

《固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物的
测定 气相色谱-质谱法(征求意见稿)》

编制说明



《固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物
的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二三年七月

目 录

1 项目背景.....	3
1.1 任务来源.....	3
1.2 工作过程.....	3
2 标准制订的必要性分析.....	4
2.1 含氧挥发性有机物的危害性.....	4
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	7
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2 国内相关分析方法研究.....	9
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制订的基本原则.....	9
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	10
4.3 标准制订的技术路线.....	10
5 方法研究报告.....	11
5.1 方法研究的目标.....	11
5.2 适用范围.....	11
5.3 目标污染物的确定.....	12
5.4 规范性引用文件.....	14
5.5 术语和定义.....	14
5.6 方法原理.....	15
5.7 干扰和消除.....	15
5.8 试剂和材料.....	16
5.9 仪器和设备.....	16
5.10 仪器参考条件.....	22
5.11 样品.....	22
5.12 分析步骤.....	25
5.13 结果计算与表示.....	27
5.14 准确度.....	29
5.15 质量保证和质量控制.....	29
5.16 废物处理.....	30
5.17 注意事项.....	30
6 实际样品监测与方法比对.....	30
6.1 实际样品监测.....	30
6.2 方法比对.....	30
7 方法验证.....	31
7.1 方法验证方案.....	31
7.2 方法验证过程.....	32
7.3 方法验证报告.....	39
8 与开题报告的差异说明.....	40
附件1.....	41

《固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021年8月，四川省成都生态环境监测中心站、中国测试技术研究院化学研究所、中华环保联合会VOCs污染防治专业委员会提交了《固定污染源废气含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》立项申请表，经专家评审，2021年9月此项团体标准获得批准立项，项目信息在全国团体标准信息平台网站（<http://www.ttbz.org.cn>）予以公示。

《固定污染源废气 含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》标准编制组成员单位依托自身在挥发性有机物环境监测方面及气体标准物质研制方面的技术优势，在主编单位共同参与支持的基础上，同时面向社会广泛征集、严格筛选部分其他参编单位后确定的。四川省成都生态环境监测中心站和中国测试技术研究院化学研究所是本标准的技术负责单位，并承担总体编写任务，中华环保联合会负责标准的过程管理，其他参编单位有北京牡丹联友环保科技股份有限公司、北京国环汇智环境科技有限公司、浙江省生态环境科学设计研究院、常州磐诺仪器有限公司、青岛明华电子仪器有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、中冶检测认证有限公司、华电智控（北京）技术有限公司、上海市环境科学研究院、浙江福立分析仪器股份有限公司等企事业单位。

1.2 工作过程

2021年9月，《固定污染源废气 含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》获得批准立项，并在全国团体标准信息平台网站公示。

2021年10月-12月，研究设计课题实施方案，并开始文献资料调研。确定指南技术路线和主要内容。

2022年1月19日，中华环保联合会VOCs污染防治专业委员会组织召开了《固定污染源废气 含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》团体标准编制组成立暨第一次工作会议，主编单位作了开题汇报。针对标准的技术路线和核心内容，征集参编单位的意见，并对反馈信息进行分析总结，明确标准的定位和需要解决的核心问题。

2022年2月-9月，完成标准文本初稿和编制说明的编写。

2022年10月-2023年3月，开展标准验证试验。

2023年4月，中华环保联合会VOCs污染防治专业委员会组织召开了《固定污染源废气 含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法（初稿）》专家审查会，并形成了专家意见。

2023年4月，完成《固定污染源废气 含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》，并面向社会第一轮公开征求意见。

2023年4月-7月，完成第一轮征求意见稿汇总处理，并根据专家意见进行了补充实验，完善标准文本和编制说明，包括将原标准名《固定污染源废气 含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》修改为《固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》，丁烯醛、1,4-二氧六环、2-己酮、乙酸正丁酯和环戊酮因保存效果较差，从适用的目标物中删除，形成送审稿。

2 标准制订的必要性分析

2.1 含氧挥发性有机物的危害性

2.1.1 健康危害

含氧挥发性有机物（Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs）是挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）中重要的一类，主要由醛酮类化合物、醇类化合物、醚类化合物、低分子有机酸以及有机酯等化合物组成。OVOCs的排放广泛存在于燃煤和天然气等燃烧产物、建筑和装饰材料、家具、家用电器、皮革、橡胶、胶粘剂等生产企业废气中，是二次有机气溶胶生成的重要前体物，在环境中扩散迅速，不易阻挡，容易通过呼吸进入人的体内，直接对人员健康造成损害。

OVOCs主要通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体而产生危害，对人体具有致畸、致突变和致癌等作用。OVOCs具有光化学活性，引发光化学烟雾，由此影响人的呼吸道功能，引发胸闷、恶心、疲乏等症状，同时也会对植物系统造成损伤。OVOCs对人体健康的影响主要表现在：（1）刺激性及毒性：OVOCs超过一定浓度时，通过对人体粘膜刺激及其它系统毒性导致病态，如刺激人的刺激眼粘膜、鼻粘膜、皮肤和呼吸道等，使皮肤过敏、咽痛与乏力；OVOCs很容易通过血液-大脑的屏障，损害中枢神经；OVOCs伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统。（2）致癌性、致畸作用和生殖系统毒性及基因毒性，如OVOCs中的醛酮类化合物对生物具有较强毒性，醛类被吸入人体一定量后可致癌、致畸，酮类组分则对人体表面有强烈刺激性，严重情况下可致眩晕和昏迷等症状，环氧乙烷是中枢神经抑制剂、刺激剂

和原浆毒物，是1类致癌物。当人体内的OVOCs达到一定浓度时，会引起头痛、恶心、呕吐、身体乏力等症状，严重时甚至引发全身抽搐、昏迷，损害肝脏、肾脏、大脑和神经系统，造成记忆力减退等严重后果，对人体健康的伤害非常大。

2.1.2 环境危害

OVOCs是光化学反应过程的中间产物，是大气臭氧（O₃）和二次有机气溶胶（SOA）的关键前体物。它们在大气化学过程中起着非常重要的作用，OVOCs具有较高的反应活性，能够参与大气光化学反应，生成臭氧、PAN等挥发性含氧有机物。研究表明，大气中的OVOCs在阳光和热的作用下参与氧化氮反应形成臭氧，导致空气质量变差，是夏季光化学烟雾、城市灰霾的主要贡献者，VOC-NO_x的光化学反应使得大气对流层的臭氧浓度增加，增强温室效应。乙醛、丙酮和乙醇等含氧有机物会通过光解等作用形成活性自由基，在大气光化学反应中起到重要作用，是对流层氧化性的重要来源，相较于烷烃、烯炔烃和芳香烃等碳氢类组分，OVOCs具有生命期短、来源及形成过程复杂和含量低、难以准确量化等特点。OVOCs的大气化学活性较高，贡献了大气中总·OH反应活性的40%，丙烯醛和乙酸乙酯对二次污染形成的贡献较大，在制定大气二次污染管控策略时应优先考虑。

含氧挥发性有机物浓度水平在环境大气中变化范围很大，典型物种（如甲醛）的环境浓度可高达几十个ppb，戊醛、己醛等高碳醛酮类物质的环境浓度则低于0.1ppb，一般仪器的检测限很难达到。含氧有机物来源广泛，可直接来源于汽车尾气、工业排放以及天然植被排放，也是光化学反应的二次污染物。在受人为排放影响的地区OVOCs的组成以甲醛、乙醛、丙酮等醛酮类物质为主。OVOCs作为VOCs的一类子集，是光化学反应的中间产物并具有很高的反应活性，是许多活性自由基的直接来源，对整个低对流层大气的氧化潜势存在着重要影响。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2017年，原环保部等六部委联合印发了《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》，方案中将VOCs描述为参与大气光化学反应的有机化合物，包括了OVOCs，它们是形成O₃和PM_{2.5}的重要前体物。目前，我国暂无专门针对OVOCs污染防治政策和排放限值标准。涉及OVOCs的监管要求及排放限值等贯穿于挥发性有机污染物的防治政策当中。我国对VOCs的管理控制实施较晚，2010年国务院办公厅转发了《环境保护部等部门关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》，首次提出将挥发性有机物（VOCs）列为大气污染联防联控的重点污染物之一。后续出台了多个针对VOCs污染防治相关文件，部分VOCs相关法律法规及政策要求如表2-1所示。

表2-1 我国VOCs相关法律法规及政策要求

时间	法律法规	政策要求
2010年5月	《环境保护部等部门关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量指导意见的通知》	首次提出将挥发性有机物（VOCs）列为大气污染联防联控的重点污染物之一
2012年9月	《重点区域大气污染防治“十二五”规划》	首次明确提出要控制挥发性有机污染物
2014年7月	《大气污染防治行动计划实施情况考核办法（实行）实施细则》	明确了全国大气VOCs控制的进度，VOCs监测工作也正式开启
2015年8月	修订通过新《中华人民共和国大气污染防治法》	首次将VOCs纳入监管范围
2016年12月	《国务院关于印发“十三五”生态环境保护规划的通知》	文件中明确要求，要严格控制重点地区重点行业VOCs排放
2017年9月	《关于印发<“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案>的通知》	细化“十三五”VOCs管控的主要目标、控制要求、主要任务、保障措施。
2018年6月	《国务院关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知》	通知为“十三五”的中后期VOCs污染防治工作提供了顶层设计
2019年6月	《关于印发<重点行业挥发性有机物综合治理方案>的通知》	明确重点行业VOCs治理的工作内容
2020年6月	《2020年挥发性有机物治理攻坚方案》	要求“加快完善环境空气VOCs监测网

随着我国经济的增长，化工行业发展迅速，近年来在生产、运输和储存过程中VOCs所导致污染事故时有发生，严重地影响当地的人民生活、社会稳定和经济发展。但我国的VOCs污染控制标准规范体系仍不完善，工业污染源的治理未得到有效监管。针对VOCs的排放管理需求，我国陆续出台了系列相关行业的VOCs排放标准。但是针对OVOCs的分析方法相对缺失，如环氧乙烷、环氧丙烷、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯等物质有排放标准，但没有相应的分析方法标准；乙酸甲酯、异丁醇、乙酸正丙酯、2-丙醇等物质对环境和健康危害大，但目前既无排放标准也无分

析方法标准。一方面由于该OVOCs类化合物种类繁多，类型多种多样；另一方面OVOCs的气体标准物质存在缺失。2015年，国家发布了《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 734-2014）的检测方法，第一次以挥发性有机物为整体概念来规范其采样、分析和质量控制内容。HJ 734标准中涵盖了一部分的OVOCs，但是无法覆盖环境监测中的一些热点化合物如乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯等化合物。

我国对VOCs的监测起步较国外晚，监测标准和手段仍不完善，OVOCs的情况尤为明显。目前为止还没有一套成熟的体系可以确认为能够准确分析大气中包括醛、酮、醇及某些醚类物质在内的OVOCs。OVOCs在大气中的环境浓度变化范围大，其反应活性高，许多物种的寿命极短，这些特点对其分析测量方法提出了非常严格的要求：采样及分析过程须要避免目标分析物的降解或化学反应转化。20世纪70年代以来，色谱技术与化学衍生法相结合为测量环境大气中的羰基类物质铺开了道路，为降低测量的检测限，气相色谱技术被引入OVOCs的测量中。目前测量OVOCs的方法中，以NDPH-HPLC为主的衍生化分析方法虽然在过去的20年里广泛流行，但是衍生化固有的高背景、采样时间长等缺陷难以避免，使其在实际监测过程中频现问题。近年来发展起来的针对大气光化学过程在线测量技术包括在线GC-FID/MS及PTR-MS技术彻底摒弃了繁琐冗长的化学衍生化过程，检测限和时间分辨率都大大改善，测量的物种还扩展到一些醇类和酯类物质，但在线测量技术在样品采集地点的选择等方面有很大的局限性。相对环境空气，废气的监测难度更大，迄今还没有一种测量方法可确认为能较全面准确的测量废气中OVOCs。因此，针对废气中OVOCs制订分析方法标准，对保障人体健康和生态系统安全具有重要意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

美国针对VOCs制定有新污染源排放标准（NSPS, New source performance standards），针对有毒有害空气污染物（HAPs, hazardous air pollutants）制定国家排放标准（NESHAP, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants）。

针对VOCs有组织排放，美国融合了技术要求与排放控制标准，充分考虑了最佳可行技术（MACT）的原则，用Method 18和Method 25A/B，利用气相色谱法，采用FID（氢离子火焰检测器）、ECD（电子俘获检测器）、ELCD（电导检测器）、氦离子化等检测器检测总的气态有机物（如TOC），采用“以碳加和”的方

式，以体积分数ppm表示TOC，要求总HAPs削减98%或者通过收集后经过密闭系统进入处理装置（火炬除外）排放口有机HAPs（或TOC） $\leq 20 \times 10^{-6}$ 。

美国建立了三类有关VOCs的标准：①1970年美国颁布的《清洁空气法案》（Clean Air Act, CAA）授权制定的《新污染源排放标准》（NSPS）。②1970年颁布的CAA授权制定的《国家有害大气污染物排放标准》（NESHAP）。在CAA之后的两次修订中，美国环保署（Environmental Protection Agency, EPA）于1990年提出NESHAP应根据《有害大气污染物》名录中包含的物质制定。③1990年CAA修订后要求对消费品及产品中VOCs类物质制定的排放标准。

美国《新污染源排放标准》（NSPS），EPA针对排放VOCs的各行业均制定了VOCs排放限值或操作标准，主要涉及汽车和轻型卡车表面涂层、金属家具的表面涂层、合成有机化学品制造业等18个行业或排放源。现阶段，美国针对HAPs排放源制定了共138个《国家有害大气污染物排放标准》（NESHAP）。

美国VOCs产品排放标准方面，EPA对气溶胶涂料行业、建筑涂料行业、消费品行业及汽车补漆行业制定排放标准，气溶胶涂料行业以计算的限值限制，其他行业均以VOCs含量进行产品管控。

在固定污染源中VOCs的现场分析方法方面，美国EPA的方法有Conditional Test Method 028、Method 18和Method 25A。Conditional Test Method 028方法适用于36种挥发性有机物的在线GC-MS分析，采用污染源采样器直接与气相色谱-质谱联用仪相连，现场实时采集固定污染源的挥发性有机物样品，经过气相色谱分离，质谱定性，内标法定量分析。该方法所规定的设备需带有质量控制系统，可以通过内标和替代物对整个分析进行质量控制。同时，该质量控制系统必须具有“对仪器连续分析进行定期校准”的功能。

Method 18采用气相色谱分析固定污染源中挥发性有机物，检测器可采用FID、PID、ECD等。该方法没有规定具体目标化合物组分，只要回收率、准确度等指标满足方法规定的挥发性有机物都可以采用该方法。该方法在废气排放现场直接使用便携式气相色谱仪或者在线气相色谱仪，通过污染源采样器直接采集污染源排放的废气，现场进行定性定量分析。该方法需要配备现场校准和质量控制装置，进行现场质量控制，保证方法结果的准确性。除此之外，该方法还分别介绍了采用气袋、吸附管、样品定量环等样品采集方式采集样品后运输至实验室通过气相色谱仪进行定性定量分析的方法。与之相类似的，在固定污染源中挥发性有机物的在线分析方面，美国Method 25A采用氢火焰离子化检测器（FID）在线分析污染源中的总烃。

2010年，欧盟颁布了IED（工业排放指令，DIRECTIVE 2010/75/EU），将1999年颁布的《关于生产活动和装置中VOCs溶剂控制指令》（1999/13/EC）收录

在附录中并加以更新，规定了20种有机溶剂在特定使用装置和活动中的VOCs排放限值，包括有组织排放、无组织排放和总量排放。欧盟规定了不同生产规模下涂料、油墨及粘合剂的VOCs排放标准，并出台一系列VOCs监测的技术指导文件，针对VOCs采用BSAEN 12619/13526 使用氢离子火焰检测器监测TOC。

欧盟制定工业排放指令（European Union,2010/75/EU），应用最佳可行技术（Best Available Techniques, BAT）最大限度减少各类工业源污染，除IED外，欧盟还建立了1999/13/EC、2004/42/EC、1994/63/EC、2009/126/EC、2016/2284/EC等指令，以达到VOCs减排目的。

3.2 国内相关分析方法研究

国内已经颁布了一些相关特征物质测定的分析标准方法或技术书籍，其中与OVOCs相关的分析方法如表3-1。

表3-1 OVOCs的主要分析标准方法

标准号	标准名称	定量检测范围
HJ 759-2023	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	67种VOCs（其中包括丙烯醛、丙酮、异丙醇等12种OVOCs）
HJ 1154-2020	环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法	16种醛酮类化合物
GB/T 15516-1995	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	甲醛
HJ 734-2014	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	24种VOCs（其中包括丙酮、异丙醇、乙酸乙酯等13种OVOCs）
HJ/T 33-1999	固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法	甲醇
GBZ/T160.63-2007	工作场所空气中饱和脂肪族脂类化合物的测定方法	乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯
GBZ/T 160.56-2004	工作场所空气有毒物质测定 脂环酮和芳香族酮类化合物	环己酮
HJ 1153-2020	固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法	12种醛酮类化合物
HJ/T 400-2007	车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法	醛酮类：固相吸附/高效液相色谱法
/	气相色谱法《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）国家环保总局（2007年）	乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 满足生态环境部发布的《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）的要求；

(2) 符合《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）和《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）的规定；

(3) 参照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的原则；

(4) 参考国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制（修）订的基本原则包括：方法的检出限和测定范围满足相关环境标准和环保工作的要求；方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求；标准制订参考我国的相关研究成果，兼顾我国现有监测机构的监测能力和实际情况；方法标准内容完整，表述准确，编写规范，易于理解，便于实施。适合我国国情，具有科学性、普遍适用性和可操作性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于固定污染源废气中乙醛等22种OVOCs的气相色谱-质谱法测定。

本标准的主要内容包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、准确度、质量保证和质量控制、废物处理、注意事项等。

4.3 标准制订的技术路线

本标准制订过程中，在参考国内外文献资料基础上，通过实验确定方法检出限、测定下限、精密度和正确度等方法特性指标，完善质量保证和质量控制内容，并进行方法验证，保证方法的科学性、规范性和可操作性。本标准的制订技术路线见图4-1。

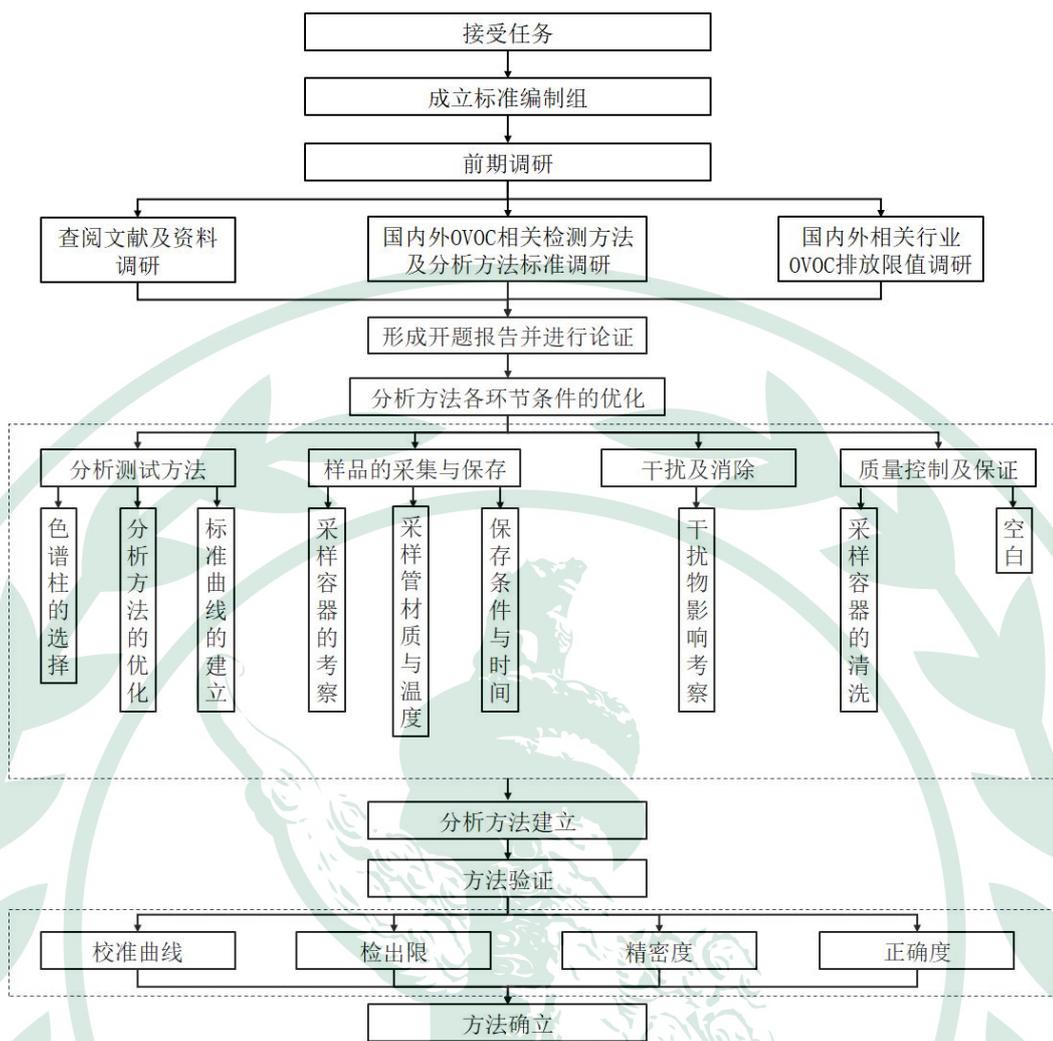


图 4-1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本方法研究的目标是制订测定固定污染源废气中乙醛等22种OVOCs的气相色谱-质谱法。

标准制订过程中，严格按照技术路线开展研究，达到了既定的目标。为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限。

为了能够获得准确、可靠的监测数据，标准制订过程中加强质控技术研究，明确了质量保证和质量控制要求，规定了注意事项等。

5.2 适用范围

本文件规定了测定固定污染源废气中乙醛等22种OVOCs的气相色谱-质谱法。根据方法验证统计结果，取样体积为1.0 mL时，目标化合物的方法检出限为0.5 mg/m³~5.0 mg/m³，测定下限为2.0 mg/m³~20.0 mg/m³。详见表5-1。

表5-1 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	乙醛	0.9	3.6
2	甲醇	5.0	20.0
3	环氧乙烷	0.7	2.8
4	环氧丙烷	2.4	9.6
5	丙烯醛	0.5	2.0
6	丙醛	0.9	3.6
7	丙酮	0.6	2.4
8	2-丙醇	0.5	2.0
9	乙酸甲酯	0.7	2.8
10	甲基叔丁基醚	1.1	4.4
11	乙酸乙烯酯	1.0	4.0
12	2-丁酮	0.7	2.8
13	乙酸乙酯	0.9	3.6
14	丙烯酸甲酯	0.8	3.2
15	四氢呋喃	1.2	4.8
16	异丁醇	2.3	9.2
17	正丁醇	3.5	14.0
18	3-戊酮	0.8	3.2
19	甲基丙烯酸甲酯	0.9	3.6
20	乙酸正丙酯	1.0	4.0
21	4-甲基-2-戊酮	1.0	4.0
22	乙酸异丁酯	1.4	5.6

5.3 目标污染物的确定

我国对VOCs污染源的控制管理最近几年才刚刚起步。2010年以前，我国颁布涉及VOCs污染防治的行业法规仅包括《炼焦炉大气污染物排放标准》(GB16171-1996)、《储油库大气污染物排放标准》(GB 20950-2007)、《汽油运输大气污染物排放标准》(GB 20951-2007)以及《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB 21902-2008)，同时还有部分针对室内装饰用涂料和胶黏剂的有害物质含量限值标准中也给出了总VOCs的控制要求。2010年之后，石化、橡胶、合成树脂等典型VOCs排放行业纷纷出台排放标准，以及炼焦等行业排放标准的修订，VOCs相关排放标准体系逐渐丰富。表5-2为我国大气污染物排放标准汇总表。

