

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-202□

固定污染源废气 挥发性有机物 的测定 气袋采样/便携式气相色谱 -质谱法

**Stationary source emission — Determination of volatile organic
compounds — Bags sampling/Portable gas chromatography-mass
spectrometry**

(送审稿) (二次征求意见)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	6
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制	9
12 注意事项	9
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限	10
附录 B（资料性附录） 目标化合物总离子色谱图	12
附录 C（资料性附录） 高浓度或高湿样品气的稀释	14
附录 D（资料性附录） 目标化合物的特征离子	15
附录 E（资料性附录） 方法准确度	16

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挥发性有机物的气袋采样/便携式气相色谱-质谱法。
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：国家环境分析测试中心、北京市生态环境保护科学研究院。

本标准验证单位：北京市生态环境监测中心、上海市环境监测中心、天津市生态环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、杭州谱育科技发展有限公司和北京博赛德科技有限公司。

本标准由生态环境部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 挥发性有机物的测定 气袋采样/便携式 气相色谱-质谱法

警告：本方法使用的标准品为易挥发的有毒有害化学品，操作时应按照要求佩戴防护器具，避免吸入口鼻或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中挥发性有机物的气袋采样/便携式气相色谱-质谱法。

本标准适用于固定污染源废气中丙酮等 30 种挥发性有机物的测定。其他挥发性有机物也可采用本方法进行定性分析。

在全扫描模式下，当使用吸附管富集进样，相应状态下的进样体积为 60 ml 且分流比为 40:1 或相应状态下的进样体积为 6 ml 且不分流进样时，方法检出限为 0.05 mg/m³~0.4 mg/m³，测定下限为 0.2 mg/m³~1.6 mg/m³；当使用定量环直接进样，定量环体积为 400 μl 且分流比为 40:1 或定量环体积为 200 μl 且不分流进样时，方法检出限为 0.9 mg/m³~7 mg/m³，测定下限为 3.6 mg/m³~28 mg/m³。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
GB/T 32210	便携式气相色谱-质谱联用仪技术要求及试验方法
HJ/T 48	烟尘采样器技术条件
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范
HJ 732	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

3 方法原理

使用气袋采集固定污染源废气样品，经便携式气相色谱-质谱仪定量环直接进样或经吸附管富集、热解吸，样品中的挥发性有机物用气相色谱分离、质谱检测器检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及丰度比定性，内标法定量。对于 30 种目标化合物以外的物质，通过与标准物质质谱图比较定性。

4 干扰和消除

4.1 废气样品中的水分可能对挥发性有机物的测定产生干扰，对于高湿度的废气样品，在环境温度下测定，可经稀释后再进行测定。对于丙酮、2-丁酮、甲基异丁酮的测定，适用于湿度 $\leq 40\%$ 的废气样品；对于环己酮，适用于湿度 $\leq 20\%$ 的废气样品；对于异丙醇，适用于湿度 $\leq 10\%$ 的废气样品。

4.2 较低或较高的环境温度可能对挥发性有机物的测定产生干扰，当环境温度 $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $> 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，应将仪器转移至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境使用。

5 试剂和材料

5.1 标准气：浓度为 $20\text{ }\mu\text{mol/mol}$ （或者其他合适浓度），压力不低于 1.0 MPa ，储存于钢瓶中，可保存1年，或参见标准气证书的相关说明。

5.2 标准使用气：使用气体稀释仪（6.6）将标准气（5.1）用氮气（5.4）稀释后直接通入便携式气相色谱-质谱仪（6.1）分析或保存于不锈钢罐（6.8）中，使用时从不锈钢罐转移至气袋中分析，标准使用气在不锈钢罐中可保存30 d。

5.3 内标标准气：组分为1,3,5-三(三氟甲基)苯($100\text{ }\mu\text{mol/mol}$)和溴五氟苯($50.0\text{ }\mu\text{mol/mol}$)（或者其他合适浓度）或1,3,5-三(三氟甲基)苯($10.0\text{ }\mu\text{mol/mol}$)和4-溴氟苯($10.0\text{ }\mu\text{mol/mol}$)（或者其他合适浓度），储存于钢瓶中，可保存1年，或参见内标标准气证书的相关说明。在满足方法要求且不干扰目标化合物的前提下，也可采用其它物质作为内标物。

5.4 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.5 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 便携式气相色谱-质谱仪：具有温度控制功能的气体采样模块、吸附热脱附模块、气相色谱模块（具程序升温功能）以及四极杆或离子阱质谱模块。质谱模块具有 70 eV 电子轰击（EI）离子源，有全扫描/选择离子扫描、自动/手动调谐等功能。仪器应具有自动添加内标、快速筛查（或其他等效功能）、谱库检索、定量分析等功能。性能指标应符合 GB/T 32210 要求。所有样品经过的管路和接头均应进行惰性化处理。

6.2 毛细管色谱柱： $15\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 或 $10\text{ m}\times 0.1\text{ mm}\times 0.4\text{ }\mu\text{m}$ ，固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷，也可使用其它等效毛细管色谱柱。

6.3 内置吸附管：装填 Tenax、Carbopack、硅胶等吸附剂，或者其他等效吸附剂。

6.4 内置定量环：惰性化不锈钢材质或其他材质，体积为 $200\text{ }\mu\text{l}$ 、 $400\text{ }\mu\text{l}$ 或其他规格。

6.5 气袋采样系统：应符合 HJ 732 中的相关规定，主要由采样管、真空箱、气袋等组成。

6.6 气体稀释仪：最大稀释倍数至少为1000倍，管路均应经过惰性化处理。

6.7 烟尘采样仪：具备测量烟气含湿量模块，仪器性能符合 HJ/T 48 的要求。

6.8 不锈钢罐：内壁惰性化处理，耐压值大于 241 kPa 。

6.9 气袋加热容器：可加热至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

- 6.10 气袋保存容器：应具有一定的机械强度，且便于避光保存和运输样品。
- 6.11 气密性注射器：用于样品稀释，玻璃材质，100 ml。
- 6.12 一般常用仪器和设备。

7 样品

7.1 采样前准备

检查便携式气相色谱-质谱仪工作状态，确认携带符合工作需求的标准使用气（5.2）、内标标准气（5.3）和载气（5.4 或 5.5）；确认携带蓄电池、气袋采样系统（6.5）和个人防护用品等必要的备品备件。

测定前应调查污染源情况，如相关排放标准所列的挥发性有机物种类及其排放限值等。

7.2 样品采集

固定污染源废气样品采样点位布设与采样应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定。参照 HJ 732 使用气袋采集样品。

7.3 水分含量测定

按照 GB/T 16157 使用烟尘采样器（6.7）测定废气水分含量。

7.4 样品保存

样品采集后应尽快分析，需要保存时应置于气袋保存容器（6.10）中，避光、常温条件下保存，样品在聚氟乙烯、聚乙烯醇复合物、聚对苯二甲酸乙二酯材质气袋中可保存 4 h，在聚全氟乙丙烯材质气袋中可保存 2 h。

7.5 空白样品

将氮气（5.4）注入预先清洗好的气袋。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气体采样模块参考条件

