

山东省地方标准

DB 37/T 4434—2021

环境空气 57 种臭氧前体物的测定 罐采样/气相色谱-氢火焰离子化检测器/质谱联用法

Ambient air—Determination of 57 kinds of ozone precursor compounds—Collected inspecially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography-flame ionization detector/mass spectrometer

2021 - 11 - 17 发布

2021 - 12 - 17 实施

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 干扰与消除 1

6 试剂与材料 1

7 仪器与设备 2

8 样品 2

9 分析步骤 3

10 结果计算与表示 5

11 准确度 6

12 质量保证和质量控制 7

13 注意事项 7

附录 A（资料性） 方法检出限和测定下限 8

附录 B（资料性） 部分目标化合物的特征离子 10

附录 C（资料性） 标准色谱图 12

附录 D（资料性） 正确度 14

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由山东省生态环境厅提出并组织实施。

本文件由山东省环保标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：山东省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：曹方方、李红莉、张凤菊、岳太星、王文雷、王桂勋、郭文建、张慧、由希华。

环境空气 57 种臭氧前体物的测定 罐采样/气相色谱-氢火焰离子化检测器/质谱联用法

1 范围

本文件规定了测定环境空气中57种臭氧前体物的罐采样/气相色谱-氢火焰离子化检测器/质谱联用法。

本文件适用于环境空气中乙烷、乙烯等分子结构中仅含碳、氢原子的C₂~C₁₂等57种臭氧前体物的测定。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

臭氧前体物 ozone precursor compounds

大气环境中能参与大气光化学反应生成臭氧污染物，主要包括氮氧化物（NO_x）、挥发性有机物（VOCs）和一氧化碳（CO）。

注：本文件测定的臭氧前体物指分子结构中仅含碳、氢两种原子的C₂~C₁₂的挥发性有机物。

4 方法原理

用内壁惰性化处理的真空罐采集环境空气样品，样品经浓缩，并去除水、氮气和二氧化碳等物质后，加热解吸，随载气导入气相色谱预分离柱分离，经微流控平板将C₂~C₃组分引入氢火焰离子化检测器（FID）分析，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量；其余组分引入质谱检测器分析，根据色谱峰的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性，内标法定量。

5 干扰与消除

采用低温或其他等效方式除水；分析高浓度样品后，系统要充分净化，防止系统中残留VOCs的干扰。

6 试剂与材料

6.1 混合标准气。

购买有证标准气体，内含57种组份，各组份浓度为1 μmol/mol。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa，保存时间按照证书要求。

6.2 混合标准使用气。

使用气体稀释装置（7.5）将混合标准气（6.1）用高纯氮气（6.6）稀释至2.00 nmol/mol浓度，可保存30 d。

6.3 内标标准气。

购买有证标准气体，内含溴氯甲烷、对溴氟苯、1,2-二氟苯、氯苯-d₅。高压钢瓶保存，浓度为1 μmol/mol，钢瓶压力不低于1.0 MPa。

6.4 内标标准使用气。

使用气体稀释装置（7.5）将内标标准气（6.3）用高纯氮气（6.6）稀释至5.00 nmol/mol，可保存30 d。

6.5 高纯氮气：≥99.999 %。

6.6 高纯氮气：≥99.999 %。

6.7 液氮。

7 仪器与设备

7.1 气相色谱-质谱联用仪：色谱部分具有分流/不分流进样口，柱温箱具有程序升温功能，应配备微流控平板或其他具有切割功能装置。色谱部分配有氢火焰离子化检测器，质谱部分具有70 eV电子轰击（EI）离子源，有全扫描（SCAN）/选择离子扫描（SIM）、谱库检索等功能。

7.2 气体预浓缩仪：

a) 液氮制冷：具有自动定量取样及自动添加标准气体和内标气体功能，能有效除水、氧气、氮气、二氧化碳等物质，并对挥发性有机物具有富集和聚焦作用。气体预浓缩装置与气相色谱-质谱联用仪连接管路均经过惰性化处理，至少能在50℃~150℃范围加热；

b) 电子制冷：具有除水功能，富集装置的制冷温度不高于-30℃，吸附管的填料为碳分子筛（Carbon Sieve）和碳黑（Carbon B）混合填料，或其他等效吸附剂。

7.3 毛细管色谱柱：预分离柱可选石英毛细管柱1，60 m×0.32 mm×1.0 μm，固定液为聚二甲基硅氧烷；石英毛细管柱2，60 m×0.32 mm×1.8 μm，固定液为6%腈丙基苯+94%二甲基硅氧烷，或其他等效毛细管柱；再次分离柱可选石英毛细管柱3，30 m×0.53 mm×10 μm，固定相为Alumina Bond/Na₂SO₄，或GAS-Pro毛细管柱4，30 m×0.32 mm，或其他等效毛细管柱。

7.4 罐清洗装置：具有加温、加湿功能，能将采样罐抽至低于10 Pa的真空。

7.5 气体稀释装置：具有二级稀释功能，最大稀释倍数可达1 000倍。

7.6 采样罐：内壁经惰性化处理的不锈钢罐，容积3.2 L、6 L等规格。

7.7 积分采样器：采样前流量用标准流量计核查。

7.8 真空压力表：精度要求≤7 kPa（1 psi）。

7.9 过滤器：孔径≤10 μm。

8 样品

8.1 采样前准备

使用罐清洗装置（7.4）对采样罐清洗，清洗过程可按罐清洗装置操作说明书进行。清洗时可将采样罐升温至50℃~80℃，并对采样罐进行加湿，以降低罐体对极性 or 高沸点化合物的吸附。

