

山东省地方标准

DB 37/T 4433—2021

固定污染源废气 挥发性有机物的测定 气袋/真空瓶采样-气相色谱/质谱法

Stationary source emission—Determination of volatile organic compounds—
Bag/vacuum bottle sampling-Gas chromatography/mass spectrometry

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 3

9 分析步骤 4

10 结果计算与表示 6

11 准确度 7

12 质量保证和质量控制 7

13 废物处理 8

附录 A（资料性） 方法检出限和测定下限 1

附录 B（资料性） 定量离子和辅助定性离子 3

附录 C（资料性） 准确度 5

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、山东省淄博生态环境监测中心、山东省潍坊生态环境监测中心、山东师范大学精细化学品清洁生产教育部工程研究中心。

本文件主要起草人：李红莉、姜雪松、邹英杰、石锡峰、潘齐、王桂勋、曹方方、张凤菊、岳太星、王文雷、谷树茂、宋艳艳、李林、王晓蕾。

固定污染源废气 挥发性有机物的测定 气袋/真空瓶采样-气相色谱/质谱法

警示——挥发性有机物属易燃物质，其中部分属有毒物质，标准样品的配制和保存时应注意安全。在采样环境需要防爆时，按有关防爆要求进行采样。

1 范围

本文件规定了测定固定污染源废气中挥发性有机物的气袋/真空瓶采样-气相色谱/质谱法。
本文件适用于固定污染源废气中氯乙烯等42种挥发性有机物的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

固定污染源废气中的挥发性有机物用气袋/真空瓶采集，定量环进样，经气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。通过与标准物质质谱图和保留时间比较定性，内标法定量。

5 干扰与消除

废气中的水分可能会对测定结果产生影响，若样品存在水滴，应对样品进行加热，消除水滴后进样。分析高浓度样品后，可通过系统反吹净化防止残留干扰。

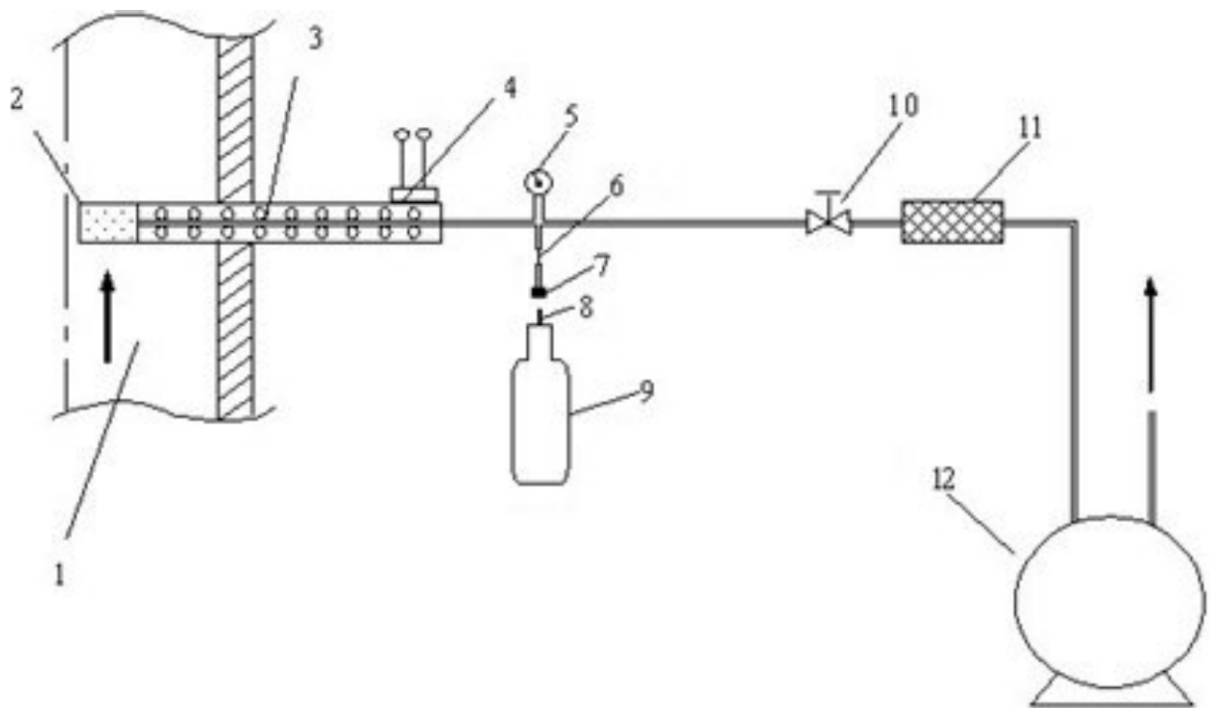
6 试剂与材料

6.1 标准气：浓度为 $10.0 \mu\text{mol/mol}$ 。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa ，可保存 1 年（或参见标气证书的相关说明）。可根据实际工作需要，购买有证标准气体或在有资质单位定制合适的混合标准气体，也可使用静态配气法配制单一组分的标准气体。

- 6.2 标准使用气：使用气体稀释装置（7.13），将标准气（6.1）用高纯氮气（6.4）稀释至所需浓度，可保存 20 d。
- 6.3 内标标准气：组分为：一溴一氯甲烷、1,2-二氟苯、4-溴氟苯、氯苯-d5。浓度为 1.0 μ mol/mol。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，可保存 1 年（或参见标气证书的相关说明）。购买有证标准气体，亦可采用其他物质作为内标物。
- 6.4 高纯氮气：纯度大于等于 99.999 %。
- 6.5 高纯氮气：纯度大于等于 99.999 %或可采用带除烃装置的等效的氮气发生器。
- 6.6 滤膜：玻璃纤维、聚四氟乙烯或等效材质。

