

附件 5

《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚  
的测定 气相色谱法（征求意见稿）》  
编制说明

《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定  
气相色谱法》标准编制组

二零二三年十二月

项目名称：固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定  
气相色谱法

项目统一编号：2016-11

承担单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

编制组主要成员：白昕、陈莹、李云晶、王雅辉、王伟华、张景欣  
郝桂媛

环境标准研究所技术负责人：顾闫悦

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 目 录

|     |                           |    |
|-----|---------------------------|----|
| 1   | 项目背景.....                 | 1  |
| 1.1 | 任务来源.....                 | 1  |
| 1.2 | 工作过程.....                 | 1  |
| 2   | 标准制订的必要性分析.....           | 3  |
| 2.1 | 氯甲基甲醚和二氯甲基醚对环境的影响.....    | 3  |
| 2.2 | 相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....   | 4  |
| 3   | 国内外相关分析方法研究.....          | 4  |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 4  |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究.....           | 7  |
| 4   | 标准制订的基本原则和技术路线.....       | 9  |
| 4.1 | 标准制订的基本原则.....            | 9  |
| 4.2 | 标准制订的技术路线.....            | 9  |
| 5   | 方法研究报告.....               | 10 |
| 5.1 | 方法研究的目标.....              | 10 |
| 5.2 | 方法原理.....                 | 13 |
| 5.3 | 试剂和材料.....                | 13 |
| 5.4 | 仪器和设备.....                | 15 |
| 5.5 | 样品.....                   | 17 |
| 5.6 | 分析步骤.....                 | 30 |
| 5.7 | 结果计算与表示.....              | 38 |
| 5.8 | 质量保证和质量控制.....            | 39 |
| 6   | 方法比对.....                 | 40 |
| 7   | 方法验证.....                 | 40 |
| 7.1 | 方法验证方案.....               | 40 |
| 7.2 | 方法验证过程.....               | 41 |
| 8   | 与开题报告的差异说明.....           | 43 |
| 9   | 标准征求意见稿技术审查情况.....        | 43 |
| 10  | 标准实施建议.....               | 43 |
| 11  | 参考文献.....                 | 43 |
|     | 附件一.....                  | 45 |

# 《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 气相色谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为规范固定污染源废气中氯代甲基醚的监测，配套《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015），2016年原环境保护部科技标准司下达了制订《固定污染源排气 氯代甲基醚的测定 气相色谱法》的项目计划，项目统一编号为2016-11，标准编制单位为黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心（原哈尔滨市环境监测中心站，以下简称哈尔滨中心），验证单位为黑龙江省生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、吉林省长春生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心和黑龙江省大庆生态环境监测中心。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

哈尔滨中心接到《固定污染源排气 氯代甲基醚的测定 气相色谱法》的标准制订任务后，立即成立标准编制组，召开标准制订工作启动会。

标准编制组按照《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）的有关要求，收集国内外关于固定污染源废气中氯代甲基醚检测的研究现状、相关分析方法及其存在的问题，对现有方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究、对比、筛选后，初步提出工作方案和标准研究技术路线，于2017年1月编制完成标准草案和开题论证报告。

#### 1.2.2 召开第一次开题论证会

2017年3月3日，原环境保护部环境监测司组织召开本标准的开题论证会。论证委员会未通过本标准的开题论证，并提出如下意见：1 进一步开展调研工作，明确目标化合物的确定依据、污染源的排放特征和技术路线；细化国内外标准方法的关键技术及技术指标；2 根据目标化合物的理化性质及排放特征，通过现场试验确定采样方法；3 补充完善前期实验内容；4 进一步细化验证方案。

根据专家意见，标准编制组进行了积极整改：1 与高校化学合成专家联系，重新确定氯代甲基醚稳定的化学合成反应路线；2 进一步确定9种氯代甲基醚化合物的化学结构、化学性质，对其化学分析方法进行研究；3 进行了国内外相关分析方法、采样方法的查阅及查新；4 按照化学合成专家提供的几条可行性反应方案，进行实验室内验证分析，找出最稳定、最适用的反应方案；5 形成以标准物质加标方式开展方法验证的验证方案。

#### 1.2.3 组织专家研讨会

标准编制组于2017年5月13日在青岛组织召开专家研讨会，形成如下意见：1 建议开题论证时，将标准名称明确为《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 气相色谱法》；2 建议选择“三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”为吸收液，采用恒流采样方式，进一步优化实验条件；3 通过实验确定采样流量对吸收效率的影响，给出最佳采样流量”。会后，标准编制组按照专家意见调整实验方案，修改标准草案及开题报告。

#### 1.2.4 召开第二次开题论证会

2017年8月24日，原环境保护部环境监测司组织召开本标准的第二次开题论证会，论证委员经质询、讨论后通过了本标准的开题论证，并形成以下意见：1 标准名称改为《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 气相色谱法》；2 进一步调研氯甲基甲醚和二氯甲基醚的来源，查找相应的污染源开展实验工作；3 采用目标化合物定量，编制说明中细化定量方法；4 进一步完善验证方案。

#### 1.2.5 完成征求意见稿初稿

2017年9月~2018年3月，标准编制组依据开题论证会意见和建议，完善标准制定的技术路线，制定合理的实验方案并开展大量的实验工作，组织6家实验室进行方法验证并形成征求意见稿初稿。

#### 1.2.6 组织第二次专家研讨会

由于一直未找到目标化合物的实际排放源，标准编制组于2018年5月4日在北京组织召开本标准征求意见稿初稿的专家研讨会，并形成以下意见：1 进一步开展污染源的调研工作，明确污染物的排放特征；2 选择典型污染源进行实验室内验证；3 细化目标化合物确定、采样方法和实验方法的相关依据；4 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）等相关要求规范标准文本和编制说明文字表述和有效数字保留。

#### 1.2.7 参加标准推进会，完善标准征求意见稿

为解决之前历史遗留问题，加快标准推进工作，2020年10月26日~28日，生态环境部法规与标准司、生态环境监测司组织召开了2016年及以前立项的在研标准清理论证会，会上与会专家给出了中肯建议，并同意标准编制组在规定时间内继续完成此项标准的编制工作，同时从不同行业，多角度解决实际样品采样及分析问题。

会后标准编制组立即商定，从涉及污染物排放的多个行业重新寻找实际排放源，最终筛选出排放目标化合物的企业信息。在江苏省南京环境监测中心、山东省生态环境监测中心、山东省聊城生态环境监测中心和河南省生态环境监测中心的鼎力支持下，标准编制组于2021年5月份完成实际样品的采集工作，8月份形成标准征求意见稿，经逐步修改完善后提请标准所审查。

#### 1.2.8 召开征求意见稿技术审查会

2023年5月10日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开本标准征求意见稿技术审查会，形成以下意见：1、进一步确认目标化合物的热稳定性，完善采样加热要求，确认

其他材质采样管适用性；2、完善方法原理表述。质量保证和质量控制章节补充采样器流量校准要求；3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。针对上述审查意见，编制组对标准文本和编制说明进行了修改完善。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 氯甲基甲醚和二氯甲基醚对环境的影响

#### 2.1.1 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的基本理化性质

氯甲基甲醚（英文缩写 CMME）：无色透明液体，易燃，易挥发，有刺激性臭味，具有催泪性，在水中分解，可溶于乙醇、乙醚、丙酮、正己烷、苯和氯仿。二氯甲基醚（英文缩写 BCME）：无色透明液体，具有乙醚气味，遇热分解，溶于丙酮、苯乙酯和甲醇，在水或潮湿空气中分解为甲醇、甲酸、氯化氢和氯甲酸甲酯，在干燥空气中较稳定，经光氧化作用而分解。氯甲基甲醚和二氯甲基醚的基本理化性质见表 1。

表 1 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的基本理化性质

| 分子式   | CAS      | 英文名                       | 分子量    | 熔点 (°C) | 沸点 (°C) | 结构式   | 密度                                  |
|---|----------|---------------------------|--------|---------|---------|---|-------------------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ClO               | 107-30-2 | Chloromethyl methyl ether | 80.51  | -103.5  | 59.5    |  | 1.0603 g/cm <sup>3</sup><br>(20 °C) |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O | 542-88-1 | Bis-chloromethyl ether    | 114.96 | -41.5   | 106     |  | 1.323 g/cm <sup>3</sup><br>(15 °C)  |

#### 2.1.2 氯甲基甲醚和二氯甲基醚对环境的影响

CMME、BCME 作为重要的氯甲基化剂在工业中应用广泛。CMME 可能存在于纺织、造纸、塑料盒橡胶等工业生产中，吸入为高毒，经口为低毒，经皮属中等毒性。该物质属剧毒，遇明火、高温、氧化剂易燃，燃烧产生有毒氯化物烟雾。BCME 主要用于生产氯二丙醚（驱蚊剂，曾用于蚊香生产），并可用作药物消瘤芥、八氮二丙醚、双解磷、维生素 B2 生产的中间体，也可用作离子交换树脂生产的中间体。BCME 浓度为 25 mg/m<sup>3</sup>，小鼠吸入 6 h，半数致死；浓度为 7 mg/m<sup>3</sup>，大鼠和仓鼠吸入 7 h，半数致死。BCME 对人体皮肤和粘膜有强烈刺激，可引起肺炎及肺水肿，若吸入 3 mg/m<sup>3</sup>，可刺激眼、鼻、咽喉粘膜，并对内耳有影响；若吸入 100 mg/m<sup>3</sup>，数秒钟内不能行动，1 min~2 min 内因肺损害而致死。长期低浓度接触 BCME 可发生慢性支气管炎，少数有胸闷和神经衰弱综合症。

国际癌症研究机构(IARC)将 CMME、BCME 列为 G1 类人类致癌物。我国也将 CMME 所致肺癌列为法定的 8 种职业肿瘤之一。

## 2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

经查阅,我国现行生态环境质量标准中未对 CMME 和 BCME 进行规定;职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素》(GBZ 2.1-2019)<sup>[1]</sup>中规定工作场所空气中 CMME 和 BCME 的限值均为 0.005 mg/m<sup>3</sup>;《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)<sup>[2]</sup>规定固定污染源废气中 CMME 和 BCME 的有组织排放限值均为 0.05 mg/m<sup>3</sup>。

