

废气二噁英类监测分析方法

2004-4-5 国家环境分析测试中心

二噁英类(Dioxins) 是对由 2 个或 1 个氧原子联接 2 个有氯原子取代的苯环而构成的芳香族有机化合物的统称, 包括多氯二苯并-对-二噁英(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, 简称 PCDDs)和多氯二苯并呋喃(Polychlorinated dibenzofurans, 简称 PCDFs)。

二噁英类不仅可以引起免疫系统损害和生殖障碍, 还被认为具有很强的致癌性。二噁英类有 210 种同类物/异构体, 各异构体的毒性与所含氯原子的数量及氯原子在苯环上取代位置有很大关系。含 1~3 个氯原子的异构体被认为无明显毒性; 含 4~8 个氯原子的化合物毒性显著, 其中毒性最强的是 2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英

(2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 简称 2,3,7,8-TCDD 或 TCDD)。

二噁英类是一类非常稳定的亲油性固体化合物, 其熔点较高, 分解温度大于 700℃, 极难溶于水, 可溶于大部分有机溶剂, 所以二噁英类容易在生物体内积累。自然界的微生物降解和水解作用对二噁英类的分子结构影响较小, 故难以自然降解。

二噁英类最初是在化工产品的副产物中发现的，其中最著名的是美国曾在越南战争中大量使用的被称为橙剂(Agent Orange) 的脱叶剂，后来陆续发现了其他来源，如废物焚烧炉、金属冶炼、纸浆加氯漂白过程、燃煤或燃油火力发电厂等的高温过程等，另外森林失火也被认为可能是 PCDDs 的自然来源之一。

由于环境二噁英类主要以混合物形式存在，在对二噁英类的毒性进行评价时，国际上常把不同组分折算成相当于 2,3,7,8-TCDD 的量来表示，称为毒性当量(Toxic Equivalents，简称 TEQ)。样品中某 PCDDs 或 PCDFs 的浓度与其毒性当量因子 TEF 的乘积之和，即为样品中二噁英类的毒性当量 TEQ。

二噁英类的测定被视为现代有机分析的难点，它要求超微量多组分定量分析，必须具备有效的采样技术、从样品中提取出 10^{-12} ~ 10^{-15} 量级的二噁英类、从粗提取液中分离去除其它有机物、分离出与二噁英类性质接近的其它氯代芳香族有机物、高效分离二噁英类异构体、可靠定性和准确定量技术以及安全防毒实验条件等。分析仪器多采用高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪(HRGC/HRMS)。

本方法是在欧洲、美国和日本标准方法的基础上，结合我们的实际工作经验制定的。主要用于固定污染源废气中的二噁英类采样、分析，并规定了质量管理措施和目标。

1 原理

分别用滤筒和吸附树脂收集废气中的烟尘和气态二噁英类，用有机溶剂提取样品中的二噁英类，经过多级净化，分离去除大量的干扰物质，最后将二噁英类浓缩在少量的有机溶剂中，用高分辨气相色谱/高分辨质谱联用仪对 2,3,7,8-位有氯取代的二噁英类异构体以及四氯~八氯取代的 PCDDs 和 PCDFs 同系物进行定性和定量分析。方法检出限取决于所使用的分析仪器的灵敏度、样品中的二噁英类浓度以及干扰水平等多种因素。当废气采样量为 2m³(标况)时 2,3,7,8-TCDD 的最低检出限为 0.001ng/m³(S/N>15)。

2 仪器

2.1 采样装置

(1) 采样管：采样管材料为硼硅酸盐玻璃或石英玻璃，当废气温度高于 500℃ 时，应使用带冷却水套的采样管。采样嘴的内径应不小于 4mm 精度为 0.1mm，弯曲角度应为不大于 30 度的锐角。采样管内表面应光滑流畅。

(2) 滤筒：石英或玻璃纤维滤筒，要求对粒径大于 0.3μm 颗粒物的阻留效率超过 99.95% (穿透率小于 0.05%)。使用之前的处理方法有两种，①分别用丙酮和甲苯超声清洗 30min，然后真空干燥。②石英纤维滤筒可以在马弗炉中加热 600℃ 处理 6h。处理后的滤筒密封保存。从每批处理的滤筒中抽样进行二噁英类空白试验。

