

附件 11

《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱
-质谱法》编制说明
(征求意见稿)

《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》标准

编制组

二〇一三年八月

项目名称：环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱—质
谱法

项目统一编号：843

项目承担单位：天津市环境监测中心

编制组主要成员：魏恩棋 时庭锐 吴宇峰 李利荣 王艳丽 高
璟赞 林冬 张肇元 杨华

标准所技术管理负责人：戴天有、王宗爽

标准处项目管理负责人：雷晶、李月英

目录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 标准被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 污染物分析方法的最新进展.....	2
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	3
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	3
4.1 标准制修订的基本原则.....	3
4.2 标准制修订的技术路线.....	4
5 方法研究报告.....	5
5.1 方法研究的目标.....	5
5.2 方法原理.....	5
5.3 试剂和材料.....	5
5.4 仪器和设备.....	6
5.5 样品.....	7
5.6 分析步骤.....	7
5.7 结果计算.....	11
5.9 分析方法检出限和测定下限的确定.....	13
5.10 实验室内方法的精密度和准确度测定.....	14
6 方法验证.....	16
6.1 方法验证方案.....	16
6.2 方法验证过程.....	17
7 与开题报告的差异说明.....	18
8 参考文献.....	18
附件一 方法验证报告.....	19

《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年2月原国家环境保护总局办公厅公布了《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2008]44号),科技标准司向天津市环境监测中心下达了编制《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》的项目计划书,项目统一编号为:843,由天津市环境监测中心承担《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》的制订工作。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组

2008年2月,天津市环境监测中心接到国家环保总局下达的环办函[2008]44号《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务以后,成立了标准编制小组,由中心分析室具有多年从事有机样品前处理、并熟悉操作气相色谱-质谱仪分析的人员承担本课题。

(2) 收集整理国内外相关标准及文献资料

2008年3-5月,根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定,检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料,了解国内目前的环境空气中硝基苯类化合物的分析方法较为匮乏,分析单位通常依据国内现有化学分析法分析,只能得到硝基苯类化合物总量,使得分析数据可比性差,甚至影响对数据的使用。

本标准的制定旨在建立一套详细的分析方法满足环境空气和无组织排放废气中硝基苯类化合物的分析,从而满足国内环境分析工作的需求。

(3) 开题论证,研究建立标准方法

2010年1月,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,论证委员会提出了在现有研究基础上,通过试验适当增加目标化合物的种类、确定采样吸附体系(吸附剂的种类和规格)、采样条件(采样流速和时间、吸附效率等)、气相色谱的分离条件、样品保存条件和时间等,并进一步细化质控措施。

(4) 结合任务要求进行方法验证

2011年标准编制组按照计划任务书的要求,结合《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2004)、《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)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,研究建立标准方法的验证方案,并组织6家实验室进行方法验证试验。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明

2011年7月, 汇总方法验证数据, 根据2008年12月2日环境保护部科技标准司下发的《关于召开国家环境保护监测方法标准制修订工作会议的预通知》, 按照附件中《环境监测分析方法标准制(修)订技术导则(草案)》的要求, 请教相关专家, 根据专家意见编写并修改了《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》标准征求意见稿和标准编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 标准被测对象(污染物项目)的环境危害

硝基苯类化合物是染料合成、油漆涂料、塑料、炸药、医药及农药制造等的中间体, 属高毒污染物, 可经呼吸道、消化道和皮肤浸入人体。主要作用于血液、肝以及中枢神经系统, 可使血红蛋白变为高铁血红蛋白, 失去运输氧的能力, 引起缺氧。它们本身是易爆炸物质, 又是染料合成、油漆涂料、塑料、医药及农药制造等的中间体或重要原料, 在工业生产过程中被排入空气中, 造成对环境空气和地表、地下水的污染。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前国内的环境空气质量标准对硝基苯类化合物的浓度限制做出明确规定, 国内大气污染物综合排放标准(GB 16297-1996)规定了“硝基苯类”项目, 实际上是个总量的规定: 固定源最高容许排放浓度, 1997年以前现有 20 mg/m^3 , 1997年新建 16 mg/m^3 ; 厂界外空气, 1997年以前现有 0.05 mg/m^3 , 1997年新建 0.04 mg/m^3 。实际工作中, 染料、化工及炸药相关行业均需要对环境空气和废气中的硝基苯类化合物进行监测, 而目前可供参考的GBZ/T160.74-2004《工作场所空气有毒物质测定 芳香族硝基化合物》的方法检出限(硝基苯为 $5 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$, 二硝基苯为 $4 \times 10^{-2} \mu\text{g/ml}$, 二硝基甲苯为 $3 \times 10^{-2} \mu\text{g/ml}$, 三硝基甲苯为 $3 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$ 。最低检出浓度: 硝基苯为 $3.3 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 、二硝基苯为 $2.7 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^3$ 、二硝基甲苯为 $2 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^3$ 、三硝基甲苯为 $2 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ (以采集3L空气样品计))由于使用FID检测器进行检测, 不能满足环境空气测定的需要。因此为贯彻《中华人民共和国环境保护法》^[3], 保护环境, 保障人体健康, 需要制订本方法。

2.3 污染物分析方法的最新进展

随着环境监测事业的发展, 有机污染物分析逐步成为当前重要的研究方向之一, 近年来国家在环境保护方面的投入不断增加, 分析测试仪器设备不断完备, 新的科技手段不断应用到监测工作中, 而现有的分析方法有很大一部分存在着老化落后的问题^[4-7], 亟需开发新的检测分析方法以适应形势的需要。毛细管气相色谱法在有机污染物分析方面具有分析速度快、分辨率高、分离度好等优点, 已经逐步应用到环境监测当中, 大有取代填充柱色谱法之势。而质谱检测器相对于常用的FID和ECD检测器, 对于样品成分较为复杂时的定性和定量分析具有独特的优势。环境空气样品中被测物浓度一般较低, 使用硅胶采样管很容易富集空气中的痕量被测组分, 降低分析方法检测限提高灵敏度, 提高分析的准确

度。而使用正己烷和丙酮混合溶剂超声解吸样品则减少试剂造成的二次污染，对于保护环境、保障人民健康，具有重要的意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，国外对环境空气中硝基苯类化合物气相色谱-质谱法测定方法未见报道¹，美国 EPA、ISO、欧盟、日本等国家和组织的方法中没有专门针对空气硝基苯类化合物的 GC/MS 法，此项方法我们只能参考相关化合物的测定方法如 NIOSH 2005、EPA625^[8-9] 从样品的采集和处理、色谱条件的优化、质量保证及质量控制等方面进行深入的研究。

3.2 国内相关分析方法研究

现有监测方法标准有：《空气质量 硝基苯类（一硝基和二硝基化合物）的测定 锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法》（GB/T15501-1995）。该法测定的是一硝基和二硝基化合物总量。适用范围是制药、染料、香料等行业排放废气。该法用乙醇溶液吸收硝基苯类。实际上该法的技术内容适用于环境空气和无组织排放废气，不适用于固定源。待测物是能还原为伯胺的一硝基和二硝基化合物。检出限： 废气 $6\text{mg}/\text{m}^3$ 。该法适用范围表述混乱，与标准名称矛盾；术语和定义、干扰及其消除、QA/QC 缺项；检出限不明确；文字表述不规范。该方法标准我们建议修订。而国内环境分析空气中硝基苯类化合物主要依据《空气和废气监测分析方法》第四版“硝基苯类的测定 固体吸附气相色谱法”和国标 GBZ/T160.74-2004。其中苯吸收填充柱气相色谱法是用苯吸收空气中的硝基苯，经 OV-17 色谱柱分离，以 GC-ECD 测定。其采样液使用苯，苯本身易挥发会造成污染大，操作麻烦，不适合多点位的大批量的采样。该方法使用填充柱进行分离测定，分离的种类少，而毛细管气相色谱-质谱法在有机污染物分析方面具有分析速度快、分辨率高、分离度好等优点，它的广泛应用和快速发展大有取代填充柱色谱法之势。固体吸附气相色谱法是用硅胶采样管富集硝基苯类化合物，用甲醇解吸，用 GC-FID 进行测定。其检测器使用的是 FID。国标 GBZ/T160.74-2004 采用含 5% 甲醇的苯溶液解析样品，试剂毒性较大，应选择毒性较小的试剂。此外，国内目前两种方法所采用的 ECD 和 FID 虽然对硝基苯类化合物的响应略优于 MS 检测器，但在组分多，分离难，有干扰的时候，质谱检测器就显示出它定性好的优点。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

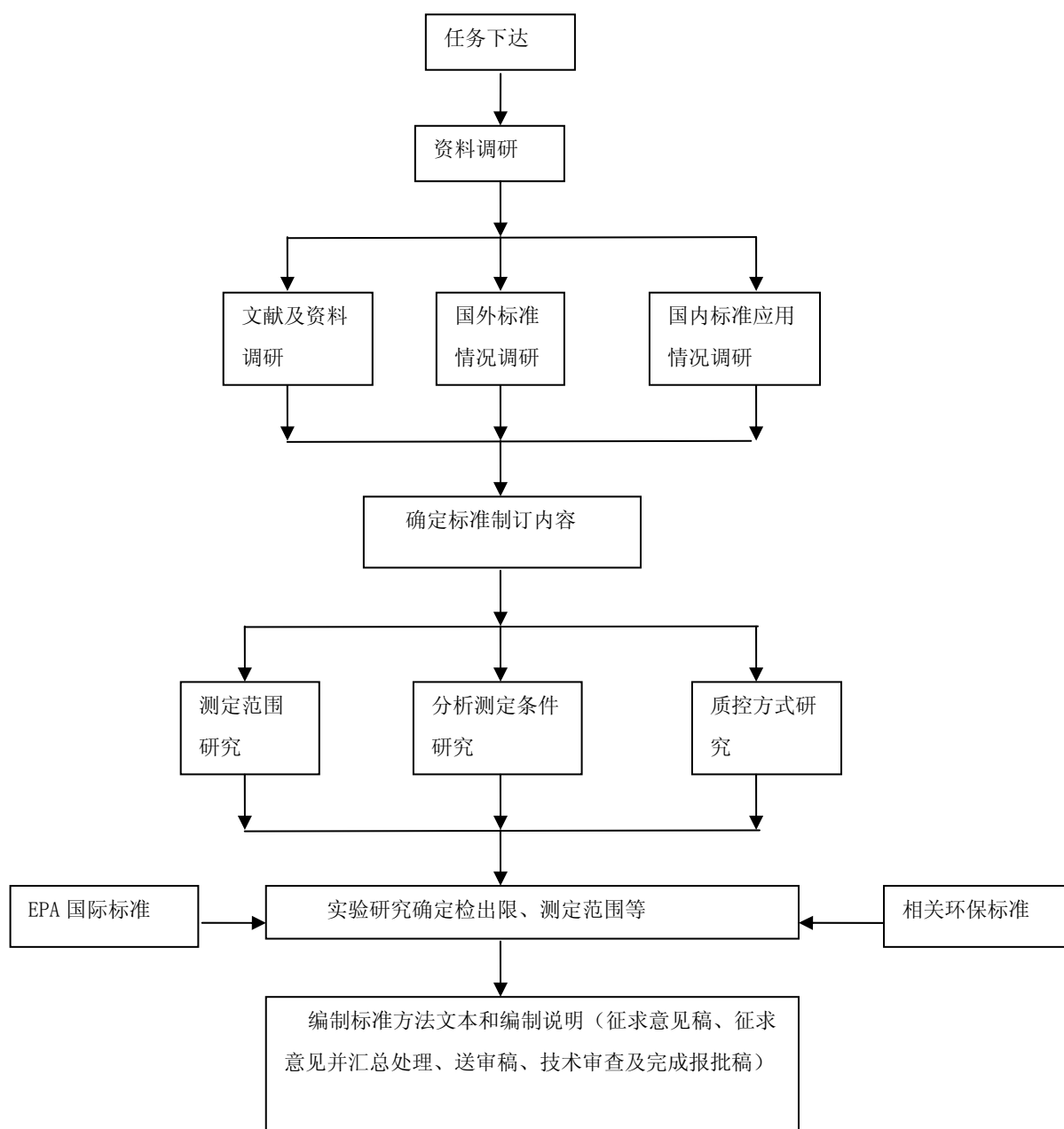
4.1 标准制修订的基本原则

本标准编制时参考国外最新的方法技术，又考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、普遍适用性和可操作性，易于推广。保证所编制的方法检出限和测定范围能满足相关环保标准核环保工作的要求，方法能满足各项方法特性的要求，经过验证确保方法的准确可靠。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准的制订着重从样品的适用范围、前处理方法、色谱条件及数据处理几个方面对标准进行考量，使得制订的标准具有科学性、先进性、普遍适用性和可操作性，易于推广，并符合当前分析技术的发展趋势。目前国内已有的标准在样品的前处理方面，多使用苯或含有苯的混合溶剂作为解吸溶剂，且在样品测定步骤中部分采用填充柱和 FID 检测器进行检测。在本方法制订过程中，选择适当的低毒性溶剂进行样品解吸，并比较使用性价比较高的毛细管色谱柱进行色谱分离，使用质谱检测器进行样品检测，以保证达到方法的高准确性、高灵敏度、高分离度和低检出限。标准编制过程中侧重于从采样、提取、仪器分析到数据处理整个过程的质量保证和质量控制。方法确定后要经过实验室验证，编写验证报告以及编制标准方法文本并上报提交相关资料报批。