国际相关限值包括:《环境中有害物质最高容许浓度和初步安全作用值》一书中提到,前苏联国家卫生标准中环境有害物质 CMME 最高容许浓度为 0.5 mg/m<sup>3</sup>;美国作业场所工人安全和健康机构(OSHA)没有规定 CMME 和 BCME 的容许接触水平,美国政府工业卫生学家会议(ACGIH)2022年化学物质阈值限值规定 CMME 和 BCME 车间空气限值均为 0.005 mg/m<sup>3</sup>。

考虑到CMME和BCME对人体和环境具有严重危害,以及我国固定污染源排放标准的监测需求,有必要制定固定污染源废气中CMME和BCME的监测分析方法。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

#### 3.1.1 国外相关环境监测分析方法的特点、应用情况

在涉及固定污染源废气 CMME 和 BCME 的测定方面,相关的国外标准有美国职业安全与健康方法 OSHA method 10<sup>[3]</sup>,美国国立职业安全与卫生研究所方法 NIOSH method P & CAM 220<sup>[4]</sup>,德国法定事故保险与预防机构方法 BGI 505-6<sup>[5]</sup>,美国环境保护署方法 EPA 8210b<sup>[6]</sup>以及 EPA 611<sup>[7]</sup>。目前,EPA 未发布固定源废气中 CMME 和 BCME 的测定方法,推荐的分析方法为 OSHA method 10。

(1) 美国职业安全与健康机构(Occupational Safety and Health Administration, OSHA) method 10

因为 CMME、BCME 具有高致癌性,OSHA 建立了作业场所空气中 CMME 和 BCME 的监测方法。此方法现今仍被美国国家职业安全和卫生研究所(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)采用。

早期 NIOSH 机构采用的是 R. A. Solomon、G. J. Kallos 等人公布的溶液衍生-气相色谱法。将已知体积的空气通过装有 2,4,6-三氯酚钠甲醇溶液的玻璃器,CMME、BCME 与 2,4,6-三氯酚钠甲醇溶液形成稳定的衍生物,用正己烷萃取,提取物用带有电子捕获检测器的气相色谱仪分析。然而,上述反应过程中会形成多个衍生物,对分析造成不确定性。因此,OSHA 机构对 R. A. Solomon、G. J. Kallos 的溶液衍生-气相色谱法方法进行了评价,形成了 OSHA method 10。

OSHA method 10 指出,CMME 和 BCME 衍生化反应原理复杂,在衍生化过程中形成多个衍生物。当一个化学反应具有良好的稳定性和重复性,即便反应生成多种产物,只要这些产物之间具有恒定的百分比,就可以通过其中任何一种产物来定量反应物。经标准编

制组实验验证（5.6.2），此论点成立。OSHA method 10 提出 CMME 和 BCME 均为高致癌物质，在实验中实验人员应进行严密防护。CMME 遇水分解，溶于乙醇和乙醚；BCME 遇热分解，遇水可溶，溶于丙酮、苯乙酯和甲醇。现今，CMME 和 BCME 已经被广泛的限制或停止使用。他们主要用于有机合成的中间体、阴离子交换树脂、滤膜和其他芳香类化合物的生产。值得注意的是 BCME 在大型工业中可由暴露在空气中甲醛和氯化氢自行反应生成。

衍生化-气相色谱法的主要优势为检出限低，可同时分析 CMME 和 BCME，并且由于 CMME 和 BCME 衍生物很稳定，从而大大提高了分析的灵敏度。

OSHA method 10 中指出，采用聚四氟乙烯管串联两支吸收瓶进行样品采集，推荐采样流速为 0.5 L/min，采样体积为 50 L，如有必要，采样时间可在 2 h 以上。吸收液由一定量的 2,4,6-三氯苯酚、甲醇钠、甲醇配制而成。在采样结束后，将吸收瓶中液体分别转移到小瓶中，贴标签，运回实验室。在采样过程中，由于有机溶剂的蒸发，必要时可以向吸收瓶中添加吸收液。

OSHA method 10 还对采样过程的保留效率和提取效率进行了评价。以空白样品加标的方式，用 1 L/min 的流速，采集 26 °C 的 75%~80%潮湿空气，来确定是否有衍生物的转移。抽吸 100 L 空气后，吸收液中 CMME 和 BCME 衍生物的含量与最初相同。OSHA 还指出吸收液中衍生物的提取是不受潮湿空气影响的，此实验的提取效率是恒定的。

样品采集后，将装有吸收液的瓶盖旋松后，放置于 65 °C~90 °C 热水浴中反应 5 min，自然冷却后，加入 2.0 mol/L 的氢氧化钠溶液 10 ml 和正己烷 2 ml，旋紧盖子振摇 15 min，静置分层后，吸取上部正己烷相于 2 ml 小瓶中。用带 Ni-63 电子捕获检测器的气相色谱仪进行分析。色谱柱为玻璃填充柱，柱长为 1.83 m，外径为四分之一英寸，内含 100 目~120 目纹理玻璃微珠，涂层为 0.1%QF-1 和 0.1%OV-17 组成的固定相。进样口温度 175 °C，检测器温度 250 °C，柱温恒定 149 °C。此方法 CMME 和 BCME 的检出限分别为 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 0.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。当采集空气为 50 L 时，BCME 在 0.5 ppb~2 ppb 浓度范围内的平均 RSD 为 5.7%，工作曲线范围为 50 ng/ml~250 ng/ml；CMME 在 0.5 ppb~2 ppb 浓度范围内的平均 RSD 为 6.8%，工作曲线范围为 40 ng/ml~200 ng/ml。

以目标化合物峰高或峰面积对应目标化合物浓度建立工作曲线，得到目标化合物浓度后，再通过计算，得出标况下，一定采样体积中 CMME 和 BCME 的含量。

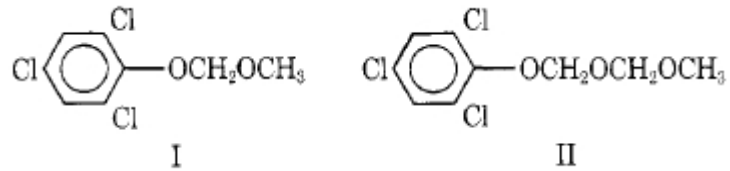
OSHA method 10 对采样和分析过程中的干扰情况进行研究，发现现今已知的化合物进行衍生化的产物对 CMME 和 BCME 衍生物的测定不存在干扰。

关于样品的保存 OSHA method 10 进行了贮存实验，实验结果表明 14 d 内，CMME 和 BCME 衍生物的回收率变化不大。

(2) 美国国立职业安全与卫生研究所 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) method P & CAM 220

NISOH 方法与 OSHA method 10 基本相同。此方法对吸收瓶的吸收效率进行了评价，CMME 和 BCME 的吸收效率能够达到 90%。NISOH 方法给出的 CMME 和 BCME 定性和定量的衍生物分别为 I 和 II。





### (3) 德国法定事故保险与预防机构 (Berufsgenossenschagten, BGI) 505-6 方法

BGI 505-6 方法是测定作业场所空气中 BCME 的分析方法。方法原理为以甲基异丁基甲酮 (MIBK) 为内标, Tenax TA 为吸附管吸收作业场所内一定量空气, 并用气相色谱质谱仪 (离子阱) 分析测定 BCME, 采样和分析过程均受内标控制。此方法的优势在于具有高选择性和低检出限, 在采集 3 L 的空气时, 方法的检出限为  $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 线性范围为  $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 方法的精密度小于 15%, 回收率大于 90%。

采样用吸附管为 Tenax TA 60/80 目热解析管, 玻璃或不锈钢管, 管长 90 mm, 外径 6.35 mm, 内装 100 mg 吸附剂。采样前吸附管需净化处理, 在热解析仪上以  $150^\circ\text{C}$  加热 10 min, 确保无 BCME 残留干扰。吸附管帽需真空下  $40^\circ\text{C}$  加热 24 h。每组实验测定 3 根吸附管。净化后吸附管加入内标 MIBK, 以  $0.015 \text{ L}/\text{min}$  流速采样 3 L 后, 立即用气相色谱质谱仪进行分析。

热解析仪条件: 解析温度  $150^\circ\text{C}$ , 解析时间 15 min, 传输线温度  $150^\circ\text{C}$ , 解析流速:  $10 \text{ ml}/\text{min}$ 。色谱柱: 采用石英毛细柱 OV-1 进行分离, 柱长 50 m, 内径  $0.32 \text{ mm}$ , 膜厚  $1.00 \mu\text{m}$ 。程序升温条件:  $40^\circ\text{C}$  保持 4 min, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温到  $150^\circ\text{C}$  后保持 5 min。质谱条件: 全扫描, 扫描范围  $40 \text{ amu} \sim 200 \text{ amu}$ 。

此方法的局限性为只能分析单一的目标化合物 BCME, 未对 CMME 进行检测。

### (4) 美国环境保护署 (U.S Environmental Protection Agency, EPA) 8210b 方法

EPA 8210b 主要对固体废物中某些卤代化合物和芳香族化合物进行气相色谱分析, 检测器为光离子化检测器 (PID) 和电子捕获检测器 (ECD)。应用于近乎所有类型的样品, 不仅包括固相还有液相, 例如地表水、污水、腐蚀性溶液、酸、废液、油废、奶油、焦油、纤维废物、聚合乳胶、滤渣、废活性炭、废催化剂、土壤和沉积物等。此方法列举了 70 种化合物, 其中包括氯甲基甲醚 (CMME)、二氯异丙醚和 2-氯乙基乙烯基醚三种醚类化合物。

