

附件三：

《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气 相色谱-质谱法》（征求意见稿）

编 制 说 明

《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇一一年二月

项目名称：水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

项目统一编号：888

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

编制组主要成员：褚春莹、谭丕功、蒋海威、房贤文、张婷婷、姜辉

标准所技术管理负责人：黄翠芳、周羽化

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

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	1
2.1 挥发性有机物的环境危害	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	2
2.3 污染物分析方法的最新进展	6
3 国内外相关分析方法研究	7
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2 国内相关分析方法研究	8
4 标准制订的基本原则和技术路线	8
4.1 标准制订的基本原则	8
4.2 标准制订的技术路线	8
5 方法研究报告	10
5.1 方法研究的目标	10
5.2 适用范围	10
5.3 规范性引用文件	10
5.4 术语和定义	10
5.5 方法原理	10
5.6 试剂和材料	10
5.7 仪器和设备	11
5.8 样品	11
5.9 分析步骤	12
5.10 结果计算与表示	20
5.11 质量保证和质量控制	20
5.12 注意事项	20
6 方法验证	20
6.1 方法验证方案	20
6.2 方法验证过程	21
6.3 方法验证结论	22
7 与开题报告的差异说明	22
8 参考文献	22
附一：方法验证报告	25

《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007年7月，根据《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号），原国家环境保护总局（科技标准司）向青岛市环境监测中心站下达了制订《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》国家环保标准制修订计划，该标准承担单位为：青岛市环境监测中心站，项目统一编号为：888。

1.2 工作过程

（1）2007年7月，接到任务后成立标准编制组。2007年7月~9月，收集国内外有关气相色谱法测定水质中挥发性有机物的资料及最新报道，调查了我国监测系统及相关行业在水中挥发性有机物的测定所采用的方法及状况。

（2）2007年10月~2009年10月，制定总的技术路线，进行实验方法研究，确定出分析方法的最佳分析条件以及质量控制/质量保证的方法。

（3）2009年10月~12月，编写《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》开题报告及标准草案。2010年1月在北京组织专家进行开题论证，论证委员会通过了该标准的开题论证，提出了具体的修改意见及建议。

（4）2010年2月~10月，根据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2010）的要求，选择6家有资质的实验室进行方法的验证，11月，进行了数据的汇总和统计分析工作，并编写完成了《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》验证汇总报告。

（5）2010年10月~11月，编写《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》的征求意见稿及编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 挥发性有机物的环境危害

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, 简称 VOC)的英文缩写，其定义有好几种，例如，美国 ASTM D3960-98 标准将 VOC 定义为任何能参加大气光化学反应的有机化合物。美国联邦环保署(EPA)的定义：挥发性有机化合物是除 CO、CO₂、H₂CO₃、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的碳化合物。世界卫生组织(WHO,1989)对总挥发性有机化合物（TVOC）的定义为，熔点低于室温而沸点在 50~260℃之间的挥发性有机化合物的总称。国际标准 ISO 4618/1-1998 和德国 DIN 55649-2000 标准对 VOC 的定义是，原则上，在常温常压下，任何能自发挥发的有机液体和/或固体。同时，德国 DIN 55649-2000 标准在测定 VOC 含量时，又做了一个限定，即在通常压力条件下，沸点或初馏点低于或等于 250℃的任何有机化合物。这些定义有相同之处，但也各有侧重。如美国的定

义，对沸点初馏点不作限定，强调参加大气光化学反应。不参加大气光化学反应的就叫作豁免溶剂，如丙酮、四氯乙烷等。而世界卫生组织和巴斯夫则对沸点或初馏点作限定，不管其是否参加大气光化学反应。国际标准 ISO 4618/1-1998 和德国 DIN 55649-2000 标准对沸点初馏点不作限定，也不管是否参加大气光化学反应，只强调在常温常压下能自挥发。

通常，最方便和最常见的方法是根据沸点来界定哪些物质属于 VOC，而最普遍的共识认为 VOC 是指那些沸点等于或低于 250℃ 的化学物质。所以沸点超过 250℃ 的那些物质不归入 VOC 的范畴。

VOC 广泛存在于空气、水、土壤以及其它介质中，其主要成份为脂肪烃、芳香烃、卤代烃、醛类和酮类等化合物。VOC 存在于大量的产品（如燃料、溶剂、油漆、粘合剂、除臭剂、冷冻剂等）中，也来源于不完全燃烧，特别是用氯消毒的饮用水中普遍存在卤仿类（THMs）。VOCs 在生产、销售、储存、处理和使用等过程中易释放到环境中，从而在地表水、地下水环境中常能检出此类化合物。VOC 具有迁移性、持久性和毒性，是一类重要的环境污染物，它们是形成烟雾的必要条件，与空气中的氮氧化物结合还可产生臭氧。这些污染物通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体而产生危害，对人体具有致畸、致突变和致癌等作用。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

饮用水的质量直接影响到人们的健康，饮用水中的 VOCs 给人体健康带来的危害，已经得到各国的重视。为了人体健康，美国在 70 年代就制定了清洁水法，该法列出的 129 种优先污染物中 toxic 有机物就占了 114 种，其中有 34 种属 VOCs。我国提出的 68 种优先污染物名单中有 20 种污染物是 VOCs。我国《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中列出的 VOCs 有 22 种（见表 1），《综合污水排放标准》（GB8978-1996）中列出的 VOCs 有 13 种（见表 2），这类化合物主要是卤代烃和苯系物，是水质标准中重点控制的有机物，《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）中列出的 VOCs 有 23 种（见表 3）。

目前我国水质中挥发性有机物的测定方法非常落后，《地表水环境质量标准》中 20 多种 VOCs 使用 9 个监测分析方法，这些方法重现性差，灵敏度低，导致环境监测部门无法使用标准推荐的方法进行地表水 VOCs 的监测。《综合污水排放标准》中许多 VOCs 没有给出监测分析方法。卫生部《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）中 23 种 VOC 监测方法也不统一，只是在其附录 A 中给出了挥发性有机物的吹扫捕集/气相色谱-质谱法。而我们环保部门目前尚未有建立起本行业监测 VOC 的标准方法，因此，建立水质 VOCs 的监测方法，了解水质环境质量、制定污染防治对策，对于保护环境、保证饮用水安全、保障人民身体健康都具有重大意义。

表 1 地表水环境质量标准（GB3838-2002）中挥发性有机物项目分析及标准限值

序号	项 目	标准限值 (mg/L)	分析方法	检出限 (mg/L)	方法来源
1	三氯甲烷	0.06	顶空气相色谱法	0.0003	GB/T17130—1997
			气相色谱法	0.0006	2)
2	四氯化碳	0.002	顶空气相色谱法	0.00005	GB/T17130—1997
			气相色谱法	0.0003	2)
3	三溴甲烷	0.1	顶空气相色谱法	0.001	GB/T17130—1997
			气相色谱法	0.006	2)

序号	项 目	标准限值 (mg/L)	分析方法	检出限 (mg/L)	方法来源
4	二氯甲烷	0.02	顶空气相色谱法	0.0087	2)
5	1,2—二氯乙烷	0.03	顶空气相色谱法	0.0125	2)
6	氯乙烯	0.005	气相色谱法	0.001	2)
7	1,1—二氯乙烯	0.03	吹出捕集气相色谱法	0.000018	2)
8	1,2—二氯乙烯	0.05	吹出捕集气相色谱法	0.000012	2)
9	三氯乙烯	0.07	顶空气相色谱法	0.0005	GB/T17130—1997
			气相色谱法	0.003	2)
10	四氯乙烯	0.04	顶空气相色谱法	0.0002	GB/T17130—1997
			气相色谱法	0.0012	2)
11	氯丁二烯	0.002	顶空气相色谱法	0.002	2)
12	六氯丁二烯	0.0006	气相色谱法	0.00002	2)
13	苯乙烯	0.02	气相色谱法	0.01	2)
14	苯	0.01	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
			顶空气相色谱法	0.00042	2)
15	甲苯	0.7	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
			二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
			气相色谱法	0.01	2)
16	乙苯	0.3	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
			二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
			气相色谱法	0.01	2)
17	二甲苯①	0.5	液上气相色谱法	0.005	GB 11890—89
			二硫化碳萃取气相色谱法	0.05	
			气相色谱法	0.01	2)
18	异丙苯	0.25	顶空气相色谱法	0.0032	2)
19	氯苯	0.3	气相色谱法	0.01	HJ/T74—2001
20	1,2—二氯苯	1.0	气相色谱法	0.002	GB/T17131—1997
21	1,4—二氯苯	0.3	气相色谱法	0.005	GB/T17131—1997
22	三氯苯②	0.02	气相色谱法	0.00004	2)

注：①二甲苯：指对—二甲苯、间—二甲苯、邻—二甲苯。

②三氯苯：指1,2,3—三氯苯、1,2,4—三氯苯、1,3,5—三氯苯。

2) 《生活饮用水卫生规范》，中华人民共和国卫生部，2006年。

表 2 污水综合排放标准（GB8978-1996）中挥发性有机物项目分析及排放标准

序号	项 目	分析方法	方法来源	一级标准 (mg/L)	二级标准 (mg/L)	三级标准 (mg/L)
1	三氯甲烷	气相色谱法	待颁布	0.3	0.6	1.0
2	四氯化碳	气相色谱法	待颁布	0.03	0.06	0.5
3	三氯乙烯	气相色谱法	待颁布	0.3	0.6	1.0
4	四氯乙烯	气相色谱法	待颁布	0.1	0.2	0.5
5	苯	气相色谱法	GB 11890—89	0.1	0.2	0.5
6	甲苯	气相色谱法	GB 11890—89	0.1	0.2	0.5
7	乙苯	气相色谱法	GB 11890—89	0.4	0.6	1.0
8	邻-二甲苯	气相色谱法	GB 11890—89	0.4	0.6	1.0
9	对-二甲苯	气相色谱法	GB 11890—89	0.4	0.6	1.0
10	间-二甲苯	气相色谱法	GB 11890—89	0.4	0.6	1.0
11	氯苯	气相色谱法	待颁布	0.2	0.4	1.0
12	1, 2—二氯 苯	气相色谱法	待颁布	0.4	0.6	1.0
13	1, 4—二氯 苯	气相色谱法	待颁布	0.4	0.6	1.0

表 3 生活饮用水卫生标准（GB5749-2006）中挥发性有机物项目分析及标准限值

序号	项 目	标准限值 (mg/L)	分析方法	检出限 (mg/L)	方法来源
1	一氯二溴 甲烷	0.1	填充柱气相色谱法	0.0003	GB5750.8-2006
2	二氯一溴 甲烷	0.06	填充柱气相色谱法	0.001	GB5750.8-2006
3	1,2-二氯乙 烷	0.03	顶空气相色谱法	0.013	GB5750.10-2006
4	二氯甲烷	0.02	顶空气相色谱法	0.009	GB5750.10-2006
5	1,1,1-三氯 乙烷	2.0	气相色谱法	0.05	GB5750.8-2006
6	三氯甲烷	0.06	毛细管柱气相色谱法	0.0002	GB5750.8-2006
			填充柱气相色谱法	0.0006	
7	四氯化碳	0.002	毛细管柱气相色谱法	0.0001	GB5750.8-2006
			填充柱气相色谱法	0.0003	
8	三溴甲烷	0.1	填充柱气相色谱法	0.006	GB5750.8-2006
9	1, 1—二氯 乙烯	0.03	吹出捕集气相色谱法	0.00002	GB5750.8-2006

序号	项 目	标准限值 (mg/L)	分析方法	检出限 (mg/L)	方法来源
10	1, 2—二氯 乙烯	0.05	吹出捕集气相色谱法	0.00002	GB5750.8-2006
11	三氯乙烯	0.07	填充柱气相色谱法	0.003	GB5750.8-2006
12	四氯乙烯	0.04	填充柱气相色谱法	0.0012	GB5750.8-2006
13	六氯丁二 烯	0.0006	气相色谱法	0.0001	GB5750.8-2006
14	苯乙烯	0.02	溶剂萃取-填充柱气相色谱法	0.01	GB5750.8-2006
			溶剂萃取-毛细管柱气相色谱 法	0.006	
			顶空-填充柱气相色谱法	0.002	
15	氯乙烯	0.005	填充柱气相色谱法	0.001	GB5750.8-2006
			毛细管柱气相色谱法	0.001	
16	苯	0.01	溶剂萃取-填充柱气相色谱法	0.01	GB5750.8-2006
			溶剂萃取-毛细管柱气相色谱 法	0.005	
			顶空-填充柱气相色谱法	0.00042	
			顶空-填充柱气相色谱法	0.0007	
17	甲苯	0.7	溶剂萃取-填充柱气相色谱法	0.01	GB5750.8-2006
			溶剂萃取-毛细管柱气相色谱 法	0.006	
			顶空-填充柱气相色谱法	0.001	
			顶空-填充柱气相色谱法	0.001	
18	乙苯	0.3	溶剂萃取-填充柱气相色谱法	0.01	GB5750.8-2006
			溶剂萃取-毛细管柱气相色谱 法	0.006	
			顶空-填充柱气相色谱法	0.0021	
			顶空-毛细管柱气相色谱法	0.002	
19	二甲苯①	0.5	溶剂萃取-填充柱气相色谱法	0.01	GB5750.8-2006
			溶剂萃取-毛细管柱气相色谱 法	0.018	
			顶空-填充柱气相色谱法	0.0061	
			顶空-毛细管柱气相色谱法	0.004	
20	氯苯	0.3	气相色谱法	0.008	GB5750.8-2006
21	1,2—二氯 苯	1.0	气相色谱法	0.002	GB5750.8-2006
22	1,4—二氯	0.3	气相色谱法	0.002	GB5750.8-2006

序号	项 目	标准限值 (mg/L)	分析方法	检出限 (mg/L)	方法来源
	苯				
23	三氯苯②	0.02	气相色谱法	0.00004	GB5750.8-2006
注：①二甲苯：指对—二甲苯、间—二甲苯、邻—二甲苯。 ②三氯苯：指 1,2,3—三氯苯、1,2,4—三氯苯、1,3,5—三氯苯。 2) 《生活饮用水卫生规范》，中华人民共和国卫生部，2001 年。					

2.3 污染物分析方法的最新进展

由于 VOCs 的沸点较低、挥发性高，水质中 VOCs 在测定前需要采取一些预富集的方法。根据前处理方法的不同，VOCs 的富集技术可以分为：液-液萃取，气相萃取，固相微萃取，膜萃取，蒸馏技术，直接进样等。

(1) 液-液萃取(LLE)是分析水样中有机污染物的传统前处理方法。它用有机溶剂从水样中一次或多次萃取有机物，然后浓缩分析。该方法的优点是不用复杂仪器，但该方法需要合适的有机溶剂，而且操作步骤多，易造成被分析组分的损失。LLE 对非极性化合物（如卤仿类）的测定很适用，对疏水性溶剂中极性化合物的回收率较低。1985 年，LLE 作为一种处理测定水和废水中标准方法被美国公共卫生委员会采用。Spyros K.等利用 LLE 作为富集方法，在装有 ECD 检测器的气相色谱上测定三卤甲烷类化合物，平均回收率 95%。刘芳等用 LLE 对攀枝花市攀钢生活片区的生活饮用水中 VOCs（主要是苯系物和卤代烃）进行了定量分析，实验中加标回收率为 70%~108%，达到了美国 EPA 方法的要求。由于许多 VOCs 本身就是溶剂，在用有机溶剂萃取时，由于沸点相近，很难进行色谱分离，该方法的灵敏度低，无法同时进行多种 VOCs 的分析。并且有机溶剂对人体和环境造成污染。

(2) 气相萃取目前有静态顶空和吹扫捕集两种。该两种方法由于不使用有机溶剂，属于绿色分析技术。

静态顶空法（HS）主要取决于被分析物在气相和液相（或固相）间的分配系数，平衡向气相部分迁移越多，分析物可检测的灵敏度越高。与液-液萃取和固相萃取方法相比，静态顶空法既可以避免溶剂的干扰，又降低了共提取物所引起的噪音，这使得静态顶空法比溶剂萃取法更适合测定样品中微量的 VOCs，并且目前已有商品仪器，该方法是日本水质监测的标准方法。由于静态顶空只能分析一小部分挥发的化合物（如 1ml、2 ml 或所用样品环的体积），这也会影响分析的灵敏度。

顶空-气相色谱联用的报道最早见于 1958 年。我国已颁布的测定水中部分卤代烃的标准方法是简易的 HS-GC 法。顶空-气相色谱/质谱联用在多行业中得到应用。黄业茹等用 HS-GC-MS 法对北京、上海、天津、兰州等市的自来水、市售的各种瓶装饮用水中 23 种 VOCs（包括有机氯代物、有机溴代物及苯系物等）进行了分析测定，取得了满意的结果。近年来，自动顶空分析进样装置的发展和内标法的应用使顶空分析的定性、定量分析具有良好的重现性，使其成为分析复杂基质中 VOCs 的一种快速有效的方法。

吹扫捕集法（P&T）是一种动态顶空技术，它减少了基体影响，增加了灵敏度。含 VOCs 的样品被导入一个吹扫瓶中，用一恒定流速的惰性气体在固定时间内流经样品，样品中挥发性化合物被吹扫到样品上面的顶空中并传输到一个装有吸附剂的捕集器内。在吹扫程序

完成后,捕集器快速被加热,用载气反吹吸附剂,将解吸后的分析样品传输到 GC 柱。P&T 是一种非平衡态连续萃取,这种方法几乎能全部定量地将被测物萃取出来,不但萃取效率高,而且被测物可以被浓缩,使方法灵敏度大大提高。

P&T 作为样品的前处理方式,以其取样量少、富集效率高、受基体干扰小、容易实现在线检测等优点,自 1974 年 Bellar 和 Lichtenber 首次发表有关 P&T 测定水中 VOCs 论文以来,一直受到环境科学与分析化学界的重视。P&T 与 GC-MS 联用,可对水中多种 VOCs 同时进行富集、分离、定性和定量检测,USEPA 已将该方法规范化。国内,以 P&T 作为富集手段分析饮用水及地表水中 VOCs 也已有大量报道,文献中报道的加标回收率均在 90%~110%,相对偏差小于 5%,检出限均可达 $\mu\text{g/L}$,用 P&T-GC-MS 测定饮用水中 VOCs 均取得了满意的结果。

目前,国内外测定 VOCs 的新技术还有固相微萃取,膜萃取,蒸馏技术等技术,但其实用性、可操作性还没有 HS 和 P&T 技术成熟。

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

目前,国际上建立的挥发性有机物的分析方法主要有吹扫捕集法和顶空法。美国 EPA 对饮用水中 VOCs 测定方法有 6 种,分别是 EPA524.1、EPA524.2、EPA502.1、EPA502.2、EPA503.1 和 EPA504 方法。除 EPA504 是采用微萃取-气相色谱法测定二溴乙烯与 1,2-二溴-3-氯丙烷两种特定化合物外,其余 5 种方法均采用吹扫捕集技术,方法依据不同,使用者可以选择毛细柱或填充柱,气相色谱用质谱检测器或其他气相检测器。EPA524.2 中目标化合物通常有 60 种,版本 4.0 中增加到 84 种,该方法中使用四种不同色谱柱,取样 25ml 时,目标化合物检出限范围为 0.02~1.6 $\mu\text{g/L}$,加标 0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 时,回收率范围 81%~126%,相对标准偏差 $\leq 27\%$;对三种实际水样加标 20 $\mu\text{g/L}$ 时,回收率范围 85%~115%,相对标准偏差 $\leq 12\%$ 。

美国 EPA601、602、624 方法规定了工业废水和城市污水中卤代烃、芳香烃等挥发性有机物的吹扫方法。美国 EPA8260B 方法规定了固体废弃物中 VOCs 用吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定。EPA624 目标化合物有 31 种,色谱柱为玻璃填充柱,取样 5ml 时,目标化合物检出限 1.6~7.2 $\mu\text{g/L}$,以 20 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液作为质控样品时,四次测定相对标准偏差 $\leq 25.9\%$ 。

国际标准 ISO15680-2003 中规定了用吹扫捕集-热脱附-气相色谱法测定一些单环芳烃、萘、卤代烃等 63 种目标化合物挥发性有机化合物,其适用于地表水、饮用水、污水、海水等各种水质,检出限范围 0.001~1.77 $\mu\text{g/L}$,加标浓度在 0.8~40 $\mu\text{g/L}$ 时,加标回收率范围为 77%~153%。ISO10301-1997 中规定两种气相色谱-电子捕获检测器方法测定水质挥发性卤代烃,一种是液-液萃取法,用以测定饮用水、地下水、游泳池水、江河水、污水及工业废水中挥发性卤代烃,取样体积 200ml 时,检出限范围 0.05~50 $\mu\text{g/L}$,加标浓度为 0.25~2.5 $\mu\text{g/L}$ 时,加标回收率 42%~120%,相对标准偏差 $\leq 47.6\%$,加标浓度 2.5~100 $\mu\text{g/L}$ 时,加标回收率为 77%~105%,相对标准偏差 $\leq 5.1\%$;另一种是静态顶空法,用以测定饮用水、地下水、地表水中挥发性卤代烃,取样体积 10ml 时,检出限范围 0.1~200 $\mu\text{g/L}$,饮用水加标

0.151~48.73 $\mu\text{g/L}$ 时, 加标回收率 64.7%~122.5%, 相对标准偏差 $\leq 55.7\%$, 废水中加标 0.625~112 $\mu\text{g/L}$ 时, 加标回收率 45.7%~93.4%, 相对标准偏差 $\leq 39.7\%$ 。顶空法可以作为工业废水中挥发性卤代烃的筛查方法, 在一些情况下用以确认液-液萃取的结果。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前水质中 VOCs 的标准监测分析方法有三个, 这些方法分别是简易型顶空、吹扫捕集法和溶剂萃取法, 《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 规定的三种方法目标化合物检出限 0.02~13 $\mu\text{g/L}$, 由于方法不同, 取样量多少不一, 同一类化合物需要使用多种分析方法, 涉及多种分析仪器, 因而方法可比性差, 同时没有完整的质量控制和质量保证的技术要求。因此制定《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》监测方法标准, 对实现监测工作的标准化、规范化, 对提高监测数据的质量, 更好地为环保管理服务有着重要的意义。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 本标准的编制原则是既参考国外最新的标准、方法和技术, 又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况, 依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168) 的要求, 参照 EPA524.2、EPA624 和 8260C 标准方法, 以国内外文献为基础而编制, 确保方法标准的科学性, 先进性, 可行性和可操作性。

(2) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

(3) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。

(4) 方法具有普遍适用性, 适合我国国情, 可操作性强, 易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

(1) 收集国内外吹扫捕集气相色谱-质谱法分析水中挥发性有机物有关资料及最新研究报告。

(2) 制定总体技术路线, 建立分析方法的最佳分析条件, 包括分离条件、吹扫捕集的最佳条件、浓度范围、检出限、测定下限、回收率以及质量控制/质量保证的方法。

(3) 根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010) 的要求, 进行实验室间的比对及验证试验。

(4) 编写《水质 挥发性有机物测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》的征求意见稿及编制说明, 全国范围征求意见。

(5) 汇总征求的意见, 对有关技术性问题进行更深入的实验确认, 在次基础上编写送审稿及编制说明, 送交专家评审。

(6) 根据专家评审意见进行改进, 编写报批稿及编制说明。

本标准参照了美国 EPA 对于水质 VOCs 的方法“吹扫捕集/气相色谱-质谱法”分析的技术路线。在标准编制过程中着重于从样品采集、仪器分析到数据处理整个过程的质量保证和质量控制。本标准在编写时还考虑到国内分析工作的实际情况和目前国际上关于分析技术的发展趋势, 在保证良好的可操作性的基础上, 兼顾由分析技术水平的不断提高可能带来的分析方法的持续改进, 注重标准方法的可操作性与实用性, 按照工作流程叙述, 力

求条理清晰、文字简洁。标准制订的技术路线图，见图 1。

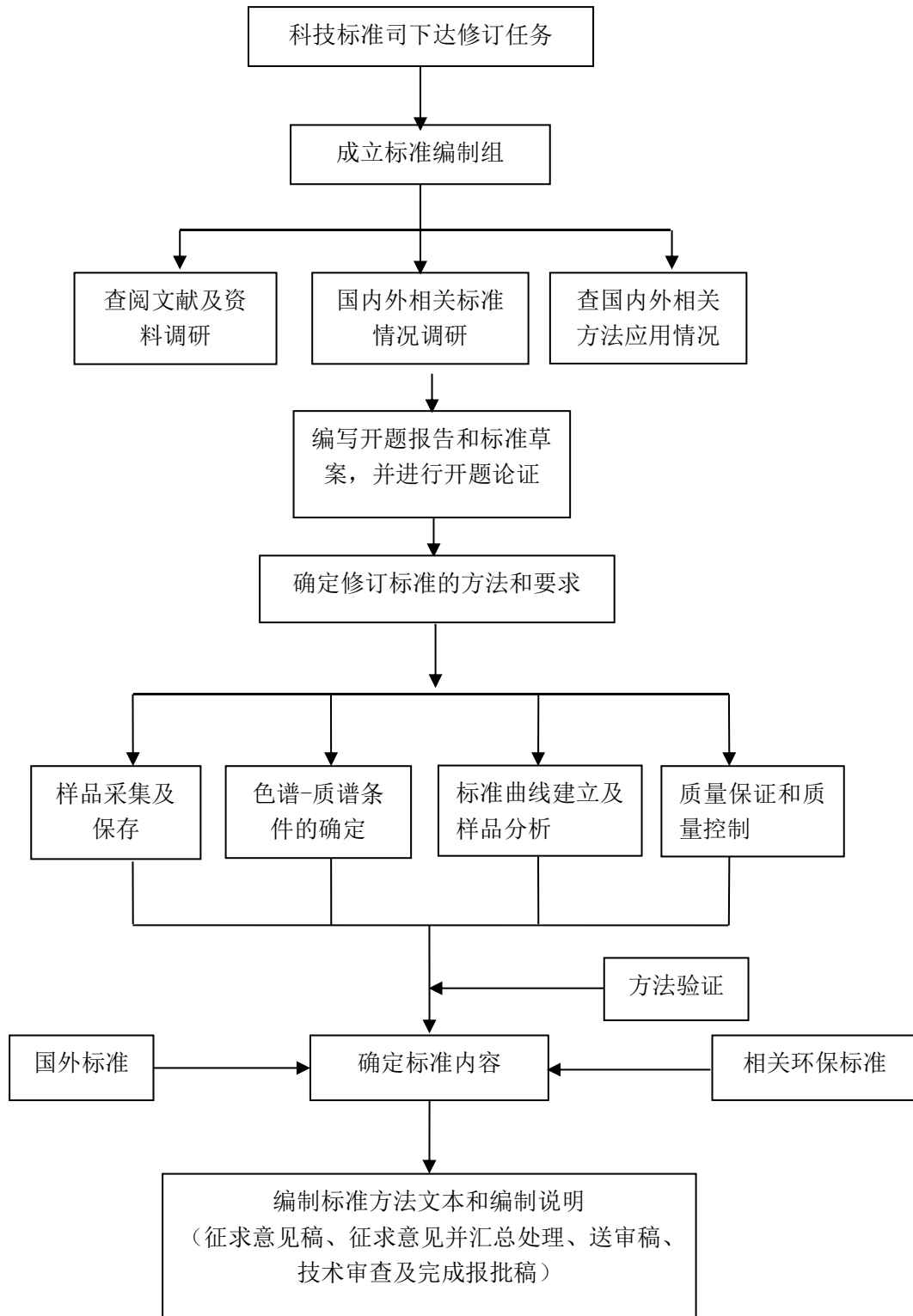


图 1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

1) 确定方法的适用范围。

2) 确定方法的目标化合物。

3) 通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。

4) 参照 EPA524.2、EPA624 和 8260C 的技术内容，并依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）要求编写标准文本。

5.2 适用范围

本标准适用于海水、地表水、地下水、生活污水和工业废水中 54 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挥发性有机物的测定。涵盖了前述相关质量标准和排放标准中规定的适用于吹扫捕集分析的化合物。方法的检出限满足相关标准的要求。

5.3 规范性引用文件

本标准内容引用了三个水质环境监测技术规范：《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91）、《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164）和《海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3）。

5.4 术语和定义

本标准中增加了内标、替代物、基体加标、校准确认标准溶液、运输空白和全程序空白等定义。定义参照了美国 EPA 和欧盟相关标准的内容。

5.5 方法原理

样品中的挥发性有机物经高纯氦气（或氮气）吹扫富集于捕集管中，将捕集管加热并以高纯氦气反吹，被热脱附出来的组分进入气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。通过与待测目标物标准质谱图和保留时间相比较进行定性，内标法定量。

