

附件五：

《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》（征求意见稿）

编制说明

《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》编制组

二〇一一年七月

项目名称：空气和废气 多种醛酮的测定 液相色谱法

项目统一编号：141

承担单位：中国环境监测总站、江苏省环境监测中心

编制组主要成员：滕曼、楚宝临、杨婧、张蓓蓓、穆肃、胡冠九、李娟、
米方卓、姚雅伟、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

《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》

编制说明

1、项目背景

1.1 任务来源

根据 2002 年环办（[2002]106 号），原国家环保总局下达了《空气和废气 多种醛酮的测定 液相色谱法》国家环保标准制修订计划，项目统一编号为 141，任务承担单位为中国环境监测总站和江苏省环境监测中心。

1.2 工作过程

本标准是按照 GB/T 1.1-2000《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》的要求编写的，遵循先进性、科学性、实用性的原则对现行的有关标准进行修订。本标准注重科学性和可操作性的结合，有利于推广应用。

（1）成立标准编制小组

2007 年底，在接到制订《空气和废气 多种醛酮的测定 液相色谱法》的任务后，2007 年底成立了标准编制小组，成员中包括有多年液相色谱分析工作经验和环境样品分析经验的同志。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

2008年1月～2008年3月，根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，本标准编制组成员检索和收集了国内外相关标准和文献材料，了解国内外相关分析方法进展和相关质量标准及排放标准。

（3）研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

标准编制组按照计划任务书的要求，结合其它制定标准的要求，研究建立标准方法的实验方案，并进行方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等试验。

（4）方法验证工作

2010 年 10 月，组织了七家有资质的实验室进行方法验证，于 2010 年 11 月收回了全部的验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了《空气和废气 多种醛酮的测定 液相色谱法》验证汇总报告。

（5）编写标准征求意见稿和编制说明

（1）2010 年 11 月，编写《空气和废气 多种醛酮的测定 液相色谱法》的标准文本征求意见稿及编制说明。

2、标准制订的必要性分析

2.1 醛酮类化合物的环境危害

羰基化合物包括醛、酮、酸和脂类化合物，是大气中的主要污染物。其中大气中醛酮类物质是人们非常关注的一类化合物，其来源有两方面，一是来自于汽车尾气、化工行业、木材加工防腐以及吸烟直接产生醛酮类等物质（原生来源）；另一个主要来源是大气中的有机物经光化学反应所产生（次生来源）。实际上所有进入大气环境中的有机化合物均可由于光氧化都有可能转变成羰基化合物。即来自天然生物产生的有机物能产生羰基化合物的量很少，大多数是由于大气污染物发生光化学反应产生的二次污染物。

多数醛和酮是指定的 189 种危险的空气污染物中的两类。在大气羰基化合物中，最丰富的是甲醛，其次是乙醛和丙酮。甲醛污染的主要来源包括汽车尾气排放，煤气及吸烟，使用化学物质的工业生产过程也释放甲醛。在室内，甲醛来自硬木镶板，尿素，甲醛泡沫塑料制成的绝缘材料和家具。

甲醛是具有强烈刺激气味的气体，对人的眼睛鼻子皮肤和呼吸道有着强烈的刺激作用，短时暴露在甲醛和其它醛类中可引起眼睛，皮肤的上呼吸道黏膜刺激，大量吸入会导致胸闷、气短、咳嗽、鼻塞，甚至会发生过敏、哮喘症状。而乙醛被怀疑为致癌物。

甲醛及其他醛酮类物质是目前人们愈来愈重视的空气污染物。建筑及装修材料（如胶合板、密度板、家具用粘胶及绝缘材料等）及燃烧过程、烟草及各种类似消耗产品都可能产生上述有毒物质。此外，汽车及其它以烃类物质为燃料的设备或装置都可能在燃烧不完全时向大气中排放醛类有害物质。

本标准中挥发性卤代烃醛酮类化合物的物理化学性质及毒性见表1。

表 1 醛酮类化合物的物理化学性质及毒性

化合物名称	英文名称	CAS号	分子量	物理化学性质	毒性
甲醛	formaldehyde	50-00-0	30.03	无色，有强烈刺激型气味的气体。易溶于水、醇和醚。甲醛在常温下是气态，通常以水溶液形式出现。	主要危害表现为对皮肤粘膜的刺激作用，甲醛是原浆毒物质，能与蛋白质结合、高浓度吸入时出现呼吸道严重的刺激和水肿、眼刺激、头痛。
乙醛	acetaldehyde	75-07-0	44.05	可溶于水、乙醇、乙醚、氯仿、丙酮和苯。易燃，易挥发。蒸气与空气能形成爆炸性混合物，易氧化而成醋酸	低浓度引起眼、鼻及上呼吸道刺激症状及支气管炎。高浓度吸入尚有麻醉作用。表现有头痛、嗜睡、神志不清及支气管炎、肺水肿、腹泻、蛋白尿肝和心肌脂肪性变。可致死。

化合物名称	英文名称	CAS号	分子量	物理化学性质	毒性
丙烯醛	acrolein	107-02-8	56.06	无色或淡黄色液体，有恶臭，溶于水，易溶于醇、丙酮等多数有机溶剂	有强烈刺激性。吸入蒸气损害呼吸道，出现咽喉炎、胸部压迫感、支气管炎；大量吸入可致肺炎、肺水肿，尚可出现休克、肾炎及心力衰竭。可致死。液体及蒸气损害眼睛；皮肤接触可致灼伤。口服引起口腔及胃刺激或灼伤。
丙酮	acetone	67-64-1	58.06	透明、无色、易挥发辛辣气味的液体。	皮肤接触会导致干燥、红肿和皲裂，每天3小时吸入浓度为1000ppm的蒸气，在7~15年会刺激工人鼻腔，使之眩晕、乏力。高浓度蒸气会影响肾和肝的功能。
丙醛	propionaldehyde	123-38-6	58.08	无色透明液体，易燃，有窒息性气味。溶于水，可混溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂	低浓度接触对眼、鼻有刺激性，高浓度接触有麻醉作用，以及引起支气管炎、肺炎、肺水肿。可致眼、皮肤灼伤，易经完整皮肤吸收。
巴豆醛	crotonaldehyde	123-73-9	70.09	无色或淡黄色液体，有窒息性刺激臭味。微溶于水，可混溶于乙醇、乙醚、苯、甲苯等多数有机溶剂。	对眼结膜及上呼吸道粘膜有强烈刺激作用。长期接触引起慢性鼻炎、神经系统功能障碍。对环境有危害，对水体可造成污染。
甲基丙烯醛	methacrolein	78-85-3	70.09	无色液体，有强烈刺激性臭味。微溶于水，易溶于乙醇、乙醚。	对眼、呼吸道粘膜及皮肤有强烈刺激作用。吸入可引起喉、支气管的炎症、水肿和痉挛，化学性肺炎或肺水肿。
2-丁酮	2-butanone	78-93-3	72.11	无色液体，有似丙酮的气味。溶于水、乙醇、乙醚，可混溶于油类。	对眼、鼻、喉、粘膜有刺激性。长期接触可致皮炎。
正丁醛	butyraldehyde	123-72-8	72.11	无色透明液体，有窒息性气味。微溶于水，溶于乙醇、乙醚等多数有机剂	对眼、呼吸道粘膜及皮肤有强烈刺激性。吸入可引起喉、支气管的炎症、水肿和痉挛，化学性肺炎，肺水肿等疾病。长期或反复接触对个别敏感者可引起变态反应。
苯甲醛	benzaldehyde	100-52-7	106.12	无色液体，具有类似苦杏仁的香味。能与乙醇、乙醚、氯仿等混溶，微溶于水，能进行水蒸气蒸馏。	对眼睛、呼吸道粘膜有一定的刺激作用。由于其挥发性低，其刺激作用不足以引致严重危害。
戊醛	valeraldehyde	110-62-3	86.13	无色液体。微溶于水，溶于乙醇、乙醚。	蒸气对眼及上呼吸道粘膜有刺激作用。
间甲基苯甲醛	m-tolaldehyde	620-23-5	120.15	无色液体，略溶于水。	蒸气对眼及上呼吸道粘膜有刺激作用。
己醛	bromof orm	66-25-1	100.16	几乎为无色透明液体，呈生的油脂和青草气及苹果香味。混溶于乙醇、丙二醇和大多数非挥发油，难溶于水。	低毒性

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在我国现行的环境质量和排放标准中，涉及空气和废气中醛酮类指标的主要有《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）、《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2002）、《居室空气中甲醛的卫生标准》（GB/T 1627-1995）。各标准限值详见表 2。

表 2 各标准规定醛酮类化合物限值

单 位 :

mg/m³

化合物名称		甲醛	乙醛	丙烯醛
《室内空气质量标准》 (GB/T 18883-2002)		0.10	-	-
《居室空气中甲醛的卫生标准》 (GB/T 1627-1995)		0.08	-	-
《大气污染物综合排放标准》中(1997年1月1日前建设的单位)现有污染源大气污染物排放限值	最高允许排放浓度	30	150	20
	无组织排放	0.25	0.05	0.75
《大气污染物综合排放标准》中(1997年1月1日后建设的单位)新污染源大气污染物排放限值	最高允许排放浓度	25	125	16
	无组织排放	0.20	0.040	0.40

3、国内外相关方法分析方法研究

目前用于大气中醛酮类化合物的测定方法很多，如光度法，傅里叶变换红外光谱法、差式吸收光谱法、调制二极管激光吸收光谱法、自动荧光法，但这些方法的缺点是它们都只能测定甲醛，不能测定较高碳数的醛酮，并且均使用昂贵的仪器，方法不宜普及。光度法虽然简单，但测定的组分少、干扰严重、灵敏度低。红外光谱法一般用于污染源的在线监测，色谱法尤其是液相色谱法由于分离效果好，是分析大气中醛酮类化合物的主要方法。目前用于测定醛酮类化合物的液相色谱方法一般使用 C₁₈ 柱进行二元等度分离，或多次改变分离条件进行分离测定，后者对醛酮类几个难分离的物质对的分离效果较差；用四元等度分离方法可分离多达 21 种醛酮类化合物。

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，测定醛酮类化合物的国外标准分析方法，根据分析样品基质的不同，主要有 EPA TO 5(环境空气)、EPA TO 11A(环境空气)、IP-6A, IP-6B, IP-6C (室内空气)、EPA 554(饮用水)、EPA 8315 A选项1和2(废水、土壤和空气)、CARB方法1004 (汽车尾气)、ISO 16000-3 (室内空气)。这些方法均使用二硝基苯肼(DNPH)衍生化这些化合物，然后用HPLC分离并紫外检测(吸收波长360nm)，目标分析物因方法的不同而略有不同。

在采样技术方面，EPA TO 5 的方法是样品经 DNPH 的乙腈溶液吸收后，用二氯甲烷—正己烷(3: 7)进行萃取，然后将萃取液吹干，用乙腈溶解后用 HPLC 测定。吸收瓶法尽管简单、对 1h 的样品可测定到 1ppb，但对于现场采样，运输不方便。与吸收瓶法相比，固体吸附夹法由于携带方便，采样时流量可以比吸收瓶法大，1h 的样品可以监测到 0.5ppb，现已正式成为 EPA 的标准方法 TO 11A。在分析技术方面，高效液相色谱已经成为测定醛酮物质的主要定性定量手段。

3.2 国内相关分析方法研究

国内仅有《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》(HJ/T 400-2007)采用 DNPH 柱采样、高效液相色谱法同时测定车内空气中 15 种醛酮类化合物。其余标准大多采用气相色谱法和分光光度法，且测定化合物单一。

4.标准制订的基本原则和技术路线

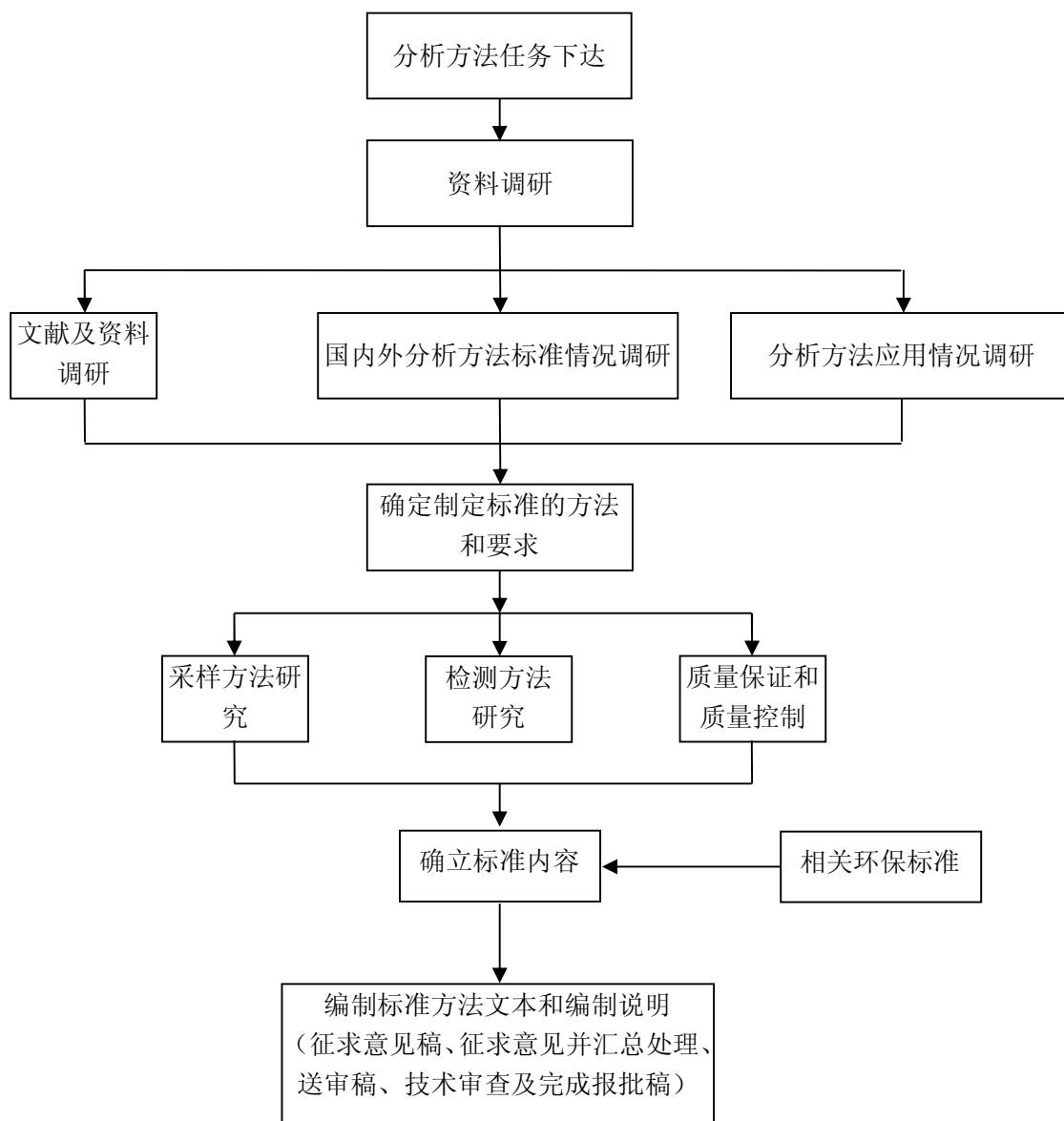
4.1 标准制修订的基本原则

- (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。
- (2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准是对原有方法的改进，具体研究技术路线如下：