样品可以通过吹扫捕集法、直接进样法、顶空法或者真空蒸馏法等进样方式进行分析。ECD 主要检测卤代化合物, PID 主要检测芳香族化合物。色谱柱为  $60 \text{ m} \times 0.75 \text{ mm}$ , 膜厚为  $1.5 \mu\text{m}$  的 VOCOL 色谱柱或其他等效柱。确认柱为  $60 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$ , 膜厚为  $3.0 \mu\text{m}$  的 SPBA 624 色谱柱或其他等效柱, 也可以用 GC/MS 进行确认。程序升温条件为  $10^\circ\text{C}$ , 保持 8 min, 以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  升高到  $180^\circ\text{C}$ , 保持到所有目标化合物出峰完毕。检测器温度  $250^\circ\text{C}$ 。

EPA 8210b 中指出 CMME 分析时, 当采用吹扫捕集法进样, 由于吹扫效率过低导致定量限过高; 采用直接进样方式, 色谱峰分离不佳; 采用顶空法或者真空蒸馏法进样的测定结果无法确定。所以没有给出 CMME 的检出限、精密度和正确度。二氯异丙醚和 2-氯乙基乙烯基醚可以用上述进样方式进行检测。

EPA 8021b 规定 CMME 标准贮备液应避光,  $-10^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$  下保存, 至多保存一周。

### (5) EPA 611 方法

EPA 611 方法可测定水质中 2-氯乙基醚、2-氯乙氧基甲烷、2-氯丙基醚、4-苯基醚、4-氯苯基醚。样品经二氯甲烷萃取，佛罗里硅土柱净化，正己烷溶剂转换浓缩，最后由气相色谱仪（ECD）对目标化合物进行定性定量分析。

国外相关标准分析方法汇总见表 2。

表 2 国外相关标准分析方法汇总

| 样品类别   | 标准号                      | 方法        | 目标化合物   | 检出限  |
|--------|--------------------------|-----------|---|--|
| 工作场所空气 | OSHA method 10           | 衍生化-气相色谱法 | CMME、BCME   | 1 μg/m <sup>3</sup> 、0.8 μg/m <sup>3</sup> |
| 工作场所空气 | NIOSH method P & CAM 220 | 衍生化-气相色谱法 | CMME、BCME   | 1 μg/m <sup>3</sup> 、0.8 μg/m <sup>3</sup> |
| 工作场所空气 | BGI 505-6                | 吸附管-气相色谱法 | BCME  | 0.33 μg/m <sup>3</sup>                     |
| 固体废物   | EPA 8210b                | 气相色谱法     | CMME  | 未给出  |
| 水      | EPA 611                  | 萃取-气相色谱法  | 2-氯乙基醚、<br>2-氯乙氧基甲烷、<br>2-氯丙基醚、<br>4-苯基醚、<br>4-氯苯基苯基醚 | /  |

#### 3.1.2 与本方法标准的关系

标准编制组主要参照 OSHA method 10、EPA 8210b 和 EPA 611 方法开展验证工作，由于 OSHA method 10 是 1979 年建立的方法，目前色谱柱已经基本更新为毛细管色谱柱，所以色谱柱的选择和气相色谱仪的条件参数根据目标化合物的出峰情况而定。考虑到环境污染问题及吸收液的挥发速率问题，标准编制组采用乙醇替代甲醇进行吸收液的配制。

### 3.2 国内相关分析方法研究

#### 3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况

国内尚无固定污染源废气中氯甲基甲醚（CMME）和二氯甲基醚（BCME）的分析方法标准，但采样方式可借鉴国内相关标准，详见表 3；国内部分文献介绍的车间空气和环境空气中 CMME 和 BCME 的测定方法也可借鉴，详见表 4。

表 3 国内可借鉴采样方式汇总表

| 环境介质  | 标准名称及编号  | 分析方法简介  |
|-------|--|---|
| 固定源废气 | 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》<br>(GB/T 16157-1996) | 为执行国家和地方大气污染物排放标准，规范固定污染源有组织排放的监测，特别是样品采集方法，制定该标准。该标准规定烟道、烟囱及排气筒等固定污染源中颗粒物的测定方法及气态污染物的采样方法 <sup>[8]</sup> 。 |

| 环境介质  | 标准名称及编号                                       | 分析方法简介   |
|-------|---|--|
| 固定源废气 | 《固定源废气监测技术规范》<br>(HJ/T 397-2007)              | <p>该标准规定了在烟道、烟囱及排气筒等固定污染源排放废气中，颗粒物与气态污染物监测的手工采样和测定技术方法，以及便携式仪器监测方法。对固定源废气监测的准备、废气排放参数的测定、排气中颗粒物和气态污染物采样与测定方法、监测的质量保证等作了相应的规定。</p> <p>气态污染物可以通过采样管将样品抽入装有吸收液的吸收瓶或装有固体吸附剂的吸附管、真空瓶、注射器或气袋中，样品溶液或气态样品经化学分析或仪器分析得出污染物含量。气态污染物采样方式主要包括直接采样和恒流采样。颗粒物的采用方式以等速采样为主<sup>[9]</sup>。</p> |
| 固定源废气 | 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》<br>(HJ/T 373-2007) | <p>该标准规定了固定污染源废水排放、废气排放手工监测和比对监测过程中采样及测定的质量保证和质量控制的技术要求。本标准适用于固定污染源废水、废气污染物排放的环境监测工作。</p> <p>该标准规定当末级吸收或吸附检验结果大于吸收或吸附总量 10%时，应重新设定采样参数进行监测<sup>[10]</sup>。</p>   |
| 固定源废气 | 《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》<br>(HJ 732-2014)      | <p>使用真空箱、抽气泵等设备将经固定污染源排气筒排放的废气直接采集并保存到化学惰性优良的氟聚合物薄膜气袋中<sup>[11]</sup>。</p>   |
| 固定源废气 | 《固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法》<br>(HJ 675-2013)      | <p>该标准规定了测定火炸药生产过程排出的硝烟尾气中氮氧化物的酸碱滴定法。标准规定将真空采样瓶抽至真空后，稍减压，加入 200 ml 过氧化氢吸收液。采样时，将采样管与真空瓶连接，气体缓慢进入真空瓶，与瓶内吸收液反应，完成样品采集<sup>[12]</sup>。</p>  |

表 4 国内可借鉴文献汇总表

| 环境介质   | 文献名称                                      | 分析方法简介  |
|--------|---|---|
| 工作场所空气 | 《气相色谱法测定工作场所空气中氯甲甲醚和双氯甲醚》 <sup>[13]</sup> | <p>建立工作场所空气中 CMME 和 BCME 的气相色谱测定方法。空气中目标化合物经吸收液采集后，经衍生化处理，衍生物在碱性条件下用正己烷萃取，毛细管色谱柱分离，色谱柱为 DB-17MS(30.00 m×0.25 mm×0.25 μm) 电子捕获检测器检测，标准曲线法定量。检出限均为 0.030 μg/m<sup>3</sup>（以采样 7.5 L 计）。</p> |

| 环境介质 | 文献名称                                     | 分析方法简介   |
|------|--|--|
| 车间空气 | 《车间空气中氯甲基醚测定法规范化研究》 <sup>[14]</sup>      | 氯甲基甲醚（CMME）与吸收液中 2,4,6-三氯苯酚钠作用，生成稳定的强负电性衍生物 $\alpha$ -甲氧基三氯苯甲醚，用正己烷提取并经 OV-17 填充柱分离，气相色谱（ECD）进行定性、定量分析。方法最低检测量为 $9.6 \times 10^{-12}$ g。 |
| 车间空气 | 《车间空气中氯甲醚含量测定》 <sup>[15]</sup>           | 氯甲基甲醚（CMME）与吸收液 4-（对硝基苄基）吡啶在氢氧化铵的作用下生成玫瑰红色醌式结构化合物，用比色法测定。检测最低含量为 1 $\mu$ g。  |
| 空气   | 《顶空气相色谱法测定空气中氯甲醚》 <sup>[16]</sup>        | 氯甲基甲醚（CMME）在碱性溶液中分解生成甲醇，在密闭的顶空瓶内，一定的温度下，甲醇分子在气液两相之间的分配达到动态平衡，取气态样品进气相色谱（FID）进行定性、定量分析。方法检出限 1.5 $\mu$ g。                                 |
| 空气   | 《工作场所空气中双氯甲醚气相色谱-质谱测定方法》 <sup>[17]</sup> | 空气中二氯甲基醚（BCME）用活性炭管采样，乙酸乙酯解吸经 DB-5 柱分离，气相色谱-质谱仪进行定性、定量分析。最低检出质量浓度为 0.0008 mg/m <sup>3</sup> （以采样 7.5 L 计）。                               |
| 空气   | 《空气中氯甲基醚检测方法研究》 <sup>[18]</sup>          | 氯甲基甲醚（CMME）采用固体吸附剂硅胶富集，经热解析至 100 ml 注射器，取 2 ml 进样，气相色谱进行定性、定量分析。最低检测限 $1.4 \times 10^{-3}$ $\mu$ g（进样 2 ml）。                             |
| 空气   | 《氯甲基甲醚的气相色谱直接测定方法》 <sup>[19]</sup>       | 采用 100 ml 注射器采集氯甲基甲醚（CMME），直接用气相色谱（FID）测定其浓度。检出限为 0.00025 $\mu$ g。   |

### 3.2.2 与本方法标准的关系

本标准参考了表 3 中涉及的采样方式，借鉴了表 4 中部分方法的吸收液配制及色谱柱选择等内容。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

本标准的制订满足了《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的需求，同时考虑整个采样过程的可操作性与实现性，样品转移及运输过程的完整性，样品分析过程的准确性与可靠性。