本方法原理参考了美国 EPA 方法 524.2 及 8260C 中的描述。

5.6 试剂和材料

5.6.1 空白试剂水

空白试剂水一般为二次蒸馏水或通过纯水设备制备。我国实验室中空白试剂水主要是通过上述方式取得的，经过多年的实验证明满足使用要求，而且获得方便。

5.6.2 试剂

盐酸、硫代硫酸钠等无机试剂均为国产优级纯，甲醇为国产农药残留分析纯级或相当级别。所用试剂均需在使用前进行实验室空白试剂检查，确保无目标化合物干扰。

5.6.3 标准溶液

标准溶液、内标、替代物均为市售进口标准溶液（溶剂均为甲醇），在 4℃ 以下避光保存或 -10~20℃ 冷冻保存。使用前应恢复至室温、混匀。配制中间液、使用液时，使用合适的微量注射器，以甲醇为溶剂进行稀释。

5.6.4 载气：高纯氦气（纯度≥99.999%）。

5.7 仪器和设备

5.7.1 样品瓶

使用 40 ml 棕色玻璃瓶，螺旋盖带聚四氟乙烯衬垫，尽量选择能与吹扫捕集仪的自动进样器相匹配的瓶盖。

5.7.2 气相色谱-质谱联机仪

气相色谱仪应具分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。

质谱仪：电子轰击（EI）电离源，至少应有 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。

5.7.3 吹扫捕集仪

吹扫装置能容纳 25ml 水样且水样深度不小于 5cm，若仪器的灵敏度足以达到方法检出限，可使用 5ml 的吹扫管。捕集管使用 1/3 Tenax、1/3 硅胶、1/3 活性炭混合吸附剂或其他等效吸附剂。吹扫捕集仪最好能带自动进样器。

5.7.4 毛细管柱

一般挥发性有机物分析常用的柱子为 DB-624（30 m × 0.25 mm；1.4 μm 膜厚），也可使用其他等效毛细管柱。

5.7.5 注射器

气密性注射器：5ml 或 25ml。吹扫捕集仪专用，用于手动进样。

微量注射器：10、50、250、1000 μL 等各种规格，各种标准溶液的配制时使用。

5.7.6 棕色玻璃瓶：2 ml，具聚四氟乙烯衬垫和实芯螺旋盖。用于配制贮存标准、内标、替代物中间液等。

5.7.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.8 样品

5.8.1 样品的采集

所有样品均采集平行双样，每批样品要带一个全程序空白，用于检验采样及运输全过程是否存在污染情况。

采集样品时，使水样在瓶中溢流而不留气泡。取样时应尽量避免或减轻样品与大气发生接触（注意：所有采样器皿均应在采样准备阶段进行必要的清洗，因此，对于采样瓶，在每次装样品前，不需使用所采集的水样荡洗；对于采样器，采集第一个样品时不需使用所采集的水样充分荡洗，但从采集第二个样品到后面的所有样品采集，均应该用所采集的水样充分荡洗）。

每瓶样品中加入 4 滴浓盐酸固定，使样品 pH<2，拧紧瓶塞。采完样品后立即贴上标签。样品有余氯时，先加入 0.3ml 10% 的硫代硫酸钠，再加 4 滴浓盐酸固定，拧紧瓶塞，贴好标签。

由于 VOC 样品不能留顶上空空间，每瓶样品只能做一次，为了保证数据的准确和检验基体干扰情况，必须采集平行双样。本方法中 VOC 采样的要求及样品的固定均参照 2005 年中国环境监测总站下发的《全国集中式饮用水源地有机污染物调查》中挥发性有机物的作业指导书的相关内容及要求。

5.8.2 样品的运输和保存

EPA524.2 规定：样品分析之前必须在 $\leq 4^{\circ}\text{C}$ 条件下保存，样品存放区域应避开有机溶剂和光线直射或强光。样品在采样后 14d 内分析。

本标准参照上述规定并增加运输环节，故规定为：样品采集后立即放入有冰块的保温箱中。样品运回实验室后立即放入冰箱中在 4°C 温度下避光保存。样品存放区域应避开有机溶剂干扰。样品在采样后 14d 内分析。

5.9 分析步骤

5.9.1 仪器条件

5.9.1.1 吹扫捕集参考条件

吹扫温度：室温或恒温；吹扫流速：40ml/min；吹扫时间：11min；干吹扫时间：1min；预脱附温度：180 $^{\circ}\text{C}$ ；脱附温度：190 $^{\circ}\text{C}$ ；脱附时间：2min；烘烤温度：200 $^{\circ}\text{C}$ ；烘烤时间：6min；传输线温度：150 $^{\circ}\text{C}$ 。其余参数参照仪器使用说明书进行设定。

上述吹扫参考条件是实验参考 EPA524.2、EPA624 的条件并结合本单位仪器确定的条件，各吹扫仪器厂商一般会推荐最佳的仪器吹扫条件，上述条件可结合仪器型号及工作要求适当自行调整，但调整后最好经过检验证明是实验室的最佳条件。

5.9.1.2 气相色谱参考条件

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$ ；进样方式：分流（分流比 30：1）；程序升温：38 $^{\circ}\text{C}$ （2min） $\rightarrow$ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 120 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 220 $^{\circ}\text{C}$ （2min）；载气：氮气（ $\geq$ 纯度 99.999%），流量：1.0ml/min。

上述条件是分析标准溶液及空白、样品的仪器条件。通常在样品中最易挥发组分的沸点附近来确定起始温度，若温度选得太低会延长分析时间，选得太高会降低沸点组分的分离度。终止温度是由样品中高沸点组分的保留温度和固定液最高使用温度决定的，当固定液最高使用温度大于样品中组分的最高保留温度，可选用稍高于最高保留温度的温度作为终止温度。本标准中 54 种挥发性有机物混标中不包含氯乙烯，故升温程序从 38 $^{\circ}\text{C}$ 开始，若需要测定氯乙烯，则需从 35 $^{\circ}\text{C}$ 开始升温。

5.9.1.3 四极杆质谱仪参考条件

离子源：EI 源；离子源温度：200；离子化能量：70eV；扫描方式：全扫描（SCAN）或选择离子方式（SIM）；扫描范围：m/z35~265；溶剂延迟：2.0min；电子倍增电压：与调谐电压一致；接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；其余参数依照制造商的说明书设定。

一般水样测定均推荐 SCAN 方式，只有在仪器检出限达不到标准限值要求时推荐使用 SIM 方式，地表水 25 项 VOC 测定时如取样量 5ml 检出限达不到要求时采用。

美国 EPA524.2 及 EPA 8260B 中质谱范围为 35 amu – 260 amu。美国 EPA 方法 8260C 中质谱范围为 35 amu – 270 amu。因六氯丁二烯的分子离子峰为 264，故本标准推荐质谱范围为 35 amu – 265 amu。

5.9.1.4 分析 BFB 溶液参考条件

1)通过进样口直接进样

进样方式：手动；进样量：1 或 2 μl ；程序升温：100 $^{\circ}\text{C}$ （0.1min） $\rightarrow$ 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 160 $^{\circ}\text{C}$ ；其余条件同 5.9.1.2~5.9.1.3。

2)通过吹扫捕集装置进样

分析条件与样品分析一致，具体见 5.9.1.1~5.9.1.3。

BFB 为仪器调整标准，用于检查仪器性能，本标准单独给出了 BFB 的程序升温过程，

该方法在 6min 内完成一次分析，可以节省时间。当然，如果用自动进样器在夜间需调谐时，则不能用此方法，而应用吹扫方法完成 BFB 分析。

5.9.2 标准曲线的绘制

EPA524.2 规定曲线最低点应为目标物检出限浓度的 2 倍~10 倍。可以根据分析仪器的性能不同而改变校准曲线范围，但最高点浓度值不能使检测器饱和或者系统有残留，即随后分析空白样不得检出目标物。通常，取样量 25ml 时，曲线范围 0.5~40μg/L。

本标准规定：取样体积 5ml 时，标准曲线的浓度范围为 5.0、20.0、50.0、100 和 200 μg/L 的 5 个浓度级别。取样体积 25ml 时，推荐校准曲线为 1.0、4.0、10.0、20、40 标准系列。国内很多实验室吹扫装置没有配备自动进样器，故手动进样的误差相对较大，方法检出限较高，故曲线最低点从 1.0μg/L 开始，适合我国国情。

EPA524.2 及 EPA624 中配制标准溶液均可以在气密性注射器中直接配制，然后注入吹扫管分析，也可以使用容量瓶，但不能存放超过 1 小时除非转移至密封瓶中。本标准也推荐直接配制到气密性注射器中的方法，该方法简单、操作方便易行，更适合于实际工作。有自动进样器的吹扫装置也可以配到 40ml 样品瓶中或者按照自动进样器的操作说明进行。

操作方法：在仪器性能检查正常后，用气密性注射器量取 5.0 ml 空白试剂水，向其中加入一定量的标准中间使用液和替代物中间液，使之在 5ml 水中浓度为上述标准系列中的浓度，再加入 10.0 μl 内标溶液（使内标浓度为 50.0 μg/L），然后直接注入到吹扫管中进行分析。有自动进样器时，则按照自动进样器的使用方法加入或配制上述标准系列，由自动进样器进样分析。

注意：标准曲线的初次校准应从低浓度到高浓度依次测定，记录标准系列目标物和相对应内标的保留时间、定量离子（第一或第二特征离子）的响应值。

5.9.3 标准曲线范围的确定

本标准要求涵盖海水、地表水、地下水等清洁水体，同时还要求能测定生活污水和工业废水等污染水体，故标准曲线范围参考 EPA624 及 EPA8260C 将曲线浓度定为 5.0~200μg/L，经实验证明，在此范围内 54 种化合物的线性相关系数均能达到 0.990。

当然，对于清洁水体，该曲线范围的定量会有一定误差，故推荐：清洁水体取样量为 25ml，曲线范围 1.0~40μg/L。如果吹扫装置没有配备 25ml 管，只能取样 5ml 时，推荐采用 SIM 方式进行定量，建议曲线范围 1.0~40μg/L。

5.9.4 检出限的确定

本标准的检出限确定方法参照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S。用公式： $MDL = S \cdot t_{(n-1, 0.99)}$ （连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{6,0.99}=3.14$ ）进行计算。其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值；n 为重复分析的样品数。

本标准的测定下限规定为 4 倍 MDL。

有些单位吹扫仪购买时只配备了 5ml 吹扫管，没有 25ml 管，这样在做清洁水时检出限达不到要求（例如，地表水中六氯丁二烯的限值是 0.6，而取样量 5ml 时有些单位检出限却为 1.0μg/L，但是取样量 25ml 时就可以达到要求），在此情况下，可以使用 SIM 方式定量，这样可以显著降低检出限以达到地表水环境质量标准中的限值要求，对清洁水尤其是地表水和海水中 VOC 测定时比较合适，但对于污水或废水等水体由于成分复杂，使用全扫描既可

以准确定性，其灵敏度也能满足要求。

本标准实验了取样量为5ml时两种定量方式（SCAN和SIM）的检出限及测定下限（SCAN方式下添加浓度为1.0~5.0μg/L，SIM模式下添加浓度0.4μg/L），结果见表4。

实验结果表明，相同实验条件下SIM方式的检出限明显低于SCAN方式的检出限，本标准给出方法的检出限为SCAN方式下的，各实验室若达不到方法检出限要求可以根据具体情况选择定量方式或取样量。

表4 54种VOCs两种定量方式（SCAN和SIM）所测检出限及检测下限

序号	化合物	SCAN 模式（μg/L）		SIM 模式（μg/L）	
		检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	1,1-二氯乙烯	0.87	3.48	0.30	1.20
2	二氯甲烷	0.93	3.72	0.42	1.68
3	反-1,2-二氯乙烯	0.86	3.44	0.31	1.24
4	1,1-二氯乙烷	0.77	3.08	0.25	1.00
5	顺-1,2-二氯乙烯	0.69	2.76	0.26	1.04
6	2,2-二氯丙烷	1.20	4.80	0.24	0.96
7	溴氯甲烷	0.94	3.76	0.29	1.16
8	氯仿	0.81	3.24	0.44	1.76
9	1,1,1-三氯乙烷	0.76	3.04	0.38	1.52
10	1,1-二氯丙烯	0.66	2.64	0.27	1.08
11	四氯化碳	0.79	3.16	0.29	1.16
12	苯	0.64	2.56	0.32	1.28
13	1,2-二氯乙烷	1.09	4.36	0.49	1.96
14	三氯乙烯	0.58	2.32	0.34	1.36
15	1,2-二氯丙烷	1.15	4.60	0.30	1.20
16	二溴甲烷	0.72	2.88	0.29	1.16
17	一溴二氯甲烷	1.00	4.00	0.31	1.24
18	顺-1,3-二氯丙烯	0.84	3.36	0.27	1.08
19	甲苯	0.70	2.80	0.23	0.92
20	反-1,3-二氯丙烯	0.68	2.72	0.37	1.48
21	1,1,2-三氯乙烷	0.77	3.08	0.41	1.64
22	四氯乙烯	0.72	2.88	0.23	0.92
23	1,3-二氯丙烷	0.61	2.44	0.30	1.20
24	二溴一氯甲烷	0.92	3.68	0.33	1.32
25	1,2-二溴乙烷	0.70	2.80	0.29	1.16
26	氯苯	0.87	3.48	0.34	1.36
27	1,1,1,2-四氯乙烷	1.01	4.04	0.37	1.48
28	乙基苯	0.97	3.88	0.37	1.48
29 /30	间、对-二甲苯	0.83	3.32	0.33	1.32
31	邻-二甲苯	0.62	2.48	0.33	1.32
32	苯乙烯	0.60	2.40	0.22	0.88
33	溴仿	1.16	4.64	0.33	1.32
34	异丙基苯	0.69	2.76	0.28	1.12
35	1,1,2,2-四氯乙烷	1.07	4.28	0.40	1.60

序号	化合物	SCAN 模式 (μg/L)		SIM 模式 (μg/L)	
		检出限	测定下限	检出限	测定下限
36	溴苯	0.90	3.60	0.35	1.40
37	1,2,3-三氯丙烷	0.79	3.16	0.54	2.16
38	丙基苯	0.86	3.44	0.49	1.96
39	2-氯甲苯	0.63	2.52	0.43	1.72
40	1,3,5-三甲苯	0.71	2.84	0.45	1.80
41	4-氯甲苯	0.61	2.44	0.38	1.52
42	叔丁基苯	0.80	3.20	0.37	1.48
43	1,2,4-三甲苯	0.77	3.08	0.34	1.36
44	仲丁基苯	0.65	2.60	0.37	1.48
45	1,3-二氯苯	0.71	2.84	0.39	1.56
46	对-异丙基甲苯	1.20	4.80	0.38	1.52
47	1,4-二氯苯	0.92	3.68	0.43	1.72
48	正丁基苯	0.76	3.04	0.45	1.80
49	1,2-二氯苯	0.91	3.64	0.43	1.72
50	1,2-二溴-3-氯丙烷	1.25	5.00	0.44	1.76
51	1,2,4-三氯苯	0.84	3.36	0.30	1.20
52	六氯丁二烯	0.76	3.04	0.35	1.40
53	萘	0.70	2.80	0.38	1.52
54	1,2,3-三氯苯	0.86	3.44	0.49	1.96

5.9.5 精密度和准确度

精密度测定：向实验用水中加入挥发性有机物标准溶液使水样中挥发性有机物浓度为 5.0μg/L、100μg/L 两个浓度级别，每个浓度做 6 个平行样，得到的结果分别计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。根据验证方案要求，6 家验证实验室用 5.0 和 100μg/L 两个浓度级别标准溶液进行了各平行 6 次的精密度实验，给出了精密度数据。

准确度测定：选择海水、地表水及废水样品三种类型的实际样品进行相应浓度的加标回收率实验。对海水加标浓度为 5.0μg/L，对以过城河为代表的地表水加标浓度为 20.0μg/L，对焦化制气企业废水样品加标浓度 100μg/L。样品及加标后均平行测定 6 个，计算加标回收率、相对标准偏差。由于实际样品难以保存，发放统一样品不现实，故 6 家验证单位实际样品加标回收率实验基本都是清洁水加标三个不同浓度所得。

表 5、6、7 分别为编制组内空白加标 2μg/L、海水样品加标 5μg/L 及地表水（某过城河）样品加标 20μg/L 时精密度与准确度测定结果。

表 5 结果表明，空白加标 2μg/L 时，6 次平行测定平均回收率 81%~177%，相对标准偏差 ≤42%，加标回收率普遍大于 100%，分析原因，认为 SCAN 模式下大多数化合物测定下限高于 2μg/L，对于低浓度样品，测定时用浓度曲线范围在 5~200μg/L 的校准曲线定量误差较大，造成实际测定值明显高于真实浓度，加标回收率偏高。表 6 结果表明，海水样品加标 5μg/L 时，6 次平行测定平均回收率在 68.7%~123%，表 7 结果所示，某过城河实际样品加标 20μg/L 时，6 次测定平均回收率 64.8%~140%，相对标准偏差 ≤35%。

表 5 编制组内空白加标 2 $\mu\text{g/L}$ 时精密度与准确度结果（平行测定 6 次）单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	测定次数						均值	RSD%	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
1,1-二氯乙烯	2.01	2.08	2.27	2.13	2.04	2.53	2.18	9.0	109
二氯甲烷	2.13	2.14	2.12	2.43	2.36	2.16	2.22	6.1	111
反-1,2-二氯乙烯	2.60	2.74	2.90	3.03	2.79	2.50	2.76	7.0	138
1,1-二氯乙烷	2.59	2.69	2.75	2.66	2.57	2.59	2.64	2.7	132
顺-1,2-二氯乙烯	2.51	2.67	2.61	1.68	2.65	2.72	2.47	16	124
2,2-二氯丙烷	2.40	2.30	2.59	2.50	2.28	2.27	2.39	5.5	120
溴氯甲烷	2.40	2.52	2.53	2.56	2.62	2.52	2.53	2.9	126
氯仿	2.81	2.88	2.91	3.17	3.01	3.38	3.03	7.1	151
1,1,1-三氯乙烷	2.57	2.52	2.48	2.63	2.52	2.49	2.54	2.2	127
1,1-二氯丙烯	2.94	3.14	3.10	3.03	2.95	2.93	3.02	3.0	151
四氯化碳	2.98	3.10	3.07	3.05	2.38	2.97	2.93	9.3	146
苯	2.65	2.74	2.77	2.81	2.62	2.64	2.71	2.9	135
1,2-二氯乙烷	2.53	2.59	2.62	2.66	2.42	2.20	2.50	6.8	125
三氯乙烯	2.29	2.48	2.63	2.64	2.46	2.45	2.49	5.2	125
1,2-二氯丙烷	1.21	1.50	3.07	2.41	1.77	1.25	1.87	39	93
二溴甲烷	1.57	2.04	2.14	2.12	1.96	1.63	1.91	13	96
一溴二氯甲烷	3.28	2.94	2.85	3.08	2.69	2.66	2.92	8.1	146
顺-1,3-二氯丙烯	2.76	2.65	2.98	2.86	2.67	2.95	2.81	5.0	141
甲苯	2.94	2.99	3.16	3.03	2.96	3.02	3.02	2.6	151
反-1,3-二氯丙烯	2.66	2.79	3.24	3.08	2.43	2.78	2.83	10	142
1,1,2-三氯乙烷	1.64	1.75	1.99	1.96	1.77	1.74	1.81	7.6	90
四氯乙烯	2.64	2.68	2.75	2.77	2.63	2.57	2.67	2.8	134
1,3-二氯丙烷	2.12	2.13	2.29	2.22	2.19	2.22	2.20	2.9	110
二溴一氯甲烷	2.53	2.41	2.44	2.54	2.52	2.50	2.49	2.1	125
1,2-二溴乙烷	2.12	2.14	2.39	2.23	2.14	2.33	2.23	5.1	111
氯苯	2.83	2.87	3.04	3.03	2.50	2.87	2.86	6.9	143
1,1,1,2-四氯乙烷	2.86	3.02	3.21	3.17	2.94	3.01	3.04	4.4	152
乙基苯	2.77	2.85	2.95	2.84	2.77	2.92	2.85	2.6	143
间、对-二甲苯	3.27	3.38	3.52	3.42	3.27	3.41	3.38	2.8	169
邻-二甲苯	3.12	3.28	3.40	3.38	3.23	3.31	3.29	3.1	164
苯乙烯	3.56	3.65	3.78	3.73	3.59	3.62	3.66	2.3	183
溴仿	2.58	2.61	2.8	2.63	2.63	2.14	2.57	8.7	128
异丙基苯	2.98	3.2	3.32	3.29	2.8	3.16	3.13	6.4	156
1,1,2,2-四氯乙烷	2.31	2.84	2.9	2.9	2.25	2.6	2.63	11	132
溴苯	2.78	2.86	2.98	3.03	2.84	2.98	2.91	3.4	146
1,2,3-三氯丙烷	1.48	1.62	1.77	1.43	1.69	1.73	1.62	8.5	81
丙基苯	3.13	3.21	3.36	3.29	3.12	3.09	3.20	3.3	160
2-氯甲苯	2.74	2.9	3.05	2.99	2.84	2.95	2.91	3.8	146
1,3,5-三甲苯	3.17	3.25	3.33	3.38	3.14	3.13	3.23	3.2	162

化合物名称	测定次数						均值	RSD%	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
4-氯甲苯	3.17	3.25	3.33	3.38	3.14	3.13	3.23	3.2	162
叔丁基苯	3.11	3.16	3.35	3.18	3.09	3.27	3.19	3.1	160
1,2,4-三甲苯	3.39	3.48	3.71	3.66	3.48	3.46	3.53	3.6	177
仲丁基苯	3.16	3.31	3.46	3.41	3.21	3.19	3.29	3.8	165
1,3-二氯苯	3.07	3.18	3.25	3.22	3.06	3.17	3.16	2.5	158
对-异丙基甲苯	3.49	2.72	3.57	3.65	3.48	3.25	3.36	10	168
1,4-二氯苯	3.07	3.18	3.25	3.22	3.06	3.17	3.16	2.5	158
正丁基苯	3.44	3.55	3.59	3.53	3.5	3.53	3.52	1.4	176
1,2-二氯苯	3.07	3.18	3.25	3.22	3.06	3.17	3.16	2.5	158
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.14	0.9	1.07	1.06	0.84	0.92	0.82	42	41
1,2,4-三氯苯	3.21	3.28	3.38	3.37	3.32	3.3	3.31	1.9	166
六氯丁二烯	3.31	3.19	3	2.84	3.27	3.06	3.11	5.7	156
萘	3.06	3.28	3.3	3.2	3.21	3.21	3.21	2.6	161
1,2,3-三氯苯							3.16	3.5	158

表 6 编制组内海水样品加标 5 μ g/L 时精密度与准确度结果（平行测定 6 次）

单位: μ g/L

化合物名称	测定次数						均值	RSD%	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
1,1-二氯乙烯	5.05	5.25	5.18	5.13	4.50	4.90	5.00	5.5	100
二氯甲烷	5.17	5.59	5.67	5.48	5.20	5.57	5.45	3.9	109
反-1,2-二氯乙烯	5.25	5.74	5.85	5.36	5.13	5.45	5.46	5.1	109
1,1-二氯乙烷	5.13	5.31	5.39	5.44	4.88	5.21	5.23	3.9	105
顺-1,2-二氯乙烯	5.31	5.49	5.50	5.29	5.21	5.15	5.33	2.7	107
2,2-二氯丙烷	5.01	5.43	5.47	5.02	5.02	5.06	5.17	4.2	103
溴氯甲烷	5.07	5.31	5.38	5.38	4.88	5.15	5.20	3.8	104
氯仿	5.56	5.67	5.97	5.73	5.33	5.56	5.64	3.8	113
1,1,1-三氯乙烷	5.16	5.28	5.31	5.33	4.91	5.14	5.19	3.0	104
1,1-二氯丙烯	5.41	5.84	5.90	5.55	5.27	5.59	5.59	4.3	112
四氯化碳	5.32	5.57	5.69	5.64	5.39	5.77	5.56	3.2	111
苯	5.19	5.38	5.52	5.43	4.99	5.27	5.30	3.6	106
1,2-二氯乙烷	5.19	5.18	5.45	5.33	4.93	5.27	5.23	3.4	105
三氯乙烯	5.16	5.53	5.52	5.35	5.15	5.31	5.34	3.1	107
1,2-二氯丙烷	4.10	4.81	4.79	4.00	3.94	4.78	4.40	9.8	88.1
二溴甲烷	4.79	4.72	4.73	4.73	4.63	4.58	4.70	1.6	93.9
一溴二氯甲烷	5.35	5.74	5.24	5.09	5.43	5.57	5.40	4.3	108
顺-1,3-二氯丙烯	5.28	5.10	5.62	5.42	5.19	5.16	5.30	3.7	106
甲苯	5.53	5.20	5.72	5.64	5.44	5.62	5.53	3.4	111
反-1,3-二氯丙烯	5.11	5.36	5.62	5.45	5.40	5.78	5.45	4.2	109
1,1,2-三氯乙烷	4.52	4.90	5.04	4.71	4.42	4.57	4.69	5.1	93.9
四氯乙烯	5.35	5.46	5.59	5.03	4.93	5.27	5.27	4.8	105

化合物名称	测定次数						均值	RSD%	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
1,3-二氯丙烷	4.85	5.11	5.25	4.89	4.74	4.95	4.97	3.7	99.3
二溴一氯甲烷	4.68	5.15	5.15	4.86	4.45	4.92	4.87	5.6	97.4
1,2-二溴乙烷	4.85	5.09	5.09	5.08	4.51	4.99	4.94	4.6	98.7
氯苯	5.58	5.69	5.72	5.65	5.26	5.60	5.58	3.0	112
1,1,1,2-四氯乙烷	5.31	5.68	5.60	4.70	5.09	5.46	5.31	6.9	106
乙基苯	5.29	5.62	5.68	5.47	5.29	5.33	5.45	3.2	109
间、对-二甲苯	5.80	5.90	6.06	5.91	5.72	5.85	5.87	2.0	117
邻-二甲苯	5.58	5.75	5.86	5.62	5.46	5.71	5.66	2.5	113
苯乙烯	5.80	5.96	6.09	5.95	5.72	5.90	5.90	2.2	118
溴仿	4.61	5.06	5.13	5.12	4.72	4.93	4.93	4.4	98.6
异丙基苯	5.71	5.88	5.92	5.65	5.62	5.66	5.74	2.2	115
1,1,2,2-四氯乙烷	5.03	4.62	5.41	5.91	4.96	4.50	5.07	10	101
溴苯	5.41	5.60	5.74	5.62	5.35	5.28	5.50	3.3	110
1,2,3-三氯丙烷	4.12	5.09	4	4.66	4.27	4.98	4.52	10	90.4
丙基苯	5.74	5.85	5.96	5.61	5.50	5.71	5.73	2.9	115
2-氯甲苯	5.33	5.71	5.81	5.66	5.20	5.52	5.54	4.2	111
1,3,5-三甲苯	5.51	5.91	5.85	5.77	5.51	5.73	5.71	3.0	114
4-氯甲苯	5.51	5.91	5.85	5.77	5.51	5.73	5.71	3.0	114
叔丁基苯	5.72	5.86	5.94	5.80	5.49	5.75	5.76	2.7	115
1,2,4-三甲苯	5.89	5.96	6.23	6.09	5.87	5.95	6.00	2.3	120
仲丁基苯	5.75	6	5.91	5.88	5.52	5.77	5.81	2.9	116
1,3-二氯苯	5.56	5.92	5.78	5.70	5.41	5.65	5.67	3.1	113
对-异丙基甲苯	6	6.17	6.27	6.00	5.78	5.85	6.01	3.1	120
1,4-二氯苯	5.56	5.92	5.79	5.70	5.40	5.65	5.67	3.2	113
正丁基苯	6.18	6.11	6.16	6.02	5.54	5.90	5.99	4.0	120
1,2-二氯苯	5.56	5.92	5.78	5.70	5.41	5.65	5.67	3.1	113
1,2-二溴-3-氯丙烷	3.27	3.34	3.3	3.79	3.23	3.69	3.44	7.0	68.7
1,2,4-三氯苯	6.11	6.02	5.99	6.01	5.73	5.75	5.94	2.6	119
六氯丁二烯	6.1	5.91	5.85	5.82	5.64	5.75	5.85	2.7	117
萘	6.63	6.35	6.43	6.43	5.41	5.60	6.14	8.2	123
1,2,3-三氯苯	6.58	5.8	5.92	5.89	5.50	5.54	5.87	6.6	117

