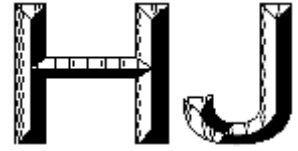


附件 6



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

水质 挥发性有机物的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of volatile organic compounds
—Portable headspace/gas chromatography mass spectrometer

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	5
9 精密度和准确度	6
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	7
12 注意事项	7
附录 A（规范性附录）目标化合物的定量离子、辅助离子、方法检出限和测定下限	8
附录 B（资料性附录）目标化合物的总离子流色谱图	11
附录 C（资料性附录）方法精密度和准确度	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中挥发性有机物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中挥发性有机物的便携式顶空/气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B、附录C为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、淄博市环境监测站。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、天津市生态环境监测中心、江苏省环境监测中心、山东省环境监测中心、河南省环境监测中心和武汉市环境监测中心站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 挥发性有机物的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的内标和标准样品均为易挥发的有毒化合物，试剂配制过程应在通风柜内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中挥发性有机物的便携式顶空/气相色谱-质谱法。

本标准规定了地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中挥发性有机物的现场快速定性和56种目标化合物的定量分析。

当顶空取样体积为 10.0 ml 时，56 种目标化合物的方法检出限为 1 $\mu\text{g/L}$ ~3 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 4 $\mu\text{g/L}$ ~12 $\mu\text{g/L}$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发，产生蒸气压，在气液相达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性组分被载气带入内置吸附管中富集，经热脱附后进入气相色谱分离，用质谱检测，根据保留时间和质谱图定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。

4.1 实验用水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

4.2 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

4.3 挥发性有机物标准贮备液： $\rho=2000 \text{ mg/L}$

市售有证标准溶液，按照说明书要求保存。

4.4 挥发性有机物标准使用液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

用甲醇（4.2）稀释挥发性有机物标准贮备液（4.3）。氯乙烯标准使用液临用现配，其余标准使用液，4℃以下冷藏避光密封，保存期为 30 d。

4.5 内标标准贮备液： $\rho=2000\text{ mg/L}$

选用氟苯和 1,4-二氯苯- d_4 作为内标。可直接购买有证标准溶液，按照说明书要求保存。在满足本方法要求且不干扰目标化合物测定的前提下，亦可使用其他内标。

4.6 内标标准使用液：各成分浓度 $\rho=100\text{ mg/L}$ 。

用甲醇（4.2）稀释标准贮备液（4.5），4℃以下冷藏避光密封，可保存 30 d。

4.7 载气：氮气或氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 便携式气相色谱-质谱仪：样品传输管路使用惰性化材质。气相部分具有程序升温功能，质谱部分具有 70 eV 的电子轰击 (EI) 电离源，具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、谱库检索及定量分析等功能。具吸附管和热脱附功能。吸附剂为 Tenax GR/硅胶/活性炭三元复合吸附剂，或 Tenax GR，或者其它等效吸附剂。

5.2 便携式顶空进样器：能直接连接到色谱部分。顶空瓶带聚四氟乙烯涂层密封垫。

5.3 毛细管色谱柱：15 m \times 0.25 mm，1.0 mm 膜厚（100% 甲基聚硅氧烷），或 5 m \times 0.1 mm，0.4 mm 膜厚（5% 苯基）-甲基聚硅氧烷），也可使用其它等效毛细管色谱柱。

5.4 刻度吸管：10 ml。

5.5 微量注射器：10 μ l。

5.6 样品瓶：40 ml 棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

5.7 棕色玻璃瓶：2 ml，具聚四氟乙烯-硅胶衬垫和实芯螺旋盖。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

海水、地下水、地表水和污水的样品采集分别参照 GB 17378.3、HJ/T 164 和 HJ/T 91 的相关规定执行。采集样品时，应使样品在样品瓶（5.6）中溢流而不留空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。每批样品采集需带一个全程序空白。

样品采集后，现场尽快进行分析。

6.2 样品浓度预估

由于实际样品浓度范围宽，所以先采用快速速查分析，估算出浓度范围，再稀释至合适的浓度范围。

按仪器快速速查分析方法要求，取 1.0 ml 样品于 40 ml 顶空瓶中，于 50℃ 加热 5 min，将顶空瓶从顶空加热器上取下，打开瓶盖，将快速速查探头伸入瓶口内分析，得到快速速查的 TIC 响应值。

样品中总的 VOC 的预估浓度，按照公式（1）或者（2）进行计算：

$$C_e = (TIC_m - TIC_b) \cdot f \quad (1)$$

或者
$$C_e = \frac{TIC_m \cdot f}{TIC_b} \quad (2)$$

式中： C_e ——样品中总的VOC的预估浓度，mg/L；

TIC_m ——快速速查的最大TIC响应值；

TIC_b ——快速速查的基线TIC响应值；

f ——浓度预估系数，参考仪器使用说明。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度 50℃；加热平衡时间 10 min；取样针温度 50℃；传输线温度 60℃。顶空取样体积：10 ml，进样体积：8 ml。

7.1.2 气相色谱参考条件

程序升温：60℃保持 1 min，以 6℃/min 的速率升至 80℃，再以 12℃/min 的速率升至 118℃，最后以 28℃/min 的速率升至 180℃保持 18 s，共 10 min。

7.1.3 质谱参考条件

扫描范围：41 amu~300 amu。离子化能量：70 eV。离子源温度：230℃。四极杆温度：150℃。扫描方式：全扫描（SCAN）。其余参数按照仪器使用说明书进行设定。

7.1.4 热脱附参考条件

热脱附温度：300℃，或按照仪器使用说明书进行设定。

7.2 校准

7.2.1 仪器性能检查

开机启动之后，首先对 GC/MS 系统进行仪器性能检查，根据仪器说明书运行相应检查。为保证检测结果的准确性，开机启动后或连续运行 12 h 后，应进行质谱功能调谐，须达到仪器使用要求。

7.2.2 标准系列的配制和测定

将挥发性有机物标准使用液（4.4）稀释，配制成目标化合物质量浓度分别为 0 μg/L、20.0 μg/L 和 40.0 μg/L 的标准系列溶液（含 0 浓度点在内至少 3 个浓度点，此浓度为参考浓度）。向 3 支顶空瓶中分别加入 10.0 ml 标准系列溶液，再向每个顶空瓶分别加入 1.0 μl 内标标准使用液（4.6），使样品中内标浓度为 10.0 μg/L，立即密封。将配制好的标准系列样品混匀，按照仪器参考条件（7.1），由低浓度到高浓度依次进样分析，记录标准系列目标化合物

和相对应内标的保留时间、定量离子的响应值。

7.2.3 校准曲线的建立

以目标化合物质量浓度与内标质量浓度的比值为横坐标，以目标化合物定量离子响应值与内标定量离子响应值的比值为纵坐标，建立校准曲线。

7.2.4 平均响应因子的计算

也可按照公式（2）计算目标物的相对响应因子（ RRF ），按照公式（4）计算目标物全部标准浓度点的平均相对响应因子（ \overline{RRF} ）。

标准系列第 i 点中目标化合物的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（3）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{ISi}} \cdot \frac{\rho_{ISi}}{\rho_i} \quad (3)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子的响应值；

A_{ISi} ——标准系列中第 i 点与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{ISi} ——标准系列中内标物的质量浓度， mg/L ；

ρ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的质量浓度， mg/L 。

目标化合物的平均相对响应因子 \overline{RRF} ，按照公式（3）进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (4)$$

式中： \overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子；

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子；

n ——标准系列点数。

RRF 的相对标准偏差（ RSD ），按照公式（5）进行计算。

$$RSD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \cdot 100\% \quad (5)$$

