

DB21

辽 宁 省 地 方 标 准

DB21/T 3071—2018

环境空气 挥发性有机物的测定 被动采样/热脱附/气相色谱-质谱法

Ambient air-Determination of volatile organic compounds-Diffusion tubes
sampling/Thermal desorption/Gas chromatography mass spectrometry method

DB21

2018 - 12 - 25 发布

2019 - 01 - 25 实施

辽 宁 省 市 场 监 督 管 理 局

发 布

辽 宁 省 生 态 环 境 厅

目 次

前 言	III
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 干扰及消除	4
8 样品	4
9 分析步骤	5
10 结果计算与表示	9
11 精密度和准确度	10
12 质量保证和质量控制	11
13 注意事项	11
附录 A	12
附录 B	13
附录 C	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气中挥发性有机物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中挥发性有机物的被动采样/热脱附/气相色谱-质谱法。

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由辽宁省生态环境厅提出并归口。

本标准主要起草单位：辽宁省环境监测实验中心。

本标准方法验证单位：沈阳市环境监测中心站、大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站、抚顺市环境监测站、辽阳市环境监测中心站和锦州市环境监测中心站。

本标准主要起草人：张峥、胥学鹏、朱广钦、赵丽娟、卢雁、彭跃、付毓、张见昕、徐天赐、杨冬雷、刘雅、关屏。

本标准为首次发布。



环境空气 挥发性有机物的测定

被动采样/热脱附/气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的部分化学药品对人体健康有害，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中挥发性有机物的被动采样/热脱附/气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气中苯、甲苯、氯苯、乙苯、间，对二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯、六氯-1,3-丁二烯共 14 种挥发性有机物的测定。若通过验证，本标准也可适用于其他非极性或弱极性挥发性有机物的测定。

当采样时间为 300 小时时，本标准的检出限为：0.003ng/h~0.006ng/h，测定下限为 0.012ng/h~0.024ng/h。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 167 室内环境空气质量监测技术规范

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 被动扩散

被动扩散是指不使用任何动力，利用气体分子扩散的原理，气体分子从高浓度区域（采样管的开口端）扩散到低浓度区域（采样管的吸附端），吸附在采样管的吸附剂上。

3.2 全程序空白

全程序空白指将空白采样管从实验室带至采样现场，采用与空气样品采集相同的装置，采样时暴露在现场但不经过样品采集，待样品采集结束后，与样品一同带回到实验室，按与样品测定相同的步骤和仪器条件测定，用于检测样品采集到分析全过程是否受到污染。

3.3 运输空白

运输空白指将空白采样管从实验室带至采样现场，不打开采样管管帽，不进行样品采集，带回到实验室后，按与样品测定相同的步骤和仪器条件测定，以反映运输过程中的影响。

3.4 方法空白

方法空白指在实验室将空白采样管代替样品采样管，按与样品测定相同的步骤和仪器条件测定，用于测定分析方法空白。

3.5 仪器空白

仪器空白指在热脱附仪中放入空采样管，按与样品测定相同的仪器条件进行测定，用于测定仪器本身的空白值。

3.6 二级脱附

二级脱附是指吸附管被加热后，有机物从吸附剂上脱附，载气将有机物带入仪器内部的二次吸附管中再次吸附，然后再迅速加热脱附，由载气带入色谱柱中进行分离测定。

4 方法原理

选择合适的吸附剂（Tenax GC 或 Tenax TA）填制被动采样管（或选用厂家生产的商品管），将其暴露于空气中，无需动力，空气中的挥发性有机物通过扩散作用进入管中，吸附在管中的吸附剂上，然后将吸附管放入热脱附仪中迅速加热，待分析的物质从吸附剂上被脱附后，由冷阱二次吸附，再加热冷阱，目标化合物由载气带入气相色谱的毛细柱中，经色谱分离后，用质谱检测。通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间进行定性，外标法或内标法定量。

5 试剂和材料

5.1 标准气体

使用高压罐贮存的标准气体，必须符合国家标准，使用国外的标准气体必须符合 NIST/EPA 认证的标准，并且必须在有效期内使用。标准气体的稀释需要使用动态稀释方法。

5.2 质谱调谐液（BFB）

4-溴氟苯溶液， $\rho=25\text{mg/L}$ ，市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

