

《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅利叶红外仪法》
(征求意见稿)
编制说明

《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅利叶红外仪法》

标准编制组

二〇一六年四月

项目名称：环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅利叶红外仪法

项目统一编号：839

承担单位：江苏省环境监测中心

编制组主要成员：郁建桥、徐亮、张璘、钟声、魏宏农

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目负责人：张 朔

目 录

1 项目背景.....	4
1.1 任务来源.....	4
1.2 工作过程.....	4
2 标准制订的必要性分析.....	5
2.1 挥发性有机物的环境危害.....	5
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	7
2.3 挥发性有机物分析方法的最新进展.....	8
3 国内外相关分析方法研究.....	9
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	9
3.2 国内相关分析方法研究.....	10
3.3 本方法标准与其他分析方法的关系.....	11
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	12
4.1 标准制订的基本原则.....	12
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	12
4.3 标准制订的技术路线.....	12
5 方法研究报告.....	13
5.1 方法研究的目的.....	13
5.2 方法原理.....	14
5.3 方法的干扰和消除.....	16
5.4 试剂和材料.....	17
5.5 仪器和设备.....	17
5.6 样品.....	19
5.7 分析步骤.....	20
5.8 结果计算与表示.....	29
6 方法验证.....	30
6.1 方法验证方案.....	30
6.2 方法验证过程.....	31
6.3 方法验证结论.....	32
7 与开题报告的差异说明.....	32
8 标准实施建议.....	33
9 参考文献.....	33
附件：方法验证报告.....	36

《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅利叶红外仪法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据环境保护部科技标准司下发的《关于开展 2009 年度国家环境保护标准制（修）订项目工作的通知》（环办函[2009]221 号），经江苏省环境监测中心申请，2009 年 6 月环境保护部科技标准司向江苏省环境监测中心下达了《环境空气挥发性有机物的测定便携式傅利叶红外仪法》（以下简称“标准”）的环境保护标准计划任务书，项目统一编号为 839。标准制订项目的承担单位为江苏省环境监测中心。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

按照环保部科技标准司下达的课题计划任务书要求，江苏省环境监测中心于 2009 年 6 月成立了标准编制组，成员包括多年从事环境空气质量监测的研究人员、从事环境空气质量综合分析人员及有经验的环境应急监测人员等，并严格按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）开展标准课题研究工作。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

编制组首先通过查阅国内外相关标准和文献资料，调研了国内外对环境空气中挥发性有机物的控制标准和监测方法标准。在此基础上，对被测对象的环境危害、相关环保标准和环保工作的需要进行了综合分析，并根据《项目任务合同书》要求，明确了课题研究内容、制定了技术路线，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）编制了课题的开题论证报告和标准草案。

（3）开题论证，确定标准制订的技术路线

2010 年 11 月 16 日，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会，本标准开题论证和标准草案通过了环保部科技标准司组织的专家论证，论证委员会提出的论证意见主要有：将标准名称修改为《环境空气应急监测挥发性有机物的测定便携式傅利叶红外仪法》；标准适用范围为挥发性有机物的定性和半定量分析，增加目标化合物种类；选择不同类别的典型的目标化合物进行方法验证和不同型号仪器间的数据比对。标准编制组按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）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）的要求开展实验、验证和标准征求意见稿及编制说明的编制工作。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证

标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作。标准编制组进行分析，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。组织 6 家有资质的实验室对方法进行方法验证，编写方法验证报告。

（5）编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

标准编制组于 2014 年 10 月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，并于 10 月 29 日参加在北京组织召开的本标准的研讨会，本标准研讨委员会提出：将标准名称修改为《环境空气挥发性有机物的测定便携式傅利叶红外仪法》；根据仪器的性能，确定本方法的适用范围为应急监测中一种或几种互不干扰的挥发性有机物的定性和定量初筛，定量初筛结果作为其它方法进行准确定量分析的参考；在标准文本中增加规范性引用文件 HJ589，完善方法原理和干扰消除部分的相关内容；在质量保证和质量控制中增加仪器标定和期间核查的要求；在附录中增加仪器能够测定的挥发性有机物清单及目标化合物交叉干扰等相关内容；在编制说明中细化国外相关标准的技术内容，规范标准制定技术路线的描述，补充国内使用的主要相关仪器设备的性能指标和应用现状。标准编制组按照研讨委员会意见对标准文本结构进行调整和编辑性修改，修改完成稿待公开征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 挥发性有机物的环境危害

(1) 挥发性有机物的基本理化性质。

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) 的定义：挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 指的是：25°C 蒸汽压大于 133.32Pa，沸点范围在 50 ~ 260°C 的各种有机化合物。国际标准 ISO 4618/1-1998 和德国 DIN 55649-2000 标准对 VOC 的定义：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。

挥发性有机化合物按化学结构可进一步分为烷烃类、芳烃类、卤代烃、酯类、醇类、和醛类等^[1]，目前已鉴定出的有 300 余种^[2]。其来源有人为来源（如燃料燃烧，交通排放等）和自然来源（如植被的生物排放和地球运动等非生物过程）^[3]。

挥发性有机物是近年来国内外所关注的“有害空气污染物” (hazardous air pollutants, HAPs) 之一^[1]。环境 VOCs 的毒性物质会严重危害人体及动植物的健康，引发人体急性和慢性中毒并具有致癌性（如苯，甲醛，苯胺等）^[4]。同时，VOCs 多具有光化学反应性，能够与大气中其他成分（如 NO）反应形成二次污染物（如臭氧）或者化学活性较强的中间产物（如自由基）。烟雾和臭氧浓度的增加会对生态环境造成危害，降低空气能见度，并对人体呼吸系统造成伤害^[1]。

挥发性有机物可有臭味，有刺激性，而且有些化合物具有基因毒性，能引起机体免疫水平失调，影响中枢神经系统功能，出现头晕、头痛、嗜睡、无力、胸闷等自觉症状；还可能影响消化系统，出现食欲不振、恶心等，严重时可损伤肝脏和造血系统，出现变态反应等。一般认为，正常的、非工业性的室内环境挥发性有机物浓度水平还不至于导致人体的肿瘤和癌症。但当其浓度为 3.0~25 mg/m³ 时，会产生刺激和不适，与其他因素联合作用时，可能出现头痛；当浓度大于 25 mg/m³ 时，除头痛外，可能出现其他的神经毒性作用。

(2) 挥发性有机物的环境危害。

挥发性有机物在常温下可以蒸发的形式存在于空气中，它的毒性、刺激性、致癌性和特殊的气味性，会影响皮肤和黏膜，对人体产生急性损害。世界卫生组织（WHO）、美国国家科学院/国家研究理事会（NAS/NRC）等机构一直强调挥发性有机物是一类重要的空气污染物。在室外，挥发性有机物主要来自燃料燃烧和交通运输；在室内则主要来自燃煤和天然气等燃烧产物、吸烟、采暖和烹调等的烟雾，建筑和装饰材料，家具，家用电器，清洁剂和人体本身的排放等。

从空间分布上看，我国整体VOCs浓度偏高，但地区差异较大。2010年北京大学对全国47个重点城市的大气VOCs监测显示，我国总NMHCs的平均体积浓度为27.6+15.5ppbv，与欧洲2000年水平相近，但大多NMHCs呈现较高的城际差异^[3]。王铁宇等人^[5]分析了2010年我国重点地区重点行业VOCs的空间分布格局，发现东部沿海地区总量和单位面积均高于中西部地区。

从时间分布上看，不同地区VOCs浓度出现高峰值的时间和季节均会存在差异。沈阳全市大气VOCs总浓度呈现出春秋浓度较高，冬夏浓度较低的季节变化特征^[6]。天津市VOCs总浓度冬季VOCs浓度水平低于夏季。而王玲玲等人对郑州市环境中VOCs浓度的分析显示郑州市总体冬春VOCs浓度水平高于夏秋^[7]。上海徐汇区呈现出与郑州市相似的季节分布^[8]。有研究表明，冬季燃煤对大气中的VOCs浓度变化也有较大贡献^[9]。周裕敏等人^[10]对北京城乡结合地的VOCs的健康风险评估表明，冬季VOCs的健康风险最高，秋季次之，夏季最低。

本文的研究过程中，主要选择空气中常见的甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯等9种挥发性有机物，因其较常见，且应用广泛，在它们的生产、运输和使用过程中均易造成突发性环境污染事故。它们的理化性质和环境危害详见表1。

表1 部分挥发性有机物的理化性质和环境危害

污染物	基本理化性质	环境危害
甲烷	无色、无味、可燃和微毒的气体。熔点：-182.5℃，沸点：-161.5℃，饱和蒸气压：53.32kPa/-168.8℃，相对密度(水=1)：0.42(-164℃)，相对密度(空气=1)：0.55。	对人基本无毒，但当空气中甲烷达25%-30%时，可引起头痛、头晕、乏力、注意力不集中、呼吸和心跳加速、共济失调。若不及时远离，可致窒息死亡。皮肤接触液化的甲烷，可致冻伤。
丙烷	无色、易燃气体，纯品无臭。熔点：-187.6℃，沸点：-42.1℃，饱和蒸气压：53.32kPa/-55.6℃，相对密度(水=1)：0.58(-44.5℃)，相对密度(空气=1)：1.56，着火点：450℃。	有单纯性窒息及麻醉作用。人短暂接触1%丙烷，不引起症状；10%以下的浓度，只引起轻度头晕；接触高浓度时可出现麻醉状态、意识丧失；极高浓度时可致窒息。本品易燃有燃爆危险。
乙烯	无色气体，略具烃类特有的臭味。少量乙烯具有淡淡的甜味。熔点：-169.4℃，沸点：-103.9℃，饱和蒸气压：4083.40kPa/0℃，相对密度(水=1)：0.61，相对密度(空气=1)：0.98。	有较强的麻醉作用。吸入高浓度乙烯可立即引起意识丧失，无明显的兴奋期，但吸入新鲜空气后，可很快苏醒。对眼及呼吸道粘膜有轻微刺激性。长期接触，可引起头昏、全身不适、乏力、思维不集中。个别人有胃肠道功能紊乱。本品易燃有燃爆危险。
丙烯	无色、有烃类气味的气体。熔点：-191.2℃，沸点：-47.72℃，饱和蒸气压：602.88kPa/0℃，相对密度(水=1)：0.5，相对密度(空气=1)：1.48。	单纯窒息剂及轻度麻醉剂。人吸入丙烯可引起意识丧失，当浓度为15%时，需30分钟；24%时，需3分钟；35%~40%时，需20秒钟；40%以上时，仅需6秒钟，并引起呕吐。长期接触可引起头昏、乏力、全身不适、思维不集中。个别人胃肠道功能发生紊乱。本品易燃有燃爆危险。

污染物	基本理化性质	环境危害
乙炔	纯乙炔为无色无味的易燃、有毒气体。而电石制的乙炔因混有硫化氢 H_2S 、磷化氢 PH_3 、砷化氢，而带乙炔钢瓶有特殊的臭味。熔点： $-81.8^{\circ}C/119kPa$ 沸点： $-83.8^{\circ}C$ ，饱和蒸汽压： $4033kPa/16.8^{\circ}C$ ，相对密度(水=1)：0.62，相对密度(空气=1)：0.91。	纯乙炔属微毒类，具有弱麻醉和阻止细胞氧化的作用。高浓度时排挤空气中的氧，引起单纯性窒息作用。乙炔中常混有磷化氢、硫化氢等气体，故常伴有此类毒物的毒作用。人接触 $100\text{ mg}/\text{m}^3$ 能耐受 $30\sim 60\text{ min}$ ，20%引起明显缺氧，30%时共济失调，35%下 5 min 引起意识丧失，含 10%乙炔的空气中 5h ，有轻度中毒反应。
苯	常温下是一种无色、味甜、有芳香气味的透明液体，易挥发。熔点： $5.51^{\circ}C$ ，沸点： $80.1^{\circ}C$ ，饱和蒸汽压： $13.33kPa/26.1^{\circ}C$ ，相对密度(水=1)：0.88，相对密度(空气=1)：2.77。	挥发性大，暴露于空气中很容易扩散。人和动物吸入或皮肤接触大量苯进入体内，会引起急性和慢性苯中毒。长期吸入会侵害人的神经系统，急性中毒会产生神经痉挛甚至昏迷、死亡。
甲苯	无色透明液体，有类似苯的芳香气味，易挥发。熔点： $-94.4^{\circ}C$ ，沸点： $110.6^{\circ}C$ ，饱和蒸汽压： $4.89kPa/30^{\circ}C$ ，相对密度(水=1)：0.87，相对密度(空气=1)：3.14。	对皮肤、粘膜有刺激性，对中枢神经系统有麻醉作用。短时间内吸入较高浓度该品可出现眼及上呼吸道明显的刺激症状、眼结膜及咽部充血、头晕、头痛、恶心、呕吐、胸闷、四肢无力、步态蹒跚、意识模糊。重症者可有躁动、抽搐、昏迷。长期接触可发生神经衰弱综合征，肝肿大，女工月经异常等。皮肤干燥、皲裂、皮炎。
乙苯	无色液体，有芳香气味，易挥发。熔点： $-94.9^{\circ}C$ ，沸点： $136.2^{\circ}C$ ，饱和蒸汽压： $1.33kPa/25.9^{\circ}C$ ，相对密度(水=1)：0.87，相对密度(空气=1)：3.66。	对皮肤、粘膜有较强刺激性，高浓度有麻醉作用。轻度中毒有头晕、头痛、恶心、呕吐、步态蹒跚、轻度意识障碍及眼和上呼吸道刺激症状。重者发生昏迷、抽搐、血压下降及呼吸循环衰竭。可有肝损害。直接吸入本品液体可致化学性肺炎和肺水肿。眼及上呼吸道刺激症状、神经衰弱综合征。皮肤出现粘糙、皲裂、脱皮。
苯乙烯	无色透明油状液体，易挥发。熔点： $-30.6^{\circ}C$ ，沸点： $146^{\circ}C$ ，饱和蒸汽压： $1.33kPa/30.8^{\circ}C$ ，相对密度(水=1)：0.91；相对密度(空气=1)：3.6。	对眼和上呼吸道粘膜有刺激和麻醉作用。高浓度时，立即引起眼及上呼吸道粘膜的刺激，出现眼痛、流泪、流涕、喷嚏、咽痛、咳嗽等，继之头痛、头晕、恶心、呕吐、全身乏力等；严重者可有眩晕、步态蹒跚。眼部受苯乙烯液体污染时，可致灼伤。

注：表中列出的化合物均为环境中常见的挥发性有机物，也是本标准研究在方法验证阶段选择的标准气体。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

近年来，化工厂安全生产事故、化学品贮运过程中的意外事故频发，由此所造成的突发环境污染事件对事发地周边的生态环境和人类健康均构成了极大的威胁。而为应急处理、处置提供决策支持的环境应急监测工作，其关键性地位也愈发突出。对应急监测方法标准化的研究对于完善应急监测方法体系、推动应急监测工作稳步发展有着非常重要的意义。

我国现行的《环境空气质量标准》(GB3095-1996)中未涉及挥发性有机物。我国涉及环境空气中VOCs的其它现行标准有：

1) 《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002)中苯的标准值为 $0.11\text{ mg}/\text{m}^3$ ，甲苯标准值为 $0.20\text{ mg}/\text{m}^3$ ，二甲苯标准值为 $0.20\text{ mg}/\text{m}^3$ ；

2) 《室内空气中对二氯苯卫生标准》(GB 18468-2001)中二氯苯的日平均最高容许浓度规定为 $1.0\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

3) 《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)中规定了苯的无组织排放监控浓度限值为 $0.50\text{ mg}/\text{m}^3$ ，甲苯的无组织排放监控限值为 $3.0\text{ mg}/\text{m}^3$ ，二甲苯的无组织排放监控限值为 $1.5\text{ mg}/\text{m}^3$ ，氯苯类的无组织排放监控浓度限值为 $0.50\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

4) 《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015) 中规定了苯的无组织排放监控浓度限值为 0.4 mg/m^3 ，甲苯的无组织排放监控限值为 0.8 mg/m^3 ，二甲苯的无组织排放监控限值为 0.8 mg/m^3 。

5) 《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 中规定了苯的无组织排放监控浓度限值为 0.4 mg/m^3 ，甲苯的无组织排放监控限值为 0.8 mg/m^3 ，二甲苯的无组织排放监控限值为 0.8 mg/m^3 。

5) 《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012) 中规定了苯的无组织排放监控浓度限值为 0.4 mg/m^3 ，甲苯的无组织排放监控限值为 0.8 mg/m^3 ，二甲苯的无组织排放监控限值为 0.8 mg/m^3 。

甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯和苯乙烯等烷烃、烯烃和苯系物，这些都是突发环境污染事件中常见的挥发性有机物。针对此类污染物的常规分析方法不仅耗时较长，而且需要实验室分析，无法满足应急监测的现场要求。便携式傅利叶变换红外气体分析仪因其对现场监测条件的要求不高，能对挥发性有机物进行快速定性、半定量或定量的分析，目前在全国范围内有了较为广泛的应用，但至今尚无全国统一的方法标准。因此，通过本研究的研究与制订，将能进一步填补国内此类应急监测方法的空白。

2.3 挥发性有机物分析方法的最新进展

目前针对突发环境污染事件中挥发性有机物的应急监测，便携式 FTIR 分析仪因其具有易于携带、操作简便、分析快速和成本低廉等特点，在全国范围内得到了较为广泛的应用。近几年又有一些新方法应用于挥发性有机物的应急监测，较为典型的是便携式 FID/PID 检测法、便携式气相色谱检测法和便携式气质联用检测法等。不同的检测方法在实际应用过程中，针对不同的监测目的各有利弊，表 2 针对几种常见检测方法的特点进行了分析比较。

表 2 常用挥发性有机物应急监测方法比较

方法	特点	优点	缺点
便携式 FID/PID 检测法	针对单组分挥发性有机物的测定，在明确挥发性有机物种类的前提下，通过结合不同 VOCs 的校正系数，可对 VOCs 进行快速定量检测。同时鉴于该方法的快速检测能力，在突发环境污染事件中可对挥发性有机物的浓度分布范围或浓度变化趋势进行快速研判。	利用此种方法检测时，待测气体将直接进入 FID/PID 检测器进行检测分析，检测速度十分迅速。	但采用该方法的便携式 PID 检测仪无法实现对混合污染物质的分离，只能得出 TVOCs 的浓度。
便携式气相色谱 (GC) 检测法	待测气体通过色谱柱，其中的污染物质按照沸点/极性的不同在色谱柱中进行分离，随后依次流出进入检测器，通过对不同污染物质的保留时间、检测峰高和峰面积的计算实现对待测物质的定性和定量分析。	气相色谱检测技术是实验室分析挥发性有机物的经典方法，便携式气相色谱仪实现了该方法的室外应用。	但值得注意的是，便携式 GC 这种通过保留时间进行污染物定性分析的方法往往会受实验条件参数变化的影响，无法得出准确的定性结果。

便携式气质联用 (GC/MS) 检测法	便携式 GC/MS 通过质谱图与标准谱图库的比较, 完成对待测物质的定性; 通过 TIC (总离子流) 图的峰高与峰面积, 与内标化合物比较, 在没有待测物质标样的情况下完成对待测物质的半定量分析, 从而为未知有机物污染事故的应急监测提供可靠的监测技术支撑。	气相色谱-质谱联用检测法是目前国际上针对挥发性有机物检测应用最广泛、性能最可靠的分析手段之一。便携式气相色谱质谱联用仪 (便携式 GC/MS) 可以直接进样检测分析, 非常适用于应急监测工作。	但现阶段便携式气质联用仪的采购和分析成本仍然较高, 十分不利于该方法的推广普及和应用。
便携式傅利叶变换红外检测法 (FTIR)	采用傅利叶变换红外 FTIR 方法原理的便携式检测仪, 其待测样品的红外吸收光谱图以图形形式表示出不同频率范围的污染物红外吸收光谱, 通过对照标准光谱图对待测污染物质进行定性, 通过朗伯比尔定律对待测物质进行定量分析。	便携式傅利叶变换红外检测仪具有分析速度快, 定性功能强, 操作简单, 维护量小, 测试成本低和适合野外作业等特点。	但是该仪器受光谱干扰影响, 难以对复杂环境气体准确定性定量, 此外, 待测气体中如水份过高会对测试结果产生严重干扰, 对于低浓度环境样品, 尤其是浓度含量低于 1×10^{-6} 级以下的污染物基本难以定性和定量。

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

针对便携式傅利叶红外方法在环境污染物检测中的应用, 美国环境保护署制定并颁布了 EPA320、EPA321 和 EPA318 等一系列用于固定污染源烟气中特定污染物排放浓度的测定方法。EPA320, 中文可译为《气相有机和无机排放物的测定-抽气式便携式傅利叶红外仪法》, 该方法通过分析吸收 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的中红外光谱能量的气相有机或者无机化合物和测定多组分气态样的单体碳同位素浓度来实现目标污染物浓度的测定, 方法对污染源废气样品的采集、分析、可能的干扰及消除等内容均进行了详细描述。EPA320 方法适用于一般吸收能量在中红外光谱区的气相有机或无机化合物的分析, 常用于确定一个多组分样本的复合特定浓度。EPA320 方法的缺陷是该方法的适用范围局限于配备双光束红外检测器的傅利叶变换红外分析仪。EPA321, 中文可译为《普通水泥窑中氯化氢排放气体的测定-便携式傅利叶红外仪法》, 该方法通过利用便携式傅利叶红外仪法测定普通水泥窑中气相氯化氢颗粒物的前后浓度, 通过浓度变化获得目标物质的最终浓度, 方法主要被应用在普通水泥生产设备颗粒物控制装置中的盐酸浓度的确定, 该方法适用于连续测量或批量分析。EPA318, 中文可译为《石棉和玻璃纤维工业排放废气的测定-抽气式便携式傅利叶红外仪法》, 该方法适用于测定有酚醛树脂作为原料的生产过程中, 有组织 and 无组织排放的废气中的一氧化碳、羰基硫化物、甲醛、甲醇及苯酚的浓度。一般条件下, 甲醛、苯酚和甲醇的检出限为 1.5ppm, 一氧化碳和羰基硫化物的检出浓度小于 1.0ppm。