清洗完后，将采样罐内压力抽至≤13.4 Pa（100 mTorr或0.1 mmHg），密封帽密封待用。清洗后的采样罐应在30 d内使用，否则应重新清洗。

8.2 样品采集

样品采集可采用瞬时采样和限定流量采样2种方式。样品采集前核查积分采样器（7.7）流量，确保采集采样时段的样品。

瞬时采样时，将清洗并抽至真空的采样罐（7.6）带至采样点，安装过滤器（7.9），打开采样阀开始采样，待罐内压力与采样点大气压力一致后，关闭阀门，拧紧防尘螺帽。记录采样起止时间、采样地点、温度、湿度、样品编号、大气压及采样罐压力等信息。

限定流量采样时，将清洗并抽至真空的采样罐（7.6）带至采样点，安装积分采样器（7.7）、过滤器（7.9），逆时针旋转采样阀开始采样。在设定的恒定流量所对应的采样时间达到后，关闭阀门，用密封螺帽密封。记录采样起止时间、点位、温度、湿度、样品编号、大气压及采样罐压力等信息。

8.3 样品保存

采样后尽快分析，样品在常温条件下可保存20 d。

8.4 样品制备

样品分析前，使用真空压力表（7.8）核对样品采样罐压力，若罐压能够满足浓缩仪自动进样器取样要求，则样品无需制备，可直接接到自动进样器进样分析，否则可用高纯氮气加压，并记录加压前后采样罐的压力值，按公式（1）计算因加压导致的稀释倍数。

$$D = \frac{Y_a}{X_a} \dots\dots\dots (1.)$$

式中：

D ——稀释倍数，无量纲；

Y_a ——稀释后的罐压力，kPa；

X_a ——稀释前的罐压力，kPa。

8.5 空白制备

8.5.1 实验室空白制备

将预先清洗好并抽至真空的采样罐（7.6）连在气体稀释装置（7.5）上，打开高纯氮气（6.6）阀门。待采样罐压力达到预设值后（一般为101 kPa），关闭采样罐阀门。

8.5.2 运输空白制备

采样前，按照8.4制备空白样品，并将其用密封帽密封，并带至采样现场，与同批次样品一起运回实验室。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 预浓缩参考条件

9.1.1.1 液氮制冷富集

取样体积100 mL，取样流量60 mL/min。

一级冷阱：捕集温度为-120 ℃；捕集流速为60 mL/min；加热预解吸温度为0 ℃；解吸温度为10 ℃；烘烤温度为150 ℃。二级冷阱：捕集温度为-40 ℃；捕集流速为10 mL/min；捕集体积为

40 mL；解吸温度为160 ℃；解吸时间为3.0 min；烘烤温度为190 ℃；三级冷阱：捕集温度为-175 ℃；进样时间为2.0 min；系统烘烤时间为10 min；传输线温度为100 ℃。

9.1.1.2 电制冷富集

取样体积100 mL，取样流量60 mL/min。

传输线温度100 ℃；冷阱温度-30 ℃；解吸温度300 ℃；解吸时间5 min；升温速率MAX；采样流速25 mL/min；内标进样压力23 psi；流速20 mL/min。

9.1.2 色谱条件

再次分离柱选用Alumina Bond/Na₂SO₄毛细管柱，程序升温：40 ℃保持3 min，以8 ℃/min升温到50 ℃保持2 min，再以8 ℃/min升温到150 ℃，保持10 min，再以15 ℃/min升温到185 ℃，保持16.5 min；色谱柱流量：1.5 mL/min；进样口温度：220 ℃；切割时间：8.4 min。

再次分离柱选用GAS-Pro毛细管柱，程序升温：37 ℃保持3 min，以4 ℃/min升温到150 ℃，再以15 ℃/min升温到240 ℃，保持5 min；色谱柱流量：1.5 mL/min；进样口温度：220 ℃；切割时间：7 min。

9.1.3 FID 条件

检测器温度：250 ℃；空气流量：400 mL/min；氢气流量：40 mL/min；尾吹气流量：30 mL/min。

9.1.4 质谱条件

EI源，离子源温度：230 ℃，接口温度：280 ℃，离子化能量：70 eV。SIM模式定量，SCAN模式用于定性分析。各目标化合物定量离子和辅助定性离子的选择参见附录B。

9.2 校准

9.2.1 仪器性能检查

样品分析前，需要检查气相色谱-质谱系统性能。将4-溴氟苯标准气体经浓缩仪进样，得到4-溴氟苯的关键离子丰度须符合表1的标准，否则需要清洗离子源或者重新校准。

表1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量数	离子丰度	质量数	离子丰度
50	质量数 95 的 8 %~40 %	174	质量数 95 的 50 %~120 %
75	质量数 95 的 30 %~66 %	175	质量数 174 的 4 %~9 %
95	基峰，相对丰度 100 %	176	质量数 174 的 93 %~101 %
96	质量数 95 的 5 %~9 %	177	质量数 117 的 5 %~9 %
173	质量数 174 的 2 %		

9.2.2 校准曲线的建立

分别将混合标准使用气（6.2）50 mL、100 mL、400 mL、800 mL、1 000 mL导入仪器，相当于各浓度点浓度分别为1.00、2.00、8.00、16.0、20.0 nmol/mol（可根据实际样品情况调整）的校准系列，每

个浓度点平行进样两次取平均值。校准曲线中每个点均加入100 mL 5.0 nmol/mol内标标准使用气(6.4)，或定量环加入1 mL 1 μmol/mol内标标准气(6.3)。按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行测定。各组分的特征离子见附录B。