采样探头温度：40 °C；加热管线温度：70 °C。

8.1.2 进样方式参考条件

8.1.2.1 定量环直接进样

定量环直接进样条件如下：

- a) 条件 1：定量环体积：400 μ l；样品预抽时间：0.5 min；定量环采集时间：0.5 min。
- b) 条件 2：定量环体积：200 μ l；定量环填充时间：1 min。

8.1.2.2 吸附管富集进样

吸附管富集进样条件如下：

- a) 条件 1：采气量：60 ml；采样流量：100 ml/min；初始温度：室温；解吸温度：300 °C；样品预抽时间：0.5 min；解吸时间：0.5 min。
- b) 条件 2：采气量：6 ml；采样流量：100 ml/min；初始温度：室温；解吸温度：200 °C；样品预抽时间：1 min；解吸时间：0.5 min。

8.1.3 仪器分析参考条件

8.1.3.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下：

- a) 条件 1（10 m 毛细管色谱柱）：柱流量：0.2 ml/min；分流比：40:1；程序升温条件：50 °C 保持 1 min，以 20 °C/min 升温至 70 °C，再以 60 °C/min 升温至 220 °C，在 220 °C 保持 0.5 min。
- b) 条件 2（15 m 毛细管色谱柱）：柱压：80 kPa；不分流进样；程序升温条件：60 °C 保持 1 min，以 6 °C/min 升温至 80 °C，以 12 °C/min 升温至 120 °C，再以 26 °C/min 升温至 180 °C，在 180 °C 保持 2 s。

8.1.3.2 质谱参考条件

气质接口温度：150 °C；质谱传输线温度：150 °C；离子源：EI；离子化能量：70 eV；扫描方式：全扫描；扫描范围：40 u~300 u。

参考条件下测定目标化合物标准物质得到的总离子色谱图参见附录 B。

注 1：当目标化合物检出限不满足标准限值要求时，可使用选择离子扫描方式。

注 2：仪器条件也可按照仪器使用说明书或根据实际测定需要进行设定。

8.2 校准

8.2.1 调谐

开机启动后，根据仪器说明书对便携式气相色谱-质谱仪（6.1）进行仪器性能检查和质谱功能调谐，调谐物质根据仪器说明书选择，应达到仪器使用要求。若调谐物质为 1,3,5-三（三氟甲基）苯与溴五氟苯，则特征离子丰度应满足表 1 的要求；若调谐物质为全氟三丁胺，则特征离子丰度应满足表 2 的要求，否则应对质谱仪的参数进行调整；若采用其他物质进行调谐，应符合仪器说明书的相关要求。

表 1 使用 1,3,5-三（三氟甲基）苯与溴五氟苯同时进行质谱调谐时各特征离子峰及其相对丰度要求

质荷比 (m/z)	离子丰度范围	质荷比 (m/z)	离子丰度范围
50	117 峰的 0.5%~2.5%	167	117 峰的 50%~70%
55	117 峰的 2%~5%	213	117 峰的 10%~20%
69	117 峰的 8%~16%	246	117 峰的 15%~40%

质荷比 (m/z)	离子丰度范围	质荷比 (m/z)	离子丰度范围
93	117 峰的 15%~25%	263	117 峰的 5%~15%
117	基峰, 100%相对丰度	282	117 峰的 5%~15%

表 2 使用全氟三丁胺进行质谱调谐时各特征离子峰及其相对丰度要求

质荷比 (m/z)	离子丰度范围	质荷比 (m/z)	离子丰度范围
69	基峰, 100%相对丰度	131	69 峰的 20%~70%
100	69 峰的 5%~50%	264	69 峰的 5%~50%

8.2.1.1 预制校准曲线

在实验室内, 通过气体稀释仪 (6.6) 用氮气 (5.4) 稀释标准气 (5.1) 配制高、低两种浓度系列的标准使用气 (5.2), 标准系列至少包括 5 个浓度点, 高浓度系列为 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、20.0 $\mu\text{mol/mol}$ 等, 低浓度系列为 0.05 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.50 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 等, 可根据实际样品情况调整浓度系列。高浓度系列用定量环直接进样方式 (8.1.2.1), 低浓度系列用吸附管富集进样方式 (8.1.2.2), 均按照仪器分析参考条件 (8.1) 依次从低浓度到高浓度进行测定, 预制校准曲线, 储存在仪器中。在监测现场, 若校准符合 11.2 中相关要求, 则用预制校准曲线定量。

注: 低浓度校准曲线也可通过吸附管富集进样 15 ml、30 ml、60 ml、150 ml、300 ml 0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 标准使用气 (仪器参考条件 1) 或 6 ml、12 ml、24 ml、60 ml、120 ml 0.05 $\mu\text{mol/mol}$ 标准使用气 (仪器参考条件 2) 建立 (可根据实际样品情况调整进样量)。

8.2.1.2 现场校准

在监测现场, 若校准不符合 11.2 中相关要求, 应使用标准使用气 (5.2) 重新校准。

8.2.2 平均相对响应因子法

标准系列第 i 点某目标化合物的相对响应因子 (RRF_i) 按公式 (1) 进行计算。

$$\text{RRF}_i = \frac{A_i}{A_{\text{IS}_i}} \times \frac{y_{\text{IS}}}{y_i} \quad (1)$$

式中: RRF_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的相对响应因子;

A_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物定量离子的响应值;

A_{IS_i} ——标准系列中第 i 点内标化合物定量离子的响应值;

y_{IS} ——标准系列中内标化合物的摩尔分数, $\mu\text{mol/mol}$;

y_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的摩尔分数, $\mu\text{mol/mol}$ 。

某目标化合物的平均相对响应因子 $\overline{\text{RRF}}$, 按照公式 (2) 进行计算。

$$\overline{\text{RRF}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RRF}_i}{n} \quad (2)$$

式中: $\overline{\text{RRF}}$ ——某目标化合物的平均相对响应因子;

RRF_i ——标准系列中第 i 点某目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

8.2.3 校准曲线法

以目标化合物浓度为横坐标，以目标化合物与内标的定量离子峰面积比值与内标浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。

8.3 样品的测定

样品测定前可运行便携式气相色谱-质谱仪（6.1）的快速筛查方法预判样品浓度，废气中的挥发性有机物经质谱直接进样或定量环快速进样，得到挥发性有机物总浓度。当挥发性有机物总浓度 $\geq 10 \mu\text{mol/mol}$ 时，宜使用定量环直接进样；当挥发性有机物总浓度 $< 10 \mu\text{mol/mol}$ 时，宜使用吸附管富集进样。选择合适的进样方式，按照标准系列测定相同的仪器参考条件（8.1）进行样品的测定。

注：也可根据实际样品情况选择合适的高低浓度分界点。

对于浓度超过校准曲线最高浓度点的目标化合物，可通过以下方法测定：a) 减少进样体积；b) 按照附录 C 稀释后测定；c) 在仪器响应值未饱和的前提下，配制更高浓度标准系列。

对于浓度低于校准曲线最低浓度点的目标化合物，可通过以下方法测定：a) 增加进样体积；b) 配制更低浓度标准系列。

8.4 空白试验

按照与样品测定相同的条件和步骤进行空白样品（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 目标化合物

