

附件 5

《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定  
气袋采样-气相色谱法  
(征求意见稿)》  
编制说明

《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》

标准编制组

二〇一八年一月

项目名称：固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法

项目统一编号：2014-13

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：王晓雯、王炜、徐辉、张吉喆、张倩、郑琳、彭晓、刘景泰、包艳英

标准所技术管理负责人：顾闫悦

环境监测司项目负责人：赵国华

# 目 次

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	2
2.1 挥发性卤代烃的理化性质.....	2
2.2 挥发性卤代烃的环境危害.....	3
2.3 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法研究.....	6
3.3 本标准和国内外分析方法的关系.....	7
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	11
4.1 标准制订的基本原则.....	11
4.2 标准制订的技术路线.....	11
5 方法研究报告.....	12
5.1 方法研究的目标.....	12
5.2 适用范围.....	13
5.3 方法原理.....	13
5.4 干扰和消除.....	13
5.4 试剂和材料.....	15
5.5 仪器设备.....	17
5.6 采样系统的确定.....	19
5.7 采样.....	19
5.8 分析步骤.....	21
5.9 结果计算与表示.....	29
5.10 质量保证和质量控制.....	29
5.11 废物处理.....	30
5.12 注意事项.....	30
6 方法验证.....	30
6.1 方法验证方案.....	30
6.2 方法验证过程.....	32
6.3 方法验证结论.....	32
7 对专家意见的落实情况.....	33
7.1 标准开题论证会专家意见及落实情况.....	33
7.2 标准中期论证会专家意见及落实情况.....	33
7.3 征求意见稿技术审查会专家意见及落实情况.....	34
8 与开题报告的差异说明.....	34
9 参考文献.....	35
附 1 方法验证报告.....	37
A.1 原始测试数据.....	38
A.2 方法验证数据汇总.....	60
A.3 方法验证结论.....	64

# 《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样 -气相色谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2014年7月国家环境保护部办公厅发布了《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411号）国家环保标准制订计划，下达了《固定污染源排气 挥发性卤代烃的测定 气相色谱法》标准制订任务，项目统一编号为2014-13，由大连市环境监测中心承担该标准的制订工作。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 制订工作启动

2014年7月，大连市环境监测中心在接到《固定污染源排气 挥发性卤代烃的测定 气相色谱法》国家环保标准制订任务后，立即成立标准编制小组，小组成员包括有多年从事气相色谱分析及研究的技术人员和熟悉标准制订工作的人员。

#### 1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2014年8月~9月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006年，第41号公告）的相关规定，查询和搜集国内外相关标准和文献资料，确立建立新标准的指导思想，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，并形成开题报告和标准草案，制订初步的实验方案。

#### 1.2.3 组织专家论证，确定标准制订技术路线和制订原则

2014年12月，在大连组织召开了本标准的开题论证会，标准编制组提交了项目的开题论证报告及标准文本草案，并对标准制定目标及技术方案进行报告。开题论证专家组通过质询、讨论，认可本标准（论证意见上肯定的部分），同时提出了具体修改意见。修改意见主要有：（1）标准名称修改为《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》；（2）技术路线确定为气袋采样，样品经稀释后进样，经毛细柱分离，ECD检测，以标准气体绘制校准曲线；（3）根据最新污染源排放标准进一步确定目标化合物；（4）选择2~3类有行业代表性的实际样品进行实验室内方法验证；多家实验室验证考虑代表性；（5）采样内容与HJ 732-2014保持一致。

#### 1.2.4 研究建立标准方法，进行标准方法验证实验

2015年1月~2015年12月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制订标准的要求，确定实验方案，通过验证实验，选择最佳分析条件。确定具体的标准

方法技术细节及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标、质控指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。

### 1.2.5 组织专家进行中期论证，确定方法验证方案

2016年7月23日，在大连召开了标准的中期论证会，专家组听取了标准编制组所作的标准文本和标准编制说明及方法验证方案介绍，经质询、讨论，形成意见包括：（1）实验证明氯苯类在气袋中保存时间过短，且已有相关分析标准，建议在目标化合物中删除氯苯类化合物（氯苯、二氯苯和三氯苯）；（2）进一步补充样品保存时间实验和其他挥发性有机物（TO-15目标物）的干扰实验；（3）选择2~3类有行业代表性的实际样品进行实验室内方法验证；（4）编制说明中补充方法检出限的实验数据；（5）实验室间方法验证采用低、中、高三种浓度的空白加标进行精密度和准确度验证；采用两种典型实际样品进行精密度验证，并根据样品实际情况进行准确度验证。

### 1.2.6 组织方法验证、编写标准草案和编制说明

2017年4月至2017年9月组织6家有资质的实验室对该方法的适用性进行了方法验证，并编写了方法验证报告。

标准编制组于2017年9月编制完成标准草案、编制说明及方法验证报告，并上报环境监测司和环境标准研究所。

### 1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2017年11月23日，在北京召开了征求意见稿技术审查会。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：（1）在编制说明中补充目标化合物的理化性质；补充国内外相关分析方法与本标准的关系；进一步补充实验室内典型行业实际样品的精密度、准确度数据；完善条件实验的相关色谱图。（2）在文本中增加采样系统示意图；增加全程序空白；完善色谱图及计算公式；增加注意事项部分；调整精密度、准确度表格；规范有效数字的保留。（3）按照HJ 168和HJ 565对标准文本和编制说明进行修改。

标准编制组于2017年12月编制完成标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，并提请公开征求意见。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 挥发性卤代烃的理化性质

烃分子中的氢原子被卤素原子取代后的化合物称为卤代烃（Haloalkane），简称卤烃。卤代烃的通式为： $(Ar)R-X$ ，X可看作是卤代烃的官能团，包括F、Cl、Br、I。

根据取代卤素的不同，卤代烃分为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃，也可根据分子中卤素原子的多少分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃；也可根据烃基的不同，分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和芳香卤代烃等。此外，还可根据与卤原子直接相连碳原子的不同，分为一级卤代烃 $RCH_2X$ 、二级卤代烃 $R_2CHX$ 和三级卤代烃 $R_3CX$ 。

卤代烃的物理性质基本上与烃相似。低级的是气体或液体，高级的是固体。它们的沸点

随分子中碳原子和卤素原子数目的增加（氟代烃除外）和卤素原子序数的增大而升高。绝大多数卤代烃不溶于水或在水中溶解度很小，但它们能溶于很多有机溶剂，有些可以直接作为溶剂使用。卤代烃大都具有一种特殊气味，多卤代烃一般都难燃或不燃。

卤代烃是一类重要的有机合成中间体，是许多有机合成的起始原料，它能发生许多化学反应，如取代反应、消除反应等。卤代烷中的卤素容易被许多亲核试剂(Nu)如-OH、-OR、-CN、NH<sub>3</sub>或H<sub>2</sub>NR取代，生成相应的醇、醚、腈、胺等化合物。卤代烃可以发生消除反应，在碱的作用下脱去卤化氢生成碳-碳双键或碳-碳叁键。卤代烃能与某些金属作用，生成金属有机化合物<sup>[1]</sup>。

挥发性卤代烃通常是指沸点在 200 °C 以下的卤代化合物，几乎所有 8 个碳以下 5 个卤素原子以下的卤代烃都属于挥发性卤代烃。它包括的种类很多，根据管理需要和分析技术能力的不同，分析对象也不同。挥发性卤代烃沸点较低，易挥发、微溶于水，易溶于醇、苯、醚及石油醚等有机溶剂。和本标准有关的二十种挥发性卤代烃的理化性质见表 1。

表 1 20 种挥发性卤代烃的理化性质

序号	化合物名称	摩尔质量	沸点(°C)	性质
1	氯甲烷	50.49	-23.7	无色气体，易燃
2	氯乙烯	62.50	-13.9	无色易液化的气体
3	溴甲烷	94.94	3.60	室温下是无色气体。在 4 °C 凝结成无色透明液体
4	溴乙烷	108.97	38.4	无色透明易燃、易挥发性液体
5	氯丙烯	76.52	45.0	无色易燃液体，有腐蚀性和刺激性臭味
6	二氯甲烷	84.93	40~41	无色透明易挥发液体
7	氯丁二烯	88.54	59.4	无色可燃液体，易挥发，有辛辣气味
8	三氯甲烷	119.38	61.0	无色透明易挥发液体，有特殊甜味
9	四氯化碳	153.82	76.8	无色液体，毒性极大，有较强的刺激性和麻醉性
10	1,2-二氯乙烷	98.96	83.5	无色透明油状液体，高毒，对皮肤和粘膜有刺激性
11	三氯乙烯	131.39	87.2	无色透明液体，易挥发，不易燃。
12	1,2-二氯丙烷	112.99	96.8	无色液体，有氯仿气味
13	环氧氯丙烷	92.52	117.9	无色油状液体，有与氯仿相似的刺激性气味，有挥发性和麻醉性
14	四氯乙烯	165.83	121.2	无色透明液体，低毒
15	氯苯	112.56	131.6	有杏仁味的无色透明、易挥发液体
16	1,3-二氯苯	147.00	172	无色液体，有刺激性气味
17	1,4-二氯苯	147.00	174	白色结晶体，易升华，有刺激性气味
18	1,2-二氯苯	147.00	180.5	无色流动液体，具芳香味，可燃
19	1,2,4-三氯苯	181.45	213.8	固体为无色菱形结晶，液体为无色液体
20	二氯乙炔	94.92	32.22(发生爆炸)	分解产物和副产物，与空气接触易燃

## 2.2 挥发性卤代烃的环境危害

有机卤代烃广泛用作溶剂、工业和民用清洗剂，这些物质不但能损伤皮肤、引起中枢神经中毒，还能引起细胞原形质、心脏等的损害，对肝、肾、胰腺也有不良影响，一些化合物

可能还有致癌的作用，因此所有的有机卤化物都有较大的毒性，大气中的卤代烃除极少部分来自于天然生物代谢外，主要来源于人为的污染。卤代烃释放出的卤素原子对臭氧分解起到了催化剂的作用，破坏大气臭氧层<sup>[2]</sup>。

各种卤代烃均有特殊气味并具有毒性。可通过皮肤接触、呼吸或饮水进入人体。在化工工业、洗衣业、医药及实验室广泛地使用氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯和溴仿等试剂，也会引起污染<sup>[3]</sup>。

### 2.3 相关环保标准和环保工作的需要

我国现行的环境保护排放标准和其他行业排放标准中，对于挥发性卤代烃有限值要求的排放标准为《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）<sup>[4]</sup>，行业标准有《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）<sup>[5]</sup>，《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）<sup>[6]</sup>。另外查询国内的地方环境保护标准，对挥发性卤代烃有限值要求的有北京市《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》（DB 11/447-2015）<sup>[7]</sup>、上海市《生物制药行业污染物排放标准》（DB 31/373-2006）<sup>[8]</sup>、广东省《大气污染物排放限值》（DB 44/27-2001）<sup>[9]</sup>、浙江省《生物制药工业污染物排放标准》（DB 33/923-2014）<sup>[10]</sup>、浙江省《纺织染整工业大气污染物排放标准》（DB33 962-2015）<sup>[11]</sup>、重庆市《大气污染物综合排放标准》（DB 50/418-2016）<sup>[12]</sup>上海市《大气污染物综合排放标准》（DB 31/933-2015）<sup>[13]</sup>和浙江省《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》（DB 33/2015-2016）<sup>[14]</sup>等。具体标准及限值见表 2。

表 2 国内环境保护排放标准对部分挥发性卤代烃的限值要求

相关环境保护标准	目标化合物	限值 (mg/m <sup>3</sup> )
《大气污染物综合排放标准》 (GB 26197-1996)	氯乙烯	65 (1997 年 1 月 1 日前企业)
		36 (1997 年 1 月 1 日后企业)
《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)	氯甲烷	20
	二氯甲烷	100
	三氯甲烷	50
	四氯化碳	20
	1,2-二氯乙烷	1
	1,2-二氯丙烷	100
	溴甲烷	20
	溴乙烷	1
	氯乙烯	1
	三氯乙烯	1
	四氯乙烯	100
	氯丙烯	20
	氯丁二烯	20
	二氯乙炔	4
环氧氯丙烷	10	
《合成树脂工业污染物排放标准》 (GB 31572-2015)	环氧氯丙烷	20 (表 4)
		15 (表 5)
	二氯甲烷	100 (表 4)
		50 (表 5)
《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》 (DB 11/447-2015) 北京	1,2-二氯乙烷	5.0
	氯乙烯	10
	氯甲烷	20

相关环境保护标准	目标化合物	限值 (mg/m <sup>3</sup> )
《生物制药行业污染物排放标准》 (DB 31/373-2006) 上海	二氯甲烷	150
	1,2-二氯乙烷	20
	三氯甲烷	20
《大气污染物排放限值》 (DB 44/27-2001) 广东省	氯乙烯	36
《大气污染物综合排放标准》 (DB 11/501-2007) 北京市	1,2-二氯乙烷	5.0
	氯乙烯	10(I时段); 36(II时段)
	氯甲烷	20
《生物制药工业污染物排放标准》 (DB 33/923-2014) 浙江省	二氯甲烷	20
《纺织染整工业大气污染物排放标准》 (DB33 962-2015) 浙江省	氯乙烯	10 (现有企业) 5 (新建企业) 2.0 (特殊排放限值)
《大气污染物综合排放标准》 (DB 50/418-2016)重庆市	氯乙烯	36
《大气污染物综合排放标准》 (DB 31/933-2015)上海市	1,2-二氯乙烷	5
	氯乙烯	5
	溴甲烷	20
	溴乙烷	1
	三氯乙烯	20
	氯甲烷	20
	二氯甲烷	20
	三氯甲烷	20
	四氯化碳	20
《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》 (DB 33/2015-2016) 浙江省	二氯甲烷	40
	三氯甲烷	20

近年来,对于挥发性卤代烃有限值要求的污染物排放标准陆续出台,制订相应的污染源废气中挥发性卤代烃分析方法势在必行,也将为相关环境保护排放标准的制修订工作提供技术支持。

### 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

(1) 美国EPA方法METHOD 106: 使用Tedlar或铝箔气袋采样, loop环 (1 ml~5 ml) 直接进样,使用Chromasorb填充柱或等效柱, FID检测器测定固定污染源排气中的氯乙烯<sup>[15]</sup>。

(2) 美国EPA方法METHOD 18: 使用气袋或250 ml玻璃瓶采样, loop环 (1 ml~5 ml) 直接进样, ECD、ELCD、氦离子检测器或等效检测器气相色谱法测定固定污染源排气中有机物<sup>[16]</sup>。

(3) 美国EPA方法METHOD 0030: 含氯危险废物焚烧炉等高温情况下烟道气经冷却的采样体系采样, 使用树脂材料、Tenax或碳分子筛作为吸附剂, 热解析分析<sup>[17]</sup>。

(4) 国际标准ISO 9486-1991: 规定了用吸附管/气相色谱法测定车间空气中挥发性卤代烃浓度的方法, 标准使用活性炭吸附, 二硫化碳解吸, 使用氢火焰检测器 (FID) 或其他



适合的检测器，聚乙二醇填充柱。测定组分包括二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二氯丙烷、氯苯、邻-二氯(代)苯等十五种卤代烃。方法适用于采样体积为10 L的空气时，空气中的气态化合物的浓度范围从约1 mg/m<sup>3</sup>至1000 mg/m<sup>3</sup> (约0.2 ml/m<sup>3</sup>至200 ml/m<sup>3</sup>) [18]。

(5) 美国EPA方法TO-1: 采用Tenax GC采样、热脱附技术，气相色谱质谱法测定空气中的挥发性有机物[19]。

(6) 美国EPA方法TO-2: 采用碳分子筛采样，气相色谱质谱法测定空气中的挥发性有机物[20]。

(7) 美国EPA方法TO-14A: 使用SUMMA罐被动采样，气相色谱法测定空气中的挥发性有机物[21]。

(8) 美国EPA方法TO-15: 使用SUMMA罐被动采样，气相色谱质谱法测定空气中的挥发性有机物[22]。

详细内容见表3。

### 3.2 国内相关分析方法研究

(1) 《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ/T 66-2001): 适用于有组织排放和无组织排放氯苯类化合物的测定，采用自制GDX-502采样管采样，二硫化碳解析，经填充柱(SE30)分离，氢火焰检测器(FID)检测[23]。

(2) 《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》(HJ/T 34-1999): 适用于有组织排放和无组织排放氯乙烯的测定，采用气袋或注射器采样，直接进样，经填充柱分离，氢火焰检测器(FID)检测[24]。

(3) 《空气和废气监测分析方法》(第四版)挥发性卤代烃 气相色谱法(C): 采用活性炭采样，二硫化碳解吸，经填充柱或毛细柱分离后用电子捕获检测器(ECD)或氢火焰检测器(FID)检测，保留时间定性，峰高定量。用FID检测器卤代烃的检出限为0.01 mg/每个样品，用ECD检测器卤代烃的检出限为0.01 μg/每个样品。测定组分包括氯甲基苯、三溴甲烷、四氯化碳、氯苯、氯溴乙烷、三氯甲烷、邻二氯苯、对二氯苯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、六氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷等十六种卤代烃[25]。

(4) 《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 643-2013): 运用活性炭采样管富集样品中的挥发性卤代烃，经二硫化碳解吸，ECD检测器分析样品，采集体积为10 L[26]。

(5) 《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): 运用多种吸附性采样管采集样品，热解析，气相色谱-质谱法检测，采样体积100 ml[27]。

(6) 《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014) [28]: 适用于有组织排放和无组织排放挥发性有机物的气袋采样。

详细内容见表3。

### 3.3 本标准 and 国内外分析方法的关系

各国标准分析方法，多采用直接采样技术，即现场将样品采集到专用容器真空瓶或注射器中，带回实验室分析。气袋采样，较之采样容器真空瓶或注射器易携带和使用；虽然真空瓶或注射器可以进行清洗反复使用，但增加了清洗操作程序，如果内壁表面未清洗干净，会因上次样品在采样容器中的吸附残留而导致空白污染，影响监测结果的质量；另外，注射器和真空瓶在气密性上相对气袋要差，真空瓶在采样前还必须使用真空表检查其气密性，操作比较繁琐，另结合美国EPA方法METHOD 106、美国EPA方法METHOD 18、《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）、《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）等标准，最终选用气袋法采样；气袋的选择参照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）的相关规定。

标准参照美国EPA方法METHOD 18和《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》（HJ 643-2013）等标准采用ECD检测器；

标准目标化合物的确定参照国际标准ISO 9486-1991，《空气和废气监测分析方法》（第四版）挥发性卤代烃 气相色谱法（C）等相关标准结合国内现行排放标准确定。

表 3 现有挥发性卤代烃采样方式、仪器条件及检出限

标准编号	适用范围	测定组分	采样方法	解析及进样	检测器	色谱柱	检出限
ISO 9486-1991	车间空气中挥发性卤代烃	二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、1,2-二氯丙烷、氯苯、邻-二氯(代)苯等 15 种卤代烃	吸附管采样	二硫化碳解吸	FID 或其他适合的检测器	聚乙二醇填充柱	1~1000 mg/m <sup>3</sup> (检测范围)
EPA METHOD 106	固定污染源排气中的氯乙烯	氯乙烯	气袋或 250 ml 玻璃瓶采样	loop 环直接进样	FID	80/100 目 Chromasorb 102	0.02 ppm
EPA METHOD 18	固定源中挥发性有机物	—	气袋	loop 环直接进样	ECD, ELCD 或等效检测器	未详细说明	< 1 ppm (检测下限)
EPA METHOD 0030	含氯危险废物焚烧炉等高温情况下产生的烟道气	1,1,1-三氯乙烷、1,1,1-三氯丙烷、氯苯、二氯甲烷、苯、甲苯	经冷却的采样体系采样，使用树脂材料 Tenax 或碳分子筛作为吸附剂	热解析	未详细说明	未详细说明	—
《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》 (HJ/T 66-2001)	适用于有组织排放和无组织排放氯苯类化合物的测定	氯代苯、1,4-二氯苯、1,2,4-三氯苯、	采用自制 GDX-502 采样管采样，	二硫化碳解吸	氢火焰检测器 (FID)检测	经填充柱 (SE30) 分离	0.04~0.36 mg/m <sup>3</sup> (采样体积 30 L, 解吸液体积为 3 ml, 进样量为 1 μl)
《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》	适用于有组织排放和无组织排放氯乙烯的测定	氯乙烯	采用气袋或注射器采样	直接进样	氢火焰检测器 (FID)检测	经填充柱分离	0.08 mg/m <sup>3</sup> (进样量 3 ml)

标准编号	适用范围	测定组分	采样方法	解析及进样	检测器	色谱柱	检出限
(HJ/T 34-1999)							
《空气和废气监测分析方法》(第四版)	适用于环境空气和废气中挥发性卤代烃的测定	氯甲基苯、三溴甲烷、四氯化碳、氯苯、氯溴乙烷、三氯甲烷、邻二氯苯、对二氯苯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、六氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、四氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷等 16 种卤代烃	活性炭采样,	二硫化碳解吸	电子捕获检测器(ECD)或氢火焰检测器(FID)检测	填充柱或毛细柱分离	0.01 mg/每个样品(FID 检测器)、0.01 μg/每个样品(ECD 检测器)
《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 645-2013)	适用于环境空气中挥发性卤代烃的测定	氯苯、苯基氯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、反式-1,2-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、三氯甲烷、三溴甲烷、1-溴-2-氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、四氯化碳、六氯乙烷等 21 种挥发性卤代烃	活性炭吸附管采样	二硫化碳解吸	电子捕获检测器(ECD)检测	经毛细柱分离	0.03~10 μg/m <sup>3</sup> (采样体积 10 L)
《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)	适用于固定污染源废气中 24 种挥发性有机物的测定	丙酮、异丙醇、正己烷、乙酸乙酯、苯、六甲基二硅氧烷、3-戊酮、正庚烷、甲苯、环戊酮、乳酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、乙苯、对/间二甲苯、2-庚酮、苯乙烯、邻二甲苯、苯甲醚、苯甲醛、1-癸烯、2-壬酮、1-十	吸附管采样	热脱附	气相色谱-质谱仪检测	经毛细柱分离	0.001~0.01 mg/m <sup>3</sup> (采样体积 300 ml)

标准编号	适用范围	测定组分	采样方法	解析及进样	检测器	色谱柱	检出限
		二烯等 24 种挥发性有机物					
《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》 (HJ 732-2014)	适用于有组织排放和无组织排放挥发性有机物气袋采样	—	真空箱气袋直接采样	—	—	—	—

## 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

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）、《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2000）及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，参考国内同行业已使用的较成熟的参考文献。

标准制订的基本原则如下：（1）方法目标化合物测定下限应低于相关环保标准的限值；（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

### 4.2 标准制订的技术路线

本标准使用真空箱和气袋直接采集低于 150 ℃ 的固定源废气，废气不经冷却，分析前气袋内壁如有液滴凝结现象，则应将气袋放入烘箱中加热，确认液滴凝结现象消除后，直接进样。样品经气相色谱分离，电子捕获检测器（ECD）检测，根据保留时间定性，外标法定量。目标化合物的选择满足国内现行排放标准和地方排放标准要求；本方法目标化合物不包含氯苯类化合物；采用标准气体对目标化合物进行定量。