7 仪器与设备

- 7.1 烟气采样器：流量范围 0.1 L/min~2.0 L/min，采样管为硬质玻璃或氟树脂材质，应具备加热和保温功能，加热温度大于等于 120 $^{\circ}$ C，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 397 的规定。
- 7.2 气相色谱-质谱联用仪：色谱部分具有电子流量控制器，柱温箱具有程序升温功能，可配备柱温箱冷却装置。质谱部分具有 70 eV 电子轰击离子源，有全扫描/选择离子（SIM）扫描、自动/手动调谐、谱库检索等功能。
- 7.3 色谱柱：石英毛细管色谱柱：60 m(长) $\times$ 0.32 mm(内径) $\times$ 1.8 μ m(膜厚)，固定相为 6 %腈丙基苯基 94 %二甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。
- 7.4 进样装置：具有自动定量取样及自动添加内标的功能，可实现采样气袋和真空瓶样品自动进样，可选择下列装置之一。
- a) 定量环进样装置：样品气和内标气分别通过各自定量环取样，取样体积 1 mL 或其它规格。
 - b) 热脱附定量环进样装置：配置带有电子制冷的气体预浓缩定量环，且应具有除水功能，富集装置的制冷温度不高于-30 $^{\circ}$ C，吸附管的填料为 Carbon Sieve 和 Carbon B 混合填料，或其他等效吸附剂，取样体积 1 mL 或其它规格。
- 7.5 真空瓶：内壁脱活处理的玻璃采样瓶，容积 1 L 等规格。耐压值大于 150 kPa。
- 7.6 真空瓶采样系统：见图 1。



标引序号说明：

- 1——排放管道；
- 2——滤膜；
- 3——Teflon连接管；
- 4——加热采样管；
- 5——真空表；
- 6——限流孔；
- 7, 8——快速接头；
- 9——真空采样瓶；
- 10——阀门；
- 11——活性炭过滤器；
- 12——抽气泵。

图1 真空瓶采样系统示意图

- 7.7 气袋：聚乙二醇（PA）材质或其他等效材质气袋。
- 7.8 气袋采样系统：按 HJ 732 执行。
- 7.9 真空箱：透明或有观察孔，具备足够强度的有机玻璃或不锈钢材质的密封容器，真空箱上盖可开启，盖底四边有密封条。
- 7.10 抽气泵：至少提供 0.1 L/min~1 L/min 流量的隔膜泵或其它类型的泵，抽气能力应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，抽气泵须具有经过防爆安全认证的防爆功能。
- 7.11 样品保存容器：具有避光保温功能的容器。
- 7.12 真空瓶清洗装置：能将采样瓶抽至真空（小于 10 Pa），具有加温、加湿、加压清洗功能。
- 7.13 气体稀释装置：最大稀释倍数可达 1 000 倍，管路均经过惰性化处理。

8 样品

8.1 样品的采集

按照GB/T 16157、HJ/T 397和HJ 732的有关规定进行样品采集。若排气筒烟气温度高于150℃，应采用真空瓶采集样品。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。

采用真空瓶采样，应采至真空表显示为常压状态，并记录真空表读数。

8.2 运输空白样品

取样品采集同批次的一个真空瓶或气袋，在实验室内用氮气注满带到采样现场但不进行样品采集，随样品一同运回实验室，作为运输空白样品。

8.3 样品的保存

采样结束后气袋样品立即放入避光保温的容器（7.11）内保存，直至样品分析前取出。

按HJ 732中的有关规定执行。真空瓶样品应在采样后7 d内分析完成，气袋样品应在采样后8 h内分析完成。气袋样品若在8 h内无法完成分析，应尽快转移至真空瓶内保存。

8.4 实验室空白样品

取样品采集同批次的一个真空瓶或气袋，在实验室内用氮气注满，作为实验室空白样品。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 进样装置参考条件

9.1.1.1 定量环进样装置参考条件

传递线温度：100℃；阀温度：100℃；取样头温度：80℃；内标填充时间：0.40 min；内标延迟时间：0.10 min；样品管线填充时间：0.50 min；进样时间：3 min。

9.1.1.2 热脱附定量环进样装置参考条件

吸附阱温度：-30℃；传递线温度：150℃；进样时间：1.0 min；进样速度：50 mL/min。

9.1.1.3 色谱参考条件

进样口：240℃，恒流模式，柱流速2 mL/min，分流比10:1。

程序升温：初始温度35℃，保持10 min后，分别以5℃/min速度升温至65℃，以2℃/min速度升温至80℃，以5℃/min速度升温至100℃，最后以10℃/min速度升温至210℃，保持2 min。

载气：高纯氦气。

9.1.1.4 质谱参考条件

扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SIM）。各目标化合物的定量和辅助定性离子见附表C。

扫描范围：35 amu～300 amu。

离子化能量：70 eV。

传输线温度：280℃。

离子源温度：230℃。

9.2 校准

9.2.1 仪器性能检查

样品分析前，需检查气相色谱-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 校准用标准气体的制备

将标准气（7.1）钢瓶及高纯氮气（7.5）钢瓶与气体稀释装置（7.13）连接，设定稀释倍数，打开钢瓶阀门调好两种气体的流速，待流速稳定后取预先清洗好并抽成真空的采样瓶连在气体稀释装置（7.13）上，打开进气阀门开始配制。待瓶压达到预设值（一般为150 kPa）后，关闭采样阀门以及钢瓶气阀门。利用稀释仪（7.13）配制校准标准气体，配制浓度按公式（1）计算：

$$\varphi_S = \frac{\varphi'_S \times f_S}{f_D + f_S} \dots\dots\dots (1.)$$

式中：
 φ_S ——校准标准气体配制浓度， μmol/mol；
 φ'_S ——标准气体原始浓度， μmol/mol；
 f_S ——标准气体流量， mL/min；
 f_D ——稀释气体流量， mL/min。

