a	2,3,7,8-TCDD	1.0	1.0	1746-01-6	
	2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	51207-31-9	
	1,2,3,7,8-PeCDD	1.0	1.0	40321-76-4	
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03	57117-41-6	
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3	57117-31-4	
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	39227-28-6	
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	57653-85-7	
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	19408-74-3	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	70648-26-9	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	57117-44-9	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	72918-21-9	
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	60851-34-5	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	35822-46-9	
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	67562-39-4	
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	55673-89-7	
	OCDD	0.000 1	0.000 3	3268-87-9	
	OCDF	0.000 1	0.000 3	39001-02-0	
	同位素标记的 PCDD/Fs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	—	—	76523-40-5
		¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	—	—	89059-46-1
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	—	—	109719-79-1
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	—	—	109719-77-9
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	—	—	116843-02-8
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	—	—	109719-80-4
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	—	—	109719-81-5
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	—	—	109719-82-6
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	—	—	114423-98-2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF		—	—	116843-03-9	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF		—	—	116843-04-0	
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF		—	—	116843-05-1	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		—	—	109719-83-7	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	—	—	109719-84-8		
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	—	—	109719-94-0		
¹³ C ₁₂ -OCDD	—	—	114423-97-1		

表 A.1 (续)

化合物		WHO 1998 TEF	WHO 2005 TEF	编号	
PCBs ^b	3,3',4,4'-TePCB	0.000 1	0.000 1	77	
	3,4,4',5'-TePCB	0.000 1	0.000 3	81	
	2,3,3',4,4'-PePCB	0.000 1	0.000 03	105	
	2,3,4,4',5'-PePCB	0.000 5	0.000 03	114	
	2,3',4,4',5'-PePCB	0.000 1	0.000 03	118	
	2',3,4,4',5'-PePCB	0.000 1	0.000 03	123	
	3,3',4,4',5'-PePCB	0.1	0.1	126	
	2,3,3',4,4',5'-HxPCB	0.000 5	0.000 03	156	
	2,3,3',4,4',5'-HxPCB	0.000 5	0.000 03	157	
	2,3',4,4',5,5'-HxPCB	0.000 01	0.000 03	167	
	3,3',4,4',5,5'-HxPCB	0.01	0.03	169	
	2,3,3',4,4',5,5'-HPCB	0.000 1	0.000 03	189	
	同位素标记的 PCBs	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TePCB	—	—	77L
		¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TePCB	—	—	81L
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PePCB	—	—	105L
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PePCB	—	—	114L
		¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PePCB	—	—	118L
		¹⁴ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PePCB	—	—	123L
		¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PePCB	—	—	126L
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxPCB	—	—	156L
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxPCB		—	—	157L	
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxPCB		—	—	167L	
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxPCB	—	—	169L		
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HPCB	—	—	189L		
注：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；TePCB：四氯联苯；PePCB：五氯联苯；HxPCB：六氯联苯；HPCB：七氯联苯。					
^a 编号采用 CAS 登录号。					
^b 编号采用国际纯粹应用化学联合会 (IUPAC) 代码。					

附录 B

标准溶液

实验所需标准溶液见表 B.1~表 B.14。

表 B.1 PCDD/Fs 校正和时间窗口确定标准溶液

化合物		浓度 μg/L	化合物		浓度 μg/L
天然的 PCDDs/ PCDFs	2,3,7,8-TCDD	10	标记的 PCDDs/ PCDFs	¹³ C-2,3,7,8-TCDD	100
	2,3,7,8-TCDF	10		¹³ C-2,3,7,8-TCDF	100
	1,2,3,7,8-PeCDD	50		¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	100
	1,2,3,7,8-PeCDF	50		¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	100
	2,3,4,7,8-PeCDF	50		¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF	100
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	50		¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	100
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	50		¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	100
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	50		—	—
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	50		¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	100
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	50		¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	100
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	50		¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	100
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	50		¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	100
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD(WD)	50		¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(WD)	50		¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(WD)	50		¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100
	OCDD	100		¹³ C-OCDD	200
	OCDF	100		—	—
时间窗 口确定 标准	1,2,6,8-TCDD	10	净化标准	³⁷ Cl-2,3,7,8-TCDD	10
	1,2,8,9-TCDD	10	定量内标	¹³ C-1,2,3,4-TCDD	100
	1,3,6,8-TCDF	10		¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	100
	1,2,8,9-TCDF	10	2,3,7,8- TCDD 分 离度检查	1,2,3,4-TCDD	5
	1,2,4,7,9-PeCDD	50		1,2,3,7/1,2,3,8-TCDD	5
	1,2,3,8,9-PeCDD	50		1,2,3,9-TCDD	10
	1,3,4,6,8-PeCDF	50	—	—	—
	1,2,3,8,9-PeCDF	50	—	—	—
	1,2,4,6,7,9-HxCDD	50	—	—	—
	1,2,3,4,6,8-HxCDF	50	—	—	—
	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	50	—	—	—

表 B.2 PCDD/Fs 的同位素标记定量内标的储备溶液

同位素标记的化合物		浓度 μg/L	同位素标记的化合物		浓度 μg/L
PCDDs	¹³ C-2,3,7,8-TCDD	100	PCDFs	¹³ C-2,3,7,8-TCDF	100
	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	100		¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	100
	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	100		¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF	100
	¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	100		¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	100
	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100		¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	100
	¹³ C-OCDD	200		¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	100
	—	—		¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	100
	—	—		¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100
—	—	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100		

表 B.3 PCDD/Fs 回收率内标标准溶液

同位素标记的回收率内标	浓度 μg/L
¹³ C-1,2,3,4-TCDD	200±10
¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	200±10

表 B.4 PCDD/Fs 精密度和回收率检查标准溶液

天然的化合物		浓度 μg/L	天然的化合物		浓度 μg/L
PCDDs	2,3,7,8-TCDD	40	PCDFs	2,3,7,8-TCDF	40
	1,2,3,7,8-PeCDD	200		1,2,3,7,8-PeCDF	200
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	200		2,3,4,7,8-PeCDF	200
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	200		1,2,3,4,7,8-HxCDF	200
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	200		1,2,3,6,7,8-HxCDF	200
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	200		1,2,3,7,8,9-HxCDF	200
	OCDD	400		2,3,4,6,7,8-HxCDF	200
	—	—		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	200
	—	—		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	200
	—	—		OCDF	400

表 B.5 PCDD/Fs 保留时间窗口确定的标准溶液

色谱柱 I ^a		色谱柱 II ^b 或者色谱柱 III ^c	
最先出峰 (μg/L)	最后出峰 (μg/L)	最先出峰 (μg/L)	最后出峰 (μg/L)
1,3,6,8-TCDD(65)	1,2,8,9-TCDD(60)	1,3,6,8-TCDD(65)	1,2,8,9-TCDD(60)
1,3,6,8-TCDF(100)	1,2,8,9-TCDF(100)	1,3,6,8-TCDF(100)	1,2,8,9-TCDF(100)
1,2,4,7,9-PeCDD(50)	1,2,3,8,9-PeCDD(60)	1,2,4,7,9-PeCDD(50)	1,2,3,8,9-PeCDD(60)
1,2,4,6,8-PeCDF(50)	1,2,3,8,9-PeCDF(50)	1,2,4,6,8-PeCDF(50)	2,3,4,6,7-PeCDF(50)
1,2,4,6,7,9-HxCDD(50)	1,2,3,4,6,7-HxCDD(50)	1,2,4,6,7,9-HxCDD(50)	1,2,3,4,6,7-HxCDD(50)
1,2,3,4,6,8-HxCDF(50)	1,2,3,4,8,9-HxCDF(50)	1,2,3,4,6,8-HxCDF(50)	2,3,4,6,7,8-HxCDF(50)
1,2,3,4,6,7,9-HpCDD(50)	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD(50)	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD(50)	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD(50)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(50)	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(50)	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(50)	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF(50)
OCDD(50)	OCDD(50)		
OCDF(50)	OCDF(50)		

^a 适用于 DB-5、BP-5、HP-2、Rtx-5、SPB-5 或等效柱。
^b 适用于 SP-2331、Rtx-2330 或等效柱。
^c 适用于 DB-225、BP-225、HP-225、Rtx-225、SPB-225 或等效柱。

表 B.6 PCDD/Fs 分离度检查的混合溶液

化合物	色谱柱 I ^a	色谱柱 II ^b	色谱柱 III ^c
2,3,7,8-TCDD	1,2,3,4-TCDD(25 μg/L)	1,4,7,8-TCDD(25 μg/L)	与 2331 相同
	1,2,3,7 和 1,2,3,8-TCDD(25 μg/L)	2,3,7,8-TCDD(50 μg/L)	
	2,3,7,8-TCDD(50 μg/L)	1,2,3,7-TCDD 和 1,2,3,8-TCDD (25 μg/L)	
	1,2,3,9-TCDD(50 μg/L)	1,2,3,4-TCDD(25 μg/L)	
2,3,7,8-TCDF	N/A	1,2,3,9-TCDF(50 μg/L)	2,3,4,7-TCDF(50 μg/L)
		2,3,7,8-TCDF(100 μg/L)	2,3,7,8-TCDF(100 μg/L)
		2,3,4,8-TCDF(50 μg/L)	1,2,3,9-TCDF(65 μg/L)

注：N/A 表示不适用。
^a 适用于 DB-5、BP-5、HP-2、Rtx-5、SPB-5 和等效柱。
^b 适用于 SP-2331、Rtx-2330 和等效柱。
^c 适用于 DB-225、BP-225、HP-225、Rtx-225、SPB-225 和等效柱。

表 B.7 PCDD/Fs 校正标准溶液

化合物	浓度 μg/L						
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CSL	
2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200	0.1	
2,3,7,8-TCDF	0.5	2	10	40	200	0.1	
1,2,3,7,8-PeCDD	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
1,2,3,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
2,3,4,7,8-PeCDF	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.5	10	50	200	1 000	0.5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.5	10	50	200	1 000	0.5	

表 B.7 (续)

化合物		浓度 μg/L					
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CSL
天然 PCDD/Fs	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.5	10	50	200	1 000	0.5
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2.5	10	50	200	1 000	0.5
	OCDD	5.0	20	100	400	2 000	1.0
	OCDF	5.0	20	100	400	2 000	1.0
同位素 PCDD/Fs	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -PeCDF	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	100	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -OCDD	200	200	200	200	200	200	
净化内标	³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TCDD	0.5	2	10	40	200	0.1
定量内标	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100	100

表 B.8 PCBs 的时间窗口确定和定量内标标准溶液

标记物	IUPAC代码	浓度 mg/L
¹³ C ₁₂ -2-MoCB	1L	1.0
¹³ C ₁₂ -4-MoCB	3L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2'-DiCB	4L	1.0
¹³ C ₁₂ -4,4'-DiCB	15L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',6'-TrCB	19L	1.0
¹³ C ₁₂ -3,4,4'-TrCB	37L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',6,6'-TeCB	54L	1.0
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB	77L	1.0
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB	81L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',4,6,6'-PeCB	104L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB	105L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB	114L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB	118L	1.0
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB	123L	1.0
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB	126L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',6,6'-HxCB	155L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB	156L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB	157L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB	167L	1.0
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB	169L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	188L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6,6'-OcCB	202L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5',6'-OcCB	205L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NoCB	206L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NoCB	208L	1.0
¹³ C ₁₂ -DeCB	209L	1.0

表 B.9 PCBs 同位素标记的净化内标标准溶液

标记的PCB	IUPAC代码	浓度 mg/L
¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TrPCB	28L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-PePCB	111L	1.0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6'-HPCB	178L	1.0

表 B.10 PCBs 同位素标记的回收率内标标准溶液

标记的PCB	IUPAC代码	浓度 mg/L
¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TePCB	52L	5.0
¹³ C ₁₂ -2,2',4',5,5'-PePCB	101L	5.0
¹³ C ₁₂ -2,2',3',4,4',5'-HxPCB	138L	5.0
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaPCB	194L	5.0