表 7 编制组内过城河加标 20μg/L 时精密度与准确度结果（平行测定 6 次）

单位：μg/L

化合物名称	样品加标前			样品加标后			回收率 (%)
	均值	标准偏差	RSD (%)	均值	标准偏差	RSD%	
1,1-二氯乙烯	0.00	0.00	-	16.88	1.14	6.8	84.4
二氯甲烷	6.90	0.33	4.76	34.94	0.84	2.4	140
反-1,2-二氯乙烯	1.05	0.10	9.12	17.53	0.54	3.1	82.4
1,1-二氯乙烷	0.00	0.00	-	17.85	0.40	2.3	89.3
顺-1,2-二氯乙烯	0.00	0.00	-	18.92	0.69	3.6	94.6

化合物名称	样品加标前			样品加标后			回收率 (%)
	均值	标准偏差	RSD (%)	均值	标准偏差	RSD%	
2,2-二氯丙烷	0.00	0.00	-	19.18	0.51	2.6	95.9
溴氯甲烷	0.00	0.00	-	18.47	0.59	3.2	92.4
氯仿	2.41	0.31	12.85	19.90	1.74	8.7	87.0
1,1,1-三氯乙烷	0.00	0.00	-	18.77	0.43	2.3	93.9
1,1-二氯乙烯	1.35	0.07	5.03	17.79	0.25	1.4	82.2
四氯化碳	1.55	0.25	16.01	19.33	0.81	4.2	88.9
苯	1.24	0.07	6.04	18.65	0.33	1.8	87.1
1,2-二氯乙烷	2.51	0.13	5.37	18.15	0.37	2.0	78.2
三氯乙烯	16.40	0.24	1.48	29.37	0.48	1.6	64.8
1,2-二氯丙烷	0.00	0.00	-	18.59	1.55	8.3	93.0
二溴甲烷	0.00	0.00	-	20.42	0.57	2.8	102
一溴二氯甲烷	1.50	0.33	22.33	28.34	9.95	35	134
顺-1,3-二氯乙烯	0.00	0.00	-	20.21	0.68	3.3	101
甲苯	1.92	0.31	16.04	19.13	0.27	1.4	86.0
反-1,3-二氯乙烯	1.38	0.14	10.51	20.68	0.48	2.3	96.5
1,1,2-三氯乙烷	0.00	0.00	-	20.85	0.39	1.9	104
四氯乙烯	0.00	0.00	-	19.40	0.31	1.6	97.0
1,3-二氯丙烷	0.00	0.00	-	19.60	0.43	2.2	98.0
二溴一氯甲烷	0.00	0.00	-	24.06	5.80	24	120
1,2-二溴乙烷	0.00	0.00	-	20.52	0.33	1.6	103
氯苯	2.88	0.12	4.06	20.00	0.61	3.1	85.6
1,1,1,2-四氯乙烷	0.00	0.00	-	20.26	0.52	2.6	101
乙基苯	1.52	0.04	2.35	19.77	0.48	2.4	91.3
间、对-二甲苯	2.04	0.03	1.50	19.50	0.26	1.3	87.3
邻-二甲苯	1.87	0.04	2.26	19.77	0.23	1.2	89.5
苯乙烯	2.46	0.02	0.76	20.01	0.35	1.8	87.7
溴仿	2.59	0.08	3.27	20.80	1.28	6.2	91.0
异丙基苯	1.64	0.01	0.55	19.69	0.50	2.5	90.2
1,1,2,2-四氯乙烷	0.00	0.00	-	20.30	1.01	5.0	102
溴苯	1.25	0.03	2.76	21.19	0.31	1.5	99.7
1,2,3-三氯丙烷	0.00	0.00	-	21.82	0.38	1.8	109
丙基苯	1.72	0.02	1.19	19.54	0.53	2.7	89.1
2-氯甲苯	0.00	0.00	-	20.14	0.38	1.9	101
1,3,5-三甲苯	1.87	0.02	1.05	19.28	0.48	2.5	87.1
4-氯甲苯	1.86	0.03	1.73	19.28	0.48	2.5	87.1
叔丁基苯	1.78	0.05	2.62	20.30	0.38	1.9	92.6
1,2,4-三甲苯	2.15	0.03	1.30	19.72	0.40	2.0	87.9
仲丁基苯	1.89	0.03	1.40	19.85	0.39	2.0	89.8
1,3-二氯苯	1.59	0.05	2.85	21.00	0.35	1.7	97.0
对-异丙基甲苯	2.06	0.14	7.01	20.22	0.49	2.4	90.8
1,4-二氯苯	1.59	0.06	4.07	21.00	0.35	1.6	97.1
正丁基苯	2.10	0.02	0.82	20.60	0.58	2.8	92.5

化合物名称	样品加标前			样品加标后			回收率 (%)
	均值	标准偏差	RSD (%)	均值	标准偏差	RSD%	
1,2-二氯苯	1.58	0.03	1.96	21.00	0.35	1.7	97.1
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.00	0.00	-	20.30	0.94	4.6	101
1,2,4-三氯苯	2.10	0.07	3.38	22.12	0.56	2.5	100
六氯丁二烯	0.00	0.00	-	21.70	0.56	2.6	109
萘	2.68	0.12	4.60	22.86	1.13	4.9	101
1,2,3-三氯苯	2.16	0.05	2.13	22.75	0.50	2.2	103

5.9.6 样品分析

测定前，先将样品瓶从冷藏柜或冷库中取出，使其恢复至室温。规定了先测空白后测定样品，对于低浓度样品直接取样后加入替代物和内标后即可进行测定。对于高浓度样品，若遇浓度超过曲线上限（200 $\mu\text{g/L}$ ）则需取适量样品稀释至 5ml 后测定。

5.10 结果计算与表示

5.10.1 定性定量分析

样品定性定量分析参考 EPA524.2 和 EPA8260 方法。定性分析采用相对保留时间和质谱图比较两种方式。定量分析采用平均相对响应因子和线性回归法进行定量计算。有些气质联用仪的工作站中有满足 EPA 要求的环境数据分析模式，这样用平均相对响应因子法定量就很方便。工作站不具备环境数据分析模式时，可以采用线性回归法进行定量也一样方便准确。

5.10.2 结果表示

当测定结果小于 100/L 时，保留小数点后 1 位；当测定结果大于等于 100 $\mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。当使用本标准中规定的毛细管柱时，测定结果为间二甲苯和对二甲苯两者之和。

5.11 质量保证和质量控制

基本按照分析程序，规定了包括调谐、初始校准、连续校准、内标、替代物回收率、空白及空白加标、样品平行测定或基体加标、目标物定性八个方面的质量保证和质量控制内容，涵盖了 VOCs 全部分析过程。

上述八个方面内容也参考了 EPA524.2 和 EPA8260 的相关要求。

5.12 注意事项

从替代物、样品、吹扫装置冲洗四个方面进行了说明，提醒使用者注意在实验过程中遇到类似情况时该如何处理。

6 方法验证

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10 号)的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。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，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度以及加标回收率等。

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 8。

表 8 验证实验室、验证人员的基本情况

编号	验证单位	验证人员	验证人员 职称	参加分析 工作年限
1	国家城市供水水质监测网青岛监测站	张肇荔	高工	23
2	青岛经济技术开发区供排水监测站	李世文 尹超	站长 助理工程师	20 5
3	济南市环境保护监测站	王在峰 林勇	高工 工程师	19 7
4	潍坊市环境监测中心站	孙大勇 时杰 张光岳	高工 高工 助工	23 23 2
5	大连市环境监测中心	李振国	工程师	8
6	鞍山市环境监测中心站	田靖 钟岩	工程师 助工	12 1

6.1.2 方法的验证方案

(1) 检出限及测定下限的确定

在全扫描方式下分别测定浓度为 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $5\text{ }\mu\text{g/L}$ 的实验室空白加标样品，剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S ，此时检出限 $\text{MDL}=S\times 3.143$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。本次验证所得检出限为全扫描方式下取样体积为 5ml 时的检出限。

(2) 精密度的测定

向空白试剂水中加入挥发性有机物标准溶液使水样中挥发性有机物浓度为 $5.0\mu\text{g/L}$ 、 $100\mu\text{g/L}$ 两个浓度级别，每个浓度做 6 个平行样，得到的结果分别计算每个浓度级别 6 次的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 实际水样的测定及加标回收率测定

由于挥发性有机物实际样品不能分装、长时间保存和长距离运输，致使无法发放统一实际样品，最后确定实际样品的加标就由各验证实验室选择地表水来做，但加标浓度仍然按低 ($5.0\mu\text{g/L}$)、中 ($20.0\mu\text{g/L}$)、高 ($100\mu\text{g/L}$) 三个浓度级别来验证。样品及加标后均平行测定 6 个，计算加标回收率、相对标准偏差。

(4) 实验中遇到的问题及对本方法的意见及建议。

6.2 方法验证过程

(1) 筛选有资质的验证单位。向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。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。提供。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。

(2) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

由于没有合适的实际样品，验证单位在空白试剂水中加入三种浓度级别的标准进行了空白水加标回收率实验。由于本标准前处理为仪器方法，与其他前处理方法相比基体干扰相对较小，故认为空白水加标回收率能代表该方法的准确度。

6.3 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室检出限 0.6~2.2 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限 2.4~8.8 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家验证实验室对浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的 54 种挥发性有机物标准样品分别进行了平行 6 次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：0.4%~20%；实验室间相对标准偏差分别为：9.0%~28%；重复性限 r 分别为：0.54 $\mu\text{g/L}$ ~1.47 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：1.46 $\mu\text{g/L}$ ~6.29 $\mu\text{g/L}$ 。6 家验证实验室对浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的 54 种挥发性有机物标准样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为：0.2%~14%；实验室间相对标准偏差分别为：1.1%~14%；重复性限 r 分别为：7.6 $\mu\text{g/L}$ ~24.7 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限 R 分别为：7.6 $\mu\text{g/L}$ ~40 $\mu\text{g/L}$ 。

6 家实验室对地表水样品分别加标 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 时，平均加标回收率范围分别为：84.7%~108%，91.6~111%，91.5%~103%。

(3) 方法各项特性指标达到预期要求。

具体的《方法验证报告》，见附一。

7 与开题报告的差异说明

本标准的征求意见稿基本按照开题报告的要求进行实验和编写，只是在质量控制细节中减少了平行基体加标的要求，因为一个 VOC 样品只能一次取样有效，如果样品、基体加标及平行基体加标就需要每个样品采平行三样才行，而并不是每个样品都需基体加标及平行基体加标，从实际工作角度一般采平行双样就基本能满足要求。另外，开题报告中要求增加工业废水和生活污水中方法检出限和测定范围，本标准给出的检出限是取样量为 5ml 时的数据，完全满足污水和废水的检出限要求，曲线范围较宽，涵盖了海水、清洁地表水及工业废水和污水，故仅给出了一个检出限。

8 参考文献

- [1] BIANCHI A P, VARNEY M S, PHILIPS J. Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry[J]. J. Chromatogr, 1991, 542: 413-450.
- [2] BOVIN L, PIROTTE P, BERGER A. Gas Chromatography[C]. Desty . Amsterdam Symposium. London : Buaerwroth., 1958, 310-316.
- [3] EPA524.1. Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Packed Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
- [4] EPA524.2. Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry - Revision 4.1.
- [5] EPA 502.1. Volatile Halogenated Organic Compounds in Water by Purge and Trap Gas Chromatography
- [6] EPA 502.2. Volatile Organic Compounds in Water by Purge and Trap Capillary Column Gas Chromatography

with Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series - Revision 2.1.

- [7] EPA 503.1 Volatile Aromatic and Unsaturated Organic Compounds in Water by Purge and Trap Gas Chromatography
- [8] EPA 504.1,2-Dibromoethane (EDB) and 1,2-Dibromo-3-Chloropropane (DBCP) in Water by Microextraction and Gas Chromatography.
- [9] EPA 601. Purgeable Halocarbons(GC).
- [10] EPA 602. Purgeable Aromatics(GC).
- [11] EPA 624.. Purgeable (GC/MS)
- [12] EPA 8260B. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS).
- [13] EPA 8261. Volatile Organic Compounds by vacuum distillation in combination with Gas Chromatography/Mass Spectrometry(VD/GC/MS).
- [14] ISO 15680-2003 Water quality— Gas chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons,naphthalene and several chlorinated compounds using purge—and—trap and thermal desorption.
- [15] EN ISO 10301-1997 Water quality — Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons — Gas chromatographic methods.
- [16]BUSZKA P M. Determination of nanogram per litre concentrations of volatile organic compounds in water by capillary gas chromatography and selected ion monitoring mass spectrometry and its use to define ground water flow directions in Edwards aquifer , Texas [J] . Anal. Chem. , 1995 , 67 (20) :3659.
- [17] LOUIS LEPINE , J EAN2FRANCOIS A. Part2per2trillion determination of trihalomethanes in water by purge2and2trap gas chromatography with electron capture detection [J] . Anal.Chem. , 1992 ,64(7) :810.
- [18] MASAO IJ IMA , YOJ H , NORIHIDE N. Survey of 17 kinds volatile organic chlorinated compounds contents in mineral water with GC/MS[J] . J . Food Hyg. Soc. Japan ,1992 ,33(5) :467.
- [19] 王昊阳,郭寅龙,张正行等.顶空-气相色谱法进展[J].分析测试技术与仪器,2003,9(3):129-135.
- [20] 黄业茹,施均慧.饮用水中挥发性有机物(VOCs)的 GC-MS 分析[J].分析测试技术与仪器,1999,5(1):37-44.
- [21] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会.《水和废水监测分析方法》[M].第四版.北京:中国环境科学出版社,2002:500-506.
- [22] 韩红军,杜茂安,刘淑彦.气相色谱法测定水中微量挥发性有机物[J].哈尔滨建筑大学学报,1996,29(5):105-107.
- [23] 陈云霞,游静,梁冰等.吹扫/捕集-热脱附气相色谱法研究吸附剂富集水中痕量挥发性有机物的效果[J],分析化学, 1999,27(10):1186-1189.
- [24] 张立尖,钮冰融.吹扫捕集与色谱质谱联用测定水中挥发性有机物[J],上海环境科学,1998,17(9): 40-42.
- [25] 张文芸,晋卫军.气相色谱/质谱法测定饮用水中挥发性有机物[J].山西大学学报(自然科学版),2004,27(3):279-282.
- [26] 姚宏伟,李思敏,许吉现.饮用水生产中痕量挥发性有机污染物的监测分析[J].河北建筑科技学院学报,2005,22(1):7-9.
- [27] 孙宗光,伊藤裕康,森田宗敏等.吹脱捕集 GC/MS 法测定水中挥发性有机物[J].环境科学研究,1996,9(2):9-13.
- [28] APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater[M].15th ed. Baltimore , Maryland: Port City Press, 1985,650-655.

- [29] SPYROS K,GOLFINOPOULOS,THEMISTOKLES D et al. Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water[J].Chemosphere ,2001,45:275-284.
- [30] 刘芳,米海勇.饮用水中挥发性有机物的监测[J].攀钢技术, 2002,25(5):43-45.
- [31] BELARDIR G,PAULISZYNI. The application of chemical 2ly modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J] .Water Pollution J ,Can. ,1989 ,24 :179-191.
- [32] 尹卫萍,陈素兰.环境样品中有机物分析的前处理技术[J].江苏地质, 2001 ,25(1),37-40.
- [33] 刘红河,黎源倩.顶空固相微萃取-气相色谱法测定环境中挥发性有机物[J].中国公共卫生, 2002,25(8):979-981.
- [34] WITTKAMP B L,TILOTTA D C. Determination of BTEX compounds in water by solid-phase micro-extraction and Raman spectroscopy[J]. Anal. Chem., 1995, 67: 600-605.
- [35]中华人民共和国卫生部和中国国家标准化管理委员会,《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) [M],附录 A, 2007, 309~318.

附一：

方法验证报告

方法名称：水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

项目承担单位：青岛市环境监测中心站

验证单位：国家城市供水水质检测网青岛监测站、青岛经济技术开发区供排水监测站、济南市环境保护监测站、潍坊市环境监测中心站、大连市环境监测中心和鞍山市环境监测中心站

项目负责人及职称：谭培功 研究员

通讯地址：青岛市延安一路 39 号

电话：0532-82869261

报告编写人及职称：褚春莹 工程师

报告日期：2010 年 12 月 10 日

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对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》进行方法验证, 其中实验室 1 为国家城市供水水质监测网青岛监测站, 实验室 2 为青岛经济技术开发区供排水监测站, 实验室 3 为济南市环境保护监测站, 实验室 4 为潍坊市环境监测中心站, 实验室 5 为大连市环境监测中心, 实验室 6 为鞍山市环境监测中心。对验证数据进行汇总及统计分析, 其结果如下:

1 原始测试数据

1.1 国家城市供水水质监测网青岛监测站原始测试数据

1.1.1 实验室基本情况

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
张肇荔	女	50	高工	应用化学	23 年

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气-质联用仪	Agilent6890N/5975C	US10625035/US6163284	良好	
吹扫捕集浓缩仪	Tekmar XPT	US06074007	良好	
高纯制水机	SYNERGEUY/UV	F7EN14689E	良好	

附表 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	美国 TEDIA 公司	液相色谱纯	

1.1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-1-4 检出限 (MDL) 和测定下限表

验证单位: 国家城市供水水质监测网青岛监测站

验证日期: 2010.10

浓度单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	添加浓度 1.0~2.0*			添加浓度 5.0			方法确定的检出限	测定下限
	测定均值 $\bar{x}_i$	检出限 MDL	$\bar{x}_i / MDL$	测定均值 $\bar{x}_i$	MDL	$\bar{x}_i / MDL$		
1,1-二氯乙烯	2.17*	0.57	3.8	5.01	0.73	6.9	0.57	2.28
二氯甲烷	2.25*	0.43	5.2	5.47	0.60	9.2	0.43	1.72
反-1,2-二氯乙烯	2.77*	0.56	4.9	5.46	0.75	7.3	0.56	2.24
1,1-二氯乙烷	1.50	0.47	3.2	5.26	0.60	8.8	0.47	1.88

顺-1,2-二氯乙烯	1.59	0.49	3.2	5.35	0.41	12.9	0.49	1.96
2,2-二氯丙烷	1.41	0.31	4.6	5.21	0.66	7.8	0.31	1.24
溴氯甲烷	1.43	0.64	2.2	5.21	0.54	9.6	0.64	2.56
氯仿	3.03	0.61	4.9	5.66	0.59	9.6	0.61	2.44
1,1,1-三氯乙烷	1.60	0.46	3.5	5.21	0.46	11.3	0.46	1.84
1,1-二氯丙烯	1.97	0.66	3.0	5.61	0.66	8.6	0.66	2.64
四氯化碳	2.94	0.79	3.7	5.63	0.69	8.1	0.79	3.16
苯	1.86	0.10	19.2	5.32	0.54	9.9	0.54	2.16
1,2-二氯乙烷	1.47	0.49	3.0	5.27	0.56	9.4	0.49	1.96
三氯乙烯	2.53*	0.48	5.2	5.33	0.45	11.9	0.48	1.92
1,2-二氯丙烷	1.21	1.14	1.1	4.42	1.15	3.8	1.15	4.60
二溴甲烷	1.92*	0.72	2.7	4.66	0.33	14.1	0.72	2.88
一溴二氯甲烷	3.28*	0.70	4.2	5.51	1.00	5.5	1.00	4.00
顺-1,3-二氯丙烯	2.76*	0.84	3.2	5.27	0.55	9.6	0.84	3.36
甲苯	2.16	0.16	13.2	5.59	0.70	8.0	0.70	2.80
反-1,3-二氯丙烯	2.01	0.48	4.2	5.50	0.69	7.9	0.48	1.92
1,1,2-三氯乙烷	1.64*	0.47	3.9	4.74	0.72	6.6	0.47	1.88
四氯乙烯	1.74	0.20	8.6	5.30	0.72	7.4	0.72	2.88
1,3-二氯丙烷	1.15	0.41	2.8	4.99	0.54	9.2	0.41	1.64
二溴一氯甲烷	1.71	0.32	5.3	4.88	0.73	6.7	0.32	1.28
1,2-二溴乙烷	1.30	0.35	3.7	4.91	0.63	7.8	0.35	1.4
氯苯	2.87*	0.57	5.0	5.59	0.45	12.5	0.57	2.28
1,1,1,2-四氯乙烷	3.02*	0.41	7.4	5.23	2.06	2.5	0.41	1.64
乙基苯	1.92	0.47	4.1	5.45	0.46	11.9	0.47	1.88
间、对-二甲苯	2.57	0.16	15.8	5.89	0.33	17.8	0.33	1.32
邻-二甲苯	2.38	0.20	12.0	5.69	0.42	13.7	0.42	1.68
苯乙烯	3.04	0.20	15.2	5.93	0.40	15.0	0.40	1.6
溴仿	1.97	0.46	4.3	4.92	0.59	8.4	0.46	1.84
异丙基苯	3.14*	0.59	5.3	5.74	0.34	16.8	0.59	2.36
1,1,2,2-四氯乙烷	1.67	0.57	2.9	4.74	3.29	1.4	0.57	2.28
溴苯	2.04	0.40	5.1	5.54	0.56	10.0	0.40	1.60
1,2,3-三氯丙烷	1.69*	0.69	2.4	4.51	1.68	2.7	0.69	2.76
丙基苯	2.36	0.19	12.1	5.75	0.46	12.5	0.46	1.84
2-氯甲苯	1.99	0.20	9.9	5.53	0.63	8.8	0.63	2.52
1,3,5-三甲苯	2.47	0.13	18.8	5.74	0.51	11.3	0.51	2.04
4-氯甲苯	2.44	0.26	9.3	5.74	0.51	11.3	0.51	2.04
叔丁基苯	2.43	0.37	6.6	5.80	0.50	11.6	0.50	2.00
1,2,4-三甲苯	2.73	0.18	15.0	6.01	0.37	16.3	0.37	1.48
仲丁基苯	2.49	0.23	10.7	5.81	0.45	13.0	0.45	1.80
1,3-二氯苯	2.30	0.19	11.9	5.70	0.51	11.1	0.51	2.04
对-异丙基甲苯	2.78	0.32	8.8	6.03	0.50	12.0	0.50	2.00
1,4-二氯苯	2.30	0.19	12.0	5.70	0.52	10.9	0.52	2.08
正丁基苯	2.73	0.19	14.5	6.01	0.66	9.1	0.66	2.64

1,2-二氯苯	2.30	0.19	11.9	5.70	0.51	11.1	0.51	2.04
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.83*	1.04	0.8	3.42	0.65	5.2	0.65	2.60
1,2,4-三氯苯	2.71	0.08	35.5	5.95	0.44	13.5	0.44	1.76
六氯丁二烯	2.54	0.76	3.3	5.89	0.53	11.2	0.76	3.04
萘	2.88	0.60	14.6	6.22	2.19	2.8	0.60	2.40
1,2,3-三氯苯	2.57	0.46	5.6	5.82	1.10	5.3	0.46	1.84

1.1.3 方法精密度测试数据

附表 1-1-5 精密度测试数据(平行测定次数 n=6)

验证单位: 国家城市供水水质监测网青岛监测站

验证日期: 2010. 10

化合物	浓度 1 (5.0μg/L)			浓度 2 (100μg/L)		
	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD
1,1-二氯乙烯	5.00	0.27	5.5	87.2	0.57	0.6
二氯甲烷	5.45	0.21	3.9	120	14	12
反-1,2-二氯乙烯	5.46	0.28	5.1	87.4	3.61	4.1
1,1-二氯乙烷	5.23	0.20	3.9	89.7	0.99	1.1
顺-1,2-二氯乙烯	5.33	0.14	2.7	95.7	1.13	1.2
2,2-二氯丙烷	5.17	0.22	4.2	95.1	3.82	4.0
溴氯甲烷	5.20	0.20	3.8	93.7	0.18	0.2
氯仿	5.64	0.21	3.8	91.4	9.02	9.9
1,1,1-三氯乙烷	5.19	0.16	3.0	93.5	0.00	0.0
1,1-二氯丙烯	5.59	0.24	4.3	88.4	2.12	2.4
四氯化碳	5.56	0.18	3.2	99.2	1.27	1.3
苯	5.30	0.19	3.6	93.3	0.99	1.1
1,2-二氯乙烷	5.23	0.18	3.4	90.0	1.66	1.8
三氯乙烯	5.34	0.17	3.1	98.3	1.10	1.1
1,2-二氯丙烷	4.40	0.43	9.8	96.4	4.45	4.6
二溴甲烷	4.70	0.08	1.6	102	1.45	1.4
一溴二氯甲烷	5.40	0.23	4.3	115	7.07	6.1
顺-1,3-二氯丙烯	5.30	0.19	3.7	101	5.09	5.0
甲苯	5.53	0.19	3.4	96.0	0.28	0.3
反-1,3-二氯丙烯	5.45	0.23	4.2	106	2.51	2.4
1,1,2-三氯乙烷	4.69	0.24	5.1	106	0.39	0.4
四氯乙烯	5.27	0.25	4.8	97.6	1.73	1.8
1,3-二氯丙烷	4.97	0.19	3.7	97.2	1.31	1.3
二溴一氯甲烷	4.87	0.27	5.6	111	10.6	9.6
1,2-二溴乙烷	4.94	0.23	4.6	102	0.85	0.8
氯苯	5.58	0.17	3.0	97.0	2.02	2.1
1,1,1,2-四氯乙烷	5.31	0.36	6.9	103	0.53	0.5
乙基苯	5.45	0.17	3.2	99.2	2.44	2.5
间、对-二甲苯	5.87	0.12	2.0	196	2.82	1.4

邻-二甲苯	5.66	0.14	2.5	99.8	0.95	1.0
苯乙烯	5.90	0.13	2.2	101	0.07	0.1
溴仿	4.93	0.22	4.4	109	1.38	1.3
异丙基苯	5.74	0.13	2.2	98.1	3.08	3.1
1,1,2,2-四氯乙烷	5.07	0.52	10	102	5.23	5.1
溴苯	5.50	0.18	3.3	107	0.42	0.4
1,2,3-三氯丙烷	4.52	0.46	10	108	1.84	1.7
丙基苯	5.73	0.16	2.9	99.2	0.07	0.1
2-氯甲苯	5.54	0.24	4.2	102	2.69	2.6
1,3,5-三甲苯	5.71	0.17	3.0	97.6	3.57	3.7
4-氯甲苯	5.71	0.17	3.0	97.6	3.57	3.7
叔丁基苯	5.76	0.15	2.7	102	3.29	3.2
1,2,4-三甲苯	6.00	0.14	2.3	99.1	2.86	2.9
仲丁基苯	5.81	0.17	2.9	99.3	1.45	1.5
1,3-二氯苯	5.67	0.18	3.1	105	3.08	2.9
对-异丙基甲苯	6.01	0.19	3.1	103	2.30	2.2
1,4-二氯苯	5.67	0.18	3.2	105	3.04	2.9
正丁基苯	5.99	0.24	4.0	103	5.44	5.3
1,2-二氯苯	5.67	0.18	3.1	105	3.08	2.9
1,2-二溴-3-氯丙烷	3.44	0.24	7.0	95.8	0.11	0.1
1,2,4-三氯苯	5.94	0.16	2.6	109	5.41	5.0
六氯丁二烯	5.85	0.16	2.7	110	4.99	4.5
萘	6.14	0.51	8.2	109	8.17	7.5
1,2,3-三氯苯	5.87	0.39	6.6	113	5.41	4.8

1.1.4 方法准确度测试数据

附表 1-1-6 实际样品加标测试数据（平行测定次数 n=6）

验证单位：国家城市供水水质监测网青岛监测站

验证日期：2010.10

化合物	海水（加标 5.0μg/L）			地表水（加标 20μg/L）			废水（加标 100μg/L）		
	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%
1,1-二氯乙烯	0.00	5.00	100	ND	16.88	84.4	0.00	87.2	87.2
二氯甲烷	0.00	5.45	109	6.92	34.94	140	0.00	120	120
反-1,2-二氯乙烯	0.00	5.46	109	1.08	17.53	82.3	0.00	87.4	87.4
1,1-二氯乙烷	0.00	5.23	105	ND	17.85	89.3	0.00	89.7	89.7
顺-1,2-二氯乙烯	0.00	5.33	107	1.09	18.92	89.1	0.00	95.7	95.7
2,2-二氯丙烷	0.00	5.17	103	ND	19.18	95.9	0.00	95.1	95.1
溴氯甲烷	0.00	5.20	104	ND	18.47	92.4	0.00	93.7	93.7
氯仿	0.00	5.64	113	2.57	25.85	116	0.00	91.4	91.4
1,1,1-三氯乙烷	0.00	5.19	104	ND	18.77	93.9	0.00	93.5	93.5
1,1-二氯丙烯	0.00	5.59	112	1.37	17.79	82.1	0.00	88.4	88.4
四氯化碳	0.00	5.56	111	1.63	19.33	88.5	0.00	99.2	99.2

