

DB37

山东省地方标准

DB37/T XXXX-201X

环境空气 57 种臭氧前体物的测定  
罐采样/气相色谱-氢火焰离子化检测/质谱  
检测联用法

Ambient air-Determination of 57 kinds of ozone precursor compounds

-Collected in specially-prepared canisters and analyzed by  
gas chromatography- flame ionization detector /mass spectrometer

(征求意见稿)

-- 发布

-- 实施

山东省生态环境厅  
山东省市场监督管理局 发布



目 次

前言.....II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 方法原理..... 1

5 干扰和消除..... 1

6 试剂和材料..... 2

7 仪器和设备..... 2

8 样品..... 3

9 分析步骤..... 4

10 结果计算与表示..... 6

11 精密度和准确度..... 7

12 质量保证和质量控制..... 7

13 注意事项..... 8

附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....9

附录 B（资料性附录）部分目标化合物的特征离子.....11

附录 C（资料性附录）标准色谱图.....13

附录 D（资料性附录）方法精密度和准确度.....15

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由山东省生态环境厅提出并负责解释。

本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省环境监测中心。

本标准主要起草人：曹方方、李红莉、岳太星、张凤菊、王桂勋、郭文建、张慧。

# 环境空气 57 种臭氧前体物的测定 罐采样/气相色谱-氢火焰离子化检测/质谱检测联用法

## 1 范围

本标准规定了测定环境空气中 57 种臭氧前体物的罐采样/气相色谱-氢火焰离子化检测/质谱检测联用法。

本标准适用于环境空气中乙烷、乙烯等 57 种臭氧前体物的测定；其他挥发性有机物如果通过方法适用性验证，也可采用本标准测定。

在选择离子(SIM)条件下,当取样量为 100 mL 时,本方法的方法检出限为  $0.08 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 测定下限为  $0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录 A。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**臭氧前体物** ozone precursor compounds

指大气环境中参与大气光化学反应生成臭氧的空气污染物，主要包括氮氧化物（ $\text{NO}_x$ ）、挥发性有机物和一氧化碳（CO）。本标准测定的臭氧前体物指分子结构中仅含碳、氢两种原子的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 的挥发性有机物。

## 4 方法原理

环境空气样品用内壁硅烷化处理的不锈钢采样罐采集，经低温或其他等效方式除水浓缩后，加热解吸至气相色谱仪分离，氢火焰离子化检测器分析 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 组分，质谱检测器分析其余组分。根据色谱峰的保留时间、碎片离子质荷比及其丰度比定性，外标/内标法定量。

## 5 干扰和消除

采用低温或其他等效方式除水；分析高浓度样品后，系统要充分净化，防止系统中残留VOCs的干扰。

## 6 试剂和材料

6.1 混合标准气（有证标准物质）：57种目标组分，各组分浓度为1.0 μmol/mol。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa。

6.2 混合标准使用气：使用气体稀释装置(7.6)将混合标准气(6.1)用高纯氮气(6.6)稀释至2.00 nmol/mol浓度，可保存30天。

6.3 内标标准气（有证标准物质）：溴氯甲烷、对溴氟苯、1,2-二氟苯、氯苯-d5。浓度为1.00 μmol/mol，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa。

6.4 内标标准使用气：使用气体稀释装置(7.6)将内标标准气(6.3)用高纯氮气(6.6)稀释至5.00 nmol/mol，可保存30天。

6.5 高纯氮气：≥99.999%。

6.6 高纯氮气：≥99.999%。

6.7 液氮。

## 7 仪器和设备

7.1 气相色谱-质谱联用仪：气相部分具有分流、不分流进样口，柱温箱具有程序升温功能，可配备柱温箱冷却装置。气相部分配有氢火焰离子化检测器（FID），质谱部分具有70 eV电子轰击（EI）离子源，有全扫描/选择离子（SIM）扫描、谱库检索等功能。

7.2 气体预浓缩仪：可采用电子制冷或液氮制冷。

7.2.1 液氮制冷应具有多级冷阱功能。具有除去样品中水、氧气、氮气、二氧化碳的功能和样品聚焦功能。气体预浓缩装置与气相色谱-质谱联用仪连接线均使用硅烷化管路，并能在50℃~150℃范围加热。

7.2.2 电子制冷：具有除水功能，富集装置的制冷温度不高于-30℃，吸附管的填料为Carbon Sieve和Carbon B混合填料，或其他等效吸附剂。

7.3 毛细管色谱柱：

阀切换：毛细管柱柱长60 m、内径0.32 mm、膜厚1.0 μm（固定液为聚二甲基硅氧烷），或其他等效毛细管柱；毛细管柱柱长30 m、内径0.32 mm、膜厚1.0 μm（固定液为聚二甲基硅氧烷），或其他等效毛细管柱；GAS-Pro毛细管柱柱长30 m、内径0.32 mm，或其他等效毛细管柱。

中心切割：毛细管柱柱长60 m、内径0.32 mm、膜厚1.8 μm（固定液为6%腈丙基苯、94%二甲基硅氧烷，或其他等效毛细管柱；Alumina Bond /Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>毛细管柱柱长30 m、内径0.53 mm、膜厚10 μm，或其他等效毛细管柱。

7.4 自动进样器：可实现采样罐样品自动进样。

7.5 罐清洗装置：可加温、加湿清洗罐，能将采样罐抽真空（不低于10 Pa）。

7.6 气体稀释装置：可二级稀释，稀释倍数可达1000倍。

- 7.7 采样罐：内壁经惰性化处理的不锈钢罐，容积 3.2 L 或 6 L。
- 7.8 恒定流量采样器：恒定流量，采样前流量用标准流量计校准。
- 7.9 真空压力表：精度要求 $\leq 7$  kPa（1 psi）。
- 7.10 过滤器：孔径小于等于 10  $\mu\text{m}$ 。