式中： RSD —— RRF 的相对标准偏差；

SD —— RRF_i 的标准偏差；

\overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子。

7.3 样品的测定

根据样品预估浓度，估算样品稀释倍数。如果样品浓度值低于 $40 \mu\text{g/L}$ ，直接取 10 ml 样品于顶空瓶中，迅速向顶空瓶中加入 1.0 ml 内标标准使用液（4.6），立即密封，混匀，

待测。

如果样品浓度值高于 40 µg/L，按样品浓度预估（6.2）中浓度估算公式计算出需要稀释的倍数，用实验用水（4.1）稀释至方法分析浓度范围。再取 10 ml 稀释后的样品于顶空瓶中，迅速向顶空瓶中加入 1.0 ml 内标标准使用液（4.6），立即密封，混匀，待测。

按照与标准系列的配制和测定（7.2.2）相同的操作步骤和仪器条件进行样品的测定。

注：当分析一个高浓度样品后，应分析一个或多个空白样品检查交叉污染。

7.4 空白试验

用实验用水（4.1）代替样品，按照与样品测定（7.3）相同的操作步骤和仪器条件进行空白样品的测定。

8 结果计算与表示

8.1 目标化合物的定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间和质谱图相比较，对目标化合物进行定性。

8.2 目标化合物的定量分析

根据目标化合物和内标第一特征离子的响应值进行计算。当样品中目标化合物的第一特征离子有干扰时，可以使用第二特征离子定量，具体见附录 A。

8.2.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法校准时，样品中目标化合物的质量浓度 ρ_x (mg/L) 按公式（6）进行计算。

$$r_x = \frac{A_x \cdot r_{IS} \cdot D}{A_{IS} \cdot \overline{RRF}} \quad (6)$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物 x 的质量浓度，mg/L；

A_x ——目标化合物 x 定量离子的响应值；

A_{IS} ——与目标化合物相对应内标定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——内标物的质量浓度，mg/L；

\overline{RRF} ——目标化合物的平均相对响应因子；

D ——样品稀释倍数，无量纲。

8.2.2 校准曲线法

采用线性校准曲线进行校准时，样品中目标化合物质量浓度 ρ_x (mg/L) 按照公式（7）计算。

$$\rho_x = D \cdot R_{cal} \cdot \rho_{IS} \quad (7)$$

式中： ρ_x ——样品中目标化合物 x 的质量浓度， mg/L ；

D ——样品稀释倍数，无量纲；

R_{cal} ——由校准曲线得到的目标化合物与对应内标的浓度值比值，无量纲；

ρ_{IS} ——样品中内标物的质量浓度， mg/L ；

8.3 结果表示

当测定结果小于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，结果保留至整数位，当测定结果大于等于 $100 \mu\text{g/L}$ 时，结果保留 3 位有效数字。

注：使用本标准推荐的毛细管色谱柱（5.3），间二甲苯和对二甲苯为合峰，它们的含量为两者之和。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室对含 56 种挥发性有机物浓度为 10.0 mg/L 、 $100 \mu\text{g/L}$ 和 500 ng/L 的统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 $1.8\% \sim 26\%$ 、 $1.1\% \sim 24\%$ 和 $1.1\% \sim 24\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为： $2.0\% \sim 15\%$ 、 $6.1\% \sim 23\%$ 和 $4.7\% \sim 17\%$ ；重复性限分别为： $2 \mu\text{g/L} \sim 5 \mu\text{g/L}$ 、 $12 \mu\text{g/L} \sim 39 \mu\text{g/L}$ 和 $66 \mu\text{g/L} \sim 187 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为： $2 \mu\text{g/L} \sim 6 \mu\text{g/L}$ 、 $28 \mu\text{g/L} \sim 68 \mu\text{g/L}$ 和 $90 \mu\text{g/L} \sim 300 \mu\text{g/L}$ 。精密度汇总数据参见附录 C。

9.2 准确度

6 家实验室对 56 种挥发性有机物的加标浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 的地表水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 $89.8\% \sim 114\%$ 和 $91.7\% \sim 105\%$ 。

6 家实验室对 56 种挥发性有机物的加标浓度为 $50.0 \mu\text{g/L}$ 、 $200 \mu\text{g/L}$ 的工业废水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 $82.8\% \sim 112\%$ 和 $91.0\% \sim 105\%$ 。

1 家实验室对 56 种挥发性有机物的加标浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 的生活污水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 $88.3\% \sim 111\%$ 和 $77\% \sim 114\%$ 。

1 家实验室对 56 种挥发性有机物的加标浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 、 $100 \mu\text{g/L}$ 的海水样品进行了 6 次重复加标分析测定：加标回收率范围分别为 $108\% \sim 126\%$ 和 $94.4\% \sim 116\%$ 。准确度汇总数据参见附录 C。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品需分析一个全程序空白和一个实验室样品。空白中目标化合物浓度，应小于方法检出限或样品分析结果的 5%。

10.2 每批次应分析一个平行样，测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

10.3 校准曲线应至少包括 3 个浓度点（含零浓度点）相关系数 ≥ 0.99 。

10.4 可采用有证标准样品对分析结果准确性进行质量控制。

11 废物处理

现场实验中产生的废液和废物应集中收集，带回实验室，委托有资质的单位进行处理。

12 注意事项

12.1 现场分析环境应远离挥发性有机物污染源。

12.2 为防止通过采样工具污染，采样工具在使用前要用实验用水（4.1）充分洗净。在采集其它样品时，要注意更换采样工具和清洗采样工具，以防止交叉污染。

附录 A
(规范性附录)

目标化合物的定量离子、辅助离子、方法检出限和测定下限

表 A.1 按出峰顺序给出了目标化合物和内标物的中英文名称、定量内标、定量离子和辅助离子，方法检出限及测定下限。

表 A.1 目标化合物的定量离子、辅助离子、方法检出限和测定下限

出峰顺序	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS号	类型	定量 内标	定量离子 (m/z)	辅助离 子 (m/z)	全扫描方式	
								检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
1	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	目标化合物	1	62	64	3	12
2	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethene	75-35-4	目标化合物	1	61	96, 63	2	8
3	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	目标化合物	1	84	86, 49	2	8
4	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	目标化合物	1	61	96, 98	2	8
5	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	目标化合物	1	63	65, 83	1	4
6	氯丁二烯	2-Chloro-1,3-butadiene	126-99-8	目标化合物	1	53	88	1	4
7	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	目标化合物	1	96	61, 98	2	8
8	溴氯甲烷	Bromochloromethane	74-97-5	目标化合物	1	128	49, 130	1	4
9	氯仿	Chloroform	67-66-3	目标化合物	1	83	85, 47	1	4
10	2,2-二氯丙烷	2,2-Dichloropropane	594-20-7	目标化合物	1	77	41, 97	2	8
11	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	目标化合物	1	62	64, 98	1	4
12	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	目标化合物	1	97	99, 61	1	4
13	1,1-二氯丙烯	1,1-Dichloropropene	563-58-6	目标化合物	1	75	110, 77	1	4
14	苯	Benzene	71-43-2	目标化合物	1	78	77, 51	1	4
15	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	目标化合物	1	117	119, 121	1	4
16	氟苯	Fluorobenzene	462-06-6	内标物1	—	96	70, 50	—	—
17	二溴甲烷	Dibromomethane	74-95-3	目标化合物	1	93	95, 174	1	4
18	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	目标化合物	1	63	41, 112	2	8