### 4.2 标准制订的技术路线

本标准方法技术路线见图 1。

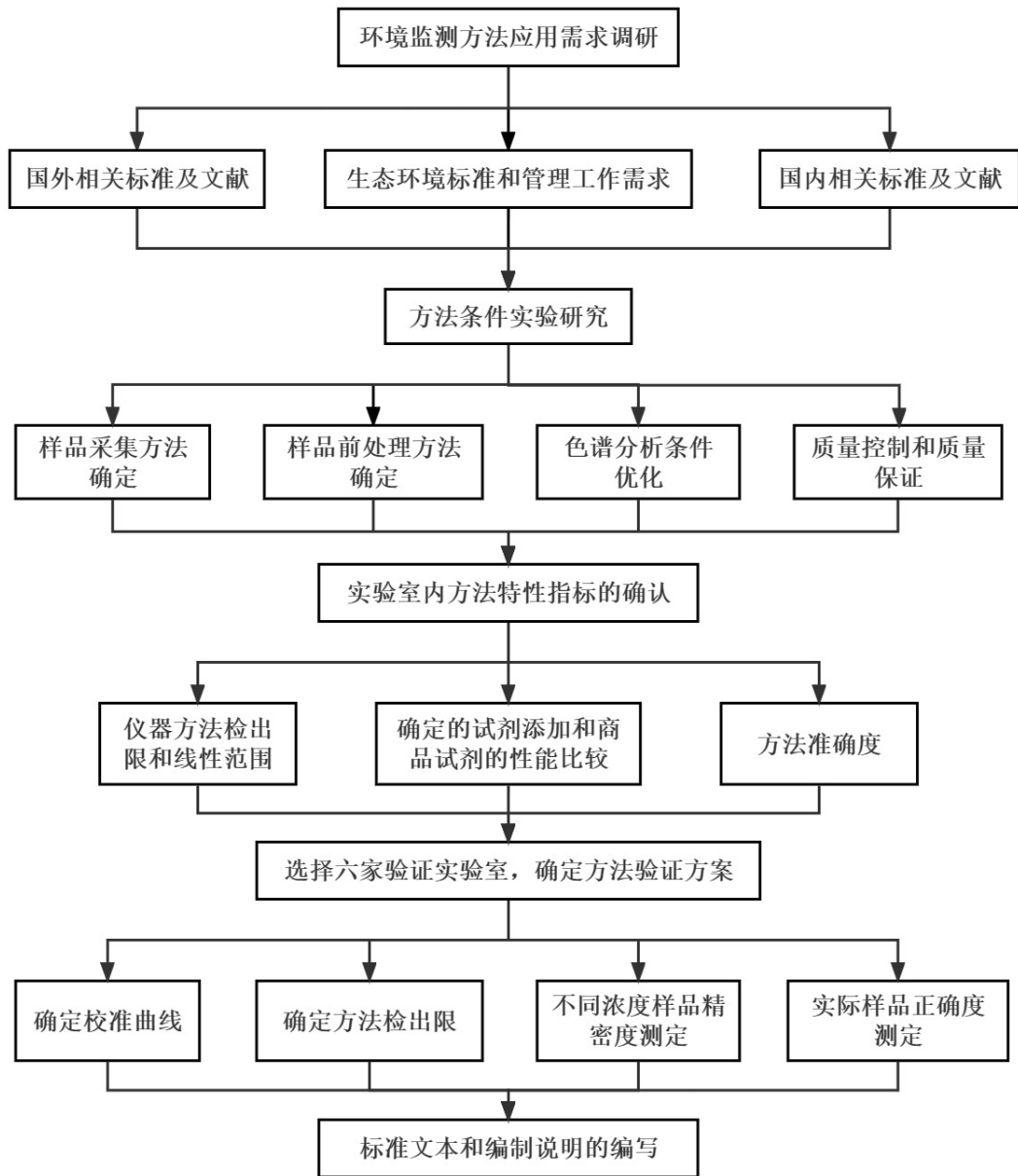


图1 标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

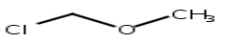

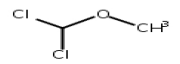
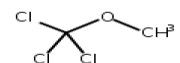
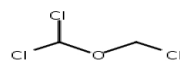
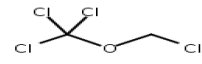
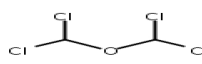
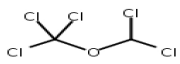
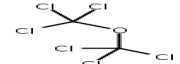
### 5.1 方法研究的目标

本标准方法在立项之初的名称是《固定污染源排气 氯代甲基醚的测定 气相色谱法》，氯代甲基醚包含9种化合物，具体见表5，其中三、四、五、六氯化合物为实验室合成化合物，在工业上没有相关应用，是非工业中间体和产品，没有毒理试验的数据记载。在国外的排放标准以及 OSHA method 10、NIOSH、BGI 505-6 测定方法中，也仅仅规定的是氯甲基甲醚和二氯甲基醚的限值和测定方法。并且此标准方法在立项时，是为配套《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015），GB 31571 仅规定了氯甲基甲醚和二氯

甲基醚的有组织排放限值。鉴于此，2017年8月24日在北京召开的第二次开题论证会上，专家组将标准名称改为《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 气相色谱法》，目标化合物由之前的氯代甲基醚确定为氯甲基甲醚和二氯甲基醚。

故为满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的监测要求，本标准建立测定固定污染源有组织排放废气中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的气相色谱法。通过对氯甲基甲醚和二氯甲基醚标准样品和实际气体样品进行分析测定，以验证方法的稳定性和适用性；组织6家有资质的检验检测机构开展方法验证，对本标准方法进行可行性验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

表 5 9 种氯代甲基醚化合物

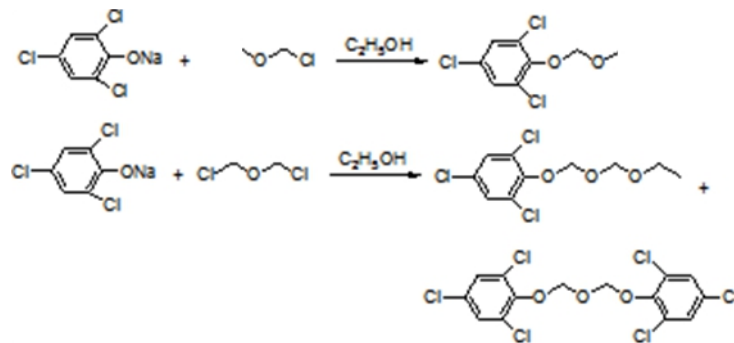
| 分子式   | CAS         | 英文名                                | 分子量    | 熔点 (°C) | 沸点 (°C)                   | 结构式   | 密度  |
|---|-------------|------------------------------------|--------|---------|---------------------------|---|---|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ClO               | 107-30-2    | Chloromethyl methyl ether          | 80.51  | -103.5  | 59.5                      |    | 1.0603 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)                                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O | 542-88-1    | Bis-chloromethyl ether             | 114.96 | -41.5   | 106                       |    | 1.323 g/cm <sup>3</sup> (15 °C)                                     |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O | 4885-02-3   | 1,1-Dichlorodimethyl ether         | 114.96 | /       | 84~86.5                   |    | 1.4299 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)                                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O | 20524-84-9  | Trichloromethyl ether              | 149.40 | /       | 109~110                   |    | 1.4391 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)                                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O | 2799-32-8   | Chloromethyl(dichloromethyl) ether | 149.40 | /       | 129~130<br>(750 Torr)     |    | 1.464 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)                                     |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O | /           | Methane, trichloro(chloromethoxy)- | 183.85 | /       | 161.1±35.0<br>(760 Torr)  |    | 1.619 g/cm <sup>3</sup> ±0.06 g/cm <sup>3</sup><br>(20 °C 760 Torr) |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O | 20524-86-1  | Bis(dichloromethyl)ether           | 183.85 | /       | 143                       |   | 1.558 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)                                     |
| C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub> O               | 20524-83-8  | Trichloro(dichloromethoxy)methane  | 218.29 | /       | 158.5~159.5<br>(760 Torr) |  | 1.6496 g/cm <sup>3</sup> (17.3 °C)                                  |
| C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O                | 109575-85-1 | Trichloro(trichloromethoxy)methane | 252.74 | 106     | 206.8±35.0<br>(760 Torr)  |  | 1.854 g/cm <sup>3</sup> ±0.06 g/cm <sup>3</sup><br>(20 °C 760 Torr) |

## 5.2 方法原理

OSHA method 10 中采用“2,4,6-三氯苯酚+甲醇+甲醇钠”吸收体系，吸收作业场所空气中的氯甲基甲醚（CMME）和二氯甲基醚（BCME），反应原理为一定体积空气通过装有 2,4,6-三氯苯酚钠的甲醇溶液的吸收瓶，CMME 和 BCME 与上述溶液反应生成稳定的衍生物。衍生物用正己烷萃取，萃取物用带有电子捕获检测器的气相色谱进行分析。其中的 2,4,6-三氯苯酚钠由甲醇钠和 2,4,6-三氯苯酚反应生成，且甲醇钠还参与 BCME 衍生化反应，甲醇钠中的“-O-CH<sub>3</sub>”取代 BCME 上的一个“-Cl”。

由于目标化合物在水或潮湿空气中分解的性质，所以吸收目标化合物的体系应为无水体系。本标准为避免在采样过程中甲醇的挥发对人员及环境造成损害，建立“2,4,6-三氯苯酚+乙醇+乙醇钠”吸收体系。以无毒乙醇替代有毒甲醇，并且为避免反应产生更多副产物，用乙醇钠替代甲醇钠，在 BCME 衍生化过程中，乙醇钠中的“-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>”取代 BCME 上的一个“-Cl”。

本标准的原理为固定污染源有组织排放废气中的氯甲基甲醚和二氯甲基醚与吸收液中的 2,4,6-三氯苯酚和乙醇钠发生衍生化反应，生成 2,4,6-三氯苯甲醚类化合物，在碱性条件下经正己烷萃取、浓缩后，经气相色谱分离，电子捕获检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。反应原理具体如下。



## 5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标化合物的纯水。

5.3.1 正己烷（C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>）：色谱纯。作为萃取剂，将目标化合物衍生物从碱性吸收液中萃取出来，浓缩后上机测定。

