

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 644-2013

环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法

Ambient air - Determination of volatile organic compounds -
Sorbent adsorption and thermal desorption / gas chromatography mass
spectrometry method

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-2-17 发布

2013-7-1 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	5
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证与质量控制.....	7
11 注意事项.....	7
附录 A （规范性附录） 目标物的检出限和测定下限	8
附录 B （资料性附录） 目标物的测定参考信息	9
附录 C （资料性附录） 精密度和准确度	10

前 言

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

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

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：大连市环境监测中心、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、鞍山市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、哈尔滨市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站和长春市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2013 年 2 月 17 日批准。

本标准自 2013 年 7 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 挥发性有机物的测定

吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法

警告：实验中所使用的标准溶液为易挥发的有毒化学品，其溶液配制过程应在通风橱内进行操作，操作人员应佩戴防护器具。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中挥发性有机物（VOCs）的吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气中 35 种挥发性有机物的测定。若通过验证本标准也可适用于其他非极性或弱极性挥发性有机物的测定。

当采样体积为 2L 时，本标准的方法检出限为 $0.3\sim 1.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $1.2\sim 4.0\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

3 方法原理

采用固体吸附剂富集环境空气中挥发性有机物，将吸附管置于热脱附仪中，经气相色谱分离后，用质谱进行检测。通过与待测目标物标准质谱图相比较和保留时间进行定性，外标法或内标法定量。

4 试剂和材料

4.1 甲醇（ CH_3OH ）：农药残留分析纯级。

4.2 标准贮备溶液： $\rho=2000\ \text{mg}/\text{L}$ ，市售有证标准溶液。

4.3 4-溴氟苯（BFB）溶液： $\rho=25\ \text{mg}/\text{L}$ ，市售有证标准溶液，或用高浓度标准溶液配制。

4.4 吸附剂：Carbopack C（比表面积 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ ），40/60 目；CarbopackB（比表面积 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ ），40/60 目；Carboxen 1000（比表面积 $800\ \text{m}^2/\text{g}$ ），45/60 目或其他等效吸附剂。

4.5 吸附管：不锈钢或玻璃材质，内径 6mm，内填装 Carbopack C、CarbopackB、Carboxen 1000，长度分别为 13、25、13mm。或使用其他具有相同功能的产品。

4.6 聚焦管：不锈钢或玻璃材质，内径不大于 0.9mm，内填装吸附剂种类及长度与吸附管相同。或使用其他具有相同功能的产品。

4.7 吸附管的老化和保存：

新购的吸附管或采集高浓度样品后的吸附管需进行老化。

老化温度 $350\ ^\circ\text{C}$ ，老化流量 $40\ \text{ml}/\text{min}$ ，老化时间 $10\sim 15\ \text{min}$ 。

吸附管老化后，立即密封两端或放入专用的套管内，外面包裹一层铝箔纸。包裹好的吸附管置于装有活性炭或活性炭硅胶混合物的干燥器内，并将干燥器放在无有机试剂的冰箱中， 4°C 保存，可保存 7d。

注 1：聚焦管老化和保存方法同吸附管。

4.8 载气：氦气，纯度 99.999%。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具毛细管柱分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。

注 2：气相色谱仪配备柱箱冷却装置，可改善极易挥发目标物的出峰峰型，提高灵敏度。

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

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

5.4 热脱附装置

热脱附装置应具有二级脱附功能，聚焦管部分应能迅速加热（至少 40℃/sec）。热脱附装置与气相色谱相连部分和仪器内气体管路均应使用硅烷化不锈钢管，并至少能在 50~150℃之间均匀加热。

注 3：采用具有冷聚焦功能的热脱附装置，能够减小极易挥发目标物的损失，提高灵敏度。

5.5 老化装置

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

5.6 采样器

双通道无油采样泵，双通道能独立调节流量并能在 10~500 ml/min 内精确保持流量，流量误差应在±5%内。

5.7 校准流量计：能在 10~500 ml/min 内精确测定流量，流量精度 2%。宜采用电子质量流量计。

5.8 微量注射器：5.0、25.0、50.0、100、250 和 500 μl。

5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 采样流量和采样体积

采样流量：10~200 ml/min；采样体积：2 L。当相对湿度大于 90%时，应减小采样体积，但最少不应小于 300 ml。

6.2 样品的采集和保存

6.2.1 气密性检查：把一根吸附管（与采样所用吸附管同规格，此吸附管只用于气密性检查和预设流量用）连接到采样泵（5.6），打开采样泵，堵住吸附管进气端，若流量计流量归零，则采样装置气路连接气密性良好，否则应检查气路气密性。