苯	0.00	5.30	106	1.19	18.65	87.3	0.00	93.3	93.3
1,2-二氯乙烷	0.00	5.23	105	2.45	18.15	78.5	0.00	90.0	90.0
三氯乙烯	0.00	5.34	107	16.33	19.37	85.2	0.00	98.3	98.3
1,2-二氯丙烷	0.00	4.40	88.1	ND	18.59	93.0	0.00	96.4	96.4
二溴甲烷	0.00	4.70	93.9	ND	20.42	102	0.00	102	102
一溴二氯甲烷	0.00	5.40	108	1.54	28.34	134	0.00	115	115
顺-1,3-二氯丙烯	0.00	5.30	106	ND	20.21	101	0.00	101	101
甲苯	0.00	5.53	111	2.07	19.13	85.3	0.00	96.0	96.0
反-1,3-二氯丙烯	0.00	5.45	109	1.45	20.68	96.1	0.00	106	106
1,1,2-三氯乙烷	0.00	4.69	93.9	0.00	20.85	104	0.00	106	106
四氯乙烯	0.00	5.27	105	1.13	19.40	91.3	0.00	97.6	97.6
1,3-二氯丙烷	0.00	4.97	99.3	ND	19.60	98.0	0.00	97.2	97.2
二溴一氯甲烷	0.00	4.87	97.4	1.49	24.06	113	0.00	111	111
1,2-二溴乙烷	0.00	4.94	98.7	ND	20.52	103	0.00	102	102
氯苯	0.00	5.58	112	2.95	20.00	85.3	0.00	97.0	97.0
1,1,1,2-四氯乙烷	0.00	5.31	106	1.44	20.26	94.1	0.00	103	103
乙基苯	0.00	5.45	109	1.52	19.77	91.3	0.00	99.2	99.2
间、对-二甲苯	0.00	5.87	117	2.06	19.50	87.2	0.00	98.1	98.1
邻-二甲苯	0.00	5.66	113	1.88	19.77	89.5	0.00	99.8	99.8
苯乙烯	0.00	5.90	118	2.47	20.01	87.7	0.00	101	101
溴仿	0.00	4.93	98.6	2.55	20.80	91.2	0.00	109	109
异丙基苯	0.00	5.74	115	1.64	19.69	90.3	0.00	98.1	98.1
1,1,2,2-四氯乙烷	0.00	5.07	101	1.71	20.30	93.0	0.00	102	102
溴苯	0.00	5.50	110	1.28	21.19	99.5	0.00	107	107
1,2,3-三氯丙烷	0.00	4.52	90.4	ND	21.82	109	0.00	108	108
丙基苯	0.00	5.73	115	1.71	19.54	89.2	0.00	99.2	99.2
2-氯甲苯	0.00	5.54	111	1.30	20.14	94.2	0.00	102	102
1,3,5-三甲苯	0.00	5.71	114	1.87	19.28	87.1	0.00	97.6	97.6
4-氯甲苯	0.00	5.71	114	1.86	19.28	87.1	0.00	97.6	97.6
叔丁基苯	0.00	5.76	115	1.81	20.30	92.5	0.00	102	102
1,2,4-三甲苯	0.00	6.00	120	2.16	19.72	87.8	0.00	99.1	99.1
仲丁基苯	0.00	5.81	116	1.90	19.85	89.8	0.00	99.3	99.3
1,3-二氯苯	0.00	5.67	113	1.62	21.00	96.9	0.00	105	105
对-异丙基甲苯	0.00	6.01	120	2.18	20.22	90.2	0.00	103	103
1,4-二氯苯	0.00	5.67	113	1.63	21.00	96.9	0.00	105	105
正丁基苯	0.00	5.99	120	2.11	20.60	92.5	0.00	103	103
1,2-二氯苯	0.00	5.67	113	1.62	21.00	96.9	0.00	105	105
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.00	3.44	68.7	ND	20.30	101	0.00	95.8	95.8
1,2,4-三氯苯	0.00	5.94	119	2.11	22.12	100	0.00	109	109
六氯丁二烯	0.00	5.85	117	1.86	21.70	99.2	0.00	110	110
萘	0.00	6.14	123	2.74	23.51	104	0.00	109	109
1,2,3-三氯苯	0.00	5.87	117	2.16	22.75	103	0.00	113	113

1.2 青岛经济技术开发区供排水监测站原始测试数据

1.2.1 实验室基本情况

附表 1-2-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
李世文	男	39	站长	卫生检验	20 年
尹超	男	27	助理工程师	食品质量检测	5 年

附表 1-2-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气-质联用仪	Agilent6890/5973	US10307087/US21854878	良好	
吹扫捕集浓缩仪	Tekmar 3100	US03030001	良好	

附表 1-2-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	美国 TEDIA 公司	液相色谱纯	

1.2.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-2-4 检出限 (MDL) 和测定下限表

验证单位：青岛经济技术开发区供排水监测站

验证日期：2010.10

浓度单位：μg/L

化合物	添加浓度 5.0μg/L			添加浓度 1.0μg/L			方法确定的检出限	测定下限
	测定均值 $\bar{x}_i$	检出限 MDL	$\bar{x}_i / MDL$	测定均值 $\bar{x}_i$	MDL	$\bar{x}_i / MDL$		
1,1-二氯乙烯	4.53	0.80	5.7	1.01	0.41	2.4	0.80	3.2
二氯甲烷	4.91	0.40	9.8	1.51	0.50	3.0	0.50	2.0
反-1,2-二氯乙烯	6.00	1.05	5.7	0.99	0.46	2.1	1.05	4.2
1,1-二氯乙烷	4.64	0.95	4.9	1.11	0.32	3.5	0.95	3.8
顺-1,2-二氯乙烯	5.46	1.15	4.7	1.13	0.23	4.9	1.15	4.6
2,2-二氯丙烷	4.26	1.15	3.7	0.58	0.23	2.5	1.15	4.6
溴氯甲烷	4.03	1.35	3.0	0.78	0.27	2.9	1.35	5.4
氯仿	4.67	1.45	3.2	0.67	0.29	2.3	1.45	5.8
1,1,1-三氯乙烷	5.50	1.35	4.1	1.25	0.31	4.1	1.35	5.4
1,1-二氯丙烯	5.73	1.60	3.6	0.80	0.31	2.6	1.25	5.0
四氯化碳	5.04	1.50	3.4	1.03	0.90	1.1	1.50	6.0
苯	5.40	1.35	4.0	0.95	0.27	3.5	1.35	5.4
1,2-二氯乙烷	4.96	1.30	3.8	0.42	0.37	1.1	1.30	5.2
三氯乙烯	5.64	1.20	4.7	0.96	0.58	1.7	1.20	4.8

1,2-二氯丙烷	4.11	1.05	3.9	0.51	1.16	0.4	1.05	4.2
二溴甲烷	4.57	1.50	3.0	1.11	0.19	5.9	1.50	6.0
一溴二氯甲烷	5.11	1.30	3.9	1.22	0.24	5.2	1.30	5.2
顺-1,3-二氯丙烯	4.90	1.40	3.5	1.24	0.20	6.3	1.40	5.6
甲苯	5.34	1.45	3.7	1.05	0.40	2.6	1.45	5.8
反-1,3-二氯丙烯	4.94	0.95	5.2	1.04	0.22	4.8	0.95	3.8
1,1,2-三氯乙烷	5.77	1.50	3.8	0.80	0.40	2.0	1.50	6.0
四氯乙烯	4.89	1.20	4.1	1.12	0.30	3.7	1.20	4.8
1,3-二氯丙烷	4.44	1.35	3.3	1.09	0.32	3.4	1.35	5.4
二溴一氯甲烷	4.91	1.25	3.9	1.07	0.43	2.5	1.25	5.0
1,2-二溴乙烷	4.86	1.25	3.9	0.99	0.73	1.3	1.25	5.0
氯苯	4.70	1.05	4.5	1.02	0.32	3.1	1.05	4.2
1,1,1,2-四氯乙烷	4.80	1.50	3.2	0.78	0.38	2.0	1.50	6.0
乙基苯	4.74	0.80	5.9	0.99	0.15	5.7	0.80	3.2
间、对-二甲苯	9.81	1.00	9.8	1.78	0.09	19.5	1.00	4.0
邻-二甲苯	4.16	0.75	5.5	0.89	0.05	18.0	0.75	3.0
苯乙烯	4.54	1.30	3.5	0.92	0.03	30.7	1.30	5.2
溴仿	4.64	1.10	4.2	0.86	0.09	9.8	1.10	4.4
异丙基苯	5.29	0.15	35.3	1.06	0.35	3.0	0.35	1.4
1,1,2,2-四氯乙烷	3.36	0.60	5.6	0.62	0.12	5.2	0.60	2.4
溴苯	3.89	0.85	4.6	0.91	0.17	5.4	0.85	3.4
1,2,3-三氯丙烷	3.27	0.55	5.9	0.50	0.11	4.5	0.55	2.2
丙基苯	4.74	0.75	6.3	1.04	0.07	14.3	0.75	3.0
2-氯甲苯	5.24	0.80	5.3	0.88	0.22	3.9	0.80	3.2
1,3,5-三甲苯	4.93	1.00	4.9	0.92	0.08	11.6	1.00	4.0
4-氯甲苯	5.24	0.90	5.8	0.88	0.22	3.9	0.90	3.6
叔丁基苯	4.90	0.86	5.7	1.02	0.07	14.1	0.86	3.4
1,2,4-三甲苯	4.93	0.76	6.5	0.92	0.08	11.6	0.76	3.0
仲丁基苯	4.17	0.62	6.7	1.05	0.04	24.1	0.62	2.5
1,3-二氯苯	5.47	0.86	6.4	0.82	0.05	16.6	0.86	3.4
对-异丙基甲苯	4.01	0.68	5.9	1.01	0.06	15.7	0.68	2.7
1,4-二氯苯	5.43	0.84	6.5	0.94	0.11	8.8	0.84	3.4
正丁基苯	5.09	0.80	6.4	1.08	0.05	22.8	0.80	3.2
1,2-二氯苯	4.91	0.74	6.6	0.90	0.10	9.2	0.74	3.0
1,2-二溴-3-氯丙烷	3.83	0.90	4.3	0.79	0.17	4.6	0.90	3.6
1,2,4-三氯苯	5.16	1.10	4.7	0.82	0.06	13.3	1.10	4.4
六氯丁二烯	4.40	0.79	5.6	1.14	0.08	14.1	0.79	3.2
萘	4.54	0.86	5.3	0.92	0.19	4.8	0.86	3.4
1,2,3-三氯苯	5.16	0.60	6.9	0.82	0.06	13.3	0.60	2.4

1.2.3 方法精密度测试数据

附表 1-2-5 精密度测试数据 (平行测定次数 n=6)

验证单位：青岛经济技术开发区供排水监测站

验证日期：2010.10

化合物	浓度 1 (5.0μg/L)			浓度 2 (100μg/L)		
	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD
1,1-二氯乙烯	4.45	0.21	4.8	98.0	3.4	3.4
二氯甲烷	5.11	0.27	5.3	99.1	5.6	5.6
反-1,2-二氯乙烯	4.55	0.07	1.6	99.6	1.1	1.1
1,1-二氯乙烷	5.33	0.11	2.0	100	1.5	1.5
顺-1,2-二氯乙烯	5.08	0.04	0.7	102	0.1	0.1
2,2-二氯丙烷	2.78	0.18	6.4	94.1	4.6	4.8
溴氯甲烷	3.25	0.21	6.5	100	1.2	1.2
氯仿	3.35	0.21	6.3	101	2.3	2.3
1,1,1-三氯乙烷	5.98	0.32	5.3	94.0	8.0	8.5
1,1-二氯丙烯	3.83	0.11	2.8	99.8	0.4	0.4
四氯化碳	5.48	0.53	9.7	99.7	3.0	3.0
苯	4.33	0.18	4.1	98.0	0.3	0.3
1,2-二氯乙烷	2.14	0.16	7.6	105	1.5	1.4
三氯乙烯	4.35	0.07	1.6	102	1.9	1.9
1,2-二氯丙烷	4.15	0.07	1.7	101	2.5	2.4
二溴甲烷	5.43	0.18	3.3	103	0.9	0.9
一溴二氯甲烷	5.80	0.28	4.9	107	2.5	2.3
顺-1,3-二氯丙烯	5.93	0.18	3.0	105	2.3	2.2
甲苯	4.73	0.18	3.7	102	0.7	0.7
反-1,3-二氯丙烯	4.85	0.28	5.8	101	2.6	2.5
1,1,2-三氯乙烷	3.75	0.28	7.5	107	2.2	2.1
四氯乙烯	5.20	0.14	2.7	101	3.5	3.5
1,3-二氯丙烷	5.18	0.11	2.0	95.4	5.7	5.9
二溴一氯甲烷	4.88	0.11	2.2	99.4	4.7	4.7
1,2-二溴乙烷	5.15	0.35	6.9	98.6	0.4	0.4
氯苯	4.58	0.32	7.0	99.7	2.2	2.2
1,1,1,2-四氯乙烷	3.38	0.04	1.0	103	0.6	0.6
乙基苯	5.03	0.11	2.1	99.1	1.1	1.1
间、对-二甲苯	8.90	0.28	3.2	196	0.6	0.3
邻-二甲苯	4.45	0.14	3.2	98.0	0.3	0.3
苯乙烯	4.60	0.00	0.0	97.9	0.2	0.2
溴仿	4.38	0.25	5.7	100	0.7	0.7
异丙基苯	5.38	0.11	2.0	98.0	1.4	1.4
1,1,2,2-四氯乙烷	3.23	0.25	7.7	94.7	1.5	1.6
溴苯	4.60	0.42	9.2	98.2	1.6	1.7
1,2,3-三氯丙烷	2.50	0.28	11	106	7.1	6.6

丙基苯	5.23	0.11	2.0	97.4	1.4	1.5
2-氯甲苯	4.75	0.07	1.5	97.1	0.9	0.9
1,3,5-三甲苯	4.68	0.25	5.3	97.1	1.2	1.2
4-氯甲苯	4.75	0.07	1.5	97.1	0.9	0.9
叔丁基苯	5.15	0.14	2.7	96.0	1.7	1.7
1,2,4-三甲苯	4.68	0.25	5.3	97.1	1.2	1.2
仲丁基苯	5.30	0.07	1.3	96.1	2.7	2.8
1,3-二氯苯	4.18	0.04	0.8	97.4	0.8	0.8
对-异丙基甲苯	5.20	0.07	1.4	95.2	2.1	2.2
1,4-二氯苯	4.58	0.32	7.0	92.9	5.6	6.0
正丁基苯	5.48	0.11	1.9	96.2	2.9	3.0
1,2-二氯苯	4.40	0.21	4.8	92.7	5.4	5.8
1,2-二溴-3-氯丙烷	4.45	0.21	4.8	96.4	1.3	1.3
1,2,4-三氯苯	5.11	0.27	5.3	97.4	5.4	5.6
六氯丁二烯	4.55	0.07	1.6	97.3	5.5	5.7
萘	5.33	0.11	2.0	99.4	12.0	12
1,2,3-三氯苯	5.08	0.04	0.7	97.4	5.4	5.6

1.2.4 方法准确度测试数据

附表 1-2-6 实际样品加标测试数据（平行测定次数 n=6）

验证单位：青岛经济技术开发区供排水监测站

验证日期：2010.10

化合物	海水（加标 5.0μg/L）			地表水（加标 20.0μg/L）			废水（加标 100μg/L）		
	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%
1,1-二氯乙烯	0.0	4.81	96.2	0.0	21.4	107	0.0	96.4	96.3
二氯甲烷	0.0	4.75	95.0	0.0	22.1	110	0.0	97.5	97.4
反-1,2-二氯乙烯	0.0	4.69	93.8	0.0	21.6	108	0.0	97.7	97.7
1,1-二氯乙烷	0.0	5.42	108	0.0	21.1	105	0.0	97.9	97.8
顺-1,2-二氯乙烯	0.0	5.49	110	0.0	22.8	114	0.0	101	101
2,2-二氯丙烷	0.0	2.78	55.7	0.0	22.1	106	0.0	98.2	98.2
溴氯甲烷	0.0	3.73	74.5	0.0	22.5	113	0.0	99.7	99.7
氯仿	0.0	3.22	64.3	0.0	21.6	108	0.0	99.8	99.8
1,1,1-三氯乙烷	0.0	6.13	123	0.0	21.3	105	0.0	92.2	92.2
1,1-二氯丙烯	0.0	3.86	77.2	0.0	22.4	108	0.0	99.1	99.1
四氯化碳	0.0	4.93	98.7	0.0	21.0	105	0.0	99.2	99.2
苯	0.0	4.64	92.8	0.0	20.9	96.3	0.0	97.1	97.1
1,2-二氯乙烷	0.0	1.89	37.8	0.0	20.5	102	0.0	103	103
三氯乙烯	0.0	4.47	89.3	0.0	21.9	104	0.0	98.9	98.9
1,2-二氯丙烷	0.0	2.78	55.7	0.0	20.7	94.3	0.0	94.2	94.2
二溴甲烷	0.0	5.46	109	0.0	23.1	116	0.0	102	102
一溴二氯甲烷	0.0	5.99	120	0.0	23.6	118	0.0	106	106
顺-1,3-二氯丙烯	0.0	6.13	123	0.0	21.0	101	0.0	92.5	92.5

甲苯	0.0	5.06	101	0.0	22.1	110	0.0	101	101
反-1,3-二氯丙烯	0.0	5.11	102	0.0	20.4	102	0.0	102	102
1,1,2-三氯乙烷	0.0	3.84	76.8	0.0	21.3	106	0.0	110	110
四氯乙烯	0.0	5.43	109	0.0	23.9	119	0.0	100	100
1,3-二氯丙烷	0.0	5.28	106	0.0	20.0	100	0.0	95.9	95.9
二溴一氯甲烷	0.0	5.13	103	0.0	22.0	110	0.0	99.7	99.7
1,2-二溴乙烷	0.0	4.76	95.2	0.0	21.2	102	0.0	102	102
氯苯	0.0	4.93	98.5	0.0	22.5	112	0.0	99.6	99.6
1,1,1,2-四氯乙烷	0.0	3.68	73.7	0.0	23.8	119	0.0	103	103
乙基苯	0.0	4.96	99.2	0.0	20.4	102	0.0	98.6	98.6
间、对-二甲苯	0.0	8.92	89.2	0.0	41.2	103	0.0	195	97.5
邻-二甲苯	0.0	4.45	89.0	0.0	20.6	103	0.0	97.5	97.5
苯乙烯	0.0	4.59	91.8	0.0	20.3	101	0.0	98.1	98.1
溴仿	0.0	4.33	86.5	0.0	20.9	104	0.0	99.8	99.7
异丙基苯	0.0	5.34	107	0.0	20.5	102	0.0	97.2	97.2
1,1,2,2-四氯乙烷	0.0	3.07	61.3	0.0	19.8	98.9	0.0	96.8	96.8
溴苯	0.0	4.54	90.8	0.0	21.5	107	0.0	97.4	97.4
1,2,3-三氯丙烷	0.0	2.48	49.5	0.0	19.4	96.9	0.0	107	107
丙基苯	0.0	5.22	104	0.0	20.8	104	0.0	96.7	96.6
2-氯甲苯	0.0	4.36	87.2	0.0	21.0	105	0.0	96.8	96.7
1,3,5-三甲苯	0.0	4.59	91.8	0.0	20.8	104	0.0	97.0	97.0
4-氯甲苯	0.0	4.36	87.2	0.0	21.0	105	0.0	96.8	96.7
叔丁基苯	0.0	5.08	102	0.0	20.9	104	0.0	95.3	95.2
1,2,4-三甲苯	0.0	4.59	91.8	0.0	20.8	104	0.0	97.0	97.0
仲丁基苯	0.0	5.25	105	0.0	20.8	104	0.0	95.2	95.2
1,3-二氯苯	0.0	4.13	82.5	0.0	21.2	106	0.0	97.6	97.6
对-异丙基甲苯	0.0	5.08	102	0.0	20.8	104	0.0	94.3	94.2
1,4-二氯苯	0.0	4.73	94.5	0.0	20.6	103	0.0	95.4	95.3
正丁基苯	0.0	5.43	109	0.0	20.9	104	0.0	95.5	95.5
1,2-二氯苯	0.0	4.48	89.5	0.0	20.4	102	0.0	95.2	95.2
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.0	3.93	78.7	0.0	19.7	98.4	0.0	98.3	98.3
1,2,4-三氯苯	0.0	4.09	81.8	0.0	22.4	112	0.0	99.1	99.1
六氯丁二烯	0.0	5.72	114	0.0	22.0	110	0.0	95.7	95.6
萘	0.0	4.57	91.3	0.0	23.4	115	0.0	105	105
1,2,3-三氯苯	0.0	4.09	81.8	0.0	22.4	112	0.0	99.1	99.1

1.3 济南市环境保护监测站

1.3.1 实验室基本情况

附表 1-3-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
王在峰	男	41	高工	海洋化学	19 年

林勇	男	30	工程师	环境工程	7 年
----	---	----	-----	------	-----

附表 1-3-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气-质联用仪	岛津 GCMS-QP2010	C07264101359	良好	
吹扫捕集浓缩仪	OI Eclipse 4660	D44845B256	良好	带自动进样器

附表 1-3-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	天津科密欧试剂有限公司	液相色谱纯	

1.3.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-3-4 检出限 (MDL) 和测定下限表

验证单位：济南市环境保护监测站

验证日期：2010.10

浓度单位：μg/L

化合物	添加浓度 2.0			添加浓度 4.0			方法确定的 检出限	测定 下限
	测定均值 $\bar{x}_i$	检出限 MDL	$\bar{x}_i / MDL$	测定均值 $\bar{x}_i$	MDL	$\bar{x}_i / MDL$		
1,1-二氯乙烯	1.11	0.35	3.2	2.85	0.12	24.2	0.35	1.4
二氯甲烷	1.34	0.50	2.7	3.21	1.0	3.21	0.50	2.0
反-1,2-二氯乙烯	1.23	0.27	4.6	3.05	0.08	37.5	0.27	1.1
1,1-二氯乙烷	1.02	0.28	3.7	3.12	0.23	13.7	0.28	1.1
顺-1,2-二氯乙烯	2.30	0.50	4.6	3.71	1.88	2.0	0.50	2.0
2,2-二氯丙烷	1.41	0.32	4.4	3.73	0.39	9.5	0.32	1.3
溴氯甲烷	2.80	0.56	5.0	5.31	1.36	3.9	0.56	2.2
氯仿	2.38	0.51	4.7	4.06	0.39	10.4	0.51	2.0
1,1,1-三氯乙烷	1.46	0.58	2.5	3.88	0.14	27.4	0.58	2.3
1,1-二氯丙烯	1.51	0.70	2.1	4.03	0.51	8.0	0.70	2.8
四氯化碳	1.20	0.24	5.1	3.59	0.16	23.1	0.24	1.0
苯	1.58	0.49	3.2	4.05	0.13	31.0	0.49	2.0
1,2-二氯乙烷	1.47	0.52	2.8	3.92	0.17	22.8	0.52	2.1
三氯乙烯	1.23	0.71	1.7	4.14	0.60	6.9	0.60	2.4
1,2-二氯丙烷	1.38	0.66	2.1	4.02	0.89	4.5	0.89	3.6
二溴甲烷	1.05	0.38	2.8	3.52	0.60	5.9	0.60	2.4
一溴二氯甲烷	1.48	0.27	5.4	4.11	0.93	4.4	0.93	3.7
顺-1,3-二氯丙烯	1.69	0.60	2.8	4.59	0.90	5.1	0.60	2.4
甲苯	1.69	0.54	3.1	3.86	0.12	32.3	0.54	2.2
反-1,3-二氯丙烯	1.73	0.58	3.0	4.50	0.12	36.8	0.58	2.3
1,1,2-三氯乙烷	1.37	0.56	2.5	3.63	0.53	6.84	0.56	2.2

四氯乙烯	1.70	0.51	3.3	3.98	0.80	5.0	0.51	2.0
1,3-二氯丙烷	1.53	0.80	1.9	4.19	0.65	6.4	0.65	2.6
二溴一氯甲烷	1.55	0.53	2.9	4.22	0.57	7.5	0.53	2.1
1,2-二溴乙烷	1.40	0.63	2.2	3.91	0.47	8.3	0.63	2.5
氯苯	1.55	0.44	3.5	4.25	1.15	3.7	0.44	1.8
1,1,1,2-四氯乙烷	1.28	0.68	1.8	3.95	0.90	4.4	0.90	3.6
乙基苯	1.86	0.40	4.7	4.13	0.11	38.5	0.40	1.6
间、对-二甲苯	3.43	0.48	7.2	7.73	0.18	42.2	0.48	1.9
邻-二甲苯	1.76	0.50	3.5	3.89	1.15	3.4	0.50	2.0
苯乙烯	1.35	0.30	4.5	3.69	0.12	30.2	0.30	1.2
溴仿	1.89	0.30	6.3	4.26	0.40	10.7	0.30	1.2
异丙基苯	1.80	0.40	4.5	4.08	0.22	18.8	0.40	1.6
1,1,2,2-四氯乙烷	—	—	—	3.08	0.80	3.9	0.80	3.2
溴苯	2.00	0.62	3.2	3.93	1.29	3.0	0.62	2.5
1,2,3-三氯丙烷	0.84	0.00		3.25	0.64	5.1	0.64	2.6
丙基苯	2.55	0.44	5.8	4.06	0.09	43.5	0.44	1.8
2-氯甲苯	1.54	0.56	2.8	3.88	0.20	19.2	0.56	2.2
1,3,5-三甲苯	1.39	0.39	3.5	3.56	0.17	21.3	0.39	1.6
4-氯甲苯	1.19	0.53	2.3	3.43	0.42	8.1	0.53	2.1
叔丁基苯	1.77	0.34	5.3	4.15	0.14	29.1	0.34	1.4
1,2,4-三甲苯	1.24	0.46	2.7	3.39	0.38	8.9	0.46	1.8
仲丁基苯	1.33	0.35	3.8	3.57	0.41	8.6	0.35	1.4
1,3-二氯苯	1.45	0.40	3.6	3.80	0.44	8.6	0.40	1.6
对-异丙基甲苯	1.58	0.30	5.3	3.14	0.59	5.3	0.30	1.2
1,4-二氯苯	1.73	0.50	3.5	3.27	0.42	7.7	0.50	2.0
正丁基苯	0.94	0.60	1.6	3.28	0.45	7.2	0.60	2.4
1,2-二氯苯	1.32	0.40	3.3	3.91	0.45	8.6	0.40	1.6
1,2-二溴-3-氯丙烷	—	—	—	3.87	0.70	5.5	0.70	2.8
1,2,4-三氯苯	1.60	0.50	3.2	3.33	0.50	6.7	0.50	2.0
六氯丁二烯	1.98	0.52	3.8	3.99	0.61	12	0.52	2.1
萘	2.16	0.60	3.6	-	-	-	0.60	2.4
1,2,3-三氯苯	1.80	0.45	4.0	3.12	0.65	4.8	0.65	2.6

1.3.3 方法精密度测试数据

附表 1-3-5 精密度测试数据(平行测定次数 n=6)

验证单位：济南市环境保护监测站

验证日期：2010.10

化合物	浓度 1 (5.0µg/L)			浓度 2 (100µg/L)		
	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD
1,1-二氯乙烯	3.55	0.05	1.5	88.5	5.44	6.2
二氯甲烷	4.46	0.37	8.3	91.1	0.49	0.5
反-1,2-二氯乙烯	3.79	0.03	0.8	99.4	3.39	3.4
1,1-二氯乙烷	3.86	0.11	2.8	90.5	4.91	5.4

