



中华人民共和国国家标准

GB 5009.205—2024

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

2024-02-08 发布

2024-08-08 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 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》。
本标准与 GB 5009.205—2013 相比,主要变化如下:

- 增加了第二法“同位素稀释-气相色谱-三重四极杆质谱法”;
- 删除了世界卫生组织(WHO)1998 年制定的毒性当量因子(TEF);
- 修改了第一法“同位素稀释-气相色谱-磁式高分辨质谱法”部分内容的表述和格式。

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、多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs) 和 12 种二噁英样多氯联苯(DL-PCBs)含量及其毒性当量(TEQ)(见附录 A 的表 A.1)的测定方法。

第一法“同位素稀释-气相色谱-磁式高分辨质谱法”适用于食品中 17 种 PCDD/Fs 和 12 种 DL-PCBs 含量及其 TEQ 的测定。

第二法“同位素稀释-气相色谱-三重四极杆质谱法”适用于肉及肉制品、水产动物及其制品、乳及乳制品、蛋及蛋制品和油脂中 17 种 PCDD/Fs 和 12 种 DL-PCBs 含量及其 TEQ 的测定。

第一法 同位素稀释-气相色谱-磁式高分辨质谱法

2 原理

试样经提取、净化和浓缩后,采用气相色谱-磁式高分辨质谱仪测定,稳定性同位素稀释法定量;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,计算样品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的 TEQ。

3 试剂和材料

3.1 试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 3.1.1 丙酮(C_3H_6O):农残级。
- 3.1.2 正己烷(C_6H_{14}):农残级。
- 3.1.3 甲苯(C_7H_8):农残级。
- 3.1.4 环己烷(C_6H_{12}):农残级。
- 3.1.5 二氯甲烷(CH_2Cl_2):农残级。
- 3.1.6 甲醇(CH_3OH):色谱级。
- 3.1.7 正壬烷(C_9H_{20}): $\geq 99\%$ 。
- 3.1.8 乙酸乙酯($CH_3COOCH_2CH_3$):农残级。
- 3.1.9 无水硫酸钠(Na_2SO_4):优级纯。
- 3.1.10 浓硫酸(H_2SO_4):优级纯。
- 3.1.11 氢氧化钠($NaOH$):优级纯。
- 3.1.12 硝酸银($AgNO_3$):优级纯。
- 3.1.13 提取用硅藻土:堆积密度 18.0 g/100 mL~36.0 g/100 mL(如 EXtrelut NT,或等效产品)。
- 3.1.14 凝胶色谱填料:聚苯乙烯凝胶,38 μm ~75 μm (如 Bio-Beads S-X3,或等效产品)。

3.1.15 硅胶:75 μm ~250 μm 。

3.1.16 碱性氧化铝:63 μm ~200 μm (如 EcoChrom™ MP Alumina B-Super I,或等效产品)。

3.1.17 弗罗里土:150 μm ~250 μm 。

3.1.18 活性炭:150 μm ~180 μm (如 Carboxpack C,Supelco 10258,或等效产品)。

3.1.19 净化用硅藻土:26 μm (如 Celite 545 AW,Supelco 20199-U,或等效产品)。

3.2 试剂配制

3.2.1 活性硅胶:硅胶先后用甲醇和二氯甲烷清洗,待溶剂挥干后在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下至少烘烤 12 h,临用现配。

3.2.2 酸化硅胶(44%,质量分数):称取 112.0 g 活性硅胶于 250 mL 具塞磨口旋转烧瓶中,加入 88.0 g 浓硫酸,密闭后置于摇床上振荡,直至硅胶呈均匀流动状态,临用现配。

3.2.3 碱化硅胶(33%,质量分数):称取 100.0 g 活性硅胶于 250 mL 具塞磨口旋转烧瓶中,加入 49.0 g 1 mol/L 氢氧化钠溶液,密闭后置于摇床上振荡,直至硅胶呈均匀流动状态,临用现配。

3.2.4 硝酸银硅胶:称取 10.0 g 硝酸银于 250 mL 具塞磨口旋转烧瓶中,加入 40 mL 水使之溶解,再慢慢加入 90.0 g 活性硅胶,密闭后置于摇床上振荡,直至硅胶呈均匀流动状态,临用现配。

3.2.5 碱性氧化铝:取碱性氧化铝在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下活化 24 h,临用现制。

3.2.6 含水弗罗里土(1%,质量分数):取适量弗罗里土装入索氏提取器中,用正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)提取 24 h,待溶剂挥干后,称取 99.0 g,加入 1.0 mL 水,在密闭容器中(如具塞玻璃烧瓶或具塞玻璃三角瓶)混合均匀,临用现配。

3.2.7 混合活性炭:称取 9.0 g 活性炭和 41.0 g 净化用硅藻土,在密闭容器中(如具塞玻璃烧瓶或具塞玻璃三角瓶)混和均匀,然后 130 $^{\circ}\text{C}$ 活化 6 h,临用现配。

3.2.8 无水硫酸钠:取无水硫酸钠在 660 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 6 h,临用现制。

3.3 标准溶液

3.3.1 分离度检查标准溶液:含有天然 PCDD/Fs 的溶液,具体化合物和浓度见附录 B 的表 B.1。

3.3.2 PCDD/Fs 同位素标记定量内标标准溶液:含 15 种¹³C₁₂-PCDD/Fs 的溶液,具体化合物及浓度见表 B.2。

3.3.3 PCDD/Fs 同位素标记回收率内标标准溶液:含¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD 和¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDD 的溶液,具体浓度见表 B.3。

3.3.4 PCDD/Fs 校正标准溶液:含有天然和同位素标记的 PCDD/Fs 系列校正曲线标准溶液,具体化合物及浓度见表 B.4。

3.3.5 DL-PCBs 同位素标记定量内标标准溶液:含 12 种¹³C₁₂-DL-PCBs 的溶液,具体化合物和浓度见表 B.5。

3.3.6 DL-PCBs 同位素标记回收率内标标准溶液:含¹³C₁₂-PCB 70、¹³C₁₂-PCB 111 和¹³C₁₂-PCB 170 溶液,具体浓度见表 B.6。

3.3.7 DL-PCBs 校正标准溶液:含有天然和同位素标记的 DL-PCBs 系列校正曲线标准溶液,具体化合物及浓度见表 B.7。

3.3.8 灵敏度检查标准溶液:含有天然和同位素标记的 PCDD/Fs 系列标准溶液,具体化合物及浓度见表 B.8。

注:标准溶液于室温下避光保存,保存期为 6 年。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-磁式高分辨质谱仪(GC-HRMS)。

- 4.2 天平:感量为 0.1 g 和 0.001 g。
- 4.3 组织匀浆器。
- 4.4 粉碎机。
- 4.5 冷冻干燥机。
- 4.6 旋转蒸发器。
- 4.7 氮气浓缩器。
- 4.8 超声波清洗器。
- 4.9 摇床。
- 4.10 索氏提取器,配备提取套筒。
- 4.11 加速溶剂提取仪(可选)。
- 4.12 马弗炉:能够在 200 °C~700 °C 范围内保持恒温(± 10 °C)。
- 4.13 烘箱:能够在 105 °C~250 °C 范围内保持恒温(± 5 °C)。
- 4.14 玻璃层析柱:带聚四氟乙烯柱塞,150 mm(长) \times 8 mm(内径),300 mm(长) \times 15 mm(内径)。
- 4.15 全自动样品净化系统:配备酸碱复合硅胶柱、碱性氧化铝柱和活性炭净化柱。
- 4.16 凝胶渗透色谱柱(GPC):玻璃柱(内径 15 mm~20 mm),内装 50 g S-X3 凝胶,或等效全自动 GPC。

5 分析步骤

5.1 试样制备

- 5.1.1 一般食品样品:干制食品粉碎均匀后,称取 10 g~20 g(精确到 0.01 g)备用;乳粉称取 15 g(精确到 0.01 g)备用;其他样品匀质化后,称取 50 g~200 g(精确到 0.01 g),经过冷冻干燥后备用。
- 5.1.2 油脂样品:直接称取 5 g 样品(精确到 0.01 g)于茄形瓶中,加入 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 同位素标记定量内标标准溶液各 10 μ L,待净化。

5.2 提取

5.2.1 索氏提取

提取前,在索氏提取器(4.10)中装入一支空的提取套筒,以正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)为提取溶剂,以 3 次/h~4 次/h 的回流速度预提取 8 h 后取出晾干。

将试样(5.1.1)置于陶瓷研钵中,加入无水硫酸钠研磨,制成能自由流动的粉末。转移至预先清洗的套筒中,分别加入 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 同位素标记定量内标标准溶液各 10 μ L,用玻璃棉盖住样品,平衡 30 min 后装入索氏提取器中,以正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)为提取溶剂,以 3 次/h~4 次/h 的回流速度提取 18 h~24 h。

5.2.2 加速溶剂提取

将试样(5.1.1)置于陶瓷研钵中,研磨后与适量硅藻土混合均匀,转移至提取池中,分别加入 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 同位素标记定量内标标准溶液各 10 μ L,密闭后置于加速溶剂提取仪上提取,提取参考条件为:提取溶剂:正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比);压力:10.3 MPa;温度:150 °C;静态提取时间:10 min;循环 1 次。

5.2.3 脂肪称量

准确称量茄形瓶重量 m_1 (精确至 0.01 g),将提取液(5.2.1 或 5.2.2)转移至茄形瓶中,用旋转蒸发器

将溶剂蒸干后准确称重 m_2 (精确至 0.01 g), 然后按式(1)计算样品中脂肪含量:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X —— 脂肪含量;

m_2 —— 溶剂蒸干后茄形瓶的质量, 单位为克(g);

m_1 —— 初始茄形瓶的质量, 单位为克(g);

m —— 试样的质量, 单位为克(g)。

5.3 脂肪去除

5.3.1 酸化硅胶除脂

用 150 mL 正己烷溶解试样(5.1.2)或称量脂肪后的试样(5.2.3), 再加入 50 g 酸化硅胶(44%, 质量分数), 用旋转蒸发仪在大气压下以 60 °C 旋转加热 20 min。静置 8 min~10 min 后, 将上清液倒入茄形瓶中。再用 50 mL 正己烷清洗瓶中的酸化硅胶, 合并上清液至该茄形瓶中。如果酸化硅胶颜色较深, 则应重复上述过程, 直至酸化硅胶为浅黄色。将合并后的上清液用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL~5 mL, 供下一步净化用。浓缩过程中避免暴沸。

5.3.2 凝胶渗透色谱除脂

分别以甲苯、环己烷: 乙酸乙酯(1: 1, 体积比)冲洗凝胶渗透色谱柱(GPC), 然后用 5 mL~10 mL 环己烷: 乙酸乙酯(1: 1, 体积比)溶解试样(5.1.2)或称量脂肪后的试样(5.2.3), 用 10 mL 环己烷: 乙酸乙酯(1: 1, 体积比)分两次洗涤茄形瓶, 一并转入柱内。先用 100 mL 环己烷: 乙酸乙酯(1: 1, 体积比)淋洗, 再用 90 mL 环己烷: 乙酸乙酯(1: 1, 体积比)以 1 滴/s~2 滴/s 的流速洗脱, 用茄形瓶接收洗脱液, 再用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL~5 mL, 供下一步净化用。浓缩过程中避免暴沸。

根据实验室条件, 选择使用酸化硅胶除脂和/或凝胶渗透色谱除脂。

5.4 净化分离

5.4.1 填充柱净化

5.4.1.1 复合硅胶柱净化

取内径 15 mm 玻璃层析柱, 底部填以适量玻璃棉, 依次装入 2 g 活性硅胶、5 g 碱化硅胶、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。

先用 150 mL 正己烷预淋洗, 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。检查层析柱, 如果出现沟流现象应重新装柱。加入除脂浓缩后的提取液, 并用 5 mL 正己烷分两次洗涤茄形瓶(5.3), 一并加入柱中, 打开柱阀, 当液面降至无水硫酸钠层时, 加入 400 mL 正己烷, 以 1 滴/s~2 滴/s 的流速洗脱, 用茄形瓶收集洗脱液, 用旋转蒸发仪浓缩至 3 mL~5 mL, 供下一步净化用。浓缩过程中避免暴沸。

