

附件 13

《环境空气挥发性有机物气相色谱
连续监测系统技术要求及检测方法
(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求
及检测方法》标准编制组

二〇一八年九月

项目名称：环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法

项目统一编号：2015-17

项目承担单位：北京市环境保护监测中心、中国环境监测总站、北京大学、上海市环境科学研究院、上海市环境监测中心、江苏省环境监测中心、浙江省环境监测中心、广州市环境保护科学研究院、武汉市环境监测中心

编制组主要成员：张大伟、王琴、李铭煊、刘保献、安欣欣、曾立民、张博韬、闫贺、陆思华、王强、薛瑞、王红丽、景盛翱、秦玮、秦艳红、张展毅、朱智成、黄振、白石、田旭东、沈叶民、吴诗剑、崔虎雄、张琳

标准所技术管理负责人：雷晶

环境监测司项目负责人：赵国华

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	3
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	6
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	8
3	国内外相关分析方法研究.....	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	8
3.2	国内相关分析方法研究.....	15
3.3	国内外仪器现状.....	17
3.4	国内环境空气挥发性有机物浓度.....	18
3.5	本方法和国内外方法关系.....	20
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	20
4.1	标准制修订的基本原则.....	20
4.2	标准制修订的适用范围和主要技术内容.....	21
4.3	标准制修订的技术路线.....	21
4.4	制定本标准的工作方法和主要工作内容.....	23
5	方法研究报告.....	24
5.1	适用范围.....	24
5.2	规范性引用文件.....	25
5.3	术语和定义.....	25
5.4	系统组成与原理.....	25
5.5	技术要求.....	26
5.6	性能指标检测方法.....	30
6	方法验证.....	44
6.1	方法验证的方案.....	44
6.2	方法验证过程.....	44
7	与开题报告差异.....	44
8	参考文献.....	44
附一	方法验证报告.....	46

环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329 号），原环境保护部下达了编制“环境空气挥发性有机物连续监测系统技术要求及检测方法”的项目计划，项目编号为 2015-17，北京市环境保护监测中心、中国环境监测总站、北京大学、上海市环境科学研究院、上海市环境监测中心、江苏省环境监测中心、浙江省环境监测中心、广州市环境保护科学研究院、武汉市环境监测中心等单位承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制组

北京市环境保护监测中心于 2015 年 4 月承担了“环境空气挥发性有机物连续监测系统技术要求及检测方法”标准编制工作，并按任务书要求，立即同参与单位组建了标准编制组，制定了详细的标准编制计划与任务分工。

（2）查询国内外相关资料，编写标准草案和开题报告

2015 年 5 月至 2017 年 6 月，根据原国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年 41 号公告）、《环境标志产品技术要求编制技术导则》（HJ 454-2009）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565）的相关规定，首先对挥发性有机物的理化性质、主要污染来源和环境危害进行查询，在了解其主要的理化性质和污染特点的基础上，查找相关国家标准方法和控制标准，主要涉及国内标准、EPA 标准和欧盟标准等；其次调研国内外挥发性有机物的监测方法方面的最新研究进展，主要包括监测方法和最新的仪器进展等，对市场几种代表性仪器进行了详细调研，总结功能及技术指标。经初步的讨论、分析、比较，确定了标准制订的原则和技术路线，形成了本标准的开题论证报告和标准初稿草案以及相关技术指标验证测试初步方案。

（3）召开内部研讨会，完善标准草案

2017 年 6 月 15 日，北京市环境保护监测中心作为标准承担单位组织编制组在北京召开了《环境空气挥发性有机物连续监测系统技术要求及检测方法》内部研讨会，并邀请了相

关专家。编制组和专家听取了标准制定过程与进展、碰到的问题、标准初稿和编制说明的汇报，经共同讨论，形成了如下意见：一、标准定位要体现科学性，并要具有可实现性；二、目标需确定，尚无挥发性有机物评价标准，聚焦臭氧前体物；仪器原理众多，建议选择技术成熟的方法，其他原理方法可在后续标准中依次推进；三、性能指标的选择重点体现连续监测系统的稳定性和准确性要求；四、进一步完善标准文本和编制说明。并讨论确定了方法验证的方案。

（4）开题论证，确定标准制订的技术路线

2017年7月20日，由原环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准的开题论证会，与会专家听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：一、标准主编单位提供的材料齐全，内容详实完整，格式规范；二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；三、本标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。专家组通过该标准的开题论证。提出了以下具体修改意见和建议：一、聚焦有代表性的目标化合物；二、进一步优化仪器的技术指标体系；三、调研醛酮类含氧有机物在线监测仪器的技术情况；四、建议增加中国环境监测总站为标准制修订协作单位。

（5）开展实验研究工作，组织方法验证

标准编制组根据开题论证会确定的技术方案、论证意见和验证测试方案，选取了代表性的国内外相关仪器开展性能指标的实验室验证测试工作。对仪器各项技术参数和条件进行优化，确定具体的技术内容等特性指标，并汇总实验数据，在此基础上完善了标准征求意见稿初稿，完成标准编制说明及验证试验报告。

（6）第一次征求意见稿技术审查会

2018年7月6日，由环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会，与会专家听取了标准主编单位所作的标准征求意见稿报告和标准内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较完整；二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了调研；三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组未通过本次征求意见稿技术审查。提出了以下具体修改意见和建议：1、建议将标准名称改为《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》；2、编制说明部分补充政策和技术指标依据，细化编制过程，明确验证仪器的种类，进一步明确样品采样时间及依据，核实检测方法实验的样品浓度、采样时间和流量；3、标准文本部分核实规范性文件和术语定义，功能要求部分明确采样流量要求、采样管要求，细化质控单元

要求，气源单元补充安全要求，附录 A 和 B 改为规范性附录；4、按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

（7）第二次征求意见稿技术审查会

2018 年 7 月 20 日，由环境监测司在北京组织召开了第二次征求意见稿技术审查会，与会专家听取了标准主编单位所作的标准征求意见稿报告和标准内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；三、标准定位准确，技术路线合理，方法验证内容完善。专家组通过了本次征求意见稿技术审查。并提出了以下具体修改意见和建议：1、文本的术语和定义中，去掉“挥发性有机物”，增加“有效数据率”；方法检出限和系统残留性能指标中，将全部组分调整为 90%组分；仪器平行性中，将“高于方法检出限”改为“高于方法定量限”；2、将汇报中提到的相关信息补充至编制说明中；3、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

世界不同组织对挥发性有机物（volatile organic compounds, VOC）的定义并不完全一致。世界卫生组织（WHO）将沸点范围在 50-260℃，室温下饱和蒸气压超过 13.33Pa，常温下以蒸气形式存在于空气中的一大类有机化合物定义为挥发性有机物。美国 EPA 将除一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外任何参加大气光化学反应的碳化合物定义为挥发性有机物。美国 ASTM 协会直接将挥发性有机物定义为任何能参加大气化学反应的有机化合物。表 1 总结了不同机构及方法对挥发性有机物的定义。整体来看，挥发性有机物包括了烷烃、烯烃、卤代烃、含氧烃、芳香烃等多类易挥发物质，成分众多且较为复杂。

表 1 不同机构和方法对挥发性有机物的定义

方法及机构	定义
世界卫生组织（WHO, 1989）	熔点低于室温，沸点范围在 50~260℃之间的挥发性有机化合物的总称
ASTMD3960-98 美国	任何能参加大气光化学反应的有机化合物
美国联邦环保署(EPA)	挥发性有机化合物是除 CO、CO ₂ 、H ₂ CO ₃ 、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外，任何参加大气光化学反应的含碳化合物

国际标准 ISO 4618/1-1998	在常温常压下，任何能自挥发的有机液体和/或固体
德国 DIN 55649-2000	常压下，沸点或初馏点低于或等于 250℃的任何自挥发的有机化合物
德国巴斯夫公司	VOC 是指那些沸点等于或低于 250℃的化学物质。沸点高于 250℃的那些物质不归入 VOC 的范畴，往往被称为增塑剂
DB11/447-2007 炼油与石油化学工业大污染物排放标准	挥发性有机物 (VOCs)：在 20℃条件下蒸气压大于或等于 0.01 kPa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物的统称。
GB/T18883-2002 室内空气质量标准	总挥发性有机物 (TVOC)：利用 Tenax GC 或 Tenax TA 采样，非极性色谱柱 (极性指数小于≤3) 进行分析，保留时间在正己烷和正十六烷之间的挥发性有机化合物。
HJ/T38-1999 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定气相色谱法	非甲烷总烃 (NMHC)：指甲烷以外的 C ₂ ~C ₈ 的碳氢化合物的总称。
GB 18582-2008 室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量	涂料中总挥发物含量扣减水分含量，即为涂料中挥发性有机化合物含量
大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南 (试行)	指在标准状态下饱和蒸气压较高 (标准状态下大于 13.33Pa)、沸点较低、分子量小、常温状态下易挥发的有机化合物。本指南适用的挥发性有机物包括烷烃、烯烃、芳香烃、炔烃的 C ₂ ~C ₁₂ 非甲烷碳氢化合物 (Nonmethane hydrocarbons, NMHCs)，醛、酮、醇、醚、酯、酚等 C ₁ ~C ₁₀ 含氧有机物 (Oxygenated Volatile Organic Compounds, OVOCs)，卤代烃 (Halogenated hydrocarbons)，含氮有机化合物 (Organic nitrates)，含硫有机化合物 (Organic sulfur) 等几类 152 种化合物。

挥发性有机物在大气中会参与一系列复杂反应生成臭氧。具体来说，挥发性有机物在大气中被氧化后抑制了 O₃ 和 NO 的反应，并且产生自由基加快 NO 向 NO₂ 转化，从而使得 O₃ 快速积累升高，导致空气质量变差。同时挥发性有机物还会在特定条件下，转化为二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosols, SOA)，SOA 还能影响大气能见度，通过长距离传输影响区域环境。同时挥发性有机物大多为温室效应气体，会导致全球范围内的升温。

挥发性有机物对人体健康也有较大危害，当挥发性有机物超过一定浓度时，会刺激人的眼睛和呼吸道，使皮肤过敏、咽痛与乏力；挥发性有机物很容易通过血液-大脑的障碍，损害中枢神经；挥发性有机物伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统。挥发性有机物还具有致癌性、致畸作用和生殖系统毒性。常见毒性挥发性有机物的具体危害见表 2。

表 2 常见毒性挥发性有机物的具体危害

挥发性有机物名称	健康危害	备注	环境危害
苯	损害神经系统和造血组织，引起血液中白血球、血小板数量减少，长期接触可致白血病；2007 年我国确认为一类致癌物	皮 G1	有危害，对水体可导致污染
苯胺	对血液和神经的毒性非常强烈，引起高铁血红蛋白血症、溶血性贫血和肝、肾损害	皮	有危害，对水体可导致污染

苯乙烯	对眼和上呼吸道黏膜有刺激和麻醉作用	皮 G2B	对水体土壤大气可致污染
丙烯腈	对呼吸中枢有直接麻醉作用	皮 G2B	严重危害，对水体可造成污染
二甲苯（全部异构体）	中等毒性，对眼以及呼吸道有刺激，高浓度对中枢神经有麻醉作用	皮	挥发到大气中被光解，持久的存在于饮用水中
二甲基甲酰胺	对皮肤黏膜有刺激性，进入人体后可损伤中枢神经系统和肝肾胃等重要脏器	皮	对环境有危害，对水体应特别关注
二硫化碳	损害神经系统、心血管以及生殖系统	皮	
环氧乙烷	中枢神经抑制剂、刺激剂和原浆毒物，1类致癌物	G1	有危害
甲苯	对皮肤黏膜有刺激性，麻痹中枢神经系统，长期接触可发生神经衰弱综合征，肝肿大	皮	严重危害，对空气水环境以及水源可致污染
甲醛	损害呼吸道以及内脏，2006年确定为1类致癌物	皮 G1	室内空气污染，土壤污染可导致地下水污染
氯苯	对中枢神经系统有抑制作用以及麻痹作用		有严重危害，对水体土壤大气可致污染
氯乙烯	损害中枢神经系统以及肝，严重中毒导致昏迷抽搐甚至死亡，慢性中毒导致神经衰弱、肝肿大，为致癌物	G1	参与光化学烟雾反应，可被空气氧化成苯甲醛、甲醛
硝基苯	吸入摄入或者皮肤吸收均可导致中毒，中毒典型症状是眩晕恶心，昏厥，最后呼吸衰竭死亡	皮 G2B	在水中稳定，造成长时间水污染
乙苯	对皮肤黏膜有刺激性，高浓度有麻痹作用	皮 G2B	有危害，在地表水体中挥发，参与光化学烟雾反应
<p>注：皮：指因皮肤、黏膜和眼睛直接接触蒸气、液体和固体，通过完整的皮肤吸收引起的全身效应；过敏：指已被人或动物资料证实该物质可能有致敏作用；G1：指国际癌症组织（IARC）确认为致癌物；G2B：指为可疑人类致癌物。</p>			

常见毒性挥发性有机物的容许浓度见表3。

表3 常见毒性挥发性有机物的容许浓度

挥发性有机物名称	中国职业接触限值（OELs）		美国标准	
	PC-TWA	PC-STEL	PC-TWA	PC-STEL
	mg/m ³ (ppm)	mg/m ³ (ppm)	ppm	ppm
苯	6(1.85)	10(3.08)	0.5	2.5
苯胺	3(0.77)	7.5(1.94)	5	
苯乙烯	50(11.54)	100(23.08)	100	
丙烯腈	1(0.422)	2(0.844)	2	
二甲苯	50(11.32)	100(22.64)	100	

二甲基甲酰胺	20(6.129)		10	
二硫化碳	5(1.58)	10(3.16)	20	
环氧乙烷	2(1.017)		1	
甲苯	50(12.155)	100(24.3)	200	
联苯	1.5(0.23)		0.2	
氯苯	50(10.68)		75	
氯乙烯	10(3.584)	25(8.966)		1
硝基苯	2(0.39)	5(0.98)	1	
乙苯	100(22.64)	150(33.96)	100	125
TDI	0.1(0.013)	0.2(0.026)	2.5(IDLH:直接致害浓度)	
注：①中国职业接触限值依据 GBZ2.1-2007《工作场所有害因素职业接触限值—化学有害因素》。②美国标准依据 NIOSH（职业安全健康研究所）或 OSHA（美国职业安全与健康管理局）标准。				

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

美国的《清洁空气法案》于 1971 年开始限制挥发性有机物的排放。在 1990 年的《清洁空气法案修正案》中，规定了 189 种有毒空气污染物，其中绝大多数是挥发性有机物。目前美国的挥发性有机物有两大监测网络：光化学评价监测网（PAMS）和空气毒物趋势监测网（NATTS）。

我国《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）中也增加了臭氧和 PM_{2.5} 的 8 小时浓度限值监测指标。作为产生臭氧和 PM_{2.5} 的重要前体物的挥发性有机物，不是我国环境空气质量标准中的受控物质，长期以来缺乏系统规范的监测。

目前国内对挥发性有机物的浓度水平、物种组成、时空分布及其对环境的影响，都缺乏深入研究。整体而言，我国对于大气挥发性有机物的研究尚处于刚刚起步的阶段，在开展的挥发性有机物监测工作中，采用的方法多样化，监测数据不完整，目标化合物也不一致。而且目前对环境空气中挥发性有机物的监测以手工监测为主，由于时间分辨率低、人为因素影响大、采样过程复杂，难以满足对挥发性有机物的变化特征、污染过程和长期变化趋势监测的需求。较高时间分辨率的在线连续监测的方法因此应运而生，但在线监测技术由于色谱出峰时间漂移以及积分错误，导致各种误差，另外不同在线方法分析的挥发性有机物物种相差较大，因此需要对连续监测系统技术要求和检测方法进行规范化和标准化，制定具有科学性、适用性、可操作性、可比性的环境空气挥发性有机物连续监测技术要求及检测方法。

由于对大气臭氧及二次有机颗粒物的重要作用及其健康效应风险，挥发性有机物的控制逐渐提升日程。2010 年国务院转发的《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》中，首次正式将挥发性有机物列为继 SO₂、NO₂ 和 PM₁₀ 之后拟重点防控的大气污染物。2012 年底出台的我国首部综合性大气污染防治规划《重点区域大气污染防治“十

二五”规划》中，首次明确提出要控制挥发性有机污染物，提出在石化行业进行挥发性有机物排放监测和推进挥发性有机物在线自动监测系统建设的政策方向。2013年《大气污染防治行动计划》（即“大气十条”）进一步在石化、有机化工、表面涂装、包装印刷等重点行业实施挥发性有机物综合整治，在石化行业开展“泄漏检测与修复”改造，在全社会推广使用水性涂料、低挥发性有机涂料。2014年环境保护部等六部委《大气污染防治行动计划实施情况考核办法（实行）实施细则》明确了全国大气挥发性有机物控制的进度，挥发性有机物监测工作也正式开启。2014年12月原环境保护部出台的《石化行业挥发性有机物综合整治方案》明确了石化行业的挥发性有机物治理工作率先开展，并且制定明确的时间表。2015年6月财政部等发布的《挥发性有机物排污收费试点办法》，开始试点启动对石油化工、包装印刷行业进行排污收费。2016年1月《大气污染防治法》（新修订）首次将挥发性有机物纳入监管，使挥发性有机物治理有法可依。2017年12月，原环境保护部印发了《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》的通知（环办监测函〔2017〕2024号），其中要求直辖市、省会城市及计划单列城市须开展自动监测，迫切需要规范化挥发性有机物连续监测系统，使数据具有可比性。针对挥发性有机物的排放管理需求，国家陆续出台了系列相关行业的挥发性有机物排放标准，涉及的污染源种类多、挥发性有机物组分多，因此对挥发性有机物的监测技术标准化也提出了要求。我国现行挥发性有机物相关大气污染排放标准见表4。

表4 我国现行挥发性有机物相关大气污染排放标准

标准名称	标准号
大气污染物综合排放标准	GB 16297-1996
恶臭污染物排放标准	GB 14554-1993
饮食业油烟排放标准（试行）	GB 18483-2001
储油库大气污染物排放标准	GB 20950-2007
汽油运输大气污染物排放标准	GB 20951-2007
加油站大气污染物排放标准	GB 20952-2007
合成革与人造革工业污染物排放标准	GB 21902-2008
橡胶制品工业污染物排放标准	GB 21632-2011
炼焦化学工业污染物排放标准	GB 16171-2012
轧钢工业大气污染物排放标准	GB 28665-2012
电池工业污染物排放标准	GB 30484-2013
石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015
石油化学工业污染物排放标准	GB 31571-2015
合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015

2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

二十世纪八十年代开始,逐步形成了以美国环保署针对环境空气中不同种类有毒有机物的监测推荐的 17 个标准的实验室方法体系,其中与挥发性有机物的采样和分析方法有关的有 10 个。欧洲环境保护署为了更加规范的监测污染物的排放和环境浓度水平出台了一系列针对污染物测量的技术指导文件,其中 TGN M8 总结了环境大气中挥发性有机物污染物浓度的测量技术。

我国对于大气挥发性有机物的监测及研究处于起步的阶段,近年来陆续颁布了多个挥发性有机物的实验室方法标准,挥发性有机物主要通过苏玛罐、固体吸附等手段在现场采集样品,采集样品时间多为瞬时或 24h,然后送回实验室采用气相色谱法(GC)或气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定,整个过程耗时较长。随着逐步深入的研究,监测技术不断完善,出现一些时间分辨率高、灵敏度好的连续监测方法。国内一些大学、研究院所及监测部门开始看环境空气挥发性有机物的连续自动监测,但现阶段挥发性有机物的在线监测仪器较多,方法原理多样,在技术原理、技术要求、设备构成、可实现测量的目标化合物等方面均有所不同。但截至目前,没有形成在线连续监测挥发性有机物的相关标准,仪器市场缺乏规范,用户选型也没有参考依据。

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标准分析方法研究

从 20 世纪 70~80 年代开始,美国、欧洲、日本等国家相继开展了相应的挥发性有机物监测及研究工作,研究主要是围绕挥发性有机物在大气化学过程中的作用、来源和对人体健康产生的影响等方面展开。随着研究的开展,研制开发了相应的测量分析方法和仪器,监测技术也在不断地完善,更有一些时间分辨率高、灵敏度好的方法不断出现。大气挥发性有机物的监测方法主要包括离线技术和在线技术,这些技术通常包括采样、预浓缩、分离和检测几个过程。空气中挥发性有机物的采样方式可分为直接采样、有动力采样和被动式采样。样品预处理方法有溶剂解析法、固相微萃取法、低温预浓缩-热解析法等。分析挥发性有机物的方法有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法以及最新发展的质子转移反应质谱法技术等。各种技术进行了固定监测点长期观测和大规模的野外观测实验,对大气中挥发性有机物的来源、组成和在光化学反应中生成臭氧的能力进行了分析。

(一) 美国挥发性有机物监测方法与监测网络

20 世纪 90 年代，美国在《清洁空气法》中的环境空气质量监测法规修改条例中规定，各州或地方，在臭氧持续超过国家空气质量标准的地区联合开展关于 O₃ 及其前体物的更广泛的监测，因此 EPA 在 24 个城市地区建立了光化学评估监测站网络（Photochemical Assessment Monitoring Stations, PAMS）。该项目以臭氧、氮氧化物（NO_x）、NMHCs、部分含氧有机物和气象参数为监测目标建立相应的监测网络，建立空气质量的数据库，以获得对臭氧及其前体物更全面的信息，分析环境空气质量变化的趋势，利用 PAMS 的数据对光化学模式性能进行改善和评估，制定臭氧控制的相关策略。美国环保局根据监测的要求给出了技术指南，指南中对光化学评估站的建立、相应的监测指标的技术方法、质量控制体系等都给出了详细的规定。