表5-2 我国涉及VOCs的大气污染物排放标准汇总表

标准号	标准名称	标准号	标准名称
GB 16297-1996	大气污染物综合排放标准	GB 16171-2012	炼焦化学工业污染物排放标准
GB 20952-2007	加油站大气污染物排放标准	GB 15581-2016	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准
GB 20951-2007	汽油运输大气污染物排放标准	GB 37822—2019	挥发性有机物无组织排放控制标准（无）
GB 20950-2007	储油库大气污染物排放标准	GBZ 2.1-2019	工作场所有害因素职业接触限值第1部分：化学有害因素
GB 21902-2008	合成革与人造革工业污染物排放标准	GB 30981-2020	工业防护涂料中有害物质限量
GB 28665-2012	轧钢工业大气污染物排放标准	DB 12/524-2014	北京市大气污染物综合排放标准
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准	DB 31/933-2015	上海市大气污染物综合排放标准
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	DB 11/501-2007	天津市工业企业挥发性有机物排放控制标准
GB 37823-2019	制药工业大气污染物排放标准	DB 44/27-2001	广东省大气污染物排放标准
GB 37824-2019	涂料、油墨及胶黏剂工业大气污染物排放标准	DB 50/418-2016	重庆市大气污染物综合排放标准
GB 27632-2011	橡胶制品工业污染物排放标准	DB 37/ 2801	山东省挥发性有机物排放标准
GB 25465-2010	铝工业污染物排放标准	DB 51/2377-2017	四川省固定污染源大气挥发性有机物排放标准

甲醇、乙酸乙酯等物质，虽已有标准分析方法，但标准制订时间久远，如甲醇的标准方法《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》（HJ/T 33-1999）颁布于1999年，乙酸乙酯依据《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）国家环保总局（2007年）中气相色谱法，标准太老，已不能有效满足现行实际工作需要。乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯等物质有排放标准，但没有相应的分析标准方法；乙酸甲酯、异丁醇、乙酸正丙酯、2-丙醇等物质对环境和健康危害很大，但目前既无排放标准也无分析标准方法。

依据表5-3排放标准中控制污染物及其限值，再结合本标准方法原理的适用性整理汇总，筛选出22种OVOCs。

表5-3 监测目标污染物汇总表

序号	化合物	限值 (mg/m ³)	排放标准
----	-----	-------------------------	------

1	丙酮	100	GB 31571-2015
2	2-丁酮	100	GB 31571-2015
3	乙醛	50	GB 31571-2015 GB 31572-2015
4	丙烯醛	3	GB 31571-2015
5	丙醛	/	/
6	乙酸乙酯	60	DB51/2377-2017
7	乙酸乙烯酯	20	GB 31571-2015
8	甲基丙烯酸甲酯	100	GB 31571-2015
9	四氢呋喃	100	GB 31571-2015
10	甲基叔丁基醚 (MTBE)	/	/
11	3-戊酮	/	/
12	环氧乙烷	0.5	GB 31571-2015
13	环氧丙烷	1	GB 31571-2015
14	甲醇	50	GB 31571-2015
15	丙烯酸甲酯	50	GB 31572-2015
16	乙酸甲酯	/	/
17	正丁醇	60	DB51/2377-2017
18	异丁醇	/	/
19	4-甲基-2-戊酮	/	/
20	乙酸异丁酯	/	/
21	乙酸正丙酯	/	/
22	2-丙醇	/	/

5.4 规范性引用文件

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/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

制订依据:

依据标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，在规范性引用文件中列明。

5.5 术语和定义

列出了含氧挥发性有机物 Oxygenated volatile organic compounds的术语和定义。

OVOCs是挥发性有机化合物中重要的一类，主要由低分子醛类、酮类、脂类、醇类、醚类及有机酸等化合物组成。

制订依据：

依据 HJ 168 的规定，“术语和定义”是标准的可选要素。

为便于本标准的阅读和使用，结合本标准内容，增加“术语和定义”要素。

5.6 方法原理

用气袋采集固定污染源废气中OVOCs，样品通过气体进样阀直接进样，经气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。根据组分的相对保留时间、辅助定性离子和定量离子间的丰度比与标准样品对比来定性，外标法定量。

制订依据：

国内已经制订了一些相关特征物质与挥发性有机物测定的检测分析方法，例如 HJ/T 32-1999《固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法》、HJ/T 34-1999《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》、HJ/T 35-1999《固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法》、HJ/T 37-1999《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》、HJ/T 38-2017《固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法》、HJ/T 39-1999《固定污染源排气中氯苯类的测定 气相色谱法》、HJ 734—2014《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附 / 气相色谱-质谱法》、HJ 732-2014《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》、HJ 1006-2018《固定污染源废气 挥发性卤代氢测定 气袋采样-气相色谱法》。

综上挥发性有机物的分析方法及采样方法，确定了本标准的分析方法，本标准拟使用气袋采样，通过气体进样阀直接进样，GC/MS分析。该方法最大的优点是操作简单，不涉及富集、衍生等处理过程，影响因素较少，且具有GC/MS分离能力强、定性准确等优点。

5.7 干扰和消除

不做特别规定。

制订依据：

相对环境空气，废气成分一般较为复杂。除了氧气、氮气外，废气中常见的物质包括二氧化硫、二氧化碳、氮氧化物等，因此编制组对二氧化硫等物质对目标物

的干扰进行了考察。采用本标准的方法对二氧化硫、二氧化碳、氮氧化物的标准气体（浓度20~100 $\mu\text{mol/mol}$ ）进行分析。结果表明，在TIC色谱图中，未见上述物质的峰，它们不干扰目标物的测定。

其余存在干扰可能性的主要是其他的VOCs物质，但VOCs物质众多，而且不同固定污染源产生的特征VOCs差异显著，难以将其全部考察。因此，本章节不做特别规定，需利用质谱的碎片离子辅助定性，提升定性准确度，见5.13.1。

5.8 试剂和材料

标准气体：浓度为 50 $\mu\text{mol/mol}$ （乙醛100 $\mu\text{mol/mol}$ ，甲醇400 $\mu\text{mol/mol}$ ），高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa，可保存1年。也可根据实际工作需要，使用其他浓度的有证标准气体，参考有证标准气体的相关说明保存。

标准使用气：使用气体稀释装置，用高纯氮气将标准气稀释至需要的浓度，可直接动态进样，也可将标准使用气注入聚氟乙烯（PVF）气袋中，按样品测定步骤尽快分析。

对溴氟苯标准气：浓度为 1 $\mu\text{mol/mol}$ ，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa，可保存1年（或参见标准气证书的相关说明）。

载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

标准气体稀释气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

制订依据：

标准气体的要求参考《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）。

5.9 仪器和设备

采样管：有加热功能，内壁宜为聚四氟乙烯（PTFE）材质；如不分析甲醇，也可采用不锈钢材质。

真空采样箱：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，高低四周边有密封条。

气相色谱-质谱联用仪：气相部分具有电子流量控制器，柱温箱具有程序升温功能。质谱部分具有70 eV电子轰击（EI）离子源，具有全扫描（Scan）、选择离子扫描（SIM）、自动/手动调谐、谱库检索等功能。

毛细管色谱柱：石英毛细管色谱柱，60 m \times 250 μm \times 1.4 μm （6%腈丙苯基+94%二甲基聚硅氧烷固定液），或其他等效毛细管色谱柱。

采样容器：容积至少为1 L的聚氟乙烯（PVF）材质气袋，带有惰性材质的密封阀或密封垫。

气体稀释装置：稀释倍数至少可达到100倍，内部管路使用惰性化材质，不得吸附目标物或析出干扰物质。

连接管：PTFE管线或其他等效惰性化管线，不得吸附目标物或析出干扰物质。

一般实验室常用仪器和设备。

制订依据：

色谱柱的选择：

项目立项之初，考察的目标物为34种，包括后续考察发现不适用的丁烯醛、1,4-二氧六环等。因目标物极性范围跨度较大，标准为将所有组分尽可能的分离，分别选取4根VOCs专用色谱柱作为考察对象。4根色谱柱分别为Rtx-VRX、Rtx-Volatiles（二苯基/二聚硅氧烷）、Rtx-VMS和DB-624（6%腈丙苯基+94%二甲基聚硅氧烷固定液），色谱图如图5-1至图5-4所示。

由图可知，Rtx-VRX和Rtx-Volatiles在第10分钟处无法实现化合物的有效分离，色谱峰重叠较为严重，Rtx-VMS在第18分钟时3个化合物重叠未能分开。相对而言，DB-624分离效果较好。此外，DB-624相对其它三种色谱柱，使用最广泛，货源充足。因此，最终选择以6%腈丙苯基+94%二甲基聚硅氧烷为固定液的色谱柱。

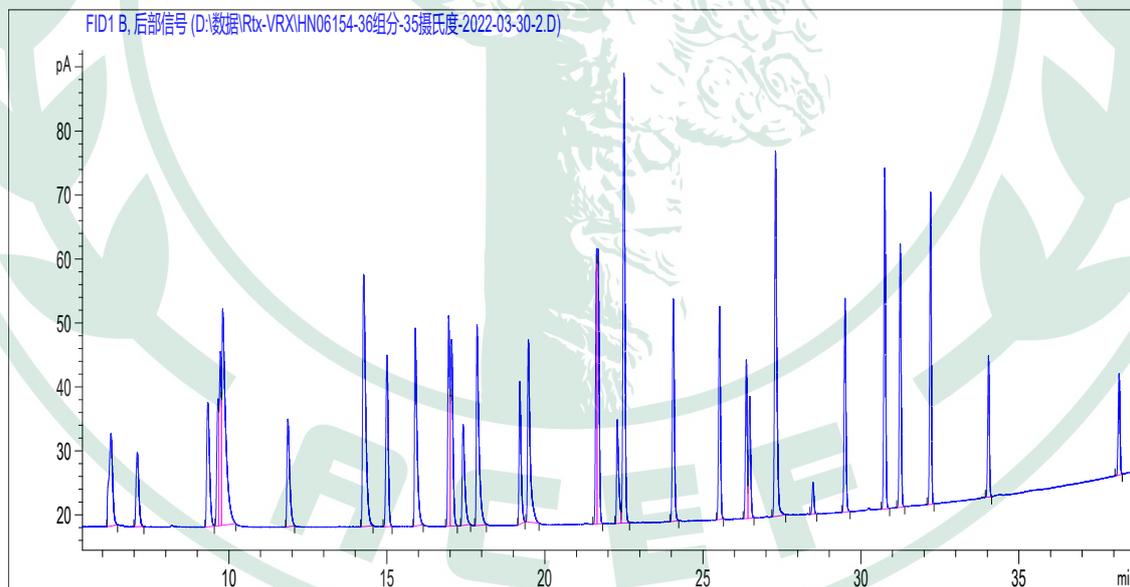


图5-1 Rtx-VRX色谱柱色谱图

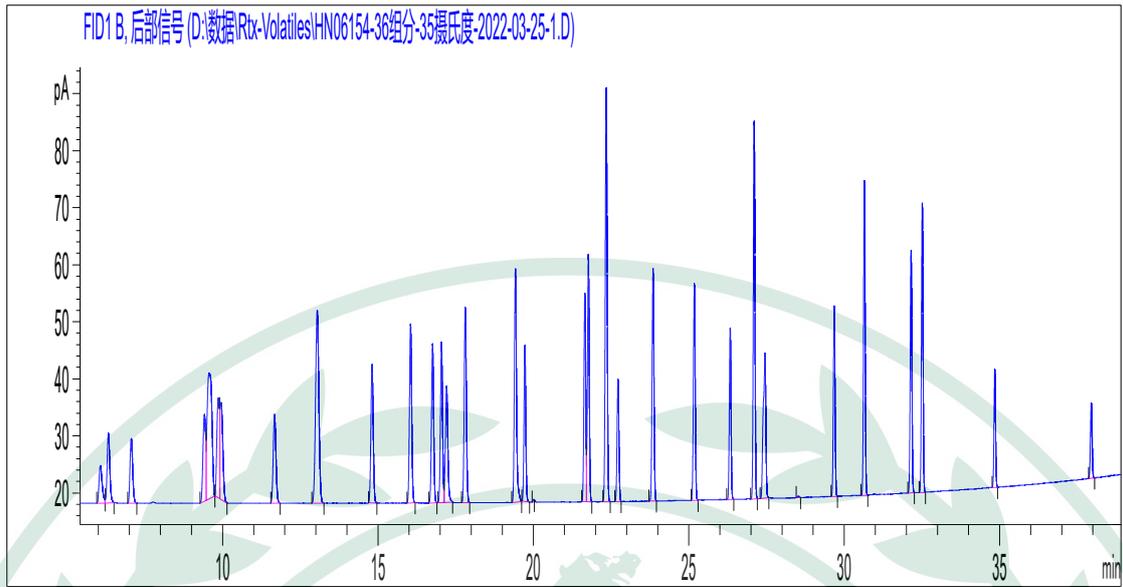


图5-2 Rtx-Volatiles色谱柱色谱图

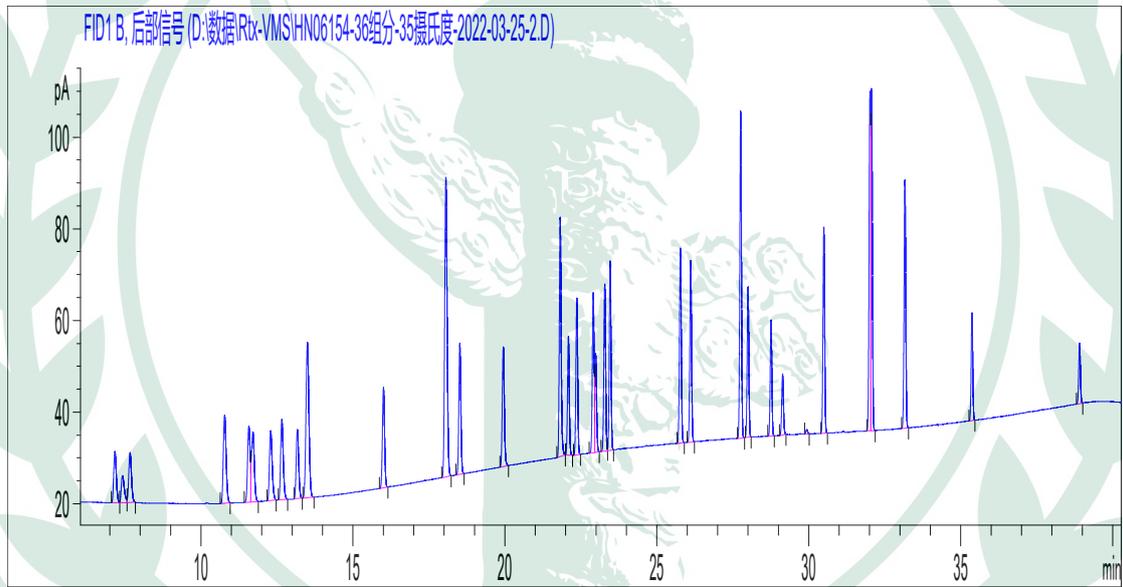


图5-3 Rtx-VMS色谱柱色谱图

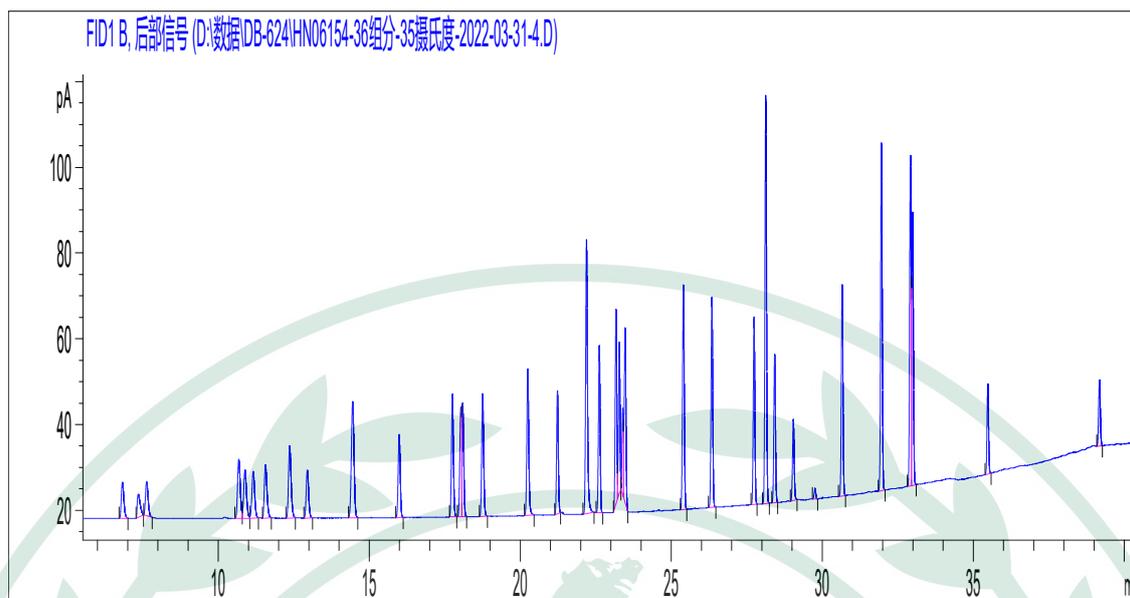


图5-4 DB-624色谱柱色谱图

采样材质与温度

采样管最常见的材质为不锈钢，因此本标准考察了不锈钢采样管的效果。此外，聚四氟乙烯（PTFE）在环境监测采样中十分常见的材质，它具有优秀的化学惰性，因此本标准也考察了PTFE采样管。

一般而言，目标物浓度越低，吸附效果越明显。因此，本标准采用1.2 $\mu\text{mol/mol}$ （乙醛2.4 $\mu\text{mol/mol}$ ，甲醇6 $\mu\text{mol/mol}$ ，脱烃空气稀释气，四川中测标物公司）和10 $\mu\text{mol/mol}$ 混合标气（乙醛20 $\mu\text{mol/mol}$ ，甲醇50 $\mu\text{mol/mol}$ ，脱烃空气稀释气，四川中测标物公司）进行考察。上述标气浓度下文不再重复备注。

当存在吸附现象时，目标物与材料接触面积越大，吸附率一般越高。因此，当管线内径相同的情况下，长度越短，吸附率越低。将标气瓶通过尽量短（0.3 m）的PTFE管与GC/MS进样口相连，连续3次，每次进样时间约20 s，流速约0.5 L/min（高流速可能会使吸附现象不明显，因此采用了实际监测中可能会采用到的较低的流速）。以此结果作为基准。

将两种采样管（不锈钢和PTFE，均为1.5 m，可控温，青岛众瑞公司）的入口端连接标气瓶，出口端连接GC/MS进样口。在常温（约20℃）和120℃下，分别进样，连续2次，每次进样时间约10 s，流速约0.5 L/min。

计算公式如下所示：

$$\eta_i = \frac{\overline{A_{ix}}}{\overline{A_{is}}} \times 100\% \quad \text{①}$$

η_i ——目标物 i 的回收率，%；

$\overline{A_{ix}}$ ——考察条件下，目标物 i 的平均峰面积；

$\overline{A_{is}}$ ——基准样品目标物 i 的平均峰面积。

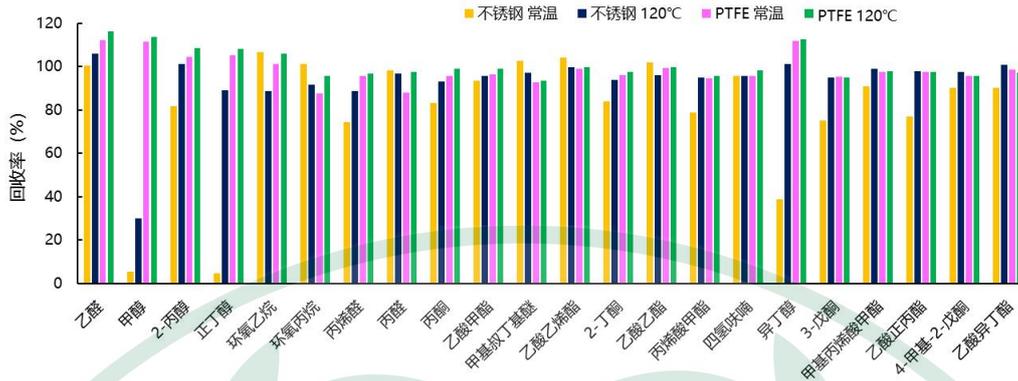


图5-5 不同采样管及温度采集1.2 μmol/mol目标物的回收率 (n=2~3)

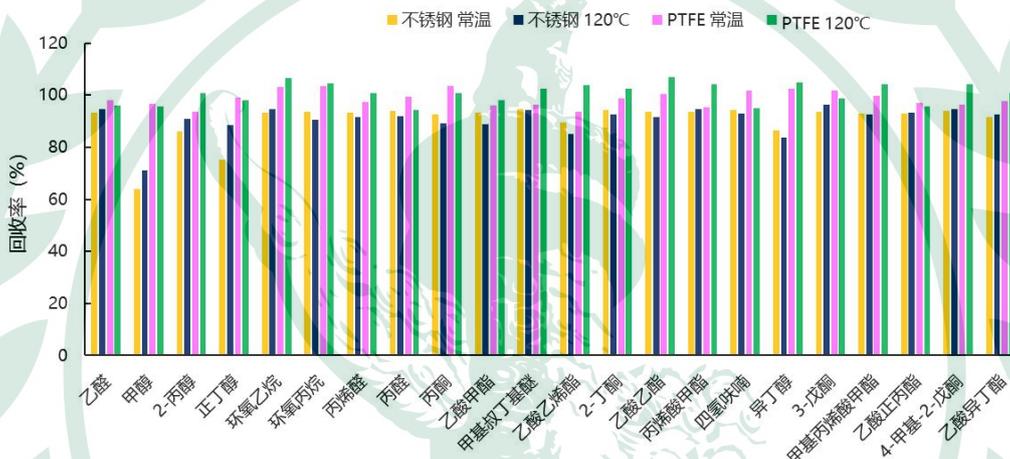


图5-6 不同采样管及温度10 μmol/mol目标物的回收率 (n=2~3)

结果如图5-5和图5-6所示：（1）其它条件相同情况下，大部分目标物浓度越低，吸附现象越明显。（2）不锈钢采样管在常温下采样，回收率较差；采集1.2 μmol/mol目标物，当其温度控制到120℃时，除甲醇和丁烯醛的回收率分别为30%和73%，其余目标物回收率较理想。（3）PTFE采样管，在常温及120℃下，均有较为理想的回收率。

考虑到实际样品中会有更高浓度的目标物，特别是高沸点物质，当采样管温度较低时，它们可能会冷凝。因此，采样管均宜控温至120℃。由于许多监测机构有可控温的不锈钢材质采样管，因此不锈钢采样管不宜禁用，而是限定使用。

综上所述，本标准规定：采样管控温至120℃，管线材质推荐使用PTFE，如采用不锈钢管线，不宜分析甲醇。

采样容器的选择：

（1）容器初步筛选

废气样品的容器，不宜采用真空采样罐（内壁硅烷化处理），因为其内部涂层易被废气的强碱性物质等破坏，一般采用气袋、注射器、真空玻璃瓶等。

根据HJ 732以及文献资料，选择聚氟乙烯PVF气袋（简称PVF气袋，1L规格，大连海得公司）、共聚偏氟乙烯气袋（简称S-PVDF气袋，1L规格，RESTEK公司）、聚乙烯醇复合物气袋（1L规格，卡佛环境公司）、玻璃注射器（100 mL规格，上海中鸽公司）、真空玻璃瓶（2L规格，四川晟实公司）作为意向容器，以相对简单的方式进行考察，初步筛选出可能适用的容器。

将10 $\mu\text{mol/mol}$ 标气作为样品，气瓶出口由0.3 m的PTFE管与GC/MS进样口相连。连续3次，每次进样时间约20 s，流速在0.5 L/min以内。以此结果平均值作为基准。将10 $\mu\text{mol/mol}$ 混合标气装入上述容器中，在30 min内常温下完成进样，每种容器选择两个，每个进样一次。

参考公式①计算回收率，结果见下图。

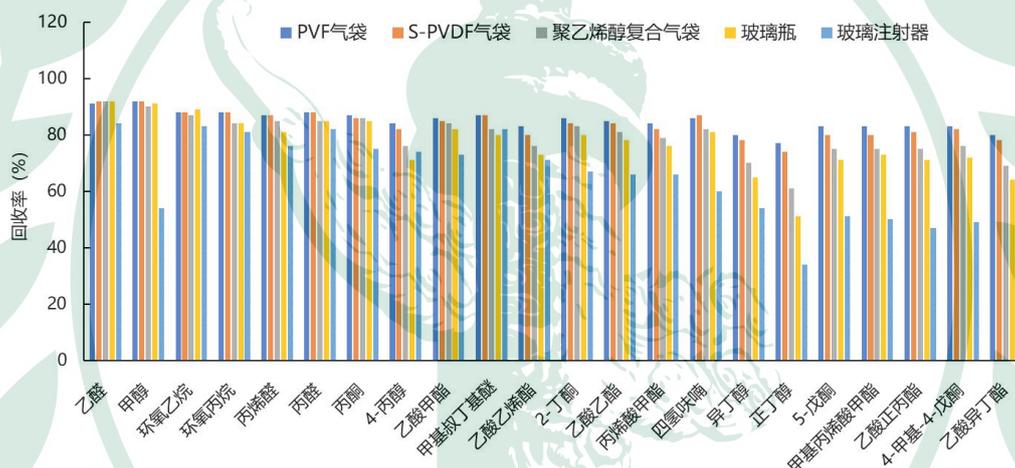


图5-7 不同采样容器30 min内保存效果图 (n=3)