9.2.3 校准曲线建立

配制各个分析物浓度为0.10 μmol/mol、0.25 μmol/mol、0.50 μmol/mol、1.00 μmol/mol、2.00 μmol/mol和5.00 μmol/mol的校准标准气体（此浓度为参考浓度）。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。

采用内标法定量计算。按照公式（2）计算目标物的相对响应因子（RRF），按照公式（3）计算目标物全部标准浓度点的平均相对响应因子（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。

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

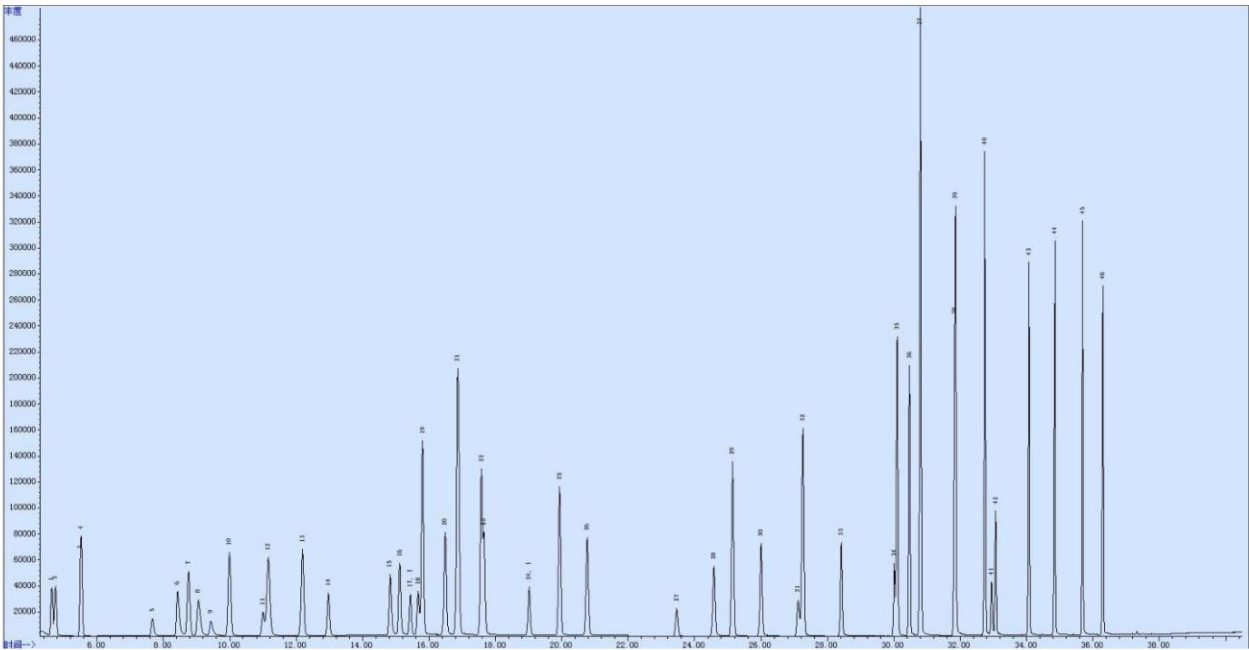
式中：
 $\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子，无量纲；
 RRF_i ——标准系列中第*i*点目标化合物的相对响应因子，无量纲；
n ——标准系列点数。

9.2.4 方法检出限与测定下限

当进样体积为1.0 mL时，方法检出限范围为0.1 mg/m³~0.3 mg/m³，测定下限范围为0.4 mg/m³~1.2 mg/m³。详见附录A。

9.2.5 标准色谱图

目标物参考色谱图如下：



1-氯乙烯；2-1,3-丁二烯；3-环氧乙烷；4-溴甲烷；5-环氧丙烷；6-丙酮；7-溴乙烷；8-异丙醇；9-乙腈；10-二氯甲烷；11-丙烯腈；12-甲基叔丁基醚；13-正己烷；14-乙酸乙烯酯；15-2-丁酮；16-乙酸乙酯；17-溴氯甲烷(内标1)；18-四氢呋喃；19-氯仿；20-环己烷；21-四氯化碳；22-苯；23-1,2-二氯乙烷；24-二氟苯(内标2)；25-三氯乙烯；26-1,2-二氯丙烷；27-环氧氯丙烷；28-4-甲基-2-戊酮；29-甲苯；30-乙酸异丁酯；31-1-戊醇；32-四氯乙烯；33-乙酸正丁酯；34-d5-氯苯(内标3)；35-氯苯；36-乙苯；37-对二甲苯+间二甲苯；38-邻二甲苯；39-苯乙烯；40-异丙苯；41-环己酮；42- 4-溴氯苯(内标4)；43-1,3,5-三甲苯；44-1,2,4-三甲苯；45-1,2,3-三甲苯；46-1,2-二氯苯。

图2 目标物的总离子流色谱图

9.3 样品测定

通过定量环或自动进样器进样，注入到气相色谱（7.2）中，按与标准曲线相同的条件进行测定。

9.4 空白实验

按照9.3相同程序和条件，测定空白样品。

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

样品中目标物质量浓度 ρ （以标准状态下干采气体积计），按照公式（4）进行计算：

$$\rho = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{\varphi_{is}}{\overline{RRF}} \times \frac{M}{22.4} \dots\dots\dots (4.)$$