## 8 样品

### 8.1 采样前准备

罐清洗：使用罐清洗装置（7.5）对采样罐清洗。清洗时进行加湿以降低罐体内壁的活性吸附；必要时可 50  $^{\circ}\text{C}$ ～80  $^{\circ}\text{C}$  加热清洗。清洗完毕的采样罐抽至真空（不低于 10 Pa），拧紧螺帽放至清洁的环境中。

### 8.2 样品采集

样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样两种方式。样品采集前调节好恒定流量采样器（7.8）流量。

瞬时采样：将清洗并抽至真空的采样罐带至采样点，安装过滤器，打开采样阀开始采样，待罐内压力与采样点大气压力一致后，关闭阀门，拧紧防尘螺帽。记录采样日期、采样起止时间、温度、湿度、样品编号、大气压及采样罐真空度等信息，具体参见 HJ 194。

恒定流量采样：将清洗并抽至真空的采样罐带至采样点，安装恒流采样器（7.8）、过滤器（7.10），逆时针旋转采样阀开始采样。在设定的恒定流量所对应的采样时间达到后，关闭阀门，用密封螺帽密封。记录采样日期、采样起止时间、温度、湿度、样品编号、大气压及采样罐真空度等信息，具体参见 HJ 194。

### 8.3 样品保存

样品在常温条件下保存，保存期限不超过 30 d。

### 8.4 样品制备

实际样品在分析前，须使用真空压力表（7.9）测定罐内压力。若压力小于 83 kPa，须用高纯氮气加压至 101 kPa，并按式（1）计算稀释倍数。

$$f = \frac{Y_a}{X_a} \quad (1)$$

式中：f—稀释倍数，无量纲；

$X_a$ —稀释前的罐压力，kPa；

$Y_a$ —稀释后的罐压力，kPa。

### 8.5 空白制备

#### 8.5.1 实验室空白制备

将预先清洗好并抽至真空的采样罐（7.7）连在气体稀释装置（7.6）上，打开高纯氮气（5.6）阀

门。待采样罐压力达到预设值后（一般为 101kPa），关闭采样罐阀门。

### 8.5.2 全程序空白制备

用高纯氮气（6.6）注入预先清洗好并抽至真空的采样罐（7.7），加压至 101 kPa 后带至采样现场，拧开螺帽、打开罐阀门暴露于采样现场后关闭阀门、拧紧螺帽，与同批次采集样品后的采样罐（7.7）一起送回实验室分析。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器参考条件

#### 9.1.1 预浓缩参考条件

##### 9.1.1.1 冷冻浓缩参考条件

取样体积100 mL。

一级冷阱：捕集温度为-120 °C；捕集流速为60 mL/min；加热预解吸温度为0 °C；解吸温度为10 °C；烘烤温度为150 °C。二级冷阱：捕集温度为-40 °C；捕集流速为10 mL/min；捕集体积为40 ml；解吸温度为160 °C；解析时间为3.0 min；烘烤温度为190 °C；三级冷阱：捕集温度为-175 °C；进样时间为2.0 min；系统烘烤时间为10 min；传输线温度为100 °C。

##### 9.1.1.2 吸附富集参考条件

取样体积100 mL。

传输线温度：160°C；冷阱温度：-30°C；解析温度：300°C；解析时间：5min；升温速率：MAX；采样流速：25ml/min；内标进样：压力23psi；流速20mL/min，进样体积1ml。

#### 9.1.2 色谱参考条件

##### 9.1.2.1 阀切换参考色谱条件

程序升温：-10 °C保持6 min，以15 °C/min升温到10 °C，再以4°C/min升温到150 °C，再以15°C/min升温到240 °C保持2 min；色谱柱流量：3.0 mL/min；进样口温度：220 °C；阀切换时间：12 min。

##### 9.1.2.2 中心切割参考色谱条件

程序升温：40 °C保持3 min，以8 °C/min升温到50 °C保持2 min，再以8 °C/min升温到150 °C，保持10 min，再以15 °C/min升温到185 °C，保持16.5 min；色谱柱流量：1.5 mL/min；进样口温度：220 °C；切割时间：8.4 min。

#### 9.1.3 FID 参考条件

检测器温度：250°C，空气400 mL/min，氢气40 mL/min，尾吹气（氮气）30 mL/min。

#### 9.1.4 质谱参考条件

离子源：EI源；离子源温度：230 °C；接口温度：280 °C；离子化能量：70 eV。扫描方式：选择离子扫描方式（SIM），全扫描方式（SCAN）用于定性参考。溶剂延迟：4 min。各目标物定量离子和辅助定性离子的选择参见附录B。

### 9.2 校准



9.2.1 仪器性能检查

样品分析前，需要检查气相色谱-质谱系统性能。将 4-溴氟苯标准气体经浓缩仪进样，得到 4-溴氟苯的关键离子丰度须符合表 1 的标准，否则需要清洗离子源或者重新校准。

表 1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

质量数	离子丰度	质量数	离子丰度
50	质量数 95 的 8%~40%	174	质量数 95 的 50%~120%
75	质量数 95 的 30%~66%	175	质量数 174 的 4%~9%
95	基峰，相对丰度 100%	176	质量数 174 的 93%~101%
96	质量数 95 的 5%~9%	177	质量数 117 的 5%~9%
173	质量数 174 的 2%		

9.2.2 校准曲线的配制与测定

分别取混合标准使用气（6.2）50 mL、 100 mL、400 mL、800 mL、1000 mL绘制标准曲线，相当于各浓度点浓度分别为1.00 nmol/mol、2.00 nmol/mol、8.00 nmol/mol、16.0 nmol/mol、20.0 nmol/mol（可根据实际样品情况调整）的标准系列，每个浓度点平行进样两次取平均值。标准曲线中每个点均加入内标，阀切换技术的内标浓度为5.00 nmol/mol（6.4），中心切割技术是采用定量环加入内标，使用内标气浓度为1.0 μmol/mol（6.3）。按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行测定。各组分的特征离子见附录B。