5.3 甲醇（ CH_3OH ）

农药残留分析纯级。

5.4 挥发性有机物标准储备溶液

$\rho=2000\text{mg/L}$ ，市售有证标准溶液。

5.5 内标标准储备溶液

氟苯、氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4， $\rho=25\text{mg/L}$ ，市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

5.6 载气

高纯氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.7 稀释气

高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.8 吸附剂

使用的吸附剂为 Tenax-TA，粒径为 0.18~0.25mm（60~80 目），或其他等效吸附剂。吸附剂在装管前都应在其最高使用温度下，用惰性气流加热活化处理过夜。为了防止二次污染，吸附剂应在清洁空气中冷却至室温，储存并装管。解吸温度应低于老化温度。

5.9 被动采样管

外径 6.3mm、内径 5mm、长 90mm 内壁抛光的不锈钢管，采样管的采样入口一端有标记。配有聚四氟材质密封垫。采样管可以装填一种或多种吸附剂（5.7），应使吸附剂处于热脱附仪的加热区。根据吸附剂的密度，采样管中可装填 200~1000mg 的吸附剂，管的两端用不锈钢网或玻璃纤维毛堵住。如果在一支采样管中使用多种吸附剂，吸附剂应按吸附能力增加的顺序排列，并用玻璃纤维毛隔开，吸附能力最弱的装填在采样管的采样入口端。自己填充的吸附管松紧程序不一致，进行阻力测试。新装填及使用过的采样管，在采样之前应于 350℃ 通惰性气体（40ml/min）加热老化 30min 以上。由制造商装好的吸附管使用前也需老化处理。

5.10 采样管扩散帽

扩散帽具有防颗粒物、防风速影响的作用，其管径与采样管相同，一端带有金属网，采样时将此扩散帽扣在进气口一端，空气中挥发性物质可以通过金属网进入管内。

5.11 采样管管帽

管帽内侧配有 PTFE 密封环和铜螺帽，采样管运输及保存时用管帽密封。

5.12 防水保护罩

在采样管上安装保护罩防止在采样过程中灰尘和雨滴进入管内，可自行制作。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪

具毛细管分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。

6.2 质谱仪

电子轰击（EI）电离源，一秒内能从 35amu 扫描至 270amu，具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

6.3 热脱附仪

能对吸附管进行二次热脱附，并将脱附气用惰性气体带进入气质联用仪。解吸温度、时间和载气流速可调。冷阱可将脱附样品进行浓缩。

6.4 老化装置

老化装置的最高温度应达到 400℃ 以上，最大载气流量至少能达到 100ml/min，流量可调。

6.5 动态稀释仪

可准确控制标准气体和稀释气体的流速。

6.6 色谱柱

石英毛细管柱，30 m×0.25 mm，1.4 μm 膜厚（6%腈丙基苯基，94%二甲基聚硅氧烷固定液），也可使用其他等效的毛细管柱。

6.7 微量注射器

5.0μl、25.0μl、50.0μl、100μl、250μl 和 500μl。

6.8 一般实验室常用仪器和设备

7 干扰及消除

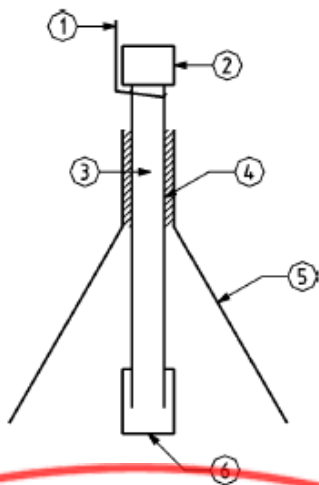
用热脱附/气相色谱-质谱法测定环境空气中挥发性有机物时，环境中常见的挥发性有机物不干扰测定。挥发性有机物分析的主要干扰物来源于实验室，样品的储存和分析应远离存在药品试剂干扰物的实验室房间。

