

中华人民共和国国家生态环境标准

$H.I\Box$	П		-2	02	
по∟	Ш	Ш		U۷	Ш

固定污染源废气 70种挥发性有机物的测定 真空瓶采样/气相色谱-质谱法

Stationary source emission—Determination of 70 volatile organic compounds—Vacuum bottle sampling / gas chromatography mass

spectrometry

(送审稿) (二次征求意见)

202 🗆 – 🗆 🗆 一 🗆 发布

202□-□□-□□实施

生 态 环 境 部 发布

目 次

前	音		ii
1	适用范围		1
2	规范性引用文件		1
3			
4	试剂和材料		1
5			
6	样品		4
7	分析步骤		6
8			
9			
10	质量保证和质量控制	· J	9
11	注意事项		10
附	录 A (规范性附录)	方法检出限和测定下限	12
附为	录 B(资料性附录)	目标化合物的保留时间和特征离子	14
附为	录 C(资料性附录)	目标化合物的总离子色谱图	16
附为	录 D(资料性附录)	方法的准确度	17
附表	录 E(资料性附录)	真空瓶加湿方法	36

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》,防治生态环境污染,改善生态环境质量,规范固定污染源废气中挥发性有机物的测定方法,制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中70种挥发性有机物的真空瓶采样/气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录,附录B~附录E为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位:黑龙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位:黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、黔西南生态环境监测中心、内蒙古自治区环境监测总站、内蒙古自治区环境监测总站呼和浩特分站、黑龙江省佳木斯生态环境监测中心和北京博赛泰克质量技术检测有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 70 种挥发性有机物的测定 真空瓶采样/气相色谱-质谱法

警告:实验中所使用的标准物质为易挥发的有毒化学品,应在通风条件下使用,操作应按规定要求佩戴防护器具,避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中 70 种挥发性有机物的真空瓶采样/气相色谱-质谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中氯甲烷等 70 种挥发性有机物的真空瓶采样和测定。

进样体积为1.0 mL时,在全扫描(Scan)模式下,本方法70种目标化合物的方法检出限为 $0.2 \text{ mg/m}^3 \sim 4 \text{ mg/m}^3$,测定下限为 $0.8 \text{ mg/m}^3 \sim 16 \text{ mg/m}^3$ 。详见附录A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准,仅注日期的版本适用 于本标准。凡是未注日期的引用标准,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本标准。其 他文件被新文件废止、修改、修订的,新文件适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ 1405 排污单位污染物排放口监测点位设置 技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

用內壁惰性化处理的真空瓶通过真空瓶采集或稀释采样法采集固定污染源废气样品,经定量环进入气相色谱分离,质谱检测。通过与目标化合物标准物质保留时间和质谱图或特征离子的对比定性,内标法定量。

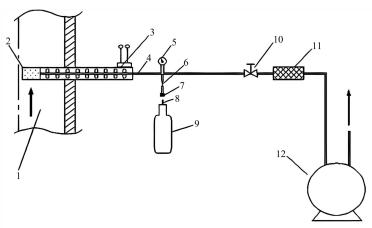
4 试剂和材料

4.1 混合标准气:组分为氯甲烷等 70 种目标化合物,名称和 CAS No.见附录 A,浓度为 2.0 μmol/mol 或 10.0 μmol/mol。可根据实际工作需要,确定目标化合物的浓度和种类,购买或配制适合的标准气体。高压钢瓶保存,钢瓶压力≥1.0 MPa。可保存 1 a(或参见标气证书的相关说明)。

- **4.2** 内标气:组分为 1,2-二氟苯、氯苯- d_5 和 4-溴氟苯,浓度为 1.0 μmol/mol。高压钢瓶保存,钢瓶压力 \geq 1.0 MPa。一般可保存 1 a(或参见标气证书的相关说明)。可根据实际工作需要,购买或配制适当浓度的内标气,自行选择内标物和内标物的数量。在满足方法要求且不干扰目标化合物的前提下,可使用其他内标物。
- 4.3 氦气:纯度≥99.999%。
- 4.4 氮气: 纯度≥99.999%。

5 仪器和设备

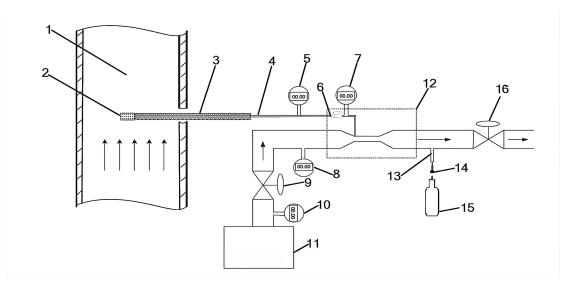
- 5.1 直接采样法采样系统:由过滤器、采样管、压力真空表、真空瓶和真空抽气泵等组成。 采样系统参见图 1。
- 5.1.1 过滤器:加装在采样管(5.1.2)前端,过滤废气中颗粒物的装置(孔径≤10μm)。过滤器应选择硬质玻璃、石英等不吸附、不释放且不与目标化合物发生反应的材质。滤料为无碱玻璃棉或硅酸铝纤维等材质。
- 5.1.2 采样管线:采样管线主要包括采样管和样品传输管线。内壁应为聚四氟乙烯(Teflon)或石英玻璃或经惰性化处理的金属材质或其他合金材质,不得吸附目标物或析出干扰物质。附有可加热至120℃以上的保温夹套。
- 5.1.3 压力真空表: 经惰性化处理的不锈钢或经过惰性化处理不会产生吸附的其他材质。 精确度等级≤1.6级,测量范围-30kPa~30kPa。
- 5.1.4 真空瓶:内壁经过惰性化处理的棕色玻璃采样瓶,容积为1L等规格,耐压值>140 kPa。经过验证也可选择其他材质的真空瓶。
- 5. 1. 5 真空抽气泵: 抽气速率为 0.1 L/min~2.0 L/min 的无油隔膜真空抽气泵或其他类型泵,工作压力能克服烟道及采样系统阻力。如果采样现场有防爆安全要求,真空抽气泵需经过防爆安全认证。



1——排放管道; 2——过滤器; 3——采样管; 4—样品传输管线; 5——压力真空表; 6——限流孔; 7、8——气体快速连接头; 9——真空瓶; 10——阀门; 11——活性炭过滤器; 12——真空抽气泵。

图 1 直接采样法采样系统组成示意图

5.2 稀释采样法采样系统:由采样管线(5.1.2)、限流孔、氮气钢瓶、稀释装置和排空阀等组成,如图 2 所示。图中采样管线各部件的性能要求与直接采样法采样系统的要求相同。但样品传输管线和稀释装置应具备加热和保温功能(图中虚线框区域)。稀释装置加热温度应在 120 ℃以上,可显示可调节。



1—排气筒; 2—颗粒物过滤器; 3—采样管; 4—样品传输管线; 5、7、8、10—压力计; 6—限流孔; 9—调节阀; 11—氮气钢瓶; 12—稀释装置; 13—稀释后气体采样口; 14—真空瓶流量控制器; 15—真空瓶; 16—排空阀。

图 2 稀释采样法采样系统组成示意图

- 5.2.1 压力计:图 2 中,5号压力计、7号压力计分别用于计量采样管前端过滤探头负载和稀释装置射流负压,范围在-101.0kPa~0.0kPa,准确度等级为0.1级。8号压力计用于计量稀释装置压力,范围在-0.1MPa~1.0MPa,准确度等级为1.0级;10号压力计用于计量氮气钢瓶的输出压力,范围在0MPa~0.6MPa,准确度等级为4.0级。
- 5.3 真空瓶清洗装置: 能将真空瓶(5.1.4)抽至真空(<10 Pa),具有加温、加湿、加压清洗功能。
- 5.4 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS): 气相色谱具有程序升温功能,质谱具有 70 eV 电子 轰击(EI)源。
- 5.5 毛细管色谱柱: 石英毛细管色谱柱,60 m (长度)×0.25 mm (内径)×1.0 μm (膜厚),填料为100%二甲基聚硅氧烷,或其他等效毛细管色谱柱。
- 5.6 定量环进样装置:具备 1 mL 定量环,具有自动定量取样以及同时进行内标气和校准气体添加功能,样品的连接管路均应使用惰性化材质,长度不宜过长且具有伴热功能,体积计量精度≤2%。
- 5.7 气体稀释装置:最大稀释倍数可达 1000 倍,精度达到或优于 2%。管路应经过惰性化处理,不得吸附目标化合物或析出干扰物质。
- 5.8 加热装置: 能将真空瓶加热到 120 ℃, 控温精度±5 ℃。
- 5.9 气密进样针: 10 mL, 可拆卸侧孔针头和圆孔针头。

6 样品

6.1 样品采集和保存

6.1.1 采样前准备

6.1.1.1 固定污染源废气排放特征预调查

在开展现场采样前,监测人员可参考固定污染源有组织排放废气的排放特征,包括废气温度、水分含量、待测物质组分和浓度水平等各项指标,对监测对象进行预调查,初步判断排气筒废气中挥发性有机物的组分类别、浓度范围以及废气温度和水分含量等排放特征。并基于废气排放特征选择适用的采样方式,必要时可在正式监测前进行预采样或使用便携式监测设备进行初测。

6.1.1.2 采样方式选择

当废气中水分含量在 20%(体积百分数)以内时,通常可使用直接采样法。若废气中待测物质预估浓度可能超出分析方法的校准曲线范围或者废气中水分含量高于 20%时,可使用稀释采样法。使用稀释采样法时,根据预估的废气中待测物质浓度水平选择适当的稀释比。

6.1.1.3 真空瓶的清洗和准备

6.1.1.4 采样系统的气密性检查

6.1.1.4.1 直接采样法采样系统气密性检查

连接除真空瓶外的采样系统(5.1),封闭过滤器、气体快速连接头,开启真空抽气泵(5.1.5),使压力真空表负压上升至13 kPa 左右,如果压力在1 min 内下降不超过0.15 kPa,则视为系统不漏气。否则应分段检查,及时解决。

6.1.1.4.2 稀释采样法采样系统气密性检查

将稀释采样法采样系统(图 2)中的颗粒物过滤器(2)、稀释后气体采样口(13)、排空阀(16)全部密封,开启氮气钢瓶,将压力调节到 0.5 MPa(以 8 压力计为准),然后关闭调节阀(9),待压力计稳定后开始读数。如果 1 min 内压力下降不超过 5.0 kPa,视为采样系统不漏气,检查合格;否则需分段检查稀释装置是否有连接漏气。

6.1.2 样品采集

6. 1. **2**. 1 采样点位布设、采样频率、采样时间等应根据 GB/T 16157、HJ 1405、HJ/T 397 等标准的相应要求,采集规定状态的样品。全程开启采样管加热功能,加热至 120 ℃±5 ℃。

6.1.2.2 当使用直接采样法时,按图 1 连接除真空瓶外的真空瓶采样系统,打开真空抽气泵(5.1.5),以1 L/min 流量抽气约 5 min,置换采样系统的空气。将真空瓶连接到真空瓶采

样系统,接通采样管路,通过限流阀控制流速,使气体进入真空瓶,压力真空表(5.1.3)达到常压后关闭旋塞取下真空瓶,密闭并避光保存。

6.1.2.3 当使用稀释采样法时,按图 2 连接采样系统,先开启氮气钢瓶(11),根据事先确定的稀释比调节氮气钢瓶压力至规定值,根据仪器说明书确定气体置换时间(通常情况下气体置换时间不少于 1min),确保将采样管内气体充分置换为排气筒内气体,通过真空瓶流量控制器(14)将流量调节至 0.2L/min,然后在稀释后气体采样口接入真空瓶进行样品采集。采样过程应注意观察稀释系统 5 号和 7 号压力计的真空度,防止堵塞。