FID采用外标法定量计算。目标化合物浓度为横坐标，目标化合物面积为纵坐标，用最小二乘法建立校准曲线。

质谱采用内标法定量计算。按照公式(2)计算目标化合物的相对响应因子(RRF)，按照公式(3)计算目标化合物所有校准浓度点的平均相对响应因子($\overline{RRF}$)。

$$RRF_i = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{\varphi_{is}}{\varphi_x} \dots\dots\dots (2.)$$

式中：

RRF_i ——目标化合物的相对响应因子，无量纲；

A_x ——目标化合物定量离子峰面积；

A_{is} ——内标化合物定量离子峰面积；

φ_{is} ——内标物的摩尔分数，(nmol/mol)；

φ_x ——目标物的摩尔分数，(nmol/mol)。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \dots\dots\dots (3.)$$

式中：

$\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子，无量纲；

RRF_i ——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子，无量纲；

n ——校准系列点数。

9.2.3 方法检出限与测定下限

在SIM扫描模式下，当取样量为100 mL时，方法检出限为0.1 μg/m³~0.6 μg/m³，测定下限为0.4 μg/m³~2.4 μg/m³。详见附录A。

9.2.4 标准谱图

目标化合物的色谱图参见附录C。

9.3 样品测定

将制备好的样品(8.4)连接至气体预浓缩仪(7.2)，取100 mL样品，100 mL内标标准使用气(6.4)，或定量环加入1 mL内标标准气(6.3)，用校准曲线相同的条件(9.1)进行测定。

9.4 空白样品测定

按照与样品测定相同的操作步骤进行实验室空白(8.5.1)和运输空白(8.5.2)的测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

10.1.1 对于每个目标化合物，应通过校准曲线经过多次进样建立保留时间窗口，保留时间窗口为±

3 倍的保留时间标准偏差，样品中目标化合物的保留时间应在保留时间的窗口内。

10.1.2 质谱分析时，目标化合物在标准质谱图中的丰度高于 30 % 的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图中的相对丰度与标准质谱图中的相对丰度的绝对值偏差应小于 30 %。对于某些化合物，一些特殊的离子（如：分子离子峰），如果其相对丰度低于 30 %，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，则在比较时应扣除背景影响。

10.2 定量分析

10.2.1 外标法

FID采用外标法进行定量计算。样品中目标物的浓度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）按照公式（4）进行计算。

$$\rho = \varphi_x \times \frac{M}{22.4} \times D \dots\dots\dots (4.)$$

式中：

- ρ ——样品中目标化合物的浓度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；
- φ_x ——由标准曲线得到的目标化合物的摩尔分数（ nmol/mol ）；
- M ——目标化合物的摩尔质量（ g/mol ）；
- 22.4 ——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa下）气体的摩尔体积（ L/mol ）；
- D ——稀释倍数，无量纲。

10.2.2 内标法

质谱采用内标法进行定量计算。样品中目标化合物的浓度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）按照公式（5）进行计算。

$$\rho = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{\varphi_{is}}{RRF} \times \frac{M}{22.4} \times D \dots\dots\dots (5.)$$

式中：

- ρ ——样品中目标化合物的浓度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）；
- A_x ——目标化合物定量离子峰面积；
- A_{is} ——内标化合物定量离子峰面积；
- φ_{is} ——内标物的摩尔分数（ nmol/mol ）；
- RRF ——目标化合物的平均相对响应因子，无量纲；
- M ——目标物的摩尔质量（ g/mol ）；
- 22.4 ——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa下）气体的摩尔体积（ L/mol ）；
- D ——稀释倍数，无量纲。

10.2.3 结果表示

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。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对2.0 nmol/mol 、10.0 nmol/mol 、18.0 nmol/mol 3个浓度空白加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为：0.65 %~20 %，0.46 %~14 %，0.29 %~7.2 %；实验室间相对标准偏差范围分别为：0.60 %~12 %，0.20 %~4.8 %，0.20 %~11 %；重复性限范围分别为：0.1 μ

$\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 7.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 43.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 再现性限范围分别为: $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 26.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 46.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。方法精密度数据见附录D。

11.2 正确度

6家实验室分别对加标量为 2.0 nmol/mol 环境空气样品进行加标回收测定, 加标回收率范围为 $80.2\% \sim 107\%$ 。方法正确度数据见附录D。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

实验室空白、运输空白中目标物的浓度应低于方法测定下限。否则应查找原因, 并采取相应措施, 消除干扰。

12.2 平行样品的测定

每20个样品或每批次(少于20个/批)分析一个平行样。平行样品的相对偏差应小于等于 30% , 否则查找原因并重新分析。

12.3 内标物

样品中内标物的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标物的保留时间偏差应不超过 20 s , 定量离子峰面积变化应在 $60\% \sim 140\%$ 之间。

12.4 校准曲线

校准曲线至少需要5个浓度点, 目标化合物相对响应因子的相对标准偏差(RSD)应小于等于 30% , 否则应查找原因并重新建立校准曲线。

12.5 连续校准

每次样品分析前做一次校准曲线中间浓度点。测定结果与初始浓度值相对偏差应小于等于 30% , 否则应查找原因或重新建立校准曲线。

13 注意事项

13.1 实验室环境应远离有机溶剂, 以降低或消除有机溶剂和其他挥发性有机物的本底干扰。

13.2 进样系统、冷阱浓缩系统中气路连接材料挥发出的挥发性有机物会对分析造成干扰。可适当升高、延长烘烤时间, 将干扰降至最低。

13.3 所有样品经过的管路和接头均需进行惰性化处理, 并保温以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。

