

附件三：

《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气
相色谱法》（征求意见稿）编制说明

《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱法》编制组

二〇一一年七月

项目名称：水质 挥发性有机物的测定 P&T 与 GC-FID/ECD 联用法

项目统一编号：140

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：楚宝临、李娟、滕曼、杨婧、姚雅伟、米方卓、章勇、王荟、付强

标准所技术管理负责人：武婷、王宗爽

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1	项目背景.....	2
1.1	任务来源.....	2
1.2	工作过程.....	2
2	标准制修订的必要性.....	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害行业在我国的发展概况.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	污染物分析方法的最新研究进展.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	9
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制修订的基本原则.....	10
4.2	标准制修订的技术路线.....	11
5	方法研究报告.....	12
5.1	方法研究的目标.....	12
5.2	方法原理.....	13
5.3	试剂和材料.....	13
5.4	仪器和设备.....	14
5.5	样品.....	14
5.6	分析步骤.....	14
5.7	方法的适用性.....	26
5.8	结果计算与表示.....	28
5.9	精密度和准确度.....	28
5.10	质量保证和质量控制.....	29
6	方法验证.....	29
6.1	方法验证方案.....	29
6.2	方法验证过程.....	30
6.3	方法验证数据的取舍.....	30
7	参考文献.....	31

《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据2002年环办（[2002]106号），中国环境监测总站承担《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱法》国家环保标准制修订计划，项目统一编号为140。江苏省环境监测中心作为合作单位参与本标准制订工作。

1.2 工作过程

（1）2002年中国环境监测总站承接了“水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱法”标准制修订任务后，与江苏省环境监测中心作合作，共同成立了专门的项目研究小组。查阅收集了国内外有关水质中挥发性有机物测定的标准方法及文献资料，我们充分认识到目前国内对水中挥发性有机物的测定方面还处于监测标准方法空缺、急需建立一套完善的监测方法体系的状况，同时细致研究了美国 EPA 相关的标准检测方法体系（包括 EPA8260、EPA524、等），并在文献资料调研的基础上确定了本标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，确定了本标准应该成为适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的水中挥发性有机物测定的标准方法的目标。

（2）2008年本标准编制组经过大量文献调研和基础实验，建立了吹扫捕集-气相色谱法测定水中挥发性有机物，编制完成了“水质 挥发性有机物 吹扫捕集-气相色谱法”标准方法文及编制说明的征求意见稿，并送专家函审。

（3）2009年，组织了四川省环境监测中心站、辽宁省环境监测中心站、上海市环境监测中心、大连市环境监测中心、泰州市环境监测中心站5家有资质的实验室进行了方法验证。于2010年5月回收全部方法验证报告。2010年6-7月进行验证数据的汇总和数理分析工作，编制完成了《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集-气相色谱法》验证汇总报告。

（4）2010年8月提交《水质 挥发性有机物 吹扫捕集-气相色谱法》标准方法文本征求意见稿及编制说明。

2 标准制修订的必要性

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害行业在我国的发展概况

（1）挥发性有机物的基本理化性质

关于 VOC 的定义，美国联邦环境保护局（US EPA）定义为：VOC 是指所有参与大气光化学反应的碳化合物（不包括 CO、CO₂、金属碳化物或碳酸盐及碳酸铵）。世界卫生组织（WHO，1989）定义为：熔点低于室温，而沸点在 50~260℃ 之间的挥发性有机化合物的总称。欧共体的定义为：VOC 是在标准压力下（101.3KPa）下，始沸点 ≤ 250℃ 的任何有机化合物（含有至少一个碳和一个或多个氢、氧、硫、磷、硅、氮或卤素的任何化合物），不包括二氧化碳、无机碳酸盐和碳酸氢盐。关于 VOC 的上述定义，美国联邦环境保护局的定义偏重于 VOC 的光化学污染，世界卫生组织和欧共体的定义既涵盖 VOC 的局部和短期污染，又包括 VOC 的光化学污染。因此虽然表述方式不同，但描述的实质都一样。

（2）挥发性有机物的环境危害

2004 和 2005 两年,我国水利部和国家环保总局公布的官方资料表明,我国主要江河水中 I~III类水质的比例已由原来的 59.4%下降至 41%,而IV~V类和劣V类水质的比例则由原来的 40.6%上升到了 59%,七大水源水系水质严重下降的原因主要呈现为挥发性有机物(VOC)和半挥发性有机物(SVOC)污染所致,其中 VOC 的污染状况更为突出。因此建立和制订一套完善的水中挥发性有机物测定方法标准势在必行。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

(1) 环境质量标准与污染物排放(控制)标准的污染物项目监测要求

目前相关标准中涉及的挥发性有机物见表 1 至表 9。

表 1 GB3838-2002 地表水环境质量标准 单位: mg/L

标准目标化合物	标准控制浓度	标准目标化合物	标准控制浓度
三氯甲烷	0.06	氯丁二烯	0.002
四氯化碳	0.002	六氯丁二烯	0.0006
三溴甲烷	0.1	苯乙烯	0.02
二氯甲烷	0.02	苯	0.01
1,2-二氯乙烷	0.03	甲苯	0.7
环氧氯丙烷	0.02	乙苯	0.3
氯乙烯	0.005	二甲苯	0.5
1,1-二氯乙烷	0.03	异丙苯	0.25
1,2-二氯乙烷	0.05	氯苯	0.3
三氯乙烯	0.07	1,2-二氯苯	1.0
四氯乙烯	0.04	1,4-二氯苯	0.3

表 2 GJ/T 206-2005 城市供水水质标准 单位: mg/L

标准目标化合物	标准控制浓度	标准目标化合物	标准控制浓度
四氯化碳	0.002	三卤甲烷(总量)	0.1
三氯甲烷	0.06	氯酚(总量)	0.010
甲苯	0.7	二氯甲烷	0.005
乙苯	0.3	1,1,1-三氯乙烷	0.20
二甲苯	0.5	1,1,2-三氯乙烷	0.005
苯乙烯	0.02	氯乙烯	0.005
1,2-二氯乙烷	0.005	氯苯	0.3
三氯乙烯	0.005	1,2-二氯苯	1.0
四氯乙烯	0.005	1,4-二氯苯	0.3
1,2-二氯乙烯	0.05		

表 3 生活饮用水水质卫生规范 卫法监【2001】161号 单位: mg/L

标准目标化合物	标准控制浓度	标准目标化合物	标准控制浓度
氯仿	0.06	苯	0.01
四氯化碳	0.002	甲苯	0.7
二氯甲烷	0.02	二甲苯	0.5
1,2-二氯乙烷	0.03	乙苯	0.3
1,1,1-三氯乙烷	2	苯乙烯	0.02
氯乙烯	0.005	1,2-二氯苯	1

1,1-二氯乙烯	0.03	1,4-二氯苯	0.3
1,2-二氯乙烯	0.05	溴仿	0.1
三氯乙烯	0.07	二溴一氯甲烷	0.1
四氯乙烯	0.04	一溴二氯甲烷	0.1

表 4 生活饮用水水质卫生规范附录 A 饮用水源水中有害物质的限值 卫法监【2001】161 号
单位: mg/L

标准目标化合物	标准控制浓度	标准目标化合物	标准控制浓度
乙腈	5.0	二甲苯	0.5
丙烯腈	2.0	乙苯	0.3
二氯甲烷	0.02	氯苯	0.3
1,2-二氯乙烷	0.03	1,2-二氯苯	1
环氧氯丙烷	0.02	异丙苯	0.25
苯	0.01	苯乙烯	0.02
甲苯	0.7		

表 5 GB11607-89 渔业水质标准 单位: mg/L

标准目标化合物	标准控制浓度	标准目标化合物	标准控制浓度
丙烯腈	0.02		

表 6 GB5084-92 农田灌溉水质标准 单位: mg/L

标准目标化合物	标准控制浓度	标准目标化合物	标准控制浓度
丙烯腈	0.02		

表 7 GB8978-1996 污水排放综合标准 单位: mg/L

标准目标化合物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
三氯甲烷	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
四氯化碳	一切排污单位	0.03	0.06	0.5
三氯乙烯	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
四氯乙烯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
甲苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
乙苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
邻二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
间二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
对二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
氯苯	一切排污单位	0.2	0.4	1.0
丙烯腈	一切排污单位	2.5	5.0	5.0

表8 GB18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准 单位: mg/L

标准目标化合物	标准控制浓度	标准目标化合物	标准控制浓度
三氯甲烷	0.3	间-二甲苯	0.4
四氯化碳	0.03	对-二甲苯	0.4
三氯乙烯	0.3	乙苯	0.4
四氯乙烯	0.1	氯苯	0.3
苯	0.1	1,2-二氯苯	1.0
甲苯	0.1	1,4-二氯苯	0.4
邻-二甲苯	0.4	丙烯腈	2.0

表9 GB18486-2001 污水海洋处理工程污染控制标准 单位: mg/L

标准目标化合物	标准控制浓度	标准目标化合物	标准控制浓度
苯系物	2.5	丙烯腈	4.0

(2) 环境保护重点工作涉及的污染物项目监测要求

2005-2006 年国家“饮用水源地污染状况调查”专项对全国全省特定区域饮用水源地中的挥发性有机物污染状况进行监测和调查。2006 年-2008 年江苏省“饮用水环境污染状况专项”调查中, 要求对全省特定区域饮用水源地中的挥发性有机物污染状况进行监测和调查。

2.3 污染物分析方法的最新研究进展

(1) 现行污染物分析方法标准的局限性

国内标准方法体系中, 涉及挥发性有机物的标准方法, 不同的标准方法覆盖不同类型的化合物, 主要是按照目标化合物分类, 如苯系物、卤代烃、氯苯类等, 都是由不同的单个标准方法来覆盖。同时这类标准方法中, 缺乏对比较新型的仪器、设备等的应用, 如吹扫捕集、自动顶空装置、气相色谱/质谱仪等。

(2) 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

在挥发性有机物测定方面, 目前越来越多地使用顶空、吹扫捕集等前处理设备提高分析的自动化程度或富集效率; 同时在气相色谱检测已经非常普遍的前提下, 可选择采用定性准确性高、分析灵敏度好、覆盖目标化合物类型范围广的气相色谱-质谱仪。

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

3.1.1 国外标准分析方法的特点、应用情况

3.1.1.1 ISO 方法

国家标准化组织 ISO 中有关挥发性有机物分析方法如下: ISO 体系中 BS EN ISO 15680-2003 是水质 通过吹扫捕集及热解吸作用对单环芳香烃、萘和不同氯化物的气相色谱测定的标准方法, ISO 10301-1997 水质 高挥发性卤代烃的测定 气相色谱法, ISO 11423-1-1997 水质--苯及其衍生物的测定--第 1 部分:顶空气相色谱法, ISO 11423-2-1997 水质--苯及其衍生物的测定--第 2 部分:萃取气相色谱法。

3.1.1.2 EPA 方法

美国 EPA 针对水质中挥发性有机物分析测定有非常完善的标准方法体系。EPA500《饮用水中有机物的分析方法》方法系列中的 EPA524 方法、EPA600《城市和工业废水中有机化合物的分析方法指南》方法系列中的 EPA624 方法、EPA SW-846《固体废弃物试验分析

评价手册》方法系列中 8000 系列中的 EPA8260 等方法，都建立了比较完善的水质中覆盖不同种类挥发性有机物分析测定标准方法体系。具体介绍如下：

(1) EPA8260b

EPA8260b 的目标化合物见表 10。

表 10 EPA8260b 目标化合物

Compound	化合物	CAS No.
Acrolein	丙烯醛	107-02-8
Acrylonitrile	丙烯腈	107-13-1
Benzene	苯	71-43-2
Carbon tetrachloride	四氯化碳	56-23-5
Chlorobenzene	氯苯	108-90-7
Chloroform	氯仿	67-66-3
1,2-Dichlorobenzene	1, 2-二氯苯	95-50-1
1,4-Dichlorobenzene	1, 4-二氯苯	106-46-7
1,1-Dichloroethane	1, 1-二氯乙烷	75-34-3
1,2-Dichloroethane	1, 2-二氯乙烷	107-06-2
1,1-Dichloroethene	1, 1-二氯乙烯	75-35-4
trans-1,2-Dichloroethene	反-1, 2-二氯乙烯	156-60-5
Epichlorohydrin	环氧氯丙烷	106-89-8
Ethylbenzene	乙苯	100-41-4
Hexachlorobutadiene	六氯丁二烯	87-68-3
Isopropylbenzene	异丙苯	98-82-8
Methylene chloride	二氯甲烷	1975-9-2
Nitrobenzene	硝基苯	98-95-3
Pyridine	吡啶	110-86-1
Styrene	苯乙烯	100-42-5
Tetrachloroethene	四氯乙烯	127-18-4
Toluene	甲苯	108-88-3
1,2,4-Trichlorobenzene	1, 2, 4-三氯苯	120-82-1
Trichloroethene	三氯乙烯	1979-1-6
Vinyl chloride	氯乙烯	1975-1-4
o-Xylene	邻二甲苯	95-47-6
m-Xylene	间二甲苯	108-38-3
p-Xylene	对二甲苯	106-42-3

a) 方法简述

吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定水中的挥发性有机物；通过待测化合物的保留时间及其质谱图与标准物的质谱图对比进行定性分析；通过待测化合物的定量离子峰相对于内标物的强度与标准曲线对照进行定量分析。中等浓度样品分析采用 5mL 样品进行吹脱；低浓度样品采用 25mL 样品进行吹脱。

b) 方法适用范围

适用于地表水、饮用水、碱液、酸液、工业污水中挥发性有机物的测定。

c) 方法最低检出浓度

当取样体积为 5ml 时，最低定量检测浓度为 5 μ g/L；当取样体积为 25ml 时，最低定量检测浓度为 0.5 μ g/L。水溶性化合物由于吹扫效率较低，其定量检出限为其它化合物的十倍。

d) 样品采集及保存

玻璃瓶满瓶采样。样品保存方便见下表。

表 11 样品的保存措施

样品性质	容器	保存方法	保存时间
无余氯	挥发性有机物专用样品瓶	加 4 滴浓盐酸，4 $^{\circ}$ C 保存	14 天
有余氯	挥发性有机物专用样品瓶	加入约 0.3ml 10% 的硫代硫酸钠，再加 4 滴浓盐酸，4 $^{\circ}$ C 保存	14 天

e) 精密度及准确度

5mL 吹脱精密度、准确度和检测限，对浓度为 40 μ g/L 进行精密度、准确度测定，相对标准偏差为 5 % ~ 17 %，回收率为 74 % ~ 123 %。以浓度为 5 μ g/L 进行方法检测限测定，方法检出限为 1.6 μ g/L ~ 3.8 μ g/L。25mL 吹脱精密度、准确度和检测限，对浓度为 5 μ g/L 进行精密度、准确度测定，相对标准偏差为 2 % ~ 13 %，回收率为 106 % ~ 128 %。以浓度为 0.5 μ g/L 进行方法检测限测定，方法检出限为 0.1 μ g/L ~ 0.5 μ g/L。

(注：方法检出限 MDL= 3.143 x 标准偏差 (7 次测定结果，99% 置信度))

(2) EPA524.2

EPA524.2 的目标化合物见表 12。

表 12 EPA8260b 目标化合物

Compound	化合物	CAS No.
Benzene	苯	71-43-2
Carbon tetrachloride	四氯化碳	56-23-5
Chlorobenzene	氯苯	108-90-7
Chloroform	氯仿	67-66-3
1,2-Dichlorobenzene	1, 2-二氯苯	95-50-1
1,4-Dichlorobenzene	1, 4-二氯苯	106-46-7
1,1-Dichloroethane	1, 1-二氯乙烷	75-34-3
1,2-Dichloroethane	1, 2-二氯乙烷	107-06-2
1,1-Dichloroethene	1, 1-二氯乙烯	75-35-4
trans-1,2-Dichloroethene	反-1, 2-二氯乙烯	156-60-5
Ethylbenzene	乙苯	100-41-4
Hexachlorobutadiene	六氯丁二烯	87-68-3
Isopropylbenzene	异丙苯	98-82-8
Methylene chloride	二氯甲烷	1975-9-2
Styrene	苯乙烯	100-42-5
Tetrachloroethene	四氯乙烯	127-18-4
Toluene	甲苯	108-88-3
1,2,4-Trichlorobenzene	1, 2, 4-三氯苯	120-82-1
Trichloroethene	三氯乙烯	1979-1-6
o-Xylene	邻二甲苯	95-47-6
m-Xylene	间二甲苯	108-38-3
p-Xylene	对二甲苯	106-42-3

a) 方法简述

采用吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定水中的挥发性有机物。

b) 方法适用范围

适用于饮用水、水源水或水处理工艺中任何阶段的水中挥发性有机物的测定。

c) 方法最低检出浓度

本方法的检出限在 0.02~0.35 $\mu\text{g/L}$ 。方法可应用的浓度范围与所用色谱柱有关，对于大口径厚涂层的色谱柱测定浓度范围在 0.02~200 $\mu\text{g/L}$ ；小口径薄涂层的色谱柱测定浓度范围在 0.02~20 $\mu\text{g/L}$ 。

d) 样品采集及保存

要求所有样品应采集平行样。用玻璃采样瓶采集水样，使水样充满采样瓶并保证没有气泡存在。

每 20mL 样品中加入 1 滴 1:1 盐酸调节样品 $\text{PH}\leq 2$ 。如果样品含余氯并准备测定消毒产品（如三卤甲烷），应加入 25mg 抗坏血酸。

样品 4℃ 保存，应在采样后 14 天内分析完。

f) 精密度及准确度

精密度及准确度数据见下表

表 13 目标化合物的精密度及准确度数据

化合物	真值浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	平均准确度 (与真值的%)	相对标准偏差 (%)	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)
苯	0.1	99	6.2	0.03
四氯化碳	0.1	92	6.8	0.08
氯苯	0.1	91	0.5	0.03
氯仿	0.1	95	3.2	0.02
1,2-二氯苯	0.1	97	3.5	0.05
1,4-二氯苯	0.1	93	5.7	0.04
1,1-二氯乙烷	0.1	98	6.2	0.03
1,2-二氯乙烷	0.1	100	6.3	0.02
1,1-二氯乙烯	0.1	95	9.0	0.05
反-1,2-二氯乙烯	0.1	98	7.2	0.03
乙苯	0.1	99	5.2	0.03
六氯丁二烯	0.1	100	6.7	0.04
异丙苯	0.5	98	6.4	0.1
二氯甲烷	0.5	97	13.0	0.09
苯乙烯	0.1	96	19.0	0.06
四氯乙烯	0.1	96	5.0	0.05
甲苯	0.1	100	5.9	0.08
1,2,4-三氯苯	0.1	91	16.0	0.2
三氯乙烯	0.1	96	2.0	0.02
邻二甲苯	0.1	94	7.5	0.06
间二甲苯	0.1	94	4.6	0.03
对二甲苯	0.1	97	6.1	0.06

3.1.1.3 美国材料与试验协会 ASTM 中有关挥发性有机物分析方法

ASTM D3760-2002e1 气相色谱法分析异丙苯（枯烯），ASTM D3797-2005 使用气相色谱法分析邻二甲苯的试验方法，ASTM D3798-2003 采用气相色谱法分析二甲苯的试验方法，ASTM D4492-2003 用气相色谱法分析苯的试验方法，ASTM D5135-2002e1 用毛细管气相色谱法分析苯乙烯的试验方法，ASTM D6526-2003e1 用毛细管柱气相色谱法分析甲苯的试验方法，ASTM D6563-2005 用毛细管柱气相色谱法分析苯、甲苯、二甲苯及三者浓缩物的试验方法，ASTM D2908-1991(2005) 通过水喷射气相色谱分析对水中挥发性有机物的测量规程。

3.1.1.4 日本标准化组织 JIS 中有关挥发性有机物分析方法

日本标准化组织 JIS 中有关挥发性有机物分析方法：JIS K2435-1-2006 苯、甲苯和二甲苯 第 1 部分：苯，JIS K2435-2-2006 苯、甲苯和二甲苯；第 2 部分：甲苯，JIS K2435-3-2006 苯、甲苯和二甲苯；第 3 部分：二甲苯，JIS K6727-1977 苯乙烯，JIS K8680-2006 甲苯（试剂），JIS K8161-2007 二氯甲烷（试剂），JIS K1508-1982 三氯乙烯，JIS K8666-1992 三氯乙烯（试剂），JIS K1422-1985 四氯化碳，JIS K8459-1995 四氯化碳（试剂）。

3.1.1.5 其它国家有关挥发性有机物分析方法

NF T90-155-1997 水质.苯和某些衍生物的测定.第 1 部分：液面上部气相色谱法，DIN 51437-2004 苯和苯同系物检验 苯中非芳香族、甲苯和 C8 芳香族含量的测定 气相色谱法，DIN 38407-2-1993 德国检验水、废水和污泥的标准方法.可联合检测的材料(F 组).用气相色谱法测定(F2)低挥发性卤代烃。

3.1.2 说明国外相关污染物分析方法的发展趋势

目前国外挥发性有机物相关分析方法在前处理方法上，还是主要采用顶空和吹扫捕集装置，较少采用液液萃取法。在仪器分析方法上以气相色谱、气相色谱-质谱为主。其中以美国 EPA 的相关方法系统性强、覆盖化合物种类全、质量控制和保证措施完备、可参照性强。

3.1.3 说明与本方法标准的关系

本标准部分参照了美国 EPA8268b 的方法，力求制定一个系统性良好、可操作性强的水中挥发性有机物气相色谱测定方法。

3.2 国内相关分析方法研究

国内检测方法标准中涉及水中部分挥发性有机物的检测方法见表 14。从表中可以看出，主要是采用顶空或吹扫捕集-气相色谱法和液液萃取-气相色谱法，涉及两种检测器，分别为电子捕获检测器（ECD）和火焰离子化检测器（FID）。

表 14 国内检测方法标准中涉及水质中部分挥发性有机物的检测方法

类别	物质	分析方法	检测器类型	方法来源
苯系物	苯	1. 顶空/吹扫捕集-气相色谱法 2. 液液萃取气相色谱法	FID	GB11890-89 或 GB/T5750.8-2006
	甲苯			
	乙苯			
	对二甲苯			
	间二甲苯			
	邻二甲苯			
	苯乙烯			
异丙苯				
挥发性卤	二氯甲烷	顶空/吹扫捕集-气相色谱法	ECD	GB/T17130-1997 或

类别	物质	分析方法	检测器类型	方法来源
代烃	氯仿			GB/T5750.8-2006
	四氯化碳			
	三氯乙烯			
	四氯乙烯			
	溴仿			
-	1, 1-二氯乙烯	顶空-气相色谱法	ECD	GB/T5750.8
-	反-1, 2-二氯乙烯	顶空-气相色谱法	ECD	GB/T5750.8
-	顺-1, 2-二氯乙烯	顶空-气相色谱法	ECD	GB/T5750.8
氯苯类	氯苯	液液萃取-气相色谱法	FID	HJ/T74-2001
	1, 2, 4-三氯苯	液液萃取-气相色谱法	ECD	GB/T17131-1997
	1, 4-二氯苯			
	1, 2-二氯苯			
-	六氯丁二烯	液液萃取-气相色谱法	ECD	GB/T5750.8

