

《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨
气相色谱-高分辨质谱法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨
质谱法》
标准编制组
二〇二五年五月

项目名称：环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法

项目统一编号：2019-L-23

承担单位：国家环境分析测试中心、浙江省生态环境监测中心

编制组主要成员：许鹏军、郑森、刘浩然、徐永年、毛燕青、齐丽、闫岩、
杜兵、巩宏平、李沐霏。

华南环境科学研究所技术管理负责人：韩静磊、谢丹平

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准修订的必要性分析	3
2.1	二噁英类的环境危害	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	5
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	6
3	国内外相关分析方法研究	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2	国内相关分析方法研究	43
3.3	文献资料研究	46
4	标准修订的基本原则和技术路线	46
4.1	标准修订的基本原则	46
4.2	标准修订的技术路线	46
5	方法研究报告	47
5.1	方法研究的目标	47
5.2	术语和定义	51
5.3	方法原理	54
5.4	干扰和消除	55
5.5	试剂和材料	55
5.6	仪器和设备	60
5.7	样品	64
5.8	分析步骤	81
5.9	结果计算与表示	85
5.10	方法参数	93
5.11	质量保证和质量控制	110
6	方法比对	114
6.1	方法比对方案	114
6.2	方法比对过程及结论	114
7	方法验证	119
7.1	验证单位概况	119
7.2	方法验证方案	126

7.3 方法验证过程	129
7.4 方法验证结论	129
8 与开题报告的差异说明	137
9 标准征求意见稿技术审查情况	137
10 标准实施建议	137
11 参考文献	137
附件一	142
方法验证报告	142

《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，适应国家生态环境保护工作需要，完善国家生态环境标准体系，加强环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气中二噁英类的污染防治和环境管理，规范二噁英类的测定方法，2019年4月，生态环境部生态环境监测司下达了《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HJ 77.2-2008）》的制修订任务，项目统一编号为2019-L-23，制修订工作由国家环境分析测试中心承担，协作单位为浙江省生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2019年4月，接到任务后，项目承担单位立即成立标准编制组。标准编制组成员均为国家环境保护二噁英污染控制重点实验室的骨干技术人员，具有多年二噁英等持久性有机污染物（POPs）分析研究经验。协作单位是HJ 77.1和HJ 77.4标准制修订的承担单位，成员长期从事POPs分析与研究工作，具有丰富的二噁英类分析经验。

1.2.2 查询国内外相关标准和修订意见征集

标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，积极开展国内外相关标准调研，包括国际标准化组织、美国环境保护署、欧洲及日本的环境二噁英类分析方法标准，我国环境质量标准、相关行业大气污染物排放控制标准等，环境二噁英类分析方法比较成熟，重点关注各国分析方法标准的发展和修订历程。2019年5月~6月，标准编制组面向全国各级生态环境监测部门、中国科学院相关研究所、高等院校、第三方检测机构等从事环境中二噁英类分析和研究的单位征求标准修订意见，共收到来自9家单位的112条修订意见。经整理发现，虽然原标准在发布后的十余年间，为我国固定污染源二噁英类自行监测和执法监测、环境背景点二噁英类履约监测提供了重要的技术支撑，但也存在三点不足，一是质量控制措施和要求不够细化，二是未能跟进分析化学新技术和新装置的快速发展，三是未能与环境质量标准和排放标准有效衔接。

1.2.3 组织专家论证，确定标准制修订技术路线和原则

2019年6月28日，国家环境分析测试中心和浙江省生态环境监测中心在杭州共同组织召开环境介质中二噁英类测定方法标准制修订工作专家论证会，标准编制组在会上明确了制修订工作的技术路线、原则及内容。专家组听取了标准主编单位所作的标准草案内容介绍，

经质询、讨论，针对《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ 77.2-2008）的制修订工作形成以下论证意见：

- （一）、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；
- （二）、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- （三）、标准定位基本准确，技术路线合理可行。

论证委员会通过该标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议如下：

1、方法的适用范围为环境空气、无组织排放监控点环境空气和固定污染源排放废气中二噁英类的测定。

2、依据方法适用范围，选择环境空气和至少三类代表性的污染源排放废气样品进行方法验证；增加修订方法和原方法实验结果的比对，根据六家实验室验证结果和积累数据确定质量控制指标。

3、标准内容与其他三个相关标准保持一致。

4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）、《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

标准编制组按照专家意见，优化了样品采集和分析技术，选择有代表性的实际样品开展了方法验证和比对试验，确定了方法质量控制指标。在标准内容方面，与其他三个标准保持一致，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[1]的规定撰写标准文本和编制说明。

1.2.4 制定方法试验方案，开展实验室内研究试验

根据开题论证会意见及 HJ 168-2020 标准的要求，制定标准方法试验方案，优化样品采集和分析技术，完成了实验室内方法参数的验证试验，对原方法和新方法开展了比对试验。

1.2.5 组织开展方法验证工作

2020 年 10 月～2021 年 12 月，标准编制组制定了实验室间方法验证方案，制备了用于实验室间方法验证的环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气样品。2022 年 3 月～12 月，生态环境部华南环境科学研究所、重庆市生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、天津市生态环境监测中心、中国科学院大连化学物理研究所、国环绿洲（固安）环境科技有限公司 6 家实验室开展了方法验证试验，标准编制组对验证试验数据进行汇总和分析，编写了《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法》方法验证报告。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2023 年 1 月～2024 年 3 月，标准编制组在查询、梳理国内外相关标准和资料，基于实验室内和实验室间方法验证的数据，完成了《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法》标准征求意见稿和编制说明。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2025 年 4 月 10 日，生态环境部生态环境监测司主持召开了标准征求意见稿技术审查会

(视频会)。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- (一)、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；
- (二)、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研；
- (三)、标准具有科学性、适用性和可操作性，方法验证内容较完善。

专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，建议按照以下意见修改完善：

1、标准文本中完善方法检出限、含氧量和含湿量测定、样品采集、样品保存时间、净化步骤等条款内容；

2、编制说明中补充提取内标回收率实验室间验证结果、附录 I 计算依据；对照标准文本同步修编编制说明内容；

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010) 对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组根据专家意见对标准文本和编制说明进行了修改完善，具体见“9 标准征求意见稿技术审查情况”。

2 标准修订的必要性分析

2.1 二噁英类的环境危害

2.1.1 二噁英类的理化性质

二噁英类是由多氯代二苯并-对-二噁英 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, 简称 PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofurans, 简称 PCDFs) 两大类化合物组成的，是由 2 个或 1 个氧原子联接 2 个被氯原子取代的苯环组成的含氧三环氯代芳香族化合物。图 2-1 为二噁英类的母体结构，其中 2 个苯环上的 8 个氢原子可被氯原子取代，因取代个数和位置的不同而形成众多同类物，其中 PCDDs 有 75 种同类物，PCDFs 有 135 种同类物，所以二噁英类包括 210 种同类物，见表 2-1。

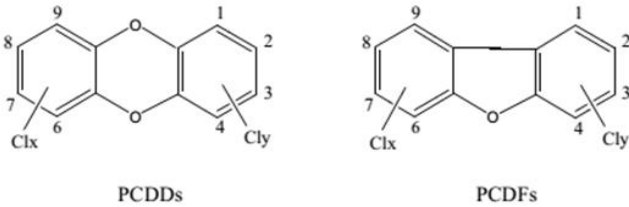


图 2-1 二噁英类的化学结构式

表 2-1 二噁英类名称及异构体数目

序号	化合物名称	化合物简称	分子式	异构体数目
1	一氯代二苯并-对-二噁英	M ₁ CDDs	C ₁₂ H ₇ ClO ₂	2

序号	化合物名称	化合物简称	分子式	异构体数目
2	二氯代二苯并-对-二噁英	D ₂ CDDs	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	10
3	三氯代二苯并-对-二噁英	T ₃ CDDs	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O ₂	14
4	四氯代二苯并-对-二噁英	T ₄ CDDs	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	22
5	五氯代二苯并-对-二噁英	P ₅ CDDs	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	14
6	六氯代二苯并-对-二噁英	H ₆ CDDs	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	10
7	七氯代二苯并-对-二噁英	H ₇ CDDs	C ₁₂ HCl ₇ O ₂	2
8	八氯代二苯并-对-二噁英	O ₈ CDD	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	1
9	多氯代二苯并-对-二噁英	PCDDs	/	75
10	一氯代二苯并呋喃	M ₁ CDFs	C ₁₂ H ₇ ClO	4
11	二氯代二苯并呋喃	D ₂ CDFs	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O	16
12	三氯代二苯并呋喃	T ₃ CDFs	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O	28
13	四氯代二苯并呋喃	T ₄ CDFs	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	38
14	五氯代二苯并呋喃	P ₅ CDFs	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	28
15	六氯代二苯并呋喃	H ₆ CDFs	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	16
16	七氯代二苯并呋喃	H ₇ CDFs	C ₁₂ HCl ₇ O	4
17	八氯代二苯并呋喃	O ₈ CDF	C ₁₂ Cl ₈ O	1
18	多氯代二苯并呋喃	PCDFs	/	135
注：/表示无此项内容。				

在室温下，二噁英类呈无色结晶态，具有较高的正辛醇-水分配系数和吸附系数，挥发性较弱，极难溶于水，易溶于大部分有机溶剂和脂肪，是一类非常稳定的亲脂性固体化合物^[2]，容易在生物体内累积并伴随食物链传递和放大^[3]。该类物质化学性质稳定，熔点较高，在环境中难以降解，具有较长的物理、化学和生物降解周期，其在人体内的半衰期可达 1 a~10 a，并可经过长距离传输，分布于地球各处。

2.1.2 二噁英类的环境危害及来源

二噁英类危害人体的主要途径是排放到环境空气中的二噁英类吸附在颗粒物上，沉降到水体和土壤表面，然后通过食物链的富集作用进入生物体内。二噁英类具有强烈的致癌、致畸、致突变（三致）作用。二噁英类具有内分泌干扰毒性，能够引起雌性动物卵巢功能障碍，抑制雌激素，使雌性动物不孕、胎仔减少、流产等；能够引起雄性动物的精细胞减少、成熟精子退化、雄性动物雌性化等。二噁英类具有免疫毒性，可引起动物胸腺萎缩、细胞免疫与体液免疫功能降低等。二噁英类还能引起皮肤损害，在暴露的实验动物和人群身上可观察到皮肤过度角化、色素沉着以及氯痤疮等的发生。二噁英类染毒的动物可出现肝脏肿大，实质细胞增生与肥大，严重时可导致变性和坏死。二噁英类危害的另一个特点是它的长期性和隐匿性，在表现出明显的症状之前有一个漫长的潜伏过程，还可能影响受害者的子孙后代。

环境中的二噁英类主要以混合物形式存在，因此在对其毒性进行评价时，国际上将各二噁英类同类物与 2,3,7,8-T₄CDD 对芳香烃受体（AhR）的亲性能之比，称为毒性当量因子（TEF），毒性当量质量浓度（TEQ）为各二噁英同类物质量浓度折算为相当于 2,3,7,8-T₄CDD 毒性的等价质量浓度，是质量浓度与对应的 TEF 的乘积。各国及国际组织均可根据其各自试验条件制定相应的 TEF 值，北大西洋公约组织于 1989 年率先制定了 2,3,7,8-氯代二噁英类有毒异构体的国际毒性当量因子（I-TEF）^[4]，世界卫生组织（WHO）于 1998 年、2005 年和 2022 年修订过三次 WHO-TEF。

二噁英类是《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首批受控的物质，对于二噁英类的消除和减排已成为各国环境政策研究的重点任务。二噁英类是人类活动及工业化过程中非有意生成的副产物，进而排放至环境中，分工业来源和非工业来源。其形成主要与燃烧过程和氯代芳香族化合物的生产、使用和处理有关。工业来源主要包括城市生活垃圾、固体废弃物（含废弃塑料）、工业锅炉的焚烧；金属的生产与回收；生产杀虫剂、防腐剂、除草剂和油漆添加剂等化工过程以及造纸工业的漂白过程等。非工业来源主要有汽油的不完全燃烧、家庭燃料、光化学反应及生化反应等。通过对 POPs 的调查发现，焚烧和燃烧过程被认为是二噁英类的首要来源。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 相关生态环境保护工作的需要

原环境保护部已于 2008 年发布了不同环境介质中二噁英类的监测分析方法，其中包括《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ 77.2-2008）。2010 年 11 月，九部委联合发布《关于加强二噁英污染防治的指导意见》提出二噁英污染防治的路线图和时间表，要在京津冀、长三角、珠三角等重点区域开展二噁英类排放总量控制试点工作。到 2015 年，我国建立了比较完善的二噁英类污染防治体系和长效监管机制，重点行业二噁英类排放强度降低 10%，基本控制了二噁英类排放增长趋势。随着中国生活垃圾焚烧处理能力的快速增长，我国从调查研究、法律法规、技术升级等方面采取各种二噁英类削减控制措施，均取得了良好的效果。2017 年，为掌握生活垃圾焚烧行业二噁英类排放状况，加强环保监管，督促企业全面达标排放，提高企业环保意识，消除公众疑虑，原环境保护部下达《关于开展全国生活垃圾焚烧厂二噁英排放监督性监测工作的通知》。目前，在生活垃圾焚烧行业，二噁英类有组织排放达标率稳步提升，已经取得了显著的减污治污成效。下一步，随着二噁英类排放清单的不断完善，在不同行业开展固定污染源有组织排放废气二噁英类调查监测的需求将与日俱增。不同行业污染控制标准规定的基准氧含量不同，对污染物排放浓度的折算方法也不同。因此，有必要对本标准进行修订，进一步提升监测方法对不同类型固定污染源有组织排放废气监测的适用性。

2.2.2 国际履约的需要

基于二噁英类的环境危害性，联合国环境规划署将其污染问题列为全球重大环境问题之一，二噁英类是斯德哥尔摩公约确定的首批受控 POPs 之一。该公约要求每个缔约国明确 POPs 的主要来源和环境污染水平，研究其对环境及人体健康的负面影响和危害，开展削减技

术研发,逐步削减二噁英类等 POPs 的排放。我国是履行斯德哥尔摩公约的缔约国,每年例行开展环境空气背景点、城市点和农村点二噁英履约监测。近年来,随着我国空气质量的改善,大气中二噁英类的浓度水平持续下降,为满足背景点环境空气监测对方法灵敏度的要求,有必要对本标准进行修订,进一步提升监测方法的技术水平和效能。

2.2.3 相关生态环境标准的要求

在 HJ 77.2-2008 标准发布后,我国相继发布了《环境二噁英类监测技术规范》(HJ 916-2017)^[5]、《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014)^[6],修订了《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194-2017)^[7],对环境二噁英类监测技术体系提出了新的要求。相关行业污染物排放标准中二噁英排放限值收严,如《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2014)^[8],2001 年规定的排放限值为 1.0 ng TEQ/m³,2014 年修改单中调整为 0.1 ng TEQ/m³;部分行业新增了排放标准,如《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574-2015)^[9]、《火葬场大气污染物排放标准》(GB 13801-2015)^[10]、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)^[11]等。HJ 168-2020 标准发布后,对监测方法质量保证/质量控制和方法验证等方面提出了新的要求。因此,有必要对本标准进行修订,更好地满足排放标准和监测标准要求。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

2.3.1 现行标准的实施情况

我国于 2008 年发布了《水质 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.1-2008)^[12]、《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.2-2008)^[13]、《固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.3-2008)^[14]和《土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.4-2008)^[15]四项二噁英类分析方法标准,为我国环境介质中二噁英类测定提供了依据。十余年间,该系列分析方法得到了广泛的应用,是近些年国家发布的二噁英类相关污染控制标准及污染防治工作中指定的分析方法,有力支撑了我国固定污染源自行监测、生活垃圾焚烧行业二噁英排放执法监测、国际履约监测等工作,科学指导了我国社会化检测机构开展二噁英类检测工作。

2.3.2 现行标准存在的主要问题

1、质量控制措施和要求不够细化

随着我国环境管理的日趋严格以及监测能力的提高,对分析标准的科学性和检测数据的质量提出更高要求,监测数据已成为环境执法和行政处罚的重要依据。HJ 77.2-2008 标准质量控制措施中有关采样内标添加、采样时间、样品保存时间、检出限的计算及与排放限值的比较、空白试验等的说明不够清晰,有的与 HJ 168-2020 标准的相关规定不一致,需补充完善质量保证和质量控制要求,对方法的检出限、测定下限及方法准确度等做出规定。

2、未能跟进分析化学新技术和新装置的快速发展

随着分析测试技术的快速发展,环境二噁英类样品的采集、提取、净化、分析技术和装

置越来越自动化、集约化、商品化，HJ 77.2-2008 标准的分析技术以手动操作为主，消耗人力、材料和时间，不利于检测工作效率的提升。需要提升现行标准技术的适用性和便捷性，例如在样品提取过程中，以加压流体萃取代替耗时长、溶剂用量大的索氏提取；在样品净化过程中，进一步优化样品净化及分离条件，以样品自动净化系统代替手工净化方法等。

3、未能与环境质量标准和排放标准有效衔接

HJ 77.2-2008 标准发布时，只有生活垃圾焚烧、危险废物焚烧行业污染控制标准中规定了基准氧含量，为 11%，用于对废气污染物排放浓度的折算，将 11%写入标准主要是针对生活垃圾、危险废物焚烧行业。2008 年以后，《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）^[16]、《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》（GB 28662-2012）修改单^[17]、《炼钢工业大气污染物排放标准》（GB 28664-2012）^[18]、《轧钢工业大气污染物排放标准》（GB 28665-2012）修改单^[19]等相继规定了不同的基准氧含量。此外，《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》（GB 31574-2015）^[9]未规定基准氧含量，而是规定了“单位产品基准排气量”，用于对废气污染物排放浓度的折算。还有部分行业既未规定基准氧含量，又未规定单位产品基准排气量，无需对废气污染物排放浓度进行折算。因此，本标准应对废气污染物排放浓度的折算方法重新规定。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国际上关于环境介质中二噁英类的分析方法比较成熟，美国、欧洲、日本等国家和地区在上世纪 90 年代就推出了相关分析方法标准，如表 3-1 所列，本标准与上述标准相同，所有方法都是基于同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱测定技术。同位素稀释法主要根据天然化合物与其同位素内标具有相同的化学性质，采样前、样品提取前将已知质量的同位素内标加入样品中，在一系列化学分离过程中，同位素内标与目标化合物具有相同的吸附、分配行为，可示踪目标化合物的损失，保证准确定量；利用目标化合物的保留时间、精确质量数、同位素离子丰度比定性，方法选择性强。1995 年，国际计量委员会物质质量咨询委员会确认了同位素稀释质谱法是具有权威性的化学计量方法。

加入同位素内标后，液体样品经过萃取，气体样品经过富集后提取，固体样品经过提取，再进行样品净化，最后使用高分辨气相色谱（HRGC）-质谱测定。对于二噁英类浓度较高的样品或为实现低成本大规模筛查的样品，可使用低分辨质谱（LRMS）测定，其余均使用双聚焦高分辨磁质谱（HRMS）测定。

3.1.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法概述

1、美国

美国的分析方法标准全部出自美国环境保护署（USEPA），较早的二噁英类分析方法标准是 Method 513 和 Method 613，513 方法发布于 1990 年，适用于饮用水，613 方法发布于 1984 年，适用于城市污水和工业废水，但其目标化合物只分析 2,3,7,8-T₄CDD 一个同类物。样品经萃取、净化后，饮用水中二噁英类浓度相对较低，故 513 方法使用灵敏度和精密度较

高的 HRMS 测定;对于城市污水和工业废水,613 方法使用 LRMS 或 HRMS 测定均可。Method TO-9A 发布于 1989 年,最新的是 1999 年修订版,适用于环境空气,目标化合物包括 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体(以下简称 17 种同类物和 8 组同族体),此外还包括几种可获得标准物质的 2,3,7,8 位溴代、混合溴氯代二噁英同类物,全部使用 HRMS 测定。Method 0023A 是固定污染源废气中二噁英类的采样方法标准,最新的 1996 年版,是在 1980 年美国《Test methods evaluating solid waste, physical/chemical methods》(SW-846)体系中 0023 方法基础上修订的,包含了样品提取方法,参考 Method 8290A 进行样品净化和测定,因此其同位素内标体系沿用的是 8290A 方法,目标化合物包括 17 种同类物和 8 组同族体,使用 HRMS 测定。Method 8280B 和 Method 8290A 主要适用于水和固体样品分析,最早发布于 1994 年,8280 方法适用于水、土壤、飞灰、化学废物(如反应釜残渣、燃油、污泥等),2007 年修订为 8280B 版,8290 方法在此基础上增加了沉积物、纸浆、鱼组织和人体脂肪组织等,2007 年修订为 8290A 版,两个标准目标化合物都是 17 种同类物和 8 组同族体,所不同的是 8280 方法使用 LRMS 测定,8290 方法使用 HRMS 测定。Method 1613B 与 8290A 方法类似,适用于水、土壤、沉积物、污泥、生物组织等样品的二噁英类分析,最早发布于 1994 年,1997 年修订为 1613B 版,使用 HRMS 测定 17 种同类物和 8 组同族体,但与 8290A 方法的同位素内标体系不同。

2、国际标准化组织(ISO)

ISO 发布了 2 项二噁英类分析方法标准。2004 年发布的 18073 方法适用于水和废水中二噁英类的测定,目标化合物包括 17 种同类物和 8 组同族体,使用 HRMS 测定。2013 年发布、2023 年修订的 13914 方法适用于土壤、处理后的生物废弃物、污泥中二噁英类的测定,目标化合物包括 17 种同类物和 8 组同族体,还包括 12 种二噁英类多氯联苯(dl-PCBs),使用 HRMS 测定。

3、欧洲

欧洲标准化委员会发布了 2 项二噁英类分析方法标准。BS EN 1948 方法陆续发布了 5 部分,2006 年发布的 Part 1~3,适用于固定污染源废气,Part 1 规定了 3 种废气采集方法,Part 2 规定了样品提取和净化方法,Part 3 使用 HRMS 测定 17 种同类物和 8 组同族体;2010 年发布的 Part 4 是固定污染源废气中 dl-PCBs 的采样和分析方法,2013 年进行了修订;2015 年发布的 Part 5 是 PCDD/Fs 和 dl-PCBs 的长期连续采样方法。BS EN 16000 方法适用于室内空气,其中的 Part 12~14 分别发布于 2008~2009 年,规定了 17 种同类物和 8 组同族体、12 种 dl-PCBs 的采样、样品提取净化、HRMS 测定方法。

4、日本

日本工业标准调查会发布的 JIS 标准,在美国和欧洲现有标准的基础上,采用了 WHO 的新规定,将 dl-PCBs 也纳入二噁英类的监测范畴,2005 年发布的 JIS K 0311 方法,适用于固定污染源废气,规定了 3 种废气采集方法,目标化合物包括 17 种同类物和 8 组同族体,以及 12 种 dl-PCBs。1998 年发布的 JIS K 0312 方法,适用于工业用水和废水,在上述目标化合物的基础上,又增加了 2 种 2 邻位 PCBs(PCB 170 和 PCB 180),全部使用 HRMS 测定,两个标准在 2008 年、2020 年进行了 2 次修订。此外,日本环境省还发布了一系列二噁英类分析标准(日语版),如大气环境调查程序、土壤调查程序、底质调查程序,目标化合

物均包括 PCDD/Fs 和 dl-PCBs。

表 3-1 主要国家、地区及国际组织的环境二噁英类监测标准

国家/地区	标准名称	适用介质	目标化合物	分析仪器
美国环境保护署 (USEPA)	Method 513-1990 ^[20] : Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin in drinking water by gas chromatography with high resolution mass spectrometry	饮用水	2,3,7,8-T ₄ CDD	HRGC-HRMS
	Method 613-1984 ^[21] : Organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater—2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	城市污水、工业废水		HRGC-LRMS 或 HRGC-HRMS
	Method TO-9A-1999 ^[22] : Determination of polychlorinated, polybrominated and brominated/chlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and dibenzofurans in ambient air	环境空气	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体, 部分 2,3,7,8 位溴代、混合溴氯代二噁英同类物	HRGC-HRMS
	Method 0023A-1996 ^[23] : Sampling method for polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins and polychlorinated dibenzofuran emissions from stationary sources	固定污染源废气 (仅采样)	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体	参 照 Method 8280B 或 Method 8290A
	Method 8280B-2007 ^[24] : Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/low-resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS)	水、土壤、飞灰、化学废物 (反应釜残渣、燃油、污泥)		HRGC-LRMS
	Method 8290A-2007 ^[25] : Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS)	水、土壤、沉积物、纸浆、飞灰、污泥、燃油、反应釜残渣、鱼组织、人体脂肪组织		HRGC-HRMS
	Method 1613B-1997 ^[26] : Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS	水、土壤、沉积物、污泥、生物组织		HRGC-HRMS

国家/地区	标准名称	适用介质	目标化合物	分析仪器
国际标准化组织 (ISO)	ISO 18073-2004 ^[27] : Water quality — Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans — Method using isotope dilution HRGC/HRMS	水和废水	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体	HRGC-HRMS
	ISO 13914-2023 ^[28] : Soil, treated biowaste and sludge —Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC-MS)	土壤、处理后的生物废弃物、污泥	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体, 12 种 dl-PCBs	HRGC-HRMS
欧洲标准化委员会	BS EN 1948 (Part 1 ~ 3) -2006 ^[29] : Stationary source emissions—Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs	固定污染源废气	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体	HRGC-HRMS
	BS EN 16000 Indoor air — Part 12-2008 ^[30] : Sampling strategy for polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) BS EN 16000 Indoor air—Part 13-2008 ^[31] : Determination of total (gas and particle phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) — Collection on sorbent-backed filters BS EN 16000 Indoor air—Part 14-2009 ^[32] : Determination of total (gas and particle phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) — Extraction, clean-up and analysis by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry	室内空气	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体, 12 种 dl-PCBs	HRGC-HRMS

国家/地区	标准名称	适用介质	目标化合物	分析仪器
日本工业标准调查会	JIS K 0311-2020 ^[33] : Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in stationary source emissions	固定污染源废气	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体, 12 种 dl-PCBs	HRGC-HRMS
	JIS K 0312-2020 ^[34] : Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls in industrial water and waste water	工业用水和废水	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体, 12 种 dl-PCBs, 2 种 2 邻位 PCBs	HRGC-HRMS

3.1.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法技术内容和性能指标

3.1.2.1 环境空气采样方法

国际上环境空气中二噁英类监测标准主要是美国 USEPA Method TO-9A, 而欧洲 BS EN 16000 方法 Part 12~14 监测的是室内空气, 采样器与环境空气所用的大流量采样器不同, 日本大气环境二噁英调查程序无英文版本。

USEPA TO-9A 方法中规定的采样设备为大流量空气采样器, 可在 24 h 内采集 325 m³~400 m³ 空气样品。采样原理是利用石英滤膜和聚氨基甲酸乙酯泡沫 (PUF) 吸附空气中的二噁英类, 将石英滤膜和装填有 PUF 的采样筒密闭串联, 使泵抽气, 空气样品依次被抽过滤膜和 PUF, 滤膜主要截留空气中的颗粒物, PUF 主要吸附空气中的气溶胶, 由于部分小分子、低沸点目标化合物可能穿透滤膜并被 PUF 吸收, 所以不能分别定量颗粒物态和气态样品中的二噁英类, 样品提取后要将两部分提取液合并。

石英滤膜为 102 mm 非粘结材质, 使用前, 400 °C 灼烧 5 h; PUF 为 3 英尺片状, 密度 0.022 g/cm³, 使用前, 用丙酮索氏提取 4 h; 当玻璃采样筒回用时, 使用二乙醚/正己烷 (体积比 5%~10%) 冲洗。用洁净的铝箔包裹处理后的滤膜和 PUF 带至采样现场。采样前至少对一个批次滤膜和 PUF 总量的 10%, 或至少一个滤膜和一个 PUF 进行二噁英本底测试验证。

采样时将采样器置于开阔地带, 距可能扰动空气流的障碍物至少 2 m 以上, 采样器排气口应位于下风向以避免排出空气回流造成干扰。事先在 PUF 中添加采样内标, 组装安装完毕后, 先进行孔传输标准的校准, 再用这个标准对大流量采样器进行单点流量检查。

将包裹滤膜和 PUF 的铝箔放在采样器工作箱内备用。检查采样器 0 读数, 在采样记录表上记录室外温度、气压, 设置采样时间并记录开始时间, 调节流量, 在采样过程中每 6 h 记录一次读数, 使用校正因子计算所需流量速率, 记录采样开始和期间的室外温度、气压和读数。

样品回收时, 将滤膜对折 (样品面向内), 使用采样前包裹滤膜和 PUF 的铝箔继续包裹样品, 将二者放在原铝制采样容器中, 用特富龙端盖封好, 4 °C 以下避光保存。如不能 24 h 内运回实验室, 样品应冷冻保存。在采样后 7 d 内完成样品提取, 提取后 40 d 内完成分析。每组样品至少做一个运输空白。

3.1.2.2 固定污染源废气采样方法

国际上固定污染源废气中二噁英类监测标准主要是美国 USEPA Method 0023A、欧洲 BS EN 1948 和日本 JIS K 0311, 都是利用等速跟踪采样技术, 通过烟气传感器调节泵的抽气流速, 尽量与烟气流速保持一致, 采样原理是废气样品经过过滤材料和吸附材料, 二噁英类被富集, 滤膜/滤筒是常见的过滤材料, 主要截留烟尘颗粒, PUF、XAD-2 树脂 (苯乙烯-二乙烯苯共聚物) 是常见的吸附材料, 主要吸附烟气溶胶, 二甘醇、乙二醇、乙氧基乙醇是常见的吸收液, 用于吸收烟气中的有机物。

1、USEPA 0023A 方法

USEPA 0023A 方法中规定的采样器结构: 烟气→采样嘴→采样管→滤膜 (位于加热盒内)→冷凝器→XAD-2 树脂→冷凝水冲击瓶→2 个冲击瓶 (含纯水)→冲击瓶 (内置变色硅

胶)→泵,如图 3-1 所示。采样系统被划分为前、后两部分,前半部分包括采样嘴、采样管、前部滤膜托架,后半部分包括后部滤膜托架、冷凝器、树脂吸附单元。采样嘴为石英或硼硅酸盐玻璃制,内径恒定,使用石英比硼硅酸盐玻璃更耐高温;采样管材质同采样嘴,外鞘为不锈钢制,要能维持烟气温度在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 14\text{ }^{\circ}\text{C}$;在采样管与滤膜之间可增设一个玻璃旋钮进行烟气分流,防止颗粒物浓度过高;滤膜要居中装到加热盒中,滤膜加热盒要能加热至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 14\text{ }^{\circ}\text{C}$,防止烟气中的水在滤膜处冷凝;冷凝器置于树脂吸附单元上部,保证冷凝温度低于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷凝水直接流过树脂,水中的目标化合物可被树脂吸附,树脂用量为 $20\text{ g}\sim 40\text{ g}$;树脂吸附单元下部是空的冷凝水冲击瓶(①号),用于接收冷凝水,后面串联 2 个装有 100 ml 纯水的冲击瓶(②、③号),再串联装有 $200\text{ g}\sim 300\text{ g}$ 变色硅胶的④号冲击瓶,用于吸附残留的水分;以上 4 个冲击瓶用前全部称重,精确到 0.5 g ,用时置于循环冷却水浴中。使用 S 型皮托管,等速采样跟踪率偏差在 $\pm 10\%$ 以内,可测定烟气流速、分子量、含水率、动压、静压、烟温,可测定 O_2 、 CO_2 和 N_2 浓度,可测定干烟气体积,采样体积测定误差在 2% 以内。用称量法获取冲击瓶中的液体重量。

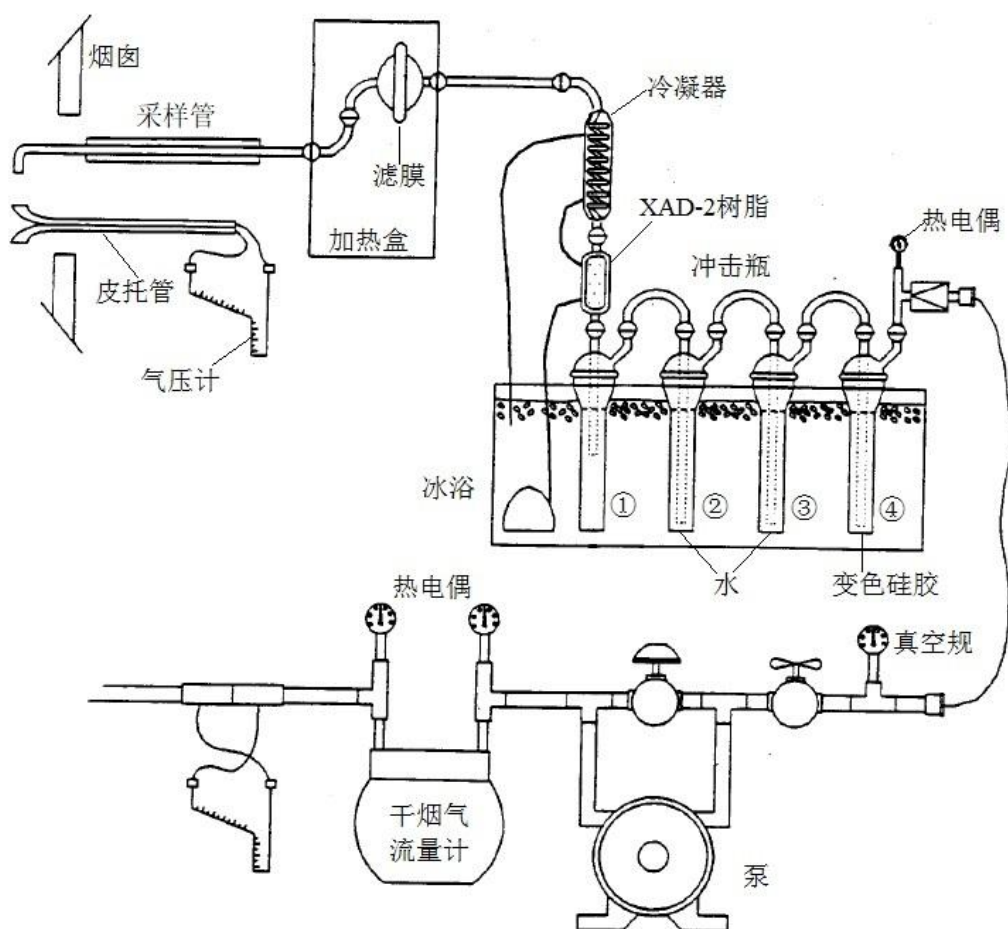


图 3-1 USEPA 0023A 方法废气采样器结构示意图

USEPA 0023A 方法所用采样滤膜为不含有机粘合剂的玻璃纤维滤膜,对 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的邻苯

二甲酸二辛脂烟尘穿透率小于 0.05%，使用前，以甲苯索氏提取 16 h，后氮气吹干；XAD-2 树脂使用前，先用水洗，再加水浸泡过夜，再依次使用水、甲醇、二氯甲烷、甲苯索氏提取 8 h、22 h、22 h、22 h，二氯甲烷提取时树脂会浮在液面上，加玻璃棉和不锈钢环固定，最后在 40 °C 以下用惰性气体吹干；玻璃棉使用前，经二氯甲烷浸泡 3 次，甲苯浸泡 1 次，110 °C 烘干；变色硅胶使用前，175 °C 烘烤 2 h，去除水分；采样管内壁用二氯甲烷冲洗 3 次，再用甲苯冲洗 3 次。

先确定采样位置和采样孔，对烟气静压、温度、动压范围、含水率、O₂ 和 CO₂ 含量进行预测，动压范围决定了采样嘴的尺寸，通过采样速率和标况采样体积需求确定采样持续时间。后进行多点等速采样，在每个点分配的采样时间要相同。事先在滤膜和树脂两部分中都添加采样内标，树脂中的在采样前添加，滤膜中的在样品提取前添加，原因是在样品处理时树脂和滤膜要分开制备测定。

采样开始前先校准采样器，包括干烟气流量计校准、温度传感器校准；热电偶要经过冰浴、室温、沸水、沸油等温度点校准，与标准热电偶相差 2 °C 以内；气压计校准，与标准气压计相差 2.5 mm 汞柱以内；采样嘴尺寸校准，三次测量高/低值相差 0.1 mm 以内；天平校准，波动 0.5 g 以内。采样器组装完毕，采样前、后都要进行检漏，堵住采样嘴，实现 380 mm 汞柱真空度，观察泄漏率应低于平均采样速率的 4%，如果泄漏率太高需要做体积校正。

采样开始时，将采样管插入第一个采样点，堵住法兰开孔，记录初始的干烟气体积读数、气压、温度，调整实现等速采样，记录动压、全压、烟温等参数，保证采样管、滤膜盒、树脂筒、变色硅胶冲击瓶、烟气进出口的工作温度符合要求。多点采样移动采样管时，停止采样泵，采样管就位后继续开启。定期检查管路中是否有冷凝水，滤膜盒中的真空度是否突然增加，如果真空超过 15 英寸汞柱，说明滤膜破损，需要更换。

采样结束后，记录干烟气体积读数，拆卸采样器，采样嘴末端、采样管两端用铝箔封住，滤膜盒、树脂筒都要密封。回收的样品分为 4 部分：第 1 部分是滤膜，将其对折，采样面向内，单独放在洁净的容器中，滤膜托架衬垫上附着的颗粒物，用毛刷一并扫到该容器中。第 2 部分是采样器前半段组件的冲洗液，用丙酮和二氯甲烷各 3 次、甲苯 2 次冲洗采样管内壁，旋转采样管，将冲洗液保存在第 2 个洁净容器中，用毛刷贯穿采样管内壁，并扫采样器前半段组件上的颗粒物，与冲洗液一并保存在该容器中，密封并标记液面位置。第 3 部分是树脂吸附单元，密封存在冰浴中。第 4 部分是采样器后半段组件的冲洗液，用丙酮 3 次，二氯甲烷 2 次，甲苯 2 次冲洗冷凝器，保存在第 3 个洁净容器中。实验室分析时，将 1、2 部分合并，3、4 部分合并。观察冲击瓶中的水，如果有颜色或液膜，要记录下来。对前三个冲击瓶中的水称重或量体积，如果冷凝水只用于测定含水率，称量结束后即可弃去，如果还要分析其他挥发性有机物，这些冷凝水可用于进一步分析。记录变色硅胶的颜色，判断是否穿透。在采样后 30 d 内完成样品提取，提取后 45 d 内完成分析。每个测试点位，每 9 个样品做一个现场空白。

2、BS EN 1948 方法

BS EN 1948 方法中规定了三类采样器。

(1) 第一类是滤膜/冷凝器方法，采样器结构：烟气→采样嘴→顶针型玻璃纤维滤膜（位于烟道内）→采样管→冷凝器→冷凝水接收瓶→冲击瓶（含二甘醇/水=1/2）→空冲击瓶→

干燥剂→泵，如图 3-2 所示。这类采样器主要依靠滤膜吸附颗粒物，吸收液吸收有机物，顶针型滤膜紧邻采样嘴，可以放入烟道内，省去了为防止烟气冷却而加热滤膜盒的操作，第一个冲击瓶内装有吸收液（二甘醇/水=1/2），用于吸收烟气中的有机物，第二个冲击瓶为空瓶。二甘醇/水吸收液用前要经二氯甲烷萃取 3 次，采样内标添加在滤膜上或冷凝水接收瓶中，加标后的采样材料至少平衡 2 h 后再采样。采样结束后用 100 ml 丙酮和 100 ml 二氯甲烷冲洗玻璃连接件，与冷凝水合并；吸收液转出后，用 100 ml 丙酮和 100 ml 二氯甲烷清洗冲击瓶，并入吸收液中。

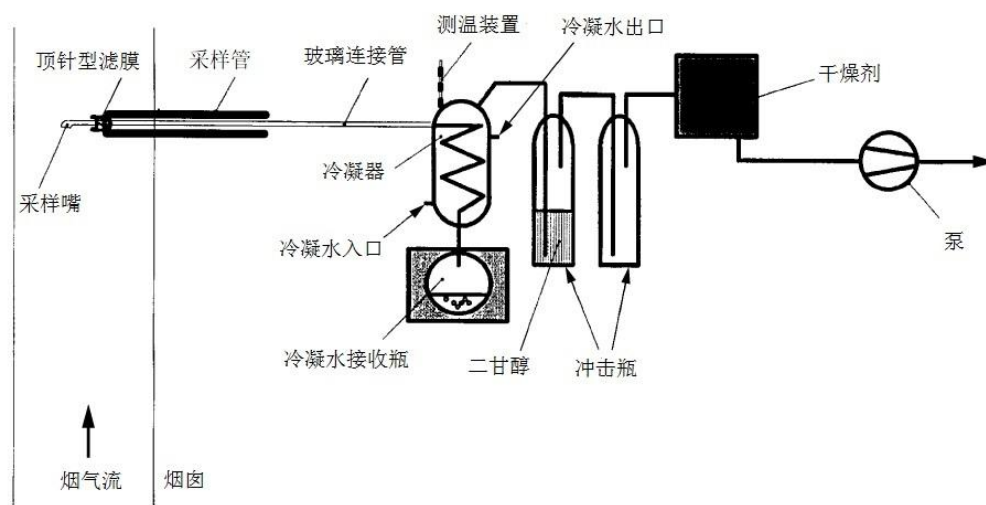


图 3-2 BS EN 1948 方法第一类废气采样器结构示意图

这类采样器还可演化为两种情况，一种是加装分流器，采样器结构：烟气→采样嘴→采样管→滤膜（位于烟道外）→分流器→冷凝器→冷凝水接收瓶→XAD-2 树脂（或冲击瓶）→分流路泵，如图 3-3 所示。这种采样器用于烟气污染物浓度较高的情况，加装了分流器，有两个泵，分流路泵分流一部分烟气经采样材料富集，主流路泵将其余烟气抽走外排，要求主流路和分流路中的烟气比例保持恒定，变动不超过±10%。此外，该采样器将滤膜置于烟道外，具备单独的滤膜盒加热装置，要控制滤膜加热盒温度不高于 125 °C，但要高于废气露点至少 10 °C，冷却后的废气温度应达到 20 °C 以下。可将冲击瓶吸收液替换为 XAD-2 树脂吸附烟气中的有机物，一般为 20 目~50 目，用量 30 g，调整气流通过 XAD-2 树脂的线速度不超过 34 cm/s，采样内标可添加在滤膜上或 XAD-2 树脂中。另一种演化情况是固体吸附剂前置，采样器结构：烟气→玻璃采样管→石英滤膜（位于烟道外）→冷凝器（内置 XAD-2 树脂）→冷凝水接收瓶→冲击瓶（内置变色硅胶）→泵，如图 3-4 所示。这种采样器与 USEPA 0023A 所用的采样器相似，热烟气经过滤膜过滤后，冷凝水流经 XAD-2 树脂被接收，三个冲击瓶全装变色硅胶，置于冰浴中，保证水分被充分去除。采样内标可添加在滤膜上。采样结束后，使用甲苯冲洗采样管内壁和玻璃组件。当烟尘量大的时候，可在采样滤膜前面再加一个石英滤膜或旋风除尘器，避免采样滤膜过载。

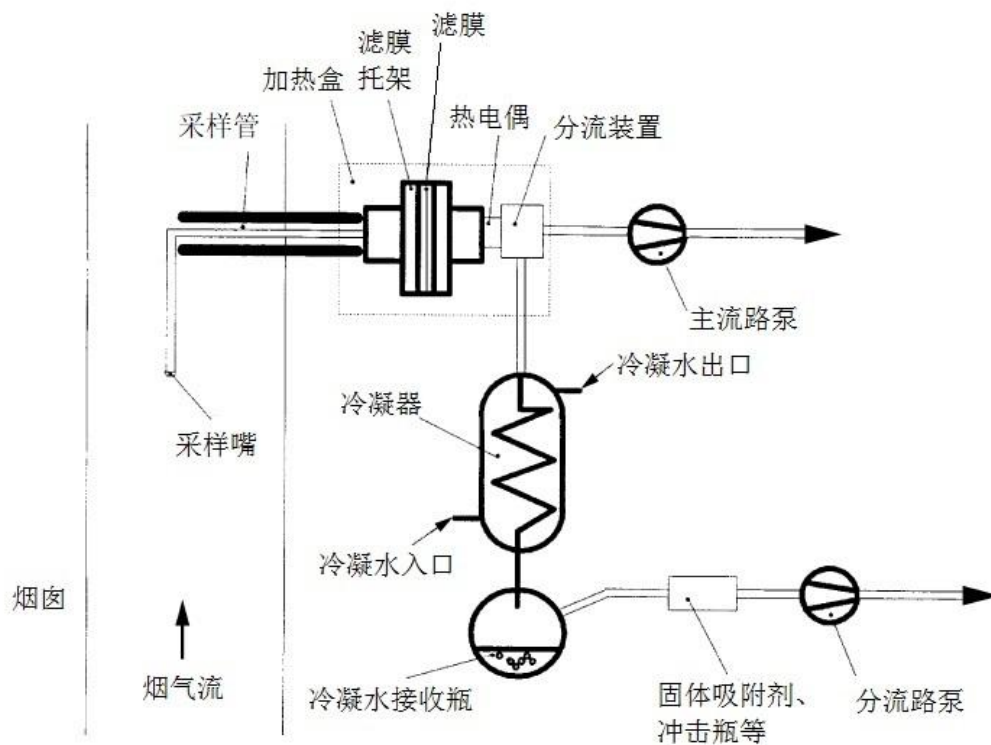


图 3-3 BS EN 1948 方法第一类废气采样器演化型（分流型）结构示意图

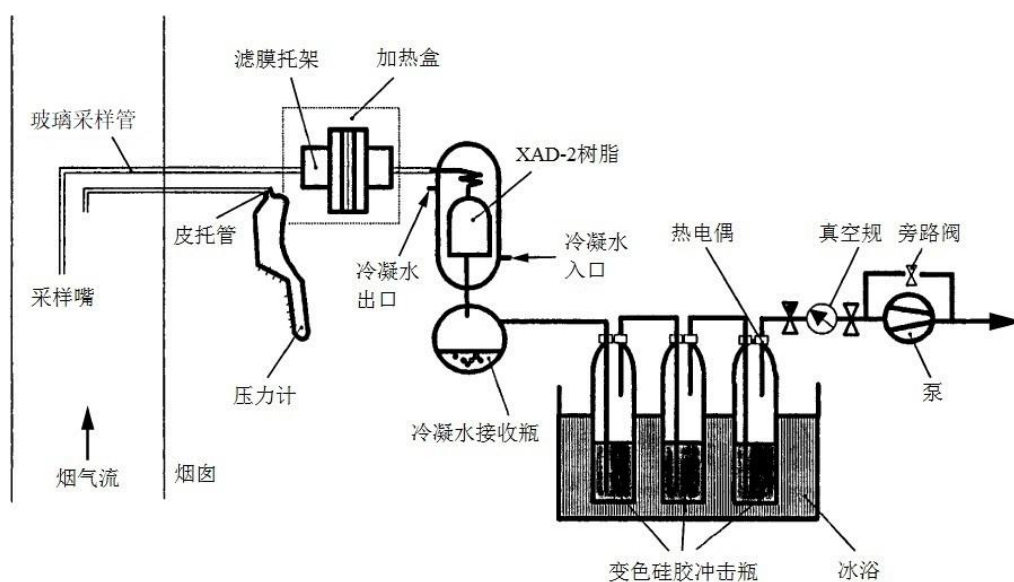


图 3-4 BS EN 1948 方法第一类废气采样器演化型（树脂前置型）结构示意图

(2) 第二类是稀释方法，采样器结构：烟气→采样嘴→采样管→混合通道（旁路通入

稀释空气)→采样单元(平面玻璃纤维滤膜+PUF)→泵,如图 3-5 所示。这类采样器用于烟气污染物浓度较高的情况,通过混合通道混入空气稀释烟气,这路空气先经过干燥和净化后方可引入,净化采用 1 张平面玻璃纤维滤膜和 2 块 PUF,其中第 2 块 PUF 用于验证是否有污染物穿透第 1 块 PUF。必要时,可对稀释空气制冷,用于混合后的烟气降温,采样单元温度不超过 40℃,湿度不超过 100%。烟气与稀释空气混合后进入采样单元,采样单元包含 1 张平面玻璃纤维滤膜和 1 块 PUF,这类采样器没有冷凝水收集装置。采样内标可添加到滤膜上或 PUF 中。采样后用丙酮和甲苯冲洗采样管和玻璃组件。

这类采样器还有一种演化形式,即采样流速不是自动计算调整的,而是通过人工计算得出后设定的,类似于恒流采样;滤膜使用的是顶针型玻璃纤维滤膜,比上述采样器用的平面滤膜小。

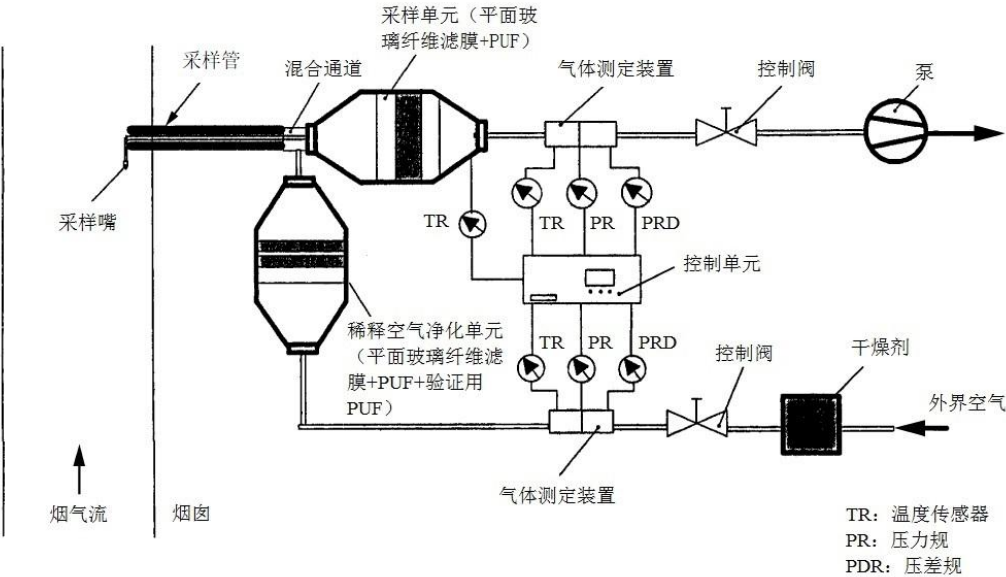


图 3-5 BS EN 1948 方法第二类废气采样器结构示意图

(3) 第三类是冷采样管方法,采样器结构:烟气→采样嘴→双层套管水冷采样管→冲击瓶(含蒸馏水)→冲击瓶(含乙二醇)→采样单元(PUF+玻璃纤维滤膜+PUF)→干燥剂→泵,如图 3-6 所示。采样管外有一层套管,内部通冷却水,形成冷采样管,使烟气温度降至 20℃以下,后接冷凝水冲击瓶,瓶中装 200 ml 蒸馏水,可将采样内标加到水中;接着串联装有 200 ml 乙二醇的冲击瓶,再连接“三明治”式采样材料,即两块 PUF 中间夹着玻璃纤维滤膜。这类采样器与其他采样器不同的是将烟气制冷形成冷凝水这一步提到滤膜和 PUF 采样之前。

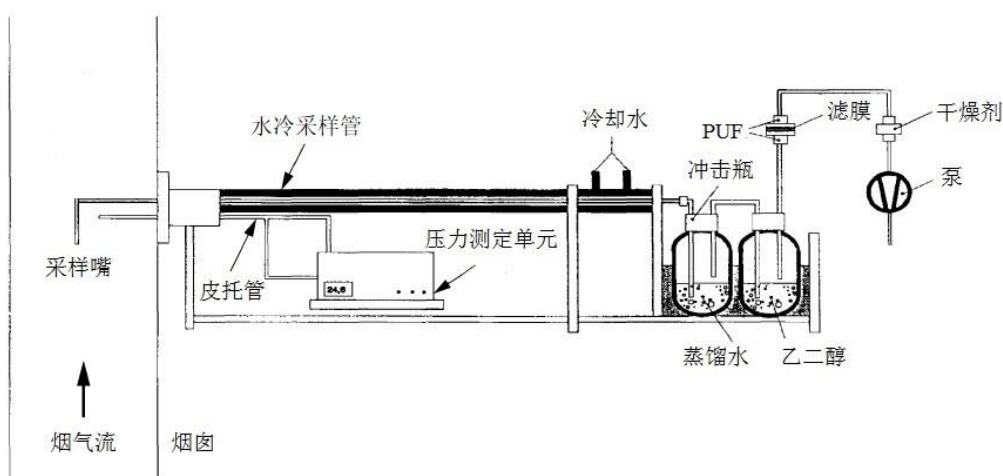


图 3-6 BS EN 1948 方法第三类废气采样器结构示意图

这类采样器还有一种演化形式，结构：烟气→采样嘴→双层套管水冷采样管→多管冷凝器→冷凝水接收瓶→采样单元（PUF①+PUF②）→2 个冲击瓶（含乙氧基乙醇）→采样单元（PUF③+滤膜+PUF④）→干燥剂→泵，如图 3-7 所示。多管冷凝器由 20~50 根水冷管组成，冷凝效果大大增强，在相同时间段内允许采集更大量样品。在吸收液前、后设置了 2 组采样单元，第一组只含 PUF，采样内标添加于此；第二组是两块 PUF 中间夹着玻璃纤维滤膜的“三明治”式采样材料，为了验证是否有 90%的目标化合物被吸附在第一组采样单元中。采样结束后，使用 400 ml 丙酮和 400 ml 甲苯冲洗采样管内壁，收集到蒸馏水冲击瓶中。

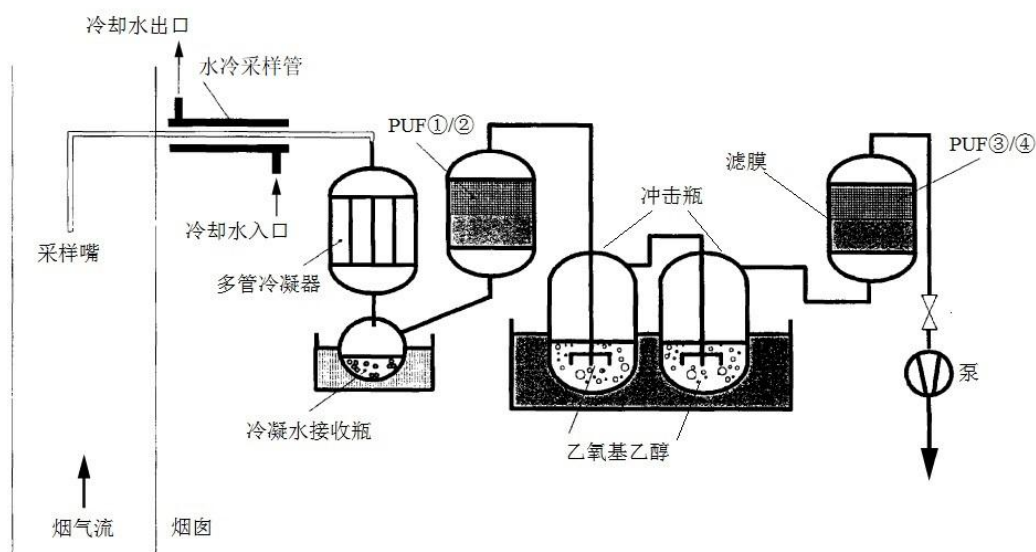


图 3-7 BS EN 1948 方法第三类废气采样器演化型结构示意图

BS EN 1948 方法所用玻璃纤维滤膜使用前, 450 °C 灼烧 8 h。XAD-2 树脂使用前, 用甲醇、乙腈、乙醚依次索氏提取 8 h, 也可先用水、甲醇、二氯甲烷浸泡直至浸泡液不浑浊, 再用甲苯索氏提取 48 h, 再用二氯甲烷冲洗, 最终干燥。PUF 密度约 0.033 g/cm³, 使用前, 分别用甲苯、丙酮、甲苯索氏提取 24 h、24 h、8 h, 60 °C 烘烤 8 h, 因 PUF 处理后, 所有可溶组分包括稳定剂都被萃掉了, 故其储存期不超过 2 个月。

采样前要明确烟囱直径, 以确定采样点数量、采样点上的采样线数量和方向、采样的位置。采样时至少有 2 条采样线, 如果实现不了, 在一条采样线上进行多点采样, 更换采样线时必须再做采样器检漏。先预测烟气流速和温度, 确保采样点位合适。测定烟气含氧量、湿度、气压、温度, 用于计算烟气密度; 选择合适的采样嘴, 实现等速采样。采样管进入烟道前, 先打开滤膜盒加热开关和冷却水制冷开关, 确认皮托管和采样嘴对准气流方向。采样过程中至少每 15 min 记录一次烟气线速度和温度、通过采样器的气流速度、滤膜温度、吸附剂温度、含氧量等。采样结束后, 样品在不高于室温 (约 25 °C) 避光保存。

3、JIS K 0311 方法

JIS K 0311 方法中规定了三类采样器。

(1) 第一类结构: 烟气→采样嘴→采样管→石英/玻璃纤维滤筒/膜→第一组冲击瓶 (①、②含水, ③空瓶)→XAD-2 树脂→第二组冲击瓶 (④含二甘醇, ⑤空瓶)→泵, 如图 3-8 所示。这类采样器适用于所有废气的采样, 在树脂前、后设置了两组冲击瓶, 第一组相当于冷凝器, 冷却烟气, 收集冷凝水, ①、②号冲击瓶内装 100 ml~300 ml 水; 第二组内含吸收液, ④号冲击瓶内装 100 ml~300 ml 二甘醇。树脂用量大约 40 g~70 g, 现场采样时如果烟尘量极少, 且采样抽气不受阻时, 可以省去滤筒。

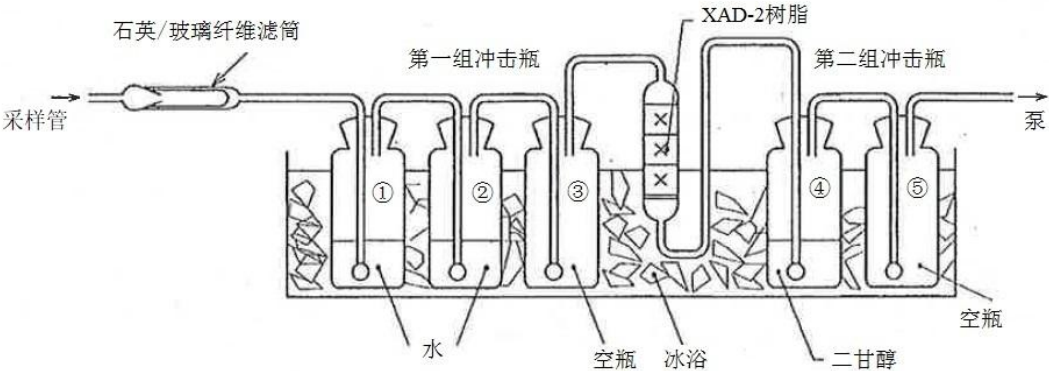


图 3-8 JIS K 0311 方法第一类废气采样器结构示意图

(2) 第二类结构: 烟气→采样嘴→采样管→石英滤筒/膜→刚玉滤筒→冷凝水接收瓶→泵, 如图 3-9 所示。这类采样器适用于普通和工业废物焚烧炉采样, 过滤材料使用石英滤筒, 与以上所有采样器相同。其吸附材料使用刚玉滤筒, 是一种经过特殊加工和模压的吸附剂, 使用条件是: 标况下 120 °C, 通过的湿烟气流量不超过 33 L/min; 或标况下 0 °C, 采集的干烟气总量不超过 3.8 m³。此外, 刚玉滤筒在使用水冷采样管时不适用, 烟气中焦油含量超

过 3 mg/m^3 时，以及废气含水率高于 36%，平均 CO 浓度超过 670 ppm 时，均不适用。过滤材料部分与液体收集部分之间的连接管路要尽量短。

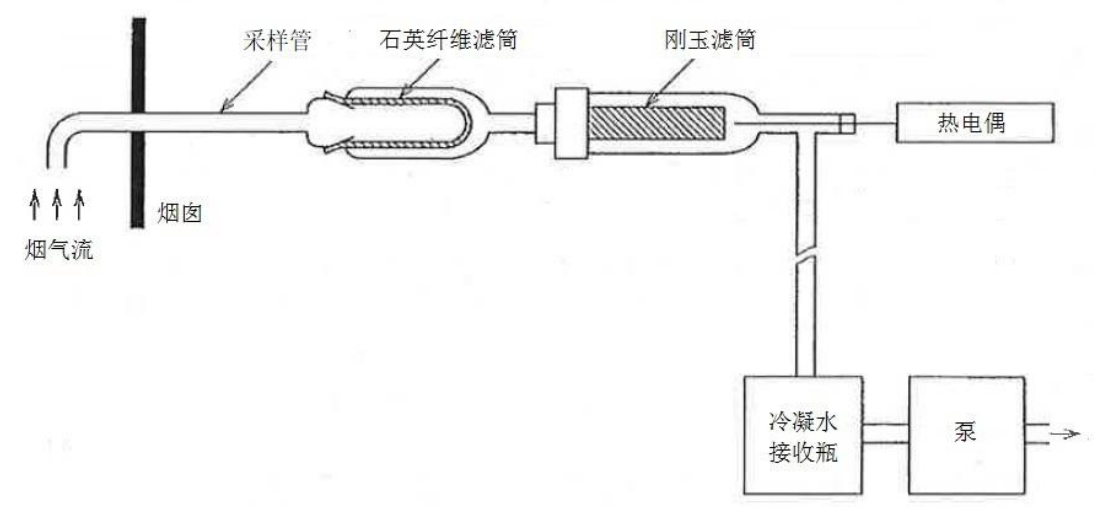


图 3-9 JIS K 0311 方法第二类废气采样器结构示意图

(3) 第三类结构：烟气→采样嘴→水冷采样管→冲击瓶（含水）→冲击瓶（含二甘醇）→采样单元（PUF+滤膜+PUF），如图 3-10 所示。这类采样器几乎适用于所有废气，与 BS EN 1948 方法的第三类采样器相同，但烟尘量大，二噁英类浓度高时，要先确认后再用。水冷采样管将烟气冷却至 20°C 以下，第一个冲击瓶收集冷凝水，第二个冲击瓶内含吸收液，“三明治”式采样单元位于后端。

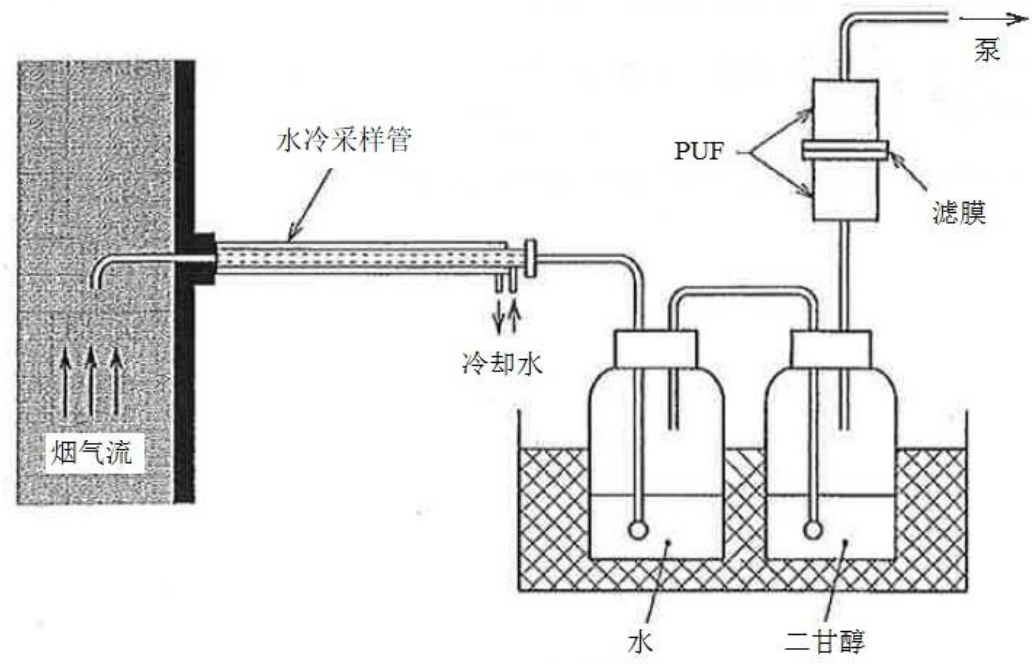


图 3-10 JIS K 0311 方法第三类废气采样器结构示意图

采样嘴内径至少 4 mm，误差不超过 0.1 mm，采样嘴前端角度不超过 30°，或采用一个平滑的半球。采样管材质是硼硅酸盐玻璃或硅玻璃，烟温高于 120 °C 时要配水冷采样管，采样管要加热至不低于 100 °C，采样管内不能形成湍流。冲击瓶置于冰浴中冷却至 5 °C～6 °C，树脂筒温度不超过 30 °C，避光。采样器上的连接管材质为玻璃或碳氟化树脂，流量计可测定 10 L/min～40 L/min 的流量，精度在 0.1 L/min 以内。

石英/玻璃纤维滤筒/膜使用前，用丙酮、甲苯各超声 30 min，石英滤筒/膜还可 600 °C 灼烧 6 h。树脂使用前，先用丙酮清洗，再以甲苯索氏提取 16 h，或用丙酮、甲苯各超声 2 次，每次 30 min。PUF 使用前，先用水洗，后用丙酮洗，再以丙酮索氏提取 16 h，或用丙酮超声 30 min。

正式采样开始前 1 h，就开始连续测定 CO、O₂ 含量。每次采样，至少进行一次检漏，检漏时堵住采样嘴抽气，观察流量计的指针变化情况，采样点和泵出口处氧含量是否存在差异，也是判断是否漏气的标准。等速采样时，允许等速跟踪误差-5%～10%，每 1 h 要测一次流速，后调整等速采样速率。采样过程要有足够高的收集率，尽量少的损失，采样过程中无污染，不漏气，尽量少发生二噁英类二次形成或降解。等速采样无法实现时，如果烟尘浓度低于 1 mg/m³，可采用平均流速恒流采样。抽气困难时，停止采样泵，更换滤膜。

采样结束时，若烟道内是负压，先取出采样管，再停止采样泵。采样器冲洗液和样品液体一起保存。

3.1.2.3 环境空气和固定污染源废气样品提取方法

固体采样材料提取一般采用索氏提取法，对于湿样品要进行干燥预处理，或使用带水分离器的索氏提取装置；对于烟尘量大的样品，可进行盐酸浸泡预处理。液体样品一般采用液液萃取法。

1、USEPA TO-9A 方法

环境空气样品提取时，将滤膜和 PUF 合并置于索氏提取装置中，添加提取内标，以甲苯索氏提取 16 h，回流循环 4 次/h。

2、USEPA 0023A 方法

采集的废气样品回收时分了 4 部分，将 1、2 部分（滤膜和采样器前半段冲洗液）合并，3、4 部分（树脂和采样器后半段冲洗液）合并，两组各自提取。先对提取材料进行预处理，将索氏提取套筒置于索氏提取装置中，向套筒中装入 1 g 硅胶或无水硫酸钠，上方盖玻璃棉，甲苯提取 3 h，后弃去提取液，留下硅胶或无水硫酸钠在套筒底部，用于样品提取时除水。

由于方法规定树脂部分的采样内标在采样前加入，滤膜部分的采样内标在提取前加入，因此，滤膜部分提取时，先向滤膜表面加入采样内标，装入索氏提取套筒，用甲苯清洗盛装滤膜的表面皿，将采样器前半段冲洗液（含颗粒物）浓缩至 1 ml～2 ml，用二氯甲烷清洗盛装冲洗液的容器，所有液体浓缩后转至索氏提取套筒中，再添加提取内标。树脂部分提取时，用甲苯将树脂筒中的树脂冲到索氏提取套筒中，依次用甲醇、甲苯冲洗树脂筒内部，采样器后半段冲洗液处理方法同上，所有液体浓缩后转至索氏提取套筒中，再添加提取内标，树脂上方盖玻璃棉，防止树脂在提取过程中漂浮。

向索氏提取烧瓶中加入甲苯到其容积的 2/3，提取 16 h，回流循环 3 次/h。

3、BS EN 1948 方法

该方法采样过程涉及多种采样器和采样材料，对提取技术做出了如下规定：

任何采样材料都可以用盐酸浸泡预处理。

过滤材料和吸附材料都以甲苯索氏提取为主要方法，可配 Dean-Stark 水分分离器。

冷凝液、吸收液、冲洗液进行液液萃取时，水/甲苯（或二氯甲烷）比例不高于 20/1，连续萃取 3 次。

采样器内壁冲洗液用到水溶性溶剂（如丙酮、甲醇）时，最后用甲苯冲洗，再加入甲苯回流使水溶性溶剂蒸发。

如果使用带分流器的采样器，滤膜与吸附材料要分别提取测定，最终将两部分检测结果加和；其他情况，都是将不同部分采样材料的提取液除水后合并，再进行净化。

对于多部分采样材料，将提取内标添加到预测 TEQ 占比高于 20% 的采样材料中，如果各部分采样材料中 TEQ 占比均衡，则将提取内标分成几份分别添加，如果预测某材料中 TEQ 占比高于 75%，则提取内标全部加到这里。

样品浓缩近干的操作，可事先加入 10 μ l 高沸点十四烷作保护溶剂，再进行浓缩。

具体示例三种提取方法：

（1）方法一：室温下将采样材料干燥，对于含水量大的 XAD-2 树脂置于 40 $^{\circ}$ C~45 $^{\circ}$ C 干燥，滤膜可先用 1 ml 浓盐酸浸润后干燥。预测二噁英类在滤膜、冷凝液、吸附材料中的占比，添加提取内标。滤膜以甲苯索氏提取 24 h，XAD-2 树脂先以乙醚索氏提取 8 h，再加入甲苯索氏提取至乙醚完全蒸发，PUF 以甲苯索氏提取 8 h，甲苯提取液中可加无水硫酸钠除水。将冷凝液、吸收液、冲洗液合并，使用甲苯液液萃取 3 次，由于采样现场冲洗液包含丙酮，先加入 50 ml 甲苯，减压浓缩至剩余大约 50 ml，再转入分液漏斗进行液液萃取。

（2）方法二：使用二氯甲烷、甲苯、甲醇和丙酮各 25 ml~50 ml，依次冲洗采样管和冷凝器内壁，将冷凝器用甲苯回流清洗 1 h。冷凝液包括冲洗液置于 Ludwig-Rotation-Perforator 装置中，加入盐酸和提取内标，使用正己烷提取 24 h，正己烷经无水硫酸钠柱过滤后浓缩至 10 ml。PUF 可先用 1 ml 浓盐酸浸润后干燥，后置于带水分离器的索氏提取装置中，进行 24 h 甲苯索氏提取，甲苯提取液经过一根有热水加热套的无水硫酸钠柱过滤。冲击瓶中包含甲氧基/乙氧基醇、水和部分颗粒物，转移至蒸馏烧瓶中，用丙酮、甲苯、二氯甲烷、甲醇依次冲洗冲击瓶内壁，减压浓缩至少量，加 1 ml 浓盐酸，在室温下待干，然后进行甲苯索氏提取，同上。

（3）方法三：对于含丙酮冲洗液的冷凝水，先加入 50 ml 甲苯，减压浓缩至剩余大约 50 ml，再转入分液漏斗进行液液萃取，再用 50 ml 甲苯液液萃取 3 次。玻璃纤维滤筒用 1 ml 浓盐酸浸泡后室温干燥，与 PUF 合并，以甲苯索氏提取 24 h，这里可以用上述萃取过冷凝水的甲苯作提取溶剂。XAD-2 树脂以甲苯索氏提取 24 h，将所有甲苯提取液合并。

4、JIS K 0311 方法

各部分采样材料单独提取，每种采样材料中都添加提取内标。固体样品（过滤材料、吸附材料）使用甲苯索氏提取 16 h，对于滤筒/膜上烟尘量较大的样品，使用盐酸处理，大约 1 g 烟尘添加 20 mmol 盐酸，静置冷却 1 h 后，如偶尔仍有发泡，再加盐酸至不发泡为止。依

次用水、甲醇、丙酮冲洗滤筒/膜，经布氏漏斗抽滤后干燥，抽滤液经二氯甲烷液液萃取。液体样品（冷凝水、吸收液和冲洗液），使用二氯甲烷液液萃取，每 1 L 液体加入 100 ml 二氯甲烷，振荡 20 min，萃取 3 次。萃取二甘醇及其冲洗液时，可加入等量纯水，再使用二氯甲烷萃取。最终将各部分提取液经无水硫酸钠除水后合并。

3.1.2.4 环境空气和固定污染源废气样品净化方法

主要的样品净化方法包括液液萃取、柱层析、高效液相色谱（HPLC）等。

1、USEPA TO-9A 方法

环境空气样品提取液先经酸/碱液液萃取后，再使用酸性硅胶、酸性氧化铝或活性炭柱净化。

（1）酸/碱液液萃取

将样品提取液（甲苯）浓缩转置为 50 ml 正己烷，先以 2 mol/L 氢氧化钾溶液 30 ml 萃取样品，弃去水层，重复数次至水层无色（最多萃取 4 次），以 5% 氯化钠溶液 50 ml 萃取样品调至中性，弃去水层。再以浓硫酸 50 ml 萃取样品，静置分层后弃去硫酸层，重复数次至硫酸层无色（最多萃取 4 次）。以 5% 氯化钠溶液 50 ml 萃取样品调至中性，弃去水层，正己烷相经无水硫酸钠过滤后收集。

（2）硅胶-氧化铝串联柱净化

经过酸/碱液液萃取的样品，可直接进行氧化铝柱净化，如果样品溶液仍呈现黄色或棕色，在进行氧化铝柱净化前，应先进行硅胶柱净化。硅胶柱的制备方法是取 100 目~200 目中性硅胶装柱，高度 3 cm，顶部加 0.5 cm 厚的无水硫酸钠，将柱子整体置于 220 °C 烘烤过夜。氧化铝柱的制备方法是取中性氧化铝装柱，高度 4.5 cm，顶部加 0.5 cm 厚的无水硫酸钠，用 3 ml 二氯甲烷预淋洗柱子，后用氮气吹干，将柱子整体置于 225 °C 烘烤过夜。用前将两种柱子平衡至室温，硅胶柱串联在氧化铝柱上部，将经过酸/碱液液萃取的样品溶液浓缩至 2 ml 转移至硅胶柱上，并以 4 ml 正己烷淋洗硅胶柱，待淋洗液全部流入氧化铝柱后，移去硅胶柱。再以 6 ml 四氯化碳、4 ml 二氯甲烷依次淋洗氧化铝柱接收，保存四氯化碳淋洗液，用于提取内标回收率不满足质控要求时核查，二氯甲烷淋洗液待活性炭硅胶柱净化。如果酸/碱液液萃取后的样品直接使用氧化铝柱净化，将样品溶液上柱后，以 6 ml 四氯化碳、4 ml 二氯甲烷依次淋洗，操作同上。

（3）活性炭硅胶柱净化

活性炭硅胶柱的制备方法是取 100 目~200 目的 Bio-Sil®A 硅胶 225 °C 烘烤 24 h，取烘烤过的硅胶 9.5 g，加入 Amoco PX-21 活性炭 0.5 g，振荡 1 h 混匀。用巴斯德滴管作为层析柱，自下而上依次装入玻璃棉、0.1 ml 量硅胶、0.4 ml 量活性炭硅胶、玻璃棉，将玻璃棉塞紧。使用时，先将硅胶端向上固定好柱子，依次使用 10 ml 苯/二氯甲烷=1/1、10 ml 甲苯、至少 2 ml 正己烷预淋洗柱子，将经过氧化铝柱净化的样品溶液浓缩转移至活性炭硅胶柱上，依次使用 5 ml 二氯甲烷、10 ml 苯/二氯甲烷=1/1 淋洗，分别接收保存备核查。将柱子翻转，使用 10 ml 甲苯淋洗接收，向样品中加入十四烷并浓缩，添加进样内标，定容至 30 µl，待测定。

2、USEPA 8290A 方法

USEPA 0023A 方法只规定了固定污染源废气样品的采集和提取程序，其样品净化和测定程序参照 USEPA 8290A 方法执行，USEPA 8290A 方法适用于水、土壤、沉积物、纸浆、飞灰、污泥、燃油、反应釜残渣、鱼组织、人体脂肪组织等样品的提取、净化和测定。样品提取液先经酸/碱液液萃取后，再使用多层硅胶柱、氧化铝柱和活性炭柱净化。

（1）酸/碱液液萃取

将样品提取液（甲苯）浓缩转置为 45 ml 正己烷，先以浓硫酸 40 ml 萃取样品 2 min，静置分层后弃去硫酸层，重复数次至硫酸层无色（最多萃取 4 次）。以 5% 氯化钠溶液 40 ml 萃取样品 2 min，调至中性，弃去水层。再以 20% 氢氧化钾溶液 40 ml 萃取样品 2 min，弃去水层，重复数次至水层无色（最多萃取 4 次）。以 5% 氯化钠溶液 40 ml 萃取样品 2 min，调至中性，弃去水层，正己烷相经无水硫酸钠过滤后收集。无水硫酸钠使用前，400 °C 灼烧 4 h，或用二氯甲烷清洗。

（2）多层硅胶柱净化

多层硅胶柱的制备方法是将 70 目~130 目的硅胶以二氯甲烷索氏提取 24 h，190 °C 烘烤 24 h 活化。取活化后的硅胶，与浓硫酸按重量比混合制成 40% 硫酸硅胶，与 1 mol/L 氢氧化钠溶液混合并蒸干制成氢氧化钠硅胶。在填充柱中自下而上依次装入 1 g 硅胶、2 g 氢氧化钠硅胶、4 g 硫酸硅胶、2 g 硅胶，以 10 ml 正己烷预淋洗柱子，正压压实柱填料。将经过酸/碱液液萃取的样品溶液浓缩至 2 ml 转移至多层硅胶柱上，以 90 ml 正己烷淋洗接收，待氧化铝柱净化。