技术路线图见下图



5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

通过条件试验总结出采用硅胶采样管富集环境空气和无组织排放废气中的硝基苯类化合物，能满足相关环保标准和环保工作要求的方法检出限、定量测定范围，能满足各项方法特性的要求，如方法的精密度、准确度等。方法操作步骤的可行性、准确性等指标优于原国标方法。方法包括样品采集、样品提取、净化、仪器分析、数据处理和质量管理等方面的内容，详细说明实验室材料、试剂、仪器以及具体的操作步骤，并就质量控制和质量保证方面的内容进行详细的阐述，对分析工程中每个环节可能存在的污染和干扰进行严格控制，以便于在分析实施过程中加强管理、保证数据质量。

5.2 方法原理

采用硅胶采样管富集环境空气或无组织排放废气中的硝基苯、邻-硝基甲苯、间-硝基甲苯、对-硝基甲苯、邻-硝基氯苯、间-硝基氯苯、对-硝基氯苯，二氯甲烷超声解析样品，然后试样被注入气相色谱，通过色谱柱分离后，最后用质谱检测器进行定量分析。

5.3 试剂和材料

5.3.1 吸附管的选择

本实验选择不同目数的硅胶和活性炭吸附管来研究。按向各空白吸附管中加入一定量的标准溶液模拟实际样品，静置 30min，以 100ml/min 稳定流速氮气吹干后，分别加入不同的试剂进行超声解析，重复 3 次，然后取 1.0 μ l 按色谱分析条件见 5.6.1 直接进样分析，计算平均解析率，其结果表明，活性炭吸附管回收率均低于 20%，无实际意义，不同目数硅胶回收率均大于 80%，适合本方法。

5.3.2 解析溶剂的选择

本实验选择毒性相对较小的二氯甲烷、甲醇、丙酮、正己烷作为解析溶剂来研究。向空白硅胶管中加入一定量的标准溶液，分别加入不同的试剂采用昆山 KQ-500DE 型超声波仪进行超声解析，重复 3 次，然后取 1.0 μ l 按色谱分析条件见 5.6.1 直接进样分析，计算平均解析率结果如下：

表 1. 不同溶剂的平均解析率 (%)

化合物	二氯甲烷	甲醇	正己烷	丙酮	正己烷: 丙酮 (1:1, V/V)
硝基苯	101	87.2	83.2	81.3	97.0
邻硝基甲苯	98.6	90.4	86.4	89.1	99.6
间硝基甲苯	99.3	89.2	83.6	90.2	99.2
对硝基甲苯	99.1	87.7	83.7	91.8	99.2
对硝基氯苯	98.8	91.3	84.3	93.4	98.8
邻硝基氯苯	99.5	90.3	84.1	91.0	100

从上表结果可以看出当二氯甲烷和正己烷：丙酮（1:1,V/V）解析样品时，解析率较高，又因二氯甲烷沸点低，出峰早，对目标化合物测定无干扰，故选择二氯甲烷作解析溶剂。

5.3.3 吸附管的制备

采用长 20cm、外径 6mm、内径 4mm 的玻璃材质材料制作吸附管，管内装有两段 20~40 目的硅胶，前段 150mg，后段 75mg，中间用 2mm 玻璃棉（净 400 摄氏度高温烘烤过）隔开，两段的硅胶用硅烷化的玻璃棉塞紧，装填后两端融封。

5.4 仪器和设备

5.4.1 大气采样器：青岛崂应 2020 型空气采样器

5.4.2 前处理装置：昆山 KQ-500DE 型超声波仪

5.4.3 分析仪器：安捷伦 6890N/5975B 气相色谱/质谱仪

5.4.4 色谱柱选择：

分别选择了非极性 HP-1 (60m×0.32mm×1.0μm)、中等极性 DB-35MS (30m×0.25mm×0.5μm)、极性 DB-FFAP (30m×0.25mm×0.5μm)柱对标准溶液进行分离测定。发现 DB-FFAP 柱对硝基苯类物质分离最好，峰型最佳，但 FFAP 色谱柱流失较大，噪音高，不适合与质谱检测器连接使用；硝基苯类物质在 HP-1 (60m) 柱峰形较好，并基本可以基线分离；DB-35MS 柱对于对硝基氯苯和邻硝基氯苯的不能基线分离，由此选择 HP-1 柱（硝基苯-d5 与硝基苯在所有色谱柱上均不能实现基线分离，但其质谱定量离子不同，不影响分析测定），优化后的色谱条件见 5.6.1。

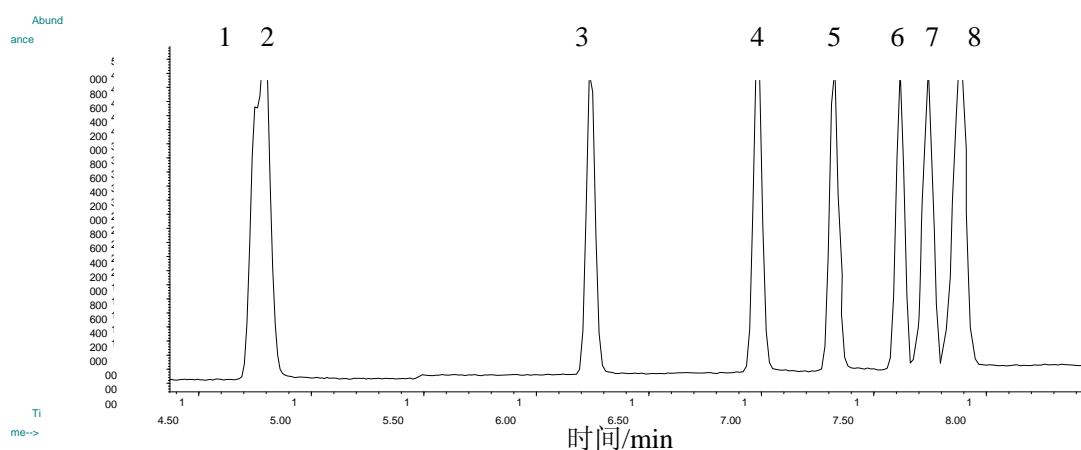


图 1 硝基苯类化合物在 HP-1 柱上的标准色谱图

组分出峰顺序：1.硝基苯-d5，2.硝基苯，3.邻-硝基甲苯，4.间-硝基甲苯，5.对-硝基甲苯，6.间-硝基氯苯，7.对-硝基氯苯，8.邻-硝基氯苯。

5.5 样品

5.5.1 对于环境空气和无组织排放废气的采样点数目及点位设置应按照 HJ/T 194 中的规定来执行。

5.5.2 样品的采集

采样前对大气采样器的流量进行校正（校正方法按照 HJ/T 194 中的规定执行）。采样时打开采样管两端封口，与采样器连接后立即采样。采样流量在 0.1~0.5L/min 之间，采集 20L。采样后采样管立即用密封帽密封，带到实验室进行分析，在 4℃ 下，样品在采样管中可以保存 30d。

5.5.3 超声解析时间的确定

向 8 个空白硅胶管中加入一定量的标准溶液，静置 30min，以 100ml/min 稳定流速氮气吹干后，将样品到入 2ml 样品瓶中，加入 1ml 二氯甲烷在不同时间下进行超声解析，超声温度控制在 35 摄氏度，重复 2 次，取 1.0 μ L 按色谱分析条件见 5.6.1 直接进样分析。结果见表 2：

表 2. 不同解析时间的平均解析率 (%)

化合物	5min	10min	20min	30min
硝基苯	80.2	92.6	98.1	98.3
邻硝基甲苯	81.4	94.8	99.3	98.8
间硝基甲苯	79.6	93.5	98.4	99.0
对硝基甲苯	80.8	94.4	97.6	97.4
间硝基氯苯	82.1	93.1	97.9	98.2
对硝基氯苯	81.5	92.7	98.6	98.8
邻硝基氯苯	83.2	93.5	99.4	99.0

由此可见，20min 的解析时间已满足要求，故选择 20min 作为溶剂超声提取样品的时间。

5.6 分析步骤

5.6.1 前处理后的样品进入气相色谱—质谱进行分析，色谱分离条件由硝基苯类化合物沸点而确定，选择离子（SIM）参数根据化合物的性质确定。

仪器条件见表 3、表 4。

表 3 气相色谱/质谱分析条件

气相色谱	色谱柱	100%交联甲基硅氧烷柱 (60m \times 0.32mm \times 1.0 μ m) 或其等效柱。
	载气	氦气 (1.3ml/min)
	进样体积	1.0 μ l
	进样方式	不分流或分流模式

质谱	初始柱温	60°C (0min)
	程序升温	10°C/min 升温到 200°C (0min) , 15°C/min 升温到 250°C 保持 5min。
	扫描时间	<1s
	EI 条件	70eV
	传输线温度	280°C
	离子源温度	>170°C
	质谱扫描	选择离子方式 (SIM)

表 4 质谱选择离子 (SIM) 参数

名称	定量离子	辅助离子
硝基苯	77	65、123
邻-硝基甲苯	120	65、91
间-硝基甲苯	91	65、137
对-硝基甲苯	137	65、91
间-硝基氯苯	111	75、157
对-硝基氯苯	75	111、157
邻-硝基氯苯	75	111、157
硝基苯-D5 (IS)	82	54、128

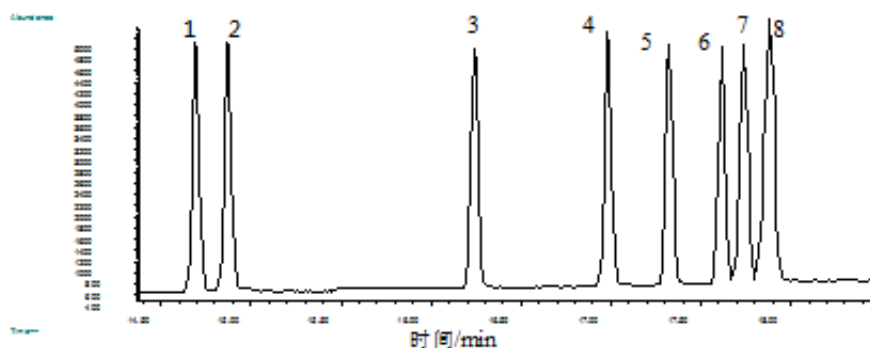


图 2 硝基苯类化合物在 HP-1 柱上的选择离子色谱图

组分出峰顺序: 1.硝基苯-d5, 2.硝基苯, 3.邻-硝基甲苯, 4.间-硝基甲苯, 5.对-硝基甲苯, 6.间-硝基氯苯, 7.对-硝基氯苯, 8.邻-硝基氯苯。

5.6.2 校准曲线的绘制

分别取 5.0、10.0、25.0、50.0、100、250 μ L 硝基苯类标准中间液于 10.0 毫升二氯甲烷中，配制成不同浓度的硝基苯类标准使用液，分别向其中加入 50 μ L 内标标准溶液，取 1.0 μ L 直接进样分析。以选择离子方式采集数据，以保留时间和特征离子来定性，用内标标准曲线法定量，结果分别见下表 5。

表 5. 标样回归方程和相关系数

序号		标准溶液					
		1	2	3	4	5	6
硝基苯	含量(mg/L)	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00
	峰面积(A1)	6717.26	12787.1	29918.5	69674.8	125008	309841
	内标峰面积(Ai)	52713.7	50775.6	50908.5	57177.4	51700.6	51584.2
	A1/Ai	0.1274	0.2518	0.5877	1.219	2.418	6.001
	RF 值	1.27	1.26	1.18	1.22	1.21	1.20
	校准曲线	RF 值均值=1.22 相对偏差=3.0% $y=1.20x + 0.00823$ $r=0.9999$					
邻硝基 甲苯	含量(mg/L)	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00
	峰面积(A2)	3614.87	6761.04	15979.3	36783.2	68504.3	170251
	内标峰面积(Ai)	52713.7	50775.6	50908.5	57177.4	51700.6	51584.2
	A2/Ai	0.0686	0.1332	0.3139	0.6433	1.325	3.300
	RF 值	0.686	0.666	0.628	0.643	0.663	0.660
	校准曲线	RF 值均值=0.658 相对偏差=3.0% $y=0.661x-0.00577$ $r=0.9999$					
间硝基 甲苯	含量(mg/L)	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00
	峰面积(A3)	5600.75	11150.9	25825.1	58557.6	109483	278062
	内标峰面积(Ai)	52713.7	50775.6	50908.5	57177.4	51700.6	51584.2
	A3/Ai	0.1062	0.2196	0.5073	1.024	2.118	5.390
	RF 值	1.06	1.01	1.02	1.02	1.06	1.08
	校准曲线	RF 值均值=1.06 相对偏差=3.0% $y=1.08x-0.0230$ $r=0.9999$					
对硝基		1	2	3	4	5	6