6.1.3 样品保存

样品常温避光保存,在7d内完成分析。

6.1.4 记录样品编号、样品采样时的工况条件、环境温度、大气压力、采样时间等信息, 其他相关记录执行 HJ/T 397 的相关规定。

6.2 样品制备

6.2.1 试样的加热

样品(6.1 或 6.2)分析前应使用加热装置(5.8)于80℃加热至少30 min 后尽快分析。

6.2.2 试样的稀释

当样品中目标化合物的浓度超过校准曲线线性范围时,需要对样品进行稀释。

6.2.2.1 自动稀释

将需稀释的样品导入气体稀释装置(5.7)中,使用氮气(4.4)作为稀释气稀释至适当容积的真空瓶(5.1.4)中,稀释倍数按照公式(1)计算。

$$D = \frac{p_2}{p_1} \tag{1}$$

式中: D----稀释倍数, 无量纲;

 p_1 一稀释前真空瓶压力,kPa;

p2——稀释后真空瓶压力, kPa。

6.2.2.2 手动稀释

可使用气密进样针(5.9)定量在抽真空的真空瓶中注入样品,再充氮气(4.4)加压到101 kPa,并按照公式(2)计算稀释倍数。

$$D = \frac{V_b}{V_a} \tag{2}$$

式中: D——稀释倍数, 无量纲;

Va——注入真空瓶中样品量, mL;

 V_b ——真空瓶中的体积, mL。

6.3 空白样品

6.3.1 实验室空白

取样品同一批次的已清洗并抽成真空的真空瓶,连接至气体稀释装置(5.7),打开氮气(4.4)阀门,待达到压力预设值(一般为101kPa)后,关闭真空瓶和氮气(4.4)阀门。

6.3.2 运输空白

采样前,按照 6.3.1 制备空白样品,并带至采样现场,与同批次样品一起运回实验室。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 定量环进样装置条件

定量环进样体积 1.0 mL, 定量环温度 100 ℃, 传输线温度 150 ℃。

7.1.2 气相色谱条件

进样口温度: 240 ℃; 进样模式: 分流进样(分流比 10:1); 载气: 氦气(4.3); 柱流量(恒流模式): 1.0 mL/min; 程序升温: 35 ℃保持 5.0 min, 以 5 ℃/min 升至 150 ℃, 保持 7 min, 以 10 ℃/min 升至 200 ℃, 保持 2 min; 溶剂延迟时间: 5.5 min。

7.1.3 质谱条件

接口温度: $250 \, ^{\circ}$ C; 离子源温度: $230 \, ^{\circ}$ C; 扫描方式: 全扫描(Scan); 扫描范围: $25 \, \mathrm{u}^{\circ}$ 300 u。目标化合物的保留时间和离子信息参见附录 B。

7.2 仪器性能检查

在分析样品前,应检查气相色谱-质谱联用仪(5.4)仪器性能,按照仪器参考条件(7.1),分析 4-溴氟苯标准气(4.3)得到的关键离子丰度应符合表 1 中的要求。

质荷比(m/z)	离子丰度	质荷比(m/z)	离子丰度
50	95 峰的 8%~40%	174	95 峰的 50%~120%
75	95 峰的 30%~66%	175	174 峰的 4%~9%
95	基峰,100%相对丰度	176	174 峰的 93%~101%
96	95 峰的 5%~9%	177	176 峰的 5%~9%
173	小于 174 峰的 2%	_	_

表 1 各特征离子峰及其相对丰度

7.3 校准

7.3.1 标准系列的制备

实际工作中,对标准系列做加湿处理(加湿方法及加水量参见附录 E),使真空瓶内相

对湿度为 50%,将加湿后的采样罐连接至气体稀释装置(5.7)用氮气(5.4)将目标化合物混合标准气(4.1)稀释不同倍数。标准系列浓度范围应根据待测样品的浓度设置,使待测样品浓度点尽量落在工作曲线的中间范围。参考浓度分别为 0.2 μmol/mol、0.5 μmol/mol、0.8 μmol/mol、1.0 μmol/mol、1.5 μmol/mol、2.0 μmol/mol 或 1.0 μmol/mol、2.0 μmol/mol、4.0 μmol/mol、6.0 μmol/mol、8.0 μmol/mol、10.0 μmol/mol。校准曲线浓度可根据实际样品情况做适当调整。也可直接购置不同浓度水平的有证标准气体,用于绘制工作曲线。标准系列的保存时间为 20 天。

7.3.2 校准曲线的建立

将各浓度点和内标气真空瓶置于加热装置(5.8)中,在80℃下加热至少30 min,取出后迅速连接定量环进样装置(5.6),按照仪器参考条件(7.1),依次从低浓度到高浓度测定。

使用平均相对响应因子法或校准曲线法建立校准曲线。

7.3.3 总离子色谱图

目标化合物的总离子色谱图参见附录C。

7.4 试样的测定

将真空瓶样品(6.1)按照试样加热要求(6.2.1)处理后,连接至定量环进样装置(5.6),样品定量环填充 1.0~mL 样品,内标定量环填充 $100~\text{\mu L}$ 浓度为 $1~\text{\mu mol/mol}$ 的内标气(4.2)。真空瓶样品(加热后压力约为 118~kPa)可利用压力差将样品填充定量环。按照仪器参考条件(7.1)进行测定。

7.5 空白样品测定

按照与样品测定相同的步骤(7.4)进行实验室空白(6.3.1)和运输空白(6.3.2)样品的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以全扫描方式进行测定,以样品中目标化合物的相对保留时间、定量离子和定性离子间的丰度比与标准气中目标化合物的定量离子和定性离子间的丰度比对比定性。样品中目标化合物的定量离子和定性离子均应在样品质谱图中存在。样品中目标化合物的相对保留时间与校准系列中该化合物的相对保留时间的偏差应在±3.0%以内。样品中目标化合物至少一个定性离子与定量离子峰面积比与校准系列中目标化合物相应的定性离子与定量离子峰面积比的相对偏差应在±30%以内。

目标化合物的保留时间和特征离子参见附录 B。

8.2 定量分析

根据平均相对响应因子法或校准曲线法计算目标化合物的含量。

8.2.1 平均相对响应因子法

标准系列中第i点目标化合物的相对响应因子按照公式(3)计算,目标化合物全部标准浓度点的平均相对响应因子按照公式(4)计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS,i}} \times \frac{x_{IS,i}}{x_i}$$
(3)

式中: RRFi——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子;

 A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子响应值;

 $A_{IS,i}$ ——标准系列中第 i 点与目标化合物对应的内标化合物定量离子响应值;

 $x_{IS,i}$ ——标准系列中第 i 点内标化合物的摩尔分数, nmol/mol;

 x_i —标准系列中第 i 点目标化合物的摩尔分数, nmol/mol。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^{n} RRF_{i}}{n}$$
 (4)

式中: RRF——目标化合物的平均相对响应因子, 无量纲;

RRF, ——校准系列中第i点目标化合物的相对响应因子, 无量纲;

n ——校准系列点数。

采用平均相对响应因子法校准时,样品中目标化合物的含量 ρ_i ,按照公式(5)计算。

$$\rho_i = \frac{A_{\rm s} \times x_{\rm IS}}{A_{\rm IS} \times \overline{\rm RRF}} \times \frac{M}{V_{\rm m}} \times D \tag{5}$$

式中: ρ_i ——样品中目标化合物浓度, mg/m³;

As——样品中目标化合物定量离子峰面积;

 $x_{\rm rs}$ ——样品中内标物摩尔分数, μ mol/mol;

 A_{IS} ——样品中与目标化合物相对应内标物的定量离子峰面积;

RRF——目标化合物平均相对响应因子, 无量纲;

M——目标化合物摩尔质量,g/mol,见附录 B;

 $V_{\rm m}$ —根据相关排放标准确定相应状态下气体摩尔体积,参比状态下为 24.5 L/mol,标准状态下为 22.4 L/mol;

D——稀释倍数, 无量纲。

8.2.2 校准曲线法

采用校准曲线法校准时,样品中目标化合物的含量 ρ_i ,按照公式(6)计算。

$$\rho_i = \frac{x_s \times M \times D}{V_m} \tag{6}$$

式中: ρ_i ——样品中目标化合物浓度, mg/m³;

 $x_{\rm s}$ ——通过校准曲线得出的目标化合物摩尔分数, μ mol/mol;

M——目标化合物摩尔质量, g/mol, 见附录 B;

D——稀释倍数,无量纲;

V_m——根据相关排放标准确定相应状态下气体摩尔体积,参比状态下为 24.5 L/mol,标准状态下为 22.4 L/mol。

8.3 结果表示

测定结果的小数点后位数的保留与方法检出限一致;最多保留3位有效数字。

9 准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对浓度为 0.2 μmol/mol、0.9 μmol/mol 和 1.8 μmol/mol 空白加标样品进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差范围分别为 2.0%~10%、1.5%~12%、2.2%~9.9%;实验室间相对标准偏差范围分别为 4.3%~16%、3.8%~12%、2.6%~12%;重复性限范围分别为 0.07 mg/m³~0.7 mg/m³、0.2 mg/m³~2.1 mg/m³、0.4 mg/m³~3.8 mg/m³;再现性限范围分别为 0.12 mg/m³~1.1 mg/m³、0.2 mg/m³~8.6 mg/m³、0.8 mg/m³~15 mg/m³。6 家实验室分别重复测定了 2 种实际样品,未检出的目标化合物使用加标形式补齐,加标浓度为 1.0 μmol/mol 和 5.0 μmol/mol,实验室内相对标准偏差范围分别为 2.0%~14%和 2.4%~12%;实验室间相对标准偏差范围分别为 3.4%~16%和 3.8%~14%;重复性限范围分别为 0.1 mg/m³~1.3 mg/m³和 0.2 mg/m³~5.8 mg/m³;再现性限范围分别为 0.4 mg/m³~4 mg/m³和 1.9 mg/m³~18.1 mg/m³。

参见附录 D 中表 D.1 和表 D.2。

9.2 正确度

6 家实验室分别对浓度为 0.2 μmol/mol、0.9 μmol/mol 和 1.8 μmol/mol 空白加标样品进行了 6 次重复测定,加标回收率范围分别为 86.4%~112%、81.4%~103%和 92.1%~111%;加标回收率最终值分别为 6.4%±15%~112%±18%、81.4%±14%~103%±7.0%和 92.1%±5.5%~111%±16%。6 家实验室分别重复测定了 2 种实际样品,未检出的目标化合物使用加标形式补齐,加标浓度为 1.0 μmol/mol 和 5.0 μmol/mol,加标回收率范围分别为 88.6%~107%和 85.4%~112%;加标回收率最终值分别为 88.6%±13%~107%±20%和 85.4%±17%~112%±17%。

参见附录 D中表 D.3 和表 D.4。

10 质量保证和质量控制

10.1 每 20 个或每批次(少于 20 个)应至少抽取 1 个真空瓶(5.1.4)检查气密性和清洁度。 向真空瓶(5.1.4)中充入氮气(4.4),待压力达到预设值(140 kPa),关闭阀门,静置 24 h 后检查。真空瓶的真空/压力变化应<0.70 kPa,目标化合物检出浓度应低于方法检出限。

- 10.2 每个真空瓶每3a至少检查1次涂层惰性。对于使用频率较高或使用年限较长的真空瓶应提高检查频率。在真空瓶(5.1.4)内充入目标化合物测定下限浓度水平的标准气体,平衡24h,平衡前后目标化合物回收率应在70%~130%范围内。
- 10.3 当使用稀释采样法时,应根据仪器说明书要求或实际测试需要,使用有证标准气体对稀释装置的稀释比进行核查,频次不少于半年 1 次,按照公式(7)计算待测物质实测稀释比。稀释比核查时所用分析方法原理宜与实际样品测试一致。待测物质实测稀释比与理论稀释比的相对误差应控制在±20%以内。开展实际测试时,应使用最近一次实测稀释比计算待测物质浓度。

$$R_i = \frac{C_{RM,i}}{C_{dil.i}} \tag{7}$$

式中: R.—待测物质实测稀释比, 无量纲;

 $C_{RM,i}$ —待测物质的标准气体浓度, μ mol/mol;