- (1) 国内外相关标准和文献资料的查阅；
- (2) 确定技术路线，拟定实验方案；
- (3) 进行验证试验；
- (4) 编制标准的征求意见稿和编制说明；
- (5) 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；
- (6) 送审稿经审查合格后，提交标准的报批稿和编制说明；
- (7) 报批稿经审查合格后发布。



5.方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 确定方法的适用范围为空气和废气
- (2) 确定方法的目标化合物，共 13 种化合物。
- (3) 方法检出限满足现有《大气污染物综合排放标准》等要求。
- (4) 编写标准文本。
- (5) 通过实验和验证确定方法的可行性和适用性。通过本标准的修订，使方法的监测方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等满足大气污染物综合排放标准中对醛酮类化合物的测定要求。

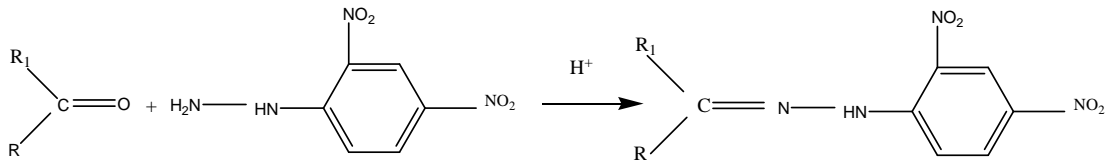
5.2 方法适用范围

本方法的适用范围规定了空气和废气中醛酮类化合物的高效液相色谱法。适用范围主要

为 13 种醛酮类化合物。涵盖相关质量标准和排放标准中规定的化合物。方法的检出限满足相关标准的要求。

5.3 方法原理

使用填充了涂渍 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 硅胶的填充柱采样管采集一定体积的空气样品, 样品中的醛酮组分保留在采样管中。醛酮组分在强酸作为催化剂的条件下与涂渍于硅胶上的 DNPH 反应, 按照下面的反应式生成稳定有颜色的腙类衍生物:

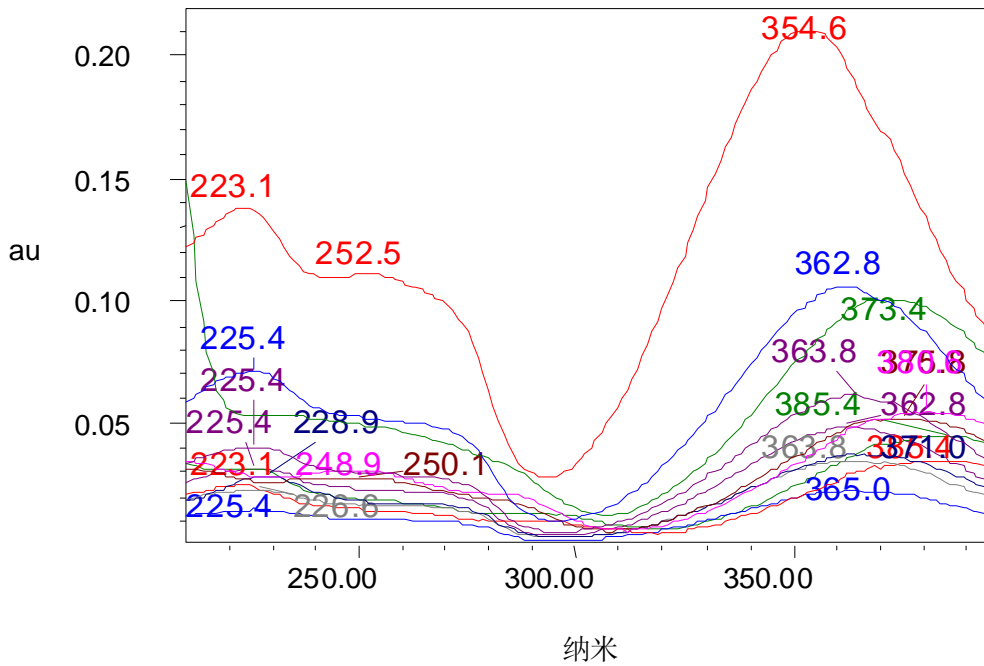


R 和 R1 是烷基或芳香基团 (酮) 或是氢原子 (醛)。使用高效液相色谱仪的紫外或二极管阵列检测器检测, 保留时间定性, 峰面积 (峰高) 定量。

5.4 分析步骤

5.4.1 检测波长的选择

根据各个物质的紫外吸收图确定最大吸收波长, 醛酮类组分经过 2,4-二硝基苯肼衍生



后具有相

图1 醛酮类-DNPH衍生物标准溶液的紫外光谱图

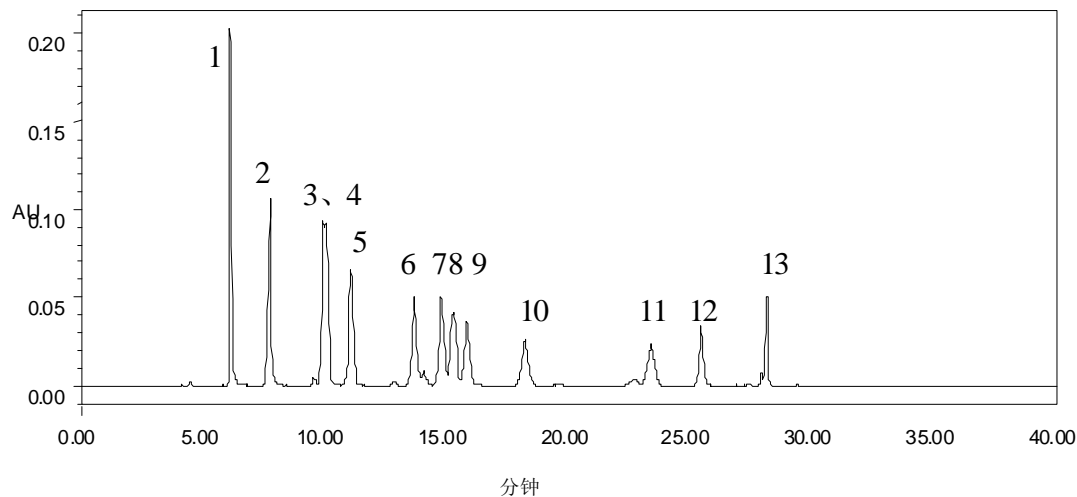
同的紫外发色基团，从图1中可看出各个组分紫外最大吸收波长有差异不大，均有三个吸收峰，分别在220nm、250nm和360nm附近，但在360nm附近处吸收最强。为建立同时测定这十三种组分的方法，选定定量波长为360nm，在该波长处醛酮腙类物质与样品中的杂质分离完全，不干扰样品中此类物质的测定。

5.4.2 流动相的选择

多组分分析中色谱条件的选择和优化,不仅应使待测组分完全分离,而且还应实现待测组分与样品基质中干扰物质的分离。十三种醛酮类物质的衍生物化学结构、性质相近。本实验在综合文献的基础上研究了乙腈-水、甲醇-水和甲醇-乙腈-水等为流动相的等度以及梯度洗脱。综合比较分离效果和基线漂移情况最后采用了梯度洗脱和乙腈-水作为流动相以达到最佳分离。

采用不同条件的流量和柱温进行比较物质峰的分度度和峰形，选择了最佳流速1.0mL/min，柱温25℃。

丙烯醛和丙酮性质十分相近，单柱分析时两种化合物无法分离，曾经参考文献采用双柱串联进行试验，结果发现这两种化合物仍然无法得到基本分离，并且所需分析时间也较长，对保留较强的化合物的峰形有影响，故最终确定采用单柱分析。图2为十三种醛酮腙标样的



标准色谱图。

图 2 十三种醛酮腙标样的标准色谱图

1: 甲醛(1.50mg/L), 2: 乙醛(1.48mg/L), 3、4: 丙烯醛、丙酮(3.03mg/L), 5: 丙醛(1.51mg/L), 6: 巴豆醛(1.54mg/L), 7: 甲基丙烯醛(1.50mg/L), 8: 丁酮(1.64mg/L), 9: 正丁醛(1.49mg/L), 10: 苯甲醛(1.50mg/L), 11: 戊醛(1.48mg/L), 12: 间甲基苯甲醛(1.49mg/L), 13: 己

醛 (1.50mg/L)

5.5 结果计算与表示

本标准按照 HJ 168-2010 的规定，规定了结果的计算公式和结果表示内容。

5.6 线性范围和相关系数

在确定的最佳分离条件下，配制一系列不同含量的混合标准物质进行测定，以各组分的峰面积对含量(mg/L，以醛酮计)绘制工作曲线。结果表明，十三醛酮类物质采用 HPLC 分析方法，在一定范围内线性良好，相关系数均在 0.9991~0.9995 之间，可以满足定量分析的要求。结果见表 3。

表 3 13 种醛酮类物质的线性范围和检出限

醛酮类物质 Herbicides	工作曲线 Linear equation	线性范围 Linear range (mg/L)	相关系数 Correlation coefficient
甲醛	$Y=4.39 \times 10^5 X - 1.07 \times 10^3$	0.000、0.150、0.300、0.601、1.50、3.00	0.9995
乙醛	$Y=3.45 \times 10^5 X + 1.20 \times 10^3$	0.000、0.148、0.296、0.592、1.48、2.96	0.9993
丙烯醛+丙酮	$Y=2.69 \times 10^5 X + 5.89 \times 10^3$	0.000、0.302、0.604、1.21、3.03、4.84、6.04	0.9990
丙醛	$Y=2.56 \times 10^5 X + 2.96 \times 10^3$	0.000、0.150、0.300、0.601、1.50、3.00	0.9992
巴豆醛	$Y=1.92 \times 10^5 X + 1.05 \times 10^3$	0.000、0.151、0.302、0.604、1.51、3.02	0.9994
甲基丙烯醛	$Y=2.02 \times 10^5 X + 1.14 \times 10^3$	0.000、0.154、0.309、0.617、1.54、3.08	0.9991
2-丁酮	$Y=1.46 \times 10^5 X + 1.77 \times 10^3$	0.000、0.150、0.300、0.601、1.50、3.01	0.9992
正丁醛	$Y=1.62 \times 10^5 X + 6.89 \times 10^2$	0.000、0.164、0.328、0.655、1.64、3.28	0.9990
苯甲醛	$Y=1.57 \times 10^5 X + 6.75 \times 10^2$	0.000、0.149、0.298、0.595、1.49、2.98	0.9994
戊醛	$Y=1.47 \times 10^5 X + 1.11 \times 10^3$	0.000、0.150、0.300、0.600、1.50、3.00	0.9993
间甲基苯甲醛	$Y=1.38 \times 10^5 X + 1.73 \times 10^3$	0.000、0.148、0.297、0.593、1.48、2.97	0.9994
己醛	$Y=1.17 \times 10^5 X + 1.46 \times 10^3$	0.000、0.149、0.298、0.596、1.49、2.98	0.9993

5.7 方法的精密度和准确度

一定浓度的标准气体（有证标准物质）用恒流气体采样器将其定量采集于 DNPH 固相管中。按本方法进行精密度测试，其结果见表 4，测试的相对标准偏差为 2.6-8.2%，说明本方法的精密度良好。所得平均回收率为 90.5~106%，说明本方法的准确度良好。

表 4 方法精密度测试结果（n=5）

（甲醛：20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，乙醛：39.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，丙酮、丙烯醛：406 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

测定值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2	3	4	5	平均值	SD	RSD (%)	平均回收率 (%)
甲醛	18.8	18.9	16.7	16.4	19.9	18.1	1.49	8.2	90.5
乙醛	39.8	38.4	37.3	42.1	39.1	39.3	1.80	4.6	100
丙酮、丙烯醛	432	432	418	420	446	430	11.2	2.6	106

《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》（HJ/T 400-2007）在编制过程中，方法验证共有 10 家单位参加，9 家单位给出了比对结果，现将其结果附于下表 5、表 6 中，在表 5 中结果统计的稳健变异系数基本都在 3~6% 之间，说明各个参加单位测试结果的一致性还是比较好的。表 6 中显示的检测结果与参考值的相对偏差基本都在 $\pm 5\%$ 以内，说明本次比对实验总体的检测结果与参考值很接近，参加实验室的检测结果能够反映出待测样品的真实水平，检测结果是可靠的。