表 B.11 精密度和回收率检查标准溶液

标记物	IUPAC代码	浓度 mg/L
2-MoCB	1	2.0
4-MoCB	3	2.0
2,2'-DiCB	4	2.0
4,4'-DiCB	15	2.0
2,2',6-TrCB	19	2.0
3,4,4'-TrCB	37	2.0
2,2',6,6'-TeCB	54	2.0
3,3',4,4'-TeCB	77	2.0
3,4,4',5-TeCB	81	2.0
2,2',4,6,6'-PeCB	104	2.0
2,3,3',4,4'-PeCB	105	2.0
2,3,4,4',5-PeCB	114	2.0
2,3',4,4',5-PeCB	118	2.0
2',3,4,4',5-PeCB	123	2.0
3,3',4,4',5-PeCB	126	2.0
2,2',4,4',6,6'-HxCB	155	2.0
2,3,3',4,4',5-HxCB	156	2.0
2,3,3',4,4',5'-HxCB	157	2.0
2,3',4,4',5,5'-HxCB	167	2.0
3,3',4,4',5,5'-HxCB	169	2.0
2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	188	2.0
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189	2.0
2,2',3,3',5,5',6,6'-OcCB	202	2.0
2,3,3',4,4',5,5',6-OcCB	205	2.0
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	206	2.0
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NoCB	208	2.0
DeCB	209	2.0

表 B.12 PCBs 校正标准溶液

化合物	IUPAC代码	溶液浓度 μg/L					
		CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	
天然的PCBs	2-MoPCB	1	1.0	5.0	50	400	2 000
	4-MoPCB	3	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,2'-DiPCB	4	1.0	5.0	50	400	2 000
	4,4'-DiPCB	15	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,2',6'-TrPCB	19	1.0	5.0	50	400	2 000
	3,4,4'-TrPCB	37	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,2',6,6'-TePCB	54	1.0	5.0	50	400	2 000
	3,3',4,4'-TePCB	77	1.0	5.0	50	400	2 000
	3,4,4',5'-TePCB	81	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,3,3',4,4'-PePCB	105	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,3,4,4',5'-PePCB	114	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,3',4,4',5'-PePCB	118	1.0	5.0	50	400	2 000
	2',3,4,4',5'-PePCB	123	1.0	5.0	50	400	2 000
	3,3',4,4',5'-PePCB	126	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,2',4,4',6,6'-HxPCB	156	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,3,3',4,4',5'-HxPCB	157	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,3',4,4',5,5'-HxPCB	167	1.0	5.0	50	400	2 000
	3,3',4,4',5,5'-HxPCB	169	1.0	5.0	50	400	2 000
	2,2',3,4',5,6,6'-HPCB	189	1.0	5.0	50	400	2 000
	标记的PCBs	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6,6'-OxCB	202	1.0	5.0	50	400
2,3,3',4,4',5,5',6-OxCB		205	1.0	5.0	50	400	2 000
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB		206	1.0	5.0	50	400	2 000
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-NoCB		208	1.0	5.0	50	400	2 000
DeCB		209	1.0	5.0	50	400	2 000
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-TePCB		77L	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TePCB		81L	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PePCB		105L	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PePCB		114L	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PePCB		118L	100	100	100	100	100
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PePCB	123L	100	100	100	100	100	
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PePCB	126L	100	100	100	100	100	
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',6,6'-HxPCB	156L	100	100	100	100	100	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxPCB	157L	100	100	100	100	100	
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxPCB	167L	100	100	100	100	100	
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxPCB	169L	100	100	100	100	100	
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,6,6'-HPCB	189L	100	100	100	100	100	
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6,6'-OxCB	202L	1.0	5.0	50	400	2 000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5',6-OxCB	205L	1.0	5.0	50	400	2 000	
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	206L	1.0	5.0	50	400	2 000	
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-NoCB	208L	1.0	5.0	50	400	2 000	
¹³ C ₁₂ -DeCB	209L	1.0	5.0	50	400	2 000	
标记的净化标准	¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TrPCB	28L	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-PePCB	111L	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6-HPCB	178L	100	100	100	100	100
标记的回收率内标	¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TePCB	52L	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -2,2',4',5,5'-PePCB	101L	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -2,2',3',4,4',5'-HxPCB	138L	100	100	100	100	100
	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5'-DecaCB	194L	100	100	100	100	100

表 B.13 PCBs 高灵敏度检查的标准溶液

化合物	IUPAC代码	CS0.2 µg/L
2-MoPCB	1	0.2
4-MoPCB	3	0.2
2,2'-DiPCB	4	0.2
4,4'-DiPCB	15	0.2
2,2',6'-TrPCB	19	0.2
3,4,4'-TrPCB	37	0.2
2,2',6,6'-TePCB	54	0.2
3,3',4,4'-TePCB	77	0.2
3,4,4',5'-TePCB	81	0.2
2,3,3',4,4'-PePCB	105	0.2
2,3,4,4',5'-PePCB	114	0.2
2,3',4,4',5'-PePCB	118	0.2
2',3,4,4',5'-PePCB	123	0.2
3,3',4,4',5'-PePCB	126	0.2
2,2',4,4',6,6'-HxPCB	156	0.2
2,3,3',4,4',5'-HxPCB	157	0.2
2,3',4,4',5,5'-HxPCB	167	0.2
3,3',4,4',5,5'-HxPCB	169	0.2
2,2',3,4',5,6,6'-HPCB	189	0.2
2,2',3,3',5,5',6,6'-OcCB	202	0.2
2,3,3',4,4',5,5',6-OcCB	205	0.2
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	206	0.2
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NoCB	208	0.2
DeCB	209	0.2

表 B.14 PCBs 校正检查的溶液（为不含同位素标记的 CS3 溶液）

化合物	IUPAC代码	浓度 µg/L
2-MoPCB	1	50
4-MoPCB	3	50
2,2'-DiPCB	4	50
4,4'-DiPCB	15	50
2,2',6'-TrPCB	19	50
3,4,4'-TrPCB	37	50
2,2',6,6'-TePCB	54	50
3,3',4,4'-TePCB	77	50
3,4,4',5'-TePCB	81	50
2,3,3',4,4'-PePCB	105	50
2,3,4,4',5'-PePCB	114	50
2,3',4,4',5'-PePCB	118	50
2',3,4,4',5'-PePCB	123	50
3,3',4,4',5'-PePCB	126	50
2,2',4,4',6,6'-HxPCB	156	50
2,3,3',4,4',5'-HxPCB	157	50
2,3',4,4',5,5'-HxPCB	167	50
3,3',4,4',5,5'-HxPCB	169	50
2,2',3,4',5,6,6'-HPCB	189	50
2,2',3,3',5,5',6,6'-OcCB	202	50
2,3,3',4,4',5,5',6-OcCB	205	50
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoCB	206	50
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NoCB	208	50
DeCB	209	50

附录 C

测定方法的技术要求

测定方法的技术要求见表 C.1~表 C.4。

表 C.1 二噁英及其类似物的相对保留时间和检测限

化合物		保留时间和定量参考物	相对保留时间	检测限 ^a ng/kg	
PCDD/ Fs	以 ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD 作为回收率内标	2,3,7,8-TCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	0.999~1.003	0.04
		2,3,7,8-TCDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	0.999~1.002	0.04
		1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	0.999~1.002	0.20
		2,3,4,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	0.999~1.002	0.20
		1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	0.999~1.002	0.20
		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 -2,3,7,8-TCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	0.989~1.052	—
		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	1.001~1.526	—	
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	1.000~1.567	—	
	以 ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD 作为回收率内标	1,2,3,4,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.999~1.001	0.20
		1,2,3,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.997~1.005	0.20
		1,2,3,7,8,9-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.999~1.001	0.20
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.999~1.001	0.20
		1,2,3,4,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.999~1.001	0.20
		1,2,3,6,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.998~1.004	0.20
		1,2,3,7,8,9-HxCDD ^b	—	1.000~1.019	0.20
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.999~1.001	0.20
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.999~1.001	0.20
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.999~1.001	0.20
		OCDF	¹³ C ₁₂ -OCDF	0.999~1.001	0.40
		OCDD	¹³ C ₁₂ -OCDD	0.999~1.001	0.40
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-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-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.977~1.000	—
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.981~1.003	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HxCDF		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.043~1.085	—	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HxCDF		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.057~1.151	—	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HxCDF	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	—		

表 C.1 (续)

化合物		保留时间和定量参考物	相对保留时间	检测限 ^a ng/kg	
PCBs	以52L (¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB) 为回收率内标	81	81L	0.999~1.002	1
		77	77L	0.999~1.002	1
		81L	52L	1.324~1.336	—
		77L	52L	1.347~1.358	—
	以101L (¹³ C ₁₂ -2,2',4,5,5'-PeCB) 为回收率内标	123	123L	0.999~1.002	1
		118	118L	0.999~1.002	1
		114	114L	0.999~1.002	1
		105	105L	0.998~1.001	1
		126	126L	0.999~1.002	1
		123L	101L	1.133~1.142	—
		118L	101L	1.142~1.152	—
		114L	101L	1.159~1.168	—
		105L	101L	1.181~1.190	—
		126L	101L	1.270~1.279	—
	以 138L (¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HxCB) 为回收率内标	156	—	—	1
		157	156L/157L	0.998~1.000	1
		156/157	—	—	1
		167	167L	0.999~1.001	1
		169	169L	0.994~0.996	1
		167L	138L	1.066~1.074	—
		156L	138L	1.097~1.100	—
		157L	138L	1.096~1.103	—
	以 194L(¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4 ,4',5,5'-OcCB)为回收 率内标	169L	138L	1.174~1.176	—
		189	189L	0.999~1.001	20
		189L	194L	0.959~0.965	—

^a各目标化合物检测限 (ML)是指当取样量为 50g 时, 采用本标准检测, 获得可识别信号和可接受的浓度水平。各实验室可根据其条件, 调整取样量、体积和净化步骤, 并确定相应的检测限和定量限。

^b1,2,3,7,8,9-HxCDD 的保留时间参考物是 ¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD 由 ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HxCDD 和 ¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxCDD 的平均响应定量。

表 C.2 二噁英及其类似物检测的可接受标准

化合物	IUPAC 代码	测试浓度 ^a μg/L	IPR		OPR μg/L	VER μg/L	样品中同 位素内标 回收率 %
			S ^b μg/L	X ^c μg/L			
2,3,7,8-TCDD	—	10	2.8	8.3~12.9	6.7~15.8	7.8~12.9	—
2,3,7,8-TCDF	—	10	2.0	8.7~13.7	7.5~15.8	8.4~12.0	—
1,2,3,7,8-PeCDD	—	50	7.5	38~66	35~71	39~65	—
1,2,3,7,8-PeCDF	—	50	7.5	43~62	40~67	41~60	—
2,3,4,7,8-PeCDF	—	50	8.6	36~75	34~80	41~61	—
1,2,3,4,7,8-HxCDD	—	50	9.4	39~76	35~82	39~64	—
1,2,3,6,7,8-HxCDD	—	50	7.7	42~62	38~67	39~64	—
1,2,3,7,8,9-HxCDD	—	50	11.1	37~71	32~81	41~61	—
1,2,3,4,7,8-HxCDF	—	50	8.7	41~59	36~67	45~56	—
1,2,3,6,7,8-HxCDF	—	50	6.7	46~60	42~65	44~57	—
1,2,3,7,8,9-HxCDF	—	50	6.4	42~61	39~65	45~56	—
2,3,4,7,8,9-HxCDF	—	50	7.4	37~74	35~78	44~57	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	—	50	7.7	38~65	35~70	43~58	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	—	50	6.3	45~56	41~61	45~55	—
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	—	50	8.1	43~63	39~69	43~58	—
OCDD	—	100	19	89~127	78~144	79~126	—
OCDF	—	100	27	74~146	63~170	63~159	—
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	—	—	—	—	—	—	25~164
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	—	—	—	—	—	—	24~169
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	—	—	—	—	—	—	25~181
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	—	—	—	—	—	—	24~185
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	—	—	—	—	—	—	21~178
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	—	—	—	—	—	—	32~141
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	—	—	—	—	—	—	28~130
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	—	—	—	—	—	—	26~152
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	—	—	—	—	—	—	26~123
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	—	—	—	—	—	—	29~147
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8,9-HxCDF	—	—	—	—	—	—	28~136
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	—	—	—	—	—	—	23~140
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	—	—	—	—	—	—	28~143
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	—	—	—	—	—	—	26~138
¹³ C ₁₂ -OCDD	—	—	—	—	—	—	17~157
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-TCDD	—	—	—	—	—	—	35~197

表 C.2 (续)