续表

出峰 顺序	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS号	类型	定量 内标	定量离子 (m/z)	辅助离 子 (m/z)	全扫描方式	
								检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
19	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	目标化合物	1	83	85, 127	2	8
20	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	目标化合物	1	95	130, 132	1	4
21	顺-1,3-二氯丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	目标化合物	1	75	77,	2	8
22	反-1,3-二氯丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	目标化合物	1	75	77	3	12
23	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	目标化合物	1	83	97, 85	2	8
24	甲苯	Toluene	108-88-3	目标化合物	1	91	92	1	4
25	1,3-二氯丙烷	1,3-Dichloropropane	142-28-9	目标化合物	1	76	41, 78	2	8
26	二溴氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	目标化合物	1	129	127, 131	2	8
27	1,2-二溴乙烷	1,2-Dibromoethane	106-93-4	目标化合物	1	107	109, 188	2	8
28	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	目标化合物	2	166	168, 129	1	4
29	1,1,1,2-四氯乙烷	1,1,1,2-Tetrachloroethane	630-20-6	目标化合物	2	131	133, 119	1	4
30	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	目标化合物	2	112	77, 114	1	4
31	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	目标化合物	2	91	106	1	4
32、 33	间/对-二甲苯	m,p-Xylene	106-42-3 108-38-3	目标化合物	2	106	91	2	8
34	溴仿	Bromoform	75-25-2	目标化合物	2	173	175, 254	1	4
35	苯乙烯	Styrene	100-42-5	目标化合物	2	104	78, 103	1	4
36	邻-二甲苯	o-Xylene	95-47-6	目标化合物	2	106	91	1	4
37	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	目标化合物	2	83	131, 85	1	4
38	1,2,3-三氯丙烷	1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	目标化合物	2	75	110, 77	2	8
39	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	目标化合物	2	105	120	2	8
40	溴苯	Bromobenzene	108-86-1	目标化合物	2	156	77, 158	1	4
41	2-氯甲苯	2-Chlorotoluene	95-49-8	目标化合物	2	91	126	2	8
42	4-氯甲苯	4-Chlorotoluene	106-43-4	目标化合物	2	91	126	2	8

续表

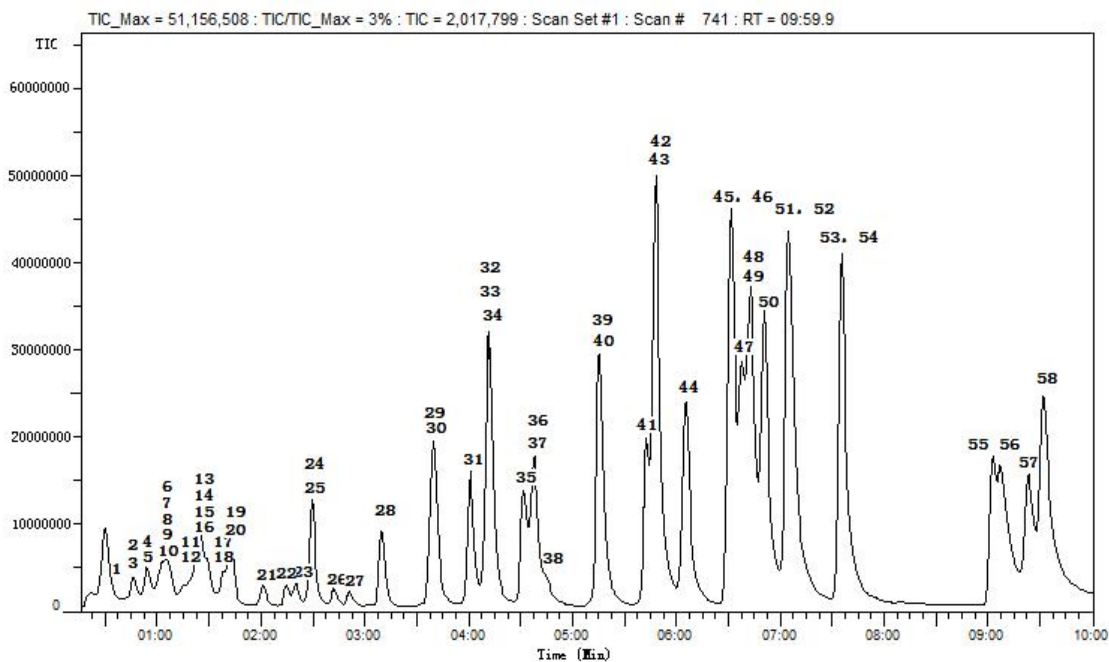
出峰 顺序	目标化合物 中文名称	目标化合物 英文名称	CAS号	类型	定量 内标	定量离子 (m/z)	辅助离 子 (m/z)	全扫描方式	
								检出限 ($\mu\text{g/L}$)	测定下限 ($\mu\text{g/L}$)
43	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	目标化合物	2	91	120	2	8
44	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	目标化合物	2	105	120	1	4
45	叔丁基苯	tert-Butylbenzene	98-06-6	目标化合物	2	119	91, 134	2	8
46	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	目标化合物	2	105	120	1	4
47	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	目标化合物	2	146	111, 148	1	4
48	1,4-二氯苯-d ₄	1,4-Dichlorobenzene-d ₄	3855-82-1	内标2	—	152	115, 150	—	—
49	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	目标化合物	2	146	111, 148	2	8
50	仲丁基苯	sec-Butylbenzene	135-98-8	目标化合物	2	105	134	2	8
51	4-异丙基甲苯	p-Isopropyltoluene	99-87-6	目标化合物	2	119	134, 91	2	8
52	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	目标化合物	2	146	111, 148	1	4
53	正丁基苯	n-Butylbenzene	104-51-8	目标化合物	2	91	92, 134	2	8
54	1,2-二溴-3-氯丙烷	1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	目标化合物	2	157	75, 155	3	12
55	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	目标化合物	2	180	182, 145	1	4
56	萘	Naphthalene	91-20-3	目标化合物	2	128	—	2	8
57	1,2,3-三氯苯	1,2,3-Trichlorobenzene	87-61-6	目标化合物	2	180	182, 145	2	8
58	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	目标化合物	2	225	223, 227	2	8

附录 B

(资料性附录)

目标化合物的总离子流色谱图

附录 B 给出了用 15 m×0.25 mm, 膜厚 1.0 μm (100% 甲基聚硅氧烷) 毛细管柱分析, Scan 模式总离子流色谱图。



出峰顺序: 1—氯乙烯; 2—1,1-二氯乙烯; 3—二氯甲烷; 4—反-1,2-二氯乙烯; 5—1,1-二氯乙烷; 6—氯丁二烯; 7—顺-1,2-二氯乙烯; 8—溴氯甲烷; 9—氯仿; 10—2,2-二氯丙烷; 11—1,2-二氯乙烷; 12—1,1,1-三氯乙烷; 13—1,1-二氯丙烯; 14—苯; 15—四氯化碳; 16—氟苯(内标); 17—二溴甲烷; 18—1,2-二氯丙烷; 19—一溴二氯甲烷; 20—三氯乙烯; 21—顺-1,3-二氯丙烯; 22—反-1,3-二氯丙烯; 23—1,1,2-三氯乙烷; 24—甲苯; 25—1,3-二氯丙烷; 26—二溴氯甲烷; 27—1,2-二溴乙烷; 28—四氯乙烯; 29—1,1,1,2-四氯乙烷; 30—氯苯; 31—乙苯; 32/33—间/对-二甲苯; 34—溴仿; 35—苯乙烯; 36—邻-二甲苯; 37—1,1,2,2-四氯乙烷; 38—1,2,3-三氯丙烷; 39—异丙苯; 40—溴苯; 41—2-氯甲苯; 42—4-氯甲苯; 43—正丙苯; 44—1,3,5-三甲基苯; 45—叔丁基苯; 46—1,2,4-三甲基苯; 47—1,3-二氯苯; 48—1,4-二氯苯-d₄(内标); 49—1,4-二氯苯; 50—仲丁基苯; 51—4-异丙基甲苯; 52—1,2-二氯苯; 53—正丁基苯; 54—1,2-二溴-3-氯丙烷; 55—1,2,4-三氯苯; 56—萘; 57—1,2,3-三氯苯; 58—六氯丁二烯