FID采用外标法定量计算。目标化合物浓度为横坐标，目标化合物面积为纵坐标，用最小二乘法绘制校准曲线。

质谱采用内标法定量计算。按照公式（2）计算目标物的相对响应因子（RRF），按照公式（3）计算目标物全部标准浓度点的平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）。

$$RRF_i = \frac{A_x}{A_i} \times \frac{\varphi_{is}}{\varphi_x} \tag{2}$$

式中：RRF<sub>i</sub>—目标化合物的相对响应因子，无量纲；

A<sub>x</sub>—目标化合物定量离子峰面积；

A<sub>is</sub>—内标化合物定量离子峰面积；

φ<sub>is</sub>—内标物的摩尔分数，nmol/mol；

φ<sub>x</sub>—目标物的摩尔分数，nmol/mol。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \tag{3}$$

式中： $\overline{RRF}$ —目标化合物的平均相对响应因子，无量纲；

RRF<sub>i</sub>—标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子，无量纲；

n—标准系列点数。

9.2.3 标准色谱图

目标化合物的色谱图参见附录C。

### 9.3 样品测定

将制备好的样品（8.4）连接至气体预浓缩仪（7.2），取100 mL样品浓缩分析，阀切换技术同时加入50.0 mL内标标准使用气（6.4），中心切割技术定量环加入1.0 mL 内标标准气（6.3）按照仪器参考条件（9.1）进行测定。

### 9.4 空白样品测定

按照与样品测定相同的操作步骤进行实验室空白（8.5.1）和全程序空白（8.5.2）的测定。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 定性分析

10.1.1 对于每个目标化合物，应通过校准曲线经过多次进样建立保留时间窗口，保留时间窗口为 $\pm 3$ 倍的保留时间标准偏差，样品中目标化合物的保留时间应在保留时间的窗口内。

10.1.2 质谱分析时，目标化合物在标准质谱图中的丰度高于30%的所有离子应在样品质谱图中存在，样品质谱图中的相对丰度与标准质谱图中的相对丰度的绝对值偏差应小于30%。对于某些化合物，一些特殊的离子（如：分子离子峰），如果其相对丰度低于30%，也应该作为判别化合物的依据。如果实际样品存在明显的背景干扰，则在比较时应扣除背景影响。

### 10.2 定量分析

#### 10.2.1 外标法

FID采用外标法进行定量计算。样品中目标物的含量（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）按照公式（4）进行计算。

$$\rho = \varphi_x \times \frac{M}{22.4} \times f \quad (4)$$

式中： $\rho$ —样品中目标物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$\varphi_x$ —由校准曲线得到的目标化合物的摩尔分数， $\text{nmol}/\text{mol}$ ；

$V$ —样品进样体积， $\text{mL}$ ；

$M$ —目标物的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

22.4—标准状态下(273.15 K, 101.325 kPa 下)气体的摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ ；

$f$ —稀释倍数，无量纲。

#### 10.2.2 内标法

质谱采用内标法进行定量计算。样品中目标物的含量（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）按照公式（5）进行计算。

$$\rho = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{\varphi_{is}}{\text{RRF}} \times \frac{M}{22.4} \times f \quad (5)$$

式中： $\rho$ —样品中目标物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$A_x$ —目标化合物定量离子峰面积;

$A_{is}$ —内标化合物定量离子峰面积;

$\varphi_{is}$ —内标物的摩尔分数, nmol/mol;

$\overline{RRF}$ —目标化合物的平均相对响应因子, 无量纲;

$M$ —目标物的摩尔质量, g/mol;

22.4—标准状态下(273.15 K, 101.325 kPa 下)气体的摩尔体积, L/mol;

$f$ —稀释倍数, 无量纲。

### 10.3 结果表示

测定结果的小数点后保留的位数与方法检出限一致, 但最多保留 3 位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

6家实验室分别对2.00 nmol/mol、10.0 nmol/mol、18.0 nmol/mol 3个浓度空白加标样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差范围分别为: 0.65%~19.8%, 0.46%~14.3%, 0.29%~7.20%; 实验室间相对标准偏差范围分别为: 0.60%~12.3%, 0.2%~4.8%, 0.2%~11.5.5%; 重复性限范围分别为: 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~2.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~7.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~43.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 再现性限范围分别为: 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~4.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 2.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~26.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~46.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

方法精密度数据参见附录D。

### 11.2 准确度

6家实验室分别对加标量为2.00 nmol/mol环境空气样品进行加标回收测定, 加标回收率范围为80.2%~107%。

方法准确度数据参见附录D。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 空白

实验室空白、全程序空白中目标物的浓度应低于方法测定下限。否则应查找原因, 并采取相应措施, 消除干扰。

### 12.2 平行样品的测定

每 20 个样品或每批次 (少于 20 个/批) 分析一个平行样。平行样品的相对偏差应小于或等于 30%, 否则查找原因并重新分析。

### 12.3 内标物

样品中内标物的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标物的保留时间偏差应不超过 20 s，定量离子峰面积变化应在 60%~140%之间。

### 12.4 校准曲线

校准曲线至少需要 5 个浓度点，目标物相对响应因子的相对标准偏差（RSD）应小于等于 30%，否则应查找原因并重新绘制标准曲线。

### 12.5 连续校准

每次样品分析前做一次校准曲线中间浓度点或次高点。测定结果与初始浓度值相对偏差应小于等于 30%，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

## 13 注意事项

13.1 实验室环境应远离有机溶剂，降低、消除有机溶剂和其他挥发性有机物的本底干扰。

13.2 进样系统、冷阱浓缩系统中气路连接材料挥发出的挥发性有机物会对分析造成干扰。适当升高、延长烘烤时间，将干扰降至最低。

13.3 所有样品经过的管路和接头均需进行惰性化处理，并保温以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。