8 样品

8.1 采集与保存

8.1.1 样品采集

按照《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）进行空气样品的采集。安装采样管时应选择适当的支架固定采样管，使其在高度和采样空间开放程度上达到要求。采样点距离建筑物或其它主要障碍物至少 1 米左右以防止局部扰动效应，测量高度要求在 1.5 米到 4 米之间。采样时应避开污染物排放源，采样管采样口应朝下。降雨或融化的雪水都能够阻塞采样面，可以在采样管上安装一个用塑料做的简易雨搭，雨搭的边沿要剪短些，保证不影响空气的自然流通。也可以将采样管放在采样箱里，采样箱的底部留个孔洞使采样口能够露出来。建议暴露时间为 7 天~14 天，挂管时还应记录挂管时间，温度和气压。采样结束时，重复以上记录。



①—线扣 (细绳)， ②—采样管管帽，③—吸附剂，④—采样管，⑤—防水保护罩，⑥—采样管扩散帽

图 1 样品采集示意图

8.1.2 样品保存

采样后将管取下，密封管的两端或将其放入可密封的金属或玻璃管中，管的各部分螺母先用手拧紧，然后再用扳子拧紧 1/4 圈，不要用力过猛以免损坏 PTFE 环。吸附管置于装有活性炭或活性炭硅胶混合物的干燥器内，并将干燥器放在无有机试剂的冰箱中，4℃ 保存，可保存 5d。

8.2 全程序空白样品

每次采集样品，都应至少带一个全程序空白样品。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 热脱附仪参考条件

将被动采样管 (5.8) 安装在热脱附仪 (6.3) 上，加热使挥发性有机物从吸附剂上解吸下来，并被载气带入冷阱，进行预浓缩，载气的方向与采样时的方向相反。然后再以低流速快速解吸，经传输线进入毛细管气相色谱仪。传输线的温度应足够高，以防止待测成分凝结。

表 1 热脱附参考条件

解吸温度	240℃
解吸时间	10min
解吸气流量	40ml/min
冷阱的制冷温度	5℃
冷阱的加热温度	240℃
载气	氦气或高纯氮气
传输线温度	150℃
分流比	样品管和二级冷阱之间以及二级冷阱和进样器之间的分流比应根据空气中的浓度来选择

9.1.2 气相色谱仪参考条件

升温条件：40℃保持 5 min，然后以 6.0 ℃/min 程序升温至 160 ℃，保持 6.0 min，然后以 20 ℃/min 程序升温至 210 ℃，保持 2.0 min；

载气：氦气；

流速：0.9 ml/min；

进样口温度：220 ℃；

进样时间：2 min；

进样方式：分流进样，分流比 30：1

9.1.3 质谱参考条件

扫描方式：全扫描；

扫描范围：35～270amu；

离子化能量：70eV；

离子源温度：200 ℃；

接口温度：250℃；

为提高灵敏度，也可选用选择离子扫描方式进行分析，其特征离子选择参照附录 B。

9.2 仪器性能检查

质谱调谐：首先用全氟三丁胺（FC-43）进行调谐，然后用微量注射器移取 1.0μl BFB 溶液（5.2），直接注入气相色谱仪进行分析，用四级杆质谱得到的 BFB 关键离子丰度应符合表 2 中规定的标准，否则对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。

表2 BFB 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%~40%	174	大于质量 95 的 50%
75	质量 95 的 8%~40%	175	质量 174 的 4%~9%
95	基峰, 100%相对丰度	176	质量 174 的 93%~101%
96	质量数 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%	—	—

9.3 校准

9.3.1 动态稀释仪校准曲线的绘制

使用高压罐储存的标准气体(5.1), 用动态稀释仪稀释至浓度 10nmol/mol, 流量设定 250ml/min, 通入采样管时间分别为 0.5min、1min、2.5min、10.0min、50.0min, 具体标准系列值见表 3。

表3 挥发性有机物标准系列溶液浓度值

单位: ng

序号	目标物名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
1	苯	4.35	8.71	21.76	87.05	435.27
2	甲苯	5.13	10.27	25.67	102.68	513.39
3	氯苯	6.25	12.50	31.25	125.00	625.00
4	乙苯	5.92	11.83	29.58	118.30	591.52
5	间对二甲苯	11.83	23.66	59.15	236.61	1183.04
6	邻二甲苯	5.72	12.63	29.24	119.30	589.52
7	苯乙烯	5.80	11.61	29.02	116.07	580.36
8	1,3,5-三甲苯	6.70	13.39	33.48	133.93	669.64
9	1,2,4-三甲苯	6.70	13.39	33.48	133.93	669.64
10	1,3-二氯苯	8.15	16.29	40.74	162.95	814.73
11	1,4-二氯苯	8.15	16.29	40.74	162.95	814.73
12	1,2-二氯苯	8.15	16.29	40.74	162.95	814.73
13	1,2,4-三氯苯	10.04	20.09	50.22	200.89	1004.46
14	六氯-1,3-丁二烯	12.56	25.11	62.78	251.12	1255.58