化合物	IUPAC 代码	测试浓度 ^a μg/L	IPR		OPR μg/L	VER μg/L	样品中同 位素内标 的回收率 %		
			S ^b μg/L	X ^c μg/L					
PCBs	3,3',4,4'-TePCB	77	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	3,4,4',5'-TePCB	81	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	2,3,3',4,4'-PePCB	105	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	2,3,4,4',5-PePCB	114	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	2,3',4,4',5-PePCB	118	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	2',3,4,4',5-PePCB	123	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	3,3',4,4',5-PePCB	126	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	2,2',4,4',6,6'-HxPCB	156	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	2,3,3',4,4',5'-HxPCB ⁵	157	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	2,3',4,4',5,5'-HxPCB	167	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	3,3',4,4',5,5'-HxPCB	169	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	2,2',3,4',5,6,6'-HPCB	189	50	20	30~70	25~75	35~65	—	
	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TPCB	77L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TePCB	81L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PePCB	105L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PePCB	114L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-PePCB	118L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PePCB	123L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PePCB	126L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',6,6'-HxPCB	156L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxPCB ⁵	157L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxPCB	167L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxPCB	169L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,6,6'-HPCB	189L	—	—	—	—	—	—	25~150
	¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TrPCB	28L	—	—	—	—	—	—	30~135
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-PePCB	111L	—	—	—	—	—	—	30~135
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6-HPCB	178L	—	—	—	—	—	—	30~135	

^a 假设体积为 20μL 时，最终提取液中的浓度。
^b S = 浓度的标准偏差。
^c X = 平均浓度。

表 C.3 二噁英及其类似物的时间窗口、 m/z 精确质量数、 m/z 类型和元素组成

时间窗口及氯取代数	m/z 精确质量数	m/z 类型	元素组成	化合物	
PCDD/Fs	Fn-1 Cl-4	292.9825	锁定 k	C ₇ F ₁₁	PFK
		303.901 6	M	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O	TCDF
		305.898 7	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO	TCDF
		315.941 9	M	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O	TCDF ^a
		317.938 9	M+2	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO	TCDF ^b
		319.896 5	M	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O ₂	TCDD
		321.893 6	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ ClO ₂	TCDD
		327.884 6	M	C ₁₂ H ₄ ³⁷ Cl ₄ O ₂	TCDD ^b
		330.979 2	QC	C ₇ F ₁₃	PFK
		331.936 8	M	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ O ₂	TCDD ^a
		333.933 9	M+2	¹³ C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO ₂	TCDD ^a
	375.836 4	M+2	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDFE	
	Fn-2 Cl-5	339.859 7	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO	PeCDF
		341.856 7	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O	PeCDF
		351.900 0	M+2	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO	PeCDF
		353.897 0	M+4	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O	PeCDF ^a
		354.979 2	锁定 k	C ₉ F ₁₃	PFK
		355.854 6	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO ₂	PeCDD
		357.851 6	M+4	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O ₂	PeCDD
		367.894 9	M+2	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ ClO ₂	PeCDD ^a
		369.891 9	M+4	¹³ C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂ O ₂	PeCDD ^a
		409.797 4	M+2	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO	HpCDFE
		373.820 8	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO ₂	HxCDF
	375.817 8	M+4	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O	HxCDF	
	383.863 9	M	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₆ O	HxCDF ^a	
	385.861 0	M+2	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDF ^a	
	389.815 7	M+2	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO ₂	HxCDD	
	391.812 7	M+4	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HxCDD	
	392.976 0	锁定 k	C ₉ F ₁₅	PFK	
	401.855 9	M+2	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ ClO	HxCDD ^a	
	403.852 0	M+4	¹³ C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HxCDD ^a	
	430.972 9	QC	C ₉ F ₁₇	PFK	
	445.755 5	M+4	C ₁₂ H ₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂ O	OCDFE	
	Fn-3 Cl-6	407.784 8	M+2	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO	HpCDF
		409.778 9	M+4	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂ O	HpCDF
		417.825 3	M	¹³ C ₁₂ H ³⁵ Cl ₇ O	HpCDF ^a
		419.822 0	M+2	¹³ C ₁₂ H ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO	HpCDF ^a
		423.776 6	M+2	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO ₂	HpCDD
		425.773 7	M+4	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HpCDD
		430.972 9	锁定 k	C ₈ F ₁₇	PFK
		435.816 9	M+2	¹³ C ₁₂ H ³⁵ Cl ₆ ³⁷ ClO ₂	HpCDD ^a
		437.814 0	M+4	¹³ C ₁₂ H ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂ O ₂	HpCDD ^a
		479.716 5	M+4	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₇ ³⁷ Cl ₂ O	NCDPE
		441.742 8	M+2	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₇ ³⁷ ClO	OCDF
	Fn-4 Cl-7	442.972 8	锁定 k	C ₁₀ F ₁₇	PFK
443.739 9		M+4	C ₁₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂ O	OCDF	
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	
469.777 9		M+2	¹³ C ₁₂ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ ClO ₂	OCDD ^a	
471.775 0		M+4	¹³ C ₁₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂ O ₂	OCDD ^a	
513.677 5		M+4	C ₁₂ ³⁵ Cl ₈ ³⁷ Cl ₂ O	DCDFE	
Fn-5 Cl-8		441.742 8	M+2	C ₁₂ H ³⁵ Cl ₇ ³⁷ ClO	OCDF
		442.972 8	锁定 k	C ₁₀ F ₁₇	PFK
	443.739 9	M+4	C ₁₂ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl ₂ O	OCDF	
	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	
	469.777 9	M+2	¹³ C ₁₂ ³⁵ Cl ₇ ³⁷ ClO ₂	OCDD ^a	

表 C.3 (续)

时间窗口及氯取代数	m/z 精确质量数	m/z 类型	元素组成	化合物	
PCBs	Fn-1 Cl-3,4,5	255.961 3	M	$C_{12}H_7^{35}Cl_3$	Cl-3 PCB
		257.958 4	M+2	$C_{12}H_7^{35}Cl_2^{37}Cl$	Cl-3 PCB
		259.955 4	M+4	$C_{12}H_7^{35}Cl^{37}Cl_2$	Cl-3 PCB
		268.001 6	M	$^{13}C_{12}H_7^{35}Cl_3$	$^{13}C_{12}Cl-3$ PCB
		269.998 6	M+2	$^{13}C_{12}H_7^{35}Cl_2^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-3$ PCB
		280.982 5	锁定k	C_6H_{11}	PFK
		289.922 4	M	$C_{12}H_6^{35}Cl_4$	Cl-4 PCB
		291.919 4	M+2	$C_{12}H_6^{35}Cl_3^{37}Cl$	Cl-4 PCB
		293.916 5	M+4	$C_{12}H_6^{35}Cl_2^{37}Cl_2$	Cl-4 PCB
		301.962 6	M	$^{13}C_{12}H_6^{35}Cl_4$	$^{13}C_{12}Cl-4$ PCB
	303.959 7	M+2	$^{13}C_{12}H_6^{35}Cl_3^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-4$ PCB	
	Fn-2 Cl-4,5,6	289.922 4	M	$C_{12}H_6^{35}Cl_4$	Cl-4 PCB
		291.919 4	M+2	$C_{12}H_6^{35}Cl_3^{37}Cl$	Cl-4 PCB
		293.916 5	M+4	$C_{12}H_6^{35}Cl_2^{37}Cl_2$	Cl-4 PCB
		301.962 6	M	$^{13}C_{12}H_6^{35}Cl_4$	$^{13}C_{12}Cl-4$ PCB
		303.959 7	M+2	$^{13}C_{12}H_6^{35}Cl_3^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-4$ PCB
		323.883 4	M	$C_{12}H_5^{35}Cl_5$	Cl-5 PCB
		325.880 4	M+2	$C_{12}H_5^{35}Cl_4^{37}Cl$	Cl-5 PCB
		327.877 5	M+4	$C_{12}H_5^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	Cl-5 PCB
		330.979 2	锁定k	C_7H_{15}	PFK
		337.920 7	M+2	$^{13}C_{12}H_5^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-5$ PCB
		339.917 8	M+4	$^{13}C_{12}H_5^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}Cl-5$ PCB
		359.841 5	M+2	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_5^{37}Cl$	Cl-6 PCB
		361.838 5	M+4	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	Cl-6 PCB
		363.835 6	M+6	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_3^{37}Cl_3$	Cl-6 PCB
		371.881 7	M+2	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_5^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-6$ PCB
		373.878 8	M+4	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}Cl-6$ PCB
		Fn-3 Cl-5,6,7	323.883 4	M	$C_{12}H_5^{35}Cl_5$
	325.880 4		M+2	$C_{12}H_5^{35}Cl_4^{37}Cl$	Cl-5 PCB
	327.877 5		M+4	$C_{12}H_5^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	Cl-5 PCB
	337.920 7		M+2	$^{13}C_{12}H_5^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-5$ PCB
	339.917 8		M+4	$^{13}C_{12}H_5^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}Cl-5$ PCB
	354.979 2		锁定k	C_9H_{13}	PFK
	359.841 5		M+2	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_5^{37}Cl$	Cl-6 PCB
	361.838 5		M+4	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	Cl-6 PCB
	363.835 6		M+6	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_3^{37}Cl_3$	Cl-6 PCB
	371.881 7		M+2	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_5^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-6$ PCB
	373.878 8		M+4	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}Cl-6$ PCB
	393.802 5		M+2	$C_{12}H_3^{35}Cl_6^{37}Cl$	Cl-7 PCB
	395.799 5		M+4	$C_{12}H_3^{35}Cl_5^{37}Cl_2$	Cl-7 PCB
397.796 6	M+6		$C_{12}H_3^{35}Cl_4^{37}Cl_3$	Cl-7 PCB	
405.842 8	M+2		$^{13}C_{12}H_3^{35}Cl_6^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-7$ PCB	
407.839 8	M+4		$^{13}C_{12}H_3^{35}Cl_5^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}Cl-7$ PCB	
454.972 8	QC	$C_{11}F_{17}$	PFK		
Fn-4 Cl-7,8,9,10	393.802 5	M+2	$C_{12}H_3^{35}Cl_6^{37}Cl$	Cl-7 PCB	
	395.799 5	M+4	$C_{12}H_3^{35}Cl_5^{37}Cl_2$	Cl-7 PCB	
	397.796 6	M+6	$C_{12}H_3^{35}Cl_4^{37}Cl_3$	Cl-7 PCB	
	405.842 8	M+2	$^{13}C_{12}H_3^{35}Cl_6^{37}Cl$	$^{13}C_{12}Cl-7$ PCB	
	407.839 8	M+4	$^{13}C_{12}H_3^{35}Cl_5^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}Cl-7$ PCB	
	427.763 5	M+2	$C_{12}H_2^{35}Cl_7^{37}Cl$	Cl-8 PCB	
	429.760 6	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_6^{37}Cl_2$	Cl-8 PCB	
	431.757 6	M+6	$C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}Cl_3$	Cl-8 PCB	

表 C.3 (续)

时间窗口及氯取代数		m/z 精确质量数	m/z 类型	元素组成	化合物
PCBs	Fn-4 Cl-7,8,9,10	439.803 8	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{ }^{35}\text{Cl}_7\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-8 PCB
		441.800 8	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_2\text{ }^{35}\text{Cl}_6\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-8 PCB
		442.972 8	QC	$\text{C}_{10}\text{F}_{13}$	PFK
		454.972 8	锁定k	$\text{C}_{11}\text{F}_{13}$	PFK
		461.724 6	M+2	$\text{C}_{12}\text{H}_1\text{ }^{35}\text{Cl}_8\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-9 PCB
		463.721 6	M+4	$\text{C}_{12}\text{H}_1\text{ }^{35}\text{Cl}_7\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	Cl-9 PCB
		465.718 7	M+6	$\text{C}_{12}\text{H}_1\text{ }^{35}\text{Cl}_6\text{ }^{37}\text{Cl}_3$	Cl-9 PCB
		473.764 8	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_1\text{ }^{35}\text{Cl}_8\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-9 PCB
		475.761 9	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_1\text{ }^{35}\text{Cl}_7\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-9 PCB
		495.685 6	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{ }^{35}\text{Cl}_9\text{ }^{37}\text{Cl}$	Cl-10 PCB
		499.679 7	M+4	$\text{C}_{12}\text{ }^{35}\text{Cl}_7\text{ }^{37}\text{Cl}_3$	Cl-10 PCB
		501.676 7	M+6	$\text{C}_{12}\text{ }^{35}\text{Cl}_6\text{ }^{37}\text{Cl}_4$	Cl-10 PCB
		507.725 8	M+2	$^{13}\text{C}_{12}\text{ }^{35}\text{Cl}_9\text{ }^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-10 PCB
		509.722 9	M+4	$^{13}\text{C}_{12}\text{ }^{35}\text{Cl}_8\text{ }^{37}\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-10 PCB
511.719 9	M+6	$^{13}\text{C}_{12}\text{ }^{35}\text{Cl}_7\text{ }^{37}\text{Cl}_3$	$^{13}\text{C}_{12}$ Cl-10 PCB		
注 1: 原子核质量: H=1.007825、O=15.994915、C=12.00000、 ^{35}Cl =34.968853、 ^{13}C =13.003355、 ^{37}Cl =36.995903、F=18.9984。					
注 2: HxCDFE 表示六氯代苯并醚; HpCDFE 表示七氯代二苯并醚; DCDPE 表示八氯代苯并醚; NCDPE 表示九氯代苯并醚; OCDPE 表示十氯代苯并醚; PFK 表示全氟煤油; TrCB 表示三氯联苯; TePCB 表示四氯联苯; PePCB 表示五氯联苯; HxPCB 表示六氯联苯; HPCB 表示七氯联苯; OcCB 表示八氯联苯; NoCB 表示九氯联苯; DeCB 表示十氯联。					
a 同位素标记化合物。					
b 内标 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD只有一个m/z。					