滤筒托架用硼硅酸盐玻璃或石英玻璃制成，尺寸要与滤筒相匹配，应便于滤筒的取放，接口处密封良好。

(3) 冲击瓶：五只 0.5~1L 的冲击瓶串联，前两只装入 100~300mL 正己烷洗净水，第三只为空瓶，第四只装 100~300mL 二甘醇，第五只为空瓶(如图 2 所示)。

(4) 树脂柱：内径 30~50mm 长 70~200mm 容量 100~150mL 的玻璃管。可装填 20~40g 吸附材料。

(5) 采样泵：在装有滤筒时应能达到 10~40L/min 的流量，可连续运行 5h 以上，最好具有流量调节功能，在吸气入口处有干燥器。

(6) 流量计：采用湿式或干式气体流量计，量程 10~40L/min，精度 0.1L/min。应定期对流量计进行校准。在流量计前测量气体温度和压力。

2.2 样品处理器材

(1) 通风橱

(2) 索氏提取器：容量 500~1000mL，配套调温加热器。

(3) 浓缩器：K-D 浓缩器或旋转蒸发器。

(4) 层析管：内径 8~15mm 长 200~300mm 的玻璃层析管。

(5) 天平：万分之一分析天平。

(6) 机械振荡器。

(7) 布氏漏斗。

(8) 玻璃分液漏斗：200mL 500mL和 1000mL，带有聚四氟乙烯活塞。

(9) 氮气吹干装置：安装在通风橱内用于样品的最后浓缩。

2.3 分析仪器

高分辨石英毛细管柱气相色谱/高分辨质谱联用仪(HRGC/HRMS)

(1) 高分辨石英毛细管柱气相色谱(HRGC)

① 进样器：最高使用温度 250~280℃，柱上进样或不分流进样方式。

② 色谱柱：内径 0.25~0.32mm，长 25~60m的石英毛细管色谱柱。要求所使用的色谱柱对所有 2,3,7,8-位氯代异构体具有良好的分离效果，并且已经判明它们的流出顺序。

③ 载气：高纯氦气(纯度>99.999%)。

④ 恒温箱：温度调节范围 50~350C，允许程序升温。

(2) 高分辨质谱联用仪(HRMS)

① 分辨率：大于 10000(并能稳定 24h 以上)

② 离子检测方法：SIM或 MID(锁定质量模式)

- ③ 离子化方法：EI
- ④ 离子源温度：250~300C
- ⑤ 离子化电流：0.5~1mA
- ⑥ 电子加速电压：30~70eV
- ⑦ 离子加速电压：5~10kV

3 试剂

要求所使用的有机溶剂浓缩 10000 倍不得检出二噁英类。未指明纯度的试剂应达到农残级。在不能确定纯度是否符合要求的情况下，应进行空白试验加以检验。

(1) 甲醇

(2) 丙酮

(3) 甲苯

(4) 正己烷

(5) 二甘醇

(6) 二氯甲烷

(7) 壬烷或癸烷

(8) 正己烷洗净水：用上述(4)正己烷充分洗涤过的蒸馏水。

(9) 25%二氯甲烷-正己烷溶液：(6)二氯甲烷与(4)正己烷以体积比1:3混合。

(10) 吸附材料：苯乙烯-二乙烯基苯的聚合物，可使用市售 XAD-2 树脂或性能更好的吸附材料。使用之前的处理方法，①吸附材料用丙酮洗净后，再用甲苯索氏提取 16h 以上，或者②分别用丙酮和甲苯在超声波池中清洗 2 次，每次 30min。以上两种方法任选其一，清洗后的吸附材料在真空干燥器中 50℃以下加热 8h，而后保存在密闭容器中。处理好的吸附材料进行空白试验。

(11) 无水硫酸钠：分析纯以上，研磨后在 380℃温度下处理 4h，密封保存。

(12) 氢氧化钾：优级纯。

(13) 硝酸银：优级纯。

(14) 盐酸：优级纯。

(15) 浓硫酸：优级纯。

(16) 硅胶：色谱柱用硅胶(70~230目)，在烧杯中用甲醇洗净，待甲醇挥发后，摊在蒸发皿中，厚度小于 10mm 在 130℃温度下干燥

18h，然后放入干燥器冷却 30min，装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

(17) 2%氢氧化钾硅胶：取(16)硅胶 98g，加入用(12)氢氧化钾配制的 50g/L 氢氧化钾溶液 40mL，在旋转蒸发器中约 50℃温度下减压脱水，去除大部分水分后，继续在 50℃~80℃减压脱水 1h，硅胶变成粉末状。所制成的硅胶粉含有 2%(w/w)的氢氧化钾，将其装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