图 B.1 20 μg/L 目标化合物的总离子流色谱图

附录 C
(资料性附录)
方法精密度和准确度

表 C.1 中给出了方法的重复性、再现性等精密度指标。

表 C.1 方法的精密度

序号	化合物	总平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	氯乙烯	10	2.5~13	15	3	5
		101	4.6~18	8.2	32	37
		444	2.3~24	9.0	152	178
2	1,1-二氯乙烯	10	6.0~14	8.3	3	4
		97	2.6~16	10	23	35
		426	3.2~13	12	111	170
3	二氯甲烷	10	3.9~22	5.1	4	4
		95	2.4~13	13	25	40
		461	6.8~22	8.4	177	194
4	反-1,2-二氯乙烯	10	6.9~13	6.5	3	3
		96	1.6~14	7.4	22	28
		449	1.1~12	4.7	94	103
5	1,1-二氯乙烷	10	2.2~19	4.3	3	3
		102	3.9~14	13	27	46
		440	2.6~12	8.8	102	143
6	氯丁二烯	10	6.4~22	8.3	4	4
		98	2.7~15	8.5	25	33
		431	3.1~18	11	119	169
7	顺-1,2-二氯乙烯	10	3.4~11	6.3	2	3
		98	3.3~5.3	13	12	37
		461	3.3~16	6.4	120	137
8	溴氯甲烷	11	6.6~14	6.9	4	4
		99	4.3~15	14	26	46
		454	6.7~18	6.5	156	165
9	氯仿	10	3.0~10	6.1	2	3
		93	2.2~12	12	21	37
		459	3.5~10	6.3	102	123

续表

序号	化合物	总平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
10	2,2-二氯丙烷	10	4.1~16	5.1	3	3
		93	3.3~24	6.1	35	36
		429	2.8~20	11	146	185
11	1,2-二氯乙烷	11	4.0~24	4.0	4	4
		99	4.7~14	11	29	40
		479	3.5~15	7.1	117	143
12	1,1,1-三氯乙烷	10	3.1~8.1	4.0	2	3
		96	2.8~16	10	28	38
		425	2.9~9.9	14	74	177
13	1,1-二氯丙烯	10	3.1~10	3.1	2	2
		99	2.7~15	6.8	26	30
		436	3.1~17	12	101	176
14	苯	10	1.8~14	5.0	3	3
		99	1.3~14	10	20	33
		465	1.6~11	4.9	76	95
15	四氯化碳	99	4.3~16	7.1	3	3
		97	1.8~20	7.1	34	37
		429	3.0~19	15	138	223
16	二溴甲烷	11	5.6~21	5.9	4	4
		96	3.2~14	13	32	46
		466	4.5~14	5.2	125	133
17	1,2-二氯丙烷	10	3.2~12	8.0	2	4
		97	3.5~12	11	27	39
		462	4.6~14	7.7	126	152
18	一溴二氯甲烷	11	2.8~10	5.0	2	3
		96	1.3~13	13	27	44
		449	6.1~14	12	112	181
19	三氯乙烯	10	3.1~20	3.1	3	3
		100	1.9~7.9	12	17	36
		451	1.8~16	6.2	108	125
20	顺-1,3-二氯丙烯	10	3.0~15	5.1	3	3
		95	3.4~13	14	22	43
		471	2.8~13	8.8	109	153

续表

序号	化合物	总平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
21	反-1,3-二氯丙烯	10	4.3~23	5.1	4	4
		96	6.6~15	14	30	48
		471	3.7~16	7.9	128	157
22	1,1,2-三氯乙烷	10	5.8~15	6.0	4	4
		99	5.6~11	14	25	44
		461	4.2~17	9.3	138	174
23	甲苯	10	3.2~19	7.6	3	4
		91	2.4~13	13	20	37
		461	2.3~13	7.8	95	132
24	1,3-二氯丙烷	10	6.0~14	9.3	3	4
		96	6.0~19	14	36	50
		475	3.1~16	6.7	127	146
25	二溴氯甲烷	10	7.1~22	6.2	4	4
		100	4.8~11	18	24	55
		457	2.4~11	10	104	160
26	1,2-二溴乙烷	10	6.7~22	6.2	4	4
		98	1.5~11	18	21	53
		466	4.6~13	10	119	173
27	四氯乙烯	11	3.7~14	6.8	3	4
		96	2.5~13	19	23	56
		446	3.6~10	13	95	185
28	1,1,1,2-四氯乙烷	11	4.5~16	13	3	5
		96	3.6~14	23	31	68
		482	2.4~12	12	97	187
29	氯苯	10	3.0~9.1	2.0	2	2
		97	1.3~12	15	23	46
		477	2.5~14	13	103	192
30	乙苯	10	2.2~15	5.2	3	3
		94	4.5~15	12	27	40
		465	3.2~17	12	130	199
31/32	间/对-二甲苯	19	2.8~13	6.9	5	6
		190	2.3~9.0	7.8	39	55
		937	4.6~8.6	9.4	187	300
33	溴仿	11	8.3~15	13	4	5
		98	3.5~15	17	33	56
		491	3.9~10	12	111	189

续表

序号	化合物	总平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
34	苯乙烯	10	3.2~8.8	5.4	2	2
		97	3.1~12	8.5	23	31
		483	3.3~6.5	8.9	70	136
35	邻-二甲苯	10	3.3~13	10	3	4
		95	3.5~11	10	22	34
		468	4.2~8.1	10	86	157
36	1,1,2,2-四氯乙 烷	10	4.6~16	5.3	4	4
		99	1.8~20	12	36	47
		482	3.7~11	8.8	88	144
37	1,2,3-三氯丙烷	10	6.0~16	2.0	4	4
		98	5.6~15	13	32	45
		496	3.5~9.9	11	106	181
38	异丙苯	10	3.3~16	11	3	4
		95	3.2~9.2	8.4	21	29
		453	4.2~11	13	104	188
39	溴苯	10	3.1~11	11	2	4
		95	1.9~9.4	11	16	33
		469	4.5~8.0	12	81	174
40	2-氯甲苯	10	3.5~11	7.7	3	3
		95	4.2~7.6	9.9	16	30
		466	5.3~17	12	134	194
41	4-氯甲苯	10	5.7~14	8.8	3	4
		95	3.8~12	8.4	23	30
		456	6.7~13	11	119	174
42	正丙苯	10	5.9~15	8.4	3	4
		92	6.1~12	11	24	37
		450	5.7~13	15	104	209
43	1,3,5-三甲基苯	9	4.5~15	10	3	4
		95	3.4~10	11	21	34
		451	4.4~9.7	9.1	92	142
44	叔丁基苯	9	5.4~14	8.9	3	4
		96	5.5~12	12	25	40
		441	5.2~11	12	102	179
45	1,2,4-三甲基苯	10	4.7~19	8.8	3	4
		97	4.0~9.5	11	20	36
		454	4.1~12	8.2	92	134