由图5-7可知，PVF是相对较好的气袋材质；与气袋相比，玻璃材质的容器结果较差，特别是玻璃注射器，大部分目标物回收率很低。

因此，选择PVF气袋作为进一步考察的容器。

(2) 进样温度

根据采样材质与温度的考察实验结果可知，即便保存时间短（30min内），如PVF气袋在常温下完成进样，部分目标物也具有较明显的吸附损失。

本实验考察进样温度对结果的影响。由于浓度越低，一般吸附现象越明显，因此本节实验采用较低浓度标气（1.2 $\mu\text{mol/mol}$ ）考察。将标气冲入PVF气袋后，将其常温避光放置4~6 h，进样前，在恒温箱中加热5~10 min，再将同时加热的毛巾包裹气袋，微微挤压、摇晃数次，尽快完成进样，使进样时气袋依然处于接近恒温的温度。

参考公式①计算回收率，结果见下图。

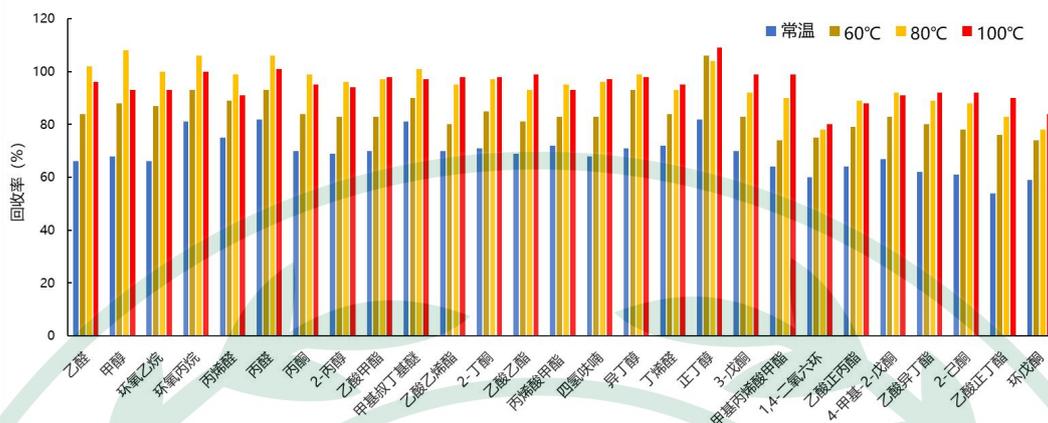


图5-8 PVF气袋样品不同进样温度下的回收率

由图5-8可知，随着进样温度的提高，所有目标物的回收率都有不同程度的提升。进样温度100℃与80℃相比，乙醛等15种目标物回收率无显著差异，正丁醇等7种沸点较高的目标物有小幅度的提升。

经实验发现，PVF气袋反复加热至100℃，寿命会大幅度降低。因此，本标准规定PVF气袋进样前需加热至80℃。

5.10 仪器参考条件

5.10.1 气相色谱参考分析条件

进样口温度：250℃；柱流量：1.5 mL/min；分流比：5:1；升温程序：40℃保持8min，以5℃/min速率升温到180℃。

进样阀温度：150℃；定量环体积：1.0 mL。

可配备独立的进样设备与气相色谱仪联机使用。

5.10.2 质谱参考分析条件

接口温度：250℃。

离子源及温度：EI源，230℃。

扫描方式：全扫描（SCAN）。

扫描范围：30 u ~ 200 u。

5.11 样品

5.11.1 样品的采集

固定污染源废气采样位置与采样点、采样频次和采样时间的确定、排气参数的测定和采样操作执行GB/T 16157、HJ/T 397和HJ 732的相关规定。采样时，连接

好真空采样箱、采样管及气路，按规定开启加热采样管电源，将采样管加热并保持在 $120^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ （有防爆安全要求的除外），再使用真空采样箱将废气样品采集至PVF气袋中，当样品体积约为气袋容积的80%时，停止采样。采样前，采样气袋用样品气清洗至少3次。

由于本标准制订时间有限，无法考察所有可能适用的采样容器。除了PVF气袋外，可能也有其他适用于本方法的采样容器；特别是随着技术的高速发展，将来有不低的概率会出现更高惰性且耐受废气的全组分采样容器。考虑到团体标准对创新的促进宗旨，因此，本标准规定如采用其他采样容器，需按如下技术要求进行适用性验证，满足要求可使用。

采样容器适用性验证

随机抽取相同厂家、相同规格、相同制作工艺的容器至少6个进行验证。

采样容器经充分清洗后，向其中注入适宜量的标准气体。标准气体浓度至少为两个浓度，一个浓度宜为测定下限的1.5~3倍，另一个浓度宜为曲线最高点的70%~90%。3个采样器注入低浓度标气，3个注入高浓度标气。

注入标准气体的采样容器按厂家推荐的方式进行保存，或常温避光保存。

保存24 h后，以样品方式进行测定。进样前，样品可恒温加热至一定温度一定时间。

样品分析前后的6 h内，须进行标准点的测定，将相应标准气体通过稀释仪或标气瓶直接进样，进样浓度为注入采样容器中的浓度。以此为基准样品。

通过如下公式计算回收率：

$$\eta_i = \frac{A_{ix}}{A_{is}} \times 100\%$$

式中： η_i ——目标物i的回收率，%；

A_{ix} ——考察条件下，目标物i的峰面积；

A_{is} ——对应基准样品目标物i的峰面积。

如每个采样容器中，目标物i的回收率在70%~130%，则该厂家、该规格、该工艺、该批次的采样容器可以用于目标物i的采集与保存。如保存更长时间后，经考察依然能够满足回收率要求，也可保存相应的时间。

采用上述采样容器进行监测，每批样品至少有1个回收率考察样品。参考上述步骤，向1个采样容器中注入标准使用气，并考察回收率，回收率范围应在70%~130%。用于考察回收率的采样容器不应固定，应轮流检查。回收率不满足要求的采样容器，可更换零部件后重新考察，如依然不满足要求，弃用。

5.11.2 样品的保存

样品采集后密封、避光保存，样品应在24 h内完成分析。

保存实验：

模拟考察两个浓度（ $1.2 \mu\text{mol/mol}$ 和 $10 \mu\text{mol/mol}$ ）、两个含湿率（约2%和20%）样品的保存情况。

用微量进样针将一定量的液态水注入PVF气袋入口端，再往气袋中注入约80%的标气，密封。PVF气袋样品均是密封、避光、常温放置，80℃恒温确保将气袋中液态水汽化，进样分析。

参考公式①计算回收率，结果见下图。

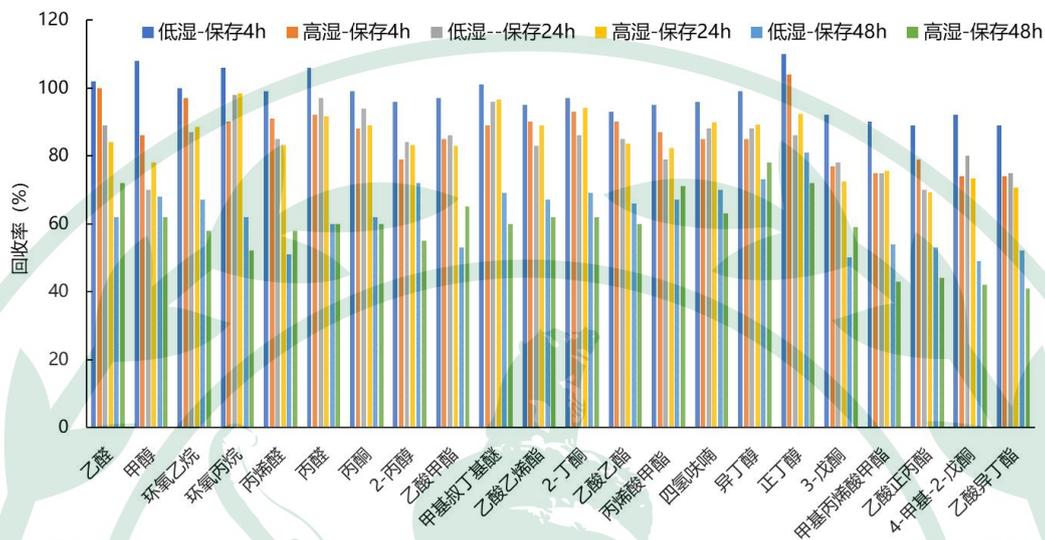


图5-9 1.2 μmol/mol目标物样品保存情况

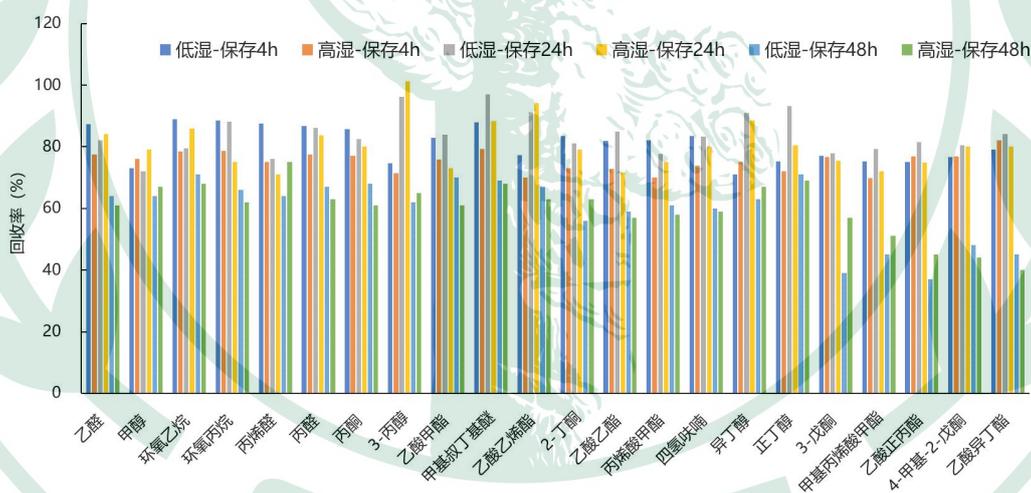


图5-10 10 μmol/mol目标物样品保存情况

由图 5-9 和图 5-10 可知，目标物在常温下保存 24 h，回收率均不低于 70%；当保存时间达 48h，绝大部分目标物回收率显著降低，大部分目标物回收率低于 70%。含湿率分别是 2%和 20%的情况下，目标物的回收率有一定差异，但在保存时间 24 h 内均不低于 70%，因此，本标准不就含湿率设定差异性的要求。

因此，本标准规定：采集的样品密封、避光、常温放置，24 h 内分析。

5.11.3 空白试样的制备

(1) 全程序空白样品

每次采集样品应至少带 1 个全程序空白样品。在实验室内向气袋注入容积 80% 体积的高纯氮气，带到采样现场但不进行样品采集，并按照与样品运输和保存相同条件带回实验室，与样品同批分析。

(2) 实验室空白样品

取样品采集同批次的 1 个气袋，在实验室内向气袋注入容积 80% 体积的高纯氮气，作为实验室空白样品。

5.12 分析步骤

5.12.1 仪器性能检查

在每批样品分析前，宜检查气相色谱-质谱仪性能。将对溴氟苯标气经气体进样阀直接进样，得到的对溴氟苯关键离子丰度必须符合表 5-4 中的标准。

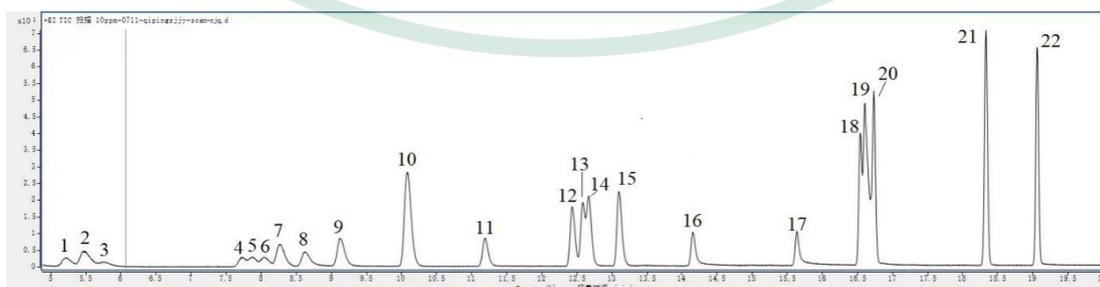
表 5-4 对溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%~40%	174	质量 95 的 50%~120%
75	质量 95 的 30%~66%	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 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%	—	—

5.12.2 校准

应制备至少 5 个浓度点的标准系列，采用气体稀释装置将标准气体稀释不同倍数。标准系列浓度范围应根据待测样品的浓度设置，使待测样品浓度点落在工作曲线的范围内。目标物参考浓度分别为 1 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.5 $\mu\text{mol/mol}$ 、5 $\mu\text{mol/mol}$ 、10 $\mu\text{mol/mol}$ 、25 $\mu\text{mol/mol}$ ；乙醛和甲醇的浓度分别是参考浓度的 2 倍和 8 倍。或直接购置不同浓度水平的标准气体，用于绘制标准曲线。

按照分析参考条件由低浓度到高浓度依次进样，以目标物的体积分数浓度为横坐标，以其相对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。标准仪器参考条件下 22 种 OVOCs 的标准样品参考色谱图见图 5-11。



本

1—乙醛；2—甲醇；3—环氧乙烷；4—环氧丙烷；5—丙烯醛；6—丙醛；7—丙酮；8—2-丙醇；9—乙酸甲酯；10—甲基叔丁基醚；11—乙酸乙烯酯；12—2-丁酮；13—乙酸乙酯；14—丙烯酸甲酯；15—四氢呋喃；16—异丁醇；17—正丁醇；18—3-戊酮；19—甲基丙烯酸甲酯；20—乙酸正丙酯；21—4-甲基-2-戊酮；22—乙酸异丁酯。

图5-11 乙醛等22种OVOCs标准样品参考色谱图

制订依据：

标准曲线是否采用加湿标气：

利用动态稀释仪考察加湿与否标气的差异。

通过动态稀释仪（具备加湿功能，Trace Gas Dilution-MF，成都思创睿智公司），采用脱烃空气作为稀释气，将 100 $\mu\text{mol/mol}$ 混合标气（乙醛 200 $\mu\text{mol/mol}$ ，甲醇 500 $\mu\text{mol/mol}$ ，脱烃空气稀释气，四川中测标物公司）稀释 10 倍，由 GC/MS（8890-5977，安捷伦公司）分析。干燥的连续进 3 次，再连续进加湿 3 次。加湿至室温（约 20 $^{\circ}\text{C}$ ）下相对湿度 90%。

$$d_i = \frac{\overline{A_{G-i}} - \overline{A_{S-i}}}{\overline{A_{G-i}} + \overline{A_{S-i}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中， d_i 为目标物 i 的干湿情况下的相对偏差，%；

$\overline{A_{G-i}}$ 为目标物 i 干燥标气分析的峰面积平均值；

$\overline{A_{S-i}}$ 为目标物 i 加湿标气分析的峰面积平均值。

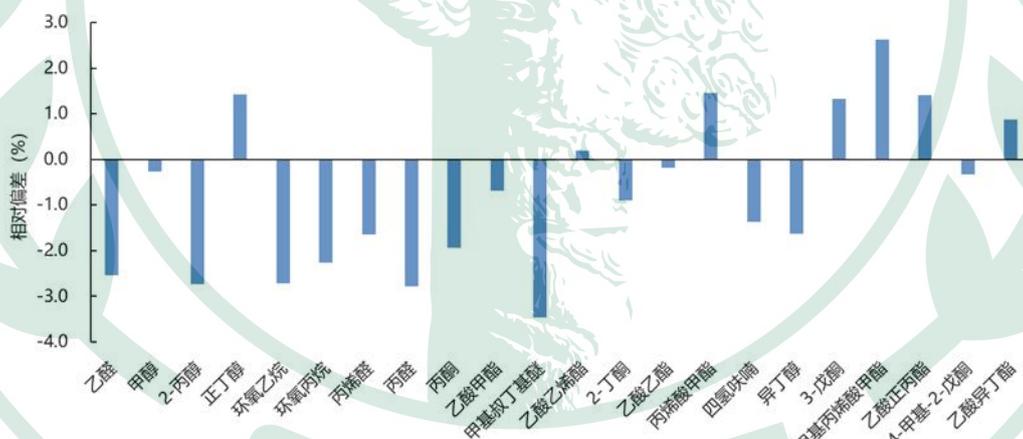


图5-12 干燥标气与加湿标气峰面积的相对偏差 (n=3)

结果如图 5-12 所示， d_i 在 -3.5%~2.6%，常温下湿度对目标物影响基本可忽略。由于本方法的标气很可能由标气瓶或动态稀释仪直接进样，不单标气瓶难以加湿，并且并非所有品牌的动态稀释仪都具有加湿功能。因此，本标准规定绘制曲线的标准气体不要求加湿。

5.12.3 样品测定

将样品在 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温约 10 min，如气袋中有液体凝结现象，恒温至液体消散。恒温后，将气袋微微挤压并摇晃，尽量保持气袋温度下完成进样。如使用气相色谱-质谱仪自带的进

样阀进样，进样时气袋挤压时间要保持在 45s 以上。当样品中目标物浓度高于标准曲线最高点时，用高纯氮气进行适当稀释，稀释过程不应造成目标物的损失且不能引入干扰物，步骤可参考如下步骤。

样品稀释

使用器具：所有部件均为聚四氟乙烯（PTFE）材质的注射器，建议规格 100 mL；PVF 材质气袋。

将 PTFE 注射器和 PVF 气袋清洗干净。使用干净的注射器将高纯氮气定量加入用于稀释的 PVF 气袋中，记录环境温度。再将此装有稀释气的气袋、样品气袋和 PTFE 注射器在 80°C 下恒温 10 min，使用加热后的 PTFE 注射器抽取一定量的样品气，并尽快注入装有稀释气的 PVF 气袋中，该气袋密封后，微微挤压并摇匀，尽快分析。

稀释倍数计算公式：

$$D = \frac{353V_D}{(273 + t)V_s} + 1$$

式中：D——样品的稀释倍数；

V_D ——稀释气的体积，mL；

V_s ——注射器取样品的体积，mL；

t——取稀释气时的环境温度，°C。

制订依据：

高浓度样品的稀释：

如样品浓度高于了工作曲线浓度最高点，则需要将样品稀释后进样。在缺乏专用的样品稀释设备情况下，可采用注射器抽取样品气稀释。从图 5-5 和图 5-6 可知，注射器宜采用全 PTFE 材质。

5.12.4 空白实验

按照 5.12.3 相同程序，测定全程序空白样品和实验室空白样品。

5.13 结果计算与表示

5.13.1 定性分析

根据组分的相对保留时间、辅助定性离子和定量离子间的丰度比与标准样品对比来定性。目标化合物保留时间应在标准曲线浓度点的保留时间 ± 0.2 min 内；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，而且样品质谱图中应至少 1 个辅助离子相对丰度与标准质谱图中相对丰度的相对偏差在 $\pm 30\%$ 以内。

目标物的定量离子和辅助定性离子信息表详见表 5-5。

表5-5 目标物的定量离子和辅助定性离子

序号	目标化合物	摩尔质量 (g/mol)	定量离子	辅助离子	CAS NO.
1	乙醛	44	44	43	75-07-0
2	甲醇	32	31	32	67-56-1
3	环氧乙烷	44	44	43	75-21-8
4	环氧丙烷	58	58	43	75-21-8
5	丙烯醛	56	56	55	107-02-8
6	丙醛	58	58	57	123-38-6
7	丙酮	58	43	58	67-64-1
8	2-丙醇	60	45	43,59	67-63-0
9	乙酸甲酯	74	43	74,59	79-20-9
10	甲基叔丁基醚	88	73	57,41	1634-04-4
11	乙酸乙烯酯	86	43	86	108-05-4
12	2-丁酮	72	43	72,57	78-93-3
13	乙酸乙酯	88	43	61,45	141-78-6
14	丙烯酸甲酯	86	55	85,42	96-33-3
15	四氢呋喃	72	42	41,72	109-99-9
16	异丁醇	74	43	41,31	78-83-1
17	正丁醇	74	56	31,41	71-36-3
18	3-戊酮	86	57	86	96-22-0
19	甲基丙烯酸甲酯	100	41	69,39	80-62-6
20	乙酸正丙酯	102	43	61,73	109-60-4
21	4-甲基-2-戊酮	101	43	58,41	108-10-1
22	乙酸异丁酯	116	43	56,73	110-19-0

5.13.2 结果计算

依据目标化合物的质量浓度 ρ ，按照以下公式进行计算。

$$\rho = \frac{\varphi \times M}{V_m} \times D$$

式中：

ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

φ ——由标准曲线所得目标化合物的体积分数浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

M ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

D ——稀释倍数；

V_m ——摩尔体积， L/mol ，应按照相应排放标准的要求，采用规定状态下气体的摩尔体积，参比状态下为 $24.5 \text{ L}/\text{mol}$ ，标准状态下为 $22.4 \text{ L}/\text{mol}$ 。

5.13.3 结果表示

当测定结果小于 1 mg/m^3 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于 1 mg/m^3 时，保留三位有效数字。

5.14 准确度

5.14.1 精密度

6家验证单位分别对 $1 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 、 $5 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 和 $25 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 的空白加标样品进行了6次重复测定，22种OVOCs的实验室内相对标准偏差分别为0.5%~23.1%、0.6%-17.6%和1.5%-12.3%；实验室间相对标准偏差分别为10%~36.4%、8.7%-17%和2.4%-7.3%；重复性限分别为： 0.1 mg/m^3 ~ 1.7 mg/m^3 、 0.6 mg/m^3 ~ 5.3 mg/m^3 和 2.8 mg/m^3 ~ 30.2 mg/m^3 ；再现性限分别为： 0.3 mg/m^3 ~ 4.8 mg/m^3 、 1.1 mg/m^3 ~ 12.3 mg/m^3 和 3.1 mg/m^3 ~ 42.8 mg/m^3 。

5.14.2 正确度

6家验证单位分别对 $1 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 、 $5 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 和 $25 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 的空白加标样品进行了6次重复测定，22种OVOCs的加标回收率平均值分别为94.3%~114.5%，87.5%~100.9%和95.5%~102.9%。

5.15 质量保证和质量控制

5.15.1 空白检查

每批样品至少做1个全程序空白样品和1个实验室空白样品，测定值应低于方法检出限。

5.15.2 校准

每批样品均应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $R \geq 0.99$ 。连续分析时，每隔 24h 应测定 1 个曲线中间校核点，其测定结果与标准曲线相对应点理论浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内；若超出相对误差允许范围，应重新配制中间浓度点标准气体，若仍不能满足要求，应重新绘制校准曲线。

5.15.3 平行

每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一个平行双样。平行样品测定结果的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内。

5.15.4 清洗气袋抽查

样品采集优先使用新采样气袋，如需要重复使用，必须对每批次清洗后的气袋按不低于 10%比例在采样前进行空白气袋测试。向清洗后的气袋注入高纯氮气，放置 24 h 后，按样品测定步骤分析，目标物应低于方法检出限。如不能满足要求，应再次清洗并进行空白检查，否则，必须弃用。

5.16 废物处理

实验产生的废弃物应分类收集和保管，依法委托有资质的单位处置。

制订依据：

依据国家危险废物管理要求，实验产生的废弃物应分类收集和保管，依法委托有资质的单位处置。

5.17 注意事项

样品采集应优先使用新气袋。如需重复使用采样气袋，必须在采样前按照 HJ 732 的要求进行空白实验。如果浓度低于方法检出限，可继续使用气袋，否则必须弃用。

采样管进气口位置应尽量靠近排放管道中心位置，采样管长度应尽可能短。

高浓度样品与低浓度样品、标准样品与低浓度样品交替分析时，易会发生交叉污染，应及时清洗进样设备或气相色谱-质谱仪的进样阀。

气袋注入在 60℃~80℃下加热 30 min，可提高清洗效果。

标准气体及样品流经的阀门、管路、接头以及稀释仪都应是惰性化材质，不吸附目标物，或者预先使其吸附饱和，不影响定量。

标气充分置换定量环内气体后，静置约 30 s，确保定量环内气体压力与室内气压一致，切换进样阀进样。

6 实际样品监测与方法比对

6.1 实际样品监测

标准编制组对两家涉及 OVOCs 厂家进行了监测，它们主要产品分别为表面活性剂和日化醇醚。结果如表 6-1 所示。

表 6-1 实际样品监测结果

固定污染源 A		固定污染源 B	
检出目标物	浓度 (mg/m ³)	检出目标物	浓度 (mg/m ³)
乙醛	10.1	丙酮	1.25
环氧乙烷	0.62		
丙醛	1.65		
乙酸正丙酯	2.56		