因其采用的方法与本标准方法是完全一致的，故该数据亦可反映本标准分析方法的精密度和准确度。

表 5 结果统计参数表

化合物	结果数	中位值 μg	标准 IQR	CV	最小值 μg	最大值 μg	变动范围 μg
甲醛	9	0.84	0.05	6.18%	0.78	0.95	0.17
乙醛	9	1.40	0.05	3.71%	1.33	1.55	0.22
丙酮	9	4.50	0.19	4.28%	3.97	4.8	0.83
丙烯醛	9	12.00	0.82	6.80%	7.47	13.02	5.55

表 6 检测结果（中位值）与参考值的比较

化合物	结果数	参考值 µg	中位值 µg	相对偏差
甲醛	9	0.79	0.84	6.33%
乙醛	9	1.42	1.4	-1.41%
丙酮	9	4.44	4.5	1.35%
丙烯醛	9	12.24	12	-1.96%

5.8 方法的检出限和测定下限

根据 HJ168-2010 空白实验中未检出目标物质的检出限测定方法，本实验室方法检出限和测定下限见表 7。以 0.05 m³ 采样体积计。

表 7 本实验室检出限和测定下限测定结果

序号	化合物名称	英文名称	检出限 (µg/m ³)	测定下限 (µg/m ³)
1	甲醛	formaldehyde	0.50	2.00
2	乙醛	acetaldehyde	2.00	8.00
3	丙烯醛、丙酮	acrolein\ acetone	1.00	4.00
4	丙醛	propionaldehyde	1.00	4.00
5	巴豆醛	crotonaldehyde	1.00	4.00
6	甲基丙烯醛	methacrolein	1.00	4.00
7	2-丁酮	2-butanone	1.00	4.00
8	正丁醛	butyraldehyde	1.00	4.00
9	苯甲醛	benzaldehyde	1.00	4.00
10	戊醛	valeraldehyde	1.00	4.00
11	间甲基苯甲醛	m-tolualdehyde	1.00	4.00
12	己醛	n-hexaldehyde	2.00	8.00

5.9 方法的适用性

应用建立的分析方法，对某密闭空间的空气以及某地区环境空气进行了监测。

5.9.1 密闭空间空气测定结果

在同一采样点采集 3 个样品，进行结果比较。具体结果见表 7，实际样品测定图谱见图 3。从结果看四种醛酮类物质均有检出。每个浓度重复 3 次，计算测定结果的相对标准偏差。

结果表明，采用 HPLC 法。测定结果的 RSD 值为 7.3%~9.7%。方法的精密度符合分析的要求。该结果同时表明该空间有一定的醛酮类物质污染。

表 8 实际样品测定结果(n=3)

化合物	测定值($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			RDS(%)
甲醛	40.1	36.2	42.1	7.6
乙醛	54.3	59.9	52.1	7.3
丙烯醛+丙酮	115	138	120	9.7

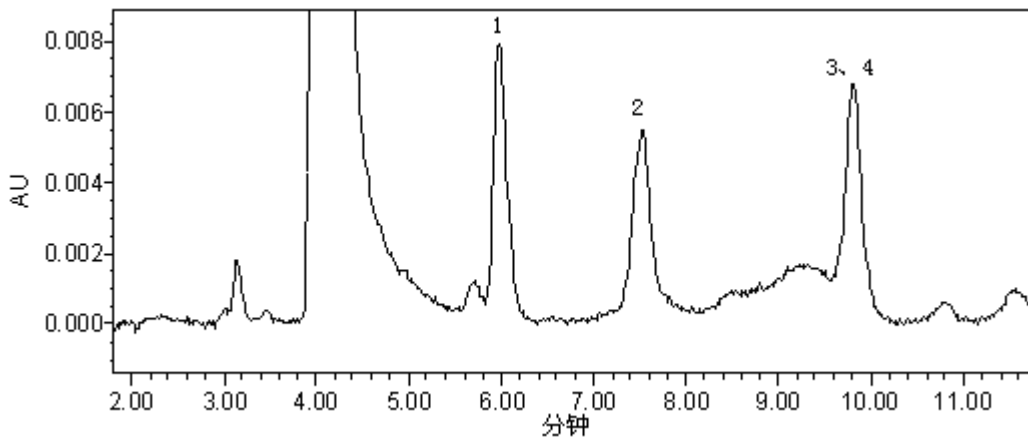


图 3 实际样品的液相色谱图 (1: 甲醛, 2: 乙醛, 3、4: 丙酮、丙烯醛)

5.9.2 环境空气测定结果

在某地区 7 个地点采集环境空气样品(采样点编号为 1~7)，其中 4~7 号样品还采集了现场平行样，采样体积为 0.055m^3 。结果见表 9。结果表明，该地环境空气中主要检出乙醛、丙酮、正丁醛和甲醛，4 组平行样中检出物的测定值相对偏差在 0~6.7%，进一步说明本方法具有较好的精密度。

表 9 某地环境空气中醛酮测定结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

采样点位	乙醛	丙酮	苯甲醛	正丁醛	巴豆醛	甲醛	己醛
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	5.4	9.9	ND	ND	ND	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

4 平行	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	6.9	13.7	ND	4.1	ND	27.8	ND
5 平行	6.7	12.8	ND	4.0	ND	27.0	ND
6	6.8	13.2	ND	ND	ND	6.1	ND
6 平行	6.8	13.0	ND	ND	ND	6.0	ND
7	ND	14.5	ND	ND	ND	9.2	ND
7 平行	ND	14.9	ND	ND	ND	9.8	ND

5.10 质量保证和质量控制

参照 EPA TO-11A 和 《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》（HJ/T 400-2007）。

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

有七家单位参加了方法验证工作，验证人员基本情况见表 10。仪器情况见表 11。使用溶剂情况见表 12。

表 10 方法验证单位及验证人员相关信息

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
谢永洪	女	29	工程师	皮革化学与工程	2008 年	四川省环境监测中心站
赵云芝	女	29	工程师	分析化学	2006 年	四川省环境监测中心站
郑昌结	男	24	助理工程师	环境科学	2008 年	四川省环境监测中心站
张入银	女	23	助理工程师	环境科学	2009 年	四川省环境监测中心站
孙静	女	30	工程师	水资源与工程环境	2001.7	重庆市环境监测中心
邓力	女	31	工程师	水资源与工程环境	2002.7	重庆市环境监测中心
南淑清	女	34	工程师	环境科学	1999 年	河南省环境监测中心
王媛媛	女	27	实习	环境科学	2009 年	河南省环境监测中心
王维思	男	29	助理工程师	环境工程	2004 年	河南省环境监测中心

王美飞	女	30	工程师	分析化学	2007年	南京市环境监测中心站
刘晶	女	28	工程师	分析化学	2009年	南京市环境监测中心站
姜荻	女	32	工程师	药学英语	2001.8	沈阳市环境监测中心站
时庭锐	男	28	工程师	化学	2004.5	天津市环境监测中心
王艳丽	女	29	工程师	环境科学	2007.7	天津市环境监测中心
杨华	女	29	工程师	应用化学	2007.6	天津市环境监测中心
刘铮铮	女	29	工程师	化学	2007年	浙江省环境监测中心

表 11 仪器使用情况

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
SHIMADZU 液相色谱仪	LC-20A	L20114301073	良好	四川省环境监测中心站
高效液相色谱仪	HP1100	JP92112487	正常	重庆市环境监测中心
液相色谱仪	LC-20A	L20154300829	良好	河南省环境监测中心
超纯水机	Milli-QC	F5DN2945H	良好	河南省环境监测中心
液相色谱仪	岛津 LC-20AT		合格	南京市环境监测中心站
液相色谱仪	Agilent1100	DE23922292	良好	沈阳市环境监测中心站
液相色谱仪	Shimadzu-20ATvp	L20114306881LP	良好	天津市环境监测中心
液相色谱仪	Waters 2695	K04SM4877M	正常	浙江省环境监测中心

表 12 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
乙腈	ROE SCIENTIFIC INC. HPLC	无	四川省环境监测中心站

乙腈	TEDIA, 农残级	无	重庆市环境监测中心
乙腈	Tedia 4L 色谱纯	无	河南省环境监测中心
水	不含有有机物	Milipore 超纯水机	河南省环境监测中心
甲醇	Merck 色谱纯	无	南京市环境监测中心站
乙腈	CNW Technologies GmbH 色谱纯	无	南京市环境监测中心站
乙腈	Burdick & Jackson HPLC 级	无	沈阳市环境监测中心站
乙腈	天津康科德公司	农残级	天津市环境监测中心
乙腈	Fisher、HPLC	无	浙江省环境监测中心
超纯水	Millipore 纯水机出水	无	浙江省环境监测中心

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,组织七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、精密度以及加标回收率等特性指标。

(2) 方法验证方案如下:

方法检出限:测定浓度为甲醛 0.005mg/L 和其余 0.010mg/L 的实验室空白加标样品(浓度以醛酮计),剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算标准偏差 S,此时检出限 MDL = $S \times 3.143$ 。

方法精密度:配制 6 个目标化合物浓度为 0.10 mg/L、0.60 mg/L 和 1.20 mg/L 的标准样品(浓度以醛酮计)进行测定,对上述测定结果剔除离群值后计算平均值、标准偏差、相对标准偏差等特性指标。

方法准确度:于空白采样管中加入 0.50 μg 、3.00 μg 和 6.00 μg 的醛酮胺类标准样品(浓度以醛酮计),按照样品分析步骤进行测定,计算方法准确度。

方法适用性验证:一定浓度的醛酮标准气体(有证标准物质)用恒流气体采样器将其定量采集于 DNPH 固相管中,配制成 50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准品管(各 7 支),按照样品分析步骤进行测定,计算方法的准确度和精密度等指标,采用 50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 标准品管的测定数据,计算方法的检出限。

6.2 方法验证过程

(1) 首先，通过筛选确定方法验证单位。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，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 方法验证结论

(1) 检出限：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，七家实验室测定的结果中的最大值，定为该化合物的检出限。

当采样体积为 0.05m^3 时，本方法的检出限为 $0.60\sim 1.70\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.40\sim 6.80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

本方法与现有标准中规定的检出限对比见表 13。对比结果，本方法可以满足现有质量标准的指标要求。

表 13 本方法与现有方法检出限对比(均以 0.05m^3 采样体积计)

序号	化合物名称	现有方法			本方法 检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		方法	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	来源	
1	甲醛	气相色谱法	4.0	GB/T18204.26-2000	1.70
2	乙醛	气相色谱法	80.0	HJ/T35-1999	0.80
3	丙烯醛	气相色谱法	100	HJ/T 36-1999	1.30

(2) 精密度：七家实验室分别对 6 个目标化合物浓度为 0.10 mg/L 、 0.60 mg/L 和 1.20 mg/L 的标准样品进行测定。实验室内相对标准偏差范围分别为： $0.0\sim 14.3\%$ ；实验室间相对标准偏差范围分别为： $2.1\sim 13.7\%$ ；重复性限范围分别为： $0.01\sim 0.08\text{ mg/L}$ ；再现性限范围分别为： $0.03\sim 0.74\text{ mg/L}$ 。

准确度：于空白采样管中加入 $0.50\text{ }\mu\text{g}$ 、 $3.00\text{ }\mu\text{g}$ 和 $6.00\text{ }\mu\text{g}$ 的醛酮胺类标准样品，按照样品分析步骤进行测定，计算方法准确度。7 家实验室平均回收率范围为： $98.6\%\sim 101\%$ 。

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]、US EPA TO-11A; Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge

Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]。

[2]、《空气和废气监测分析方法》（第四版）中“2，4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱法”，中国环境科学出版社。

[3]、US EPA TO-5; Method for the determination of aldehydes and ketones in ambient air using high performance liquid chromatography (HPLC)

[4]、US EPA IP-6: Determination of Formaldehyde And Other Aldehydes In Indoor Air.

[5]、BS ISO 16000-3:2001 : Indoor air —Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds —Active sampling method

附

方法验证报告

方法名称：环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法

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：四川省环境监测中心站、重庆市环境监测中心、河南省环境监测中心、南京市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、天津市环境监测中心、浙江省环境监测中心

项目负责人及职称：付强（研究员） 胡冠九（研究员）

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：张蓓蓓（工程师） 穆肃（工程师）

报告日期 2010 年 12 月 10 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本方法的7家验证实验室依次为：1-四川省环境监测中心站、2-重庆市环境监测中心站、3-河南省环境监测中心站、4-南京市环境监测中心、5-沈阳市环境监测中心、6-天津市环境监测中心、7-浙江省环境监测中心。

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
谢永洪	女	29	工程师	皮革化学与工程	2008年	四川省环境监测中心站
赵云芝	女	29	工程师	分析化学	2006年	四川省环境监测中心站
郑昌结	男	24	助理工程师	环境科学	2008年	四川省环境监测中心站
张入银	女	23	助理工程师	环境科学	2009年	四川省环境监测中心站
孙静	女	30	工程师	水资源与工程环境	2001.7	重庆市环境监测中心
邓力	女	31	工程师	水资源与工程环境	2002.7	重庆市环境监测中心
南淑清	女	34	工程师	环境科学	1999年	河南省环境监测中心
王媛媛	女	27	实习	环境科学	2009年	河南省环境监测中心
王维思	男	29	助理工程师	环境工程	2004年	河南省环境监测中心
王美飞	女	30	工程师	分析化学	2007年	南京市环境监测中心站
刘晶	女	28	工程师	分析化学	2009年	南京市环境监测中心站
姜荻	女	32	工程师	药学英语	2001.8	沈阳市环境监测中心站
时庭锐	男	28	工程师	化学	2004.5	天津市环境监测中心
王艳丽	女	29	工程师	环境科学	2007.7	天津市环境监测中心
杨华	女	29	工程师	应用化学	2007.6	天津市环境监测中心
刘铮铮	女	29	工程师	化学	2007年	浙江省环境监测中心