9.3.2 液体校准曲线的绘制

用微量注射器分别移取 25.0、50.0、125、250 和 500 μ l 的标准贮备溶液(5.4)至 10ml 容量瓶中, 用甲醇(5.3)定容, 配制目标物浓度分别为 5.00、10.0、25.0、50.0 和 100mg/L 的标准系列。用微量注射器移取 1.0 μ l 标准系列溶液注入热脱附仪中, 按照仪器参考条件, 依次从低浓度到高浓度进行测定, 绘制校准曲线。

如所用热脱附仪没有“液体进样制备标准系列”的功能，可用如下方式制备：将老化好的采样管连接于气相色谱仪填充柱的进样口上，设定进样温度为 50℃，用微量注射器移取 1.0μl 标准系列溶液注射到气相色谱仪进样口，用 100ml/min 的流量通载气 5min，迅速取下采样管，制备成目标化合物含量分别为 5.00、10.0、25.0、50.0 和 100ng 的标准管。

也可直接购买商品化的标准样品管制备校准曲线，或使用市售热解吸管加标装置制备校准曲线。

9.3.3 用最小二乘法绘制校准曲线

用仪器测量系列浓度的挥发性有机物的峰高或峰面积，以各种组分的含量（ng）对应其峰高或峰面积绘制标准曲线，根据目标物的峰面积，由校准曲线得到样品溶液中目标物的浓度。校准曲线的相关系数应大于等于 0.99。

9.3.4 用平均相对响应因子绘制校准曲线

标准系列第 i 点中目标物的相对响应因子（RRF_i），按照公式（1）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i \times m_{IS}}{m_i \times A_{IS}} \quad (1)$$

式中：RRF_i—标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

A_i—标准系列中第 i 点目标物定量离子的响应值；

m_i—标准系列中第 i 点目标物的质量，ng；

A_{IS}—内标物定量离子的响应值；

m_{IS}—内标物质量，ng。

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

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

式中： $\overline{RRF}$ —目标物的平均相对响应因子；

RRF_i—标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

n—标准系列点数。

RRF 的标准偏差（SD），按照公式（3）进行计算：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{n-1}} \quad (3)$$

RRF 的相对标准偏差（RSD），按照公式（4）进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \quad (4)$$

标准系列目标物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）应小于等于 20%。

注 1：当用内标法定量时，应在标准系列管及样品管中添加内标，推荐内标物为氟苯、氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4，内标浓度为 25mg/L，添加量为 1.0μl。

