

附件19

《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（征求意见稿）》

编制说明

《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》

标准编制组

二〇二五年九月

项目名称：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

项目统一编号：2019-L-24

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、刘浩然、郑森、徐永年、王琰、毛燕青、齐丽、
杜兵、李沐霏、巩宏平。

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
2.3	相关法律法规的需要	7
3	国内外相关分析方法研究	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	8
3.2	国内相关分析方法研究	28
3.3	文献资料研究	30
4	标准修订的基本原则和技术路线	30
4.1	标准修订的基本原则	30
4.2	标准修订的技术路线	30
5	方法研究报告	31
5.1	方法研究的目标	31
5.2	术语和定义	35
5.3	方法原理	37
5.4	干扰和消除	38
5.5	试剂和材料	39
5.6	仪器和设备	43
5.7	样品	45
5.8	分析步骤	63
5.9	结果计算与表示	67
5.10	方法参数	71
5.11	质量保证和质量控制	87
6	方法比对	90
6.1	方法比对方案	90
6.2	方法比对过程及结论	91
7	方法验证	93
7.1	验证单位概况	93
7.2	方法验证方案	100
7.3	方法验证过程	103
7.4	方法验证结论	103
8	与开题报告的差异说明	110
9	标准征求意见稿技术审查情况	110
10	标准实施建议	110
11	参考文献	110

附件一	114
方法验证报告	114

《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（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》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，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，加强固体废物和固体废物浸出液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《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）》的制修订任务，项目统一编号为2019-L-24，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，我国固体废物管理控制标准等，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，为我国固体废物中二噁英类的执法监测、风险评估和管控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，三是未能与固体废物管控标准有效衔接。

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《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）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、依据方法适用范围，选择至少两种有代表性的固体废物样品进行方法验证；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。
- 2、标准内容与其他三个相关标准保持一致。
- 3、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，优化了样品分析技术，增加了固体废物浸出液分析方法，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

2019年7月~2020年9月，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固体废物样品；2025年1月，制备了用于实验室间方法验证的固体废物浸出液样品。2022年3月~12月、2025年3月~6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《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》方法验证报告。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2024年4月~2025年6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《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》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9月18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)、标准技术路线可行，标准内容具有科学性、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、标准文本中修改适用范围和方法原理文字表述，完善样品制备、质量控制中空白实验和基体加标回收率范围，结果计算中明确为湿重样品；

2、按照文本修改内容同步完善编制说明的编写；

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。

1.2.8 修改征求意见稿及编制说明

标准编制组根据标准征求意见稿技术审查会专家意见，逐条对标准文本进行了修改完善。修改了适用范围和方法原理文字表述，完善了半固态样品制备方法、空白样品质量控制、准确度基体加标样品回收率范围等要求，明确了固体废物样品称样量为湿重。按照文本修改内容同步完善了编制说明。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。

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。

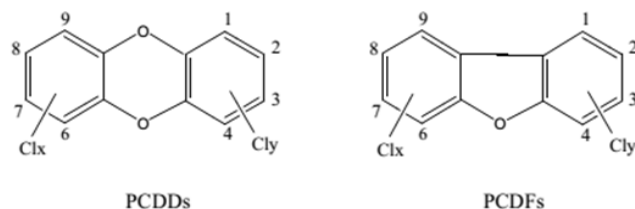


图 2-1 二噁英类的化学结构式

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
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）的亲性能和之比，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

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定，“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”。《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第二十六条规定，“生态环境主管部门及其环境执法机构和其他负有固体废物污染环境防治监督管理职责的部门，在各自职责范围内有权对从事产生、收集、贮存、运输、利用、处置固体废物等活动的单位和其他生产经营者进行现场检查，可以采取现场监测、采集样品、查阅或者复制与固体废物污染环境防治相关的资料等措施”。因此，为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，支撑固体废物监测需求，规范固体废物和固体废物浸出液中二噁英类的测定方法，有必要制订本标准。

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《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）。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

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》，在监测生活垃圾焚烧炉有组织排放废气中二噁英类的同时，曾同步开展了焚烧炉飞灰中二噁英类的排放监测。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。固定污染源有组织排放废气污染物浓度水平的降低，离不开污染控制技术，在工业过程中生成的污染物更多地转移到固体废物中，如生活垃圾焚烧炉烟气净化系统捕集的飞灰、烟道及烟囱底部沉降的底灰等。因此，加强对固体废物的环境管理，持续开展固体废物二噁英类监测，具有重要意义，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体废物监测的适用性。

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，生态环境部高度重视固体废物和化学品管理，对固体废物中受控化学物质的监测至关重要，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 77.3-2008 标准发布后，我国发布了《环境二噁英类监测技术规范》(HJ 916-2017)^[5]，对环境二噁英类监测技术体系提出了新的要求。相关行业发布或更新了固体废物污染控制标准，如《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2024)^[6]规定了生活垃圾填埋场的入场废物要求，二噁英类应低于 3 $\mu\text{g TEQ/kg}$ ；《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范（试行）》(HJ 1134-2020)^[7]规定，生活垃圾焚烧飞灰处理产物用于除水泥熟料生产以外的其他利用方式时，其中的二噁英类应不超过 50 ng TEQ/kg 。《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[8]中规定了固体废物浸出液中多氯联苯、苯并[a]芘、六六六等有机污染物的浓度限值，近年发布的固体废物中有机污染物监测标准，均增加了固体废物浸出液中污染物的测定方法，如《固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 891-2017)^[9]、《固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 892-2017)^[10]、《固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 912-2017)^[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，更好地满足固体废物管控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)^[5]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,有力支撑了我国危险废物鉴别、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 77.3-2008 标准质量控制措施中有关样品保存时间、检出限的计算、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 77.3-2008 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、未能与固体废物管控标准有效衔接

HJ 77.3-2008 标准发布时,未规定固体废物浸出液中二噁英类的测定方法,虽然《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[8]中未规定二噁英类的浸出毒性鉴别标准值,是因为该标准发布于 2007 年,当时 HJ 77.3-2008 尚未发布,GB 5085.3-2007 标准无法指定固体废物中二噁英类的测定方法。近年发布的大部分固体废物中有机污染物监测标准,均增加了固体废物浸出液中污染物的测定方法。因此,本标准应对固体废物浸出液中的二噁英类测定方法作出规定。

2.3 相关法律法规的需要

我国于 2015 年 1 月 1 日起施行的《中华人民共和国环境保护法》规定:排放污染物的企业事业单位和其他生产经营者,应当采取措施,防治在生产建设或者其他活动中产生的废气、废水、废渣、医疗废物、粉尘、恶臭气体、放射性物质以及噪声、振动、光辐射、电磁辐射等对环境的污染和危害。为了防治固体废物污染环境,维护生态安全,促进经济社会可持续发展,我国于 2020 年 9 月 1 日施行了《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》,危险废物是固体废物中危害较大的一类,是生态环境管理部门的重点管理对象。我国先后制定了《危险化学品安全管理条例》《废弃危险化学品污染环境防治办法》以及《国家危险废物名录》(2021 年版)和《危险废物鉴别标准》(GB 5085.1-2007~GB 5085.6-2007, GB 5085.7-2019)等法规和标准,对危险废物的管理和鉴别提出了一系列的管理措施。

因此,为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》,防治生态环境污染,改善生态环境质量,改善生态环境质量,规范固体废物中二噁英

类的测定方法，有必要开展固体废物中二噁英类的同位素稀释/高分辨气相色谱-高分辨质谱法标准修订。

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- T_4 CDD 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， T_4 CDDs \sim O_8 CDD 和 T_4 CDFs \sim O_8 CDF 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 ^[16] : 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 ^[17] : 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 ^[18] : 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 ^[19] : 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 ^[20] : 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 ^[21] : 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 ^[22] : 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 ^[23] : 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 ^[24] : 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 ^[25] : 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 ^[26] : 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 ^[27] : 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 ^[28] : 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 ^[29] : 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 ^[30] : 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 固体废物样品采集和保存方法

国际上固体废物中二噁英类监测标准主要是美国 USEPA Method 8280B、8290A、1613B，以及国际标准化组织的 ISO 13914。

USEPA 8280B 方法适用介质中的飞灰、化学废物（如反应釜残渣、污泥等）属于固体废物，方法要求采样人员尽可能在现场将样品均质化后采集，样品容器为玻璃材质，不能用样品预清洗。样品运回实验室后，分析人员应根据样品的外观判断是否需要额外的混匀操作，如果样品明显不均匀，在样品分析前，应将全部样品转至玻璃或不锈钢盘中，用不锈钢工具进一步混匀。样品在 6 °C 以下避光保存，在采样后 30 d 内完成提取，提取后 45 d 内完成分析，未使用的样品可保存 6 m。USEPA 8290A 方法与 8280B 方法的适用介质相同，只是所用分析仪器有别，其对于固体废物样品采集和保存的要求一致。

USEPA 1613B 方法规定使用棕色广口瓶作样品容器，运输过程中，将固体、半固体、油性和混合相样品在 4 °C 以下避光保存。进入实验室后，样品在 -10 °C 以下避光可保存 1 a，样品提取液在 -10 °C 以下避光可保存 1 a。

ISO 13914 方法规定使用铝制容器配聚四氟乙烯密封盖作样品容器，样品在 8 °C 以下避光保存，在采样后 3 d 内完成提取；否则，样品在提取前需一直保存在 -18 °C 以下。

3.1.2.2 固体废物样品制备方法

USEPA 方法中，只有 1613B 方法提到了样品制备，样品制备的目的是优化样品的物理形态，以便更有效地提取二噁英类。首先对固态、半固态和有固体悬浮物的液态样品进行固体百分含量测定，以及粒径测定，如果颗粒物粒径大于 1 mm，需进行研磨或均质处理，使其粒径小于 1 mm，固态硬质颗粒可使用研钵研磨，软质无定形固体可使用均质器搅拌。

ISO 13914 方法规定样品的干燥和均质化参照 EN 16179 方法执行。

3.1.2.3 固体废物样品提取方法

固体废物样品提取一般采用带水分离器的索氏提取法，也可使用索氏提取、加压流体萃取或微波辅助提取等方法。

1、USEPA 8280B 方法

（1）带水分离器的索氏提取（SDS）

索氏提取装置与 Dean-Stark 水分离器组合，形成 Soxhlet-Dean-Stark（SDS）装置，用于飞灰、土壤、沉积物、液态样品过滤后的固态物质提取时同步除水。对于土壤、沉积物等样品，其取样量是以湿重计，SDS 提取可获得样品含水量信息，最终可折算为目标物干重含量。先取一个索氏提取套筒，底部加 5 g 70 目~230 目的硅胶形成薄层，硅胶上面加 80 g~100 g 石英砂，将套筒置于索氏提取装置中，以甲苯预提取 3 h，弃去甲苯提取液，这一步用于清洁玻璃器皿和硅胶，待冷却后取出套筒，将适量样品加入与石英砂混合，注意不要扰动下层的硅胶，如果样品中含有较大块状物或难于混合，取出 2/3 的石英砂，在另一个洁净的容器中与样品混合后再转入套筒中。如果样品含水率较高，在套筒内的样品混合物表面压一

个锥形凹陷，有利于水分在提取过程中尽早排出。

化学废物的提取，包括油性污泥、湿的矿物油、反应釜底、油等，先以甲苯对 SDS 装置预提取 3 h，提取液可保存备核查。在 125 mL 的烧瓶中称取 1 g 样品，加入 1 mL 丙酮稀释的提取内标，组装到 SDS 装置上，以 50 mL 甲苯回流提取至少 3 h，直至所有的水分被除去。待冷却后，用玻璃纤维滤纸将甲苯提取液过滤到 100 mL 的圆底烧瓶中，用 10 mL 甲苯冲洗滤纸，合并至提取液中，并浓缩至大约 10 mL。

飞灰的提取，在带聚四氟乙烯螺帽的样品瓶中称取 10 g 样品，加入 1 mL 丙酮稀释的提取内标，加入 1 mol/L 的盐酸 150 mL，盖紧瓶盖，置于机械振荡器上室温振荡 3 h。用甲苯润湿滤纸，将飞灰处理液抽滤至 1 L 的烧瓶中，使用 500 mL 水冲洗飞灰样品，抽滤合并至处理液中。将飞灰样品与前述预处理过的索氏提取套筒中的石英砂混合，将抽滤用的滤纸置于套筒中样品上部，进行 SDS 提取，以 200 mL 甲苯回流提取 16 h，回流速度控制在 5 次/h~10 次/h，待冷却后，用玻璃纤维滤纸将甲苯提取液过滤到 500 mL 的圆底烧瓶中，用 10 mL 甲苯冲洗滤纸，合并至提取液中，并浓缩至大约 10 mL。

（2）加压流体萃取（PFE）

该方法依据 USEPA Method 3545A-2007^[31]，仅适用于固体样品，对粒径较小的干燥样品提取效果最好。准确称量固体废物样品置于 PFE 萃取池内，添加提取内标，如果样品含少量水分，可混入无水硫酸钠或硅藻土等干燥剂，在萃取池中与样品充分搅拌均匀，含水率达到 30% 的样品要慎用无水硫酸钠作干燥剂，避免形成结晶堵塞 PFE 管路。萃取压力 1500 psi~2000 psi，温度 150℃~175℃；萃取溶剂为甲苯，也可使用 5%（V/V）冰醋酸的甲苯溶液，可替代 8280B 和 8290A 方法中对飞灰的盐酸处理操作；静态萃取时间 5 min~10 min，循环 2~3 次，收集提取液，浓缩转置为正己烷。

（3）微波辅助提取

该方法依据 USEPA Method 3546-2007^[32]，仅适用于固体样品。准确称量固体废物样品置于提取容器内，添加提取内标，向容器中加入约 25 mL 正己烷/丙酮=1/1（V/V）溶液并密封，通过微波能量加热使密闭容器中的温度达到 100℃~115℃，压力达到 50 psi~150 psi，保持时间 10 min~20 min。待提取容器冷却至室温，将提取液经无水硫酸钠过滤后收集，用正己烷/丙酮=1/1（V/V）溶液冲洗样品，一并收集，浓缩转置为正己烷。

2、USEPA 8290A 方法

（1）带水分离器的索氏提取（SDS）

污泥和湿燃油的提取，在索氏提取套筒中称取 2 g 样品，加入丙酮稀释的提取内标，组装到 SDS 装置上，以 50 mL 甲苯回流提取直至水分被除尽。如果污泥和燃油溶解在甲苯中，按照以下反应釜底和油类样品处理。待冷却后，用玻璃纤维滤纸将甲苯提取液过滤到 100 mL 的圆底烧瓶中，用 10 mL 甲苯冲洗滤纸，合并至提取液中，浓缩至近干。

反应釜底和油类的提取，在烧杯中称取 1 g 样品，加入丙酮稀释的提取内标，与 10 mL 甲苯充分混合，用玻璃纤维滤纸将甲苯提取液过滤到 50 mL 的圆底烧瓶中，用 10 mL 甲苯冲洗滤纸，合并至提取液中，浓缩至近干。

飞灰的提取，在带聚四氟乙烯螺帽的样品瓶中称取 10 g 样品，加入 1 mL 丙酮稀释的提取内标，加入 1 mol/L 的盐酸 150 mL，盖紧瓶盖，置于机械振荡器上室温振荡 3 h。用甲苯

润湿滤纸，将飞灰处理液抽滤至 1 L 的烧瓶中，使用 500 mL 水冲洗飞灰样品，抽滤合并至处理液中。将飞灰样品和滤纸置于干燥器中过夜，后向飞灰样品中加入 10 g 无水硫酸钠充分混合，在密闭容器中静置 1 h，再次混合，再静置 1 h。将飞灰样品和滤纸转入索氏提取套筒中，进行 SDS 提取，以 200 mL 甲苯回流提取 16 h，回流速度控制在 5 次/h，待冷却后，用玻璃纤维滤纸将甲苯提取液过滤到 500 mL 的圆底烧瓶中，用 10 mL 甲苯冲洗滤纸，合并至提取液中，浓缩至近干。

(2) 加压流体萃取 (PFE)

飞灰样品可以使用 PFE 方法，同 USEPA 8280B 方法。

(3) 以上样品提取方法得到的提取液，以 15 mL 正己烷转入 150 mL 的分液漏斗中，再以 2 次 5 mL 正己烷清洗烧瓶一并转入，加入 5%氯化钠水溶液 50 mL，液液萃取 2 次，弃去水层，正己烷相经无水硫酸钠过滤后收集。

3、USEPA 1613B 方法

1613B 方法主要使用 SDS 提取，索氏提取套筒底部加 5 g 100 目~200 目的硅胶形成薄层，硅胶上面加 100 g 石英砂，将套筒置于索氏提取装置中，以甲苯预提取 3 h，保证回流速度 1~2 滴/s，弃去甲苯提取液。待冷却后取出套筒，将固体废物样品置于套筒中，加入提取内标，将样品与石英砂搅拌均匀，组装到 SDS 装置上。加入甲苯回流提取，回流开始后 1 h~2 h 和 8 h~9 h 时排空接收管中的水，水量大时应及时排出，总提取时间 16 h~24 h，记录水体积总量，收集甲苯提取液。

4、ISO 13914 方法

ISO 13914 方法主要使用索氏提取，示例：取冷冻干燥的污泥样品 10 g~25 g 于磨口锥形瓶中，加入提取内标，盖紧瓶塞，置于机械振荡器上室温振荡 1 h 使其混匀。将样品转入索氏提取套筒，置于索氏提取器中，用甲苯冲洗锥形瓶一并转入套筒，样品上方用石英棉封口，索氏提取烧瓶中加入沸石，以甲苯提取 12 h 或达到 50 次以上回流循环，待冷却后，将提取液浓缩至大约 5 mL。

3.1.2.4 固体废物样品净化方法

主要的样品净化方法包括酸/碱液液萃取、柱层析、高效液相色谱 (HPLC) 等。

1、USEPA 8280B 方法

向样品提取液中加入净化内标，先经酸/碱液液萃取后，再使用多层硅胶柱、酸性氧化铝柱和活性炭柱净化。如果样品提取液无色，可省略酸/碱液液萃取步骤。

(1) 酸/碱液液萃取

将样品提取液 (甲苯或正己烷) 转入 125 mL 的分液漏斗中，补充正己烷至一定体积，添加净化内标 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T₄CDD，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。有机相经无水硫酸钠过滤后收集，使用 2 次 15 mL 正己烷冲洗分液漏斗一并收集。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-酸性氧化铝串联柱净化

多层硅胶柱的制备方法是將 70 目~230 目的硅胶以二氯甲烷索氏提取 21 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 的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, 以正己烷预淋洗柱子, 正压压实柱填料。

酸性氧化铝柱的制备方法是將酸性氧化铝以二氯甲烷索氏提取 18 h, 130 °C 烘烤 12 h 活化, 在填充柱中自下而上依次装入玻璃棉和 6 g 活化后的酸性氧化铝, 以正己烷预淋洗柱子, 正压压实柱填料。

將多层硅胶柱串联在酸性氧化铝柱上部, 將经过酸/碱液液萃取的样品溶液浓缩转置为 1 mL 正己烷, 转移至多层硅胶柱上, 以 90 mL 正己烷淋洗。移去多层硅胶柱, 以 20 mL 正己烷淋洗酸性氧化铝柱, 接收淋洗液, 保存备核查。再以 20 mL 二氯甲烷/正己烷=2/8 淋洗接收, 待活性炭柱净化。

(3) 活性炭柱净化

活性炭柱的制备方法是將石墨化炭黑以甲醇清洗, 110 °C 真空干燥后取 9 g, 与 41 g 硅藻土 Celite 545®混合, 制成 18%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 g 18%的活性炭填料、玻璃棉, 將玻璃棉塞紧。使用时, 依次用 4 mL 甲苯、2 mL 二氯甲烷/甲醇/甲苯=75/20/5、4 mL 二氯甲烷/环己烷=1/1 预淋洗柱子, 將经过多层硅胶柱串联酸性氧化铝柱净化的样品溶液浓缩转置为 2 mL~3 mL 正己烷, 转移至活性炭柱上, 依次用 10 mL 二氯甲烷/环己烷=1/1、5 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。將柱子翻转, 以 20 mL 甲苯淋洗接收, 浓缩后添加进样内标, 以十三烷或壬烷定容至 50 µL, 待测定。

2、USEPA 8290A 方法

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

將样品提取液(正己烷)转入 125 mL 的分液漏斗中, 补充正己烷至一定体积, 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, 使用 2 次 15 mL 正己烷冲洗分液漏斗一并收集。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將 70 目~230 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 的氢氧化钠溶液混合并蒸干制成 2%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。將经过酸/碱液液萃取的样品溶液浓缩至约 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將 80 目~200 目的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裝入 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。將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同 8280B 方法，將经过氧化铝柱净化的样品溶液浓缩至约 2 mL 转移至活性炭柱上，淋洗操作同 8280B 方法。最终甲苯淋洗液浓缩后，添加进样内标，以壬烷定容至 10 µL~50 µL，待测定。

3、USEPA 1613B 方法

第一步使用多层硅胶柱净化，这一步可以用酸性或碱性氧化铝柱净化替代。第二步使用活性炭柱净化。HPLC 可特异性分离 2,3,7,8-PCDD/Fs 异构体和非 2,3,7,8-PCDD/Fs 异构体。

（1）多层硅胶柱净化

多层硅胶柱的制备方法是將 100 目~200 目的硅胶以二氯甲烷冲洗，180 °C 烘烤至少 1 h 活化。取活化后的硅胶 100 g，与 44 g 浓硫酸混合制成 30%硫酸硅胶，与 30 g 1 mol/L 的氢氧化钠溶液混合并蒸干制成 23%氢氧化钠硅胶。在填充柱中自下而上依次裝入 1 g 硅胶、4 g 氢氧化钠硅胶、1 g 硅胶、8 g 硫酸硅胶、2 g 硅胶、4 g 无水硫酸钠，以 50 mL~100 mL 正己烷预淋洗柱子，正压压实柱填料。將样品提取液浓缩转置为约 1 mL 正己烷，转移至多层硅胶柱上，以 100 mL 正己烷淋洗接收，待活性炭柱净化。对于已知含有大量其他有机化合物的样品，可增加酸碱硅胶的强度，如配制 44%硫酸硅胶、33%氢氧化钠硅胶；或使用氢氧化钾硅胶，制备方法是將 56 g 氢氧化钾溶解于 300 mL 甲醇中，再加 100 g 活化硅胶，蒸干溶剂，200 °C~250 °C 烘烤过夜。酸碱硅胶的强度改变后，应重新摸索柱层析淋洗条件。

（2）酸性或碱性氧化铝柱净化

酸性氧化铝，130 °C 烘烤 12 h 活化；碱性氧化铝，600 °C 烘烤 24 h 活化，碱性氧化铝在活化后 5 d 内使用。在填充柱中裝填 6 g 酸性或碱性氧化铝，以 50 mL~100 mL 正己烷预淋洗柱子，正压压实柱填料。將样品提取液浓缩转置为约 1 mL 正己烷，转移至氧化铝柱上，以 100 mL 正己烷淋洗弃去。如果使用的是酸性氧化铝柱，以二氯甲烷/正己烷=2/8 (V/V) 溶液 20 mL 淋洗接收；如果使用的是碱性氧化铝柱，以二氯甲烷/正己烷=1/1 (V/V) 溶液 20 mL 淋洗接收；待活性炭柱净化。

（3）活性炭柱净化

活性炭柱的制备方法是將 9 g 石墨化炭黑与 41 g 硅藻土 Celite 545®混合，制成 18%的活性炭填料，130 °C 至少烘烤 6 h 活化。用 10 mL 的巴斯德滴管作为层析柱，自下而上依次裝入玻璃棉、0.55 g 18%的活性炭填料、玻璃棉，將玻璃棉塞紧，形成约 2 cm 长的填料层。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 二氯甲烷/环己烷=1/1、5 mL 正己烷预淋洗柱子，將经过多层硅胶柱或氧化铝柱净化的样品溶液浓缩转置为约 1 mL

正己烷，转移至活性炭柱上，依次以 2 次 3 mL 正己烷、2 mL 二氯甲烷/环己烷=1/1、2 mL 二氯甲烷/甲醇/甲苯=75/20/5 淋洗弃去。将柱子翻转，以 20 mL 甲苯淋洗接收。

(4) HPLC 净化

HPLC 用于分离 2,3,7,8-PCDD/Fs 异构体和非 2,3,7,8-PCDD/Fs 异构体，需要事先准备目标异构体的标准溶液，溶解在二氯甲烷中，向 HPLC 注入标准溶液 30 μ L，确定每个异构体的流出时间，后按该时间接收样品流出物，得到目标异构体，每个样品注入 HPLC 的量不得多于 30 μ L，以免色谱柱中的残留物洗脱不完全。每分离 20 个样品后，要重新用标准溶液校正异构体的流出时间，保证目标异构体回收率介于 75%~125%之间。

净化后的样品浓缩至约 100 μ L，添加进样内标和 10 μ L 壬烷，氮吹至仅剩壬烷，待测定。

4、ISO 13914 方法

样品提取液先经酸性硅藻土柱净化，再使用多层硅胶柱、碱性氧化铝柱净化。ISO 13914 方法规定的其他净化手段包括：GPC，主要用于将二噁英类与大分子及聚合物分离，也可用于除硫；浓硫酸液液萃取，可氧化大部分杂质；活性炭柱净化，可分离共平面物质与非共平面物质；除硫净化，通过回流提取时加入铜粉或 GPC 实现。

(1) 酸性硅藻土柱净化

在锥形瓶中取 100 g 硅藻土和 100 g 浓硫酸，盖紧瓶塞，置于机械振荡器上室温振荡 1 h，制成 50%酸性硅藻土。在填充柱中自下而上依次装入 5 g 硅胶、30 g 酸性硅藻土、5 g 硅胶，以 70 mL 二氯甲烷/正己烷=2/8 (V/V) 溶液预淋洗柱子，正压压实柱填料。将样品提取液（甲苯）浓缩转置为正己烷，转移至柱上，以 200 mL 正己烷淋洗接收，待多层硅胶柱净化。

(2) 多层硅胶柱净化

在锥形瓶中取 63 目~200 目的硅胶 56 g 和 44 g 浓硫酸，盖紧瓶塞，置于机械振荡器上室温振荡 1 h，制成 44%硫酸硅胶。在锥形瓶中取 63 目~200 目的硅胶 67 g 和 1 mol/L 的氢氧化钠溶液 33 g，盖紧瓶塞，置于机械振荡器上室温振荡 1 h，蒸干制成 33%氢氧化钠硅胶。在填充柱中自下而上依次装入 2 g 硅胶、5 g 氢氧化钠硅胶、2 g 硅胶、10 g 硫酸硅胶、2 g 硅胶、10 g 无水硫酸钠，以 150 mL 正己烷预淋洗柱子，正压压实柱填料。将经过酸性硅藻土柱净化的样品溶液浓缩至约 5 mL 转移至多层硅胶柱上，以 250 mL 正己烷淋洗接收，待碱性氧化铝柱净化。

(3) 碱性氧化铝柱净化

在填充柱中自下而上依次装入 25 g 碱性氧化铝、20 g 无水硫酸钠，以 150 mL 正己烷预淋洗柱子，正压压实柱填料。将经过多层硅胶柱净化的样品溶液浓缩至约 5 mL 转移至碱性氧化铝柱上，使用苯清洗样品瓶一并转入，依次以 80 mL 苯、20 mL 二氯甲烷/正己烷=2/98、150 mL 二氯甲烷/正己烷=1/1 溶液淋洗，前 2 组分淋洗液中包含 PCBs，第 3 组分淋洗液中包含 PCDD/Fs，接收第 3 组分淋洗液，浓缩转置为约 5 mL 正己烷。取巴斯德滴管，下端加玻璃棉，自下而上依次装入 2.5 g 碱性氧化铝、2 g 无水硫酸钠，以 40 mL 正己烷预淋洗柱子。将上述第 3 组分样品溶液转移至碱性氧化铝柱上，使用二氯甲烷/正己烷=2/98 溶液清洗样品瓶一并转入，依次以 40 mL 二氯甲烷/正己烷=2/98、25 mL 二氯甲烷/正己烷=1/1 溶液淋洗，第 1 组分淋洗液中包含 PCBs，第 2 组分淋洗液中包含 PCDD/Fs，接收第 2 组分淋洗液。

净化后的样品浓缩，添加进样内标，以壬烷、甲苯或其他高沸点溶剂定容至 25 μ L~100

μL，待测定。

3.1.2.5 固体废物样品仪器分析方法

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、分流比及时间、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，在测定固体废物或其他样品时，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固体废物二噁英类监测标准推荐的仪器分析条件。

表 3-2 主要国家和地区的固体废物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 8290A（飞灰、化学废物如反应釜残渣、污泥等）	<p>◆ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体</p> <p>进样口温度：270 ℃</p> <p>进样方式：不分流进样 2 μL，45 s 后开启分流阀</p> <p>色谱柱：DB-5，60 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚）</p> <p>色谱柱升温程序：200 ℃保持 2 min，以 5 ℃/min 升温至 220 ℃，保持 16 min，以 5 ℃/min 升温至 235 ℃，保持 7 min，以 5 ℃/min 升温至 330 ℃，保持 5 min</p> <p>◆ 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。</p> <p>◆ 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。</p>	<p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>PFK 引入量以丰度窗口满刻度的 10%为宜。</p>
USEPA 1613B（水、土壤、沉积物、污泥、生物组织等）	<p>◆ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体</p> <p>进样口温度：270 ℃</p> <p>进样方式：不分流进样 1 μL~2 μL</p> <p>色谱柱：DB-5，60 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚）</p> <p>色谱柱升温程序：200 ℃保持 2 min，以 5 ℃/min 升温至 220 ℃，保持 16 min，以 5 ℃/min 升温至 235 ℃，保持 7 min，以 5 ℃/min 升温至 330 ℃</p>	<p>传输线温度：290 ℃</p> <p>电子能量：28 eV~40 eV</p> <p>在 10000 分辨率下，1 s 内能够重复监测 12 个离子。</p> <p>样品分析时，调整引入 HRMS 中 PFK 的量，使其丰度最强的锁定离子振幅不超过检测器参数满量程的 10%，每个监测组内锁定离子的强度变化不应超过 ±20%。</p>

标准名称（适用介质）	HRGC 条件及相关要求	HRMS 条件及相关要求
	<ul style="list-style-type: none"> ◆ DB-5 色谱柱可以分离大部分二噁英类，尤其对 2,3,7,8-T₄CDD 分离有效果，但对 2,3,7,8-T₄CDF 准确定量，需要借助 DB-225 色谱柱，30 m（柱长）×0.32 mm（内径）×0.25 μm（膜厚）。升温程序的设定要保证 ¹³C-1,2,3,4-T₄CDD 在 60 m 长 DB-5 色谱柱中的流出时间晚于 25 min，在 30 m 长 DB-225 色谱柱中的流出时间晚于 15 min。 ◆ 2,3,7,8-T₄CDD 和 2,3,7,8-T₄CDF 在 DB-5 色谱柱上，与其相邻异构体的分离度不能超过 25%峰谷高度。 	调谐 m/z 304.9824 离子，10%峰谷定义下，动态分辨率应大于 10000；测定样品时，所有监测组内锁定离子的动态分辨率都应大于 10000，且精确质量数与理论值的偏差应在 5 ppm 以内。
ISO 13914（土壤、处理后的生物废弃物、污泥）	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 分析对象：17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类，T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体 <p>分流/不分流进样口温度：270 °C~320 °C</p> <p>程序升温进样口升温程序：40 °C 起始，以 2 °C/min 升温至 60 °C，保持 90 s 待溶剂挥发，以 12 °C/min 升温至 320 °C，保持 10 min</p> <p>DB-5 色谱柱，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚）（分析 T₄CDDs~O₈CDD 和 T₄CDFs~O₈CDF 同族体）</p> <p>DB-5 色谱柱升温程序：60 °C 保持 5 min，以 20 °C/min 升温至 200 °C，以 1 °C/min 升温至 220 °C，保持 16 min，以 3 °C/min 升温至 320 °C，保持 3~10 min</p> <p>DB-Dioxin 色谱柱，60 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚）（分析 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类）</p> <p>DB-Dioxin 色谱柱升温程序：60 °C 保持 5 min，以 20 °C/min 升温至 220 °C，保持 40 min，以 5 °C/min 升温至 270 °C，保持 57 min</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ 2,3,7,8-T₄CDD 与其相邻异构体的分离度不能超过 25%峰谷高度。 	<p>DB-5 色谱柱传输线温度：320 °C</p> <p>DB-Dioxin 色谱柱传输线温度：270 °C</p> <p>离子源温度：250 °C</p> <p>HRMS 对一组监测离子完成一轮扫描循环的时间不能超过 0.5 s，至少要监测 10 个离子。每个色谱峰上的采集点要多于 10 个。</p>

3.1.2.6 固体废物二噁英类监测标准同位素内标体系

理想情况下, 17 种 2,3,7,8-PCDD/Fs 同类物使用本体的 ^{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 ^{13}C 标记物部分用作进样内标, 表 3-3 汇总了主要国家和地区的固体废物二噁英类监测标准同位素内标体系。

USEPA 8280B 方法规定, 使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 5 种作提取内标, 使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H₆CDD 作进样内标, 其余 11 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物未使用。此外, 使用非 ^{13}C 标记的 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T₄CDD 作净化内标, 使用非 2,3,7,8 取代的 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T₄CDD 作进样内标。因此, 该标准同位素内标体系包括 5 种提取内标、1 种净化内标、2 种进样内标。

USEPA 8290A 方法规定, 使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 9 种作提取内标, 使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H₆CDD 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-T₄CDD 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。

USEPA 1613B 方法规定, 使用 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中的 15 种作提取内标, 使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H₆CDD 作进样内标, 未使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -O₈CDF。此外, 使用 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T₄CDD 作净化内标, 使用 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T₄CDD 作进样内标。因此, 该标准同位素内标体系包括 15 种提取内标、1 种净化内标、2 种进样内标。

ISO 13914 方法规定, 使用全部 17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物作提取内标, 使用非 2,3,7,8 取代的 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T₄CDF 作进样内标。因此, 该标准同位素内标体系包括 17 种提取内标、1 种进样内标。

17 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 标记物中, $^{13}\text{C}_{12}$ -O₈CDF 不被用到的原因是, 区分 $^{13}\text{C}_{12}$ -O₈CDF 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 $^{13}\text{C}_{12}$ -O₈CDF 的 $(M+4)^+$ 离子与 OCDD 的 M^+ 离子, 也需要 12000 以上分辨率。

表 3-3 主要国家和地区的固体废物二噁英类监测标准同位素内标体系

内标物质	USEPA 8280B	USEPA 8290A	USEPA 1613B	ISO 13914
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDD	进样	进样	进样	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDF	—	—	—	进样
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	—	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	—	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	—	—	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	—	—	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	提取	提取	提取	提取

内标物质	USEPA 8280B	USEPA 8290A	USEPA 1613B	ISO 13914
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	进样	进样	进样	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	—	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	—	—	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	—	—	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	—	—	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	—	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	—	—	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	提取	提取	提取	提取
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDF	—	—	—	提取
$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	净化	—	净化	—

3.1.2.7 二噁英类定性和定量

1、二噁英类定性

各国/地区固体废物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 8290A 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 -1~+3 s，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， ^{13}C 标记物色谱峰 S/N 应大于 10，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；1,2,8,9-T₄CDD 和 1,3,4,6,8-P₅CDF 两个同类物要有检出。

USEPA 1613B 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%；目标化合物与其提取内标之间的相对保留时间，以及提取内标与其进样内标之间的相对保留时间，要满足方法附表中规定的范围，如表 3-4 所示；样品中所有色谱峰 S/N 应大于 2.5，校准溶液中所有色谱峰 S/N 应大于 10；如果要测定同族体总量，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，组内所有异构体的保留时间必须在首峰和末峰保留时间之间。

表 3-4 USEPA 1613B 标准化合物间相对保留时间参考范围

目标化合物	提取内标	目标化合物/提取内标的 RRT 参考范围	进样内标	提取内标/进样内标的 RRT 参考范围
2,3,7,8-T ₄ CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	0.999~1.002	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDD	0.976~1.043
2,3,7,8-T ₄ CDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	0.999~1.003	同上	0.923~1.103

目标化合物	提取内标	目标化合物/提取内标的 RRT 参考范围	进样内标	提取内标/进样内标的 RRT 参考范围
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.999~1.002	同上	1.000~1.567
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.999~1.002	同上	1.000~1.425
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.999~1.002	同上	1.011~1.526
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.999~1.001	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.977~1.000
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.998~1.004	同上	0.981~1.003
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	同上	1.000~1.019	同上	同上
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.999~1.001	同上	0.944~0.970
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.997~1.005	同上	0.949~0.975
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.999~1.001	同上	0.977~1.047
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.999~1.001	同上	0.959~1.021
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.999~1.001	同上	1.086~1.110
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.999~1.001	同上	1.043~1.085
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.999~1.001	同上	1.057~1.151
O ₈ CDD	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	0.999~1.001	同上	1.032~1.311
O ₈ CDF	同上	0.999~1.008	同上	同上

ISO 13914 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%；四~六氯代同类物与其 ¹³C 标记物的保留时间相差应在 3 s 以内，当目标化合物检测浓度较低（S/N<10）时，可将此限值放宽至 10 s；计算四~六氯代同类物与进样内标 ¹³C₁₂-1,2,3,4-T₄CDF 的 RRT，再与校准溶液中相应 RRT 比，偏差应在 0.3%以内；目标化合物色谱峰 S/N 应大于 3，测量基线噪声时，在谱峰前方半峰高处划出 10 倍谱峰宽度作为噪声测定区。

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_{rs}），再计算 5 个质量浓度的平均响应因子（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 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 RRF；评价指标通过后，测定样品。

USEPA 8290A 方法规定初始校准 RRF_{es} 的 RSD 不大于 20%，RRF_{rs} 的 RSD 不大于 20%，连续校准 RRF_{es} 的相对偏差不大于 20%，RRF_{rs} 的相对偏差不大于 30%；目标化合物和 ¹³C 标记物色谱峰 S/N 应大于 10。

USEPA 1613B 方法规定，以本体的 ^{13}C 标记物作提取内标的同类物，其初始校准 RRF_{es} 的 RSD 不大于 20%，非本体的 ^{13}C 标记物作提取内标的同类物，如 1,2,3,7,8,9- H_6CDD 和 O_8CDF ，其初始校准 RRF_{es} 的 RSD 不大于 35%。

ISO 13914 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%； ^{13}C 标记物色谱峰 S/N 应大于 20。

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），对于没有本体的 ^{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} 。同族体总量的定量，使用组内某一同类物相对其本体 ^{13}C 标记提取内标的 RRF_{es} ，也可使用组内几个目标化合物的 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- T_4CDD 标定四~五氯代提取内标， $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD 标定六~八氯代提取内标，表 3-5 以 USEPA 8290A 标准为例，展示了化合物之间的定量关系，表 3-6 以 ISO 13914 标准为例，展示了化合物之间的定量关系。

表 3-5 USEPA 8290A 标准化合物间定量关系

目标化合物/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_4CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4- T_4CDD
T_4CDD 总量	同上	同上
2,3,7,8- T_4CDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- T_4CDF	同上
T_4CDF 总量	同上	同上
1,2,3,7,8- P_5CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDD	同上
P_5CDD 总量	同上	同上
1,2,3,7,8- P_5CDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8- P_5CDF	同上
2,3,4,7,8- P_5CDF	同上	同上
P_5CDF 总量	组内目标化合物的平均 RRF_{es}	同上
1,2,3,4,7,8- H_6CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD
1,2,3,6,7,8- H_6CDD	同上	同上
1,2,3,7,8,9- H_6CDD	同上	同上
H_6CDD 总量	组内目标化合物的平均 RRF_{es}	同上
1,2,3,4,7,8- H_6CDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDF	同上
1,2,3,6,7,8- H_6CDF	同上	同上
1,2,3,7,8,9- H_6CDF	同上	同上
2,3,4,6,7,8- H_6CDF	同上	同上
H_6CDF 总量	组内目标化合物的平均 RRF_{es}	同上
1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD	同上
H_7CDD 总量	同上	同上

目标化合物/同族体	提取内标定量	进样内标计算提取内标回收率
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
H ₇ CDF 总量	组内目标化合物的平均 RRF _{es}	同上
O ₈ CDD	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	同上
O ₈ CDF	同上	同上

表 3-6 ISO 13914 标准化合物间定量关系

目标化合物/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 CDF
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 -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	同上
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	同上
P ₅ CDF 总量	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	同上
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	同上
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	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	同上
H ₆ CDD 总量	同上	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 -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	同上
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	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	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	同上
H ₇ CDF 总量	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	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,计算二噁英类质量分数,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时对检测结果低于方法检出限/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。

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在样品制备过程中,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回收率的计算方法与本标准相同,合格范围如表3-7所示。

表 3-7 主要国家和地区的固体废物二噁英类监测标准同位素内标回收率合格范围

标准名称	提取内标回收率
USEPA 8280B	25%~150%
USEPA 8290A	40%~135%
USEPA 1613B	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD: 25%~164% $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF: 24%~169% $^{13}\text{C}_{12}$ -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% $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD: 32%~141% $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD: 28%~130% $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF: 26%~152% $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF: 26%~123% $^{13}\text{C}_{12}$ -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% $^{13}\text{C}_{12}$ -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% $^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD: 17%~157% $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T ₄ CDD: 35%~197%
ISO 13914	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%

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。对于固体废物分析方法标准,一般都规定分析方法空白,使用与固体废物类似的介质如石英砂,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。

USEPA 8280B、8290A 和 1613B 方法均规定，每分析 20 个样品，至少要做 1 个分析方法空白。ISO 13914 方法规定，分析方法空白中目标化合物的测定值要不高于方法检出限，或低于同批次分析样品中最低浓度的 1/10。

3.2 国内相关分析方法研究

如表 3-8 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) [33]，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。

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) [34]，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 3-8 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 ^[33] : 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 ^[34] : 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^[35, 36]。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^[37, 38]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^[39]。

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)^[40]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控制标准中规定的控制限值,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 77.3-2008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、查阅国内外关于固体废物中二噁英类的监测标准,梳理样品采集和保存、样品制备、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,优化样品制备、提取和净化、仪器分析条件,增加固体废物浸出液分析方法,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、精密度和正确度等)。

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。

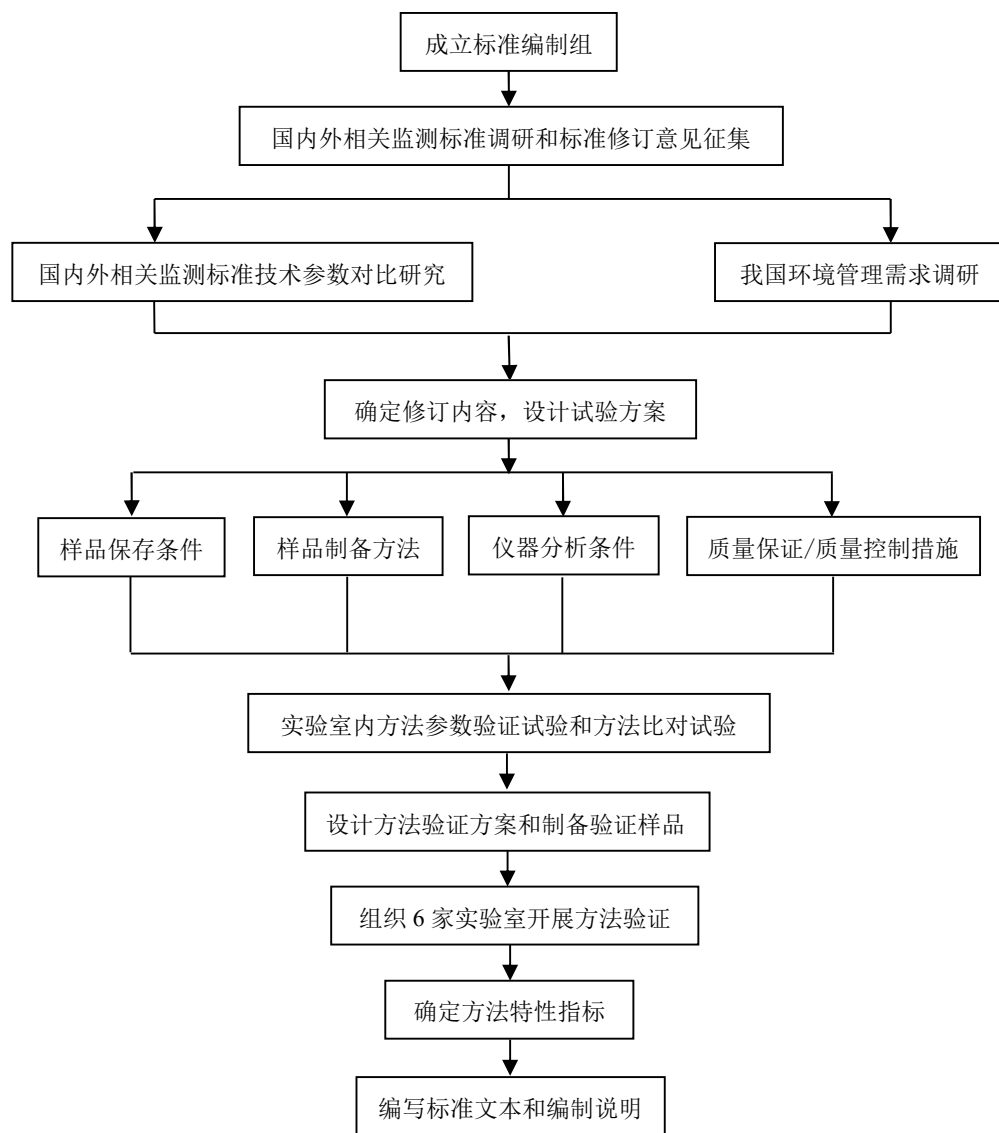


图 4-1 标准修订技术路线图

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 and 固体废物污染控制标准，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。此外，增加固体废物浸出液分析方法。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	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 适用介质增加了固体废物浸出液。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 7.4.1。
2 规范性引用文件	2 规范性引用文件	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 增加《危险废物鉴别技术规范》（HJ 298）、《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》（HJ/T 299）、《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》（HJ/T 300）、《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）。
3 术语和定义、符号和缩略语	3 术语和定义	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 删除“符号和缩略语”，合并为 16 个术语。见 5.2。
4 方法原理	4 方法原理	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 与原标准基本一致，表述稍有区别。见 5.3。
/	5 干扰和消除	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 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	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 将“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准农残级试剂”，改为使用分析纯试剂，不对壬烷要求浓缩 1.0×10^4 倍的二噁英检测，实验用水统一为“新制备的不含目标化合物的纯水”。见 5.5。 ◆ 氯化钠和无水硫酸钠的预处理灼烧温度由 380 °C 改为 400 °C。见 5.5.12、5.5.13。 ◆ 区分“二噁英类标准溶液”和“二噁英类校准溶液”。见 5.5.22、5.5.23。 ◆ 增加“质量校准物质”“样品自动净化柱”“石英砂”“石英纤维滤筒”等试剂和材料。见 5.5.26、5.5.27、5.5.38、5.5.39、5.5.41。 ◆ 石英棉，也可使用玻璃棉，预处理方式增加溶剂清洗法。见 5.5.40。
6 仪器和设备	7 仪器和设备	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 分析仪器：补充气质联机接口最高工作温度不低于 280 °C 的要求，将离子源的描述中“电子轰击电压”改为“电子能量”，单位由“V”改为“eV”。见 5.6.3.2.1、5.6.3.2.2。 ◆ 前处理设备：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 5.6.4。

原标准	修订标准	修订内容
7 采样 8 样品制备 9 样品前处理 10 样品净化	8 样品	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 样品采集和保存：明确采样操作按照 HJ/T 20、HJ 298 和 HJ 916 的相关要求执行。明确样品采集后应在 4℃ 以下避光、密封保存，30 d 内完成样品制备。如不能及时分析，制备后的样品可在常温下避光、密封保存 1 a。样品提取液可在-10℃ 以下避光、密封保存 1 a。见 5.7.1。 ◆ 样品的制备：增加了固体废物浸出液的制备方法。见 5.7.2.4。 ◆ 固态样品提取和浓缩：增加加压流体萃取法。见 5.7.3.1.2。 ◆ 半固态样品提取和浓缩：按照样品制备时对样品物理形态的划分，分别规定固态、液态、半固态样品的提取/萃取方法。见 5.7.3.1.4。 ◆ 固体废物浸出液萃取和浓缩：增加固体废物浸出液的萃取方法。见 5.7.3.1.6。 ◆ 净化及分离：优化样品除硫方法，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。
11 仪器分析	9 分析步骤	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 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。
12 数据处理 13 报告	10 结果计算与表示 13 报告	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 将 2,3,7,8-氯代二噁英类定性原则中的色谱峰保留时间变动范围扩大至 15 s。见 5.9.1.2。 ◆ 增加二噁英类标准物质总离子色谱图。见 5.9.1.2。 ◆ 定量分析中，明确在同一浓度水平下，进行样品与校准溶液中进样内标峰面积的比较评价。见 5.9.2。 ◆ 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。 ◆ 毒性当量质量分数/质量浓度计算：将质量分数/质量浓度低于方法检出限时，以方法检出限的 1/2 计算 TEQ，改为以 0 计，有特别指明的情况除外。 ◆ 删除“质量分数单位”一节。 ◆ 修改数值修约与表达规则。见 5.9.4.3。 ◆ 修改报告中 2,3,7,8-氯代二噁英类和四氯代~七氯代同族体总量的报出要求。
/	11 准确度	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 根据 6 家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。