续表

序号	化合物	总平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
46	1,3-二氯苯	10	2.3~20	8.2	3	4
		99	2.8~12	13	20	41
		437	3.1~9.0	6.8	76	108
47	1,4-二氯苯	10	4.3~11	9.2	2	4
		97	2.6~14	13	23	42
		464	3.4~7.4	6.2	80	108
48	仲丁基苯	10	3.4~20	15	3	5
		95	2.3~12	14	23	42
		427	5.4~13	13	106	182
49	4-异丙基甲苯	10	5.6~16	15	3	5
		96	3.6~10	12	21	38
		432	6.1~13	12	109	174
50	1,2-二氯苯	10	5.3~10	7.3	2	3
		98	1.1~13	9.4	23	33
		465	1.7~6.9	5.1	66	90
51	正丁基苯	10	4.3~20	13	3	5
		93	5.2~11	15	22	44
		429	5.5~15	15	138	222
52	1,2-二溴-3-氯丙 烷	10	5.3~26	6.3	5	5
		100	3.2~18	14	24	46
		485	5.2~15	9.2	127	171
53	1,2,4-三氯苯	10	3.1~14	9.7	3	4
		96	3.2~14	16	25	48
		457	1.2~7.9	7.0	76	113
54	萘	10	4.8~21	12	4	5
		97	5.0~15	15	24	46
		470	3.0~8.3	6.8	76	113
55	1,2,3-三氯苯	10	3.3~15	11	3	4
		97	4.2~18	14	32	48
		459	2.2~10	6.2	100	121
56	六氯丁二烯	10	3.0~18	5.2	4	4
		92	6.5~14	15	28	46
		419	6.7~11	17	100	219

表 C.2 给出了 6 家实验室测定地表水和工业废水时, 方法的平均加标回收率、标准偏差及加标回收率最终值等准确度指标。

表 C.2 方法的准确度

序号	化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	氯乙烯	地表水	10.0	92.9	16.2	92.9 \pm 32.4
		地表水	100	91.9	9.3	91.9 \pm 18.6
		工业废水	50.0	82.8	10.7	82.8 \pm 21.4
		工业废水	200	91.0	11.2	91.0 \pm 22.4
2	1,1-二氯乙烯	地表水	10.0	91.5	7.3	91.5 \pm 14.6
		地表水	100	97.6	11.4	97.6 \pm 22.8
		工业废水	50.0	100	7.3	100 \pm 14.6
		工业废水	200	97.6	11.4	97.6 \pm 22.8
3	二氯甲烷	地表水	10.0	100	9.5	100 \pm 19.0
		地表水	100	101	9.7	101 \pm 19.4
		工业废水	50.0	90.4	8.6	90.4 \pm 17.2
		工业废水	200	101	9.7	101 \pm 19.4
4	反-1,2-二氯乙烯	地表水	10.0	95.6	7.5	95.6 \pm 15.0
		地表水	100	102	7.0	102 \pm 14.0
		工业废水	50.0	102	2.6	102 \pm 5.2
		工业废水	200	102	7.0	102 \pm 14.0
5	1,1-二氯乙烷	地表水	10.0	99.5	10.6	99.5 \pm 21.2
		地表水	100	102	8.2	102 \pm 16.4
		工业废水	50.0	97.9	11.8	97.9 \pm 23.6
		工业废水	200	102	8.2	102 \pm 16.4
6	氯丁二烯	地表水	10.0	91.5	7.4	91.5 \pm 14.8
		地表水	100	99.1	6.2	99.1 \pm 12.4
		工业废水	50.0	101	6.7	101 \pm 13.4
		工业废水	200	99.1	6.2	99.1 \pm 12.4
7	顺-1,2-二氯乙烯	地表水	10.0	99.2	12.8	99.2 \pm 25.6
		地表水	100	99.8	8.0	99.8 \pm 16.0
		工业废水	50.0	98.5	7.6	98.5 \pm 15.2
		工业废水	200	99.8	8.0	99.8 \pm 16.0

续表

序号	化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
8	溴氯甲烷	地表水	10.0	97.2	25.3	97.2 ± 50.6
		地表水	100	102	11.7	102 ± 23.4
		工业废水	50.0	90.9	13.4	90.9 ± 26.8
		工业废水	200	102	11.7	102 ± 23.4
9	氯仿	地表水	10.0	96.2	11.6	96.2 ± 23.2
		地表水	100	97.5	11.6	97.5 ± 23.2
		工业废水	50.0	97.3	13.0	97.3 ± 26.0
		工业废水	200	97.5	11.6	97.5 ± 23.2
10	2,2-二氯丙烷	地表水	10.0	97.6	11.0	97.6 ± 22
		地表水	100	96.1	9.0	96.1 ± 18.0
		工业废水	50.0	101	7.3	101 ± 14.6
		工业废水	200	96.1	9.0	96.1 ± 18.0
11	1,2-二氯乙烷	地表水	10.0	101	19.7	101 ± 39.4
		地表水	100	104	3.5	104 ± 7.0
		工业废水	50.0	102	9.9	102 ± 19.8
		工业废水	200	104	3.5	104 ± 7.0
12	1,1,1-三氯乙烷	地表水	10.0	98.1	10.5	98.1 ± 21.0
		地表水	100	94.6	9.4	94.6 ± 18.8
		工业废水	50.0	96.8	10.9	96.8 ± 21.8
		工业废水	200	94.6	9.4	94.6 ± 18.8
13	1,1-二氯乙烯	地表水	10.0	92.3	7.2	92.3 ± 14.4
		地表水	100	93.4	5.8	93.4 ± 11.6
		工业废水	50.0	96.8	3.5	96.8 ± 7.0
		工业废水	200	93.4	5.8	93.4 ± 11.6
14	苯	地表水	10.0	99.0	6.7	99.0 ± 13.4
		地表水	100	100	5.0	100 ± 10.0
		工业废水	50.0	100	2.7	100 ± 5.4
		工业废水	200	100	5.0	100 ± 10.0
15	四氯化碳	地表水	10.0	96.2	11.2	96.2 ± 22.4
		地表水	100	96.8	9.5	96.8 ± 19.0
		工业废水	50.0	97.0	12.3	97.0 ± 24.6
		工业废水	200	96.8	9.5	96.8 ± 19.0

续表

序号	化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
16	二溴甲烷	地表水	10.0	102	15.3	102 ± 30.6
		地表水	100	102	8.1	102 ± 16.2
		工业废水	50.0	100	13.0	100 ± 26.0
		工业废水	200	102	8.1	102 ± 16.2
17	1,2-二氯丙烷	地表水	10.0	89.8	13.9	89.8 ± 27.8
		地表水	100	100	15.9	100 ± 31.8
		工业废水	50.0	101	4.1	101 ± 8.2
		工业废水	200	98.6	9.9	98.6 ± 19.8
18	一溴二氯甲烷	地表水	10.0	100	15.9	100 ± 31.8
		地表水	100	98.5	12.5	98.5 ± 25.0
		工业废水	50.0	98.3	7.9	98.3 ± 15.8
		工业废水	200	98.5	12.5	98.5 ± 25.0
19	三氯乙烯	地表水	10.0	102	9.6	102 ± 19.2
		地表水	100	102	6.0	102 ± 12.0
		工业废水	50.0	112	19.4	112 ± 38.8
		工业废水	200	102	6.0	102 ± 12.0
20	顺-1,3-二氯丙烯	地表水	10.0	101	14.4	101 ± 28.8
		地表水	100	104	11.9	104 ± 23.8
		工业废水	50.0	96.9	10.7	96.9 ± 21.4
		工业废水	200	104	11.9	104 ± 23.8
21	反-1,3-二氯丙烯	地表水	10.0	99.8	14.4	99.8 ± 28.8
		地表水	100	104	8.6	104 ± 17.2
		工业废水	50.0	102	6.1	102 ± 12.2
		工业废水	200	104	8.6	104 ± 17.2
22	1,1,2-三氯乙烷	地表水	10.0	102	19.1	102 ± 38.2
		地表水	100	100	10.3	100 ± 20.6
		工业废水	50.0	99.1	8.0	99.1 ± 16.0
		工业废水	200	100	10.3	100 ± 20.6
23	甲苯	地表水	10.0	96.5	7.6	96.5 ± 15.2
		地表水	100	99.3	7.0	99.3 ± 14.0
		工业废水	50.0	103	6.2	103 ± 12.4
		工业废水	200	99.3	7.0	99.3 ± 14.0