式中：

ρ ——样品中目标物的浓度，mg/m³；

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，μmol/mol

$\overline{RRF}$ ——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。

10.3 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

方法精密度和正确度数据见附录C。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

每20个样品或每批次（少于20个/批）分析空白样品，测定值应低于方法检出限。

12.2 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 %～140 %之间。

12.3 校准曲线

校准曲线至少需要5个浓度点，目标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绘制标准曲线。

12.4 连续校准

每次样品分析前做一次校准曲线中间浓度点或次高点。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绘制校准曲线。

13 废物处理

实验产生的废弃物应分类收集和保管，按要求安全处理或委托有资质的单位处置。

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	目标化合物	检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
1	氯乙烯	0.1	0.4
2	1,3-丁二烯	0.1	0.4
3	环氧乙烷	0.1	0.4
4	溴甲烷	0.2	0.8
5	环氧丙烷	0.1	0.4
6	丙酮	0.1	0.4
7	溴乙烷	0.2	0.8
8	异丙醇	0.2	0.6
9	乙腈	0.1	0.4
10	二氯甲烷	0.2	0.8
11	丙烯腈	0.1	0.4
12	甲基叔丁基醚	0.2	0.8
13	正己烷	0.2	0.8
14	乙酸乙烯酯	0.2	0.8
15	2-丁酮	0.1	0.4
16	乙酸乙酯	0.2	0.8
17	四氢呋喃	0.2	0.8
18	氯仿	0.3	1.2
19	环己烷	0.2	0.8
20	四氯化碳	0.3	1.2
21	苯	0.2	0.8
22	1,2-二氯乙烷	0.2	0.8
23	三氯乙烯	0.3	1.2
24	1,2-二氯丙烷	0.2	0.8
25	环氧氯丙烷	0.2	0.8
26	4-甲基-2-戊酮	0.2	0.8
27	甲苯	0.2	0.8
28	乙酸异丁酯	0.2	0.8
29	1-戊醇	0.2	0.8
30	四氯乙烯	0.3	1.2
31	乙酸正丁酯	0.2	0.8
32	氯苯	0.2	0.9

表 A.1 方法检出限和测定下限（续）

序号	目标化合物	检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
33	乙苯	0.2	0.8
34	对二甲苯+间二甲苯	0.4	1.6
35	邻二甲苯	0.2	0.8
36	苯乙烯	0.2	0.8
37	异丙苯	0.2	0.8
38	环己酮	0.4	1.6
39	1,3,5-三甲苯	0.2	0.8
40	1,2,4-三甲苯	0.2	0.8
41	1,2,3-三甲苯	0.2	0.8
42	1,2-二氯苯	0.2	0.8

附 录 B
(资料性)
定量离子和辅助定性离子

目标物的定量离子和辅助定性离子见表B.1。

表B.1 目标物的定量离子和辅助定性离子

编号	化合物名称	保留时间 min	定量离子	辅助定性离子 1	辅助定性离子 2
1	氯乙烯	4.274	62	64	
2	1,3-丁二烯	4.378	54	53	39
3	环氧乙烷	5.121	43	42	
4	溴甲烷	5.148	94	96	93
5	环氧丙烷	7.301	58	43	
6	丙酮	8.093	43	58	
7	溴乙烷	8.358	108	110	
8	异丙醇	8.668	45	43	
9	乙腈	9.050	41	40	39
10	二氯甲烷	9.587	49	84	86
11	丙烯腈	10.638	53	52	51
12	甲基叔丁基醚	10.782	73	41	57
13	正己烷	11.856	57	41	43
14	乙酸乙烯酯	12.686	43	42	86
15	2-丁酮	14.899	43	72	57
16	乙酸乙酯	14.899	43	45	61
17	四氢呋喃	15.220	72	41	
18	氯仿	15.591	83	85	47
19	环己烷	16.274	56	84	41
20	四氯化碳	16.657	117	119	121
21	苯	17.368	78	77	
22	1,2-二氯乙烷	17.461	62	64	49
23	三氯乙烯	19.753	130	132	95
24	1,2-二氯丙烷	20.595	63	62	41
25	环氧氯丙烷	23.301	57	49	
26	4-甲基-2-戊酮	24.415	43	58	41
27	甲苯	24.999	91	92	
28	乙酸异丁酯	25.862	43	56	73
29	1-戊醇	26.936	42	55	41
30	四氯乙烯	27.146	166	164	129
31	乙酸正丁酯	28.315	43	56	41
32	氯苯	30.025	112	77	114

表 B.1 目标物的定量离子和辅助定性离子（续）

编号	化合物名称	保留时间 min	定量离子	辅助定性离子 1	辅助定性离子 2
33	乙苯	30.395	91	106	
34	对二甲苯+间二甲苯	30.730	91	106	
35	邻二甲苯	31.753	91	106	
36	苯乙烯	31.800	104	103	78
37	异丙苯	32.675	105	120	77
38	环己酮	32.858	55	98	42
39	1,3,5-三甲苯	34.004	105	120	
40	1,2,4-三甲苯	34.774	105	120	
41	1,2,3-三甲苯	35.614	105	120	
42	1,2-二氯苯	36.22	146	148	111
43	溴氯甲烷（内标 1）	15.254	49	130	128
44	二氟苯（内标 2）	18.864	114	88	63
45	d5-氯苯（内标 3）	29.948	117	82	119
46	4-溴氟苯（内标 4）	33.005	174	95	176