原标准	修订标准	修订内容
14 质量控制和质量保证	12 质量保证和质量控制	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 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，删除样品检出限。见 5.10.1。 ◆ 标准曲线：增加标准曲线的使用期限要求。见 5.11.4。 ◆ 平行样：修改平行样的分析频次。见 5.11.8。 ◆ 正确度测定：增加正确度测定要求。见 5.11.9。
15 废物处理 16 注意事项	14 注意事项	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 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 E	附录 A～附录 J	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 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

在原标准适用介质为固体废物的基础上，增加固体废物浸出液，修订标准适用于固体废物和固体废物浸出液中 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，计算毒性当量质量分数/质量浓度，相关行业已经发布了固体废物二噁英类管控标准，本标准的目标化合物与管控标准体系完全一致。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固体废物生成源的特征，且具有相同氯取代数的同位素内标可用于同族体定量，故也可使用本方法测定。

5.1.2 方法拟达到的性能指标

部分固体废物管控标准规定了固体废物中二噁英类的含量限值，如表 5-2 所示；目前，尚无固体废物浸出液中二噁英类的含量限值标准，由于固体废物浸出液是酸性水溶液，参考废水相关标准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，当固体废物取样量为 10 g，固体废物浸出液取样量为 1 L，定容体积为 40 μL 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限与 TEF 相乘计算毒性当量质量分数/质量浓度并求和，应显著低于控制限值。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 部分固体废物二噁英类含量限值和废水二噁英类排放限值

固体废物/废水	二噁英类含量限值/ 排放限值	参考标准
生活垃圾焚烧飞灰处理产物用于除水泥熟料生产以外的其他利用方式	50 ng TEQ/kg	《生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范（试行）》（HJ 1134-2020） ^[7]
城镇污水处理厂污泥进行稳定化处理后农用	100 ng TEQ/kg	《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002） ^[41]
生活垃圾填埋场直接入场填埋废物	3 µg TEQ/kg	《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889-2024） ^[6]
被鉴别为危险废物	≥15 µg TEQ/kg	《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6-2007） ^[42]
自 2008 年 8 月 1 日起新建的制浆和造纸企业车间或生产设施废水排放口出水	30 pg TEQ/L	《制浆造纸工业水污染物排放标准》（GB 3544-2008） ^[43]
自 2015 年 7 月 1 日起新建的石油化学工业企业废水总排放口出水	0.3 ng TEQ/L	《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015） ^[44]

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 77.3 标准列出了 16 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。

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

序号	化合物简称	WHO-TEF (2022)	I-TEF
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, 如有修订, 以最新版本为准; 注 2: I-TEF 为北大西洋公约组织制订的国际毒性当量因子。			

5.2.16

毒性当量质量分数/质量浓度 toxicity equivalency quantity (TEQ)

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

5.3 方法原理

在固体废物和固体废物浸出液中加入提取内标, 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。

固体废物和固体废物浸出液样品中二噁英类的采集、制备、提取、净化、分离及仪器分析流程参见图 5-1。

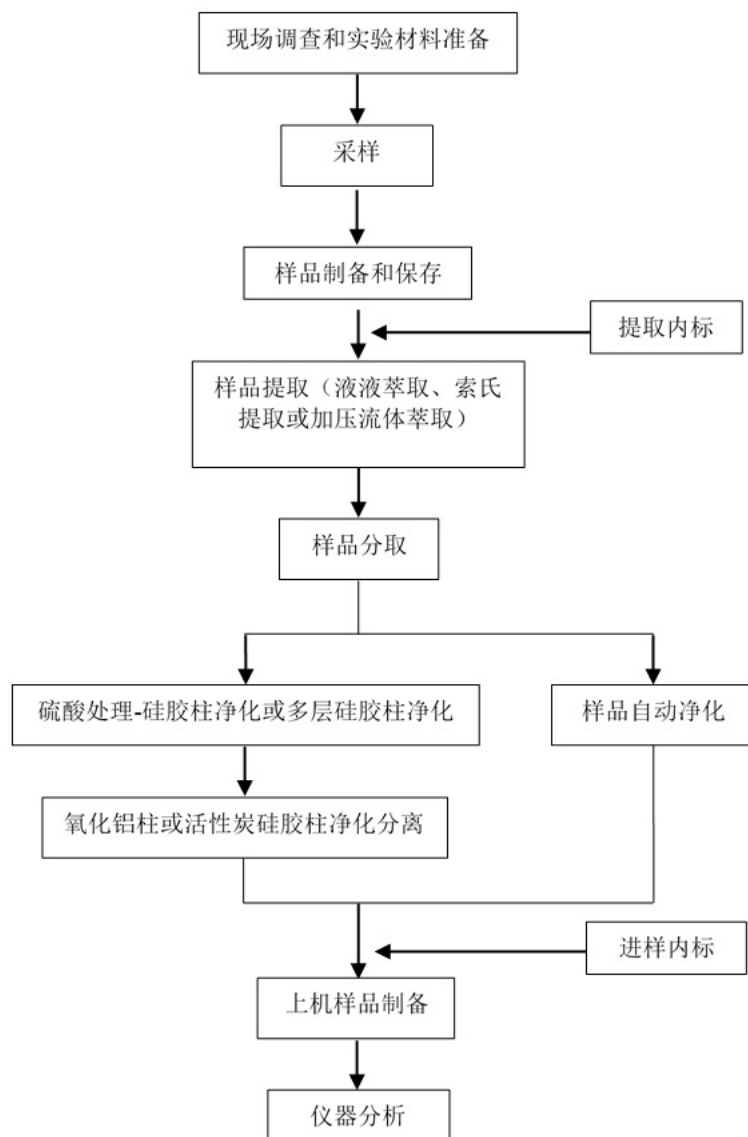


图 5-1 样品采集、制备、提取、净化、分离及仪器分析流程图

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。

固体废物样品中的多氯联苯、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、氯代苝基苯醚、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的分析纯试剂，有机溶剂（壬烷除外）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。

因壬烷为样品定容用溶剂，在试验过程中不存在大体积浓缩过程，用量为 μL 级别，可不对其进行浓缩 1.0×10^4 倍的二噁英类检验，但试剂纯度必须为优级纯。

5.5.7 二甲基亚砜（ $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ ）：优级纯。

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

5.5.9 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\text{mLw} \in [95\%, 98\%]$ ，优级纯。

5.5.10 氢氧化钾（ KOH ）：优级纯。

5.5.11 硝酸银（ AgNO_3 ）：优级纯。

5.5.12 氯化钠（ NaCl ）：优级纯。

400 °C灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

5.5.13 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

400 °C灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

5.5.14 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。

5.5.15 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。

5.5.16 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。

5.5.17 盐酸溶液。

将盐酸（5.5.8）和水以体积比 17:83 混合。

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

称取 5 g 氢氧化钾（5.5.10）溶于少量水中，稀释至 100 mL。

5.5.19 氢氧化钾溶液 II： $C(\text{KOH})=2 \text{ mol/L}$ 。

称取 11.22 g 氢氧化钾（5.5.10）溶于少量水中，稀释至 100 mL。

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

称取 5 g 氯化钠（5.5.12）溶于少量水中，稀释至 100 mL。

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

称取 40 g 硝酸银（5.5.11）溶于少量水中，稀释至 100 mL。

5.5.22 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。

5.5.23 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（5.5.22），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							

序号	化合物简称	质量浓度 (ng/mL)						
		CSL	CS0.5	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
20	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD							
21	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD							
22	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD							
23	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	200	200	200	200	200	200	200
24	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	100	100	100	100	100	100	100
25	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF							
26	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF							
27	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF							
28	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF							
29	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF							
30	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF							
31	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF							
32	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF							
33	$^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	0.1	0.25	0.5	2.0	10	40	200
34	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDD	100	100	100	100	100	100	100
35	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD							

5.5.24 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。

5.5.25 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	
		提取内标	进样内标	提取内标	进样内标
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T ₄ CDD		○		○
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	○		○	
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	○		○	
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	○		○	
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	○		○	

序号	内标物质	例 1		例 2	
		提取内标	进样内标	提取内标	进样内标
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8- P_5CDF	○		○	
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDD	○		○	
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDD	○		○	
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD		○		○
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- H_6CDF	○		○	
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- H_6CDF	○		○	
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDF	○		○	
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8- H_6CDF	○		○	
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD	○		○	
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- H_7CDF	○		○	
16	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9- H_7CDF	○		○	
17	$^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDD	○		○	
18	$^{13}\text{C}_{12}$ - O_8CDF			○	

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

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

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

市售有证标准溶液，按照标准溶液证书要求保存。

5.5.28 铜粉（珠）。

于干燥器中保存，使用前，用盐酸溶液（5.5.17）浸泡至铜粉（珠）无气泡产生，然后用水、丙酮（5.5.2）、甲苯（5.5.3）分别清洗，临用前处理。

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

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

5.5.31 硅胶： $60\text{ }\mu\text{m}\sim 230\text{ }\mu\text{m}$ （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 ， $130\text{ }^\circ\text{C}$ 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。

5.5.32 氢氧化钾硅胶： $w(\text{KOH})=2\%$ 。

取硅胶（5.5.31） 98 g ，加入氢氧化钾溶液 I（5.5.18） 40 mL ，使用旋转蒸发装置 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 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。

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

取硅胶（5.5.31）78 g，加入硫酸（5.5.9）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。

5.5.34 硫酸硅胶 II：w(H₂SO₄)=44%。

取硅胶（5.5.31）56 g，加入硫酸（5.5.9）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。

5.5.35 硝酸银硅胶：w(AgNO₃)=10%。

取硅胶（5.5.31）90 g，加入硝酸银溶液（5.5.21）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。

5.5.36 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。

5.5.37 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（5.5.29）与 41 g 硅藻土（5.5.30）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。

5.5.38 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。

5.5.39 石英砂：250 μm~380 μm（60 目~40 目）。

400 °C 灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至玻璃瓶中密封，于干燥器中保存。

5.5.40 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。

5.5.41 石英纤维滤筒。

使用前，400 °C 灼烧 6 h，冷却至室温后，于干燥器中保存。

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

应符合 HJ/T 20 的要求，并使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或铝合金材质器具。

5.6.2 样品容器

应符合 HJ/T 20 的要求,并使用对二噁英类无吸附作用的不锈钢或玻璃材质可密封器具。

5.6.3 分析仪器

5.6.3.1 高分辨气相色谱仪

5.6.3.1.1 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。

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

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

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

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。

5.6.3.2 高分辨质谱仪

5.6.3.2.1 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。

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

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“电子能量”,单位改为“电子伏特(eV)”。

5.6.3.2.3 具有选择离子监测功能,质量校正使用锁定质量模式。

5.6.3.2.4 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 。

5.6.3.2.5 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。

5.6.3.2.6 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。

5.6.4 前处理设备

5.6.4.1 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)^[45]和《土壤和沉积物 有机物的提取 加压流体萃取法》(HJ 783-2016)^[46]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,适合于固体废物中二噁英类的提取。

5.6.4.2 样品自动净化系统:可设定程序自动对样品自动净化柱(5.5.38)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。

5.6.4.3 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。

5.6.4.4 萃取装置:分液漏斗、液液萃取振荡器。

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

5.6.4.6 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。

5.6.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.7 样品

5.7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 20、HJ 298 和 HJ 916 的相关要求进行固体废物样品采集。

样品采集后,置于样品容器(5.6.2)中,在 4℃以下避光、密封保存,30 d 内完成样品制备。如不能及时分析,制备后的样品可在常温下避光、密封保存 1 a。样品提取液可在 -10℃以下避光、密封保存 1 a。

《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)^[47]规定了工业固体废物采样制样方案设计、采样技术、制样技术、样品保存和质量控制措施,《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298-2019)^[48]规定了固体废物危险特性鉴别中样品的采集和检测技术要求。《环境二噁英类监测技术规范》(HJ 916-2017)^[5]中固体废物的采样点位布设、采样频次和样品数量、样品制备参照 HJ/T 20-1998 标准有关规定执行,采样方法和采样量参照 HJ/T 20-1998 和 HJ/T 298 标准有关规定执行。目前发布的固体废物中有机污染物的分析方法标准均参考 HJ/T 20 和 HJ 298 标准进行样品采集和制备。

USEPA 8290A 方法规定,所有样品在 6℃以下避光保存,30 d 内完成提取,提取后 45 d 内完成分析。若不能及时提取分析,样品可在 6℃以下避光保存 6 m~1 a。USEPA 1613B 方法规定,固态、半固态、油状和混合相样品可在 -10℃以下避光保存 1 a,样品提取液可于 -10℃以下避光、密封保存 1 a。HJ 916 标准规定固体废物的留样保存期限不低于 3 a。

标准编制组进行了样品保存试验。具体操作如下:

1、样品制备保存期试验

考虑到固体废物样品在制备前存在不均匀性,无法比较样品间二噁英类随时间的变化情况,故采取向样品中加入 ¹³C 标记的二噁英类,保存一定时间后测定其回收率的方式,确定

样品制备前的保存时间。此时，一些 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 替代二噁英类标准溶液（5.5.22）作为加标物质加入样品，在样品制备前，还需要加入一些 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 作为提取内标，因此，使用 EPA-1613LCS 的 15 种提取内标（5.5.24）（见表 3-3）作为加标物质加入样品，使用 EPA-1613ISS 的 2 种进样内标（5.5.25）（见表 3-3）作为提取内标，在样品制备前加入。

选取新采集未经制备的生活污水处理厂污泥、生活垃圾焚烧炉飞灰样品各 1 个，2 个样品各称量 21 份（10 g/份）装入棕色样品瓶中。取 EPA-1613LCS（100 ng/mL~200 ng/mL）10 μL ，溶解在 5 mL 丙酮中，将其加入样品瓶中，刚好浸润固体废物样品，使加标物质均匀分布于样品中，盖好瓶盖，在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光、密封保存。在样品保存的第 7 d、15 d、30 d，分别向样品中加入丙酮稀释的 EPA-1613ISS，使其均匀分布于样品中，对样品进行风干、研磨、提取、净化和分析，计算 15 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 的平均加标回收率，结果如表 5-6 所示。

表 5-6 未经制备的固体废物样品中 ^{13}C -2, 3, 7, 8-PCDD/Fs 随保存天数的回收率

序号	化合物简称	生活污水处理厂污泥			生活垃圾焚烧炉飞灰		
		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	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	93.1±3.7	91.8±4.2	90.8±3.6	88.6±4.4	92.6±2.7	88.6±3.6
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	93.2±2.8	91.3±2.3	89.9±4.0	88.8±3.5	91.6±5.2	91.9±5.2
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	93.4±3.7	90.7±5.9	90.9±3.1	90.9±2.6	95.0±3.7	91.0±3.3
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	92.1±3.7	89.5±5.7	90.4±5.2	89.9±6.4	88.6±3.9	88.8±3.9
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	94.0±1.9	92.8±3.1	91.6±3.6	93.4±3.9	90.0±3.7	89.1±2.8
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	89.1±4.8	87.3±2.3	88.9±3.9	89.6±3.9	87.7±6.2	87.6±3.9
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	91.8±2.6	91.6±4.1	92.7±2.7	91.1±4.1	91.2±5.1	87.9±2.7
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	90.5±2.7	89.5±3.7	90.7±4.5	91.5±2.1	91.3±4.6	92.6±2.3
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	92.3±2.8	91.2±3.1	91.0±2.4	90.5±2.7	89.5±4.5	90.5±3.3
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	92.0±2.9	92.7±5.1	92.3±4.2	92.4±4.5	90.8±5.0	89.0±4.0
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	92.6±3.1	91.5±2.6	90.7±3.3	90.8±5.6	92.9±4.5	90.8±4.3
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	93.7±2.7	90.9±5.8	90.4±3.8	91.6±2.9	89.6±5.1	91.4±5.9
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	92.9±2.5	91.1±4.4	88.3±4.6	90.8±4.2	92.4±2.4	88.4±4.3
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	92.8±2.6	89.6±3.1	92.1±5.2	90.4±3.9	92.2±1.0	90.9±3.2
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	94.2±2.5	92.7±3.0	90.4±4.1	89.9±4.3	93.6±2.8	89.8±1.7

结果表明，新采集的生活污水处理厂污泥、生活垃圾焚烧炉飞灰样品保存 7 d、15 d 和 30 d 后制备测定，15 种 ^{13}C -2,3,7,8-PCDD/Fs 的平均回收率均介于 87.3%~95.0%之间。因此，样品采集后，在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光、密封保存，可在 30 d 内完成制备。

2、样品提取保存期试验

选取已经制备好的生活污水处理厂污泥、医疗废物焚烧炉飞灰样品各 1 个，称量 10 g，进行提取、净化分析，将剩余样品在常温下避光、密封保存。1 a 后，再将这 2 个样品称量 10 g，进行提取、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分数差异，结果如表 5-7 所示。

表 5-7 生活污水处理厂污泥、医疗废物焚烧炉飞灰样品保存 1 a 前后二噁英类质量分数变化情况

序号	化合物简称	生活污水处理厂污泥			医疗废物焚烧炉飞灰		
		初始质量分数 (ng/kg)	1 a 质量分数 (ng/kg)	相对偏差 (%)	初始质量分数 (ng/kg)	1 a 质量分数 (ng/kg)	相对偏差 (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.51	0.46	5.2	79	73	3.9
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.72	1.69	0.88	128	124	1.6
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.61	1.68	-2.1	157	161	-1.3
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.86	3.72	1.8	343	358	-2.1
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.09	2.01	2.0	271	285	-2.5
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34.72	33.76	1.4	2302	2267	0.77
7	O ₈ CDD	441.85	412.88	3.4	3659	3578	1.1
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	2.88	2.71	3.0	383	371	1.6
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.17	3.02	2.4	594	567	2.3
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.52	3.24	4.1	987	963	1.2
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	6.94	7.22	-2.0	1389	1422	-1.2
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.23	3.11	1.9	1455	1539	-2.8
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.86	0.79	4.2	137	128	3.4
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3.65	3.77	-1.6	1825	1769	1.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	19.24	18.28	2.6	4692	4628	0.69
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	4.12	3.87	3.1	983	972	0.56
17	O ₈ CDF	68.83	64.13	3.5	2741	2663	1.4

结果表明，生活污水处理厂污泥样品中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的质量分数相对偏差绝对值介于 0.88%~5.2%之间，医疗废物焚烧炉飞灰样品中 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的质量分数相对偏差绝对值介于 0.56%~3.9%之间。因此，样品制备后，在常温下避光、密封，可保存 1 a。

3、样品提取液长期保存试验

将 7 个生活垃圾焚烧炉飞灰样品和 7 个铁矿石烧结机静电场粉尘样品分别进行加压流体萃取，将提取液等分为两份，一份提取液立刻净化分析，另一份提取液在-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 5-8、表 5-9 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 5-8 生活垃圾焚烧炉飞灰样品提取液保存 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/kg)	1 a 后 I-TEQ (ng TEQ/kg)	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	73.258	72.448	0.810	-0.567	2.4	-0.623
2	58.616	59.612	-0.996			
3	102.351	100.669	1.682			
4	83.779	81.358	2.421			
5	78.628	79.421	-0.793			
6	94.332	98.554	-4.222			
7	66.853	69.727	-2.874			

表 5-9 铁矿石烧结机静电场粉尘样品提取液保存 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/kg)	1 a 后 I-TEQ (ng TEQ/kg)	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	467.52	464.33	3.19	0.69	5.0	0.37
2	683.78	685.91	-2.13			
3	423.55	416.87	6.68			
4	258.53	262.66	-4.13			
5	489.25	483.53	5.72			
6	512.43	510.71	1.72			
7	577.61	583.82	-6.21			

结果表明, 7 组生活垃圾焚烧炉飞灰样品的总 I-TEQ 测定结果配对检验 $t=-0.623 < t_{(6, 0.95)}=2.45$, 双侧检验 $P=0.56 > 0.05$, 样品提取液保存 1 a 前后的测定结果无显著性差异。7 组铁矿石烧结机静电场粉尘样品的总 I-TEQ 测定结果配对检验 $t=0.37 < t_{(6, 0.95)}=2.45$, 双侧检验 $P=0.72 > 0.05$, 样品提取液保存 1 a 前后的测定结果无显著性差异。因此, 样品提取液在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下避光、密封, 可保存 1 a。

5.7.2 样品的制备

5.7.2.1 固态样品

固态样品的制备按照 HJ/T 20 的相关要求执行。样品经风干后, 粉碎、筛分使 95% 以上的样品粒径度达到 2 mm 以下, 混匀、缩分。

5.7.2.2 液态样品

液态样品的制备按照 HJ/T 20 的相关要求执行。混匀、缩分后的样品量为试样量的 10 倍左右。

5.7.2.3 半固态样品

半固态样品的制备按照 HJ/T 20 的相关要求执行。样品制备原则上同 5.7.2.1 和 5.7.2.2。

HJ/T 20-1998 标准按照固体废物的物理状态, 分别对固态、液态、半固态固体废物的制备做出规定, 本标准参照执行。

5.7.2.4 固体废物浸出液

固体废物浸出液的制备按照 HJ/T 299 或 HJ/T 300 的相关要求执行。

固体废物浸出液的制备按照固体废物浸出毒性浸出方法执行, 目前主要的浸出方法有 4 种, 硫酸硝酸法和醋酸缓冲溶液法适用于固体废物及其再利用产物中有机物和无机物的浸出, 翻转法和水平振荡法仅适用于无机污染物的浸出。《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007) [49]以硫酸/硝酸混合水溶液为浸提剂, 模拟废物在不规范填埋处置、堆存, 或经无害化处理后废物的土地利用时, 其中的有害组分在酸性降水的影响下, 从废物中浸出而进入环境的过程, 该模拟过程符合大部分固体废物与自然环境接触进而产生有害风险的情形。《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007) [50]以醋酸缓冲溶液为浸提剂, 模拟工业废物在进入卫生填埋场后, 其中的有害组分在填埋场渗滤液的影响下, 从废物中浸出的过程, 适于该模拟过程的固体废物类型, 比适于 HJ/T 299-2007 标准模拟过程的固体废物类型略少, 属于危险废物范畴的焚烧飞灰、油泥等均不能进入卫生填埋场。按照 HJ/T 299-2007 或 HJ/T 300-2007 标准制备固体废物浸出液, 进一步作为废水介质进行浸出液中二噁英类的测定。

5.7.3 试样的制备

5.7.3.1 样品提取及分割

5.7.3.1.1 添加提取内标

称取/量取样品后，添加提取内标（5.5.24），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。

5.7.3.1.2 固态样品提取和浓缩

固态样品按以下步骤提取和浓缩：

- 称取 10 g（精确至 0.01 g）固态样品于石英纤维滤筒（5.5.41）中，如样品含碳状物，将石英纤维滤筒置于洁净的烧杯中，用盐酸溶液（5.5.17）浸泡。盐酸溶液（5.5.17）用量为每 1 g 样品至少加 10 mL，搅拌样品，使其与盐酸溶液充分接触并观察发泡情况，必要时再添加盐酸溶液（5.5.17），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纤维滤筒，再用少量甲醇（5.5.1）或丙酮（5.5.2）冲洗去除石英纤维滤筒及样品中的水分，将冲洗后的石英纤维滤筒及样品转入洁净的烧杯中，置于干燥器中避光充分干燥。若样品中不含碳状物，可省略盐酸处理步骤。
- 将上述水、甲醇或丙酮冲洗液与盐酸溶液处理液合并后，按照 mL 样品溶液与二氯甲烷体积比 10:1 的比例，在样品溶液中加入二氯甲烷（5.5.4）并液液萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠（5.5.13）脱水。
- 将上述充分干燥后的石英纤维滤筒及样品置于索氏提取器（5.6.4.1）中，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。或将石英纤维滤筒及样品置于加压流体萃取仪（5.6.4.1）的萃取池中，参考条件：压力 10.3 MPa，温度 150 °C，萃取溶剂为甲苯（5.5.3），静态萃取时间 7 min，循环 3 次。将提取液与萃取液（5.7.3.1.2b）合并浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

补充了加压流体萃取方法。试验使用与索氏提取相同的甲苯作萃取溶剂，对固体废物样品进行加压流体萃取，甲苯沸点较高，可设置萃取温度为 150 °C，进行 7 min×3 次静态萃取。对空白石英砂（5.5.39）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 85.7%～101%，如表 5-10 所示，该提取方法可行。

表 5-10 空白石英砂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	98.2	4.0	7.2	96.6	4.1
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.80	87.8	4.9	36	86.3	4.1
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.80	93.5	3.5	36	90.1	3.5
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.80	94.2	5.4	36	92.7	4.6

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 (%)
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.80	93.2	4.8	36	91.3	4.1
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.80	89.1	5.4	36	88.9	2.5
7	O ₈ CDD	1.6	89.3	4.8	72	89.5	3.1
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.16	101	4.2	7.2	97.0	5.9
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.80	90.4	4.0	36	88.8	3.9
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.80	90.9	5.1	36	90.3	3.5
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.80	93.9	6.0	36	90.3	4.2
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.80	91.1	3.8	36	90.2	2.6
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.80	91.8	5.1	36	90.7	4.1
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.80	97.2	5.1	36	92.8	4.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.80	86.7	5.8	36	88.4	5.7
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.80	93.1	4.1	36	91.0	4.1
17	O ₈ CDF	1.6	87.0	3.2	72	85.7	3.3

5.7.3.1.3 液态样品萃取和浓缩

称取 10 g（精确至 0.01 g）液态样品于分液漏斗（5.6.4.4）中，加入 90 mL 水，按照 mL 样品溶液与二氯甲烷体积比 10:1 的比例，在样品溶液中加入二氯甲烷（5.5.4）并液液萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠（5.5.13）脱水，将萃取液浓缩，溶剂转换为正己烷。

原标准中液态样品的萃取是分水溶性样品和油状样品两类进行规定的，但含油污泥和化学反应釜脚应归为半固态样品，HJ/T 20-1998 标准将固体废物样品界定为固态、液态和半固态 3 种物理形态，对于半固态样品的制备参照固态和液态样品，即先对半固态样品进行相分离，再分别按照固态和液态样品的制备方法操作。修订标准也将按照 3 种物理形态分别规定固体废物的提取方法，本节提到的油状样品归为液态样品，不含固态物质，水溶性和油状液态样品的萃取方法与原标准保持一致。

5.7.3.1.4 半固态样品提取和浓缩

称取 10 g（精确至 0.01 g）半固态样品，置于盛有 50 mL 甲苯（5.5.3）的烧杯中，搅拌使可溶解成分完全溶解，用布氏漏斗进行相分离。将不溶性残渣和滤纸转入洁净的烧杯中，置于干燥器中避光充分干燥，后按照 5.7.3.1.2 进行固态样品提取。将相分离后的样品溶液按照 5.7.3.1.3 进行二氯甲烷液液萃取，将萃取液与固态样品提取液合并浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

将原标准中“油状样品（含油淤泥、化学反应釜脚）”作为半固态样品，提取方法不变。

5.7.3.1.5 二甲基亚砷萃取和浓缩

若上述提取液（5.7.3.1.2c、5.7.3.1.3 或 5.7.3.1.4）中含有油脂，可以使用二甲基亚砷萃取法，去除碳氢化合物等低极性有机物，按照以下程序进行：

- a) 在分液漏斗（5.6.4.4）中加入 25 mL 用正己烷（5.5.5）饱和的二甲基亚砷（5.5.7）溶液，将浓缩后的样品提取液（5.7.3.1.2c、5.7.3.1.3 或 5.7.3.1.4）转入分液漏斗中，以 40 mL 正己烷（5.5.5）冲洗样品瓶一并转入分液漏斗，液液萃取，静置分离二甲基亚砷层。重复以上操作 4 次，共得到约 100 mL 二甲基亚砷溶液，将其转入另一个分液漏斗（5.6.4.4）。
- b) 向盛有 100 mL 二甲基亚砷溶液的分液漏斗中加入 75 mL 正己烷（5.5.5）和 100 mL 水，液液萃取，静置分离正己烷层。重复以上操作 3 次，共得到约 225 mL 正己烷溶液，将其转入另一个分液漏斗（5.6.4.4）。
- c) 向盛有 225 mL 正己烷溶液的分液漏斗中加入氢氧化钾溶液 II（5.5.19）10 mL，振荡洗涤，然后再加入 25 mL 水洗涤，静置分层，萃取液使用无水硫酸钠（5.5.13）脱水，将正己烷溶液浓缩。

二甲基亚砷（DMSO）萃取的方法，在日本 JIS K 0311 标准^[29]中有应用，用于去除样品中的脂肪烃等弱极性物质。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。

a) 步骤，当正己烷溶解的样品与正己烷饱和的 DMSO 液液分配时，二噁英类分子中含有苯环，在 DMSO 中的溶解度较大，分配在 DMSO 相中，脂肪烃与正己烷相似相溶，分配在正己烷相中；b) 步骤，当向 DMSO 相中加入水，DMSO 与水互溶后，降低了其对有机物的溶解度，这时再次与正己烷液液分配时，二噁英类会分配在正己烷相中，即通过水的加入，改变了 DMSO 与正己烷在两次液液分配时 DMSO 对二噁英类的溶解度，从而将其他弱极性物质与二噁英类分离；c) 步骤，使用碱液进行液液萃取，进一步去除残余的油脂。

DMSO 萃取操作步骤，修订标准与原标准保持一致。

5.7.3.1.6 固体废物浸出液萃取和浓缩

量取 1 L 固体废物浸出液（5.7.2.4）于分液漏斗（5.6.4.4）中，按照样品溶液与二氯甲烷体积比 10:1 的比例，在浸出液中加入二氯甲烷（5.5.4）并液液萃取，重复 3 次，萃取液使用无水硫酸钠（5.5.13）脱水，将萃取液浓缩，并将溶剂转换为正己烷。

按照 HJ/T 299-2007 或 HJ/T 300-2007 标准制备的固体废物浸出液是酸性水溶液，属于水溶性液态样品，按照 5.7.3.1.3 节液态样品的萃取方法，对其进行液液萃取。相关试验数据见准确度一节。目前，尚无固体废物浸出液中二噁英类的含量限值标准，参考《制浆造纸工业水污染物排放标准》（GB 3544-2008）^[43]和《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）^[44]中废水的排放限值，取 1 L 固体废物浸出液，按照 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限计算总 TEQ，低于以上标准排放限值的 1/5。因此，1 L 浸出液能够满足二

噁英类的测定需求。

5.7.3.1.7 样品提取液分割

使用正己烷（5.5.5）将提取液（5.7.3.1.2c、5.7.3.1.3、5.7.3.1.4、5.7.3.1.5c 或 5.7.3.1.6）定容，根据留样需求和样品中预估二噁英类质量分数/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 除硫

如样品中含硫，提取液应首先除硫。

在分取的提取液（5.7.3.1.7）中添加 50 mL 正己烷（5.5.5），再加入适量处理后的铜粉（珠）（5.5.28），充分振荡，直至铜粉（珠）（5.5.28）不变色，静置 30 min，过滤，收集滤液。

原标准中使用铜除硫的操作是在索氏提取器的蒸馏烧瓶中加入适量铜粒，或在多层硅胶柱上端加入适量铜粉，硫与铜接触生成黑色的硫化亚铜，附着在铜表面。这两种方法存在一定弊端，在索氏提取器蒸馏烧瓶中加入铜粒，如果样品含硫量较高，在提取过程中铜粒全部变黑，需更换新的铜粒，则要中断索氏提取过程；在多层硅胶柱上端加入铜粉，样品溶液被转移到多层硅胶柱上端并快速流过，与铜粉接触的时间较短，除硫不充分。修订标准采取将铜粒置于样品提取液中振荡的方法，既保证了样品与铜粒的接触时间，又可视铜粒变黑情况随时更新铜粒。

5.7.3.2.2 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（5.7.3.2.2）或多层硅胶柱净化（5.7.3.2.3）其中之一，如试样溶液颜色较深，使用硫酸处理-硅胶柱净化。将分取的提取液（5.7.3.1.7）或除硫后的提取液（5.7.3.2.1）用 50 mL~150 mL 正己烷（5.5.5）洗入分液漏斗（5.6.4.4）中，再加入 10 mL~20 mL 硫酸（5.5.9），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（5.5.20）洗涤有机相，重复数次洗至中性，有机相经无水硫酸钠（5.5.13）脱水后，浓缩至 1 mL~2 mL。

在内径 8 mm~12 mm 填充柱（5.6.4.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（5.5.40），自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.13）、3 g 硅胶（5.5.31）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.13）。填充后硅胶柱用 50 mL 正己烷（5.5.5）预淋洗并排出气泡，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将硫酸处理后的样品浓缩液转移至硅胶柱上，用 100 mL 正己烷（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 5.7.3.1.2 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 5-11 所示，以平均百分比绘制淋洗曲线，如图 5-2 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 5-11 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
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

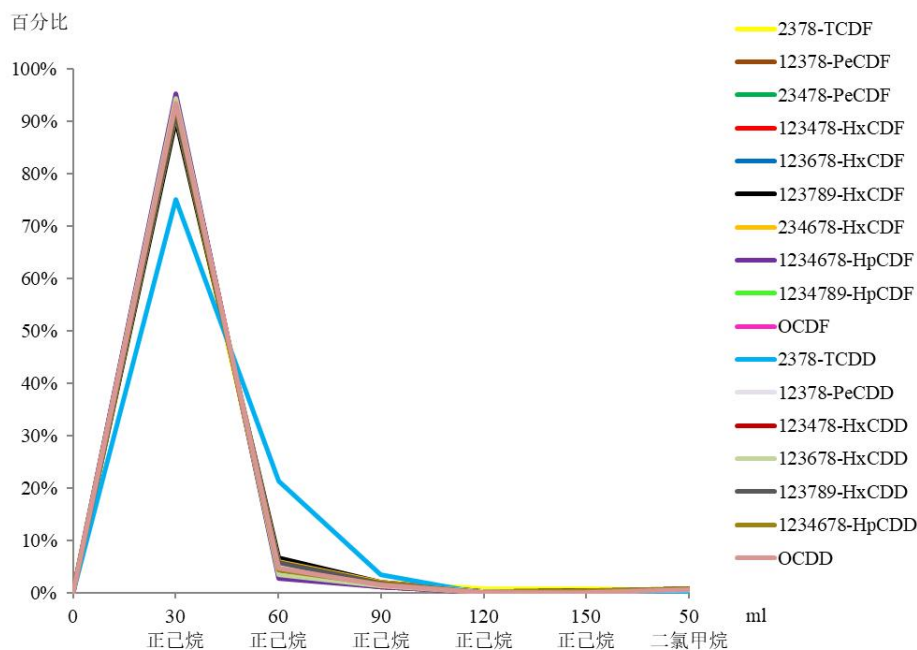


图 5-2 硅胶柱淋洗曲线

5.7.3.2.3 多层硅胶柱净化

在内径 12 mm~15 mm 填充柱 (5.6.4.5) 底部垫一小团石英棉/玻璃棉 (5.5.40), 自下而上依次干法装填 4 g 无水硫酸钠 (5.5.13)、0.9 g 硅胶 (5.5.31)、3 g 氢氧化钾硅胶 (5.5.32)、0.9 g 硅胶 (5.5.31)、4.5 g 硫酸硅胶 II (5.5.34)、6 g 硫酸硅胶 I (5.5.33)、0.9 g 硅胶 (5.5.31)、3 g 硝酸银硅胶 (5.5.35)、6 g 无水硫酸钠 (5.5.13)。填充后多层硅胶柱用 100 mL 正己烷 (5.5.5) 预淋洗并排出气泡, 保持液面与无水硫酸钠齐平, 弃去预淋洗液。将分取的提取液 (5.7.3.1.7) 或除硫后的提取液 (5.7.3.2.1) 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 5.7.3.1.2 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 5-12 所示, 以平均百分比绘制淋洗曲线, 如图 5-3 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 5-12 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

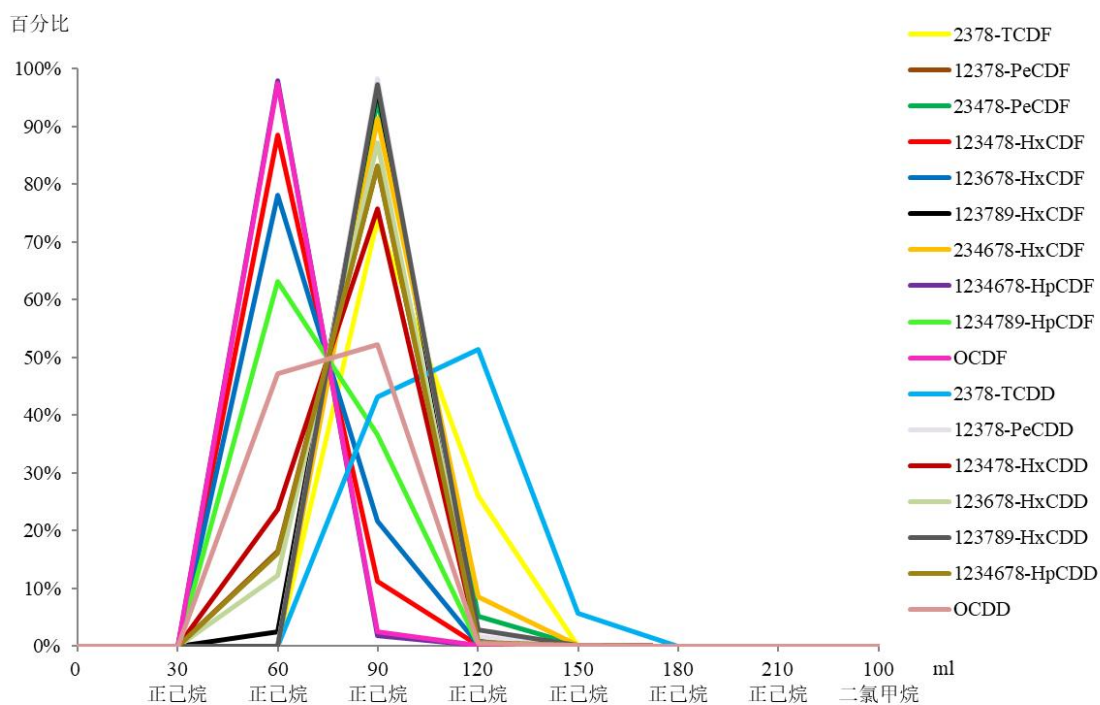


图 5-3 多层硅胶柱淋洗曲线

5.7.3.2.4 氧化铝柱净化分离

进一步净化分离可以选择氧化铝柱（5.7.3.2.4）或活性炭硅胶柱（5.7.3.2.5）其中之一。在内径 8 mm~12 mm 填充柱（5.6.4.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（5.5.40），自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.13）、10 g 氧化铝（5.5.36）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.13），填充后氧化铝柱用 50 mL 正己烷（5.5.5）预淋洗并排出气泡，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化（5.7.3.2.2）或多层硅胶柱净化（5.7.3.2.3）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（5.5.14）淋洗，弃去淋洗液。再用 150 mL 二氯甲烷-正己烷溶液 III（5.5.16）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。

5.7.3.2.5 活性炭硅胶柱净化分离

活性炭硅胶柱淋洗方式可选取以下任意 1 种方式：

- a) 活性炭硅胶柱反向淋洗。在内径 8 mm 玻璃管（5.6.4.6）一端填入石英棉/玻璃棉（5.5.40），依次装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.13）、1 g 活性炭硅胶（5.5.37）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.13）、石英棉/玻璃棉（5.5.40），使活性炭硅胶（5.5.37）处于玻璃管（5.6.4.6）中间位置。填充后用 20 mL 正己烷（5.5.5）预淋洗并排出气泡。将经过硫酸处理-硅胶柱净化（5.7.3.2.2）或多层硅胶柱净化（5.7.3.2.3）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（5.5.15）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（5.6.4.5）底部垫一小团石英棉/玻璃棉（5.5.40），自下而上依次干法装填约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.13）、1 g 活性炭硅胶（5.5.37）、约 10 mm 厚的无水硫酸钠（5.5.13），填充后活性炭硅胶柱用 20 mL 正己烷（5.5.5）预淋洗并排出气泡，保持液面与无水硫酸钠齐平，弃去预淋洗液。将经过硫酸处理-硅胶柱净化（5.7.3.2.2）或多层硅胶柱净化（5.7.3.2.3）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（5.5.15）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。

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^[35, 36]，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 5.7.3.1.2 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 5-13 所示，以平均百分比绘制淋洗曲线，如图 5-4 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，所有提取内标的回收率均满足 USEPA 8290A、USEPA 1613B、ISO 13914，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 5-13 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
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

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
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

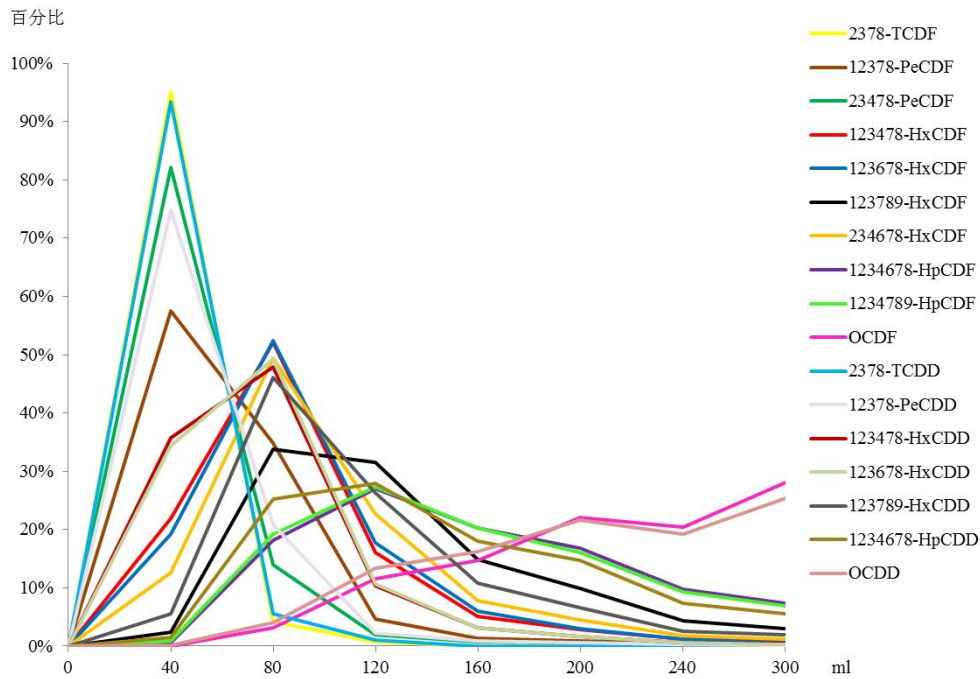


图 5-4 活性炭硅胶柱甲苯正向淋洗曲线

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 5.7.3.1.2 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 5-14 所示，以平均百分比绘制淋洗曲线，如图 5-5 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 5-14 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

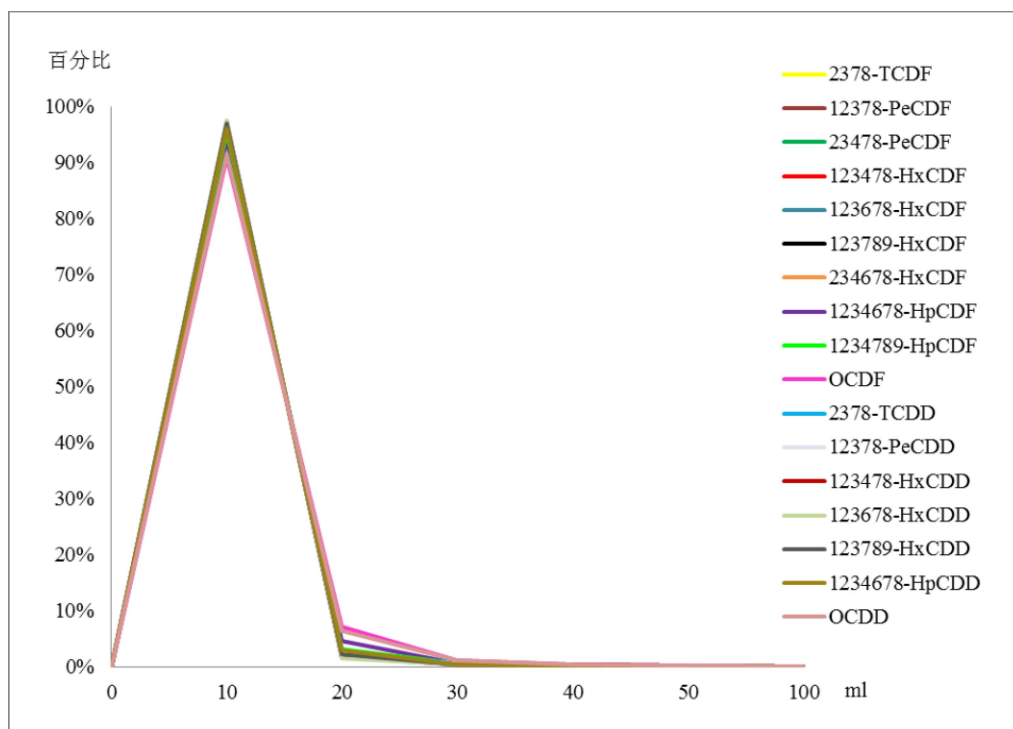


图 5-5 活性炭硅胶柱甲苯反向淋洗曲线

5.7.3.2.6 自动净化

以上净化步骤亦可选用样品自动净化系统（5.6.4.2）完成。将样品自动净化柱（5.5.38）按顺序连接在样品自动净化系统（5.6.4.2）上，配制各淋洗溶液并连接好管路，设定淋洗程序。

将分取的提取液（5.7.3.1.7）或除硫后的提取液（5.7.3.2.1）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 5-6。

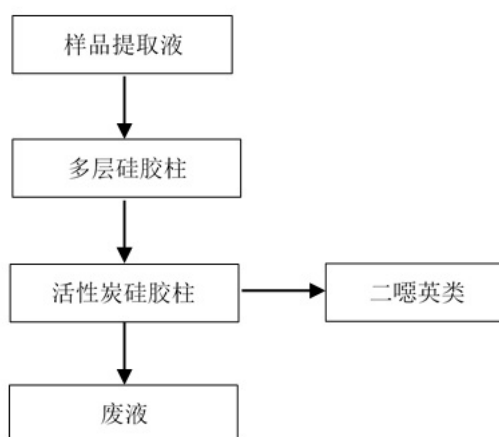


图 5-6 样品自动净化系统淋洗过程和净化分离程序示例

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”。

5.7.3.2.7 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（5.5.22）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（5.7.3.2.4、5.7.3.2.5 或 5.7.3.2.6）用浓缩装置（5.6.4.3）进一步浓缩

至近干。添加进样内标（5.5.25），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

用预处理过的石英砂（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 $^{\circ}\text{C}$ ；电子能量：35 eV；传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；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 5-15。

表 5-15 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
19	¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	383.8639	385.8610	/
20	¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs	417.8253	419.8220	/
21	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	451.7860	453.7830	/
22	PFK	292.9825（四氯代二噁英类校准用）		
		354.9792（五氯代二噁英类校准用）		
		392.9760（六氯代二噁英类校准用）		
		430.9729（七氯代二噁英类校准用）		
		442.9728（八氯代二噁英类校准用）		
23	PFTBA	313.9839（四氯代二噁英类校准用）		
		351.9807（五氯代二噁英类校准用）		
		375.9807（六氯代二噁英类校准用）		
		413.9775（七氯代二噁英类校准用）		

序号	化合物简称	M^{+}	$(M+2)^{+}$	$(M+4)^{+}$
		425.9775（八氯代二噁英类校准用）		
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（5.5.26）或 PFTBA（5.5.27）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（5.5.23）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 5-16） $\pm 15\%$ 以内。校准溶液中，最低质量浓度的目标化合物色谱峰信噪比应大于 10。

以目标化合物的浓度为横坐标，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 5-16 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

序号	化合物简称	M	$M+2$	$M+4$	$M+6$	$M+8$	$M+10$	$M+12$	$M+14$
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 and 欧洲的标准均只进行 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 \overline{RRF}_{es} 的 RSD 介于 2.7%~6.6%之间，1 次进样测定得到 \overline{RRF}_{es} 的 RSD 介于 0.72%~7.6%之间，如表 5-17 所示，二者均符合标准规定的校准溶液测定 \overline{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 5-17 校准溶液重复测定 3 次和测定 1 次得到的 \overline{RRF}_{es} 及其 RSD

序号	化合物简称	重复测定 3 次		测定 1 次	
		\overline{RRF}_{es}	RSD	\overline{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%
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%

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
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