美国 PAMS 监测网络规定了详细的点位布设原则、监测目标化合物及频次等。挥发性有机物的目标化合物是 56 种碳氢化合物和 3 个醛酮化合物，2017 年底将目标化合物调整为 27 个优先控制组分和 37 个选测组分。点位分为 4 种类型，不同类型点位目标化合物及监测方法有所不同，但所有的站点均需监测臭氧，氮氧化物及气象参数。通常一般的点位为全年每 6 天采集一个 24h 混合挥发性有机物样品；在臭氧高发的季节，有些站点需每 3 天采集一次挥发性有机物样品，同时在条件允许的地点开展在线挥发性有机物的监测；对于第 2 种类型的站点同时要监测 3 种羰基化合物（甲醛，乙醛和丙酮），在臭氧监测期间每 3 个小时监测一次。

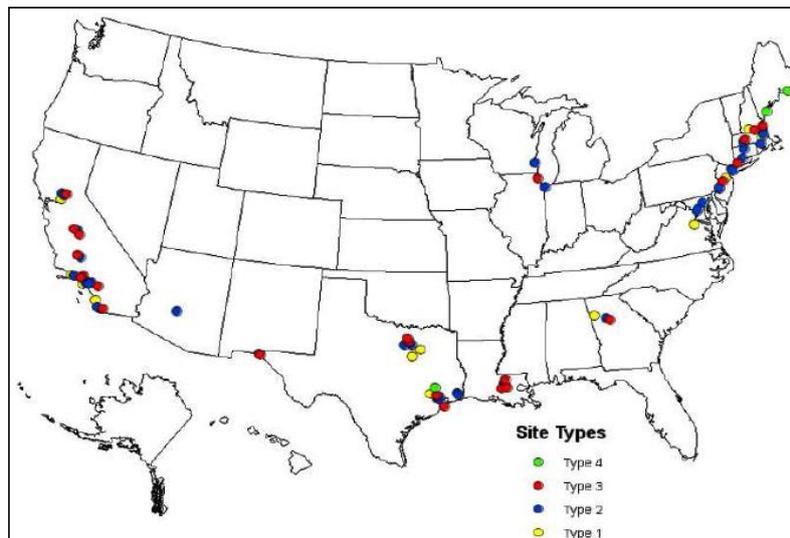


图 1 美国 PAMS 监测网络

表 5 2017 年修正的 USEPA PAMS 网监测组分

Existing Priority Compounds	Optional Compounds
1,2,3-Trimethylbenzene	1,3 Butadiene
1,2,4-Trimethylbenzene	1,3,5-Trimethylbenzene
1-Butene	1-Pentene
2,2,4-Trimethylpentane	2,2-Dimethylbutane
Acetaldehyde ^a	2,3,4-Trimethylpentane
Benzene	2,3-Dimethylbutane
Cis-2-Butene	2,3-Dimethylpentane
Ethane	2,4-Dimethylpentane
Ethylbenzene	2-Methylheptane
Ethylene	2-Methylhexane
Formaldehyde ^b	2-Methylpentane
Isobutane	3-Methylheptane
Isopentane	3-Methylhexane
Isoprene	3-Methylpentane
M/P Xylene	Acetone
M-Ethyltoluene	Acetylene
N-Butane	Alpha Pinene
N-Hexane	Benzaldehyde ^b
N-Pentane	Beta Pinene
O-Ethyltoluene	Cis-2-Pentene
O-Xylene	Carbon Tetrachloride
P-Ethyltoluene	Cyclohexane
Propane	Cyclopentane
Propylene	Ethanol
Styrene	Isopropylbenzene
Toluene	M-Diethylbenzene
Trans-2-Butene	Methylcyclohexane
	Methylcyclopentane
	N-Decane
	N-Heptane
	N-Nonane
	N-Octane
	N-Propylbenzene
	N-Undecane
	P-Diethylbenzene
	Tetrachloroethylene
	Trans-2-Pentene

另外，自 2011 年开始，美国开始建立空气毒物趋势监测网 (NATTS)，主要用于监测空气中有毒的挥发性有机物，在全美共设点了 27 站点（20 个城市，7 个农村），测定 12 种有毒有害的挥发性有机物，全年每六天一个 24 小时混合样。

目前，美国挥发性有机物监测网络大多采用的是离线分析技术，20 世纪 80 年代开始逐步形成了以美国环保局针对环境空气中不同种类有毒有机物的监测推荐的 17 个标准（TO-1~TO-17）的方法体系，其中与挥发性有机物的采样和分析方法有关的有 10 个。这些方法针对环境空气中挥发性有机物不同的目标化合物，采用了不同的样品采集方法（如吸附剂或不锈钢采样罐）和样品分析技术（如 GC/MS，GC/FID，GC-ECD，HPLC 等方法），常用的分析低浓度挥发性有机物的方法主要有 TO-13、TO-14、TO-15、TO-17。其中 TO-13 采用吸附介质采样，主要适用于 C₁₂~C₃₀ 以上的目标化合物；TO-17 采用吸附管主动式采样热解析-GC/MS 分析 C₃-C₂₆ 的目标化合物；TO-14/15 通过罐采样-低温浓缩-GC/FID/MS 方法分析 C₂-C₁₂ 的目标化合物，能够比较好的满足 PAMS 监测的目标组分，是 PAMS 监测推荐的标准方法。

表 6 美国挥发性有机物标准主要监测方法

方法类别	方法	目标化合物
TO-1	Tenex 吸附剂 GC/MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物	芳香烃、卤代烃、正庚烷、1-庚烯
TO-2	碳分子筛做吸附剂 GC/MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物	芳香烃和卤代烃
TO-3	低温预浓缩技术 GC-FID 和 GC-ECD 方法测定环境空气中的挥发性有机物	芳香烃和卤代烃
TO-5	HPLC 方法测定环境空气中的醛类和酮类化合物	羰基化合物
TO-11A	吸附采样管采样 HPLC 方法测定环境空气中的甲醛	甲醛及其他 14 种羰基化合物
TO-12	低温冷凝-直接火焰离子化检测 (PDFID) 方法测定环境空气中的非甲烷有机化合物 (NMOC)	总非甲烷有机化合物 (NMOC)
TO-14	不锈钢采样罐采样 GC 法测定环境空气中的挥发性有机物	芳香烃和卤代烃
TO-15	不锈钢采样罐采样 GC-MS 法测定环境空气中的挥发性有机物	清洁空气法案中规定的 97 种有毒有害物质, 包括烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、含氧、含硫和含氮 VOC
TO-16	长光路开放式傅立叶变换红外光谱法监测大气气体	有毒有机物
TO-17	吸附采样管主动式采样热解析-GC-MS 方法测定环境空气中的挥发性有机物	同 TO-15

随着连续监测技术的发展, 为重新评估 PMAS 网并选择可采用的连续监测设备, 在 PAMS 网运行约二十年后的 2014 年-2016 年, EPA 组织了挥发性有机物气相色谱法连续监测系统的实验室和外场比对, 从仪器性能、功能、可靠性、经济费用等方面对多家公司的仪器进行评估。

(二) 欧洲挥发性有机物监测方法与监测网络

欧洲也是较早开展大气挥发性有机物监测的地区之一。1993 年欧洲环境委员会 (EEA) 成立, 1994 年初开始正式运行同时成立了欧洲环境信息和观测网络 (Eionet), 该网络共有 32 个成员国 (27 个欧盟国家和冰岛、列支敦士登的、挪威、瑞士、土耳其) 和 6 个合作国建立的 586 个地面臭氧监测站; 在欧洲指令 2002/3/CE 中规定了每个国家必须至少设置一个站点监测 30 种挥发性有机物和非甲烷总烃, 监测方法为标准方法或经认可的参考方法。在加强地面臭氧污染监测的同时, 欧盟还加强了对形成臭氧前体物质排放量的统计和监测, 欧

盟各成员国必须每年向欧盟环保局报告臭氧前体物质如挥发性有机物、NO_x、CO、NH₃等的排放量，并确保上述污染物的排放量不超过欧盟设定的目标值。

另外，欧盟在不同的地区和区域开展 30 多项针对 O₃ 污染以及前体物挥发性有机物等的科研项目，每个项目均建立了完善的臭氧常规监测网，用以监测臭氧污染状况评估、污染预警、前体物状况和区域输送分析；比较大规模的项目如 MARI(墨西哥城空气质量研究项目)、NARSTO(北美对流层 O₃ 研究战略计划)框架的项目、SOS(南方氧化剂研究)、EUROTRAC(欧洲对流层环境相关痕量物质输送与转化)、MINOS(地中海氧化剂强化研究)等。

欧洲环境保护署为了更加规范地监测污染物的排放和环境浓度水平，出台了一系列针对污染物测量的技术指导文件，其中 TGN M8 和 TGN M16 分别总结了环境大气中挥发性有机物污染物浓度和工业排放挥发性有机物的测量技术。目前针对挥发性有机物的欧洲标准推荐方法主要为 BSAEN12619/13526 使用氢火焰离子化检测器(FID)监测 TOC 以及 BSEN13649 使用活性炭吸附监测挥发性有机物组分。

(三) 亚洲监测网络

亚洲国家相对于欧美发达国家在挥发性有机物监测方面起步较晚，不过日本在挥发性有机物的监测方面相对其他亚洲国家较早。日本从 1968 年颁布“空气污染控制法”开始，从建设地方空气质量监测网络起步，逐步发展并建立了覆盖全国范围的国家监测网络。到 2004 年，日本已经建立了 1193 个光化学氧化剂监测站，其中 27 个站点连续监测非甲烷总烃(NMHC)。除了自动监测站以外，东京还布设了 14 个手动采样监测站，每年进行 12 次例行监测，监测的项目包括苯系物、挥发性有机物，挥发性有机物的种类除了美国 PAMS 网中所列 56 种化合物外，还增加了 α/β 萜烯，共计 58 种化合物。

日本环境省要求测定的是挥发性有机物体积浓度，且全部换算为碳来计算。其规定了两种挥发性有机物的测定方法，两种方法均使用采样袋进行取样，测定仪器分为催化氧化—非分散红外线分析仪和氢火焰离子化分析仪。此外，日本使用的测定方法还有高分子薄膜传感器法、氧化物半导体式气体传感器法、傅里叶红外光谱仪法和气质联用仪法等。

(四) 国内监测网络

我国在城市大气挥发性有机物监测方面虽起步较晚，但我国港台地区在该方面也做了不少工作。台湾于 2000 年开始在部分监测站陆续增加挥发性有机物的监测，截至 2012 年，台湾环保署已形成了 10 个固定光化学监测站、2 个移动监测站的监测网络；此外还有两个地方环保局、机构各设置了一个光化学监测站，云林工业区设置了 10 个工业区光化学监测站。监测布点参考了美国的光化学监测网设立准则，原则上光化学监测站由有四种类型的监测站

组成，分别为上风向与背景特征站，臭氧前体物浓度最高站，最高臭氧浓度站与下风向。考虑到监测站部署的效益及台湾本地的地理及污染特征等原因，点位的布设将四站调整为2~3站，至少以两站形成一上下风向的监测网。监测目标化合物为56种光化学前体物PAMS，采用的监测系统为美国PerkinElmer的在线挥发性有机物分析系统。该仪器方法为热脱附-GC/双FID法，能测定C₂~C₁₂共计56种NMHCs，时间分辨率为1h。台湾地区环境主管部门在2011年发表了公告，颁布了《空气中挥发性有机化合物检测方法--不锈钢采样筒/气相层析质谱仪法》(NIEA A715.14B)。该方法在EPA TO系列方法基本一致。2013年台湾地区颁布了《空气中有机光化学前驱物检测方法-气相层析/火焰离子化检测法》(NIEA A505.12B)，对56种臭氧前驱物挥发性有机物组分的离线/连续GC-FID方法进行了规定。

香港则与广东政府共同制定了《珠三角地区空气质素管理计划》，设定了挥发性有机物的减排目标，同时香港环保署参考USEPA以及美国加利福尼亚空气资源委员会的测试方法，针对挥发性有机物的工业污染源监控与减排发布了一系列规定及测试方法。

我国大陆城市挥发性有机物的监测相对起步较晚，上海形成了50余个点位的挥发性有机物自动监测网，包括工业区站点、交通站点和大气环境站，以工业区站点为主；浙江建设了18个站点的挥发性有机物自动监测网；北京形成了5个站点的挥发性有机物自动监测网。2018年随着《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》的实施，重点城市的直辖市、省会城市及计划单列城市均陆续开展了挥发性有机物的自动监测。在《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》中规定手工监测的挥发性有机物组分包括了117种组分，自动监测组分未做硬性要求。

表7 其他国家及地区挥发性有机物标准主要监测方法

方法类别		方法	目标化合物
欧盟 TGN M8	BSEN 14662 2005	泵采样，吸附剂吸附，GC分析 (part 3 内有在线气相色谱对苯系物等的监测标准)	苯系物类及1,3-丁二烯等烃类化合物
	BSEN ISO 1607-1 2001	泵采样，吸附剂吸附，GC分析	烃类，卤代烃，酯，乙二醇醚，酮，醇类
	BSEN ISO 1607-2 2003	扩散被动采样，收集在吸附剂上，然后热解析GC分析	烃类，卤代烃，酯，乙二醇醚，酮，醇类
	BSEN ISO 16017-1 2001	泵采样，收集在吸附剂上，然后热解析GC分析	卤代烃

欧盟 TGN M16	工业废气排放挥发性有机物测量	TOC 或挥发性有机物组分
中国台湾 NIEA A505.12B	热脱附后, 使用气相色谱/火焰离子化检测器 (GC / FID)	56 种 O ₃ 前体物 PAMS

各国和地区出台的挥发性有机物的方法标准主要采用离线方法, 而涉及连续监测系统的标准目前只有台湾的《空气中有机光化学前驱物检测方法-气相层析/火焰离子化检测法》(NIEA A505.12B)和欧盟 TGN M8 BSEN 14662 的 part3《环境空气苯系物在线气相色谱法》。其中前者主要针对双 GC-双 FID 原理的 56 种 PAMS 组分在线监测的分析方法和质保控要求。后者以苯为例(目标化合物也包括甲苯、二甲苯、1,3-丁二烯等其他烃类)规定了连续自动监测系统的技术要求及检测方法, 更贴近本标准的内容。TGN M8 BSEN 14662-3 (2005) 标准中在线苯监测系统的检测分为实验室检测和外场检测, 所有检测由两台设备平行进行。其中实验室检测规定了线性、低浓度重复性、限值浓度重复性、臭氧的干扰、有机物的干扰、相对湿度的干扰、环境温度的敏感性、大气压力的敏感性、电压敏感性、24 h 漂移、记忆效应等 11 项指标, 外场检测规定了平行性、长时间漂移、维护间隔、数据有效性等 4 项指标。2015 年 BSEN 14662-3 进行了修订, 实验室检测项目中删除了臭氧的干扰, 相对湿度的干扰改为了 19 mmol/mol 水的影响; 外场检测项目中增加了扩展不确定度(实验室和外场); 部分指标的限值进行了调整。BSEN 14662-3 (2015) 规定的各项检测指标及要求见表 8。

表 8 BS EN 14662-3 (2015) 规定的性能指标及要求

No.	Performance characteristic	Symbol	Section	Lab. Test	Field test	Performance criterion for benzene
1	Repeatability standard deviation at 10 % of the level of the annual limit	s_{rz}	8.4.4	x		$\leq 0,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$
2	Repeatability standard deviation at the level of the annual limit value	$s_{r,ct}$	8.4.4	x		$\leq 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$
3	Lack of fit (residual from the linear regression function)		8.4.5			
3a	Largest residual from the linear regression function at concentrations higher than zero	r_{max}		x		$\leq 5,0 \%$ of the measured value
3b	Residual at zero	r_z		x		$\leq 0,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
4	Sensitivity coefficient of sample gas pressure	b_{gp}	8.4.6	x		$\leq 0,10 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{kPa}$
5	Sensitivity coefficient of surrounding temperature	b_{st}	8.4.7	x		$\leq 0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{K}$
6	Sensitivity coefficient of electrical voltage	b_v	8.4.8	x		$\leq 0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{V}$
7	Interferents at concentration c_t (at a level of the annual limit)		8.4.9			
7a	H ₂ O with concentration 19 mmol/mol ^b	$b_{\text{H}_2\text{O},ct}$		x		$\leq 0,015 \mu\text{g}/\text{m}^3/(\text{mmol}/\text{mol})$
7b	Organic compound mixture ^d	Δx_{OC}		x		$\leq 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$
8	Carry over (memory effect)	c_m	8.4.10	X		$\leq 1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ as the response when measuring zero gas after test gas
9	Reproducibility standard deviation under field conditions	$S_{r,f}$	8.5.5		x	$\leq 0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ as the average of a three month period
10	Long-term drift					
10a	Long-term drift at zero	$D_{l,z}$	8.5.4		x	$\leq 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
10b	Long-term drift at span level ^a	$D_{l,s}$	8.5.4		x	$\leq 10 \%$ of maximum of certification range
11	Short-term drift at span level ^a	$D_{s,s}$	8.4.3	X		$\leq 2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ over 12 h
12	Difference sample/calibration port ^c	Δx_{sc}	8.4.11	X		$\leq 1,0 \%$
13	Period of unattended operation		8.5.6		x	14 Days
14	Availability of the analyser	A_a	8.5.7		x	> 90 %

^a Span level is around 70 % to 80 % of the certification range.
^b For information, a H₂O-concentration of 19 mmol/mol corresponds to 80 % RH at 20 °C and 101,3 kPa.
^c If relevant.
^d This shall then be excluded from the uncertainty budget.

3.2 国内相关分析方法研究

根据现有的国家标准监测方法（见表9），挥发性有机物主要通过苏玛罐、固体吸附等手段在现场采集样品，采集样品时间多为瞬时或24h，然后送回实验室采用气相色谱法(GC)或气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定，整个过程耗时较长，无法满足对挥发性有机物高时

间分辨率、长时间连续等监测代表性和时效性的要求。

随着技术水平的发展，一些研究院所和环境监测部门开始应用连续监测技术监测环境空气中挥发性有机物，实现快速、连续、量化监测，但一直以来这些监测技术缺乏规范化的要求，仪器设备水平良莠不齐。

2017年12月，国内相关组织发布了《大气挥发性有机物在线监测系统评估工作指南》。该指南属于参考性指南，提出了大气挥发性有机物在线监测的设备选型的主要技术参数以及站点的主要评价参数，并提出了可供参考的评价方法。该指南结合市场设备使用情况，将仪器原理限制为色谱法和色谱质谱法。针对设备，主要规定了检测限、测量范围、零点噪声、精密密度、准确度、多点线性、系统残留影响、分离度、质谱分辨率（仅适用于与质谱）、质量范围（仅适用于与质谱）、灵敏度（仅适用于与质谱）、质量稳定性（仅适用于与质谱）、质量精度（仅适用于与质谱）。针对监测站，规定了运行要求、硬件设计要求和软件设计要求。该指南在国内首次对大气挥发性有机物连续监测系统进行了相关技术要求，虽然不是标准化文件，但对指导开展环境空气大气挥发性有机物监测系统的设备选型和系统评估具有参考作用。

根据原环境保护部印发的《2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》（环办监测函〔2017〕2024号）要求，各直辖市、省会城市及计划单列城市须开展挥发性有机物的自动监测。为便于方案的实施，中国环境监测总站开展了《环境空气臭氧前体有机物自动监测技术规定》的编制，但目前尚未完成。该《规定》提出了开展环境空气中臭氧前体有机物自动监测的技术方法，包括检测项目、点位布设、结构组成、验收方法、日常运行管理、质量保证、数据要求与报告以及标识外观等内容，其中规定的技术原理为气相色谱法，检测器为氢火焰离子化检测器（FID）及质谱检测器（MSD）等检测器。

目前市面上环境空气挥发性有机物自动监测系统的原理分为气相色谱、选择性离子转移质谱法、光谱法等方法。不同原理差异较大，从目前仪器市场、使用部门及管理部门需求来看，气相色谱法在定性定量方面的优势使其在环境空气挥发性有机物的连续监测中适用性更广。

表9 我国挥发性有机物标准主要监测方法

方法类别	方法	方法原理	目标化合物
HJ 584-2010	环境空气苯系物的测定活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	活性炭采样管采样，气相色谱分离， 氢火焰离子化检测器检测	8种芳香烃化合物

HJ 583-2010	环境空气苯系物的测定固体吸附/热脱附-气相色谱法	固体吸附剂采样，气相色谱分离，氢火焰离子化检测器检测	8 种芳香烃化合物
HJ 604-2011	环境空气总烃的测定气相色谱法	注射器采样，直接使用气相色谱，氢火焰离子化检测器检测	总烃的总量
HJ 644-2013	环境空气挥发性有机物的测定吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱	固体吸附剂采样，气相色谱分离，质谱进行检测	34 种卤代烃、芳香烃化合物
HJ 645-2013	环境空气挥发性卤代烃的测定活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法	活性炭采样管采样，气相色谱分离，电子捕获检测器检测	20 种卤代烃化合物
HJ644-2013	环境空气挥发性有机物的测定吸附管采样—热脱附 / 气相色谱—质谱法	固体吸附剂采样，气相色谱分离，质谱检测器检测	35 种卤代烃、芳香烃化合物
HJ 683-2014	空气醛、酮类化合物的测定高效液相色谱法	DNPH 填充柱采样，乙腈洗脱后，高效液相色谱分离，紫外或二极管阵列检测器检测	C ₁ ~C ₈ 13 种醛酮类化合物
HJ 759-2015	环境空气挥发性有机物的测定罐采样气相色谱-质谱法	苏玛罐采样，气相色谱分离，质谱检测器检测	C ₃ ~C ₁₀ 67 种挥发性有机物
HJ 919-2017	环境空气挥发性有机物的测定便携式傅里叶红外仪法	便携式傅里叶红外仪法	8 种 VOC 的突发环境应急监测