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
SHIMADZU 液相色谱仪	LC-20A	L20114301073	良好	四川省环境监测中心站
高效液相色谱仪	HP1100	JP92112487	正常	重庆市环境监测中心
液相色谱仪	LC-20A	L20154300829	良好	河南省环境监测中心
超纯水机	Milli-QC	F5DN2945H	良好	河南省环境监测中心
液相色谱仪	岛津 LC-20AT		合格	南京市环境监测中心站
液相色谱仪	Agilent1100	DE23922292	良好	沈阳市环境监测中心站
液相色谱仪	Shimadzu-20ATvp	L20114306881LP	良好	天津市环境监测中心
液相色谱仪	Waters 2695	K04SM4877M	正常	浙江省环境监测中心

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
乙腈	ROE SCIENTIFIC INC. HPLC	无	四川省环境监测中心站
乙腈	TEDIA, 农残级	无	重庆市环境监测中心
乙腈	Tedia 4L 色谱纯	无	河南省环境监测中心
水	不含有机物	Milipore 超纯水机	河南省环境监测中心
甲醇	Merck 色谱纯	无	南京市环境监测中心站
乙腈	CNW Technologies GmbH 色谱纯	无	南京市环境监测中心站
乙腈	Burdick & Jackson HPLC 级	无	沈阳市环境监测中心站
乙腈	天津康科德公司	农残级	天津市环境监测中心
乙腈	Fisher、HPLC	无	浙江省环境监测中心
超纯水	Millipore 纯水机出水	无	浙江省环境监测中心

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

化合物名称	实验室号	测定值 mg/L						平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	t 值	检出限 mg/L	测定下限 mg/L
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次					
甲醛	1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.000	3.143	0.001	0.002
	2	0.011	0.010	0.010	0.011	0.010	0.009	0.008	0.010	0.001	3.143	0.003
	3	0.007	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.001	3.143	0.002
	4	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.000	3.143	0.001
	5	0.022	0.024	0.023	0.029	0.019	0.030	0.015	0.023	0.005	3.143	0.017
	6	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.000	3.143	0.001
	7	0.005	0.006	0.007	0.007	0.008	0.008	0.007	0.007	0.001	3.143	0.003
乙醛	1	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.009	0.010	0.000	3.143	0.001
	2	0.029	0.032	0.034	0.032	0.035	0.037	0.032	0.033	0.003	3.143	0.008
	3	0.011	0.013	0.015	0.014	0.014	0.013	0.012	0.013	0.001	3.143	0.004
	4	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.000	3.143	0.001
	5	0.013	0.014	0.013	0.013	0.013	0.012	0.012	0.013	0.001	3.143	0.002
	6	0.009	0.009	0.007	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.001	3.143	0.003
	7	0.013	0.014	0.014	0.012	0.014	0.014	0.014	0.014	0.001	3.143	0.002
丙烯醛、丙酮	1	0.019	0.019	0.020	0.020	0.019	0.018	0.020	0.019	0.001	3.143	0.002
	2	0.029	0.024	0.025	0.026	0.029	0.028	0.025	0.027	0.002	3.143	0.006
	3	0.021	0.019	0.020	0.022	0.017	0.020	0.021	0.020	0.002	3.143	0.005
	4	0.020	0.019	0.020	0.020	0.019	0.021	0.021	0.020	0.001	3.143	0.002
	5	0.028	0.028	0.023	0.026	0.029	0.022	0.021	0.025	0.004	3.143	0.013
	6	0.019	0.017	0.018	0.014	0.018	0.017	0.018	0.017	0.001	3.143	0.005
	7	0.025	0.022	0.025	0.021	0.025	0.024	0.032	0.025	0.004	3.143	0.011
丙醛	1	0.009	0.009	0.010	0.008	0.008	0.010	0.010	0.009	0.001	3.143	0.002
	2	0.015	0.016	0.018	0.015	0.016	0.016	0.015	0.016	0.001	3.143	0.003
	3	0.013	0.011	0.014	0.014	0.011	0.012	0.014	0.013	0.001	3.143	0.004
	4	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.001	3.143	0.001
	5	0.014	0.011	0.016	0.011	0.015	0.010	0.013	0.013	0.002	3.143	0.007
	6	0.010	0.008	0.009	0.008	0.009	0.008	0.010	0.009	0.001	3.143	0.002
	7	0.012	0.013	0.012	0.016	0.013	0.016	0.016	0.014	0.002	3.143	0.007
巴豆醛	1	0.010	0.009	0.010	0.011	0.010	0.010	0.011	0.010	0.001	3.143	0.002
	2	0.017	0.016	0.018	0.017	0.014	0.018	0.015	0.017	0.002	3.143	0.005
	3	0.014	0.015	0.017	0.016	0.015	0.016	0.019	0.016	0.002	3.143	0.005
	4	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.001	3.143	0.002
	5	0.011	0.013	0.011	0.016	0.010	0.010	0.010	0.011	0.002	3.143	0.007
	6	0.010	0.009	0.009	0.008	0.009	0.008	0.009	0.009	0.001	3.143	0.002
	7	0.019	0.016	0.016	0.020	0.018	0.013	0.019	0.017	0.002	3.143	0.008
甲	1	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010	0.001	3.143	0.002

基 丙 烯 醛	2	0.023	0.023	0.025	0.025	0.026	0.027	0.024	0.025	0.002	3.143	0.005	0.018
	3	0.013	0.012	0.013	0.012	0.012	0.012	0.015	0.013	0.001	3.140	0.003	0.012
	4	0.005	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.006	0.005	0.001	3.143	0.002	0.008
	5	0.013	0.009	0.009	0.009	0.014	0.009	0.010	0.011	0.002	3.143	0.006	0.025
	6	0.008	0.010	0.010	0.008	0.009	0.009	0.009	0.009	0.001	3.143	0.002	0.009
	7	0.014	0.014	0.014	0.017	0.016	0.018	0.016	0.016	0.002	3.143	0.005	0.020
	丁 酮	1	0.011	0.010	0.010	0.012	0.011	0.010	0.012	0.011	0.001	0.003	0.003
2		0.023	0.028	0.025	0.025	0.026	0.026	0.024	0.025	0.002	3.143	0.005	0.021
3		0.009	0.009	0.007	0.008	0.009	0.010	0.010	0.009	0.001	3.143	0.003	0.012
4		0.006	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.006	0.005	0.001	3.143	0.002	0.009
5		0.013	0.008	0.010	0.013	0.010	0.009	0.009	0.010	0.002	3.143	0.006	0.025
6		0.020	0.019	0.024	0.020	0.018	0.020	0.023	0.021	0.002	3.143	0.006	0.022
7		0.009	0.011	0.016	0.013	0.016	0.015	0.016	0.014	0.003	3.143	0.009	0.034
正 丁 醛	1	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.008	0.010	0.010	0.001	3.143	0.002	0.009
	2	0.027	0.023	0.022	0.023	0.021	0.024	0.023	0.023	0.002	3.143	0.006	0.024
	3	0.010	0.010	0.009	0.010	0.011	0.010	0.012	0.010	0.001	3.143	0.003	0.012
	4	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.005	0.006	0.005	0.001	3.143	0.002	0.007
	5	0.012	0.016	0.009	0.010	0.010	0.013	0.012	0.012	0.002	3.143	0.007	0.030
	6	0.020	0.019	0.024	0.020	0.018	0.020	0.023	0.021	0.002	3.143	0.006	0.022
	7	0.018	0.018	0.021	0.020	0.023	0.017	0.021	0.020	0.002	3.143	0.007	0.028
苯 甲 醛	1	0.010	0.009	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010	0.001	3.143	0.002	0.010
	2	0.031	0.033	0.032	0.028	0.032	0.034	0.030	0.032	0.002	3.143	0.006	0.025
	3	0.014	0.013	0.012	0.009	0.010	0.010	0.011	0.011	0.002	3.143	0.006	0.024
	4	0.007	0.005	0.006	0.006	0.006	0.005	0.004	0.006	0.001	3.143	0.003	0.013
	5	0.016	0.020	0.018	0.023	0.020	0.021	0.015	0.019	0.003	3.143	0.009	0.035
	6	0.008	0.009	0.007	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.001	3.143	0.002	0.008
	7	0.041	0.037	0.037	0.030	0.031	0.035	0.041	0.036	0.005	3.143	0.014	0.057
戊 醛	1	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.011	0.010	0.001	3.143	0.002	0.008
	2	0.015	0.013	0.016	0.017	0.016	0.018	0.017	0.016	0.001	3.143	0.005	0.018
	3	0.014	0.014	0.015	0.015	0.013	0.016	0.016	0.015	0.001	3.143	0.003	0.012
	4	0.004	0.005	0.004	0.005	0.003	0.006	0.004	0.004	0.001	3.143	0.003	0.012
	5	0.022	0.016	0.022	0.024	0.020	0.019	0.018	0.020	0.003	3.143	0.008	0.033
	6	0.008	0.008	0.007	0.006	0.008	0.008	0.008	0.007	0.001	3.143	0.003	0.010
	7	0.037	0.037	0.042	0.041	0.040	0.036	0.034	0.038	0.003	3.143	0.009	0.034
间 甲 基 苯 甲 醛	1	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011	0.010	0.009	0.010	0.001	3.143	0.002	0.009
	2	0.014	0.013	0.012	0.013	0.012	0.014	0.013	0.013	0.001	3.143	0.003	0.010
	3	0.014	0.016	0.019	0.012	0.014	0.010	0.016	0.014	0.003	3.143	0.009	0.036
	4	0.008	0.007	0.004	0.004	0.005	0.005	0.003	0.005	0.002	3.143	0.006	0.023
	5	0.020	0.017	0.021	0.021	0.016	0.022	0.025	0.020	0.017	3.143	0.009	0.036
	6	0.007	0.007	0.009	0.007	0.007	0.008	0.007	0.007	0.001	3.143	0.002	0.011
	7	0.036	0.032	0.045	0.043	0.045	0.046	0.044	0.042	0.005	3.143	0.017	0.067
己	1	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	0.001	3.143	0.002	0.007
	2	0.012	0.013	0.013	0.011	0.013	0.014	0.012	0.013	0.001	3.143	0.003	0.012

醛	3	0.013	0.011	0.014	0.012	0.012	0.014	0.012	0.013	0.001	3.143	0.004	0.016
	4	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.001	0.003	0.001	3.143	0.003	0.011
	5	0.018	0.019	0.016	0.023	0.024	0.020	0.015	0.019	0.003	3.143	0.010	0.040
	6	0.008	0.008	0.009	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008	0.001	3.143	0.002	0.011
	7	0.034	0.028	0.038	0.037	0.035	0.026	0.032	0.033	0.004	3.143	0.013	0.053

1.3 方法精密度测试数据

表 1-5 为 7 家实验室对《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》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 (mg/L)						平均值 (mg/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			
甲醛	1	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.000	0.0
	2	0.107	0.110	0.100	0.110	0.104	0.106	0.106	0.004	3.6
	3	0.100	0.107	0.106	0.107	0.108	0.106	0.106	0.003	2.7
	4	0.100	0.102	0.101	0.101	0.102	0.101	0.101	0.001	0.8
	5	0.108	0.103	0.101	0.112	0.118	0.106	0.108	0.006	5.8
	6	0.088	0.083	0.092	0.086	0.088	0.090	0.088	0.003	3.7
	7	0.122	0.122	0.124	0.123	0.123	0.124	0.123	0.000	0.7
乙醛	1	0.095	0.095	0.095	0.094	0.096	0.095	0.095	0.001	0.7
	2	0.103	0.101	0.103	0.101	0.103	0.103	0.102	0.001	1.0
	3	0.100	0.107	0.106	0.107	0.108	0.107	0.106	0.003	2.7
	4	0.099	0.101	0.100	0.100	0.101	0.099	0.100	0.001	0.9
	5	0.109	0.113	0.101	0.118	0.105	0.098	0.107	0.007	6.9
	6	0.086	0.085	0.090	0.083	0.089	0.086	0.086	0.003	3.1
	7	0.121	0.122	0.123	0.122	0.123	0.124	0.123	0.001	0.9
丙烯醛、丙酮	1	0.193	0.192	0.192	0.192	0.193	0.193	0.192	0.001	0.3
	2	0.234	0.240	0.241	0.240	0.262	0.245	0.244	0.010	4.0
	3	0.200	0.216	0.213	0.216	0.217	0.215	0.213	0.006	3.0
	4	0.202	0.206	0.205	0.203	0.207	0.204	0.205	0.002	1.0
	5	0.222	0.221	0.220	0.196	0.195	0.219	0.212	0.013	6.1
	6	0.156	0.157	0.167	0.163	0.163	0.164	0.163	0.004	2.2
	7	0.247	0.243	0.244	0.245	0.248	0.245	0.245	0.002	0.8
丙醛	1	0.097	0.098	0.097	0.097	0.098	0.098	0.098	0.001	0.6
	2	0.098	0.098	0.100	0.095	0.105	0.097	0.099	0.003	3.5
	3	0.100	0.108	0.107	0.109	0.108	0.106	0.106	0.003	3.1
	4	0.101	0.102	0.103	0.101	0.103	0.101	0.102	0.001	1.1
	5	0.110	0.095	0.098	0.109	0.101	0.114	0.105	0.008	7.2
	6	0.094	0.087	0.089	0.088	0.086	0.090	0.089	0.003	3.1
	7	0.125	0.124	0.126	0.121	0.122	0.123	0.124	0.002	1.3