（3）氧化铝柱净化

氧化铝柱的制备方法是将氧化铝以二氯甲烷索氏提取 24 h，190 °C 烘烤 24 h 活化，在填充柱中自下而上依次装入 4 g 无水硫酸钠、4 g 氧化铝、4 g 无水硫酸钠，以 10 ml 正己烷预淋洗柱子，正压压实柱填料。也可制备酸性氧化铝柱子，同上述酸性硅胶柱的制备方法。将经过多层硅胶柱净化的样品溶液浓缩至 1 ml 转移至氧化铝柱上，以 20 ml 正己烷淋洗接收，保存备核查，再以二氯甲烷/正己烷=6/4（V/V）溶液 15 ml 淋洗接收，待活性炭柱净化。

（4）活性炭柱净化

活性炭柱的制备方法是将活性炭 AX-21 以甲醇清洗，110 °C 真空干燥后取 5.4 g，与 62 g 硅藻土 Celite 545® 混合，制成 8% 的活性炭填料，130 °C 烘烤 6 h 活化。用巴斯德滴管作为层析柱，自下而上依次装入玻璃棉、1 cm 厚的硅藻土 Celite 545®、1 g 8% 的活性炭填料、1 cm 厚的硅藻土 Celite 545®、玻璃棉，将玻璃棉塞紧。使用时，依次用 5 ml 甲苯、2 ml 二氯甲烷/甲醇/甲苯=75/20/5、1 ml 环己烷/二氯甲烷=1/1、5 ml 正己烷预淋洗柱子，将经过氧化铝柱净化的样品溶液浓缩转移至活性炭柱上，依次用 2 ml 正己烷、2 ml 环己烷/二氯甲烷=1/1、2 ml 二氯甲烷/甲醇/甲苯=75/20/5 淋洗，合并收集以上淋洗液保存备核查。将柱子翻转，以 20 ml 甲苯淋洗接收，添加进样内标，定容至 20 µl~50 µl，待测定。

3、BS EN 1948 方法

该方法样品净化手段也主要依靠柱层析技术，与前述方法类似，一些层析柱填料的制备程序如下：

无水硫酸钠使用前，600 °C 灼烧 8 h。

硅胶使用前，经甲苯索氏提取 8 h，130 °C 烘烤 8 h 活化，储存期不超过 4 周。

氢氧化钾硅胶的制备，将 140 g 氢氧化钾溶解在 600 ml 甲醇中，加入 250 g 硅胶，于 55 °C 旋转蒸发 90 min 至干，将氢氧化钾硅胶装入一支长 90 cm，内径 40 mm 的柱子，依次使用 500 ml 甲醇、500 ml 二氯甲烷淋洗，烘干过夜。再将氢氧化钾硅胶转至瓷盘，在 8 h 内缓慢从 50 °C 升至 130 °C 烘烤，达到 130 °C 后过夜，储存期不超过 4 周。

硫酸硅胶的制备，将硅胶与浓硫酸按重量比 3:2 混合均匀，储存期不超过 3 周。

硝酸银硅胶的制备，将 25 g 硝酸银溶解在 67.5 g 超纯水中，倒入含有 225 g 硅胶的烧杯中，并不断搅拌，置于暗处 1.5 h，后将混合物倒入瓷盘中，置于通氮气流的烘箱，在 5 h 内缓慢从 70 °C 升至 125 °C 烘烤，达到 125 °C 后保持 15 h。

碱性氧化铝，活度 I 级，使用前，200 °C 烘烤 16 h。

活性炭，80 目~100 目，甲苯回流提取 3 周。

活性炭玻璃纤维的制备，将玻璃纤维滤膜剪碎成小片，置于锥形瓶中，加入 300 ml 二氯甲烷，通过均质器均质 60 s，将滤膜打碎成细小的纤维，再加入 60 mg 活性炭，继续均质 30 s，得到一种灰色绒毛状的分散物。

具体示例四种净化方法：

(1) 方法一：将废气样品提取液浓缩转置为 20 ml 二氯甲烷/环己烷=1/1 溶液，通过一组三柱净化系统，再进行硫酸硅胶和氧化铝串联柱净化。

①三柱净化系统

制备三种层析柱，I 柱自下而上依次装入 2 cm 厚的无水硫酸钠、30 g 硅胶、30 g 氢氧化钾硅胶、4 cm 厚的无水硫酸钠，柱上端连接供应 N₂ 的不锈钢毛细管，并可实现密闭提供高压。II 柱下部先装入 12.5 cm 厚的氢氧化钾硅胶，再加硅胶到距离柱顶 1 cm 处。III 柱是长 8 cm，直径 9 mm 的玻璃柱，两端用玻璃纤维滤纸封堵，中间注入活性炭玻璃纤维浆液，依次使用 200 ml 二氯甲烷和 100 ml 甲苯冲洗后两端压实，用 3 个四通阀将三根柱子按图 3-11 组装。三柱净化系统预淋洗方法如下：先用 100 ml 甲醇和 100 ml 甲苯反向淋洗 III 柱，再用 100 ml 环己烷/二氯甲烷=1/1 反向串联淋洗 III 柱、II 柱，最后用 100 ml 环己烷/二氯甲烷=1/1 正向串联淋洗 II 柱、III 柱。

将二氯甲烷/环己烷=1/1 样品溶液转入 I 柱，N₂ 加压，以 650 ml 二氯甲烷/环己烷=1/1 淋洗，样品依次流经 I 柱、II 柱、III 柱，再通过四通阀向 III 柱注入 75 ml 二氯甲烷/甲醇/苯=75/20/5 淋洗弃去，最终以 40 ml 甲苯反向淋洗 III 柱，接收淋洗液，待硫酸硅胶和氧化铝柱净化。

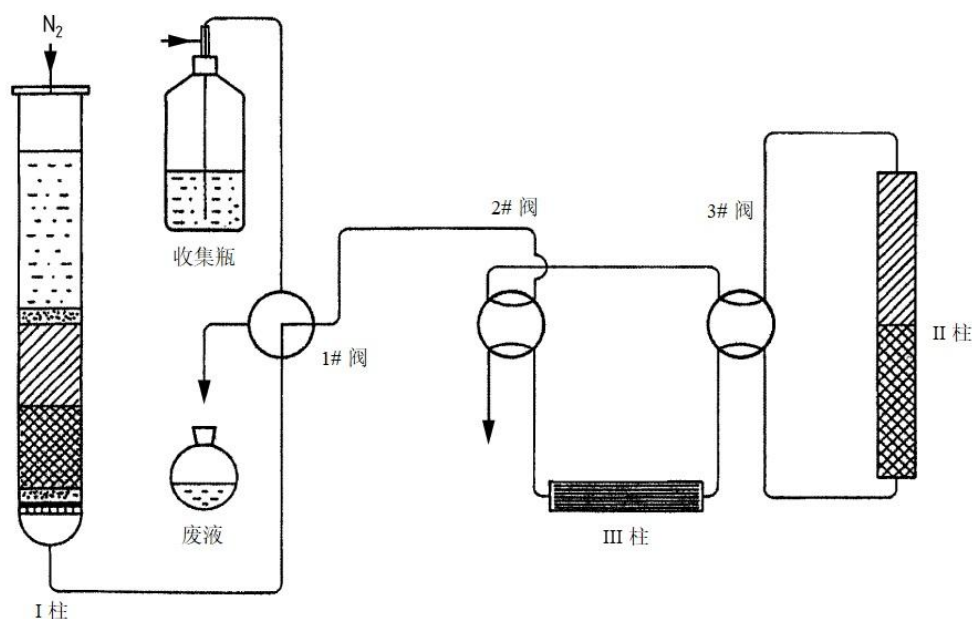


图 3-11 三柱净化系统结构示意图

②硫酸硅胶-氧化铝串联柱净化

用 2 根巴斯德滴管作为层析柱，分别装 4 cm 厚的硫酸硅胶和 4 cm 厚的氧化铝，用玻璃棉塞紧，将硫酸硅胶柱串联在氧化铝柱上部，用 10 ml 正己烷预淋洗柱子。将经过三柱净化系统的甲苯溶液浓缩转置为正己烷，转移至硫酸硅胶柱上，以 5 ml 正己烷淋洗。移去硫酸硅胶柱，以 5 ml 正己烷/二氯甲烷=98/2 淋洗氧化铝柱弃去，再以 10 ml 正己烷/二氯甲烷=1/1 淋洗接收，添加进样内标，定容至 25 μl ，待测定。

(2) 方法二：废气样品提取液可经硫酸硅胶、氢氧化钠硅胶、硝酸银硅胶柱净化，再经过氧化铝柱净化，如果样品是不完全燃烧状态下采集的废气，基质复杂，还可以再进行活性炭玻璃纤维柱反向淋洗净化，即样品上柱后，使用二氯甲烷/甲醇/苯=75/20/5 淋洗弃去，再以甲苯反向淋洗接收。

(3) 方法三：将废气样品提取液浓缩转置为 50 ml 二氯甲烷，进行活性炭柱和氧化铝柱净化。

①活性炭柱净化

将 2 g 活性炭装柱，两端用玻璃棉封堵，将样品二氯甲烷溶液上柱流尽后，将柱子正向置于回流装置中，以 30 ml 二氯甲烷回流 1 h，弃去回流液。再以 20 ml 甲苯正向淋洗柱子，以 10 ml 甲苯正向回流 1 h，再将柱子翻转，以 30 ml 甲苯回流 22 h。收集所有甲苯淋洗液和回流液，待氧化铝柱净化。

②氧化铝柱净化

将 5 g 氧化铝装柱，顶部加 1 g 无水硫酸钠，将经过活性炭柱净化的样品溶液浓缩转置为 5 ml 正己烷，转移至氧化铝柱上，以 2 次 2.5 ml 正己烷淋洗，再以 20 ml 正己烷/二氯甲烷=97/3 淋洗弃去，最后以 75 ml 正己烷/二氯甲烷=6/4 淋洗接收，添加进样内标，定容至 50 μl ，待测定。

(4) 方法四：将废气样品提取液浓缩转置为 20 ml 正己烷，经过多层硅胶柱和氧化铝

柱净化。

①多层硅胶柱净化

多层硅胶柱自下而上依次装入 2 g 硅胶、5 g 氢氧化钾硅胶、1 g 硅胶、10 g 硫酸硅胶、1 g 硅胶、5 g 硝酸银硅胶、5 g 无水硫酸钠，使用 120 ml 正己烷预淋洗柱子。将正己烷样品溶液上柱，使用 250 ml 正己烷淋洗接收，待氧化铝柱净化。

②氧化铝柱净化

将 25 g 氧化铝装柱，顶部加 10 g 无水硫酸钠，将经过多层硅胶柱净化的样品溶液浓缩转置为 5 ml 正己烷，转移至氧化铝柱上，以 60 ml 正己烷、90 ml 甲苯淋洗弃去，再以 200 ml 正己烷/二氯甲烷=1/1 淋洗接收，添加进样内标，定容至 25 μ l，待测定。

该方法还可以继续进行 HPLC 净化，使用 Nucleosil 5 NO₂ 柱子，正己烷/乙酸乙酯=95/5 流动相洗脱，流速 0.5 ml/min，收集 7 min~15 min 段洗脱液，内含二噁英类。

4、JIS K 0311 方法

JIS K 0311 方法规定的净化手段包括浓硫酸液液萃取、柱层析、HPLC 净化等，第一步使用浓硫酸液液萃取和硅胶柱净化，硫酸可分解大部分样品基质，去除色素、脂质、蛋白质、硫化物、脂肪烃、多环芳烃、酚类、强极性物质等；这一步可以用多层硅胶柱净化替代。第二步使用氧化铝柱净化，去除弱极性物质、有机氯化物等，这一步可以用活性炭柱净化或 HPLC 替代，主要用于分离 PCDD/Fs 和 PCBs。对于油性组分含量高的样品，可增加二甲基亚砜（DMSO）萃取的操作，去除脂肪烃等弱极性物质。即第一步净化操作在以下（1）（2）中二选一，第二步净化操作在以下（3）（4）（5）中三选一。

（1）浓硫酸液液萃取-硅胶柱净化

将样品提取液浓缩转置为 50 ml~150 ml 正己烷，加入 5 ml 浓硫酸，浓硫酸和正己烷的比例以 1/30~1/10 为宜，液液萃取后弃去硫酸层，重复萃取 3~4 次，直至硫酸层颜色变浅为止。再用 50 ml 水液液萃取正己烷相，弃去水层，重复数次，将正己烷相洗至中性。

硅胶使用前，先经甲醇冲洗，130 °C 烘烤 18 h。制备硅胶柱时，在填充柱底加玻璃棉，使用 10 ml 正己烷浸泡 3 g 硅胶，赶掉气泡后湿法装柱，柱上加 1 cm 厚的无水硫酸钠，使用 50 ml 正己烷预淋洗柱子，将浓硫酸液液萃取后的样品浓缩至 2 ml 上柱，以 150 ml 正己烷淋洗接收，待第二步净化。

（2）多层硅胶柱净化

多层硅胶柱的制备方法是 28.2 g 浓硫酸与 100 g 硅胶充分振荡混匀制得 22%硫酸硅胶，将 78.6 g 浓硫酸与 100 g 硅胶充分振荡混匀制得 44%硫酸硅胶，将 50 g/L 的氢氧化钾溶液 40 ml 加入 100 g 硅胶中，在 50 °C~80 °C 减压脱水制得 2%氢氧化钾硅胶，将 400 g/L 的硝酸银溶液 28 ml 加入 100 g 硅胶中，减压脱水制得 10%硝酸银硅胶。在填充柱中自下而上依次装入石英棉、0.9 g 硅胶、3 g 氢氧化钾硅胶、0.9 g 硅胶、4.5 g 44%硫酸硅胶、6 g 22%硫酸硅胶、0.9 g 硅胶、3 g 硝酸银硅胶、6 g 无水硫酸钠，以 50 ml 正己烷预淋洗柱子。将样品提取液浓缩转置为正己烷后上柱，使用 120 ml 正己烷淋洗接收，待第二步净化。如果多层硅胶柱变深色并穿透，则再过一根多层硅胶柱，至不再穿透。硝酸银硅胶可有效去除单质硫。

（3）氧化铝柱净化

I 级活性的碱性氧化铝可以直接使用，未经活化的氧化铝在烧杯中铺成厚度小于 10 mm 的薄层，130 °C 烘烤 18 h，或在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层，500 °C 灼烧 8 h，活化后的氧化铝置于干燥器中冷却 30 min，保存在干燥器中，氧化铝活化后应尽快使用。在填充柱底加玻璃棉，使用 10 ml 正己烷浸泡 10 g 氧化铝，赶掉气泡后湿法装柱，柱上加 1 cm 厚的无水硫酸钠，使用 50 ml 正己烷预淋洗柱子，将第一步净化后的样品溶液浓缩至 0.5 ml 上柱，以 100 ml 正己烷/二氯甲烷=2/98 溶液淋洗接收，保存备核查；再以 150 ml 正己烷/二氯甲烷=1/1 淋洗接收，待测定。

不同批次的氧化铝活性差异很大，活性低的氧化铝吸附性弱，1,3,6,8-T₄CDD 和 1,3,6,8-T₄CDF 可能在正己烷/二氯甲烷=2/98 组分中先流出；活性高的氧化铝吸附性强，OCDD 和 OCDF 可能在正己烷/二氯甲烷=1/1 组分中洗脱不完全。

(4) HPLC 净化

使用多孔石墨碳色谱柱，流动相流速 2 ml/min，吸光度检测器可在柱出口测定溶剂组成。先依次以甲苯、正己烷冲洗色谱柱，将第一步净化后的样品溶液浓缩至 100 µl，导入 HPLC，以正己烷作流动相冲洗 4 min，流出组分包含除 dl-PCBs 以外的 PCBs，再将流动相换为正己烷/二氯甲烷=1/1 冲洗 20 min，流出组分包含 1 邻位 PCBs，再将流动相换为甲苯/正己烷=3/7 冲洗 20 min，流出组分包含非邻位 PCBs，最后将柱温升到 50 °C，以甲苯作流动相反向冲洗 15 min，流出组分包含 PCDD/Fs，接收甲苯流出液，待测定。

(5) 活性炭硅胶柱净化

将多孔石墨碳与硅胶分散混合或将硅胶埋藏于多孔石墨碳中，在填充柱中自下而上依次装入石英棉、1 cm 厚的无水硫酸钠、1 g 活性炭硅胶、1 cm 厚的无水硫酸钠，依次用甲苯和正己烷预淋洗柱子。将第一步净化后的样品溶液浓缩至 100 µl 上柱，以 50 ml 正己烷淋洗弃去，再以 150 ml 二氯甲烷/正己烷=1/3 (V/V) 溶液淋洗，淋洗液中包含 1 邻位 PCBs，再以 200 ml 甲苯淋洗，淋洗液中包含非邻位 PCBs 和 PCDD/Fs，接收甲苯淋洗液，待测定。

(6) DMSO 萃取

二噁英类是弱极性物质，正相固相萃取柱层析不太容易分离与其极性相近的其他弱极性物质，如脂肪烃，这时可借助 DMSO 液液萃取的方法。DMSO 是极性溶剂，相对极性 0.444，与水互溶，分子量 78.13，密度 1.10 g/cm³；正己烷是非极性溶剂，相对极性只有 0.009，分子量 86.17，密度 0.659 g/cm³，在 DMSO 中的溶解度只有 0.692 g，因此将正己烷与 DMSO 混合充分振荡，静置分层后，下层是经正己烷饱和的 DMSO。

在分液漏斗中加入 25 ml 用正己烷饱和的 DMSO，将样品溶液浓缩转置为正己烷后加入其中，再补加 40 ml 正己烷，液液萃取分层后，收集下层 DMSO，再向正己烷相中加入 25 ml 用正己烷饱和的 DMSO，进行液液萃取，重复 4 次，共得到 100 ml DMSO 溶液。在另一分液漏斗中加入 75 ml 正己烷和 100 ml 水，将上述 100 ml DMSO 溶液加入后，进行液液萃取，静置分层后，分离下层 DMSO 和水的混合相，再将上层正己烷相经无水硫酸钠脱水后收集。将 DMSO 和水的混合相转回分液漏斗，再加入 75 ml 正己烷，进行液液萃取，重复 3 次，共得到 225 ml 正己烷溶液。将正己烷溶液转入另一个分液漏斗，加入 2 mol/L 的氢氧化钾溶液 10 ml，液液萃取后弃去水相，再加入 25 ml 水洗涤 2 次至中性，弃去水相，将正己烷溶液经无水硫酸钠脱水后收集。

净化后的样品浓缩，添加进样内标，以甲苯、癸烷或异辛烷定容至 20 μl ~100 μl ，待测定。

3.1.2.5 环境空气和固定污染源废气样品仪器分析方法

目前，对于二噁英类的测定，公认的仪器是高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC-HRMS)，如表 3-1 所列，主要国家、地区及国际组织的环境二噁英类监测标准中，除了 USEPA 613 和 USEPA 8280B 方法中用到了低分辨质谱，主要用于二噁英类浓度较高的污水、废水、化学废物样品等，其余均使用高分辨质谱测定，动态分辨达到 10000 以上。

HRGC：进样口参数设定包括进样口类型（分流/不分流进样、程序升温进样、大体积进样等）、进样口温度、进样体积、载气流速、分流流量及时间、吹扫流量及时间等；色谱柱参数包括柱长和内径、固定液膜厚和极性、程序升温等。

HRMS：色谱质谱接口参数设定包括传输线温度、质量校准物质气化室温度等；离子源参数设定包括温度、灯丝电流、电子轰击能量等；双聚焦电磁场参数设定包括狭缝和透镜位置、离子加速电压、磁铁电流等；检测器参数设定包括倍增器电压、倍增器增益等；质谱扫描参数设定包括溶剂延迟时间、质谱采集的保留时间窗口、监测离子质量数、每个离子的扫描时间等。

由于所用仪器构造和原理一致，在测定环境空气、固定污染源废气或其他样品时，各标准列出的仪器分析方法基本无差别，目前没有任何一根色谱柱能将所有 2,3,7,8 位取代同类物与非 2,3,7,8 位取代同类物分开，只能靠不同极性的色谱柱相互确证，BPX-DXN (SGE)、CPS-1 (Quadrex)、CP-Sil88 (Chrompack)、DB-5 (J&W)、DB-17 (J&W)、DB-210 (J&W)、DB-255 (J&W)、OV-17 (Quadrex)、RH-12ms (Inventx)、SP-2331 (Supelco) 等色谱柱已报道了二噁英同类物的流出顺序。

现有色谱柱大部分能分离 2,3,7,8-PCDD/Fs 同类物，但 1,2,3,7,8-P₅CDF 和 1,2,3,4,8-P₅CDF 有重叠。HRMS 通过监测 PFK 的特征离子进行质量锁定，化合物监测离子均为分子离子及其氯同位素离子，四氯代组分监测丰度最高的 M^+ 和 $(M+2)^+$ ，五~八氯代组分监测 $(M+2)^+$ 和 $(M+4)^+$ ，但 USEPA 8290A 和 JIS K 0311 标准中，¹³C₁₂-H₆CDF 监测的是 M^+ 和 $(M+2)^+$ ，主要是为了避免 $(M+4)^+$ 与 H₆CDD 的 M^+ 互相干扰；¹³C₁₂-H₇CDF 和 ¹³C₁₂-O₈CDF 也监测的是 M^+ 和 $(M+2)^+$ ，理由同上。质谱监测离子组内还应包括比目标化合物多 2 个氯原子的多氯二苯醚 (PCDEs) 离子，因其失去 2 个氯原子后的离子质量数与相同氯原子数的 PCDFs 一致，容易干扰保留时间相近的 PCDFs。

表 3-2 汇总了主要国家和地区的环境空气和固定污染源废气二噁英类监测标准推荐的仪器分析条件。

表 3-2 主要国家和地区的环境空气和固定污染源废气二噁英类监测标准推荐的仪器分析条件

标准名称（适用介质）	HRGC 条件及相关要求	HRMS 条件及相关要求
USEPA TO-9A（环境空气）	◆ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体 进样口温度：290 °C 进样方式：不分流 载气流量：1 ml/min~2 ml/min 色谱柱：DB-5，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：200 °C 保持 2 min，以 5 °C/min 升温至 220 °C，保持 16 min，以 5 °C/min 升温至 235 °C，保持 7 min，以 5 °C/min 升温至 330 °C，保持 5 min ◆ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体 进样口温度：308 °C 进样方式：不分流 载气流量：1 ml/min~2 ml/min 色谱柱：SP-2331，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.20 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：150 °C 保持 7 min，以 10 °C/min 升温至 250 °C ◆ 分析对象：T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体 进样口温度：308 °C 进样方式：不分流 载气流量：1 ml/min~2 ml/min 色谱柱：SE-54，30 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：170 °C 保持 7 min，以 8 °C/min 升温至 300 °C ◆ DB-5 色谱柱可用于分析 17 种同类物和 8 组同族体，但要更准确分离四~六氯代	电子轰击能量：25 eV~70 eV HRMS 对一组监测离子完成一轮扫描循环的时间（包含静电场电压复位时间）不能超过 1 s。 验证仪器分辨率监测 PFK 的 392.9761 离子，实际值与理论值偏差应在 3 ppm 以内。 如果按氯原子取代数将四~八氯代二噁英类分 5 组扫描，使用 60 m 的 DB-5 色谱柱分析时，一些 P₅CDF 会在四氯代监测组内流出，测同族体总量时要在四氯代监测组内增加 P₅CDF 的监测离子。同理，使用 60 m 的 SP-2331 色谱柱分析时，四氯代监测组内有 P₅CDF、P₅CDD 流出，要增加相应监测离子。

标准名称（适用介质）	HRGC 条件及相关要求	HRMS 条件及相关要求
	异构体，可使用 SP-2331 色谱柱，对 2,3,7,8-T ₄ CDD 与其共流出异构体的分离度不能超过 25%峰谷高度，SP-2331 色谱柱也可用于分析 17 种同类物和 8 组同族体。SE-54 色谱柱对四~六氯代异构体分离能力有限，但能够分离七~八氯代异构体，只能用于测定同族体总量。	
USEPA 8290A（固定污染源废气参照）	◆ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体 进样口温度：270 °C 进样方式：不分流进样 2 μl，45 s 后开启分流阀 色谱柱：DB-5，60 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：200 °C 保持 2 min，以 5 °C/min 升温至 220 °C，保持 16 min，以 5 °C/min 升温至 235 °C，保持 7 min，以 5 °C/min 升温至 330 °C，保持 5 min ◆ DB-5 色谱柱可以分离大部分二噁英类，但对 2,3,7,8-T₄CDF 准确定量，需要借助 DB-225、SP-2330、SP-2331 等中等极性色谱柱确证。用 DB-225 色谱柱确证时，只测四~六氯代同类物。SP-2330 色谱柱也可以替代 DB-5 色谱柱测定 2,3,7,8-T₄CDD。 ◆ 双柱确证的具体要求是：2,3,7,8-T₄CDD 在 60 m 的 DB-5 色谱柱上，与其相邻异构体（1,2,3,7/1,2,3,8-T₄CDD 和 1,2,3,9-T₄CDD）的分离度不能超过 25%峰谷高度，2,3,7,8-T₄CDF 在 30 m 的 DB-225 色谱柱上，与其相邻异构体（2,3,4,7-T₄CDF 和 1,2,3,9-T₄CDF）的分离度不能超过 25%峰谷高度。	HRMS 对一组监测离子完成一轮扫描循环的时间不能超过 1 s，至少要监测 10 个离子。 可按氯原子取代数将四~八氯代二噁英类分 5 组扫描，四、五氯代组分可合并为一组扫描，五、六氯代组分的分段要在 ¹³C-1,2,3,7,8-P₅CDD 出峰之后，组与组之间的分段点最好距离前后化合物 10 s 以上。 推荐的 PFK 调谐离子为 304.9824，其最接近 T₄CDF 的监测离子（303.9016），验证仪器分辨率监测 PFK 的 380.9760 离子，实际值与理论值偏差应在 5 ppm 以内。 PFK 引入量以丰度窗口满刻度的 10%为宜。

标准名称（适用介质）	HRGC 条件及相关要求	HRMS 条件及相关要求
BS EN 1948 (Part 3)（固定污染源废气）	方法一 ◆ 分析对象：T₄CDDs～O₈CDD 和 T₄CDFs～O₈CDF 同族体 进样口温度：270 °C 进样方式：不分流进样 2 μl，衬管中加 1 cm 去活化玻璃棉 色谱柱：Ultra-2，60 m（柱长）×0.254 mm（内径）×0.1 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：70 °C 保持 1 min，以 25 °C/min 升温至 200 °C，以 3 °C/min 升温至 300 °C，保持 1 min ◆ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类 进样口温度：270 °C 进样方式：不分流进样 2 μl，衬管中加 1 cm 去活化玻璃棉 色谱柱：Rtx 2330，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.1 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：70 °C 保持 1 min，以 25 °C/min 升温至 200 °C，以 3 °C/min 升温至 275 °C，保持 4 min	方法一 传输线温度：250 °C 离子源温度：270 °C 电子轰击能量：31 eV 发射电流：0.5 mA 监测离子扫描时间：50 ms 组内离子间切换时间：10 ms Rtx 2330 色谱柱分析时，分 6 组扫描，每组 6～10 个离子，6 组分别扫描四氯代、四～五氯代、五～六氯代、六～七氯代、七氯代、八氯代同类物。每个色谱峰上的采集点要多于 10 个。 PFK 锁定离子的响应控制在 25 mV～100 mV 光电倍增器电压：350 V
	方法二 ◆ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类 进样口温度：80 °C～320 °C 进样方式：程序升温进样 1 μl 色谱柱：Rtx 2330，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.1 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：90 °C 起始，以 15 °C/min 升温至 210 °C，以 2 °C/min 升温至 250 °C，以 10 °C/min 升温至 270 °C，保持 11 min ◆ 分析对象：2,3,7,8-七～八氯代二噁英类 进样口温度：80 °C～320 °C 进样方式：程序升温进样 1 μl 色谱柱：SE-54，10 m（柱长）×0.18 mm（内径）×0.1 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：90 °C 起始，以 15 °C/min 升温至 210 °C，以 5 °C/min 升温至 270 °C，	方法二 传输线温度：240 °C 离子源温度：270 °C 电子轰击能量：43 eV 发射电流：0.3 mA～0.9 mA 极性色谱柱分析时，分 3 组扫描，分别扫描四～六氯代、六～七氯代、八氯代同类物。 非极性色谱柱分析时，可按氯原子取代数将四～八氯代二噁英类分 5 组扫描，监测离子扫描时间 50 ms，组内离子间切换时间 10 ms。 PFK 在一个监测组内相对强度的变化不应超过±15%

标准名称（适用介质）	HRGC 条件及相关要求	HRMS 条件及相关要求
	保持 1 min ◆ 对于极性色谱柱，如 Rtx 2330，固定液一般是 90%~100%双氰丙基，10%氰丙基苯基聚硅氧烷，必须能分离 2,3,7,8-T₄CDF 和 2,3,4,8-T₄CDF，如果无法分离则需更换；如果 P₅CDF 或 H₆CDF 有损失，也需更换。如果极性色谱柱分析 H₇CDF 和 OCDF 有损失，可用 SE-54 非极性色谱柱测定七~八氯代同类物。	
JIS K 0311（固定污染源废气）	方法一 ◆ 分析对象：2,3,7,8-四~六氯代二噁英类及其同族体 进样口温度：260 ℃ 进样方式：不分流进样 1 μl，90 s 后开启分流阀 色谱柱：SP-2331，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.2 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：120 ℃保持 1 min，以 50 ℃/min 升温至 200 ℃，以 2 ℃/min 升温至 260 ℃，保持 25 min ◆ 分析对象：2,3,7,8-七~八氯代二噁英类及其同族体 进样口温度：280 ℃ 进样方式：不分流进样 1 μl，90 s 后开启分流阀 色谱柱：DB-17，30 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：120 ℃保持 1 min，以 20 ℃/min 升温至 160 ℃，以 3 ℃/min 升温至 280 ℃，保持 5 min	方法一 离子源温度：260 ℃ 电子轰击能量：70 eV 发射电流：1.0 mA 离子加速电压：5 kV~10 kV 当色谱峰宽为 5 s~10 s 时，每个峰至少保证 7 个以上采集点。
	方法二 ◆ 分析对象：2,3,7,8-四~六氯代二噁英类及其同族体 进样口温度：260 ℃ 进样方式：不分流进样 1 μl，60 s 后开启分流阀 色谱柱：SP-2331，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.2 μm（膜厚） 色谱柱升温程序：120 ℃保持 1 min，以 50 ℃/min 升温至 200 ℃，以 2 ℃/min 升温	方法二 离子源温度：270 ℃ 电子轰击能量：70 eV 发射电流：1.0 mA 离子加速电压：5 kV~10 kV 当色谱峰宽为 5 s~10 s 时，每个峰至少保证 7 个以上

标准名称（适用介质）	HRGC 条件及相关要求	HRMS 条件及相关要求
	至 260 °C ♦ 分析对象：2,3,7,8-七~八氯代二噁英类及其同族体 进样口温度：300 °C 进样方式：不分流进样 1 µl，60 s 后开启分流阀 色谱柱：DB-5，30 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 µm（膜厚） 色谱柱升温程序：120 °C 保持 1 min，以 50 °C/min 升温至 180 °C，以 3 °C/min 升温至 280 °C	采集点。
	方法三 ♦ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体 进样口温度：170 °C 起始，以 100 °C/min 升温至 300 °C 进样方式：程序升温进样 1 µl 色谱柱：SP-2331，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.2 µm（膜厚） 色谱柱升温程序：120 °C 保持 1 min，以 50 °C/min 升温至 200 °C，以 2 °C/min 升温至 260 °C，保持 30 min ♦ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~O ₈ CDF 同族体 进样口温度：150 °C 起始，以 100 °C/min 升温至 300 °C 进样方式：程序升温进样 1 µl 色谱柱：DB-17，30 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 µm（膜厚） 色谱柱升温程序：120 °C 保持 1 min，以 20 °C/min 升温至 160 °C，以 3 °C/min 升温至 280 °C	方法三 离子源温度：270 °C 电子轰击能量：35 eV~40 eV 发射电流：0.5 mA 离子加速电压：5 kV~10 kV

3.1.2.6 环境空气和固定污染源废气二噁英类监测标准同位素内标体系

环境空气和固定污染源废气涉及采样过程，因此都需要添加采样内标。理想情况下，17种 2,3,7,8-PCDD/Fs 同类物使用自己的 ^{13}C 标记物作为提取内标定量，是最准确的，但不同标准将它们的 ^{13}C 标记物部分用作采样内标，部分用作进样内标，表 3-3 汇总了主要国家和地区的环境空气和固定污染源废气二噁英类监测标准同位素内标体系。

USEPA TO-9A 方法规定，环境空气二噁英类监测时，使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 9 种作提取内标， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD 作采样内标或进样内标；4 种作“备选内标”，即可根据需求作采样内标、提取内标或进样内标，也可作净化内标添加在样品提取后净化前，用来单独评价样品净化过程；未使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDF 、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- H_6CDF 和 $^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDF 。此外，使用非 ^{13}C 标记的 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8- T_4CDD 作采样内标，非 2,3,7,8 取代的 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4- T_4CDD 作进样内标。因此，该标准同位素内标体系包括 1 种采样内标、9 种提取内标、1 种进样内标、5 种备选内标。

USEPA 0023A 方法规定，固定污染源废气二噁英类监测时，使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 4 种作采样内标，9 种作提取内标， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD 作进样内标； $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDF 作备选内标，即可根据需求作提取内标或净化内标；未使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- H_6CDF 和 $^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDF 。此外，使用 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8- T_4CDD 作采样内标， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4- T_4CDD 作进样内标。因此，该标准同位素内标体系包括 5 种采样内标、9 种提取内标、2 种进样内标、1 种备选内标。

USEPA 8290A 方法是液体和固体样品二噁英类的监测标准，不涉及采样过程，因此没有采样内标，0023A 方法参照其样品净化和仪器分析部分。8290A 方法规定的提取内标也是 9 种，其中 8 种与 0023A 方法相同，不同的是 0023A 使用 ^{13}C -1,2,3,4,7,8- H_6CDF 作采样内标， ^{13}C -1,2,3,6,7,8- H_6CDF 作提取内标，而 8290A 方法直接使用 ^{13}C -1,2,3,4,7,8- H_6CDF 作提取内标，未使用 ^{13}C -1,2,3,6,7,8- H_6CDF ；使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD 作进样内标，其余 7 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物未使用。此外，使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4- T_4CDD 作进样内标。因此，该标准同位素内标体系包括 9 种提取内标、2 种进样内标。

BS EN 1948 方法规定，固定污染源废气二噁英类监测时，使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 3 种作采样内标，13 种作提取内标， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD 作进样内标，包括 $^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDF 在内的 17 种标记物全部用到。此外，使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4- T_4CDD 作进样内标。因此，该标准同位素内标体系包括 3 种采样内标、13 种提取内标、2 种进样内标。

JIS K 0311 方法规定，固定污染源废气二噁英类监测时，可使用以下两套同位素内标体系之一，一套与 BS EN 1948 相同，另一套使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9- H_7CDF 作采样内标，9 种作提取内标， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD 作进样内标，其余 6 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物未使用。此外，使用非 2,3,7,8 取代的 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8- T_4CDF 作采样内标，使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4- T_4CDD 作进样内标。因此，该标准同位素内标体系包括 2 种采样内标、9 种提取内标、2 种进样内标。

17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中， $^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDF 不被用到的原因是，区分 $^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDF 的 $(M+6)^+$ 离子与 OCDD 的 $(M+2)^+$ 离子，需要 12000 以上分辨率，这两个化合物色谱峰的

保留时间又很接近，对仪器分辨率的要求太高；同理，区分 $^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$ 的 $(M+4)^+$ 离子与 OCDD 的 M^+ 离子，也需要 12000 以上分辨率。

表 3-3 主要国家和地区的环境空气和固定污染源废气二噁英类监测标准同位素内标体系

内标物质	USEPA TO-9A (环境空气)	USEPA 0023A (固定污染源 废气)	USEPA 8290A (固定污染源 废气参照)	BS EN 1948 (固定污染 源废气)	JIS K 0311 (固定污染 源废气)
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4-T}_4\text{CDD}$	进样	进样	进样	进样	进样
$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,7,8-T}_4\text{CDD}$	提取	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,7,8-T}_4\text{CDF}$	—	—	—	—	采样
$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,7,8-T}_4\text{CDF}$	提取	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8-P}_5\text{CDD}$	提取	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8-P}_5\text{CDF}$	提取	提取	提取	采样	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,4,7,8-P}_5\text{CDF}$	备选	采样	—	提取	—
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8-H}_6\text{CDD}$	备选	采样	—	提取	—
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,6,7,8-H}_6\text{CDD}$	提取	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8,9-H}_6\text{CDD}$	采样/进样	进样	进样	进样	进样
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8-H}_6\text{CDF}$	提取	采样	提取	提取	—
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,6,7,8-H}_6\text{CDF}$	备选	提取	—	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8,9-H}_6\text{CDF}$	—	备选	—	采样	—
$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,4,6,7,8-H}_6\text{CDF}$	—	—	—	提取	—
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,6,7,8-H}_7\text{CDD}$	提取	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,6,7,8-H}_7\text{CDF}$	提取	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8,9-H}_7\text{CDF}$	备选	采样	—	采样	采样
$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDD}$	提取	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$	—	—	—	提取	—
$^{37}\text{Cl}_4\text{-2,3,7,8-T}_4\text{CDD}$	采样	采样	—	—	—

3.1.2.7 二噁英类定性和定量

1、二噁英类定性

各国/地区环境空气和固定污染源废气二噁英类监测标准中，HRGC-HRMS 测定二噁英类的定性原则大致相同。

USEPA TO-9A 方法规定监测的 2 个同位素离子保留时间相差应在 2 s 以内，其丰度比与理论离子丰度比相对偏差应小于 15%，2,3,7,8-PCDD/Fs 同类物与其 ^{13}C 标记物的保留时间相差应在 3 s 以内，对于无 ^{13}C 标记物的同类物，计算与其最近的 ^{13}C 标记物的相对保留时间 (RRT)，再与校准溶液中相应 RRT 比，偏差应在 0.005 个时间单位以内；目标化合物色

谱峰 S/N 应大于 2.5, 同组内不得有 PCDEs 检出, 与 PCDFs 相差 ± 2 s 以内如果检出 PCDEs, 则意味着样品净化不充分, 如果 PCDEs 占 PCDFs 峰面积的 10% 以上, 表明干扰显著。USEPA 8290A 方法规定 2,3,7,8-PCDD/Fs 同类物与其 ^{13}C 标记物的保留时间相差应在 -1 s ~ +3 s, 1,2,8,9-T₄CDD 和 1,3,4,6,8-P₅CDF 两个同类物要有检出, 其余规定同 TO-9A 方法。

BS EN 1948 方法规定监测的 2 个同位素离子丰度比与理论离子丰度比相对偏差应小于 20%, 2,3,7,8-四~六氯代二噁英类与其 ^{13}C 标记物的保留时间相差应在 3 s 以内, 并计算与 1,2,3,7,8-P₅CDF 的 RRT, 再与校准溶液中相应 RRT 比, 相对偏差应在 0.25% 以内; 目标化合物色谱峰 S/N 应大于 3, 测量基线噪声时, 在谱峰前面, 半峰高处划出 10 倍谱峰宽度作为噪声测定区。如果要测同族体总量, 需要用包含不同氯取代数的第一个和最后一个出峰异构体的标准溶液, 来确认质谱采集的保留时间窗口, 四氯代和五氯代组分的重叠区域应恒定, RRT 变化应不超过 10%, 组内所有异构体的保留时间必须在首峰和末峰之间。

JIS K 0311 方法规定监测的 2 个同位素离子丰度比与理论离子丰度比相对偏差应小于 15% (浓度低于 3 倍检出限的同类物, 可放宽至 25%); 目标化合物色谱峰 S/N 应大于 3; 还规定了同一浓度水平下, 样品进样内标的峰面积应不低于二噁英类校准溶液中进样内标峰面积的 70%。

2、二噁英类定量

同位素稀释/HRGC-HRMS 法对二噁英类定量都采用相对响应因子法, 先对仪器进行“初始校准”, 即测定至少 5 个质量浓度梯度的校准溶液, 计算各质量浓度待测化合物相对于提取内标的相对响应因子 (RRF_{es})、提取内标相对于进样内标的相对响应因子 (RRF_{is}) 以及采样内标相对于提取内标的相对响应因子 (RRF_{ss}), 再计算 5 个质量浓度的平均响应因子 ($\overline{\text{RRF}}$), 并以相对标准偏差 (RSD) 来评价。标准曲线的 x 轴是目标化合物与提取内标的质量比, y 轴是目标化合物与提取内标的监测离子峰面积比。

每日要对仪器进行“连续校准”, 即选择中间质量浓度的校准溶液, 在每日开始分析样品前测定一次, 分析样品结束后再测定一次, 或每 12 h 为一个周期测定一次, 以测定 $\overline{\text{RRF}}$ 与 RRF 的相对偏差来评价。评价指标如果未通过, 要重新进行初始校准计算 $\overline{\text{RRF}}$; 评价指标通过后, 测定样品。

USEPA TO-9A 方法规定初始校准 RRF_{es} 的 RSD 不大于 25% (OCDF 的不大于 30%); RRF_{is} 的 RSD 不大于 30% ($^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T₄CDD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H₆CDD 的不大于 25%); RRF_{ss} 的 RSD 不大于 25%。连续校准 RRF_{es} 的相对偏差不大于 25% (OCDF 的不大于 30%); RRF_{is} 的相对偏差不大于 30% ($^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T₄CDD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H₆CDD 的不大于 25%); RRF_{ss} 的相对偏差不大于 25%。目标化合物色谱峰 S/N 应大于 5, ^{13}C 标记物色谱峰 S/N 应大于 10。USEPA 8290A 方法规定初始校准 RRF_{es} 的 RSD 不大于 20%, RRF_{is} 的 RSD 不大于 30%。连续校准 RRF_{es} 的相对偏差不大于 20%, RRF_{is} 的相对偏差不大于 30%。目标化合物和 ^{13}C 标记物色谱峰 S/N 应大于 10。

BS EN 1948 方法规定标准曲线线性范围至少要覆盖 100 倍浓度, 初始校准 RRF_{es} 的 RSD 不大于 15%, 连续校准 RRF_{es} 的相对偏差不大于 20%, 目标化合物色谱峰 S/N 应大于 10, ^{13}C 标记物色谱峰 S/N 应大于 20。

JIS K 0311 方法规定初始校准 RRF_{es} 的 RSD 不大于 10%, 连续校准 RRF_{es} 的相对偏差

大于 10%， RRF_{rs} 的相对偏差不大于 20%。目标化合物的保留时间日间变化不超过 5%，与内标物的 RRT 变化不超过 2%。

所有标准的同位素内标体系中，都保证每组氯取代数的同族体中至少有一个 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物作提取内标用于定量（ O_8CDF 除外），对于没有自己的 ^{13}C 标记物作提取内标的同类物，要借用相同氯取代数的其他提取内标计算 RRF_{es} ，采样内标的定量也使用相同氯取代数的提取内标计算 RRF_{ss} 。同族体总量的定量，使用组内某一同类物相对于其自己 ^{13}C 标记提取内标的 RRF_{es} ，也可使用组内几个这样同类物的 $\overline{RRF_{es}}$ 。使用进样内标计算提取内标的回收率时， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T₄CDD 标定四～五氯代提取内标， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H₆CDD 标定六～八氯代提取内标，表 3-4 以 USEPA TO-9A 标准（环境空气）为例，展示了化合物之间的定量关系，假定 4 个备选内标用作采样内标， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H₆CDD 用作进样内标。表 3-5 以 BS EN 1948 标准（固定污染源废气）为例，展示了化合物之间的定量关系。

表 3-4 USEPA TO-9A 标准化合物间定量关系

目标化合物/采样内标/同族体	提取内标定量	进样内标计算提取内标回收率
2,3,7,8-T ₄ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDD
$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T ₄ CDD（采）	同上	同上
T ₄ CDD 总量	同上	同上
2,3,7,8-T ₄ CDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	同上
T ₄ CDF 总量	同上	同上
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	同上
P ₅ CDD 总量	同上	同上
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	同上
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	同上	同上
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF（采）	同上	同上
P ₅ CDF 总量	同上	同上
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	同上	同上
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	同上	同上
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD（采）	同上	同上
H ₆ CDD 总量	同上	同上
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	同上
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	同上	同上
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	同上	同上
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	同上	同上
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF（采）	同上	同上

H ₆ CDF 总量	同上	同上
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	同上
H ₇ CDD 总量	同上	同上
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	同上
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	同上	同上
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF (采)	同上	同上
H ₇ CDF 总量	同上	同上
O ₈ CDD	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	同上
O ₈ CDF	同上	同上

表 3-5 BS EN 1948 标准化合物间定量关系

目标化合物/采样内标/同族体	提取内标定量	进样内标计算提取内标回收率
2,3,7,8-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD
T ₄ CDD 总量	同上	同上
2,3,7,8-T ₄ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	同上
T ₄ CDF 总量	同上	同上
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	同上
P ₅ CDD 总量	同上	同上
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	同上
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	同上	同上
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF (采)	同上	同上
P ₅ CDF 总量	同上	同上
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	同上
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	同上	同上
H ₆ CDD 总量	组内几个提取内标平均 RRF _{es}	同上
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	同上
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	同上
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	同上
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	同上	同上
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF (采)	同上	同上
H ₆ CDF 总量	组内几个提取内标平均 RRF _{es}	同上
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	同上
H ₇ CDD 总量	同上	同上

1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	同上
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	同上	同上
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF (采)	同上	同上
H ₇ CDF 总量	同上	同上
O ₈ CDD	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	同上
O ₈ CDF	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	同上

样品测定后,计算二噁英类质量浓度,进而通过与TEF相乘计算TEQ。目前公认的TEF是WHO-TEF和I-TEF两套,计算TEQ时对检测结果低于样品检出限/定量限的处理,可按0计,或按检出限/定量限的1/2计,也可按检出限/定量限计。例如BS EN 1948方法是计算并报出2套TEQ,一套是按0计,一套是按定量限计。

3.1.2.8 同位素内标回收率

同位素稀释法用到的提取内标和采样内标在样品制备和采集过程中,与目标化合物同步损失,其回收率在一定范围内被视作可接受,各国家/地区标准中提取内标和采样内标回收率的计算方法与本标准相同,合格范围如表3-6所示。

表 3-6 主要国家和地区的环境空气和固定污染源废气二噁英类监测标准同位素内标回收率合格范围

标准名称 (适用介质)	提取内标回收率	采样内标回收率
USEPA TO-9A (环境空气)	四~六氯代同类物: 50%~120% 七~八氯代同类物: 40%~120%	50%~120%
USEPA 0023A (固定污染源废气)	40%~135% (参照 USEPA 8290A)	70%~130%
BS EN 1948 (固定污染源废气)	四~六氯代同类物: 50%~130% 七~八氯代同类物: 40%~130% 如果不符合此范围的同类物 TEQ 之和对总 TEQ 的贡献不超过 10%,可将其合格范围放宽至: 四~六氯代同类物: 30%~150% 七~八氯代同类物: 20%~150%	大于 50%
JIS K 0311 (固定污染源废气)	50%~120%	70%~130%

3.1.2.9 空白试验

各国家/地区标准中均规定了空白试验和相关质控要求。

1、USEPA TO-9A 方法 (3 种空白试验)

(1) 现场空白 (Field blank) 是将滤膜和 PUF 装入采样筒并加入采样内标, 运至采样现场组装到采样器上, 在采样地点被动暴露 (采样器不运行), 待其他样品采集完毕后, 以

相同的保存和运输条件运回实验室，与实际样品进行相同的提取、净化和测定操作。代表采样装置被动暴露以及滤膜、PUF、玻璃器皿和运输条件产生的背景污染。

(2) 实验室方法空白 (Laboratory method blank) 是向索氏提取器中加入提取内标，与实际样品进行相同的提取、净化和测定操作。用于评价玻璃器皿、试剂和材料的背景污染。要求实验室方法空白中四~六氯代同类物背景水平在 2 pg~20 pg 之间，七~八氯代同类物背景水平在 40 pg~150 pg 之间，必要时需要优化实验材料的预处理以降低背景水平。

(3) 试剂空白 (Solvent blank) 是取方法中所用剂量的溶剂，加入提取内标，直接浓缩至 60 μL 测定，用于评价所用试剂的背景污染。

通常以 12 个样品为一批，其中包括 9 个实际样品，1 个现场空白，1 个实验室方法空白，以及 1 个基质加标样品。

2、USEPA 0023A 方法 (4 种空白试验)

(1) 现场空白 (Field blank) 是将加了采样内标的采样材料带至现场，保存在相应的容器中，待其他样品采集完毕后，以相同的保存和运输条件运回实验室，与实际样品进行相同的提取、净化和测定操作。现场空白中目标化合物的测定值要小于 5 倍方法检出限。

(2) 实验室方法空白 (Laboratory method blank) 是使用与采样等量、相同批次的吸附材料和过滤材料，与实际样品进行相同的提取、净化和测定操作。

每采集 9 个样品，要做 1 个现场空白，1 个实验室方法空白，通常情况下只需做上述 2 种空白试验，如果现场空白存在高污染，但实验室方法空白不存在高污染，要开展试剂空白和玻璃器皿空白试验查找原因。

(3) 试剂空白 (Reagent blank) 是取与样品分析同一批次的溶剂每种 500 ml，浓缩后测定。

(4) 玻璃器皿空白 (Glassware blank) 是针对采样器部件所做的空白测试，包括采样管内管、滤膜托架、冷凝管、冲击瓶等，用溶剂冲洗浓缩后测定。

3、BS EN 1948 方法 (2 种空白试验)

(1) 现场空白 (Field blank) 是将加了采样内标的采样材料组装到采样器上，但采样管不插入烟道，待其他样品采集完毕后，以相同的保存和运输条件运回实验室，与实际样品进行相同的提取、净化和测定操作。每个采样周期都要做 1 个现场空白，测定结果应低于固定污染源废气排放限值的 10%。

(2) 分析方法空白 (Analytical blank) 是使用空白采样材料加入提取内标，与实际样品进行相同的提取、净化和测定操作。每分析 10 个样品，要做 1 个分析方法空白；遇到质量浓度比平均质量浓度高 10 倍的样品时，要做 1 个分析方法空白；样品提取和净化手段有较大改变时，使用新的或维修过的设备，使用新批次溶剂或吸附材料时，都要做 1 个分析方法空白。分析方法空白中目标化合物的测定值要不大于方法检出限，或低于标准曲线最低点浓度 10 倍。

4、JIS K 0311 方法 (2 种空白试验)

(1) 操作空白 (Operational blank) 是取与采样相同批次的空白滤膜、吸附材料、吸收液等，加入提取内标，与实际样品进行相同的提取、净化和测定操作。使用新的或维修过的设备，使用新批次溶剂或吸附材料，遇到高质量浓度的样品时，都要做 1 个操作空白。

(2) 运输空白 (Travel blank) 是将加了采样内标的采样材料带至现场, 保存在相应的容器中, 待其他样品采集完毕后, 以相同的保存和运输条件运回实验室, 与实际样品进行相同的提取、净化和测定操作。运输空白样品至少做 3 个, 取平均值用于进一步评价, 但不要求每次采样都做运输空白。

3.2 国内相关分析方法研究

如表 3-7 所列, 国内环境介质中二噁英类的分析方法与各国/地区相同, 都是基于同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法, 最早是 2001 年国家环境保护总局发布的《多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃的测定 同位素稀释高分辨毛细管气相色谱/高分辨质谱法》(HJ/T 77-2001), 参考的是 USEPA 1613B 方法, 适用范围是测定液态、固态、气态和生物样品中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类, 规定了环境空气和固定污染源废气的采样, 固体、液体、组织样品的制备、提取和净化, 以及 HRGC-HRMS 测定方法。2008 年, 环境保护部发布了 HJ 77 系列标准, 按介质分为 4 个标准, HJ 77.1 适用于水质, HJ 77.2 适用于环境空气和固定污染源废气, HJ 77.3 适用于固体废物, HJ 77.4 适用于土壤和沉积物, 都是基于同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法, HJ/T 77-2001 同时废止。

2007 年, 国家环境保护总局发布了《危险废物 (含医疗废物) 焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范》(HJ/T 365-2007) [35], 规定了危险废物 (含医疗废物) 焚烧处置设施、水泥窑共处置危险废物设施二噁英类排放监测的点位布设要求, 规定了采样时的运行工况、采样器材、分析方法、质量保证和质量控制、数据处理、结果表达和报告等技术要求, 生活垃圾焚烧设施可参照该标准执行。该标准主要对设施建设项目竣工环境保护验收和监督性监测过程提出要求, 包括编制监测计划, 保证采样频次、数量和时间, 现场监测焚烧炉工况要求等。采样方法参考 GB/T 16157, 采样设备技术指标参考 HJ/T 48, 方法原理与其他固定污染源废气中二噁英类监测标准一致, 利用过滤和吸附原理, 等速采集烟气样品, 样品经过提取、净化和 HRGC-HRMS 测定, 进行定性和定量分析。

2017 年, 环境保护部发布了《环境二噁英类监测技术规范》(HJ 916-2017) [5], 规定了水、气、土壤、沉积物和固体废物中二噁英类的监测技术要求, 包括监测程序、监测现场、实验室分析、人员要求、报告编制、质量保证和质量控制、废物处理等技术要求, 适用于环境调查、建设项目环境影响评价、建设项目竣工环保验收、监督性监测和委托性监测等过程中的二噁英类监测, 污染事故中的二噁英类应急监测可参照该标准执行。该标准中环境空气的采样仪器和材料参照 HJ 77.2-2008, 分别规定了环境空气质量监测、固定排放源周边环境空气质量监测、道路交通点监测、背景点监测的点位和采样时间要求; 固定污染源废气的采样仪器和材料也参照 HJ 77.2-2008, 监测平台和采样孔设置、监测位置选择、采样模式等要求参照 GB/T 16157 或 HJ/T 397, 规定了吸附装置温度控制要求、样品数量和采样时间等。

综上所述, 国内的二噁英类监测标准都是以 HJ 77 标准为核心, 进一步对相关介质的采样规范或相关应用场合的环境管理需求做了补充。

此外, 环境保护部在 2013 年还发布了《土壤、沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-低分辨质谱法》(HJ 650-2013) [36], 适用于土壤和沉积物中二噁英类的初步筛查, 该标准除仪器分析方法外, 样品的制备过程、定量方法与《土壤和沉积物 二噁英

类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ 77.4-2008)的相关规定基本一致，分析仪器使用 HRGC-LRMS，低分辨质谱的选择性和灵敏度不及 HRMS，因此该标准在适用范围中明确指出，在大批量样品筛查时可使用此方法，但事故仲裁、建设项目评价及验收等，建议仍然采用 HJ 77.4 标准对二噁英类进行精准定量。

表 3-7 国内的环境二噁英类监测标准

标准名称	适用介质	目标化合物	分析仪器
HJ 77.1-2008 ^[12] : 水质 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	水质	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类， T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~ O ₈ CDF 同族体	HRGC-HRMS
HJ 77.2-2008 ^[13] : 环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	环境空气、固定污染源废气		
HJ 77.3-2008 ^[14] : 固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	固体废物		
HJ 77.4-2008 ^[15] : 土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	土壤、沉积物		
HJ/T 365-2007 ^[35] : 危险废物（含医疗废物）焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范	危险废物（含医疗废物）焚烧处置设施、水泥窑共处置危险废物设施废气（仅采样）	参照 HJ 77	参照 HJ 77
HJ 916-2017 ^[5] : 环境二噁英类监测技术规范	水、废水、环境空气、固定污染源废气、土壤、沉积物、固体废物（仅采样）	参照 HJ 77	参照 HJ 77
HJ 650-2013 ^[36] : 土壤、沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-低分辨质谱法	土壤、沉积物	17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类， T ₄ CDDs~O ₈ CDD 和 T ₄ CDFs~ O ₈ CDF 同族体	HRGC-LRMS

3.3 文献资料研究

国际上二噁英类分析方法研究起步较早,标准化程度也比较健全。由于该类化合物的分析对方法灵敏度和选择性的要求较严苛,基于同位素稀释法的高分辨气相色谱分离,双聚焦磁质谱测定手段就成了二噁英类分析的“金标准”,在后来的几十年一直沿用,因此现有文献报道几乎没有脱离这个方法体系再行研究其他类型的分析方法^[37, 38]。有的仅仅是在现有方法基础上作出优化,如简化样品前处理步骤,以加压流体萃取替代传统的索氏提取,多个层析柱串联在一起净化^[39, 40]等,在确保净化效果的同时,缩短净化时间,提高净化效率,减少溶剂用量,节省了前处理成本。在仪器分析方法方面,气相色谱-三重四极杆串联质谱(GC-MS/MS)、气相色谱-低分辨质谱(GC-LRMS)、气相色谱-傅立叶变换离子回旋共振质谱(GC-FT-ICRMS)等也有所研究,但都是应用于特定的情况和领域^[41]。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

本标准修订符合《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规(2020)4号)^[42]和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求。遵循以下基本原则:

1、方法的检出限和测定范围满足相关国家生态环境标准和生态环境保护工作的要求。方法检出限显著低于相关行业排放标准中规定的排放限值,能为中国履行斯德哥尔摩公约的国家实施计划提供充分的技术支持。

2、方法准确可靠,满足各项方法特征指标要求。进行了6家不同实验室间的方法验证,以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。方法性能参数与主要国家、地区及国际组织的监测方法大致相当。

3、标准修订既跟进国内外监测方法技术进展,又考虑国内监测能力现状,结合HJ 77.2-2008在使用中的意见反馈,体现方法的科学性、先进性、可行性和可操作性,具有普遍适用性,易于推广使用。

4、方法标准内容完整,表述准确,编写规范,易于理解,便于实施。

4.2 标准修订的技术路线

1、查阅国内外关于环境空气和固定污染源废气中二噁英类的监测标准,梳理采样、样品运输和保存、样品提取和净化、仪器分析、定性定量等技术与本标准的异同。结合修订意见反馈情况,拟定本次修订的研究内容、技术路线及试验方案,编写开题论证报告。

2、组织专家论证,确定研究内容、技术路线及试验方案。

3、方法优化研究。研究内容主要包括:规范术语、定义和符号,明确试剂和材料要求,更新仪器和设备参数,细化采样技术要求,优化样品提取和净化、仪器分析条件,开展新旧方法比对试验,完善质量保证和质量控制措施(空白试验、方法检出限、回收率、精密度和准确度等)。

4、开展6家实验室方法验证,编写标准征求意见稿和编制说明。

- 5、征求意见稿经审查合格后，公开征求意见。
 - 6、对反馈的意见进行汇总，编写标准送审稿和编制说明。
 - 7、送审稿经审查合格后，提交标准报批稿和编制说明。
 - 8、报批稿经审查合格后发布。
- 标准修订技术路线详见图 4-1。

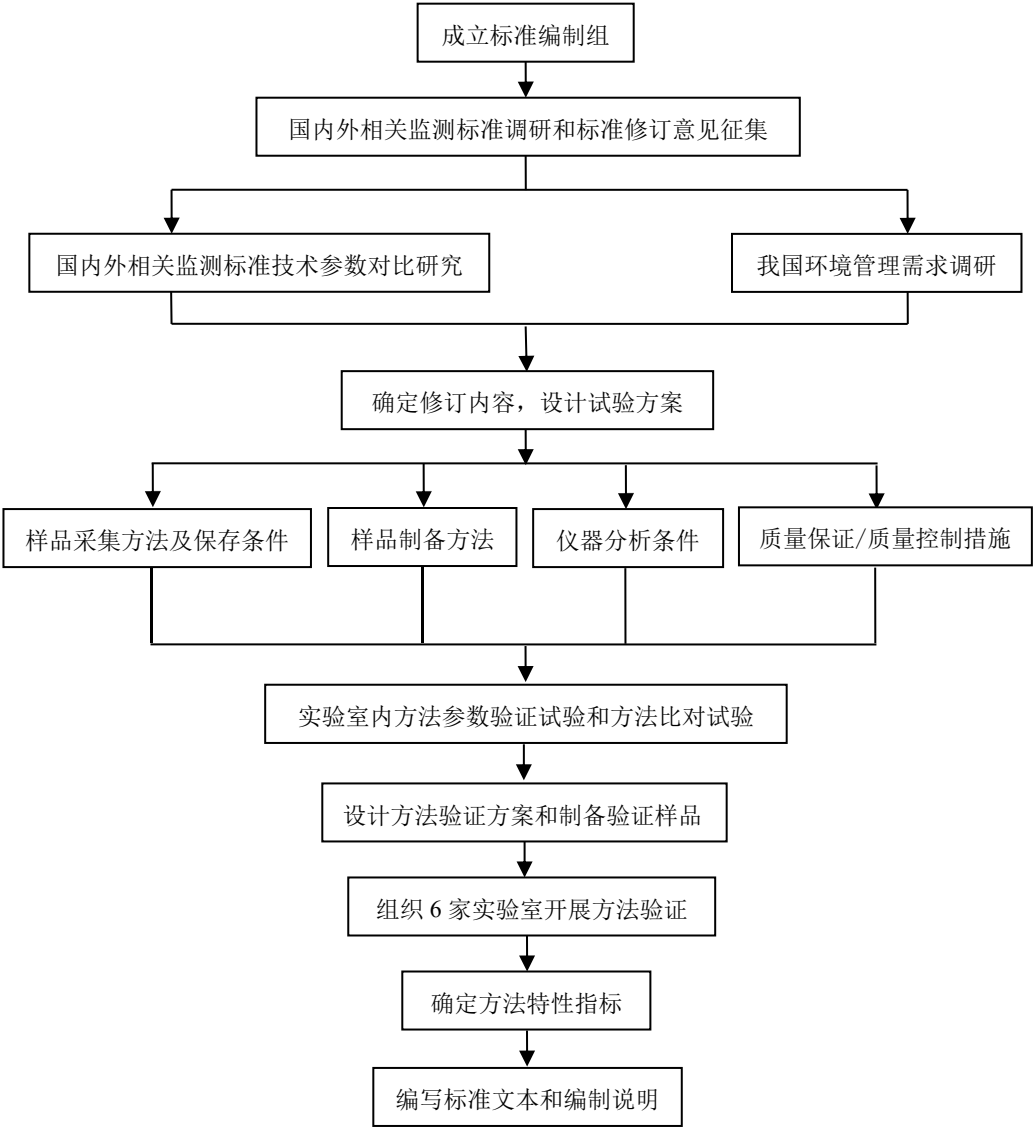


图 4-1 标准修订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准于 2008 年首次发布，后期陆续发布或更新了一些监测技术规范和排放控制标准，本次修订将与相关标准充分衔接；随着分析化学技术的发展，一些高效、集约的样品制备技术被广泛应用，本次修订将优化监测方法并开展验证；HJ 168-2020 标准对环境监测类标准

的结构和内容提出了新的要求，本次修订将按相关要求对标准文本进行完善。主要修订内容见表 5-1。

表 5-1 标准修订的主要内容

原标准	修订标准	修订内容
1 适用范围	1 适用范围	◆ 测定介质明确表述为“环境空气和无组织排放监控点空气”和“固定污染源有组织排放废气”。见 5.1.1。 ◆ 根据方法验证数据，调整方法检出限，增加测定下限数据。见 5.1.2。
2 规范性引用文件	2 规范性引用文件	◆ 增加《大气污染物无组织排放监测技术导则》（HJ/T 55）、《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397）、《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691）、《环境二噁英类监测技术规范》（HJ 916）。 ◆ 删除《数值修约规则与极限数值的表示和判定》（GB/T 8170）、《烟气采样器技术条件》（HJ/T 47）、《烟尘采样器技术条件》（HJ/T 48）。
3 术语和定义、符号和缩略语	3 术语和定义	◆ 删除“符号和缩略语”，合并为 18 个术语。见 5.2。
4 方法原理	4 方法原理	◆ 与原标准基本一致，表述稍有区别。见 5.3。
/	5 干扰和消除	◆ 提出干扰物的种类，以及减少或降低干扰的方法。见 5.4。
5 试剂和材料	6 试剂和材料	◆ 将“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的农残级试剂”，改为使用分析纯试剂，实验用水统一为“新制备的不含目标化合物的纯水”。见 5.5。 ◆ 区分“二噁英类标准溶液”和“二噁英类校准溶液”。见 5.5.20、5.5.21。 ◆ 采样用石英滤筒和滤膜预处理灼烧温度由 600 ℃改为 400 ℃。见 5.5.37、5.5.38。 ◆ 删除 PUF 和 XAD-2 树脂的超声波清洗预处理方式，增加 PUF 的加压流体萃取预处理方式。见 5.5.39、5.5.40。 ◆ 增加“质量校准物质”“样品自动净化柱”等试剂和材料。见 5.5.25、5.5.26、5.5.36。 ◆ 石英棉，也可使用玻璃棉，预处理方式增加溶剂清洗法。见 5.5.41。
6 仪器和设备	7 仪器和设备	◆ 空气采样吸附材料充填管：补充内管材质的要求。见 5.6.1.1.3。 ◆ 空气采样泵：名词“高流速采样”改为“超大流量采样”，“中等流速采样”改为“大流量采样”。见 5.6.1.1.4。 ◆ 分析仪器：补充气质联机接口最高工作温度不低于 280 ℃的要求，将离子源的描述中“电子轰击电压”改为“电子轰击能量”，单位由“V”改为“eV”。见 5.6.2.2.1、5.6.2.2.2。 ◆ 辅助设备：增加加压流体萃取仪、样品自动净化系统、萃取装置、活性炭硅胶翻转柱的相关配件。见 5.6.3。

原标准	修订标准	修订内容
7 采样 8 样品提取 9 样品净化	8 样品	◆ 环境空气和无组织排放监控点空气样品采集：明确采样操作和现场条件满足 HJ 194、HJ/T 55、HJ 691 和 HJ 916 的相关要求，明确采样内标的添加位置为 PUF 及相关要求。规定采样体积不少于 500 m³。见 5.7.1.1。 ◆ 固定污染源有组织排放废气样品采集：明确采样操作和现场条件满足 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 916 的相关要求，明确采样内标的添加位置为 XAD-2 树脂及相关要求，明确采样时间、采样过程中的温度控制，采样管内壁冲洗等要求，规定首选等速采样，特殊情况下可采用恒流采样，每个样品含氧量测定不少于 3 次。见 5.7.1.2。 ◆ 样品保存：明确样品采集后应在 30 d 内完成提取，提取液在 4 ℃ 以下保存 40 d 内完成分析，于 -10 ℃ 以下可保存 1 a。见 5.7.2。 ◆ 环境空气和无组织排放监控点空气样品提取：将对石英滤膜和 PUF 分别索氏提取改为合并索氏提取，增加加压流体萃取法。见 5.7.3.1.1。 ◆ 固定污染源有组织排放废气样品提取：将石英滤筒（膜）盐酸处理操作改为可选步骤。见 5.7.3.1.2。 ◆ 净化及分离：修改湿法装填硅胶柱、氧化铝柱的操作，优化硅胶柱和多层硅胶柱淋洗液的用量，增加活性炭硅胶柱反向淋洗操作，增加样品自动净化操作。见 5.7.3.2。 ◆ 上机样品的制备：删除“进样内标质量浓度与制作相对响应因子的标准曲线进样内标质量浓度相同”的要求，补充样品定容体积的范围为 10 μl~50 μl。见 5.7.3.3。
10 仪器分析	9 分析步骤	◆ 仪器参考条件：统一气相色谱进样口、质谱离子源、传输线工作温度为 280 ℃，增加质量校准物质 PFTBA 的监测离子质量数。见 5.8.1。 ◆ 标准曲线的建立：将“对每个质量浓度应重复 3 次进样测定”改为测定 1 次。见 5.8.2.2。
11 数据处理 12 报告	10 结果计算与表示 13 报告	◆ 增加二噁英类标准物质总离子色谱图。见 5.9.1.2。 ◆ 增加平均相对响应因子的计算公式及其相对标准偏差的计算公式。见 5.9.3.1。 ◆ 规范固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物的基准氧含量排放质量浓度计算公式，以及固定污染源废气排放浓度折算的其他情形。见 5.9.3.7。 ◆ 将环境空气和无组织排放监控点空气样品、固定污染源有组织排放废气样品的结果计算公式分列。见 5.9.3.5、5.9.3.6、5.9.4.2。 ◆ 毒性当量质量浓度计算：将质量浓度低于样品检出限时，以样品检出限的 1/2 计算 TEQ，改为以 0 计，有特别指明的情况除外。 ◆ 删除“质量浓度单位”一节。 ◆ 修改数值修约与表达规则。见 5.9.4.3。

原标准	修订标准	修订内容
/	11 准确度	◆ 根据 6 家验证实验室验证数据汇总, 得到方法精密度和正确度数据。见 7.4.2、7.4.3。
13 质量控制和质量保证	12 质量保证和质量控制	◆ 空白试验: 删除试剂空白的要求。见 5.11.1。 ◆ 检出限: 按照 HJ 168-2020 标准的要求, 修改仪器检出限和方法检出限的计算过程。明确样品检出限计算公式中变量 M_f 的意义, 明确样品检出限与控制限值 1/10 的比较方法。见 5.10.1。 ◆ 标准曲线: 明确一条标准曲线的使用期限不得超过 90 d。见 5.11.4。 ◆ 进样内标: 明确“在同一浓度水平”的前提下, 才可进行样品与校准溶液中进样内标峰面积的比较评价。见 5.11.6。 ◆ 平行样: 增加环境空气和无组织排放监控点空气采集平行样的要求。见 5.11.9。 ◆ 采样器校准: 增加采样器校准的要求。见 5.11.10。
14 废物处理 15 注意事项	14 注意事项	◆ 删除“废物处理”一节。 ◆ 注意事项中增加玻璃器皿洗涤的相关要求, 以及高、低浓度样品容器分开使用的要求。
附录 A~附录 F	附录 A~附录 J	◆ 增加方法的检出限和测定下限、二噁英类名称及异构体数目、2,3,7,8-氯代二噁英类的毒性当量因子、样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例、二噁英类监测离子理论离子丰度比、方法的准确度数据汇总表。

5.1.1 标准的适用范围

与原标准一致, 修订标准适用于环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类、四氯代~八氯代的多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃的测定。17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类具有 TEF, 计算毒性当量质量浓度, 相关行业已经发布了废气二噁英类排放标准, 本标准的测定对象与评价控制标准体系完全一致。四氯代~八氯代二噁英同族体的相对含量能够在一定程度上反映排放源的特征, 且具有相同氯取代数的同位素内标可用于同族体定量, 故也将其确定为本标准的测定对象。

5.1.2 方法拟达到的性能指标

部分行业规定了工业炉窑有组织排放废气中二噁英类的排放限值, 如表 5-2 所示。本标准的性能指标应满足生态环境风险管控标准的要求, 达到当环境空气和无组织排放监控点空气采样量为 500 m³, 定容体积为 20 μl 时, 2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.003 pg/m³~0.03 pg/m³, 测定下限为 0.012 pg/m³~0.12 pg/m³; 当固定污染源有组织排放废气采样量为 2 m³, 定容体积为 20 μl 时, 2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.6 pg/m³~7 pg/m³, 测定下限为 2.4 pg/m³~28 pg/m³。样品测定实验室内(间)相对标准偏差小于 20%, 标准物质加标回收率介于 70%~130%之间。

表 5-2 部分行业工业炉窑大气二噁英类排放限值

炉窑类型	大气二噁英类排放限值 (ng TEQ/m ³)	参考标准
生活垃圾焚烧	0.1	《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2014) 及其修改单 ^[8]
危险废物焚烧	0.5	《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484-2020) ^[43]
医疗废物焚烧	0.5	《医疗废物处理处置污染控制标准》(GB 39707-2020) ^[44]
铁矿烧结和球团竖炉焙烧	0.5	《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB 28662-2012) 及其修改单 ^[17]
铁矿链篦机回转窑和带式球团焙烧	0.5	
电弧炉炼钢	0.5	《炼钢工业大气污染物排放标准》(GB 28664-2012) ^[18]
再生铜、铝、铅、锌	0.5	《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》(GB 31574-2015) ^[9]
水泥窑协同处置固体废物	0.1	《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485-2013) ^[45]
遗体火化	0.5	《火葬场大气污染物排放标准》(GB 13801-2015) ^[10]
遗物祭品焚烧	1.0	
石油化学工业生产有机化学品、合成树脂、合成纤维、合成橡胶等	0.1	《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) ^[11]
聚氯乙烯生产废气焚烧(固体燃料)	0.1	《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》(GB 15581-2016) ^[46]
聚氯乙烯生产废气焚烧(液体和气体燃料)	0.1	
涂料、油墨及胶粘剂制造挥发性有机物(VOCs)焚烧、氧化	0.1	《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》(GB 37824-2019) ^[47]
合成树脂工业废水、废气焚烧	0.1	《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015) ^[48]

5.2 术语和定义

为准确理解环境介质中二噁英类分析方法系列标准(HJ 77.1~HJ 77.4), 修订后的 HJ 77.2 标准列出了 18 个术语, 下列术语和定义适用于本标准。

5.2.1

多氯代二苯并-对-二噁英 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs)

一氯代二苯并-对-二噁英~八氯代二苯并-对-二噁英的统称, 有 75 种同类物, 如表 2-1 所示。

5.2.2

四氯代二苯并-对-二噁英 tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins (T₄CDDs)

四氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 22 种异构体。

5.2.3

五氯代二苯并-对-二噁英 pentachlorodibenzo-*p*-dioxins (P₅CDDs)

五氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 14 种异构体。

5.2.4

六氯代二苯并-对-二噁英 hexachlorodibenzo-*p*-dioxins (H₆CDDs)

六氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 10 种异构体。

5.2.5

七氯代二苯并-对-二噁英 heptachlorodibenzo-*p*-dioxins (H₇CDDs)

七氯代二苯并-对-二噁英的统称，有 2 种异构体。

5.2.6

八氯代二苯并-对-二噁英 octachlorodibenzo-*p*-dioxin (O₈CDD)

八氯代二苯并-对-二噁英，无异构体。

5.2.7

多氯代二苯并呋喃 polychlorinated dibenzofurans (PCDFs)

一氯代二苯并呋喃~八氯代二苯并呋喃的统称，有 135 种同类物，如表 2-1 所示。

5.2.8

四氯代二苯并呋喃 tetrachlorodibenzofurans (T₄CDFs)

四氯代二苯并呋喃的统称，有 38 种异构体。

5.2.9

五氯代二苯并呋喃 pentachlorodibenzofurans (P₅CDFs)

五氯代二苯并呋喃的统称，有 28 种异构体。

5.2.10

六氯代二苯并呋喃 hexachlorodibenzofurans (H₆CDFs)

六氯代二苯并呋喃的统称，有 16 种异构体。

5.2.11

七氯代二苯并呋喃 heptachlorodibenzofurans (H₇CDFs)

七氯代二苯并呋喃的统称，有 4 种异构体。

5.2.12

八氯代二苯并呋喃 octachlorodibenzofuran (O₈CDF)

八氯代二苯并呋喃，无异构体。

5.2.13

二噁英类 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs)

多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃的统称，有 210 种同类物。

5.2.14

2,3,7,8-氯代二噁英类 2,3,7,8-chlorine substituted PCDDs and PCDFs

第 2、3、7、8 位氢原子被氯原子取代的所有二噁英类化合物的统称，包括 7 种多氯代

二苯并-对-二噁英和 10 种多氯代二苯并呋喃，共 17 种化合物，如表 5-3 所示。

5.2.15

毒性当量因子 toxicity equivalency factor (TEF)

各二噁英类化合物与 2,3,7,8-四氯代二苯并-对-二噁英（2,3,7,8-T₄CDD）对芳香烃受体（AhR）的亲合性能之比。2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量因子如表 5-3 所示，非 2,3,7,8-氯代二噁英类化合物毒性当量因子为 0。

表 5-3 2, 3, 7, 8-氯代二噁英类的毒性当量因子

序号	化合物简称	WHO-TEF（2022）	I-TEF
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	1	1
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.4	0.5
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.09	0.1
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.07	0.1
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.05	0.1
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.05	0.01
7	O ₈ CDD	0.001	0.001
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.07	0.1
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.01	0.05
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.1	0.5
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.3	0.1
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.09	0.1
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.2	0.1
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.02	0.01
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.1	0.01
17	O ₈ CDF	0.002	0.001
注 1：WHO-TEF 为世界卫生组织制订的毒性当量因子，括号内为修订年份； 注 2：I-TEF 为北大西洋公约组织制订的国际毒性当量因子。			

5.2.16

毒性当量质量浓度 toxic equivalent quantity (TEQ)

各二噁英类化合物质量浓度折算为相当于 2,3,7,8-T₄CDD 毒性的等价质量浓度，毒性当量质量浓度为质量浓度与该化合物毒性当量因子（TEF）的乘积。

5.2.17

二噁英类毒性当量质量浓度 toxic equivalent quantity of PCDD/Fs

17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度之和。

5.2.18

标准状态 standard condition

温度为 273.15 K，压强为 101.325 kPa 时的气体状态。

5.3 方法原理

用采样器将环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气中的二噁英类分别采集到石英滤膜或石英滤筒、聚氨酯泡沫（PUF）或 XAD-2 树脂等吸附材料及冷凝水（仅废气）中，采样前加入采样内标，采样后在吸附材料和冷凝水（仅废气）中加入提取内标，经提取、净化、分离、浓缩等操作后，加入进样内标，经高分辨气相色谱-高分辨质谱仪检测，根据保留时间和监测离子丰度比定性，同位素稀释法定量。

环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气样品中二噁英类的采集、提取、净化、分离及仪器分析流程参见图 5-1。