附 录 C
(资料性)
准确度

方法精密度、重复性和再现性见表C.1。

表C.1 方法精密度、重复性和再现性

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 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 r mg/m ³	再现性限 R mg/m ³
		μmol/mol	mg/m ³					
1	氯乙烯	0.250	0.698	0.7	0.4~4.6	2.9	0.05	0.07
		1.00	2.79	2.6	1.8~7.8	4.5	0.32	0.44
		4.00	11.2	11.2	1.3~5.2	2.3	1.1	1.3
2	1,3-丁二烯	0.25	0.603	0.6	0.5~5.1	2.3	0.05	0.06
		1.00	2.41	2.3	1.6~7.8	11	0.55	0.69
		4.00	9.64	10.3	0.9~6.1	5.9	1.2	2.0
3	环氧乙烷	0.250	0.491	0.5	2.3~9.6	2.8	0.06	0.07
		1.00	1.96	1.8	2.6~7.7	3.5	0.22	0.27
		4.00	7.86	7.6	1.1~9.4	1.9	0.95	0.96
4	溴甲烷	0.250	1.06	1.1	0.4~4.6	7.1	0.08	0.24
		1.00	4.24	4.3	0.5~3.5	3.4	0.20	0.44
		4.00	16.9	17.3	0.3~3.0	1.6	0.67	1.00
5	环氧丙烷	0.250	0.652	0.6	1.9~14	7.3	0.13	0.15
		1.00	2.61	2.2	1.2~6.7	7.3	0.33	0.56
		4.00	10.4	9.8	1.0~6.2	4.2	0.93	1.4
6	丙酮	0.250	0.647	0.6	2.5~8.7	16	0.09	0.28
		1.00	2.59	2.3	1.3~5.1	8.2	0.19	0.57
		4.00	10.4	10.0	0.8~2.6	2.9	0.51	0.94
7	溴乙烷	0.250	1.22	1.3	0.4~5.0	6.9	0.09	0.26
		1.00	4.87	4.7	0.6~4.5	2.7	0.32	0.46
		4.00	19.5	19.3	0.6~1.6	0.5	0.60	0.61
8	异丙醇	0.25	0.982	0.9	2.0~7.8	15	0.27	0.35
		1.00	3.93	3.5	0.9~11	7.7	0.49	0.87
		4.00	15.7	15.7	1.3~11	6.8	2.4	3.7
9	乙腈	0.250	0.458	0.4	1.2~25	16	0.20	0.23
		1.00	1.83	1.5	1.6~26	12	0.72	0.77
		4.00	7.32	6.4	0.8~11	12	2.3	2.4
10	二氯甲烷	0.250	0.949	1.0	0.3~4.9	7.7	0.08	0.23
		1.00	3.79	3.8	0.3~4.2	2.7	0.20	0.34
		4.00	15.2	15.1	0.4~2.5	1.6	0.58	0.86

表 C.1 方法精密度、重复性和再现性（续）

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 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 r mg/m ³	再现性限 R mg/m ³
		μmol/mol	mg/m ³					
11	丙烯腈	0.250	0.592	0.6	1.7~3.2	2.8	0.06	0.06
		1.00	2.37	2.0	0.7~7.8	7.4	0.25	0.47
		4.00	9.46	8.8	1.7~3.3	5.7	0.66	1.5
12	甲基叔丁基醚	0.250	0.982	0.9	0.6~4.8	9.4	0.17	0.23
		1.00	3.93	3.6	0.5~7.3	6.3	0.39	0.72
		4.00	15.7	17.2	1.2~8.1	8.0	2.0	4.3
13	正己烷	0.250	0.960	1.0	0.7~3.3	4.0	0.06	0.12
		1.00	3.84	3.2	0.8~3.8	12	0.25	1.1
		4.00	15.4	16.2	1.5~3.1	9.7	1.0	4.8
14	乙酸乙烯酯	0.250	0.960	0.8	2.5~12	10	0.15	0.27
		1.00	3.84	3.3	1.4~11	14	0.44	1.3
		4.00	15.4	15.6	2.0~9.6	4.9	1.9	2.8
15	2-丁酮	0.250	0.804	0.8	1.0~6.4	3.6	0.06	0.10
		1.00	3.21	2.7	0.8~5.3	6.0	0.27	0.52
		4.00	12.9	13.1	1.5~2.0	2.3	0.64	1.0
16	乙酸乙酯	0.250	0.982	0.8	1.2~7.7	9.7	0.11	0.25
		1.00	3.93	3.6	0.8~7.8	5.5	0.41	0.67
		4.00	15.7	17.0	1.2~8.3	5.9	1.8	3.2
17	四氢呋喃	0.250	0.804	0.7	1.3~5.6	15	0.08	0.30
		1.00	3.21	2.7	0.9~7.2	9.5	0.29	0.79
		4.00	12.9	12.7	1.1~8.7	9.7	4.2	4.3
18	氯仿	0.250	1.328	1.3	0.2~5.0	8.2	0.11	0.35
		1.00	5.31	5.4	0.4~4.4	3.2	0.33	0.57
		4.00	21.3	21.3	1.0~1.4	1.2	0.70	0.97
19	环己烷	0.250	0.938	0.8	0.3~4.2	14	0.07	0.31
		1.00	3.75	3.2	0.6~7.3	11	0.33	1.0
		4.00	15.0	15.8	1.0~9.2	8.0	2.0	4.2
20	四氯化碳	0.250	1.72	1.7	0.2~4.6	9.8	0.13	0.53
		1.00	6.88	7.1	0.4~4.6	5.4	0.48	1.2
		4.00	27.5	27.9	0.98~9.2	1.1	3.5	1.3
21	苯	0.250	0.871	0.8	0.18~4.6	4.9	0.52	0.13
		1.00	3.48	3.6	0.5~5.5	1.8	0.32	0.35
		4.00	13.9	15.0	0.5~3.9	5.9	0.96	2.63
22	1,2-二氯乙烷	0.250	1.10	1.1	0.74~6.2	9.5	0.36	0.34
		1.00	4.42	4.9	0.6~6.8	5.6	0.48	0.87
		4.00	17.7	19.2	1.6~4.0	6.2	1.4	3.6