6.2 方法比对

参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)，本标准的目标物中有 9 个物质已有现行国家环境监测分析方法标准，将本方法标准与现行标准进行比对。具体见表 6-2。

表 6-2 本方法标准与现行标准进行比对表

目标物	比对的方法标准
甲醇	《固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法》 (HJ/T 33-1999)
乙酸乙酯、异丙醇、3-戊酮	《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734-2014)
丙酮、2-丁酮、乙醛、丙烯醛、丙醛	《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》(HJ 1153-2020)

以两个固定污染源的废气为基底，采用基底加标的方式，分别采用本方法标准和比对方法分析。每个固定污染源至少 7 个样品，参考 HJ 168-2020 附录 B 进行配对样本 t 检验。

甲醇双侧检验 P 为 0.12、0.51，均大于 0.05，本方法标准和 HJ/T 33-1999 测定结果无显著性差异；乙酸乙酯、异丙醇和 3-戊酮的双侧检验 P 在 0.12~0.94，均大于 0.05，3 个物质的本标准方法和 HJ 734-2014 测定结果无显著性差异；丙酮、2-丁酮、乙醛、丙烯醛和丙醛，采用格拉布斯准则删除了 HJ 1153-2020 方法测定出的异常值后，进行双侧检验，P 在 0.06~0.16，均大于 0.05，5 个物质的本方法标准和 HJ 1153-2020 测定结果无显著性差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

按照 HJ 168-2020 的规定，分别组织有资质的实验室开展方法验证。根据影响方法的检出限、精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，确定样品含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按照要求完成方法验证报告。

7.1.1 验证实验室和验证人员

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10号)的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。

具体验证单位名称及用于验证工作的仪器设备品牌及型号详见表 7-1。

表7-1 验证单位及监测设备一览表

验证单位	稀释仪及型号	质谱品牌及型号	色谱柱规格
四川省成都生态环境 监测中心站	中国测试技术研究院	安捷伦8890-5977B	DB-624 (60m×0.25mm×1.4μm)
中国测试技术研究院 化学研究所	成都思创睿智科技有 限公司 Trace Gas Dilution-MF	安捷伦7890B-5977A	DB-624 (60m×0.25mm×1.4μm)
浙江省生态环境科学	ENTECH4600/4700	安捷伦8890-5977B	DB-1 (60m×0.25mm×1μm)

设计研究院			
常州磐诺仪器有限公司	常州磐诺DD1K Plus	磐诺A91Plus/AMD10 (A0148)	DB-624 (60m×0.25mm×1.4μm)
四川凯乐检测技术有限公司	Entech4700	岛津QP2010SE	SH-Rtx-624(30m×0.25mm×1.40μm)
浙江福立分析仪器股份有限公司	浙江福立仪器股份有限公司	福立S900	VF-624 (60m×0.25mm×1.4μm)

参加方法验证的实验人员均为熟悉相关监测技术的人员。

7.2 方法验证过程

7.2.1 校准曲线的线性范围及相关系数

7.2.1.1 自动稀释装置制备标准气体

本标准中标准曲线的绘制，可以使用标准气体稀释的方法，用自动稀释装置配置或者直接购置不同浓度水平的有证标准气体绘制标准曲线。至少具备 5 个浓度，标准曲线浓度范围应参考待测样品的浓度，尽量使待测样品浓度落在标准曲线的中间。

用自动稀释装置，将 22 种 OVOCs 标准气体逐级稀释，配置 5 个浓度梯度的标准气体。

7.2.1.2 六家实验室线性验证

将 50.0 μmol/mol 的 OVOCs（乙醛 100.0 μmol/mol，甲醇 400.0 μmol/mol，）标准气体，用自动稀释装置，配置成浓度标准气体，以此来考察 22 种 OVOCs 在不同的气相色谱质谱仪器上的响应线性范围，结果见表 7-2。由表 7-2 可见，22 种 OVOCs 组分在三个数量级浓度范围内，除了 1 家实验室中环氧乙烷和环氧丙烷、1 家实验室中正丁醇线性相关系数 r 小于 0.99 外，其余化合物均有良好的线性关系，线性相关系数 r 大于 0.995，综合考虑，在本标准中规定校准曲线的相关系数 $r \geq 0.99$ 。

表 7-2 22种OVOCs线性关系

序号	名称	相关系数 r （6家实验室）					
		1	2	3	4	5	6
1	乙醛	0.9990	0.9990	0.998	0.9995	0.997	0.998
2	甲醇	0.998	0.9999	0.9998	0.9994	0.994	0.998
3	环氧乙烷	0.964	0.9992	0.997	0.9993	0.998	0.998
4	环氧丙烷	0.963	0.998	0.997	0.9990	0.9997	0.998
5	丙烯醛	0.994	0.9999	0.997	0.9993	0.9994	0.998
6	丙醛	0.998	0.997	0.997	0.9995	0.998	0.998
7	丙酮	0.998	0.9997	0.997	0.9993	0.9993	0.995
8	2-丙醇	0.997	0.998	0.998	0.998	0.996	0.998
9	乙酸甲酯	0.9993	0.9999	0.999	0.9990	0.996	0.998
10	甲基叔丁基醚	0.998	0.9992	0.999	0.9996	0.999	0.998

序号	名称	相关系数r (6家实验室)					
		1	2	3	4	5	6
11	乙酸乙烯酯	0.996	0.996	0.996	0.998	0.998	0.9991
12	2-丁酮	0.9996	0.9996	0.9993	0.998	0.997	0.998
13	乙酸乙酯	0.9996	0.9999	0.9996	0.998	0.998	0.998
14	丙烯酸甲酯	0.9998	0.9997	0.993	0.998	0.996	0.997
15	四氢呋喃	0.9997	0.999	0.998	0.998	0.997	0.998
16	异丁醇	0.997	0.997	0.998	0.998	0.996	0.998
17	正丁醇	0.996	0.998	0.98	0.992	0.996	0.9991
18	3-戊酮	0.9996	0.9996	0.996	0.996	0.995	0.997
19	甲基丙烯酸甲酯	0.9996	0.9997	0.996	0.995	0.997	0.997
20	乙酸正丙酯	0.9997	0.9996	0.9992	0.995	0.998	0.996
21	4-甲基-2-戊酮	0.9995	0.998	0.9997	0.996	0.996	0.997
22	乙酸异丁酯	0.9991	0.998	0.9997	0.996	0.998	0.995

7.2.2 方法检出限和检测下限实验

按 HJ 168-2020 的规定, 连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差 S。检出限 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ (如果连续分析 7 个样品, 在 99% 的置信区间, 此时 $t_{6, 0.99} = 3.143$), 其中:

$t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%, 自由度为 n-1 时的 t 值, n 为重复分析的样品数, 相当于是 3.143 倍低浓度样品 7 次测定的标准偏差, 即方法检出限 $MDL = 3.143S$, 测定下限为检出限的 4 倍。

本课题组以乙醛 2 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、甲醇 10 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 其余 20 种 OVOCs 1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 作为检测限测定的浓度, 实验及计算结果见表 7-3。从表 7-3 看出, 采用以上浓度计算最小检出限符合 HJ 168 对确定方法最小检出限的规定, 15 种 OVOCs 满足在被分析样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内, 同时 100% 的 OVOCs 被分析样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内。

取六家实验室确定的方法检出限最高值, 保留小数点后一位, 只进不舍原则, 因此, 本方法 22 种 OVOCs 检出限为 0.5~5.0 mg/m^3 , 测定下限为 2.0~20.0 mg/m^3 , 检出限及测定下限结果见表 7-4。

表7-3 本课题组方法的检出限、测定下限

序号	化合物名称	标准偏差 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	检出限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	检出限 (mg/m^3)	倍数
1	乙醛	0.08	0.25	0.50	4
2	甲醇	0.37	1.20	1.80	8
3	环氧乙烷	0.03	0.10	0.20	10
4	环氧丙烷	0.06	0.20	0.52	5

序号	化合物名称	标准偏差	检出限	检出限	倍数
5	丙烯醛	0.05	0.15	0.22	7
6	丙醛	0.06	0.20	0.52	5
7	丙酮	0.06	0.20	0.52	5
8	2-丙醇	0.05	0.17	0.46	6
9	乙酸甲酯	0.06	0.15	0.50	7
10	甲基叔丁基醚	0.06	0.19	0.75	5
11	乙酸乙烯酯	0.05	0.16	0.62	6
12	2-丁酮	0.06	0.19	0.62	5
13	乙酸乙酯	0.06	0.19	0.75	5
14	丙烯酸甲酯	0.06	0.19	0.73	5
15	四氢呋喃	0.06	0.18	0.58	6
16	异丁醇	0.06	0.19	0.63	5
17	正丁醇	0.06	0.20	0.67	5
18	3-戊酮	0.06	0.19	0.73	5
19	甲基丙烯酸甲酯	0.06	0.20	0.90	5
20	乙酸正丙酯	0.06	0.20	0.92	5
21	4-甲基-2-戊酮	0.06	0.19	0.86	5
22	乙酸异丁酯	0.06	0.20	1.10	5

表7-4 本方法最终的检出限及测定下限

序号	化合物名称	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	序号	化合物名称	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	乙醛	0.9	3.6	12	2-丁酮	0.7	2.8
2	甲醇	5.0	20.0	13	乙酸乙酯	0.9	3.6
3	环氧乙烷	0.7	2.8	14	丙烯酸甲酯	0.8	3.2
4	环氧丙烷	2.4	9.6	15	四氢呋喃	1.2	4.8
5	丙烯醛	0.5	2.0	16	异丁醇	2.3	9.2
6	丙醛	0.9	3.6	17	正丁醇	3.5	14.0
7	丙酮	0.6	2.4	18	3-戊酮	0.8	3.2
8	2-丙醇	0.5	2.0	19	甲基丙烯酸 甲酯	0.9	3.6
9	乙酸甲酯	0.7	2.8	20	乙酸正丙酯	1.0	4.0
10	甲基叔丁基 醚	1.1	4.4	21	4-甲基-2-戊 酮	1.0	4.0
11	乙酸乙烯酯	1.0	4.0	22	乙酸异丁酯	1.4	5.6

7.2.3 方法精密度实验

本课题组在浓度为 2.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、15.0 $\mu\text{mol/mol}$ 空白加标样品进行了精密度测试（见表 7-5、7-6、7-7）。从表中可以看出，本实验室各化合物在不同浓度样品的精密度均小于 10%，分别为 4.2%~8.4%、3.1%~6.2%、3.1%~9.7%。综合 6 家实验室精密度数据，不同浓度的 OVOCs 样品，测试的实验室内相对标准偏差为 0.5%~23.1%、0.6%~17.6%和 1.5%~12.3%，实验室间相对标准偏差分别为 10%~36.4%、8.7%~17%和 2.4%~7.3%，方法的精密度较好。

表7-5 浓度为2.0 $\mu\text{mol/mol}$ 加标样品精密度测试

序号	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次		
1	乙醛	4.46	4.12	3.72	3.89	3.97	3.83	4.0	6.6
2	甲醇	17.6	16.5	15.1	16.1	17	14.8	16.2	6.6
3	环氧乙烷	2.12	2.02	1.94	1.91	1.91	1.96	1.98	4.2
4	环氧丙烷	2.23	1.87	1.94	1.79	1.96	1.93	1.95	7.7
5	丙烯醛	2.23	2.06	2.02	2.01	2.04	2.04	2.07	3.9
6	丙醛	2.15	1.74	1.89	1.71	1.9	1.82	1.87	8.5
7	丙酮	2.26	2.08	2.01	2.02	2.06	1.99	2.07	4.8
8	2-丙醇	2.40	2.16	2.08	2.08	2.07	1.86	2.11	8.2
9	乙酸甲酯	2.34	2.13	2.03	2.07	2.1	2.08	2.13	5.2
10	甲基叔丁基醚	2.2	2.03	1.96	1.92	1.94	1.9	1.99	5.6
11	乙酸乙酯	2.49	2.24	2.17	2.16	2.17	2.15	2.23	5.9
12	2-丁酮	2.33	2.04	1.98	2.01	2.01	1.95	2.05	6.8
13	乙酸乙酯	2.32	2.08	2	2.01	2.04	2	2.08	5.9
14	丙烯酸甲酯	2.36	2.11	2.04	2.06	2.06	2.07	2.12	5.8
15	四氢呋喃	2.31	2.00	1.92	1.93	1.95	1.89	2.00	7.8
16	异丁醇	2.14	2.08	2.09	2.2	2.17	1.89	2.10	5.2
17	正丁醇	2.06	2.03	2.11	2.04	2.15	1.81	2.03	5.8
18	3-戊酮	2.35	2.00	1.98	2.02	2.00	1.9	2.04	7.7
19	甲基丙烯酸甲酯	2.31	2.06	2.00	2.05	2.03	1.97	2.07	5.9
20	乙酸正丙酯	2.30	2.01	1.97	2.01	2.00	1.91	2.03	6.8
21	4-甲基-2-戊酮	2.28	1.93	1.93	1.99	1.96	1.77	1.98	8.4
22	乙酸异丁酯	2.31	2.00	1.98	2.03	2.00	1.85	2.03	7.5

表7-6 浓度为5.0 $\mu\text{mol/mol}$ 加标样品精密度测试

序号	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次		
1	乙醛	7.59	8.21	8.03	7.1	7.83	7.4	7.69	5.4
2	甲醇	29.9	32.6	32.8	29.6	31.2	29.5	30.9	4.9
3	环氧乙烷	3.86	4.2	4.19	4.29	4.05	3.84	4.07	4.6
4	环氧丙烷	4.07	4.29	4.24	3.72	4.13	4.00	4.07	5.0
5	丙烯醛	3.99	4.27	4.26	3.92	4.13	4.01	4.1	3.6
6	丙醛	4.16	4.31	4.26	4.61	4.15	4.00	4.25	4.9
7	丙酮	3.97	4.25	4.22	4.48	4.08	3.92	4.16	5.0
8	2-丙醇	3.9	3.95	3.89	4.05	3.88	3.69	3.89	3.1
9	乙酸甲酯	3.96	4.25	4.26	4.38	4.10	3.93	4.15	4.3
10	甲基叔丁基醚	4.12	4.21	4.16	4.44	4.10	3.99	4.17	3.6
11	乙酸乙烯酯	3.96	4.17	4.18	4.16	3.93	3.8	4.03	3.9
12	2-丁酮	4.04	4.34	4.34	4.51	4.13	4.01	4.23	4.7
13	乙酸乙酯	4.01	4.27	4.31	4.4	4.11	3.99	4.18	4.0
14	丙烯酸甲酯	4.04	4.38	4.48	4.36	4.19	4.11	4.26	4.1
15	四氢呋喃	4.00	4.26	4.26	4.55	4.13	3.97	4.2	5.1
16	异丁醇	4.06	4.29	4.3	4.43	3.98	3.94	4.17	4.8
17	正丁醇	4.13	4.5	4.6	4.54	4.47	3.92	4.36	6.2
18	3-戊酮	4.12	4.44	4.53	4.45	4.14	4.14	4.30	4.4
19	甲基丙烯酸甲酯	4.00	4.39	4.48	4.43	4.08	4.00	4.23	5.4
20	乙酸正丙酯	4.08	4.38	4.47	4.42	4.08	4.03	4.24	4.7
21	4-甲基-2-戊酮	4.16	4.46	4.5	4.59	4.09	4.05	4.31	5.4
22	乙酸异丁酯	4.08	4.36	4.41	4.36	3.94	3.89	4.17	5.5

表7-7 浓度为15.0 $\mu\text{mol/mol}$ 加标样品精密度测试

序号	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次		
1	乙醛	28.6	28.3	29.4	27.7	27.6	30.4	28.7	3.7
2	甲醇	101	109	109	109	109	126	110	7.3
3	环氧乙烷	14.4	14.2	14.7	14	14	15.4	14.4	3.6
4	环氧丙烷	14.6	15.1	15.3	14.8	14.9	15.9	15.1	3.1
5	丙烯醛	13.2	14.3	14.5	14.2	14.3	15.6	14.3	5.3
6	丙醛	14.7	15.1	15.7	15.2	15.3	16.1	15.3	3.2

序号	化合物名称	测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$) 14.2	RSD (%) 4.2
		13.5	13.4	14.6	13.9	14.2	15.2		
7	丙酮	13.5	13.4	14.6	13.9	14.2	15.2	14.2	4.2
8	2-丙醇	13.9	14.9	15.1	14.3	14.8	15	14.7	3.2
9	乙酸甲酯	13	14.1	14.3	13.9	14.2	15.7	14.2	6.0
10	甲基叔丁基醚	14.7	14.8	15.3	14.5	14.4	14.9	14.8	2.2
11	乙酸乙烯酯	12.6	14.9	14.5	14.4	14.6	16.4	14.5	8.5
12	2-丁酮	12.9	14.1	14.6	14.1	14.3	15.6	14.3	6.2
13	乙酸乙酯	12.8	14.3	14.5	14.1	14.3	15.8	14.3	6.6
14	丙烯酸甲酯	11.9	14.3	13.8	14.1	14.3	16.2	14.1	9.7
15	四氢呋喃	13.37	14.1	14.78	14.01	14.14	15.28	14.3	4.6
16	异丁醇	13.1	13.9	14.2	14.5	14.9	15.9	14.4	6.7
17	正丁醇	13.2	14.6	13.1	14.2	14.5	16.3	14.3	8.1
18	3-戊酮	12.3	14	14.1	14.1	14.4	15.9	14.1	8.2
19	甲基丙烯酸甲酯	11.9	13.8	13.9	13.8	14.2	15.7	13.9	8.6
20	乙酸正丙酯	12.4	13.9	14.2	14	14.3	15.9	14.1	8.0
21	4-甲基-2-戊酮	13	13.9	14.7	14	14.4	15.4	14.3	5.7
22	乙酸异丁酯	12.7	13.8	14.5	14.1	14.5	15.9	14.2	7.3

7.2.4 方法正确度实验

本课题组在浓度为 $2.0 \mu\text{mol/mol}$ 、 $5.0 \mu\text{mol/mol}$ 、 $15.0 \mu\text{mol/mol}$ 空白加标样品进行了精密测试（见表 7-8、7-9、7-10）。从表中可以看出，本实验室各化合物在不同浓度样品的回收率均在 70%-115% 范围内，分别为 93.4%~112%、76.9%~87.3%、92.0%~101%。综合 6 家实验室正确度数据，不同浓度的 OVOCs 样品，测试的回收率平均值分别为 94.3%~114.5%，87.5%~100.9% 和 95.5%~102.9%，方法的回收率较好。

表7-8 浓度为 $2.0 \mu\text{mol/mol}$ 加标样品正确度测试

序号	化合物名称	回收率, %						平均回收率 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
1	乙醛	112	103	92.9	97.3	99.2	95.6	99.9
2	甲醇	110	103	94.3	101	106	92.6	101
3	环氧乙烷	106	101	96.9	95.5	95.5	98.1	98.9
4	环氧丙烷	112	93.3	97.1	89.3	98	96.4	97.6
5	丙烯醛	111	103	101	101	102	102	103

序	化合物名称	回收率, %						平均回收率
		108	87.1	94.6	85.3	94.9	91	
6	丙醛	113	104	100	101	103	99.7	103
7	丙酮	120	108	104	104	104	92.9	105
8	2-丙醇	117	106	102	103	105	104	106
9	乙酸甲酯	110	102	98.1	95.8	97	94.8	99.5
10	甲基叔丁基醚	125	112	108	108	108	108	112
11	乙酸乙酯	117	102	99.2	100	100	97.4	103
12	2-丁酮	116	104	100	101	102	99.9	104
13	丙烯酸甲酯	118	106	102	103	103	104	106
14	四氢呋喃	116	99.8	96.2	96.3	97.6	94.6	100
15	异丁醇	107	104	104	110	108	94.6	105
16	正丁醇	103	101	105	102	108	90.6	102
17	3-戊酮	118	100	98.8	101	99.8	94.9	102
18	甲基丙烯酸甲酯	116	103	100	102	101	98.3	103
19	乙酸正丙酯	115	100	98.4	100	99.8	95.5	102
20	4-甲基-2-戊酮	114	96.7	96.4	99.5	98	88.7	98.9
21	乙酸异丁酯	116	99.8	99	102	100	92.7	102
22								

表7-9 浓度为5.0 μmol/mol 加标样品正确度测试

序号	化合物名称	回收率, %						平均回收率 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
1	乙醛	75.9	82.1	80.3	71	78.3	74	76.9
2	甲醇	74.7	81.5	82.1	73.9	77.9	73.6	77.3
3	环氧乙烷	77.3	83.9	83.8	85.7	81.1	76.8	81.4
4	环氧丙烷	81.4	85.7	84.8	74.4	82.6	80	81.5
5	丙烯醛	79.7	85.4	85.3	78.4	82.6	80.1	81.9
6	丙醛	83.2	86.2	85.1	92.2	83	80	84.9
7	丙酮	79.5	85.1	84.4	89.7	81.6	78.5	83.1
8	2-丙醇	77.9	79	77.7	81	77.5	73.7	77.8
9	乙酸甲酯	79.3	85	85.1	87.7	82	78.6	82.9
10	甲基叔丁基醚	82.5	84.3	83.2	88.8	81.9	79.9	83.4
11	乙酸乙酯	79.2	83.4	83.5	83.3	78.7	76	80.7
12	2-丁酮	80.8	86.8	86.9	90.3	82.5	80.3	84.6
13	乙酸乙酯	80.2	85.5	86.2	88	82.3	79.8	83.7
14	丙烯酸甲酯	80.8	87.7	89.6	87.3	83.8	82.2	85.2
15	四氢呋喃	79.9	85.2	85.2	91	82.7	79.4	83.9

序	化合物名称	回收率, %						平均回收
		81.2	85.8	86.1	88.6	79.6	78.9	
16	异丁醇	81.2	85.8	86.1	88.6	79.6	78.9	83.4
17	正丁醇	82.7	90.1	92.1	90.8	89.5	78.5	87.3
18	3-戊酮	82.4	88.8	90.6	89	82.7	82.8	86.1
19	甲基丙烯酸甲酯	80	87.9	89.7	88.6	81.6	80	84.6
20	乙酸正丙酯	81.6	87.6	89.3	88.4	81.5	80.5	84.8
21	4-甲基-2-戊酮	83.3	89.2	90	91.7	81.8	81	86.2
22	乙酸异丁酯	81.7	87.2	88.1	87.2	78.8	77.9	83.5

表7-10 浓度为15.0 μmol/mol 加标样品正确度测试

序号	化合物名称	回收率, %						平均回收率 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
1	乙醛	95.3	94.2	98.1	92.5	92.1	101	95.6
2	甲醇	84.6	90.6	90.9	90.4	90.5	105	92.0
3	环氧乙烷	96.1	94.4	97.7	93.2	93.5	102	96.2
4	环氧丙烷	97.2	100	102	98.7	99.1	106	101
5	丙烯醛	87.7	95.3	96.3	94.6	95.2	104	95.5
6	丙醛	98.2	101	104	101	102	108	102
7	丙酮	90	93.3	97.3	92.9	94.7	101	94.9
8	2-丙醇	92.8	99.5	100	95	98.3	100	97.7
9	乙酸甲酯	86.9	93.7	95	92.9	94.8	104	94.6
10	甲基叔丁基醚	98	98.8	102	96.6	96.2	99.3	98.5
11	乙酸乙酯	84.2	99.2	96.8	96.2	97	110	97.3
12	2-丁酮	85.8	94	97.3	94.1	95.4	104	95.1
13	乙酸乙酯	85.5	95	96.5	94.3	95	105	95.3
14	丙烯酸甲酯	79.5	95.3	92	94.3	95.6	108	94.1
15	四氢呋喃	89.1	94	98.5	93.4	94.3	102	95.2
16	异丁醇	87.1	92.7	94.8	96.6	99.4	106	96.1
17	正丁醇	87.8	97.3	87.5	94.6	96.6	108.4	95.4
18	3-戊酮	81.6	93.0	93.9	93.8	95.7	106	94.0
19	甲基丙烯酸甲酯	79.3	92.1	92.8	92.2	94.8	104	92.6
20	乙酸正丙酯	82.4	92.5	94.5	93.4	95.5	106	94.1
21	4-甲基-2-戊酮	86.8	92.8	97.9	93.4	96.2	103	95.0
22	乙酸异丁酯	84.5	92	96.4	94.0	96.7	106	94.9