本标准制订的技术路线见图 1。

## 4.2.2 技术路线图

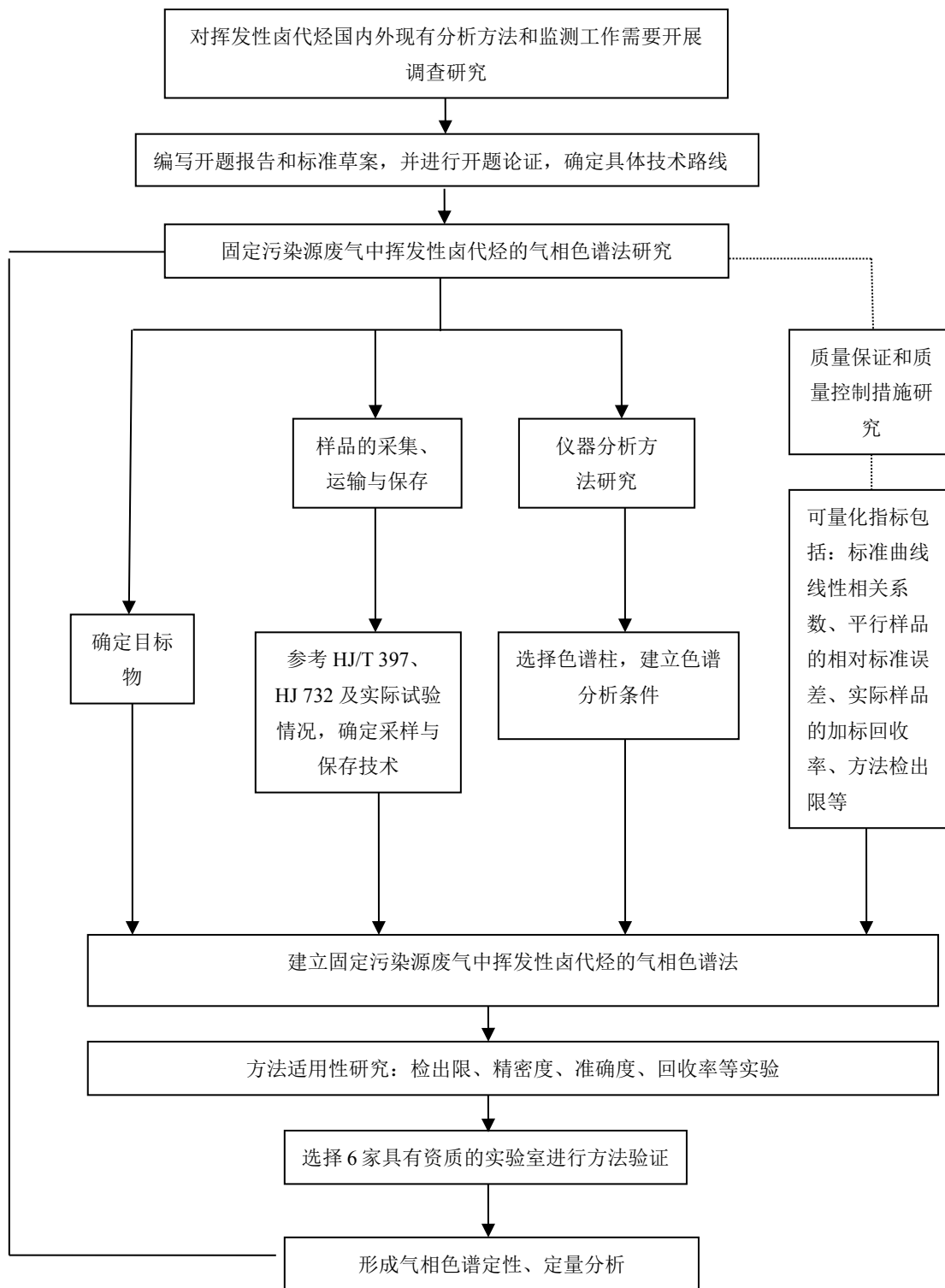


图 1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

建立适用于测定温度低于150 °C的固定污染源废气中挥发性卤代烃的气相色谱法。

本标准拟达到的特性指标：使方法测定下限低于污染物排放标准限值要求，精密度和准确度指标能够满足分析方法需要。

## 5.2 适用范围

### 5.2.1 标准的适用范围

本标准适用于温度低于 150 °C 的固定污染源排气中挥发性卤代烃的测定。

鉴于HJ 732-2014中规定了手工采集温度低于150 °C的固定污染源废气中挥发性有机物（VOCs）的方法，本标准引用该采样方法，故适用范围定为“适用于温度低于150 °C的固定污染源排气中挥发性卤代烃的测定”。

### 5.2.2 目标物的确定

根据现有国内标准对挥发性卤代烃物有限值要求的组分统计，共涉及 20 种挥发性卤代烃物。其中，由于二氯乙烯是分解产物和副产物，与空气接触易燃，32.2 °C 时发生爆炸，并且非商品化的性质，无法配制该物质标准样品，故不纳入本标准目标物考虑范围。通过 15 °C 室温条件下的保存实验证明，氯苯类五种目标化合物（氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯和 1,2,4-三氯苯）需在采样后实验室内 8 h 内进行分析方可满足相对合理的回收率，一般实验室难以满足采样后 8 h 内即进行测试，中期论证会时专家会意见为：“实验证明氯苯类在气袋中保存时间过短（具体数据见表 4），且已有相关分析标准（《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ/T 66-2001）），建议在目标化合物中删除氯苯类化合物（氯苯、二氯苯和三氯苯）”，氯苯类不纳入本标准目标物考虑范围。本标准最终将目标化合物定为氯甲烷、氯乙烯、溴甲烷、溴乙烷、氯丙烯、二氯甲烷、氯丁二烯、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、环氧氯丙烷、四氯乙烯等 14 种挥发性卤代烃。在选定的色谱柱和分析条件下，各组分互不干扰，且有良好的分离度。

表 4 氯苯类化合物气袋中保存 8 h 和 24 h 后的回收率

序号	化合物名称	CAS No.	8 h 后回收率 (%)	24 h 后回收率 (%)
1	氯苯	108-90-7	91.0	71.0
2	1,3-二氯苯	541-73-1	82.9	45.6
3	1,4-二氯苯	106-46-7	81.4	46.5
4	1,2-二氯苯	95-50-1	78.3	44.3
5	1,2,4-三氯苯	120-82-1	64.2	23.1

## 5.3 方法原理

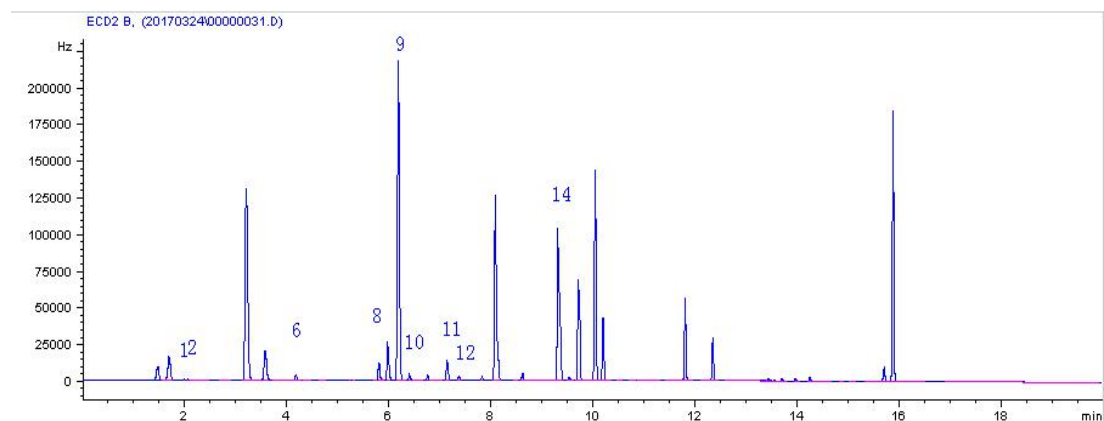
以气袋采集温度低于 150 °C 的固定污染源废气中的挥发性卤代烃，直接进样，经气相色谱分离，电子捕获检测器（ECD）检测，根据保留时间定性，外标法定量。

## 5.4 干扰和消除

为验证废气中的其他挥发性有机物是否对挥发性卤代烃的测定产生干扰，根据中期论证

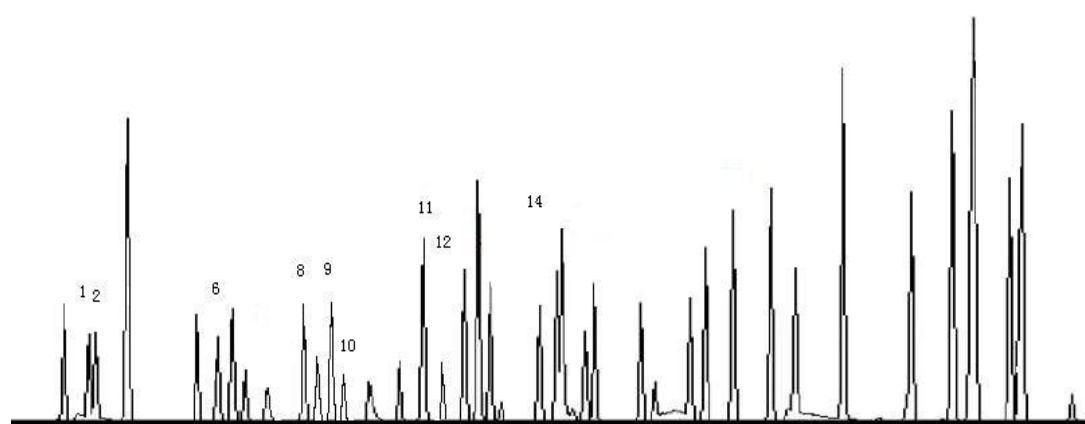


会专家意见，本方法在测定挥发性卤代烃相同的仪器条件下，进行了 TO-15 标准气体中所包含的目标化合物标准样品的测定。本标准目标化合物与 TO-15 标准气体相同的 9 种组分见表 5，将 TO-15 标准气体直接进样 1 ml，TO-15 标准气体的其他组分的保留时间与包含在 TO-15 内的 9 种挥发性卤代烃的保留时间没有重复，不会对挥发性卤代烃的测定产生影响，色谱图见图 2。为了进一步确定在挥发性卤代烃出峰时间没有 TO-15 其他组分的干扰，参考《环境空气 挥发性有机物的测定罐采样 气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015) 方法，按照本标准的升温程序，将 TO-15 标准气体在 GC-MS 上进样，确定可以检出 9 种挥发性卤代烃，同时经过扫描，这 9 种组分出峰处，目标化合物单一，无其他组分干扰，质谱图见图 3。



1-氯甲烷; 2-氯乙烯; 6-二氯甲烷; 8-三氯甲烷; 9-四氯化碳; 10-1,2-二氯乙烷; 11-三氯乙烯; 12-1,2-二氯丙烷; 14-四氯乙烯。

图 2 干扰气体直接进样色谱图



1-氯甲烷; 2-氯乙烯; 6-二氯甲烷; 8-三氯甲烷; 9-四氯化碳; 10-1,2-二氯乙烷; 11-三氯乙烯; 12-1,2-二氯丙烷; 14-四氯乙烯。

图 3 部分 TO-15 标准气体质谱图

表 5 TO-15 标准气体与标准目标化合物比对表

序号	化合物名称	保留时间 (min)	是否为 TO-15 组分	目标化合物保留时间 TO-15 是否出峰
1	氯甲烷	2.087	是	是
2	氯乙烯	2.234	是	是
3	溴甲烷	2.626	否	否
4	溴乙烷	3.790	否	否
5	氯丙烯	3.994	否	否
6	二氯甲烷	4.123	是	是
7	氯丁二烯	4.929	否	否
8	三氯甲烷	5.809	是	是
9	四氯化碳	6.195	是	是
10	1,2-二氯乙烷	6.449	是	是
11	三氯乙烯	7.140	是	是
12	1,2-二氯丙烷	7.403	是	是
13	环氧氯丙烷	7.643	否	否
14	四氯乙烯	9.318	是	是

## 5.4 试剂和材料

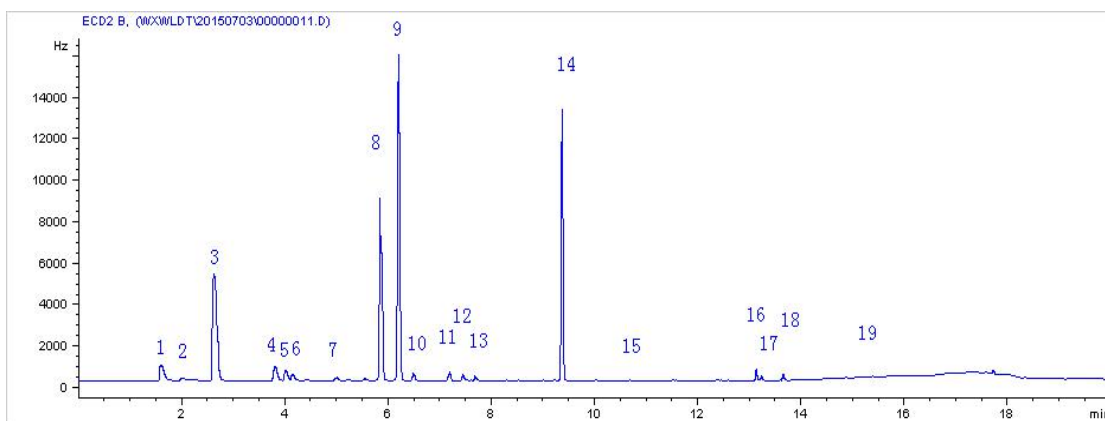
### 5.4.1 标准物质

挥发性卤代烃的标准物质使用气体标准。使用高压罐储存的标准气体，必须符合国家标准或国际权威机构认证的标准且在有效期内使用。标准气体的稀释建议使用动态稀释方法。

ECD 为选择性检测器，对电负性化合物（能俘获电子的组分）具有特别高的灵敏度，ECD 上目标物的响应值会随着分子中卤素个数的增加而明显增大。根据 ECD 检测器分析卤素化合物的这一特性，本标准首先通过目标化合物的液体标准物质进行单标定性分析，后根据目标化合物出峰情况以及其物理化学性质，订制标准混合气体，具体浓度及分组见表 6，谱图见图 4。

表 6 第一批次 19 种挥发性卤代烃的校准系列浓度

序号	组分	标准值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	氯丁二烯、三氯乙烯、四氯乙烯，	0.100
2	三氯甲烷、四氯化碳	1.00
3	二氯甲烷、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、1,2,4-三氯苯	5.00
4	溴甲烷、溴乙烷、氯丙烯、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷	10.0
5	氯甲烷、氯乙烯、环氧氯丙烷、氯苯	50.0



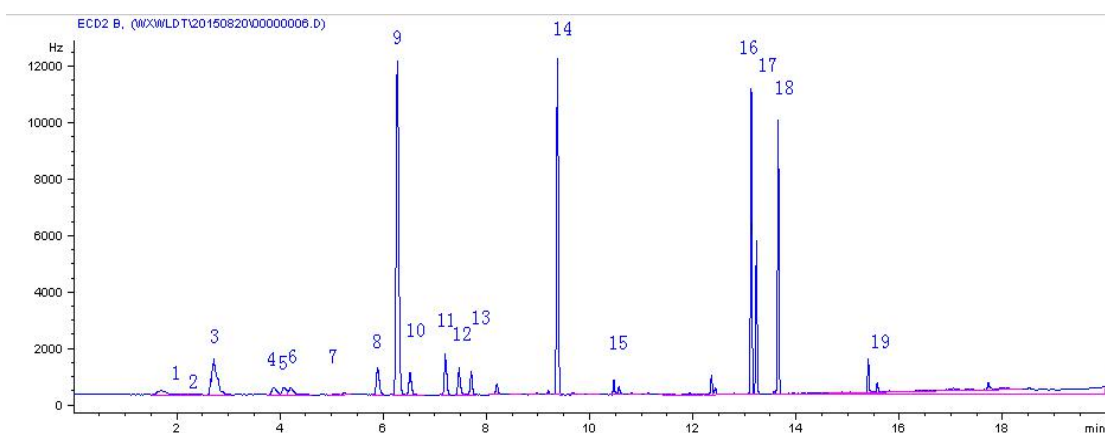
1-氯甲烷；2-氯乙烯；3-溴甲烷；4-溴乙烷；5-氯丙烯；6-二氯甲烷；7-氯丁二烯；8-三氯甲烷；9-四氯化碳；10-1,2-二氯乙烷；11-三氯乙烯；12-1,2-二氯丙烷；13-环氧氯丙烷；14-四氯乙烯；15-氯苯；16-1,3-二氯苯；17-1,4-二氯苯；18-1,2-二氯苯；19-1,2,4-三氯苯。

图4 第一批次 19 种挥发性卤代烃的标准色谱图

根据实验数据以及谱图，三氯甲烷和四氯化碳的峰面积相较其他组分相差过大，氯苯和1,2,4-三氯苯浓度过低，峰面积太小，故将标准混合气体浓度及分组调整并重新配制。重新配制的标准混合气体具体浓度及分组见表7，具体谱图见图5。

表7 第二批次 19 种挥发性卤代烃的校准系列浓度

序号	组分	标准值 (μmol/mol)
1	氯丁二烯、三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、1,2,4-三氯苯	0.100
2	二氯甲烷、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯	5.00
3	溴甲烷、溴乙烷、氯丙烯、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷	10.0
4	氯甲烷、氯乙烯、环氧氯丙烷	50.0
5	氯苯	400



1-氯甲烷；2-氯乙烯；3-溴甲烷；4-溴乙烷；5-氯丙烯；6-二氯甲烷；7-氯丁二烯；8-三氯甲烷；9-四氯化碳；10-1,2-二氯乙烷；11-三氯乙烯；12-1,2-二氯丙烷；13-环氧氯丙烷；14-四氯乙烯；15-氯苯；16-1,3-二氯苯；17-1,4-二氯苯；18-1,2-二氯苯；19-1,2,4-三氯苯。

图5 19 种挥发性卤代烃的标准色谱图

结合中期论证会专家讨论意见，在删除氯苯类目标化合物后，最终确定将 14 种挥发性卤代烃的校准系列浓度按表 8 配制。将本标准所分析的 14 种挥发性卤代烃分为 5 组，其中由于无法买到氯丁二烯的纯品，在配制标准气体时，使用的氯丁二烯为 2000  $\mu\text{g/ml}$  的标准溶液，由于氯丁二烯在 20  $^{\circ}\text{C}$  时的饱和蒸气压为 23.2 kPa，所以氯丁二烯只能达到 1.00  $\mu\text{mol/mol}$ ；氯甲烷、氯乙烯和环氧氯丙烷由于理化性质，在混合气体中最高只能配制到 50.0  $\mu\text{mol/mol}$ ，浓度再高就会液化。具体分组见表 8。

表 8 14 种挥发性卤代烃的校准系列浓度

序号	组分	标准值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	四氯化碳、四氯乙烯	0.0100
2	三氯甲烷、三氯乙烯	0.100
3	氯丁二烯	1.00
4	二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、溴甲烷、溴乙烷、氯丙烯	10.0
5	氯甲烷、氯乙烯、环氧氯丙烷	50.0

5.4.2 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

## 5.5 仪器设备

### 5.5.1 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，具电子捕获检测器（ECD）

根据开题论证专家意见，选择具分流/不分流进样口，具电子捕获检测器（ECD）的气相色谱仪进行测定。

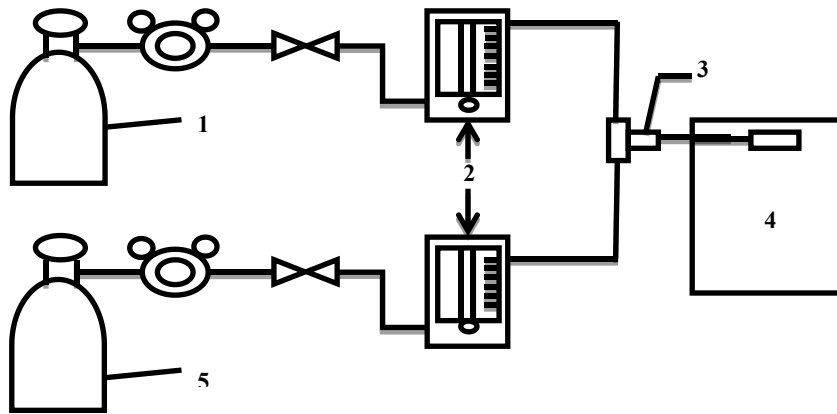
### 5.5.2 毛细管柱

30 m $\times$ 0.250 mm $\times$ 1.40  $\mu\text{m}$ ，固定相为 6%氰丙基苯基和 94%二甲基聚硅氧烷。也可使用其他等效毛细管柱。

实验室参照《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》（HJ 643-2013）中的仪器条件，选择 50 m $\times$ 0.320 mm $\times$ 1.05  $\mu\text{m}$ ，固定相为 100%甲基硅氧烷的毛细管柱，选择 ECD 检测器进行测定。在实验过程中发现，在该条件下氯甲烷、氯乙烯分离效果不好。参考本单位气相色谱质谱法分析挥发性有机物所使用的色谱柱和仪器条件，使用 30 m $\times$ 0.250 mm $\times$ 1.40  $\mu\text{m}$ ，固定相为 6%氰丙基苯基和 94%二甲基聚硅氧烷的毛细管柱，目标化合物分离效果良好。

### 5.5.3 气体稀释装置

在配制标准曲线系列时，需要对气体进行稀释，气体稀释系统如图 6。也可以使用其他方式进行气体稀释。



1-标准气体或样品；2-经校正的质量流量计；3-T型连接器；4-采样气袋；5-稀释气体。

图6 标准气体稀释系统

#### 5.5.4 气袋

《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014) 选用聚氟乙烯 (PVF)、聚全氟乙丙烯 (FEP) 和共聚偏氟乙烯 (S-PVDF) 三种材质的气袋进行采样, 包括本标准 11 种目标化合物在其附 1 表 A.1 中保存实验的回收率见表 9, 三种材质的气袋在 8 h 后的回收率均满足实验要求; 四氯乙烯在聚全氟乙丙烯 (FEP) 材质的气袋中 24 h 后回收率仅为 64.3%, 二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷在共聚偏氟乙烯 (S-PVDF) 材质的气袋中 24 h 后回收率分别为 68.2% 和 67%, 均低于 70%; 综合比较这 11 种组分, 聚全氟乙丙烯 (FEP) 和共聚偏氟乙烯 (S-PVDF) 材质的气袋的 24 h 后回收率几乎均低于聚氟乙烯 (PVF) 材质的气袋, 所以, 为了便于实验室可以将实验时间控制在 24 h, 本标准选用聚氟乙烯 (PVF) 材质, 也可采用其他等效材质的气袋。