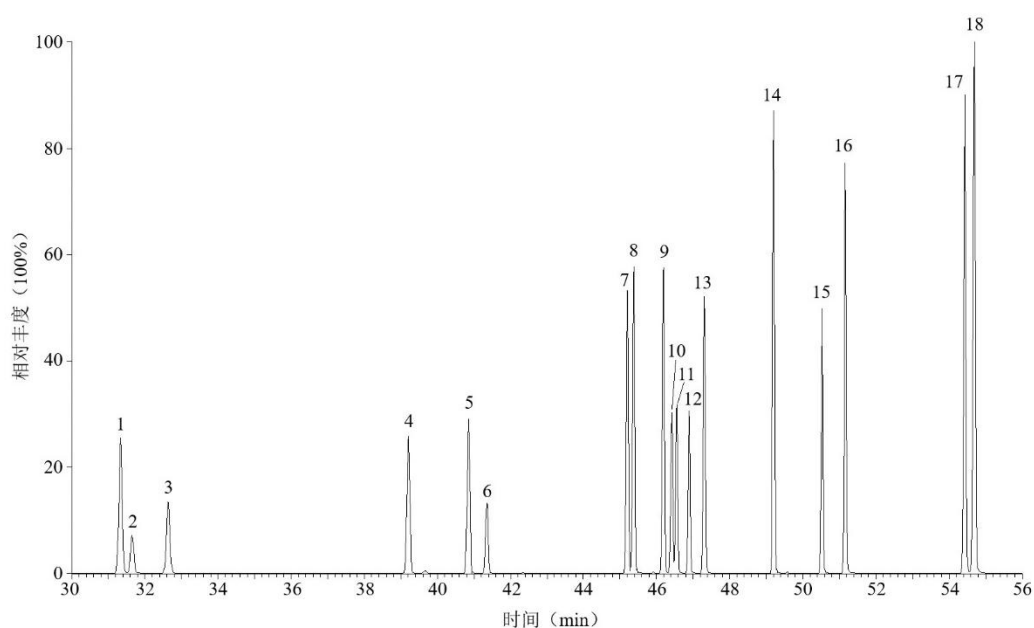
5.9.1 定性分析

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 5-16）±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±15 s 以内，同时其提取内标的相对保留时间应与校准溶液相差±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 5-7。



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 5-7 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））

样品中目标化合物的保留时间存在一定范围的波动，由于同位素内标的存在，目标化合物不会因保留时间波动而被认错。原标准要求的±3 s 波动范围较窄，根据样品分析经验，个别样品会因基质复杂造成色谱峰保留时间波动超过 3 s。因此，在 5.9.1.1 的基础上，即色谱峰保留时间波动没有超出指定保留时间窗口时，将目标化合物保留时间的波动范围调整为±15 s。

提取内标的相对保留时间，指的是提取内标的保留时间除以进样内标的保留时间，得到的相对保留时间（RRT），与校准溶液中相应的 RRT 比较，相对偏差不超过±0.5%。

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。样品中进样内标的峰面积应不低于同一浓度水平下二噁英类校准溶液中进样内标峰面积的 70%，否则应查找原因，重新测定。

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。

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

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。

目标化合物相对于提取内标的平均相对响应因子，按照公式（4）计算。

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

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

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

n——校准溶液系列的数量。

目标化合物相对于提取内标的相对响应因子的相对标准偏差，按照公式（5）计算。

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

式中：RSD——目标化合物相对于提取内标的相对响应因子的相对标准偏差，%；

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

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

n——校准溶液系列的数量。

提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子，按照公式（6）计算。

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

式中：RRF_{rs}——提取内标相对于进样内标的平均相对响应因子；

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

n——校准溶液系列的数量。

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（7）计算。

$$R_{\text{e}} = \frac{A'_{\text{es}}}{A'_{\text{rs}}} \times \frac{m'_{\text{rs}}}{m'_{\text{es}}} \times \frac{100}{\overline{\text{RRF}}_{\text{rs}}} \dots\dots\dots (7)$$

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 目标化合物的量

试样中目标化合物的量按照公式（8）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。

$$m_j = \frac{A_j}{A'_{\text{es}}} \times \frac{m'_{\text{es}}}{\overline{\text{RRF}}_{\text{es}}} \dots\dots\dots (8)$$

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。

5.9.3.4 固体废物样品中目标化合物的质量分数

固体废物样品中目标化合物的质量分数，按照公式（9）计算。

$$w_j = \frac{m_j}{m} \times D_1 \dots\dots\dots (9)$$

式中： w_j ——固体废物样品中目标化合物 j 的质量分数，ng/kg；

m_j ——试样中目标化合物 j 的量，pg；

m ——固体废物样品的称样量（湿重），g；

D_1 ——依据固体废物试样分取比例计算的稀释倍数。

5.9.3.5 固体废物浸出液样品中目标化合物的质量浓度

固体废物浸出液样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（10）计算。

$$\rho_j = \frac{m_j}{V} \times D_2 \dots\dots\dots (10)$$

式中： ρ_j ——固体废物浸出液样品中目标化合物 j 的质量浓度，pg/L；

m_j ——试样中目标化合物 j 的量，pg；

V ——固体废物浸出液样品的取样量，L；

D_2 ——依据固体废物浸出液试样分取比例计算的稀释倍数。

5.9.4 结果表示

5.9.4.1 质量分数/质量浓度

固体废物样品中，2,3,7,8-氯代二噁英类质量分数大于方法检出限，应直接记录；若低于方法检出限，则记为“ND”。四氯代～八氯代二噁英类质量分数根据各氯代异构体质量分数累加计算。

固体废物浸出液样品中，2,3,7,8-氯代二噁英类质量浓度大于方法检出限，应直接记录；若低于方法检出限，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 毒性当量质量分数/质量浓度

固体废物样品中，2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量分数为质量分数与对应的毒性当量因子（见表 5-3）的乘积。若质量分数低于方法检出限，则以 0 计算毒性当量质量分数，有特别指明，可按方法检出限的 1/2 计算毒性当量质量分数。

固体废物样品中二噁英类毒性当量质量分数为 17 种 2,3,7,8-氯代二噁英类毒性当量质量分数之和。按照公式（11）计算。

$$w = \sum_{j=1}^{17} w_j \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (11)$$

式中：w——固体废物样品中二噁英类毒性当量质量分数，ng TEQ/kg；
w_j——固体废物样品中目标化合物 j 的质量分数，ng/kg；
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。

固体废物浸出液样品中，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。若质量浓度低于方法检出限，则以 0 计算毒性当量质量浓度，有特别指明，可按方法检出限的 1/2 计算毒性当量质量浓度。

固体废物浸出液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（12）计算。

$$\rho = \sum_{j=1}^{17} \rho_j \times \text{TEF}_j \dots\dots\dots (12)$$

式中：ρ——固体废物浸出液样品中二噁英类毒性当量质量浓度，pg TEQ/L；
ρ_j——固体废物浸出液样品中目标化合物 j 的质量浓度，pg/L；
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

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（13）计算，修约为 1 位有效数字。

$$\text{IDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (13)$$

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。当测量条件改变或绘制标准曲线时，应确认仪器检出限。当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

固体废物样品，使用与实际样品等量的石英砂（5.5.39），添加二噁英类标准溶液（5.5.22）；固体废物浸出液样品，使用与实际样品等量的石英砂（5.5.39）制备浸出液，向浸出液中添加二噁英类标准溶液（5.5.22）；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（14）和公式（15）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（14）和公式（15）计算 MDL，再行比较直至测定平均值在计算出 MDL 的 3~5 倍之间，取其作为 MDL。

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad (14)$$

$$MDL = t_{(v_A+v_B, 0.99)} \times S_p \quad (15)$$

式中： S_p ——组合标准偏差，ng/kg 或 pg/L；

v_A ——方差较大批次的自由度， n_A-1 ；

v_B ——方差较小批次的自由度， n_B-1 ；

S_A^2 ——前后两批次测定的方差中较大者；

S_B^2 ——前后两批次测定的方差中较小者；

MDL——方法检出限，ng/kg 或 pg/L；

t ——自由度为 v_A+v_B ，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）。

对于二噁英类多组分分析方法，一般要求 17 种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%。

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 5-18 取值。

表 5-18 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

删除原标准中的“样品检出限”，样品检出限适用于气体样品，因每次采集的气体样品量并不确定，在计算 TEQ 时，不能直接将气体样品中二噁英类的质量浓度与 MDL 作比较，MDL 是以确定的气体量计算的，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。但液体、固体样品可以精确取到所需的样品量，MDL 样品和实际样品取样量一致，在计算 TEQ 时，直接将样品中二噁英类的质量分数/质量浓度与 MDL 作比较，不必引入样品检出限。

5.10.1.3 实验室内检出限测定结果

5.10.1.3.1 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 5-19。

5.10.1.3.2 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、空白样品加标提取

固体废物：将预处理过的 10 g 空白石英砂置于加压流体萃取池中，加入 MDL 工作溶液 40 μ L，再加入提取内标，以甲苯进行加压流体萃取，将提取液浓缩转置为正己烷。

固体废物浸出液：取预处理过的空白石英砂，按照HJ/T 299-2007标准制备浸出液，取1 L浸出液于分液漏斗中，加入MDL工作溶液40 μ L，再加入提取内标，以二氯甲烷进行液液萃取，将萃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40 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，计算石英砂中二噁英类的质量分数和石英砂浸出液中二噁英类的质量浓度，得到标准偏差 S ，按照公式（14）和公式（15）计算MDL并作评判。

固体废物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。固体废物浸出液MDL样品中，10个同类物（59%）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5-20、表5-21。

表 5-19 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	0.018	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	0.015	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	0.014	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	0.014	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	0.016	3.143	0.06
7	O ₈ CDD	1.0652	1.0265	1.0100	1.0399	0.9894	0.9885	1.0138	1.0190	0.028	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	0.016	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	0.012	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	0.016	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	0.016	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	0.010	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	0.018	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	0.024	3.143	0.08
17	O ₈ CDF	0.9850	0.9832	0.9988	0.9456	1.0199	0.9968	0.9868	0.9880	0.023	3.143	0.08

表 5-20 固体废物测定方法检出限、测定下限测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (ng/kg)									MDL (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.215	0.165	0.159	0.153	0.217	0.187	0.145	0.148	0.128	0.1	0.4
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.848	0.911	0.827	0.881	0.880	0.832	0.831	1.034	0.884	0.2	0.8
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.968	1.005	0.992	0.912	0.872	0.843	0.888	0.806	0.951	0.2	0.8
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.980	0.964	0.900	0.902	0.985	0.870	0.757	0.976	0.847	0.3	1.2
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.966	0.967	0.935	0.951	1.028	0.954	0.838	0.880	0.870	0.2	0.8
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.148	1.101	1.141	0.938	1.150	0.980	1.289	1.022	0.955	0.4	1.6
7	O ₈ CDD	2.098	2.351	2.480	2.193	2.195	2.103	2.790	2.223	1.937	0.8	3.2
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.302	0.396	0.299	0.481	0.292	0.418	0.311	0.374	0.290	0.2	0.8
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.108	1.173	1.208	1.163	1.044	1.227	0.994	1.256	1.000	0.3	1.2
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.937	0.993	1.048	0.968	1.012	1.027	0.933	1.153	0.800	0.3	1.2
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.932	0.999	0.963	0.885	0.943	1.127	0.897	1.075	0.920	0.3	1.2
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.028	0.956	0.925	0.884	0.963	0.960	0.875	1.030	0.822	0.3	1.2
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.091	0.971	0.872	0.889	0.823	1.028	0.885	0.948	0.885	0.3	1.2
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.093	1.045	0.990	1.019	1.078	1.118	0.893	0.963	1.027	0.3	1.2
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.056	1.102	1.197	0.953	1.151	1.086	1.074	1.087	0.850	0.4	1.6
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.078	1.046	0.967	1.057	0.950	1.115	1.100	1.061	1.106	0.2	0.8
17	O ₈ CDF	1.822	1.867	1.575	1.701	1.467	1.750	2.241	1.901	1.703	0.7	2.8

表 5-21 固体废物浸出液测定方法检出限、测定下限测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (pg/L)									MDL (pg/L)	测定下限 (pg/L)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	1.683	1.621	1.736	1.837	1.793	1.750	1.717	1.841	1.621	0.3	1.2
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	9.156	9.193	8.546	8.557	8.313	9.096	8.753	8.868	8.388	1	4
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	8.137	9.814	9.220	10.122	9.949	10.058	9.381	9.284	8.720	2	8
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	9.555	8.384	9.775	8.165	9.346	8.236	8.239	8.753	9.499	2	8
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	8.267	8.041	8.348	7.046	8.638	8.220	7.794	9.062	9.104	2	8
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	11.357	9.902	9.961	10.015	10.440	10.835	8.488	9.897	10.124	3	12
7	O ₈ CDD	22.967	23.583	22.547	20.535	22.685	22.774	23.043	22.448	21.948	3	12
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	2.034	2.039	2.106	2.204	2.299	2.230	2.312	2.169	1.948	0.4	1.6
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	7.762	8.433	7.820	7.620	8.088	8.130	8.331	7.720	7.998	0.9	3.6
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	8.623	8.525	8.137	8.647	8.735	9.197	9.031	9.160	8.821	1	4
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	9.551	8.637	8.638	9.549	8.760	9.497	9.273	7.603	8.937	2	8
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	9.879	7.794	8.726	9.222	8.460	9.211	8.306	9.207	8.490	2	8
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	9.128	9.220	7.823	8.224	7.628	7.964	8.664	7.921	8.976	2	8
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	9.128	10.153	8.165	8.866	10.115	9.368	9.853	9.622	8.891	2	8
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	8.219	8.354	8.419	9.327	8.252	10.810	9.863	9.781	10.122	3	12
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	10.082	9.656	9.642	8.707	8.035	9.158	9.205	8.637	8.529	2	8
17	O ₈ CDF	19.331	18.850	20.065	18.727	18.279	20.389	17.588	19.216	17.744	3	12

5.10.2 实验室内方法准确度

目前，尚无商品化的固体废物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

选择生活垃圾焚烧炉渣作为低浓度样品、生活污水处理厂污泥作为中浓度样品、生活垃圾焚烧炉飞灰作为高浓度样品，风干、粉碎、筛分、混匀，进行初步测定，确定上机样品中二噁英类本底质量浓度，如表5-22所示。同时，对以上样品按照HJ/T 299-2007标准制备浸出液，确定上机样品中二噁英类本底质量浓度，如表5-22所示。

表 5-22 实验室内精密度试验上机样品中二噁英类本底质量浓度

序号	化合物简称	固体废物（ng/mL）			固体废物浸出液（ng/mL）		
		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	0.048	0.053	4.678	ND	ND	ND
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.358	0.438	25.640	ND	ND	ND
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.265	0.453	32.845	ND	ND	ND
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.428	0.790	55.198	ND	ND	ND
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.368	0.528	45.485	ND	ND	ND
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.918	9.055	396.093	ND	ND	ND
7	O ₈ CDD	7.900	111.613	435.148	ND	ND	ND
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.705	0.690	44.323	ND	ND	ND
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.905	0.823	66.093	ND	ND	ND
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.980	0.830	168.050	ND	ND	ND
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.955	1.660	101.878	ND	ND	ND
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.125	0.955	133.590	ND	ND	ND
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.080	0.223	18.760	ND	ND	ND
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.235	0.905	271.208	ND	ND	ND
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3.583	4.560	317.030	ND	ND	ND
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.785	1.155	75.100	ND	ND	ND
17	O ₈ CDF	4.095	17.103	104.260	ND	ND	ND

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中，满足上机样品中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) 生活垃圾焚烧炉飞灰用高浓度工作溶液:取 EPA-1613STOCK 标准溶液(400 ng/mL~4000 ng/mL) 90 μ L,加 270 μ L 壬烷,得到稀释 4 倍的 STOCK。

(2) 生活污水处理厂污泥用中浓度工作溶液: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) 生活垃圾焚烧炉炉渣用低浓度工作溶液:取上述稀释 10 倍的 PAR 10 μ L,加 390 μ L 壬烷,得到稀释 400 倍的 PAR。

(4) 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液用高浓度工作溶液: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。

(5) 生活污水处理厂污泥浸出液用中浓度工作溶液: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。

(6) 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液用低浓度工作溶液:取上述稀释 10 倍的 PAR 10 μ L,加 390 μ L 壬烷,得到稀释 400 倍的 PAR。

分别称取炉渣、污泥、飞灰样品 10 g,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;同时,对以上样品按照 HJ/T 299-2007 标准制备浸出液,取 1 L 浸出液于分液漏斗中,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。

3、样品净化和测定

向样品中加入提取内标,固体废物样品进行加压流体萃取,对提取液进行硫酸处理,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。固体废物浸出液样品进行液液萃取,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。

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 0.40 ng/kg~4.0 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉炉渣、16 ng/kg~160 ng/kg 的生活污水处理厂污泥和 400 ng/kg~4000 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉飞灰实际样品,测定值相对标准偏差分别为 1.9%~8.3%、3.0%~6.6%和 0.79%~3.7%,见表 5-23~表 5-25;加标量分别为 4.0 pg/L~40 pg/L 的生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液、160 pg/L~1600 pg/L 的生活污水处理厂污泥浸出液和 7273 pg/L~72727 pg/L 的生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液实际样品,测定值相对标准偏差分别为 1.9%~7.7%、2.2%~6.7%和 1.1%~6.8%,见表 5-26~表 5-28。

表 5-23 实验室内生活垃圾焚烧炉炉渣(低浓度)样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x} (ng/kg)	标准偏差 S (ng/kg)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.520	0.478	0.509	0.527	0.489	0.520	0.507	0.019	3.8
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.918	3.109	3.074	3.152	3.056	2.878	3.031	0.11	3.6
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.838	2.631	2.884	3.062	3.076	2.728	2.870	0.18	6.2
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.517	3.568	3.653	3.858	3.825	3.168	3.598	0.25	7.0

序号	化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}	标准偏差 S	RSD
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.307	3.139	3.114	3.212	3.486	2.978	3.206	0.18	5.5
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	13.559	13.942	13.074	13.254	13.823	13.282	13.489	0.34	2.6
7	O ₈ CDD	36.309	35.548	34.341	35.098	35.687	34.760	35.291	0.70	2.0
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	3.217	3.259	3.094	3.182	3.206	3.258	3.203	0.061	1.9
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	5.645	5.282	5.210	5.528	5.533	5.187	5.398	0.19	3.6
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	5.795	5.740	5.429	5.459	5.523	5.607	5.592	0.15	2.7
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	5.655	5.880	5.469	5.856	5.803	5.477	5.690	0.19	3.3
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	6.225	5.999	5.998	6.314	6.153	6.126	6.136	0.12	2.0
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.759	1.983	2.016	1.859	2.237	2.039	1.982	0.16	8.3
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	6.455	6.996	6.866	7.209	6.972	7.016	6.919	0.25	3.7
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	16.616	15.856	15.768	16.535	16.330	15.931	16.173	0.37	2.3
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	4.846	5.282	4.840	5.250	5.214	5.177	5.101	0.20	4.0
17	O ₈ CDF	19.673	20.659	19.860	19.349	20.186	19.259	19.831	0.53	2.7

表 5-24 实验室内生活污水处理厂污泥（中浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x} (ng/kg)	标准偏差 S (ng/kg)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	13.817	15.464	13.421	13.733	14.364	13.637	14.073	0.75	5.3
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	67.833	75.104	68.446	68.078	68.144	68.813	69.403	2.8	4.1
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	69.271	78.578	68.585	70.538	70.171	70.976	71.353	3.6	5.1
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	72.703	81.044	70.872	68.713	70.801	72.683	72.803	4.3	5.9
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	69.747	77.779	69.005	66.550	64.498	68.535	69.352	4.5	6.6
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	103.510	116.983	101.120	103.421	103.424	98.996	104.576	6.3	6.1
7	O ₈ CDD	624.076	599.852	587.879	613.641	575.845	613.199	602.415	18	3.0
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	17.407	19.238	17.007	16.610	16.272	17.211	17.291	1.0	6.0
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	72.227	81.473	72.760	73.485	72.888	73.577	74.402	3.5	4.7
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	66.782	74.665	68.795	67.284	65.547	68.048	68.520	3.2	4.7
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	70.690	82.362	71.501	72.473	73.418	73.458	73.984	4.2	5.7
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	70.987	80.954	72.660	72.721	71.560	71.810	73.449	3.7	5.1
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	66.544	75.313	66.318	65.756	65.317	68.505	67.959	3.8	5.5
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	73.100	86.495	76.425	76.432	76.005	76.008	77.411	4.6	6.0
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	81.243	91.057	79.161	84.102	80.530	81.983	83.013	4.3	5.1
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	77.712	83.889	73.748	75.807	79.731	75.631	77.753	3.6	4.7

序号	化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}	标准偏差 S	RSD
17	O ₈ CDF	198.381	211.585	187.801	191.294	186.221	191.629	194.485	9.4	4.8

表 5-25 实验室内生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}	标准偏差 S	RSD
		1	2	3	4	5	6	(ng/kg)	(ng/kg)	(%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	397	413	401	419	409	418	409	9.1	2.2
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1976	1981	1933	1980	1914	2056	1973	49	2.5
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2002	2062	1980	2079	2071	2053	2041	40	2.0
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2185	2199	2130	2249	2245	2275	2214	53	2.4
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2084	2129	2137	2221	2208	2248	2171	64	2.9
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3317	3382	3333	3176	3456	3394	3343	96	2.9
7	O ₈ CDD	5221	5290	5317	5267	5309	5337	5290	42	0.79
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	603	587	588	600	616	599	599	11	1.8
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2208	2207	2212	2209	2165	2214	2202	18	0.84
10	2,3,4,7,8-P ₃ CDF	2575	2576	2612	2486	2585	2610	2574	46	1.8
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2197	2266	2218	2298	2300	2284	2261	43	1.9
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2372	2384	2402	2304	2407	2435	2384	45	1.9
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2076	2088	2281	2120	2084	2081	2122	80	3.7
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3024	3111	2954	2858	3065	2965	2996	90	3.0
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2925	3017	2981	2903	3020	3063	2985	61	2.0
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2198	2207	2247	2236	2264	2303	2242	39	1.7
17	O ₈ CDF	3913	3906	4036	3739	3835	3867	3883	98	2.5

表 5-26 实验室内生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}	标准偏差 S	RSD
		1	2	3	4	5	6	(pg/L)	(pg/L)	(%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	3.882	3.735	3.872	3.828	3.925	3.512	3.793	0.15	4.0
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	17.485	18.922	17.538	19.312	17.024	17.581	17.977	0.91	5.1
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	17.437	19.737	17.019	18.574	17.610	17.634	18.002	0.99	5.5
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	18.550	18.947	17.412	18.507	18.086	19.764	18.544	0.79	4.3
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	19.616	18.733	19.485	18.590	19.995	20.050	19.412	0.62	3.2
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	19.798	18.626	19.059	19.003	18.536	18.147	18.862	0.57	3.0

序号	化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}	标准偏差 S	RSD
7	O ₈ CDD	37.778	39.026	38.657	39.813	39.725	38.764	38.960	0.75	1.9
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	3.662	3.943	3.838	3.711	3.962	4.138	3.876	0.18	4.5
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	17.388	17.888	17.441	20.605	17.674	17.517	18.085	1.2	6.9
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	17.496	17.566	18.050	18.340	17.778	17.119	17.725	0.43	2.4
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	17.426	17.937	18.428	17.522	17.088	18.317	17.786	0.53	3.0
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	17.968	18.441	17.803	17.211	17.537	18.583	17.924	0.52	2.9
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	17.659	18.048	19.529	18.005	17.543	17.144	17.988	0.82	4.6
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	18.679	18.466	18.730	18.464	19.270	19.246	18.809	0.36	1.9
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	19.703	17.775	18.133	20.416	17.022	17.027	18.346	1.4	7.7
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	19.260	18.548	18.965	20.535	18.094	17.100	18.750	1.2	6.2
17	O ₈ CDF	37.172	35.398	38.392	35.769	35.819	35.387	36.323	1.2	3.3

表 5-27 实验室内生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x} (pg/L)	标准偏差 S (pg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	159.5	154.8	160.7	152.6	167.9	155.8	158.6	5.5	3.5
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	718.4	715.7	786.3	701.3	722.4	747.2	731.9	31	4.2
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	744.4	733.9	746.1	705.4	735.8	713.5	729.9	17	2.3
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	740.8	808.4	768.7	753.7	779.1	751.1	767.0	24	3.2
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	726.8	740.9	754.9	708.0	759.9	747.9	739.7	19	2.6
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	733.2	737.1	713.5	718.3	757.3	720.8	730.0	16	2.2
7	O ₈ CDD	1534.9	1613.0	1573.6	1650.2	1558.0	1503.5	1572.2	53	3.4
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	161.0	160.1	151.2	167.9	154.2	161.0	159.2	5.9	3.7
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	719.2	719.1	705.2	809.6	722.7	704.4	730.0	40	5.4
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	766.4	702.0	743.4	755.4	727.0	701.6	732.6	27	3.7
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	729.0	701.0	745.5	797.9	707.7	743.1	737.4	35	4.7
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	750.8	756.6	772.0	745.6	704.8	704.1	739.0	28	3.8
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	775.1	707.1	705.3	734.3	738.5	731.7	732.0	25	3.5
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	742.4	705.8	720.7	735.0	720.9	759.3	730.7	19	2.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	764.1	757.7	715.2	708.5	704.9	701.1	725.3	28	3.9
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	714.8	757.0	780.9	732.8	734.8	723.2	740.6	24	3.3
17	O ₈ CDF	1400.3	1627.7	1542.7	1561.9	1411.7	1633.2	1529.6	102	6.7

表 5-28 实验室内生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品精密度测试数据

序号	化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x} (pg/L)	标准偏差 S (pg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	7061	7054	6857	7197	7084	6966	7036	115	1.6
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	36446	36513	35498	33353	35556	34617	35331	1195	3.4
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	34748	34353	33867	33677	35019	35416	34513	674	2.0
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	36392	40137	35261	36323	33914	34611	36106	2197	6.1
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	34822	40298	37079	33407	35358	34721	35947	2441	6.8
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34643	34149	33370	34257	34214	34868	34250	514	1.5
7	O ₈ CDD	70330	68416	68919	68177	69304	72240	69564	1515	2.2
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	7428	7178	7356	6996	7193	7206	7226	151	2.1
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	36667	35913	35118	34995	36383	37106	36030	849	2.4
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	36053	35496	33756	35114	34456	36940	35302	1134	3.2
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	34635	35631	32714	33219	33673	34153	34004	1045	3.1
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	35170	34948	34419	34550	35368	35143	34933	374	1.1
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35031	36394	33501	35417	36235	34190	35128	1136	3.2
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	37494	36019	35282	37084	38681	36091	36775	1226	3.3
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	35320	34189	33203	36608	32760	34349	34405	1406	4.1
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	35138	36580	34267	35098	35838	36521	35574	906	2.5
17	O ₈ CDF	67446	67341	68840	69349	66295	68871	68024	1177	1.7

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。

加标量分别为 0.40 ng/kg~4.0 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉炉渣、16 ng/kg~160 ng/kg 的生活污水处理厂污泥和 400 ng/kg~4000 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉飞灰实际样品,平均加标回收率分别为 79.5%~99.9%、78.8%~97.7%和 85.9%~105%,见表 5-29~表 5-31;加标量分别为 4.0 pg/L~40 pg/L 的生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液、160 pg/L~1600 pg/L 的生活污水处理厂污泥浸出液和 7273 pg/L~72727 pg/L 的生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液实际样品,平均加标回收率分别为 88.6%~97.4%、90.7%~99.5%和 93.5%~101%,见表 5-32~表 5-34。

表 5-29 实验室内生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试值 x (ng/kg)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
----	-------	-----------------------------	-------------------	----------------------	------------------------

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试值 x (ng/kg)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.507	0.40	0.189	79.5
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3.031	2.0	1.424	80.3
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.870	2.0	1.056	90.7
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.598	2.0	1.703	94.7
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.206	2.0	1.464	87.1
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	13.489	2.0	11.625	93.2
7	O ₈ CDD	35.291	4.0	31.477	95.3
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	3.203	0.40	2.809	98.4
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	5.398	2.0	3.606	89.6
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	5.592	2.0	3.905	84.4
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	5.690	2.0	3.805	94.2
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	6.136	2.0	4.482	82.7
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.982	2.0	0.319	83.2
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	6.919	2.0	4.921	99.9
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	16.173	2.0	14.274	94.9
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	5.101	2.0	3.128	98.7
17	O ₈ CDF	19.831	4.0	16.316	87.9

表 5-30 实验室内生活污水处理厂污泥（中浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试值 x (ng/kg)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	14.073	16	0.210	86.6
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	69.403	80	1.749	84.6
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	71.353	80	1.809	86.9
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	72.803	80	3.158	87.1
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	69.352	80	2.109	84.1
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	104.576	80	36.196	85.5
7	O ₈ CDD	602.415	160	446.151	97.7
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	17.291	16	2.758	90.8
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	74.402	80	3.288	88.9
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	68.520	80	3.318	81.5
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	73.984	80	6.636	84.2

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试值 x (ng/kg)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	73.449	80	3.817	87.0
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	67.959	80	0.889	83.8
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	77.411	80	3.618	92.2
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	83.013	80	18.228	81.0
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	77.753	80	4.617	91.4
17	O ₈ CDF	194.485	160	68.364	78.8

表 5-31 实验室内生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试值 x (ng/kg)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	409	400	19	97.7
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1973	2000	102	93.5
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2041	2000	131	95.5
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2214	2000	221	100
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2171	2000	182	99.5
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3343	2000	1583	88.0
7	O ₈ CDD	5290	4000	1739	88.8
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	599	400	177	105
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2202	2000	264	96.9
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2574	2000	672	95.1
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2261	2000	407	92.7
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2384	2000	534	92.5
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2122	2000	75	102
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2996	2000	1084	95.6
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2985	2000	1267	85.9
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2242	2000	300	97.1
17	O ₈ CDF	3883	4000	417	86.6

表 5-32 实验室内生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试值 x (pg/L)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	3.793	4.0	ND	94.8

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试值 x (pg/L)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	17.977	20	ND	89.9
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	18.002	20	ND	90.0
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	18.544	20	ND	92.7
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	19.412	20	ND	97.1
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	18.862	20	ND	94.3
7	O ₈ CDD	38.960	40	ND	97.4
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	3.876	4.0	ND	96.9
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	18.085	20	ND	90.4
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	17.725	20	ND	88.6
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	17.786	20	ND	88.9
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	17.924	20	ND	89.6
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	17.988	20	ND	89.9
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	18.809	20	ND	94.0
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	18.346	20	ND	91.7
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	18.750	20	ND	93.8
17	O ₈ CDF	36.323	40	ND	90.8

表 5-33 实验室内生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试值 x (pg/L)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	158.6	160	ND	99.1
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	731.9	800	ND	91.5
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	729.9	800	ND	91.2
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	767.0	800	ND	95.9
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	739.7	800	ND	92.5
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	730.0	800	ND	91.3
7	O ₈ CDD	1572.2	1600	ND	98.3
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	159.2	160	ND	99.5
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	730.0	800	ND	91.3
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	732.6	800	ND	91.6
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	737.4	800	ND	92.2
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	739.0	800	ND	92.4

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试值 x (pg/L)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	732.0	800	ND	91.5
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	730.7	800	ND	91.3
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	725.3	800	ND	90.7
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	740.6	800	ND	92.6
17	O ₈ CDF	1529.6	1600	ND	95.6

表 5-34 实验室内生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品正确度测试数据

序号	化合物简称	加标样品测试平均值 \bar{y} (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试值 x (pg/L)	加标回收率平均值 \bar{P} (%)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	7036	7273	ND	96.8
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	35331	36364	ND	97.2
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	34513	36364	ND	94.9
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	36106	36364	ND	99.3
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35947	36364	ND	98.9
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34250	36364	ND	94.2
7	O ₈ CDD	69564	72727	ND	95.7
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	7226	7273	ND	99.4
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	36030	36364	ND	99.1
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	35302	36364	ND	97.1
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	34004	36364	ND	93.5
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	34933	36364	ND	96.1
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35128	36364	ND	96.6
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	36775	36364	ND	101
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	34405	36364	ND	94.6
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	35574	36364	ND	97.8
17	O ₈ CDF	68024	72727	ND	93.5

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个实验室空白。实验室空白中二噁英类测定结果应低于方法检出限。

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。

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

样品分析按每 24 h 或每批样品至少 1 次检查高分辨质谱仪的仪器性能，验证分辨率及质量校正，质量校准物质的监测离子质量数动态分辨率需大于 1.0×10^4 ，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。当测量条件改变或绘制标准曲线时，应确认仪器检出限。当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 180 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，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 提取内标回收率

提取内标回收率应满足表 5-35 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 5-35 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%

氯原子取代数	内标	范围	内标	范围
			$^{13}\text{C}_{12}$ -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 5-36、表 5-37 所示，均满足方法质控要求。

表 5-36 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	固体废物	固体废物浸出液
1	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	100~118	68.5~122
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	106~125	60.3~113
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	85.6~94.0	56.7~96.5
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	73.2~92.0	46.7~96.7
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	60.2~83.5	54.5~99.2
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	43.8~69.8	54.7~96.1
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	86.5~93.4	50.6~97.3
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	86.5~122	53.4~94.3
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	94.3~127	54.7~100
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	83.5~101	51.0~91.0
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	79.4~91.5	52.9~91.2
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	76.4~83.6	48.1~85.8
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	64.9~89.8	51.8~89.6
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	63.7~86.2	57.6~108
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	54.1~72.9	53.4~96.5

表 5-37 实验室内准确度试验样品提取内标回收率（%）

序号	提取内标	固体废物			固体废物浸出液		
		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 ₄ CDD	82.0~105	92.9~107	89.9~110	54.4~111	74.0~109	92.1~107
2	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	85.9~110	98.6~119	93.6~112	87.5~130	78.2~95.3	86.8~111
3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	85.0~91.3	84.0~96.8	76.4~89.0	50.2~94.8	58.7~86.9	48.6~89.8
4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	82.2~94.2	83.6~95.6	73.2~87.6	43.9~79.3	45.3~88.4	59.7~87.0

序号	提取内标	固体废物			固体废物浸出液		
		低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
5	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	60.6~85.8	57.9~66.8	64.8~87.5	47.4~111	50.1~98.1	81.2~103
6	$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	36.8~77.6	36.0~54.5	48.0~80.6	56.6~92.4	42.8~90.7	56.4~99.1
7	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	70.6~84.5	73.3~82.5	75.5~93.1	41.2~81.2	53.7~83.0	47.7~97.6
8	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	77.0~99.0	82.9~102	81.3~93.4	64.7~130	66.1~85.8	73.2~96.1
9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	88.2~105	85.1~110	87.6~103	73.6~123	78.6~94.7	87.6~102
10	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	85.2~92.4	80.1~91.7	82.6~93.4	63.5~98.9	74.6~88.8	74.1~94.6
11	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	82.0~89.8	79.7~91.4	73.4~87.5	63.6~99.5	73.9~89.5	79.8~93.4
12	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	76.4~80.7	71.2~81.7	67.4~81.5	66.3~91.5	77.3~83.6	72.3~85.2
13	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	76.8~85.6	69.8~79.5	37.1~90.1	60.3~101	70.3~83.8	82.7~95.0
14	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	64.5~82.1	61.6~72.7	63.4~86.8	55.5~109	56.2~101	76.1~112
15	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	53.6~74.8	43.9~49.7	53.9~80.5	38.0~99.9	42.7~95.0	78.8~102

5.11.7 平行样

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个平行样，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%。

将原标准中平行样的分析频次由“样品总数的 10%左右”，改为“每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）”。

5.11.8 正确度测定

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个）至少分析 1 个固体废物基体加标样品或有证参考物质。基体加标样品中目标化合物的回收率应在 70%~130%范围之内，有证参考物质的测定结果应在其证书提供的参考值范围内。

对标准编制组及 6 家实验室测定的准确度样品数据进行统计，固体废物中目标化合物的回收率范围为 78.8%~119%，固体废物浸出液中目标化合物的回收率范围为 72.0%~122%。因此，确定基体加标样品中目标化合物的回收率应在 70%~130%范围之内。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

国内外现行固体废物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，因此选择实际样品对修订标准和原标准做出比对。

选择 1 组质量分数水平接近的铁矿石烧结机静电场粉尘样品，开展 7 对样品的比对试验。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 比对过程

将 7 个铁矿石烧结机静电场粉尘样品各自称取 2 份，称样量 10 g，一份使用修订标准（新方法）的加压流体萃取、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 μm （膜厚）；另一份使用原标准（比对方法）的索氏提取、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分数及总 I-TEQ 的 7 组配对测定数据，新方法的测定值记作 A，比对方法的测定值记作 B，见表 6-1。

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 6-2 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 铁矿石烧结机静电场粉尘样品分析方法比对测试数据 (ng/kg)

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	2.24	2.35	3.02	2.81	1.15	1.23	2.00	1.99	2.47	2.52	3.42	3.56	3.60	3.59
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	35.25	37.79	55.14	54.86	25.61	23.98	21.41	21.05	35.24	35.23	35.78	37.89	53.45	50.16
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	43.51	44.94	69.66	70.36	47.55	43.55	23.88	24.92	47.09	47.17	38.09	35.46	40.06	37.42
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	62.37	65.92	112.65	115.32	98.71	88.90	33.60	35.34	75.81	73.32	57.14	55.65	56.17	56.25
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	57.74	61.26	97.81	103.87	71.71	67.22	33.72	36.35	69.73	68.28	46.29	50.17	56.06	54.00
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	490.96	492.96	898.56	896.87	967.43	918.00	251.68	233.15	533.54	532.90	314.47	285.38	249.55	235.93
7	O ₈ CDD	749.46	782.15	1494.58	1501.63	2432.95	2240.82	438.68	428.60	870.03	813.89	382.58	353.82	261.54	252.86
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	110.79	110.90	140.39	142.08	72.79	76.15	102.09	105.00	165.67	160.82	146.07	157.79	239.97	227.01
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	186.89	201.60	273.24	269.43	158.10	147.81	136.99	139.94	247.56	242.50	273.34	259.30	338.62	336.09
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	441.35	446.38	589.33	591.63	310.73	306.49	228.62	230.17	446.25	450.94	499.75	526.07	576.68	580.96
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	481.13	499.56	749.51	753.14	387.74	387.26	238.83	240.80	468.61	479.55	532.37	488.33	582.27	557.11
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	472.10	492.53	721.89	728.11	457.71	445.24	253.26	268.79	524.12	532.20	549.05	512.01	575.23	565.21
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	40.46	41.60	78.86	73.87	83.28	84.06	43.95	46.12	73.87	68.35	52.68	54.51	55.74	59.12
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	668.09	711.53	1087.45	1071.76	725.96	719.51	355.75	369.89	759.18	737.80	665.80	696.36	705.30	672.76
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1968.49	2087.10	3288.25	3044.38	2299.05	2127.07	799.14	801.64	1676.30	1633.23	1706.50	1623.36	1315.17	1262.57
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	296.91	309.87	504.20	523.96	460.61	448.11	174.86	170.52	367.89	348.21	311.36	310.26	298.86	275.10
17	O ₈ CDF	879.21	908.36	1575.76	1618.68	1418.77	1375.78	351.37	344.84	731.93	718.80	703.93	673.50	537.65	521.81
18	I-TEQ	472.69	487.93	694.72	693.15	412.90	403.59	255.42	260.14	501.38	501.16	518.01	526.75	586.11	577.35

表 6-2 铁矿石烧结机静电场粉尘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/kg)	比方法 I-TEQ (ng TEQ/kg)	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	472.69	487.93	-15.24	-1.26	9.0	-0.37
2	694.72	693.15	1.58			
3	412.90	403.59	9.30			
4	255.42	260.14	-4.73			
5	501.38	501.16	0.22			
6	518.01	526.75	-8.74			
7	586.11	577.35	8.76			

6.2.2 比对结论

结果表明,7 组铁矿石烧结机静电场粉尘样品的总 I-TEQ 测定结果配对检验 $t=-0.37 < t_{(6, 0.95)}=2.45$, 双侧检验 $P=0.72 > 0.05$, 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, 适用于固体废物中二噁英类的测定。

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	青宪	男	41	副研究员	分析化学	13

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
		冯桂贤	男	38	工程师	环境工程	13
		吴明亮	男	26	助理工程师	应用化学	4
		黄锦琼	女	32	助理研究员	环境工程	10
		廖海婷	女	27	助理工程师	环境工程	4
		周长风	女	28	助理工程师	环境工程	5
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
		杨璟爱	女	33	工程师	分析化学	8
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
		曲健	男	36	工程师	化学工程与工艺	12
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	
翻转振荡器	TCLP-B	ZY2017000002	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	
零顶空 6 孔翻转振荡器	DANGER 3740-6-BRE	6YD26361003	良好	江苏省泰州环境监测中心
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03484M	已校准，良好	
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
翻转振荡器	Millipore, 34R4BFCI-Z3	00455PZNE0009	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	
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	
翻转振荡器	中绿实业, CG-AA2-R12	GZ0067952、GZ0067951、GZ0067949	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	中国科学院大连化学物理研究所
旋转蒸发器	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	
温控翻转式振荡器	RZK-W	WF1688002	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	
旋转蒸发器	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	
电子天平	Mettler Toledo, ME204/02	B707703960	已校准, 良好	
全自动翻转式振荡器	JKC-W	20190101	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, 农残级, 4 L/瓶	无	生态环境部 华南环境科学研究所
甲苯	Fisher, 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	CNW, 优级纯, 1 L/瓶	无	
盐酸	广州化学试剂厂, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	广州化学试剂厂, 优级纯, 500 mL/瓶	无	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
硝酸	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，优级纯，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。	
弗罗里硅土	安谱，60 目~100 目	130 °C烘烤 18 h，干燥器中保存。	
石英砂	广州化学试剂厂，40 目~60 目，分析纯，500 g/瓶	450 °C灼烧 4 h，干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	Munktell，MK360， ϕ 25 mm \times 100 mm	400 °C灼烧 6 h，干燥器中保存。	
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，优级纯，50 mL/瓶	无	
硫酸	川东化工，优级纯，500 mL/瓶	无	
硝酸	川东化工，优级纯，500 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、弗罗里硅土柱、活性炭柱	无	
石英砂	成都科隆化学，40 目~60 目，分析纯，500 g/瓶	450 °C灼烧 4 h，干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	Ahlstrom Munksjö，MK360， ϕ 25 mm \times 100 mm	400 °C灼烧 6 h，干燥器中保存。	
丙酮	CNW，农残级，4 L/瓶	无	江苏省泰州环境监测中
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	心
正己烷	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
壬烷	Alfa Aesar, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
盐酸	国药集团, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	国药集团, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	国药集团, 优级纯, 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	
石英砂	国药集团, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 h, 干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	Munktell, MK360, ϕ 25 mm \times 100 mm	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	
丙酮	科密欧, 农残级, 4 L/瓶	无	天津市生态环境监测中心
甲苯	科密欧, 农残级, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	TEDIA, 农残级, 4 L/瓶	无	
正己烷	DiKMA, 农残级, 4 L/瓶	无	
壬烷	TCI, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 优级纯, 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	
石英砂	西亚试剂, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 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
石英纤维滤筒	天津东方长泰, 泰山 3 号, $\phi 45\text{ mm} \times 120\text{ mm}$	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	中国科学院 大连化学物理研究所
丙酮	Honeywell, 农残级, 4 L/瓶	无	
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, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	佛山西陇科学, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	CNW, 优级纯, 2.5 L/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。	
石英砂	国药集团, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 h, 干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	天津东方长泰, 泰山 3 号, $\phi 28\text{ mm} \times 70\text{ mm}$	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	国环绿洲 (固安) 环境科技有限公司
丙酮	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	
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, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	科密欧, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	科密欧, 优级纯, 500mL/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	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
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	
石英砂	国药集团, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 h, 干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	Munktell, MK360, ϕ 28 mm \times 70 mm	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	

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 固体废物测定方法检出限 (MDL) 和测定下限

各验证实验室使用 10 g 空白石英砂, 置于提取装置中, 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 40 μ L, 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, 得到质量分数的标准偏差 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 固体废物浸出液测定方法检出限 (MDL) 和测定下限

各验证实验室使用空白石英砂, 按照 HJ/T 299-2007 标准制备浸出液, 取 1 L 浸出液于分液漏斗中, 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, 进行样品萃取和净化, 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。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, 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, 尚无商品化的固体废物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 固体废物测定方法准确度验证样品制备

1、选取试验样品

选择生活垃圾焚烧炉炉渣作为低浓度样品、生活污水处理厂污泥作为中浓度样品、生活垃圾焚烧炉飞灰作为高浓度样品，风干、粉碎、筛分、混匀，进行初步测定，确定上机样品中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上机样品中二噁英类本底质量浓度

序号	化合物简称	固体废物 (ng/mL)			固体废物浸出液 (ng/mL)		
		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	0.018	0.028	2.885	ND	ND	ND
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.088	0.125	8.535	ND	ND	ND
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.083	0.075	5.818	ND	ND	ND
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.115	0.280	33.628	ND	ND	ND
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.118	0.185	26.495	ND	ND	ND
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.693	4.443	309.913	ND	ND	ND
7	O ₈ CDD	15.778	57.373	336.110	ND	ND	ND
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.405	0.768	35.795	ND	ND	ND
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.408	0.505	40.778	ND	ND	ND
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.488	0.708	49.643	ND	ND	ND
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.458	1.145	28.033	ND	ND	ND
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.480	0.690	31.753	ND	ND	ND
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.048	0.093	3.278	ND	ND	ND
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.440	0.615	30.075	ND	ND	ND
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.648	2.880	51.055	ND	ND	ND
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.303	0.535	9.275	ND	ND	ND
17	O ₈ CDF	2.035	9.760	14.568	ND	ND	ND

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中，满足上机样品中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）生活垃圾焚烧炉炉渣用低浓度工作溶液：取 EPA-1613PAR 标准溶液（40 ng/mL～400 ng/mL）10 μL，加 70 μL 壬烷，得到稀释 8 倍的 PAR，再取稀释 8 倍的 PAR 60 μL，加 540 μL 壬烷，得到稀释 80 倍的 PAR。

（2）生活污水处理厂污泥用中浓度工作溶液：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) 生活垃圾焚烧炉飞灰用高浓度工作溶液: EPA-1613STOCK 标准溶液 (400 ng/mL~4000 ng/mL) 直接使用。

3、加标和封装

将以上生活垃圾焚烧炉炉渣、生活污水处理厂污泥、生活垃圾焚烧炉飞灰样品按 10 g/瓶装入棕色样品瓶中, 每类样品取 36 瓶, 添加对应浓度水平的工作溶液, 低、中浓度工作溶液加入 10 μ L, 高浓度工作溶液 (EPA-1613STOCK) 加入 16 μ L, 盖好瓶盖并充分摇匀; 每类样品再取 12 瓶不添加工作溶液。最后用封口膜将瓶口处加固。

4、发放样品

向 6 家实验室发放低、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 固体废物浸出液测定方法准确度验证样品制备

1、选取试验样品

将以上生活垃圾焚烧炉炉渣、生活污水处理厂污泥、生活垃圾焚烧炉飞灰样品按照 HJ/T 299-2007 标准制备浸出液, 确定上机样品中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中, 满足上机样品中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) 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液用高浓度工作溶液: 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) 生活污水处理厂污泥浸出液用中浓度工作溶液: 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) 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液用低浓度工作溶液: 取上述稀释 10 倍的 PAR 10 μ L, 加 390 μ L 壬烷, 得到稀释 400 倍的 PAR。

3、加标和封装

将以上生活垃圾焚烧炉炉渣、生活污水处理厂污泥、生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液样品按 1 L/瓶装入棕色样品瓶中, 每类样品取 36 瓶, 添加对应浓度水平的工作溶液 40 μ L, 盖好瓶盖并充分摇匀; 每类样品再取 12 瓶不添加工作溶液。最后用封口膜将瓶口处加固。

4、发放样品

向 6 家实验室发放低、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 方法精密度和正确度的计算

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。

7.3 方法验证过程

向 6 家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)	固体废物		固体废物浸出液	
			MDL (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)	MDL (pg/L)	测定下限 (pg/L)
1	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.09	0.2	0.8	0.4	1.6
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.2	0.5	2	3	12
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.2	0.5	2	2	8
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.2	0.5	2	4	16
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.2	0.4	1.6	4	16
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.2	0.7	2.8	6	24
7	O ₈ CDD	0.5	0.9	3.6	5	20
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.08	0.2	0.8	0.5	2
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.08	0.5	2	3	12
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.07	0.5	2	2	8
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.2	0.6	2.4	2	8
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.2	0.6	2.4	4	16
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.2	0.5	2	2	8
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.2	0.6	2.4	3	12
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.2	0.6	2.4	3	12
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.2	0.6	2.4	3	12
17	O ₈ CDF	0.5	1	4	5	20