9.1.1 定性分析

通过样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比等信息比较，对目标物进行定性。样品中目标化合物的保留时间应控制在 $t \pm 3S$ 之内，其中 t 为初始校准时各浓度级别目标化合物的保留时间均值， S 为初始校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。目标化合物标准质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在，同时结合现场情况进行定性判断。如果实际样品存在明显背景干扰，比较时应扣除背景。

9.1.2 定量分析

采用平均相对响应因子法或校准曲线法进行定量计算。当样品中目标化合物的定量离子有干扰时，可使用辅助离子定量。目标化合物的定量离子和辅助离子参见附录 D。

9.1.3 结果计算

9.1.3.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时，样品中目标化合物的质量浓度 ρ_x 按照公式（3）计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times y_{IS} \times M \times D}{A_{IS} \times \overline{RRF} \times V_m \times (1 - X_{sw})} \quad (3)$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

A_x ——样品中目标化合物定量离子的响应值；

y_{IS} ——样品中内标化合物的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

M ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

D ——稀释倍数；

A_{IS} ——样品中内标化合物定量离子的响应值；

\overline{RRF} ——某目标化合物的平均相对响应因子；

V_m ——根据相关质量或排放标准确定相应状态下气体的摩尔体积，参比状态下为 24.5 L/mol，标准状况下为 22.4 L/mol；

X_{sw} ——废气中水分含量，%。

9.1.3.2 校准曲线法

采用校准曲线法计算时，样品中目标化合物质量浓度 ρ_x 按照公式（4）计算。

$$\rho_x = \frac{y_x \times M \times D}{V_m \times (1 - X_{sw})} \quad (4)$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

y_x ——校准曲线得出样品中目标化合物的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

M ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

D ——稀释倍数；

V_m ——根据相关质量或排放标准确定相应状态下气体的摩尔体积，参比状态下为 24.5 L/mol，标准状况下为 22.4 L/mol；

X_{sw} ——废气中水分含量，%。

9.2 目标外化合物

以全扫描方式进行测定，比较样品质谱图和谱库标准物质质谱图，谱库标准物质质谱图中相对丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在，定性离子的信噪比应大于 3:1，主要定性离子和辅助定性离子的离子峰顶点应在同一个扫描段内最大共流出。依据质谱图和谱库匹配度等信息，结合现场实际情况判断得出样品定性结果。

9.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

目标外化合物定性结果后应附质谱图及检索结果等原始信息。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对浓度为 20.0 mg/m^3 、 40.0 mg/m^3 、 80.0 mg/m^3 的标准样品进行了6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为 $0.9\%\sim 15\%$ 、 $1.2\%\sim 13\%$ 、 $1.2\%\sim 13\%$;实验室间相对标准偏差分别为 $3.0\%\sim 12\%$ 、 $1.5\%\sim 13\%$ 、 $2.2\%\sim 9.3\%$;重复性限分别为 $3\text{ mg/m}^3\sim 7\text{ mg/m}^3$ 、 $5\text{ mg/m}^3\sim 12\text{ mg/m}^3$ 、 $10\text{ mg/m}^3\sim 22\text{ mg/m}^3$;再现性限分别为 $4\text{ mg/m}^3\sim 9\text{ mg/m}^3$ 、 $6\text{ mg/m}^3\sim 16\text{ mg/m}^3$ 、 $13\text{ mg/m}^3\sim 30\text{ mg/m}^3$ 。

6家实验室分别对浓度为 1.00 mg/m^3 、 5.00 mg/m^3 、 8.00 mg/m^3 的标准样品进行了6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为 $0.3\%\sim 17\%$ 、 $1.5\%\sim 17\%$ 、 $0.7\%\sim 18\%$;实验室间相对标准偏差分别为 $6.6\%\sim 14\%$ 、 $2.6\%\sim 13\%$ 、 $3.1\%\sim 15\%$;重复性限分别为 $0.1\text{ mg/m}^3\sim 0.3\text{ mg/m}^3$ 、 $0.6\text{ mg/m}^3\sim 2.0\text{ mg/m}^3$ 、 $1.1\text{ mg/m}^3\sim 2.3\text{ mg/m}^3$;再现性限分别为 $0.3\text{ mg/m}^3\sim 0.6\text{ mg/m}^3$ 、 $0.8\text{ mg/m}^3\sim 2.7\text{ mg/m}^3$ 、 $1.3\text{ mg/m}^3\sim 3.9\text{ mg/m}^3$ 。

3家实验室对某汽车制造企业喷涂车间固定污染源废气进行了6次重复测定,实验室内相对标准偏差为 $2.0\%\sim 9.6\%$,实验室间相对标准偏差为 5.2% ,重复性限为 5 mg/m^3 ,再现性限为 5 mg/m^3 。3家实验室对某石化企业废水处理装置固定污染源废气进行了6次重复测定,实验室内相对标准偏差为 $3.6\%\sim 14\%$,实验室间相对标准偏差为 $2.4\%\sim 2.5\%$,重复性限为 $0.4\text{ mg/m}^3\sim 1.3\text{ mg/m}^3$,再现性限为 $0.4\text{ mg/m}^3\sim 1.2\text{ mg/m}^3$ 。参见附录E。

10.2 正确度

6家实验室对 20.0 mg/m^3 、 40.0 mg/m^3 、 80.0 mg/m^3 的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 $93.4\%\sim 104\%$ 、 $92.7\%\sim 101\%$ 、 $96.3\%\sim 102\%$,加标回收率最终值范围分别为 $93.4\%\pm 22.1\%\sim 104\%\pm 18.2\%$ 、 $92.7\%\pm 9.3\%\sim 101\%\pm 23.6\%$ 、 $96.3\%\pm 13.4\%\sim 102\%\pm 7.8\%$ 。

6家实验室对 1.00 mg/m^3 、 5.00 mg/m^3 、 8.00 mg/m^3 的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 $96.0\%\sim 108\%$ 、 $93.0\%\sim 104\%$ 、 $90.0\%\sim 104\%$,加标回收率最终值范围分别为 $96.0\%\pm 26.2\%\sim 108\%\pm 20.5\%$ 、 $93.0\%\pm 10.6\%\sim 104\%\pm 18.5\%$ 、 $90.0\%\pm 16.9\%\sim 104\%\pm 14.6\%$ 。参见附录E。

11 质量保证和质量控制

11.1 每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品) 应分析一个空白样品 (7.5), 空白样品中目标化合物浓度应低于方法测定下限。

11.2 标准系列目标化合物相对响应因子的相对标准偏差应 $\leq 30\%$, 校准曲线的相关系数应 ≥ 0.99 ; 定量分析前, 用预制校准曲线的中间点浓度样品进行校准核查, 连续测定时, 每 12 h 用预制校准曲线的中间点浓度样品进行期间核查, 核查样品目标组分测定结果的相对误差应 $\leq 30\%$, 否则应查找原因并重新校准。

11.3 校准曲线核查和样品测试时, 内标与校准曲线中间点内标的保留时间变化不超过 10 s, 内标定量离子峰面积变化在 60%~140%之间, 否则应查找原因并重新校准。