表 9 11 种挥发性卤代烃在三种氟聚合物薄膜采样气袋中的保存实验数据

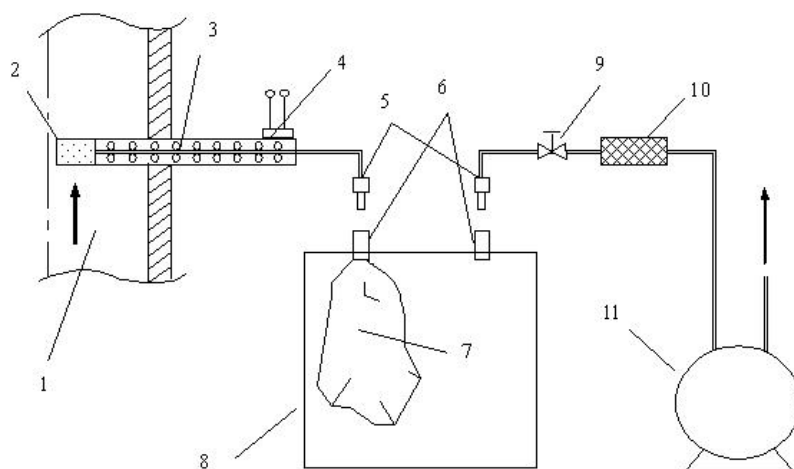
化合物名称	CAS No.	8 小时后回收率 (%)			24 小时后回收率 (%)		
		聚氟乙烯 (PVF)	聚全氟乙丙烯 (FEP)	共聚偏氟乙烯 (S-PVDF)	聚氟乙烯 (PVF)	聚全氟乙丙烯 (FEP)	共聚偏氟乙烯 (S-PVDF)
氯甲烷	74-87-3	98.3	96.9	87.9	97.0	90.0	84.4
氯乙烯	75-01-4	99.4	97.5	81.8	92.6	85.4	79.6
溴甲烷	74-83-9	87.8	84.7	79.2	77.2	75.3	71.0
氯乙烷	75-00-3	88.7	89.3	88.1	87.7	85.1	80.8
二氯甲烷	75-9-2	90.8	75.2	81.1	74.1	74.0	68.2
氯仿	67-66-3	95.8	91.5	87.3	79.8	80.2	76.9
1,2-二氯乙烷	107-06-2	87.0	87.5	79.9	72.1	73.0	67.0
四氯化碳	56-23-5	93.6	90.5	86.3	79.3	79.2	75.9
1,2-二氯丙烷	78-87-5	95.1	96.0	98.5	89.4	87.9	80.4
三氯乙烯	79-01-6	95.2	94.9	96.1	87.0	76.0	84.3
四氯乙烯	127-18-4	98.4	90.5	92.7	82.5	64.3	80.9

### 5.5.5 烘箱

通过查询本标准 14 种目标化合物的沸点，具体见表 1，沸点温度最高的化合物为四氯乙烯，沸点为 121.2 °C，烘箱在本标准中的使用目的为将气袋中液滴转化为气态，一般情况下，在沸点温度下，液滴也可转化为气态，为保险起见，本标准规定烘箱温度达到 130 °C 即可。当采样袋需要进行烘箱加热时，应设置合适加热温度，避免采样袋受热变形。

### 5.6 采样系统的确定

根据开题论证会专家意见，本标准采样内容与《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）保持一致，建立了真空箱-气袋采样系统，见图 7。该方法操作简单，对设备要求不高，具有普遍适用性，可以全国范围内推广。



1-排放管道；2-玻璃棉过滤头；3-Teflon 采样管；4-加热采样管；5-快速连接阳头；6-快速连接阴头；7-采样气袋；8-真空箱；9-阀门；10-活性炭过滤器；11-抽气泵。

图 7 气袋采样系统

### 5.7 采样

#### 5.7.1 采样位置、采样频次和采样时间

采样位置、采样频次和采样时间的选择和有关操作执行 HJ/T 397 的相关规定。

#### 5.7.2 样品采集

采样系统的安装、采样步骤按照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）中的有关规定执行。按照技术审查会专家意见，增加全程序空白样品采集。具体规定如下：取样品采集同批次的一个气袋，在实验室内用氮气注满带到采样现场但不进行样品采集，按照样品的保存相同步骤对全程序空白样品进行保存，随样品一起运回实验室分析。

#### 5.7.3 样品的保存

(1) 样品保存时间的选择

采样结束后气袋样品立即放入避光的容器内保存，直至样品分析前取出。气袋样品应及时进行分析，一般在采样后 24 h 以内进行分析。实验室采用测定曲线第三点在不同时间段浓度的方式测试 14 种挥发性卤代烃气体在气袋中保存 8 h、24 h 和 32 h 后的回收率，计算回收率公式见公式 (1)，结果见表 10。32 h 后部分气体回收率较低，结合一般实验室条件，本标准规定一般在采样后 24 h 以内进行分析。

$$P_i = \frac{C_i}{C_{0i}} \times 100 \quad (1)$$

式中： $P_i$ ——标准气体样品回收率；

$C_i$ ——标准气体在测试气袋中常温保存一段时间后的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$C_{0i}$ ——标准气体在测试气袋中的初始浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 10 14 种气体样品在气袋中保存 8 h、24 h 和 32 h 后的回收率

序号	化合物名称	8 h 后回收率 (%)	24 h 后回收率 (%)	32 h 后回收率 (%)
1	氯甲烷	97.1	92.0	88.3
2	氯乙烯	91.1	85.3	78.5
3	溴甲烷	89.4	72.5	65.4
4	溴乙烷	86.8	68.7	51.2
5	氯丙烯	82.8	64.8	49.6
6	二氯甲烷	89.3	80.0	75.3
7	氯丁二烯	90.5	75.6	64.1
8	三氯甲烷	94.6	90.8	87.2
9	四氯化碳	96.9	88.8	84.6
10	1,2-二氯乙烷	83.9	78.8	76.5
11	三氯乙烯	91.6	87.8	80.3
12	1,2-二氯丙烷	93.5	92.6	88.5
13	环氧氯丙烷	93.4	81.1	69.4
14	四氯乙烯	93.5	82.1	75.8

## (2) 样品保存温度的选择

最初，考虑到气袋吸附问题，计划将采集的样品在 50 °C 恒温保存后分析。实验室比对了 15 °C 室温条件下直接进样和烘箱 50 °C 恒温样品后进样的出峰情况，见表 11。两种条件下目标化合物浓度变化不大，但在 80 °C 时，部分气袋出现变形情况。考虑到实验室工作效率，并结合 HJ 732 的有关规定，最终确定为：在样品分析之前须观察样品气袋内壁，如果有液滴凝结现象，则应将气袋放入烘箱中，确认加热液滴凝结现象消除后，迅速取出气袋取样分析；如无液滴凝结现象，则室温直接进样。

表 11 室温条件下直接进样和烘箱 50 °C 恒温样品后进样比较

序号	化合物名称	室温下进样峰面积	50 °C 恒温样品后进样峰面积	峰面积比值(%)
1	氯甲烷	4392.4	4136.5	94.2
2	氯乙烯	479.5	406.3	84.7
3	溴甲烷	2.06×10 <sup>5</sup>	2.30×10 <sup>5</sup>	112
4	溴乙烷	2.26×10 <sup>4</sup>	2.81×10 <sup>4</sup>	124
5	氯丙烯	1.53×10 <sup>4</sup>	1.34×10 <sup>4</sup>	87.6
6	二氯甲烷	8829.1	7774.1	88.1
7	氯丁二烯	3304.8	3048.0	92.2
8	三氯甲烷	4.96×10 <sup>5</sup>	4.45×10 <sup>5</sup>	89.7
9	四氯化碳	260.0	316.8	122
10	1,2-二氯乙烷	8030.8	7270.4	90.5
11	三氯乙烯	1.40×10 <sup>4</sup>	1.28×10 <sup>4</sup>	91.4
12	1,2-二氯丙烷	5709.1	5321.6	93.2
13	环氧氯丙烷	3172.0	2786.6	87.8
14	四氯乙烯	3.63×10 <sup>5</sup>	3.44×10 <sup>5</sup>	94.8

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 仪器条件的选择

参考本单位气相色谱质谱法分析挥发性有机物所使用的仪器条件对本标准目标化合物进行分析，具体条件如下：

进样口温度：150 °C；检测器温度：280 °C；柱流量：1.5 ml/min；分流比：2:1；尾吹气流量：60 ml/min；升温程序：38 °C 保持 1.8 min，以 10 °C/min 速率升温到 120 °C，再以 15 °C/min 速率升温到 240 °C 保持 2 min。

进样量：1.0 ml。

在上述条件下，部分目标化合物分离效果不好，见图 8。

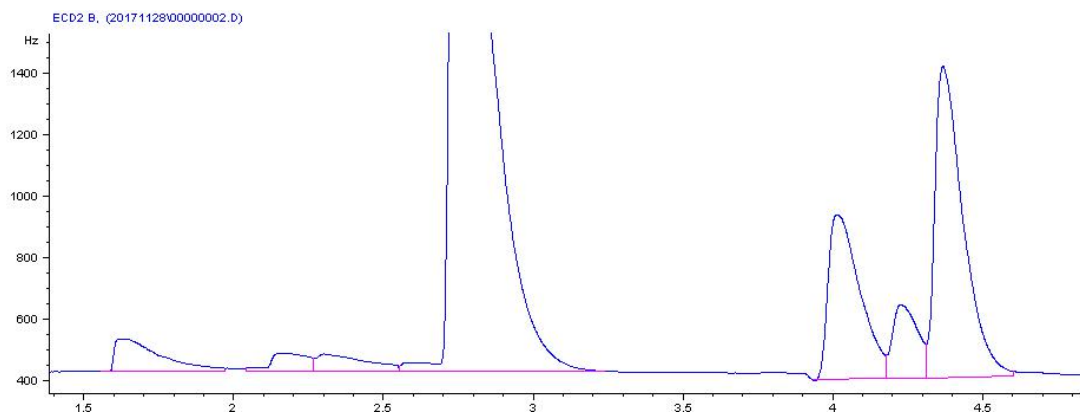


图 8 分流比 2:1 的标准色谱图

实验室又进行了同等条件下分流比为 5:1 的实验，目标化合物分离效果良好，见图 9。



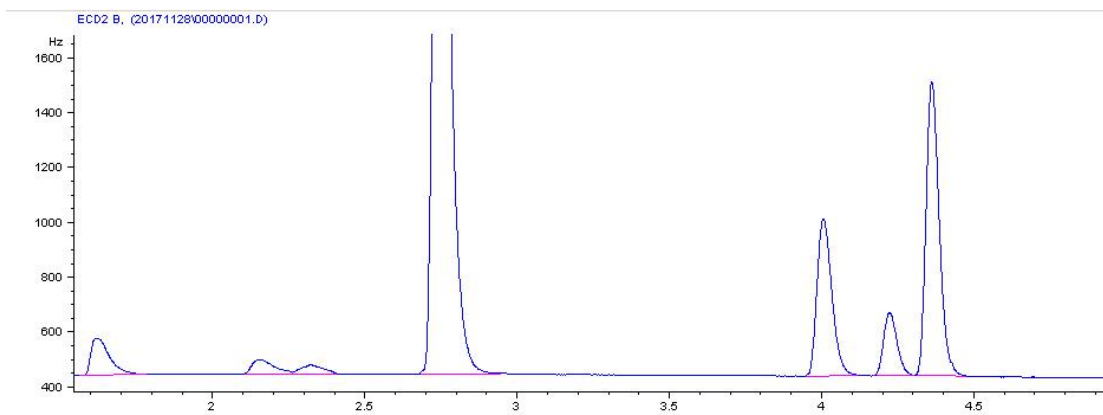


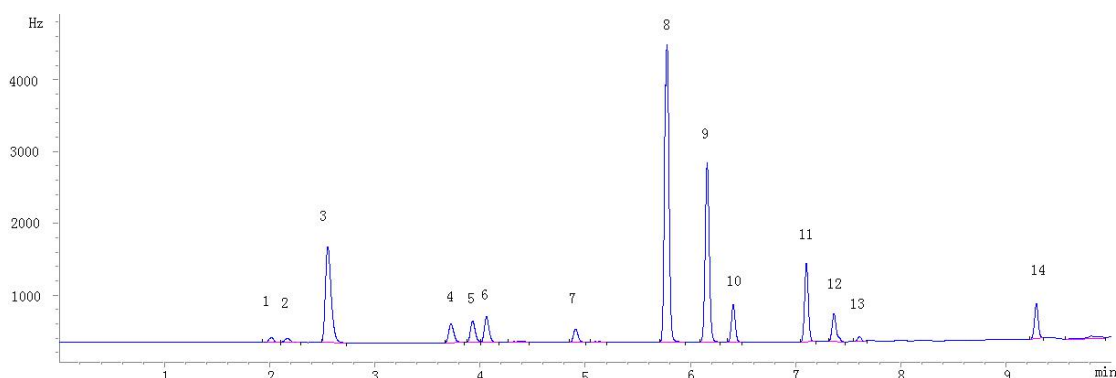
图9 分流比 5:1 的标准色谱图

最终选择仪器条件如下：

进样口温度：150 ℃；检测器温度：280 ℃；柱流量：1.5 ml/min；分流比：5:1；尾吹气流量：60 ml/min；升温程序：38 ℃保持 1.8 min，以 10 ℃/min 速率升温到 120 ℃，再以 15 ℃/min 速率升温到 240 ℃保持 2 min。

进样量：1.0 ml。

该条件下 14 种挥发性卤代烃色谱图见图 10。



1-氯甲烷；2-氯乙烯；3-溴甲烷；4-溴乙烷；5-氯丙烯；6-二氯甲烷；7-氯丁二烯；8-三氯甲烷；9-四氯化碳；10-1,2-二氯乙烷；11-三氯乙烯；12-1,2-二氯丙烷；13-环氧氯丙烷；14-四氯乙烯。

图 10 14 种挥发性卤代烃的标准色谱图

### 5.8.2 标准曲线的建立

实验室使用气体稀释系统（见图 6）配置了两条标准曲线，一条曲线为五个点，浓度分别为标准气体稀释 100 倍、50 倍、20 倍、10 倍和 5 倍，另一条六个点，浓度分别为标准气体稀释 100 倍、50 倍、20 倍、10 倍、5 倍和 2 倍，两条曲线相关系数  $r$  见表 12。可以看出，六个点的标准曲线出现拐点，线性不理想；而五个点的标准曲线线性较好。故本标准规定“配制 5 个浓度梯度的标准气体。如：100 倍、50 倍、20 倍、10 倍、5 倍建立标准曲线”。各组分曲线及相关系数等见表 13。

表 12 五点曲线和六点曲线标准曲线测试数据表

序号	化合物名称	保留时间 (min)	五个点曲线相关系数 r	六个点曲线相关系数 r
1	氯甲烷	2.087	0.9956	0.9942
2	氯乙烯	2.234	0.9934	0.9844
3	溴甲烷	2.626	0.9976	0.9932
4	溴乙烷	3.790	0.9959	0.9931
5	氯丙烯	3.994	0.9967	0.9978
6	二氯甲烷	4.123	0.9988	0.9864
7	氯丁二烯	4.929	0.9965	0.9877
8	三氯甲烷	5.809	0.9971	0.9833
9	四氯化碳	6.195	0.9975	0.9889
10	1,2-二氯乙烷	6.449	0.9959	0.9886
11	三氯乙烯	7.140	0.9946	0.9855
12	1,2-二氯丙烷	7.403	0.9932	0.9883
13	环氧氯丙烷	7.643	0.9994	0.9985
14	四氯乙烯	9.318	0.9959	0.9867

表 13 方法标准曲线测试数据表

序号	化合物名称	保留时间 (min)	标准值 (μmol/mol)	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
1	氯甲烷	2.087	50.0	y = 13.414x + 2.1039	0.9956
2	氯乙烯	2.234	50.0	y = 10.799x + 4.5547	0.9934
3	溴甲烷	2.626	10.0	y = 2463.1x + 233.45	0.9976
4	溴乙烷	3.790	10.0	y = 422.04x + 65.406	0.9959
5	氯丙烯	3.994	10.0	y = 465.62x + 43.349	0.9967
6	二氯甲烷	4.123	10.0	y = 535.67x + 47.268	0.9988
7	氯丁二烯	4.929	1.00	y = 2621.5x + 21.049	0.9965
8	三氯甲烷	5.809	0.100	y = 666843x + 490.79	0.9971
9	四氯化碳	6.195	0.0100	y = 3×10 <sup>6</sup> x + 190.31	0.9975
10	1,2-二氯乙烷	6.449	10.0	y = 637.04x + 63.99	0.9959
11	三氯乙烯	7.140	0.100	y = 129820x + 173.17	0.9946
12	1,2-二氯丙烷	7.403	10.0	y = 541.16x + 61.94	0.9932
13	环氧氯丙烷	7.643	50.0	y = 7.7562x + 4.2323	0.9994
14	四氯乙烯	9.318	0.0100	y = 594679x + 35.024	0.9959

### 5.8.3 实验室内方法检出限

按照样品分析的全部步骤，对样品进行加标，加标浓度为稀释100倍的标准气体，对7个加标样品平行测定，计算7次平行测定的标准偏差和方法检出限。检出限按式（2）计算。得出方法的检出限和测定下限见表14。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：

MDL——方法检出限；

t——自由度为  $n-1$ ，置信度为99%时t的分布（单侧）；

n——样品的平行测定次数；

S——n次平行测定的标准偏差。

#### 5.8.4 实验室内精密度和准确度

实验室内分别对低、中和高3种浓度的空气空白加标样品进行6次平行测定，考察方法精密度和准确度。实验室内各组分相对标准偏差分别为3.4%~10.0%、4.6%~11.0%和2.0%~7.4%；加标回收率分别为72.6%~93.6%、74.8%~90.9%和92.6%~106%，具体测试数据见表15。

#### 5.8.5 实际样品分析

标准编制组根据污染源普查调查，在大连市内选取石油化工厂和造船厂等多家企业进行了实际样品采集，但采集效果不理想。目前仅在鞍山钢铁企业采集到实际样品进行了实验室分析。下一步，编制组将继续去相关排放企业展开调研，采集挥发性卤代烃实际样品。

对鞍山钢铁企业采集到含有部分卤代烃组分的废气开展实际样品测试。具体测试数据见表16，色谱图见图11；根据样品本底值，在从气袋内取出10 ml样品后，再往袋内注入10 ml挥发性卤代烃标准气体，相当于曲线第一点浓度加标量，进行精密度和准确度实验，加标样品各组分相对标准偏差1.2%~5.3%，加标回收率为75.1%~104%，具体测试数据见表17，色谱图见图12。

表 14 目标物的检出限和测定下限

化合物名称	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
氯甲烷	0.500	0.424	0.466	0.530	0.492	0.419	0.480	0.369	0.454	0.0538	0.17	0.4	1.6
氯乙烯	0.500	0.410	0.398	0.425	0.458	0.462	0.423	0.389	0.424	0.0280	0.088	0.3	1.2
溴甲烷	0.100	0.0724	0.0750	0.0841	0.0821	0.0769	0.0883	0.0782	0.0796	$5.54 \times 10^{-3}$	0.018	0.08	0.32
溴乙烷	0.100	0.0733	0.0755	0.0824	0.0774	0.0511	0.0696	0.0744	0.0720	0.0100	0.032	0.2	0.8
氯丙烯	0.100	0.0683	0.0725	0.0751	0.0759	0.0605	0.0796	0.0760	0.0726	$6.36 \times 10^{-3}$	0.020	0.07	0.28
二氯甲烷	0.100	0.0786	0.0876	0.0974	0.0905	0.0806	0.0864	0.0898	0.0858	$8.75 \times 10^{-3}$	0.020	0.08	0.32
氯丁二烯	0.0100	$7.06 \times 10^{-3}$	$8.02 \times 10^{-3}$	$9.30 \times 10^{-3}$	$8.91 \times 10^{-3}$	$6.75 \times 10^{-3}$	$8.17 \times 10^{-3}$	$9.23 \times 10^{-3}$	$8.21 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$	0.02	0.08
三氯甲烷	$1.00 \times 10^{-3}$	$8.85 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$1.22 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$8.78 \times 10^{-4}$	$9.80 \times 10^{-4}$	$1.23 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-3}$	$1.49 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-4}$	0.003	0.012
四氯化碳	$1.00 \times 10^{-4}$	$8.73 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$1.23 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-4}$	$8.83 \times 10^{-5}$	$9.88 \times 10^{-5}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$1.34 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012
1,2-二氯乙烷	0.100	0.0802	0.0994	0.107	0.0856	0.0771	0.0798	0.104	0.0904	0.0126	0.040	0.2	0.8
三氯乙烯	$1.00 \times 10^{-3}$	$6.91 \times 10^{-4}$	$9.11 \times 10^{-4}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$1.23 \times 10^{-3}$	$6.60 \times 10^{-4}$	$7.59 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$9.16 \times 10^{-4}$	$2.24 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-4}$	0.005	0.020
1,2-二氯丙烷	0.100	0.0629	0.0815	0.118	0.105	0.0782	0.0694	0.112	0.0896	0.0218	0.069	0.4	1.6
环氧氯丙烷	0.500	0.486	0.492	0.420	0.490	0.395	0.448	0.458	0.456	0.0375	0.12	0.5	2.0
四氯乙烯	$1.00 \times 10^{-4}$	$8.54 \times 10^{-5}$	$1.15 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$9.78 \times 10^{-5}$	$9.17 \times 10^{-5}$	$9.34 \times 10^{-5}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$9.88 \times 10^{-5}$	$9.82 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012

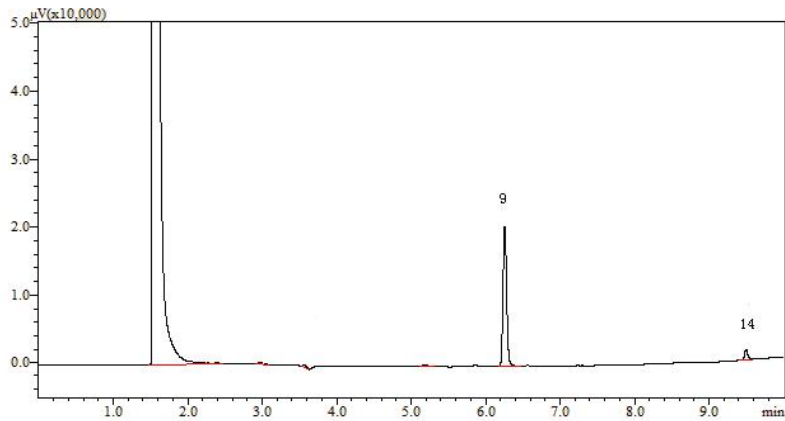
表 15 实验室内方法精密度和准确度测试数据表

化合物名称	空白 加标量( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
氯甲烷	0.625	0.513	0.418	0.548	0.461	0.478	0.467	0.481	0.0449	9.3	76.9
	2.50	2.35	2.38	2.45	2.49	1.95	1.94	2.26	0.249	11.0	90.4
	10.0	9.48	9.75	9.17	9.67	9.82	9.53	9.57	0.234	2.4	95.7
氯乙烯	0.625	0.585	0.605	0.581	0.562	0.616	0.561	0.585	0.0222	3.8	93.6
	2.50	2.50	2.24	2.21	2.23	2.45	2.00	2.27	0.181	8.0	90.9
	10.0	9.62	9.34	9.10	9.31	9.44	9.56	9.40	0.188	2.0	94.0
溴甲烷	0.125	0.103	0.111	0.103	0.0975	0.101	0.0956	0.102	$5.40 \times 10^{-3}$	5.3	81.4
	0.500	0.470	0.461	0.410	0.449	0.480	0.391	0.444	0.0354	8.0	88.7