除了美国环境保护署, 美国材料实验学会也制定 ASTM D6348-03 《气态化合物的检测方法-抽气式便携式傅利叶红外仪法》等检测标准方法。ASTM D6348-03 方法文本对该方法的测试流程、适用范围、干扰的存在于消除、质量保证进行了规定。这种测试方法适用于测定有足够的蒸汽压力被运送到傅利叶变换红外光谱仪和吸收红外辐射有足够的量而可被检测到的化合物。

台湾制定了用傅利叶红外光谱法测定环境空气中化合物的标准, 如《空气中气相化合物

检测方法-抽气式霍氏红外光光谱分析法》，该方法适用于苯系物、脂肪族烃类、氯代烃、氮氧化物、硫氧化物等 22 种挥发性化合物的测定，对采样、样品分析和结果的确认都做了相应的说明，并列举了 22 种污染物的仪器检出限。

除了政府机构和相关团体，国外的学者们也致力于傅利叶变换红外方法在环境污染物检测领域应用的研究。Yokelson R J等^[11]利用傅利叶变换红外方法对火灾烟雾气体中甲烷、甲醛、醋酸、甲酸、甲醇等微量气体进行了监测分析；Tuazon E C等^[12]利用长光程傅利叶变化红外光谱法对加州南部海岸烟雾事件中的微量污染物开展了跟踪监测；Haus R等^[13]通过实验研究提出便携式傅利叶红外仪法对大气污染具有较好的监测能力。

各相关方法的测定特性指标对比详见表 3。

表 3 相关分析方法的测定特性指标

	ASTM D6348-03	EPA 320	EPA 321	EPA 318
方法原理	傅利叶变换红外光谱法	红外光谱法	红外光谱法	红外光谱法
适用范围	有足够的气压输送到 FTIR 光谱仪和能够吸收仪器发出的红外辐射的化合物	分析吸收 400~4000cm ⁻¹ 的中红外光谱能量的气相有机或者无机化合物和测定多组分气态样的单体碳同位素浓度	测定普通水泥厂窑头和窑尾中氯化氢排放气体的浓度	测定有酚醛树脂作为原料的生产过程中，有组织和无组织排放废气中一氧化碳、羰基硫化物、甲醛、甲醇及苯酚的浓度
检出限	随着特殊实验情况而改变。主要与仪器、化合物和干扰因子有关	/	HCl 的一般检出限是 0.1-1.0ppm，但会随实验条件的改变而改变	一般条件下，甲醛、苯酚和甲醇是 1.5ppm，一氧化碳和羰基硫化物小于 1.0ppm
精确度	理论上，精确度允许在±10%的范围；实际操作中，也基本存在±5%的范围内	/	/	/
分析时长	全过程至少 1 小时	全过程超过 1 小时	全过程超过 1 小时	准备工作完成后，1 小时之内可以测 8 个样

3.2 国内相关分析方法研究

国内对于傅利叶红外光谱法在监测空气中污染物的技术研究方面已开展了多年，这其中对于该方法检测环境空气中的气态污染物^[14]、快速测定工作场所空气中的六氟化硫^[15]、对化工区空气中的异味监测^[17]甚至在对火灾现场中汽油燃烧烟尘及残留物成分^[18]的监测等方面均有了相当多的应用研究^[16]，这些研究在许多方面也都肯定了傅利叶红外光谱法监测技术的成熟、稳定和可靠^[28]。

随着全国范围内突发环境污染事故呈现日趋上升的高发态势，环境形势异常严峻^[19]，国内环境监测系统对各类应急监测方法的拓展工作越来越重视，这期间，便携式傅利叶红外仪法在应急监测工作中的应用研究也得到越来越多的关注^[16]。对于便携式傅利叶红

外仪法在各类水环境和大气环境突发污染事故应急监测中的应用研究层出不穷^[19-26]，与此同时，对于气相色谱法、气相色谱质谱联用法在挥发性有机物应急监测工作中的应用研究也不断涌现^[27-30]。这些方法技术研究成果在一个时期内为环保部门的应急监测工作提供了十分及时的技术支撑。

国内对于挥发性有机物的监测方法研究除了便携式傅利叶红外仪法以外，在气相色谱法、气相色谱质谱联用法等方面也有十分多的应用研究。王芳等^[31]对不同采样方法下气相色谱-质谱法、质子转移反应质谱法等 3 种监测技术进行了评述；沈学优^[32]等对空气中挥发性有机物的样品采集预处理技术以及GC、GC-MS和HPLC等检测方法进行了研究分析；贾静等^[33]建立了一种大气中多组分VOCs的热脱附-吹扫捕集-气相色谱质谱联用监测方法，方法检出限可达 0.1ng/L；钱津旺^[34]研究提出气相色谱法在室内外空气VOCs的监测过程中具有良好的可行性；许秀艳等^[35]研究提出便携式GC-MS的内标标准曲线法相较于半定量方法在对大气中挥发性有机物的应急监测工作中具有更高的精确度和准确度；吕怡兵等^[36]通过将便携式GC-MS与苏玛罐监测方法相比较，验证了便携式GC-MS在挥发性有机物应急监测工作中具有良好的数据可靠性；秦明友等^[37]建立了一种测定水中 4 种挥发性有机物的吹扫捕集-气相色谱质谱联用方法，方法检出限在 0.06-1.0μg/L之间，方法加标回收率实验结果显示该方法具有较好的准确度；张芹等^[38]对吹扫捕集-气相色谱质谱联用方法进行了条件优化，并验证了优化后的方法具有较好的准确度和精密度。

目前国内环境监测部门已广泛使用便携式傅利叶变换红外气体分析仪（FTIR）监测各类气体污染事故。国内使用的主要相关仪器设备的性能指标和应用现状如表 3 所列。在 2007 年 10 月更新的原国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会编的《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）中，就增加了空气污染应急监测技术，其中包括氯化氢和一氧化碳、氰化氢、氟化氢的便携式傅利叶红外仪法的简单介绍。

表 4 国内使用的主要相关仪器设备的性能指标和应用现状

型号	主要特征
ALPHA (不能定量和半定量)	1、快速定性多种化学品； 2、固、液、气等化学品光谱特征数据库； 3、不同状态物质需更换相应的样品池。
GASID (不能定量和半定量)	1、现场快速鉴别化合物的种类； 2、内置电脑，5500 多种未知气体和蒸汽； 3、采样装置采用防水设计，进入重度污染区检测后，可直接整体洗消。
Gasmet (定量和半定量)	1、同时分析红外有吸收的气体，可选择不同量程范围，联机 Calcmnet 分析软件有光谱库提供众多的成分供用户参考，分析出未知气体组分； 2、仪器校准采用简单的每种组分分别标定，只需出厂进行一次初始标定后，无需再次标定。 3、可定性分析 5500 种化合物。

3.3 本方法标准与其他分析方法的关系

本方法是针对便携式傅利叶变换红外法在应急监测中的使用，标准的适用范围具有典型性。该方法也通过抽气式采集样品，经过类比国际上已有的相关方法的基础上，本方法的内容更加贴近于环境大气的应急监测，在采样和结果分析上尽可能利用仪器自身的功能特点，快速检测未知化合物，去除或弱化水和二氧化碳等的干扰，得到正确的结果。

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) 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。

本技术规范制定本着科学性与实用性相结合的原则，制定过程科学，研究成果实用，符合目前挥发性有机物的监测工作实际，具有普遍适用性，易于推广使用。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

本标准主要使用的仪器范围为便携式傅利叶红外多组分气体分析仪，主要用于环境空气中挥发性有机物的应急监测测定。技术规范将重点对使用傅利叶红外分析仪对环境空气中挥发性有机物进行应急监测测定的操作全过程进行规范。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

(1) 本标准适用于环境空气中甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯和苯乙烯等挥发性有机物的应急定性和半定量监测。若通过验证本标准也可适用于其他挥发性有机物的测定。

(2) 本标准规定了便携式变换红外分析仪在应急监测中的采样步骤和图谱分析方法。

4.3 标准制订的技术路线

(1) 资料收集及调研：收集汇总现行国家有关环境空气中挥发性有机物测定技术规范内容；调研目前使用傅利叶红外方法测定环境空气中挥发性有机物的先进做法经验，掌握基本情况及存在问题。

(2) 系统分析，确定主要研究内容：根据资料收集调研情况，明确现有测试方法改进与完善的主要内容，编制技术规范大纲。

(3) 现有分析测试过程改进与完善：

结合《国家环境污染物监测方法标准制（修）订技术导则》相关要求，调研国内对环境空气中挥发性有机物的控制标准，确定要研究的目标物质，购买标准气体。按照 HJ168-2010 进行试验，研究傅利叶红外光谱法测量环境空气中挥发性有机物的标准操作流程与实验步骤。

(4) 编制技术规范草稿：对分析方法的技术内容进行统一规范。

(5) 测算验证，完善规范文本送审稿：进行技术规范的测算验证工作。根据测算验证结果，修改完善技术规范文本送审稿，编写测算验证报告。

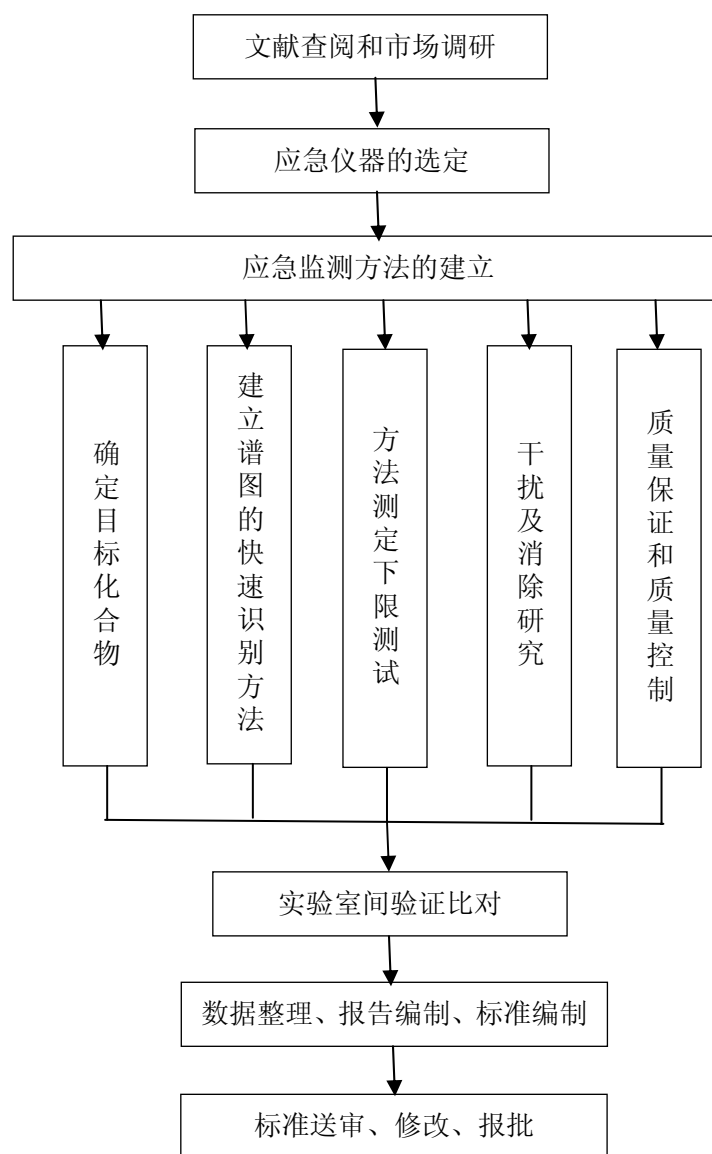


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

近年来，化工厂安全生产事故、化学品贮运过程中的意外事故频发，由此所造成的突发环境污染事件对事发地周边的生态环境和人类健康均构成了极大的威胁。而为应急处理、处置提供决策支持的环境应急监测工作，其关键性地位也愈发突出。对应急监测方法标准化的研究对于完善应急监测方法体系、推动应急监测工作稳步发展有着非常重要的意义。

考虑到我国有机化合物标准气体研制的局限性和可靠性，选取了烷烃、烯烃、炔烃、苯系物等几种非常具有代表性的挥发性有机物，主要包括：甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯和苯乙烯，这些都是突发环境污染事件中常见的挥发性有机物。针对此类污

染物的常规分析方法不仅耗时较长，而且需要实验室分析，无法满足应急监测的现场要求。便携式傅利叶变换红外气体分析仪因其对现场监测条件的要求不高，能对挥发性有机物进行快速定性、半定量或定量的分析，目前在全国范围内有了较为广泛的应用，但至今尚无全国统一的方法标准。因此，通过本标准的研究与制订，将能进一步填补国内此类应急监测方法的空白。

本标准拟通过研究确定甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯的方法检出限、测定下限，但其最低检测浓度和检测范围与具体的仪器型号和性能密切相关。

5.2 方法原理

由于物质分子有其各自固有的振动频率，当波长连续变化的红外光照射到分子时，与分子固有振动频率相同的特定波长的红外光即被吸收。在检测器上，光能转换为信号。样品吸收红外光的能量后导致输送到检测器的光能减弱，形成单光束谱图。通过与未经过样品吸收所形成的背景光谱图相比较，就能得出样品吸收的光能。大部分的分子能够吸收红外辐射能量，这种吸收为特征吸收，而且具有可重复性。因此，红外光谱能体现分子的基本结构，鉴定其分子式。在一定条件下，化合物红外吸收能量的强度与其浓度成线性关系，遵循朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律。

目前便携式傅利叶变换红外仪所用的干涉仪大多数是迈克尔逊（Michelson）干涉仪，它将来自光源的信号以干涉图的信号送往计算机进行 Fourier 变换的数学处理，最后将干涉图还原成光谱图。

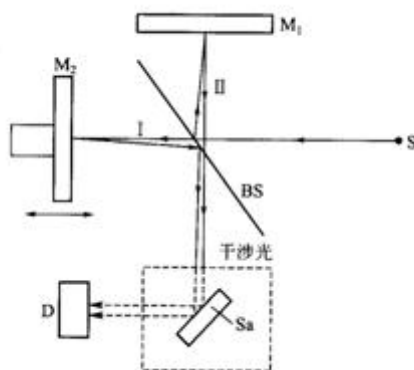


图 2 迈克尔逊干涉仪光学示意及工作原理图

迈克尔逊干涉仪主要由光源、固定反射镜、移动反射镜、分束器和检测器组成。图 2 中 M_1 和 M_2 为两块相互垂直的平面镜， M_1 固定不动， M_2 则可沿图示方向作微小的移动，称为动镜。在 M_1 和 M_2 之间放置 1 个呈 45° 角的半透膜分束器 BS (Beam Splitter)，它可将光源 S 来的光 (波长为 λ) 分为相等的两部分，光束 I 和光束 II。检测器可以是 TGS (硫酸三甘肽) 或 MCT (汞镉碲)。光束 I 穿过 BS 被镜 M_2 反射，沿原路回到 BS 并被反射到达检测器 D；光束 II 则反射到固定镜 M_1 ，再由 M_1 沿原路反射回来通过 BS 到达检测器 D。这样，在检测器 D 上所得到的 I 和 II 光的相干光。开始时，由于 M_1 和 M_2 与 BS 的距离相等，I 光和 II 光到达检测器时位相相同，发生相长干涉，亮度最大。当动镜 M_2 移动 $\lambda/4$ 时，则 I 光的光程变化 $\lambda/2$ ，在检测器上两束位相差为 180° ，则发生相消干涉，亮度最小。当两光束的光程差为半波长的 $\lambda/2$ 的奇数倍时，

都会发生这种相消干涉。同样，当两光束的光程差为半波长 $\lambda/2$ 的偶数倍时，则都发生相长干涉。而部分相消干涉则发生在上述两种位移之间。如果反射镜 M_2 连续移动，在检测器D上将得到一个强度为余弦变化的信号。如光源为单色光，则其数学表达式可用下式表示。

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi x \nu) \quad (1)$$

式中： $I(x)$ ——干涉图的强度，是光程差 x 的函数

$B(\nu)$ ——光源(被测对象)的强度，是光源波长的函数

ν ——频率

若是复合光的干涉图只要将上式积分。

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi x \nu) d\nu \quad (2)$$

根据傅利叶变换的可逆性，就可以计算出光源的光谱分布。

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x \nu) dx \quad (3)$$

(3)式就是傅利叶变换光谱学的基本方程，由它记录干涉图并做出傅利叶余弦变换，就可得到任何波数的光强。这一复杂的变换处理工作由计算机来完成。

图 2 是光谱和干涉图的关系示意图。(a)和(b)分别是单色光的红外光谱及干涉图；(c)和(d)分别是光源 S 的红外光谱(叠加有最大气吸收峰)。

分别插入待测样品S和参考样品R时(通常插在BS和D之间)可得 $B_s(\nu)$ 和 $B_R(\nu)$ 。样品相对于参考的透过率谱 $T(\nu)$ (即红外吸收峰)为

$$T(\nu) = \frac{B_s(\nu)}{B_R(\nu)} \times 100\% \quad (4)$$

从分析红外吸收光谱 $T(\nu)$ 可得知样品的组成等。

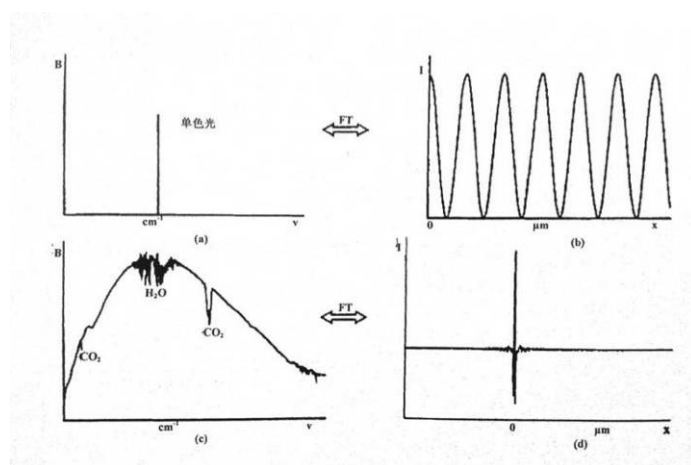


图 3 光谱和干涉图的关系

傅利叶变换红外气体分析仪将通过仪器自带软件比对样品红外光谱与谱图库中定量标

准物质的红外谱图，对样品进行定性和定量分析。

5.3 方法的干扰和消除

(1) 吸收峰的高度

样品浓度过高，红外吸收峰会失去线性，无法进行定量分析。混合样品中某一组分浓度过高，会使吸收峰基部过宽，影响对其他组分的分析。

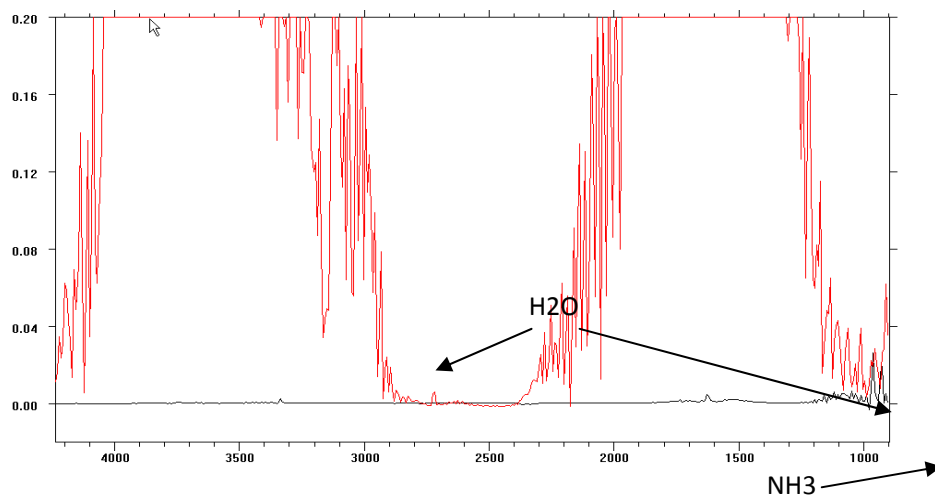


图 4 高浓度的水和低浓度的氨水

图 4 中，太高浓度的水吸收峰基部几乎占满了大部分的红外吸收区，氨水的吸收区被彻底覆盖，无法进行定性定量分析。为了确保样品分析的准确，样品的吸收峰应不要过高，吸收强度在 0.5 以下较合适。