巴豆醛	1	0.098	0.098	0.101	0.102	0.104	0.103	0.101	0.003	2.5
	2	0.095	0.094	0.105	0.103	0.103	0.096	0.099	0.005	4.9
	3	0.100	0.108	0.103	0.110	0.106	0.103	0.105	0.004	3.5
	4	0.104	0.106	0.104	0.105	0.107	0.104	0.105	0.001	1.2
	5	0.100	0.098	0.103	0.096	0.111	0.095	0.101	0.006	5.8
	6	0.083	0.085	0.093	0.086	0.089	0.086	0.087	0.003	3.9
	7	0.121	0.124	0.118	0.119	0.127	0.127	0.122	0.004	3.2
甲基丙烯醛	1	0.095	0.093	0.094	0.094	0.093	0.096	0.094	0.001	1.2
	2	0.087	0.091	0.097	0.093	0.096	0.092	0.093	0.004	3.9
	3	0.100	0.110	0.107	0.110	0.111	0.108	0.108	0.004	3.7
	4	0.101	0.103	0.101	0.101	0.105	0.102	0.102	0.002	1.5
	5	0.107	0.099	0.101	0.094	0.114	0.099	0.102	0.007	7.0
	6	0.086	0.087	0.086	0.094	0.089	0.093	0.089	0.004	4.1
	7	0.123	0.124	0.123	0.121	0.118	0.126	0.122	0.003	2.2
丁酮	1	0.105	0.104	0.104	0.106	0.106	0.107	0.105	0.001	1.2
	2	0.087	0.091	0.097	0.093	0.096	0.092	0.093	0.004	3.9
	3	0.100	0.107	0.109	0.106	0.108	0.107	0.106	0.003	3.0
	4	0.111	0.112	0.113	0.114	0.113	0.112	0.113	0.001	0.9
	5	0.100	0.098	0.085	0.098	0.095	0.111	0.098	0.009	8.7
	6	0.089	0.095	0.092	0.097	0.087	0.093	0.092	0.004	4.0
	7	0.121	0.122	0.119	0.122	0.122	0.121	0.121	0.001	0.9
正丁醛	1	0.096	0.095	0.094	0.095	0.096	0.099	0.096	0.002	1.8
	2	0.082	0.071	0.106	0.096	0.101	0.088	0.091	0.013	14.3
	3	0.100	0.108	0.107	0.109	0.108	0.108	0.107	0.003	3.1
	4	0.100	0.102	0.101	0.101	0.104	0.103	0.100	0.001	1.3
	5	0.099	0.098	0.096	0.094	0.098	0.112	0.099	0.007	6.6
	6	0.089	0.095	0.092	0.097	0.087	0.093	0.092	0.004	4.0
	7	0.122	0.125	0.124	0.122	0.127	0.124	0.124	0.002	1.4
苯甲醛	1	0.096	0.096	0.096	0.097	0.100	0.100	0.098	0.002	2.0
	2	0.116	0.117	0.113	0.115	0.113	0.113	0.115	0.002	1.5
	3	0.100	0.098	0.098	0.099	0.096	0.099	0.098	0.001	1.3
	4	0.099	0.100	0.101	0.098	0.103	0.100	0.100	0.002	1.8
	5	0.097	0.097	0.115	0.094	0.095	0.096	0.099	0.008	8.1
	6	0.089	0.090	0.093	0.087	0.093	0.094	0.091	0.003	3.0
	7	0.125	0.126	0.132	0.125	0.122	0.125	0.126	0.003	2.6
戊醛	1	0.096	0.096	0.096	0.096	0.096	0.095	0.096	0.000	0.4
	2	0.112	0.114	0.112	0.114	0.113	0.112	0.113	0.001	0.9
	3	0.100	0.108	0.106	0.109	0.107	0.106	0.106	0.003	3.0
	4	0.090	0.096	0.094	0.091	0.096	0.093	0.093	0.002	2.5
	5	0.099	0.102	0.095	0.118	0.094	0.098	0.101	0.009	8.8
	6	0.087	0.090	0.091	0.088	0.095	0.093	0.091	0.003	3.5
	7	0.124	0.129	0.131	0.121	0.127	0.124	0.126	0.004	3.0
间甲基苯	1	0.095	0.096	0.096	0.096	0.095	0.096	0.096	0.001	0.5

甲醛	2	0.108	0.111	0.106	0.114	0.115	0.118	0.112	0.005	4.0
	3	0.100	0.107	0.100	0.107	0.104	0.103	0.104	0.003	2.6
	4	0.094	0.097	0.093	0.096	0.096	0.095	0.095	0.002	1.6
	5	0.094	0.096	0.096	0.097	0.112	0.095	0.098	0.007	6.9
	6	0.088	0.090	0.093	0.097	0.094	0.091	0.092	0.003	3.4
	7	0.121	0.123	0.125	0.126	0.122	0.117	0.122	0.003	2.7
	己醛	1	0.096	0.095	0.094	0.094	0.095	0.097	0.095	0.001
2		0.095	0.088	0.087	0.092	0.090	0.093	0.091	0.003	3.4
3		0.100	0.106	0.105	0.106	0.108	0.105	0.105	0.003	2.6
4		0.095	0.094	0.094	0.096	0.096	0.092	0.095	0.002	1.6
5		0.114	0.096	0.099	0.097	0.097	0.088	0.098	0.009	8.7
6		0.089	0.088	0.091	0.096	0.093	0.096	0.092	0.004	3.8
7		0.122	0.123	0.126	0.124	0.124	0.122	0.123	0.001	1.2

表 1-6 为 7 家实验室对《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》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 (mg/L)						平均值 (mg/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			
甲醛	1	0.593	0.591	0.592	0.591	0.592	0.592	0.592	0.001	0.1
	2	0.615	0.625	0.645	0.610	0.625	0.620	0.623	0.012	1.9
	3	0.600	0.584	0.573	0.581	0.587	0.580	0.584	0.009	1.6
	4	0.598	0.606	0.584	0.586	0.607	0.603	0.597	0.010	1.7
	5	0.628	0.632	0.598	0.613	0.623	0.589	0.614	0.017	2.8
	6	0.599	0.572	0.568	0.563	0.569	0.558	0.572	0.014	2.5
	7	0.592	0.596	0.602	0.594	0.594	0.593	0.595	0.004	0.6
乙醛	1	0.584	0.585	0.585	0.584	0.583	0.583	0.584	0.001	0.2
	2	0.591	0.606	0.598	0.589	0.611	0.566	0.594	0.016	2.7
	3	0.600	0.584	0.573	0.581	0.586	0.579	0.594	0.009	1.5
	4	0.590	0.598	0.577	0.579	0.600	0.596	0.590	0.010	1.7
	5	0.609	0.594	0.623	0.612	0.608	0.584	0.605	0.014	2.3
	6	0.563	0.597	0.551	0.579	0.566	0.602	0.576	0.020	3.5
	7	0.595	0.598	0.589	0.600	0.595	0.596	0.595	0.004	0.6
丙烯醛、丙酮	1	1.200	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190	0.004	0.3
	2	1.480	1.480	1.500	1.450	1.500	1.400	1.470	0.038	2.6
	3	1.220	1.180	1.160	1.180	1.190	1.180	1.190	0.020	1.6
	4	1.210	1.220	1.180	1.180	1.230	1.220	1.210	0.021	1.7
	5	1.190	1.235	1.224	1.207	1.193	1.172	1.204	0.023	1.9
	6	1.094	1.102	1.098	1.117	1.053	1.081	1.091	0.022	2.0
	7	1.190	1.190	1.200	1.200	1.190	1.180	1.190	0.008	0.7
丙醛	1	0.596	0.596	0.595	0.594	0.596	0.597	0.596	0.001	0.2

	2	0.746	0.746	0.748	0.720	0.747	0.718	0.738	0.014	1.9
	3	0.600	0.583	0.573	0.582	0.587	0.581	0.584	0.009	1.5
	4	0.603	0.609	0.588	0.590	0.612	0.608	0.602	0.010	1.7
	5	0.604	0.613	0.585	0.598	0.573	0.601	0.596	0.014	2.4
	6	0.557	0.556	0.541	0.535	0.582	0.569	0.557	0.017	3.1
	7	0.592	0.595	0.595	0.594	0.593	0.592	0.594	0.001	0.2
巴豆醛	1	0.607	0.608	0.606	0.608	0.604	0.607	0.607	0.002	0.3
	2	0.585	0.601	0.593	0.575	0.580	0.567	0.584	0.012	2.1
	3	0.600	0.585	0.573	0.582	0.586	0.581	0.585	0.009	1.5
	4	0.615	0.624	0.603	0.604	0.626	0.621	0.616	0.010	1.7
	5	0.611	0.601	0.589	0.615	0.584	0.577	0.596	0.015	2.6
	6	0.582	0.555	0.534	0.569	0.553	0.562	0.559	0.016	2.9
	7	0.586	0.605	0.602	0.599	0.587	0.596	0.596	0.008	1.3
甲基丙烯醛	1	0.589	0.596	0.590	0.594	0.593	0.594	0.593	0.003	0.5
	2	0.620	0.627	0.624	0.610	0.622	0.614	0.620	0.006	1.0
	3	0.600	0.586	0.574	0.579	0.584	0.574	0.583	0.010	1.7
	4	0.600	0.607	0.588	0.592	0.608	0.610	0.601	0.009	1.5
	5	0.616	0.589	0.601	0.636	0.595	0.578	0.603	0.021	3.4
	6	0.583	0.583	0.602	0.591	0.576	0.568	0.584	0.012	2.0
	7	0.603	0.596	0.592	0.593	0.590	0.600	0.596	0.005	0.8
丁酮	1	0.654	0.643	0.653	0.644	0.644	0.646	0.647	0.005	0.8
	2	0.620	0.627	0.624	0.610	0.622	0.614	0.620	0.006	1.0
	3	0.600	0.582	0.571	0.587	0.591	0.586	0.586	0.010	1.6
	4	0.658	0.665	0.643	0.644	0.668	0.663	0.657	0.011	1.6
	5	0.611	0.588	0.573	0.601	0.607	0.615	0.599	0.016	2.7
	6	0.582	0.603	0.575	0.594	0.556	0.573	0.581	0.017	2.9
	7	0.603	0.607	0.601	0.592	0.584	0.599	0.598	0.008	1.4
正丁醛	1	0.588	0.586	0.586	0.583	0.588	0.583	0.586	0.002	0.4
	2	0.641	0.646	0.624	0.601	0.651	0.622	0.631	0.019	3.0
	3	0.600	0.583	0.573	0.582	0.589	0.580	0.585	0.009	1.6
	4	0.602	0.609	0.587	0.584	0.611	0.597	0.598	0.011	1.8
	5	0.607	0.587	0.579	0.620	0.593	0.598	0.597	0.015	2.4
	6	0.582	0.603	0.575	0.594	0.556	0.573	0.581	0.017	2.9
	7	0.585	0.591	0.587	0.597	0.590	0.609	0.593	0.009	1.5
苯甲醛	1	0.594	0.591	0.594	0.592	0.594	0.594	0.593	0.001	0.2
	2	0.404	0.418	0.394	0.378	0.403	0.411	0.401	0.014	3.5
	3	0.600	0.565	0.560	0.570	0.572	0.567	0.572	0.014	2.5
	4	0.596	0.604	0.583	0.586	0.608	0.603	0.597	0.010	1.7
	5	0.606	0.577	0.611	0.597	0.553	0.586	0.588	0.021	3.6
	6	0.581	0.576	0.533	0.549	0.558	0.559	0.559	0.020	3.5
	7	0.586	0.592	0.581	0.604	0.582	0.594	0.590	0.009	1.5
戊醛	1	0.586	0.585	0.587	0.585	0.586	0.585	0.586	0.001	0.1
	2	0.444	0.480	0.456	0.400	0.462	0.428	0.445	0.028	6.3

	3	0.600	0.586	0.576	0.585	0.589	0.583	0.587	0.008	1.3
	4	0.558	0.539	0.537	0.543	0.569	0.574	0.553	0.016	2.9
	5	0.604	0.598	0.613	0.579	0.566	0.585	0.591	0.017	2.9
	6	0.589	0.613	0.597	0.564	0.559	0.573	0.583	0.021	3.6
	7	0.593	0.597	0.586	0.585	0.587	0.586	0.589	0.005	0.8
间甲基苯 甲醛	1	0.588	0.585	0.586	0.591	0.589	0.587	0.588	0.002	0.4
	2	0.434	0.439	0.429	0.424	0.431	0.434	0.432	0.005	1.2
	3	0.600	0.531	0.527	0.536	0.535	0.531	0.543	0.028	5.1
	4	0.592	0.602	0.579	0.585	0.603	0.598	0.593	0.010	1.6
	5	0.593	0.603	0.596	0.619	0.549	0.569	0.588	0.025	4.3
	6	0.547	0.582	0.604	0.581	0.568	0.567	0.575	0.019	3.3
	7	0.595	0.598	0.605	0.594	0.590	0.593	0.596	0.005	0.9
己醛	1	0.594	0.590	0.590	0.593	0.594	0.592	0.592	0.002	0.3
	2	0.473	0.503	0.492	0.492	0.488	0.481	0.488	0.010	2.1
	3	0.600	0.586	0.575	0.581	0.585	0.579	0.584	0.009	1.5
	4	0.601	0.607	0.585	0.590	0.613	0.601	0.600	0.010	1.7
	5	0.607	0.573	0.597	0.612	0.583	0.559	0.589	0.021	3.5
	6	0.542	0.572	0.571	0.589	0.577	0.561	0.569	0.016	2.8
	7	0.599	0.598	0.600	0.584	0.593	0.591	0.594	0.006	1.0

表 1-7 为 7 家实验室对《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》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 (mg/L)						平均值 (mg/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			
甲醛	1	1.180	1.180	1.180	1.180	1.180	1.180	1.180	0.000	0.0
	2	1.260	1.290	1.300	1.290	1.280	1.300	1.287	0.015	1.2
	3	1.200	1.190	1.150	1.170	1.170	1.150	1.170	0.020	1.7
	4	1.190	1.230	1.230	1.230	1.220	1.180	1.215	0.023	1.9
	5	1.206	1.218	1.174	1.202	1.189	1.221	1.202	0.018	1.5
	6	1.130	1.090	1.160	1.120	1.110	1.120	1.120	0.023	2.1
	7	1.200	1.210	1.200	1.200	1.210	1.200	1.200	0.003	0.3
乙醛	1	1.170	1.170	1.170	1.170	1.170	1.170	1.170	0.000	0.0
	2	1.230	1.260	1.250	1.250	1.260	1.270	1.253	0.014	1.1
	3	1.200	1.190	1.150	1.160	1.170	1.150	1.170	0.020	1.7
	4	1.190	1.240	1.230	1.240	1.220	1.180	1.217	0.023	1.9
	5	1.208	1.223	1.218	1.179	1.211	1.201	1.207	0.016	1.3
	6	1.190	1.120	1.200	1.180	1.130	1.170	1.170	0.033	2.8
	7	1.190	1.210	1.190	1.200	1.210	1.210	1.200	0.007	0.6
丙烯醛、丙	1	2.380	2.380	2.380	2.380	2.390	2.390	2.380	0.005	0.2