顺-1,2-二氯乙烯	3.94	0.30	7.6	94.6	8.27	8.7
2,2-二氯丙烷	4.63	0.11	2.5	77.7	6.51	8.4
溴氯甲烷	6.86	0.63	9.2	96.3	7.88	8.2
氯仿	5.08	0.18	3.6	87.7	4.38	5.0
1,1,1-三氯乙烷	4.88	0.06	1.3	86.2	3.15	3.6
1,1-二氯丙烯	5.13	0.21	4.1	96.0	3.32	3.5
四氯化碳	4.52	0.07	1.6	84.7	8.20	9.7
苯	5.03	0.06	1.2	96.6	9.37	9.7
1,2-二氯乙烷	4.88	0.07	1.5	101	4.24	4.2
三氯乙烯	5.16	0.10	1.9	102	3.85	3.8
1,2-二氯丙烷	4.69	0.40	8.4	83.5	2.79	3.3
二溴甲烷	4.31	0.09	2.0	92.7	4.95	5.3
一溴二氯甲烷	5.33	0.43	8.0	90.8	2.55	2.8
顺-1,3-二氯丙烯	5.73	0.04	0.7	69.5	0.71	1.0
甲苯	4.78	0.06	1.2	95.3	4.07	4.3
反-1,3-二氯丙烯	5.66	0.06	1.0	74.7	2.62	3.5
1,1,2-三氯乙烷	4.49	0.05	1.2	94.3	5.44	5.8
四氯乙烯	5.00	0.10	2.0	98.7	8.59	8.7
1,3-二氯丙烷	5.21	0.05	1.0	101	2.83	2.8
二溴一氯甲烷	5.00	0.26	5.2	85.4	5.20	6.1
1,2-二溴乙烷	4.91	0.06	1.2	83.6	4.38	5.2
氯苯	5.48	0.32	5.8	109	4.14	3.8
1,1,1,2-四氯乙烷	4.95	0.03	0.7	72.5	5.06	7.0
乙基苯	5.10	0.04	0.8	106	6.19	5.8
间、对-二甲苯	9.61	0.06	0.7	220	13.47	6.1
邻-二甲苯	5.05	0.08	1.5	99.5	3.54	3.6
苯乙烯	4.59	0.05	1.2	107	3.89	3.6
溴仿	5.46	0.19	3.4	76.3	0.78	1.0
异丙基苯	5.01	0.10	2.0	108	5.27	4.9
1,1,2,2-四氯乙烷	3.73	0.18	4.9	93.8	7.78	8.3
溴苯	5.11	0.24	4.7	105	3.01	2.9
1,2,3-三氯丙烷	4.00	0.07	1.6	109	3.01	2.8
丙基苯	5.03	0.03	0.7	107	3.39	3.2
2-氯甲苯	4.86	0.09	1.8	107	4.24	4.0
1,3,5-三甲苯	4.43	0.08	1.7	105	0.81	0.8
4-氯甲苯	4.38	0.16	3.7	101	9.97	9.9
叔丁基苯	5.14	0.07	1.3	109	8.91	8.2
1,2,4-三甲苯	4.10	0.18	4.3	103	7.64	7.4
仲丁基苯	4.51	0.19	4.2	104	2.83	2.7
1,3-二氯苯	4.71	0.21	4.4	102	7.60	7.4
对-异丙基甲苯	3.91	0.28	7.1	107	1.31	1.2
1,4-二氯苯	4.07	0.20	4.9	100	9.37	9.3
正丁基苯	3.97	0.21	5.2	102	5.06	5.0

1,2-二氯苯	4.93	0.21	4.2	104	7.88	7.6
1,2-二溴-3-氯丙烷	4.75	0.21	4.5	76.7	6.05	7.9
1,2,4-三氯苯	4.41	0.30	6.8	98.4	7.57	7.7
六氯丁二烯	3.58	0.28	7.8	106	5.27	5.0
萘	4.87	0.25	5.1	108	2.02	1.9
1,2,3-三氯苯	3.98	0.22	5.4	106	4.38	4.1

1.3.4 方法准确度测试数据

附表 1-3-6 实际样品加标测试数据（平行测定次数 n=6）

验证单位：济南市环境保护监测站

验证日期：2010.10

化合物	海水（加标 5.0μg/L）			地表水（加标 20μg/L）			废水（加标 100μg/L）		
	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%
1,1-二氯乙烯	0.0	3.55	71.0	0.0	19.4	97.2	0.0	88.5	88.5
二氯甲烷	0.0	4.46	89.2	0.0	18.1	90.6	0.0	91.1	91.1
反-1,2-二氯乙烯	0.0	3.79	75.8	0.0	19.7	98.4	0.0	99.4	99.4
1,1-二氯乙烷	0.0	3.86	77.2	0.0	18.6	93.2	0.0	90.5	90.5
顺-1,2-二氯乙烯	0.0	3.94	78.8	0.0	19.0	95.1	0.0	94.6	94.6
2,2-二氯丙烷	0.0	4.63	92.6	0.0	17.3	86.7	0.0	77.7	77.7
溴氯甲烷	0.0	6.86	137	0.0	18.9	94.7	0.0	96.3	96.3
氯仿	0.0	5.08	102	0.0	17.8	89.0	0.0	87.7	87.7
1,1,1-三氯乙烷	0.0	4.88	97.6	0.0	17.9	89.5	0.0	86.2	86.2
1,1-二氯丙烯	0.0	5.13	103	0.0	19.4	97.1	0.0	96.0	96.0
四氯化碳	0.0	4.52	90.4	0.0	18.0	90.0	0.0	84.7	84.7
苯	0.0	5.03	101	0.0	20.5	103	0.0	96.6	96.6
1,2-二氯乙烷	0.0	4.88	97.6	0.0	18.7	93.7	0.0	100	100
三氯乙烯	0.0	5.16	103	0.0	20.9	105	0.0	102	102
1,2-二氯丙烷	0.0	4.69	93.8	0.0	17.5	87.3	0.0	83.5	83.5
二溴甲烷	0.0	4.31	86.2	0.0	18.6	92.9	0.0	92.7	92.7
一溴二氯甲烷	0.0	5.33	107	0.0	16.4	81.9	0.0	90.8	90.8
顺-1,3-二氯丙烯	0.0	5.73	115	0.0	2.8	14.1	0.0	69.5	69.5
甲苯	0.0	4.78	95.6	0.0	19.5	97.4	0.0	95.3	95.3
反-1,3-二氯丙烯	0.0	5.66	113	0.0	14.2	70.9	0.0	74.7	74.7
1,1,2-三氯乙烷	0.0	4.49	89.8	0.0	18.9	94.4	0.0	94.3	94.3
四氯乙烯	0.0	5.00	100	0.0	20.5	102	0.0	98.7	98.7
1,3-二氯丙烷	0.0	5.21	104	0.0	17.7	88.7	0.0	101	101
二溴一氯甲烷	0.0	5.00	100	0.0	16.5	82.6	0.0	85.4	85.4
1,2-二溴乙烷	0.0	4.91	98.2	0.0	18.0	90.0	0.0	83.6	83.6
氯苯	0.0	5.48	110	0.0	21.0	105	0.0	109	109
1,1,1,2-四氯乙烷	0.0	4.95	99.0	0.0	15.8	79.1	0.0	72.5	72.5
乙基苯	0.0	5.10	102	0.0	20.8	104	0.0	106	106
间、对-二甲苯	0.0	9.61	96.1	0.0	43.1	108	0.0	220	220

邻-二甲苯	0.0	5.05	101	0.0	18.2	91.1	0.0	99.5	99.5
苯乙烯	0.0	4.59	91.8	0.0	19.7	98.7	0.0	107	107
溴仿	0.0	5.46	109	0.0	14.7	73.7	0.0	76.3	76.3
异丙基苯	0.0	5.01	100	0.0	20.8	104	0.0	108	108
1,1,2,2-四氯乙烷	0.0	3.73	74.6	0.0	17.2	86.1	0.0	93.8	93.8
溴苯	0.0	5.11	102	0.0	20.4	102	0.0	105	105
1,2,3-三氯丙烷	0.0	4.00	80.0	0.0	20.4	102	0.0	109	109
丙基苯	0.0	5.03	101	0.0	21.2	106	0.0	107	107
2-氯甲苯	0.0	4.86	97.2	0.0	21.2	106	0.0	107	107
1,3,5-三甲苯	0.0	4.43	88.6	0.0	21.4	107	0.0	105	105
4-氯甲苯	0.0	4.38	87.6	0.0	20.9	105	0.0	101	101
叔丁基苯	0.0	5.14	103	0.0	22.3	112	0.0	109	109
1,2,4-三甲苯	0.0	4.10	82.0	0.0	20.7	103	0.0	103	103
仲丁基苯	0.0	4.51	90.2	0.0	20.6	103	0.0	104	104
1,3-二氯苯	0.0	4.71	94.2	0.0	21.0	105	0.0	102	102
对-异丙基甲苯	0.0	3.91	78.2	0.0	20.3	102	0.0	107	107
1,4-二氯苯	0.0	4.07	81.4	0.0	20.7	104	0.0	100	100
正丁基苯	0.0	3.97	79.4	0.0	20.7	103	0.0	102	102
1,2-二氯苯	0.0	4.93	98.6	0.0	21.2	106	0.0	104	104
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.0	4.75	95.0	0.0	15.0	74.8	0.0	76.6	76.6
1,2,4-三氯苯	0.0	4.41	88.2	0.0	20.6	103	0.0	98.4	98.4
六氯丁二烯	0.0	3.58	71.6	0.0	20.2	101	0.0	106	106
萘	0.0	4.87	97.4	0.0	25.3	127	0.0	108	108
1,2,3-三氯苯	0.0	3.98	79.6	0.0	20.2	101	0.0	106	106

1.4 潍坊市环境监测中心站

1.4.1 实验室基本情况

附表 1-4-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
孙大勇	男	45	高工	环境监测	23 年
时杰	女	45	高工	分析化学	23 年
张光岳	男	27	助工	环境科学	2 年

附表 1-4-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气-质联用仪	Agilent7890A/5975C	US10831038/US81839823	良好	
吹扫捕集浓缩仪	TELEDYNE TEKMAR	US08184003	良好	

附表 1-4-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	天津科密欧有限公司	液相色谱纯	

1.4.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-4-4 检出限 (MDL) 和测定下限表

验证单位: 潍坊市环境监测中心站

验证日期: 2010. 10

浓度单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	添加浓度 2.0			添加浓度 4.0			方法确定的 检出限	测定 下限
	测定均值 $\bar{x}_i$	检出限 MDL	$\bar{x}_i / MDL$	测定均值 $\bar{x}_i$	MDL	$\bar{x}_i / MDL$		
1,1-二氯乙烯	1.00	1.39	0.7	3.82	1.24	3.1	1.24	4.96
二氯甲烷	2.41	0.26	9.2	4.48	0.87	5.1	0.87	3.48
反-1,2-二氯乙烯	1.50	2.63	0.6	4.21	0.92	4.6	0.92	3.68
1,1-二氯乙烷	1.96	1.32	1.5	4.14	1.22	3.4	1.22	4.88
顺-1,2-二氯乙烯	0.89	2.45	0.4	3.64	1.03	3.5	1.03	4.12
2,2-二氯丙烷	3.67	1.62	2.3	3.37	0.86	3.9	0.86	3.44
溴氯甲烷	2.67	2.12	1.3	5.45	1.12	4.9	1.12	4.48
氯仿	2.03	1.85	1.1	5.01	0.96	5.2	0.96	3.84
1,1,1-三氯乙烷	2.15	0.21	10.4	3.75	0.92	4.1	0.92	3.68
1,1-二氯丙烯	1.37	2.37	0.6	4.33	0.87	5.0	0.87	3.48
四氯化碳	3.49	2.15	1.6	3.33	1.07	3.1	1.07	4.28
苯	1.86	1.30	1.4	4.34	1.07	4.1	1.07	4.28
1,2-二氯乙烷	2.45	0.59	4.1	3.27	5.01	0.7	0.59	2.36
三氯乙烯	1.45	1.17	1.2	4.42	0.79	5.6	0.79	3.16
1,2-二氯丙烷	1.80	1.57	1.1	4.37	0.66	6.6	0.66	2.64
二溴甲烷	1.53	2.45	0.6	4.24	1.08	3.9	1.08	4.32
一溴二氯甲烷	2.51	0.36	6.9	4.02	0.70	5.7	0.70	2.80
顺-1,3-二氯丙烯	3.08	1.16	2.6	4.52	0.93	4.8	0.93	3.72
甲苯	2.20	0.17	12.7	4.29	0.77	5.6	0.77	3.08
反-1,3-二氯丙烯	4.95	0.36	13.8	4.81	1.10	4.4	1.10	4.40
1,1,2-三氯乙烷	2.31	2.40	1.0	4.51	1.11	4.1	1.11	4.44
四氯乙烯	1.79	2.77	0.6	4.69	0.94	5.0	0.94	3.76
1,3-二氯丙烷	2.26	2.79	0.8	4.62	1.01	4.6	1.01	4.04
二溴一氯甲烷	3.19	1.20	2.7	3.91	1.03	3.8	1.03	4.12
1,2-二溴乙烷	3.29	0.32	10.4	4.39	1.07	4.1	1.07	4.28
氯苯	1.02	0.34	3.0	3.59	1.02	3.5	1.02	4.08
1,1,1,2-四氯乙烷	1.31	2.34	0.6	3.23	1.45	2.2	1.45	5.80
乙基苯	0.95	0.25	3.9	3.49	0.75	4.7	0.75	3.00
间、对-二甲苯	0.89	0.44	2.0	6.41	1.64	3.9	1.64	6.56
邻-二甲苯	4.28	1.40	3.1	8.49	14.78	0.6	1.40	5.60
苯乙烯	1.52	0.22	6.9	3.74	0.63	6.0	0.63	2.52

溴仿	3.68	0.57	6.5	3.73	2.00	1.9	0.57	2.28
异丙基苯	1.24	0.20	6.1	3.66	0.73	5.0	0.73	2.92
1,1,2,2-四氯乙烷	4.10	1.10	3.7	4.79	3.32	1.4	1.10	4.40
溴苯	1.14	1.10	1.0	3.70	0.77	4.8	0.77	3.08
1,2,3-三氯丙烷	2.40	1.20	2.0	4.45	1.19	3.8	1.19	4.76
丙基苯	1.19	0.37	3.2	3.60	0.78	4.6	0.78	3.12
2-氯甲苯	2.44	1.14	2.1	4.82	0.96	5.0	0.96	3.84
1,3,5-三甲苯	1.13	0.33	3.4	3.13	3.11	1.0	0.33	1.32
4-氯甲苯	1.21	0.26	4.6	3.69	0.67	5.5	0.67	2.68
叔丁基苯	1.18	2.59	0.5	3.81	1.05	3.6	1.05	4.20
1,2,4-三甲苯	1.51	0.46	3.3	3.81	0.72	5.3	0.72	2.88
仲丁基苯	1.76	1.79	1.0	4.13	1.02	4.1	1.02	4.08
1,3-二氯苯	1.34	0.48	2.8	3.80	0.78	4.9	0.78	3.12
对-异丙基甲苯	1.70	0.35	4.9	3.92	0.83	4.7	0.83	3.32
1,4-二氯苯	1.54	0.40	3.9	4.00	0.85	4.7	0.85	3.40
正丁基苯	1.90	0.77	2.5	4.19	0.99	4.2	0.99	3.96
1,2-二氯苯	1.46	0.49	3.0	3.96	0.80	4.9	0.80	3.20
1,2-二溴-3-氯丙烷	5.32	0.65	8.2	5.23	1.02	5.1	1.02	4.08
1,2,4-三氯苯	2.21	1.30	1.7	4.36	1.07	4.1	1.07	4.28
六氯丁二烯	2.07	0.67	3.1	4.45	1.09	4.1	0.67	2.68
萘	7.23	4.32	1.7	7.97	1.25	6.4	1.25	5.00
1,2,3-三氯苯	2.93	2.19	1.3	4.92	0.96	5.1	0.96	3.84

1.4.3 方法精密度测试数据

附表 1-4-5 精密度测试数据(平行测定次数 n=6)

验证单位：潍坊市环境监测中心站

验证日期：2010.10

化合物	浓度 1 (5.0μg/L)			浓度 2 (100μg/L)		
	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD
1,1-二氯乙烯	4.56	0.58	13	103	5.69	5.5
二氯甲烷	5.64	0.34	6.0	92.2	9.75	11
反-1,2-二氯乙烯	5.33	0.40	7.5	106	9.02	8.5
1,1-二氯乙烷	4.83	0.56	12	105	11.3	11
顺-1,2-二氯乙烯	4.38	0.48	11	109	8.08	7.4
2,2-二氯丙烷	3.85	0.40	10	106	14.8	14
溴氯甲烷	5.92	0.50	8.4	99.0	5.29	5.3
氯仿	5.65	0.44	7.8	107	13.0	12
1,1,1-三氯乙烷	4.89	0.27	5.6	95.5	6.32	6.6
1,1-二氯丙烯	5.24	0.39	7.4	103	4.67	4.5
四氯化碳	4.63	0.48	10	95.1	7.05	7.4
苯	5.24	0.48	9.1	104	9.45	9.1
1,2-二氯乙烷	5.48	0.44	8.0	102	8.64	8.5
三氯乙烯	5.68	0.37	6.5	98.8	10.2	10

1,2-二氯丙烷	5.49	0.30	5.5	101	8.08	8.0
二溴甲烷	5.29	0.48	9.0	101	6.50	6.5
一溴二氯甲烷	5.04	0.31	6.2	95.2	12.0	13
顺-1,3-二氯丙烯	5.53	0.36	6.6	101	5.00	5.0
甲苯	5.13	0.35	6.9	104	10.4	10
反-1,3-二氯丙烯	5.89	0.49	8.3	104	6.03	5.8
1,1,2-三氯乙烷	5.49	0.51	9.3	97.3	11.0	11
四氯乙烯	5.64	0.41	7.3	105	9.02	8.6
1,3-二氯丙烷	5.57	0.47	8.5	98.9	8.73	8.8
二溴一氯甲烷	4.55	0.46	10	107	5.13	4.8
1,2-二溴乙烷	5.01	0.44	8.9	99.5	10.3	10
氯苯	4.33	0.47	11	100	14.0	14
1,1,1,2-四氯乙烷	3.38	0.68	20	98.0	5.00	5.1
乙基苯	4.32	0.35	8.1	99.4	2.71	2.7
间、对-二甲苯	6.01	0.77	13	214	11.1	5.2
邻-二甲苯	4.92	0.46	9.4	98.6	3.39	3.4
苯乙烯	4.59	0.29	6.4	97.3	5.08	5.2
溴仿	4.40	0.85	19	91.9	5.84	6.4
异丙基苯	4.52	0.34	7.5	93.4	5.72	6.1
1,1,2,2-四氯乙烷	5.69	1.07	19	88.3	6.81	8.0
溴苯	4.63	0.36	7.7	98.8	2.06	2.1
1,2,3-三氯丙烷	5.37	0.36	6.7	93.8	7.80	8.0
丙基苯	4.33	0.35	8.2	98.7	8.50	8.6
2-氯甲苯	5.68	0.45	8.0	101	6.81	6.8
1,3,5-三甲苯	4.26	0.69	16	104	7.21	6.9
4-氯甲苯	4.61	0.31	6.7	88.3	6.93	7.8
叔丁基苯	4.60	0.49	11	97.3	5.03	5.2
1,2,4-三甲苯	4.63	0.32	7.0	103	6.07	5.9
仲丁基苯	5.44	0.47	8.7	103	2.52	2.4
1,3-二氯苯	4.68	0.36	7.7	99.9	10.1	10
对-异丙基甲苯	4.69	0.36	7.6	107	8.73	8.2
1,4-二氯苯	4.91	0.38	7.8	94.5	6.61	7.0
正丁基苯	5.08	0.44	8.7	102.8	2.99	2.9
1,2-二氯苯	4.83	0.37	7.7	94.9	3.14	3.3
1,2-二溴-3-氯丙烷	5.67	0.46	8.1	85.1	5.31	6.2
1,2,4-三氯苯	5.79	0.47	8.0	91.0	1.27	1.4
六氯丁二烯	5.46	0.39	7.1	101	4.91	4.9
萘	5.81	0.46	8.0	105	9.61	9.1
1,2,3-三氯苯	6.01	0.44	7.3	96.4	7.61	7.9

1.4.4 方法准确度测试数据

附表 1-4-6 实际样品加标测试数据（平行测定次数 n=6）

验证单位：潍坊市环境监测中心站

验证日期：2010.10

化合物	海水（加标 5.0μg/L）			地表水（加标 20μg/L）			废水（加标 100μg/L）		
	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%
1,1-二氯乙烯	0.0	4.56	91.3	0.0	19.43	97.2	0.0	103	103
二氯甲烷	0.0	5.64	113	0.0	18.13	90.6	0.0	92.2	92.2
反-1,2-二氯乙烯	0.0	5.33	107	0.0	19.68	98.4	0.0	106	106
1,1-二氯乙烷	0.0	4.83	96.5	0.0	18.65	93.2	0.0	105	105
顺-1,2-二氯乙烯	0.0	4.38	87.6	0.0	19.02	95.1	0.0	109	109
2,2-二氯丙烷	0.0	3.85	77.0	0.0	17.33	86.7	0.0	106	106
溴氯甲烷	0.0	5.92	118	0.0	18.95	94.7	0.0	99.0	99.0
氯仿	0.0	5.65	113	0.0	17.79	89.0	0.0	107	107
1,1,1-三氯乙烷	0.0	4.89	97.9	0.0	17.91	89.5	0.0	95.5	95.5
1,1-二氯丙烯	0.0	5.24	105	0.0	19.42	97.1	0.0	103	103
四氯化碳	0.0	4.63	92.5	0.0	18.00	90.0	0.0	95.1	95.1
苯	0.0	5.24	105	0.0	20.50	103	0.0	104	104
1,2-二氯乙烷	0.0	5.48	110	0.0	18.73	93.7	0.0	102	102
三氯乙烯	0.0	5.68	114	0.0	20.92	105	0.0	98.8	98.8
1,2-二氯丙烷	0.0	5.49	110	0.0	17.45	87.3	0.0	101	101
二溴甲烷	0.0	5.29	106	0.0	18.58	92.9	0.0	101	101
一溴二氯甲烷	0.0	5.04	101	0.0	16.37	81.9	0.0	95.2	95.2
顺-1,3-二氯丙烯	0.0	5.53	111	0.0	20.81	104	0.0	101	101
甲苯	0.0	5.13	103	0.0	19.47	97.4	0.0	104	104
反-1,3-二氯丙烯	0.0	5.89	118	0.0	14.19	70.9	0.0	104	104
1,1,2-三氯乙烷	0.0	5.49	110	0.0	18.88	94.4	0.0	97.3	97.3
四氯乙烯	0.0	5.64	113	0.0	20.47	102	0.0	105	105
1,3-二氯丙烷	0.0	5.57	111	0.0	17.73	88.7	0.0	98.9	98.9
二溴一氯甲烷	0.0	4.55	91.0	0.0	16.52	82.6	0.0	107	107
1,2-二溴乙烷	0.0	5.01	100	0.0	18.01	90.0	0.0	99.5	99.5
氯苯	0.0	4.33	86.6	0.0	21.04	105	0.0	100	100
1,1,1,2-四氯乙烷	0.0	3.38	67.6	0.0	15.82	79.1	0.0	98.0	98.0
乙基苯	0.0	4.32	86.4	0.0	20.80	104	0.0	99.4	99.4
间、对-二甲苯	0.0	6.01	120	0.0	43.09	108	0.0	107	107
邻-二甲苯	0.0	4.92	98.4	0.0	18.21	91.1	0.0	98.6	98.6
苯乙烯	0.0	4.59	91.8	0.0	19.74	98.7	0.0	97.3	97.3
溴仿	0.0	4.40	88.0	0.0	14.73	73.7	0.0	91.9	91.9
异丙基苯	0.0	4.52	90.4	0.0	20.84	104	0.0	93.4	93.4
1,1,2,2-四氯乙烷	0.0	5.69	114	0.0	17.22	86.1	0.0	88.3	88.3

溴苯	0.0	4.63	92.5	0.0	20.42	102	0.0	98.8	98.8
1,2,3-三氯丙烷	0.0	5.37	107	0.0	20.43	102	0.0	93.8	93.8
丙基苯	0.0	4.33	86.5	0.0	21.19	106	0.0	98.7	98.7
2-氯甲苯	0.0	5.68	114	0.0	21.17	106	0.0	101	101
1,3,5-三甲苯	0.0	4.26	85.3	0.0	21.41	107	0.0	104	104
4-氯甲苯	0.0	4.61	92.3	0.0	20.94	105	0.0	88.3	88.3
叔丁基苯	0.0	4.60	92.0	0.0	22.31	112	0.0	97.3	97.3
1,2,4-三甲苯	0.0	4.63	92.6	0.0	20.70	103	0.0	103	103
仲丁基苯	0.0	5.44	109	0.0	20.64	103	0.0	103	103
1,3-二氯苯	0.0	4.68	93.6	0.0	21.02	105	0.0	99.9	99.9
对-异丙基甲苯	0.0	4.69	93.9	0.0	20.34	102	0.0	107	107
1,4-二氯苯	0.0	4.91	98.1	0.0	20.74	104	0.0	94.5	94.5
正丁基苯	0.0	5.08	102	0.0	20.69	103	0.0	103	103
1,2-二氯苯	0.0	4.83	96.6	0.0	21.23	106	0.0	94.9	94.9
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.0	5.67	113	0.0	14.97	74.8	0.0	85.1	85.1
1,2,4-三氯苯	0.0	5.79	116	0.0	20.56	103	0.0	91.0	91.0
六氯丁二烯	0.0	5.46	109	0.0	20.18	101	0.0	101	101
萘	0.0	5.81	116	0.0	23.34	117	0.0	105	105
1,2,3-三氯苯	0.0	6.01	120	0.0	20.19	101	0.0	96.4	96.4

1.5 大连市环境监测中心

1.5.1 实验室基本情况

附表 1-5-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
李振国	男	38	工程师	化学工程	8 年

附表 1-5-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
气-质联用仪	Agilent 6890N/5973I	CN10402031/US40620475	良好	
吹脱捕集仪	Tekmar velocity	US07058002/US09078001	良好	带自动进样器

附表 1-5-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
甲醇	美国 TEDIA 公司	液相色谱纯	

1.5.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-5-4 检出限 (MDL) 和测定下限表

验证单位: 大连市环境监测中心

验证日期: 2010. 11

浓度单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	添加浓度 1.0			添加浓度 5.0			方法确定的 检出限	测定 下限
	测定均 值 $\bar{x}_i$	检出限 MDL	$\bar{x}_i / MDL$	测定均 值 $\bar{x}_i$	检出限 MDL	$\bar{x}_i / MDL$		
1,1-二氯乙烯	0.8	0.1	5.4	4.4	0.6	7.3	0.1	0.4
二氯甲烷	0.8	0.3	3.2	4.6	0.5	10	0.3	1.2
反-1,2-二氯乙烯	0.8	0.2	5.4	4.4	0.5	9.2	0.2	0.8
1,1-二氯乙烷	0.8	0.1	6.2	4.5	0.4	12	0.1	0.4
顺-1,2-二氯乙烯	0.8	0.2	5.4	4.4	0.5	9.2	0.2	0.8
2,2-二氯丙烷	0.6	0.6	0.9	1.7	0.3	6.6	0.3	1.2
溴氯甲烷	0.8	0.4	2.3	4.0	0.4	10	0.4	1.6
氯仿	0.9	0.2	4.1	4.1	1.2	3.6	0.2	0.8
1,1,1-三氯乙烷	0.8	0.2	4.5	4.3	0.6	6.9	0.2	0.8
1,1-二氯丙烯	0.5	0.3	1.7	3.1	1.6	1.9	0.3	1.2
四氯化碳	0.8	0.3	2.6	4.2	0.4	10	0.3	1.2
苯	0.6	0.3	2.5	3.7	0.9	4.0	0.3	1.2
1,2-二氯乙烷	0.8	0.7	1.1	4.1	0.2	18	0.2	0.8
三氯乙烯	0.8	0.2	4.1	4.8	1.1	4.6	1.1	4.4
1,2-二氯丙烷	0.6	0.04	14	3.7	0.5	6.9	0.5	2.0
二溴甲烷	0.8	0.2	4.9	4.1	0.2	20	0.2	0.8
一溴二氯甲烷	0.7	0.1	8.6	4.0	0.3	12	0.3	1.2
顺-1,3-二氯丙烯	-	-	-	-	-	-	-	-
甲苯	0.4	0.2	1.9	2.8	0.7	3.9	0.7	2.8
反-1,3-二氯丙烯	-	-	-	-	-	-	-	1.2
1,1,2-三氯乙烷	0.7	0.1	5.7	4.0	0.3	16	0.1	0.4
四氯乙烯	0.7	0.3	2.5	3.4	0.6	5.8	0.6	2.4
1,3-二氯丙烷	0.5	0.1	3.8	3.2	0.4	8.9	0.1	0.4
二溴一氯甲烷	0.6	0.1	6.2	3.7	0.3	14	0.1	0.4
1,2-二溴乙烷	0.6	0.2	3.3	3.4	0.2	21	0.2	0.8
氯苯	0.8	0.1	6.4	4.2	0.4	9.7	0.1	0.4
1,1,1,2-四氯乙烷	0.9	0.2	4.6	4.0	0.4	11	0.2	0.8
乙基苯	0.4	0.1	4.3	2.6	0.6	4.3	0.1	0.4
间、对-二甲苯	0.6	0.2	3.4	5.8	1.6	3.6	0.2	0.8
邻-二甲苯	0.2	0.1	3.9	1.6	0.5	3.6	0.1	0.4
苯乙烯	0.3	0.1	3.1	2.2	0.7	3.1	0.1	0.4
溴仿	0.7	0.2	4.3	3.4	0.3	9.9	0.2	0.8
异丙基苯	0.2	0.04	5.0	1.4	0.4	3.5	0.4	1.6
1,1,2,2-四氯乙烷	0.6	0.39	1.5	2.1	0.7	2.9	0.7	2.8
溴苯	0.4	0.15	2.9	2.9	0.6	5.3	0.6	2.4
1,2,3-三氯丙烷	0.5	0.14	3.3	3.0	0.6	4.8	0.6	2.4