(18) 22%硫酸硅胶：取(16)硅胶 78g，加入(15)浓硫酸 22g，充分震荡后变成粉末状。将所制成的硅胶粉装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

(19) 44%硫酸硅胶：取(16)硅胶 56g，加入(15)浓硫酸 44g，充分震荡后变成粉末状。将所制成的硅胶粉装入试剂瓶密封，保存在干燥器中。

(20) 10%硝酸银硅胶：取(16)硅胶 90g，加入用(13)硝酸银配制的 400g/L 硝酸银溶液 28mL，在旋转蒸发器中充分脱水(50℃)。配制过程中应用棕色遮光板或铝箔遮挡光线。所制成的硅胶含有 10%(w/w)的硝酸银，将其装入棕色试剂瓶密封，保存在干燥器中。

(21) 氧化铝：色谱柱用氧化铝(碱性，活性度 I)，可以直接使用活性氧化铝。未曾活化的氧化铝可以在烧杯中铺成厚度小于 10mm的薄层，在 130℃温度下烘 18h，或者在培养皿中铺成厚度小于 5mm的薄层。

层，在 500℃ 温度下热处理 8h，烘过的氧化铝放在干燥器中冷却 30min，贮存在密封的试剂瓶中。活化后的氧化铝应尽快使用。

(22) 活性炭硅胶：下述二种配制方法，可择一使用。

① Carbopack C/Celite 545 (18%,w/w) 。混合 9.0 g 的 Carbopack C 活性炭与 41 g 的 Celite545 于附聚四氟乙烯内衬螺帽的 250mL 玻璃瓶中混合均匀，使用前于 130℃ 活化 6 小时，冷却后储于干燥箱内。

② AX-21/Celite 545 (8 %,w/w)。混合 10.7g 的 AX-21 活性炭与 124g 的 Celite545 于附聚四氟乙烯内衬螺帽的 250mL 玻璃瓶中，充分震荡搅拌，使其完全混合，使用前于 130℃ 活化 6 小时，冷却后储于干燥箱内。

配制好的活性炭硅胶以甲苯为溶剂索氏提取 48h 以上，确认甲苯不变色，若甲苯变色，重复索氏提取。在 180℃ 温度下干燥 4h，再用旋转蒸发器干燥 1h(50℃)。在干燥器中密封保存。

(23) 二噁英类标准物质：制作校准曲线使用的二噁英类标准物质，包括 17 种 2,3,7,8 位有氯取代的二噁英类异构体(表 1)。

表 1 二噁英类标准物质

取代氯原子数	PCDDs	PCDFs
四氯	2,3,7,8-T ₄ CDD	2,3,7,8-T ₄ CDF

	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1,2,3,7,8-P ₅ CDF
		2,3,4,7,8-P ₅ CDF
六氯	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF
		2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
七氯	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
		1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF
八氯	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

(24) 二噁英类内标：¹³C或³⁷Cl标记的二噁英类标准物质。目前常用的二噁英类内标有20种(表2)。

表2 可选用的二噁英类内标

取代氯 原子数	PCDDs	PCDFs
四氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF
	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,7,8-T ₄ CDF
	³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-T ₄ CDD	
五氯	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₅ CDF

	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H 6	CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-H 6	CDF
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H 6	CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H 6	CDF
	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H 6	CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H 6	CDF
			$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-H 6	CDF
七氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H 7	CDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H 7	CDF
			$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-H 7	CDF
八氯	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD		$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	

(25) 标准溶液：指以壬烷(或癸烷或甲苯)为溶剂配制的标准物质与内标物质的混合溶液。标准溶液浓度序列一般从检出限的3倍浓度起分5种不同的浓度覆盖 HRGC/HRMS 线性范围。