注 2：若标准系列中某个目标物相对响应因子（RRF）的相对标准偏差（RSD）大于 20%，则此目标物需用最小二乘法校准曲线进行校准。

9.3.5 标准色谱图

目标物参考色谱图见图 2。

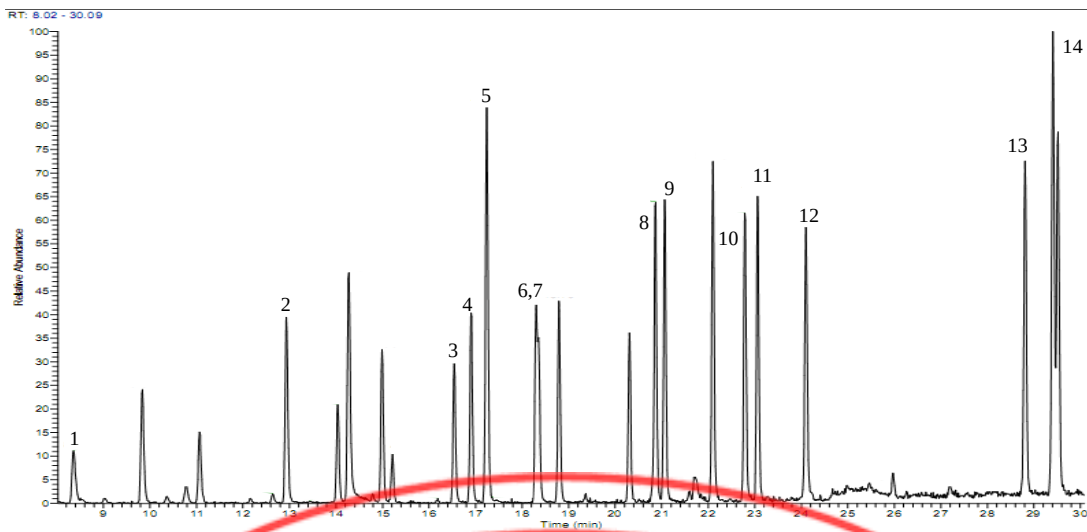


图 2 14 种挥发性有机物标准色谱图

组分出峰顺序：1—苯、2—甲苯、3—氯苯、4—乙苯、5—间对二甲苯、6—邻二甲苯、7—苯乙烯、8—1,3,5-三甲苯、9—1,2,4-三甲苯、10—1,3-二氯苯、11—1,4-二氯苯、12—1,2-二氯苯、13—1,2,4-三氯苯、14—六氯丁二烯。

9.4 测定

9.4.1 样品的测定

将采完样的采样管加上密封垫后，置于热脱附仪进样器的样品盘中，设置热脱附仪和气质联机分析条件，启动仪器，以保留时间和质谱图进行定性分析、以峰高或峰面积进行定量分析。要求标准质谱图的相对离子丰度高于 10% 以上所有离子在样品质谱图要存在，标准和样品谱图之间上述特定离子的相对强度要在 20% 之内。

9.4.2 空白试验

按与样品测定相同步骤分析全程序空白、运输空白、方法空白样品。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

根据标准色谱图各组分的质谱图和保留时间确定待测样品中的组分数目及组分名称。

10.2 定量分析

根据目标物第一特征离子的响应值进行计算。当样品中目标物的第一特征离子有干扰时，可以使用第二特征离子定量，具体见附录 B。

10.2.1 吸附管中目标物质量的计算

10.2.1.1 外标法

当采用最小二乘法绘制校准曲线时，样品中目标物质量 m (ng) 通过相应的校准曲线计算。

10.2.1.2 内标法

当采用平均相对响应因子进行校准时，样品中目标物的质量 m (ng) 按照公式 (5) 进行计算。

$$m = \frac{A_x \times m_{IS}}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \quad (5)$$

式中：

m —试样中目标物的质量，ng；

A_x —目标物定量离子的响应值；

A_{IS} —与目标物相对应内标定量离子的响应值；

m_{IS} —内标物的质量，ng；

$\overline{RRF}$ —目标物的平均相对响应因子。

10.2.3 环境空气中待测目标物的浓度，按照公式 (6) 进行计算。

$$\rho = \frac{m}{t} \quad (6)$$

式中： ρ —环境空气中目标物的质量浓度，ng/h；

m —样品中目标物的质量，ng；

t —采样时间，h；

10.3 结果表示

测定结果保留至小数点后 3 位。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对加标量相当于 0.040ng/h、0.100ng/h、0.400ng/h 的环境空气加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 1.4%~9.6%，1.3%~9.7%，1.2%~5.3%；实验室间相对标准偏差范围分别为 2.8%~9.2%，1.3%~11.0%，1.7%~5.9%；重复性限分别为 0.003~0.010ng/h，0.004~0.036ng/h，0.014~0.056ng/h；再现性限范围分别为 0.004~0.015ng/h，0.006~0.056ng/h，0.019~0.086ng/h。

11.2 准确度

6 家实验室分别对加标量相当于 0.040ng/h、0.100ng/h、0.400ng/h 的环境空气加标样品进行了测定，

加标回收率分别为 91.7%~102%、84.7%~101%。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品采集