7.3 方法验证报告

汇总 6 家验证实验室的方法验证试验结果，编制形成方法验证报告，详见附件 1。

8 与开题报告的差异说明

与当初任务下达时的项目名称相比，本标准名称做以下改变：将原标准名《固定污染源废气 含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》修改为《固定污染源废气 乙醛等 22 种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》，丁烯醛、1,4-二氧六环、2-己酮、乙酸正丁酯和环戊酮因保存效果较差，从适用的目标物中删除。



附件1

方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法

项目承担单位： 四川省成都生态环境监测中心站、中国测试技术研究院化学研究所

验证单位： 四川省成都生态环境监测中心站、中国测试技术研究院化学研究所、浙江省生态环境科学设计研究院、常州磐诺仪器有限公司、四川凯乐检测技术有限公司、浙江福立分析仪器股份有限公司

项目负责人及职称： 王萍（高级工程师）

通讯地址及电话： 成都市锦江区海桐街69号 电话：15008213315

报告编写人及职称： 侯晓玲（高级工程师）

报告日期： 2023 年 7 月 18 日

1. 原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1-四川省成都生态环境监测中心站、2-中国测试技术研究院化学研究所、3-浙江省生态环境科学设计研究院、4-常州磐诺仪器有限公司、5-四川凯乐检测技术有限公司、6-浙江福立分析仪器股份有限公司。对《固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关分析工作年限	验证单位
王萍	女	43	高级工程师	环境工程		四川省成都生态环境监测中心站
李思思	女	36	高级工程师	环境工程	10年	
贺爱珍	女	35	高级工程师	化学工艺	9年	
吴佳伦	男	35	高级工程师	化学	9年	
陈勇	男	42	正高级工程师	环境科学	15年	
侯晓玲	女	36	高级工程师	环境科学	11年	
王焘	男	37	高级工程师	环境工程	14年	
曲洁婷	女	37	高级工程师	环境工程	7年	
黄晓丽	女	35	高级工程师	环境工程	12年	中国测试技术研究院化学研究所
张苏敏	女	44	副研究员	分析化学	18年	
李志昂	男	34	助理研究员	分析化学	8年	
郑力文	男	36	助理研究员	应用化学	8年	浙江省生态环境科学设计研究院
吴小东	女	44	高级工程师	分析化学	21年	
吴电	男	37	高级工程师	环境工程	14年	
郑建伦	男	32	工程师	环境工程	6年	常州磐诺仪器有限公司
周丽	女	31	/	应用化学	6	
杨森滔	男	42	高级工程师	环境工程	20年	四川凯乐检测技术有限公司
王永刚	男	26	助理工程师	新能源材料与器件	3年	
刘健	男	36	工程师	分析化学	10年	浙江福立分析仪器股份有限公司
邓伟	男	45	工程师	食品分析	22年	
付大星	男	25	售后工程师	应用化学	3年	
黄本云	男	31	工程师	生物工程	7年	

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

验证单位	稀释仪及型号	质谱品牌及型号	色谱柱规格
四川省成都生态环境监测中心站	中国测试技术研究院	安捷伦8890-5977B	DB-624 (60m×0.25mm×1.4μm)
中国测试技术研究院化学研究所	成都思创睿智科技有限公司 Trace Gas Dilution-MF	安捷伦7890B-5977A	DB-624 (60m×0.25mm×1.4μm)
浙江省生态环境科学设计研究院	ENTECH4600/4700	安捷伦8890-5977B	DB-1 (60m×0.25mm×1μm)
常州磐诺仪器有限公司	常州磐诺DD1K Plus	磐诺 A91Plus/AMD10 (A0148)	DB-624 (60m×0.25mm×1.4μm)
四川凯乐检测技术有限公司	Entech4700	岛津QP2010SE	SH-Rtx-624(30m×0.25mm×1.40μm)
浙江福立分析仪器股份有限公司	浙江福立仪器有限公司	福立S900	VF-624 (60m×0.25mm×1.4μm)

1.2 方法的检出限和测定下限数据

表1-3为6家实验室对《固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》中目标化合物检出限的原始测试数据。

表1-3 方法检出限测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值							标准偏差 ($\mu\text{mol/mol}$)	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)	检出限 (mg/m^3)	测定下限 (mg/m^3)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	第7次				
乙醛	1	1.25	1.33	1.13	1.27	1.21	1.12	1.30	0.08	0.25	0.5	2.0
	2	1.33	1.52	1.49	1.48	1.42	1.37	1.26	0.09	0.28	0.6	2.4
	3	2.14	2.12	2.07	2.12	2.06	1.78	1.86	0.14	0.44	0.9	3.6
	4	0.83	0.79	0.85	0.85	0.70	0.76	0.68	0.07	0.22	0.5	2.0
	5	1.37	1.38	1.44	1.38	1.37	1.42	1.40	0.03	0.09	0.2	0.8
	6	1.50	1.44	1.45	1.61	1.41	1.47	1.42	0.07	0.22	0.5	2.0
甲醇	1	4.66	4.91	4.21	5.00	4.51	4.02	4.85	0.37	1.16	1.8	7.2
	2	1.71	3.06	1.92	0.80	0.00	0.72	0.00	1.12	3.52	5	20.0
	3	9.66	9.49	9.50	9.39	9.34	8.10	9.54	0.53	1.67	2.3	9.2
	4	3.22	2.97	2.52	2.93	3.17	3.20	3.25	0.26	0.82	1.1	4.4
	5	0.80	0.83	0.80	0.84	0.85	0.84	0.81	0.02	0.06	0.1	0.4
	6	10.03	9.69	8.65	8.20	8.08	8.27	8.39	0.78	2.45	3.4	13.6
环氧乙烷	1	4.66	4.91	4.21	5.00	4.51	4.02	4.85	0.37	1.16	0.2	0.8
	2	1.08	1.11	1.13	1.01	1.01	1.03	1.07	0.05	0.16	0.3	1.2
	3	1.07	1.03	1.06	1.03	0.92	0.80	1.07	0.10	0.31	0.7	2.8
	4	0.49	0.42	0.47	0.45	0.45	0.44	0.40	0.03	0.09	0.2	0.8
	5	1.37	1.22	1.15	1.22	1.24	1.25	1.25	0.07	0.22	0.5	2.0
	6	0.88	0.97	0.89	1.03	0.99	1.05	0.92	0.07	0.22	0.5	2.0
环氧丙烷	1	0.74	0.74	0.72	0.74	0.61	0.60	0.65	0.06	0.19	0.5	2.0
	2	1.28	1.25	1.18	1.2	1.23	1.18	1.2	0.04	0.12	0.4	1.6
	3	1.20	1.17	1.17	1.16	1.16	0.97	1.88	0.29	0.91	0.3	1.2
	4	0.43	0.41	0.39	0.40	0.37	0.35	0.44	0.03	0.09	1.9	7.6
	5	1.18	1.29	1.20	1.29	0.87	0.83	0.78	0.23	0.72	0.2	0.8
	6	0.72	0.72	0.69	0.75	0.70	0.73	0.71	0.02	0.06	0.5	2.0
丙烯醛	1	0.87	0.86	0.80	0.89	0.80	0.75	0.83	0.05	0.16	0.2	0.8
	2	1.24	1.2	1.1	1.25	1.11	1.14	1.18	0.06	0.19	0.5	2.0
	3	1.15	1.15	1.13	1.15	1.13	0.95	1.32	0.11	0.35	0.9	3.6
	4	0.42	0.40	0.48	0.49	0.42	0.45	0.43	0.03	0.09	0.2	0.8
	5	1.36	1.38	1.33	1.33	1.49	1.26	1.42	0.07	0.22	0.6	2.4
	6	0.72	0.70	0.70	0.70	0.63	0.74	0.71	0.03	0.09	0.3	1.2
丙醛	1	0.54	0.61	0.50	0.66	0.50	0.49	0.57	0.06	0.19	0.5	2.0
	2	1.01	0.99	1.03	1.04	1.04	1.05	0.80	0.09	0.28	0.7	2.8
	3	1.06	1.16	1.15	1.11	1.10	0.93	1.28	0.11	0.35	1	4.0

化合物名称	实	测定值							标准偏差	检出限	检出限	测定下限
		4	0.43	0.41	0.49	0.41	0.48	0.46				
化合物名称	4	0.43	0.41	0.49	0.41	0.48	0.46	0.45	0.03	0.09	0.3	1.2
	5	1.31	1.30	1.16	1.24	1.11	1.15	1.34	0.09	0.28	0.8	3.2
	6	0.71	0.73	0.77	0.71	0.69	0.70	0.71	0.03	0.09	0.3	1.2
丙酮	1	0.80	0.75	0.73	0.82	0.69	0.64	0.76	0.06	0.19	0.5	2.0
	2	0.55	0.71	0.70	0.64	0.65	0.74	0.62	0.06	0.19	0.5	2.0
	3	1.09	1.08	1.08	1.08	1.06	0.91	1.02	0.06	0.19	0.5	2.0
	4	0.49	0.47	0.44	0.44	0.43	0.40	0.42	0.03	0.09	0.3	1.2
	5	1.37	1.31	1.41	1.31	1.33	1.32	1.44	0.05	0.16	0.5	2.0
	6	0.74	0.70	0.71	0.77	0.70	0.71	0.70	0.03	0.09	0.3	1.2
2-丙醇	1	0.87	0.94	0.90	1.01	0.86	0.88	0.95	0.05	0.16	0.5	2.0
	2	1.24	1.20	1.22	1.24	1.25	1.25	1.19	0.02	0.06	0.2	0.8
	3	1.41	1.41	1.41	1.40	1.39	1.29	1.44	0.05	0.16	0.5	2.0
	4	0.47	0.42	0.47	0.48	0.41	0.46	0.52	0.04	0.13	0.4	1.6
	5	0.95	1.01	1.01	0.98	1.05	1.10	1.12	0.06	0.19	0.6	2.4
	6	0.94	0.89	0.91	0.86	0.79	0.81	0.80	0.06	0.19	0.6	2.4
乙酸甲酯	1	0.80	0.83	0.77	0.88	0.74	0.69	0.79	0.06	0.19	0.5	2.0
	2	0.76	0.76	0.84	0.87	0.84	0.85	0.73	0.06	0.19	0.6	2.4
	3	1.14	1.13	1.13	1.12	1.12	0.96	1.09	0.06	0.19	0.7	2.8
	4	0.48	0.52	0.43	0.43	0.40	0.43	0.50	0.04	0.13	0.5	2.0
	5	1.00	0.74	0.75	0.78	0.75	0.68	0.76	0.10	0.31	1.1	4.4
	6	0.74	0.69	0.69	0.73	0.67	0.70	0.71	0.02	0.06	0.2	0.8
甲基叔丁基醚	1	0.81	0.78	0.77	0.78	0.68	0.66	0.69	0.06	0.19	0.8	3.2
	2	1.04	1.08	1.10	1.09	1.10	1.10	0.99	0.04	0.13	0.5	2.0
	3	1.06	1.06	1.05	1.04	1.03	0.82	0.98	0.09	0.28	1.1	4.4
	4	0.51	0.46	0.42	0.45	0.42	0.38	0.52	0.05	0.16	0.7	2.8
	5	1.00	1.19	1.18	1.18	1.18	1.14	1.17	0.07	0.22	0.9	3.6
	6	0.78	0.77	0.78	0.77	0.73	0.72	0.75	0.02	0.06	0.3	1.2
乙酸乙烯酯	1	1.17	1.23	1.17	1.27	1.16	1.12	1.18	0.05	0.16	0.6	2.4
	2	0.27	0.27	0.27	0.27	0.25	0.27	0.25	0.01	0.03	0.1	0.4
	3	1.29	1.27	1.27	1.29	1.27	1.13	1.12	0.08	0.25	1	4.0
	4	0.41	0.49	0.42	0.46	0.44	0.40	0.43	0.03	0.09	0.4	1.6
	5	1.00	1.33	1.16	1.31	1.33	1.30	1.36	0.13	0.41	1.6	6.4
	6	0.74	0.74	0.71	0.71	0.71	0.72	0.71	0.01	0.03	0.2	0.8
2-丁酮	1	0.74	0.87	0.78	0.87	0.77	0.70	0.79	0.06	0.19	0.6	2.4
	2	0.74	0.76	0.80	0.78	0.78	0.80	0.68	0.04	0.13	0.4	1.6
	3	1.25	1.25	1.24	1.24	1.23	1.10	1.21	0.05	0.16	0.6	2.4
	4	0.49	0.47	0.43	0.52	0.40	0.48	0.42	0.04	0.13	0.5	2.0
	5	1.00	1.08	1.03	1.04	1.08	1.01	1.01	0.03	0.09	0.3	1.2
	6	0.79	0.80	0.80	0.77	0.81	0.79	0.82	0.02	0.06	0.2	0.8
乙酸乙酯	1	0.75	0.81	0.75	0.88	0.74	0.69	0.75	0.06	0.19	0.8	3.2
	2	0.75	0.74	0.78	0.76	0.77	0.80	0.70	0.03	0.09	0.4	1.6
	3	1.33	1.33	1.33	1.33	1.31	1.19	1.42	0.07	0.22	0.9	3.6
	4	0.47	0.45	0.51	0.52	0.40	0.46	0.39	0.05	0.16	0.7	2.8
	5	1.00	0.88	0.91	0.84	0.83	0.90	0.84	0.06	0.19	0.8	3.2
	6	0.72	0.72	0.70	0.72	0.74	0.70	0.71	0.01	0.03	0.2	0.8

化合	实	测定值							标准偏差	检出限	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7				
丙烯酸甲酯	1	0.86	0.98	0.92	1.03	0.92	0.86	0.92	0.06	0.19	0.7	2.8
	2	0.44	0.43	0.44	0.46	0.46	0.48	0.40	0.03	0.09	0.3	1.2
	3	1.28	1.28	1.28	1.27	1.27	1.14	1.16	0.06	0.19	0.8	3.2
	4	0.41	0.40	0.49	0.46	0.42	0.40	0.45	0.03	0.09	0.4	1.6
	5	0.99	0.57	0.60	0.58	0.61	0.59	0.57	0.15	0.47	1.8	7.2
	6	0.77	0.74	0.76	0.73	0.71	0.70	0.73	0.03	0.09	0.4	1.6
四氢呋喃	1	0.68	0.68	0.66	0.73	0.61	0.55	0.66	0.06	0.19	0.6	2.4
	2	0.71	0.73	0.77	0.76	0.77	0.79	0.68	0.04	0.13	0.4	1.6
	3	1.42	1.43	1.43	1.42	1.12	1.30	1.32	0.11	0.35	1.2	4.8
	4	0.41	0.43	0.49	0.41	0.41	0.46	0.43	0.03	0.09	0.3	1.2
	5	1.00	1.25	1.26	1.19	1.19	1.14	1.26	0.09	0.28	0.9	3.6
	6	0.99	0.96	0.95	0.95	0.90	0.92	0.90	0.03	0.09	0.3	1.2
异丁醇	1	1.01	1.05	1.07	1.14	1.13	1.18	1.15	0.06	0.19	0.6	2.4
	2	0.79	0.75	0.75	0.76	0.76	0.72	0.72	0.02	0.06	0.3	1.2
	3	0.53	0.94	0.97	0.96	0.94	1.23	1.11	0.22	0.69	2.3	9.2
	4	0.49	0.43	0.42	0.42	0.52	0.45	0.45	0.04	0.13	0.5	2.0
	5	0.96	1.11	1.16	1.19	1.15	1.20	1.23	0.09	0.28	1	4.0
	6	1.09	0.99	1.09	1.18	1.11	1.14	1.07	0.06	0.19	0.7	2.8
正丁醇	1	1.30	1.34	1.32	1.42	1.39	1.45	1.45	0.06	0.19	0.7	2.8
	2	0.86	0.86	0.83	0.86	0.88	0.84	0.82	0.02	0.06	0.2	0.8
	3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	4	0.54	0.51	0.49	0.48	0.46	0.43	0.57	0.05	0.16	0.6	2.4
	5	0.56	0.83	0.75	1.17	0.67	1.44	0.55	0.33	1.04	3.5	14.0
	6	1.45	1.35	1.34	1.23	1.27	1.38	1.20	0.09	0.28	1	4.0
3-戊酮	1	0.75	0.87	0.87	0.95	0.91	0.84	0.88	0.06	0.19	0.7	2.8
	2	0.86	0.84	0.84	0.85	0.85	0.85	0.79	0.02	0.06	0.3	1.2
	3	1.48	1.48	1.48	1.48	1.47	1.39	1.35	0.05	0.16	0.7	2.8
	4	0.50	0.47	0.42	0.43	0.40	0.46	0.53	0.05	0.16	0.7	2.8
	5	1.22	1.23	1.25	1.24	1.23	1.24	1.20	0.02	0.06	0.3	1.2
	6	0.79	0.76	0.77	0.77	0.71	0.79	0.77	0.03	0.09	0.4	1.6
甲基丙烯酸甲酯	1	0.80	0.90	0.87	1.01	0.91	0.85	0.89	0.06	0.19	0.9	3.6
	2	0.74	0.66	0.70	0.69	0.69	0.71	0.69	0.02	0.06	0.4	1.6
	3	1.45	1.44	1.44	1.44	1.43	1.51	1.56	0.05	0.16	0.8	3.2
	4	0.41	0.46	0.37	0.36	0.36	0.50	0.44	0.05	0.16	0.8	3.2
	5	1.54	1.49	1.51	1.49	1.51	1.44	1.48	0.03	0.09	0.4	1.6
	6	0.96	0.89	0.90	0.91	0.82	0.80	0.80	0.06	0.19	0.9	3.6
乙酸正丙酯	1	0.71	0.80	0.80	0.91	0.83	0.74	0.83	0.07	0.22	0.9	3.6
	2	0.78	0.77	0.78	0.79	0.80	0.79	0.70	0.03	0.09	0.5	2.0
	3	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.60	1.72	0.03	0.09	0.5	2.0
	4	0.47	0.44	0.46	0.49	0.40	0.41	0.48	0.03	0.09	0.5	2.0
	5	1.10	1.10	1.11	1.08	1.10	1.09	1.08	0.01	0.03	0.2	0.8
	6	1.02	0.93	0.93	0.95	0.87	0.88	0.93	0.05	0.16	0.8	3.2
4-甲基-2-戊酮	1	0.71	0.71	0.76	0.87	0.83	0.78	0.82	0.06	0.19	0.9	3.6
	2	0.85	0.82	0.83	0.83	0.83	0.86	0.77	0.03	0.09	0.4	1.6
	3	1.62	1.63	1.63	1.63	1.62	1.56	1.69	0.04	0.13	0.6	2.4

化合物名称	实验号	测定值						标准偏差	检出限	检出限	测定下限	
		0.39	0.50	0.48	0.43	0.39	0.37					0.42
乙酸异丁酯	4	0.39	0.50	0.48	0.43	0.39	0.37	0.42	0.05	0.16	0.8	3.2
	5	1.00	1.00	1.00	0.98	0.96	1.00	0.98	0.02	0.06	0.3	1.2
	6	1.09	1.07	1.02	1.11	0.95	0.99	0.96	0.06	0.19	0.9	3.6
乙酸异丁酯	1	0.85	0.87	0.90	1.00	0.95	0.92	0.95	0.05	0.16	1.1	4.4
	2	0.96	0.92	0.94	0.94	0.95	0.94	0.87	0.03	0.09	0.5	2.0
	3	2.02	2.03	2.03	2.03	2.01	2.02	1.87	0.06	0.19	1	4.0
	4	0.44	0.38	0.35	0.40	0.35	0.32	0.42	0.04	0.13	0.7	2.8
	5	0.93	0.97	1.02	0.97	0.95	0.94	0.91	0.04	0.13	0.7	2.8
	6	1.27	1.26	1.22	1.24	1.15	1.09	1.07	0.08	0.25	1.3	5.2

1.3 方法精密度测试数

表1-4~1-6为6家实验室对《固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》中低高浓度的加标样品测定的精密度原始数据。

表1-4 低浓度加标样品精密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值						均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD(%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次		
乙醛	1	4.46	4.12	3.72	3.89	3.97	3.83	4.00	6.6
	2	2.30	2.23	2.34	2.35	2.25	2.36	2.31	2.4
	3	2.14	2.12	2.07	2.12	2.06	1.78	2.05	6.6
	4	1.69	1.64	1.64	1.77	1.83	1.67	1.71	4.5
	5	1.37	1.38	1.44	1.38	1.37	1.42	1.39	2.1
	6	1.50	1.44	1.45	1.61	1.41	1.47	1.48	4.8
甲醇	1	17.60	16.50	15.10	16.10	17.00	14.80	16.20	6.6
	2	11.36	10.3	/	11.2	9.20	11.4	10.69	8.9
	3	9.66	9.49	9.50	9.39	9.34	8.10	9.25	6.2
	4	6.37	6.37	6.64	6.77	7.02	6.46	6.61	3.9
	5	8.00	8.30	8.00	8.40	8.50	8.40	8.27	2.6
	6	10.03	9.69	8.65	8.20	8.08	8.27	8.82	9.5
环氧乙烷	1	2.12	2.02	1.94	1.91	1.91	1.96	1.98	4.1
	2	1.08	1.11	1.13	1.01	1.01	1.03	1.06	4.7
	3	1.07	1.03	1.06	1.03	0.92	0.80	0.99	10.6
	4	0.83	0.83	0.88	0.89	0.81	0.86	0.85	3.7
	5	1.37	1.22	1.15	1.22	1.24	1.25	1.24	5.8
	6	0.88	0.97	0.89	1.03	0.99	1.05	0.97	7.3
环氧丙烷	1	2.23	2.06	2.02	2.01	2.04	2.04	2.07	3.9
	2	1.28	1.25	1.18	1.20	1.23	1.18	1.22	3.3
	3	1.20	1.17	1.17	1.16	1.16	0.97	1.14	7.4
	4	0.82	0.82	0.83	0.87	0.87	0.80	0.83	3.5
	5	1.18	1.29	1.20	1.29	0.87	0.83	1.11	18.6
	6	0.72	0.72	0.69	0.75	0.70	0.73	0.72	3.0
丙烯醛	1	2.23	2.06	2.02	2.01	2.04	2.04	2.07	4.0
	2	1.24	1.20	1.10	1.25	1.11	1.14	1.17	6.0

化合物名称	实	测定值						均值	RSD(%)
		3	4	5	6	7	8		
	3	1.15	1.15	1.13	1.15	1.13	0.95	1.11	7.1
	4	0.82	0.82	0.84	0.87	0.83	0.82	0.83	2.4
	5	1.36	1.38	1.33	1.33	1.49	1.26	1.36	5.6
	6	0.72	0.70	0.70	0.70	0.63	0.74	0.70	5.3
丙醛	1	2.15	1.74	1.89	1.71	1.90	1.82	1.87	8.5
	2	1.33	1.25	1.38	1.34	1.34	1.40	1.34	3.9
	3	1.06	1.16	1.15	1.11	1.10	0.93	1.09	7.7
	4	0.83	0.83	0.85	0.88	0.84	0.82	0.84	2.5
	5	1.31	1.30	1.16	1.24	1.11	1.15	1.21	6.9
	6	0.71	0.73	0.77	0.71	0.69	0.70	0.72	4.0
丙酮	1	2.26	2.08	2.01	2.02	2.06	1.99	2.07	4.8
	2	1.09	1.16	1.07	1.09	1.22	1.23	1.14	6.2
	3	1.09	1.08	1.08	1.08	1.06	0.91	1.05	6.6
	4	0.84	0.82	0.83	0.88	0.84	0.83	0.84	2.5
	5	1.37	1.31	1.41	1.31	1.33	1.32	1.34	3.0
	6	0.74	0.70	0.71	0.77	0.70	0.71	0.72	3.8
2-丙醇	1	2.40	2.16	2.08	2.08	2.07	1.86	2.11	8.2
	2	1.67	1.73	1.70	1.62	1.62	1.67	1.67	2.6
	3	1.41	1.41	1.41	1.40	1.39	1.29	1.39	3.4
	4	0.83	0.83	0.82	0.84	0.84	0.82	0.83	1.1
	5	0.95	1.01	1.01	0.98	1.05	1.10	1.02	5.2
	6	0.94	0.89	0.91	0.86	0.79	0.81	0.87	6.7
乙酸甲酯	1	2.34	2.13	2.03	2.07	2.10	2.08	2.13	5.2
	2	1.31	1.28	1.31	1.24	1.18	1.21	1.26	4.3
	3	1.14	1.13	1.13	1.12	1.12	0.96	1.10	6.3
	4	0.84	0.81	0.84	0.88	0.85	0.81	0.84	3.1
	5	0.74	0.75	0.78	0.75	0.68	0.76	0.74	4.6
	6	0.74	0.69	0.69	0.73	0.67	0.70	0.70	3.8
甲基叔丁基醚	1	2.20	2.03	1.96	1.92	1.94	1.90	1.99	5.6
	2	1.54	1.57	1.57	1.52	1.51	1.53	1.54	1.6
	3	1.06	1.06	1.05	1.04	1.03	0.82	1.01	9.3
	4	0.86	0.81	0.90	0.87	0.80	0.84	0.85	4.4
	5	1.19	1.18	1.18	1.18	1.14	1.17	1.17	1.5
	6	0.78	0.77	0.78	0.77	0.73	0.72	0.76	3.5
乙酸乙烯酯	1	2.49	2.24	2.17	2.16	2.17	2.15	2.23	5.9
	2	0.35	0.35	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35	1.2
	3	1.29	1.27	1.27	1.29	1.27	1.13	1.25	4.9
	4	0.83	0.82	0.84	0.87	0.82	0.80	0.83	2.9
	5	1.33	1.16	1.31	1.33	1.30	1.36	1.30	5.4
	6	0.74	0.74	0.71	0.71	0.71	0.72	0.72	2.0
2-丁酮	1	2.33	2.04	1.98	2.01	2.01	1.95	2.05	6.8
	2	1.17	1.23	1.28	1.25	1.23	1.21	1.23	3.0
	3	1.25	1.25	1.24	1.24	1.23	1.10	1.22	4.8
	4	0.83	0.81	0.88	0.86	0.84	0.84	0.84	2.9
	5	1.08	1.03	1.04	1.08	1.01	1.01	1.04	3.1