6.2.2 预设采样流量：调节流量到设定值。

6.2.3 取下 6.2.1 中的吸附管，将一根新吸附管连接到采样泵上，按吸附管上标明的气流方向进行采样。环境空气样品的采集参照 HJ/T 194 的相关规定执行。在采集样品过程中要注意随时检查调整采样流量，保持流量恒定。采样结束后，记录采样点位、时间、环境温度、大气压、流量和吸附管编号等信息。

6.2.4 样品采集完成后，应迅速取下吸附管，密封吸附管两端或放入专用的套管内，外面包裹一层铝箔纸，运输到实验室进行分析。不能立即分析的样品按步骤 4.7 存放，7d 内分析。

6.2.5 候补吸附管的采集：在吸附管后串联一根老化好的吸附管。每批样品应至少采集一根候补吸附管，用于监视采样是否穿透。

6.2.6 现场空白样品的采集：将吸附管运输到采样现场，打开密封帽或从专用套管中取出，立即密封吸附管两端或放入专用的套管内，外面包裹一层铝箔纸。同已采集样品的吸附管一同存放并带回实验室分析。每次采集样品，都应至少带一个现场空白样品。

注 4：温度和风速会对样品采集产生影响。采样时，环境温度应小于 40℃；风速大于 5.6 m/s 时，采样时吸附管应与风向垂直放置，并在上风向放置掩体。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 热脱附仪参考条件

传输线温度：130℃；吸附管初始温度：35℃；聚焦管初始温度：35℃；吸附管脱附温度：325℃；吸附管脱附时间：3 min；聚焦管脱附温度：325℃；聚焦管脱附时间：5 min；一级脱附流量：40 ml/min；聚焦管老化温度：350℃；干吹流量：40 ml/min；干吹时间：2 min。

7.1.2 气相色谱仪参考条件

进样口温度：200℃；载气：氦气；分流比：5：1；柱流量（恒流模式）：1.2 ml/min；升温程序：初始温度 30℃，保持 3.2 min，以 11℃/min 升温到 200℃保持 3 min。

注 5：为消除水分的干扰和检测器的过载，可根据情况设定分流比。某些热脱附仪具有样品分流功能，可按厂商建议或具体情况进行设定。

7.1.3 质谱参考条件

扫描方式：全扫描；扫描范围：35~270 amu；离子化能量：70 eV；接口温度：280℃。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

注 6：为提高灵敏度，也可选用选择离子扫描方式进行分析，其特征离子选择参照附录 B。

7.2 仪器性能检查

用微量注射器移取 1.0 µl BFB 溶液（4.3），直接注入气相色谱仪进行分析，用四级杆质谱得到的 BFB 关键离子丰度应符合表 1 中规定的标准，否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源。

表 1 BFB 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%~40%	174	大于质量 95 的 50%
75	质量 95 的 30%~80%	175	质量 174 的 5%~9%
95	基峰，100%相对丰度	176	质量 174 的 93%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%	—	—

7.3 校准

7.3.1 校准曲线的绘制

用微量注射器分别移取 25.0、50.0、125、250 和 500 µl 的标准贮备溶液（4.2）至 10 ml 容量瓶中，用甲醇（4.1）定容，配制目标物浓度分别为 5.00、10.0、25.0、50.0 和 100 mg/L

的标准系列。用微量注射器移取 1.0μl 标准系列溶液注入热脱附仪中，按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行测定，绘制校准曲线。

注 7：如所用热脱附仪没有“液体进样制备标准系列”的功能可用如下方式制备：把老化好的吸附管连接于气相色谱仪填充柱进样口上，设定进样口温度为 50℃，用微量注射器移取 1.0μl 标准系列溶液注射到气相色谱仪进样口，用 100 ml/min 的流量通载气 5min，迅速取下吸附管，制备成目标物含量分别为 5.00、10.0、25.0、50.0 和 100 ng 的标准系列管。