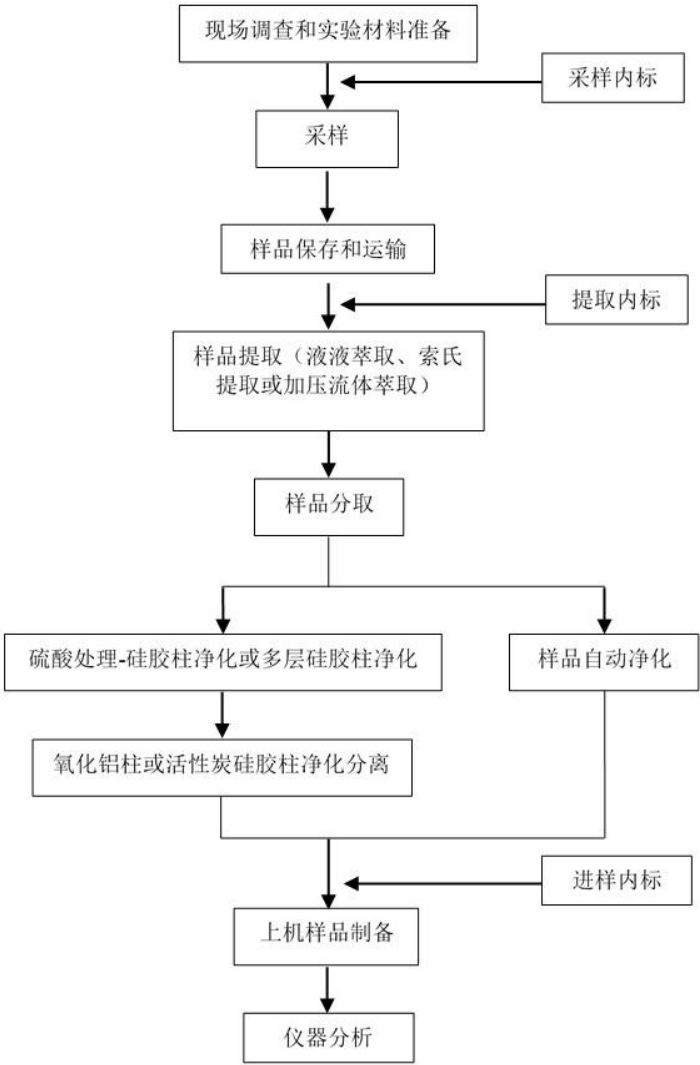


图 5-1 样品采集、提取、净化、分离及仪器分析流程图

5.4 干扰和消除

5.4.1 样品提取时，多氯联苯、多氯二苯醚、多溴二苯醚、部分有机氯农药等常见干扰物会随目标化合物被一并提取。采用本方法中推荐的净化分离技术可减少或降低其干扰水平。

5.4.2 样品中存在目标化合物的同分异构体干扰测定时，可通过改变色谱分离条件或更换不同性能色谱柱提高分离度。

环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气样品中的多氯联苯、多氯二苯醚、多溴二苯醚、滴滴涕等有机氯农药、溴代二噁英类、混合溴氯代二噁英类、多氯萘、氯代氧杂蒽、氯代苣基苯醚、甲氧基联苯、羟基二苯醚、多环芳烃等干扰物会随二噁英类一并被提取，有的化合物与二噁英类具有相似的结构和理化性质。在二噁英类目标化合物色谱保留时间 ± 2 s 以内，与其监测离子质量数相近的化合物都可能干扰测定；在同一质谱采集窗口内，浓度显著高的干扰物会降低二噁英类的检测灵敏度；单质硫和一些大分子有机物，会降低色谱柱的分离能力，使色谱峰形变差、基线抬升等。

采用本方法中推荐的净化分离技术，通过改变色谱分离条件或更换不同性能的色谱柱，可减少以上干扰。

5.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，有机溶剂浓缩 1.0×10^4 倍后不得检出二噁英类，实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

5.5.1 甲醇 (CH_3OH)：农残级。

5.5.2 丙酮 (CH_3COCH_3)：农残级。

5.5.3 甲苯 (C_7H_8)：农残级。

5.5.4 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：农残级。

5.5.5 正己烷 (C_6H_{14})：农残级。

5.5.6 壬烷 (C_9H_{20})：优级纯。

5.5.7 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19$ g/ml， $w \in [36\%, 38\%]$ ，优级纯。

5.5.8 硫酸 (H_2SO_4)： $\rho=1.84$ g/ml， $w \in [95\%, 98\%]$ ，优级纯。

5.5.9 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。

5.5.10 硝酸银 (AgNO_3)：优级纯。

5.5.11 氯化钠 (NaCl)：优级纯。

380 °C 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

5.5.12 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)。

380 °C 烘烤 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

5.5.13 二氯甲烷-正己烷溶液 I。

二氯甲烷 (5.5.4) 与正己烷 (5.5.5) 以体积比 1:49 混合。

5.5.14 二氯甲烷-正己烷溶液 II。

二氯甲烷 (5.5.4) 与正己烷 (5.5.5) 以体积比 1:3 混合。

5.5.15 二氯甲烷-正己烷溶液 III。

二氯甲烷 (5.5.4) 与正己烷 (5.5.5) 以体积比 1:1 混合。

5.5.16 盐酸溶液。

将盐酸（5.5.7）和水以体积比 17:83 混合。

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

称取 5 g 氢氧化钾（5.5.9）溶于少量水中，稀释至 100 ml。

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

称取 5 g 氯化钠（5.5.11）溶于少量水中，稀释至 100 ml。

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

称取 40 g 硝酸银（5.5.10）溶于少量水中，稀释至 100 ml。

5.5.20 二噁英类标准溶液。

用壬烷（5.5.6）或甲苯（5.5.3）配制的 2,3,7,8-氯代二噁英类的标准溶液。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

5.5.21 二噁英类校准溶液。

用壬烷（5.5.6）或甲苯（5.5.3）配制的二噁英类标准物质与相应内标物质的混合溶液，至少应包括 5 种不同的质量浓度梯度，参见表 5-4。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

原标准中的“标准溶液”指的是既包含原子未被同位素取代的二噁英类纯物质（native），又包含同位素内标物质，其用于计算化合物在仪器上的相对响应因子，制作标准曲线，应定义为“校准溶液”。而“标准溶液”仅指原子未被同位素取代的二噁英类纯物质（5.5.20），在修订标准中对二者重新进行了定义。

表 5-4 二噁英类校准溶液系列示例

序号	化合物简称	质量浓度（ng/ml）						
		CSL	CS0.5	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1	0.25	0.5	2.0	10	40	200
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1000
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD							
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD							
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD							
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD							
7	O ₈ CDD	1.0	2.5	5.0	20	100	400	2000
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1	0.25	0.5	2.0	10	40	200
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.5	1.25	2.5	10	50	200	1000
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF							
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF							
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF							
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF							
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF							

15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF							
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF							
17	O ₈ CDF	1.0	2.5	5.0	20	100	400	2000
18	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	100	100	100	100	100	100	100
19	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD							
20	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD							
21	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD							
22	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD							
23	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	200	200	200	200	200	200	200
24	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	100	100	100	100	100	100	100
25	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF							
26	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF							
27	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF							
28	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF							
29	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF							
30	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF							
31	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF							
32	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF							
33	³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1	0.25	0.5	2.0	10	40	200
34	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD	100	100	100	100	100	100	100
35	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD							

5.5.22 采样内标。

选择同位素标记的二噁英类作为采样内标，参见表 5-5。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

5.5.23 提取内标。

选择同位素标记的二噁英类作为提取内标，参见表 5-5。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

5.5.24 进样内标。

选择同位素标记的二噁英类作为进样内标，参见表 5-5。可购买市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

表 5-5 二噁英类内标物质使用示例

序号	内标物质	例 1			例 2			例 3			例 4		
		采样 内标	提取 内标	进样 内标	采样 内标	提取 内标	进样 内标	采样 内标	提取 内标	进样 内标	采样 内标	提取 内标	进样 内标

1	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD			○			○			○			○
2	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD		○			○			○			○	
3	¹³ C ₁₂ -1,2,7,8-T ₄ CDF				○								
4	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF		○			○			○			○	
5	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD		○			○			○			○	
6	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	○				○			○			○	
7	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF		○						○		○		
8	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD		○						○		○		
9	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD		○			○			○			○	
10	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD			○			○			○			○
11	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF		○						○		○		
12	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF		○			○			○			○	
13	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	○							○				
14	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF		○						○				
15	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD		○			○			○			○	
16	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF		○			○			○			○	
17	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	○			○				○		○		
18	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD		○			○			○			○	
19	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF		○										
20	³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-T ₄ CDD							○			○		

5.5.25 质量校准物质全氟煤油（PFK）：纯度≥98%。

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

5.5.26 质量校准物质全氟三丁胺（PFTBA）：ρ=1.88 g/ml。

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

5.5.27 石墨化炭黑：150 μm~178 μm（100 目~80 目）。

5.5.28 硅藻土：20 μm~100 μm（600 目~150 目）。

5.5.29 硅胶：60 μm~230 μm（230 目~65 目）。

用二氯甲烷（5.5.4）洗净，待二氯甲烷（5.5.4）全部挥发后，摊放在蒸发皿或烧杯中，厚度小于 10 mm，130 ℃烘烤 18 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

5.5.30 氢氧化钾硅胶：w(KOH)=2%。

取硅胶（5.5.29）98 g，加入氢氧化钾溶液（5.5.17）40 ml，使用旋转蒸发装置 50 ℃减压充分脱水。制备完成后装入玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。亦可购买市售商品，于干燥器中密封保存。

5.5.31 硫酸硅胶 I：w(H₂SO₄)=22%。

取硅胶（5.5.29）78 g，加入硫酸（5.5.8）22 g，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。亦可购买市售商品，于干燥器中密封保存。

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

取硅胶（5.5.29）56 g，加入硫酸（5.5.8）44 g，充分搅拌，使之呈流体粉末状。制备完成后装入玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。亦可购买市售商品，于干燥器中密封保存。

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

取硅胶（5.5.29）90 g，加入硝酸银溶液（5.5.19）25 ml，使用旋转蒸发装置 50 °C 减压充分脱水。制备完成后装入棕色玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。配制过程中使用棕色遮光板或铝箔遮挡光线，避免硝酸银见光分解。亦可购买市售商品，于干燥器中避光密封保存。

5.5.34 氧化铝。

层析填充柱用氧化铝（碱性，活性度 I），也可使用活性氧化铝。必要时可按照如下步骤活化：将氧化铝在烧杯中铺成厚度小于 10 mm 的薄层，130 °C 烘烤 18 h，或在培养皿中铺成厚度小于 5 mm 的薄层，500 °C 灼烧 8 h，活化后的氧化铝置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存，保存时间不超过 5 d。亦可购买市售商品，于干燥器中密封保存。

5.5.35 活性炭或活性炭硅胶。

在内衬聚四氟乙烯螺帽的玻璃瓶中将 9 g 石墨化炭黑（5.5.27）与 41 g 硅藻土（5.5.28）混合均匀，130 °C 烘烤 6 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。使用前，用甲苯（5.5.3）索氏提取 48 h 以上，确认甲苯不变色，若甲苯变色，重复索氏提取。索氏提取后，180 °C 烘烤 4 h，再用旋转蒸发装置 50 °C 减压干燥 1 h，于干燥器中密封保存备用。亦可购买活性炭硅胶市售商品，于干燥器中密封保存。

5.5.36 样品自动净化柱。

包括多层硅胶柱、硅酸镁柱或氧化铝柱、活性炭硅胶柱，满足 2,3,7,8-氯代二噁英类净化分离要求。市售，避光保存。

5.5.37 石英滤筒。

对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.9%。使用前，400 °C 灼烧 5 h，冷却至室温后，于干燥器中保存。

5.5.38 石英滤膜。

对 0.3 μm 标准粒子的截留效率不低于 99.9%。使用前，400 °C 灼烧 5 h，冷却至室温后，于干燥器中保存。

将原标准中石英滤筒和石英滤膜的预处理方式由 600 °C 灼烧 6 h，改为 400 °C 灼烧 5 h，原因是在马弗炉高温灼烧过程中，要使用铝箔作为容器盛装滤筒和滤膜，600 °C 灼烧会使铝箔灰化破碎，既失去了容器的作用，铝箔碎屑还会附着在滤筒和滤膜上。通过试验对比测定了 400 °C 灼烧 5 h 和 600 °C 灼烧 6 h 后，滤筒和滤膜中均无二噁英类本底检出。

5.5.39 聚氨酯泡沫（PUF）。

PUF 密度为 0.016 g/cm³~0.025 g/cm³，直径为 60 mm~100 mm，厚度为 50 mm~80 mm。使用前，选择以下两种方式其中之一，对 PUF 进行预处理。

（1）先用煮沸的水烫洗 PUF，再将其放入温水中反复搓洗 2 次以上，沥干水分后，再

放入烘箱中除水，然后使用丙酮（5.5.2）索氏提取 16 h 以上，回流速度控制在 4 次/h～6 次/h。

（2）对 PUF 进行加压流体萃取，参考条件：压力 10.3 MPa，温度 100 °C，萃取溶剂为丙酮（5.5.2），静态萃取时间 5 min，循环 3 次。

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

原标准中 PUF 的预处理方式有索氏提取和超声波清洗两种，因各实验室较少使用超声波清洗法，故将其删除。此外，增加加压流体萃取预处理方法，该方法与索氏提取法对二噁英类的提取效果相当，但比索氏提取法省时省溶剂，经加压流体萃取法预处理后的 PUF，经测定，无二噁英类本底检出。

5.5.40 XAD-2 树脂：250 μm～840 μm（60 目～20 目）。

XAD-2 树脂主要成分是苯乙烯-二乙烯苯共聚物，比表面积不小于 430 m²/g，25 °C 下堆积密度（湿态）不小于 1.02 g/ml。使用前，用水清洗 2 遍，再用丙酮（5.5.2）浸泡后去除水分，使用甲苯（5.5.3）或二氯甲烷（5.5.4）索氏提取 16 h 以上，回流速度控制在 4 次/h～6 次/h。将预处理后的 XAD-2 树脂置于真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发，密封保存。亦可购买满足本标准质量控制要求的市售洁净 XAD-2 树脂。

原标准中 XAD-2 树脂的预处理方式有索氏提取和超声波清洗两种，因各实验室较少使用超声波清洗法，故将其删除。

5.5.41 石英棉/玻璃棉。

使用前，用二氯甲烷（5.5.4）回流提取 6 h，或 200 °C 烘烤 2 h，于密闭玻璃容器中保存。

比原标准增加了溶剂清洗石英棉/玻璃棉的方法。

5.5.42 氮气：纯度≥99.999%。

5.5.43 氦气：纯度≥99.999%。

5.6 仪器和设备

5.6.1 采样装置

5.6.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气二噁英类采样装置

5.6.1.1.1 采样装置的构成

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

采样头应满足 HJ 691 的相关要求。主要包括过滤材料支架、吸附材料充填管、流量计、采样泵等部分，见示意图 5-2。

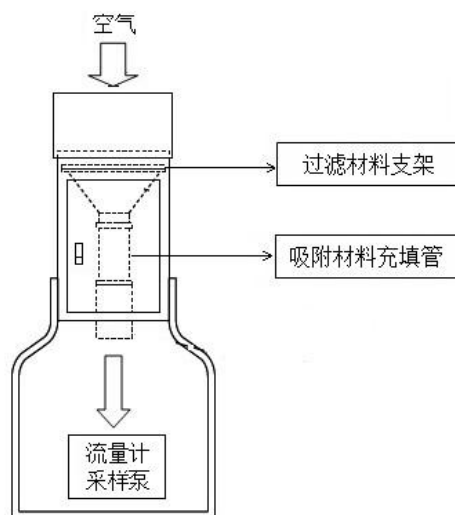


图 5-2 环境空气和无组织排放监控点空气二噁英类采样装置示意图

5.6.1.1.2 过滤材料支架

支架起支撑作用，可将石英滤膜（5.5.38）不留缝隙地装上且不会损坏滤膜，并和吸附材料充填管连接。

5.6.1.1.3 吸附材料充填管

外套材质为不锈钢或铝制，内管材质为硼硅酸盐玻璃或石英玻璃，直径应比 PUF（5.5.39）直径略小，至少可容纳 2 块 PUF 并保证系统的气密性。

5.6.1.1.4 采样泵

进行超大流量采样时，负载流量应能达到 800 L/min，并具有流量自动调节功能，保证在 500 L/min~700 L/min 的流量下能连续采样；进行大流量采样时，负载流量应能达到 400 L/min，并具有流量自动调节功能，保证在 100 L/min~300 L/min 的流量下能连续采样。

根据 HJ 691-2014 标准中的规定，大流量采样工作点流量为 225 L/min，超大流量采样工作点流量为 800 L/min，将原标准中的名词“高流速采样”改为“超大流量采样”，“中等流速采样”改为“大流量采样”。

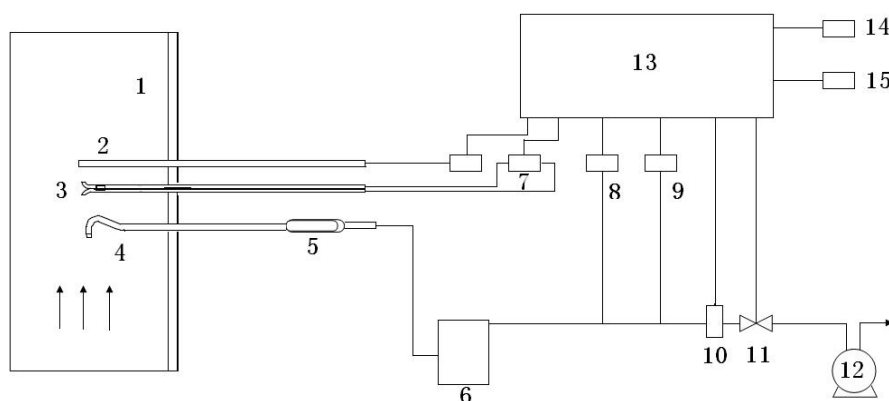
5.6.1.1.5 流量计

量程能满足采样泵工作流量范围。

5.6.1.2 固定污染源有组织排放废气二噁英类采样装置

5.6.1.2.1 采样装置的构成

固定污染源有组织排放废气二噁英类采样装置可选用 HJ/T 365 中推荐的仪器或市售成套装置，其构成包括采样管、颗粒物吸收装置、气相吸附单元、冷凝装置、流量计量和控制装置、采样泵等部分，见示意图 5-3。



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

图 5-3 固定污染源有组织排放废气二噁英类采样装置示意图

5.6.1.2.2 采样管及采样嘴

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

5.6.1.2.3 颗粒物吸收装置

包括石英滤筒（膜）托架和加热装置。石英滤筒（膜）托架采用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与石英滤筒（膜）（5.5.37 或 5.5.38）相匹配，应便于石英滤筒（膜）的取放，接口处密封良好。

5.6.1.2.4 带有冷凝装置的气相吸附单元

冷凝装置用于分离、贮存废气中冷凝的水，贮存冷凝水容器的容积应不小于 1 L。气相吸附单元一般是气相吸附柱，为内径 30 mm~50 mm、长 70 mm~200 mm、容量 100 ml~150 ml 的棕色玻璃管，装填 20 g~40 g XAD-2 树脂（5.5.40），上端填充石英棉/玻璃棉（5.5.41），防止树脂流失。

5.6.1.2.5 流量计量和控制装置

用于指示和控制采样流量的装置，能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。推荐使用具有温度、压力校正功能的累积流量计。

5.6.1.2.6 采样泵

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

30 L/min。

5.6.2 分析仪器

5.6.2.1 高分辨气相色谱仪

5.6.2.1.1 进样口：具有分流/不分流进样功能，使用温度不低于 280 °C。也可使用柱上进样或程序升温大体积进样方式。

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

5.6.2.1.3 色谱柱：60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷或其他等效的低流失毛细管色谱柱。

注：为保证对 2,3,7,8-氯代二噁英类具有良好的分离度，存在干扰时可选择不同性能的毛细管色谱柱进行校核。

目前，尚无“高分辨气相色谱”的概念，但高分辨气相色谱-高分辨质谱为整套设备，且目前国内现行有效标准，如《环境空气 26 种多溴二苯醚的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ 1270-2022）、《环境空气 有机氯农药的测定 高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ 1224-2021）、《固定污染源废气 12 种多氯联苯的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法》（HJ 1389-2024），名称均为“高分辨气相色谱-高分辨质谱法”；此外，主要国家、地区及国际组织的二噁英类监测标准中，也用的是“HRGC-HRMS”写法。因此，本标准沿用高分辨气相色谱-高分辨质谱法（HRGC-HRMS）这一名称，保持标准间的一致性。

5.6.2.2 高分辨质谱仪

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

补充了气质联机接口性能参数的要求，保证二噁英类较好的色谱行为。

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

原标准中“电子轰击电压可在 25～70 V 范围调节”这一表述不规范，将“电子轰击电压”改为“电子轰击能量”，单位改为“电子伏特（eV）”。

5.6.2.2.3 具有选择离子监测功能，质量校正使用锁定质量模式。

5.6.2.2.4 动态分辨率大于 1.0×10^4 （10%峰谷定义，下同）并至少可稳定 24 h 以上，当使用的内标包含 $^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$ 时，动态分辨率应大于 1.2×10^4 。

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

5.6.2.2.6 数据处理系统能够实时采集、记录及存储质谱数据。

目前，国际上用于二噁英类分析的双聚焦高分辨磁质谱品牌包括美国 Waters 公司的 Autospec Premier、美国 Thermo Fisher 公司的 DFS，以及日本电子株式会社的 JMS-800 D，3 种型号的设备。

5.6.3 辅助设备

5.6.3.1 提取装置：索氏提取器、加压流体萃取仪或其他性能相当的提取装置。

加压流体萃取仪加热温度可在 100 °C～180 °C 范围内调节，压力可达 2000 psi（约合 13.8 MPa）。该要求是参考了《固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法》（HJ 782-2016）

[49]和《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》(HJ 783-2016) [50]两项标准中的表述,这些参数能够满足目前商品化仪器的配置,能够保证环境样品中有机物的提取效率,适合于石英滤膜、PUF 等材料中二噁英类的提取。

5.6.3.2 样品自动净化系统:可设定程序自动对样品自动净化柱(5.5.36)进行不同类别溶剂预淋洗、样品淋洗及淋洗液收集的功能。

目前,基于柱层析技术的样品自动净化系统被广泛应用于环境样品中二噁英类的分析。市场上有德国 LCTech 公司、美国 FMS 公司、国内杭州内明科技有限公司,以及由华南环境科学研究所研制的复合层析柱净化系统等。

5.6.3.3 浓缩装置:旋转蒸发装置、氮吹仪以及功能相当的其他浓缩装置。

5.6.3.4 萃取装置:分液漏斗、液液萃取振荡器。

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

5.6.3.6 玻璃管:内径约 8 mm,长约 160 mm 的可翻转玻璃管,配套聚四氟乙烯接头。

这是用于活性炭硅胶柱反向淋洗的配件,玻璃管为等口径直管,两端形态一致,借助接头与淋洗装置连接,玻璃管能自由取下转向安装。

5.6.3.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品采集

5.7.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品采集

5.7.1.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气采样操作按照 HJ 194、HJ/T 55、HJ 691 和 HJ 916 中有关规定执行。采样前将采样内标(5.5.22)添加于 PUF(5.5.39)中,加标点位不少于 3 个,推荐添加量为 0.5 ng~2.0 ng,加标后至少平衡 5 min。

原标准中参考了《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194)中环境空气监测点位的布设要求。《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000) [51]主要规定了大气污染物无组织排放监控点的设置方法、位置和数目,采样时段、频次和时间,以及气象条件的简易测定方法和气象条件适宜程度的判定原则等。《环境空气 半挥发性有机物采样技术导则》(HJ 691-2014) [6]对环境空气中半挥发性有机物(含二噁英类)的采样设备、采样介质、采样点周围环境和采样口位置要求,以及采样过程进行了详细规定。《环境二噁英类监测技术规范》(HJ 916-2017) [5]针对二噁英类监测,规定了环境空气,以及固定排放源周边环境、道路交通点、背景点等空气质量监测的点位设置和采样时间要求。

参考 USEPA TO-9A 标准,明确了环境空气采样内标的添加位置为 PUF,为防止单点加标可能导致的采样内标损失,要求加标点位不少于 3 个,并在加标后至少平衡 5 min,再用于采样。

5.7.1.1.2 现场测量气温、气压、风速、风向等气象参数,确认石英滤膜(5.5.38)无破损后,用镊子轻轻夹住滤膜边缘将其放置在过滤材料支架上,毛面朝上。将已加入采样内标的 PUF(5.5.39)装入吸附材料充填管时,确保 PUF 之间以及其与充填管内壁之间紧密接触无缝隙。将各部分按图 5-2 安装并确保仪器稳固,采样前进行采样系统的气密性和仪器运行稳定性等检查,确保仪器性能符合要求后再进行采样。采样体积不少于 500 m³。

规定采样体积不少于 500 m³，是基于方法检出限的需求。

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

5.7.1.2 固定污染源有组织排放废气样品采集

5.7.1.2.1 固定污染源有组织排放废气采样操作按照 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 916 中有关规定执行。采样前向气相吸附柱中的 XAD-2 树脂（5.5.40）添加采样内标（5.5.22），加标点位不少于 3 个，推荐添加量为 0.5 ng~2.0 ng，加标后将树脂混匀，至少平衡 5 min。

原标准中参考了《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）^[52]中固定污染源废气采样现场的要求，包括采样位置、采样孔、采样平台、采样点位置和数目、烟气参数的测定等。《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）^[53]进一步对固定污染源废气监测方案的制定、监测条件的准备、污染源的工况要求做出了规定，对采样位置、采样孔、采样平台、采样点、烟气参数（温度、水分含量、CO、CO₂、O₂、密度、分子量、流速、流量）的测定等技术要求做了详细规定。《环境二噁英类监测技术规范》（HJ 916-2017）^[5]针对二噁英类监测，规定了监测平台和采样孔、监测位置、采样模式、吸附装置温度控制、样品数量和采样时间等要求。

参考 USEPA 0023A、BS EN 1948、JIS K 0311 等标准，明确了固定污染源废气采样内标的添加位置为 XAD-2 树脂，为防止单点加标可能导致的采样内标损失，要求加标点位不少于 3 个，并在加标后至少平衡 5 min，再用于采样。

5.7.1.2.2 进行必要的资料收集或现场调查，布设采样点位，测量烟气温度、水分含量（可使用阻容法）、压力、气流速度等参数。合理选择等速采样流量，开展等速采样；如无法实现等速采样，可采用恒流采样方式。

根据 GB/T 16157、HJ/T 397、BS EN 1948、JIS K 0311 等标准要求，固定污染源废气采样优先选用多孔多点等速跟踪采样，不具备条件时，依次可选用单孔多点等速跟踪采样、恒流采样。

5.7.1.2.3 根据样品采样量需求和等速采样流量，确定总采样时间及各采样点采样时间。由于废气采样的特殊性，采样需在一段较长的时间内进行，以避免短时间的不稳定工况对采样结果造成影响。对于连续运行设施，单次样品的采集时间应不少于 2 h；对于间歇式运行或单次工况运行不足 2 h 的设施，样品采集时间应尽量覆盖单次工况运行的全周期。采样体积尽量不少于 2 m³，采集样品数量参照 HJ 916 中的相关要求。

原标准中只规定了每个样品的总采样时间不少于 2 h，HJ 916-2017 标准进一步明确了采样数量的要求，即：根据建设项目竣工环境保护验收、监督性监测、委托性监测的需求确定采样周期，每周期采集不少于 3 个样品。为避免短时间的不稳定工况对监测结果造成影响，对于连续运行设施，单次样品的采集时间应不少于 2 h；对于间歇式运行或单次工况运行不足 2 h 的设施，如遗体火化机，一具尸体的焚烧时间一般达不到 2 h，样品采集时间应尽量覆盖全部焚烧过程，即工况运行的全周期。

5.7.1.2.4 按要求将石英滤筒（膜）（5.5.37 或 5.5.38）和已加入采样内标（5.5.22）的气相

吸附柱安装在采样装置上，连接采样装置，检查系统的气密性。将采样管插入烟道第一采样点处，封闭采样孔，使采样嘴正对气流方向（其与气流方向偏差不大于 10° ），启动采样泵开始等速采样，等速跟踪相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。采样过程中，加热采样管和石英滤筒（膜）至 $105^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ 之间，防止烟气中的水汽冷凝；烟气在经过 XAD-2 树脂前，需充分冷却至 30°C 以下。

根据 BS EN 1948、JIS K 0311 等标准要求，在开始采样前，应先调整控温装置，使采样系统各组件达到工作温度，为防止高温烟气从烟道中进入采样管时水汽冷凝，需设定采样管和石英滤筒（膜）托架处的温度达到水的露点以上。烟气经过石英滤筒（膜）后，应使用冷凝水对其降温，使烟气通过 XAD-2 树脂时的温度不超过 30°C ，保证化合物吸附过程正常进行。

5.7.1.2.5 采样期间压力、温度有较大变化或石英滤筒（膜）阻力增大至无法保持等速采样时，则应更换石英滤筒（膜）后继续采样。第一点采样结束后，立即将采样管移至第二采样点，自动等速跟踪采样或者迅速调整采样流量到第二采样点所需的等速流量值，继续进行采样。依次类推，顺序在各点采样。采样过程中应对烟气参数进行监控，每个样品含氧量累积测定不少于 3 次。

增加了采样过程中，烟气含氧量测定不少于 3 次的要求，二噁英类基准氧含量排放质量浓度折算时，取测定含氧量的平均值。

5.7.1.2.6 采样结束后，尽快抽出采样管，记录采样时间、采样体积等参数。取出石英滤筒（膜）托架和气相吸附柱，两端密封后避光保存，冷凝水保存在棕色试剂瓶中。对于烟气中二噁英类含量不稳定的设施，还应分别用水、丙酮（5.5.2）或甲醇（5.5.1）现场冲洗采样管内壁，冲洗液并入样品冷凝水中。采样后的石英滤筒（膜）、XAD-2 树脂、混有冲洗液的冷凝水合并为固定污染源有组织排放废气样品。

对于运行工况稳定，烟气中二噁英类含量变化不大的设施，不要求对同一设施每个样品的采样管内壁进行冲洗；但对于烟气中二噁英类含量不稳定的设施，为防止样品间二噁英类交叉污染，建议在每个样品采样结束后，冲洗采样管内壁，将冲洗液并入样品冷凝水中。

5.7.1.3 全程序空白样品

将石英滤筒（膜）（5.5.37 或 5.5.38）、已加入采样内标（5.5.22）的 XAD-2 树脂（5.5.40）或 PUF（5.5.39）密封保存带至采样现场，安装在采样装置上不进行采样，随后取出，按照与样品运输和保存相同的条件带回实验室。

5.7.2 样品保存

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

USEPA TO-9A 方法规定，环境空气样品在 4°C 以下避光保存，7 d 内完成提取，提取后 40 d 内完成分析。USEPA 0023A 方法规定，固定污染源废气样品在进入实验室后，参照 USEPA 8290A 方法，样品在 6°C 以下避光保存，30 d 内完成提取，提取后 45 d 内完成分析。

标准编制组进行了样品保存试验。具体操作如下：

1、样品提取保存期试验

配制二噁英类标准工作溶液，取 EPA-1613PAR 标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）0.4 ml，加 3.6 ml 壬烷，得到稀释 10 倍的 PAR 工作溶液。将该工作溶液分别向 21 张石英滤膜、21 块 PUF、21 个石英滤筒、21 份 XAD-2 树脂（20 g/份）中添加 40 μ l，用铝箔包好，置于密封袋中避光保存。在样品保存的第 7 d、15 d、30 d，分别对样品进行提取、净化和分析，计算 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的平均加标回收率，结果如表 5-6、表 5-7 所示。

表 5-6 环境空气和无组织排放监控点空气样品中二噁英类随保存天数的回收率

序号	化合物简称	石英滤膜			PUF		
		7 d (%) (n=7)	15 d (%) (n=7)	30 d (%) (n=7)	7 d (%) (n=7)	15 d (%) (n=7)	30 d (%) (n=7)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	97.1±2.5	95.1±2.8	93.3±2.0	98.4±3.7	96.6±2.7	92.2±3.8
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	96.8±4.1	97.9±3.3	93.2±4.0	94.1±3.9	97.6±3.4	93.6±4.8
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	98.3±3.7	95.1±4.2	91.5±2.9	95.8±2.7	99.0±3.7	92.1±2.6
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	97.7±4.4	95.9±5.5	93.1±3.5	97.8±2.6	92.8±2.6	92.4±2.7
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	96.5±3.1	96.9±3.1	93.5±1.5	94.6±4.8	95.6±5.4	92.2±2.8
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	96.3±2.2	98.2±2.7	93.4±3.9	94.2±2.0	96.2±3.3	92.7±2.0
7	O ₈ CDD	97.3±4.8	94.2±5.0	91.2±3.6	96.4±5.7	96.0±4.9	92.0±3.8
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	96.6±2.8	97.0±5.5	94.0±2.8	95.0±3.8	95.3±4.0	91.9±5.5
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	96.0±2.9	95.3±2.0	92.1±2.3	96.5±2.4	96.2±2.8	95.2±1.7
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	95.7±3.0	95.5±2.9	92.4±2.4	96.0±3.3	98.0±3.4	94.5±4.0
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	99.1±3.7	98.0±3.9	94.5±3.5	96.9±3.5	95.2±2.8	93.3±2.6
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	96.6±3.7	96.3±2.5	91.8±3.1	97.5±4.5	98.2±3.5	95.1±4.4
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	96.9±3.0	97.4±3.8	90.7±3.2	96.9±1.9	96.8±2.9	92.0±3.6
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	96.9±4.3	98.4±3.9	93.1±3.4	95.0±2.2	96.9±1.9	95.8±5.1
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	96.1±1.3	96.6±2.1	93.4±4.1	95.8±5.0	96.1±1.0	93.8±4.7
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	97.0±4.2	98.8±2.5	91.4±3.5	98.4±3.0	98.1±3.9	93.9±3.0
17	O ₈ CDF	97.9±3.4	97.0±1.7	92.8±2.7	96.3±2.0	96.2±5.1	93.9±4.7

表 5-7 固定污染源有组织排放废气样品中二噁英类随保存天数的回收率

序号	化合物简称	石英滤筒			XAD-2 树脂		
		7 d (%) (n=7)	15 d (%) (n=7)	30 d (%) (n=7)	7 d (%) (n=7)	15 d (%) (n=7)	30 d (%) (n=7)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	95.2±2.9	97.6±2.5	92.6±2.7	96.2±1.3	96.3±3.5	92.9±3.5
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	96.7±4.1	97.4±3.1	91.9±3.4	97.0±2.7	96.2±2.3	91.2±3.6

序号	化合物简称	石英滤筒			XAD-2 树脂		
		7 d (%) (n=7)	15 d (%) (n=7)	30 d (%) (n=7)	7 d (%) (n=7)	15 d (%) (n=7)	30 d (%) (n=7)
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	95.8±3.6	95.0±1.9	93.9±2.3	98.5±2.3	94.4±3.6	92.6±4.0
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	95.4±1.9	95.2±1.6	94.8±3.6	96.5±3.4	97.4±4.4	93.5±4.0
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	96.4±3.8	96.3±3.2	93.4±2.9	96.9±3.8	98.8±4.1	92.5±2.6
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	96.7±2.7	97.3±3.4	92.1±3.2	95.5±4.0	95.5±4.3	90.3±3.1
7	O ₈ CDD	96.6±4.0	96.4±2.7	92.5±4.3	96.7±2.8	97.4±3.1	90.5±2.9
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	95.5±2.7	96.7±2.6	93.6±1.1	95.7±1.8	96.9±3.7	92.0±2.2
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	95.8±3.3	96.4±1.8	93.3±2.8	96.2±2.4	96.1±3.3	95.4±2.9
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	97.3±3.2	97.1±2.7	92.0±2.9	95.9±2.2	96.5±2.4	91.7±3.0
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	97.1±1.9	97.1±1.7	93.3±3.7	97.5±2.8	97.3±3.4	90.2±2.1
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	94.9±2.1	97.9±4.0	93.2±1.8	97.2±2.7	99.2±2.6	91.1±2.9
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	95.3±2.1	96.5±2.9	93.6±2.8	97.0±3.2	95.9±3.5	92.1±3.9
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	97.2±2.7	97.2±2.7	92.5±2.4	95.2±3.4	98.0±4.2	91.6±3.2
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	96.0±2.5	95.3±1.6	94.0±4.0	95.5±1.7	96.1±3.0	92.0±3.1
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	96.9±2.6	96.1±3.1	92.9±3.7	98.4±2.2	96.6±2.4	91.4±2.8
17	O ₈ CDF	96.1±3.6	97.2±3.4	93.3±2.7	97.1±2.8	97.4±3.2	92.3±3.4

结果表明，石英滤膜、PUF、石英滤筒和 XAD-2 树脂中的二噁英类，在样品保存 7 d、15 d 和 30 d 后测定，17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的平均回收率均达到 90% 以上。因此，样品采集后，可在 30 d 内完成提取。

2、样品提取液分析保存期试验

将 1 个无组织排放监控点空气样品进行加压流体萃取，将 1 个生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品进行索氏提取，将提取液等分为两份。配制二噁英类标准工作溶液，取 EPA-1613PAR 标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）40 μl，加 360 μl 壬烷，得到稀释 10 倍的 PAR 工作溶液。将该工作溶液分别向等分的样品提取液中各添加 40 μl，一份提取液立刻净化分析，另一份提取液置于 4 ℃ 以下避光、密封保存 40 d 后，再净化分析。比较保存前后样品中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的质量浓度差异，结果如表 5-8 所示。

表 5-8 无组织排放监控点空气、生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品提取液中二噁英类随保存天数的变化情况

序号	化合物简称	无组织排放监控点空气			生活垃圾焚烧炉有组织排放废气		
		初始浓度 (pg/m ³)	40 d 浓度 (pg/m ³)	相对偏差 (%)	初始浓度 (ng/m ³)	40 d 浓度 (ng/m ³)	相对偏差 (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.352	0.332	2.8	0.106	0.095	5.3

序号	化合物简称	无组织排放监控点空气			生活垃圾焚烧炉有组织排放废气		
		初始浓度 (pg/m ³)	40 d 浓度 (pg/m ³)	相对偏差 (%)	初始浓度 (ng/m ³)	40 d 浓度 (ng/m ³)	相对偏差 (%)
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.698	1.673	0.72	0.485	0.457	2.9
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.680	1.665	0.46	0.491	0.476	1.6
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1.843	1.829	0.37	0.538	0.522	1.5
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.824	1.793	0.85	0.542	0.521	1.9
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.913	1.845	1.8	0.921	0.912	0.45
7	O ₈ CDD	3.801	3.665	1.8	1.362	1.347	0.54
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.635	0.584	4.2	0.332	0.317	2.4
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.998	1.926	1.8	0.702	0.690	0.84
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.939	1.863	2.0	0.726	0.716	0.69
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.963	1.997	-0.85	0.711	0.705	0.43
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2.011	1.963	1.2	0.734	0.723	0.77
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.639	1.618	0.66	0.532	0.529	0.35
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2.089	2.026	1.5	0.850	0.839	0.67
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2.500	2.482	0.36	1.370	1.350	0.75
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.855	1.865	-0.28	0.665	0.640	1.9
17	O ₈ CDF	3.859	3.760	1.3	1.281	1.219	2.5

结果表明，无组织排放监控点空气样品提取液中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的质量浓度相对偏差绝对值介于 0.28%~4.2%之间，生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品提取液中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的质量浓度相对偏差绝对值介于 0.35%~5.3%之间。因此，样品提取液于 4℃以下避光、密封保存，可在 40 d 内完成分析。

3、样品提取液长期保存试验

将 7 个环境空气样品进行加压流体萃取，7 个生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品进行索氏提取，将提取液等分为两份，一份提取液立刻净化分析，另一份提取液置于-10℃以下避光、密封保存 1 a 后，再净化分析，比较保存前后样品中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的总 I-TEQ 差异，按照公式（1）计算检验统计量，采用配对样品 t 检验判定两组样品的测定结果是否具有显著差异，结果如表 5-9、表 5-10 所示。

$$t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} \sim t_{(n-1, 0.95)} \dots\dots\dots (1)$$

式中： t —— 检验统计量；

$\bar{d}$ —— 配对差值的算数平均值；

S_d —— 配对差值的标准偏差；

n —— 配对样品数量。

若双侧检验 $P < \alpha$ (显著性水平) = 0.05, 则样品保存前后的测定结果有显著差异; 反之, 则样品保存前后的测定结果没有显著差异。

表 5-9 环境空气样品提取液保存 1 a 前后二噁英类 I-TEQ 差异性检验

配对样品	1 a 前 I-TEQ (pg TEQ/m ³)	1 a 后 I-TEQ (pg TEQ/m ³)	配对差值 (d)	配对差值算数平均值 ($\bar{d}$)	配对差值标准偏差 (S_d)	t 值
1	3.165	3.824	-0.659	-0.151	0.494	-0.808
2	2.079	2.592	-0.513			
3	3.573	3.251	0.322			
4	1.762	1.386	0.376			
5	2.187	1.774	0.413			
6	2.339	2.926	-0.587			
7	1.938	2.347	-0.409			

表 5-10 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品提取液保存 1 a 前后二噁英类 I-TEQ 差异性检验

配对样品	1 a 前 I-TEQ (ng TEQ/m ³)	1 a 后 I-TEQ (ng TEQ/m ³)	配对差值 (d)	配对差值算数平均值 ($\bar{d}$)	配对差值标准偏差 (S_d)	t 值
1	4.784	4.118	0.666	-0.053	0.583	-0.243
2	3.531	3.145	0.386			
3	2.945	3.878	-0.933			
4	2.980	3.139	-0.159			
5	2.885	3.274	-0.389			
6	3.729	3.246	0.483			
7	2.738	3.166	-0.428			

结果表明, 7 组环境空气样品的总 I-TEQ 测定结果配对检验 $t = -0.808 < t_{(6, 0.95)} = 2.45$, 双侧检验 $P = 0.45 > 0.05$, 样品提取液保存 1 a 前后的测定结果无显著性差异。7 组生活垃圾焚烧炉废气样品的总 I-TEQ 测定结果配对检验 $t = -0.243 < t_{(6, 0.95)} = 2.45$, 双侧检验 $P = 0.82 > 0.05$, 样品提取液保存 1 a 前后的测定结果无显著性差异。因此, 样品提取液于 -10 °C 以下避光、密封, 可保存 1 a。

5.7.3 试样的制备

5.7.3.1 样品提取及分割

5.7.3.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品提取

将石英滤膜(5.5.38)和 PUF(5.5.39)置于索氏提取器(5.6.3.1)中,添加提取内标(5.5.23),提取内标推荐添加量为四氯代~七氯代二噁英类 0.4 ng~2.0 ng,八氯代二噁英类 0.8 ng~4.0 ng。以甲苯(5.5.3)为溶剂进行索氏提取 16 h 以上,回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。或将石英滤膜(5.5.38)和 PUF(5.5.39)置于加压流体萃取仪(5.6.3.1)的萃取池中,添加提取内标(5.5.23)。参考条件:压力 10.3 MPa,温度 100 ℃,萃取溶剂为二氯甲烷-正己烷溶液 III(5.5.15),静态萃取时间 5 min,循环 3 次。将提取液浓缩,并将溶剂转换为正己烷(5.5.5)。

将原标准中对石英滤膜和 PUF 分别索氏提取改为合并索氏提取,对于石英滤膜,提取溶剂是甲苯,与原标准保持一致;对于 PUF,提取溶剂由原标准中的丙酮变更为甲苯。大量实际样品分析表明,添加在 PUF 中的采样内标回收率,以及提取内标回收率均符合标准质控要求,该提取方法可行。

补充了加压流体萃取方法(PFE)。对石英滤膜和 PUF 进行加压流体萃取,甲苯沸点较高,可设置萃取温度为 150 ℃,进行 7 min×3 次静态萃取,但试验发现在 PFE 的高温高压条件下,PUF 材料本身会被甲苯部分溶解,提取液浓缩转置后会析出大量不溶物。故将萃取溶剂改为二氯甲烷/正己烷=1/1(V/V),由于其沸点低于甲苯,设置萃取温度为 100 ℃即可,进行 5 min×3 次静态萃取。对空白石英滤膜和 PUF 进行高、低两个浓度水平的加标试验,两个浓度水平各做 7 个平行,按照本方法流程提取、净化、测定,平均回收率为 91.7%~102%,如表 5-11 所示,该提取方法可行。

表 5-11 空白石英滤膜和 PUF 加标加压流体萃取回收率

序号	化合物简称	低浓度加标量 (ng)	平均回收率 (%)	RSD (%)	高浓度加标量 (ng)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.16	96.6	5.8	7.2	95.4	4.4
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.80	95.7	8.6	36	93.3	5.8
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.80	93.8	7.6	36	95.6	3.9
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.80	95.8	8.5	36	98.5	5.8
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.80	97.8	4.5	36	95.0	3.5
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.80	97.4	5.8	36	97.3	2.5
7	O ₈ CDD	1.6	95.6	5.4	72	91.7	6.4
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.16	102	5.8	7.2	96.1	5.2
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.80	92.6	4.3	36	93.6	4.0
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.80	94.9	7.2	36	96.1	3.4
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.80	94.4	5.9	36	95.1	4.3

序号	化合物简称	低浓度加标量 (ng)	平均回收率 (%)	RSD (%)	高浓度加标量 (ng)	平均回收率 (%)	RSD (%)
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.80	93.5	6.1	36	94.9	5.9
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.80	96.6	7.1	36	92.6	5.2
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.80	97.9	7.0	36	95.2	4.3
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.80	97.3	8.9	36	94.0	4.9
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.80	95.1	5.5	36	95.3	4.9
17	O ₈ CDF	1.6	93.2	7.3	72	93.0	6.4

5.7.3.1.2 固定污染源有组织排放废气样品提取

- a) XAD-2 树脂：将气相吸附柱中的 XAD-2 树脂（5.5.40）全部转移至洁净的玻璃皿中，用丙酮（5.5.2）冲洗气相吸附柱内壁，收集丙酮冲洗液，将 XAD-2 树脂置于干燥器中避光充分干燥。
- b) 石英滤筒（膜）：将石英滤筒（膜）托架中的石英滤筒（膜）（5.5.37 或 5.5.38）取出，置于洁净的烧杯中，用盐酸溶液（5.5.16）浸泡。转动石英滤筒（膜）使颗粒物与盐酸充分接触并观察发泡情况，必要时再添加盐酸溶液（5.5.16），直到不再发泡为止。过滤盐酸溶液处理液，并用水充分冲洗石英滤筒（膜），如石英滤筒（膜）托架与石英滤筒（膜）的连接部有颗粒物，用水将颗粒物冲至滤纸上，再用少量甲醇（5.5.1）或丙酮（5.5.2）冲洗去除石英滤筒（膜）及样品中的水分，将冲洗后的石英滤筒（膜）及滤纸转入洁净的烧杯中，置于干燥器中避光充分干燥。将冲洗液与盐酸溶液处理液、气相吸附柱丙酮冲洗液（5.7.3.1.2a）合并为样品处理液。若石英滤筒（膜）表面无明显可脱落的颗粒物，可省略盐酸处理步骤。
- c) 将采样时收集的含有冲洗液的冷凝水（5.7.1.2.6）以及样品处理液（5.7.3.1.2b）混合，按照每 1 L 溶液加 100 ml 二氯甲烷（5.5.4）的比例，液液萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠（5.5.12）脱水。
- d) 将上述充分干燥后的 XAD-2 树脂、石英滤筒（膜）和滤纸置于索氏提取器（5.6.3.1）中，添加提取内标（5.5.23），提取内标推荐添加量为四氯代~七氯代二噁英类 0.4 ng~2.0 ng，八氯代二噁英类 0.8 ng~4.0 ng。以甲苯（5.5.3）为溶剂进行索氏提取 16 h 以上，回流速度控制在 4 次/h~6 次/h。将提取液与萃取液（5.7.3.1.2c）合并浓缩，并将溶剂转换为正己烷（5.5.5）。

将原标准中石英滤筒（膜）的盐酸处理操作改为可选步骤，盐酸处理的主要作用是除去烟尘中的碳酸盐，当废气样品烟尘量较少时，增加盐酸处理操作耗时耗物，且可能增加目标化合物的损失。

5.7.3.1.3 样品提取液分割

使用正己烷（5.5.5）将提取液（5.7.3.1.1 或 5.7.3.1.2d）定容，根据留样需求和样品中预估二噁英类质量浓度的高低，分取整数比例的提取液作为净化分析试样，待净化。

5.7.3.2 净化及分离

5.7.3.2.1 硫酸处理-硅胶柱净化

初步净化可以选择硫酸处理-硅胶柱净化（5.7.3.2.1）或硅胶柱净化（5.7.3.2.2）其中之一。将分取的提取液（5.7.3.1.3）用 50 ml~150 ml 正己烷（5.5.5）洗入分液漏斗（5.6.3.4）中，再加入 10 ml~20 ml 硫酸（5.5.8），轻微振荡，静置分层，弃去硫酸层，重复操作至硫酸层变浅或无色。加入适量氯化钠溶液（5.5.18）洗涤有机相，重复数次洗至中性，有机相经无水硫酸钠（5.5.12）脱水后，浓缩至 1 ml~2 ml。

在内径 8 mm~12 mm 填充柱（5.6.3.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（5.5.41），自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.12）、3 g 硅胶（5.5.29）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.12）。填充后硅胶柱用 50 ml 正己烷（5.5.5）预淋洗并压实填料，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将硫酸处理后的样品浓缩液转移至硅胶柱上，用 100 ml 正己烷（5.5.5）淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s），收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 ml~2 ml，待进一步净化分离。

原标准中列出了湿法和干法 2 种装柱方式，因湿法装柱操作比干法复杂且消耗溶剂，本次修订将湿法装柱与干法装柱相结合，即干法装柱后，溶剂预淋洗时，以正压将柱填料压实，目的是去除填料中的气泡。

将原标准中硅胶柱的淋洗液由 150 ml 正己烷改为 100 ml 正己烷，通过以下淋洗试验确定：制备 3 g 硅胶柱，将高、低两个浓度水平的二噁英类标准溶液加到柱上，加标量同 5.7.3.1.1 节 PFE 回收率试验，每次使用 30 ml 正己烷淋洗柱子，依次淋洗 5 次，最后使用 50 ml 二氯甲烷淋洗，分别接收以上 6 份淋洗液，浓缩测定其中二噁英类的质量。两个浓度水平各做 3 个平行，统计分段淋洗液中二噁英类的平均占比，如表 5-12 所示，以平均百分比绘制淋洗曲线，如图 5-4 所示。大部分二噁英同类物在最初的 30 ml 正己烷中集中流出，90 ml 正己烷可洗脱超过 99% 的同类物，为了节约溶剂，将正己烷淋洗液体积减少至 100 ml。

表 5-12 硅胶柱淋洗液中二噁英类质量百分比(%)

序号	化合物简称	0~30 ml 正己烷	31~60 ml 正己烷	61~90 ml 正己烷	91~120 ml 正己烷	121~150 ml 正己烷	50 ml 二氯甲烷
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	75.1	21.4	3.6	0	0	0
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	92.6	5.0	1.7	0.2	0.2	0.7
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	93.9	3.8	1.5	0.2	0.3	0.9
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	94.3	3.6	1.4	0.2	0.3	0.7
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	91.5	5.9	1.9	0.2	0.3	0.8
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	93.1	4.4	1.7	0.2	0.4	0.9
7	O ₈ CDD	93.4	4.7	1.6	0.1	0.1	0.7
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	90.8	5.0	2.1	0.8	0.8	0.5
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	94.3	3.8	1.2	0.2	0.2	0.8

序号	化合物简称	0~30 ml 正己烷	31~60 ml 正己烷	61~90 ml 正己烷	91~120 ml 正己烷	121~150 ml 正己烷	50 ml 二氯甲烷
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	92.8	5.0	1.5	0.2	0.3	0.8
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	94.6	3.4	1.3	0.2	0.4	0.6
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	94.5	3.4	1.3	0.3	0.4	0.7
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	90.3	6.8	2.0	0.2	0.5	0.7
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	91.3	6.1	2.0	0.2	0.3	0.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	95.2	2.9	1.2	0.1	0.4	0.9
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	93.2	4.8	1.5	0.2	0.2	0.7
17	O ₈ CDF	93.7	4.1	1.9	0.2	0.1	0.4

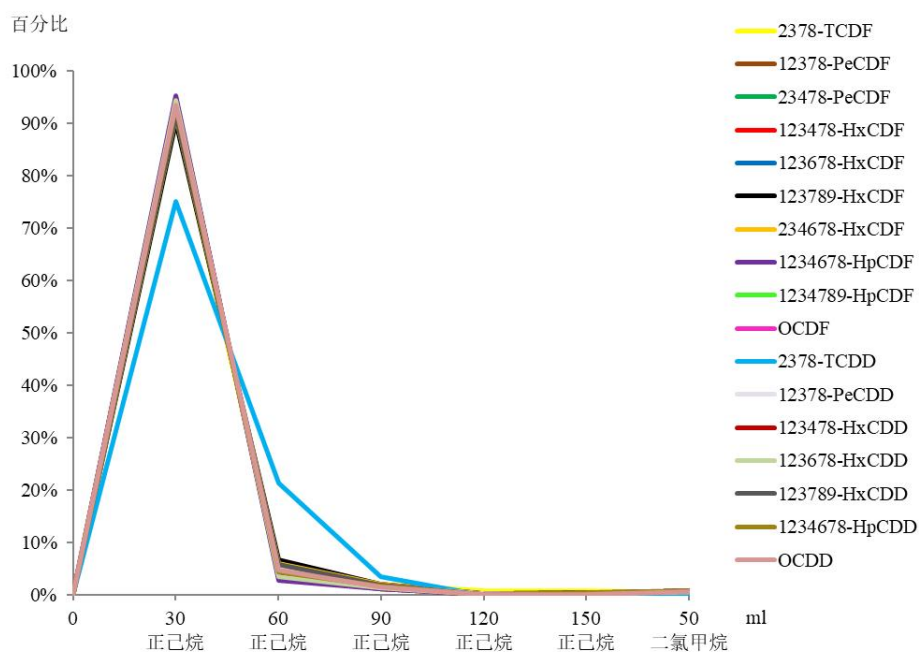


图 5-4 硅胶柱淋洗曲线

5.7.3.2.2 多层硅胶柱净化

在内径 12 mm~15 mm 填充柱（5.6.3.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（5.5.41），自下而上依次干法装填 4 g 无水硫酸钠（5.5.12）、0.9 g 硅胶（5.5.29）、3 g 氢氧化钾硅胶（5.5.30）、0.9 g 硅胶（5.5.29）、4.5 g 硫酸硅胶 II（5.5.32）、6 g 硫酸硅胶 I（5.5.31）、0.9 g 硅胶（5.5.29）、3 g 硝酸银硅胶（5.5.33）、6 g 无水硫酸钠（5.5.12）。填充后多层硅胶柱用 100 ml 正己烷（5.5.5）预淋洗并压实填料，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将分取的提取液（5.7.3.1.3）转移至多层硅胶柱上，用 150 ml 正己烷（5.5.5）淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s），收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 ml~2 ml，待进一步净化分离。

注：若多层硅胶柱中硫酸硅胶装填部分的颜色出现穿透现象，则应重新净化。

将原标准中多层硅胶柱的淋洗液由 200 ml 正己烷改为 150 ml 正己烷，通过以下淋洗试验确定：制备多层硅胶柱，将高、低两个浓度水平的二噁英类标准溶液加到柱上，加标量同 5.7.3.1.1 节 PFE 回收率试验，每次使用 30 ml 正己烷淋洗柱子，依次淋洗 7 次，最后使用 100 ml 二氯甲烷淋洗，分别接收以上 8 份淋洗液，浓缩测定其中二噁英类的质量。两个浓度水平各做 3 个平行，统计分段淋洗液中二噁英类的平均占比，如表 5-13 所示，以平均百分比绘制淋洗曲线，如图 5-5 所示。除四氯代同类物，其余二噁英同类物在 31 ml~90 ml 正己烷中流出，四氯代同类物在 91 ml~120 ml 正己烷中几乎全部流出，150 ml 正己烷可洗脱全部同类物，为了节约溶剂，将正己烷淋洗液体积减少至 150 ml。

表 5-13 多层硅胶柱淋洗液中二噁英类质量百分比(%)

序号	化合物简称	0~30 ml 正己烷	31~60 ml 正己烷	61~90 ml 正己烷	91~120 ml 正己烷	121~150 ml 正己烷	151~180 ml 正己烷	181~210 ml 正己烷	100 ml 二氯甲烷
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0	0	43.1	51.4	5.6	0	0	0
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0	0	98.3	1.7	0.1	0	0	0
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0	23.6	75.8	0.5	0.1	0	0	0
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0	12.2	87.2	0.6	0.1	0	0	0
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0	0	97.2	2.7	0.1	0	0	0
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0	16.1	83.2	0.7	0.1	0	0	0
7	O ₈ CDD	0	47.2	52.2	0.5	0.1	0	0	0
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0	0	74.0	26.0	0	0	0	0
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0	16.4	83.1	0.5	0.1	0	0	0
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0	0	94.8	5.2	0.1	0	0	0
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0	88.6	11.2	0.1	0.1	0	0	0
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0	78.2	21.6	0.2	0.1	0	0	0
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0	2.4	96.6	0.9	0.04	0	0	0
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0	0	91.4	8.5	0.1	0	0	0
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0	98.0	1.8	0.1	0.1	0	0	0
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0	63.2	36.5	0.3	0.03	0	0	0
17	O ₈ CDF	0	97.4	2.5	0.1	0.1	0	0	0

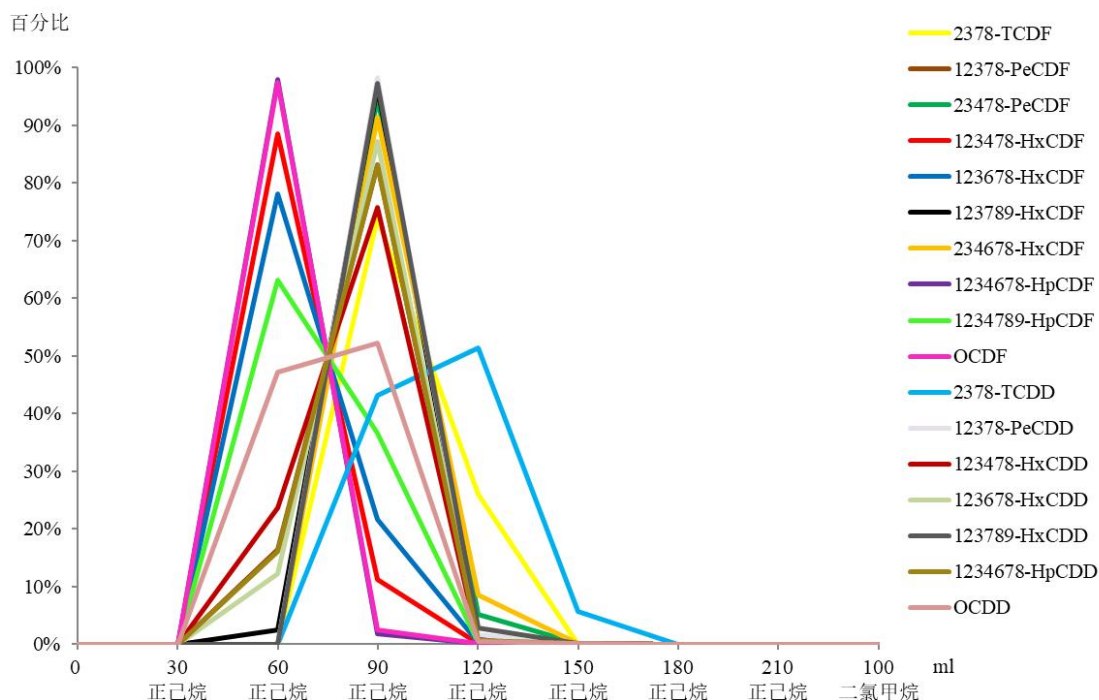


图 5-5 多层硅胶柱淋洗曲线

5.7.3.2.3 氧化铝柱净化分离

进一步净化分离可以选择氧化铝柱（5.7.3.2.3）或活性炭硅胶柱（5.7.3.2.4）其中之一。在内径 8 mm~12 mm 填充柱（5.6.3.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（5.5.41），自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.12）、10 g 氧化铝（5.5.34）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.12），填充后氧化铝柱用 50 ml 正己烷（5.5.5）预淋洗并压实填料，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化（5.7.3.2.1）或多层硅胶柱净化（5.7.3.2.2）后的样品浓缩液转移至氧化铝柱上。先用 100 ml 二氯甲烷-正己烷溶液 I（5.5.13）淋洗，弃去淋洗液。再用 150 ml 二氯甲烷-正己烷溶液 III（5.5.15）淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s），收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 ml 以下，待制备后分析。

原标准中列出了湿法和干法 2 种装柱方式，因湿法装柱操作比干法复杂且消耗溶剂，本次修订将湿法装柱与干法装柱相结合，即干法装柱后，溶剂预淋洗时，以正压将柱填料压实，目的是去除填料中的气泡。

5.7.3.2.4 活性炭硅胶柱净化分离

- a) 活性炭硅胶柱反向淋洗。在内径 8 mm 玻璃管（5.6.3.6）一端填入石英棉/玻璃棉（5.5.41），依次装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.12）、1 g 活性炭硅胶（5.5.35）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.12）、石英棉/玻璃棉（5.5.41），使活性炭硅胶（5.5.35）处于玻璃管（5.6.3.6）中间位置。填充后用 20 ml 正己烷（5.5.5）预淋洗并压实填料。将经过硫酸处理-硅胶柱净化（5.7.3.2.1）或多层硅胶柱净化（5.7.3.2.2）后的样品浓缩液转移至活性炭硅胶柱上。先用 100 ml 二氯甲烷-正己烷溶液 II（5.5.14）

淋洗，弃去淋洗液。然后翻转活性炭硅胶柱，用 40 ml 甲苯（5.5.3）淋洗，收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 ml 以下，待制备后分析。

- b) 活性炭硅胶柱正向淋洗。在内径 8 mm~12 mm 填充柱（5.6.3.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（5.5.41），自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.12）、1 g 活性炭硅胶（5.5.35）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.12），填充后活性炭硅胶柱用 20 ml 正己烷（5.5.5）预淋洗并压实填料，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化（5.7.3.2.1）或多层硅胶柱净化（5.7.3.2.2）后的样品浓缩液转移至活性炭硅胶柱上。先用 200 ml 二氯甲烷-正己烷溶液 II（5.5.14）淋洗，弃去淋洗液。再用 200 ml 甲苯（5.5.3）淋洗，调节淋洗速度约为 2.5 ml/min（大约 1 滴/s），收集淋洗液。将淋洗液浓缩至 1 ml 以下，待制备后分析。

注：活性炭硅胶柱反向淋洗和正向淋洗两种方式任选其一。

在原标准中活性炭硅胶柱正向淋洗的基础上，补充了活性炭硅胶柱反向淋洗的操作步骤，并优先推荐。活性炭硅胶能够选择性保留共平面分子结构的化合物^[37, 38]，如 PCDD/Fs、共平面 PCBs（PCB81、PCB77、PCB126、PCB169），使用二氯甲烷/正己烷=1/3（V/V）溶液淋洗活性炭硅胶柱，可洗脱非共平面化合物，将非共平面化合物与二噁英类分离，弃去该组分；甲苯可洗脱共平面化合物，收集测定二噁英类。

活性炭硅胶柱正向淋洗试验：制备 1 g 活性炭硅胶柱，将高、低两个浓度水平的二噁英类标准溶液加到柱上，加标量同 5.7.3.1.1 节 PFE 回收率试验，使用 200 ml 二氯甲烷/正己烷=1/3（V/V）溶液淋洗，接收待测，用于验证其中是否含有二噁英类目标化合物；再使用甲苯淋洗，每次使用 40 ml，依次淋洗 6 次，最后使用 60 ml 甲苯淋洗，分别接收以上 7 份淋洗液，浓缩测定其中二噁英类的质量。两个浓度水平各做 3 个平行，统计分段淋洗液中二噁英类的平均占比，如表 5-14 所示，以平均百分比绘制淋洗曲线，如图 5-6 所示。200 ml 二氯甲烷/正己烷=1/3（V/V）淋洗液中不含二噁英类目标化合物；甲苯淋洗时，低氯代同类物先被洗脱，高氯代同类物后被洗脱，四氯代同类物在前 80 ml 甲苯中的洗脱率超过 99%，五氯代同类物在前 120 ml 甲苯中的洗脱率超过 97%，六氯代同类物在前 160 ml 甲苯中的洗脱率达到 82.6%~97.4%，200 ml 甲苯对七氯代同类物的洗脱率超过 82.8%，但对 O₈CDF 和 O₈CDD 的洗脱率只有 51.5%和 55.4%。继续使用甲苯淋洗，240 ml 对七氯代、八氯代同类物的洗脱率可达到 92%和 72%以上，八氯代同类物在最后 60 ml 甲苯中仍有洗出，但甲苯淋洗液用量太大，既增加经济成本，又增加环境负担，其沸点较高，淋洗液浓缩费时费力。由于二噁英类分析使用同位素稀释法，同位素内标能够在一定的目标化合物损失范围内准确定量，活性炭硅胶柱在 200 ml 甲苯淋洗条件下，最难洗脱的八氯代同类物回收率也能达到 50%以上，所有提取内标和采样内标的回收率均满足 USEPA TO-9A、BS EN 1948、JIS K 0311，以及本标准的要求，因此确定活性炭硅胶柱正向淋洗的淋洗液为 200 ml 甲苯。

表 5-14 活性炭硅胶柱正向淋洗甲苯中二噁英类质量百分比(%)

序号	化合物简称	0~40 ml	41~80 ml	81~120 ml	121~160 ml	161~200 ml	201~240 ml	241~300 ml
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	93.4	5.6	1.0	0	0	0	0

序号	化合物简称	0~40 ml	41~80 ml	81~120 ml	121~160 ml	161~200 ml	201~240 ml	241~300 ml
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	74.8	20.9	2.3	0.9	0.6	0.3	0.2
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	35.8	47.9	10.4	3.2	1.7	0.6	0.5
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	34.4	49.3	10.6	3.1	1.7	0.6	0.3
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	5.6	46.2	26.2	10.9	6.6	2.6	1.9
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.4	25.2	27.9	18.0	14.7	7.3	5.5
7	O ₈ CDD	0.1	4.1	13.4	16.2	21.6	19.3	25.3
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	95.0	4.2	0.8	0	0	0	0
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	57.5	34.9	4.7	1.3	0.9	0.4	0.4
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	82.1	13.9	2.0	0.7	0.6	0.3	0.3
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	21.9	52.1	16.1	5.1	2.8	1.1	0.9
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	19.1	52.4	17.6	6.0	3.0	1.1	0.7
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.4	33.8	31.5	14.9	10.0	4.4	3.1
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	12.6	49.4	22.6	7.8	4.5	1.8	1.3
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.6	18.2	27.0	20.3	16.8	9.8	7.4
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8	19.2	27.3	20.3	16.1	9.3	6.9
17	O ₈ CDF	0	3.2	11.5	14.6	22.1	20.5	28.0

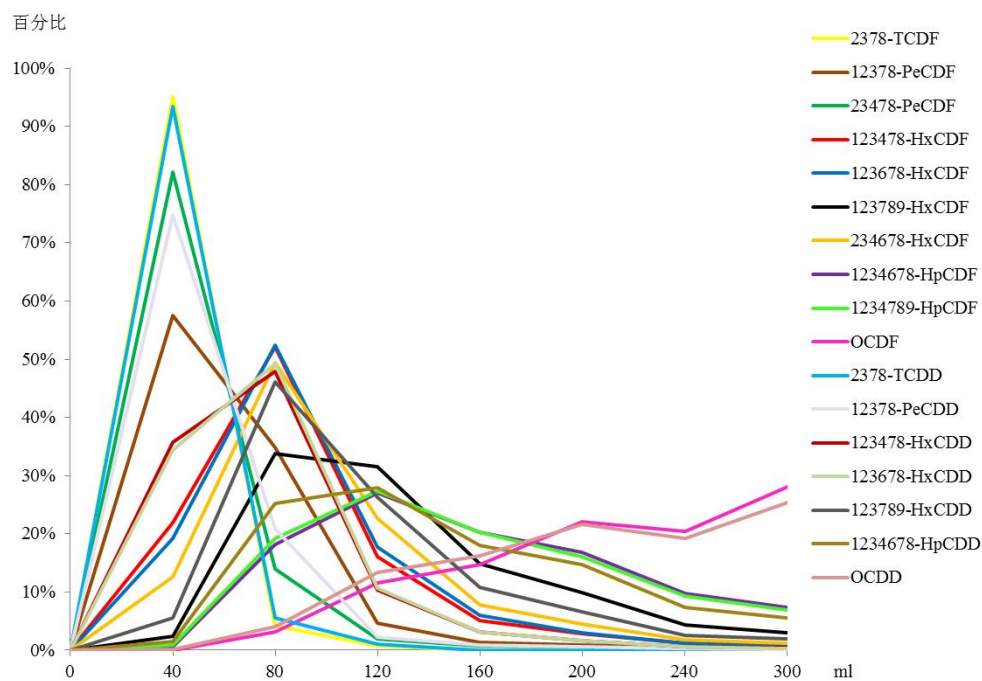


图 5-6 活性炭硅胶柱甲苯正向淋洗曲线

活性炭硅胶对高氯代同类物吸附性较强，难于洗脱，如果将活性炭硅胶柱在二氯甲烷/正己烷=1/3（V/V）溶液淋洗后，翻转 180°，用甲苯反向淋洗，原本吸附在柱顶端的二噁英类此时位于柱底端，易于洗脱。

活性炭硅胶柱反向淋洗试验：制备 1 g 活性炭硅胶柱，将高、低两个浓度水平的二噁英类标准溶液加到柱上，加标量同 5.7.3.1.1 节 PFE 回收率试验，使用 100 ml 二氯甲烷/正己烷=1/3（V/V）溶液淋洗，接收待测，用于验证其中是否含有二噁英类目标化合物；将柱子翻转，再使用甲苯淋洗，每次使用 10 ml，依次淋洗 5 次，最后使用 50 ml 甲苯淋洗，分别接收以上 6 份淋洗液，浓缩测定其中二噁英类的质量。两个浓度水平各做 3 个平行，统计分段淋洗液中二噁英类的平均占比，如表 5-15 所示，以平均百分比绘制淋洗曲线，如图 5-7 所示。最初的 10 ml 甲苯能够洗脱 90%以上的二噁英同类物，包括 O₈CDF 和 O₈CDD，洗脱率也达到了 91%，20 ml 甲苯对全部同类物的洗脱率达到了 98%，因此确定活性炭硅胶柱反向淋洗的淋洗液为 40 ml 甲苯，该方法节约溶剂，目标化合物回收率高，优先推荐使用。

表 5-15 活性炭硅胶柱反向淋洗甲苯中二噁英类质量百分比(%)

序号	化合物简称	0~10 ml	11~20 ml	21~30 ml	31~40 ml	41~50 ml	51~100 ml
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	97.2	2.1	0.7	0	0	0
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	96.9	1.8	0.6	0.3	0.2	0.2
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	97.2	1.8	0.5	0.3	0.2	0.1
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	97.6	1.5	0.4	0.2	0.2	0.1
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	97.1	2.2	0.5	0.2	0	0
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	96.0	2.9	0.5	0.3	0.1	0.1
7	O ₈ CDD	91.6	6.4	1.3	0.5	0.2	0.04
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	96.9	2.4	0.8	0	0	0
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	97.2	1.6	0.6	0.4	0.2	0.1
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	97.0	1.7	0.6	0.3	0.2	0.1
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	97.0	1.9	0.5	0.3	0.2	0.1
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	97.1	1.9	0.5	0.3	0.2	0.1
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	96.6	2.2	0.6	0.4	0.2	0.1
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	96.9	2.0	0.6	0.3	0.2	0.1
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	94.1	4.6	0.6	0.3	0.2	0.1
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	95.6	3.1	0.7	0.3	0.2	0.1
17	O ₈ CDF	91.0	7.1	1.2	0.5	0.2	0.1

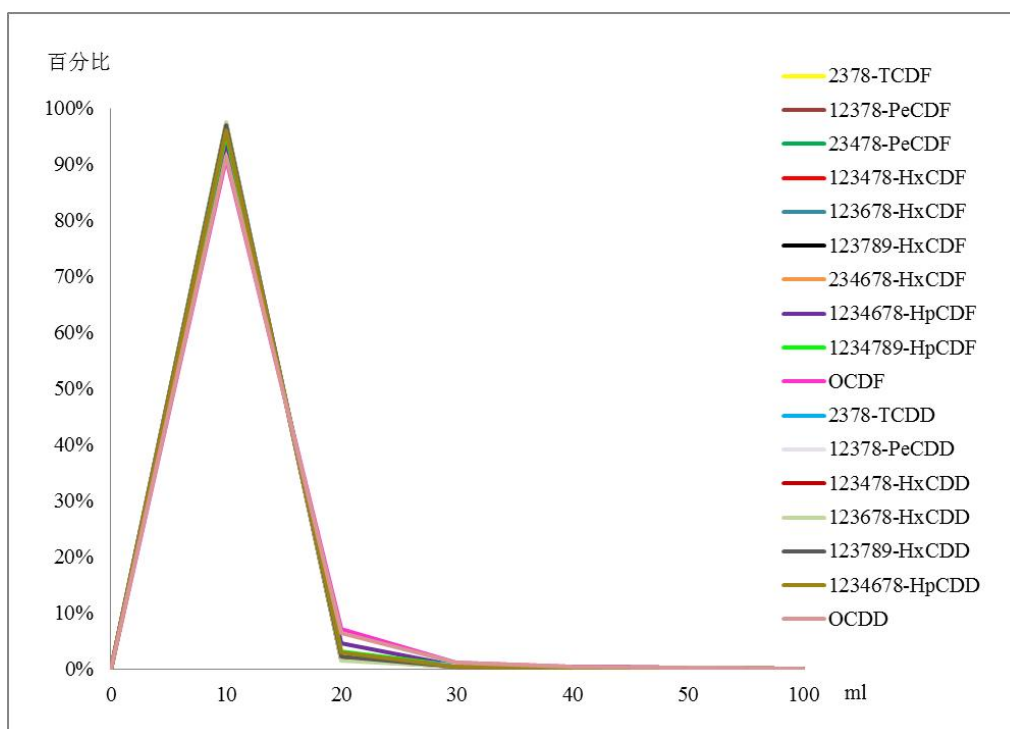


图 5-7 活性炭硅胶柱甲苯反向淋洗曲线

5.7.3.2.5 自动净化

将样品自动净化柱（5.5.36）按顺序连接在样品自动净化系统（5.6.3.2）上，按程序配制各淋洗溶液并连接好管路，设定淋洗程序。

将分取的提取液（5.7.3.1.3）注入样品定量环中，对样品进行净化、分离，收集含有二噁英类组分的淋洗液，将淋洗液浓缩至 1 ml 以下，待制备后分析。样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例：首先用 20 ml 正己烷（5.5.5）预淋洗净化系统，包括多层硅胶柱和活性炭硅胶柱，然后将样品定量环中的提取液自动输送至多层硅胶柱中，按照仪器设定顺序用 90 ml 正己烷（5.5.5）淋洗柱系统，50 ml 甲苯（5.5.3）反向淋洗活性炭硅胶柱，收集该片段淋洗液。样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序见图 5-8。

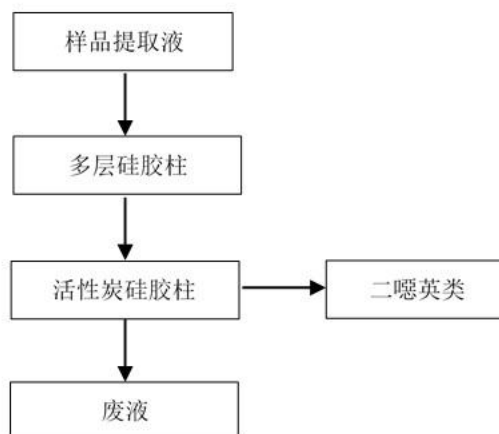


图 5-8 样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例

在原标准中手工装填层析柱净化的基础上，补充了样品自动净化系统，即通过模块化的设备，将商品化层析柱串联并实现自动上样和淋洗，最终得到包含目标化合物的淋洗液。目前，商品化的样品自动净化系统主要是使用本标准提到的几种填料制作的层析柱套装，净化原理相同，通过试验验证满足方法质控要求的，即可使用。本标准示例的样品自动净化系统的方法验证试验，见“6 方法比对”。

5.7.3.2.6 其他净化分离方法

可以使用其他方法或装置进行样品的净化分离处理。使用前，用有证标准物质或二噁英类标准溶液（5.5.20）进行净化和分离效果试验，并确认满足本方法质量保证和质量控制的要求。

5.7.3.3 上机样品的制备

将浓缩后的淋洗液（5.7.3.2.3、5.7.3.2.4 或 5.7.3.2.5）用浓缩装置（5.6.3.3）进一步浓缩至近干。添加进样内标（5.5.24），用壬烷（5.5.6）或甲苯（5.5.3）将样品制备至 10 μl ~50 μl ，待测。进样内标推荐添加量为 0.2 ng~2.0 ng。

删除原标准中“使进样内标质量浓度与制作相对响应因子的标准曲线进样内标质量浓度相同”的要求，通常校准溶液中的进样内标质量浓度较高，是为了保证足够的质谱响应，例如 EPA-1613CVS 校准溶液中进样内标的质量浓度为 200 ng/ml，样品分析时，进样内标质量浓度为 20 ng/ml 时，已经能够保证较好的质谱响应，色谱峰信噪比较高，峰形较好，多年样品分析经验表明，无要求样品与校准溶液中的进样内标质量浓度相同。因此，给出了进样内标的推荐添加量，样品定容体积范围为 10 μl ~50 μl ，不同实验室可根据样品预测浓度和仪器灵敏度情况自行调整。