甲苯	含量(mg/L)	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00
	峰面积(A4)	2933.76	5728.35	13668.2	36322.9	66920.8	170678
	内标峰面积(Ai)	52713.7	50775.6	50908.5	57177.4	51700.6	51584.2
	A4/Ai	0.0557	0.1128	0.2685	0.6353	1.294	3.309
	RF 值	0.557	0.564	0.537	0.635	0.647	0.662
	校准曲线	RF 值均值=0.600 相对偏差=9.0% $y=0.667x-0.0329$ $r=0.9998$					
间-硝基 氯苯		1	2	3	4	5	6
	含量(mg/L)	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00
	峰面积(A5)	2685.04	5978.23	14559.2	38064.3	69256.7	177456
	内标峰面积(Ai)	52713.7	50775.6	50908.5	57177.4	51700.6	51584.2
	A5/Ai	0.0509	0.1177	0.2860	0.6657	1.340	3.440
	RF 值	0.509	0.589	0.572	0.665	0.670	0.688
校准曲线	RF 值均值=0.616 相对偏差=11.4% $y=0.694x-0.0339$ $r=0.9999$						
对-硝基 氯苯		1	2	3	4	5	6
	含量(mg/L)	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00
	峰面积(A6)	2578.13	5888.27	14298.2	37414.8	68497.2	170804
	内标峰面积(Ai)	52713.7	50775.6	50908.5	57177.4	51700.6	51584.2
	A6/Ai	0.0489	0.1160	0.2809	0.6544	1.325	3.311
	RF 值	0.489	0.580	0.562	0.654	0.662	0.662
校准曲线	RF 值均值=0.602 相对偏差=11.7% $y=0.668x-0.0234$ $r=0.9999$						
邻-硝基 氯苯		1	2	3	4	5	6
	含量(mg/L)	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	5.00
	峰面积(A7)	4940.65	9030.7	23268.8	55610.6	99940.7	254100
	内标峰面积(Ai)	52713.7	50775.6	50908.5	57177.4	51700.6	51584.2
	A7/Ai	0.0937	0.1780	0.4570	0.9726	1.933	4.926
	RF 值	0.937	0.889	0.914	0.973	0.967	0.985
校准曲线	RF 值均值=0.944 相对偏差=3.9% $y=0.988x-0.0225$ $r=0.9999$						

由上表可见硝基苯类各化合物的 RF 值均大于 0.05, 相对标准偏差均小于 20%, 线性良好。

5.7 结果计算

5.7.1 定性结果

用以下两种方式对目标化合物进行定性分析。

5.7.1.1 相对保留时间 (RRT)

目标化合物的 RRT 一定要在校准标准中目标化合物 RRT 的 ± 0.06 (RRT 单位) 内。

$$RRT = \frac{RT_0}{RT_i} \quad (1)$$

式中: RRT ——相对保留时间;

RT_0 ——标准化合物的保留时间 (min);

RT_i ——相关联的标准化合物的保留时间 (min)。

5.7.1.2 质谱图比较

标准质谱图的相对离子丰度高于 10% 以上所有离子在样品质谱图要存在。

标准和样品谱图之间上述特定离子的相对强度偏差要在 20% 之内。

标准质谱图中的分子离子峰必须在样品质谱图中存在。

在样品谱图中存在相对离子丰度高于 10% 的离子, 但标准谱图中不存在, 可能由于干扰的原因。

5.7.2 定量结果

5.7.2.1 定量方法

根据色谱峰的峰面积在内标标准曲线上查出各组分的含量或按照平均响应因子, 计算试样中的浓度, 公式如下:

$$C_x = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{C_{is}}{RF} \quad (2)$$

式中: C_x —目标化合物在试样中的浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

A_x —目标化合物特征离子峰面积;

A_{is} —内标化合物特征离子峰面积;

C_{is} —内标化合物浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

RF —由初始校准测定取得的被测物响应因子。

5.7.2.2 样品中目标化合物浓度的计算

根据内标标准曲线分别计算吸附管前段和后段分析物质的含量, 在使用每一批采样管时需测定前后两段吸附剂的空白, 则气体中目标化合物的浓度为:

$$C_i = \frac{(W_f + W_b)}{V_0} - \frac{(B_f + B_b)}{V_0} \quad (3)$$

式中： C_i —样品中组分 i 的浓度， mg/m^3 ；

W_f —样品吸附管前段组分 i 的含量， μg ；

W_b —样品吸附管后段组分 i 的含量， μg ；

B_f —全程序空白吸附管前段组分 i 的含量， μg ；

B_b —全程序空白吸附管后段组分 i 的含量， μg ；

V —样品的采样体积（标况下）， L 。

V_0 —全程序空白样品的洁净空气采样体积（标况下）， L 。）

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 空白试验

(1) 实验室空白试验

每批样品应至少作一个实验室空白试验，检验试剂等有所变动时是否对结果有影响，实验室空白试验均未检出硝基苯类化合物。

(2) 全程序空白试验

每批样品应至少作一个全程序空白(方法空白)，试剂等有所变动时也须分析全程空白。样品测定结果中应扣除空白值。

全程序空白以空白采样管采集洁净的空气，采样流量和采样时间与实际样品相同，其样品前处理和分析步骤与实际样品采样管相同。

方法空白中每个内标特征离子的峰面积要在同批 CC 中内标特征离子的峰面积的-50%~100%。方法空白中每个内标的保留时间与在 CC 中相应内标保留时间偏差要求在 $\pm 0.50\text{min}$ 以内。

方法空白任何指标超出允许标准都需要重新分析直至全部指标合格，之后才能分析样品。

5.8.2 连续校准

参考 EPA TO 17 “大气中挥发性有机物的测定 固体吸附管法”，每天分析样品时，均需作连续校准，以评价色谱系统是否正常。有自动进样器时，连续校准(CC)要求每 12 小时进行一次；若手工进样，则初始分析和中间/最终分析步骤要在一个工作日内完成，在上述批样分析时，批样中样品数不超过 20 个；连续校准标样浓度为校准曲线的中间点浓度，连续校准测定的相对误差应小于 30%。

5.8.3 平行样测定

参考 EPA TO 17 “大气中挥发性有机物的测定 固体吸附管法”，每批样品应进行 10% 的平行样品测定，水样平行双样测量结果相对偏差（ $(C_1-C_2)/(C_1+C_2)$ ）应在 10% 以内。

5.8.4 样品加标回收率测定

参考 EPA TO 17 “大气中挥发性有机物的测定 固体吸附管法”，每批样品应进行 10% 的回收率测定，实际样品加标回收率应在 100±20% 以内。

5.8.5 内标响应和保留时间

(1) 样品中每个内标特征离子的峰面积要在同批 CC 中内标特征离子的峰面积的-50%~100%。

(2) 样品中每个内标的保留时间与在 CC 中相应内标保留时间偏差在±0.50 分钟以内。

5.8.6 穿透实验

如果采样管后段中待测物的量大于等于前段待测物的量 10%，表明有穿透，应重新采样。

5.8.7 吸附管的解析效率

每使用一批新的硅胶管，至少要测定一次吸附管的解析效率（按步骤 7.4）操作，每个化合物的解析效率应在 90%~105% 之间。

5.9 分析方法检出限和测定下限的确定

5.9.1 分析方法检出限（MDL）的确定

连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品（加标量为 80ng），模拟采样体积为 20L，计算其标准偏差 S。

$MDL = St(n-1, 0.99)$ （如果连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t(6,0.99)=3.143$ ）

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}$$

其中：S 为平行测定的标准偏差，

$t(n-1,0.99)$ 为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值

n 为重复分析的样品数。

一般要求，加标样品测定平均值与 MDL 比值在 3~5 之间的化合物数目要大于 50%，小于 1 和大于 20 的化合物数目要小于 10%，这说明用于测定 MDL 的初次加标样品浓度比较合适。

对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的化合物，要增加或减少浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。结果（见表 6）表明，本实验室加标样品测定平均值与 MDL 比值均在 3~5 之间。说明用于测定 MDL 的加标样品浓度是合适的。

5.9.2 测定下限（RQL）

以 4 倍的检出限作为测定下限，即 $RQL=4*MDL$ ，本方法的测定下限如表 6。

表 6 7 种硝基苯类化合物的检出限和测定下限数据($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

平行样品编号	硝基苯	对-硝基甲苯	间-硝基甲苯	邻-硝基甲苯	对-硝基氯苯	间-硝基氯苯	邻-硝基氯苯	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	3.01	2.45	2.45	3.22	3.12	2.97	3.11
	2	2.63	2.79	3.12	2.73	2.35	2.51	2.76
	3	2.66	3.24	2.81	2.64	2.77	3.03	2.4
	4	2.83	3.07	2.77	2.39	2.66	3.19	2.63
	5	2.44	3.02	3.09	2.88	2.75	2.42	2.76
	6	2.99	2.77	2.55	2.54	3.08	2.74	3.12
	7	2.36	2.65	3.08	2.88	3.19	3.13	3.23
	...	-	-	-	-	-	-	-
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.703	2.856	2.839	2.754	2.8457	2.8557	2.8586	
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2539	0.271	0.271	0.271	0.3010	0.3036	0.3032	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.80	0.85	0.85	0.85	0.95	0.95	0.95	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.19	3.41	3.41	3.41	3.78	3.82	3.81	
平均值/检出限	3.4	3.4	3.3	3.2	3.0	3.0	3.0	

由此编制组得出，检出限为硝基苯 $0.80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、对硝基甲苯为 $0.85\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、间硝基甲苯为 $0.85\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、邻硝基甲苯为 $0.85\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、对硝基氯苯为 $0.95\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、间硝基氯苯为 $0.95\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、邻硝基氯苯为 $0.95\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；测定下限为硝基苯 $3.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、对硝基甲苯为 $3.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、间硝基甲苯为 $3.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、邻硝基甲苯为 $3.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、对硝基氯苯为 $3.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、间硝基氯苯为 $3.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、邻硝基氯苯为 $3.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

5.10 实验室内方法的精密度和准确度测定

(1) 为测量实验条件下多次测定的平均值与真值的相符合程度，使用标准物质进行对照试验，加入被测定组分的纯物质进行回收试验来估计和确定准确度。

分别配制模拟低浓度、中等浓度和高浓度的空白加标样品，即向空白硅胶管中加入各硝基苯类化合物标准，然后抽入 20L 洁净空气，低浓度量为 $0.010\text{mg}/\text{m}^3$ ，中等浓度为 $0.050\text{mg}/\text{m}^3$ ，高浓度为 $0.50\text{mg}/\text{m}^3$ ，对上述三种样品，每份平行测定 6 次。

根据公式：加标回收率 = (加标试样测定值 - 试样测定值) ÷ 加标量 × 100%，结果填入《方法精密度测试数据》表 7 中，并按表中规定进行计算。

(2) 为测量实验条件下多次测定的平均值之间彼此相符合程度，使用同条件下多次反复试验，来估计和确定精密度。

对实际样品（包括环境空气和无组织排放废气）和实际样品加标进行分析测试，加标浓度分别为 $0.010\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.40\text{mg}/\text{m}^3$ 。这种实际样品每种样品至少需 3 个，按完整方法条

件进行前处理和测定，每个样品平行双份。实际样品均采集自天津染料厂周边，每个样品采集 40 分钟，采样流速为 0.5ml/min。

相对标准偏差 RSD 为标准偏差与平均值的比值，将所得数据填入《方法准确度测试数据》表 8 和表 9 中。按规定公式进行平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数的计算。