5.3.2 乙醇（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH）：色谱纯。使用前需通过检验，确认无目标化合物或目标化合物浓度低于方法检出限。

5.3.3 2,4,6-三氯苯酚（C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>O）：优级纯。纯度≥97.5%。具有腐蚀性，有刺激性气味，应在通风橱内进行操作。

5.3.4 乙醇钠（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa）：优级纯。具有腐蚀性，操作时应注意防护。

5.3.5 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。具有腐蚀性，操作时应注意防护。

5.3.6 无水硫酸钠（Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）：使用前于 400 °C 下灼烧 4 h，冷却后密封贮存于磨口玻璃



瓶中。

5.3.7 吸收液：称取 15.8 g 2,4,6-三氯苯酚（5.3.3）和 5.4 g 乙醇钠（5.3.4）溶于 1 L 乙醇（5.3.2），混匀，贮存于螺口玻璃瓶中。

OSHA method 10 采用的吸收液体系为“2,4,6-三氯苯酚+甲醇钠+甲醇”体系，然而甲醇具有高挥发性及毒性，在作为吸收液进行采样时，会对环境及采样人员造成损害。并且甲醇的燃点、闪点均比乙醇低。标准编制组根据吸收液特征，先后选用了乙醇及异丙醇替代甲醇，实验表明以乙醇替代甲醇，吸收效率未见明显变化。最终确立吸收液体系为“2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”，详见 5.5.2。

标准编制组曾经用“2,4,6-三氯苯酚钠+乙醇”体系替代“2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”体系，实验证明，采用两种体系衍生化反应生成的衍生化产物一致。但是由于 2,4,6-三氯苯酚钠价格较高，“2,4,6-三氯苯酚钠+乙醇”体系所需费用为“2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”体系的 10 倍以上，所以标准编制组依然采用了 2,4,6-三氯苯酚和乙醇钠配制吸收液。

由于吸收液的主要成分均为有机物，且乙醇的挥发性较强，2,4,6-三氯苯酚具有强烈的刺激气味，建议吸收液配制后应贮存在螺口的玻璃试剂瓶内，密封避光冷藏保存。吸收液应在采样之前进行空白试验，确定无目标化合物检出。同一批次的样品、空白样品及工作曲线应用同一批吸收液进行实验。

实验室每隔一段时间对同一批次吸收液进行加标实验，加标量为 0.5  $\mu\text{g}$ ，以当天新配制的吸收液绘制工作曲线，确定吸收液的保存时间，实验结果见表 6。结果表明，吸收液配制 30 d 之后，吸收效率未见明显变化，配制 60 d 后，吸收效率稍有变低。因此，规定吸收液在密封避光冷藏的条件下，保存时间为 30 d。

表 6 吸收液稳定性试验结果

| 保存时间 | 氯甲基甲醚 | 二氯甲基醚 |
|------|-------|-------|
| 0 d  | 100%  | 101%  |
| 7 d  | 98.2% | 99.4% |
| 14 d | 97.3% | 98.7% |
| 21 d | 96.2% | 97.5% |
| 30 d | 94.4% | 95.7% |
| 35 d | 95.1% | 96.8% |
| 60 d | 80.7% | 84.6% |

5.3.8 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH}) = 80 \text{ g/L}$ ，即 2 mol/L。

称取 80 g 氢氧化钠（5.3.5）溶液 1 L 实验用水，混匀，贮存于螺口聚四氟乙烯瓶中保存。

5.3.9 标准贮备液： $\rho(\text{氯甲基甲醚}) = 2000 \mu\text{g/ml}$ ； $\rho(\text{二氯甲基醚}) = 2000 \mu\text{g/ml}$ 。

可直接购买市售有证标准溶液。参考标准溶液证书进行保存，开封后于  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  以下密闭避光冷冻保存。也可用以正己烷为溶剂，用标准物质自行配制，但由于目标化合物的挥发性和致癌性较强，《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》（GBZ

2.1-2019) 中规定氯甲基甲醚和二氯甲基醚的限值仅为 0.005 mg/m<sup>3</sup> (即标况下采样体积为 10 L 时, 标准溶液浓度为 0.05 µg/ml), 因此不建议在实验室内自行配制。

对标准贮备液进行了稳定性试验, 以保存一定时间的标准贮备液进行空白加标测定, 以当天新开封的标准贮备液绘制工作曲线。氯甲基甲醚贮备液稳定性验证时间为 0 d~14 d, 二氯甲基醚稳定性验证时间为 0 d~35 d。结果如表 7 所示, 由于氯甲基甲醚的超强挥发性及不稳定性, 在-10 °C 以下密封避光条件下, 保存 5 d 后回收率仅为 90%。二氯甲基醚相对比较稳定, 在-10 °C 以下密封避光条件下, 保存 30 d 后回收率降低不到 10%。标准贮备液建议使用后立即封存, 氯甲基甲醚的保存期限为 5 d, 二氯甲基醚的保存期限为 30 d。

表 7 标准贮备液稳定性试验结果

| 保存时间 | 氯甲基甲醚 | 二氯甲基醚 |
|------|-------|-------|
| 0 d  | 99.9% | 100%  |
| 1 d  | 98.2% | 101%  |
| 3 d  | 94.3% | 98.7% |
| 5 d  | 90.2% | 95.5% |
| 7 d  | 85.4% | 93.7% |
| 14 d | 75.1% | 94.7% |
| 21 d | /     | 92.8% |
| 30 d | /     | 91.4% |
| 35 d | /     | 85.0% |

5.3.10 标准使用液:  $\rho=20 \mu\text{g/ml}$ 。

移取适量标准贮备液 (5.3.9), 用正己烷 (5.3.1) 稀释, 临用现配。

5.3.11 氮气: 纯度  $\geq 99.999\%$ 。

## 5.4 仪器和设备

### 5.4.1 烟气采样器

目前, 用于固定污染源废气的采样方式分为两种, 一是等速, 适用于含颗粒状物质的采集 (实验验证见 5.5.1.3), 二是恒流, 适用于气态物质的采集。固定污染源废气中氯甲基甲醚和二氯甲基醚两种污染物为气态物质, 采样方式宜为恒流。恒流烟气采样器的选择参照《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007), 烟气采样器的流量范围 0.2 L/min~1.5 L/min, 流量精度  $\pm 1\%$ , 具有流量计和控制装置等部分, 并具有抗负压功能。

经调研, 现今采集固定污染源废气的烟气采样管外层多为不锈钢或钛合金材质, 内衬多为不锈钢、钛合金、聚四氟乙烯 (氟树脂材质) 或硬质玻璃, 其中采集有机污染物的烟气采样管多为聚四氟乙烯 (氟树脂材质) 或硬质玻璃等惰性材质。标准研究的目标化合物为有机污染物, 不与聚四氟乙烯 (氟树脂材质) 或硬质玻璃等惰性材质发生吸附及反应, 并且《环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法》(HJ 1219-2021) 和《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》(HJ 1153-2020) 等固定污染源有机

污染物方法标准中采样管均采用硬质玻璃或氟树脂材质，因此本标准规定采集目标化合物的采样管内衬应为氟树脂材质或其他等效材质。连接管应采用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

由于氯甲基甲醚（CMME）和二氯甲基醚（BCME）具有在水中或潮湿空气中分解的特性，在采样时要避免烟气在采样管线中结露，影响回收，故应对采样管线适当加热，以避免烟气中水分凝结。BCME 具有遇热分解的特性，标准编制组采用直接进样方式，研究在进样口温度分别为 80 °C、100 °C、120 °C 和 150 °C 时，BCME 响应值的变化，研究结果见图 2。由图 2 可知，进样口 100 °C 比 80 °C，BCME 响应值略高，随着进样口温度进一步升高，BCME 的响应值持续下降，可能是由于 BCME 在进样口处受热分解。固定污染源实际采样情况复杂，为防止采样管加热过高导致 BCME 分解，因此标准编制组建议若烟气温度明显高于环境温度时，采样过程中应对采样管适当加热，加热温度宜与烟气温度相近。

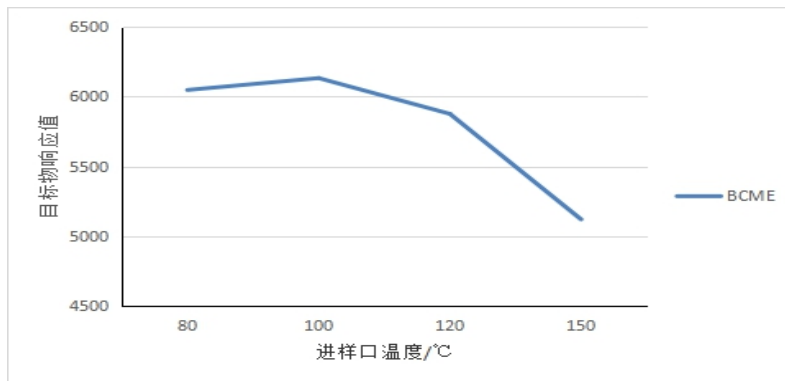


图 2 直接进样方式不同进样口温度下 BCME 响应值

标准编制组最后确定的采样装置为恒流采样装置，具有抗负压功能，采样流量 0.2 L/min~1.5 L/min，采样管内衬为氟树脂材质或其他等效材质，具备加热功能，温度可调节。若烟气温度明显高于环境温度时，采样过程中应对采样管适当加热，加热温度宜与烟气温度相近。

#### 5.4.2 吸收装置

标准编制组先后对比了多孔玻板吸收瓶和冲击式气泡吸收瓶的吸收效率。实验表明，采用冲击式气泡吸收瓶目标化合物回收率明显低于多孔玻板吸收瓶，仅为多孔玻板吸收瓶的 50% 左右，具体见 5.5.3。可能由于冲击式气泡吸收瓶鼓泡过大，造成吸收液与目标化合物反应不充分，影响吸收效率。标准编制组最终采用 75 ml 棕色多孔玻板吸收瓶作为吸收装置。