7.4.2 方法精密度

6家实验室分别对加标量为0.50 ng/kg~5.0 ng/kg的生活垃圾焚烧炉炉渣、16 ng/kg~160 ng/kg的生活污水处理厂污泥和640 ng/kg~6400 ng/kg的生活垃圾焚烧炉飞灰实际样品进行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0.46%~13%、1.6%~13%和0.96%~13%,实验室间相对标准偏差分别为5.5%~18%、2.9%~15%和1.8%~13%,重复性限分别为0.1 ng/kg~4.2 ng/kg、2.7 ng/kg~79 ng/kg和93 ng/kg~ 1.1×10^3 ng/kg,再现性限分别为0.1 ng/kg~19 ng/kg、3.0 ng/kg~ 1.7×10^2 ng/kg和89 ng/kg~ 1.4×10^3 ng/kg。具体结果见表7-6。

6家实验室分别对加标量为4.0 pg/L~40 pg/L的生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液、160 pg/L~1600 pg/L的生活污水处理厂污泥浸出液和7273 pg/L~72727 pg/L的生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液实际样品进行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1.0%~19%、0.47%~19%和0.75%~16%,实验室间相对标准偏差分别为6.8%~16%、8.6%~13%和10%~19%,重复性限分别为0.7 pg/L~10 pg/L、23 pg/L~ 3.5×10^2 pg/L和 7.5×10^2 pg/L~ 1.4×10^4 pg/L,再现性限分别为1.2 pg/L~15 pg/L、52 pg/L~ 6.4×10^2 pg/L和 2.1×10^3 pg/L~ 2.4×10^4 pg/L。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 固体废物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/kg)			再现性限 R (ng/kg)		
		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	2.4~13	3.1~11	1.9~8.9	5.5	4.0	1.8	0.1	2.7	93	0.1	3.0	89
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.9~10	3.0~13	1.9~8.1	10	8.0	9.3	0.5	15	4.4×10 ²	0.9	22	8.6×10 ²
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.1~10	3.0~7.5	1.4~9.9	7.4	5.2	7.4	0.5	11	4.9×10 ²	0.7	15	7.6×10 ²
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.3~12	2.2~8.6	1.5~8.5	8.6	2.9	5.4	0.6	11	3.7×10 ²	0.9	12	5.6×10 ²
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.7~9.8	2.4~13	1.6~13	8.3	6.4	6.3	0.5	15	5.3×10 ²	0.8	19	7.1×10 ²
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.1~4.7	2.7~8.8	1.1~9.4	13	7.3	8.9	0.8	13	6.2×10 ²	3.0	22	1.1×10 ³
7	O ₈ CDD	0.46~4.1	3.1~13	0.96~9.4	12	15	4.3	4.2	79	1.1×10 ³	19	1.7×10 ²	1.3×10 ³
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	2.9~9.8	1.8~12	1.2~8.5	18	8.7	4.5	0.3	3.5	1.0×10 ²	0.8	5.6	1.3×10 ²
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2.2~7.7	2.5~9.5	1.3~7.6	10	6.0	7.7	0.5	13	3.7×10 ²	1.1	18	7.5×10 ²
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.9~11	2.7~8.6	1.0~7.7	14	6.0	8.3	0.7	11	3.6×10 ²	1.6	17	7.6×10 ²
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.6~12	2.8~7.3	1.1~7.8	9.5	4.9	4.6	0.8	12	3.7×10 ²	1.3	15	5.0×10 ²
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2.1~11	2.4~7.7	1.1~8.1	8.9	5.1	5.3	0.6	11	3.7×10 ²	1.1	15	5.5×10 ²
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.8~12	2.2~8.1	2.2~9.5	15	6.3	7.1	0.6	12	4.2×10 ²	1.3	18	7.1×10 ²
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2.9~7.9	2.8~8.5	1.2~7.7	15	5.2	4.5	0.6	10	3.6×10 ²	1.7	15	4.9×10 ²
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.7~12	2.5~4.4	1.0~13	15	8.3	5.8	1.6	9.1	6.1×10 ²	3.8	22	7.4×10 ²
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.3~9.2	1.6~7.2	2.6~9.9	9.2	11	13	0.6	11	4.6×10 ²	1.0	28	1.2×10 ³
17	O ₈ CDF	2.5~7.1	2.8~12	1.2~5.7	14	10	7.8	2	39	6.7×10 ²	5	62	1.4×10 ³

表 7-7 固体废物浸出液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 (pg/L)			再现性限 R (pg/L)		
		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	4.0~17	2.5~9.5	1.6~9.9	6.8	12	10	1.1	26	1.2×10 ³	1.2	52	2.1×10 ³
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3.0~18	1.9~8.6	1.7~12	7.1	13	16	5	1.1×10 ²	7.3×10 ³	5	2.8×10 ²	1.6×10 ⁴
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.8~14	1.8~14	1.4~15	10	11	11	4	1.4×10 ²	7.9×10 ³	6	2.6×10 ²	1.2×10 ⁴
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.5~19	1.3~8.8	2.5~14	6.8	10	14	5	1.1×10 ²	8.5×10 ³	5	2.3×10 ²	1.5×10 ⁴
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.8~16	1.3~16	2.5~11	7.4	11	13	4	1.7×10 ²	6.4×10 ³	5	2.6×10 ²	1.4×10 ⁴
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	2.7~11	0.93~19	0.93~16	7.8	12	13	4	1.8×10 ²	9.1×10 ³	5	2.8×10 ²	1.5×10 ⁴
7	O ₈ CDD	2.2~14	0.87~19	2.6~11	11	13	11	7	3.5×10 ²	1.3×10 ⁴	13	6.4×10 ²	2.4×10 ⁴
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	3.7~9.1	1.6~10	1.3~5.8	11	11	17	0.7	23	7.5×10 ²	1.3	53	3.3×10 ³
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2.6~10	1.3~7.1	1.9~15	11	13	15	4	87	7.5×10 ³	6	2.8×10 ²	1.5×10 ⁴
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2.0~18	2.2~6.8	0.77~13	8.4	12	19	5	99	7.1×10 ³	6	2.6×10 ²	1.9×10 ⁴
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.0~16	1.2~19	1.6~11	11	10	14	4	1.7×10 ²	6.8×10 ³	6	2.6×10 ²	1.5×10 ⁴
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.0~17	1.1~13	1.7~11	9.1	11	14	4	1.4×10 ²	6.5×10 ³	6	2.5×10 ²	1.4×10 ⁴
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.2~12	1.7~12	1.4~12	16	11	16	4	1.3×10 ²	6.6×10 ³	8	2.5×10 ²	1.6×10 ⁴
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.5~9.0	1.9~14	1.4~9.4	9.4	10	14	3	1.5×10 ²	6.1×10 ³	5	2.4×10 ²	1.4×10 ⁴
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2.4~13	0.47~19	1.2~14	11	10	12	3	1.7×10 ²	7.3×10 ³	6	2.6×10 ²	1.4×10 ⁴
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2.0~9.6	1.1~19	0.75~12	10	10	17	3	1.7×10 ²	7.3×10 ³	5	2.5×10 ²	1.8×10 ⁴
17	O ₈ CDF	1.5~18	1.0~13	1.6~12	13	8.6	10	10	2.7×10 ²	1.4×10 ⁴	15	4.2×10 ²	2.2×10 ⁴

7.4.3 方法正确度

6家实验室分别对平均测定结果为0.070 ng/kg~52 ng/kg的生活垃圾焚烧炉炉渣、0.13 ng/kg~205 ng/kg的生活污水处理厂污泥和8.8 ng/kg~885 ng/kg的生活垃圾焚烧炉飞灰,相应加标量为0.50 ng/kg~5.0 ng/kg、16 ng/kg~160 ng/kg和640 ng/kg~6400 ng/kg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81.7%~117%、81.7%~119%和80.1%~116%,加标回收率最终值分别为86.3%±6.2%~97.4%±20%、92.4%±7.5%~102%±19%和84.7%±3.5%~93.1%±15%。具体结果见表7-8。

6家实验室分别对未检出二噁英类的生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液、生活污水处理厂污泥浸出液和生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液,相应加标量为4.0 pg/L~40 pg/L、160 pg/L~1600 pg/L和7273 pg/L~72727 pg/L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73.2%~112%、72.0%~111%和72.5%~122%,加标回收率最终值分别为81.3%±15%~95.8%±21%、87.6%±18%~95.5%±22%和90.6%±18%~96.2%±32%。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 固体废物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	85.0~101	92.4	5.8	92.4±12	86.0~96.5	92.4	3.7	92.4±7.5	83.0~87.5	84.7	1.7	84.7±3.5
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	82.9~107	93.1	9.7	93.1±19	84.5~107	96.3	7.4	96.3±15	80.9~103	90.7	8.6	90.7±17
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	83.5~101	90.1	6.8	90.1±14	86.8~99.4	94.6	4.9	94.6±9.9	80.1~102	90.7	7.5	90.7±15
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	85.8~103	92.6	7.3	92.6±15	93.9~101	96.4	2.7	96.4±5.4	84.7~97.9	89.0	5.0	89.0±10
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	81.7~103	90.0	7.5	90.0±15	89.5~107	96.6	6.1	96.6±12	85.1~100	89.2	5.8	89.2±12
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	82.6~110	93.9	11	93.9±23	81.7~111	96.1	9.8	96.1±20	82.3~98.5	88.1	5.5	88.1±11
7	O ₈ CDD	83.2~91.5	86.3	3.1	86.3±6.2	85.4~112	98.3	10	98.3±20	81.8~89.2	85.4	2.5	85.4±5.0
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	83.0~117	97.1	13	97.1±26	93.2~119	102	9.6	102±19	86.9~102	92.3	5.5	92.3±11
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	83.0~105	91.4	8.1	91.4±16	86.5~103	95.5	6.0	95.5±12	85.5~105	93.1	7.6	93.1±15
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	85.6~106	94.5	7.7	94.5±15	89.2~102	96.1	5.8	96.1±12	82.2~103	88.6	7.5	88.6±15
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	85.7~98.3	93.2	4.8	93.2±9.5	89.5~104	96.7	4.9	96.7±10	82.6~94.6	88.3	4.5	88.3±9.0
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	82.2~98.0	91.7	7.0	91.7±14	88.8~104	97.8	5.2	97.8±10	84.0~98.0	89.7	5.0	89.7±10
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	85.0~115	97.4	10	97.4±20	94.2~109	98.5	6.2	98.5±12	86.6~105	92.4	7.0	92.4±14
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	86.0~108	94.1	9.4	94.1±19	92.3~104	96.0	4.4	96.0±8.8	84.2~93.5	88.0	3.4	88.0±6.7
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	85.5~110	95.1	11	95.1±22	84.0~110	97.0	8.3	97.0±17	84.5~100	90.5	5.8	90.5±12
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	83.6~98.8	90.8	7.3	90.8±15	83.2~113	98.2	11	98.2±22	81.6~116	91.5	13	91.5±25
17	O ₈ CDF	82.5~103	89.3	7.5	89.3±15	87.9~107	96.2	8.1	96.2±16	82.2~103	89.4	7.2	89.4±14

表 7-9 固体废物浸出液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	84.6~100	90.3	6.2	90.3±12	76.8~104	90.1	10	90.1±21	74.2~98.8	90.6	9.1	90.6±18
2	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	77.8~92.4	84.3	6.0	84.3±12	78.5~109	92.3	12	92.3±23	77.1~111	93.8	15	93.8±29
3	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	73.8~95.4	84.7	8.9	84.7±18	73.6~99.6	90.0	9.8	90.0±20	78.4~104	91.9	9.7	91.9±19
4	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	76.8~92.6	83.1	5.7	83.1±11	82.8~108	92.2	9.5	92.2±19	75.0~106	92.3	13	92.3±25
5	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	77.6~91.5	85.2	6.3	85.2±13	75.9~99.9	88.7	9.5	88.7±19	79.3~111	95.0	12	95.0±24
6	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	80.3~97.1	88.6	6.9	88.6±14	74.0~105	90.3	10	90.3±21	76.2~108	93.6	12	93.6±25
7	O ₈ CDD	80.5~106	90.1	10	90.1±20	72.3~104	91.7	12	91.7±24	77.3~107	95.9	10	95.9±21
8	2,3,7,8-T ₄ CDF	79.7~112	95.8	11	95.8±21	75.1~107	95.5	11	95.5±22	75.9~121	95.5	16	95.5±32
9	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	76.5~101	86.7	9.4	86.7±19	73.4~103	90.4	12	90.4±24	72.5~109	92.1	13	92.1±27
10	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	76.3~95.5	86.9	7.3	86.9±15	78.7~111	94.3	11	94.3±22	74.6~122	94.8	18	94.8±36
11	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	73.2~94.2	83.2	8.8	83.2±18	75.2~98.9	89.7	9.4	89.7±19	75.5~107	91.8	13	91.8±26
12	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	73.4~91.5	81.3	7.4	81.3±15	76.0~102	90.1	9.8	90.1±20	78.4~110	93.7	13	93.7±25
13	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	74.5~109	85.9	14	85.9±27	72.0~98.7	88.7	10	88.7±20	76.2~112	93.6	15	93.6±30
14	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	76.0~93.7	84.9	7.9	84.9±16	76.4~97.0	88.4	8.7	88.4±17	77.5~111	93.3	13	93.3±26
15	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	76.3~97.1	85.7	9.2	85.7±18	74.5~99.6	87.6	9.0	87.6±18	80.9~114	95.5	12	95.5±24
16	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	74.4~92.9	84.9	8.2	84.9±16	78.5~102	88.7	8.5	88.7±17	75.6~119	96.2	16	96.2±32
17	O ₈ CDF	76.4~106	87.6	11	87.6±22	75.5~98.7	88.2	7.6	88.2±15	76.3~102	91.9	9.2	91.9±18

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9月18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）、标准技术路线可行，标准内容具有科学性、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、标准文本中修改适用范围和方法原理文字表述，完善样品制备、质量控制中空白实验和基体加标回收率范围，结果计算中明确为湿重样品；
- 2、按照文本修改内容同步完善编制说明的编写；
- 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。修改了适用范围和方法原理文字表述，完善了半固态样品制备方法、空白样品质量控制、准确度基体加标样品回收率范围等要求，明确了固体废物样品称样量为湿重。按照文本修改内容同步完善了编制说明。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

无。

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] 中华人民共和国生态环境部、国家市场监督管理总局. GB 16889-2024 生活垃圾填埋场污染控制标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- [7] 中华人民共和国生态环境部. HJ 1134-2020 生活垃圾焚烧飞灰污染控制技术规范(试行)[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2020.
- [8] 国家环境保护总局、国家质量监督检验检疫总局. GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [9] 中华人民共和国环境保护部. HJ 891-2017 固体废物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [10] 中华人民共和国环境保护部. HJ 892-2017 固体废物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [11] 中华人民共和国环境保护部. HJ 912-2017 固体废物 有机氯农药的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [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] US Environmental Protection Agency. EPA Method 513-1990 Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in drinking water by gas chromatography with high resolution mass spectrometry[S]. US EPA, 1990.
- [17] US Environmental Protection Agency. EPA Method 613-1984 Organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater—2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin[S]. US EPA, 1984.
- [18] US Environmental Protection Agency. EPA Method TO-9A-1999 Determination of polychlorinated, polybrominated and brominated/chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in ambient air[S]. US EPA, 1999.
- [19] US Environmental Protection Agency. EPA Method 0023A-1996 Sampling method for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofuran emissions from stationary sources[S]. US EPA, 1996.
- [20] US Environmental Protection Agency. EPA Method 8280B-2007 Polychlorinated

- dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/low-resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS)[S]. US EPA, 2007.
- [21] US Environmental Protection Agency. EPA Method 8290A-2007 Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS)[S]. US EPA, 2007.
- [22] US Environmental Protection Agency. EPA Method 1613B-1997 Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS[S]. US EPA, 1997.
- [23] International Organization for Standardization. ISO 18073-2004 Water quality — Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans — Method using isotope dilution HRGC/HRMS[S]. ISO, 2004.
- [24] International Organization for Standardization. ISO 13914-2023 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.
- [25] European Committee for Standardization. BS EN 1948 (Part 1 ~ 3)-2006 Stationary source emissions—Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs[S]. CEN, 2006.
- [26] European Committee for Standardization. BS EN 16000 Indoor air—Part 12-2008 Sampling strategy for polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[S]. CEN, 2008.
- [27] European Committee for Standardization. BS EN 16000 Indoor air — Part 13-2008 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.
- [28] European Committee for Standardization. BS EN 16000 Indoor air — Part 14-2009 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.
- [29] Japanese Industrial Standards Committee. JIS K 0311-2020 Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo-*p*-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in stationary source emissions[S]. JISC, 2020.
- [30] Japanese Industrial Standards Committee. JIS K 0312-2020 Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo-*p*-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls in industrial water and waste water[S]. JISC, 2020.
- [31] US Environmental Protection Agency. EPA Method 3545A-2007 Pressurized fluid extraction (PFE)[S]. US EPA, 2007.

- [32] US Environmental Protection Agency. EPA Method 3546-2007 Microwave extraction[S]. US EPA, 2007.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] KANAN S, SAMARA F. Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2018, 17: 1-13.
- [40] 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.
- [41] 国家环境保护总局、国家质量监督检验检疫总局. GB 18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 北京：中国环境出版社, 2002.
- [42] 国家环境保护总局、国家质量监督检验检疫总局. GB 5085.6-2007 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别[S]. 北京：中国环境科学出版社, 2007.
- [43] 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 3544-2008 制浆造纸工业水污染物排放标准[S]. 北京：中国环境科学出版社, 2008.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 国家环境保护局. HJ/T 20-1998 工业固体废物采样制样技术规范[S]. 北京：中国环境科学出版社, 1998.
- [48] 中华人民共和国生态环境部. HJ 298-2019 危险废物鉴别技术规范[S]. 北京：中国环境出版集团, 2019.
- [49] 国家环境保护总局. HJ/T 299-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法[S]. 北京：中国环境科学出版社, 2007.
- [50] 国家环境保护总局. HJ/T 300-2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法[S]. 北京：中国环境科学出版社, 2007.

附件一

方法验证报告

方法名称：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

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：2025 年 6 月 23 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	青宪	男	41	副研究员	分析化学	13
		冯桂贤	男	38	工程师	环境工程	13
		吴明亮	男	26	助理工程师	应用化学	4
		黄锦琼	女	32	助理研究员	环境工程	10
		廖海婷	女	27	助理工程师	环境工程	4
		周长风	女	28	助理工程师	环境工程	5
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
		杨璟爱	女	33	工程师	分析化学	8
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

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
		曲健	男	36	工程师	化学工程与工艺	12
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	
翻转振荡器	TCLP-B	ZY2017000002	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	
零顶空 6 孔翻转振荡器	DANGER 3740-6-BRE	6YD26361003	良好	江苏省泰州环境监测中心
高分辨气相色谱-高分辨磁质谱仪	Thermo Fisher, DFS	SN03484M	已校准，良好	
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	

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
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
翻转振荡器	Millipore, 34R4BFCI-Z3	00455PZNE0009	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	
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	
翻转振荡器	中绿实业, CG-AA2-R12	GZ0067952、GZ0067951、GZ0067949	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	
温控翻转式振荡器	RZK-W	WF1688002	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	
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	
全自动翻转式振荡器	JKC-W	20190101	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, 农残级, 4 L/瓶	无	生态环境部 华南环境科学研究所
甲苯	Fisher, 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	CNW, 优级纯, 1 L/瓶	无	
盐酸	广州化学试剂厂, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	广州化学试剂厂, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	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, 优级纯, 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。	
弗罗里硅土	安谱, 60 目~100 目	130 °C 烘烤 18 h, 干燥器中保存。	
石英砂	广州化学试剂厂, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 h, 干燥器中保存。	重庆市生态 环境监测中 心
石英纤维滤筒	Munktell, MK360, $\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	
丙酮	德山, 农残级, 4 L/瓶	无	
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, 优级纯, 50 mL/瓶	无	
硫酸	川东化工, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	川东化工, 优级纯, 500 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	

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	江苏省泰州环境监测中心
样品自动净化柱	LCTech, 包括酸性硅胶柱、弗罗里硅土柱、活性炭柱	无	
石英砂	成都科隆化学, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 h, 干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	Ahlstrom Munksjö, MK360, ϕ 25 mm \times 100 mm	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	
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, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
盐酸	国药集团, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	国药集团, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	国药集团, 优级纯, 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	
石英砂	国药集团, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 h, 干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	Munktell, MK360, ϕ 25 mm \times 100 mm	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	
丙酮	科密欧, 农残级, 4 L/瓶	无	天津市生态环境监测中心
甲苯	科密欧, 农残级, 4 L/瓶	无	
二氯甲烷	TEDIA, 农残级, 4 L/瓶	无	
正己烷	DiKMA, 农残级, 4 L/瓶	无	
壬烷	TCI, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 优级纯, 500 mL/瓶	无	

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
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	
石英砂	西亚试剂, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 h, 干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	天津东方长泰, 泰山 3 号, $\phi 45\text{ mm} \times 120\text{ mm}$	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	
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, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	佛山西陇科学, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	CNW, 优级纯, 2.5 L/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。	
石英砂	国药集团, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C 灼烧 4 h, 干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	天津东方长泰, 泰山 3 号, $\phi 28\text{ mm} \times 70\text{ mm}$	400 °C 灼烧 6 h, 干燥器中保存。	
丙酮	CNW, 农残级, 4 L/瓶	无	国环绿洲 (固安) 环

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
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, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硫酸	科密欧, 优级纯, 500 mL/瓶	无	
硝酸	科密欧, 优级纯, 500mL/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	
石英砂	国药集团, 40 目~60 目, 分析纯, 500 g/瓶	450 °C灼烧 4 h, 干燥器中保存。	
石英纤维滤筒	Munktell, MK360, ϕ 28 mm \times 70 mm	400 °C灼烧 6 h, 干燥器中保存。	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

6 家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 固体废物测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)							平均值 \bar{x}_1 (ng/kg)	标准偏差 S_1 (ng/kg)	t 值	MDL (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.351	0.318	0.392	0.333	0.355	0.313	0.293	0.336	0.033	3.143	0.2	0.8	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.739	1.751	1.796	1.652	1.812	2.052	1.882	1.812	0.13	3.143	0.5	2	0.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.833	1.763	1.826	1.826	1.821	2.097	2.043	1.887	0.13	3.143	0.5	2	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1.654	1.772	1.860	1.649	1.846	1.447	1.825	1.722	0.15	3.143	0.5	2	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.745	1.871	1.820	1.856	1.812	1.609	1.559	1.753	0.12	3.143	0.4	1.6	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.790	1.800	1.976	1.864	2.004	2.284	1.798	1.931	0.18	3.143	0.6	2.4	0.2
O ₈ CDD	3.803	3.969	3.576	3.694	4.057	4.333	3.615	3.864	0.27	3.143	0.9	3.6	0.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.437	0.390	0.368	0.332	0.344	0.335	0.371	0.368	0.037	3.143	0.2	0.8	0.05
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.483	1.553	1.493	1.775	1.682	1.490	1.854	1.619	0.15	3.143	0.5	2	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.206	1.452	1.336	1.594	1.491	1.450	1.652	1.454	0.15	3.143	0.5	2	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.563	1.706	1.655	1.636	1.784	2.028	1.879	1.750	0.16	3.143	0.6	2.4	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.500	1.510	1.691	1.501	1.729	1.774	1.811	1.645	0.14	3.143	0.5	2	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.666	1.708	1.843	1.599	1.751	1.461	1.786	1.688	0.13	3.143	0.5	2	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.457	1.597	1.822	1.688	1.792	1.591	1.868	1.688	0.15	3.143	0.5	2	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.556	1.885	1.775	1.718	1.917	1.847	2.170	1.838	0.19	3.143	0.6	2.4	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.846	1.774	1.737	1.870	1.834	1.590	2.129	1.826	0.16	3.143	0.6	2.4	0.09
O ₈ CDF	3.380	3.193	3.009	2.980	3.067	3.742	3.325	3.242	0.27	3.143	0.9	3.6	0.5

附表 1-5 实验室 1 固体废物浸出液测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)							平均值 \bar{x}_1 (pg/L)	标准偏差 S_1 (pg/L)	t 值	MDL (pg/L)	测定下限 (pg/L)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.328	0.354	0.237	0.297	0.320	0.361	0.233	0.304	0.052	3.143	0.2	0.8	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.510	1.389	1.242	1.576	1.492	1.429	1.277	1.416	0.12	3.143	0.4	1.6	0.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.562	2.014	1.502	1.035	1.471	1.642	1.460	1.527	0.29	3.143	1	4	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1.513	1.692	1.376	1.113	1.404	1.496	1.415	1.430	0.18	3.143	0.6	2.4	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.765	1.756	1.522	1.445	1.481	1.701	1.605	1.611	0.13	3.143	0.5	2	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.678	1.782	1.944	1.834	1.740	1.916	1.594	1.784	0.13	3.143	0.4	1.6	0.2
O ₈ CDD	4.569	4.494	4.098	3.878	3.756	4.080	3.438	4.045	0.40	3.143	2	8	0.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.374	0.408	0.344	0.331	0.358	0.373	0.340	0.361	0.026	3.143	0.09	0.36	0.05
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.439	1.833	1.585	1.469	1.605	1.499	1.425	1.551	0.14	3.143	0.5	2	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.593	1.878	1.527	1.480	1.492	1.462	1.398	1.547	0.16	3.143	0.5	2	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.549	1.809	1.383	1.371	1.574	1.513	1.432	1.519	0.15	3.143	0.5	2	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.509	1.941	1.533	1.453	1.438	1.570	1.516	1.566	0.17	3.143	0.6	2.4	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.527	1.655	1.685	1.426	1.736	1.632	1.528	1.598	0.11	3.143	0.4	1.6	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.635	1.891	1.467	1.453	1.806	1.594	1.489	1.619	0.17	3.143	0.6	2.4	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.722	1.795	1.718	1.753	1.671	1.737	1.571	1.710	0.072	3.143	0.3	1.2	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.567	1.744	1.461	1.384	1.584	1.601	1.483	1.546	0.12	3.143	0.4	1.6	0.09
O ₈ CDF	2.984	3.120	2.563	2.850	2.745	2.862	2.579	2.815	0.20	3.143	0.7	2.8	0.5

附表 1-6 实验室 2 固体废物测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)							平均值 \bar{x}_2 (ng/kg)	标准偏差 S_2 (ng/kg)	t 值	MDL (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.198	0.230	0.197	0.205	0.194	0.163	0.203	0.199	0.020	3.143	0.07	0.28	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.820	0.850	0.979	0.988	0.909	0.852	0.883	0.897	0.065	3.143	0.3	1.2	0.05
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.921	0.939	0.762	0.922	0.953	0.843	0.886	0.889	0.067	3.143	0.3	1.2	0.03
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.890	0.878	0.834	0.908	0.892	0.840	0.822	0.866	0.034	3.143	0.2	0.8	0.02
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.929	0.876	0.898	0.910	0.906	0.854	0.975	0.907	0.039	3.143	0.2	0.8	0.02
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.980	0.985	0.979	1.043	0.936	0.970	0.918	0.973	0.040	3.143	0.2	0.8	0.03
O ₈ CDD	1.880	1.839	1.896	1.826	1.770	1.676	1.765	1.807	0.076	3.143	0.3	1.2	0.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.173	0.187	0.185	0.201	0.169	0.190	0.167	0.182	0.012	3.143	0.04	0.16	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.873	0.925	0.876	0.864	0.836	0.983	0.801	0.880	0.059	3.143	0.2	0.8	0.06
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.010	0.986	0.918	0.960	0.926	0.808	0.910	0.931	0.066	3.143	0.3	1.2	0.04
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.917	0.920	0.938	0.915	0.911	0.968	0.909	0.925	0.021	3.143	0.07	0.28	0.04
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.916	0.928	1.014	0.987	0.906	0.841	0.847	0.920	0.065	3.143	0.3	1.2	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.828	0.967	0.903	0.860	0.864	0.833	0.974	0.890	0.060	3.143	0.2	0.8	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.939	0.922	0.888	0.893	0.909	0.838	0.954	0.906	0.038	3.143	0.2	0.8	0.04
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.968	1.030	0.932	0.980	0.942	0.973	0.940	0.966	0.034	3.143	0.2	0.8	0.06
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.887	0.896	0.914	0.850	0.848	0.890	0.832	0.874	0.030	3.143	0.1	0.4	0.04
O ₈ CDF	1.549	1.770	1.661	1.520	1.595	1.843	1.584	1.646	0.12	3.143	0.4	1.6	0.2

附表 1-7 实验室 2 固体废物浸出液测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)							平均值 \bar{x}_2 (pg/L)	标准偏差 S_2 (pg/L)	t 值	MDL (pg/L)	测定下限 (pg/L)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.880	1.935	1.886	2.077	1.879	1.968	1.839	1.923	0.080	3.143	0.3	1.2	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	8.813	8.794	8.798	8.141	8.769	8.515	8.990	8.689	0.28	3.143	0.9	3.6	0.05
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	10.372	9.111	9.519	9.210	9.278	9.581	9.633	9.529	0.42	3.143	2	8	0.03
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	9.860	8.739	9.412	8.588	10.916	8.800	9.671	9.427	0.82	3.143	3	12	0.02
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	9.740	8.785	9.829	8.872	10.074	8.880	8.592	9.253	0.60	3.143	2	8	0.02
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	9.696	9.573	9.542	10.241	9.291	8.416	10.476	9.605	0.67	3.143	3	12	0.03
O ₈ CDD	18.804	16.180	16.129	18.937	17.196	17.095	18.158	17.500	1.2	3.143	4	16	0.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.803	1.640	1.833	1.962	1.972	1.983	1.921	1.873	0.12	3.143	0.4	1.6	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	8.863	8.747	8.278	9.175	8.930	8.601	8.920	8.788	0.29	3.143	0.9	3.6	0.06
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	9.652	9.102	8.992	9.447	9.372	9.227	8.733	9.218	0.31	3.143	1	4	0.04
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	9.666	9.310	9.645	8.729	9.265	9.219	9.578	9.345	0.33	3.143	2	8	0.04
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	9.662	9.093	9.722	9.694	10.467	9.563	9.761	9.709	0.40	3.143	2	8	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	10.066	8.935	10.186	8.789	10.127	9.380	10.222	9.672	0.62	3.143	2	8	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	9.355	8.580	9.001	8.953	8.411	8.963	9.261	8.932	0.34	3.143	2	8	0.04
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	10.736	9.823	9.296	9.032	10.297	9.654	8.873	9.673	0.68	3.143	3	12	0.06
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	8.848	8.790	8.018	8.981	8.865	8.523	9.996	8.860	0.60	3.143	2	8	0.04
O ₈ CDF	15.595	16.056	15.587	16.506	18.327	17.961	16.136	16.595	1.1	3.143	4	16	0.2

附表 1-8 实验室 3 固体废物测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)							平均值 \bar{x}_3 (ng/kg)	标准偏差 S_3 (ng/kg)	t 值	MDL (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.192	0.172	0.180	0.210	0.184	0.187	0.205	0.190	0.014	3.143	0.05	0.2	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.862	1.007	0.964	1.031	0.991	1.005	1.086	0.992	0.069	3.143	0.3	1.2	0.04
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.818	0.939	0.957	0.983	1.037	1.018	0.958	0.959	0.071	3.143	0.3	1.2	0.06
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.892	1.050	1.035	0.952	1.042	0.979	1.087	1.005	0.067	3.143	0.3	1.2	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.015	1.100	0.949	1.054	1.152	1.082	0.882	1.033	0.093	3.143	0.3	1.2	0.07
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.626	1.268	0.956	1.468	1.497	1.410	1.341	1.367	0.21	3.143	0.7	2.8	0.05
O ₈ CDD	2.038	2.173	2.319	2.574	2.343	2.378	2.312	2.305	0.17	3.143	0.6	2.4	0.04
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.176	0.232	0.227	0.236	0.214	0.233	0.251	0.224	0.024	3.143	0.08	0.32	0.03
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.812	0.956	1.036	1.004	1.050	1.042	0.970	0.981	0.083	3.143	0.3	1.2	0.04
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.950	1.094	1.223	1.159	1.177	1.133	1.171	1.130	0.089	3.143	0.3	1.2	0.03
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.987	1.025	1.106	1.127	1.083	1.065	1.103	1.071	0.050	3.143	0.2	0.8	0.05
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.955	1.062	1.063	1.041	1.112	1.039	1.030	1.043	0.047	3.143	0.2	0.8	0.03
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.931	0.966	0.898	0.889	1.009	0.905	0.910	0.930	0.043	3.143	0.2	0.8	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.919	1.049	1.045	1.097	1.112	1.003	0.918	1.020	0.078	3.143	0.3	1.2	0.05
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.964	1.106	1.154	0.968	1.243	1.186	1.415	1.148	0.16	3.143	0.5	2	0.04
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.805	1.162	0.885	0.917	0.946	0.891	1.152	0.965	0.14	3.143	0.5	2	0.03
O ₈ CDF	2.418	1.953	2.194	2.231	2.223	2.235	1.916	2.167	0.18	3.143	0.6	2.4	0.2

附表 1-9 实验室 3 固体废物浸出液测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)							平均值 \bar{x}_3 (pg/L)	标准偏差 S_3 (pg/L)	t 值	MDL (pg/L)	测定下限 (pg/L)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.915	2.089	2.161	1.867	2.136	2.025	1.861	2.008	0.13	3.143	0.4	1.6	0.01
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	9.467	8.988	9.218	8.844	9.158	9.227	8.553	9.065	0.30	3.143	1	4	0.04
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	8.257	8.512	9.009	8.376	8.010	8.976	9.876	8.717	0.63	3.143	2	8	0.06
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	8.512	10.010	9.276	8.518	9.267	8.256	8.512	8.907	0.63	3.143	2	8	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	9.252	8.510	8.349	9.258	9.977	8.249	9.032	8.947	0.62	3.143	2	8	0.07
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	10.753	13.030	12.332	12.456	11.276	12.779	11.093	11.960	0.90	3.143	3	12	0.05
O ₈ CDD	18.752	19.539	18.098	18.478	20.098	18.068	19.940	18.996	0.86	3.143	3	12	0.04
2,3,7,8-T ₄ CDF	2.032	1.982	1.879	2.052	2.255	2.159	2.004	2.052	0.12	3.143	0.4	1.6	0.03
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	8.968	9.243	9.019	8.909	9.817	8.956	9.052	9.138	0.32	3.143	2	8	0.04
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	9.852	10.207	9.390	10.003	10.280	10.126	9.681	9.934	0.32	3.143	1	4	0.03
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	10.348	10.504	9.751	9.157	10.210	9.028	10.556	9.936	0.63	3.143	2	8	0.05
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	12.759	11.752	11.523	11.255	12.009	12.034	12.256	11.941	0.49	3.143	2	8	0.03
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	8.957	9.579	8.152	9.755	9.068	9.579	9.942	9.290	0.61	3.143	2	8	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	8.670	9.633	8.849	9.865	9.989	8.954	8.367	9.190	0.63	3.143	2	8	0.05
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	12.045	13.538	14.038	13.027	14.769	12.744	13.268	13.347	0.89	3.143	3	12	0.04
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	11.276	11.743	13.764	12.099	11.788	11.265	12.578	12.073	0.87	3.143	3	12	0.03
O ₈ CDF	22.100	21.477	22.248	22.267	20.023	21.774	21.241	21.590	0.79	3.143	3	12	0.2

附表 1-10 实验室 4 固体废物测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)							平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	标准偏差 S_4 (ng/kg)	t 值	MDL (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.226	0.244	0.216	0.255	0.272	0.251	0.215	0.240	0.022	3.143	0.07	0.28	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.105	1.495	1.282	1.334	1.524	1.443	1.400	1.369	0.14	3.143	0.5	2	0.05
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.206	1.392	1.163	1.123	1.372	1.242	1.343	1.263	0.11	3.143	0.4	1.6	0.04
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1.207	1.383	1.410	1.313	1.206	1.304	1.466	1.327	0.099	3.143	0.4	1.6	0.05
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.234	1.328	1.197	1.187	1.150	1.233	1.386	1.245	0.083	3.143	0.3	1.2	0.08
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.367	1.679	1.532	1.423	1.705	1.415	1.470	1.513	0.13	3.143	0.5	2	0.04
O ₈ CDD	2.646	3.154	3.138	2.800	2.739	3.160	2.610	2.892	0.25	3.143	0.8	3.2	0.09
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.273	0.276	0.264	0.251	0.265	0.277	0.314	0.274	0.020	3.143	0.07	0.28	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.294	1.455	1.488	1.383	1.420	1.231	1.553	1.403	0.11	3.143	0.4	1.6	0.03
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.200	1.434	1.148	1.207	1.317	1.196	1.371	1.268	0.11	3.143	0.4	1.6	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.620	0.658	0.733	0.614	0.607	0.615	0.520	0.624	0.064	3.143	0.3	1.2	0.03
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1.314	1.480	1.299	1.341	1.558	1.354	1.466	1.402	0.099	3.143	0.4	1.6	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.523	0.698	0.608	0.607	0.522	0.589	0.579	0.589	0.060	3.143	0.2	0.8	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.347	1.410	1.164	1.390	1.409	1.318	1.361	1.343	0.086	3.143	0.3	1.2	0.03
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.809	1.897	1.471	1.819	1.979	1.574	1.833	1.769	0.18	3.143	0.6	2.4	0.05
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.714	0.557	0.646	0.623	0.717	0.668	0.630	0.651	0.056	3.143	0.2	0.8	0.07
O ₈ CDF	3.200	3.630	2.913	3.340	3.682	3.038	3.594	3.342	0.31	3.143	1	4	0.09

附表 1-11 实验室 4 固体废物浸出液测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)							平均值 \bar{x}_4 (pg/L)	标准偏差 S_4 (pg/L)	t 值	MDL (pg/L)	测定下限 (pg/L)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	2.087	1.945	2.050	2.023	1.997	2.054	2.330	2.069	0.12	3.143	0.4	1.6	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	10.070	9.963	9.971	10.090	10.058	10.744	12.101	10.428	0.79	3.143	3	12	0.05
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	10.130	9.981	10.043	10.038	10.097	10.587	10.189	10.152	0.20	3.143	0.7	2.8	0.04
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	9.935	10.092	9.963	9.960	10.019	12.777	11.791	10.648	1.2	3.143	4	16	0.05
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	10.129	10.044	9.973	9.901	10.039	12.787	11.129	10.572	1.1	3.143	4	16	0.08
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	10.137	7.536	8.207	11.791	10.165	10.972	7.295	9.443	1.8	3.143	6	24	0.04
O ₈ CDD	20.048	22.239	24.036	24.501	23.555	22.116	23.230	22.818	1.5	3.143	5	20	0.09
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.881	1.812	2.075	1.744	1.936	2.054	2.039	1.934	0.13	3.143	0.5	2	0.02
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	9.934	9.985	9.948	10.024	10.001	9.919	11.916	10.247	0.74	3.143	3	12	0.03
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	9.988	9.924	9.940	10.018	10.026	10.438	10.817	10.164	0.34	3.143	2	8	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	10.003	9.959	10.060	10.014	9.904	11.046	9.875	10.123	0.41	3.143	2	8	0.03
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	9.981	9.924	10.074	9.974	9.943	11.357	12.809	10.580	1.1	3.143	4	16	0.04
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	9.918	10.059	10.097	10.091	9.953	9.224	10.409	9.964	0.36	3.143	2	8	0.04
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	9.896	9.982	9.991	9.977	9.914	11.668	11.565	10.428	0.81	3.143	3	12	0.03
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	10.160	12.291	11.189	11.706	12.407	12.132	11.930	11.688	0.79	3.143	3	12	0.05
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	10.081	8.477	8.959	10.025	9.370	10.072	8.033	9.288	0.83	3.143	3	12	0.07
O ₈ CDF	17.977	20.162	17.325	21.337	17.458	18.457	18.382	18.728	1.5	3.143	5	20	0.09

附表 1-12 实验室 5 固体废物测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)							平均值 \bar{x}_5 (ng/kg)	标准偏差 S_5 (ng/kg)	t 值	MDL (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.198	0.226	0.180	0.174	0.202	0.196	0.185	0.194	0.017	3.143	0.06	0.24	0.09
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1.154	1.209	1.188	1.165	1.116	1.108	1.024	1.138	0.062	3.143	0.2	0.8	0.09
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1.011	1.133	1.143	1.114	1.168	1.160	1.268	1.142	0.076	3.143	0.3	1.2	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1.077	1.104	1.189	1.240	1.130	1.139	1.067	1.135	0.062	3.143	0.2	0.8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1.019	0.964	1.145	1.034	1.072	1.192	0.954	1.054	0.089	3.143	0.3	1.2	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1.121	1.148	1.313	1.457	1.273	1.294	1.305	1.273	0.11	3.143	0.4	1.6	0.2
O ₈ CDD	2.512	2.895	2.588	2.506	2.307	2.379	2.437	2.518	0.19	3.143	0.6	2.4	0.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.309	0.244	0.262	0.290	0.249	0.246	0.240	0.263	0.027	3.143	0.09	0.36	0.06
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1.007	1.023	1.193	1.147	1.052	1.074	1.080	1.082	0.067	3.143	0.3	1.2	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1.075	1.031	1.204	1.120	1.192	1.294	1.033	1.136	0.10	3.143	0.4	1.6	0.06
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1.003	1.021	1.149	1.115	1.190	1.093	0.959	1.076	0.084	3.143	0.3	1.2	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.937	1.017	1.030	1.093	0.961	1.010	1.004	1.007	0.050	3.143	0.2	0.8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1.049	1.172	1.008	1.197	1.140	0.986	1.220	1.110	0.095	3.143	0.3	1.2	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1.012	1.192	1.185	1.047	1.019	1.169	0.916	1.077	0.11	3.143	0.4	1.6	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1.079	1.184	1.052	1.220	1.164	1.214	1.028	1.134	0.080	3.143	0.3	1.2	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1.017	1.206	0.971	0.867	0.958	1.222	1.147	1.055	0.14	3.143	0.5	2	0.2
O ₈ CDF	1.816	1.904	1.917	2.012	1.487	2.063	1.856	1.865	0.19	3.143	0.6	2.4	0.5

附表 1-13 实验室 5 固体废物浸出液测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)							平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	标准偏差 S_5 (pg/L)	t 值	MDL (pg/L)	测定下限 (pg/L)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	2.104	2.213	2.105	1.866	1.939	2.118	2.117	2.066	0.12	3.143	0.4	1.6	0.09
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	9.106	9.896	10.086	9.749	9.947	9.877	9.865	9.789	0.32	3.143	1	4	0.09
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	8.619	9.944	9.492	9.814	9.523	9.263	8.222	9.268	0.63	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	8.705	10.029	10.096	9.042	9.990	8.990	10.101	9.565	0.62	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	9.673	10.020	9.314	10.006	9.765	9.794	8.192	9.538	0.64	3.143	3	12	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	9.072	10.173	9.931	10.275	10.098	10.186	10.204	9.991	0.42	3.143	2	8	0.2
O ₈ CDD	20.567	20.742	18.667	18.921	19.904	20.211	19.951	19.852	0.79	3.143	3	12	0.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	2.000	2.089	2.167	2.076	2.056	1.947	2.184	2.074	0.085	3.143	0.3	1.2	0.06
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	9.240	9.925	9.893	9.614	9.750	10.449	9.967	9.834	0.37	3.143	2	8	0.08
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	10.082	10.231	9.450	10.151	10.254	10.153	9.450	9.967	0.36	3.143	2	8	0.06
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	9.093	9.877	9.653	10.218	10.747	8.900	9.685	9.739	0.63	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	10.793	9.778	8.455	10.046	10.172	9.567	9.582	9.770	0.72	3.143	3	12	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	9.820	9.736	8.898	9.436	9.638	9.996	8.216	9.391	0.63	3.143	2	8	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	9.304	10.234	11.000	10.044	9.102	9.059	8.944	9.670	0.77	3.143	3	12	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	9.696	9.643	10.670	9.465	9.509	9.532	8.449	9.566	0.65	3.143	3	12	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	10.311	9.436	9.226	9.264	8.192	9.675	9.759	9.409	0.65	3.143	3	12	0.2
O ₈ CDF	18.335	19.860	18.218	18.767	19.197	19.576	19.335	19.041	0.62	3.143	2	8	0.5

附表 1-14 实验室 6 固体废物测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)							平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	标准偏差 S_6 (ng/kg)	t 值	MDL (ng/kg)	测定下限 (ng/kg)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.428	1.487	1.709	1.562	1.633	1.469	1.593	1.554	0.10	3.143	0.4	1.6	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	8.312	8.532	8.766	9.231	8.885	8.975	8.654	8.765	0.30	3.143	1	4	0.08
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	8.643	8.001	8.654	7.887	8.659	7.665	8.965	8.353	0.49	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	9.892	8.766	8.997	9.611	8.032	8.679	8.842	8.974	0.62	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	7.890	8.885	7.467	8.866	7.746	8.432	8.464	8.250	0.56	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	12.088	11.654	9.866	11.027	10.670	10.432	9.857	10.799	0.85	3.143	3	12	0.2
O ₈ CDD	20.866	19.892	21.007	20.877	19.832	19.007	21.347	20.404	0.84	3.143	3	12	0.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.932	1.913	2.010	1.897	2.110	2.157	2.134	2.022	0.11	3.143	0.4	1.6	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	8.193	8.234	8.553	8.051	8.787	8.651	8.553	8.432	0.27	3.143	0.9	3.6	0.06
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	7.669	7.875	8.188	8.246	7.557	8.247	7.987	7.967	0.28	3.143	0.9	3.6	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	8.964	8.179	9.304	9.453	9.641	8.486	9.820	9.121	0.61	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	7.661	7.487	8.558	9.011	8.463	8.665	7.989	8.262	0.56	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	8.667	9.527	7.890	9.526	8.432	8.954	9.227	8.889	0.60	3.143	2	8	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	9.265	8.792	9.110	8.648	8.499	7.651	9.201	8.738	0.56	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	10.217	9.013	10.336	8.997	9.256	9.002	8.988	9.401	0.61	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	8.986	9.925	9.441	8.965	10.732	9.467	9.186	9.529	0.63	3.143	2	8	0.2
O ₈ CDF	18.229	17.968	22.087	19.220	18.691	18.226	17.902	18.903	1.5	3.143	5	20	0.5

附表 1-15 实验室 6 固体废物浸出液测定方法检出限、测定下限测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)							平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	标准偏差 S_6 (pg/L)	t 值	MDL (pg/L)	测定下限 (pg/L)	IDL (pg)
	1	2	3	4	5	6	7						
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.428	1.487	1.709	1.562	1.633	1.469	1.593	1.554	0.10	3.143	0.4	1.6	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	8.312	8.532	8.766	9.231	8.885	8.975	8.654	8.765	0.30	3.143	1	4	0.08
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	8.643	8.001	8.654	7.887	8.659	7.665	8.965	8.353	0.49	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	9.892	8.766	8.997	9.611	8.032	8.679	8.842	8.974	0.62	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	7.890	8.885	7.467	8.866	7.746	8.432	8.464	8.250	0.56	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	12.088	11.654	9.866	11.027	10.670	10.432	9.857	10.799	0.85	3.143	3	12	0.2
O ₈ CDD	20.866	19.892	21.007	20.877	19.832	19.007	21.347	20.404	0.84	3.143	3	12	0.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.932	1.913	2.010	1.897	2.110	2.157	2.134	2.022	0.11	3.143	0.4	1.6	0.08
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	8.193	8.234	8.553	8.051	8.787	8.651	8.553	8.432	0.27	3.143	0.9	3.6	0.06
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	7.669	7.875	8.188	8.246	7.557	8.247	7.987	7.967	0.28	3.143	0.9	3.6	0.07
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	8.964	8.179	9.304	9.453	9.641	8.486	9.820	9.121	0.61	3.143	2	8	0.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	7.661	7.487	8.558	9.011	8.463	8.665	7.989	8.262	0.56	3.143	2	8	0.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	8.667	9.527	7.890	9.526	8.432	8.954	9.227	8.889	0.60	3.143	2	8	0.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	9.265	8.792	9.110	8.648	8.499	7.651	9.201	8.738	0.56	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	10.217	9.013	10.336	8.997	9.256	9.002	8.988	9.401	0.61	3.143	2	8	0.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	8.986	9.925	9.441	8.965	10.732	9.467	9.186	9.529	0.63	3.143	2	8	0.2
O ₈ CDF	18.229	17.968	22.087	19.220	18.691	18.226	17.902	18.903	1.5	3.143	5	20	0.5

1.3 方法检出限试验样品提取内标回收率

6家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	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	81.6~103	61.6~92.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	94.3~138	62.4~99.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	70.4~119	56.2~86.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	104~117	53.2~79.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	82.5~109	66.6~122
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	69.7~97.0	58.9~113
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	55.7~82.5	56.2~83.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	95.9~136	56.6~89.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	95.6~137	58.0~92.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	79.1~109	47.5~74.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	80.7~111	43.8~67.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	90.2~106	51.0~79.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	100~118	59.2~86.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	79.6~99.9	57.2~93.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	74.6~102	63.6~116