表 7 编制组内空白加标精密度测试结果

化合物名称	加标浓度 (µg)	测定结果(µg/L)						平均值 (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
硝基苯	0.010	0.0077	0.0072	0.0075	0.0072	0.0079	0.0078	0.0076	4.2	75.5
	0.050	0.048	0.049	0.046	0.044	0.046	0.046	0.047	3.4	93.1
	0.50	0.494	0.482	0.488	0.492	0.483	0.483	0.487	1.1	97.4
对-硝基甲苯	0.010	0.0072	0.0083	0.0086	0.0069	0.0081	0.0081	0.0079	8.4	78.5
	0.050	0.046	0.047	0.044	0.045	0.046	0.047	0.046	2.4	91.6
	0.50	0.489	0.483	0.495	0.468	0.486	0.469	0.481	2.3	96.3
间-硝基甲苯	0.010	0.0072	0.0081	0.0083	0.0089	0.0069	0.0071	0.0078	10.1	77.5
	0.050	0.047	0.044	0.045	0.046	0.046	0.046	0.046	1.8	91.3
	0.50	0.492	0.483	0.477	0.465	0.472	0.472	0.477	2.0	95.3
邻-硝基甲苯	0.010	0.0067	0.0071	0.0070	0.0076	0.0084	0.0078	0.0074	8.3	74.0
	0.050	0.046	0.046	0.044	0.048	0.047	0.046	0.046	2.6	92.5
	0.50	0.469	0.462	0.463	0.456	0.482	0.493	0.471	2.9	94.1
对-硝基氯苯	0.010	0.0071	0.0070	0.0084	0.0086	0.0076	0.0083	0.0078	9.0	78.0
	0.050	0.045	0.044	0.048	0.045	0.047	0.046	0.046	3.1	91.7
	0.50	0.467	0.465	0.473	0.481	0.458	0.463	0.467	1.7	93.5
间-硝基氯苯	0.010	0.0078	0.0067	0.0070	0.0072	0.0081	0.0077	0.0074	7.3	74.0
	0.050	0.046	0.047	0.047	0.045	0.045	0.045	0.046	2.0	92.0
	0.50	0.466	0.481	0.489	0.483	0.470	0.462	0.475	2.3	95.0
邻-硝基氯苯	0.010	0.0078	0.0073	0.0084	0.0086	0.0071	0.0080	0.0079	7.4	78.5
	0.050	0.047	0.046	0.044	0.045	0.047	0.046	0.046	2.3	91.7
	0.50	0.470	0.472	0.472	0.478	0.482	0.487	0.477	1.4	95.3

表 8 编制组内环境空气加标（加标量为 0.010mg/m³）样品测试—方法精密度与准确度结果

化合物名称	测定次数						均值 (mg/m ³)	RSD%	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
硝基苯	0.0072	0.0066	0.0069	0.0081	0.0070	0.0076	0.0072	7.3	72.0
对-硝基甲苯	0.0071	0.0069	0.0072	0.0075	0.0077	0.0081	0.0074	6.1	74.0
间-硝基甲苯	0.0071	0.0066	0.0084	0.0083	0.0076	0.0077	0.0076	9.4	76.0
邻-硝基甲苯	0.0086	0.0071	0.0079	0.0078	0.0073	0.0067	0.0076	9.0	75.5
对-硝基氯苯	0.0081	0.0067	0.0073	0.0081	0.0077	0.0075	0.0076	7.3	75.5
间-硝基氯苯	0.0073	0.0069	0.0076	0.0070	0.0073	0.0083	0.0074	7.1	74.0

邻-硝基氯苯	0.0083	0.0067	0.0071	0.0078	0.0072	0.0084	0.0076	9.1	75.5
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	-----	------

表 9 编制组内无组织排放废气加标样品（加标量为 $0.40\text{mg}/\text{m}^3$ ）方法精密度与准确度测试结果

化合物名称	测定次数						均值 (mg/m^3)	RSD %	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6			
硝基苯	0.383	0.387	0.383	0.384	0.387	0.389	0.386	0.7	96.4
对-硝基甲苯	0.378	0.389	0.381	0.393	0.378	0.366	0.381	2.5	95.1
间-硝基甲苯	0.370	0.381	0.378	0.386	0.391	0.387	0.382	2.0	95.5
邻-硝基甲苯	0.376	0.391	0.373	0.379	0.373	0.383	0.379	1.8	94.8
对-硝基氯苯	0.383	0.388	0.377	0.367	0.378	0.395	0.381	2.5	95.3
间-硝基氯苯	0.379	0.372	0.378	0.370	0.373	0.394	0.378	2.3	94.4
邻-硝基氯苯	0.381	0.367	0.399	0.381	0.363	0.364	0.376	3.7	94.0

编制组内，空白样品加标精密度相对标准偏差为： $S_{0.010}$ ：4.2%~10.1%， $S_{0.05}$ ：2.0%~

3.4%， $S_{0.50}$ ：1.1%~2.9%。

以 $0.010\text{mg}/\text{m}^3$ 为环境空气加标浓度，以 $0.40\text{mg}/\text{m}^3$ 为无组织排放废气加标浓度，加标回收率分别为：环境空气 72.0%~76.0%，无组织排放废气 94.0%~96.4%。

6 方法验证

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求进行方法的验证。

6.1 方法验证方案

选择 6 家具有资质的实验室参加方法的验证工作，参加验证的实验室、验证人员的基本情况见下表。

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
国家环境保护恶 臭污染控制重点 实验室	邹克华	男	36	正高级工程师	化学工程	11
	王良	男	32	高级工程师	分析化学	9
	韩萌	女	31	工程师	环境化学	5
河西环境监测站	李文	男	39	高工	环境工程	18
	陈江	男	34	高工	环境工程	12
农业部环境保护 科研检测所	黄永春	男	34	博士	环境化学	3
塘沽环境监测站	门娟	女	38	博士	环境化学	14
东丽环境监测站	魏静东	男	42	高级工程师	环境工程	20

	杨明	男	29	助理工程师	化学分析	12
	张芳	女	36	工程师	环境工程	15
大港环境监测站	唐冰	男	33	工程师	环境工程	4
	段丽丽	女	37	工程师	化学工程 与工艺	13

6.1.1 方法的检出限与测定限的确定

(1) 检出限

6家实验室对分发的统一样品（7个同一浓度的实验室空白加标样，加标量为80ng）进行连续测定，计算测定结果的标准偏差S。

$MDL = St(n-1, 0.99)$ （如果连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t(6,0.99)=3.143$ ）

其中：S为平行测定的标准偏差

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}$$

$t(n-1,0.99)$ 为置信度为99%、自由度为n-1时的t值

n为重复分析的样品数。

结果填入《方法验证报告》(表4)中。

(2) 测定下限(RQL)

以4倍检出限浓度作为测定下限，结果见《方法验证报告》。

6.1.2 方法的精密度、准确度和实际样品测定

(1) 方法的精密度。通过向空白硅胶管中加入各硝基苯类化合物标准，分别配制低浓度、中等浓度和高浓度的空白加标样品作为统一样品，分发给6家验证实验室。低浓度加标浓度为0.010 mg/m³；中等浓度为0.075 mg/m³；高浓度为0.40 mg/m³。每个样品平行测定6次，计算方法的精密度，结果见《方法验证报告》。

(2) 各实验室对实际样品（包括环境空气和无组织排放废气）的加标样品进行测试，以确定方法准确度。环境空气样品加标量为0.010 mg/m³，无组织排放废气样品加标量为0.40 mg/m³。这种实际样品每种样品至少需3个，每份平行测定6次。根据测定结果计算加标回收率，结果见《方法验证报告》。

6.2 方法验证过程

(1) 2010年3月邀请了6家具有资质且具有相关分析仪器的实验室，分析人员利用本单位现有的仪器设备，按照统一的方法验证指导书进行方法的验证。

(2) 通过 6 家实验室对该方法进行验证的结果进行统计分析发现该方法的精密度和准确度较好, 具有较好的重复性和再现性, 方法各项预期特征指标达到预期要求。

(3) 《方法验证报告》详见附录。

7 与开题报告的差异说明

7.1 开题时方法标准的题目为《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法》, 2010 年 1 月采纳有关专家意见, 将无组织排放废气纳入方法的适用范围;

7.2 通过试验增加了目标化合物的种类, 增加到 7 种, 确定了采样吸附体系(吸附剂的种类和规格), 确定了采样条件(采样流速和时间、吸附效率等)、气相色谱的分离条件、样品保存条件和时间等参数;

7.3 细化了质量保证和质量控制措施, 包括全程序空白试验和实验室空白试验的频次和控制指标、空白加标和基体加标控制指标、定性分析可靠性的要求等;

7.4 通过试验确定了方法特征参数, 以空白加标、环境空气和无组织排放废气样品基体加标开展了验证实验。

8 参考文献

- [1]GBZ/T160.74-2004 工作场所空气有毒物质测定[S].
- [2]王心芳, 尹改, 魏复盛,等. 空气和废气监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京:中国环境科学出版社, 2003, 604~610.
- [3]环境样品前处理技术, 江桂斌等, 化学工业出版社 2005: 67-69.
- [4]硝基苯测定方法探讨, 郭淑满等, 《环境保护科学》, 1998, 24 (1), 36-38
- [5]GC 法测定水及空气中苯胺和硝基苯, 唐剑飞, 《中国环境监测》, 1995, 11 (1), 19-21.
- [6]EPA method 525.2 Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry
- [7] GB13194-91 《水质 硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯的测定 气相色谱法》 [S].
- [8] SL/T237.1-2001 《水中有机物分析方法 痕量硝基苯类化合物的测定 树脂吸附/气相色谱法》 [S].

附 件 一

方法验证报告

方法名称：环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法

项目主编单位：天津市环境监测中心站

验证单位：国家环境保护恶臭污染控制重点实验室、农业部环境保护科研检测所、天津市河西区环境监测站、天津市塘沽区环境监测站、天津市东丽区环境监测站、天津市大港区环境监测站

项目负责人及职称：魏恩棋 副高级工程师

通讯地址：天津市南开区复康路 19 号 电话：022-23051647

报告编写人及职称：时庭锐 工程师

报告日期：2011 年 7 月 29 日

依照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，组织6家有资质的实验室进行验证。其中实验室1为国家环境保护恶臭污染控制重点实验室、实验室2为农业部环境保护科研检测所、实验室3为天津市河西区环境监测站、实验室4为天津市塘沽区环境监测站、实验室5为天津市东丽区环境监测站、实验室6为天津市大港区环境监测站，实验室1和实验室3通过了国家级计量认证，实验室2、实验室4、实验室5、实验室6通过了省级计量认证，各家实验室均采用与标准编制单位相同的样品前处理条件和仪器参数进行验证实验。

A. 1 原始测试数据

A. 1.1 实验室基本情况

表 A1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	验证人员	性别	年龄	验证人员职称	所学专业	参加分析 工作年限
国家环境保护恶臭污染控制重点实验室	邹克华	男	36	正高级工程师	化学工程	11
	王良	男	32	高级工程师	分析化学	9
	韩萌	女	31	工程师	环境化学	5
农业部环境保护科研检测所	黄永春	男	34	博士	环境化学	3
河西环境监测站	李文	男	39	高工	环境工程	18
	陈江	男	34	高工	环境工程	12
塘沽环境监测站	门娟	女	38	博士	环境化学	14
东丽环境监测站	魏静东	男	42	高级工程师	环境工程	20
	杨明	男	29	助理工程师	化学分析	12
	张芳	女	36	工程师	环境工程	15
大港环境监测站	唐冰	男	33	工程师	环境工程	4
	段丽丽	女	37	工程师	化学工程与工艺	13

表 A1-2 使用仪器情况登记表

验证试验室	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准 状态、量 程、灵敏度 等)
国家环境保护恶臭 污染控制重点实 验室	气相色谱/ 质谱仪	6890-5975C/ HP-1 (60m×0.32mm×1.0μm)	US71225778	良好
国家环境保护恶臭 污染控制重点实 验室	大气采样器	崂应 2020	02050216	良好
农业部环境保护科 研检测所	气相色谱/ 质谱仪	6890/5975B/ DB-1 (30m×0.32mm×1.0μm)	US62744280	良好
农业部环境保护科 研检测所	大气采样器	崂应 2020	J03105461	良好
河西环境监测站	气相色谱/ 质谱仪	6890/5975B/ HP-1 (30m×0.32mm×1.0μm)	US62744280	良好
河西环境监测站	大气采样器	崂应 2020	03110516	良好
塘沽环境监测站	气相色谱/ 质谱仪	7890/5975C/ HP-1 (60m×0.32mm×1.0μm)	US83141530	良好
塘沽环境监测站	大气采样器	崂应 2020	J03259410	良好
东丽环境监测站	气相色谱/ 质谱仪	7890A/5975C/ DB-1 (60m×0.32mm×1.0μm)	US90442116	良好
东丽环境监测站	大气采样器	崂应 2020	07080147	良好
大港环境监测站	气相色谱/ 质谱仪	TRACE GC ULTRA/ SPB-1 (30m×0.32mm×1.0μm)	20074851	良好
大港环境监测站	大气采样器	崂应 2020	08040401	良好

表 A1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证试验室	试剂及溶剂名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
国家环境保护恶臭 污染控制重点实 验室	甲苯、二氯甲烷 丙酮、甲醇	美国 Fisher 公司 农残级 4L	——
河西环境监测站	甲苯、二氯甲烷 丙酮、甲醇	美国 Fisher 公司 农残级 4L	——
农业部环境保护 科研检测所	甲苯、二氯甲烷 丙酮、甲醇	美国 Tedia 公司 农残级 4L	——
塘沽环境监测站	甲苯、二氯甲烷 丙酮、甲醇	美国 J.T.Baker 公司 农残级 4L	——
东丽环境监测站	甲苯、二氯甲烷 丙酮、甲醇	美国 Fisher 公司 农残级 4L	——
大港环境监测站	甲苯、二氯甲烷 丙酮、甲醇	美国 Dima 公司 农残级 4L	——