## 附录 A

(规范性附录)

## 方法检出限和测定下限

表 A.1 中给出了方法检出限和测定下限指标。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物	方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	乙烯	0.08	0.32
2	乙炔	0.09	0.36
3	乙烷	0.12	0.48
4	丙烯	0.15	0.60
5	丙烷	0.16	0.64
6	异丁烷	0.21	0.84
7	1-丁烯	0.2	0.80
8	正丁烷	0.15	0.60
9	反-2-丁烯	0.19	0.76
10	顺-2-丁烯	0.34	1.40
11	2-甲基丁烷	0.26	1.00
12	1-戊烯	0.16	0.64
13	正戊烷	0.16	0.64
14	异戊二烯	0.13	0.52
15	反-2-戊烯	0.59	2.40
16	顺-2-戊烯	0.28	1.10
17	2,2-二甲基丁烷	0.32	1.30
18	环戊烷	0.24	0.96
19	2,3-二甲基丁烷	0.31	1.20
20	2-甲基戊烷	0.38	1.50
21	3-甲基戊烷	0.31	1.20
22	1-己烯	0.28	1.10
23	正己烷	0.36	1.40
24	甲基环戊烷	0.25	1.00
25	2,4-二甲基戊烷	0.27	1.10
26	苯	0.28	1.10
27	环己烷	0.25	1.00
28	2-甲基己烷	0.26	1.00

续表 A.1

序号	化合物	方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
29	2,3-二甲基戊烷	0.27	1.10
30	3-甲基己烷	0.32	1.30
31	2,2,4-三甲基戊烷	0.32	1.30
32	庚烷	0.62	2.50
33	甲基环己烷	0.27	1.10
34	2,3,4-三甲基戊烷	0.31	1.20
35	甲苯	0.24	0.96
36	2-甲基庚烷	0.44	1.80
37	3-甲基庚烷	0.28	1.10
38	辛烷	0.38	1.50
39	乙苯	0.2	0.80
40,41	间/对二甲苯	0.44	1.80
42	苯乙烯	0.36	1.40
43	邻二甲苯	0.37	1.50
44	壬烷	0.18	0.72
45	异丙苯	0.37	1.50
46	丙基苯	0.25	1.00
47	间乙基甲苯	0.28	1.10
48	对乙基甲苯	0.33	1.30
49	均三甲苯	0.24	0.96
50	邻乙基甲苯	0.25	1.00
51	1,2,4-三甲苯	0.19	0.76
52	癸烷	0.24	0.96
53	1,2,3-三甲苯	0.33	1.30
54	间二乙苯	0.36	1.40
55	对二乙苯	0.36	1.40
56	十一烷	0.35	1.40
57	十二烷	0.42	1.70

## 附录 B

(资料性附录)

## 部分目标化合物的特征离子

表 B.1 给出采用质谱法分析的目标组分的定性离子和定量离子。

表 B.1 目标物的定量离子和定性离子

序号	化合物	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
1	异丁烷	43	41	42
2	正丁烷	43	41	58
3	1-丁烯	41	39	56
4	反-2-丁烯	41	39	56
5	顺-2-丁烯	41	39	56
6	异戊烷	43	42	57
7	1-戊烯	42	55	70
8	正戊烷	43	41	42
9	1,3-二戊烯	67	68	53
10	反-2-戊烯	55	70	42
11	顺-2-戊烯	55	70	42
12	2,2-二甲基丁烷	57	71	43
13	环戊烷	42	55	70
14	2,3-二甲基丁烷	43	42	71
15	2-甲基戊烷	43	42	71
16	3-甲基戊烷	57	56	41
17	1-己烯	56	41	55
18	正己烷	57	41	56
19	甲基环戊烷	56	41	69
20	2,4-二甲基戊烷	57	43	56
21	苯	78	77	
22	环己烷	84	56	41
23	2-甲基己烷	43	57	85
24	2,3-二甲基戊烷	56	43	71
25	3-甲基己烷	43	57	71
26	2,2,4-三甲基戊烷	57	56	41
27	庚烷	43	57	71
28	甲基环己烷	83	55	98

续表 B.1

序号	化合物	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
29	2,3,4-三甲基戊烷	71	43	70
30	甲苯	91	92	
31	2-甲基庚烷	57	43	99
32	3-甲基庚烷	57	85	43
33	辛烷	43	57	85
34	乙苯	91	106	
35,36	间/对-二甲苯	91	106	
37	苯乙烯	104	103	78
38	邻-二甲苯	91	106	105
39	壬烷	57	43	85
40	异丙苯	105	120	
41	丙基苯	91	120	
42	间-乙基甲苯	105	120	
43	对-乙基甲苯	105	120	
44	均三甲苯	105	120	
45	邻-乙基甲苯	105	120	
46	1,2,4-三甲苯	105	120	
47	癸烷	57	43	71
48	1,2,3-三甲苯	105	120	
49	间-二乙苯	105	119	134
50	对-二乙基苯	119	105	134
51	十一烷	57	43	71
52	十二烷	57	43	71
53	溴氯甲烷	130	128	93
54	1,2-二氟苯	114	88	63
55	氯苯-D5	117	82	119
56	对溴氟苯	95	174	176



## 附录 C

(资料性附录)  
标准色谱图

附录 C 给出了在 8.1 仪器参考条件下测定的 57 种臭氧前体物色谱图。其中，中心切割：FID 分析低碳烃，色谱图见图 C.1；MS 分析其他目标物，色谱图见图 C.2；阀切换：FID 分析低碳烃，色谱图见图 C.3；MS 分析其他目标物，色谱图见图 C.4。