表 C.4 二噁英及其类似物的理论离子丰度比和 QC 限值

氯原子数		m/z 构成比	理论比值	QC 限值 ^a	
				低	高
PCDD/Fs	4 ^b	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 ^c	M/(M+2)	0.51	0.43	0.59
	7	(M+2)/(M+4)	1.05	0.88	1.20
	7 ^d	M/(M+2)	0.44	0.37	0.51
PCBs	1	M/(M+2)	3.13	2.66	3.60
	2	M/(M+2)	1.56	1.33	1.79
	3	M/(M+2)	1.04	0.88	1.20
	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
	7	(M+2)/(M+4)	1.05	0.89	1.21
	8	(M+2)/(M+4)	0.89	0.76	1.02
	9	(M+2)/(M+4)	0.77	0.65	0.89
	10	(M+2)/(M+4)	0.69	0.59	0.79
a QC 限为理论离子丰度±15%。					
b $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TCDD(净化标准)不适用。					
c 只用于 $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDFE。					
d 只用于 $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDFE。					

附录 D

索氏提取装置及分析流程图

图 D.1~图 D.5 介绍了索氏提取装置，规定了食品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的分析流程。表 D.1 规定了全自动样品净化系统洗脱程序。图 D.6~图 D.19 为各化合物的色谱图。