 C_{til} —待测物质稀释后实测浓度, μ mol/mol。

- **10.4** 每批次样品分析前至少分析 1 个运输空白和实验室空白,空白样品中目标化合物的浓度均应低于方法测定下限。
- 10.5 每批次样品,应至少取1个和采样同厂家同批次购入的真空瓶,注入校准系列中间浓度标气,放置和样品保存相近时间,和样品同批次分析,以理论浓度为基准,其测定结果的回收率应在75%~120%范围内。
- 10.6 校准曲线相关系数应≥0.990。每20个样品或每批样品(少于20个)分析1次校准系列中间浓度点或者次高点,测定结果与初始浓度值相对误差应在±30%以内,否则应查找原因或重新绘制校准曲线。使用平均相对响应因子法计算时,校准系列目标化合物相对响应因子的相对标准偏差(RSD)应≤30%。
- 10.7 每 20 个样品或每批次样品(少于 20 个)应至少开展 1 次实验室内平行样品分析,其测定结果的相对偏差应在±30%以内。
- **10.8** 样品中内标的保留时间与校准曲线中内标保留时间偏差应≤20 s, 定量离子峰面积变 化应在 60%~140%。
- **10.9** 采样前后应检查真空瓶采样系统,做好采样管、样品传输管线、颗粒物过滤器、稀释 装置压力计等关键部件的清洁和保养。
- 10.10 每批次样品采样前应至少检查一次采样系统清洁度,对采样系统进行空白检查,样品中待测物质含量应小于方法测定下限,防止采样系统污染样品。

11 注意事项

- 11.1 采用稀释采样法时,如发现压力计有堵塞,应及时使用氮气(4.4)反吹采样管或清洗 采样管前端过滤器。
- 11.2 新购 PTFE 材质内衬管的采样管在启用前应进行加热老化处理并开展空白检查。将采样管进气口放置于清洁空气中,采样管加热到(120±5)℃,出气口连接抽气泵,加热时同步将采样管中气体抽出,持续约 3 小时,使内衬管得到充分老化和清洗,然后按直接采样法连接采样系统,采集清洁空气样品,样品中待测物质含量应小于方法测定下限。

附 录 A

(规范性附录)

方法检出限和测定下限

进样体积为 1.0~mL 时,在全扫描(Scan)模式下,目标化合物检出限及测定下限统计结果见表 A.1。

表 A. 1 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物	CAS No.	英文名称	检出限 (mg/m³)	测定下限 (mg/m³)
1	氯甲烷	74-87-3	Chloromethane	0.2	0.8
2	乙醛	75-07-0	Acetaldehyde	0.5	2
3	甲醇	67-56-1	Methanol	0.7	2.8
4	氯乙烯	75-01-4	Vinyl chloride	0.2	0.8
5	1,3-丁二烯	106-99-0	1,3-Butadiene	0.2	0.8
6	溴甲烷	74-83-9	Bromomethane	0.3	1.2
7	氯乙烷	75-00-3	Chlorethane	0.2	0.8
8	乙腈	75-05-8	Acetonitrile	0.5	2
9	丙烯醛	107-02-8	Acrolein	0.6	2.4
10	丙酮	67-64-1	Acetone	0.2	0.8
11	环氧丙烷	75-56-9	Propylene Oxide	0.6	2.4
12	丙烯腈	107-13-1	Acrylonitrile	0.2	0.8
13	溴乙烷	74-96-4	Bromoethane	0.3	1.2
14	1,1-二氯乙烯	75-35-4	1,1-dichloroethylene	0.2	0.8
15	二氯甲烷	75-09-2	Dichloromethane	0.3	1.2
16	氯丙烯	107-05-1	Allyl Chloride	0.2	0.8
17	二硫化碳	75-15-0	Carbon Disulfide	0.2	0.8
18	反式-1,2-二氯乙烯	156-60-5	trans-1,2-Dichloroethylene	0.3	1.2
19	1,1-二氯乙烷	75-34-3	1,1-Dichloroethane	0.3	1.2
20	乙酸乙烯酯	108-05-4	Ethenyl ethanoate	0.2	0.8
21	2-丁酮	78-93-3	2-Butanone	0.2	0.8
22	顺式-1,2-二氯乙烯	156-59-2	cis-1,2-Dichloroethylene	0.3	1.2
23	溴氯甲烷	74-97-5	Bromochloromethane	0.3	1.2
24	乙酸乙酯	141-78-6	Ethyl acetate	0.2	0.8
25	丙烯酸甲酯	96-33-3	Methyl Acrylate	0.2	0.8
26	正己烷	110-54-3	Hexane	0.2	0.8
27	氯仿	67-66-3	Trichloromethane	0.3	1.2
28	四氢呋喃	109-99-9	Tetrahydrofuran	0.2	0.8
29	1,2-二氯乙烷	107-06-2	1,2-Dichloroethane	0.3	1.2
30	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	1,1,1-Trichloroethane	0.4	1.6
31	苯	71-43-2	Benzene	0.2	0.8
32	四氯化碳	56-23-5	Carbon tetrachloride	0.4	1.6

序号	目标化合物	CAS No.	英文名称	检出限	测定下限
				(mg/m³)	(mg/m ³)
33	环己烷	110-82-7	Cyclohexane	0.2	0.8
34	丙烯酸乙酯	140-88-5	Ethyl Acrylate	0.3	1.2
35	1,2-二氯丙烷	78-87-5	1,2-Dichloropropane	0.3	1.2
36	一溴二氯甲烷	75-27-4	Bromodichloromethane	0.4	1.6
37	三氯乙烯	79-01-6	Trichloroethylene	0.3	1.2
38	环氧氯丙烷	106-89-8	Epichlorohydrin	0.7	2.4
39	甲基丙烯酸甲酯	80-62-6	Methyl Methacrylate	0.4	1.6
40	反式-1,3-二氯丙烯	10061-02-6	trans-1,3-Dichloropropene	0.4	1.6
41	4-甲基-2-戊酮	108-10-1	4-Methyl-2-Pentanone	0.3	1.2
42	1,1-二溴乙烷	557-91-5	1,1-Dibromoethane	0.5	2
43	顺式-1,3-二氯丙烯	10061-01-5	cis-1,3-Dichloropropene	0.3	1.2
44	甲苯	108-88-3	Methylbenzene	0.3	1.2
45	2-己酮	591-78-6	2-Hexanone	0.3	1.2
46	甲基丙烯酸乙酯	97-63-2	Ethyl Methacrylate	0.3	1.2
47	一氯二溴甲烷	124-48-1	Dibromochloromethane	0.5	2
48	乙酸丁酯	123-86-4	Butyl Acetate	0.3	1.2
49	四氯乙烯	127-18-4	Tetrachloroethylene	0.5	2
50	氯苯	108-90-7	Chlorobenzene	0.3	1.2
51	乙苯	100-41-4	Ethylbenzene	0.4	1.6
52	1,4-二甲苯	106-42-3	p-Xylene	0.3	1.2
53	1,3-二甲苯	108-38-3	m-Xylene	0.4	1.6
54	溴仿	75-25-2	Tribromomethane	0.7	2.8
55	环己酮	108-94-1	Cyclohexanone	2	8
56	丙烯酸丁酯	141-32-2	Butyl Acrylate	2	8
57	苯乙烯	100-42-5	Styrene	0.4	1.6
58	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.5	2
59	1,2-二甲苯	95-47-6	1,2-Dimethylbenzene	0.4	1.6
60	异丙苯	98-82-8	Cumene	0.3	1.2
61	1,3,5-三甲苯	108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene	0.3	1.2
62	1,2,4-三甲苯	95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	0.3	1.2
63	1,4-二氯苯	106-46-7	1,4-Dichlorobenzene	0.4	1.6
64	1,3-二氯苯	541-73-1	1,3-Dichlorobenzene	0.4	1.6
65	1,2,3-三甲苯	526-73-8	1,2,3-Trimethylbenzene	2	8
66	1,2-二氯苯	95-50-1	1,2-Dichlorobenzene	0.4	1.6
67	1,3,5-三氯苯	108-70-3	1,3,5-trichlorobenzene	3	12
68	1,2,4-三氯苯	120-82-1	1,2,4-trichlorobenzene	4	16
69	1,2,3-三氯苯	87-61-6	1,2,3-trichlorobenzene	3	12
70	六氯-1,3-丁二烯	87-68-3	Hexachloro-1,3-butadiene	4	16

附 录 B

(资料性附录)

目标化合物的保留时间和特征离子

目标化合物的出峰顺序、保留时间、定量离子和定性离子见表B.1。

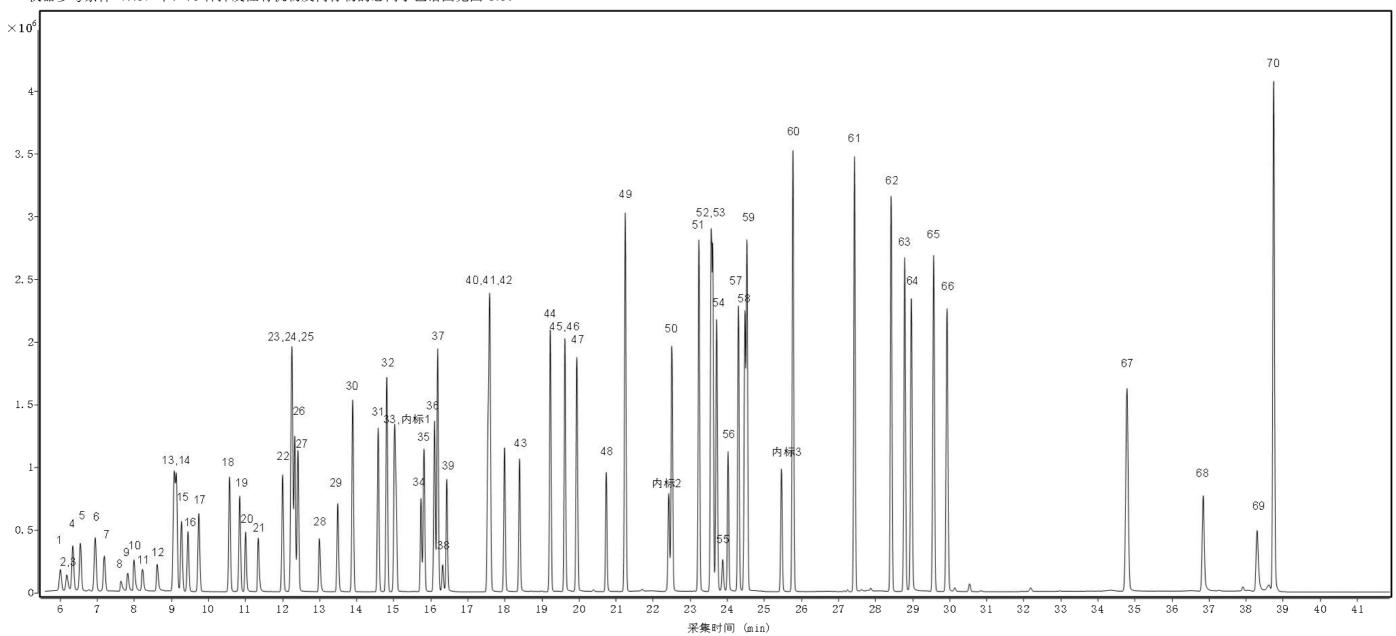
表 B. 1 保留时间、定量离子和定性离子

序	小人姗勾毡	保留时间	摩尔质量	定量离子	定性离子1	定性离子2
号	化合物名称	(min)	(g/mol)	(m/z)	(m/z)	(m/z)
1	氯甲烷	6.02	50	50	52	/
2	乙醛	6.18	44	43	29	42
3	甲醇	6.22	32	31	30	/
4	氯乙烯	6.34	62	62	27	64
5	1,3-丁二烯	6.53	54	39	54	53
6	溴甲烷	6.93	94	94	93	96
7	氯乙烷	7.17	64	64	27	29
8	乙腈	7.75	41	41	40	39
9	丙烯醛	7.83	56	56	27	55
10	丙酮	8.06	58	43	58	/
11	环氧丙烷	8.22	58	58	31	43
12	丙烯腈	8.67	53	53	51	52
13	溴乙烷	9.08	108	108	110	27
14	1,1-二氯乙烯	9.13	96	96	61	98
15	二氯甲烷	9.27	84	49	84	86
16	氯丙烯	9.44	76	41	39	76
17	二硫化碳	9.74	76	76	44	/
18	反式-1,2-二氯乙烯	10.56	96	61	96	98
19	1,1-二氯乙烷	10.83	98	63	65	27
20	乙酸乙烯酯	11.04	86	43	86	42
21	2-丁酮	11.44	72	43	72	57
22	顺式-1,2-二氯乙烯	11.99	96	61	96	98
23	溴氯甲烷	12.25	128	130	49	128
24	乙酸乙酯	12.25	88	61	45	88
25	丙烯酸甲酯	12.26	86	85	55	27
26	正己烷	12.32	86	57	41	43
27	氯仿	12.4	118	83	47	85
28	四氢呋喃	13.05	72	42	41	72
29	1,2-二氯乙烷	13.48	98	62	27	64
30	1,1,1-三氯乙烷	13.88	132	97	61	99
31	苯	14.57	78	78	77	/
32	四氯化碳	14.8	152	117	119	121
33	环己烷	15.01	84	56	41	84