A. 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 A1-4-1 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	硝基苯	对-硝基甲 苯	间-硝基甲 苯	邻-硝基甲 苯	对-硝基 氯苯	间-硝基氯 苯	邻-硝基氯 苯	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	3.03	3.33	2.43	2.46	3.09	3.11	3.11
	2	2.66	2.78	3.23	2.98	2.44	2.37	2.76
	3	2.67	2.69	2.83	3.26	3.12	3.25	2.54
	4	2.97	2.44	2.72	3.05	2.41	2.78	2.63
	5	2.34	2.91	3.03	3.12	2.76	2.67	2.71
	6	2.66	2.56	2.56	2.67	2.65	3.03	2.56
	7	2.34	2.87	3.11	2.56	2.96	2.78	3.24
	...	-	-	-	-	-	-	-
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.667	2.797	2.844	2.871	2.7757	2.8557	2.7929	
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2700	0.288	0.295	0.306	0.2926	0.2979	0.2748	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.849	0.905	0.927	0.962	0.919	0.936	0.864	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.40	3.62	3.71	3.85	3.678	3.745	3.455	

表 A1-4-2 农业部环境保护科研检测所方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	硝基苯	对-硝基甲 苯	间-硝基甲 苯	邻-硝基甲 苯	对-硝基 氯苯	间-硝基氯 苯	邻-硝基氯 苯	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.83	3.02	2.34	3.07	3.07	3.09	2.73
	2	2.12	2.39	3.11	2.34	2.56	2.38	3.06
	3	2.38	2.79	2.76	2.56	3.03	2.79	2.29
	4	2.45	2.41	2.65	3.03	2.26	3.11	2.66
	5	2.67	2.44	3.04	2.71	2.68	2.39	2.53
	6	2.16	2.56	2.66	2.42	2.64	2.88	2.89
	7	2.54	2.93	3.13	2.73	2.56	2.73	3.11
	...	-	-	-	-	-	-	-
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.450	2.649	2.813	2.694	2.6857	2.7671	2.7529	
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2578	0.262	0.293	0.281	0.2832	0.2968	0.2926	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.810	0.823	0.921	0.883	0.890	0.933	0.920	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.24	3.29	3.68	3.53	3.56	3.73	0.197	

表 A1-4-3 天津市河西环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	硝基苯	对-硝基甲 苯	间-硝基甲 苯	邻-硝基甲 苯	对-硝基 氯苯	间-硝基氯苯	邻-硝基氯 苯	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.93	3.11	2.49	2.33	3.12	2.88	3.19
	2	2.32	2.29	2.73	3.06	2.65	3.04	3.01
	3	2.49	2.73	3.09	2.58	2.27	2.38	3.09
	4	2.73	2.46	2.77	3.02	2.68	3.08	2.68
	5	2.17	2.67	2.29	2.76	2.79	3.12	2.56
	6	2.39	2.94	2.68	3.11	3.01	3.04	3.04
	7	2.56	2.63	3.02	2.78	3.04	2.79	2.45
	...	-	-	-	-	-	-	-
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.513	2.690	2.724	2.806	2.7943	2.9043	2.8600	
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2562	0.276	0.280	0.284	0.2949	0.2591	0.2907	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.805	0.867	0.880	0.893	0.927	0.814	0.914	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.22	3.47	3.52	3.57	3.71	3.26	3.66	

表 A1-4-4 天津市塘沽区环境监测站方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	硝基苯	对-硝基甲 苯	间-硝基甲 苯	邻-硝基甲 苯	对-硝基 氯苯	间-硝基氯苯	邻-硝基氯 苯	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.23	2.91	2.91	3.31	2.33	2.64	2.79
	2	2.56	2.41	2.18	2.52	2.44	2.19	3.01
	3	2.74	2.13	2.33	2.74	2.52	3.01	2.46
	4	2.77	2.44	2.44	2.45	3.01	2.67	2.87
	5	2.11	2.28	2.63	2.88	2.39	2.56	2.28
	6	2.62	2.71	2.61	2.83	2.39	2.74	2.49
	7	2.73	2.63	2.77	3.09	2.87	2.39	2.37
	...	-	-	-	-	-	-	-
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.537	2.501	2.553	2.831	2.5643	2.6000	2.6100	
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2635	0.266	0.253	0.303	0.2662	0.2608	0.2779	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.828	0.836	0.795	0.952	0.837	0.820	0.873	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.31	3.34	3.18	3.81	3.35	3.28	3.49	

表 A1-4-5 天津市东丽区环境监测站方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	硝基苯	对-硝基甲 苯	间-硝基甲 苯	邻-硝基甲 苯	对-硝基 氯苯	间-硝基氯 苯	邻-硝基氯 苯	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.83	2.13	2.29	2.74	2.89	3.01	2.81
	2	2.71	2.88	2.21	2.41	3.08	2.29	2.78
	3	2.54	2.43	2.73	2.25	2.46	2.77	2.85
	4	2.9	2.67	2.77	2.56	2.59	2.53	2.23
	5	2.11	2.83	2.56	2.29	2.73	2.46	2.23
	6	2.67	2.91	2.23	2.77	2.66	2.77	2.45
	7	2.79	2.67	2.19	2.98	2.21	2.99	2.78
	...	-	-	-	-	-	-	-
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.650	2.646	2.426	2.571	2.6600	2.6886	2.5900	
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2653	0.281	0.254	0.272	0.2833	0.2719	0.2790	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.834	0.883	0.798	0.855	0.890	0.855	0.877	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.34	3.53	3.19	3.42	3.56	3.42	3.51	

表 A1-4-6 天津市大港区环境监测站方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	硝基苯	对-硝基甲 苯	间-硝基甲 苯	邻-硝基甲 苯	对-硝基 氯苯	间-硝基氯 苯	邻-硝基氯 苯	备注
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.91	2.33	2.18	2.39	3.01	3.08	3.02
	2	2.56	2.88	2.28	2.91	2.29	2.97	2.27
	3	2.67	2.69	2.83	2.44	2.45	2.29	2.45
	4	3.01	2.27	2.72	3.11	2.53	2.45	2.77
	5	2.23	2.91	2.64	3.02	2.68	2.59	2.64
	6	2.73	2.45	2.18	2.74	2.71	2.83	2.46
	7	2.71	2.78	2.46	2.66	2.21	2.93	2.73
	...	-	-	-	-	-	-	-
平均值 \bar{x} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.689	2.616	2.470	2.753	2.5543	2.7343	2.6200	
标准偏差 S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2522	0.264	0.266	0.277	0.2731	0.2948	0.2490	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.793	0.830	0.836	0.871	0.858	0.927	0.783	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3.17	3.32	3.34	3.48	3.43	3.71	3.13	

A. 1.3 方法精密度测试数据

表 A1-5-1 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室方法精密度测试数据表

待测物		硝基苯			对-硝基甲苯			间-硝基甲苯			邻-硝基甲苯			对-硝基氯苯			间-硝基氯苯			邻-硝基氯苯		
浓度 (mg/m ³)		0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50
测定 结果 mg/m ³	1	0.0097	0.0520	0.515	0.0102	0.0520	0.505	0.0101	0.0520	0.505	0.0112	0.0510	0.505	0.0111	0.0520	0.510	0.0106	0.0530	0.520	0.0104	0.0500	0.505
	2	0.0101	0.0560	0.505	0.0094	0.0490	0.494	0.0094	0.0490	0.510	0.0104	0.0530	0.515	0.0108	0.0490	0.490	0.0100	0.0510	0.510	0.0101	0.0520	0.492
	3	0.0102	0.0520	0.520	0.0088	0.0490	0.488	0.0088	0.0490	0.496	0.0099	0.0500	0.497	0.0102	0.0500	0.498	0.0095	0.0490	0.497	0.0106	0.0530	0.496
	4	0.0106	0.0510	0.510	0.0092	0.0500	0.494	0.0095	0.0510	0.525	0.0101	0.0490	0.493	0.0096	0.0490	0.520	0.0102	0.0500	0.489	0.0090	0.0540	0.515
	5	0.0112	0.0500	0.505	0.0102	0.0520	0.515	0.0095	0.0510	0.520	0.0095	0.0520	0.510	0.0100	0.0520	0.510	0.0094	0.0510	0.496	0.0097	0.0500	0.488
	6	0.0104	0.0520	0.535	0.0101	0.0510	0.505	0.0097	0.0510	0.505	0.0102	0.0510	0.525	0.0101	0.0520	0.515	0.0097	0.0490	0.493	0.0096	0.0490	0.499
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0104	0.0520	0.515	0.0097	0.0510	0.500	0.0095	0.0510	0.510	0.0102	0.0510	0.508	0.0103	0.0510	0.507	0.0099	0.0510	0.501	0.0099	0.0510	0.499
标准偏差 S (mg/m ³)		0.0005	0.0020	0.012	0.0006	0.0013	0.010	0.0005	0.0010	0.011	0.0006	0.0012	0.012	0.0005	0.0014	0.012	0.0005	0.0014	0.012	0.0006	0.0018	0.010
相对标准 偏差 RSD (%)		4.8	3.8	2.2	6.2	2.5	2.0	4.7	2.0	2.2	5.4	2.3	2.4	5.2	2.7	2.2	4.7	2.7	2.4	6.0	3.4	2.0

表 A1-5-2 农业部环境保护科研检测所方法精密度测试数据表

待测物	硝基苯			对-硝基甲苯			间-硝基甲苯			邻-硝基甲苯			对-硝基氯苯			间-硝基氯苯			邻-硝基氯苯			
	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	
浓度 (mg/m ³)	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	
测定 结果 mg/m ³	1	0.0092	0.0500	0.505	0.0106	0.051	0.515	0.0106	0.0540	0.515	0.0102	0.0520	0.500	0.0108	0.0500	0.505	0.0102	0.0510	0.525	0.0106	0.0510	0.525
	2	0.0097	0.0490	0.492	0.0101	0.052	0.494	0.0095	0.0500	0.510	0.0108	0.0490	0.505	0.0107	0.0510	0.492	0.0097	0.0520	0.515	0.0097	0.0520	0.494
	3	0.0099	0.0510	0.489	0.0097	0.049	0.497	0.0097	0.0490	0.499	0.0098	0.0500	0.489	0.0097	0.0510	0.510	0.0093	0.0530	0.490	0.0092	0.0530	0.498
	4	0.0102	0.0490	0.497	0.0093	0.049	0.498	0.0092	0.0510	0.494	0.0103	0.0520	0.497	0.0095	0.0490	0.520	0.0092	0.0520	0.497	0.0103	0.0520	0.505
	5	0.0106	0.0490	0.493	0.0101	0.050	0.510	0.0100	0.0520	0.525	0.0094	0.0510	0.495	0.0102	0.0500	0.515	0.0105	0.0520	0.505	0.0098	0.0500	0.515
	6	0.0089	0.0520	0.498	0.0094	0.051	0.510	0.0097	0.0520	0.515	0.0105	0.0510	0.520	0.0095	0.0520	0.505	0.0096	0.0490	0.510	0.0093	0.0490	0.515
平均值 \bar{x} (mg/m ³)	0.0097	0.0500	0.496	0.0099	0.050	0.504	0.0098	0.0520	0.510	0.0102	0.0510	0.501	0.0101	0.0510	0.508	0.0098	0.0520	0.507	0.0098	0.0510	0.509	
标准偏差 S (mg/m ³)	0.0007	0.0011	0.006	0.0005	0.0010	0.009	0.0005	0.0017	0.012	0.0005	0.0011	0.011	0.0006	0.0010	0.010	0.0005	0.0012	0.013	0.0006	0.0012	0.012	
相对标准 偏差 RSD (%)	6.7	2.2	1.2	5.1	1.9	1.8	5.1	3.2	2.3	4.9	2.1	2.2	6.0	1.9	1.9	5.2	2.3	2.5	5.5	2.3	2.3	