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

(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

本方法的检出限应满足对地表水、地下水、工业废水和生活污水中挥发性有机物的测定, 本方法挥发性卤代烃最低检出限为 0.04-0.14 $\mu\text{g/L}$, 苯系物最低检出限为 0.13-0.21 $\mu\text{g/L}$ 。

本方法的测定范围应满足对地表水、地下水、工业废水和生活污水中挥发性有机物的测定, 本方法挥发性卤代烃测定范围为 0.10-50 $\mu\text{g/L}$, 苯系物测定范围为 0.20-200 $\mu\text{g/L}$ 。检出限和测定范围能满足环保标准和环保工作的要求。

(2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求

本方法经泰州市环境监测中心站、四川省环境监测中心站、辽宁省环境监测中心站、大连市环境监测中心、上海市环境监测中心五家实验室进行了方法验证, 对苯系物类挥发性有机物组分 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度水平的标准样品和对卤代烃类挥发性有机物组分 0.2 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度水平的标准样品的测定, 室间相对标准偏差 0.14%-15.6%之间。

经五家实验室对地表水、工业废水和生活废水三种水体进行加标量为 0.2~20 $\mu\text{g/L}$ 的加标回收实验, 平均加标回收率为 88.8%~101.0%之间。

(3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用

本方法采用的吹扫捕集装置, 因其自动化程度高、富集效率好, 特别是对于分析物浓度较低的地表水等水样, 在很大程度上弥补了传统顶空前处理方法不能富集目标化合物的缺点, 所以在国内环境检测及相关实验室的使用率越来越高。而气相色谱仪则是现阶段国内环境检测及相关实验室有机污染物分析所采用的主要分析仪器。因此本方法在仪器及设备硬件需求上, 具有广泛的可使用性和易推广性。

同时本方法在精密度、准确性等方面, 均能很好满足目前国内水质挥发性有机物相关质量标准及控制标准要求。

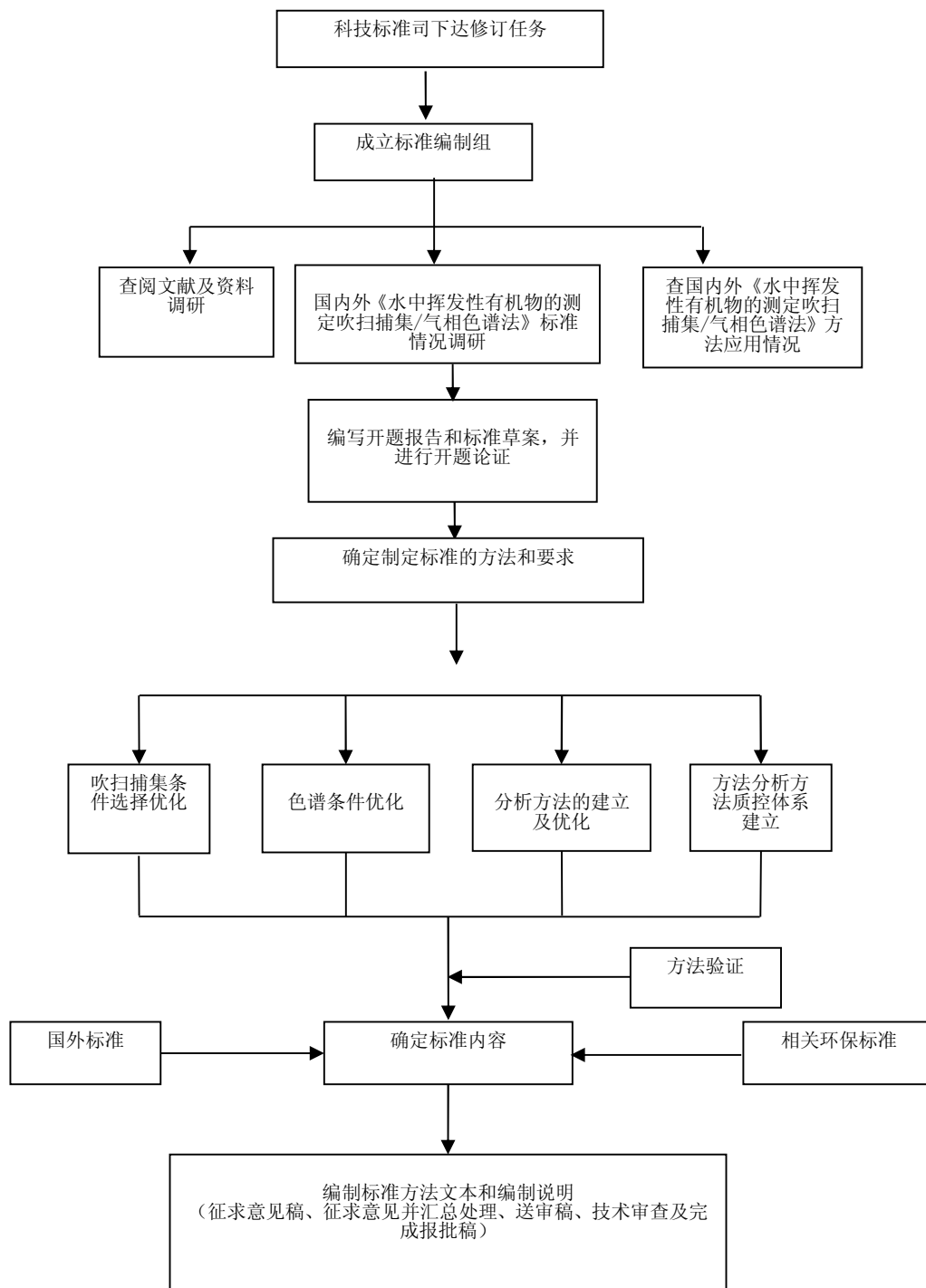
4.2 标准制修订的技术路线

(1) 测定水中挥发性有机物的前处理方法有：顶空、吹扫捕集和液液萃取。液液萃取存在溶剂二次污染和浓缩时随溶剂损失大等缺点，目前在挥发性有机物测定方法中的使用比较少。而采用的比较多的是吹扫捕集和顶空这两种方法。二者相比，由于其测定原理的差别，吹扫捕集由于有浓缩过程，可以提高分析的灵敏度，但可能受样品背景干扰的程度比顶空大；而顶空方法相对吹扫捕集而言抗背景干扰能力较强，但由于无浓缩过程相对灵敏度较低。

在仪器的使用上主要有气相色谱和气相色谱/质谱。气相色谱由于不同特征性检测器的响应，如 FID 和 ECD 检测器等，可以在一定程度上降低不产生相应化合物的背景干扰，从而提高分析的灵敏度，但其定性主要依靠色谱保留时间，因此可能会产生一定程度上的假阳性结果。气相色谱/质谱由于其自身的特点，可以通过特征离子碎片和色谱保留时间进行综合定性，大大降低对色谱分离的要求，使其在定性定量分析的准确性上好于气相色谱。

(2) 随着经济和检测技术的发展和实际需要，国内已有很多实验室配备了吹扫捕集和气相色谱/质谱等先进的分析测试仪器及设备，并形成了相关的测定能力，这也是此标准方法修订的必要性所在。

(3) 标准制修订的技术路线图如下。



5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中 21 种挥发性有机物的测定。
- (2) 当取样量为 5ml 时,本方法对挥发性卤代烃最低检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ (二氯甲烷检出限为 0.50 $\mu\text{g/L}$, 四氯化碳检出限为 0.10 $\mu\text{g/L}$), 测定范围为 0.05-50 $\mu\text{g/L}$ 。苯系物最低检出限为 0.20 $\mu\text{g/L}$, 测定范围为 0.20-200 $\mu\text{g/L}$, 详见下表。其他挥发性有机物经适用性验证后, 也可采用本方法分析。

表 15 吹扫捕集-气相色谱测定水中 挥发性有机物的检出限和测定范围

目标化合物	检测器	最低检出限 (µg/L)	测定范围 (µg/L)
1,1-二氯乙烯	ECD	0.05	0.05-50
二氯甲烷	ECD	0.5	0.5-50
反-1,2-二氯乙烯	ECD	0.05	0.05-50
氯丁二烯	ECD	0.05	0.05-50
顺-1,2-二氯乙烯	ECD	0.05	0.05-50
氯仿	ECD	0.05	0.05-50
四氯化碳	ECD	0.10	0.10-50
1,2-二氯乙烷	ECD	0.05	0.05-50
三氯乙烯	ECD	0.05	0.05-50
环氧氯丙烷	ECD	0.05	0.05-50
四氯乙烯	ECD	0.05	0.05-50
溴仿	ECD	0.05	0.05-50
六氯丁二烯	ECD	0.05	0.05-50
苯	FID	0.20	0.20-200
甲苯	FID	0.20	0.20-200
乙苯	FID	0.20	0.20-200
对二甲苯	FID	0.20	0.20-200
间二甲苯	FID	0.20	0.20-200
异丙苯	FID	0.20	0.20-200
邻二甲苯	FID	0.20	0.20-200
苯乙烯	FID	0.20	0.20-200

5.2 方法原理

吹扫气体(惰性气体, N₂ 或 He 等)将样品中挥发性有机物带出并吸附收集于捕集柱上, 然后经快速升温将挥发性有机物解析并由载气传输至气相色谱仪(GC), 经气相色谱柱分离后进入带有电子捕获检测器(ECD)或带有氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪进行分析。以色谱保留时间定性, 外标法定量, 测定水样中挥发性有机物的含量。

5.3 试剂和材料

5.3.1 载气

氮气(高纯), 纯度≥99.999%; 氢气, 纯度≥99.999%; 空气, 普通压缩空气或高纯空气。

5.3.1.1 甲醇: 农残级, 配制标准样品用。不同批次甲醇要进行空白检验。检验方法是取 20µL 甲醇加入到空白试剂水中, 按与实际样品分析完全相同的条件进行分析。

5.3.1.2 空白试剂水: 纯净水加热煮沸 15 分钟后加盖冷却使用, 或者通入惰性气体进行吹扫以去除水中的挥发性有机物干扰。空白水通过检验无高于方法检出限(MDL) 的目标化合物检出方能使用。

5.3.2 标准样品

5.3.2.1 标准样品储备溶液

挥发性有机物混合标准储备溶液应避光保存, 开封后 4℃ 冷藏, 密封保存, 正常可保存 6 个月。如经检测发现化合物响应值或种类出现异常, 则弃去不用。

5.3.2.2 气相色谱分析用标准中间溶液

根据仪器的灵敏度和线性要求，取适量标准储备液（5.3.2.1）用甲醇（5.3.1.1）稀释配制到适当浓度，一般为 20.0mg/L,于 4℃冷藏保存，正常可保存 1 个月，如经检测发现化合物响应值或种类出现异常，则弃去不用。

5.3.2.3 吹扫捕集-气相色谱分析用标准工作溶液

根据仪器的灵敏度和线性要求、以及实际样品的浓度，取适量标准溶液中间液（5.3.2.2）用空白试剂水（5.3.1.2）配制工作曲线标准系列溶液,现配现用。

5.4 仪器和设备

5.4.1 气相色谱仪：配置电子捕获检测器（ECD）或氢火焰检测器（FID）

5.4.2 吹扫捕集装置

5.4.3 色谱柱类型：

DB-WAX 30m×20μm× 0.50μm 或其它等效毛细管柱（测定苯系物）

DB-624 30m x 320μm x 1.80μm 或其它等效毛细管柱（测定卤代烃）

5.4.4 样品瓶：40mL 棕色玻璃瓶，螺旋盖（带聚四氟乙烯涂层密封垫）

5.4.5 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

5.5 样品

5.5.1 采样器皿的洗涤

对所有与样品直接接触的器皿，均应采取措施保证其洁净度，避免造成污染或干扰。

样品瓶的一般清洗步骤为：（1）热水荡洗；（2）蒸馏水洗涤；（3）40℃烘干；如采集或接触过高浓度样品，则要先用 1：3 的盐酸荡洗，再进行一般程序清洗。

5.5.2 采样步骤

将空白试剂水（5.3.1.2）带到采样现场，倒入采样器，再缓慢倒入 2 个 40mL 棕色玻璃瓶，作为全程空白。

采集样品时，倾斜采样器和样品瓶，将样品缓慢地从采样器导入样品瓶中，直至满瓶，应尽量减少由于搅动引起的挥发性化合物逸出，并避免将空气气泡引入采样瓶。对于地下水的采集，如从自来水或有抽水设备的出水管处取水时，应先放水 5—10 min，然后将水样收集于瓶中，取样时应尽量避免或减轻样品与大气发生接触（注：所有采样器皿均应在采样准备阶段进行必要的清洗，在样品采集时不需用所采集的水样荡洗；对于采样器，采集第一个样品时不需用所采集的水样充分荡洗，但从采集第二个样品到后面的所有样品采集，均应该用所采集的水样充分荡洗）。

每瓶样品（包括全程空白）中加入 4 滴浓盐酸，拧紧采样瓶塞。

每一采样点均应采集样品平行。

5.5.3 样品的保存

采集的样品应尽快分析，确需保存时，应采取措施，各种情况的保存措施如下表。

表 16 样品的保存措施

样品性质	容器	保存方法	保存时间
无余氯	40mL 棕色玻璃瓶	4 滴浓盐酸，4℃保存	14 天
有余氯	40mL 棕色玻璃瓶	加入约 0.3mL 10%的硫代硫酸钠，再加 4 滴浓盐酸，4℃保存	14 天

5.6 分析步骤

5.6.1 挥发性有机物中苯系物的工作内容和主要实验

5.6.1.1 色谱条件的选择

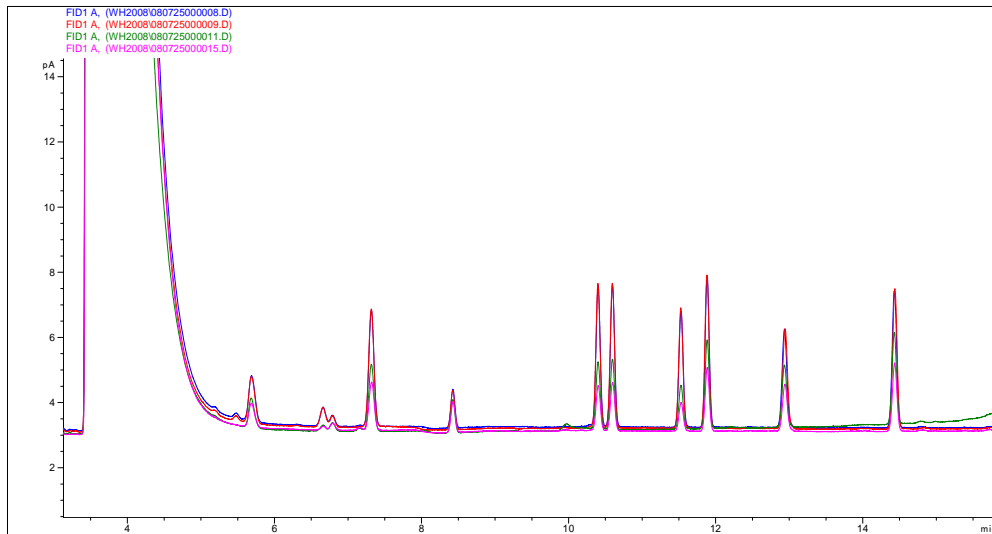
分析采用的色谱柱为 DB-WAX (30m x 0.32mm id x 0.5 μ m)。由于目标组分比较多且沸点比较低, 所以从 40 $^{\circ}$ C 低温开始程序升温。在此基础上对升温速率进行测试发现, 40 $^{\circ}$ C (4min) 4 $^{\circ}$ C/min 100 $^{\circ}$ C (0min) 10 $^{\circ}$ C/min 200 $^{\circ}$ C (0min) 效果最好; 在此条件下, 各目标化合物分离完全, 响应和峰形达到最佳。

5.6.1.2 吹扫捕集条件的选择

(1) 吹扫时间的选择

将 5.0 μ g/L 的标准使用液在不同的吹扫时间下进行分析, 吹扫时间分别为 5min 粉红色、8min 绿色、11min 红色、13min 蓝色。结果见图 1, 由图 1 可发现, 吹扫 11min 与 13min 相近, 而吹扫 5min 和 8min 的效果比较差, 因此吹扫时间为 11min 最为合适。

图 1 不同吹扫时间的气相色谱图



(2) 脱附和烘烤温度的选择

基于烘烤温度要高于脱附温度 5 $^{\circ}$ C-10 $^{\circ}$ C 的原则, 对脱附温度 100 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C, 180 $^{\circ}$ C, 200 $^{\circ}$ C 进行了对比实验, 相对应的烘烤温度分别为 110 $^{\circ}$ C, 160 $^{\circ}$ C, 190 $^{\circ}$ C, 210 $^{\circ}$ C, 结果发现, 180 $^{\circ}$ C 时的脱附效率和 200 $^{\circ}$ C 相近, 而比 100 $^{\circ}$ C 和 150 $^{\circ}$ C 效果明显。因此, 选 180 $^{\circ}$ C 为脱附温度, 190 $^{\circ}$ C 为烘烤温度。

5.6.1.3 标准曲线及线性范围

(1) 标准曲线的绘制

配制浓度依次为 0.5 μ g/L、1.0 μ g/L、2.0 μ g/L、5.0 μ g/L、10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、的苯系物标准工作液系列, (此为参考浓度序列)

表 17 苯系物各组分标准曲线

标准物浓度 (μ g/L)	出峰时间 (min)	浓度 (μ g/L)							标准曲线
		0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	
苯	4.233	0	1.5	3.1	6.4	15.6	32	66	Y=3.29X-0.32 (r=0.9998)
甲苯	7.339	0	2	3.7	7.7	18.3	37	78	Y=3.88X-0.37 (r=0.9993)
乙苯	10.177	0	2	3.8	7.8	18.1	38	79	Y=3.93X-0.40 (r=0.9994)
对二甲苯	10.414	0	1.9	3.6	7.7	17.9	36	76	Y=3.78X-0.29 (r=0.9996)
间二甲苯	10.608	0	2	3.6	7.8	18.2	37	78	Y=3.88X-0.38 (r=0.9993)
异丙苯	11.537	0	1.5	2.8	6	14.2	30	63	Y=3.14X-0.49 (r=0.9992)

邻二甲苯	11.882	0	1.9	3.7	8	19	38	81	$Y=4.02X-0.48$ ($r=0.9991$)
苯乙烯	14.440	0	1.5	2.8	6	14	28	59	$Y=2.93X-0.22$ ($r=0.9994$)

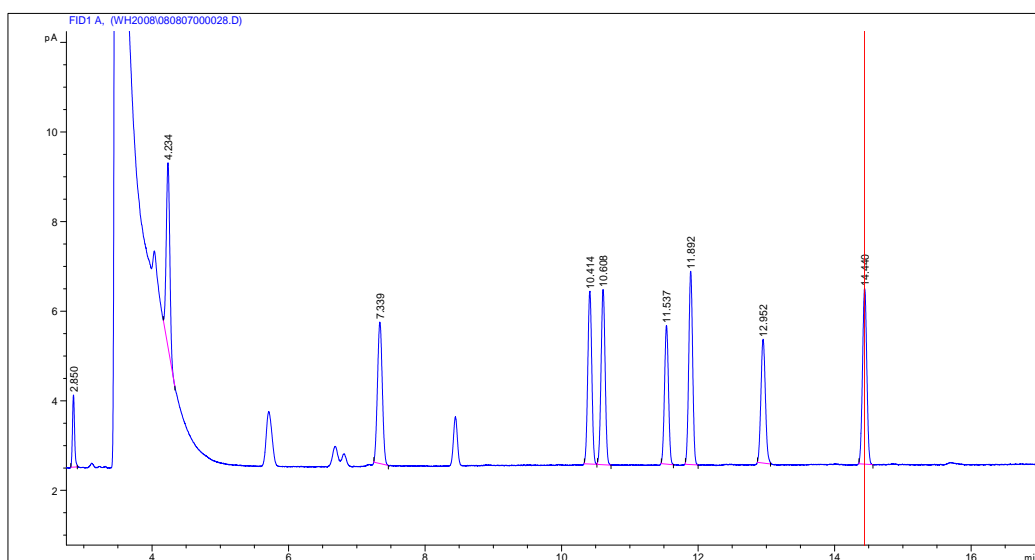


图2 苯系物各组分谱图

(2) 线性范围

配制浓度依次为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、80 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 的苯系物标准工作液系列，按方法的实验条件进样，以所得峰面积 A 对浓度 C ($\mu\text{g/L}$) 进行回归分析，结果表明在 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~200 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液浓度范围内（见图 3），苯系物浓度与响应值有良好的线性关系，以甲苯为例，如下图（见图 3）。

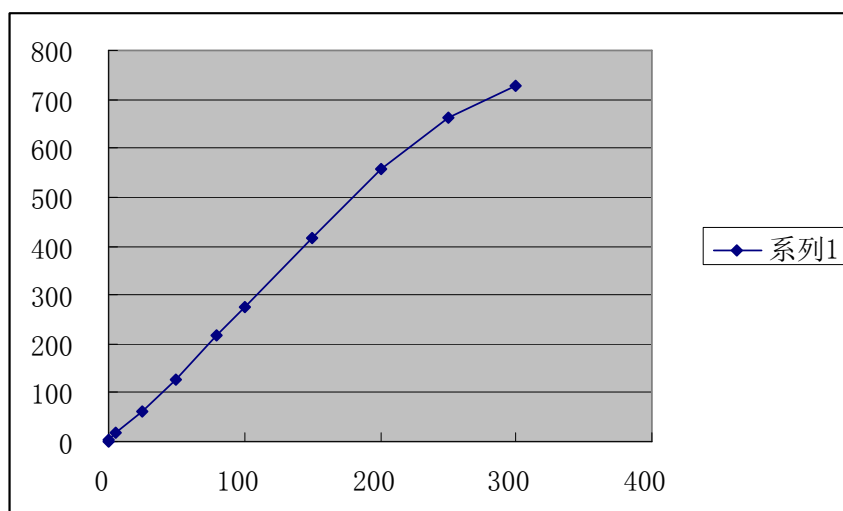


图3 甲苯浓度与响应值关系图

文献资料显示，吹扫捕集柱吸附容量为 1000ng，当绝对吸附量小于 1000ng 时，呈良好线性关系。本实例中的取样体积为 5ml，当浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 时，最大绝对吸附量为 $5 \times 250 = 1000\text{ng}$ ；当浓度为 250 $\mu\text{g/L}$ 时，最大绝对吸附量为 $5 \times 250 = 1250\text{ng} > 1000\text{ng}$ ，所以出现了图 3 所示的情况，线性关系变差。因此在实际样品分析中，以 0.5-200 $\mu\text{g/L}$ 段的线性关系最好，高于这个范围的稀释到这个范围后再分析。本实验中采用的吹扫捕集管为 10ml，取样体积最大为 5ml，所以在此条件下，测定浓度范围为 0.5-200 $\mu\text{g/L}$ 。