3.3 国内外仪器现状

本编制组对市面上使用较为广泛、成熟的 8 个品牌型号的挥发性有机物连续监测系统进行了调研，这 8 种型号包括进口和国产品牌，方法原理均为气相色谱法，相关仪器情况见表 10。

表10 市场主要仪器情况

仪器公司	公司 A	公司 B	公司 C	公司 D	公司 E	公司 F	公司 G	公司 H
仪器原理	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID/M S	GC-FID/PI D	GC-FID	GC-FID/M S	GC-FID
自动审核	可以	可以	可以	可以	可以	可以	可以	可以
审核方式	直通标气 或稀释配 气	直通标气 或稀释配 气	直通标气 或稀释配 气	直通标气 或稀释配 气	直通标气 或稀释配 气	稀释配气	直通标气 或稀释配 气	直通标气 或稀释配 气
审核物种	多物种	多物种	多物种	多物种	多物种	苯、正丁 烷、正己烷	多物种	多物种
配制不同 浓度标气 方式	控制不同 进样时间	控制不同 进样时间 或动态稀 释	动态稀释	控制不同 进样时间	控制不同 进样时间 或动态稀 释	动态稀释	控制不同 进样时间	控制不同 进样时间
最低检出 限	0.5nmol/m ol(苯)	0.2 nmol/mol; 苯、正丁烷 (50 nmol/mol)	0.05nmol/ mol(丙 烷); 0.03 nmol/mol (苯)	90%物种 小于 0.2 nmol/mol	0.15 nmol/mol(苯)	10 nmol/mol(苯); 15 nmol/mol(1,3 丁二 烯)	每种物质 不同, 从 0.005-0.05 nmol/mol 之间	1nmol/mol
重复性	未知	<5%	<3%	超过 80% 种化合物 <10%	<5%	<10%	<10%	未知
24 小时漂 移	未知	<2%	未知	超过 80% 种化合物 <10%	<5%	<3%	未知	未知
采样流量 控制方式	MFC	MFC	MFC	MFC	步进电机	限流孔	MFC	MFC
采样流量	(0-250) ml/min 可 调节	(10-120) ml/min 可 调节	(5-50) ml/min 可 调节	(0-100) ml/min 可 调节	不控制	55ml/min	60ml/min 可调节	16ml/min 可调节
采样时间	(0-60) min 可调 节	(0-50) min 可调 节	(0-60) min 可调 节	(30-60) min 可调 节	(15-40)min 可调节	(20-45) min 可调 节	(5-20) min 可调 节	0-40min 可 调节
采样体积	(0-800) ml 可调节	(50-1000) ml 可调节	(200-800) ml 可调节	(400-600) ml 可调节	(200-400) ml 可调节	需根据实 况体积计 算	(300-100 0)ml 可调节	(0-800) ml 可调节

比较不同厂家的仪器，在采样控制、质控单元、检测器等方面多有差异，所使用的色谱柱、前处理方式也不尽不相同。其中检测器种类包括火焰离子化检测器（FID）、质谱检测器（MSD）和光离子化检测器（PID）。一般低碳组分采用 FID 检测器定性定量；但存在个别设备使用纯 MS 检测器进行所有组分。比较这三种检测器，FID 和 MSD 属于质量型、通

用型检测器，而 PID 属于浓度型、选择性检测器。综合考虑稳定性、产品成熟度和在稳定性和抗干扰能力上，PID 有一定劣势，相对易衰减且受湿度影响较大。综合考虑检测器特性、现有技术方法标准及指南，本标准将方法原理聚焦为气相色谱法，检查器为火焰离子化检测器（FID）或质谱检测器（MSD），其他原理方法可在后续标准中依次推进。

3.4 国内环境空气挥发性有机物浓度

为更好制定相关标准，需对大气中挥发性有机物浓度变化范围以及大致浓度水平进行了解和总结。北京市环境保护监测中心自 2013 年起利用在线 GC-FID/MS 对大气中挥发性有机物变化情况进行连续监测，积累了大量历史数据，同时查阅世界其他城市挥发性有机物浓度情况的资料，总结归纳了相关挥发性有机物浓度变化规律。世界部分城市挥发性有机物浓度比较见表 11。

表 11 北京与国内外城市几种主要挥发性有机物浓度比较（nmol/mol）

物种	定陵 (2014 年)	东四 (2014 年)	永乐店 (2014 年)	上海城区 (2007 年 1 月-2010 年 3 月)	南京北郊 (2011 年 3 月至 2012 年 2 月)	武汉城区 (2013 年 2 月-2014 年 10 月)	广州郊区 (2011 年 6 月-2012 年 5 月)	珠三角地区 (2008 年 8 月-2009 年 12 月)	香港城区 (2002 年 9-2003 年 8 月)	韩国首尔城区 (2004 年)	美国加州南海岸盆地 (2009 年)
乙烷	4.99	7.88	9.00	—	6.97	5.2	3.66	3.67	1.829	3.85	5.1
乙烯	2.79	5.21	6.42	—	5.68	3.3	2.99	2.49	1.465	1.73	1.9
丙烷	2.31	4.93	4.84	4.81	3.29	1.9	4.34	2.90	1.595	9.57	4.4
乙醛	3.08	4.46	4.01	—	—	—	—	1.11	—	—	—
丙酮	2.69	2.65	4.10	—	—	—	—	2.47	—	—	—
乙炔	2.36	4.22	3.93	—	3.12	1.9	—	3.13	1.950	2.84	1.5
甲苯	1.46	1.67	2.17	4.70	2.10	2.0	4.59	4.18	2.765	39.8	1.1
正丁烷	1.14	2.67	2.14	2.03	1.69	1.3	3.07	1.78	1.464	5.37	1.4
苯	1.06	1.21	1.82	1.81	3.14	1.7	0.62	1.52	0.417	0.84	0.4
异丁烷	0.82	2.13	1.29	1.43	1.51	1.1	2.67	1.45	0.899	3.16	0.8
异戊二烯	0.06	0.12	0.31	0.12	0.54	—	1.14	0.21	0.178	0.34	0.1

注：“—”为该组分未监测

对 2015 年北京挥发性有机物浓度进行全年监测，其中浓度较高的污染物如下：

表 12 各站点年均值较高的十种挥发性有机物组分 (nmol/mol)

车公庄		东四		永乐店		定陵	
乙烷	7.07	乙醛	8.82	乙烷	9.01	乙烷	4.77
乙烯	4.47	乙烷	7.13	乙烯	5.96	乙烯	2.83
丙烷	3.64	丙烷	4.89	丙烷	4.86	丙酮	2.74
丙酮	3.60	乙烯	4.85	丙酮	4.41	丙烷	2.44
乙炔	3.60	乙炔	3.87	乙炔	3.48	乙醛	2.25
乙醛	3.59	正丁烷	2.43	正丁烷	1.98	乙炔	2.22
己醛	1.97	丙酮	2.26	乙醛	1.80	正丁烷	1.09
正丁烷	1.74	异丁烷	1.60	甲苯	1.68	二氯甲烷	0.99
苯	1.13	二氯甲烷	1.27	苯	1.61	苯	0.89
二氯甲烷	1.09	甲苯	1.24	二氯甲烷	1.52	丙烯	0.66

从表 12 可知，乙烷、乙炔、乙烯、乙醛、丙烷、丙酮、正丁烷、二氯甲烷这八种物质在四个站点中浓度都较高，大致年均浓度区间在 1nmol/mol 到 10nmol/mol 区间。另外苯与甲苯，乙醛浓度也较高。

3.5 本方法和国内外方法关系

参考现有标准系列，环境空气连续监测系统的标准一般可分为技术要求及检测方法、安装验收技术规范、运行与质控技术规范这三类标准。本标准为技术要求及检测方法标准，参考了《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》和《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》，同时综合国内外挥发性有机物监测的相关标准和文献。在实际大气挥发性有机物的监测工作中，现阶段挥发性有机物的在线监测仪器种类较多，方法原理多样，在技术原理、技术要求、设备构成、可实现测量的目标化合物等方面均有所不同。本方法主要根据目前国内挥发性有机物连续监测现状及我国大气挥发性有机物污染形势开始标准制修订工作。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技(2017)1号)、GB/T1.1-2000《标准化工作导则》、GB/T20001.4-2001《标准编写规则第4部分：化学分析方法》及HJ/T168-2010《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求，国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制(修)订的基本原则如下：

主要功能、指标体现现有技术水平的科学性、先进性，满足相关环保标准和环保工作的

要求：

检测方法科学、具有可操作性和普遍适用性，易于推广；

为挥发性有机物连续监测系统仪器选型提供技术支撑；

引导仪器生产厂商对仪器性能和功能的提升与改进。

4.2 标准制修订的适用范围和主要技术内容

目前市面上环境空气挥发性有机物自动监测系统的原理分为气相色谱/质谱法、选择性离子转移质谱法、光谱法等方法。不同原理差异较大，本标准对其中气相色谱/质谱法的环境空气挥发性有机物自动监测系统的相关技术要求和性能指标作出了规范要求，用于环境空气气相色谱法挥发性有机物连续监测系统认证测试。因此本标准的使用范围规定为：

本标准规定了环境空气中挥发性有机物气相色谱连续监测系统的组成结构、技术要求、性能指标和检测方法。本标准适用于环境空气中挥发性有机物测定的气相色谱连续监测系统的设计、生产和检测。

4.3 标准制修订的技术路线

4.3.1 标准制修订工作程序

标准制修订严格遵守《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号），工作程序见图2。

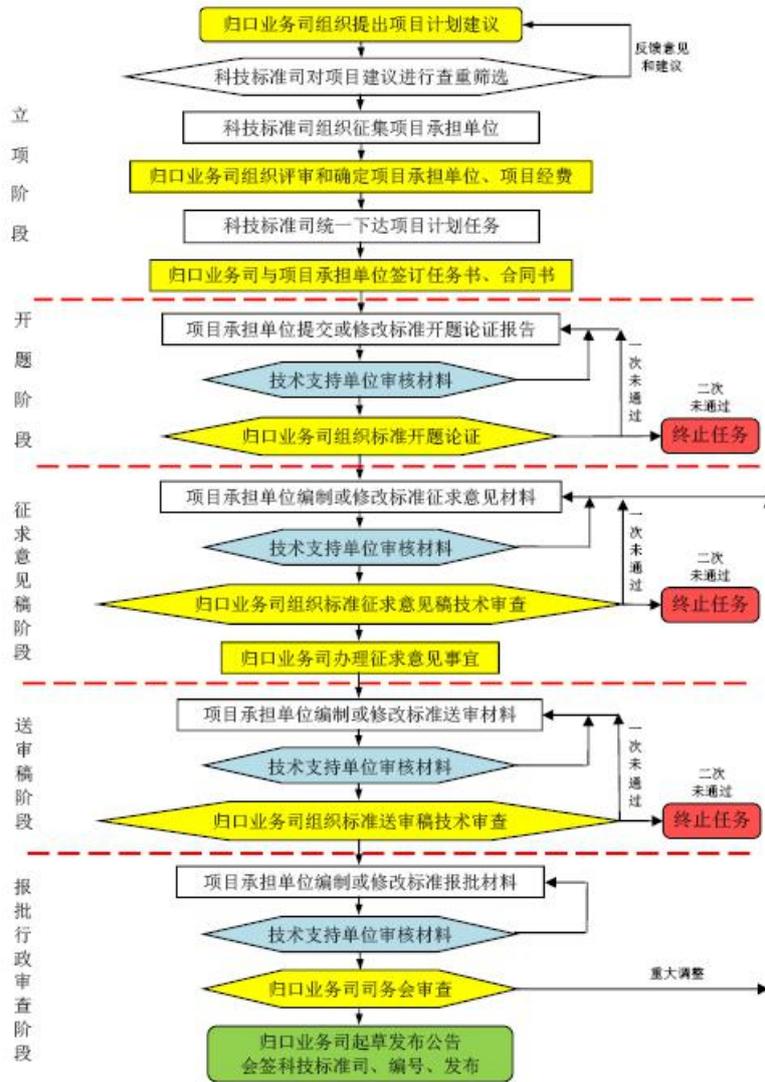


图2 标准制订工作程序图

4.3.2 研究内容技术路线

研究内容技术路线见图3。

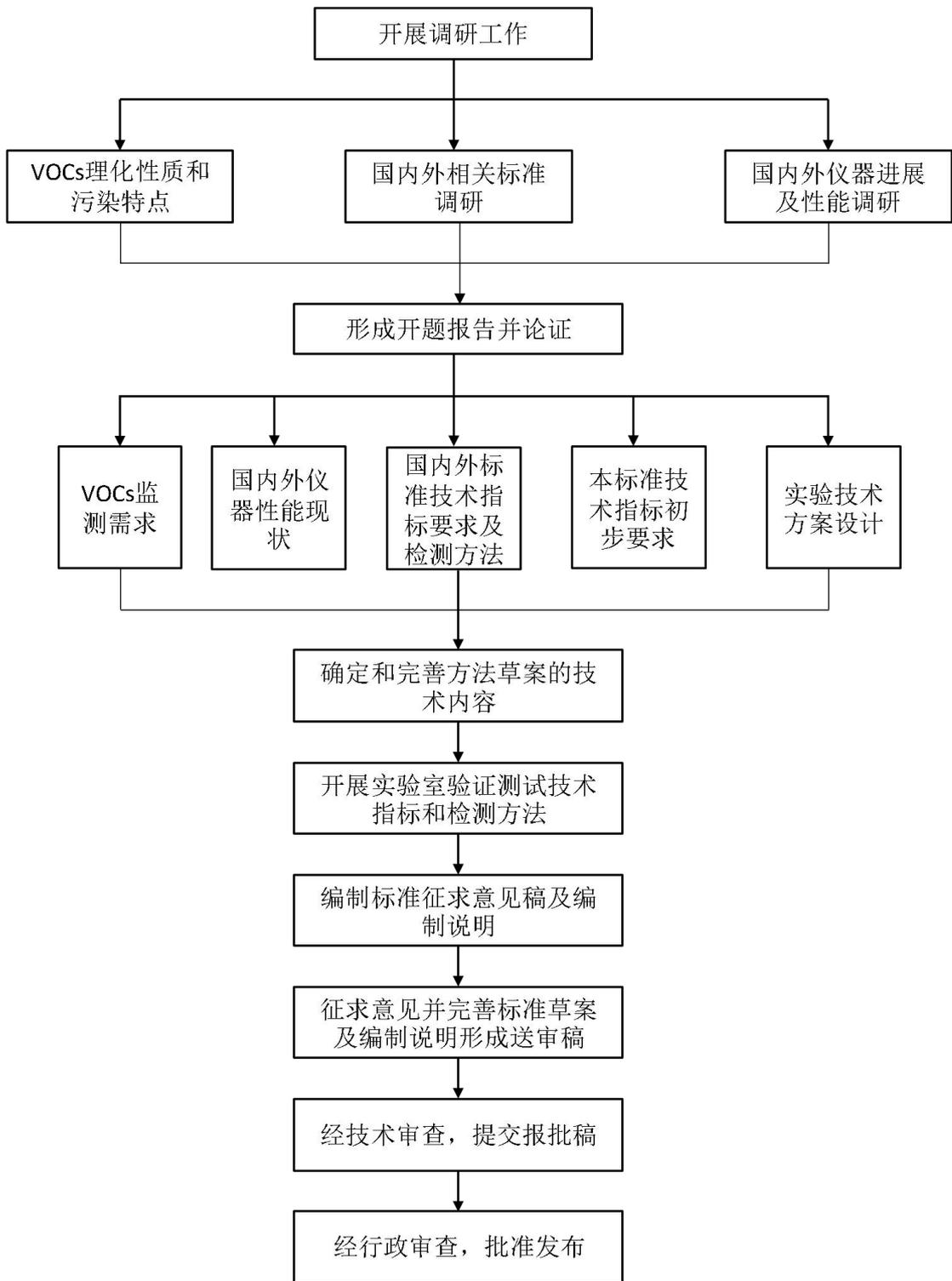


图 3 研究内容技术路线图

4.4 制定本标准的工作方法和主要工作内容

对于环境空气中挥发性有机物的连续监测，本编制组进行了充分调研，结合国内外的文献报道和本单位多年来的经验总结，制定了本标准的工作方法和主要工作内容，具体如下：

首先对挥发性有机物的理化性质、主要污染来源和环境危害进行查询，在了解其主要的理化性质和污染特点的基础上，查找相关国家标准方法和控制标准，主要涉及国内标准、EPA 标准、ISO 标准和欧盟标准等；其次调研国内外挥发性有机物的检测方法方面的最新研究进展，主要包括检测方法和最新的仪器进展等。

在基本完成资料查询以后，进行仪器设备和检测方法的调研，并基于已有设备，对环境空气中挥发性有机物浓度进行监测，了解大气中挥发性有机物浓度情况。并调研市场中现有挥发性有机物监测仪的性能参数和技术情况，初步拟定环境空气挥发性有机物自动监测系统的技术要求和检测方法。

建立比对测试平台，开展相应检测方法和性能指标的验证试验，进一步确定性能指标、检验方法的可操作性。

主要的测试指标如下：

表 13 主要研究内容和方法

序号	检测项目
1	测量范围
2	校准曲线
3	零点噪声
4	方法检出限
5	准确度
6	精密度
7	分离度
8	24h 浓度漂移
9	长时间浓度漂移、保留时间漂移
10	有效数据率
11	仪器平行性
12	时钟误差
13	系统残留

5 方法研究报告

5.1 适用范围

考虑到不同原理设备的巨大差异性，根据内部研讨会及开题论证专家意见，本标准仅对气相色谱法原理的环境空气连续监测监测系统进行了相关规定。因此适用范围为：

本标准规定了环境空气中挥发性有机物气相色谱连续监测系统的组成结构、技术要求、

性能指标和检测方法。

本标准适用于环境空气中挥发性有机物测定的气相色谱连续监测系统的设计、生产和检测。

5.2 规范性引用文件

本标准共引用了 4 项标准：

GB/T 30431 实验室气相色谱仪

GB/T 33864 质谱仪通用规范

HJ 212 污染物在线监控(监测)系统数据传输标准

HJ 654 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法

5.3 术语和定义

本标准共列举了 2 项术语和定义，定义了参比状态和数据有效率。

5.3.1 参比状态 reference state

指大气温度为 298.15 K，大气压力为 1013.25 hPa 时的状态。

5.3.2 有效数据率 validated data rate

在一段时间内，系统运行正常、监测数据有效的小时数占总运行小时数的百分比。

5.4 系统工作原理与组成

5.4.1 工作原理

环境空气或标准气体以恒定流速进入采样系统，经低温或捕集阱等方式对挥发性有机物进行富集，通过热解析等方式进入气相色谱分离，并由火焰离子化检测器 (FID) 或质谱检测器 (MSD) 进行检测，得到挥发性有机物各组分的浓度。

5.4.2 系统组成

监测系统由样品采集单元、质控单元、气源单元、分析单元、数据采集和传输单元以及其他辅助设备等组成，如图 4 所示。

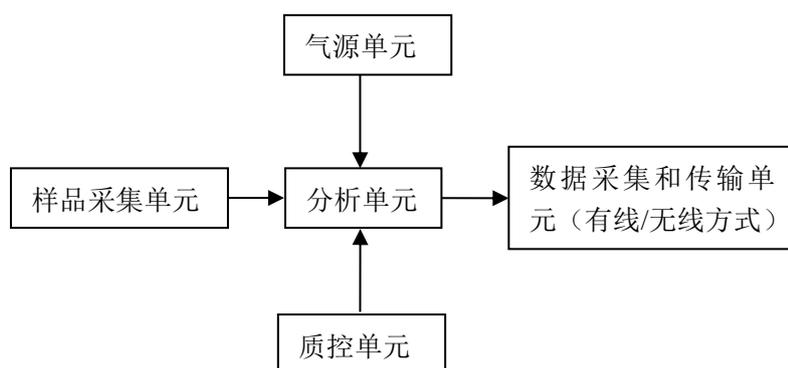


图 4 系统组成示意图

5.5 技术要求

本标准给出了监测系统的外观、工作条件、安全要求和样品采集单元、质控单元、分析单元和数据采集传输单元等功能要求。

通用的外观、工作条件、安全要求等主要参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654）、《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653）和《分析仪器通用技术条件》（GB/T 12519）。

功能要求主要参考标准《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654）、《实验室气相色谱仪》（GB/T 30431）、《质谱仪通用规范》（GB/T 33864）、《污染物在线监控（监测）系统数据传输标准》（HJ 212）及系统质控、数据采集等实际工作需求。

5.5.1 外观要求

- 1) 外观整洁，表面涂、镀层无明显剥落、擦伤、露底及污垢，零件表面无锈蚀；
- 2) 应有产品铭牌，其上应标有仪器名称、型号规格、生产单位、出厂编号、制造日期、额定电压和功率等信息；
- 3) 主机面板显示清晰，字符、标识易于识别；
- 4) 所有紧固件无松动，各操作键、按钮使用灵活，功能正常；
- 5) 可拆卸部分应能无障碍地拆装；