5.4.1.2 碱性氧化铝柱分离

取内径 15 mm 玻璃层析柱, 底部填以适量玻璃棉, 依次装入 25 g 碱性氧化铝、10 g 无水硫酸钠。干法装柱, 轻敲层析柱, 使其分布均匀。先用 150 mL 正己烷预淋洗, 当液面降至氧化铝上方约 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。加入经混合硅胶柱净化的提

取液,并用 5 mL 正己烷分两次洗涤茄形瓶(5.4.1.1),一并加入柱中。用 60 mL 正己烷淋洗氧化铝柱,弃去淋洗液。用 90 mL 甲苯以 1 mL/min~2 mL/min 流速洗脱,用茄形瓶收集洗脱液,供 DL-PCBs 分析用。再用 200 mL 正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)以 1 滴/s~2 滴/s 的流速洗脱,用茄形瓶收集洗脱液,供 PCDD/Fs 分析用。各洗脱液分别用旋转蒸发器浓缩至 1 mL~2 mL,再加入 50 mL 正己烷,浓缩至 1 mL~2 mL。浓缩过程中避免暴沸。

5.4.1.3 碱性氧化铝柱净化

含 PCDD/Fs 组分洗脱液的进一步净化:取内径 8 mm 玻璃层析柱,底部填以适量玻璃棉,依次装入 2.5 g 碱性氧化铝和 2 g 无水硫酸钠。干法装柱,轻敲层析柱,使其分布均匀。用 20 mL 正己烷预淋洗,弃去淋洗液。加入浓缩后洗脱液。用 40 mL 正己烷:二氯甲烷(98:2,体积比)淋洗,弃去淋洗液。用 30 mL 正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)以 1 滴/s~2 滴/s 的流速洗脱,用茄形瓶收集洗脱液,用旋转蒸发器浓缩至 1 mL~2 mL。浓缩过程中避免暴沸。

含 DL-PCBs 组分洗脱液的进一步净化:取内径 8 mm 玻璃层析柱,底部填以适量玻璃棉,依次装入 2.5 g 碱性氧化铝和 2 g 无水硫酸钠。干法装柱,轻敲层析柱,使其分布均匀。用 30 mL 正己烷:二氯甲烷(99:1,体积比)预淋洗,弃去淋洗液。加入浓缩后的洗脱液,用 15 mL 正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比)以 1 滴/s~2 滴/s 的流速洗脱,用茄形瓶收集洗脱液,用旋转蒸发器浓缩至 1 mL~2 mL。浓缩过程中避免暴沸。

5.4.2 全自动样品净化系统净化

将酸碱复合硅胶柱、碱性氧化铝柱和活性炭净化柱等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(参见图 D.1),将除脂浓缩后的提取液转移到全自动样品净化系统的进样管。按照洗脱程序顺序洗脱(参见表 D.1),对样品进行净化、分离,用茄形瓶分别收集含 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 组分的洗脱液,用旋转蒸发器浓缩至 1 mL~2 mL,再加入 50 mL 正己烷,浓缩至 1 mL~2 mL。浓缩过程中避免暴沸。

根据实验室条件,选择使用填充柱净化或全自动样品净化系统净化,若 PCDD/Fs 净化效果无法满足测定要求,可选择活性炭柱和/或弗罗里土柱进一步净化。

5.4.3 补充净化方法

5.4.3.1 活性炭柱净化

取 10 mL 一次性玻璃移液管,切除两端,制成约 10 cm 长玻璃管,装入适量玻璃棉并塞紧,再装入 0.55 g 混合活性炭,随后装入适量玻璃棉压实并塞紧。先后用如下溶液进行预淋洗:5 mL 甲苯、2 mL 二氯甲烷:甲醇:甲苯(15:4:1,体积比)溶液、1 mL 二氯甲烷:环己烷(1:1,体积比)溶液和 5 mL 正己烷。如果流速超过 0.5 mL/min,则弃用该活性炭柱。将浓缩到约 1 mL 的 PCDD/Fs 组分净化液(5.4.1.3)移入活性炭柱,然后用 1 mL 正己烷洗涤原瓶两次,并移入活性炭柱内。分别以 3 mL 正己烷、2 mL 二氯甲烷:环己烷(1:1,体积比)溶液、2 mL 二氯甲烷:甲醇:甲苯(15:4:1,体积比)溶液淋洗,弃去淋洗液。倒置活性炭柱,以 20 mL 甲苯以 1 滴/s~2 滴/s 的流速洗脱。用茄形瓶收集洗脱液,用旋转蒸发器浓缩至 1 mL~2 mL,再加入 50 mL 正己烷,浓缩至 1 mL~2 mL,待进一步处理。浓缩过程中避免暴沸。

5.4.3.2 弗罗里土柱净化

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,使其分布均匀。用 200 mL 正己烷淋洗,当液面至距无水硫

酸钠层约 2 mm 时,关闭柱阀,弃去淋洗液。将浓缩到约 1 mL 的 PCDD/Fs 组分净化液(5.4.1.3)移入该弗罗里土柱,打开柱阀。用 200 mL 正己烷淋洗,弃去淋洗液。用 300 mL 二氯甲烷以 1 滴/s~2 滴/s 的流速洗脱,用茄形瓶收集洗脱液,用旋转蒸发器浓缩至 1 mL~2 mL,待进一步处理。浓缩过程中避免暴沸。

5.5 浓缩

将上述 PCDD/Fs 组分和 DL-PCBs 组分浓缩液分别转移至带有玻璃衬管的进样小瓶中,在氮气流下吹至近干,各加入 10 μ L 正壬烷,再分别加入 5 μ L PCDD/Fs 同位素标记回收率内标标准溶液和 10 μ L DL-PCBs 同位素标记回收率内标标准溶液,涡旋混匀后待测,如果样品当日不进行仪器分析,则于 <-10 $^{\circ}$ C 条件下避光保存。

5.6 空白试验

除不加试样外,其他操作步骤与实际样品相同。

5.7 仪器参考条件

5.7.1 PCDD/Fs 分析条件

5.7.1.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷柱,60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m,或相当者;
- b) 进样口温度:280 $^{\circ}$ C;
- c) 进样模式:不分流进样,恒流模式;
- d) 进样体积:2 μ L;
- e) 传输线温度:310 $^{\circ}$ C;
- f) 柱温:120 $^{\circ}$ C(保持 1 min);以 43 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C(保持 15 min);以 2.3 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C,以 0.9 $^{\circ}$ C/min 升至 260 $^{\circ}$ C,以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 310 $^{\circ}$ C(保持 9 min);
- g) 载气:高纯氦气($>99.999\%$),0.8 mL/min。

5.7.1.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下:

- a) 电离模式:电子轰击源(EI);
- b) 电子能量:45 eV;
- c) 参考气:全氟三丁胺(FC-43)或全氟化煤油(PFK);
- d) 分辨率: $\geq 10\ 000$,参考离子:313.983 3(FC-43)或 342.978 7(PFK);
- e) 离子源温度:270 $^{\circ}$ C;
- f) 离子监测模式:多离子监测(MID);
- g) 监测离子:各化合物监测离子的精确质量数见表 C.1。

5.7.2 DL-PCBs 分析条件

5.7.2.1 气相色谱条件

气相色谱条件如下:

- a) 色谱柱:同 5.7.1.1 中的 a);

- b) 进样口温度:290 ℃;
- c) 进样模式:同 5.7.1.1 中的 c);
- d) 进样体积:1 μL;
- e) 传输线温度:290 ℃;
- f) 柱温:80 ℃(保持 2 min),以 15 ℃/min 升至 150 ℃,再以 2.5 ℃/min 升至 270 ℃(保持 3 min),以 15 ℃/min 升至 330 ℃(保持 1 min);
- g) 载气:高纯氮气(>99.999%),1.2 mL/min。

5.7.2.2 质谱条件

同 5.7.1.2。

5.8 仪器性能要求

5.8.1 分离度

在给定条件下,进样分离度检查标准溶液, $m/z=319.896\ 5$ 时,2,3,7,8-TCDD 与其他 TCDD 峰谷高比(如图 C.1)不应超过 25%;1,2,3,4,7,8-HxCDF 和 1,2,3,6,7,8-HxCDF 色谱峰的峰谷高比(如图 C.2),不应超过 25%。

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 与其他 TCDD 或 1,2,3,4,7,8-HxCDF 与 1,2,3,6,7,8-HxCDF 的峰谷高度,单位为毫米(mm);

y ——2,3,7,8-TCDD 或 1,2,3,6,7,8-HxCDF 的峰高,单位为毫米(mm)。

5.8.2 灵敏度

进样灵敏度检查标准溶液(3.3.8),2,3,7,8-TCDD 的 $S/N \geq 10$ 。

5.8.3 相对保留时间

在给定条件下,分别进样 PCDD/Fs 校正标准溶液和 DL-PCBs 校正标准溶液的 CS1 标准溶液,各目标化合物的相对保留时间应符合表 C.2 的规定。

5.8.4 离子丰度比

在给定条件下,分别进样 PCDD/Fs 校正标准溶液和 DL-PCBs 校正标准溶液的 CS1 标准溶液,各目标化合物的离子丰度比应符合表 C.3 的规定。

5.9 标准曲线的制作

5.9.1 相对响应因子

将 PCDD/Fs 校正标准溶液和 DL-PCBs 校正标准溶液分别按浓度由低到高的顺序注入 GC-HRMS 中,得到峰面积。各目标化合物的相对响应因子(RRF)按式(3)计算。式(3)适用于除 1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF 之外的其他 PCDD/Fs 和 DL-PCBs。

$$RRF = \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \times c_1}{(A_{11} + A_{12}) \times c_n} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

A_{n1} 和 A_{n2} ——目标化合物的第一个和第二个质量数离子的峰面积；

c_1 ——定量内标的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

A_{i1} 和 A_{i2} ——定量内标的第一个和第二个质量数离子的峰面积；

c_n ——目标化合物的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)。

在校正标准溶液的浓度范围内，每个化合物的 RRF 的相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

5.9.2 响应因子

5.9.2.1 1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF 的响应因子

将 PCDD/Fs 校正标准溶液按浓度由低到高的顺序注入 GC-HRMS 中，得到峰面积。1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF 的响应因子(RF)按式(4)计算(1,2,3,7,8,9-HxCDD 采用 $^{13}C_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD 作为定量内标,OCDF 采用 $^{13}C_{12}$ -OCDD 作为定量内标)。

$$RF = \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \times c_1}{(A_{i1} + A_{i2}) \times c_n} \dots\dots\dots(4)$$

式中：

A_{n1} 和 A_{n2} ——目标化合物的第一个和第二个质量数离子的峰面积；

c_1 ——定量内标的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

A_{i1} 和 A_{i2} ——定量内标的第一个和第二个质量数离子的峰面积；

c_n ——目标化合物的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)。

在校正标准溶液的浓度范围内，每个化合物的 RF 的相对标准偏差 $\leq 35\%$ 。

5.9.2.2 定量内标的响应因子

定量内标的响应因子(RF_i)按式(5)计算。

$$RF_i = \frac{(A_{i1} + A_{i2}) \times c_r}{(A_{r1} + A_{r2}) \times c_1} \dots\dots\dots(5)$$