5.6.1.4 最小检测限

连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差 $S \cdot t(n-1, 0.99)$ (如果连续分析 7 个样品, 在 99% 的置信区间, 七个值均是一样的, 此时 $t_{6,0.99}=3.143$), 其中: $t(n-1,0.99)$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值, n 为重复分析的样品数, 相当于是 3 倍低浓度样品 7 次测定的标准偏差, 即 $MDL=3.143 \times S$ 。

本实验以 $0.5\mu\text{g/L}$ 作为检测限测定的浓度, 实验及计算结果见表 18、表 21。由表 21 可以看出, 挥发性有机物中 8 种苯系物的检出限均不大于 $0.2\mu\text{g/L}$ 。规定 8 种苯系物的检出限为 $0.2\mu\text{g/L}$ 。

表 18 添加浓度($0.5\mu\text{g/L}$)—空白基体测定精密度

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
苯	0.42	0.44	0.5	0.46	0.43	0.46	0.49	0.03	6.5
甲苯	0.53	0.52	0.5	0.44	0.53	0.47	0.53	0.04	7.1
乙苯	0.49	0.47	0.52	0.49	0.5	0.47	0.5	0.02	3.6
对二甲苯	0.48	0.46	0.51	0.47	0.51	0.48	0.51	0.02	4.3
间二甲苯	0.5	0.46	0.51	0.49	0.52	0.48	0.51	0.02	4.2
异丙苯	0.49	0.46	0.5	0.48	0.5	0.48	0.5	0.01	3.1
邻二甲苯	0.47	0.47	0.5	0.46	0.5	0.47	0.48	0.02	3.3
苯乙烯	0.49	0.47	0.5	0.48	0.51	0.48	0.5	0.01	2.9

表 19 添加浓度($10\mu\text{g/L}$)—空白基体测定精密度

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
苯	9.3	9	9.6	9.2	9.1	9.2	9.3	0.19	2.1
甲苯	9.4	9	9.6	9.1	9.1	9.2	9.2	0.21	2.2
乙苯	9.3	9.1	9.4	9.2	9	9.1	9.2	0.13	1.5
对二甲苯	9.3	8.9	9.6	9.1	9	9	9.2	0.24	2.6
间二甲苯	9.4	8.9	9.6	9.1	9.1	9.2	9.1	0.23	2.5
异丙苯	9.3	8.9	9.7	9.2	9.1	9.3	9.2	0.24	2.6
邻二甲苯	9.3	8.9	9.6	9.1	9	9.3	9.5	0.26	2.8
苯乙烯	9.9	9.5	10.1	9.7	9.5	9.6	9.6	0.22	2.3

表 20 添加浓度($20\mu\text{g/L}$)—空白基体测定精密度

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
苯	20.3	19.1	17.6	21.7	18.8	17.4	20.2	1.55	8.0
甲苯	20.4	19.3	17.7	20.7	19.6	18.4	20.3	1.11	5.7
乙苯	20.4	19.3	17.6	20.8	19.7	18.3	20.3	1.17	6.0
对二甲苯	20.4	19.3	17.7	20.8	19.7	18.3	20.2	1.14	5.8
间二甲苯	20.4	19.2	17.6	20.9	19.7	18.3	20.3	1.20	6.1
异丙苯	20.4	19.4	17.9	20.8	19.8	18.5	20.3	1.06	5.4

邻二甲苯	20.4	19.6	18.1	20.7	19.9	18.7	20.3	0.95	4.8
苯乙烯	20.4	19.6	18.2	20.7	19.9	18.8	20.2	0.90	4.6

表 21 方法检测限计算结果（取样体积 5ml）

序号	化合物名称	最小检测量 ng	最小检测浓度(μg/L)	规定最低定量浓度(μg/L)
1	苯	0.4	0.09	0.2
2	甲苯	0.5	0.11	0.2
3	乙苯	0.3	0.05	0.2
4	对二甲苯	0.3	0.06	0.2
5	间二甲苯	0.3	0.06	0.2
6	异丙苯	0.2	0.04	0.2
7	邻二甲苯	0.2	0.05	0.2
8	苯乙烯	0.2	0.04	0.2

注：最小检测量 ng=最小检测浓度(μg/L)×取样体积（5ml）

5.6.1.5 方法的精密度

本实验对三个浓度水平分别为 0.5 μg/L、10μg/L、20μg/L 苯系物进行了精密度测试（见表 18 到表 20），从表中可以看出，不同浓度的苯系物，测试的相对标准偏差为 1.5%~8.0%，说明方法的精密度良好。

5.6.1.6 方法的回收率

对三个浓度水平分别为 0.5μg/L、10μg/L、20μg/L 进行空白加标回收率测定，每个添加水平重复测定 7 次，其加标回收率及准确度分析结果见表 22 到 24。从表中看出，各种样品的平均加标回收率在 91%~101%之间，变异系数为 1.5%~8.0%，高浓度段的准确度更高一些。

表 22 空白样品加标回收率

添加浓度：0.5μg/L

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7
苯	84	88	100	92	86	92	98
甲苯	106	104	100	88	106	94	106
乙苯	98	94	104	98	100	94	100
对二甲苯	96	92	102	94	102	96	102
间二甲苯	100	92	102	98	104	96	102
异丙苯	98	92	100	96	100	96	100
邻二甲苯	94	94	100	92	100	94	96
苯乙烯	98	94	100	96	102	96	100

表 23 空白样品加标回收率

添加浓度：10μg/L

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7
苯	93.0	90.0	96.0	92.0	91.0	92.0	93.0
甲苯	94.0	90.0	96.0	91.0	91.0	92.0	92.0
乙苯	93.0	91.0	94.0	92.0	90.0	91.0	92.0
对二甲苯	93.0	89.0	96.0	91.0	90.0	90.0	92.0
间二甲苯	94.0	89.0	96.0	91.0	91.0	92.0	91.0
异丙苯	93.0	89.0	97.0	92.0	91.0	93.0	92.0

邻二甲苯	93.0	89.0	96.0	91.0	90.0	93.0	95.0
苯乙烯	99.0	95.0	101.0	97.0	95.0	96.0	96.0

表 24 空白样品加标回收率

添加浓度：20 $\mu\text{g/L}$

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7
苯	101.5	95.5	88.0	108.5	94.0	87.0	101.0
甲苯	102.0	96.5	88.5	103.5	98.0	92.0	101.5
乙苯	102.0	96.5	88.0	104.0	98.5	91.5	101.5
对二甲苯	102.0	96.5	88.5	104.0	98.5	91.5	101.0
间二甲苯	102.0	96.0	88.0	104.5	98.5	91.5	101.5
异丙苯	102.0	97.0	89.5	104.0	99.0	92.5	101.5
邻二甲苯	102.0	98.0	90.5	103.5	99.5	93.5	101.5
苯乙烯	102.0	98.0	91.0	103.5	99.5	94.0	101.0

5.6.1.7 7 个工作日连续校准数据

表 25 20 $\mu\text{g/L}$ 7 个工作日连续校准数据

单位： $\mu\text{g/L}$

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	变异系数 CV(%)
苯	20.4	18.5	23	22.6	18.6	19.3	15.6	13.0
甲苯	17.8	19	22	22.7	21.5	17.9	16.2	12.7
乙苯	18.3	16.5	18.4	22.7	17.6	16.7	16.2	12.3
对二甲苯	18	16.5	17.9	23.5	18	17	16.5	13.4
间二甲苯	18	16.3	16.8	21.6	19	16	15.7	11.9
异丙苯	17	18.2	20.3	23	20.1	17.6	16.2	12.5
邻二甲苯	18	16.6	17.9	22.6	17.5	17	16.5	11.7
苯乙烯	18.3	17	18.4	22.4	18.3	16.6	16.3	11.3

5.6.2 挥发性有机物中卤代烃的工作内容和实验

5.6.2.1 色谱条件的选择

分析采用的色谱柱为 DB-624 (30m x 0.32mm id x 1.8 μm)。由于目标组分比较多且沸点比较低，所以从 40 $^{\circ}\text{C}$ 低温开始程序升温。在此基础上对升温速率进行测试发现，40 $^{\circ}\text{C}$ (4min) 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 100 $^{\circ}\text{C}$ (0min) 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ (0min) 效果最好；在此条件下，各目标化合物分离完全，响应和峰形达到最佳。

5.6.2.2 吹扫条件的选择

(1) 吹扫时间的选择

将 5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液在不同的吹扫时间下进行分析，吹扫时间分别为 5min 粉红色、8min 绿色、11min 红色、13min 蓝色。结果见图 4，由图 1 可发现吹扫时间为 11min 红色最为合适。

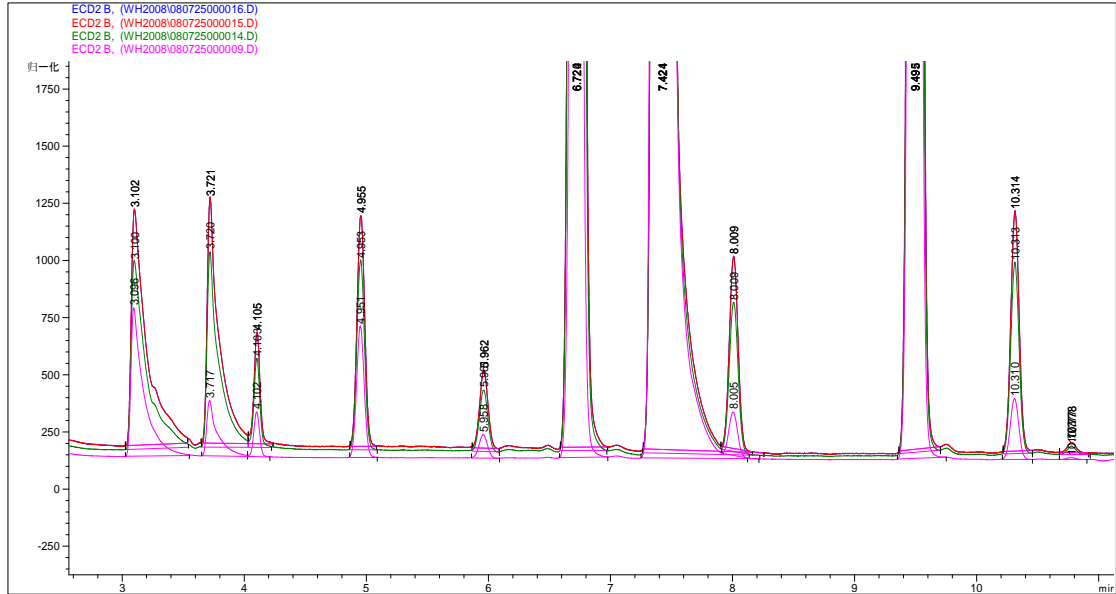


图4 不同吹扫时间的气相色谱图

(2)脱附和烘烤温度的选择

基于烘烤温度要高于脱附温度5℃-10℃的原则，对脱附温度100℃，150℃，180℃，200℃进行了对比实验，相对应的烘烤温度分别为110℃，160℃，190℃，210℃，结果发现，180℃时的脱附效率和200℃相近，而比100℃和150℃效果明显。因此，选180℃为脱附温度，190℃为烘烤温度。

5.6.2.3 标准曲线及线性范围

(1)标准曲线的绘制

配制浓度依次为0.05 μg/L、0.2 μg/L、0.5 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L的卤代烃标准工作液系列，因为空白水对部分卤代烃存在背景干扰，因此将卤代烃分为存在空白本底干扰和无本底空白干扰两组进行讨论。

a) 存在空白背景干扰的卤代烃目标组分的谱图及标准曲线

表 26 有空白本底干扰的卤代烃组分标准曲线

标准物浓度(μg/L)	出峰时间(分钟)	0	0.05	0.20	0.50	2.00	5.00	10.0	减空白峰面积标准曲线
二氯甲烷	3.731	406	446	489	547	921	1618	2721	Y=230X+31 (r=0.9996)
氯仿	6.751	668	1875	3405	6986	25550	60261	123945	Y=12238X+113 (r=0.9999)
四氯化碳	7.452	1398	5011	20150	41603	198224	509382	1075375	Y=107117X-8567 (r=0.9994)
三氯乙烯	9.520	214	1314	4071	8884	38589	92996	197102	Y=19557X-780 (r=0.9994)
四氯乙烯	14.045	612	3972	13732	32000	139309	336131	710204	Y=70550X-2941 (r=0.9995)
溴仿	18.453	25	1038	3645	8363	37158	88655	171292	Y=17191X+69

									3 (r=0.9997)
六氯丁二烯	28.576	708	4492	15775	37384	166748	385470	808755	Y=80341X-1669 (r=0.9996)

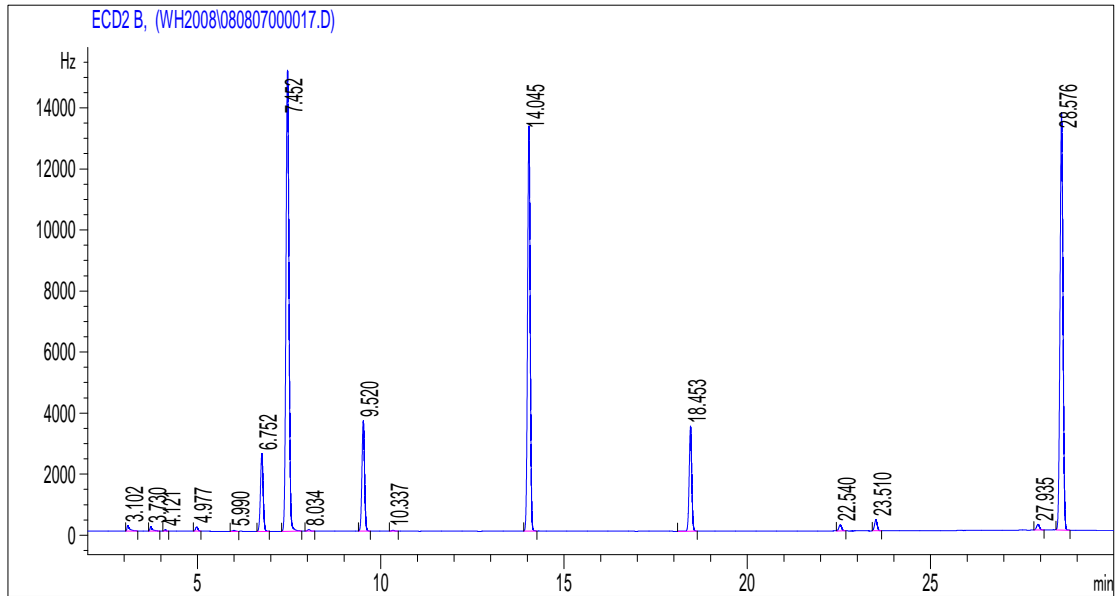


图 5 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的气相色谱图

b) 无空白背景干扰的卤代烃目标组分的谱图及标准曲线

表 27 无空白本底干扰的卤代烃组分标准曲线

标准物 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	出峰 时间	0	0.05	0.20	0.50	2.00	5.00	10.0	标准曲线
1,1-二氯 乙烯	3.101	0	49	178	475	1930	4320	8694	Y=868X+39 (r=0.9996)
反 1,2-二 氯乙烯	4.120	0	10	39	87	319	706	1345	Y=143X+9 (r=0.9995)
氯丁二 烯	4.975	0	52	169	368	1117	2542	5150	Y=508X+54 (r=0.9995)
顺 1,2-二 氯乙烷	5.989	0	9	30	71	259	579	1151	Y=114X+10 (r=0.9996)
1,2-二氯 乙烷	8.035	0	17	62	140	539	1129	2033	Y=222X+20 (r=0.9997)
环氧氯 丙烷	10.337	0	15	53	97	247	589	1189	Y=116X+28 (r=0.9993)

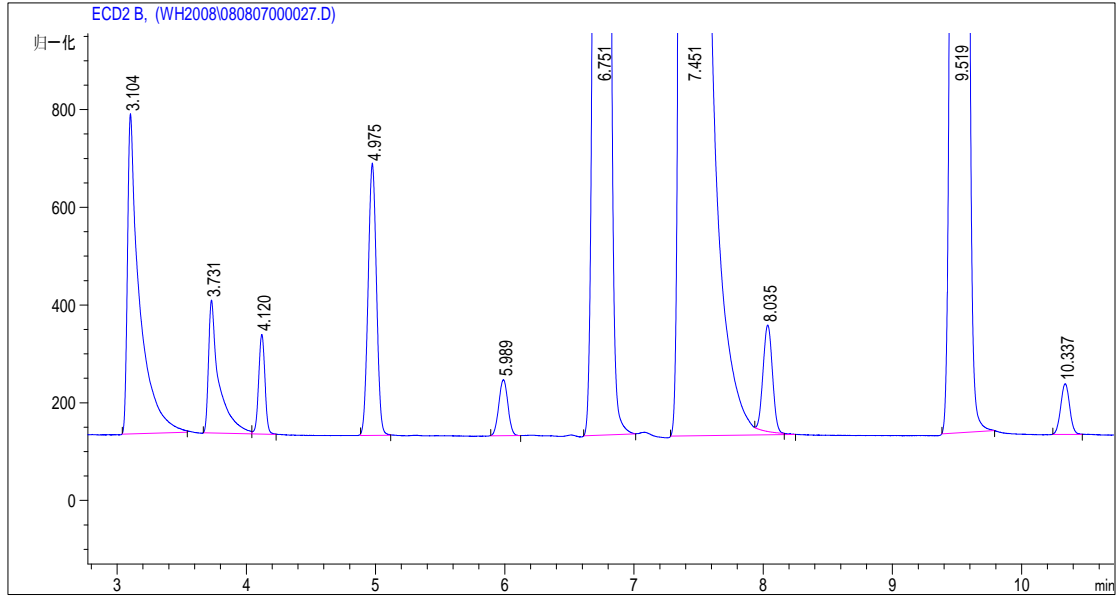


图 6 5.0µg/L 的气相色谱图

(2)线性范围

配制浓度依次为0.05 µg/L、0.5 µg/L、2.0µg/L、5 µg/L、10 µg/L、20 µg/L、50 µg/L、80 µg/L、100 µg/L的卤代烃标准工作液系列，按方法的实验条件进样，以所得峰面积A对浓度C (µg/L)进行回归分析，结果表明在0.05 µg/L~50 µg/L的标准溶液浓度范围内（见图7），浓度与响应值有良好的线性关系，以四氯乙烯为例。

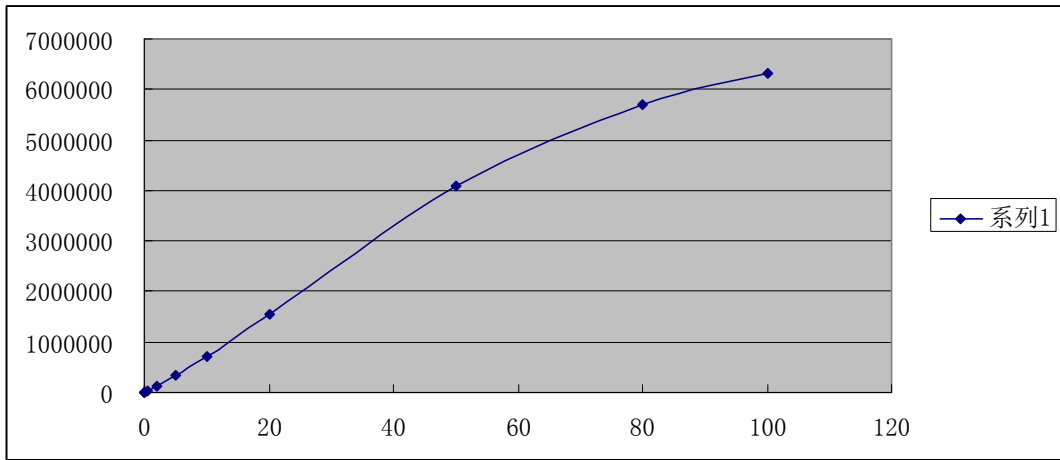


图 7 四氯乙烯浓度与响应值关系图

仪器资料显示，吹扫捕集柱吸附容量为1000ng，当绝对吸附量小于1000ng时，呈良好线性关系。本实例中的取样体积为5ml，当浓度为100µg/L时，最大绝对吸附量为5*100=500ng < 1000ng，但是由于ECD本身的条件所以出现了图7所示的情况，最高浓度大于50µg/L线性关系变差。因此在实际样品分析中，以0.05-50µg/L段的线性关系最好，高于这个范围的稀释到这个范围后再分析。本实验中采用的吹扫捕集管为10ml，取样体积最大为5ml，所以在此条件下，测定浓度范围为0.05-50µg/L。

5.6.2.4最小检测限

连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S。t_(n-1, 0.99)（如果连续分析 7 个样品，在 99%的置信区间，七个值均是一样的，此时 t_{6,0.99}=3.143），其

中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值， n 为重复分析的样品数，相当于是 3 倍低浓度样品 7 次测定的标准偏差，即 $MDL=3S$ 。

本实验以 $0.2\mu\text{g/L}$ 作为检测限测定的浓度，实验及计算结果见表 28、31。由表 31 可以看出，13 种挥发性卤代烃的检出限（除二氯甲烷 $0.50\mu\text{g/L}$ 和四氯化碳 $0.10\mu\text{g/L}$ 外）小于 $0.05\mu\text{g/L}$ 。考虑实验室间差异，规定 13 种挥发性卤代烃的检出限为 $0.05\mu\text{g/L}$ 。因为二氯甲烷在水中的背景干扰较大并无法消除，因此将二氯甲烷的空白平均响应值对应的浓度作为检出限，二氯甲烷最小检出限为 $0.5\mu\text{g/L}$ 。

表 28 添加浓度($0.2\mu\text{g/L}$)—空白基体测定精密度

单位： $\mu\text{g/L}$

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
1,1-二氯乙烯	0.19	0.18	0.19	0.18	0.19	0.18	0.19	0.01	2.9
二氯甲烷	0.47	0.41	0.34	0.29	0.43	0.36	0.38	0.06	15.7
反 1,2-二氯乙烯	0.23	0.2	0.22	0.21	0.23	0.21	0.22	0.01	5.1
氯丁二烯	0.23	0.2	0.22	0.2	0.21	0.18	0.22	0.02	8.0
顺 1,2-二氯乙烯	0.22	0.2	0.22	0.21	0.21	0.22	0.22	0.01	3.7
氯仿	0.22	0.21	0.22	0.19	0.19	0.20	0.21	0.01	6.2
四氯化碳	0.21	0.18	0.18	0.21	0.21	0.25	0.22	0.02	11.6
1,2-二氯乙烷	0.22	0.22	0.22	0.18	0.21	0.19	0.23	0.02	8.7
三氯乙烯	0.23	0.2	0.22	0.21	0.23	0.21	0.22	0.01	5.1
环氧氯丙烷	0.25	0.25	0.24	0.24	0.21	0.25	0.23	0.02	6.8
四氯乙烯	0.21	0.19	0.21	0.2	0.21	0.23	0.22	0.01	6.1
溴仿	0.22	0.21	0.22	0.21	0.18	0.19	0.22	0.02	7.7
六氯丁二烯	0.2	0.19	0.21	0.19	0.19	0.2	0.18	0.01	5.0