附 录 A
(资料性)
方法检出限和测定下限

方法检出限和测定下限见表A. 1。

表A. 1 方法检出限和测定下限

序号	化合物	方法检出限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	测定下限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	乙烯	0.1	0.4
2	乙炔	0.1	0.4
3	乙烷	0.1	0.4
4	丙烯	0.2	0.8
5	丙烷	0.2	0.8
6	异丁烷	0.2	0.8
7	1-丁烯	0.2	0.8
8	正丁烷	0.2	0.8
9	反-2-丁烯	0.2	0.8
10	顺-2-丁烯	0.3	1.2
11	2-甲基丁烷	0.3	1.2
12	1-戊烯	0.2	0.8
13	正戊烷	0.2	0.8
14	异戊二烯	0.1	0.4
15	反-2-戊烯	0.6	2.4
16	顺-2-戊烯	0.3	1.2
17	2,2-二甲基丁烷	0.3	1.2
18	环戊烷	0.2	0.8
19	2,3-二甲基丁烷	0.3	1.2
20	2-甲基戊烷	0.4	1.6
21	3-甲基戊烷	0.3	1.2
22	1-己烯	0.3	1.2
23	正己烷	0.4	1.6
24	甲基环戊烷	0.3	1.2
25	2,4-二甲基戊烷	0.3	1.2
26	苯	0.3	1.2
27	环己烷	0.3	1.2
28	2-甲基己烷	0.3	1.2
29	2,3-二甲基戊烷	0.3	1.2
30	3-甲基己烷	0.3	1.2
31	2,2,4-三甲基戊烷	0.3	1.2
32	庚烷	0.6	2.4

表 A.1 方法检出限和测定下限（续）

序号	化合物	方法检出限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	测定下限 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
33	甲基环己烷	0.3	1.2
34	2, 3, 4-三甲基戊烷	0.3	1.2
35	甲苯	0.2	0.8
36	2-甲基庚烷	0.4	1.6
37	3-甲基庚烷	0.3	1.2
38	辛烷	0.4	1.6
39	乙苯	0.2	0.8
40, 41	间/对二甲苯	0.4	1.6
42	苯乙烯	0.4	1.6
43	邻二甲苯	0.4	1.6
44	壬烷	0.2	0.8
45	异丙苯	0.4	1.6
46	丙基苯	0.3	1.2
47	间乙基甲苯	0.3	1.2
48	对乙基甲苯	0.3	1.2
49	均三甲苯	0.2	0.8
50	邻乙基甲苯	0.3	1.2
51	1, 2, 4-三甲苯	0.2	0.8
52	癸烷	0.2	0.8
53	1, 2, 3-三甲苯	0.3	1.2
54	间二乙苯	0.4	1.6
55	对二乙苯	0.4	1.6
56	十一烷	0.4	1.6
57	十二烷	0.4	1.6

附 录 B
(资料性)
部分目标化合物的特征离子

目标物的定量离子和定性离子见表B. 1。

表B. 1 目标物的定量离子和定性离子

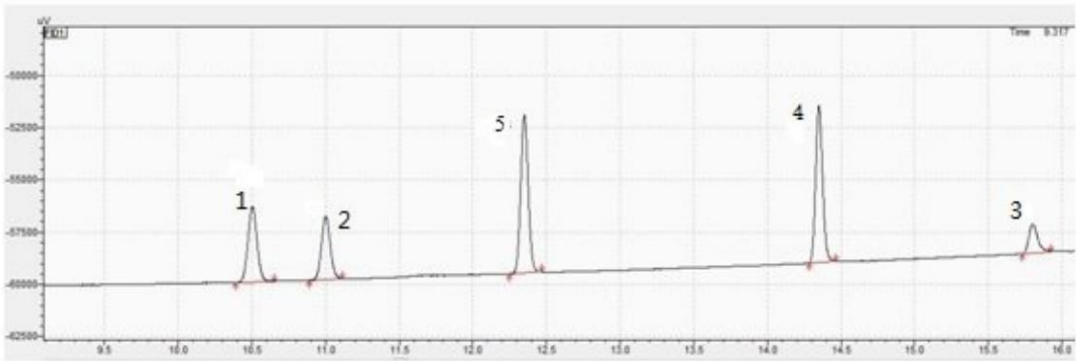
序号	化合物	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	异丁烷	43	41	42
2	正丁烷	43	41	58
3	1-丁烯	41	39	56
4	反-2-丁烯	41	39	56
5	顺-2-丁烯	41	39	56
6	异戊烷	43	42	57
7	1-戊烯	42	55	70
8	正戊烷	43	41	42
9	1, 3-二戊烯	67	68	53
10	反-2-戊烯	55	70	42
11	顺-2-戊烯	55	70	42
12	2, 2-二甲基丁烷	57	71	43
13	环戊烷	42	55	70
14	2, 3-二甲基丁烷	43	42	71
15	2-甲基戊烷	43	42	71
16	3-甲基戊烷	57	56	41
17	1-己烯	56	41	55
18	正己烷	57	41	56
19	甲基环戊烷	56	41	69
20	2, 4-二甲基戊烷	57	43	56
21	苯	78	77	
22	环己烷	84	56	41
23	2-甲基己烷	43	57	85
24	2, 3-二甲基戊烷	56	43	71
25	3-甲基己烷	43	57	71
26	2, 2, 4-三甲基戊烷	57	56	41
27	庚烷	43	57	71
28	甲基环己烷	83	55	98
29	2, 3, 4-三甲基戊烷	71	43	70
30	甲苯	91	92	
31	2-甲基庚烷	57	43	99
32	3-甲基庚烷	57	85	43
33	辛烷	43	57	85