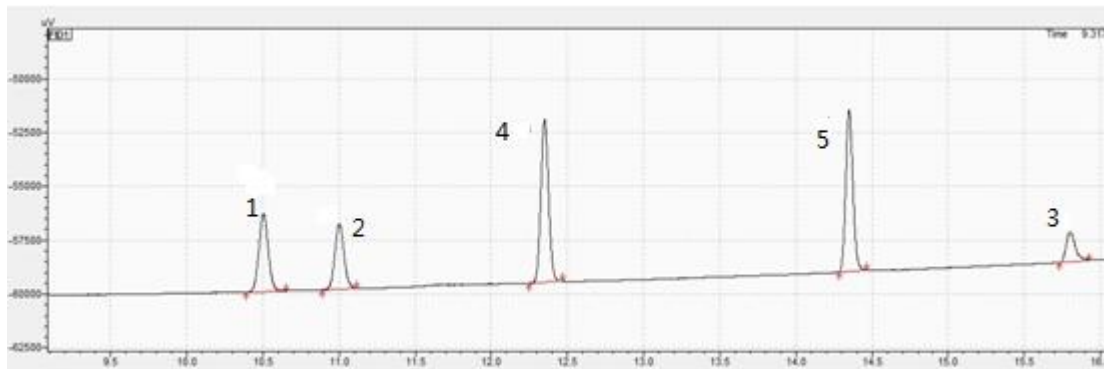


图 C.1 中心切割色谱图

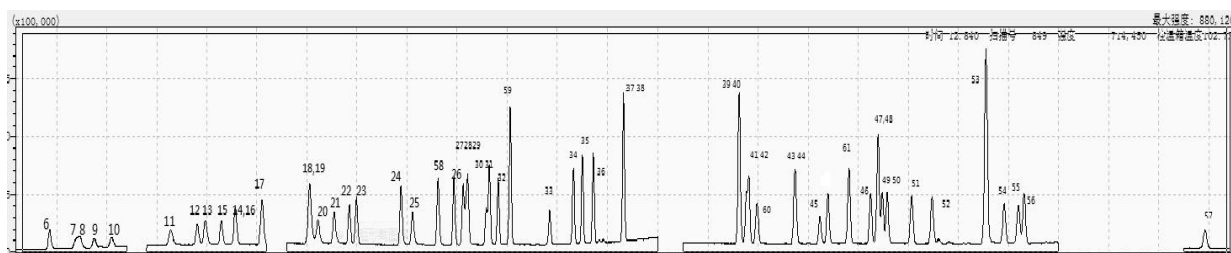
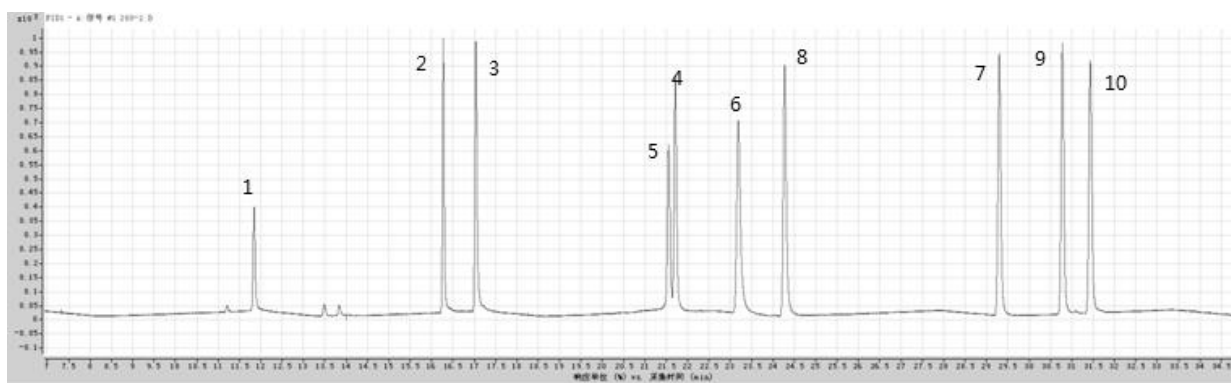
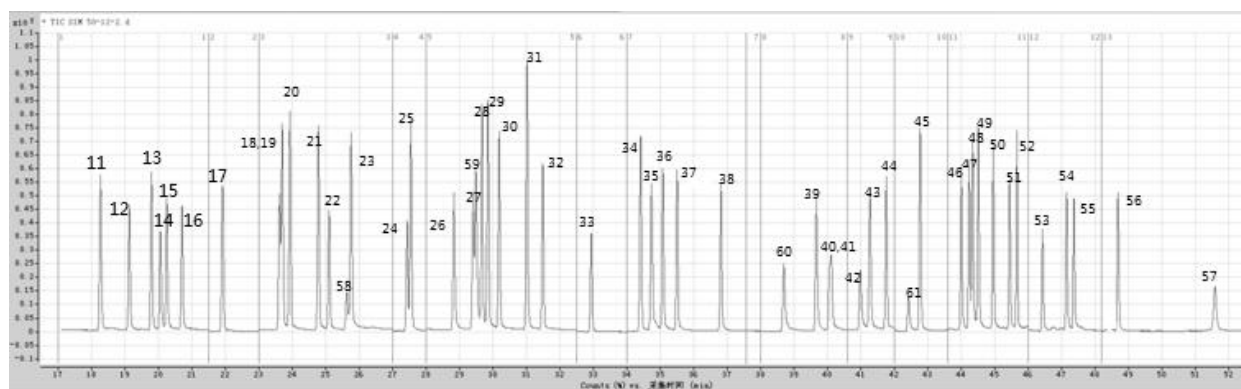