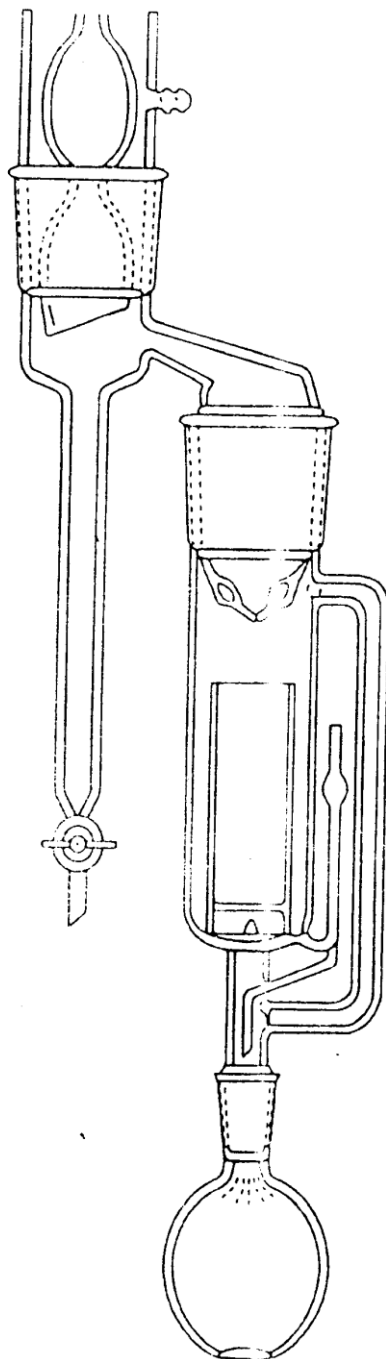


图 D.1 索氏提取装置

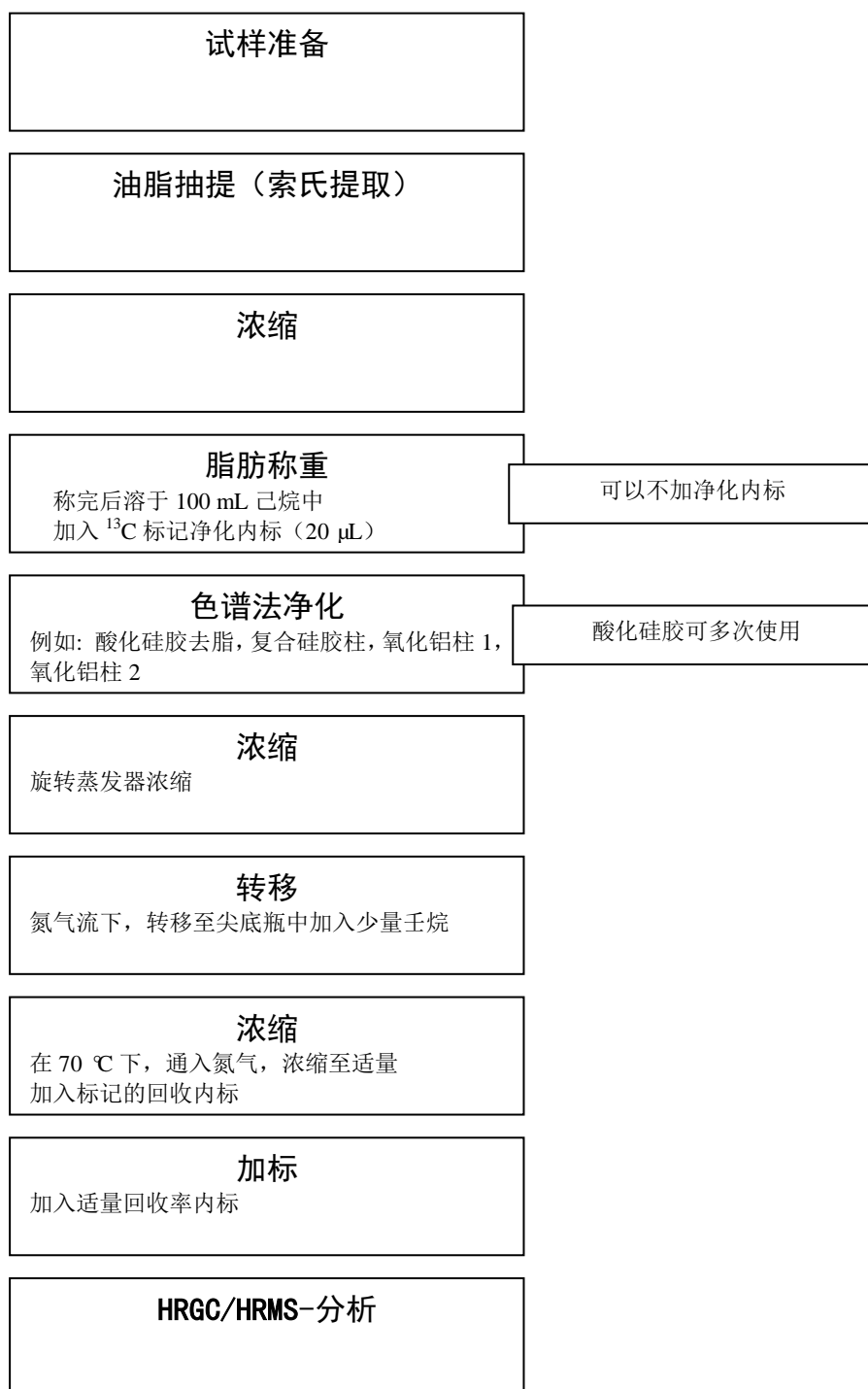


图 D.2 食品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的分析流程

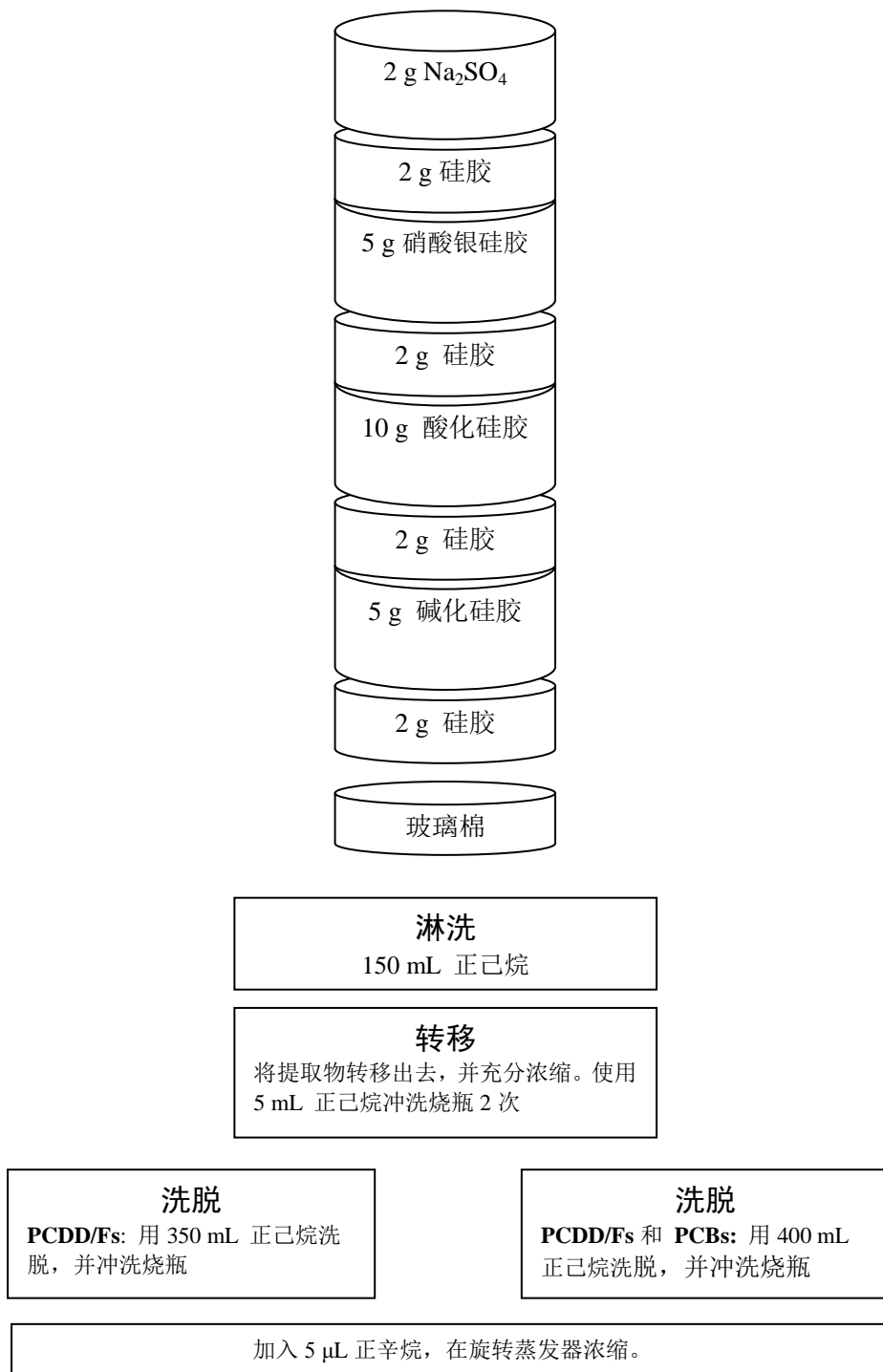


图 D.3 混合硅胶柱净化流程图

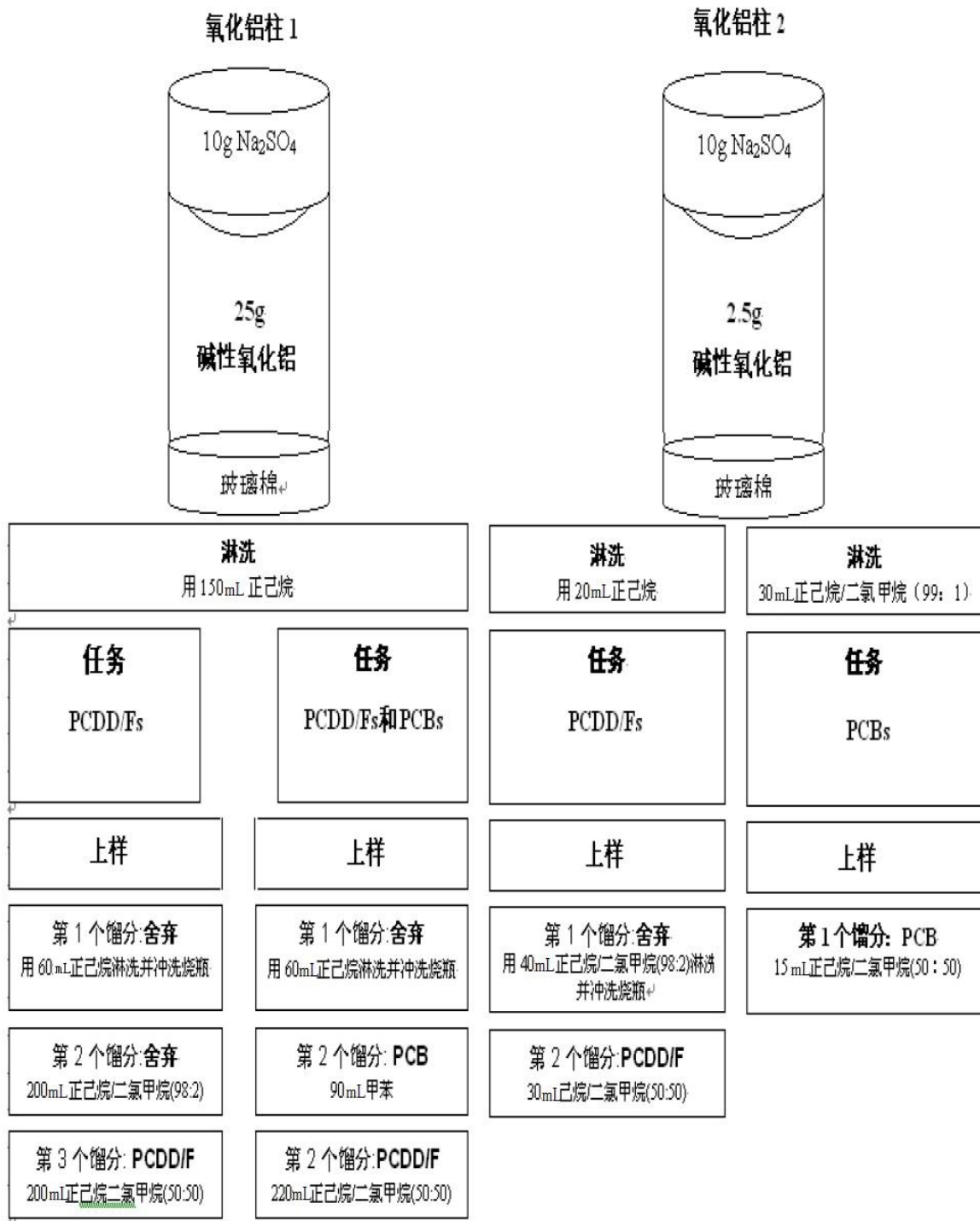
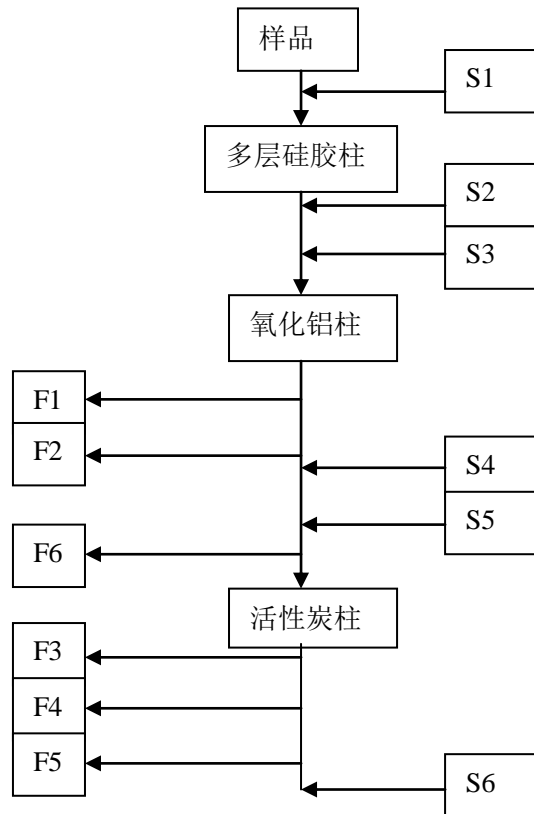


图 D.4 氧化铝柱净化流程图

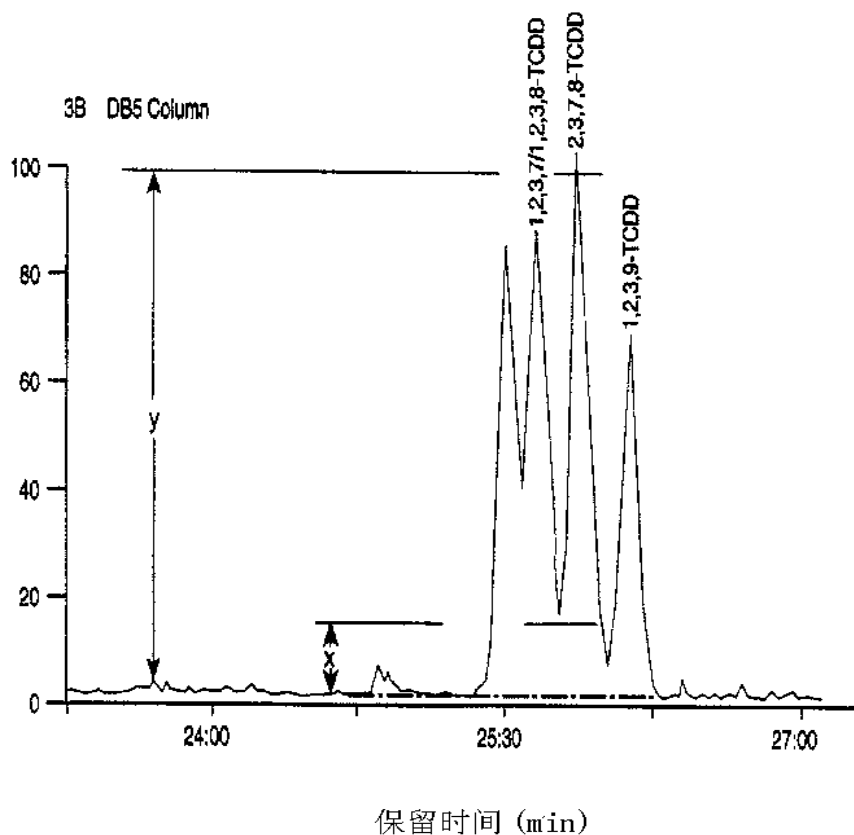


S ——洗脱溶剂；
 S1 ——正己烷；
 S2 ——二氯甲烷:正己烷(2:98)；
 S3 ——二氯甲烷:正己烷(50:50)；
 S4 ——50%乙酸乙酯:甲苯；
 S5 ——正己烷；
 S6 ——甲苯；
 F ——洗脱液；
 F1 —— 弃去；
 F2~F5 ——组份 DL-PCBs；
 F6 ——组份 PCDD/Fs。

图D.5 全自动样品净化系统洗脱过程和净化分离程序

表 D.1 全自动样品净化系统洗脱程序表

步骤	洗脱液	体积 mL	流速 mL/min	阀门位置	目的	目标化合物
1	正己烷	20	10	01122006	润湿多层硅胶柱	—
2	正己烷	10	10	01222006	冲洗旁路	—
3	正己烷	12	10	01212006	润湿氧化铝柱	—
4	正己烷	20	10	01221226	润湿活性炭柱	—
5	正己烷	100	10	01122006	活化多层硅胶柱	—
6	甲苯	12	10	05222006	更换溶剂为甲苯	—
7	甲苯	40	10	05221226	活化活性炭柱	—
8	乙酸乙酯:甲苯 (50: 50)	12	10	04222006	更换溶剂为乙酸乙酯:甲苯 (50: 50)	—
9	乙酸乙酯:甲苯 (50: 50)	10	10	04221226	活化活性炭柱	—
10	二氯甲烷/正己烷 (50: 50)	12	10	03222006	更换溶剂为二氯甲烷:正己烷 (50: 50)	—
11	二氯甲烷:正己烷 (50: 50)	20	10	03221226	活化活性炭柱	—
12	正己烷	12	10	01222006	更换溶剂为正己烷	—
13	正己烷	30	10	01221226	活化活性炭柱	—
14	—	14	5	06112006	加入样品提取液	—
15	正己烷	90	10	01112006	淋洗多层硅胶柱	—
16	二氯甲烷:正己烷 (2: 98)	12	12	02222006	更换溶剂为二氯甲烷:正己烷 (2: 98)	—
17	二氯甲烷:正己烷 (2: 98)	60	10	02212002	淋洗氧化铝柱	收集 PCB
18	二氯甲烷:正己烷 (50: 50)	12	10	03222002	更换溶剂为二氯甲烷:正己烷 (50: 50)	收集 PCB
19	二氯甲烷:正己烷 (50: 50)	120	7	03211222	淋洗氧化铝柱	收集 PCB
20	乙酸乙酯:甲苯 (50: 50)	12	10	04222002	更换溶剂为乙酸乙酯:甲苯 (50: 50)	收集 PCB
21	乙酸乙酯:甲苯 (50: 50)	16	10	04221222	淋洗活性炭柱	收集 PCB
22	正己烷	12	10	01222002	更换溶剂为正己烷	收集 PCB
23	正己烷	10	10	01221222	淋洗活性炭柱	收集 PCB
24	甲苯	12	10	05222002	更换溶剂为甲苯	收集 PCB
25	甲苯	90	5	05221111	反向淋洗活性炭柱	收集 PCDD/Fs