表 B.1 目标物的定量离子和定性离子（续）

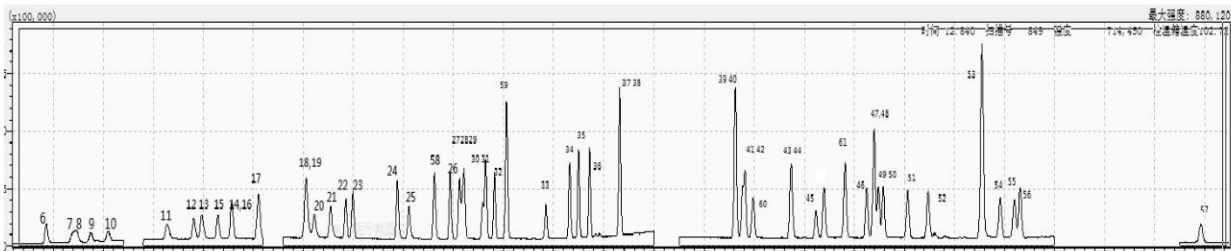
序号	化合物	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
34	乙苯	91	106	
35, 36	间/对-二甲苯	91	106	
37	苯乙烯	104	103	78
38	邻-二甲苯	91	106	105
39	壬烷	57	43	85
40	异丙苯	105	120	
41	丙基苯	91	120	
42	间-乙基甲苯	105	120	
43	对-乙基甲苯	105	120	
44	均三甲苯	105	120	
45	邻-乙基甲苯	105	120	
46	1, 2, 4-三甲苯	105	120	
47	癸烷	57	43	71
48	1, 2, 3-三甲苯	105	120	
49	间-二乙苯	105	119	134
50	对-二乙基苯	119	105	134
51	十一烷	57	43	71
52	十二烷	57	43	71
53	溴氯甲烷	130	128	93
54	1, 2-二氟苯	114	88	63
55	氯苯-d5	117	82	119
56	对溴氟苯	95	174	176

附 录 C
(资料性)
标准色谱图

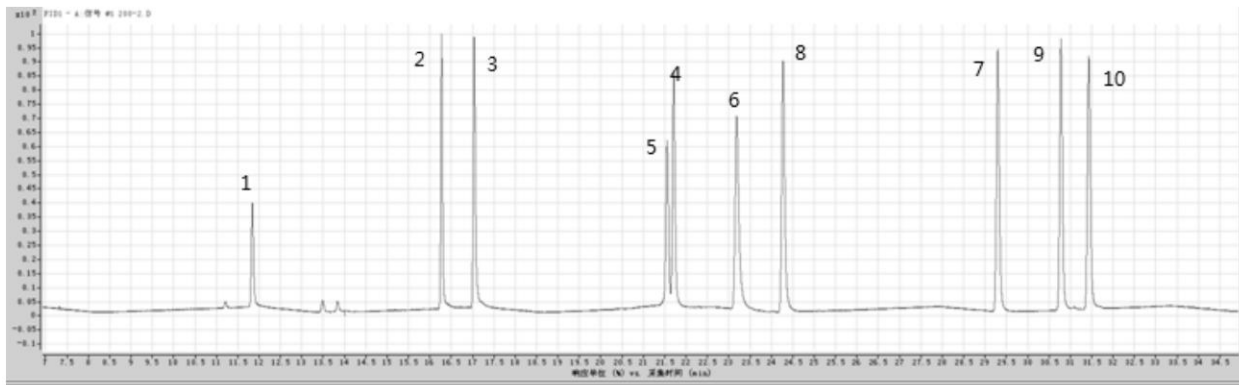
附录C给出了在8.1仪器参考条件下测定的57种臭氧前体物色谱图。其中，预分离柱选石英毛细管柱2，再次分离柱可选石英毛细管柱3：FID分析低碳烃，色谱图见图C.1；MS分析其他目标物，色谱图见图C.2；预分离柱选石英毛细管柱1，再次分离柱可选石英毛细管柱4：FID分析低碳烃，色谱图见图C.3；MS分析其他目标物，色谱图见图C.4。