式中：

A_{i1} 和 A_{i2} ——定量内标的第一个和第二个质量数离子的峰面积；

c_r ——回收率内标的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

A_{r1} 和 A_{r2} ——回收率内标的第一个和第二个质量数离子的峰面积；

c_1 ——定量内标的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)。

在校正标准溶液的浓度范围内，每个化合物的 RF 的相对标准偏差 $\leq 35\%$ 。

5.10 试样溶液的测定

5.10.1 定性测定

目标化合物的两个监测离子响应在 2 s 内达到最大；目标化合物的相对保留时间应符合表 C.2 的规定；各化合物的离子丰度比应符合表 C.3 的规定。

5.10.2 定量测定

将试样溶液注入 GC-HRMS 中，得到目标化合物两个监测离子的峰面积与对应同位素定量内标的两个监测离子峰面积的比值，根据标准溶液的平均相对响应因子或平均响应因子计算试样中目标化合物的量。定量内标回收率应满足如下要求：1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 以及 OCDD 的定量内标回收率为 40%~140%，其他定量内标回收率为 50%~130%。

6 分析结果的表述

6.1 样品中二噁英及其类似物含量

6.1.1 同位素稀释法

试样中目标化合物的浓度(除 1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF)按式(6)计算样品中目标化合物的浓度。

$$c_x = \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \times m_1 \times 1\,000}{(A_{i1} + A_{i2}) \times \text{RRF} \times m_x} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- c_x —— 试样中目标化合物的浓度,单位为纳克每千克(ng/kg);
- A_{n1} 和 A_{n2} —— 目标化合物的第一个和第二个质量数离子的峰面积;
- m_1 —— 加入的定量内标的量,单位为纳克(ng);
- 1 000 —— 换算系数;
- A_{i1} 和 A_{i2} —— 定量内标的第一个和第二个质量数离子的峰面积;
- RRF —— 相对响应因子;
- m_x —— 试样的质量,单位为克(g)。

6.1.2 内标法

试样中 1,2,3,7,8,9-HxCDD 采用¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxCDD 作为定量内标,OCDF 采用¹³C₁₂-OCDD 作为定量内标,按式(7)计算。

$$c_x = \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \times m_1 \times 1\,000}{(A_{i1} + A_{i2}) \times \text{RF} \times m_x} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- c_x —— 试样中目标化合物的浓度,单位为纳克每千克(ng/kg);
- A_{n1} 和 A_{n2} —— 目标化合物的第一个和第二个质量数离子的峰面积;
- m_1 —— 加入的定量内标的质量,单位为纳克(ng);
- 1 000 —— 换算系数;
- A_{i1} 和 A_{i2} —— 定量内标的第一个和第二个质量数离子的峰面积;
- RF —— 响应因子;
- m_x —— 试样的质量,单位为克(g)。

6.2 定量内标回收率

试样溶液中定量内标的量按式(8)计算。

$$m_s = \frac{(A_{i1} + A_{i2}) \times m_r}{(A_{r1} + A_{r2}) \times \text{RF}_1} \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- m_s —— 试样溶液中定量内标的质量,单位为纳克(ng);
- A_{i1} 和 A_{i2} —— 定量内标的第一个和第二个质量数离子的峰面积;
- m_r —— 试样溶液中回收率内标的质量,单位为纳克(ng);
- A_{r1} 和 A_{r2} —— 回收率内标的第一个和第二个质量数离子的峰面积;
- RF₁ —— 响应因子。

由上述测定结果,按式(9)计算定量内标的回收率(%):

$$\text{Rec} = \frac{m_s}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

Rec —— 定量内标回收率;

m_s —— 试样溶液中定量内标的量,单位为纳克(ng);

m_1 —— 加入的定量内标的质量,单位为纳克(ng)。

6.3 毒性当量

按照(世界卫生组织)WHO 规定的二噁英及其类似物的毒性当量因子(TEF, 见表 A.1)和式(10)~式(12)计算样品中的二噁英及其类似物的毒性当量(TEQ)。

$$\text{TEQ}_{\text{PCDD/Fs}} = \sum (c_{i\text{PCDD/Fs}} \times \text{TEF}_{i\text{PCDD/Fs}}) \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$\text{TEQ}_{\text{DL-PCBs}} = \sum (c_{i\text{DL-PCBs}} \times \text{TEF}_{i\text{DL-PCBs}}) \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\text{TEQ}_{\text{total}} = \text{TEQ}_{\text{PCDD/Fs}} + \text{TEQ}_{\text{DL-PCBs}} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

$\text{TEQ}_{\text{PCDD/Fs}}$ —— 试样中 PCDD/Fs 的毒性当量,单位为纳克毒性当量每千克(ng TEQ/kg);

$c_{i\text{PCDD/Fs}}$ —— 试样中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的浓度,单位为纳克每千克(ng/kg);

$\text{TEQ}_{\text{DL-PCBs}}$ —— 试样中 DL-PCBs 的毒性当量,单位为纳克毒性当量每千克(ng TEQ/kg);

$\text{TEQ}_{\text{total}}$ —— 试样中二噁英及其类似物的毒性当量,单位为纳克毒性当量每千克(ng TEQ/kg);

$\text{TEF}_{i\text{PCDD/Fs}}$ —— PCDD/Fs 的毒性当量因子;

$\text{TEF}_{i\text{DL-PCBs}}$ —— DL-PCBs 的毒性当量因子。

6.4 结果报告

计算结果保留三位有效数字。

结果报告以脂肪量计时,按样品中脂肪含量(5.2.3)进行折算。

7 精密度

实验室内重复性,以 $\text{TEQ}_{\text{total}}$ 计算, $\text{RSD} \leq 15\%$ 。

8 检出限

以取样量为 50 g 样品计,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。

9 其他

9.1 分析所用有机试剂浓缩 10 000 倍后,不得检出 $\text{S/N} > 3$ 的 PCDD/Fs 和 DL-PCBs。

9.2 空白试验中 2,3,7,8-TCDD 的 S/N 不得大于 3。

9.3 用于检测食品中二噁英及其类似物的实验室应该单独设置,不得与其他检测项目尤其是环境样品中二噁英及其类似物检测共用实验室。检测过程中,应谨慎使用并保存标准溶液、添加稳定同位素取代

标准后样品提取液及样品提取残渣,避免实验室污染。在检测过程中,实验人员应佩戴手套、吸附型口罩、安全眼镜并穿着实验服,避免不必要的人员接触和暴露。实验室内应具备性能良好的专用独立实验室通风系统,通风柜应符合负压运行要求,应在其排风口末端设置活性炭吸附装置,吸附材料应定期更换确保废气排放符合环保要求。二噁英及其类似物实验室在样品提取、净化、浓缩和分析过程中产生的液体和固体废弃物应全部收集并按国家和地方的废弃物管理法规进行处理。

第二法 同位素稀释-气相色谱-三重四极杆质谱法

10 原理

试样经提取、净化、分离,采用气相色谱-三重四极杆质谱联用仪测定,稳定性同位素稀释法定量;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,计算样品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的 TEQ。

11 试剂和材料

同 3。

12 仪器和设备

气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(GC-MS/MS):带电子轰击电离源(EI)或大气压化学电离源(APCI)。

其他仪器和设备同 4.2~4.16。

13 分析步骤

13.1 试样制备

同 5.1。

13.2 提取

同 5.2。

13.3 脂类去除

同 5.3。

13.4 净化分离

同 5.4。

13.5 浓缩

同 5.5。

13.6 空白试验

同 5.6。

13.7 仪器参考条件

13.7.1 PCDD/Fs 分析条件

13.7.1.1 气相色谱参考条件

同 5.7.1.1。

13.7.1.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 分辨率：四极杆的分辨率应优于或等于单位质量分辨率。
- b) 电离模式：电子轰击源(EI)，能量为 70 eV；或大气压化学电离源(APCI)，电晕针电流为 3 μ A。
- c) 离子源温度：电子轰击源(EI)为 280 $^{\circ}$ C；或大气压化学电离源(APCI)为 150 $^{\circ}$ C。
- d) 数据采集模式：多反应离子监测模式(MRM)，对于所有化合物监测两个特定的母离子和每个母离子产生的一个子离子。各化合物离子对具体信息见表 C.4。

13.7.2 DL-PCBs 分析条件

13.7.2.1 气相色谱参考条件

色谱柱：同 5.7.2.1。

13.7.2.2 质谱参考条件

同 13.7.1.2。

13.8 仪器性能要求

13.8.1 分离度

同 5.8.1。

13.8.2 灵敏度

进样灵敏度检查标准溶液，目标化合物的 RRF(RF)与校正标准曲线计算得到的该目标化合物平均 RRF(RF)的偏差小于 30%。

13.8.3 离子丰度比

进样灵敏度检查标准溶液和 DL-PCBs 校正标准溶液的 CS1，目标化合物的相对离子丰度比与校正标准溶液相对离子丰度比平均值的最大偏差在 $\pm 15\%$ 内。

13.8.4 相对保留时间

同 5.8.3。

13.9 标准曲线的制作

13.9.1 相对响应因子

将 PCDD/Fs 校正标准溶液和 DL-PCBs 校正标准溶液分别按浓度由低到高的顺序注入 GC-MS/

MS 中,得到峰面积。各目标化合物的相对响应因子(RRF)按式(13)计算。式(13)适用于除 1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF 之外的其他 PCDD/Fs 和 DL-PCBs。

$$\text{RRF} = \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \times c_1}{(A_{i1} + A_{i2}) \times c_n} \dots\dots\dots(13)$$

式中:

A_{n1} 和 A_{n2} ——目标化合物的第一个和第二个离子对的峰面积;

c_1 ——定量内标的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

A_{i1} 和 A_{i2} ——定量内标的第一个和第二个离子对的峰面积;

c_n ——目标化合物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL)。

在校正标准溶液的浓度范围内,每个化合物的 RRF 的相对标准偏差 $\leq 20\%$ 。

13.9.2 响应因子

13.9.2.1 1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF 的响应因子

将 PCDD/Fs 校正标准溶液按浓度由低到高的顺序注入 GC-MS/MS 中,得到峰面积。1,2,3,7,8,9-HxCDD 和 OCDF 的响应因子(RF)按式(14)计算(1,2,3,7,8,9-HxCDD 采用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD 作为定量内标,OCDF 采用 $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF 作为定量内标)。

$$\text{RF} = \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \times c_1}{(A_{i1} + A_{i2}) \times c_n} \dots\dots\dots(14)$$

式中:

A_{n1} 和 A_{n2} ——目标化合物的第一个和第二个离子对的峰面积;

c_1 ——定量内标的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

A_{i1} 和 A_{i2} ——定量内标的第一个和第二个离子对的峰面积;

c_n ——目标化合物的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL)。

在校正标准溶液的浓度范围内,每个化合物的 RF 的相对标准偏差 $\leq 35\%$ 。

13.9.2.2 定量内标的响应因子

定量内标的响应因子按式(15)计算。

$$\text{RF}_1 = \frac{(A_{i1} + A_{i2}) \times c_r}{(A_{r1} + A_{r2}) \times c_1} \dots\dots\dots(15)$$

式中:

A_{i1} 和 A_{i2} ——定量内标的第一个和第二个离子对的峰面积;

c_r ——回收率内标的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

A_{r1} 和 A_{r2} ——回收率内标的第一个和第二个离子对的峰面积;

c_1 ——定量内标的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL)。

在校正标准溶液的浓度范围内,每个化合物的 RF 的相对标准偏差 $\leq 35\%$ 。

13.10 试样溶液的测定

13.10.1 定性测定

各化合物的相对保留时间应符合表 C.2 的规定;目标化合物的相对离子丰度比与经校正标准溶液得到的目标化合物相对离子丰度比平均值的最大偏差在 $\pm 15\%$ 内。

13.10.2 定量测定

将试样溶液注入 GC-MS/MS 中,得到目标化合物监测离子对的峰面积与对应同位素定量内标的

监测离子对峰面积的比值,根据标准曲线的平均相对响应因子或平均响应因子计算试样中目标化合物的量。回收率应满足如下要求:1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 以及 OCDD 的定量内标回收率为 40%~140%,其他定量内标回收率为 50%~130%。

14 分析结果的表述

14.1 样品中二噁英及其类似物含量

14.1.1 同位素稀释法

根据测定的相对响应、样品取样量以及¹³C₁₂标记定量内标加入量,按式(16)计算试样中除1,2,3,7,8,9-HxCDD和OCDF外的其他目标化合物的浓度。

$$c_x = \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \times m_1 \times 1\,000}{(A_{i1} + A_{i2}) \times \text{RRF} \times m_x} \dots\dots\dots (16)$$