续表

序号	化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
24	1,3-二氯丙烷	地表水	10.0	102	11.2	102 ± 22.4
		地表水	100	104	6.2	104 ± 12.4
		工业废水	50.0	103	7.8	103 ± 15.6
		工业废水	200	104	6.2	104 ± 12.4
25	二溴氯甲烷	地表水	10.0	99.9	12.5	99.9 ± 25.0
		地表水	100	101	7.4	101 ± 14.8
		工业废水	50.0	99.2	9.4	99.2 ± 18.8
		工业废水	200	101	7.4	101 ± 14.8
26	1,2-二溴乙烷	地表水	10.0	101	16.5	101 ± 33.0
		地表水	100	101	7.3	101 ± 14.6
		工业废水	50.0	98.4	12.5	98.4 ± 25.0
		工业废水	200	101	7.3	101 ± 14.6
27	四氯乙烯	地表水	10.0	107	22.7	107 ± 45.4
		地表水	100	96.8	5.0	96.8 ± 10.0
		工业废水	50.0	103	10.7	103 ± 21.4
		工业废水	200	96.8	5.0	96.8 ± 10.0
28	1,1,1,2-四氯乙烷	地表水	10.0	114	21.0	114 ± 42.0
		地表水	100	105	13.1	105 ± 26.2
		工业废水	50.0	106	14.0	106 ± 28.0
		工业废水	200	105	13.1	105 ± 26.2
29	氯苯	地表水	10.0	108	18.7	108 ± 37.4
		地表水	100	103	14.6	103 ± 29.2
		工业废水	50.0	107	17.5	107 ± 35.0
		工业废水	200	103	14.6	103 ± 29.2
30	乙苯	地表水	10.0	102	13.6	102 ± 27.2
		地表水	100	99.4	10.2	99.4 ± 20.4
		工业废水	50.0	109	15.4	109 ± 30.8
		工业废水	200	99.4	10.2	99.4 ± 20.4
31,32	间/对-二甲苯	地表水	10.0	98.6	7.6	98.6 ± 15.2
		地表水	100	99.5	7.2	99.5 ± 14.4
		工业废水	50.0	105	10.0	105 ± 20.0
		工业废水	200	99.5	7.2	99.5 ± 14.4

续表

序号	化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
33	溴仿	地表水	10.0	109	18.3	109 ± 36.6
		地表水	100	103	8.9	103 ± 17.8
		工业废水	50.0	101	12.0	101 ± 24.0
		工业废水	200	103	8.9	103 ± 17.8
34	苯乙烯	地表水	10.0	101	12.2	101 ± 24.4
		地表水	100	101	8.8	101 ± 17.6
		工业废水	50.0	103	11.7	103 ± 23.4
		工业废水	200	101	8.8	101 ± 17.6
35	邻二甲苯	地表水	10.0	100	6.1	100 ± 12.2
		地表水	100	100	6.1	100 ± 12.2
		工业废水	50.0	101	10.2	101 ± 20.4
		工业废水	200	100	6.1	100 ± 12.2
36	1,1,2,2-四氯乙烷	地表水	10.0	108	10.1	108 ± 20.2
		地表水	100	104	8.5	104 ± 17.0
		工业废水	50.0	90.1	12.8	90.1 ± 25.6
		工业废水	200	104	8.5	104 ± 17.0
37	1,2,3-三氯丙烷	地表水	10.0	110	15.4	110 ± 30.8
		地表水	100	105	11.3	105 ± 22.6
		工业废水	50.0	101	18.0	101 ± 36.0
		工业废水	200	105	11.3	105 ± 22.6
38	异丙苯	地表水	10.0	96.4	4.4	96.4 ± 8.8
		地表水	100	96.6	3.6	96.6 ± 7.2
		工业废水	50.0	101	9.5	101 ± 19
		工业废水	200	96.6	3.6	96.6 ± 7.2
39	溴苯	地表水	10.0	98.1	7.6	98.1 ± 15.2
		地表水	100	99.8	5.1	99.8 ± 10.2
		工业废水	50.0	99.1	9.7	99.1 ± 19.4
		工业废水	200	99.8	5.1	99.8 ± 10.2
40	2-氯甲苯	地表水	10.0	100	8.2	100 ± 16.4
		地表水	100	101	10.5	101 ± 21.0
		工业废水	50.0	100	12.4	100 ± 24.8
		工业废水	200	101	10.5	101 ± 21.0

续表

序号	化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
41	4-氯甲苯	地表水	10.0	98.5	2.6	98.5 ± 5.2
		地表水	100	97.9	5.2	97.9 ± 10.4
		工业废水	50.0	101	8.5	101 ± 17.0
		工业废水	200	97.9	5.2	97.9 ± 10.4
42	正丙苯	地表水	10.0	94.5	7.8	94.5 ± 15.6
		地表水	100	97.2	2.9	97.2 ± 5.8
		工业废水	50.0	99.7	7.3	99.7 ± 14.6
		工业废水	200	97.2	2.9	97.2 ± 5.8
43	1,3,5-三甲基苯	地表水	10.0	95.6	8.5	95.6 ± 17.0
		地表水	100	95.8	5.3	95.8 ± 10.6
		工业废水	50.0	100	9.5	100 ± 19.0
		工业废水	200	95.8	5.3	95.8 ± 10.6
44	叔丁基苯	地表水	10.0	96.7	3.1	96.7 ± 6.2
		地表水	100	95.6	3.9	95.6 ± 7.8
		工业废水	50.0	102	7.6	102 ± 15.2
		工业废水	200	95.6	3.9	95.6 ± 7.8
45	1,2,4-三甲基苯	地表水	10.0	97.8	5.6	97.8 ± 11.2
		地表水	100	96.6	3.4	96.6 ± 6.8
		工业废水	50.0	99.9	7.3	99.9 ± 14.6
		工业废水	200	96.6	3.4	96.6 ± 6.8
46	1,3-二氯苯	地表水	10.0	99.1	5.9	99.1 ± 11.8
		地表水	100	96.5	5.2	96.5 ± 10.4
		工业废水	50.0	98.9	5.5	98.9 ± 11.0
		工业废水	200	96.5	5.2	96.5 ± 10.4
47	1,4-二氯苯	地表水	10.0	100	5.1	100 ± 10.2
		地表水	100	98.7	4.7	98.7 ± 9.4
		工业废水	50.0	101	5.5	101 ± 11.0
		工业废水	200	98.7	4.7	98.7 ± 9.4
48	仲丁基苯	地表水	10.0	94.1	5.2	94.1 ± 10.4
		地表水	100	92.8	6.6	92.8 ± 13.2
		工业废水	50.0	100	9.4	100 ± 18.8
		工业废水	200	92.8	6.6	92.8 ± 13.2