表 29 添加浓度($1.0\mu\text{g/L}$)—空白基体测定精密度

单位： $\mu\text{g/L}$

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
1,1-二氯乙烯	1.03	0.96	1.04	0.98	0.96	1.02	0.97	0.03	3.5
二氯甲烷	1.29	1.26	1.09	1.05	1.20	1.05	1.16	0.10	8.5
反 1,2-二氯乙烯	1.01	0.96	1.03	0.97	0.97	1.01	0.96	0.03	2.9
氯丁二烯	1.11	1.05	1.13	1.06	1.05	1.12	1.01	0.04	4.2
顺 1,2-二氯乙烯	1.00	1.04	1.11	1.02	1.03	1.02	1.05	0.04	3.4
氯仿	1.00	0.97	1.02	0.98	0.96	1.02	0.96	0.03	2.7
四氯化碳	0.93	0.89	1.07	0.89	0.93	1.01	0.95	0.07	6.9
1,2-二氯乙烷	1.03	0.99	1.03	1.02	0.96	1.01	1.02	0.03	2.5
三氯乙烯	0.95	0.91	0.97	0.92	0.94	0.96	0.92	0.02	2.4
环氧氯丙烷	1.23	1.21	1.21	1.17	1.12	1.11	1.14	0.05	4.1
四氯乙烯	0.97	0.92	0.98	0.93	0.96	0.98	1.01	0.03	3.2

溴仿	0.93	0.92	0.93	0.93	0.96	0.93	0.97	0.02	2.0
六氯丁二烯	0.97	0.92	0.96	0.90	0.92	0.99	0.95	0.03	3.4

表 30 添加浓度(10.0µg/L)—空白基体测定精密度

单位: µg/L

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差	变异系数 CV(%)
1,1-二氯乙烯	10.3	9.5	10.6	10	10.3	10.1	10.3	0.35	3.4
二氯甲烷	11.2	10.2	11.1	10.7	10.7	10.9	11	0.34	3.1
反 1,2-二氯乙烯	10.8	10.1	10.9	10.4	10.3	10.7	10.3	0.30	2.9
氯丁二烯	10.7	10.1	10.9	10.3	10	10.2	9.7	0.41	4.0
顺 1,2-二氯乙烯	10.7	10.3	10.9	10.5	10.3	9.2	10.7	0.56	5.4
氯仿	10.2	9.7	10.4	9.9	10	10.3	10.2	0.24	2.4
四氯化碳	9.2	10	9.5	9	10.2	10.2	9.8	0.48	4.9
1,2-二氯乙烷	10.3	10.2	10.5	10.2	10.1	10.3	10.3	0.13	1.2
三氯乙烯	10.2	9.7	10.5	9.9	9.4	9.9	10.2	0.36	3.6
环氧氯丙烷	8.5	8.3	8.4	8.3	8.6	8.8	8.9	0.24	2.8
四氯乙烯	10.4	9.7	10.6	10	10.6	10.4	10.1	0.34	3.3
溴仿	10	9.7	10	9.8	10	10.1	10.1	0.15	1.5
六氯丁二烯	10.5	9.8	10.9	10.1	9.9	10.5	10.3	0.38	3.7

表 31 方法检测限 (取样体积 5ml)

序号	化合物名称	最小检测量 ng	最小检测浓度(µg/L)	规定最低定量浓度(µg/L)
1	1,1-二氯乙烯	0.1	0.02	0.10
2	二氯甲烷	0.9	0.18	0.50
3	反 1,2-二氯乙烯	0.2	0.03	0.10
4	氯丁二烯	0.3	0.05	0.10
5	顺 1,2-二氯乙烯	0.1	0.02	0.10
6	氯仿	0.2	0.04	0.10
7	四氯化碳	0.4	0.07	0.10
8	1,2-二氯乙烷	0.3	0.05	0.10
9	三氯乙烯	0.2	0.03	0.10
10	环氧氯丙烷	0.2	0.05	0.10
11	四氯乙烯	0.2	0.04	0.10
12	溴仿	0.2	0.05	0.10
13	六氯丁二烯	0.1	0.03	0.10

注: 最小检测量 ng=最小检测浓度(µg/L)×取样体积 (5ml)

6.2.5 方法的精密度

本实验对三个浓度进行了精密度测试 (见表 28-30), 从表中可以看出, 不同浓度的卤代烃, 测试的相对标准偏差为 1.2%~15.7%, 说明方法的精密度良好。两个相对标准偏差最大的是二氯甲烷(15.7%)和四氯化碳(11.6%), 也是因为二氯甲烷, 四氯化碳在水中的本底干扰

较大造成。

5.6.2.6 方法的准确度

对三个浓度水平分别为 0.2 µg/L、1.0µg/L、10 µg/L 进行准确度测定，每个添加水平重复测定 7 次,其加标回收率及准确度分析结果见表 32-34。从表中看出，各种样品的平均加标回收率在 85.4%~117% (二氯甲烷除外)之间，高浓度段的准确度更高一些。

表 32 样品加标回收率

添加浓度: 0.2µg/L

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7
1,1-二氯乙烯	95.0	90	95	90	95	90	95
反 1,2-二氯乙烯	115.0	100	110	105	115	105	110
氯丁二烯	115.0	100	110	100	105	90	110
顺 1,2-二氯乙烯	110.0	100	110	105	105	110	110
氯仿	110.0	105	110	95	95	100	105
四氯化碳	105.0	90	90	105	105	125	110
1,2-二氯乙烷	110.0	110	110	90	105	95	115
三氯乙烯	115.0	100	110	105	115	105	110
环氧氯丙烷	125.0	125	120	120	105	125	115
四氯乙烯	105.0	95	105	100	105	115	110
溴仿	110.0	105	110	105	90	95	110
六氯丁二烯	100.0	95	105	95	95	100	90

表 33 样品加标回收率

添加浓度: 1.0µg/L

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7
1,1-二氯乙烯	103.0	96	104	98	96	102	97
二氯甲烷	129.0	126	109	105	120	105	116
反 1,2-二氯乙烯	101.0	96	103	97	97	101	96
氯丁二烯	111.0	105	113	106	105	112	101
顺 1,2-二氯乙烯	100.0	104	111	102	103	102	105
氯仿	100.0	97	102	98	96	102	96
四氯化碳	93.0	89	107	89	93	101	95
1,2-二氯乙烷	103.0	99	103	102	96	101	102
三氯乙烯	95.0	91	97	92	94	96	92
环氧氯丙烷	123.0	121	121	117	112	111	114
四氯乙烯	97.0	92	98	93	96	98	101
溴仿	93.0	92	93	93	96	93	97
六氯丁二烯	97.0	92	96	90	92	99	95

表 34 样品加标回收率

添加浓度: 10µg/L

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7
1,1-二氯乙烯	103.0	95	106	100	103	101	103
二氯甲烷	112.0	102	111	107	107	109	110

反 1,2-二氯乙烯	108.0	101	109	104	103	107	103
氯丁二烯	107.0	101	109	103	100	102	97
顺 1,2-二氯乙烯	107.0	103	109	105	103	92	107
氯仿	102.0	97	104	99	100	103	102
四氯化碳	92.0	100	95	90	102	102	98
1,2-二氯乙烷	103.0	102	105	102	101	103	103
三氯乙烯	102.0	97	105	99	94	99	102
环氧氯丙烷	85.0	83	84	83	86	88	89
四氯乙烯	104.0	97	106	100	106	104	101
溴仿	100.0	97	100	98	100	101	101
六氯丁二烯	105.0	98	109	101	99	105	103

5.6.2.7 7 个工作日连续校准数据

表 35 5.0 $\mu\text{g/L}$ 7 个工作日连续校准数据

单位: $\mu\text{g/L}$

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	变异系数 CV(%)
1,1-二氯乙烯	5.03	4.67	4.35	4.13	4.02	3.68	3.38	13.5
二氯甲烷	5.10	4.78	4.28	4.12	4.01	3.56	3.25	15.5
反 1,2-二氯乙烯	4.96	4.57	4.23	3.87	3.76	3.51	3.45	13.9
氯丁二烯	5.01	4.56	4.35	4.19	4.02	3.61	3.30	13.8
顺 1,2-二氯乙烯	5.01	4.51	4.21	4.10	3.89	3.45	3.16	15.4
氯仿	4.99	4.47	4.39	4.21	3.78	3.62	3.18	14.8
四氯化碳	4.98	4.48	4.22	4.09	3.98	3.51	3.12	15.1
1,2-二氯乙烷	5.01	4.52	4.32	4.23	4.02	3.57	3.28	14.0
三氯乙烯	4.93	4.45	4.23	4.17	3.9	3.48	3.20	14.4
环氧氯丙烷	5.06	4.67	4.21	4.21	3.67	3.58	3.14	16.3
四氯乙烯	5.01	4.70	4.28	4.12	3.59	3.52	3.28	15.8
溴仿	4.92	4.61	4.23	4.16	3.78	3.68	3.16	14.6
六氯丁二烯	5.01	4.72	4.25	4.12	3.59	3.36	3.27	16.6

5.7 方法的适用性

本方法选用地表水和废水方法适用性检验。对实际地表水添加 100 $\mu\text{g/L}$ 浓度的苯系物, 实际废水添加 200 $\mu\text{g/L}$ 浓度的苯系物, 由测定结果可见回收率为 80.0%~105%, 与空白基体加标回收率相差不大, 受干扰比较小。分析谱图见图 8~图 11, 因此该方法的实际水质样品的适用性良好。

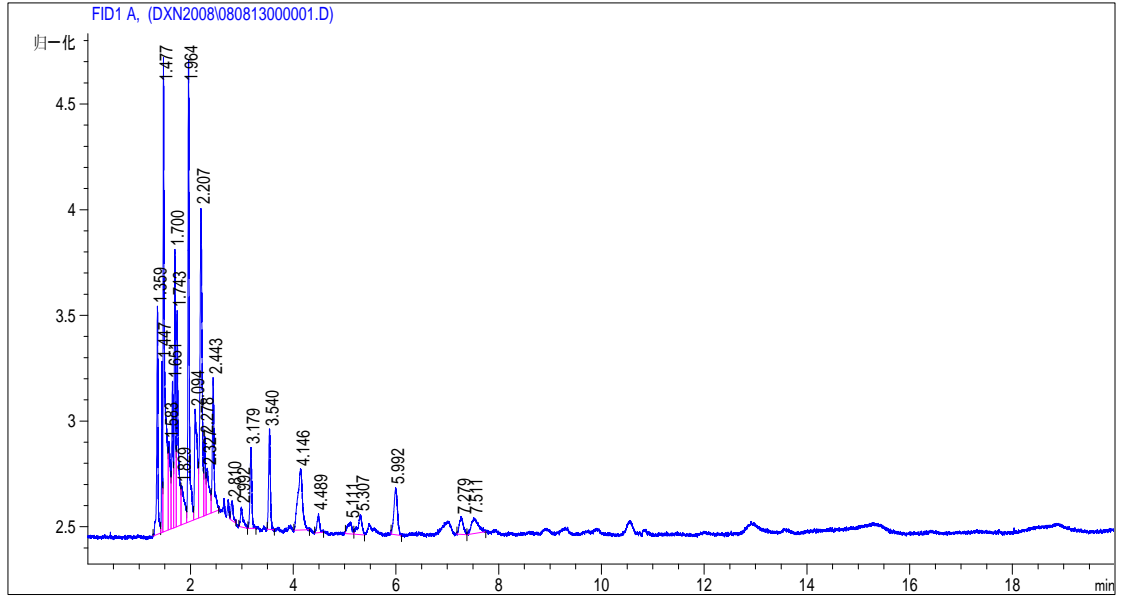


图 8 某地表水的气相色谱图

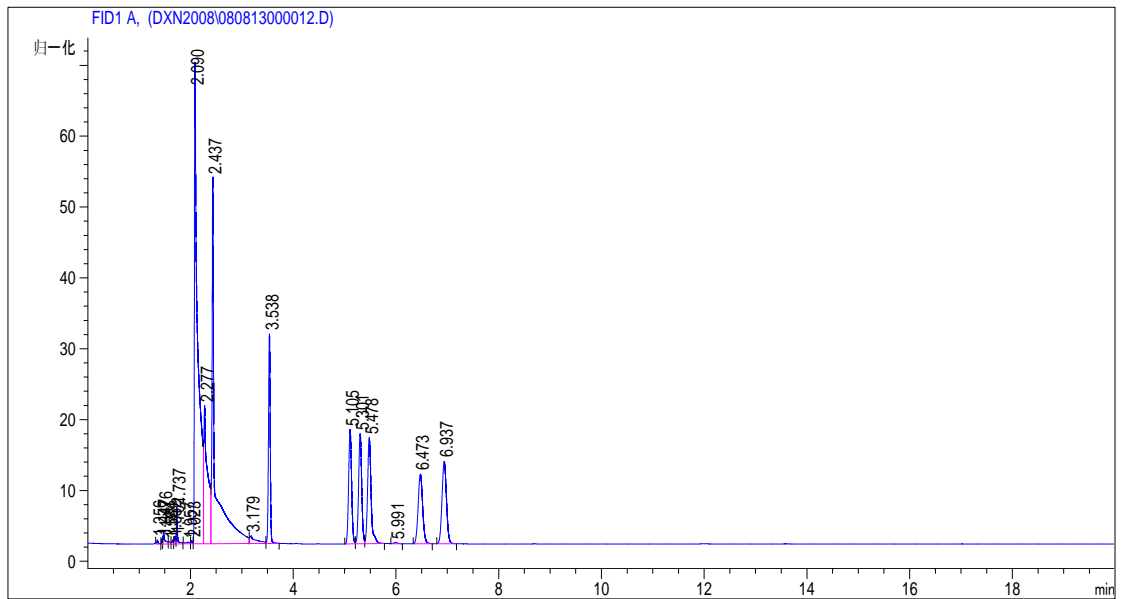


图 9 某地表水添加浓度 100µg/L 苯系物的气相色谱图

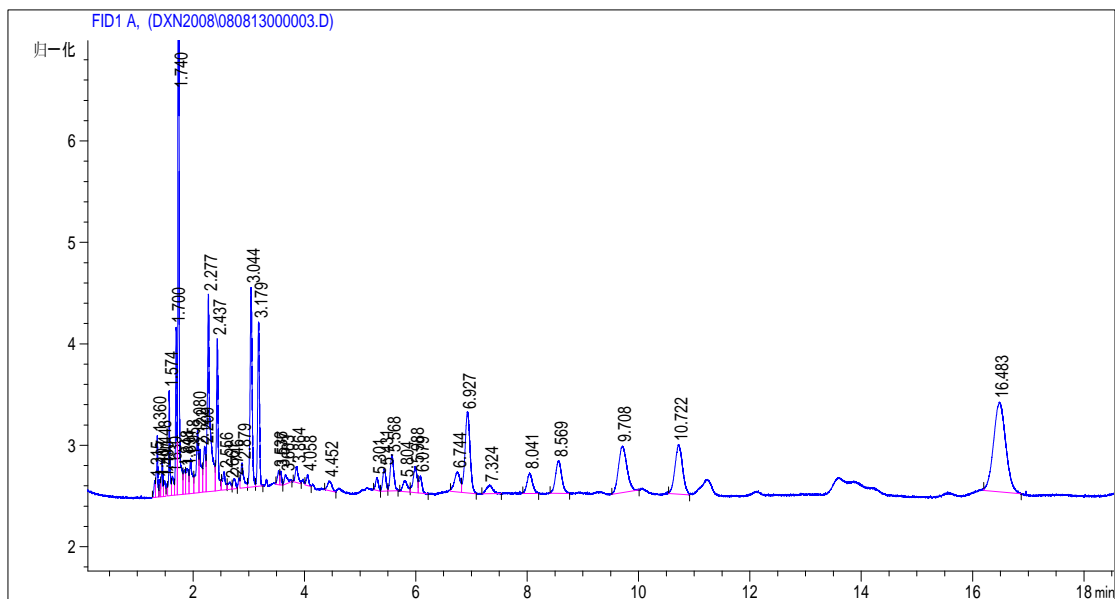


图 10 某废水的气相色谱图

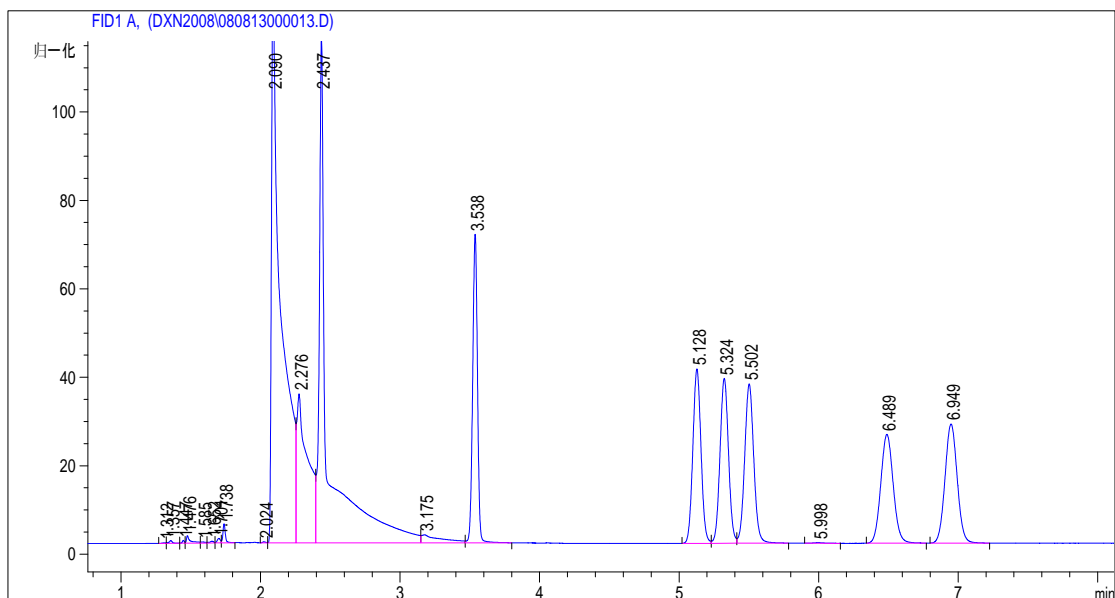


图 11 某废水添加浓度 200µg/L 苯系物的气相色谱图

5.8 结果计算与表示

化合物的定性定量引用了EPA8260b的部分内容。

5.9 精密度和准确度

本标准按照 HJ168 规定，经 5 家实验室进行验证，得出了精密度和准确度的数据。

本方法经泰州市环境监测中心站、四川省环境监测中心站、辽宁省环境监测中心站、大连市环境监测中心、上海市环境监测中心五家实验室进行了方法验证，对苯系物类挥发性有机物组分 0.5µg/L、10µg/L、20µg/L 三个浓度水平的标准样品和对卤代烃类挥发性有机物组分 0.2µg/L、1.0µg/L、10µg/L 三个浓度水平的标准样品的测定，室间相对标准偏差 0.14%-15.6%之间。

经五家实验室对地表水、工业废水和生活废水三种水体进行加标量为0.2~20µg/L的加标回收实验，平均加标回收率为88.8%~101.0%之间。

5.10 质量保证和质量控制

本标准引用 EPA 方法8260b 中的部分规定。

经过实验验证, 大部分空白样品测定值小于方法检出限, 由于实验室环境不同, 污染物不尽相同。从本实验室多年的分析结果得出: 本实验室出现频率最多的为二氯甲烷, 其次为四氯化碳的污染, 所以规定了二氯甲烷、四氯化碳的较高检出限, 满足方法中关于空白的要求。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

有五家单位参加了方法验证工作, 具体参加人员名单、仪器、试剂如下表

参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
陈军	男	43	总工/高工	环境监测	1989.08	江苏省泰州市环境监测中心站
何娟	女	27	助工	环境工程	2009.1	江苏省泰州市环境监测中心站
龙桂林	男	28	工程师	环境工程	2007.07	江苏省泰州市环境监测中心站
张宗祥	男	33	工程师	环境监测	2003.07	江苏省泰州市环境监测中心站
周亚康	男	47	高级工程师	放射化学	1985.7	上海市环境监测中心
李振国	男	38	工程师	化学工程	2002	大连市环境监测中心
张渝	男	30	工程师	环境科学	2006	四川省环境监测中心站
谢振伟	男	29	工程师	环境工程	2007	四川省环境监测中心站
任朝辉	女	41	高工	工业分析	1991	四川省环境监测中心站
马成	男	38	高工	化学教育	1997	辽宁省环境监测中心站

参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent6890	US10645084	良好	江苏省泰州市环境监测中心站
吹扫捕集仪	Tekmar3100	US01211006	良好	江苏省泰州市环境监测中心站
气相色谱仪	6890N	US10340053	良好	上海市环境监测中心
吹扫捕集仪	OI 4660		良好	上海市环境监测中心
吹脱捕集仪	Tekmar velocity xpt/tekmar solatek72	US07058002/u s09078001	良好	大连市环境监测中心
气相色谱仪	安捷伦 6890N	CN10644031	良好	大连市环境监测中心
气相色谱仪	安捷伦 6890N	US10412022	良好	大连市环境监测中心
吹扫捕集	O.I.4660	C504466515P	正常	四川省环境监测中心站
气相色谱	Varian CP-3800	11939	正常	四川省环境监测中心站
菲尼根 GC-ECD	Trace GC ultra	20035972	良好	辽宁省环境监测中心站
菲尼根 GC-FID	GC 2000	20022257	良好	辽宁省环境监测中心站

参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
甲醇	天地公司, 色谱纯	无	色谱检验合格	江苏省泰州市环境监测中心站
甲醇	Tedia	无	色谱检验合格	上海市环境监测中心
甲醇	DIKMA, 色谱级	无	色谱检验合格	辽宁省环境监测中心站
甲醇	迪马公司, 农残级	无	色谱检验合格	大连市环境监测中心
甲醇	CNW, 色谱级	无	色谱检验合格	四川省环境监测中心站

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函[2009]10号)的要求,组织5家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、标准物质准确度、以及实际样品加标回收率等。