注 8：也可直接购买商品化的标准样品管制备校准曲线。

7.3.1.1 用最小二乘法绘制校准曲线

以目标物质量（ng）为横坐标，对应的响应值为纵坐标，绘制校准曲线。校准曲线的相关系数应大于等于 0.99。

7.3.1.2 用平均相对响应因子绘制校准曲线

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

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

式中：

RRF_i——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

A_i——标准系列中第 i 点目标物定量离子的响应值；

m_i——标准系列中第 i 点目标物的质量，ng；

A_{IS}——内标物定量离子的响应值；

m_{IS}——内标物的质量，ng。

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

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

式中：

$\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子；

RRF_i——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

n——标准系列点数。

RRF 的标准偏差（SD），按照公式（3）进行计算：

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

RRF 的相对标准偏差（RSD），按照公式（4）进行计算。

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

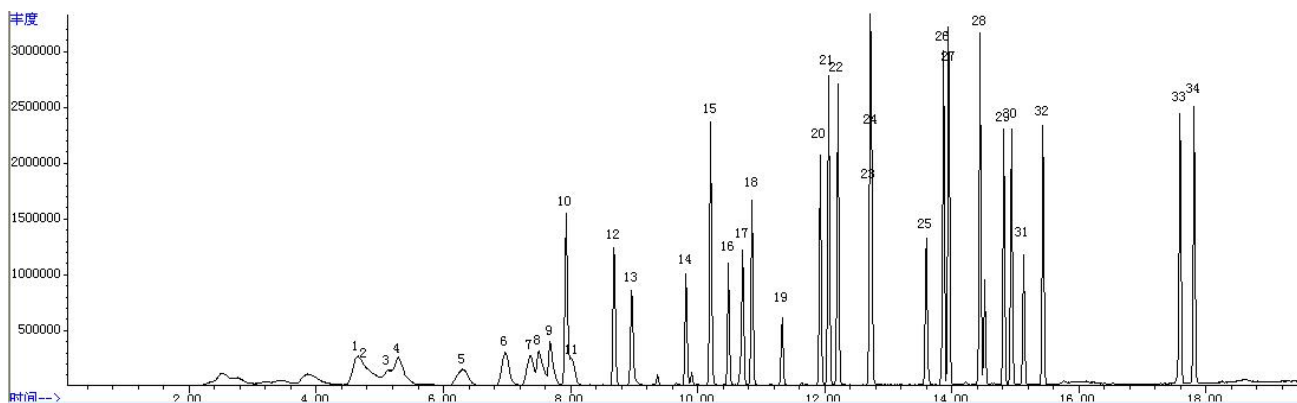
标准系列目标物相对响应因子 (*RRF*) 的相对标准偏差 (*RSD*) 应小于等于 20 %。

注 9: 当用内标法定量时, 应在标准系列管及样品管中添加内标, 推荐内标物为氟苯、氯苯-d5 和 1,4-二氯苯-d4, 内标浓度为 25 mg/L, 添加量为 1.0 μ l。

注 10: 若标准系列中某个目标物相对响应因子 (*RRF*) 的相对标准偏差 (*RSD*) 大于 20 %, 则此目标物需用最小二乘法校准曲线进行校准。

7.3.2 标准色谱图

目标物参考色谱图见图 1。



1—1,1-二氯乙烯; 2—1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷; 3—氯丙烯; 4—二氯甲烷; 5—1,1-二氯乙烷; 6—反式-1,2-二氯乙烯; 7—三氯甲烷; 8—1,2-二氯乙烷; 9—1,1,1-三氯乙烷; 10—四氯甲烷; 11—苯; 12—三氯乙烯; 13—1,2-二氯丙烷; 14—反式-1,3-二氯丙烯; 15—甲苯; 16—顺式-1,3-二氯丙烯; 17—1,1,2-三氯乙烷; 18—四氯乙烯; 19—1,2-二溴乙烷; 20—氯苯; 21—乙苯; 22—间,对-二甲苯; 23—邻-二甲苯; 24—苯乙烯; 25—1,1,2,2-四氯乙烷; 26—4-乙基甲苯; 27—1,3,5-三甲基; 28—1,2,4-三甲基苯; 29—1,3-二氯苯; 30—1,4-二氯苯; 31—苄基氯; 32—1,2-二氯苯; 33—1,2,4-三氯苯; 34—六氯丁二烯。