式中:

- c_x —— 试样中目标化合物的浓度,单位为纳克每千克(ng/kg);
- A_{n1} 和 A_{n2} —— 目标化合物的第一个和第二个离子对的峰面积;
- m_1 —— 加入的定量内标的质量,单位为纳克(ng);
- 1 000 —— 换算系数;
- A_{i1} 和 A_{i2} —— 定量内标的第一个和第二个离子对的峰面积;
- RRF —— 相对响应因子;
- m_x —— 试样的质量,单位为克(g)。

14.1.2 内标法

试样中1,2,3,7,8,9-HxCDD采用¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxCDD作为定量内标,OCDF采用¹³C₁₂-OCDD作为定量内标,按式(17)计算:

$$c_x = \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \times m_1 \times 1\,000}{(A_{i1} + A_{i2}) \times \text{RF} \times m_x} \dots\dots\dots (17)$$

式中:

- c_x —— 试样中目标化合物的浓度,单位为纳克每千克(ng/kg);
- A_{n1} 和 A_{n2} —— 目标化合物的第一个和第二个离子对的峰面积;
- m_1 —— 加入的定量内标的质量,单位为纳克(ng);
- 1 000 —— 换算系数;
- A_{i1} 和 A_{i2} —— 定量内标的第一个和第二个离子对的峰面积;
- RF —— 响应因子;
- m_x —— 试样的质量,单位为克(g)。

14.2 定量内标回收率

试样溶液中定量内标的量按式(18)计算。

$$m_s = \frac{(A_{i1} + A_{i2}) \times m_r}{(A_{r1} + A_{r2}) \times \text{RF}_1} \dots\dots\dots (18)$$

式中:

- m_s —— 试样溶液中定量内标的质量,单位为纳克(ng);
- A_{i1} 和 A_{i2} —— 定量内标的第一个和第二个离子对的峰面积;

m_r —— 试样溶液中回收率内标的质量,单位为纳克(ng);
 A_{r1} 和 A_{r2} —— 回收率内标的第一个和第二个离子对的峰面积;
 RF_1 —— 响应因子。

由上述测定的浓度,按式(19)计算定量内标的回收率(%)。

$$\text{Rec} = \frac{m_s}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

Rec —— 定量内标回收率;
 m_s —— 试样溶液中定量内标的质量,单位为纳克(ng);
 m_1 —— 加入的定量内标的质量,单位为纳克(ng)。

14.3 毒性当量的计算

同 6.3。

14.4 结果报告

同 6.4。

15 精密度

同 7。

16 方法的定量限

以取样量为 50 g 样品计,2,3,7,8-TCDD 和 2,3,7,8-TCDF 为 0.008 ng/kg;1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF 和 1,2,3,7,8,9-HxCDF 为 0.02 ng/kg;1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 和 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 为 0.03 ng/kg;OCDD 和 OCDF 为 0.10 ng/kg;DL-PCBs 为 0.08 ng/kg。

17 其他

17.1 分析所用有机试剂浓缩 10 000 倍后,不得检出高于定量限的 PCDD/Fs 和 DL-PCBs。

17.2 空白试验中 2,3,7,8-TCDD 的检出值不得高于定量限。

17.3 同 9.3。

附录 A

17种2,3,7,8-取代PCDD/Fs和12种DL-PCBs名称、CAS号、IUPAC编号、WHO规定的毒性当量因子(TEF)

本标准测定的17种2,3,7,8-取代PCDD/Fs和12种DL-PCBs名称、CAS号、IUPAC编号、WHO规定的毒性当量因子(TEF)见表A.1。

表 A.1 17种2,3,7,8-取代PCDD/Fs和12种DL-PCBs名称、CAS号、IUPAC编号、WHO规定的毒性当量因子(TEF)

化合物 ^a	CAS 编号	IUPAC 编号	WHO-2005-TEF	
PCDD/Fs	2,3,7,8-TCDD	1746-01-6	—	1.0
	2,3,7,8-TCDF	51207-31-9	—	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	—	1.0
	1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	—	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	—	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	—	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	—	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	—	0.1
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	—	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	—	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9	—	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	—	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9	—	0.01
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	—	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	—	0.01
	OCDD	3268-87-9	—	0.000 3
OCDF	39001-02-0	—	0.000 3	
DL-PCBs	3,3',4,4'-TeCB	32598-13-3	77	0.000 1
	3,4,4',5'-TeCB	70362-50-4	81	0.000 3
	2,3,3',4,4'-PeCB	32598-14-4	105	0.000 03
	2,3,4,4',5'-PeCB	74472-37-0	114	0.000 03
	2,3',4,4',5'-PeCB	31508-00-6	118	0.000 03
	2',3,4,4',5'-PeCB	65510-44-3	123	0.000 03
	3,3',4,4',5'-PeCB	57465-28-8	126	0.1
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	38380-08-4	156	0.000 03
	2,3,3',4,4',5',5'-HxCB	69782-90-7	157	0.000 03
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	52663-72-6	167	0.000 03
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	32774-16-6	169	0.03
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	39635-31-9	189	0.000 03

^a 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;TeCB:四氯联苯;PeCB:五氯联苯;HxCB:六氯联苯;HpCB:七氯联苯。

附录 B 标准溶液

试验所需标准溶液见表 B.1~表 B.8。

表 B.1 分离度检查标准溶液

化合物		CAS 号	浓度/(ng/mL)
TCDD 同分异构体	1,2,3,4-TCDD	30746-58-8	5
	1,2,3,7/1,2,3,8-TCDD	67028-18-6/53555-02-5	5
	2,3,7,8-TCDD	1746-01-6	10
	1,2,3,9-TCDD	71669-26-6	10
HxCDF 同分异构体	1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	50
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	50

表 B.2 PCDD/Fs 同位素标记定量内标标准溶液

同位素标记的化合物	CAS 号	浓度/(ng/mL)
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	76523-40-5	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	89059-46-1	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	109719-79-1	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	109719-77-9	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	116843-02-8	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	109719-80-4	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	109719-81-5	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	114423-98-2	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	116843-03-9	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	116843-04-0	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	116843-05-1	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	109719-83-7	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	109719-84-8	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109719-94-0	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	114423-97-1	200

表 B.3 PCDD/Fs 同位素标记回收率内标标准溶液

同位素标记的化合物	CAS号	浓度/(ng/mL)
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	114423-99-3	200
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	109719-82-6	200

表 B.4 PCDD/Fs 校正标准溶液

化合物		浓度/(ng/mL)						
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
目标化合物	2,3,7,8-TCDD	0.1	0.25	0.5	2	10	40	200
	2,3,7,8-TCDF	0.1	0.25	0.5	2	10	40	200
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1 000
	OCDD	1.0	2.5	5.0	20	100	400	2 000
	OCDF	1.0	2.5	5.0	20	100	400	2 000
定量内标	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD ^a	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF ^a	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD ^a	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF ^a	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF ^a	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD ^b	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD ^b	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF ^b	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF ^b	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF ^b	100	100	100	100	100	100	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF ^b	100	100	100	100	100	100	100	

表 B.4 PCDD/Fs 校正标准溶液 (续)

化合物		浓度/(ng/mL)						
		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
定量内标	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD ^b	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ^b	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ^b	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD ^b	200	200	200	200	200	200	200
回收率内标	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	100	100	100	100	100	100	100
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100	100	100	100	100	100	100
^a 以 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD 为回收率内标。 ^b 以 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD 为回收率内标。								

表 B.5 DL-PCBs 同位素标记定量内标标准溶液

同位素标记的化合物	IUPAC 代码	CAS 号	浓度/(ng/mL)
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB	77L	105600-23-5	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-TeCB	81L	208461-24-9	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB	105L	208263-62-1	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-PeCB	114L	208263-63-2	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-PeCB	118L	104130-40-7	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2',3,4,4',5-PeCB	123L	208263-64-3	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5-PeCB	126L	208263-65-4	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5-HxCB	156L	208263-68-7	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB	157L	235416-30-5	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB	167L	208263-69-8	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB	169L	208263-70-1	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189L	208263-73-4	100

表 B.6 DL-PCBs 同位素标记回收率内标标准溶液

同位素标记的化合物	IUPAC 代码	CAS 号	浓度/(ng/mL)
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB	70L	208263-81-4	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-PeCB	111L	235416-29-2	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5-HpCB	170L	160901-80-4	100

表 B.7 DL-PCBs 校正标准溶液

化合物		IUPAC 代码	溶液浓度/(ng/mL)					
			CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
目标 化合物	3,3',4,4'-TeCB	77	0.1	0.5	2	10	40	200
	3,4,4',5'-TeCB	81	0.1	0.5	2	10	40	200
	2,3,3',4,4'-PeCB	105	0.1	0.5	2	10	40	200
	2,3,4,4',5'-PeCB	114	0.1	0.5	2	10	40	200
	2,3',4,4',5'-PeCB	118	0.5	2.5	10	50	200	1000
	2',3,4,4',5'-PeCB	123	0.1	0.5	2	10	40	200
	3,3',4,4',5'-PeCB	126	0.1	0.5	2	10	40	200
	2,2',4,4',6,6',-HxCB	156	0.1	0.5	2	10	40	200
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	157	0.1	0.5	2	10	40	200
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	167	0.1	0.5	2	10	40	200
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	169	0.1	0.5	2	10	40	200
	2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	189	0.1	0.5	2	10	40	200
定量 内标	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB ^a	77L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB ^a	81L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB ^b	105L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB ^b	114L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB ^b	118L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB ^b	123L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB ^b	126L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',6,6',-HxCB ^c	156L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB ^c	157L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB ^c	167L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB ^c	169L	10	10	10	10	10	10
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4',5,6,6'-HpCB ^c	189L	10	10	10	10	10	10	
回收率 内标	¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB	70L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-PeCB	111L	10	10	10	10	10	10
	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	170L	10	10	10	10	10	10
<p>^a 以¹³C₁₂-2,3',4',5'-TePCB为回收率内标。</p> <p>^b 以¹³C₁₂-2,3,3',5,5'-PePCB为回收率内标。</p> <p>^c 以¹³C₁₂-2,2',3,3',4,4',5'-HpCB为回收率内标。</p>								

表 B.8 灵敏度检查标准溶液

化合物		浓度 /(ng/mL)	化合物		浓度 /(ng/mL)
目标化合物	2,3,7,8-TCDD	0.01	定量内标	¹³ C-2,3,7,8-TCDD	16
	2,3,7,8-TCDF	0.01		¹³ C-2,3,7,8-TCDF	16
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.02		¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	16
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.02		¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	16
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.02		¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF	16
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.04		¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	16
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.04		¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	16
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.04		—	—
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.02		¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	16
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.02		¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	16
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.02		¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	16
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.02		¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	16
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.04		¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	32
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.04		¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	32
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.04		¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	32
	OCDD	0.16		¹³ C-OCDD	32
	OCDF	0.16		—	—
	—	—		回收率内标	¹³ C-1,2,3,4-TCDD
—	—	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD	16		