采样管应避免安装在树木和灌木丛附近以减少小昆虫飞入管中。每个采样管都有自己的标记,但是不能使用含有溶剂的涂料、记号笔或粘条进行标记。

12.2 干扰消除

高浓度样品与低浓度样品交替分析会造成干扰,当分析一个高浓度样品后应分析一个空白样品以防止交叉污染。

12.3 定性分析的保留时间窗口要求

以样品的保留时间和标样的保留时间相比来定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标样的实际保留时间变化为基准。每间隔 20 个样品或 1 个批次(此批次小于 20 个样品)必须进行标准气体校准,以便重新校正保留时间及窗口。标准溶液得到的响应值与初次校准的响应值相对标准偏差应在 10%以内。

12.4 空白样品

每批样品要带一个全程序空白、一个运输空白,实验室需分析方法空白、仪器空白。空白值不宜高于各待测物检出限的三倍。

12.5 空白加标和基体加标

每分析一批(≤ 20 个)样品必须有一个空白加标,组分回收率在 80%~120%之间;每分析一批(20 个)样品必须有一个基体加标样品,组分回收率在 70%~130%之间。

13 注意事项

13.1 采样管中残留的挥发性有机物对测定的干扰较大,严格执行老化和保存程序能使此干扰降到最低。

13.2 由于各实验室热脱附仪、气质联机和色谱柱不同,建议在每次分析前,对解吸温度、解吸时间、冷阱温度、传输线温度进样口温度等条件进行确认。

附录 A

(规范性附录)

目标化合物的检出限和测定下限

当采样时间为 300 小时时，14 种目标物的方法检出限和测定下限，见附表 A.1。

附表 A.1 目标化合物的测定下限

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	检出限 (ng/h)	测定下限 (ng/h)
1	苯	benzene	0.003	0.012
2	甲苯	toluene	0.003	0.012
3	氯苯	chlorobenzene	0.003	0.012
4	乙苯	ethylbenzene	0.004	0.016
5	间, 对二甲苯	m,p-xylene	0.006	0.024
6	邻二甲苯	o-xylene	0.003	0.012
7	苯乙烯	styrene	0.003	0.012
8	1,3,5-三甲苯	1,3,5-trimethylbenzene	0.003	0.012
9	1,2,4-三甲苯	1,2,4-trimethylbenzene	0.004	0.016
10	1,3-二氯苯	m-dichlorobenzene	0.005	0.020
11	1,4-二氯苯	p-dichlorobenzene	0.004	0.013
12	1,2-二氯苯	o-dichlorobenzene	0.005	0.020
13	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	0.005	0.020
14	六氯-1,3-丁二烯	hexachloro-1,3-butadiene	0.006	0.024

附录 B

(资料性附录)

目标化合物的测定参考信息

14 种目标物的出峰顺序、分子量、定量离子和辅助离子信息，见附表 B.1。

附表 B.1 目标化合物的测定参考信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	分子量	CAS NO.	定量离子	辅助离子
1	苯	benzene	78	71-43-2	78	77,50
2	甲苯	toluene	92	108-88-3	91	92,65
3	氯苯	chlorobenzene	112	108-90-7	112	77,114
4	乙苯	ethylbenzene	106	100-41-4	91	106,51
5	间, 对二甲苯	m,p-xylene	106	108-38-3/ 106-42-3	91	106,105
6	邻二甲苯	o-xylene	106	95-47-6	91	106,105
7	苯乙烯	styrene	104	100-42-5	104	103,78
8	1,3,5-三甲苯	1,3,5-trimethylbenzene	120	108-67-8	105	120,119
9	1,2,4-三甲苯	1,2,4-trimethylbenzene	120	95-63-6	105	120,119
10	1,3-二氯苯	m-dichlorobenzene	146	541-73-1	146	148,111
11	1,4-二氯苯	p-dichlorobenzene	146	106-46-7	146	148,111
12	1,2-二氯苯	o-dichlorobenzene	146	95-50-1	146	148,111
13	1,2,4-三氯苯	1,2,4-trichlorobenzene	180	120-82-1	180	182,184
14	六氯-1,3-丁二烯	hexachloro-1,3-butadiene	258	87-68-3	225	223,227

附录 C

(资料性附录)