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	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	64.4~78.4	74.2~95.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	66.5~82.8	77.7~97.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	70.9~85.6	72.9~92.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	69.1~83.1	74.1~94.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	62.4~82.0	72.7~90.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	69.5~82.4	75.3~91.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	74.1~86.6	65.1~83.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	79.1~94.7	70.2~89.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	72.4~88.6	69.8~89.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	74.6~88.6	65.6~82.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	71.4~87.4	66.8~80.5

提取内标	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	74.3~88.6	70.1~87.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	65.1~78.2	65.5~86.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	71.5~86.4	68.2~85.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	71.4~82.7	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	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	63.5~91.7	90.0~107
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	68.0~90.7	76.0~84.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	70.9~89.5	74.2~88.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	73.2~89.4	73.3~83.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	66.9~85.8	60.4~71.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	46.5~62.5	37.4~45.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	57.7~83.9	72.8~90.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	64.5~87.0	75.5~89.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	64.0~85.0	72.2~80.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	72.1~91.9	71.8~84.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	70.6~89.4	71.0~81.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	74.9~91.9	71.0~83.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	73.6~92.4	70.6~81.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	67.1~83.9	61.9~73.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	66.8~85.2	52.5~61.5

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	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	75.7~90.9	99.0~108
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	75.6~97.8	96.1~106
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	83.7~102	111~119
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	91.0~112	117~125
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	92.1~120	115~125
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	75.1~92.1	95.7~110
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	77.2~97.3	112~120

提取内标	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	79.2~93.6	115~124
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	90.9~108	119~130
$^{13}\text{C}_{12}$ -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	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	93.7~115	103~110
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	84.8~98.9	94.8~99.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	88.2~105	100~102
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	82.0~96.5	92.2~97.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	75.0~94.1	92.5~97.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	72.7~92.8	93.1~103
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	87.5~107	101~106
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	94.5~115	95.8~100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	86.4~103	97.0~99.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	88.2~101	95.9~104
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	93.2~113	92.5~101
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	82.6~98.2	93.0~98.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	71.6~83.7	94.9~99.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	73.5~84.6	97.3~102
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	57.2~73.6	95.4~103

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	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	77.1~91.0	87.7~95.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	46.1~68.1	91.4~97.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	69.5~80.5	90.6~95.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	71.3~93.5	90.5~96.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	77.1~95.0	89.2~96.8

提取内标	固体废物	固体废物浸出液
$^{13}\text{C}_{12}\text{-O}_8\text{CDD}$	78.7~98.1	89.3~94.6
$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,7,8-T}_4\text{CDF}$	72.5~86.1	95.7~101
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8-P}_5\text{CDF}$	54.2~87.1	90.8~96.1
$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,4,7,8-P}_5\text{CDF}$	48.9~69.3	90.5~97.1
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8-H}_6\text{CDF}$	78.5~91.8	88.9~96.2
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,6,7,8-H}_6\text{CDF}$	76.0~94.8	90.2~97.6
$^{13}\text{C}_{12}\text{-2,3,4,6,7,8-H}_6\text{CDF}$	71.9~82.6	89.9~94.6
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,7,8,9-H}_6\text{CDF}$	76.9~88.2	89.9~98.2
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,6,7,8-H}_7\text{CDF}$	90.0~113	89.9~96.3
$^{13}\text{C}_{12}\text{-1,2,3,4,7,8,9-H}_7\text{CDF}$	76.1~102	89.8~96.5

1.4 方法精密度测试数据

6 家实验室分别对固体废物和固体废物浸出液验证样品进行测试，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，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 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_1 (ng/kg)	标准偏差 S_1 (ng/kg)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.537	0.509	0.473	0.592	0.583	0.525	0.537	0.045	8.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.405	2.430	2.557	2.579	2.553	2.512	2.506	0.072	2.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.624	2.569	2.452	2.669	2.592	2.525	2.572	0.076	3.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.657	2.625	2.583	2.597	2.757	2.591	2.635	0.066	2.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.427	2.624	2.490	2.610	2.764	2.651	2.594	0.12	4.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	7.367	7.558	7.869	7.909	7.902	7.569	7.696	0.23	3.0
O ₈ CDD	51.056	49.977	53.484	54.843	55.175	53.466	53.000	2.1	3.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.422	1.320	1.249	1.588	1.595	1.491	1.444	0.14	9.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.047	2.985	2.982	3.171	3.233	3.123	3.090	0.10	3.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.055	3.115	3.257	3.302	3.529	3.091	3.225	0.18	5.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3.727	3.452	3.669	3.817	4.010	3.643	3.720	0.19	5.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.452	3.391	3.573	3.647	3.625	3.518	3.534	0.10	2.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3.532	3.509	3.624	3.731	3.814	3.508	3.620	0.13	3.6

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_1 (ng/kg)	标准偏差 S_1 (ng/kg)	RSD ₁ (%)
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2.760	2.743	2.794	2.947	2.972	2.820	2.839	0.097	3.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	7.145	6.911	7.238	7.590	7.694	7.104	7.280	0.30	4.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.164	3.240	3.279	3.323	3.431	3.198	3.273	0.096	2.9
O ₈ CDF	10.415	10.706	10.970	11.761	12.067	11.477	11.233	0.64	5.7

附表 1-23 实验室 1 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_1 (ng/kg)	标准偏差 S_1 (ng/kg)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	17.683	13.733	14.828	14.513	14.844	17.629	15.538	1.7	11
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	77.537	57.733	66.270	61.024	66.437	80.244	68.208	8.9	13
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	88.049	70.737	80.399	74.565	78.281	80.821	78.809	5.9	7.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	86.419	67.436	77.114	73.325	75.588	81.775	76.943	6.6	8.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	92.841	64.741	76.266	70.860	75.889	81.919	77.086	9.6	13
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	101.846	80.494	85.359	86.140	88.320	96.580	89.790	7.9	8.8
O ₈ CDD	477.975	339.421	363.257	371.798	354.670	353.839	376.827	51	13
2,3,7,8-T ₄ CDF	20.802	15.707	16.006	16.820	17.484	20.430	17.875	2.2	12
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	82.417	65.181	66.855	67.261	70.022	76.951	71.448	6.8	9.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	83.208	65.678	70.370	69.336	74.633	77.595	73.470	6.3	8.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	85.666	71.205	76.222	73.289	78.210	83.477	78.012	5.7	7.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	91.788	73.652	77.181	78.171	81.614	80.920	80.554	6.2	7.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	83.846	70.396	76.298	73.004	79.424	86.913	78.314	6.3	8.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	79.863	67.536	72.525	69.548	77.166	84.230	75.145	6.4	8.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	93.670	82.286	86.425	85.395	86.421	86.429	86.771	3.7	4.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	88.045	74.528	81.957	75.554	85.377	87.671	82.189	6.0	7.2
O ₈ CDF	250.255	178.911	204.116	190.270	207.626	217.213	208.065	25	12

附表 1-24 实验室 1 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_1 (ng/kg)	标准偏差 S_1 (ng/kg)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	581	558	543	554	580	487	551	35	6.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2803	2519	2966	2356	2709	2759	2685	217	8.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2895	2912	2460	2518	3092	3108	2831	280	9.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2715	2757	2905	2833	2970	2991	2862	113	3.9

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_1 (ng/kg)	标准偏差 S_1 (ng/kg)	RSD ₁ (%)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2922	3033	2180	2599	2918	3170	2804	359	13
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3917	4080	3508	3622	4329	3720	3863	307	8.0
O ₈ CDD	6041	6555	6576	5856	7621	6614	6544	615	9.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	748	663	598	644	714	734	683	58	8.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3065	2834	2965	3023	2728	2702	2886	154	5.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2916	2662	2984	2937	2848	2702	2841	132	4.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2608	2648	2828	2962	2851	2979	2813	155	5.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2789	2759	2915	2548	2913	2804	2788	135	4.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2677	2746	2798	3144	2998	2798	2860	175	6.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2714	2713	2508	2588	2916	2756	2699	141	5.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2617	2968	2489	2666	3480	3112	2889	371	13
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2708	2966	2618	2461	3165	3083	2833	280	9.9
O ₈ CDF	5946	5469	5843	5220	5486	5181	5524	314	5.7

附表 1-25 实验室 1 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_1 (pg/L)	标准偏差 S_1 (pg/L)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.143	3.590	3.847	3.111	3.356	3.647	3.449	0.29	8.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	18.767	15.300	14.753	17.276	17.695	16.678	16.745	1.5	9.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	17.292	15.230	18.450	15.694	18.760	18.538	17.327	1.5	8.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17.157	16.915	15.641	14.131	15.105	18.406	16.226	1.6	9.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	16.162	14.796	18.567	15.389	17.612	15.549	16.346	1.5	8.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	18.953	15.519	16.494	18.971	17.859	17.502	17.550	1.4	7.8
O ₈ CDD	28.371	31.869	34.125	29.762	34.177	34.797	32.184	2.6	8.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.668	4.211	3.623	4.029	4.228	3.564	3.887	0.30	7.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	15.455	17.151	17.245	15.815	17.880	14.196	16.290	1.4	8.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	17.642	18.641	18.975	18.789	14.900	18.539	17.914	1.5	8.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	16.320	14.801	18.580	16.895	14.749	17.587	16.489	1.5	9.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	15.131	16.830	16.513	14.699	14.958	16.806	15.823	1.0	6.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	16.562	18.901	17.381	18.725	16.418	15.287	17.212	1.4	8.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	18.362	18.907	17.559	15.197	18.223	16.548	17.466	1.4	7.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	15.279	16.447	14.653	15.932	17.516	14.323	15.692	1.2	7.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	15.253	17.207	14.393	16.175	17.929	18.525	16.580	1.6	9.6

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_1 (pg/L)	标准偏差 S_1 (pg/L)	RSD ₁ (%)
O ₈ CDF	29.762	29.842	36.718	31.255	34.786	34.819	32.864	3.0	9.0

附表 1-26 实验室 1 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_1 (pg/L)	标准偏差 S_1 (pg/L)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	131.1	136.1	123.1	128.4	113.1	140.2	128.7	10	7.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	599.0	614.6	702.7	715.6	711.4	607.3	658.4	57	8.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	741.5	755.3	643.6	655.5	708.4	664.3	694.8	47	6.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	721.6	727.2	590.5	678.8	602.6	653.5	662.4	58	8.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	727.3	709.5	642.1	634.8	577.1	610.1	650.2	58	8.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	740.0	760.7	663.3	676.8	624.1	633.2	683.0	56	8.2
O ₈ CDD	1743.9	1607.2	1590.1	1760.1	1723.8	1560.1	1664.2	88	5.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	122.0	126.5	117.8	119.6	117.2	118.2	120.2	3.5	2.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	648.4	669.4	592.8	618.6	647.2	576.7	625.5	36	5.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	631.1	646.6	618.8	688.3	628.1	562.6	629.3	41	6.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	643.8	658.2	676.5	719.8	642.2	576.1	652.8	47	7.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	646.0	675.7	684.5	622.4	704.9	610.8	657.4	37	5.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	665.8	689.2	615.7	688.5	709.5	629.9	666.4	37	5.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	631.0	656.4	623.6	560.1	605.4	589.9	611.1	34	5.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	711.7	728.5	603.6	629.5	601.4	675.1	658.3	55	8.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	622.9	649.5	657.7	656.6	667.7	711.7	661.0	29	4.4
O ₈ CDF	1522.2	1576.7	1435.1	1355.2	1327.7	1379.5	1432.7	99	6.9

附表 1-27 实验室 1 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_1 (pg/L)	标准偏差 S_1 (pg/L)	RSD ₁ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6979	7174	6152	5515	6003	6158	6330	627	9.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	26061	25570	31504	29016	27867	29993	28335	2293	8.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	35015	29742	28002	27199	28710	31720	30065	2886	9.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	31937	31768	28705	30031	25674	27864	29330	2414	8.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	33351	29809	27340	29305	31881	30148	30306	2089	6.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34627	33046	30332	25786	29668	30438	30650	3044	9.9
O ₈ CDD	77847	82139	69044	72304	70992	65635	72994	6024	8.3

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_1 (pg/L)	标准偏差 S_1 (pg/L)	RSD ₁ (%)
2,3,7,8-T ₄ CDF	6120	5997	5512	6023	6266	5636	5926	291	4.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	28391	22942	24669	27486	25922	28806	26369	2285	8.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	23591	29687	30285	25471	27450	26369	27142	2548	9.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	30091	24257	27028	29833	25452	28035	27449	2339	8.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	31378	26184	29188	32201	25558	30493	29167	2749	9.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	30274	25230	28680	25657	28684	27752	27713	1941	7.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	32432	27992	28854	27442	27299	27503	28587	1967	6.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	35898	32219	35167	29643	29795	28961	31947	2997	9.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	32546	28790	26147	32261	28547	28945	29539	2444	8.3
O ₈ CDF	78503	77045	69200	61246	65141	68561	69949	6706	9.6

附表 1-28 实验室 2 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_2 (ng/kg)	标准偏差 S_2 (ng/kg)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.498	0.542	0.438	0.437	0.486	0.532	0.489	0.045	9.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.505	2.433	2.330	2.282	2.579	2.403	2.422	0.11	4.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.281	2.397	2.281	2.537	2.287	2.407	2.365	0.10	4.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.456	2.674	2.463	2.565	2.388	2.397	2.491	0.11	4.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.319	2.659	2.516	2.511	2.359	2.435	2.467	0.12	5.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	6.610	6.096	6.482	6.332	6.414	6.653	6.431	0.20	3.2
O ₈ CDD	46.721	42.359	45.278	45.144	45.274	47.899	45.446	1.9	4.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.252	1.233	1.171	1.266	1.192	1.268	1.230	0.040	3.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2.900	2.919	3.258	3.060	3.201	3.368	3.118	0.19	6.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.361	3.320	3.353	3.190	3.578	3.517	3.387	0.14	4.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3.368	3.251	3.166	3.323	3.504	3.463	3.346	0.13	3.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.448	3.200	3.379	3.347	3.510	3.544	3.405	0.13	3.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.465	2.495	2.600	2.469	2.614	2.627	2.545	0.076	3.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3.297	2.958	3.256	3.039	3.176	3.187	3.152	0.13	4.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	6.373	6.117	6.471	6.222	6.410	6.677	6.378	0.20	3.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2.833	2.668	2.712	2.908	2.818	2.650	2.765	0.10	3.7
O ₈ CDF	8.735	8.284	8.236	8.626	8.673	8.626	8.530	0.21	2.5

附表 1-29 实验室 2 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_2 (ng/kg)	标准偏差 S_2 (ng/kg)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	15.483	15.674	15.998	14.471	14.157	14.646	15.072	0.74	4.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	79.198	78.369	81.403	74.273	72.073	76.514	76.972	3.4	4.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	78.056	76.620	74.358	74.509	72.129	71.684	74.559	2.5	3.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	80.091	78.412	77.991	74.478	71.167	75.124	76.211	3.2	4.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	78.559	75.568	75.690	73.579	72.033	73.946	74.896	2.3	3.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	91.017	91.904	89.299	87.835	86.941	84.478	88.579	2.7	3.1
O ₈ CDD	291.188	286.398	276.681	286.286	304.066	267.858	285.413	12	4.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	19.158	18.407	19.269	16.915	19.106	17.666	18.420	0.96	5.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	81.738	81.753	82.675	78.781	75.378	76.892	79.536	3.0	3.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	86.122	83.087	85.814	80.153	76.500	79.462	81.856	3.8	4.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	82.888	82.546	82.575	80.210	77.098	76.021	80.223	3.0	3.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	84.004	85.677	82.692	82.421	77.870	82.265	82.488	2.6	3.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	78.000	79.696	78.174	76.873	73.983	73.610	76.723	2.4	3.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	79.285	81.322	79.309	77.008	74.877	76.594	78.066	2.3	3.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	86.235	86.001	83.870	82.018	80.925	81.342	83.399	2.3	2.8
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	77.483	77.457	76.341	74.975	70.622	74.631	75.252	2.6	3.4
O ₈ CDF	166.411	150.540	156.458	165.809	165.236	163.314	161.295	6.4	4.0

附表 1-30 实验室 2 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_2 (ng/kg)	标准偏差 S_2 (ng/kg)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	518	539	532	505	603	571	545	36	6.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2947	2892	2908	2971	3526	2979	3037	242	8.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2914	2750	2835	2998	3482	2857	2973	263	8.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2872	2635	2922	2964	3402	2892	2948	251	8.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2665	2862	2803	2849	3341	2672	2865	248	8.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3198	3882	3247	3153	3703	3775	3493	328	9.4
O ₈ CDD	5908	5623	6587	6670	6335	6006	6188	411	6.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	665	617	650	696	781	662	679	56	8.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2935	2839	2900	3027	3484	3078	3044	232	7.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2865	2719	2835	2931	3373	3014	2956	227	7.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2755	2687	2719	2941	3288	2839	2872	224	7.8

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_2 (ng/kg)	标准偏差 S_2 (ng/kg)	RSD ₂ (%)
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2951	2826	2883	3008	3505	2946	3020	246	8.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2863	2610	2857	2903	3352	2604	2865	273	9.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2859	2738	2876	3006	3371	2807	2943	228	7.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3056	2804	3082	3037	3522	2891	3065	248	8.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2794	2611	2840	2825	3239	2703	2835	216	7.6
O ₈ CDF	5360	5927	5163	5967	5571	5528	5586	315	5.6

附表 1-31 实验室 2 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_2 (pg/L)	标准偏差 S_2 (pg/L)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.356	3.240	3.506	3.660	3.422	3.116	3.383	0.19	5.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	15.986	15.374	15.048	15.762	15.056	16.132	15.560	0.47	3.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	15.164	15.828	15.286	15.876	16.000	16.318	15.745	0.44	2.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17.124	17.148	15.876	16.240	15.864	16.274	16.421	0.58	3.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	16.824	16.940	15.318	15.974	15.254	15.010	15.887	0.84	5.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	16.508	16.314	15.902	16.386	17.156	16.008	16.379	0.44	2.7
O ₈ CDD	34.520	31.218	32.092	31.342	34.148	33.198	32.753	1.4	4.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.060	3.056	3.350	3.324	3.098	3.248	3.189	0.13	4.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	15.954	15.020	15.740	16.002	16.048	16.142	15.818	0.41	2.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	15.312	15.210	14.700	15.660	15.336	15.312	15.255	0.31	2.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	15.132	15.196	15.210	15.356	15.118	14.892	15.151	0.15	1.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	16.092	15.558	15.794	15.456	16.534	16.928	16.060	0.58	3.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	15.570	15.106	15.128	15.386	15.448	15.378	15.336	0.18	1.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	14.872	15.482	15.182	15.448	15.056	15.112	15.192	0.24	1.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	15.202	15.820	15.400	16.160	15.408	15.272	15.544	0.37	2.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	15.378	15.042	15.158	15.834	15.004	15.418	15.306	0.31	2.0
O ₈ CDF	30.306	30.712	30.166	31.226	30.884	30.076	30.562	0.45	1.5

附表 1-32 实验室 2 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_2 (pg/L)	标准偏差 S_2 (pg/L)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	150.8	160.3	155.3	156.7	154.7	149.9	154.6	3.8	2.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	776.7	792.4	813.8	804.4	848.4	863.3	816.5	33	4.1

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_2 (pg/L)	标准偏差 S_2 (pg/L)	RSD ₂ (%)
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	793.7	797.4	773.1	795.6	817.2	787.1	794.0	14	1.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	865.1	871.2	858.5	870.3	858.6	841.3	860.8	11	1.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	806.9	781.4	809.2	796.0	793.9	805.5	798.8	11	1.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	843.3	833.8	828.5	848.9	837.1	830.9	837.1	7.8	0.93
O ₈ CDD	1624.2	1639.2	1629.5	1629.4	1660.1	1621.2	1633.9	14	0.87
2,3,7,8-T ₄ CDF	156.5	152.3	153.0	156.1	158.6	157.0	155.6	2.4	1.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	787.6	808.7	786.1	779.5	782.1	794.2	789.7	11	1.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	781.4	791.2	791.9	766.9	775.4	821.2	788.0	19	2.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	769.6	800.4	767.7	821.7	810.4	776.4	791.0	23	2.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	816.9	793.1	805.4	803.5	833.1	839.5	815.3	18	2.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	797.9	784.0	766.4	816.0	805.8	767.6	789.6	20	2.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	748.6	743.9	768.1	740.7	775.3	766.3	757.2	15	1.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	794.8	794.5	797.2	796.9	803.1	792.3	796.5	3.7	0.47
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	759.3	770.3	764.8	748.3	756.6	752.8	758.7	8.0	1.1
O ₈ CDF	1462.1	1445.8	1443.2	1473.7	1474.9	1468.9	1461.4	14	1.0

附表 1-33 实验室 2 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_2 (pg/L)	标准偏差 S_2 (pg/L)	RSD ₂ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	5520	5268	5509	5308	5376	5417	5400	103	1.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	27655	28426	27943	27689	28841	27687	28040	489	1.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	28456	28075	28021	28872	28943	28640	28501	391	1.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	28598	27574	26643	27568	27252	25981	27269	894	3.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	29068	29150	28801	29151	29412	27425	28835	718	2.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	27329	27790	28021	27912	27657	27504	27702	258	0.93
O ₈ CDD	57753	54561	57475	55535	57194	54726	56207	1437	2.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	5461	5493	5629	5522	5446	5568	5520	69	1.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	29745	29690	30259	28624	29452	29150	29487	559	1.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	27832	27711	28069	27447	27940	27732	27789	214	0.77
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	27335	27612	27421	27392	28526	27783	27678	447	1.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	29559	28756	29303	27861	27793	27877	28525	790	2.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	27954	27771	27297	27770	28704	27921	27903	458	1.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	28213	28690	28435	28037	28095	27528	28166	394	1.4

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_2 (pg/L)	标准偏差 S_2 (pg/L)	RSD ₂ (%)
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	29297	29212	30003	29425	28993	29651	29430	356	1.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	27703	27274	27295	27612	27324	27690	27483	206	0.75
O ₈ CDF	55883	54272	56856	54922	55577	55345	55476	878	1.6

附表 1-34 实验室 3 生活垃圾焚烧炉渣（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_3 (ng/kg)	标准偏差 S_3 (ng/kg)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.559	0.562	0.583	0.559	0.561	0.590	0.569	0.014	2.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.960	2.951	2.984	3.179	2.928	2.909	2.985	0.098	3.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.777	2.865	2.810	2.819	2.836	2.839	2.824	0.030	1.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.867	2.905	2.939	3.010	2.814	2.922	2.910	0.066	2.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.954	2.881	2.994	2.991	3.002	2.905	2.955	0.051	1.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	9.521	9.517	9.249	9.513	9.708	9.190	9.450	0.19	2.1
O ₈ CDD	59.583	59.803	58.940	58.073	59.619	58.472	59.082	0.70	1.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	2.054	2.018	1.992	1.813	1.962	2.164	2.001	0.12	5.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.798	3.914	3.973	3.736	3.829	3.901	3.859	0.087	2.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	4.386	4.398	4.315	4.183	4.405	4.341	4.338	0.084	1.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	4.311	4.221	4.138	4.287	4.205	4.306	4.245	0.069	1.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	4.112	4.141	4.257	4.061	4.159	4.295	4.171	0.089	2.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.968	3.132	3.015	3.038	3.017	3.014	3.031	0.055	1.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3.876	4.003	4.056	4.039	4.041	4.245	4.043	0.12	2.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	9.124	9.842	9.242	9.068	9.286	9.367	9.322	0.28	3.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.531	3.447	3.411	3.459	3.420	3.426	3.449	0.044	1.3
O ₈ CDF	12.445	13.127	13.356	12.310	13.706	13.514	13.076	0.58	4.4

附表 1-35 实验室 3 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_3 (ng/kg)	标准偏差 S_3 (ng/kg)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	15.253	14.566	14.891	15.264	14.654	14.064	14.782	0.46	3.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	81.794	75.372	79.420	81.964	79.341	75.485	78.896	2.9	3.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	81.230	75.791	80.204	82.208	79.427	77.506	79.394	2.4	3.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	75.693	76.623	79.270	79.491	79.760	77.558	78.066	1.7	2.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	77.804	78.114	80.762	81.178	82.858	79.369	80.014	1.9	2.4

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_3 (ng/kg)	标准偏差 S_3 (ng/kg)	RSD ₃ (%)
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	100.364	93.507	95.700	97.796	97.600	93.994	96.494	2.6	2.7
O ₈ CDD	364.507	344.242	360.339	363.283	374.433	348.628	359.239	11	3.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	18.553	17.925	18.587	20.027	18.921	20.840	19.142	1.1	5.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	80.888	78.213	79.372	83.045	81.602	78.076	80.199	2.0	2.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	81.872	79.386	83.775	85.426	85.472	80.139	82.678	2.6	3.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	82.211	76.697	80.814	84.184	85.064	78.417	81.231	3.3	4.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	81.898	79.605	80.749	80.160	83.729	78.100	80.707	1.9	2.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	77.894	75.822	76.858	80.175	79.509	75.152	77.568	2.0	2.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	78.815	75.984	77.624	79.973	81.098	75.752	78.208	2.2	2.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	88.745	84.678	86.622	93.071	94.258	85.932	88.884	3.9	4.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	75.530	74.355	76.426	76.101	76.693	73.775	75.480	1.2	1.6
O ₈ CDF	174.217	175.832	171.867	180.999	185.720	170.446	176.514	5.8	3.3

附表 1-36 实验室 3 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_3 (ng/kg)	标准偏差 S_3 (ng/kg)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	538	562	570	539	667	533	568	51	8.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3250	3338	3274	3279	3673	3186	3333	174	5.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	3223	3327	3293	3370	3372	3094	3280	107	3.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3215	3316	3223	3221	3315	3100	3232	80	2.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3301	3315	3263	3321	3391	3156	3291	78	2.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	4049	4176	4209	4243	4684	3986	4225	246	5.8
O ₈ CDD	6382	6573	6673	6634	6795	6076	6522	257	3.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	723	719	733	730	798	739	740	29	3.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3345	3491	3460	3497	3709	3324	3471	138	4.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3354	3432	3444	3364	3659	3251	3417	137	4.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2958	3074	3045	3099	2940	2963	3013	68	2.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3245	3297	3274	3220	3126	3141	3217	70	2.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3087	3147	3162	3162	2951	2978	3081	95	3.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3067	3111	3064	3154	2978	3000	3062	66	2.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3231	3260	3366	3233	3651	3174	3319	174	5.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2993	2999	3047	2965	3208	2838	3008	120	4.0
O ₈ CDF	5731	5927	6031	5942	5398	5464	5749	266	4.6

附表 1-37 实验室 3 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_3 (pg/L)	标准偏差 S_3 (pg/L)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	4.616	3.541	3.548	3.712	4.807	3.694	3.986	0.57	14
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	15.834	15.748	15.440	16.221	18.062	14.500	15.968	1.2	7.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	15.703	14.658	14.700	14.669	14.392	14.406	14.755	0.48	3.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17.016	14.626	14.407	14.647	15.092	16.417	15.368	1.1	7.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	15.589	14.468	15.655	15.388	16.153	15.915	15.528	0.58	3.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	14.508	15.241	14.630	16.113	19.094	16.759	16.058	1.7	11
O ₈ CDD	32.714	31.242	29.782	32.824	32.146	42.524	33.539	4.5	14
2,3,7,8-T ₄ CDF	4.536	4.649	4.733	4.010	4.358	4.598	4.481	0.26	5.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	17.589	14.788	14.824	15.740	14.723	14.186	15.308	1.2	8.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	18.519	15.520	16.116	15.797	17.696	14.592	16.373	1.5	8.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	14.315	15.470	14.781	14.403	14.420	14.503	14.649	0.43	3.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	14.463	15.290	14.366	14.786	15.031	14.132	14.678	0.44	3.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	15.316	14.115	14.909	14.739	15.731	14.593	14.901	0.57	3.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	15.002	15.223	16.171	14.451	16.075	14.647	15.262	0.72	4.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	16.179	15.503	14.778	14.164	15.363	15.613	15.267	0.70	4.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	14.488	14.424	15.111	15.769	15.235	14.273	14.883	0.58	3.9
O ₈ CDF	28.836	30.056	31.240	30.106	36.691	32.476	31.568	2.8	8.9

附表 1-38 实验室 3 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_3 (pg/L)	标准偏差 S_3 (pg/L)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	118.7	125.4	119.5	122.0	125.9	125.9	122.9	3.3	2.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	631.9	653.7	620.8	618.7	622.1	622.1	628.2	13	2.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	564.2	599.6	588.0	565.7	606.4	606.4	588.4	19	3.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	670.2	693.5	651.2	674.6	667.1	667.1	670.6	14	2.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	602.7	625.5	610.1	599.5	601.7	601.7	606.9	9.8	1.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	569.4	596.1	572.4	581.6	617.1	617.1	592.3	21	3.6
O ₈ CDD	1143.7	1175.9	1214.5	1136.4	1135.4	1135.4	1156.9	32	2.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	154.6	163.0	154.2	152.7	166.0	166.0	159.4	6.2	3.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	585.1	572.7	586.5	586.1	597.3	597.3	587.5	9.2	1.6

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_3 (pg/L)	标准偏差 S_3 (pg/L)	RSD ₃ (%)
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	678.9	718.8	681.0	706.8	702.6	702.6	698.5	16	2.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	607.9	612.2	592.3	601.3	598.1	598.1	601.7	7.3	1.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	600.8	613.7	605.8	598.8	613.4	613.4	607.7	6.8	1.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	566.7	565.2	567.8	583.6	586.4	586.4	576.0	10	1.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	596.8	635.9	618.8	617.0	650.4	650.4	628.2	21	3.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	588.3	612.8	582.4	565.0	613.5	613.5	595.9	20	3.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	589.0	627.1	617.6	617.6	657.7	657.7	627.8	26	4.2
O ₈ CDF	1135.7	1245.1	1135.8	1145.3	1293.1	1293.1	1208.0	78	6.4

附表 1-39 实验室 3 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_3 (pg/L)	标准偏差 S_3 (pg/L)	RSD ₃ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	7284	7519	7000	7310	7052	6961	7188	219	3.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	38474	37521	40514	42474	38218	40049	39542	1832	4.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	39014	36322	39523	37795	37172	37555	37897	1185	3.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	34497	32639	43687	43732	33676	42399	38438	5350	14
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	40895	38763	41455	41067	39946	40969	40516	993	2.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	36058	38812	40427	41962	35653	40295	38868	2541	6.5
O ₈ CDD	74879	74076	85339	80609	72979	80525	78068	4845	6.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	8897	8491	8930	8993	8570	8959	8807	218	2.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	40640	39210	39520	38552	40341	39169	39572	783	2.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	45098	45300	43054	43207	44394	44283	44223	934	2.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	40926	39472	38240	37111	40508	37692	38992	1553	4.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	40503	39819	39642	39050	41042	40196	40042	697	1.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	38916	38749	40043	39008	39885	39712	39386	558	1.4
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	42671	40474	38150	38275	43748	39120	40406	2349	5.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	41990	41448	40513	41031	41507	41616	41351	513	1.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	43255	44317	43036	44404	41729	42047	43131	1113	2.6
O ₈ CDF	78391	71847	80979	72544	72136	70736	74439	4188	5.6

附表 1-40 实验室 4 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	标准偏差 S_4 (ng/kg)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	标准偏差 S_4 (ng/kg)	RSD ₄ (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.467	0.465	0.553	0.527	0.567	0.486	0.511	0.044	8.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.827	2.917	2.570	2.762	2.950	2.680	2.784	0.14	5.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.988	2.584	2.447	2.627	2.614	2.544	2.634	0.19	7.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.489	2.870	2.982	2.914	3.092	2.803	3.025	0.25	8.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.031	2.467	2.712	2.668	2.835	2.294	2.668	0.26	9.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	8.701	8.199	8.684	8.613	8.445	8.857	8.583	0.23	2.7
O ₈ CDD	60.314	60.175	60.426	60.389	60.216	60.945	60.411	0.28	0.46
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.521	1.441	1.192	1.544	1.561	1.425	1.447	0.14	9.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.844	3.978	3.636	3.818	3.868	3.578	3.787	0.15	4.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.634	3.257	3.368	3.514	3.449	3.487	3.452	0.13	3.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	4.166	3.648	4.098	3.850	3.879	3.820	3.910	0.19	4.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.945	3.805	3.839	3.652	4.024	3.939	3.867	0.13	3.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3.008	3.058	2.783	2.885	3.147	3.185	3.011	0.15	5.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	4.193	3.668	3.576	3.456	3.821	3.434	3.691	0.28	7.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	8.397	8.237	8.302	8.344	8.430	8.646	8.393	0.14	1.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.254	3.238	3.234	3.592	3.676	3.584	3.430	0.21	6.1
O ₈ CDF	13.372	12.511	12.361	12.802	12.520	13.346	12.819	0.44	3.4

附表 1-41 实验室 4 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	标准偏差 S_4 (ng/kg)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	14.405	16.399	14.198	16.152	15.124	16.148	15.404	0.96	6.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	91.569	78.839	75.769	80.208	72.898	79.441	79.787	6.4	8.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	68.972	76.218	71.829	76.194	70.972	78.206	73.732	3.6	4.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	74.217	84.114	77.922	83.105	76.685	85.543	80.264	4.6	5.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	71.243	81.549	74.234	80.201	71.920	81.976	76.854	4.9	6.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	88.020	92.895	93.845	93.729	88.453	94.609	91.925	2.9	3.2
O ₈ CDD	439.275	421.860	454.061	425.947	456.317	430.364	437.971	15	3.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	16.933	17.056	17.215	17.669	17.705	17.331	17.318	0.32	1.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	75.886	82.913	74.985	81.355	74.481	83.414	78.839	4.2	5.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	68.601	78.240	70.222	77.469	69.511	78.627	73.778	4.8	6.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	76.612	83.467	77.004	86.603	79.490	86.266	81.574	4.5	5.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	74.608	80.565	76.547	82.695	76.912	82.622	78.992	3.4	4.3

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	标准偏差 S_4 (ng/kg)	RSD ₄ (%)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	82.908	93.821	83.902	93.100	84.745	92.006	88.414	5.1	5.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	71.158	77.394	73.086	80.082	75.628	79.201	76.092	3.5	4.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	82.602	89.176	85.575	90.661	85.522	92.017	87.592	3.6	4.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	88.463	94.757	87.797	95.312	89.848	96.626	92.134	3.9	4.2
O ₈ CDF	197.410	208.976	202.871	208.840	200.810	212.252	205.193	5.7	2.8

附表 1-42 实验室 4 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	标准偏差 S_4 (ng/kg)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	569	555	553	543	569	548	556	11	1.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3071	3009	3172	3101	3166	3103	3104	61	2.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	3156	3036	3179	3085	3155	3084	3116	56	1.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2988	2924	3049	3004	3037	3001	3001	44	1.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2983	2875	3007	2925	2974	2930	2949	48	1.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3529	3468	3527	3446	3480	3441	3482	38	1.1
O ₈ CDD	5998	6052	5944	6098	6013	6083	6031	58	0.96
2,3,7,8-T ₄ CDF	655	662	647	643	659	662	655	8.0	1.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3259	3197	3274	3194	3269	3190	3231	41	1.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2862	2803	2817	2841	2781	2805	2818	29	1.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3093	3077	3076	3029	3136	3087	3083	34	1.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2993	2993	2960	2934	3025	2972	2980	31	1.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3537	3457	3402	3272	3352	3288	3385	102	3.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2811	2836	2757	2752	2771	2772	2783	33	1.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3114	3109	3102	3051	3115	3148	3107	31	1.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3883	3791	3711	3658	3658	3623	3721	99	2.7
O ₈ CDF	6762	6597	6562	6636	6571	6565	6616	77	1.2

附表 1-43 实验室 4 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_4 (pg/L)	标准偏差 S_4 (pg/L)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.677	4.677	3.129	3.697	3.854	2.863	3.650	0.63	17
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	19.471	19.597	18.657	18.849	11.534	20.689	18.133	3.3	18
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	15.991	18.731	18.206	19.357	17.289	23.509	18.847	2.6	14

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_4 (pg/L)	标准偏差 S_4 (pg/L)	RSD ₄ (%)
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	12.731	20.597	17.203	17.491	14.623	21.517	17.360	3.4	19
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	20.686	19.463	15.657	21.563	14.274	18.171	18.302	2.9	16
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	19.226	19.143	18.611	18.840	17.737	22.929	19.414	1.8	9.3
O ₈ CDD	45.120	45.094	43.043	39.203	38.949	43.526	42.489	2.8	6.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.460	4.497	3.840	3.840	3.677	3.754	3.845	0.35	9.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	21.140	20.566	18.411	23.591	18.337	19.694	20.290	2.0	10
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	17.646	17.817	18.609	25.683	15.760	19.029	19.091	3.4	18
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	19.923	17.043	14.671	22.263	17.086	22.049	18.839	3.1	16
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	16.103	18.580	13.874	21.643	15.906	20.523	17.772	3.0	17
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	20.980	19.969	22.829	24.503	18.017	24.343	21.774	2.6	12
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	19.791	19.717	16.034	20.511	17.534	18.531	18.686	1.7	9.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	21.946	17.891	16.980	18.009	15.209	19.517	18.259	2.3	13
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	19.097	18.297	17.706	18.143	16.237	20.849	18.388	1.5	8.3
O ₈ CDF	47.551	44.694	41.849	43.943	27.729	47.980	42.291	7.5	18

附表 1-44 实验室 4 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_4 (pg/L)	标准偏差 S_4 (pg/L)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	162.3	153.9	147.4	160.8	183.0	186.3	165.6	16	9.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	901.7	913.1	783.2	853.1	858.8	922.5	872.1	52	6.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	932.5	830.8	902.9	694.5	680.2	737.9	796.5	108	14
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	788.2	813.7	891.5	712.6	776.3	728.3	785.1	64	8.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	846.7	834.3	935.3	605.5	654.0	727.1	767.2	126	16
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	852.6	760.2	847.1	471.7	762.8	755.8	741.7	139	19
O ₈ CDD	1510.3	1691.5	1424.0	1055.8	1089.9	1177.2	1324.8	256	19
2,3,7,8-T ₄ CDF	159.0	170.7	166.2	150.6	198.6	184.4	171.6	17	10
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	793.8	850.9	783.2	796.5	802.4	936.4	827.2	58	7.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	811.7	871.9	867.4	938.8	859.6	979.2	888.1	60	6.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	827.3	872.2	894.4	622.7	562.9	668.3	741.3	141	19
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	830.0	875.0	876.3	698.4	635.4	736.3	775.2	100	13
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	849.0	804.9	894.7	676.2	662.7	720.5	768.0	96	12
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	761.8	779.2	858.6	605.8	600.3	793.5	733.2	106	14
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	846.7	771.9	742.8	477.6	649.6	646.5	689.2	129	19

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_4 (pg/L)	标准偏差 S_4 (pg/L)	RSD ₄ (%)
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	756.7	814.2	687.7	436.2	673.0	683.2	675.2	129	19
O ₈ CDF	1559.3	1608.8	1517.9	1219.6	1246.7	1240.5	1398.8	181	13

附表 1-45 实验室 4 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_4 (pg/L)	标准偏差 S_4 (pg/L)	RSD ₄ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	5854	7452	7261	7401	7417	7305	7115	622	8.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	34401	35212	41873	42910	42094	46687	40530	4768	12
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	31769	32243	38207	40178	29153	43097	35775	5501	15
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	31625	37138	38575	42698	38515	42426	38496	4054	11
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	31554	32686	39334	39557	38782	41472	37231	4077	11
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	30744	32890	46734	41831	39820	42938	39160	6154	16
O ₈ CDD	57571	68177	74076	75890	78896	74314	71487	7663	11
2,3,7,8-T ₄ CDF	6697	7523	7302	7371	7105	7974	7329	426	5.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	28649	44898	36248	38954	34256	35948	36492	5359	15
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	32392	45999	36554	42820	38464	35721	38658	4971	13
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	32369	33388	36234	40844	35709	42828	36895	4133	11
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	31576	37412	38441	42958	35865	42462	38119	4261	11
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	32888	36291	45551	44095	42706	42464	40666	4953	12
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	30787	32156	39010	38136	36370	37117	35596	3346	9.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	31019	32743	38633	44303	39822	42480	38167	5286	14
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	30836	36564	43752	40806	40115	42814	39148	4777	12
O ₈ CDF	54845	75346	72621	71123	78488	73678	71017	8316	12

附表 1-46 实验室 5 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_5 (ng/kg)	标准偏差 S_5 (ng/kg)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.569	0.579	0.594	0.539	0.552	0.504	0.556	0.032	5.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3.596	3.376	2.789	3.011	3.035	2.883	3.115	0.31	9.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	3.191	3.157	2.647	2.636	2.668	2.799	2.850	0.26	9.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.502	3.199	2.993	3.045	2.985	2.976	3.117	0.21	6.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.122	3.293	2.944	3.126	2.868	2.823	3.029	0.18	6.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	9.098	9.108	8.871	8.166	8.861	8.404	8.751	0.38	4.4

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_5 (ng/kg)	标准偏差 S_5 (ng/kg)	RSD ₅ (%)
O ₈ CDD	63.781	66.384	64.354	64.291	63.482	63.922	64.369	1.0	1.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.857	1.854	1.814	1.828	1.790	1.716	1.810	0.052	2.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	4.087	3.931	3.654	3.831	3.856	3.740	3.850	0.15	3.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	5.015	4.749	4.227	4.338	4.261	4.433	4.504	0.31	6.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	4.995	4.829	4.085	4.289	4.074	4.020	4.382	0.42	9.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	4.215	4.292	3.935	4.176	4.094	3.897	4.102	0.16	3.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.504	2.728	2.328	2.336	2.114	2.226	2.373	0.22	9.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	4.878	4.654	4.074	4.328	4.318	3.970	4.370	0.34	7.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	9.719	10.535	9.170	8.228	9.936	10.417	9.668	0.86	8.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	4.134	3.870	3.303	3.607	3.308	3.486	3.618	0.33	9.1
O ₈ CDF	12.834	11.591	12.459	13.040	12.855	12.090	12.478	0.55	4.4

附表 1-47 实验室 5 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_5 (ng/kg)	标准偏差 S_5 (ng/kg)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	13.248	14.055	13.939	13.505	14.197	14.377	13.887	0.43	3.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	72.467	76.208	74.435	73.940	75.697	79.026	75.296	2.3	3.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	68.090	71.108	69.698	67.584	69.740	76.115	70.389	3.1	4.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	74.654	78.013	77.096	75.185	77.926	79.704	77.096	1.9	2.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	70.317	73.294	72.107	70.646	74.714	76.702	72.963	2.5	3.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	85.898	88.667	89.289	86.015	89.722	94.494	89.014	3.1	3.5
O ₈ CDD	331.803	304.477	310.498	307.942	320.868	360.980	322.761	21	6.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	16.659	17.217	17.501	16.780	17.054	18.517	17.288	0.67	3.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	72.237	76.044	75.591	73.208	74.934	78.266	75.047	2.1	2.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	75.984	78.228	78.467	75.727	78.952	81.370	78.121	2.1	2.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	72.422	75.923	75.004	74.024	76.215	78.742	75.388	2.1	2.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	70.884	75.091	73.759	71.514	74.210	77.841	73.883	2.5	3.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	73.958	76.837	76.332	74.796	76.009	78.851	76.131	1.7	2.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	74.512	78.493	79.072	75.969	78.453	81.769	78.045	2.5	3.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	74.073	82.632	76.154	75.207	76.996	78.045	77.185	3.0	3.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	66.044	69.756	68.557	68.088	69.213	71.857	68.919	1.9	2.8
O ₈ CDF	181.295	173.351	199.856	184.978	177.314	221.111	189.651	18	9.4

附表 1-48 实验室 5 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_5 (ng/kg)	标准偏差 S_5 (ng/kg)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	535	577	513	562	528	526	540	24	4.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2778	2772	2740	2800	2835	2890	2803	53	1.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2670	2611	2642	2678	2705	2710	2669	38	1.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2813	2831	2720	2861	2838	2956	2837	76	2.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2864	2769	2762	2867	2841	2965	2845	75	2.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3820	3829	3661	3827	3811	3950	3816	92	2.4
O ₈ CDD	5532	6206	6973	5684	6762	6503	6277	580	9.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	679	670	648	682	680	705	677	19	2.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3059	2939	2950	3062	3075	3128	3036	75	2.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3073	2905	2934	3047	3059	3128	3024	86	2.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2730	2650	2664	2736	2750	2790	2720	53	2.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2831	2713	2748	2874	2854	2893	2819	72	2.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2869	2799	2797	2837	2868	2970	2857	64	2.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2980	2855	2838	3002	2969	3021	2944	78	2.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2891	2956	2844	3117	3446	2934	3031	223	7.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2640	2698	2580	2784	2777	2652	2689	81	3.0
O ₈ CDF	5996	5568	6118	5564	5818	5561	5771	246	4.3

附表 1-49 实验室 5 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	标准偏差 S_5 (pg/L)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.918	3.560	3.996	3.773	3.749	3.816	3.802	0.15	4.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	18.826	18.565	19.377	18.710	18.359	17.078	18.486	0.77	4.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	18.708	19.819	19.893	17.120	19.004	19.892	19.073	1.1	5.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	20.938	18.328	17.285	17.618	19.522	17.423	18.519	1.4	7.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	19.782	18.291	17.665	17.821	18.153	17.405	18.186	0.85	4.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	21.061	19.832	18.574	18.374	17.290	19.817	19.158	1.3	7.0
O ₈ CDD	39.247	40.260	38.243	39.466	36.147	39.723	38.848	1.5	3.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	4.133	3.733	4.213	3.929	4.085	3.821	3.986	0.19	4.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	18.525	18.779	18.487	17.687	19.638	17.153	18.378	0.87	4.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	18.574	18.415	18.517	17.838	20.154	18.594	18.682	0.77	4.1

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	标准偏差 S_5 (pg/L)	RSD ₅ (%)
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	19.668	18.182	17.416	18.616	19.674	18.439	18.666	0.88	4.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	19.153	19.857	17.043	17.911	18.612	17.206	18.297	1.1	6.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	18.472	19.587	18.773	18.705	18.871	18.456	18.811	0.41	2.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	18.731	19.988	18.922	18.335	18.221	18.292	18.748	0.67	3.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	20.619	19.798	18.541	19.215	19.686	18.708	19.428	0.77	4.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	19.630	18.729	17.821	18.852	18.824	17.570	18.571	0.76	4.1
O ₈ CDF	36.512	39.179	37.478	38.429	35.368	38.724	37.615	1.5	3.9

附表 1-50 实验室 5 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	标准偏差 S_5 (pg/L)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	153.0	149.9	164.4	152.7	168.4	138.0	154.4	11	7.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	790.3	796.7	798.3	729.3	682.1	719.6	752.7	49	6.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	781.0	745.9	763.1	787.3	705.4	730.3	752.2	31	4.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	721.6	734.5	787.3	730.9	709.9	778.1	743.7	32	4.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	765.4	787.1	808.6	712.2	738.6	726.5	756.4	37	4.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	753.7	760.8	762.6	771.9	802.9	782.3	772.4	18	2.3
O ₈ CDD	1609.0	1706.3	1529.6	1443.2	1527.9	1520.7	1556.1	90	5.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	164.3	166.0	157.7	159.3	157.6	148.7	158.9	6.1	3.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	791.3	789.9	726.7	785.9	761.2	773.1	771.4	25	3.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	817.3	762.0	742.0	736.4	751.2	746.8	759.3	30	3.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	758.5	779.3	809.0	780.3	797.5	769.2	782.3	18	2.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	778.4	859.2	783.0	725.6	706.7	717.4	761.7	57	7.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	718.7	736.9	794.6	707.3	713.3	770.3	740.2	35	4.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	864.5	714.9	797.3	774.0	740.0	763.4	775.7	52	6.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	778.0	704.9	781.5	708.2	852.7	738.7	760.7	56	7.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	897.5	885.8	776.6	781.3	743.9	787.6	812.1	64	7.8
O ₈ CDF	1690.8	1594.8	1548.3	1555.6	1502.7	1584.6	1579.5	63	4.0

附表 1-51 实验室 5 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	标准偏差 S_5 (pg/L)	RSD ₅ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6582	7067	6489	6203	6130	7202	6612	441	6.7

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	标准偏差 S_5 (pg/L)	RSD ₅ (%)
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	30470	37400	34097	34078	32805	37966	34469	2824	8.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	37062	36801	34641	32326	31581	31408	33970	2569	7.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	36014	31517	32856	31803	33337	34692	33370	1726	5.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	34529	37675	30605	32542	33975	35679	34168	2453	7.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	33086	32294	39413	35819	32575	31969	34193	2908	8.5
O ₈ CDD	70039	71309	65433	67142	64463	64464	67142	2933	4.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	7152	7005	7106	7410	6612	7015	7050	260	3.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	34678	36370	30141	32434	31433	32682	32956	2246	6.8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	37107	34669	36153	32479	33651	31504	34261	2145	6.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	34676	34522	30221	32706	38963	35587	34446	2920	8.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	33865	38677	34319	32565	33199	32927	34259	2256	6.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	34868	34392	32870	36170	36425	31850	34429	1805	5.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	32872	34490	36791	35355	34996	30043	34091	2355	6.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	35769	33416	32282	33716	31309	35363	33643	1722	5.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	31977	35031	35339	40152	34779	38666	35991	2946	8.2
O ₈ CDF	69546	64198	63903	64064	69073	62333	65520	3016	4.6