5.7.4 空白试样的制备

用预处理过、未采样的石英滤筒（膜）（5.5.37 或 5.5.38）、XAD-2 树脂（5.5.40）、PUF（5.5.39）代替样品，按与试样的制备（5.7.3）相同步骤制备空白试样。

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器参考条件

5.8.1.1 高分辨气相色谱参考条件

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；进样方式：不分流；进样量：1 μl ；载气：氦气（5.5.43），流量：1.0 ml/min。

色谱柱升温程序：140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min，以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 16 min，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 235 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 7 min，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 310 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10 min。

高分辨气相色谱使用固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷的弱极性色谱柱，如 DB-5MS 柱，60 m（柱长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25 μm （膜厚）。这是二噁英类分析最常用的色谱柱，耐受温度较高，柱箱最高温度可达到 310 $^{\circ}\text{C}$ ；使用 60 m 长柱是为了增加二噁英同类物的分

离度，二噁英同类物的出峰顺序基本以氯原子取代数递增为序，便于计算同族体总量。二噁英类每组同族体都包含多个同分异构体，任何一种色谱柱都无法将其一一分离，有时需要借助不同极性的色谱柱，进行多次分析测定，互相弥补分离度的不足。极性色谱柱对高温的耐受能力不及弱极性色谱柱，因此，使用极性色谱柱时，设定的柱箱最高温度会低一些；同时，二噁英同类物的出峰顺序不以氯原子取代数递增为序，不便于计算同族体总量。BPX-DXN 色谱柱是澳大利亚 SGE 公司的产品，RH-12ms 色谱柱是美国 INVENTX 公司的产品，二者均未公布固定相成分和膜厚，与弱极性色谱柱相似，二噁英同类物的出峰顺序基本以氯原子取代数递增为序，便于计算同族体总量；但一组同族体内，同分异构体出峰的先后顺序不同，如 DB-5MS 柱和 BPX-DXN 柱，1,2,3,4-T₄CDD 比 2,3,7,8-T₄CDD 先出峰，但 RH-12ms 柱正相反，1,2,3,4-T₄CDD 比 2,3,7,8-T₄CDD 后出峰。

5.8.1.2 高分辨质谱参考条件

离子源温度：280 ℃；电子轰击能量：35 eV；传输线温度：280 ℃；监测方式：选择离子监测模式（SIM）。

二噁英类及质量校准物质的监测离子质量数见表 5-16。

表 5-16 二噁英类及质量校准物质的监测离子质量数

序号	化合物简称	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
1	T ₄ CDDs	319.8965	321.8936	/
2	P ₅ CDDs	/	355.8546	357.8517 ^a
3	H ₆ CDDs	/	389.8157	391.8127 ^a
4	H ₇ CDDs	/	423.7767	425.7737
5	O ₈ CDD	/	457.7377	459.7348
6	T ₄ CDFs	303.9016	305.8987	/
7	P ₅ CDFs	/	339.8597	341.8568
8	H ₆ CDFs	/	373.8207	375.8178
9	H ₇ CDFs	/	407.7818	409.7788
10	O ₈ CDF	/	441.7428	443.7398
11	¹³ C ₁₂ -T ₄ CDDs	331.9368	333.9339	/
12	³⁷ Cl ₄ -T ₄ CDD ^b	327.8847	/	/
13	¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs	/	367.8949	369.8919
14	¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs	/	401.8559	403.8530
15	¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs	/	435.8169	437.8140
16	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	/	469.7780	471.7750
17	¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.9419	317.9389	/
18	¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs	/	351.9000	353.8970

序号	化合物简称	M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
19	$^{13}\text{C}_{12}\text{-H}_6\text{CDFs}$	383.8639	385.8610	/
20	$^{13}\text{C}_{12}\text{-H}_7\text{CDFs}$	417.8253	419.8220	/
21	$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$	451.7860	453.7830	/
22	PFK	292.9825（四氯代二噁英类定量用）		
		354.9792（五氯代二噁英类定量用）		
		392.9760（六氯代二噁英类定量用）		
		430.9729（七氯代二噁英类定量用）		
		442.9728（八氯代二噁英类定量用）		
23	PFTBA	313.9839（四氯代二噁英类定量用）		
		351.9807（五氯代二噁英类定量用）		
		375.9807（六氯代二噁英类定量用）		
		413.9775（七氯代二噁英类定量用）		
		425.9775（八氯代二噁英类定量用）		
注：/表示无此项内容。				
^a 可能存在 PCBs 干扰； ^b 该化合物仅有一个监测离子。				

在原标准高分辨质谱参考条件中补充了离子源温度、电子轰击能量和传输线温度，在原标准中使用 PFK 作为质量校准物质的基础上，补充了 PFTBA 作为质量校准物质，并列出了其锁定离子的精确质量数。

5.8.2 校准

5.8.2.1 仪器性能检查

仪器使用前，应调谐高分辨质谱仪，导入质量校准物质 PFK (5.5.25) 或 PFTBA (5.5.26) 得到稳定的响应后，手动或自动优化质谱仪参数，使质量校准物质的监测离子质量数动态分辨率大于 1.0×10^4 ，且峰形呈正态分布。当使用的内标包含 $^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDF}$ 时，动态分辨率应大于 1.2×10^4 。

5.8.2.2 标准曲线的建立

二噁英类校准溶液 (5.5.21) 浓度系列至少应有 5 个非零质量浓度梯度，参见表 5-4，可根据样品实际情况适当调整标准曲线范围。按照仪器参考条件 (5.8.1)，由低浓度到高浓度依次进样，记录各目标化合物的保留时间和监测离子质谱峰的峰面积。校准溶液中目标化合物的 2 个监测离子丰度比的变化范围应在理论离子丰度比 (参见表 5-17) $\pm 15\%$ 以内。校准溶液中，最低质量浓度的待测化合物色谱峰信噪比应大于 10。

以目标化合物的浓度为横坐标，目标化合物与提取内标监测离子峰面积的比值和提取内标浓度的乘积为纵坐标，建立标准曲线。

表 5-17 二噁英类监测离子理论离子丰度比

序号	化合物简称	M	$M+2$	$M+4$	$M+6$	$M+8$	$M+10$	$M+12$	$M+14$
1	T ₄ CDDs	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01	/	/
2	P ₅ CDDs	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25	/	/
3	H ₆ CDDs	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	/
4	H ₇ CDDs	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
5	O ₈ CDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
6	T ₄ CDFs	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92	/	/	/
7	P ₅ CDFs	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24	/	/
8	H ₆ CDFs	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	/
9	H ₇ CDFs	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
10	O ₈ CDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11
注 1: M 表示质量数最低的同位素; 注 2: 以最大离子丰度作为 100%; 注 3: /表示无此项内容。									

测定二噁英类校准溶液，原标准中表述为“5 种以上质量浓度”，HJ 168-2020 标准要求表述为“5 个非零质量浓度梯度”。删除原标准中“对每个质量浓度应重复 3 次进样测定”的要求，各国家/地区标准中，仅 JIS K 0311 对校准溶液进行 3 次测定，美国和欧州的标准均只进行 1 次测定。

通过试验对比 5 个质量浓度梯度的校准溶液重复 3 次进样测定和 1 次进样测定，重复 3 次进样测定得到 RRF_{es} 的 RSD 介于 2.7%~6.6%之间，1 次进样测定得到 RRF_{es} 的 RSD 介于 0.72%~7.6%之间，如表 5-18 所示，二者均符合标准规定的校准溶液测定 RRF_{es} 的 RSD 不大于 20%的质控要求，因此，修订为“由低浓度到高浓度依次进样”，即校准溶液只测定 1 次。

表 5-18 校准溶液重复测定 3 次和测定 1 次得到的 RRF_{es} 及其 RSD

序号	化合物简称	重复测定 3 次		测定 1 次	
		RRF_{es}	RSD	RRF_{es}	RSD
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	1.4130	6.6%	1.1890	5.9%
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.2769	5.0%	1.1433	2.0%
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.2587	3.9%	1.0849	2.1%
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1.2281	4.5%	1.0470	1.0%
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.2437	5.6%	1.0510	2.3%
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.2225	4.2%	1.1367	1.5%

序号	化合物简称	重复测定 3 次		测定 1 次	
		$\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$	RSD	$\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$	RSD
7	O ₈ CDD	1.0880	5.3%	1.0425	1.3%
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	1.1829	5.0%	1.0543	2.8%
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.2491	2.7%	1.0872	0.72%
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.2994	4.8%	1.1369	2.7%
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.4003	3.6%	1.2541	1.7%
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.3503	4.4%	1.2136	1.8%
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.3069	5.3%	1.2029	1.8%
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.3330	6.5%	1.2196	1.5%
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.4684	4.1%	1.4291	2.2%
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.3500	4.9%	1.3132	0.82%
17	O ₈ CDF	1.6252	6.4%	1.4163	7.6%

5.8.3 试样测定

将待测样品（5.7.3.3）按照与标准曲线的建立（5.8.2.2）相同条件测定。

5.8.4 空白试验

按照与试样测定（5.8.3）相同条件测定空白试样（5.7.4）。

5.9 结果计算与表示

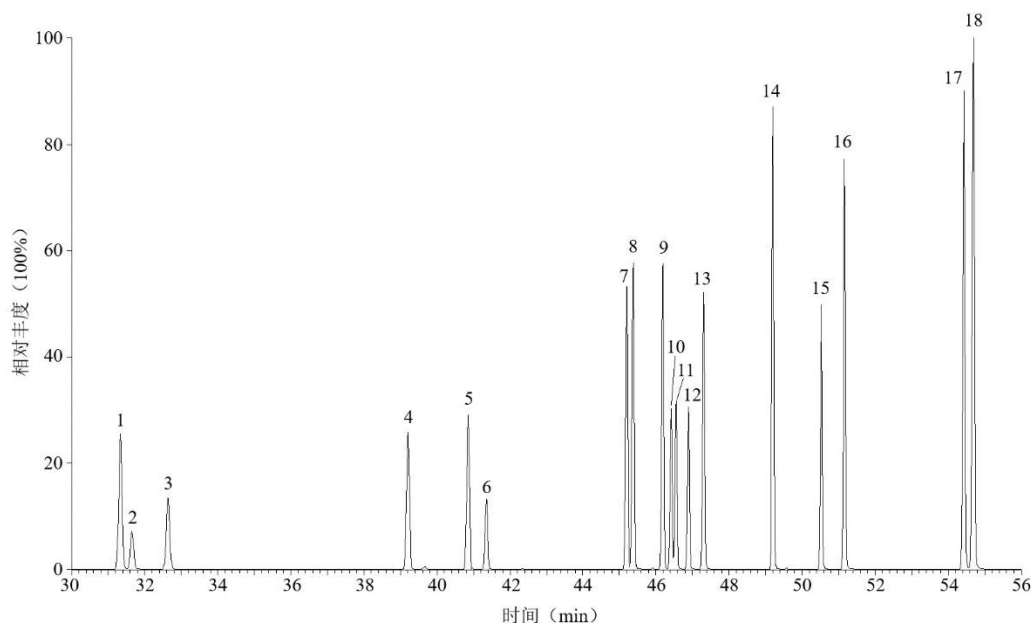
5.9.1 定性分析

5.9.1.1 二噁英类

在色谱图上，对信噪比大于 3 的色谱峰视为有效峰。二噁英类的 2 个监测离子在指定保留时间窗口内同时存在，且其丰度比的变化范围应在理论离子丰度比（参见表 5-17）±15% 以内。

5.9.1.2 2,3,7,8-氯代二噁英类

除满足 5.9.1.1 要求外，色谱峰的保留时间应与校准溶液相差±3 s 以内，同时内标物质与二噁英类校准溶液的相对保留时间相差±0.5%以内。2,3,7,8-氯代二噁英类标准物质总离子色谱图见图 5-9。



- 1——2,3,7,8-T₄CDF/¹³C₁₂-2,3,7,8-T₄CDF; 2——¹³C₁₂-1,2,3,4-T₄CDD;
 3——2,3,7,8-T₄CDD/¹³C₁₂-2,3,7,8-T₄CDD/³⁷Cl₄-2,3,7,8-T₄CDD; 4——1,2,3,7,8-P₅CDF/¹³C₁₂-1,2,3,7,8-P₅CDF;
 5——2,3,4,7,8-P₅CDF/¹³C₁₂-2,3,4,7,8-P₅CDF; 6——1,2,3,7,8-P₅CDD/¹³C₁₂-1,2,3,7,8-P₅CDD;
 7——1,2,3,4,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-H₆CDF; 8——1,2,3,6,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-H₆CDF;
 9——2,3,4,6,7,8-H₆CDF/¹³C₁₂-2,3,4,6,7,8-H₆CDF; 10——1,2,3,4,7,8-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-H₆CDD;
 11——1,2,3,6,7,8-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-H₆CDD; 12——1,2,3,7,8,9-H₆CDD/¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-H₆CDD;
 13——1,2,3,7,8,9-H₆CDF/¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-H₆CDF; 14——1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF;
 15——1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD/¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD; 16——1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF/¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF;
 17——O₈CDD/¹³C₁₂-O₈CDD; 18——O₈CDF。

图 5-9 2,3,7,8-氯代二噁英类标准物质总离子色谱图（色谱柱：固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚））

5.9.2 定量分析

根据监测离子峰面积，采用同位素稀释法定量。

5.9.3 结果计算

5.9.3.1 平均相对响应因子

目标化合物相对于提取内标的相对响应因子，按照公式（2）计算。

$$\text{RRF}_{\text{es},i} = \frac{m_{\text{es},i}}{m_{\text{s},i}} \times \frac{A_{\text{s},i}}{A_{\text{es},i}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：RRF_{es,i}——第 *i* 个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子；

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

$m_{s,i}$ ——第 i 个浓度校准溶液中目标化合物的绝对量, pg;

$A_{s,i}$ ——第 i 个浓度校准溶液中目标化合物的监测离子峰面积之和;

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

提取内标相对于进样内标的相对响应因子, 按照公式 (3) 计算。

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

式中: $RRF_{rs,i}$ ——第 i 个浓度校准溶液中提取内标相对于进样内标的相对响应因子;

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

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

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

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

采样内标相对于提取内标的相对响应因子, 按照公式 (4) 计算。

$$RRF_{ss,i} = \frac{m_{es,i}}{m_{ss,i}} \times \frac{A_{ss,i}}{A_{es,i}} \dots\dots\dots (4)$$

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

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

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

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

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

目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子, 按照公式 (5) 计算。

$$\overline{RRF}_{es} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_{es,i}}{n} \dots\dots\dots (5)$$

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

$RRF_{es,i}$ ——第 i 个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子;

n ——校准溶液系列的数量。

目标化合物相对于提取内标的相对响应因子的相对标准偏差, 按照公式 (6) 计算。

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_{es,i} - \overline{RRF}_{es})^2}{n-1}}}{\overline{RRF}_{es}} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

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

$RRF_{es,i}$ ——第 i 个浓度校准溶液中目标化合物相对于提取内标的相对响应因子;

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

n ——校准溶液系列的数量。

提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子, 按照公式 (7) 计算。

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

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

$\text{RRF}_{\text{rs},i}$ ——第*i*个浓度校准溶液中提取内标相对于进样内标的相对响应因子；

n——校准溶液系列的数量。

采样内标相对于提取内标的平均相对响应因子，按照公式（8）计算。

$$\overline{\text{RRF}}_{\text{ss}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_{\text{ss},i}}{n} \dots\dots\dots (8)$$

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

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

n——校准溶液系列的数量。

5.9.3.2 提取内标回收率

试样中提取内标回收率，按照公式（9）计算。

$$R_e = \frac{A'_{\text{es}}}{A'_{\text{rs}}} \times \frac{m'_{\text{rs}}}{m'_{\text{es}}} \times \frac{100}{\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}} \dots\dots\dots (9)$$

式中： R_e ——试样中提取内标回收率，%；

A'_{es} ——试样中提取内标的监测离子峰面积之和；

A'_{rs} ——试样中进样内标的监测离子峰面积之和；

m'_{rs} ——试样中进样内标的添加量，pg；

m'_{es} ——试样中提取内标的添加量，pg；

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

5.9.3.3 采样内标回收率

试样中采样内标回收率，按照公式（10）计算。

$$R_s = \frac{A'_{\text{ss}}}{A'_{\text{es}}} \times \frac{m'_{\text{es}}}{m'_{\text{ss}}} \times \frac{100}{\overline{\text{RRF}}_{\text{ss}}} \dots\dots\dots (10)$$

式中： R_s ——试样中采样内标回收率，%；

A'_{ss} ——试样中采样内标的监测离子峰面积之和；

A'_{es} ——试样中提取内标的监测离子峰面积之和；

m'_{es} ——试样中提取内标的添加量，pg；

m'_{ss} ——试样中采样内标的添加量，pg；

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

5.9.3.4 目标化合物的量

试样中目标化合物的量按照公式（11）计算，对于四氯代～八氯代的多氯代二苯并-对-二噁英和多氯代二苯并呋喃的量，采用具有相同氯原子取代数的 2,3,7,8-氯代二噁英类 $\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}$ 计算。

$$m_j = \frac{A_j}{A'_{\text{es}}} \times \frac{m'_{\text{es}}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}} \dots\dots\dots (11)$$

式中： m_j ——试样中目标化合物 j 的量，pg；

A_j ——试样中目标化合物 j 的监测离子峰面积之和；

A'_{es} ——试样中提取内标的监测离子峰面积之和；

m'_{es} ——试样中提取内标的添加量，pg；

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

5.9.3.5 环境空气和无组织排放监控点空气样品中目标化合物的质量浓度

环境空气和无组织排放监控点空气样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（12）计算。

$$\rho_{1,j} = \frac{m_j}{V_{\text{sd1}}} \times D_1 \dots\dots\dots (12)$$

式中： $\rho_{1,j}$ ——环境空气和无组织排放监控点空气样品中目标化合物 j 的质量浓度，pg/m³；

m_j ——试样中目标化合物 j 的量，pg；

V_{sd1} ——环境空气和无组织排放监控点空气采样量（标准状态），m³；

D_1 ——依据空气试样分取比例计算的稀释倍数。

5.9.3.6 固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物的质量浓度

固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（13）计算。

$$\rho_{2,j} = \frac{m_j}{V_{\text{sd2}}} \times \frac{1}{1000} \times D_2 \dots\dots\dots (13)$$

式中： $\rho_{2,j}$ ——固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物 j 的质量浓度，ng/m³；

m_j ——试样中目标化合物 j 的量，pg；

V_{sd2} ——固定污染源有组织排放废气采样量（标准状态干烟气），m³；

D_2 ——依据废气试样分取比例计算的稀释倍数。

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

固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物的基准氧含量排放质量浓度，按照公式（14）计算。

$$\rho_{\text{n},j} = \frac{21 - \varphi_{\text{n}}(\text{O}_2)}{21 - \varphi_{\text{s}}(\text{O}_2)} \times \rho_{2,j} \dots\dots\dots (14)$$

式中： $\rho_{\text{n},j}$ ——固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物 j 的基准氧含量排放质量浓度

(标准状态干烟气), ng/m^3 ;

$\varphi_n(\text{O}_2)$ ——基准氧含量, % (参见相关行业排放/控制标准);

$\varphi_s(\text{O}_2)$ ——废气中的实测氧含量, % (若废气中氧含量超过 20%, 则取 $\varphi_s(\text{O}_2)=20$);

$\rho_{2,j}$ ——固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物 j 的质量浓度, ng/m^3 。

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

将原标准公式中的名称“换算质量浓度”改为“基准氧含量排放质量浓度”。《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)^[54]规定:“对炉窑排放大气污染物的监测, 应同时对排气中氧含量进行监测, 实测大气污染物排放浓度应按公式换算为基准氧含量状态下的基准排放浓度, 并以此作为判定排放是否达标的依据”。《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2014)^[8]、《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484-2020)^[43]和《医疗废物处理处置污染控制标准》(GB 39707-2020)^[44]等标准均对这一指标命名为“基准氧含量排放浓度”。

将原标准公式中 $\varphi_n(\text{O}_2)$ 的释义“换算氧气体积分数, 11%”改为“基准氧含量, % (参见相关行业排放/控制标准)”, $\varphi_s(\text{O}_2)$ 的释义“废气中的氧气体积分数, %”改为“废气中的实测氧含量, %”, 取消了基准氧含量 11% 的限定。由于原标准发布时, 只有生活垃圾焚烧、危险废物焚烧行业污染控制标准中规定了基准氧含量, 为 11%。2008 年以后, 其他行业陆续发布了排放/控制标准, 规定了不同的基准氧含量, 如表 5-19 所示, 在废气污染物排放浓度折算时应根据相关行业排放/控制标准而定。此外, 有些行业未规定基准氧含量, 而是规定了“单位产品基准排气量”, 需将废气中污染物浓度折算为基准排气量排放浓度。还有部分行业既未规定基准氧含量, 又未规定单位产品基准排气量, 无需对废气污染物排放浓度进行折算, 直接以测定浓度计。

表 5-19 部分工业炉窑的废气污染物排放浓度折算方式

炉窑类型	基准氧含量或单位产品 基准排气量	参考标准
生活垃圾焚烧	基准氧含量 11%	《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2014) 及其修改单 ^[8]
危险废物焚烧	基准氧含量 11%	《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484-2020) ^[43]
医疗废物焚烧	基准氧含量 11%	《医疗废物处理处置污染控制标准》(GB 39707-2020) ^[44]
铁矿烧结和球团竖炉焙烧	基准氧含量 16%	《钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准》(GB 28662-2012) 及其修改单 ^[17]
铁矿链篦机回转窑和带式球团焙烧	基准氧含量 18%	
高炉炼铁	无需折算	《炼铁工业大气污染物排放标准》(GB 28663-2012) ^[55]
石灰窑、白云石窑焙烧	基准氧含量 8%	《炼钢工业大气污染物排放标准》(GB 28664-2012) ^[18]
电弧炉炼钢	无需折算	

炉窑类型	基准氧含量或单位产品 基准排气量	参考标准
轧钢加热炉	基准氧含量 8%	《轧钢工业大气污染物排放标准》（GB 28665-2012）及其修改单 ^[19]
轧钢其他热处理炉	基准氧含量 15%	
电炉法铁合金生产	无需折算	《铁合金工业污染物排放标准》（GB 28666-2012） ^[56]
再生铜、铝、铅、锌	单位产品基准排气量： 10000 m ³ /t 产品	《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》（GB 31574-2015） ^[9]
水泥窑及窑尾余热利用系统	基准氧含量 10%	《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013） ^[16]
采用独立热源的水泥物料烘干设备	基准氧含量 8%	
水泥窑协同处置固体废物	同 GB 4915-2013	《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》（GB 30485-2013） ^[45]
遗体火化	基准氧含量 11%	《火葬场大气污染物排放标准》（GB 13801-2015） ^[10]
遗物祭品焚烧	基准氧含量 11%	
石油炼制工业有机废气焚烧、工艺加热炉、催化剂再生烟气和酸性气回收装置	基准氧含量 3%	《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570-2015） ^[57]
石油化学工业有机废气焚烧、工艺加热炉	基准氧含量 3%	《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015） ^[11]
聚氯乙烯生产废气焚烧（固体燃料）	基准氧含量 6%	《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016） ^[46]
聚氯乙烯生产废气焚烧（液体和气体燃料）	基准氧含量 3%	
涂料、油墨及胶粘剂制造 VOCs 焚烧、氧化	基准氧含量 3%	《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》（GB 37824-2019） ^[47]
合成树脂工业废水、废气焚烧	基准氧含量 3%	《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015） ^[48]
燃煤锅炉	基准氧含量 9%	《锅炉大气污染物排放标准》（GB 13271-2014） ^[58]
燃油、燃气锅炉	基准氧含量 3.5%	
燃煤锅炉发电	基准氧含量 6%	《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223-2011） ^[59]
燃油、燃气锅炉发电	基准氧含量 3%	
燃气轮机发电	基准氧含量 15%	
铸造冲天炉（冷风炉）	基准氧含量 15%	《铸造工业大气污染物排放标准》（GB 39726-2020） ^[60]
铸造冲天炉（热风炉）	基准氧含量 12%	
铸造燃气炉	基准氧含量 8%	
铸造 VOCs 焚烧、氧化需补充空气的装置	基准氧含量 3%	
铸造 VOCs 焚烧、氧化无需补充空气的装置	无需折算	
陆上石油天然气开采工业天然气净化厂硫磺回收装置、VOCs 焚烧、氧化装置	基准氧含量 3%	《陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准》（GB 39728-2020） ^[61]

炉窑类型	基准氧含量或单位产品 基准排气量	参考标准
砖瓦生产人工干燥及焙烧窑	基准氧含量 18%	《砖瓦工业大气污染物排放标准》（GB 29620-2013）及其修改单 ^[62]
玻璃生产非纯氧燃烧玻璃熔窑	基准氧含量 8%	《玻璃工业大气污染物排放标准》（GB 26453-2022） ^[63]
玻璃生产纯氧燃烧玻璃熔窑	单位产品基准排气量： 4500 m ³ /t 硼硅玻璃液， 3000 m ³ /t 光伏压延玻璃液等	
全电熔窑（炉）、坩埚窑、因特殊工艺要求不能采用全封闭形式的其他类型玻璃熔窑	无需折算	
玻璃生产 VOCs 焚烧、氧化需补充空气的装置	基准氧含量 3%	
玻璃生产 VOCs 焚烧、氧化无需补充空气的装置	无需折算	
陶瓷生产原料制备喷雾干燥塔、陶瓷煅烧窑	基准氧含量 18%	《陶瓷工业污染物排放标准》（GB 25464-2010）及其修改单 ^[64]
炼焦炉	基准氧含量 8%	《炼焦化学工业大气污染物排放标准》（GB 16171.1-2024） ^[65]
炼焦生产 VOCs 焚烧、氧化需补充空气的装置	基准氧含量 3%	
炼焦生产 VOCs 焚烧、氧化无需补充空气的装置	无需折算	

5.9.4 结果表示

5.9.4.1 质量浓度

2,3,7,8-氯代二噁英类质量浓度大于样品检出限，应直接记录；若低于样品检出限，则记为“ND”。四氯代～八氯代二噁英类质量浓度根据各氯代异构体质量浓度累加计算。

5.9.4.2 毒性当量质量浓度

2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度为质量浓度与对应的毒性当量因子（见表 5-3）的乘积。若质量浓度低于样品检出限，则以 0 计算毒性当量质量浓度，有特别指明，可按样品检出限的 1/2 计算毒性当量质量浓度。

环境空气和无组织排放监控点空气样品中二噁英类毒性当量质量浓度为 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度之和。按照公式（15）计算。

$$\rho_1 = \sum_{j=1}^{17} \rho_{1,j} \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (15)$$

式中： ρ_1 ——环境空气和无组织排放监控点空气样品中二噁英类毒性当量质量浓度（标准状态），pg TEQ/m³；

$\rho_{1,j}$ ——环境空气和无组织排放监控点空气样品中目标化合物 j 的质量浓度，pg/m³；

TEF_j ——目标化合物 j 的毒性当量因子，使用时应注明毒性当量因子的版本。

固定污染源有组织排放废气样品中二噁英类毒性当量质量浓度为 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量浓度之和。按照公式（16）计算。

$$\rho_2 = \sum_{j=1}^{17} \rho_{n,j} \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (16)$$

式中： ρ_2 ——固定污染源有组织排放废气样品中二噁英类毒性当量质量浓度（标准状态干烟气），ng TEQ/m³；

ρ_{nj} ——固定污染源有组织排放废气样品中目标化合物 j 的基准氧含量排放质量浓度（标准状态干烟气），ng/m³；

TEF_j ——目标化合物 j 的毒性当量因子，使用时应注明毒性当量因子的版本。

5.9.4.3 数值修约与表达

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后的位数与方法检出限一致。

5.10 方法参数

5.10.1 检出限

针对气体样品二噁英类分析的特殊性，本方法规定了三种检出限，即仪器检出限、方法检出限和样品检出限。

液体、固体样品可以精确取到所需的样品量，如 10 L 水、10 g 土壤等，但气体样品需要现场采样，因采样现场条件不同，每次采集的样品量并不确定。因此，在计算 TEQ 时，不能直接将质量浓度与方法检出限作比较，方法检出限是在环境空气和无组织排放监控点空气采样量为 500 m³、固定污染源有组织排放废气采样量为 2 m³ 时计算的，与实际样品采样量不一致，因此引入“样品检出限”的概念，以每个样品的采样量计算属于该样品的检出限，再进行 TEQ 计算。

5.10.1.1 仪器检出限

选择计算相对响应因子的最低质量浓度的二噁英类校准溶液进行 7 次重复测定，定量校准溶液中 2,3,7,8-氯代二噁英类，计算测定结果的标准偏差，仪器检出限按照公式（17）计算，修约为 1 位有效数字。

$$\text{IDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (17)$$

式中：IDL——仪器检出限，pg；

n ——校准溶液的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）， $t_{(6,0.99)}=3.143$ ；

S —— n 次平行测定的标准偏差，pg。

仪器检出限规定为四氯代、五氯代二噁英类 0.1 pg，六氯代、七氯代二噁英类 0.2 pg，八氯代二噁英类 0.5 pg。应经常检查仪器，并确认仪器检出限，当测得的仪器检出限计算结果高于规定限值时，应查找原因，解决后重新测定，使其满足要求。

按照 HJ 168-2020 标准对仪器检出限的规定，将原标准中对最低质量浓度的校准溶液重

复测定 5 次以上，改为重复测定 7 次，将仪器检出限的计算方法由标准偏差的 3 倍，改为标准偏差与 t 分布值的乘积，检出限数值修约时使用“进一法”。

5.10.1.2 方法检出限

使用与实际采样操作相同的石英滤筒（膜）（5.5.37 或 5.5.38）、XAD-2 树脂（5.5.40）或者 PUF（5.5.39），添加二噁英类标准溶液（5.5.20），按照与实际样品相同的制备和分析步骤，重复分析 n （ $n \geq 7$ ）个加标样品，定量样品中 2,3,7,8-氯代二噁英类，计算测定结果的标准偏差，方法检出限按照公式（18）和公式（19）计算，修约为 1 位有效数字。

算出 MDL 后，需判断其合理性，如果测定平均值在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，说明用于测定 MDL 的初次加标浓度比较合适；如果测定平均值不在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，则需要增加或减少加标量，重新进行平行分析。重新测定后，前后两批次测定的方差中较大者记为 S_A^2 ，较小者记为 S_B^2 ，若 $S_A^2/S_B^2 > 3.05$ ，则将本批次测定的方差标记为前一批次测定的方差，再次调整加标量重新分析，直到 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ 时，按照公式（18）和公式（19）计算 MDL，再行比较直至测定平均值在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，取其作为 MDL。

$$S_p = \sqrt{\frac{\nu_A S_A^2 + \nu_B S_B^2}{\nu_A + \nu_B}} \tag{18}$$

$$MDL = t_{(\nu_A + \nu_B, 0.99)} \times S_p \tag{19}$$

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

对于二噁英类多组分分析方法，一般要求 17 种同类物的测定平均值，落入计算出 MDL 的 3~5 倍之间的比例不少于 50%，落入 1~10 倍之间的比例不少于 90%。

将原标准中先对空白采样材料进行提取，再向提取液中添加二噁英类标准物质的操作，改为先向石英滤筒（膜）中添加二噁英类标准溶液，再进行提取。由于方法检出限是以样品分析全流程中，平行样测定的标准偏差来表征的，必须涵盖样品提取、净化、测定各环节产生的不确定度，因此，要在样品提取前加标。

按照 HJ 168-2020 标准对方法检出限的规定，将原标准中重复空白加标样品 5 次，改为重复 n （ $n \geq 7$ ）次，将方法检出限的计算方法由标准偏差的 3 倍，改为上述公式计算，检出限数值修约时使用“进一法”， t 值参考表 5-20 取值。

表 5-20 t 值表

平行测定次数（ n ）	自由度（ $n-1$ ）	$t_{(n-1, 0.99)}$
7	6	3.143

8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
12	11	2.718
13	12	2.681
14	13	2.650
15	14	2.624
16	15	2.602
21	20	2.528

5.10.1.3 样品检出限

环境空气和无组织排放监控点空气样品按照公式（20）计算样品检出限。

$$SDL_1 = \frac{M_{1,j}}{V_{sd1}} \dots\dots\dots (20)$$

式中：SDL₁——环境空气和无组织排放监控点空气样品检出限，pg/m³；

M_{1,j}——环境空气和无组织排放监控点空气方法检出限样品中目标化合物j的量，pg；

V_{sd1}——环境空气和无组织排放监控点空气采样量（标准状态），m³。

固定污染源有组织排放废气样品按照公式（21）计算样品检出限。

$$SDL_2 = \frac{M_{2,j}}{V_{sd2}} \times \frac{1}{1000} \dots\dots\dots (21)$$

式中：SDL₂——固定污染源有组织排放废气样品检出限，ng/m³；

M_{2,j}——固定污染源有组织排放废气方法检出限样品中目标化合物j的量，pg；

V_{sd2}——固定污染源有组织排放废气采样量（标准状态干烟气），m³。

如果规定了控制限值，以各同类物的样品检出限与TEF相乘计算毒性当量质量浓度并求和，应低于控制限值的1/10。

将原标准公式中变量D_L的写法改为M_j，名称由“方法检出限”改为“方法检出限样品中目标化合物j的量”。M_j是计算方法检出限时一个“过程值”，即方法检出限样品中某个同类物的总质量，未除以气体体积，单位为pg。接下来，如果计算方法检出限，环境空气和无组织排放监控点空气要用M_j除以500 m³，固定污染源有组织排放废气要用M_j除以2 m³，得到的是MDL，单位为pg/m³；如果计算样品检出限，要用M_j除以实际样品的采样体积，得到的是SDL，环境空气和无组织排放监控点空气样品单位为pg/m³，固定污染源有组织排放废气样品单位为ng/m³。原标准中将D_L表述为“方法检出限”存在歧义，方法检出限本身是一个浓度概念，或者是体积浓度，或者是质量浓度，而不是一个质量概念，应将M_j的实际意义予以明确。

原标准中“样品检出限应低于评价对象质量浓度的 1/10”表述不清晰，由于二噁英类的控制限值是 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的 TEQ 之和，而 SDL 是 17 种同类物各自的质量浓度，需要明确将 17 种同类物的 SDL 与 TEF 相乘，换算为 TEQ 并求和，再与控制限值比较，表 5-2 列出了部分行业排放/控制标准中规定的二噁英类控制限值。

5.10.1.4 实验室内检出限测定结果

5.10.1.4.1 仪器检出限

选择校准溶液 EPA-1613CVS 系列中质量浓度最低的 CSL，进行 7 次重复测定，对溶液中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类进行定量，计算测定值的标准偏差 S ，并计算 IDL，结果用“进一法”修约为 1 位有效数字，见表 5-21。

5.10.1.4.2 方法检出限

1、配制工作溶液

取 EPA-1613PAR 标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）10 μ l，加 70 μ l 壬烷，得到稀释 8 倍的 PAR；再取稀释 8 倍的 PAR 10 μ l，加 990 μ l 壬烷，得到稀释 800 倍的 PAR，作为 MDL 工作溶液。

2、空白采样材料加标提取

环境空气和无组织排放监控点空气：将预处理过的 2 块 PUF 和 1 张石英滤膜置于加压流体萃取池中，向 PUF 中加入 MDL 工作溶液 40 μ l，再加入提取内标，以二氯甲烷/正己烷=1/1 (V/V) 溶液进行加压流体萃取，将提取液浓缩转置为正己烷。

固定污染源有组织排放废气：将预处理过的 20 g XAD-2 树脂和 1 个石英滤筒置于索氏提取器中，向 XAD-2 树脂中加入 MDL 工作溶液 40 μ l，再加入提取内标，以甲苯索氏提取 16 h 以上，将提取液浓缩转置为正己烷。

3、样品净化和测定

使用样品自动净化系统净化样品，净化柱为多层硅胶柱串联活性炭硅胶柱。净化后的样品浓缩吹干，加入进样内标，定容至 20 μ l，HRGC-HRMS 测定。

重复以上 MDL 样品 9 个，对样品中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类进行定量，环境空气和无组织排放监控点空气以 500 m^3 计算质量浓度，固定污染源有组织排放废气以 2 m^3 计算质量浓度，得到质量浓度的标准偏差 S ，按照公式（18）和公式（19）计算 MDL 并作评判。

环境空气和无组织排放监控点空气 MDL 样品中，14 个同类物（82%）测定平均值落入计算出 MDL 的 3~5 倍之间，全部同类物测定平均值落入计算出 MDL 的 1~10 倍之间，符合标准要求。固定污染源有组织排放废气 MDL 样品中，11 个同类物（65%）测定平均值落入计算出 MDL 的 3~5 倍之间，全部同类物测定平均值落入计算出 MDL 的 1~10 倍之间，符合标准要求。结果用“进一法”修约为 1 位有效数字，测定下限为 MDL 的 4 倍，见表 5-22、表 5-23。

表 5-21 实验室内仪器检出限测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (pg)							平均值 (pg)	标准偏差 (pg)	t 值	检出限 (pg)
		1	2	3	4	5	6	7				
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0941	0.0958	0.0952	0.0999	0.0948	0.0953	0.1082	0.0976	0.0050	3.143	0.02
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.5033	0.5086	0.5132	0.5585	0.5231	0.5183	0.5108	0.5194	0.0184	3.143	0.06
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.4995	0.5349	0.5307	0.5033	0.5012	0.5039	0.5063	0.5114	0.0148	3.143	0.05
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.5206	0.5157	0.4786	0.4994	0.5106	0.5112	0.5062	0.5060	0.0138	3.143	0.05
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.5116	0.5113	0.5012	0.4820	0.4796	0.5101	0.4926	0.4983	0.0138	3.143	0.05
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.5230	0.5090	0.5065	0.4759	0.5200	0.5180	0.5005	0.5076	0.0161	3.143	0.06
7	O ₈ CDD	1.0652	1.0265	1.0100	1.0399	0.9894	0.9885	1.0138	1.0190	0.0275	3.143	0.09
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1044	0.1061	0.1010	0.1045	0.1093	0.1082	0.0999	0.1048	0.0035	3.143	0.02
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.5072	0.5090	0.5220	0.5086	0.4987	0.4790	0.5267	0.5073	0.0157	3.143	0.05
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.5056	0.5206	0.4884	0.5162	0.5217	0.5190	0.5079	0.5113	0.0119	3.143	0.04
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.5040	0.5061	0.5271	0.4949	0.5033	0.5187	0.4769	0.5044	0.0162	3.143	0.06
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.5270	0.5056	0.5152	0.4817	0.4941	0.5163	0.4911	0.5044	0.0162	3.143	0.06
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.5047	0.4994	0.4927	0.5259	0.5098	0.5022	0.5018	0.5052	0.0105	3.143	0.04
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.5125	0.5311	0.5154	0.5113	0.5219	0.5243	0.5050	0.5174	0.0089	3.143	0.03
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.4822	0.5076	0.5074	0.4970	0.4878	0.5319	0.4816	0.4994	0.0180	3.143	0.06
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.5122	0.5454	0.5735	0.5521	0.5527	0.5454	0.5064	0.5411	0.0237	3.143	0.08
17	O ₈ CDF	0.9850	0.9832	0.9988	0.9456	1.0199	0.9968	0.9868	0.9880	0.0225	3.143	0.08

表 5-22 实验室内环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限、测定下限测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (pg/m ³)									M_j (pg)	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0036	0.0041	0.0047	0.0030	0.0047	0.0036	0.0034	0.0037	0.0038	1.9251	0.002	0.008
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0222	0.0178	0.0177	0.0190	0.0210	0.0198	0.0184	0.0191	0.0214	9.7957	0.005	0.02
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0230	0.0209	0.0231	0.0222	0.0228	0.0217	0.0183	0.0188	0.0185	10.5200	0.006	0.024
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0197	0.0191	0.0201	0.0197	0.0210	0.0228	0.0200	0.0171	0.0187	9.8976	0.005	0.02
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0226	0.0206	0.0231	0.0203	0.0224	0.0231	0.0190	0.0202	0.0192	10.5845	0.005	0.02
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0248	0.0204	0.0210	0.0240	0.0213	0.0244	0.0207	0.0201	0.0205	10.9479	0.006	0.024
7	O ₈ CDD	0.0528	0.0424	0.0531	0.0530	0.0424	0.0503	0.0416	0.0423	0.0560	24.1046	0.02	0.08
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0062	0.0045	0.0038	0.0041	0.0050	0.0054	0.0061	0.0042	0.0047	2.4397	0.003	0.012
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0238	0.0232	0.0216	0.0219	0.0231	0.0223	0.0185	0.0186	0.0199	10.7102	0.006	0.024
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0216	0.0180	0.0179	0.0194	0.0211	0.0217	0.0190	0.0195	0.0162	9.6861	0.006	0.024
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0225	0.0191	0.0195	0.0195	0.0208	0.0195	0.0166	0.0181	0.0179	9.6454	0.005	0.02
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0234	0.0179	0.0202	0.0188	0.0219	0.0212	0.0179	0.0170	0.0193	9.8706	0.007	0.028
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0239	0.0199	0.0208	0.0192	0.0213	0.0221	0.0196	0.0170	0.0196	10.1891	0.006	0.024
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0246	0.0213	0.0202	0.0198	0.0215	0.0233	0.0195	0.0203	0.0208	10.6296	0.005	0.02
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0270	0.0212	0.0242	0.0248	0.0232	0.0254	0.0213	0.0204	0.0220	11.6364	0.007	0.028
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0262	0.0234	0.0257	0.0208	0.0248	0.0246	0.0212	0.0210	0.0212	11.6004	0.007	0.028
17	O ₈ CDF	0.0464	0.0400	0.0424	0.0352	0.0469	0.0460	0.0377	0.0376	0.0372	20.5199	0.02	0.08

表 5-23 实验室内固定污染源有组织排放废气测定方法检出限、测定下限测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (pg/m ³)									M_j (pg)	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.712	0.852	0.776	0.763	0.455	0.708	0.671	0.898	0.871	1.490	0.4	1.6
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	4.861	4.144	4.876	5.109	4.864	4.261	4.663	4.431	3.636	9.077	2	8
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	5.171	5.344	4.810	4.273	4.970	5.495	5.187	5.105	4.981	10.074	2	8
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	5.041	4.991	4.693	5.083	4.883	6.151	4.973	4.758	4.755	10.073	2	8
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	4.490	4.877	4.633	4.437	4.348	5.579	4.929	5.621	5.681	9.910	2	8
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	5.247	5.229	4.843	4.842	5.198	5.242	4.775	5.134	4.534	10.010	0.8	3.2
7	O ₈ CDD	11.782	11.142	10.441	10.474	10.324	11.678	10.208	10.635	11.039	21.716	2	8
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.788	0.862	0.985	1.082	0.992	1.204	0.810	0.808	0.969	1.889	0.5	2
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	5.323	6.193	5.271	4.967	4.808	5.460	5.438	5.574	4.462	10.555	2	8
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	5.151	4.712	4.441	5.595	4.690	4.874	4.357	4.383	5.026	9.607	2	8
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	5.309	4.463	4.686	4.637	4.745	5.039	4.490	4.083	4.371	9.294	2	8
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	4.711	4.810	4.227	4.454	4.697	4.885	4.523	5.174	5.395	9.528	2	8
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	5.092	4.652	4.826	4.762	5.285	4.773	4.714	5.373	4.916	9.865	0.8	3.2
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	5.969	5.264	5.071	4.981	4.869	5.405	5.299	5.525	5.430	10.625	1	4
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	4.714	5.345	4.830	4.917	5.703	5.321	4.640	5.207	4.668	10.077	2	8
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	5.674	5.571	4.697	4.858	4.821	5.446	5.329	4.729	5.243	10.304	2	8
17	O ₈ CDF	11.117	9.831	9.703	9.291	9.246	10.801	11.054	10.698	10.372	20.470	3	12

5.10.2 实验室内方法准确度

目前,尚无商品化的环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气样品二噁英类有证标准物质/标准样品,标准编制组选择实际样品加标的方式,开展方法准确度试验。

5.10.2.1 实验室内方法精密度

1、选取试验样品

对于环境空气和无组织排放监控点空气样品,利用大流量空气采样器,采集我国不同地区的城市、郊区环境空气和生活垃圾焚烧厂等污染源周边无组织排放监控点空气样品若干个,每个样品采样体积约1000 m³。样品经加压流体萃取后,分取一半提取液初步净化测定,根据测定结果将另一半提取液分为低、中、高三个浓度组,选择浓度较低的3个环境空气样品作为低浓度组,选择浓度适中的8个环境空气样品作为中浓度组,选择浓度尽量高的8个无组织排放监控点空气样品作为高浓度组,选样时尽量平衡组内17种2,3,7,8-氯代二噁英类的浓度水平差异不要太大。将组内样品提取液合并,分别对三个浓度水平的样品提取液分取1/8,净化测定,确定二噁英类本底质量浓度,如表5-24所示。

对于固定污染源有组织排放废气样品,利用采样器,采集水泥窑、火化机和生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品若干个,每个样品采样体积约2 m³。样品经索氏提取后,分取一半提取液初步净化测定,根据测定结果将另一半提取液分为低、中、高三个浓度组,选择浓度较低的16个水泥窑有组织排放废气样品作为低浓度组,选择浓度适中的31个火化机有组织排放废气样品作为中浓度组,选择浓度尽量高的15个生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品作为高浓度组,选样时尽量平衡组内17种2,3,7,8-氯代二噁英类的浓度水平差异不要太大。将组内样品提取液合并,分别对三个浓度水平的样品提取液分取1/8,净化测定,确定二噁英类本底质量浓度,如表5-24所示。

表 5-24 实验室内精密度试验样品提取液中二噁英类本底质量浓度

序号	化合物简称	环境空气和无组织排放监控点空气 (pg/μl)			固定污染源有组织排放废气 (pg/μl)		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.030	0.205	0.250	0.025	0.660	0.248
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.403	0.815	1.275	0.073	2.425	2.060
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.283	0.488	0.975	0.050	1.693	2.460
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.448	0.988	2.008	0.068	2.745	6.920
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.398	0.665	1.503	0.038	2.700	4.475
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.325	3.860	8.433	0.283	14.265	47.238
7	O ₈ CDD	4.515	5.778	9.238	0.643	13.453	75.408
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	1.093	2.958	3.813	2.675	6.753	3.050

9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.360	3.255	6.483	0.688	7.238	5.603
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.933	4.255	7.028	0.768	9.273	15.700
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.738	4.068	9.530	0.298	7.730	10.463
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.680	3.760	7.458	0.283	8.665	13.103
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.145	0.358	1.720	0.070	1.403	2.248
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2.115	4.098	8.105	0.308	10.983	22.728
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	4.683	11.098	25.343	0.575	25.765	29.130
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.865	1.683	3.833	0.115	5.170	4.603
17	O ₈ CDF	2.755	6.445	12.183	0.418	11.533	7.198

2、配制工作溶液并加标

根据以上初测结果，配制二噁英类工作溶液至适宜浓度，将其添加至以上样品提取液中，满足目标化合物的质量浓度位于测定下限附近（低浓度）、标准曲线中间点附近（中浓度）和标准曲线线性范围上限 90%附近（高浓度），配制方法如下：

（1）无组织排放监控点空气用高浓度工作溶液：取 EPA-1613STOCK 标准溶液（400 ng/ml~4000 ng/ml）135 μ l，加 162 μ l 壬烷，得到稀释 2.2 倍的 STOCK。

（2）环境空气用中浓度工作溶液：取 EPA-1613PAR 标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）40 μ l，加 360 μ l 壬烷，得到稀释 10 倍的 PAR。

（3）环境空气用低浓度工作溶液：取上述稀释 10 倍的 PAR 5 μ l，加 245 μ l 壬烷，得到稀释 500 倍的 PAR。

（4）生活垃圾焚烧炉有组织排放废气用高浓度工作溶液：取 EPA-1613STOCK 标准溶液（400 ng/ml~4000 ng/ml）140 μ l，加 210 μ l 壬烷，得到稀释 2.5 倍的 STOCK。

（5）火化机有组织排放废气用中浓度工作溶液：取 EPA-1613PAR 标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）30 μ l，加 370 μ l 壬烷，得到稀释 13.33 倍的 PAR。

（6）水泥窑有组织排放废气用低浓度工作溶液：取上述稀释 13.33 倍的 PAR 12 μ l，加 348 μ l 壬烷，得到稀释 400 倍的 PAR。

分别对低、中、高三个浓度水平的环境空气和无组织排放监控点空气样品提取液分取 1/8，每个水平重复 6 个平行，分别添加对应的低、中、高浓度工作溶液各 40 μ l；三个浓度水平的固定污染源有组织排放废气样品提取液分取和添加工作溶液操作同上。

3、样品净化和测定

向样品中加入提取内标，进行硫酸处理，后使用样品自动净化系统净化，净化柱为多层硅胶柱串联活性炭硅胶柱。净化后的样品浓缩吹干，加入进样内标，定容至 40 μ l，HRGC-HRMS 测定。由于精密度试验样品为多个实际样品提取液合并再分取得到的，不便于统计气体体积，故加标量和测定结果的表示不是质量浓度，而是质量值，单位为 ng。

对每个浓度水平的 6 个添加了二噁英类工作溶液的平行样，计算 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的测定平均值、标准偏差和相对标准偏差（RSD）。加标量分别为 0.0032 ng~0.032 ng、0.16 ng~1.6 ng 和 7.3 ng~73 ng 的低、中、高浓度环境空气和无组织排放监控点空气样品，

测定值相对标准偏差分别为 0.81%~9.8%、1.4%~4.6%和 0.71%~2.6%，见表 5-25~表 5-27；加标量分别为 0.0040 ng~0.040 ng、0.12 ng~1.2 ng 和 6.4 ng~64 ng 的低、中、高浓度固定污染源有组织排放废气样品，测定值相对标准偏差分别为 0.66%~4.6%、1.8%~3.6%和 0.85%~3.0%，见表 5-28~表 5-30。

表 5-25 实验室内环境空气（低浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果（ng）						平均值 $\bar{x}$ （ng）	标准偏差 S （ng）	RSD （%）
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0040	0.0045	0.0046	0.0044	0.0046	0.0048	0.0045	0.00027	6.1
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0335	0.0328	0.0358	0.0325	0.0352	0.0309	0.0335	0.0018	5.4
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0299	0.0307	0.0317	0.0258	0.0270	0.0291	0.0290	0.0022	7.7
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0363	0.0334	0.0374	0.0377	0.0361	0.0381	0.0365	0.0017	4.7
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0301	0.0335	0.0356	0.0317	0.0300	0.0304	0.0319	0.0023	7.1
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.1087	0.1092	0.1108	0.1083	0.1091	0.1086	0.1091	0.00089	0.81
7	O ₈ CDD	0.2044	0.2214	0.2133	0.2039	0.2118	0.2110	0.2110	0.0065	3.1
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0460	0.0461	0.0477	0.0476	0.0468	0.0460	0.0467	0.00079	1.7
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0739	0.0728	0.0705	0.0730	0.0730	0.0699	0.0722	0.0016	2.2
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0908	0.0897	0.0949	0.0951	0.0908	0.0894	0.0918	0.0026	2.8
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0838	0.0859	0.0854	0.0856	0.0859	0.0823	0.0848	0.0015	1.7
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0807	0.0787	0.0861	0.0820	0.0853	0.0799	0.0821	0.0030	3.6
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0192	0.0226	0.0224	0.0244	0.0210	0.0190	0.0214	0.0021	9.8
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0990	0.0980	0.1038	0.1020	0.1050	0.0966	0.1007	0.0034	3.3
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.1986	0.2003	0.2073	0.2061	0.2073	0.2004	0.2033	0.0040	2.0
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0512	0.0528	0.0512	0.0490	0.0511	0.0499	0.0509	0.0013	2.6
17	O ₈ CDF	0.1499	0.1509	0.1485	0.1409	0.1368	0.1445	0.1453	0.0056	3.8

表 5-26 实验室内环境空气（中浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果（ng）						平均值 $\bar{x}$ （ng）	标准偏差 S （ng）	RSD （%）
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1739	0.1668	0.1706	0.1716	0.1693	0.1673	0.1699	0.0027	1.6
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8550	0.8049	0.8233	0.7656	0.8082	0.8244	0.8136	0.029	3.6
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8189	0.7934	0.8149	0.8297	0.8302	0.7956	0.8138	0.016	2.0
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8888	0.8128	0.8937	0.8022	0.8495	0.8755	0.8538	0.039	4.6
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8614	0.8127	0.8848	0.8003	0.8541	0.8369	0.8417	0.032	3.7
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.9818	0.9015	0.9276	0.9248	0.9426	0.9260	0.9341	0.027	2.9

7	O ₈ CDD	1.9043	1.8340	1.8437	1.8917	1.8005	1.8551	1.8549	0.038	2.1
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.3147	0.3046	0.3078	0.2965	0.2879	0.2994	0.3018	0.0094	3.1
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9946	0.9386	0.9688	0.9411	0.9669	0.9484	0.9597	0.021	2.2
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9231	0.9248	0.9403	0.9069	0.9398	0.9366	0.9286	0.013	1.4
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.0171	0.9684	0.9521	0.9721	0.9552	0.9666	0.9719	0.023	2.4
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.0016	0.9584	0.9752	0.9424	0.9108	0.9531	0.9569	0.031	3.2
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.8162	0.7862	0.7951	0.8287	0.8138	0.8460	0.8143	0.022	2.7
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.1165	1.0339	1.0130	1.0505	1.0312	1.0631	1.0514	0.036	3.4
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.2528	1.1812	1.2126	1.1999	1.2137	1.2461	1.2177	0.027	2.2
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.9396	0.9505	0.8997	0.8836	0.9094	0.9600	0.9238	0.031	3.3
17	O ₈ CDF	2.0007	1.8759	1.8714	1.9546	1.8740	1.9549	1.9219	0.055	2.9

表 5-27 实验室内无组织排放监控点空气（高浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果（ng）						平均值 $\bar{x}$ （ng）	标准偏差 S （ng）	RSD （%）
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	8.182	7.747	7.830	8.124	8.260	8.120	8.044	0.21	2.6
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	33.497	33.415	34.516	34.717	34.918	35.477	34.423	0.82	2.4
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	38.056	37.499	38.027	36.284	38.918	37.290	37.679	0.89	2.4
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	38.842	40.372	40.023	37.971	39.324	38.843	39.229	0.88	2.2
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	38.149	39.494	38.621	37.751	39.160	38.399	38.596	0.64	1.7
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	37.607	37.152	36.563	37.324	37.804	36.492	37.157	0.54	1.4
7	O ₈ CDD	73.451	73.128	72.757	73.750	74.611	74.764	73.744	0.80	1.1
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	8.421	8.562	8.576	8.542	8.639	8.339	8.513	0.11	1.3
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	38.481	38.223	38.384	38.189	38.214	36.676	38.028	0.67	1.8
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	37.874	39.431	37.335	38.212	37.294	37.144	37.882	0.86	2.3
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	38.189	38.387	39.010	38.465	38.434	38.503	38.498	0.27	0.71
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	38.190	38.350	37.360	38.173	37.978	38.492	38.090	0.40	1.0
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	38.997	37.969	38.961	37.367	38.702	37.619	38.269	0.71	1.9
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	41.189	41.247	41.501	39.612	41.001	40.776	40.888	0.67	1.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	35.357	33.611	34.451	34.066	34.594	34.155	34.372	0.59	1.7
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	38.492	38.397	37.234	39.453	38.632	38.324	38.422	0.71	1.9
17	O ₈ CDF	70.879	72.555	68.534	70.277	71.588	72.306	71.023	1.5	2.1

表 5-28 实验室内水泥窑有组织排放废气（低浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (ng)						平均值 $\bar{x}$ (ng)	标准偏差 S (ng)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0046	0.0049	0.0044	0.0050	0.0047	0.0047	0.0047	0.00021	4.5
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0201	0.0213	0.0198	0.0208	0.0222	0.0199	0.0207	0.00094	4.6
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0198	0.0185	0.0183	0.0186	0.0186	0.0184	0.0187	0.00055	2.9
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0203	0.0201	0.0193	0.0201	0.0199	0.0201	0.0200	0.00035	1.8
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0174	0.0169	0.0187	0.0179	0.0173	0.0180	0.0177	0.00064	3.6
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0289	0.0276	0.0281	0.0265	0.0273	0.0280	0.0277	0.00081	2.9
7	O ₈ CDD	0.0557	0.0575	0.0584	0.0569	0.0549	0.0573	0.0568	0.0013	2.2
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1119	0.1108	0.1101	0.1116	0.1107	0.1102	0.1109	0.00073	0.66
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0424	0.0441	0.0437	0.0425	0.0448	0.0453	0.0438	0.0012	2.7
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0495	0.0476	0.0492	0.0470	0.0474	0.0495	0.0484	0.0012	2.4
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0274	0.0287	0.0290	0.0294	0.0285	0.0291	0.0287	0.00070	2.4
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0281	0.0293	0.0290	0.0303	0.0300	0.0302	0.0295	0.00085	2.9
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0212	0.0202	0.0206	0.0204	0.0208	0.0209	0.0207	0.00036	1.7
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0310	0.0302	0.0316	0.0298	0.0311	0.0300	0.0306	0.00072	2.3
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0380	0.0391	0.0396	0.0391	0.0387	0.0376	0.0387	0.00075	1.9
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0238	0.0238	0.0227	0.0235	0.0230	0.0231	0.0233	0.00045	1.9
17	O ₈ CDF	0.0490	0.0489	0.0480	0.0481	0.0467	0.0479	0.0481	0.00083	1.7

表 5-29 实验室内火化机有组织排放废气（中浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (ng)						平均值 $\bar{x}$ (ng)	标准偏差 S (ng)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1311	0.1297	0.1280	0.1302	0.1282	0.1390	0.1310	0.0041	3.1
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.5945	0.6238	0.5855	0.6063	0.5941	0.6344	0.6064	0.019	3.1
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.5903	0.5960	0.5930	0.5771	0.5740	0.6343	0.5941	0.022	3.6
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.6370	0.6427	0.6504	0.6173	0.6298	0.6847	0.6437	0.023	3.6
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.6401	0.6625	0.6542	0.6134	0.6356	0.6816	0.6479	0.024	3.6
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.1029	1.1259	1.1122	1.0936	1.0929	1.1565	1.1140	0.024	2.2
7	O ₈ CDD	1.6778	1.6186	1.6453	1.5890	1.6274	1.6599	1.6363	0.032	1.9
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.3899	0.3867	0.4050	0.3750	0.3938	0.3802	0.3884	0.011	2.7
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8515	0.8625	0.8479	0.8074	0.8233	0.8694	0.8437	0.024	2.8
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.8723	0.8752	0.8774	0.8390	0.8446	0.8947	0.8672	0.021	2.4
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.8743	0.8739	0.8595	0.8437	0.8425	0.8806	0.8624	0.016	1.9

12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.9068	0.8905	0.8871	0.8551	0.8767	0.9110	0.8879	0.020	2.3
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.6282	0.6242	0.6433	0.6151	0.6154	0.6373	0.6273	0.011	1.8
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.0387	1.0230	1.0272	0.9795	1.0199	1.0600	1.0247	0.027	2.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.6056	1.6139	1.6554	1.5549	1.6137	1.6637	1.6179	0.039	2.4
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8089	0.8232	0.8034	0.7921	0.7871	0.8363	0.8085	0.019	2.3
17	O ₈ CDF	1.5757	1.5508	1.5471	1.4653	1.5092	1.6021	1.5417	0.049	3.2

表 5-30 实验室内生活垃圾焚烧炉有组织排放废气（高浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (ng)						平均值 $\bar{x}$ (ng)	标准偏差 S (ng)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	6.121	5.987	6.235	6.181	6.288	6.213	6.171	0.11	1.7
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	27.144	27.271	26.791	27.430	27.031	28.213	27.313	0.49	1.8
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	28.977	28.716	28.843	28.763	29.387	29.366	29.008	0.30	1.0
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	30.054	30.538	30.371	30.873	31.337	31.087	30.710	0.48	1.6
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	29.381	29.832	29.292	30.873	30.566	31.544	30.248	0.90	3.0
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	30.148	30.767	31.032	30.195	30.540	30.931	30.602	0.37	1.2
7	O ₈ CDD	61.625	61.029	63.379	61.507	62.181	62.370	62.015	0.82	1.3
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	6.518	6.546	6.688	6.527	6.696	6.612	6.598	0.080	1.2
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	28.759	28.760	29.222	28.692	29.446	29.752	29.105	0.44	1.5
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	28.817	28.494	29.413	29.020	29.589	29.851	29.197	0.51	1.7
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	29.134	29.865	29.711	29.556	30.330	31.297	29.982	0.75	2.5
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	28.898	29.720	30.118	29.474	30.129	30.158	29.750	0.50	1.7
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	28.870	28.565	29.161	29.330	29.164	29.735	29.137	0.40	1.4
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	31.875	32.923	32.774	32.076	32.514	34.069	32.705	0.78	2.4
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	28.362	28.010	28.880	27.759	28.090	29.224	28.388	0.56	2.0
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	30.492	31.110	31.509	30.820	31.743	31.536	31.202	0.48	1.5
17	O ₈ CDF	54.167	54.413	55.112	55.200	54.723	55.316	54.822	0.46	0.85

5.10.2.2 实验室内方法正确度

方法正确度试验所用样品与精密度试验一致,对每个浓度水平的 6 个添加了二噁英类工作溶液的平行样,计算 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的测定平均值,扣减未加标样品测试的本底值,计算加标回收率平均值。由于正确度试验样品为多个实际样品提取液合并再分取得到的,不便于统计气体体积,故加标量和测定结果的表示不是质量浓度,而是质量值,单位为

ng。

加标量分别为 0.0032 ng~0.032 ng、0.16 ng~1.6 ng 和 7.3 ng~73 ng 的低、中、高浓度环境空气和无组织排放监控点空气样品，平均加标回收率分别为 90.5%~116%、94.8%~115%和 91.7%~115%，见表 5-31~表 5-33；

加标量分别为 0.0040 ng~0.040 ng、0.12 ng~1.2 ng 和 6.4 ng~64 ng 的低、中、高浓度固定污染源有组织排放废气样品，平均加标回收率分别为 77.7%~97.1%、82.7%~100%和 85.1%~101%，见表 5-34~表 5-36。

表 5-31 实验室内环境空气（低浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	6 个加标样品测试 平均值 $\bar{y}$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测 试值 x (ng)	加标回收率平 均值 $\bar{P}$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0045	0.0032	0.0012	103
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0335	0.016	0.0161	108
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0290	0.016	0.0113	111
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0365	0.016	0.0179	116
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0319	0.016	0.0159	100
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.1091	0.016	0.0930	101
7	O ₈ CDD	0.2110	0.032	0.1806	94.9
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0467	0.0032	0.0437	93.7
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0722	0.016	0.0544	111
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0918	0.016	0.0773	90.5
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0848	0.016	0.0695	95.7
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0821	0.016	0.0672	93.2
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0214	0.016	0.0058	97.7
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1007	0.016	0.0846	101
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.2033	0.016	0.1873	100
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0509	0.016	0.0346	102
17	O ₈ CDF	0.1453	0.032	0.1102	110

表 5-32 实验室内环境空气（中浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	6 个加标样品测试 平均值 $\bar{y}$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测 试值 x (ng)	加标回收率平 均值 $\bar{P}$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1699	0.16	0.0082	101
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8136	0.80	0.0326	97.6
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8138	0.80	0.0195	99.3

4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8538	0.80	0.0395	102
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8417	0.80	0.0266	102
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.9341	0.80	0.1544	97.5
7	O ₈ CDD	1.8549	1.6	0.2311	101
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.3018	0.16	0.1183	115
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9597	0.80	0.1302	104
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9286	0.80	0.1702	94.8
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.9719	0.80	0.1627	101
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.9569	0.80	0.1504	101
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.8143	0.80	0.0143	100
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.0514	0.80	0.1639	111
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.2177	0.80	0.4439	96.7
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.9238	0.80	0.0673	107
17	O ₈ CDF	1.9219	1.6	0.2578	104

表 5-33 实验室内无组织排放监控点空气（高浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	6 个加标样品测试 平均值 $\bar{y}$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测 试值 x (ng)	加标回收率平 均值 $\bar{P}$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	8.044	7.3	0.010	111
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	34.423	36	0.051	94.5
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	37.679	36	0.039	104
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	39.229	36	0.080	108
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	38.596	36	0.060	106
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	37.157	36	0.337	101
7	O ₈ CDD	73.744	73	0.370	101
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	8.513	7.3	0.153	115
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	38.028	36	0.259	104
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	37.882	36	0.281	103
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	38.498	36	0.381	105
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	38.090	36	0.298	104
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	38.269	36	0.069	105
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	40.888	36	0.324	112
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	34.372	36	1.014	91.7
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	38.422	36	0.153	105

17	O ₈ CDF	71.023	73	0.487	97.0
----	--------------------	--------	----	-------	------

表 5-34 实验室内水泥窑有组织排放废气（低浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	6 个加标样品测试 平均值 $\bar{y}$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测 试值 x (ng)	加标回收率平 均值 $\bar{P}$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0047	0.0040	0.0010	92.9
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0207	0.020	0.0029	88.9
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0187	0.020	0.0020	83.5
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0200	0.020	0.0027	86.3
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0177	0.020	0.0015	81.0
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0277	0.020	0.0113	82.2
7	O ₈ CDD	0.0568	0.040	0.0257	77.7
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1109	0.0040	0.1070	97.1
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0438	0.020	0.0275	81.5
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0484	0.020	0.0307	88.3
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0287	0.020	0.0119	83.9
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0295	0.020	0.0113	90.9
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0207	0.020	0.0028	89.4
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0306	0.020	0.0123	91.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0387	0.020	0.0230	78.4
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0233	0.020	0.0046	93.6
17	O ₈ CDF	0.0481	0.040	0.0167	78.5

表 5-35 实验室内火化机有组织排放废气（中浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	6 个加标样品测试 平均值 $\bar{y}$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测 试值 x (ng)	加标回收率平 均值 $\bar{P}$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1310	0.12	0.0264	87.2
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.6064	0.60	0.0970	84.9
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.5941	0.60	0.0677	87.7
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.6437	0.60	0.1098	89.0
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.6479	0.60	0.1080	90.0
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.1140	0.60	0.5706	90.6
7	O ₈ CDD	1.6363	1.2	0.5381	91.5

8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.3884	0.12	0.2701	98.6
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8437	0.60	0.2895	92.4
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.8672	0.60	0.3709	82.7
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.8624	0.60	0.3092	92.2
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.8879	0.60	0.3466	90.2
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.6273	0.60	0.0561	95.2
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.0247	0.60	0.4393	97.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.6179	0.60	1.0306	97.9
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8085	0.60	0.2068	100
17	O ₈ CDF	1.5417	1.2	0.4613	90.0

表 5-36 实验室内生活垃圾焚烧炉有组织排放废气（高浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	6 个加标样品测试 平均值 $\bar{y}$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测 试值 x (ng)	加标回收率平 均值 $\bar{P}$ (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	6.171	6.4	0.010	96.3
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	27.313	32	0.082	85.1
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	29.008	32	0.098	90.3
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	30.710	32	0.277	95.1
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	30.248	32	0.179	94.0
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	30.602	32	1.890	89.7
7	O ₈ CDD	62.015	64	3.016	92.2
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	6.598	6.4	0.122	101
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	29.105	32	0.224	90.3
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	29.197	32	0.628	89.3
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	29.982	32	0.419	92.4
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	29.750	32	0.524	91.3
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	29.137	32	0.090	90.8
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	32.705	32	0.909	99.4
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	28.388	32	1.165	85.1
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	31.202	32	0.184	96.9
17	O ₈ CDF	54.822	64	0.288	85.2

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 空白试验

空白试验包括实验室空白和全程序空白。每批次处理好的石英滤筒（膜）（5.5.37 或 5.5.38）、XAD-2 树脂（5.5.40）或者 PUF（5.5.39）应进行实验室空白测定。每次采样应按照采样总数的 10% 进行全程序空白测定，且每次采样至少做 1 个全程序空白。在相同的气体体积下，实验室空白和全程序空白中四氯代～七氯代二噁英类测定结果应低于方法检出限，八氯代二噁英类测定结果应低于测定下限。

二噁英类是超痕量有机污染物，应消除试验器皿、试剂和材料带来的本底干扰。按照试剂和材料的相关要求，保证试剂纯度，对材料进行严格的预处理，在分析过程中应对实验室空白进行考察。

按照本标准的规定准备采样材料带至采样现场，但不进行采样操作，与实际样品一同带回实验室并完成分析，所得结果为全程序空白。

删除原标准中试剂空白的要求，由于在“试剂和材料”中已经规定了“有机溶剂浓缩 1.0×10^4 倍后不得检出二噁英类”的要求，无需再规定试剂空白。

5.11.2 仪器性能检查

样品分析按一定周期或频次（每 24 h 或每批样品测定至少 1 次）检查高分辨质谱仪的仪器性能，验证分辨率及质量校正，质量校准物质的监测离子质量数动态分辨率需大于 1.0×10^4 ，否则该批次样品需重新测定。

5.11.3 仪器检出限确认

仪器检出限规定为四氯代、五氯代二噁英类 0.1 pg，六氯代、七氯代二噁英类 0.2 pg，八氯代二噁英类 0.5 pg。应经常检查仪器，并确认仪器检出限，当测得的仪器检出限计算结果高于规定限值时，应查找原因，解决后重新测定，使其满足要求。

5.11.4 标准曲线

二噁英类校准溶液系列各质量浓度点目标化合物相对于提取内标的相对响应因子相对标准偏差不大于 20%，否则应重新绘制标准曲线。仪器连续开机时，同一台仪器的同一条标准曲线在仪器正常运行下的使用期限不得超过 90 d。

5.11.5 连续校准

选择中间质量浓度的二噁英类校准溶液，按一定周期或频次（每 24 h 或每批样品至少 1 次）测定，目标化合物及内标的测定结果峰面积应不低于初始标准曲线在该点峰面积的 70%，质量浓度变化应在 $\pm 35\%$ 以内，否则应查找原因，解决后重新连续校准，或者重新绘制标准曲线计算相对响应因子。

5.11.6 进样内标

同一浓度水平下，样品进样内标的峰面积应不低于二噁英类校准溶液中进样内标峰面积

的 70%，否则应查找原因，重新测定。

在原标准表述的基础上，增加了“同一浓度水平下”这一前提条件，由于校准溶液中进样内标的量与实际样品中进样内标的量不相同，无法直接用峰面积作比较，需要换算至同一浓度水平下，再进行比较。

5.11.7 提取内标回收率

提取内标回收率应满足表 5-37 要求，否则应查找原因，直至回收率满足要求，才能进行样品定量分析。

表 5-37 提取内标回收率范围

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

实验室内方法检出限试验、准确度试验中，样品提取内标回收率数据如表 5-38、表 5-39 所示，均满足方法质控要求。

表 5-38 实验室内方法检出限试验样品提取内标回收率（%）

序号	提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	75.2~121	62.4~124
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	74.6~115	53.1~116
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	59.4~96.6	57.5~96.7
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	61.3~96.0	58.3~98.3
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	61.7~101	59.5~98.2
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	56.5~101	58.6~96.0
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	59.4~94.6	55.3~104
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	63.0~99.2	48.0~99.2
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	78.2~122	53.6~117

10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDF	59.6~96.5	55.2~105
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDF	61.4~98.0	57.3~104
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- H_6CDF	54.8~83.7	51.4~86.4
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDF	62.7~100	58.5~102
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDF	61.9~97.2	59.2~98.6
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9- H_7CDF	54.0~94.4	53.0~94.5

表 5-39 实验室内准确度试验样品提取内标回收率 (%)

序号	提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气			固定污染源有组织排放废气		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDD	97.0~105	53.4~106	93.6~108	68.5~104	99.1~109	101~107
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDD	75.3~104	57.2~103	97.3~107	68.2~122	111~130	112~141
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDD	85.3~91.4	48.0~93.4	79.3~91.4	61.7~92.4	89.2~93.5	89.3~92.3
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDD	85.5~91.3	48.2~90.8	81.5~86.5	61.5~96.0	86.7~91.7	84.3~91.7
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD	64.5~88.0	48.7~93.2	78.0~88.6	43.2~73.3	65.4~89.0	68.9~76.8
6	$^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDD	53.2~71.9	35.6~74.5	65.7~73.2	27.9~57.8	42.6~80.7	45.7~69.2
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDF	81.4~93.1	50.7~94.1	87.7~94.8	53.7~81.2	77.5~94.3	81.5~88.1
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDF	73.9~82.0	44.6~85.5	78.4~87.6	62.4~105	93.6~105	95.6~111
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8- P_5CDF	73.7~95.9	51.0~99.5	90.4~99.3	63.6~107	101~112	102~120
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDF	90.7~120	48.3~100	84.9~95.7	58.3~85.4	81.2~95.7	80.5~86.5
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDF	88.5~105	48.9~92.7	78.2~89.5	55.4~81.7	77.9~91.3	79.8~83.0
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- H_6CDF	77.0~89.9	44.5~88.4	72.5~82.5	51.6~75.3	71.5~84.9	70.4~76.4
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDF	86.6~93.4	48.3~93.2	33.2~89.0	56.9~84.9	75.0~86.9	71.6~85.2
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDF	75.1~99.2	48.6~99.5	80.3~96.4	43.0~67.5	66.5~87.4	65.0~72.4
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9- H_7CDF	61.3~79.4	42.9~80.0	73.6~81.9	36.4~60.9	52.9~78.1	54.1~66.9

5.11.8 采样内标回收率

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

5.11.9 平行样

环境空气和无组织排放监控点空气用 2 台采样器同时采集相同的气体，得到平行样品。有条件时平行样的频次为样品总数的 5%。当 2,3,7,8-氯代二噁英类的测定结果大于方法测定下限时，平行样之间的相对偏差绝对值不超过 30%。

在实际工作中，固定污染源废气平行样采集非常困难，很难有合适的采样平台及采样孔

满足平行样采集要求，因此，实际工作中对固定污染源废气平行样采集不做要求。

对于环境空气和无组织排放监控点空气，标准编制组分别选择 1 个城市环境点和 1 个生活垃圾焚烧厂周边无组织排放监控点，各布设 2 台大流量空气采样器，采样器相距 5 m 以上，同时开始和结束采样，得到同一时段相同体积的空气样品，按照本方法规定的程序进行样品制备分析，17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的质量浓度如表 5-40 所示。结果表明，环境空气平行样间二噁英类的质量浓度相对偏差绝对值介于 5.7%~23%之间，无组织排放监控点空气平行样间二噁英类的质量浓度相对偏差绝对值介于 2.3%~13%之间。因此，空气平行样之间的相对偏差绝对值应不超过 30%。

表 5-40 环境空气和无组织排放监控点空气平行样测定结果

序号	化合物简称	环境空气			无组织排放监控点空气		
		样品 1 (pg/m ³)	样品 2 (pg/m ³)	相对偏差 (%)	样品 1 (pg/m ³)	样品 2 (pg/m ³)	相对偏差 (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0029	0.0018	23	0.0068	0.0053	13
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0103	0.0078	14	0.0188	0.0165	6.7
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0090	0.0101	-5.7	0.0169	0.0131	13
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0080	0.0060	15	0.0389	0.0445	-6.8
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0047	0.0035	15	0.0317	0.0378	-8.7
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0522	0.0448	7.6	0.1885	0.1974	-2.3
7	O ₈ CDD	0.0768	0.0665	7.2	0.2580	0.2317	5.4
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0192	0.0157	9.9	0.1034	0.1231	-8.7
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0127	0.0113	5.9	0.1121	0.0997	5.8
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0104	0.0086	9.7	0.1483	0.1228	9.4
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0280	0.0327	-7.7	0.1725	0.1496	7.1
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0350	0.0414	-8.4	0.1542	0.1696	-4.7
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0157	0.0115	16	0.0167	0.0146	6.6
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0256	0.0295	-7.1	0.1880	0.1532	10
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0825	0.0694	8.6	0.4576	0.4968	-4.1
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0104	0.0081	12	0.0811	0.0740	4.6
17	O ₈ CDF	0.0410	0.0348	8.3	0.2679	0.2206	9.7

5.11.10 采样器校准

用于校准采样器的标准流量计应定期检定，采样器按照仪器说明书进行流量校准，采样实际流量与设定流量之间的波动应在±10%以内。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

国内外现行环境空气和固定污染源废气中二噁英类监测标准都是基于同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法，所用分析技术和材料基本与本标准一致。本次修订未对环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气采样部分作出修改，环境空气和无组织排放监控点空气样品提取部分增加了加压流体萃取法，已通过空白加标的方式与原标准索氏提取的效果进行了比对，本节将选择实际样品提取液，从样品净化过程开始对修订标准和原标准做出比对。

选择 1 组质量浓度水平接近的环境空气和无组织排放监控点空气样品的提取液，开展 7 对样品的比对试验。

选择 2 组不同类型的固定污染源有组织排放废气样品的提取液，各开展 7 对样品的比对试验，一组是质量浓度水平接近的铁矿石烧结机有组织排放废气样品（低浓度），另一组是质量浓度水平接近的生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品（高浓度）。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 比对过程

将 7 个环境空气和无组织排放监控点空气样品提取液各自等分为两份，一份使用修订标准（新方法）的硫酸处理、样品自动净化系统净化，净化柱为多层硅胶柱串联活性炭硅胶柱，HRGC-HRMS 分析使用 DB-5MS 色谱柱，60 m（柱长） $\times$ 0.25 mm（内径） $\times$ 0.25 μ m（膜厚）；另一份使用原标准（比对方方法）的硫酸处理、手工装填多层硅胶柱和活性炭硅胶柱净化，HRGC-HRMS 分析使用同样的 DB-5MS 色谱柱。两种方法所测样品均进行平行双样测定后取均值，获得 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的质量浓度及总 I-TEQ 的 7 组配对测定数据，新方法的测定值记作 A，比对方方法的测定值记作 B，见表 6-1。

将 7 个铁矿石烧结机有组织排放废气样品提取液、7 个生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品提取液各自等分为两份，同上述操作进行比对试验，测试数据见表 6-2、表 6-3。比较两种方法测得的总 I-TEQ 差异，按照公式（1）计算检验统计量，采用配对样品 t 检验判定两种方法的测定结果是否具有显著差异，结果如表 6-4~表 6-6 所示。