(26) 采样内标：在采样操作之前添加的二噁英类内标，一般选择 1~3 种。

(27) 净化内标：在净化操作之前添加的二噁英类内标，一般选择 15~17 种。

(28) 进样内标：在进样之前添加的二噁英类内标物质，一般选择 1~2 种。

4 采样

滤筒、冲击瓶、树脂柱、采样泵、

流量计等部分(图 1 和图 2)。

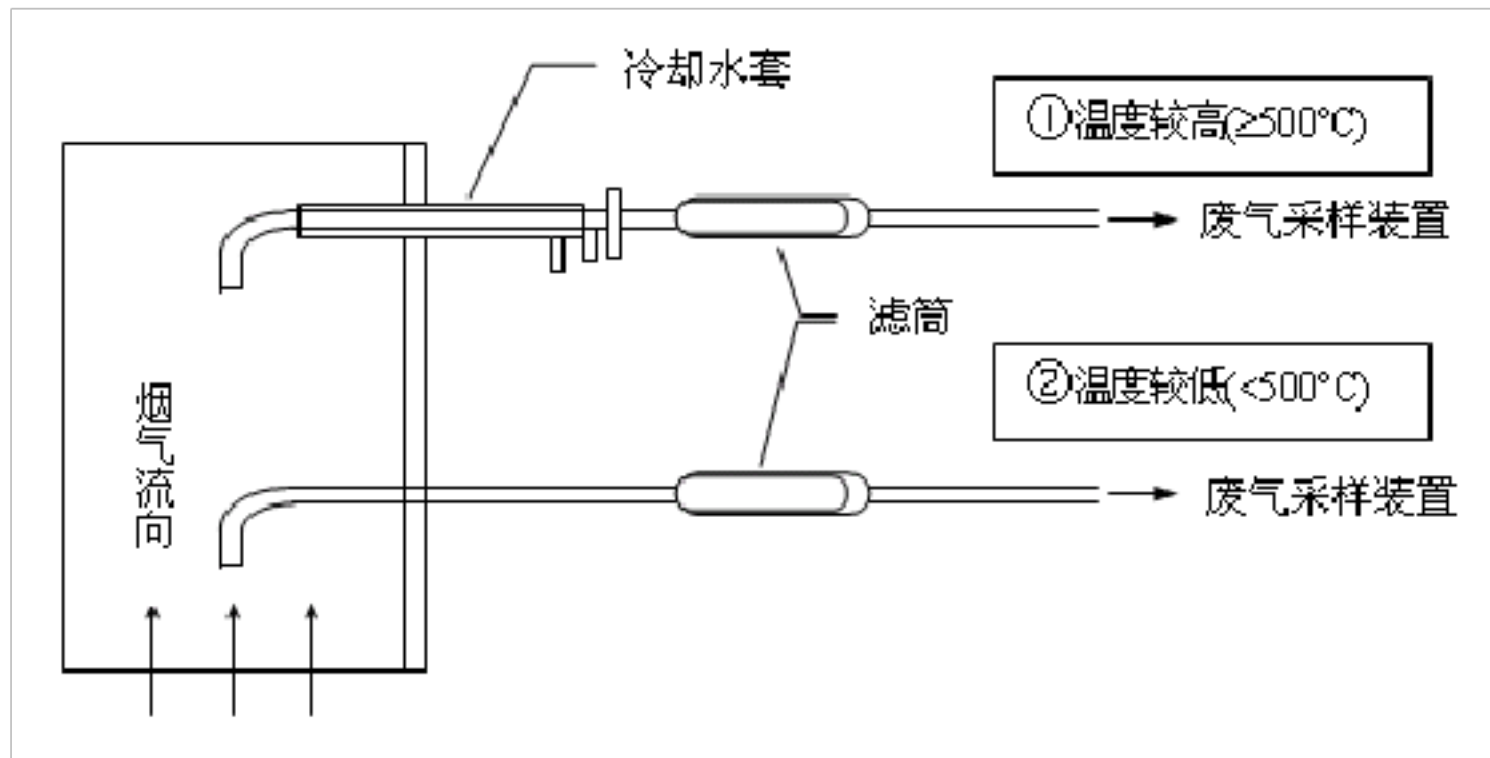


图 1 采样管和滤筒托架

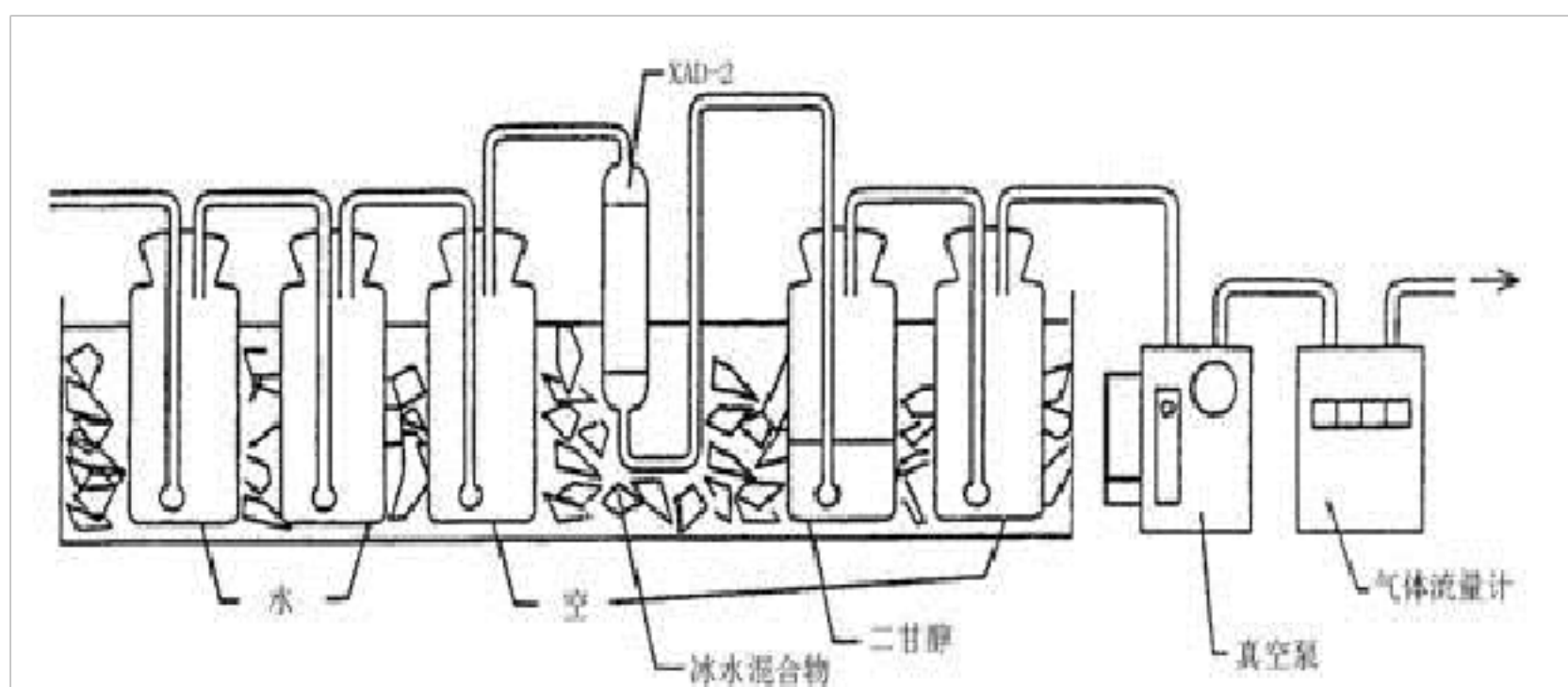


图 2 废气采样装置示意图

(1) 采样之前对现场进行调查,测定排放废气的参数,确定采样嘴的大小,并估算采样量。采样量取决于废气中二噁英类的浓度水平和仪器检出限,一般应保证 2~4m³的采样量。

连接采样装置。堵住采样嘴，启动采样泵，检查系统的气密性。

(3) 根据实际情况决定是否添加采样内标。若采样系统已经得到实验验证并且操作人员已熟练掌握采样技术，则不必每次都添加采样内标。要求采样内标物质的回收率为 70%~130%，超过此范围要重新采样。

(4) 现场测量排气温度、流速、压力、水分含量等参数，按(1)式计算等速采样流量。

。

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

... (1)