5.5.2 工作条件

监测仪在以下环境条件中应能正常工作：

环境温度：（20~30）℃；

相对湿度： $\leq 85\%$ ；

大气压： $(80\sim 106)$ kPa；

供电电压：AC (220 ± 22) V 或 (380 ± 38) V， (50 ± 1) Hz。

5.5.3 安全要求

1) 绝缘电阻

在环境温度为 $(20\sim 30)$ °C，相对湿度 $\leq 85\%$ 条件下，监测系统电源端子对地或机壳的绝缘电阻不小于 $20M\Omega$ 。

2) 绝缘强度

在环境温度为 $(20\sim 30)$ °C，相对湿度 $\leq 85\%$ 条件下，监测系统在 $1500V$ （有效值）、 $50Hz$ 正弦波实验电压下持续 $1min$ ，不应出现击穿或飞弧现象。

3) 电源要求

监测系统应配有稳压电源，以确保供电符合 AC (220 ± 22) V 或 (380 ± 38) V， (50 ± 1) Hz 的要求。

4) 其他要求

有易燃气体、有毒气体存在的单元和管路的气密性应满足 GB/T 30431，即 $0.3MPa$ 压强下， $30min$ 压降不大于 $0.01MPa$ ，确保其不会泄露。仪器的高温加热区应有防烫伤标识。

5.5.4 功能要求

5.5.4.1 样品采单元

1) 样品采集单元可采用符合 HJ 654 中要求的采样总管，也可直接采用满足要求的独立管路。采用多参数采样总管时，挥发性有机物的采样支管应位于采样总管的最前部。样品传输管线应尽量短以减少对待测气体组份吸附。

2) 采样管路、阀门及连接部件的制作材料，应选用不释放干扰物质且与被监测目标物不发生化学反应的材料，如聚四氟乙烯、硼硅酸盐玻璃或不锈钢等。若使用不锈钢材料，需进行惰性化处理。

3) 采样管路应装加热装置，加热温度一般控制在 $(30^{\circ}C\sim 50^{\circ}C)$ ，避免采样管路内壁结露。

4) 应安装孔径 $\leq 5\mu m$ 的聚四氟乙烯滤膜，以去除空气中的颗粒物。

5) 样品每小时累积采样时间应不少于 $30min$ 。

每小时采样时间反映采样代表性。根据《环境空气质量标准》(GB3095) 规定，用于评价环境空气质量的 SO_2 、 NO_x 、 O_3 、 CO 的数据有效性要求：每 $1h$ 至少有 $45min$ 的采样时

间。然而，目前我国尚未有环境空气质量中挥发性有机物的评价标准。与这几种常规污染物的连续监测系统的高时间分辨率不同，采用气相色谱法/质谱法的挥发性有机物连续监测系统一般涉及在线预处理过程、时间较长的色谱分离过程和一定的系统恢复时间，难以实现高时间分辨率。目前大部分挥发性有机物连续监测系统难以在保证挥发性有机物捕集效率和分离效果的同时实现长时间采样，采样时间一般从几分钟至 1h 不等，分析周期有半小时和一小时。从时间代表性上看，环境空气中挥发性有机物较少出现剧烈变化。对比 5min 采样时间和 45min 采样时间的两种不同的连续监测系统的平行比对结果，其一致性非常好，见图 5，这三种代表性组分的平均相对偏差为 3%、3%、7%。高时间分辨的 PTRMS 与一种采样时间 10min 的 GC-MS/FID 的比对结果也具有较高的可比性，见图 6。综合环境管理需求、现有技术水平和技术发展考虑，规定样品每小时累积采样时间应不少于 30min，且能产生 1 h 时间分辨率的数据。

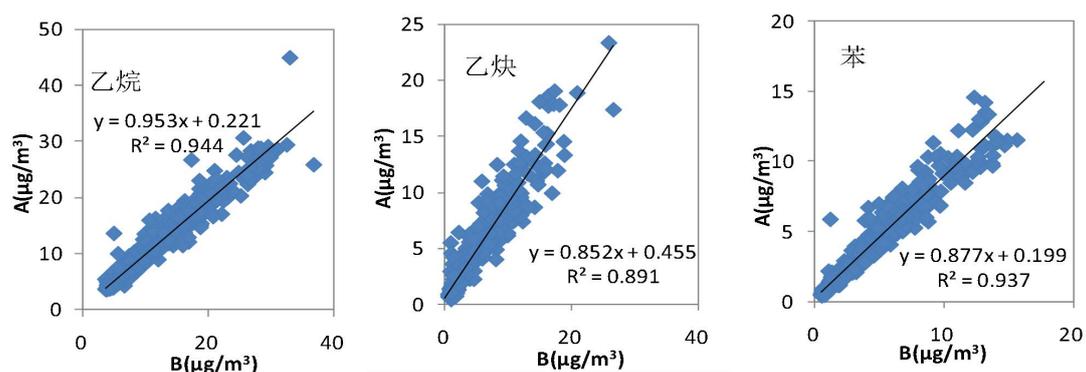


图 5 5min 采样时间 (A) 和 45min (B) 采样时间的两种不同的连续监测系统的平行比对

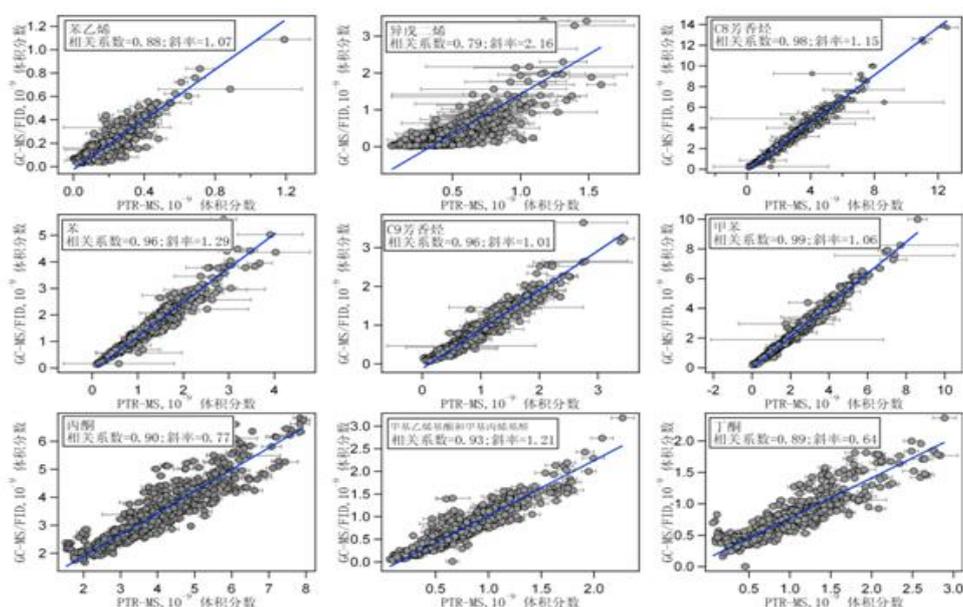


图 6 高时间分辨率的 PTRMS 与一种采样时间 10min 的 GC-MS/FID 的比对结果

- 6) 能产生 1h 时间分辨率的数据。
- 7) 具有标准状态和参比状态下的采样体积。

5.5.4.2 质控单元

监测系统的质控单元用于定期核查和校准。应具有自动核查功能，实现对挥发性有机物组分进行定期自动核查，且频率可设置。具备手动和/或自动校准的功能，火焰离子化检测器采用外标法校准，质谱检测器采用内标法校准。

5.5.4.3 气源单元

根据监测系统使用需要，配备高纯氮气、氦气、氢气、空气等气源。气源进入分析单元前需加装除烃装置。气密性要求满足标准中 5.3.4。

5.5.4.4 分析单元

- 1) 富集模块对待测挥发性有机物组分进行富集浓缩，同时在线去除水、CO₂ 等干扰，并能实现快速热解析。
- 2) 气相色谱能实现目标化合物的有效分离。
- 3) 检测器对目标化合物响应良好、稳定，符合 GB/T 30431 和 GB/T 33864 要求。如配备质谱检测器，应具有全扫描/选择离子扫描、自动/手动调谐、谱库检索等功能。若配备火焰离子化检测器应能判断检测器工作状态，并具有熄火自动点火功能。
- 4) 具有参考分析方法并可编辑。
- 5) 具有记录工作过程中流量、温度、压力、色谱图及测量浓度等功能，能自动识别色谱峰，峰高和峰面积可自动批量计算。
- 6) 具有半年以上数据的存储能力，具有历史数据查询、导出功能。停电后，能自动保存数据。
- 7) 具有显示和设置系统时间的功能。
- 8) 监测系统正常状态下停机后再次启动，达到技术指标要求所需的时间在 6 h 以内。

5.5.4.5 数据采集和传输单元

- 1) 具有中文界面数据采集和传输软件。
- 2) 对监测数据实时采集、存储、计算，具备输出小时均值的功能，输出结果可设置为标准状态下的浓度或参比状态下的浓度，具有质量浓度和体积浓度单位切换功能，质量浓度单位

为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，体积浓度单位为 nmol/mol 。最小显示单位 $0.01\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或 $0.01\ \text{nmol}/\text{mol}$ 。

- 3) 具有网络接入功能，能定时传输数据和图表。传输协议应符合 HJ212 的要求。
- 4) 能够实时显示各目标化合物监测数据和相关参数，可设置条件查询和显示历史数据。

5.6 性能指标检测方法

本标准结合现有气相色谱/质谱方法的连续监测系统特点、挥发性有机物相关环保标准和环保工作需求，并参考国内外相关标准及工作，重点列出了 13 项性能指标和检测方法，旨在用这些指标能全面反映仪器的性能特点且检测方法具有科学性、可操作性和普遍适用性。参考的标准有《环境空气气态污染物（ SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 CO ）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654）、《环境空气颗粒物（ PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ ）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653）、《环境空气挥发性有机物的测定便携式傅里叶红外仪法》（HJ919）、欧盟 TGN M8 BSEN 4662 的 part3《环境空气苯系物在线气相色谱法》及美国 EPA 开展的针对环境空气挥发性有机物连续监测系统的研究报告《Gas Chromatograph (GC) Evaluation Study》。下文对各项技术指标进行详细阐述。

表 14 检测项目表

序号	检测项目	要求	试验方法对应章条
1	测量范围	挥发性有机物测定组分应包括 56 种 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ 挥发性有机物，56 种组分见附录 A。各组分浓度量程不低于 $50\ \text{nmol}/\text{mol}$ 。	
2	校准曲线	目标化合物的校准曲线相关系数 ≥ 0.98 。 使用校准曲线计算最低点浓度，其测量平均值与标准值的相对误差 $\leq 15\%$ 。	7.3
3	零点噪声	各组分零点噪声 $\leq 0.05\ \text{nmol}/\text{mol}$ 。	7.4
4	方法检出限	90%组分的方法检出限 $\leq 0.1\ \text{nmol}/\text{mol}$ 。	7.5
5	准确度	各组分准确度： $\pm 10\%$	7.6
6	精密度	各组分精密度 $\leq 10\%$ 。	
7	分离度	环戊烷和异戊烷的分离度、2,3-二甲基戊烷和 2-甲基己烷的分离度及邻-二甲苯和苯乙烯的分离度达到 1.0 以上（火焰离子化检测器）。	7.7
8	24h 浓度漂移	$10\ \text{nmol}/\text{mol}$ 的浓度漂移不超过 $\pm 1\ \text{nmol}/\text{mol}$ 。	7.8
9	长时间量程漂移、保留时间漂移	连续运行 30 d，火焰离子检测器检测组分的浓度漂移 $\leq 15\%$ ；质谱检测器检测组分的浓度漂移 $\leq 30\%$ ；保留时间漂移 $\leq 0.5\ \text{min}$	7.9
10	有效数据率	监测仪器连续运行 30d，有效数据率 $\geq 85\%$	7.10

11	仪器平行性	各组分仪器平行性 $\leq 20\%$	7.11
12	时钟误差	仪器正常工作状态下测试 6 h，时钟误差 20s； 仪器工控机断电总计 3 次（各次断电的持续时间分别为 20 s、2 min 和 20 min，且在每次断电之间应保证不少于 10 min 正常电力供应），测试 6 h，时钟误差 2 min 以内。	7.12
13	系统残留	90%组分的系统残留浓度 ≤ 0.1 nmol/mol	7.13

5.6.1 一般要求

- (1) 抽取至少 2 套同型号仪器在指定的实验室场地同时进行检测，并评价每套仪器。
- (2) 每种型号仪器测试时选择默认的运行方法，此方法满足标准中 5.4.1.5 和 5.4.1.6 的要求。
- (3) 如果因供电问题造成测试中断，在供电恢复正常后，继续进行检测，已经完成的测试指标和数据有效。
- (4) 如果因仪器故障造成测试中断，在仪器恢复正常后，重新开始检测；检测期间，每台（套）仪器故障次数 ≤ 2 次。
- (5) 各技术指标检测数据均采用仪器数据采集与处理单元存储记录的最终结果。

5.6.2 标准物质要求

- (1) 标准气体：含 56 种挥发性有机物。为国家计量行政部门批准的标准气体或有资质单位生产的标准气体。本标准中，除单独说明外，各技术指标评价目标化合物为 56 种挥发性有机物。
- (2) 内标标准气体：组分为一溴一氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d5、1-溴-4 氟苯。用于使用质谱检测器的监测系统。

5.6.3 测量范围

我国目前没有相关的环境空气挥发性有机物质量标准，国内外开展的针对环境空气挥发性有机物组分监测主要基于挥发性有机物对臭氧生成的光化学活性和健康毒性。美国挥发性有机物相关的监测网络有光化学评价监测网（PAMS）和空气毒物趋势监测网（NATTS）。其中 PAMS 网以 56 种对臭氧生成有影响的 NMHCs 及 3 个醛酮化合物为目标化合物。欧洲地区主要以光化学活性较强的 30 余种挥发性有机物为主要监测组分。日本、韩国和台湾等国家和地区也参照美国 PAMS 网主要监测 56 种 NMHCs（PAMS 组分）。我国《城市大气挥发性有机化合物（挥发性有机物）监测技术指南》（试行）建议以 56 种非甲烷碳氢化合物作

为城市常规监测的目标化合物，可选择部分卤代烃、含氧有机物等其他类化合物作为监测的目标化合物。从现有技术水平来看，市场上较先进的环境空气气相色谱挥发性有机物连续监测系统基本能够实现 56 种挥发性有机物组分的测量。因此本标准的挥发性有机物组分测量要求为，可测挥发性有机物组分应包括 56 种 C₂~C₁₂ 挥发性有机物，详见表 15。

表 15 56 种挥发性有机物组分表

序号	CAS No.	英文名	中文名	序号	CAS No.	英文名	中文名
1	74-84-0	Ethane	乙烷	29	565-59-3	2,3-Dimethylpentane	2,3-二甲基戊烷
2	74-85-1	Ethylene	乙烯	30	589-34-4	3-Methylhexane	3-甲基己烷
3	74-98-6	Propane	丙烷	31	540-84-1	2,2,4-Trimethylpentane	2,2,4-三甲基戊烷
4	115-07-1	Propylene	丙烯	32	142-82-5	<i>n</i> -Heptane	正庚烷
5	75-28-5	<i>iso</i> -Butane	异丁烷	33	108-87-2	Methylcyclohexane	甲基环己烷
6	106-97-8	<i>n</i> -Butane	正丁烷	34	565-75-3	2,3,4-Trimethylpentane	2,3,4-三甲基戊烷
7	74-86-2	Acetylene	乙炔	35	108-88-3	Toluene	甲苯
8	624-64-6	<i>trans</i> -2-Butene	反-2-丁烯	36	592-27-8	2-Methylheptane	2-甲基庚烷
9	106-98-9	1-Butene	1-丁烯	37	589-81-1	3-Methylheptane	3-甲基庚烷
10	590-18-1	<i>cis</i> -2-Butene	顺-2-丁烯	38	111-65-9	<i>n</i> -Octane	正辛烷
11	287-92-3	Cyclopentane	环戊烷	39	100-41-4	Ethylbenzene	乙苯
12	78-78-4	<i>iso</i> -Pentane	异戊烷	40	108-38-3/ 106-42-3	<i>m,p</i> -Xylene	间、对-二甲苯
13	109-66-0	<i>n</i> -Pentane	正戊烷	41	100-42-5	Styrene	苯乙烯
14	646-04-8	<i>trans</i> -2-Pentene	反-2-戊烯	42	95-47-6	<i>o</i> -Xylene	邻-二甲苯
15	109-67-1	1-Pentene	1-戊烯	43	111-84-2	<i>n</i> -Nonane	正壬烷
16	627-20-3	<i>cis</i> -2-Pentene	顺-2-戊烯	44	98-82-8	<i>iso</i> -Propylbenzene	异丙苯
17	75-83-2	2,2-Dimethylbutane	2,2-二甲基丁烷	45	103-65-1	<i>n</i> -Propylbenzene	正丙苯
18	79-29-8	2,3-Dimethylbutane	2,3-二甲基丁烷	46	620-14-4	<i>m</i> -Ethyltoluene	间乙基甲苯
19	107-83-5	2-Methylpentane	2-甲基戊烷	47	622-96-8	<i>p</i> -Ethyltoluene	对乙基甲苯
20	96-14-0	3-Methylpentane	3-甲基戊烷	48	108-67-8	1,3,5-Tri- <i>m</i> -benzene	1,3,5-三甲基苯
21	78-79-5	Isoprene	异戊二烯	49	95-63-6	1,2,4-Tri- <i>m</i> -benzene	1,2,4-三甲基苯
22	110-54-3	<i>n</i> -Hexane	正己烷	50	526-73-8	1,2,3-Tri- <i>m</i> -benzene	1,2,3-三甲基苯
23	592-41-6	1-Hexene	1-己烯	51	611-14-3	<i>o</i> -Ethyltoluene	邻乙基甲苯
24	96-37-7	Methylcyclopentane	甲基环戊烷	52	124-18-5	<i>n</i> -Decane	正癸烷
25	108-08-7	2,4-Dimethylpentane	2,4-二甲基戊烷	53	141-93-5	<i>m</i> -Diethylbenzene	间二乙基苯
26	71-43-2	Benzene	苯	54	105-05-5	<i>p</i> -Diethylbenzene	对二乙基苯
27	110-82-7	Cyclohexane	环己烷	55	1120-21-4	Undecane	正十一烷
28	591-76-4	2-Methylhexane	2-甲基己烷	56	112-40-3	Dodecane	正十二烷

挥发性有机物组分浓度的测量范围依据实际环境空气的浓度分布及现有先进技术水平来制定。依据实际监测数据及文献调研分析，我国城市地区环境空气中挥发性有机物组分的

浓度波动范围较大，但浓度较高的组分种类及其浓度分布量级差异不大。经资料统计，不同挥发性有机物组分的 90 分位值在 0.01-15nmol/mol 范围，平均为 1nmol/mol。在实际连续监测中，会出现局地影响下一些挥发性有机物组分的短时高值，但频率不高。现有技术水平下，针对于环境空气的挥发性有机物连续监测系统的测量量程一般在几百个 nmol/mol 甚至 nmol/mol 量级。根据环境监测需求及现有设备的监测能力，规定各组分测量浓度量程不低于 50 nmol/mol。

5.6.4 校准曲线

仪器的线性误差反应在整个量程范围内仪器读数偏离真实浓度的程度，是仪器最重要的性能指标之一。BS EN 14662-3 对仪器的线性规定体现在“lack of fit”，通过 5、15、25、35、45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 浓度梯度建立校准曲线后，考察每个浓度点计算浓度值与标准值的残差，要求 <5%。美国 EPA 国家标准《Performance Specification 9 -- Specifications and Test Procedures for Gas Chromatographic Continuous Emission Monitoring Systems in Stationary Sources》中规定气相色谱的线性误差为不超过校准气体标准值的 $\pm 10\%$ ，此标准为固定污染源监测标准。一般在线性理想情况下，高浓度点的测量浓度与标准值的误差相对较小，低浓度点有可能存在一定误差。结合气相色谱/质谱法实验室仪器的线性要求和检测方法，及目标化合物的综合特征，本标准规定目标化合物的线性相关系数>0.98；使用校准曲线计算最低点浓度，其测量平均值与标准值的相对误差 $\leq 15\%$ 。

在仪器正常工作状态下，依次从低浓度到高浓度通入 0.5、2、4、6、8、10 nmol/mol 的标准气体进样分析，每个浓度至少分析 3 次。火焰离子化检测器采用外标法，目标化合物浓度为横坐标，目标化合物峰面积（或峰高）为纵坐标，用最小二乘法绘制校准曲线；质谱检测器采用内标法，目标化合物和内标物的浓度比为横坐标，目标化合物与内标物的响应比为纵坐标，用最小二乘法绘制校准曲线。计算目标化合物的校准曲线相关系数，使用校准曲线计算最低点浓度，按公式（1）计算其测量平均值与标准值的相对误差，应符合标准中 6.2 要求。

$$d = \frac{|\overline{C_{test}} - C_l|}{C_l} \times 100\% \quad (1)$$

式中： d ——最低浓度点测量平均值与标准值的相对误差，%；

$\overline{C_{test}}$ ——最低浓度点测量浓度平均值，nmol/mol；

C_t ——最低浓度点标准浓度值，nmol/mol。

验证结果表明，7个型号的仪器设备中，6个型号的仪器所测56种组分的线性均满足要求，1个型号的仪器存在部分组分不满足要求。

表 16 校准曲线统计结果

	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
	设备 1	设备 2												
平均值	0.998	0.998	0.997	0.998	0.999	0.998	0.994	0.994	0.997	0.999	0.998	0.998	0.990	0.997
50%值	0.998	0.999	0.998	0.998	0.999	0.999	0.994	0.994	0.997	0.999	0.998	0.998	0.989	0.999
90%值	0.995	0.993	0.996	0.996	0.999	0.994	0.991	0.992	0.997	0.999	0.995	0.996	0.984	0.996
最差值	0.985	0.988	0.986	0.983	0.997	0.99	0.99	0.99	0.997	0.998	0.991	0.995	0.967	0.941
不合格组分数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1