化合物名称	实6	测定值						均值	RSD(%)
		0.79	0.80	0.80	0.77	0.81	0.79		
乙酸乙酯	1	2.32	2.08	2.00	2.01	2.04	2.00	2.08	5.9
	2	1.19	1.23	1.26	1.21	1.22	1.20	1.22	2.0
	3	1.33	1.33	1.33	1.33	1.31	1.19	1.30	4.3
	4	0.82	0.79	0.87	0.86	0.83	0.83	0.83	3.5
	5	0.88	0.91	0.84	0.83	0.90	0.84	0.87	4.0
	6	0.72	0.72	0.70	0.72	0.74	0.70	0.72	2.1
丙烯酸甲酯	1	2.36	2.11	2.04	2.06	2.06	2.07	2.12	5.8
	2	0.69	0.72	0.72	0.72	0.70	0.70	0.71	1.9
	3	1.28	1.28	1.28	1.27	1.27	1.14	1.25	4.4
	4	0.81	0.84	0.87	0.83	0.82	0.83	0.83	2.5
	5	0.57	0.60	0.58	0.61	0.59	0.57	0.59	2.8
	6	0.77	0.74	0.76	0.73	0.71	0.70	0.74	3.7
四氢呋喃	1	2.31	2.00	1.92	1.93	1.95	1.89	2.00	7.8
	2	1.17	1.22	1.24	1.21	1.21	1.23	1.21	2.0
	3	1.42	1.43	1.43	1.42	1.12	1.30	1.35	9.2
	4	0.85	0.80	0.88	0.89	0.84	0.84	0.85	3.8
	5	1.25	1.26	1.19	1.19	1.14	1.26	1.22	4.0
	6	0.99	0.96	0.95	0.95	0.90	0.92	0.94	3.3
异丁醇	1	2.14	2.08	2.09	2.20	2.17	1.89	2.10	5.2
	2	1.06	0.99	0.98	0.99	0.93	1.03	1.00	4.5
	3	0.53	0.94	0.97	0.96	0.94	1.23	0.93	24.2
	4	0.87	0.78	0.87	0.86	0.82	0.82	0.83	4.4
	5	0.96	1.11	1.16	1.19	1.15	1.20	1.13	7.8
	6	1.09	0.99	1.09	1.18	1.11	1.14	1.10	5.4
正丁醇	1	2.06	2.03	2.11	2.04	2.15	1.81	2.03	5.8
	2	1.06	1.04	1.06	1.02	1.09	1.06	1.06	2.2
	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
	4	0.86	0.84	0.90	0.88	0.86	0.85	0.87	2.5
	5	0.56	0.83	0.75	1.17	0.67	1.44	0.90	37.2
	6	1.45	1.35	1.34	1.23	1.27	1.38	1.34	6.1
3-戊酮	1	2.35	2.00	1.98	2.02	2.00	1.90	2.04	7.7
	2	1.18	1.28	1.29	1.25	1.29	1.28	1.26	3.4
	3	1.48	1.48	1.48	1.48	1.47	1.39	1.46	2.5
	4	0.87	0.88	0.94	0.89	0.91	0.88	0.89	2.9
	5	1.22	1.23	1.25	1.24	1.23	1.24	1.24	0.8
	6	0.79	0.76	0.77	0.77	0.71	0.79	0.76	3.1
甲基丙烯酸甲酯	1	2.31	2.06	2.00	2.05	2.03	1.97	2.07	5.9
	2	1.15	1.16	1.08	1.24	1.16	1.16	1.16	4.4
	3	1.45	1.44	1.44	1.44	1.43	1.51	1.45	2.0
	4	0.84	0.82	0.86	0.86	0.84	0.81	0.84	2.4
	5	1.54	1.49	1.51	1.49	1.51	1.44	1.50	2.2
	6	0.96	0.89	0.90	0.91	0.82	0.80	0.88	6.3
乙酸正丙	1	2.30	2.01	1.97	2.01	2.00	1.91	2.03	6.8
	2	1.16	1.20	1.25	1.19	1.21	1.22	1.21	2.5

化合 酯	实 3	测定值						均值	RSD(%)
		1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.60		
	4	0.82	0.84	0.87	0.81	0.85	0.80	0.83	3.2
	5	1.10	1.10	1.11	1.08	1.10	1.09	1.10	0.9
	6	1.02	0.93	0.93	0.95	0.87	0.88	0.93	5.8
4-甲 基-2- 戊酮	1	2.28	1.93	1.93	1.99	1.96	1.77	1.98	8.4
	2	1.21	1.26	1.26	1.25	1.22	1.24	1.24	1.7
	3	1.62	1.63	1.63	1.63	1.62	1.56	1.62	1.7
	4	0.81	0.87	0.89	0.83	0.89	0.83	0.85	4.1
	5	1.00	1.00	1.00	0.98	0.96	1.00	0.99	1.7
	6	1.09	1.07	1.02	1.11	0.95	0.99	1.04	6.0
乙酸 异丁 酯	1	2.31	2.00	1.98	2.03	2.00	1.85	2.03	7.5
	2	1.32	1.36	1.35	1.37	1.34	1.34	1.35	1.3
	3	2.02	2.03	2.03	2.03	2.01	2.02	2.02	0.4
	4	0.91	0.99	1.01	1.01	1.06	0.99	0.99	4.9
	5	0.93	0.97	1.02	0.97	0.95	0.94	0.96	3.4
	6	1.27	1.26	1.22	1.24	1.15	1.09	1.20	5.9

表1-5 中浓度加标样品精密度测试数据

化合 物名 称	实 验 室 号	测定值						均 值 ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD(%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次		
乙 醛	1	7.59	8.21	8.03	7.10	7.83	7.40	7.69	5.4
	2	9.42	9.40	9.81	9.49	9.47	9.41	9.50	1.6
	3	9.76	9.18	9.10	8.78	8.64	9.36	9.14	4.4
	4	10.95	9.80	10.13	10.28	10.50	11.21	10.48	5.0
	5	9.17	9.35	9.23	9.39	9.27	9.06	9.25	1.3
	6	7.61	7.19	6.74	7.04	6.77	7.10	7.08	4.5
甲 醇	1	29.90	32.60	32.80	29.60	31.20	29.50	30.93	4.8
	2	36.47	38.85	37.23	37.18	41.01	39.50	38.37	4.5
	3	38.76	37.07	36.81	35.47	35.39	37.80	36.88	3.6
	4	43.46	37.81	43.89	41.27	41.94	45.16	42.26	6.1
	5	38.07	40.06	41.38	41.69	42.44	42.43	41.01	4.1
	6	42.20	40.88	37.95	41.72	37.70	37.89	39.72	5.3
环 氧 乙 烷	1	3.86	4.20	4.19	4.29	4.05	3.84	4.07	4.6
	2	5.58	5.72	5.96	5.91	5.92	5.76	5.81	2.5
	3	4.92	4.61	4.58	4.36	4.38	4.71	4.59	4.6
	4	5.51	4.99	5.27	5.19	5.36	5.37	5.28	3.4
	5	4.35	4.49	4.34	4.40	4.38	4.45	4.40	1.3
	6	3.67	3.70	3.80	3.69	3.43	3.70	3.67	3.4
环 氧 丙 烷	1	4.07	4.29	4.24	3.72	4.13	4.00	4.08	5.0
	2	5.07	5.52	5.23	5.25	5.33	5.46	5.31	3.1
	3	4.58	4.37	4.29	4.21	4.15	4.45	4.34	3.7
	4	5.35	4.88	5.41	5.05	5.27	5.53	5.25	4.6
	5	5.10	5.42	5.25	5.98	5.24	4.49	5.25	9.2

化合物名称	实 6	测定值						均值	RSD(%)
		3.69	3.60	3.66	3.47	3.71	3.65		
丙烯酸	1	3.99	4.27	4.26	3.92	4.13	4.01	4.10	3.6
	2	4.17	4.28	4.12	4.44	4.36	4.55	4.32	3.8
	3	4.74	4.59	4.48	4.34	4.23	4.54	4.49	4.0
	4	5.38	4.90	5.32	5.07	5.28	5.43	5.23	3.9
	5	4.32	4.56	4.71	4.77	4.59	4.63	4.60	3.4
	6	3.87	3.62	3.63	3.73	3.50	3.54	3.65	3.7
丙醛	1	4.16	4.31	4.26	4.61	4.15	4.00	4.25	4.9
	2	4.27	4.10	4.24	4.56	4.16	4.32	4.28	3.7
	3	4.86	4.76	4.41	4.46	4.37	4.71	4.60	4.5
	4	5.50	4.99	5.54	5.20	5.38	5.68	5.38	4.7
	5	4.67	5.14	5.21	5.35	4.96	5.37	5.12	5.2
	6	3.69	3.76	3.58	3.72	3.36	3.55	3.61	4.1
丙酮	1	3.97	4.25	4.22	4.48	4.08	3.92	4.15	5.0
	2	4.89	4.80	4.83	4.52	4.98	4.37	4.73	5.0
	3	4.70	4.48	4.47	4.30	4.23	4.57	4.46	3.9
	4	5.40	5.00	5.20	5.07	5.37	5.29	5.22	3.1
	5	4.57	5.09	4.68	4.91	4.90	5.16	4.89	4.7
	6	3.90	3.93	3.84	3.84	3.57	3.58	3.78	4.2
2-丙醇	1	3.90	3.95	3.89	4.05	3.88	3.69	3.89	3.0
	2	4.84	4.61	4.62	4.90	4.87	4.76	4.77	2.7
	3	5.21	5.01	5.05	4.88	4.80	5.14	5.02	3.1
	4	5.46	5.05	5.32	5.22	5.52	5.52	5.35	3.5
	5	5.08	5.28	5.37	5.44	5.35	5.44	5.33	2.5
	6	4.18	4.09	4.00	4.05	4.03	3.71	4.01	4.0
乙酸甲酯	1	3.96	4.25	4.26	4.38	4.10	3.93	4.15	4.3
	2	4.56	4.71	4.57	4.71	4.70	4.80	4.68	2.0
	3	4.58	4.39	4.31	4.16	4.07	4.43	4.32	4.3
	4	5.41	5.02	5.28	5.08	5.39	5.38	5.26	3.2
	5	5.64	5.39	5.48	5.61	5.51	5.45	5.51	1.7
	6	4.04	4.06	3.97	3.89	3.59	3.44	3.83	6.7
甲基叔丁基醚	1	4.12	4.21	4.16	4.44	4.10	3.99	4.17	3.6
	2	5.13	5.14	5.03	5.15	5.12	5.11	5.11	0.8
	3	4.92	4.69	4.64	4.49	4.41	4.77	4.65	4.0
	4	5.34	4.99	5.56	5.00	5.33	5.64	5.31	5.1
	5	4.80	5.04	5.05	5.14	5.06	5.14	5.04	2.5
	6	4.10	4.10	4.05	3.99	3.91	3.64	3.97	4.4
乙酸乙烯酯	1	3.96	4.17	4.18	4.16	3.93	3.80	4.03	4.0
	2	0.99	0.98	0.98	1.00	1.01	1.01	1.00	1.4
	3	4.22	4.04	3.95	3.86	3.82	4.10	4.00	3.8
	4	5.21	4.94	5.10	4.86	5.26	5.15	5.09	3.1
	5	4.92	5.35	5.37	5.51	5.44	5.54	5.36	4.2
	6	4.06	4.03	3.78	3.95	3.72	3.46	3.83	5.9
2-丁酮	1	4.04	4.34	4.34	4.51	4.13	4.01	4.23	4.7
	2	4.77	4.74	4.73	4.80	4.80	4.68	4.75	1.0

化合物名称	实	测定值						均值	RSD(%)
		3	4	5	6	7	8		
化合物名称	3	4.29	4.11	4.11	3.99	3.90	4.20	4.10	3.4
	4	5.35	5.06	5.24	4.98	5.38	5.29	5.22	3.1
	5	5.11	5.20	5.43	5.38	5.35	5.41	5.31	2.4
	6	4.30	3.90	4.28	4.25	4.22	3.75	4.12	5.6
乙酸乙酯	1	4.01	4.27	4.31	4.40	4.11	3.99	4.18	4.0
	2	4.72	4.72	4.67	4.79	4.71	4.77	4.73	0.9
	3	4.21	4.03	4.02	3.90	3.82	4.12	4.02	3.5
	4	5.33	5.01	5.19	4.97	5.35	5.25	5.18	3.1
	5	5.32	5.50	5.54	5.48	5.60	5.42	5.48	1.8
	6	4.23	3.55	4.19	4.10	3.81	3.57	3.91	7.9
丙烯酸甲酯	1	4.04	4.38	4.48	4.36	4.19	4.11	4.26	4.0
	2	2.81	2.78	2.89	2.84	2.88	2.83	2.84	1.5
	3	4.10	3.92	3.88	3.77	3.69	3.99	3.89	3.8
	4	5.25	4.97	5.17	4.89	5.29	5.22	5.13	3.2
	5	4.38	4.71	4.70	4.66	4.56	4.67	4.61	2.7
	6	4.46	4.19	4.21	4.24	4.03	3.70	4.14	6.2
四氢呋喃	1	4.00	4.26	4.26	4.55	4.13	3.97	4.20	5.1
	2	4.64	4.60	4.62	4.66	4.70	4.62	4.64	0.8
	3	4.07	4.17	4.06	4.01	3.97	4.18	4.08	2.1
	4	5.28	4.99	5.20	4.91	5.30	5.24	5.15	3.2
	5	4.77	5.00	4.87	4.93	4.99	4.89	4.91	1.7
	6	5.26	5.02	4.90	4.94	4.74	4.27	4.86	6.9
异丁醇	1	4.06	4.29	4.30	4.43	3.98	3.94	4.17	4.8
	2	2.97	2.96	2.95	2.94	2.89	2.96	2.95	1.0
	3	3.54	4.79	6.86	5.25	5.04	5.25	5.12	20.8
	4	5.32	5.16	5.44	4.92	5.45	5.46	5.29	4.1
	5	4.11	4.84	4.83	4.76	4.83	4.95	4.72	6.5
	6	4.47	4.08	3.96	4.05	3.95	3.41	3.99	8.5
正丁醇	1	4.13	4.50	4.60	4.54	4.47	3.92	4.36	6.2
	2	2.88	2.97	3.07	3.03	2.99	2.91	2.98	2.4
	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	5.00	4.93	5.25	4.58	5.16	5.22	5.02	5.0
	5	5.45	6.83	5.64	5.19	4.07	3.77	5.16	21.6
	6	6.35	5.99	5.94	5.26	5.89	5.92	5.89	6.0
3-戊酮	1	4.12	4.44	4.53	4.45	4.14	4.14	4.30	4.4
	2	4.76	4.82	4.79	4.84	4.88	4.85	4.82	0.9
	3	3.73	3.62	3.63	3.52	3.48	3.70	3.61	2.7
	4	5.03	4.86	4.92	4.66	5.14	4.94	4.93	3.3
	5	4.84	4.98	4.96	4.97	4.99	4.94	4.95	1.1
	6	4.56	4.57	4.66	4.61	4.20	4.05	4.44	5.7
甲基丙烯酸甲酯	1	4.00	4.39	4.48	4.43	4.08	4.00	4.23	5.4
	2	5.22	5.16	5.18	5.04	5.33	5.17	5.18	1.8
	3	3.48	3.34	3.34	3.27	3.24	3.43	3.35	2.7
	4	5.30	5.03	5.08	4.95	5.36	5.13	5.14	3.1
	5	4.80	5.02	5.01	5.05	5.09	5.12	5.02	2.3

化合物名称	实 6	测定值						均值	RSD(%)
		4.64	4.57	4.52	4.36	4.28	3.90		
乙酸正丙酯	1	4.08	4.38	4.47	4.42	4.08	4.03	4.24	4.7
	2	4.68	4.73	4.77	4.83	4.85	4.77	4.77	1.3
	3	3.66	3.54	3.55	3.46	3.42	3.63	3.54	2.6
	4	5.32	5.14	5.18	4.97	5.48	5.24	5.22	3.3
	5	4.96	5.14	5.19	5.20	5.21	5.23	5.16	1.9
	6	4.79	4.79	4.65	4.66	4.46	3.96	4.55	6.9
4-甲基-2-戊酮	1	4.16	4.46	4.50	4.59	4.09	4.05	4.31	5.4
	2	4.75	4.76	4.78	4.71	4.79	4.80	4.77	0.7
	3	3.70	3.58	3.63	3.56	3.51	3.70	3.61	2.1
	4	5.46	5.13	5.24	5.12	5.49	5.32	5.29	3.0
	5	5.04	5.13	5.28	5.32	5.33	5.25	5.23	2.2
	6	4.94	4.90	4.66	4.84	4.72	4.19	4.71	5.8
乙酸异丁酯	1	4.08	4.36	4.41	4.36	3.94	3.89	4.17	5.6
	2	4.77	4.74	4.77	4.78	4.84	4.79	4.78	0.7
	3	3.72	3.64	3.80	3.75	3.74	3.84	3.75	1.8
	4	5.03	4.42	4.60	4.77	4.78	4.72	4.72	4.3
	5	4.99	5.17	5.17	5.32	5.24	5.31	5.20	2.3
	6	5.12	5.09	5.03	4.88	4.72	4.22	4.84	7.0

表1-6 高浓度加标样品精密度测试数据

化合物名称	实验 室号	测定值						均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD(%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次		
乙醛	1	28.6	28.3	29.4	27.7	27.6	30.4	28.7	3.7
	2	50.2	48.1	48.4	52.5	49.5	48.8	49.6	3.3
	3	50.2	53.0	54.5	/	51.2	53.6	52.5	3.4
	4	48.9	50.2	49.2	49.4	50.7	53.3	50.3	3.2
	5	57.7	55.9	56.5	56.4	56.5	50.9	55.7	4.3
	6	53.4	51.5	53.7	51.7	49.7	48.7	51.5	3.8
甲醇	1	101.0	109.0	109.0	109.0	109.0	126.0	110.5	7.5
	2	209.3	207.5	208.7	194.1	199.9	209.7	204.9	3.1
	3	200.8	211.0	214.6	/	198.7	223.4	209.7	4.8
	4	191.7	202.3	171.4	195.6	202.5	204.1	194.6	6.3
	5	166.1	178.0	181.7	188.0	184.2	199.3	182.9	6.0
	6	216.5	197.4	216.9	208.2	194.0	205.5	206.4	4.6
环氧乙烷	1	14.4	14.2	14.7	14.0	14.0	15.4	14.5	3.7
	2	25.1	24.7	25.5	25.2	24.5	25.3	25.1	1.5
	3	25.1	28.5	29.6	/	24.6	26.9	26.9	8.0
	4	24.8	25.1	24.7	24.8	25.1	25.8	25.1	1.6

化合物名称	实	测定值						均值	RSD(%)
		5	6	7	8	9	10		
	5	28.9	24.3	26.9	28.1	26.7	26.2	26.9	5.9
	6	25.0	26.6	25.1	24.7	25.5	23.6		
环氧丙烷	1	14.6	15.1	15.3	14.8	14.9	15.9	15.1	3.0
	2	26.8	27.7	27.6	28.3	26.9	27.6	27.5	2.0
	3	25.1	27.9	28.7	/	25.6	27.0	26.9	5.6
	4	24.6	24.7	24.7	24.6	24.7	25.8	24.9	1.9
	5	28.3	28.8	26.4	26.9	25.7	27.1	27.2	4.3
	6	25.2	22.9	26.2	24.3	25.1	23.5	24.5	4.9
丙烯醛	1	13.2	14.3	14.5	14.2	14.3	15.6	14.4	5.3
	2	23.4	23.9	24.9	24.9	24.6	24.2	24.3	2.5
	3	25.1	24.6	25.2	/	25.4	26.7	25.4	3.1
	4	24.8	24.7	25.1	24.7	24.6	26.1	25.0	2.3
	5	27.8	27.6	28.4	26.5	24.5	24.9	26.6	6.1
	6	24.5	24.4	25.4	24.4	25.0	26.5	25.0	3.3
丙醛	1	14.7	15.1	15.7	15.2	15.3	16.1	15.4	3.2
	2	23.4	24.6	22.6	25.9	25.1	24.8	24.4	4.9
	3	25.1	25.1	25.5	/	25.5	26.4	25.5	2.1
	4	25.4	25.1	25.2	25.2	25.0	26.1	25.3	1.6
	5	27.2	28.9	27.1	25.4	23.9	24.7	26.2	7.1
	6	25.6	24.2	25.6	23.3	24.7	25.7	24.9	3.9
丙酮	1	13.5	13.4	14.6	13.9	14.2	15.2	14.1	4.9
	2	25.3	25.3	25.4	26.3	23.2	25.6	25.2	4.1
	3	25.1	25.7	26.1	/	24.1	26.6	25.5	3.8
	4	25.2	24.5	25.1	24.8	24.2	25.9	25.0	2.4
	5	27.3	28.6	25.8	25.1	25.0	24.4	26.0	6.2
	6	25.0	24.5	25.6	24.2	24.9	24.7	24.8	1.9
2-丙醇	1	13.9	14.9	15.1	14.3	14.8	15.0	14.7	3.2
	2	24.5	25.1	25.6	24.8	25.6	26.0	25.3	2.2
	3	25.1	28.6	28.8	/	25.5	27.2	27.0	6.3
	4	24.5	24.4	24.8	24.5	24.4	25.9	24.8	2.3
	5	21.2	23.2	24.0	24.0	24.7	25.5	23.8	6.2
	6	26.1	23.4	25.2	27.7	24.4	25.4	25.4	5.8
乙酸甲酯	1	13.0	14.1	14.3	13.9	14.2	15.7	14.2	6.1
	2	24.5	24.6	24.6	25.5	25.1	25.2	24.9	1.6
	3	25.1	26.4	27.4	/	25.4	26.6	26.2	3.6
	4	25.0	24.6	25.4	24.7	24.4	26.3	25.1	2.8
	5	22.1	24.2	24.3	24.0	22.7	24.7	23.7	4.3
	6	26.7	26.4	27.5	26.9	25.0	24.5	26.2	4.4
甲基叔丁基醚	1	14.7	14.8	15.3	14.5	14.4	14.9	14.8	2.2
	2	23.7	24.3	24.6	25.9	25.1	25.2	24.8	3.1
	3	25.1	25.4	26.3	/	25.4	23.7	25.2	3.7
	4	24.9	25.1	25.4	25.0	25.2	26.6	25.4	2.5
	5	19.9	19.9	20.8	21.8	22.4	25.3	21.7	9.4
	6	26.7	26.9	25.3	26.3	24.7	22.9	25.5	5.9
乙酸	1	12.6	14.9	14.5	14.4	14.6	16.4	14.6	8.3