表 C.1 方法精密度、重复性和再现性（续）

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 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 r mg/m ³	再现性限 R mg/m ³
		μmol/mol	mg/m ³					
23	三氯乙烯	0.250	1.46	1.5	0.3~7.8	9.0	0.43	0.44
		1.00	5.85	6.0	0.6~7.2	4.1	0.70	0.93
		4.00	23.4	23.8	0.8~3.8	2.9	1.4	2.3
24	1,2-二氯丙烷	0.250	1.26	1.3	0.6~5.3	10	0.34	0.42
		1.00	5.04	5.2	0.4~6.3	4.4	0.49	0.78
		4.00	20.2	21	0.9~3.3	4.0	1.2	2.6
25	环氧氯丙烷	0.250	1.04	1.1	0.8~12	7.1	0.15	0.26
		1.00	4.15	3.8	1.4~15	12	0.72	1.40
		4.00	16.6	16.0	0.9~5.3	5.0	1.4	2.6
26	4-甲基-2-戊酮	0.250	1.12	1.0	0.9~14	16	0.22	0.46
		1.00	4.46	4.0	1.7~14	11	0.75	1.4
		4.00	17.9	19.5	2.7~10	6.9	2.8	4.5
27	甲苯	0.250	1.03	0.9	0.6~3.8	14	0.06	0.37
		1.00	4.11	4.2	0.6~11	4.1	0.53	0.68
		4.00	16.4	17.3	1.1~7.9	7.1	4.6	4.1
28	乙酸异丁酯	0.250	1.29	1.1	0.9~11	14	0.19	0.44
		1.00	5.18	4.8	1.7~13	14	0.82	2.1
		4.00	20.7	22.6	1.7~9.6	7.9	3.3	5.9
29	1-戊醇	0.250	0.98	0.8	3.2~14	7.5	0.16	0.21
		1.00	3.93	3.6	1.8~16	19	1.5	1.9
		4.00	15.7	16.6	1.9~9.7	9.8	3.0	5.3
30	四氯乙烯	0.250	1.85	2.0	0.4~6.8	9.2	0.23	0.57
		1.00	7.41	7.6	0.6~7.8	7.0	1.0	1.8
		4.00	29.6	31.9	1.1~6.5	7.7	3.4	7.5
31	乙酸正丁酯	0.250	1.29	1.1	3.0~15	6.8	0.26	0.30
		1.00	5.18	4.4	2.4~16	18	0.97	2.4
		4.00	20.7	21.9	1.5~9.4	11	3.5	7.6
32	氯苯	0.250	1.25	1.2	0.4~8.2	6.5	0.15	0.25
		1.00	5.00	4.9	0.4~6.3	2.8	0.57	0.65
		4.00	20.0	20.8	0.3~5.9	4.4	1.7	3.0
33	乙苯	0.250	1.18	1.0	0.3~7.1	11	0.13	0.33
		1.00	4.73	4.6	0.1~9.2	4.4	0.65	0.82
		4.00	18.9	19.7	0.6~9.6	13	4.6	8.1
34	对二甲苯+间二甲苯	0.500	2.37	2.2	0.4~10.3	17	0.57	0.98
		2.00	9.46	9.2	0.3~5.4	4.1	0.63	1.2
		8.00	37.9	38.7	0.6~11	8.6	7.8	12

表 C.1 方法精密度、重复性和再现性（续）

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 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 r mg/m ³	再现性限 R mg/m ³
		μ mol/mol	mg/m ³					
35	邻二甲苯	0.250	1.18	1.1	0.5~5.6	15	0.34	0.45
		1.00	4.73	4.5	0.3~7.8	5.3	0.53	0.82
		4.00	18.9	19.8	0.9~16	11	4.7	7.5
36	苯乙烯	0.250	1.16	1.0	0.8~5.7	14	0.12	0.41
		1.00	4.64	4.5	0.9~8.5	3.5	0.55	0.67
		4.00	18.6	19.9	0.4~10	9.3	2.5	5.8
37	异丙苯	0.250	1.34	1.3	0.7~11	6.0	0.20	0.29
		1.00	5.36	5.5	0.6~6.0	2.8	0.53	0.65
		4.00	21.4	22.7	0.8~13	6.5	3.7	5.3
38	环己酮	0.250	1.09	1.0	4.7~14	14	0.24	0.39
		1.00	4.38	3.5	5.7~16	28	0.96	2.8
		4.00	17.5	19.1	2.3~14	6.1	5.3	5.5
39	1,3,5-三甲苯	0.250	1.34	1.3	0.8~8.0	6.9	0.16	0.29
		1.00	5.36	5.3	0.8~7.1	2.2	0.71	0.73
		4.00	21.4	22.7	0.9~14	5.6	4.2	5.2
40	1,2,4-三甲苯	0.250	1.34	1.2	0.9~10	12	0.19	0.46
		1.00	5.36	5.3	0.8~8.7	3.0	0.73	0.80
		4.00	21.4	23.3	0.9~12	7.3	4.1	6.0
41	1,2,3-三甲苯	0.250	1.34	1.3	0.9~12	12	0.24	0.48
		1.00	5.36	5.4	0.9~7.5	3.4	0.67	0.80
		4.00	21.4	22.6	0.7~17	12	6.3	9.2
42	1,2-二氯苯	0.250	1.64	1.7	0.5~7.8	5.8	0.22	0.34
		1.00	6.54	7.2	0.9~5.2	3.9	0.53	0.93
		4.00	26.2	26.6	0.6~10.0	8.4	3.9	7.7