若双侧检验 $P < \alpha$ （显著性水平）=0.05，则两种方法的测定结果有显著差异；反之，则两种方法的测定结果没有显著差异。

表 6-1 环境空气和无组织排放监控点空气样品分析方法比对测试数据 (pg/m³)

序号	化合物简称	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5		样品 6		样品 7	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.114	0.119	0.108	0.104	0.076	0.073	0.092	0.096	0.035	0.038	0.072	0.070	0.018	0.012
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.341	0.325	0.322	0.309	0.230	0.215	0.300	0.279	0.171	0.181	0.172	0.163	0.111	0.110
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.240	0.222	0.267	0.232	0.173	0.152	0.243	0.194	0.145	0.165	0.124	0.116	0.080	0.072
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.495	0.510	0.562	0.540	0.432	0.373	0.481	0.465	0.307	0.313	0.264	0.251	0.329	0.287
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.340	0.380	0.422	0.414	0.306	0.274	0.356	0.359	0.209	0.225	0.184	0.192	0.237	0.218
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.130	2.497	2.740	2.944	1.905	1.807	2.358	2.408	1.241	1.147	1.341	1.315	1.452	1.648
7	O ₈ CDD	3.093	3.467	4.083	4.217	2.543	2.424	3.288	3.193	1.073	1.049	2.288	2.294	2.092	2.107
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	1.311	1.297	1.042	1.039	0.729	0.740	1.010	1.018	0.421	0.432	0.663	0.682	0.267	0.283
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.520	1.507	1.407	1.378	1.040	0.960	1.403	1.433	0.650	0.643	0.735	0.708	0.408	0.422
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2.005	2.072	1.978	2.011	1.365	1.273	1.942	1.973	0.890	0.819	0.878	0.891	0.645	0.693
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2.228	2.357	2.311	2.530	1.754	1.677	2.455	2.449	1.074	1.070	0.858	0.889	0.847	0.846
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.717	1.711	1.879	1.899	1.252	1.230	1.831	1.832	0.808	0.805	0.773	0.783	0.597	0.568
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.404	0.287	0.553	0.384	0.292	0.246	0.421	0.396	0.207	0.179	0.182	0.124	0.195	0.253
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.891	2.112	2.343	2.501	1.468	1.468	2.320	2.468	0.984	0.955	0.769	0.816	0.703	0.734
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	5.568	6.139	6.944	7.791	4.676	4.777	7.254	8.021	2.938	2.773	2.158	2.137	2.669	2.997
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.878	0.946	1.126	1.163	0.793	0.781	1.199	1.269	0.487	0.491	0.360	0.335	0.470	0.497
17	O ₈ CDF	3.397	3.917	4.941	4.990	3.564	3.228	5.669	5.466	1.765	1.615	1.342	1.319	2.327	3.152
18	I-TEQ	2.318	2.383	2.383	2.414	1.645	1.561	2.311	2.338	1.063	1.031	1.057	1.059	0.792	0.817

表 6-2 铁矿石烧结机有组织排放废气样品分析方法比对测试数据 (ng/m³)

序号	化合物简称	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5		样品 6		样品 7	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0137	0.0122	0.0151	0.0126	0.0101	0.0093	0.0124	0.0137	0.0068	0.0074	0.0229	0.0196	0.0464	0.0404
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0263	0.0298	0.0415	0.0395	0.0115	0.0119	0.0342	0.0323	0.0222	0.0211	0.0413	0.0473	0.0465	0.0461
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0189	0.0198	0.0268	0.0252	0.0058	0.0049	0.0162	0.0189	0.0090	0.0086	0.0124	0.0134	0.0208	0.0205
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0252	0.0282	0.0360	0.0378	0.0119	0.0115	0.0235	0.0278	0.0111	0.0124	0.0205	0.0195	0.0205	0.0190
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0206	0.0198	0.0268	0.0274	0.0065	0.0059	0.0328	0.0302	0.0164	0.0172	0.0132	0.0126	0.0151	0.0139
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0901	0.0870	0.1391	0.1285	0.1075	0.0889	0.1544	0.1620	0.1273	0.1283	0.0654	0.0704	0.0847	0.0949
7	O ₈ CDD	0.0595	0.0641	0.1573	0.1352	0.1590	0.1357	0.1266	0.1389	0.1653	0.1646	0.1205	0.1007	0.1286	0.1305
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2355	0.2260	0.2253	0.2041	0.3202	0.3617	0.4282	0.4596	0.3018	0.2581	0.5245	0.5430	0.5758	0.5712
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.1775	0.1649	0.1992	0.1873	0.1460	0.1330	0.4399	0.4736	0.1699	0.1763	0.2626	0.2728	0.3357	0.3410
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.3053	0.2916	0.4047	0.4015	0.1737	0.1969	0.5914	0.6504	0.2456	0.2645	0.4379	0.4709	0.5796	0.5694
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.2271	0.1992	0.2899	0.2587	0.0873	0.0744	0.2813	0.3207	0.0825	0.0970	0.1227	0.1426	0.2159	0.1918
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.2402	0.2000	0.3015	0.2679	0.0578	0.0664	0.2998	0.3097	0.0932	0.0996	0.1398	0.1534	0.2129	0.1937
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0147	0.0122	0.0294	0.0277	0.0060	0.0056	0.0154	0.0168	0.0080	0.0090	0.0101	0.0090	0.0112	0.0109
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.2567	0.2237	0.3319	0.2982	0.0917	0.0990	0.2348	0.2478	0.1346	0.1357	0.2057	0.1781	0.2231	0.2353
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.4496	0.4130	0.5523	0.5880	0.2265	0.2574	0.5436	0.5533	0.2535	0.2562	0.2194	0.2245	0.2792	0.2887
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0596	0.0565	0.0843	0.0764	0.0359	0.0385	0.0766	0.0864	0.0422	0.0459	0.0325	0.0340	0.0445	0.0474
17	O ₈ CDF	0.0908	0.0863	0.1358	0.1319	0.1470	0.1305	0.1497	0.1596	0.1219	0.1338	0.0531	0.0575	0.0622	0.0647
18	I-TEQ	0.2984	0.2798	0.3830	0.3654	0.1728	0.1874	0.4885	0.5302	0.2194	0.2274	0.3839	0.4030	0.5101	0.4953

表 6-3 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品分析方法比对测试数据 (ng/m³)

序号	化合物简称	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5		样品 6		样品 7	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.212	0.184	0.107	0.105	0.239	0.309	0.208	0.248	0.207	0.181	0.325	0.292	0.493	0.476
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.352	0.338	0.241	0.241	0.528	0.538	0.446	0.434	0.446	0.501	0.628	0.613	0.880	0.890
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.155	0.134	0.118	0.120	0.233	0.224	0.194	0.189	0.244	0.247	0.308	0.277	0.366	0.368
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.251	0.203	0.233	0.232	0.460	0.462	0.391	0.378	0.460	0.455	0.561	0.515	0.642	0.644
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.195	0.150	0.172	0.181	0.344	0.337	0.278	0.312	0.330	0.356	0.443	0.419	0.509	0.526
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.169	1.169	1.119	1.056	1.891	1.985	1.586	1.617	2.095	2.117	2.281	2.595	2.584	2.602
7	O ₈ CDD	1.360	1.355	1.332	1.384	1.829	1.850	1.518	1.633	2.105	2.504	2.549	2.827	2.714	2.669
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	2.744	3.346	1.635	2.269	3.424	3.312	2.308	1.818	2.624	2.378	4.558	4.703	6.669	6.478
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.695	3.555	1.933	2.136	4.171	4.316	3.104	3.049	3.047	3.493	5.114	5.361	6.625	6.693
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.519	3.590	1.969	2.041	3.954	3.877	2.933	3.063	3.300	3.335	4.854	4.666	6.321	5.968
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.510	1.541	1.015	0.998	1.770	1.818	1.505	1.744	1.593	1.481	2.545	2.934	2.834	2.682
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.969	1.820	1.253	1.376	2.336	2.384	1.890	2.041	1.977	2.304	3.367	3.597	3.576	3.386
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.473	0.492	0.416	0.460	0.383	0.357	0.516	0.491	0.422	0.453	0.781	0.805	0.865	0.859
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.423	1.423	1.130	1.180	1.879	2.116	1.780	1.862	1.947	1.927	2.876	2.985	3.530	3.277
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.783	1.791	1.569	1.659	2.007	1.952	2.007	2.036	2.385	2.178	3.700	3.575	4.028	4.901
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.343	0.351	0.297	0.326	0.357	0.299	0.355	0.389	0.457	0.416	0.669	0.765	0.717	0.837
17	O ₈ CDF	0.466	0.515	0.428	0.502	0.468	0.416	0.488	0.434	0.708	0.715	1.035	1.251	1.139	1.149
18	I-TEQ	3.239	3.272	1.937	2.067	3.816	3.878	2.980	3.075	3.244	3.284	4.936	4.897	6.401	6.149

表 6-4 环境空气和无组织排放监控点空气样品分析方法比对二噁英类 I-TEQ 差异性检验

序号	新方法 I-TEQ (pg TEQ/m ³)	比方法 I-TEQ (pg TEQ/m ³)	配对差值 (<i>d</i>)	配对差值算数平 均值 ($\bar{d}$)	配对差值标准偏差 (<i>S_d</i>)	<i>t</i> 值
1	2.318	2.383	-0.065	-0.005	0.049	-0.264
2	2.383	2.414	-0.031			
3	1.645	1.561	0.085			
4	2.311	2.338	-0.027			
5	1.063	1.031	0.032			
6	1.057	1.059	-0.002			
7	0.792	0.817	-0.026			

表 6-5 铁矿石烧结机有组织排放废气样品分析方法比对二噁英类 I-TEQ 差异性检验

序号	新方法 I-TEQ (ng TEQ/m ³)	比方法 I-TEQ (ng TEQ/m ³)	配对差值 (<i>d</i>)	配对差值算数平 均值 ($\bar{d}$)	配对差值标准偏差 (<i>S_d</i>)	<i>t</i> 值
1	0.2984	0.2798	0.0187	-0.0046	0.0228	-0.5361
2	0.3830	0.3654	0.0176			
3	0.1728	0.1874	-0.0146			
4	0.4885	0.5302	-0.0417			
5	0.2194	0.2274	-0.0080			
6	0.3839	0.4030	-0.0191			
7	0.5101	0.4953	0.0148			

表 6-6 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品分析方法比对二噁英类 I-TEQ 差异性检验

序号	新方法 I-TEQ (ng TEQ/m ³)	比方法 I-TEQ (ng TEQ/m ³)	配对差值 (<i>d</i>)	配对差值算数平 均值 ($\bar{d}$)	配对差值标准偏差 (<i>S_d</i>)	<i>t</i> 值
1	3.239	3.272	-0.033	-0.010	0.127	-0.204
2	1.937	2.067	-0.130			
3	3.816	3.878	-0.062			
4	2.980	3.075	-0.095			
5	3.244	3.284	-0.039			
6	4.936	4.897	0.038			

序号	新方法 I-TEQ (ng TEQ/m ³)	比方法 I-TEQ (ng TEQ/m ³)	配对差值 (d)	配对差值算数平 均值 ($\bar{d}$)	配对差值标准偏差 (S_d)	t 值
7	6.401	6.149	0.252			

6.2.2 比对结论

结果表明, 7 组环境空气和无组织排放监控点空气样品的总 I-TEQ 测定结果配对检验 $t = -0.264 < t_{(6, 0.95)} = 2.45$, 双侧检验 $P = 0.80 > 0.05$, 两种方法的测定结果无显著性差异, 修订标准方法稳定、可靠, 能满足定量分析要求, 适用于环境空气和无组织排放监控点空气中二噁英类的测定。

7 组铁矿石烧结机有组织排放废气样品的总 I-TEQ 测定结果配对检验 $t = -0.5361 < t_{(6, 0.95)} = 2.45$, 双侧检验 $P = 0.61 > 0.05$; 7 组生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品的总 I-TEQ 测定结果配对检验 $t = -0.204 < t_{(6, 0.95)} = 2.45$, 双侧检验 $P = 0.84 > 0.05$; 两种方法的测定结果无显著性差异, 修订标准方法稳定、可靠, 能满足定量分析要求, 适用于固定污染源有组织排放废气中二噁英类的测定。

7 方法验证

按照 HJ 168-2020 标准的要求, 选择已通过检验检测机构资质认定或实验室认可、具备验证试验条件的 6 家实验室进行方法验证, 分别是生态环境部华南环境科学研究所、重庆市生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心、天津市生态环境监测中心、中国科学院大连化学物理研究所和国环绿洲(固安)环境科技有限公司。验证实验室分别位于广州、重庆、泰州、天津、大连和廊坊, 代表了全国各类典型气候条件; 实验室类型包括科学研究所、生态环境监测站、社会化检测机构等, 代表了全国各类二噁英监测机构的平均水平。根据影响方法精密度和正确度的主要因素, 以及数理统计学的要求, 编制方法验证报告, 验证数据主要包括方法检出限、测定下限、精密度、正确度、提取内标回收率等。

7.1 验证单位概况

方法验证单位、验证人员的基本情况见表 7-1。验证单位使用的仪器设备见表 7-2, 使用的试剂及材料见表 7-3。

表 7-1 验证单位及验证人员概况

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	生态环境部华南环境科学研究所	周长风	女	28	助理工程师	环境工程	4
		廖海婷	女	27	助理工程师	环境工程技术	5
		黄锦琼	女	31	助理研究员	环境工程	10
2	重庆市生态环	朱明吉	男	40	正高级工程师	环境科学	14

		蹇川	男	48	高级工程师	应用化学	25
		李文俊	男	35	高级工程师	环境科学	10
		易盼	男	30	助理工程师	环境艺术设计	7
		周权	男	30	助理工程师	环境艺术设计	7
		陶友文	男	30	工程师	环境科学	7
		易金驰	男	26	助理工程师	环境工程	4
3	江苏省泰州环境监测中心	张宗祥	男	45	高级工程师	应用化学	23
		毛慧	女	37	高级工程师	物理化学	12
		吴晶	女	34	工程师	环境工程	8
		于建飞	男	29	助理工程师	应用化学	6
		苏文鹏	男	35	工程师	制浆造纸工程	6
		徐燕	女	32	工程师	环境工程	2
4	天津市生态环境监测中心	张肇元	男	33	工程师	化学工程与工艺	11
		王效国	男	32	工程师	环境工程	7
5	中国科学院大连化学物理研究所	张亦弛	女	37	高级工程师	环境工程	9
		高媛	女	39	副研究员	分析化学	8
		曹蓉	女	30	助理研究员	分析化学	6
6	国环绿洲（固安）环境科技有限公司	范爽	男	35	工程师	材料化学	12
		李玉武	男	66	研究员	分析化学	35
		张百慧	女	35	高级工程师	环境工程	12
		郭超	女	38	工程师	环境工程	15
		武巨元	男	51	工程师	环境工程	25

表 7-2 使用仪器及设备登记表

仪器/设备名称	规格型号	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Agilent 6890 N/Waters Autospec Premier	P732	已校准，良好	生态环境部 华南环境科学研究所
旋转蒸发仪	Buchi, R-215	0700012805	良好	
氮吹仪	EYELA, MGS-2200	10802371	良好	
电子天平	双杰, JJ500	21512010320	已校准，良好	
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	日本电子株式会社, JMS-800D	MS1333001420142	已校准，良好	重庆市生态环境监测中心
旋转蒸发仪	Buchi, R-215	700012814、 700012813	良好	

仪器/设备名称	规格型号	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
氮吹仪	EYELA, MGS-2000	10802372、 10802367	良好	江苏省泰州 环境监测中心
电子天平	Sartorius, SQP/quintix1103-ICN	3137610521	已校准, 良好	
样品自动净化系统	LCtech, DEXTech pure	401120~401126	良好	
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03484M	已校准, 良好	江苏省泰州 环境监测中心
旋转蒸发仪	Heidolph, Hei-Vap Precision ML/G3	121001145、 121001099	良好	
氮吹仪	Organomation, N-EVAP8125	57856	良好	
电子天平	Mettler Toledo, XS105DU	SNR1129070276	已校准, 良好	
样品自动净化系统	LCtech, DEXTech pure	601234~601236、 601208、601209	良好	天津市生态 环境监测中心
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03462M	已校准, 良好	
旋转蒸发仪	Heidolph, Hei-Vap Precision ML/G3	200058943、 200058700、 20055985	良好	
氮吹仪	Organomation, N-EVAP111	62170	良好	
电子天平	Sartorius, SQP-SECURA-225D	0033890537	已校准, 良好	
样品自动净化系统	LCtech, DEXTech pure	401061、401062、 401065	良好	中国科学院 大连化学物理研究所
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03232M	已校准, 良好	
旋转蒸发仪	Buchi, R-215	1000171460	良好	
氮吹仪	WIGGENS, FlexiVap	YH24	良好	
电子天平	Mettler Toledo, XS105DU	SNR1125073842	已校准, 良好	国环绿洲 (固安) 环境科技有限公司
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03345M	已校准, 良好	
旋转蒸发仪	Buchi, B-100HB	1500014222、 0700003922、 1500014240	良好	

仪器/设备名称	规格型号	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
氮吹仪	杭州聚同电子有限公司，JT-DCY-12Y	JT17060603	良好	
电子天平	Mettler Toledo，ME204/02	B707703960	已校准，良好	

表 7-3 使用试剂及材料登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
丙酮	Fisher，色谱纯，4 L/瓶	无	生态环境部 华南环境科学研究所
甲苯	Fisher，色谱纯，4 L/瓶	无	
二氯甲烷	CNW，色谱纯，4 L/瓶	无	
正己烷	CNW，色谱纯，4 L/瓶	无	
壬烷	CNW，色谱纯，1 L/瓶	无	
硫酸	广州化学试剂厂，优级纯，500 ml/瓶	无	
氢氧化钾	广州化学试剂厂，分析纯，500 g/瓶	无	
无水硫酸钠	广州化学试剂厂，分析纯，500 g/瓶	380 °C 烘烤 4 h，干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab，EPA-1613STOCK	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab，EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab，EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab，EPA-1613ISS	无	
硅胶	Merck，100 目~200 目	130 °C 烘烤 18 h，干燥器中保存。	
碱性氧化铝	Sigma，150 目	500 °C 灼烧 8 h，干燥器中保存。	
佛罗里硅土	安谱，60 目~100 目	130 °C 烘烤 18 h，干燥器中保存。	
石英滤筒	Munktell，MK360， ϕ 28 mm $\times$ 70 mm	400 °C 灼烧 5 h，干燥器中保存。	
石英滤膜	Munktell，MK360，203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h，干燥器中保存。	
PUF	定制， ϕ 90 mm $\times$ 50 mm	依次用沸水烫洗、温水搓洗，烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上，在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发，密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco，20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡，再以甲苯索氏提取 16 h 以上，在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发，密封保存。	
丙酮	德山，农残级，4 L/瓶	无	重庆市生态环境监测中
甲苯	德山，农残级，4 L/瓶	无	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
二氯甲烷	德山，农残级，4 L/瓶	无	心
正己烷	德山，农残级，4 L/瓶	无	
壬烷	Sigma-Aldrich，分析纯，50 ml/瓶	无	
无水硫酸钠	成都科隆化学，优级纯，500 g/瓶	380 °C 烘烤 4 h，干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab，EPA-1613PAR	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab，EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab，EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab，EPA-1613ISS	无	
样品自动净化柱	LCTech，包括酸性硅胶柱、佛罗里硅土柱、活性炭柱	无	
石英滤筒	Munktell，MK360， ϕ 28 mm $\times$ 70 mm	400 °C 灼烧 5 h，干燥器中保存。	
石英滤膜	Munktell，MK360，203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h，干燥器中保存。	
PUF	Sibata， ϕ 90 mm $\times$ 50 mm	依次用沸水烫洗、温水搓洗，烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上，在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发，密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco，20 目 $\sim$ 60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡，再以甲苯索氏提取 16 h 以上，在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发，密封保存。	
丙酮	CNW，农残级，4 L/瓶	无	江苏省泰州 环境监测中 心
甲苯	CNW，农残级，4 L/瓶	无	
二氯甲烷	CNW，农残级，4 L/瓶	无	
正己烷	CNW，农残级，4 L/瓶	无	
壬烷	Alfa Aesar，农残级，500 ml/瓶	无	
无水硫酸钠	CNW，农残级，1 kg/瓶	380 °C 烘烤 4 h，干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab，EPA-1613PAR	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab，EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab，EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab，EPA-1613ISS	无	
样品自动净化柱	LCTech，包括多层硅胶柱、活性炭柱	无	
石英滤筒	Munktell，MK360， ϕ 25 mm $\times$ 100 mm	400 °C 灼烧 5 h，干燥器中保存。	
石英滤膜	Advantec，QR100，203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h，干燥器中保存。	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
PUF	Sibata, $\phi 90\text{ mm} \times 50\text{ mm}$	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
丙酮	科密欧, 色谱纯, 4 L/瓶	无	天津市生态环境监测中心
甲苯	科密欧, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	TEDIA, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
正己烷	DiKMA, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
壬烷	TCI, 色谱纯, 500 ml/瓶	无	
无水硫酸钠	Wako, PCB/PAE 分析专用, 500 g/瓶	380 °C 烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab, EPA-1613STOCK	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab, EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-23IS	无	
进样内标	Wellington Lab, EPA-23RS	无	
样品自动净化柱	内明, 包括多层硅胶柱、佛罗里硅土柱、活性炭柱	无	
石英滤筒	Ahlstrom Munksjö, MK360, $\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
石英滤膜	BOXIN ENV, 02.001.0811, 203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	Tisch, $\phi 90\text{ mm} \times 50\text{ mm}$	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
丙酮	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	中国科学院大连化学物理研究所
甲苯	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	
正己烷	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
壬烷	Acros Organics, 农残级, 500 ml/瓶	无	
硫酸	佛山西陇科学, 优级纯, 500 ml/瓶	无	
氢氧化钾	科密欧, 优级纯, 500 g/瓶	无	
硝酸银	天津大茂化学试剂厂, 优级纯, 100 g/瓶	无	
无水硫酸钠	天津大茂化学试剂厂, 分析纯, 500 g/瓶	380 °C 烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Cambridge Isotope Lab, EDF-7999	无	
二噁英类校准溶液	Cambridge Isotope Lab, EDF-9999	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab, EPA-1613ISS	无	
硅胶	青岛恒泽, 70 目~230 目	130 °C 烘烤 18 h, 干燥器中保存。	
碱性氧化铝	MP Biomedicals, Super I, 65 目~270 目	500 °C 灼烧 8 h, 干燥器中保存。	
石英滤筒	天津东方长泰, 泰山 3 号, $\phi 28\text{ mm} \times 70\text{ mm}$	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
石英滤膜	Munktell, MK360, 203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	Tisch, $\phi 90\text{ mm} \times 50\text{ mm}$	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
丙酮	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	国环绿洲 (固安) 环境科技有限公司
甲苯	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
正己烷	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
壬烷	Wako, 特级, 500 ml/瓶	无	
硫酸	科密欧, 优级纯, 500 ml/瓶	无	
无水硫酸钠	天津大茂化学试剂厂, 分析纯, 500 g/瓶	380 °C 烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab, EPA-1613PAR	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab, EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-1613LCS	无	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
进样内标	Wellington Lab, EPA-1613ISS	无	
商品多层硅胶柱	上海解拓生物技术有限公司	无	
商品活性炭柱	上海解拓生物技术有限公司	无	
石英滤筒	Munktell, MK360, $\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
石英滤膜	Munktell, MK360, 203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	Sibata, $\phi 90\text{ mm} \times 50\text{ mm}$	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	

7.2 方法验证方案

7.2.1 检出限和测定下限的验证

7.2.1.1 仪器检出限 (IDL)

各验证实验室选择质量浓度最低的二噁英类校准溶液, 进行 7 次重复测定, 对溶液中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类进行定量, 计算测定值的标准偏差 S , 并计算 IDL, 结果用“进一法”修约为 1 位有效数字。以各验证实验室验证数据的最高值作为最终的 IDL。

7.2.1.2 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限 (MDL) 和测定下限

各验证实验室使用与实际采样数量相同的石英滤膜和 PUF, 置于提取装置中, 向 PUF 中加入 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类 MDL 工作溶液, 再加入提取内标, 进行样品提取和净化, 净化后的样品浓缩吹干, 加入进样内标, 定容至 20 μl , HRGC-HRMS 测定。重复 n ($n \geq 7$) 个平行, 对样品中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类进行定量, 以 500 m^3 计算质量浓度, 得到质量浓度的标准偏差 S , 按照公式计算 MDL 并作评判, 结果用“进一法”修约为 1 位有效数字, 测定下限为 MDL 的 4 倍。以各验证实验室验证数据的最高值作为最终的 MDL 和测定下限。

7.2.1.3 固定污染源有组织排放废气测定方法检出限 (MDL) 和测定下限

各验证实验室使用与实际采样数量相同的石英滤筒和 XAD-2 树脂, 置于提取装置中, 向 XAD-2 树脂中加入 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类 MDL 工作溶液, 再加入提取内标, 进行样品提取和净化, 净化后的样品浓缩吹干, 加入进样内标, 定容至 20 μl , HRGC-HRMS 测定。重复 n ($n \geq 7$) 个平行, 对样品中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类进行定量, 以 2 m^3 计算质量

浓度，得到质量浓度的标准偏差 S ，按照公式计算 MDL 并作评判，结果用“进一法”修约为 1 位有效数字，测定下限为 MDL 的 4 倍。以各验证实验室验证数据的最高值作为最终的 MDL 和测定下限。

7.2.2 方法准确度的验证

目前，尚无商品化的环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气样品二噁英类有证标准物质/标准样品，标准编制组选择实际样品加标的方式，获得方法准确度验证样品。

7.2.2.1 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法准确度验证样品制备

1、选取试验样品

利用大流量空气采样器，采集我国不同地区的城市、郊区环境空气和生活垃圾焚烧厂等污染源周边无组织排放监控点空气样品若干个，每个样品采样体积约 1000 m^3 。样品经加压流体萃取后，分取一半提取液初步净化测定，根据测定结果将另一半提取液分为低、中、高三个浓度组，选择浓度较低的30个环境空气样品作为低浓度组，选择浓度适中的30个环境空气样品作为中浓度组，选择浓度尽量高的30个无组织排放监控点空气样品作为高浓度组，选样时尽量平衡组内17种2,3,7,8-氯代二噁英类的浓度水平差异不要太大。将组内样品提取液合并，分别对三个浓度水平的样品提取液分取1/50，净化测定，确定二噁英类本底质量浓度，如表7-4所示。

表 7-4 实验室间精密度验证样品提取液中二噁英类本底质量浓度

序号	化合物简称	环境空气和无组织排放监控点空气 (pg/μl)			固定污染源有组织排放废气 (pg/μl)		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0050	0.023	0.045	0.0525	0.243	2.980
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0675	0.388	0.508	0.1750	1.348	10.248
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0425	0.290	0.423	0.1275	1.218	6.943
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0775	0.658	1.010	0.1400	2.795	10.895
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0575	0.565	0.840	0.1275	1.700	11.373
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.4375	2.805	4.585	0.5675	12.635	45.170
7	O ₈ CDD	0.7675	3.815	6.245	0.5300	12.470	46.405
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1425	1.075	1.700	0.5775	2.495	21.348
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.2025	1.713	2.908	0.5275	2.873	37.365
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.2625	2.598	3.923	0.6275	5.000	49.388
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.3000	2.738	4.723	0.5425	4.703	52.800
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.2650	2.648	3.675	0.4800	5.048	54.905
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0200	0.328	0.408	0.0450	0.678	4.878

14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.3025	2.925	4.500	0.4600	8.528	58.053
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.8925	8.223	13.520	1.3850	17.018	146.105
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.1375	1.500	2.365	0.1600	2.330	24.158
17	O ₈ CDF	0.7825	6.908	11.353	0.5375	3.648	52.230

2、配制工作溶液

根据以上初测结果，配制二噁英类工作溶液至适宜浓度，将其添加至以上样品提取液中，满足目标化合物的质量浓度位于测定下限附近（低浓度）、标准曲线中间点附近（中浓度）和标准曲线线性范围上限 90%附近（高浓度），配制方法如下：

（1）环境空气用低浓度工作溶液：取EPA-1613PAR标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）13 μl，加78 μl壬烷，得到稀释7倍的PAR，再取稀释7倍的PAR 60 μl，加540 μl壬烷，得到稀释70倍的PAR。

（2）环境空气用中浓度工作溶液：取EPA-1613PAR标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）240 μl，加360 μl壬烷，得到稀释2.5倍的PAR。

（3）无组织排放监控点空气用高浓度工作溶液：EPA-1613STOCK标准溶液（400 ng/ml~4000 ng/ml）直接使用。

3、加标和灌封

分别对低、中、高三个浓度水平的环境空气和无组织排放监控点空气样品提取液分取 1/50，置于安瓿瓶中，每个浓度水平制备 48 支，再对其中 36 支添加对应浓度水平的工作溶液，12 支不添加。低、中浓度工作溶液加入 10 μl，高浓度工作溶液（EPA-1613STOCK）加入 18 μl。最后将安瓿瓶口熔封。

4、发放样品

向 6 家验证实验室发放低、中、高三个浓度水平的样品，每个浓度水平包括 6 个添加了二噁英类工作溶液的平行样和 2 个未添加二噁英类工作溶液的平行样。

7.2.2.2 固定污染源有组织排放废气测定方法准确度验证样品制备

1、选取试验样品

利用采样器，采集火化机、生活垃圾焚烧炉和危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气样品若干个，每个样品采样体积约 2 m³。样品经索氏提取后，分取一半提取液初步净化测定，根据测定结果将另一半提取液分为低、中、高三个浓度组，选择浓度较低的 30 个火化机有组织排放废气样品作为低浓度组，选择浓度适中的 30 个生活垃圾焚烧炉有组织排放废气样品作为中浓度组，选择浓度尽量高的 30 个危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气样品作为高浓度组，选样时尽量平衡组内 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的浓度水平差异不要太大。将组内样品提取液合并，分别对三个浓度水平的样品提取液分取 1/50，净化测定，确定二噁英类本底质量浓度，如表 7-4 所示。

2、配制工作溶液

根据以上初测结果，配制二噁英类工作溶液至适宜浓度，将其添加至以上样品提取液中，满足目标化合物的质量浓度位于测定下限附近（低浓度）、标准曲线中间点附近（中浓度）

和标准曲线线性范围上限 90%附近（高浓度），配制方法如下：

（1）火化机有组织排放废气用低浓度工作溶液：取 EPA-1613PAR 标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）10 μ l，加 70 μ l 壬烷，得到稀释 8 倍的 PAR，再取稀释 8 倍的 PAR 60 μ l，加 540 μ l 壬烷，得到稀释 80 倍的 PAR。

（2）生活垃圾焚烧炉有组织排放废气用中浓度工作溶液：取 EPA-1613PAR 标准溶液（40 ng/ml~400 ng/ml）240 μ l，加 360 μ l 壬烷，得到稀释 2.5 倍的 PAR。

（3）危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气用高浓度工作溶液：EPA-1613STOCK 标准溶液（400 ng/ml~4000 ng/ml）直接使用。

3、加标和灌封

分别对低、中、高三个浓度水平的固定污染源有组织排放废气样品提取液分取 1/50，置于安瓿瓶中，每个浓度水平制备 48 支，再对其中 36 支添加对应浓度水平的工作溶液，12 支不添加。低、中浓度工作溶液加入 10 μ l，高浓度工作溶液（EPA-1613STOCK）加入 17 μ l。最后将安瓿瓶口熔封。

4、发放样品

向 6 家验证实验室发放低、中、高三个浓度水平的样品，每个浓度水平包括 6 个添加了二噁英类工作溶液的平行样和 2 个未添加二噁英类工作溶液的平行样。

7.2.2.3 方法精密度和正确的计算

各验证实验室测定 6 个添加了二噁英类工作溶液的平行样，计算测定结果平均值、标准偏差和相对标准偏差。标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 。

各验证实验室测定 2 个未添加二噁英类工作溶液的平行样，计算测定结果平均值，与添加了二噁英类工作溶液的样品测定均值相比，计算加标回收率。标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率范围。

由于精密度和正确度验证样品为多个实际样品提取液合并再分取得到的，不便于统计气体体积，故加标量和测定结果的表示不是质量浓度，而是质量值，单位为 ng。

7.3 方法验证过程

向 6 家验证实验室提供方法验证方案，发放方法准确度验证样品，明确试验要求、完成时限和验证报告格式。验证实验室按照方法验证方案准备试验材料，在规定时间内完成验证试验并提交验证报告。标准编制组对验证数据进行收集、整理和统计，未发现异常数据，验证数据全部采用，方法检出限、准确度统计结果均能满足方法特性指标要求。标准编制组对方法验证数据进行汇总，给出验证结论，《方法验证报告》见附件一。

7.4 方法验证结论

7.4.1 方法的检出限和测定下限

取标准编制组及验证实验室检出限测定结果的最大值，作为本标准的仪器检出限、方法检出限和测定下限，见表 7-5。

表 7-5 仪器检出限、方法检出限和测定下限

序号	化合物简称	IDL (pg)	环境空气和无组织排放监控点空气		固定污染源有组织排放废气	
			MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.09	0.005	0.02	0.6	2.4
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.2	0.02	0.08	2	8
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.2	0.02	0.08	3	12
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.2	0.02	0.08	2	8
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.2	0.02	0.08	3	12
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.2	0.02	0.08	4	16
7	O ₈ CDD	0.5	0.03	0.12	7	28
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.08	0.003	0.012	2	8
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.08	0.02	0.08	2	8
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.07	0.02	0.08	4	16
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.2	0.02	0.08	2	8
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.2	0.02	0.08	2	8
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.2	0.02	0.08	4	16
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.2	0.02	0.08	2	8
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.2	0.02	0.08	4	16
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.2	0.02	0.08	3	12
17	O ₈ CDF	0.5	0.03	0.12	5	20

7.4.2 方法精密度

6 家实验室分别对加标量为 0.0057 ng~0.057 ng 的环境空气、0.16 ng~1.6 ng 的环境空气和 7.2 ng~72 ng 的无组织排放监控点空气实际样品进行 6 次重复测定，2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~19%、1.1%~16%和 0.90%~17%，实验室间相对标准偏差分别为 4.7%~14%、3.8%~13%和 2.2%~12%，重复性限分别为 0.002 ng~0.02 ng、0.033 ng~0.33 ng 和 0.61 ng~9.6 ng，再现性限分别为 0.003 ng~0.03 ng、0.044 ng~0.73 ng 和 0.93 ng~22 ng。具体结果见表 7-6。

6 家实验室分别对加标量为 0.0050 ng~0.050 ng 的火化机有组织排放废气、0.16 ng~1.6 ng 的生活垃圾焚烧炉有组织排放废气和 6.8 ng~68 ng 的危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气实际样品进行 6 次重复测定，2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~13%、0.71%~8.3%和 0.66%~5.1%，实验室间相对标准偏差分别为 4.2%~15%、5.0%~11%和 4.4%~11%，重复性限分别为 0.002 ng~0.02 ng、0.014 ng~0.24 ng 和 0.37 ng~6.2 ng，再现性限分别为 0.003 ng~0.04 ng、0.040 ng~0.58 ng 和 1.4 ng~23 ng。具体结果见

表 7-7。

方法验证数据见附件一《方法验证报告》。

表 7-6 环境空气和无组织排放监控点空气实际样品加标精密度测试数据

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

表 7-7 固定污染源有组织排放废气实际样品加标精密度测试数据

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

7.4.3 方法正确度

6家实验室分别对平均测定结果为0.00068 ng~0.039 ng的环境空气、0.0018 ng~0.31 ng的环境空气和0.0066 ng~0.55 ng的无组织排放监控点空气,相应加标量为0.0057 ng~0.057 ng、0.16 ng~1.6 ng和7.2 ng~72 ng的实际样品进行6次重复测定,2,3,7,8-氯代二噁英类的加标回收率范围分别为84.2%~119%、81.4%~120%和87.0%~124%,加标回收率最终值分别为94.5%±17%~107%±16%、95.6%±18%~106%±12%和94.2%±4.2%~102%±24%。具体结果见表7-8。

6家实验室分别对平均测定结果为0.0033 ng~0.057 ng的火化机有组织排放废气、0.010 ng~0.67 ng的生活垃圾焚烧炉有组织排放废气和0.11 ng~5.9 ng的危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气,相应加标量为0.0050 ng~0.050 ng、0.16 ng~1.6 ng和6.8 ng~68 ng的实际样品进行6次重复测定,2,3,7,8-氯代二噁英类的加标回收率范围分别为81.2%~127%、83.6%~118%和83.9%~121%,加标回收率最终值分别为93.7%±15%~105%±33%、96.3%±16%~105%±13%和96.0%±12%~104%±22%。具体结果见表7-9。

方法验证数据见附件一《方法验证报告》。

表 7-8 环境空气和无组织排放监控点空气实际样品加标正确度测试数据

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

表 7-9 固定污染源有组织排放废气实际样品加标正确度测试数据

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

8 与开题报告的差异说明

无。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2025 年 4 月 10 日，生态环境部生态环境监测司主持召开了标准征求意见稿技术审查会（视频会）。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- （一）、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；
- （二）、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研；
- （三）、标准具有科学性、适用性和可操作性，方法验证内容较完善。

专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，建议按照以下意见修改完善：

1、标准文本中完善方法检出限、含氧量和含湿量测定、样品采集、样品保存时间、净化步骤等条款内容；

2、编制说明中补充提取内标回收率实验室间验证结果、附录 I 计算依据；对照标准文本同步修改编制说明内容；

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据专家意见，逐条对标准文本进行了修改完善。更新了方法检出限，细化了采样内标添加、采样体积、采样时间、废气排放浓度折算等要求，完善了废气含氧量和含湿量测定、采样器温度控制、样品保存时间和净化步骤等要求。在编制说明中补充了编制组实验室内以及 6 家验证实验室的样品提取内标回收率数据，对附录 I 中方法准确度数据的计算依据进行了说明。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的技术要求，对标准文本和编制说明进行了修改。

10 标准实施建议

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

11 参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.
- [2] SINKKONEN S, PAASIVIRTA J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling[J]. Chemosphere, 2000, 40: 943-949.
- [3] SROGI K. Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in

- environmental and human samples: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2008, 6: 1-28.
- [4] NATO/CCMS. Scientific bases for the development of international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for the complex mixtures of dioxins and related compounds. Washington D.C.: North Atlantic Treaty Organization/Committee on Challenges of Modern Society, 1988.
- [5] 中华人民共和国环境保护部. HJ 916-2017 环境二噁英类监测技术规范[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [6] 中华人民共和国环境保护部. HJ 691-2014 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. HJ 194-2017 环境空气质量手工监测技术规范[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [8] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 18485-2014 生活垃圾焚烧污染控制标准(含修改单)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [9] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 31574-2015 再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [10] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 13801-2015 火葬场大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [11] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 31571-2015 石油化学工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. HJ 77.1-2008 水质 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [13] 中华人民共和国环境保护部. HJ 77.2-2008 环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [14] 中华人民共和国环境保护部. HJ 77.3-2008 固体废物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [15] 中华人民共和国环境保护部. HJ 77.4-2008 土壤和沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [16] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 4915-2013 水泥工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [17] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 28662-2012 钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准(含修改单)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [18] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 28664-2012 炼钢工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [19] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 28665-2012 轧钢工业大气污染物排放标准(含修改单)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [20] US Environmental Protection Agency. EPA Method 513 Determination of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in drinking water by gas chromatography with high

- resolution mass spectrometry[S]. US EPA, 1990.
- [21] US Environmental Protection Agency. EPA Method 613 Organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater—2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin[S]. US EPA, 1984.
 - [22] US Environmental Protection Agency. EPA Method TO-9A Determination of polychlorinated, polybrominated and brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ambient air[S]. US EPA, 1999.
 - [23] US Environmental Protection Agency. EPA Method 0023A Sampling method for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofuran emissions from stationary sources[S]. US EPA, 1996.
 - [24] US Environmental Protection Agency. EPA Method 8280B Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/low-resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS)[S]. US EPA, 2007.
 - [25] US Environmental Protection Agency. EPA Method 8290A Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS)[S]. US EPA, 2007.
 - [26] US Environmental Protection Agency. EPA Method 1613B Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS[S]. US EPA, 1997.
 - [27] International Organization for Standardization. ISO 18073 Water quality—Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans—Method using isotope dilution HRGC/HRMS[S]. ISO, 2004.
 - [28] International Organization for Standardization. ISO 13914 Soil, treated biowaste and sludge — Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC-MS)[S]. ISO, 2023.
 - [29] European Committee for Standardization. BS EN 1948 (Part 1 ~ 3) Stationary source emissions—Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs[S]. CEN, 2006.
 - [30] European Committee for Standardization. BS EN 16000 Indoor air-Part 12 Sampling strategy for polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[S]. CEN, 2008.
 - [31] European Committee for Standardization. BS EN 16000 Indoor air-Part 13 Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs)—Collection on sorbent-backed filters[S]. CEN, 2008.
 - [32] European Committee for Standardization. BS EN 16000 Indoor air-Part 14 Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs)—Extraction, clean-up

- and analysis by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry[S]. CEN, 2009.
- [33] Japanese Industrial Standards Committee. JIS K 0311 Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinatedbiphenyls in stationary source emissions[S]. JISC, 2020.
- [34] Japanese Industrial Standards Committee. JIS K 0312 Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo-p-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and coplanar polychlorinatedbiphenyls in industrial water and waste water[S]. JISC, 2020.
- [35] 国家环境保护总局. HJ/T 365-2007 危险废物（含医疗废物）焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [36] 中华人民共和国环境保护部. HJ 650-2013 土壤、沉积物 二噁英类的测定 同位素稀释/高分辨气相色谱-低分辨质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [37] 高丹, 刘劲松, 朱国华, 等. 同位素稀释/高分辨气相色谱-质谱联用同时测定空气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚和溴代二噁英[J]. 分析化学, 2013, 41(12): 1862-1868.
- [38] 许鹏军, 陶晔, 李楠, 等. 固定源废气中二噁英及多氯联苯、溴代阻燃剂和溴代二噁英的分析[J]. 分析化学, 2015, 43(3): 356-365.
- [39] 任明忠, 张漫雯, 张素坤, 宁慧平, 海景. 一种纯化环境基质萃取液中二噁英类物质的方法[P], 中国, ZL201110396419.X, 2015-10-21.
- [40] 张素坤, 宁慧平, 任明忠, 张漫雯, 海景. 一段法纯化环境基质萃取液中二噁英类物质的方法及装置[P] 中国, ZL201110396685.2, 2014-06-04.
- [41] KANAN S, SAMARA F. Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2018, 17: 1-13.
- [42] 中华人民共和国生态环境部. 国环法规（2020）4号 国家生态环境标准制修订工作规则[S]. 北京: 生态环境部, 2020.
- [43] 中华人民共和国生态环境部、国家市场监督管理总局. GB 18484-2020 危险废物焚烧污染控制标准[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [44] 中华人民共和国生态环境部、国家市场监督管理总局. GB 39707-2020 医疗废物处理处置污染控制标准[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [45] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 30485-2013 水泥窑协同处置固体废物污染控制标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [46] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 15581-2016 烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [47] 中华人民共和国生态环境部、国家市场监督管理总局. GB 37824-2019 涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [48] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 31572-2015 合成树脂工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [49] 中华人民共和国环境保护部. HJ 782-2016 固体废物 有机物的提取 加压流体萃取法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [50] 中华人民共和国环境保护部. HJ 783-2016 土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取

- 法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [51] 国家环境保护总局. HJ/T 55-2000 大气污染物无组织排放监测技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [52] 国家环境保护局、国家技术监督局. GB/T 16157-1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法 (含修改单) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [53] 国家环境保护总局. HJ/T 397-2007 固定源废气监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [54] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 31573-2015 无机化学工业污染物排放标准 (含修改单) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [55] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 28663-2012 炼铁工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [56] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 28666-2012 铁合金工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [57] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [58] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 13271-2014 锅炉大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [59] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 13223-2011 火电厂大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [60] 中华人民共和国生态环境部、国家市场监督管理总局. GB 39726-2020 铸造工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [61] 中华人民共和国生态环境部、国家市场监督管理总局. GB 39728-2020 陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [62] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 29620-2013 砖瓦工业大气污染物排放标准 (含修改单) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [63] 中华人民共和国生态环境部、国家市场监督管理总局. GB 26453-2022 玻璃工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2022.
- [64] 中华人民共和国环境保护部、国家质量监督检验检疫总局. GB 25464-2010 陶瓷工业污染物排放标准 (含修改单) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [65] 中华人民共和国生态环境部、国家市场监督管理总局. GB 16171.1-2024 炼焦化学工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2024.

附件一

方法验证报告

方法名称：环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀
释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法

项目承担单位：国家环境分析测试中心、浙江省生态环境监测中心

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

项目负责人及职称：许鹏军（正高级工程师）

通讯地址及电话：北京市朝阳区育慧南路 1 号 电话：13810469059

报告编写人及职称：许鹏军（正高级工程师）

报告日期：2024 年 6 月 20 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器及设备使用情况、试剂及材料使用情况见附表 1-1~附表 1-3。其中实验室编号 1 为生态环境部华南环境科学研究所，编号 2 为重庆市生态环境监测中心，编号 3 为江苏省泰州环境监测中心，编号 4 为天津市生态环境监测中心，编号 5 为中国科学院大连化学物理研究所，编号 6 为国环绿洲（固安）环境科技有限公司。

附表 1-1 验证单位及验证人员概况

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	生态环境部华南环境科学研究所	周长风	女	28	助理工程师	环境工程	4
		廖海婷	女	27	助理工程师	环境工程技术	5
		黄锦琼	女	31	助理研究员	环境工程	10
2	重庆市生态环境监测中心	朱明吉	男	40	正高级工程师	环境科学	14
		蹇川	男	48	高级工程师	应用化学	25
		李文俊	男	35	高级工程师	环境科学	10
		易盼	男	30	助理工程师	环境艺术设计	7
		周权	男	30	助理工程师	环境艺术设计	7
		陶友文	男	30	工程师	环境科学	7
		易金驰	男	26	助理工程师	环境工程	4
3	江苏省泰州环境监测中心	张宗祥	男	45	高级工程师	应用化学	23
		毛慧	女	37	高级工程师	物理化学	12
		吴晶	女	34	工程师	环境工程	8
		于建飞	男	29	助理工程师	应用化学	6
		苏文鹏	男	35	工程师	制浆造纸工程	6
		徐燕	女	32	工程师	环境工程	2
4	天津市生态环境监测中心	张肇元	男	33	工程师	化学工程与工艺	11
		王效国	男	32	工程师	环境工程	7
5	中国科学院大连化学物理研究所	张亦弛	女	37	高级工程师	环境工程	9
		高媛	女	39	副研究员	分析化学	8
		曹蓉	女	30	助理研究员	分析化学	6
6	国环绿洲（固安）环境科技有限公司	范爽	男	35	工程师	材料化学	12
		李玉武	男	66	研究员	分析化学	35
		张百慧	女	35	高级工程师	环境工程	12
		郭超	女	38	工程师	环境工程	15

		武巨元	男	51	工程师	环境工程	25
--	--	-----	---	----	-----	------	----

附表 1-2 使用仪器及设备登记表

仪器/设备名称	规格型号	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Agilent 6890 N/Waters Autospec Premier	P732	已校准，良好	生态环境部 华南环境科学研究所
旋转蒸发仪	Buchi, R-215	0700012805	良好	
氮吹仪	EYELA, MGS-2200	10802371	良好	
电子天平	双杰, JJ500	21512010320	已校准，良好	
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	日本电子株式会社, JMS-800D	MS1333001420142	已校准，良好	重庆市生态环境监测中心
旋转蒸发仪	Buchi, R-215	700012814、700012813	良好	
氮吹仪	EYELA, MGS-2000	10802372、10802367	良好	
电子天平	Sartorius, SQP/quintix1103-ICN	3137610521	已校准，良好	
样品自动净化系统	LCTech, DEXTech pure	401120~401126	良好	
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03484M	已校准，良好	江苏省泰州环境监测中心
旋转蒸发仪	Heidolph, Hei-Vap Precision ML/G3	121001145、121001099	良好	
氮吹仪	Organomation, N-EVAP8125	57856	良好	
电子天平	Mettler Toledo, XS105DU	SNR1129070276	已校准，良好	
样品自动净化系统	LCTech, DEXTech pure	601234~601236、601208、601209	良好	
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03462M	已校准，良好	天津市生态环境监测中心
旋转蒸发仪	Heidolph, Hei-Vap Precision ML/G3	200058943、200058700、20055985	良好	
氮吹仪	Organomation, N-EVAP111	62170	良好	

仪器/设备名称	规格型号	出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	验证单位
电子天平	Sartorius, SQP-SECURA-225D	0033890537	已校准，良好	中国科学院 大连化学物理研究所
样品自动净化系统	LCTech, DEXTech pure	401061、401062、401065	良好	
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03232M	已校准，良好	
旋转蒸发仪	Buchi, R-215	1000171460	良好	中国科学院 大连化学物理研究所
氮吹仪	WIGGENS, FlexiVap	YH24	良好	
电子天平	Mettler Toledo, XS105DU	SNR1125073842	已校准，良好	
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03345M	已校准，良好	
旋转蒸发仪	Buchi, B-100HB	1500014222、0700003922、1500014240	良好	
氮吹仪	杭州聚同电子有限公司, JT-DCY-12Y	JT17060603	良好	国环绿洲（固安）环境科技有限公司
电子天平	Mettler Toledo, ME204/02	B707703960	已校准，良好	

附表 1-3 使用试剂及材料登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
丙酮	Fisher, 色谱纯, 4 L/瓶	无	生态环境部 华南环境科学研究所
甲苯	Fisher, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	CNW, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
正己烷	CNW, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
壬烷	CNW, 色谱纯, 1 L/瓶	无	
硫酸	广州化学试剂厂, 优级纯, 500 ml/瓶	无	
氢氧化钾	广州化学试剂厂, 分析纯, 500 g/瓶	无	
无水硫酸钠	广州化学试剂厂, 分析纯, 500 g/瓶	380 °C烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab, EPA-1613STOCK	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab, EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab, EPA-1613ISS	无	
硅胶	Merck, 100 目~200 目	130 °C烘烤 18 h, 干燥器中保存。	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
碱性氧化铝	Sigma, 150 目	500 °C 灼烧 8 h, 干燥器中保存。	
佛罗里硅土	安谱, 60 目~100 目	130 °C 烘烤 18 h, 干燥器中保存。	
石英滤筒	Munktell, MK360, ϕ 28 mm $\times$ 70 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
石英滤膜	Munktell, MK360, 203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	定制, ϕ 90 mm $\times$ 50 mm	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
丙酮	德山, 农残级, 4 L/瓶	无	重庆市生态环境监测中心
甲苯	德山, 农残级, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	德山, 农残级, 4 L/瓶	无	
正己烷	德山, 农残级, 4 L/瓶	无	
壬烷	Sigma-Aldrich, 分析纯, 50 ml/瓶	无	
无水硫酸钠	成都科隆化学, 优级纯, 500 g/瓶	380 °C 烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab, EPA-1613PAR	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab, EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab, EPA-1613ISS	无	
样品自动净化柱	LCTech, 包括酸性硅胶柱、佛罗里硅土柱、活性炭柱	无	
石英滤筒	Munktell, MK360, ϕ 28 mm $\times$ 70 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
石英滤膜	Munktell, MK360, 203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	Sibata, ϕ 90 mm $\times$ 50 mm	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
丙酮	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	江苏省泰州环境监测中心
甲苯	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
二氯甲烷	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
正己烷	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
壬烷	Alfa Aesar, 农残级, 500 ml/瓶	无	
无水硫酸钠	CNW, 农残级, 1 kg/瓶	380 °C 烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab, EPA-1613PAR	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab, EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab, EPA-1613ISS	无	
样品自动净化柱	LCTech, 包括多层硅胶柱、活性炭柱	无	
石英滤筒	Munktell, MK360, ϕ 25 mm $\times$ 100 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
石英滤膜	Advantec, QR100, 203 mm $\times$ 254 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	Sibata, ϕ 90 mm $\times$ 50 mm	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
丙酮	科密欧, 色谱纯, 4 L/瓶	无	天津市生态环境监测中心
甲苯	科密欧, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	TEDIA, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
正己烷	DiKMA, 色谱纯, 4 L/瓶	无	
壬烷	TCI, 色谱纯, 500 ml/瓶	无	
无水硫酸钠	Wako, PCB/PAE 分析专用, 500 g/瓶	380 °C 烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab, EPA-1613STOCK	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab, EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-23IS	无	
进样内标	Wellington Lab, EPA-23RS	无	
样品自动净化柱	内明, 包括多层硅胶柱、佛罗里硅土柱、活性炭柱	无	
石英滤筒	Ahlstrom Munksjö, MK360, ϕ 25 mm $\times$ 100 mm	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
石英滤膜	BOXIN ENV, 02.001.0811, 203 mm×254 mm	400 °C灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	Tisch, ϕ 90 mm×50 mm	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
丙酮	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	中国科学院 大连化学物理研究所
甲苯	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	
正己烷	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	
壬烷	Acros Organics, 农残级, 500 ml/瓶	无	
硫酸	佛山西陇科学, 优级纯, 500 ml/瓶	无	
氢氧化钾	科密欧, 优级纯, 500 g/瓶	无	
硝酸银	天津大茂化学试剂厂, 优级纯, 100 g/瓶	无	
无水硫酸钠	天津大茂化学试剂厂, 分析纯, 500 g/瓶	380 °C烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Cambridge Isotope Lab, EDF-7999	无	
二噁英类校准溶液	Cambridge Isotope Lab, EDF-9999	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab, EPA-1613ISS	无	
硅胶	青岛恒泽, 70 目~230 目	130 °C烘烤 18 h, 干燥器中保存。	
碱性氧化铝	MP Biomedicals, Super I, 65 目~270 目	500 °C灼烧 8 h, 干燥器中保存。	
石英滤筒	天津东方长泰, 泰山 3 号, ϕ 28 mm×70 mm	400 °C灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
石英滤膜	Munktell, MK360, 203 mm×254 mm	400 °C灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	Tisch, ϕ 90 mm×50 mm	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
丙酮	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	国环绿洲 (固安) 环境科技有限公司
甲苯	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
正己烷	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
壬烷	Wako, 特级, 500 ml/瓶	无	
硫酸	科密欧, 优级纯, 500 ml/瓶	无	
无水硫酸钠	天津大茂化学试剂厂, 分析纯, 500 g/瓶	380 °C 烘烤 4 h, 干燥器中保存。	
二噁英类标准溶液	Wellington Lab, EPA-1613PAR	无	
二噁英类校准溶液	Wellington Lab, EPA-1613CVS	无	
提取内标	Wellington Lab, EPA-1613LCS	无	
进样内标	Wellington Lab, EPA-1613ISS	无	
商品多层硅胶柱	上海解拓生物技术有限公司	无	
商品活性炭柱	上海解拓生物技术有限公司	无	
石英滤筒	Munktell, MK360, $\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
石英滤膜	Munktell, MK360, $203\text{ mm} \times 254\text{ mm}$	400 °C 灼烧 5 h, 干燥器中保存。	
PUF	Sibata, $\phi 90\text{ mm} \times 50\text{ mm}$	依次用沸水烫洗、温水搓洗, 烘干后再以丙酮索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	
XAD-2 树脂	Sigma-Aldrich Supelco, 20 目~60 目	依次用水清洗、丙酮浸泡, 再以甲苯索氏提取 16 h 以上, 在真空干燥箱中 50 °C 加热至溶剂完全挥发, 密封保存。	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6 家验证实验室按照方法验证方案测定目标化合物的仪器检出限、方法检出限和测定下限，测试数据见附表 1-4～附表 1-15。

附表 1-4 实验室 1 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_1$ (pg/m ³)	标准偏差 S_1 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0126	0.0114	0.0108	0.0104	0.0112	0.0100	0.0080	0.0106	0.0014	3.143	0.005	0.02	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0526	0.0486	0.0466	0.0462	0.0442	0.0438	0.0404	0.0461	0.0039	3.143	0.02	0.08	0.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0436	0.0410	0.0414	0.0464	0.0364	0.0376	0.0394	0.0408	0.0034	3.143	0.02	0.08	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0466	0.0414	0.0406	0.0474	0.0382	0.0388	0.0410	0.0420	0.0036	3.143	0.02	0.08	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0476	0.0440	0.0414	0.0478	0.0370	0.0382	0.0406	0.0424	0.0043	3.143	0.02	0.08	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0462	0.0402	0.0432	0.0452	0.0422	0.0436	0.0408	0.0431	0.0022	3.143	0.007	0.028	0.2
O ₈ CDD	0.0822	0.0752	0.0770	0.0834	0.0738	0.0652	0.0684	0.0750	0.0067	3.143	0.03	0.12	0.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0104	0.0108	0.0106	0.0100	0.0098	0.0096	0.0088	0.0100	0.00068	3.143	0.003	0.012	0.05
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0550	0.0480	0.0474	0.0504	0.0426	0.0412	0.0420	0.0467	0.0051	3.143	0.02	0.08	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0516	0.0466	0.0470	0.0534	0.0438	0.0410	0.0416	0.0464	0.0048	3.143	0.02	0.08	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0458	0.0420	0.0414	0.0448	0.0368	0.0372	0.0398	0.0411	0.0035	3.143	0.02	0.08	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0464	0.0416	0.0434	0.0468	0.0360	0.0394	0.0382	0.0417	0.0041	3.143	0.02	0.08	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0468	0.0424	0.0432	0.0478	0.0400	0.0396	0.0394	0.0427	0.0034	3.143	0.02	0.08	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0472	0.0400	0.0396	0.0440	0.0354	0.0392	0.0370	0.0403	0.0040	3.143	0.02	0.08	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0430	0.0388	0.0416	0.0420	0.0368	0.0382	0.0376	0.0397	0.0024	3.143	0.008	0.032	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0448	0.0388	0.0388	0.0412	0.0356	0.0358	0.0378	0.0390	0.0032	3.143	0.02	0.08	0.09
O ₈ CDF	0.0830	0.0770	0.0772	0.0840	0.0752	0.0654	0.0732	0.0764	0.0063	3.143	0.02	0.08	0.5

附表 1-5 实验室 1 固定污染源有组织排放废气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_1$ (pg/m ³)	标准偏差 S_1 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	2.500	2.435	2.425	2.585	2.620	2.275	2.640	2.497	0.13	3.143	0.5	2	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	8.170	8.115	7.855	8.300	9.085	8.620	9.005	8.450	0.47	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	7.380	7.540	8.210	8.650	9.355	8.755	8.595	8.355	0.70	3.143	3	12	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	7.910	8.030	7.970	8.720	8.520	8.610	8.830	8.370	0.39	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	7.505	7.790	7.870	8.790	9.025	8.805	8.725	8.359	0.61	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	7.845	7.870	8.650	8.100	9.085	8.530	8.460	8.363	0.45	3.143	2	8	0.2
O ₈ CDD	15.065	15.140	15.835	15.180	19.380	17.710	17.730	16.577	1.7	3.143	6	24	0.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	2.230	2.110	2.690	2.260	2.020	1.720	1.690	2.103	0.34	3.143	2	8	0.05
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	7.995	7.975	7.285	7.590	8.390	8.175	8.345	7.965	0.40	3.143	2	8	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	9.180	8.785	7.925	8.330	8.750	8.115	8.745	8.547	0.44	3.143	2	8	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	7.730	8.545	7.760	8.290	9.125	9.140	8.685	8.468	0.58	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	7.820	8.300	7.830	8.125	9.315	9.065	9.005	8.494	0.62	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	7.085	8.110	8.985	8.905	10.395	9.665	9.415	8.937	1.1	3.143	4	16	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	7.765	7.965	7.910	8.685	9.275	8.620	8.740	8.423	0.55	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	8.070	8.310	8.435	7.865	9.755	8.555	8.775	8.538	0.62	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	7.290	8.360	8.390	9.400	9.875	9.175	9.035	8.789	0.85	3.143	3	12	0.09
O ₈ CDF	16.140	17.595	14.850	14.870	18.305	17.575	17.310	16.664	1.4	3.143	5	20	0.5

附表 1-6 实验室 2 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_2$ (pg/m ³)	标准偏差 S_2 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0041	0.0045	0.0040	0.0041	0.0036	0.0037	0.0041	0.0040	0.00030	3.143	0.001	0.004	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0196	0.0179	0.0170	0.0183	0.0176	0.0174	0.0207	0.0184	0.0013	3.143	0.005	0.02	0.05
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0177	0.0181	0.0184	0.0166	0.0176	0.0175	0.0172	0.0176	0.00061	3.143	0.002	0.008	0.03
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0172	0.0173	0.0162	0.0183	0.0172	0.0171	0.0206	0.0177	0.0014	3.143	0.005	0.02	0.02
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0173	0.0179	0.0166	0.0182	0.0164	0.0189	0.0198	0.0179	0.0012	3.143	0.004	0.016	0.02
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0183	0.0171	0.0177	0.0183	0.0173	0.0165	0.0166	0.0174	0.00076	3.143	0.003	0.012	0.03
O ₈ CDD	0.0331	0.0339	0.0365	0.0337	0.0339	0.0346	0.0343	0.0343	0.0011	3.143	0.004	0.016	0.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0042	0.0037	0.0038	0.0040	0.0035	0.0035	0.0033	0.0037	0.00031	3.143	0.001	0.004	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0199	0.0177	0.0180	0.0185	0.0172	0.0174	0.0183	0.0181	0.00088	3.143	0.003	0.012	0.06
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0199	0.0192	0.0196	0.0190	0.0179	0.0179	0.0191	0.0190	0.00078	3.143	0.003	0.012	0.04
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0185	0.0172	0.0185	0.0190	0.0187	0.0175	0.0179	0.0182	0.00066	3.143	0.003	0.012	0.04
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0193	0.0211	0.0208	0.0189	0.0172	0.0191	0.0181	0.0192	0.0014	3.143	0.005	0.02	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0192	0.0183	0.0185	0.0172	0.0175	0.0166	0.0200	0.0182	0.0012	3.143	0.004	0.016	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0185	0.0189	0.0187	0.0179	0.0181	0.0182	0.0170	0.0182	0.00064	3.143	0.003	0.012	0.04
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0195	0.0184	0.0183	0.0173	0.0181	0.0181	0.0191	0.0184	0.00072	3.143	0.003	0.012	0.06
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0173	0.0179	0.0170	0.0183	0.0157	0.0153	0.0159	0.0168	0.0011	3.143	0.004	0.016	0.04
O ₈ CDF	0.0296	0.0339	0.0312	0.0327	0.0279	0.0275	0.0309	0.0305	0.0024	3.143	0.008	0.032	0.2

附表 1-7 实验室 2 固定污染源有组织排放废气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_2$ (pg/m ³)	标准偏差 S_2 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.824	1.168	1.130	0.938	0.768	0.904	0.732	0.923	0.17	3.143	0.6	2.4	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	4.494	4.458	4.468	4.596	4.772	4.976	3.926	4.527	0.33	3.143	2	8	0.05
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	4.222	4.032	4.192	4.010	4.222	4.308	4.560	4.221	0.18	3.143	0.6	2.4	0.03
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	4.272	4.670	4.918	4.380	4.402	4.032	4.856	4.504	0.32	3.143	2	8	0.02
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	4.448	4.494	4.342	4.376	4.508	4.312	4.830	4.473	0.17	3.143	0.6	2.4	0.02
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	6.186	6.226	5.752	5.144	5.694	4.832	4.976	5.544	0.57	3.143	2	8	0.03
O ₈ CDD	9.788	10.308	10.152	8.848	8.698	8.952	8.674	9.346	0.71	3.143	3	12	0.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.002	0.962	0.848	0.790	0.966	1.040	0.850	0.923	0.093	3.143	0.3	1.2	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	4.488	4.544	4.804	4.588	4.392	4.432	4.360	4.515	0.15	3.143	0.5	2	0.06
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	4.696	4.538	4.462	4.394	4.798	4.298	4.866	4.579	0.21	3.143	0.7	2.8	0.04
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	4.596	4.790	4.912	4.120	4.984	5.180	4.746	4.761	0.34	3.143	2	8	0.04
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	5.038	5.304	5.016	4.816	4.914	5.094	4.920	5.015	0.16	3.143	0.5	2	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	4.964	4.748	4.314	4.866	4.824	4.034	4.910	4.666	0.35	3.143	2	8	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	5.268	5.094	5.418	4.590	4.668	4.320	4.746	4.872	0.40	3.143	2	8	0.04
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	6.858	6.770	6.426	4.798	4.720	5.098	5.184	5.693	0.95	3.143	3	12	0.06
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	4.562	4.758	4.558	3.808	4.564	4.470	4.546	4.467	0.30	3.143	1	4	0.04
O ₈ CDF	8.314	8.576	9.096	8.072	7.658	8.166	8.410	8.327	0.45	3.143	2	8	0.2

附表 1-8 实验室 3 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_3$ (pg/m ³)	标准偏差 S_3 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0042	0.0040	0.0038	0.0034	0.0042	0.0040	0.0038	0.0039	0.00028	3.143	0.0009	0.0036	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0236	0.0190	0.0198	0.0200	0.0192	0.0208	0.0204	0.0204	0.0015	3.143	0.005	0.02	0.04
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0248	0.0204	0.0200	0.0218	0.0184	0.0190	0.0200	0.0206	0.0021	3.143	0.007	0.028	0.06
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0230	0.0202	0.0206	0.0212	0.0186	0.0230	0.0210	0.0211	0.0016	3.143	0.005	0.02	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0234	0.0178	0.0194	0.0218	0.0172	0.0234	0.0230	0.0209	0.0027	3.143	0.009	0.036	0.07
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0256	0.0206	0.0254	0.0216	0.0206	0.0314	0.0282	0.0248	0.0041	3.143	0.02	0.08	0.05
O ₈ CDD	0.0504	0.0418	0.0414	0.0442	0.0392	0.0418	0.0464	0.0436	0.0038	3.143	0.02	0.08	0.04
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0054	0.0056	0.0046	0.0048	0.0046	0.0044	0.0050	0.0049	0.00045	3.143	0.002	0.008	0.03
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0260	0.0200	0.0208	0.0214	0.0196	0.0212	0.0218	0.0215	0.0021	3.143	0.007	0.028	0.04
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0294	0.0244	0.0238	0.0226	0.0242	0.0286	0.0256	0.0255	0.0026	3.143	0.009	0.036	0.03
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0268	0.0218	0.0224	0.0216	0.0212	0.0258	0.0232	0.0233	0.0022	3.143	0.007	0.028	0.05
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0250	0.0204	0.0206	0.0222	0.0208	0.0246	0.0226	0.0223	0.0019	3.143	0.006	0.024	0.03
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0230	0.0192	0.0186	0.0188	0.0188	0.0212	0.0216	0.0202	0.0017	3.143	0.006	0.024	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0260	0.0210	0.0226	0.0228	0.0226	0.0276	0.0238	0.0238	0.0023	3.143	0.008	0.032	0.05
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0326	0.0312	0.0226	0.0194	0.0268	0.0264	0.0246	0.0262	0.0046	3.143	0.02	0.08	0.04
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0266	0.0178	0.0202	0.0188	0.0186	0.0230	0.0202	0.0207	0.0031	3.143	0.01	0.04	0.03
O ₈ CDF	0.0462	0.0372	0.0424	0.0402	0.0480	0.0290	0.0444	0.0411	0.0064	3.143	0.03	0.12	0.2

附表 1-9 实验室 3 固定污染源有组织排放废气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_3$ (pg/m ³)	标准偏差 S_3 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.180	1.185	1.155	1.100	0.890	1.015	1.005	1.076	0.11	3.143	0.4	1.6	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	6.330	5.450	4.975	5.370	5.610	5.525	4.845	5.444	0.48	3.143	2	8	0.04
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	5.040	5.060	5.130	4.670	4.830	4.525	4.945	4.886	0.22	3.143	0.7	2.8	0.06
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	5.895	5.190	5.385	5.340	6.085	5.150	5.060	5.444	0.39	3.143	2	8	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	5.190	5.275	5.285	5.210	4.935	5.195	4.755	5.121	0.20	3.143	0.7	2.8	0.07
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	5.865	5.245	4.290	6.150	7.530	5.460	7.865	6.058	1.3	3.143	4	16	0.05
O ₈ CDD	10.720	13.540	13.755	14.090	12.250	9.010	9.165	11.790	2.2	3.143	7	28	0.04
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.535	1.175	1.375	1.275	1.375	1.230	1.280	1.321	0.12	3.143	0.4	1.6	0.03
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	5.820	4.585	5.015	4.790	5.845	5.120	5.115	5.184	0.48	3.143	2	8	0.04
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	8.220	6.235	5.730	5.595	5.010	6.265	5.980	6.148	1.0	3.143	4	16	0.03
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	6.305	5.940	5.150	5.105	6.735	5.630	5.240	5.729	0.63	3.143	2	8	0.05
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	6.105	5.075	5.160	5.170	6.390	5.605	5.345	5.550	0.51	3.143	2	8	0.03
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	4.625	4.410	4.305	4.505	5.235	4.875	4.780	4.676	0.32	3.143	1	4	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	6.385	5.425	5.710	5.255	6.615	5.745	5.555	5.813	0.50	3.143	2	8	0.05
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	7.480	6.075	5.750	7.740	7.645	4.730	5.700	6.446	1.2	3.143	4	16	0.04
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	5.815	4.715	4.770	4.625	5.055	4.770	4.815	4.938	0.41	3.143	2	8	0.03
O ₈ CDF	10.100	10.480	11.030	10.295	12.265	11.070	9.310	10.650	0.93	3.143	3	12	0.2

附表 1-10 实验室 4 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_4$ (pg/m ³)	标准偏差 S_4 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0044	0.0042	0.0038	0.0044	0.0034	0.0042	0.0046	0.0042	0.00043	3.143	0.002	0.008	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0198	0.0240	0.0220	0.0208	0.0246	0.0250	0.0232	0.0228	0.0020	3.143	0.007	0.028	0.05
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0236	0.0202	0.0254	0.0236	0.0228	0.0206	0.0216	0.0225	0.0019	3.143	0.006	0.024	0.04
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0232	0.0234	0.0222	0.0228	0.0232	0.0286	0.0236	0.0239	0.0021	3.143	0.007	0.028	0.05
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0224	0.0218	0.0226	0.0236	0.0234	0.0190	0.0240	0.0224	0.0017	3.143	0.006	0.024	0.08
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0286	0.0278	0.0264	0.0312	0.0262	0.0282	0.0248	0.0276	0.0021	3.143	0.007	0.028	0.04
O ₈ CDD	0.0606	0.0476	0.0536	0.0600	0.0506	0.0510	0.0548	0.0540	0.0049	3.143	0.02	0.08	0.09
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0048	0.0051	0.0045	0.0052	0.0048	0.0055	0.0045	0.0049	0.00037	3.143	0.002	0.008	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0212	0.0252	0.0250	0.0262	0.0240	0.0252	0.0250	0.0245	0.0016	3.143	0.006	0.024	0.03
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0127	0.0121	0.0110	0.0119	0.0124	0.0126	0.0108	0.0119	0.00077	3.143	0.003	0.012	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0121	0.0110	0.0107	0.0124	0.0127	0.0131	0.0123	0.0121	0.00088	3.143	0.003	0.012	0.03
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0109	0.0103	0.0124	0.0107	0.0106	0.0118	0.0101	0.0110	0.00085	3.143	0.003	0.012	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0109	0.0104	0.0125	0.0106	0.0108	0.0120	0.0100	0.0110	0.00089	3.143	0.003	0.012	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0128	0.0127	0.0109	0.0111	0.0130	0.0106	0.0120	0.0119	0.0010	3.143	0.004	0.016	0.03
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0358	0.0280	0.0282	0.0298	0.0282	0.0284	0.0276	0.0294	0.0029	3.143	0.01	0.04	0.05
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0292	0.0284	0.0272	0.0288	0.0234	0.0260	0.0270	0.0271	0.0020	3.143	0.007	0.028	0.07
O ₈ CDF	0.0604	0.0510	0.0558	0.0610	0.0570	0.0508	0.0536	0.0557	0.0041	3.143	0.02	0.08	0.09

附表 1-11 实验室 4 固定污染源有组织排放废气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_4$ (pg/m ³)	标准偏差 S_4 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.570	0.586	0.606	0.506	0.626	0.606	0.550	0.579	0.041	3.143	0.2	0.8	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	6.540	6.980	6.320	6.020	6.880	6.360	7.320	6.631	0.45	3.143	2	8	0.05
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	5.780	6.300	5.040	5.580	6.680	5.700	6.480	5.937	0.58	3.143	2	8	0.04
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	5.940	6.820	6.060	6.380	6.280	5.560	6.900	6.277	0.48	3.143	2	8	0.05
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	5.780	6.260	5.940	6.340	6.800	5.800	6.700	6.231	0.41	3.143	2	8	0.08
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	6.060	6.880	6.900	5.740	7.000	6.140	7.060	6.540	0.54	3.143	2	8	0.04
O ₈ CDD	12.120	14.120	12.660	12.200	13.140	12.020	13.700	12.851	0.83	3.143	3	12	0.09
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.136	1.376	1.266	1.316	1.436	1.316	1.266	1.302	0.095	3.143	0.3	1.2	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	6.600	7.900	6.660	7.280	7.500	7.000	7.020	7.137	0.46	3.143	2	8	0.03
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2.940	3.020	2.740	2.800	2.520	2.700	3.060	2.826	0.19	3.143	0.7	2.8	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2.820	3.280	3.080	2.740	3.100	3.220	3.080	3.046	0.20	3.143	0.7	2.8	0.03
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	6.220	6.960	5.660	6.320	6.560	6.260	7.080	6.437	0.48	3.143	2	8	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3.420	3.260	3.520	3.200	3.480	2.900	3.140	3.274	0.22	3.143	0.7	2.8	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	6.200	6.700	5.900	6.060	6.580	6.000	7.260	6.386	0.49	3.143	2	8	0.03
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	6.880	7.400	6.260	6.600	7.240	6.700	7.500	6.940	0.46	3.143	2	8	0.05
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	7.020	7.800	7.360	6.740	8.120	6.920	8.320	7.469	0.62	3.143	2	8	0.07
O ₈ CDF	6.440	8.080	6.520	7.020	7.720	6.960	8.000	7.249	0.68	3.143	3	12	0.09

附表 1-12 实验室 5 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_5$ (pg/m ³)	标准偏差 S_5 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0044	0.0043	0.0037	0.0040	0.0043	0.0036	0.0042	0.0041	0.00033	3.143	0.002	0.008	0.09
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0250	0.0240	0.0212	0.0224	0.0235	0.0194	0.0227	0.0226	0.0019	3.143	0.006	0.024	0.09
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0235	0.0224	0.0199	0.0206	0.0220	0.0188	0.0220	0.0213	0.0016	3.143	0.006	0.024	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0229	0.0209	0.0194	0.0192	0.0201	0.0165	0.0194	0.0198	0.0019	3.143	0.007	0.028	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0231	0.0207	0.0196	0.0201	0.0204	0.0163	0.0191	0.0199	0.0020	3.143	0.007	0.028	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0260	0.0242	0.0220	0.0236	0.0228	0.0188	0.0220	0.0228	0.0022	3.143	0.008	0.032	0.2
O ₈ CDD	0.0467	0.0436	0.0396	0.0399	0.0476	0.0347	0.0407	0.0418	0.0045	3.143	0.02	0.08	0.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0048	0.0047	0.0041	0.0041	0.0047	0.0036	0.0047	0.0044	0.00045	3.143	0.002	0.008	0.06
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0242	0.0231	0.0206	0.0215	0.0233	0.0189	0.0221	0.0220	0.0018	3.143	0.006	0.024	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0243	0.0230	0.0206	0.0219	0.0232	0.0187	0.0219	0.0219	0.0019	3.143	0.006	0.024	0.06
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0227	0.0215	0.0193	0.0200	0.0221	0.0168	0.0197	0.0203	0.0020	3.143	0.007	0.028	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0240	0.0228	0.0203	0.0215	0.0225	0.0186	0.0218	0.0216	0.0018	3.143	0.006	0.024	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0232	0.0225	0.0197	0.0211	0.0226	0.0182	0.0213	0.0212	0.0018	3.143	0.006	0.024	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0242	0.0237	0.0205	0.0216	0.0229	0.0195	0.0228	0.0222	0.0017	3.143	0.006	0.024	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0247	0.0222	0.0210	0.0209	0.0217	0.0181	0.0212	0.0214	0.0020	3.143	0.007	0.028	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0239	0.0223	0.0203	0.0205	0.0214	0.0173	0.0203	0.0209	0.0020	3.143	0.007	0.028	0.2
O ₈ CDF	0.0441	0.0399	0.0374	0.0390	0.0455	0.0329	0.0385	0.0396	0.0042	3.143	0.02	0.08	0.5

附表 1-13 实验室 5 固定污染源有组织排放废气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_s$ (pg/m ³)	标准偏差 S_s (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.952	1.058	0.918	1.056	0.955	0.610	0.993	0.935	0.15	3.143	0.5	2	0.09
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	5.395	6.498	5.968	5.411	5.859	6.109	6.443	5.955	0.44	3.143	2	8	0.09
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	4.648	5.081	4.564	5.070	5.765	4.895	5.628	5.093	0.46	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	5.181	5.962	4.908	5.250	5.941	5.552	5.071	5.409	0.42	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	4.542	4.900	5.670	4.778	5.340	5.769	4.727	5.104	0.49	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	6.622	6.631	5.822	5.512	6.098	5.891	6.567	6.163	0.45	3.143	2	8	0.2
O ₈ CDD	10.956	11.671	11.254	10.440	11.243	10.454	11.191	11.030	0.45	3.143	2	8	0.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.103	1.244	0.964	1.190	1.081	1.144	1.182	1.130	0.091	3.143	0.3	1.2	0.06
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	5.128	5.975	5.163	4.864	5.511	4.953	5.514	5.301	0.39	3.143	2	8	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	5.121	5.282	4.451	4.513	5.011	5.352	5.369	5.014	0.39	3.143	2	8	0.06
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	4.606	5.260	5.146	4.553	4.745	5.211	5.452	4.996	0.36	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	4.960	4.953	4.963	4.862	4.956	5.771	5.322	5.113	0.33	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	5.681	5.024	5.729	4.917	5.440	5.550	6.167	5.501	0.43	3.143	2	8	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	5.796	5.294	5.569	5.662	5.177	5.169	5.153	5.403	0.27	3.143	0.9	3.6	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	6.406	6.015	6.189	5.279	5.893	6.593	6.530	6.129	0.46	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	4.567	5.344	4.595	5.455	5.343	5.499	5.526	5.190	0.42	3.143	2	8	0.2
O ₈ CDF	9.319	10.166	8.613	8.868	10.275	10.080	10.294	9.659	0.71	3.143	3	12	0.5