(2) 样品中的多种成分吸收峰的交叉干扰

很多成分的红外吸收峰有部分互相重合的现象，即干扰。如下图 5 和图 6，浓度同为 94.80 mg/m^3 的对二甲苯和间二甲苯样品的吸收峰有很多部分重合。

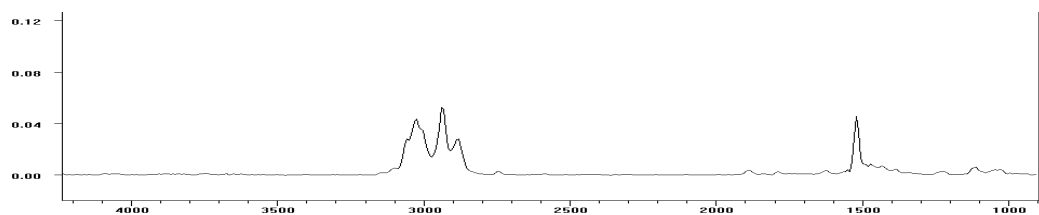


图 5 94.80 mg/m^3 的对-二甲苯

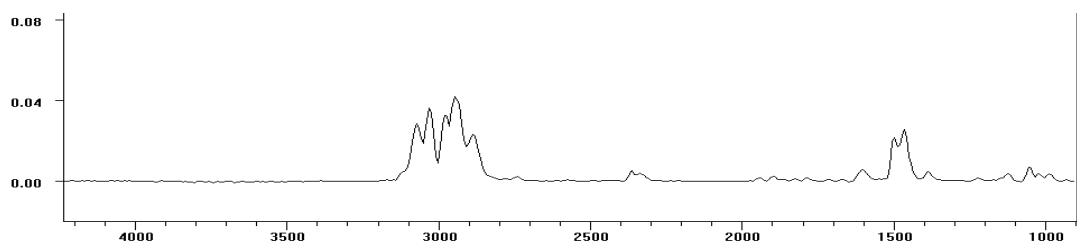


图 6 694.80 mg/m^3 的邻-二甲苯

分别单独分析两个样品很容易得到准确的分析结果。如果把两个样品混合成一个样品进

行分析，得到如图 7 的光谱吸收图。

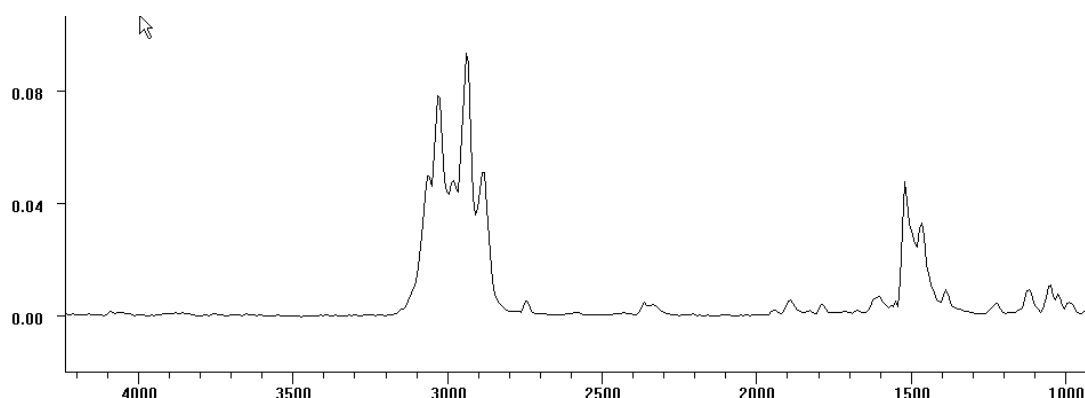


图 794.80 mg/m³的对二甲苯和 94.80 mg/m³的邻二甲苯的混合样品吸收峰

如果只考虑对-二甲苯，将得到 161.15 mg/m³的对-二甲苯。如果我们考虑到邻-二甲苯的干扰，减去干扰，仍可分析出 94.80 mg/m³的对-二甲苯。

(3) 如果化合物分析区间与水的吸收带有重叠，则空气中过量的水气将会对分析造成干扰。

(4) 如果化合物分析区间与二氧化碳的吸收带有重叠，则空气中过量的二氧化碳将会对分析造成干扰。如果能另外选择一个恰当的分析带就有可能减少甚至避免此种光谱干扰。例如：在 670cm⁻¹时，CO₂会干扰苯的光谱波带。所以，对苯进行测试时会选择在 3000cm⁻¹处的光谱带

(5) 所有样品经过的管路及接头，如果有粘滞性高的气体通过时，采样后应清洗或更新采样系统元件，以防止下次采样受到污染。

(6) 为避免悬浮微粒的干扰，在气体进入分析仪器之前，应以微粒过滤器过滤去除。

对于干扰的去除通常是人工进行的，比较繁琐。尤其在组分比较多的混合物分析中，人工的方法几乎不可能实现。现在，已经有新的分析软件可以自动扣除干扰，对混合物进行定性、定量的分析。

5.4 试剂和材料

氮气，纯度≥99%。

5.5 仪器和设备

(1)便携式傅利叶变换红外气体分析仪

选择理由：由于便携式变换傅利叶红外气体分析仪“小型、便携、快速”，能同时分析多种有红外吸收的气体，联机分析软件，有光谱库提供众多的成分供定性比对分析。

(2)便携式傅利叶变换红外气体分析仪技术指标需符合以下参数：

配备定性定量功能的工作软件尘过滤头：<2μm

样气压力要求：大气压样品室温度：50 ± 2℃

多次反射光程：>9.0m 波长范围：600~4250cm⁻¹。

(3)其它辅助设备

便携式氮气瓶，纯度 $\geq 99\%$ ；

蓄电池，持续供电时间大于 1 小时。

(4)标准研究过程中仪器配备的工作软件

软件配备的谱图库，包括仪器出厂标定的 75 种化合物的标准谱图库以及使用仪器标定的定性定量谱图库。软件的启动和工作界面见图 8，75 种化合物见表 5。

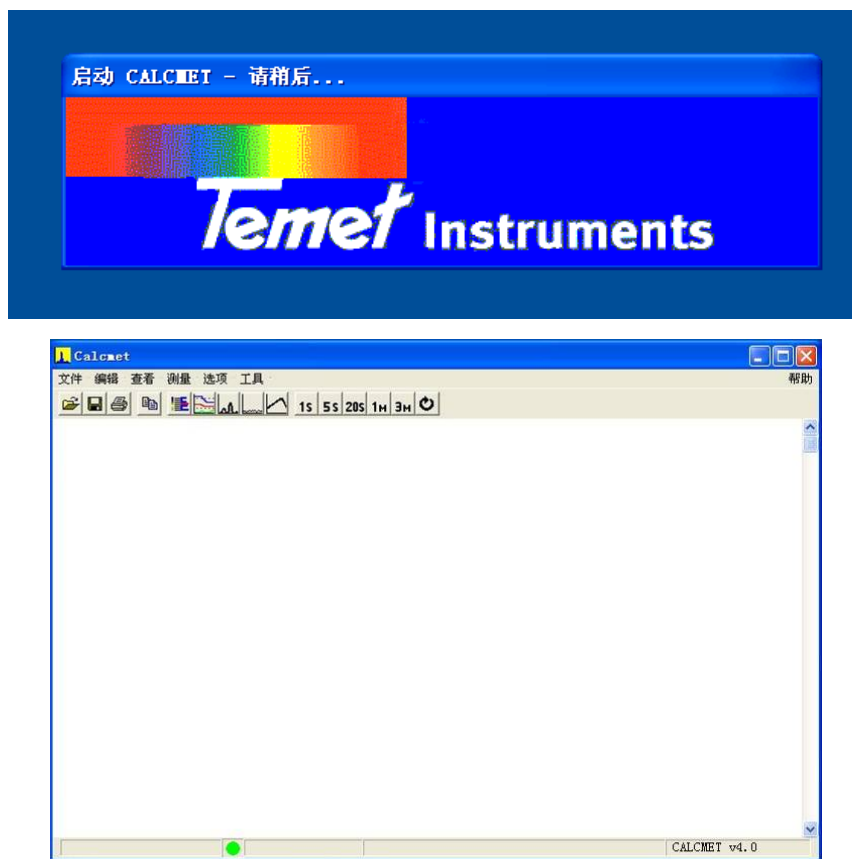


图 8 工作软件启动和工作界面

表 5 仪器主机出厂时标定的 75 种化合物

序号	化合物	序号	化合物
1	Water vapor H ₂ O 水	39	Formaldehyde CHOH 甲醛
2	Carbon dioxide CO ₂ 二氧化碳	40	Acetaldehyde C ₂ H ₄ O 乙醛
3	Carbon monoxide CO 一氧化碳	41	Propionaldehyde C ₃ H ₆ O 丙醛
4	Nitrous oxide N ₂ O 一氧化二氮	42	Acrolein C ₃ H ₄ O 丙烯醛
5	Nitric oxide NO 一氧化氮	43	Acetone C ₃ H ₆ O 丙酮
6	Nitrogen dioxide NO ₂ 二氧化氮	44	Methyl ethyl ketone C ₄ H ₈ O 甲基乙基甲酮
7	Sulfur dioxide SO ₂ 二氧化硫	45	Methanol CH ₄ O 甲醇
8	Carbonyl sulfide COS 一氧硫化碳	46	Ethanol C ₂ H ₆ O 乙醇
9	Ammonia NH ₃ 氨气	47	Propanol C ₃ H ₈ O 丙醇
10	Hydrogen chloride HCl 氯化氢	48	Isopropanol C ₃ H ₇ OH 异丙醇
11	Hydrogen cyanide HCN 氰化氢	49	Butanol C ₄ H ₁₀ O 丁醇

12	Hydrogen fluoride HF 氟化氢	50	Phenol C ₆ H ₆ O 苯酚
13	Methane CH ₄ 甲烷	51	Diethylether (C ₂ H ₅) ₂ O 乙醚
14	Ethane C ₂ H ₆ 乙烷	52	MTBE C ₅ H ₁₂ O 甲基乙酸
15	Propane C ₃ H ₈ 丙烷	53	MIBK C ₆ H ₁₂ O 甲基异丁基(甲)酮
16	Butane C ₄ H ₁₀ 丁烷	54	Methylmercaptan CH ₄ S 甲硫醇
17	Pentane C ₅ H ₁₂ 戊烷	55	Ethylmercaptan C ₂ H ₆ S 乙硫醇
18	Hexane C ₆ H ₁₄ 正己烷	56	Dimethyl sulfide C ₂ H ₆ S 甲硫醚
19	Heptane C ₇ H ₁₆ 庚烷	57	Dimethyl disulfide C ₂ H ₆ S ₂ 二甲基二硫醚
20	Octane C ₈ H ₁₈ 辛烷	58	Methylamine CH ₅ N 甲胺
21	Acetylene C ₂ H ₂ 乙炔	59	Dimethylamine C ₂ H ₇ N 二甲胺
22	Ethylene C ₂ H ₄ 乙烯	60	Diethylamine C ₄ H ₁₁ N 二乙胺
23	Propene C ₃ H ₆ 丙烯	61	Triethylamine C ₆ H ₁₅ N 三乙胺
24	1-Butene C ₄ H ₈ 1-丁烯	62	Acetonitrile C ₂ H ₃ N 乙腈
25	1,3-Butadiene C ₄ H ₆ 1,3-丁二烯	63	Acrylonitrile C ₃ H ₃ N 丙烯腈
26	Cyclohexane C ₆ H ₁₂ 环己烷	64	Nitromethane CH ₃ NO ₂ 硝基甲烷
27	Benzene C ₆ H ₆ 苯	65	Methyl chloride CH ₃ Cl 甲基氯
28	Toluene C ₇ H ₈ 甲苯	66	Dichloromethane CH ₂ Cl ₂ 二氯甲烷
29	Styrene C ₈ H ₈ 苯乙烯	67	Chloroform CHCl ₃ 氯仿
30	Ethyl benzene C ₈ H ₁₀ 苯乙烷	68	Ethyl chloride C ₂ H ₅ Cl 氯乙烷
31	m-Xylene C ₈ H ₁₀ 间二甲苯	69	1,1-Dichloroethane C ₂ H ₄ Cl ₂ 1,1-二氯乙烷
32	o-Xylene C ₈ H ₁₀ 邻二甲苯	70	1,2-Dichloroethane C ₂ H ₄ Cl ₂ 1,2-二氯乙烷
33	p-Xylene C ₈ H ₁₀ 对二甲苯	71	1,1-Dichloroethene C ₂ H ₂ Cl ₂ 1,1-二氯乙烯
34	1,2,3-Trimethylbenzene C ₉ H ₁₂ 1,2,3-三甲基苯	72	Trichloroethylene C ₂ HCl ₃ 三氯乙烯
35	1,2,4-Trimethylbenzene C ₉ H ₁₂ 1,2,4-三甲基苯	73	Tetrachloroethylene C ₂ Cl ₄ 四氯乙烯
36	1,3,5-Trimethylbenzene C ₉ H ₁₂ 1,2,5-三甲基苯	74	Phosgene COCl ₂ 光气
37	Formic acid CH ₂ O 蚁酸	75	Sulfur hexafluoride SF ₆ 六氟化硫
38	Acetic acid C ₂ H ₄ O ₂ 乙酸		

注：仪器出厂标定的化合物根据用户的不同需求进行选择

5.6 样品

根据本项目任务书的要求以及标准编制组的实际情况，选择了甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯做为测试的目标化合物。标准气体均为从中国计量科学研究院定购的有证标准气体，平衡气均为氮气。

(1) 采样要求

样品种类：环境空气，气温-10~50℃，相对湿度<85%。

样品状态：气态。

样品的稳定性：空气湿度或含尘量较大时，易对结果产生干扰。含尘量较大时，须在采样管前安装防尘滤芯(2μm)。

(2) 辅助设备

检查氮气瓶的气压和有效期，确认是否有足够符合要求的高纯氮气供监测过程中使用。

检查蓄电池的电量是否充足。

5.7 分析步骤

(1) 零点校准

打开主机电源，连接工作软件。主机样品室在采样前需用高纯氮气进行清洗。

零点校准前，应确认仪器是否已达到稳定工作状态，光源强度 >90.00 ，样气室温度在 $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 范围内，干涉图的高度 $\geq 0.70\text{V}$ 。详细仪器参数信息可参考图 9。

样品属性	
测量时间: 2003-09-12 20:47:50	仪器序列号: 478
分辨率: 7.72	状态: 0
范围: 594.4 - 4238.3	光源强度: 100.00
温度: 50.0 C	干涉图高度: 0.78 V
压力: 1007 mbar	干涉图中心: 2220
光程长度: 980 cm	干涉仪温度: 41.0 C
Sample Line: 0	检测器温度: -37.0 C
采样扫描: 600	环境温度: 25.0 C
软件版本: 4.300	检测器类型: MCTP
Input1: 0.00 Input5: 0.00 Digital Inputs: 0	
Input2: 0.00 Input6: 0.00 Analog1: 0.00	
Input3: 0.00 Input7: 0.00 Oxygen: 0.00	
Input4: 0.00 Input8: 0.00 Analog3: 0.00	
确定	

图 9 便携式傅利叶变换红外气体分析仪正常工作状态时相关参数

用高纯氮气作零气，绘制背景谱图，参考背景谱图见图 10。

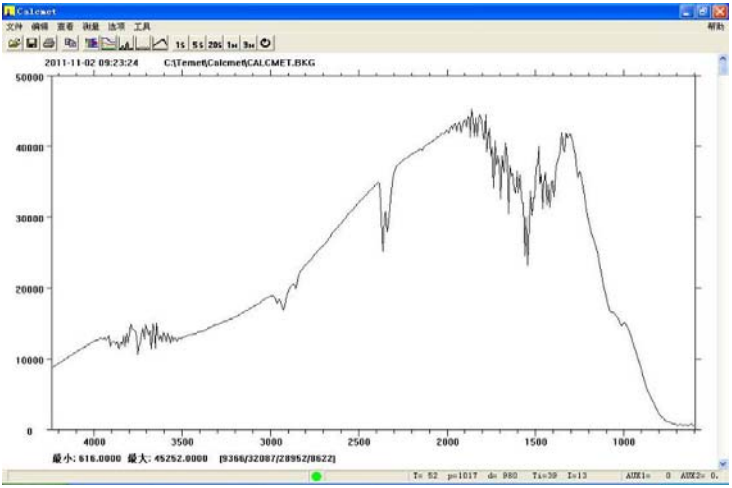


图 10 背景谱图

(2) 样品采集

打开仪器采样泵开始连续抽样，保证气样充满样品室后再开始样品分析。

样品的分析结果为瞬时监测结果。根据不同的监测目的决定样品采集的个数，一般采集 5~6 个样品进行分析。

每个样品的测量时间根据预估浓度大小一般可在 20s 和 1min 间进行调整。样品分析完

成后，必须用高纯氮气对气室进行充分清洗。

(3) 谱图分析

便携式 FTIR 要准确的检测气体样品，一般是在工作软件自动搜索结果的基础上，通过人工比对谱图来实现。本方法研究过程中，结合便携式傅利叶变换红外气体分析仪的定性和定量操作步骤，规定了使用便携式 FTIR 的快速分析检测方法。

快速检测方法主要是通过扣除样品中H₂O和CO₂的红外吸收峰后，利用工作软件中的“光谱匹配”功能，将样品光谱与标准光谱库中的所有标准光谱图进行匹配；并在库搜索结果中，根据谱图拟合度的高低排列化合物，为进一步的人工谱图比对提供参考结果。详细操作步骤如下：

①设置只含H₂O和CO₂的应用库，见下图：

Ch	组分	浓度	范围	残差
1	Water vapor H2O	0.00 vol-%	6	
2	Carbon dioxide CO2	0.00 ppm	2000	

②完成样品的采样和测量后，点击残差，见下图：



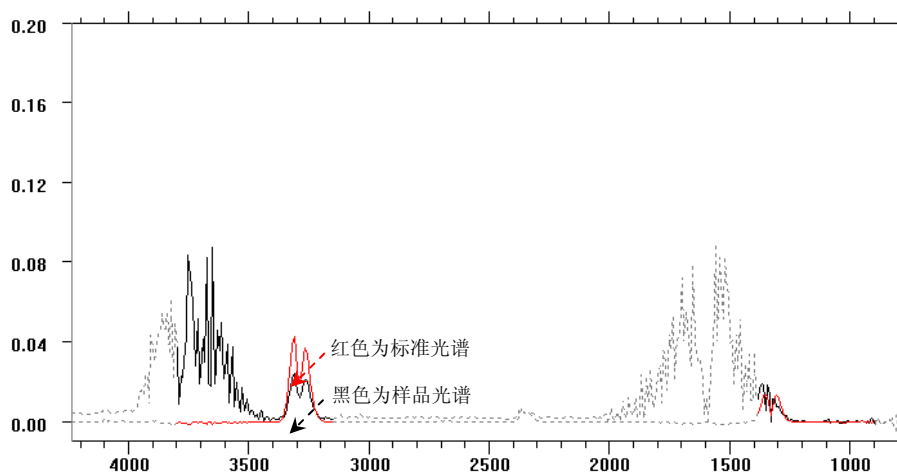
③点击“编辑”栏，进行 1 次”复制”和“粘贴”操作，目的是去除H₂O和CO₂的红外吸收峰对库搜索结果的影响。

④点击“工具”栏中的“光谱匹配”，选择匹配的光谱范围和谱图库，进行光谱匹配操作，软件将自动生成库搜索结果。如下图：

A screenshot of the Calcmet software interface showing search results. The window title is '2011-11-02 11:30:48 C:\CALCMETSAMPLES\南京站\C2H2\高\C2H2 (高)_01796.SPE'. The table below shows the search results for C2H2.