图D.6 2,3,7,8-TCDD分离度检查色谱图

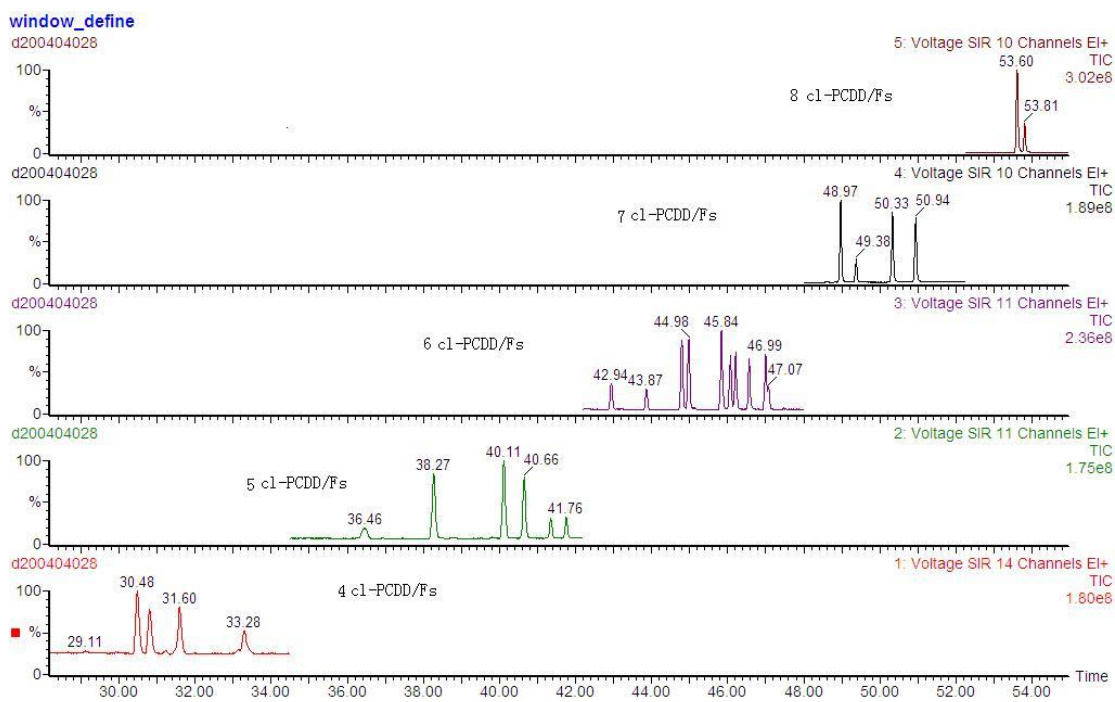


图 D.7 PCDD/Fs 时间窗口划分的总离子流图

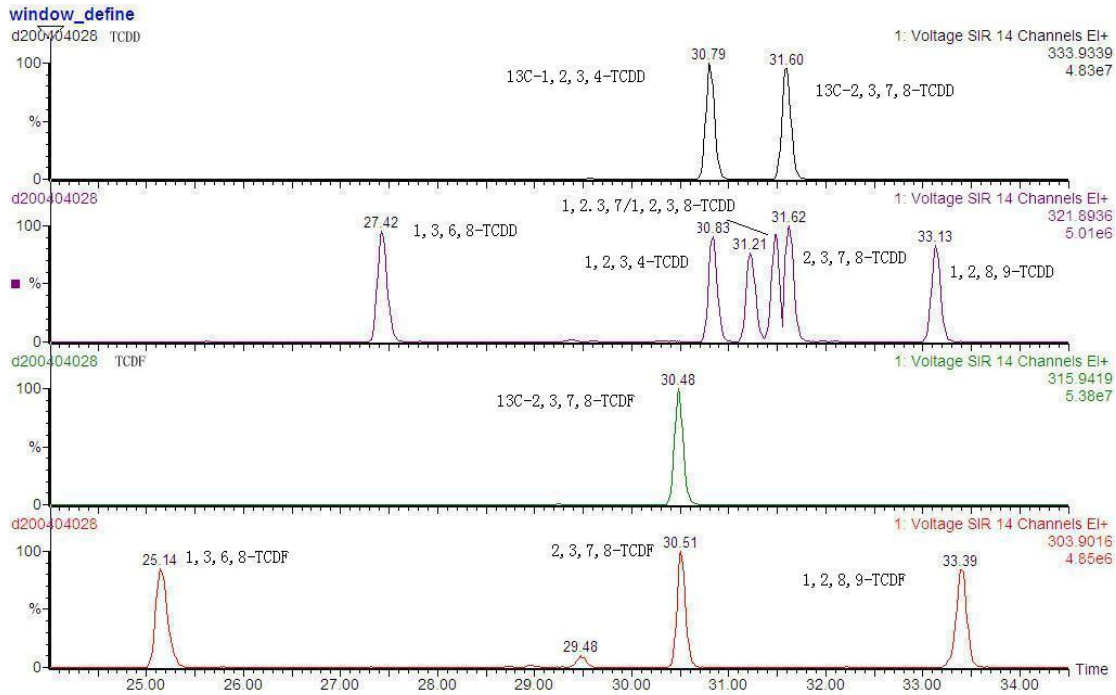


图 D.8 四氯取代 PCDD/Fs 化合物 (TCDD/Fs) 色谱图

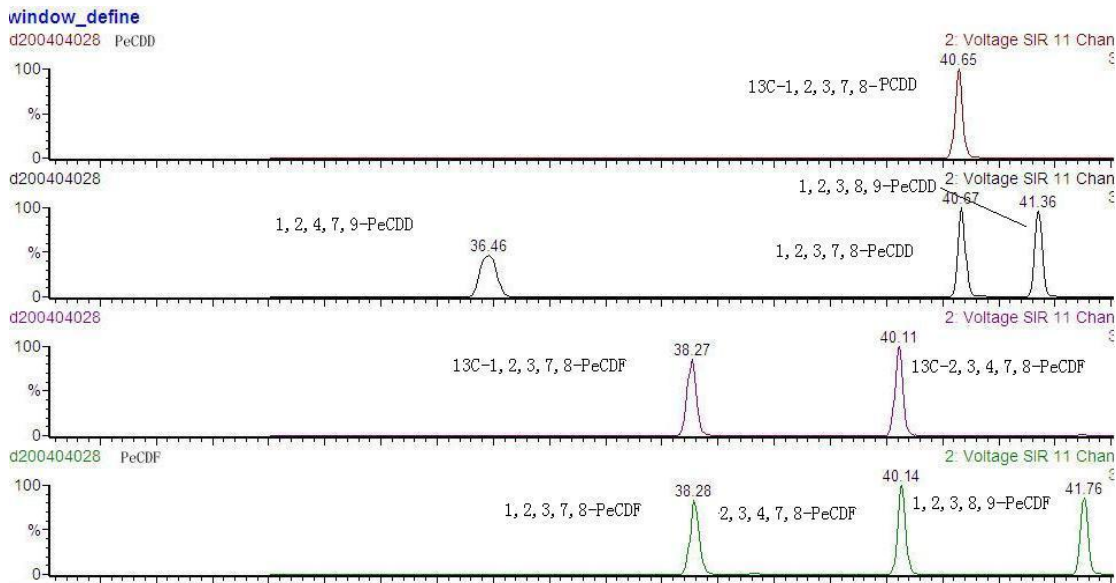


图 D.9 五氯取代 PCDD/Fs 化合物色谱图 (PeCDD/Fs)

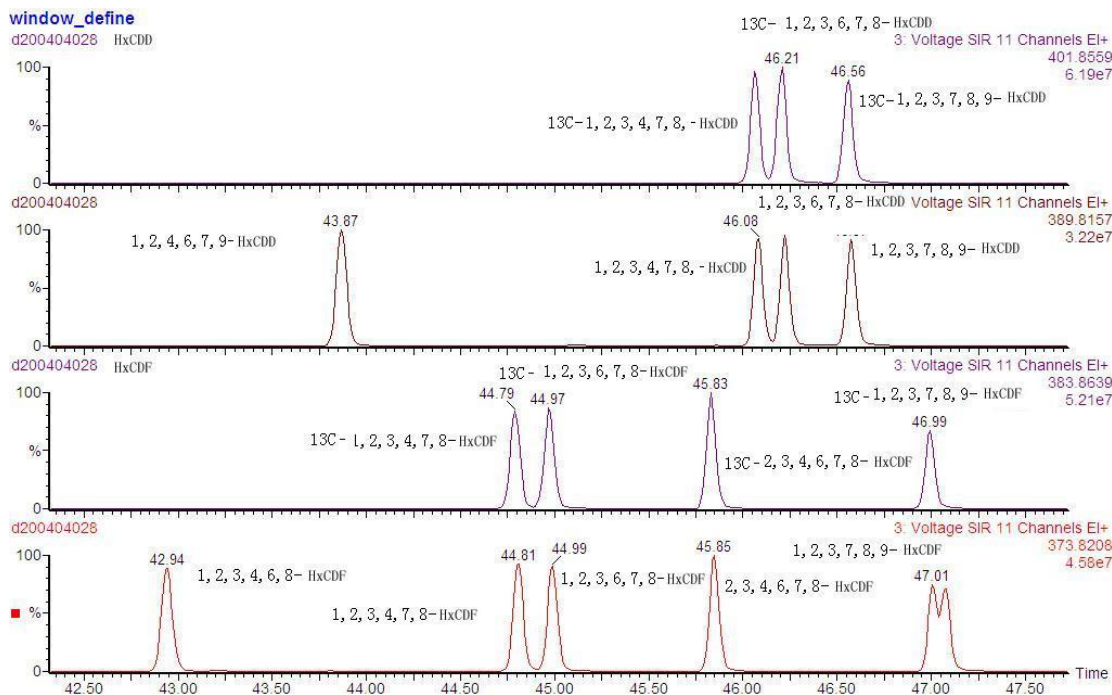


图 D.10 六氯取代 PCDD/Fs 化合物色谱图 (HxCDD/Fs)

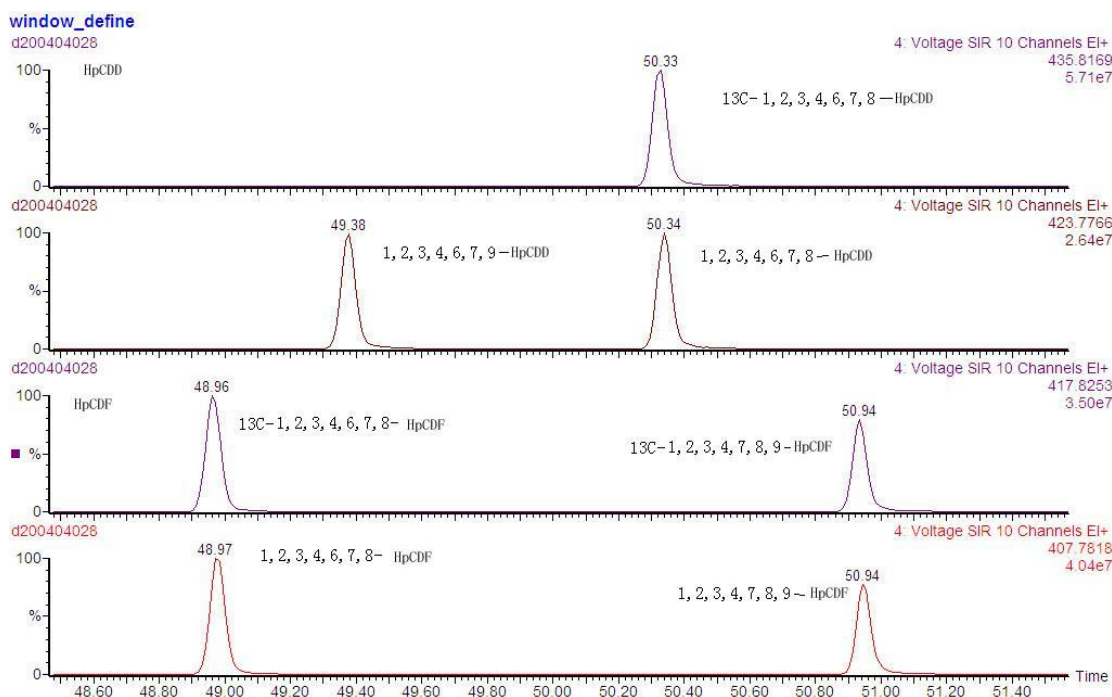


图 D.11 七氯取代 PCDD/Fs 化合物色谱图 (HxCDD/Fs)