化合 乙 烯 酯	实 2	测定值						均值	RSD(%)
		24.3	24.3	24.6	25.7	25.6	25.6		
	3	25.2	22.5	22.9	/	28.8	26.3	25.1	10.3
	4	24.6	24.3	25.1	24.4	24.1	26.1	24.8	3.0
	5	24.8	27.0	27.2	26.0	24.1	25.5	25.8	4.7
	6	27.3	24.4	26.5	28.6	24.7	26.4	26.3	6.0
2-丁 酮	1	12.9	14.1	14.6	14.1	14.3	15.6	14.3	6.1
	2	24.7	25.0	24.7	24.8	25.3	25.4	25.0	1.2
	3	25.3	23.6	24.1	/	25.6	26.4	25.0	4.6
	4	25.0	24.5	25.1	24.7	24.2	26.0	24.9	2.5
	5	21.1	20.5	21.6	22.3	22.8	25.2	22.3	7.5
	6	26.1	25.4	26.0	24.7	24.5	26.4	25.5	3.1
乙 酸 乙 酯	1	12.8	14.3	14.5	14.1	14.3	15.8	14.3	6.7
	2	24.6	24.7	24.9	25.2	25.2	25.1	25.0	1.0
	3	25.2	20.8	21.2	/	25.7	26.7	23.9	11.4
	4	24.7	24.1	25.0	24.4	23.8	25.8	24.6	2.9
	5	21.1	20.8	21.1	22.2	22.2	24.9	22.1	6.9
	6	26.7	23.7	25.3	27.6	24.7	26.8	25.8	5.7
丙 烯 酸 甲 酯	1	11.9	14.3	13.8	14.1	14.3	16.2	14.1	9.7
	2	24.6	24.4	24.9	25.0	25.1	25.3	24.9	1.3
	3	25.2	22.4	22.9	/	24.3	26.6	24.3	7.0
	4	24.9	24.3	24.7	24.6	24.0	25.5	24.7	2.1
	5	22.1	23.2	23.1	22.9	22.1	24.8	23.0	4.3
	6	27.7	24.9	26.6	25.7	24.4	27.5	26.1	5.2
四 氢 呋 喃	1	13.4	14.1	14.8	14.0	14.1	15.3	14.3	4.7
	2	24.6	24.8	24.7	25.1	25.3	25.1	24.9	1.1
	3	25.2	22.9	23.7	/	29.2	25.3	25.3	9.6
	4	25.1	24.5	25.0	24.8	24.3	25.9	24.9	2.3
	5	23.1	22.4	23.5	23.4	24.0	25.4	23.6	4.3
	6	28.1	27.7	26.6	24.6	24.4	25.7	26.2	5.9
异 丁 醇	1	13.1	13.9	14.2	14.5	14.9	15.9	14.4	6.6
	2	24.0	25.5	25.5	25.2	25.4	25.9	25.3	2.6
	3	24.9	29.0	27.2	/	24.9	29.9	27.2	8.4
	4	24.9	24.7	24.6	24.8	24.6	25.6	24.9	1.5
	5	19.4	23.0	24.3	25.5	23.9	25.2	23.6	9.4
	6	19.7	21.6	20.8	22.2	25.3	22.3	22.0	8.6
正 丁 醇	1	13.2	14.6	13.1	14.2	14.5	16.3	14.3	8.1
	2	23.8	24.5	25.6	25.5	25.6	25.8	25.1	3.2
	3	26.5	29.4	30.7	/	25.5	26.2	27.7	8.2
	4	25.5	24.3	24.2	25.0	23.8	24.9	24.6	2.5
	5	22.7			25.6	27.5	24.1	25.0	8.2
	6	26.0	25.7	26.8	22.4	24.3	25.6	25.1	6.2
3-戊 酮	1	12.3	14.0	14.1	14.1	14.4	15.9	14.1	8.1
	2	24.8	24.9	25.2	24.8	25.3	25.4	25.1	1.1
	3	25.3	24.7	25.1	/	26.0	26.9	25.6	3.4
	4	25.3	24.2	24.4	24.8	23.7	25.0	24.6	2.4

化合物名称	实 5	测定值						均值	RSD(%)
		24.2	25.8	25.9	25.5	24.8	24.7		
	6	26.0	24.7	26.0	23.3	24.7	23.7	24.7	4.6
甲基 丙烯酸 甲酯	1	11.9	13.8	13.9	13.8	14.2	15.7	13.9	8.7
	2	25.6	24.3	24.3	25.0	25.5	25.6	25.1	2.5
	3	25.3	26.9	27.5	/	25.3	27.1	26.4	4.0
	4	25.3	24.5	25.5	24.9	24.1	26.2	25.1	3.0
	5	20.3	20.8	21.4	22.5	22.2	25.6	22.1	8.5
	6	27.8	26.6	27.2	26.6	24.6	22.8	25.9	7.2
乙酸 正丙 酯	1	12.4	13.9	14.2	14.0	14.3	15.9	14.1	7.9
	2	25.0	23.9	25.3	24.8	25.0	25.6	24.9	2.3
	3	25.3	20.4	20.7	/	24.3	27.0	23.5	12.3
	4	25.4	24.0	23.9	24.7	23.3	24.3	24.3	3.0
	5	24.8	24.6	25.5	25.4	25.3	25.6	25.2	1.6
	6	28.0	26.2	26.4	26.5	24.6	23.8	25.9	5.8
4-甲 基-2- 戊酮	1	13.0	13.9	14.7	14.0	14.4	15.4	14.2	5.7
	2	24.9	25.3	25.4	24.6	25.4	25.5	25.2	1.4
	3	25.3	22.1	22.4	/	24.8	26.6	24.2	8.0
	4	24.9	24.2	24.7	24.5	23.8	25.5	24.6	2.4
	5	23.2	24.8	25.7	25.9	25.3	25.4	25.1	3.9
	6	26.3	25.2	25.3	26.9	24.4	25.6	25.6	3.4
乙酸 异丁 酯	1	12.7	13.8	14.5	14.1	14.5	15.9	14.3	7.3
	2	24.7	25.0	25.3	24.6	25.5	25.6	25.1	1.7
	3	25.2	25.4	25.8	/	22.7	26.6	25.1	5.8
	4	24.1	23.4	24.0	23.7	23.1	24.7	23.8	2.4
	5	23.7	25.5	26.6	25.7	24.8	25.1	25.2	3.9
	6	26.4	22.7	26.3	27.7	24.8	24.8	25.5	6.8

1.4 方法正确度测试数

表1-7~1-9为6家实验室对《固定污染源废气 乙醛等22种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法》中中高浓度的加标样品测定的正确度原始数据。

表1-7 低浓度加标样品正确度测试数据

化合物名称	实验室号	回收率 (%)						均值 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
乙醛	1	111.5	103.0	93.0	97.3	99.3	95.8	100.0
	2	115.0	111.5	117.0	117.5	112.5	118.0	115.3
	3	107.0	106.0	103.5	106.0	103.0	89.0	102.4
	4	84.5	82.0	82.0	88.5	91.5	83.5	85.3
	5	68.5	69.0	72.0	69.0	68.5	71.0	69.7
	6	75.0	72.0	72.5	80.5	70.5	73.5	74.0
甲醇	1	110.0	103.1	94.4	100.6	106.3	92.5	101.2
	2	106.5	96.3		105.0	86.3	107.0	100.2
	3	120.8	118.6	118.8	117.4	116.8	101.3	115.6
	4	79.6	79.6	83.0	84.6	87.8	80.8	82.6

化合物名称	实 5	回收率 (%)						均值 (%)
		100.0	103.8	100.0	105.0	106.3	105.0	
	6	125.4	121.1	108.1	102.5	101.0	103.4	110.3
环氧乙烷	1	106.0	101.0	97.0	95.5	95.5	98.0	98.8
	2	108.0	111.0	113.0	101.0	101.0	103.0	106.2
	3	107.0	103.0	106.0	103.0	92.0	80.0	98.5
	4	83.0	83.0	88.0	89.0	81.0	86.0	85.0
	5	137.0	122.0	115.0	122.0	124.0	125.0	124.2
	6	88.0	97.0	89.0	103.0	99.0	105.0	96.8
环氧丙烷	1	111.5	103.0	101.0	100.5	102.0	102.0	103.3
	2	128.0	125.0	118.0	120.0	123.0	118.0	122.0
	3	120.0	117.0	117.0	116.0	116.0	97.0	113.8
	4	82.0	82.0	83.0	87.0	87.0	80.0	83.5
	5	118.0	129.0	120.0	129.0	87.0	83.0	111.0
	6	72.0	72.0	69.0	75.0	70.0	73.0	71.8
丙烯醛	1	111.5	103.0	101.0	100.5	102.0	102.0	103.3
	2	124.0	120.0	110.0	125.0	111.0	114.0	117.3
	3	115.0	115.0	113.0	115.0	113.0	95.0	111.0
	4	82.0	82.0	84.0	87.0	83.0	82.0	83.3
	5	136.0	138.0	133.0	133.0	149.0	126.0	135.8
	6	72.0	70.0	70.0	70.0	63.0	74.0	69.8
丙醛	1	107.5	87.0	94.5	85.5	95.0	91.0	93.4
	2	133.0	125.0	138.0	134.0	134.0	140.0	134.0
	3	106.0	116.0	115.0	111.0	110.0	93.0	108.5
	4	83.0	83.0	85.0	88.0	84.0	82.0	84.2
	5	131.0	130.0	116.0	124.0	111.0	115.0	121.2
	6	71.0	73.0	77.0	71.0	69.0	70.0	71.8
丙酮	1	113.0	104.0	100.5	101.0	103.0	99.5	103.5
	2	109.0	116.0	107.0	109.0	122.0	123.0	114.3
	3	109.0	108.0	108.0	108.0	106.0	91.0	105.0
	4	84.0	82.0	83.0	88.0	84.0	83.0	84.0
	5	137.0	131.0	141.0	131.0	133.0	132.0	134.2
	6	74.0	70.0	71.0	77.0	70.0	71.0	72.2
2-丙醇	1	120.0	108.0	104.0	104.0	103.5	93.0	105.4
	2	167.0	173.0	170.0	162.0	162.0	167.0	166.8
	3	141.0	141.0	141.0	140.0	139.0	129.0	138.5
	4	83.0	83.0	82.0	84.0	84.0	82.0	83.0
	5	95.0	101.0	101.0	98.0	105.0	110.0	101.7
	6	94.0	89.0	91.0	86.0	79.0	81.0	86.7
乙酸甲酯	1	117.0	106.5	101.5	103.5	105.0	104.0	106.3
	2	131.0	128.0	131.0	124.0	118.0	121.0	125.5
	3	114.0	113.0	113.0	112.0	112.0	96.0	110.0
	4	84.0	81.0	84.0	88.0	85.0	81.0	83.8
	5	74.0	75.0	78.0	75.0	68.0	76.0	74.3
	6	74.0	69.0	69.0	73.0	67.0	70.0	70.3
甲基	1	110.0	101.5	98.0	96.0	97.0	95.0	99.6

化合 叔丁 基醚	实 2	回收率 (%)						均值 (%)
		154.0	157.0	157.0	152.0	151.0	153.0	
	3	106.0	106.0	105.0	104.0	103.0	82.0	101.0
	4	86.0	81.0	90.0	87.0	80.0	84.0	84.7
	5	119.0	118.0	118.0	118.0	114.0	117.0	117.3
	6	78.0	77.0	78.0	77.0	73.0	72.0	75.8
乙酸 乙烯 酯	1	124.5	112.0	108.5	108.0	108.5	107.5	111.5
	2	35.0	35.0	36.0	35.0	35.0	35.0	35.2
	3	129.0	127.0	127.0	129.0	127.0	113.0	125.3
	4	83.0	82.0	84.0	87.0	82.0	80.0	83.0
	5	133.0	116.0	131.0	133.0	130.0	136.0	129.8
	6	74.0	74.0	71.0	71.0	71.0	72.0	72.2
2-丁 酮	1	116.5	102.0	99.0	100.5	100.5	97.5	102.7
	2	117.0	123.0	128.0	125.0	123.0	121.0	122.8
	3	125.0	125.0	124.0	124.0	123.0	110.0	121.8
	4	83.0	81.0	88.0	86.0	84.0	84.0	84.3
	5	108.0	103.0	104.0	108.0	101.0	101.0	104.2
	6	79.0	80.0	80.0	77.0	81.0	79.0	79.3
乙酸 乙酯	1	116.0	104.0	100.0	100.5	102.0	100.0	103.8
	2	119.0	123.0	126.0	121.0	122.0	120.0	121.8
	3	133.0	133.0	133.0	133.0	131.0	119.0	130.3
	4	82.0	79.0	87.0	86.0	83.0	83.0	83.3
	5	88.0	91.0	84.0	83.0	90.0	84.0	86.7
	6	72.0	72.0	70.0	72.0	74.0	70.0	71.7
丙烯 酸甲 酯	1	118.0	105.5	102.0	103.0	103.0	103.5	105.8
	2	69.0	72.0	72.0	72.0	70.0	70.0	70.8
	3	128.0	128.0	128.0	127.0	127.0	114.0	125.3
	4	81.0	84.0	87.0	83.0	82.0	83.0	83.3
	5	57.0	60.0	58.0	61.0	59.0	57.0	58.7
	6	77.0	74.0	76.0	73.0	71.0	70.0	73.5
四氢 呋喃	1	115.5	100.0	96.0	96.5	97.5	94.5	100.0
	2	117.0	122.0	124.0	121.0	121.0	123.0	121.3
	3	142.0	143.0	143.0	142.0	112.0	130.0	135.3
	4	85.0	80.0	88.0	89.0	84.0	84.0	85.0
	5	125.0	126.0	119.0	119.0	114.0	126.0	121.5
	6	99.0	96.0	95.0	95.0	90.0	92.0	94.5
异丁 醇	1	107.0	104.0	104.5	110.0	108.5	94.5	104.8
	2	106.0	99.0	98.0	99.0	93.0	103.0	99.7
	3	53.0	94.0	97.0	96.0	94.0	123.0	92.8
	4	87.0	78.0	87.0	86.0	82.0	82.0	83.7
	5	96.0	111.0	116.0	119.0	115.0	120.0	112.8
	6	109.0	99.0	109.0	118.0	111.0	114.0	110.0
正丁 醇	1	103.0	101.5	105.5	102.0	107.5	90.5	101.7
	2	106.0	104.0	106.0	102.0	109.0	106.0	105.5
	3	/	/	/	/	/	/	/
	4	86.0	84.0	90.0	88.0	86.0	85.0	86.5

化合物名称	实 5	回收率 (%)						均值 (%)
		56.0	83.0	75.0	117.0	67.0	144.0	
	6	145.0	135.0	134.0	123.0	127.0	138.0	133.7
3-戊酮	1	117.5	100.0	99.0	101.0	100.0	95.0	102.1
	2	118.0	128.0	129.0	125.0	129.0	128.0	126.2
	3	148.0	148.0	148.0	148.0	147.0	139.0	146.3
	4	87.0	88.0	94.0	89.0	91.0	88.0	89.5
	5	122.0	123.0	125.0	124.0	123.0	124.0	123.5
	6	79.0	76.0	77.0	77.0	71.0	79.0	76.5
甲基丙烯酸甲酯	1	115.5	103.0	100.0	102.5	101.5	98.5	103.5
	2	115.0	116.0	108.0	124.0	116.0	116.0	115.8
	3	145.0	144.0	144.0	144.0	143.0	151.0	145.2
	4	84.0	82.0	86.0	86.0	84.0	81.0	83.8
	5	154.0	149.0	151.0	149.0	151.0	144.0	149.7
	6	96.0	89.0	90.0	91.0	82.0	80.0	88.0
乙酸正丙酯	1	115.0	100.5	98.5	100.5	100.0	95.5	101.7
	2	116.0	120.0	125.0	119.0	121.0	122.0	120.5
	3	167.0	167.0	167.0	167.0	167.0	160.0	165.8
	4	82.0	84.0	87.0	81.0	85.0	80.0	83.2
	5	110.0	110.0	111.0	108.0	110.0	109.0	109.7
	6	102.0	93.0	93.0	95.0	87.0	88.0	93.0
4-甲基-2-戊酮	1	114.0	96.5	96.5	99.5	98.0	88.5	98.8
	2	121.0	126.0	126.0	125.0	122.0	124.0	124.0
	3	162.0	163.0	163.0	163.0	162.0	156.0	161.5
	4	81.0	87.0	89.0	83.0	89.0	83.0	85.3
	5	100.0	100.0	100.0	98.0	96.0	100.0	99.0
	6	109.0	107.0	102.0	111.0	95.0	99.0	103.8
乙酸异丁酯	1	115.5	100.0	99.0	101.5	100.0	92.5	101.4
	2	132.0	136.0	135.0	137.0	134.0	134.0	134.7
	3	202.0	203.0	203.0	203.0	201.0	202.0	202.3
	4	91.0	99.0	101.0	101.0	106.0	99.0	99.5
	5	93.0	97.0	102.0	97.0	95.0	94.0	96.3
	6	127.0	126.0	122.0	124.0	115.0	109.0	120.5

表1-8 中浓度加标样品正确度测试数据

化合物名称	实验 室号	回收率 (%)						均值 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
乙醛	1	75.9	82.1	80.3	71.0	78.3	74.0	76.9
	2	94.2	94.0	98.1	94.9	94.7	94.1	95.0
	3	97.6	91.8	91.0	87.8	86.4	93.6	91.4
	4	109.5	98.0	101.3	102.8	105.0	112.1	104.8
	5	91.7	93.5	92.3	93.9	92.7	90.6	92.5
	6	76.1	71.9	67.4	70.4	67.7	71.0	70.8
甲醇	1	74.8	81.5	82.0	74.0	78.0	73.8	77.4
	2	91.2	97.1	93.1	93.0	102.5	98.8	96.0

化合物名称	实 3	回收率 (%)						均值 (%)
		96.9	92.7	92.0	88.7	88.5	94.5	
化合物名称	4	108.7	94.5	109.7	103.2	104.9	112.9	105.7
	5	95.2	100.2	103.5	104.2	106.1	106.1	102.6
	6	105.5	102.2	94.9	104.3	94.3	94.7	99.3
	均值							92.2
环氧乙烷	1	77.2	84.0	83.8	85.8	81.0	76.8	81.4
	2	111.6	114.4	119.2	118.2	118.4	115.2	116.2
	3	98.4	92.2	91.6	87.2	87.6	94.2	91.9
	4	110.2	99.8	105.4	103.8	107.2	107.4	105.6
	5	87.0	89.8	86.8	88.0	87.6	89.0	88.0
	6	73.4	74.0	76.0	73.8	68.6	74.0	73.3
环氧丙烷	1	81.4	85.8	84.8	74.4	82.6	80.0	81.5
	2	101.4	110.4	104.6	105.0	106.6	109.2	106.2
	3	91.6	87.4	85.8	84.2	83.0	89.0	86.8
	4	107.0	97.6	108.2	101.0	105.4	110.6	105.0
	5	102.0	108.4	105.0	119.6	104.8	89.8	104.9
	6	73.8	72.0	73.2	69.4	74.2	73.0	72.6
丙烯醛	1	79.8	85.4	85.2	78.4	82.6	80.2	81.9
	2	83.4	85.6	82.4	88.8	87.2	91.0	86.4
	3	94.8	91.8	89.6	86.8	84.6	90.8	89.7
	4	107.6	98.0	106.4	101.4	105.6	108.6	104.6
	5	86.4	91.2	94.2	95.4	91.8	92.6	91.9
	6	77.4	72.4	72.6	74.6	70.0	70.8	73.0
丙醛	1	83.2	86.2	85.2	92.2	83.0	80.0	85.0
	2	85.4	82.0	84.8	91.2	83.2	86.4	85.5
	3	97.2	95.2	88.2	89.2	87.4	94.2	91.9
	4	110.0	99.8	110.8	104.0	107.6	113.6	107.6
	5	93.4	102.8	104.2	107.0	99.2	107.4	102.3
	6	73.8	75.2	71.6	74.4	67.2	71.0	72.2
丙酮	1	79.4	85.0	84.4	89.6	81.6	78.4	83.1
	2	97.8	96.0	96.6	90.4	99.6	87.4	94.6
	3	94.0	89.6	89.4	86.0	84.6	91.4	89.2
	4	108.0	100.0	104.0	101.4	107.4	105.8	104.4
	5	91.4	101.8	93.6	98.2	98.0	103.2	97.7
	6	78.0	78.6	76.8	76.8	71.4	71.6	75.5
2-丙醇	1	78.0	79.0	77.8	81.0	77.6	73.8	77.9
	2	96.8	92.2	92.4	98.0	97.4	95.2	95.3
	3	104.2	100.2	101.0	97.6	96.0	102.8	100.3
	4	109.2	101.0	106.4	104.4	110.4	110.4	107.0
	5	101.6	105.6	107.4	108.8	107.0	108.8	106.5
	6	83.6	81.8	80.0	81.0	80.6	74.2	80.2
乙酸甲酯	1	79.2	85.0	85.2	87.6	82.0	78.6	82.9
	2	91.2	94.2	91.4	94.2	94.0	96.0	93.5
	3	91.6	87.8	86.2	83.2	81.4	88.6	86.5
	4	108.2	100.4	105.6	101.6	107.8	107.6	105.2
	5	112.8	107.8	109.6	112.2	110.2	109.0	110.3

化合物名称	实 6	回收率 (%)						均值 (%)
		80.8	81.2	79.4	77.8	71.8	68.8	
甲基叔丁基醚	1	82.4	84.2	83.2	88.8	82.0	79.8	83.4
	2	102.6	102.8	100.6	103.0	102.4	102.2	102.3
	3	98.4	93.8	92.8	89.8	88.2	95.4	93.1
	4	106.8	99.8	111.2	100.0	106.6	112.8	106.2
	5	96.0	100.8	101.0	102.8	101.2	102.8	100.8
	6	82.0	82.0	81.0	79.8	78.2	72.8	79.3
乙酸乙烯酯	1	79.2	83.4	83.6	83.2	78.6	76.0	80.7
	2	19.8	19.6	19.6	20.0	20.2	20.2	19.9
	3	84.4	80.8	79.0	77.2	76.4	82.0	80.0
	4	104.2	98.8	102.0	97.2	105.2	103.0	101.7
	5	98.4	107.0	107.4	110.2	108.8	110.8	107.1
	6	81.2	80.6	75.6	79.0	74.4	69.2	76.7
2-丁酮	1	80.8	86.8	86.8	90.2	82.6	80.2	84.6
	2	95.4	94.8	94.6	96.0	96.0	93.6	95.1
	3	85.8	82.2	82.2	79.8	78.0	84.0	82.0
	4	107.0	101.2	104.8	99.6	107.6	105.8	104.3
	5	102.2	104.0	108.6	107.6	107.0	108.2	106.3
	6	86.0	78.0	85.6	85.0	84.4	75.0	82.3
乙酸乙酯	1	80.2	85.4	86.2	88.0	82.2	79.8	83.6
	2	94.4	94.4	93.4	95.8	94.2	95.4	94.6
	3	84.2	80.6	80.4	78.0	76.4	82.4	80.3
	4	106.6	100.2	103.8	99.4	107.0	105.0	103.7
	5	106.4	110.0	110.8	109.6	112.0	108.4	109.5
	6	84.6	71.0	83.8	82.0	76.2	71.4	78.2
丙烯酸甲酯	1	80.8	87.6	89.6	87.2	83.8	82.2	85.2
	2	56.2	55.6	57.8	56.8	57.6	56.6	56.8
	3	82.0	78.4	77.6	75.4	73.8	79.8	77.8
	4	105.0	99.4	103.4	97.8	105.8	104.4	102.6
	5	87.6	94.2	94.0	93.2	91.2	93.4	92.3
	6	89.2	83.8	84.2	84.8	80.6	74.0	82.8
四氢呋喃	1	80.0	85.2	85.2	91.0	82.6	79.4	83.9
	2	92.8	92.0	92.4	93.2	94.0	92.4	92.8
	3	81.4	83.4	81.2	80.2	79.4	83.6	81.5
	4	105.6	99.8	104.0	98.2	106.0	104.8	103.1
	5	95.4	100.0	97.4	98.6	99.8	97.8	98.2
	6	105.2	100.4	98.0	98.8	94.8	85.4	97.1
异丁醇	1	81.2	85.8	86.0	88.6	79.6	78.8	83.3
	2	59.4	59.2	59.0	58.8	57.8	59.2	58.9
	3	70.8	95.8	137.2	105.0	100.8	105.0	102.4
	4	106.4	103.2	108.8	98.4	109.0	109.2	105.8
	5	82.2	96.8	96.6	95.2	96.6	99.0	94.4
	6	89.4	81.6	79.2	81.0	79.0	68.2	79.7
正丁醇	1	82.6	90.0	92.0	90.8	89.4	78.4	87.2
	2	57.6	59.4	61.4	60.6	59.8	58.2	59.5