图 C.2 中心切割选择离子流图



图C.3 阀切换色谱图



图C.4 阀切换选择离子流图

注：1-乙烷；2-乙烯；3-乙炔；4-丙烯；5-丙烷；6-异丁烷；7-1-丁烯；8-正丁烷；9-反-2-丁烯；10-顺-2-丁烯；11-2-甲基丁烷；12-1-戊烯；13-正戊烷；14-异戊二烯；15-反-2-戊烯；16-顺-2-戊烯；17-2,2-二甲基丁烷；18-环戊烷；19-2,3-二甲基丁烷；20-2-甲基戊烷；21-3-甲基戊烷；22-1-己烯；23-正己烷；24-甲基环戊烷；25-2,4-二甲基戊烷；26-苯；27-环己烷；28-2-甲基己烷；29-2,3-二甲基戊烷；30-3-甲基己烷；31-2,2,4-三甲基戊烷；32-庚烷；33-甲基环己烷；34-2,3,4-三甲基戊烷；35-甲苯；36-2-甲基庚烷；37-3-甲基庚烷；38-辛烷；39-乙苯；40+41-间/对二甲苯；42-苯乙烯；43-邻二甲苯；44-壬烷；45-异丙苯；46-丙基苯；47-间乙基甲苯；48-对乙基甲苯；49-均三甲苯；50-邻乙基甲苯；51-1,2,4-三甲苯；52-癸烷；53-1,2,3-三甲苯；54-间二乙苯；55-对二乙苯；56-十一烷；57-十二烷；58-溴氯甲烷（内标1）；59-1,2-二氟苯（内标2）；60-氯苯-d5（内标3）；61-对溴氟苯（内标4）。

## 附录 D

(资料性附录)

## 方法精密度和准确度

表 D.1 中给出了方法精密度、重复性和再现性指标。

表 D.2 中给出了方法准确度指标。

表 D.1 方法精密度、重复性和再现性

化合物	总均值(nmol/mol)			实验室内相对标准偏差(%)			实验室间相对标准偏差(%)			重复性限 r( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			再现性限 R( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高
乙烷	2.1	9.4	17.8	1.79-3.43	5.19-11.3	1.17-3.78	0.6	2.5	8.5	0.4	2.5	1.5	0.4	3.6	1.6
乙烯	2.1	9.5	17.8	1.33-6.81	4.00-11.5	0.63-3.28	2.3	3.8	1.1	0.1	1.3	7.5	0.2	6.3	16.5
乙炔	1.8	10.5	16.1	1.47-3.51	0.87-5.90	0.60-3.03	0.8	1.9	13.4	1.6	1.4	2.2	0.8	3.1	2.8
丙烷	1.9	9.6	17.9	0.65-19.8	0.59-3.80	0.29-3.12	12.3	1.3	1.0	0.6	2.4	2.1	0.9	6.6	5.1
2-甲基丁烷	2.1	9.2	14.7	3.19-8.41	1.47-13.9	2.44-3.16	2.3	3.5	0.4	0.8	3.9	3.6	1.8	11.4	7.8
1-戊烯	1.8	10.4	16.9	2.11-10.4	1.31-14.2	2.69-3.39	3.7	3.7	0.4	0.8	3.9	3.4	1.6	12.2	8.0
正戊烷	1.9	10.5	16.9	1.69-9.78	1.24-14.3	2.64-3.28	3.3	3.7	0.4	0.8	3.8	3.5	1.5	10.8	7.8
异戊二烯	1.9	10.3	16.9	1.66-9.64	1.60-13.9	2.74-3.83	3.3	3.5	0.6	0.7	3.6	3.4	1.7	10.8	7.2
反-2-戊烯	1.8	10.4	16.6	1.48-10.4	1.35-13.9	2.62-3.88	3.7	3.6	0.6	0.7	3.6	3.4	1.7	10.8	7.2
顺-2-戊烯	1.8	10.4	16.6	1.63-10.6	1.37-14.0	2.62-3.89	3.7	3.6	0.6	1.0	5.1	4.8	2.3	15.1	10.3
2,2-二甲基丁烷	1.8	10.8	17.1	1.73-10.1	1.53-14.0	2.59-3.98	3.4	3.5	0.7	0.6	0.9	1.9	0.6	2.8	2.2
丙烯	1.9	8.5	15.1	0.87-7.5	0.88-1.20	0.42-1.86	2.8	0.3	0.6	1.0	7.4	9.3	1.9	13.8	13.8
环戊烷	1.9	10.3	16.8	1.68-8.78	0.94-13.6	4.33-7.20	2.9	4.4	1.5	0.7	3.6	3.6	1.4	9.9	7.0
2,3-二甲基丁烷	1.9	10.5	16.7	1.11-8.73	0.46-13.5	1.96-4.57	3.1	3.7	1.2	0.6	1.3	5.3	0.6	5.9	9.1
异丁烷	1.9	10.5	18.6	1.92-8.31	0.73-1.70	0.92-3.72	2.6	0.4	1.1	0.9	4.7	5.0	1.6	12.8	9.1
2-甲基戊烷	1.9	10.5	16.8	0.86-8.94	0.65-13.7	2.12-4.55	3.4	3.7	1.1	1.2	5.8	6.1	2.3	16.1	11.1
1-己烯	1.9	10.6	16.9	1.08-9.02	0.64-13.5	2.20-4.73	3.3	3.5	1.2	0.9	4.7	5.0	1.9	13.8	9.1
3-甲基戊烷	1.8	10.6	17.3	1.52-10.0	1.10-13.3	2.18-4.70	3.8	3.5	1.1	0.8	1.5	4.6	0.8	6.9	10.8
正丁烷	1.8	10.2	18.6	2.27-7.72	0.70-2.15	0.69-3.53	2.4	0.4	1.2	1.2	5.8	6.5	2.3	16.5	11.1
正己烷	1.7	10.4	17.1	1.34-9.90	1.35-13.0	2.16-4.92	3.7	3.2	1.2	1.2	5.8	6.1	2.3	15.7	11.1
甲基环戊烷	1.8	10.5	16.7	1.15-9.55	1.13-13.3	2.00-4.63	3.4	3.5	1.2	1.1	6.0	6.4	2.3	17.3	11.6
2,4-二甲基戊烷	1.7	10.7	17.0	1.56-9.65	1.42-13.4	2.34-4.87	3.9	3.4	1.2	1.2	5.4	6.9	2.7	14.2	13.4
苯	1.9	9.8	18.2	1.89-9.81	1.22-13.8	2.32-4.74	3.5	3.5	1.1	1.2	5.8	6.1	2.3	15.4	11.5
环己烷	1.8	10.4	16.7	1.15-8.91	0.93-13.4	2.08-4.48	3.3	3.5	1.1	1.3	6.3	7.6	2.7	17.0	13.8
2-甲基己烷	1.7	10.2	16.2	1.0-9.78	1.30-13.2	2.68-4.24	4.0	3.4	0.9	1.0	1.4	3.5	1.0	3.5	3.8
1-丁烯	1.8	10.2	18.9	1.96-11.4	0.59-1.10	0.48-2.15	4.0	0.4	0.7	1.5	5.6	13.5	2.3	15.0	16.5