序		保留时间	摩尔质量	定量离子	定性离子1	定性离子2
号	化合物名称	(min)	(g/mol)	(m/z)	(m/z)	(m/z)
34	二氟苯(内标 1)	15.06	114	114	63	88
35	丙烯酸乙酯	15.78	100	55	27	/
36	1,2-二氯丙烷	15.8	112	63	41	62
37	一溴二氯甲烷	16.1	162	83	85	/
38	三氯乙烯	16.18	130	130	95	132
39	环氧氯丙烷	16.36	92	57	49	62
40	甲基丙烯酸甲酯	16.45	100	41	39	69
41	反式-1,3-二氯丙烯	17.56	110	75	39	77
42	4-甲基-2-戊酮	17.58	100	43	57	58
43	1,1-二溴乙烷	17.64	186	107	79	109
44	顺式-1,3-二氯丙烯	18.44	110	75	39	77
45	甲苯	19.22	92	91	92	/
46	2-己酮	19.61	100	58	43	57
47	甲基丙烯酸乙酯	19.62	114	69	39	41
48	一氯二溴甲烷	19.94	206	129	127	131
49	乙酸丁酯	20.83	116	43	56	73
50	四氯乙烯	21.24	164	166	129	164
51	氯苯-d5 (内标 2)	22.42	117	117	82	119
52	氯苯	22.5	112	112	77	114
53	乙苯	23.23	106	91	106	/
54	1,4-二甲苯	23.56	106	91	106	105
55	1,3-二甲苯	23.56	106	91	106	105
56	溴仿	23.71	250	173	171	175
57	环己酮	23.98	98	55	42	98
58	丙烯酸丁酯	24.13	128	55	56	73
59	苯乙烯	24.3	104	104	78	103
60	1,1,2,2-四氯乙烷	24.47	166	83	85	95
61	1,2-二甲苯	24.53	106	91	106	105
62	4-溴氟苯(内标 3)	25.46	175	174	95	176
63	异丙苯	25.77	120	105	120	77
64	1,3,5-三甲苯	27.43	120	105	120	/
65	1,2,4-三甲苯	28.42	120	105	120	/
66	1,4-二氯苯	28.78	146	146	111	148
67	1,3-二氯苯	28.97	146	146	111	148
68	1,2,3-三甲苯	29.57	120	105	120	/
69	1,2-二氯苯	29.93	146	146	111	148
70	1,3,5-三氯苯	34.79	180	180	182	184
71	1,2,4-三氯苯	36.85	180	180	182	184
72	1,2,3-三氯苯	38.28	180	180	182	184
73	六氯-1,3-丁二烯	38.77	258	225	223	227
浯	注: "/"代表无此数值	. 0				

附 录 C (资料性附录) 目标化合物的总离子色谱图

仪器参考条件(7.1)下,70种挥发性有机物及内标物的总离子色谱图见图C.1。



1—— 氯甲烷; 2—— 乙醛; 3—— 甲醇; 4—— 氯乙烯; 5—— 1,3-丁二烯; 6—— 溴甲烷; 7—— 氯乙烷; 8—— 乙腈; 9—— 丙烯醛; 10—— 丙酮; 11—— 环氧丙烷; 12—— 丙烯腈; 13—— 溴乙烷; 14—— 1,1-二氯乙烯; 15—— 二氯甲烷; 16—— 氯丙烯; 17—— 二硫化碳; 18—— 反式-1,2-二氯乙烯; 29—— 1,2-二氯乙烷; 20—— 乙酸乙烯酯; 21—— 2-丁酮; 22—— 顺式-1,2-二氯乙烯; 23—— 溴氯甲烷; 24—— 乙酸乙酯; 25—— 丙烯酸甲酯; 26—— 正己烷, 27—— 氯仿; 28—— 四氢呋喃; 29—— 1,2-二氯乙烷; 30—— 1,1,1-三氯乙烷; 31—— 苯; 32—— 四氯化碳; 33—— 环己烷; 内标 1—— 1,4-二氟苯; 34—— 丙烯酸乙酯; 35—— 1,2-二氯丙烷; 36—— 溴二氯甲烷; 37—— 三氯乙烯; 38—— 环氧氯丙烷; 39—— 甲基丙烯酸甲酯; 40—— 反式-1,3-二氯丙烯; 41—— 4-甲基-2-戊酮; 42—— 1,1-二溴乙烷; 43—— 顺式-1,3-二氯丙烯; 44—— 甲苯,45—— 2-己酮; 46—— 甲基丙烯酸乙酯; 47—— 氯二溴甲烷; 48—— 乙酸丁酯; 49—— 四氯乙烯; 内标 2—— 氯苯-ds; 50—— 氯苯; 51—— 乙苯; 52—— 1,4 二甲苯, 53—— 1,3 二甲苯; 54—— 溴仿; 55—— 环己酮; 56—— 丙烯酸丁酯; 57—— 苯乙烯; 58—— 1,1,2,2-四氯乙烷; 59—— 邻二甲苯; 内标 3—— 4-溴氟苯; 60—— 异丙苯; 61—— 1,3,5-三甲苯; 62—— 1,2,4-三甲苯; 63—— 1,4-二氯苯; 64—— 1,3-二氯苯; 65—— 1,2,3-三甲苯; 66—— 1,2-二氯苯; 67—— 1,3,5-三氯苯; 68—— 1,2,4-三氯苯; 69—— 1,2,3-三氯苯; 70—— 六氯-1,3-丁二烯。

图 C. 1 70 种挥发性有机物及内标物的总离子色谱图

附 录 D

(资料性附录)

方法的准确度

方法精密度数据见表 D.1 和 D.2; 方法的正确度数据见表 D.3 和表 D.4。

表 D. 1 精密度汇总表 (空白样品加标)

序号	目标化合物	加标浓度 (µmol/mol)	测定平均值 (µmol/mol)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
		0.2	0.212	4.8~6.5	7.5	0.1	0.1
1	氯甲烷	0.9	0.912	4.4~7.2	8.9	0.3	0.6
	•	1.8	1.74	3.4~6.6	9.5	0.6	1.2
		0.2	ND	_	_	_	_
2	乙醛	0.9	0.917	4.6~7.2	10	0.3	0.6
	İ	1.8	1.77	3.2~5.5	8.2	0.5	0.9
		0.2	ND	_	_	_	_
3	甲醇	0.9	0.969	4.1~6.7	3.8	0.2	0.2
	Ī	1.8	1.71	4.2~8.1	10	0.4	0.8
		0.2	0.204	4.7~7.6	8.5	0.1	0.2
4	氯乙烯	0.9	0.894	3.4~10	8.0	0.5	0.7
	İ	1.8	1.77	3.2~7.8	12	0.7	1.7
	12 =	0.2	0.199	4.2~7.5	9.2	0.1	0.1
5	1,3-丁二	0.9	0.901	4.3~10	10	0.5	0.8
	烯	1.8	1.84	4.1~6.4	7.6	0.5 0.8 0.6 1.1 0.2 0.3	1.1
		0.2	0.207	4.3~10.1	12	0.2	0.3
6	溴甲烷	0.9	0.901	4.2~6.6	11	0.6	1.4
		1.8	1.77	4.2~8.1	10	1.5	2.5
		0.2	0.202	4.7~10.1	13	0.1	0.2
7	氯乙烷	0.9	0.912	4.1~9.0	10	0.5	0.9
		1.8	1.71	3.5~7.3	9.1	0.7	1.4
		0.2	ND	_	_	_	_
8	乙腈	0.9	0.992	3.6~9.1	6.1	0.3	0.4
		1.8	1.90	2.9~9.3	6.8	0.6	0.8
		0.2	0.200	4.7~8.4	9.7	0.1	0.2
9	丙烯醛	0.9	0.962	4.5~9.1	6.7	0.4	0.6
		1.8	1.91	3.2~6.0	6.6	0.6	1.0
		0.2	0.209	4.6~7.5	8.1	0.1	0.1
10	丙酮	0.9	0.884	5.4~6.0	12	0.4	0.9
		1.8	1.80	4.0~7.4	7.6	0.7	1.2
	环复声	0.2	0.191	4.5~6.7	11	0.1	0.2
11	环氧丙 烷	0.9	0.887	4.4~8.9	10	0.5	0.8
	<i></i>	1.8	1.91	3.0~7.7	8.2	0.8	1.4

序号	目标化合物	加标浓度 (µmol/mol)	测定平均值 (µmol/mol)	实验室内相 对标准偏差	实验室间相 对标准偏差	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
7	PG ET 100	(µmormor)	(μιποι/πιοι)	(%)	(%)	(Ilig/III)	(mg/m)
		0.2	0.201	3.9~8.0	11	0.1	0.2
12	丙烯腈	0.9	0.952	4.7~9.6	11	0.5	0.8
		1.8	1.85	4.2~5.9	7.5	0.6	1.1
		0.2	0.205	3.9~6.7	7.4	0.1	0.2
13	溴乙烷	0.9	0.895	3.3~6.5	11	0.6	1.4
		1.8	1.66	3.4~6.2	3.0	1.2	1.2
	11一写	0.2	0.195	4.7~8.2	7.8	0.1	0.2
14	1,1-二氯 乙烯	0.9	0.913	4.0~10	12	0.8	1.5
	二洲	1.8	1.77	3.4~7.5	8.3	1.1	2.0
	一复田	0.2	0.212	4.2~5.7	6.7	0.1	0.2
15	二氯甲烷	0.9	0.878	4.5~7.5	9.6	0.6	1.0
	况	1.8	1.69	3.4~7.8	2.7	0.9	1.0
		0.2	0.189	2.5~7.9	8.7	0.1	0.2
16	氯丙烯	0.9	0.906	4.1~8.9	11	0.6	1.1
		1.8	1.83	3.4~7.1	8.7	0.9	1.7
	二硫化一碳	0.2	0.210	4.0~6.5	5.7	0.1	0.2
17		0.9	0.900	5.0~9.6	9.6	0.6	1.0
		1.8	1.67	3.2~8.3	2.6	1.0	1.0
	反式	0.2	0.201	4.8~7.5	8.1	0.2	0.2
18	-1,2-□	0.9	0.894	5.1~8.8	11	0.7	1.6
	氯乙烯	1.8	1.79	4.4~6.1	10	1.2	2.4
	11-5	0.2	0.215	4.0~7.1	4.9	0.1	0.2
19	1,1-二氯 乙烷	0.9	0.898	4.6~7.3	11	0.6	1.3
	乙灰	1.8	1.82	3.2~8.0	11	1.2	7.4
	フェ会フ	0.2	0.184	4.1~9.5	11	0.1	0.2
20	乙酸乙	0.9	0.903	4.9~8.6	8.9	0.8	1.1
	烯酯	1.8	1.92	2.9~7.1	7.2	1.1	1.8
		0.2	0.181	4.3~8.7	11	0.1	0.2
21	2-丁酮	0.9	0.884	4.6~8.3	6.9	0.5	0.7
		1.8	1.88	2.7~7.7	8.0	0.9	4.8
	顺式	0.2	0.194	3.8~10	7.0	0.1	0.2
22	-1,2-二	0.9	0.907	4.2~9.1	9.7	0.7	1.2
	氯乙烯	1.8	1.84	2.5~6.7	8.6	1.1	2.1
	泊写口	0.2	0.225	4.7~7.9	8.1	0.2	0.4
23	溴氯甲 烷	0.9	0.885	3.9~6.5	10	0.8	1.7
	/元	1.8	1.83	3.3~6.1	12	1.4	3.7
	フェ会フ	0.2	0.195	3.5~9.2	16	0.1	0.4
24	乙酸乙	0.9	0.907	4.5~9.4	7.4	0.7	1.1
	酯	1.8	1.95	3.1~6.4	7.9	1.0	1.9