5.6.5 零点噪声

零点噪声主要监测系统本底波动是否过大，本标准均要求零点噪声小于0.05nmol/mol。

在仪器正常工作状态下，通入高纯空气或氮气进行分析，至少连续测量7次，计算待测仪器所测浓度值 r_i ，其中 i 为测量次数（ $i=1,2,\dots,n$ ），按公式（2）计算所取得数据的标准偏差 S_0 ，即为仪器的零点噪声，应符合标准中6.3要求。

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中： S_0 ——零点噪声，nmol/mol；

r_i ——第 i 次通零气测得浓度平均值，nmol/mol；

\bar{r} —— n 次通零气测得浓度平均值，nmol/mol；

i ——记录数据的序号（ $i=1\sim n$ ）；

n ——记录数据的总个数。

5.6.6 方法检出限

方法检出限是指用特定方法在给定的置信度内能够可靠地检出被分析物质的最低浓度。检出限值的规定应尽可能在现有先进技术水平下贴近实际监测工作的需求。综合规定90%组分的方法检出限 ≤ 0.1 nmol/mol。

方法检测限的检测方法参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168）、《环

境空气挥发性有机物的测定便携式傅里叶红外仪法》(HJ919)、美国 EPA 的 TO-15 方法、挥发性有机物连续监测系统的研究及仪器分析方法检出限的测定方法。具体检测方法为：在仪器正常工作状态下，通入接近检出限浓度的标准气体进行分析 ($MDL < \text{标准气体浓度} < 10 \times MDL$ ，建议不高于 0.5 nmol/mol)，至少连续测量 7 次，计算待测仪器所测浓度值 X_i ，其中 i 为测量次数 ($i=1,2,\dots,n$)，按公式 (3) 计算所取得数据的标准偏差 S 。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中： S ——标准偏差， nmol/mol ；

X_i ——第 i 次测定的浓度平均值， nmol/mol ；

\bar{X} —— n 次测定的浓度平均值， nmol/mol ；

i ——记录数据的序号 ($i=1\sim n$)；

n ——记录数据的总个数。

然后根据公式 (4) 计算方法检出限 MDL ，应符合标准中 6.4 要求。

$$MDL = t_{n-1,0.99} \times S \quad (4)$$

验证结果表明，7 个型号的仪器设备都不能满足所有组分检测限低达到要求，但有 3 个型号的设备 90% 以上组分能满足要求。

表 17 方法检出限统计结果

	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
	设备 1	设备 2												
平均值	0.05	0.05	0.06	0.09	0.06	0.06	0.04	0.05	0.08	0.13	0.18	0.16	0.07	0.04
50%值	0.05	0.04	0.06	0.10	0.06	0.06	0.02	0.04	0.06	0.13	0.17	0.16	0.05	0.04
90%值	0.06	0.08	0.08	0.13	0.06	0.08	0.10	0.10	0.13	0.17	0.26	0.25	0.15	0.08
最差值	0.10	0.19	0.13	0.13	0.10	0.13	0.13	0.19	0.19	0.19	0.36	0.31	0.50	0.08
不合格组分数	0	2	1	15	0	1	2	4	9	41	49	37	8	0

5.6.7 准确度和精密度

精密度反映的是测量系统随机误差的大小，既在规定的测试条件下，同一个均匀样品，经多次测定所得结果之间的接近程度。准确度是指在相同测试条件下，多次重复测定的平均值与真实值相符合的程度。

BS EN 14662-3 规定了重复性指标，相当于精密度。检测仪器在低浓度 ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3, 0.14 \text{ ppb}$)

和标准限值浓度（ $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）的重复性，以标准偏差和相对标准偏差进行评价。该标准规定低浓度（ $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.14\text{nmol}/\text{mol}$ ；）重复性 $\leq 0.20\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，标准限值浓度（ $5\mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.4\text{nmol}/\text{mol}$ ；）重复性 $\leq 0.25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。该标准未规定准确度，但依据 HJ 168 规定，准确度也是一项非常重要性能指标。在 HJ759、HJ644、HJ919 等相关标准中均有要求。因此本标准对精密度和准确度均进行了规定，由于我国没有挥发性有机物的环境质量标准，因此选择一个中等浓度水平进行检测。具体要求为：1）各组分准确度 $\pm 10\%$ ；（2）各组分精密度 $\leq 10\%$ 。

检测方法为：在仪器正常工作状态下，通入 $5\text{nmol}/\text{mol}$ 的标准气体进行分析，计算待测仪器中各组分监测浓度 C_i ，每种浓度至少重复测试 7 次。根据公式（5）计算测量浓度与已知标准气体浓度的相对误差，即为准确度，应符合标准中 6.5 要求；根据公式（6）计算多次测量浓度的相对标准偏差 RSD ，即为精密度，应符合标准中 6.6 要求。

$$\delta = \frac{|\bar{Y} - Y_s|}{Y_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中： δ ——待测仪器准确度，%；

\bar{Y} ——多次测量浓度平均值， nmol/mol ；

Y_s ——标准气体浓度， nmol/mol 。

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}}{\bar{Y}} \times 100\% \quad (6)$$

式中： RSD ——待测仪器精密度，%；

Y_i ——第 i 次测量浓度值， nmol/mol ；

\bar{Y} ——多次测量浓度平均值， nmol/mol ；

n ——记录数据的总个数。

准确度的验证结果表明，7 个型号的仪器设备中，有 3 个型号的设备测定的所有组分准确度满足要求；1 个型号的设备仅 1 种组分准确度不满足要求；3 个型号的设备存在多种多种组分的准确度不满足要求，且平行检测的两套设备存在明显差异性。

精密度的验证结果表明，7 个型号的仪器设备中，6 个型号的设备测定的所有组分精密度满足要求；仅 1 个型号的设备存在 1 种组分精密度不满足要求。

表 18 准确度统计结果

	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2
平均值	0.60%	0.73%	2.49%	3.41%	3.74%	1.53%	14.48%	18.04%	1.32%	7.12%	0.90%	1.44%	9.63%	4.07%
50%值	0.54%	0.37%	1.45%	3.68%	3.49%	1.17%	10.17%	14.23%	1.06%	5.23%	0.80%	0.80%	10.57%	3.60%
90%值	1.17%	1.40%	5.88%	6.90%	5.65%	3.04%	34.66%	35.43%	2.06%	13.03%	1.45%	4.66%	15.09%	9.20%
最差值	1.94%	6.37%	14.57%	10.08%	6.88%	8.35%	47.66%	58.06%	16.14%	34.20%	5.77%	8.97%	32.06%	17.69%
不合格组分数	0	0	1	1	0	0	28	37	1	16	0	0	33	3

表 19 精密度统计结果

	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2
平均值	2.63%	2.18%	3.45%	2.50%	1.20%	1.47%	1.74%	2.16%	3.82%	2.25%	3.73%	3.30%	2.37%	1.65%
50%值	2.34%	1.79%	3.24%	2.34%	1.07%	1.30%	1.00%	1.83%	3.77%	1.90%	3.79%	3.47%	2.10%	1.45%
90%值	3.61%	3.00%	5.21%	4.51%	1.78%	2.67%	4.28%	4.27%	4.60%	3.64%	4.74%	4.85%	4.82%	2.83%
最差值	13.05%	12.58%	5.62%	6.00%	3.80%	3.78%	4.99%	4.88%	8.65%	6.03%	4.97%	5.00%	6.45%	6.23%
不合格组分数	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

5.6.8 分离度

分离度体现监测组分的分开程度，主要指相邻色谱峰保留时间之差与两色谱峰峰宽均值之比，以 R 表示。 R 越大，表明相邻两组分分离越好。一般当 $R < 1$ 时，两峰有部分重叠；当 $R = 1.0$ 时，分离度可达 98%；当 $R \geq 1.5$ 时，两峰完全分离。以 FID 作为检测器的仪器定性完全依靠保留时间，分离度过小则不能区分重叠的组分。质谱检测器可利用选择性离子进一步区分分离度较小的组分。因此对于使用 FID 检测器进行所有物种检测的监测系统，需检测色谱上部分物种对的分离度效果。目前现有技术水平下，56 种 PAMS 组分中除间/对-二甲苯无法分离外，其余均可分离。环戊烷和异戊烷的分离度、2,3-二甲基戊烷和 2-甲基己烷的分离度、邻-二甲苯和苯乙烯这几组组分在现有技术水平下一般能有效分开，但保留时间相对较为接近，在仪器状态不理想情况下有分离度较差的可能，且分别代表了低、中、高碳。本标准选取这对组分为代表，评价考察其分离度，要求这三对组分的分离度大于 1.0。

检测方法为：在仪器正常工作状态下，通入 1~5nmol/mol 挥发性有机物混合标准气体，待读数稳定后，记录测得峰宽及保留时间数据来评估相邻两组分之间的分离度。计算环戊烷和异戊烷的分离度、2,3-二甲基戊烷和 2-甲基己烷的分离度、邻-二甲苯和苯乙烯。

$$R_i = \frac{2(t_{R_i} - t_{R_{j-1}})}{W_j + W_{j-1}} \quad (7)$$

式中： R_i ——相邻组分的分离度；

t_R ——相邻两组分中后一组分的保留时间，min；

t_{Rj-1} ——相邻两组分中前一组分的保留时间，min；

W_j ——相邻两组分中后一组分的峰宽，min；

W_{j-1} ——相邻两组分中前一组分的峰宽，min；

4 家使用 FID 检测器的分离度的验证结果证明，3 个厂家的三种物种对的分离度满足要求，而 1 家设备的 2,3-二甲基戊烷和 2-甲基己烷的分离度不满足要求。

5.6.9 24h 浓度漂移

24h 浓度漂移指仪器在 24h 内分别测量标准气时仪器测量值的变化，体现其短时间定量稳定性。HJ654 规定了 24h 零点漂移和 20%、80%量程漂移，BS EN 14662-3 规定了 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($11.5\text{nmol}/\text{mol}$) 苯的 24h 漂移。结合实际检测工作，本标准规定 24h 对浓度 $10\text{nmol}/\text{mol}$ 的漂移进行评估，检测方法参考 HJ654。规定 24h 浓度漂移不超过 $\pm 1\text{nmol}/\text{mol}$ 。

检测方法：在仪器正常工作状态下，通入 $10\text{nmol}/\text{mol}$ 标气，计算待测仪器监测浓度连续 3 次测得浓度平均值 \bar{C}_{n-1} 。通气结束后，待测分析仪器连续运行 24h（期间不允许任何维护和校准）后重复上述操作，并计算 24h 后三次测量浓度的平均值 \bar{C}_n 。按公式（8）计算 24h 浓度漂移 d_{24h} 。

$$d_{24h} = \bar{C}_n - \bar{C}_{n-1} \quad (8)$$

式中： d_{24h} ——待测分析仪 24h 的浓度漂移，nmol/mol；

\bar{C}_{n-1} ——24 h 前 3 次测量的平均浓度，nmol/mol；

\bar{C}_n ——24h 后 3 次测量的平均浓度，nmol/mol。

24h 浓度漂移的验证结果表明，7 个型号的仪器设备中，有 6 个型号的设备测定的所有组分均满足要求；1 个型号的设备其中 1 套存在一个明显漂移，不满足要求。

表 20 24h 浓度漂移统计结果

	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
	设备 1	设备 2												
平均值	0.05	0.05	0.07	0.12	0.05	0.07	0.34	0.35	0.11	0.09	0.07	0.21	0.08	0.06
50%值	0.04	0.05	0.06	0.13	0.05	0.07	0.33	0.32	0.1	0.09	0.07	0.08	0.07	0.05
90%值	0.07	0.08	0.12	0.17	0.07	0.11	0.44	0.48	0.1	0.1	0.1	0.1	0.12	0.09
最差值	0.09	0.1	0.16	0.19	0.1	0.12	0.49	0.49	0.54	0.33	0.12	7.16	0.28	0.54
不合格组分数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0

5.6.10 长时间浓度漂移、保留时间漂移

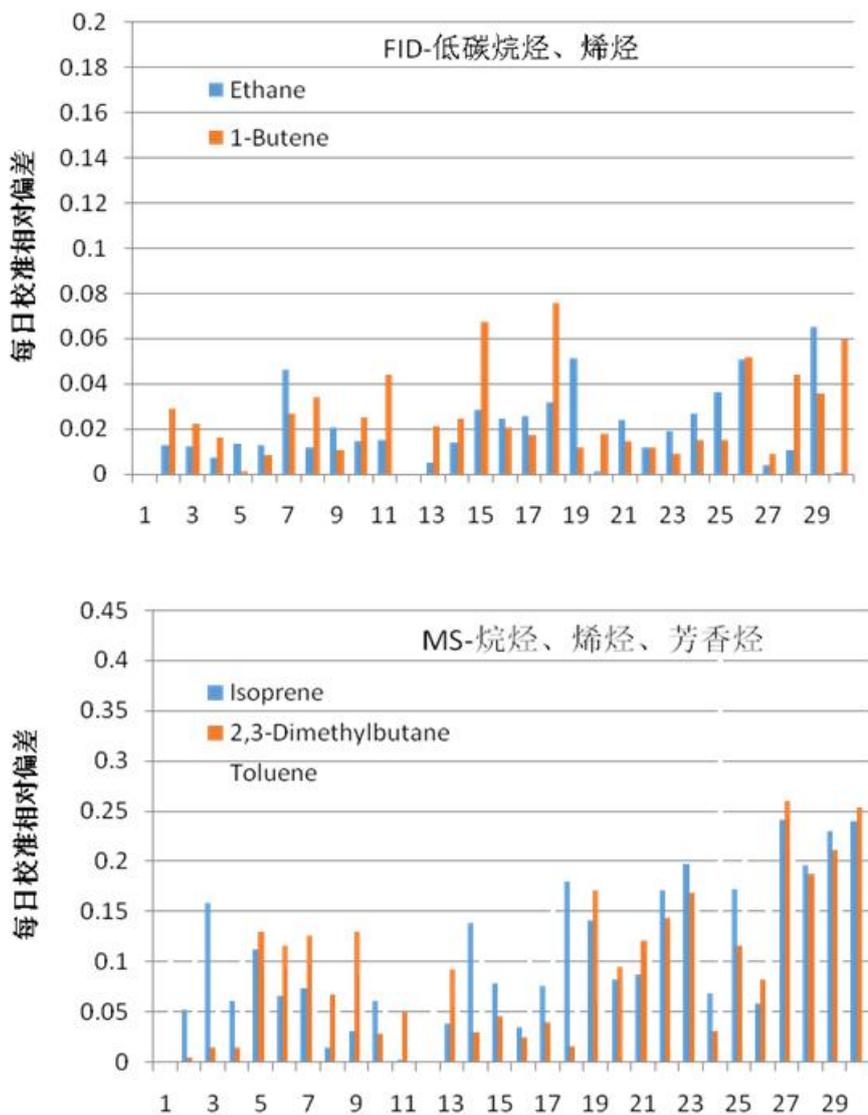


图 8 连续 30 天几种典型挥发性有机物组分的每日漂移

待测仪器通过调试后，开始连续 30 d 的运行，期间无仪器调整。期间每天进行一次 2 nmol/mol 的标准气体测试，按公式（9）、（10）计算测量浓度与标准值的浓度漂移 D_n ，和各组分保留时间的漂移 DT_n ，应符合标准中 6.9 要求。

$$D_n = \frac{|C_n - C_s|}{C_s} \times 100\% \quad (9)$$

式中： D_n ——第 n 天的浓度漂移，%；

C_n ——第 n 天仪器测量浓度，nmol/mol；

C_s ——标气的标准浓度，nmol/mol。

$$DT_n = \frac{|RT_n - RT_0|}{RT_0} \times 100\% \quad (10)$$

式中： DT_n ——第 n 天的保留时间漂移，%；
 RT_n ——第 n 天某组分的保留时间，min；
 RT_0 ——第 1 个测试某组分的保留时间，min。

5.6.10 有效数据率

数据有效率体现仪器连续运行可靠性。《环境空气质量标准》(GB3095—2012)对常规污染物评价数据的有效率进行了规定。本标准引入此指标，以约束仪器的故障率，对仪器连续正常运行提出要求。

检测方法为：待测仪器通过调试后，开始连续 30 d 的运行，测试有效数据率。期间对每次维护时间及内容进行详细记录，每天进行一次 2nmol/mol 的标准气体的日核查。统计 30 d 内数据缺失及异常数据的小时数。数据缺失指正常维护及仪器故障导致的数据缺失。当日核查数据不满足长时间浓度漂移要求时，其前后 24h 小时的数据均记为异常数据。按公式 (11) 计算有效数据率，应符合标准中 6.10 要求。

$$D = \left(1 - \frac{T}{30 \times 24}\right) \times 100\% \quad (9)$$

式中： D ——30 d 内的有效数据率，%；

T ——30 d 仪器数据缺失及明显异常的小时数，h。

5.6.11 仪器平行性

仪器平行性体现在一定生产控制条件下，同型号仪器之间的平行性、可比性。《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ653) 规定了三台同型号仪器平行性。BS EN 14662-3 规定所有性能指标的测试均须两台仪器平行。考虑到挥发性有机物连续监测系统的复杂性和成本，本标准要求对至少两台仪器的平行性测试，同时是对实际环境样品进行连续监测，类似于 BS EN 14662-3 中的外场测试。根据挥发性有机物仪器特点，规定平行性相对标准偏差 ≤20%。

检测方法：在同一试验环境条件下，将至少两台仪器的采样器入口调整到同一高度，仪器采样口之间的距离为 1m 左右，或从同一采样总管取样。选择高中低不同污染浓度天气 3 d，每天至少 23 个样品，记录每台仪器测得的每小时样品浓度值 C_{ij} ， i 为仪器编号 ($i=1,2,\dots,n$)， j 为每个采样时间段的样品序号 ($j=1,2,\dots,m$)。对平均浓度高于方法定量限的组分按公式 (12) 计算浓度的相对标准偏差，作为每个样品的仪器平行性结果 P_j 。按公式 (13) 计算仪器平行性，应符合标准中 6.11 要求。

$$P_j = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{ij} - \bar{C}_j)^2}{n}}}{\bar{C}_j} \times 100\% \quad (12)$$

式中： P_j —— n 台仪器第 j 个样品测量的平行性；

C_{ij} ——第 i 台仪器第 j 个样品测量的浓度值，nmol/mol；

\bar{C}_j —— n 台仪器第 j 个样品测量的浓度的平均值，nmol/mol；

i ——仪器的序号 ($i=1,2,\dots,n$)；

j ——检测样品的序号 ($j=1,2,\dots,m$)。

$$P = \sqrt{\frac{1}{m} \times \sum_{j=1}^m (P_j)^2} \quad (13)$$

式中： P ——仪器平行性。

仪器平行性的验证结果表明，7 个型号的仪器设备中，有 5 个型号的设备检出组分的平行性均满足要求；有 2 个型号的设备存在一些组分的平行性不合格。

表 21 仪器平行性统计结果

	公司 1	公司 2	公司 3	公司 4	公司 5	公司 6	公司 7
检出组分数	56	42	21	53	16	56	51
平均值	2.57%	4.91%	10.20%	8.33%	13.32%	10.40%	36.52%
50%值	2.44	4.94	11.1	8.51	12.01	10.7	26.15
90%值	3.49	7.43	14.82	9.55	18.07	17.69	76.27
最差值	13.7	11.71	16.75	9.99	34.41	19.6	138.79
不合格组分数	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	6.25%	0.00%	68.63%
不合格组分数	0	0	0	0	1	0	35

5.6.12 时钟误差

连续监测系统具有连续性，要求具有时间代表性，且时间影响采样量的一个重要参数。因此参考标准《环境空气颗粒物（PM₁₀和PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ653）对仪器时钟误差进行检测。

（1）仪器正常工作过程条件下时钟误差

在仪器正常工作状态下，读取并记录显示时间（时-分-秒）记为开始时间 t_0 ，同时启动电子秒表开始计时，当运行 $6\text{h}\pm 60\text{s}$ 时，分别读取和记录仪器显示时间 t_1 和秒表显示时间 t_2 。

按公式（14）计算时钟误差，应符合 6.12 要求。

$$\Delta t = t_1 - t_0 - t_2 \quad (14)$$

式中： Δt ——计时误差，s；

t_0 ——监测仪初始时间，（时-分-秒）；

t_1 ——监测仪结束时间，（时-分-秒）；

t_2 ——秒表显示时间，（时-分-秒）。

（2）仪器工控机断电条件下时钟误差

在监测仪工控机正常开启过程中，读取并记录显示的时间（时-分-秒）记为开始时间 t_0 ，同时启动电子秒表开始计时。进行断电条件测试，测试总时长为 6 h，在这期间要求断电总计 3 次：各次断电的持续时间分别为 20s、2min 和 20min 左右，且在每次断电之间应保证不少于 10 min 正常供电。当运行 $6 \text{ h} \pm 60 \text{ s}$ 时，分别读取和记录仪器显示时间 t_1 和秒表显示时间 t_2 ，按公式（14）计算时钟误差，应符合标准中 6.12 要求。

5.6.13 系统残留

系统残留影响为前一个样品测量后由于少了残留对下一个样品测量带来的影响。高浓度样品可能存在残留影响。BS EN 14662-3 规定了测试完 $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （13nmol/mol）苯标准气体后，连续两次通入零气进行测试，要求第二次测试检出值 $< 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （0.28nmol/mol）。

本标准规定测试方法为：待测仪器稳定运行后，通入 10nmol/mol 的标准气体进行测量分析。分析结束后，连续两次通入高纯氮气或空气进行分析，记录两次测量浓度值 C_0 、 C_1 。第二次测量结果，90%组分的浓度值应低于检出限。

系统残留的验证结果表明，7 个型号的仪器设备中，有 4 个型号的设备系统残留符合要求；其他型号的设备存在不同程度的残留情况。

表 22 系统残留统计结果

	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
	设备 1	设备 2												
平均值	0.06	0.08	0.03	0.07	—	—	—	—	—	0.05	0.12	0.10	0.03	0.02
50%值	0.06	0.03	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.02	—	—	—
90%值	0.11	0.12	0.02	0.18	—	—	—	—	0.02	0.09	0.32	0.35	0.08	0.08
最差值	0.45	0.79	0.45	0.79	0.04	0.05	0.12	0.11	0.03	0.68	0.73	0.77	0.16	0.14
不合格组分数	10	7	4	10	0	0	2	1	0	5	25	19	4	1

注：“——”为该组分未监测。

6 方法验证

6.1 方法验证的方案

本标准验证由编制单位组织，在中国环境监测总站北京昌平兴寿检测场进行了7家公司共14套环境空气连续监测系统的实验室测试，包含了3家GC-FID原理、3家GC-FID/MSD原理和1家GC-MSD原理的检测系统。

本标准制定验证的方案：首先使用编制标准对仪器的技术要求、性能要求等进行试验和检查，提出编制标准方法的适用性；其次，使用编制标准的技术要求和检测方法对几种指标进行性能测试，汇总分析测试结果并同标准编制中的性能指标要求进行比较评价，验证标准编制中各性能指标的科学性和合理性。

6.2 方法验证过程

(1) 方法验证的主要过程

由编制单位组织，在中国环境监测总站北京昌平兴寿检测场进行了7家公司不同型号的环境空气连续监测系统的实验室测试，每种型号2套共计14套，包含了3家GC-FID原理、3家GC-FID/MSD原理和1家GC-MSD原理的检测系统。按照标准文本中要求的仪器技术指标和检测方法进行了验证测试，测试的主要指标有线性、方法检测限、准确度、精密度、分离度、24h浓度漂移、仪器平行性、系统残留等。测试采用的标准气体为美国Linde公司PAMS 56种挥发性有机物标准气体。

(2)《方法验证数据汇总报告》见方法验证报告。

7 与开题报告差异

根据开题报告及第一次征求意见技术审查会专家意见，本标准题目由《环境空气挥发性有机物连续监测系统技术要求及检测方法》更改为《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》。

8 参考文献

[1] US EPA. Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors. EPA/600-R-98/161, 1998.