化合物名称	空白加标量( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
	2.00	1.82	1.91	2.14	1.97	2.06	1.88	1.96	0.119	6.1	98.2
溴乙烷	0.125	0.110	0.112	0.118	0.104	0.116	0.103	0.111	$6.08 \times 10^{-3}$	5.5	88.4
	0.500	0.436	0.469	0.469	0.412	0.434	0.444	0.444	0.0221	5.0	88.8
	2.00	2.11	1.84	2.24	1.89	1.96	2.06	2.02	0.150	7.4	101
氯丙烯	0.125	0.111	0.114	0.124	0.115	0.126	0.110	0.117	$6.70 \times 10^{-3}$	5.7	93.4
	0.500	0.418	0.400	0.458	0.373	0.428	0.410	0.414	0.0284	6.9	82.9
	2.00	1.92	1.88	2.21	2.10	1.99	2.08	2.03	0.123	6.1	102
二氯甲烷	0.125	0.101	0.103	0.112	0.115	0.122	0.116	0.112	$8.07 \times 10^{-3}$	7.2	89.2
	0.500	0.434	0.430	0.402	0.454	0.422	0.404	0.424	0.0196	4.6	84.9
	2.00	2.24	2.14	2.00	2.12	2.18	2.02	2.12	0.0924	4.4	106
氯丁二烯	0.0125	$9.63 \times 10^{-3}$	0.0111	$9.89 \times 10^{-3}$	$8.94 \times 10^{-3}$	$9.84 \times 10^{-3}$	$8.63 \times 10^{-3}$	$9.67 \times 10^{-3}$	$8.62 \times 10^{-4}$	8.9	77.3
	0.0500	0.0360	0.0443	0.0434	0.0387	0.0357	0.0444	0.0404	$4.11 \times 10^{-3}$	10.2	80.8
	0.200	0.203	0.182	0.193	0.189	0.211	0.206	0.197	0.0111	5.6	98.7
三氯甲烷	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.76 \times 10^{-4}$	$8.33 \times 10^{-4}$	$7.81 \times 10^{-4}$	$9.80 \times 10^{-4}$	$8.73 \times 10^{-4}$	$9.07 \times 10^{-4}$	$9.12 \times 10^{-5}$	10.0	72.6
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.80 \times 10^{-3}$	$4.45 \times 10^{-3}$	$4.29 \times 10^{-3}$	$4.78 \times 10^{-3}$	$4.35 \times 10^{-3}$	$4.05 \times 10^{-3}$	$4.45 \times 10^{-3}$	$2.92 \times 10^{-4}$	6.6	89.1
	0.0200	0.0193	0.0184	0.0174	0.0186	0.0207	0.0198	0.0190	$1.16 \times 10^{-3}$	6.1	95.2
四氯化碳	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-4}$	$8.12 \times 10^{-6}$	7.0	93.0
	$5.00 \times 10^{-4}$	$3.83 \times 10^{-4}$	$4.20 \times 10^{-4}$	$4.24 \times 10^{-4}$	$3.82 \times 10^{-4}$	$4.10 \times 10^{-4}$	$3.76 \times 10^{-4}$	$3.99 \times 10^{-4}$	$2.13 \times 10^{-5}$	5.3	79.8
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.96 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$2.22 \times 10^{-3}$	$2.10 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-3}$	$1.99 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$	$9.49 \times 10^{-5}$	4.6	103
1,2-二氯乙烷	0.125	0.101	0.119	0.116	0.113	0.114	0.102	0.111	$7.37 \times 10^{-3}$	6.6	88.7
	0.500	0.466	0.415	0.475	0.438	0.436	0.484	0.452	0.0267	5.9	90.5
	2.00	1.93	1.86	2.06	2.08	1.79	1.95	1.945	0.112	5.8	97.2
三氯乙烯	$1.25 \times 10^{-3}$	$9.94 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$9.69 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-3}$	$1.08 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$5.50 \times 10^{-5}$	5.3	83.2
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.47 \times 10^{-3}$	$4.74 \times 10^{-3}$	$4.49 \times 10^{-3}$	$3.98 \times 10^{-3}$	$4.54 \times 10^{-3}$	$4.61 \times 10^{-3}$	$4.47 \times 10^{-3}$	$2.60 \times 10^{-4}$	5.8	89.4
	0.0200	0.0181	0.0177	0.0185	0.0196	0.0190	0.0188	0.0186	$6.74 \times 10^{-4}$	3.6	93.1
1,2-二氯丙烷	0.125	0.107	0.112	0.114	0.105	0.121	0.115	0.112	$5.78 \times 10^{-3}$	5.1	89.9
	0.500	0.474	0.431	0.404	0.469	0.426	0.445	0.442	0.0268	6.1	88.3
	2.00	1.86	1.91	2.02	1.97	2.08	1.76	1.933	0.115	6.0	96.7
环氧氯丙烷	0.625	0.501	0.524	0.525	0.505	0.549	0.556	0.527	0.0223	4.2	84.3
	2.50	1.98	2.28	2.16	2.27	2.03	2.04	2.13	0.129	6.0	85.1
	10.0	8.98	9.15	9.55	9.34	9.46	9.07	9.26	0.227	2.4	92.6
四氯乙烯	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$3.79 \times 10^{-6}$	3.4	87.8
	$5.00 \times 10^{-4}$	$3.80 \times 10^{-4}$	$3.86 \times 10^{-4}$	$3.66 \times 10^{-4}$	$4.04 \times 10^{-4}$	$3.76 \times 10^{-4}$	$3.33 \times 10^{-4}$	$3.74 \times 10^{-4}$	$2.38 \times 10^{-5}$	6.4	74.8
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.81 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-3}$	$1.88 \times 10^{-3}$	$2.14 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$1.96 \times 10^{-3}$	$1.22 \times 10^{-4}$	6.2	97.9

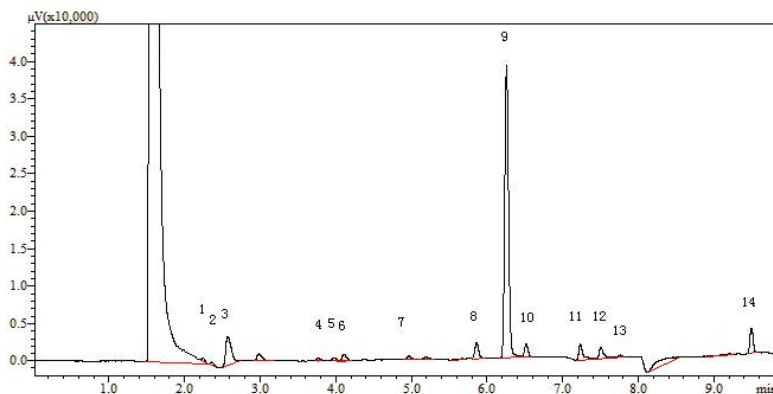
表 16 实际样品精密度测试数据表

化合物名称	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si	相对标准偏 差(%)
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
氯甲烷	未	未	未	未	未	未	未	—	—
氯乙烯	未	未	未	未	未	未	未	—	—
溴甲烷	未	未	未	未	未	未	未	—	—
溴乙烷	未	未	未	未	未	未	未	—	—
氯丙烯	未	未	未	未	未	未	未	—	—
二氯甲烷	未	未	未	未	未	未	未	—	—
氯丁二烯	未	未	未	未	未	未	未	—	—
三氯甲烷	未	未	未	未	未	未	未	—	—
四氯化碳	$1.80 \times 10^{-4}$	$1.85 \times 10^{-4}$	$1.88 \times 10^{-4}$	$1.71 \times 10^{-4}$	$1.75 \times 10^{-4}$	$1.89 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-4}$	$8.12 \times 10^{-6}$	4.5
1,2-二氯乙烷	未	未	未	未	未	未	未	—	—
三氯乙烯	未	未	未	未	未	未	未	—	—
1,2-二氯丙烷	未	未	未	未	未	未	未	—	—
环氧氯丙烷	未	未	未	未	未	未	未	—	—
四氯乙烯	$8.94 \times 10^{-5}$	$9.77 \times 10^{-5}$	$9.66 \times 10^{-5}$	$9.93 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$103 \times 10^{-4}$	$6.89 \times 10^{-6}$	6.7



9-四氯化碳；14-四氯乙烯。

图 11 鞍钢洗油槽废气气相色谱图



1-氯甲烷；2-氯乙烯；3-溴甲烷；4-溴乙烷；5-氯丙烯；6-二氯甲烷；7-氯丁二烯；8-三氯甲烷；  
9-四氯化碳；10-1,2-二氯乙烷；11-三氯乙烯；12-1,2-二氯丙烷；13-环氧氯丙烷；14-四氯乙烯。

图 12 鞍钢洗油槽废气加标气相色谱图

表 17 实际样品加标精密度和准确度测试数据表

化合物名称	本底值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si	相对标准偏差(%)	回收率(%)
			第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
氯甲烷	0	0.500	0.389	0.372	0.408	0.364	0.382	0.369	0.379	0.018	4.6	75.8
氯乙烯	0	0.500	0.362	0.381	0.373	0.367	0.375	0.382	0.376	$6.2 \times 10^{-3}$	1.6	75.1
溴甲烷	0	0.100	0.0715	0.0782	0.0746	0.0753	0.0724	0.0755	0.0752	$2.1 \times 10^{-3}$	2.8	75.2
溴乙烷	0	0.100	0.0817	0.0784	0.0835	0.0808	0.0794	0.0813	0.0807	$1.9 \times 10^{-3}$	2.4	80.7
氯丙烯	0	0.100	0.0771	0.0752	0.0793	0.0747	0.0782	0.0748	0.0764	$2.1 \times 10^{-3}$	2.8	76.4
二氯甲烷	0	0.100	0.0843	0.0884	0.0818	0.0856	0.0827	0.0861	0.0849	$2.7 \times 10^{-3}$	3.2	84.9
氯丁二烯	0	0.0100	$9.08 \times 10^{-3}$	$9.28 \times 10^{-3}$	$8.74 \times 10^{-3}$	$9.19 \times 10^{-3}$	$9.06 \times 10^{-3}$	$8.93 \times 10^{-3}$	$9.04 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-4}$	2.4	90.4
三氯甲烷	0	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.82 \times 10^{-4}$	$9.47 \times 10^{-4}$	$9.52 \times 10^{-4}$	$9.61 \times 10^{-4}$	$9.73 \times 10^{-4}$	$9.44 \times 10^{-4}$	$9.55 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-5}$	1.2	95.5
四氯化碳	$1.82 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$	$2.87 \times 10^{-4}$	$2.81 \times 10^{-4}$	$2.72 \times 10^{-4}$	$2.87 \times 10^{-4}$	$2.80 \times 10^{-4}$	$2.75 \times 10^{-4}$	$2.79 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-6}$	2.0	97.0
1,2-二氯乙烷	0	0.100	0.0947	0.0917	0.0961	0.0944	0.0938	0.0954	0.0943	$1.7 \times 10^{-3}$	1.8	94.3
三氯乙烯	0	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-3}$	$9.82 \times 10^{-4}$	$9.93 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-5}$	3.5	102
1,2-二氯丙烷	0	0.100	0.108	0.0993	0.104	0.112	0.0985	0.106	0.104	$5.5 \times 10^{-3}$	5.3	104
环氧氯丙烷	0	0.500	0.497	0.513	0.509	0.501	0.517	0.508	0.510	$6.0 \times 10^{-3}$	1.2	102
四氯乙烯	$1.03 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$	$2.09 \times 10^{-4}$	$1.98 \times 10^{-4}$	$1.92 \times 10^{-4}$	$1.98 \times 10^{-4}$	$1.93 \times 10^{-4}$	$2.08 \times 10^{-4}$	$1.98 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-6}$	3.2	94.9

## 5.9 结果计算与表示

### 5.9.1 定性分析

根据标准色谱图组分的保留时间进行定性。

### 5.9.2 结果计算

根据目标物的响应值，用标准曲线计算试样中目标物的体积分数并换算为质量浓度。

根据气体浓度单位换算公式，本标准样品中挥发性卤代烃的质量浓度 $\rho$ ，按照式（3）进行计算。

$$\rho = \frac{M \times D \times C}{22.4} \quad (3)$$

式中：

$\rho$ ——样品中挥发性卤代烃的质量浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$M$ ——挥发性卤代烃物的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

$D$ ——样品稀释倍数；

$C$ ——根据标准曲线计算出的挥发性卤代烃体积分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

22.4——标准状况下气体摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ 。

### 5.9.3 结果表示

因为本方法目标化合物较多，检出限相差较大，结果无法简单表示，所以规定如下：

测定结果的小数点后保留位数与检出限一致，但最多保留三位有效数字，结果以  $\text{mg}/\text{m}^3$  计。

## 5.10 质量保证和质量控制

现场采样按照《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397）和《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732）的相关规定进行样品的采集和保存，从校准、平行样和回收率指标等方面制订了质量保证和质量控制的要求。

### 5.10.1 实验室空白

每批样品至少做一个空白试验，其测定结果应低于方法检出限。

### 5.10.2 全程序空白

每批样品至少做一个全程序空白样品，空白值应低于方法检出限。

### 5.10.3 校准有效性检查

6家实验室验证结果， $r$ 值在0.9910-0.9999之间。因此本标准标准曲线的相关系数规定为 $r \geq 0.99$ ，否则应重新绘制标准曲线；每批（ $\leq 20$ 个）样品应测定一个曲线中间校核点，其测定结果与标准曲线相应点浓度的相对误差应 $\leq 20\%$ 。若超出允许范围，应重新配制中间浓度点标准溶液，若还不能满足要求，应重新绘制标准曲线



近年发布的与挥发性卤代烃相关的标准中,对于曲线中间校核点与标准曲线相应点浓度的相对误差的要求为:《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 645-2013)中要求不大于20%,《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)中要求 $\leq 30\%$ ;根据本标准6家实验室验证结果,中间点的加标回收率均值为81.0%~93.5%,故在文本中将曲线中间校核点与标准曲线相应点浓度的相对误差的要求定在 $\leq 20\%$ 。

#### 5.10.4 准确度控制

实验室间低、中、高浓度加标回收率均值分别为76.5%~84.3%、81.0%~93.5%和92.2%~100%,加标回收率最终值分别为73.6%~92.8%、78.0%~101%和89.4%~107%,故在文本中将准确度控制规定为“加标回收率应在70%~110%之间”。

5.10.5 其他质量保证和质量控制条款参照 HJ 732 和 HJ/T 397 的相关规定执行。

#### 5.11 废物处理

实验产生的废弃物应分类收集和保管,按要求安全处理或委托有资质的单位处置。

#### 5.12 注意事项

- 5.12.1 使用新配制的挥发性卤代烃标准气体时,应重新绘制标准曲线。
- 5.12.2 色谱仪器维修及维护后,应重新绘制标准曲线。
- 5.12.3 对于成分复杂样品,为了避免测定干扰,可以使用GC/MS定性确认。
- 5.12.4 如果样品浓度过高,可能对目标物产生干扰,需稀释进样。
- 5.12.5 当采样袋需要进行烘箱加热时,应设置合适加热温度,避免采样袋受热变形。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 验证实验室及人员情况

本标准按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,选择6家有资质的实验室进行方法验证,参与方法验证的实验室分别是1.沈阳市环境监测中心站、2.青岛市环境监测中心站、3.鞍山市环境监测中心站、4.天津市环境监测中心、5.抚顺市环境监测中心站、6.厦门市环境监测中心站。具体验证实验室及验证人员的基本情况见表18。

表 18 参加验证人员情况

单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限
沈阳市环境监测中心站	王成辉	男	45	高级工程师	环境监测	7 年
青岛市环境监测中心站	褚春莹	女	45	高级工程师	海洋化学	15 年
鞍山市环境监测中心站	钟岩	女	34	工程师	分析化学	8 年
天津市环境监测中心	王艳丽	女	36	高级工程师	环境科学	10 年
	李利荣	女	45	高级工程师	化学工程	22 年
抚顺市环境监测中心站	陈志强	男	33	工程师	分析化学	6 年
厦门市环境监测中心站	张志刚	男	51	高级工程师	环境科学	11 年

### 6.1.2 方法验证样品

检出限样品采用验证实验室当地不含卤代烃的环境空气空白加标，加标浓度为各曲线第一点浓度；精密度和准确度验证样品采用验证实验室当地不含卤代烃的环境空气空白加标，低浓度加标浓度为标准样品稀释80倍；中浓度加标浓度为标准样品稀释20倍；高浓度加标浓度为标准样品稀释5倍。

### 6.1.3 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定，组织6家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的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方案，确定样品类型、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HJ 168-2010要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、准确度等验证数据。

#### (1) 分析条件

进样口温度：150 °C；检测器温度：280 °C；柱流量：1.5 ml/min；分流比：5:1；尾吹气流量：60 ml/min；升温程序：38 °C保持 1.8 min，以 10 °C/min 速率升温到 120 °C，再以 15 °C/min 速率升温到 240 °C保持 2 min。

进样量：1.0 ml。

#### (2) 标准系列配制

用自动稀释装置制备标准气体，将挥发性卤代烃标准气体逐级稀释，至少配制 5 个浓度梯度的标准气体，如：100 倍、50 倍、20 倍、10 倍、5 倍。

#### (3) 检出限

采用浓度为加标量相当于各曲线第一点的实验室空白加标样品平行测定7次以上后计算

平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。检出限按式（6）计算。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (6)$$

式中：

MDL——方法检出限；

t——自由度为n-1，置信度为99 %时的t分布（单侧）；

n——样品的平行测定次数；

S——n次平行测定的标准偏差。

#### （4）精密度

对加标量为各组分低、中、高3种浓度的环境空气样品进行了加标分析测定，对测定结果剔除离群值后将各平行测定6次的结果计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

#### （5）准确度

对加标量为各组分低、中、高3种浓度的环境空气样品进行了加标分析测定，对测定结果剔除离群值后将各平行测定6次的结果计算平均值、加标回收率。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算其加标回收率的均值及变动范围。

## 6.2 方法验证过程

### 6.2.1 方法验证的主要工作过程

（1）通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。6家验证实验室根据验证方案，进行精密度、准确度验证实验，同时进行了检出限的相关实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

（2）《方法验证报告》见附1。

### 6.2.2 方法验证数据的取舍

（1）检出限：由于不同品牌、不同型号气相色谱仪灵敏度可能会有差异，本标准在进行方法验证时，尽可能选择了覆盖市场的不同品牌气相色谱仪，包括Agilent和岛津，将6家实验室测定结果的最大值，确定为本方法的检出限。

（2）以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

（3）本标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，采用GB/T 6379.2-2004测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）中的柯克伦检验和格拉布斯检验，数据未出现离群值，所有数据全部采用，未进行取舍。

（4）方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

## 6.3 方法验证结论

本标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：对目标化合物检出限数据进行汇总，该方法检出限为  $0.0003 \text{ mg/m}^3 \sim 0.6 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为  $0.0012 \text{ mg/m}^3 \sim 2.4 \text{ mg/m}^3$ ，方法检出限满足各类标准对挥发性卤代烃的限值规定。

(2) 6家实验室分别对低、中、高3种浓度的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：4.4%~12.7%、2.4%~12.4%和1.8%~8.4%；实验室间相对标准偏差分别为：1.9%~7.3%、2.1%~7.7%和1.8%~5.6%；重复性限分别为： $1.3 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 0.41 \text{ mg/m}^3$ 、 $4.8 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$ 和 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \sim 5.0 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限分别为： $1.2 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 0.42 \text{ mg/m}^3$ 、 $6.2 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$ 和 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \sim 5.1 \text{ mg/m}^3$ 。

(3) 6家实验室分别对低、中、高3种浓度的加标样品进行了分析测定，实验室间低、中、高浓度加标回收率均值分别为76.5%~84.3%、81.0%~93.5%和92.2%~100%，实验室间加标回收率相对偏差分别为1.5%~5.8%、1.7%~7.0%和1.7%~5.6%，加标回收率最终值分别为73.6%~92.8%、78.0%~101%和89.4%~107%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

《方法验证报告》见附1。

## 7 对专家意见的落实情况

### 7.1 标准开题论证会专家意见及落实情况

2014年12月，在大连组织专家论证，论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了具体修改意见和建议：

- 1、标准名称修改为《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》；
- 2、技术路线确定为气袋采样，样品经稀释后进样，经毛细柱分离，ECD检测，以标准气体绘制校准曲线；
- 3、根据最新污染源排放标准进一步确定目标化合物；
- 4、选择2~3类有行业代表性的实际样品进行实验室内方法验证；
- 5、多家实验室验证考虑代表性；
- 6、采样内容与HJ732-2014保持一致。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实情况如下：

- 1、标准名称按开题论证会专家意见修改；
- 2、技术路线按开题论证会专家意见修改；
- 3、参考《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)将开题时9种目标化合物增加为19种；
- 4、在大连市内选取石油化工厂和造船厂等企业进行实际样品采集和分析，样品中未检出目标化合物。目前仅在鞍山钢铁企业采集到实际样品进行了实验室分析。下一步，编制组将继续去相关排放企业展开调研，采集挥发性卤代烃实际样品。
- 5、选择沈阳市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、天津市环境监测中心、抚顺市环境监测中心站和厦门市环境监测中心站进行实验室间验证；
- 6、采样内容与HJ 732-2014保持一致。

## 7.2 标准中期论证会专家意见及落实情况

2016年7月，在大连进行了标准的中期论证会，形成意见包括：

- 1、实验证明氯苯类在气袋中保存时间过短，且已有相关分析标准，建议在目标化合物中删除氯苯类化合物（氯苯、二氯苯和三氯苯）；
- 2、进一步补充样品保存时间实验和其他挥发性有机物（TO-15目标物）的干扰实验；
- 3、选择2~3类有行业代表性的实际样品进行实验室内方法验证；
- 4、编制说明中补充方法检出限的实验数据；
- 5、实验室间方法验证采用低、中、高三种浓度的空白加标进行精密度和准确度验证；采用两种典型实际样品进行精密度验证，并根据样品实际情况进行准确度验证。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实如下：

1、在目标化合物中删除氯苯类化合物（氯苯、二氯苯和三氯苯），目标化合物由19种变为14种；见编制说明5.2.2。

2、样品保存时间实验补充了32h实验，部分目标化合物回收率低于50%，具体情况见编制说明5.7.4；补充TO-15目标物的干扰实验，TO-15目标物对本标准目标化合物无干扰，具体见编制说明5.4.1。

3、在大连市选取石油化工厂和造船厂等企业进行实际样品采集，均未采集到含有挥发性卤代烃的废气开展实际样品测试，后至鞍山钢铁企业采集到含有部分卤代烃组分的废气开展实际样品测试，具体结果见编制说明5.8.6。

4、补充方法检出限七次实验数据，具体见编制说明5.8.4。

5、按照专家意见，进行了六家实验室验证，获取了低、中、高空空白空气样品加标的精密度和准确度实验数据，补充了鞍山钢铁企业实际样品的准确度和精密度数据，具体见编制说明5.8.5。

## 7.3 征求意见稿技术审查会专家意见及落实情况

2017年11月23日，在北京召开了征求意见稿技术审查会。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1、在编制说明中补充目标化合物的理化性质；补充国内外相关分析方法与本标准的关系；进一步补充实验室内典型行业实际样品的精密度、准确度数据；完善条件实验的相关色谱图。