化合物名称	实 - 3	回收率 (%)						均值 (%)
		/	/	/	/	/	/	
化合物名称	4	100.0	98.6	105.0	91.6	103.2	104.4	100.5
	5	109.0	136.6	112.8	103.8	81.4	75.4	103.2
	6	127.0	119.8	118.8	105.2	117.8	118.4	117.8
	1	82.4	88.8	90.6	89.0	82.8	82.8	86.1
3-戊酮	2	95.2	96.4	95.8	96.8	97.6	97.0	96.5
	3	74.6	72.4	72.6	70.4	69.6	74.0	72.3
	4	100.6	97.2	98.4	93.2	102.8	98.8	98.5
	5	96.8	99.6	99.2	99.4	99.8	98.8	98.9
	6	91.2	91.4	93.2	92.2	84.0	81.0	88.8
	甲基丙烯酸甲酯	1	80.0	87.8	89.6	88.6	81.6	80.0
2		104.4	103.2	103.6	100.8	106.6	103.4	103.7
3		69.6	66.8	66.8	65.4	64.8	68.6	67.0
4		106.0	100.6	101.6	99.0	107.2	102.6	102.8
5		96.0	100.4	100.2	101.0	101.8	102.4	100.3
6		92.8	91.4	90.4	87.2	85.6	78.0	87.6
乙酸正丙酯	1	81.6	87.6	89.4	88.4	81.6	80.6	84.9
	2	93.6	94.6	95.4	96.6	97.0	95.4	95.4
	3	73.2	70.8	71.0	69.2	68.4	72.6	70.9
	4	106.4	102.8	103.6	99.4	109.6	104.8	104.4
	5	99.2	102.8	103.8	104.0	104.2	104.6	103.1
	6	95.8	95.8	93.0	93.2	89.2	79.2	91.0
4-甲基-2-戊酮	1	83.2	89.2	90.0	91.8	81.8	81.0	86.2
	2	95.0	95.2	95.6	94.2	95.8	96.0	95.3
	3	74.0	71.6	72.6	71.2	70.2	74.0	72.3
	4	109.2	102.6	104.8	102.4	109.8	106.4	105.9
	5	100.8	102.6	105.6	106.4	106.6	105.0	104.5
	6	98.8	98.0	93.2	96.8	94.4	83.8	94.2
乙酸异丁酯	1	81.6	87.2	88.2	87.2	78.8	77.8	83.5
	2	95.4	94.8	95.4	95.6	96.8	95.8	95.6
	3	74.4	72.8	76.0	75.0	74.8	76.8	75.0
	4	100.6	88.4	92.0	95.4	95.6	94.4	94.4
	5	99.8	103.4	103.4	106.4	104.8	106.2	104.0
	6	102.4	101.8	100.6	97.6	94.4	84.4	96.9

表1-9 高浓度加标样品正确度测试数据

化合物名称	实验室号	回收率 (%)						均值 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	
乙醛	1	95.3	94.3	98.0	92.3	92.0	101.3	95.5
	2	100.4	96.2	96.8	105.0	99.0	97.6	99.2
	3	100.4	106.0	109.0	0.0	102.4	107.2	87.5
	4	97.8	100.4	98.4	98.8	101.4	106.6	100.6
	5	115.4	111.8	113.0	112.8	113.0	101.8	111.3
	6	106.8	103.0	107.4	103.4	99.4	97.4	102.9

化合 ...	实 1	回收率 (%)						均值 (%)
甲醇	1	84.2	90.8	90.8	90.8	90.8	105.0	92.1
	2	104.7	103.8	104.4	97.1	100.0	104.9	102.5
	3	100.4	105.5	107.3	0.0	99.4	111.7	87.4
	4	95.9	101.2	85.7	97.8	101.3	102.1	97.3
	5	83.1	89.0	90.9	94.0	92.1	99.7	91.5
	6	108.3	98.7	108.5	104.1	97.0	102.8	103.2
环氧 乙烷	1	96.0	94.7	98.0	93.3	93.3	102.7	96.3
	2	100.4	98.8	102.0	100.8	98.0	101.2	100.2
	3	100.4	114.0	118.4	0.0	98.4	107.6	89.8
	4	99.2	100.4	98.8	99.2	100.4	103.2	100.2
	5	115.6	97.2	107.6	112.4	106.8	104.8	107.4
	6	100.0	106.4	100.4	98.8	102.0	94.4	100.3
环氧 丙烷	1	97.3	100.7	102.0	98.7	99.3	106.0	100.7
	2	107.2	110.8	110.4	113.2	107.6	110.4	109.9
	3	100.4	111.6	114.8	0.0	102.4	108.0	89.5
	4	98.4	98.8	98.8	98.4	98.8	103.2	99.4
	5	113.2	115.2	105.6	107.6	102.8	108.4	108.8
	6	100.8	91.6	104.8	97.2	100.4	94.0	98.1
丙烯 醛	1	88.0	95.3	96.7	94.7	95.3	104.0	95.7
	2	93.6	95.6	99.6	99.6	98.4	96.8	97.3
	3	100.4	98.4	100.8	0.0	101.6	106.8	84.7
	4	99.2	98.8	100.4	98.8	98.4	104.4	100.0
	5	111.2	110.4	113.6	106.0	98.0	99.6	106.5
	6	98.0	97.6	101.6	97.6	100.0	106.0	100.1
丙醛	1	98.0	100.7	104.7	101.3	102.0	107.3	102.3
	2	93.6	98.4	90.4	103.6	100.4	99.2	97.6
	3	100.4	100.4	102.0	0.0	102.0	105.6	85.1
	4	101.6	100.4	100.8	100.8	100.0	104.4	101.3
	5	108.8	115.6	108.4	101.6	95.6	98.8	104.8
	6	102.4	96.8	102.4	93.2	98.8	102.8	99.4
丙酮	1	90.0	89.3	97.3	92.7	94.7	101.3	94.2
	2	101.2	101.2	101.6	105.2	92.8	102.4	100.7
	3	100.4	102.8	104.4	0.0	96.4	106.4	85.1
	4	100.8	98.0	100.4	99.2	96.8	103.6	99.8
	5	109.2	114.4	103.2	100.4	100.0	97.6	104.1
	6	100.0	98.0	102.4	96.8	99.6	98.8	99.3
2-丙 醇	1	92.7	99.3	100.7	95.3	98.7	100.0	97.8
	2	98.0	100.4	102.4	99.2	102.4	104.0	101.1
	3	100.4	114.4	115.2	0.0	102.0	108.8	90.1
	4	98.0	97.6	99.2	98.0	97.6	103.6	99.0
	5	84.8	92.8	96.0	96.0	98.8	102.0	95.1
	6	104.4	93.6	100.8	110.8	97.6	101.6	101.5
乙酸 甲酯	1	86.7	94.0	95.3	92.7	94.7	104.7	94.7
	2	98.0	98.4	98.4	102.0	100.4	100.8	99.7
	3	100.4	105.6	109.6	0.0	101.6	106.4	87.3

化合物名称	实 4	回收率 (%)						均值 (%)
		100.0	98.4	101.6	98.8	97.6	105.2	
	5	88.4	96.8	97.2	96.0	90.8	98.8	94.7
	6	106.8	105.6	110.0	107.6	100.0	98.0	104.7
甲基叔丁基醚	1	98.0	98.7	102.0	96.7	96.0	99.3	98.5
	2	94.8	97.2	98.4	103.6	100.4	100.8	99.2
	3	100.4	101.6	105.2	0.0	101.6	94.8	83.9
	4	99.6	100.4	101.6	100.0	100.8	106.4	101.5
	5	79.6	79.6	83.2	87.2	89.6	101.2	86.7
	6	106.8	107.6	101.2	105.2	98.8	91.6	101.9
乙酸乙烯酯	1	84.0	99.3	96.7	96.0	97.3	109.3	97.1
	2	97.2	97.2	98.4	102.8	102.4	102.4	100.1
	3	100.8	90.0	91.6	0.0	115.2	105.2	83.8
	4	98.4	97.2	100.4	97.6	96.4	104.4	99.1
	5	99.2	108.0	108.8	104.0	96.4	102.0	103.1
	6	109.2	97.6	106.0	114.4	98.8	105.6	105.3
2-丁酮	1	86.0	94.0	97.3	94.0	95.3	104.0	95.1
	2	98.8	100.0	98.8	99.2	101.2	101.6	99.9
	3	101.2	94.4	96.4	0.0	102.4	105.6	83.3
	4	100.0	98.0	100.4	98.8	96.8	104.0	99.7
	5	84.4	82.0	86.4	89.2	91.2	100.8	89.0
	6	104.4	101.6	104.0	98.8	98.0	105.6	102.1
乙酸乙酯	1	85.3	95.3	96.7	94.0	95.3	105.3	95.3
	2	98.4	98.8	99.6	100.8	100.8	100.4	99.8
	3	100.8	83.2	84.8	0.0	102.8	106.8	79.7
	4	98.8	96.4	100.0	97.6	95.2	103.2	98.5
	5	84.4	83.2	84.4	88.8	88.8	99.6	88.2
	6	106.8	94.8	101.2	110.4	98.8	107.2	103.2
丙烯酸甲酯	1	79.3	95.3	92.0	94.0	95.3	108.0	94.0
	2	98.4	97.6	99.6	100.0	100.4	101.2	99.5
	3	100.8	89.6	91.6	0.0	97.2	106.4	80.9
	4	99.6	97.2	98.8	98.4	96.0	102.0	98.7
	5	88.4	92.8	92.4	91.6	88.4	99.2	92.1
	6	110.8	99.6	106.4	102.8	97.6	110.0	104.5
四氢呋喃	1	89.3	94.0	98.7	93.3	94.0	102.0	95.2
	2	98.4	99.2	98.8	100.4	101.2	100.4	99.7
	3	100.8	91.6	94.8	0.0	116.8	101.2	84.2
	4	100.4	98.0	100.0	99.2	97.2	103.6	99.7
	5	92.4	89.6	94.0	93.6	96.0	101.6	94.5
	6	112.4	110.8	106.4	98.4	97.6	102.8	104.7
异丁醇	1	87.3	92.7	94.7	96.7	99.3	106.0	96.1
	2	96.0	102.0	102.0	100.8	101.6	103.6	101.0
	3	99.6	116.0	108.8	0.0	99.6	119.6	90.6
	4	99.6	98.8	98.4	99.2	98.4	102.4	99.5
	5	77.6	92.0	97.2	102.0	95.6	100.8	94.2
	6	78.8	86.4	83.2	88.8	101.2	89.2	87.9

化合物	实验	回收率 (%)						均值 (%)
		1	2	3	4	5	6	
正丁醇	1	88.0	97.3	87.3	94.7	96.7	108.7	95.5
	2	95.2	98.0	102.4	102.0	102.4	103.2	100.5
	3	106.0	117.6	122.8	0.0	102.0	104.8	92.2
	4	102.0	97.2	96.8	100.0	95.2	99.6	98.5
	5	90.8	0.0	0.0	102.4	110.0	96.4	66.6
	6	104.0	102.8	107.2	89.6	97.2	102.4	100.5
3-戊酮	1	82.0	93.3	94.0	94.0	96.0	106.0	94.2
	2	99.2	99.6	100.8	99.2	101.2	101.6	100.3
	3	101.2	98.8	100.4	0.0	104.0	107.6	85.3
	4	101.2	96.8	97.6	99.2	94.8	100.0	98.3
	5	96.8	103.2	103.6	102.0	99.2	98.8	100.6
	6	104.0	98.8	104.0	93.2	98.8	94.8	98.9
甲基丙烯酸甲酯	1	79.3	92.0	92.7	92.0	94.7	104.7	92.6
	2	102.4	97.2	97.2	100.0	102.0	102.4	100.2
	3	101.2	107.6	110.0	0.0	101.2	108.4	88.1
	4	101.2	98.0	102.0	99.6	96.4	104.8	100.3
	5	81.2	83.2	85.6	90.0	88.8	102.4	88.5
	6	111.2	106.4	108.8	106.4	98.4	91.2	103.7
乙酸正丙酯	1	82.7	92.7	94.7	93.3	95.3	106.0	94.1
	2	100.0	95.6	101.2	99.2	100.0	102.4	99.7
	3	101.2	81.6	82.8	0.0	97.2	108.0	78.5
	4	101.6	96.0	95.6	98.8	93.2	97.2	97.1
	5	99.2	98.4	102.0	101.6	101.2	102.4	100.8
	6	112.0	104.8	105.6	106.0	98.4	95.2	103.7
4-甲基-2-戊酮	1	86.7	92.7	98.0	93.3	96.0	102.7	94.9
	2	99.6	101.2	101.6	98.4	101.6	102.0	100.7
	3	101.2	88.4	89.6	0.0	99.2	106.4	80.8
	4	99.6	96.8	98.8	98.0	95.2	102.0	98.4
	5	92.8	99.2	102.8	103.6	101.2	101.6	100.2
	6	105.2	100.8	101.2	107.6	97.6	102.4	102.5
乙酸异丁酯	1	84.7	92.0	96.7	94.0	96.7	106.0	95.0
	2	98.8	100.0	101.2	98.4	102.0	102.4	100.5
	3	100.8	101.6	103.2	0.0	90.8	106.4	83.8
	4	96.4	93.6	96.0	94.8	92.4	98.8	95.3
	5	94.8	102.0	106.4	102.8	99.2	100.4	100.9
	6	105.6	90.8	105.2	110.8	99.2	99.2	101.8

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

表2-1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总表

序号	目标化合物	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
1	乙醛	0.9	3.6	2.0	1.8~6.8	23.8	0.3	1.1
				10.0	1.3~5.1	13.5	1.1	3.6

序号	目标化合物	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
				50.0	3.2~4.3	5.3	5.3	9.0
2	甲醇	5.0	20.0	8.0	2.4~9.4	19.0	1.7	4.8
				40.0	3.6~6.1	10.5	5.3	12.3
				200.0	3.1~6.3	5.9	30.2	42.8
3	环氧乙烷	0.7	2.8	1.0	3.5~11.1	19.0	0.3	1.1
				5.0	1.4~6.7	17.4	0.6	2.2
				25.0	1.7~7.9	4.7	3.9	4.8
4	环氧丙烷	2.4	9.6	1.0	3.3~23.1	36.4	0.3	0.8
				5.0	2.5~11.6	17.0	1.1	2.5
				25.0	1.9~7.4	4.6	3.6	4.5
5	丙烯醛	0.5	2.0	1.0	2.4~7.2	27.3	0.3	0.8
				5.0	3.5~9.4	11.4	0.6	1.4
				25.0	2.2~6.1	3.6	3.1	3.9
6	丙醛	0.9	3.6	1.0	2.4~7.3	20.0	0.3	0.8
				5.0	3.7~5.3	11.3	0.6	1.7
				25.0	1.6~7.1	2.4	3.1	3.4
7	丙酮	0.6	2.4	1.0	2.4~6.7	20.0	0.3	0.3
				5.0	3.1~5.1	11.1	0.6	1.4
				25.0	2.0~6.1	3.2	2.8	3.4
8	2-丙醇	0.5	2.0	1.0	1.2~8.5	27.3	0.3	0.8
				5.0	2.4~4.0	12.8	0.3	0.7
				25.0	2.2~6.3	4.4	3.4	4.5
9	乙酸甲酯	0.7	2.8	1.0	2.9~6.4	20.0	0.1	0.8
				5.0	1.8~6.8	15.2	0.6	1.7
				25.0	1.6~6.1	4.4	2.8	3.9
10	甲基叔丁基醚	1.1	4.4	1.0	1.7~8.9	27.3	0.3	0.8
				5.0	0.8~5.1	10.6	0.6	1.4
				25.0	2.5~9.3	5.7	3.4	5.0
11	乙酸乙酯	1.0	4.0	1.0	1.1~6.3	33.3	0.1	0.8
				5.0	1.4~6.0	15.6	0.6	1.7
				25.0	2.8~10.3	2.8	4.5	4.5
12	2-丁酮	0.7	2.8	1.0	1.3~6.8	20.0	0.1	0.3
				5.0	1.1~5.6	13.0	0.6	1.4
				25.0	1.1~7.4	4.9	3.1	4.5
13	乙酸乙酯	0.9	3.6	1.0	1.4~5.8	20.0	0.1	0.8
				5.0	0.8~7.9	15.2	0.6	1.7
				25.0	1.1~11.4	5.4	4.5	5.3
14	丙烯酸甲酯	0.8	3.2	1.0	1.7~5.7	33.3	0.1	0.8
				5.0	1.5~6.3	8.9	0.6	1.1
				25.0	1.3~9.8	4.5	3.9	4.8
15	四氢呋喃	1.2	4.8	1.0	1.7~8.9	18.2	0.3	0.3
				5.0	0.9~6.8	8.6	0.6	1.1
				25.0	1.1~9.6	3.6	3.6	4.2

序号	目标化合物	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	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/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
16	异丁醇	2.3	9.2	1.0	3.4~8.9	25.0	0.3	0.8
				5.0	1.0~15.1	10.9	1.1	1.7
				25.0	1.6~9.5	7.3	4.8	6.4
17	正丁醇	3.5	14.0	1.0	1.7~17.1	33.3	0.3	1.1
				5.0	2.4~17.6	12.0	1.1	5.9
				25.0	2.4~8.3	5.2	4.8	5.6
18	3-戊酮	0.8	3.2	1.0	1.6~7.8	27.3	0.1	0.8
				5.0	1.0~5.6	11.1	0.6	1.4
				25.0	1.1~8.1	2.8	2.8	3.1
19	甲基丙烯酸甲酯	0.9	3.6	1.0	2.0~6.8	27.3	0.1	0.8
				5.0	1.7~6.2	15.6	0.6	2.0
				25.0	2.5~8.8	6.9	4.2	5.9
20	乙酸正丙酯	1.0	4.0	1.0	0.9~6.9	27.3	0.1	0.8
				5.0	1.3~6.8	13.0	0.6	1.7
				25.0	1.6~12.3	4.1	4.5	4.8
21	4-甲基-2-戊酮	1.0	4.0	1.0	1.6~8.1	27.3	0.1	0.8
				5.0	0.6~5.7	12.8	0.6	1.7
				25.0	1.5~8.0	2.8	3.1	3.4
22	乙酸异丁酯	1.4	5.6	1.0	0.5~7.8	27.3	0.3	1.4
				5.0	2.7~6.9	6.1	0.6	1.1
				25.0	1.6~7.3	2.8	3.6	3.9

结论：表 2-1 为对 6 家实验室方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析，格拉布斯准则剔除异常值统计，其结果如下：方法检出限为 0.5 mg/m³~5.0 mg/m³，测定下限为 2.0 mg/m³~20.0 mg/m³。对 1.0 μmol/mol、5.0 μmol/mol、25.0 μmol/mol 浓度的样品实验室间相对标准偏差为实验室内相对标准偏差分别为 0.5%~23.1%、0.6%~17.6% 和 1.5%~12.3%；实验室间相对标准偏差分别为 10%~36.4%、8.7%~17% 和 2.4%~7.3%；重复性限分别为：0.1 mg/m³~1.7 mg/m³、0.6 mg/m³~5.3 mg/m³ 和 2.8 mg/m³~30.2 mg/m³；再现性限分别为：0.3 mg/m³~4.8 mg/m³、1.1 mg/m³~12.3 mg/m³ 和 3.1 mg/m³~42.8 mg/m³。

2.2 方法准确度数据汇总

表2-2 方法准确度数据汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 (μmol/mol)	\bar{P} (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	乙醛	2	102.8	22.9	102.8±45.8
		10	88.7	12.5	88.7±25
		50	101.8	5.3	101.8±10.6
2	甲醇	8	105.2	20.9	105.2±41.8
		40	95.4	9.0	95.4±18
		200	97.8	4.9	97.8±9.8

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
3	环氧乙烷	1	100.6	12.8	100.6 \pm 25.6
		5	88.0	12.1	88 \pm 24.2
		25	101.6	4.3	101.6 \pm 8.6
4	环氧丙烷	1	94.7	15.2	94.7 \pm 30.4
		5	91.4	13.3	91.4 \pm 26.6
		25	102.9	3.9	102.9 \pm 7.8
5	丙烯醛	1	108.2	29.2	108.2 \pm 58.4
		5	87.5	10.5	87.5 \pm 21
		25	99.7	3.8	99.7 \pm 7.6
6	丙醛	1	101.4	22.7	101.4 \pm 45.4
		5	90.0	12.9	90 \pm 25.8
		25	99.6	3.7	99.6 \pm 7.4
7	丙酮	1	102.1	22.2	102.1 \pm 44.4
		5	90.6	11.3	90.6 \pm 22.6
		25	99.3	3.0	99.3 \pm 6
8	2-丙醇	1	114.5	33.7	114.5 \pm 67.4
		5	94.9	11.7	94.9 \pm 23.4
		25	100.1	3.5	100.1 \pm 7
9	乙酸甲酯	1	94.8	21.4	94.8 \pm 42.8
		5	92.3	13.0	92.3 \pm 26
		25	98.8	3.9	98.8 \pm 7.8
10	甲基叔丁基醚	1	105.1	27.4	105.1 \pm 54.8
		5	94.0	11.3	94 \pm 22.6
		25	97.3	5.5	97.3 \pm 11
11	乙酸乙酯	1	104.6	52.0	104.6 \pm 104
		5	90.9	12.8	90.9 \pm 25.6
		25	99.9	3.8	99.9 \pm 7.6
12	2-丁酮	1	102.8	18.3	102.8 \pm 36.6
		5	92.5	11.2	92.5 \pm 22.4
		25	96.9	4.8	96.9 \pm 9.6
13	乙酸乙酯	1	99.9	23.3	99.9 \pm 46.6
		5	92.1	13.1	92.1 \pm 26.2
		25	96.2	6.0	96.2 \pm 12
14	丙烯酸甲酯	1	94.3	26.3	94.3 \pm 52.6
		5	89.4	9.5	89.4 \pm 19
		25	97.0	5.0	97 \pm 10
15	四氢呋喃	1	109.5	19.1	109.5 \pm 38.2
		5	92.6	8.6	92.6 \pm 17.2
		25	98.2	3.8	98.2 \pm 7.6
16	异丁醇	1	110.7	26.4	110.7 \pm 52.8
		5	93.2	9.6	93.2 \pm 19.2

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		25	95.5	4.1	95.5 \pm 8.2
17	正丁醇	1	101.7	19.7	101.7 \pm 39.4
		5	100.9	11.5	100.9 \pm 23
		25	102.9	8.1	102.9 \pm 16.2
18	3-戊酮	1	103.5	21.6	103.5 \pm 43.2
		5	90.2	10.4	90.2 \pm 20.8
		25	98.3	2.4	98.3 \pm 4.8
19	甲基丙烯酸甲 酯	1	108.1	26.6	108.1 \pm 53.2
		5	91.1	14.2	91.1 \pm 28.4
		25	97.9	6.0	97.9 \pm 12
20	乙酸正丙酯	1	100.7	13.0	100.7 \pm 26
		5	91.0	12.3	91 \pm 24.6
		25	96.9	5.0	96.9 \pm 10
21	4-甲基-2-戊酮	1	101.5	13.0	101.5 \pm 26
		5	92.6	12.7	92.6 \pm 25.4
		25	97.9	3.2	97.9 \pm 6.4
22	乙酸异丁酯	1	111.6	17.2	111.6 \pm 34.4
		5	92.4	10.1	92.4 \pm 20.2
		25	99.8	2.8	99.8 \pm 5.6

结论：6家验证单位分别对1 $\mu\text{mol/mol}$ 、5 $\mu\text{mol/mol}$ 和25 $\mu\text{mol/mol}$ 的空白加标样品进行了6次重复测定，22种含氧挥发性有机物的加标回收率平均值分别为94.3%~114.5%，87.5%~100.9%和95.5%~102.9%。

3.补充说明内容

(1) 本编制组低浓度和高浓度加标样品浓度分别为2 $\mu\text{mol/mol}$ 和15 $\mu\text{mol/mol}$ 。其余5家实验室为1 $\mu\text{mol/mol}$ 和25 $\mu\text{mol/mol}$ 。

(2) 本编制组在进行方法验证报告数据统计时，编制组实验所得的数据全部采用，未进行取舍。

(3) 6家实验室数据汇总时，少量数据异常，采用格拉布斯准则剔除异常值统计，进行取舍，正丁醇的检出限、低浓度和中浓度的精密度及准确度结果只采用5家实验室验证数据。其中一家验证实验室高浓度加标样品的精密度和正确度有一组异常值，22种OVOCs只采用5组数据进行计算。