续表 D.1

化合物	总均值(nmol/mol)			实验室内相对标准偏差(%)			实验室间相对标准偏差(%)			重复性限 r(μg/m <sup>3</sup> )			再现性限 R(μg/m <sup>3</sup> )		
	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高	低	中	高
2,3-二甲基戊烷	1.9	10.6	17.2	4.96-7.6	0.82-13.1	2.54-9.83	1.3	3.5	3.8	1.3	6.3	8.0	2.7	18.3	14.7
3-甲基己烷	1.8	10.4	17.0	0.97-8.69	1.21-12.6	2.84-4.33	3.4	3.3	0.8	0.9	1.8	6.3	0.9	6.3	7.6
反-2-丁烯	1.9	10.0	18.9	1.61-7.49	0.90-1.41	1.94-3.56	2.4	0.2	0.8	1.3	6.7	8.0	2.7	19.2	14.7
2,2,4-三甲基戊烷	1.7	10.6	17.2	1.36-9.14	1.18-12.5	3.26-4.08	3.6	3.2	0.6	1.5	7.1	9.7	3.1	19.3	16.8
庚烷	1.7	10.1	17.3	1.19-9.00	1.01-12.5	3.46-4.06	4.1	3.2	0.5	1.3	1.3	4.0	1.3	6.3	4.5
顺-2-丁烯	1.8	9.9	18.5	2.90-9.25	0.60-1.80	0.66-2.08	2.8	0.5	0.6	1.3	7.0	8.3	2.6	14.4	14.9
甲基环己烷	1.6	10.7	17.9	1.57-9.25	0.75-12.1	2.91-4.47	5.2	3.4	0.8	1.5	7.6	9.7	3.1	16.8	13.7
2,3,4-三甲基戊烷	1.7	10.6	17.7	1.40-11.2	0.98-11.9	3.66-3.97	4.8	3.3	0.3	1.2	2.8	8.5	2.4	6.1	13.4
甲苯	1.7	9.3	20.1	1.94-10.4	0.27-3.50	3.58-3.86	4.4	1.3	0.3	1.5	4.1	10.2	3.1	12.2	18.3
2-甲基庚烷	1.6	10.4	18.2	1.60-10.7	0.56-3.50	3.72-3.92	4.5	1.3	0.2	1.5	4.6	10.2	3.1	13.2	18.8
3-甲基庚烷	1.6	10.4	18.3	1.61-10.4	0.67-3.90	3.79-3.85	4.4	1.4	0.2	1.5	4.1	9.7	2.5	10.7	18.8
辛烷	1.6	9.8	18.7	1.28-9.50	0.52-3.80	3.52-3.59	3.9	1.4	0.2	1.4	4.3	10.4	2.8	16.6	21.3
乙苯	1.7	8.9	19.3	1.85-10.2	2.22-4.50	3.39-5.28	4.2	0.9	0.5	2.4	8.0	43.5	4.7	18.5	46.4
间/对二甲苯	1.7	8.7	18.1	4.48-13.0	1.63-15.9	1.29-4.96	4.3	4.8	11.5	0.9	3.7	10.2	2.3	16.7	20.0
苯乙烯	1.8	7.8	18.7	1.79-7.17	2.42-5.10	3.46-5.36	2.8	0.8	0.5	1.9	3.8	9.9	3.3	16.6	20.8
邻二甲苯	1.6	8.9	18.8	2.48-12.9	1.81-4.1	2.93-5.07	5.2	1.1	0.7	1.7	4.6	10.9	3.4	20.6	26.9
壬烷	1.6	9.5	17.5	2.29-9.43	0.76-3.94	2.63-4.68	3.8	1.2	0.8	1.6	4.3	11.8	3.8	18.2	24.1
异丙苯	1.8	8.8	19.3	2.76-8.87	1.68-3.98	2.53-5.22	3.3	0.8	1.0	1.6	4.8	12.3	4.3	18.2	23.0
丙基苯	1.9	8.6	19.8	3.55-10.0	2.36-4.90	2.70-4.90	3.0	0.7	0.9	1.6	4.8	9.1	3.8	18.8	24.1
间乙基甲苯	1.8	8.5	18.7	3.36-8.09	1.59-7.40	2.21-5.02	2.5	1.8	0.9	1.6	4.8	11.3	3.8	18.2	23.6
对乙基甲苯	1.8	8.4	18.8	3.36-9.43	0.46-7.40	2.29-5.00	2.9	2.2	1.1	1.6	5.4	10.2	3.8	18.2	24.1
均三甲苯	1.8	8.4	18.5	2.64-8.71	1.73-7.80	2.15-4.94	2.8	1.8	1.0	1.6	4.8	11.3	3.8	17.7	23.6
邻乙基甲苯	1.9	8.5	19.0	3.34-9.06	1.38-7.60	2.21-4.92	2.6	1.9	1.1	1.6	4.8	10.2	3.8	18.2	24.1
1,2,4-三甲苯	1.9	8.1	18.1	3.20-8.72	2.00-7.30	1.96-4.94	2.4	1.6	1.1	1.9	5.7	13.3	3.8	19.7	27.9
癸烷	1.8	8.6	19.3	3.06-9.06	0.73-6.80	2.08-4.73	2.8	1.9	1.1	1.6	4.8	10.7	3.8	20.4	23.0
1,2,3-三甲苯	1.9	8.6	18.3	3.28-9.16	2.23-7.70	2.09-5.16	2.7	1.6	1.1	2.4	6.6	32.9	4.2	23.3	41.9
间二乙苯	1.9	8.3	18.1	2.80-11.1	2.21-9.90	5.09-16.4	4.1	2.5	3.7	1.8	4.8	12.0	3.6	23.3	28.1
对二乙苯	1.9	8.3	17.7	2.97-8.97	1.33-7.40	2.20-5.04	2.8	1.7	1.2	2.1	5.6	17.4	4.2	26.5	29.3
十一烷	1.9	8.3	20.6	2.50-9.16	1.90-7.00	2.03-4.85	3.0	1.6	1.1	0.3	2.8	6.4	0.3	4.7	4.3
十二烷	2.1	7.7	20.6	2.09-9.48	1.70-8.20	2.02-4.90	3.6	2.0	1.1	0.4	2.5	1.5	0.4	3.6	1.6