方法正确度见表C.2。

表C.2 方法正确度

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 mg/m ³	$\bar{P}$ %	S_p^- %	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ %
		μ mol/mol	mg/m ³				
1	氯乙烯	0.250	0.698	0.7	100	2.9	100 ±5.9
		1.00	2.79	2.6	93.2	4.2	93.2 ±8.3
		4.00	11.2	11.2	100	2.5	100 ±5.0
2	1,3-丁二烯	0.25	0.603	0.6	99.5	2.1	99.5 ±4.2
		1.00	2.41	2.3	95.4	7.2	95.4 ±14
		4.00	9.64	10.3	107	6.4	107 ±13
3	环氧乙烷	0.250	0.491	0.5	102	2.1	102 ±4.3
		1.00	1.96	1.8	91.8	3.2	91.8 ±6.4
		4.00	7.86	7.6	96.7	2.3	96.7 ±4.6
4	溴甲烷	0.250	1.06	1.1	104	7.6	104 ±15
		1.00	4.24	4.3	101	3.6	101 ±7.1
		4.00	16.9	17.3	102	1.5	102 ±3.1
5	环氧丙烷	0.250	0.652	0.6	92.0	2.8	92.0 ±5.5
		1.00	2.61	2.2	84.3	2.6	84.3 ±5
		4.00	10.4	9.8	94.2	3.9	94.2 ±7.9
6	丙酮	0.250	0.647	0.6	92.7	7.5	92.7 ±15
		1.00	2.59	2.3	88.8	4.8	88.8 ±10
		4.00	10.4	10	96.2	2.9	96.2 ±5.8
7	溴乙烷	0.250	1.22	1.3	107	7.2	107 ±14
		1.00	4.87	4.7	96.5	2.6	96.5 ±5.2
		4.00	19.5	19.3	99.0	0.5	99.0 ±1.1
8	异丙醇	0.25	0.982	0.9	91.6	8.9	91.6 ±18
		1.00	3.93	3.5	89.1	6.9	89.1 ±14
		4.00	15.7	15.7	100	6.8	100 ±14
9	乙腈	0.250	0.458	0.4	87.3	6.0	87.3 ±12
		1.00	1.83	1.5	82.0	3.8	82.0 ±8
		4.00	7.32	6.4	87.4	5.2	87.4 ±10
10	二氯甲烷	0.250	0.949	1	105	8.0	100 ±16
		1.00	3.79	3.8	100	2.6	100 ±5.3
		4.00	15.2	15.1	99.3	1.7	99.3 ±3.4
11	丙烯腈	0.250	0.592	0.6	101	2.9	101 ±5.8
		1.00	2.37	2	84.4	6.3	84.4 ±13
		4.00	9.46	8.8	93.0	5.3	93.0 ±11

表 C.2 方法正确度（续）

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 mg/m ³	$\overline{P}$ %	S_p^- %	$\overline{P} \pm 2S_p^-$ %
		μ mol/mol	mg/m ³				
12	甲基叔丁基醚	0.250	0.982	0.9	91.6	5.5	91.6 ±11
		1.00	3.93	3.6	91.6	5.6	91.6 ±11
		4.00	15.7	17.2	110	8.9	110 ±18
13	正己烷	0.250	0.960	1.0	102	4.1	102 ±8.3
		1.00	3.84	3.2	82.3	4.6	82.3 ±9.2
		4.00	15.4	16.2	105	5.6	105 ±11
14	乙酸乙烯酯	0.250	0.960	0.8	88.3	7.1	88.3 ±14
		1.00	3.84	3.3	87.0	6.4	87.0 ±13
		4.00	15.4	15.6	101	4.8	101 ±9.6
15	2-丁酮	0.250	0.804	0.8	100	3.6	100 ±7.1
		1.00	3.21	2.7	84.1	5.0	84.1 ±10
		4.00	12.9	13.1	102	2.3	102 ±4.6
16	乙酸乙酯	0.250	0.982	0.8	83.2	5.2	83.2 ±10
		1.00	3.93	3.6	90.8	5.0	90.8 ±10
		4.00	15.7	17.0	108	6.3	108 ±13
17	四氢呋喃	0.250	0.804	0.7	85.6	7.0	85.6 ±14
		1.00	3.21	2.7	84.4	4.6	84.4 ±13
		4.00	12.9	12.7	98.4	12.9	98.4 ±26
18	氯仿	0.250	1.328	1.3	97.6	12.2	97.6 ±28
		1.00	5.31	5.4	102	3.4	102 ±6.9
		4.00	21.3	21.3	100	1.2	100 ±2.5
19	环己烷	0.250	0.938	0.8	84.3	5.0	84.3 ±10
		1.00	3.75	3.2	86.1	6.8	86.1 ±13
		4.00	15.0	15.8	105	7.4	105 ±15
20	四氯化碳	0.250	1.72	1.7	97.1	5.3	97.1 ±11
		1.00	6.88	7.1	103	5.7	103 ±11
		4.00	27.5	27.9	102	1.1	102 ±2.3
21	苯	0.250	0.871	0.8	96.3	4.7	96.3 ±9.4
		1.00	3.48	3.6	104	2.0	104 ±3.9
		4.00	13.9	15.0	108	6.5	108 ±13
22	1,2-二氯乙烷	0.250	1.10	1.1	103	8.4	103 ±17
		1.00	4.42	4.9	110	6.1	110 ±12
		4.00	17.7	19.2	108	6.7	108 ±13
23	三氯乙烯	0.250	1.46	1.5	103	6.7	103 ±13
		1.00	5.85	6.0	102	4.1	102 ±8.2
		4.00	23.4	23.8	102	3.0	102 ±5.9