(2) 方法验证方案如下

方法检出限:分别测定苯系物和卤代烃浓度分别为0.5 µg/L 和0.2 µg/L 的实验室空白加标样品,剔除离群值后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S,此时检出限MDL=S×3.143。

方法的测定下限:参照HJ168,以4倍方法检出限确定为本方法目标物的测定下限。

方法精密度准确度:配制苯系物浓度为0.5 µg/L、10.0、20.0 µg/L和卤代烃浓度为0.2µg/L、1.0µg/L、10.0µg/L的标准溶液,对上述六种溶液测定结果剔除离群值后将各平行测定6次的结果计算平均值,标准偏差,相对标准偏差等。

加标回收率:选取1个实际地表水、1个工业废水和1个生活废水样品,每一个样品平行测定6次取其平均值,再将实际样品加入标准溶液,平行测定剔除离群值后将6次测定结果,分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

6.2 方法验证过程

(1) 通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 《方法验证报告》附后。

6.3 方法验证数据的取舍

(1) 检出限:由于目标化合物共有21种,仪器响应差别较大,因此把挥发性有机物分为两大类:苯系物和卤代烃,本标准验证方案分别测定苯系物浓度为0.5 µg/L 和卤代烃为0.2µg/L的实验室空白加标样品计算方法检出限。本课题组经实验室内验证,选择测定浓度为0.5 µg/L的苯系物和浓度为0.2µg/L的卤代烃,测定结果苯系物检出限均小于0.21µg/L,卤代烃检出限均小于0.14µg/L,考虑到实验室间差异,检出限选取5家实验室测定的结果中的最大值。

(2) 以本方法确定的4倍检出限为目标物的测定下限。

(3) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时,所有数据全部采用,未进行取舍。

(4) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 参考文献

- [1] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].第四版,北京:中国环境科学出版社, 2002.526-532.
- [2] EPA Method 8260B: Volatile Organics Compounds by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS).
- [3] EPA Method 524.2: Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography Mass Spectrometry - Revision 4.1
- [4] 《方法的精密度 通过实验室间确定标准测试方法的重复性和再现性》GB/T 1379-1986

附一

方法验证报告

方法名称：水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集 气相色谱法（P&T 与 GC-FID/ECD）

项目主编单位：中国环境监测总站 江苏省环境监测中心

验证单位：泰州市环境监测中心站、四川省环境监测中心站、辽宁省环境监测中心站、大连市环境监测中心、上海市环境监测中心

项目负责人及职称：付强（研究员） 李娟（高工）

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙

电话：010-84943174

报告编写人及职称：滕曼（助理工程师） 章勇（工程师）

报告日期 2011 年 4 月 20 日

1 原始测试数据

本方法的 5 家验证实验室依次为：1-泰州市环境监测中心站、2-四川省环境监测中心站、3-辽宁省环境监测中心站、4-大连市环境监测中心、5-上海市环境监测中心。对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
陈军	男	43	总工/高工	环境监测	1989.08	江苏省泰州市环境监测中心站
何娟	女	27	助工	环境工程	2009.1	江苏省泰州市环境监测中心站
龙桂林	男	28	工程师	环境工程	2007.07	江苏省泰州市环境监测中心站
张宗祥	男	33	工程师	环境监测	2003.07	江苏省泰州市环境监测中心站
周亚康	男	47	高级工程师	放射化学	1985.7	上海市环境监测中心
李振国	男	38	工程师	化学工程	2002	大连市环境监测中心
张渝	男	30	工程师	环境科学	2006	四川省环境监测中心站
谢振伟	男	29	工程师	环境工程	2007	四川省环境监测中心站
任朝辉	女	41	高工	工业分析	1991	四川省环境监测中心站
马成	男	38	高工	化学教育	1997	辽宁省环境监测中心站

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
气相色谱仪	Agilent6890	US10645084	良好	江苏省泰州市环境监测中心站
吹扫捕集仪	Tekmar3100	US01211006	良好	江苏省泰州市环境监测中心站
气相色谱仪	6890N	US10340053	良好	上海市环境监测中心
吹扫捕集仪	OI 4660		良好	上海市环境监测中心
吹脱捕集仪	Tekmar velocity xpt/tekmar solatek72	US07058002/u s09078001	良好	大连市环境监测中心
气相色谱仪	安捷伦 6890N	CN10644031	良好	大连市环境监测中心
气相色谱仪	安捷伦 6890N	US10412022	良好	大连市环境监测中心
吹扫捕集	O.I.4660	C504466515P	正常	四川省环境监测中心站
气相色谱	Varian CP-3800	11939	正常	四川省环境监测中心站
菲尼根 GC-ECD	Trace GC ultra	20035972	良好	辽宁省环境监测中心站
菲尼根 GC-FID	GC 2000	20022257	良好	辽宁省环境监测中心站

表1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
甲醇	天地公司, 色谱纯	无	色谱检验合格	江苏省泰州市环境监测中心站
甲醇	Tedia	无	色谱检验合格	上海市环境监测中心
甲醇	DIKMA, 色谱级	无	色谱检验合格	辽宁省环境监测中心站
甲醇	迪马公司, 农残级	无	色谱检验合格	大连市环境监测中心
甲醇	CNW, 色谱级	无	色谱检验合格	四川省环境监测中心站

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中目标化合物检出限的原始测试数据。

表 1-4 方法检出限的测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)							平均值 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	t 值	检出限 (µg/L)	测定下限 (µg/L)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	第七次					
苯	1	0.48	0.49	0.45	0.44	0.41	0.47	0.50	0.46	0.03	3.143	0.10	0.40
	2	0.40	0.49	0.38	0.45	0.36	0.47	0.37	0.42	0.05	3.143	0.16	0.64
	3	0.50	0.50	0.52	0.53	0.48	0.48	0.51	0.50	0.02	3.143	0.06	0.24
	4	0.44	0.57	0.53	0.43	0.45	0.56	0.55	0.50	0.07	3.143	0.21	0.84
	5	0.46	0.43	0.53	0.52	0.44	0.41	0.43	0.46	0.05	3.143	0.15	0.60
甲苯	1	0.47	0.45	0.40	0.43	0.41	0.43	0.49	0.44	0.03	3.143	0.10	0.40
	2	0.34	0.32	0.31	0.33	0.30	0.38	0.33	0.33	0.03	3.143	0.08	0.32
	3	0.53	0.51	0.49	0.50	0.53	0.50	0.51	0.51	0.02	3.143	0.05	0.20
	4	0.48	0.46	0.50	0.45	0.53	0.45	0.46	0.48	0.03	3.143	0.09	0.36
	5	0.55	0.47	0.42	0.48	0.46	0.44	0.45	0.47	0.04	3.143	0.13	0.52
乙苯	1	0.43	0.40	0.36	0.38	0.42	0.40	0.42	0.40	0.02	3.143	0.08	0.32
	2	0.38	0.42	0.32	0.46	0.33	0.44	0.40	0.39	0.05	3.143	0.17	0.68
	3	0.48	0.50	0.49	0.49	0.49	0.52	0.52	0.50	0.02	3.143	0.05	0.20
	4	0.43	0.45	0.46	0.45	0.50	0.44	0.42	0.45	0.03	3.143	0.08	0.32
	5	0.46	0.52	0.47	0.43	0.45	0.54	0.43	0.47	0.04	3.143	0.14	0.56
对二甲苯	1	0.47	0.43	0.38	0.38	0.44	0.41	0.45	0.42	0.03	3.143	0.11	0.44
	2	0.39	0.40	0.31	0.46	0.32	0.44	0.41	0.39	0.06	3.143	0.18	0.72
	3	0.51	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.01	3.143	0.02	0.08
	4	0.55	0.50	0.50	0.46	0.45	0.48	0.54	0.50	0.04	3.143	0.12	0.48
	5	0.49	0.54	0.45	0.45	0.56	0.47	0.52	0.50	0.04	3.143	0.14	0.56
间	1	0.45	0.45	0.41	0.40	0.45	0.42	0.48	0.44	0.03	3.143	0.09	0.36

二甲苯	2	0.37	0.38	0.31	0.42	0.32	0.42	0.38	0.37	0.04	3.143	0.14	0.56
	3	0.51	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.01	3.143	0.02	0.08
	4	0.48	0.49	0.44	0.42	0.43	0.44	0.51	0.46	0.03	3.143	0.11	0.44
	5	0.49	0.54	0.45	0.45	0.56	0.47	0.52	0.50	0.04	3.143	0.14	0.56
邻二甲苯	1	0.45	0.44	0.35	0.39	0.48	0.42	0.45	0.43	0.04	3.143	0.14	0.56
	2	0.34	0.38	0.29	0.39	0.31	0.38	0.37	0.35	0.04	3.143	0.12	0.48
	3	0.50	0.47	0.49	0.51	0.51	0.52	0.51	0.50	0.02	3.143	0.05	0.20
	4	0.46	0.45	0.41	0.38	0.42	0.41	0.36	0.41	0.04	3.143	0.11	0.44
	5	0.53	0.46	0.49	0.54	0.42	0.58	0.42	0.49	0.06	3.143	0.19	0.76
苯乙炔	1	0.43	0.41	0.36	0.39	0.43	0.40	0.43	0.41	0.03	3.143	0.08	0.32
	2	0.39	0.43	0.33	0.46	0.36	0.46	0.42	0.41	0.05	3.143	0.16	0.64
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	0.45	0.41	0.35	0.38	0.39	0.40	0.41	0.40	0.03	3.143	0.10	0.40
	2	0.33	0.38	0.29	0.40	0.32	0.40	0.36	0.35	0.04	3.143	0.13	0.52
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-二氯乙炔	1	0.22	0.20	0.20	0.17	0.22	0.21	0.23	0.21	0.02	3.143	0.07	0.28
	2	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.18	0.19	0.01	3.143	0.02	0.08
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-二氯乙烷	1	0.18	0.22	0.21	0.19	0.22	0.17	0.17	0.19	0.02	3.143	0.07	0.28
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氯甲烷	1	0.25	0.22	0.20	0.20	0.24	0.23	0.21	0.22	0.02	3.143	0.06	0.24
	2	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.20	0.01	3.143	0.02	0.08
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反1,2-二氯乙	1	0.19	0.20	0.17	0.19	0.19	0.21	0.18	0.19	0.01	3.143	0.05	0.20
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

烯													
六 氯 丁 二 烯	1	0.19	0.20	0.21	0.22	0.20	0.19	0.22	0.20	0.01	3.143	0.04	0.16
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯 丁 二 烯	1	0.17	0.16	0.18	0.22	0.19	0.19	0.20	0.18	0.02	3.143	0.06	0.24
	2	0.21	0.18	0.19	0.18	0.19	0.21	0.19	0.19	0.01	3.143	0.04	0.16
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三 氯 甲 烷	1	0.20	0.21	0.20	0.23	0.19	0.19	0.19	0.20	0.01	3.143	0.04	0.16
	2	0.21	0.19	0.19	0.19	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	3.143	0.03	0.12
	3	0.18	0.18	0.18	0.19	0.16	0.21	0.18	0.18	0.01	3.143	0.04	0.16
	4	0.21	0.19	0.26	0.24	0.21	0.23	0.20	0.22	0.02	3.143	0.08	0.32
	5	0.15	0.21	0.18	0.17	0.22	0.16	0.19	0.18	0.03	3.143	0.08	0.32
三 氯 乙 烯	1	0.19	0.19	0.20	0.19	0.18	0.20	0.21	0.19	0.01	3.143	0.03	0.12
	2	0.21	0.18	0.18	0.18	0.19	0.20	0.18	0.19	0.01	3.143	0.04	0.16
	3	0.23	0.23	0.21	0.25	0.21	0.24	0.22	0.23	0.01	3.143	0.05	0.20
	4	0.20	0.23	0.26	0.21	0.19	0.16	0.18	0.20	0.03	3.143	0.10	0.40
	5	0.21	0.15	0.18	0.16	0.23	0.13	0.22	0.18	0.04	3.143	0.12	0.48
三 溴 甲 烷	1	0.17	0.22	0.19	0.20	0.19	0.19	0.20	0.19	0.01	3.143	0.05	0.20
	2	0.21	0.18	0.19	0.18	0.19	0.21	0.20	0.19	0.01	3.143	0.04	0.16
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
顺 1,2- 二 氯 乙 烯	1	0.20	0.22	0.19	0.19	0.22	0.17	0.20	0.20	0.02	3.143	0.05	0.20
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四 氯 化 碳	1	0.20	0.19	0.20	0.21	0.21	0.19	0.21	0.20	0.01	3.143	0.03	0.12
	2	0.21	0.19	0.19	0.19	0.20	0.21	0.20	0.20	0.01	3.143	0.03	0.12
	3	0.20	0.21	0.20	0.21	0.19	0.20	0.19	0.20	0.01	3.143	0.02	0.08
	4	0.23	0.16	0.25	0.26	0.23	0.18	0.16	0.21	0.04	3.143	0.13	0.52
	5	0.14	0.13	0.18	0.22	0.19	0.17	0.13	0.17	0.03	3.143	0.11	0.44
四 氯	1	0.21	0.20	0.20	0.19	0.21	0.19	0.19	0.20	0.01	3.143	0.03	0.12
	2	0.22	0.17	0.18	0.18	0.18	0.20	0.18	0.19	0.02	3.143	0.05	0.20
	3	0.21	0.20	0.20	0.21	0.19	0.21	0.19	0.20	0.01	3.143	0.03	0.12

乙	4	0.20	0.23	0.22	0.21	0.23	0.24	0.24	0.22	0.02	3.143	0.05	0.20
烯	5	0.13	0.19	0.16	0.22	0.10	0.21	0.17	0.17	0.04	3.143	0.14	0.56

1.3 方法精密度测试数据

表 1-5 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中低浓度标准溶液的目标化合物进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-5 低浓度标准溶液的精密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准 偏差 Si	相对 标准 偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯	1	0.49	0.47	0.44	0.45	0.49	0.48	0.47	0.02	4.5
	2	0.49	0.38	0.45	0.36	0.47	0.37	0.42	0.06	13.5
	3	0.50	0.50	0.52	0.53	0.48	0.48	0.50	0.02	4.1
	4	0.44	0.57	0.53	0.43	0.45	0.56	0.49	0.07	14.1
	5	0.46	0.43	0.53	0.52	0.44	0.41	0.47	0.05	10.6
甲苯	1	0.47	0.45	0.41	0.47	0.43	0.49	0.45	0.03	6.5
	2	0.32	0.31	0.33	0.30	0.38	0.33	0.33	0.03	8.5
	3	0.53	0.51	0.49	0.50	0.53	0.50	0.51	0.02	3.3
	4	0.48	0.46	0.50	0.45	0.53	0.45	0.48	0.03	6.7
	5	0.55	0.47	0.42	0.48	0.46	0.44	0.47	0.04	9.5
乙苯	1	0.43	0.40	0.38	0.42	0.40	0.42	0.41	0.02	4.5
	2	0.42	0.32	0.46	0.33	0.44	0.40	0.40	0.06	14.7
	3	0.48	0.50	0.49	0.49	0.49	0.52	0.50	0.01	2.8
	4	0.43	0.45	0.46	0.45	0.50	0.44	0.46	0.02	5.3
	5	0.46	0.52	0.47	0.43	0.45	0.54	0.48	0.04	8.9
对二甲苯	1	0.47	0.43	0.38	0.44	0.41	0.45	0.43	0.03	7.4
	2	0.40	0.31	0.46	0.32	0.44	0.41	0.39	0.06	15.9
	3	0.51	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49	0.50	0.01	1.7
	4	0.55	0.50	0.50	0.46	0.45	0.48	0.49	0.04	7.3
	5	0.49	0.54	0.45	0.45	0.56	0.47	0.49	0.05	9.4
间二甲苯	1	0.45	0.45	0.40	0.45	0.42	0.48	0.44	0.03	6.3
	2	0.38	0.31	0.42	0.32	0.42	0.38	0.37	0.05	12.8
	3	0.51	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49	0.50	0.01	1.7
	4	0.48	0.49	0.44	0.42	0.43	0.44	0.45	0.03	6.3
	5	0.49	0.54	0.45	0.45	0.56	0.47	0.49	0.05	9.4
邻二甲苯	1	0.46	0.44	0.39	0.48	0.42	0.45	0.44	0.03	7.2
	2	0.38	0.29	0.39	0.31	0.38	0.37	0.35	0.04	12.0
	3	0.50	0.47	0.49	0.51	0.51	0.52	0.50	0.02	3.6
	4	0.46	0.45	0.41	0.38	0.42	0.41	0.42	0.03	6.9
	5	0.53	0.46	0.49	0.54	0.42	0.58	0.50	0.06	11.6

苯乙烯	1	0.43	0.41	0.39	0.43	0.40	0.43	0.42	0.02	4.2
	2	0.43	0.33	0.46	0.36	0.46	0.42	0.41	0.05	13.1
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	0.45	0.41	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41	0.02	6.0
	2	0.38	0.29	0.40	0.32	0.40	0.36	0.36	0.04	12.5
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-二氯乙烯	1	0.22	0.20	0.20	0.17	0.22	0.21	0.20	0.02	9.5
	2	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.01	2.8
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1, 2-二氯乙烷	1	0.18	0.22	0.21	0.19	0.24	0.17	0.20	0.03	12.5
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氯甲烷	1	0.25	0.22	0.20	0.20	0.24	0.23	0.22	0.02	8.8
	2	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.01	2.8
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反 1,2-二氯乙烯	1	0.19	0.20	0.17	0.19	0.19	0.21	0.19	0.02	8.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
六氯丁二烯	1	0.19	0.20	0.21	0.22	0.20	0.19	0.20	0.01	6.1
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯丁二烯	1	0.17	0.16	0.18	0.22	0.19	0.19	0.18	0.02	11.1
	2	0.21	0.19	0.19	0.19	0.20	0.21	0.20	0.01	5.0
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三氯甲烷	1	0.20	0.21	0.20	0.23	0.19	0.19	0.20	0.01	7.2
	2	0.21	0.19	0.19	0.19	0.20	0.21	0.20	0.01	5.0
	3	0.18	0.18	0.18	0.19	0.16	0.21	0.18	0.02	8.9

	4	0.21	0.19	0.26	0.24	0.21	0.23	0.22	0.03	11.2
	5	0.15	0.21	0.18	0.17	0.22	0.16	0.18	0.03	15.3
三氯乙烯	1	0.19	0.19	0.20	0.19	0.18	0.20	0.19	0.01	3.5
	2	0.21	0.18	0.19	0.18	0.19	0.21	0.19	0.01	7.1
	3	0.23	0.23	0.21	0.25	0.21	0.24	0.23	0.02	7.0
	4	0.20	0.23	0.26	0.21	0.19	0.16	0.21	0.03	16.5
	5	0.21	0.15	0.18	0.16	0.23	0.13	0.18	0.04	21.4
三溴甲烷	1	0.17	0.22	0.19	0.20	0.19	0.19	0.19	0.02	7.9
	2	0.22	0.17	0.18	0.18	0.18	0.20	0.19	0.02	9.7
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
顺 1,2 二氯乙烯	1	0.20	0.22	0.19	0.19	0.22	0.17	0.20	0.02	9.1
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
四氯化碳	1	0.20	0.19	0.20	0.22	0.21	0.19	0.20	0.01	5.5
	2	0.21	0.18	0.18	0.18	0.19	0.20	0.19	0.01	6.7
	3	0.20	0.21	0.20	0.21	0.19	0.20	0.20	0.01	3.7
	4	0.23	0.16	0.25	0.26	0.23	0.18	0.22	0.04	18.2
	5	0.14	0.13	0.18	0.22	0.19	0.17	0.17	0.03	19.3
四氯乙烯	1	0.21	0.20	0.20	0.19	0.21	0.19	0.20	0.01	5.0
	2	0.21	0.18	0.19	0.18	0.19	0.21	0.19	0.01	7.1
	3	0.21	0.20	0.20	0.21	0.19	0.21	0.20	0.01	4.0
	4	0.20	0.23	0.22	0.21	0.23	0.24	0.22	0.01	6.6
	5	0.13	0.19	0.16	0.22	0.10	0.21	0.17	0.05	28.0

表 1-6 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中中等浓度标准溶液的目标化合物进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-6 中等浓度标准溶液的精密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 Si	相对标准偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯	1	9.23	9.51	8.95	10.3	9.14	9.51	9.44	0.47	5.0
	2	8.12	8.78	9.01	8.46	7.96	8.49	8.47	0.39	4.6
	3	10.3	9.41	9.78	10.3	9.86	9.93	9.93	0.34	3.4
	4	7.55	9.02	9.10	8.50	8.72	9.63	8.75	0.70	8.0
	5	10.0	10.1	10.2	9.54	9.74	9.86	9.91	0.24	2.5
甲苯	1	9.17	9.55	9.71	9.11	9.46	8.86	9.31	0.32	3.4
	2	7.72	6.50	8.29	7.56	7.40	7.75	7.54	0.59	7.8
	3	10.0	9.76	9.87	10.4	10.0	9.58	9.95	0.29	2.9

	4	10.2	10.0	9.62	9.78	9.37	9.77	9.79	0.29	3.0
	5	10.4	10.1	10.1	9.58	9.84	9.70	9.96	0.31	3.1
乙苯	1	9.25	9.52	9.01	9.72	9.25	9.59	9.39	0.26	2.8
	2	7.70	8.67	8.47	7.80	7.86	8.09	8.10	0.39	4.8
	3	9.69	9.36	9.98	10.6	10.8	9.85	10.0	0.54	5.4
	4	10.3	10.3	10.1	9.86	9.63	10.2	10.1	0.27	2.7
	5	10.1	10.5	9.96	9.60	9.92	9.56	9.94	0.34	3.4
对二甲苯	1	9.27	9.53	9.68	9.18	9.54	8.98	9.36	0.26	2.8
	2	7.50	8.42	8.36	7.65	7.78	8.04	7.96	0.38	4.8
	3	9.60	9.40	10.2	10.0	9.94	9.71	9.80	0.28	2.9
	4	10.0	10.1	9.72	9.71	9.55	9.96	9.84	0.21	2.1
	5	10.2	10.1	9.94	9.73	10.2	9.84	10.0	0.20	2.0
间二甲苯	1	9.24	9.52	8.97	9.65	9.18	9.53	9.35	0.26	2.8
	2	7.44	8.52	8.62	7.90	8.03	8.21	8.12	0.43	5.3
	3	9.60	9.40	10.2	10.0	9.94	9.71	9.80	0.28	2.9
	4	10.3	9.81	9.36	10.5	9.87	9.32	9.86	0.48	4.9
	5	10.2	10.1	9.94	9.73	10.2	9.84	10.0	0.20	2.0
邻二甲苯	1	9.30	9.49	8.99	9.67	9.21	9.54	9.37	0.25	2.7
	2	7.69	8.71	8.50	7.84	7.98	8.00	8.12	0.40	4.9
	3	9.49	10.2	9.63	10.1	10.6	9.38	9.89	0.47	4.7
	4	10.2	10.5	9.90	10.6	9.69	10.3	10.2	0.35	3.4
	5	10.2	9.72	9.96	10.5	10.1	9.72	10.0	0.29	2.9
苯乙烯	1	9.32	9.52	8.95	9.74	9.29	9.67	9.42	0.29	3.1
	2	8.64	8.69	9.31	8.32	8.31	8.19	8.58	0.41	4.8
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	9.28	9.53	9.02	9.74	9.19	9.63	9.40	0.28	3.0
	2	7.59	8.45	8.79	7.82	8.12	7.99	8.13	0.43	5.4
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-二氯乙烯	1	1.04	0.98	1.03	0.93	1.03	0.96	1.00	0.04	4.5
	2	0.99	0.96	1.04	1.05	1.00	1.09	1.02	0.05	4.6
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1, 2-二氯乙烷	1	0.91	0.95	1.03	0.91	0.99	0.92	0.95	0.05	5.1
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氯甲烷	1	1.01	0.92	0.98	1.05	0.98	1.03	1.00	0.05	4.6