2、在文本中增加采样系统示意图；增加全程序空白；完善色谱图及计算公式；增加注意事项部分；调整精密度、准确度表格；规范有效数字的保留。

3、按照HJ 168和HJ 565对标准文本和编制说明进行修改。

针对上述专家意见，通过文献查阅及相关试验验证，对专家意见的落实情况如下：

1、在编制说明中补充了目标化合物的理化性质，见编制说明2.1；补充国内外相关分析方法与本标准的关系，见编制说明3.3；正在进行实验室内典型行业调研，下一步进行实际样品的采集分析；条件实验的相关色谱图已完善，见编制说明5.8.1；

2、按照专家意见，在文本中增加了采样系统示意图；增加了全程序空白；完善了色谱图及计算公式；增加了注意事项部分；将原精密度、准确度表格分为两部分；规范了有效数字的保留。

3、按照 HJ 168 和 HJ 565 对标准文本和编制说明进行了修改。

## 8 与开题报告的差异说明

(1) 在开题报告中, 参照《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 643-2013) 中的仪器条件, 选择了 0.53 mm 毛细柱, 以及色谱条件, 并选择 FID 检测器检测。

由于 ECD 检测器与 FID 检测器相比灵敏度更高, 参考开题专家意见, 将检测器改为 ECD 检测器, 并使用气袋采样。参照《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》(HJ 643-2013) 中的仪器条件, 选择 50 m×0.320 mm, 1.05 μm 膜厚, 固定相为 100%甲基硅氧烷的毛细管柱, 选择 ECD 检测器。在实验过程中发现, 在该条件下氯甲烷、氯乙烯分离效果不好。参考本单位气相色谱质谱法分析挥发性有机物所使用的色谱柱和仪器条件, 确定使用 30 m×0.250 mm, 1.40 μm 膜厚, 固定相为 6%氰丙基苯基和 94%二甲基聚硅氧烷的毛细管柱。

(2) 在开题报告中, 初步确定了 9 种挥发性卤代烃的组分。根据新发布的国内标准对挥发性卤代烃物有限值要求的组分统计, 共有 20 种挥发性卤代烃物。其中, 由于二氯乙烷是分解产物和副产物, 与空气接触易燃, 并且非商品化的性质, 被舍弃, 将目标化合物定为 19 种挥发性卤代烃物。2016 年 7 月 23 日, 在大连进行了标准的中期论证会, 组织专家论证, 专家组经质询、讨论, 建议在目标化合物中删除氯苯类化合物(氯苯、二氯苯和三氯苯), 最终将目标化合物定为氯甲烷、氯乙烯、溴甲烷、溴乙烷、氯丙烯、二氯甲烷、氯丁二烯、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、1,2-二氯丙烷、环氧氯丙烷、四氯乙烯等 14 种挥发性卤代烃。

## 9 参考文献

- [1] 互动百科 <http://www.hudong.com/>.
- [2] 化工引擎 <http://www.chemyq.com/xz.htm>.
- [3] 《水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法》(HJ 620-2011) [S].
- [4] 《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) [S].
- [5] 《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) [S].
- [6] 《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015) [S].
- [7] 北京市《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB 11/447-2015) [S].
- [8] 上海市《生物制药行业污染物排放标准》(DB 31/373-2006) [S].
- [9] 广东省《大气污染物排放限值》(DB 44/27-2001) [S].
- [10] 浙江省《生物制药工业污染物排放标准》(DB 33/923-2014) [S].
- [11] 浙江省《纺织染整工业大气污染物排放标准》(DB33 962-2015) [S].
- [12] 重庆市《大气污染物综合排放标准》(DB 50/418-2016) [S].
- [13] 上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015) [S].

- [14] 浙江省《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》（DB 33/2015-2016） [S] .
- [15] EPA Method 106 Determination Of Vinyl Chloride Emissions From Stationary Sources [S] .
- [16] EPA Method 18 Measurement Of Gaseous Organic Compound Emissions By Gas Chromatography [S] .
- [17] SW-846 Test Method 0030 Volatile Organic Sampling Train [S] .
- [18] ISO 9486:1991 Workplace air – Determination of vaporous chlorinated hydrocarbons – Charcoal tube/solvent desorption/gas chromatographic method [S] .
- [19] EPA TO-1 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using tenax adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S] .
- [20] EPA TO-2 Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S] .
- [21] EPA TO-14A Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography [S] .
- [22] EPA TO-15 Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S] .
- [23] 《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ/T 66-2001） [S] .
- [24] 《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999） [S] .
- [25] 《空气和废气监测分析方法》编委会.《空气和废气监测分析方法》（第四版） [M] . 国家环境保护总局
- [26] 《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》（HJ 643-2013） [S] .
- [27] 《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） [S] .
- [28] 《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014） [S] .

# 方法验证报告

方法名称 固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定  
气袋采样-气相色谱法

项目主编单位： 大连市环境监测中心

验证单位： 沈阳市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站、  
鞍山市环境监测中心站、天津市环境监测中心、抚顺市环境监测  
中心站、厦门市环境监测中心站

项目负责人及职称： 王晓雯 工程师

通讯地址： 大连市沙河口区连山街58号 电话： 13052794295

报告编写人及职称： 王晓雯 工程师

报告日期： 2017 年 9 月 20 日



## A.1 原始测试数据

本标准按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,选择6家有资质的实验室进行方法验证,参与方法验证的实验室分别是1.沈阳市环境监测中心站、2.青岛市环境监测中心站、3.鞍山市环境监测中心站、4.天津市环境监测中心、5.抚顺市环境监测中心站、6.厦门市环境监测中心站(以下编号同)。具体验证实验室及验证人员的基本情况,见附表1.1-1~1.1-2。

### A.1.1 实验室基本情况

附表 1.1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限
沈阳市环境监测中心站	王成辉	男	45	高级工程师	环境监测	7年
青岛市环境监测中心站	褚春莹	女	45	高级工程师	海洋化学	15年
鞍山市环境监测中心站	钟岩	女	34	工程师	分析化学	8年
天津市环境监测中心	王艳丽	女	36	高级工程师	环境科学	10年
	李利荣	女	45	高级工程师	化学工程	22年
抚顺市环境监测中心站	陈志强	男	33	工程师	分析化学	6年
厦门市环境监测中心站	张志刚	男	51	高级工程师	环境科学	11年

附表 1.1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent6890N	US10320100	良好	沈阳市环境监测 中心站
色谱柱	DB-624	122-1334	良好	
自动稀释装置	Entech model4600A	1168	良好	
气相色谱仪	Agilent 7890B	CN14113172	良好	青岛市环境监测 中心站
色谱柱	DB-624	122-1334	良好	
自动稀释装置	ENTECH 4600A	1182	良好	
气相色谱仪	岛津	C11324233054CS	良好	鞍山市环境监测 中心站
色谱柱	DB-624	122-1334	良好	
自动稀释装置	ENTECH 4600A	1340	良好	
气相色谱仪	Agilent 7890B	Cn16093099	良好	天津市环境监测 中心
色谱柱	DB-624	122-1334	良好	
自动稀释装置	ENTECH 4700	0083	良好	
气相色谱仪	Agilent	CN15403092	良好	抚顺市环境监测 中心站
色谱柱	DB-624	122-1334	良好	
自动稀释装置	ENTECH 4600A	1246	良好	

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent7890	US10814053	良好	厦门市环境监测 中心站
色谱柱	DB-624	122-1334	良好	
自动稀释装置	Entech 4600A	1379	良好	

#### A. 1. 2 方法验证样品

检出限样品采用验证实验室当地不含卤代烃的环境空气空白加标，加标浓度为各曲线第一点浓度；精密度和准确度验证样品采用验证实验室当地不含卤代烃的环境空气空白加标，低浓度加标浓度为标准样品稀释 80 倍；中浓度加标浓度为标准样品稀释 20 倍；高浓度加标浓度为标准样品稀释 5 倍。

A. 1.3 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1.3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2017-04-25

化合物名称	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
氯甲烷	0.500	0.396	0.448	0.488	0.378	0.428	0.361	0.417	0.417	0.043	0.14	0.4	1.6
氯乙烯	0.500	0.372	0.397	0.360	0.415	0.359	0.389	0.402	0.385	0.022	0.069	0.2	0.8
溴甲烷	0.100	0.0789	0.0942	0.0771	0.0807	0.0837	0.0785	0.0673	0.0801	$8.0 \times 10^{-3}$	0.026	0.2	0.8
溴乙烷	0.100	0.0768	0.0731	0.0895	0.0752	0.0681	0.0654	0.0708	0.0741	$7.8 \times 10^{-3}$	0.025	0.2	0.8
氯丙烯	0.100	0.0829	0.0686	0.0745	0.0805	0.0864	0.0915	0.0783	0.0804	$7.6 \times 10^{-3}$	0.024	0.09	0.36
二氯甲烷	0.100	0.0783	0.0914	0.0826	0.0682	0.0856	0.0805	0.0788	0.0808	$7.2 \times 10^{-3}$	0.023	0.09	0.36
氯丁二烯	0.0100	$8.12 \times 10^{-3}$	$6.82 \times 10^{-3}$	$8.71 \times 10^{-3}$	$8.07 \times 10^{-3}$	$7.02 \times 10^{-3}$	$7.89 \times 10^{-3}$	$8.77 \times 10^{-3}$	$7.91 \times 10^{-3}$	$7.6 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-3}$	0.01	0.04
三氯甲烷	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$8.43 \times 10^{-4}$	$9.60 \times 10^{-4}$	$7.03 \times 10^{-4}$	$8.62 \times 10^{-4}$	$1.12 \times 10^{-3}$	$6.65 \times 10^{-4}$	$8.85 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$	0.003	0.012
四氯化碳	$1.00 \times 10^{-4}$	$8.08 \times 10^{-5}$	$8.72 \times 10^{-5}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$8.42 \times 10^{-5}$	$8.03 \times 10^{-5}$	$8.91 \times 10^{-5}$	$7.58 \times 10^{-5}$	$8.61 \times 10^{-5}$	$9.5 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012
1,2-二氯乙烷	0.100	0.0764	0.0708	0.0882	0.0792	0.0751	0.0863	0.0839	0.0800	$6.4 \times 10^{-3}$	0.021	0.1	0.4
三氯乙烯	$1.00 \times 10^{-3}$	$7.44 \times 10^{-4}$	$8.05 \times 10^{-4}$	$8.62 \times 10^{-4}$	$6.98 \times 10^{-4}$	$8.19 \times 10^{-4}$	$7.73 \times 10^{-4}$	$9.60 \times 10^{-4}$	$8.09 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-4}$	0.002	0.008
1,2-二氯丙烷	0.100	0.0794	0.0735	0.0838	0.0706	0.0858	0.0673	0.0813	0.0774	$7.0 \times 10^{-3}$	0.023	0.2	0.8
环氧氯丙烷	0.500	0.417	0.378	0.384	0.446	0.363	0.476	0.423	0.412	0.040	0.13	0.6	2.4
四氯乙烯	$1.00 \times 10^{-4}$	$7.12 \times 10^{-5}$	$8.65 \times 10^{-5}$	$8.14 \times 10^{-5}$	$6.57 \times 10^{-5}$	$7.75 \times 10^{-5}$	$9.44 \times 10^{-5}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$8.34 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	0.0004	0.0016

附表 1.3-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2017-05-24

分析组分	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
氯甲烷	0.500	0.417	0.472	0.514	0.398	0.451	0.380	0.439	0.439	0.046	0.14	0.4	1.6

分析组分	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
氯乙烯	0.500	0.392	0.418	0.379	0.437	0.446	0.409	0.421	0.415	0.024	0.074	0.3	1.2
溴甲烷	0.100	0.0831	0.0781	0.0812	0.0849	0.0776	0.0926	0.0708	0.0812	$6.8 \times 10^{-3}$	0.021	0.1	0.4
溴乙烷	0.100	0.0808	0.0769	0.0837	0.0792	0.0917	0.0688	0.0745	0.0794	$7.2 \times 10^{-3}$	0.023	0.2	0.8
氯丙烯	0.100	0.0873	0.0927	0.0784	0.0847	0.0909	0.0753	0.0824	0.0845	$6.4 \times 10^{-3}$	0.020	0.07	0.28
二氯甲烷	0.100	0.0824	0.0962	0.106	0.0718	0.0701	0.0847	0.118	0.0899	0.018	0.056	0.3	1.2
氯丁二烯	0.0100	$8.55 \times 10^{-3}$	$7.18 \times 10^{-3}$	$9.17 \times 10^{-3}$	$8.49 \times 10^{-3}$	$7.39 \times 10^{-3}$	$8.31 \times 10^{-3}$	$9.23 \times 10^{-3}$	$8.33 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$	0.01	0.04
三氯甲烷	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.21 \times 10^{-4}$	$8.87 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$8.42 \times 10^{-4}$	$9.07 \times 10^{-4}$	$7.67 \times 10^{-4}$	$9.11 \times 10^{-4}$	$8.92 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-4}$	0.002	0.008
四氯化碳	$1.00 \times 10^{-4}$	$8.51 \times 10^{-5}$	$9.17 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$8.86 \times 10^{-5}$	$8.42 \times 10^{-5}$	$9.38 \times 10^{-5}$	$7.98 \times 10^{-5}$	$9.05 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-6}$	$3.1 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012
1,2-二氯乙烷	0.100	0.0804	0.0745	0.0928	0.0834	0.0791	0.0908	0.0883	0.0842	$6.7 \times 10^{-3}$	0.021	0.1	0.4
三氯乙烯	$1.00 \times 10^{-3}$	$7.83 \times 10^{-4}$	$8.47 \times 10^{-4}$	$9.07 \times 10^{-4}$	$7.35 \times 10^{-4}$	$8.62 \times 10^{-4}$	$8.13 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$8.51 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-4}$	0.002	0.008
1,2-二氯丙烷	0.100	0.0836	0.0774	0.0882	0.0737	0.0903	0.0708	0.0856	0.0814	$7.5 \times 10^{-3}$	0.024	0.2	0.8
环氧氯丙烷	0.500	0.439	0.398	0.404	0.469	0.382	0.501	0.445	0.434	0.042	0.13	0.6	2.4
四氯乙烯	$1.00 \times 10^{-4}$	$7.49 \times 10^{-5}$	$9.11 \times 10^{-5}$	$8.57 \times 10^{-5}$	$6.92 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$7.83 \times 10^{-5}$	$7.29 \times 10^{-5}$	$8.26 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012

附表 1.3-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2017-08-09

分析组分	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
氯甲烷	0.500	0.414	0.466	0.451	0.395	0.443	0.377	0.435	0.426	0.032	0.11	0.3	1.2
氯乙烯	0.500	0.389	0.415	0.376	0.433	0.448	0.407	0.418	0.412	0.025	0.078	0.3	1.2
溴甲烷	0.100	0.0825	0.0723	0.0906	0.0847	0.0778	0.0820	0.0703	0.0800	$7.1 \times 10^{-3}$	0.023	0.1	0.4
溴乙烷	0.100	0.0802	0.0767	0.0831	0.0786	0.0911	0.0883	0.0739	0.0817	$6.2 \times 10^{-3}$	0.020	0.1	0.4
氯丙烯	0.100	0.0869	0.0721	0.0778	0.0841	0.0907	0.0747	0.0818	0.0812	$6.7 \times 10^{-3}$	0.022	0.08	0.32
二氯甲烷	0.100	0.0818	0.0956	0.105	0.0714	0.0696	0.0841	0.0907	0.0855	0.013	0.041	0.2	0.8
氯丁二烯	0.0100	$8.49 \times 10^{-3}$	$7.12 \times 10^{-3}$	$9.11 \times 10^{-3}$	$8.47 \times 10^{-3}$	$7.37 \times 10^{-3}$	$8.25 \times 10^{-3}$	$9.16 \times 10^{-3}$	$8.28 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$	0.01	0.04
三氯甲烷	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.14 \times 10^{-4}$	$7.81 \times 10^{-4}$	$8.03 \times 10^{-4}$	$8.36 \times 10^{-4}$	$9.31 \times 10^{-4}$	$7.61 \times 10^{-4}$	$8.24 \times 10^{-4}$	$8.36 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-4}$	0.002	0.008

分析组分	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
四氯化碳	$1.00 \times 10^{-4}$	$8.45 \times 10^{-5}$	$9.11 \times 10^{-5}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$8.79 \times 10^{-5}$	$8.36 \times 10^{-5}$	$9.31 \times 10^{-5}$	$7.92 \times 10^{-5}$	$8.89 \times 10^{-5}$	$7.8 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-5}$	0.0002	0.0008
1,2-二氯乙烷	0.100	0.0792	0.0739	0.0921	0.0828	0.0785	0.0904	0.0876	0.0835	$6.8 \times 10^{-3}$	0.022	0.1	0.4
三氯乙烯	$1.00 \times 10^{-3}$	$7.77 \times 10^{-4}$	$8.41 \times 10^{-4}$	$9.01 \times 10^{-4}$	$7.25 \times 10^{-4}$	$8.56 \times 10^{-4}$	$8.07 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-3}$	$8.48 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^{-4}$	0.002	0.008
1,2-二氯丙烷	0.100	0.0830	0.0768	0.0876	0.0731	0.0896	0.0703	0.0858	0.0809	$7.5 \times 10^{-3}$	0.024	0.2	0.8
环氧氯丙烷	0.500	0.437	0.395	0.401	0.465	0.379	0.497	0.441	0.431	0.042	0.14	0.6	2.4
四氯乙烯	$1.00 \times 10^{-4}$	$7.47 \times 10^{-5}$	$9.03 \times 10^{-5}$	$8.51 \times 10^{-5}$	$6.86 \times 10^{-5}$	$9.15 \times 10^{-5}$	$7.79 \times 10^{-5}$	$7.27 \times 10^{-5}$	$8.01 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012

附表 1.3-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-08-23

分析组分	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
氯甲烷	0.500	0.477	0.405	0.450	0.426	0.383	0.407	0.369	0.417	0.038	0.12	0.3	1.2
氯乙烯	0.500	0.384	0.447	0.405	0.417	0.390	0.437	0.450	0.419	0.027	0.085	0.3	1.2
溴甲烷	0.100	0.108	0.0835	0.0868	0.0908	0.0830	0.0883	0.0757	0.0880	0.010	0.032	0.2	0.8
溴乙烷	0.100	0.0902	0.0823	0.0895	0.0847	0.0767	0.0736	0.0997	0.0852	$8.8 \times 10^{-3}$	0.028	0.2	0.8
氯丙烯	0.100	0.0787	0.0884	0.0838	0.0906	0.0973	0.0805	0.0881	0.0868	$6.4 \times 10^{-3}$	0.021	0.08	0.32
二氯甲烷	0.100	0.0993	0.102	0.0929	0.0768	0.0964	0.0906	0.0887	0.0924	$8.3 \times 10^{-3}$	0.027	0.2	0.8
氯丁二烯	0.0100	0.0102	$7.68 \times 10^{-3}$	$9.81 \times 10^{-3}$	$9.08 \times 10^{-3}$	$7.90 \times 10^{-3}$	$8.89 \times 10^{-3}$	$9.87 \times 10^{-3}$	$9.06 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-3}$	0.02	0.08
三氯甲烷	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.46 \times 10^{-4}$	$9.49 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-3}$	$9.01 \times 10^{-4}$	$9.70 \times 10^{-4}$	$8.21 \times 10^{-4}$	$9.75 \times 10^{-4}$	$9.49 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-4}$	0.002	0.008
四氯化碳	$1.00 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$9.81 \times 10^{-5}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$9.48 \times 10^{-5}$	$9.01 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$8.54 \times 10^{-5}$	$9.75 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-5}$	0.0002	0.0008
1,2-二氯乙烷	0.100	0.109	0.0797	0.0692	0.0892	0.0846	0.0971	0.0944	0.0890	0.013	0.041	0.2	0.8
三氯乙烯	$1.00 \times 10^{-3}$	$7.64 \times 10^{-4}$	$9.06 \times 10^{-4}$	$9.70 \times 10^{-4}$	$7.86 \times 10^{-4}$	$9.22 \times 10^{-4}$	$8.69 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-3}$	$9.00 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-4}$	0.003	0.012
1,2-二氯丙烷	0.100	0.0837	0.0828	0.0944	0.0788	0.0966	0.0757	0.0915	0.0862	$8.0 \times 10^{-3}$	0.026	0.2	0.8
环氧氯丙烷	0.500	0.554	0.425	0.532	0.501	0.508	0.536	0.476	0.505	0.044	0.18	0.6	2.4
四氯乙烯	$1.00 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$9.77 \times 10^{-5}$	$9.16 \times 10^{-5}$	$7.40 \times 10^{-5}$	$8.73 \times 10^{-5}$	$8.37 \times 10^{-5}$	$7.80 \times 10^{-5}$	$8.82 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012

附表 1.3-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：抚顺市环境监测中心站

测试日期：2017-09-11

分析组分	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
氯甲烷	0.500	0.434	0.491	0.435	0.414	0.469	0.395	0.456	0.442	0.033	0.11	0.3	1.2
氯乙烯	0.500	0.407	0.434	0.394	0.454	0.464	0.425	0.437	0.431	0.025	0.078	0.3	1.2
溴甲烷	0.100	0.0864	0.0912	0.0844	0.0782	0.0707	0.0859	0.0736	0.0815	$7.5 \times 10^{-3}$	0.024	0.1	0.4
溴乙烷	0.100	0.0840	0.0739	0.0870	0.0823	0.0745	0.0915	0.0778	0.0816	$6.6 \times 10^{-3}$	0.021	0.2	0.8
氯丙烯	0.100	0.0907	0.0868	0.0815	0.0758	0.0945	0.0783	0.0856	0.0847	$6.7 \times 10^{-3}$	0.021	0.08	0.32
二氯甲烷	0.100	0.0856	0.108	0.110	0.0746	0.0729	0.0882	0.102	0.0916	0.015	0.049	0.2	0.8
氯丁二烯	0.0100	$8.89 \times 10^{-3}$	$7.46 \times 10^{-3}$	$9.54 \times 10^{-3}$	$8.83 \times 10^{-3}$	$7.69 \times 10^{-3}$	$8.64 \times 10^{-3}$	$9.60 \times 10^{-3}$	$8.67 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-3}$	0.02	0.08
三氯甲烷	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.57 \times 10^{-4}$	$9.22 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-3}$	$8.75 \times 10^{-4}$	$7.43 \times 10^{-4}$	$7.98 \times 10^{-4}$	$9.47 \times 10^{-4}$	$8.99 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-4}$	0.002	0.008
四氯化碳	$1.00 \times 10^{-4}$	$8.85 \times 10^{-5}$	$7.53 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$9.21 \times 10^{-5}$	$8.75 \times 10^{-5}$	$6.75 \times 10^{-5}$	$8.29 \times 10^{-5}$	$8.54 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$3.7 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012
1,2-二氯乙烷	0.100	0.0836	0.0774	0.0965	0.0867	0.0822	0.0944	0.0918	0.0875	$7.0 \times 10^{-3}$	0.022	0.1	0.4
三氯乙烯	$1.00 \times 10^{-3}$	$7.14 \times 10^{-4}$	$8.81 \times 10^{-4}$	$9.43 \times 10^{-4}$	$7.64 \times 10^{-4}$	$8.96 \times 10^{-4}$	$6.45 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-3}$	$8.42 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-4}$	0.003	0.012
1,2-二氯丙烷	0.100	0.0869	0.0804	0.0917	0.0766	0.0939	0.0736	0.0890	0.0846	$7.8 \times 10^{-3}$	0.025	0.2	0.8
环氧氯丙烷	0.500	0.456	0.413	0.420	0.487	0.397	0.521	0.462	0.451	0.044	0.14	0.6	2.4
四氯乙烯	$1.00 \times 10^{-4}$	$7.78 \times 10^{-5}$	$9.47 \times 10^{-5}$	$8.91 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-4}$	$1.21 \times 10^{-4}$	$8.14 \times 10^{-5}$	$7.58 \times 10^{-5}$	$9.27 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-5}$	0.0004	0.0016