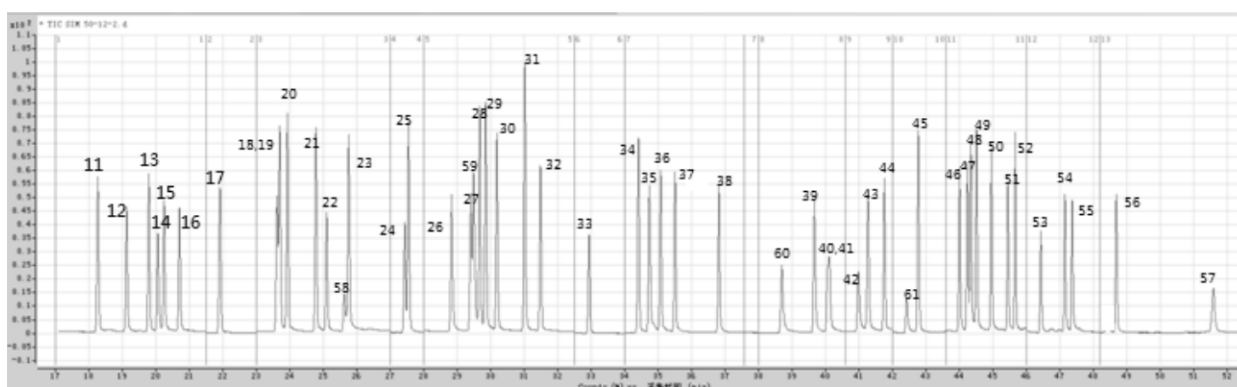
图C.1 再次分离柱可选石英毛细管柱 3 色谱图



图C.2 预分离柱选石英毛细管柱 2 选择离子流图



图C.3 再次分离柱可选石英毛细管柱 4 色谱图



1—乙烷；2—乙烯；3—乙炔；4—丙烯；5—丙烷；6—异丁烷；7—1-丁烯；8—正丁烷；9—反-2-丁烯；10—顺-2-丁烯；11—2-甲基丁烷；12—1-戊烯；13—正戊烷；14—异戊二烯；15—反-2-戊烯；16—顺-2-戊烯；17—2,2-二甲基丁烷；18—环戊烷；19—2,3-二甲基丁烷；20—2-甲基戊烷；21—3-甲基戊烷；22—1-己烯；23—正己烷；24—甲基环戊烷；25—2,4-二甲基戊烷；26—苯；27—环己烷；28—2-甲基己烷；29—2,3-二甲基戊烷；30—3-甲基己烷；31—2,2,4-三甲基戊烷；32—庚烷；33—甲基环己烷；34—2,3,4-三甲基戊烷；35—甲苯；36—2-甲基庚烷；37—3-甲基庚烷；38—辛烷；39—乙苯；40/41—间/对二甲苯；42—苯乙烯；43—邻二甲苯；44—壬烷；45—异丙苯；46—丙基苯；47—间乙基甲苯；48—对乙基甲苯；49—均三甲苯；50—邻乙基甲苯；51—1,2,4-三甲苯；52—癸烷；53—1,2,3-三甲苯；54—间二乙苯；55—对二乙苯；56—十一烷；57—十二烷；58—溴氯甲烷（内标1）；59—1,2-二氟苯（内标2）；60—氯苯-D5（内标3）；61—对溴氟苯（内标4）。

图C.4 预分离柱选石英毛细管柱1 选择离子流图

附 录 D
(资料性)
正确度

方法精密度指标见表D.1。

表D.1 方法精密度指标

化合物	测定平均值 nmol/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 r $\mu\text{g}/\text{m}^3$			再现性限 R $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高
乙烷	2.1	9.4	17.8	1.8~3.4	5.2~11	1.2~3.8	0.6	2.5	8.5	0.4	2.5	1.5	0.4	3.6	1.6
乙烯	2.1	9.5	17.8	1.3~6.8	4.0~11	0.6~3.3	2.3	3.8	1.1	0.1	1.3	7.5	0.2	6.3	16.5
乙炔	1.8	10.5	16.1	1.5~3.5	0.8~5.9	0.6~3.0	0.8	1.9	13.4	1.6	1.4	2.2	0.8	3.1	2.8
丙烷	1.9	9.6	17.9	0.6~20	0.6~3.8	0.3~3.1	12.3	1.3	1.0	0.6	2.4	2.1	0.9	6.6	5.1
2-甲基丁烷	2.1	9.2	14.7	3.2~8.4	1.5~14	2.4~3.2	2.3	3.5	0.4	0.8	3.9	3.6	1.8	11.4	7.8
1-戊烯	1.8	10.4	16.9	2.1~10	1.3~14	2.7~3.4	3.7	3.7	0.4	0.8	3.9	3.4	1.6	12.2	8.0
正戊烷	1.9	10.5	16.9	1.7~9.8	1.24~14	2.6~3.3	3.3	3.7	0.4	0.8	3.8	3.5	1.5	10.8	7.8
异戊二烯	1.9	10.3	16.9	1.7~9.6	1.6~14	2.7~3.8	3.3	3.5	0.6	0.7	3.6	3.4	1.7	10.8	7.2
反-2-戊烯	1.8	10.4	16.6	1.5~10	1.4~14	2.6~3.9	3.7	3.6	0.6	0.7	3.6	3.4	1.7	10.8	7.2
顺-2-戊烯	1.8	10.4	16.6	1.6~11	1.4~14	2.6~3.9	3.7	3.6	0.6	1.0	5.1	4.8	2.3	15.1	10.3
2,2-二甲基丁烷	1.8	10.8	17.1	1.7~10	1.5~14	2.6~4.0	3.4	3.5	0.7	0.6	0.9	1.9	0.6	2.8	2.2
丙烯	1.9	8.5	15.1	0.9~7.5	0.9~1.2	0.4~1.9	2.8	0.3	0.6	1.0	7.4	9.3	1.9	13.8	13.8
环戊烷	1.9	10.3	16.8	1.7~8.8	0.9~14	4.3~7.2	2.9	4.4	1.5	0.7	3.6	3.6	1.4	9.9	7.0
2,3-二甲基丁烷	1.9	10.5	16.7	1.1~8.7	0.5~13	2.0~4.6	3.1	3.7	1.2	0.6	1.3	5.3	0.6	5.9	9.1
异丁烷	1.9	10.5	18.6	1.9~8.3	0.7~1.7	0.9~3.7	2.6	0.4	1.1	0.9	4.7	5.0	1.6	12.8	9.1
2-甲基戊烷	1.9	10.5	16.8	0.8~8.9	0.6~14	2.1~4.5	3.4	3.7	1.1	1.2	5.8	6.1	2.3	16.1	11.1
1-己烯	1.9	10.6	16.9	1.1~9.0	0.6~13	2.2~4.7	3.3	3.5	1.2	0.9	4.7	5.0	1.9	13.8	9.1
3-甲基戊烷	1.8	10.6	17.3	1.5~10	1.1~13	2.2~4.7	3.8	3.5	1.1	0.8	1.5	4.6	0.8	6.9	10.8
正丁烷	1.8	10.2	18.6	2.3~7.7	0.7~2.1	0.7~3.5	2.4	0.4	1.2	1.2	5.8	6.5	2.3	16.5	11.1
正己烷	1.7	10.4	17.1	1.3~9.9	1.3~13	2.2~4.9	3.7	3.2	1.2	1.2	5.8	6.1	2.3	15.7	11.1
甲基环戊烷	1.8	10.5	16.7	1.2~9.5	1.1~13	2.0~4.6	3.4	3.5	1.2	1.1	6.0	6.4	2.3	17.3	11.6
2,4-二甲基戊烷	1.7	10.7	17.0	1.6~9.6	1.4~13	2.3~4.9	3.9	3.4	1.2	1.2	5.4	6.9	2.7	14.2	13.4
苯	1.9	9.8	18.2	1.9~9.8	1.2~14	2.3~4.7	3.5	3.5	1.1	1.2	5.8	6.1	2.3	15.4	11.5
环己烷	1.8	10.4	16.7	1.1~8.9	0.9~13	2.1~4.5	3.3	3.5	1.1	1.3	6.3	7.6	2.7	17.0	13.8