序号	目标化合物	加标浓度 (μmol/mol)	测定平均值 (µmol/mol)	实验室内相 对标准偏差	实验室间相对标准偏差	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
		•	'	(%)	(%)		
	丙烯酸	0.2	0.184	3.8~5.9	11	0.1	0.2
25	甲酯 -	0.9	0.967	4.2~6.9	7.7	0.6	1.0
	ГНП	1.8	1.93	3.6~7.7	6.6	1.1	1.7
		0.2	0.187	3.6~5.9	11	0.1	0.2
26	正己烷	0.9	0.931	3.6~11	8.6	0.7	1.1
		1.8	1.85	3.4~8.7	10	1.1	2.2
		0.2	0.207	3.2~7.8	8.2	0.2	0.3
27	氯仿	0.9	0.891	4.2~5.8	11	0.7	1.6
		1.8	1.77	3.4~9.0	12	1.9	3.5
	四层叶	0.2	0.181	3.4~6.2	7.1	0.1	0.1
28	四氢呋	0.9	0.915	4.2~8.5	7.3	0.5	0.8
	喃 -	1.8	1.89	3.2~8.7	9.9	0.9	4.9
		0.2	0.203	3.0~6.2	7.8	0.1	0.2
29	1,2-二氯	0.9	0.900	4.6~6.3	11	0.6	1.3
	乙烷	1.8	1.76	3.1~8.6	12	1.4	(mg/m³) 0.2 1.0 1.7 0.2 1.1 2.2 0.3 1.6 3.5 0.1 0.8 4.9 0.2
		0.2	0.211	2.5~6.2	8.9	0.2	0.3
30	1,1,1-三	0.9	0.900	4.4~7.3	10	0.8	1.7
	氯乙烷 -	1.8	1.72	3.0~9.6	7.9	1.7	2.7
		0.2	0.212	2.0~7.1	10	0.1	0.2
31	苯	0.9	0.912	4.6~6.2	9.6	0.5	1.0
		1.8	1.78	3.2~7.1	10	1.0	2.0
		0.2	0.214	3.6~7.1	6.6	0.2	0.3
32	四氯化	0.9	0.852	2.0~7.2	4.6	0.8	1.0
	碳	1.8	1.75	2.9~9.5	11	2.0	4.1
		0.2	0.210	4.2~10	7.8	0.2	0.2
33	环己烷	0.9	0.891	2.6~6.3	11	0.5	1.1
		1.8	1.83	3.1~8.0	9.6	1.1	2.1
		0.2	0.181	4.4~7.1	12	0.1	0.3
34	丙烯酸 -	0.9	0.914	3.9~7.7	7.8	0.7	1.1
	乙酯 -	1.8	1.89	4.1~7.8	6.1	1.4	1.9
	_	0.2	0.203	4.5~6.5	6.4	0.2	0.2
35	1,2-二氯	0.9	0.893	3.4~6.8	7.0	0.6	1.1
	丙烷 -	1.8	1.76	4.0~6.9	1.9	1.4	1.0 2.0 0.3 1.0 4.1 0.2 1.1 2.1 0.3 1.1 1.9 0.2 1.1 2.3 0.3 1.6
		0.2	0.206	4.2~6.0	6.5	0.2	
36	一溴二	0.9	0.894	3.1~8.4	6.9	1.0	
	氯甲烷 -	1.8	1.75	3.9~9.2	7.9	2.3	
		0.2	0.198	2.8~6.0	6.2	0.1	
37	三氯乙	0.9	0.855	4.1~11	4.9	0.9	
	烯 -	1.8	1.78	3.3~8.1	7.0	1.7	

序号	目标化合物	加标浓度 (µmol/mol)	测定平均值 (µmol/mol)	实验室内相对标准偏差	实验室间相对标准偏差	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
				(%)	(%)	-	
	环氧氯	0.2	0.174	4.1~7.6	7.0	0.1	
38	丙烷	0.9	0.944	3.9~7.2	7.6	0.7	(mg/m³) 0.2 1.0 6.8 0.2 1.2 1.6 0.2 1.5 2.7 0.4 1.4 2.4 0.5 2.1 4.1 0.3 1.4 2.4 0.2 1.3 1.9 0.2 1.5 2.5 0.5 2.4 5.3 0.3 1.6 2.9 0.3 2.1 3.6 0.2
		1.8	1.92	3.2~6.8	4.9	1.2	6.8
	甲基丙	0.2	0.179	4.2~7.3	7.9	0.1	0.2
39	烯酸甲	0.9	0.903	4.1~8.2	8.6	0.7	1.2
	酯	1.8	1.92	2.8~7.3	4.1	1.4	1.6
	反式	0.2	0.192	2.7~5.5	7.3	0.1	0.2
40	-1,3-二	0.9	0.863	2.4~7.7	4.0	0.8	1.5
	氯丙烯	1.8	1.86	2.6~7.0	9.4	1.3	2.7
	4-甲基	0.2	0.204	2.5~10	14	0.2	0.4
41	-2-戊酮	0.9	0.918	6.2~12	9.3	0.9	1.4
	-2-/又。日刊	1.8	1.88	2.7~9.9	8.3	1.5	(mg/m³) 0.2 1.0 6.8 0.2 1.2 1.6 0.2 1.5 2.7 0.4 1.4 2.4 0.5 2.1 4.1 0.3 1.4 2.4 0.2 1.3 1.9 0.2 1.2 2.0 0.3 1.5 2.5 0.5 2.4 5.3 0.3 1.6 2.9 0.3 2.1 3.6
	1 1 一泊	0.2	0.216	3.2~8.3	8.4	0.3	0.5
42	1,1-二溴	0.9	0.909	4.2~7.9	8.5	1.2	2.1
	乙烷	1.8	1.79	3.0~6.8	8.3	2.3	4.1
	顺式	0.2	0.189	3.3~5.3	9.1	0.1	0.3
43	-1,3-二	0.9	0.922	5.0~7.4	9.8	0.8	1.4
	氯丙烯	1.8	1.87	2.2~7.3	8.6	1.1	2.4
		0.2	0.184	2.3~6.4	5.7	0.1	0.2
44	甲苯	0.9	0.913	5.2~8.2	9.9	0.9	1.3
		1.8	1.88	2.6~6.8	7.9	1.0	1.9
		0.2	0.184	3.5~6.6	8.4	0.1	0.2
45	2-己酮	0.9	0.937	3.1~7.9	8.5	0.8	1.2
		1.8	1.97	3.4~7.5	6.5	1.3	2.0
	甲基丙	0.2	0.183	5.1~7.6	9.4	0.2	0.3
46	烯酸乙	0.9	0.934	4.5~11	9.3	1.0	1.5
	酯	1.8	1.91	4.4~8.6	7.3	1.7	2.5
		0.2	0.198	4.1~7.9	7.5	0.3	0.5
47	一氯二	0.9	0.911	2.3~9.1	8.8	1.2	2.4
	溴甲烷	1.8	1.82	4.5~9.2	9.7	3.0	5.3
		0.2	0.196	4.8~6.8	8.3	0.2	
48	乙酸丁	0.9	0.917	4.1~9.0	10	1.0	
	酯	1.8	1.89	4.1~5.6	9.5	1.3	0.5 2.1 4.1 0.3 1.4 2.4 0.2 1.3 1.9 0.2 1.2 2.0 0.3 1.5 2.5 0.5 2.4 5.3 0.3 1.6 2.9 0.3 2.1 3.6 0.2 1.1
		0.2	0.218	2.3~6.8	5.5	0.2	
49	四氯乙	0.9	0.893	4.4~12	8.8	1.5	
	烯	1.8	1.74	4.7~7.8	8.1	2.3	
		0.2	0.202	3.3~5.8	5.9	0.1	
50	氯苯	0.9	0.898	4.4~9.2	7.0	0.8	
	2017	1.8	1.69	2.3~6.4	2.6	1.4	

序 号	目标化合物	加标浓度 (µmol/mol)	测定平均值 (µmol/mol)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
		0.2	0.177	3.6~5.2	4.3	0.7	1.1
51	乙苯	0.9	0.899	1.5~6.2	7.3	0.1	0.2
	3/4	1.8	1.86	2.8~7.5	3.8	1.2	1.5
		0.2	0.185	3.9~7.8	12	0.2	0.3
52	1,3-二甲	0.9	0.927	4.2~8.2	11	0.9	1.3
32	苯	1.8	1.95	4.1~8.0	8.4	1.5	2.6
		0.2	0.185	3.9~7.8	12	0.2	0.3
53	1,4-二甲	0.9	0.927	4.2~8.2	11	0.9	1.3
33	苯	1.8	1.95	4.1~8.0	8.4	1.5	2.6
		0.2	0.210	4.1 6.0	5.7	0.4	0.5
54	溴仿	0.2	0.210	4.0~8.0	8.7	2.0	3.0
34	(英7)	1.8	1.88	3.2~8.6	10	3.8	6.8
				3.2 8.0	10	3.6	0.8
	TT - 1 AE	0.2	ND 0.050	42 10	- 11	2.1	2.7
55	环己酮	0.9	0.959	4.2~10	11	2.1	3.7
		1.8	1.98	3.4~6.0	7.1	3.0	5.2
	丙烯酸	0.2	ND				
56	丁酯	0.9	0.919	4.6~10	11	2.0	3.7
		1.8	1.8	3.0~5.6	6.5	2.4	4.4
	11 12	0.2	0.173	4.0~7.8	8.5	0.1	0.2
57	苯乙烯	0.9	0.931	3.8~8.4	5.8	0.7	1.0
		1.8	1.93	2.5~7.5	6.8	1.3	2.1
	1,1,2,2-	0.2	0.196	4.0~7.1	11	0.1	0.4
58	四氯乙	0.9	0.929	4.6~6.9	8.1	0.4	1.6
	烷	1.8	1.83	3.8~9.9	9.7	0.9	3.8
	1,2-二甲	0.2	0.179	4.2~8.9	6.4	0.1	0.2
59	苯	0.9	0.939	3.4~4.4	8.2	0.2	1.0
	,	1.8	1.86	4.2~7.5	8.0	0.5	2.0
	_	0.2	0.175	4.6~8.1	9.7	0.1	0.3
60	异丙苯	0.9	0.918	4.0~10	6.3	0.4	0.9
		1.8	1.92	2.2~8.2	7.9	0.6	2.3
	1,3,5-三	0.2	1.01	3.3~6.5	6.7	0.1	0.2
61	甲苯	0.9	0.968	2.1~5.6	5.1	0.4	1.1
	77年	1.8	2.00	3.8~5.4	7.1	0.6	11
	1,2,4-三	0.2	0.175	4.1~7.8	7.0	0.1	0.2
62	1,2,4-二 甲苯	0.9	0.951	4.4~6.7	6.5	0.3	1.0
	下半	1.8	1.91	3.2~8.1	4.9	0.4	1.4
	1 4 一层	0.2	0.178	4.4~6.5	6.7	0.1	0.2
63	1,4-二氯	0.9	0.904	4.8~9.0	9.3	0.5	1.6
	苯	1.8	1.89	3.8~7.9	7.8	0.5	2.7

序号	目标化合物	加标浓度 (µmol/mol)	测定平均值 (µmol/mol)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
	12三层	0.2	0.178	4.6~8.2	11	0.1	0.4
64	1,3-二氯 苯	0.9	0.962	4.8~8.4	8.2	0.4	1.5
	4	1.8	1.96	2.2~7.2	7.3	0.4	2.7
	1,2,3-三	0.2	ND	_		_	_
65	1,2,3-二 甲苯	0.9	0.902	4.1~6.7	9.9	0.2	1.4
	丁 本	1.8	1.89	3.8~8.8	8.5	0.6	2.5
	1,2-二氯	0.2	0.181	4.7~8.3	12	0.1	0.4
66	本 苯	0.9	1.03	3.1~7.5	8.5	0.3	0.7
	4	1.8	1.92	3.0~7.9	7.2	0.5	2.6
	1,3,5-三	0.2	ND			_	_
67	1,5,5-二 氯苯	0.9	0.966	4.8~7.8	7.1	0.5	4.2
	来,本	1.8	1.79	2.3~9.2	6.3	0.7	2.6
	1,2,4-三	0.2	ND	_	_	_	_
68	1,2,4-二 氯苯	0.9	0.851	7.3~11	11	0.7	2.1
	平/派	1.8	1.96	3.2~8.1	7.3	0.6	3.3
	1,2,3-三	0.2	ND	_	_	_	_
69	1,2,3-二 氯苯	0.9	0.921	2.9~7.6	7.2	0.7	1.6
	本床	1.8	1.84	3.3~6.9	7.0	0.6	3.0
	六氯	0.2	ND	_			
70	-1,3-丁	0.9	0.814	5.0~7.1	8.9	0.6	8.6
	二烯	1.8	1.93	4.2~6.7	5.2	1.1	3.4
	注:"ND"作	代表未检出,"—	"代表未参与计算	0			