附表 1.3-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：厦门市环境监测中心站

测试日期：2017-09-13

分析组分	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
氯甲烷	0.500	0.352	0.391	0.425	0.382	0.419	0.463	0.386	0.403	0.036	0.12	0.3	1.2
氯乙烯	0.500	0.384	0.404	0.392	0.414	0.364	0.425	0.397	0.397	0.020	0.063	0.2	0.8
溴甲烷	0.100	0.0776	0.0931	0.0867	0.0942	0.0807	0.0843	0.0826	0.0856	$6.2 \times 10^{-3}$	0.02	0.09	0.36

分析组分	加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )							平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
溴乙烷	0.100	0.0903	0.0825	0.0887	0.0923	0.0845	0.0755	0.0948	0.0869	$6.6 \times 10^{-3}$	0.021	0.2	0.8
氯丙烯	0.100	0.095	0.0821	0.0874	0.0931	0.0745	0.0883	0.0756	0.0851	$8.0 \times 10^{-3}$	0.026	0.09	0.36
二氯甲烷	0.100	0.104	0.0918	0.0811	0.0846	0.0929	0.0782	0.0802	0.0875	$9.2 \times 10^{-3}$	0.029	0.2	0.8
氯丁二烯	0.0100	$9.07 \times 10^{-3}$	$8.12 \times 10^{-3}$	$8.79 \times 10^{-3}$	$7.83 \times 10^{-3}$	$8.39 \times 10^{-3}$	$7.39 \times 10^{-3}$	$9.16 \times 10^{-3}$	$8.39 \times 10^{-3}$	$6.6 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-3}$	0.009	0.036
三氯甲烷	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-3}$	$7.64 \times 10^{-4}$	$9.17 \times 10^{-4}$	$9.36 \times 10^{-4}$	$8.52 \times 10^{-4}$	$8.07 \times 10^{-4}$	$7.91 \times 10^{-4}$	$8.77 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-4}$	0.002	0.008
四氯化碳	$1.00 \times 10^{-4}$	$8.98 \times 10^{-5}$	$8.14 \times 10^{-5}$	$9.83 \times 10^{-5}$	$9.53 \times 10^{-5}$	$8.28 \times 10^{-5}$	$7.48 \times 10^{-5}$	$7.96 \times 10^{-5}$	$8.60 \times 10^{-5}$	$8.7 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-5}$	0.0002	0.0008
1,2-二氯乙烷	0.100	0.0812	0.0857	0.0938	0.0794	0.0836	0.0942	0.0788	0.0852	$6.4 \times 10^{-3}$	0.021	0.1	0.4
三氯乙烯	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$9.18 \times 10^{-4}$	$8.97 \times 10^{-4}$	$9.34 \times 10^{-4}$	$8.96 \times 10^{-4}$	$7.61 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$9.25 \times 10^{-4}$	$9.5 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-4}$	0.002	0.008
1,2-二氯丙烷	0.100	0.0909	0.0784	0.0887	0.0826	0.0739	0.0936	0.0789	0.0839	$7.3 \times 10^{-3}$	0.024	0.2	0.8
环氧氯丙烷	0.500	0.398	0.434	0.402	0.477	0.397	0.413	0.392	0.416	0.030	0.096	0.4	1.6
四氯乙烯	$1.00 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$9.38 \times 10^{-5}$	$8.69 \times 10^{-5}$	$9.09 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$7.96 \times 10^{-5}$	$8.78 \times 10^{-5}$	$9.24 \times 10^{-5}$	$9.2 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-5}$	0.0003	0.0012

### A. 1.4 方法的标准曲线数据

附表 1.4-1 方法的标准曲线测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2017-04-25

附表 1.4-1-1 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.50</sub>	A <sub>5.00</sub>	A <sub>10.0</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯甲烷	2.087	344.0	517.1	887.5	1390.5	2478.8	y = 220.57x + 285.42	0.9990
氯乙烯	2.234	6.59	11.5	26.6	36.6	82.2	y = 7.712x + 3.3924	0.9934
环氧氯丙烷	7.643	5.98	10.0	19.6	40.6	78.1	y = 7.624x + 1.8849	0.9996

注：A<sub>x</sub> 一目标化合物特征离子峰面积（注脚为各点浓度，单位为μmol/mol），下同。

附表 1.4-1-2 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.00</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
溴甲烷	2.626	211.7	428.3	628.8	1756.0	3221.8	y = 1605.9x + 28.841	0.9950
溴乙烷	3.790	144.3	289.5	405.7	1018.1	1761.6	y = 856.5x + 72.897	0.9944
氯丙烯	3.994	81.4	163.9	231.7	626.2	1073.8	y = 529.04x + 33.328	0.9931
二氯甲烷	4.123	109.4	217.0	307.1	824.6	1388.8	y = 682.61x + 50.599	0.9924
1,2-二氯乙烷	6.449	203.0	391.0	533.1	1173.4	1940.5	y = 910.57x + 156.17	0.9941
1,2-二氯丙烷	7.403	138.2	268.1	444.5	896.1	1389.9	y = 655.73x + 129	0.9913

附表 1.4-1-3 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.01</sub>	A <sub>0.02</sub>	A <sub>0.05</sub>	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯丁二烯	4.929	12.9	23.0	43.7	92.4	172.1	y = 840.9x + 4.9119	0.9992

附表 1.4-1-4 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	A <sub>0.005</sub>	A <sub>0.010</sub>	A <sub>0.020</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
三氯甲烷	5.819	304.0	612.2	870.2	2562.1	4687.3	y = 234554x + 24.553	0.9940
三氯乙烯	7.140	87.8	174.1	288.1	596.6	1088.0	y = 52320x + 49.289	0.9986

附表 1.4-1-5 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.0001</sub>	A <sub>0.0002</sub>	A <sub>0.0005</sub>	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
四氯化碳	6.204	116.8	240.7	344.4	1022.9	1899.3	y = 953235x + 0.361	0.9943
四氯乙烯	9.318	38.9	60.9	102.6	154.1	276.9	y = 121843x + 34.079	0.9983



附表 1.4-2 方法的标准曲线测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2017-05-24

附表 1.4-2-1 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.50</sub>	A <sub>5.00</sub>	A <sub>10.0</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯甲烷	2.087	13.4	25.6	41.3	112.5	187.6	$y = 18.715x + 4.962$	0.9923
氯乙烯	2.234	3.17	8.91	15.4	35.8	66.0	$y = 6.5793x + 0.8547$	0.9978
环氧氯丙烷	7.643	2.60	4.56	9.49	22.0	37.7	$y = 3.7555x + 0.9992$	0.9961

附表 1.4-2-2 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.00</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
溴甲烷	2.626	106.1	223.6	448.9	909.0	1516.0	$y = 740.48x + 77.953$	0.9954
溴乙烷	3.790	11.3	21.3	40.3	79.8	137.2	$y = 66.093x + 7.7494$	0.9975
氯丙烯	3.994	13.2	16.1	50.1	104.7	179.2	$y = 87.472x + 8.1814$	0.9969
二氯甲烷	4.123	23.7	45.6	86.8	170.0	287.5	$y = 138.29x + 17.62$	0.9967
1,2-二氯乙烷	6.449	41.5	78.0	145.2	273.4	493.0	$y = 235.54x + 27.212$	0.9991
1,2-二氯丙烷	7.403	35.3	67.7	127.1	255.0	434.7	$y = 209.77x + 24.533$	0.9970

附表 1.4-2-3 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.01</sub>	A <sub>0.02</sub>	A <sub>0.05</sub>	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯丁二烯	4.929	14.1	26.0	50.5	100.7	169.2	$y = 816.67x + 10.033$	0.9964

附表 1.4-2-4 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	A <sub>0.005</sub>	A <sub>0.010</sub>	A <sub>0.020</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
三氯甲烷	5.819	40.9	76.8	143.8	277.0	471.5	$y = 22544x + 30.669$	0.9972
三氯乙烯	7.140	51.2	97.4	181.1	370.6	628.9	$y = 30405x + 34.765$	0.9968

附表 1.4-2-5 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.0001</sub>	A <sub>0.0002</sub>	A <sub>0.0005</sub>	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
四氯化碳	6.204	267.9	521.9	1026.4	2143.1	3846.7	$y = 2 \times 10^6 x + 128.07$	0.9986
四氯乙烯	9.318	44.7	83.5	162.2	337.2	604.2	$y = 295067x + 22.109$	0.9986

附表 1.4-3 方法的标准曲线测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2017-08-09

附表 1.4-3-1 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.50</sub>	A <sub>5.00</sub>	A <sub>10.0</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯甲烷	2.087	15110	29800	45358	80223	124217	y = 11180x + 16458	0.9914
氯乙烯	2.234	191.6	356.5	624.7	1116.7	1821.4	y = 168.74x + 181.85	0.9954
环氧氯丙烷	7.643	175.4	289.3	520.7	995.6	1708.9	y = 161.26x + 125.18	0.9981

附表 1.4-3-2 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.00</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
溴甲烷	2.626	24543	42258	89217	171338	317078	y = 153913x + 11913	0.9996
溴乙烷	3.790	2118	4092	8340	17469	32836	y = 16190x + 666.25	0.9995
氯丙烯	3.994	2728	5048	10087	21864	42034	y = 20779x + 559.97	0.9994
二氯甲烷	4.123	4582	8591	18065	37336	69560	y = 34280x + 1574.1	0.9994
1,2-二氯乙烷	6.449	7588	12557	25966	49406	96696	y = 46836x + 2847	0.9999
1,2-二氯丙烷	7.403	7112	19315	22467	49487	88810	y = 41729x + 5724.4	0.9933

附表 1.4-3-3 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.01</sub>	A <sub>0.02</sub>	A <sub>0.05</sub>	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯丁二烯	4.929	2288	3942	9889	19558	40845	y = 203371x - 151.76	0.9996

附表 1.4-3-4 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	A <sub>0.005</sub>	A <sub>0.010</sub>	A <sub>0.020</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
三氯甲烷	5.819	7113	11836	24332	43916	85767	y = 4×10 <sup>6</sup> x + 3322.6	0.9999
三氯乙烯	7.140	9395	14667	26066	48610	93094	y = 4×10 <sup>6</sup> x + 4994.6	0.9998

附表 1.4-3-5 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.0001</sub>	A <sub>0.0002</sub>	A <sub>0.0005</sub>	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
四氯化碳	6.204	35419	54037	101475	197962	385781	y = 2×10 <sup>8</sup> x + 14449	0.9997
四氯乙烯	9.318	5676	9794	18288	32972	70103	y = 3×10 <sup>7</sup> x + 1889.8	0.9983

附表 1.4-4 方法的标准曲线测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-08-23

表 1.4-4-1 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.50</sub>	A <sub>5.00</sub>	A <sub>10.0</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯甲烷	2.087	45.0	54.9	156.7	332.4	560.5	$y = 55.855x + 17.651$	0.9951
氯乙烯	2.234	2.09	5.73	15.2	36.9	66.6	$y = 6.8739x - 0.817$	0.9974
环氧氯丙烷	7.643	3.03	5.83	10.1	24.5	42.1	$y = 4.162x + 1.2965$	0.9956

表 1.4-4-2 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.00</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
溴甲烷	2.626	154.3	186.5	499.5	983.0	1644.0	$y = 803.62x + 82.709$	0.9952
溴乙烷	3.790	16.2	28.1	77.0	134.0	237.3	$y = 116.07x + 10.306$	0.9966
氯丙烯	3.994	17.0	22.1	63.0	127.1	204.7	$y = 101.31x + 9.7856$	0.9921
二氯甲烷	4.123	27.8	36.8	102.7	204.5	333.6	$y = 164.63x + 15.962$	0.9932
1,2-二氯乙烷	6.449	34.7	57.3	164.8	326.4	525.4	$y = 262.02x + 22.584$	0.9916
1,2-二氯丙烷	7.403	37.1	50.1	156.9	288.4	467.1	$y = 230.13x + 25.018$	0.9912

表 1.4-4-3 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.01</sub>	A <sub>0.02</sub>	A <sub>0.05</sub>	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯丁二烯	4.929	14.4	17.0	52.3	102.7	164.2	$y = 811.09x + 8.4774$	0.9910

表 1.4-4-4 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	A <sub>0.005</sub>	A <sub>0.010</sub>	A <sub>0.020</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
三氯甲烷	5.819	43.4	58.4	166.6	330.9	535.8	$y = 26499x + 25.631$	0.9925
三氯乙烯	7.140	47.5	79.1	207.7	421.3	679.4	$y = 33745x + 30.541$	0.9924

表 1.4-4-5 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.0001</sub>	A <sub>0.0002</sub>	A <sub>0.0005</sub>	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
四氯化碳	6.204	224.8	311.5	1001.4	2220.2	3921.1	$y = 2 \times 10^6 x + 19.632$	0.9968
四氯乙烯	9.318	52.7	84.7	177.3	342.8	602.3	$y = 290552x + 31.14$	0.9985

附表 1.4-5 方法的标准曲线测试数据表

验证单位：抚顺市环境监测中心站

测试日期：2017-09-11

附表 1.4-5-1 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.50</sub>	A <sub>5.00</sub>	A <sub>10.0</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯甲烷	2.087	37.2	64.8	170.6	351.4	621.3	y = 62.152x + 12.883	0.9976
氯乙烯	2.234	3.11	6.52	17.3	41.6	75.4	y = 7.7345x - 0.6051	0.9976
环氧氯丙烷	7.643	4.52	7.95	16.1	31.5	52.7	y = 5.0818x + 3.2431	0.9962

附表 1.4-5-2 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.00</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
溴甲烷	2.626	118.9	175.2	485.3	854.6	1488.7	y = 724.85x + 73.657	0.9963
溴乙烷	3.790	13.2	26.9	69.7	125.8	226.4	y = 111.54x + 7.631	0.9976
氯丙烯	3.994	14.6	24.7	59.6	134.7	219.8	y = 110.25x + 6.8922	0.9932
二氯甲烷	4.123	22.4	38.1	97.6	215.3	367.5	y = 184.86x + 7.6884	0.9959
1,2-二氯乙烷	6.449	48.7	75.9	182.6	367.1	612.8	y = 300.93x + 28.71	0.9954
1,2-二氯丙烷	7.403	46.2	74.6	172.8	307.4	524.3	y = 251.54x + 33.89	0.9965

附表 1.4-5-3 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.01</sub>	A <sub>0.02</sub>	A <sub>0.05</sub>	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯丁二烯	4.929	13.8	19.6	58.3	117.6	198.2	y = 989.84x + 6.272	0.9949

附表 1.4-5-4 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	A <sub>0.005</sub>	A <sub>0.010</sub>	A <sub>0.020</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
三氯甲烷	5.819	36.8	65.7	157.4	312.8	528.9	y = 26074x + 22.158	0.9959
三氯乙烯	7.140	40.4	72.8	185.2	396.7	648.5	y = 32494x + 21.763	0.9933

附表 1.4-5-5 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.0001</sub>	A <sub>0.0002</sub>	A <sub>0.0005</sub>	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
四氯化碳	6.204	197.5	289.6	942.7	1985.6	3678.4	y = 2×10 <sup>6</sup> x + 0.808	0.9985
四氯乙烯	9.318	45.6	79.2	162.8	325.1	589.4	y = 286942x + 22.344	0.9991

附表 1.4-6 方法的标准曲线测试数据表

验证单位：厦门市环境监测中心站

测试日期：2017-09-13

附表 1.4-6-1 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.50</sub>	A <sub>5.00</sub>	A <sub>10.0</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯甲烷	2.087	2.09	5.35	9.28	16.8	35.3	y = 62.152x + 12.883	0.9980
氯乙烯	2.234	1.66	3.42	8.24	15.2	37.1	y = 3.6898x - 0.8972	0.9954
环氧氯丙烷	7.643	1.78	7.87	10.7	26.9	47.4	y = 4.7154x + 1.0114	0.9935

附表 1.4-6-2 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	A <sub>0.50</sub>	A <sub>1.00</sub>	A <sub>2.00</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
溴甲烷	2.626	37.1	108.4	218.6	511.3	926.3	y = 468.2x + 4.5081	0.9977
溴乙烷	3.790	5.18	16.6	31.2	79.6	139.1	y = 70.797x + 0.5306	0.9955
氯丙烯	3.994	3.15	9.95	19.5	50.1	89.5	y = 45.723x - 0.3092	0.9964
二氯甲烷	4.123	9.93	27.8	59.0	151.9	276.6	y = 141.78x - 2.7083	0.9972
1,2-二氯乙烷	6.449	6.90	19.8	38.2	108.4	193.8	y = 99.815x - 2.4395	0.9953
1,2-二氯丙烷	7.403	4.12	15.6	28.1	82.5	146.8	y = 75.9x - 2.26	0.9946

附表 1.4-6-3 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.01</sub>	A <sub>0.02</sub>	A <sub>0.05</sub>	A <sub>0.10</sub>	A <sub>0.20</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
氯丁二烯	4.929	3.77	9.20	20.9	54.4	99.9	y = 513.51x - 1.3925	0.9974

附表 1.4-6-4 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	A <sub>0.005</sub>	A <sub>0.010</sub>	A <sub>0.020</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
三氯甲烷	5.819	14.0	35.2	72.6	186.5	328.8	y = 16776x - 0.0798	0.9961
三氯乙烯	7.140	12.4	30.5	62.8	181.9	324.9	y = 16789x - 5.093	0.9952

附表 1.4-6-5 方法标准曲线测试数据表

名称	保留时间 (min)	A <sub>0.0001</sub>	A <sub>0.0002</sub>	A <sub>0.0005</sub>	A <sub>0.001</sub>	A <sub>0.002</sub>	曲线斜率 k	曲线相关系数 r
四氯化碳	6.204	96.0	293.5	1043.1	3640.2	7626.0	y = 4×10 <sup>6</sup> x - 557.89	0.9966
四氯乙烯	9.318	16.4	44.3	72.1	223.8	414.4	y = 212765x - 7.5017	0.9947

A. 1.5 方法的精密度和准确度

附表 1.5-1 方法精密度和准确度测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2017-04-25

化合物名称	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
氯甲烷	0.625	0.591	0.572	0.510	0.487	0.540	0.484	0.531	0.045	8.4	85.0
	2.50	1.95	2.06	1.88	1.75	2.09	1.97	1.95	0.12	6.4	78.0
	10.0	9.23	8.91	8.99	8.73	9.16	9.01	9.00	0.18	2.0	90.0
氯乙烷	0.625	0.514	0.468	0.503	0.527	0.439	0.465	0.486	0.034	7.0	77.8
	2.50	2.09	1.97	2.05	1.82	2.19	1.98	2.02	0.12	6.2	80.8
	10.0	9.06	8.95	8.73	8.79	9.15	8.99	8.94	0.16	1.8	89.4
溴甲烷	0.125	0.0960	0.0892	0.104	0.0871	0.0932	0.0895	0.0932	$6.2 \times 10^{-3}$	6.6	74.6
	0.500	0.437	0.371	0.405	0.397	0.451	0.388	0.408	0.030	7.4	81.6
	2.00	1.84	1.96	1.92	1.83	2.01	1.87	1.90	0.071	3.7	95.0
溴乙烷	0.125	0.0936	0.104	0.0960	0.0896	0.107	0.0918	0.0970	$7.0 \times 10^{-3}$	7.2	77.6
	0.500	0.495	0.468	0.448	0.420	0.446	0.435	0.452	0.026	5.8	90.4
	2.00	1.75	1.82	2.05	1.87	1.93	1.81	1.87	0.11	5.7	93.5
氯丙烯	0.125	0.0871	0.0933	0.106	0.108	0.104	0.0957	0.0990	$8.2 \times 10^{-3}$	8.3	79.2
	0.500	0.478	0.462	0.437	0.407	0.454	0.465	0.4505	0.025	5.6	90.1
	2.00	1.78	2.09	1.95	1.85	1.81	2.04	1.92	0.13	6.6	96.0
二氯甲烷	0.125	0.0898	0.0922	0.0942	0.103	0.107	0.0941	0.0967	$6.7 \times 10^{-3}$	7.0	77.4
	0.500	0.405	0.394	0.475	0.434	0.456	0.448	0.435	0.031	7.1	87.0
	2.00	1.83	1.97	1.78	1.70	1.86	1.95	1.85	0.10	5.5	92.5
氯丁二烯	0.0125	$8.78 \times 10^{-3}$	0.0103	$9.09 \times 10^{-3}$	$9.79 \times 10^{-3}$	$9.35 \times 10^{-3}$	0.0107	$9.67 \times 10^{-3}$	$7.4 \times 10^{-4}$	7.6	77.4
	0.0500	0.0475	0.0458	0.0453	0.0405	0.0376	0.0431	0.0433	$3.7 \times 10^{-3}$	8.5	86.6
	0.200	0.182	0.175	0.185	0.171	0.197	0.182	0.182	$9.0 \times 10^{-3}$	4.9	91.0
三氯甲烷	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$9.57 \times 10^{-4}$	$9.02 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-3}$	$9.38 \times 10^{-4}$	$9.83 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-5}$	6.1	78.6
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.28 \times 10^{-3}$	$4.51 \times 10^{-3}$	$4.97 \times 10^{-3}$	$4.16 \times 10^{-3}$	$5.04 \times 10^{-3}$	$4.85 \times 10^{-3}$	$4.64 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-4}$	8.0	92.8
	0.0200	0.0182	0.0199	0.0207	0.0208	0.0217	0.0211	0.0204	$1.2 \times 10^{-3}$	6.0	102
四氯化碳	$1.25 \times 10^{-4}$	$9.69 \times 10^{-5}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$9.27 \times 10^{-5}$	$9.48 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$9.98 \times 10^{-5}$	$9.92 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-6}$	5.5	79.4
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.76 \times 10^{-4}$	$4.19 \times 10^{-4}$	$4.40 \times 10^{-4}$	$4.57 \times 10^{-4}$	$4.18 \times 10^{-4}$	$4.46 \times 10^{-4}$	$4.43 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-5}$	5.1	88.6
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$	$1.83 \times 10^{-3}$	$1.99 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-3}$	$1.70 \times 10^{-3}$	$1.84 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-4}$	5.4	92.0
1,2-二氯乙烷	0.125	0.104	0.109	0.0918	0.0969	0.105	0.0950	0.100	$6.7 \times 10^{-3}$	6.7	80.0