丙基苯	0.3	0.1	3.2	2.2	0.7	3.4	0.7	2.8
2-氯甲苯	0.3	0.1	2.9	2.8	0.7	4.1	0.7	2.8
1,3,5-三甲苯	0.2	0.1	2.6	2.5	0.7	3.5	0.7	2.8
4-氯甲苯	0.3	0.1	2.5	3.3	0.9	3.9	0.9	3.6
叔丁基苯	0.2	0.1	4.0	1.5	0.4	3.7	0.4	1.6
1,2,4-三甲苯	0.2	0.1	2.1	2.5	0.8	3.2	0.8	3.2
仲丁基苯	0.2	0.2	1.3	2.2	0.6	3.8	0.6	2.4
1,3-二氯苯	0.5	0.3	1.8	3.5	0.6	5.9	0.6	2.4
对-异丙基甲苯	0.3	0.2	1.9	2.6	0.7	3.9	0.7	2.8
1,4-二氯苯	0.5	0.3	1.8	4.0	1.9	2.0	0.6	2.4
正丁基苯	0.4	0.2	1.5	2.1	0.5	4.1	0.5	2.0
1,2-二氯苯	0.6	0.2	2.4	3.5	0.6	6.0	0.6	2.4
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.4	0.3	1.4	2.4	0.3	8.9	0.6	2.4
1,2,4-三氯苯	0.4	0.4	1.2	1.6	0.3	5.8	0.3	1.2
六氯丁二烯	1.0	0.8	1.2	3.3	0.6	6.0	0.6	2.4
萘	0.3	0.2	1.1	1.1	0.2	5.6	0.2	0.8
1,2,3-三氯苯	0.5	0.4	1.2	2.0	0.4	4.8	0.4	1.6

1.5.3 方法精密度测试数据

附表 1-5-5 精密度测试数据(平行测定次数 n=6)

验证单位: 大连市环境监测中心

验证日期: 2010.11

化合物	浓度 1 (5.0µg/L)			浓度 2 (100µg/L)		
	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD
1,1-二氯乙烯	4.4	0.19	4.3	93.4	6.93	7.4
二氯甲烷	4.6	0.15	3.3	96.1	5.21	5.4
反-1,2-二氯乙烯	4.4	0.15	3.4	93.7	9.1	9.7
1,1-二氯乙烷	4.5	0.12	2.7	97.6	4.10	4.2
顺-1,2-二氯乙烯	4.4	0.15	3.4	97.0	4.57	4.7
2,2-二氯丙烷	3.7	0.08	2.2	98.5	2.95	3.0
溴氯甲烷	4.0	0.12	3.0	97.5	3.78	3.9
氯仿	4.1	0.37	9.0	98.3	2.76	2.8
1,1,1-三氯乙烷	4.3	0.20	4.7	95.9	3.66	3.8
1,1-二氯丙烯	3.1	0.51	16.5	95.9	3.66	3.8
四氯化碳	4.2	0.13	3.1	97.6	2.35	2.4
苯	3.7	0.29	7.8	95.1	4.05	4.3
1,2-二氯乙烷	4.1	0.07	1.7	98.9	3.86	3.9
三氯乙烯	4.8	0.34	7.1	96.4	3.55	3.7
1,2-二氯丙烷	3.7	0.17	4.6	97.1	3.18	3.3
二溴甲烷	4.1	0.07	1.7	99.2	2.04	2.1
一溴二氯甲烷	4.0	0.11	2.8	97.4	3.43	3.5
顺-1,3-二氯丙烯	-	-	-	-	-	-
甲苯	2.8	0.23	8.2	97.7	3.33	3.4

反-1,3-二氯丙烯	-	-	-	-	-	-
1,1,2-三氯乙烷	4.0	0.08	2.0	98.6	3.36	3.4
四氯乙烯	3.4	0.19	5.6	96.7	3.21	3.3
1,3-二氯丙烷	3.2	0.11	3.4	98.7	3.35	3.4
二溴一氯甲烷	3.7	0.09	2.4	98.8	3.21	3.2
1,2-二溴乙烷	3.4	0.05	1.5	99.9	2.45	2.5
氯苯	4.2	0.14	3.3	97.5	2.87	2.9
1,1,1,2-四氯乙烷	4.0	0.12	3.0	97.4	2.91	3.0
乙基苯	2.6	0.19	7.3	97.1	2.45	2.5
间、对-二甲苯	5.8	0.51	8.8	193	5.68	2.9
邻-二甲苯	2.6	0.14	5.4	97.6	2.56	2.6
苯乙烯	2.2	0.23	10.5	97.9	2.74	2.8
溴仿	3.4	0.11	3.2	99.3	3.57	3.6
异丙基苯	2.4	0.13	5.4	96.6	2.62	2.7
1,1,2,2-四氯乙烷	2.1	0.22	10.5	102	8.10	7.9
溴苯	2.9	0.18	6.2	99.1	4.02	4.1
1,2,3-三氯丙烷	3.0	0.20	6.7	97.2	4.65	4.8
丙基苯	2.2	0.21	9.5	99.1	2.64	2.7
2-氯甲苯	2.8	0.22	7.9	93.7	12.6	13
1,3,5-三甲苯	2.5	0.23	9.2	98.0	2.65	2.7
4-氯甲苯	3.3	0.27	8.2	102	3.89	3.8
叔丁基苯	1.5	0.12	8.0	100	3.13	3.1
1,2,4-三甲苯	2.5	0.25	10.0	98.6	2.78	2.8
仲丁基苯	2.2	0.18	8.2	97.8	2.56	2.6
1,3-二氯苯	3.5	0.19	5.4	98.8	3.58	3.6
对-异丙基甲苯	2.6	0.22	8.5	97.7	2.56	2.6
1,4-二氯苯	4.0	0.62	15.5	99.2	4.02	4.1
正丁基苯	2.1	0.16	7.6	98.2	2.98	3.0
1,2-二氯苯	3.5	0.19	5.4	100	4.79	4.8
1,2-二溴-3-氯丙烷	2.4	0.09	3.8	104	8.76	8.4
1,2,4-三氯苯	1.6	0.09	5.6	99.8	2.04	2.0
六氯丁二烯	3.3	0.18	5.5	99.1	2.04	2.1
萘	1.1	0.06	5.5	110	12.3	11
1,2,3-三氯苯	2.0	0.13	6.5	102	3.49	3.4

1.5.4 方法准确度测试数据

附表 1-5-6 实际样品加标测试数据（平行测定次数 n=6）

验证单位：大连市环境监测中心

验证日期：2010.11

化合物	海水（加标 5.0μg/L）			地表水（加标 20μg/L）			废水（加标 100μg/L）		
	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%
1,1-二氯乙烯	0.0	4.33	86.6	0.0	17.8	88.9	0.0	90.1	90.1

二氯甲烷	0.0	4.45	89.0	0.0	17.9	89.6	0.0	95.4	95.4
反-1,2-二氯乙烯	0.0	4.36	87.2	0.0	15.6	78.2	0.0	96.6	96.6
1,1-二氯乙烷	0.0	4.43	88.6	0.0	19.0	94.9	0.0	98.3	98.3
顺-1,2-二氯乙烯	0.0	4.18	83.6	0.0	19.1	95.5	0.0	90.9	90.9
2,2-二氯丙烷	0.0	3.64	72.8	0.0	19.7	98.5	0.0	94.9	94.9
溴氯甲烷	0.0	3.99	79.8	0.0	19.4	96.8	0.0	92.8	92.8
氯仿	0.0	3.90	78.0	0.0	19.5	97.5	0.0	94.9	94.9
1,1,1-三氯乙烷	0.0	4.32	86.4	0.0	19.7	98.7	0.0	94.9	94.9
1,1-二氯乙烯	0.0	3.77	75.4	0.0	19.9	99.6	0.0	91.2	91.2
四氯化碳	0.0	4.14	82.8	0.0	19.5	97.5	0.0	97.7	97.7
苯	0.0	4.08	81.6	0.0	19.1	95.6	0.0	91.6	91.6
1,2-二氯乙烷	0.0	4.19	83.8	0.0	20	99.8	0.0	94.4	94.4
三氯乙烯	0.0	5.03	101	0.0	19.2	96.1	0.0	91.4	91.4
1,2-二氯丙烷	0.0	3.85	77.0	0.0	19.5	97.5	0.0	92.2	92.2
二溴甲烷	0.0	4.17	83.4	0.0	19.3	96.4	0.0	97.9	97.9
一溴二氯甲烷	0.0	4.21	84.2	0.0	19.9	99.6	0.0	92.2	92.2
顺-1,3-二氯乙烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-
甲苯	0.0	3.66	73.2	0.0	19.8	98.8	0.0	91.8	91.8
反-1,3-二氯乙烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1,2-三氯乙烷	0.0	4.12	82.4	0.0	19.6	98.1	0.0	94.8	94.8
四氯乙烯	0.0	3.62	72.4	0.0	19.7	98.3	0.0	93.1	93.1
1,3-二氯丙烷	0.0	3.33	66.6	0.0	19.5	97.5	0.0	94.7	94.7
二溴一氯甲烷	0.0	3.82	76.4	0.0	19.7	98.6	0.0	96.1	96.1
1,2-二溴乙烷	0.0	3.45	69.0	0.0	19.6	98.1	0.0	99.6	99.6
氯苯	0.0	4.39	87.8	0.0	18.8	93.8	0.0	99.7	99.7
1,1,1,2-四氯乙烷	0.0	4.11	82.2	0.0	18.5	92.6	0.0	95.4	95.4
乙基苯	0.0	2.68	53.6	0.0	18.5	92.6	0.0	98.8	98.8
间、对-二甲苯	0.0	6.89	68.9	0.0	36.9	92.2	0.0	191	95.5
邻-二甲苯	0.0	3.71	74.2	0.0	18.6	92.8	0.0	99.7	99.7
苯乙烯	0.0	3.39	67.8	0.0	18.6	93.1	0.0	97.6	97.6
溴仿	0.0	3.57	71.4	0.0	18.8	93.9	0.0	98.7	98.7
异丙基苯	0.0	3.49	69.8	0.0	18.8	93.9	0.0	98.7	98.7
1,1,2,2-四氯乙烷	0.0	3.35	67.0	0.0	19.0	94.9	0.0	92.9	92.9
溴苯	0.0	3.25	65.0	0.0	18.6	93	0.0	95.7	95.7
1,2,3-三氯丙烷	0.0	3.17	63.4	0.0	18.9	94.6	0.0	101	101
丙基苯	0.0	3.35	67.0	0.0	18.8	94.2	0.0	99.1	99.1
2-氯甲苯	0.0	3.90	78.0	0.0	18.9	94.4	0.0	78.6	78.6
1,3,5-三甲苯	0.0	3.67	73.4	0.0	18.8	94	0.0	98.7	98.7
4-氯甲苯	0.0	3.45	69.0	0.0	19.9	99.5	0.0	98.2	98.2
叔丁基苯	0.0	3.58	71.6	0.0	19.9	99.5	0.0	98.9	98.9
1,2,4-三甲苯	0.0	3.63	72.6	0.0	18.8	93.8	0.0	99.7	99.7
仲丁基苯	0.0	3.32	66.4	0.0	18.9	94.4	0.0	99.6	99.6
1,3-二氯苯	0.0	3.63	72.6	0.0	18.7	93.5	0.0	96.6	96.6

对-异丙基甲苯	0.0	3.79	75.8	0.0	18.9	94.4	0.0	98.5	98.5
1,4-二氯苯	0.0	4.36	87.2	0.0	18.7	93.6	0.0	97.6	97.6
正丁基苯	0.0	3.24	64.8	0.0	18.9	94.4	0.0	98.8	98.8
1,2-二氯苯	0.0	3.71	74.2	0.0	18.5	92.6	0.0	101	101
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.0	3.48	69.6	0.0	19.7	98.7	0.0	101	101
1,2,4-三氯苯	0.0	3.63	72.6	0.0	19.7	98.7	0.0	97.5	97.5
六氯丁二烯	0.0	3.51	70.2	0.0	19.8	99.2	0.0	98.5	98.5
苯	0.0	3.11	62.2	0.0	19.5	97.3	0.0	108	108
1,2,3-三氯苯	0.0	3.07	61.4	0.0	19.8	98.8	0.0	106	106

1.6 鞍山市环境监测中心站

1.6.1 实验室基本情况

附表 1-6-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
钟岩	女	26	助理工程师	分析化学	1 年
田靖	男	35	高级工程师	工业分析	12 年

附表 1-6-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
吹扫捕集浓缩仪	Stratum PTC	US08119002	良好	Ttekmar
气相色谱-质谱仪	GC7890A/MS5975C	CN10938106/US93433403	良好	安捷伦

附表 1-6-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注
VOC 标准溶液（54 种）	Supelco 2000 mg/L	—	
内标物质（2 种）	Chem Service 2500 mg/L	—	
替代物质（2 种）	AccuStandard 250 mg/L	—	
甲醇	TEDIA HPLC 级	—	

1.6.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-6-4 方法检出限 (MDL) 和测定下限（25ml 吹扫管，平行测定 7 次）

验证单位：鞍山市环境监测中心站

验证日期：2010. 11

浓度单位：μg/L

化合物	添加浓度 0.2μg/L			添加浓度 1.0μg/L			方法确定的 检出限	测定 下限
	测定均值 $\bar{x}_i$	检出限 MDL	$\bar{x}_i/MDL$	测定均值 $\bar{x}_i$	检出限 MDL	$\bar{x}_i/MDL$		
1,1-二氯乙烯	0.24	0.06	4.12	1.12	0.27	4.19	0.06	0.24
二氯甲烷	0.22	0.13	1.73	0.91	0.20	4.44	0.20	0.80

反-1,2-二氯乙烯	0.22	0.06	3.97	1.05	0.26	4.03	0.06	0.24
1,1-二氯乙烷	0.28	0.06	4.45	1.01	0.22	4.52	0.06	0.24
顺-1,2-二氯乙烯	0.22	0.04	5.01	1.03	0.24	4.34	0.04	0.16
2,2-二氯丙烷	0.19	0.19	0.99	0.99	0.34	2.89	0.34	1.36
溴氯甲烷	0.22	0.10	2.25	1.14	0.26	4.36	0.26	1.04
氯仿	0.35	0.24	1.47	0.94	0.27	3.46	0.27	1.08
1,1,1-三氯乙烷	0.21	0.04	4.88	1.04	0.25	4.15	0.04	0.16
1,1-二氯丙烯	0.22	0.04	5.11	1.10	0.25	4.48	0.25	1.00
四氯化碳	0.27	0.06	4.72	0.81	0.23	3.56	0.06	0.24
苯	0.23	0.05	4.75	1.04	0.25	4.22	0.05	0.20
1,2-二氯乙烷	0.29	0.15	1.90	0.94	0.28	3.29	0.28	1.12
三氯乙烯	0.35	0.10	3.70	1.07	0.21	5.00	0.10	0.40
1,2-二氯丙烷	0.19	0.07	2.77	1.00	0.20	5.01	0.20	0.80
二溴甲烷	0.21	0.05	4.01	1.01	0.23	4.42	0.05	0.20
一溴二氯甲烷	0.33	0.08	4.17	0.97	0.22	4.38	0.08	0.32
顺-1,3-二氯丙烯	0.19	0.03	6.05	0.95	0.22	4.28	0.22	0.88
甲苯	0.33	0.06	5.45	1.09	0.25	4.33	0.25	1.00
反-1,3-二氯丙烯	0.17	0.09	1.87	0.96	0.37	2.60	0.37	1.48
1,1,2-三氯乙烷	0.19	0.04	4.31	0.93	0.22	4.17	0.04	0.16
四氯乙烯	0.22	0.05	4.75	1.06	0.25	4.17	0.05	0.20
1,3-二氯丙烷	0.19	0.04	4.42	0.97	0.23	4.25	0.04	0.16
二溴一氯甲烷	0.18	0.04	4.20	0.94	0.25	3.75	0.04	0.16
1,2-二溴乙烷	0.19	0.05	3.60	0.96	0.25	3.79	0.05	0.20
氯苯	0.22	0.04	5.01	1.07	0.19	5.74	0.04	0.16
1,1,1,2-四氯乙烷	0.20	0.04	4.70	0.98	0.20	4.93	0.04	0.16
乙基苯	0.22	0.05	4.29	1.09	0.20	5.36	0.05	0.20
间、对-二甲苯	0.44	0.07	5.85	2.20	0.43	5.10	0.43	1.72
邻-二甲苯	0.20	0.04	4.65	1.07	0.22	4.81	0.04	0.16
苯乙烯	0.20	0.04	4.70	1.05	0.20	5.30	0.04	0.16
溴仿	0.17	0.04	3.97	0.96	0.21	4.46	0.04	0.16
异丙基苯	0.21	0.05	4.41	1.09	0.22	4.86	0.05	0.20
1,1,2,2-四氯乙烷	0.18	0.04	4.61	0.94	0.28	3.36	0.04	0.16
溴苯	0.19	0.04	4.68	1.04	0.23	4.50	0.04	0.16
1,2,3-三氯丙烷	0.19	0.04	4.31	0.98	0.18	5.40	0.04	0.16
丙基苯	0.20	0.04	4.70	1.09	0.21	5.17	0.04	0.16
2-氯甲苯	0.19	0.04	4.45	1.09	0.23	4.83	0.04	0.16
1,3,5-三甲苯	0.19	0.04	4.89	1.08	0.22	5.03	0.04	0.16
4-氯甲苯	0.19	0.04	4.45	1.14	0.26	4.32	0.04	0.16
叔丁基苯	0.22	0.04	5.17	1.07	0.23	4.73	0.23	0.92
1,2,4-三甲苯	0.19	0.04	4.45	1.09	0.22	4.86	0.04	0.16
仲丁基苯	0.19	0.04	4.68	1.09	0.23	4.83	0.04	0.16
1,3-二氯苯	0.18	0.03	5.40	1.07	0.23	4.66	0.23	0.92
对-异丙基甲苯	0.19	0.05	3.81	1.07	0.22	4.93	0.05	0.20

1,4-二氯苯	0.15	0.03	5.11	1.07	0.19	5.57	0.03	0.12
正丁基苯	0.19	0.04	4.42	1.09	0.21	5.19	0.04	0.16
1,2-二氯苯	0.20	0.04	4.93	1.06	0.21	4.96	0.04	0.16
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.15	0.05	3.25	0.87	0.18	4.95	0.05	0.20
1,2,4-三氯苯	0.20	0.05	4.19	1.00	0.20	4.97	0.05	0.20
六氯丁二烯	0.21	0.04	5.26	1.01	0.22	4.56	0.22	0.88
萘	0.19	0.06	3.25	0.88	0.17	5.24	0.06	0.24
1,2,3-三氯苯	0.19	0.04	4.46	0.99	0.21	4.60	0.04	0.16

1.6.3 方法精密度测试数据

附表 1-6-5 精密度测试数据(平行测定次数 n=6) (25mL 吹扫管)

验证单位: 鞍山市环境监测中心站

验证日期: 2010. 11

化合物	浓度 1 (1.0µg/L)			浓度 2 (20µg/L)		
	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD	测定均值 $\bar{x}_i$	S_i	RSD
1,1-二氯乙烯	1.10	0.07	6.4	20.06	0.87	4.3
二氯甲烷	0.89	0.05	5.7	19.09	1.07	5.6
反-1,2-二氯乙烯	1.03	0.07	6.6	19.84	0.93	4.7
1,1-二氯乙烷	1.00	0.05	5.5	19.29	0.99	5.1
顺-1,2-二氯乙烯	1.02	0.06	6.1	20.05	0.91	4.5
2,2-二氯丙烷	0.99	0.12	12	17.00	2.21	13
溴氯甲烷	1.12	0.07	6.4	19.11	0.98	5.1
氯仿	0.93	0.09	9.7	18.85	0.99	5.2
1,1,1-三氯乙烷	1.02	0.06	6.1	19.15	0.96	5.0
1,1-二氯丙烯	1.08	0.06	5.8	20.16	0.82	4.1
四氯化碳	0.80	0.06	7.1	18.61	1.01	5.4
苯	1.02	0.06	6.1	19.16	1.00	5.2
1,2-二氯乙烷	0.92	0.09	9.6	18.82	1.01	5.4
三氯乙烯	1.05	0.07	6.2	19.09	0.77	4.0
1,2-二氯丙烷	0.98	0.05	4.9	19.47	0.95	4.9
二溴甲烷	0.99	0.06	5.8	18.99	1.00	5.2
一溴二氯甲烷	0.95	0.06	5.9	18.95	1.01	5.3
顺-1,3-二氯丙烯	0.94	0.06	6.2	19.88	0.95	4.8
甲苯	1.07	0.06	5.5	19.57	0.90	4.6
反-1,3-二氯丙烯	0.95	0.12	13	19.02	1.26	6.6
1,1,2-三氯乙烷	0.92	0.06	6.4	18.88	1.00	5.3
四氯乙烯	1.04	0.07	6.4	18.72	0.90	4.8
1,3-二氯丙烷	0.95	0.06	6.3	19.07	0.97	5.1
二溴一氯甲烷	0.92	0.07	7.3	19.02	0.98	5.2
1,2-二溴乙烷	0.94	0.06	6.9	19.47	0.94	4.8
氯苯	1.05	0.04	3.9	19.52	0.64	3.3
1,1,1,2-四氯乙烷	0.96	0.04	4.5	19.14	0.73	3.8
乙基苯	1.07	0.04	4.2	19.34	0.70	3.6

间、对-二甲苯	2.16	0.09	4.3	19.08	0.74	3.9
邻-二甲苯	1.05	0.05	4.9	19.41	0.70	3.6
苯乙烯	1.04	0.05	4.4	19.06	0.73	3.8
溴仿	0.94	0.06	5.9	19.21	0.74	3.8
异丙基苯	1.07	0.05	4.7	19.45	0.67	3.5
1,1,2,2-四氯乙烷	0.91	0.06	6.5	20.05	1.69	8.4
溴苯	1.02	0.05	5.4	19.42	0.69	3.5
1,2,3-三氯丙烷	0.97	0.04	4.5	18.95	0.80	4.2
丙基苯	1.08	0.05	4.5	19.10	0.73	3.8
2-氯甲苯	1.07	0.05	4.3	19.09	0.72	3.8
1,3,5-三甲苯	1.07	0.05	4.7	19.08	0.73	3.8
4-氯甲苯	1.12	0.06	5.6	18.92	0.78	4.1
叔丁基苯	1.05	0.05	4.9	19.29	0.67	3.5
1,2,4-三甲苯	1.07	0.05	4.7	19.03	0.74	3.9
仲丁基苯	1.07	0.05	4.6	19.12	0.73	3.8
1,3-二氯苯	1.05	0.06	5.3	18.83	0.77	4.1
对-异丙基甲苯	1.05	0.05	4.7	19.11	0.74	3.9
1,4-二氯苯	1.06	0.05	4.6	18.85	0.76	4.0
正丁基苯	1.07	0.05	4.7	19.16	0.75	3.9
1,2-二氯苯	1.04	0.05	4.9	18.80	0.77	4.1
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.86	0.05	5.9	19.23	0.84	4.4
1,2,4-三氯苯	0.98	0.05	5.1	20.02	0.59	3.0
六氯丁二烯	0.99	0.06	5.6	19.07	0.76	4.0
萘	0.87	0.05	5.4	20.13	0.62	3.1
1,2,3-三氯苯	0.97	0.05	5.3	19.55	0.66	3.4

1.6.4 方法准确度测试数据

附表 1-6-6 实际样品加标测试数据（25mL 吹扫管，平行测定次数 n=6）

验证单位：鞍山市环境监测中心站

验证日期：2010.11

化合物	海水（加标 1.0μg/L）			过城河（加标 4.0μg/L）			废水（加标 20μg/L）		
	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%	加标前 均值	加标后 均值	回收率 Pi%
1,1-二氯乙烯	0.00	0.69	68.7	0.00	3.17	79.1	0.00	16.8	83.9
二氯甲烷	0.00	0.75	74.7	2.42	5.64	80.4	0.28	18.8	92.7
反-1,2-二氯乙烯	0.00	0.80	79.7	0.00	3.73	93.3	0.00	17.9	89.7
1,1-二氯乙烷	0.00	0.81	80.8	0.00	3.80	94.9	0.00	18.0	90.0
顺-1,2-二氯乙烯	0.00	0.82	82.2	0.00	3.69	92.2	0.00	18.0	90.2
2,2-二氯丙烷	0.00	1.17	117	0.00	4.41	110	0.00	19.7	98.5
溴氯甲烷	0.00	1.17	117	0.00	3.47	86.6	0.00	18.1	90.3
氯仿	0.00	0.80	79.7	0.00	2.41	60.2	0.00	16.4	81.8
1,1,1-三氯乙烷	0.00	0.78	78.3	0.00	3.79	94.8	0.00	17.7	88.3
1,1-二氯丙烯	0.00	0.76	76.0	0.00	3.64	90.9	0.00	16.6	83.0

四氯化碳	0.00	0.59	58.6	0.48	3.61	78.3	0.00	17.4	87.0
苯	0.00	0.80	79.8	0.00	3.76	93.9	0.13	17.8	88.2
1,2-二氯乙烷	0.00	0.79	79.3	1.53	5.57	101	0.00	18.0	89.9
三氯乙烯	0.00	0.77	76.7	0.00	3.53	88.3	0.48	16.4	79.6
1,2-二氯丙烷	0.00	0.84	83.7	0.00	3.78	94.6	0.26	18.6	91.8
二溴甲烷	0.00	0.93	92.5	0.00	3.66	91.5	0.00	18.7	93.3
一溴二氯甲烷	0.00	0.83	83.2	0.00	3.76	94.0	0.00	18.7	93.6
顺-1,3-二氯丙烯	0.00	0.88	88.0	0.00	3.90	97.5	0.00	17.9	89.3
甲苯	0.00	0.79	78.7	0.00	3.52	88.0	1.48	19.7	91.1
反-1,3-二氯丙烯	0.00	1.03	103	0.00	3.90	97.5	0.00	18.8	93.9
1,1,2-三氯乙烷	0.00	0.85	85.0	0.00	3.85	96.2	0.00	19.2	95.9
四氯乙烯	0.00	0.76	75.5	0.00	3.71	92.8	0.00	17.8	89.2
1,3-二氯丙烷	0.00	0.86	85.8	0.00	3.76	94.0	0.00	18.8	94.0
二溴一氯甲烷	0.00	0.86	85.8	0.00	3.82	95.5	0.00	19.1	95.7
1,2-二溴乙烷	0.00	0.87	87.3	0.00	3.74	93.6	0.00	18.8	94.0
氯苯	0.00	0.86	86.3	0.00	4.30	108	0.00	18.6	93.0
1,1,1,2-四氯乙烷	0.00	0.88	87.5	0.00	3.97	99.1	0.00	19.4	96.9
乙基苯	0.00	0.83	83.3	0.00	3.77	94.1	0.00	18.0	89.9
间、对-二甲苯	0.00	1.72	86.2	0.00	7.52	94.0	0.15	37.2	92.5
邻-二甲苯	0.00	0.82	82.3	0.00	3.74	93.5	0.00	18.7	93.3
苯乙烯	0.00	0.84	84.0	0.00	3.74	93.6	0.00	17.6	87.9
溴仿	0.00	0.92	92.2	0.00	4.03	101	0.00	20.0	100
异丙基苯	0.00	0.81	80.5	0.00	3.76	94.1	0.00	17.3	86.3
1,1,1,2-四氯乙烷	0.00	1.04	104	0.00	4.27	107	0.00	24.6	123
溴苯	0.00	0.84	84.2	0.00	3.81	95.3	0.00	18.9	94.7
1,2,3-三氯丙烷	0.00	0.93	92.7	0.00	4.05	101	0.00	19.9	99.6
丙基苯	0.00	0.81	81.3	0.00	3.75	93.6	0.00	16.7	83.7
2-氯甲苯	0.00	0.84	83.5	0.00	3.81	95.1	0.00	18.6	92.9
1,3,5-三甲苯	0.00	0.82	82.0	0.00	3.76	94.0	0.00	18.5	92.7
4-氯甲苯	0.00	0.86	86.3	0.00	3.85	96.3	0.00	18.9	94.3
叔丁基苯	0.00	0.67	67.1	0.00	3.77	94.1	0.00	18.2	90.9
1,2,4-三甲苯	0.00	0.84	83.5	0.00	3.77	94.3	0.00	18.7	93.4
仲丁基苯	0.00	0.79	79.3	0.00	3.82	95.4	0.00	17.1	85.5
1,3-二氯苯	0.00	0.84	83.7	0.00	3.94	98.5	0.00	19.4	96.9
对-异丙基甲苯	0.00	0.81	80.5	0.00	3.80	95.0	0.00	17.7	88.3
1,4-二氯苯	0.00	0.86	86.3	0.00	4.03	101	0.00	19.5	97.3
正丁基苯	0.00	0.82	81.5	0.00	3.93	98.3	0.00	15.2	75.9
1,2-二氯苯	0.00	0.86	85.5	0.00	4.01	100	0.00	19.5	97.7
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.00	0.96	96.3	0.00	4.09	102	0.00	20.2	101
1,2,4-三氯苯	0.00	0.84	84.0	0.00	3.87	96.8	0.00	19.3	96.4
六氯丁二烯	0.00	0.79	79.2	0.00	3.99	99.6	0.00	18.3	91.4
萘	0.00	1.07	107	0.14	4.30	104	0.25	17.3	85.5
1,2,3-三氯苯	0.00	0.85	84.8	0.00	3.87	96.8	0.00	19.5	97.3