11.4 当使用吸附管富集进样时, 每 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品) 应分析一个穿透样品, 增加采样体积至 150%, 目标化合物响应值与原采样体积响应值比值应 $> 140\%$, 否则应稀释后重新分析。

12 注意事项

12.1 具有爆炸危险的环境内不能使用便携式气相色谱-质谱仪。

12.2 分析 1 个高浓度样品后, 应至少分析 1 个空白样品检查系统残留。如发生系统残留, 应采取烘烤仪器管线等措施, 确认不存在系统残留后再继续进行测试。

12.3 使用本标准推荐的毛细管色谱柱 (6.2), 间二甲苯和对二甲苯的测定结果为两者之和。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

在仪器参考条件 1 和仪器参考条件 2 (8.1) 下, 分别使用吸附管和定量环采集样品, 得到 30 种目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1 和 A.2。

表 A.1 使用仪器参考条件 1 的方法检出限和测定下限

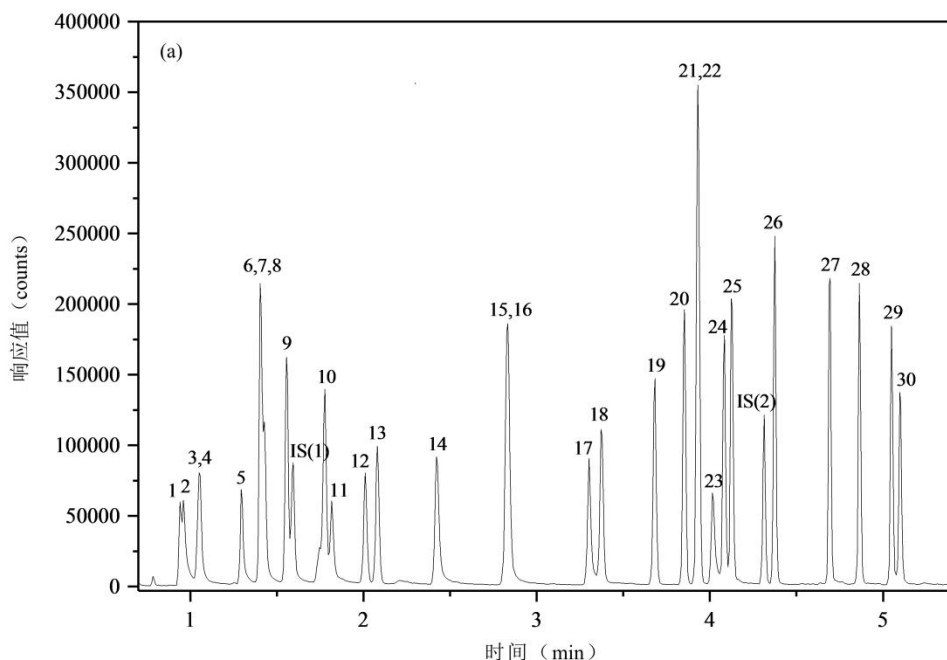
序号	目标化合物	CAS No.	分子量	吸附管		定量环	
				检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	丙酮	67-64-1	58	0.2	0.8	4	16
2	异丙醇	67-63-0	60	0.2	0.8	5	20
3	溴乙烷	74-96-4	109	0.2	0.8	7	28
4	二氯甲烷	75-09-2	85	0.2	0.8	5	20
5	2-丁酮	78-93-3	72	0.2	0.8	5	20
6	乙酸乙酯	141-78-6	88	0.2	0.8	5	20
7	正己烷	110-54-3	86	0.2	0.8	4	16
8	三氯甲烷	67-66-3	119	0.2	0.8	3	12
9	1,2-二氯乙烷	107-06-2	99	0.2	0.8	4	16
10	苯	71-43-2	78	0.2	0.8	3	12
11	四氯化碳	56-23-5	154	0.2	0.8	3	12
12	1,2-二氯丙烷	78-87-5	113	0.2	0.8	6	24
13	三氯乙烯	79-01-6	131	0.2	0.8	3	12
14	甲基异丁酮	108-10-1	100	0.2	0.8	5	20
15	甲苯	108-88-3	92	0.3	1.2	4	16
16	乙酸异丁酯	110-19-0	116	0.4	1.6	5	20
17	乙酸正丁酯	123-86-4	116	0.4	1.6	6	24
18	四氯乙烯	127-18-4	166	0.2	0.8	5	20
19	氯苯	108-90-7	113	0.2	0.8	4	16
20	乙苯	100-41-4	106	0.3	1.2	5	20
21	间二甲苯	108-38-3	106	0.2	0.8	2	8
22	对二甲苯	106-42-3					
23	环己酮	108-94-1	106	0.3	1.2	4	16
24	苯乙烯	100-42-5	98	0.2	0.8	5	20
25	邻二甲苯	95-47-6	104	0.3	1.2	4	16
26	异丙苯	98-82-8	106	0.3	1.2	3	12
27	1,3,5-三甲苯	108-67-8	120	0.3	1.2	3	12
28	1,2,4-三甲苯	95-63-6	120	0.2	0.8	4	16
29	1,2,3-三甲苯	526-73-8	120	0.3	1.2	5	20
30	邻二氯苯	95-50-1	120	0.2	0.8	4	16