表 D.2 方法准确度指标

化合物	加标浓度((nmol/mol)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{p}}$	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{p}}$ (%)
乙烷	2.00	107	2.0	107±3.9
乙烯	2.00	103	2.3	10±4.6
乙炔	2.00	88.3	2.9	88.3±5.7
丙烷	2.00	94.4	3.0	94.4±6.0
2-甲基丁烷	2.00	105	6.7	105±13.4
1-戊烯	2.00	89.0	10.2	89.0±20.4
正戊烷	2.00	93.2	9.6	93.2±19.3
异戊二烯	2.00	93.1	9.7	93.1±19.5
反-2-戊烯	2.00	90.8	10.3	90.8±20.6
顺-2-戊烯	2.00	88.4	10.6	88.4±21.2
2,2-二甲基丁烷	2.00	90.0	10.2	90.0±20.3
丙烯	2.00	94.9	1.8	94.9±3.6
环戊烷	2.00	95.6	8.6	95.6±17.1
2,3-二甲基丁烷	2.00	95.4	9.1	95.4±18.3
异丁烷	2.00	93.0	2.4	93.0±4.9
2-甲基戊烷	2.00	94.3	8.4	94.3±16.8
1-己烯	2.00	93.6	9.0	93.6±18.0
3-甲基戊烷	2.00	87.8	10.1	87.8±20.3
正丁烷	2.00	92.2	1.8	92.2±3.5
正己烷	2.00	86.3	9.8	86.3±19.6
甲基环戊烷	2.00	90.2	9.7	90.2±19.4
2,4-二甲基戊烷	2.00	83.7	9.9	83.7±19.8
苯	2.00	94.1	10.9	94.1±21.7
环己烷	2.00	91.1	9.0	91.1±18.0
2-甲基己烷	2.00	84.3	9.6	84.3±19.1
1-丁烯	2.00	91.3	2.7	91.3±5.4
2,3-二甲基戊烷	2.00	95.1	7.8	95.1±15.6
3-甲基己烷	2.00	87.7	8.7	87.7±17.4
反-2-丁烯	2.00	94.8	2.2	94.8±4.4
2,2,4-三甲基戊烷	2.00	85.4	9.3	85.4±18.6
庚烷	2.00	84.7	8.7	84.7±17.4
顺-2-丁烯	2.00	91.7	2.7	91.7±5.3
甲基环己烷	2.00	81.9	9.6	81.9±19.3

续表 D.2

化合物	加标浓度((nmol/mol)	$\bar{P}$ (%)	$S_p$	$\bar{P} \pm 2 S_p$ (%)
2,3,4-三甲基戊烷	2.00	83.0	9.1	83.0±18.2
甲苯	2.00	85.3	10.0	85.3±20.1
2-甲基庚烷	2.00	80.9	9.1	80.9±18.2
3-甲基庚烷	2.00	81.3	8.8	81.3±17.6
辛烷	2.00	82.4	7.6	82.4±15.3
乙苯	2.00	86.7	9.0	86.7±18.0
间/对二甲苯	2.00	83.5	15.4	83.5±30.7
苯乙烯	2.00	90.9	7.8	90.9±15.6
邻二甲苯	2.00	81.2	10.6	81.2±21.1
壬烷	2.00	80.2	9.6	80.2±19.1
异丙苯	2.00	88.8	10.6	88.8±21.2
丙基苯	2.00	94.6	12.5	94.6±25.0
间乙基甲苯	2.00	90.0	11.1	90.0±22.2
对乙基甲苯	2.00	90.2	11.3	90.2±22.6
均三甲苯	2.00	90.8	11.2	90.8±22.4
邻乙基甲苯	2.00	93.5	11.4	93.5±22.8
1,2,4-三甲苯	2.00	93.4	10.7	93.4±21.4
癸烷	2.00	92.3	10.4	92.3±20.7
1,2,3-三甲苯	2.00	96.1	11.7	96.1±23.2
间二乙苯	2.00	95.3	11.0	95.3±21.9
对二乙苯	2.00	93.8	10.4	93.8±20.8
十一烷	2.00	96.4	9.9	96.4±19.8
十二烷	2.00	107	8.1	107±16.2