附表 1-52 实验室 6 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	标准偏差 S_6 (ng/kg)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.543	0.474	0.480	0.625	0.583	0.457	0.527	0.068	13
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.861	2.563	2.587	3.247	3.143	2.696	2.850	0.29	10
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.713	2.827	2.658	2.919	3.430	2.641	2.865	0.30	10
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.007	2.742	2.944	3.120	3.609	2.569	2.999	0.36	12
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.060	2.658	2.718	3.189	3.084	3.012	2.954	0.21	7.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	8.976	8.155	8.039	8.623	8.883	8.213	8.482	0.40	4.7
O ₈ CDD	57.301	52.363	52.997	55.984	54.506	56.696	54.975	2.0	3.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.508	1.362	1.499	1.576	1.611	1.537	1.516	0.086	5.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.710	3.401	3.644	4.239	3.890	3.586	3.745	0.29	7.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.798	3.453	3.595	4.096	4.592	3.725	3.877	0.41	11
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3.713	3.500	3.851	4.569	4.681	3.794	4.018	0.49	12
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	4.354	3.724	3.739	4.816	4.691	3.951	4.213	0.48	11
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3.197	2.712	3.023	3.238	3.800	2.889	3.143	0.38	12

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	标准偏差 S_6 (ng/kg)	RSD ₆ (%)
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3.776	3.409	3.570	4.071	3.777	3.581	3.697	0.23	6.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	7.991	7.277	7.758	10.171	8.402	8.227	8.304	1.0	12
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.635	3.422	3.404	3.823	3.974	3.064	3.554	0.33	9.2
O ₈ CDF	11.666	10.650	10.771	12.463	12.533	11.239	11.554	0.82	7.1

附表 1-53 实验室 6 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	标准偏差 S_6 (ng/kg)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	14.042	14.586	13.573	14.751	16.066	15.835	14.809	0.98	6.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	83.816	84.255	87.053	86.071	96.848	85.693	87.289	4.8	5.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	75.549	78.985	79.569	78.201	88.617	82.805	80.621	4.6	5.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	80.832	85.219	77.316	79.454	88.116	82.384	82.220	3.9	4.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	79.498	87.208	88.805	85.011	96.756	86.263	87.257	5.6	6.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	117.058	107.536	99.639	103.669	106.222	103.273	106.233	6.0	5.6
O ₈ CDD	379.241	417.277	359.875	453.052	376.435	370.348	392.705	35	9.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	19.479	22.955	20.340	21.721	22.348	22.662	21.584	1.4	6.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	78.249	87.105	80.767	82.658	97.431	85.751	85.327	6.8	7.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	82.291	85.141	82.809	83.555	90.680	84.596	84.845	3.1	3.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	79.815	86.286	86.037	84.517	94.813	90.856	87.054	5.2	6.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	82.872	89.019	81.587	84.816	93.091	86.051	86.239	4.2	4.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	80.227	80.814	84.140	82.109	94.523	87.650	84.911	5.4	6.4
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	85.436	87.002	84.938	84.036	91.660	86.250	86.554	2.7	3.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	98.036	99.364	96.550	97.641	103.676	99.624	99.149	2.5	2.5
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	101.304	89.077	86.312	85.361	94.415	86.788	90.543	6.2	6.8
O ₈ CDF	157.684	177.462	179.061	185.019	178.442	191.254	178.154	11	6.3

附表 1-54 实验室 6 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	标准偏差 S_6 (ng/kg)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	529	513	569	586	521	557	546	29	5.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2553	2662	2736	2490	2711	2630	2630	94	3.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2996	2917	2736	2997	2633	2822	2850	147	5.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2813	2717	2696	2997	2726	2823	2795	112	4.0

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	标准偏差 S_6 (ng/kg)	RSD ₆ (%)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2890	2981	2777	2640	2765	2860	2819	118	4.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3569	3494	3206	3246	3323	3171	3335	162	4.9
O ₈ CDD	5769	5954	5874	5792	6112	5732	5872	142	2.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	657	667	658	643	674	656	659	11	1.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2799	2836	2894	2781	2836	2773	2820	45	1.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2718	2858	2717	2677	2772	2643	2731	76	2.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3059	2944	3135	2843	2715	2876	2929	152	5.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2911	2898	2789	3095	2769	2928	2898	117	4.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2986	2883	2927	2716	2813	2933	2876	98	3.4
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2794	2885	2927	2645	2815	2973	2840	117	4.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2808	2838	2866	2749	2859	2806	2821	43	1.5
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2615	2646	2656	2571	2776	2626	2648	69	2.6
O ₈ CDF	5298	5308	5478	5343	5317	5280	5337	72	1.3

附表 1-55 实验室 6 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	标准偏差 S_6 (pg/L)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.556	3.210	3.369	3.401	3.608	3.229	3.396	0.16	4.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	15.687	17.338	14.603	15.795	18.201	16.097	16.287	1.3	7.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	16.085	15.796	16.639	15.662	14.893	16.072	15.858	0.58	3.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17.221	16.291	15.332	14.807	16.224	15.371	15.874	0.87	5.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	18.203	19.371	17.228	17.035	18.472	17.581	17.982	0.88	4.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	17.226	19.031	17.561	17.305	18.702	16.885	17.785	0.87	4.9
O ₈ CDD	35.609	37.258	35.623	36.771	35.895	37.337	36.416	0.80	2.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.457	3.556	3.782	3.634	3.721	3.460	3.602	0.13	3.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	20.443	16.854	16.925	18.459	16.784	18.221	17.948	1.4	7.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	16.443	15.227	18.368	15.891	18.236	17.469	16.939	1.3	7.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	15.662	14.289	17.318	15.642	15.018	18.001	15.988	1.4	8.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	14.228	15.081	13.889	15.380	16.610	14.372	14.927	0.99	6.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	14.652	17.064	14.771	15.420	14.651	13.729	15.048	1.1	7.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	17.221	16.659	17.072	16.338	14.862	17.008	16.527	0.88	5.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	18.045	19.016	18.552	18.761	17.940	19.329	18.607	0.54	2.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	17.228	20.104	17.992	18.863	17.647	17.201	18.173	1.1	6.2

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	标准偏差 S_6 (pg/L)	RSD ₆ (%)
O ₈ CDF	33.218	35.671	38.702	34.654	33.771	36.078	35.349	2.0	5.6

附表 1-56 实验室 6 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	标准偏差 S_6 (pg/L)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	142.3	139.8	145.2	135.3	141.5	128.7	138.8	5.9	4.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	695.5	701.2	722.5	687.3	716.3	702.9	704.3	13	1.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	677.5	690.6	682.7	700.8	716.4	692.5	693.4	14	2.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	710.2	700.3	692.5	688.7	710.2	722.5	704.1	13	1.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	654.9	688.2	643.1	711.3	686.3	680.2	677.3	25	3.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	706.1	722.4	700.6	680.5	713.2	720.5	707.2	16	2.2
O ₈ CDD	1440.2	1583.5	1384.9	1300.6	1512.6	1589.3	1468.5	115	7.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	152.7	150.6	149.6	155.8	151.2	148.9	151.5	2.5	1.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	730.2	718.9	739.2	760.8	721.5	753.0	737.3	17	2.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	810.2	768.4	750.9	744.5	760.3	733.9	761.4	27	3.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	730.8	755.3	720.5	744.6	735.8	730.2	736.2	12	1.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	699.2	710.8	730.1	719.4	700.5	689.2	708.2	15	2.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	702.8	711.5	733.2	728.9	715.3	706.7	716.4	12	1.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	761.2	724.9	733.6	738.1	759.2	701.3	736.4	22	3.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	688.5	691.4	720.3	711.2	701.5	700.9	702.3	12	1.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	710.3	736.2	708.9	710.2	753.6	722.5	723.6	18	2.5
O ₈ CDF	1302.5	1472.6	1364.8	1355.7	1402.5	1431.2	1388.2	60	4.3

附表 1-57 实验室 6 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品精密度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	标准偏差 S_6 (pg/L)	RSD ₆ (%)
	1	2	3	4	5	6			
2,3,7,8-T ₄ CDD	6801	6799	6970	7022	6735	6910	6873	112	1.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	33102	32189	34279	33708	35220	33690	33698	1028	3.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	32890	33571	35011	34707	35749	33832	34293	1050	3.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35801	34889	33647	34102	33631	35011	34514	865	2.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35110	37228	35791	38710	35690	34219	36125	1604	4.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34101	33080	32810	33698	35010	33538	33706	785	2.3
O ₈ CDD	75220	73010	69025	74102	72068	73220	72774	2124	2.9

化合物简称	测定结果 (pg/L)						平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	标准偏差 S_6 (pg/L)	RSD ₆ (%)
2,3,7,8-T ₄ CDF	7311	7028	6889	7310	6922	6790	7042	222	3.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	38301	34771	33902	35016	37621	37110	36120	1786	4.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	35501	34782	33419	36201	35926	33159	34831	1290	3.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	37112	34370	35102	33557	34010	35089	34873	1252	3.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	34017	33651	35218	33675	35729	33658	34325	915	2.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35617	33089	34881	32879	33805	35019	34215	1120	3.3
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	35801	37990	36015	34762	37990	37579	36690	1352	3.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	33010	32781	34088	34719	33698	34015	33719	722	2.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	34671	35572	36010	33089	34695	33108	34524	1218	3.5
O ₈ CDF	65010	62338	67169	63680	65001	63227	64404	1706	2.6

1.5 方法正确度测试数据

6 家实验室分别对固体废物和固体废物浸出液验证样品进行测试, 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, 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, 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、加标量实测值相对误差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 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_i (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_1 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_1 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.537	0.509	0.473	0.592	0.583	0.525	0.537	0.50	0.033	0.80	101
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.405	2.430	2.557	2.579	2.553	2.512	2.506	2.5	0.187	7.2	92.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.624	2.569	2.452	2.669	2.592	2.525	2.572	2.5	0.237	6.6	93.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.657	2.625	2.583	2.597	2.757	2.591	2.635	2.5	0.315	7.2	92.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.427	2.624	2.490	2.610	2.764	2.651	2.594	2.5	0.254	6.4	93.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	7.367	7.558	7.869	7.909	7.902	7.569	7.696	2.5	4.947	10	110
O ₈ CDD	51.056	49.977	53.484	54.843	55.175	53.466	53.000	5.0	48.615	12	87.7
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.422	1.320	1.249	1.588	1.595	1.491	1.444	0.50	0.935	1.8	102
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.047	2.985	2.982	3.171	3.233	3.123	3.090	2.5	0.892	12	87.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.055	3.115	3.257	3.302	3.529	3.091	3.225	2.5	0.941	8.6	91.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3.727	3.452	3.669	3.817	4.010	3.643	3.720	2.5	1.263	1.7	98.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.452	3.391	3.573	3.647	3.625	3.518	3.534	2.5	1.095	2.4	97.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3.532	3.509	3.624	3.731	3.814	3.508	3.620	2.5	1.080	1.6	102
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2.760	2.743	2.794	2.947	2.972	2.820	2.839	2.5	0.129	8.4	108
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	7.145	6.911	7.238	7.590	7.694	7.104	7.280	2.5	4.540	9.6	110
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.164	3.240	3.279	3.323	3.431	3.198	3.273	2.5	0.805	1.3	98.7
O ₈ CDF	10.415	10.706	10.970	11.761	12.067	11.477	11.233	5.0	6.090	2.9	103

附表 1-59 实验室 1 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_1 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_1 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_1 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_1 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	17.683	13.733	14.828	14.513	14.844	17.629	15.538	16	0.096	3.5	96.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	77.537	57.733	66.270	61.024	66.437	80.244	68.208	80	0.592	15	84.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	88.049	70.737	80.399	74.565	78.281	80.821	78.809	80	0.715	2.4	97.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	86.419	67.436	77.114	73.325	75.588	81.775	76.943	80	1.543	5.8	94.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	92.841	64.741	76.266	70.860	75.889	81.919	77.086	80	1.241	5.2	94.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	101.846	80.494	85.359	86.140	88.320	96.580	89.790	80	13.783	5.0	95.0
O ₈ CDD	477.975	339.421	363.257	371.798	354.670	353.839	376.827	160	208.447	5.2	105
2,3,7,8-T ₄ CDF	20.802	15.707	16.006	16.820	17.484	20.430	17.875	16	2.673	5.0	95.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	82.417	65.181	66.855	67.261	70.022	76.951	71.448	80	2.265	14	86.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	83.208	65.678	70.370	69.336	74.633	77.595	73.470	80	2.081	11	89.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	85.666	71.205	76.222	73.289	78.210	83.477	78.012	80	3.506	6.9	93.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	91.788	73.652	77.181	78.171	81.614	80.920	80.554	80	2.224	2.1	97.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	83.846	70.396	76.298	73.004	79.424	86.913	78.314	80	2.810	5.6	94.4
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	79.863	67.536	72.525	69.548	77.166	84.230	75.145	80	0.932	7.2	92.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	93.670	82.286	86.425	85.395	86.421	86.429	86.771	80	9.957	4.0	96.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	88.045	74.528	81.957	75.554	85.377	87.671	82.189	80	2.574	0.48	99.5
O ₈ CDF	250.255	178.911	204.116	190.270	207.626	217.213	208.065	160	37.486	6.6	107

附表 1-60 实验室 1 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_i (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_1 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_1 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	581	558	543	554	580	487	551	640	11	16	84.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2803	2519	2966	2356	2709	2759	2685	3200	24	17	83.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2895	2912	2460	2518	3092	3108	2831	3200	19	12	87.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2715	2757	2905	2833	2970	2991	2862	3200	101	14	86.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2922	3033	2180	2599	2918	3170	2804	3200	82	15	85.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3917	4080	3508	3622	4329	3720	3863	3200	1059	12	87.6
O ₈ CDD	6041	6555	6576	5856	7621	6614	6544	6400	1006	13	86.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	748	663	598	644	714	734	683	640	127	13	86.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3065	2834	2965	3023	2728	2702	2886	3200	117	13	86.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2916	2662	2984	2937	2848	2702	2841	3200	144	16	84.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2608	2648	2828	2962	2851	2979	2813	3200	91	15	85.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2789	2759	2915	2548	2913	2804	2788	3200	101	16	84.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2677	2746	2798	3144	2998	2798	2860	3200	88	13	86.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2714	2713	2508	2588	2916	2756	2699	3200	5	16	84.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2617	2968	2489	2666	3480	3112	2889	3200	168	15	85.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2708	2966	2618	2461	3165	3083	2833	3200	27	12	87.7
O ₈ CDF	5946	5469	5843	5220	5486	5181	5524	6400	43	14	85.6

附表 1-61 实验室 1 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_i (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_i (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_i (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_i (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.143	3.590	3.847	3.111	3.356	3.647	3.449	4.0	ND	14	86.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	18.767	15.300	14.753	17.276	17.695	16.678	16.745	20	ND	16	83.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	17.292	15.230	18.450	15.694	18.760	18.538	17.327	20	ND	13	86.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17.157	16.915	15.641	14.131	15.105	18.406	16.226	20	ND	19	81.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	16.162	14.796	18.567	15.389	17.612	15.549	16.346	20	ND	18	81.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	18.953	15.519	16.494	18.971	17.859	17.502	17.550	20	ND	12	87.8
O ₈ CDD	28.371	31.869	34.125	29.762	34.177	34.797	32.184	40	ND	20	80.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.668	4.211	3.623	4.029	4.228	3.564	3.887	4.0	ND	2.8	97.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	15.455	17.151	17.245	15.815	17.880	14.196	16.290	20	ND	19	81.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	17.642	18.641	18.975	18.789	14.900	18.539	17.914	20	ND	10	89.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	16.320	14.801	18.580	16.895	14.749	17.587	16.489	20	ND	18	82.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	15.131	16.830	16.513	14.699	14.958	16.806	15.823	20	ND	21	79.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	16.562	18.901	17.381	18.725	16.418	15.287	17.212	20	ND	14	86.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	18.362	18.907	17.559	15.197	18.223	16.548	17.466	20	ND	13	87.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	15.279	16.447	14.653	15.932	17.516	14.323	15.692	20	ND	22	78.5
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	15.253	17.207	14.393	16.175	17.929	18.525	16.580	20	ND	17	82.9
O ₈ CDF	29.762	29.842	36.718	31.255	34.786	34.819	32.864	40	ND	18	82.2

附表 1-62 实验室 1 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_i (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_i (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_i (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_i (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	131.1	136.1	123.1	128.4	113.1	140.2	128.7	160	ND	20	80.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	599.0	614.6	702.7	715.6	711.4	607.3	658.4	800	ND	18	82.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	741.5	755.3	643.6	655.5	708.4	664.3	694.8	800	ND	13	86.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	721.6	727.2	590.5	678.8	602.6	653.5	662.4	800	ND	17	82.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	727.3	709.5	642.1	634.8	577.1	610.1	650.2	800	ND	19	81.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	740.0	760.7	663.3	676.8	624.1	633.2	683.0	800	ND	15	85.4
O ₈ CDD	1743.9	1607.2	1590.1	1760.1	1723.8	1560.1	1664.2	1600	ND	4.0	104
2,3,7,8-T ₄ CDF	122.0	126.5	117.8	119.6	117.2	118.2	120.2	160	ND	25	75.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	648.4	669.4	592.8	618.6	647.2	576.7	625.5	800	ND	22	78.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	631.1	646.6	618.8	688.3	628.1	562.6	629.3	800	ND	21	78.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	643.8	658.2	676.5	719.8	642.2	576.1	652.8	800	ND	18	81.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	646.0	675.7	684.5	622.4	704.9	610.8	657.4	800	ND	18	82.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	665.8	689.2	615.7	688.5	709.5	629.9	666.4	800	ND	17	83.3
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	631.0	656.4	623.6	560.1	605.4	589.9	611.1	800	ND	24	76.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	711.7	728.5	603.6	629.5	601.4	675.1	658.3	800	ND	18	82.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	622.9	649.5	657.7	656.6	667.7	711.7	661.0	800	ND	17	82.6
O ₈ CDF	1522.2	1576.7	1435.1	1355.2	1327.7	1379.5	1432.7	1600	ND	10	89.5

附表 1-63 实验室 1 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_1 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_1 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_1 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_1 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6979	7174	6152	5515	6003	6158	6330	7273	ND	13	87.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	26061	25570	31504	29016	27867	29993	28335	36364	ND	22	77.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	35015	29742	28002	27199	28710	31720	30065	36364	ND	17	82.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	31937	31768	28705	30031	25674	27864	29330	36364	ND	19	80.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	33351	29809	27340	29305	31881	30148	30306	36364	ND	17	83.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34627	33046	30332	25786	29668	30438	30650	36364	ND	16	84.3
O ₈ CDD	77847	82139	69044	72304	70992	65635	72994	72727	ND	0.37	100
2,3,7,8-T ₄ CDF	6120	5997	5512	6023	6266	5636	5926	7273	ND	19	81.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	28391	22942	24669	27486	25922	28806	26369	36364	ND	27	72.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	23591	29687	30285	25471	27450	26369	27142	36364	ND	25	74.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	30091	24257	27028	29833	25452	28035	27449	36364	ND	25	75.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	31378	26184	29188	32201	25558	30493	29167	36364	ND	20	80.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	30274	25230	28680	25657	28684	27752	27713	36364	ND	24	76.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	32432	27992	28854	27442	27299	27503	28587	36364	ND	21	78.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	35898	32219	35167	29643	29795	28961	31947	36364	ND	12	87.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	32546	28790	26147	32261	28547	28945	29539	36364	ND	19	81.2
O ₈ CDF	78503	77045	69200	61246	65141	68561	69949	72727	ND	3.8	96.2

附表 1-64 实验室 2 生活垃圾焚烧炉渣（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_2 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_2 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_2 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_2 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.498	0.542	0.438	0.437	0.486	0.532	0.489	0.50	0.056	13	86.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.505	2.433	2.330	2.282	2.579	2.403	2.422	2.5	0.325	16	83.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.281	2.397	2.281	2.537	2.287	2.407	2.365	2.5	0.277	16	83.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.456	2.674	2.463	2.565	2.388	2.397	2.491	2.5	0.346	14	85.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.319	2.659	2.516	2.511	2.359	2.435	2.467	2.5	0.424	18	81.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	6.610	6.096	6.482	6.332	6.414	6.653	6.431	2.5	4.365	17	82.6
O ₈ CDD	46.721	42.359	45.278	45.144	45.274	47.899	45.446	5.0	41.272	17	83.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.252	1.233	1.171	1.266	1.192	1.268	1.230	0.50	0.815	17	83.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2.900	2.919	3.258	3.060	3.201	3.368	3.118	2.5	0.854	9.4	90.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.361	3.320	3.353	3.190	3.578	3.517	3.387	2.5	1.003	4.6	95.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3.368	3.251	3.166	3.323	3.504	3.463	3.346	2.5	1.062	8.6	91.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.448	3.200	3.379	3.347	3.510	3.544	3.405	2.5	1.207	12	87.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.465	2.495	2.600	2.469	2.614	2.627	2.545	2.5	0.207	6.5	93.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3.297	2.958	3.256	3.039	3.176	3.187	3.152	2.5	0.947	12	88.2
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	6.373	6.117	6.471	6.222	6.410	6.677	6.378	2.5	4.169	12	88.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2.833	2.668	2.712	2.908	2.818	2.650	2.765	2.5	0.671	16	83.8
O ₈ CDF	8.735	8.284	8.236	8.626	8.673	8.626	8.530	5.0	4.392	17	82.8

附表 1-65 实验室 2 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_2 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_2 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_2 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_2 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	15.483	15.674	15.998	14.471	14.157	14.646	15.072	16	0.087	6.3	93.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	79.198	78.369	81.403	74.273	72.073	76.514	76.972	80	0.228	4.1	95.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	78.056	76.620	74.358	74.509	72.129	71.684	74.559	80	0.173	7.0	93.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	80.091	78.412	77.991	74.478	71.167	75.124	76.211	80	0.550	5.4	94.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	78.559	75.568	75.690	73.579	72.033	73.946	74.896	80	0.284	6.7	93.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	91.017	91.904	89.299	87.835	86.941	84.478	88.579	80	9.621	1.3	98.7
O ₈ CDD	291.188	286.398	276.681	286.286	304.066	267.858	285.413	160	124.893	0.33	100
2,3,7,8-T ₄ CDF	19.158	18.407	19.269	16.915	19.106	17.666	18.420	16	1.660	4.8	105
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	81.738	81.753	82.675	78.781	75.378	76.892	79.536	80	1.253	2.1	97.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	86.122	83.087	85.814	80.153	76.500	79.462	81.856	80	1.509	0.43	100
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	82.888	82.546	82.575	80.210	77.098	76.021	80.223	80	2.099	2.3	97.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	84.004	85.677	82.692	82.421	77.870	82.265	82.488	80	1.410	1.3	101
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	78.000	79.696	78.174	76.873	73.983	73.610	76.723	80	0.303	4.5	95.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	79.285	81.322	79.309	77.008	74.877	76.594	78.066	80	1.490	4.3	95.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	86.235	86.001	83.870	82.018	80.925	81.342	83.399	80	6.552	3.9	96.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	77.483	77.457	76.341	74.975	70.622	74.631	75.252	80	1.238	7.5	92.5
O ₈ CDF	166.411	150.540	156.458	165.809	165.236	163.314	161.295	160	20.583	12	87.9

附表 1-66 实验室 2 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_2 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_2 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_2 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_2 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	518	539	532	505	603	571	545	640	14	17	83.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2947	2892	2908	2971	3526	2979	3037	3200	45	6.5	93.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2914	2750	2835	2998	3482	2857	2973	3200	32	8.1	91.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2872	2635	2922	2964	3402	2892	2948	3200	123	12	88.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2665	2862	2803	2849	3341	2672	2865	3200	90	13	86.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3198	3882	3247	3153	3703	3775	3493	3200	766	15	85.2
O ₈ CDD	5908	5623	6587	6670	6335	6006	6188	6400	710	14	85.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	665	617	650	696	781	662	679	640	118	12	87.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2935	2839	2900	3027	3484	3078	3044	3200	147	9.5	90.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2865	2719	2835	2931	3373	3014	2956	3200	188	14	86.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2755	2687	2719	2941	3288	2839	2872	3200	110	14	86.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2951	2826	2883	3008	3505	2946	3020	3200	121	9.4	90.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2863	2610	2857	2903	3352	2604	2865	3200	15	11	89.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2859	2738	2876	3006	3371	2807	2943	3200	108	11	88.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3056	2804	3082	3037	3522	2891	3065	3200	176	10	90.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2794	2611	2840	2825	3239	2703	2835	3200	41	13	87.3
O ₈ CDF	5360	5927	5163	5967	5571	5528	5586	6400	60	14	86.3

附表 1-67 实验室 2 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果（pg/L）						加标样品测试平均值 \bar{y}_2 （pg/L）	加标量 μ （pg/L）	未加标样品测试平均值 \bar{x}_2 （pg/L）	加标量实测值相对误差 RE_2 （%）	加标回收率平均值 \bar{P}_2 （%）
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.356	3.240	3.506	3.660	3.422	3.116	3.383	4.0	ND	15	84.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	15.986	15.374	15.048	15.762	15.056	16.132	15.560	20	ND	22	77.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	15.164	15.828	15.286	15.876	16.000	16.318	15.745	20	ND	21	78.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17.124	17.148	15.876	16.240	15.864	16.274	16.421	20	ND	18	82.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	16.824	16.940	15.318	15.974	15.254	15.010	15.887	20	ND	21	79.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	16.508	16.314	15.902	16.386	17.156	16.008	16.379	20	ND	18	81.9
O ₈ CDD	34.520	31.218	32.092	31.342	34.148	33.198	32.753	40	ND	18	81.9
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.060	3.056	3.350	3.324	3.098	3.248	3.189	4.0	ND	20	79.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	15.954	15.020	15.740	16.002	16.048	16.142	15.818	20	ND	21	79.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	15.312	15.210	14.700	15.660	15.336	15.312	15.255	20	ND	24	76.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	15.132	15.196	15.210	15.356	15.118	14.892	15.151	20	ND	24	75.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	16.092	15.558	15.794	15.456	16.534	16.928	16.060	20	ND	20	80.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	15.570	15.106	15.128	15.386	15.448	15.378	15.336	20	ND	23	76.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	14.872	15.482	15.182	15.448	15.056	15.112	15.192	20	ND	24	76.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	15.202	15.820	15.400	16.160	15.408	15.272	15.544	20	ND	22	77.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	15.378	15.042	15.158	15.834	15.004	15.418	15.306	20	ND	23	76.5
O ₈ CDF	30.306	30.712	30.166	31.226	30.884	30.076	30.562	40	ND	24	76.4

附表 1-68 实验室 2 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_2 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_2 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_2 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_2 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	150.8	160.3	155.3	156.7	154.7	149.9	154.6	160	ND	3.4	96.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	776.7	792.4	813.8	804.4	848.4	863.3	816.5	800	ND	2.1	102
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	793.7	797.4	773.1	795.6	817.2	787.1	794.0	800	ND	0.75	99.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	865.1	871.2	858.5	870.3	858.6	841.3	860.8	800	ND	7.6	108
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	806.9	781.4	809.2	796.0	793.9	805.5	798.8	800	ND	0.15	99.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	843.3	833.8	828.5	848.9	837.1	830.9	837.1	800	ND	4.6	105
O ₈ CDD	1624.2	1639.2	1629.5	1629.4	1660.1	1621.2	1633.9	1600	ND	2.1	102
2,3,7,8-T ₄ CDF	156.5	152.3	153.0	156.1	158.6	157.0	155.6	160	ND	2.8	97.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	787.6	808.7	786.1	779.5	782.1	794.2	789.7	800	ND	1.3	98.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	781.4	791.2	791.9	766.9	775.4	821.2	788.0	800	ND	1.5	98.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	769.6	800.4	767.7	821.7	810.4	776.4	791.0	800	ND	1.1	98.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	816.9	793.1	805.4	803.5	833.1	839.5	815.3	800	ND	1.9	102
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	797.9	784.0	766.4	816.0	805.8	767.6	789.6	800	ND	1.3	98.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	748.6	743.9	768.1	740.7	775.3	766.3	757.2	800	ND	5.3	94.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	794.8	794.5	797.2	796.9	803.1	792.3	796.5	800	ND	0.44	99.6
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	759.3	770.3	764.8	748.3	756.6	752.8	758.7	800	ND	5.2	94.8
O ₈ CDF	1462.1	1445.8	1443.2	1473.7	1474.9	1468.9	1461.4	1600	ND	8.7	91.3

附表 1-69 实验室 2 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_2 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_2 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_2 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_2 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	5520	5268	5509	5308	5376	5417	5400	7273	ND	26	74.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	27655	28426	27943	27689	28841	27687	28040	36364	ND	23	77.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	28456	28075	28021	28872	28943	28640	28501	36364	ND	22	78.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	28598	27574	26643	27568	27252	25981	27269	36364	ND	25	75.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	29068	29150	28801	29151	29412	27425	28835	36364	ND	21	79.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	27329	27790	28021	27912	27657	27504	27702	36364	ND	24	76.2
O ₈ CDD	57753	54561	57475	55535	57194	54726	56207	72727	ND	23	77.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	5461	5493	5629	5522	5446	5568	5520	7273	ND	24	75.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	29745	29690	30259	28624	29452	29150	29487	36364	ND	19	81.1
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	27832	27711	28069	27447	27940	27732	27789	36364	ND	24	76.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	27335	27612	27421	27392	28526	27783	27678	36364	ND	24	76.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	29559	28756	29303	27861	27793	27877	28525	36364	ND	22	78.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	27954	27771	27297	27770	28704	27921	27903	36364	ND	23	76.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	28213	28690	28435	28037	28095	27528	28166	36364	ND	23	77.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	29297	29212	30003	29425	28993	29651	29430	36364	ND	19	80.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	27703	27274	27295	27612	27324	27690	27483	36364	ND	24	75.6
O ₈ CDF	55883	54272	56856	54922	55577	55345	55476	72727	ND	24	76.3

附表 1-70 实验室 3 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_3 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_3 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_3 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_3 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.559	0.562	0.583	0.559	0.561	0.590	0.569	0.50	0.101	6.4	93.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.960	2.951	2.984	3.179	2.928	2.909	2.985	2.5	0.312	6.9	107
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.777	2.865	2.810	2.819	2.836	2.839	2.824	2.5	0.310	0.56	101
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2.867	2.905	2.939	3.010	2.814	2.922	2.910	2.5	0.425	0.60	99.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2.954	2.881	2.994	2.991	3.002	2.905	2.955	2.5	0.381	3.0	103
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	9.521	9.517	9.249	9.513	9.708	9.190	9.450	2.5	7.382	17	82.7
O ₈ CDD	59.583	59.803	58.940	58.073	59.619	58.472	59.082	5.0	54.765	14	86.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	2.054	2.018	1.992	1.813	1.962	2.164	2.001	0.50	1.481	4.0	104
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.798	3.914	3.973	3.736	3.829	3.901	3.859	2.5	1.440	3.2	96.8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	4.386	4.398	4.315	4.183	4.405	4.341	4.338	2.5	1.818	0.80	101
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	4.311	4.221	4.138	4.287	4.205	4.306	4.245	2.5	1.805	2.4	97.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	4.112	4.141	4.257	4.061	4.159	4.295	4.171	2.5	1.723	2.1	97.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.968	3.132	3.015	3.038	3.017	3.014	3.031	2.5	0.161	15	115
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3.876	4.003	4.056	4.039	4.041	4.245	4.043	2.5	1.718	7.0	93.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	9.124	9.842	9.242	9.068	9.286	9.367	9.322	2.5	7.130	12	87.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.531	3.447	3.411	3.459	3.420	3.426	3.449	2.5	1.095	5.8	94.2
O ₈ CDF	12.445	13.127	13.356	12.310	13.706	13.514	13.076	5.0	8.733	13	86.9

附表 1-71 实验室 3 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_3 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_3 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_3 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_3 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	15.253	14.566	14.891	15.264	14.654	14.064	14.782	16	0.099	8.2	91.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	81.794	75.372	79.420	81.964	79.341	75.485	78.896	80	0.399	1.9	98.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	81.230	75.791	80.204	82.208	79.427	77.506	79.394	80	0.243	1.1	98.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	75.693	76.623	79.270	79.491	79.760	77.558	78.066	80	0.879	3.5	96.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	77.804	78.114	80.762	81.178	82.858	79.369	80.014	80	0.450	0.55	99.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	100.364	93.507	95.700	97.796	97.600	93.994	96.494	80	17.898	1.8	98.2
O ₈ CDD	364.507	344.242	360.339	363.283	374.433	348.628	359.239	160	219.136	12	87.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	18.553	17.925	18.587	20.027	18.921	20.840	19.142	16	2.405	4.6	105
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	80.888	78.213	79.372	83.045	81.602	78.076	80.199	80	1.653	1.8	98.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	81.872	79.386	83.775	85.426	85.472	80.139	82.678	80	2.106	0.72	101
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	82.211	76.697	80.814	84.184	85.064	78.417	81.231	80	2.976	2.2	97.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	81.898	79.605	80.749	80.160	83.729	78.100	80.707	80	1.959	1.6	98.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	77.894	75.822	76.858	80.175	79.509	75.152	77.568	80	2.185	5.8	94.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	78.815	75.984	77.624	79.973	81.098	75.752	78.208	80	0.317	2.6	97.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	88.745	84.678	86.622	93.071	94.258	85.932	88.884	80	9.698	1.0	99.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	75.530	74.355	76.426	76.101	76.693	73.775	75.480	80	1.769	7.9	92.1
O ₈ CDF	174.217	175.832	171.867	180.999	185.720	170.446	176.514	160	33.251	10	89.5

附表 1-72 实验室 3 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_3 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_3 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_3 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_3 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	538	562	570	539	667	533	568	640	8	13	87.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3250	3338	3274	3279	3673	3186	3333	3200	23	3.4	103
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	3223	3327	3293	3370	3372	3094	3280	3200	18	1.9	102
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3215	3316	3223	3221	3315	3100	3232	3200	99	2.1	97.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3301	3315	3263	3321	3391	3156	3291	3200	78	0.41	100
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	4049	4176	4209	4243	4684	3986	4225	3200	1073	1.5	98.5
O ₈ CDD	6382	6573	6673	6634	6795	6076	6522	6400	816	11	89.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	723	719	733	730	798	739	740	640	87	2.0	102
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3345	3491	3460	3497	3709	3324	3471	3200	99	5.4	105
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3354	3432	3444	3364	3659	3251	3417	3200	125	2.9	103
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2958	3074	3045	3099	2940	2963	3013	3200	72	8.1	91.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3245	3297	3274	3220	3126	3141	3217	3200	80	2.0	98.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3087	3147	3162	3162	2951	2978	3081	3200	7	3.9	96.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3067	3111	3064	3154	2978	3000	3062	3200	69	6.5	93.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3231	3260	3366	3233	3651	3174	3319	3200	126	0.22	100
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2993	2999	3047	2965	3208	2838	3008	3200	20	6.6	93.4
O ₈ CDF	5731	5927	6031	5942	5398	5464	5749	6400	28	11	89.4

附表 1-73 实验室 3 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_3 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_3 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_3 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_3 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	4.616	3.541	3.548	3.712	4.807	3.694	3.986	4.0	ND	0.35	99.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	15.834	15.748	15.440	16.221	18.062	14.500	15.968	20	ND	20	79.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	15.703	14.658	14.700	14.669	14.392	14.406	14.755	20	ND	26	73.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17.016	14.626	14.407	14.647	15.092	16.417	15.368	20	ND	23	76.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	15.589	14.468	15.655	15.388	16.153	15.915	15.528	20	ND	22	77.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	14.508	15.241	14.630	16.113	19.094	16.759	16.058	20	ND	20	80.3
O ₈ CDD	32.714	31.242	29.782	32.824	32.146	42.524	33.539	40	ND	16	83.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	4.536	4.649	4.733	4.010	4.358	4.598	4.481	4.0	ND	12	112
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	17.589	14.788	14.824	15.740	14.723	14.186	15.308	20	ND	23	76.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	18.519	15.520	16.116	15.797	17.696	14.592	16.373	20	ND	18	81.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	14.315	15.470	14.781	14.403	14.420	14.503	14.649	20	ND	27	73.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	14.463	15.290	14.366	14.786	15.031	14.132	14.678	20	ND	27	73.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	15.316	14.115	14.909	14.739	15.731	14.593	14.901	20	ND	25	74.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	15.002	15.223	16.171	14.451	16.075	14.647	15.262	20	ND	24	76.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	16.179	15.503	14.778	14.164	15.363	15.613	15.267	20	ND	24	76.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	14.488	14.424	15.111	15.769	15.235	14.273	14.883	20	ND	26	74.4
O ₈ CDF	28.836	30.056	31.240	30.106	36.691	32.476	31.568	40	ND	21	78.9

附表 1-74 实验室 3 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_3 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_3 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_3 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_3 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	118.7	125.4	119.5	122.0	125.9	125.9	122.9	160	ND	23	76.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	631.9	653.7	620.8	618.7	622.1	622.1	628.2	800	ND	21	78.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	564.2	599.6	588.0	565.7	606.4	606.4	588.4	800	ND	26	73.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	670.2	693.5	651.2	674.6	667.1	667.1	670.6	800	ND	16	83.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	602.7	625.5	610.1	599.5	601.7	601.7	606.9	800	ND	24	75.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	569.4	596.1	572.4	581.6	617.1	617.1	592.3	800	ND	26	74.0
O ₈ CDD	1143.7	1175.9	1214.5	1136.4	1135.4	1135.4	1156.9	1600	ND	28	72.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	154.6	163.0	154.2	152.7	166.0	166.0	159.4	160	ND	0.37	100
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	585.1	572.7	586.5	586.1	597.3	597.3	587.5	800	ND	27	73.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	678.9	718.8	681.0	706.8	702.6	702.6	698.5	800	ND	13	87.3
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	607.9	612.2	592.3	601.3	598.1	598.1	601.7	800	ND	25	75.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	600.8	613.7	605.8	598.8	613.4	613.4	607.7	800	ND	24	76.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	566.7	565.2	567.8	583.6	586.4	586.4	576.0	800	ND	28	72.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	596.8	635.9	618.8	617.0	650.4	650.4	628.2	800	ND	21	78.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	588.3	612.8	582.4	565.0	613.5	613.5	595.9	800	ND	26	74.5
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	589.0	627.1	617.6	617.6	657.7	657.7	627.8	800	ND	22	78.5
O ₈ CDF	1135.7	1245.1	1135.8	1145.3	1293.1	1293.1	1208.0	1600	ND	25	75.5

附表 1-75 实验室 3 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_3 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_3 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_3 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_3 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	7284	7519	7000	7310	7052	6961	7188	7273	ND	1.2	98.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	38474	37521	40514	42474	38218	40049	39542	36364	ND	8.7	109
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	39014	36322	39523	37795	37172	37555	37897	36364	ND	4.2	104
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	34497	32639	43687	43732	33676	42399	38438	36364	ND	5.7	106
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	40895	38763	41455	41067	39946	40969	40516	36364	ND	11	111
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	36058	38812	40427	41962	35653	40295	38868	36364	ND	6.9	107
O ₈ CDD	74879	74076	85339	80609	72979	80525	78068	72727	ND	7.3	107
2,3,7,8-T ₄ CDF	8897	8491	8930	8993	8570	8959	8807	7273	ND	21	121
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	40640	39210	39520	38552	40341	39169	39572	36364	ND	8.8	109
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	45098	45300	43054	43207	44394	44283	44223	36364	ND	22	122
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	40926	39472	38240	37111	40508	37692	38992	36364	ND	7.2	107
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	40503	39819	39642	39050	41042	40196	40042	36364	ND	10	110
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	38916	38749	40043	39008	39885	39712	39386	36364	ND	8.3	108
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	42671	40474	38150	38275	43748	39120	40406	36364	ND	11	111
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	41990	41448	40513	41031	41507	41616	41351	36364	ND	14	114
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	43255	44317	43036	44404	41729	42047	43131	36364	ND	19	119
O ₈ CDF	78391	71847	80979	72544	72136	70736	74439	72727	ND	2.4	102

附表 1-76 实验室 4 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_4 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_4 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_4 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.467	0.465	0.553	0.527	0.567	0.486	0.511	0.50	0.045	6.8	93.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.827	2.917	2.570	2.762	2.950	2.680	2.784	2.5	0.233	2.0	102
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.988	2.584	2.447	2.627	2.614	2.544	2.634	2.5	0.297	6.5	93.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.489	2.870	2.982	2.914	3.092	2.803	3.025	2.5	0.440	3.4	103
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.031	2.467	2.712	2.668	2.835	2.294	2.668	2.5	0.429	10	89.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	8.701	8.199	8.684	8.613	8.445	8.857	8.583	2.5	5.974	4.4	104
O ₈ CDD	60.314	60.175	60.426	60.389	60.216	60.945	60.411	5.0	55.835	8.5	91.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.521	1.441	1.192	1.544	1.561	1.425	1.447	0.50	0.861	17	117
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.844	3.978	3.636	3.818	3.868	3.578	3.787	2.5	1.169	4.7	105
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.634	3.257	3.368	3.514	3.449	3.487	3.452	2.5	0.807	5.8	106
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	4.166	3.648	4.098	3.850	3.879	3.820	3.910	2.5	1.535	5.0	95.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	3.945	3.805	3.839	3.652	4.024	3.939	3.867	2.5	1.418	2.0	98.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3.008	3.058	2.783	2.885	3.147	3.185	3.011	2.5	0.583	2.9	97.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	4.193	3.668	3.576	3.456	3.821	3.434	3.691	2.5	1.123	2.7	103
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	8.397	8.237	8.302	8.344	8.430	8.646	8.393	2.5	5.675	8.7	109
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.254	3.238	3.234	3.592	3.676	3.584	3.430	2.5	0.961	1.2	98.8
O ₈ CDF	13.372	12.511	12.361	12.802	12.520	13.346	12.819	5.0	8.345	11	89.5

附表 1-77 实验室 4 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_4 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_4 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_4 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	14.405	16.399	14.198	16.152	15.124	16.148	15.404	16	0.133	4.6	95.4
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	91.569	78.839	75.769	80.208	72.898	79.441	79.787	80	0.435	0.81	99.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	68.972	76.218	71.829	76.194	70.972	78.206	73.732	80	0.333	8.3	91.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	74.217	84.114	77.922	83.105	76.685	85.543	80.264	80	1.273	1.3	98.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	71.243	81.549	74.234	80.201	71.920	81.976	76.854	80	0.544	4.6	95.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	88.020	92.895	93.845	93.729	88.453	94.609	91.925	80	26.583	18	81.7
O ₈ CDD	439.275	421.860	454.061	425.947	456.317	430.364	437.971	160	278.728	0.47	99.5
2,3,7,8-T ₄ CDF	16.933	17.056	17.215	17.669	17.705	17.331	17.318	16	1.985	4.2	95.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	75.886	82.913	74.985	81.355	74.481	83.414	78.839	80	1.710	3.6	96.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	68.601	78.240	70.222	77.469	69.511	78.627	73.778	80	1.710	9.9	90.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	76.612	83.467	77.004	86.603	79.490	86.266	81.574	80	3.125	1.9	98.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	74.608	80.565	76.547	82.695	76.912	82.622	78.992	80	2.178	4.0	96.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	82.908	93.821	83.902	93.100	84.745	92.006	88.414	80	1.313	8.9	109
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	71.158	77.394	73.086	80.082	75.628	79.201	76.092	80	2.266	7.7	92.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	82.602	89.176	85.575	90.661	85.522	92.017	87.592	80	10.048	3.1	96.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	88.463	94.757	87.797	95.312	89.848	96.626	92.134	80	2.102	13	113
O ₈ CDF	197.410	208.976	202.871	208.840	200.810	212.252	205.193	160	36.577	5.4	105

附表 1-78 实验室 4 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_4 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_4 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_4 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_4 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	569	555	553	543	569	548	556	640	5	14	86.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3071	3009	3172	3101	3166	3103	3104	3200	16	3.5	96.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	3156	3036	3179	3085	3155	3084	3116	3200	71	4.8	95.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2988	2924	3049	3004	3037	3001	3001	3200	67	8.3	91.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2983	2875	3007	2925	2974	2930	2949	3200	50	9.4	90.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3529	3468	3527	3446	3480	3441	3482	3200	650	12	88.5
O ₈ CDD	5998	6052	5944	6098	6013	6083	6031	6400	550	14	85.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	655	662	647	643	659	662	655	640	59	6.9	93.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3259	3197	3274	3194	3269	3190	3231	3200	74	1.3	98.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2862	2803	2817	2841	2781	2805	2818	3200	81	14	85.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3093	3077	3076	3029	3136	3087	3083	3200	56	5.4	94.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2993	2993	2960	2934	3025	2972	2980	3200	59	8.7	91.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3537	3457	3402	3272	3352	3288	3385	3200	20	5.2	105
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2811	2836	2757	2752	2771	2772	2783	3200	50	15	85.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3114	3109	3102	3051	3115	3148	3107	3200	91	5.8	94.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3883	3791	3711	3658	3658	3623	3721	3200	19	16	116
O ₈ CDF	6762	6597	6562	6636	6571	6565	6616	6400	27	3.0	103

附表 1-79 实验室 4 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_4 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_4 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_4 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_4 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.677	4.677	3.129	3.697	3.854	2.863	3.650	4.0	ND	8.8	91.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	19.471	19.597	18.657	18.849	11.534	20.689	18.133	20	ND	9.3	90.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	15.991	18.731	18.206	19.357	17.289	23.509	18.847	20	ND	5.8	94.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	12.731	20.597	17.203	17.491	14.623	21.517	17.360	20	ND	13	86.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	20.686	19.463	15.657	21.563	14.274	18.171	18.302	20	ND	8.5	91.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	19.226	19.143	18.611	18.840	17.737	22.929	19.414	20	ND	2.9	97.1
O ₈ CDD	45.120	45.094	43.043	39.203	38.949	43.526	42.489	40	ND	6.2	106
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.460	4.497	3.840	3.840	3.677	3.754	3.845	4.0	ND	3.9	96.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	21.140	20.566	18.411	23.591	18.337	19.694	20.290	20	ND	1.5	101
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	17.646	17.817	18.609	25.683	15.760	19.029	19.091	20	ND	4.5	95.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	19.923	17.043	14.671	22.263	17.086	22.049	18.839	20	ND	5.8	94.2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	16.103	18.580	13.874	21.643	15.906	20.523	17.772	20	ND	11	88.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	20.980	19.969	22.829	24.503	18.017	24.343	21.774	20	ND	8.9	109
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	19.791	19.717	16.034	20.511	17.534	18.531	18.686	20	ND	6.6	93.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	21.946	17.891	16.980	18.009	15.209	19.517	18.259	20	ND	8.7	91.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	19.097	18.297	17.706	18.143	16.237	20.849	18.388	20	ND	8.1	91.9
O ₈ CDF	47.551	44.694	41.849	43.943	27.729	47.980	42.291	40	ND	5.7	106

附表 1-80 实验室 4 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果（pg/L）						加标样品测试平均值 \bar{y}_4 （pg/L）	加标量 μ （pg/L）	未加标样品测试平均值 \bar{x}_4 （pg/L）	加标量实测值相对误差 RE_4 （%）	加标回收率平均值 \bar{P}_4 （%）
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	162.3	153.9	147.4	160.8	183.0	186.3	165.6	160	ND	3.5	104
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	901.7	913.1	783.2	853.1	858.8	922.5	872.1	800	ND	9.0	109
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	932.5	830.8	902.9	694.5	680.2	737.9	796.5	800	ND	0.44	99.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	788.2	813.7	891.5	712.6	776.3	728.3	785.1	800	ND	1.9	98.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	846.7	834.3	935.3	605.5	654.0	727.1	767.2	800	ND	4.1	95.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	852.6	760.2	847.1	471.7	762.8	755.8	741.7	800	ND	7.3	92.7
O ₈ CDD	1510.3	1691.5	1424.0	1055.8	1089.9	1177.2	1324.8	1600	ND	17	82.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	159.0	170.7	166.2	150.6	198.6	184.4	171.6	160	ND	7.3	107
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	793.8	850.9	783.2	796.5	802.4	936.4	827.2	800	ND	3.4	103
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	811.7	871.9	867.4	938.8	859.6	979.2	888.1	800	ND	11	111
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	827.3	872.2	894.4	622.7	562.9	668.3	741.3	800	ND	7.3	92.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	830.0	875.0	876.3	698.4	635.4	736.3	775.2	800	ND	3.1	96.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	849.0	804.9	894.7	676.2	662.7	720.5	768.0	800	ND	4.0	96.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	761.8	779.2	858.6	605.8	600.3	793.5	733.2	800	ND	8.3	91.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	846.7	771.9	742.8	477.6	649.6	646.5	689.2	800	ND	14	86.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	756.7	814.2	687.7	436.2	673.0	683.2	675.2	800	ND	16	84.4
O ₈ CDF	1559.3	1608.8	1517.9	1219.6	1246.7	1240.5	1398.8	1600	ND	13	87.4