表 A.2 使用仪器参考条件 2 的方法检出限和测定下限

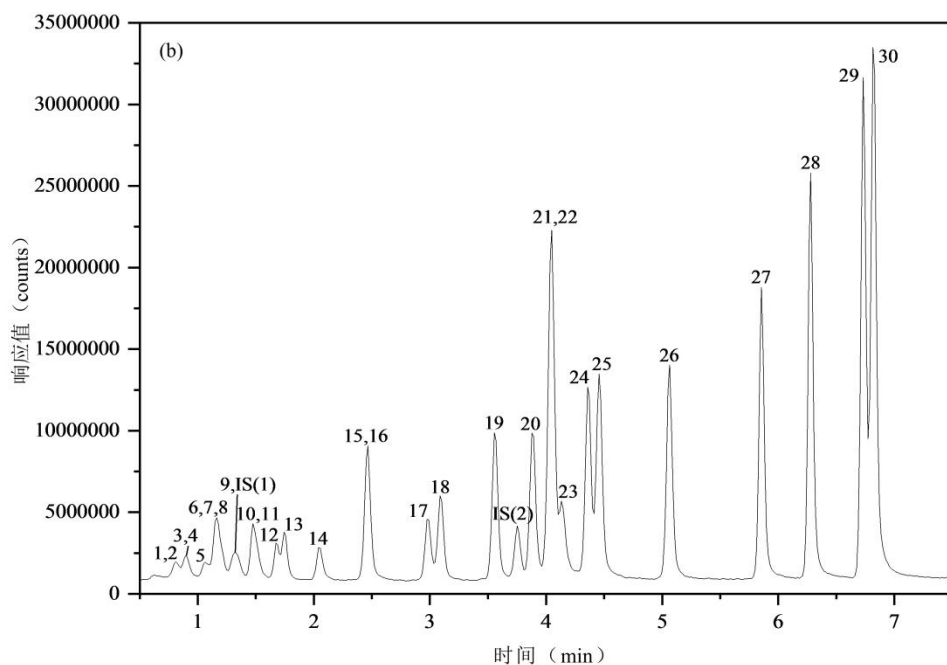
序号	目标化合物	CAS No.	分子量	吸附管		定量环	
				检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	丙酮	67-64-1	58	0.2	0.8	2	8
2	异丙醇	67-63-0	60	0.3	1.2	3	12
3	溴乙烷	74-96-4	109	0.1	0.4	4	16
4	二氯甲烷	75-09-2	85	0.1	0.4	3	12
5	2-丁酮	78-93-3	72	0.07	0.28	3	12
6	乙酸乙酯	141-78-6	88	0.2	0.8	3	12
7	正己烷	110-54-3	86	0.1	0.4	3	12
8	三氯甲烷	67-66-3	119	0.2	0.8	3	12
9	1,2-二氯乙烷	107-06-2	99	0.2	0.8	3	12
10	苯	71-43-2	78	0.2	0.8	3	12
11	四氯化碳	56-23-5	154	0.3	1.2	3	12
12	1,2-二氯丙烷	78-87-5	113	0.2	0.8	2	8
13	三氯乙烯	79-01-6	131	0.06	0.24	3	12
14	甲基异丁酮	108-10-1	100	0.09	0.36	3	12
15	甲苯	108-88-3	92	0.2	0.8	2	8
16	乙酸异丁酯	110-19-0	116	0.06	0.24	4	16
17	乙酸正丁酯	123-86-4	116	0.05	0.2	2	8
18	四氯乙烯	127-18-4	166	0.2	0.8	2	8
19	氯苯	108-90-7	113	0.05	0.2	3	12
20	乙苯	100-41-4	106	0.4	1.6	2	8
21	间二甲苯	108-38-3	106	0.2	0.8	2	8
22	对二甲苯	106-42-3					
23	环己酮	108-94-1	106	0.09	0.36	5	20
24	苯乙烯	100-42-5	98	0.06	0.24	0.9	3.6
25	邻二甲苯	95-47-6	104	0.2	0.8	3	12
26	异丙苯	98-82-8	106	0.06	0.24	2	8
27	1,3,5-三甲苯	108-67-8	120	0.06	0.24	0.9	3.6
28	1,2,4-三甲苯	95-63-6	120	0.07	0.28	2	8
29	1,2,3-三甲苯	526-73-8	120	0.06	0.24	2	8
30	邻二氯苯	95-50-1	120	0.2	0.8	2	8

附录 B
(资料性附录)
目标化合物总离子色谱图

在仪器参考条件 (8.1) 下测定的 30 种目标化合物及内标的总离子色谱图见图 B.1。



(a) 5.00 mg/m³ (仪器参考条件 1)



(b) 1.00 mg/m³ (仪器参考条件 2)

1——丙酮；2——异丙醇；3——溴乙烷；4——二氯甲烷；5——2-丁酮；6——乙酸乙酯；7——正己烷；
8——三氯甲烷；9——1,2-二氯乙烷；IS1 (内标 1) ——1,3,5-三(三氟甲基)苯；10——苯；11——四氯化碳；
12——1,2-二氯丙烷；13——三氯乙烯；14——甲基异丁酮；15——甲苯；16——乙酸异丁酯；17——
乙酸正丁酯；18——四氯乙烯；19——氯苯；20——乙苯，21——间二甲苯；22——对二甲苯；23——环

己酮；24——苯乙烯；25——邻二甲苯；IS2（内标2）——4-溴氟苯（仪器参考条件1）或溴五氟苯（仪器参考条件2）；26——异丙苯；27——1,3,5-三甲苯；28——1,2,4-三甲苯，29——1,2,3-三甲苯；30——邻二氯苯。

图 B.1 30 种挥发性有机物及内标的总离子色谱图

附录 C

(资料性附录)

高浓度或高湿样品气的稀释

C.1 高浓度或高湿样品气的稀释

C.1.1 使用气袋采样系统(6.5)进行样品采集。

C.1.2 使用气密性注射器(6.11)取体积为 V_n 的氮气(5.4)，注入干净气袋中。

C.1.3 使用气密性注射器(6.11)取出体积为 V_s 的样品气(样品气体积应 ≥ 100 ml)，注入同一气袋中。

C.1.4 将注入样品气和氮气的气袋放入气袋加热容器(6.9)中，60 ℃恒温加热 30 min，使样品气与氮气充分混合均匀。稀释后样品分析应尽快进行，在聚氟乙烯、聚乙烯醇复合物、聚对苯二甲酸乙二酯材质气袋中可保存 4 h，在聚全氟乙丙烯材质气袋中可保存 2 h。

C.1.5 稀释倍数的计算公式如下：

$$D = \frac{V_s + V_n}{V_s} \quad (\text{C.1})$$

式中： D ——稀释倍数；

V_s ——样品气体积，ml；

V_n ——氮气体积，ml。

注：稀释倍数应 ≤ 10 。

附 录 D
(资料性附录)
目标化合物的特征离子

目标化合物的特征离子见表 D.1。

表 D.1 目标化合物的特征离子

序号	目标物	英文名称	定量离子 (m/z)	辅助离子 (m/z)
1	丙酮	acetone	43	58
2	异丙醇	isopropyl alcohol	45	43
3	溴乙烷	bromoethane	108	110
4	二氯甲烷	dichloromethane	49	84
5	2-丁酮	2-butanone	43	72
6	乙酸乙酯	ethyl acetate	43	61
7	正己烷	<i>n</i> -hexane	57	41
8	三氯甲烷	trichloromethane	83	47
9	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	62	49
10	苯	benzene	78	50
11	四氯化碳	carbon tetrachloride	117	119
12	1,2-二氯丙烷	1,2-dichloropropane	76	41
13	三氯乙烯	trichloroethylene	130	132
14	甲基异丁酮	methyl isobutyl ketone	43	58
15	甲苯	toluene	91	92
16	乙酸异丁酯	isobutyl acetate	43	56
17	乙酸正丁酯	butyl acetate	43	56
18	四氯乙烯	tetrachloroethylene	166	164
19	氯苯	chlorobenzene	112	77
20	乙苯	ethylbenzene	91	106
21	间二甲苯	<i>m</i> -xylene	91	106
22	对二甲苯	<i>p</i> -xylene		
23	环己酮	cyclohexanone	55	42
24	苯乙烯	styrene	104	78
25	邻二甲苯	<i>o</i> -xylene	91	106
26	异丙苯	(1-methylethyl) benzene	105	120
27	1,3,5-三甲苯	1,3,5-trimethylbenzene	105	120
28	1,2,4-三甲苯	1,2,4-trimethylbenzene	105	120
29	1,2,3-三甲苯	1,2,3-trimethylbenzene	105	120
30	邻二氯苯	1,2-dichlorobenzene	146	148