表 C.2 方法正确度（续）

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 mg/m ³	$\bar{P}$ %	S_p^- %	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ %
		μmol/mol	mg/m ³				
24	1,2-二氯丙烷	0.250	1.26	1.3	103	9.2	103 ± 18
		1.00	5.04	5.2	103	4.4	103 ± 8.7
		4.00	20.2	20.9	104	4.1	104 ± 8.2
25	环氧氯丙烷	0.250	1.04	1.1	106	7.5	106 ± 15
		1.00	4.15	3.8	92.5	6.5	92.5 ± 13
		4.00	16.6	16.0	96.4	4.9	96.4 ± 9.8
26	4-甲基-2-戊酮	0.250	1.12	1.0	84.8	6.0	84.8 ± 12
		1.00	4.46	4.1	90.8	10.3	90.8 ± 21
		4.00	17.9	19.5	109	7.6	109 ± 15
27	甲苯	0.250	1.03	0.9	89.3	5.0	89.3 ± 10
		1.00	4.11	4.2	101	4.3	101 ± 8.6
		4.00	16.4	17.3	106	7.0	106 ± 14
28	乙酸异丁酯	0.250	1.29	1.1	86.0	3.4	86.0 ± 6.8
		1.00	5.18	4.8	92.7	8.7	92.7 ± 17
		4.00	20.7	22.6	109	9.0	109 ± 18
29	1-戊醇	0.250	0.98	0.8	80.6	4.6	80.6 ± 9.2
		1.00	3.93	3.6	92.6	9.6	92.6 ± 19
		4.00	15.7	16.6	106	10.4	106 ± 21
30	四氯乙烯	0.250	1.85	2.0	107	6.9	107 ± 14
		1.00	7.41	7.6	102	7.3	102 ± 15
		4.00	29.6	31.9	108	8.2	108 ± 16
31	乙酸正丁酯	0.250	1.29	1.1	84.5	5.6	84.5 ± 11
		1.00	5.18	4.4	85.7	6.6	85.7 ± 13
		4.00	20.7	21.9	106	9.4	106 ± 19
32	氯苯	0.250	1.25	1.2	93.6	5.9	93.6 ± 12
		1.00	5.00	4.9	98.0	2.7	98.0 ± 5.4
		4.00	20.0	20.8	104	4.5	104 ± 8.9
33	乙苯	0.250	1.18	1.0	86.4	7.2	86.4 ± 14
		1.00	4.73	4.6	96.6	4.2	96.6 ± 8.5
		4.00	18.9	19.7	104	7.6	104 ± 15
34	对二甲苯+间二甲苯	0.500	2.37	2.2	93.7	6.4	93.7 ± 13
		2.00	9.46	9.2	97.6	3.9	97.6 ± 7.7
		8.00	37.9	38.7	102	6.1	102 ± 12
35	邻二甲苯	0.250	1.18	1.1	93.2	8.8	93.2 ± 18
		1.00	4.73	4.5	96.0	5.0	96.0 ± 9.9
		4.00	18.9	19.8	105	8.3	105 ± 17

表 C.2 方法正确度（续）

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 mg/m ³	$\overline{P}$ %	S_p^- %	$\overline{P} \pm 2S_p^-$ %
		μ mol/mol	mg/m ³				
36	苯乙烯	0.250	1.16	1.0	87.9	7.9	87.9 ±16
		1.00	4.64	4.5	97.8	3.5	97.8 ±7.0
		4.00	18.6	19.9	107	9.3	107 ±19
37	异丙苯	0.250	1.34	1.3	99.3	6.0	99.3 ±12
		1.00	5.36	5.5	103	2.9	103 ±5.7
		4.00	21.4	22.7	106	6.9	106 ±14
38	环己酮	0.250	1.09	1.0	87.2	7.1	87.2 ±14
		1.00	4.38	3.5	80.1	3.2	80.1 ±6
		4.00	17.5	19.1	109	6.1	109 ±12
39	1,3,5-三甲苯	0.250	1.34	1.3	97.8	6.6	97.8 ±13
		1.00	5.36	5.3	98.3	2.1	98.3 ±4.2
		4.00	21.4	22.7	106	6.3	106 ±13
40	1,2,4-三甲苯	0.250	1.34	1.3	93.3	8.9	93.6 ±18
		1.00	5.36	5.3	98.3	2.9	98.3 ±5.9
		4.00	21.4	23.3	109	7.8	109 ±16
41	1,2,3-三甲苯	0.250	1.34	1.3	95.5	7.4	95.5 ±15
		1.00	5.36	5.4	100	3.5	100 ±6.9
		4.00	21.4	22.6	106	7.6	106 ±15
42	1,2-二氯苯	0.250	1.64	1.7	103	6.2	103 ±12
		1.00	6.54	7.2	110	4.5	110 ±9.0
		4.00	26.2	26.6	102	4.0	102 ±8.0