#### 5.4.3 冷却装置：冰水浴。

根据标准编制组的调研，经过多种技术手段处理后的有机废气通过烟道排放时，其烟温不会过高。为避免在采样过程中吸收液的温度过高造成吸收液中乙醇的爆炸或燃烧，以及由于吸收液挥发过快，导致采样过程中补充吸收液的可能性，在采样时应设置冰水浴冷却装置。且后续试验表明，在冰水浴中目标化合物的吸收效率高于在常温条件下的吸收效

率，见 5.5.5。

5.4.4 气相色谱仪：具毛细管柱分流/不分流进样口和电子捕获检测器（ECD），色谱数据处理工作站。

5.4.5 色谱柱：石英毛细管柱，30 m（柱长）×0.25 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，或其他等效毛细管色谱柱。

5.4.6 电热恒温设备：电热恒温水浴锅或加热性能相当的设备，温度精度±2 °C。

5.4.7 浓缩装置：氮吹浓缩仪或浓缩性能相当的设备。

5.4.8 具塞比色管：100 ml，具有 50 ml 刻度线。

5.4.9 分液漏斗：250 ml，具聚四氟乙烯活塞。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品采集

根据《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007），固定源废气主要包括气态污染物和颗粒物。气态污染物可以通过采样管将样品抽入装有吸收液的吸收瓶或装有固体吸附剂的吸附管、真空瓶、注射器或气袋中，样品溶液或气态样品经化学分析或仪器分析得出污染物含量。气态污染物采样方式主要包括直接采样和恒流采样。颗粒物的采样方式以等速采样为主。

标准编制组分别以直接采样方式、恒流采样方式和等速采样方式，研究气态污染物和颗粒物中的目标化合物。在实验室内，通过加标方式模拟采样，筛选适合的采样方式。

#### 5.5.1.1 直接采样方式

##### （一）气袋采样和注射器采样

分别采集六份不含目标化合物的空气样品于 3 L 聚氟乙烯袋和 200 ml 注射器中，用微量注射器分别向 3 L 聚氟乙烯袋和 200 ml 注射器中加入适量的标准使用液，使 CMME、BCME 加标浓度分别为 0.005 mg/m<sup>3</sup>，0.01mg/m<sup>3</sup>，0.02mg/m<sup>3</sup>，0.05 mg/m<sup>3</sup>，0.1 mg/m<sup>3</sup>，0.5 mg/m<sup>3</sup>。取 1.0 ml 加标样品直接进气相色谱分析，实验结果见表 8。从结果可以看出气袋采样和注射器采样方式 CMME 均未检出，这与 EPA 8210b 的描述相符合。BCME 有检出，但色谱响应值过低，灵敏度差。因此，气袋采样和注射器采样不适合本标准。

表 8 直接进样实验结果

| 聚氟乙烯袋                        |          |          | 注射器                          |          |          |
|------------------------------|----------|----------|------------------------------|----------|----------|
| 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | CMME 响应值 | BCME 响应值 | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | CMME 响应值 | BCME 响应值 |
| 0.005                        | ND       | ND       | 0.005                        | ND       | ND       |
| 0.01                         | ND       | ND       | 0.01                         | ND       | ND       |
| 0.02                         | ND       | 122      | 0.02                         | ND       | 202      |
| 0.05                         | ND       | 315      | 0.05                         | ND       | 448      |
| 0.1                          | ND       | 608      | 0.1                          | ND       | 1035     |

| 聚氟乙烯袋                        |          |          | 注射器                          |          |          |
|------------------------------|----------|----------|------------------------------|----------|----------|
| 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | CMME 响应值 | BCME 响应值 | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | CMME 响应值 | BCME 响应值 |
| 0.5                          | ND       | 3641     | 0.5                          | ND       | 6048     |

### (二) 气袋—吸收瓶衍生生化法

由于直接进样，目标化合物不响应或响应值低，标准编制组采用 OSHA method 10 方法对目标化合物进行衍生生化后测定。按照《固定污染源废气挥发性有机物的采样气袋法》(HJ 732-2014)，将样品采集到 3 L 聚氟乙烯气袋中，CMME、BCME 加标量为 0.02 mg/m<sup>3</sup>、0.05 mg/m<sup>3</sup>、0.20 mg/m<sup>3</sup>。在实验室将气袋串联到两支装有 50 ml 吸收液的吸收瓶，流速为 0.5 L/min，进行样品吸收和衍生生化，气相色谱分析，实验结果见表 9。结果表明，CMME 和 BCME 回收率良好。此法的缺陷在于样品的吸收和衍生生化反应需回到实验室内进行，增加了样品损失的风险和实验分析步骤，并且采样体积受气袋体积限制。

表 9 气袋—吸收瓶衍生生化法采集方法加标实验结果

单位：mg/m<sup>3</sup>

| 吸收液  | CMME        | BCME     | CMME        | BCME     | CMME        | BCME     |
|------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
|      | 加标浓度 (0.02) |          | 加标浓度 (0.05) |          | 加标浓度 (0.20) |          |
| 1    | 0.025       | 0.022    | 0.037       | 0.042    | 0.194       | 0.185    |
| 2    | 0.022       | 0.019    | 0.041       | 0.041    | 0.186       | 0.192    |
| 3    | 0.018       | 0.018    | 0.049       | 0.052    | 0.213       | 0.226    |
| 4    | 0.021       | 0.023    | 0.038       | 0.045    | 0.174       | 0.180    |
| 5    | 0.017       | 0.016    | 0.048       | 0.053    | 0.177       | 0.182    |
| 6    | 0.019       | 0.022    | 0.055       | 0.059    | 0.219       | 0.208    |
| RSD% | 15          | 14       | 16          | 15       | 9.6         | 9.2      |
| 回收率% | 85.0~125    | 80.0~115 | 74.0~110    | 82.0~118 | 87.0~110    | 90.0~113 |

### (三) 真空瓶—衍生生化法

参照《固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法》(HJ 675-2013)，将 50 ml “2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”吸收液加入至已抽真空的 2 L 真空采样瓶内进行实验。本标准采用的吸收液为挥发性有机物，注入真空瓶后，会影响瓶内负压，导致采样量不稳定，因此真空瓶—衍生生化法不适用于本标准。

#### 5.5.1.2 恒流采样方式

##### (一) 吸附管法

根据德国 BGI 505-6 方法，BCME 可以被 Tenax TA 管富集，该方法未测定 CMME。标准编制组分别采用活性炭管、Tenax TA 管和硅胶管进行加标回收实验。将标准使用液加到吸附管前端，加标量为 0.05 mg/m<sup>3</sup>，采样流速为 0.5 L/min，采样量为 10 L。热解析和溶剂解析实验结果见表 10 和表 11。从表 10 结果可看出，Tenax TA 吸附管经热解析气相色谱分析

后，BCME回收率良好，但CMME未检出。活性炭管和硅胶管中目标化合物未检出。表 11 结果表明，活性炭管和硅胶管采用溶剂解析方式（即用吸收液衍生化活性炭管和硅胶管内的目标化合物）测定目标化合物回收率较低，不可取。因此，吸附管恒流采样方式不适合本标准。

表 10 热解析实验结果

单位：mg/m<sup>3</sup>

| 活性炭管 | CMME        | BCME | Tenax<br>TA | CMME        | BCME     | 硅胶管  | CMME        | BCME |
|------|-------------|------|-------------|-------------|----------|------|-------------|------|
|      | 加标浓度 (0.05) |      |             | 加标浓度 (0.05) |          |      | 加标浓度 (0.05) |      |
| 1    | ND          | ND   | 1           | ND          | 0.553    | 1    | ND          | ND   |
| 2    | ND          | ND   | 2           | ND          | 0.467    | 2    | ND          | ND   |
| 3    | ND          | ND   | 3           | ND          | 0.484    | 3    | ND          | ND   |
| 4    | ND          | ND   | 4           | ND          | 0.397    | 4    | ND          | ND   |
| 5    | ND          | ND   | 5           | ND          | 0.426    | 5    | ND          | ND   |
| 6    | ND          | ND   | 6           | ND          | 0.511    | 6    | ND          | ND   |
| RSD% | /           | /    | RSD%        | /           | 12       | RSD% | /           | /    |
| 回收率% | /           | /    | 回收率%        | /           | 79.4~111 | 回收率% | /           | /    |

表 11 溶剂解析实验结果

单位：mg/m<sup>3</sup>

| 活性炭管 | CMME        | BCME      | 硅胶管  | CMME        | BCME      |
|------|-------------|-----------|------|-------------|-----------|
|      | 加标浓度 (0.05) |           |      | 加标浓度 (0.05) |           |
| 1    | ND          | 0.013     | 1    | 0.017       | 0.029     |
| 2    | ND          | 0.005     | 2    | 0.008       | 0.041     |
| 3    | ND          | 0.007     | 3    | 0.016       | 0.042     |
| 4    | ND          | 0.011     | 4    | 0.012       | 0.037     |
| 5    | ND          | 0.000     | 5    | 0.005       | 0.033     |
| 6    | ND          | 0.006     | 6    | 0.009       | 0.028     |
| RSD% | /           | /         | RSD% | /           | 17        |
| 回收率% | /           | 0.00~26.0 | 回收率% | 10.0~34.0   | 56.0~84.0 |

## (二) 吸收瓶-衍生化法

根据 OSHA method 10, 进行实验室内模拟实验。目标化合物加标量分别为 0.02 mg/m<sup>3</sup>、0.05 mg/m<sup>3</sup>、0.20 mg/m<sup>3</sup>, 采样流速为 0.5 L/min, 采样体积为 10 L。样品采集时, 用微量注射器将目标化合物缓慢注入采样管路并气化(加标过程在整个采样过程中持续缓慢进行), CMME 和 BCME 气化后随抽吸空气进入装有 50 ml “2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”吸收液