附 录 E
(资料性附录)
方法准确度

方法精密度和正确度指标见表 E.1~E.5。

表 E.1 高浓度样品分析的方法精密度

序号	化合物名称	标准气体浓度 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
1	丙酮	20.0	4.3~9.5	8.1	4	6
		40.0	2.9~9.5	9.0	7	12
		80.0	4.2~9.3	7.6	14	21
2	异丙醇	20.0	6.5~12	8.7	6	7
		40.0	2.4~7.6	11	6	13
		80.0	3.2~11	3.6	16	16
3	溴乙烷	20.0	2.5~8.7	6.9	4	5
		40.0	1.3~8.1	11	6	13
		80.0	2.9~13	8.8	14	23
4	二氯甲烷	20.0	4.5~8.4	4.5	4	4
		40.0	2.7~7.6	13	7	16
		80.0	2.5~11	7.0	14	20
5	2-丁酮	20.0	4.4~9.3	7.1	4	6
		40.0	4.0~9.8	12	8	15
		80.0	2.2~9.1	2.2	13	13
6	乙酸乙酯	20.0	2.8~12	8.8	4	6
		40.0	1.8~10	9.9	7	13
		80.0	2.6~9.2	2.9	15	15
7	正己烷	20.0	3.1~9.4	6.3	4	5
		40.0	2.7~8.8	12	6	14
		80.0	2.2~7.5	4.5	12	15
8	三氯甲烷	20.0	3.3~7.6	5.1	3	4
		40.0	1.2~7.6	8.6	6	11
		80.0	2.5~10	6.5	13	18
9	1,2-二氯乙烷	20.0	3.9~10	7.0	4	5
		40.0	1.7~6.5	11	5	13
		80.0	2.4~6.8	6.3	10	17
10	苯	20.0	4.4~8.2	3.7	4	4
		40.0	2.9~4.8	7.8	5	10
		80.0	1.9~7.9	5.2	12	16
11	四氯化碳	20.0	3.2~9.4	3.4	4	4

序号	化合物名称	标准气体浓度 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
		40.0	2.8~5.4	9.9	5	12
		80.0	3.3~11	6.5	12	18
12	1,2-二氯丙烷	20.0	4.5~10	4.1	4	4
		40.0	2.6~5.5	8.0	5	10
		80.0	1.9~8.2	5.2	13	17
13	三氯乙烯	20.0	3.1~8.1	5.0	4	4
		40.0	3.2~5.9	7.7	6	10
		80.0	3.4~12	8.0	14	22
14	甲基异丁酮	20.0	2.8~11	3.0	4	4
		40.0	1.9~9.3	7.4	7	11
		80.0	1.2~8.9	4.1	12	15
15	甲苯	20.0	3.1~9.5	3.3	3	4
		40.0	2.4~6.5	5.2	6	8
		80.0	2.1~12	9.3	12	23
16	乙酸异丁酯	20.0	4.0~10	5.1	5	5
		40.0	1.9~9.0	4.5	7	8
		80.0	2.1~11	3.8	15	17
17	乙酸正丁酯	20.0	4.2~15	6.2	5	6
		40.0	2.1~12	6.4	7	10
		80.0	2.4~9.4	7.5	14	21
18	四氯乙烯	20.0	2.1~13	4.7	4	5
		40.0	2.9~8.5	5.5	7	9
		80.0	1.8~13	8.3	14	22
19	氯苯	20.0	1.4~10	6.4	4	5
		40.0	2.3~8.3	4.5	6	7
		80.0	3.1~7.1	5.9	12	17
20	乙苯	20.0	3.6~12	5.7	4	5
		40.0	1.8~8.2	5.1	5	7
		80.0	1.6~10	5.9	15	19
21 22	间二甲苯 和对二甲苯	20.0	2.3~11	5.6	7	9
		40.0	1.7~8.1	5.0	12	15
		80.0	1.8~7.4	5.0	22	30
23	环己酮	20.0	7.8~12	7.8	5	6
		40.0	4.1~10	8.0	9	12
		80.0	2.0~7.0	4.9	12	16
24	苯乙烯	20.0	2.8~8.6	6.9	3	5
		40.0	1.9~7.0	5.0	5	7
		80.0	3.3~5.8	7.2	11	19
25	邻二甲苯	20.0	4.0~9.7	8.9	4	6
		40.0	1.8~7.5	2.8	6	6

序号	化合物名称	标准气体浓度 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
		80.0	2.1~8.7	6.3	12	18
26	异丙苯	20.0	2.2~11	6.6	4	5
		40.0	2.1~10	3.1	7	7
		80.0	2.2~7.5	6.3	12	18
27	1,3,5-三甲苯	20.0	2.0~11	10	3	6
		40.0	1.8~8.1	4.9	6	8
		80.0	2.2~9.2	6.4	15	20
28	1,2,4-三甲苯	20.0	3.6~9.7	10	4	7
		40.0	1.8~13	5.6	8	9
		80.0	2.1~9.0	7.2	14	21
29	1,2,3-三甲苯	20.0	2.2~13	12	4	7
		40.0	1.6~9.1	1.5	7	6
		80.0	2.7~10	6.2	14	19
30	邻二氯苯	20.0	0.9~11	12	4	7
		40.0	2.0~11	3.7	8	8
		80.0	2.5~6.7	7.8	12	20

表 E.2 低浓度样品分析的方法精密度

序号	化合物名称	标准气体浓度 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
1	丙酮	1.0	3.1~11	7.9	0.2	0.3
		5.0	2.2~12	6.0	1.2	1.4
		8.0	4.6~9.5	14	1.5	3.4
2	异丙醇	1.0	4.7~11	9.2	0.2	0.3
		5.0	2.4~17	7.3	1.5	1.7
		8.0	4.1~12	15	2.0	3.9
3	溴乙烷	1.0	0.3~5.8	12	0.1	0.4
		5.0	2.6~9.3	7.6	0.8	1.2
		8.0	2.3~12	8.0	1.7	2.3
4	二氯甲烷	1.0	3.4~7.5	9.0	0.2	0.3
		5.0	1.9~14	7.2	1.1	1.4
		8.0	2.3~18	6.1	2.1	2.3
5	2-丁酮	1.0	2.7~10	8.7	0.2	0.3
		5.0	2.6~10	5.7	1.0	1.2
		8.0	2.9~10	8.2	1.4	2.2
6	乙酸乙酯	1.0	4.6~13	8.5	0.3	0.3
		5.0	5.3~8.7	5.9	1.0	1.2
		8.0	5.7~12	8.5	2.0	2.7
7	正己烷	1.0	3.2~8.1	9.6	0.2	0.3