表 D. 2 精密度汇总表 (实际样品加标)

序号	目标化合物	总平均值 (µmol/mol)	加标浓度 (µmol/mol)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间 相对标准 偏差(%)	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
1	氯甲烷	2.52	1.0	5.2~6.7	3.7	0.4	0.7
1	录 宁 <i>阮</i>	9.66	5.0	4.1~5.9	5.3	1.6	3.5
2	2 7 11/2	0.997	1.0	2.4~14	9.6	0.2	0.6
2	乙醛	5.59	5.0	4.6~6.3	7.5	0.8	2.4
3	甲醇	1.01	1.0	3.3~12	9.9	0.2	0.4
3	十 11	5.46	5.0	5.4~7.5	8.1	0.7	1.9
4	氯乙烯	1.9	1.0	3.4~6.6	11	0.3	0.6
4	永乙 加	10.4	5.0	2.4~5.5	6.6	1.8	5.6
5	5 12 T-18	0.959	1.0	5.8~9.2	11	0.2	0.7
3	1,3-丁二烯	7.3	5.0	3.8~6.8	8.1	0.7	4.1

序	目标	总平均值	加标浓度	实验室内相	实验室间	重复性限	再现性限
号	化合物	(µmol/mol)	(µmol/mol)	对标准偏差	相对标准偏差(%)	(mg/m^3)	(mg/m³)
(بدا تما کا	1.52	1.0	6.4~10	5.4	0.5	1.1
6	溴 甲烷	4.8	5.0	4.9~7.2	8.3	1.1	4.8
7	写っ 炉	0.913	1.0	5.6~7.7	10	0.2	0.8
/	7 氯乙烷	12.2	5.0	2.9~5.1	4.1	1.9	4.4
0	フ哇	0.975	1.0	5.5~9.0	9	0.2	0.5
8	乙腈	4.3	5.0	2.8~7.9	11	0.2	2.4
9	丙烯醛	1.01	1.0	5.7~8.9	11	0.1	0.8
9	内种胜	4.52	5.0	5.2~7.8	10	1.0	3.3
10	丙酮	0.914	1.0	3.5~11	15	0.3	1.0
10		9.02	5.0	4.7~6.4	6.4	1.8	4.5
11	环氧丙烷	0.972	1.0	3.5~8.4	9.3	0.2	0.7
11	小手闪炕	4.56	5.0	5.8~7.3	10	0.8	3.5
12	五烃哇	0.969	1.0	6.3~9.1	9.4	0.1	0.4
12	丙烯腈	4.53	5.0	5.5~8.9	9.9	0.8	3.0
12	泊フ炉	0.929	1.0	5.1~7.4	8.9	0.4	1.2
13	溴乙烷 	4.69	5.0	5.3~8.6	7.1	2.1	4.9
14	11一气又必	0.951	1.0	7.6~9.5	11	0.5	1.3
14	1,1-二氯乙烯	8.53	5.0	5.4~12	8.8	2.5	9.5
15		1.96	1.0	4.6~7.8	5	0.6	1.2
13	二氯甲烷	5.04	5.0	4.7~7.5	9	1.3	4.9
16	氯丙烯	0.911	1.0	4.6~8.3	8.7	0.3	0.8
10	录闪炉	4.83	5.0	5.1~9.5	5.8	1.3	2.9
17	二硫化碳	0.928	1.0	2.0~7.6	16	0.1	1.4
17	— 19JL 74L 1995	4.87	5.0	6.2~9.9	6.5	1.3	3.2
18	反式-1,2-二氯	0.927	1.0	5.0~6.5	13	0.4	1.5
10	乙烯	9.09	5.0	2.6~7.2	7.5	2.2	8.4
19	1,1-二氯乙烷	0.926	1.0	4.5~6.3	14	0.4	1.7
1)	1,1 家(乙分	9.05	5.0	3.6~6.3	6.6	2.9	7.7
20	乙酸乙烯酯	0.973	1.0	4.5~8.3	12	0.3	1.3
20	しなるが問	4.72	5.0	5.7~9.3	13	2.4	7.1
21	2-丁酮	0.951	1.0	4.1~5.7	13	0.3	1.1
<u> </u>	스- 기 테비	4.9	5.0	5.5~8.2	11	1.7	5.1
22	顺式-1,2-二氯	0.917	1.0	5.2~7.3	14	0.4	1.6
	乙烯	5.02	5.0	6.2~9.7	10	1.5	6.2
23	 	0.912	1.0	3.2~7.5	15	0.2	2.2
	1大家(丁)儿	4.81	5.0	7.0~8.4	13	2.2	10
24	乙酸乙酯	1.02	1.0	5.2~7.7	8.3	0.3	1.0
		13.5	5.0	2.9~6.3	4.8	2.5	7.4
25	丙烯酸甲酯	0.951	1.0	4.7~9.1	12	0.4	1.3

序 号	目标化合物	总平均值 (µmol/mol)	加标浓度 (µmol/mol)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
		4.97	5.0	5.6~8.4	8.9	2.1	5.2
		0.964	1.0	4.3~7.8	13	0.4	1.4
26	正己烷	8.01	5.0	3.8~7.7	8.6	1.3	7.5
		0.932	1.0	4.6~8.6	14	0.4	1.9
27	氯仿	11.5	5.0	4.9~8.4	4	5.1	8.2
		0.923	1.0	4.2~7.5	14	0.2	1.2
28	四氢呋喃	5.04	5.0	5.9~8.1	11	1.3	5.1
		1.81	1.0	4.1~7.3	3.4	0.3	0.8
29	1,2-二氯乙烷	5.09	5.0	5.8~8.4	8.5	1.7	5.5
		0.92	1.0	4.8~6.9	8.6	0.3	1.3
30	1,1,1-三氯乙烷	5.03	5.0	5.1~7.3	8.2	2.4	7.2
		1.41	1.0	2.6~6.4	5.3	0.4	0.8
31	苯	12.9	5.0	4.2~7.8	3.8	3.2	5.6
		0.904	1.0	4.3~8.8	4.5	0.5	0.9
32	四氯化碳	8.82	5.0	2.2~7.3	7.4	4.5	13
		0.913	1.0	4.2~7.6	4.9	0.2	0.5
33	环己烷	9.55	5.0	3.8~6.1	7.7	1.7	7.9
		1.01	1.0	7.0~10	9.7	0.4	1.3
34	丙烯酸乙酯	4.78	5.0	5.9~8.9	9.3	1.4	5.7
		0.928	1.0	4.3~8.9	13	0.5	1.7
35	1,2-二氯丙烷	4.89	5.0	5.9~7.2	9.9	1.6	6.9
		0.93	1.0	4.6~6.8	7.6	0.4	1.5
36	一溴二氯甲烷	5.05	5.0	5.8~7.4	9.6	2.3	10
		0.937	1.0	4.5~7.8	8.3	0.6	1.6
37	三氯乙烯	4.93	5.0	5.1~7.1	6.9	2.5	5.9
		0.926	1.0	4.3~7.9	8.3	0.2	0.9
38	环氧氯丙烷	4.92	5.0	4.5~8.4	11	1.8	6.3
	甲基丙烯酸甲	0.997	1.0	4.2~9.3	9.9	0.5	1.3
39	酯	4.77	5.0	5.5~9.2	10	2.4	6.5
40	反式-1,3-二氯	0.902	1.0	4.7~11	10	0.5	1.3
40	丙烯	4.84	5.0	5.6~9.4	11	3.1	7.8
4.	4 III + 4	0.922	1.0	4.6~9.0	9.5	0.3	1.1
41	4-甲基-2-戊酮	4.79	5.0	5.3~9.7	10	1.5	6.3
40	11一油フ岭	1.64	1.0	3.7~8.8	7.3	1.3	1.7
42	1,1-二溴乙烷	9.37	5.0	4.1~5.5	5.4	3.9	12
40	顺式-1,3-二氯	0.962	1.0	4.6~7.1	11	0.4	1.6
43	丙烯	4.82	5.0	5.7~8.2	9.7	2.0	6.7
4.4	ш-₩:	2.29	1.0	4.7~7.0	7.4	0.8	1.6
44	甲苯	10.1	5.0	3.8~7.0	7.3	1.7	8.7

序	目标	总平均值	加标浓度	实验室内相	实验室间	重复性限	再现性限
一 一 号	日か 日か 日か 日か 日か 日か 日か 日か			对标准偏差	相对标准		
75	化音物	(µmol/mol)	(µmol/mol)	(%)	偏差 (%)	(mg/m³)	(mg/m³)
45	45 2-己酮	0.889	1.0	4.6~6.4	4.9	0.2	0.6
-13	2- 0 00	4.88	5.0	5.4~9.4	14	2.6	8.7
46	甲基丙烯酸乙	0.925	1.0	2.6~6.8	7.2	0.4	1.2
-10	酯	4.27	5.0	3.6~5.4	10	1.3	6.4
47	一氯二溴甲烷	0.959	1.0	4.7~8.6	11	0.7	2.7
47	聚一茯干別	4.78	5.0	4.7~9.2	10	2.7	13
48	乙酸丁酯	0.994	1.0	6.3~8.2	9.9	0.5	1.4
40	乙敗1亩	4.93	5.0	5.3~8.4	8.2	1.7	7.6
49	四氯乙烯	0.914	1.0	4.4~8.0	8.4	0.5	1.6
49	四永乙烯	5.2	5.0	5.5~9.0	9.7	2.6	11
50	氯苯	0.957	1.0	5.4~8.4	8.2	0.3	1.1
30	录本	4.95	5.0	5.2~8.5	9.2	2.8	6.8
£1	乙苯	0.995	1.0	4.9~8.7	11	0.4	1.4
51	△本	4.8	5.0	5.1~11	9.7	2.7	6.7
50	12一田苤	0.947	1.0	6.0~11	12	0.4	1.6
52	1,3-二甲苯	4.87	5.0	5.5~8.9	9.9	1.6	6.4
53	1 4 一田芸	0.95	1.0	6.0~11	12	0.4	1.6
33	1,4-二甲苯	4.87	5.0	5.5~8.9	9.9	1.6	6.4
54	5.4 \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	0.978	1.0	5.3~6.2	8	0.7	2.5
34	溴仿	4.88	5.0	3.0~6.9	11	5.8	18
55	环己酮	0.904	1.0	4.2~11	11	0.2	1.3
33	小口們	4.75	5.0	5.0~7.5	11	2.2	6.6
56	丙烯酸丁酯	0.95	1.0	5.6~8.3	4.8	0.4	0.8
30	内师敌丁阳	4.95	5.0	5.6~7.1	9	3.1	7.6
57	土っ 必	0.899	1.0	4.1~6.6	8	0.3	1.0
57	苯乙烯	4.99	5.0	5.2~7.2	9.8	1.7	6.6
58	1,1,2,2-四氯乙	0.912	1.0	4.3~7.4	5.7	0.5	1.2
20	烷	4.79	5.0	6.7~7.5	8.5	3.0	8.8
59	1,2-二甲苯	0.923	1.0	4.6~7.9	8.4	0.4	1.1
J9 	1,4-二十十	4.9	5.0	4.6~6.1	7.9	1.4	5.3
60	异丙苯	0.942	1.0	4.2~6.9	15	0.4	2.1
	开约平	4.83	5.0	4.5~8.7	11	1.3	7.9
61	1,3,5-三甲苯	0.89	1.0	4.2~6.8	4.3	0.3	0.6
01	1,3,3-二十年	5.08	5.0	4.5~8.7	6.8	1.3	5.4
62	1,2,4-三甲苯	0.949	1.0	2.9~8.3	8.4	0.3	1.2
02	1,2,十二. 丁本	4.78	5.0	4.1~7.3	9.1	1.4	6.7
63	1,4-二氯苯	0.921	1.0	4.3~6.2	8.8	0.3	1.5
0.5	1,寸	4.53	5.0	5.0~10	11	1.8	9.6
64	1,3-二氯苯	0.94	1.0	4.4~9.5	9.7	0.6	1.8