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、测定下限汇总

本检出限汇总数据为 6 家验证实验室在全扫描方式下取样体积为 5ml 时所得的数据,故方法确定的检出限及测定下限均为全扫描方式下的检出限及测定下限。

附表 2-1 挥发性有机物 (54 种目标物) 检出限 (MDL)、测定下限汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	6 家验证实验室所测检出限						检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6		
1,1-二氯乙烯	0.57	0.80	0.35	1.24	0.1	0.30	1.2	4.8
二氯甲烷	0.43	0.50	0.50	0.87	0.3	1.00	1.0	4.0
反-1,2-二氯乙烯	0.56	1.05	0.27	0.92	0.2	0.30	1.1	4.4
1,1-二氯乙烷	0.47	0.95	0.28	1.22	0.1	0.30	1.2	4.8
顺-1,2-二氯乙烯	0.49	1.15	0.50	1.03	0.2	0.20	1.2	4.8
2,2-二氯丙烷	0.31	1.15	0.32	0.86	0.3	1.50	1.5	6.0
溴氯甲烷	0.64	1.35	0.56	1.12	0.4	1.30	1.4	5.6
氯仿	0.61	1.45	0.51	0.96	0.2	1.35	1.4	5.6
1,1,1-三氯乙烷	0.46	1.35	0.58	0.92	0.2	0.20	1.4	5.6
1,1-二氯丙烯	0.66	1.25	0.70	0.87	0.3	1.25	1.2	4.8
四氯化碳	0.79	1.50	0.24	1.07	0.3	0.30	1.5	6.0
苯	0.54	1.35	0.49	1.07	0.3	0.25	1.4	5.6
1,2-二氯乙烷	0.49	1.30	0.52	0.59	0.2	1.40	1.4	5.6
三氯乙烯	0.48	1.20	0.60	0.79	1.1	0.50	1.2	4.8
1,2-二氯丙烷	1.15	1.05	0.89	0.66	0.5	1.00	1.2	4.8
二溴甲烷	0.72	1.50	0.60	1.08	0.2	0.25	1.5	6.0
一溴二氯甲烷	1.00	1.30	0.93	0.70	0.3	0.40	1.3	5.2
顺-1,3-二氯丙烯	0.84	1.40	0.60	0.93	0.3	1.10	1.4	5.6
甲苯	0.70	1.45	0.54	0.77	0.7	1.25	1.4	5.6
反-1,3-二氯丙烯	0.48	0.95	0.58	1.10	0.3	1.45	1.4	5.6
1,1,2-三氯乙烷	0.47	1.50	0.56	1.11	0.1	0.20	1.5	6.0
四氯乙烯	0.72	1.20	0.51	0.94	0.6	0.25	1.2	4.8
1,3-二氯丙烷	0.41	1.35	0.65	1.01	0.1	0.20	1.4	5.6
二溴一氯甲烷	0.32	1.25	0.53	1.03	0.1	0.20	1.2	4.8
1,2-二溴乙烷	0.35	1.25	0.63	1.07	0.2	0.25	1.2	4.8
氯苯	0.57	1.05	0.44	1.02	0.1	0.20	1.0	4.0
1,1,1,2-四氯乙烷	0.41	1.50	0.90	1.45	0.2	0.20	1.5	6.0
乙基苯	0.47	0.80	0.40	0.75	0.1	0.25	0.8	3.2
间、对-二甲苯	0.33	1.00	0.48	1.64	0.2	2.15	2.2	8.8
邻-二甲苯	0.42	0.75	0.50	1.40	0.1	0.20	1.4	5.6
苯乙烯	0.40	1.30	0.30	0.63	0.1	0.20	1.3	5.2
溴仿	0.46	1.10	0.30	0.57	0.2	0.20	1.1	4.4

异丙基苯	0.59	0.35	0.40	0.73	0.4	0.25	0.7	2.8
1,1,2,2-四氯乙烷	0.57	0.60	0.80	1.10	0.7	0.20	1.1	4.4
溴苯	0.40	0.85	0.62	0.77	0.6	0.20	0.8	3.2
1,2,3-三氯丙烷	0.69	0.55	0.64	1.19	0.6	0.20	1.2	4.8
丙基苯	0.46	0.75	0.44	0.78	0.7	0.20	0.8	3.2
2-氯甲苯	0.63	0.80	0.56	0.96	0.7	0.20	1.0	4.0
1,3,5-三甲苯	0.51	1.00	0.39	0.33	0.7	0.20	1.0	4.0
4-氯甲苯	0.51	0.90	0.53	0.67	0.9	0.20	0.9	3.6
叔丁基苯	0.50	0.86	0.34	1.05	0.4	1.15	1.2	4.8
1,2,4-三甲苯	0.37	0.76	0.46	0.72	0.8	0.20	0.8	3.2
仲丁基苯	0.45	0.62	0.35	1.02	0.6	0.20	1.0	4.0
1,3-二氯苯	0.51	0.86	0.40	0.78	0.6	1.15	1.2	4.8
对-异丙基甲苯	0.50	0.68	0.30	0.83	0.7	0.25	0.8	3.2
1,4-二氯苯	0.52	0.84	0.50	0.85	0.6	0.15	0.8	3.2
正丁基苯	0.66	0.80	0.60	0.99	0.5	0.20	1.0	4.0
1,2-二氯苯	0.51	0.74	0.40	0.80	0.6	0.20	0.8	3.2
1,2-二溴-3-氯丙烷	0.65	0.90	0.70	1.02	0.6	0.25	1.0	4.0
1,2,4-三氯苯	0.44	1.10	0.50	1.07	0.3	0.25	1.1	4.4
六氯丁二烯	0.56	0.79	0.52	0.67	0.6	0.60	0.6*	2.4
萘	0.60	0.86	0.60	1.00	0.2	0.30	1.0	4.0
1,2,3-三氯苯	0.46	0.60	0.65	0.96	0.4	0.20	1.0	4.0

注：地表水环境质量标准（GB3838-2002）和生活饮用水卫生标准（GB5749-2006）中六氯丁二烯的标准限

值为 0.6μg/L，故本方法确定其检出限为 0.6μg/L，若实验达不到时可增加取样量或使用 SIM 方式定量即可。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 2-2 5 μg/L 标准溶液的精密度测试数据汇总表

单位：μg/L

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
1,1-二氯乙烯	1	5.00	0.27	5.5	4.58	0.65	14	0.90	2.00
	2	4.45	0.21	4.8					
	3	3.55	0.05	1.5					
	4	4.56	0.58	13					
	5	4.40	0.19	4.3					
	6	5.5	0.35	6.4					
二氯甲烷	1	5.45	0.21	3.9	4.95	0.52	11	0.77	1.62
	2	5.11	0.27	5.3					
	3	4.46	0.37	8.3					
	4	5.64	0.34	6.0					
	5	4.60	0.15	3.3					
	6	4.45	0.25	5.6					
反-1,2-	1	5.46	0.28	5.1	4.78	0.64	14	0.71	1.92

二氯乙 烯	2	4.55	0.07	1.6					
	3	3.79	0.03	0.8					
	4	5.33	0.4	7.5					
	5	4.40	0.15	3.4					
	6	5.15	0.35	6.8					
1,1-二氯 乙烷	1	5.23	0.2	3.9	4.79	0.54	11	0.77	1.68
	2	5.33	0.11	2.0					
	3	3.86	0.11	2.8					
	4	4.83	0.56	12					
	5	4.50	0.12	2.7					
	6	5.00	0.25	5.0					
顺-1,2- 二氯乙 烯	1	5.33	0.14	2.7	4.71	0.54	12	0.77	1.67
	2	5.08	0.04	0.7					
	3	3.94	0.3	7.6					
	4	4.38	0.48	11					
	5	4.40	0.15	3.4					
	6	5.1	0.3	5.9					
2,2-二氯 丙烷	1	5.17	0.22	4.2	4.18	0.90	22	0.90	2.66
	2	2.78	0.18	6.4					
	3	4.63	0.11	2.5					
	4	3.85	0.4	10					
	5	3.70	0.08	2.2					
	6	4.95	0.6	12					
溴氯甲 烷	1	5.20	0.2	3.8	5.14	1.32	26	1.06	3.81
	2	3.25	0.21	6.5					
	3	6.86	0.63	9.2					
	4	5.92	0.5	8.4					
	5	4.00	0.12	3.0					
	6	5.6	0.35	6.3					
氯仿	1	5.64	0.21	3.8	4.75	0.91	19	0.92	2.67
	2	3.35	0.21	6.3					
	3	5.08	0.18	3.6					
	4	5.65	0.44	7.8					
	5	4.10	0.37	9.0					
	6	4.65	0.45	9.7					
1,1,1-三 氯乙烷	1	5.19	0.16	3.0	5.06	0.55	11	0.66	1.65
	2	5.98	0.32	5.3					
	3	4.88	0.06	1.3					
	4	4.89	0.27	5.6					
	5	4.30	0.2	4.7					
	6	5.1	0.3	5.9					
1,1-二氯 丙烯	1	5.59	0.24	4.3	4.72	1.01	21	0.90	2.94
	2	3.83	0.11	2.8					

	3	5.13	0.21	4.1					
	4	5.24	0.39	7.4					
	5	3.10	0.51	17					
	6	5.4	0.3	5.6					
四氯化 碳	1	5.56	0.18	3.2	4.73	0.65	14	0.93	2.01
	2	5.48	0.53	9.7					
	3	4.52	0.07	1.6					
	4	4.63	0.48	10					
	5	4.20	0.13	3.1					
	6	4	0.3	7.5					
苯	1	5.30	0.19	3.6	4.78	0.63	13	0.79	1.92
	2	4.33	0.18	4.1					
	3	5.03	0.06	1.2					
	4	5.24	0.48	9.1					
	5	3.70	0.29	7.8					
	6	5.1	0.3	5.9					
1,2-二氯 乙烷	1	5.23	0.18	3.4	4.41	1.21	28	0.78	3.46
	2	2.14	0.16	7.6					
	3	4.88	0.07	1.5					
	4	5.48	0.44	8.0					
	5	4.10	0.07	1.7					
	6	4.6	0.45	9.8					
三氯乙 烯	1	5.34	0.17	3.1	5.10	0.46	9.0	0.74	1.46
	2	4.35	0.07	1.6					
	3	5.16	0.1	1.9					
	4	5.68	0.37	6.5					
	5	4.80	0.34	7.1					
	6	5.25	0.35	6.7					
1,2-二氯 丙烷	1	4.40	0.43	9.8	4.56	0.62	14	0.83	1.90
	2	4.15	0.07	1.7					
	3	4.69	0.4	8.4					
	4	5.49	0.3	5.5					
	5	3.70	0.17	4.6					
	6	4.9	0.25	5.1					
二溴甲 烷	1	4.70	0.08	1.6	4.80	0.53	11	0.70	1.61
	2	5.43	0.18	3.3					
	3	4.31	0.09	2.0					
	4	5.29	0.48	9.0					
	5	4.10	0.07	1.7					
	6	4.95	0.3	6.1					
一溴二 氯甲烷	1	5.40	0.23	4.3	5.05	0.63	12	0.82	1.90
	2	5.80	0.28	4.9					
	3	5.33	0.43	8.0					

	4	5.04	0.31	6.2					
	5	4.00	0.11	2.8					
	6	4.75	0.3	6.3					
顺-1,3- 二氯丙 烯	1	5.30	0.19	3.7	5.13	0.86	17	0.64	2.48
	2	5.93	0.18	3.0					
	3	5.73	0.04	0.7					
	4	5.53	0.36	6.6					
	5	3.60	0.15	4.2					
	6	4.7	0.3	6.4					
甲苯	1	5.53	0.19	3.4	4.72	0.99	21	0.66	2.84
	2	4.73	0.18	3.7					
	3	4.78	0.06	1.2					
	4	5.13	0.35	6.9					
	5	2.80	0.23	8.2					
	6	5.35	0.3	5.6					
反-1,3- 二氯丙 烯	1	5.45	0.23	4.2	5.08	0.73	14	0.99	2.24
	2	4.85	0.28	5.8					
	3	5.66	0.06	1.0					
	4	5.89	0.49	8.3					
	5	3.90	0.1	2.6					
	6	4.75	0.6	13					
1,1,2-三 氯乙烷	1	4.69	0.24	5.1	4.50	0.61	14	0.80	1.85
	2	3.75	0.28	7.5					
	3	4.49	0.05	1.2					
	4	5.49	0.51	9.3					
	5	4.00	0.08	2.0					
	6	4.6	0.3	6.5					
四氯乙 烯	1	5.27	0.25	4.8	4.95	0.79	16	0.74	2.31
	2	5.20	0.14	2.7					
	3	5.00	0.1	2.0					
	4	5.64	0.41	7.3					
	5	3.40	0.19	5.6					
	6	5.2	0.35	6.7					
1,3-二氯 丙烷	1	4.97	0.19	3.7	4.81	0.84	17	0.70	2.43
	2	5.18	0.11	2.0					
	3	5.21	0.05	1.0					
	4	5.57	0.47	8.5					
	5	3.20	0.11	3.4					
	6	4.75	0.3	6.3					
二溴一 氯甲烷	1	4.87	0.27	5.6	4.60	0.47	10	0.80	1.52
	2	4.88	0.11	2.2					
	3	5.00	0.26	5.2					
	4	4.55	0.46	10					

	5	3.70	0.09	2.4					
	6	4.6	0.35	7.6					
1,2-二溴乙烷	1	4.94	0.23	4.6	4.69	0.65	14	0.78	1.94
	2	5.15	0.35	6.9					
	3	4.91	0.06	1.2					
	4	5.01	0.44	8.9					
	5	3.40	0.05	1.5					
	6	4.7	0.3	6.4					
氯苯	1	5.58	0.17	3.0	4.90	0.61	12	0.82	1.86
	2	4.58	0.32	7.0					
	3	5.48	0.32	5.8					
	4	4.33	0.47	11					
	5	4.20	0.14	3.3					
	6	5.25	0.2	3.8					
1,1,1,2-四氯乙烷	1	5.31	0.36	6.9	4.30	0.83	19	0.92	2.48
	2	3.38	0.04	1.0					
	3	4.95	0.03	0.7					
	4	3.38	0.68	20					
	5	4.00	0.12	3.0					
	6	4.8	0.2	4.2					
乙苯	1	5.45	0.17	3.2	4.64	1.08	23	0.56	3.06
	2	5.03	0.11	2.1					
	3	5.10	0.04	0.8					
	4	4.32	0.35	8.1					
	5	2.60	0.19	7.3					
	6	5.35	0.2	3.7					
间、对-二甲苯	1	5.87	0.12	2.0	7.83	2.21	28	1.23	6.29
	2	8.90	0.28	3.2					
	3	9.61	0.06	0.7					
	4	6.01	0.77	13					
	5	5.80	0.51	8.8					
	6	10.8	0.45	4.2					
邻-二甲苯	1	5.66	0.14	2.5	4.82	0.72	15	0.67	2.10
	2	4.45	0.14	3.2					
	3	5.05	0.08	1.5					
	4	4.92	0.46	9.4					
	5	3.60	0.14	3.9					
	6	5.25	0.25	4.8					
苯乙烯	1	5.90	0.13	2.2	4.68	0.89	19	0.54	2.54
	2	4.60	0.02	0.4					
	3	4.59	0.05	1.2					
	4	4.59	0.29	6.4					
	5	3.20	0.23	7.2					

	6	5.2	0.25	4.8					
溴仿	1	4.93	0.22	4.4	4.55	0.69	15	1.13	2.18
	2	4.38	0.25	5.7					
	3	5.46	0.19	3.4					
	4	4.40	0.85	19					
	5	3.40	0.11	3.2					
	6	4.7	0.3	6.4					
异丙基 苯	1	5.74	0.13	2.2	4.73	1.21	26	0.55	3.44
	2	5.38	0.11	2.0					
	3	5.01	0.1	2.0					
	4	4.52	0.34	7.5					
	5	2.40	0.13	5.4					
	6	5.35	0.25	4.7					
1,1,2,2- 四氯乙 烷	1	5.07	0.52	10	4.23	1.05	25	1.47	3.22
	2	3.23	0.25	7.7					
	3	3.73	0.18	4.9					
	4	5.69	1.07	19					
	5	3.10	0.22	7.1					
	6	4.55	0.3	6.6					
溴苯	1	5.50	0.18	3.3	4.64	0.92	20	0.80	2.67
	2	4.60	0.42	9.2					
	3	5.11	0.24	4.7					
	4	4.63	0.36	7.7					
	5	2.90	0.18	6.2					
	6	5.1	0.25	4.9					
1,2,3-三 氯丙烷	1	4.52	0.46	10	4.04	1.11	27	0.81	3.18
	2	2.50	0.28	11					
	3	4.00	0.07	1.6					
	4	5.37	0.36	6.7					
	5	3.00	0.2	6.7					
	6	4.85	0.2	4.1					
正丙苯	1	5.73	0.16	2.9	4.82	0.92	19	0.59	2.63
	2	5.23	0.11	2.0					
	3	5.03	0.03	0.7					
	4	4.33	0.35	8.2					
	5	3.20	0.21	6.6					
	6	5.4	0.25	4.6					
2-氯甲 苯	1	5.54	0.24	4.2	4.83	1.06	22	0.71	3.04
	2	4.75	0.07	1.5					
	3	4.86	0.09	1.8					
	4	5.68	0.45	8.0					
	5	2.80	0.22	7.9					
	6	5.35	0.25	4.7					

1,3,5-三甲苯	1	5.71	0.17	3.0	4.66	0.79	17	0.95	2.38
	2	4.68	0.25	5.3					
	3	4.43	0.08	1.7					
	4	4.26	0.69	16					
	5	3.50	0.23	6.6					
	6	5.35	0.25	4.7					
4-氯甲苯	1	5.71	0.17	3.0	4.73	0.88	19	0.65	2.54
	2	4.75	0.07	1.5					
	3	4.38	0.16	3.7					
	4	4.61	0.31	6.7					
	5	3.30	0.27	8.2					
	6	5.6	0.3	5.4					
叔丁基苯	1	5.76	0.15	2.7	4.90	0.78	16	0.69	2.27
	2	5.15	0.14	2.7					
	3	5.14	0.07	1.3					
	4	4.60	0.49	11					
	5	3.50	0.12	3.4					
	6	5.25	0.25	4.8					
1,2,4-三甲苯	1	6.00	0.14	2.3	4.71	0.89	19	0.67	2.55
	2	4.68	0.25	5.3					
	3	4.10	0.18	4.3					
	4	4.63	0.32	7.0					
	5	3.50	0.25	7.1					
	6	5.35	0.25	4.7					
仲丁基苯	1	5.81	0.17	2.9	5.10	0.61	12	0.71	1.84
	2	5.30	0.07	1.3					
	3	4.51	0.19	4.2					
	4	5.44	0.47	8.7					
	5	4.20	0.18	4.2					
	6	5.35	0.25	4.7					
1,3-二氯苯	1	5.67	0.18	3.1	4.67	0.77	16	0.66	2.23
	2	4.18	0.04	0.8					
	3	4.71	0.21	4.4					
	4	4.68	0.36	7.7					
	5	3.50	0.19	5.4					
	6	5.25	0.3	5.7					
对-异丙基甲苯	1	6.01	0.19	3.1	4.78	0.90	19	0.69	2.60
	2	5.20	0.07	1.4					
	3	3.91	0.28	7.1					
	4	4.69	0.36	7.6					
	5	3.60	0.22	6.1					
	6	5.25	0.25	4.8					
1,4-二氯	1	5.67	0.18	3.2	4.76	0.67	14	1.00	2.08

苯	2	4.58	0.32	7.0					
	3	4.07	0.2	4.9					
	4	4.91	0.38	7.8					
	5	4.00	0.62	16					
	6	5.3	0.25	4.7					
正丁基 苯	1	5.99	0.24	4.0	4.83	1.08	22	0.72	3.09
	2	5.48	0.11	1.9					
	3	3.97	0.21	5.2					
	4	5.08	0.44	8.7					
	5	3.10	0.16	5.2					
	6	5.35	0.25	4.7					
1,2-二氯 苯	1	5.67	0.18	3.1	4.76	0.74	16	0.68	2.18
	2	4.40	0.21	4.8					
	3	4.93	0.21	4.2					
	4	4.83	0.37	7.7					
	5	3.50	0.19	5.4					
	6	5.2	0.25	4.8					
1,2-二溴 -3-氯丙 烷	1	3.44	0.24	7.0	4.34	0.85	20	0.75	2.49
	2	4.45	0.21	4.8					
	3	4.75	0.21	4.5					
	4	5.67	0.46	8.1					
	5	3.40	0.09	2.6					
	6	4.3	0.25	5.8					
1,2,4-三 氯苯	1	5.94	0.16	2.6	4.96	0.87	18	0.79	2.55
	2	5.11	0.27	5.3					
	3	4.41	0.3	6.8					
	4	5.79	0.47	8.0					
	5	3.60	0.09	2.5					
	6	4.9	0.25	5.1					
六氯丁 二烯	1	5.85	0.16	2.7	4.62	1.02	22	0.71	2.92
	2	4.55	0.07	1.6					
	3	3.58	0.28	7.8					
	4	5.46	0.39	7.1					
	5	3.30	0.18	5.5					
	6	4.95	0.3	6.1					
萘	1	6.14	0.51	8.2	5.10	0.81	16	0.89	2.40
	2	5.33	0.11	2.0					
	3	4.87	0.25	5.1					
	4	5.81	0.46	8.0					
	5	4.10	0.06	1.5					
	6	4.35	0.25	5.7					
1,2,3-三 氯苯	1	5.87	0.39	6.6	4.97	0.88	18	0.79	2.56
	2	5.08	0.04	0.7					

	3	3.98	0.22	5.4					
	4	6.01	0.44	7.3					
	5	4.00	0.13	3.2					
	6	4.85	0.25	5.2					

附表 2-3 100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液的精密度测试数据汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物	实验室号	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S'	RSD'	重复性限 r	再现性限 R
1,1-二氯乙烯	1	87.2	0.57	0.6	95.0	6.38	6.7	13.6	21.7
	2	98	3.4	3.4					
	3	88.5	5.44	6.2					
	4	103	5.69	5.5					
	5	93.4	6.93	7.4					
	6	100	4.35	4.3					
二氯甲烷	1	120	14	12	99.0	10.7	11	22.2	36.1
	2	99.1	5.6	5.6					
	3	91.1	0.49	0.5					
	4	92.2	9.75	11					
	5	96.1	5.21	5.4					
	6	95.5	5.35	5.6					
反-1,2-二氯乙烯	1	87.4	3.61	4.1	97.6	6.32	6.5	16.6	23.3
	2	99.6	1.10	1.1					
	3	99.4	3.39	3.4					
	4	106	9.02	8.5					
	5	93.7	9.10	9.7					
	6	99.2	4.65	4.7					
1,1-二氯乙烷	1	89.7	0.99	1.1	96.6	5.80	6.0	16.0	21.8
	2	100	1.50	1.5					
	3	90.5	4.91	5.4					
	4	105	11.3	11					
	5	97.6	4.10	4.2					
	6	96.5	4.95	5.1					
顺-1,2-二氯乙烯	1	95.7	1.13	1.2	99.7	5.31	5.3	15.2	20.3
	2	102	0.10	0.1					
	3	94.6	8.27	8.7					
	4	109	8.08	7.4					
	5	97	4.57	4.7					
	6	100	4.55	4.5					
2,2-二氯丙烷	1	95.1	3.82	4	92.7	10.0	11	23.6	35.4
	2	94.1	4.6	4.8					
	3	77.7	6.51	8.4					
	4	106	14.8	14					

	5	98.5	2.95	3					
	6	85	11.05	13					
溴氯甲烷	1	93.7	0.18	0.2	97.0	2.31	2.4	13.0	13.5
	2	100	1.20	1.2					
	3	96.3	7.88	8.2					
	4	99	5.29	5.3					
	5	97.5	3.78	3.9					
	6	95.6	4.90	5.1					
氯仿	1	91.4	9.02	9.9	96.6	6.96	7.2	20.0	26.7
	2	101	2.3	2.3					
	3	87.7	4.38	5					
	4	107	13	12					
	5	98.3	2.76	2.8					
	6	94.3	4.95	5.2					
1,1,1-三氯乙烷	1	93.5	0.50	0.5	93.5	3.70	4.0	14.0	16.5
	2	94.0	8.0	8.5					
	3	86.2	3.15	3.6					
	4	95.5	6.32	6.6					
	5	95.9	3.66	3.8					
	6	95.8	4.80	5.00					
1,1-二氯丙烯	1	88.4	2.12	2.4	97.4	5.20	5.3	9.40	16.9
	2	99.8	0.40	0.4					
	3	96	3.32	3.5					
	4	103	4.67	4.5					
	5	95.9	3.66	3.8					
	6	101	4.10	4.1					
四氯化碳	1	99.2	1.27	1.3	94.9	5.59	5.9	14.4	20.4
	2	99.7	3.00	3.0					
	3	84.7	8.2	9.7					
	4	95.1	7.05	7.4					
	5	97.6	2.35	2.4					
	6	93.1	5.05	5.4					
苯	1	93.3	0.99	1.1	97.1	3.71	3.8	16.9	18.6
	2	98	0.3	0.3					
	3	96.6	9.37	9.7					
	4	104	9.45	9.1					
	5	95.1	4.05	4.3					
	6	95.8	5	5.2					
1,2-二氯乙烷	1	90	1.66	1.8	98.5	5.52	5.6	13.4	19.7
	2	105	1.5	1.4					
	3	101	4.24	4.2					
	4	102	8.64	8.5					
	5	98.9	3.86	3.9					