序号	化合物名称	标准气体浓度 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
		5.0	4.5~9.0	9.6	1.1	1.7
		8.0	2.3~9.1	8.1	1.4	2.2
8	三氯甲烷	1.0	3.4~7.2	13	0.2	0.4
		5.0	4.1~9.5	4.8	0.9	1.0
		8.0	3.9~12	3.9	1.9	1.9
9	1,2-二氯乙烷	1.0	3.3~14	8.7	0.2	0.3
		5.0	3.8~9.6	2.6	0.8	0.8
		8.0	1.6~10	4.0	1.7	1.8
10	苯	1.0	1.2~6.8	8.5	0.1	0.3
		5.0	4.8~11	7.4	1.0	1.4
		8.0	3.3~13	4.5	1.7	1.8
11	四氯化碳	1.0	1.3~13	13	0.2	0.4
		5.0	2.4~10	7.6	1.0	1.4
		8.0	1.1~16	6.7	2.1	2.4
12	1,2-二氯丙烷	1.0	4.0~6.7	11	0.2	0.3
		5.0	4.0~12	6.1	0.9	1.2
		8.0	4.4~12	6.1	1.8	2.1
13	三氯乙烯	1.0	1.9~4.0	12	0.1	0.4
		5.0	2.7~6.9	11	0.6	1.5
		8.0	1.5~12	5.9	1.6	1.9
14	甲基异丁酮	1.0	2.2~11	12	0.2	0.4
		5.0	4.8~7.7	8.3	0.9	1.4
		8.0	2.6~9.2	7.0	1.5	2.1
15	甲苯	1.0	3.7~8.1	7.2	0.2	0.3
		5.0	1.5~12	4.5	1.0	1.1
		8.0	3.0~12	5.4	1.7	2.0
16	乙酸异丁酯	1.0	2.6~10	14	0.2	0.4
		5.0	3.2~9.3	7.2	1.0	1.4
		8.0	2.8~9.4	6.6	1.5	2.0
17	乙酸正丁酯	1.0	2.6~13	13	0.2	0.4
		5.0	3.4~10	6.3	1.1	1.3
		8.0	2.5~11	6.1	1.7	2.1
18	四氯乙烯	1.0	2.3~11	6.6	0.2	0.3
		5.0	2.2~8.9	5.2	0.9	1.1
		8.0	0.9~9.1	3.3	1.3	1.4
19	氯苯	1.0	1.3~9.9	9.9	0.2	0.3
		5.0	4.0~8.2	7.7	0.8	1.3
		8.0	2.6~7.6	3.1	1.2	1.3
20	乙苯	1.0	2.6~17	8.8	0.2	0.3
		5.0	3.3~11	4.4	0.9	1.0

序号	化合物名称	标准气体浓度 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
		8.0	1.8~7.3	5.1	1.3	1.7
21	间二甲苯 和对二甲苯	1.0	2.1~8.6	10	0.3	0.6
22		5.0	3.9~11	7.1	2.0	2.7
		8.0	3.1~6.4	5.7	2.3	3.3
23	环己酮	1.0	2.8~11	13	0.2	0.4
		5.0	3.7~12	12	1.0	1.8
		8.0	3.9~9.7	5.1	1.7	1.9
24	苯乙烯	1.0	1.4~8.2	9.8	0.1	0.3
		5.0	5.2~10	13	1.0	2.0
		8.0	0.7~9.7	8.5	1.3	2.2
25	邻二甲苯	1.0	3.1~7.6	14	0.1	0.4
		5.0	3.7~9.0	7.4	0.9	1.3
		8.0	3.3~9.7	6.6	1.5	2.0
26	异丙苯	1.0	1.2~9.7	9.9	0.1	0.3
		5.0	2.5~8.1	8.9	0.8	1.5
		8.0	1.7~7.1	6.9	1.2	1.9
27	1,3,5-三甲苯	1.0	1.2~13	11	0.2	0.3
		5.0	1.6~6.7	7.9	0.7	1.3
		8.0	2.1~6.1	5.2	1.1	1.5
28	1,2,4-三甲苯	1.0	0.7~8.0	10	0.2	0.3
		5.0	3.3~7.2	9.0	0.8	1.5
		8.0	2.3~7.0	5.6	1.2	1.7
29	1,2,3-三甲苯	1.0	1.4~6.9	9.4	0.1	0.3
		5.0	2.3~6.8	8.8	0.7	1.4
		8.0	2.7~8.2	6.2	1.3	1.8
30	邻二氯苯	1.0	1.0~14	9.5	0.2	0.3
		5.0	2.6~9.1	9.5	0.9	1.5
		8.0	4.0~8.3	9.4	1.2	2.2

表 E. 3 实际样品分析的方法正确度

序号	化合物名称	浓度 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
汽车喷涂实际样品						
1	乙酸正丁酯	23.9	2.0~9.6	5.2	5	5
石化实际样品						
1	丙酮	8.7	3.6~7.7	2.4	1.3	1.3
2	乙酸正丁酯	1.4	3.8~14	2.5	0.4	0.4

表 E. 4 高浓度样品分析的方法正确度

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	丙酮	20.0	100	8.2	100±16.4
		40.0	101	9.1	101±18.3
		80.0	97.9	7.5	97.9±15.0
2	异丙醇	20.0	104	9.1	104±18.2
		40.0	97.8	10.5	97.8±21.1
		80.0	98.7	3.6	98.7±7.2
3	溴乙烷	20.0	102	7.1	102±14.1
		40.0	99.9	10.7	99.9±21.4
		80.0	97.3	8.6	97.3±17.2
4	二氯甲烷	20.0	101	4.6	101±9.2
		40.0	97.9	13.0	97.9±26.1
		80.0	96.3	6.7	96.3±13.4
5	2-丁酮	20.0	100	7.2	100±14.4
		40.0	99.1	11.4	99.1±22.7
		80.0	98.4	2.2	98.4±4.3
6	乙酸乙酯	20.0	102	9.0	102±17.9
		40.0	98.7	9.8	98.7±19.5
		80.0	96.6	2.8	96.6±5.5
7	正己烷	20.0	99.5	6.2	99.5±12.4
		40.0	101	11.8	101±23.6
		80.0	98.7	4.5	98.7±9.0
8	三氯甲烷	20.0	100	5.1	100±10.2
		40.0	99.4	8.5	99.4±17.1
		80.0	97.2	6.3	97.2±12.6
9	1,2-二氯乙烷	20.0	99.6	6.9	99.6±13.9
		40.0	99.3	11.1	99.3±22.1
		80.0	98.1	6.2	98.1±12.4
10	苯	20.0	101	3.9	101±7.7
		40.0	99.7	7.8	99.7±15.5
		80.0	97.3	5.1	97.3±10.2
11	四氯化碳	20.0	101	3.3	101±6.6
		40.0	98.4	9.8	98.4±19.5
		80.0	96.8	6.3	96.8±12.6
12	1,2-二氯丙烷	20.0	98.8	4.0	98.8±8.1
		40.0	97.4	7.8	97.4±15.5
		80.0	98.6	5.1	98.6±10.2
13	三氯乙烯	20.0	101	5.1	101±10.1
		40.0	99.6	7.7	99.6±15.3
		80.0	97.5	7.8	97.5±15.7
14	甲基异丁酮	20.0	98.0	3.0	98.0±5.9
		40.0	98.2	7.2	98.2±14.5