附表 1-14 实验室 6 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_6$ (pg/m ³)	标准偏差 S_6 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0034	0.0040	0.0040	0.0040	0.0038	0.0040	0.0036	0.0038	0.00024	3.143	0.0008	0.0032	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0180	0.0180	0.0222	0.0242	0.0184	0.0216	0.0164	0.0198	0.0028	3.143	0.009	0.036	0.08
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0224	0.0252	0.0244	0.0294	0.0226	0.0294	0.0210	0.0249	0.0034	3.143	0.02	0.08	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0248	0.0222	0.0230	0.0216	0.0184	0.0216	0.0196	0.0216	0.0021	3.143	0.007	0.028	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0280	0.0208	0.0190	0.0198	0.0250	0.0216	0.0222	0.0223	0.0032	3.143	0.01	0.04	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0306	0.0230	0.0210	0.0248	0.0242	0.0236	0.0264	0.0248	0.0030	3.143	0.01	0.04	0.2
O ₈ CDD	0.0448	0.0480	0.0494	0.0474	0.0480	0.0450	0.0374	0.0457	0.0040	3.143	0.02	0.08	0.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0038	0.0034	0.0030	0.0036	0.0032	0.0038	0.0030	0.0034	0.00035	3.143	0.002	0.008	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0232	0.0234	0.0214	0.0254	0.0196	0.0192	0.0210	0.0219	0.0022	3.143	0.008	0.032	0.06
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0254	0.0256	0.0208	0.0200	0.0226	0.0208	0.0218	0.0224	0.0023	3.143	0.008	0.032	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0272	0.0216	0.0274	0.0244	0.0258	0.0234	0.0250	0.0250	0.0021	3.143	0.007	0.028	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0220	0.0224	0.0244	0.0230	0.0256	0.0252	0.0242	0.0238	0.0014	3.143	0.005	0.02	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0276	0.0236	0.0204	0.0184	0.0214	0.0238	0.0184	0.0219	0.0033	3.143	0.02	0.08	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0262	0.0214	0.0220	0.0238	0.0228	0.0224	0.0204	0.0227	0.0019	3.143	0.006	0.024	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0276	0.0274	0.0260	0.0278	0.0224	0.0264	0.0240	0.0259	0.0020	3.143	0.007	0.028	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0232	0.0206	0.0258	0.0198	0.0258	0.0240	0.0240	0.0233	0.0023	3.143	0.008	0.032	0.2
O ₈ CDF	0.0468	0.0456	0.0494	0.0438	0.0474	0.0440	0.0456	0.0461	0.0020	3.143	0.007	0.028	0.5

附表 1-15 实验室 6 固定污染源有组织排放废气测定方法检出限、测定下限测试数据

测定结果 (pg/m ³)	平行样品编号							平均值 $\bar{x}_6$ (pg/m ³)	标准偏差 S_6 (pg/m ³)	t 值	MDL (pg/m ³)	测定下限 (pg/m ³)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.010	1.290	1.050	0.825	1.005	0.860	0.990	1.004	0.15	3.143	0.5	2	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	6.530	5.435	5.445	5.525	4.890	4.510	5.445	5.397	0.63	3.143	2	8	0.08
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	5.955	5.000	5.415	6.935	5.295	5.815	7.085	5.929	0.81	3.143	3	12	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	6.945	6.480	6.365	5.755	6.980	6.335	6.615	6.496	0.42	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	5.015	5.235	6.220	6.205	7.000	6.705	5.140	5.931	0.80	3.143	3	12	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	6.160	7.150	7.215	5.905	6.615	6.265	6.985	6.614	0.52	3.143	2	8	0.2
O ₈ CDD	13.950	9.720	12.070	14.030	12.815	11.275	13.815	12.525	1.6	3.143	6	24	0.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.790	1.070	0.975	0.930	0.995	0.985	0.950	0.956	0.086	3.143	0.3	1.2	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	5.810	5.550	5.780	6.550	6.030	6.385	5.405	5.930	0.42	3.143	2	8	0.06
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	5.440	5.500	7.765	5.350	5.810	7.445	5.590	6.129	1.0	3.143	4	16	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	6.375	6.015	6.480	5.925	6.165	6.665	5.015	6.091	0.54	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	5.950	6.455	5.910	6.045	5.215	5.235	5.455	5.752	0.46	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	6.225	6.105	5.185	6.320	7.115	6.075	6.890	6.274	0.63	3.143	2	8	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	5.990	5.630	6.720	5.720	6.430	7.155	6.610	6.322	0.56	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	6.680	6.700	6.435	6.155	6.885	7.000	6.730	6.655	0.28	3.143	0.9	3.6	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	6.840	6.115	6.270	5.670	6.610	5.665	6.430	6.229	0.45	3.143	2	8	0.2
O ₈ CDF	12.995	12.725	14.145	11.505	11.465	11.205	10.850	12.127	1.2	3.143	4	16	0.5

1.3 方法检出限试验样品提取内标回收率

6 家验证实验室的方法检出限试验样品中，提取内标回收率全部满足标准规定的范围，见附表 1-16～附表 1-21。

附表 1-16 实验室 1 方法检出限试验样品提取内标回收率（%）

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	41.0 ~ 81.7	72.3 ~ 101
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	74.8 ~ 97.4	85.3 ~ 108
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	85.4 ~ 89.6	79.7 ~ 91.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	85.6 ~ 96.4	108 ~ 124
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	79.0 ~ 90.1	90.8 ~ 116
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	67.6 ~ 80.9	70.5 ~ 127
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	67.7 ~ 79.2	47.0 ~ 77.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	72.4 ~ 93.7	77.2 ~ 96.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	97.5 ~ 103	97.1 ~ 106
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	81.4 ~ 86.2	79.5 ~ 89.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	88.7 ~ 104	88.3 ~ 122
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	70.3 ~ 84.3	84.8 ~ 101
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	81.5 ~ 95.3	91.3 ~ 106
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	77.8 ~ 85.2	74.7 ~ 91.7

附表 1-17 实验室 2 方法检出限试验样品提取内标回收率（%）

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	67.1 ~ 87.5	74.2 ~ 95.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	70.2 ~ 89.6	77.7 ~ 97.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	67.6 ~ 80.0	72.9 ~ 92.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	68.6 ~ 82.7	74.1 ~ 94.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	67.5 ~ 80.4	72.7 ~ 90.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	70.1 ~ 81.6	75.3 ~ 91.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	57.5 ~ 76.7	65.1 ~ 83.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	62.2 ~ 81.5	70.2 ~ 89.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	63.8 ~ 79.8	69.8 ~ 89.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	55.2 ~ 74.3	65.6 ~ 82.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	56.9 ~ 74.7	66.8 ~ 80.5

$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- H_6CDF	64.4 ~ 78.8	70.1 ~ 87.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDF	60.6 ~ 76.4	65.5 ~ 86.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDF	61.7 ~ 72.9	68.2 ~ 85.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9- H_7CDF	64.0 ~ 73.8	69.0 ~ 86.1

附表 1-18 实验室 3 方法检出限试验样品提取内标回收率 (%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDD	58.6 ~ 104	82.8 ~ 101
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDD	76.5 ~ 115	89.9 ~ 106
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDD	67.8 ~ 105	81.5 ~ 93.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDD	70.4 ~ 107	81.1 ~ 91.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD	73.4 ~ 97.7	78.1 ~ 88.6
$^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDD	52.1 ~ 72.8	51.7 ~ 61.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDF	54.3 ~ 95.7	76.1 ~ 90.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDF	71.0 ~ 108	81.6 ~ 98.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8- P_5CDF	72.9 ~ 104	82.0 ~ 95.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDF	68.1 ~ 100	79.0 ~ 91.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDF	67.8 ~ 100	77.2 ~ 88.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- H_6CDF	71.8 ~ 108	82.6 ~ 94.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDF	70.1 ~ 103	82.4 ~ 91.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDF	72.9 ~ 99.0	79.0 ~ 88.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9- H_7CDF	76.5 ~ 98.5	79.5 ~ 90.4

附表 1-19 实验室 4 方法检出限试验样品提取内标回收率 (%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDD	62.2 ~ 96.6	83.9 ~ 90.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDD	74.2 ~ 91.0	76.5 ~ 101
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDD	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDD	83.4 ~ 104	90.2 ~ 103
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD	91.6 ~ 112	97.1 ~ 113
$^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDD	93.2 ~ 114	102 ~ 111
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDF	76.3 ~ 97.1	84.0 ~ 91.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDF	77.2 ~ 94.7	78.7 ~ 99.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8- P_5CDF	—	—

¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	79.4 ~ 96.0	80.0 ~ 89.9
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	88.9 ~ 108	89.6 ~ 111
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	—	—

附表 1-20 实验室 5 方法检出限试验样品提取内标回收率 (%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	95.0 ~ 113	96.7 ~ 127
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	92.0 ~ 109	83.8 ~ 108
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	84.8 ~ 102	87.5 ~ 114
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	87.7 ~ 97.8	78.1 ~ 98.2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	78.8 ~ 97.3	68.6 ~ 94.1
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	82.9 ~ 118	71.0 ~ 92.8
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	85.7 ~ 106	88.0 ~ 117
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	85.7 ~ 103	88.9 ~ 115
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	93.3 ~ 112	86.1 ~ 115
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	85.9 ~ 104	86.0 ~ 112
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	82.1 ~ 101	81.5 ~ 113
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	79.4 ~ 98.3	81.6 ~ 103
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	81.0 ~ 98.5	79.5 ~ 105
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	79.9 ~ 99.7	77.3 ~ 98.6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	80.4 ~ 101	63.5 ~ 95.1

附表 1-21 实验室 6 方法检出限试验样品提取内标回收率 (%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气	固定污染源有组织排放废气
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	85.4 ~ 100	82.0 ~ 101
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	59.0 ~ 66.7	57.6 ~ 64.2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	80.7 ~ 87.2	73.2 ~ 88.5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	81.7 ~ 94.8	81.2 ~ 92.3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	95.0 ~ 100	85.4 ~ 99.7
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	98.2 ~ 110	89.0 ~ 103
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	80.4 ~ 90.5	75.6 ~ 93.7

$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	54.6 ~ 67.4	59.2 ~ 67.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	60.3 ~ 66.8	57.4 ~ 64.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	87.2 ~ 94.7	86.1 ~ 100
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	90.0 ~ 100	89.6 ~ 105
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	82.1 ~ 91.7	78.5 ~ 90.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	83.2 ~ 101	82.1 ~ 93.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	107 ~ 117	98.0 ~ 118
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	99.6 ~ 110	92.5 ~ 105

1.4 方法精密度测试数据

6 家验证实验室分别对环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气验证样品进行测试，每类样品包括低、中、高三个浓度水平。验证样品为添加了二噁英类工作溶液的实际样品提取液，每个浓度水平测定 6 个平行样。

按照方法验证方案，各验证实验室分别计算 6 个样品测定结果的平均值、标准偏差和相对标准偏差。测试数据见附表 1-22~附表 1-57。

附表 1-22 实验室 1 环境空气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_i$ (ng)	标准偏差 S_i (ng)	RSD _i (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0070	0.0038	0.0051	0.0059	0.0061	0.0061	0.0057	0.0011	19
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0293	0.0279	0.0315	0.0312	0.0277	0.0277	0.0292	0.0018	6.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0270	0.0270	0.0266	0.0284	0.0286	0.0273	0.0275	0.00082	3.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0328	0.0263	0.0314	0.0327	0.0305	0.0297	0.0306	0.0024	7.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0296	0.0267	0.0321	0.0285	0.0263	0.0282	0.0286	0.0021	7.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0473	0.0438	0.0448	0.0486	0.0458	0.0451	0.0459	0.0018	3.8
O ₈ CDD	0.0796	0.0782	0.0960	0.0857	0.0852	0.0898	0.0858	0.0066	7.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0117	0.0158	0.0132	0.0105	0.0102	0.0137	0.0125	0.0021	17
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0371	0.0358	0.0349	0.0363	0.0368	0.0366	0.0363	0.00080	2.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0378	0.0353	0.0389	0.0376	0.0381	0.0489	0.0394	0.0048	12
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0377	0.0360	0.0409	0.0385	0.0410	0.0368	0.0385	0.0021	5.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0377	0.0377	0.0343	0.0379	0.0388	0.0362	0.0371	0.0016	4.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0290	0.0296	0.0309	0.0338	0.0267	0.0309	0.0302	0.0024	7.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0374	0.0340	0.0394	0.0400	0.0388	0.0379	0.0379	0.0021	5.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0623	0.0662	0.0716	0.0687	0.0622	0.0640	0.0658	0.0038	5.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0328	0.0281	0.0330	0.0309	0.0263	0.0285	0.0299	0.0027	9.1

O ₈ CDF	0.0900	0.0914	0.0867	0.0900	0.0765	0.0807	0.0859	0.0060	7.0
--------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	-----

附表 1-23 实验室 1 环境空气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_i$ (ng)	标准偏差 S_i (ng)	RSD _i (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1635	0.1658	0.1941	0.1330	0.1355	0.1361	0.1547	0.024	16
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8598	0.8313	0.9280	0.8449	0.7638	0.8860	0.8523	0.055	6.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.7938	0.8251	0.9572	0.8190	0.7241	0.7742	0.8156	0.078	9.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8957	0.9009	0.9228	0.8323	0.8101	0.8430	0.8675	0.045	5.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8962	0.8760	0.9779	0.8487	0.7582	0.8103	0.8612	0.075	8.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.9928	0.9825	1.0369	0.9161	0.9080	0.9749	0.9685	0.049	5.0
O ₈ CDD	1.9866	1.8131	1.9280	1.7035	1.6144	1.8099	1.8093	0.14	7.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2189	0.2172	0.2299	0.2199	0.2299	0.2356	0.2252	0.0075	3.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8886	0.9198	0.9194	0.8460	0.8418	0.9150	0.8884	0.036	4.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9363	0.8809	0.7570	0.9368	1.1292	1.1451	0.9642	0.15	15
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.9323	0.9724	1.0124	0.9977	0.6585	0.9347	0.9180	0.13	14
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.9623	0.9752	1.0144	0.9039	0.9424	0.9594	0.9596	0.036	3.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.9243	0.9156	1.0850	0.9432	0.8663	1.0749	0.9682	0.090	9.3
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.9825	0.9177	1.0816	0.9509	1.0207	1.0586	1.0020	0.063	6.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.1895	1.2034	1.2151	1.3399	1.2989	1.2518	1.2498	0.059	4.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8671	0.8017	0.8785	0.8301	0.8134	0.8265	0.8362	0.030	3.6
O ₈ CDF	1.8679	1.9008	2.1161	2.2702	2.2361	2.2989	2.1150	0.19	9.0

附表 1-24 实验室 1 无组织排放监控点空气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_i$ (ng)	标准偏差 S_i (ng)	RSD _i (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	7.9817	6.0791	6.5221	6.4759	6.2682	6.4248	6.6253	0.68	10
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	36.0484	33.1605	32.4602	35.0922	36.3191	32.7270	34.3012	1.7	5.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	36.1295	32.5862	28.6516	32.7267	32.8582	35.4000	33.0587	2.6	8.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	34.9556	32.0192	33.4575	35.4320	34.2200	34.5221	34.1011	1.2	3.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	37.0997	26.0150	38.0773	40.9398	35.5890	34.3312	35.3420	5.1	14
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	35.1872	34.0250	33.4897	34.6057	34.9465	32.7848	34.1732	0.92	2.7
O ₈ CDD	70.8047	69.1422	70.1799	69.3634	70.4275	70.0192	69.9895	0.63	0.90
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.5565	7.0808	7.4412	7.0738	7.1806	7.0778	7.2351	0.21	2.9

1,2,3,7,8-P ₅ CDF	34.2784	32.6793	31.2395	33.1867	33.1645	38.2518	33.8000	2.4	7.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	33.6404	31.4224	28.8230	37.5326	31.9243	44.9011	34.7073	5.8	17
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	33.9645	37.1000	34.3716	34.9247	35.1521	37.1342	35.4412	1.4	3.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	34.3928	33.4101	33.6273	35.5127	35.6234	35.7765	34.7238	1.1	3.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	37.1751	34.0883	47.3899	55.1333	44.7973	48.2783	44.4770	7.7	17
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	34.9648	42.8743	35.4240	35.2546	40.5961	40.6422	38.2927	3.5	9.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	33.0008	34.6251	33.8459	35.7405	34.8722	34.6616	34.4577	0.93	2.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	37.2798	40.3857	27.6481	32.4616	33.0105	26.9820	32.9613	5.3	16
O ₈ CDF	74.0189	75.2101	83.2906	84.8581	86.3357	83.5355	81.2082	5.2	6.4

附表 1-25 实验室 1 火化机有组织排放废气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_1$ (ng)	标准偏差 S_1 (ng)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0098	0.0095	0.0092	0.0099	0.0096	0.0099	0.0097	0.00027	2.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0355	0.0367	0.0364	0.0294	0.0332	0.0371	0.0347	0.0030	8.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0325	0.0334	0.0325	0.0273	0.0315	0.0336	0.0318	0.0023	7.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0323	0.0317	0.0335	0.0284	0.0320	0.0336	0.0319	0.0019	5.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0317	0.0334	0.0333	0.0293	0.0305	0.0311	0.0316	0.0016	5.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0513	0.0492	0.0511	0.0461	0.0496	0.0510	0.0497	0.0020	4.0
O ₈ CDD	0.0699	0.0728	0.0719	0.0656	0.0734	0.0704	0.0707	0.0028	4.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0295	0.0305	0.0297	0.0236	0.0285	0.0292	0.0285	0.0025	8.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0487	0.0488	0.0489	0.0404	0.0485	0.0502	0.0476	0.0036	7.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0537	0.0544	0.0541	0.0421	0.0525	0.0543	0.0519	0.0048	9.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0487	0.0502	0.0508	0.0397	0.0471	0.0509	0.0479	0.0043	8.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0472	0.0496	0.0486	0.0395	0.0457	0.0470	0.0463	0.0036	7.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0244	0.0253	0.0257	0.0313	0.0228	0.0256	0.0259	0.0029	11
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0461	0.0434	0.0450	0.0400	0.0438	0.0458	0.0440	0.0022	5.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0821	0.0828	0.0816	0.0725	0.0813	0.0806	0.0802	0.0038	4.8
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0283	0.0297	0.0300	0.0317	0.0294	0.0317	0.0301	0.0013	4.5
O ₈ CDF	0.0646	0.0629	0.0697	0.0755	0.0664	0.0661	0.0675	0.0045	6.7

附表 1-26 实验室 1 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_1$ (ng)	标准偏差 S_1 (ng)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			

2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1780	0.1807	0.1785	0.1809	0.1856	0.1817	0.1809	0.0027	1.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8527	0.8243	0.8555	0.8562	0.8623	0.8719	0.8538	0.016	1.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8129	0.7983	0.8359	0.8242	0.8462	0.8458	0.8272	0.019	2.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.9412	0.8797	0.9366	0.8990	0.9401	0.9048	0.9169	0.026	2.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8847	0.8307	0.9006	0.8953	0.9054	0.9122	0.8882	0.030	3.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.3020	1.3146	1.3505	1.3196	1.3532	1.3396	1.3299	0.021	1.6
O ₈ CDD	2.0811	2.1706	2.1900	2.0805	2.1423	2.2260	2.1484	0.059	2.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2555	0.2538	0.2656	0.2554	0.2589	0.2577	0.2578	0.0042	1.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8900	0.8990	0.9174	0.9100	0.9252	0.9173	0.9098	0.013	1.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9022	0.8780	0.8455	0.9127	0.8849	0.8610	0.8807	0.025	2.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.9815	0.9912	0.9939	0.9673	1.0041	1.0046	0.9904	0.014	1.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.9896	1.0068	1.0041	0.9840	1.0110	1.0038	0.9999	0.011	1.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.8005	0.7823	0.8703	0.8193	0.8864	0.8506	0.8349	0.041	4.9
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.0799	1.1066	1.1195	1.1105	1.1186	1.1089	1.1073	0.014	1.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.4156	1.3934	1.4116	1.4248	1.4428	1.4302	1.4197	0.017	1.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8330	0.7352	0.8606	0.8748	0.8860	0.8555	0.8409	0.055	6.5
O ₈ CDF	1.8536	1.8411	1.9137	1.8369	1.8729	1.9453	1.8773	0.044	2.3

附表 1-27 实验室 1 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_1$ (ng)	标准偏差 S_1 (ng)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	7.4078	8.0380	7.3987	7.5575	7.5850	7.6785	7.6109	0.24	3.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	35.9720	38.3622	35.6279	37.0570	36.6572	36.4936	36.6950	1.0	2.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	34.6207	37.2986	35.4716	35.1532	35.6487	35.0919	35.5475	0.93	2.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35.9167	38.1513	35.3087	37.0033	35.0295	35.9275	36.2228	1.2	3.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	37.4305	39.9892	37.2569	38.2437	36.5921	37.3350	37.8079	1.2	3.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	37.2823	41.0978	37.5507	37.8575	37.3375	37.0501	38.0293	1.5	4.0
O ₈ CDD	72.2366	78.4235	72.7472	73.5577	75.5972	75.0741	74.6061	2.3	3.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	8.0586	8.5822	8.0593	8.2379	8.2351	8.1021	8.2125	0.20	2.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	36.6732	38.9920	36.7033	37.1666	36.9186	36.8468	37.2168	0.89	2.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	38.2182	40.8843	38.0199	38.5007	37.9748	37.9535	38.5919	1.1	3.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	36.5366	38.5931	36.1901	36.1090	35.7230	35.6126	36.4607	1.1	3.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	36.9569	39.6526	37.4866	37.1000	37.4722	37.0467	37.6192	1.0	2.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	36.3478	39.5408	35.0148	36.5288	36.9965	36.6474	36.8460	1.5	4.0

2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	35.9855	38.5582	35.5983	35.5743	36.4569	36.2111	36.3974	1.1	3.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	38.7261	40.2218	38.8243	38.5955	38.3667	39.0838	38.9697	0.66	1.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	36.2608	37.8860	36.1333	35.5961	35.5430	36.5034	36.3204	0.85	2.4
O ₈ CDF	80.4428	88.2272	82.0986	82.0188	82.8218	83.2123	83.1369	2.7	3.2

附表 1-28 实验室 2 环境空气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	标准偏差 S_2 (ng)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0069	0.0069	0.0077	0.0073	0.0068	0.0062	0.0070	0.00050	7.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0348	0.0314	0.0350	0.0393	0.0348	0.0338	0.0349	0.0026	7.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0305	0.0298	0.0339	0.0321	0.0313	0.0294	0.0312	0.0017	5.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0342	0.0327	0.0335	0.0332	0.0311	0.0320	0.0328	0.0011	3.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0319	0.0309	0.0325	0.0335	0.0298	0.0291	0.0313	0.0017	5.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0468	0.0458	0.0451	0.0471	0.0462	0.0461	0.0462	0.00071	1.5
O ₈ CDD	0.0879	0.0867	0.0899	0.0879	0.0868	0.0869	0.0877	0.0012	1.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0129	0.0124	0.0137	0.0121	0.0135	0.0135	0.0130	0.00066	5.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0424	0.0402	0.0401	0.0416	0.0386	0.0382	0.0402	0.0016	4.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0457	0.0439	0.0429	0.0442	0.0464	0.0425	0.0443	0.0015	3.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0435	0.0395	0.0447	0.0432	0.0430	0.0421	0.0427	0.0018	4.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0440	0.0424	0.0435	0.0424	0.0435	0.0416	0.0429	0.00091	2.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0347	0.0326	0.0351	0.0330	0.0320	0.0314	0.0331	0.0015	4.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0433	0.0424	0.0441	0.0443	0.0419	0.0397	0.0426	0.0017	4.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0689	0.0662	0.0698	0.0689	0.0689	0.0665	0.0682	0.0015	2.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0342	0.0324	0.0369	0.0341	0.0348	0.0328	0.0342	0.0016	4.7
O ₈ CDF	0.0839	0.0843	0.0940	0.0893	0.0854	0.0824	0.0866	0.0043	5.0

附表 1-29 实验室 2 环境空气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	标准偏差 S_2 (ng)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1696	0.1700	0.1604	0.1704	0.1791	0.1851	0.1724	0.0086	5.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8402	0.8496	0.8573	0.8273	0.9157	0.8950	0.8642	0.034	3.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8248	0.8350	0.8047	0.8182	0.8522	0.8702	0.8342	0.024	2.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8498	0.8691	0.8095	0.8549	0.9046	0.8713	0.8599	0.031	3.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8760	0.8011	0.8549	0.8798	0.9218	0.8460	0.8633	0.040	4.7

1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.8811	0.9093	0.9163	0.9029	0.9416	0.9373	0.9148	0.023	2.5
O ₈ CDD	1.7200	1.7573	1.7137	1.7388	1.7127	1.6991	1.7236	0.021	1.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2103	0.2191	0.2137	0.2085	0.2242	0.2182	0.2157	0.0059	2.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9290	0.9565	0.9180	0.9240	0.9514	0.9698	0.9415	0.021	2.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9865	1.0033	0.9725	0.9883	0.9913	1.0090	0.9918	0.013	1.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.9326	0.9500	0.9177	0.9242	0.9716	0.9752	0.9452	0.024	2.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.9609	1.0416	0.9849	0.9730	1.0182	1.0000	0.9964	0.030	3.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.8500	0.8481	0.8457	0.8368	0.8806	0.8947	0.8593	0.023	2.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.9472	0.9367	0.9034	0.9559	0.9202	0.9798	0.9405	0.027	2.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.1182	1.1229	1.1430	1.1663	1.2093	1.1798	1.1566	0.035	3.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8353	0.8624	0.8263	0.8395	0.8875	0.8644	0.8526	0.023	2.7
O ₈ CDF	1.5804	1.7588	1.5884	1.6046	1.6169	1.7390	1.6480	0.079	4.8

附表 1-30 实验室 2 无组织排放监控点空气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	标准偏差 S_2 (ng)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.7499	7.2551	6.8387	7.0155	6.8697	7.0379	6.9611	0.18	2.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	36.2691	37.1500	34.5795	35.2546	35.4696	35.7165	35.7399	0.89	2.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	34.3536	36.9608	34.2570	35.1136	34.1780	35.7105	35.0956	1.1	3.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35.8032	36.5710	34.5631	35.2310	35.1618	36.8260	35.6927	0.88	2.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	34.6381	37.1772	31.7651	34.9938	31.8598	35.9566	34.3984	2.2	6.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34.0132	36.1712	35.1413	35.6037	35.2003	35.9234	35.3422	0.76	2.2
O ₈ CDD	68.0400	71.3186	67.0126	68.3953	68.1310	70.4204	68.8863	1.6	2.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.5542	7.4767	7.0052	7.4397	6.7909	7.3296	7.2661	0.30	4.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	35.7175	37.4101	34.6721	31.9880	34.1861	32.6167	34.4318	2.0	5.8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	35.6153	35.9652	37.0854	30.9127	37.3612	30.7182	34.6097	3.0	8.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	36.6309	35.9658	34.9843	32.3597	35.2272	32.7020	34.6450	1.7	5.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	37.7488	37.8083	36.1582	33.5842	36.5916	34.5463	36.0729	1.7	4.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35.3256	35.7278	35.5596	35.5737	34.4325	35.6080	35.3712	0.48	1.4
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	35.9621	36.7770	35.4124	34.2308	35.9723	33.9197	35.3791	1.1	3.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	36.7274	37.3990	34.9914	37.0962	35.4081	36.7935	36.4026	1.0	2.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	34.3156	34.8310	34.3490	34.7256	34.7668	36.3220	34.8850	0.74	2.1
O ₈ CDF	64.7700	66.3072	61.5392	62.0567	60.4368	63.4269	63.0895	2.2	3.5

附表 1-31 实验室 2 火化机有组织排放废气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	标准偏差 S_2 (ng)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0080	0.0093	0.0101	0.0107	0.0077	0.0083	0.0090	0.0012	13
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0353	0.0363	0.0455	0.0379	0.0410	0.0389	0.0392	0.0037	9.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0280	0.0301	0.0366	0.0306	0.0288	0.0318	0.0310	0.0031	9.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0308	0.0307	0.0379	0.0306	0.0304	0.0337	0.0324	0.0030	9.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0274	0.0287	0.0364	0.0289	0.0287	0.0308	0.0302	0.0033	11
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0451	0.0487	0.0634	0.0480	0.0477	0.0518	0.0508	0.0065	13
O ₈ CDD	0.0676	0.0706	0.0882	0.0702	0.0716	0.0708	0.0732	0.0075	10
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0275	0.0280	0.0336	0.0287	0.0273	0.0265	0.0286	0.0026	8.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0463	0.0473	0.0562	0.0498	0.0486	0.0496	0.0496	0.0035	7.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0541	0.0536	0.0625	0.0566	0.0551	0.0554	0.0562	0.0033	5.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0437	0.0486	0.0563	0.0482	0.0470	0.0486	0.0487	0.0041	8.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0467	0.0478	0.0571	0.0470	0.0493	0.0502	0.0497	0.0039	7.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0295	0.0315	0.0395	0.0311	0.0290	0.0336	0.0324	0.0039	12
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0424	0.0438	0.0521	0.0450	0.0446	0.0458	0.0456	0.0034	7.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0736	0.0805	0.0886	0.0785	0.0827	0.0804	0.0807	0.0049	6.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0300	0.0323	0.0383	0.0319	0.0315	0.0336	0.0329	0.0029	8.7
O ₈ CDF	0.0593	0.0601	0.0695	0.0608	0.0638	0.0643	0.0630	0.0038	6.0

附表 1-32 实验室 2 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	标准偏差 S_2 (ng)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1764	0.1697	0.1726	0.1847	0.1808	0.1744	0.1764	0.0055	3.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8858	0.8618	0.9054	0.8489	0.9007	0.8923	0.8825	0.022	2.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8438	0.8296	0.8354	0.8106	0.8389	0.8222	0.8301	0.012	1.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8812	0.8952	0.8996	0.8926	0.9013	0.9153	0.8975	0.011	1.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8398	0.8419	0.8405	0.8174	0.8579	0.8381	0.8393	0.013	1.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.3307	1.2893	1.2847	1.3119	1.3083	1.2896	1.3024	0.018	1.4
O ₈ CDD	2.0127	2.0085	2.0351	1.9843	2.0212	1.9765	2.0064	0.022	1.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2642	0.2529	0.2490	0.2526	0.2510	0.2508	0.2534	0.0055	2.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9383	0.8906	0.9388	0.9094	0.9483	0.9539	0.9299	0.025	2.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.0611	1.0814	1.0339	1.0166	1.0634	1.0759	1.0554	0.025	2.4

1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.0188	0.9661	1.0110	1.0053	1.0094	0.9792	0.9983	0.021	2.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.0428	1.0333	1.0612	1.0100	1.0479	1.0407	1.0393	0.017	1.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.9100	0.8688	0.8892	0.8675	0.9017	0.8641	0.8836	0.020	2.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.1113	1.1015	1.1196	1.0971	1.1240	1.0347	1.0980	0.033	3.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.4637	1.4671	1.4833	1.4722	1.4920	1.4747	1.4755	0.011	0.71
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8553	0.8523	0.8637	0.8343	0.8473	0.8482	0.8502	0.0098	1.1
O ₈ CDF	1.5056	1.5031	1.5013	1.4228	1.5019	1.5094	1.4907	0.033	2.2

附表 1-33 实验室 2 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	标准偏差 S_2 (ng)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.8077	6.7757	6.9409	6.8352	6.8552	6.8172	6.8387	0.057	0.83
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	32.8349	33.8772	34.6681	34.0683	34.5693	32.7467	33.7941	0.83	2.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	32.4216	32.9101	33.4460	33.0071	32.4434	32.9404	32.8614	0.38	1.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	34.0171	33.7196	33.4196	33.5600	33.1198	33.2675	33.5173	0.32	1.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	32.9858	32.5540	32.5542	32.5429	32.9964	32.7173	32.7251	0.22	0.66
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	35.1827	35.9835	36.7568	36.2058	33.6622	34.0455	35.3061	1.2	3.5
O ₈ CDD	65.2442	66.7316	66.7324	65.1319	65.8109	67.6668	66.2196	0.99	1.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.6293	7.7378	8.1004	7.8081	7.8081	7.6537	7.7896	0.17	2.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	31.9973	30.2981	30.2531	31.4478	32.3044	31.0606	31.2269	0.85	2.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	31.2881	30.1424	30.3856	32.1272	33.1326	30.4994	31.2626	1.2	3.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	33.3261	31.9566	33.4617	33.2544	33.9431	33.4688	33.2351	0.67	2.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	34.9642	34.3049	34.2076	34.5769	35.9251	34.8377	34.8027	0.62	1.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	33.3392	34.4309	35.5792	34.9641	33.4123	33.3381	34.1773	0.96	2.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	34.1498	33.5779	35.2946	34.1291	33.9447	33.5215	34.1029	0.64	1.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	38.0673	39.5693	39.2742	40.1560	40.3652	39.8788	39.5518	0.83	2.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	33.0680	34.2644	33.0238	33.9850	32.4356	33.8699	33.4411	0.70	2.1
O ₈ CDF	58.6222	61.0587	61.2323	59.7397	59.7744	60.9560	60.2306	1.0	1.7

附表 1-34 实验室 3 环境空气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	标准偏差 S_3 (ng)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0071	0.0063	0.0068	0.0070	0.0066	0.0062	0.0067	0.00037	5.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0392	0.0407	0.0416	0.0434	0.0414	0.0399	0.0410	0.0015	3.6

1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0332	0.0328	0.0358	0.0404	0.0343	0.0353	0.0353	0.0028	7.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0323	0.0339	0.0388	0.0424	0.0350	0.0363	0.0365	0.0037	10
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0323	0.0364	0.0390	0.0413	0.0385	0.0381	0.0376	0.0030	8.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0546	0.0550	0.0583	0.0642	0.0563	0.0551	0.0573	0.0037	6.4
O ₈ CDD	0.0880	0.0926	0.1023	0.1147	0.0956	0.0937	0.0978	0.0095	9.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0143	0.0173	0.0178	0.0160	0.0156	0.0166	0.0163	0.0013	7.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0409	0.0444	0.0464	0.0463	0.0445	0.0420	0.0441	0.0022	5.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0437	0.0468	0.0511	0.0514	0.0482	0.0481	0.0482	0.0029	5.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0388	0.0398	0.0436	0.0471	0.0428	0.0429	0.0425	0.0030	6.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0356	0.0396	0.0409	0.0433	0.0408	0.0407	0.0402	0.0025	6.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0297	0.0300	0.0349	0.0358	0.0331	0.0344	0.0330	0.0026	7.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0375	0.0390	0.0420	0.0462	0.0410	0.0410	0.0411	0.0030	7.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0804	0.0788	0.0894	0.0896	0.0850	0.0847	0.0847	0.0045	5.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0384	0.0389	0.0401	0.0450	0.0370	0.0385	0.0397	0.0028	7.1
O ₈ CDF	0.0786	0.0876	0.1011	0.1077	0.0963	0.0974	0.0948	0.010	11

附表 1-35 实验室 3 环境空气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	标准偏差 S_3 (ng)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.144	0.140	0.155	0.159	0.147	0.148	0.149	0.0070	4.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.763	0.756	0.878	0.866	0.856	0.906	0.838	0.063	7.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.784	0.746	0.849	0.863	0.829	0.936	0.835	0.066	7.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.750	0.753	0.887	0.893	0.879	0.923	0.848	0.076	8.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.778	0.771	0.898	0.903	0.878	0.958	0.864	0.075	8.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.877	0.885	0.964	0.955	0.874	0.917	0.912	0.040	4.4
O ₈ CDD	1.557	1.593	1.759	1.750	1.819	1.973	1.742	0.15	8.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.187	0.186	0.221	0.220	0.215	0.249	0.213	0.024	11
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.808	0.791	0.933	0.903	1.025	1.123	0.931	0.13	14
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.827	0.821	0.983	0.962	1.002	1.061	0.943	0.10	10
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.816	0.823	0.933	0.924	1.133	1.158	0.965	0.15	15
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.811	0.819	0.930	0.912	0.995	1.116	0.931	0.11	12
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.737	0.748	0.845	0.819	0.902	1.057	0.851	0.12	14
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.826	0.802	0.904	0.885	0.955	0.997	0.895	0.074	8.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.045	1.045	1.188	1.203	1.082	1.334	1.150	0.11	10

1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.783	0.778	0.874	0.876	0.913	0.973	0.866	0.075	8.7
O ₈ CDF	1.451	1.472	1.811	1.792	1.728	1.678	1.655	0.16	10

附表 1-36 实验室 3 无组织排放监控点空气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	标准偏差 S_3 (ng)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.942	6.930	6.971	6.962	6.886	7.160	6.975	0.095	1.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	37.785	37.873	37.482	37.854	38.678	39.286	38.160	0.68	1.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	38.263	38.183	37.113	39.501	38.248	40.064	38.562	1.1	2.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	38.391	37.957	39.083	38.672	38.011	39.532	38.608	0.62	1.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	38.866	38.239	38.979	39.537	38.606	39.977	39.034	0.63	1.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	36.748	37.782	37.495	36.689	36.981	37.343	37.173	0.44	1.2
O ₈ CDD	72.542	71.531	71.702	72.215	71.188	74.336	72.252	1.1	1.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.856	7.795	8.021	7.863	7.918	8.196	7.942	0.15	1.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	39.497	38.937	39.904	40.092	39.578	40.764	39.795	0.62	1.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	39.922	40.416	39.650	40.230	39.148	41.981	40.225	0.97	2.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	38.151	37.856	37.207	37.666	38.052	39.881	38.136	0.92	2.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	37.951	37.954	38.143	38.559	37.550	40.667	38.471	1.1	2.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	37.480	36.116	36.887	36.648	36.243	37.490	36.811	0.59	1.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	37.328	36.831	37.409	38.009	36.472	38.981	37.505	0.89	2.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	37.897	39.165	38.376	37.933	38.956	39.349	38.613	0.63	1.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	35.778	36.706	36.602	36.850	36.233	37.747	36.653	0.66	1.8
O ₈ CDF	73.377	72.628	72.908	73.463	72.935	78.372	73.947	2.2	3.0

附表 1-37 实验室 3 火化机有组织排放废气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	标准偏差 S_3 (ng)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0093	0.0081	0.0082	0.0090	0.0082	0.0079	0.0085	0.00056	6.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0428	0.0398	0.0331	0.0346	0.0392	0.0381	0.0379	0.0036	9.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0349	0.0328	0.0289	0.0305	0.0382	0.0314	0.0328	0.0033	10
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0354	0.0363	0.0314	0.0289	0.0403	0.0324	0.0341	0.0041	12
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0352	0.0332	0.0297	0.0286	0.0408	0.0348	0.0337	0.0044	13
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0518	0.0511	0.0477	0.0477	0.0612	0.0516	0.0519	0.0049	9.5
O ₈ CDD	0.0730	0.0731	0.0716	0.0714	0.0947	0.0767	0.0768	0.0090	12

2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0271	0.0273	0.0243	0.0260	0.0255	0.0262	0.0261	0.0011	4.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0563	0.0489	0.0425	0.0454	0.0511	0.0479	0.0487	0.0048	9.8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0623	0.0562	0.0502	0.0525	0.0607	0.0543	0.0560	0.0047	8.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0512	0.0480	0.0446	0.0455	0.0566	0.0480	0.0490	0.0044	9.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0506	0.0464	0.0417	0.0446	0.0531	0.0453	0.0470	0.0042	8.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0345	0.0330	0.0298	0.0299	0.0389	0.0301	0.0327	0.0036	11
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0466	0.0452	0.0416	0.0411	0.0523	0.0425	0.0449	0.0042	9.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0872	0.0862	0.0805	0.0812	0.0913	0.0854	0.0853	0.0040	4.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0336	0.0328	0.0305	0.0315	0.0405	0.0333	0.0337	0.0035	10
O ₈ CDF	0.0709	0.0758	0.0766	0.0769	0.0953	0.0786	0.0790	0.0084	11

附表 1-38 实验室 3 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	标准偏差 S_3 (ng)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.145	0.158	0.154	0.156	0.151	0.154	0.153	0.0046	3.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.932	0.898	0.877	0.918	0.909	0.887	0.904	0.020	2.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.885	0.878	0.898	0.945	0.874	0.877	0.893	0.027	3.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.922	0.968	0.947	1.043	0.953	0.944	0.963	0.042	4.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.882	0.963	0.942	1.030	0.918	0.907	0.940	0.052	5.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.365	1.325	1.320	1.494	1.321	1.353	1.363	0.067	4.9
O ₈ CDD	2.077	2.053	2.077	2.502	2.063	2.065	2.140	0.18	8.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.248	0.244	0.239	0.249	0.243	0.236	0.243	0.0050	2.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.928	0.948	0.919	0.945	0.932	0.938	0.935	0.011	1.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.046	1.059	1.045	1.053	1.024	1.004	1.039	0.021	2.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.999	1.021	1.018	1.058	1.009	0.983	1.015	0.025	2.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.021	0.995	0.981	1.088	0.982	0.998	1.011	0.040	4.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.871	0.902	0.887	0.938	0.900	0.880	0.896	0.024	2.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.099	1.106	1.099	1.140	1.120	1.100	1.111	0.016	1.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.522	1.510	1.561	1.582	1.546	1.562	1.547	0.027	1.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.881	0.876	0.876	0.965	0.881	0.894	0.896	0.035	3.9
O ₈ CDF	1.698	1.706	1.686	1.919	1.710	1.707	1.738	0.089	5.1

附表 1-39 实验室 3 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	标准偏差 S_3 (ng)	RSD ₃ (%)
-----------	--------	--	--	--	--	--	-------------------------	--------------------	-------------------------

	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.652	6.399	6.546	6.578	6.363	6.524	6.510	0.11	1.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	35.326	35.693	34.556	35.319	35.235	35.730	35.310	0.42	1.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	35.482	34.712	34.765	34.255	35.859	35.855	35.155	0.67	1.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35.912	36.456	35.679	35.027	35.545	36.168	35.798	0.50	1.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35.614	36.907	35.780	36.029	35.736	37.137	36.201	0.65	1.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	36.985	37.231	36.118	36.838	37.567	36.370	36.852	0.54	1.5
O ₈ CDD	68.569	69.353	68.911	66.349	69.943	70.196	68.887	1.4	2.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	8.025	7.923	7.971	7.607	7.839	8.133	7.916	0.18	2.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	36.255	36.573	36.636	35.318	37.045	36.951	36.463	0.63	1.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	38.613	39.345	39.682	37.470	39.162	40.749	39.170	1.1	2.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	36.287	36.209	37.210	35.175	37.414	37.635	36.655	0.93	2.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	36.394	36.922	37.304	35.517	36.562	37.243	36.657	0.66	1.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	34.450	34.199	34.422	33.624	35.984	35.057	34.623	0.81	2.3
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	36.002	34.913	35.759	35.294	37.051	36.808	35.971	0.84	2.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	39.115	40.449	40.353	40.316	39.712	40.464	40.068	0.54	1.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	33.425	33.832	33.885	33.275	33.957	34.379	33.792	0.40	1.2
O ₈ CDF	69.648	70.994	70.389	64.640	74.417	72.053	70.357	3.3	4.6

附表 1-40 实验室 4 环境空气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	标准偏差 S_4 (ng)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0069	0.0068	0.0065	0.0057	0.0060	0.0069	0.0065	0.00051	7.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0292	0.0327	0.0291	0.0317	0.0297	0.0325	0.0308	0.0017	5.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0297	0.0307	0.0275	0.0294	0.0279	0.0286	0.0290	0.0012	4.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0346	0.0346	0.0323	0.0330	0.0339	0.0321	0.0334	0.0011	3.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0296	0.0320	0.0291	0.0331	0.0297	0.0309	0.0307	0.0016	5.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0466	0.0488	0.0465	0.0501	0.0455	0.0447	0.0470	0.0020	4.3
O ₈ CDD	0.0882	0.0960	0.0887	0.0939	0.0866	0.0913	0.0908	0.0036	4.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0107	0.0120	0.0117	0.0114	0.0116	0.0112	0.0114	0.00045	3.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0369	0.0384	0.0359	0.0368	0.0352	0.0376	0.0368	0.0011	3.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0340	0.0366	0.0344	0.0367	0.0340	0.0364	0.0354	0.0013	3.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0358	0.0418	0.0400	0.0433	0.0393	0.0403	0.0401	0.0025	6.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0350	0.0400	0.0370	0.0380	0.0387	0.0408	0.0383	0.0021	5.5

1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0304	0.0391	0.0345	0.0388	0.0352	0.0391	0.0362	0.0035	9.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0379	0.0417	0.0398	0.0405	0.0394	0.0403	0.0399	0.0013	3.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0663	0.0684	0.0656	0.0678	0.0663	0.0693	0.0673	0.0014	2.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0329	0.0445	0.0360	0.0452	0.0393	0.0430	0.0402	0.0050	12
O ₈ CDF	0.0927	0.1105	0.0983	0.1077	0.1039	0.1105	0.1039	0.0072	6.9

附表 1-41 实验室 4 环境空气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	标准偏差 S_4 (ng)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.169	0.153	0.176	0.157	0.166	0.164	0.164	0.0083	5.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.896	0.810	0.931	0.788	0.906	0.802	0.856	0.062	7.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.855	0.760	0.847	0.748	0.866	0.736	0.802	0.060	7.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.952	0.852	0.928	0.845	0.942	0.834	0.892	0.054	6.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.857	0.808	0.850	0.790	0.871	0.780	0.826	0.038	4.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.010	0.914	1.010	0.909	1.018	0.905	0.961	0.057	5.9
O ₈ CDD	1.895	1.773	1.929	1.718	1.901	1.761	1.830	0.089	4.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.219	0.187	0.208	0.188	0.212	0.182	0.199	0.016	7.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.955	0.836	0.939	0.798	0.917	0.851	0.883	0.063	7.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.932	0.839	0.888	0.815	0.891	0.850	0.869	0.042	4.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.005	0.903	0.987	0.882	0.991	0.888	0.943	0.057	6.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.975	0.878	0.966	0.867	0.957	0.869	0.919	0.052	5.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.829	0.806	0.895	0.844	0.814	0.960	0.858	0.059	6.9
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.011	0.942	0.986	0.894	1.006	0.923	0.960	0.048	5.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.187	1.129	1.247	1.103	1.229	1.111	1.168	0.062	5.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.985	0.931	1.000	0.991	0.908	0.999	0.969	0.039	4.1
O ₈ CDF	2.276	2.102	2.287	2.026	2.241	2.049	2.164	0.12	5.5

附表 1-42 实验室 4 无组织排放监控点空气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	标准偏差 S_4 (ng)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	7.047	6.434	6.982	6.649	6.944	6.684	6.790	0.24	3.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	34.376	32.597	34.842	34.615	35.730	33.376	34.256	1.1	3.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	36.226	32.868	36.203	36.339	36.315	33.076	35.171	1.7	4.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35.334	32.286	35.090	34.474	34.676	32.287	34.025	1.4	4.1

1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35.943	32.277	36.048	39.473	37.145	32.573	35.577	2.8	7.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	35.836	32.318	35.549	34.951	35.823	32.927	34.567	1.6	4.5
O ₈ CDD	73.652	66.019	74.777	67.224	72.529	66.186	70.065	4.0	5.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	6.884	6.410	7.007	6.739	7.141	6.730	6.819	0.25	3.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	34.431	31.852	34.540	35.666	35.882	33.980	34.392	1.4	4.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	33.904	29.792	34.335	30.604	34.263	35.198	33.016	2.2	6.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	37.749	33.586	37.871	33.983	37.760	33.227	35.696	2.3	6.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	35.929	32.547	36.047	34.513	36.152	32.239	34.571	1.8	5.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35.792	39.737	35.447	42.491	36.045	39.383	38.149	2.8	7.4
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	37.238	33.036	36.710	35.240	35.585	33.313	35.187	1.7	4.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	37.083	33.094	37.776	35.531	37.243	33.573	35.717	2.0	5.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	36.540	42.115	37.973	40.684	40.414	42.373	40.017	2.3	5.8
O ₈ CDF	80.214	77.237	80.963	80.618	78.169	77.540	79.124	1.7	2.1

附表 1-43 实验室 4 火化机有组织排放废气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	标准偏差 S_4 (ng)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0084	0.0075	0.0079	0.0083	0.0078	0.0064	0.0077	0.00073	9.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0386	0.0400	0.0408	0.0341	0.0403	0.0407	0.0391	0.0026	6.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0314	0.0361	0.0331	0.0374	0.0329	0.0296	0.0334	0.0029	8.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0374	0.0309	0.0324	0.0303	0.0376	0.0349	0.0339	0.0032	9.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0364	0.0337	0.0374	0.0378	0.0353	0.0357	0.0361	0.0015	4.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0518	0.0494	0.0585	0.0490	0.0568	0.0496	0.0525	0.0041	7.9
O ₈ CDD	0.0850	0.0829	0.0954	0.0953	0.0944	0.0959	0.0915	0.0059	6.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0253	0.0257	0.0237	0.0285	0.0239	0.0276	0.0258	0.0019	7.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0512	0.0469	0.0518	0.0454	0.0520	0.0459	0.0489	0.0031	6.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0486	0.0449	0.0537	0.0477	0.0526	0.0497	0.0495	0.0032	6.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0529	0.0432	0.0537	0.0507	0.0524	0.0459	0.0498	0.0043	8.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0498	0.0431	0.0525	0.0489	0.0494	0.0467	0.0484	0.0032	6.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0381	0.0339	0.0323	0.0391	0.0314	0.0366	0.0352	0.0032	9.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0507	0.0447	0.0511	0.0466	0.0496	0.0447	0.0479	0.0029	6.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0842	0.0821	0.0874	0.0849	0.0898	0.0804	0.0848	0.0034	4.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0385	0.0387	0.0437	0.0422	0.0462	0.0409	0.0417	0.0030	7.1
O ₈ CDF	0.0978	0.0863	0.0996	0.0953	0.1050	0.0832	0.0945	0.0083	8.8

附表 1-44 实验室 4 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	标准偏差 S_4 (ng)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.171	0.154	0.167	0.176	0.171	0.169	0.168	0.0075	4.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.874	0.882	0.934	0.873	0.916	0.858	0.890	0.029	3.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.902	0.880	0.848	0.919	0.922	0.889	0.893	0.028	3.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.981	0.919	0.901	0.994	0.993	0.954	0.957	0.040	4.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.885	0.854	0.845	0.991	0.927	0.898	0.900	0.054	6.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.404	1.381	1.277	1.410	1.360	1.371	1.367	0.048	3.5
O ₈ CDD	2.187	2.196	2.156	2.220	2.229	2.177	2.194	0.027	1.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.231	0.242	0.240	0.239	0.242	0.227	0.237	0.0063	2.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.996	0.920	0.952	0.938	0.984	0.909	0.950	0.035	3.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.951	1.017	1.023	0.856	1.013	0.888	0.958	0.072	7.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.060	1.039	1.001	1.045	1.137	1.034	1.053	0.046	4.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.098	1.043	0.977	1.042	1.088	1.005	1.042	0.047	4.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.981	0.920	1.034	0.966	0.945	1.068	0.986	0.056	5.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.234	1.193	1.128	1.199	1.345	1.207	1.218	0.072	5.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.572	1.605	1.429	1.581	1.546	1.555	1.548	0.062	4.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.093	1.054	0.923	0.988	1.068	0.963	1.015	0.067	6.6
O ₈ CDF	2.001	2.048	2.093	2.187	1.985	1.895	2.035	0.10	4.9

附表 1-45 实验室 4 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	标准偏差 S_4 (ng)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.212	6.292	6.484	6.450	6.455	6.574	6.411	0.13	2.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	30.670	31.546	32.401	32.376	32.925	32.436	32.059	0.81	2.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	30.539	31.570	31.277	31.664	32.437	32.377	31.644	0.71	2.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	30.976	32.553	32.345	32.155	33.149	32.720	32.316	0.74	2.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	30.692	32.009	31.911	31.498	32.692	32.039	31.807	0.67	2.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	31.487	34.532	34.168	34.049	33.643	33.928	33.635	1.1	3.2
O ₈ CDD	64.348	65.954	65.193	67.723	65.028	68.538	66.131	1.7	2.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	6.821	6.540	6.808	6.790	6.908	6.803	6.778	0.12	1.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	30.422	32.478	32.982	32.729	33.122	32.570	32.384	0.99	3.1

2,3,4,7,8-P ₅ CDF	30.824	31.054	28.619	32.741	32.488	32.750	31.413	1.6	5.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	31.621	33.433	33.157	34.244	34.073	34.831	33.560	1.1	3.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	31.612	33.411	32.822	34.134	33.523	34.329	33.305	0.99	3.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	36.475	39.752	40.782	38.792	37.444	38.034	38.547	1.6	4.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	31.572	32.097	34.489	33.721	32.439	33.961	33.047	1.2	3.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	36.324	39.129	38.029	38.453	38.284	39.159	38.230	1.0	2.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	37.850	39.211	39.164	39.800	39.313	40.549	39.315	0.89	2.3
O ₈ CDF	71.214	77.177	75.100	77.011	75.060	79.987	75.925	2.9	3.9

附表 1-46 实验室 5 环境空气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	标准偏差 S_5 (ng)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0055	0.0059	0.0057	0.0061	0.0054	0.0051	0.0056	0.00036	6.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0281	0.0331	0.0296	0.0338	0.0287	0.0304	0.0306	0.0023	7.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0251	0.0298	0.0282	0.0297	0.0265	0.0261	0.0276	0.0020	7.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0280	0.0323	0.0306	0.0321	0.0291	0.0302	0.0304	0.0017	5.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0281	0.0305	0.0315	0.0302	0.0328	0.0287	0.0303	0.0017	5.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0425	0.0455	0.0452	0.0457	0.0411	0.0366	0.0428	0.0035	8.3
O ₈ CDD	0.0831	0.0884	0.0816	0.0906	0.0769	0.0758	0.0827	0.0060	7.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0113	0.0113	0.0111	0.0118	0.0117	0.0116	0.0115	0.00027	2.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0343	0.0380	0.0350	0.0383	0.0329	0.0368	0.0359	0.0022	6.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0366	0.0421	0.0379	0.0395	0.0374	0.0385	0.0387	0.0019	5.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0377	0.0408	0.0391	0.0410	0.0385	0.0406	0.0396	0.0014	3.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0365	0.0377	0.0340	0.0363	0.0350	0.0371	0.0361	0.0014	3.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0285	0.0296	0.0291	0.0291	0.0280	0.0281	0.0287	0.00063	2.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0373	0.0418	0.0383	0.0406	0.0353	0.0374	0.0385	0.0024	6.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0635	0.0647	0.0621	0.0664	0.0644	0.0664	0.0646	0.0017	2.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0317	0.0369	0.0360	0.0338	0.0304	0.0305	0.0332	0.0028	8.4
O ₈ CDF	0.0790	0.0893	0.0791	0.0876	0.0837	0.0867	0.0842	0.0044	5.2

附表 1-47 实验室 5 环境空气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	标准偏差 S_5 (ng)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1579	0.1520	0.1493	0.1509	0.1618	0.1633	0.1559	0.0060	3.8

1,2,3,7,8-P ₃ CDD	0.8224	0.8273	0.7838	0.8063	0.7763	0.7984	0.8024	0.020	2.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.7833	0.7727	0.7174	0.7403	0.8027	0.7990	0.7692	0.034	4.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8177	0.8226	0.7994	0.8190	0.8612	0.8458	0.8276	0.022	2.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.7430	0.7856	0.7279	0.7676	0.8103	0.7815	0.7693	0.030	3.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.8932	0.8931	0.8687	0.8962	0.9386	0.9357	0.9043	0.027	3.0
O ₈ CDD	1.6527	1.5846	1.5839	1.5437	1.6855	1.6798	1.6217	0.059	3.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2046	0.1994	0.1933	0.1970	0.2079	0.1999	0.2004	0.0052	2.6
1,2,3,7,8-P ₃ CDF	0.8638	0.8614	0.8171	0.8518	0.8705	0.8893	0.8590	0.024	2.8
2,3,4,7,8-P ₃ CDF	0.8997	0.8869	0.8504	0.8616	0.9295	0.9236	0.8920	0.032	3.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.8851	0.8749	0.8356	0.8655	0.8955	0.9038	0.8767	0.024	2.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.8437	0.8464	0.7994	0.8330	0.8808	0.8663	0.8449	0.028	3.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.7917	0.7790	0.7554	0.7844	0.8405	0.8559	0.8012	0.039	4.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.8913	0.8900	0.8526	0.8856	0.9198	0.9396	0.8965	0.030	3.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.0586	1.0590	1.0039	1.0271	1.0860	1.0802	1.0525	0.032	3.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8485	0.8236	0.7624	0.7893	0.8461	0.8368	0.8178	0.035	4.2
O ₈ CDF	1.8105	1.7204	1.7308	1.7377	1.8746	1.8484	1.7871	0.066	3.7

附表 1-48 实验室 5 无组织排放监控点空气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	标准偏差 S_5 (ng)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.4528	6.9029	6.7912	6.8451	6.3900	6.5352	6.6529	0.22	3.3
1,2,3,7,8-P ₃ CDD	32.6681	34.6893	34.2015	33.7290	32.0000	33.2541	33.4237	1.0	3.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	31.1557	33.1695	32.3910	32.3060	30.6468	31.4061	31.8459	0.93	2.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	33.2799	35.6917	36.0024	35.4076	33.4232	34.2097	34.6691	1.2	3.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	31.9068	32.8850	35.9344	34.9067	32.6199	32.3469	33.4333	1.6	4.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	32.4761	35.0868	34.1354	35.7320	33.0490	33.6624	34.0236	1.2	3.6
O ₈ CDD	62.0939	66.6097	65.3961	66.0500	61.2943	64.0954	64.2566	2.2	3.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	6.6986	7.2033	7.0779	7.0367	6.7031	6.8791	6.9331	0.21	3.0
1,2,3,7,8-P ₃ CDF	32.2357	34.4165	34.0908	34.2454	32.0500	33.1090	33.3579	1.0	3.1
2,3,4,7,8-P ₃ CDF	32.1779	35.0666	34.0984	34.1633	32.6484	33.1308	33.5476	1.1	3.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	31.9339	33.8498	33.4139	33.3988	31.1399	32.3076	32.6740	1.0	3.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	31.2909	33.9406	32.6788	32.1886	30.4296	31.6117	32.0234	1.2	3.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	31.7479	33.3679	32.9186	32.5492	30.9266	31.9430	32.2422	0.88	2.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	31.9988	34.8506	33.8226	33.4331	32.2781	32.8815	33.2108	1.1	3.2

1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	32.1994	33.3265	33.3069	33.6671	31.6183	31.5848	32.6172	0.93	2.8
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	32.7159	33.8493	32.9841	33.7919	32.4418	33.0454	33.1381	0.57	1.7
O ₈ CDF	65.1151	69.8185	68.2220	71.4294	63.0351	67.8232	67.5739	3.1	4.5

附表 1-49 实验室 5 火化机有组织排放废气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	标准偏差 S_5 (ng)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0070	0.0072	0.0073	0.0067	0.0067	0.0075	0.0071	0.00033	4.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0322	0.0308	0.0340	0.0295	0.0310	0.0326	0.0317	0.0016	5.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0293	0.0293	0.0278	0.0291	0.0297	0.0306	0.0293	0.00091	3.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0294	0.0313	0.0337	0.0272	0.0308	0.0314	0.0306	0.0022	7.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0297	0.0284	0.0303	0.0269	0.0289	0.0320	0.0294	0.0017	5.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0475	0.0420	0.0461	0.0423	0.0491	0.0457	0.0455	0.0028	6.2
O ₈ CDD	0.0696	0.0668	0.0721	0.0692	0.0753	0.0699	0.0705	0.0029	4.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0251	0.0265	0.0279	0.0267	0.0270	0.0264	0.0266	0.00091	3.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0425	0.0426	0.0452	0.0410	0.0436	0.0436	0.0431	0.0014	3.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0502	0.0502	0.0463	0.0460	0.0496	0.0459	0.0480	0.0022	4.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0445	0.0465	0.0442	0.0427	0.0474	0.0464	0.0453	0.0018	3.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0407	0.0395	0.0429	0.0416	0.0433	0.0444	0.0421	0.0018	4.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0264	0.0287	0.0249	0.0289	0.0310	0.0271	0.0278	0.0022	7.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0442	0.0445	0.0431	0.0386	0.0427	0.0424	0.0426	0.0021	5.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0758	0.0792	0.0768	0.0708	0.0720	0.0716	0.0744	0.0034	4.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0292	0.0293	0.0319	0.0252	0.0302	0.0303	0.0294	0.0023	7.7
O ₈ CDF	0.0712	0.0716	0.0769	0.0638	0.0711	0.0745	0.0715	0.0044	6.2

附表 1-50 实验室 5 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	标准偏差 S_5 (ng)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1441	0.1406	0.1463	0.1471	0.1487	0.1500	0.1461	0.0034	2.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8062	0.8159	0.8283	0.8210	0.8255	0.8463	0.8239	0.013	1.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.7179	0.7252	0.7351	0.7563	0.7461	0.7787	0.7432	0.022	3.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8399	0.8347	0.8522	0.8147	0.8529	0.8439	0.8397	0.014	1.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.7772	0.7453	0.7985	0.7649	0.8075	0.7900	0.7806	0.023	2.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.1694	1.1743	1.2171	1.1903	1.1956	1.2352	1.1970	0.025	2.1

O ₈ CDD	1.7672	1.7075	1.7091	1.7114	1.7705	1.7920	1.7430	0.038	2.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2190	0.2182	0.2222	0.2256	0.2245	0.2320	0.2236	0.0051	2.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.7936	0.8189	0.8184	0.8181	0.8252	0.8482	0.8204	0.017	2.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9040	0.9106	0.9350	0.9246	0.9387	0.9682	0.9302	0.023	2.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.8482	0.8648	0.8919	0.8763	0.8779	0.9223	0.8802	0.025	2.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.8309	0.8160	0.8697	0.8639	0.8702	0.8926	0.8572	0.028	3.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.7352	0.7901	0.8201	0.8183	0.8077	0.8304	0.8003	0.035	4.3
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.0102	1.0060	1.0279	1.0261	1.0297	1.0687	1.0281	0.022	2.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.2087	1.2088	1.2300	1.2402	1.2675	1.2666	1.2370	0.026	2.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.7200	0.7174	0.7332	0.7417	0.7808	0.7801	0.7455	0.028	3.8
O ₈ CDF	1.6156	1.5656	1.5496	1.5119	1.5736	1.6192	1.5726	0.041	2.6

附表 1-51 实验室 5 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	标准偏差 S_5 (ng)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.2169	6.3912	6.2306	6.1708	6.1134	6.1997	6.2204	0.093	1.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	32.3600	32.9053	33.7087	32.0358	31.4759	32.0111	32.4161	0.79	2.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	30.7747	30.6017	30.7012	30.2088	30.4179	30.6614	30.5610	0.21	0.69
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	33.4316	33.1046	34.3788	32.9171	32.3730	32.3424	33.0913	0.76	2.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	33.2962	33.3298	35.4904	33.1337	32.2714	32.6720	33.3656	1.1	3.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34.8762	33.6005	35.0378	33.8512	33.2391	33.7409	34.0576	0.73	2.1
O ₈ CDD	61.1159	61.0450	62.2098	61.1614	60.2859	60.5673	61.0642	0.66	1.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.1241	7.0570	7.3635	7.0589	7.0328	6.9591	7.0992	0.14	2.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	32.5026	32.6662	32.6700	31.9922	32.3000	31.7494	32.3134	0.38	1.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	34.8469	35.5165	35.3713	34.1482	34.6498	34.3073	34.8067	0.55	1.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	32.7344	32.7921	33.1350	32.2531	32.3768	32.0771	32.5614	0.39	1.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	32.7222	33.0803	33.0649	32.1511	31.9356	32.3356	32.5483	0.48	1.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	32.6175	32.5548	33.4902	31.9617	31.9309	32.5022	32.5096	0.57	1.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	34.2272	34.2006	35.1864	33.5413	33.4929	34.1425	34.1318	0.61	1.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	34.1067	33.8818	33.6034	33.7484	33.5085	33.4422	33.7152	0.25	0.74
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	30.7467	30.6319	30.3495	30.4050	29.4753	30.1176	30.2877	0.46	1.5
O ₈ CDF	66.1811	67.0488	68.0843	66.4903	66.7298	66.8927	66.9045	0.65	1.0

附表 1-52 实验室 6 环境空气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	标准偏差 S_6 (ng)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0063	0.0043	0.0048	0.0053	0.0047	0.0047	0.0050	0.00071	14
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0252	0.0307	0.0266	0.0294	0.0353	0.0315	0.0298	0.0036	12
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0249	0.0290	0.0278	0.0285	0.0283	0.0279	0.0277	0.0015	5.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0307	0.0293	0.0333	0.0301	0.0316	0.0295	0.0308	0.0015	4.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0321	0.0323	0.0322	0.0320	0.0375	0.0324	0.0331	0.0022	6.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0416	0.0478	0.0443	0.0469	0.0480	0.0431	0.0453	0.0027	5.9
O ₈ CDD	0.0856	0.0888	0.0854	0.0882	0.0823	0.0849	0.0859	0.0024	2.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0121	0.0118	0.0112	0.0123	0.0118	0.0118	0.0118	0.00037	3.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0342	0.0355	0.0335	0.0362	0.0405	0.0377	0.0363	0.0025	7.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0384	0.0350	0.0360	0.0391	0.0343	0.0402	0.0372	0.0024	6.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0390	0.0373	0.0383	0.0380	0.0343	0.0354	0.0371	0.0018	4.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0373	0.0365	0.0365	0.0367	0.0365	0.0347	0.0364	0.00087	2.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0293	0.0297	0.0298	0.0316	0.0313	0.0287	0.0301	0.0011	3.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0381	0.0385	0.0375	0.0400	0.0360	0.0392	0.0382	0.0014	3.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0645	0.0719	0.0647	0.0706	0.0598	0.0628	0.0657	0.0046	7.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0327	0.0327	0.0330	0.0345	0.0312	0.0314	0.0326	0.0012	3.7
O ₈ CDF	0.0904	0.0927	0.0775	0.0925	0.0987	0.0870	0.0898	0.0071	7.9

附表 1-53 实验室 6 环境空气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	标准偏差 S_6 (ng)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1315	0.1328	0.1377	0.1348	0.1249	0.1338	0.1326	0.0043	3.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.7663	0.7844	0.7604	0.7839	0.7495	0.7475	0.7653	0.016	2.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.7726	0.7563	0.7441	0.7557	0.7801	0.7797	0.7648	0.015	1.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.7674	0.8017	0.8200	0.7717	0.8030	0.7647	0.7881	0.023	2.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8010	0.8130	0.8394	0.7373	0.8114	0.7886	0.7985	0.034	4.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.8561	0.8646	0.8539	0.8788	0.8598	0.8506	0.8606	0.010	1.2
O ₈ CDD	1.5856	1.5743	1.5579	1.5581	1.6149	1.6245	1.5859	0.028	1.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2065	0.2048	0.2040	0.2013	0.1978	0.1905	0.2008	0.0059	2.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8372	0.8129	0.8239	0.8043	0.8428	0.7979	0.8198	0.018	2.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.8357	0.8302	0.8169	0.8266	0.8367	0.8442	0.8317	0.0094	1.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.8279	0.8444	0.8341	0.8340	0.8093	0.8399	0.8316	0.012	1.5

1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.8423	0.8415	0.8132	0.8131	0.8278	0.8163	0.8257	0.014	1.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.7640	0.7656	0.7286	0.7688	0.7396	0.7081	0.7458	0.025	3.3
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.8343	0.8445	0.8439	0.8073	0.8368	0.8462	0.8355	0.015	1.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.0910	1.0740	1.0933	1.0926	1.0571	1.0740	1.0803	0.015	1.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8012	0.8096	0.7953	0.8293	0.7975	0.8036	0.8061	0.012	1.5
O ₈ CDF	1.7058	1.7232	1.6795	1.6947	1.6775	1.6790	1.6933	0.018	1.1

附表 1-54 实验室 6 无组织排放监控点空气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	标准偏差 S_6 (ng)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.6183	6.8169	6.6634	6.5462	6.8992	6.8056	6.7249	0.14	2.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	36.3958	38.4546	36.6845	38.2474	36.1841	37.6462	37.2688	0.98	2.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	32.8422	35.4537	31.9944	35.5981	32.7612	34.0276	33.7795	1.5	4.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	33.2502	34.1978	33.0948	33.3909	33.3613	36.5896	33.9808	1.3	3.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	33.3288	33.8725	32.7075	33.9021	32.6130	37.0268	33.9085	1.6	4.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	33.7195	34.8664	33.6119	34.8676	35.2010	35.3650	34.6052	0.75	2.2
O ₈ CDD	67.0565	68.7032	65.2334	67.0685	66.8532	69.5144	67.4049	1.5	2.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.8974	8.0121	8.0229	7.8848	8.1372	8.2215	8.0293	0.13	1.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	34.4751	36.0707	34.6610	35.6825	35.8760	36.9498	35.6192	0.92	2.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	33.4342	34.4501	32.6758	35.3539	33.3861	35.0556	34.0593	1.1	3.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	33.5354	34.8481	33.7060	35.0806	33.9117	35.4359	34.4196	0.80	2.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	33.7950	35.8101	32.5194	34.9799	33.2027	36.1607	34.4113	1.5	4.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	33.0739	34.1762	32.2132	32.8496	33.2178	35.4858	33.5028	1.2	3.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	34.0888	34.8016	33.2404	33.4751	34.0457	35.9778	34.2716	1.0	2.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	35.2535	34.7877	34.4933	34.3006	35.2513	37.5008	35.2645	1.2	3.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	34.1714	34.1900	32.9279	34.1054	33.3751	35.3085	34.0131	0.82	2.4
O ₈ CDF	64.6440	66.4535	63.0234	64.7999	66.9130	66.8176	65.4419	1.5	2.4

附表 1-55 实验室 6 火化机有组织排放废气低浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	标准偏差 S_6 (ng)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0081	0.0085	0.0083	0.0080	0.0079	0.0083	0.0082	0.00022	2.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0399	0.0383	0.0401	0.0403	0.0368	0.0387	0.0390	0.0014	3.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0330	0.0323	0.0357	0.0379	0.0326	0.0325	0.0340	0.0023	6.7

1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0349	0.0363	0.0345	0.0387	0.0323	0.0346	0.0352	0.0021	6.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0319	0.0302	0.0309	0.0398	0.0320	0.0326	0.0329	0.0035	11
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0515	0.0494	0.0565	0.0515	0.0507	0.0557	0.0526	0.0029	5.5
O ₈ CDD	0.0771	0.0753	0.0803	0.0887	0.0768	0.0827	0.0802	0.0050	6.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0342	0.0347	0.0348	0.0339	0.0338	0.0330	0.0341	0.00066	1.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0507	0.0497	0.0503	0.0517	0.0511	0.0491	0.0504	0.00094	1.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0484	0.0529	0.0517	0.0518	0.0578	0.0529	0.0526	0.0030	5.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0521	0.0500	0.0525	0.0540	0.0488	0.0515	0.0515	0.0019	3.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0478	0.0471	0.0471	0.0563	0.0503	0.0479	0.0494	0.0036	7.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0315	0.0332	0.0369	0.0387	0.0305	0.0316	0.0337	0.0033	9.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0456	0.0467	0.0470	0.0549	0.0468	0.0446	0.0476	0.0037	7.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0830	0.0811	0.0826	0.0878	0.0843	0.0836	0.0837	0.0023	2.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0360	0.0352	0.0365	0.0428	0.0363	0.0366	0.0372	0.0028	7.4
O ₈ CDF	0.0756	0.0715	0.0830	0.0925	0.0795	0.0800	0.0804	0.0072	8.9

附表 1-56 实验室 6 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	标准偏差 S_6 (ng)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1566	0.1642	0.1625	0.1578	0.1670	0.1585	0.1611	0.0041	2.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.9842	1.0055	0.8897	0.9586	0.9891	0.9486	0.9626	0.041	4.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8608	0.8820	0.8515	0.8465	0.9364	0.8767	0.8757	0.033	3.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.9610	0.9737	0.9213	0.9259	0.9968	0.9593	0.9563	0.029	3.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.9742	0.9923	0.9396	0.9375	1.0040	0.9638	0.9686	0.027	2.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.3202	1.4317	1.3454	1.3157	1.3682	1.4052	1.3644	0.047	3.4
O ₈ CDD	2.0219	2.1208	2.0866	1.9878	2.1610	2.0180	2.0660	0.068	3.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2742	0.2807	0.2787	0.2712	0.2998	0.2757	0.2801	0.010	3.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9714	1.0247	0.9428	0.9244	1.0045	0.9549	0.9705	0.038	3.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.0698	1.0334	1.0205	0.9950	1.0824	1.0094	1.0351	0.034	3.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.0284	1.0214	1.0464	0.9667	1.0709	1.0483	1.0304	0.036	3.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.0349	1.0198	1.0513	1.0109	1.0648	1.0133	1.0325	0.022	2.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.9205	0.9229	0.9204	0.9102	0.9439	0.9227	0.9234	0.011	1.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.1586	1.1570	1.1342	1.1670	1.2078	1.1335	1.1597	0.027	2.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.5892	1.5894	1.5683	1.5634	1.6503	1.5945	1.5925	0.031	1.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.9092	0.9362	0.9199	0.9185	0.9419	0.9344	0.9267	0.013	1.4

O ₈ CDF	1.6829	1.8076	1.6954	1.6945	1.8443	1.6922	1.7362	0.071	4.1
--------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	-------	-----

附表 1-57 实验室 6 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品精密度测试数据

测定结果 (ng)	平行样品编号						平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	标准偏差 S_6 (ng)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.5864	6.6728	6.5384	6.4571	6.6820	6.5995	6.5894	0.085	1.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	37.3941	35.4887	37.4049	40.0696	37.3060	37.2611	37.4874	1.5	3.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	34.8710	36.8310	35.2275	37.6462	36.5212	37.2841	36.3968	1.1	3.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	36.5742	36.7898	35.7795	40.1465	38.4141	35.4886	37.1988	1.8	4.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35.0155	34.8850	34.9915	37.7728	36.5310	35.7736	35.8282	1.1	3.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	37.3746	38.9000	37.1387	39.5819	38.6120	38.9579	38.4275	0.96	2.5
O ₈ CDD	69.1283	69.8840	68.1804	71.9883	70.7911	69.5439	69.9193	1.3	1.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	8.9979	9.2451	9.0032	9.3196	9.3141	9.0008	9.1468	0.16	1.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	37.9470	38.4702	39.1337	37.8657	38.0897	37.6682	38.1958	0.53	1.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	38.0263	38.0505	38.7522	38.9373	39.1954	38.2162	38.5297	0.50	1.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	35.8030	37.7761	36.1026	38.3505	36.0657	36.9408	36.8398	1.0	2.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	36.0307	38.8568	37.0464	39.0284	37.0684	37.4149	37.5743	1.2	3.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35.9948	36.5406	34.6467	37.7795	35.5042	36.2182	36.1140	1.0	2.9
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	35.5288	38.2985	36.0087	39.3179	36.9294	35.8466	36.9883	1.5	4.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	40.0000	42.5083	40.0637	42.6188	39.3606	41.2239	40.9626	1.4	3.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	35.0507	36.2057	35.4254	38.3774	35.7059	35.6152	36.0634	1.2	3.3
O ₈ CDF	71.2065	72.0107	71.7483	74.4090	72.9711	70.7744	72.1867	1.3	1.8

1.5 方法正确度测试数据

6 家验证实验室分别对环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气验证样品进行测试，每类样品包括低、中、高三个浓度水平。验证样品为添加了二噁英类工作溶液的实际样品提取液，每个浓度水平测定 6 个平行样（同方法精密度验证样品）；还包括未添加二噁英类工作溶液的实际样品提取液，每个浓度水平测定 2 个平行样。

按照方法验证方案，各验证实验室分别计算 6 个加标样品测定结果的平均值、2 个未加标样品测定结果的平均值、相对误差平均值和加标回收率平均值。测试数据见附表 1-58～附表 1-93。