图 1 目标物的总离子流色谱图

7.4 测定

7.4.1 样品的测定

将采完样的吸附管迅速放入热脱附仪中, 按照仪器参考条件 (7.1) 进行热脱附, 载气流经吸附管的方向应与采样时气体进入吸附管的方向相反。样品中目标物随脱附气进入色谱柱进行测定。分析完成后, 取下吸附管按步骤 4.7 老化和保存, 若样品浓度较低, 吸附管可不必老化。

7.4.2 空白试验

按与样品测定相同步骤分析现场空白样品。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

以保留时间和质谱图比较进行定性。

8.2 定量分析

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

8.2.1 吸附管中目标物质量的计算

8.2.1.1 外标法

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

8.2.1.2 内标法

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

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

式中：

m ——试料中目标物的质量，ng；

A_x ——目标物定量离子的响应值；

A_{IS} ——与目标物相对应内标定量离子的响应值；

m_{IS} ——内标物的质量，ng；

$\overline{RRF}$ ——目标物的平均相对响应因子。

8.2.2 环境空气中待测目标物的质量浓度，按照公式（6）进行计算。

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

式中：

ρ ——环境空气中目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

m ——样品中目标物的质量，ng；

V_{nd} ——标准状态下（101.325 kPa，273.15K）的采样体积，L。

8.3 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留到小数点后 1 位；当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

当使用本标准中规定的毛细管柱时，峰序号为 22 的目标物测定结果为间二甲苯和对二甲苯两者之和。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对加标量相当于 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $35.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空白加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~24.9%，2.4%~21.1%，2.0%~18.7%；实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~11.5%，0.7%~10.0%，0.44%~6.38%；重复性限分别为 $0.4\sim 3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $2.2\sim 10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $3.3\sim 14.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.9\sim 3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $2.3\sim 10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $3.1\sim 15.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

9.2 准确度

6 家实验室分别对加标量相当于 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $12.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $35.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的环境空气加标样品进行了测定，加标回收率分别为：56.4%~122%，53.4%~126%，76.1%~132%。

精密度和准确度结果详见附录 C。

10 质量保证与质量控制

10.1 采集样品前，应抽取 20%的吸附管进行空白检验，当采样数量少于 10 个时，应至少抽取 2 根。空白管中相当于 2 L 采样量的目标物浓度应小于检出限，否则应重新老化。

10.2 每次分析样品前应用一根空白吸附管代替样品吸附管，用于测定系统空白，系统空白小于检出限后才能分析样品。

10.3 每 12h 应做一个校准曲线中间浓度校核点，中间浓度校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过 30%。