式中： Q_r 一等速采样流量，L/min

d 一 采样嘴直径，mm

V_s 一 测点气体流速，m/s

B_a 一 大气压力，Pa

P_s 一 排气静压，Pa

P_r — 流量计前气体压力, Pa

t_s — 排气温度, $^{\circ}\text{C}$

t_r — 流量计前气体温度, $^{\circ}\text{C}$

M_{sd} — 干排气的分子量, kg/kmol

X_{sw} — 排气中的水分含量(体积百分数), %

(5) 将采样管插入烟道, 封闭采样孔, 使采样嘴对准气流方向(其与气流方向偏差不得大于 10%), 然后开动采样泵, 并迅速调整流量至等速采样流量。采样期间流量与测点流速的相对误差应在 $-5\% \sim +10\%$ 范围内, 每隔 60min 对等速采样流量作必要的调整。若滤筒阻力增大到无法保持等速采样, 则应更换滤筒后继续采样。采样过程中, 冲击瓶浸在冰水浴中, 温度保持在 6°C 以下, 树脂吸附柱保持在 30°C 以下。树脂吸附柱应注意避光。

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

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

分析步骤

5.1 样品的提取

(1) 添加内标：一般情况下，样品提取之前应添加净化内标。但是如果样品提取液需要分割使用(保留部分储备液)，则净化内标应在分割之后添加。

内标的添加量一般为：四氯~七氯取代物 0.2~2ng，八氯取代物 0.4~4ng，并且以不超过定量线性范围的上限为宜。

净化内标的回收率应在 40~130%的范围之内。超出该范围的情况下应重新进行前处理操作。

(2) 索氏提取：滤筒用浓度 2mol/L 的盐酸处理 1h，盐酸的用量为每 1g 烟尘样品至少加 20mmolHCl 搅拌观察发泡情况，必要时再添加盐酸，直到不再发泡为止。用布式漏斗过滤处理液，用正己烷洗净水充分冲洗，再用少量甲醇(或丙酮)冲去水分，风干。干燥后的滤筒和吸附树脂用甲苯索氏提取 16h 以上。

(3) 液-液萃取：冲击瓶的吸收液和冲洗液与上述(2)产生的滤液合并，每 1L 溶液兑 100mL 二氯甲烷萃取 3 次，萃取液用无水硫酸钠脱水后收集。

萃取液和提取液合并为样品粗提取液。用浓缩器浓缩粗提取液，溶剂转换为正己烷，定容。

5.2 提取液的净化

根据样品中二噁英类预期浓度的大小取全部或一定量的提取液，添加净化内标，用浓缩器浓缩到 1~2mL 左右，准备进行净化操作。剩余提取液冷藏保存为储备液。

提取液分两步净化，第一步可选择下述 (1) 硫酸处理-硅胶柱净化或 (2) 多层硅胶柱净化，第二步可采用 (3) 氧化铝柱或 (4) 活性炭硅胶柱净化。

(1) 硫酸处理-硅胶柱净化

①将浓缩后的提取液用 50~150mL 正己烷洗入分液漏斗，加入 5mL 浓硫酸，轻微振荡，静置分层，弃去硫酸层。根据硫酸层颜色的深浅重复操作 3~4 次，直到硫酸层的颜色变浅为止。

②正己烷层用 50mL 正己烷洗净水洗至中性，经无水硫酸钠脱水后，用浓缩器浓缩至约 2mL。

③在玻璃层析管中湿法装填 3g 硅胶，用 10mL 正己烷冲洗内壁，待硅胶层稳定后，再充填约 10mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。

④用 50mL 正己烷淋洗硅胶柱，然后将浓缩液定量转移到硅胶柱上。

⑤用 150mL 正己烷淋洗，调节淋洗速度约为 2.5mL/min(大约 1 滴/s)。

⑥洗出液浓缩至约 2mL, 用于后续(3)或(4)净化操作。

(2) 多层硅胶柱净化

①在层析管中依次装填硅胶 0.9g, 2%氢氧化钾硅胶 3g, 硅胶 0.9g, 44%硫酸硅胶 4.5g, 22%硫酸硅胶 6g, 硅胶 0.9g, 10%硝酸银硅胶 3g, 无水硫酸钠 6g, 用 50mL正己烷淋洗硅胶柱。