的吸收瓶。经衍生化-气相色谱分析，实验结果见表 12。结果表明，CMME 和 BCME 回收率良好。

表 12 恒流采样吸收瓶采集方法加标实验结果

单位：mg/m<sup>3</sup>

| 吸收液  | CMME        | BCME     | CMME        | BCME     | CMME        | BCME     |
|------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
|      | 加标浓度 (0.02) |          | 加标浓度 (0.05) |          | 加标浓度 (0.20) |          |
| 1    | 0.023       | 0.025    | 0.043       | 0.045    | 0.175       | 0.182    |
| 2    | 0.016       | 0.018    | 0.039       | 0.041    | 0.206       | 0.217    |
| 3    | 0.014       | 0.017    | 0.052       | 0.055    | 0.231       | 0.247    |
| 4    | 0.019       | 0.019    | 0.056       | 0.054    | 0.158       | 0.175    |
| 5    | 0.016       | 0.019    | 0.047       | 0.051    | 0.169       | 0.189    |
| 6    | 0.022       | 0.024    | 0.036       | 0.042    | 0.183       | 0.191    |
| RSD% | 20          | 16       | 17          | 13       | 14          | 13       |
| 回收率% | 70.0~115    | 85.0~125 | 72.0~112    | 82.0~110 | 79.0~116    | 87.5~124 |

### 5.5.1.3 等速采样方式

为探索颗粒物中是否含有目标化合物，实验室内进行模拟实验，将已采集颗粒物的玻璃纤维滤筒与两个装有“2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”吸收液的吸收瓶串联，样品先通过玻璃纤维滤筒，再进入串联的吸收瓶。等速采样模式的采样流速与烟道内烟气流速一致，在实际源采样过程中由于采样流速一般大于 5 m/s，所以实验室模拟的采样流速设定为 10 L/min，采样时间为 10 min，加标量为 10 μg（采样开始后，加在已采集颗粒物的玻璃纤维滤筒中），平行测定三次。

采样后，分别测定玻璃纤维滤筒和吸收瓶中目标化合物的回收率。分析时，将采样后的玻璃纤维滤筒快速放入 50 ml 具塞比色管中，迅速加入 50 ml “2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”吸收液，密封，超声 30 min 后，将提取液转移至 100 ml 具塞比色管中，定容至 50 ml 后，与吸收瓶内吸收液分别进行衍生化处理。三次测定的平均回收率详见表 13，玻璃纤维滤筒中未检出目标化合物，吸收液中目标化合物回收率较低。实验数据表明，目标化合物主要分布在气相中。由于模拟实验，采样流速过大，故吸收瓶内目标化合物回收率很低。采用恒流采样方式可以控制及调整采样流速，解决上述问题。综上所述，本标准目标化合物不需要采用等速采样方式进行采集。

表 13 等速采样方式模拟实验结果

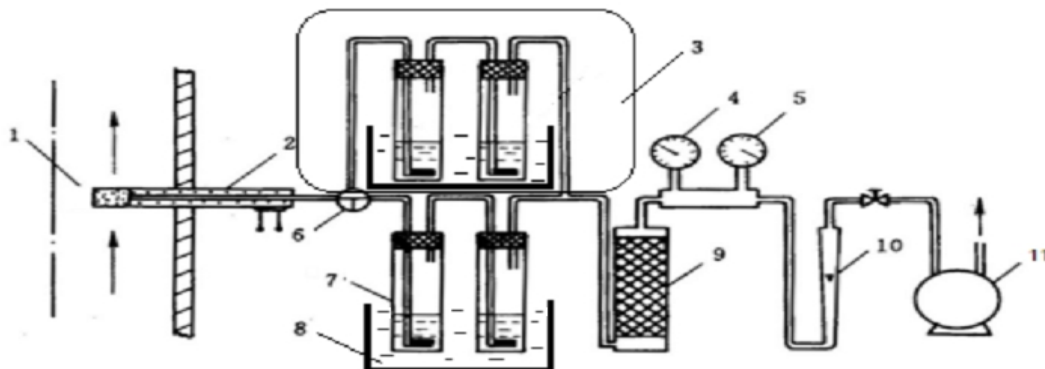
| 目标化合物 | 玻璃纤维滤膜平均回收率 (%) | 第一个吸收瓶平均回收率 (%) | 第二个吸收瓶平均回收率 (%) | 总平均回收率 (%) |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|
| CMME  | 0.00            | 4.50            | 10.7            | 15.2       |
| BCME  | 0.00            | 5.50            | 12.0            | 17.5       |

为进一步验证颗粒物中是否存在目标化合物，标准编制组在山东聊城找到实际排放源后，采用恒流采样方式，将玻璃纤维滤筒与两个装有“2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”吸收液的吸收瓶串联，样品先通过玻璃纤维滤筒，再进入串联的吸收瓶。采样流速为 0.5 L/min，采样体积为 10 L，目标化合物测定结果见表 14。实验结果表明，玻璃纤维滤筒中未检出目标化合物。

表 14 实际源颗粒物实验结果

| 目标化合物 | 玻璃纤维滤膜 (mg/m <sup>3</sup> ) | 第一个吸收瓶 (mg/m <sup>3</sup> ) | 第二个吸收瓶 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CMME  | ND                          | 0.014                       | ND                          |
| BCME  | ND                          | 0.013                       | ND                          |

上述三种采样方式的验证结果表明：样品直接通过装有“2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”吸收液的吸收瓶进行采集，精密度和回收率良好，且样品具有代表性，不需要转换吸收。因此选用恒流吸收瓶—衍生化法采样方式对固定污染源废气中的 CMME 和 BCME 进行采集更加科学合理，采样装置示意图见图 3。



1——烟道；2——带保温装置的烟气采样管；3——旁路吸收装置；4——温度计；5——真空压力表；6——三通阀；7——吸收瓶；8——冷却装置；9——干燥器；10——流量计；11——抽气泵。

图 3 废气采样装置示意图

### 5.5.2 吸收液的选择

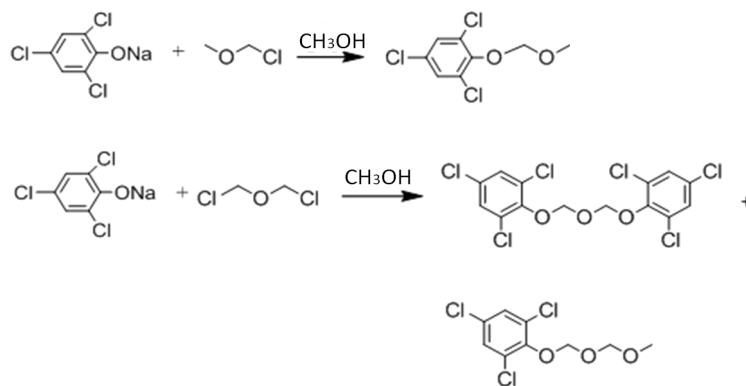
标准编制组根据专家研讨会意见，经过与化学合成专家的探讨，在借鉴国外分析方法基础上，制定出六种试验方案，具体如下：

#### 方案一

根据 OSHA method 10 标准方法，采用吸收液(2,4,6-三氯苯酚 0.08 mol、甲醇钠 0.08 mol、甲醇 1 L 溶液)吸收固定污染源废气中 CMME、BCME，再对样品进行衍生化处理及萃取，最后经气相色谱仪 (ECD) 进行定性、定量分析。

衍生化反应过程为：

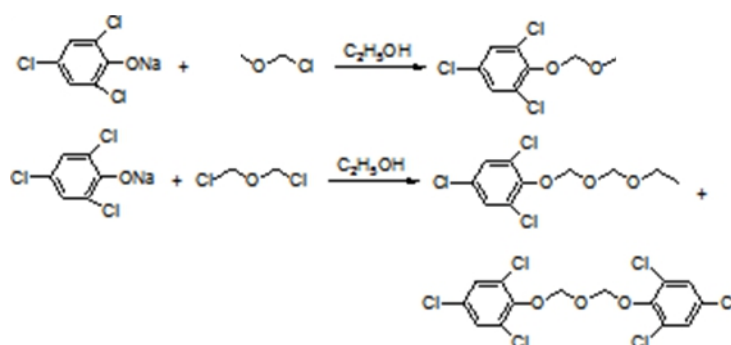




### 方案二

在 OSHA method 10 标准方法上进行改进，采用吸收液（2,4,6-三氯苯酚 0.08 mol、乙醇钠 0.08 mol、乙醇 1 L 溶液）吸收固定污染源废气中 CMME、BCME，再对样品进行衍生化处理及萃取，最后经气相色谱仪（ECD）进行定性、定量分析。

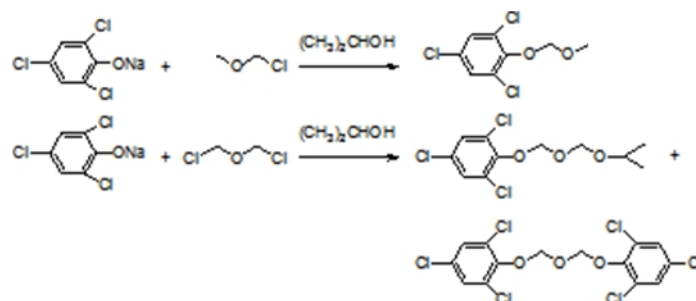
衍生化反应过程为：



### 方案三

在 OSHA method 10 标准方法上进行改进，采用吸收液（2,4,6-三氯苯酚 0.08 mol、异丙醇钠 0.08 mol、异丙醇 1 L 溶液）吸收固定污染源废气中 CMME、BCME，再对样品进行衍生化处理及萃取，最后经气相色谱仪（ECD）进行定性、定量分析。