应用库	组分	可能性	拟和	浓度
C:\CalcmnetLibrary*	乙炔 C2H2 0500 ppm.ref	18	48.17	43.07
C:\CalcmnetLibrary*	乙炔 C2H2_30 ppm diluted.ref	3	43.53	16.17

④根据搜索结果，点击”查看”栏中的“样品光谱+光谱文件”。通过人工比对样品光谱和标准光谱图中的红外吸收峰，进行定性分析。如下图：



⑤将定性分析的化合物列入应用库，点击“查看”栏中的分析结果，读取定量分析结果。

Calcmet

文件 编辑 查看 测量 选项 工具

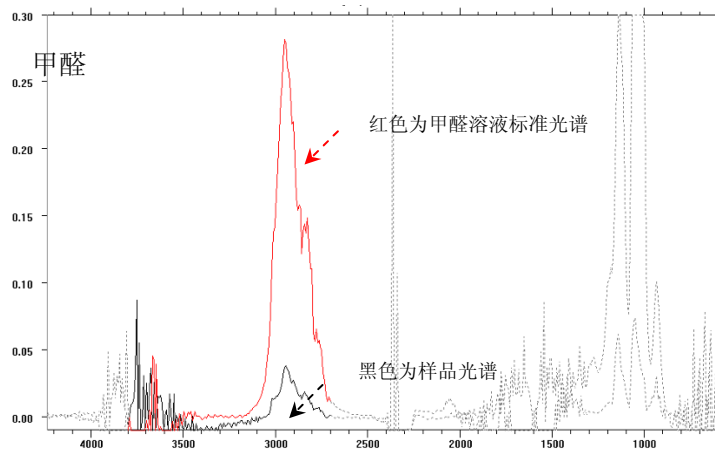
2011-11-02 11:30:48 C:\CALCMETSAMPLES\南京站\C2H2\高\C2H2 (高)_01796.SPE

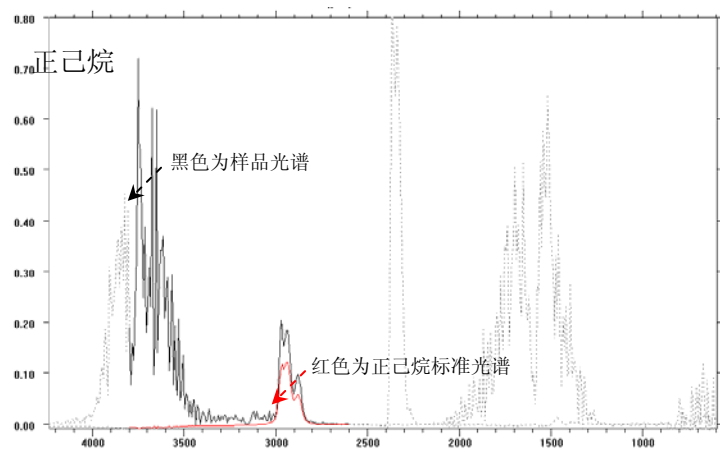
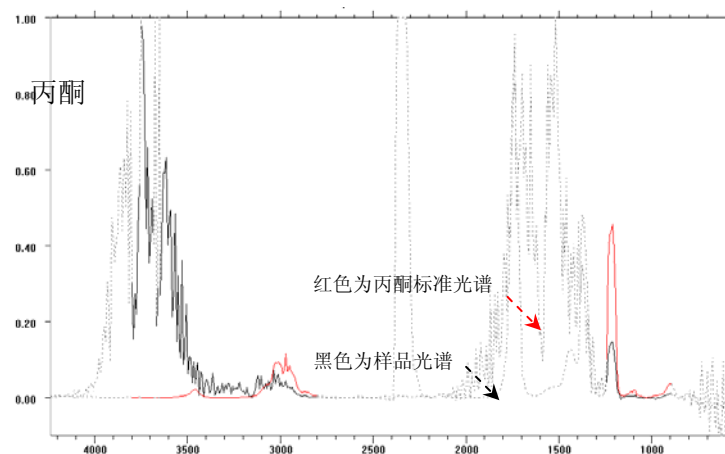
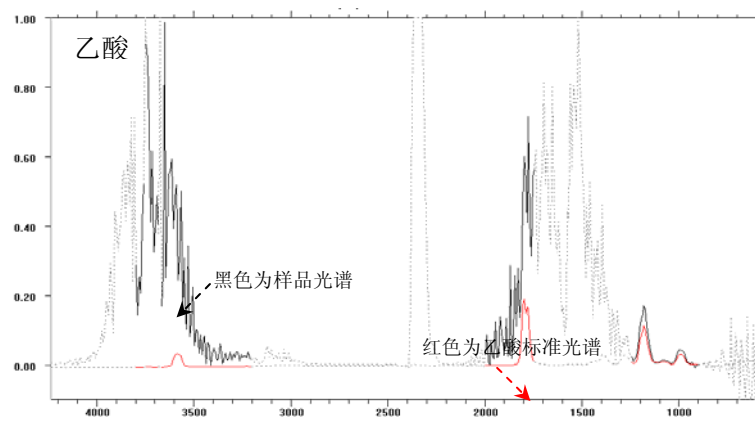
Ch	组分	浓度	范围	残差
1	Water vapor H2O	-0.04 vol-%	6	0.0150
2	Carbon dioxide CO2	-6.5 ppm	2000	0.0071
58	Acetylene 乙炔 C2H2	15.4 ppm	100	0.0030

(4) 单组份样品的测定和分析

①定性分析

受标准气体制备条件的限制，在方法研究过程中选择了一些挥发性有机物的标准液，参照上述分析步骤对标准液上层挥发气体进行了定性分析测试，结果见图 11。





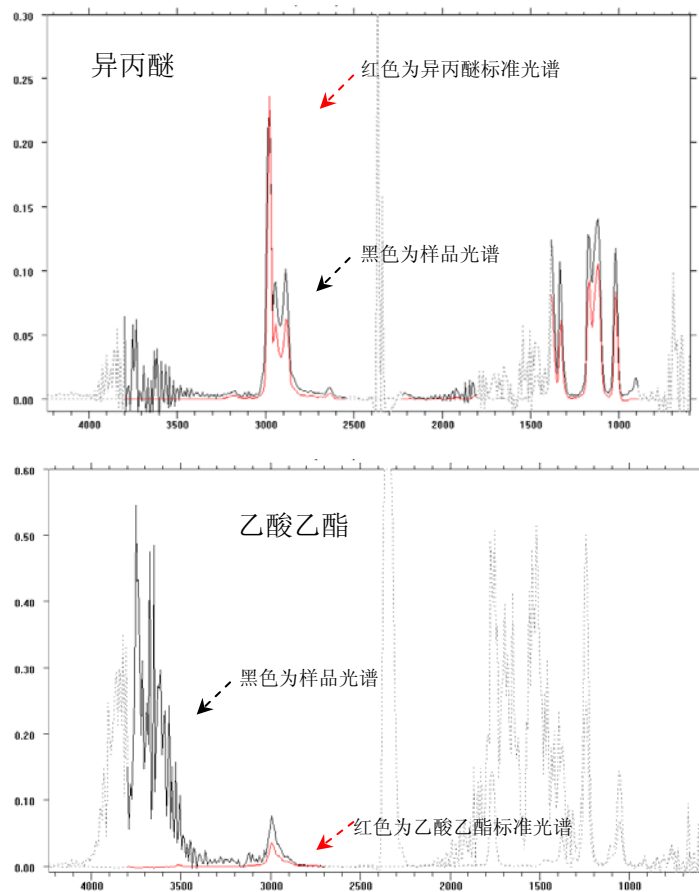


图 11 化合物样品光谱与光谱文件对比图

结论：由图 11 中各化合物样品光谱与光谱文件对比结果可看出，化合物样品光谱中的特征吸收峰与标准光谱文件中的特征吸收峰如峰型重合，即可对单组份化合物给出快速定性分析结果。

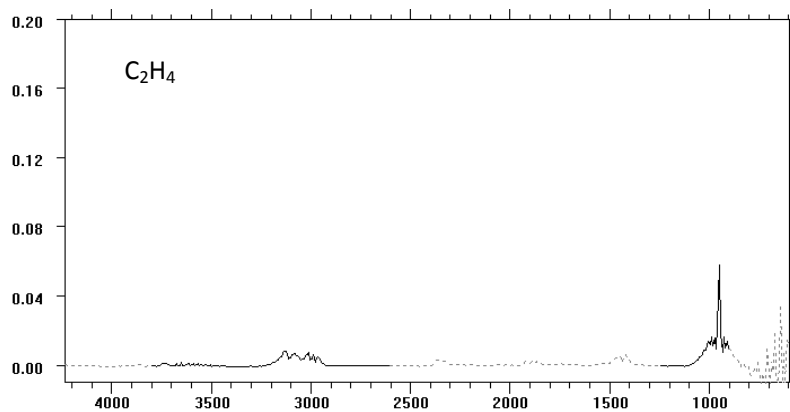
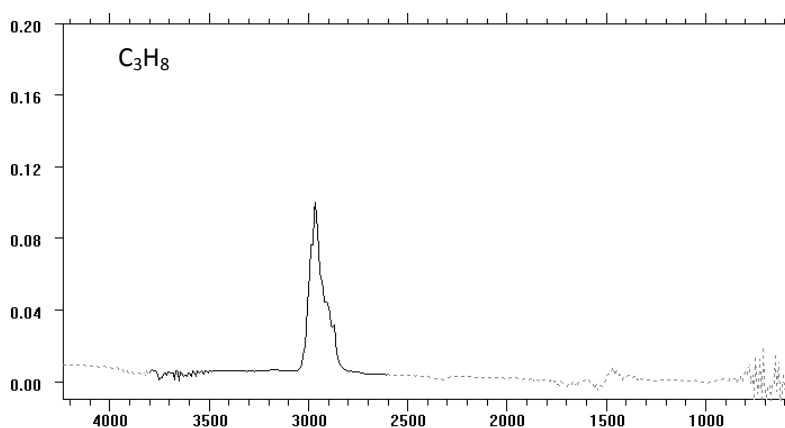
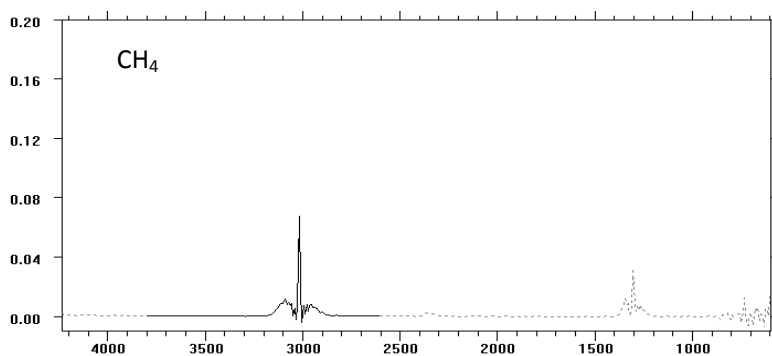
②定量分析

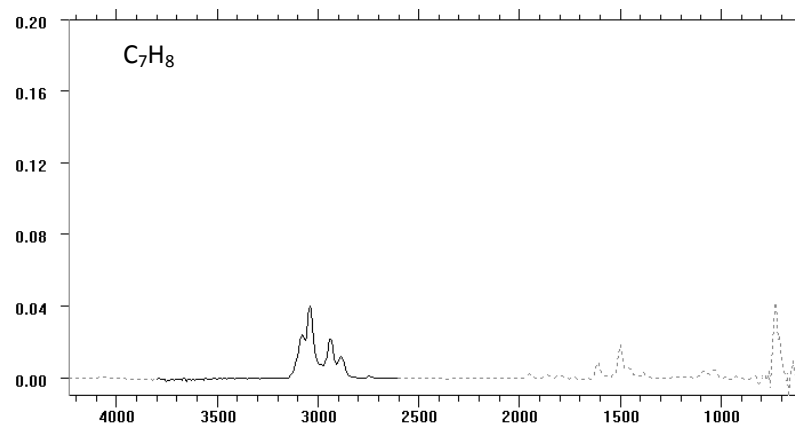
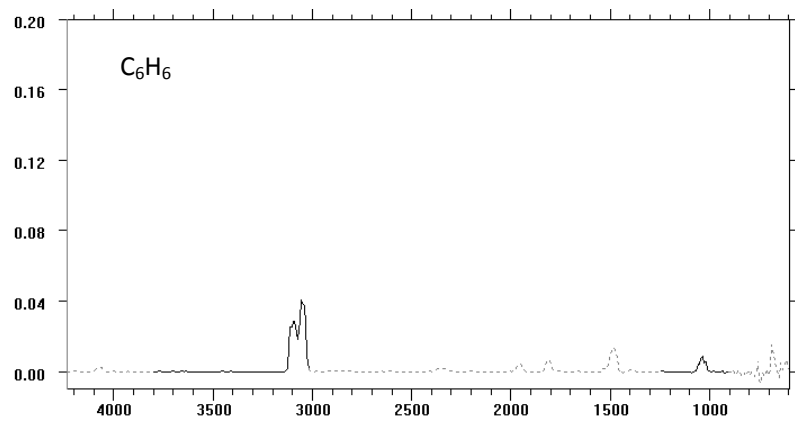
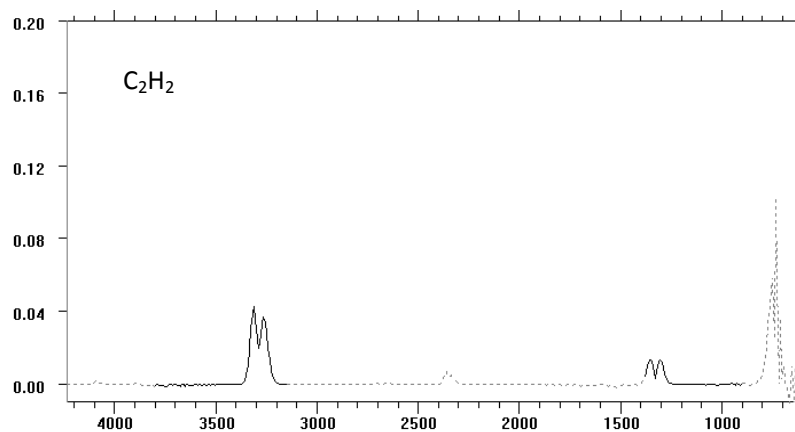
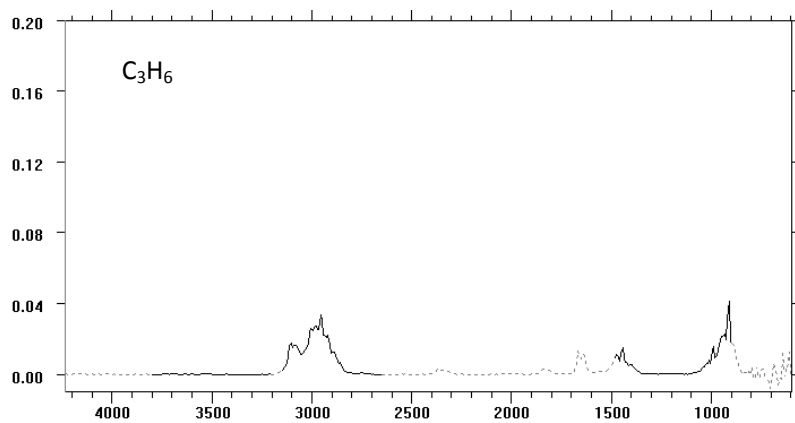
方法研究过程中，使用了不同浓度的有证标准气体作为样品气进行了定量分析测试，结果见表 6，化合物的特征红外图谱见图 12。

表 6 气态化合物测定结果

化合物	标准气浓度 (mg/m ³)	实测浓度 (mg/m ³)	相对误差 (%)	相对标准偏差 (n=6,%)
甲烷	3.51	3.54	1.00	0.94
	10.8	10.2	-5.86	1.48
丙烷	10.0	9.93	-0.67	0.82
	29.5	29.4	-0.45	0.28
乙烯	6.20	6.12	-1.29	2.99
	18.9	17.9	-5.11	4.88
丙烯	9.19	9.25	0.56	2.60
	28.5	27.3	-4.09	3.63
乙炔	5.79	5.77	-0.49	0.87
	17.6	17.2	-2.27	1.42
苯	17.0	17.4	2.45	1.33
	53.6	55.2	2.92	1.16
甲苯	19.1	18.6	-2.44	2.64

	60.4	57.0	-5.71	3.10
乙 苯	21.0	21.0	0.00	0.90
	66.7	67.7	1.55	1.62
苯 乙 烯	19.9	19.5	-2.09	1.14
	64.1	62.7	-2.16	3.48





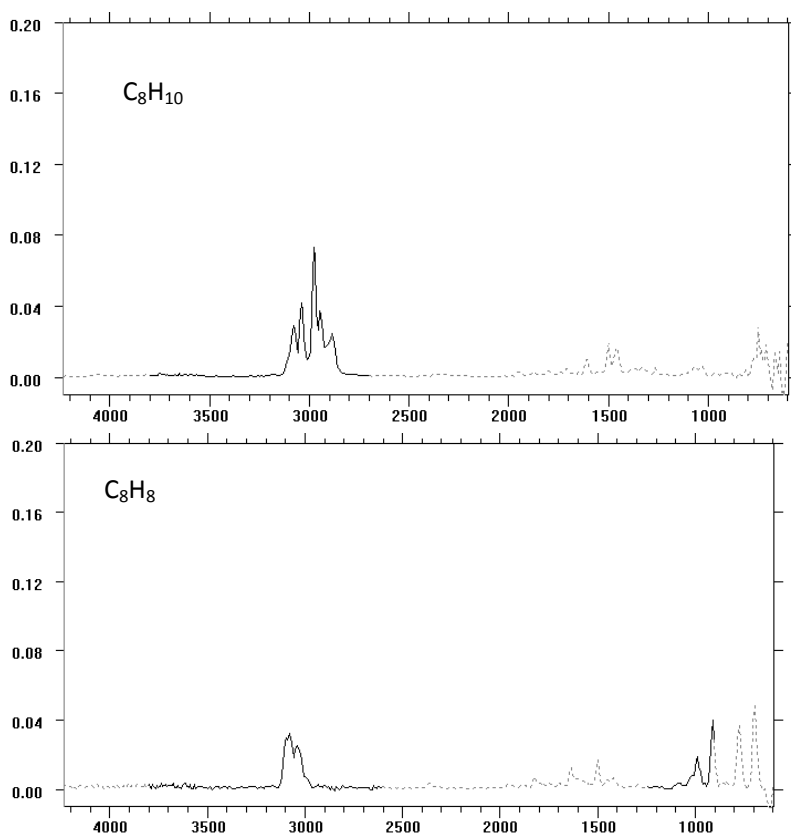


图 12 化合物标准光谱图

(5) 混合气体的定性测定

对于混合气体可采用下述步骤进行定性测定：

①扣除H₂O和CO₂的第一轮搜索定性

扣除H₂O和CO₂后化合物在特征频率区间内的峰形更加清晰。而后进行第一次光谱匹配，根据拟合度的高低顺序，进行一次谱图比对，确认第一轮定性组分。

②第二轮搜索定性

在仅有H₂O和CO₂的应用库中添加第一轮定性组分，点击残差图，复制粘贴后去除第一轮定性组分的吸收峰。而后进行新一轮的光谱匹配，根据拟合度的高低顺序，进行第二次谱图比对，确认第二轮定性组分。

③第三轮搜索定性

在已有H₂O、CO₂和第一轮定性组分的应用库中添加第二轮定性组分，点击残差图，复制粘贴后去除第二轮定性组分的吸收峰。而后进行新一轮的光谱匹配，根据拟合度的高低顺序，进行第三次谱图比对，确认是否还有能定性的组分，直至残差图中再无明显化合物吸收峰为止。

另外，如果混合物是同分异构体，则需要在 Calcmeter 软件的“编辑”、“分析设置”中，将应用库中的所有同分异构体全部勾选，由分析软件进行自动的二次拟合。

(6) 方法的精密度和准确度

用该方法对不同浓度的甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯的测定结果的相对误差和相对标准偏差如下，相对误差：甲烷(3.51~10.8mg/m³)为-5.86~1.00%，

丙烷（10.0~29.5mg/m³）为-0.67~-0.45%，乙烯（6.20~18.9mg/m³）为-5.11~-1.29%，丙烯（9.19~28.5mg/m³）为-4.09~0.56%，乙炔（5.79~17.6mg/m³）为-2.27~-0.49%，苯（17.0~53.6mg/m³）为 2.45~2.92%，甲苯（19.1~60.4mg/m³）为-5.71~-2.44%，乙苯（21.0~66.7mg/m³）为 0~1.55%，苯乙烯（19.9~64.1mg/m³）为-2.16~-2.09%。

相对标准偏差（n=6）：甲烷为≤1.48%，丙烷为≤0.82%，乙烯为≤4.88%，丙烯为≤3.63%，乙炔≤1.42%，苯≤1.33%，甲苯≤3.10%，乙苯≤1.62%，苯乙烯≤3.48%。

（7）检出限和测定下限

①仪器的最低检出限：

仪器的最低检出限见表 7，表中数据为纯氮气及单组分条件下的计算值，该部分数据由仪器商提供。

表 7 仪器的检出限

甲烷	丙烷	乙烯	丙烯	乙炔	苯	甲苯	乙苯	苯乙烯
0.21	0.37	0.43	1.37	0.81	1.74	2.05	1.28	2.18

②方法的检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤，对较低浓度的标准气体进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按下述公式计算方法检出限。以 4 倍检出限作为测定下限。

检出限计算公式： $MDL=3.143 S_i$

式中：MDL为方法检出限(mg/m³)， S_i 为标准偏差(mg/m³)；

方法的检出限和测定下限实验数据见表 8。

表 8 方法检出限和测定下限数据

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.50	6.30	10.0	17.4	18.2	19.3	20.9	5.82	9.60
	2	3.54	6.25	10.0	17.4	18.2	19.3	20.8	5.83	9.04
	3	3.54	6.30	9.9	17.8	19.0	19.4	20.8	5.73	8.93
	4	3.54	5.96	9.8	17.3	18.2	19.9	21.2	5.73	9.38
	5	3.59	6.01	10.0	17.5	19.3	19.5	21.2	5.80	9.26
	6	3.50	5.90	9.9	17.1	18.9	19.5	21.1	5.72	9.30
	7	3.51	5.93	9.9	16.7	19.3	19.6	21.2	5.77	9.49
平均值 $\overline{x}_i$ (mg/m ³)		3.53	6.09	9.93	17.3	18.7	19.5	21.0	5.77	9.29
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.032	0.182	0.076	0.344	0.515	0.208	0.189	0.046	0.237
检出限(mg/m ³)		0.10	0.57	0.24	1.08	1.62	0.65	0.59	0.14	0.75
测定下限(mg/m ³)		0.40	2.29	0.95	4.32	6.48	2.62	2.38	0.58	2.98

注：根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）要求，这里的样品浓度值或含量应为估计方法检出限值的 2~5 倍，但考虑到低浓度标准气体的配置难度，实验过程中选用的样品浓度大多超过了预估方法检出限的 5 倍）

（8）关于标准分析步骤的补充说明

标准第 8 条“分析步骤”没有列出具体的分析步骤，主要考虑不同仪器的具体操作步骤会存在差异，不宜详细写明，具体参照仪器的使用说明。

5.8 结果计算与表示

（1）便携式 FTIR 的定性、定量分析

定性分析方法主要通过比对样品光谱和标准光谱在特征波数上的吸收峰来确认定性的结果。定量方式主要通过样品吸收峰的峰面积与对应的标准物质吸收峰的峰面积的比例进行计算，该计算步骤由软件自动完成。计算原理为朗勃特-比尔(Lambert-Beer)定律。

（2）计算

朗勃特-比尔(Lambert-Beer)定律公式如下：

$$A = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}} \varepsilon bc$$

其中：

A ：吸光度

Φ_0 ：入射辐射光通量

Φ_{tr} ：透射辐射光通量

b ：光路长度

ε ：摩尔吸光系数，在给定条件下是常数

C ：物质的量浓度(mol/L)

（3）结果的表示

①定性结果

扣除被测样品H₂O 和CO₂的红外吸收峰影响后，根据库搜索结果中化合物拟合度的高低，将被测样品红外光谱与标准样品的红外光谱进行比对，根据被测样品红外吸收峰与标准样品的红外特征吸收峰的吸收波数是否相同来确定被测组分。