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、图 C.1 和图 C.2。

表 C.1 GC-HRMS 方法中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

时间窗口及目标物	m/z 精确质量数	m/z 类型	元素组成	化合物	
PCDD/Fs	窗口 1	303.901 6	M	$C_{12}H_4^{35}Cl_4O$	TCDF
		305.898 7	M+2	$C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}ClO$	TCDF
		315.941 9	M	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4O$	$^{13}C_{12}$ -TCDF
		317.938 9	M+2	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}ClO$	$^{13}C_{12}$ -TCDF
		319.896 5	M	$C_{12}H_4^{35}Cl_4O_2$	TCDD
		321.893 6	M+2	$C_{12}H_4^{35}Cl_3^{37}ClO_2$	TCDD
		331.936 8	M	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4O_2$	$^{13}C_{12}$ -TCDD
		333.933 9	M+2	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}ClO_2$	$^{13}C_{12}$ -TCDD
	窗口 2	339.859 7	M+2	$C_{12}H_3^{35}Cl_4^{37}ClO$	PeCDF
		341.856 7	M+4	$C_{12}H_3^{35}Cl_3^{37}Cl_2O$	PeCDF
		351.900 0	M+2	$^{13}C_{12}H_3^{35}Cl_4^{37}ClO$	$^{13}C_{12}$ -PeCDF
		353.897 0	M+4	$^{13}C_{12}H_3^{35}Cl_3^{37}Cl_2O$	$^{13}C_{12}$ -PeCDF
		355.854 6	M+2	$C_{12}H_3^{35}Cl_4^{37}ClO_2$	PeCDD
		357.851 6	M+4	$C_{12}H_3^{35}Cl_3^{37}Cl_2O_2$	PeCDD
		367.894 9	M+2	$^{13}C_{12}H_3^{35}Cl_4^{37}ClO_2$	$^{13}C_{12}$ -PeCDD
		369.891 9	M+4	$^{13}C_{12}H_3^{35}Cl_3^{37}Cl_2O_2$	$^{13}C_{12}$ -PeCDD
	窗口 3	373.820 8	M+2	$C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO$	HxCDF
		375.817 8	M+4	$C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O$	HxCDF
		383.863 9	M	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_6O$	$^{13}C_{12}$ -HxCDF
		385.861 0	M+2	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO$	$^{13}C_{12}$ -HxCDF
		389.815 7	M+2	$C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO_2$	HxCDD
		391.812 7	M+4	$C_{12}H_3^{35}Cl_4^{37}Cl_2O_2$	HxCDD
		401.855 9	M+2	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_5^{37}ClO_2$	$^{13}C_{12}$ -HxCDD
		403.852 0	M+4	$^{13}C_{12}H_2^{35}Cl_4^{37}Cl_2O_2$	$^{13}C_{12}$ -HxCDD
	窗口 4	407.784 8	M+2	$C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO$	HpCDF
		409.778 9	M+4	$C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O$	HpCDF
		417.825 3	M	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_7O$	$^{13}C_{12}$ -HpCDF
		419.822 0	M+2	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO$	$^{13}C_{12}$ -HpCDF
		423.776 6	M+2	$C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO_2$	HpCDD

表 C.1 GC-HRMS 方法中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 (续)

时间窗口及目标物		m/z 精确质量数	m/z 类型	元素组成	化合物
PCDD/Fs	窗口 4	425.773 7	M+4	$C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O_2$	HpCDD
		435.816 9	M+2	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_6^{37}ClO_2$	$^{13}C_{12}$ -HpCDD
		437.814 0	M+4	$^{13}C_{12}H^{35}Cl_5^{37}Cl_2O_2$	$^{13}C_{12}$ -HpCDD
	窗口 5	441.742 8	M+2	$C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO$	OCDF
		443.739 9	M+4	$C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O$	OCDF
		457.737 7	M+2	$C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO_2$	OCDD
		459.734 8	M+4	$C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O_2$	OCDD
		469.777 9	M+2	$^{13}C_{12}^{35}Cl_7^{37}ClO_2$	$^{13}C_{12}$ -OCDD
		471.775 0	M+4	$^{13}C_{12}^{35}Cl_6^{37}Cl_2O_2$	$^{13}C_{12}$ -OCDD
	DL-PCBs	窗口 1	289.922 4	M	$C_{12}H_6^{35}Cl_4$
291.919 4			M+2	$C_{12}H_6^{35}Cl_3^{37}Cl$	TeCB
301.962 6			M	$^{13}C_{12}H_6^{35}Cl_4$	$^{13}C_{12}$ -TeCB
303.959 7			M+2	$^{13}C_{12}H_6^{35}Cl_3^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -TeCB
325.880 4			M+2	$C_{12}H_5^{35}Cl_4^{37}Cl$	PeCB
327.877 5			M+4	$C_{12}H_5^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	PeCB
337.920 7			M+2	$^{13}C_{12}H_5^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -PeCB
339.917 8			M+4	$^{13}C_{12}H_5^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -PeCB
窗口 2		325.880 4	M+2	$C_{12}H_5^{35}Cl_4^{37}Cl$	PeCB
		327.877 5	M+4	$C_{12}H_5^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	PeCB
		337.920 7	M+2	$^{13}C_{12}H_5^{35}Cl_4^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -PeCB
		339.917 8	M+4	$^{13}C_{12}H_5^{35}Cl_3^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -PeCB
		359.841 5	M+2	$C_{12}H_4^{35}Cl_5^{37}Cl$	HxCB
		361.838 5	M+4	$C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	HxCB
		371.881 7	M+2	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_5^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -HxCB
		373.878 8	M+4	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -HxCB
窗口 3		359.841 5	M+2	$C_{12}H_4^{35}Cl_5^{37}Cl$	HpCB
		361.838 5	M+4	$C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	C_{12} -HpCB
		371.881 7	M+2	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_5^{37}Cl$	$^{13}C_{12}$ -HpCB
		373.878 8	M+4	$^{13}C_{12}H_4^{35}Cl_4^{37}Cl_2$	$^{13}C_{12}$ -HpCB

表 C.2 二噁英及其类似物的相对保留时间

化合物	保留时间参考物	相对保留时间	
PCDD/Fs	2,3,7,8-TCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	0.999~1.003
	2,3,7,8-TCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	0.999~1.002
	1,2,3,7,8-PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	0.999~1.002
	2,3,4,7,8-PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	0.999~1.002
	1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	0.999~1.002
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.999~1.001
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.998~1.004
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.999~1.001
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.999~1.001
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.999~1.001
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.998~1.004
	1,2,3,7,8,9-HxCDD ^b	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.000~1.019
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.999~1.001
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.999~1.001
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.999~1.001
	OCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	1.001~1.008
	OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	0.999~1.001
DL-PCBs	PCB 81	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 81	0.999~1.002
	PCB 77	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 77	0.999~1.002
	PCB 123	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 123	0.999~1.002
	PCB 118	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 118	0.999~1.002
	PCB 114	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 114	0.999~1.002
	PCB 105	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 105	0.999~1.002
	PCB 126	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 126	0.999~1.002
	PCB 156	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 156	0.999~1.002
	PCB 157	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 157	0.999~1.002
	PCB 167	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 167	0.999~1.002
	PCB 169	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 169	0.999~1.002
	PCB 189	$^{13}\text{C}_{12}$ - PCB 189	0.999~1.002

表 C.3 GC-HRMS 方法中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	$M/(M+2)$	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 ^b	$M/(M+2)$	0.51	0.43	0.59
	7	$(M+2)/(M+4)$	1.05	0.88	1.20
	7 ^c	$M/(M+2)$	0.44	0.37	0.51
	8	$(M+2)/(M+4)$	0.89	0.76	1.02
DL-PCBs	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

^a QC 限为理论离子丰度±15%。
^b 只用于¹³C₁₂-HxCDF。
^c 只用于¹³C₁₂-HpCDF。

表 C.4 GC-MS/MS 方法中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的监测离子对

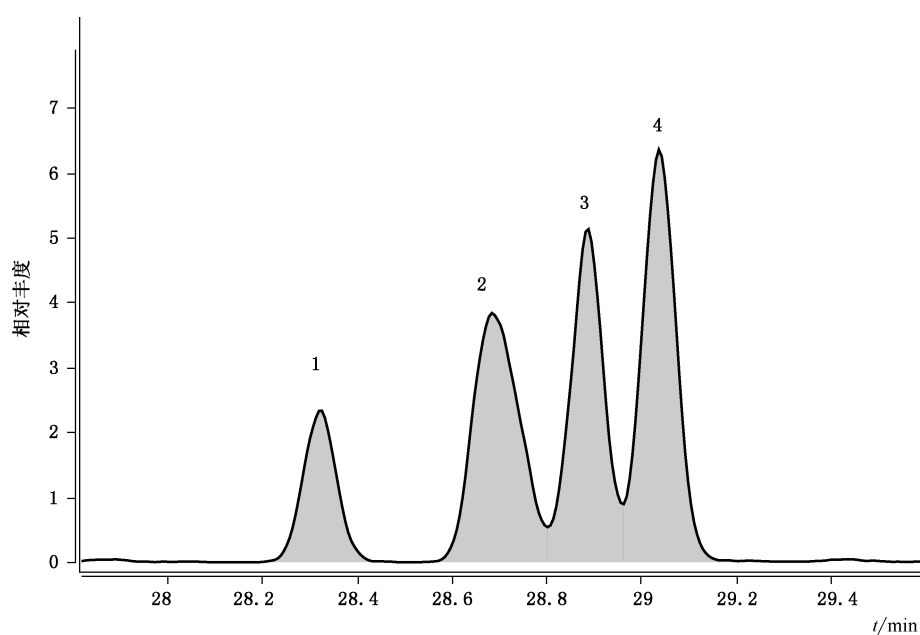
化合物		离子对 1		离子对 2	
		母离子	子离子	母离子	子离子
PCDD/Fs	2,3,7,8-TCDF	303.9	240.9	305.9	242.9
	2,3,7,8-TCDD	319.9	256.9	321.9	258.9
	1,2,3,7,8-PeCDF	339.9	276.9	337.9	274.9
	2,3,4,7,8-PeCDF	339.9	276.9	337.9	274.9
	1,2,3,7,8-PeCDD	355.9	292.9	353.9	290.9
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	373.8	310.9	375.8	312.9
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	373.8	310.9	375.8	312.9
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	373.8	310.9	375.8	312.9
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	389.8	326.9	391.8	328.8
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	389.8	326.9	391.8	328.8
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	389.8	326.9	391.8	328.8
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	373.8	310.9	375.8	312.9
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407.8	344.8	409.8	346.8
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423.8	360.8	425.8	362.8

表 C.4 GC-MS/MS 方法中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的监测离子对 (续)

化合物	离子对 1		离子对 2	
	母离子	子离子	母离子	子离子
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	407.8	344.8	409.8	346.8
OCDD	457.7	394.8	459.7	396.8
OCDF	441.7	378.8	443.7	380.8
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	315.9	251.9	317.9	253.9
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	331.9	267.9	333.9	269.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	351.9	287.9	349.9	285.9
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	351.9	287.9	349.9	285.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	367.9	303.9	365.9	301.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	385.8	321.9	387.8	323.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	385.8	321.9	387.8	323.9
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	385.8	321.9	387.8	323.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	401.8	337.9	403.8	339.8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	401.8	337.9	403.8	339.8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	385.8	321.9	387.8	323.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	419.8	355.8	421.8	357.8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435.8	371.8	437.8	373.8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	419.8	355.8	421.8	357.8
¹³ C ₁₂ -OCDD	469.7	405.8	471.7	407.8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	331.9	267.9	333.9	269.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	401.8	337.9	403.8	339.8
PCB 81	289.9	219.9	291.9	221.9
PCB 77	289.9	219.9	291.9	221.9
PCB 123	323.9	253.9	325.9	255.9
PCB 118	323.9	253.9	325.9	255.9
PCB 114	323.9	253.9	325.9	255.9
PCB 105	323.9	253.9	325.9	255.9
PCB 126	323.9	253.9	325.9	255.9
PCB 167	359.9	289.9	357.8	287.9
PCB 156	359.9	289.9	357.8	287.9
PCB 157	359.9	289.9	357.8	287.9
PCB 169	359.9	289.9	357.8	287.9
PCB 189	393.8	323.8	395.8	325.8
¹³ C ₁₂ -PCB 81	301.9	231.9	303.9	233.9

表 C.4 GC-MS/MS 方法中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的监测离子对 (续)

化合物		离子对 1		离子对 2	
		母离子	子离子	母离子	子离子
DL-PCBs	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 77	301.9	231.9	303.9	233.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 123	335.9	265.9	337.9	267.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 118	335.9	265.9	337.9	267.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 114	335.9	265.9	337.9	267.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 105	335.9	265.9	337.9	267.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 126	335.9	265.9	337.9	267.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 167	371.9	301.9	369.9	299.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 156	371.9	301.9	369.9	299.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 157	371.9	301.9	369.9	299.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 169	371.9	301.9	369.9	299.9
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 189	405.8	335.8	407.8	337.8