	6	94.1	5.05	5.4					
三氯乙 烯	1	98.3	1.1	1.1	98.8	2.73	2.8	14.1	14.9
	2	102	1.9	1.9					
	3	102	3.85	3.8					
	4	98.8	10.2	10					
	5	96.4	3.55	3.7					
	6	95.5	3.85	4.0					
1,2-二氯 丙烷	1	96.4	4.45	4.6	96.1	6.47	6.7	13.1	21.7
	2	101	2.5	2.4					
	3	83.5	2.79	3.3					
	4	101	8.08	8					
	5	97.1	3.18	3.3					
	6	97.4	4.75	4.9					
二溴甲 烷	1	102	1.45	1.4	98.8	4.11	4.2	11.4	15.5
	2	103	0.9	0.9					
	3	92.7	4.95	5.3					
	4	101	6.5	6.5					
	5	99.2	2.04	2.1					
	6	95	5	5.2					
一溴二 氯甲烷	1	115	7.07	6.1	100	9.12	9.1	17.9	30.3
	2	107	2.5	2.3					
	3	90.8	2.55	2.8					
	4	95.2	12	13					
	5	97.4	3.43	3.5					
	6	94.8	5.05	5.3					
顺-1,3- 二氯丙 烯	1	101	5.09	5.0	95.3	12.98	14	10.7	37.6
	2	105	2.3	2.2					
	3	69.5	0.71	1.0					
	4	101	5	5.0					
	5	96	3	3.1					
	6	99.4	4.75	4.8					
甲苯	1	96	0.28	0.3	98.8	3.45	3.5	14.3	16.2
	2	102	0.7	0.7					
	3	95.3	4.07	4.3					
	4	104	10.4	10					
	5	97.7	3.33	3.4					
	6	97.9	4.5	4.6					
反-1,3- 二氯丙 烯	1	106	2.51	2.4	96.5	11.37	11.8	11.8	33.6
	2	101	2.6	2.5					
	3	74.7	2.62	3.5					
	4	104	6.03	5.8					
	5	98	3.2	3.3					
	6	95.1	6.3	6.6					

1,1,2-三 氯乙烷	1	106	0.39	0.4	99.6	5.61	5.6	15.8	21.3
	2	107	2.2	2.1					
	3	94.3	5.44	5.8					
	4	97.3	11	11					
	5	98.6	3.36	3.4					
	6	94.4	5	5.3					
四氯乙 烯	1	97.6	1.73	1.8	98.8	3.90	4.0	16.2	18.4
	2	101	3.5	3.5					
	3	98.7	8.59	8.7					
	4	105	9.02	8.6					
	5	96.7	3.21	3.3					
	6	93.6	4.5	4.8					
1,3-二氯 丙烷	1	97.2	1.31	1.3	97.8	2.20	2.2	14.1	14.3
	2	95.4	5.7	5.9					
	3	101	2.83	2.8					
	4	98.9	8.73	8.8					
	5	98.7	3.35	3.4					
	6	95.4	4.85	5.1					
二溴一 氯甲烷	1	111	10.6	9.6	99.5	9.02	9.1	17.0	29.7
	2	99.4	4.7	4.7					
	3	85.4	5.2	6.1					
	4	107	5.13	4.8					
	5	98.8	3.21	3.2					
	6	95.1	4.9	5.2					
1,2-二溴 乙烷	1	102	0.85	0.8	96.8	6.66	6.9	14.2	22.7
	2	98.6	0.4	0.4					
	3	83.6	4.38	5.2					
	4	99.5	10.3	10					
	5	99.9	2.45	2.5					
	6	97.4	4.7	4.8					
氯苯	1	97	2.02	2.1	100	4.52	4.5	17.7	20.5
	2	99.7	2.2	2.2					
	3	109	4.14	3.8					
	4	100	14	14					
	5	97.5	2.87	2.9					
	6	97.6	3.2	3.3					
1,1,1,2- 四氯乙 烷	1	103	0.53	0.5	94.9	11.40	12	9.8	33.1
	2	103	0.6	0.6					
	3	72.5	5.06	7.0					
	4	98	5	5.1					
	5	97.4	2.91	3.0					
	6	95.7	3.65	3.8					
乙苯	1	99.2	2.44	2.5	99.6	3.35	3.4	9.6	12.9

	2	99.1	1.1	1.1					
	3	106	6.19	5.8					
	4	99.4	2.71	2.7					
	5	97.1	2.45	2.5					
	6	96.7	3.5	3.6					
间、对-二甲苯	1	196	2.82	1.4	202	12.18	6.0	22.9	40.0
	2	196	0.6	0.3					
	3	220	13.47	6.1					
	4	214	11.1	5.2					
	5	193	5.68	2.9					
	6	191	7.4	3.9					
邻-二甲苯	1	99.8	0.95	1	98.4	1.07	1.1	7.6	7.6
	2	98	0.3	0.3					
	3	99.5	3.54	3.6					
	4	98.6	3.39	3.4					
	5	97.6	2.56	2.6					
	6	97.1	3.5	3.6					
苯乙烯	1	101	0.07	0.1	99.4	4.15	4.2	9.0	14.2
	2	97.9	0.2	0.2					
	3	107	3.89	3.6					
	4	97.3	5.08	5.2					
	5	97.9	2.74	2.8					
	6	95.3	3.65	3.8					
溴仿	1	109	1.38	1.3	95.4	10.94	11.5	9.1	31.8
	2	100	0.7	0.7					
	3	76.3	0.78	1.0					
	4	91.9	5.84	6.4					
	5	99.3	3.57	3.6					
	6	96.1	3.7	3.8					
异丙基苯	1	98.1	3.08	3.1	98.6	4.93	5.0	10.8	17.0
	2	98	1.4	1.4					
	3	108	5.27	4.9					
	4	93.4	5.72	6.1					
	5	96.6	2.62	2.7					
	6	97.3	3.35	3.5					
1,1,2,2-四氯乙烷	1	102	5.23	5.1	96.8	5.48	5.7	18.9	23.1
	2	94.7	1.5	1.6					
	3	93.8	7.78	8.3					
	4	88.3	6.81	8					
	5	102	8.1	7.9					
	6	100	8.45	8.4					
溴苯	1	107	0.42	0.4	101	4.08	4.0	7.6	13.4
	2	98.2	1.6	1.7					

	3	105	3.01	2.9					
	4	98.8	2.06	2.1					
	5	99.1	4.02	4.1					
	6	97.1	3.45	3.5					
1,2,3-三 氯丙烷	1	108	1.84	1.7	102	6.95	6.8	14.5	23.5
	2	106	7.1	6.6					
	3	109	3.01	2.8					
	4	93.8	7.8	8					
	5	97.2	4.65	4.8					
	6	94.8	4	4.2					
正丙苯	1	99.2	0.07	0.1	99.5	3.94	4.0	11.8	15.4
	2	97.4	1.4	1.5					
	3	107	3.39	3.2					
	4	98.7	8.5	8.6					
	5	99.1	2.64	2.7					
	6	95.5	3.65	3.8					
2-氯甲 苯	1	102	2.69	2.6	99.4	4.90	4.9	17.9	21.3
	2	97.1	0.90	0.9					
	3	107	4.24	4.0					
	4	101	6.81	6.8					
	5	93.7	12.6	13					
	6	95.5	3.6	3.8					
1,3,5-三 甲苯	1	97.6	3.57	3.7	99.5	3.97	4.0	10.7	14.8
	2	97.1	1.20	1.2					
	3	105	0.81	0.8					
	4	104	7.21	6.9					
	5	98	2.65	2.7					
	6	95.4	3.65	3.8					
4-氯甲 苯	1	97.6	3.57	3.7	96.8	4.95	5.1	15.8	20.0
	2	97.1	0.90	0.9					
	3	101	9.97	9.9					
	4	88.3	6.93	7.8					
	5	102	3.89	3.8					
	6	94.6	3.90	4.1					
叔丁基 苯	1	102	3.29	3.2	100	4.91	4.9	13.5	18.5
	2	96	1.70	1.7					
	3	109	8.91	8.2					
	4	97.3	5.03	5.2					
	5	100	3.13	3.1					
	6	96.5	3.35	3.5					
1,2,4-三 甲苯	1	99.1	2.86	2.9	99.3	3.15	3.2	12.8	14.7
	2	97.1	1.20	1.2					
	3	103	7.64	7.4					

	4	103	6.07	5.9					
	5	98.6	2.78	2.8					
	6	95.2	3.70	3.9					
仲丁基 苯	1	99.3	1.45	1.5	99.3	3.52	3.5	7.6	12.0
	2	96.1	2.70	2.8					
	3	104	2.83	2.7					
	4	103	2.52	2.4					
	5	97.8	2.56	2.6					
	6	95.6	3.65	3.8					
1,3-二氯 苯	1	105	3.08	2.9	99.6	3.73	3.7	16.1	18.0
	2	97.4	0.80	0.8					
	3	102	7.60	7.4					
	4	99.9	10.1	10					
	5	98.8	3.58	3.6					
	6	94.2	3.85	4.1					
对-异丙 基甲苯	1	103	2.30	2.2	101	5.47	5.4	11.9	18.8
	2	95.2	2.10	2.2					
	3	107	1.31	1.2					
	4	107	8.73	8.2					
	5	97.7	2.56	2.6					
	6	95.6	3.70	3.9					
1,4-二氯 苯	1	105	3.04	2.9	97.7	4.60	4.7	16.3	19.7
	2	92.9	5.60	6.0					
	3	100	9.37	9.3					
	4	94.5	6.61	7.0					
	5	99.2	4.02	4.1					
	6	94.3	3.80	4.0					
正丁基 苯	1	103	5.44	5.3	99.7	3.33	3.3	11.2	13.8
	2	96.2	2.90	3.0					
	3	102	5.06	5.0					
	4	102.8	2.99	2.9					
	5	98.2	2.98	3.0					
	6	95.8	3.75	3.9					
1,2-二氯 苯	1	105	3.08	2.9	98.4	5.32	5.4	13.9	19.6
	2	92.7	5.40	5.8					
	3	104	7.88	7.6					
	4	94.9	3.14	3.3					
	5	100	4.79	4.8					
	6	94	3.85	4.1					
1,2-二溴 -3-氯丙 烷	1	95.8	0.11	0.1	92.4	9.76	11	14.5	30.4
	2	96.4	1.3	1.3					
	3	76.7	6.05	7.9					
	4	85.1	5.31	6.2					

	5	104	8.76	8.4					
	6	96.2	4.20	4.4					
1,2,4-三 氯苯	1	109	5.41	5	99.3	5.80	5.8	13.0	20.1
	2	97.4	5.40	5.6					
	3	98.4	7.57	7.7					
	4	91	1.27	1.4					
	5	99.8	2.04	2.0					
	6	100	2.95	3.0					
六氯丁 二烯	1	110	4.99	4.5	102	5.54	5.5	12.8	19.4
	2	97.3	5.50	5.7					
	3	106	5.27	5.0					
	4	101	4.91	4.9					
	5	99.1	2.04	2.1					
	6	95.4	3.80	4.0					
萘	1	109	8.17	7.5	105	4.39	4.2	24.7	25.7
	2	99.4	12.0	12					
	3	108	2.02	1.9					
	4	105	9.61	9.1					
	5	110	12.3	11					
	6	101	3.10	3.1					
1,2,3-三 氯苯	1	113	5.41	4.8	102	6.44	6.3	14.4	22.3
	2	97.4	5.40	5.6					
	3	106	4.38	4.1					
	4	96.4	7.61	7.9					
	5	102	3.49	3.4					
	6	97.8	3.30	3.4					

2.3 方法准确度数据汇总

附表 2-4 实际样品加标测试数据汇总表

化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	6 个验证实验室所测加标回收率 $\overline{p\%}$						$\overline{\overline{p\%}}$	$S_{\overline{p}}$	$\overline{\overline{p\%}} \pm 2S_{\overline{p}}$
		1	2	3	4	5	6			
1,1-二氯 乙烯	5.0	100	96.2	71.0	91.3	86.6	68.7	85.6	13.1	85.6 $\pm$ 26.1
	20.0	84.4	107	97.2	97.2	88.9	79.1	92.3	10.1	92.3 $\pm$ 20.2
	100	87.2	96.3	88.5	103	90.1	83.9	91.5	7.0	91.5 $\pm$ 13.9
二氯甲烷	5.0	109	95.0	89.2	113	89.0	74.7	95.0	14.2	95.0 $\pm$ 28.3
	20.0	140	110	90.6	90.6	89.6	80.4	100	21.8	100 $\pm$ 43.5
	100	120	97.4	91.1	92.2	95.4	92.7	98.1	11.0	98.1 $\pm$ 21.9
反-1,2-二 氯乙烯	5.0	109	93.8	75.8	107	87.2	79.7	92.1	13.8	92.1 $\pm$ 27.6
	20.0	82.3	108	98.4	98.4	78.2	93.3	93.1	11.1	93.1 $\pm$ 22.2
	100	87.4	97.7	99.4	106	96.6	89.7	96.1	6.80	96.1 $\pm$ 13.5
1,1-二氯	5.0	105	108	77.2	96.5	88.6	80.8	92.7	12.6	92.7 $\pm$ 25.3

乙烷	20.0	89.3	105	93.2	93.2	94.9	94.9	95.1	5.3	95.1±10.5
	100	89.7	97.8	90.5	105	98.3	90	95.2	6.2	95.2±12.4
顺-1,2-二 氯乙烯	5.0	107	110	78.8	87.6	83.6	82.2	91.5	13.5	91.5±27.0
	20.0	89.1	114	95.1	95.1	95.5	92.2	96.8	8.8	96.8±17.5
	100	95.7	101	94.6	109	90.9	90.2	96.9	7.1	96.9±14.2
2,2-二氯 丙烷	5.0	103	55.7	92.6	77	72.8	117	86.4	22.2	86.4±44.4
	20.0	95.9	106	86.7	86.7	98.5	110	97.3	9.6	97.3±19.3
	100	95.1	98.2	77.7	106	94.9	98.5	95.1	9.4	95.1±18.8
溴氯甲烷	5.0	104	74.5	137	118	79.8	117	105	24.1	105±48.2
	20.0	92.4	113	94.7	94.7	96.8	86.6	96.4	8.9	96.4±17.7
	100	93.7	99.7	96.3	99	92.8	90.3	95.3	3.7	95.3±7.4
氯仿	5.0	113	64.3	102.0	113	78.0	79.7	91.7	20.5	91.7±40.9
	20.0	116	108	89	89	97.5	60.2	93.3	19.4	93.3±38.8
	100	91.4	99.7	87.7	107	94.9	81.8	93.8	8.9	93.8±17.8
1,1,1-三 氯乙烷	5.0	104	123	97.6	97.9	86.4	78.3	97.9	15.4	97.9±30.8
	20.0	93.9	105	89.5	89.5	98.7	94.8	95.2	5.9	95.2±11.8
	100	93.5	92.2	86.2	95.5	94.9	88.3	91.8	3.7	91.8±7.5
1,1-二氯 丙烯	5.0	112	77.2	103	105	75.4	76	91.4	17.0	91.4±33.9
	20.0	82.1	108	97.1	97.1	99.6	90.9	95.8	8.7	95.8±17.4
	100	88.4	99.1	96	103	91.2	83	93.5	7.3	93.5±14.7
四氯化碳	5.0	111	98.7	90.4	92.5	82.8	58.6	89.0	17.6	89.0±35.3
	20.0	88.5	105	90	90	97.5	78.3	91.6	9.0	91.6±18.0
	100	99.2	99.1	84.7	95.1	97.7	87	93.8	6.4	93.8±12.7
苯	5.0	106	92.8	101	105	81.6	79.8	94.4	11.6	94.4±23.2
	20.0	87.3	96.3	103	103	95.6	93.9	96.5	5.9	96.5±11.9
	100	93.3	97.1	96.6	104	91.6	88.2	95.1	5.5	95.1±10.9
1,2-二氯 乙烷	5.0	105	37.8	97.6	110	83.8	79.3	85.6	26.2	85.6±52.5
	20.0	78.5	102	93.7	93.7	99.8	101	94.8	8.8	94.8±17.5
	100	90.0	103	100	102	94.4	89.9	96.6	5.9	96.6±11.8
三氯乙烯	5.0	107	89.3	103	114	101	76.7	98.5	13.4	98.5±26.8
	20.0	85.2	104	105	105	96.1	88.3	97.3	8.9	97.3±17.7
	100	98.3	98.9	102	98.8	91.4	79.6	94.8	8.2	94.8±16.5
1,2-二氯 丙烷	5.0	88.1	55.7	93.8	110	77.0	83.7	84.7	18.1	84.7±36.2
	20.0	93.0	94.3	87.3	87.3	97.5	94.6	92.3	4.2	92.3±8.3
	100	96.4	94.2	83.5	101	92.2	91.8	93.2	5.8	93.2±11.6
二溴甲烷	5.0	93.9	109	86.2	106	83.4	92.5	95.2	10.4	95.2±20.7
	20.0	102	116	92.9	92.9	96.4	91.5	98.6	9.3	98.6±18.6
	100	102	102	92.7	101	97.9	93.3	98.2	4.3	98.2±8.5
一溴二氯 甲烷	5.0	108	120	107	101	84.2	83.2	101	14.4	101±28.9
	20.0	134	118	81.9	81.9	99.6	94	102	20.8	102±41.5
	100	115	106	90.8	95.2	92.2	93.6	98.8	9.6	98.8±19.2
顺-1,3-二 氯丙烯	5.0	106	123	115	111	102	88.0	108	12.0	108±24.0
	20.0	101	101	94	104	99	97.5	99.4	3.4	99.4±6.9

	100	101	92.5	69.5	101	95.6	89.3	94.8	5.3	94.8±10.6
甲苯	5.0	111	101	95.6	103	73.2	78.7	93.8	14.8	93.8±29.5
	20.0	85.3	110	97.4	97.4	98.8	88.0	96.2	8.8	96.2±17.6
	100	96.0	101	95.3	104	91.8	91.1	96.5	5.1	96.5±10.2
反-1,3-二 氯丙烯	5.0	109	102	11	118	100	103	108	7.1	108±14.1
	20.0	96.1	102	70.9	70.9	85.2	97.5	87.1	13.7	87.1±27.4
	100	106	102	74.7	104	86	93.9	94.4	12.2	94.4±24.4
1,1,2-三 氯乙烷	5.0	93.9	76.8	89.8	110	82.4	85	89.7	11.6	89.7±23.2
	20.0	104	106	94.4	94.4	98.1	96.2	98.9	5.0	98.9±10.0
	100	106	110	94.3	97.3	94.8	95.9	99.7	6.6	99.7±13.2
四氯乙烯	5.0	105	109	100	113	72.4	75.5	95.8	17.5	95.8±35.0
	20.0	91.3	119	102	102	98.3	92.8	100.9	9.9	95.8±19.9
	100	97.6	100	98.7	105	93.1	89.2	97.3	5.5	97.3±11.0
1,3-二氯 丙烷	5.0	99.3	106	104	111	66.6	85.8	95.5	16.5	95.5±33.1
	20.0	98.0	100	88.7	88.7	97.5	94.0	94.5	4.9	94.5±9.8
	100	97.2	95.9	101	98.9	94.7	94	97.0	2.7	97.0±5.3
二溴一氯 甲烷	5.0	97.4	103	100	91.0	76.4	85.8	92.3	10.0	92.3±19.9
	20.0	113	110	82.6	82.6	98.6	95.5	97.1	13.0	97.1±26.0
	100	111	99.7	85.4	107	96.1	95.7	99.2	9.1	99.2±18.2
1,2-二溴 乙烷	5.0	98.7	95.2	98.2	100	69.0	87.3	91.4	11.9	91.4±23.8
	20.0	103	102	90	90	98.1	93.6	96.1	5.8	96.1±11.6
	100	102	102	83.6	99.5	99.6	94	96.8	7.1	96.8±14.2
氯苯	5.0	112	98.5	110.0	86.6	87.8	86.3	96.9	11.9	96.9±23.7
	20.0	85.3	112	105	105	93.8	108	102	10.0	102±20.0
	100	97.0	99.6	109	100	99.7	93.0	99.7	5.3	99.7±10.5
1,1,1,2-四 氯乙烷	5.0	106	73.7	99.0	67.6	82.2	87.5	86.0	14.7	86.0±29.3
	20.0	94.1	119	79.1	79.1	92.6	99.1	93.8	14.8	93.8±29.6
	100	103	103	72.5	98	95.4	96.9	94.8	11.4	94.8±22.7
乙苯	5.0	109	99.2	102.0	86.4	53.6	83.3	88.9	19.8	88.9±39.7
	20.0	91.3	102	104	104	92.6	94.1	98.0	6.0	98.0±11.9
	100	99.2	98.6	106	99.4	98.8	89.9	98.7	5.1	98.7±10.3
间,对-二 甲苯	5.0	117	89.2	96.1	120	68.9	86.2	96.2	19.5	96.2±38.9
	20.0	87.2	103	108	108	92.2	94	98.7	8.8	98.7±17.6
	100	98.1	97.5	110	107	95.5	92.5	100	6.9	100±13.7
邻-二甲 苯	5.0	113	89.0	101	98.4	74.2	82.3	93.0	14.0	93.0±28.0
	20.0	89.5	103	91.1	91.1	92.8	93.5	93.5	4.9	93.5±9.7
	100	99.8	97.5	99.5	98.6	99.7	93.3	98.1	2.5	98.1±5.0
苯乙烯	5.0	118	91.8	91.8	91.8	67.8	84.0	90.9	16.2	90.9±32.5
	20.0	87.7	101	98.7	98.7	93.1	93.6	95.5	4.9	95.5±9.8
	100	101	98.1	107	97.3	97.6	87.9	98.2	6.2	98.2±12.4
溴仿	5.0	98.6	86.5	109.0	88	71.4	92.2	91.0	12.6	91.0±25.2
	20.0	91.2	104	73.7	73.7	93.9	101	89.6	13.1	89.6±26.3
	100	109	99.7	76.3	91.9	98.7	100	95.9	11.1	95.9±22.1

异丙基苯	5.0	115	107	100	90.4	69.8	80.5	93.8	16.9	93.8±33.8
	20.0	90.3	102	104	104	93.9	94.1	98.1	6.0	98.1±12.0
	100	98.1	97.2	108	93.4	98.7	86.3	97.0	7.1	97.0±14.2
1,1,2,2-四氯乙烷	5.0	101	61.3	74.6	114	67.0	104	87.0	22.0	87.0±44.1
	20.0	93.0	98.9	86.1	86.1	94.9	107	94.3	8.0	94.3±16.0
	100	102	96.8	93.8	88.3	92.9	123	99.5	12.4	99.5±24.8
溴苯	5.0	110	90.8	102	92.5	65.0	84.2	90.8	15.5	90.8±31.1
	20.0	99.5	107	102	102	93	95.3	99.8	5.1	99.8±10.1
	100	107	97.4	105	98.8	95.7	94.7	99.8	5.1	99.8±10.1
1,2,3-三氯丙烷	5.0	90.4	49.5	80.0	107	63.4	92.7	80.5	21.0	80.5±42.0
	20.0	109	96.9	102	102	94.6	101	101	5.0	101±9.9
	100	108	107	109	93.8	101	99.6	103	6.0	103±11.9
丙基苯	5.0	115	104	101	86.5	67.0	81.3	92.5	17.4	92.5±34.9
	20.0	89.2	104	106	106	94.2	93.6	98.8	7.4	98.8±14.7
	100	99.2	96.6	107	98.7	99.1	83.7	97.4	7.6	97.4±15.2
2-氯甲苯	5.0	111	87.2	97.2	114	78.0	83.5	95.2	14.9	95.2±29.7
	20.0	94.2	105	106	106	94.4	95.1	100	6.1	100±12.2
	100	102	96.7	107	101	78.6	92.9	96.4	9.9	96.4±19.9
1,3,5-三甲苯	5.0	114	91.8	88.6	85.3	73.4	82	89.2	13.7	89.2±27.4
	20.0	87.1	104	107	107	94	94	98.9	8.3	98.9±16.6
	100	97.6	97	105	104	98.7	92.7	99.2	4.6	99.2±9.2
4-氯甲苯	5.0	114	87.2	87.6	92.3	69.0	86.3	89.4	14.5	89.4±28.9
	20.0	87.1	105	105	105	99.5	96.3	99.7	7.1	99.7±14.3
	100	97.6	96.7	101	88.3	98.2	94.3	96.0	4.4	96.0±8.7
叔丁基苯	5.0	115	102	103	92	71.6	67.1	91.8	18.9	91.8±37.8
	20.0	92.5	104	112	112	99.5	94.1	102	8.5	102±17.0
	100	102	95.2	109	97.3	98.9	90.9	98.9	6.2	98.9±12.4
1,2,4-三甲苯	5.0	120	91.8	82.0	92.6	72.6	83.5	90.4	16.2	90.4±32.5
	20.0	87.8	104	103	103	93.8	94.3	97.7	6.6	97.7±13.3
	100	99.1	97	103	103	99.7	93.4	99.2	3.7	99.2±7.4
仲丁基苯	5.0	116	105	90.2	109	66.4	79.3	94.3	19.1	94.3±38.2
	20.0	89.8	104	103	103	94.4	95.4	98.3	5.9	98.3±11.7
	100	99.3	95.2	104	103	99.6	85.5	97.8	6.8	97.8±13.5
1,3-二氯苯	5.0	113	82.5	94.2	93.6	72.6	83.7	89.9	13.8	89.9±27.7
	20.0	96.9	106	105	105	93.5	98.5	101	5.2	101±10.4
	100	105	97.6	102	99.9	96.6	96.9	99.7	3.3	99.7±6.6
对-异丙基甲苯	5.0	120	102	78.2	93.9	75.8	80.5	91.7	17.2	91.7±34.3
	20.0	90.2	104	102	102	94.4	95	97.9	5.5	97.9±11.0
	100	103	94.2	107	107	98.5	88.3	99.7	7.5	99.7±14.9
1,4-二氯苯	5.0	113	94.5	81.4	98.1	87.2	86.3	93.4	11.3	93.4±22.6
	20.0	96.9	103	104	104	93.6	101	100	4.3	100±8.6
	100	105	95.3	100	94.5	97.6	97.3	98.3	3.8	98.3±7.6
正丁基苯	5.0	120	109.0	79.4	102	64.8	81.5	92.8	20.9	92.8±41.7

	20.0	92.5	104	103	103	94.4	98.3	99.2	4.9	99.2±9.8
	100	103	95.5	102	103	98.8	75.9	96.4	10.4	96.4±20.9
1,2-二氯苯	5.0	113	89.5	98.6	96.6	74.2	85.5	92.9	13.2	92.9±26.3
	20.0	96.9	102	106	106	92.6	100	101	5.3	101±10.5
	100	105	95.2	104	94.9	101	97.7	99.6	4.4	99.6±8.7
1,2-二溴-3-氯丙烷	5.0	68.7	78.7	95.0	113	69.6	96.3	86.9	17.5	86.9±35.0
	20.0	101	98.4	74.8	74.8	98.7	102	91.6	13.1	91.6±26.2
	100	95.8	98.3	76.6	85.1	101	101	93.0	10.0	93.0±19.9
1,2,4-三氯苯	5.0	119	81.8	88.2	116	72.6	84	93.6	19.2	93.6±38.5
	20.0	100	112	103	103	98.7	96.8	102	5.4	102±10.7
	100	109	99.1	98.4	91	97.5	96.4	98.6	5.9	98.6±11.7
六氯丁二烯	5.0	117	114	71.6	109	70.2	79.2	93.5	22.1	93.5±44.2
	20.0	99.2	110	101	101	99.2	99.6	102	4.2	102±8.3
	100	110	95.6	106	101	98.5	91.4	100	6.8	100±13.6
萘	5.0	123	91.3	97.4	116	62.2	107	99.5	21.7	99.5±43.3
	20.0	104	115	127	117	97.3	104	111	10.9	111±21.8
	100	109	105	108	105	108	85.5	103	8.9	103±17.9
1,2,3-三氯苯	5.0	117	81.8	79.6	120	61.4	84.8	90.8	23.0	90.8±46.0
	20.0	103	112	101	101	98.8	96.8	102	5.3	102±10.6
	100	113	99.1	106	96.4	106	97.3	103	6.5	103±12.9

3 方法验证结论

(1) 验证过程中 6 家验证实验室未报告异常值的情况。

(2) 6 家验证实验室对 54 种挥发性有机物进行测定，确定方法检出限 0.6~2.2μg/L，测定下限 2.4~8.8μg/L。

(3) 6 家验证实验室对浓度为 5.0μg/L 的 54 种挥发性有机物标准样品分别进行了平行 6 次的精密度测试，实验室内相对标准偏差为：0.4%~20%；实验室间相对标准偏差分别为：9.0%~28%；重复性限 r 分别为：0.54μg/L~1.47μg/L；再现性限 R 分别为：1.46μg/L~6.29μg/L。6 家验证实验室对浓度为 100μg/L 的 54 种挥发性有机物标准样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为：0.2%~14%；实验室间相对标准偏差分别为：1.1%~14%；重复性限 r 分别为：7.6μg/L~24.7μg/L；再现性限 R 分别为：7.6μg/L~40μg/L。

(4) 6 家实验室对海水、地表水和废水三种类型实际样品分别加标 5.0μg/L、20.0μg/L、100μg/L 时，平均加标回收率范围分别为：84.7%~108%，91.6~111%，91.5%~103%。

(5) 方法各项特性指标达到预期要求。