表 A1-5-3 天津市河西环境监测中心站方法精密度测试数据表

待测物	硝基苯			对-硝基甲苯			间-硝基甲苯			邻-硝基甲苯			对-硝基氯苯			间-硝基氯苯			邻-硝基氯苯			
	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	
测定结果 mg/m ³	1	0.0094	0.0490	0.515	0.0095	0.0510	0.510	0.0101	0.0520	0.520	0.0107	0.0530	0.505	0.0101	0.0500	0.515	0.0106	0.0520	0.510	0.0102	0.0500	0.510
	2	0.0098	0.0530	0.489	0.0102	0.0520	0.495	0.0091	0.0500	0.505	0.0101	0.0520	0.510	0.0102	0.0510	0.494	0.0098	0.0520	0.505	0.0096	0.0520	0.492
	3	0.0085	0.0510	0.498	0.0097	0.0490	0.498	0.0097	0.0490	0.496	0.0094	0.0490	0.492	0.0098	0.0510	0.496	0.0092	0.0530	0.510	0.0094	0.0520	0.496
	4	0.0088	0.0510	0.505	0.0098	0.0480	0.515	0.0093	0.0500	0.492	0.0101	0.0490	0.498	0.0092	0.0520	0.490	0.0098	0.0520	0.491	0.0096	0.0510	0.493
	5	0.0084	0.0520	0.510	0.0102	0.0500	0.505	0.0099	0.0490	0.505	0.0096	0.0500	0.505	0.0106	0.0530	0.505	0.0101	0.0520	0.496	0.0088	0.0500	0.505
	6	0.0092	0.0500	0.515	0.0093	0.0510	0.510	0.0107	0.0510	0.510	0.0102	0.0510	0.525	0.0092	0.0520	0.510	0.0097	0.0490	0.515	0.0091	0.0490	0.505
平均值 \bar{x} (mg/m ³)	0.0090	0.0510	0.506	0.0098	0.0500	0.506	0.0098	0.0500	0.505	0.0100	0.0510	0.506	0.0099	0.0510	0.502	0.0099	0.0520	0.505	0.0095	0.0510	0.500	
标准偏差 S (mg/m ³)	0.0006	0.0014	0.011	0.0004	0.0012	0.008	0.0006	0.0011	0.010	0.0005	0.0014	0.012	0.0006	0.0012	0.010	0.0005	0.0012	0.010	0.0005	0.0010	0.008	
相对标准偏差 RSD (%)	6.1	2.7	2.1	4.1	2.4	1.6	5.6	2.2	2.0	4.5	2.7	2.3	5.8	2.3	2.0	4.8	2.3	1.9	5.2	2.0	1.5	

表 A1-5-4 天津市塘沽区环境监测站方法精密度测试数据表

待测物	硝基苯			对-硝基甲苯			间-硝基甲苯			邻-硝基甲苯			对-硝基氯苯			间-硝基氯苯			邻-硝基氯苯			
	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	
浓度 (mg/m ³)																						
测定结果 mg/m ³	1	0.0101	0.0540	0.527	0.0097	0.0520	0.511	0.0099	0.0520	0.507	0.0102	0.0510	0.514	0.0112	0.0520	0.507	0.0097	0.0520	0.510	0.0101	0.0480	0.500
	2	0.0102	0.0550	0.539	0.0104	0.0520	0.537	0.0101	0.0530	0.518	0.0105	0.0530	0.533	0.0101	0.0490	0.500	0.0104	0.0530	0.519	0.0104	0.0520	0.507
	3	0.0106	0.0530	0.527	0.0108	0.0550	0.544	0.0106	0.0540	0.527	0.0106	0.0540	0.541	0.0100	0.0520	0.501	0.0107	0.0550	0.532	0.0105	0.0520	0.513
	4	0.0103	0.0510	0.511	0.0100	0.0510	0.509	0.0100	0.0540	0.512	0.0101	0.0510	0.508	0.0103	0.0580	0.532	0.0101	0.0520	0.503	0.0101	0.0500	0.502
	5	0.0113	0.0550	0.547	0.0109	0.0560	0.547	0.0112	0.0580	0.543	0.0113	0.0550	0.544	0.0102	0.0520	0.540	0.0110	0.0570	0.543	0.0111	0.0520	0.521
	6	0.0103	0.0540	0.533	0.0105	0.0540	0.520	0.0105	0.0540	0.527	0.0108	0.0530	0.531	0.0105	0.0520	0.515	0.0103	0.0530	0.519	0.0102	0.0510	0.509
平均值 \bar{x} (mg/m ³)	0.0105	0.0540	0.531	0.0104	0.0530	0.528	0.0104	0.0540	0.522	0.0106	0.0530	0.529	0.0104	0.0520	0.516	0.0104	0.0540	0.521	0.0104	0.0510	0.509	
标准偏差 S (mg/m ³)	0.0004	0.0014	0.013	0.0005	0.0018	0.017	0.0005	0.0022	0.013	0.0005	0.0018	0.015	0.0005	0.0029	0.017	0.0005	0.0020	0.015	0.0004	0.0015	0.008	
相对标准偏差 RSD (%)	3.8	2.5	2.4	4.3	3.4	3.1	4.8	4.1	2.5	4.3	3.4	2.7	4.1	5.5	3.2	4.4	3.7	2.8	3.8	2.9	1.5	

表 A1-5-5 天津市东丽区环境监测站方法精密度测试数据表

待测物	硝基苯			对-硝基甲苯			间-硝基甲苯			邻-硝基甲苯			对-硝基氯苯			间-硝基氯苯			邻-硝基氯苯			
	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	
浓度 (mg/m ³)	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	
测定 结果 mg/m ³	1	0.0102	0.0540	0.535	0.0102	0.0510	0.535	0.0099	0.0550	0.515	0.0102	0.0520	0.515	0.0112	0.0520	0.505	0.0109	0.0530	0.520	0.0105	0.0490	0.505
	2	0.0096	0.0530	0.510	0.0092	0.0500	0.530	0.0102	0.0510	0.525	0.0108	0.0560	0.545	0.0104	0.0490	0.515	0.0102	0.0550	0.505	0.0107	0.0530	0.510
	3	0.0100	0.0510	0.525	0.0100	0.0490	0.505	0.0096	0.0530	0.540	0.0112	0.0540	0.540	0.0101	0.0540	0.495	0.0106	0.0560	0.497	0.0102	0.0500	0.499
	4	0.0106	0.0520	0.505	0.0094	0.0480	0.497	0.0107	0.0530	0.530	0.0103	0.0530	0.520	0.0105	0.0510	0.489	0.0105	0.0530	0.496	0.0103	0.0510	0.494
	5	0.0105	0.0550	0.515	0.0106	0.0500	0.510	0.0113	0.0540	0.535	0.0106	0.0530	0.535	0.0106	0.0520	0.497	0.0108	0.0530	0.492	0.0109	0.0520	0.515
	6	0.0092	0.0520	0.530	0.0104	0.0520	0.510	0.0107	0.0540	0.510	0.0105	0.0520	0.530	0.0102	0.0510	0.489	0.0115	0.0520	0.498	0.0104	0.0500	0.499
平均值 \bar{x} (mg/m ³)	0.0100	0.0530	0.520	0.0099	0.0500	0.515	0.0104	0.0530	0.526	0.0106	0.0530	0.531	0.0105	0.0520	0.498	0.0107	0.0540	0.501	0.0105	0.0510	0.504	
标准偏差 S (mg/m ³)	0.0006	0.0015	0.012	0.0006	0.0013	0.015	0.0007	0.0013	0.012	0.0004	0.0014	0.012	0.0004	0.0014	0.011	0.0005	0.0015	0.011	0.0003	0.0012	0.008	
相对标准 偏差 RSD (%)	5.5	2.8	2.3	5.6	2.5	2.9	6.3	2.5	2.2	3.3	2.6	2.2	3.7	2.7	2.1	4.2	2.7	2.0	2.7	2.3	1.6	

表 A1-5-6 天津市大港区环境监测站方法精密度测试数据表

待测物	硝基苯			对-硝基甲苯			间-硝基甲苯			邻-硝基甲苯			对-硝基氯苯			间-硝基氯苯			邻-硝基氯苯			
	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	
浓度 (mg/m ³)	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	0.0125	0.050	0.50	
测定 结果 mg/m ³	1	0.0096	0.0500	0.515	0.0096	0.0520	0.510	0.0097	0.0500	0.505	0.0106	0.0510	0.505	0.0102	0.0510	0.505	0.0102	0.0510	0.505	0.0106	0.0500	0.505
	2	0.0092	0.0490	0.494	0.0102	0.0490	0.497	0.0098	0.0490	0.499	0.0104	0.0490	0.492	0.0108	0.0490	0.494	0.0105	0.0530	0.520	0.0101	0.0510	0.492
	3	0.0096	0.0490	0.485	0.0097	0.0490	0.494	0.0102	0.0510	0.493	0.0098	0.0490	0.489	0.0102	0.0500	0.488	0.0101	0.0500	0.493	0.0098	0.0480	0.496
	4	0.0089	0.0470	0.487	0.0094	0.0490	0.486	0.0100	0.0510	0.515	0.0094	0.0480	0.496	0.0097	0.0490	0.497	0.0099	0.0490	0.487	0.0094	0.0510	0.515
	5	0.0097	0.0510	0.481	0.0090	0.0510	0.483	0.0095	0.0490	0.505	0.0092	0.0510	0.515	0.0101	0.0510	0.510	0.0103	0.0510	0.496	0.0101	0.0510	0.488
	6	0.0088	0.0490	0.494	0.0105	0.0510	0.493	0.0092	0.0520	0.494	0.0101	0.0500	0.505	0.0101	0.0530	0.505	0.0095	0.0510	0.492	0.0101	0.0520	0.499
平均值 \bar{x} (mg/m ³)	0.0093	0.0490	0.493	0.0097	0.0500	0.494	0.0097	0.0500	0.502	0.0099	0.0500	0.500	0.0102	0.0510	0.500	0.0101	0.0510	0.499	0.0100	0.0510	0.499	
标准偏差 S (mg/m ³)	0.0004	0.0013	0.012	0.0006	0.0012	0.010	0.0004	0.0010	0.009	0.0006	0.0011	0.010	0.0004	0.0014	0.009	0.0004	0.0012	0.012	0.0004	0.0014	0.010	
相对标准 偏差 RSD (%)	4.3	2.7	2.4	5.7	2.4	1.9	3.6	2.0	1.7	5.6	2.1	2.0	3.6	2.7	1.7	3.4	2.3	2.4	3.8	2.7	2.0	

A. 1. 4 方法准确度测试数据

表 A1-6-1 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室方法准确度测试数据表

(注: 样品 1 为环境空气样品, 样品 2 为无组织排放废气样品。)

待测物	硝基苯				对-硝基甲苯				间-硝基甲苯				邻-硝基甲苯				对-硝基氯苯				间-硝基氯苯				邻-硝基氯苯				
	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	
测定结果, mg/m ³	1	nd	0.0073	nd	0.406	nd	0.0075	nd	0.392	nd	0.0072	nd	0.406	nd	0.0072	nd	0.402	nd	0.0094	nd	0.406	nd	0.0078	nd	0.395	nd	0.0084	nd	0.401
	2	nd	0.0087	nd	0.387	nd	0.0096	nd	0.378	nd	0.0068	nd	0.402	nd	0.0068	nd	0.390	nd	0.0068	nd	0.406	nd	0.0092	nd	0.383	nd	0.0070	nd	0.384
	3	nd	0.0072	nd	0.391	nd	0.0079	nd	0.384	nd	0.0086	nd	0.398	nd	0.0097	nd	0.384	nd	0.0075	nd	0.395	nd	0.0075	nd	0.387	nd	0.0073	nd	0.392
	4	nd	0.0094	nd	0.397	nd	0.0072	nd	0.389	nd	0.0079	nd	0.405	nd	0.0086	nd	0.382	nd	0.0089	nd	0.392	nd	0.0083	nd	0.389	nd	0.0092	nd	0.386
	5	nd	0.0076	nd	0.385	nd	0.0088	nd	0.396	nd	0.0076	nd	0.394	nd	0.0082	nd	0.385	nd	0.0083	nd	0.396	nd	0.0078	nd	0.382	nd	0.0083	nd	0.388
	6	nd	0.0075	nd	0.383	nd	0.0075	nd	0.402	nd	0.0072	nd	0.412	nd	0.0080	nd	0.378	nd	0.0097	nd	0.398	nd	0.0084	nd	0.401	nd	0.0090	nd	0.401
平均值, X, mg/m ³	nd	0.0079	nd	0.392	nd	0.0081	nd	0.390	nd	0.0076	nd	0.403	nd	0.0081	nd	0.387	nd	0.0084	nd	0.399	nd	0.0082	nd	0.389	nd	0.0082	nd	0.392	
加标量 mg/m ³	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	
加标回收率 P, %	—	79.0	—	97.9	—	80.5	—	97.5	—	75.5	—	100.6	—	80.5	—	96.6	—	84.0	—	99.6	—	81.5	—	97.3	—	81.5	—	97.9	

表 A1-6-2 农业部环境保护科研检测所方法准确度测试数据表

(注：样品 1 为环境空气样品，样品 2 为无组织排放废气样品。)