说明:

- 1——1,2,3,4-TCDD;
- 2——1,2,3,7/1,2,3,8-TCDD;
- 3——2,3,7,8-TCDD;
- 4——1,2,3,9-TCDD。

图 C.1 TCDD 同分异构体分离度检查色谱图

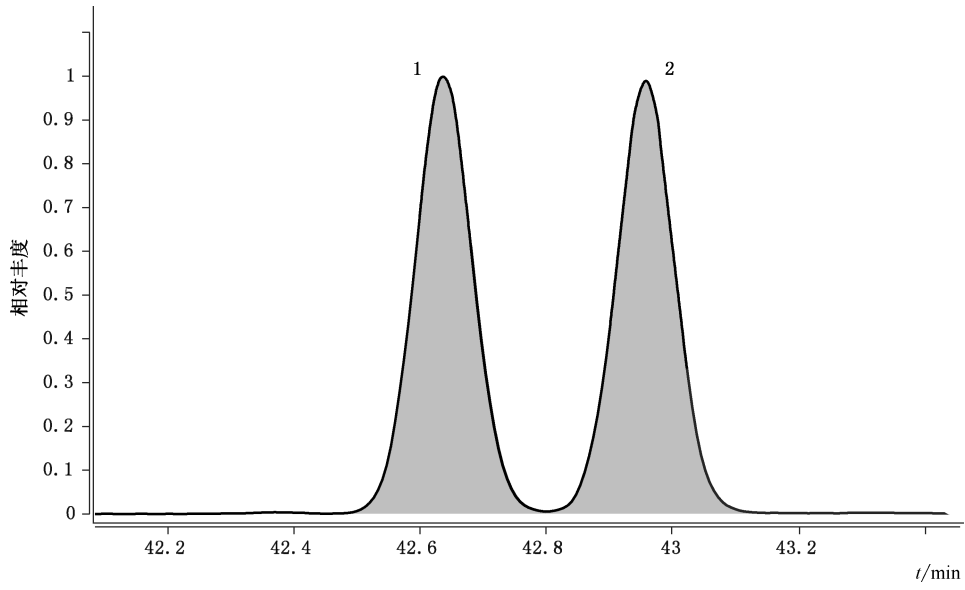
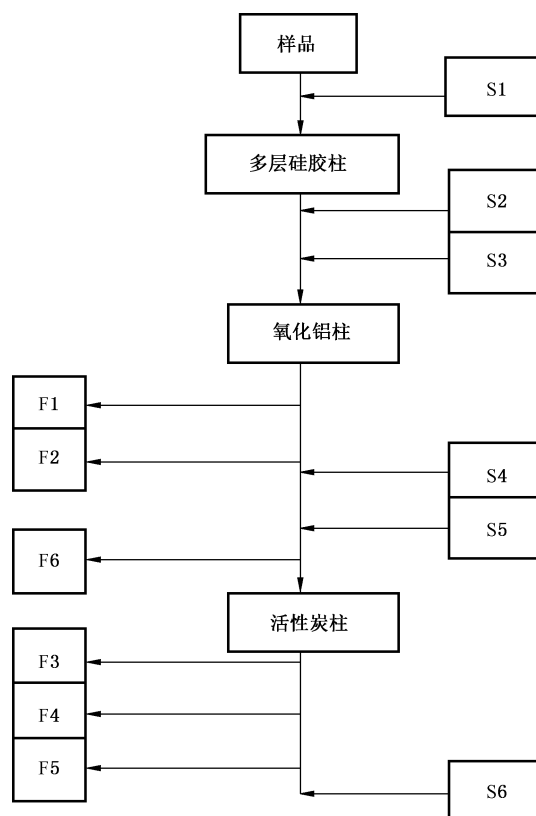


图 C.2 1,2,3,4,7,8-HxCDF(1)和 1,2,3,6,7,8-HxCDF(2)分离度检查色谱图(分离度检查标准溶液)

附录 D
全自动样品净化系统分离净化过程

图 D.1 和表 D.1 为全自动样品净化系统分离净化过程。



说明：

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

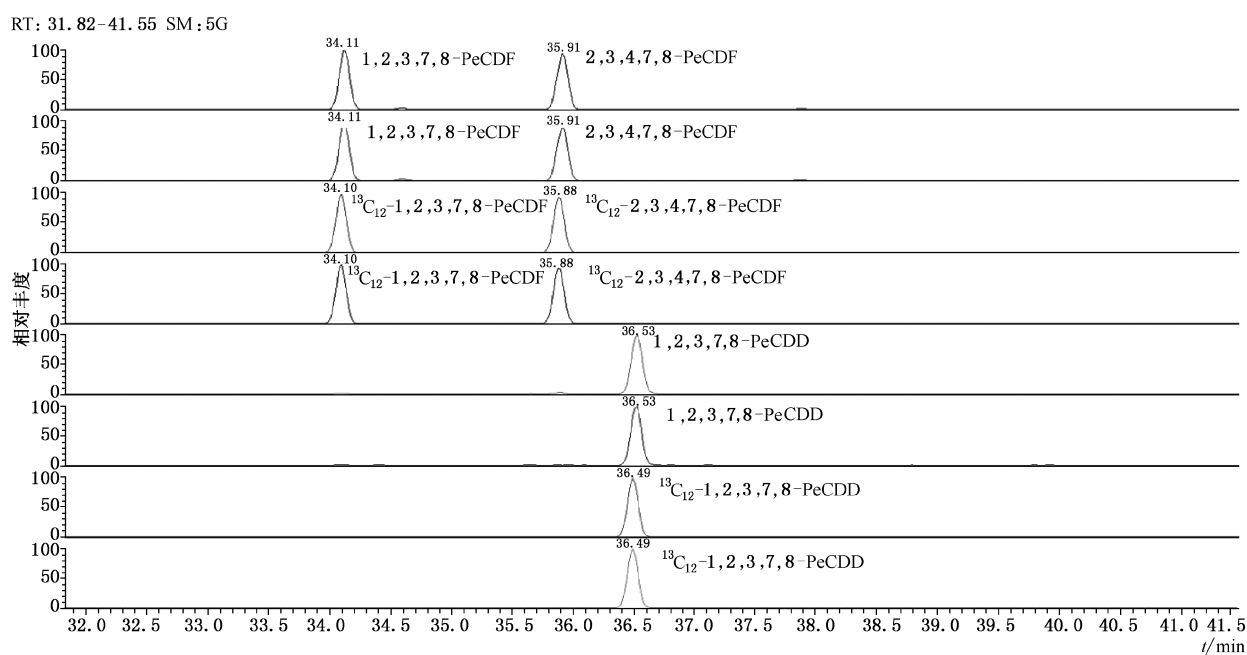
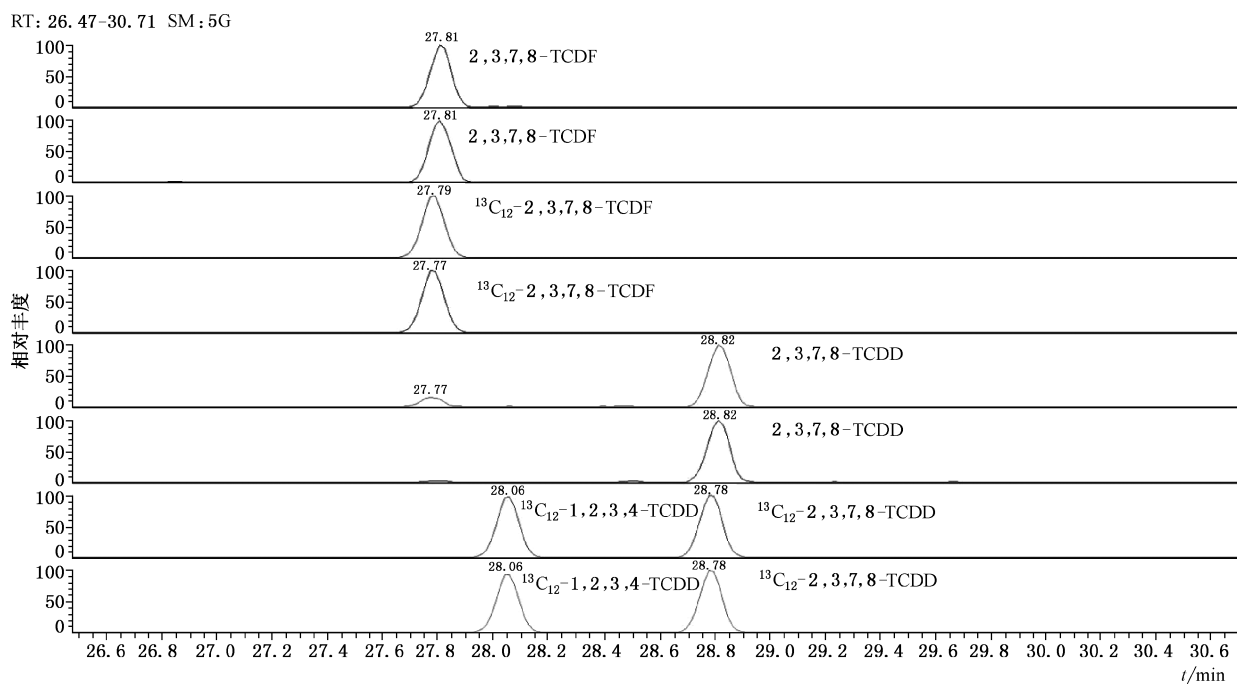
图 D.1 全自动样品净化系统洗脱过程

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

附录 E 标准溶液色谱图

图 E.1~图 E.9 为 GC-HRMS 方法的色谱图;图 E.10 和图 E.11 分别为 GC-MS/MS 方法中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的总离子流图。



RT: 40.74–46.43 SM:5G

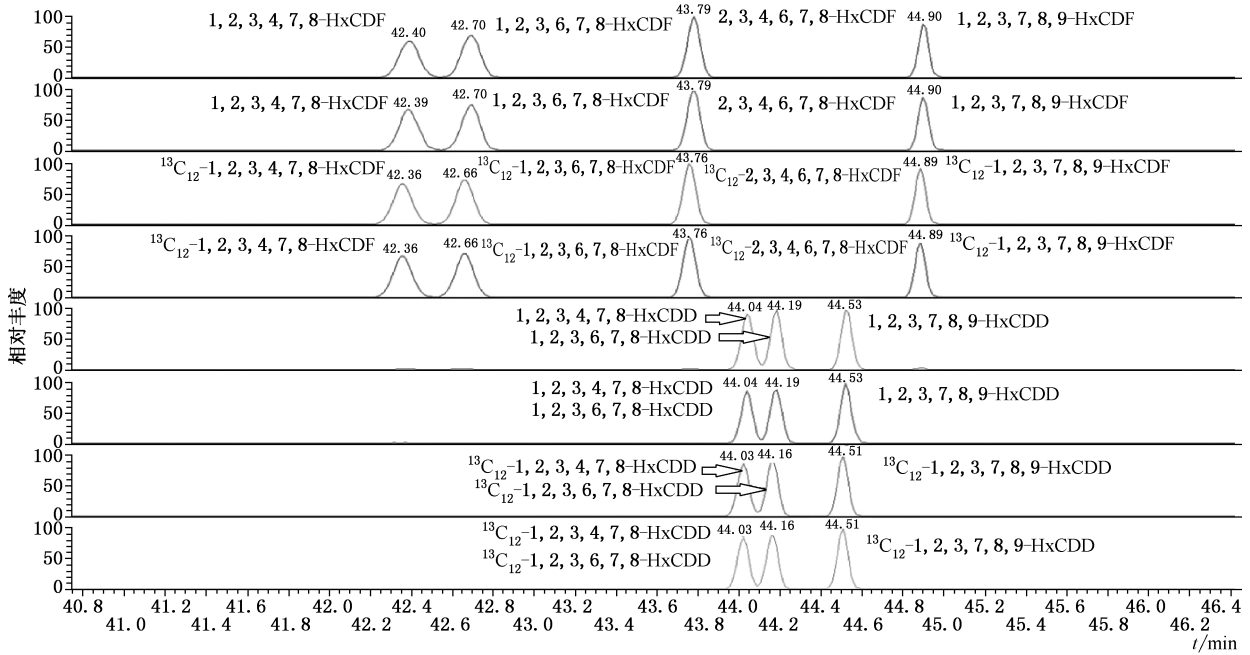


图 E.3 六氯取代 PCDD/Fs 化合物的 GC-HRMS 色谱图 (校正标准溶液 CS3)