表 D.1 方法精密度指标 (续)

化合物	测定平均值 nmol/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 r $\mu\text{g}/\text{m}^3$			再现性限 R $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高
2-甲基己烷	1.7	10.2	16.2	1.0~9.8	1.3~13	2.7~4.2	4.0	3.4	0.9	1.0	1.4	3.5	1.0	3.5	3.8
1-丁烯	1.8	10.2	18.9	2.0~11	0.6~1.1	0.5~2.1	4.0	0.4	0.7	1.5	5.6	13.5	2.3	15.0	16.5
2,3-二甲基戊烷	1.9	10.6	17.2	5.0~7.6	0.8~13	2.5~9.8	1.3	3.5	3.8	1.3	6.3	8.0	2.7	18.3	14.7
3-甲基己烷	1.8	10.4	17.0	1.0~8.7	1.2~13	2.8~4.3	3.4	3.3	0.8	0.9	1.8	6.3	0.9	6.3	7.6
反-2-丁烯	1.9	10.0	18.9	1.6~7.5	0.9~1.4	1.9~3.6	2.4	0.2	0.8	1.3	6.7	8.0	2.7	19.2	14.7
2,2,4-三甲基戊烷	1.7	10.6	17.2	1.4~9.1	1.2~12	3.3~4.1	3.6	3.2	0.6	1.5	7.1	9.7	3.1	19.3	16.8
庚烷	1.7	10.1	17.3	1.2~9.0	1.0~12	3.5~4.1	4.1	3.2	0.5	1.3	1.3	4.0	1.3	6.3	4.5
顺-2-丁烯	1.8	9.9	18.5	2.9~9.2	0.6~1.8	0.6~2.1	2.8	0.5	0.6	1.3	7.0	8.3	2.6	14.4	14.9
甲基环己烷	1.6	10.7	17.9	1.6~9.2	0.7~12	2.9~4.5	5.2	3.4	0.8	1.5	7.6	9.7	3.1	16.8	13.7
2,3,4-三甲基戊烷	1.7	10.6	17.7	1.4~11	1.0~12	3.7~4.0	4.8	3.3	0.3	1.2	2.8	8.5	2.4	6.1	13.4
甲苯	1.7	9.3	20.1	1.9~10	0.3~3.5	3.6~3.9	4.4	1.3	0.3	1.5	4.1	10.2	3.1	12.2	18.3
2-甲基庚烷	1.6	10.4	18.2	1.6~11	0.6~3.5	3.7~3.9	4.5	1.3	0.2	1.5	4.6	10.2	3.1	13.2	18.8
3-甲基庚烷	1.6	10.4	18.3	1.6~10	0.7~3.9	3.8~3.8	4.4	1.4	0.2	1.5	4.1	9.7	2.5	10.7	18.8
辛烷	1.6	9.8	18.7	1.3~9.5	0.5~3.8	3.5~3.6	3.9	1.4	0.2	1.4	4.3	10.4	2.8	16.6	21.3
乙苯	1.7	8.9	19.3	1.8~10	2.2~4.5	3.4~5.3	4.2	0.9	0.5	2.4	8.0	43.5	4.7	18.5	46.4
间/对二甲苯	1.7	8.7	18.1	4.5~13	1.6~16	1.3~5.0	4.3	4.8	11.5	0.9	3.7	10.2	2.3	16.7	20.0
苯乙烯	1.8	7.8	18.7	1.8~7.2	2.4~5.1	3.5~5.4	2.8	0.8	0.5	1.9	3.8	9.9	3.3	16.6	20.8
邻二甲苯	1.6	8.9	18.8	2.5~13	1.8~4.1	2.9~5.1	5.2	1.1	0.7	1.7	4.6	10.9	3.4	20.6	26.9
壬烷	1.6	9.5	17.5	2.3~9.4	0.8~3.9	2.6~4.7	3.8	1.2	0.8	1.6	4.3	11.8	3.8	18.2	24.1
异丙苯	1.8	8.8	19.3	2.7~8.9	1.7~4.0	2.5~5.2	3.3	0.8	1.0	1.6	4.8	12.3	4.3	18.2	23.0
丙基苯	1.9	8.6	19.8	3.5~10	2.4~4.9	2.7~4.9	3.0	0.7	0.9	1.6	4.8	9.1	3.8	18.8	24.1
间乙基甲苯	1.8	8.5	18.7	3.4~8.1	1.6~7.4	2.2~5.0	2.5	1.8	0.9	1.6	4.8	11.3	3.8	18.2	23.6
对乙基甲苯	1.8	8.4	18.8	3.4~9.4	0.5~7.4	2.3~5.0	2.9	2.2	1.1	1.6	5.4	10.2	3.8	18.2	24.1
均三甲苯	1.8	8.4	18.5	2.6~8.7	1.7~7.8	2.2~4.9	2.8	1.8	1.0	1.6	4.8	11.3	3.8	17.7	23.6
邻乙基甲苯	1.9	8.5	19.0	3.3~9.1	1.4~7.6	2.2~4.9	2.6	1.9	1.1	1.6	4.8	10.2	3.8	18.2	24.1