化合物名称	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
	0.500	0.499	0.394	0.451	0.416	0.414	0.459	0.439	0.038	8.7	87.8
	2.00	1.82	2.07	1.86	1.93	1.75	2.02	1.91	0.12	6.4	95.5
三氯乙烯	$1.25 \times 10^{-3}$	$9.78 \times 10^{-4}$	$9.60 \times 10^{-4}$	$9.23 \times 10^{-4}$	$9.36 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$9.78 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-5}$	5.3	78.2
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.91 \times 10^{-3}$	$4.57 \times 10^{-3}$	$5.28 \times 10^{-3}$	$4.96 \times 10^{-3}$	$5.10 \times 10^{-3}$	$4.46 \times 10^{-3}$	$4.88 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-4}$	6.4	97.6
	0.0200	0.0205	0.0192	0.0196	0.0209	0.0211	0.0207	0.0203	$7.6 \times 10^{-4}$	3.7	102
1,2-二氯丙烷	0.125	0.0936	0.0908	0.0944	0.0919	0.101	0.104	0.0960	$5.3 \times 10^{-3}$	5.5	76.8
	0.500	0.495	0.426	0.428	0.415	0.457	0.452	0.446	0.029	6.5	89.2
	2.00	1.85	1.98	1.90	1.79	1.81	1.73	1.84	0.088	4.8	92.0
环氧氯丙烷	0.625	0.466	0.445	0.491	0.443	0.479	0.507	0.472	0.026	5.4	75.5
	2.50	2.26	2.09	1.98	2.06	2.17	1.97	2.09	0.11	5.4	83.6
	10.0	9.78	8.85	10.2	9.04	9.69	9.22	9.46	0.51	5.4	94.6
四氯乙烯	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$1.15 \times 10^{-4}$	$9.60 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$6.9 \times 10^{-6}$	6.5	84.0
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.66 \times 10^{-4}$	$3.77 \times 10^{-4}$	$4.14 \times 10^{-4}$	$4.26 \times 10^{-4}$	$3.86 \times 10^{-4}$	$4.06 \times 10^{-4}$	$4.12 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$	7.7	82.4
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.83 \times 10^{-3}$	$1.81 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-3}$	$1.97 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$1.85 \times 10^{-3}$	$1.86 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-5}$	4.1	93.0

附表 1.5-2 方法精密度和准确度测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2017-05-24

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
氯甲烷	0.625	0.518	0.608	0.537	0.492	0.568	0.509	0.539	0.043	7.9	86.2
	2.50	2.05	2.17	1.98	1.85	2.21	2.08	2.06	0.13	6.4	82.4
	10.0	9.72	9.38	9.47	9.19	8.65	9.48	9.32	0.37	4.0	93.2
氯乙烯	0.625	0.541	0.493	0.529	0.553	0.462	0.489	0.511	0.035	6.9	81.8
	2.50	2.21	2.08	2.11	1.92	2.31	2.04	2.11	0.14	6.4	84.4
	10.0	9.54	9.43	9.19	9.26	9.61	9.47	9.42	0.16	1.7	94.2
溴甲烷	0.125	0.101	0.0938	0.109	0.0896	0.0981	0.0942	0.0976	$6.8 \times 10^{-3}$	7.0	78.1
	0.500	0.460	0.391	0.427	0.418	0.475	0.409	0.430	0.032	7.4	86.0
	2.00	1.94	1.86	2.03	1.93	2.06	1.97	1.96	0.072	3.7	98.0
溴乙烷	0.125	0.0985	0.109	0.101	0.0943	0.113	0.0917	0.101	$8.3 \times 10^{-3}$	8.2	80.8
	0.500	0.522	0.493	0.472	0.443	0.470	0.458	0.476	0.028	5.8	95.2

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
	2.00	1.85	1.92	2.11	1.97	1.83	1.91	1.93	0.10	5.2	96.5
氯丙烯	0.125	0.0917	0.0982	0.107	0.110	0.115	0.0993	0.104	$8.6 \times 10^{-3}$	8.3	83.2
	0.500	0.504	0.487	0.461	0.429	0.478	0.490	0.475	0.027	5.6	95.0
	2.00	1.88	1.79	2.06	1.95	1.91	1.84	1.90	0.094	4.9	95.0
二氯甲烷	0.125	0.0945	0.0971	0.0992	0.108	0.112	0.0969	0.101	$7.0 \times 10^{-3}$	6.9	80.8
	0.500	0.425	0.415	0.501	0.457	0.481	0.472	0.458	0.033	7.2	91.6
	2.00	1.93	2.06	1.98	2.11	1.96	2.01	2.01	0.067	3.3	100
氯丁二烯	0.0125	$9.21 \times 10^{-3}$	0.0108	$9.57 \times 10^{-3}$	0.0103	$9.84 \times 10^{-3}$	0.0113	0.0102	$7.8 \times 10^{-4}$	7.7	81.6
	0.0500	0.0501	0.0483	0.0474	0.0427	0.0396	0.0454	0.0456	$3.9 \times 10^{-3}$	8.5	91.2
	0.200	0.196	0.185	0.190	0.181	0.208	0.192	0.192	$9.4 \times 10^{-3}$	4.9	96.0
三氯甲烷	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.09 \times 10^{-3}$	$9.97 \times 10^{-4}$	$9.49 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$1.10 \times 10^{-3}$	$9.82 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-5}$	6.0	82.4
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.51 \times 10^{-3}$	$4.75 \times 10^{-3}$	$4.18 \times 10^{-3}$	$4.38 \times 10^{-3}$	$4.26 \times 10^{-3}$	$4.05 \times 10^{-3}$	$4.36 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-4}$	5.7	87.2
	0.0200	0.0192	0.0189	0.0207	0.0188	0.0203	0.0191	0.0195	$8.0 \times 10^{-4}$	4.1	97.5
四氯化碳	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$9.76 \times 10^{-5}$	$9.98 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-6}$	5.6	83.2
	$5.00 \times 10^{-4}$	$5.02 \times 10^{-4}$	$4.42 \times 10^{-4}$	$4.64 \times 10^{-4}$	$4.82 \times 10^{-4}$	$4.41 \times 10^{-4}$	$4.68 \times 10^{-4}$	$4.66 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-5}$	5.0	93.2
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.93 \times 10^{-3}$	$2.10 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$1.99 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-5}$	3.4	100
1,2-二氯乙烷	0.125	0.107	0.115	0.0958	0.102	0.111	0.100	0.105	$7.2 \times 10^{-3}$	6.8	84.0
	0.500	0.526	0.415	0.475	0.438	0.436	0.484	0.462	0.040	8.8	92.4
	2.00	1.92	1.89	1.96	2.04	1.81	1.79	1.90	0.094	4.9	95.0
三氯乙烯	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{-3}$	$1.08 \times 10^{-3}$	$1.29 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-3}$	$1.16 \times 10^{-3}$	$1.16 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-5}$	6.4	92.8
	$5.00 \times 10^{-3}$	$5.17 \times 10^{-3}$	$4.82 \times 10^{-3}$	$4.51 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-3}$	$4.32 \times 10^{-3}$	$4.70 \times 10^{-3}$	$4.62 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-4}$	7.8	92.4
	0.0200	0.0195	0.0182	0.0175	0.0189	0.0191	0.0187	0.0186	$7.1 \times 10^{-4}$	3.8	93.0
1,2-二氯丙烷	0.125	0.0985	0.0954	0.0993	0.0967	0.106	0.109	0.101	$5.4 \times 10^{-3}$	5.4	80.8
	0.500	0.521	0.448	0.451	0.437	0.482	0.476	0.469	0.031	6.5	93.8
	2.00	1.95	2.09	2.01	1.89	1.91	1.83	1.95	0.092	4.7	97.5
环氧氯丙烷	0.625	0.491	0.468	0.517	0.466	0.452	0.534	0.488	0.032	6.6	78.1
	2.50	2.38	2.21	2.09	2.17	2.26	2.08	2.20	0.11	5.1	88.0
	10.0	10.3	9.32	9.47	9.52	9.68	9.71	9.67	0.34	3.5	96.7
四氯乙烯	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-4}$	$1.21 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$1.12 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$7.4 \times 10^{-6}$	6.6	88.8
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.88 \times 10^{-4}$	$4.97 \times 10^{-4}$	$4.54 \times 10^{-4}$	$5.49 \times 10^{-4}$	$5.07 \times 10^{-4}$	$5.28 \times 10^{-4}$	$5.04 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-5}$	6.6	101
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.03 \times 10^{-3}$	$2.11 \times 10^{-3}$	$1.98 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$2.04 \times 10^{-3}$	$6.1 \times 10^{-5}$	3.0	102



附表 1.5-3 方法精密度和准确度测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2017-08-09

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
氯甲烷	0.625	0.518	0.472	0.462	0.509	0.529	0.506	0.499	0.026	5.3	79.8
	2.50	2.04	2.06	1.96	2.08	2.10	2.07	2.05	0.049	2.4	82.0
	10.0	9.68	8.91	8.77	9.48	9.61	9.44	9.32	0.38	4.1	93.2
氯乙烷	0.625	0.538	0.568	0.522	0.489	0.508	0.487	0.519	0.031	6.0	83.0
	2.50	2.20	1.97	1.89	2.04	2.06	2.03	2.03	0.10	5.1	81.2
	10.0	9.50	8.95	9.28	9.47	9.68	9.43	9.38	0.25	2.7	93.8
溴甲烷	0.125	0.106	0.0892	0.0854	0.0942	0.0979	0.0938	0.0944	$7.1 \times 10^{-3}$	7.6	75.5
	0.500	0.458	0.371	0.392	0.409	0.416	0.407	0.409	0.029	7.1	81.8
	2.00	2.03	2.17	1.89	1.97	2.09	1.96	2.02	0.10	5.0	101
溴乙烷	0.125	0.0981	0.104	0.0898	0.0917	0.0953	0.0913	0.0950	$5.3 \times 10^{-3}$	5.6	76.0
	0.500	0.512	0.498	0.527	0.488	0.504	0.496	0.504	0.014	2.7	101
	2.00	1.84	1.82	1.83	1.91	1.93	1.90	1.87	0.047	2.5	93.5
氯丙烯	0.125	0.0913	0.0933	0.109	0.0993	0.103	0.0989	0.0991	$6.4 \times 10^{-3}$	6.5	79.3
	0.500	0.501	0.462	0.403	0.490	0.396	0.488	0.457	0.046	10	91.4
	2.00	1.87	1.70	1.87	1.84	1.86	1.83	1.83	0.065	3.5	91.5
二氯甲烷	0.125	0.0941	0.0922	0.105	0.0969	0.106	0.0965	0.0984	$5.7 \times 10^{-3}$	5.8	78.7
	0.500	0.523	0.394	0.437	0.472	0.478	0.472	0.463	0.043	9.4	92.6
	2.00	2.09	2.05	1.91	2.01	2.14	1.96	2.03	0.084	4.2	102
氯丁二烯	0.0125	$9.17 \times 10^{-3}$	0.0103	$9.72 \times 10^{-3}$	0.0113	$8.67 \times 10^{-3}$	0.0112	0.0101	$1.1 \times 10^{-3}$	11	80.8
	0.0500	0.0496	0.0458	0.0406	0.0454	0.0460	0.0452	0.0454	$2.9 \times 10^{-3}$	6.4	90.8
	0.200	0.195	0.175	0.178	0.192	0.194	0.191	0.188	$8.7 \times 10^{-3}$	4.6	94.0
三氯甲烷	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.08 \times 10^{-3}$	$9.57 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$9.82 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$9.78 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-5}$	6.6	81.6
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.49 \times 10^{-3}$	$4.51 \times 10^{-3}$	$4.13 \times 10^{-3}$	$4.05 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-3}$	$4.03 \times 10^{-3}$	$4.23 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-4}$	5.1	84.6
	0.0200	0.0191	0.0179	0.0178	0.0191	0.0183	0.0190	0.0185	$6.1 \times 10^{-4}$	3.3	92.5
四氯化碳	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$9.43 \times 10^{-5}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-6}$	4.9	83.2
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.99 \times 10^{-4}$	$4.19 \times 10^{-4}$	$4.53 \times 10^{-4}$	$4.68 \times 10^{-4}$	$4.72 \times 10^{-4}$	$4.66 \times 10^{-4}$	$4.63 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-5}$	5.7	92.6
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.96 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$	$1.99 \times 10^{-3}$	$1.79 \times 10^{-3}$	$1.81 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$	$9.1 \times 10^{-5}$	4.9	93.5
1,2-二氯乙烷	0.125	0.106	0.109	0.0961	0.100	0.104	0.0996	0.102	$4.7 \times 10^{-3}$	4.6	81.6
	0.500	0.523	0.394	0.416	0.484	0.39	0.482	0.448	0.056	12	89.6
	2.00	1.91	2.09	2.18	1.89	2.11	1.94	2.02	0.12	6.0	101

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
三氯乙烯	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$9.60 \times 10^{-4}$	$9.32 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$9.11 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$9.90 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-5}$	6.6	79.2
	$5.00 \times 10^{-3}$	$5.14 \times 10^{-3}$	$4.87 \times 10^{-3}$	$4.94 \times 10^{-3}$	$5.27 \times 10^{-3}$	$4.76 \times 10^{-3}$	$5.08 \times 10^{-3}$	$5.01 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-4}$	3.7	100
	0.0200	0.0204	0.0192	0.0219	0.0207	0.0208	0.0216	0.0208	$9.6 \times 10^{-4}$	4.6	104
1,2-二氯丙烷	0.125	0.0981	0.0908	0.0912	0.109	0.0953	0.108	0.0987	$8.0 \times 10^{-3}$	8.1	79.0
	0.500	0.518	0.425	0.415	0.476	0.482	0.474	0.465	0.038	8.3	93.0
	2.00	1.94	1.98	1.79	1.83	1.85	1.82	1.87	0.075	4.0	93.5
环氧氯丙烷	0.625	0.489	0.445	0.449	0.534	0.555	0.531	0.500	0.047	9.3	80.0
	2.50	2.37	2.09	2.03	2.08	2.10	2.07	2.12	0.12	5.8	84.8
	10.0	10.2	8.85	9.09	9.71	9.84	9.67	9.56	0.50	5.2	95.6
四氯乙烯	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$9.61 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$9.11 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$8.7 \times 10^{-6}$	8.4	82.4
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.86 \times 10^{-4}$	$3.77 \times 10^{-4}$	$4.25 \times 10^{-4}$	$4.28 \times 10^{-4}$	$4.33 \times 10^{-4}$	$4.26 \times 10^{-4}$	$4.29 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-5}$	8.1	85.8
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-3}$	$1.81 \times 10^{-3}$	$1.93 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$1.77 \times 10^{-3}$	$1.94 \times 10^{-3}$	$1.89 \times 10^{-3}$	$7.7 \times 10^{-5}$	4.1	94.5

附表 1.5-4 方法精密度和准确度测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017-08-23

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
氯甲烷	0.625	0.498	0.571	0.510	0.462	0.533	0.487	0.510	0.038	7.5	81.6
	2.50	1.91	2.02	2.08	1.96	2.10	1.92	2.00	0.081	4.1	80.0
	10.0	9.27	8.99	8.93	8.77	9.11	9.08	9.02	0.17	1.9	90.2
氯乙烷	0.625	0.516	0.461	0.507	0.522	0.435	0.468	0.485	0.035	7.2	77.6
	2.50	2.10	1.93	2.03	1.89	2.16	1.98	2.02	0.10	5.1	80.8
	10.0	9.12	8.99	9.78	9.28	9.18	8.94	9.22	0.30	3.3	92.2
溴甲烷	0.125	0.0954	0.0999	0.102	0.0854	0.0936	0.0891	0.0942	$6.3 \times 10^{-3}$	6.7	75.4
	0.500	0.437	0.478	0.504	0.492	0.458	0.389	0.460	0.042	9.1	92.0
	2.00	1.88	1.74	1.97	1.89	1.76	1.84	1.85	0.086	4.7	92.5
溴乙烷	0.125	0.0931	0.109	0.0952	0.0898	0.101	0.0977	0.0976	$6.8 \times 10^{-3}$	6.9	78.1
	0.500	0.498	0.463	0.449	0.427	0.441	0.434	0.452	0.026	5.7	90.4
	2.00	1.98	1.86	2.09	1.83	2.01	1.86	1.94	0.10	5.4	97.0
氯丙烯	0.125	0.0876	0.0938	0.104	0.109	0.111	0.0947	0.100	$9.4 \times 10^{-3}$	9.4	80.0

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
	0.500	0.474	0.467	0.431	0.403	0.458	0.466	0.450	0.027	6.1	90.0
	2.00	1.74	1.79	1.93	1.87	1.88	2.07	1.88	0.12	6.1	94.0
二氯甲烷	0.125	0.0992	0.0928	0.0947	0.105	0.101	0.0926	0.0976	$5.0 \times 10^{-3}$	5.1	78.1
	0.500	0.409	0.398	0.474	0.437	0.452	0.444	0.436	0.028	6.4	87.2
	2.00	1.89	1.93	1.75	1.91	1.82	1.95	1.88	0.076	4.0	94.0
氯丁二烯	0.0125	$9.79 \times 10^{-3}$	0.0105	$9.09 \times 10^{-3}$	$9.72 \times 10^{-3}$	$9.38 \times 10^{-3}$	0.0101	$9.76 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	5.1	78.1
	0.0500	0.0476	0.0459	0.045	0.0406	0.0376	0.0431	0.0433	$3.7 \times 10^{-3}$	8.5	86.6
	0.200	0.181	0.179	0.186	0.178	0.194	0.188	0.184	$6.2 \times 10^{-3}$	3.3	92.0
三氯甲烷	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.16 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$1.08 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$1.10 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-5}$	4.4	88.0
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.23 \times 10^{-3}$	$4.57 \times 10^{-3}$	$4.95 \times 10^{-3}$	$4.13 \times 10^{-3}$	$5.08 \times 10^{-3}$	$4.87 \times 10^{-3}$	$4.64 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-4}$	8.5	92.8
	0.0200	0.0188	0.0192	0.0184	0.0178	0.0187	0.0187	0.0186	$4.7 \times 10^{-4}$	2.5	93.0
四氯化碳	$1.25 \times 10^{-4}$	$9.69 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$9.22 \times 10^{-5}$	$9.43 \times 10^{-5}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$1.14 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$8.3 \times 10^{-6}$	8.2	80.8
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.73 \times 10^{-4}$	$4.32 \times 10^{-4}$	$4.47 \times 10^{-4}$	$4.53 \times 10^{-4}$	$4.22 \times 10^{-4}$	$4.48 \times 10^{-4}$	$4.46 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.0	89.2
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.03 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^{-3}$	$2.02 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-5}$	4.0	101
1,2-二氯乙烷	0.125	0.105	0.101	0.0916	0.0961	0.103	0.0959	0.0988	$5.1 \times 10^{-3}$	5.1	79.0
	0.500	0.499	0.398	0.456	0.416	0.419	0.453	0.440	0.037	8.3	88.0
	2.00	1.86	1.91	1.82	1.97	1.79	1.78	1.86	0.074	4.0	93.0
三氯乙烯	$1.25 \times 10^{-3}$	$9.73 \times 10^{-4}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$9.27 \times 10^{-4}$	$9.32 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$1.03 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-5}$	8.2	80.8
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.94 \times 10^{-3}$	$4.52 \times 10^{-3}$	$4.23 \times 10^{-3}$	$3.94 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-3}$	$4.45 \times 10^{-3}$	$4.38 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-4}$	7.9	87.6
	0.0200	0.0189	0.0177	0.0189	0.0179	0.0186	0.0178	0.0183	$5.6 \times 10^{-4}$	3.1	91.5
1,2-二氯丙烷	0.125	0.0931	0.0908	0.0947	0.0912	0.107	0.104	0.0968	$6.9 \times 10^{-3}$	7.2	77.4
	0.500	0.497	0.424	0.423	0.415	0.451	0.458	0.445	0.031	6.9	89.0
	2.00	2.07	1.93	2.12	2.09	2.06	1.98	2.04	0.072	3.5	102
环氧氯丙烷	0.625	0.462	0.448	0.496	0.449	0.424	0.501	0.463	0.030	6.5	74.1
	2.50	2.22	2.11	1.93	2.03	2.18	1.99	2.08	0.11	5.4	83.2
	10.0	9.71	9.89	8.99	9.09	9.13	9.28	9.35	0.37	3.9	93.5
四氯乙烯	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$9.61 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$7.3 \times 10^{-6}$	6.8	85.6
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.67 \times 10^{-4}$	$4.74 \times 10^{-4}$	$4.18 \times 10^{-4}$	$4.25 \times 10^{-4}$	$4.89 \times 10^{-4}$	$5.04 \times 10^{-4}$	$4.63 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-5}$	7.5	92.6
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.02 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^{-3}$	$2.09 \times 10^{-3}$	$2.13 \times 10^{-3}$	$2.11 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^{-3}$	$2.10 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-5}$	2.3	105

附表 1.5-5 方法精密度和准确度测试数据表

验证单位：抚顺市环境监测中心站

测试日期：2017-09-11

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
氯甲烷	0.625	0.431	0.462	0.452	0.511	0.490	0.529	0.479	0.037	7.8	76.6
	2.50	2.07	2.20	2.02	1.87	1.91	2.10	2.03	0.12	6.1	81.2
	10.0	9.85	9.51	9.68	9.31	9.71	9.61	9.61	0.19	1.9	96.1
氯乙烯	0.625	0.462	0.512	0.455	0.475	0.448	0.408	0.460	0.034	7.4	73.6
	2.50	2.24	2.10	2.13	1.98	2.34	2.06	2.14	0.13	6.0	85.6
	10.0	9.67	9.52	9.31	9.38	9.74	9.68	9.55	0.18	1.8	95.5
溴甲烷	0.125	0.0905	0.0975	0.0913	0.0931	0.102	0.0979	0.0954	$4.5 \times 10^{-3}$	4.7	76.3
	0.500	0.466	0.496	0.438	0.523	0.485	0.516	0.487	0.032	6.5	97.4
	2.00	1.96	1.88	2.02	1.95	1.83	1.89	1.92	0.068	3.5	96.0
溴乙烷	0.125	0.102	0.0913	0.105	0.0980	0.0897	0.0953	0.0969	$6.0 \times 10^{-3}$	6.2	77.5
	0.500	0.429	0.399	0.478	0.449	0.376	0.464	0.432	0.039	9.1	86.4
	2.00	2.07	1.94	2.11	1.99	2.15	2.03	2.05	0.078	3.8	102
氯丙烯	0.125	0.103	0.102	0.111	0.114	0.0959	0.103	0.105	$6.6 \times 10^{-3}$	6.3	84
	0.500	0.416	0.493	0.467	0.435	0.484	0.396	0.448	0.039	8.7	89.6
	2.00	1.90	1.81	1.87	1.97	1.93	1.86	1.89	0.056	3.0	94.5
二氯甲烷	0.125	0.0982	0.0904	0.103	0.0882	0.0856	0.106	0.0952	$8.4 \times 10^{-3}$	8.8	76.2
	0.500	0.435	0.420	0.408	0.468	0.487	0.478	0.449	0.033	7.3	89.8
	2.00	1.95	2.13	1.90	2.06	1.98	2.04	2.01	0.083	4.1	100
氯丁二烯	0.0125	$9.57 \times 10^{-3}$	$9.12 \times 10^{-3}$	$8.95 \times 10^{-3}$	0.0107	0.0102	$8.67 \times 10^{-3}$	$9.54 \times 10^{-3}$	$7.8 \times 10^{-4}$	8.2	76.3
	0.0500	0.0508	0.0489	0.0486	0.0432	0.0401	0.0460	0.0463	$4.0 \times 10^{-3}$	8.7	92.6
	0.200	0.198	0.187	0.192	0.183	0.181	0.194	0.189	$6.6 \times 10^{-3}$	3.5	94.5
三氯甲烷	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$1.23 \times 10^{-3}$	$1.06 \times 10^{-3}$	$1.31 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-4}$	9.3	92.0
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.57 \times 10^{-3}$	$4.85 \times 10^{-3}$	$5.23 \times 10^{-3}$	$4.42 \times 10^{-3}$	$4.34 \times 10^{-3}$	$5.17 \times 10^{-3}$	$4.76 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-4}$	8.0	95.2
	0.0200	0.0194	0.0191	0.0178	0.0192	0.0179	0.0183	0.0186	$7.0 \times 10^{-4}$	3.8	93.0
四氯化碳	$1.25 \times 10^{-4}$	$9.76 \times 10^{-5}$	$9.37 \times 10^{-5}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-6}$	6.9	82.4
	$5.00 \times 10^{-4}$	$5.09 \times 10^{-4}$	$5.48 \times 10^{-4}$	$4.76 \times 10^{-4}$	$4.88 \times 10^{-4}$	$5.27 \times 10^{-4}$	$4.92 \times 10^{-4}$	$5.07 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-5}$	5.3	101
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.98 \times 10^{-3}$	$2.04 \times 10^{-3}$	$1.92 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-5}$	4.4	100
1,2-二氯乙烷	0.125	0.0811	0.0889	0.0996	0.106	0.0915	0.104	0.0952	$9.6 \times 10^{-3}$	10	76.2
	0.500	0.433	0.420	0.481	0.444	0.442	0.390	0.435	0.030	6.9	87.0
	2.00	1.94	1.76	1.98	2.06	1.83	1.81	1.90	0.12	6.1	95.0