	2	0.97	0.99	1.01	1.00	0.99	1.05	1.00	0.03	2.7
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
反 1,2-二氯乙 烯	1	0.95	0.99	0.94	1.01	0.94	1.04	0.98	0.04	4.4
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
六氯丁二烯	1	1.06	1.04	0.98	0.94	1.01	1.00	1.00	0.04	4.1
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氯丁二烯	1	0.92	1.00	0.95	0.97	0.94	1.04	0.97	0.04	4.6
	2	0.95	1.00	0.92	0.87	0.96	0.88	0.93	0.05	5.4
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
三氯甲烷	1	1.02	1.01	0.98	0.94	1.04	0.98	0.99	0.04	3.8
	2	0.96	0.99	1.00	1.00	0.96	1.03	0.99	0.03	2.7
	3	1.00	1.06	1.07	1.01	1.02	1.03	1.03	0.03	2.7
	4	0.98	0.94	0.93	0.89	1.01	0.93	0.95	0.04	4.5
	5	0.97	0.90	1.05	1.03	0.89	1.02	0.98	0.07	7.0
三氯乙烯	1	1.02	0.94	0.99	0.98	1.02	0.94	0.98	0.04	3.7
	2	0.96	0.99	1.00	1.01	0.97	1.04	1.00	0.03	2.9
	3	0.94	0.98	1.00	0.95	0.90	1.03	0.97	0.05	4.8
	4	1.03	1.06	1.09	0.93	0.96	0.97	1.01	0.06	6.2
	5	0.89	1.05	0.92	0.99	1.08	1.10	1.01	0.09	8.6
三溴甲烷	1	0.92	1.00	1.02	0.96	0.92	0.99	0.97	0.04	4.2
	2	1.00	0.98	0.99	1.00	1.02	1.02	1.00	0.02	1.6
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
顺 1,2-二氯乙烯	1	0.95	0.98	0.93	1.04	1.02	0.98	0.98	0.04	4.1
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
四氯化碳	1	1.02	0.99	1.03	0.98	0.95	1.04	1.00	0.03	3.3
	2	0.95	0.97	0.99	1.00	0.95	1.05	0.99	0.04	3.8
	3	0.97	1.04	1.03	0.98	0.92	1.07	1.00	0.05	5.5
	4	0.96	0.93	0.89	0.96	1.06	0.90	0.95	0.06	6.5

	5	0.92	0.89	0.87	1.05	0.96	1.09	0.96	0.09	9.2
四氯乙烯	1	0.98	1.04	1.01	0.94	0.97	0.98	0.99	0.04	3.7
	2	0.95	0.97	0.98	1.00	0.96	1.04	0.98	0.03	3.3
	3	0.96	1.03	1.06	0.97	0.91	1.09	1.00	0.07	6.8
	4	0.93	0.97	0.89	1.03	1.05	0.91	0.96	0.07	6.8
	5	1.09	0.98	0.95	0.87	1.04	1.12	1.01	0.09	9.2

表 1-7 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中高浓度标准溶液的目标化合物进行测定的精密度原始测试数据。

表 1-7 高浓度标准溶液的精密度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准偏差 Si	相对标准偏差 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯	1	21.1	21.6	21.4	21.3	21.3	20.4	21.2	0.42	2.0
	2	21.4	21.4	20.3	19.4	20.3	21.0	20.7	0.78	3.8
	3	19.8	19.3	19.6	20.2	19.1	20.4	19.7	0.52	2.6
	4	18.9	17.9	19.2	19.3	21.1	21.0	19.6	1.25	6.4
	5	19.5	19.8	19.3	18.7	19.2	19.0	19.3	0.39	2.0
甲苯	1	20.1	20.7	20.3	20.3	20.4	19.4	20.2	0.44	2.2
	2	21.0	21.6	18.8	19.5	20.3	19.9	20.2	1.02	5.0
	3	19.0	19.0	19.4	19.6	19.8	20.4	19.5	0.54	2.8
	4	19.9	16.7	19.9	20.6	21.4	20.9	19.9	1.67	8.4
	5	19.3	18.8	19.6	19.6	19.3	19.0	19.3	0.32	1.6
乙苯	1	20.4	20.9	20.4	20.4	20.5	19.3	20.3	0.53	2.6
	2	21.1	22.6	20.5	21.8	20.1	19.9	21.0	1.06	5.0
	3	19.7	19.6	19.6	20.3	20.1	20.3	19.9	0.34	1.7
	4	20.6	17.0	20.3	20.6	20.4	20.2	19.9	1.41	7.1
	5	19.3	18.8	19.6	20.1	18.9	19.4	19.3	0.46	2.4
对二甲苯	1	20.3	20.9	20.4	20.4	20.5	19.4	20.3	0.50	2.4
	2	20.8	22.3	20.3	19.5	20.3	21.0	20.7	0.92	4.5
	3	19.7	19.1	19.5	19.6	19.3	20.8	19.7	0.60	3.1
	4	20.1	16.9	20.1	20.1	20.1	19.8	19.5	1.29	6.6
	5	19.3	18.9	19.5	19.5	20.7	19.6	19.6	0.58	2.9
间二甲苯	1	20.3	20.9	20.4	20.4	20.4	19.3	20.3	0.53	2.6
	2	21.3	22.1	19.3	19.8	20.1	19.9	20.4	1.06	5.2
	3	19.7	19.1	19.5	19.6	19.3	20.8	19.7	0.60	3.1
	4	20.4	17.0	20.1	20.3	20.2	19.9	19.7	1.31	6.7
	5	19.3	18.9	19.5	19.5	20.7	19.6	19.6	0.58	2.9
邻二甲苯	1	20.2	20.8	20.4	20.5	20.4	19.3	20.3	0.51	2.5
	2	19.7	20.4	21.6	20.5	22.4	19.5	20.7	1.12	5.4
	3	19.8	19.1	19.8	20.1	19.3	20.9	19.8	0.63	3.2

	4	20.8	18.1	20.6	20.9	20.4	20.1	20.2	1.04	5.2
	5	19.4	19.6	19.3	19.0	18.7	19.0	19.2	0.34	1.8
苯乙烯	1	20.2	20.8	20.4	20.5	20.4	19.3	20.3	0.51	2.5
	2	20.0	22.7	22.0	21.2	20.1	21.5	21.3	1.06	5.0
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	20.4	20.9	20.5	20.2	20.4	19.3	20.3	0.53	2.6
	2	19.9	23.6	19.2	19.7	20.3	21.3	20.7	1.59	7.7
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-二氯乙烯	1	9.43	9.78	10.20	9.39	9.54	9.27	9.60	0.34	3.5
	2	9.57	9.38	9.57	10.09	9.44	9.45	9.58	0.26	2.7
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-二氯乙烷	1	10.4	9.36	9.75	9.61	9.86	9.98	9.83	0.35	3.6
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氯甲烷	1	10.3	9.75	9.82	9.69	9.91	9.83	9.88	0.22	2.2
	2	9.70	9.61	9.75	10.0	9.82	9.62	9.75	0.15	1.5
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反 1,2-二氯乙烯	1	9.77	10.2	9.46	9.57	9.71	9.66	9.73	0.26	2.6
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
六氯丁二烯	1	9.48	9.86	9.25	9.95	10.1	9.74	9.73	0.31	3.2
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯丁二烯	1	10.1	9.72	10.2	9.85	9.66	9.39	9.82	0.30	3.0
	2	9.47	9.31	9.49	10.2	9.78	9.45	9.61	0.31	3.2
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三氯甲烷	1	9.44	9.21	9.87	9.69	9.92	9.58	9.62	0.27	2.8

	2	9.54	9.29	9.46	9.96	9.58	9.39	9.54	0.23	2.4
	3	10.0	9.93	9.87	10.1	9.90	10.1	10.0	0.12	1.2
	4	9.78	9.36	9.29	9.92	9.83	10.3	9.75	0.37	3.8
	5	9.81	9.73	9.68	9.89	9.62	9.57	9.72	0.12	1.2
三氯乙烯	1	9.76	10.4	9.85	9.91	9.62	9.74	9.88	0.27	2.8
	2	9.56	9.29	9.53	10.0	9.64	9.32	9.56	0.26	2.7
	3	9.87	10.1	9.93	10.3	9.52	10.4	10.0	0.30	3.0
	4	10.6	10.3	9.69	9.87	9.30	9.12	9.81	0.57	5.8
	5	9.17	9.74	9.19	9.74	9.49	9.66	9.50	0.26	2.8
三溴甲烷	1	9.36	9.99	9.65	9.71	9.77	9.93	9.74	0.22	2.3
	2	9.51	9.27	9.47	9.53	9.50	9.30	9.43	0.11	1.2
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
顺 1,2 二氯乙烯	1	9.38	9.91	9.27	9.75	9.81	10.30	9.74	0.37	3.8
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四氯化碳	1	9.97	10.1	9.68	9.85	9.56	9.93	9.85	0.20	2.0
	2	9.83	9.70	9.85	10.1	9.90	9.72	9.85	0.14	1.4
	3	9.85	10.1	9.88	10.3	9.57	10.4	10.0	0.31	3.1
	4	10.3	9.20	9.36	8.97	9.39	9.92	9.52	0.49	5.2
	5	9.67	9.80	9.45	10.0	9.53	9.49	9.66	0.22	2.3
四氯乙烯	1	9.65	9.42	9.94	9.32	9.65	9.87	9.64	0.24	2.5
	2	9.79	9.49	9.80	10.1	9.53	9.58	9.71	0.22	2.2
	3	9.80	10.1	10.0	10.3	9.48	10.4	10.0	0.32	3.2
	4	10.2	10.6	9.65	9.31	9.87	9.67	9.88	0.46	4.6
	5	9.49	9.67	9.36	9.75	9.39	9.61	9.55	0.16	1.6

1.4 方法准确度测试数据

表 1-8 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中低浓度目标化合物进行加标测定的准确度原始测试数据。

表 1-8 低浓度标准溶液的准确度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准物质 浓度 (µg/L)	相对 误差 RE_i (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯	1	0.49	0.47	0.44	0.45	0.49	0.48	0.47	0.50	-6.0
	2	1.49	1.57	1.51	1.50	1.54	1.50	1.52	1.50	1.3
	3	0.50	0.50	0.52	0.53	0.48	0.48	0.50	0.50	0.0

	4	0.44	0.57	0.53	0.43	0.45	0.56	0.49	0.50	-2.0
	5	0.46	0.43	0.53	0.52	0.44	0.41	0.47	0.50	-6.0
甲苯	1	0.47	0.45	0.41	0.47	0.43	0.49	0.45	0.50	-10.0
	2	1.53	1.48	1.57	1.41	1.43	1.63	1.51	1.50	0.7
	3	0.53	0.51	0.49	0.50	0.53	0.50	0.51	0.50	2.0
	4	0.48	0.46	0.50	0.45	0.53	0.45	0.48	0.50	-4.0
	5	0.55	0.47	0.42	0.48	0.46	0.44	0.47	0.50	-6.0
乙苯	1	0.43	0.40	0.38	0.42	0.40	0.42	0.41	0.50	-18.0
	2	1.52	1.47	1.51	1.38	1.43	1.47	1.46	1.50	-2.7
	3	0.48	0.50	0.49	0.49	0.49	0.52	0.50	0.50	0.0
	4	0.43	0.45	0.46	0.45	0.50	0.44	0.46	0.50	-8.0
	5	0.46	0.52	0.47	0.43	0.45	0.54	0.48	0.50	-4.0
对二甲苯	1	0.47	0.43	0.38	0.44	0.41	0.45	0.43	0.50	-14.0
	2	1.50	1.45	1.48	1.35	1.40	1.43	1.44	1.50	-4.0
	3	0.51	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	-1.0
	4	0.55	0.50	0.50	0.46	0.45	0.48	0.49	0.50	-2.0
	5	0.49	0.54	0.45	0.45	0.56	0.47	0.49	0.50	-2.0
间二甲苯	1	0.45	0.45	0.40	0.45	0.42	0.48	0.44	0.50	-12.0
	2	1.46	1.39	1.41	1.48	1.40	1.40	1.42	1.50	-5.3
	3	0.51	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	-1.0
	4	0.48	0.49	0.44	0.42	0.43	0.44	0.45	0.50	-10.0
	5	0.49	0.54	0.45	0.45	0.56	0.47	0.49	0.50	-2.0
邻二甲苯	1	0.46	0.44	0.39	0.48	0.42	0.45	0.44	0.50	-12.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	0.50	0.47	0.49	0.51	0.51	0.52	0.50	0.50	0.0
	4	0.46	0.45	0.41	0.38	0.42	0.41	0.42	0.50	-16.0
	5	0.53	0.46	0.49	0.54	0.42	0.58	0.50	0.50	0.0
苯乙烯	1	0.43	0.41	0.39	0.43	0.40	0.43	0.42	0.50	-16.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	0.45	0.41	0.38	0.39	0.40	0.41	0.41	0.50	-18.0
	2	1.50	1.36	1.48	1.41	1.40	1.46	1.43	1.50	-4.7
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-二氯乙烯	1	0.19	0.19	0.19	0.20	0.19	0.18	0.19	0.20	-6.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-二氯乙烷	1	0.18	0.18	0.20	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	-6.0

	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氯甲烷	1	0.20	0.20	0.20	0.18	0.17	0.18	0.19	0.20	-6.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反 1,2-二氯乙 烯	1	0.19	0.21	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19	0.20	-4.5
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
六氯丁二烯	1	0.20	0.19	0.20	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	-4.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯丁二烯	1	0.21	0.19	0.19	0.20	0.18	0.18	0.19	0.20	-5.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三氯甲烷	1	0.20	0.18	0.21	0.20	0.19	0.19	0.20	0.20	-2.0
	2	0.19	0.20	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.0
	3	0.18	0.18	0.18	0.19	0.16	0.21	0.18	0.20	-10.0
	4	0.21	0.19	0.26	0.24	0.28	0.23	0.24	0.20	20.0
	5	0.15	0.21	0.18	0.17	0.22	0.16	0.18	0.20	-10.0
三氯乙烯	1	0.19	0.19	0.18	0.20	0.20	0.19	0.19	0.20	-4.0
	2	0.18	0.19	0.21	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	-5.0
	3	0.23	0.23	0.21	0.25	0.21	0.24	0.23	0.20	15.0
	4	0.26	0.23	0.26	0.21	0.19	0.16	0.22	0.20	10.0
	5	0.21	0.15	0.18	0.16	0.23	0.13	0.18	0.20	-10.0
三溴甲烷	1	0.17	0.19	0.18	0.19	0.20	0.19	0.19	0.20	-6.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
顺 1,2 二氯乙烯	1	0.19	0.18	0.18	0.21	0.20	0.19	0.19	0.20	-4.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四氯化碳	1	0.21	0.21	0.20	0.19	0.20	0.22	0.21	0.20	2.5
	2	0.18	0.19	0.20	0.18	0.18	0.19	0.19	0.20	-5.0
	3	0.20	0.21	0.20	0.21	0.19	0.20	0.20	0.20	0.0
	4	0.23	0.16	0.25	0.26	0.23	0.18	0.20	0.22	-9.1
	5	0.14	0.13	0.18	0.22	0.19	0.17	0.17	0.20	-15.0
四氯乙烯	1	0.19	0.18	0.20	0.20	0.18	0.19	0.19	0.20	-6.5
	2	0.18	0.19	0.21	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	-5.0
	3	0.21	0.20	0.20	0.21	0.19	0.21	0.20	0.20	0.0
	4	0.20	0.23	0.26	0.25	0.23	0.18	0.20	0.23	-13.0
	5	0.13	0.19	0.16	0.22	0.10	0.21	0.17	0.20	-15.0

表 1-9 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中中等浓度目标化合物进行加标测定的准确度原始测试数据。

表 1-9 中等浓度标准溶液的准确度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准物质 浓度 (µg/L)	相对 误差 RE_i (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯	1	9.23	9.51	8.95	10.3	9.14	9.51	9.44	10.0	-5.6
	2	4.53	4.97	4.56	4.11	4.85	4.61	4.60	4.50	2.2
	3	10.3	9.41	9.78	10.3	9.86	9.93	9.93	10.0	-0.7
	4	7.55	9.02	9.10	8.50	8.72	9.63	8.75	10.0	-12.5
	5	10.0	10.1	10.2	9.54	9.74	9.86	9.91	10.0	-0.9
甲苯	1	9.17	9.55	9.71	9.11	9.46	8.86	9.31	10.0	-6.9
	2	4.31	4.78	4.54	3.97	4.67	4.52	4.46	4.50	-0.9
	3	10.0	9.76	9.87	10.4	10.0	9.58	9.95	10.0	-0.5
	4	10.2	10.0	9.62	9.78	9.37	9.77	9.79	10.0	-2.1
	5	10.4	10.1	10.1	9.58	9.84	9.70	9.96	10.0	-0.4
乙苯	1	9.25	9.52	9.01	9.72	9.25	9.59	9.39	10.0	-6.1
	2	4.19	4.60	4.41	3.89	4.45	4.37	4.32	4.50	-4.0
	3	9.69	9.36	9.98	10.6	10.8	9.85	10.0	10.0	0.4
	4	10.3	10.3	10.1	9.86	9.63	10.2	10.1	10.0	1.0
	5	10.1	10.5	9.96	9.60	9.92	9.56	9.94	10.0	-0.6
对二甲苯	1	9.27	9.53	9.68	9.18	9.54	8.98	9.36	10.0	-6.4
	2	4.02	4.48	4.29	4.77	4.36	4.30	4.37	4.50	-2.9
	3	9.60	9.40	10.2	10.0	9.94	9.71	9.81	10.0	-2.0
	4	10.0	10.1	9.72	9.71	9.55	9.96	9.84	10.0	-1.6
	5	10.2	10.1	9.94	9.73	10.2	9.84	10.0	10.0	0.1
间二甲苯	1	9.24	9.52	8.97	9.65	9.18	9.53	9.35	10.0	-6.5
	2	3.86	4.40	4.16	4.70	4.29	4.28	4.28	4.50	-4.9
	3	9.60	9.40	10.2	10.0	9.94	9.71	9.81	10.0	-2.0

	4	10.3	9.81	9.36	10.50	9.87	9.32	9.86	10.0	-1.4
	5	10.2	10.1	9.94	9.73	10.2	9.84	10.0	10.0	0.1
邻二甲苯	1	9.30	9.49	8.99	9.67	9.21	9.54	9.37	10.0	-6.3
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	9.49	10.2	9.63	10.1	10.6	9.38	9.89	10.0	-1.1
	4	10.2	10.5	9.90	10.6	9.69	10.3	10.2	10.0	2.0
	5	10.2	9.72	9.96	10.5	10.14	9.72	10.0	10.0	0.3
苯乙烯	1	9.32	9.52	8.95	9.74	9.29	9.67	9.42	10.0	-5.8
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	9.28	9.53	9.02	9.74	9.19	9.63	9.40	10.0	-6.0
	2	4.78	4.26	3.94	4.12	4.23	4.29	4.27	4.50	-5.1
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-二氯乙烯	1	0.94	0.99	0.95	0.93	0.98	0.99	0.96	1.00	-3.7
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-二氯乙烷	1	1.04	0.98	1.00	0.95	0.96	0.94	0.98	1.00	-2.3
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氯甲烷	1	1.01	0.93	0.98	0.94	0.98	1.01	0.97	1.00	-2.6
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反 1,2-二氯乙烯	1	1.01	0.97	0.94	0.99	1.02	0.94	0.98	1.00	-2.1
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
六氯丁二烯	1	0.98	0.97	0.99	0.98	0.99	0.98	0.98	1.00	-2.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯丁二烯	1	0.94	0.98	0.98	0.95	0.97	0.97	0.96	1.00	-3.6

	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三氯甲烷	1	1.02	0.99	0.97	0.98	0.99	0.99	0.99	1.00	-1.0
	2	0.96	0.99	1.00	1.00	0.96	1.03	0.99	1.00	-1.0
	3	1.00	1.06	1.07	1.01	1.02	1.03	1.03	1.00	3.0
	4	0.98	0.94	0.93	0.89	1.01	0.93	0.95	1.00	-5.0
	5	0.97	0.90	1.05	1.03	0.89	1.02	0.98	1.00	-2.0
三氯乙烯	1	1.04	0.99	0.99	0.97	0.99	0.95	0.99	1.00	-1.1
	2	0.96	0.99	1.00	1.01	0.97	1.04	0.99	1.00	-1.0
	3	0.94	0.98	1.00	0.95	0.90	1.03	0.97	1.00	-3.0
	4	1.03	1.06	1.09	0.93	0.96	0.97	1.01	1.00	1.0
	5	0.89	1.05	0.92	0.99	1.08	1.10	1.01	1.00	1.0
三溴甲烷	1	0.94	0.93	0.96	0.96	0.99	0.98	0.96	1.00	-4.2
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
顺,1,2-二氯乙烯	1	0.95	0.93	0.98	0.98	0.98	0.96	0.96	1.00	-3.7
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四氯化碳	1	0.98	1.01	0.97	0.99	0.97	1.01	0.99	1.00	-1.3
	2	0.95	0.97	0.99	1.00	0.95	1.05	0.98	1.00	-2.0
	3	0.97	1.04	1.03	0.98	0.92	1.07	1.00	1.00	0.0
	4	0.96	0.93	0.89	0.96	1.06	0.90	0.95	1.00	-5.0
	5	0.92	0.89	0.87	1.05	0.96	1.09	0.96	1.00	-4.0
四氯乙烯	1	0.98	0.97	1.00	0.98	0.95	1.00	0.98	1.00	-2.2
	2	0.95	0.97	0.98	1.00	0.96	1.04	0.98	1.00	-2.0
	3	0.96	1.03	1.06	0.97	0.91	1.09	1.00	1.00	0.0
	4	0.93	0.97	0.89	1.03	1.05	0.91	0.96	1.00	-4.0
	5	1.09	0.98	0.95	0.87	1.04	1.12	1.01	1.00	1.0