附表 1-58 实验室 1 环境空气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_1$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_1$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_1$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0070	0.0038	0.0051	0.0059	0.0061	0.0061	0.0057	0.0057	0.0004	7.0	93.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0293	0.0279	0.0315	0.0312	0.0277	0.0277	0.0292	0.029	0.0018	4.2	95.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0270	0.0270	0.0266	0.0284	0.0286	0.0273	0.0275	0.029	0.0017	9.8	90.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0328	0.0263	0.0314	0.0327	0.0305	0.0297	0.0306	0.029	0.0031	3.8	96.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0296	0.0267	0.0321	0.0285	0.0263	0.0282	0.0286	0.029	0.0018	6.3	93.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0473	0.0438	0.0448	0.0486	0.0458	0.0451	0.0459	0.029	0.0176	1.0	99.0
O ₈ CDD	0.0796	0.0782	0.0960	0.0857	0.0852	0.0898	0.0858	0.057	0.0293	1.1	98.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0117	0.0158	0.0132	0.0105	0.0102	0.0137	0.0125	0.0057	0.0059	16	116
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0371	0.0358	0.0349	0.0363	0.0368	0.0366	0.0363	0.029	0.0092	5.2	94.8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0378	0.0353	0.0389	0.0376	0.0381	0.0489	0.0394	0.029	0.0093	5.2	105
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0377	0.0360	0.0409	0.0385	0.0410	0.0368	0.0385	0.029	0.0117	6.3	93.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0377	0.0377	0.0343	0.0379	0.0388	0.0362	0.0371	0.029	0.0094	3.1	96.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0290	0.0296	0.0309	0.0338	0.0267	0.0309	0.0302	0.029	0.0031	5.2	94.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0374	0.0340	0.0394	0.0400	0.0388	0.0379	0.0379	0.029	0.0107	4.9	95.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0623	0.0662	0.0716	0.0687	0.0622	0.0640	0.0658	0.029	0.0373	0.35	99.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0328	0.0281	0.0330	0.0309	0.0263	0.0285	0.0299	0.029	0.0050	13	87.1
O ₈ CDF	0.0900	0.0914	0.0867	0.0900	0.0765	0.0807	0.0859	0.057	0.0345	10	90.0

附表 1-59 实验室 1 环境空气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_1$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_1$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_1$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1635	0.1658	0.1941	0.1330	0.1355	0.1361	0.1547	0.16	0.0012	4.1	95.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8598	0.8313	0.9280	0.8449	0.7638	0.8860	0.8523	0.80	0.0155	4.6	105
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.7938	0.8251	0.9572	0.8190	0.7241	0.7742	0.8156	0.80	0.0125	0.39	100
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8957	0.9009	0.9228	0.8323	0.8101	0.8430	0.8675	0.80	0.0233	5.5	106
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8962	0.8760	0.9779	0.8487	0.7582	0.8103	0.8612	0.80	0.0211	5.0	105
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.9928	0.9825	1.0369	0.9161	0.9080	0.9749	0.9685	0.80	0.1053	7.9	108
O ₈ CDD	1.9866	1.8131	1.9280	1.7035	1.6144	1.8099	1.8093	1.6	0.1345	4.7	105
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2189	0.2172	0.2299	0.2199	0.2299	0.2356	0.2252	0.16	0.0425	14	114
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8886	0.9198	0.9194	0.8460	0.8418	0.9150	0.8884	0.80	0.0560	4.0	104
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9363	0.8809	0.7570	0.9368	1.1292	1.1451	0.9642	0.80	0.0714	12	112
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.9323	0.9724	1.0124	0.9977	0.6585	0.9347	0.9180	0.80	0.0907	3.4	103
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.9623	0.9752	1.0144	0.9039	0.9424	0.9594	0.9596	0.80	0.0848	9.4	109
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.9243	0.9156	1.0850	0.9432	0.8663	1.0749	0.9682	0.80	0.0081	20	120
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.9825	0.9177	1.0816	0.9509	1.0207	1.0586	1.0020	0.80	0.0968	13	113
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.1895	1.2034	1.2151	1.3399	1.2989	1.2518	1.2498	0.80	0.2886	20	120
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8671	0.8017	0.8785	0.8301	0.8134	0.8265	0.8362	0.80	0.0595	2.9	97.1
O ₈ CDF	1.8679	1.9008	2.1161	2.2702	2.2361	2.2989	2.1150	1.6	0.2725	15	115

附表 1-60 实验室 1 无组织排放监控点空气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_1$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_1$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_1$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	7.9817	6.0791	6.5221	6.4759	6.2682	6.4248	6.6253	7.2	0.0017	8.0	92.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	36.0484	33.1605	32.4602	35.0922	36.3191	32.7270	34.3012	36	0.0240	4.8	95.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	36.1295	32.5862	28.6516	32.7267	32.8582	35.4000	33.0587	36	0.0207	8.2	91.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	34.9556	32.0192	33.4575	35.4320	34.2200	34.5221	34.1011	36	0.0392	5.4	94.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	37.0997	26.0150	38.0773	40.9398	35.5890	34.3312	35.3420	36	0.0322	1.9	98.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	35.1872	34.0250	33.4897	34.6057	34.9465	32.7848	34.1732	36	0.1792	5.6	94.4
O ₈ CDD	70.8047	69.1422	70.1799	69.3634	70.4275	70.0192	69.9895	72	0.2416	3.1	96.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.5565	7.0808	7.4412	7.0738	7.1806	7.0778	7.2351	7.2	0.0657	0.42	99.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	34.2784	32.6793	31.2395	33.1867	33.1645	38.2518	33.8000	36	0.0967	6.4	93.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	33.6404	31.4224	28.8230	37.5326	31.9243	44.9011	34.7073	36	0.1196	3.9	96.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	33.9645	37.1000	34.3716	34.9247	35.1521	37.1342	35.4412	36	0.1692	2.0	98.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	34.3928	33.4101	33.6273	35.5127	35.6234	35.7765	34.7238	36	0.1408	3.9	96.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	37.1751	34.0883	47.3899	55.1333	44.7973	48.2783	44.4770	36	0.0116	24	124
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	34.9648	42.8743	35.4240	35.2546	40.5961	40.6422	38.2927	36	0.1575	5.9	106
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	33.0008	34.6251	33.8459	35.7405	34.8722	34.6616	34.4577	36	0.5153	5.7	94.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	37.2798	40.3857	27.6481	32.4616	33.0105	26.9820	32.9613	36	0.0988	8.7	91.3
O ₈ CDF	74.0189	75.2101	83.2906	84.8581	86.3357	83.5355	81.2082	72	0.4544	12	112

附表 1-61 实验室 1 火化机有组织排放废气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_1$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_1$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_1$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0098	0.0095	0.0092	0.0099	0.0096	0.0099	0.0097	0.0050	0.0039	16	116
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0355	0.0367	0.0364	0.0294	0.0332	0.0371	0.0347	0.025	0.0144	19	81.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0325	0.0334	0.0325	0.0273	0.0315	0.0336	0.0318	0.025	0.0080	4.8	95.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0323	0.0317	0.0335	0.0284	0.0320	0.0336	0.0319	0.025	0.0093	9.6	90.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0317	0.0334	0.0333	0.0293	0.0305	0.0311	0.0316	0.025	0.0095	12	88.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0513	0.0492	0.0511	0.0461	0.0496	0.0510	0.0497	0.025	0.0251	1.6	98.4
O ₈ CDD	0.0699	0.0728	0.0719	0.0656	0.0734	0.0704	0.0707	0.050	0.0248	8.2	91.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0295	0.0305	0.0297	0.0236	0.0285	0.0292	0.0285	0.0050	0.0237	4.0	96.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0487	0.0488	0.0489	0.0404	0.0485	0.0502	0.0476	0.025	0.0272	18	81.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0537	0.0544	0.0541	0.0421	0.0525	0.0543	0.0519	0.025	0.0288	7.6	92.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0487	0.0502	0.0508	0.0397	0.0471	0.0509	0.0479	0.025	0.0254	10	90.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0472	0.0496	0.0486	0.0395	0.0457	0.0470	0.0463	0.025	0.0229	6.4	93.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0244	0.0253	0.0257	0.0313	0.0228	0.0256	0.0259	0.025	0.0024	6.0	94.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0461	0.0434	0.0450	0.0400	0.0438	0.0458	0.0440	0.025	0.0216	10	89.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0821	0.0828	0.0816	0.0725	0.0813	0.0806	0.0802	0.025	0.0570	7.2	92.8
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0283	0.0297	0.0300	0.0317	0.0294	0.0317	0.0301	0.025	0.0078	11	89.2
O ₈ CDF	0.0646	0.0629	0.0697	0.0755	0.0664	0.0661	0.0675	0.050	0.0217	8.4	91.6

附表 1-62 实验室 1 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_1$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_1$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_1$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1780	0.1807	0.1785	0.1809	0.1856	0.1817	0.1809	0.16	0.0120	5.6	106
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8527	0.8243	0.8555	0.8562	0.8623	0.8719	0.8538	0.80	0.0465	0.91	101
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8129	0.7983	0.8359	0.8242	0.8462	0.8458	0.8272	0.80	0.0464	2.4	97.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.9412	0.8797	0.9366	0.8990	0.9401	0.9048	0.9169	0.80	0.0915	3.2	103
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8847	0.8307	0.9006	0.8953	0.9054	0.9122	0.8882	0.80	0.0595	3.6	104
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.3020	1.3146	1.3505	1.3196	1.3532	1.3396	1.3299	0.80	0.5049	3.1	103
O ₈ CDD	2.0811	2.1706	2.1900	2.0805	2.1423	2.2260	2.1484	1.6	0.4739	4.7	105
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2555	0.2538	0.2656	0.2554	0.2589	0.2577	0.2578	0.16	0.0861	7.3	107
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8900	0.8990	0.9174	0.9100	0.9252	0.9173	0.9098	0.80	0.1002	1.2	101
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9022	0.8780	0.8455	0.9127	0.8849	0.8610	0.8807	0.80	0.1537	9.1	90.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.9815	0.9912	0.9939	0.9673	1.0041	1.0046	0.9904	0.80	0.1828	0.95	101
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.9896	1.0068	1.0041	0.9840	1.0110	1.0038	0.9999	0.80	0.1787	2.7	103
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.8005	0.7823	0.8703	0.8193	0.8864	0.8506	0.8349	0.80	0.0110	3.0	103
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.0799	1.1066	1.1195	1.1105	1.1186	1.1089	1.1073	0.80	0.2891	2.3	102
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.4156	1.3934	1.4116	1.4248	1.4428	1.4302	1.4197	0.80	0.6305	1.4	98.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8330	0.7352	0.8606	0.8748	0.8860	0.8555	0.8409	0.80	0.0747	4.2	95.8
O ₈ CDF	1.8536	1.8411	1.9137	1.8369	1.8729	1.9453	1.8773	1.6	0.1484	8.1	108

附表 1-63 实验室 1 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_i$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_i$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_i$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	7.4078	8.0380	7.3987	7.5575	7.5850	7.6785	7.6109	6.8	0.1160	10	110
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	35.9720	38.3622	35.6279	37.0570	36.6572	36.4936	36.6950	34	0.3537	6.9	107
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	34.6207	37.2986	35.4716	35.1532	35.6487	35.0919	35.5475	34	0.2565	3.8	104
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35.9167	38.1513	35.3087	37.0033	35.0295	35.9275	36.2228	34	0.3770	5.4	105
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	37.4305	39.9892	37.2569	38.2437	36.5921	37.3350	37.8079	34	0.4219	10	110
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	37.2823	41.0978	37.5507	37.8575	37.3375	37.0501	38.0293	34	1.8148	6.5	107
O ₈ CDD	72.2366	78.4235	72.7472	73.5577	75.5972	75.0741	74.6061	68	1.7076	7.2	107
2,3,7,8-T ₄ CDF	8.0586	8.5822	8.0593	8.2379	8.2351	8.1021	8.2125	6.8	0.8251	8.6	109
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	36.6732	38.9920	36.7033	37.1666	36.9186	36.8468	37.2168	34	1.3444	5.5	106
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	38.2182	40.8843	38.0199	38.5007	37.9748	37.9535	38.5919	34	1.7049	8.5	108
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	36.5366	38.5931	36.1901	36.1090	35.7230	35.6126	36.4607	34	2.0924	1.1	101
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	36.9569	39.6526	37.4866	37.1000	37.4722	37.0467	37.6192	34	2.0896	4.5	104
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	36.3478	39.5408	35.0148	36.5288	36.9965	36.6474	36.8460	34	0.0917	8.1	108
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	35.9855	38.5582	35.5983	35.5743	36.4569	36.2111	36.3974	34	2.0309	1.1	101
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	38.7261	40.2218	38.8243	38.5955	38.3667	39.0838	38.9697	34	5.7400	2.3	97.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	36.2608	37.8860	36.1333	35.5961	35.5430	36.5034	36.3204	34	0.8119	4.4	104
O ₈ CDF	80.4428	88.2272	82.0986	82.0188	82.8218	83.2123	83.1369	68	2.4477	19	119

附表 1-64 实验室 2 环境空气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_2$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_2$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0069	0.0069	0.0077	0.0073	0.0068	0.0062	0.0070	0.0057	0.0003	18	118
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0348	0.0314	0.0350	0.0393	0.0348	0.0338	0.0349	0.029	0.0039	8.4	108
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0305	0.0298	0.0339	0.0321	0.0313	0.0294	0.0312	0.029	0.0018	2.8	103
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0342	0.0327	0.0335	0.0332	0.0311	0.0320	0.0328	0.029	0.0038	1.4	101
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0319	0.0309	0.0325	0.0335	0.0298	0.0291	0.0313	0.029	0.0029	0.70	99.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0468	0.0458	0.0451	0.0471	0.0462	0.0461	0.0462	0.029	0.0183	2.4	97.6
O ₈ CDD	0.0879	0.0867	0.0899	0.0879	0.0868	0.0869	0.0877	0.057	0.0333	4.7	95.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0129	0.0124	0.0137	0.0121	0.0135	0.0135	0.0130	0.0057	0.0067	11	111
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0424	0.0402	0.0401	0.0416	0.0386	0.0382	0.0402	0.029	0.0090	9.1	109
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0457	0.0439	0.0429	0.0442	0.0464	0.0425	0.0443	0.029	0.0126	11	111
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0435	0.0395	0.0447	0.0432	0.0430	0.0421	0.0427	0.029	0.0129	4.2	104
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0440	0.0424	0.0435	0.0424	0.0435	0.0416	0.0429	0.029	0.0116	9.4	109
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0347	0.0326	0.0351	0.0330	0.0320	0.0314	0.0331	0.029	0.0047	0.70	99.3
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0433	0.0424	0.0441	0.0443	0.0419	0.0397	0.0426	0.029	0.0122	6.3	106
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0689	0.0662	0.0698	0.0689	0.0689	0.0665	0.0682	0.029	0.0397	0.35	99.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0342	0.0324	0.0369	0.0341	0.0348	0.0328	0.0342	0.029	0.0059	1.0	99.0
O ₈ CDF	0.0839	0.0843	0.0940	0.0893	0.0854	0.0824	0.0866	0.057	0.0334	6.8	93.2

附表 1-65 实验室 2 环境空气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_2$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_2$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1696	0.1700	0.1604	0.1704	0.1791	0.1851	0.1724	0.16	0.0011	7.1	107
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8402	0.8496	0.8573	0.8273	0.9157	0.8950	0.8642	0.80	0.0153	6.1	106
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8248	0.8350	0.8047	0.8182	0.8522	0.8702	0.8342	0.80	0.0114	2.9	103
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8498	0.8691	0.8095	0.8549	0.9046	0.8713	0.8599	0.80	0.0246	4.4	104
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8760	0.8011	0.8549	0.8798	0.9218	0.8460	0.8633	0.80	0.0210	5.3	105
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.8811	0.9093	0.9163	0.9029	0.9416	0.9373	0.9148	0.80	0.1118	0.37	100
O ₈ CDD	1.7200	1.7573	1.7137	1.7388	1.7127	1.6991	1.7236	1.6	0.1395	1.0	99.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2103	0.2191	0.2137	0.2085	0.2242	0.2182	0.2157	0.16	0.0430	7.9	108
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9290	0.9565	0.9180	0.9240	0.9514	0.9698	0.9415	0.80	0.0663	9.4	109
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9865	1.0033	0.9725	0.9883	0.9913	1.0090	0.9918	0.80	0.1050	11	111
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.9326	0.9500	0.9177	0.9242	0.9716	0.9752	0.9452	0.80	0.1030	5.3	105
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.9609	1.0416	0.9849	0.9730	1.0182	1.0000	0.9964	0.80	0.0969	12	112
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.8500	0.8481	0.8457	0.8368	0.8806	0.8947	0.8593	0.80	0.0346	3.1	103
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.9472	0.9367	0.9034	0.9559	0.9202	0.9798	0.9405	0.80	0.1080	4.1	104
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.1182	1.1229	1.1430	1.1663	1.2093	1.1798	1.1566	0.80	0.3213	4.4	104
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8353	0.8624	0.8263	0.8395	0.8875	0.8644	0.8526	0.80	0.0517	0.11	100
O ₈ CDF	1.5804	1.7588	1.5884	1.6046	1.6169	1.7390	1.6480	1.6	0.2176	11	89.4

附表 1-66 实验室 2 无组织排放监控点空气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_2$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_2$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.7499	7.2551	6.8387	7.0155	6.8697	7.0379	6.9611	7.2	0.0019	3.3	96.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	36.2691	37.1500	34.5795	35.2546	35.4696	35.7165	35.7399	36	0.0246	0.79	99.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	34.3536	36.9608	34.2570	35.1136	34.1780	35.7105	35.0956	36	0.0189	2.6	97.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35.8032	36.5710	34.5631	35.2310	35.1618	36.8260	35.6927	36	0.0396	1.0	99.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	34.6381	37.1772	31.7651	34.9938	31.8598	35.9566	34.3984	36	0.0305	4.5	95.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34.0132	36.1712	35.1413	35.6037	35.2003	35.9234	35.3422	36	0.1792	2.3	97.7
O ₈ CDD	68.0400	71.3186	67.0126	68.3953	68.1310	70.4204	68.8863	72	0.2402	4.7	95.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.5542	7.4767	7.0052	7.4397	6.7909	7.3296	7.2661	7.2	0.0644	0.024	100
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	35.7175	37.4101	34.6721	31.9880	34.1861	32.6167	34.4318	36	0.1176	4.7	95.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	35.6153	35.9652	37.0854	30.9127	37.3612	30.7182	34.6097	36	0.1688	4.3	95.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	36.6309	35.9658	34.9843	32.3597	35.2272	32.7020	34.6450	36	0.1807	4.3	95.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	37.7488	37.8083	36.1582	33.5842	36.5916	34.5463	36.0729	36	0.1563	0.23	99.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35.3256	35.7278	35.5596	35.5737	34.4325	35.6080	35.3712	36	0.0192	1.8	98.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	35.9621	36.7770	35.4124	34.2308	35.9723	33.9197	35.3791	36	0.1656	2.2	97.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	36.7274	37.3990	34.9914	37.0962	35.4081	36.7935	36.4026	36	0.5537	0.42	99.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	34.3156	34.8310	34.3490	34.7256	34.7668	36.3220	34.8850	36	0.0875	3.3	96.7
O ₈ CDF	64.7700	66.3072	61.5392	62.0567	60.4368	63.4269	63.0895	72	0.4155	13	87.0

附表 1-67 实验室 2 火化机有组织排放废气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_2$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_2$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0080	0.0093	0.0101	0.0107	0.0077	0.0083	0.0090	0.0050	0.0030	20	120
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0353	0.0363	0.0455	0.0379	0.0410	0.0389	0.0392	0.025	0.0075	27	127
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0280	0.0301	0.0366	0.0306	0.0288	0.0318	0.0310	0.025	0.0041	7.6	108
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0308	0.0307	0.0379	0.0306	0.0304	0.0337	0.0324	0.025	0.0053	8.4	108
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0274	0.0287	0.0364	0.0289	0.0287	0.0308	0.0302	0.025	0.0046	2.4	102
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0451	0.0487	0.0634	0.0480	0.0477	0.0518	0.0508	0.025	0.0227	12	112
O ₈ CDD	0.0676	0.0706	0.0882	0.0702	0.0716	0.0708	0.0732	0.050	0.0196	7.2	107
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0275	0.0280	0.0336	0.0287	0.0273	0.0265	0.0286	0.0050	0.0239	6.0	94.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0463	0.0473	0.0562	0.0498	0.0486	0.0496	0.0496	0.025	0.0204	17	117
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0541	0.0536	0.0625	0.0566	0.0551	0.0554	0.0562	0.025	0.0262	20	120
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0437	0.0486	0.0563	0.0482	0.0470	0.0486	0.0487	0.025	0.0206	12	112
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0467	0.0478	0.0571	0.0470	0.0493	0.0502	0.0497	0.025	0.0200	19	119
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0295	0.0315	0.0395	0.0311	0.0290	0.0336	0.0324	0.025	0.0023	20	120
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0424	0.0438	0.0521	0.0450	0.0446	0.0458	0.0456	0.025	0.0176	12	112
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0736	0.0805	0.0886	0.0785	0.0827	0.0804	0.0807	0.025	0.0535	8.8	109
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0300	0.0323	0.0383	0.0319	0.0315	0.0336	0.0329	0.025	0.0063	6.4	106
O ₈ CDF	0.0593	0.0601	0.0695	0.0608	0.0638	0.0643	0.0630	0.050	0.0180	10	90.0

附表 1-68 实验室 2 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_2$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_2$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1764	0.1697	0.1726	0.1847	0.1808	0.1744	0.1764	0.16	0.0117	2.9	103
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8858	0.8618	0.9054	0.8489	0.9007	0.8923	0.8825	0.80	0.0529	3.7	104
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8438	0.8296	0.8354	0.8106	0.8389	0.8222	0.8301	0.80	0.0519	2.7	97.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8812	0.8952	0.8996	0.8926	0.9013	0.9153	0.8975	0.80	0.0981	0.075	99.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0319	0.0309	0.0325	0.0335	0.0298	0.0291	0.0313	0.80	0.0029	2.7	97.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0468	0.0458	0.0451	0.0471	0.0462	0.0461	0.0462	0.80	0.0183	1.8	102
O ₈ CDD	0.0879	0.0867	0.0899	0.0879	0.0868	0.0869	0.0877	1.6	0.0333	3.2	96.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2642	0.2529	0.2490	0.2526	0.2510	0.2508	0.2534	0.16	0.0824	6.9	107
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9383	0.8906	0.9388	0.9094	0.9483	0.9539	0.9299	0.80	0.1087	2.6	103
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.0611	1.0814	1.0339	1.0166	1.0634	1.0759	1.0554	0.80	0.1984	7.1	107
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.0188	0.9661	1.0110	1.0053	1.0094	0.9792	0.9983	0.80	0.1839	1.8	102
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.0428	1.0333	1.0612	1.0100	1.0479	1.0407	1.0393	0.80	0.1903	6.1	106
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.9100	0.8688	0.8892	0.8675	0.9017	0.8641	0.8836	0.80	0.0275	7.0	107
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.1113	1.1015	1.1196	1.0971	1.1240	1.0347	1.0980	0.80	0.3076	1.2	98.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.4637	1.4671	1.4833	1.4722	1.4920	1.4747	1.4755	0.80	0.6909	1.9	98.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8553	0.8523	0.8637	0.8343	0.8473	0.8482	0.8502	0.80	0.0844	4.3	95.7
O ₈ CDF	1.5056	1.5031	1.5013	1.4228	1.5019	1.5094	1.4907	1.6	0.1314	15	85.0

附表 1-69 实验室 2 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_2$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_2$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_2$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.8077	6.7757	6.9409	6.8352	6.8552	6.8172	6.8387	6.8	0.1149	1.1	98.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	32.8349	33.8772	34.6681	34.0683	34.5693	32.7467	33.7941	34	0.3802	1.7	98.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	32.4216	32.9101	33.4460	33.0071	32.4434	32.9404	32.8614	34	0.2560	4.1	95.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	34.0171	33.7196	33.4196	33.5600	33.1198	33.2675	33.5173	34	0.3880	2.6	97.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	32.9858	32.5540	32.5542	32.5429	32.9964	32.7173	32.7251	34	0.3729	4.8	95.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	35.1827	35.9835	36.7568	36.2058	33.6622	34.0455	35.3061	34	1.8263	1.5	98.5
O ₈ CDD	65.2442	66.7316	66.7324	65.1319	65.8109	67.6668	66.2196	68	1.6940	5.1	94.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.6293	7.7378	8.1004	7.8081	7.8081	7.6537	7.7896	6.8	0.7690	3.2	103
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	31.9973	30.2981	30.2531	31.4478	32.3044	31.0606	31.2269	34	1.3498	12	87.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	31.2881	30.1424	30.3856	32.1272	33.1326	30.4994	31.2626	34	1.8571	14	86.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	33.3261	31.9566	33.4617	33.2544	33.9431	33.4688	33.2351	34	2.0757	8.4	91.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	34.9642	34.3049	34.2076	34.5769	35.9251	34.8377	34.8027	34	2.2286	4.2	95.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	33.3392	34.4309	35.5792	34.9641	33.4123	33.3381	34.1773	34	0.5548	1.1	98.9
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	34.1498	33.5779	35.2946	34.1291	33.9447	33.5215	34.1029	34	2.0394	5.7	94.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	38.0673	39.5693	39.2742	40.1560	40.3652	39.8788	39.5518	34	5.9388	1.1	98.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	33.0680	34.2644	33.0238	33.9850	32.4356	33.8699	33.4411	34	0.8624	4.2	95.8
O ₈ CDF	58.6222	61.0587	61.2323	59.7397	59.7744	60.9560	60.2306	68	1.9440	14	85.7

附表 1-70 实验室 3 环境空气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_3$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_3$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0071	0.0063	0.0068	0.0070	0.0066	0.0062	0.0067	0.0057	0.0015	8.8	91.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0392	0.0407	0.0416	0.0434	0.0414	0.0399	0.0410	0.029	0.0069	19	119
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0332	0.0328	0.0358	0.0404	0.0343	0.0353	0.0353	0.029	0.0047	7.0	107
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0323	0.0339	0.0388	0.0424	0.0350	0.0363	0.0365	0.029	0.0061	6.3	106
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0323	0.0364	0.0390	0.0413	0.0385	0.0381	0.0376	0.029	0.0054	13	113
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0546	0.0550	0.0583	0.0642	0.0563	0.0551	0.0573	0.029	0.0273	4.9	105
O ₈ CDD	0.0880	0.0926	0.1023	0.1147	0.0956	0.0937	0.0978	0.057	0.0420	2.3	97.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0143	0.0173	0.0178	0.0160	0.0156	0.0166	0.0163	0.0057	0.0103	5.3	105
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0409	0.0444	0.0464	0.0463	0.0445	0.0420	0.0441	0.029	0.0131	8.4	108
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0437	0.0468	0.0511	0.0514	0.0482	0.0481	0.0482	0.029	0.0163	12	112
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0388	0.0398	0.0436	0.0471	0.0428	0.0429	0.0425	0.029	0.0143	1.4	98.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0356	0.0396	0.0409	0.0433	0.0408	0.0407	0.0402	0.029	0.0117	0.35	99.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0297	0.0300	0.0349	0.0358	0.0331	0.0344	0.0330	0.029	0.0059	5.2	94.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0375	0.0390	0.0420	0.0462	0.0410	0.0410	0.0411	0.029	0.0134	3.1	96.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0804	0.0788	0.0894	0.0896	0.0850	0.0847	0.0847	0.029	0.0540	7.3	107
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0384	0.0389	0.0401	0.0450	0.0370	0.0385	0.0397	0.029	0.0084	9.4	109
O ₈ CDF	0.0786	0.0876	0.1011	0.1077	0.0963	0.0974	0.0948	0.057	0.0422	7.9	92.1

附表 1-71 实验室 3 环境空气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_3$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_3$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.144	0.140	0.155	0.159	0.147	0.148	0.149	0.16	0.003	8.8	91.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.763	0.756	0.878	0.866	0.856	0.906	0.838	0.80	0.016	2.7	103
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.784	0.746	0.849	0.863	0.829	0.936	0.835	0.80	0.013	2.7	103
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.750	0.753	0.887	0.893	0.879	0.923	0.848	0.80	0.022	3.2	103
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.778	0.771	0.898	0.903	0.878	0.958	0.864	0.80	0.017	5.9	106
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.877	0.885	0.964	0.955	0.874	0.917	0.912	0.80	0.105	0.88	101
O ₈ CDD	1.557	1.593	1.759	1.750	1.819	1.973	1.742	1.6	0.128	0.87	101
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.187	0.186	0.221	0.220	0.215	0.249	0.213	0.16	0.035	11	111
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.808	0.791	0.933	0.903	1.025	1.123	0.931	0.80	0.053	9.7	110
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.827	0.821	0.983	0.962	1.002	1.061	0.943	0.80	0.079	8.0	108
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.816	0.823	0.933	0.924	1.133	1.158	0.965	0.80	0.088	9.6	110
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.811	0.819	0.930	0.912	0.995	1.116	0.931	0.80	0.078	6.6	107
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.737	0.748	0.845	0.819	0.902	1.057	0.851	0.80	0.013	4.7	105
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.826	0.802	0.904	0.885	0.955	0.997	0.895	0.80	0.090	0.63	101
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.045	1.045	1.188	1.203	1.082	1.334	1.150	0.80	0.305	5.6	106
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.783	0.778	0.874	0.876	0.913	0.973	0.866	0.80	0.050	2.0	102
O ₈ CDF	1.451	1.472	1.811	1.792	1.728	1.678	1.655	1.6	0.206	9.4	90.6

附表 1-72 实验室 3 无组织排放监控点空气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_3$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_3$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.942	6.930	6.971	6.962	6.886	7.160	6.975	7.2	0.008	3.2	96.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	37.785	37.873	37.482	37.854	38.678	39.286	38.160	36	0.036	5.9	106
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	38.263	38.183	37.113	39.501	38.248	40.064	38.562	36	0.025	7.0	107
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	38.391	37.957	39.083	38.672	38.011	39.532	38.608	36	0.044	7.1	107
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	38.866	38.239	38.979	39.537	38.606	39.977	39.034	36	0.036	8.3	108
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	36.748	37.782	37.495	36.689	36.981	37.343	37.173	36	0.190	2.7	103
O ₈ CDD	72.542	71.531	71.702	72.215	71.188	74.336	72.252	72	0.259	0.0097	100
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.856	7.795	8.021	7.863	7.918	8.196	7.942	7.2	0.073	9.3	109
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	39.497	38.937	39.904	40.092	39.578	40.764	39.795	36	0.120	10	110
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	39.922	40.416	39.650	40.230	39.148	41.981	40.225	36	0.158	11	111
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	38.151	37.856	37.207	37.666	38.052	39.881	38.136	36	0.188	5.4	105
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	37.951	37.954	38.143	38.559	37.550	40.667	38.471	36	0.148	6.5	106
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	37.480	36.116	36.887	36.648	36.243	37.490	36.811	36	0.020	2.2	102
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	37.328	36.831	37.409	38.009	36.472	38.981	37.505	36	0.171	3.7	104
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	37.897	39.165	38.376	37.933	38.956	39.349	38.613	36	0.570	5.7	106
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	35.778	36.706	36.602	36.850	36.233	37.747	36.653	36	0.093	1.6	102
O ₈ CDF	73.377	72.628	72.908	73.463	72.935	78.372	73.947	72	0.474	2.0	102

附表 1-73 实验室 3 火化机有组织排放废气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_3$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_3$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0093	0.0081	0.0082	0.0090	0.0082	0.0079	0.0085	0.0050	0.0037	4.0	96.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0428	0.0398	0.0331	0.0346	0.0392	0.0381	0.0379	0.025	0.0135	2.4	97.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0349	0.0328	0.0289	0.0305	0.0382	0.0314	0.0328	0.025	0.0075	1.2	101
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0354	0.0363	0.0314	0.0289	0.0403	0.0324	0.0341	0.025	0.0095	1.6	98.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0352	0.0332	0.0297	0.0286	0.0408	0.0348	0.0337	0.025	0.0085	0.80	101
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0518	0.0511	0.0477	0.0477	0.0612	0.0516	0.0519	0.025	0.0275	2.4	97.6
O ₈ CDD	0.0730	0.0731	0.0716	0.0714	0.0947	0.0767	0.0768	0.050	0.0354	17	82.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0271	0.0273	0.0243	0.0260	0.0255	0.0262	0.0261	0.0050	0.0218	14	86.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0563	0.0489	0.0425	0.0454	0.0511	0.0479	0.0487	0.025	0.0276	16	84.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0623	0.0562	0.0502	0.0525	0.0607	0.0543	0.0560	0.025	0.0337	11	89.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0512	0.0480	0.0446	0.0455	0.0566	0.0480	0.0490	0.025	0.0246	2.4	97.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0506	0.0464	0.0417	0.0446	0.0531	0.0453	0.0470	0.025	0.0226	2.4	97.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0345	0.0330	0.0298	0.0299	0.0389	0.0301	0.0327	0.025	0.0087	4.0	96.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0466	0.0452	0.0416	0.0411	0.0523	0.0425	0.0449	0.025	0.0199	0	100
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0872	0.0862	0.0805	0.0812	0.0913	0.0854	0.0853	0.025	0.0608	2.0	98.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0336	0.0328	0.0305	0.0315	0.0405	0.0333	0.0337	0.025	0.0099	4.8	95.2
O ₈ CDF	0.0709	0.0758	0.0766	0.0769	0.0953	0.0786	0.0790	0.050	0.0287	0.60	101

附表 1-74 实验室 3 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_3$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_3$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.145	0.158	0.154	0.156	0.151	0.154	0.153	0.16	0.010	11	89.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.932	0.898	0.877	0.918	0.909	0.887	0.904	0.80	0.059	5.6	106
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.885	0.878	0.898	0.945	0.874	0.877	0.893	0.80	0.058	4.4	104
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.922	0.968	0.947	1.043	0.953	0.944	0.963	0.80	0.111	6.5	107
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.882	0.963	0.942	1.030	0.918	0.907	0.940	0.80	0.070	8.7	109
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.365	1.325	1.320	1.494	1.321	1.353	1.363	0.80	0.531	4.0	104
O ₈ CDD	2.077	2.053	2.077	2.502	2.063	2.065	2.140	1.6	0.504	2.3	102
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.248	0.244	0.239	0.249	0.243	0.236	0.243	0.16	0.099	10	90.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.928	0.948	0.919	0.945	0.932	0.938	0.935	0.80	0.114	2.6	103
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.046	1.059	1.045	1.053	1.024	1.004	1.039	0.80	0.210	3.6	104
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.999	1.021	1.018	1.058	1.009	0.983	1.015	0.80	0.197	2.2	102
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.021	0.995	0.981	1.088	0.982	0.998	1.011	0.80	0.197	1.7	102
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.871	0.902	0.887	0.938	0.900	0.880	0.896	0.80	0.029	8.4	108
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.099	1.106	1.099	1.140	1.120	1.100	1.111	0.80	0.331	2.5	97.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.522	1.510	1.561	1.582	1.546	1.562	1.547	0.80	0.735	1.5	102
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.881	0.876	0.876	0.965	0.881	0.894	0.896	0.80	0.093	0.38	100
O ₈ CDF	1.698	1.706	1.686	1.919	1.710	1.707	1.738	1.6	0.187	3.1	96.9

附表 1-75 实验室 3 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_3$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_3$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_3$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.652	6.399	6.546	6.578	6.363	6.524	6.510	6.8	0.102	5.8	94.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	35.326	35.693	34.556	35.319	35.235	35.730	35.310	34	0.383	2.7	103
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	35.482	34.712	34.765	34.255	35.859	35.855	35.155	34	0.277	2.6	103
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35.912	36.456	35.679	35.027	35.545	36.168	35.798	34	0.419	4.1	104
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35.614	36.907	35.780	36.029	35.736	37.137	36.201	34	0.424	5.2	105
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	36.985	37.231	36.118	36.838	37.567	36.370	36.852	34	1.847	3.0	103
O ₈ CDD	68.569	69.353	68.911	66.349	69.943	70.196	68.887	68	1.740	1.3	98.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	8.025	7.923	7.971	7.607	7.839	8.133	7.916	6.8	0.747	5.4	105
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	36.255	36.573	36.636	35.318	37.045	36.951	36.463	34	1.396	3.1	103
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	38.613	39.345	39.682	37.470	39.162	40.749	39.170	34	1.919	9.6	110
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	36.287	36.209	37.210	35.175	37.414	37.635	36.655	34	2.109	1.6	102
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	36.394	36.922	37.304	35.517	36.562	37.243	36.657	34	2.103	1.6	102
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	34.450	34.199	34.422	33.624	35.984	35.057	34.623	34	0.540	0.24	100
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	36.002	34.913	35.759	35.294	37.051	36.808	35.971	34	2.068	0.29	99.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	39.115	40.449	40.353	40.316	39.712	40.464	40.068	34	6.372	0.89	99.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	33.425	33.832	33.885	33.275	33.957	34.379	33.792	34	0.882	3.2	96.8
O ₈ CDF	69.648	70.994	70.389	64.640	74.417	72.053	70.357	68	2.336	0.031	100

附表 1-76 实验室 4 环境空气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_4$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_4$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0069	0.0068	0.0065	0.0057	0.0060	0.0069	0.0065	0.0057	0.0014	11	89.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0292	0.0327	0.0291	0.0317	0.0297	0.0325	0.0308	0.029	0.0049	9.4	90.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0297	0.0307	0.0275	0.0294	0.0279	0.0286	0.0290	0.029	0.0036	11	88.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0346	0.0346	0.0323	0.0330	0.0339	0.0321	0.0334	0.029	0.0047	0.35	100
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0296	0.0320	0.0291	0.0331	0.0297	0.0309	0.0307	0.029	0.0036	5.2	94.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0466	0.0488	0.0465	0.0501	0.0455	0.0447	0.0470	0.029	0.0160	8.4	108
O ₈ CDD	0.0882	0.0960	0.0887	0.0939	0.0866	0.0913	0.0908	0.057	0.0358	3.7	96.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0107	0.0120	0.0117	0.0114	0.0116	0.0112	0.0114	0.0057	0.0059	3.5	96.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0369	0.0384	0.0359	0.0368	0.0352	0.0376	0.0368	0.029	0.0098	5.6	94.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0340	0.0366	0.0344	0.0367	0.0340	0.0364	0.0354	0.029	0.0107	14	86.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0358	0.0418	0.0400	0.0433	0.0393	0.0403	0.0401	0.029	0.0122	2.4	97.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0350	0.0400	0.0370	0.0380	0.0387	0.0408	0.0383	0.029	0.0106	3.1	96.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0304	0.0391	0.0345	0.0388	0.0352	0.0391	0.0362	0.029	0.0101	8.7	91.3
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0379	0.0417	0.0398	0.0405	0.0394	0.0403	0.0399	0.029	0.0076	13	113
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0663	0.0684	0.0656	0.0678	0.0663	0.0693	0.0673	0.029	0.0345	15	115
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0329	0.0445	0.0360	0.0452	0.0393	0.0430	0.0402	0.029	0.0083	12	112
O ₈ CDF	0.0927	0.1105	0.0983	0.1077	0.1039	0.1105	0.1039	0.057	0.0493	4.4	95.6

附表 1-77 实验室 4 环境空气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_4$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_4$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.169	0.153	0.176	0.157	0.166	0.164	0.164	0.16	0.002	1.3	101
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.896	0.810	0.931	0.788	0.906	0.802	0.856	0.80	0.014	5.2	105
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.855	0.760	0.847	0.748	0.866	0.736	0.802	0.80	0.011	1.1	98.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.952	0.852	0.928	0.845	0.942	0.834	0.892	0.80	0.023	8.6	109
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.857	0.808	0.850	0.790	0.871	0.780	0.826	0.80	0.013	1.6	102
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.010	0.914	1.010	0.909	1.018	0.905	0.961	0.80	0.107	6.7	107
O ₈ CDD	1.895	1.773	1.929	1.718	1.901	1.761	1.830	1.6	0.142	5.5	106
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.219	0.187	0.208	0.188	0.212	0.182	0.199	0.16	0.036	1.9	102
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.955	0.836	0.939	0.798	0.917	0.851	0.883	0.80	0.065	2.3	102
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.932	0.839	0.888	0.815	0.891	0.850	0.869	0.80	0.088	2.4	97.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.005	0.903	0.987	0.882	0.991	0.888	0.943	0.80	0.101	5.2	105
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.975	0.878	0.966	0.867	0.957	0.869	0.919	0.80	0.088	3.9	104
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.829	0.806	0.895	0.844	0.814	0.960	0.858	0.80	0.029	3.6	104
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.011	0.942	0.986	0.894	1.006	0.923	0.960	0.80	0.089	8.9	109
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.187	1.129	1.247	1.103	1.229	1.111	1.168	0.80	0.314	6.7	107
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.985	0.931	1.000	0.991	0.908	0.999	0.969	0.80	0.047	15	115
O ₈ CDF	2.276	2.102	2.287	2.026	2.241	2.049	2.164	1.6	0.287	17	117

附表 1-78 实验室 4 无组织排放监控点空气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_4$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_4$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	7.047	6.434	6.982	6.649	6.944	6.684	6.790	7.2	0.004	5.8	94.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	34.376	32.597	34.842	34.615	35.730	33.376	34.256	36	0.020	4.9	95.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	36.226	32.868	36.203	36.339	36.315	33.076	35.171	36	0.016	2.3	97.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35.334	32.286	35.090	34.474	34.676	32.287	34.025	36	0.037	5.6	94.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35.943	32.277	36.048	39.473	37.145	32.573	35.577	36	0.027	1.3	98.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	35.836	32.318	35.549	34.951	35.823	32.927	34.567	36	0.181	4.5	95.5
O ₈ CDD	73.652	66.019	74.777	67.224	72.529	66.186	70.065	72	0.244	3.0	97.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	6.884	6.410	7.007	6.739	7.141	6.730	6.819	7.2	0.055	6.1	93.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	34.431	31.852	34.540	35.666	35.882	33.980	34.392	36	0.099	4.7	95.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	33.904	29.792	34.335	30.604	34.263	35.198	33.016	36	0.093	8.5	91.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	37.749	33.586	37.871	33.983	37.760	33.227	35.696	36	0.176	1.3	98.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	35.929	32.547	36.047	34.513	36.152	32.239	34.571	36	0.137	4.4	95.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35.792	39.737	35.447	42.491	36.045	39.383	38.149	36	0.031	5.9	106
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	37.238	33.036	36.710	35.240	35.585	33.313	35.187	36	0.155	2.7	97.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	37.083	33.094	37.776	35.531	37.243	33.573	35.717	36	0.525	2.2	97.8
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	36.540	42.115	37.973	40.684	40.414	42.373	40.017	36	0.099	11	111
O ₈ CDF	80.214	77.237	80.963	80.618	78.169	77.540	79.124	72	0.503	9.2	109

附表 1-79 实验室 4 火化机有组织排放废气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_4$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_4$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0084	0.0075	0.0079	0.0083	0.0078	0.0064	0.0077	0.0050	0.0034	14	86.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0386	0.0400	0.0408	0.0341	0.0403	0.0407	0.0391	0.025	0.0128	5.2	105
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0314	0.0361	0.0331	0.0374	0.0329	0.0296	0.0334	0.025	0.0113	12	88.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0374	0.0309	0.0324	0.0303	0.0376	0.0349	0.0339	0.025	0.0112	9.2	90.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0364	0.0337	0.0374	0.0378	0.0353	0.0357	0.0361	0.025	0.0117	2.4	97.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0518	0.0494	0.0585	0.0490	0.0568	0.0496	0.0525	0.025	0.0282	2.8	97.2
O ₈ CDD	0.0850	0.0829	0.0954	0.0953	0.0944	0.0959	0.0915	0.050	0.0406	1.8	102
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0253	0.0257	0.0237	0.0285	0.0239	0.0276	0.0258	0.0050	0.0207	2.0	102
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0512	0.0469	0.0518	0.0454	0.0520	0.0459	0.0489	0.025	0.0268	12	88.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0486	0.0449	0.0537	0.0477	0.0526	0.0497	0.0495	0.025	0.0256	4.4	95.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0529	0.0432	0.0537	0.0507	0.0524	0.0459	0.0498	0.025	0.0251	1.2	98.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0498	0.0431	0.0525	0.0489	0.0494	0.0467	0.0484	0.025	0.0236	0.80	99.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0381	0.0339	0.0323	0.0391	0.0314	0.0366	0.0352	0.025	0.0084	7.2	107
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0507	0.0447	0.0511	0.0466	0.0496	0.0447	0.0479	0.025	0.0223	2.4	102
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0842	0.0821	0.0874	0.0849	0.0898	0.0804	0.0848	0.025	0.0608	4.0	96.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0385	0.0387	0.0437	0.0422	0.0462	0.0409	0.0417	0.025	0.0184	6.8	93.2
O ₈ CDF	0.0978	0.0863	0.0996	0.0953	0.1050	0.0832	0.0945	0.050	0.0531	17	82.8

附表 1-80 实验室 4 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_4$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_4$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.171	0.154	0.167	0.176	0.171	0.169	0.168	0.16	0.007	0.63	101
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.874	0.882	0.934	0.873	0.916	0.858	0.890	0.80	0.045	5.6	106
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.902	0.880	0.848	0.919	0.922	0.889	0.893	0.80	0.048	5.6	106
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.981	0.919	0.901	0.994	0.993	0.954	0.957	0.80	0.095	7.7	108
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.885	0.854	0.845	0.991	0.927	0.898	0.900	0.80	0.058	5.2	105
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.404	1.381	1.277	1.410	1.360	1.371	1.367	0.80	0.483	11	111
O ₈ CDD	2.187	2.196	2.156	2.220	2.229	2.177	2.194	1.6	0.459	8.4	108
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.231	0.242	0.240	0.239	0.242	0.227	0.237	0.16	0.068	5.6	106
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.996	0.920	0.952	0.938	0.984	0.909	0.950	0.80	0.094	7.0	107
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.951	1.017	1.023	0.856	1.013	0.888	0.958	0.80	0.129	3.6	104
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.060	1.039	1.001	1.045	1.137	1.034	1.053	0.80	0.173	10	110
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.098	1.043	0.977	1.042	1.088	1.005	1.042	0.80	0.169	9.1	109
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.981	0.920	1.034	0.966	0.945	1.068	0.986	0.80	0.066	15	115
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.234	1.193	1.128	1.199	1.345	1.207	1.218	0.80	0.308	14	114
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.572	1.605	1.429	1.581	1.546	1.555	1.548	0.80	0.655	12	112
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.093	1.054	0.923	0.988	1.068	0.963	1.015	0.80	0.100	14	114
O ₈ CDF	2.001	2.048	2.093	2.187	1.985	1.895	2.035	1.6	0.167	17	117

附表 1-81 实验室 4 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_4$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_4$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_4$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.212	6.292	6.484	6.450	6.455	6.574	6.411	6.8	0.081	6.9	93.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	30.670	31.546	32.401	32.376	32.925	32.436	32.059	34	0.332	6.7	93.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	30.539	31.570	31.277	31.664	32.437	32.377	31.644	34	0.231	7.6	92.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	30.976	32.553	32.345	32.155	33.149	32.720	32.316	34	0.371	6.0	94.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	30.692	32.009	31.911	31.498	32.692	32.039	31.807	34	0.349	7.5	92.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	31.487	34.532	34.168	34.049	33.643	33.928	33.635	34	1.696	6.1	93.9
O ₈ CDD	64.348	65.954	65.193	67.723	65.028	68.538	66.131	68	1.640	5.2	94.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	6.821	6.540	6.808	6.790	6.908	6.803	6.778	6.8	0.626	9.5	90.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	30.422	32.478	32.982	32.729	33.122	32.570	32.384	34	1.220	8.3	91.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	30.824	31.054	28.619	32.741	32.488	32.750	31.413	34	1.418	12	88.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	31.621	33.433	33.157	34.244	34.073	34.831	33.560	34	1.963	7.1	92.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	31.612	33.411	32.822	34.134	33.523	34.329	33.305	34	1.935	7.7	92.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	36.475	39.752	40.782	38.792	37.444	38.034	38.547	34	0.385	12	112
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	31.572	32.097	34.489	33.721	32.439	33.961	33.047	34	1.884	8.3	91.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	36.324	39.129	38.029	38.453	38.284	39.159	38.230	34	5.529	3.8	96.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	37.850	39.211	39.164	39.800	39.313	40.549	39.315	34	0.973	13	113
O ₈ CDF	71.214	77.177	75.100	77.011	75.060	79.987	75.925	68	2.431	8.1	108

附表 1-82 实验室 5 环境空气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_5$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_5$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0055	0.0059	0.0057	0.0061	0.0054	0.0051	0.0056	0.0057	0.0003	7.0	93.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0281	0.0331	0.0296	0.0338	0.0287	0.0304	0.0306	0.029	0.0025	1.7	98.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0251	0.0298	0.0282	0.0297	0.0265	0.0261	0.0276	0.029	0.0017	9.4	90.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0280	0.0323	0.0306	0.0321	0.0291	0.0302	0.0304	0.029	0.0033	5.2	94.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0281	0.0305	0.0315	0.0302	0.0328	0.0287	0.0303	0.029	0.0025	2.8	97.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0425	0.0455	0.0452	0.0457	0.0411	0.0366	0.0428	0.029	0.0165	8.0	92.0
O ₈ CDD	0.0831	0.0884	0.0816	0.0906	0.0769	0.0758	0.0827	0.057	0.0305	8.6	91.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0113	0.0113	0.0111	0.0118	0.0117	0.0116	0.0115	0.0057	0.0058	0	100
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0343	0.0380	0.0350	0.0383	0.0329	0.0368	0.0359	0.029	0.0079	2.1	97.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0366	0.0421	0.0379	0.0395	0.0374	0.0385	0.0387	0.029	0.0107	2.1	97.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0377	0.0408	0.0391	0.0410	0.0385	0.0406	0.0396	0.029	0.0113	1.0	99.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0365	0.0377	0.0340	0.0363	0.0350	0.0371	0.0361	0.029	0.0101	9.1	90.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0285	0.0296	0.0291	0.0291	0.0280	0.0281	0.0287	0.029	0.0010	3.1	96.9
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0373	0.0418	0.0383	0.0406	0.0353	0.0374	0.0385	0.029	0.0107	2.8	97.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0635	0.0647	0.0621	0.0664	0.0644	0.0664	0.0646	0.029	0.0369	3.1	96.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0317	0.0369	0.0360	0.0338	0.0304	0.0305	0.0332	0.029	0.0059	4.5	95.5
O ₈ CDF	0.0790	0.0893	0.0791	0.0876	0.0837	0.0867	0.0842	0.057	0.0324	9.3	90.7

附表 1-83 实验室 5 环境空气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_5$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_5$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1579	0.1520	0.1493	0.1509	0.1618	0.1633	0.1559	0.16	0.0011	3.2	96.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8224	0.8273	0.7838	0.8063	0.7763	0.7984	0.8024	0.80	0.0158	1.7	98.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.7833	0.7727	0.7174	0.7403	0.8027	0.7990	0.7692	0.80	0.0142	5.6	94.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8177	0.8226	0.7994	0.8190	0.8612	0.8458	0.8276	0.80	0.0227	0.61	101
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.7430	0.7856	0.7279	0.7676	0.8103	0.7815	0.7693	0.80	0.0188	6.2	93.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.8932	0.8931	0.8687	0.8962	0.9386	0.9357	0.9043	0.80	0.1118	0.94	99.1
O ₈ CDD	1.6527	1.5846	1.5839	1.5437	1.6855	1.6798	1.6217	1.6	0.1402	7.4	92.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2046	0.1994	0.1933	0.1970	0.2079	0.1999	0.2004	0.16	0.0427	1.4	98.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8638	0.8614	0.8171	0.8518	0.8705	0.8893	0.8590	0.80	0.0581	0.11	100
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.8997	0.8869	0.8504	0.8616	0.9295	0.9236	0.8920	0.80	0.0929	0.11	99.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.8851	0.8749	0.8356	0.8655	0.8955	0.9038	0.8767	0.80	0.0977	2.6	97.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.8437	0.8464	0.7994	0.8330	0.8808	0.8663	0.8449	0.80	0.0819	4.6	95.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.7917	0.7790	0.7554	0.7844	0.8405	0.8559	0.8012	0.80	0.0115	1.3	98.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.8913	0.8900	0.8526	0.8856	0.9198	0.9396	0.8965	0.80	0.0965	0	100
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.0586	1.0590	1.0039	1.0271	1.0860	1.0802	1.0525	0.80	0.2993	5.9	94.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8485	0.8236	0.7624	0.7893	0.8461	0.8368	0.8178	0.80	0.0531	4.4	95.6
O ₈ CDF	1.8105	1.7204	1.7308	1.7377	1.8746	1.8484	1.7871	1.6	0.2462	3.7	96.3

附表 1-84 实验室 5 无组织排放监控点空气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_5$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_5$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.4528	6.9029	6.7912	6.8451	6.3900	6.5352	6.6529	7.2	0.0018	7.6	92.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	32.6681	34.6893	34.2015	33.7290	32.0000	33.2541	33.4237	36	0.0242	7.2	92.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	31.1557	33.1695	32.3910	32.3060	30.6468	31.4061	31.8459	36	0.0200	12	88.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	33.2799	35.6917	36.0024	35.4076	33.4232	34.2097	34.6691	36	0.0386	3.8	96.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	31.9068	32.8850	35.9344	34.9067	32.6199	32.3469	33.4333	36	0.0284	7.2	92.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	32.4761	35.0868	34.1354	35.7320	33.0490	33.6624	34.0236	36	0.1949	6.0	94.0
O ₈ CDD	62.0939	66.6097	65.3961	66.0500	61.2943	64.0954	64.2566	72	0.2354	11	88.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	6.6986	7.2033	7.0779	7.0367	6.7031	6.8791	6.9331	7.2	0.0696	4.7	95.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	32.2357	34.4165	34.0908	34.2454	32.0500	33.1090	33.3579	36	0.1047	7.6	92.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	32.1779	35.0666	34.0984	34.1633	32.6484	33.1308	33.5476	36	0.1537	7.2	92.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	31.9339	33.8498	33.4139	33.3988	31.1399	32.3076	32.6740	36	0.1749	9.7	90.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	31.2909	33.9406	32.6788	32.1886	30.4296	31.6117	32.0234	36	0.1355	11	88.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	31.7479	33.3679	32.9186	32.5492	30.9266	31.9430	32.2422	36	0.0184	10	89.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	31.9988	34.8506	33.8226	33.4331	32.2781	32.8815	33.2108	36	0.1621	8.2	91.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	32.1994	33.3265	33.3069	33.6671	31.6183	31.5848	32.6172	36	0.5265	11	89.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	32.7159	33.8493	32.9841	33.7919	32.4418	33.0454	33.1381	36	0.0811	8.2	91.8
O ₈ CDF	65.1151	69.8185	68.2220	71.4294	63.0351	67.8232	67.5739	72	0.4460	6.8	93.2

附表 1-85 实验室 5 火化机有组织排放废气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_5$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_5$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0070	0.0072	0.0073	0.0067	0.0067	0.0075	0.0071	0.0050	0.0023	4.0	96.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0322	0.0308	0.0340	0.0295	0.0310	0.0326	0.0317	0.025	0.0071	1.6	98.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0293	0.0293	0.0278	0.0291	0.0297	0.0306	0.0293	0.025	0.0062	7.6	92.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0294	0.0313	0.0337	0.0272	0.0308	0.0314	0.0306	0.025	0.0061	2.0	98.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0297	0.0284	0.0303	0.0269	0.0289	0.0320	0.0294	0.025	0.0059	6.0	94.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0475	0.0420	0.0461	0.0423	0.0491	0.0457	0.0455	0.025	0.0232	11	89.2
O ₈ CDD	0.0696	0.0668	0.0721	0.0692	0.0753	0.0699	0.0705	0.050	0.0250	9.0	91.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0251	0.0265	0.0279	0.0267	0.0270	0.0264	0.0266	0.0050	0.0221	10	90.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0425	0.0426	0.0452	0.0410	0.0436	0.0436	0.0431	0.025	0.0202	8.4	91.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0502	0.0502	0.0463	0.0460	0.0496	0.0459	0.0480	0.025	0.0267	15	85.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0445	0.0465	0.0442	0.0427	0.0474	0.0464	0.0453	0.025	0.0241	15	84.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0407	0.0395	0.0429	0.0416	0.0433	0.0444	0.0421	0.025	0.0191	8.0	92.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0264	0.0287	0.0249	0.0289	0.0310	0.0271	0.0278	0.025	0.0029	0.40	99.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0442	0.0445	0.0431	0.0386	0.0427	0.0424	0.0426	0.025	0.0196	8.0	92.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0758	0.0792	0.0768	0.0708	0.0720	0.0716	0.0744	0.025	0.0524	12	88.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0292	0.0293	0.0319	0.0252	0.0302	0.0303	0.0294	0.025	0.0066	8.8	91.2
O ₈ CDF	0.0712	0.0716	0.0769	0.0638	0.0711	0.0745	0.0715	0.050	0.0248	6.6	93.4

附表 1-86 实验室 5 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_5$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_5$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_5$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1441	0.1406	0.1463	0.1471	0.1487	0.1500	0.1461	0.16	0.0087	14	85.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.8062	0.8159	0.8283	0.8210	0.8255	0.8463	0.8239	0.80	0.0448	2.6	97.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.7179	0.7252	0.7351	0.7563	0.7461	0.7787	0.7432	0.80	0.0442	13	87.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.8399	0.8347	0.8522	0.8147	0.8529	0.8439	0.8397	0.80	0.0898	6.3	93.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.7772	0.7453	0.7985	0.7649	0.8075	0.7900	0.7806	0.80	0.0538	9.2	90.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.1694	1.1743	1.2171	1.1903	1.1956	1.2352	1.1970	0.80	0.4424	5.7	94.3
O ₈ CDD	1.7672	1.7075	1.7091	1.7114	1.7705	1.7920	1.7430	1.6	0.4052	16	83.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2190	0.2182	0.2222	0.2256	0.2245	0.2320	0.2236	0.16	0.0751	7.2	92.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.7936	0.8189	0.8184	0.8181	0.8252	0.8482	0.8204	0.80	0.0894	8.6	91.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.9040	0.9106	0.9350	0.9246	0.9387	0.9682	0.9302	0.80	0.1762	5.8	94.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.8482	0.8648	0.8919	0.8763	0.8779	0.9223	0.8802	0.80	0.1627	10	89.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.8309	0.8160	0.8697	0.8639	0.8702	0.8926	0.8572	0.80	0.1574	13	87.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.7352	0.7901	0.8201	0.8183	0.8077	0.8304	0.8003	0.80	0.0276	3.4	96.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.0102	1.0060	1.0279	1.0261	1.0297	1.0687	1.0281	0.80	0.2724	5.5	94.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.2087	1.2088	1.2300	1.2402	1.2675	1.2666	1.2370	0.80	0.5475	14	86.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.7200	0.7174	0.7332	0.7417	0.7808	0.7801	0.7455	0.80	0.0672	15	84.8
O ₈ CDF	1.6156	1.5656	1.5496	1.5119	1.5736	1.6192	1.5726	1.6	0.1364	10	89.8

附表 1-87 实验室 5 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_s$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_s$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_s$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.2169	6.3912	6.2306	6.1708	6.1134	6.1997	6.2204	6.8	0.0971	10	90.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	32.3600	32.9053	33.7087	32.0358	31.4759	32.0111	32.4161	34	0.3549	5.7	94.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	30.7747	30.6017	30.7012	30.2088	30.4179	30.6614	30.5610	34	0.2439	11	89.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	33.4316	33.1046	34.3788	32.9171	32.3730	32.3424	33.0913	34	0.3704	3.8	96.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	33.2962	33.3298	35.4904	33.1337	32.2714	32.6720	33.3656	34	0.3673	2.9	97.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34.8762	33.6005	35.0378	33.8512	33.2391	33.7409	34.0576	34	1.6688	4.7	95.3
O ₈ CDD	61.1159	61.0450	62.2098	61.1614	60.2859	60.5673	61.0642	68	1.4467	12	87.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.1241	7.0570	7.3635	7.0589	7.0328	6.9591	7.0992	6.8	0.7262	6.3	93.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	32.5026	32.6662	32.6700	31.9922	32.3000	31.7494	32.3134	34	1.2285	8.6	91.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	34.8469	35.5165	35.3713	34.1482	34.6498	34.3073	34.8067	34	1.7299	2.7	97.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	32.7344	32.7921	33.1350	32.2531	32.3768	32.0771	32.5614	34	1.8659	9.7	90.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	32.7222	33.0803	33.0649	32.1511	31.9356	32.3356	32.5483	34	1.8858	9.8	90.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	32.6175	32.5548	33.4902	31.9617	31.9309	32.5022	32.5096	34	0.1808	4.9	95.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	34.2272	34.2006	35.1864	33.5413	33.4929	34.1425	34.1318	34	1.9590	5.4	94.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	34.1067	33.8818	33.6034	33.7484	33.5085	33.4422	33.7152	34	5.1737	16	83.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	30.7467	30.6319	30.3495	30.4050	29.4753	30.1176	30.2877	34	0.7563	13	86.9
O ₈ CDF	66.1811	67.0488	68.0843	66.4903	66.7298	66.8927	66.9045	68	2.1524	4.8	95.2

附表 1-88 实验室 6 环境空气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_6$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_6$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0063	0.0043	0.0048	0.0053	0.0047	0.0047	0.0050	0.0057	0.0002	16	84.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0252	0.0307	0.0266	0.0294	0.0353	0.0315	0.0298	0.029	0.0034	7.7	92.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0249	0.0290	0.0278	0.0285	0.0283	0.0279	0.0277	0.029	0.0027	13	87.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0307	0.0293	0.0333	0.0301	0.0316	0.0295	0.0308	0.029	0.0022	0.0	100
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0321	0.0323	0.0322	0.0320	0.0375	0.0324	0.0331	0.029	0.0030	5.2	105
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0416	0.0478	0.0443	0.0469	0.0480	0.0431	0.0453	0.029	0.0159	2.8	103
O ₈ CDD	0.0856	0.0888	0.0854	0.0882	0.0823	0.0849	0.0859	0.057	0.0292	0.70	99.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0121	0.0118	0.0112	0.0123	0.0118	0.0118	0.0118	0.0057	0.0053	14	114
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0342	0.0355	0.0335	0.0362	0.0405	0.0377	0.0363	0.029	0.0085	2.8	97.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0384	0.0350	0.0360	0.0391	0.0343	0.0402	0.0372	0.029	0.0117	11	89.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0390	0.0373	0.0383	0.0380	0.0343	0.0354	0.0371	0.029	0.0104	6.6	93.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0373	0.0365	0.0365	0.0367	0.0365	0.0347	0.0364	0.029	0.0091	4.5	95.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0293	0.0297	0.0298	0.0316	0.0313	0.0287	0.0301	0.029	0.0031	5.6	94.4
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0381	0.0385	0.0375	0.0400	0.0360	0.0392	0.0382	0.029	0.0092	1.4	101
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0645	0.0719	0.0647	0.0706	0.0598	0.0628	0.0657	0.029	0.0328	15	115
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0327	0.0327	0.0330	0.0345	0.0312	0.0314	0.0326	0.029	0.0053	4.5	95.5
O ₈ CDF	0.0904	0.0927	0.0775	0.0925	0.0987	0.0870	0.0898	0.057	0.0297	5.3	105

附表 1-89 实验室 6 环境空气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_6$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_6$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1315	0.1328	0.1377	0.1348	0.1249	0.1338	0.1326	0.16	0.0023	19	81.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.7663	0.7844	0.7604	0.7839	0.7495	0.7475	0.7653	0.80	0.0175	6.5	93.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.7726	0.7563	0.7441	0.7557	0.7801	0.7797	0.7648	0.80	0.0101	5.7	94.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.7674	0.8017	0.8200	0.7717	0.8030	0.7647	0.7881	0.80	0.0219	4.2	95.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.8010	0.8130	0.8394	0.7373	0.8114	0.7886	0.7985	0.80	0.0177	2.4	97.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.8561	0.8646	0.8539	0.8788	0.8598	0.8506	0.8606	0.80	0.1041	5.4	94.6
O ₈ CDD	1.5856	1.5743	1.5579	1.5581	1.6149	1.6245	1.5859	1.6	0.1302	9.0	91.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2065	0.2048	0.2040	0.2013	0.1978	0.1905	0.2008	0.16	0.0365	2.7	103
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.8372	0.8129	0.8239	0.8043	0.8428	0.7979	0.8198	0.80	0.0557	4.5	95.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.8357	0.8302	0.8169	0.8266	0.8367	0.8442	0.8317	0.80	0.0791	5.9	94.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.8279	0.8444	0.8341	0.8340	0.8093	0.8399	0.8316	0.80	0.0908	7.4	92.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.8423	0.8415	0.8132	0.8131	0.8278	0.8163	0.8257	0.80	0.0812	6.9	93.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.7640	0.7656	0.7286	0.7688	0.7396	0.7081	0.7458	0.80	0.0302	11	89.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.8343	0.8445	0.8439	0.8073	0.8368	0.8462	0.8355	0.80	0.0946	7.4	92.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.0910	1.0740	1.0933	1.0926	1.0571	1.0740	1.0803	0.80	0.3053	3.1	96.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.8012	0.8096	0.7953	0.8293	0.7975	0.8036	0.8061	0.80	0.0518	5.7	94.3
O ₈ CDF	1.7058	1.7232	1.6795	1.6947	1.6775	1.6790	1.6933	1.6	0.2364	8.9	91.1

附表 1-90 实验室 6 无组织排放监控点空气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_6$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_6$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.6183	6.8169	6.6634	6.5462	6.8992	6.8056	6.7249	7.2	0.0223	6.9	93.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	36.3958	38.4546	36.6845	38.2474	36.1841	37.6462	37.2688	36	0.0825	3.3	103
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	32.8422	35.4537	31.9944	35.5981	32.7612	34.0276	33.7795	36	0.0577	6.3	93.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	33.2502	34.1978	33.0948	33.3909	33.3613	36.5896	33.9808	36	0.0774	5.8	94.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	33.3288	33.8725	32.7075	33.9021	32.6130	37.0268	33.9085	36	0.0726	6.0	94.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	33.7195	34.8664	33.6119	34.8676	35.2010	35.3650	34.6052	36	0.2188	4.5	95.5
O ₈ CDD	67.0565	68.7032	65.2334	67.0685	66.8532	69.5144	67.4049	72	0.3190	6.8	93.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	7.8974	8.0121	8.0229	7.8848	8.1372	8.2215	8.0293	7.2	0.0928	10	110
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	34.4751	36.0707	34.6610	35.6825	35.8760	36.9498	35.6192	36	0.1651	1.5	98.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	33.4342	34.4501	32.6758	35.3539	33.3861	35.0556	34.0593	36	0.1895	5.9	94.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	33.5354	34.8481	33.7060	35.0806	33.9117	35.4359	34.4196	36	0.2121	5.0	95.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	33.7950	35.8101	32.5194	34.9799	33.2027	36.1607	34.4113	36	0.1856	4.9	95.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	33.0739	34.1762	32.2132	32.8496	33.2178	35.4858	33.5028	36	0.0998	7.2	92.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	34.0888	34.8016	33.2404	33.4751	34.0457	35.9778	34.2716	36	0.2137	5.4	94.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	35.2535	34.7877	34.4933	34.3006	35.2513	37.5008	35.2645	36	0.6097	3.7	96.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	34.1714	34.1900	32.9279	34.1054	33.3751	35.3085	34.0131	36	0.1287	5.9	94.1
O ₈ CDF	64.6440	66.4535	63.0234	64.7999	66.9130	66.8176	65.4419	72	0.5278	9.8	90.2

附表 1-91 实验室 6 火化机有组织排放废气低浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_6$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_6$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0081	0.0085	0.0083	0.0080	0.0079	0.0083	0.0082	0.0050	0.0033	2.0	98.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0399	0.0383	0.0401	0.0403	0.0368	0.0387	0.0390	0.025	0.0091	20	120
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0330	0.0323	0.0357	0.0379	0.0326	0.0325	0.0340	0.025	0.0061	12	112
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0349	0.0363	0.0345	0.0387	0.0323	0.0346	0.0352	0.025	0.0084	7.2	107
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0319	0.0302	0.0309	0.0398	0.0320	0.0326	0.0329	0.025	0.0081	0.80	99.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.0515	0.0494	0.0565	0.0515	0.0507	0.0557	0.0526	0.025	0.0308	13	87.2
O ₈ CDD	0.0771	0.0753	0.0803	0.0887	0.0768	0.0827	0.0802	0.050	0.0284	3.6	104
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0342	0.0347	0.0348	0.0339	0.0338	0.0330	0.0341	0.0050	0.0283	16	116
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0507	0.0497	0.0503	0.0517	0.0511	0.0491	0.0504	0.025	0.0203	20	120
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.0484	0.0529	0.0517	0.0518	0.0578	0.0529	0.0526	0.025	0.0291	6.0	94.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.0521	0.0500	0.0525	0.0540	0.0488	0.0515	0.0515	0.025	0.0275	4.0	96.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.0478	0.0471	0.0471	0.0563	0.0503	0.0479	0.0494	0.025	0.0225	7.6	108
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0315	0.0332	0.0369	0.0387	0.0305	0.0316	0.0337	0.025	0.0080	2.8	103
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.0456	0.0467	0.0470	0.0549	0.0468	0.0446	0.0476	0.025	0.0232	2.4	97.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.0830	0.0811	0.0826	0.0878	0.0843	0.0836	0.0837	0.025	0.0596	3.6	96.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0360	0.0352	0.0365	0.0428	0.0363	0.0366	0.0372	0.025	0.0104	7.2	107
O ₈ CDF	0.0756	0.0715	0.0830	0.0925	0.0795	0.0800	0.0804	0.050	0.0284	4.0	104

附表 1-92 实验室 6 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_6$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_6$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1566	0.1642	0.1625	0.1578	0.1670	0.1585	0.1611	0.16	0.0112	6.3	93.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.9842	1.0055	0.8897	0.9586	0.9891	0.9486	0.9626	0.80	0.0584	13	113
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.8608	0.8820	0.8515	0.8465	0.9364	0.8767	0.8757	0.80	0.0585	2.2	102
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.9610	0.9737	0.9213	0.9259	0.9968	0.9593	0.9563	0.80	0.1173	4.9	105
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.9742	0.9923	0.9396	0.9375	1.0040	0.9638	0.9686	0.80	0.0727	12	112
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.3202	1.4317	1.3454	1.3157	1.3682	1.4052	1.3644	0.80	0.5441	2.5	103
O ₈ CDD	2.0219	2.1208	2.0866	1.9878	2.1610	2.0180	2.0660	1.6	0.4940	1.8	98.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2742	0.2807	0.2787	0.2712	0.2998	0.2757	0.2801	0.16	0.0910	18	118
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9714	1.0247	0.9428	0.9244	1.0045	0.9549	0.9705	0.80	0.1157	6.9	107
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.0698	1.0334	1.0205	0.9950	1.0824	1.0094	1.0351	0.80	0.1951	5.0	105
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.0284	1.0214	1.0464	0.9667	1.0709	1.0483	1.0304	0.80	0.1898	5.1	105
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.0349	1.0198	1.0513	1.0109	1.0648	1.0133	1.0325	0.80	0.1896	5.4	105
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.9205	0.9229	0.9204	0.9102	0.9439	0.9227	0.9234	0.80	0.1106	1.6	102
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.1586	1.1570	1.1342	1.1670	1.2078	1.1335	1.1597	0.80	0.3210	4.8	105
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.5892	1.5894	1.5683	1.5634	1.6503	1.5945	1.5925	0.80	0.7414	6.4	106
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.9092	0.9362	0.9199	0.9185	0.9419	0.9344	0.9267	0.80	0.0941	4.1	104
O ₈ CDF	1.6829	1.8076	1.6954	1.6945	1.8443	1.6922	1.7362	1.6	0.1729	2.3	97.7

附表 1-93 实验室 6 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品正确度测试数据

测定结果 (ng)	加标平行样品编号						加标样品测试平均值 $\bar{y}_6$ (ng)	加标量 μ (ng)	未加标样品测试平均值 $\bar{x}_6$ (ng)	相对误差平均值 (%)	加标回收率 $\bar{P}_6$ (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6.5864	6.6728	6.5384	6.4571	6.6820	6.5995	6.5894	6.8	0.1379	5.1	94.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	37.3941	35.4887	37.4049	40.0696	37.3060	37.2611	37.4874	34	0.5894	8.5	109
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	34.8710	36.8310	35.2275	37.6462	36.5212	37.2841	36.3968	34	0.4722	5.7	106
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	36.5742	36.7898	35.7795	40.1465	38.4141	35.4886	37.1988	34	0.6125	7.6	108
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35.0155	34.8850	34.9915	37.7728	36.5310	35.7736	35.8282	34	0.5818	3.7	104
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	37.3746	38.9000	37.1387	39.5819	38.6120	38.9579	38.4275	34	2.0253	7.1	107
O ₈ CDD	69.1283	69.8840	68.1804	71.9883	70.7911	69.5439	69.9193	68	2.0714	0.22	99.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	8.9979	9.2451	9.0032	9.3196	9.3141	9.0008	9.1468	6.8	0.9374	21	121
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	37.9470	38.4702	39.1337	37.8657	38.0897	37.6682	38.1958	34	1.6561	7.5	107
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	38.0263	38.0505	38.7522	38.9373	39.1954	38.2162	38.5297	34	2.0657	7.2	107
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	35.8030	37.7761	36.1026	38.3505	36.0657	36.9408	36.8398	34	2.3412	1.5	101
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	36.0307	38.8568	37.0464	39.0284	37.0684	37.4149	37.5743	34	2.4447	3.3	103
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35.9948	36.5406	34.6467	37.7795	35.5042	36.2182	36.1140	34	0.8031	3.9	104
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	35.5288	38.2985	36.0087	39.3179	36.9294	35.8466	36.9883	34	2.3761	1.8	102
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	40.0000	42.5083	40.0637	42.6188	39.3606	41.2239	40.9626	34	6.8852	0.23	100
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	35.0507	36.2057	35.4254	38.3774	35.7059	35.6152	36.0634	34	1.1500	2.7	103
O ₈ CDF	71.2065	72.0107	71.7483	74.4090	72.9711	70.7744	72.1867	68	2.6966	2.2	102

1.6 方法准确度试验样品提取内标回收率

6家验证实验室的方法准确度试验样品中,提取内标回收率全部满足标准规定的范围,见附表1-94~附表1-99。

附表1-94 实验室1方法准确度试验样品提取内标回收率(%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气			固定污染源有组织排放废气		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	45.3~73.8	51.2~122	43.1~128	33.3~104	47.3~89.2	50.4~87.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	51.8~116	60.4~176	43.8~120	40.0~103	60.8~114	65.8~116
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	87.8~94.7	88.1~104	80.0~96.3	89.5~108	80.0~87.3	86.2~89.4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	63.9~88.1	68.7~116	62.5~130	37.3~120	58.5~107	57.5~97.1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	59.2~72.5	59.2~117	84.0~134	36.0~115	56.7~105	62.3~101
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	46.3~69.3	49.7~114	80.0~136	32.3~93.8	49.9~91.6	57.9~106
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	36.4~51.1	44.0~114	39.6~121	32.1~85.4	42.6~86.2	47.9~83.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	46.9~111	78.1~155	33.6~115	39.5~101	66.7~123	72.7~121
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	108~124	84.5~166	85.7~138	95.3~115	77.0~85.1	94.9~100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	91.7~99.9	70.4~107	84.5~98.6	85.2~106	84.6~90.9	85.6~88.5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	57.4~81.3	62.7~111	49.8~126	37.8~113	63.6~112	62.2~104
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	—	—	—	—	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	46.3~75.8	59.5~115	56.9~124	35.7~103	54.9~102	55.6~96.3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	56.3~78.1	57.4~108	79.4~128	37.6~106	64.5~120	71.3~111
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	71.2~93.6	40.6~115	63.2~103	81.7~91.9	74.0~85.0	77.2~87.6

附表1-95 实验室2方法准确度试验样品提取内标回收率(%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气			固定污染源有组织排放废气		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	80.9~91.6	84.0~94.3	79.6~98.6	85.2~99.0	75.9~99.9	89.3~97.5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	62.1~87.0	64.0~95.6	75.2~98.5	69.5~89.7	77.1~97.4	92.1~104
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	71.3~82.9	69.4~87.6	69.1~83.2	75.2~86.6	67.3~88.2	74.4~86.5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	70.6~80.7	66.6~85.0	67.3~82.6	75.8~85.3	68.0~86.4	75.7~85.3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	61.3~78.3	57.7~74.9	57.0~71.4	63.9~72.3	54.5~77.3	61.1~74.2
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	46.4~74.8	44.5~56.4	43.3~55.4	46.5~52.7	43.8~64.6	46.4~59.6
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	69.1~81.1	73.5~83.0	49.4~89.6	70.4~86.2	65.1~84.7	76.0~81.1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	68.3~82.8	69.2~85.1	74.9~90.0	76.7~84.8	71.8~91.3	86.1~93.7

¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	66.1~78.8	69.2~83.1	51.6~89.6	72.7~81.8	70.1~88.0	83.1~91.7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	66.9~80.0	66.6~86.7	65.7~81.5	66.5~82.2	61.6~77.6	70.6~78.8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	65.9~77.8	67.0~85.9	65.0~79.2	66.1~81.0	61.2~79.2	69.0~76.6
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	69.9~81.9	73.1~85.8	46.5~90.1	71.2~84.8	64.5~82.6	73.5~82.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	64.9~75.8	67.5~81.1	60.7~79.3	65.3~79.0	59.5~78.8	69.6~78.2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	59.2~70.5	55.1~70.1	55.8~67.3	58.0~66.3	53.1~73.6	58.3~68.1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	55.0~72.8	52.0~67.9	53.6~68.8	56.7~63.9	50.7~69.8	56.8~67.4

附表 1-96 实验室 3 方法准确度试验样品提取内标回收率 (%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气			固定污染源有组织排放废气		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	93.6~106	86.9~104	86.7~96.5	85.1~95.4	66.6~102	83.2~98.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	117~136	84.1~99.7	86.3~95.9	75.0~93.6	74.0~98.9	79.2~91.4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	89.6~100	76.7~95.0	87.5~95.5	87.3~92.6	78.8~94.5	85.3~90.7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	88.9~99.7	80.1~94.1	86.9~94.0	83.6~94.5	80.2~91.9	82.9~89.3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	68.8~86.7	82.5~117	86.3~96.7	88.0~100	72.0~97.0	82.8~96.4
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	90.0~102	57.5~85.2	84.1~93.3	75.0~95.8	75.2~91.4	84.5~93.9
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	107~130	68.9~91.4	86.2~95.4	74.7~87.8	55.8~95.1	77.4~89.7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	146~165	68.9~92.5	86.3~94.5	72.3~99.1	66.4~104	70.0~90.3
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	140~168	69.3~89.9	84.5~95.6	67.2~93.8	64.7~99.7	65.3~86.3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	94.5~112	69.2~91.7	91.0~99.0	83.9~98.8	82.2~99.5	81.9~94.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	94.2~111	68.3~90.9	88.1~99.4	84.1~97.3	79.2~97.9	82.2~94.4
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	98.7~113	70.5~95.4	94.6~100	86.5~98.9	84.8~101	84.4~97.1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	97.0~112	70.6~94.5	95.1~101	85.2~103	82.8~99.8	85.8~96.6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	79.6~92.5	75.9~101	83.0~92.6	84.4~94.6	72.5~94.1	82.2~88.7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	83.1~95.4	74.5~102	88.9~96.2	89.2~98.3	76.6~98.6	89.4~97.8