待测物	硝基苯				对-硝基甲苯				间-硝基甲苯				邻-硝基甲苯				对-硝基氯苯				间-硝基氯苯				邻-硝基氯苯				
	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	
测定结果, mg/m ³	1	nd	0.0072	nd	0.390	nd	0.0072	nd	0.392	nd	0.0069	nd	0.407	nd	0.0075	nd	0.396	nd	0.0092	nd	0.408	nd	0.0081	nd	0.406	nd	0.0087	nd	0.388
	2	nd	0.0084	nd	0.387	nd	0.0069	nd	0.383	nd	0.0088	nd	0.401	nd	0.0069	nd	0.392	nd	0.0070	nd	0.400	nd	0.0091	nd	0.407	nd	0.0073	nd	0.402
	3	nd	0.0078	nd	0.393	nd	0.0080	nd	0.395	nd	0.0091	nd	0.398	nd	0.0098	nd	0.395	nd	0.0073	nd	0.403	nd	0.0078	nd	0.412	nd	0.0078	nd	0.391
	4	nd	0.0092	nd	0.397	nd	0.0084	nd	0.400	nd	0.0077	nd	0.402	nd	0.0073	nd	0.401	nd	0.0079	nd	0.402	nd	0.0084	nd	0.405	nd	0.0094	nd	0.385
	5	nd	0.0078	nd	0.406	nd	0.0089	nd	0.402	nd	0.0075	nd	0.397	nd	0.0083	nd	0.392	nd	0.0081	nd	0.406	nd	0.0080	nd	0.397	nd	0.0085	nd	0.397
	6	nd	0.0081	nd	0.392	nd	0.0076	nd	0.401	nd	0.0082	nd	0.406	nd	0.0079	nd	0.382	nd	0.0095	nd	0.394	nd	0.0082	nd	0.395	nd	0.0089	nd	0.400
平均值, X, mg/m ³	nd	0.0081	nd	0.394	nd	0.0078	nd	0.396	nd	0.0080	nd	0.402	nd	0.0080	nd	0.393	nd	0.0082	nd	0.402	nd	0.0083	nd	0.404	nd	0.0084	nd	0.394	
加标量 mg/m ³	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	
加标回收率 P, %	—	80.5	—	98.5	—	78.0	—	98.9	—	80.0	—	100.4	—	79.5	—	98.3	—	81.5	—	100.5	—	82.5	—	100.9	—	84.0	—	98.4	

表 A1-6-3 天津市河西环境监测中心站方法准确度测试数据表

(注：样品 1 为环境空气样品，样品 2 为无组织排放废气样品。)

待测物	硝基苯				对-硝基甲苯				间-硝基甲苯				邻-硝基甲苯				对-硝基氯苯				间-硝基氯苯				邻-硝基氯苯				
	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	
测定结果, mg/m ³	1	nd	0.0075	nd	0.394	nd	0.0075	nd	0.391	nd	0.0072	nd	0.400	nd	0.0072	nd	0.383	nd	0.0094	nd	0.394	nd	0.0084	nd	0.400	nd	0.0078	nd	0.411
	2	nd	0.0084	nd	0.388	nd	0.0068	nd	0.384	nd	0.0088	nd	0.388	nd	0.0070	nd	0.391	nd	0.0073	nd	0.384	nd	0.0091	nd	0.396	nd	0.0085	nd	0.402
	3	nd	0.0079	nd	0.391	nd	0.0079	nd	0.396	nd	0.0078	nd	0.392	nd	0.0097	nd	0.396	nd	0.0069	nd	0.388	nd	0.0080	nd	0.403	nd	0.0087	nd	0.402
	4	nd	0.0090	nd	0.397	nd	0.0087	nd	0.401	nd	0.0091	nd	0.401	nd	0.0078	nd	0.406	nd	0.0080	nd	0.402	nd	0.0081	nd	0.387	nd	0.0101	nd	0.397
	5	nd	0.0083	nd	0.401	nd	0.0083	nd	0.406	nd	0.0074	nd	0.398	nd	0.0080	nd	0.393	nd	0.0083	nd	0.400	nd	0.0078	nd	0.383	nd	0.0087	nd	0.401
	6	nd	0.0082	nd	0.384	nd	0.0078	nd	0.402	nd	0.0083	nd	0.406	nd	0.0082	nd	0.383	nd	0.0092	nd	0.395	nd	0.0087	nd	0.391	nd	0.0092	nd	0.406
平均值, X, mg/m ³	nd	0.0082	nd	0.393	nd	0.0078	nd	0.397	nd	0.0081	nd	0.398	nd	0.0080	nd	0.392	nd	0.0082	nd	0.394	nd	0.0084	nd	0.393	nd	0.0088	nd	0.403	
加标量 mg/m ³	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	
加标回收率 P, %	—	82.0	—	98.1	—	78.0	—	99.1	—	81.0	—	99.4	—	79.5	—	97.9	—	81.5	—	98.4	—	83.5	—	98.3	—	88.0	—	100.8	

表 A1-6-4 天津市塘沽区环境监测站方法准确度测试数据表

(注: 样品 1 为环境空气样品, 样品 2 为无组织排放废气样品。)

待测物	硝基苯				对-硝基甲苯				间-硝基甲苯				邻-硝基甲苯				对-硝基氯苯				间-硝基氯苯				邻-硝基氯苯				
	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	
测定结果, mg/m ³	1	nd	0.0087	nd	0.390	nd	0.0077	nd	0.402	nd	0.0072	nd	0.399	nd	0.0071	nd	0.394	nd	0.0088	nd	0.406	nd	0.0078	nd	0.395	nd	0.0082	nd	0.407
	2	nd	0.0084	nd	0.364	nd	0.0094	nd	0.398	nd	0.0080	nd	0.406	nd	0.0094	nd	0.406	nd	0.0083	nd	0.402	nd	0.0072	nd	0.394	nd	0.0065	nd	0.396
	3	nd	0.0066	nd	0.402	nd	0.0064	nd	0.377	nd	0.0098	nd	0.388	nd	0.0088	nd	0.395	nd	0.0095	nd	0.388	nd	0.0102	nd	0.399	nd	0.0094	nd	0.392
	4	nd	0.0075	nd	0.390	nd	0.0097	nd	0.402	nd	0.0087	nd	0.386	nd	0.0095	nd	0.397	nd	0.0090	nd	0.397	nd	0.0084	nd	0.392	nd	0.0084	nd	0.394
	5	nd	0.0073	nd	0.394	nd	0.0084	nd	0.384	nd	0.0078	nd	0.397	nd	0.0071	nd	0.389	nd	0.0067	nd	0.387	nd	0.0086	nd	0.402	nd	0.0078	nd	0.397
	6	nd	0.0080	nd	0.389	nd	0.0078	nd	0.390	nd	0.0065	nd	0.395	nd	0.0087	nd	0.381	nd	0.0081	nd	0.408	nd	0.0072	nd	0.395	nd	0.0092	nd	0.388
平均值, X, mg/m ³	nd	0.0077	nd	0.388	nd	0.0082	nd	0.392	nd	0.0080	nd	0.395	nd	0.0084	nd	0.394	nd	0.0084	nd	0.398	nd	0.0083	nd	0.396	nd	0.0083	nd	0.396	
加标量 mg/m ³	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	
加标回收率 P, %	—	77.0	—	97.0	—	82.0	—	98.0	—	79.5	—	98.8	—	84.0	—	98.4	—	84.0	—	99.4	—	82.5	—	99.0	—	82.5	—	98.9	

表 A1-6-5 天津市东丽区环境监测站方法准确度测试数据表
 (注: 样品 1 为环境空气样品, 样品 2 为无组织排放废气样品。)

待测物	硝基苯				对-硝基甲苯				间-硝基甲苯				邻-硝基甲苯				对-硝基氯苯				间-硝基氯苯				邻-硝基氯苯				
	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	
测定结果, mg/m ³	1	nd	0.0067	nd	0.394	nd	0.0093	nd	0.385	nd	0.0066	nd	0.402	nd	0.0072	nd	0.397	nd	0.0089	nd	0.406	nd	0.0082	nd	0.397	nd	0.0084	nd	0.401
	2	nd	0.0090	nd	0.407	nd	0.0072	nd	0.401	nd	0.0081	nd	0.406	nd	0.0097	nd	0.394	nd	0.0085	nd	0.412	nd	0.0097	nd	0.394	nd	0.0067	nd	0.395
	3	nd	0.0072	nd	0.395	nd	0.0070	nd	0.379	nd	0.0089	nd	0.402	nd	0.0070	nd	0.388	nd	0.0092	nd	0.406	nd	0.0078	nd	0.387	nd	0.0074	nd	0.384
	4	nd	0.0078	nd	0.387	nd	0.0080	nd	0.397	nd	0.0096	nd	0.411	nd	0.0094	nd	0.383	nd	0.0088	nd	0.402	nd	0.0072	nd	0.388	nd	0.0095	nd	0.387
	5	nd	0.0087	nd	0.401	nd	0.0085	nd	0.385	nd	0.0079	nd	0.402	nd	0.0087	nd	0.391	nd	0.0075	nd	0.396	nd	0.0079	nd	0.391	nd	0.0084	nd	0.385
	6	nd	0.0096	nd	0.394	nd	0.0089	nd	0.387	nd	0.0072	nd	0.407	nd	0.0078	nd	0.381	nd	0.0083	nd	0.413	nd	0.0087	nd	0.397	nd	0.0091	nd	0.391
平均值, X, mg/m ³	nd	0.0076	nd	0.383	nd	0.0081	nd	0.389	nd	0.0080	nd	0.405	nd	0.0083	nd	0.389	nd	0.0085	nd	0.406	nd	0.0082	nd	0.392	nd	0.0083	nd	0.390	
加标量 mg/m ³	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	
加标回收率 P, %	—	76.0	—	95.6	—	81.0	—	97.1	—	80.0	—	101.1	—	83.0	—	97.3	—	85.0	—	101.4	—	82.0	—	98.0	—	82.5	—	97.5	

表 A1-6-6 天津市大港区环境监测站方法准确度测试数据表

(注：样品 1 为环境空气样品，样品 2 为无组织排放废气样品。)

待测物	硝基苯				对-硝基甲苯				间-硝基甲苯				邻-硝基甲苯				对-硝基氯苯				间-硝基氯苯				邻-硝基氯苯				
	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	样品 1	加标	样品 2	加标	
测定结果, mg/m ³	1	nd	0.0067	nd	0.402	nd	0.0097	nd	0.383	nd	0.0067	nd	0.401	nd	0.0073	nd	0.394	nd	0.0093	nd	0.402	nd	0.0083	nd	0.393	nd	0.0083	nd	0.401
	2	nd	0.0089	nd	0.384	nd	0.0073	nd	0.392	nd	0.0095	nd	0.407	nd	0.0067	nd	0.402	nd	0.0083	nd	0.406	nd	0.0092	nd	0.382	nd	0.0068	nd	0.394
	3	nd	0.0073	nd	0.388	nd	0.0078	nd	0.398	nd	0.0088	nd	0.398	nd	0.0095	nd	0.387	nd	0.0091	nd	0.396	nd	0.0082	nd	0.385	nd	0.0072	nd	0.382
	4	nd	0.0095	nd	0.392	nd	0.0074	nd	0.380	nd	0.0080	nd	0.402	nd	0.0087	nd	0.384	nd	0.0087	nd	0.394	nd	0.0073	nd	0.390	nd	0.0091	nd	0.386
	5	nd	0.0072	nd	0.396	nd	0.0087	nd	0.383	nd	0.0073	nd	0.403	nd	0.0088	nd	0.395	nd	0.0078	nd	0.392	nd	0.0076	nd	0.383	nd	0.0084	nd	0.381
	6	nd	0.0072	nd	0.382	nd	0.0081	nd	0.382	nd	0.0078	nd	0.405	nd	0.0083	nd	0.383	nd	0.0066	nd	0.396	nd	0.0080	nd	0.395	nd	0.0087	nd	0.401
平均值, X, mg/m ³	nd	0.0078	nd	0.391	nd	0.0082	nd	0.386	nd	0.0080	nd	0.403	nd	0.0082	nd	0.391	nd	0.0083	nd	0.398	nd	0.0081	nd	0.388	nd	0.0081	nd	0.391	
加标量 mg/m ³	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	—	0.0100	—	0.400	
加标回收率 P, %	—	78.0	—	97.6	—	81.5	—	96.5	—	80.0	—	100.6	—	82.0	—	97.6	—	82.5	—	99.4	—	81.0	—	96.9	—	80.5	—	97.6	