酮	2	3.050	3.090	3.090	3.070	3.120	3.110	3.090	0.026	0.8
	3	2.440	2.420	2.340	2.370	2.370	2.340	2.380	0.040	1.7
	4	2.410	2.490	2.490	2.490	2.460	2.390	2.460	0.044	1.8
	5	2.426	2.442	2.404	2.427	2.382	2.393	2.412	0.023	1.0
	6	2.360	2.310	2.320	2.320	2.410	2.360	2.347	0.038	1.6
	7	2.380	2.410	2.400	2.410	2.410	2.410	2.400	0.010	0.5
	丙醛	1	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190	1.190	0.000
2		1.530	1.560	1.540	1.540	1.500	1.570	1.540	0.024	1.6
3		1.200	1.190	1.150	1.160	1.160	1.150	1.170	0.019	1.7
4		1.200	1.240	1.240	1.240	1.230	1.190	1.230	0.022	1.8
5		1.211	1.185	1.208	1.193	1.201	1.221	1.203	0.013	1.1
6		1.170	1.160	1.150	1.170	1.190	1.200	1.170	0.019	1.6
7		1.190	1.210	1.200	1.200	1.220	1.200	1.203	0.010	0.8
巴豆醛	1	1.230	1.220	1.230	1.230	1.220	1.220	1.230	0.005	0.5
	2	1.200	1.210	1.180	1.130	1.170	1.170	1.180	0.028	2.4
	3	1.200	1.190	1.150	1.160	1.160	1.150	1.170	0.020	1.7
	4	1.230	1.270	1.270	1.270	1.260	1.230	1.260	0.021	1.6
	5	1.039	1.032	1.027	0.997	0.996	1.004	1.016	0.019	1.9
	6	1.210	1.130	1.180	1.160	1.170	1.190	1.170	0.027	2.3
	7	1.190	1.210	1.180	1.210	1.210	1.210	1.202	0.010	1.0
甲基丙烯醛	1	1.180	1.180	1.180	1.190	1.190	1.190	1.180	0.005	0.5
	2	1.270	1.290	1.280	1.270	1.250	1.290	1.280	0.015	1.2
	3	1.200	1.190	1.150	1.170	1.160	1.150	1.170	0.019	1.6
	4	1.210	1.240	1.240	1.230	1.220	1.200	1.222	0.017	1.4
	5	1.237	1.201	1.178	1.183	1.191	1.198	1.198	0.021	1.8
	6	1.140	1.190	1.160	1.150	1.180	1.200	1.170	0.024	2.0
	7	1.190	1.220	1.210	1.200	1.210	1.190	1.200	0.010	1.0
丁酮	1	1.280	1.280	1.280	1.290	1.290	1.290	1.280	0.005	0.4
	2	1.270	1.290	1.280	1.270	1.250	1.290	1.280	0.015	1.2
	3	1.200	1.190	1.140	1.160	1.170	1.150	1.170	0.022	1.9
	4	1.200	1.240	1.240	1.240	1.220	1.190	1.222	0.020	1.7
	5	1.247	1.208	1.187	1.205	1.211	1.201	1.210	0.020	1.7
	6	1.160	1.170	1.130	1.190	1.180	1.120	1.160	0.028	2.4
	7	1.210	1.210	1.190	1.210	1.210	1.170	1.200	0.020	1.3
正丁醛	1	1.160	1.160	1.160	1.170	1.160	1.170	1.160	0.005	0.4
	2	1.320	1.330	1.330	1.300	1.220	1.320	1.300	0.042	3.2
	3	1.200	1.190	1.150	1.160	1.160	1.150	1.170	0.020	1.7
	4	1.190	1.240	1.230	1.250	1.220	1.190	1.221	0.025	2.0
	5	1.237	1.204	1.195	1.181	1.186	1.177	1.197	0.022	1.8
	6	1.160	1.170	1.130	1.190	1.180	1.120	1.160	0.028	2.4
	7	1.200	1.220	1.190	1.200	1.200	1.210	1.200	0.010	0.9
苯甲醛	1	1.190	1.190	1.180	1.190	1.190	1.190	1.190	0.004	0.3
	2	0.837	0.794	0.832	0.836	0.752	0.792	0.807	0.034	4.2

	3	1.200	1.120	1.090	1.100	1.100	1.080	1.120	0.040	3.6
	4	1.190	1.240	1.230	1.240	1.220	1.180	1.217	0.023	1.9
	5	1.215	1.179	1.195	1.186	1.169	1.171	1.186	0.017	1.5
	6	1.180	1.120	1.190	1.220	1.170	1.140	1.170	0.036	3.1
	7	1.190	1.190	1.210	1.220	1.200	1.220	1.200	0.010	1.1
戊醛	1	1.160	1.160	1.170	1.170	1.170	1.170	1.170	0.005	0.4
	2	0.991	0.957	0.956	0.934	0.831	0.896	0.928	0.057	6.1
	3	1.200	1.190	1.150	1.170	1.170	1.150	1.170	0.019	1.6
	4	1.140	1.180	1.150	1.160	1.160	1.140	1.155	0.016	1.3
	5	1.238	1.202	1.173	1.198	1.184	1.191	1.198	0.022	1.9
	6	1.110	1.170	1.160	1.180	1.190	1.210	1.230	0.034	2.8
	7	1.180	1.200	1.210	1.210	1.220	1.200	1.200	0.010	1.0
间甲基苯 甲醛	1	1.170	1.170	1.180	1.180	1.170	1.170	1.170	0.005	0.4
	2	0.898	0.891	0.884	0.866	0.833	0.881	0.876	0.023	2.7
	3	1.200	0.968	0.945	0.957	0.949	0.939	0.993	0.093	9.3
	4	1.200	1.230	1.240	1.230	1.230	1.190	1.218	0.022	1.8
	5	1.189	1.198	1.169	1.171	1.191	1.178	1.183	0.012	1.0
	6	1.130	1.180	1.160	1.190	1.190	1.210	1.180	0.028	2.4
	7	1.180	1.220	1.200	1.210	1.200	1.180	1.198	0.016	1.3
己醛	1	1.180	1.180	1.180	1.180	1.180	1.180	1.180	0.000	0.0
	2	1.020	1.040	1.040	1.050	1.030	1.050	1.040	0.012	1.1
	3	1.200	1.200	1.160	1.170	1.170	1.150	1.180	0.019	1.6
	4	1.200	1.240	1.240	1.240	1.220	1.190	1.222	0.022	1.8
	5	1.187	1.218	1.208	1.195	1.178	1.165	1.192	0.019	1.6
	6	1.140	1.170	1.180	1.190	1.140	1.160	1.160	0.021	1.8
	7	1.200	1.200	1.180	1.210	1.200	1.220	1.200	0.010	1.0

1.4 方法准确度数据

表 1-8 为 7 家实验室对《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》中空白采样管加标低浓度目标化合物的准确度原始测试数据。

表 1-8 低浓度准确度测试数据

化合物 名称	实验 室号	测定值 (µg)						平均值 (µg)	加标量 (µg)	空白管 平均值 (µg)	回收 率(%)
		第一 次	第二 次	第三 次	第四 次	第五 次	第六 次				
甲醛	1	0.53	0.55	0.56	0.56	0.53	0.51	0.54	0.50	0.03	102
	2	0.52	0.51	0.53	0.55	0.51	0.51	0.52	0.50	0.03	98.5
	3	0.53	0.53	0.54	0.51	0.51	0.53	0.53	0.50	0.03	99.2
	4	0.55	0.52	0.50	0.50	0.53	0.52	0.52	0.50	0.03	98.2
	5	0.50	0.56	0.51	0.58	0.55	0.56	0.54	0.50	0.03	103

	6	0.52	0.50	0.51	0.53	0.55	0.51	0.52	0.50	0.03	98.2
	7	0.51	0.51	0.54	0.50	0.52	0.55	0.52	0.50	0.03	98.5
乙醛	1	0.54	0.55	0.51	0.51	0.51	0.50	0.52	0.50	0.03	97.8
	2	0.56	0.56	0.51	0.50	0.56	0.55	0.54	0.50	0.03	102
	3	0.52	0.55	0.51	0.51	0.52	0.53	0.52	0.50	0.03	98.5
	4	0.54	0.51	0.51	0.50	0.55	0.54	0.53	0.50	0.03	98.8
	5	0.56	0.55	0.52	0.55	0.54	0.55	0.55	0.50	0.03	103
	6	0.55	0.52	0.52	0.54	0.54	0.59	0.54	0.50	0.03	102
	7	0.51	0.53	0.50	0.55	0.51	0.51	0.52	0.50	0.03	97.5
丙烯醛、 丙酮	1	1.35	1.36	1.34	1.34	1.36	1.34	1.35	1.00	0.31	104
	2	1.37	1.27	1.30	1.28	1.28	1.25	1.29	1.00	0.31	97.9
	3	1.36	1.36	1.35	1.25	1.34	1.24	1.32	1.00	0.31	100
	4	1.32	1.36	1.25	1.25	1.26	1.30	1.29	1.00	0.31	97.7
	5	1.26	1.27	1.22	1.30	1.31	1.36	1.29	1.00	0.31	97.4
	6	1.26	1.24	1.25	1.30	1.32	1.32	1.28	1.00	0.31	96.9
	7	1.27	1.32	1.35	1.27	1.28	1.28	1.30	1.00	0.31	98.2
丙醛	1	0.54	0.51	0.51	0.50	0.50	0.52	0.51	0.50	0.00	102
	2	0.52	0.51	0.54	0.54	0.51	0.50	0.52	0.50	0.00	104
	3	0.51	0.50	0.48	0.52	0.55	0.51	0.51	0.50	0.00	102
	4	0.46	0.49	0.45	0.49	0.45	0.47	0.47	0.50	0.00	94.0
	5	0.49	0.49	0.45	0.47	0.48	0.50	0.48	0.50	0.00	96.0
	6	0.47	0.48	0.45	0.48	0.49	0.48	0.48	0.50	0.00	96.0
	7	0.47	0.49	0.48	0.47	0.50	0.48	0.48	0.50	0.00	96.0
巴豆醛	1	0.51	0.55	0.53	0.52	0.52	0.51	0.52	0.50	0.00	104
	2	0.48	0.48	0.47	0.45	0.49	0.47	0.47	0.50	0.00	94.0
	3	0.46	0.49	0.45	0.47	0.47	0.49	0.47	0.50	0.00	94.0
	4	0.52	0.51	0.55	0.54	0.50	0.51	0.52	0.50	0.00	104
	5	0.55	0.52	0.52	0.51	0.55	0.51	0.53	0.50	0.00	106
	6	0.48	0.47	0.45	0.46	0.46	0.49	0.47	0.50	0.00	94.0
	7	0.48	0.48	0.49	0.45	0.46	0.47	0.47	0.50	0.00	94.0
甲基丙 烯醛	1	0.50	0.54	0.55	0.53	0.51	0.51	0.52	0.50	0.00	104
	2	0.52	0.51	0.55	0.54	0.51	0.53	0.53	0.50	0.00	106
	3	0.48	0.47	0.49	0.47	0.45	0.46	0.47	0.50	0.00	94.0
	4	0.46	0.45	0.49	0.49	0.48	0.47	0.47	0.50	0.00	94.0
	5	0.46	0.46	0.46	0.47	0.49	0.50	0.47	0.50	0.00	94.0
	6	0.51	0.54	0.52	0.54	0.54	0.52	0.53	0.50	0.00	106
	7	0.50	0.50	0.52	0.52	0.50	0.51	0.51	0.50	0.00	102
丁酮	1	0.52	0.51	0.51	0.53	0.54	0.54	0.53	0.50	0.00	106
	2	0.51	0.51	0.53	0.54	0.53	0.53	0.53	0.50	0.00	106
	3	0.45	0.48	0.49	0.46	0.45	0.47	0.47	0.50	0.00	94.0
	4	0.52	0.53	0.54	0.54	0.51	0.51	0.53	0.50	0.00	106
	5	0.50	0.50	0.54	0.51	0.51	0.53	0.52	0.50	0.00	104
	6	0.49	0.49	0.48	0.49	0.50	0.48	0.49	0.50	0.00	98.0