10.4 现场空白样品中单个目标物的检出量应小于样品中相应检出量的 10%或与空白吸附管检出量相当。

11 注意事项

11.1 吸附管中残留的 VOCs 对测定的干扰较大，严格执行老化和保存程序（4.7）能使此干扰降到最低。

11.2 新购吸附管都应标记唯一性代码和表示样品气流方向的箭头，并建立吸附管信息卡片，记录包括吸附管填装或购买日期、最高允许使用温度和使用次数等信息。

附录 A
(规范性附录)
目标物的检出限和测定下限

当采样体积为 2L 时, 35 种目标物的方法检出限和测定下限, 见附表 A.1。

附表 A.1 目标物检出限和测定下限

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	检出限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	0.3	1.2
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoromethane	0.5	2.0
3	氯丙烯	Allyl chloride	0.3	1.2
4	二氯甲烷	Methylene chloride	1.0	4.0
5	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	0.4	1.6
6	顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	0.5	2.0
7	三氯甲烷	Trichloromethane	0.4	1.6
8	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	0.4	1.6
9	四氯化碳	Carbon tetrachloride	0.6	2.4
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	0.8	3.2
11	苯	Benzene	0.4	1.6
12	三氯乙烯	Trichloroethylene	0.5	2.0
13	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	0.4	1.6
14	顺式-1,3-二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	0.5	2.0
15	甲苯	Toluene	0.4	1.6
16	反式-1,3-二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	0.5	2.0
17	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	0.4	1.6
18	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	0.4	1.6
19	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	0.4	1.6
20	氯苯	Chlorobenzene	0.3	1.2
21	乙苯	Ethylbenzene	0.3	1.2
22	间,对-二甲苯	m,p-Xylene	0.6	2.4
23	邻-二甲苯	o-Xylene	0.6	2.4
24	苯乙烯	Styrene	0.6	2.4
25	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.4	1.6
26	4-乙基甲苯	4-Ethyltoluene	0.8	3.2
27	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	0.7	2.8
28	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	0.8	3.2
29	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	0.6	2.4
30	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	0.7	2.8
31	苄基氯	Benzyl chloride	0.7	2.8
32	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	0.7	2.8
33	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	0.7	2.8
34	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	0.6	2.4

附录 B

(资料性附录)

目标物的测定参考信息

35 种目标物的出峰顺序、定量离子和辅助离子信息，见附表 B.1。

附表 B.1 目标物的测定参考信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS No.	定量离子	辅助离子
1	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	75-35-4	61	96,63
2	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoromethane	76-13-1	151	101,103
3	氯丙烯	Allyl chloride	107-05-1	41	39,76
4	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	49	84,86
5	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	63	65
6	顺式-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	61	96,98
7	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	83	85,47
8	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	97	99,61
9	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	117	119
10	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	62	64
11	苯	Benzene	71-43-2	78	77,50
12	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	130	132,95
13	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	63	41,62
14	顺式-1,3-二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	542-75-6	75	39,77
15	甲苯	Toluene	108-88-3	91	92
16	反式-1,3-二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	542-75-6	75	39,77
17	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	97	83,61
18	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	166	164,131
19	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	107	109
20	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	112	77,114
21	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	91	106
22	间,对-二甲苯	m,p-Xylene	108-38-3/1 06-42-3	91	106
23	邻-二甲苯	o-Xylene	95-47-6	91	106
24	苯乙烯	Styrene	100-42-5	104	78,103
25	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	630-20-6	83	85
26	4-乙基甲苯	4-Ethyltoluene	622-96-8	105	120
27	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	105	120
28	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	105	120
29	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	146	148,111
30	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	146	148,111
31	苄基氯	Benzyl chloride	100-44-7	91	126
32	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	146	148,111
33	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	180	182,184
34	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	225	227,223

附录 C

(资料性附录)

精密度和准确度

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

附表 C.1 精密度和准确度

序号	化合物名称	加标量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	总均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	1,1-二氯乙烯	5.0	6.1	2.9~10.1	2.7	1.2	1.3	121±9.8
		12.5	14.3	8.4~12.2	1.7	4.3	4.1	114±5.6
		35.0	34.9	4.1~6.6	1.1	5.5	5.0	99.6±1.8
2	二氯甲烷	5.0	6.1	4.4~15.2	3.0	1.7	1.9	122±14.4
		12.5	14.6	4.6~15.7	4.1	5.3	5.5	116±16.0
		35.0	35.8	4.2~7.0	1.1	6.3	5.9	102±2.4
3	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	5.0	6.0	5.2~10.3	2.1	1.3	1.4	120±10.6
		12.5	10.6	12.7~16.7	1.7	4.4	4.3	84.6±8.4
		35.0	36.5	2.2~4.3	0.8	3.6	3.4	104±2.0
4	氯丙烯	5.0	5.8	6.1~8.9	1.0	1.2	1.3	114±15.8
		12.5	9.4	9.2~21.1	10.0	10.8	10.0	75.2±8.6
		35.0	40.4	4.0~16.1	4.2	9.0	9.0	115±7.4
5	1,1-二氯乙烷	5.0	6.1	4.3~7.0	1.1	1.0	1.0	121±6.2
		12.5	14.1	4.8~8.9	1.6	2.7	2.7	112±5.8
		35.0	37.0	4.6~9.4	1.6	6.3	6.4	106±6.2
6	反式-1,2-二氯乙烯	5.0	6.0	5.5~8.4	1.0	1.2	1.2	120±6.4
		12.5	13.1	4.9~8.8	1.1	2.5	2.5	105±5.2
		35.0	36.8	5.4~7.6	0.8	6.2	5.7	105±1.6
7	三氯甲烷	5.0	5.8	3.5~8.6	0.7	3.3	3.1	116±9.6
		12.5	12.5	8.4~10.5	0.7	3.3	3.1	99.8±5.6
		35.0	36.2	4.5~6.0	0.5	5.5	5.1	103±2.4