②将浓缩后的提取液定量转移到多层硅胶柱上。

③用 200mL正己烷淋洗, 调节淋洗速度约为 2.5mL/min(大约 1 滴/s)。

④洗出液浓缩至约 2mL, 用于后续(3)或(4)净化操作。

若多层硅胶柱整体颜色加深(有穿透现象), 则应重复上述①~④。

(3) 氧化铝柱净化

氧化铝柱净化操作是为了进一步去处样品中可能存在的干扰成分。

①在层析管中湿法装填 10g 氧化铝, 让正己烷流出, 待硅胶层稳定后, 再充填约 10mm厚的无水硫酸钠, 用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 50mL正己烷淋洗硅胶柱。

②将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到氧化铝柱上。用 100mL的 2%二氯甲烷-正己烷溶液淋洗, 调节淋洗速度约为 2.5mL/min(大约 1 滴/s)。洗出液为第一组分。

③然后用 150mL 的 50% 二氯甲烷-正己烷溶液淋洗氧化铝柱(淋洗速度约为 2.5mL/min)，得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英类。

④将第二组分洗出液浓缩至约 2mL 左右。

(4) 活性炭硅胶柱净化

活性炭硅胶柱净化可以取代氧化铝柱净化。

①在层析管中干法充填约 10mm 厚的无水硫酸钠和 1.0g 活性炭硅胶。注入 10mL 正己烷，敲击层析管赶掉气泡，再充填约 10mm 厚的无水硫酸钠，用正己烷冲洗管壁上的硫酸钠粉末。用 20mL 正己烷淋洗硅胶柱。

②将经过初步净化的样品浓缩液定量转移到活性炭硅胶柱上。首先用 200mL 的 25% 二氯甲烷-正己烷溶液淋洗，调节淋洗速度约为 2.5mL/min(大约 1 滴/s)。洗出液为第一组分。

③然后用 200mL 甲苯溶液淋洗活性炭硅胶柱(淋洗速度约为 2.5mL/min)，得到的洗出液为第二组分，该组分含有分析对象二噁英类。

④将第二组分洗出液浓缩至约 2mL 左右。

5.3 分析样品制备

净化后的样品浓缩液用高纯氮吹除多余的溶剂，浓缩至微湿。添加适量进样内标，添加量应考虑样品溶液中的二噁英类内标总量与制作校准曲线用的标准溶液中二噁英类浓度水平相当。然后加入壬烷(或甲苯)，定容至 20~100ul 封装在微量样品瓶中作为分析样品，用于仪器分析。

5.4 仪器分析

设定 HRGC 参数，使 2,3,7,8-位氯代异构体能从其他异构体中有效分离，并得到稳定的响应。HRMS 调整到稳定工作状态，导入 PFK 进行质量校准。对全部测定范围都要进行分辨率调谐，并要求全部达到 10000 以上，通过锁定质量数进行质量偏移校正。最好在整個分析过程中监测并纪录分辨率，分辨率过低应中止实验，重新分析。

(1) 测定程序

- ① 按照技术要求建立操作条件；
- ② 注入质量校准物质，得到稳定的响应后，开始下一步分析；
- ③ 设定质量数(表 3)，开始进行标准溶液或样品的分析；
- ④ 完成测定后，取得各监测离子的色谱图，检查是否存在干扰以及 2,3,7,8-位氯代异构体的分离效果，最后进行数据处理。

表 3 质量数设定(监测离子和锁定质量数)

同族体	M	(M+2) _F	(M+4) _F
T ₄ CDDs	319.8965	321.8936	
P ₅ CDDs	353.8576	355.8546	357.8517*
H ₆ CDDs	387.8186	389.8157	391.8127*
H ₇ CDDs		423.7767	425.7737
OCDD		457.7377	459.7348
T ₄ CDFs	303.9016	305.8987	
P ₅ CDFs		339.8597	341.8568
H ₆ CDFs		373.8207	375.8178
H ₇ CDFs		407.7818	409.7788
OCDF	439.7457	411.7428	443.7398
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDDs	331.9368	333.9339	
³⁷ Cl ₄ -T ₄ CDDs	327.8847		
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs	365.8978	367.8949	369.8919
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs	399.8589	401.8559	403.8530
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs		435.8169	437.8140
¹³ C ₁₂ -OCDD		469.7780	471.7750
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDFs	315.9419	317.9389	
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs		351.9000	353.8970
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs		385.8610	387.8580
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs		419.8220	421.8191
¹³ C ₁₂ -OCDF	451.7860	453.7830	455.7801

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/418114134141006045>