序 号	目标化合物	总平均值 (µmol/mol)	加标浓度(μmol/mol)	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间 相对标准 偏差(%)	重复性限 (mg/m³)	再现性限 (mg/m³)
		4.75	5.0	2.8~7.9	5.2	1.9	4.9
65	199 三田幸	0.885	1.0	4.3~6.6	7.4	0.3	1.0
0.5	1,2,3-三甲苯	4.67	5.0	5.4~9.3	10	2.0	7.0
66	66 1,2-二氯苯	0.969	1.0	3.2~6.7	7.5	0.3	1.3
00		4.68	5.0	4.4~6.8	7.6	1.9	6.8
67	67 1,3,5-三氯苯	0.947	1.0	4.0~7.9	12	1.0	3.0
07		4.72	5.0	4.8~7.8	11	3.0	11
68	1,2,4-三氯苯	0.911	1.0	4.7~9.3	6.7	1.0	2.0
08	1,2,4-二录本	4.78	5.0	4.5~8.9	9.5	3.0	11
69	1,2,3-三氯苯	0.933	1.0	4.1~8.9	12	0.4	3.0
09	1,2,3-二乘(本	4.94	5.0	5.4~7.0	11	2.0	12
70	六氯-1,3-丁二	0.963	1.0	4.4~10	13	1.0	4.0
/0	烯	4.42	5.0	3.7~8.3	10	5.0	15
Ý	主: "ND"代表未检	出。					

表 D. 3 正确度汇总表 (空白样品加标)

序号	目标化合物	加标浓度(μmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
		0.2	106	8.1	106±16
1	氯甲烷	0.9	101	8.2	101 ± 16
		1.8	100	11	100 ± 22
		0.2	ND	ND	_
2	乙醛	0.9	102	9.3	102±19
		1.8	112	8.5	112±17
		0.2	ND	ND	
3	甲醇	0.9	108	3.7	108 ± 7.4
		1.8	109	8.9	109±18
	氯乙烯	0.2	102	8.9	102±18
4		0.9	99.3	7.2	99.3±14
		1.8	100	11	100 ± 22
		0.2	99.4	9.2	99.4±18
5	1,3-丁二烯	0.9	102	9.7	102±19
		1.8	98.0	14	98.0±28
		0.2	104	12	104±24
6	溴甲烷	0.9	100	11	100±22
		1.8	96.1	8.0	96.1±16
7	写フ 腔	0.2	101	13	101±26
/	氯乙烷	0.9	101	9.5	101±19

序号	目标化合物	加标浓度(μmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
		1.8	95.6	12	95.6±24
		0.2	ND	ND	
8	乙腈	0.9	110	6.0	110±12
		1.8	86.0	9.4	86.0±19
		0.2	99.9	9.8	99.9±20
9	丙烯醛	0.9	107	6.4	107 ± 13
		1.8	90.4	9.2	90.4±18
		0.2	105	8.5	105 ± 17
10	丙酮	0.9	98.3	11	98.3±22
		1.8	109	10	1093 ± 20
		0.2	95.7	10	95.7±20
11	环氧丙烷	0.9	98.6	9.1	98.6±18
		1.8	91.2	9.3	91.2±19
		0.2	101	11	101 ± 22
12	丙烯腈	0.9	105	10	105 ± 20
		1.8	93.8	6.5	93.8±13
	溴乙烷	0.2	103	7.6	103 ± 15
13		0.9	99.4	9.4	99.4±19
		1.8	93.8	6.5	93.8±13
		0.2	97.6	7.7	97.6±15
14	1,1-二氯乙烯	0.9	102	11	102 ± 22
		1.8	95.6	12	95.6±24
		0.2	106	7.1	106 ± 1.2
15	二氯甲烷	0.9	97.6	8.3	97.6±17
		1.8	101	8.9	101±18
		0.2	94.5	8.7	94.5±17
16	氯丙烯	0.9	101	9.7	101±19
		1.8	96.5	5.5	96.5±11
		0.2	105	6.0	105 ± 12
17	二硫化碳	0.9	100	8.7	100 ± 17
		1.8	97.4	6.4	97.4±13
		0.2	100	8.1	100 ± 16
18	反式-1,2-二氯乙烯	0.9	99.4	10	99.4±20
		1.8	101	13	101±26
		0.2	108	5.4	108±11
19	1,1-二氯乙烷	0.9	100	9.7	100±19
		1.8	96.5	11	96.5±22
		0.2	91.9	9.3	91.9±19
20	乙酸乙烯酯	0.9	100	8.1	100 ± 16
		1.8	94.4	12	94.4±24

序号	目标化合物	加标浓度(μmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
		0.2	90.4	9.5	90.4±19
21	2-丁酮	0.9	98.2	6.1	98.2±12
		1.8	97.9	11	97.9±22
		0.2	97.3	7.0	97.3±14
22	顺式-1,2-二氯乙烯	0.9	101	8.7	101±17
		1.8	100	10	100±20
		0.2	112	8.8	112±18
23	溴氯甲烷	0.9	98.4	9.3	98.4±19
		1.8	96.3	13	96.3±26
		0.2	97.2	15	97.2±30
24	乙酸乙酯	0.9	108	7.3	108 ± 14
		1.8	102	9.9	102±20
		0.2	92.0	11	92.0±22
25	丙烯酸甲酯	0.9	107	7.3	107±15
		1.8	99.3	8.8	99.3±18
		0.2	93.5	11	93.5±22
26	正己烷	0.9	103	8.1	103±16
		1.8	104	12	10.4±24
	氯仿	0.2	104	8.5	104±17
27		0.9	99.0	9.8	99.0±20
		1.8	100	10	100±20
		0.2	90.8	6.5	90.8±13
28	四氢呋喃	0.9	102	6.6	102±13
		1.8	101	11	101±22
		0.2	102	7.9	102±16
29	1,2-二氯乙烷	0.9	100	9.8	100±20
		1.8	102	8.8	102±18
		0.2	105	9.3	105±19
30	1,1,1-三氯乙烷	0.9	100	9.2	1008±9.0
		1.8	101	8.2	101±16
		0.2	106	10	106±21
31	苯	0.9	101	8.7	101±18
		1.8	104	8.0	104±16
		0.2	107	7.0	107±14
32	四氯化碳	0.9	94.7	3.9	94.7±7.8
		1.8	103	13	103±26
		0.2	105	8.3	105±17
33	环己烷	0.9	99.0	9.7	99.0±20
		1.8	103	16	103±32
34	丙烯酸乙酯	0.2	90.4	11	90.4±21

序号	目标化合物	加标浓度(μmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
		0.9	102	8.7	102±17
		1.8	104	6.3	104 ± 13
		0.2	102	6.6	102 ± 13
35	1,2-二氯丙烷	0.9	99.1	6.1	99.1±12
		1.8	97.9	9.9	97.9±20
		0.2	103	6.6	103 ± 13
36	一溴二氯甲烷	0.9	99.4	6.1	99.4.4±12
		1.8	101	9.8	101 ± 20
		0.2	99.1	6.2	99.1±12
37	三氯乙烯	0.9	95.0	4.2	95.0 ± 8.4
		1.8	98.8	6.8	98.8 ± 14
		0.2	87.2	6.1	87.2±12
38	环氧氯丙烷	0.9	105	7.1	105 ± 14
		1.8	98.2	11	98.2±22
		0.2	89.6	7.0	89.2±14
39	甲基丙烯酸甲酯	0.9	100	7.8	100 ± 15
		1.8	95.3	9.7	95.3±20
		0.2	95.9	7.0	9.9±14
40	反式-1,3-二氯丙烯	0.9	101	9.4	101±19
		1.8	97.0	11	97.0±22
	4-甲基-2-戊酮	0.2	102	14	102±28
41		0.9	102	8.6	102 ± 17
		1.8	95.8	9.7	95.8±20
		0.2	108	9.3	108±19
42	1,1-二溴乙烷	0.9	101	7.8	101 ± 16
		1.8	97.0	13	97.0±26
		0.2	94.8	8.8	94.8±±18
43	顺式-1,3-二氯丙烯	0.9	102	9.1	102 ± 18
		1.8	96.4	9.3	96.4±19
		0.2	92.1	5.2	92.1±10
44	甲苯	0.9	101	9.1	101±18
		1.8	94.0	12	94.0±24
		0.2	92.0	7.7	92.0±15
45	2-己酮	0.9	104	8.0	104 ± 16
		1.8	97.6	13	97.6±26
		0.2	91.6	8.5	91.6±17
46	甲基丙烯酸乙酯	0.9	104	8.9	104 ± 18
		1.8	85.4	8.7	85.4±17
47	一氯二溴甲烷	0.2	99.2	7.5	99.2±15
77/	※√☆☆	0.9	101	7.9	101 ± 16

序号	目标化合物	加标浓度(μmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
		1.8	95.6	9.7	95.6±19
		0.2	98.1	8.2	98.1±16
48	乙酸丁酯	0.9	102	9.0	102±18
		1.8	98.6	10	98.6±20
		0.2	109	5.9	109±12
49	四氯乙烯	0.9	99.2	7.8	99.2±16
		1.8	104	10	104±20
		0.2	101	5.9	101±12
50	氯苯	0.9	100	6.2	100±12
		1.8	99.0	9.2	99.0±18
		0.2	88.8	3.8	88.8±7.6
51	乙苯	0.9	100	7.6	100±15
		1.8	96.0	9.4	96.0±19
		0.2	92.1	11	92.1±2.4
52	1,3-二甲苯	0.9	103	7.6	103±15
		1.8	97.4	9.3	97.4±19
	1,4-二甲苯	0.2	92.1	11	92.1±2.4
53		0.9	100	7.6	100±15
		1.8	97.4	9.3	97.4±19
		0.2	105	6.0	105±12
54	溴仿	0.9	100	7.7	100±15
		1.8	97.5	11	97.5±22
		0.2	ND	ND	_
55	环己酮	0.9	106	10	106±20
		1.8	95.1	10	95.1±20
		0.2	ND	ND	_
56	丙烯酸丁酯	0.9	102	10	102±20
		1.8	99.1	9.0	99.1±18
		0.2	86.4	7.3	86.4±15
57	苯乙烯	0.9	103	5.5	103±11
		1.8	100	10	100±20
		0.2	97.9	10	97.9±20
58	1,1,2,2-四氯乙烷	0.9	103	7.4	103±15
		1.8	98.1	7.9	98.1±16
		0.2	89.4	5.7	89.4±11
59	1,2-二甲苯	0.9	104	7.7	104±16
		1.8	98.1	7.9	98.1±16
		0.2	87.8	8.6	87.8±17
60	异丙苯	0.9	102	5.9	102±12
		1.8	96.5	10	96.5±20

序号	目标化合物	加标浓度(μmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
		0.2	86.4	6.6	86.4±3.2
61	1,3,5-三甲苯	0.9	112	6.6	112±13
		1.8	102	7.1	102 ± 14
		0.2	87.3	6.1	87.3±12
62	1,2,4-三甲苯	0.9	106	6.0	106 ± 12
		1.8	95.7	8.9	95.7±18
		0.2	89.2	6.0	89.2±12
63	1,4-二氯苯	0.9	100	8.4	100 ± 16
		1.8	90.3	10	90.3±20
		0.2	89.3	9.9	89.3 ± 20
64	1,3-二氯苯	0.9	107	7.8	107 ± 16
		1.8	95.0	4.9	95.0±10
		0.2	ND	ND	_
65	1,2,3-三甲苯	0.9	100	8.9	100±18
		1.8	93.3	9.4	93.3±19
		0.2	90.8	11	90.8±22
66	1,2-二氯苯	0.9	114	3.5	114±7.1
		1.8	93.7	7.3	97.3±14
		0.2	ND	ND	_
67	1,3,5-三氯苯	0.9	107	7.0	107±14
		1.8	94.3	9.7	94.3±19
		0.2	ND	ND	_
68	1,2,4-三氯苯	0.9	94.5	9.1	94.51±18
		1.8	95.5	9.0	95.5±18
		0.2	ND	ND	_
69	1,2,3-三氯苯	0.9	102	6.6	102±13
		1.8	98.9	11	98.9±22
		0.2	ND	ND	_
70	六氯-1,3-丁二烯	0.9	90.4	7.2	90.4±14
		1.8	88.4	9.2	88.4±19
注:	"ND"代表未检出;	"一"代表无此项内容。			