8	1,2-二氯乙烷	5.0	5.9	3.6~8.2	1.6	0.9	1.0	118±8.2
		12.5	13.7	3.9~9.4	2.1	2.8	2.6	109±5.0
		35.0	36.2	4.3~5.9	0.6	5.3	4.9	103±2.4
9	1,1,1-三氯乙烷	5.0	5.8	4.1~8.2	1.7	1.0	1.1	117±9.4
		12.5	10.4	7.9~11.1	1.2	2.7	2.7	82.9±6.0
		35.0	37.8	3.9~5.0	0.5	4.9	4.7	108±2.8
10	四氯化碳	5.0	5.3	4.8~9.9	1.6	1.1	1.4	105±12.8
		12.5	12.8	13.9~28.8	4.6	6.9	6.6	102±10.4
		35.0	37.1	3.7~6.1	0.9	4.7	4.5	106±3.0
11	苯	5.0	5.6	6.1~15.8	4.0	1.7	1.7	112±10.4
		12.5	11.9	6.3~13.1	2.2	3.5	3.4	95.5±6.4
		35.0	36.5	4.7~6.6	0.7	5.6	5.2	104±2.0
12	三氯乙烯	5.0	5.7	5.4~15.7	3.0	1.5	1.7	114±14.2
		12.5	14.1	2.4~9.1	2.4	2.3	2.3	113±5.6
		35.0	33.6	5.1~7.5	0.8	5.8	5.7	96.1±4.2
13	1,2-二氯丙烷	5.0	5.9	6.4~11.9	2.3	1.6	1.5	118±7.0
		12.5	13.5	7.0~10.9	1.6	3.5	3.3	108±4.6
		35.0	35.7	5.7~6.9	0.5	6.4	6.0	102±2.6
14	反式-1,3-二氯丙烯	5.0	4.8	3.4~5.3	0.8	0.6	0.9	96.3±10.4
		12.5	13.8	3.7~7.3	1.3	2.2	2.3	111±5.2
		35.0	37.8	6.7~9.3	1.1	8.7	8.1	108±3.6
15	甲苯	5.0	5.5	10.5~18.5	3.2	2.2	2.3	110±13.6
		12.5	14.0	11.1~16.1	1.8	5.2	5.5	111±17.4
		35.0	38.1	8.5~14.0	2.0	11.0	10.3	109±4.6
16	顺式-1,3-二氯丙烯	5.0	4.9	1.1~4.0	1.1	0.4	0.9	97.0±12.4
		12.5	14.8	6.2~8.6	0.9	3.3	3.1	118±3.8
		35.0	41.5	5.7~7.1	0.7	7.4	6.8	119±2.0
17	1,1,2-三氯乙烷	5.0	5.5	8.5~19.9	11.5	3.2	3.3	115±9.8
		12.5	14.4	11.8~17.4	2.6	5.8	5.7	116±11.0
		35.0	37.4	4.2~6.6	1.0	5.2	4.8	107±1.2