②定量结果

根据工作软件计算出的各组分的含量结果以ppm表示，因此，若将数据换算为以mg/m³表示应使用如下公式进行换算：

$$C = C_i \times \frac{M}{22.4}$$

其中：

M : 目标化合物的分子质量

C : 目标化合物的浓度(mg/m^3)

C_i : 目标化合物的浓度($\mu\text{mol}/\text{mol}$)6 方法验证

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1)参与方法验证的单位及验证人员的基本情况

本次参与方法验证的单位及验证人员基本情况见表 9。

表 9 验证单位及验证人员

验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份
江苏省环境监测中心	徐亮	男	30	工程师	农业资源与环境	6
	夏文文	女	27	工程师	环境工程	3
扬州市环境监测中心站	黄学军	男	29	工程师	环境工程	5
	颜杰	男	30	工程师	环境工程	11
苏州市环境监测中心站	王逸虹	男	46	高工	环境保护	25
	梁柱	男	37	高工	环境监测	15
泰州市环境监测中心站	陈滨	男	26	助理工程师	环境工程	4
	孙亮	男	25	助理工程师	环境工程	2
连云港市环境监测中心站	陈程	男	31	工程师	地理学	9
	张杰	男	32	工程师	生物化工	9
江阴市环境监测站	黄振荣	男	32	工程师	环境工程	10
	陈渊	男	28	助理工程师	环境工程	4

(2)方法验证的方案

①方法的检出限和检测下限验证

用参加验证的各实验室仪器对方法中涵盖的 9 种挥发性有机物（甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯）接近检测下限浓度的标准气进行测定，测量 7 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限和测定下限。

②对较高浓度的标准气进行测定，测量 6 次，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

③根据验证数据，确认方法的检出限和测定下限；计算各实验室内相对标准偏差，实验室间的相对标准偏差、方法的重复性限、再现性限和实验室间的相对误差、相对误差最终值。

④验证的仪器涵盖目前我省环境监测系统在用的全部仪器型号，见表 10。

表 10 方法验证使用仪器情况汇总

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
江苏省环境监测中心	便携式傅利叶红外 多组分气体分析仪	DX-4015	478	正常
扬州市环境监测中心站		DX-4020	06963	正常

苏州市环境监测中心站		DX-4020	071193	正常
泰州市环境监测中心站		DX-4020	061058	正常
连云港市环境监测中心站		DX-4020	071190	正常
江阴市环境监测站		DX-4020	61008	正常

⑤本次方法验证统一使用江苏省环境监测中心在中国计量科学研究院定购的有证标准气体，标气信息详见表 11。

表 11 方法验证标准气体信息汇总

序号	标气名称	编号	组分	标准值（mol/mol）	相对扩展不确定度（%）（k=2）
1	苯系物-N ₂	572300	苯	4.88×10 ⁻⁶	3%
			甲苯	4.65×10 ⁻⁶	3%
			乙苯	4.43×10 ⁻⁶	3%
			苯乙烯	4.29×10 ⁻⁶	3%
			氮气	余量	
2		572270	苯	15.4×10 ⁻⁶	2%
			甲苯	14.7×10 ⁻⁶	2%
			乙苯	14.1×10 ⁻⁶	2%
			苯乙烯	13.8×10 ⁻⁶	2%
			氮气	余量	
3	甲烷-N ₂	572345	甲烷	4.92×10 ⁻⁶	2.5%
氮气			余量		
4		572233	甲烷	15.1×10 ⁻⁶	1%
氮气	余量				
5	丙烷-N ₂	574098	丙烷	15.0×10 ⁻⁶	2.5%
氮气			余量		
6		572366	丙烷	5.09×10 ⁻⁶	2.5%
			氮气	余量	
7	乙烯-N ₂	574109	乙烯	4.96×10 ⁻⁶	1.5%
氮气			余量		
8		573836	乙烯	15.1×10 ⁻⁶	1%
			氮气	余量	
9	丙烯-N ₂	572322	丙烯	4.90×10 ⁻⁶	1.5%
氮气			余量		
10		572309	丙烯	15.2×10 ⁻⁶	1%
			氮气	余量	
11	乙炔-N ₂	572319	乙炔	4.99×10 ⁻⁶	2.5%
氮气			余量		
12		572237	乙炔	15.2×10 ⁻⁶	2.5%
			氮气	余量	

注：所有标气均为 2 升铝合金气瓶，充填压力为 9.5MPa，使用压力下限为 0.5MPa。

6.2 方法验证过程

考虑到验证过程要用到 10 多个标准气体钢瓶，携带运输过程有诸多不便，江苏省环境监测中心组织各参加验证的实验携带各自的仪器设备于 2011 年 10 月 11~13 日在扬州市集中开展了比对实验工作。

本次验证工作使用的标准气体均从中国计量科学研究院购置。但由于低浓度的标准气体配气难度较大，本次验证所使用的低浓度标准气体浓度值只能尽可能的接近仪器的测定下限。因此本次进行检出限和测定下限验证的标准气体浓度值基本高于 5 倍的检出限浓度。

精密度和准确度的验证要求各验证实验室应对 1~3 个浓度或含量水平的统一样品进行分析测试,但是考虑到标准气体配置的难度,而且本方法作为应急监测方法,因此只选用了检出限和检测下限验证的标准气以及较高浓度的 2 个浓度或含量水平的标准气做了精密度和准确度的验证分析。

6.3 方法验证结论

(1)本次验证的方法精密度、准确度统计分析结论如下:

6 个实验室分别对不同浓度的 9 种标准气体样品进行了测定,实验室内相对标准偏差分别为 0.28%~5.60%, 0.10%~4.88%; 实验室间相对标准偏差分别为 1.33%~6.50%, 2.54%~7.45%; 重复性限分别为 $0.11\text{mg}/\text{m}^3 \sim 1.08\text{mg}/\text{m}^3$, $0.20\text{mg}/\text{m}^3 \sim 5.72\text{mg}/\text{m}^3$; 再现性限分别为 $0.31\text{mg}/\text{m}^3 \sim 2.89\text{mg}/\text{m}^3$, $1.02\text{mg}/\text{m}^3 \sim 14.9\text{mg}/\text{m}^3$ 。

6 个实验室分别对不同浓度的 9 种标准气体样品进行了测定,相对误差分别为 -11.7%~15.9%, -11.5%~19.0%。

(2)由于本标准方法是针对环境污染事故突发状态下的应急监测所制定的,因此方法对定量的要求相对较低,本次方法验证得到的方法检出限和测定下限以及精密度和准确度的数据基本达到了预期要求。

根据验证结果对标准文本中的方法检出限、测定下限进行了如下修正:

本次验证实验确定的方法检出限为: 甲烷 $0.25\text{mg}/\text{m}^3$, 乙烯 $1.00\text{mg}/\text{m}^3$, 丙烷 $0.28\text{mg}/\text{m}^3$, 苯 $1.34\text{mg}/\text{m}^3$, 甲苯 $1.62\text{mg}/\text{m}^3$, 苯乙烯 $1.31\text{mg}/\text{m}^3$, 乙苯 $1.33\text{mg}/\text{m}^3$, 乙炔 $0.27\text{mg}/\text{m}^3$, 丙烯 $0.75\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本次验证实验确定的方法测定下限: 甲烷 $1.02\text{mg}/\text{m}^3$, 乙烯 $3.99\text{mg}/\text{m}^3$, 丙烷 $1.13\text{mg}/\text{m}^3$, 苯 $5.37\text{mg}/\text{m}^3$, 甲苯 $6.48\text{mg}/\text{m}^3$, 苯乙烯 $5.26\text{mg}/\text{m}^3$, 乙苯 $5.31\text{mg}/\text{m}^3$, 乙炔 $1.09\text{mg}/\text{m}^3$, 丙烯 $2.98\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(3)《方法验证报告》见附件。

7 与开题报告的差异说明

本方法的后期研究与开题报告内容间的差异主要体现在: 目标化合物标准气体选择、方法关键技术指标测定过程以及现场比对试验的开展等方面, 现分别对比说明如下:

7.1 目标化合物标准气体选择

开题报告中确定本方法研究气体的种类为: 二氧化硫、二氧化碳、氮氧化物、一氧化碳、氨气、甲醇、乙醛、苯、甲苯、二甲苯(邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯)共 10 种气态污染物。此外,如无法在低浓度范围内直接获得标准气体,则考虑用质量流量计对高浓度标准气体进行稀释配气,以获得满足本方法研究所需的低浓度标准气体。

但在方法研究过程中考虑本方法的目标化合物已定位为挥发性有机物,同时结合当时的标准气体研制的局限性,最终选取了烷烃、烯烃、炔烃、苯系物等几种非常具有代表性的挥发性有机物,主要包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯和苯乙烯。

7.2 方法关键技术指标测定过程

开题报告编制于 2009 年,当时替代 HJ/T168-2004 的方法制修订技术导则修订稿 HJ168-2010 尚未正式发布,因而开题报告中一些对方法检出限、定量限等关键技术指标测

试过程与后期正式发布的《国家环境污染物监测方法标准制修订技术导则》存在一些不符之处。课题组在方法研究过程中,及时根据新版 HJ168-2010 标准制修订技术导则的有关要求,及时调整了方法关键技术指标的测定过程。

7.3 现场比对试验的开展

开题报告中原计划选择江苏省内典型的污染区域开展环境空气中挥发性有机物的现场比对试验工作。但经方法研究初期的实验结果发现,由于方法的检出限偏高,比较适用于突发环境污染事件现场高浓度挥发性有机物的测定,对日常环境空气中低浓度挥发性有机物的测定存在着一定的局限性。因此,研究过程中最终并未开展比对试验。

8 标准实施建议

本标准是环境空气挥发性有机物应急监测的方法之一,是整个环境应急监测体系的一部分。本标准的实施与应急响应体系密切相关,因此,各地政府应加强环境应急体系建设,制定并完善切实可行的应急预案,重视事故应急模拟演练。监测部门应做好应急监测人员的定岗培训,熟悉便携式傅利叶红外气体分析仪的性能,积极参与实际应急监测演练,积累实战经验。同时应定期检查仪器和配套的辅助设备,确保其处于正常工作状态。

9 参考文献

- [1] 丁会请, 张兴文, 杨凤林, 等. 城市空气中挥发性有机物的来源分析[J]. 辽宁化工, 2007, 36(2): 136-139.
- [2] 孙丽娜, 刘刚. 环境空气中挥发性有机污染物的研究现状[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(10): 930-933.
- [3] 邵敏, 董东. 我国大气挥发性有机物污染与控制[J]. 环境保护, 2013, 5: 014.
- [4] 杨新兴, 李世莲, 尉鹏, 等. 环境中的 VOCs 及其危害[J]. 前沿科学, 2013, 7(4): 21-35.
- [5] 王铁宇, 李奇锋, 吕永龙. 我国 VOCs 的排放特征及控制对策研究[J]. 环境科学, 2013, 34(12): 4756-4763.
- [6] 刘雅婷, 彭跃, 白志鹏, 等. 沈阳市大气挥发性有机物 (VOCs) 污染特征[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2777-2785.
- [7] 王玲玲, 王潇磊, 南淑清, 等. 郑州市环境空气中挥发性有机物的组成及分布特点[J]. 中国环境监测, 2008, 24(4): 66-69.
- [8] 徐志强. 上海市徐汇区大气中挥发性有机物的组成及变化特征[J]. 环境与职业医学, 2012, 29(3): 154-156.
- [9] Wang M, Shao M, Lu S H, et al. Evidence of coal combustion contribution to ambient VOCs during winter in Beijing[J]. Chinese Chemical Letters, 2013, 24(9): 829-832.
- [10] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评估[J]. 2011.
- [11] Yokelson R J, Goode J G, Ward D E, et al. Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012), 1999, 104(D23): 30109-30125.

- [12] Tuazon E C, Winer A M, Pitts J N. Trace pollutant concentrations in a multiday smog episode in the California south coast air basin by long path length Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Environmental science & technology, 1981, 15(10): 1232-1237.
- [13] Haus R, Schafer K, Bautzer W, et al. Mobile Fourier-transform infrared spectroscopy monitoring of air pollution[J]. Applied optics, 1994, 33(24): 5682-5689.
- [14] 马战宇, 庞晓露, 高亮, 等. 便携式傅利叶红外快速检测环境中气态污染物[J]. 中国环境监测, 2008, 23(4): 44-46.
- [15] 吴邦华, 林佐侃, 吴川, 等. 便携式傅利叶红外气体分析仪快速测定工作场所空气中六氟化硫[J]. 中国职业医学, 2013, 40(006): 570-572.
- [16] 边归国. 便携式傅利叶红外仪法在环境监测中的应用进展[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 10-12.
- [17] 关胜, 何富生. 傅利叶红外分析仪在化工区空气异味监测中的应用[J]. 广州化工, 2012, 40(18): 102-103.
- [18] 朱婷. 红外光谱法分析火灾现场中汽油燃烧烟尘及残留物成分[J]. 职业技术, 2011 (1): 82-83.
- [19] 董文福, 傅德黔. 近年来我国环境污染事故综述[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(7): 75-77.
- [20] 陈奕扬, 傅晓钦, 赵倩, 等. 便携式傅里叶红外分析仪测定水中挥发性有机污染物[J]. 中国环境监测, 2013 (1): 89-92.
- [21] 郁建桥, 王霞, 陈波. 便携式傅利叶红外仪法直接定性分析水样中有机污染物[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(1): 34-34.
- [22] 李思悦, 王慧觉, 胡玉平. 突发性大气环境污染事故的应急监测[J]. 交通环保, 2003, 24(4): 24-26.
- [23] 吴雨华, 刘敬禹. 环境应急监测中两种便携式仪器的应用[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2012, 22(5): 65-67.
- [24] 郁建桥, 张璘, 王霞. FTIR 光谱法在气态环境污染事故应急监测中的应用[J]. 分析仪器, 2005 (1): 55-58.
- [25] 陆上岭, 陈树军, 晏明生, 等. 傅利叶变换红外多组分气体分析仪在水污染应急监测中的应用[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(3): 15-17.
- [26] 张璘, 郁建桥, 周卫华. 快速傅立叶变换红外光谱仪和气相色谱/表面声波分析技术在应急监测中的应用[J]. 分析仪器, 2008, 3: 009.
- [27] 吕天峰, 许秀艳, 梁宵, 等. 便携式 GC-MS 在挥发性有机物应急监测中的应用[J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 116-119.
- [28] 汪玉花, 张竹青, 李成. 便携式气质联用仪在环境污染事故应急监测中的一个应用实例[J]. 现代科学仪器, 2011 (4): 75-77.
- [29] 曾锦明, 苏宇亮. 气质联用技术在水环境突发性污染事件中的应用[J]. 现代科学仪器, 2012 (6): 114-116.
- [30] 孙晓红, 罗侃, 刘彤, 等. 突发事件中吹扫捕集 GC/MS 测定水中挥发性有机物[J].

中国公共卫生管理, 2012, 3: 070.

- [31] 王芳, 吴少清, 王巍. 环境空气中挥发性有机物监测技术综述[J]. 淮阴工学院学报, 2012, 20(5): 53-58.
- [32] 沈学优, 罗晓璐. 空气中挥发性有机物监测技术的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1): 46-49.
- [33] 贾静, 李国傲. 热脱附-吹扫捕集-气相色谱质谱联用在大气挥发性有机物分析中的应用探索[J]. 分析试验室, 2012, 12: 017.
- [34] 钱津旺. 挥发性有机物的气相色谱分析研究[J]. 当代化工, 2012, 41(1): 108-110.
- [35] 许秀艳, 吕天峰, 梁宵, 等. 便携式气质联用仪测定空气中挥发性有机物的方法研究[J]. 中国测试, 2009, 35(2): 83-85.
- [36] 吕怡兵, 孙晓慧, 付强. 便携式气相色谱-质谱仪测定空气中挥发性有机污染物的准确性[J]. 色谱, 2010, 28(5): 470-475.
- [37] 秦明友, 张新申, 康莉, 等. 吹扫捕集气质联用法测定水中 4 种挥发性有机物[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(1): 93-96.
- [38] 张芹, 曾凡海, 王少青. 吹扫捕集/GC-MS 法测定水中 26 种挥发性有机物[J]. 西南大学学报 (自然科学版) ISTIC, 2013, 35(3).

附件：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅利叶红外仪法

项目承担单位：江苏省环境监测中心

验证单位：江苏省环境监测中心、扬州市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、连云港市环境监测中心站、江阴市环境监测站

项目负责人及职称：郁建桥正高

通讯地址：江苏省南京市凤凰西街 241 号电话：025-86575278

报告编写人及职称：徐亮中级

报告日期：2011 年 11 月 30 日

《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅利叶红外仪法》

方法验证报告

1 方法验证方案

1.1 实验基本情况

(1) 实验内容

①确定方法的检出限及测定下限

②确定方法精密度

③确定方法准确度

(2) 试剂和材料

①标准样品

根据本项目任务书的要求以及标准编制组的实际情况，选择了甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯做为测试的目标化合物。标准气体均为从中国计量科学研究院定购的有证标准气体，平衡气均为氮气。

附表 1 方法验证标准气体信息汇总

序号	标气名称	编号	组分	标准值（mol/mol）	相对扩展不确定度（%）（k=2）
1	苯系物-N ₂	572300	苯	4.88×10 ⁻⁶	3%
			甲苯	4.65×10 ⁻⁶	3%
			乙苯	4.43×10 ⁻⁶	3%
			苯乙烯	4.29×10 ⁻⁶	3%
			氮气	余量	
2		572270	苯	15.4×10 ⁻⁶	2%
			甲苯	14.7×10 ⁻⁶	2%
			乙苯	14.1×10 ⁻⁶	2%
			苯乙烯	13.8×10 ⁻⁶	2%
			氮气	余量	
3	甲烷-N ₂	572345	甲烷	4.92×10 ⁻⁶	2.5%
氮气			余量		
4		572233	甲烷	15.1×10 ⁻⁶	1%
			氮气	余量	
5	丙烷-N ₂	574098	丙烷	15.0×10 ⁻⁶	2.5%
氮气			余量		
6		572366	丙烷	5.09×10 ⁻⁶	2.5%
			氮气	余量	
7	乙烯-N ₂	574109	乙烯	4.96×10 ⁻⁶	1.5%
氮气			余量		
8		573836	乙烯	15.1×10 ⁻⁶	1%
			氮气	余量	
9	丙烯-N ₂	572322	丙烯	4.90×10 ⁻⁶	1.5%
氮气			余量		
10		572309	丙烯	15.2×10 ⁻⁶	1%
			氮气	余量	

序号	标气名称	编号	组分	标准值 (mol/mol)	相对扩展不确定度 (%) (k=2)
11	乙炔-N ₂	572319	乙炔	4.99×10 ⁻⁶	2.5%
			氮气	余量	
12	乙炔-N ₂	572237	乙炔	15.2×10 ⁻⁶	2.5%
			氮气	余量	

注：所有标气均为 2 升铝合金气瓶，充填压力为 9.5MPa，使用压力下限为 0.5MPa。

②低浓度标准气体

由于低浓度的标准气体配气难度较大，本次验证所使用的低浓度标准气体浓度值只能尽可能的接近仪器的测定下限。因此本次进行检出限和测定下限验证的标准气体浓度值基本高于 5 倍的检出限浓度。

③零气：氮气（纯度应大于 99.99%）。

④实际样品

通过仪器内部的气泵自动连续抽取气体

（3）验证实验室

选取 6 家实验室参与方法验证：江苏省环境监测中心、扬州市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、泰州市环境监测中心站、连云港市环境监测中心站、江阴市环境监测站。

1.2 方法验证方案

（1）方法的检出限和检测下限验证

①用参加验证的各实验室仪器对方法中涵盖的 9 种挥发性有机物（甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯）接近检测下限浓度的标准气进行测定，测量 7 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限和测定下限。

②对较高浓度的标准气进行测定，测量 6 次，计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

③根据验证数据，确认方法的检出限和测定下限；计算各实验室内相对标准偏差，实验室间的相对标准偏差、方法的重复性限、再现性限和实验室间的相对误差、相对误差最终值。

④验证的仪器涵盖目前我省环境监测系统在用的全部仪器型号，见附表 2。

附表 2 方法验证使用仪器情况汇总

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况
江苏省环境监测中心	便携式傅利叶红外多组分气体分析仪	GASMET DX-4015	478	正常
扬州市环境监测中心站		GASMET DX-4020	06963	正常
苏州市环境监测中心站		GASMET DX-4020	071193	正常
泰州市环境监测中心站		GASMET DX-4020	061058	正常
连云港市环境监测中心站		GASMET DX-4020	071190	正常
江阴市环境监测站		GASMET DX-4020	61008	正常

（2）精密度和准确度的验证实验方案

精密度和准确度的验证要求各验证实验室应对 1~3 个浓度或含量水平的统一样品进行分析测试，但是考虑到标准气体配置的难度，而且本方法作为应急监测方法，因此只选用了检出限和检测下限验证的标准气以及较高浓度的 2 个浓度或含量水平的标准气做了精密度和准确度的验证分析。

2 验证实验室基本情况

2.1 实验室及参与人员基本情况

附表 3 参加验证的人员情况

验证实验室	实验室号	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份
江苏省环境监测中心	1	徐亮	男	30	工程师	农业资源与环境	6
		夏文文	女	27	工程师	环境工程	3
扬州市环境监测中心站	2	黄学军	男	29	工程师	环境工程	5
		颜杰	男	30	工程师	环境工程	11
苏州市环境监测中心站	3	王逸虹	男	46	高工	环境保护	25
		梁柱	男	37	高工	环境监测	15
泰州市环境监测中心站	4	陈滨	男	26	助理工程师	环境工程	4
		孙亮	男	25	助理工程师	环境工程	2
连云港市环境监测中心站	5	陈程	男	31	工程师	地理学	9
		张杰	男	32	工程师	生物化工	9
江阴市环境监测站	6	黄振荣	男	32	工程师	环境工程	10
		陈渊	男	28	助理工程师	环境工程	4