续表

序号	化合物	样品类型	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
49	4-异丙基甲苯	地表水	10.0	94.1	4.0	94.1 \pm 8.0
		地表水	100	94.1	5.4	94.1 \pm 10.8
		工业废水	50.0	104	12.3	104 \pm 24.6
		工业废水	200	94.1	5.4	94.1 \pm 10.8
50	1,2-二氯苯	地表水	10.0	103	10.7	103 \pm 21.4
		地表水	100	99.9	3.7	99.9 \pm 7.4
		工业废水	50.0	100	5.0	100 \pm 10.0
		工业废水	200	99.9	3.7	99.9 \pm 7.4
51	正丁基苯	地表水	10.0	92.1	9.7	92.1 \pm 19.4
		地表水	100	95.1	10.5	95.1 \pm 21.0
		工业废水	50.0	103	13.2	103 \pm 26.4
		工业废水	200	95.1	10.5	95.1 \pm 21.0
52	1,2-二溴-3-氯丙烷	地表水	10.0	101	18.2	101 \pm 36.4
		地表水	100	98.5	6.4	98.5 \pm 12.8
		工业废水	50.0	97.8	11.2	97.8 \pm 22.4
		工业废水	200	98.5	6.4	98.5 \pm 12.8
53	1,2,4-三氯苯	地表水	10.0	94.0	7.5	94.0 \pm 15.0
		地表水	100	96.1	5.2	96.1 \pm 10.4
		工业废水	50.0	96.7	4.1	96.7 \pm 8.2
		工业废水	200	96.1	5.2	96.1 \pm 10.4
54	萘	地表水	10.0	92.1	11.6	92.1 \pm 23.2
		地表水	100	95.1	9.6	95.1 \pm 19.2
		工业废水	50.0	98.6	8.7	98.6 \pm 17.4
		工业废水	200	95.1	9.6	95.1 \pm 19.2
55	1,2,3-三氯苯	地表水	10.0	96.5	10.4	96.5 \pm 20.8
		地表水	100	100	7.8	100 \pm 15.6
		工业废水	50.0	100	7.8	100 \pm 15.6
		工业废水	200	100	7.8	100 \pm 15.6
56	六氯丁二烯	地表水	10.0	98.1	9.1	98.1 \pm 18.2
		地表水	100	91.7	4.6	91.7 \pm 9.2
		工业废水	50.0	97.9	8.1	97.9 \pm 16.2
		工业废水	200	91.7	4.6	91.7 \pm 9.2

表 C.3 给出了 1 家实验室测定生活污水和海水时, 方法的加标回收率范围、加标回收率平均值等准确度指标。

表 C.3 方法的准确度

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均浓 度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 平均值 (%)
1	氯乙烯	生活污水	ND	10.0	10.8	99~113	108
		生活污水	ND	100	109	94~120	109
		海水	ND	10.0	11.6	109~121	116
		海水	ND	100	109	102~114	109
2	1,1-二氯乙烯	生活污水	ND	10.0	10.6	98~121	106
		生活污水	ND	100	107	99~119	107
		海水	ND	10.0	11.3	109~116	113
		海水	ND	100	108	100~119	108
3	二氯甲烷	生活污水	0.3	10.0	12.0	103~135	117
		生活污水	0.3	100	111	103~123	111
		海水	ND	10.0	12.4	117~131	124
		海水	ND	100	112	100~121	112
4	反-1,2-二氯乙 烯	生活污水	ND	10.0	10.4	91~112	104
		生活污水	ND	100	107	90~123	107
		海水	ND	10.0	10.9	98~118	109
		海水	ND	100	112	103~119	112
5	1,1-二氯乙烷	生活污水	ND	10.0	11.6	106~128	116
		生活污水	ND	100	109	99~121	109
		海水	ND	10.0	11.7	112~122	117
		海水	ND	100	114	106~122	114
6	氯丁二烯	生活污水	ND	10.0	10.1	85~109	101
		生活污水	ND	100	103	96~118	103
		海水	ND	10.0	11.8	109~128	118
		海水	ND	100	111	108~118	111
7	顺-1,2-二氯乙 烯	生活污水	0.2	10.0	11.9	99~133	117
		生活污水	0.2	100	110	103~117	110
		海水	ND	10.0	11.9	111~129	119
		海水	ND	100	113	107~117	113

续表

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均浓 度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 平均值 (%)
8	溴氯甲烷	生活污水	ND	10.0	12.9	125~135	129
		生活污水	ND	100	108	99~119	108
		海水	ND	10.0	12.0	108~132	120
		海水	ND	100	113	102~129	113
9	氯仿	生活污水	2.8	10.0	14.4	103~128	116
		生活污水	2.8	100	112	96~118	109
		海水	ND	10.0	12.5	109~137	125
		海水	ND	100	111	101~119	111
10	2,2-二氯丙烷	生活污水	ND	10.0	11.1	101~121	111
		生活污水	ND	100	109	100~117	109
		海水	ND	10.0	11.3	107~121	113
		海水	ND	100	116	108~123	116
11	1,2-二氯乙烷	生活污水	0.3	10.0	13.0	114~134	127
		生活污水	0.3	100	108	99~122	108
		海水	0.3	10.0	12.1	109~131	118
		海水	0.3	100	114	101~119	114
12	1,1,1-三氯乙烷	生活污水	ND	10.0	11.6	106~125	116
		生活污水	ND	100	109	103~119	109
		海水	ND	10.0	11.8	107~125	118
		海水	ND	100	114	105~121	114
13	1,1-二氯丙烯	生活污水	ND	10.0	10.3	95~112	103
		生活污水	ND	100	98.9	88~103	98.9
		海水	ND	10.0	11.3	109~118	113
		海水	ND	100	111	101~120	111
14	苯	生活污水	ND	10.0	10.8	105~112	108
		生活污水	ND	100	104	100~108	104
		海水	ND	10.0	11.4	108~121	114
		海水	ND	100	107	96~117	107
15	四氯化碳	生活污水	ND	10.0	11.1	105~119	111
		生活污水	ND	100	106	101~110	106
		海水	ND	10.0	12.0	113~125	120
		海水	ND	100	109	100~119	109

续表

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均浓 度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 平均值 (%)
16	二溴甲烷	生活污水	ND	10.0	12.2	109~130	122
		生活污水	ND	100	104	94~110	104
		海水	ND	10.0	11.9	99~131	119
		海水	ND	100	111	99~122	111
17	1,2-二氯丙烷	生活污水	2.7	10.0	12.3	80~111	96
		生活污水	2.7	100	105	96~108	102
		海水	ND	10.0	11.7	112~124	117
		海水	ND	100	112	101~124	112
18	一溴二氯甲烷	生活污水	ND	10.0	12.4	115~133	124
		生活污水	ND	100	107	99~114	107
		海水	ND	10.0	11.8	101~131	118
		海水	ND	100	107	89~120	107
19	三氯乙烯	生活污水	ND	10.0	11.8	105~131	118
		生活污水	ND	100	110	99~122	110
		海水	ND	10.0	11.4	105~129	114
		海水	ND	100	110	100~119	110
20	顺-1,3-二氯丙 烯	生活污水	ND	10.0	11.6	110~122	116
		生活污水	ND	100	108	99~126	108
		海水	ND	10.0	11.8	117~124	118
		海水	ND	100	115	103~124	115
21	反-1,3-二氯丙 烯	生活污水	ND	10.0	11.5	103~121	115
		生活污水	ND	100	103	96~109	103
		海水	ND	10.0	11.4	98~123	114
		海水	ND	100	111	99~130	111
22	1,1,2-三氯乙烷	生活污水	ND	10.0	11.6	108~124	116
		生活污水	ND	100	100	88~126	100
		海水	ND	10.0	12.6	124~130	126
		海水	ND	100	106	90~119	106
23	甲苯	生活污水	ND	10.0	10.4	89~110	104
		生活污水	ND	100	101	89~110	101
		海水	ND	10.0	11.6	108~123	116
		海水	ND	100	104	99~111	104