表 D. 4 正确度汇总表 (实际样品加标)

序号	化合物名称	测定平均值 (µmol/mol)	加标浓度 (μmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
1	氯甲烷	1.50	1.0	102	3.3	102 ± 6.6
		4.68	5.0	100	11	100 ± 22
2	乙醛	ND	1.0	99.8	9.6	99.7±19
		ND	5.0	112	8.5	112 ± 17

序号	化合物名称	测定平均值 (µmol/mol)	加标浓度 (µmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
3		ND	1.0	101	9.8	101±20
	甲醇	ND	5.0	109	8.9	109±17
		0.771	1.0	107	6.6	107±13
4	氯乙烯	5.36	5.0	100	11	100±22
		ND	1.0	96.0	11	96.0±22
5	1,3-丁二烯	2.40	5.0	98.0	14	98.0±28
		0.506	1.0	100	7.4	101±14
6	溴甲烷	ND	5.0	96.1	8.0	96.1±16
	F - 10	ND	1.0	91.3	9.2	91.3±18
7	氯乙烷	7.38	5.0	95.6	12	95.6±24
	n.b.	ND	1.0	97.6	9.3	97.6±19
8	乙腈	ND	5.0	86.0	9.4	86.0±19
	T 12 m	ND	1.0	101	13	101±26
9	丙烯醛	ND	5.0	90.4	9.2	90.4±18
4.0		ND	1.0	91.4	15	91.3±30
10	丙酮	3.57	5.0	109	10	109±20
11	环氧丙烷	ND	1.0	97.2	9.1	97.2±18
		ND	5.0	91.2	9.3	91.2±19
12	丙烯腈	ND	1.0	96.9	9.1	96.9±18
		ND	5.0	90.6	9.0	90.6±18
13	溴乙烷	ND	1.0	93.0	8.5	93.0±17
		ND	5.0	93.8	6.5	93.8±13
1.4	1,1-二氯乙烯	ND	1.0	95.2	11	95.2±22
14		3.75	5.0	95.6	13	95.6±26
15	二氯甲烷	1.07	1.0	94.4	4.8	94.4±10
		ND	5.0	101	8.9	101±18
16	氯丙烯	ND	1.0	91.1	7.9	91.1±16
16		ND	5.0	96.5	5.5	96.5±11
17	二硫化碳	ND	1.0	92.8	14	92.8±28
17		ND	5.0	97.4	6.4	97.4±12
18	反式-1,2-二	ND	1.0	92.7	12	92.7±24
18	氯乙烯	4.03	5.0	101	13	101±26
19	1,1-二氯乙烷	ND	1.0	92.6	13	92.6±26
17		4.22	5.0	96.5	11	96.5±22
20	乙酸乙烯酯	ND	1.0	97.3	12	97.3±24
20		ND	5.0	94.4	12	94.4±24
21	2-丁酮	ND	1.0	95.1	14	95.1±28
Z1 		ND	5.0	97.9	11	97.9±22
22	顺式-1,2-二	ND	1.0	91.8	13	91.8±26
<i>LL</i>	氯乙烯	ND	5.0	100	10	100±20

序号	化合物名称	测定平均值 (µmol/mol)	加标浓度 (µmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
23	溴氯甲烷	ND	1.0	91.3	14	91.3±28
	· 探录(中 / 瓜	ND	5.0	96.3	13	96.3±26
24	フ酸フ配	ND	1.0	102	8.5	102 ± 17
Z4	乙酸乙酯	8.39	5.0	102	9.9	102 ± 20
25		ND	1.0	95.2	12	95.2±24
23	丙烯酸甲酯	ND	5.0	99.3	8.8	99.3±18
26	正己烷	ND	1.0	96.4	13	96.4±26
20	11. 1.791	2.83	5.0	104	12	104 ± 24
27	氯仿	ND	1.0	91.7	12	91.7±24
21	录(加	6.48	5.0	100	10	100 ± 20
28	四氢呋喃	ND	1.0	92.4	13	92.4±26
28	四氢吹啪	ND	5.0	101	11	101±22
29	1,2-二氯乙烷	0.885	1.0	93.3	4.8	93.3±10
29	1,2	ND	5.0	102	8.8	102±18
20	1,1,1-三氯乙	ND	1.0	92.0	8.1	92.0±16
30	烷	ND	5.0	101	8.2	101±16
2.1	보 :	0.574	1.0	86.7	8.6	86.7±17
31	苯	7.70	5.0	104	8.0	104±16
22	四氯化碳	ND	1.0	90.4	4.1	90.4±8.2
32		3.69	5.0	103	13	103±26
22	环己烷	ND	1.0	91.3	4.5	91.3±9.0
33		4.40	5.0	103	16	103±32
24	丙烯酸乙酯	ND	1.0	101	10	101±20
34		ND	5.0	95.6	8.7	95.6±17
35	1,2-二氯丙烷	ND	1.0	93.3	12	92.8±24
33		ND	5.0	97.9	9.9	97.9±20
36	一溴二氯甲	ND	1.0	93.1	7.1	93.1±14
30	烷	ND	5.0	101	9.8	101 ± 20
37	三氯乙烯	ND	1.0	93.7	9.1	93.7±18
31		ND	5.0	98.8	6.8	98.8±14
38	环氧氯丙烷	ND	1.0	92.8	8.0	92.6±16
		ND	5.0	98.2	11	98.2±22
39	甲基丙烯酸	ND	1.0	99.7	9.9	99.7±20
	甲酯	ND	5.0	95.3	9.7	95.3±19
40	反式-1,3-二	ND	1.0	90.8	9.3	90.8±19
70	氯丙烯	ND	5.0	97.0	11	97.0±22
41	4-甲基-2-戊	ND	1.0	92.2	8.8	92.2±17
	酮	ND	5.0	95.8	9.7	95.8±20
12	1,1-二溴乙烷	0.772	1.0	93.6	7.6	93.6±15
42	1,1-— 揆	4.52	5.0	97.0	13	97.0±26

序号	化合物名称	测定平均值 (µmol/mol)	加标浓度 (µmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
43	顺式-1,3-二	ND	1.0	96.4	11	96.4±22
43	氯丙烯	ND	5.0	96.4	9.3	96.4±19
44	甲苯	1.41	1.0	92.9	9.3	92.9±19
44	甲本	5.40	5.0	94.0	12	94.0±24
45	2 7 1111	ND	1.0	88.9	4.4	88.9±8.8
43	2-己酮	ND	5.0	97.6	13	97.6±26
46	甲基丙烯酸	ND	1.0	92.5	6.6	92.5 ± 13
40	乙酯	ND	5.0	85.4	8.7	85.4 ± 17
47	一氯二溴甲	ND	1.0	96.1	10	96.1±20
4/	烷	ND	5.0	95.6	9.7	95.6±20
10	フ酸丁配	ND	1.0	94.5	9.6	94.5±19
48	乙酸丁酯	ND	5.0	98.6	10	98.6±20
49	四氯乙烯	ND	1.0	91.4	7.6	91.4±15
49	四承石炉	ND	5.0	104	10	104±20
50	氯苯	ND	1.0	95.7	7.8	95.7±15
30		ND	5.0	99.0	9.2	99.0±18
51	乙苯	ND	1.0	95.5	9.8	95.5±20
31		ND	5.0	94.0	9.4	94.0±19
52	1,3-二甲苯	ND	1.0	94.1	11	94.1±22
32		ND	5.0	97.4	9.3	97.4±19
53	1,4-二甲苯	ND	1.0	94.1	11	94.1±22
33		ND	5.0	97.4	9.3	97.4±19
54	溴仿	ND	1.0	97.7	7.7	97.7±15
34		ND	5.0	97.5	11	97.5±22
55	环己酮	ND	1.0	90.5	11	90.5 ± 22
33		ND	5.0	95.1	10	95.1±20
56	丙烯酸丁酯	ND	1.0	95.0	4.6	95.0±9.2
30		ND	5.0	99.1	9.0	99.1±18
57	苯乙烯	ND	1.0	89.9	7.2	89.9 ± 14
37		ND	5.0	100	10	100 ± 20
58	1,1,2,2-四氯	ND	1.0	91.2	5.1	91.2±10
38	乙烷	ND	5.0	95.8	8.3	95.8±17
59	1,2-二甲苯	ND	1.0	92.4	7.9	92.4±16
39		ND	5.0	98.1	8.0	98.1±16
60	异丙苯	ND	1.0	93.9	14	93.91±28
00		ND	5.0	96.5	10	96.5±20
61	1,3,5-三甲苯	ND	1.0	89.0	3.8	89.0±7.6
01		ND	5.0	102	7.1	102 ± 14
62	124 三田学	ND	1.0	94.9	8.0	94.9±16.0
62	1,2,4-三甲苯	ND	5.0	95.7	9.0	95.7±18

序号	化合物名称	测定平均值 (µmol/mol)	加标浓度 (µmol/mol)	<u>P</u> (%)	$S_{\overline{P}}$ (%)	$\overline{P} \pm 2S_{\overline{P}}$ (%)
63	1,4-二氯苯	ND	1.0	92.2	8.3	92.2±17
0.5		ND	5.0	90.3	10	90.3±20
64	12一复荣	ND	1.0	94.0	9.0	94.0±18
04	1,3-二氯苯	ND	5.0	95.0	4.9	95.0 ± 10
65	122 二田学	ND	1.0	88.6	6.7	88.6±13
03	1,2,3-三甲苯	ND	5.0	93.3	9.4	93.3±19
66	1,2-二氯苯	ND	1.0	96.9	7.1	96.9±14
00	1,2	ND	5.0	93.7	7.3	93.7±15
67	1,3,5-三氯苯	ND	1.0	94.8	11	94.8±22
07		ND	5.0	94.3	9.7	94.3 ± 20
68	1,2,4-三氯苯	ND	1.0	91.1	5.9	91.1±12
08		ND	5.0	95.5	9.0	95.5±18
69	1,2,3-三氯苯	ND	1.0	93.4	11	93.4±22
69		ND	5.0	98.9	11	98.9±22
70	六氯-1,3-丁	ND	1.0	96.4	13	96.4±26
	二烯	ND	5.0	88.4	9.2	88.4±18
注: "ND"代表未检出。						

附录 E

(资料性附录) 真空瓶加湿方法

真空瓶加湿方式为: 拧开已抽真空真空瓶的密封帽,在真空瓶口注入实验用水后,立刻将真空瓶接至气体稀释装置(5.4.7)配气口,打开真空瓶阀门 $5s\sim10s$ 后关闭,并重复开、关阀门各 2 次。

注: 亦可其他方式或使用自动加湿装置做加湿处理。

真空瓶中注入的水量按照公式(E.1)计算:

$$V_{\text{H}_2O} = \rho_1 \times RH \times V_0 \times \frac{P_1}{P_0} \times \frac{1}{\rho_0}$$
 (E.1)

式中:

 V_{H2O} ——要添加到容器中的水量, μ L;

 ρ_l ——环境温度下气体中饱和水分含量,mg/L(从表 E.1);

RH——加湿后采样罐内相对湿度,%;

 V_0 ——真空瓶容积, L;

 P_1 ——配制标准样品后真空瓶的绝对压力,kPa;

 P_0 ——标准环境下绝对压力, 101.3 kPa;

 ρ_0 ——水的密度,1mg/ μ L。

表 E. 1 不同温度下气体中饱和水分含量

温度 t (℃)	饱和水分含量 $ ho_I(mg/L)$	温度 t (℃)	饱和水分含量 ρ_I (mg/L)		
15	12.8	24	21.8		
16	13.6	25	23.1		
17	14.4	26	24.4		
18	15.3	27	25.9		
19	16.3	28	27.3		
20	17.3	29	28.9		
21	18.3	30	30.5		
22	19.4	31	32.2		
23	20.6	32	34.0		
注: ρ _i =5.018+0.32321t+8.1847×10 ⁻³ t ² +3.1243×10 ⁻⁴ t ³ ,t 为环境摄氏温度(℃)。					