18	四氯乙烯	5.0	5.4	4.9~16.8	4.8	1.8	2.1	109±15.0
		12.5	14.9	12.0~14.7	1.0	5.6	5.2	119±3.8
		35.0	38.0	5.0~6.5	0.7	6.2	5.7	108±1.0
19	1,2-二溴乙烷	5.0	5.7	3.8~5.8	1.1	0.8	1.3	113±15.4
		12.5	15.8	6.5~9.6	1.2	3.7	3.4	126±3.8
		35.0	40.3	6.2~7.4	0.4	7.8	7.2	115±2.0
20	氯苯	5.0	5.8	2.1~5.9	1.5	0.7	1.2	117±14.4
		12.5	13.8	5.4~9.0	1.6	2.7	2.8	110±7.0
		35.0	41.0	5.4~11.0	2.4	8.8	9.0	117±7.8
21	乙苯	5.0	5.7	1.6~8.9	2.8	1.2	1.3	115±10.0
		12.5	13.3	8.6~20.7	4.4	5.5	5.1	106±4.6
		35.0	42.9	2.6~6.6	1.8	5.1	5.9	123±7.6
22	间,对-二甲苯	5.0	5.8	6.6~12.1	2.3	1.6	1.6	116±9.2
		12.5	14.2	13.0~19.9	2.4	6.9	6.5	112±13.4
		35.0	41.5	6.7~18.7	6.4	14.6	15.2	118±15.0
23	苯乙烯	5.0	5.7	4.7~6.5	0.7	0.9	1.2	114±12.8
		12.5	12.9	6.7~12.3	1.8	3.1	3.9	103±16.8
		35.0	41.6	3.8~6.0	0.9	5.4	5.0	119±2.4
24	邻-二甲苯	5.0	5.5	5.1~11.0	2.2	1.3	1.5	110±13.0
		12.5	13.2	11.5~18.8	2.8	5.7	5.3	105±5.8
		35.0	40.2	5.0~7.3	0.8	6.7	6.5	115±4.0
25	1,1,2,2-四氯乙烷	5.0	5.4	3.0~10.7	3.2	1.1	1.8	108±21.4
		12.5	12.8	6.7~9.5	1.4	2.9	3.1	102±9.0
		35.0	41.7	5.2~7.8	1.1	7.0	6.9	119±5.0
26	4-乙基甲苯	5.0	4.7	3.6~10.1	3.1	1.1	1.3	95.6±11.2
		12.5	12.5	11.8~16.5	3.0	4.8	5.5	99.7±19.2
		35.0	38.2	8.6~14.7	2.4	12.4	11.4	109±3.6
27	1,3,5-三甲苯	5.0	5.9	3.2~5.4	0.9	0.7	1.2	118±14.4
		12.5	13.3	6.9~11.1	1.7	3.3	3.3	106±7.0
		35.0	43.2	4.1~7.0	1.3	7.3	7.6	123±7.8
28	1,2,4-三甲苯	5.0	5.3	8.3~14.8	1.9	1.7	1.8	107±14.0

		12.5	13.2	5.8~22.4	6.8	5.2	5.3	106±13.8
		35.0	39.7	8.6~10.9	1.0	10.7	9.8	113±2.0
29	1,3-二氯苯	5.0	5.8	2.6~6.8	1.6	0.7	1.1	116±13.2
		12.5	13.7	11.1~15.6	1.5	4.9	4.6	110±5.8
		35.0	42.8	5.2~9.2	1.5	8.3	7.7	122±3.4
30	1,4-二氯苯	5.0	5.7	1.8~5.2	1.0	0.6	1.1	114±13.4
		12.5	13.8	11.3~18.9	2.4	5.8	5.6	110±10.2
		35.0	41.3	6.5~13.1	3.8	11.5	13.3	118±16.2
31	苜基氯	5.0	5.0	3.9~5.4	0.9	0.7	1.4	99.3±17.4
		12.5	11.6	8.1~15.7	3.2	3.6	3.4	92.1±4.0
		35.0	41.7	8.7~14.2	2.8	12.7	11.9	119±5.8
32	1,2-二氯苯	5.0	5.5	4.1~8.0	1.8	0.9	1.2	109±13.8
		12.5	12.7	8.7~13.3	1.9	3.9	3.7	102±3.8
		35.0	40.5	5.4~6.8	0.5	7.2	6.7	115±3.0
33	1,2,4-三氯苯	5.0	5.8	5.3~14.6	4.3	1.8	1.8	115±11.2
		12.5	13.9	8.4~13.9	2.0	4.7	4.4	111±6.0
		35.0	46.3	2.0~7.3	2.1	6.4	8.0	132±11.4
34	六氯-1,3-丁二烯	5.0	4.8	2.0~5.2	1.2	0.5	0.9	95.5±12.2
		12.5	13.0	10.6~16.6	2.2	5.2	5.0	104±9.0
		35.0	42.5	5.5~7.7	0.9	7.9	7.4	121±3.4