附表 1-81 实验室 4 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_4 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_4 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_4 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_4 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	5854	7452	7261	7401	7417	7305	7115	7273	ND	2.2	97.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	34401	35212	41873	42910	42094	46687	40530	36364	ND	11	111
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	31769	32243	38207	40178	29153	43097	35775	36364	ND	1.6	98.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	31625	37138	38575	42698	38515	42426	38496	36364	ND	5.9	106
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	31554	32686	39334	39557	38782	41472	37231	36364	ND	2.4	102
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	30744	32890	46734	41831	39820	42938	39160	36364	ND	7.7	108
O ₈ CDD	57571	68177	74076	75890	78896	74314	71487	72727	ND	1.7	98.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	6697	7523	7302	7371	7105	7974	7329	7273	ND	0.77	101
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	28649	44898	36248	38954	34256	35948	36492	36364	ND	0.35	100
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	32392	45999	36554	42820	38464	35721	38658	36364	ND	6.3	106
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	32369	33388	36234	40844	35709	42828	36895	36364	ND	1.5	101
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	31576	37412	38441	42958	35865	42462	38119	36364	ND	4.8	105
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	32888	36291	45551	44095	42706	42464	40666	36364	ND	12	112
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	30787	32156	39010	38136	36370	37117	35596	36364	ND	2.1	97.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	31019	32743	38633	44303	39822	42480	38167	36364	ND	5.0	105
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	30836	36564	43752	40806	40115	42814	39148	36364	ND	7.7	108
O ₈ CDF	54845	75346	72621	71123	78488	73678	71017	72727	ND	2.4	97.6

附表 1-82 实验室 5 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_s (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_s (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_s (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_s (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.569	0.579	0.594	0.539	0.552	0.504	0.556	0.50	0.081	5.0	95.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	3.596	3.376	2.789	3.011	3.035	2.883	3.115	2.5	0.869	10	89.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	3.191	3.157	2.647	2.636	2.668	2.799	2.850	2.5	0.710	14	85.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.502	3.199	2.993	3.045	2.985	2.976	3.117	2.5	0.928	12	87.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.122	3.293	2.944	3.126	2.868	2.823	3.029	2.5	0.867	14	86.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	9.098	9.108	8.871	8.166	8.861	8.404	8.751	2.5	6.391	5.6	94.4
O ₈ CDD	63.781	66.384	64.354	64.291	63.482	63.922	64.369	5.0	60.209	17	83.2
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.857	1.854	1.814	1.828	1.790	1.716	1.810	0.50	1.375	13	87.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	4.087	3.931	3.654	3.831	3.856	3.740	3.850	2.5	1.721	15	85.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	5.015	4.749	4.227	4.338	4.261	4.433	4.504	2.5	2.302	12	88.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	4.995	4.829	4.085	4.289	4.074	4.020	4.382	2.5	2.240	14	85.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	4.215	4.292	3.935	4.176	4.094	3.897	4.102	2.5	1.942	14	86.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2.504	2.728	2.328	2.336	2.114	2.226	2.373	2.5	0.249	15	85.0
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	4.878	4.654	4.074	4.328	4.318	3.970	4.370	2.5	2.208	14	86.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	9.719	10.535	9.170	8.228	9.936	10.417	9.668	2.5	7.396	9.1	90.9
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	4.134	3.870	3.303	3.607	3.308	3.486	3.618	2.5	1.472	14	85.8
O ₈ CDF	12.834	11.591	12.459	13.040	12.855	12.090	12.478	5.0	7.916	8.8	91.2

附表 1-83 实验室 5 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_s (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_s (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_s (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_s (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	13.248	14.055	13.939	13.505	14.197	14.377	13.887	16	0.121	14	86.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	72.467	76.208	74.435	73.940	75.697	79.026	75.296	80	0.775	6.8	93.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	68.090	71.108	69.698	67.584	69.740	76.115	70.389	80	0.934	13	86.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	74.654	78.013	77.096	75.185	77.926	79.704	77.096	80	1.940	6.1	93.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	70.317	73.294	72.107	70.646	74.714	76.702	72.963	80	1.382	11	89.5
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	85.898	88.667	89.289	86.015	89.722	94.494	89.014	80	15.927	8.6	91.4
O ₈ CDD	331.803	304.477	310.498	307.942	320.868	360.980	322.761	160	186.059	15	85.4
2,3,7,8-T ₄ CDF	16.659	17.217	17.501	16.780	17.054	18.517	17.288	16	2.370	6.8	93.2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	72.237	76.044	75.591	73.208	74.934	78.266	75.047	80	2.394	9.2	90.8
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	75.984	78.228	78.467	75.727	78.952	81.370	78.121	80	3.208	6.4	93.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	72.422	75.923	75.004	74.024	76.215	78.742	75.388	80	3.821	11	89.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	70.884	75.091	73.759	71.514	74.210	77.841	73.883	80	2.863	11	88.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	73.958	76.837	76.332	74.796	76.009	78.851	76.131	80	0.478	5.4	94.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	74.512	78.493	79.072	75.969	78.453	81.769	78.045	80	3.120	6.3	93.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	74.073	82.632	76.154	75.207	76.996	78.045	77.185	80	9.996	16	84.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	66.044	69.756	68.557	68.088	69.213	71.857	68.919	80	2.360	17	83.2
O ₈ CDF	181.295	173.351	199.856	184.978	177.314	221.111	189.651	160	35.735	3.8	96.2

附表 1-84 实验室 5 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_s (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_s (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_s (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_s (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	535	577	513	562	528	526	540	640	7	17	83.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2778	2772	2740	2800	2835	2890	2803	3200	26	13	86.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2670	2611	2642	2678	2705	2710	2669	3200	107	20	80.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2813	2831	2720	2861	2838	2956	2837	3200	104	15	85.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2864	2769	2762	2867	2841	2965	2845	3200	82	14	86.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3820	3829	3661	3827	3811	3950	3816	3200	1058	14	86.2
O ₈ CDD	5532	6206	6973	5684	6762	6503	6277	6400	912	16	83.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	679	670	648	682	680	705	677	640	96	9.2	90.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3059	2939	2950	3062	3075	3128	3036	3200	95	8.1	91.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3073	2905	2934	3047	3059	3128	3024	3200	137	9.8	90.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2730	2650	2664	2736	2750	2790	2720	3200	77	17	82.6
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2831	2713	2748	2874	2854	2893	2819	3200	75	14	85.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2869	2799	2797	2837	2868	2970	2857	3200	15	11	88.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2980	2855	2838	3002	2969	3021	2944	3200	74	10	89.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2891	2956	2844	3117	3446	2934	3031	3200	173	11	89.3
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2640	2698	2580	2784	2777	2652	2689	3200	25	17	83.3
O ₈ CDF	5996	5568	6118	5564	5818	5561	5771	6400	25	10	89.8

附表 1-85 实验室 5 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_5 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_5 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_5 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.918	3.560	3.996	3.773	3.749	3.816	3.802	4.0	ND	5.0	95.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	18.826	18.565	19.377	18.710	18.359	17.078	18.486	20	ND	7.6	92.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	18.708	19.819	19.893	17.120	19.004	19.892	19.073	20	ND	4.6	95.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	20.938	18.328	17.285	17.618	19.522	17.423	18.519	20	ND	7.4	92.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	19.782	18.291	17.665	17.821	18.153	17.405	18.186	20	ND	9.1	90.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	21.061	19.832	18.574	18.374	17.290	19.817	19.158	20	ND	4.2	95.8
O ₈ CDD	39.247	40.260	38.243	39.466	36.147	39.723	38.848	40	ND	2.9	97.1
2,3,7,8-T ₄ CDF	4.133	3.733	4.213	3.929	4.085	3.821	3.986	4.0	ND	0.35	99.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	18.525	18.779	18.487	17.687	19.638	17.153	18.378	20	ND	8.1	91.9
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	18.574	18.415	18.517	17.838	20.154	18.594	18.682	20	ND	6.6	93.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	19.668	18.182	17.416	18.616	19.674	18.439	18.666	20	ND	6.7	93.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	19.153	19.857	17.043	17.911	18.612	17.206	18.297	20	ND	8.5	91.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	18.472	19.587	18.773	18.705	18.871	18.456	18.811	20	ND	5.9	94.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	18.731	19.988	18.922	18.335	18.221	18.292	18.748	20	ND	6.3	93.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	20.619	19.798	18.541	19.215	19.686	18.708	19.428	20	ND	2.9	97.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	19.630	18.729	17.821	18.852	18.824	17.570	18.571	20	ND	7.1	92.9
O ₈ CDF	36.512	39.179	37.478	38.429	35.368	38.724	37.615	40	ND	6.0	94.0

附表 1-86 实验室 5 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_5 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_5 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_5 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	153.0	149.9	164.4	152.7	168.4	138.0	154.4	160	ND	3.5	96.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	790.3	796.7	798.3	729.3	682.1	719.6	752.7	800	ND	5.9	94.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	781.0	745.9	763.1	787.3	705.4	730.3	752.2	800	ND	6.0	94.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	721.6	734.5	787.3	730.9	709.9	778.1	743.7	800	ND	7.0	93.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	765.4	787.1	808.6	712.2	738.6	726.5	756.4	800	ND	5.5	94.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	753.7	760.8	762.6	771.9	802.9	782.3	772.4	800	ND	3.5	96.6
O ₈ CDD	1609.0	1706.3	1529.6	1443.2	1527.9	1520.7	1556.1	1600	ND	2.7	97.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	164.3	166.0	157.7	159.3	157.6	148.7	158.9	160	ND	0.69	99.3
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	791.3	789.9	726.7	785.9	761.2	773.1	771.4	800	ND	3.6	96.4
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	817.3	762.0	742.0	736.4	751.2	746.8	759.3	800	ND	5.1	94.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	758.5	779.3	809.0	780.3	797.5	769.2	782.3	800	ND	2.2	97.8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	778.4	859.2	783.0	725.6	706.7	717.4	761.7	800	ND	4.8	95.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	718.7	736.9	794.6	707.3	713.3	770.3	740.2	800	ND	7.5	92.5
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	864.5	714.9	797.3	774.0	740.0	763.4	775.7	800	ND	3.0	97.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	778.0	704.9	781.5	708.2	852.7	738.7	760.7	800	ND	4.9	95.1
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	897.5	885.8	776.6	781.3	743.9	787.6	812.1	800	ND	1.5	102
O ₈ CDF	1690.8	1594.8	1548.3	1555.6	1502.7	1584.6	1579.5	1600	ND	1.3	98.7

附表 1-87 实验室 5 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_5 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_5 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_5 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_5 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6582	7067	6489	6203	6130	7202	6612	7273	ND	9.1	90.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	30470	37400	34097	34078	32805	37966	34469	36364	ND	5.2	94.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	37062	36801	34641	32326	31581	31408	33970	36364	ND	6.6	93.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	36014	31517	32856	31803	33337	34692	33370	36364	ND	8.2	91.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	34529	37675	30605	32542	33975	35679	34168	36364	ND	6.0	94.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	33086	32294	39413	35819	32575	31969	34193	36364	ND	6.0	94.0
O ₈ CDD	70039	71309	65433	67142	64463	64464	67142	72727	ND	7.7	92.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	7152	7005	7106	7410	6612	7015	7050	7273	ND	3.1	96.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	34678	36370	30141	32434	31433	32682	32956	36364	ND	9.4	90.6
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	37107	34669	36153	32479	33651	31504	34261	36364	ND	5.8	94.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	34676	34522	30221	32706	38963	35587	34446	36364	ND	5.3	94.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	33865	38677	34319	32565	33199	32927	34259	36364	ND	5.8	94.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	34868	34392	32870	36170	36425	31850	34429	36364	ND	5.3	94.7
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	32872	34490	36791	35355	34996	30043	34091	36364	ND	6.3	93.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	35769	33416	32282	33716	31309	35363	33643	36364	ND	7.5	92.5
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	31977	35031	35339	40152	34779	38666	35991	36364	ND	1.0	99.0
O ₈ CDF	69546	64198	63903	64064	69073	62333	65520	72727	ND	10	90.1

附表 1-88 实验室 6 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_6 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_6 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_6 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.543	0.474	0.480	0.625	0.583	0.457	0.527	0.50	0.102	15	85.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2.861	2.563	2.587	3.247	3.143	2.696	2.850	2.5	0.778	17	82.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2.713	2.827	2.658	2.919	3.430	2.641	2.865	2.5	0.767	16	83.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	3.007	2.742	2.944	3.120	3.609	2.569	2.999	2.5	0.829	13	86.8
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	3.060	2.658	2.718	3.189	3.084	3.012	2.954	2.5	0.818	15	85.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	8.976	8.155	8.039	8.623	8.883	8.213	8.482	2.5	6.249	11	89.3
O ₈ CDD	57.301	52.363	52.997	55.984	54.506	56.696	54.975	5.0	50.711	15	85.3
2,3,7,8-T ₄ CDF	1.508	1.362	1.499	1.576	1.611	1.537	1.516	0.50	1.068	10	89.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	3.710	3.401	3.644	4.239	3.890	3.586	3.745	2.5	1.669	17	83.0
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	3.798	3.453	3.595	4.096	4.592	3.725	3.877	2.5	1.737	14	85.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3.713	3.500	3.851	4.569	4.681	3.794	4.018	2.5	1.743	9.0	91.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	4.354	3.724	3.739	4.816	4.691	3.951	4.213	2.5	2.158	18	82.2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	3.197	2.712	3.023	3.238	3.800	2.889	3.143	2.5	0.837	7.8	92.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	3.776	3.409	3.570	4.071	3.777	3.581	3.697	2.5	1.547	14	86.0
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	7.991	7.277	7.758	10.171	8.402	8.227	8.304	2.5	6.166	14	85.5
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	3.635	3.422	3.404	3.823	3.974	3.064	3.554	2.5	1.464	16	83.6
O ₈ CDF	11.666	10.650	10.771	12.463	12.533	11.239	11.554	5.0	7.428	17	82.5

附表 1-89 实验室 6 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_6 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_6 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_6 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	14.042	14.586	13.573	14.751	16.066	15.835	14.809	16	0.232	8.9	91.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	83.816	84.255	87.053	86.071	96.848	85.693	87.289	80	1.631	7.1	107
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	75.549	78.985	79.569	78.201	88.617	82.805	80.621	80	1.106	0.61	99.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	80.832	85.219	77.316	79.454	88.116	82.384	82.220	80	1.777	0.55	101
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	79.498	87.208	88.805	85.011	96.756	86.263	87.257	80	1.620	7.0	107
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	117.058	107.536	99.639	103.669	106.222	103.273	106.233	80	17.102	11	111
O ₈ CDD	379.241	417.277	359.875	453.052	376.435	370.348	392.705	160	214.246	12	112
2,3,7,8-T ₄ CDF	19.479	22.955	20.340	21.721	22.348	22.662	21.584	16	2.559	19	119
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	78.249	87.105	80.767	82.658	97.431	85.751	85.327	80	2.690	3.3	103
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	82.291	85.141	82.809	83.555	90.680	84.596	84.845	80	3.006	2.3	102
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	79.815	86.286	86.037	84.517	94.813	90.856	87.054	80	3.900	3.9	104
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	82.872	89.019	81.587	84.816	93.091	86.051	86.239	80	2.946	4.1	104
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	80.227	80.814	84.140	82.109	94.523	87.650	84.911	80	2.029	3.6	104
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	85.436	87.002	84.938	84.036	91.660	86.250	86.554	80	3.294	4.1	104
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	98.036	99.364	96.550	97.641	103.676	99.624	99.149	80	11.074	10	110
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	101.304	89.077	86.312	85.361	94.415	86.788	90.543	80	3.046	9.4	109
O ₈ CDF	157.684	177.462	179.061	185.019	178.442	191.254	178.154	160	32.142	8.7	91.3

附表 1-90 实验室 6 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (ng/kg)						加标样品测试平均值 \bar{y}_6 (ng/kg)	加标量 μ (ng/kg)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_6 (ng/kg)	加标量实测值相对误差 RE_6 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_6 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	529	513	569	586	521	557	546	640	8	16	84.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	2553	2662	2736	2490	2711	2630	2630	3200	40	19	80.9
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2996	2917	2736	2997	2633	2822	2850	3200	49	12	87.5
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2813	2717	2696	2997	2726	2823	2795	3200	86	15	84.7
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2890	2981	2777	2640	2765	2860	2819	3200	74	14	85.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3569	3494	3206	3246	3323	3171	3335	3200	701	18	82.3
O ₈ CDD	5769	5954	5874	5792	6112	5732	5872	6400	639	18	81.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	657	667	658	643	674	656	659	640	63	6.9	93.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	2799	2836	2894	2781	2836	2773	2820	3200	85	15	85.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	2718	2858	2717	2677	2772	2643	2731	3200	100	18	82.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	3059	2944	3135	2843	2715	2876	2929	3200	72	11	89.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2911	2898	2789	3095	2769	2928	2898	3200	73	12	88.3
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2986	2883	2927	2716	2813	2933	2876	3200	35	11	88.8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2794	2885	2927	2645	2815	2973	2840	3200	67	13	86.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2808	2838	2866	2749	2859	2806	2821	3200	117	16	84.5
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2615	2646	2656	2571	2776	2626	2648	3200	36	18	81.6
O ₈ CDF	5298	5308	5478	5343	5317	5280	5337	6400	75	18	82.2

附表 1-91 实验室 6 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_6 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_6 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_6 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	3.556	3.210	3.369	3.401	3.608	3.229	3.396	4.0	ND	15	84.9
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	15.687	17.338	14.603	15.795	18.201	16.097	16.287	20	ND	19	81.4
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	16.085	15.796	16.639	15.662	14.893	16.072	15.858	20	ND	21	79.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	17.221	16.291	15.332	14.807	16.224	15.371	15.874	20	ND	21	79.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	18.203	19.371	17.228	17.035	18.472	17.581	17.982	20	ND	10	89.9
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	17.226	19.031	17.561	17.305	18.702	16.885	17.785	20	ND	11	88.9
O ₈ CDD	35.609	37.258	35.623	36.771	35.895	37.337	36.416	40	ND	9.0	91.0
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.457	3.556	3.782	3.634	3.721	3.460	3.602	4.0	ND	10	90.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	20.443	16.854	16.925	18.459	16.784	18.221	17.948	20	ND	10	89.7
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	16.443	15.227	18.368	15.891	18.236	17.469	16.939	20	ND	15	84.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	15.662	14.289	17.318	15.642	15.018	18.001	15.988	20	ND	20	79.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	14.228	15.081	13.889	15.380	16.610	14.372	14.927	20	ND	25	74.6
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	14.652	17.064	14.771	15.420	14.651	13.729	15.048	20	ND	25	75.2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	17.221	16.659	17.072	16.338	14.862	17.008	16.527	20	ND	17	82.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	18.045	19.016	18.552	18.761	17.940	19.329	18.607	20	ND	7.0	93.0
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	17.228	20.104	17.992	18.863	17.647	17.201	18.173	20	ND	9.1	90.9
O ₈ CDF	33.218	35.671	38.702	34.654	33.771	36.078	35.349	40	ND	12	88.4

附表 1-92 实验室 6 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_6 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_6 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_6 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	142.3	139.8	145.2	135.3	141.5	128.7	138.8	160	ND	13	86.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	695.5	701.2	722.5	687.3	716.3	702.9	704.3	800	ND	12	88.0
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	677.5	690.6	682.7	700.8	716.4	692.5	693.4	800	ND	13	86.7
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	710.2	700.3	692.5	688.7	710.2	722.5	704.1	800	ND	12	88.0
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	654.9	688.2	643.1	711.3	686.3	680.2	677.3	800	ND	15	84.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	706.1	722.4	700.6	680.5	713.2	720.5	707.2	800	ND	12	88.4
O ₈ CDD	1440.2	1583.5	1384.9	1300.6	1512.6	1589.3	1468.5	1600	ND	8.2	91.8
2,3,7,8-T ₄ CDF	152.7	150.6	149.6	155.8	151.2	148.9	151.5	160	ND	5.3	94.7
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	730.2	718.9	739.2	760.8	721.5	753.0	737.3	800	ND	7.8	92.2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	810.2	768.4	750.9	744.5	760.3	733.9	761.4	800	ND	4.8	95.2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	730.8	755.3	720.5	744.6	735.8	730.2	736.2	800	ND	8.0	92.0
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	699.2	710.8	730.1	719.4	700.5	689.2	708.2	800	ND	11	88.5
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	702.8	711.5	733.2	728.9	715.3	706.7	716.4	800	ND	10	89.6
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	761.2	724.9	733.6	738.1	759.2	701.3	736.4	800	ND	8.0	92.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	688.5	691.4	720.3	711.2	701.5	700.9	702.3	800	ND	12	87.8
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	710.3	736.2	708.9	710.2	753.6	722.5	723.6	800	ND	9.6	90.5
O ₈ CDF	1302.5	1472.6	1364.8	1355.7	1402.5	1431.2	1388.2	1600	ND	13	86.8

附表 1-93 实验室 6 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品正确度测试数据

化合物简称	测定结果 (pg/L)						加标样品测试平均值 \bar{y}_6 (pg/L)	加标量 μ (pg/L)	未加标样品测试平均值 \bar{x}_6 (pg/L)	加标量实测值相对误差 RE_6 (%)	加标回收率平均值 \bar{P}_6 (%)
	1	2	3	4	5	6					
2,3,7,8-T ₄ CDD	6801	6799	6970	7022	6735	6910	6873	7273	ND	5.5	94.5
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	33102	32189	34279	33708	35220	33690	33698	36364	ND	7.3	92.7
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	32890	33571	35011	34707	35749	33832	34293	36364	ND	5.7	94.3
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	35801	34889	33647	34102	33631	35011	34514	36364	ND	5.1	94.9
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	35110	37228	35791	38710	35690	34219	36125	36364	ND	0.66	99.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	34101	33080	32810	33698	35010	33538	33706	36364	ND	7.3	92.7
O ₈ CDD	75220	73010	69025	74102	72068	73220	72774	72727	ND	0.065	100
2,3,7,8-T ₄ CDF	7311	7028	6889	7310	6922	6790	7042	7273	ND	3.2	96.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	38301	34771	33902	35016	37621	37110	36120	36364	ND	0.67	99.3
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	35501	34782	33419	36201	35926	33159	34831	36364	ND	4.2	95.8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	37112	34370	35102	33557	34010	35089	34873	36364	ND	4.1	95.9
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	34017	33651	35218	33675	35729	33658	34325	36364	ND	5.6	94.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	35617	33089	34881	32879	33805	35019	34215	36364	ND	5.9	94.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	35801	37990	36015	34762	37990	37579	36690	36364	ND	0.90	101
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	33010	32781	34088	34719	33698	34015	33719	36364	ND	7.3	92.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	34671	35572	36010	33089	34695	33108	34524	36364	ND	5.1	94.9
O ₈ CDF	65010	62338	67169	63680	65001	63227	64404	72727	ND	11	88.6

1.6 方法准确度试验样品提取内标回收率

6家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	固体废物			固体废物浸出液		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	49.8~86.8	49.2~64.0	50.3~77.0	78.7~93.9	67.3~87.8	78.7~92.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	73.7~94.1	51.4~83.4	55.1~99.6	81.9~113	75.9~100	78.9~108
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	90.7~111	88.3~109	62.7~97.9	71.9~87.9	67.6~88.9	77.6~86.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	89.2~107	92.0~109	65.2~107	81.8~93.8	76.3~93.9	75.9~89.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	83.9~105	70.0~107	45.0~95.1	73.2~92.9	73.3~93.9	82.8~89.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	76.0~101	54.0~99.4	40.5~85.4	80.0~115	75.8~117	76.9~114
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	31.1~56.2	46.0~78.5	38.3~62.8	77.9~110	74.3~89.8	76.8~95.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	59.8~79.7	56.9~109	40.2~92.9	79.8~108	71.8~96.2	75.8~102
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	64.2~82.3	54.1~107	44.3~93.8	82.0~106	76.9~94.1	76.9~105
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	74.4~90.9	82.1~106	48.3~87.1	81.8~89.8	76.1~95.0	74.7~94.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	76.3~96.4	76.2~107	49.3~86.1	76.8~91.0	74.7~89.8	78.9~94.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	76.3~91.7	73.2~103	46.9~86.5	75.8~94.9	74.1~89.9	75.8~90.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	81.8~103	74.3~112	50.3~92.0	79.8~89.8	75.3~92.8	75.9~92.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	74.9~90.6	46.1~95.5	42.9~85.6	75.9~86.2	73.0~89.6	77.9~94.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	74.6~93.5	54.2~105	41.4~95.2	81.8~95.9	73.1~93.8	75.9~93.9

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	固体废物			固体废物浸出液		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	67.4~80.1	57.7~79.1	69.1~80.1	72.9~77.4	75.3~86.0	73.4~89.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	67.4~80.9	57.6~75.1	70.9~78.9	69.8~75.1	76.0~80.4	83.8~86.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	69.5~83.8	60.0~78.5	73.0~82.0	75.5~78.9	80.0~86.8	87.6~92.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	67.6~78.9	57.0~78.9	67.7~81.5	71.3~81.2	77.5~87.3	84.5~94.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	57.8~70.6	51.5~65.9	59.3~78.7	75.4~81.6	79.3~82.5	86.8~92.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	58.1~69.4	49.4~69.0	56.2~86.6	77.8~84.8	80.5~87.2	90.6~95.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	83.2~102	75.7~107	84.5~98.1	86.2~95.8	82.5~89.8	91.4~99.9
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	87.5~105	73.3~107	89.7~106	82.8~86.4	83.6~91.1	90.8~107

提取内标	固体废物			固体废物浸出液		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	76.1~88.6	66.5~88.5	74.3~89.7	75.1~81.7	80.8~89.4	87.5~93.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	73.7~88.4	63.9~86.2	76.4~88.3	72.2~79.4	81.0~85.0	81.3~92.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	66.4~77.2	53.1~81.2	61.5~89.6	79.5~82.9	74.3~86.5	90.3~96.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	51.9~66.3	42.4~65.5	46.2~90.5	78.5~90.0	78.3~87.3	90.0~96.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	69.8~85.8	63.3~80.7	68.2~81.4	77.3~88.3	79.2~88.3	80.8~95.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	79.2~95.8	69.2~98.5	85.1~97.9	76.1~82.7	80.4~83.7	91.2~98.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	77.5~94.2	66.9~94.6	81.4~101	73.7~82.1	73.4~85.4	92.4~98.0

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	固体废物			固体废物浸出液		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	73.6~93.1	88.5~110	85.3~98.0	40.5~96.8	99.2~109	87.3~96.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	74.9~85.8	80.6~99.4	83.8~127	47.1~80.1	79.6~87.4	73.5~87.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	79.4~89.7	82.2~99.9	87.7~93.0	75.1~84.1	81.8~87.1	73.7~83.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	81.4~88.3	82.6~94.3	84.9~89.3	73.5~81.4	79.1~83.8	69.9~78.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	71.1~86.9	75.1~90.4	70.7~86.7	64.0~72.6	66.4~72.0	59.0~66.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	54.3~77.4	59.9~82.4	60.8~80.6	36.6~47.5	44.9~48.2	35.1~43.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	65.5~89.9	81.8~95.5	78.0~108	40.1~78.6	78.9~84.3	72.1~83.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	72.7~85.1	80.2~93.1	75.9~124	77.5~81.2	81.8~85.4	75.3~90.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	68.3~82.4	76.7~90.7	76.6~113	54.0~77.6	75.3~79.9	69.8~83.6
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	80.5~92.1	80.5~93.5	87.1~102	75.8~82.6	80.7~85.4	71.1~77.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	77.3~89.1	79.8~92.0	76.4~92.5	73.4~80.1	77.8~83.2	67.9~75.4
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	81.7~95.2	83.1~94.0	82.7~99.4	68.2~84.4	78.5~83.5	70.9~78.0
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	81.8~94.8	82.5~96.0	79.7~97.7	71.2~80.2	76.9~81.4	68.0~74.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	73.8~84.2	75.6~89.7	72.6~82.2	66.9~71.6	66.5~72.1	59.2~66.7
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	73.6~89.2	80.0~92.8	77.6~87.1	57.7~62.7	59.0~63.6	50.9~56.9

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	固体废物			固体废物浸出液		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	69.0~91.3	43.4~90.7	78.0~92.4	81.9~107	90.8~116	85.6~104
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	63.5~106	42.0~96.6	86.3~111	91.2~125	91.6~127	93.9~117

提取内标	固体废物			固体废物浸出液		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	—	—	—	—	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	73.5~97.3	49.1~89.4	84.4~90.4	77.6~104	91.1~103	91.1~102
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	74.8~101	52.6~94.5	95.0~104	85.8~116	88.6~124	98.3~115
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	73.4~98.6	51.2~89.3	91.0~102	81.6~124	74.4~121	95.6~116
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	67.3~91.0	44.2~92.5	80.7~91.3	85.0~124	94.9~112	86.5~111
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	69.8~108	44.2~94.6	90.0~113	90.3~129	65.6~133	90.7~139
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	—	—	—	—	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	—	—	—	—	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	73.8~89.0	46.6~84.8	83.9~90.6	79.6~103	84.7~101	82.0~102
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	—	—	—	—	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	—	—	—	—	—	—
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	76.4~98.3	52.6~92.1	90.9~97.8	80.0~117	91.6~118	86.2~114
$^{13}\text{C}_{12}$ -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	固体废物			固体废物浸出液		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	76.6~109	66.5~104	90.3~107	83.5~116	58.4~99.6	83.1~115
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	92.3~131	101~133	103~143	91.3~118	76.9~121	92.1~135
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	81.2~106	80.6~107	93.8~109	65.7~95.2	59.4~90.0	68.3~106
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	77.7~95.8	70.5~97.3	83.0~100	71.5~90.4	53.6~105	75.1~97.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	85.7~110	84.6~111	74.8~119	65.6~101	61.3~90.7	68.5~92.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	68.1~88.0	93.8~118	53.5~87.7	52.8~78.9	56.1~90.7	56.8~94.8
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	74.5~101	81.1~101	102~112	80.6~100	69.3~106	95.3~112
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	97.6~137	106~133	104~140	100~121	86.0~119	103~121
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	90.9~130	108~136	117~133	96.9~122	88.4~125	98.0~120
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	76.3~99.3	83.3~102	92.5~112	74.7~91.4	64.0~95.9	74.9~109
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	87.4~106	78.4~97.0	97.5~116	72.9~92.0	64.5~91.9	77.1~111
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	72.7~93.2	77.7~96.5	84.6~95.6	69.6~87.9	65.1~86.2	74.1~96.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	63.0~92.0	88.7~104	56.5~96.6	57.6~99.0	72.8~98.7	70.9~90.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	77.7~102	93.9~114	65.5~93.7	66.0~97.9	69.5~105	72.4~87.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	62.0~97.6	104~121	61.6~97.7	69.3~93.4	71.4~113	52.0~92.7

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	固体废物			固体废物浸出液		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDD	86.2~114	70.8~98.2	96.9~110	78.6~102	50.6~91.5	81.7~104
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	74.0~124	62.4~91.2	107~125	82.4~105	73.1~112	89.1~128
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	65.0~95.0	58.2~84.0	74.2~108	69.5~90.2	69.8~89.2	70.1~99.3
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	64.2~93.1	53.8~81.0	72.9~97.4	69.5~88.3	60.5~95.3	69.8~92.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	61.5~98.3	55.0~82.1	64.5~98.5	63.5~88.7	69.2~101	71.5~91.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -O ₈ CDD	60.4~92.0	49.5~80.9	56.8~117	54.8~71.2	68.9~89.3	59.5~89.2
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T ₄ CDF	63.6~91.9	61.0~76.8	79.0~108	78.0~102	71.3~101	92.5~115
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	83.4~106	60.2~99.0	93.2~108	95.0~114	82.1~120	101~120
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF	79.4~106	56.8~80.9	92.3~116	93.2~105	90.5~125	97.9~113
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	66.2~85.3	56.9~81.3	67.1~128	70.9~89.4	79.2~90.7	88.9~110
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	65.0~86.1	55.2~76.3	64.0~109	69.5~89.5	69.9~86.5	83.9~110
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	57.2~93.0	59.0~82.1	52.0~102	67.8~80.6	59.9~88.1	85.1~103
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	59.4~88.7	57.3~78.4	63.2~129	60.2~88.6	70.1~88.7	70.6~93.1
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	58.2~84.3	53.6~75.8	51.9~116	65.1~88.3	70.2~93.5	74.2~91.5
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	62.6~88.9	43.5~70.8	61.0~120	63.6~85.3	79.1~109	67.1~90.1

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对标准编制组及 6 家实验室测定的方法检出限和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 固体废物测定方法检出限、测定下限测试数据汇总表

化合物简称	方法检出限 (ng/kg)								测定下限 (ng/kg)							
	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	0.1	0.2	0.07	0.05	0.07	0.06	0.1	0.2	0.4	0.8	0.28	0.2	0.28	0.24	0.4	0.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.2	0.5	0.3	0.3	0.5	0.2	0.5	0.5	0.8	2	1.2	1.2	2	0.8	2	2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.2	0.5	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.5	0.8	2	1.2	1.2	1.6	1.2	1.2	2
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.3	0.5	0.2	0.3	0.4	0.2	0.5	0.5	1.2	2	0.8	1.2	1.6	0.8	2	2
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.2	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.8	1.6	0.8	1.2	1.2	1.2	1.6	1.6
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.4	0.6	0.2	0.7	0.5	0.4	0.3	0.7	1.6	2.4	0.8	2.8	2	1.6	1.2	2.8
O ₈ CDD	0.8	0.9	0.3	0.6	0.8	0.6	0.6	0.9	3.2	3.6	1.2	2.4	3.2	2.4	2.4	3.6
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.2	0.2	0.04	0.08	0.07	0.09	0.09	0.2	0.8	0.8	0.16	0.32	0.28	0.36	0.36	0.8
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.3	0.5	0.2	0.3	0.4	0.3	0.4	0.5	1.2	2	0.8	1.2	1.6	1.2	1.6	2
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.3	0.5	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	1.2	2	1.2	1.2	1.6	1.6	2	2
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.3	0.6	0.07	0.2	0.3	0.3	0.4	0.6	1.2	2.4	0.28	0.8	1.2	1.2	1.6	2.4
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.3	0.5	0.3	0.2	0.4	0.2	0.6	0.6	1.2	2	1.2	0.8	1.6	0.8	2.4	2.4
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	0.5	0.5	1.2	2	0.8	0.8	0.8	1.2	2	2
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.3	0.5	0.2	0.3	0.3	0.4	0.6	0.6	1.2	2	0.8	1.2	1.2	1.6	2.4	2.4
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.4	0.6	0.2	0.5	0.6	0.3	0.3	0.6	1.6	2.4	0.8	2	2.4	1.2	1.2	2.4
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.2	0.6	0.1	0.5	0.2	0.5	0.4	0.6	0.8	2.4	0.4	2	0.8	2	1.6	2.4
O ₈ CDF	0.7	0.9	0.4	0.6	1	0.6	0.6	1	2.8	3.6	1.6	2.4	4	2.4	2.4	4

附表 2-2 固体废物浸出液测定方法检出限、测定下限测试数据汇总表

化合物简称	方法检出限 (pg/L)								测定下限 (pg/L)							
	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	0.3	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1.2	0.8	1.2	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0.4	0.9	1	3	1	1	3	4	1.6	3.6	4	12	4	4	12
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2	1	2	2	0.7	2	2	2	8	4	8	8	2.8	8	8	8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	2	0.6	3	2	4	2	2	4	8	2.4	12	8	16	8	8	16
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	2	0.5	2	2	4	3	2	4	8	2	8	8	16	12	8	16
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	3	0.4	3	3	6	2	3	6	12	1.6	12	12	24	8	12	24
O ₈ CDD	3	2	4	3	5	3	3	5	12	8	16	12	20	12	12	20
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.4	0.09	0.4	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	1.6	0.36	1.6	1.6	2	1.2	1.6	2
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.9	0.5	0.9	2	3	2	0.9	3	3.6	2	3.6	8	12	8	3.6	12
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	0.5	1	1	2	2	0.9	2	4	2	4	4	8	8	3.6	8
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	2	0.5	2	2	2	2	2	2	8	2	8	8	8	8	8	8
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	2	0.6	2	2	4	3	2	4	8	2.4	8	8	16	12	8	16
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	2	0.4	2	2	2	2	2	2	8	1.6	8	8	8	8	8	8
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	2	0.6	2	2	3	3	2	3	8	2.4	8	8	12	12	8	12
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	3	0.3	3	3	3	3	2	3	12	1.2	12	12	12	12	8	12
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	2	0.4	2	3	3	3	2	3	8	1.6	8	12	12	12	8	12
O ₈ CDF	3	0.7	4	3	5	2	5	5	12	2.8	16	12	20	8	20	20

结论：当固体废物取样量为 10 g（精确至 0.01 g），定容体积为 40 μL 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.2 ng/kg \sim 1 ng/kg，测定下限为 0.8 ng/kg \sim 4 ng/kg。当固体废物浸出液取样量为 1 L，定容体积为 40 μL 时，2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为 0.4 pg/L \sim 6 pg/L，测定下限为 1.6 pg/L \sim 24 pg/L。

2.2 方法精密度汇总

6 家实验室分别对加标量为 0.50 ng/kg \sim 5.0 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉炉渣、16 ng/kg \sim 160 ng/kg 的生活污水处理厂污泥和 640 ng/kg \sim 6400 ng/kg 的生活垃圾焚烧炉飞灰实际样品进行 6 次重复测定；分别对加标量为 4.0 pg/L \sim 40 pg/L 的生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液、160 pg/L \sim 1600 pg/L 的生活污水处理厂污泥浸出液和 7273 pg/L \sim 72727 pg/L 的生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液实际样品进行 6 次重复测定；方法精密度统计分析结果见附表 2-3 \sim 附表 2-8。

附表 2-3 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.537	0.045	8.4	0.532	0.029	5.5	0.1	0.1
	2	0.489	0.045	9.2					
	3	0.569	0.014	2.4					
	4	0.511	0.044	8.7					
	5	0.556	0.032	5.8					
	6	0.527	0.068	13					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	2.506	0.072	2.9	2.777	0.27	10	0.5	0.9
	2	2.422	0.11	4.5					
	3	2.985	0.10	3.3					
	4	2.784	0.14	5.2					
	5	3.115	0.31	9.9					
	6	2.850	0.29	10					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	2.572	0.076	3.0	2.685	0.20	7.4	0.5	0.7
	2	2.365	0.10	4.3					
	3	2.824	0.030	1.1					
	4	2.634	0.19	7.0					
	5	2.850	0.26	9.1					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	6	2.865	0.30	10					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	2.635	0.066	2.5	2.863	0.25	8.6	0.6	0.9
	2	2.491	0.11	4.4					
	3	2.910	0.066	2.3					
	4	3.025	0.25	8.2					
	5	3.117	0.21	6.6					
	6	2.999	0.36	12					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	2.594	0.12	4.6	2.778	0.23	8.3	0.5	0.8
	2	2.467	0.12	5.0					
	3	2.955	0.051	1.7					
	4	2.668	0.26	9.8					
	5	3.029	0.18	6.0					
	6	2.954	0.21	7.3					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	7.696	0.23	3.0	8.232	1.0	13	0.8	3.0
	2	6.431	0.20	3.2					
	3	9.450	0.19	2.1					
	4	8.583	0.23	2.7					
	5	8.751	0.38	4.4					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	6	8.482	0.40	4.7					
O ₈ CDD	1	53.000	2.1	3.9	56.214	6.6	12	4.2	19
	2	45.446	1.9	4.1					
	3	59.082	0.70	1.2					
	4	60.411	0.28	0.46					
	5	64.369	1.0	1.6					
	6	54.975	2.0	3.7					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	1.444	0.14	9.8	1.575	0.28	18	0.3	0.8
	2	1.230	0.040	3.3					
	3	2.001	0.12	5.8					
	4	1.447	0.14	9.4					
	5	1.810	0.052	2.9					
	6	1.516	0.086	5.7					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	3.090	0.10	3.3	3.575	0.37	10	0.5	1.1
	2	3.118	0.19	6.1					
	3	3.859	0.087	2.2					
	4	3.787	0.15	4.0					
	5	3.850	0.15	3.9					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	6	3.745	0.29	7.7					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	3.225	0.18	5.5	3.797	0.53	14	0.7	1.6
	2	3.387	0.14	4.1					
	3	4.338	0.084	1.9					
	4	3.452	0.13	3.7					
	5	4.504	0.31	6.9					
	6	3.877	0.41	11					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	3.720	0.19	5.0	3.937	0.37	9.5	0.8	1.3
	2	3.346	0.13	3.8					
	3	4.245	0.069	1.6					
	4	3.910	0.19	4.9					
	5	4.382	0.42	9.7					
	6	4.018	0.49	12					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	3.534	0.10	2.8	3.882	0.34	8.9	0.6	1.1
	2	3.405	0.13	3.7					
	3	4.171	0.089	2.1					
	4	3.867	0.13	3.4					
	5	4.102	0.16	3.8					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	6	4.213	0.48	11					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	3.620	0.13	3.6	2.954	0.45	15	0.6	1.3
	2	2.545	0.076	3.0					
	3	3.031	0.055	1.8					
	4	3.011	0.15	5.1					
	5	2.373	0.22	9.1					
	6	3.143	0.38	12					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	2.839	0.10	3.4	3.632	0.56	15	0.6	1.7
	2	3.152	0.13	4.1					
	3	4.043	0.12	2.9					
	4	3.691	0.28	7.7					
	5	4.370	0.34	7.9					
	6	3.697	0.23	6.2					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	7.280	0.30	4.1	8.224	1.2	15	1.6	3.8
	2	6.378	0.20	3.1					
	3	9.322	0.28	3.0					
	4	8.393	0.14	1.7					
	5	9.668	0.86	8.9					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	6	8.304	1.0	12					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	3.273	0.10	2.9	3.348	0.31	9.2	0.6	1.0
	2	2.765	0.10	3.7					
	3	3.449	0.044	1.3					
	4	3.430	0.21	6.1					
	5	3.618	0.33	9.1					
	6	3.554	0.33	9.2					
O ₈ CDF	1	11.233	0.64	5.7	11.615	1.7	14	2	5
	2	8.530	0.21	2.5					
	3	13.076	0.58	4.4					
	4	12.819	0.44	3.4					
	5	12.478	0.55	4.4					
	6	11.554	0.82	7.1					

附表 2-4 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
-------	-------	----------------------------	-----------------------	------------	--------------------	---------------------	-----------------	---------------------	---------------------

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	15.538	1.7	11	14.915	0.59	4.0	2.7	3.0
	2	15.072	0.74	4.9					
	3	14.782	0.46	3.1					
	4	15.404	1.0	6.2					
	5	13.887	0.43	3.1					
	6	14.809	1.0	6.6					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	68.208	8.9	13	77.741	6.2	8.0	15	22
	2	76.972	3.4	4.4					
	3	78.896	2.9	3.7					
	4	79.787	6.4	8.0					
	5	75.296	2.3	3.0					
	6	87.289	4.8	5.5					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	78.809	5.9	7.5	76.251	4.0	5.2	11	15
	2	74.559	2.5	3.3					
	3	79.394	2.4	3.0					
	4	73.732	3.6	4.9					
	5	70.389	3.1	4.4					
	6	80.621	4.6	5.7					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	76.943	6.6	8.6	78.467	2.3	2.9	11	12
	2	76.211	3.2	4.3					
	3	78.066	1.7	2.2					
	4	80.264	4.6	5.7					
	5	77.096	1.9	2.5					
	6	82.220	3.9	4.8					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	77.086	9.6	13	78.178	5.0	6.4	15	19
	2	74.896	2.3	3.0					
	3	80.014	1.9	2.4					
	4	76.854	4.9	6.4					
	5	72.963	2.5	3.4					
	6	87.257	5.6	6.5					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	89.790	7.9	8.8	93.673	6.8	7.3	13	22
	2	88.579	2.7	3.1					
	3	96.494	2.6	2.7					
	4	91.925	2.9	3.2					
	5	89.014	3.1	3.5					
	6	106.233	6.0	5.6					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
O ₈ CDD	1	376.827	51	13	362.486	54	15	79	1.7×10^2
	2	285.413	12	4.3					
	3	359.239	11	3.1					
	4	437.971	15	3.3					
	5	322.761	21	6.6					
	6	392.705	35	9.0					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	17.875	2.2	12	18.605	1.6	8.7	3.5	5.6
	2	18.420	1.0	5.2					
	3	19.142	1.1	5.7					
	4	17.318	0.32	1.8					
	5	17.288	0.67	3.9					
	6	21.584	1.4	6.4					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	71.448	6.8	9.5	78.399	4.7	6.0	13	18
	2	79.536	3.0	3.7					
	3	80.199	2.0	2.5					
	4	78.839	4.2	5.3					
	5	75.047	2.1	2.9					
	6	85.327	6.8	7.9					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	73.470	6.3	8.6	79.125	4.8	6.0	11	17
	2	81.856	3.8	4.7					
	3	82.678	2.6	3.2					
	4	73.778	4.8	6.5					
	5	78.121	2.1	2.7					
	6	84.845	3.1	3.6					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	78.012	5.7	7.3	80.580	3.9	4.9	12	15
	2	80.223	3.0	3.8					
	3	81.231	3.3	4.0					
	4	81.574	4.5	5.5					
	5	75.388	2.1	2.8					
	6	87.054	5.2	6.0					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	80.554	6.2	7.7	80.477	4.1	5.1	11	15
	2	82.488	2.6	3.2					
	3	80.707	1.9	2.4					
	4	78.992	3.4	4.3					
	5	73.883	2.5	3.4					
	6	86.239	4.2	4.9					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	78.314	6.3	8.1	80.344	5.1	6.3	12	18
	2	76.723	2.4	3.2					
	3	77.568	2.0	2.6					
	4	88.414	5.1	5.7					
	5	76.131	1.7	2.2					
	6	84.911	5.4	6.4					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	75.145	6.4	8.5	78.685	4.1	5.2	10	15
	2	78.066	2.3	3.0					
	3	78.208	2.2	2.8					
	4	76.092	3.5	4.6					
	5	78.045	2.5	3.2					
	6	86.554	2.7	3.1					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	86.771	3.7	4.3	87.163	7.2	8.3	9.1	22
	2	83.399	2.3	2.8					
	3	88.884	3.9	4.4					
	4	87.592	3.6	4.1					
	5	77.185	3.0	3.9					
	6	99.149	2.5	2.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	82.189	6.0	7.2	80.753	9.2	11	11	28
	2	75.252	2.6	3.4					
	3	75.480	1.2	1.6					
	4	92.134	3.9	4.2					
	5	68.919	1.9	2.8					
	6	90.543	6.2	6.8					
O ₈ CDF	1	208.065	25	12	186.479	18	10	39	62
	2	161.295	6.4	4.0					
	3	176.514	5.8	3.3					
	4	205.193	5.7	2.8					
	5	189.651	18	9.4					
	6	178.154	11	6.3					