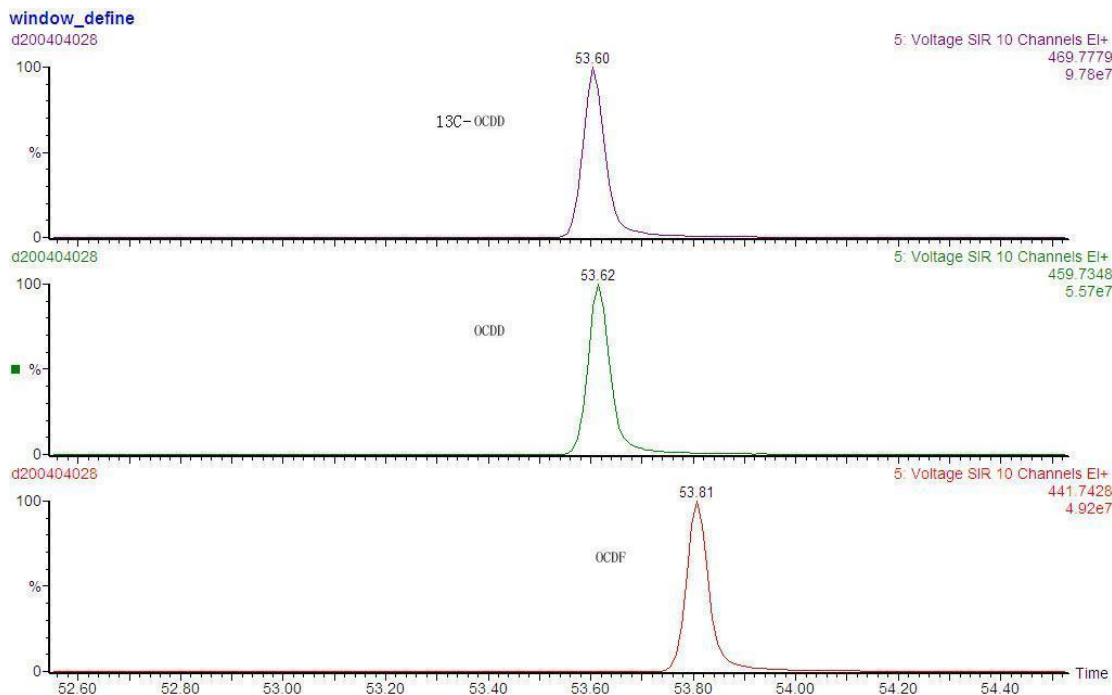


图 D.12 八氯取代 PCDD/Fs 化合物 (OCDD/OCDF) 的总离子流图

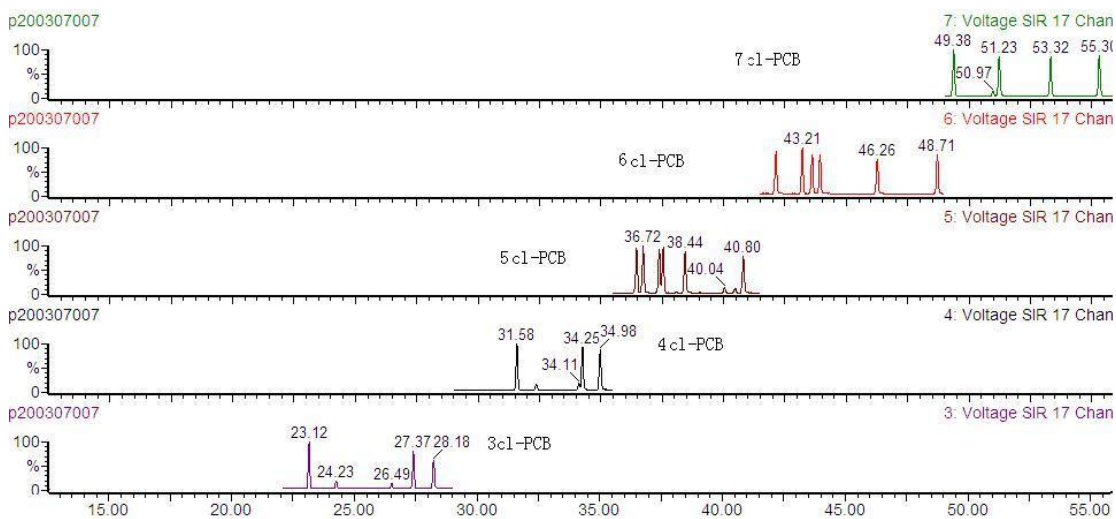


图 D.13 DL-PCBs 化合物时间窗口划分的总离子流图

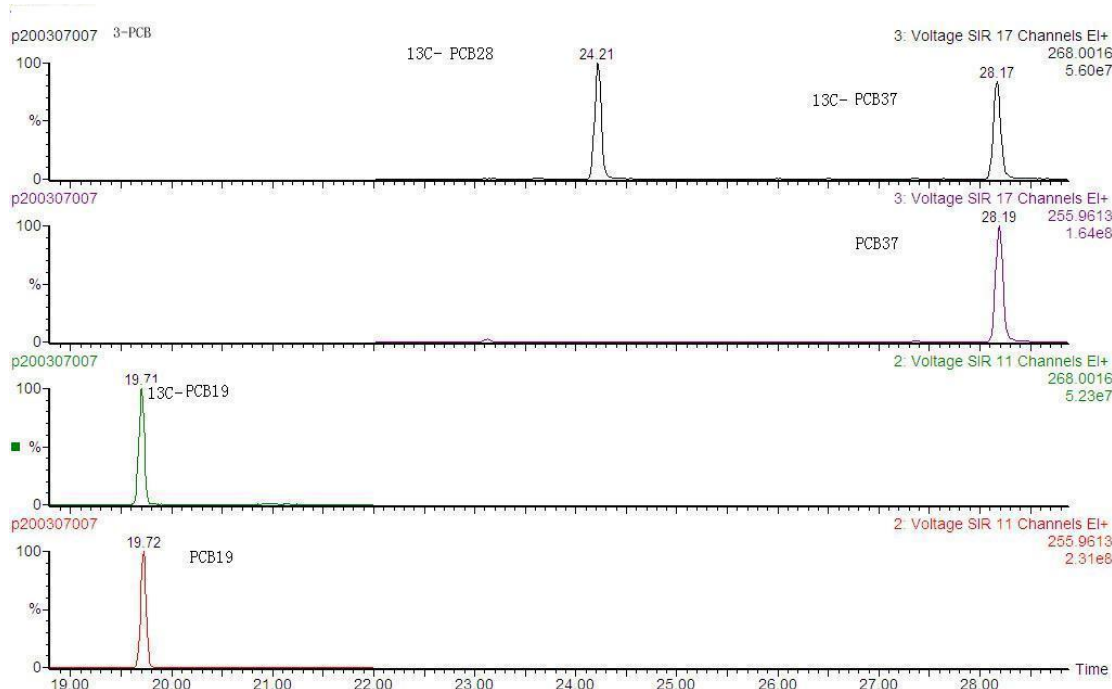


图 D.14 三氯取代的 DL-PCBs 化合物色谱图

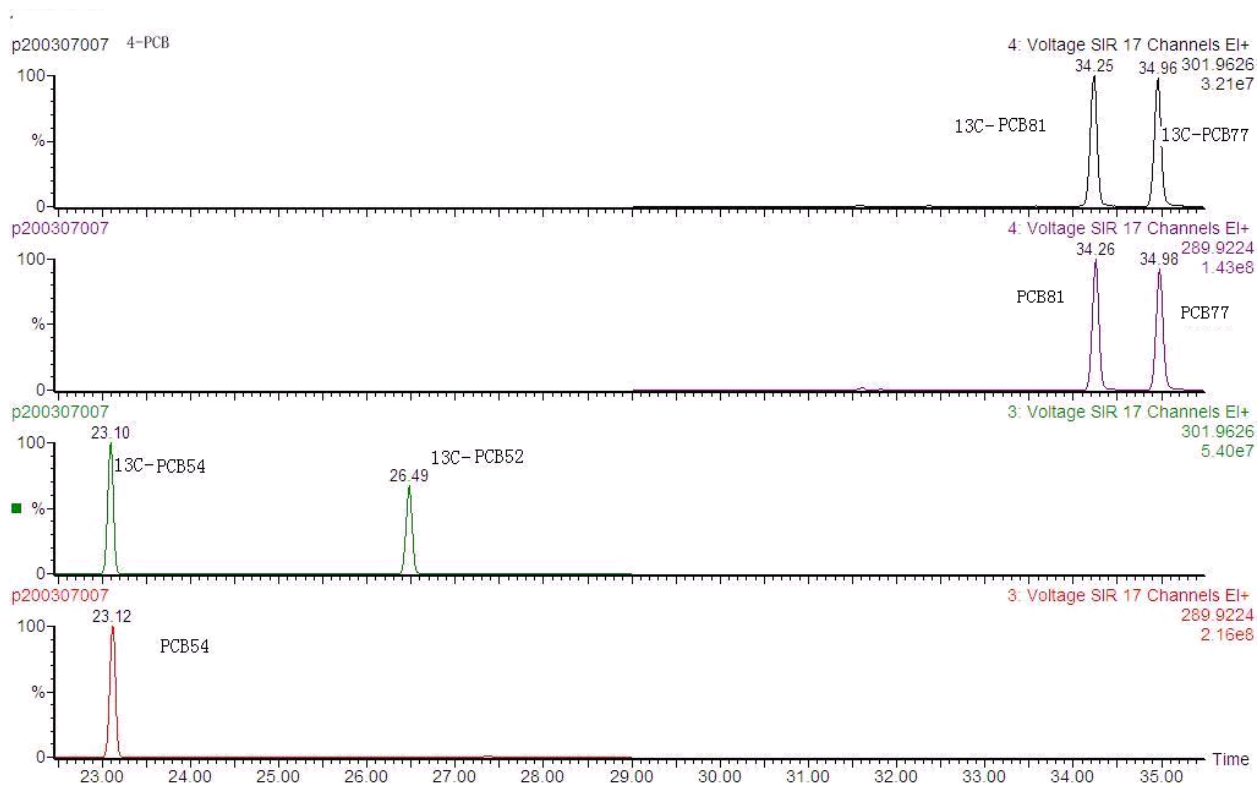


图 D.15 四氯取代的 DL-PCBs 化合物色谱图

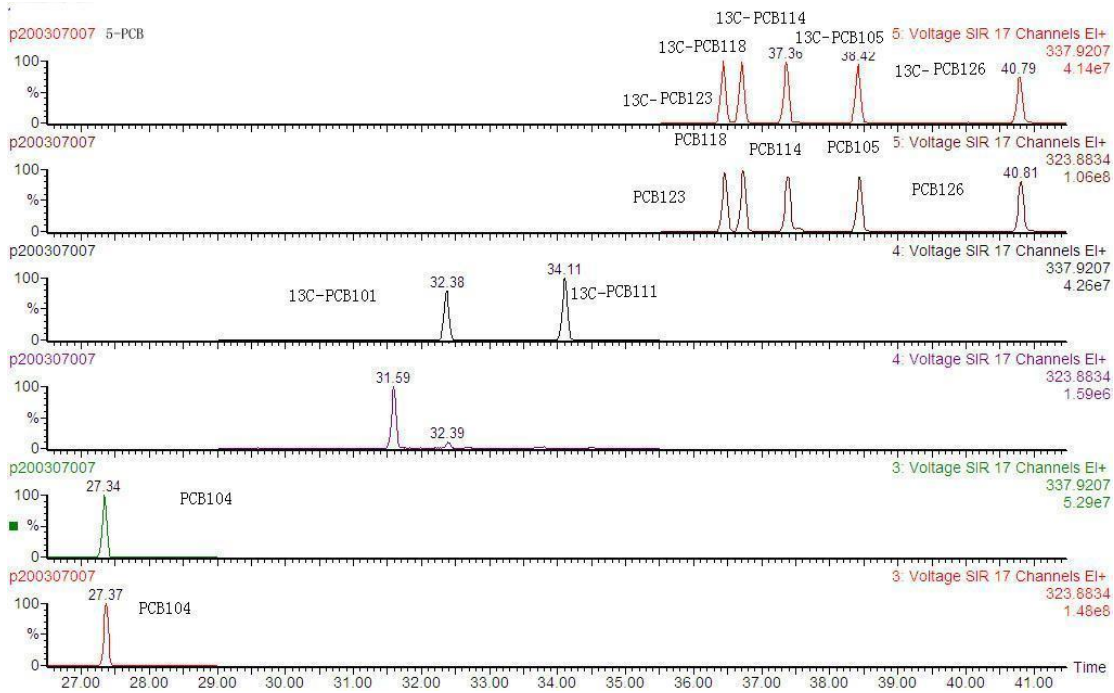


图 D.16 五氯取代的 DL-PCBs 化合物色谱图

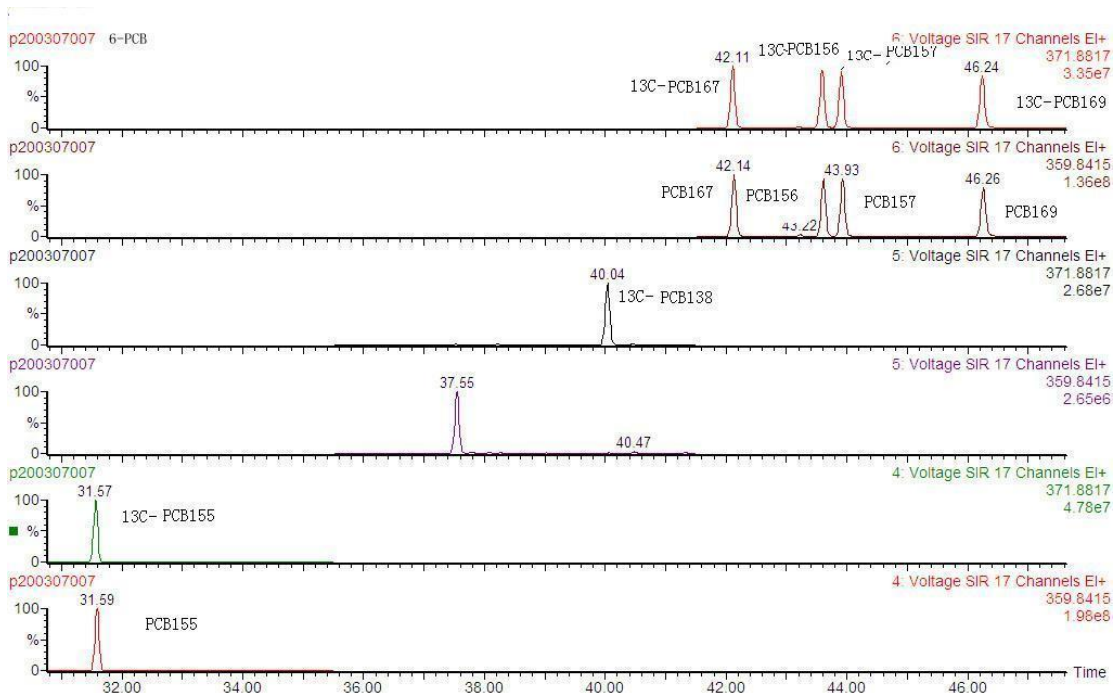


图 D.17 六氯取代的 DL-PCBs 化合物色谱图

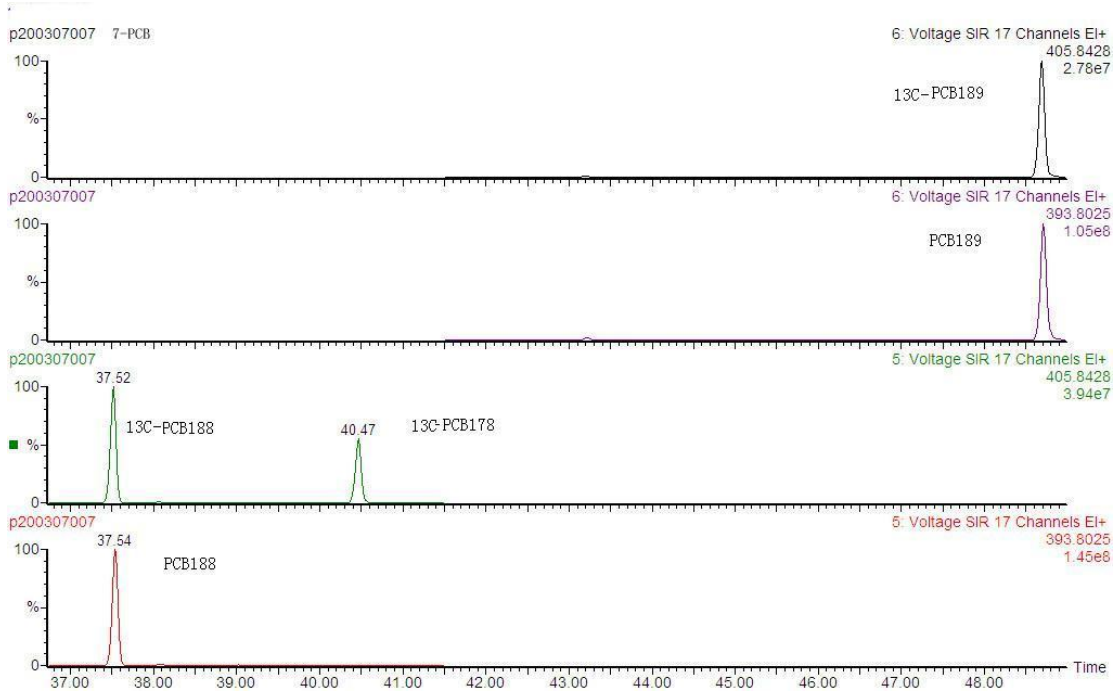


图 D.18 七氯取代的 DL-PCBs 化合物色谱图

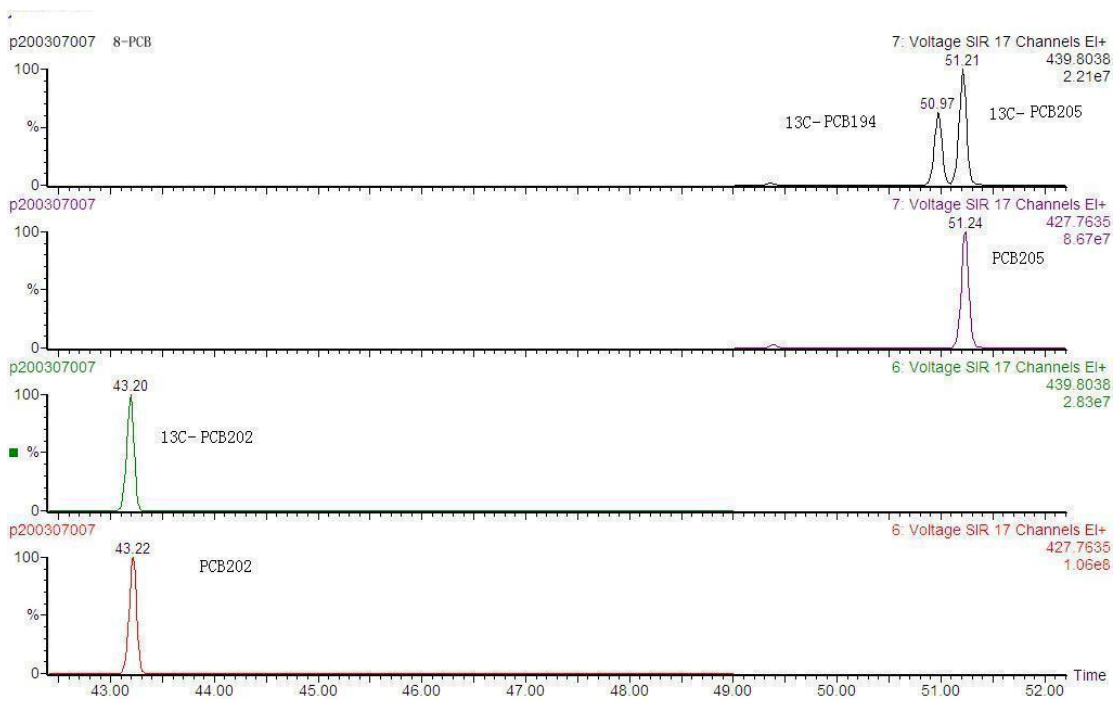


图 D.19 八氯取代的 DL-PCBs 化合物色谱图

附录 E

精密度

本附录精密度数据是按照 GB/T 6379 的规定获得重复性和再现性的数值。

表 E.1 EDF2526 鱼样品中 PCDD/Fs 室内重现性和再现性

化合物	均值 ng/g	重现性 S_r	再现性 S_R	重复性限 r ng/g	再现性限 R ng/g
2,3,7,8-TeCDD	0.020 54	0.000 48	0.000 67	0.001 346	0.001 881
1,2,3,7,8-PeCDD	0.040 01	0.001 31	0.001 01	0.003 679	0.002 819
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.055 93	0.001 74	0.002 92	0.004 882	0.008 162
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.056 34	0.002 21	0.002 36	0.006 188	0.006 599
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.057 27	0.002 20	0.004 76	0.006 161	0.013 327
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.068 4	0.005 33	0.006 80	0.014 92	0.019 05
OCDD	0.184 8	0.009 56	0.009	0.026 78	0.024 39
2,3,7,8-TeCDF	0.021 19	0.002 14	0.002 47	0.005 99	0.006 91
1,2,3,7,8-PeCDF	0.044 01	0.003 57	0.002 84	0.010 0	0.007 96
2,3,4,7,8-PeCDF	0.040 85	0.001 13	0.001 02	0.003 2	0.002 86
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.085 7	0.001 63	0.002 34	0.004 6	0.006 55
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.064 0	0.002 60	0.003 60	0.007 28	0.010 09
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.056 4	0.002 68	0.003 7	0.007 51	0.010 25
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.059 7	0.005 02	0.004 0	0.0140 6	0.011 21
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.090 8	0.004 47	0.006 0	0.012 50	0.016 9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.080 6	0.004 09	0.004 94	0.011 5	0.013 82
OCDF	0.195 5	0.019 66	0.022 6	0.055 1	0.063 31
PCDD/Fs 毒性当量浓度	0.131 3	0.002 67	0.002 3	0.017 7	0.006 52

表 E.2 标准参考物 (CARP样品) PCDD/Fs 室内重现性和再现性结果

化合物	均值 ng/g	重现性 S_r	再现性 S_R	重复性限 r ng/g	再现性限 R ng/g
2,3,7,8-TeCDD	0.006 81	0.001 68	0.001 41	0.004 710	0.003 961
1,2,3,7,8-PeCDD	0.003 95	0.000 72	0.000 92	0.002 028	0.002 572
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.001 75	0.000 41	0.000 36	0.001 144	0.001 012
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.005 19	0.000 85	0.001 51	0.002 376	0.004 238