精密度和准确度

列表 C.1 中给出了方法的重复性、再现性和加标回收率等精密度和准确度指标。

附表 C.1 精密度和准确度

序号	化合物中文名称	加标量 (ng/h)	总均值 (ng/h)	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 (ng/h)	再现性限 R (ng/h)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	苯	0.030	0.031	1.6~4.0	2.8	0.003	0.004	—
		0.070	0.071	1.6~2.8	2.3	0.004	0.006	100±3.36
		0.290	0.287	1.3~2.1	1.7	0.014	0.019	98.9±3.56
2	甲苯	0.035	0.039	1.4~7.0	4.6	0.007	0.008	—
		0.100	0.095	1.0~3.2	1.3	0.005	0.006	98.8±13.7
		0.340	0.333	1.2~2.0	2.0	0.014	0.023	89.7±6.97
3	氯苯	0.040	0.040	4.4~5.9	3.5	0.006	0.007	—
		0.100	0.106	1.7~6.4	7.6	0.016	0.027	98.8±2.08
		0.400	0.402	3.0~4.6	2.6	0.043	0.052	95.9±2.43
4	乙苯	0.040	0.046	5.3~9.6	9.2	0.010	0.015	—
		0.100	0.100	1.3~3.1	6.9	0.006	0.020	93.5±1.90
		0.400	0.372	1.4~2.2	4.2	0.019	0.047	100±2.33
5	间, 对二甲苯	0.040	0.082	1.4~2.6	3.5	0.005	0.009	—
		0.100	0.206	4.7~7.7	7.7	0.036	0.056	102±1.50
		0.400	0.811	2.2~2.7	3.0	0.056	0.086	97.1±1.52
6	邻二甲苯	0.040	0.040	3.7~5.0	5.2	0.005	0.008	—
		0.100	0.105	8.5~9.7	11	0.027	0.040	98.1±1.64
		0.400	0.396	1.4~4.6	4.9	0.039	0.065	99.0±1.84
7	苯乙烯	0.040	0.041	3.9~4.9	5.0	0.005	0.007	—
		0.100	0.104	6.3~8.2	10	0.021	0.035	94.5±3.04
		0.400	0.402	3.7~4.6	5.8	0.046	0.078	92.7±2.86
8	1, 3, 5-三甲苯	0.040	0.040	3.6~4.7	5.2	0.005	0.007	—
		0.100	0.102	3.9~5.5	8.6	0.013	0.027	92.7±3.92
		0.400	0.395	3.4~4.1	5.0	0.043	0.068	92.0±4.80
9	1, 2, 4-三甲苯	0.040	0.041	4.0~6.1	5.3	0.006	0.008	—
		0.100	0.104	5.3~8.8	7.3	0.021	0.029	95.7±2.20
		0.400	0.405	2.7~5.3	5.1	0.050	0.074	93.6±1.74

序号	化合物中文名称	加标量 (ng/h)	总均值 (ng/h)	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 (ng/h)	再现性限 R (ng/h)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
10	1,3-二氯苯	0.040	0.041	6.2~7.1	4.3	0.008	0.009	—
		0.100	0.101	2.5~8.1	8.7	0.018	0.030	92.0±1.36
		0.400	0.398	2.3~4.4	5.9	0.041	0.076	90.8±1.35
11	1,4-二氯苯	0.040	0.040	3.7~4.6	4.5	0.005	0.007	—
		0.100	0.108	5.0~8.6	8.4	0.020	0.031	93.0±2.46
		0.400	0.402	2.1~3.0	4.2	0.028	0.054	89.1±1.71
12	1,2-二氯苯	0.040	0.041	2.8~3.9	5.2	0.004	0.007	—
		0.100	0.106	6.1~8.9	9.6	0.023	0.036	92.3±1.89
		0.400	0.401	4.2~5.0	5.0	0.054	0.075	89.4±2.10
13	1,2,4-三氯苯	0.040	0.041	3.2~4.2	5.8	0.004	0.008	—
		0.100	0.102	3.3~5.0	8.2	0.013	0.026	93.6±3.01
		0.400	0.405	3.8~4.1	4.7	0.046	0.068	84.7±2.86
14	六氯-1,3-丁二烯	0.040	0.040	3.9~4.9	7.4	0.005	0.009	—
		0.100	0.102	5.4~8.1	9.9	0.020	0.034	91.7±3.18
		0.400	0.409	3.9~5.1	5.2	0.053	0.077	90.5±1.68