A. 2 方法验证数据汇总

A. 2.1 检出限和测定下限测试数据汇总

表 A2-1 方法检出限、测定下限汇总表 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

化合物名称	1		2		3		4		5		6		平均值	
	检出限	测定下线	检出限	测定下线	检出限	测定下线	检出限	测定下线	检出限	测定下线	检出限	测定下线	检出限	测定下线
硝基苯	0.849	3.40	0.810	3.24	0.805	3.22	0.828	3.31	0.834	3.34	0.793	3.17	0.849	3.40
对-硝基甲苯	0.905	3.62	0.823	3.29	0.867	3.47	0.836	3.34	0.883	3.53	0.830	3.32	0.905	3.62
间-硝基甲苯	0.927	3.71	0.921	3.68	0.880	3.52	0.795	3.18	0.798	3.19	0.836	3.34	0.927	3.71
邻-硝基甲苯	0.962	3.85	0.883	3.53	0.893	3.57	0.952	3.81	0.855	3.42	0.871	3.48	0.962	3.85
对-硝基氯苯	0.919	3.68	0.890	3.56	0.927	3.71	0.837	3.35	0.890	3.56	0.858	3.43	0.927	3.71
间-硝基氯苯	0.936	3.74	0.933	3.73	0.814	3.26	0.820	3.28	0.855	3.42	0.927	3.71	0.936	3.74
邻-硝基氯苯	0.864	3.46	0.920	3.68	0.914	3.66	0.873	3.49	0.877	3.51	0.783	3.13	0.920	3.68

方法检出限为 $0.849\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.962\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

A. 2.2 方法精密度测试数据汇总

表 A2-2-1 空白加标量为 $0.0125\text{mg}/\text{m}^3$ 精密度汇总表

实验室号		1	2	3	4	5	6	\bar{x} , mg/m^3	S' mg/m^3	RSD %	重复性 限 r mg/m^3	再现性 限 R mg/m^3
硝基苯	\bar{X}_i	0.0104	0.0097	0.0090	0.0105	0.0100	0.0093	0.0098	0.00060	6.0	0.00145	0.0021
	S_i	0.0005	0.0007	0.0006	0.0004	0.0006	0.0004					
	RSD_i	4.8	6.7	6.1	3.8	5.5	4.3					
对-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.0097	0.0099	0.0098	0.0104	0.0099	0.0097	0.0099	0.00025	2.6	0.00144	0.0015
	S_i	0.0006	0.0005	0.0004	0.0005	0.0006	0.0006					
	RSD_i	6.2	5.1	4.1	4.3	5.6	5.7					

间-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.0095	0.0098	0.0098	0.0104	0.0104	0.0097	0.0099	0.00035	3.7	0.00143	0.0017
	S_i	0.0005	0.0005	0.0006	0.0005	0.0007	0.0004					
	RSD_i	4.7	5.1	5.6	4.8	6.3	3.6					
邻-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.0102	0.0102	0.0100	0.0106	0.0106	0.0099	0.0103	0.00025	2.7	0.00135	0.0014
	S_i	0.0006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004	0.0006					
	RSD_i	5.4	4.9	4.5	4.3	3.3	5.6					
对-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.0103	0.0101	0.0099	0.0104	0.0105	0.0102	0.0102	0.00020	2.1	0.00138	0.0014
	S_i	0.0006	0.0006	0.0006	0.0005	0.0004	0.0004					
	RSD_i	5.2	6.0	5.8	4.1	3.7	3.6					
间-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.0099	0.0098	0.0099	0.0104	0.0107	0.0101	0.0101	0.00035	3.6	0.00127	0.0015
	S_i	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004					
	RSD_i	4.7	5.2	4.8	4.4	4.2	3.4					
邻-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.0099	0.0098	0.0095	0.0104	0.0105	0.0100	0.0100	0.00040	3.8	0.00132	0.0016
	S_i	0.0006	0.0006	0.0005	0.0004	0.0003	0.0004					
	RSD_i	6.0	5.5	5.2	3.8	2.7	3.8					

由上表可见，空白加标量为 $0.0125\text{mg}/\text{m}^3$ 时，实验室内相对标准偏差为： $S_{0.0125}$:2.7%~6.3%，实验室间相对标准偏差为： $S_{0.0125}$:2.1%~6.0%，重复性限为： $r_{0.0125}$:0.00127~0.00144(mg/m^3)，再现性限为： $R_{0.0125}$:0.0014~0.0021(mg/m^3)。

表 A2-2-2 空白加标量为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 精密度汇总表

实验室号		1	2	3	4	5	6	\bar{x} , mg/m^3	S' mg/m^3	RSD %	重复性 限 r mg/m^3	再现性 限 R mg/m^3
硝基苯	\bar{X}_i	0.0520	0.0500	0.0510	0.0535	0.0525	0.0490	0.0515	0.0017	3.2	0.0041	0.0060
	S_i	0.0020	0.0011	0.0014	0.0014	0.0015	0.0013					
	RSD_i	3.8	2.2	2.7	2.5	2.8	2.7					
对-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.0505	0.0500	0.0500	0.0530	0.0500	0.0500	0.0505	0.0012	2.4	0.0037	0.0048
	S_i	0.0013	0.0010	0.0012	0.0018	0.0013	0.0012					
	RSD_i	2.5	1.9	2.4	3.4	2.5	2.4					
间-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.0505	0.0515	0.0500	0.0540	0.0530	0.0500	0.0515	0.0017	3.2	0.0041	0.0060
	S_i	0.0010	0.0017	0.0011	0.0022	0.0013	0.0010					

	RSD_i	2.0	3.2	2.2	4.1	2.5	2.0						
邻-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.0510	0.0505	0.0505	0.0530	0.0530	0.0495	0.0515	0.0015	2.8	0.0037	0.0053	
	S_i	0.0012	0.0011	0.0014	0.0018	0.0014	0.0011						
	RSD_i	2.3	2.1	2.7	3.4	2.6	2.1						
对-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.0505	0.0505	0.0510	0.0520	0.0515	0.0505	0.0510	0.0007	1.2	0.0047	0.0046	
	S_i	0.0014	0.0010	0.0012	0.0029	0.0014	0.0014						
	RSD_i	2.7	1.9	2.3	5.5	2.7	2.7						
间-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.0505	0.0515	0.0515	0.0535	0.0535	0.0505	0.0520	0.0014	2.6	0.0040	0.0053	
	S_i	0.0014	0.0012	0.0012	0.0020	0.0015	0.0012						
	RSD_i	2.7	2.3	2.3	3.7	2.7	2.3						
邻-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.0510	0.0510	0.0505	0.0510	0.0505	0.0505	0.0510	0.0003	0.5	0.0038	0.0036	
	S_i	0.0018	0.0012	0.0010	0.0015	0.0012	0.0014						
	RSD_i	3.4	2.3	2.0	2.9	2.3	2.7						

由上表可见，空白加标量为 $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ 时，实验室内相对标准偏差为： $S_{0.05}:1.9\% \sim 5.5\%$ ，实验室间相对标准偏差为： $S_{0.05}:0.5\% \sim 3.2\%$ ，重复性限为： $r_{0.05}:0.0037 \sim 0.0047 \text{mg}/\text{m}^3$ ，再现性限为： $R_{0.05}:0.0036 \sim 0.0060 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 A2-2-3 空白加标量为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 精密度汇总表

实验室号		1	2	3	4	5	6	\bar{x} , mg/m^3	S' mg/m^3	RSD %	重复性 限 r mg/m^3	再现性 限 R mg/m^3
硝基苯	\bar{X}_i	0.515	0.496	0.506	0.531	0.520	0.493	0.510	0.015	2.9	0.031	0.050
	S_i	0.012	0.006	0.011	0.013	0.012	0.012					
	RSD_i	2.2	1.2	2.1	2.4	2.3	2.4					
对-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.500	0.504	0.506	0.528	0.515	0.494	0.510	0.012	2.4	0.033	0.045
	S_i	0.010	0.009	0.008	0.017	0.015	0.010					
	RSD_i	2.0	1.8	1.6	3.1	2.9	1.9					
间-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.510	0.510	0.505	0.522	0.526	0.502	0.515	0.010	1.9	0.031	0.039
	S_i	0.011	0.012	0.010	0.013	0.012	0.009					
	RSD_i	2.2	2.3	2.0	2.5	2.2	1.7					

邻-硝基甲苯	\bar{X}_i	0.508	0.501	0.506	0.529	0.531	0.500	0.515	0.014	2.7	0.033	0.049
	S_i	0.012	0.011	0.012	0.015	0.012	0.010					
	RSD_i	2.4	2.2	2.3	2.7	2.2	2.0					
对-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.507	0.508	0.502	0.516	0.498	0.500	0.505	0.007	1.3	0.032	0.034
	S_i	0.012	0.010	0.010	0.017	0.011	0.009					
	RSD_i	2.2	1.9	2.0	3.2	2.1	1.7					
间-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.501	0.507	0.505	0.521	0.501	0.499	0.505	0.008	1.6	0.034	0.038
	S_i	0.012	0.013	0.010	0.015	0.011	0.012					
	RSD_i	2.4	2.5	1.9	2.8	2.0	2.4					
邻-硝基氯苯	\bar{X}_i	0.499	0.509	0.500	0.509	0.504	0.499	0.505	0.005	0.9	0.026	0.027
	S_i	0.010	0.012	0.008	0.008	0.008	0.010					
	RSD_i	2.0	2.3	1.5	1.5	1.6	2.0					

由上表可见，空白加标量为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 时，实验室内相对标准偏差为： $S_{0.5}:1.2\% \sim 3.2\%$ ，实验室间相对标准偏差为： $S_{0.5}:0.9\% \sim 2.9\%$ ，重复性限为： $r_{0.5}:0.026\text{--}0.034\text{mg}/\text{m}^3$ ，再现性限为： $R_{0.5}:0.027\text{--}0.050\text{mg}/\text{m}^3$ 。

A. 2.3 方法准确度测试数据汇总

表 A2-3-1 环境空气样品加标测试数据汇总表 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度数据（单位： mg/m^3 ）

实验室号	1	2	3	4	5	6	$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$
硝基苯	0.0079	0.0081	0.0082	0.0077	0.0076	0.0078	78.8	2.2
对-硝基甲苯	0.0081	0.0078	0.0078	0.0082	0.0081	0.0082	80.2	1.8
间-硝基甲苯	0.0076	0.0080	0.0081	0.0080	0.0080	0.0080	79.3	1.9
邻-硝基甲苯	0.0081	0.0080	0.0080	0.0084	0.0083	0.0083	81.5	1.9
对-硝基氯苯	0.0084	0.0082	0.0082	0.0084	0.0085	0.0083	83.1	1.5
间-硝基氯苯	0.0082	0.0083	0.0084	0.0083	0.0082	0.0081	82.2	0.9
邻-硝基氯苯	0.0082	0.0084	0.0088	0.0083	0.0083	0.0081	83.2	2.6

由上表可见，环境空气样品加标回收率为： $75.5\% \sim 88.0\%$ 。

表 A2-3-2 无组织排放废气样品加标测试数据汇总表 $0.4\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度数据（单位： mg/m^3 ）

实验室号	1	2	3	4	5	6	$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$
硝基苯	0.392	0.394	0.393	0.388	0.383	0.391	97.5	1.0
对-硝基甲苯	0.390	0.396	0.397	0.392	0.389	0.386	97.9	1.0
间-硝基甲苯	0.403	0.402	0.398	0.395	0.405	0.403	100.1	0.9

邻-硝基甲苯	0.387	0.393	0.392	0.394	0.389	0.383	97.3	1.1
对-硝基氯苯	0.399	0.402	0.394	0.398	0.406	0.398	99.8	1.0
间-硝基氯苯	0.389	0.404	0.393	0.396	0.392	0.388	98.4	1.4
邻-硝基氯苯	0.392	0.394	0.403	0.396	0.390	0.391	98.5	1.2

由上表可见，无组织排放废气样品加标回收率为：废气 95.6%~101%。

A.3 方法验证结论

A.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由。

异常值的检验和处理按照 GB/T6379 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

A.3.2 方法性能的描述

本验证方法采用气相色谱质谱法。现将 6 家实验室 7 种硝基苯类化合物的方法验证结果归属如下：

(1) 方法检出限

方法检出限为 $0.849\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.962\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) 方法精密度

实验室内相对标准偏差分别为： $S_{0.250}:2.7\% \sim 6.3\%$ ， $S_{1.00}:1.9\% \sim 5.5\%$ ， $S_{10.0}:1.2\% \sim 3.2\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $S_{0.250}:2.1\% \sim 6.0\%$ ， $S_{1.00}:0.5\% \sim 3.2\%$ ， $S_{10.0}:0.9\% \sim 2.9\%$ 。

重复性限为： $r_{0.0125}:0.0013 \sim 0.0014$ (mg/m^3)， $r_{0.05}:0.0036 \sim 0.0046$ (mg/m^3)， $r_{0.50}:0.026 \sim 0.034$ (mg/m^3)

再现性限为： $R_{0.0125}:0.0014 \sim 0.0021$ (mg/m^3)， $R_{0.05}:0.0036 \sim 0.060$ (mg/m^3)， $R_{0.50}:0.027 \sim 0.050$ (mg/m^3)。

(3) 方法准确度

以 $0.010\text{mg}/\text{m}^3$ 为环境空气加标浓度，以 $0.40\text{mg}/\text{m}^3$ 为无组织排放废气加标浓度，加标回收率分别为：环境空气 75.5%~88.0%；无组织排放废气 95.6%~101%。

A.3.3 该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项预期特征指标达到预期要求。