表 1-10 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中高浓度目标化合物进行加标测定的准确度原始测试数据。

表 1-10 高浓度标准溶液的准确度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg/L)						平均值 (µg/L)	标准物质 浓度 (µg/L)	相对 误差 RE_i (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			

苯	1	21.1	21.6	21.4	21.3	21.3	20.4	21.2	20.0	6.0
	2	15.4	15.1	16.0	16.1	15.9	15.6	15.7	15.0	4.5
	3	19.8	19.3	19.6	20.2	19.1	20.4	19.7	20.0	-1.4
	4	18.9	17.9	19.2	19.3	21.1	21.0	19.6	20.0	-2.0
	5	19.5	19.8	19.3	18.7	19.2	19.0	19.3	20.0	-3.8
甲苯	1	20.1	20.7	20.3	20.3	20.4	19.4	20.2	20.0	1.0
	2	14.3	15.0	14.6	14.7	14.4	15.3	14.7	15.0	-1.9
	3	19.0	19.0	19.4	19.6	19.8	20.4	19.5	20.0	-2.3
	4	19.9	16.7	19.9	20.6	21.4	20.9	19.9	20.0	-0.5
	5	19.3	18.8	19.6	19.6	19.3	19.0	19.3	20.0	-3.7
乙苯	1	20.4	20.9	20.4	20.4	20.5	19.3	20.3	20.0	1.5
	2	14.3	14.9	14.5	14.8	14.4	15.3	14.7	15.0	-2.1
	3	19.7	19.6	19.6	20.3	20.1	20.3	19.9	20.0	-0.4
	4	20.6	17.0	20.3	20.6	20.4	20.2	19.9	20.0	-0.5
	5	19.3	18.8	19.6	20.1	18.9	19.4	19.4	20.0	-3.2
对二甲苯	1	20.3	20.9	20.4	20.4	20.5	19.4	20.3	20.0	1.5
	2	13.9	14.6	14.1	14.4	14.0	14.8	14.3	15.0	-4.7
	3	19.7	19.1	19.5	19.6	19.3	20.8	19.7	20.0	-1.7
	4	20.1	16.9	20.1	20.1	20.1	19.8	19.5	20.0	-2.5
	5	19.3	18.9	19.5	19.5	20.7	19.6	19.6	20.0	-2.1
间二甲苯	1	20.3	20.9	20.4	20.4	20.4	19.3	20.3	20.0	1.5
	2	14.7	14.6	14.0	14.4	13.9	14.8	14.4	15.0	-4.1
	3	19.7	19.1	19.5	19.6	19.3	20.8	19.7	20.0	-1.7
	4	20.4	17.0	20.1	20.3	20.2	19.9	19.7	20.0	-1.5
	5	19.3	18.9	19.5	19.5	20.7	19.6	19.6	20.0	-2.1
邻二甲苯	1	20.2	20.8	20.4	20.5	20.4	19.3	20.3	20.0	1.5
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	19.8	19.1	19.8	20.1	19.3	20.9	19.8	20.0	-0.8
	4	20.8	18.1	20.6	20.9	20.4	20.1	20.2	20.0	1.0
	5	19.4	19.6	19.3	19.0	18.7	19.0	19.2	20.0	-4.2
苯乙烯	1	20.2	20.8	20.4	20.5	20.4	19.3	20.3	20.0	1.5
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	20.4	20.9	20.5	20.2	20.4	19.3	20.3	20.0	1.5
	2	14.4	14.9	14.9	14.4	14.5	14.2	14.6	15.0	-2.9
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-二氯乙烯	1	9.57	9.82	9.95	9.54	9.96	9.87	9.78	10.0	-2.2
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-二氯乙烷	1	9.49	9.52	9.76	9.86	9.83	9.57	9.67	10.0	-3.3
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氯甲烷	1	10.4	9.83	9.59	9.92	10.1	9.47	9.88	10.0	-1.2
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反 1,2-二氯乙 烯	1	9.42	9.79	9.67	9.83	9.55	9.58	9.64	10.0	-3.6
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
六氯丁二烯	1	10.3	9.96	9.91	9.78	9.85	9.72	9.92	10.0	-0.8
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯丁二烯	1	10.1	9.97	9.65	9.76	9.55	9.41	9.74	10.0	-2.6
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
三氯甲烷	1	9.89	10.2	9.76	9.83	9.65	9.94	9.88	10.0	-1.2
	2	9.54	9.29	9.46	9.96	9.58	9.39	9.54	10.0	-4.6
	3	10.0	9.93	9.87	10.1	9.90	10.1	10.00	10.0	0.0
	4	9.78	9.36	9.29	9.92	9.83	10.3	9.80	10.0	-2.0
	5	9.81	9.73	9.68	9.89	9.62	9.57	9.71	10.0	-2.9
三氯乙烯	1	9.76	9.72	9.89	9.96	9.84	9.91	9.85	10.0	-1.5
	2	9.56	9.29	9.53	10.0	9.64	9.32	9.56	10.0	-4.4
	3	9.87	10.1	9.93	10.3	9.52	10.4	10.0	10.0	0.0
	4	10.6	10.3	9.69	9.87	9.30	9.12	9.8	10.0	-2.0
	5	9.17	9.74	9.19	9.74	9.49	9.66	9.50	10.0	-5.0
三溴甲烷	1	9.46	9.78	9.89	9.82	9.65	9.74	9.72	10.0	-2.8
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
顺 1,2 二氯乙烯	1	9.55	9.49	9.87	9.39	9.96	9.75	9.67	10.0	-3.3

	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四氯化碳	1	10.3	10.1	9.97	9.84	9.77	9.82	9.97	10.0	-0.3
	2	9.83	9.70	9.85	10.1	9.90	9.72	9.85	10.0	-1.5
	3	9.85	10.1	9.88	10.3	9.57	10.4	10.0	10.0	0.1
	4	10.3	9.20	9.36	8.97	9.39	9.92	9.5	10.0	-5.0
	5	9.67	9.80	9.45	10.0	9.53	9.49	9.66	10.0	-3.4
四氯乙烯	1	10.2	9.97	9.58	9.74	9.88	9.79	9.86	10.0	-1.4
	2	9.79	9.49	9.80	10.1	9.53	9.58	9.71	10.0	-2.9
	3	9.80	10.1	10.0	10.3	9.48	10.4	10.0	10.0	0.1
	4	10.2	10.6	9.65	9.31	9.87	9.67	9.9	10.0	-1.0
	5	9.49	9.67	9.36	9.75	9.39	9.61	9.54	10.0	-4.6

表 1-11 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中地表水样品加标测定的原始测试数据。

表 1-11 地表水加标的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收率 P_i
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.84	0.97	0.83	0.82	0.95	0.83	0.87	1	87.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		1.09	1.11	1.14	0.94	0.94	1.01	1.04	1	103.7
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		1.84	1.15	2.12	2.17	2.56	1.95	1.96	2	98.0
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		4.23	3.70	3.98	4.07	4.32	3.95	4.04	5	80.8
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		18.6	18.3	19.7	20.7	19.6	19.5	19.4	20	97.0
甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.87	0.98	0.86	0.85	0.99	0.86	0.90	1	90.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		1.13	1.09	1.04	0.97	0.99	0.95	1.03	1	102.6
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		2.02	2.13	2.12	1.93	1.06	2.01	1.88	2	94.0
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		4.71	4.32	4.76	4.49	4.86	4.56	4.62	5	92.4
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		18.1	18.0	19.6	19.9	17.9	20.0	18.9	20	94.6

乙苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.86	0.94	0.85	0.87	0.95	0.83	0.88	1	88.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.98	0.92	1.09	1.14	1.12	0.87	1.02	1	102.2
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.52	1.32	2.23	1.56	1.82	2.23	1.78	2	89.0
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.95	4.80	4.89	4.75	5.12	5.01	4.92	5	98.4
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	18.5	18.0	19.2	17.1	16.9	19.9	18.3	20	91.3	
对二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.87	0.95	0.86	0.84	0.98	0.83	0.89	1	89.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.96	1.16	0.97	1.16	0.94	0.81	1.00	1	100.1
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.83	1.53	2.32	1.64	2.45	1.98	1.96	2	97.8
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.93	4.71	4.97	4.79	5.09	4.96	4.91	5	98.2
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	19.0	20.5	19.5	21.0	17.9	20.1	19.7	20	98.3	
间二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.88	0.96	0.84	0.87	0.99	0.86	0.90	1	90.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.01	1.16	1.08	0.94	1.12	0.81	1.02	1	102.0
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.83	1.53	2.32	1.64	2.45	1.98	1.96	2	97.8
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.97	4.73	4.82	4.76	5.10	5.00	4.90	5	98.0
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	19.0	20.5	19.5	21.0	17.9	20.1	19.7	20	98.3	
邻二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.86	0.98	0.85	0.82	0.97	0.82	0.88	1	88.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.95	1.10	1.06	1.10	1.11	0.87	1.03	1	103.0
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.80	1.56	2.15	2.73	1.92	1.48	1.94	2	97.0
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		5.04	4.55	4.82	4.90	5.03	4.91	4.88	5	97.6
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	18.3	18.6	19.0	19.9	19.6	19.5	19.2	20	95.9	
苯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.84	0.96	0.83	0.82	0.95	0.81	0.87	1	87.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—

		0.98	1.12	1.04	1.11	1.09	0.89	1.04	1	104.0	
		3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.85	0.94	0.81	0.81	0.99	0.82	0.87	1	87.0	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.91	1.02	0.97	1.02	1.04	0.93	0.98	1	98.2	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,1-二氯乙 烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			0.46	0.48	0.48	0.47	0.49	0.48	0.48	0.5	95.4
2		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.51	0.50	0.53	0.46	0.48	0.50	0.50	0.5	99.2	
3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-二氯乙 烷		1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			0.39	0.41	0.44	0.47	0.44	0.45	0.43	0.5	86.2
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	二氯甲烷	1	0.32	0.26	0.30	0.24	0.28	0.28	0.28	-	-
			0.81	0.74	0.81	0.73	0.71	0.73	0.76	0.5	95.0
2		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.50	0.50	0.51	0.50	0.50	0.51	0.50	0.5	100.3	
3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
反 1,2-二氯 乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.46	0.43	0.48	0.42	0.43	0.45	0.44	0.5	88.6
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
六氯丁二烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.43	0.45	0.43	0.48	0.48	0.46	0.45	0.5	90.8
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯丁二烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.45	0.44	0.48	0.43	0.47	0.42	0.45	0.5	89.6
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.51	0.52	0.54	0.43	0.48	0.50	0.50	0.5	99.5
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
三氯甲烷	1	1.24	0.96	1.33	1.42	0.95	1.07	1.16	-	-
		1.68	1.69	1.74	1.63	1.71	1.57	1.67	0.5	102.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.51	0.49	0.53	0.50	0.50	0.49	0.50	0.5	100.5
	3	3.01	3.01	3.01	3.00	3.00	3.01	3.01	-	-
		4.13	4.36	4.01	5.56	5.16	5.34	4.76	2	87.5
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		4.32	4.79	3.91	4.70	5.03	4.36	4.52	5	90.4
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-

		9.12	8.99	8.89	9.21	9.45	9.67	9.22	10	92.2
三氯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.49	0.51	0.50	0.51	0.50	0.53	0.51	0.5	101.4
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.51	0.50	0.53	0.47	0.48	0.48	0.49	0.5	98.4
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		2.07	1.88	2.49	2.19	1.96	2.33	2.15	2	107.5
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		4.65	4.32	4.89	4.96	4.10	5.06	4.66	5	93.2
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	9.87	9.67	8.99	9.45	9.32	9.43	9.46	10	94.6	
三溴甲烷	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.42	0.41	0.45	0.47	0.47	0.46	0.45	0.5	89.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.41	0.43	0.47	0.41	0.43	0.41	0.43	0.5	85.1
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
顺 1,2 二氯 乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.46	0.48	0.48	0.46	0.44	0.49	0.47	0.5	93.6
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
四氯化碳	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.51	0.50	0.50	0.49	0.51	0.51	0.50	0.5	100.8
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.50	0.49	0.52	0.49	0.47	0.48	0.49	0.5	98.6
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		2.59	2.38	1.98	2.16	2.10	2.00	2.20	2	110.0
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		4.13	3.79	4.31	3.74	4.50	4.06	4.09	5	81.8
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
	8.78	9.65	9.32	9.53	8.90	9.18	9.23	10	92.3	
四氯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.43	0.45	0.44	0.41	0.47	0.42	0.43	0.5	86.8

2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
	0.50	0.48	0.54	0.46	0.48	0.49	0.49	0.49	0.5	97.9
3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
	2.31	2.16	2.08	1.69	1.97	2.00	2.04	2.04	2	102.0
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
	4.32	4.65	4.87	5.03	5.00	4.63	4.75	4.75	5	95.0
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
	9.80	10.60	8.97	9.67	9.31	8.88	9.54	9.54	10	95.4

注 1: 每家实验室六次测定值有两行, 上面一行为原样品测定值, 下面一行为加标后样品测定值。

表 1-12 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中工业废水样品加标测定的原始测试数据。

表 1-12 工业废水加标的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收率 P_i
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		9.45	8.86	9.20	9.79	9.53	9.06	9.32	10	93.2
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.99	1.01	0.98	0.94	1.01	0.93	0.98	1	101.0
	3	0.32	0.40	0.50	0.49	0.35	0.35	0.40	—	—
		5.01	5.17	5.00	4.88	4.94	4.91	4.98	5	91.6
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.06	4.36	4.52	4.92	3.98	5.03	4.48	5	89.6
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		22.9	21.9	20.4	19.9	19.6	20.0	20.8	20	103.9
甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		9.28	8.83	9.15	9.68	9.47	8.94	9.23	10	92.3
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.01	0.94	0.89	0.93	0.94	0.85	0.93	1	92.6
	3	0.24	0.22	0.31	0.27	0.23	0.24	0.25	—	—
		5.15	4.77	5.04	5.13	4.97	5.03	5.01	5	95.2
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.65	4.87	4.56	4.37	4.98	5.02	4.74	5	94.8
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		19.9	19.5	18.8	20.5	17.0	19.7	19.2	20	96.0
乙苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		9.42	9.07	9.34	9.79	9.57	9.00	9.37	10	93.7
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.12	1.03	0.99	1.01	1.00	0.93	1.01	1	101.2
	3	0.22	0.26	0.24	0.25	0.23	0.26	0.24	—	—

	4	4.97	5.19	5.08	5.06	5.00	5.04	5.06	5	96.4	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
	5	4.53	4.96	4.87	4.36	4.91	4.61	4.71	5	94.2	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.0	19.0	18.6	18.6	19.0	19.9	18.9	20	94.3	
对二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		9.37	8.99	9.30	9.82	9.55	8.96	9.33	10	93.3	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		0.96	1.06	1.03	1.05	1.03	0.98	1.02	1	101.8	
	3	0.28	0.32	0.29	0.30	0.31	0.28	0.30	—	—	
		4.98	5.10	5.07	4.97	4.74	5.42	5.05	5	94.9	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		4.35	4.69	4.87	4.96	4.31	4.86	4.67	5	93.4	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		21.5	19.5	20.9	17.5	20.5	20.2	20.0	20	100.1	
间二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		9.38	8.97	9.33	9.76	9.59	8.98	9.34	10	93.4	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		1.07	0.96	0.95	0.97	0.98	0.89	0.97	1	97.0	
	3	0.28	0.32	0.29	0.30	0.31	0.28	0.30	—	—	
		4.98	5.10	5.07	4.97	4.74	5.42	5.05	5	94.9	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		4.68	4.57	4.93	4.32	4.81	4.93	4.71	5	94.2	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		21.5	19.5	20.9	17.5	20.5	20.2	20.0	20	100.1	
邻二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		9.44	8.99	9.37	9.78	9.66	9.07	9.39	10	93.9	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		1.02	0.89	0.88	0.89	0.88	0.89	0.91	1	91.0	
	3	0.24	0.21	0.22	0.31	0.26	0.23	0.24	—	—	
		5.04	4.90	4.94	4.84	5.03	4.91	4.94	5	94.0	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		5.06	5.03	4.56	4.78	4.29	4.53	4.71	5	94.2	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		19.5	16.8	17.5	18.3	19.8	20.1	18.7	20	93.3	
苯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		9.41	9.03	9.39	9.84	9.72	9.05	9.41	10	94.1	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
		0.88	0.94	0.97	0.95	0.88	0.90	0.92	1	91.8	
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	

	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
异丙苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		9.46	9.10	9.36	9.83	9.48	8.91	9.36	10	93.6
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		1.05	0.99	0.96	0.96	0.93	0.89	0.96	1	96.1
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-二氯乙 烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		4.69	4.77	4.91	4.76	4.68	4.84	4.77	5	95.4
	2	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.17	0.16	-	-
		0.66	0.66	0.66	0.64	0.65	0.67	0.66	0.5	99.1
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-二氯乙 烷	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		4.27	4.97	5.05	4.86	4.77	4.92	4.81	5	96.2
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氯甲烷	1	0.44	0.39	0.45	0.38	0.47	0.38	0.42	-	-
		5.03	5.12	4.98	5.17	5.08	5.22	5.10	5	93.7
	2	0.17	0.17	0.16	0.17	0.17	0.16	0.17	-	-
		0.66	0.68	0.65	0.67	0.69	0.68	0.67	0.5	100.8
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
反 1,2-二氯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-

乙烯		4.36	4.29	4.76	4.58	4.59	4.64	4.54	5	90.8	
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
六氯丁二烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		4.21	4.39	4.27	4.65	4.44	4.68	4.44	5	88.8	
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
氯丁二烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		4.27	4.57	4.65	4.77	4.51	4.88	4.61	5	92.2	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.50	0.52	0.46	0.50	0.52	0.52	0.50	0.5	100.9	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
三氯甲烷	1	3.67	3.15	3.94	3.78	3.64	3.72	3.65	-	-	
		8.44	8.28	8.59	8.07	8.56	8.61	8.42	5	95.4	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.49	0.51	0.49	0.49	0.53	0.52	0.50	0.5	100.9	
	3	4.10	4.13	4.02	4.13	4.10	4.20	4.11	-	-	
		8.37	8.64	8.88	9.00	8.50	9.67	8.84	5	94.6	
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-		
	4.20	4.63	4.32	3.60	4.53	5.01	4.38	5	87.6		
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-		
	7.98	8.09	9.87	8.65	9.11	9.34	8.84	10	88.4		
三氯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		4.95	5.04	4.76	4.58	4.62	4.77	4.79	5	95.8	
	2	0.27	0.24	0.27	0.25	0.26	0.25	0.26	-	-	
		0.78	0.75	0.75	0.73	0.77	0.76	0.76	0.5	99.8	

	3	0.17	0.16	0.07	0.11	0.18	0.03	0.12	-	-	
		4.92	5.03	4.90	5.02	4.83	5.01	4.95	5	96.6	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		3.98	4.51	5.13	4.69	4.87	4.96	4.69	5	93.8	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
8.90		9.04	9.32	9.64	8.76	9.35	9.17	10	91.7		
三溴甲烷	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		4.35	4.58	4.73	4.56	4.68	4.41	4.55	5	91.0	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.46	0.49	0.46	0.46	0.52	0.50	0.48	0.5	96.3	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	顺 1,2 二氯 乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			5.05	5.12	4.99	5.03	4.96	5.17	5.05	5	101.0
2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
四氯化碳	1	2.59	2.33	2.17	2.64	2.71	2.55	2.50	-	-	
		7.26	7.73	7.54	7.82	7.59	7.66	7.60	5	102.0	
	2	0.27	0.28	0.26	0.27	0.28	0.25	0.27	-	-	
		0.76	0.78	0.76	0.76	0.78	0.76	0.77	0.5	99.8	
	3	0.43	0.34	0.37	0.35	0.39	0.35	0.37	-	-	
		5.07	4.98	4.82	5.19	5.20	4.85	5.02	5	93.0	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		-	-	
		4.09	4.36	4.58	4.32	3.98	4.03	4.23	5	84.6	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		11.9	10.3	10.0	10.1	9.0	9.9	10.2	10	102.0	
四氯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		4.79	4.95	5.04	4.97	5.01	4.96	4.95	5	99.0	
	2	0.17	0.18	0.17	0.18	0.17	0.17	0.17	-	-	
		0.63	0.67	0.67	0.64	0.68	0.68	0.66	0.5	97.3	
	3	0.29	0.25	0.33	0.24	0.33	0.41	0.31	-	-	
		4.92	4.98	4.78	5.02	5.18	5.17	5.01	5	94.0	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	

		4.62	4.87	4.39	4.87	4.65	4.73	4.69	5	93.8
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		8.14	8.63	8.45	9.12	8.88	9.43	8.78	10	87.8

注2：每家实验室六次测定值有两行，上面一行为原样品测定值，下面一行为加标后样品测定值。

表 1-13 为 5 家实验室对《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱法》中生活废水样品加标测定的原始测试数据。

表 1-13 生活废水加标的准确度原始测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (μg/L)						平均值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标回收率 P_i
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次			
苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		8.12	8.99	8.94	10.00	10.80	10.00	9.48	10	94.8
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.12	0.91	1.09	0.94	0.99	1.01	1.01	1	97.6
	3	0.22	0.24	0.31	0.27	0.27	0.26	0.26	—	—
		5.00	4.82	5.13	4.27	4.10	5.34	4.78	5	90.4
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		3.49	3.92	3.85	4.11	4.16	4.51	4.01	5	80.2
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		19.1	20.5	19.0	19.7	17.8	19.3	19.2	20	96.1
甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		8.15	8.89	9.12	9.38	10.30	9.92	9.29	10	92.9
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.93	0.97	0.95	0.93	1.00	0.91	0.95	1	95.0
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		5.51	4.83	5.16	5.86	4.96	4.96	5.21	5	104.2
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.55	4.69	4.65	4.59	4.57	4.83	4.65	5	93.0
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.6	18.3	19.7	18.6	20.7	19.6	19.3	20	96.3
乙苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		8.23	9.07	9.10	9.52	10.30	10.10	9.39	10	93.9
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		1.02	1.00	1.00	0.97	1.03	0.98	1.00	1	99.9
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		5.72	4.84	4.22	4.33	4.80	4.96	4.81	5	96.2
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.66	5.16	4.88	4.82	4.79	5.00	4.89	5	97.8
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		18.6	19.0	19.9	16.8	17.5	18.3	18.4	20	91.8