附表 2-5 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	551	35	6.3	551	10	1.8	93	89
	2	545	36	6.7					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	3	568	51	8.9					
	4	556	11	1.9					
	5	540	24	4.5					
	6	546	29	5.3					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	2685	217	8.1	2932	272	9.3	4.4×10^2	8.6×10^2
	2	3037	242	8.0					
	3	3333	174	5.2					
	4	3104	61	2.0					
	5	2803	53	1.9					
	6	2630	94	3.6					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	2831	280	9.9	2953	219	7.4	4.9×10^2	7.6×10^2
	2	2973	263	8.8					
	3	3280	107	3.2					
	4	3116	56	1.8					
	5	2669	38	1.4					
	6	2850	147	5.2					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	2862	113	3.9	2946	159	5.4	3.7×10^2	5.6×10^2
	2	2948	251	8.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	3	3232	80	2.5					
	4	3001	44	1.5					
	5	2837	76	2.7					
	6	2795	112	4.0					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	2804	359	13	2929	185	6.3	5.3×10^2	7.1×10^2
	2	2865	248	8.7					
	3	3291	78	2.4					
	4	2949	48	1.6					
	5	2845	75	2.6					
	6	2819	118	4.2					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	3863	307	8.0	3702	328	8.9	6.2×10^2	1.1×10^3
	2	3493	328	9.4					
	3	4225	246	5.8					
	4	3482	38	1.1					
	5	3816	92	2.4					
	6	3335	162	4.9					
O ₈ CDD	1	6544	615	9.4	6239	267	4.3	1.1×10^3	1.3×10^3
	2	6188	411	6.6					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	3	6522	257	3.9					
	4	6031	58	0.96					
	5	6277	580	9.2					
	6	5872	142	2.4					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	683	58	8.5	682	31	4.5	1.0×10^2	1.3×10^2
	2	679	56	8.3					
	3	740	29	3.9					
	4	655	8.0	1.2					
	5	677	19	2.7					
	6	659	11	1.6					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	2886	154	5.3	3081	238	7.7	3.7×10^2	7.5×10^2
	2	3044	232	7.6					
	3	3471	138	4.0					
	4	3231	41	1.3					
	5	3036	75	2.5					
	6	2820	45	1.6					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	2841	132	4.6	2965	245	8.3	3.6×10^2	7.6×10^2
	2	2956	227	7.7					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	3	3417	137	4.0					
	4	2818	29	1.0					
	5	3024	86	2.9					
	6	2731	76	2.8					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	2813	155	5.5	2905	132	4.6	3.7×10^2	5.0×10^2
	2	2872	224	7.8					
	3	3013	68	2.3					
	4	3083	34	1.1					
	5	2720	53	2.0					
	6	2929	152	5.2					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	2788	135	4.8	2954	157	5.3	3.7×10^2	5.5×10^2
	2	3020	246	8.1					
	3	3217	70	2.2					
	4	2980	31	1.1					
	5	2819	72	2.6					
	6	2898	117	4.0					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	2860	175	6.1	2987	213	7.1	4.2×10^2	7.1×10^2
	2	2865	273	9.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	3	3081	95	3.1					
	4	3385	102	3.0					
	5	2857	64	2.2					
	6	2876	98	3.4					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	2699	141	5.2	2879	130	4.5	3.6×10^2	4.9×10^2
	2	2943	228	7.7					
	3	3062	66	2.2					
	4	2783	33	1.2					
	5	2944	78	2.6					
	6	2840	117	4.1					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	2889	371	13	3039	175	5.8	6.1×10^2	7.4×10^2
	2	3065	248	8.1					
	3	3319	174	5.3					
	4	3107	31	1.0					
	5	3031	223	7.4					
	6	2821	43	1.5					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	2833	280	9.9	2956	396	13	4.6×10^2	1.2×10^3
	2	2835	216	7.6					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (ng/kg)	标准偏差 S_i (ng/kg)	RSD (%)	实验室间平均值 (ng/kg)	实验室间标准偏差 (ng/kg)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (ng/kg)	再现性限 R (ng/kg)
	3	3008	120	4.0					
	4	3721	99	2.7					
	5	2689	81	3.0					
	6	2648	69	2.6					
O ₈ CDF	1	5524	314	5.7	5764	447	7.8	6.7×10^2	1.4×10^3
	2	5586	315	5.6					
	3	5749	266	4.6					
	4	6616	77	1.2					
	5	5771	246	4.3					
	6	5337	72	1.3					

附表 2-6 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	3.449	0.29	8.5	3.611	0.25	6.8	1.1	1.2
	2	3.383	0.19	5.7					
	3	3.986	0.57	14					
	4	3.650	0.63	17					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	5	3.802	0.15	4.0					
	6	3.396	0.16	4.8					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	16.745	1.5	9.0	16.863	1.2	7.1	5	5
	2	15.560	0.47	3.0					
	3	15.968	1.2	7.4					
	4	18.133	3.3	18					
	5	18.486	0.77	4.2					
	6	16.287	1.3	7.9					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	17.327	1.5	8.9	16.934	1.8	10	4	6
	2	15.745	0.44	2.8					
	3	14.755	0.48	3.3					
	4	18.847	2.6	14					
	5	19.073	1.1	5.7					
	6	15.858	0.58	3.7					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	16.226	1.6	9.6	16.628	1.1	6.8	5	5
	2	16.421	0.58	3.5					
	3	15.368	1.1	7.1					
	4	17.360	3.4	19					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	5	18.519	1.4	7.8					
	6	15.874	0.87	5.5					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	16.346	1.5	8.9	17.039	1.3	7.4	4	5
	2	15.887	0.84	5.3					
	3	15.528	0.58	3.8					
	4	18.302	2.9	16					
	5	18.186	0.85	4.6					
	6	17.982	0.88	4.9					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	17.550	1.4	7.8	17.724	1.4	7.8	4	5
	2	16.379	0.44	2.7					
	3	16.058	1.7	11					
	4	19.414	1.8	9.3					
	5	19.158	1.3	7.0					
	6	17.785	0.87	4.9					
O ₈ CDD	1	32.184	2.6	8.2	36.038	4.0	11	7	13
	2	32.753	1.4	4.3					
	3	33.539	4.5	14					
	4	42.489	2.8	6.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	5	38.848	1.5	3.8					
	6	36.416	0.80	2.2					
2,3,7,8-T4CDF	1	3.887	0.30	7.8	3.832	0.43	11	0.7	1.3
	2	3.189	0.13	4.2					
	3	4.481	0.26	5.9					
	4	3.845	0.35	9.1					
	5	3.986	0.19	4.7					
	6	3.602	0.13	3.7					
1,2,3,7,8-P5CDF	1	16.290	1.4	8.5	17.339	1.9	11	4	6
	2	15.818	0.41	2.6					
	3	15.308	1.2	8.0					
	4	20.290	2.0	10					
	5	18.378	0.87	4.7					
	6	17.948	1.4	7.9					
2,3,4,7,8-P5CDF	1	17.914	1.5	8.6	17.376	1.5	8.4	5	6
	2	15.255	0.31	2.0					
	3	16.373	1.5	8.9					
	4	19.091	3.4	18					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	5	18.682	0.77	4.1					
	6	16.939	1.3	7.6					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	16.489	1.5	9.3	16.630	1.8	11	4	6
	2	15.151	0.15	1.0					
	3	14.649	0.43	3.0					
	4	18.839	3.1	16					
	5	18.666	0.88	4.7					
	6	15.988	1.4	8.8					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	15.823	1.0	6.3	16.260	1.5	9.1	4	6
	2	16.060	0.58	3.6					
	3	14.678	0.44	3.0					
	4	17.772	3.0	17					
	5	18.297	1.1	6.1					
	6	14.927	0.99	6.7					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	17.212	1.4	8.2	17.180	2.7	16	4	8
	2	15.336	0.18	1.2					
	3	14.901	0.57	3.8					
	4	21.774	2.6	12					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	5	18.811	0.41	2.2					
	6	15.048	1.1	7.5					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	17.466	1.4	7.9	16.980	1.6	9.4	3	5
	2	15.192	0.24	1.5					
	3	15.262	0.72	4.7					
	4	18.686	1.7	9.0					
	5	18.748	0.67	3.6					
	6	16.527	0.88	5.3					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	15.692	1.2	7.6	17.133	1.8	11	3	6
	2	15.544	0.37	2.4					
	3	15.267	0.70	4.6					
	4	18.259	2.3	13					
	5	19.428	0.77	4.0					
	6	18.607	0.54	2.9					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	16.580	1.6	9.6	16.984	1.6	10	3	5
	2	15.306	0.31	2.0					
	3	14.883	0.58	3.9					
	4	18.388	1.5	8.3					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	5	18.571	0.76	4.1					
	6	18.173	1.1	6.2					
O ₈ CDF	1	32.864	3.0	9.0	35.042	4.4	13	10	15
	2	30.562	0.45	1.5					
	3	31.568	2.8	8.9					
	4	42.291	7.5	18					
	5	37.615	1.5	3.9					
	6	35.349	2.0	5.6					

附表 2-7 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	128.7	10	7.5	144.2	17	12	26	52
	2	154.6	3.8	2.5					
	3	122.9	3.3	2.7					
	4	165.6	16	9.5					
	5	154.4	11	7.0					
	6	138.8	5.9	4.3					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	658.4	57	8.6	738.7	94	13	1.1×10^2	2.8×10^2
	2	816.5	33	4.1					
	3	628.2	13	2.1					
	4	872.1	52	6.0					
	5	752.7	49	6.5					
	6	704.3	13	1.9					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	694.8	47	6.8	719.9	79	11	1.4×10^2	2.6×10^2
	2	794.0	14	1.8					
	3	588.4	19	3.3					
	4	796.5	108	14					
	5	752.2	31	4.2					
	6	693.4	14	2.0					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	662.4	58	8.8	737.8	76	10	1.1×10^2	2.3×10^2
	2	860.8	11	1.3					
	3	670.6	14	2.0					
	4	785.1	64	8.2					
	5	743.7	32	4.2					
	6	704.1	13	1.8					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	650.2	58	8.9	709.5	76	11	1.7×10^2	2.6×10^2
	2	798.8	11	1.3					
	3	606.9	9.8	1.6					
	4	767.2	126	16					
	5	756.4	37	4.9					
	6	677.3	25	3.6					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	683.0	56	8.2	722.3	83	12	1.8×10^2	2.8×10^2
	2	837.1	7.8	0.93					
	3	592.3	21	3.6					
	4	741.7	139	19					
	5	772.4	18	2.3					
	6	707.2	16	2.2					
O ₈ CDD	1	1664.2	88	5.3	1467.4	195	13	3.5×10^2	6.4×10^2
	2	1633.9	14	0.87					
	3	1156.9	32	2.8					
	4	1324.8	256	19					
	5	1556.1	90	5.8					
	6	1468.5	115	7.8					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	120.2	3.5	2.9	152.9	17	11	23	53
	2	155.6	2.4	1.6					
	3	159.4	6.2	3.9					
	4	171.6	17	10					
	5	158.9	6.1	3.8					
	6	151.5	2.5	1.6					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	625.5	36	5.7	723.1	96	13	87	2.8×10 ²
	2	789.7	11	1.3					
	3	587.5	9.2	1.6					
	4	827.2	58	7.1					
	5	771.4	25	3.2					
	6	737.3	17	2.3					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	629.3	41	6.5	754.1	87	12	99	2.6×10 ²
	2	788.0	19	2.4					
	3	698.5	16	2.2					
	4	888.1	60	6.8					
	5	759.3	30	3.9					
	6	761.4	27	3.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	652.8	47	7.2	717.6	75	10	1.7×10^2	2.6×10^2
	2	791.0	23	2.9					
	3	601.7	7.3	1.2					
	4	741.3	141	19					
	5	782.3	18	2.4					
	6	736.2	12	1.7					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	657.4	37	5.6	720.9	78	11	1.4×10^2	2.5×10^2
	2	815.3	18	2.2					
	3	607.7	6.8	1.1					
	4	775.2	100	13					
	5	761.7	57	7.5					
	6	708.2	15	2.1					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	666.4	37	5.5	709.4	78	11	1.3×10^2	2.5×10^2
	2	789.6	20	2.6					
	3	576.0	10	1.8					
	4	768.0	96	12					
	5	740.2	35	4.7					
	6	716.4	12	1.7					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	611.1	34	5.5	707.0	70	10	1.5×10^2	2.4×10^2
	2	757.2	15	1.9					
	3	628.2	21	3.4					
	4	733.2	106	14					
	5	775.7	52	6.7					
	6	736.4	22	3.0					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	658.3	55	8.4	700.5	72	10	1.7×10^2	2.6×10^2
	2	796.5	3.7	0.47					
	3	595.9	20	3.4					
	4	689.2	129	19					
	5	760.7	56	7.3					
	6	702.3	12	1.7					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	661.0	29	4.4	709.7	68	10	1.7×10^2	2.5×10^2
	2	758.7	8.0	1.1					
	3	627.8	26	4.2					
	4	675.2	129	19					
	5	812.1	64	7.8					
	6	723.6	18	2.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
O ₈ CDF	1	1432.7	99	6.9	1411.4	121	8.6	2.7×10^2	4.2×10^2
	2	1461.4	14	1.0					
	3	1208.0	78	6.4					
	4	1398.8	181	13					
	5	1579.5	63	4.0					
	6	1388.2	60	4.3					

附表 2-8 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品精密度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	6330	627	9.9	6586	663	10	1.2×10^3	2.1×10^3
	2	5400	103	1.9					
	3	7188	219	3.0					
	4	7115	622	8.7					
	5	6612	441	6.7					
	6	6873	112	1.6					
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	28335	2293	8.1	34102	5314	16	7.3×10^3	1.6×10^4
	2	28040	489	1.7					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	3	39542	1832	4.6					
	4	40530	4768	12					
	5	34469	2824	8.2					
	6	33698	1028	3.1					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	30065	2886	9.6	33417	3524	11	7.9×10^3	1.2×10^4
	2	28501	391	1.4					
	3	37897	1185	3.1					
	4	35775	5501	15					
	5	33970	2569	7.6					
	6	34293	1050	3.1					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	29330	2414	8.2	33570	4617	14	8.5×10^3	1.5×10^4
	2	27269	894	3.3					
	3	38438	5350	14					
	4	38496	4054	11					
	5	33370	1726	5.2					
	6	34514	865	2.5					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	30306	2089	6.9	34530	4384	13	6.4×10^3	1.4×10^4
	2	28835	718	2.5					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	3	40516	993	2.5					
	4	37231	4077	11					
	5	34168	2453	7.2					
	6	36125	1604	4.4					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	30650	3044	9.9	34047	4502	13	9.1×10^3	1.5×10^4
	2	27702	258	0.93					
	3	38868	2541	6.5					
	4	39160	6154	16					
	5	34193	2908	8.5					
	6	33706	785	2.3					
O ₈ CDD	1	72994	6024	8.3	69779	7511	11	1.3×10^4	2.4×10^4
	2	56207	1437	2.6					
	3	78068	4845	6.2					
	4	71487	7663	11					
	5	67142	2933	4.4					
	6	72774	2124	2.9					
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	5926	291	4.9	6946	1158	17	7.5×10^2	3.3×10^3
	2	5520	69	1.3					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	3	8807	218	2.5					
	4	7329	426	5.8					
	5	7050	260	3.7					
	6	7042	222	3.1					
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	26369	2285	8.7	33499	4898	15	7.5×10^3	1.5×10^4
	2	29487	559	1.9					
	3	39572	783	2.0					
	4	36492	5359	15					
	5	32956	2246	6.8					
	6	36120	1786	4.9					
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	27142	2548	9.4	34484	6499	19	7.1×10^3	1.9×10^4
	2	27789	214	0.77					
	3	44223	934	2.1					
	4	38658	4971	13					
	5	34261	2145	6.3					
	6	34831	1290	3.7					
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	27449	2339	8.5	33389	4794	14	6.8×10^3	1.5×10^4
	2	27678	447	1.6					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	3	38992	1553	4.0					
	4	36895	4133	11					
	5	34446	2920	8.5					
	6	34873	1252	3.6					
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	29167	2749	9.4	34073	4625	14	6.5×10^3	1.4×10^4
	2	28525	790	2.8					
	3	40042	697	1.7					
	4	38119	4261	11					
	5	34259	2256	6.6					
	6	34325	915	2.7					
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	27713	1941	7.0	34052	5484	16	6.6×10^3	1.6×10^4
	2	27903	458	1.6					
	3	39386	558	1.4					
	4	40666	4953	12					
	5	34429	1805	5.2					
	6	34215	1120	3.3					
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	28587	1967	6.9	33923	4778	14	6.1×10^3	1.4×10^4
	2	28166	394	1.4					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	3	40406	2349	5.8					
	4	35596	3346	9.4					
	5	34091	2355	6.9					
	6	36690	1352	3.7					
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	31947	2997	9.4	34710	4329	12	7.3×10^3	1.4×10^4
	2	29430	356	1.2					
	3	41351	513	1.2					
	4	38167	5286	14					
	5	33643	1722	5.1					
	6	33719	722	2.1					
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	29539	2444	8.3	34969	5846	17	7.3×10^3	1.8×10^4
	2	27483	206	0.75					
	3	43131	1113	2.6					
	4	39148	4777	12					
	5	35991	2946	8.2					
	6	34524	1218	3.5					
O ₈ CDF	1	69949	6706	9.6	66801	6658	10	1.4×10^4	2.2×10^4
	2	55476	878	1.6					

化合物简称	实验室编号	平均值 \bar{x}_i (pg/L)	标准偏差 S_i (pg/L)	RSD (%)	实验室间平均值 (pg/L)	实验室间标准偏差 (pg/L)	实验室间 RSD (%)	重复性限 r (pg/L)	再现性限 R (pg/L)
	3	74439	4188	5.6					
	4	71017	8316	12					
	5	65520	3016	4.6					
	6	64404	1706	2.6					

结论:

低、中、高三个浓度水平的固体废物实际样品测定, 2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 0.46%~13%、1.6%~13%和 0.96%~13%, 实验室间相对标准偏差分别为 5.5%~18%、2.9%~15%和 1.8%~13%, 重复性限分别为 0.1 ng/kg~4.2 ng/kg、2.7 ng/kg~79 ng/kg 和 93 ng/kg~ 1.1×10^3 ng/kg, 再现性限分别为 0.1 ng/kg~19 ng/kg、3.0 ng/kg~ 1.7×10^2 ng/kg 和 89 ng/kg~ 1.4×10^3 ng/kg。

低、中、高三个浓度水平的固体废物浸出液实际样品测定, 2,3,7,8-氯代二噁英类的实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~19%、0.47%~19%和 0.75%~16%, 实验室间相对标准偏差分别为 6.8%~16%、8.6%~13%和 10%~19%, 重复性限分别为 0.7 pg/L~10 pg/L、23 pg/L~ 3.5×10^2 pg/L 和 7.5×10^2 pg/L~ 1.4×10^4 pg/L, 再现性限分别为 1.2 pg/L~15 pg/L、52 pg/L~ 6.4×10^2 pg/L 和 2.1×10^3 pg/L~ 2.4×10^4 pg/L。

2.3 方法正确度汇总

6家实验室分别对加标量为0.50 ng/kg~5.0 ng/kg的生活垃圾焚烧炉炉渣、16 ng/kg~160 ng/kg的生活污水处理厂污泥和640 ng/kg~6400 ng/kg的生活垃圾焚烧炉飞灰实际样品进行6次重复测定, 对相应未加标的实际样品分别进行2次重复测定; 分别对加标量为4.0 pg/L~40 pg/L的生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液、160 pg/L~1600 pg/L的生活污水处理厂污泥浸出液和7273 pg/L~72727 pg/L的生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液实际样品进行6次重复测定, 对相应未加标的实际样品分别进行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 生活垃圾焚烧炉炉渣（低浓度）样品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/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	0.50	0.504	0.80	101	7.9	5.3	92.4	5.8
	2		0.433	13	86.6				
	3		0.468	6.4	93.6				
	4		0.466	6.8	93.2				
	5		0.475	5.0	95.0				
	6		0.425	15	85.0				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	2.5	2.319	7.2	92.8	9.9	5.8	93.1	9.7
	2		2.097	16	83.9				
	3		2.673	6.9	107				
	4		2.551	2.0	102				
	5		2.246	10	89.8				
	6		2.072	17	82.9				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	2.5	2.335	6.6	93.4	10	6.5	90.1	6.8
	2		2.088	16	83.5				
	3		2.514	0.56	101				
	4		2.337	6.5	93.5				
	5		2.140	14	85.6				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	6		2.098	16	83.9				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	2.5	2.320	7.2	92.8	8.5	5.7	92.6	7.3
	2		2.145	14	85.8				
	3		2.485	0.60	99.4				
	4		2.585	3.4	103				
	5		2.189	12	87.6				
	6		2.170	13	86.8				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	2.5	2.340	6.4	93.6	11	5.6	90.0	7.5
	2		2.043	18	81.7				
	3		2.574	3.0	103				
	4		2.239	10	89.6				
	5		2.162	14	86.5				
	6		2.136	15	85.4				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	2.5	2.749	10	110	11	5.6	93.9	11
	2		2.066	17	82.6				
	3		2.068	17	82.7				
	4		2.609	4.4	104				
	5		2.360	5.6	94.4				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	6		2.233	11	89.3				
O ₈ CDD	1	5.0	4.385	12	87.7	14	3.1	86.3	3.1
	2		4.174	17	83.5				
	3		4.317	14	86.3				
	4		4.576	8.5	91.5				
	5		4.160	17	83.2				
	6		4.264	15	85.3				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	0.50	0.509	1.8	102	11	6.5	97.1	13
	2		0.415	17	83.0				
	3		0.520	4.0	104				
	4		0.586	17	117				
	5		0.435	13	87.0				
	6		0.448	10	89.6				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	2.5	2.198	12	87.9	10	5.5	91.4	8.1
	2		2.264	9.4	90.6				
	3		2.419	3.2	96.8				
	4		2.618	4.7	105				
	5		2.129	15	85.2				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	6		2.076	17	83.0				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	2.5	2.284	8.6	91.4	7.7	5.0	94.5	7.7
	2		2.384	4.6	95.4				
	3		2.520	0.80	101				
	4		2.645	5.8	106				
	5		2.202	12	88.1				
	6		2.140	14	85.6				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	2.5	2.457	1.7	98.3	6.8	4.8	93.2	4.8
	2		2.284	8.6	91.4				
	3		2.440	2.4	97.6				
	4		2.375	5.0	95.0				
	5		2.142	14	85.7				
	6		2.275	9.0	91.0				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	2.5	2.439	2.4	97.6	8.3	7.0	91.7	7.0
	2		2.198	12	87.9				
	3		2.448	2.1	97.9				
	4		2.449	2.0	98.0				
	5		2.160	14	86.4				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	6		2.055	18	82.2				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	2.5	2.540	1.6	102	8.1	5.7	97.4	10
	2		2.338	6.5	93.5				
	3		2.870	15	115				
	4		2.428	2.9	97.1				
	5		2.124	15	85.0				
	6		2.306	7.8	92.2				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	2.5	2.710	8.4	108	9.6	4.4	94.1	9.4
	2		2.205	12	88.2				
	3		2.325	7.0	93.0				
	4		2.568	2.7	103				
	5		2.162	14	86.5				
	6		2.150	14	86.0				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	2.5	2.740	9.6	110	11	2.2	95.1	11
	2		2.209	12	88.4				
	3		2.192	12	87.7				
	4		2.718	8.7	109				
	5		2.272	9.1	90.9				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	6		2.138	14	85.5				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	2.5	2.468	1.3	98.7	9.2	7.3	90.8	7.3
	2		2.094	16	83.8				
	3		2.354	5.8	94.2				
	4		2.469	1.2	98.8				
	5		2.146	14	85.8				
	6		2.090	16	83.6				
O ₈ CDF	1	5.0	5.143	2.9	103	12	5.6	89.3	7.5
	2		4.138	17	82.8				
	3		4.343	13	86.9				
	4		4.474	11	89.5				
	5		4.562	8.8	91.2				
	6		4.126	17	82.5				

附表 2-10 生活污水处理厂污泥（中浓度）样品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/kg)	加标量实测平均 值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
-------	-------	----------------------	----------------------------------	--------------------------------	------------------------------	----------------------	------------------------	----------------------	-----------------------

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	16	15.442	3.5	96.5	7.6	3.7	92.4	3.7
	2		14.985	6.3	93.7				
	3		14.683	8.2	91.8				
	4		15.271	4.6	95.4				
	5		13.766	14	86.0				
	6		14.577	8.9	91.1				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	80	67.616	15	84.5	6.0	5.3	96.3	7.4
	2		76.744	4.1	95.9				
	3		78.497	1.9	98.1				
	4		79.352	0.81	99.2				
	5		74.521	6.8	93.2				
	6		85.658	7.1	107				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	80	78.094	2.4	97.6	5.4	4.9	94.6	4.9
	2		74.386	7.0	93.0				
	3		79.151	1.1	98.9				
	4		73.399	8.3	91.7				
	5		69.455	13	86.8				
	6		79.515	0.61	99.4				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	80	75.400	5.8	94.3	3.8	2.4	96.4	2.7
	2		75.661	5.4	94.6				
	3		77.187	3.5	96.5				
	4		78.991	1.3	98.7				
	5		75.156	6.1	93.9				
	6		80.443	0.55	101				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	80	75.845	5.2	94.8	5.8	3.3	96.6	6.1
	2		74.612	6.7	93.3				
	3		79.564	0.55	99.5				
	4		76.310	4.6	95.4				
	5		71.581	11	89.5				
	6		85.637	7.0	107				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	80	76.007	5.0	95.0	7.7	6.5	96.1	9.8
	2		78.958	1.3	98.7				
	3		78.596	1.8	98.2				
	4		65.342	18	81.7				
	5		73.087	8.6	91.4				
	6		89.131	11	111				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
O ₈ CDD	1	160	168.380	5.2	105	7.4	6.3	98.3	10
	2		160.520	0.33	100				
	3		140.103	12	87.6				
	4		159.243	0.47	99.5				
	5		136.702	15	85.4				
	6		178.459	12	112				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	16	15.202	5.0	95.0	7.4	5.7	102	9.6
	2		16.760	4.8	105				
	3		16.737	4.6	105				
	4		15.333	4.2	95.8				
	5		14.918	6.8	93.2				
	6		19.025	19	119				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	80	69.183	14	86.5	5.6	4.7	95.5	6.0
	2		78.283	2.1	97.9				
	3		78.546	1.8	98.2				
	4		77.129	3.6	96.4				
	5		72.653	9.2	90.8				
	6		82.637	3.3	103				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	80	71.389	11	89.2	5.1	4.6	96.1	5.8
	2		80.347	0.43	100				
	3		80.572	0.72	101				
	4		72.068	9.9	90.1				
	5		74.913	6.4	93.6				
	6		81.839	2.3	102				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	80	74.506	6.9	93.1	4.6	3.4	96.7	4.9
	2		78.124	2.3	97.7				
	3		78.255	2.2	97.8				
	4		78.449	1.9	98.1				
	5		71.567	11	89.5				
	6		83.154	3.9	104				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	80	78.330	2.1	97.9	4.1	3.7	97.8	5.2
	2		81.078	1.3	101				
	3		78.748	1.6	98.4				
	4		76.814	4.0	96.0				
	5		71.020	11	88.8				
	6		83.293	4.1	104				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	80	75.504	5.6	94.4	5.6	1.8	98.5	6.2
	2		76.420	4.5	95.5				
	3		75.383	5.8	94.2				
	4		87.101	8.9	109				
	5		75.653	5.4	94.6				
	6		82.882	3.6	104				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	80	74.213	7.2	92.8	5.4	2.0	96.0	4.4
	2		76.576	4.3	95.7				
	3		77.891	2.6	97.4				
	4		73.826	7.7	92.3				
	5		74.925	6.3	93.7				
	6		83.260	4.1	104				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	80	76.814	4.0	96.0	6.4	5.6	97.0	8.3
	2		76.847	3.9	96.1				
	3		79.186	1.0	99.0				
	4		77.544	3.1	96.9				
	5		67.189	16	84.0				
	6		88.075	10	110				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	80	79.615	0.48	99.5	9.1	5.5	98.2	11
	2		74.014	7.5	92.5				
	3		73.711	7.9	92.1				
	4		90.032	13	113				
	5		66.559	17	83.2				
	6		87.497	9.4	109				
O ₈ CDF	1	160	170.579	6.6	107	7.8	3.1	96.2	8.1
	2		140.712	12	87.9				
	3		143.263	10	89.5				
	4		168.616	5.4	105				
	5		153.916	3.8	96.2				
	6		146.012	8.7	91.3				

附表 2-11 生活垃圾焚烧炉飞灰（高浓度）样品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/kg)	加标量实测平均 值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	640	540	16	84.4	15	1.7	84.7	1.7
	2		531	17	83.0				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		560	13	87.5				
	4		551	14	86.1				
	5		533	17	83.3				
	6		538	16	84.1				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	3200	2661	17	83.2	10	6.9	90.7	8.6
	2		2992	6.5	93.5				
	3		3310	3.4	103				
	4		3088	3.5	96.5				
	5		2777	13	86.8				
	6		2590	19	80.9				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	3200	2812	12	87.9	9.9	6.4	90.7	7.5
	2		2941	8.1	91.9				
	3		3262	1.9	102				
	4		3045	4.8	95.2				
	5		2562	20	80.1				
	6		2801	12	87.5				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	3200	2761	14	86.3	11	5.0	89.0	5.0
	2		2825	12	88.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		3133	2.1	97.9				
	4		2934	8.3	91.7				
	5		2733	15	85.4				
	6		2709	15	84.7				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	3200	2722	15	85.1	11	5.5	89.2	5.8
	2		2775	13	86.7				
	3		3213	0.41	100				
	4		2899	9.4	90.6				
	5		2763	14	86.3				
	6		2745	14	85.8				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	3200	2804	12	87.6	12	5.5	88.1	5.5
	2		2727	15	85.2				
	3		3152	1.5	98.5				
	4		2832	12	88.5				
	5		2758	14	86.2				
	6		2634	18	82.3				
O ₈ CDD	1	6400	5538	13	86.5	15	2.5	85.4	2.5
	2		5478	14	85.6				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		5706	11	89.2				
	4		5481	14	85.6				
	5		5365	16	83.8				
	6		5233	18	81.8				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	640	556	13	86.9	8.4	4.1	92.3	5.5
	2		561	12	87.7				
	3		653	2.0	102				
	4		596	6.9	93.1				
	5		581	9.2	90.8				
	6		596	6.9	93.1				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	3200	2769	13	86.5	8.7	5.0	93.1	7.6
	2		2897	9.5	90.5				
	3		3372	5.4	105				
	4		3157	1.3	98.7				
	5		2941	8.1	91.9				
	6		2735	15	85.5				
2,3,4,7,8-P ₃ CDF	1	3200	2697	16	84.3	12	5.3	88.6	7.5
	2		2768	14	86.5				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		3292	2.9	103				
	4		2737	14	85.5				
	5		2887	9.8	90.2				
	6		2631	18	82.2				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	3200	2722	15	85.1	12	4.5	88.3	4.5
	2		2762	14	86.3				
	3		2941	8.1	91.9				
	4		3027	5.4	94.6				
	5		2643	17	82.6				
	6		2857	11	89.3				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	3200	2687	16	84.0	10	5.0	89.7	5.0
	2		2899	9.4	90.6				
	3		3137	2.0	98.0				
	4		2921	8.7	91.3				
	5		2744	14	85.8				
	6		2825	12	88.3				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	3200	2772	13	86.6	9.3	3.8	92.4	7.0
	2		2850	11	89.1				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		3074	3.9	96.1				
	4		3365	5.2	105				
	5		2842	11	88.8				
	6		2841	11	88.8				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	3200	2694	16	84.2	12	3.4	88.0	3.4
	2		2835	11	88.6				
	3		2993	6.5	93.5				
	4		2733	15	85.4				
	5		2870	10	89.7				
	6		2773	13	86.7				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	3200	2721	15	85.0	9.5	5.8	90.5	5.8
	2		2889	10	90.3				
	3		3193	0.22	100				
	4		3016	5.8	94.3				
	5		2858	11	89.3				
	6		2704	16	84.5				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	3200	2806	12	87.7	14	4.2	91.5	13
	2		2794	13	87.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (ng/kg)	加标量实测平均值 \bar{z}_i (ng/kg)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		2988	6.6	93.4				
	4		3702	16	116				
	5		2664	17	83.3				
	6		2612	18	81.6				
O ₈ CDF	1	6400	5481	14	85.6	12	5.1	89.4	7.2
	2		5526	14	86.3				
	3		5721	11	89.4				
	4		6589	3.0	103				
	5		5746	10	89.8				
	6		5262	18	82.2				

附表 2-12 生活垃圾焚烧炉炉渣浸出液（低浓度）样品正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	4.0	3.449	14	86.2	10	6.2	90.3	6.2
	2		3.383	15	84.6				
	3		3.986	0.35	99.7				
	4		3.650	8.8	91.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	5		3.802	5.0	95.1				
	6		3.396	15	84.9				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	20	16.745	16	83.7	16	6.0	84.3	6.0
	2		15.560	22	77.8				
	3		15.968	20	79.8				
	4		18.133	9.3	90.7				
	5		18.486	7.6	92.4				
	6		16.287	19	81.4				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	20	17.327	13	86.6	15	8.9	84.7	8.9
	2		15.745	21	78.7				
	3		14.755	26	73.8				
	4		18.847	5.8	94.2				
	5		19.073	4.6	95.4				
	6		15.858	21	79.3				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	20	16.226	19	81.1	17	5.7	83.1	5.7
	2		16.421	18	82.1				
	3		15.368	23	76.8				
	4		17.360	13	86.8				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	5		18.519	7.4	92.6				
	6		15.874	21	79.4				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	20	16.346	18	81.7	15	6.3	85.2	6.3
	2		15.887	21	79.4				
	3		15.528	22	77.6				
	4		18.302	8.5	91.5				
	5		18.186	9.1	90.9				
	6		17.982	10	89.9				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	20	17.550	12	87.8	11	6.9	88.6	6.9
	2		16.379	18	81.9				
	3		16.058	20	80.3				
	4		19.414	2.9	97.1				
	5		19.158	4.2	95.8				
	6		17.785	11	88.9				
O ₈ CDD	1	40	32.184	20	80.5	12	6.9	90.1	10
	2		32.753	18	81.9				
	3		33.539	16	83.8				
	4		42.489	6.2	106				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	5		38.848	2.9	97.1				
	6		36.416	9.0	91.0				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	4.0	3.887	2.8	97.2	8.2	7.4	95.8	11
	2		3.189	20	79.7				
	3		4.481	12	112				
	4		3.845	3.9	96.1				
	5		3.986	0.35	99.7				
	6		3.602	10	90.1				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	20	16.290	19	81.5	14	8.5	86.7	9.4
	2		15.818	21	79.1				
	3		15.308	23	76.5				
	4		20.290	1.5	101				
	5		18.378	8.1	91.9				
	6		17.948	10	89.7				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	20	17.914	10	89.6	13	7.3	86.9	7.3
	2		15.255	24	76.3				
	3		16.373	18	81.9				
	4		19.091	4.5	95.5				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	5		18.682	6.6	93.4				
	6		16.939	15	84.7				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	20	16.489	18	82.4	17	8.8	83.2	8.8
	2		15.151	24	75.8				
	3		14.649	27	73.2				
	4		18.839	5.8	94.2				
	5		18.666	6.7	93.3				
	6		15.988	20	79.9				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	20	15.823	21	79.1	19	7.4	81.3	7.4
	2		16.060	20	80.3				
	3		14.678	27	73.4				
	4		17.772	11	88.9				
	5		18.297	8.5	91.5				
	6		14.927	25	74.6				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	20	17.212	14	86.1	17	8.6	85.9	14
	2		15.336	23	76.7				
	3		14.901	25	74.5				
	4		21.774	8.9	109				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	5		18.811	5.9	94.1				
	6		15.048	25	75.2				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	20	17.466	13	87.3	15	7.9	84.9	7.9
	2		15.192	24	76.0				
	3		15.262	24	76.3				
	4		18.686	6.6	93.4				
	5		18.748	6.3	93.7				
	6		16.527	17	82.6				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	20	15.692	22	78.5	14	9.2	85.7	9.2
	2		15.544	22	77.7				
	3		15.267	24	76.3				
	4		18.259	8.7	91.3				
	5		19.428	2.9	97.1				
	6		18.607	7.0	93.0				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	20	16.580	17	82.9	15	8.2	84.9	8.2
	2		15.306	23	76.5				
	3		14.883	26	74.4				
	4		18.388	8.1	91.9				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	5		18.571	7.1	92.9				
	6		18.173	9.1	90.9				
O ₈ CDF	1	40	32.864	18	82.2	14	7.7	87.6	11
	2		30.562	24	76.4				
	3		31.568	21	78.9				
	4		42.291	5.7	106				
	5		37.615	6.0	94.0				
	6		35.349	12	88.4				

附表 2-13 生活污水处理厂污泥浸出液（中浓度）样品正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	160	128.7	20	80.4	11	8.9	90.1	10
	2		154.6	3.4	96.6				
	3		122.9	23	76.8				
	4		165.6	3.5	104				
	5		154.4	3.5	96.5				
	6		138.8	13	86.8				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	800	658.4	18	82.3	11	7.3	92.3	12
	2		816.5	2.1	102				
	3		628.2	21	78.5				
	4		872.1	9.0	109				
	5		752.7	5.9	94.1				
	6		704.3	12	88.0				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	800	694.8	13	86.9	10	9.8	90.0	9.8
	2		794.0	0.75	99.3				
	3		588.4	26	73.6				
	4		796.5	0.44	99.6				
	5		752.2	6.0	94.0				
	6		693.4	13	86.7				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	800	662.4	17	82.8	10	5.9	92.2	9.5
	2		860.8	7.6	108				
	3		670.6	16	83.8				
	4		785.1	1.9	98.1				
	5		743.7	7.0	93.0				
	6		704.1	12	88.0				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	800	650.2	19	81.3	11	9.5	88.7	9.5
	2		798.8	0.15	99.9				
	3		606.9	24	75.9				
	4		767.2	4.1	95.9				
	5		756.4	5.5	94.6				
	6		677.3	15	84.7				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	800	683.0	15	85.4	11	8.3	90.3	10
	2		837.1	4.6	105				
	3		592.3	26	74.0				
	4		741.7	7.3	92.7				
	5		772.4	3.5	96.6				
	6		707.2	12	88.4				
O ₈ CDD	1	1600	1664.2	4.0	104	10	10	91.7	12
	2		1633.9	2.1	102				
	3		1156.9	28	72.3				
	4		1324.8	17	82.8				
	5		1556.1	2.7	97.3				
	6		1468.5	8.2	91.8				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	160	120.2	25	75.1	6.9	9.2	95.5	11
	2		155.6	2.8	97.3				
	3		159.4	0.37	100				
	4		171.6	7.3	107				
	5		158.9	0.69	99.3				
	6		151.5	5.3	94.7				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	800	625.5	22	78.2	11	11	90.4	12
	2		789.7	1.3	98.7				
	3		587.5	27	73.4				
	4		827.2	3.4	103				
	5		771.4	3.6	96.4				
	6		737.3	7.8	92.2				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	800	629.3	21	78.7	9.4	7.2	94.3	11
	2		788.0	1.5	98.5				
	3		698.5	13	87.3				
	4		888.1	11	111				
	5		759.3	5.1	94.9				
	6		761.4	4.8	95.2				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	800	652.8	18	81.6	10	9.4	89.7	9.4
	2		791.0	1.1	98.9				
	3		601.7	25	75.2				
	4		741.3	7.3	92.7				
	5		782.3	2.2	97.8				
	6		736.2	8.0	92.0				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	800	657.4	18	82.2	11	8.9	90.1	9.8
	2		815.3	1.9	102				
	3		607.7	24	76.0				
	4		775.2	3.1	96.9				
	5		761.7	4.8	95.2				
	6		708.2	11	88.5				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	800	666.4	17	83.3	11	9.8	88.7	10
	2		789.6	1.3	98.7				
	3		576.0	28	72.0				
	4		768.0	4.0	96.0				
	5		740.2	7.5	92.5				
	6		716.4	10	89.6				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	800	611.1	24	76.4	12	8.7	88.4	8.7
	2		757.2	5.3	94.7				
	3		628.2	21	78.5				
	4		733.2	8.3	91.7				
	5		775.7	3.0	97.0				
	6		736.4	8.0	92.1				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	800	658.3	18	82.3	12	9.0	87.6	9.0
	2		796.5	0.44	99.6				
	3		595.9	26	74.5				
	4		689.2	14	86.2				
	5		760.7	4.9	95.1				
	6		702.3	12	87.8				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	800	661.0	17	82.6	12	7.7	88.7	8.5
	2		758.7	5.2	94.8				
	3		627.8	22	78.5				
	4		675.2	16	84.4				
	5		812.1	1.5	102				
	6		723.6	9.6	90.5				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
O ₈ CDF	1	1600	1432.7	10	89.5	12	7.6	88.2	7.6
	2		1461.4	8.7	91.3				
	3		1208.0	25	75.5				
	4		1398.8	13	87.4				
	5		1579.5	1.3	98.7				
	6		1388.2	13	86.8				

附表 2-14 生活垃圾焚烧炉飞灰浸出液（高浓度）样品正确度测试数据汇总表

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	7273	6330	13	87.0	9.4	9.1	90.6	9.1
	2		5400	26	74.2				
	3		7188	1.2	98.8				
	4		7115	2.2	97.8				
	5		6612	9.1	90.9				
	6		6873	5.5	94.5				
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	36364	28335	22	77.9	13	7.7	93.8	15
	2		28040	23	77.1				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		39542	8.7	109				
	4		40530	11	111				
	5		34469	5.2	94.8				
	6		33698	7.3	92.7				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1	36364	30065	17	82.7	10	8.0	91.9	9.7
	2		28501	22	78.4				
	3		37897	4.2	104				
	4		35775	1.6	98.4				
	5		33970	6.6	93.4				
	6		34293	5.7	94.3				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1	36364	29330	19	80.7	12	8.5	92.3	13
	2		27269	25	75.0				
	3		38438	5.7	106				
	4		38496	5.9	106				
	5		33370	8.2	91.8				
	6		34514	5.1	94.9				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1	36364	30306	17	83.3	10	8.0	95.0	12
	2		28835	21	79.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		40516	11	111				
	4		37231	2.4	102				
	5		34168	6.0	94.0				
	6		36125	0.66	99.3				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1	36364	30650	16	84.3	11	7.1	93.6	12
	2		27702	24	76.2				
	3		38868	6.9	107				
	4		39160	7.7	108				
	5		34193	6.0	94.0				
	6		33706	7.3	92.7				
O ₈ CDD	1	72727	72994	0.37	100	6.6	8.6	95.9	10
	2		56207	23	77.3				
	3		78068	7.3	107				
	4		71487	1.7	98.3				
	5		67142	7.7	92.3				
	6		72774	0.065	100				
2,3,7,8-T ₄ CDF	1	7273	5926	19	81.5	12	11	95.5	16
	2		5520	24	75.9				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		8807	21	121				
	4		7329	0.77	101				
	5		7050	3.1	96.9				
	6		7042	3.2	96.8				
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	1	36364	26369	27	72.5	11	11	92.1	13
	2		29487	19	81.1				
	3		39572	8.8	109				
	4		36492	0.35	100				
	5		32956	9.4	90.6				
	6		36120	0.67	99.3				
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	1	36364	27142	25	74.6	14	10	94.8	18
	2		27789	24	76.4				
	3		44223	22	122				
	4		38658	6.3	106				
	5		34261	5.8	94.2				
	6		34831	4.2	95.8				
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	1	36364	27449	25	75.5	11	10	91.8	13
	2		27678	24	76.1				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		38992	7.2	107				
	4		36895	1.5	101				
	5		34446	5.3	94.7				
	6		34873	4.1	95.9				
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	1	36364	29167	20	80.2	11	7.5	93.7	13
	2		28525	22	78.4				
	3		40042	10	110				
	4		38119	4.8	105				
	5		34259	5.8	94.2				
	6		34325	5.6	94.4				
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	1	36364	27713	24	76.2	13	8.4	93.6	15
	2		27903	23	76.7				
	3		39386	8.3	108				
	4		40666	12	112				
	5		34429	5.3	94.7				
	6		34215	5.9	94.1				
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	1	36364	28587	21	78.6	11	9.4	93.3	13
	2		28166	23	77.5				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		40406	11	111				
	4		35596	2.1	97.9				
	5		34091	6.3	93.7				
	6		36690	0.90	101				
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	1	36364	31947	12	87.9	11	5.2	95.5	12
	2		29430	19	80.9				
	3		41351	14	114				
	4		38167	5.0	105				
	5		33643	7.5	92.5				
	6		33719	7.3	92.7				
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	1	36364	29539	19	81.2	13	9.3	96.2	16
	2		27483	24	75.6				
	3		43131	19	119				
	4		39148	7.7	108				
	5		35991	1.0	99.0				
	6		34524	5.1	94.9				
O ₈ CDF	1	72727	69949	3.8	96.2	8.9	8.2	91.9	9.2
	2		55476	24	76.3				

化合物简称	实验室编号	加标量 μ (pg/L)	加标量实测平 均值 \bar{z}_i (pg/L)	\bar{z}_i 相对误差 RE_i (%)	加标回收率平 均值 \bar{P}_i (%)	实验室间 RE 平均值 (%)	实验室间 RE 标准 偏差 (%)	实验室间 P 平 均值 (%)	实验室间 P 标准 偏差 (%)
	3		74439	2.4	102				
	4		71017	2.4	97.6				
	5		65520	10	90.1				
	6		64404	11	88.6				

结论:

低、中、高三个浓度水平的固体废物实际样品测定, 未加标样品平均测定结果分别为 0.070 ng/kg~52 ng/kg、0.13 ng/kg~205 ng/kg 和 8.8 ng/kg~885 ng/kg; 实验室间加标样品测定相对误差分别为 0.56%~18%、0.33%~19%和 0.22%~20%, 相对误差最终值分别为 6.8%±9.5%~14%±6.2%、3.8%±4.8%~9.1%±11%和 8.4%±8.2%~15%±3.5%, 加标回收率分别为 81.7%~117%、81.7%~119%和 80.1%~116%, 加标回收率最终值分别为 86.3%±6.2%~97.4%±20%、92.4%±7.5%~102%±19%和 84.7%±3.5%~93.1%±15%。

低、中、高三个浓度水平的固体废物浸出液实际样品测定, 未加标样品未检出二噁英类; 实验室间加标样品测定相对误差分别为 0.35%~27%、0.15%~28%和 0.065%~27%, 相对误差最终值分别为 8.2%±15%~19%±15%、6.9%±18%~12%±18%和 6.6%±17%~14%±20%, 加标回收率分别为 73.2%~112%、72.0%~111%和 72.5%~122%, 加标回收率最终值分别为 81.3%±15%~95.8%±21%、87.6%±18%~95.5%±22%和 90.6%±18%~96.2%±32%。

2.4 校准控制指标汇总

6 家实验室测定 6 个质量浓度梯度 (包括零浓度) 的二噁英类校准溶液, 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。选择中间质量浓度的校准溶液进行连续校准, 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	实验室1		实验室2		实验室3		实验室4		实验室5		实验室6	
	RRF _{es}	中间点质量浓度 相对偏差 (%)	RRF _{es}	中间点质量浓度 相对偏差 (%)	RRF _{es}	中间点质量浓度 相对偏差 (%)	RRF _{es}	中间点质量浓度 相对偏差 (%)	RRF _{es}	中间点质量浓度 相对偏差 (%)	RRF _{es}	中间点质量浓度 相对偏差 (%)
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 ₅ 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 ₅ 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家实验室标准曲线线性良好，中间质量浓度的校准溶液测定结果符合标准规定的质控要求，质量浓度测定值与理论值的相对偏差均不超过±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-高分辨质谱法测定固体废物中的二噁英类，取样量为10 g（精确至0.01 g），定容体积为40 μL时，统计6家实验室和标准编制组的数据，17种2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为0.2 ng/kg~1 ng/kg，测定下限为0.8 ng/kg~4 ng/kg。测定固体废物浸出液中的二噁英类，取样量为1 L，定容体积为40 μL时，统计6家实验室和标准编制组的数据，17种2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限为0.4 pg/L~6 pg/L，测定下限为1.6 pg/L~24 pg/L。以固体废物中17种2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限与TEF相乘计算毒性当量质量分数并求和，为1.1 ng TEQ/kg，显著低于现行固体废物控制标准中最低的含量限值（50 ng TEQ/kg）。以固体废物浸出液中17种2,3,7,8-氯代二噁英类的方法检出限与TEF相乘计算毒性当量质量浓度并求和，为5.3 pg TEQ/L，显著低于现行废水排放标准中最低的排放限值（30 pg TEQ/L）。

（2）方法精密度

6家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）的固体废物和固体废物浸出液加标实际样品进行了6次平行测定。固体废物样品实验室内相对标准偏差分别为0.46%~13%、1.6%~13%和0.96%~13%，实验室间相对标准偏差分别为5.5%~18%、2.9%~15%和1.8%~13%，重复性限分别为0.1 ng/kg~4.2 ng/kg、2.7 ng/kg~79 ng/kg和93 ng/kg~ 1.1×10^3 ng/kg，再现性限分别为0.1 ng/kg~19 ng/kg、3.0 ng/kg~ 1.7×10^2 ng/kg和89 ng/kg~ 1.4×10^3 ng/kg。固体废物浸出液样品实验室内相对标准偏差分别为1.0%~19%、0.47%~19%和0.75%~16%，实验室间相对标准偏差分别为6.8%~16%、8.6%~13%和10%~19%，重复性限分别为0.7 pg/L~10 pg/L、23 pg/L~ 3.5×10^2 pg/L和 7.5×10^2 pg/L~ 1.4×10^4 pg/L，再现性限分别为1.2 pg/L~15 pg/L、52 pg/L~ 6.4×10^2 pg/L和 2.1×10^3 pg/L~ 2.4×10^4 pg/L。

（3）方法正确度

6家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）的固体废物和固体废物浸出液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。固体废物样品实验室间相对误差分别为0.56%~18%、0.33%~19%和0.22%~20%，相对误差最终值分别为6.8%±9.5%~14%±6.2%、3.8%±4.8%~9.1%±11%和8.4%±8.2%~15%±3.5%，加标回收率分别为81.7%~117%、81.7%~119%和80.1%~116%，加标回收率最终值分别为86.3%±6.2%~97.4%±20%、92.4%±7.5%~102%±19%和84.7%±3.5%~93.1%±15%。固体废物浸出液样品实验室间相对误差分别为0.35%~27%、0.15%~28%和0.065%~27%，相对误差最终值分别为8.2%±15%~19%±15%、6.9%±18%~12%±18%和6.6%±17%~14%±20%，加标回收率分别为73.2%~112%、72.0%~111%和72.5%~122%，加标回收率最终值分别为81.3%±15%~95.8%±21%、87.6%±18%~95.5%±22%和90.6%±18%~96.2%±32%。

方法各项特性指标均达到预期要求。