- [2] US EPA. Compendium Methods TO-1~TO-17.
- [3] US EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems, Volume II, Ambient Air Quality Monitoring Program. EPA-454/B-08-003, December, 2008
- [4] European Environmental Agency, EEA. Technical Guidance Note (TGN) M8: Monitoring Ambient Air. Environment Agency.
- [5] European Environmental Agency, EEA. DIRECTIVE 2002/3/EC.
- [6] 陆思华, 邵敏, 王鸣. 城市大气挥发性有机化合物(挥发性有机物)测量技术. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [7] 台湾: 空气中挥发性有机化合物检测方法--不锈钢采样筒/气相层析质谱仪法 (NIEA A715.14B)
- [8] 清洁空气联盟. 大气挥发性有机物在线监测系统评估工作指南, 2017.
- [9] 王琴, 刘保献, 等. 北京市大气 VOCs 的时空分布特征及化学反应活性[J] 中国环境科学, 2017, (10): 3636-3646.
- [10] USEPA. Gas Chromatograph (GC) Evaluation Study.
- [11] 李悦, 邵敏, 等. 城市大气中挥发性有机化合物监测技术进展[J] 中国环境监测(2015) (04): 1-7.
- [12] 邵敏, 董东. 我国大气挥发性有机物污染与控制 [J]. 环境保护, 2013, 5: 25-28.
- [13] US EPA. Performance Specification 9 -- Specifications and Test Procedures for Gas Chromatographic Continuous Emission Monitoring Systems in Stationary Sources.

附一

方法验证报告

方法名称：环境空气 挥发性有机物 连续监测系统技术要求及检测方法

项目主编单位：北京市环境保护监测中心、中国环境监测总站、北京大学、上海市环境科学研究院、上海市环境监测中心、江苏省环境监测中心、浙江省环境监测中心、广州市环境保护科学研究院、武汉市环境监测中心

验证单位：中国环境监测总站

项目负责人及职称：张大伟 / 研究员

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号电话：68459232

报告编写人及职称：李铭焯 / 高级工程师

报告日期：2018 年 5 月 16 日

表 1-1 仪器线性测试验证数据汇总

序号	检测指标 目标化合物	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
		设备 1	设备 2												
1	乙烯	0.997	0.991	0.997	0.999	1.000	0.998	0.993	0.997	0.997	1.000	0.996	0.997	1.000	1.000
2	乙炔	0.998	0.995	0.998	0.996	1.000	0.999	0.995	0.992	0.997	0.999	0.998	0.996	1.000	1.000
3	乙烷	0.999	0.998	0.999	0.998	1.000	0.998	0.993	0.995	0.997	0.999	0.995	0.995	1.000	1.000
4	丙烯	0.999	0.999	0.999	0.999	1.000	0.999	0.996	0.999	0.997	1.000	0.995	0.996	1.000	1.000
5	丙烷	0.999	0.999	0.997	0.999	0.999	0.998	0.995	0.999	0.997	1.000	0.997	0.997	1.000	1.000
6	异丁烷	0.999	0.999	0.996	0.998	1.000	0.990	0.996	0.997	0.997	0.999	0.996	0.996	1.000	1.000
7	1-丁烯	0.999	0.998	0.996	0.998	0.999	0.991	0.996	0.996	0.997	0.998	0.999	0.999	1.000	1.000
8	正丁烷	0.999	0.998	0.999	0.998	0.999	0.991	0.996	0.996	0.997	1.000	0.996	0.997	1.000	0.999
9	反-2-丁烯	0.997	0.998	0.997	0.997	0.997	0.991	0.995	0.995	0.997	1.000	0.999	1.000	1.000	1.000
10	顺-2-丁烯	0.998	0.998	0.998	0.998	0.999	0.993	0.994	0.996	0.997	0.999	0.997	0.999	1.000	1.000
11	异戊烷	1.000	0.992	1.000	0.998	0.999	0.996	0.996	0.995	0.997	1.000	0.999	0.999	1.000	1.000
12	1-戊烯	0.998	0.998	0.998	0.998	0.999	0.996	0.997	0.994	0.997	0.999	0.991	1.000	0.989	0.999
13	正戊烷	0.998	0.999	0.997	0.999	1.000	0.997	0.996	0.995	0.997	0.999	1.000	1.000	1.000	1.000
14	异戊二烯	0.985	0.999	0.986	0.998	1.000	0.998	0.996	0.994	0.997	1.000	0.998	1.000	0.989	0.999
15	反-2-戊烯	0.997	0.996	0.996	0.995	1.000	0.997	0.997	0.994	0.997	1.000	0.995	1.000	0.989	0.999
16	顺-2-戊烯	0.998	0.998	0.998	0.998	1.000	0.998	0.996	0.993	0.997	1.000	0.998	1.000	0.991	0.999
17	2,2-二甲基丁烷	0.998	0.997	0.999	0.998	1.000	0.998	0.995	0.994	0.997	0.999	0.999	0.996	0.991	0.999
18	环戊烷	1.000	0.999	0.996	0.997	0.999	0.994	0.994	0.996	0.997	0.999	0.996	1.000	1.000	1.000
19	2,3-二甲基丁烷	0.999	0.997	0.998	0.994	1.000	0.999	0.995	0.993	0.997	0.999	0.999	0.999	0.979	0.997
20	2-甲基戊烷	1.000	0.995	0.995	0.998	1.000	0.999	0.995	0.993	0.997	0.999	1.000	0.998	0.990	0.997

续表

21	3-甲基戊烷	0.997	0.996	0.996	0.999	1.000	0.999	0.994	0.992	0.997	0.999	1.000	0.998	0.988	0.999
22	1-己烯	0.991	0.999	0.998	0.999	1.000	0.999	0.997	0.995	0.997	0.999	0.999	0.998	0.987	0.999
23	正己烷	0.997	0.999	0.998	0.999	0.999	0.999	0.996	0.993	0.997	0.999	1.000	1.000	0.986	0.999
24	甲基环戊烷	0.995	0.993	0.997	0.998	1.000	0.998	0.995	0.991	0.997	0.999	0.999	0.998	0.989	0.999
25	2,4-二甲基戊烷	0.997	0.988	0.996	0.999	0.999	0.999	0.993	0.998	0.997	0.999	0.996	0.998	0.986	0.999
26	苯	0.995	0.994	0.996	0.999	0.999	0.998	0.997	0.991	0.997	1.000	1.000	1.000	0.988	0.999
27	环己烷	0.996	0.993	0.995	0.999	0.999	0.999	0.998	0.998	0.997	0.999	1.000	1.000	0.989	0.999
28	2-甲基己烷	0.995	0.995	0.998	0.999	0.999	0.999	0.994	0.995	0.997	1.000	0.997	0.999	0.984	0.999
29	2,3-二甲基戊烷	0.998	0.997	0.997	1.000	0.999	0.998	0.994	0.996	0.997	0.998	0.999	0.999	0.984	0.999
30	3-甲基己烷	0.997	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999	0.993	0.994	0.997	0.999	0.999	0.999	0.984	0.999
31	2,2,4-三甲基戊烷	0.999	0.994	0.997	0.999	1.000	0.999	0.995	0.996	0.997	0.999	1.000	1.000	0.986	0.999
32	正庚烷	0.996	1.000	0.997	0.999	1.000	0.999	0.997	0.991	0.997	0.999	0.999	0.997	0.985	0.999
33	甲基环己烷	0.998	0.997	0.999	0.998	0.999	0.999	0.997	0.998	0.997	0.998	1.000	0.999	0.988	0.999
34	2,3,4-三甲基戊烷	0.996	0.993	0.999	0.999	1.000	0.999	0.996	0.991	0.997	0.999	1.000	1.000	0.985	0.999
35	甲苯	0.996	1.000	1.000	0.999	1.000	0.998	0.996	0.993	0.997	0.999	1.000	0.999	0.985	0.999
36	2-甲基庚烷	0.994	1.000	0.999	0.999	0.999	0.999	0.994	0.993	0.997	0.999	0.999	0.999	0.984	0.999
37	3-甲基庚烷	0.997	1.000	0.998	0.999	0.999	0.999	0.991	0.993	0.997	1.000	1.000	0.999	0.985	0.999
38	辛烷	0.995	1.000	0.999	0.999	0.998	0.998	0.994	0.993	0.997	1.000	1.000	0.999	0.985	0.999
39	乙苯	1.000	1.000	0.998	0.999	0.999	0.999	0.994	0.992	0.997	0.999	0.999	0.999	0.986	0.999
40	间对二甲苯	1.000	1.000	0.999	0.992	0.999	0.999	0.995	0.990	0.997	1.000	0.997	0.996	0.986	0.998
41	苯乙烯	1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	0.999	0.992	0.994	0.997	1.000	0.997	0.998	0.989	0.998
42	邻二甲苯	1.000	0.999	1.000	0.999	0.999	0.999	0.992	0.992	0.997	0.999	0.995	0.996	0.987	0.998
43	壬烷	1.000	1.000	0.999	0.998	0.999	0.998	0.994	0.994	0.997	1.000	0.997	0.998	0.988	0.997
44	异丙苯	1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	0.999	0.993	0.992	0.997	0.999	0.998	0.998	0.988	0.998

续表

45	正丙苯	1.000	1.000	0.999	0.998	0.999	0.999	0.993	0.993	0.997	1.000	0.996	0.997	0.989	0.998
46	间-乙基甲苯	0.999	1.000	0.999	0.999	0.999	0.999	0.991	0.992	0.997	1.000	0.997	0.996	0.990	0.998
47	对-乙基甲苯	1.000	1.000	0.997	0.994	0.999	0.999	0.994	0.994	0.997	0.999	0.996	0.996	0.988	0.997
48	1,3,5-三甲苯	1.000	1.000	0.999	0.997	0.999	0.999	0.992	0.993	0.997	0.999	0.997	0.996	0.991	0.997
49	邻-乙基甲苯	1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	0.999	0.992	0.994	0.997	1.000	0.998	0.997	0.991	0.998
50	1,2,4-三甲苯	0.999	0.999	0.998	0.998	0.999	0.999	0.992	0.994	0.997	0.998	0.996	0.995	0.990	0.996
51	正癸烷	0.999	0.999	0.997	0.996	0.999	0.999	0.991	0.993	0.997	0.999	0.996	0.998	0.988	0.994
52	1,2,3-三甲苯	0.999	0.999	0.997	0.998	0.999	0.999	0.991	0.993	0.997	1.000	0.996	0.996	0.991	0.997
53	间-二乙基苯	0.999	0.999	0.997	0.998	0.999	0.999	0.990	0.992	0.997	1.000	0.995	0.995	0.991	0.996
54	对-二乙基苯	0.999	0.999	0.996	0.996	0.999	0.999	0.991	0.993	0.997	0.999	0.997	0.998	0.990	0.995
55	十一烷	0.997	0.996	0.995	0.996	0.999	0.999	0.991	0.994	0.997	0.998	0.995	0.996	0.985	0.987
56	十二烷	0.992	0.995	0.995	0.983	0.998	0.997	0.991	0.995	0.997	0.999	0.995	0.995	0.967	0.941

表 1-2 方法检出限验证数据汇总(nmol/mol)

序号	检测指标 目标化合物	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
		设备 1	设备 2												
1	乙烯	0.06	0.02	0.06	0.04	0.06	0.06	0.06	0.04	0.13	0.04	0.23	0.21	0.04	0.04
2	乙炔	0.04	0.02	0.06	0.08	0.04	0.13	0.10	0.06	0.15	0.10	0.29	0.08	0.02	0.04
3	乙烷	0.06	0.08	0.06	0.04	0.06	0.04	0.06	0.08	0.13	0.06	0.21	0.21	0.02	0.04
4	丙烯	0.04	0.02	0.06	0.04	0.06	0.08	0.02	0.02	0.08	0.04	0.13	0.10	0.02	0.04
5	丙烷	0.04	0.04	0.02	0.04	0.06	0.04	0.02	0.15	0.04	0.08	0.13	0.10	0.04	0.02
6	异丁烷	0.06	0.04	0.06	0.08	0.06	0.06	0.02	0.02	0.08	0.10	0.19	0.10	0.04	0.02
7	1-丁烯	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.02	0.02	0.04	0.08	0.10	0.17	0.04	0.02
8	正丁烷	0.02	0.02	0.04	0.04	0.08	0.08	0.02	0.02	0.06	0.08	0.15	0.13	0.04	0.04
9	反-2-丁烯	0.04	0.10	0.04	0.06	0.06	0.08	0.02	0.02	0.04	0.13	0.17	0.13	0.02	0.02
10	顺-2-丁烯	0.06	0.04	0.04	0.04	0.06	0.08	0.00	0.02	0.04	0.13	0.08	0.19	0.02	0.02
11	异戊烷	0.04	0.08	0.04	0.06	0.06	0.08	0.02	0.02	0.10	0.13	0.13	0.15	0.02	0.02
12	1-戊烯	0.02	0.08	0.08	0.06	0.04	0.08	0.02	0.00	0.04	0.13	0.15	0.08	0.04	0.02
13	正戊烷	0.04	0.04	0.06	0.04	0.06	0.08	0.02	0.00	0.04	0.13	0.13	0.19	0.04	0.02
14	异戊二烯	0.04	0.02	0.08	0.06	0.04	0.04	0.02	0.02	0.04	0.13	0.13	0.17	0.04	0.02
15	反-2-戊烯	0.04	0.02	0.06	0.04	0.04	0.06	0.02	0.02	0.04	0.13	0.13	0.10	0.04	0.02
16	顺-2-戊烯	0.04	0.02	0.06	0.06	0.04	0.08	0.00	0.02	0.04	0.13	0.13	0.13	0.06	0.02
17	2,2-二甲基丁烷	0.02	0.02	0.08	0.06	0.06	0.06	0.02	0.02	0.06	0.13	0.15	0.06	0.04	0.00
18	环戊烷	0.06	0.19	0.04	0.06	0.04	0.10	0.00	0.02	0.04	0.13	0.13	0.17	0.02	0.02
19	2,3-二甲基丁烷	0.02	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.02	0.00	0.08	0.13	0.15	0.21	0.06	0.08
20	2-甲基戊烷	0.06	0.06	0.06	0.10	0.06	0.04	0.02	0.00	0.10	0.15	0.23	0.10	0.10	0.06

续表

21	3-甲基戊烷	0.04	0.04	0.04	0.13	0.06	0.04	0.02	0.02	0.04	0.13	0.17	0.23	0.04	0.02
22	1-己烯	0.06	0.06	0.04	0.13	0.06	0.04	0.02	0.02	0.04	0.15	0.21	0.17	0.06	0.04
23	正己烷	0.06	0.04	0.02	0.13	0.08	0.06	0.00	0.02	0.04	0.15	0.21	0.13	0.04	0.02
24	甲基环戊烷	0.06	0.06	0.08	0.10	0.06	0.08	0.02	0.04	0.04	0.15	0.15	0.08	0.04	0.02
25	2,4-二甲基戊烷	0.06	0.04	0.04	0.13	0.06	0.06	0.02	0.02	0.04	0.13	0.15	0.15	0.04	0.02
26	苯	0.06	0.04	0.08	0.13	0.10	0.06	0.10	0.02	0.04	0.13	0.08	0.08	0.06	0.02
27	环己烷	0.04	0.04	0.06	0.10	0.06	0.06	0.02	0.06	0.15	0.13	0.08	0.06	0.04	0.02
28	2-甲基己烷	0.04	0.02	0.06	0.08	0.06	0.06	0.02	0.04	0.08	0.19	0.36	0.23	0.06	0.04
29	2,3-二甲基戊烷	0.06	0.04	0.04	0.13	0.06	0.08	0.02	0.10	0.13	0.19	0.25	0.10	0.06	0.02
30	3-甲基己烷	0.10	0.06	0.08	0.13	0.06	0.04	0.02	0.06	0.04	0.17	0.21	0.13	0.06	0.02
31	2,2,4-三甲基戊烷	0.04	0.06	0.13	0.10	0.06	0.06	0.08	0.10	0.02	0.17	0.10	0.10	0.04	0.04
32	正庚烷	0.08	0.08	0.02	0.13	0.06	0.06	0.00	0.04	0.04	0.17	0.19	0.23	0.06	0.04
33	甲基环己烷	0.04	0.08	0.08	0.10	0.06	0.04	0.02	0.06	0.04	0.17	0.10	0.06	0.04	0.02
34	2,3,4-三甲基戊烷	0.06	0.15	0.04	0.06	0.04	0.08	0.02	0.06	0.02	0.17	0.19	0.08	0.04	0.04
35	甲苯	0.06	0.02	0.06	0.13	0.04	0.04	0.02	0.02	0.06	0.13	0.23	0.13	0.06	0.04
36	2-甲基庚烷	0.04	0.02	0.06	0.13	0.08	0.04	0.06	0.04	0.04	0.17	0.21	0.04	0.04	0.04
37	3-甲基庚烷	0.06	0.04	0.04	0.10	0.06	0.06	0.02	0.13	0.02	0.15	0.15	0.19	0.04	0.04
38	辛烷	0.06	0.02	0.06	0.10	0.04	0.04	0.02	0.04	0.06	0.15	0.17	0.17	0.04	0.06
39	乙苯	0.04	0.10	0.06	0.10	0.04	0.04	0.02	0.02	0.10	0.17	0.19	0.25	0.06	0.04
40	间对二甲苯	0.04	0.02	0.04	0.10	0.04	0.04	0.02	0.10	0.19	0.15	0.31	0.19	0.06	0.04
41	苯乙烯	0.06	0.04	0.06	0.13	0.04	0.04	0.02	0.02	0.08	0.10	0.25	0.06	0.06	0.04
42	邻二甲苯	0.06	0.02	0.04	0.08	0.06	0.06	0.02	0.06	0.06	0.13	0.33	0.19	0.06	0.04
43	壬烷	0.06	0.02	0.08	0.06	0.06	0.04	0.02	0.08	0.08	0.13	0.25	0.10	0.08	0.06
44	异丙苯	0.04	0.04	0.04	0.10	0.04	0.04	0.02	0.10	0.06	0.15	0.17	0.17	0.06	0.02

续表

45	正丙苯	0.04	0.02	0.06	0.08	0.04	0.06	0.10	0.08	0.10	0.13	0.19	0.13	0.08	0.06
46	间-乙基甲苯	0.06	0.02	0.06	0.08	0.04	0.04	0.02	0.08	0.08	0.13	0.17	0.25	0.08	0.08
47	对-乙基甲苯	0.06	0.04	0.06	0.10	0.06	0.04	0.02	0.08	0.10	0.13	0.17	0.13	0.08	0.08
48	1,3,5-三甲苯	0.08	0.04	0.04	0.13	0.04	0.04	0.10	0.04	0.13	0.13	0.17	0.31	0.13	0.08
49	邻-乙基甲苯	0.04	0.02	0.06	0.10	0.04	0.04	0.13	0.13	0.08	0.10	0.19	0.25	0.08	0.08
50	1,2,4-三甲苯	0.04	0.04	0.06	0.10	0.06	0.04	0.10	0.02	0.08	0.10	0.19	0.29	0.15	0.08
51	正癸烷	0.06	0.02	0.10	0.13	0.06	0.04	0.04	0.19	0.13	0.13	0.25	0.25	0.15	0.08
52	1,2,3-三甲苯	0.06	0.02	0.02	0.10	0.06	0.06	0.04	0.04	0.08	0.13	0.33	0.23	0.17	0.08
53	间-二乙基苯	0.04	0.04	0.06	0.13	0.04	0.04	0.08	0.08	0.10	0.10	0.19	0.25	0.15	0.06
54	对-二乙基苯	0.06	0.04	0.04	0.08	0.04	0.04	0.10	0.10	0.13	0.10	0.17	0.25	0.17	0.06
55	十一烷	0.04	0.04	0.08	0.04	0.06	0.04	0.13	0.10	0.13	0.08	0.19	0.23	0.27	0.08
56	十二烷	0.04	0.02	0.08	0.13	0.08	0.06	0.02	0.08	0.10	0.08	0.27	0.25	0.50	0.04