2.2 仪器使用情况

附表 4 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	验证实验室	实验室号
便携式傅利叶红外 多组分气体分析仪	GASMET DX-4015	478	正常	江苏省环境监测中心	1
	GASMET DX-4020	06963	正常	扬州市环境监测中心站	2
	GASMET DX-4020	071193	正常	苏州市环境监测中心站	3
	GASMET DX-4020	061058	正常	泰州市环境监测中心站	4
	GASMET DX-4020	071190	正常	连云港市环境监测中心站	5
	GASMET DX-4020	61008	正常	江阴市环境监测站	6

2.3 标准气体使用情况

附表 5 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
标准气	中国计量科学研究院、2L	平衡气为氮气	甲烷、乙烯、丙烷、苯、 甲苯、苯乙烯、乙苯、 乙炔、丙烯
高纯氮气	江苏省计量科学研究院、4L	纯度≥99.9%	

3 方法检出限、测定下限测试数据

附表 6 方法检出限、测定下限测试数据（江苏省环境监测中心）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.50	6.30	10.0	17.4	18.2	19.3	20.9	5.82	9.60
	2	3.54	6.25	10.0	17.4	18.2	19.3	20.8	5.83	9.04
	3	3.54	6.30	9.9	17.8	19.0	19.4	20.8	5.73	8.93
	4	3.54	5.96	9.8	17.3	18.2	19.9	21.2	5.73	9.38
	5	3.59	6.01	10.0	17.5	19.3	19.5	21.2	5.80	9.26
	6	3.50	5.90	9.9	17.1	18.9	19.5	21.1	5.72	9.30
	7	3.51	5.93	9.9	16.7	19.3	19.6	21.2	5.77	9.49
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.53	6.09	9.93	17.3	18.7	19.5	21.0	5.77	9.29
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.032	0.182	0.076	0.344	0.515	0.208	0.189	0.046	0.237
检出限 (mg/m ³)		0.10	0.57	0.24	1.08	1.62	0.65	0.59	0.14	0.75
测定下限 (mg/m ³)		0.40	2.29	0.95	4.32	6.48	2.62	2.38	0.58	2.98
备注										
1) 检出限计算公式: $MDL=3.143 S_i$ 式中: MDL为方法检出限 (mg/m ³) , S_i 为标准偏差 (mg/m ³) ;										
2) 测定下限计算公式: $RQL=K\times MDL$ 式中: RQL为测定下限浓度 (mg/m ³) , MDL为方法检出限 (mg/m ³) , K为系数 (表中化合物均取 4) 。										

附表 7 方法检出限、测定下限测试数据（扬州市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.60	6.19	10.2	15.1	20.3	21.6	22.7	5.91	9.15
	2	3.61	6.14	10.2	15.3	20.6	21.6	23.0	5.92	9.03
	3	3.56	6.08	10.2	15.1	20.1	21.2	23.1	5.94	9.26
	4	3.61	6.15	10.2	15.1	20.4	21.3	22.9	5.92	9.32
	5	3.60	6.14	10.2	15.0	20.6	21.0	23.7	5.93	9.46
	6	3.58	6.22	10.2	14.5	21.0	22.3	23.3	5.98	9.15
	7	3.62	6.17	10.2	14.9	20.7	21.6	23.4	5.87	9.30
平均值 $\overline{x}_i$ (mg/m ³)		3.60	6.16	10.19	15.0	20.5	21.5	23.2	5.92	9.24
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.021	0.044	0.026	0.252	0.293	0.418	0.336	0.033	0.141
检出限 (mg/m ³)		0.06	0.14	0.08	0.79	0.92	1.31	1.06	0.10	0.44

测定下限 (mg/m ³)	0.26	0.56	0.33	3.16	3.68	5.26	4.22	0.42	1.77
---------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

备注

1) 检出限计算公式: $MDL=3.143 S_i$
 式中: MDL为方法检出限 (mg/m³), S_i 为标准偏差 (mg/m³);

2) 测定下限计算公式: $RQL=K \times MDL$
 式中: RQL为测定下限浓度 (mg/m³), MDL为方法检出限 (mg/m³), K为系数 (表中化合物均取 4)。

附表 8 方法检出限、测定下限测试数据 (苏州市环境监测中心站)

测试日期: 2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.71	6.71	10.2	16.6	18.1	19.5	21.3	5.77	9.21
	2	3.69	6.20	10.4	16.5	18.6	19.6	22.1	5.77	9.34
	3	3.80	6.23	10.4	16.6	18.8	19.8	22.3	5.83	9.66
	4	3.76	5.93	10.4	16.8	19.0	20.0	22.5	5.78	9.41
	5	3.74	6.33	10.4	16.7	18.9	19.9	22.4	5.78	9.41
	6	3.80	5.70	10.5	16.5	18.7	19.7	22.2	5.85	9.39
	7	3.65	6.10	10.4	16.6	18.8	19.8	22.2	5.79	9.26
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.74	6.17	10.39	16.6	18.7	19.8	22.1	5.80	9.38
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.056	0.318	0.090	0.107	0.294	0.172	0.395	0.032	0.144
检出限 (mg/m ³)		0.18	1.00	0.28	0.34	0.93	0.54	1.24	0.10	0.45
测定下限 (mg/m ³)		0.71	3.99	1.13	1.30	3.07	2.20	5.00	0.40	1.80
备注										
1) 检出限计算公式: $MDL=3.143 S_i$ 式中: MDL为方法检出限 (mg/m ³) , S_i 为标准偏差 (mg/m ³) ;										
2) 测定下限计算公式: $RQL=K \times MDL$ 式中: RQL为测定下限浓度 (mg/m ³) , MDL为方法检出限 (mg/m ³) , K为系数 (表中化合物均取 4)。										

附表 9 方法检出限、测定下限测试数据 (泰州市环境监测中心站)

测试日期: 2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.89	6.28	10.7	16.8	18.4	18.8	20.9	5.78	9.23
	2	3.87	6.33	10.8	17.0	18.6	18.8	20.8	5.76	9.11
	3	3.90	6.34	10.7	16.2	18.8	19.7	20.6	5.72	9.32
	4	3.94	6.28	10.7	16.1	18.6	19.3	21.9	5.78	9.32
	5	3.92	6.33	10.8	16.6	18.3	18.9	21.2	5.79	9.21
	6	4.03	6.34	10.7	17.0	18.5	19.6	21.3	5.78	9.19
	7	4.09	6.35	10.8	16.0	19.0	19.5	21.1	5.73	9.19
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.95	6.32	10.74	16.5	18.6	19.2	21.1	5.76	9.22

标准偏差 S_i (mg/m ³)	0.081	0.029	0.053	0.427	0.238	0.390	0.422	0.028	0.075
检出限 (mg/m ³)	0.25	0.09	0.17	1.34	0.75	1.23	1.33	0.09	0.24
测定下限 (mg/m ³)	1.02	0.37	0.67	5.37	2.99	4.91	5.31	0.35	0.95
备注 1) 检出限计算公式: $MDL=3.143 S_i$ 式中: MDL为方法检出限 (mg/m ³) , S_i 为标准偏差 (mg/m ³) ; 2) 测定下限计算公式: $RQL=K \times MDL$ 式中: RQL为测定下限浓度 (mg/m ³) , MDL为方法检出限 (mg/m ³) , K为系数 (表中化合物均取 4) 。									

附表 10 方法检出限、测定下限测试数据 (连云港市环境监测中心站)

测试日期: 2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.45	7.21	10.5	16.9	18.8	19.1	21.9	5.82	9.60
	2	3.46	7.29	10.5	16.8	18.4	18.5	21.4	6.11	9.41
	3	3.49	7.14	10.6	17.0	19.1	18.6	21.4	6.00	9.47
	4	3.38	7.19	10.5	16.9	19.2	18.5	21.8	5.98	9.60
	5	3.52	7.11	10.6	16.6	19.5	18.7	21.7	6.00	9.62
	6	3.45	7.18	10.6	16.8	18.3	18.4	21.8	5.99	9.47
	7	3.51	7.13	10.7	17.5	18.8	19.0	22.1	5.94	9.19
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.47	7.18	10.57	16.9	18.9	18.7	21.7	5.98	9.48
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.047	0.061	0.053	0.281	0.431	0.267	0.256	0.087	0.151
检出限 (mg/m ³)		0.15	0.19	0.17	0.88	1.35	0.84	0.81	0.27	0.48
测定下限 (mg/m ³)		0.59	0.76	0.67	3.53	5.42	3.36	3.22	1.09	1.90
备注										
1) 检出限计算公式: MDL=3.143 S_i 式中: MDL为方法检出限 (mg/m ³) , S_i 为标准偏差 (mg/m ³) ;										
2) 测定下限计算公式: RQL=K×MDL 式中: RQL为测定下限浓度 (mg/m ³) , MDL为方法检出限 (mg/m ³) , K为系数 (表中化合物均取 4) 。										

附表 11 方法检出限、测定下限测试数据 (江阴市环境监测站)

测试日期: 2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.58	6.69	10.8	16.9	18.9	19.2	22.0	5.71	9.45
	2	3.61	6.61	10.9	17.2	18.4	19.3	22.3	5.66	9.28
	3	3.65	6.65	10.8	17.0	18.7	18.9	22.2	5.68	9.32
	4	3.64	6.65	10.9	16.8	18.9	19.8	22.4	5.78	9.38
	5	3.65	6.71	10.8	16.5	19.7	19.2	22.2	5.78	9.49

	6	3.62	6.59	10.9	17.2	18.7	19.1	23.0	5.75	9.53
	7	3.62	6.68	10.8	16.7	19.1	19.2	22.8	5.75	9.24
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.62	6.65	10.84	16.9	18.9	19.2	22.4	5.73	9.38
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.025	0.043	0.033	0.258	0.410	0.276	0.358	0.048	0.110
检出限 (mg/m ³)		0.08	0.14	0.10	0.81	1.29	0.87	1.12	0.15	0.35
测定下限 (mg/m ³)		0.32	0.54	0.41	3.25	5.15	3.47	4.50	0.60	1.38
备注 1) 检出限计算公式: $MDL=3.143 S_i$ 式中: MDL为方法检出限 (mg/m ³), S_i 为标准偏差 (mg/m ³); 2) 测定下限计算公式: $RQL=K \times MDL$ 式中: RQL为测定下限浓度 (mg/m ³), MDL为方法检出限 (mg/m ³), K为系数 (表中化合物均取 4)。										

4 方法精密度测试数据

附表 12 精密度测试数据 (江苏省环境监测中心)

测试日期: 2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.50	6.30	10.0	17.4	18.2	19.3	20.9	5.82	9.60
	2	3.54	6.25	10.0	17.4	18.2	19.3	20.8	5.83	9.04
	3	3.54	6.30	9.9	17.8	19.0	19.4	20.8	5.73	8.93
	4	3.54	5.96	9.8	17.3	18.2	19.9	21.2	5.73	9.38
	5	3.59	6.01	10.0	17.5	19.3	19.5	21.2	5.80	9.26
	6	3.50	5.90	9.9	17.1	18.9	19.5	21.1	5.72	9.30
平均值 $\overline{x}_i$ (mg/m ³)		3.54	6.12	9.93	17.4	18.6	19.5	21.0	5.77	9.25
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.033	0.183	0.082	0.232	0.493	0.223	0.190	0.050	0.240
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.94	2.99	0.82	1.33	2.64	1.14	0.90	0.87	2.60
平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		10.8 (mg/m ³)	18.9 (mg/m ³)	29.5 (mg/m ³)	53.6 (mg/m ³)	60.4 (mg/m ³)	64.1 (mg/m ³)	66.7 (mg/m ³)	17.6 (mg/m ³)	28.5 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	10.1	19.1	29.3	55.4	58.0	61.4	66.6	17.2	27.2
	2	10.3	17.8	29.3	55.2	56.2	59.5	67.0	16.8	28.8
	3	10.1	17.6	29.4	54.9	59.6	62.5	69.2	17.2	26.2
	4	10.4	17.2	29.5	54.6	55.1	65.7	66.8	17.1	27.9
	5	10.0	18.9	29.4	54.6	57.6	64.4	68.0	17.4	26.3
	6	10.1	17.0	29.3	56.3	55.2	62.8	68.8	17.5	27.6
平均值 $\overline{x}_i$ (mg/m ³)		10.2	17.9	29.4	55.2	57.0	62.7	67.7	17.2	27.3

标准偏差 S_i (mg/m ³)	0.151	0.876	0.082	0.641	1.766	2.185	1.100	0.245	0.991
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.48	4.88	0.28	1.16	3.10	3.48	1.62	1.42	3.63

附表 13 精密度测试数据（扬州市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.60	6.19	10.2	15.1	20.3	21.6	22.7	5.91	9.15
	2	3.61	6.14	10.2	15.3	20.6	21.6	23.0	5.92	9.03
	3	3.56	6.08	10.2	15.1	20.1	21.2	23.1	5.94	9.26
	4	3.61	6.15	10.2	15.1	20.4	21.3	22.9	5.92	9.32
	5	3.60	6.14	10.2	15.0	20.6	21.0	23.7	5.93	9.46
	6	3.58	6.22	10.2	14.5	21.0	22.3	23.3	5.98	9.15
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.59	6.15	10.19	15.0	20.5	21.5	23.1	5.93	9.23
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.020	0.048	0.029	0.271	0.310	0.456	0.349	0.025	0.151
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.55	0.78	0.28	1.81	1.51	2.12	1.51	0.42	1.64
平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		10.8 (mg/m ³)	18.9 (mg/m ³)	29.5 (mg/m ³)	53.6 (mg/m ³)	60.4 (mg/m ³)	64.1 (mg/m ³)	66.7 (mg/m ³)	17.6 (mg/m ³)	28.5 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	10.9	19.4	29.9	51.3	64.7	67.5	68.6	17.6	29.1
	2	10.9	19.1	30.0	51.4	64.6	67.8	68.9	17.6	29.2
	3	11.0	19.3	30.0	51.5	64.3	67.5	69.0	17.6	29.2
	4	11.0	19.4	30.0	51.8	64.5	67.9	69.5	17.5	29.3
	5	10.9	19.3	30.1	52.1	65.0	67.7	69.2	17.5	29.3
	6	10.9	19.3	30.0	51.5	65.1	67.8	69.3	17.6	29.2
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		10.9	19.3	30.0	51.6	64.7	67.7	69.1	17.5	29.2
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.033	0.111	0.069	0.294	0.304	0.187	0.311	0.035	0.079
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.30	0.58	0.23	0.57	0.47	0.28	0.45	0.20	0.27

附表 14 精密度测试数据（苏州市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果	1	3.71	6.71	10.2	16.6	18.1	19.5	21.3	5.77	9.21

(mg/m ³)	2	3.69	6.20	10.4	16.5	18.6	19.6	22.1	5.77	9.34
	3	3.80	6.23	10.4	16.6	18.8	19.8	22.3	5.83	9.66
	4	3.76	5.93	10.4	16.8	19.0	20.0	22.5	5.78	9.41
	5	3.74	6.33	10.4	16.7	18.9	19.9	22.4	5.78	9.41
	6	3.80	5.70	10.5	16.5	18.7	19.7	22.2	5.85	9.39
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.75	6.18	10.38	16.6	18.7	19.8	22.1	5.80	9.40
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.046	0.346	0.098	0.117	0.319	0.187	0.432	0.034	0.147
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.22	5.60	0.95	0.70	1.71	0.95	1.95	0.59	1.56
平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		10.8 (mg/m ³)	18.9 (mg/m ³)	29.5 (mg/m ³)	53.6 (mg/m ³)	60.4 (mg/m ³)	64.1 (mg/m ³)	66.7 (mg/m ³)	17.6 (mg/m ³)	28.5 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	10.1	18.7	29.2	53.3	51.9	67.1	67.6	17.4	28.6
	2	10.1	18.5	29.2	53.0	52.2	65.3	67.4	17.4	28.9
	3	10.2	19.0	29.1	52.7	53.7	62.8	67.5	17.4	28.9
	4	10.1	18.8	29.2	52.8	51.7	67.3	67.7	17.5	28.5
	5	10.1	19.0	29.5	51.1	54.5	65.4	67.6	17.4	28.6
	6	10.1	19.0	29.5	50.8	56.7	60.3	67.4	17.4	28.5
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		10.1	18.8	29.3	52.3	53.5	64.7	67.5	17.4	28.7
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.041	0.207	0.172	1.057	1.937	2.696	0.121	0.041	0.186
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.40	1.10	0.59	2.02	3.62	4.17	0.18	0.23	0.65

附表 15 精密度测试数据（泰州市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.89	6.28	10.7	16.8	18.4	18.8	20.9	5.78	9.23
	2	3.87	6.33	10.8	17.0	18.6	18.8	20.8	5.76	9.11
	3	3.90	6.34	10.7	16.2	18.8	19.7	20.6	5.72	9.32
	4	3.94	6.28	10.7	16.1	18.6	19.3	21.9	5.78	9.32
	5	3.92	6.33	10.8	16.6	18.3	18.9	21.2	5.79	9.21
	6	4.03	6.34	10.7	17.0	18.5	19.6	21.3	5.78	9.19
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.93	6.32	10.73	16.6	18.5	19.2	21.1	5.77	9.23
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.057	0.029	0.052	0.392	0.175	0.407	0.462	0.026	0.081
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.45	0.46	0.48	2.36	0.94	2.12	2.19	0.44	0.87
平行样号		标准气								

		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		10.8 (mg/m ³)	18.9 (mg/m ³)	29.5 (mg/m ³)	53.6 (mg/m ³)	60.4 (mg/m ³)	64.1 (mg/m ³)	66.7 (mg/m ³)	17.6 (mg/m ³)	28.5 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	10.7	19.3	30.7	50.5	60.0	72.1	69.4	17.4	28.3
	2	10.6	19.3	30.8	51.0	59.8	72.3	69.4	17.5	28.8
	3	10.7	19.3	30.8	50.5	60.7	76.0	70.8	17.4	28.4
	4	10.7	19.2	30.9	50.6	62.8	78.1	72.0	17.4	28.4
	5	10.7	19.3	31.0	50.9	60.9	78.0	73.2	17.5	28.4
	6	10.7	19.2	31.0	50.4	61.5	81.0	73.3	17.5	28.6
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		10.7	19.3	30.9	50.7	61.0	76.3	71.4	17.5	28.5
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.041	0.052	0.121	0.243	1.097	3.520	1.764	0.055	0.183
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.38	0.27	0.39	0.48	1.80	4.62	2.47	0.31	0.64

附表 16 精密度测试数据（连云港市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.45	7.21	10.5	16.9	18.8	19.1	21.9	5.82	9.60
	2	3.46	7.29	10.5	16.8	18.4	18.5	21.4	6.11	9.41
	3	3.49	7.14	10.6	17.0	19.1	18.6	21.4	6.00	9.47
	4	3.38	7.19	10.5	16.9	19.2	18.5	21.8	5.98	9.60
	5	3.52	7.11	10.6	16.6	19.5	18.7	21.7	6.00	9.62
	6	3.45	7.18	10.6	16.8	18.3	18.4	21.8	5.99	9.47
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.46	7.19	10.56	16.8	18.9	18.6	21.7	5.98	9.53
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.047	0.062	0.035	0.137	0.471	0.250	0.216	0.093	0.089
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.36	0.87	0.33	0.81	2.49	1.34	1.00	1.56	0.93
平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		10.8 (mg/m ³)	18.9 (mg/m ³)	29.5 (mg/m ³)	53.6 (mg/m ³)	60.4 (mg/m ³)	64.1 (mg/m ³)	66.7 (mg/m ³)	17.6 (mg/m ³)	28.5 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	10.8	20.8	31.1	53.9	59.1	66.8	74.6	18.7	30.2
	2	10.7	20.6	31.2	53.5	59.1	66.8	75.1	18.8	30.5
	3	10.8	20.6	31.1	53.5	58.9	66.5	75.1	18.7	30.7
	4	10.8	20.6	31.1	54.1	60.2	68.0	75.0	18.8	30.5
	5	10.7	20.7	31.1	53.9	59.4	67.1	74.8	18.9	30.6
	6	10.8	20.7	31.2	53.9	59.2	67.0	74.9	18.9	30.5
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		10.8	20.7	31.1	53.8	59.3	67.0	74.9	18.8	30.5

标准偏差 S_i (mg/m ³)	0.032	0.062	0.030	0.277	0.459	0.522	0.171	0.083	0.172
相对标准偏差 RSD_i (%)	0.30	0.30	0.10	0.52	0.77	0.78	0.23	0.44	0.56