对二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		8.16	9.02	9.06	9.47	10.30	10.10	9.35	10	93.5
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.98	0.97	0.98	0.94	0.97	0.97	0.97	1	96.7
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.74	4.99	4.73	4.87	4.77	4.73	4.81	5	96.1
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.86	4.96	4.96	4.89	4.88	5.12	4.94	5	98.8
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	19.5	21.0	17.9	20.0	20.4	20.2	19.8	20	99.2	
间二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		8.19	9.02	9.06	9.50	10.30	10.10	9.36	10	93.6
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.93	0.97	0.84	0.87	0.90	0.87	0.90	1	89.5
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.74	4.99	4.73	4.87	4.77	4.73	4.81	5	96.1
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		4.76	5.05	4.94	4.88	4.86	5.09	4.93	5	98.6
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	19.5	21.0	17.9	20.0	20.4	20.2	19.8	20	99.2	
邻二甲苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		8.04	9.01	9.04	9.63	10.4	10.2	9.39	10	93.9
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.95	0.94	0.97	0.92	0.95	0.87	0.93	1	93.3
	3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		5.10	4.80	4.97	4.96	5.12	5.14	5.01	5	100.2
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		5.37	4.98	5.02	4.94	4.95	5.18	5.07	5	101.4
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	
	20.1	18.0	18.6	18.3	19.7	19.0	19.0	20	94.7	
苯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		7.93	8.97	9.05	9.67	10.40	10.20	9.37	10	93.7
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		0.98	1.00	0.96	0.94	0.96	0.97	0.97	1	96.8
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
异丙苯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
		8.15	9.12	9.15	9.49	10.30	10.10	9.39	10	93.9
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—

		0.98	0.98	1.00	0.94	0.99	0.95	0.97	1	97.4	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,1-二氯乙 烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.99	0.99	1.03	0.97	0.98	0.98	0.99	1	98.9	
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.47	0.48	0.47	0.48	0.50	0.49	0.48	0.5	96.7	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1,2-二氯乙 烷	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			0.91	0.88	0.95	0.97	0.94	0.96	0.94	1	93.7
2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
二氯甲烷		1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			0.97	0.95	0.98	0.99	0.98	0.98	0.97	1	97.4
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.47	0.48	0.47	0.50	0.51	0.49	0.49	0.5	97.4	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	反 1,2-二氯 乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			0.93	0.90	0.94	0.96	0.97	0.95	0.94	1	94.1
2		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	

	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
六氯丁二烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.92	0.90	0.97	0.97	0.93	0.98	0.94	1	94.4	
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	氯丁二烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			0.92	0.92	0.95	0.96	0.96	0.97	0.95	1	94.8
2		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.45	0.49	0.47	0.50	0.47	0.48	0.48	0.5	95.3	
3		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
三氯甲烷		1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			0.95	0.91	0.98	0.97	0.98	0.98	0.96	1	96.0
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		0.47	0.47	0.47	0.50	0.51	0.48	0.48	0.5	96.5	
	3	8.04	8.02	8.03	8.18	8.09	8.04	8.06	-	-	
		14.8	15.7	12.9	15.3	17.0	12.4	14.7	5	131.8	
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		4.69	4.35	3.99	4.82	4.30	4.96	4.52	5	90.4	
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		8.14	8.63	8.76	9.12	9.78	9.43	8.98	10	89.8	
	三氯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
			1.05	1.01	0.99	0.98	0.96	0.97	0.99	1	99.4
2		0.08	0.08	0.07	0.08	0.06	0.07	0.07	-	-	
		0.54	0.54	0.54	0.57	0.56	0.54	0.55	0.5	95.0	
3		0.09	0.00	0.07	0.10	0.10	0.11	0.08	-	-	
		4.56	5.36	4.69	4.88	5.28	5.89	5.11	5	102.2	
4		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	
		4.96	4.63	4.78	4.32	3.98	5.01	4.61	5	92.2	
5		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	

		8.21	9.64	8.38	8.36	9.98	7.89	8.74	10	87.4
三溴甲烷	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.91	0.89	0.95	0.91	0.94	0.96	0.93	1	92.6
	2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.55	0.49	0.41	0.43	0.47	0.42	0.46	0.5	92.5
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
顺 1,2 二氯 乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.95	0.99	1.02	0.98	0.99	0.96	0.98	1	98.0
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
四氯化碳	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.95	0.99	0.99	1.05	0.95	0.97	0.98	1	98.2
	2	0.06	0.06	0.05	0.06	0.04	0.05	0.05	-	-
		0.53	0.55	0.53	0.55	0.54	0.53	0.54	0.5	96.8
	3	0.29	0.36	0.26	0.30	0.36	0.34	0.32	-	-
		5.57	5.09	5.22	5.04	4.25	5.34	5.08	5	95.2
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		4.26	4.23	4.96	3.89	4.87	4.56	4.46	5	89.2
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		8.75	9.64	8.65	9.11	9.34	8.98	9.08	10	90.8
四氯乙烯	1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		0.94	0.91	0.90	0.98	0.99	0.98	0.95	1	95.0
	2	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.07	0.06	-	-
		0.54	0.54	0.55	0.56	0.55	0.53	0.54	0.5	96.0
	3	0.33	0.30	0.28	0.29	0.34	0.33	0.31	-	-
		4.94	5.02	4.89	4.55	4.80	5.45	4.94	5	92.6
	4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		5.03	4.32	4.69	4.35	4.78	4.76	4.66	5	93.2
	5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
		10.3	9.76	8.99	9.46	9.21	10.0	9.63	10	96.3

注 3: 每家实验室六次测定值有两行, 上面一行为原样品测定值, 下面一行为加标后样品测定值。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

表 2-1 为对 5 家实验室方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析，其结果如下：

表 2-1 检出限和精密度测试数据汇总表

化合物名称	检出限(μg/L)	测定下限(μg/L)	精密度统计结果					
			加标水平	总均值(μg/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(μg/L)	再现性限 R(μg/L)
苯	0.21	0.84	1	0.47	4.1-14.1	6.7	0.13	0.15
			2	9.30	2.5-8.0	7.2	1.28	2.20
			3	20.1	2.0-6.4	4.0	2.08	2.96
甲苯	0.13	0.52	1	0.45	3.3-9.5	15.6	0.09	0.21
			2	9.31	2.9-7.8	11.0	1.06	3.03
			3	19.8	1.6-8.4	2.1	2.63	2.67
乙苯	0.17	0.68	1	0.45	2.8-14.7	9.7	0.10	0.15
			2	9.51	2.7-5.4	8.8	1.05	2.52
			3	20.1	1.7-7.1	3.1	2.41	2.80
对	0.18	0.72	1	0.46	1.7-15.9	10.3	0.11	0.17
			2	9.39	2.0-4.8	8.9	0.77	2.45
			3	20.0	2.4-6.6	2.6	2.33	2.58
间	0.14	0.56	1	0.45	1.7-12.8	11.1	0.10	0.17
			2	9.43	2.0-5.3	8.2	0.97	2.34
			3	19.9	2.6-6.7	2.0	2.44	2.50
邻	0.19	0.76	1	0.44	3.6-12.0	14.0	0.11	0.20
			2	9.52	2.7-4.9	8.8	1.00	2.53
			3	20.0	1.8-5.4	2.8	2.21	2.57
苯乙烯	0.16	0.64	1	0.41	4.2-13.1	0.9	0.11	0.12
			2	9.00	3.1-4.8	6.6	1.00	1.89
			3	20.8	2.5-5.0	3.4	2.34	2.89
异丙苯	0.13	0.52	1	0.38	6.0-12.5	8.9	0.10	0.13
			2	8.76	3.0-5.4	10.3	1.02	2.69
			3	20.5	2.6-7.7	1.4	3.33	3.51
1,1-二氯乙烯	0.07	0.28	1	0.20	2.8-9.5	2.8	0.04	0.04
			2	1.01	4.5-4.6	1.9	0.13	0.13
			3	9.59	2.7-3.5	0.1	0.85	0.91
1,2-二氯乙烷	0.07	0.28	1	0.20	12.5	-	-	-
			2	0.95	5.1	-	-	-
			3	9.83	3.6	-	-	-
二氯甲烷	0.06	0.24	1	0.21	2.8-8.8	8.7	0.04	0.06
			2	1.00	2.7-4.6	0.4	0.10	0.11

			3	9.82	1.5-2.2	1.0	0.52	0.54
反 1,2- 二氯 乙烯	0.05	0.20	1	0.19	8.0	-	-	-
			2	0.98	4.4	-	-	-
			3	9.73	2.6	-	-	-
六氯 丁二 烯	0.04	0.16	1	0.20	6.1	-	-	-
			2	1.00	4.1	-	-	-
			3	9.73	3.2	-	-	-
氯丁 二烯	0.06	0.24	1	0.19	5.0-11.1	5.8	0.04	0.05
			2	0.95	4.6-5.4	3.0	0.13	0.14
			3	9.72	3.0-3.2	1.5	0.85	0.88
三氯 甲烷	0.08	0.32	1	0.20	5.0-15.3	8.5	0.06	0.07
			2	0.99	2.7-7.0	3.1	0.12	0.14
			3	9.72	1.2-3.8	1.8	0.68	0.79
三氯 乙烯	0.12	0.48	1	0.20	3.5-21.4	9.7	0.07	0.08
			2	0.99	2.9-8.6	1.7	0.16	0.16
			3	9.75	2.7-5.8	2.2	0.99	1.09
三溴 甲烷	0.05	0.20	1	0.19	7.9-9.7	1.1	0.05	0.05
			2	0.98	1.6-4.2	2.6	0.09	0.11
			3	9.58	1.2-2.3	2.3	0.50	0.76
顺 1,2 二氯 乙烯	0.05	0.20	1	0.20	9.1	-	-	-
			2	0.98	4.1	-	-	-
			3	9.74	3.8	-	-	-
四氯 化碳	0.13	0.52	1	0.20	3.7-19.3	8.8	0.07	0.08
			2	0.98	3.3-9.2	2.3	0.16	0.17
			3	9.78	1.4-5.2	1.9	0.83	0.92
四氯 乙烯	0.14	0.56	1	0.20	4.0-28.0	9.8	0.07	0.08
			2	0.99	3.3-9.2	1.8	0.18	0.18
			3	9.76	1.6-4.6	1.9	0.83	0.92

2.2 方法准确度数据汇总

表 2-2 为对 5 家实验室方法验证结果中的标准样品准确度进行统计分析，其结果如下：

表 2-2 标准样品准确度测试数据汇总表

化合物名称	标准物质 浓度范围(μg/L)	加标 水平	$\overline{RE}\%$	S_{RE}	$\overline{RE}\% \pm 2S_{RE}$
苯	0.50-20.0	4	-2.5	3.4	-2.5±6.8
		4	-3.5	5.8	-3.5±11.5
		4	0.7	4.3	0.7±8.6
甲苯	0.50-20.0	4	-3.5	4.9	-3.5±9.8
		4	-2.2	2.7	-2.2±5.5
		4	-1.5	1.8	-1.5±3.6

乙苯	0.50-20.0	4	-6.5	7.0	-6.5±14.1
		4	-1.9	3.1	-1.9±6.1
		4	-1.0	1.8	-1.0±3.6
对	0.50-20.0	4	-4.6	5.4	-4.6±10.7
		4	-2.5	2.4	-2.5±4.8
		4	-1.9	2.2	-1.9±4.5
间	0.50-20.0	4	-6.1	4.8	-6.1±9.7
		4	-2.9	2.7	-2.9±5.4
		4	-1.6	2.0	-1.6±4.0
邻	0.50-20.0	4	-7.0	8.2	-7.0±16.5
		4	-1.3	3.6	-1.3±7.2
		4	-0.6	2.6	-0.6±5.2
苯乙烯	0.50-20.0	4	-16.0	-	-
		4	-5.8	-	-
		4	1.5	-	-
异丙苯	0.50-20.0	4	-11.3	9.4	-11.3±18.9
		4	-5.6	0.6	-5.6±1.3
		4	-0.7	3.1	-0.7±6.3
1,1-二氯乙烯	0.20-10.0	4	-6.0	-	-
		4	-3.7	-	-
		4	-2.2	-	-
1,2-二氯乙烷	0.20-10.0	4	-6.0	-	-
		4	-2.3	-	-
		4	-3.3	-	-
二氯甲烷	0.20-10.0	4	-6.0	-	-
		4	-2.6	-	-
		4	-1.2	-	-
反 1,2-二氯乙烯	0.20-10.0	4	-4.5	-	-
		4	-2.1	-	-
		4	-3.6	-	-
六氯丁二烯	0.20-10.0	4	-4.0	-	-
		4	-2.0	-	-
		4	-0.8	-	-
氯丁二烯	0.20-10.0	4	-5.0	-	-
		4	-3.6	-	-
		4	-2.6	-	-
三氯甲烷	0.20-10.0	4	-0.4	12.3	-0.4±24.6
		4	-1.2	2.9	-1.2±5.7
		4	-2.1	1.7	-2.1±3.5
三氯乙烯	0.20-10.0	4	1.2	10.7	1.2±21.4
		4	-0.6	1.7	-0.6±3.4
		4	-2.6	2.1	-2.6±4.2
三溴甲烷	0.20-10.0	4	-6.0	-	-

		4	-4.2	-	-
		4	-2.8	-	-
顺 1,2 二氯乙烯	0.20-10.0	4	-4.0	-	-
		4	-3.7	-	-
		4	-3.3	-	-
		4	-3.3	-	-
四氯化碳	0.20-10.0	4	-5.3	7.0	-5.3±14.1
		4	-2.5	2.0	-2.5±4.1
		4	-2.0	2.2	-2.0±4.3
四氯乙烯	0.20-10.0	4	-7.9	6.1	-7.9±12.2
		4	-1.4	2.0	-1.4±3.9
		4	-2.0	1.8	-2.0±3.7

表 2-3 为对 5 家实验室方法验证结果中的三种实际水样加标回收率进行统计分析，其结果如下：

表 2-3 实际样品加标准确度测试数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
苯	地表水	4	93.3	9.2	93.3±18.4
	工业废水	4	95.9	6.2	95.9±12.4
	生活废水	4	91.8	7.0	91.8±14
甲苯	地表水	4	94.7	4.8	94.7±9.6
	工业废水	4	94.2	1.6	94.2±3.2
	生活废水	4	96.3	4.7	96.3±9.4
乙苯	地表水	4	93.8	6.2	93.8±12.4
	工业废水	4	96.0	3.1	96.0±6.2
	生活废水	4	95.9	3.2	95.9±6.4
对二甲苯	地表水	4	96.7	4.4	96.7±8.8
	工业废水	4	96.7	4.0	96.7±8
	生活废水	4	96.9	2.3	96.9±4.6
间二甲苯	地表水	4	97.2	4.4	97.2±8.8
	工业废水	4	95.9	2.7	95.9±5.4
	生活废水	4	95.4	4.0	95.4±8
邻二甲苯	地表水	4	96.3	5.4	96.3±10.8
	工业废水	4	93.3	1.3	93.3±2.6
	生活废水	4	96.7	3.8	96.7±7.6
苯乙烯	地表水	4	95.5	12.0	95.5±24
	工业废水	4	93.0	1.6	93.0±3.2
	生活废水	4	95.3	2.2	95.3±4.4
异丙苯	地表水	4	92.6	7.9	92.6±15.8
	工业废水	4	94.9	1.8	94.9±3.6

	生活废水	4	95.7	2.5	95.7±5
1,1-二氯乙烯	地表水	4	97.3	2.7	97.3±5.4
	工业废水	4	97.3	2.6	97.3±5.2
	生活废水	4	97.8	1.6	97.8±3.2
1,2-二氯乙烷	地表水	4	86.2	-	-
	工业废水	4	96.2	-	-
	生活废水	4	93.7	-	-
二氯甲烷	地表水	4	97.7	3.7	97.7±7.4
	工业废水	4	97.2	5.0	97.2±10
	生活废水	4	97.4	0.0	97.4±0
反 1,2-二氯乙烯	地表水	4	88.6	-	-
	工业废水	4	90.8	-	-
	生活废水	4	94.1	-	-
六氯丁二烯	地表水	4	90.8	-	-
	工业废水	4	88.8	-	-
	生活废水	4	94.4	-	-
氯丁二烯	地表水	4	94.6	7.0	94.6±14
	工业废水	4	96.6	6.2	96.6±12.4
	生活废水	4	95.1	0.4	95.1±0.8
三氯甲烷	地表水	4	94.5	6.4	94.5±12.8
	工业废水	4	93.4	5.5	93.4±11
	生活废水	4	100.9	17.5	100.9±35
三氯乙烯	地表水	4	99.0	5.7	99.0±11.4
	工业废水	4	95.5	3.0	95.5±6
	生活废水	4	94.9	5.4	94.9±10.8
三溴甲烷	地表水	4	87.1	2.8	87.1±5.6
	工业废水	4	93.7	3.7	93.7±7.4
	生活废水	4	92.6	0.1	92.6±0.2
顺 1,2 二氯乙烯	地表水	4	93.6	-	-
	工业废水	4	101.0	-	-
	生活废水	4	98.0	-	-
四氯化碳	地表水	4	96.7	10.5	96.7±21
	工业废水	4	96.3	7.5	96.3±15
	生活废水	4	94.0	3.9	94.0±7.8
四氯乙烯	地表水	4	95.4	5.6	95.4±11.2
	工业废水	4	94.4	4.3	94.4±8.6
	生活废水	4	94.6	1.7	94.6±3.4

2.3 方法特性指标汇总表

表 2-4 为对 5 家实验室方法验证结果的方法特性指标，其结果如下：

表 2-4 方法特性指标汇总表

化合物名称	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	加标 水平	重复 性限 r	再现 性限 R	地表水加标回收率	工业废水加标回收率	生活废水加标回收率
					$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
苯	0.21	1	0.13	0.15	—	—	—
		2	1.28	2.20	—	—	—
		3	2.08	2.96	—	—	—
		4	—	—	93.3 ± 18.4	95.9 ± 12.4	91.8 ± 14
甲苯	0.13	1	0.09	0.21	—	—	—
		2	1.06	3.03	—	—	—
		3	2.63	2.67	—	—	—
		4	—	—	94.7 ± 9.6	94.2 ± 3.2	96.3 ± 9.4
乙苯	0.17	1	0.10	0.15	—	—	—
		2	1.05	2.52	—	—	—
		3	2.41	2.80	—	—	—
		4	—	—	93.8 ± 12.4	96.0 ± 6.2	95.9 ± 6.4
对二甲苯	0.18	1	0.11	0.17	—	—	—
		2	0.77	2.45	—	—	—
		3	2.33	2.58	—	—	—
		4	—	—	96.7 ± 8.8	96.7 ± 8	96.9 ± 4.6
间二甲苯	0.14	1	0.10	0.17	—	—	—
		2	0.97	2.34	—	—	—
		3	2.44	2.50	—	—	—
		4	—	—	97.2 ± 8.8	95.9 ± 5.4	95.4 ± 8
邻二甲苯	0.19	1	0.11	0.20	—	—	—
		2	1.00	2.53	—	—	—
		3	2.21	2.57	—	—	—
		4	—	—	96.3 ± 10.8	93.3 ± 2.6	96.7 ± 7.6
苯乙烯	0.16	1	0.11	0.12	—	—	—
		2	1.00	1.89	—	—	—
		3	2.34	2.89	—	—	—
		4	—	—	95.5 ± 24	93.0 ± 3.2	95.3 ± 4.4
异丙苯	0.13	1	0.10	0.13	—	—	—
		2	1.02	2.69	—	—	—
		3	3.33	3.51	—	—	—
		4	—	—	92.6 ± 15.8	94.9 ± 3.6	95.7 ± 5
1,1-二氯乙烯	0.07	1	0.04	0.04	—	—	—
		2	0.13	0.13	—	—	—
		3	0.85	0.91	—	—	—
		4	—	—	97.3 ± 5.4	97.3 ± 5.2	97.8 ± 3.2
1,2-二氯乙烷	0.07	1	—	—	—	—	—
		2	—	—	—	—	—

		3	—	—	—	—	—
		4	—	—	86.2	96.2	93.7
二氯甲烷	0.06	1	0.04	0.06	—	—	—
		2	0.10	0.11	—	—	—
		3	0.52	0.54	—	—	—
		4	—	—	97.7±7.4	97.2±10	97.4±0
反 1,2-二氯乙烯	0.05	1	—	—	—	—	—
		2	—	—	—	—	—
		3	—	—	—	—	—
		4	—	—	88.6	90.8	94.1
六氯丁二烯	0.04	1	—	—	—	—	—
		2	—	—	—	—	—
		3	—	—	—	—	—
		4	—	—	90.8	88.8	94.4
氯丁二烯	0.06	1	0.04	0.05	—	—	—
		2	0.13	0.14	—	—	—
		3	0.85	0.88	—	—	—
		4	—	—	94.6±14	96.6±12.4	95.1±0.8
三氯甲烷	0.08	1	0.06	0.07	—	—	—
		2	0.12	0.14	—	—	—
		3	0.68	0.79	—	—	—
		4	—	—	94.5±12.8	93.4±11	100.9±35
三氯乙烯	0.12	1	0.07	0.08	—	—	—
		2	0.16	0.16	—	—	—
		3	0.99	1.09	—	—	—
		4	—	—	99.0±11.4	95.5±6	94.9±10.8
三溴甲烷	0.05	1	0.05	0.05	—	—	—
		2	0.09	0.11	—	—	—
		3	0.50	0.76	—	—	—
		4	—	—	87.1±5.6	93.7±7.4	92.6±0.2
顺 1,2 二氯乙烯	0.05	1	—	—	—	—	—
		2	—	—	—	—	—
		3	—	—	—	—	—
		4	—	—	93.6	101	98
四氯化碳	0.13	1	0.07	0.08	—	—	—
		2	0.16	0.17	—	—	—
		3	0.83	0.92	—	—	—
		4	—	—	96.7±21	96.3±15	94.0±7.8
四氯乙烯	0.14	1	0.07	0.08	—	—	—
		2	0.18	0.18	—	—	—
		3	0.83	0.92	—	—	—
		4	—	—	95.4±11.2	94.4±8.6	94.6±3.4

3 方法验证结论

(1) 在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 5家实验室验证结果表明，目标化合物的方法检出限为 $0.04\mu\text{g/L}\sim 0.21\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 $0.20\sim 0.84\mu\text{g/L}$ 。方法具有较好的重复性和再现性，实验室间重复性限为： $0.04\mu\text{g/L}\sim 3.33\mu\text{g/L}$ ；再现性限为： $0.04\mu\text{g/L}\sim 3.51\mu\text{g/L}$ 。对不同浓度试样进行测定，相对误差最终值 $-0.4\pm 24.6\sim -11.3\pm 18.9$ ，其加标回收率最终值为 $87.1\%\pm 5.6\sim 100.9\%\pm 35$ 。

(3) 从方法验证结果可以看出，本方法所涉及的目标化合物中检出限最大值为 $0.21\mu\text{g/L}$ ，而我国水环境质量评价标准中涉及到的可用本方法测定的挥发性有机物评价标准限值最小的化合物为六氯丁二烯，其值为 $0.6\mu\text{g/L}$ 。所以本方法检出限满足其环保标准的要求。方法各项特性指标能达到预期要求。