	7	0.48	0.48	0.47	0.49	0.49	0.48	0.48	0.50	0.00	96.0
正丁醛	1	0.52	0.52	0.51	0.51	0.53	0.51	0.52	0.50	0.00	104
	2	0.51	0.50	0.50	0.53	0.55	0.52	0.52	0.50	0.00	104
	3	0.51	0.51	0.51	0.53	0.54	0.52	0.52	0.50	0.00	104
	4	0.48	0.48	0.49	0.47	0.47	0.48	0.48	0.50	0.00	96.0
	5	0.51	0.53	0.53	0.54	0.54	0.53	0.53	0.50	0.00	106
	6	0.48	0.48	0.49	0.47	0.47	0.47	0.48	0.50	0.00	96.0
	7	0.48	0.47	0.46	0.46	0.47	0.47	0.47	0.50	0.00	94.0
苯甲醛	1	0.47	0.47	0.47	0.48	0.47	0.47	0.47	0.50	0.00	94.0
	2	0.52	0.51	0.51	0.52	0.51	0.53	0.52	0.50	0.00	104
	3	0.48	0.48	0.48	0.45	0.46	0.46	0.47	0.50	0.00	94.0
	4	0.47	0.46	0.48	0.49	0.48	0.49	0.48	0.50	0.00	96.0
	5	0.50	0.51	0.53	0.51	0.52	0.52	0.52	0.50	0.00	104
	6	0.50	0.51	0.51	0.52	0.51	0.52	0.51	0.50	0.00	102
	7	0.48	0.49	0.49	0.49	0.47	0.47	0.48	0.50	0.00	96.0
戊醛	1	0.51	0.51	0.51	0.53	0.54	0.51	0.52	0.50	0.00	104
	2	0.53	0.52	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.50	0.00	106
	3	0.48	0.48	0.48	0.49	0.48	0.48	0.48	0.50	0.00	96.0
	4	0.45	0.45	0.46	0.46	0.45	0.48	0.46	0.50	0.00	92.0
	5	0.49	0.49	0.48	0.48	0.49	0.49	0.49	0.50	0.00	98.0
	6	0.52	0.53	0.54	0.53	0.53	0.53	0.53	0.50	0.00	106
	7	0.51	0.53	0.51	0.51	0.53	0.52	0.52	0.50	0.00	104
间甲基苯甲醛	1	0.46	0.46	0.48	0.48	0.48	0.47	0.47	0.50	0.00	94.0
	2	0.50	0.49	0.46	0.48	0.48	0.48	0.48	0.50	0.00	96.0
	3	0.52	0.52	0.52	0.51	0.53	0.53	0.52	0.50	0.00	104
	4	0.53	0.50	0.50	0.52	0.53	0.53	0.52	0.50	0.00	104
	5	0.48	0.48	0.47	0.47	0.48	0.48	0.48	0.50	0.00	96.0
	6	0.48	0.48	0.47	0.47	0.47	0.48	0.48	0.50	0.00	96.0
	7	0.53	0.53	0.51	0.51	0.51	0.53	0.52	0.50	0.00	104
己醛	1	0.49	0.49	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48	0.50	0.00	96.0
	2	0.48	0.48	0.49	0.47	0.47	0.47	0.48	0.50	0.00	96.0
	3	0.52	0.52	0.54	0.54	0.52	0.52	0.53	0.50	0.00	106
	4	0.51	0.53	0.53	0.53	0.51	0.51	0.52	0.50	0.00	104
	5	0.53	0.53	0.53	0.54	0.54	0.54	0.54	0.50	0.00	108
	6	0.47	0.47	0.49	0.49	0.47	0.47	0.48	0.50	0.00	96.0
	7	0.49	0.48	0.48	0.48	0.45	0.46	0.47	0.50	0.00	94.0

表 1-9 为 7 家实验室对《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》中空白采样管加标中浓度目标化合物的准确度原始测试数据。

表 1-9 中浓度准确度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (μg)						平均值 (μg)	加标量 (μg)	空白管平均值 (μg)	回收率 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				

甲醛	1	2.95	2.95	2.93	2.96	2.96	2.95	2.95	3.00	0.03	97.4
	2	2.99	2.98	2.99	2.96	2.92	2.99	2.97	3.00	0.03	98.1
	3	3.05	3.11	3.06	3.08	3.02	3.02	3.06	3.00	0.03	101
	4	2.96	2.91	2.92	2.92	2.96	2.96	2.94	3.00	0.03	97.0
	5	3.02	3.06	3.05	3.08	3.07	3.07	3.06	3.00	0.03	101
	6	3.06	3.06	3.01	3.05	3.09	3.05	3.05	3.00	0.03	101
	7	2.91	2.97	2.92	2.92	2.99	2.95	2.94	3.00	0.03	97.1
乙醛	1	3.02	3.10	3.11	3.05	3.05	3.08	3.07	3.00	0.03	101
	2	3.05	3.01	3.01	3.06	3.06	3.01	3.03	3.00	0.03	100
	3	3.08	3.09	3.08	3.06	3.11	3.12	3.09	3.00	0.03	102
	4	2.96	2.91	2.91	2.90	2.95	2.95	2.93	3.00	0.03	96.6
	5	2.89	2.91	2.92	2.91	2.90	2.91	2.91	3.00	0.03	95.9
	6	3.05	3.01	3.05	3.01	3.04	3.04	3.03	3.00	0.03	100
	7	3.01	3.01	3.02	3.05	3.07	3.05	3.04	3.00	0.03	100
丙烯醛、 丙酮	1	6.05	6.06	6.01	6.02	6.01	6.01	6.03	6.00	0.31	95.2
	2	6.06	6.10	6.11	6.12	6.08	6.05	6.09	6.00	0.31	96.2
	3	6.08	6.11	6.12	6.08	6.05	6.08	6.09	6.00	0.31	96.2
	4	6.05	6.10	6.12	6.12	6.12	6.05	6.09	6.00	0.31	96.3
	5	6.11	6.12	6.11	6.09	6.09	6.08	6.10	6.00	0.31	96.5
	6	6.12	6.12	6.05	6.06	6.09	6.05	6.08	6.00	0.31	96.1
	7	6.15	6.15	6.12	6.12	6.14	6.15	6.14	6.00	0.31	97.1
丙醛	1	2.91	2.91	2.95	2.94	2.94	2.95	2.93	3.00	0.00	97.8
	2	2.99	2.96	2.95	2.99	2.98	2.98	2.98	3.00	0.00	99.2
	3	3.10	3.09	3.10	3.10	3.08	3.08	3.09	3.00	0.00	103
	4	2.95	2.95	2.98	2.98	2.96	2.96	2.96	3.00	0.00	98.8
	5	2.98	2.98	2.99	2.97	2.97	2.99	2.98	3.00	0.00	99.3
	6	3.08	3.08	3.09	3.08	3.09	3.05	3.08	3.00	0.00	103
	7	3.11	3.12	3.08	3.05	3.06	3.08	3.08	3.00	0.00	103
巴豆醛	1	2.95	2.95	2.98	2.94	2.98	2.95	2.96	3.00	0.00	98.6
	2	3.12	3.12	3.13	3.05	3.08	3.05	3.09	3.00	0.00	103
	3	2.91	2.96	2.91	2.92	2.94	2.91	2.93	3.00	0.00	97.5
	4	3.10	3.10	3.06	3.06	3.09	3.09	3.08	3.00	0.00	103
	5	3.02	3.02	3.05	3.03	3.03	3.03	3.03	3.00	0.00	101
	6	2.99	2.98	2.99	2.98	3.00	3.01	2.99	3.00	0.00	99.7
	7	3.01	3.02	3.01	2.98	3.05	3.03	3.02	3.00	0.00	101
甲基丙 烯醛	1	2.96	2.95	2.95	2.94	2.96	2.96	2.95	3.00	0.00	98.4
	2	3.02	3.00	3.02	3.03	3.05	3.07	3.03	3.00	0.00	101
	3	3.06	3.05	3.01	3.05	3.04	3.04	3.04	3.00	0.00	101
	4	3.06	3.06	3.10	3.05	3.08	3.08	3.07	3.00	0.00	102
	5	2.91	2.92	2.91	2.92	2.98	2.95	2.93	3.00	0.00	97.7
	6	2.98	2.98	2.95	2.97	2.97	2.95	2.97	3.00	0.00	98.9
	7	3.02	3.05	3.02	3.06	3.06	3.06	3.05	3.00	0.00	102
丁酮	1	2.98	2.98	2.92	2.98	2.95	2.95	2.96	3.00	0.00	98.7

	2	2.97	2.98	2.95	2.96	2.96	2.95	2.96	3.00	0.00	98.7
	3	3.02	3.05	3.05	3.06	3.05	3.05	3.05	3.00	0.00	102
	4	3.01	3.01	3.05	3.01	3.01	3.05	3.02	3.00	0.00	101
	5	2.91	2.96	2.91	2.92	2.95	2.95	2.93	3.00	0.00	97.8
	6	2.96	2.98	2.98	2.99	2.97	3.00	2.98	3.00	0.00	99.3
	7	3.02	3.00	3.05	3.01	3.02	3.02	3.02	3.00	0.00	101
正丁醛	1	2.96	2.96	2.98	2.98	2.96	2.96	2.97	3.00	0.00	98.9
	2	3.02	3.02	3.03	3.01	3.01	3.00	3.02	3.00	0.00	101
	3	3.05	3.04	3.07	3.05	3.01	3.01	3.04	3.00	0.00	101
	4	3.01	3.00	3.05	3.02	3.02	3.02	3.02	3.00	0.00	101
	5	2.91	2.96	2.95	2.95	2.91	2.91	2.93	3.00	0.00	97.7
	6	3.02	3.05	3.06	3.02	3.03	3.03	3.04	3.00	0.00	101
	7	3.06	3.06	3.05	3.06	3.02	3.03	3.05	3.00	0.00	102
苯甲醛	1	2.98	2.98	3.00	3.00	3.02	3.01	3.00	3.00	0.00	99.9
	2	2.95	2.97	2.96	2.96	2.95	2.95	2.96	3.00	0.00	98.6
	3	3.02	3.08	3.07	3.06	3.04	3.06	3.06	3.00	0.00	102
	4	3.09	3.10	3.12	3.12	3.08	3.08	3.10	3.00	0.00	103
	5	2.91	2.92	2.91	2.90	2.93	2.93	2.92	3.00	0.00	97.2
	6	2.95	2.94	2.95	2.94	2.95	2.96	2.95	3.00	0.00	98.3
	7	2.96	2.96	2.95	2.95	3.00	2.96	2.96	3.00	0.00	98.8
戊醛	1	2.93	2.93	2.94	2.93	2.97	2.93	2.94	3.00	0.00	97.9
	2	3.05	3.02	3.05	3.06	3.06	3.06	3.05	3.00	0.00	102
	3	2.94	2.96	2.96	2.96	2.94	2.94	2.95	3.00	0.00	98.3
	4	2.91	2.91	2.90	2.92	2.92	2.92	2.91	3.00	0.00	97.1
	5	3.01	3.05	3.06	3.05	3.05	3.04	3.04	3.00	0.00	101
	6	2.96	2.96	2.98	2.96	2.99	2.99	2.97	3.00	0.00	99.1
	7	2.98	2.94	2.98	2.95	2.95	2.98	2.96	3.00	0.00	98.8
间甲基苯甲醛	1	2.99	3.00	2.95	2.95	2.96	2.95	2.97	3.00	0.00	98.9
	2	3.05	3.06	3.05	3.06	3.02	3.02	3.04	3.00	0.00	101
	3	2.95	2.94	2.94	2.96	2.93	2.95	2.95	3.00	0.00	98.2
	4	2.91	2.91	2.91	2.95	2.93	2.93	2.92	3.00	0.00	97.4
	5	3.02	3.05	3.07	3.02	3.02	3.03	3.04	3.00	0.00	101
	6	3.05	3.09	3.11	3.05	3.05	3.06	3.07	3.00	0.00	102
	7	3.04	3.06	3.01	3.00	3.02	3.04	3.03	3.00	0.00	101
己醛	1	2.92	2.95	2.92	2.92	2.96	2.92	2.93	3.00	0.00	97.7
	2	3.05	3.05	3.05	3.06	3.09	3.05	3.06	3.00	0.00	102
	3	3.10	3.09	3.09	3.09	3.10	3.10	3.10	3.00	0.00	103
	4	3.05	3.09	3.04	3.05	3.07	3.05	3.06	3.00	0.00	102
	5	3.11	3.02	3.05	3.02	3.08	3.08	3.06	3.00	0.00	102
	6	2.96	2.95	2.99	2.99	2.98	2.98	2.98	3.00	0.00	99.2
	7	2.99	3.00	2.99	2.95	2.95	2.94	2.97	3.00	0.00	99.0

表 1-10 为 7 家实验室对《环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法》中空白采样管加标高浓度目标化合物的准确度原始测试数据。

表 1-10 高浓度准确度测试数据

化合物名称	实验室号	测定值 (µg)						平均值 (µg)	加标量 (µg)	空白管平均值 (µg)	回收率 (%)
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次				
甲醛	1	6.05	6.05	6.03	6.05	6.03	6.08	6.05	6.00	0.03	100.3
	2	5.92	5.91	5.92	5.93	5.92	5.93	5.92	6.00	0.03	98.2
	3	5.85	5.89	5.89	5.90	5.85	5.86	5.87	6.00	0.03	97.4
	4	6.02	6.09	6.05	6.05	6.06	6.06	6.06	6.00	0.03	100
	5	6.13	6.13	6.15	6.15	6.13	6.16	6.14	6.00	0.03	102
	6	5.96	5.96	5.93	5.93	5.96	5.98	5.95	6.00	0.03	98.7
	7	5.92	5.92	5.86	5.86	5.92	5.85	5.89	6.00	0.03	97.7
乙醛	1	6.10	6.08	6.08	6.10	6.11	6.10	6.10	6.00	0.03	101
	2	5.99	6.00	5.96	5.96	5.98	5.98	5.98	6.00	0.03	99.1
	3	5.85	5.85	5.85	5.86	5.85	5.90	5.86	6.00	0.03	97.1
	4	5.99	6.02	6.03	6.00	6.03	6.02	6.02	6.00	0.03	99.7
	5	6.12	6.15	6.15	6.13	6.13	6.15	6.14	6.00	0.03	102
	6	6.03	6.03	6.05	6.05	6.05	6.03	6.04	6.00	0.03	100
	7	6.02	6.05	6.05	6.05	6.02	6.03	6.04	6.00	0.03	100
丙烯醛、丙酮	1	11.8	11.9	11.8	11.8	11.8	11.9	11.8	12.0	0.31	96.0
	2	11.5	11.6	11.9	11.8	11.8	11.7	11.7	12.0	0.31	95.0
	3	12.4	12.5	12.4	12.3	12.5	12.4	12.4	12.0	0.31	101
	4	12.1	12.1	12.3	12.3	12.5	12.1	12.2	12.0	0.31	99.3
	5	12.5	12.5	12.4	12.3	12.4	12.1	12.4	12.0	0.31	100
	6	11.6	11.9	11.6	11.8	11.6	11.9	11.7	12.0	0.31	95.2
	7	12.1	12.2	12.1	12.4	12.3	12.3	12.2	12.0	0.31	99.3
丙醛	1	5.85	5.86	5.89	5.89	5.85	5.86	5.87	6.00	0.00	97.8
	2	5.90	5.90	5.92	5.92	5.91	5.91	5.91	6.00	0.00	98.5
	3	6.06	6.05	6.06	6.03	6.03	6.06	6.05	6.00	0.00	101
	4	6.15	6.15	6.12	6.12	6.15	6.11	6.13	6.00	0.00	102
	5	5.95	5.92	5.96	5.95	5.92	5.92	5.94	6.00	0.00	98.9
	6	6.04	6.04	6.02	6.08	6.05	6.04	6.05	6.00	0.00	101
	7	6.03	6.03	6.05	6.04	6.02	6.03	6.03	6.00	0.00	101
巴豆醛	1	6.13	6.13	6.15	6.15	6.13	6.12	6.14	6.00	0.00	102
	2	5.95	5.95	5.96	5.96	5.99	5.93	5.96	6.00	0.00	99.3
	3	5.94	5.94	5.96	5.96	5.93	5.96	5.95	6.00	0.00	99.1
	4	5.85	5.85	5.87	5.87	5.86	5.88	5.86	6.00	0.00	97.7
	5	6.05	6.04	6.09	6.08	6.08	6.09	6.07	6.00	0.00	101
	6	5.92	5.93	5.96	5.96	5.94	5.96	5.95	6.00	0.00	99.1
	7	6.02	6.03	6.05	6.08	6.05	6.04	6.05	6.00	0.00	101
甲基丙烯醛	1	5.91	5.91	5.93	5.90	5.96	5.93	5.92	6.00	0.00	98.7
	2	5.89	5.84	5.85	5.89	5.85	5.86	5.86	6.00	0.00	97.7