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.000 55	0.000 17	0.000 33	0.000 476	0.000 938
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.006 29	0.001 21	0.001 61	0.003 39	0.004 51
OCDD	0.007 33	0.001 92	0.001 89	0.005 39	0.005 28
2,3,7,8-TeCDF	0.013 30	0.002 15	0.004 58	0.006 01	0.012 83
1,2,3,7,8-PeCDF	0.005 32	0.000 81	0.001 79	0.002 26	0.005 02
2,3,4,7,8-PeCDF	0.01511	0.00465	0.00493	0.01301	0.01381
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.00316	0.00070	0.00066	0.0020	0.00184
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.00234	0.00044	0.00060	0.00124	0.00168
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.00081	0.00073	0.00105	0.00206	0.00294
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00113	0.00028	0.00072	0.00077	0.00201
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00445	0.00115	0.00106	0.00322	0.00297
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00025	0.00024	0.00046	0.00068	0.00128
OCDF	0.00059	0.00057	0.0010	0.00160	0.00280
PCDD/Fs 毒性当量浓度	0.02150	0.00035	0.0035	0.00099	0.00985

表E.3 EDF2526鱼样品中DL-PCBs化合物的室间重现性和再现性

化合物	均值 ng/g	重现性 S_r	再现性 S_R	重复性限 r ng/g	再现性限 R ng/g
PCB77	0.544 4	0.014 97	0.010 85	0.041 91	0.030 37
PCB126	0.505 2	0.006 23	0.010 70	0.017 44	0.029 96
PCB169	0.543 0	0.011 96	0.034 69	0.033 48	0.097 13
PCB81	0.007 8	0.000 64	0.003 71	0.001 79	0.010 40
PCB105	0.141 1	0.004 25	0.004 62	0.011 90	0.012 93
PCB114	0.016 0	0.001 22	0.001 21	0.003 41	0.003 37
PCB118	0.428 3	0.008 68	0.027 35	0.024 30	0.076 59
PCB123	0.054 62	0.003 47	0.009 81	0.009 71	0.027 48
PCB156	0.035 61	0.001 19	0.003 75	0.003 3	0.010 50
PCB157	0.008 15	0.000 95	0.000 75	0.002 7	0.002 09
PCB167	0.020 1	0.001 48	0.003 90	0.004 2	0.010 92
PCB189	0.005 0	0.000 27	0.001 14	0.000 76	0.003 19
TEQ	0.056 1	0.000 74	0.001 3	0.002 06	0.003 52

表 E.4 EDF2524鱼样品中DL-PCBs化合物的室间重现性和再现性

化合物	均值 ng/g	重现性 S_r	再现性 S_R	重复性限 r ng/g	再现性限 R ng/g
PCB77	0.009 34	0.000 99	0.002 78	0.002 777	0.007 780
PCB126	0.001 98	0.000 43	0.000 75	0.001 195	0.002 106
PCB169	0.000 57	0.000 09	0.000 14	0.000 262	0.000 392
PCB81	0.000 62	0.000 09	0.000 48	0.000 250	0.001 358
PCB105	0.304 04	0.012 38	0.011 50	0.034 670	0.032 209
PCB114	0.020 9	0.002 08	0.002 24	0.005 82	0.006 266
PCB118	0.745 3	0.030 81	0.033 92	0.086 27	0.094 99
PCB123	0.120 98	0.015 54	0.015 49	0.043 52	0.043 37
PCB156	0.073 67	0.006 87	0.007 72	0.019 2	0.021 63
PCB157	0.019 95	0.001 44	0.001 98	0.004 0	0.005 56
PCB167	0.030 7	0.003 29	0.009 37	0.009 2	0.026 25
PCB189	0.006 9	0.001 04	0.001 24	0.002 90	0.003 48
TEQ	0.000 4	0.000 05	0.000 1	0.000 14	0.000 18