附表 17 精密度测试数据（江阴市环境监测站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		3.51 (mg/m ³)	6.20 (mg/m ³)	10.0 (mg/m ³)	17.0 (mg/m ³)	19.1 (mg/m ³)	19.9 (mg/m ³)	21.0 (mg/m ³)	5.79 (mg/m ³)	9.19 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	3.58	6.69	10.8	16.9	18.9	19.2	22.0	5.71	9.45
	2	3.61	6.61	10.9	17.2	18.4	19.3	22.3	5.66	9.28
	3	3.65	6.65	10.8	17.0	18.7	18.9	22.2	5.68	9.32
	4	3.64	6.65	10.9	16.8	18.9	19.8	22.4	5.78	9.38
	5	3.65	6.71	10.8	16.5	19.7	19.2	22.2	5.78	9.49
	6	3.62	6.59	10.9	17.2	18.7	19.1	23.0	5.75	9.53
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.63	6.65	10.84	16.9	18.9	19.3	22.4	5.73	9.41
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.027	0.046	0.034	0.266	0.440	0.302	0.345	0.051	0.098
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.76	0.69	0.32	1.57	2.33	1.57	1.54	0.89	1.04
平行样号		标准气								
		甲烷	乙烯	丙烷	苯	甲苯	苯乙烯	乙苯	乙炔	丙烯
		10.8 (mg/m ³)	18.9 (mg/m ³)	29.5 (mg/m ³)	53.6 (mg/m ³)	60.4 (mg/m ³)	64.1 (mg/m ³)	66.7 (mg/m ³)	17.6 (mg/m ³)	28.5 (mg/m ³)
测定结果 (mg/m ³)	1	10.8	19.7	30.6	54.5	58.7	62.5	71.7	17.5	28.2
	2	10.9	19.8	30.6	54.9	59.3	63.2	71.9	17.4	28.4
	3	10.9	19.9	30.6	55.5	59.1	63.7	72.6	17.4	28.2
	4	10.9	19.8	30.7	55.0	58.9	63.1	72.5	17.6	28.0
	5	10.9	19.9	30.7	55.3	59.3	63.1	72.5	17.5	28.4
	6	10.9	19.9	30.7	55.3	59.2	64.0	73.1	17.4	28.2
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		10.9	19.8	30.6	55.1	59.1	63.3	72.4	17.5	28.2
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.041	0.094	0.061	0.358	0.227	0.544	0.485	0.091	0.134
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.38	0.47	0.20	0.65	0.38	0.86	0.67	0.52	0.47

5 方法准确度测试数据

附表 18 标准物质测试数据（江苏省环境监测中心）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气									
		甲烷		乙烯		丙烷		苯		甲苯	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.5	10.1	6.3	19.1	10.0	29.3	17.4	55.4	18.2	58.0
	2	3.5	10.3	6.3	17.8	10.0	29.3	17.4	55.2	18.2	56.2
	3	3.5	10.1	6.3	17.6	9.9	29.4	17.8	54.9	19.0	59.6
	4	3.5	10.4	6.0	17.2	9.8	29.5	17.3	54.6	18.2	55.1
	5	3.6	10.0	6.0	18.9	10.0	29.4	17.5	54.6	19.3	57.6
	6	3.5	10.1	5.9	17.0	9.9	29.3	17.1	56.3	18.9	55.2
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.5	10.2	6.1	17.9	9.9	29.4	17.4	55.2	18.6	57.0
标准物质浓度 (mg/m ³)		3.5	10.8	6.2	18.9	10.0	29.5	17.0	53.6	19.1	60.4
相对误差 RE_i (%)		1.00	-5.86	-1.29	-5.11	-0.67	-0.45	2.45	2.92	-2.44	-5.71
平行样号		标准气									
		苯乙烯		乙苯		乙炔		丙烯		/	
测定结果 (mg/m ³)	1	19.3	61.4	20.9	66.6	5.8	17.2	9.6	27.2	/	/
	2	19.3	59.5	20.8	67.0	5.8	16.8	9.0	28.8	/	/
	3	19.4	62.5	20.8	69.2	5.7	17.2	8.9	26.2	/	/
	4	19.9	65.7	21.2	66.8	5.7	17.1	9.4	27.9	/	/
	5	19.5	64.4	21.2	68.0	5.8	17.4	9.3	26.3	/	/
	6	19.5	62.8	21.1	68.8	5.7	17.5	9.3	27.6	/	/
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		19.5	62.7	21.0	67.7	5.8	17.2	9.3	27.3	/	/
标准物质浓度 (mg/m ³)		19.9	64.1	21.0	66.7	5.8	17.6	9.2	28.5	/	/
相对误差 RE_i (%)		-2.09	-2.16	0.00	1.55	-0.49	-2.27	0.56	-4.09	/	/

附表 19 标准物质测试数据（扬州市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气									
		甲烷		乙烯		丙烷		苯		甲苯	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.6	10.9	6.2	19.4	10.2	29.9	15.1	51.3	20.3	64.7
	2	3.6	10.9	6.1	19.1	10.2	30.0	15.3	51.4	20.6	64.6
	3	3.6	11.0	6.1	19.3	10.2	30.0	15.1	51.5	20.1	64.3
	4	3.6	11.0	6.2	19.4	10.2	30.0	15.1	51.8	20.4	64.5
	5	3.6	10.9	6.1	19.3	10.2	30.1	15.0	52.1	20.6	65.0
	6	3.6	10.9	6.2	19.3	10.2	30.0	14.5	51.5	21.0	65.1
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.6	10.9	6.2	19.3	10.2	30.0	15.0	51.6	20.5	64.7
标准物质浓度 (mg/m ³)		3.5	10.8	6.2	18.9	10.0	29.5	17.0	53.6	19.1	60.4
相对误差 RE_i (%)		2.67	1.30	-0.75	2.04	1.87	1.63	-11.67	-3.76	7.33	7.09
平行样号		标准气									
		苯乙烯		乙苯		乙炔		丙烯		/	

测定结果 (mg/m ³)	1	21.6	67.5	22.7	68.6	5.9	17.6	9.2	29.1	/	/
	2	21.6	67.8	23.0	68.9	5.9	17.6	9.0	29.2	/	/
	3	21.2	67.5	23.1	69.0	5.9	17.6	9.3	29.2	/	/
	4	21.3	67.9	22.9	69.5	5.9	17.5	9.3	29.3	/	/
	5	21.0	67.7	23.7	69.2	5.9	17.5	9.5	29.3	/	/
	6	22.3	67.8	23.3	69.3	6.0	17.6	9.2	29.2	/	/
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		21.5	67.7	23.1	69.1	5.9	17.5	9.2	29.2	/	/
标准物质浓度 (mg/m ³)		19.9	64.1	21.0	66.7	5.8	17.6	9.2	28.5	/	/
相对误差 RE_i (%)		8.04	5.61	10.08	3.57	2.30	-0.29	0.31	2.54	/	/

附表 20 标准物质测试数据（苏州市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气									
		甲烷		乙烯		丙烷		苯		甲苯	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.7	10.1	6.7	18.7	10.2	29.2	16.6	53.3	18.1	51.9
	2	3.7	10.1	6.2	18.5	10.4	29.2	16.5	53.0	18.6	52.2
	3	3.8	10.2	6.2	19.0	10.4	29.1	16.6	52.7	18.8	53.7
	4	3.8	10.1	5.9	18.8	10.4	29.2	16.8	52.8	19.0	51.7
	5	3.7	10.1	6.3	19.0	10.4	29.5	16.7	51.1	18.9	54.5
	6	3.8	10.1	5.7	19.0	10.5	29.5	16.5	50.8	18.7	56.7
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.8	10.1	6.2	18.8	10.4	29.3	16.6	52.3	18.7	53.5
标准物质浓度 (mg/m ³)		3.5	10.8	6.2	18.9	10.0	29.5	17.0	53.6	19.1	60.4
相对误差 RE_i (%)		7.1	-6.3	-0.3	-0.4	3.8	-0.7	-2.3	-2.5	-2.2	-11.5
平行样号		标准气									
		苯乙烯		乙苯		乙炔		丙烯		/	
测定结果 (mg/m ³)	1	19.5	67.1	21.3	67.6	5.8	17.4	9.2	28.6	/	/
	2	19.6	65.3	22.1	67.4	5.8	17.4	9.3	28.9	/	/
	3	19.8	62.8	22.3	67.5	5.8	17.4	9.7	28.9	/	/
	4	20.0	67.3	22.5	67.7	5.8	17.5	9.4	28.5	/	/
	5	19.9	65.4	22.4	67.6	5.8	17.4	9.4	28.6	/	/
	6	19.7	60.3	22.2	67.4	5.9	17.4	9.4	28.5	/	/
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		19.8	64.7	22.1	67.5	5.8	17.4	9.4	28.7	/	/
标准物质浓度 (mg/m ³)		19.9	64.1	21.0	66.7	5.8	17.6	9.2	28.5	/	/
相对误差 RE_i (%)		-0.8	0.9	5.4	1.2	-0.1	-1.0	2.2	0.6	/	/

附表 21 标准物质测试数据（泰州市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气									
		甲烷		乙烯		丙烷		苯		甲苯	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.9	10.7	6.3	19.3	10.7	30.7	16.8	50.5	18.4	60.0
	2	3.9	10.6	6.3	19.3	10.8	30.8	17.0	51.0	18.6	59.8
	3	3.9	10.7	6.3	19.3	10.7	30.8	16.2	50.5	18.8	60.7
	4	3.9	10.7	6.3	19.2	10.7	30.9	16.1	50.6	18.6	62.8
	5	3.9	10.7	6.3	19.3	10.8	31.0	16.6	50.9	18.3	60.9
	6	4.0	10.7	6.3	19.2	10.7	31.0	17.0	50.4	18.5	61.5
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.9	10.7	6.3	19.3	10.7	30.9	16.6	50.7	18.5	61.0
标准物质浓度 (mg/m ³)		3.5	10.8	6.2	18.9	10.0	29.5	17.0	53.6	19.1	60.4
相对误差 RE_i (%)		12.14	-1.08	1.88	1.94	7.33	4.63	-2.25	-5.50	-2.97	0.91
平行样号		标准气									
		苯乙烯		乙苯		乙炔		丙烯		/	
测定结果 (mg/m ³)	1	18.8	72.1	20.9	69.4	5.8	17.4	9.2	28.3	/	/
	2	18.8	72.3	20.8	69.4	5.8	17.5	9.1	28.8	/	/
	3	19.7	76.0	20.6	70.8	5.7	17.4	9.3	28.4	/	/
	4	19.3	78.1	21.9	72.0	5.8	17.4	9.3	28.4	/	/
	5	18.9	78.0	21.2	73.2	5.8	17.5	9.2	28.4	/	/
	6	19.6	81.0	21.3	73.3	5.8	17.5	9.2	28.6	/	/
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		19.2	76.3	21.1	71.4	5.8	17.5	9.2	28.5	/	/
标准物质浓度 (mg/m ³)		19.9	64.1	21.0	66.7	5.8	17.6	9.2	28.5	/	/
相对误差 RE_i (%)		-3.60	18.95	0.56	6.97	-0.55	-0.85	0.33	-0.06	/	/

附表 22 标准物质测试数据（连云港市环境监测中心站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气									
		甲烷		乙烯		丙烷		苯		甲苯	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.5	10.8	7.2	20.8	10.5	31.1	16.9	53.9	18.8	59.1
	2	3.5	10.7	7.3	20.6	10.5	31.2	16.8	53.5	18.4	59.1
	3	3.5	10.8	7.1	20.6	10.6	31.1	17.0	53.5	19.1	58.9
	4	3.4	10.8	7.2	20.6	10.5	31.1	16.9	54.1	19.2	60.2
	5	3.5	10.7	7.1	20.7	10.6	31.1	16.6	53.9	19.5	59.4
	6	3.5	10.8	7.2	20.7	10.6	31.2	16.8	53.9	18.3	59.2
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.5	10.8	7.2	20.7	10.6	31.1	16.8	53.8	18.9	59.3
标准物质浓度 (mg/m ³)		3.5	10.8	6.2	18.9	10.0	29.5	17.0	53.6	19.1	60.4
相对误差 RE_i (%)		-1.19	-0.25	15.91	9.27	5.57	5.50	-0.98	0.36	-1.13	-1.83
平行样号		标准气									
		苯乙烯		乙苯		乙炔		丙烯		/	

测定结果 (mg/m ³)	1	19.1	66.8	21.9	74.6	5.8	18.7	9.6	30.2	/	/
	2	18.5	66.8	21.4	75.1	6.1	18.8	9.4	30.5	/	/
	3	18.6	66.5	21.4	75.1	6.0	18.7	9.5	30.7	/	/
	4	18.5	68.0	21.8	75.0	6.0	18.8	9.6	30.5	/	/
	5	18.7	67.1	21.7	74.8	6.0	18.9	9.6	30.6	/	/
	6	18.4	67.0	21.8	74.9	6.0	18.9	9.5	30.5	/	/
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		18.6	67.0	21.7	74.9	6.0	18.8	9.5	30.5	/	/
标准物质浓度 (mg/m ³)		19.9	64.1	21.0	66.7	5.8	17.6	9.2	28.5	/	/
相对误差 RE_i (%)		-6.37	4.57	3.17	12.30	3.16	6.67	3.57	6.94	/	/

附表 23 标准物质测试数据（江阴市环境监测站）

测试日期：2011 年 10 月 11 日

平行样号		标准气									
		甲烷		乙烯		丙烷		苯		甲苯	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.6	10.8	6.7	19.7	10.8	30.6	16.9	54.5	18.9	58.7
	2	3.6	10.9	6.6	19.8	10.9	30.6	17.2	54.9	18.4	59.3
	3	3.7	10.9	6.7	19.9	10.8	30.6	17.0	55.5	18.7	59.1
	4	3.6	10.9	6.7	19.8	10.9	30.7	16.8	55.0	18.9	58.9
	5	3.7	10.9	6.7	19.9	10.8	30.7	16.5	55.3	19.7	59.3
	6	3.6	10.9	6.6	19.9	10.9	30.7	17.2	55.3	18.7	59.2
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		3.6	10.9	6.7	19.8	10.8	30.6	16.9	55.1	18.9	59.1
标准物质浓度 (mg/m ³)		3.5	10.8	6.2	18.9	10.0	29.5	17.0	53.6	19.1	60.4
相对误差 RE_i (%)		3.57	0.74	7.26	4.96	8.43	3.85	-0.39	2.80	-1.13	-2.16
平行样号		标准气									
		苯乙烯		乙苯		乙炔		丙烯		/	
测定结果 (mg/m ³)	1	19.2	62.5	21.0	66.7	5.8	17.6	9.2	28.5	/	/
	2	19.3	63.2	22.0	71.7	5.7	17.5	9.5	28.2	/	/
	3	18.9	63.7	22.3	71.9	5.7	17.4	9.3	28.4	/	/
	4	19.8	63.1	22.2	72.6	5.7	17.4	9.3	28.2	/	/
	5	19.2	63.1	22.4	72.5	5.8	17.6	9.4	28.0	/	/
	6	19.1	64.0	22.2	72.5	5.8	17.5	9.5	28.4	/	/
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		19.3	63.3	22.4	72.4	5.7	17.5	9.4	28.2	/	/
标准物质浓度 (mg/m ³)		19.9	64.1	21.0	66.7	5.8	17.6	9.2	28.5	/	/
相对误差 RE_i (%)		-3.27	-1.28	6.43	8.49	-1.26	-0.75	2.26	-0.98	/	/

6 方法验证数据汇总

6.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 24 方法检出限、测定下限汇总表

单位: mg/m^3

实验室	甲烷		乙烯		丙烷		苯		甲苯	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
江苏省环境监测中心	0.10	0.40	0.57	2.29	0.24	0.95	1.08	4.32	1.62	6.48
扬州市环境监测中心站	0.06	0.26	0.14	0.56	0.08	0.33	0.79	3.16	0.92	3.68
苏州市环境监测中心站	0.18	0.71	1.00	3.99	0.28	1.13	0.34	1.30	0.93	3.70
泰州市环境监测中心站	0.25	1.02	0.09	0.37	0.17	0.67	1.34	5.37	0.75	2.99
连云港市环境监测中心站	0.15	0.59	0.19	0.76	0.17	0.67	0.88	3.53	1.35	5.42
江阴市环境监测站	0.08	0.32	0.14	0.54	0.10	0.41	0.81	3.25	1.29	5.15
<i>l</i> (进行统计的实验室数量)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
统计值	0.25	1.02	1.00	3.99	0.28	1.13	1.34	5.37	1.62	6.48
实验室	苯乙烯		乙苯		乙炔		丙烯		/	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	/	/
江苏省环境监测中心	0.65	2.62	0.59	2.38	0.14	0.58	0.75	2.98	/	/
扬州市环境监测中心站	1.31	5.26	1.06	4.22	0.10	0.42	0.44	1.77	/	/
苏州市环境监测中心站	0.54	2.20	1.24	5.00	0.10	0.40	0.45	1.80	/	/
泰州市环境监测中心站	1.23	4.91	1.33	5.31	0.09	0.35	0.24	0.95	/	/
连云港市环境监测中心站	0.84	3.36	0.81	3.22	0.27	1.09	0.48	1.90	/	/
江阴市环境监测站	0.87	3.47	1.12	4.50	0.15	0.60	0.35	1.38	/	/
<i>l</i> (进行统计的实验室数量)	6	6	6	6	6	6	6	6	/	/
统计值	1.31	5.26	1.33	5.31	0.27	1.09	0.75	2.98	/	/

结论: 本次验证结果的方法检出限: 甲烷 $0.25\text{mg}/\text{m}^3$, 乙烯 $1.00\text{mg}/\text{m}^3$, 丙烷 $0.28\text{mg}/\text{m}^3$, 苯 $1.34\text{mg}/\text{m}^3$, 甲苯 $1.62\text{mg}/\text{m}^3$, 苯乙烯 $1.31\text{mg}/\text{m}^3$, 乙苯 $1.33\text{mg}/\text{m}^3$, 乙炔 $0.27\text{mg}/\text{m}^3$, 丙烯 $0.75\text{mg}/\text{m}^3$; 测定下限: 甲烷 $1.02\text{mg}/\text{m}^3$, 乙烯 $3.99\text{mg}/\text{m}^3$, 丙烷 $1.13\text{mg}/\text{m}^3$, 苯 $5.37\text{mg}/\text{m}^3$, 甲苯 $6.48\text{mg}/\text{m}^3$, 苯乙烯 $5.26\text{mg}/\text{m}^3$, 乙苯 $5.31\text{mg}/\text{m}^3$, 乙炔 $1.09\text{mg}/\text{m}^3$, 丙烯 $2.98\text{mg}/\text{m}^3$ 。

6.2 方法精密度数据汇总

附表 25 精密度测试数据汇总表 (甲烷)

实验室	甲烷					
	3.51 (mg/m^3)			10.8 (mg/m^3)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	3.54	0.033	0.94	10.2	0.151	1.48
扬州市环境监测中心站	3.59	0.02	0.55	10.9	0.033	0.30
苏州市环境监测中心站	3.75	0.046	1.22	10.1	0.041	0.40

泰州市环境监测中心站	3.93	0.057	1.45	10.7	0.041	0.38
连云港市环境监测中心站	3.46	0.047	1.36	10.8	0.032	0.30
江阴市环境监测站	3.63	0.027	0.76	10.9	0.041	0.38
l (进行统计的 实验室数量)	6			6		
$\bar{x}$ (mg/m^3)	3.65			10.6		
S' (mg/m^3)	0.168			0.358		
RSD' (%)	4.59			3.38		
重复性限 r (mg/m^3)	0.11			0.20		
再现性限 R (mg/m^3)	0.48			1.02		

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 $3.51\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $10.8\text{mg}/\text{m}^3$ 的甲烷气样，实验室内相对标准偏差分别为 $0.55\sim 1.45\%$ 、 $0.30\sim 1.48\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 4.59% 、 3.38% ，重复性限分别为 $0.11\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.20\text{mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.48\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1.02\text{mg}/\text{m}^3$ 。

附表 26 精密度测试数据汇总表（乙烯）

实验室	乙烯					
	6.20 (mg/m^3)			18.9 (mg/m^3)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	6.12	0.183	2.99	17.9	0.876	4.88
扬州市环境监测中心站	6.15	0.048	0.78	19.3	0.111	0.58
苏州市环境监测中心站	6.18	0.346	5.60	18.8	0.207	1.10
泰州市环境监测中心站	6.32	0.029	0.46	19.3	0.052	0.27
连云港市环境监测中心站	7.19	0.062	0.87	20.7	0.062	0.30
江阴市环境监测站	6.65	0.046	0.69	19.8	0.094	0.47
l (进行统计的 实验室数量)	6			6		
$\bar{x}$ (mg/m^3)	6.44			19.3		
S' (mg/m^3)	0.418			0.940		
RSD' (%)	6.50			4.87		
重复性限 r (mg/m^3)	0.46			1.05		
再现性限 R (mg/m^3)	1.25			2.81		

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 $6.20\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $18.9\text{mg}/\text{m}^3$ 的乙烯气样，实验室内相对标准偏差分别为 $0.46\sim 5.60\%$ 、 $0.27\sim 4.88\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 6.50% 、 4.87% ，重复性限分别为 $0.46\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1.05\text{mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $1.25\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $2.81\text{mg}/\text{m}^3$ 。

附表 27 精密度测试数据汇总表（丙烷）

实验室	丙烷					
	10.0 (mg/m ³)			29.5 (mg/m ³)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	9.93	0.082	0.82	29.4	0.082	0.28
扬州市环境监测中心站	10.2	0.029	0.28	30.0	0.069	0.23
苏州市环境监测中心站	10.4	0.098	0.95	29.3	0.172	0.59
泰州市环境监测中心站	10.7	0.052	0.48	30.9	0.121	0.39
连云港市环境监测中心站	10.6	0.035	0.33	31.1	0.030	0.10
江阴市环境监测站	10.8	0.034	0.32	30.6	0.061	0.20
l (进行统计的 实验室数量)	6			6		
$\bar{x}$ (mg/m ³)	10.4			30.2		
S' (mg/m ³)	0.342			0.768		
RSD' (%)	3.28			2.54		
重复性限 r (mg/m ³)	0.17			0.28		
再现性限 R (mg/m ³)	0.97			2.17		

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 10.0mg/m³、29.5mg/m³的丙烷气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.28~0.95%、0.10~0.59%；实验室间相对标准偏差分别为 3.28%、2.54%，重复性限分别为 0.17mg/m³、0.28mg/m³，再现性限分别为 0.97mg/m³、2.17mg/m³。