	3	6.12	6.15	6.15	6.11	6.06	6.13	6.12	6.00	0.00	102
	4	6.05	6.04	6.05	6.01	6.06	6.06	6.05	6.00	0.00	101
	5	5.93	5.93	5.97	5.96	5.99	6.00	5.96	6.00	0.00	99.4
	6	6.10	6.05	6.08	6.08	6.05	6.09	6.08	6.00	0.00	101
	7	6.04	6.09	6.09	6.08	6.09	6.04	6.07	6.00	0.00	101
丁酮	1	5.86	5.81	5.86	5.83	5.88	5.85	5.85	6.00	0.00	97.5
	2	6.05	6.01	6.03	6.05	6.04	6.06	6.04	6.00	0.00	101
	3	6.10	6.12	6.08	6.10	6.11	6.12	6.11	6.00	0.00	102
	4	6.05	6.03	6.06	6.06	6.06	6.01	6.05	6.00	0.00	101
	5	5.99	5.92	5.96	5.99	5.93	5.96	5.96	6.00	0.00	99.3
	6	6.08	6.08	6.04	6.09	6.03	6.03	6.06	6.00	0.00	101
	7	5.91	5.91	5.96	5.96	5.92	5.93	5.93	6.00	0.00	98.9
正丁醛	1	6.12	6.13	6.12	6.05	6.10	6.05	6.10	6.00	0.00	102
	2	6.08	6.04	6.03	6.05	6.06	6.06	6.05	6.00	0.00	101
	3	5.89	5.92	5.91	5.92	5.95	5.91	5.92	6.00	0.00	98.6
	4	5.99	5.91	5.93	5.96	5.96	5.91	5.94	6.00	0.00	99.1
	5	5.82	5.83	5.92	5.96	5.91	5.90	5.89	6.00	0.00	98.2
	6	6.09	6.04	6.08	6.08	6.09	6.12	6.08	6.00	0.00	101
	7	6.01	6.00	6.09	6.05	6.05	6.09	6.05	6.00	0.00	101
苯甲醛	1	6.02	6.05	6.04	6.05	6.08	6.05	6.05	6.00	0.00	101
	2	5.88	5.85	5.89	5.81	5.85	5.83	5.85	6.00	0.00	97.5
	3	5.99	5.92	5.96	5.96	5.95	5.97	5.96	6.00	0.00	99.3
	4	5.91	5.91	5.95	5.92	5.95	5.92	5.93	6.00	0.00	98.8
	5	6.11	6.08	6.09	6.13	6.13	6.12	6.11	6.00	0.00	102
	6	5.90	5.90	5.88	5.89	5.92	5.92	5.90	6.00	0.00	98.4
	7	6.05	6.04	6.05	6.07	6.07	6.07	6.06	6.00	0.00	101
戊醛	1	5.89	5.85	5.89	5.88	5.89	5.88	5.88	6.00	0.00	98.0
	2	5.96	5.99	6.00	5.95	5.95	5.96	5.97	6.00	0.00	99.5
	3	6.02	6.09	6.05	6.04	6.04	6.08	6.05	6.00	0.00	101
	4	6.12	6.12	6.12	6.07	6.13	6.10	6.11	6.00	0.00	102
	5	5.91	5.92	5.91	5.91	5.92	5.95	5.92	6.00	0.00	98.7
	6	6.07	6.07	6.05	6.01	6.03	6.01	6.04	6.00	0.00	101
	7	6.08	6.01	6.00	6.05	6.07	6.05	6.04	6.00	0.00	101
间甲基 苯甲醛	1	5.88	5.96	5.89	5.88	5.92	5.90	5.91	6.00	0.00	98.4
	2	5.92	5.92	5.90	5.96	5.94	5.94	5.93	6.00	0.00	98.8
	3	6.05	6.04	6.05	6.08	6.07	6.05	6.06	6.00	0.00	101
	4	6.11	6.10	6.04	6.15	6.14	6.14	6.11	6.00	0.00	102
	5	6.01	6.00	6.04	6.02	6.04	6.03	6.02	6.00	0.00	100
	6	5.99	5.94	5.98	5.99	6.00	5.95	5.98	6.00	0.00	100
	7	6.03	6.03	6.09	6.04	6.04	6.02	6.04	6.00	0.00	101
己醛	1	6.05	6.05	6.02	6.08	6.09	6.04	6.06	6.00	0.00	101
	2	5.98	5.92	5.96	5.96	5.92	5.99	5.96	6.00	0.00	99.3
	3	5.82	5.82	5.82	5.86	5.85	5.85	5.84	6.00	0.00	97.3

	4	6.02	6.08	6.05	6.05	6.02	6.08	6.05	6.00	0.00	101
	5	6.13	6.15	6.16	6.15	6.09	6.10	6.13	6.00	0.00	102
	6	5.99	5.99	6.02	6.03	6.05	5.95	6.01	6.00	0.00	100
	7	5.95	5.91	5.96	5.96	5.92	5.92	5.94	6.00	0.00	98.9

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 1-11 为对 7 家实验室方法验证结果中检出限的统计分析，以 0.05m³ 采样体积计，其结果如下：

表 1-11 检出限测试数据汇总表

序号	化合物名称	检出浓度 (mg/L)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	甲醛	0.017	1.70	6.80
2	乙醛	0.008	0.80	3.20
3	丙烯醛、丙酮	0.013	1.30	5.20
4	丙醛	0.007	0.70	2.80
5	巴豆醛	0.008	0.80	3.20
6	甲基丙烯醛	0.006	0.60	2.40
7	2-丁酮	0.009	0.90	3.60
8	正丁醛	0.007	0.70	2.80
9	苯甲醛	0.014	1.40	5.60
10	戊醛	0.009	0.90	3.60
11	间甲基苯甲醛	0.007	0.70	2.80
12	己醛	0.013	1.30	5.20

2.2 方法精密度数据汇总

表 1-12 为对 7 家实验室方法验证结果中精密度的统计分析，其结果如下：

表 1-12 精密度测试数据汇总表

化合物名称	精密度统计结果					
	加标水平	总均值 (mg/L)	实验室内相对标准差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r(mg/L)	再现性限 R(mg/L)
甲醛	1	0.10	0.0-5.8	10.6	0.01	0.03
	2	0.60	0.1-2.8	2.9	0.03	0.06
	3	1.20	0.0-2.1	4.2	0.05	0.15
乙醛	1	0.10	0.7-6.9	11.0	0.01	0.03

	2	0.59	0.2-3.5	1.5	0.03	0.04
	3	1.20	0.0-2.8	2.6	0.05	0.10
丙烯醛、 丙酮	1	0.21	0.3-6.1	13.7	0.02	0.08
	2	1.22	0.3-2.8	9.6	0.06	0.33
	3	2.50	0.2-1.8	10.6	0.08	0.74
丙醛	1	0.10	0.6-7.2	10.4	0.01	0.03
	2	0.61	0.2-3.1	9.6	0.03	0.17
	3	1.24	0.0-1.8	10.6	0.05	0.37
巴豆醛	1	0.10	1.2-5.8	10.1	0.01	0.03
	2	0.59	0.3-2.9	3.1	0.03	0.06
	3	1.18	0.5-2.4	6.6	0.06	0.22
甲基丙烯 醛	1	0.10	1.2-7.0	11.0	0.01	0.03
	2	0.60	0.5-2.8	2.1	0.03	0.05
	3	1.20	0.5-2.0	3.2	0.05	0.12
丁酮	1	0.10	0.9-8.7	10.2	0.01	0.03
	2	0.61	0.8-3.3	4.9	0.03	0.09
	3	1.22	0.4-1.7	3.9	0.06	0.14
正丁醛	1	0.10	1.3-14.3	11.2	0.02	0.04
	2	0.60	0.4-3.0	2.8	0.04	0.06
	3	1.20	0.4-3.2	4.1	0.07	0.15
苯甲醛	1	0.10	1.5-8.1	11.7	0.01	0.04
	2	0.56	0.2-3.6	12.6	0.04	0.20
	3	1.13	0.3-4.2	12.8	0.07	0.41
戊醛	1	0.10	0.4-8.8	12.1	0.01	0.04
	2	0.56	0.1-6.3	9.5	0.05	0.15
	3	1.15	0.4-6.1	8.8	0.08	0.29
间甲基苯 甲醛	1	0.10	0.5-6.9	10.5	0.01	0.03
	2	0.56	0.4-4.3	10.5	0.05	0.17
	3	1.12	0.4-2.7	11.6	0.11	0.38
己醛	1	0.10	1.2-8.7	11.2	0.01	0.03
	2	0.57	0.3-3.5	6.8	0.03	0.11
	3	1.17	0.0-1.8	5.1	0.05	0.17

2.3 方法准确度数据汇总

表 1-13 为对 7 家实验室方法验证结果中准确度进行统计分析，其结果如下：

表 1-13 空白样品加标测试数据汇总表

化合物名称	标准物质浓度范围 (μg)	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
甲醛	0.50-6.0	1	100	2.0	100 \pm 4.0

		2	98.9	1.9	98.9±3.8
		3	99.2	1.7	99.2±3.3
乙醛	0.50-6.0	1	99.9	2.3	99.9±4.6
		2	99.4	2.3	99.4±4.6
		3	99.9	1.5	99.9±3.0
丙烯醛、丙酮	1.00-12.0	1	98.8	2.3	98.8±4.7
		2	96.2	0.5	96.2±1.1
		3	98.0	2.5	98.0±5.1
丙醛	0.50-6.0	1	98.6	4.0	98.6±7.9
		2	101	2.2	101±4.4
		3	99.9	1.6	99.9±3.1
巴豆醛	0.50-6.0	1	98.6	5.7	98.6±11.5
		2	100	2.0	100±4.1
		3	99.9	1.5	99.9±3.1
甲基丙烯醛	0.50-6.0	1	100	5.8	100±11.5
		2	100	1.8	100±3.6
		3	100	1.6	100±3.1
丁酮	0.50-6.0	1	101	5.3	101±10.5
		2	99.6	1.4	99.6±2.8
		3	100	1.5	100±3.0
正丁醛	0.50-6.0	1	101	5.0	101±10.0
		2	100	1.4	100±2.8
		3	100	1.4	100±2.8
苯甲醛	0.50-6.0	1	98.6	4.6	98.6±9.2
		2	99.7	2.1	99.7±4.3
		3	99.7	1.6	99.7±3.2
戊醛	0.50-6.0	1	101	5.5	101±11.0
		2	99.2	1.7	99.2±3.5
		3	100	1.4	100±1.4
间甲基苯甲 醛	0.50-6.0	1	99.1	4.6	99.1±4.6
		2	100	1.9	100±3.7
		3	100	1.2	100±2.5
乙醛	0.50-6.0	1	100	5.8	100±11.5
		2	101	2.0	101±4.1
		3	99.9	1.6	99.6±3.2

3 方法验证结论

从方法验证结果可以看出，方法各项特性指标能达到预期要求。

(1) 检出限：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的要求，七

家实验室测定的结果中的最大值，定为该化合物的检出限。当采样体积为 0.05m^3 时，本方法的检出限为 $0.60\sim 1.70\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2.40\sim 6.80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

精密度：七家实验室分别对 6 个目标化合物浓度为 0.10 mg/L 、 0.60 mg/L 和 1.20 mg/L 的标准样品进行测定。实验室内相对标准偏差范围分别为： $0.0\sim 14.3\%$ ；实验室间相对标准偏差范围分别为： $2.1\sim 13.7\%$ ；重复性限范围分别为： $0.01\sim 0.08\text{ mg/L}$ ；再现性限范围分别为： $0.03\sim 0.74\text{ mg/L}$ 。

准确度：于空白采样管中加入 $0.50\mu\text{g}$ 、 $3.00\mu\text{g}$ 和 $6.00\mu\text{g}$ 的醛酮胺类标准样品，按照样品分析步骤进行测定，计算方法准确度。7 家实验室平均回收率范围为： $98.6\%\sim 101\%$ 。

(2) 本方法各项特性指标均达到预期要求。