表 1-3 准确度验证数据汇总

序号	检测指标 目标化合物	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
		设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2
1	乙烯	-0.74%	-1.03%	-0.51%	-0.54%	-4.03%	0.51%	6.91%	-7.11%	-0.80%	-0.83%	0.83%	-0.64%	-1.09%	-1.54%
2	乙炔	-0.69%	1.26%	0.37%	1.46%	-4.99%	-2.78%	16.17%	-12.80%	0.11%	-9.29%	0.69%	-0.02%	0.09%	-0.26%
3	乙烷	-0.17%	-0.94%	0.17%	-0.37%	-5.45%	-2.49%	20.66%	-26.74%	1.29%	-1.57%	-0.11%	0.80%	-0.11%	-4.17%
4	丙烯	-0.69%	-0.03%	-0.31%	0.40%	-2.18%	-3.04%	7.71%	-14.37%	1.51%	-3.34%	1.54%	-0.36%	-1.51%	-0.11%
5	丙烷	-0.37%	-0.77%	0.17%	0.09%	-4.07%	0.29%	-0.71%	-20.26%	0.77%	-4.23%	0.30%	0.77%	-0.31%	-0.34%
6	异丁烷	-0.03%	-0.03%	0.49%	-0.03%	-4.45%	1.72%	8.71%	-31.51%	2.06%	13.63%	1.19%	0.68%	-1.83%	7.43%
7	1-丁烯	-0.66%	0.20%	-0.37%	0.20%	-3.97%	1.08%	7.14%	-26.14%	0.63%	3.80%	0.84%	0.32%	-2.09%	-0.83%
8	正丁烷	0.29%	0.09%	-0.03%	0.29%	-5.35%	0.61%	6.63%	-25.97%	1.03%	9.34%	-0.99%	-0.15%	-1.54%	4.23%
9	反-2-丁烯	-0.74%	0.31%	-0.43%	0.66%	-5.24%	-1.06%	8.11%	-22.17%	0.34%	10.63%	0.42%	1.03%	-2.83%	-0.80%
10	顺-2-丁烯	-0.43%	-0.03%	-0.43%	0.83%	-5.63%	-0.94%	24.66%	-25.57%	1.20%	10.69%	1.19%	0.05%	-3.40%	-1.31%
11	异戊烷	-0.46%	0.34%	-0.31%	0.26%	-4.87%	-1.93%	-1.46%	2.11%	0.29%	13.37%	1.45%	0.56%	-3.26%	-0.94%
12	1-戊烯	-0.37%	0.60%	-0.09%	0.94%	-6.88%	-1.99%	-2.34%	-5.03%	0.97%	12.00%	4.72%	0.56%	11.57%	8.77%
13	正戊烷	0.14%	0.34%	0.34%	0.51%	-4.41%	-1.15%	-0.51%	1.20%	0.80%	11.37%	0.93%	0.97%	-3.54%	-0.71%
14	异戊二烯	-1.40%	3.34%	1.43%	3.42%	-6.59%	0.21%	23.57%	-25.83%	0.00%	17.46%	0.72%	1.50%	15.09%	4.49%
15	反-2-戊烯	-0.63%	1.03%	0.03%	0.86%	-6.03%	-1.63%	-10.37%	-10.63%	0.71%	10.00%	4.03%	0.50%	15.63%	-6.06%
16	顺-2-戊烯	-0.57%	0.06%	-0.29%	0.46%	-5.65%	-2.79%	2.03%	5.11%	1.23%	10.23%	5.77%	0.40%	14.06%	0.83%
17	2,2-二甲基丁烷	-1.17%	-0.17%	-3.14%	-2.78%	-5.91%	-0.64%	-4.43%	-8.11%	0.89%	12.57%	-0.30%	0.03%	11.57%	0.43%
18	环戊烷	-0.83%	0.26%	1.06%	1.51%	-4.88%	-1.35%	-11.77%	3.74%	0.17%	11.20%	-0.30%	1.38%	-1.43%	-1.00%
19	2,3-二甲基丁烷	0.40%	-0.20%	0.69%	0.03%	-4.18%	1.54%	7.57%	-0.43%	-0.29%	5.17%	0.02%	-0.50%	13.09%	-3.60%
20	2-甲基戊烷	1.06%	0.40%	8.98%	-4.86%	-4.22%	0.70%	-14.66%	-17.71%	0.37%	10.86%	1.01%	5.92%	6.83%	-5.80%

续表

21	3-甲基戊烷	1.94%	6.37%	-4.27%	-5.80%	-4.31%	0.51%	-29.00%	-31.71%	0.34%	10.89%	1.05%	8.97%	10.71%	0.14%
22	1-己烯	0.20%	3.80%	-8.25%	-5.73%	-4.34%	0.87%	2.29%	6.06%	-1.11%	9.00%	0.06%	0.53%	12.54%	-1.17%
23	正己烷	-0.11%	0.46%	-2.76%	-5.96%	-3.33%	-0.35%	-17.46%	-24.34%	1.20%	8.69%	0.27%	0.98%	12.00%	17.69%
24	甲基环戊烷	-0.46%	0.40%	1.14%	-0.91%	-4.29%	0.01%	34.66%	58.06%	1.14%	7.06%	-0.87%	0.35%	9.63%	0.89%
25	2,4-二甲基戊烷	-0.23%	0.17%	-7.06%	-8.04%	-3.24%	-0.63%	30.74%	0.57%	0.80%	9.74%	-0.38%	0.02%	12.71%	-0.69%
26	苯	-0.77%	0.14%	-14.57%	-3.85%	-3.30%	-1.68%	-3.11%	-24.94%	0.63%	5.66%	0.94%	1.06%	10.17%	1.51%
27	环己烷	-1.06%	-0.11%	-0.89%	-4.02%	-5.70%	-0.71%	3.57%	13.83%	1.51%	34.20%	-0.33%	-0.28%	10.51%	2.09%
28	2-甲基己烷	-1.51%	-0.29%	0.65%	-8.10%	-2.47%	-0.10%	-28.80%	-11.20%	0.06%	6.57%	-1.53%	0.31%	12.89%	1.57%
29	2,3-二甲基戊烷	-1.00%	0.06%	-1.88%	-1.83%	-2.00%	0.38%	-35.54%	-14.86%	1.09%	25.89%	0.65%	1.10%	13.54%	-0.11%
30	3-甲基己烷	0.17%	0.00%	-0.82%	-5.25%	-1.93%	0.27%	-10.17%	-15.89%	16.14%	5.20%	0.73%	0.85%	12.71%	-0.46%
31	2,2,4-三甲基戊烷	-1.29%	0.11%	5.88%	-5.27%	-2.19%	-0.75%	-3.71%	13.17%	-0.06%	5.03%	-0.27%	0.24%	13.74%	0.77%
32	正庚烷	-0.37%	-0.06%	-3.18%	-3.47%	-4.07%	0.22%	24.54%	-37.60%	0.94%	4.69%	0.14%	-0.32%	12.03%	1.80%
33	甲基环己烷	-1.14%	0.06%	-0.31%	-3.93%	-3.50%	-1.17%	10.97%	-10.17%	0.43%	-0.40%	-0.82%	0.35%	9.97%	8.03%
34	2,3,4-三甲基戊烷	-0.71%	-0.34%	-5.94%	-4.69%	-2.65%	-0.26%	-3.34%	10.54%	1.26%	0.17%	0.23%	-0.11%	11.80%	10.63%
35	甲苯	0.00%	0.11%	1.21%	-3.68%	-2.95%	-0.93%	-16.29%	33.80%	1.31%	-4.17%	0.79%	-1.43%	9.40%	9.49%
36	2-甲基庚烷	0.03%	0.11%	3.94%	-6.16%	-3.49%	0.23%	-47.66%	-55.40%	0.89%	-0.60%	-0.19%	-1.23%	10.43%	9.46%
37	3-甲基庚烷	0.06%	-0.11%	2.77%	-2.65%	-3.38%	0.25%	-9.74%	6.63%	2.43%	1.29%	-0.18%	-1.44%	10.23%	10.40%
38	辛烷	-0.17%	0.11%	-5.08%	-1.23%	-1.99%	-0.54%	6.80%	-24.91%	0.11%	-0.46%	0.03%	-0.27%	6.86%	8.11%
39	乙苯	0.43%	0.74%	2.90%	-4.05%	-3.29%	1.30%	-1.03%	35.54%	1.74%	-5.23%	-0.63%	-0.86%	14.00%	2.11%
40	间对二甲苯	0.40%	0.77%	-0.48%	-6.09%	-2.63%	1.95%	-39.94%	13.57%	1.21%	-1.40%	-0.93%	-1.01%	10.34%	0.97%
41	苯乙烯	0.06%	0.60%	1.39%	-4.67%	-2.88%	3.53%	13.86%	53.14%	1.89%	-3.20%	-1.16%	-1.03%	6.86%	4.11%
42	邻二甲苯	0.34%	1.14%	-1.15%	-5.16%	-3.45%	1.69%	-7.60%	35.43%	0.71%	-3.97%	-1.05%	-0.58%	10.63%	2.83%
43	壬烷	0.00%	0.17%	0.16%	-5.20%	-2.99%	0.21%	2.71%	29.34%	1.54%	0.86%	0.71%	-0.68%	6.20%	-1.80%
44	异丙苯	0.03%	0.37%	-5.85%	-3.76%	-3.13%	1.76%	13.97%	-7.34%	1.20%	-3.66%	-1.02%	-1.12%	11.09%	3.89%

续表

45	正丙苯	0.80%	0.57%	3.99%	-2.75%	-2.57%	2.20%	2.57%	3.89%	1.86%	-4.54%	-0.89%	-1.91%	18.66%	5.49%
46	间-乙基甲苯	0.09%	1.26%	-2.31%	-4.09%	-2.72%	2.40%	15.17%	-7.46%	3.89%	-3.71%	-1.16%	-2.03%	19.86%	4.66%
47	对-乙基甲苯	1.11%	0.31%	-1.45%	0.73%	-2.51%	2.49%	-0.54%	31.26%	1.06%	-3.46%	-0.98%	-1.95%	12.09%	5.29%
48	1,3,5-三甲苯	0.66%	0.97%	-2.36%	-3.04%	-1.57%	1.59%	6.80%	-14.23%	0.23%	-3.94%	-0.84%	-3.96%	14.31%	4.40%
49	邻-乙基甲苯	0.37%	0.89%	-5.37%	-7.98%	-3.05%	2.97%	-27.03%	-7.34%	1.91%	-3.31%	0.50%	-2.14%	16.94%	6.34%
50	1,2,4-三甲苯	0.54%	1.06%	-5.25%	-8.03%	-2.31%	2.85%	7.74%	-10.89%	0.63%	-6.17%	-0.30%	0.12%	10.57%	7.31%
51	正癸烷	0.43%	0.83%	-3.97%	-1.75%	-2.07%	0.21%	-4.54%	-2.26%	1.43%	0.09%	-0.80%	4.56%	7.37%	1.46%
52	1,2,3-三甲苯	0.66%	1.11%	-1.57%	-6.90%	-3.07%	1.68%	-34.63%	-14.26%	1.23%	-4.11%	-1.10%	4.66%	10.86%	9.20%
53	间-二乙基苯	1.03%	1.40%	-2.29%	-6.18%	-3.51%	3.47%	-31.11%	32.23%	1.46%	-4.80%	-0.89%	5.83%	8.71%	6.40%
54	对-二乙基苯	1.14%	1.66%	-2.76%	-10.08%	-2.88%	4.00%	-36.69%	-6.34%	2.26%	-5.71%	-0.07%	5.19%	3.69%	8.54%
55	十一烷	1.09%	1.51%	-3.62%	-4.91%	-3.28%	4.57%	38.43%	-7.46%	0.49%	-5.97%	0.60%	-0.51%	-12.43%	6.29%
56	十二烷	1.29%	1.20%	-2.58%	-4.60%	-3.64%	8.35%	-22.06%	-11.89%	2.51%	-13.03%	0.02%	5.42%	-32.06%	7.97%

表 1-4 精密度验证数据汇总

序号	检测指标 目标化合物	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
		设备 1	设备 2												
1	乙烯	2.06%	2.60%	2.28%	2.88%	1.77%	1.07%	4.92%	4.27%	8.65%	1.78%	3.78%	4.91%	0.90%	1.45%
2	乙炔	3.13%	2.94%	2.31%	2.91%	3.80%	3.78%	4.58%	3.53%	3.09%	1.15%	4.74%	3.47%	0.47%	0.74%
3	乙烷	1.92%	2.72%	2.03%	2.81%	1.83%	0.72%	4.99%	2.85%	3.34%	1.56%	4.72%	4.94%	0.86%	0.31%
4	丙烯	1.37%	1.26%	1.66%	1.50%	1.74%	1.34%	0.73%	4.80%	1.49%	2.60%	4.97%	3.61%	0.73%	0.45%
5	丙烷	1.35%	2.12%	1.34%	1.64%	2.00%	2.58%	0.87%	1.37%	2.07%	1.26%	3.69%	3.81%	0.74%	1.03%
6	异丁烷	1.78%	1.45%	1.70%	1.45%	1.49%	3.51%	1.00%	1.05%	3.48%	2.08%	4.14%	3.09%	0.94%	4.09%
7	1-丁烯	2.12%	1.84%	2.32%	1.84%	1.57%	2.99%	0.97%	0.76%	3.28%	1.44%	3.50%	2.93%	1.68%	0.39%
8	正丁烷	2.24%	1.18%	1.77%	1.35%	1.78%	2.58%	0.93%	0.95%	3.36%	1.85%	3.93%	3.30%	0.84%	4.06%
9	反-2-丁烯	3.61%	1.59%	3.73%	1.61%	1.61%	2.88%	0.96%	0.95%	3.84%	1.89%	3.02%	3.48%	1.12%	0.33%
10	顺-2-丁烯	2.52%	1.09%	2.52%	1.10%	1.58%	2.16%	2.48%	0.63%	2.68%	1.74%	4.31%	2.30%	1.09%	0.49%
11	异戊烷	2.36%	1.77%	2.47%	1.68%	1.32%	2.70%	0.94%	0.67%	3.84%	2.15%	4.49%	2.92%	1.14%	0.42%
12	1-戊烯	2.42%	1.64%	2.59%	1.54%	0.84%	2.40%	0.90%	1.50%	3.72%	1.91%	4.32%	2.12%	5.85%	1.38%
13	正戊烷	2.35%	1.37%	2.43%	1.44%	1.65%	2.27%	0.91%	0.67%	3.73%	2.05%	3.96%	4.47%	0.93%	0.30%
14	异戊二烯	7.20%	6.41%	4.04%	3.99%	0.99%	1.69%	0.83%	4.27%	3.77%	2.18%	4.80%	4.95%	1.98%	1.20%
15	反-2-戊烯	3.31%	2.35%	3.24%	2.23%	1.38%	2.23%	0.87%	0.71%	3.83%	2.79%	4.08%	3.46%	2.46%	2.94%
16	顺-2-戊烯	2.70%	2.22%	2.85%	2.24%	1.36%	2.67%	0.65%	0.76%	3.94%	2.61%	4.72%	1.56%	2.10%	1.73%
17	2,2-二甲基丁烷	2.93%	1.43%	4.73%	2.47%	0.92%	1.41%	0.90%	0.73%	3.69%	1.37%	4.90%	1.00%	1.71%	1.51%
18	环戊烷	2.79%	1.99%	5.43%	3.34%	2.56%	2.15%	1.48%	0.78%	3.58%	1.86%	4.02%	4.91%	3.89%	0.39%
19	2,3-二甲基丁烷	3.29%	1.46%	5.21%	3.20%	1.16%	1.17%	0.85%	0.72%	3.82%	5.61%	4.25%	4.59%	3.89%	2.83%
20	2-甲基戊烷	5.30%	2.12%	4.45%	1.86%	0.80%	0.86%	0.77%	0.67%	4.57%	1.34%	3.68%	2.70%	2.67%	2.91%

续表

21	3-甲基戊烷	7.31%	12.58%	5.59%	0.65%	1.01%	0.83%	0.73%	0.58%	3.18%	1.45%	3.59%	0.55%	2.29%	1.15%
22	1-己烯	13.05%	7.57%	4.94%	1.87%	0.59%	0.55%	1.00%	1.57%	3.62%	1.68%	3.31%	3.48%	4.20%	0.95%
23	正己烷	2.34%	1.19%	5.49%	2.67%	0.86%	0.82%	0.75%	1.44%	3.74%	2.01%	2.95%	3.19%	3.39%	2.02%
24	甲基环戊烷	1.24%	2.27%	5.62%	4.59%	1.36%	1.72%	1.01%	2.23%	4.09%	1.79%	3.29%	1.34%	1.31%	1.32%
25	2,4-二甲基戊烷	1.07%	3.19%	3.24%	2.43%	0.86%	0.91%	1.20%	1.29%	3.96%	1.87%	2.73%	1.51%	3.98%	0.97%
26	苯	1.50%	1.55%	3.51%	1.85%	1.48%	1.17%	4.05%	2.00%	3.78%	1.54%	2.98%	3.53%	2.32%	1.14%
27	环己烷	2.49%	1.28%	4.57%	2.71%	0.73%	1.64%	4.45%	1.24%	2.33%	6.03%	2.17%	1.27%	1.37%	1.27%
28	2-甲基己烷	4.05%	2.57%	2.33%	2.66%	1.26%	0.75%	0.93%	4.83%	3.78%	1.74%	4.50%	1.05%	4.89%	0.96%
29	2,3-二甲基戊烷	2.78%	2.06%	3.16%	0.76%	1.51%	0.91%	1.87%	1.20%	4.23%	3.64%	4.32%	4.54%	4.50%	1.00%
30	3-甲基己烷	3.34%	2.40%	4.03%	2.20%	1.25%	0.47%	0.80%	4.88%	7.76%	1.49%	3.58%	2.75%	4.82%	1.02%
31	2,2,4-三甲基戊烷	2.52%	1.93%	5.10%	1.65%	1.02%	0.88%	1.17%	2.31%	3.85%	1.90%	3.70%	4.07%	4.36%	1.07%
32	正庚烷	2.18%	0.61%	1.80%	2.33%	0.63%	0.50%	4.28%	3.21%	4.16%	1.80%	4.15%	2.49%	4.96%	0.97%
33	甲基环己烷	2.81%	2.14%	3.75%	1.31%	1.27%	0.83%	0.90%	2.14%	4.27%	1.27%	3.76%	3.67%	2.37%	1.55%
34	2,3,4-三甲基戊烷	1.75%	1.89%	2.31%	2.44%	0.60%	0.49%	2.90%	2.63%	4.60%	1.26%	4.95%	4.16%	2.33%	1.45%
35	甲苯	2.80%	1.72%	2.97%	1.32%	1.11%	0.52%	2.03%	3.69%	4.85%	1.56%	3.76%	3.98%	1.96%	1.68%
36	2-甲基庚烷	2.42%	0.50%	3.15%	1.03%	0.68%	0.70%	2.04%	4.26%	4.33%	1.83%	2.34%	3.48%	2.61%	1.27%
37	3-甲基庚烷	2.66%	0.70%	3.62%	1.42%	0.75%	0.69%	1.51%	2.82%	4.41%	1.63%	1.76%	4.03%	2.23%	1.22%
38	辛烷	1.98%	0.63%	2.84%	2.34%	1.71%	0.67%	2.96%	4.31%	4.85%	1.46%	1.27%	2.65%	2.12%	1.12%
39	乙苯	1.85%	1.48%	1.57%	2.64%	0.81%	1.02%	4.60%	1.71%	4.92%	2.57%	2.81%	3.26%	1.14%	1.91%
40	间对二甲苯	1.89%	1.53%	4.81%	2.06%	0.59%	0.96%	0.66%	1.83%	4.06%	1.79%	3.85%	4.47%	1.61%	1.79%
41	苯乙烯	1.39%	1.40%	2.52%	2.09%	0.91%	1.32%	0.55%	3.40%	3.44%	2.35%	4.76%	4.49%	1.29%	1.65%
42	邻二甲苯	1.44%	2.20%	4.31%	1.95%	0.73%	1.09%	0.67%	1.86%	3.62%	2.89%	3.79%	2.68%	0.77%	2.04%
43	壬烷	1.44%	0.49%	2.76%	2.42%	0.76%	1.72%	0.63%	0.92%	4.01%	1.82%	3.12%	3.23%	1.18%	1.16%
44	异丙苯	1.29%	1.27%	5.59%	0.65%	0.75%	1.04%	0.53%	3.15%	3.84%	2.68%	4.09%	4.51%	1.61%	1.79%