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
三氯乙烯	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-3}$	$9.25 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$8.76 \times 10^{-4}$	$9.11 \times 10^{-4}$	$9.69 \times 10^{-4}$	$7.5 \times 10^{-5}$	7.8	77.5
	$5.00 \times 10^{-3}$	$5.24 \times 10^{-3}$	$4.88 \times 10^{-3}$	$4.57 \times 10^{-3}$	$4.22 \times 10^{-3}$	$4.38 \times 10^{-3}$	$4.76 \times 10^{-3}$	$4.68 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-4}$	7.9	93.6
	0.0200	0.0197	0.0184	0.0175	0.0186	0.0194	0.0189	0.0188	$7.8 \times 10^{-4}$	4.2	94.0
1,2-二氯丙烷	0.125	0.102	0.0992	0.103	0.108	0.111	0.113	0.106	$5.5 \times 10^{-3}$	5.2	84.8
	0.500	0.524	0.454	0.454	0.448	0.488	0.482	0.475	0.029	6.1	95.0
	2.00	1.97	2.05	2.19	1.91	2.03	2.15	2.05	0.11	5.2	102
环氧氯丙烷	0.625	0.510	0.486	0.537	0.484	0.470	0.555	0.507	0.033	6.6	81.1
	2.50	2.41	2.24	2.11	2.28	1.99	2.10	2.19	0.15	6.9	87.6
	10.0	9.77	9.45	10.6	9.65	9.81	9.84	9.85	0.39	4.0	98.5
四氯乙烯	$1.25 \times 10^{-4}$	$9.31 \times 10^{-5}$	$1.12 \times 10^{-4}$	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	$9.56 \times 10^{-5}$	$9.11 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-5}$	13	83.2
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.94 \times 10^{-4}$	$4.08 \times 10^{-4}$	$4.42 \times 10^{-4}$	$4.55 \times 10^{-4}$	$4.12 \times 10^{-4}$	$4.33 \times 10^{-4}$	$4.41 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$	7.2	88.2
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.15 \times 10^{-3}$	$2.03 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-3}$	$2.29 \times 10^{-3}$	$2.11 \times 10^{-3}$	$2.17 \times 10^{-3}$	$2.14 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-5}$	4.0	107

附表 1.5-6 方法精密度和准确度测试数据表

验证单位：厦门市环境监测中心站

测试日期：2017-09-13

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
氯甲烷	0.625	0.457	0.472	0.537	0.462	0.510	0.529	0.494	0.035	7.1	79.0
	2.50	2.17	2.06	1.98	1.96	2.08	2.10	2.06	0.078	3.8	82.4
	10.0	8.40	8.91	9.47	8.77	8.93	9.61	9.02	0.45	5.0	90.2
氯乙烷	0.625	0.473	0.468	0.529	0.502	0.507	0.408	0.484	0.042	8.8	77.4
	2.50	2.04	1.97	2.11	1.89	2.03	2.06	2.02	0.077	3.8	80.8
	10.0	8.04	8.95	9.19	9.28	9.78	9.68	9.15	0.63	6.9	91.5
溴甲烷	0.125	0.108	0.0892	0.109	0.0854	0.102	0.0979	0.0986	$9.7 \times 10^{-3}$	9.8	78.9
	0.500	0.419	0.471	0.427	0.392	0.504	0.456	0.445	0.040	9.0	89.0
	2.00	1.79	1.96	2.03	1.89	1.97	1.89	1.92	0.084	4.4	96.0
溴乙烷	0.125	0.108	0.104	0.101	0.0898	0.0952	0.0953	0.0989	$6.7 \times 10^{-3}$	6.7	79.1
	0.500	0.421	0.468	0.472	0.527	0.449	0.464	0.467	0.035	7.5	93.4
	2.00	1.76	1.82	2.11	1.83	2.09	2.03	1.94	0.15	7.9	97.0
氯丙烯	0.125	0.103	0.0933	0.0907	0.0889	0.0904	0.0873	0.0923	$5.6 \times 10^{-3}$	6.1	73.8

分析组分	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定值( $\mu\text{mol/mol}$ )						平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准偏差 Si ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差(%)	回收率(%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
	0.500	0.402	0.462	0.461	0.403	0.431	0.396	0.426	0.030	7.1	85.2
	2.00	1.68	2.09	2.06	1.87	1.93	1.86	1.92	0.15	7.8	96.0
二氯甲烷	0.125	0.113	0.0922	0.0992	0.105	0.0947	0.106	0.107	$7.8 \times 10^{-3}$	7.3	85.6
	0.500	0.385	0.394	0.431	0.437	0.474	0.478	0.433	0.039	9.0	86.6
	2.00	1.81	1.97	1.98	1.91	1.75	2.04	1.91	0.11	5.9	95.5
氯丁二烯	0.0125	0.0114	0.0103	$9.57 \times 10^{-3}$	$9.72 \times 10^{-3}$	$9.09 \times 10^{-3}$	$8.67 \times 10^{-3}$	$9.79 \times 10^{-3}$	$9.6 \times 10^{-4}$	9.9	78.3
	0.0500	0.0367	0.0458	0.0474	0.0406	0.04503	0.0460	0.0436	$4.1 \times 10^{-3}$	9.4	87.2
	0.200	0.175	0.175	0.190	0.178	0.186	0.194	0.183	$8.2 \times 10^{-3}$	4.5	91.5
三氯甲烷	$1.25 \times 10^{-3}$	$9.17 \times 10^{-4}$	$9.57 \times 10^{-4}$	$9.49 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$	$7.8 \times 10^{-5}$	7.8	80.0
	$5.00 \times 10^{-3}$	$3.72 \times 10^{-3}$	$4.51 \times 10^{-3}$	$4.18 \times 10^{-3}$	$4.13 \times 10^{-3}$	$4.95 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-3}$	$4.28 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-4}$	9.7	85.6
	0.0200	0.0180	0.0199	0.0207	0.0178	0.0184	0.0183	0.0188	$1.2 \times 10^{-3}$	6.2	94.0
四氯化碳	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$9.76 \times 10^{-5}$	$9.43 \times 10^{-5}$	$9.22 \times 10^{-5}$	$1.09 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$8.1 \times 10^{-6}$	8.0	81.6
	$5.00 \times 10^{-4}$	$5.08 \times 10^{-4}$	$4.19 \times 10^{-4}$	$4.64 \times 10^{-4}$	$4.53 \times 10^{-4}$	$4.47 \times 10^{-4}$	$4.92 \times 10^{-4}$	$4.64 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$	6.9	92.8
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.79 \times 10^{-3}$	$1.90 \times 10^{-3}$	$1.93 \times 10^{-3}$	$1.99 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-3}$	$1.96 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-4}$	5.6	98.0
1,2-二氯乙烷	0.125	0.106	0.109	0.0958	0.0961	0.0916	0.104	0.100	$6.9 \times 10^{-3}$	6.9	80.0
	0.500	0.406	0.394	0.475	0.416	0.456	0.390	0.423	0.035	8.2	84.6
	2.00	1.78	2.07	1.96	2.18	1.82	1.81	1.94	0.16	8.4	97.0
三氯乙烯	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$9.60 \times 10^{-4}$	$1.08 \times 10^{-3}$	$9.32 \times 10^{-4}$	$9.27 \times 10^{-4}$	$9.11 \times 10^{-4}$	$9.90 \times 10^{-4}$	$9.2 \times 10^{-5}$	9.3	79.2
	$5.00 \times 10^{-3}$	$3.88 \times 10^{-3}$	$4.57 \times 10^{-3}$	$4.51 \times 10^{-3}$	$4.94 \times 10^{-3}$	$4.23 \times 10^{-3}$	$4.76 \times 10^{-3}$	$4.48 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-4}$	8.5	89.6
	0.0200	0.0185	0.0192	0.0175	0.0219	0.0189	0.0189	0.0192	$1.5 \times 10^{-3}$	7.7	96.0
1,2-二氯丙烷	0.125	0.103	0.0908	0.0993	0.0912	0.0947	0.113	0.0987	$8.5 \times 10^{-3}$	8.6	79.0
	0.500	0.382	0.426	0.451	0.415	0.423	0.482	0.430	0.034	7.9	86.0
	2.00	1.76	1.98	2.01	1.79	2.12	2.15	1.97	0.16	8.3	98.5
环氧氯丙烷	0.625	0.464	0.445	0.517	0.449	0.496	0.555	0.488	0.043	8.9	78.1
	2.50	2.41	2.09	2.09	2.03	1.93	2.10	2.11	0.16	7.6	84.4
	10.0	9.81	8.85	9.47	9.09	8.99	9.84	9.34	0.43	4.6	93.4
四氯乙烯	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.11 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$9.61 \times 10^{-5}$	$1.13 \times 10^{-4}$	$9.11 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$8.4 \times 10^{-6}$	8.3	81.6
	$5.00 \times 10^{-4}$	$3.95 \times 10^{-4}$	$3.77 \times 10^{-4}$	$4.54 \times 10^{-4}$	$4.25 \times 10^{-4}$	$4.18 \times 10^{-4}$	$4.33 \times 10^{-4}$	$4.17 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-5}$	6.6	83.4
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-3}$	$1.81 \times 10^{-3}$	$1.98 \times 10^{-3}$	$1.93 \times 10^{-3}$	$2.09 \times 10^{-3}$	$2.17 \times 10^{-3}$	$1.98 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-4}$	6.8	99.0

## A.2 方法验证数据汇总

### A.2.1 方法检出限、测定下限汇总

6家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下附表2-1。

附表2-1 方法检出限、测定下限汇总表

化合物名称	实验室号	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	化合物名称	实验室号	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
氯甲烷	1	0.4	1.6	三氯甲烷	1	0.003	0.012
	2	0.4	1.6		2	0.002	0.008
	3	0.3	1.2		3	0.002	0.008
	4	0.3	1.2		4	0.002	0.008
	5	0.3	1.2		5	0.002	0.008
	6	0.3	1.2		6	0.002	0.008
氯乙烯	1	0.2	0.8	四氯化碳	1	0.0003	0.0012
	2	0.3	1.2		2	0.0003	0.0012
	3	0.3	1.2		3	0.0002	0.0008
	4	0.3	1.2		4	0.0002	0.0008
	5	0.3	1.2		5	0.0003	0.0012
	6	0.2	0.8		6	0.0002	0.0008
溴甲烷	1	0.2	0.8	1,2-二氯乙烷	1	0.1	0.4
	2	0.1	0.4		2	0.1	0.4
	3	0.1	0.4		3	0.1	0.4
	4	0.2	0.8		4	0.2	0.8
	5	0.1	0.4		5	0.1	0.4
	6	0.09	0.36		6	0.1	0.4
溴乙烷	1	0.2	0.8	三氯乙烯	1	0.002	0.008
	2	0.2	0.8		2	0.002	0.008
	3	0.1	0.4		3	0.002	0.008
	4	0.2	0.8		4	0.003	0.012
	5	0.2	0.8		5	0.003	0.012
	6	0.2	0.8		6	0.002	0.008
氯丙烯	1	0.09	0.36	1,2-二氯丙烷	1	0.2	0.8
	2	0.07	0.28		2	0.2	0.8
	3	0.08	0.32		3	0.2	0.8
	4	0.08	0.32		4	0.2	0.8
	5	0.08	0.32		5	0.2	0.8
	6	0.09	0.36		6	0.2	0.8
二氯甲烷	1	0.09	0.36	环氧氯丙烷	1	0.6	2.4
	2	0.3	1.2		2	0.6	2.4
	3	0.2	0.8		3	0.6	2.4
	4	0.2	0.8		4	0.6	2.4
	5	0.2	0.8		5	0.6	2.4
	6	0.2	0.8		6	0.4	1.6

化合物名称	实验室号	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	化合物名称	实验室号	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
氯丁二烯	1	0.01	0.04	四氯乙烯	1	0.0004	0.0016
	2	0.01	0.04		2	0.0003	0.0012
	3	0.01	0.04		3	0.0003	0.0012
	4	0.02	0.08		4	0.0003	0.0012
	5	0.02	0.08		5	0.0004	0.0016
	6	0.009	0.036		6	0.0003	0.0012

结论：通过对6家实验室对《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，方法检出限选用6家实验室中测定的最大值，检出限为0.0003 mg/m<sup>3</sup>~0.6 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.0012 mg/m<sup>3</sup>~2.4 mg/m<sup>3</sup>。



## A. 2.2 方法精密度和准确度数据汇总

对6家实验室方法验证结果中精密度和准确度的统计，其结果如下附表2-2。

附表 2-2 精密度和准确度测试数据汇总表

化合物名称	空白加标量 (μmol/mol)	测定平均值 (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 r (μmol/mol)	再现性限 R (μmol/mol)	重复性限 r (mg/m <sup>3</sup> )	再现性限 R (mg/m <sup>3</sup> )	$\bar{P}$ (%)	$S_p^-$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ (%)
氯甲烷	0.625	0.509	5.3~8.4	4.4	0.11	0.12	0.24	0.26	81.4	3.7	81.4±7.4
	2.50	2.02	2.4~6.4	2.1	0.29	0.29	0.64	0.65	81.0	1.7	81.0±3.4
	10.0	9.21	1.9~5.0	2.6	0.87	1.0	2.0	2.4	92.2	2.5	92.2±5.0
氯乙烯	0.625	0.490	6.0~8.8	4.4	0.099	0.11	0.28	0.30	78.5	3.4	78.5±6.8
	2.50	2.06	3.8~6.4	2.7	0.32	0.33	0.89	0.92	82.3	2.2	82.3±4.4
	10.0	9.28	1.8~6.9	2.3	0.91	1.0	2.5	2.9	92.8	2.2	92.8±4.4
溴甲烷	0.125	0.0956	4.7~9.8	2.2	0.020	0.019	0.083	0.079	76.5	1.7	76.5±3.4
	0.500	0.440	6.5~9.1	7.0	0.097	0.12	0.41	0.52	88.0	6.1	88.0±12.2
	2.00	1.93	3.5~5.0	3.0	0.23	0.26	0.96	1.1	96.4	2.9	96.4±5.8
溴乙烷	0.125	0.0978	5.6~8.2	2.2	0.019	0.018	0.092	0.088	78.2	1.6	78.2±3.2
	0.500	0.464	2.7~9.1	5.3	0.081	0.10	0.40	0.50	92.8	5.0	92.8±10.0
	2.00	1.93	2.5~7.9	3.3	0.29	0.32	1.4	1.6	96.6	3.1	96.6±6.2
氯丙烯	0.125	0.0998	6.1~9.4	4.4	0.021	0.023	0.073	0.079	79.9	3.6	79.9±7.2
	0.500	0.451	5.6~10	3.5	0.093	0.096	0.32	0.33	90.2	3.2	90.2±6.4
	2.00	1.89	3.0~7.8	1.8	0.30	0.29	1.0	0.98	94.5	1.7	94.5±3.4
二氯甲烷	0.125	0.0985	5.1~8.8	2.6	0.019	0.019	0.073	0.072	79.5	3.4	79.5±6.8
	0.500	0.446	6.4~9.4	2.9	0.098	0.096	0.37	0.36	89.1	2.6	89.1±5.2
	2.00	1.95	3.3~5.9	4.0	0.25	0.31	0.94	1.2	97.3	3.8	97.3±7.6
氯丁二烯	0.0125	0.00983	5.1~11	2.4	$2.3 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$9.1 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-3}$	78.8	2.0	78.8±4.0
	0.0500	0.0446	6.4~9.4	3.0	0.010	0.010	0.041	0.040	89.2	2.7	89.2±5.4
	0.200	0.186	3.3~4.9	2.1	0.023	0.023	0.090	0.092	93.2	2.0	93.2±4.0
三氯甲烷	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-3}$	4.4~9.3	6.1	$2.0 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	83.8	5.2	83.8±10.4
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.48 \times 10^{-3}$	5.1~9.7	5.0	$9.7 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-3}$	89.7	4.4	89.7±8.8
	0.0200	0.0191	2.5~6.2	3.9	$2.4 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	0.013	0.016	95.3	3.7	95.3±7.4
四氯化碳	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	4.9~8.2	1.9	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	81.8	1.5	81.8±3.0

化合物名称	空白加标量 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定平均值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	实验室内相对标准偏差(%)	实验室间相对标准偏差(%)	重复性限 r ( $\mu\text{mol/mol}$ )	再现性限 R ( $\mu\text{mol/mol}$ )	重复性限 r ( $\text{mg/m}^3$ )	再现性限 R ( $\text{mg/m}^3$ )	$\bar{P}$ (%)	$S_p^-$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ (%)
1,2-二氯乙烷	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.65 \times 10^{-4}$	4.0~6.9	4.9	$7.1 \times 10^{-5}$	$9.1 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-4}$	92.9	4.4	$92.9 \pm 8.8$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$	3.4~5.6	3.9	$2.5 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	97.4	3.8	$97.4 \pm 7.6$
	0.125	0.100	4.6~10	3.3	0.019	0.020	0.085	0.088	80.1	2.6	$80.1 \pm 5.2$
	0.500	0.441	6.9~12	3.0	0.11	0.11	0.50	0.48	88.2	2.6	$88.2 \pm 5.2$
三氯乙烯	2.00	1.92	4.0~8.4	2.9	0.33	0.34	1.5	1.5	96.1	2.7	$96.1 \pm 5.4$
	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-3}$	5.3~9.3	7.3	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	81.3	5.8	$81.3 \pm 11.6$
	$5.00 \times 10^{-3}$	$4.67 \times 10^{-3}$	3.7~8.5	5.1	$9.3 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-3}$	93.5	4.7	$93.5 \pm 9.4$
1,2-二氯丙烷	0.0200	0.0193	3.1~7.7	5.2	$2.6 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$	0.015	0.021	96.8	5.1	$96.8 \pm 10.2$
	0.125	0.0995	5.2~8.6	3.6	0.019	0.020	0.095	0.10	79.6	2.9	$79.6 \pm 5.8$
	0.500	0.455	6.1~8.3	3.8	0.090	0.096	0.45	0.48	91.0	3.5	$91.0 \pm 7.0$
环氧氯丙烷	2.00	1.95	3.5~8.3	4.4	0.29	0.36	1.5	1.8	97.6	4.2	$97.6 \pm 8.4$
	0.625	0.486	5.4~9.3	3.4	0.10	0.10	0.41	0.42	77.8	2.6	$77.8 \pm 5.2$
	2.50	2.13	5.1~7.6	2.4	0.36	0.36	1.5	1.5	85.3	2.0	$85.3 \pm 4.0$
四氯乙烯	10.0	9.54	3.5~5.4	2.1	1.2	1.2	5.0	5.1	95.4	2.0	$95.4 \pm 4.0$
	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^{-4}$	6.5~13	3.0	$2.5 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$	84.3	2.6	$84.3 \pm 5.2$
	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.44 \times 10^{-4}$	6.6~8.1	7.7	$9.0 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$6.7 \times 10^{-4}$	$9.4 \times 10^{-4}$	88.9	7.0	$88.9 \pm 14.0$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-3}$	2.3~6.8	5.6	$2.4 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$	100	5.6	$100 \pm 11.2$

结论：6家实验室分别对低、中和高3种浓度的加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为4.4%~12.7%，2.4%~12.4%和1.8%~8.4%；实验室间相对标准偏差分别为1.9%~7.3%，2.1%~7.7%和1.8%~5.6%；重复性限分别为： $1.3 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 0.41 \text{ mg/m}^3$ ， $4.8 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$ 和 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \sim 5.0 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限分别为： $1.2 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 0.42 \text{ mg/m}^3$ ， $6.2 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$ 和 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \sim 5.1 \text{ mg/m}^3$ ；实验室间加标回收率均值分别为76.5%~84.3%，81.0%~93.5%和92.2%~100%，实验室间加标回收率相对偏差分别为1.5%~5.8%，1.7%~7.0%和1.7%~5.6%，加标回收率最终值分别为：73.6%~92.8%，78.0%~101%和89.4%~107%。

### A.3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，方法检出限为  $0.0003 \text{ mg/m}^3 \sim 0.6 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为  $0.0012 \text{ mg/m}^3 \sim 2.4 \text{ mg/m}^3$ ，方法检出限满足各类标准对挥发性卤代烃的限值规定。

(2) 精密度：按照《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》对低、中和高 3 种浓度的加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 4.4%~12.7%，2.4%~12.4%和 1.8%~8.4%；实验室间相对标准偏差分别为 1.9%~7.3%，2.1%~7.7%和 1.8%~5.6%；重复性限分别为： $1.3 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 0.41 \text{ mg/m}^3$ ， $4.8 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$  和  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \sim 5.0 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限分别为： $1.2 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 0.42 \text{ mg/m}^3$ ， $6.2 \times 10^{-4} \text{ mg/m}^3 \sim 1.5 \text{ mg/m}^3$  和  $2.2 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3 \sim 5.1 \text{ mg/m}^3$ 。

(3) 准确度：按照《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》对低、中和高 3 种浓度的加标样品进行了测定，实验室间加标回收率均值分别为 76.5%~84.3%，81.0%~93.5%和 92.2%~100%，实验室间加标回收率相对偏差分别为 1.5%~5.8%，1.7%~7.0%和 1.7%~5.6%，加标回收率最终值分别为：73.6%~92.8%，78.0%~101%和 89.4%~107%。