RT: 44.27–51.97 SM:9G

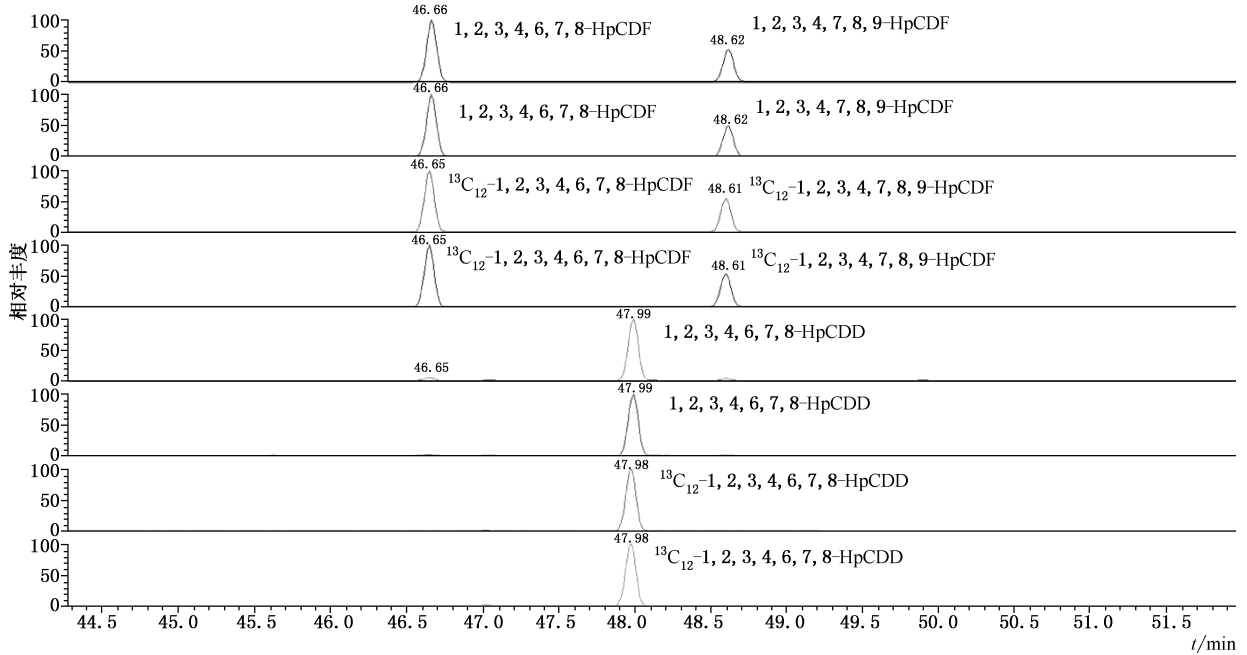


图 E.4 七氯取代 PCDD/Fs 化合物的 GC-HRMS 色谱图 (校正标准溶液 CS3)

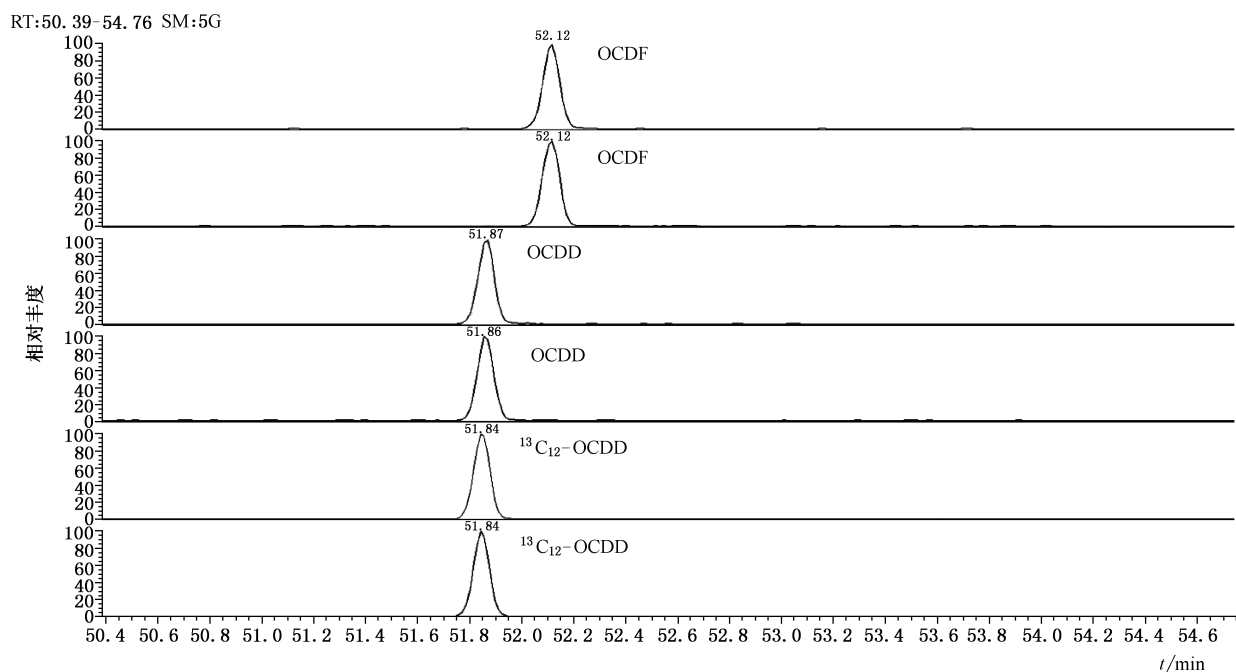


图 E.5 八氯取代 PCDD/Fs 化合物的 GC-HRMS 色谱图(校正标准溶液 CS3)

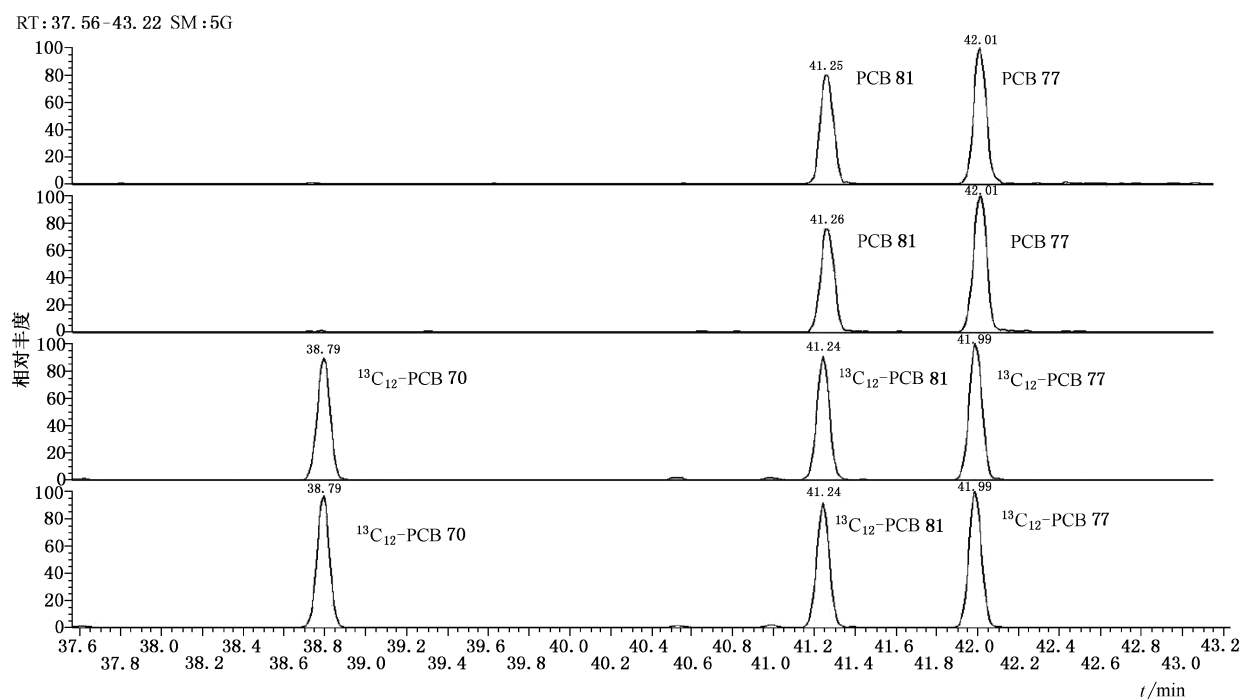


图 E.6 四氯取代 DL-PCBs 化合物的 GC-HRMS 色谱图(校正标准溶液 CS3)

RT:39.86-49.41 SM:7G

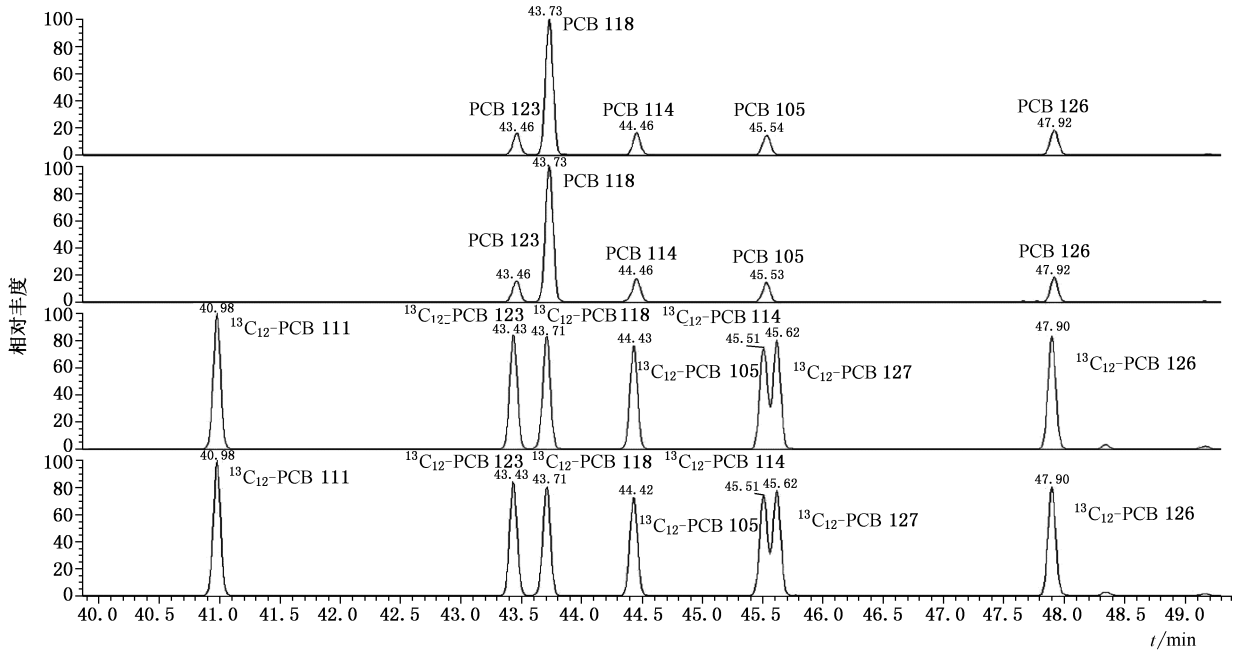


图 E.7 五氯取代 DL-PCBs 化合物的 GC-HRMS 色谱图(校正标准溶液 CS3)