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		80.0	99.9	4.1	99.9±8.2
15	甲苯	20.0	97.2	3.2	97.2±6.4
		40.0	98.6	5.1	98.6±10.2
		80.0	98.9	9.2	98.9±18.4
16	乙酸异丁酯	20.0	103	5.3	103±10.5
		40.0	97.4	4.4	97.4±8.8
		80.0	102	3.9	102±7.8
17	乙酸正丁酯	20.0	101	6.3	101±12.7
		40.0	98.0	6.3	98.0±12.6
		80.0	98.6	7.4	98.6±14.8
18	四氯乙烯	20.0	98.4	4.7	98.4±9.3
		40.0	98.0	5.4	98.0±10.9
		80.0	96.7	8.0	96.7±16.0
19	氯苯	20.0	95.4	6.1	95.4±12.2
		40.0	97.0	4.3	97.0±8.7
		80.0	99.8	5.8	99.8±11.7
20	乙苯	20.0	95.9	5.5	95.9±11.0
		40.0	96.1	4.9	96.1±9.8
		80.0	99.6	5.8	99.6±11.7
21 22	间二甲苯 和对二甲苯	20.0	95.8	5.3	95.8±10.7
		40.0	96.3	4.8	96.3±9.6
		80.0	98.5	4.9	98.5±9.8
23	环己酮	20.0	96.2	7.5	96.2±15.0
		40.0	97.5	7.8	97.5±15.6
		80.0	101	5.0	101±10.1
24	苯乙烯	20.0	94.2	6.5	94.2±13.0
		40.0	92.7	4.6	92.7±9.3
		80.0	99.0	7.1	99.0±14.2
25	邻二甲苯	20.0	95.9	8.5	95.9±17.1
		40.0	95.7	2.7	95.7±5.4
		80.0	99.6	6.3	99.6±12.6
26	异丙苯	20.0	99.2	6.5	99.2±13.0
		40.0	96.2	3.0	96.2±6.0
		80.0	99.7	6.3	99.7±12.6
27	1,3,5-三甲苯	20.0	95.3	9.6	95.3±19.2
		40.0	94.4	4.6	94.4±9.2
		80.0	98.9	6.4	98.9±12.7
28	1,2,4-三甲苯	20.0	95.4	9.9	95.4±19.8
		40.0	93.0	5.2	93.0±10.5
		80.0	99.9	7.2	99.9±14.5
29	1,2,3-三甲苯	20.0	94.5	10.8	94.5±21.7

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		40.0	94.9	1.4	94.9±2.8
		80.0	98.1	6.1	98.1±12.2
		20.0	93.4	11.1	93.4±22.1
30	邻二氯苯	40.0	93.6	3.5	93.6±7.0
		80.0	97.7	7.6	97.7±15.3

表 E.5 低浓度样品分析的方法正确度

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	丙酮	1.00	103	8.2	103±16.4
		5.00	96.2	5.7	96.2±11.5
		8.00	99.3	13.7	99.3±27.4
2	异丙醇	1.00	102	9.4	102±18.9
		5.00	99.7	7.2	99.7±14.5
		8.00	100	15.3	100±30.6
3	溴乙烷	1.00	104	12.8	104±25.5
		5.00	94.2	7.1	94.2±14.2
		8.00	95.1	7.6	95.1±15.2
4	二氯甲烷	1.00	104	9.2	104±18.4
		5.00	97.5	7.1	97.5±14.1
		8.00	97.1	6.0	97.1±11.9
5	2-丁酮	1.00	103	8.9	103±17.7
		5.00	93.0	5.3	93.0±10.6
		8.00	97.2	8.0	97.2±16.0
6	乙酸乙酯	1.00	103	8.8	103±17.6
		5.00	101	6.0	101±12.0
		8.00	101	8.7	101±17.3
7	正己烷	1.00	103	9.8	103±19.5
		5.00	102	9.8	102±19.5
		8.00	100	8.2	100±16.4
8	三氯甲烷	1.00	103	12.9	103±25.8
		5.00	96.5	4.6	96.5±9.3
		8.00	96.6	3.8	96.6±7.6
9	1,2-二氯乙烷	1.00	104	9.1	104±18.2
		5.00	93.3	2.4	93.3±4.8
		8.00	95.2	3.8	95.2±7.6
10	苯	1.00	106	8.9	106±17.8
		5.00	94.0	6.9	94.0±13.9
		8.00	96.2	4.3	96.2±8.7
11	四氯化碳	1.00	104	13.1	104±26.1

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
		5.00	96.9	7.4	96.9±14.7
		8.00	100	6.7	100±13.4
12	1,2-二氯丙烷	1.00	104	11.0	104±22.0
		5.00	93.9	5.8	93.9±11.5
		8.00	94.9	5.8	94.9±11.7
13	三氯乙烯	1.00	107	12.5	107±25.0
		5.00	93.2	9.9	93.2±19.8
		8.00	97.1	5.8	97.1±11.5
14	甲基异丁酮	1.00	101	12.5	101±25.0
		5.00	99.7	8.3	99.7±16.5
		8.00	103	7.3	103±14.6
15	甲苯	1.00	103	7.5	103±15.1
		5.00	96.9	4.3	96.9±8.7
		8.00	98.6	5.4	98.6±10.7
16	乙酸异丁酯	1.00	99.0	14.2	99.0±28.4
		5.00	98.2	7.1	98.2±14.1
		8.00	103	6.9	103±13.8
17	乙酸正丁酯	1.00	99.4	12.6	99.4±25.2
		5.00	97.8	6.1	97.8±12.3
		8.00	102	6.2	102±12.4
18	四氯乙烯	1.00	104	6.8	104±13.7
		5.00	98.1	5.1	98.1±10.2
		8.00	100	3.4	100±6.8
19	氯苯	1.00	101	10.0	101±20.1
		5.00	96.3	7.4	96.3±14.7
		8.00	95.4	3.0	95.4±6.0
20	乙苯	1.00	101	8.8	101±17.6
		5.00	97.4	4.3	97.4±8.6
		8.00	97.4	5.0	97.4±10.0
21 22	间二甲苯 和对二甲苯	1.00	97.5	10.1	97.5±20.3
		5.00	102	7.3	102±14.5
		8.00	99.3	5.6	99.3±11.2
23	环己酮	1.00	103	13.5	103±27.1
		5.00	94.9	11.0	94.9±22.1
		8.00	102	5.3	102±10.6
24	苯乙烯	1.00	98.3	9.7	98.3±19.4
		5.00	98.6	12.4	98.6±24.8
		8.00	98.1	8.3	98.1±16.7
25	邻二甲苯	1.00	96.0	13.1	96.0±26.2
		5.00	99.3	7.3	99.3±14.6
		8.00	96.5	6.4	96.5±12.8

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
26	异丙苯	1.00	99.0	9.8	99.0±19.6
		5.00	102	9.0	102±18.1
		8.00	104	7.3	104±14.6
27	1,3,5-三甲苯	1.00	98.4	10.7	98.4±21.4
		5.00	100	7.9	100±15.8
		8.00	101	5.1	101±10.3
28	1,2,4-三甲苯	1.00	100	10.1	100±20.2
		5.00	104	9.3	104±18.5
		8.00	100	5.6	100±11.2
29	1,2,3-三甲苯	1.00	100	9.6	100±19.3
		5.00	100	8.7	100±17.5
		8.00	100	6.2	100±12.5
30	邻二氯苯	1.00	108	10.3	108±20.5
		5.00	93.9	8.9	93.9±17.8
		8.00	90.0	8.4	90.0±16.9