附表 1-97 实验室 4 方法准确度试验样品提取内标回收率 (%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气			固定污染源有组织排放废气		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	84.5~95.0	79.0~115	87.6~106	80.6~93.6	75.4~110	58.9~101
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	89.7~106	81.2~145	93.0~113	83.6~109	85.9~137	75.4~133
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	—	—	—	—	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	95.8~105	93.0~125	81.4~100	89.7~108	74.5~111	80.9~97.2

¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	102~114	99.5~136	96.1~109	106~116	93.4~134	82.6~107
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	96.9~115	96.8~138	100~118	108~140	90.6~117	85.7~107
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	84.5~97.0	77.6~109	83.8~92.1	81.2~93.6	64.1~95.0	76.7~93.1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	87.8~108	81.8~136	95.0~112	86.1~120	89.0~127	65.3~121
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	—	—	—	—	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	—	—	—	—	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	87.0~99.0	86.2~109	81.3~92.1	83.8~124	83.8~112	67.6~90.8
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	—	—	—	—	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	—	—	—	—	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	96.2~114	94.7~129	91.9~104	103~118	90.2~124	76.6~101
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	—	—	—	—	—	—

附表 1-98 实验室 5 方法准确度试验样品提取内标回收率 (%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气			固定污染源有组织排放废气		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	80.9~106	96.8~108	112~126	41.1~89.5	95.8~115	92.9~123
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	83.8~108	82.3~96.3	96.2~116	75.3~91.1	94.8~108	81.8~115
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	80.4~103	92.7~107	103~117	86.3~100	98.5~109	78.7~106
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	79.5~104	89.9~104	90.2~110	85.4~97.2	89.5~103	73.2~90.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	67.9~87.0	85.9~102	90.4~108	81.1~87.6	80.4~98.1	64.1~82.0
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	69.2~95.0	102~126	107~141	74.6~88.2	78.3~96.1	61.5~80.2
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	79.8~102	90.7~105	106~117	87.4~108	102~110	91.7~118
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	82.3~106	83.8~95.6	93.4~116	87.5~101	97.7~111	86.4~119
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	88.7~111	83.1~98.6	97.5~116	89.9~106	101~112	89.6~121
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	78.9~98.7	91.9~105	103~117	99.7~108	103~112	84.9~104
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	76.0~93.0	88.0~103	96.6~114	95.5~104	95.9~105	77.6~95.3
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	74.0~94.2	87.5~103	102~112	89.5~101	94.5~103	77.0~96.6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	74.3~95.7	87.9~103	97.0~106	84.9~102	97.0~106	82.2~107
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	72.4~92.6	87.7~102	95.2~108	89.4~96.9	88.3~102	71.6~93.6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	69.6~92.0	90.7~109	101~119	86.3~94.8	81.7~110	76.5~95.2

附表 1-99 实验室 6 方法准确度试验样品提取内标回收率 (%)

提取内标	环境空气和无组织排放监控点空气			固定污染源有组织排放废气		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度

¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	81.2~115	92.0~107	53.0~102	53.4~104	77.7~108	55.7~107
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	75.0~111	79.8~99.3	50.3~92.1	42.4~86.0	63.1~96.4	41.2~79.4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	67.4~94.0	74.3~87.6	51.2~88.4	48.1~95.5	66.5~90.8	47.2~93.2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	66.0~92.5	73.3~90.8	51.6~87.6	50.7~94.0	67.7~90.4	50.8~93.3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	57.3~84.3	64.7~75.0	53.8~84.8	48.3~88.7	72.8~113	53.1~95.1
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	43.7~59.8	44.0~51.3	53.2~82.3	43.9~87.4	72.2~127	49.0~83.8
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	61.5~87.3	72.4~83.4	50.5~94.5	45.2~91.3	68.0~96.5	48.4~96.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	66.3~94.6	73.5~89.6	49.6~89.8	41.5~84.5	62.4~93.3	43.2~78.5
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	69.8~93.8	76.7~91.3	49.6~89.3	44.4~85.7	65.6~96.7	45.7~79.3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	63.4~93.6	71.1~84.6	53.2~85.5	49.8~96.0	68.3~91.2	49.8~102
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	64.9~89.5	68.6~82.7	50.3~83.2	48.3~95.4	67.8~88.9	47.4~100
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	64.1~87.9	71.3~83.8	51.6~85.3	47.6~92.8	68.5~96.3	51.2~96.4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	65.7~90.9	35.0~83.3	47.6~84.7	47.5~96.2	70.0~92.4	50.9~99.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	60.3~84.5	64.3~77.5	53.3~85.5	49.9~94.3	77.4~112	61.5~110
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	55.5~83.1	61.2~72.0	53.8~85.7	46.0~90.5	76.5~118	56.0~98.2

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对标准编制组和 6 家验证实验室测定的方法检出限及测定下限数据进行分析,取各单位测定结果的最大值,作为本标准的方法检出限和测定下限。结果见附表 2-1、附表 2-2。

附表 2-1 环境空气和无组织排放监控点空气测定方法检出限、测定下限测试数据汇总表

测定结果	方法检出限 (pg/m ³)								测定下限 (pg/m ³)							
	编制组	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	确定值	编制组	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	确定值
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.002	0.005	0.001	0.0009	0.002	0.002	0.0008	0.005	0.008	0.02	0.004	0.0036	0.008	0.008	0.0032	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.005	0.02	0.005	0.005	0.007	0.006	0.009	0.02	0.02	0.08	0.02	0.02	0.028	0.024	0.036	0.08
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.006	0.02	0.002	0.007	0.006	0.006	0.02	0.02	0.024	0.08	0.008	0.028	0.024	0.024	0.08	0.08
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.005	0.02	0.005	0.005	0.007	0.007	0.007	0.02	0.02	0.08	0.02	0.02	0.028	0.028	0.028	0.08
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.005	0.02	0.004	0.009	0.006	0.007	0.01	0.02	0.02	0.08	0.016	0.036	0.024	0.028	0.04	0.08
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.006	0.007	0.003	0.02	0.007	0.008	0.01	0.02	0.024	0.028	0.012	0.08	0.028	0.032	0.04	0.08
O ₈ CDD	0.02	0.03	0.004	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.08	0.12	0.016	0.08	0.08	0.08	0.08	0.12
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.003	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.012	0.012	0.004	0.008	0.008	0.008	0.008	0.012
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.006	0.02	0.003	0.007	0.006	0.006	0.008	0.02	0.024	0.08	0.012	0.028	0.024	0.024	0.032	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.006	0.02	0.003	0.009	0.003	0.006	0.008	0.02	0.024	0.08	0.012	0.036	0.012	0.024	0.032	0.08
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.005	0.02	0.003	0.007	0.003	0.007	0.007	0.02	0.02	0.08	0.012	0.028	0.012	0.028	0.028	0.08
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.007	0.02	0.005	0.006	0.003	0.006	0.005	0.02	0.028	0.08	0.02	0.024	0.012	0.024	0.02	0.08
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.006	0.02	0.004	0.006	0.003	0.006	0.02	0.02	0.024	0.08	0.016	0.024	0.012	0.024	0.08	0.08
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.005	0.02	0.003	0.008	0.004	0.006	0.006	0.02	0.02	0.08	0.012	0.032	0.016	0.024	0.024	0.08
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.007	0.008	0.003	0.02	0.01	0.007	0.007	0.02	0.028	0.032	0.012	0.08	0.04	0.028	0.028	0.08
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.007	0.02	0.004	0.01	0.007	0.007	0.008	0.02	0.028	0.08	0.016	0.04	0.028	0.028	0.032	0.08
O ₈ CDF	0.02	0.02	0.008	0.03	0.02	0.02	0.007	0.03	0.08	0.08	0.032	0.12	0.08	0.08	0.028	0.12

附表 2-2 固定污染源有组织排放废气测定方法检出限、测定下限测试数据汇总表

测定结果	方法检出限 (pg/m ³)								测定下限 (pg/m ³)							
	编制组	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	确定值	编制组	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6	确定值
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.4	0.5	0.6	0.4	0.2	0.5	0.5	0.6	1.6	2	2.4	1.6	0.8	2	2	2.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2	2	2	2	2	2	2	2	8	8	8	8	8	8	8	8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2	3	0.6	0.7	2	2	3	3	8	12	2.4	2.8	8	8	12	12
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2	2	2	2	2	2	2	2	8	8	8	8	8	8	8	8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2	2	0.6	0.7	2	2	3	3	8	8	2.4	2.8	8	8	12	12
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.8	2	2	4	2	2	2	4	3.2	8	8	16	8	8	8	16
O ₈ CDD	2	6	3	7	3	2	6	7	8	24	12	28	12	8	24	28
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.5	2	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	2	2	8	1.2	1.6	1.2	1.2	1.2	8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2	2	0.5	2	2	2	2	2	8	8	2	8	8	8	8	8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2	2	0.7	4	0.7	2	4	4	8	8	2.8	16	2.8	8	16	16
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2	2	2	2	0.7	2	2	2	8	8	8	8	2.8	8	8	8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2	2	0.5	2	2	2	2	2	8	8	2	8	8	8	8	8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.8	4	2	1	0.7	2	2	4	3.2	16	8	4	2.8	8	8	16
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	2	2	2	2	0.9	2	2	4	8	8	8	8	3.6	8	8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2	2	3	4	2	2	0.9	4	8	8	12	16	8	8	3.6	16
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2	3	1	2	2	2	2	3	8	12	4	8	8	8	8	12
O ₈ CDF	3	5	2	3	3	3	4	5	12	20	8	12	12	12	16	20

结论：当环境空气和无组织排放监控点空气采样量为 500 m³，定容体积为 20 μl 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.003 pg/m³~0.03 pg/m³，测定下限为 0.012 pg/m³~0.12 pg/m³。当固定污染源有组织排放废气采样量为 2 m³，定容体积为 20 μl 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.6 pg/m³~7 pg/m³，测定下限为 2.4 pg/m³~28 pg/m³。

2.2 方法精密度汇总

6 家实验室分别对加标量为 0.0057 ng~0.057 ng 的环境空气、0.16 ng~1.6 ng 的环境空气和 7.2 ng~72 ng 的无组织排放监控点空气实际样品进行 6 次重复测定，分别对加标量为 0.0050 ng~0.050 ng 的火化机有组织排放废气、0.16 ng~1.6 ng 的生活垃圾焚烧炉有组织排放废气和 6.8 ng~68 ng 的危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气实际样品进行 6 次重复测定，方法精密度统计分析结果见附表 2-3~附表 2-8。

附表 2-3 环境空气低浓度样品方法精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.0057	0.0011	19	0.0061	0.00077	13	0.002	0.003
	2	0.0070	0.00050	7.2					
	3	0.0067	0.00037	5.5					
	4	0.0065	0.00051	7.9					
	5	0.0056	0.00036	6.4					
	6	0.0050	0.00071	14					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.0292	0.0018	6.0	0.0327	0.0045	14	0.007	0.014
	2	0.0349	0.0026	7.4					
	3	0.0410	0.0015	3.6					
	4	0.0308	0.0017	5.4					
	5	0.0306	0.0023	7.6					
	6	0.0298	0.0036	12					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	0.0275	0.00082	3.0	0.0297	0.0031	10	0.005	0.010
	2	0.0312	0.0017	5.3					
	3	0.0353	0.0028	7.8					
	4	0.0290	0.0012	4.1					
	5	0.0276	0.0020	7.1					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	6	0.0277	0.0015	5.2					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	0.0306	0.0024	7.9	0.0324	0.0024	7.3	0.006	0.009
	2	0.0328	0.0011	3.4					
	3	0.0365	0.0037	10					
	4	0.0334	0.0011	3.3					
	5	0.0304	0.0017	5.5					
	6	0.0308	0.0015	4.9					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	0.0286	0.0021	7.4	0.0319	0.0031	10	0.006	0.010
	2	0.0313	0.0017	5.3					
	3	0.0376	0.0030	8.1					
	4	0.0307	0.0016	5.1					
	5	0.0303	0.0017	5.7					
	6	0.0331	0.0022	6.6					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	0.0459	0.0018	3.8	0.0474	0.0050	11	0.007	0.016
	2	0.0462	0.00071	1.5					
	3	0.0573	0.0037	6.4					
	4	0.0470	0.0020	4.3					
	5	0.0428	0.0035	8.3					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	6	0.0453	0.0027	5.9					
O ₈ CDD	1	0.0858	0.0066	7.7	0.0885	0.0053	6.0	0.02	0.02
	2	0.0877	0.0012	1.4					
	3	0.0978	0.0095	9.7					
	4	0.0908	0.0036	4.0					
	5	0.0827	0.0060	7.2					
	6	0.0859	0.0024	2.8					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.0125	0.0021	17	0.0128	0.0018	14	0.003	0.006
	2	0.0130	0.00066	5.1					
	3	0.0163	0.0013	7.7					
	4	0.0114	0.00045	3.9					
	5	0.0115	0.00027	2.4					
	6	0.0118	0.00037	3.1					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	0.0363	0.00080	2.2	0.0383	0.0033	8.5	0.005	0.010
	2	0.0402	0.0016	4.1					
	3	0.0441	0.0022	5.1					
	4	0.0368	0.0011	3.1					
	5	0.0359	0.0022	6.0					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	6	0.0363	0.0025	7.0					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.0394	0.0048	12	0.0405	0.0048	12	0.008	0.015
	2	0.0443	0.0015	3.5					
	3	0.0482	0.0029	5.9					
	4	0.0354	0.0013	3.8					
	5	0.0387	0.0019	5.0					
	6	0.0372	0.0024	6.4					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	0.0385	0.0021	5.4	0.0401	0.0022	5.5	0.006	0.008
	2	0.0427	0.0018	4.1					
	3	0.0425	0.0030	6.9					
	4	0.0401	0.0025	6.3					
	5	0.0396	0.0014	3.5					
	6	0.0371	0.0018	4.9					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.0371	0.0016	4.3	0.0385	0.0026	6.8	0.005	0.009
	2	0.0429	0.00091	2.1					
	3	0.0402	0.0025	6.3					
	4	0.0383	0.0021	5.5					
	5	0.0361	0.0014	3.8					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	6	0.0364	0.00087	2.4					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	0.0302	0.0024	7.8	0.0319	0.0027	8.6	0.006	0.009
	2	0.0331	0.0015	4.5					
	3	0.0330	0.0026	7.8					
	4	0.0362	0.0035	9.7					
	5	0.0287	0.00063	2.2					
	6	0.0301	0.0011	3.8					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.0379	0.0021	5.6	0.0397	0.0019	4.7	0.006	0.007
	2	0.0426	0.0017	4.0					
	3	0.0411	0.0030	7.2					
	4	0.0399	0.0013	3.2					
	5	0.0385	0.0024	6.2					
	6	0.0382	0.0014	3.6					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	0.0658	0.0038	5.7	0.0694	0.0076	11	0.009	0.023
	2	0.0682	0.0015	2.2					
	3	0.0847	0.0045	5.3					
	4	0.0673	0.0014	2.1					
	5	0.0646	0.0017	2.6					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	6	0.0657	0.0046	7.1					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	0.0299	0.0027	9.1	0.0350	0.0041	12	0.008	0.014
	2	0.0342	0.0016	4.7					
	3	0.0397	0.0028	7.1					
	4	0.0402	0.0050	12					
	5	0.0332	0.0028	8.4					
	6	0.0326	0.0012	3.7					
O ₈ CDF	1	0.0859	0.0060	7.0	0.0909	0.0074	8.1	0.02	0.03
	2	0.0866	0.0043	5.0					
	3	0.0948	0.010	11					
	4	0.1039	0.0072	6.9					
	5	0.0842	0.0044	5.2					
	6	0.0898	0.0071	7.9					

附表 2-4 环境空气中浓度样品方法精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
-------	-------	-------------	--------------	---------------	------------------	-------------------	--------------------	-----------------------	-----------------------

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.1547	0.024	16	0.1548	0.014	8.8	0.033	0.049
	2	0.1724	0.0086	5.0					
	3	0.149	0.0070	4.7					
	4	0.164	0.0083	5.0					
	5	0.1559	0.0060	3.8					
	6	0.1326	0.0043	3.2					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.8523	0.055	6.5	0.8297	0.038	4.6	0.13	0.16
	2	0.8642	0.034	3.9					
	3	0.838	0.063	7.5					
	4	0.856	0.062	7.3					
	5	0.8024	0.020	2.5					
	6	0.7653	0.016	2.1					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	0.8156	0.078	9.6	0.8035	0.031	3.8	0.14	0.16
	2	0.8342	0.024	2.9					
	3	0.835	0.066	7.9					
	4	0.802	0.060	7.5					
	5	0.7692	0.034	4.4					
	6	0.7648	0.015	1.9					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	0.8675	0.045	5.2	0.8472	0.036	4.2	0.13	0.15
	2	0.8599	0.031	3.6					
	3	0.848	0.076	8.9					
	4	0.892	0.054	6.1					
	5	0.8276	0.022	2.7					
	6	0.7881	0.023	2.9					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	0.8612	0.075	8.8	0.8304	0.040	4.8	0.15	0.17
	2	0.8633	0.040	4.7					
	3	0.864	0.075	8.6					
	4	0.826	0.038	4.6					
	5	0.7693	0.030	3.9					
	6	0.7985	0.034	4.3					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	0.9685	0.049	5.0	0.9202	0.040	4.3	0.11	0.15
	2	0.9148	0.023	2.5					
	3	0.912	0.040	4.4					
	4	0.961	0.057	5.9					
	5	0.9043	0.027	3.0					
	6	0.8606	0.010	1.2					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
O ₈ CDD	1	1.8093	0.14	7.6	1.7188	0.098	5.7	0.27	0.37
	2	1.7236	0.021	1.2					
	3	1.742	0.15	8.7					
	4	1.830	0.089	4.9					
	5	1.6217	0.059	3.6					
	6	1.5859	0.028	1.8					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.2252	0.0075	3.3	0.2090	0.011	5.1	0.035	0.044
	2	0.2157	0.0059	2.7					
	3	0.213	0.024	11					
	4	0.199	0.016	7.8					
	5	0.2004	0.0052	2.6					
	6	0.2008	0.0059	2.9					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	0.8884	0.036	4.1	0.8871	0.045	5.1	0.17	0.20
	2	0.9415	0.021	2.2					
	3	0.931	0.13	14					
	4	0.883	0.063	7.2					
	5	0.8590	0.024	2.8					
	6	0.8198	0.018	2.2					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.9642	0.15	15	0.9153	0.061	6.7	0.21	0.26
	2	0.9918	0.013	1.3					
	3	0.943	0.098	10					
	4	0.869	0.042	4.9					
	5	0.8920	0.032	3.6					
	6	0.8317	0.0094	1.1					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	0.9180	0.13	14	0.9133	0.050	5.5	0.24	0.26
	2	0.9452	0.024	2.6					
	3	0.965	0.15	15					
	4	0.943	0.057	6.1					
	5	0.8767	0.024	2.8					
	6	0.8316	0.012	1.5					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.9596	0.036	3.8	0.9128	0.066	7.2	0.16	0.23
	2	0.9964	0.030	3.0					
	3	0.931	0.11	12					
	4	0.919	0.052	5.7					
	5	0.8449	0.028	3.3					
	6	0.8257	0.014	1.7					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	0.9682	0.090	9.3	0.8473	0.074	8.7	0.19	0.27
	2	0.8593	0.023	2.7					
	3	0.851	0.12	14					
	4	0.858	0.059	6.9					
	5	0.8012	0.039	4.8					
	6	0.7458	0.025	3.3					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	1.0020	0.063	6.3	0.9216	0.058	6.3	0.13	0.20
	2	0.9405	0.027	2.9					
	3	0.895	0.074	8.3					
	4	0.960	0.048	5.0					
	5	0.8965	0.030	3.4					
	6	0.8355	0.015	1.7					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	1.2498	0.059	4.7	1.1429	0.070	6.1	0.17	0.25
	2	1.1566	0.035	3.0					
	3	1.150	0.11	10					
	4	1.168	0.062	5.3					
	5	1.0525	0.032	3.0					
	6	1.0803	0.015	1.3					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	0.8362	0.030	3.6	0.8580	0.059	6.8	0.11	0.19
	2	0.8526	0.023	2.7					
	3	0.866	0.075	8.7					
	4	0.969	0.039	4.1					
	5	0.8178	0.035	4.2					
	6	0.8061	0.012	1.5					
O ₈ CDF	1	2.1150	0.19	9.0	1.8437	0.23	13	0.33	0.73
	2	1.6480	0.079	4.8					
	3	1.655	0.16	10					
	4	2.164	0.12	5.5					
	5	1.7871	0.066	3.7					
	6	1.6933	0.018	1.1					

附表 2-5 无组织排放监控点空气高浓度样品方法精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	6.6253	0.68	10	6.7882	0.15	2.2	0.91	0.93
	2	6.9611	0.18	2.6					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	6.975	0.10	1.4					
	4	6.790	0.24	3.5					
	5	6.6529	0.22	3.3					
	6	6.7249	0.14	2.0					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	34.3012	1.7	5.0	35.5249	1.9	5.3	3.1	6.0
	2	35.7399	0.89	2.5					
	3	38.160	0.68	1.8					
	4	34.256	1.1	3.2					
	5	33.4237	0.99	3.0					
	6	37.2688	0.98	2.6					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	33.0587	2.6	8.0	34.5855	2.3	6.7	4.5	7.7
	2	35.0956	1.1	3.1					
	3	38.562	1.1	2.7					
	4	35.171	1.7	4.8					
	5	31.8459	0.93	2.9					
	6	33.7795	1.5	4.4					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	34.1011	1.2	3.6	35.1795	1.8	5.1	3.2	5.8
	2	35.6927	0.88	2.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	38.608	0.62	1.6					
	4	34.025	1.4	4.1					
	5	34.6691	1.2	3.4					
	6	33.9808	1.3	3.9					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	35.3420	5.1	14	35.2822	2.0	5.7	7.6	8.9
	2	34.3984	2.2	6.4					
	3	39.034	0.63	1.6					
	4	35.577	2.8	7.7					
	5	33.4333	1.6	4.8					
	6	33.9085	1.6	4.8					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	34.1732	0.92	2.7	34.9807	1.2	3.3	2.8	4.2
	2	35.3422	0.76	2.2					
	3	37.173	0.44	1.2					
	4	34.567	1.6	4.5					
	5	34.0236	1.2	3.6					
	6	34.6052	0.75	2.2					
O ₈ CDD	1	69.9895	0.63	0.90	68.8091	2.7	4.0	6.0	9.4
	2	68.8863	1.6	2.4					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	72.252	1.1	1.6					
	4	70.065	4.0	5.7					
	5	64.2566	2.2	3.4					
	6	67.4049	1.5	2.2					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	7.2351	0.21	2.9	7.3708	0.51	6.9	0.61	1.5
	2	7.2661	0.30	4.2					
	3	7.942	0.15	1.8					
	4	6.819	0.25	3.7					
	5	6.9331	0.21	3.0					
	6	8.0293	0.13	1.6					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	33.8000	2.4	7.1	35.2327	2.4	6.7	4.3	7.7
	2	34.4318	2.0	5.8					
	3	39.795	0.62	1.6					
	4	34.392	1.4	4.2					
	5	33.3579	1.0	3.1					
	6	35.6192	0.92	2.6					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	34.7073	5.8	17	35.0275	2.6	7.5	8.1	10
	2	34.6097	3.0	8.7					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	40.225	0.97	2.4					
	4	33.016	2.2	6.8					
	5	33.5476	1.1	3.2					
	6	34.0593	1.1	3.1					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	35.4412	1.4	3.8	35.1686	1.8	5.1	4.1	6.3
	2	34.6450	1.7	5.0					
	3	38.136	0.92	2.4					
	4	35.696	2.3	6.5					
	5	32.6740	1.0	3.2					
	6	34.4196	0.80	2.3					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	34.7238	1.1	3.0	35.0456	2.1	6.1	4.0	7.0
	2	36.0729	1.7	4.7					
	3	38.471	1.1	2.9					
	4	34.571	1.8	5.2					
	5	32.0234	1.2	3.8					
	6	34.4113	1.5	4.3					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	44.4770	7.7	17	36.7589	4.3	12	9.6	15
	2	35.3712	0.48	1.4					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	36.811	0.59	1.6					
	4	38.149	2.8	7.4					
	5	32.2422	0.88	2.7					
	6	33.5028	1.2	3.5					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	38.2927	3.5	9.1	35.6410	1.9	5.4	5.0	7.1
	2	35.3791	1.1	3.1					
	3	37.505	0.89	2.4					
	4	35.187	1.7	4.9					
	5	33.2108	1.1	3.2					
	6	34.2716	1.0	2.9					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	34.4577	0.94	2.7	35.5120	2.0	5.6	3.3	6.4
	2	36.4026	0.97	2.7					
	3	38.613	0.63	1.6					
	4	35.717	2.0	5.6					
	5	32.6172	0.93	2.8					
	6	35.2645	1.2	3.3					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	32.9613	5.3	16	35.2779	2.7	7.6	6.8	9.7
	2	34.8850	0.74	2.1					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	36.653	0.66	1.8					
	4	40.017	2.3	5.8					
	5	33.1381	0.57	1.7					
	6	34.0131	0.82	2.4					
O ₈ CDF	1	81.2081	5.2	6.4	71.7307	7.5	10	8.2	22
	2	63.0895	2.2	3.5					
	3	73.947	2.2	3.0					
	4	79.124	1.7	2.1					
	5	67.5739	3.1	4.5					
	6	65.4419	1.5	2.4					

附表 2-6 火化机有组织排放废气低浓度样品方法精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.0097	0.00027	2.8	0.0084	0.00092	11	0.002	0.003
	2	0.0090	0.0012	13					
	3	0.0085	0.00056	6.6					
	4	0.0077	0.00073	9.4					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	5	0.0071	0.00033	4.6					
	6	0.0082	0.00022	2.7					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.0347	0.0030	8.5	0.0369	0.0031	8.3	0.008	0.011
	2	0.0392	0.0037	9.4					
	3	0.0379	0.0036	9.4					
	4	0.0391	0.0026	6.6					
	5	0.0317	0.0016	5.0					
	6	0.0390	0.0014	3.5					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	0.0318	0.0023	7.3	0.0321	0.0017	5.4	0.007	0.008
	2	0.0310	0.0031	9.9					
	3	0.0328	0.0033	10					
	4	0.0334	0.0029	8.7					
	5	0.0293	0.00091	3.1					
	6	0.0340	0.0023	6.7					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	0.0319	0.0019	5.9	0.0330	0.0017	5.1	0.008	0.009
	2	0.0324	0.0030	9.2					
	3	0.0341	0.0041	12					
	4	0.0339	0.0032	9.4					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	5	0.0306	0.0022	7.1					
	6	0.0352	0.0021	6.1					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	0.0316	0.0016	5.1	0.0323	0.0025	7.6	0.008 0.012	0.010
	2	0.0302	0.0033	11					
	3	0.0337	0.0044	13					
	4	0.0361	0.0015	4.2					
	5	0.0294	0.0017	5.9					
	6	0.0329	0.0035	11					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	0.0497	0.0020	4.0	0.0505	0.0027	5.3	0.008 0.012	0.013
	2	0.0508	0.0065	13					
	3	0.0519	0.0049	9.5					
	4	0.0525	0.0041	7.9					
	5	0.0455	0.0028	6.2					
	6	0.0526	0.0029	5.5					
O ₈ CDD	1	0.0707	0.0028	4.0	0.0772	0.0080	10	0.02	0.03
	2	0.0732	0.0075	10					
	3	0.0768	0.0090	12					
	4	0.0915	0.0059	6.4					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	5	0.0705	0.0029	4.1					
	6	0.0802	0.0050	6.2					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.0285	0.0025	8.7	0.0283	0.0031	11	0.005	0.010
	2	0.0286	0.0026	8.9					
	3	0.0261	0.0011	4.2					
	4	0.0258	0.0019	7.5					
	5	0.0266	0.00091	3.4					
	6	0.0341	0.00066	1.9					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	0.0476	0.0036	7.5	0.0481	0.0026	5.4	0.009	0.011
	2	0.0496	0.0035	7.0					
	3	0.0487	0.0048	9.8					
	4	0.0489	0.0031	6.4					
	5	0.0431	0.0014	3.3					
	6	0.0504	0.00094	1.9					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.0519	0.0048	9.3	0.0524	0.0033	6.4	0.010	0.013
	2	0.0562	0.0033	5.8					
	3	0.0560	0.0047	8.4					
	4	0.0495	0.0032	6.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	5	0.0480	0.0022	4.5					
	6	0.0526	0.0030	5.8					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	0.0479	0.0043	8.9	0.0487	0.0021	4.2	0.010	0.011
	2	0.0487	0.0041	8.5					
	3	0.0490	0.0044	9.0					
	4	0.0498	0.0043	8.6					
	5	0.0453	0.0018	3.9					
	6	0.0515	0.0019	3.6					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.0463	0.0036	7.7	0.0472	0.0028	6.0	0.010	0.012
	2	0.0497	0.0039	7.8					
	3	0.0470	0.0042	8.9					
	4	0.0484	0.0032	6.6					
	5	0.0421	0.0018	4.3					
	6	0.0494	0.0036	7.2					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	0.0259	0.0029	11	0.0313	0.0036	12	0.009	0.013
	2	0.0324	0.0039	12					
	3	0.0327	0.0036	11					
	4	0.0352	0.0032	9.0					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	5	0.0278	0.0022	7.7					
	6	0.0337	0.0033	9.8					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.0440	0.0022	5.1	0.0454	0.0021	4.5	0.009	0.010
	2	0.0456	0.0034	7.4					
	3	0.0449	0.0042	9.4					
	4	0.0479	0.0029	6.1					
	5	0.0426	0.0021	5.0					
	6	0.0476	0.0037	7.8					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	0.0802	0.0038	4.8	0.0815	0.0041	5.0	0.010	0.015
	2	0.0807	0.0049	6.1					
	3	0.0853	0.0040	4.7					
	4	0.0848	0.0034	4.0					
	5	0.0744	0.0034	4.6					
	6	0.0837	0.0023	2.7					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	0.0301	0.0013	4.5	0.0342	0.0046	14	0.008	0.015
	2	0.0329	0.0029	8.7					
	3	0.0337	0.0035	10					
	4	0.0417	0.0030	7.1					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	5	0.0294	0.0023	7.7					
	6	0.0372	0.0028	7.4					
O ₈ CDF	1	0.0675	0.0045	6.7	0.0760	0.011	15	0.02	0.04
	2	0.0630	0.0038	6.0					
	3	0.0790	0.0084	11					
	4	0.0945	0.0083	8.8					
	5	0.0715	0.0044	6.2					
	6	0.0804	0.0072	8.9					

附表 2-7 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品方法精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.1809	0.0027	1.5	0.1643	0.013	8.2	0.014	0.040
	2	0.1764	0.0055	3.1					
	3	0.1530	0.0046	3.0					
	4	0.1680	0.0075	4.5					
	5	0.1461	0.0034	2.3					
	6	0.1611	0.0041	2.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.8538	0.016	1.9	0.8861	0.047	5.3	0.071	0.15
	2	0.8825	0.022	2.5					
	3	0.9040	0.020	2.2					
	4	0.8900	0.029	3.3					
	5	0.8239	0.013	1.6					
	6	0.9626	0.041	4.3					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	0.8272	0.019	2.3	0.8437	0.057	6.8	0.068	0.17
	2	0.8301	0.012	1.5					
	3	0.8930	0.027	3.0					
	4	0.8930	0.028	3.1					
	5	0.7432	0.022	3.0					
	6	0.8757	0.033	3.7					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	0.9169	0.026	2.8	0.9217	0.048	5.2	0.082	0.15
	2	0.8975	0.011	1.3					
	3	0.9630	0.042	4.4					
	4	0.9570	0.040	4.1					
	5	0.8397	0.014	1.7					
	6	0.9563	0.029	3.0					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	0.8882	0.030	3.3	0.8861	0.068	7.7	0.10 0.12	0.21
	2	0.8393	0.013	1.5					
	3	0.9400	0.052	5.5					
	4	0.9000	0.054	6.0					
	5	0.7806	0.023	2.9					
	6	0.9686	0.027	2.8					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	1.3299	0.021	1.6	1.3206	0.066	5.0	0.10 0.12	0.21
	2	1.3024	0.018	1.4					
	3	1.3630	0.067	4.9					
	4	1.3670	0.048	3.5					
	5	1.1970	0.025	2.1					
	6	1.3644	0.047	3.4					
O ₈ CDD	1	2.1484	0.059	2.7	2.0496	0.16	8.0	0.24	0.51
	2	2.0064	0.022	1.1					
	3	2.1400	0.18	8.3					
	4	2.1940	0.027	1.2					
	5	1.7430	0.038	2.2					
	6	2.0660	0.068	3.3					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.2578	0.0042	1.6	0.2492	0.019	7.8	0.018	0.057
	2	0.2534	0.0055	2.2					
	3	0.2430	0.0050	2.1					
	4	0.2370	0.0063	2.7					
	5	0.2236	0.0051	2.3					
	6	0.2801	0.010	3.7					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	0.9098	0.013	1.4	0.9193	0.053	5.7	0.071	0.16
	2	0.9299	0.025	2.6					
	3	0.9350	0.011	1.2					
	4	0.9500	0.035	3.6					
	5	0.8204	0.017	2.1					
	6	0.9705	0.038	3.9					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.8807	0.025	2.8	0.9831	0.071	7.2	0.11	0.22
	2	1.0554	0.025	2.4					
	3	1.0390	0.021	2.0					
	4	0.9580	0.072	7.5					
	5	0.9302	0.023	2.5					
	6	1.0351	0.034	3.3					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	0.9904	0.014	1.4	0.9946	0.060	6.1	0.083	0.19
	2	0.9983	0.021	2.1					
	3	1.0150	0.025	2.5					
	4	1.0530	0.046	4.3					
	5	0.8802	0.025	2.9					
	6	1.0304	0.036	3.5					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.9999	0.011	1.1	0.9970	0.070	7.1	0.085	0.21
	2	1.0393	0.017	1.6					
	3	1.0110	0.040	4.0					
	4	1.0420	0.047	4.5					
	5	0.8572	0.028	3.3					
	6	1.0325	0.022	2.1					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	0.8349	0.041	4.9	0.8874	0.065	7.4	0.096	0.20
	2	0.8836	0.020	2.2					
	3	0.8960	0.024	2.6					
	4	0.9860	0.056	5.6					
	5	0.8003	0.035	4.3					
	6	0.9234	0.011	1.2					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	1.1073	0.014	1.3	1.1204	0.064	5.7	0.10	0.20
	2	1.0980	0.033	3.0					
	3	1.1110	0.016	1.5					
	4	1.2180	0.072	5.9					
	5	1.0281	0.022	2.2					
	6	1.1597	0.027	2.3					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	1.4197	0.017	1.2	1.4700	0.13	8.8	0.093	0.37
	2	1.4755	0.011	0.71					
	3	1.5470	0.027	1.7					
	4	1.5480	0.062	4.0					
	5	1.2370	0.026	2.1					
	6	1.5925	0.031	1.9					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	0.8409	0.055	6.5	0.8791	0.091	10	0.11	0.27
	2	0.8502	0.010	1.1					
	3	0.8960	0.035	3.9					
	4	1.0150	0.067	6.6					
	5	0.7455	0.028	3.8					
	6	0.9267	0.013	1.4					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
O ₈ CDF	1	1.8773	0.044	2.3	1.7416	0.20	11	0.19	0.58
	2	1.4907	0.033	2.2					
	3	1.7380	0.089	5.1					
	4	2.0350	0.10	4.9					
	5	1.5726	0.041	2.6					
	6	1.7362	0.071	4.1					

附表 2-8 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品方法精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	7.6109	0.24	3.1	6.6967	0.49	7.3	0.37	1.4
	2	6.8387	0.057	0.83					
	3	6.510	0.11	1.7					
	4	6.411	0.13	2.1					
	5	6.2204	0.093	1.5					
	6	6.5894	0.085	1.3					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	36.6950	0.96	2.6	34.6269	2.2	6.5	2.6	6.7
	2	33.7941	0.83	2.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	35.310	0.42	1.2					
	4	32.059	0.81	2.5					
	5	32.4161	0.79	2.4					
	6	37.4874	1.5	3.9					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	35.5475	0.93	2.6	33.6943	2.3	7.0	2.1	6.8
	2	32.8614	0.38	1.2					
	3	35.155	0.67	1.9					
	4	31.644	0.71	2.2					
	5	30.5610	0.21	0.69					
	6	36.3968	1.1	3.1					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	36.2228	1.2	3.2	34.6907	2.0	5.7	2.8	6.1
	2	33.5173	0.32	1.0					
	3	35.798	0.50	1.4					
	4	32.316	0.74	2.3					
	5	33.0913	0.76	2.3					
	6	37.1988	1.8	4.8					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	37.8079	1.2	3.2	34.6225	2.3	6.7	2.5 3.0	6.9
	2	32.7251	0.22	0.66					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	36.201	0.65	1.8					
	4	31.807	0.67	2.1					
	5	33.3656	1.1	3.4					
	6	35.8282	1.1	3.2					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	38.0293	1.5	4.0	36.0513	2.0	5.6		6.3
	2	35.3061	1.2	3.5					
	3	36.852	0.54	1.5					
	4	33.635	1.1	3.2					
	5	34.0576	0.73	2.1					
	6	38.4275	0.96	2.5					
O ₈ CDD	1	74.6061	2.3	3.1	67.8045	4.5	6.7	4.1	13
	2	66.2196	0.99	1.5					
	3	68.887	1.4	2.0					
	4	66.131	1.7	2.5					
	5	61.0642	0.66	1.1					
	6	69.9193	1.3	1.9					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	8.2125	0.20	2.4	7.8237	0.84	11	0.46	2.4
	2	7.7896	0.17	2.2					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	7.916	0.18	2.3					
	4	6.778	0.12	1.8					
	5	7.0992	0.14	2.0					
	6	9.1468	0.16	1.8					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	37.2168	0.89	2.4	34.6333	3.0	8.6	2.1	8.6
	2	31.2269	0.85	2.7					
	3	36.463	0.63	1.7					
	4	32.384	0.99	3.1					
	5	32.3134	0.38	1.2					
	6	38.1958	0.53	1.4					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	38.5919	1.1	3.0	35.6290	3.7	10	3.0	11
	2	31.2626	1.2	3.7					
	3	39.170	1.1	2.8					
	4	31.413	1.6	5.1					
	5	34.8067	0.55	1.6					
	6	38.5297	0.50	1.3					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	36.4607	1.1	3.0	34.8853	2.0	5.6	2.6	6.0
	2	33.2351	0.67	2.0					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	36.655	0.93	2.6					
	4	33.560	1.1	3.3					
	5	32.5614	0.39	1.2					
	6	36.8398	1.0	2.8					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	37.6192	1.0	2.7	35.4178	2.2	6.2	2.4	6.5
	2	34.8027	0.62	1.8					
	3	36.657	0.66	1.8					
	4	33.305	0.99	3.0					
	5	32.5483	0.48	1.5					
	6	37.5743	1.2	3.1					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	36.8460	1.5	4.0	35.4695	2.1	6.0	3.2	6.7
	2	34.1773	0.96	2.8					
	3	34.623	0.81	2.3					
	4	38.547	1.6	4.1					
	5	32.5096	0.57	1.7					
	6	36.1140	1.0	2.9					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	36.3974	1.1	3.1	35.1064	1.6	4.4	2.9	5.1
	2	34.1029	0.64	1.9					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	35.971	0.84	2.3					
	4	33.047	1.2	3.5					
	5	34.1318	0.61	1.8					
	6	36.9883	1.5	4.1					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	38.9697	0.66	1.7	38.5829	2.6	6.6	2.4	7.5
	2	39.5518	0.83	2.1					
	3	40.068	0.54	1.4					
	4	38.230	1.0	2.7					
	5	33.7152	0.25	0.74					
	6	40.9626	1.4	3.4					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	36.3204	0.85	2.4	34.8699	3.1	8.8	2.2	8.9
	2	33.4411	0.70	2.1					
	3	33.792	0.40	1.2					
	4	39.315	0.89	2.3					
	5	30.2877	0.46	1.5					
	6	36.0634	1.2	3.3					
O ₈ CDF	1	83.1369	2.7	3.2	71.4568	7.8	11	6.2	23
	2	60.2306	1.0	1.7					

化合物简称	实验室编号	平均值 (ng)	标准偏差 (ng)	相对标准偏差 (%)	实验室间平 均值 (ng)	实验室间标准 偏差 (ng)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (ng)	再现性限 <i>R</i> (ng)
	3	70.357	3.3	4.6					
	4	75.925	2.9	3.9					
	5	66.9045	0.65	1.0					
	6	72.1867	1.3	1.8					

结论:

低、中、高三个浓度水平的环境空气和无组织排放监控点空气实际样品测定, 2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~19%、1.1%~16%和 0.90%~17%, 实验室间相对标准偏差分别为 4.7%~14%、3.8%~13%和 2.2%~12%, 重复性限分别为 0.002 ng~0.02 ng、0.033 ng~0.33 ng 和 0.61 ng~9.6 ng, 再现性限分别为 0.003 ng~0.03 ng、0.044 ng~0.73 ng 和 0.93 ng~22 ng。

低、中、高三个浓度水平的固定污染源有组织排放废气实际样品测定, 2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~13%、0.71%~8.3%和 0.66%~5.1%, 实验室间相对标准偏差分别为 4.2%~15%、5.0%~11%和 4.4%~11%, 重复性限分别为 0.002 ng~0.02 ng、0.014 ng~0.24 ng 和 0.37 ng~6.2 ng, 再现性限分别为 0.003 ng~0.04 ng、0.040 ng~0.58 ng 和 1.4 ng~23 ng。

2.3 方法正确度汇总

6家实验室分别对加标量为0.0057 ng~0.057 ng的环境空气、0.16 ng~1.6 ng的环境空气和7.2 ng~72 ng的无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复测定, 对未加标实际样品进行2次重复测定; 分别对加标量为0.0050 ng~0.050 ng的火化机有组织排放废气、0.16 ng~1.6 ng的生活垃圾焚烧炉有组织排放废气和6.8 ng~68 ng的危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气实际样品进行6次重复测定, 对未加标实际样品进行2次重复测定; 方法正确度统计分析结果见附表2-9~附表2-14。

附表 2-9 环境空气低浓度样品方法正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.0057	0.0053	7.0	93.0	11	4.5	94.7	12
	2		0.0067	18	118				
	3		0.0052	8.8	91.2				
	4		0.0051	11	89.5				
	5		0.0053	7.0	93.0				
	6		0.0048	16	84.2				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.0286	0.0274	4.2	95.8	8.4	6.0	101	11
	2		0.0310	8.4	108				
	3		0.0341	19	119				
	4		0.0259	9.4	90.6				
	5		0.0281	1.7	98.3				
	6		0.0264	7.7	92.3				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	0.0286	0.0258	9.8	90.2	8.8	3.5	94.5	8.3
	2		0.0294	2.8	103				
	3		0.0306	7.0	107				
	4		0.0254	11	88.8				
	5		0.0259	9.4	90.6				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	6		0.0250	13	87.4				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	0.0286	0.0275	3.8	96.2	2.9	2.6	99.8	4.1
	2		0.0290	1.4	101				
	3		0.0304	6.3	106				
	4		0.0287	0.35	100				
	5		0.0271	5.2	94.8				
	6		0.0286	0	100				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	0.0286	0.0268	6.3	93.7	5.5	4.0	100	7.2
	2		0.0284	0.70	99.3				
	3		0.0322	13	113				
	4		0.0271	5.2	94.8				
	5		0.0278	2.8	97.2				
	6		0.0301	5.2	105				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	0.0286	0.0283	1.0	99.0	4.6	3.1	101	5.8
	2		0.0279	2.4	97.6				
	3		0.0300	4.9	105				
	4		0.0310	8.4	108				
	5		0.0263	8.0	92.0				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	6		0.0294	2.8	103				
O ₈ CDD	1	0.0571	0.0565	1.1	98.9	3.5	2.9	96.5	2.9
	2		0.0544	4.7	95.3				
	3		0.0558	2.3	97.7				
	4		0.0550	3.7	96.3				
	5		0.0522	8.6	91.4				
	6		0.0567	0.70	99.3				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.0057	0.0066	16	116	8.2	6.2	107	7.8
	2		0.0063	11	111				
	3		0.0060	5.3	105				
	4		0.0055	3.5	96.5				
	5		0.0057	0	100				
	6		0.0065	14	114				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	0.0286	0.0271	5.2	94.8	5.5	2.8	100	6.7
	2		0.0312	9.1	109				
	3		0.0310	8.4	108				
	4		0.0270	5.6	94.4				
	5		0.0280	2.1	97.9				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	6		0.0278	2.8	97.2				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.0286	0.0301	5.2	105	9.0	4.4	100	11
	2		0.0317	11	111				
	3		0.0319	12	112				
	4		0.0247	14	86.4				
	5		0.0280	2.1	97.9				
	6		0.0255	11	89.2				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	0.0286	0.0268	6.3	93.7	3.7	2.4	97.7	4.0
	2		0.0298	4.2	104				
	3		0.0282	1.4	98.6				
	4		0.0279	2.4	97.6				
	5		0.0283	1.0	99.0				
	6		0.0267	6.6	93.4				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.0286	0.0277	3.1	96.9	5.0	3.6	98.2	6.2
	2		0.0313	9.4	109				
	3		0.0285	0.35	99.7				
	4		0.0277	3.1	96.9				
	5		0.0260	9.1	90.9				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	6		0.0273	4.5	95.5				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	0.0286	0.0271	5.2	94.8	4.8	2.7	95.2	2.7
	2		0.0284	0.70	99.3				
	3		0.0271	5.2	94.8				
	4		0.0261	8.7	91.3				
	5		0.0277	3.1	96.9				
	6		0.0270	5.6	94.4				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.0286	0.0272	4.9	95.1	5.2	4.1	102	6.9
	2		0.0304	6.3	106				
	3		0.0277	3.1	96.9				
	4		0.0323	13	113				
	5		0.0278	2.8	97.2				
	6		0.0290	1.4	101				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	0.0286	0.0285	0.35	99.7	6.8	6.7	106	8.0
	2		0.0285	0.35	99.7				
	3		0.0307	7.3	107				
	4		0.0328	15	115				
	5		0.0277	3.1	96.9				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	6		0.0329	15	115				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	0.0286	0.0249	13	87.1	7.3	4.7	99.7	9.3
	2		0.0283	1.0	99.0				
	3		0.0313	9.4	109				
	4		0.0319	12	112				
	5		0.0273	4.5	95.5				
	6		0.0273	4.5	95.5				
O ₈ CDF	1	0.0571	0.0514	10	90.0	7.3	2.2	94.5	5.6
	2		0.0532	6.8	93.2				
	3		0.0526	7.9	92.1				
	4		0.0546	4.4	95.6				
	5		0.0518	9.3	90.7				
	6		0.0601	5.3	105				

附表 2-10 环境空气中浓度样品方法正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
-------	-------	-------------------	------------------	--------------------	--------------------	-----------------	------------------	----------------	-----------------

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.16	0.1535	4.1	95.9	7.2	6.2	95.6	8.8
	2		0.1713	7.1	107				
	3		0.146	8.8	91.3				
	4		0.162	1.3	101				
	5		0.1548	3.2	96.8				
	6		0.1303	19	81.4				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.8	0.8368	4.6	105	4.5	1.9	102	4.9
	2		0.8489	6.1	106				
	3		0.822	2.7	103				
	4		0.842	5.2	105				
	5		0.7866	1.7	98.3				
	6		0.7478	6.5	93.5				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	0.8	0.8031	0.39	100	3.1	2.2	98.9	3.8
	2		0.8228	2.9	103				
	3		0.822	2.7	103				
	4		0.791	1.1	98.9				
	5		0.7550	5.6	94.4				
	6		0.7547	5.7	94.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	0.8	0.8442	5.5	106	4.4	2.6	103	4.4
	2		0.8353	4.4	104				
	3		0.826	3.2	103				
	4		0.869	8.6	109				
	5		0.8049	0.61	101				
	6		0.7662	4.2	95.8				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	0.8	0.8401	5.0	105	4.4	1.9	102	4.9
	2		0.8423	5.3	105				
	3		0.847	5.9	106				
	4		0.813	1.6	102				
	5		0.7505	6.2	93.8				
	6		0.7808	2.4	97.6				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	0.8	0.8632	7.9	108	3.7	3.4	102	5.0
	2		0.8030	0.37	100				
	3		0.807	0.88	101				
	4		0.854	6.7	107				
	5		0.7925	0.94	99.1				
	6		0.7565	5.4	94.6				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
O ₈ CDD	1	1.6	1.6748	4.7	105	4.7	3.3	98.9	6.1
	2		1.5841	1.0	99.0				
	3		1.614	0.87	101				
	4		1.688	5.5	106				
	5		1.4815	7.4	92.6				
	6		1.4557	9.0	91.0				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.16	0.1827	14	114	6.6	5.4	106	6.0
	2		0.1727	7.9	108				
	3		0.178	11	111				
	4		0.163	1.9	102				
	5		0.1577	1.4	98.6				
	6		0.1643	2.7	103				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	0.8	0.8324	4.0	104	5.0	3.9	104	5.5
	2		0.8752	9.4	109				
	3		0.878	9.7	110				
	4		0.818	2.3	102				
	5		0.8009	0.11	100				
	6		0.7641	4.5	95.5				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.8	0.8928	12	112	6.5	4.6	104	7.4
	2		0.8868	11	111				
	3		0.864	8.0	108				
	4		0.781	2.4	97.6				
	5		0.7991	0.11	99.9				
	6		0.7526	5.9	94.1				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	0.8	0.8273	3.4	103	5.6	2.6	102	6.2
	2		0.8422	5.3	105				
	3		0.877	9.6	110				
	4		0.842	5.2	105				
	5		0.7790	2.6	97.4				
	6		0.7408	7.4	92.6				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.8	0.8748	9.4	109	7.3	3.2	103	7.7
	2		0.8995	12	112				
	3		0.853	6.6	107				
	4		0.831	3.9	104				
	5		0.7630	4.6	95.4				
	6		0.7445	6.9	93.1				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
1,2,3,7,8,9- H_6 CDF	1	0.8	0.9601	20	120	7.2	7.0	103	9.9
	2		0.8247	3.1	103				
	3		0.838	4.7	105				
	4		0.829	3.6	104				
	5		0.7897	1.3	98.7				
	6		0.7156	11	89.5				
2,3,4,6,7,8- H_6 CDF	1	0.8	0.9052	13	113	5.7	5.1	103	7.2
	2		0.8325	4.1	104				
	3		0.805	0.63	101				
	4		0.871	8.9	109				
	5		0.8000	0	100				
	6		0.7409	7.4	92.6				
1,2,3,4,6,7,8- H_7 CDF	1	0.8	0.9612	20	120	7.7	6.3	105	9.1
	2		0.8353	4.4	104				
	3		0.845	5.6	106				
	4		0.854	6.7	107				
	5		0.7532	5.9	94.2				
	6		0.7750	3.1	96.9				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	0.8	0.7767	2.9	97.1	5.1	5.4	101	7.7
	2		0.8009	0.11	100				
	3		0.816	2.0	102				
	4		0.922	15	115				
	5		0.7647	4.4	95.6				
	6		0.7543	5.7	94.3				
O ₈ CDF	1	1.6	1.8425	15	115	11	4.8	100	13
	2		1.4304	11	89.4				
	3		1.449	9.4	90.6				
	4		1.877	17	117				
	5		1.5409	3.7	96.3				
	6		1.4569	8.9	91.1				

附表 2-11 无组织排放监控点空气高浓度样品方法正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	7.2	6.6236	8.0	92.0	5.8	2.1	94.2	2.1
	2		6.9592	3.3	96.7				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		6.967	3.2	96.8				
	4		6.786	5.8	94.3				
	5		6.6511	7.6	92.4				
	6		6.7026	6.9	93.1				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	36	34.2772	4.8	95.2	4.5	2.2	98.6	5.2
	2		35.7153	0.79	99.2				
	3		38.124	5.9	106				
	4		34.236	4.9	95.1				
	5		33.3995	7.2	92.8				
	6		37.1863	3.3	103				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	36	33.0380	8.2	91.8	6.4	3.5	96.0	6.4
	2		35.0767	2.6	97.4				
	3		38.537	7.0	107				
	4		35.155	2.3	97.7				
	5		31.8259	12	88.4				
	6		33.7218	6.3	93.7				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	36	34.0619	5.4	94.6	4.8	2.1	97.6	5.0
	2		35.6531	1.0	99.0				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		38.564	7.1	107				
	4		33.988	5.6	94.4				
	5		34.6305	3.8	96.2				
	6		33.9034	5.8	94.2				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	36	35.3098	1.9	98.1	4.9	2.9	97.9	5.6
	2		34.3679	4.5	95.5				
	3		38.998	8.3	108				
	4		35.550	1.3	98.8				
	5		33.4049	7.2	92.8				
	6		33.8359	6.0	94.0				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	36	33.9940	5.6	94.4	4.3	1.5	96.6	3.2
	2		35.1630	2.3	97.7				
	3		36.983	2.7	103				
	4		34.386	4.5	95.5				
	5		33.8287	6.0	94.0				
	6		34.3864	4.5	95.5				
O ₈ CDD	1	72	69.7479	3.1	96.9	4.8	3.8	95.2	3.8
	2		68.6461	4.7	95.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		71.993	0.0097	100				
	4		69.821	3.0	97.0				
	5		64.0212	11	88.9				
	6		67.0859	6.8	93.2				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	7.2	7.1694	0.42	99.6	5.1	4.3	101	6.9
	2		7.2017	0.024	100				
	3		7.869	9.3	109				
	4		6.764	6.1	93.9				
	5		6.8635	4.7	95.3				
	6		7.9365	10	110				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	36	33.7033	6.4	93.6	5.9	3.0	97.5	6.5
	2		34.3142	4.7	95.3				
	3		39.675	10	110				
	4		34.293	4.7	95.3				
	5		33.2532	7.6	92.4				
	6		35.4541	1.5	98.5				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	36	34.5877	3.9	96.1	6.9	2.8	96.9	7.3
	2		34.4409	4.3	95.7				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		40.067	11	111				
	4		32.923	8.5	91.5				
	5		33.3939	7.2	92.8				
	6		33.8698	5.9	94.1				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	36	35.2720	2.0	98.0	4.6	3.0	97.2	5.0
	2		34.4643	4.3	95.7				
	3		37.948	5.4	105				
	4		35.520	1.3	98.7				
	5		32.4991	9.7	90.3				
	6		34.2075	5.0	95.0				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	36	34.5830	3.9	96.1	5.2	3.7	96.9	5.9
	2		35.9166	0.23	99.8				
	3		38.323	6.5	106				
	4		34.434	4.4	95.7				
	5		31.8879	11	88.6				
	6		34.2257	4.9	95.1				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	36	44.4654	24	124	8.5	8.0	102	12
	2		35.3520	1.8	98.2				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		36.791	2.2	102				
	4		38.118	5.9	106				
	5		32.2238	10	89.5				
	6		33.4030	7.2	92.8				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	36	38.1352	5.9	106	4.7	2.3	98.5	5.4
	2		35.2135	2.2	97.8				
	3		37.334	3.7	104				
	4		35.032	2.7	97.3				
	5		33.0487	8.2	91.8				
	6		34.0579	5.4	94.6				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	36	33.9424	5.7	94.3	4.8	3.6	97.1	5.5
	2		35.8489	0.42	99.6				
	3		38.043	5.7	106				
	4		35.192	2.2	97.8				
	5		32.0907	11	89.1				
	6		34.6548	3.7	96.3				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	36	32.8625	8.7	91.3	6.4	3.5	97.7	7.5
	2		34.7975	3.3	96.7				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		36.560	1.6	102				
	4		39.918	11	111				
	5		33.0570	8.2	91.8				
	6		33.8844	5.9	94.1				
O ₈ CDF	1	72	80.7538	12	112	8.8	4.0	99.0	10
	2		62.6740	13	87.0				
	3		73.473	2.0	102				
	4		78.621	9.2	109				
	5		67.1279	6.8	93.2				
	6		64.9141	9.8	90.2				

附表 2-12 火化机有组织排放废气低浓度样品方法正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.005	0.0058	16	116	10	7.6	102	13
	2		0.0060	20	120				
	3		0.0048	4.0	96.0				
	4		0.0043	14	86.0				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	5		0.0048	4.0	96.0				
	6		0.0049	2.0	98.0				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.025	0.0203	19	81.2	12	11	105	16
	2		0.0317	27	127				
	3		0.0244	2.4	97.6				
	4		0.0263	5.2	105				
	5		0.0246	1.6	98.4				
	6		0.0299	20	120				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	0.025	0.0238	4.8	95.2	7.4	4.0	99.4	9.0
	2		0.0269	7.6	108				
	3		0.0253	1.2	101				
	4		0.0221	12	88.4				
	5		0.0231	7.6	92.4				
	6		0.0279	12	112				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	0.025	0.0226	9.6	90.4	6.3	3.6	98.9	7.7
	2		0.0271	8.4	108				
	3		0.0246	1.6	98.4				
	4		0.0227	9.2	90.8				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	5		0.0245	2.0	98.0				
	6		0.0268	7.2	107				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	0.025	0.0221	12	88.4	4.0	4.2	97.1 97.0	5.1
	2		0.0256	2.4	102				
	3		0.0252	0.80	101				
	4		0.0244	2.4	97.6				
	5		0.0235	6.0	94.0				
	6		0.0248	0.80	99.2				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	0.025	0.0246	1.6	98.4	7.1	5.4		8.9
	2		0.0281	12	112				
	3		0.0244	2.4	97.6				
	4		0.0243	2.8	97.2				
	5		0.0223	11	89.2				
	6		0.0218	13	87.2				
O ₈ CDD	1	0.05	0.0459	8.2	91.8	7.8	5.4	96.4	9.3
	2		0.0536	7.2	107				
	3		0.0414	17	82.8				
	4		0.0509	1.8	102				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	5		0.0455	9.0	91.0				
	6		0.0518	3.6	104				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.005	0.0048	4.0	96.0	8.7	5.6	97.3	11
	2		0.0047	6.0	94.0				
	3		0.0043	14	86.0				
	4		0.0051	2.0	102				
	5		0.0045	10	90.0				
	6		0.0058	16	116				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	0.025	0.0204	18	81.6	15	4.5	97.2	17
	2		0.0292	17	117				
	3		0.0211	16	84.4				
	4		0.0221	12	88.4				
	5		0.0229	8.4	91.6				
	6		0.0301	20	120				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.025	0.0231	7.6	92.4	11	5.9	96.1	12
	2		0.0300	20	120				
	3		0.0223	11	89.2				
	4		0.0239	4.4	95.6				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	5		0.0213	15	85.2				
	6		0.0235	6.0	94.0				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	0.025	0.0225	10	90.0	7.5	5.8	96.6	9.4
	2		0.0281	12	112				
	3		0.0244	2.4	97.6				
	4		0.0247	1.2	98.8				
	5		0.0212	15	84.8				
	6		0.0240	4.0	96.0				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.025	0.0234	6.4	93.6	7.3	6.3	101	10
	2		0.0297	19	119				
	3		0.0244	2.4	97.6				
	4		0.0248	0.80	99.2				
	5		0.0230	8.0	92.0				
	6		0.0269	7.6	108				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	0.025	0.0235	6.0	94.0	6.8	7.1	103	9.6
	2		0.0301	20	120				
	3		0.0240	4.0	96.0				
	4		0.0268	7.2	107				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	5		0.0249	0.40	99.6				
	6		0.0257	2.8	103				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.025	0.0224	10	89.6	5.9	4.9	98.9	8.0
	2		0.0280	12	112				
	3		0.0250	0	100				
	4		0.0256	2.4	102				
	5		0.0230	8.0	92.0				
	6		0.0244	2.4	97.6				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	0.025	0.0232	7.2	92.8	6.3	3.8	96.7	6.9
	2		0.0272	8.8	109				
	3		0.0245	2.0	98.0				
	4		0.0240	4.0	96.0				
	5		0.0220	12	88.0				
	6		0.0241	3.6	96.4				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	0.025	0.0223	11	89.2	7.5	2.1	97.1	7.8
	2		0.0266	6.4	106				
	3		0.0238	4.8	95.2				
	4		0.0233	6.8	93.2				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	5		0.0228	8.8	91.2				
	6		0.0268	7.2	107				
O ₈ CDF	1	0.05	0.0458	8.4	91.6	7.8	5.7	93.7	7.6
	2		0.0450	10	90.0				
	3		0.0503	0.60	101				
	4		0.0414	17	82.8				
	5		0.0467	6.6	93.4				
	6		0.0520	4.0	104				

附表 2-13 生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中浓度样品方法正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.16	0.1689	5.6	106	6.7	5.0	96.3	7.9
	2		0.1647	2.9	103				
	3		0.143	11	89.4				
	4		0.161	0.63	101				
	5		0.1374	14	85.9				
	6		0.1499	6.3	93.7				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.8	0.8073	0.91	101	5.2	4.2	104	5.3
	2		0.8296	3.7	104				
	3		0.845	5.6	106				
	4		0.845	5.6	106				
	5		0.7791	2.6	97.4				
	6		0.9042	13	113				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	0.8	0.7808	2.4	97.6	5.0	4.0	99.1	6.7
	2		0.7782	2.7	97.3				
	3		0.835	4.4	104				
	4		0.845	5.6	106				
	5		0.6990	13	87.4				
	6		0.8172	2.2	102				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	0.8	0.8254	3.2	103	4.8	2.8	103	5.2
	2		0.7994	0.075	99.9				
	3		0.852	6.5	107				
	4		0.862	7.7	108				
	5		0.7499	6.3	93.7				
	6		0.8390	4.9	105				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	0.8	0.8287	3.6	104	6.9	3.6	103	7.7
	2		0.7787	2.7	97.3				
	3		0.870	8.7	109				
	4		0.842	5.2	105				
	5		0.7268	9.2	90.9				
	6		0.8959	12	112				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	0.8	0.8250	3.1	103	4.6	3.2	103	5.2
	2		0.8146	1.8	102				
	3		0.832	4.0	104				
	4		0.884	11	111				
	5		0.7546	5.7	94.3				
	6		0.8203	2.5	103				
O ₈ CDD	1	1.6	1.6745	4.7	105	6.1	5.6	99.0	8.6
	2		1.5494	3.2	96.8				
	3		1.636	2.3	102				
	4		1.735	8.4	108				
	5		1.3378	16	83.6				
	6		1.5720	1.8	98.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.16	0.1717	7.3	107	9.2	4.6	103	10
	2		0.1710	6.9	107				
	3		0.144	10	90.0				
	4		0.169	5.6	106				
	5		0.1485	7.2	92.8				
	6		0.1891	18	118				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	0.8	0.8096	1.2	101	4.8	3.0	102	5.7
	2		0.8212	2.6	103				
	3		0.821	2.6	103				
	4		0.856	7.0	107				
	5		0.7310	8.6	91.4				
	6		0.8548	6.9	107				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.8	0.7270	9.1	90.9	5.7	2.1	101	6.6
	2		0.8570	7.1	107				
	3		0.829	3.6	104				
	4		0.829	3.6	104				
	5		0.7540	5.8	94.3				
	6		0.8400	5.0	105				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	0.8	0.8076	0.95	101	5.1	4.2	102	6.7
	2		0.8144	1.8	102				
	3		0.818	2.2	102				
	4		0.880	10	110				
	5		0.7175	10	89.7				
	6		0.8406	5.1	105				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.8	0.8212	2.7	103	6.3	4.0	102	7.6
	2		0.8490	6.1	106				
	3		0.814	1.7	102				
	4		0.873	9.1	109				
	5		0.6998	13	87.5				
	6		0.8429	5.4	105				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	0.8	0.8239	3.0	103	6.4	4.9	105	6.3
	2		0.8561	7.0	107				
	3		0.867	8.4	108				
	4		0.920	15	115				
	5		0.7727	3.4	96.6				
	6		0.8128	1.6	102				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	0.8	0.8182	2.3	102	5.0	4.6	102	6.8
	2		0.7904	1.2	98.8				
	3		0.780	2.5	97.5				
	4		0.910	14	114				
	5		0.7557	5.5	94.5				
	6		0.8387	4.8	105				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	0.8	0.7892	1.4	98.7	6.1	5.5	100	8.6
	2		0.7846	1.9	98.1				
	3		0.812	1.5	102				
	4		0.893	12	112				
	5		0.6895	14	86.2				
	6		0.8511	6.4	106				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	0.8	0.7662	4.2	95.8	7.1	6.2	99.2	9.9
	2		0.7658	4.3	95.7				
	3		0.803	0.38	100				
	4		0.915	14	114				
	5		0.6783	15	84.8				
	6		0.8326	4.1	104				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
O ₈ CDF	1	1.6	1.7289	8.1	108	9.2	6.0	99.0	12
	2		1.3593	15	85.0				
	3		1.551	3.1	96.9				
	4		1.868	17	117				
	5		1.4362	10	89.8				
	6		1.5633	2.3	97.7				

附表 2-14 危险废物/医疗废物焚烧炉有组织排放废气高浓度样品方法正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	6.8	7.4949	10	110	6.5	3.4	96.9	7.1
	2		6.7238	1.1	98.9				
	3		6.408	5.8	94.2				
	4		6.330	6.9	93.1				
	5		6.1233	10	90.0				
	6		6.4515	5.1	94.9				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	34	36.3413	6.9	107	5.4	2.6	101	6.4
	2		33.4139	1.7	98.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		34.927	2.7	103				
	4		31.727	6.7	93.3				
	5		32.0612	5.7	94.3				
	6		36.8980	8.5	109				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	34	35.2910	3.8	104	5.8	3.0	98.2	6.7
	2		32.6054	4.1	95.9				
	3		34.878	2.6	103				
	4		31.413	7.6	92.4				
	5		30.3171	11	89.2				
	6		35.9246	5.7	106				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	34	35.8458	5.4	105	4.9	1.8	101	5.6
	2		33.1293	2.6	97.4				
	3		35.379	4.1	104				
	4		31.945	6.0	94.0				
	5		32.7209	3.8	96.2				
	6		36.5863	7.6	108				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	34	37.3860	10	110	5.7	2.6	101 101	6.7
	2		32.3522	4.8	95.2				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		35.777	5.2	105				
	4		31.458	7.5	92.5				
	5		32.9983	2.9	97.1				
	6		35.2464	3.7	104				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	34	36.2145	6.5	107	4.8	2.2		5.7
	2		33.4798	1.5	98.5				
	3		35.005	3.0	103				
	4		31.939	6.1	93.9				
	5		32.3888	4.7	95.3				
	6		36.4022	7.1	107				
O ₈ CDD	1	68	72.8985	7.2	107	5.2	4.4	97.2	6.5
	2		64.5256	5.1	94.9				
	3		67.147	1.3	98.7				
	4		64.491	5.2	94.8				
	5		59.6175	12	87.7				
	6		67.8479	0.22	99.8				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	6.8	7.3874	8.6	109	9.0	6.2	104	11
	2		7.0206	3.2	103				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		7.169	5.4	105				
	4		6.152	9.5	90.5				
	5		6.3730	6.3	93.7				
	6		8.2094	21	121				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	34	35.8724	5.5	106	7.5	3.0	97.8	8.5
	2		29.8771	12	87.9				
	3		35.067	3.1	103				
	4		31.164	8.3	91.7				
	5		31.0849	8.6	91.4				
	6		36.5397	7.5	107				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	34	36.8870	8.5	108	8.9	3.8	99.5	10
	2		29.4055	14	86.5				
	3		37.251	9.6	110				
	4		29.995	12	88.2				
	5		33.0768	2.7	97.3				
	6		36.4640	7.2	107				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	34	34.3683	1.1	101	4.9	3.9	96.5	5.4
	2		31.1594	8.4	91.6				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		34.546	1.6	102				
	4		31.597	7.1	92.9				
	5		30.6955	10	90.3				
	6		34.4986	1.5	101				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	34	35.5296	4.5	104	5.2	3.0	98.0	6.0
	2		32.5741	4.2	95.8				
	3		34.554	1.6	102				
	4		31.370	7.7	92.3				
	5		30.6625	10	90.2				
	6		35.1296	3.3	103				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	34	36.7543	8.1	108	5.1	4.5	103	6.3
	2		33.6225	1.1	98.9				
	3		34.083	0.24	100				
	4		38.162	12	112				
	5		32.3288	4.9	95.1				
	6		35.3109	3.9	104				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	34	34.3665	1.1	101	3.8	3.2	97.2	4.2
	2		32.0635	5.7	94.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		33.903	0.29	99.7				
	4		31.163	8.3	91.7				
	5		32.1728	5.4	94.6				
	6		34.6122	1.8	102				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	34	33.2297	2.3	97.7	4.1	6.0	96.0	6.1
	2		33.6130	1.1	98.9				
	3		33.696	0.89	99.1				
	4		32.701	3.8	96.2				
	5		28.5415	16	83.9				
	6		34.0774	0.23	100				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	34	35.5085	4.4	104	6.7	4.9	99.9	8.8
	2		32.5787	4.2	95.8				
	3		32.910	3.2	96.8				
	4		38.342	13	113				
	5		29.5314	13	86.9				
	6		34.9134	2.7	103				
O ₈ CDF	1	68	80.6892	19	119	8.0	7.2	102	11
	2		58.2866	14	85.7				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng)	加标实测平 均值 (ng)	相对误差 RE_i (%)	加标回收率 P_i (%)	RE 平均值 (%)	RE 标准偏差 (%)	P 平均值 (%)	P 标准偏差 (%)
	3		68.021	0.031	100				
	4		73.494	8.1	108				
	5		64.7521	4.8	95.2				
	6		69.4901	2.2	102				

结论：

低、中、高三个浓度水平的环境空气和无组织排放监控点空气实际样品测定，未加标样品平均测定结果分别为 0.00068 ng~0.039 ng、0.0018 ng~0.31 ng 和 0.0066 ng~0.55 ng；加标样品测定相对误差分别为 0~19%、0~20%和 0.0097%~24%，相对误差最终值分别为 2.9%±5.3%~11%±9.1%、3.1%±4.4%~11%±9.7%和 4.3%±3.0%~8.8%±8.0%，加标回收率分别为 84.2%~119%、81.4%~120%和 87.0%~124%，加标回收率最终值分别为 94.5%±17%~107%±16%、95.6%±18%~106%±12%和 94.2%±4.2%~102%±24%。

低、中、高三个浓度水平的固定污染源有组织排放废气实际样品测定，未加标样品平均测定结果分别为 0.0033 ng~0.057 ng、0.010 ng~0.67 ng 和 0.11 ng~5.9 ng；加标样品测定相对误差分别为 0~27%、0.075%~18%和 0.031%~21%，相对误差最终值分别为 4.0%±8.4%~15%±8.9%、4.6%±6.4%~9.2%±12%和 3.8%±6.4%~9.0%±12%，加标回收率分别为 81.2%~127%、83.6%~118%和 83.9%~121%，加标回收率最终值分别为 93.7%±15%~105%±33%、96.3%±16%~105%±13%和 96.0%±12%~104%±22%。

2.4 校准控制指标汇总

6 家验证实验室测定校准溶液 6 个质量浓度梯度（包括零浓度），标准曲线线性范围为：四氯代同类物，0.5 ng/ml~200 ng/ml；五~七氯代同类物，2.5 ng/ml~1000 ng/ml；八氯代同类物，5.0 ng/ml~2000 ng/ml。校准控制指标见附表 2-15。

附表 2-15 校准控制指标数据汇总表

化合物简称	验证单位1		验证单位2		验证单位3		验证单位4		验证单位5		验证单位6	
	相对响应因子	中间点浓度测定偏差 (%)	相对响应因子	中间点浓度测定偏差 (%)	相对响应因子	中间点浓度测定偏差 (%)	相对响应因子	中间点浓度测定偏差 (%)	相对响应因子	中间点浓度测定偏差 (%)	相对响应因子	中间点浓度测定偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.1435	-1.2	1.1160	-1.7	1.3570	6.4	1.1753	-6.8	1.1430	-0.33	1.2641	12
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.0262	-5.6	1.0170	-0.77	1.1391	4.5	1.0795	-2.8	1.0456	-0.48	1.1498	7.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.9851	-4.0	1.1028	-2.7	1.0188	0.44	1.0746	3.7	1.1567	0.78	1.1199	4.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1.0280	-3.4	1.0893	-4.1	1.0120	1.0	1.1148	-3.6	1.0687	-1.2	1.1196	1.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.9922	-5.8	1.0728	-4.2	1.0034	1.3	1.0883	-0.89	1.0114	0.32	1.1378	2.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.0227	-2.2	1.1164	-3.8	1.1877	5.1	1.1053	0.86	1.1121	-1.2	1.0997	1.0
O ₈ CDD	1.0454	-4.2	1.0700	3.0	0.9473	0.94	1.0849	-4.6	1.1461	0.12	1.0585	4.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.9654	3.7	1.1062	-1.7	1.0820	2.4	1.1444	2.6	1.1366	-0.21	1.0756	4.2
1,2,3,7,8-P ₃ CDF	0.9598	-2.8	0.9776	-5.6	1.0069	1.6	1.1000	0.034	1.0919	-1.1	1.0887	3.0
2,3,4,7,8-P ₃ CDF	1.0179	0.86	1.0622	-4.8	1.0680	1.1	1.4928	-2.0	1.1643	-0.77	1.2007	4.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.1101	-1.3	1.1742	2.6	0.9100	0.88	1.0884	2.8	1.3299	0.78	1.0924	4.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.1087	0.56	1.1211	3.0	0.8934	1.7	1.1058	0.028	1.3085	0.15	1.0706	2.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.0960	-2.5	1.1363	0.34	0.8792	-0.060	1.1388	4.4	1.2181	-0.0094	1.0568	5.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.8456	0.62	1.2061	4.3	0.9410	1.0	0.7890	3.8	1.2889	0.054	1.1125	7.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.2536	-0.22	1.2925	-0.70	1.0092	3.7	1.0589	0.94	1.5162	-0.053	0.9920	2.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.9795	-0.94	1.3056	3.4	1.0250	2.3	0.7069	4.2	1.4863	-0.46	0.9935	3.1
O ₈ CDF	1.1019	1.3	1.3187	-1.8	0.9835	-1.3	1.0649	3.8	1.3791	0.47	1.3784	7.9

结论：6家验证实验室标准曲线线性良好，中间点浓度校准溶液测定结果符合标准规定的质控要求，实测值与理论值的偏差均不超过±35%。

3 方法验证结论

（1）方法检出限和测定下限

采用同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定环境空气和无组织排放监控点空气中的二噁英类，采样量为500 m³，样品定容体积为20 μl时，统计6家验证实验室和标准编制单位的数据，得到17种2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为0.003 pg/m³~0.03 pg/m³，测定下限为0.012 pg/m³~0.12 pg/m³。测定固定污染源有组织排放废气中的二噁英类，采样量为2 m³，样品定容体积为20 μl时，统计6家验证实验室和标准编制单位的数据，17种2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为0.6 pg/m³~7 pg/m³，测定下限为2.4 pg/m³~28 pg/m³。

（2）方法精密度

6家验证实验室分别对测定下限附近（低浓度）、标准曲线中间点附近（中浓度）和标准曲线线性范围上限90%附近（高浓度）的环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气加标实际样品进行了6次平行测定，环境空气和无组织排放监控点空气样品实验室内相对标准偏差分别为1.4%~19%、1.1%~16%和0.90%~17%，实验室间相对标准偏差分别为4.7%~14%、3.8%~13%和2.2%~12%，重复性限分别为0.002 ng~0.02 ng、0.033 ng~0.33 ng和0.61 ng~9.6 ng，再现性限分别为0.003 ng~0.03 ng、0.044 ng~0.73 ng和0.93 ng~22 ng。固定污染源有组织排放废气样品实验室内相对标准偏差分别为1.9%~13%、0.71%~8.3%和0.66%~5.1%，实验室间相对标准偏差分别为4.2%~15%、5.0%~11%和4.4%~11%，重复性限分别为0.002 ng~0.02 ng、0.014 ng~0.24 ng和0.37 ng~6.2 ng，再现性限分别为0.003 ng~0.04 ng、0.040 ng~0.58 ng和1.4 ng~23 ng。

（3）方法正确度

6家验证实验室分别对测定下限附近（低浓度）、标准曲线中间点附近（中浓度）和标准曲线线性范围上限90%附近（高浓度）的环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源有组织排放废气加标实际样品进行了6次平行测定，对未加标实际样品进行了2次平行测定，环境空气和无组织排放监控点空气样品相对误差分别为0~19%、0~20%和0.0097%~24%，相对误差最终值分别为2.9%±5.3%~11%±9.1%、3.1%±4.4%~11%±9.7%和4.3%±3.0%~8.8%±8.0%，加标回收率分别为84.2%~119%、81.4%~120%和87.0%~124%，加标回收率最终值分别为94.5%±17%~107%±16%、95.6%±18%~106%±12%和94.2%±4.2%~102%±24%。固定污染源有组织排放废气样品相对误差分别为0~27%、0.075%~18%和0.031%~21%，相对误差最终值分别为4.0%±8.4%~15%±8.9%、4.6%±6.4%~9.2%±12%和3.8%±6.4%~9.0%±12%，加标回收率分别为81.2%~127%、83.6%~118%和83.9%~121%，加标回收率最终值分别为93.7%±15%~105%±33%、96.3%±16%~105%±13%和96.0%±12%~104%±22%。

方法各项特性指标达到预期要求。