续表

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均浓 度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 平均值 (%)
24	1,3-二氯丙烷	生活污水	ND	10.0	11.8	103~128	118
		生活污水	ND	100	99.5	92~109	99.5
		海水	ND	10.0	11.5	103~121	115
		海水	ND	100	109	97~120	109
25	二溴氯甲烷	生活污水	ND	10.0	11.5	108~128	115
		生活污水	ND	100	103	93~117	103
		海水	ND	10.0	11.4	101~128	114
		海水	ND	100	111	107~120	111
26	1,2-二溴乙烷	生活污水	ND	10.0	11.9	103~125	119
		生活污水	ND	100	101	94~108	101
		海水	ND	10.0	11.8	109~131	118
		海水	ND	100	112	108~122	112
27	四氯乙烯	生活污水	ND	10.0	11.3	100~126	113
		生活污水	ND	100	98.9	90~108	98.9
		海水	ND	10.0	12.0	109~127	120
		海水	ND	100	111	100~125	111
28	1,1,1,2-四氯乙 烷	生活污水	ND	10.0	12.2	107~137	122
		生活污水	ND	100	104	99~110	104
		海水	ND	10.0	12.2	112~127	122
		海水	ND	100	110	99~120	110
29	氯苯	生活污水	ND	10.0	11.0	97~128	110
		生活污水	ND	100	98.7	93~113	98.7
		海水	ND	10.0	11.7	107~126	117
		海水	ND	100	113	98~119	113
30	乙苯	生活污水	ND	10.0	10.6	97~115	106
		生活污水	ND	100	93.2	89~102	93.2
		海水	ND	10.0	11.4	105~124	114
		海水	ND	100	108	98~119	109
31,32	间/对-二甲苯	生活污水	ND	10.0	20.0	91~106	100
		生活污水	ND	100	187	90~96	93.5
		海水	ND	10.0	23.0	109~124	115
		海水	ND	100	208	96~112	104

续表

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均浓 度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 平均值 (%)
33	溴仿	生活污水	ND	10.0	12.0	108~131	120
		生活污水	ND	100	92.4	83~99	92.4
		海水	ND	10.0	12.0	116~129	120
		海水	ND	100	98.7	91~108	98.7
34	苯乙烯	生活污水	ND	10.0	9.3	88~98	93.0
		生活污水	ND	100	88.3	80~94	88.3
		海水	ND	10.0	11.3	105~124	113
		海水	ND	100	99.9	86~109	99.9
35	邻-二甲苯	生活污水	ND	10.0	10.2	86~117	102
		生活污水	ND	100	94.2	89~100	94.2
		海水	ND	10.0	11.6	111~121	116
		海水	ND	100	101	99~104	101
36	1,1,2,2-四氯乙 烷	生活污水	ND	10.0	11.5	108~122	115
		生活污水	ND	100	92.4	83~99	92.4
		海水	ND	10.0	12.1	112~127	121
		海水	ND	100	102	98~109	102
37	1,2,3-三氯丙烷	生活污水	ND	10.0	12.4	109~138	124
		生活污水	ND	100	92.2	89~104	92.2
		海水	ND	10.0	11.4	108~119	114
		海水	ND	100	104	91~119	104
38	异丙苯	生活污水	ND	10.0	10.8	99~114	108
		生活污水	ND	100	89.7	78~95	89.7
		海水	ND	10.0	10.8	98~124	108
		海水	ND	100	106	100~110	106
39	溴苯	生活污水	ND	10.0	10.3	92~119	103
		生活污水	ND	100	96.7	92~102	96.7
		海水	ND	10.0	11.2	104~123	112
		海水	ND	100	106	99~119	106
40	2-氯甲苯	生活污水	ND	10.0	10.7	103~111	107
		生活污水	ND	100	91.6	88~104	91.6
		海水	ND	10.0	11.5	104~125	115
		海水	ND	100	101	87~109	101

续表

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均浓 度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 平均值 (%)
41	4-氯甲苯	生活污水	ND	10.0	10.9	97~119	109
		生活污水	ND	100	93.4	87~106	93.4
		海水	ND	10.0	11.6	108~124	116
		海水	ND	100	105	101~111	105
42	正丙苯	生活污水	ND	10.0	10.0	91~107	100
		生活污水	ND	100	95.6	86~103	95.5
		海水	ND	10.0	11.3	106~124	113
		海水	ND	100	106	96~110	106
43	1,3,5-三甲基苯	生活污水	ND	10.0	8.9	79~96	89
		生活污水	ND	100	93.6	80~99	93.6
		海水	ND	10.0	11.1	98~125	111
		海水	ND	100	110	103~119	110
44	叔丁基苯	生活污水	ND	10.0	9.6	89~105	96
		生活污水	ND	100	95.6	85~116	95.6
		海水	ND	10.0	11.3	97~128	113
		海水	ND	100	102	98~109	102
45	1,2,4-三甲基苯	生活污水	ND	10.0	10.8	96~118	108
		生活污水	ND	100	94.9	88~100	94.9
		海水	ND	10.0	11.4	98~126	114
		海水	ND	100	101	90~109	101
46	1,3-二氯苯	生活污水	ND	10.0	11.0	101~122	110
		生活污水	ND	100	91.1	79~100	91.1
		海水	ND	10.0	11.6	103~128	116
		海水	ND	100	102	92~110	102
47	1,4-二氯苯	生活污水	ND	10.0	11.0	98~125	110
		生活污水	ND	100	92	89~98	92
		海水	ND	10.0	11.4	108~121	114
		海水	ND	100	101	97~109	101
48	仲丁基苯	生活污水	ND	10.0	9.9	88~105	99
		生活污水	ND	100	92.5	88~102	92.5
		海水	ND	10.0	11.5	101~123	115
		海水	ND	100	98.2	88~109	98.2

续表

序号	化合物	样品类型	样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定平均浓 度 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 范围 (%)	加标回收率 平均值 (%)
49	4-异丙基甲苯	生活污水	ND	10.0	10.8	95~123	108
		生活污水	ND	100	94.1	89~99	94.1
		海水	ND	10.0	11.2	89~132	112
		海水	ND	100	99.1	96~103	99.1
50	1,2-二氯苯	生活污水	ND	10.0	11.8	100~125	118
		生活污水	ND	100	94.6	92~99	94.6
		海水	ND	10.0	12.1	113~134	121
		海水	ND	100	96.1	93~101	96.1
51	正丁基苯	生活污水	ND	10.0	9.3	89~102	93
		生活污水	ND	100	90.6	87~94	90.6
		海水	ND	10.0	11.5	101~127	115
		海水	ND	100	94.4	89~101	94.4
52	1,2-二溴-3-氯丙 烷	生活污水	ND	10.0	11.7	105~130	117
		生活污水	ND	100	93.2	88~101	93.2
		海水	ND	10.0	11.6	105~127	116
		海水	ND	100	97.4	84~109	97.4
53	1,2,4-三氯苯	生活污水	ND	10.0	11.0	99~124	110
		生活污水	ND	100	92.6	79~109	92.6
		海水	ND	10.0	11.0	92~128	110
		海水	ND	100	101	93~110	101
54	萘	生活污水	ND	10.0	10.3	95~118	103
		生活污水	ND	100	92.3	75~110	92.3
		海水	ND	10.0	11.4	102~127	114
		海水	ND	100	98.3	89~108	98.3
55	1,2,3-三氯苯	生活污水	ND	10.0	11.3	99~121	113
		生活污水	ND	100	90.4	80~99	90.4
		海水	ND	10.0	11.4	107~128	114
		海水	ND	100	102	95~112	102
56	六氯丁二烯	生活污水	ND	10.0	10.3	95~113	103
		生活污水	ND	100	88.6	83~92	88.6
		海水	ND	10.0	11.5	102~121	115
		海水	ND	100	96.3	92~100	96.3