续表

45	正丙苯	2.14%	1.23%	3.68%	2.43%	0.91%	1.18%	0.61%	1.56%	3.71%	2.34%	4.15%	3.88%	1.64%	2.43%
46	间-乙基甲苯	1.91%	3.00%	4.28%	2.99%	0.67%	1.44%	0.84%	3.10%	4.45%	2.23%	3.96%	4.22%	2.31%	2.61%
47	对-乙基甲苯	2.21%	1.61%	2.05%	4.85%	0.67%	1.41%	1.45%	1.89%	2.93%	2.07%	3.79%	3.72%	2.03%	2.01%
48	1,3,5-三甲苯	1.93%	1.77%	3.14%	3.53%	1.07%	1.77%	1.47%	3.54%	3.21%	2.15%	3.38%	5.00%	2.13%	2.22%
49	邻-乙基甲苯	1.32%	1.65%	3.05%	4.51%	0.96%	1.30%	0.77%	1.83%	3.36%	2.15%	3.02%	4.85%	1.95%	2.43%
50	1,2,4-三甲苯	1.34%	1.79%	3.83%	3.51%	0.96%	1.48%	4.20%	3.43%	3.32%	2.52%	2.91%	1.38%	2.25%	2.42%
51	正癸烷	1.20%	1.53%	2.70%	3.07%	0.74%	1.72%	0.60%	1.46%	3.78%	1.85%	2.90%	3.22%	2.11%	1.62%
52	1,2,3-三甲苯	1.53%	2.12%	3.41%	4.19%	1.03%	1.75%	3.89%	3.53%	3.26%	2.42%	4.06%	2.58%	1.35%	2.44%
53	间-二乙基苯	2.09%	2.47%	5.13%	4.00%	1.08%	1.29%	1.95%	1.20%	3.27%	3.21%	3.62%	3.00%	1.69%	2.29%
54	对-二乙基苯	2.49%	3.00%	5.07%	4.97%	1.08%	1.26%	4.28%	2.31%	3.06%	3.65%	4.57%	2.77%	3.18%	2.23%
55	十一烷	2.40%	2.88%	4.71%	6.00%	0.81%	0.73%	1.54%	1.55%	2.95%	4.98%	3.74%	4.68%	6.45%	1.97%
56	十二烷	2.48%	2.40%	3.68%	4.84%	1.93%	1.79%	2.29%	3.69%	2.97%	4.99%	3.45%	2.86%	5.93%	6.23%

表 1-5 24 h 浓度漂移验证数据汇总(nmol/mol)

序号	检测指标 目标化合物	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
		设备 1	设备 2												
1	乙烯	-0.02	0.05	0.25	0.70	0.06	0.06	-0.32	-0.32	-0.08	0.08	0.10	0.07	-0.03	-0.04
2	乙炔	0.05	-0.08	0.15	-0.46	-0.05	0.06	-0.38	-0.32	0.39	-0.08	0.05	0.11	-0.04	-0.04
3	乙烷	0.07	-0.03	-0.08	0.12	0.03	0.05	-0.22	-0.48	-0.09	0.09	-0.07	-0.08	-0.05	-0.05
4	丙烯	0.05	0.05	-0.09	-0.21	-0.03	0.05	-0.48	0.39	0.07	0.08	-0.08	0.06	0.02	-0.05
5	丙烷	-0.02	-0.07	-0.22	0.22	0.04	0.06	-0.22	0.49	-0.10	0.10	-0.06	0.05	0.06	-0.08
6	异丁烷	-0.05	0.10	0.07	-0.33	0.04	-0.12	-0.41	0.37	0.10	-0.08	-0.06	-0.08	-0.04	-0.06
7	1-丁烯	0.03	0.04	0.14	-0.18	0.06	-0.11	0.29	0.40	-0.09	-0.10	0.07	0.09	-0.04	-0.02
8	正丁烷	-0.05	0.04	-0.11	-0.34	0.05	-0.08	-0.43	0.29	0.09	-0.09	-0.06	-0.09	-0.04	-0.03
9	反-2-丁烯	-0.03	0.08	0.06	-0.27	0.07	0.08	0.32	-0.36	-0.10	-0.09	0.10	0.08	-0.02	-0.04
10	顺-2-丁烯	-0.04	0.03	0.06	0.19	0.06	0.07	-0.43	-0.40	-0.09	-0.10	0.03	-0.09	-0.01	-0.03
11	异戊烷	-0.04	-0.08	0.34	-0.23	0.05	0.07	-0.28	-0.43	-0.09	-0.09	-0.07	0.08	-0.02	-0.14
12	1-戊烯	-0.03	-0.07	-0.40	-0.16	0.04	0.04	-0.34	0.34	-0.10	-0.08	0.07	0.09	0.06	-0.04
13	正戊烷	-0.03	0.07	0.13	0.18	0.06	0.04	-0.42	-0.46	0.10	-0.10	-0.06	0.08	-0.01	-0.05
14	异戊二烯	-0.03	-0.03	0.29	0.35	0.06	0.05	-0.43	-0.41	-0.10	-0.09	-0.05	0.09	0.07	0.02
15	反-2-戊烯	-0.04	-0.07	0.34	-0.50	0.04	0.05	-0.40	0.28	-0.10	-0.10	-0.07	0.08	0.07	0.05
16	顺-2-戊烯	0.05	-0.09	-0.31	-0.16	0.04	0.05	-0.28	0.38	-0.09	-0.09	-0.07	0.10	0.06	0.04
17	2,2-二甲基丁烷	-0.03	-0.07	0.58	-0.82	0.08	0.05	-0.47	-0.32	-0.10	0.09	-0.10	0.10	0.16	0.03
18	环戊烷	0.07	0.06	-0.79	-0.59	0.06	0.07	0.27	-0.34	-0.09	-0.10	-0.06	0.09	0.02	0.04
19	2,3-二甲基丁烷	0.05	-0.07	-0.43	-0.35	0.05	0.04	-0.27	-0.39	-0.10	-0.09	0.09	0.09	0.12	0.09
20	2-甲基戊烷	-0.04	-0.06	0.55	-1.15	0.05	0.06	-0.39	0.34	0.09	0.10	0.09	0.07	0.06	0.06

续表

21	3-甲基戊烷	-0.03	-0.05	-0.52	-1.00	0.04	0.06	-0.43	-0.26	-0.10	-0.10	0.08	0.08	0.07	0.03
22	1-己烯	-0.04	0.04	-0.45	-0.82	0.04	0.05	-0.28	-0.26	-0.10	-0.09	0.10	-7.16	0.10	-0.03
23	正己烷	0.04	0.06	-0.42	-1.07	0.05	0.07	-0.44	0.32	-0.09	-0.10	-0.05	0.09	0.08	0.03
24	甲基环戊烷	-0.04	-0.05	-0.47	-0.96	0.05	0.07	0.34	-0.40	0.09	-0.09	-0.06	-0.07	0.05	0.04
25	2,4-二甲基戊烷	0.06	-0.06	-0.57	-1.14	0.05	0.05	0.29	0.28	-0.09	-0.09	-0.05	0.08	0.08	0.04
26	苯	0.05	0.05	-0.52	-0.80	-0.10	-0.08	0.35	-0.26	-0.09	-0.08	-0.06	-0.07	0.08	-0.03
27	环己烷	0.04	0.06	-0.46	-0.71	0.06	0.05	0.22	0.10	-0.09	0.33	0.06	0.09	0.05	0.03
28	2-甲基己烷	0.08	0.05	-0.50	-0.93	0.04	0.05	-0.29	0.12	-0.10	0.08	0.09	0.07	0.10	0.03
29	2,3-二甲基戊烷	0.06	-0.06	-0.38	-1.35	0.05	0.06	-0.49	-0.33	0.12	-0.09	-0.07	0.06	0.08	-0.03
30	3-甲基己烷	-0.05	0.03	-0.44	-0.56	0.03	0.06	0.25	-0.49	-0.10	-0.09	0.08	-0.06	0.10	0.04
31	2,2,4-三甲基戊烷	0.06	-0.05	-0.56	0.83	0.03	0.06	-0.24	-0.22	-0.09	-0.09	-0.06	-0.09	0.09	0.02
32	正庚烷	0.03	0.04	-0.47	-1.23	0.04	0.04	0.21	0.32	-0.09	-0.09	-0.11	0.09	0.12	-0.05
33	甲基环己烷	0.09	0.04	-0.40	-0.84	0.05	0.06	-0.33	-0.49	-0.10	-0.10	-0.07	0.09	0.07	-0.02
34	2,3,4-三甲基戊烷	0.04	0.07	-0.60	0.92	0.04	0.05	-0.37	-0.48	-0.10	-0.10	0.10	-0.09	0.08	-0.02
35	甲苯	-0.06	0.03	-0.46	0.98	-0.03	0.08	-0.33	-0.44	-0.10	-0.08	-0.06	0.07	0.13	-0.04
36	2-甲基庚烷	-0.07	-0.03	-0.36	-1.16	0.04	0.05	-0.35	-0.36	-0.10	-0.08	-0.06	-0.09	0.11	0.03
37	3-甲基庚烷	0.03	0.04	-0.53	0.85	0.05	0.05	-0.19	-0.29	-0.09	-0.08	-0.02	-0.10	0.09	-0.07
38	辛烷	0.03	-0.02	-0.49	0.99	0.05	0.05	0.32	-0.24	0.09	-0.08	-0.04	0.07	0.12	-0.07
39	乙苯	-0.03	0.08	-0.57	-1.15	-0.05	0.08	0.30	-0.44	-0.10	-0.08	-0.07	-0.10	0.11	-0.06
40	间对二甲苯	-0.03	-0.05	-0.45	1.00	-0.06	0.08	-0.36	-0.43	-0.54	-0.14	-0.08	-0.06	-0.12	-0.09
41	苯乙烯	-0.08	-0.04	-0.57	-1.23	-0.07	0.08	0.31	-0.42	-0.10	-0.07	0.07	0.09	-0.11	0.06
42	邻二甲苯	-0.02	-0.04	-0.54	-1.01	-0.05	0.09	-0.34	-0.39	-0.10	-0.08	-0.12	-0.09	0.12	-0.07
43	壬烷	-0.04	0.03	-1.28	1.30	-0.05	0.07	-0.49	-0.40	-0.10	-0.07	-0.09	0.08	0.13	0.07
44	异丙苯	0.05	-0.05	-1.17	-1.17	-0.06	0.09	0.38	-0.33	-0.09	-0.09	0.04	0.09	0.10	-0.14

续表

45	正丙苯	0.04	-0.03	-0.95	-1.21	-0.07	0.09	0.33	0.30	-0.10	-0.08	-0.06	0.06	0.05	0.08
46	间-乙基甲苯	0.05	-0.06	-0.72	-0.74	-0.06	0.10	0.31	-0.38	-0.09	-0.07	0.06	-0.10	0.05	0.08
47	对-乙基甲苯	0.04	0.04	-0.60	-1.22	-0.06	0.11	0.39	0.40	-0.10	-0.05	0.06	-0.05	-0.04	0.09
48	1,3,5-三甲苯	0.06	-0.08	-0.89	-1.00	-0.06	0.09	0.44	-0.48	-0.08	-0.06	0.09	-0.08	0.05	0.06
49	邻-乙基甲苯	0.03	0.07	-1.01	-1.03	-0.07	0.09	-0.42	-0.43	-0.07	-0.06	0.06	-0.10	0.05	0.07
50	1,2,4-三甲苯	0.02	0.06	-1.14	-1.24	-0.05	0.12	-0.43	0.42	-0.09	-0.07	-0.09	0.08	0.05	0.08
51	正癸烷	0.05	-0.05	-1.16	-0.99	-0.05	0.09	-0.33	0.23	-0.09	0.08	0.04	0.05	0.06	0.09
52	1,2,3-三甲苯	-0.07	0.05	-0.96	-1.05	-0.06	-0.11	-0.24	-0.26	-0.09	-0.08	0.09	-0.08	0.06	0.11
53	间-二乙基苯	0.05	-0.04	-0.92	-1.04	-0.04	0.10	-0.44	-0.30	-0.08	-0.06	0.12	0.09	0.07	0.10
54	对-二乙基苯	0.03	0.08	-1.38	-1.38	-0.05	0.10	0.26	-0.43	0.10	0.07	-0.06	-0.03	0.07	0.09
55	十一烷	0.05	0.07	-1.09	-1.52	-0.04	0.11	-0.26	-0.32	-0.13	0.07	0.05	0.05	0.16	-0.09
56	十二烷	0.08	-0.08	-1.93	-1.54	0.04	0.11	0.26	-0.32	0.15	0.09	-0.10	-0.09	-0.28	-0.54

表 1-6 仪器平行性测试验证数据汇总

序号	检测指标 目标化合物	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
		设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2
1	乙烯	3.28%		2.70%		7.68%		7.76%		18.07%		14.58%		5.93%	
2	乙炔	13.70%		11.71%		7.49%		7.94%		—		12.90%		28.46%	
3	乙烷	2.73%		2.39%		8.59%		9.12%		11.08%		14.83%		19.10%	
4	丙烯	2.97%		2.97%		6.07%		9.95%		—		11.04%		16.43%	
5	丙烷	2.27%		2.27%		14.78%		6.15%		7.74%		13.56%		10.68%	
6	异丁烷	3.49%		3.49%		7.25%		3.97%		—		13.80%		12.61%	
7	1-丁烯	5.55%		4.85%		—		5.39%		14.90%		13.52%		50.77%	
8	正丁烷	2.13%		2.20%		6.85%		3.27%		34.41%		5.61%		15.00%	
9	反-2-丁烯	2.53%		3.05%		—		8.17%		—		15.70%		—	
10	顺-2-丁烯	2.08%		1.80%		—		9.51%		—		7.23%		16.70%	
11	异戊烷	2.44%		2.40%		11.36%		6.57%		11.93%		13.31%		17.64%	
12	1-戊烯	3.75%		4.82%		—		5.03%		—		14.83%		114.50%	
13	正戊烷	3.43%		3.26%		7.66%		8.85%		5.85%		10.85%		16.98%	
14	异戊二烯	2.08%		2.47%		—		9.93%		19.40%		19.60%		14.59%	
15	反-2-戊烯	2.55%		2.41%		—		9.89%		—		12.12%		97.70%	
16	顺-2-戊烯	2.91%		4.77%		—		8.57%		—		13.97%		—	
17	2,2-二甲基丁烷	1.61%		—		14.14%		9.37%		—		18.15%		41.70%	
18	环戊烷	1.59%		—		16.75%		7.92%		—		19.50%		—	
19	2,3-二甲基丁烷	1.78%		—		—		9.36%		16.64%		13.13%		—	
20	2-甲基戊烷	1.98%		—		13.07%		8.06%		—		17.69%		29.90%	

续表

21	3-甲基戊烷	2.92%	4.93%	—	—	—	15.16%	74.75%
22	1-己烯	3.09%	—	—	9.55%	—	19.36%	74.12%
23	正己烷	2.26%	6.75%	—	8.04%	12.01%	15.96%	23.91%
24	甲基环戊烷	2.10%	—	—	9.99%	17.92%	18.07%	26.52%
25	2,4-二甲基戊烷	2.30%	—	—	8.51%	—	16.22%	65.91%
26	苯	2.07%	5.26%	8.96%	8.22%	6.37%	15.39%	16.52%
27	环己烷	2.63%	7.86%	—	8.39%	—	14.90%	33.83%
28	2-甲基己烷	2.71%	—	—	8.83%	13.67%	13.60%	27.64%
29	2,3-二甲基戊烷	4.42%	—	—	9.12%	—	8.04%	26.15%
30	3-甲基己烷	1.62%	—	—	8.19%	—	10.70%	30.61%
31	2,2,4-三甲基戊烷	2.69%	5.56%	—	—	—	4.49%	25.36%
32	正庚烷	3.26%	7.61%	—	8.48%	—	4.70%	24.63%
33	甲基环己烷	2.69%	5.37%	—	9.35%	—	5.15%	23.47%
34	2,3,4-三甲基戊烷	1.37%	—	—	8.31%	—	4.94%	36.38%
35	甲苯	2.79%	6.67%	14.82%	8.33%	9.93%	8.54%	25.66%
36	2-甲基庚烷	1.02%	—	—	8.25%	—	14.04%	50.54%
37	3-甲基庚烷	3.04%	—	—	7.51%	—	6.19%	38.53%
38	辛烷	3.19%	5.46%	6.66%	9.04%	—	3.67%	22.11%
39	乙苯	2.50%	4.34%	11.10%	9.03%	—	2.97%	16.25%
40	间对二甲苯	2.11%	6.51%	12.50%	9.45%	7.76%	8.77%	12.38%
41	苯乙烯	1.96%	6.68%	7.97%	8.20%	—	8.17%	16.96%
42	邻二甲苯	1.07%	5.40%	11.30%	9.34%	—	5.63%	21.62%
43	壬烷	2.01%	4.81%	2.93%	9.32%	—	6.04%	25.88%
44	异丙苯	3.30%	9.28%	—	6.46%	—	4.48%	22.29%

续表

45	正丙苯	2.45%	5.33%	—	8.06%	—	7.76%	26.48%
46	间-乙基甲苯	1.76%	3.58%	—	9.21%	—	3.59%	19.09%
47	对-乙基甲苯	2.81%	5.94%	—	9.48%	—	4.65%	14.76%
48	1,3,5-三甲苯	3.53%	5.74%	—	9.27%	—	5.82%	76.27%
49	邻-乙基甲苯	0.49%	5.59%	—	8.67%	—	6.78%	45.43%
50	1,2,4-三甲苯	1.68%	1.73%	—	8.04%	—	4.66%	21.38%
51	正癸烷	1.83%	6.00%	—	8.01%	—	5.29%	33.49%
52	1,2,3-三甲苯	1.60%	5.44%	—	8.49%	—	6.57%	88.74%
53	间-二乙基苯	1.53%	4.94%	—	—	—	8.54%	138.79%
54	对-二乙基苯	0.86%	—	—	9.75%	—	4.83%	41.61%
55	十一烷	1.63%	7.43%	—	9.21%	—	6.99%	85.97%
56	十二烷	0.00%	4.64%	16.37%	8.64%	5.38%	5.84%	—

表 1-7 系统残留测试验证数据汇总(nmol/mol)

序号	检测指标 目标化合物	公司 1		公司 2		公司 3		公司 4		公司 5		公司 6		公司 7	
		设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2	设备 1	设备 2						
1	乙烯	0.04	0.07	0.04	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	-0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
2	乙炔	0.00	0.09	0.01	0.10	0.00	0.03	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	乙烷	0.31	0.68	0.31	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
4	丙烯	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.11	0.02	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
5	丙烷	0.30	0.79	0.30	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
6	异丁烷	0.37	0.43	0.37	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	1-丁烯	0.01	0.17	0.01	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.23	0.00	0.10	0.00	0.00
8	正丁烷	0.45	0.74	0.45	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.09	0.00	0.00	0.01	0.00
9	反-2-丁烯	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.11	0.00	0.00
10	顺-2-丁烯	0.01	0.10	0.01	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.26	0.06	0.00	0.01
11	异戊烷	0.01	0.12	0.01	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00
12	1-戊烯	0.01	0.02	0.01	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.33	0.19	0.04	0.00
13	正戊烷	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
14	异戊二烯	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.02	0.12	0.06	0.02	0.04
15	反-2-戊烯	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.19	0.22	0.00	0.05
16	顺-2-戊烯	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.38	0.13	0.14	0.08
17	2,2-二甲基丁烷	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.69	0.24	0.16	0.14
18	环戊烷	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.06	0.00	0.00
19	2,3-二甲基丁烷	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.20	0.00	0.03	0.00
20	2-甲基戊烷	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.13	0.00	0.08	0.00

续表

21	3-甲基戊烷	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.07	0.00
22	1-己烯	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
23	正己烷	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.12	0.01
24	甲基环戊烷	0.11	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.01	0.00	0.00	0.08	0.00
25	2,4-二甲基戊烷	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00
26	苯	0.09	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.12	0.00	-0.02	-0.01	0.01	0.10	0.08	0.05
27	环己烷	0.10	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.35	0.02	0.00
28	2-甲基己烷	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.32	0.00	0.04	0.02
29	2,3-二甲基戊烷	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00
30	3-甲基己烷	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.12	0.00	0.00	0.05	0.00
31	2,2,4-三甲基戊烷	0.11	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.00	0.07	0.00
32	正庚烷	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01
33	甲基环己烷	0.14	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06
34	2,3,4-三甲基戊烷	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.37	0.00	0.00	0.00	0.02
35	甲苯	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.09
36	2-甲基庚烷	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.68	0.02	0.00	0.00	0.00
37	3-甲基庚烷	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.08	0.01	0.00	0.00	0.04
38	辛烷	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01
39	乙苯	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.02	0.25	0.00	0.09
40	间对二甲苯	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.27	0.63	0.00	0.02
41	苯乙烯	0.03	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.21	0.34	0.00	0.03
42	邻二甲苯	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.01	0.32	0.00	0.00	0.07
43	壬烷	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00
44	异丙苯	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.14	0.00	0.00	0.01

续表

45	正丙苯	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.12	0.05	0.01	0.08
46	间-乙基甲苯	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.07	0.11	0.00	0.09
47	对-乙基甲苯	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.15	0.11	0.05	0.00
48	1,3,5-三甲苯	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.21	0.11	0.01	0.02
49	邻-乙基甲苯	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.01	0.13	0.00	0.00	0.07
50	1,2,4-三甲苯	0.05	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.02	0.19	0.40	0.01	0.06
51	正癸烷	0.09	0.07	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.18	0.00	0.00	0.00
52	1,2,3-三甲苯	0.03	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.01	0.13	0.00	0.00	0.08
53	间-二乙基苯	0.07	0.04	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.47	0.37	0.00	0.03
54	对-二乙基苯	0.08	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.03	0.73	0.77	0.01	0.00
55	十一烷	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.03	0.17	0.50	0.05	0.00
56	十二烷	0.11	0.07	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.03	0.18	0.00	0.12	0.00