RT:47.84-54.26 SM:7G

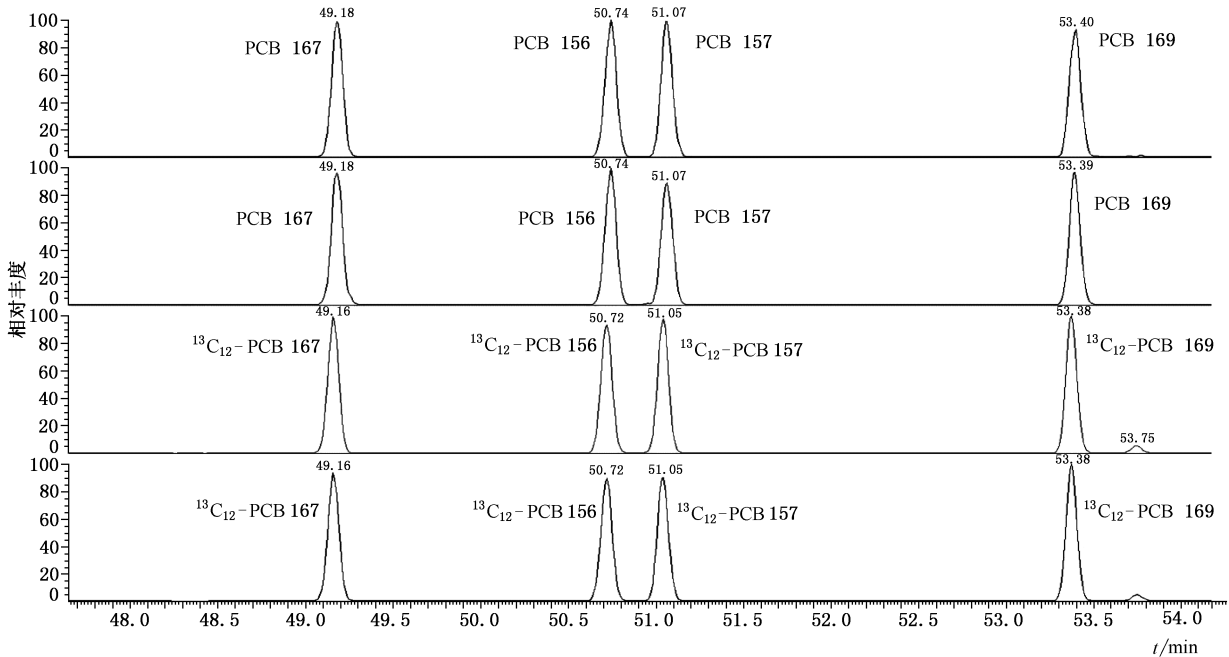


图 E.8 六氯取代 DL-PCBs 化合物的 GC-HRMS 色谱图(校正标准溶液 CS3)

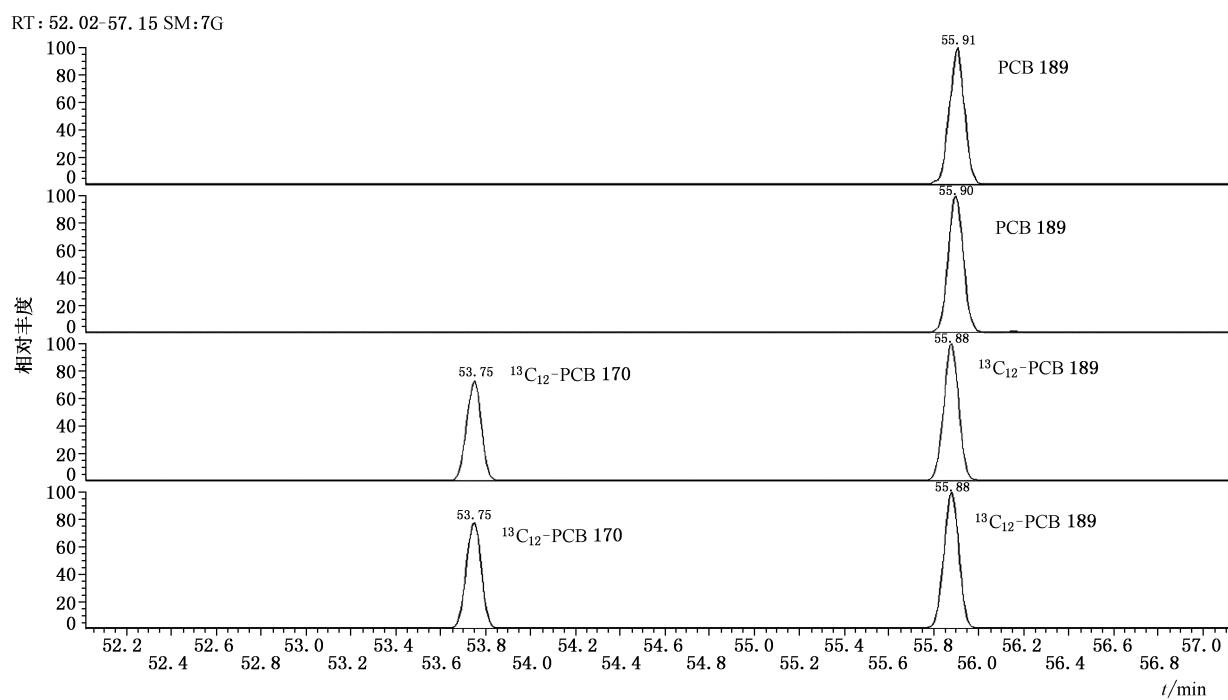
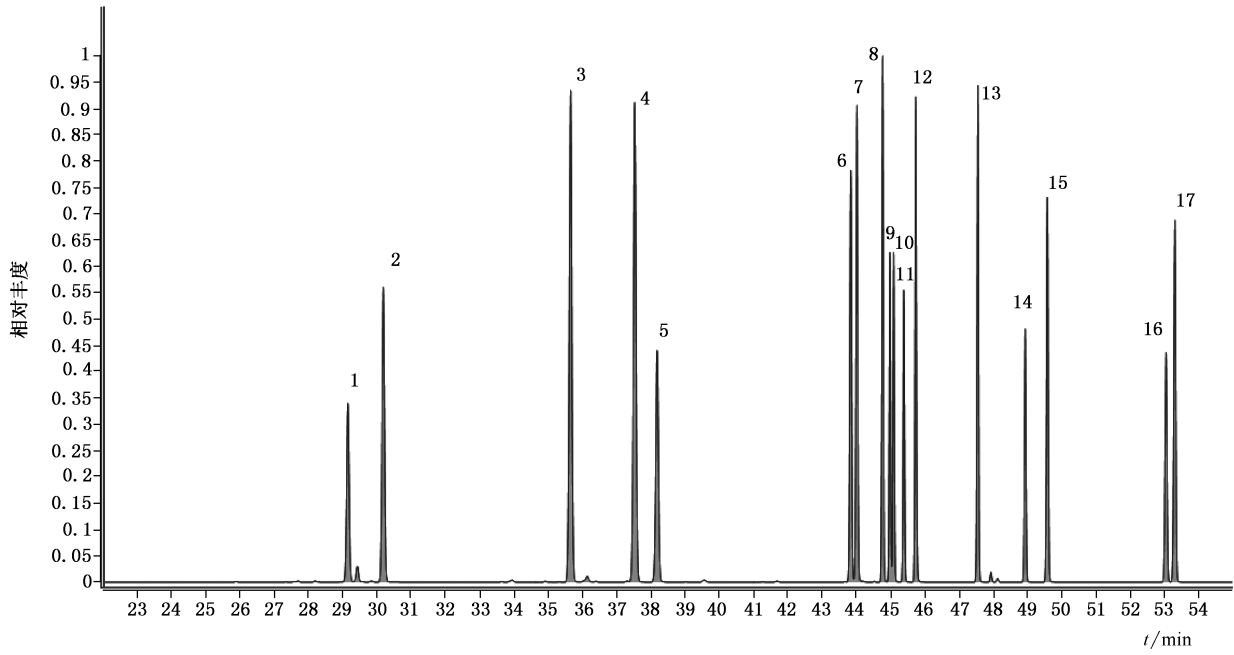


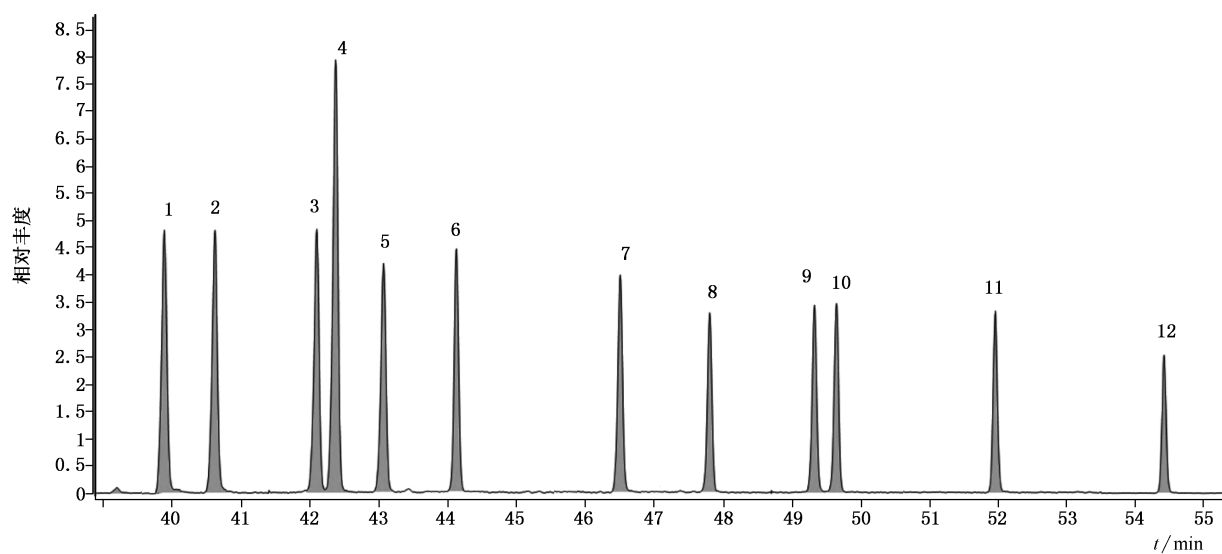
图 E.9 七氯取代 DL-PCBs 化合物的 GC-HRMS 色谱图(校正标准溶液 CS3)



说明:

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| 1—2,3,7,8-TCDF; | 10—1,2,3,6,7,8-HxCDD; |
| 2—2,3,7,8-TCDD; | 11—1,2,3,7,8,9-HxCDD; |
| 3—1,2,3,7,8-PeCDF; | 12—1,2,3,7,8,9-HxCDF; |
| 4—2,3,4,7,8-PeCDF; | 13—1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; |
| 5—1,2,3,7,8-PeCDD; | 14—1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; |
| 6—1,2,3,4,7,8-HxCDF; | 15—1,2,3,4,7,8,9-HpCDF; |
| 7—1,2,3,6,7,8-HxCDF; | 16—OCDD; |
| 8—2,3,4,6,7,8-HxCDF; | 17—OCDF。 |
| 9—1,2,3,4,7,8-HxCDD; | |

图 E.10 17 种 PCDD/Fs 的 GC-MS/MS 总离子流图谱



说明:

- | | |
|-------------|--------------|
| 1——PCB 81; | 7——PCB 126; |
| 2——PCB 77; | 8——PCB 167; |
| 3——PCB 123; | 9——PCB 156; |
| 4——PCB 118; | 10——PCB 157; |
| 5——PCB 114; | 11——PCB 169; |
| 6——PCB 105; | 12——PCB 189。 |

图 E.11 12 种 DL-PCB 的 GC-MS/MS 总离子流图谱