表 D.1 方法精密度指标（续）

化合物	测定平均值 nmol/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 r $\mu\text{g}/\text{m}^3$			再现性限 R $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高
1, 2, 4-三 甲苯	1.9	8.1	18.1	3.2~8.7	2.0~7.3	2.0~4.9	2.4	1.6	1.1	1.9	5.7	13.3	3.8	19.7	27.9
癸烷	1.8	8.6	19.3	3.1~9.1	0.7~6.8	2.1~4.7	2.8	1.9	1.1	1.6	4.8	10.7	3.8	20.4	23.0
1, 2, 3-三 甲苯	1.9	8.6	18.3	3.3~9.2	2.2~7.7	2.1~5.2	2.7	1.6	1.1	2.4	6.6	32.9	4.2	23.3	41.9
间二乙苯	1.9	8.3	18.1	2.8~11	2.2~9.9	5.1~16	4.1	2.5	3.7	1.8	4.8	12.0	3.6	23.3	28.1
对二乙苯	1.9	8.3	17.7	3.0~9.0	1.3~7.4	2.2~5.0	2.8	1.7	1.2	2.1	5.6	17.4	4.2	26.5	29.3
十一烷	1.9	8.3	20.6	2.5~9.2	1.9~7.0	2.0~4.9	3.0	1.6	1.1	0.3	2.8	6.4	0.3	4.7	4.3
十二烷	2.1	7.7	20.6	2.1~9.5	1.7~8.2	2.0~4.9	3.6	2.0	1.1	0.4	2.5	1.5	0.4	3.6	1.6

方法正确度指标见表D. 2。

表D. 2 方法正确度指标

化合物	加标浓度 nmol/mol	$\bar{P}$ %	S_p^- %	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ %
乙烷	2.0	107	2.0	107±3.9
乙烯	2.0	103	2.3	10.±4.6
乙炔	2.0	88.3	2.9	88.3±5.7
丙烷	2.0	94.4	3.0	94.4±6.0
2-甲基丁烷	2.0	105	6.7	105±13
1-戊烯	2.0	89.0	10	89.0±20
正戊烷	2.0	93.2	9.6	93.2±19
异戊二烯	2.0	93.1	9.7	93.1±19
反-2-戊烯	2.0	90.8	10	90.8±21
顺-2-戊烯	2.0	88.4	11	88.4±21
2,2-二甲基丁烷	2.0	90.0	10	90.0±20
丙烯	2.0	94.9	1.8	94.9±3.6
环戊烷	2.0	95.6	8.6	95.6±17
2,3-二甲基丁烷	2.0	95.4	9.1	95.4±18
异丁烷	2.0	93.0	2.4	93.0±4.9
2-甲基戊烷	2.0	94.3	8.4	94.3±17
1-己烯	2.0	93.6	9.0	93.6±18
3-甲基戊烷	2.0	87.8	10	87.8±20
正丁烷	2.0	92.2	1.8	92.2±3.5
正己烷	2.0	86.3	9.8	86.3±20
甲基环戊烷	2.0	90.2	9.7	90.2±19
2,4-二甲基戊烷	2.0	83.7	9.9	83.7±20
苯	2.0	94.1	11	94.1±22
环己烷	2.0	91.1	9.0	91.1±18
2-甲基己烷	2.0	84.3	9.6	84.3±19
1-丁烯	2.0	91.3	2.7	91.3±5.4
2,3-二甲基戊烷	2.0	95.1	7.8	95.1±16
3-甲基己烷	2.0	87.7	8.7	87.7±17
反-2-丁烯	2.0	94.8	2.2	94.8±4.4
2,2,4-三甲基戊烷	2.0	85.4	9.3	85.4±19
庚烷	2.0	84.7	8.7	84.7±17
顺-2-丁烯	2.0	91.7	2.7	91.7±5.3
甲基环己烷	2.0	81.9	9.6	81.9±19
2,3,4-三甲基戊烷	2.0	83.0	9.1	83.0±18
甲苯	2.0	85.3	10	85.3±20
2-甲基庚烷	2.0	80.9	9.1	80.9±18

表D.2 方法正确度指标（续）

化合物	加标浓度 nmol/mol	$\overline{P}$ %	S_p^- %	$\overline{P} \pm 2S_p^-$ %
3-甲基庚烷	2.0	81.3	8.8	81.3±18
辛烷	2.0	82.4	7.6	82.4±15
乙苯	2.0	86.7	9.0	86.7±18
间/对二甲苯	2.0	83.5	15	83.5±31
苯乙烯	2.0	90.9	7.8	90.9±16
邻二甲苯	2.0	81.2	11	81.2±21
壬烷	2.0	80.2	9.6	80.2±19
异丙苯	2.0	88.8	11	88.8±21
丙基苯	2.0	94.6	12	94.6±25
间乙基甲苯	2.0	90.0	11	90.0±22
对乙基甲苯	2.0	90.2	11	90.2±23
均三甲苯	2.0	90.8	11	90.8±22
邻乙基甲苯	2.0	93.5	11	93.5±23
1,2,4-三甲苯	2.0	93.4	11	93.4±21
癸烷	2.0	92.3	10	92.3±21
1,2,3-三甲苯	2.0	96.1	12	96.1±23
间二乙苯	2.0	95.3	11	95.3±22
对二乙苯	2.0	93.8	10	93.8±21
十一烷	2.0	96.4	9.9	96.4±20
十二烷	2.0	107	8.1	107±16.