附表 28 精密度测试数据汇总表（苯）

实验室	苯					
	17.0 (mg/m ³)			53.6 (mg/m ³)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	17.4	0.232	1.33	55.2	0.641	1.16
扬州市环境监测中心站	15.0	0.271	1.81	51.6	0.294	0.57
苏州市环境监测中心站	16.6	0.117	0.70	52.3	1.057	2.02
泰州市环境监测中心站	16.6	0.392	2.36	50.7	0.243	0.48
连云港市环境监测中心站	16.8	0.137	0.81	53.8	0.277	0.52
江阴市环境监测站	16.9	0.266	1.57	55.1	0.358	0.65
l (进行统计的 实验室数量)	6			6		
$\bar{x}$ (mg/m ³)	16.6			53.1		
S' (mg/m ³)	0.814			1.873		
RSD' (%)	4.92			3.53		
重复性限 r (mg/m ³)	0.71			1.57		

再现性限 R (mg/m^3)	2.37	5.44
-------------------------------------	------	------

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 $17.0\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $53.6\text{mg}/\text{m}^3$ 的苯气样，实验室内相对标准偏差分别为 $0.70\sim 2.36\%$ 、 $0.48\sim 2.02\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 4.92% 、 3.53% ，重复性限分别为 $0.71\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1.57\text{mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $2.37\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $5.44\text{mg}/\text{m}^3$ 。

附表 29 精密度测试数据汇总表（甲苯）

实验室	甲苯					
	19.1 (mg/m^3)			60.4 (mg/m^3)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	18.6	0.493	2.64	57.0	1.766	3.10
扬州市环境监测中心站	20.5	0.310	1.51	64.7	0.304	0.47
苏州市环境监测中心站	18.7	0.319	1.71	53.5	1.937	3.62
泰州市环境监测中心站	18.5	0.175	0.94	61.0	1.097	1.80
连云港市环境监测中心站	18.9	0.471	2.49	59.3	0.459	0.77
江阴市环境监测站	18.9	0.44	2.33	59.1	0.227	0.38
l （进行统计的实验室数量）	6			6		
$\bar{X}$ (mg/m^3)	19.0			59.1		
S' (mg/m^3)	0.744			3.762		
RSD' (%)	3.91			6.37		
重复性限 r (mg/m^3)	1.08			3.32		
再现性限 R (mg/m^3)	2.31			11.0		

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 $19.1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $60.4\text{mg}/\text{m}^3$ 的甲苯气样，实验室内相对标准偏差分别为 $0.94\sim 2.64\%$ 、 $0.38\sim 3.62\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 3.91% 、 6.37% ，重复性限分别为 $1.08\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $3.32\text{mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $2.31\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $11.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

附表 30 精密度测试数据汇总表（苯乙烯）

实验室	苯乙烯					
	19.9 (mg/m^3)			64.1 (mg/m^3)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	19.5	0.223	1.14	62.7	2.185	3.48
扬州市环境监测中心站	21.5	0.456	2.12	67.7	0.187	0.28
苏州市环境监测中心站	19.8	0.187	0.95	64.7	2.696	4.17
泰州市环境监测中心站	19.2	0.407	2.12	76.3	3.520	4.62
连云港市环境监测中心站	18.6	0.250	1.34	67.0	0.522	0.78
江阴市环境监测站	19.3	0.302	1.57	63.3	0.544	0.86
l （进行统计的	6			6		

实验室数量)		
$\bar{X}$ (mg/m ³)	19.7	67.0
S' (mg/m ³)	0.989	4.989
RSD' (%)	5.04	7.45
重复性限 r (mg/m ³)	0.89	5.72
再现性限 R (mg/m ³)	2.89	14.9

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 19.9mg/m³、64.1mg/m³的苯乙烯气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.95~2.12%、0.28~4.62%；实验室间相对标准偏差分别为 5.04%、7.45%，重复性限分别为 0.89mg/m³、5.72mg/m³，再现性限分别为 2.89mg/m³、14.9mg/m³。

附表 31 精密度测试数据汇总表（乙苯）

实验室	乙苯					
	21.0 (mg/m ³)			66.7 (mg/m ³)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	21.0	0.190	0.90	67.7	1.100	1.62
扬州市环境监测中心站	23.1	0.349	1.51	69.1	0.311	0.45
苏州市环境监测中心站	22.1	0.432	1.95	67.5	0.121	0.18
泰州市环境监测中心站	21.1	0.462	2.19	71.4	1.764	2.47
连云港市环境监测中心站	21.7	0.216	1.00	74.9	0.171	0.23
江阴市环境监测站	22.4	0.345	1.54	72.4	0.485	0.67
l (进行统计的实验室数量)	6			6		
$\bar{X}$ (mg/m ³)	21.9			70.5		
S' (mg/m ³)	0.802			2.918		
RSD' (%)	3.66			4.14		
重复性限 r (mg/m ³)	0.97			2.48		
再现性限 R (mg/m ³)	2.42			8.49		

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 21.0mg/m³、66.7mg/m³的乙苯气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.90~2.19%、0.18~2.47%；实验室间相对标准偏差分别为 3.66%、4.14%，重复性限分别为 0.97mg/m³、2.48mg/m³，再现性限分别为 2.42mg/m³、8.49mg/m³。

附表 32 精密度测试数据汇总表（乙炔）

实验室	乙炔					
	5.79 (mg/m ³)			17.6 (mg/m ³)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	5.77	0.050	0.87	17.2	0.245	1.42
扬州市环境监测中心站	5.93	0.025	0.42	17.5	0.035	0.20
苏州市环境监测中心站	5.80	0.034	0.59	17.4	0.041	0.23
泰州市环境监测中心站	5.77	0.026	0.44	17.5	0.055	0.31
连云港市环境监测中心站	5.98	0.093	1.56	18.8	0.083	0.44
江阴市环境监测站	5.73	0.051	0.89	17.5	0.091	0.52
l (进行统计的 实验室数量)	6			6		
$\bar{x}$ (mg/m ³)	5.83			17.7		
S' (mg/m ³)	0.101			0.575		
RSD' (%)	1.73			3.26		
重复性限 r (mg/m ³)	0.15			0.33		
再现性限 R (mg/m ³)	0.31			1.64		

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 5.79mg/m³、17.6mg/m³的乙炔气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.42~1.56%、0.20~1.42%；实验室间相对标准偏差分别为 1.73%、3.26%，重复性限分别为 0.15mg/m³、0.33mg/m³，再现性限分别为 0.31mg/m³、1.64mg/m³。

附表 33 精密度测试数据汇总表（丙烯）

实验室	丙烯					
	9.19 (mg/m ³)			28.5 (mg/m ³)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
江苏省环境监测中心	9.25	0.240	2.60	27.3	0.991	3.63
扬州市环境监测中心站	9.23	0.151	1.64	29.2	0.079	0.27
苏州市环境监测中心站	9.40	0.147	1.56	28.7	0.186	0.65
泰州市环境监测中心站	9.23	0.081	0.87	28.5	0.183	0.64
连云港市环境监测中心站	9.53	0.089	0.93	30.5	0.172	0.56
江阴市环境监测站	9.41	0.098	1.04	28.2	0.134	0.47
l (进行统计的 实验室数量)	6			6		
$\bar{x}$ (mg/m ³)	9.34			28.7		
S' (mg/m ³)	0.124			1.071		
RSD' (%)	1.33			3.73		
重复性限 r (mg/m ³)	0.41			1.20		

再现性限 R (mg/m^3)	0.51	3.20
-------------------------------------	------	------

结论：根据 6 个实验室的精密度测试数据统计，浓度为 $9.19\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $28.5\text{mg}/\text{m}^3$ 的丙烯气样，实验室内相对标准偏差分别为 $0.87\sim 2.60\%$ 、 $0.27\sim 3.63\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 1.33% 、 3.73% ，重复性限分别为 $0.41\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $1.20\text{mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.51\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $3.20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

6.3 方法准确度数据汇总

附表 34 标准物质测试数据汇总表

实验室	甲烷				乙烯			
	3.5 (mg/m^3)		10.8 (mg/m^3)		6.2 (mg/m^3)		18.9 (mg/m^3)	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
江苏省环境监测中心	3.5	1.00	10.2	-5.86	6.1	-1.29	17.9	-5.11
扬州市环境监测中心站	3.6	2.67	10.9	1.30	6.2	-0.75	19.3	2.04
苏州市环境监测中心站	3.8	7.10	10.1	-6.30	6.2	-0.30	18.8	-0.40
泰州市环境监测中心站	3.9	12.1	10.7	-1.08	6.3	1.88	19.3	1.94
连云港市环境监测中心站	3.5	-1.19	10.8	-0.25	7.2	15.9	20.7	9.27
江阴市环境监测站	3.6	3.57	10.9	0.74	6.7	7.26	19.8	4.96
l (进行统计的实验室数量)	6				6			
$\overline{RE}$ (%)	4.22		-1.91		3.79		2.12	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	4.76		3.34		6.72		4.85	

结论：根据 6 个实验室的标准物质测试数据，浓度为 $3.5\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $10.8\text{mg}/\text{m}^3$ 的甲烷标准气体，相对误差分别为 $-1.19\sim 12.1\%$ 、 $-6.30\sim 1.30\%$ ；相对误差最终值分别为 $4.22\pm 9.52\%$ 、 $-1.91\pm 6.68\%$ 。浓度为 $6.2\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $18.9\text{mg}/\text{m}^3$ 的乙烯标准气体，相对误差分别为 $-1.29\sim 15.9\%$ 、 $-5.11\sim 9.27\%$ ；相对误差最终值分别为 $3.79\pm 13.4\%$ 、 $2.12\pm 9.70\%$ 。

附表 35 标准物质测试数据汇总表

实验室	丙烷				苯			
	10.0 (mg/m^3)		29.5 (mg/m^3)		17.0 (mg/m^3)		53.6 (mg/m^3)	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
江苏省环境监测中心	9.9	-0.67	29.4	-0.45	17.4	2.45	55.2	2.92
扬州市环境监测中心站	10.2	1.87	30	1.63	15	-11.7	51.6	-3.76
苏州市环境监测中心站	10.4	3.80	29.3	-0.70	16.6	-2.30	52.3	-2.50
泰州市环境监测中心站	10.7	7.33	30.9	4.63	16.6	-2.25	50.7	-5.50
连云港市环境监测中心站	10.6	5.57	31.1	5.50	16.8	-0.98	53.8	0.36
江阴市环境监测站	10.8	8.43	30.6	3.85	16.9	-0.39	55.1	2.80
l (进行统计的实验室数量)	6				6			
$\overline{RE}$ (%)	4.39		2.41		-2.52		-0.95	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.43		2.65		4.81		3.51	

结论：根据 6 个实验室的标准物质测试数据，浓度为 $10.0\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $29.5\text{mg}/\text{m}^3$ 的丙烷标准气体，相对误差分别为 $-0.67\sim 8.43\%$ 、 $-0.70\sim 5.50\%$ ；相对误差最终值分别为 $4.39\pm 6.86\%$ 、 $2.41\pm 5.30\%$ 。浓度为 $17.0\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $53.6\text{mg}/\text{m}^3$ 的苯标准气体，相对误差分别为 $-11.7\sim 2.45\%$ 、 $-5.50\sim 2.92\%$ ；相对误差最终值分别为 $-2.52\pm 9.62\%$ 、 $-0.95\pm 7.02\%$ 。

附表 36 标准物质测试数据汇总表

实验室	甲苯				苯乙烯			
	19.1 (mg/m^3)		60.4 (mg/m^3)		19.1 (mg/m^3)		60.4 (mg/m^3)	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
江苏省环境监测中心	18.6	-2.44	57.0	-5.71	19.5	-2.09	62.7	-2.16
扬州市环境监测中心站	20.5	7.33	64.7	7.09	21.5	8.04	67.7	5.61
苏州市环境监测中心站	18.7	-2.20	53.5	-11.5	19.8	-0.80	64.7	0.90
泰州市环境监测中心站	18.5	-2.97	61	0.91	19.2	-3.60	76.3	19.0
连云港市环境监测中心站	18.9	-1.13	59.3	-1.83	18.6	-6.37	67	4.57
江阴市环境监测站	18.9	-1.13	59.1	-2.16	19.3	-3.27	63.3	-1.28
l (进行统计的实验室数量)	6				6			
$\overline{RE}$ (%)	-0.42		-2.20		-1.35		4.43	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.87		6.24		4.96		7.76	

结论：根据 6 个实验室的标准物质测试数据，浓度为 $19.1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $60.4\text{mg}/\text{m}^3$ 的甲苯标准气体，相对误差分别为 $-2.97\sim 7.33\%$ 、 $-11.5\sim 7.09\%$ ；相对误差最终值分别为 $-0.42\pm 7.74\%$ 、 $-2.20\pm 12.5\%$ 。浓度为 $19.1\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $60.4\text{mg}/\text{m}^3$ 的苯乙烯标准气体，相对误差分别为 $-6.37\sim 8.04\%$ 、 $-2.16\sim 19.0\%$ ；相对误差最终值分别为 $-1.35\pm 9.92\%$ 、 $4.43\pm 15.5\%$ 。

附表 37 标准物质测试数据汇总表

实验室	乙苯				乙炔			
	21.0 (mg/m^3)		66.7 (mg/m^3)		5.8 (mg/m^3)		17.6 (mg/m^3)	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
江苏省环境监测中心	21.0	0.00	67.7	1.55	5.8	-0.49	17.2	-2.27
扬州市环境监测中心站	23.1	10.1	69.1	3.57	5.9	2.30	17.5	-0.29
苏州市环境监测中心站	22.1	5.40	67.5	1.20	5.8	-0.10	17.4	-1.00
泰州市环境监测中心站	21.1	0.56	71.4	6.97	5.8	-0.55	17.5	-0.85
连云港市环境监测中心站	21.7	3.17	74.9	12.3	6.0	3.16	18.8	6.67
江阴市环境监测站	22.4	6.43	72.4	8.49	5.7	-1.26	17.5	-0.75
l (进行统计的实验室数量)	6				6			
$\overline{RE}$ (%)	4.27		5.68		0.51		0.25	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.82		4.36		1.78		3.21	

结论：根据 6 个实验室的标准物质测试数据，浓度为 $21.0\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $66.7\text{mg}/\text{m}^3$ 的乙苯标准气体，相对误差分别为 $0.00\sim 10.1\%$ 、 $1.20\sim 12.3\%$ ；相对误差最终值分别为 $4.27\pm 7.64\%$ 、

5.68±8.72%。浓度为 5.8mg/m³、17.6mg/m³的乙炔标准气体，相对误差分别为-1.26～3.16%、-2.27～6.67%；相对误差最终值分别为 0.51±3.56%、0.25±6.42%。

附表 38 标准物质测试数据汇总表

实验室	丙烯			
	9.2 (mg/m ³)		28.5 (mg/m ³)	
	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
江苏省环境监测中心	9.3	0.56	27.3	-4.09
扬州市环境监测中心站	9.2	0.31	29.2	2.54
苏州市环境监测中心站	9.4	2.20	28.7	0.60
泰州市环境监测中心站	9.2	0.33	28.5	-0.06
连云港市环境监测中心站	9.5	3.57	30.5	6.94
江阴市环境监测站	9.4	2.26	28.2	-0.98
I (进行统计的 实验室数量)	6			
$\overline{RE}$ (%)	1.54		0.83	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	1.34		3.70	

结论：根据 6 个实验室的标准物质测试数据，浓度为 9.2mg/m³、28.5mg/m³的丙烯标准气体，相对误差分别为 0.31～3.57%、-4.09～6.94%；相对误差最终值分别为 1.54±2.68%、0.83±7.4%。

7 方法验证结论

(1) 验证过程中，由于标准气体生产厂家无法准确配置更低浓度的挥发性有机物气体，因此本次方法验证检出限及检出下限实验中均使用了较高浓度的标准气体。

(2) 本次验证实验确定的方法检出限为：甲烷 0.25mg/m³、乙烯 1.00mg/m³、丙烷 0.28mg/m³、苯 1.34mg/m³、甲苯 1.62mg/m³、苯乙烯 1.31mg/m³、乙苯 1.33mg/m³、乙炔 0.27mg/m³、丙烯 0.75mg/m³。

(3) 本次验证实验确定的方法测定下限：甲烷 1.02mg/m³、乙烯 3.99mg/m³、丙烷 1.13mg/m³、苯 5.37mg/m³、甲苯 6.48mg/m³、苯乙烯 5.26mg/m³、乙苯 5.31mg/m³、乙炔 1.09mg/m³、丙烯 2.98mg/m³。

(4) 精密度结论

6 个实验室的精密度统计结果：

①浓度为 3.51mg/m³、10.8mg/m³的甲烷气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.55～1.45%、0.30～1.48%；实验室间相对标准偏差分别为 4.59%、3.38%，重复性限分别为 0.11mg/m³、0.20mg/m³，再现性限分别为 0.48mg/m³、1.02mg/m³。

②浓度为 6.20mg/m³、18.9mg/m³的乙烯气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.46～5.60%、0.27～4.88%；实验室间相对标准偏差分别为 6.50%、4.87%，重复性限分别为 0.46mg/m³、1.05mg/m³，再现性限分别为 1.25mg/m³、2.81mg/m³。

③浓度为 10.0mg/m³、29.5mg/m³的丙烷气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.28～0.95%、0.10～0.59%；实验室间相对标准偏差分别为 3.28%、2.54%，重复性限分别为 0.17mg/m³、

0.28mg/m³，再现性限分别为 0.97mg/m³、2.17mg/m³。

④浓度为 17.0mg/m³、53.6mg/m³的苯气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.70~2.36%、0.48~2.02%；实验室间相对标准偏差分别为 4.92%、3.53%，重复性限分别为 0.71mg/m³、1.57mg/m³，再现性限分别为 2.37mg/m³、5.44mg/m³。

⑤浓度为 19.1mg/m³、60.4mg/m³的甲苯气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.94~2.64%、0.38~3.62%；实验室间相对标准偏差分别为 3.91%、6.37%，重复性限分别为 1.08mg/m³、3.32mg/m³，再现性限分别为 2.31mg/m³、11.0mg/m³。

⑥浓度为 19.9mg/m³、64.1mg/m³的苯乙烯气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.95~2.12%、0.28~4.62%；实验室间相对标准偏差分别为 5.04%、7.45%，重复性限分别为 0.89mg/m³、5.72mg/m³，再现性限分别为 2.89mg/m³、14.9mg/m³。

⑦浓度为 21.0mg/m³、66.7mg/m³的乙苯气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.90~2.19%、0.18~2.47%；实验室间相对标准偏差分别为 3.66%、4.14%，重复性限分别为 0.97mg/m³、2.48mg/m³，再现性限分别为 2.42mg/m³、8.49mg/m³。

⑧浓度为 5.79mg/m³、17.6mg/m³的乙炔气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.42~1.56%、0.20~1.42%；实验室间相对标准偏差分别为 1.73%、3.26%，重复性限分别为 0.15mg/m³、0.33mg/m³，再现性限分别为 0.31mg/m³、1.64mg/m³。

⑨浓度为 9.19mg/m³、28.5mg/m³的丙烯气样，实验室内相对标准偏差分别为 0.87~2.60%、0.27~3.63%；实验室间相对标准偏差分别为 1.33%、3.73%，重复性限分别为 0.41mg/m³、1.20mg/m³，再现性限分别为 0.51mg/m³、3.20mg/m³。

(5) 准确度结论

6 个实验室的准确度统计结果：

①浓度为 3.5mg/m³、10.8mg/m³的甲烷标准气体，相对误差分别为-1.19~12.1%、-6.30~1.30%；相对误差最终值分别为 4.22±9.52%、-1.91±6.68%。

②浓度为 6.2mg/m³、18.9mg/m³的乙烯标准气体，相对误差分别为-1.29~15.9%、-5.11~9.27%；相对误差最终值分别为 3.79±13.4%、2.12±9.70%。

③浓度为 10.0mg/m³、29.5mg/m³的丙烷标准气体，相对误差分别为-0.67~8.43%、-0.70~5.50%；相对误差最终值分别为 4.39±6.86%、2.41±5.30%。

④浓度为 17.0mg/m³、53.6mg/m³的苯标准气体，相对误差分别为-11.7~2.45%、-5.50~2.92%；相对误差最终值分别为-2.52±9.62%、-0.95±7.02%。

⑤浓度为 19.1mg/m³、60.4mg/m³的甲苯标准气体，相对误差分别为-2.97~7.33%、-11.5~7.09%；相对误差最终值分别为-0.42±7.74%、-2.20±12.5%。

⑥浓度为 19.1mg/m³、60.4mg/m³的苯乙烯标准气体，相对误差分别为-6.37~8.04%、-2.16~19.0%；相对误差最终值分别为-1.35±9.92%、4.43±15.5%。

⑦浓度为 21.0mg/m³、66.7mg/m³的乙苯标准气体，相对误差分别为 0.00~10.1%、1.20~12.3%；相对误差最终值分别为 4.27±7.64%、5.68±8.72%。

⑧浓度为 5.8mg/m³、17.6mg/m³的乙炔标准气体，相对误差分别为-1.26~3.16%、-2.27~6.67%；相对误差最终值分别为 0.51±3.56%、0.25±6.42%。

⑨浓度为 9.2mg/m³、28.5mg/m³的丙烯标准气体，相对误差分别为 0.31~3.57%、-4.09~

6.94%；相对误差最终值分别为 $1.54 \pm 2.68\%$ 、 $0.83 \pm 7.4\%$ 。

（6）由于本标准方法是针对环境污染事故突发状态下的应急监测所制订的，因此方法对定量要求相对较低，因此，本次方法验证得到的方法检出限和测定下限以及精密度和准确度的数据基本达到了制订的方法要求。

（7）基于验证过程中各实验单位反馈的情况，目前方法可暂不进行改进，但是建议在条件允许的前提下，尽量增加出厂标定的标准谱图，以便对未知污染物进行更加准确的定性和半定量测定。