衍生化反应过程为：

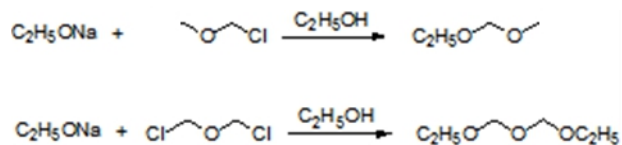


### 方案四

根据有机合成基础原理，采用吸收液（乙醇钠 0.08 mol、乙醇 1 L 溶液）吸收固定污染

源废气中 CMME、BCME，再对样品进行衍生化处理及萃取，最后经气相色谱仪（ECD）进行定性、定量分析。

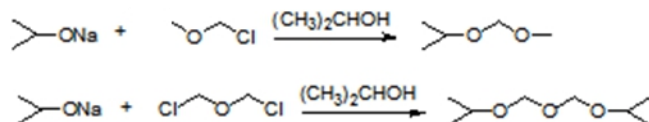
衍生化反应过程为：



#### 方案五

根据有机合成基础原理，采用吸收液（异丙醇钠 0.08 mol、异丙醇 1 L 溶液）吸收固定污染源废气中 CMME、BCME，再对样品进行衍生化处理及萃取，最后经气相色谱仪（ECD）进行定性、定量分析。

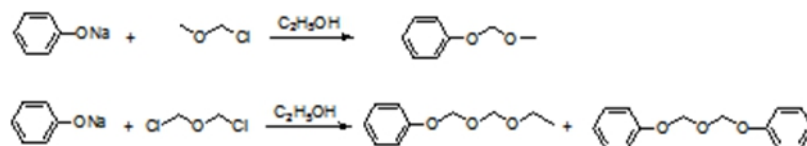
衍生化反应过程为：



#### 方案六

根据有机合成基础原理，采用吸收液（苯酚钠 0.08 mol、乙醇 1 L 溶液）吸收固定污染源废气中 CMME、BCME，再对样品进行衍生化处理及萃取，最后经气相色谱仪（ECD）进行定性、定量分析。

衍生化反应过程为：



六个试验方案的结果见表 15。

表 15 六个试验方案的数据结果

单位：mg/m<sup>3</sup>

| 方案       |     | CMME       |       |       | BCME       |       |       |
|----------|-----|------------|-------|-------|------------|-------|-------|
|          |     | 加标浓度（0.05） |       |       | 加标浓度（0.05） |       |       |
| 测定<br>结果 | 方案一 | 0.045      | 0.041 | 0.039 | 0.043      | 0.042 | 0.041 |
|          | 方案二 | 0.047      | 0.043 | 0.042 | 0.045      | 0.043 | 0.040 |
|          | 方案三 | 0.037      | 0.038 | 0.040 | 0.035      | 0.040 | 0.036 |
|          | 方案四 | ND         | ND    | ND    | 0.040      | 0.044 | 0.037 |

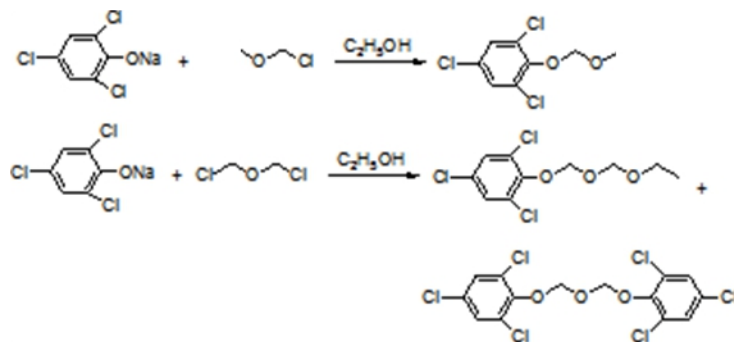
| 方案  | CMME        |    |    | BCME        |       |       |
|-----|-------------|----|----|-------------|-------|-------|
|     | 加标浓度 (0.05) |    |    | 加标浓度 (0.05) |       |       |
| 方案五 | ND          | ND | ND | 0.041       | 0.037 | 0.049 |
| 方案六 | ND          | ND | ND | 0.038       | 0.046 | 0.042 |

针对方案一、二、三实验：方案一采用甲醇作为溶剂，甲醇是无色有酒精气味易挥发的液体，对人体有强烈毒性，因为甲醇在人体新陈代谢中会氧化成比甲醇毒性更强的甲醛和甲酸（蚁酸）。方案二、方案三中用无毒的乙醇、异丙醇替代甲醇作为溶剂进行衍生化反应降低了吸收液的挥发性和毒性，实验结果表明方案二中目标化合物的加标回收率大于等于 80%，优于方案三的实验结果，三种方案的共同点是在同二氯甲基醚反应时生成固定比例（物质的量）的两种化合物，不同点是方案二、三降低了吸收液的挥发性和毒性，方案二的回收效率更高，更加有利于现场实验。

针对方案四、五、六实验，数据表明：三种方案对二氯甲基醚能够实现很好的检测效果，反应速率、平行性、回收率能够达到要求，但对氯甲基甲醚衍生物未检出。因此方案四、五、六只适用于二氯甲基醚的测定。

根据上述实验，确定方案二为最优吸收液。即：采用吸收液（2,4,6-三氯苯酚 0.08mol、乙醇钠 0.08 mol、乙醇 1 L 溶液）吸收固定污染源废气中 CMME、BCME，再对样品进行衍生化处理及萃取，最后经气相色谱仪（ECD）进行定性、定量分析。

衍生化反应过程为：



### 5.5.3 吸收瓶和吸收液的优化

标准编制组对吸收瓶的类型及吸收液的用量进行优化，采用棕色多孔玻板吸收瓶和棕色冲击式吸收瓶进行吸收实验，加标量均为 0.05 mg/m<sup>3</sup>，采样流速为 0.5 L/min，采样量为 30 L，实验结果见表 16。首先对装有 50 ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶和冲击式吸收瓶进行试验，实验结果表明冲击式吸收瓶中两种目标化合物的回收率均较低，且采集后吸收液剩余率明显低于装有同体积吸收液的多孔玻板吸收瓶，故证明冲击式吸收瓶不适用于本实验。为进一步确定吸收液用量，又对装有 10 ml 和 20 ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶进行试验，结果表明：多孔玻板吸收瓶中目标化合物回收率均良好，装有 50 ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶中吸收液剩余率最高。为了在实际操作中减少添加吸收液的可能性，本标准采用 75 ml 棕色

多孔玻板吸收瓶中装填 50 ml 吸收液，进行样品采集。

表 16 吸收瓶选择实验结果

| 指标          | 棕色多孔玻板吸收瓶                |                          |                          | 棕色冲击式吸收瓶                 |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|             | 吸收液 10 ml<br>(吸收瓶 10 ml) | 吸收液 20 ml<br>(吸收瓶 25 ml) | 吸收液 50 ml<br>(吸收瓶 75 ml) | 吸收液 50 ml<br>(吸收瓶 75 ml) |
| CMME 回收率(%) | 83.4                     | 89.7                     | 91.1                     | 45.3                     |
| BCME 回收率(%) | 85.1                     | 88.6                     | 89.7                     | 55.6                     |
| 吸收液剩余率(%)   | 56.0                     | 75.0                     | 89.0                     | 60.0                     |

#### 5.5.4 采样流速的优化

采用 75 ml 棕色多孔玻板吸收瓶加入 50 ml “2,4,6-三氯苯酚+乙醇钠+乙醇”吸收液进行模拟采样实验，采用管路加标方式（见 5.5.1.2（二）），加标量为 0.05 mg/m<sup>3</sup>，采样量为 10 L，不同采样流速下的目标化合物回收率数据见表 17。实验结果表明：当流速为 0.2 L/min 和 0.5 L/min，目标化合物回收率在 72.0%~118%之间，当流速为 1.0 L/min 和 2.0 L/min，随流速增大，目标化合物回收率逐渐下降。《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）及修改单规定，固定污染源排气筒中废气应连续采集 1 h，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。因此，本标准最终确定采样流速为 0.2 L/min~0.5 L/min 之间均可。

表 17 不同采样流速的实验结果

单位：mg/m<sup>3</sup>

| 吸收液  | 0.2 L/min |          | 0.5 L/min |          | 1.0 L/min |           | 2.0 L/min |           |
|------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|      | CMME      | BCME     | CMME      | BCME     | CMME      | BCME      | CMME      | BCME      |
| 1    | 0.054     | 0.059    | 0.043     | 0.045    | 0.042     | 0.047     | 0.039     | 0.041     |
| 2    | 0.041     | 0.042    | 0.039     | 0.041    | 0.035     | 0.039     | 0.027     | 0.035     |
| 3    | 0.037     | 0.042    | 0.052     | 0.055    | 0.044     | 0.049     | 0.034     | 0.031     |
| 4    | 0.049     | 0.052    | 0.056     | 0.054    | 0.030     | 0.037     | 0.028     | 0.024     |
| 5    | 0.036     | 0.037    | 0.047     | 0.051    | 0.049     | 0.047     | 0.040     | 0.042     |
| 6    | 0.051     | 0.052    | 0.036     | 0.042    | 0.042     | 0.048     | 0.036     | 0.031     |
| RSD% | 17        | 18       | 17        | 13       | 17        | 12        | 16        | 20        |
| 回收率% | 72.0~108  | 74.0~118 | 72.0~112  | 82.0~108 | 60.0~98.0 | 78.0~96.0 | 54.0~80.0 | 48.0~82.0 |

#### 5.5.5 吸收液保留效率试验

在装有 50 ml 吸收液的吸收瓶中加入 10 μg 目标化合物，以 0.5 L/min 的采样流速，采集 50 L 空气，吸收瓶以冰水浴降温。CMME 的回收率为 101%，BCME 回收率为 92.7%。

实验结果表明，吸收液能够有效保留目标化合物。

### 5.5.6 穿透试验

《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》（HJ/T 373-2007）规定使用吸收瓶或吸附管系统采样时，吸收或吸附装置应尽可能靠近采样管出口，并采用多级吸收或吸附。当末级吸收或吸附检测结果大于吸收或吸附总量 10%时，应重新设定采样参数进行监测。

实验室串联三个吸收瓶，采用管路加标方式，加标量分别为 10  $\mu\text{g}$  和 50  $\mu\text{g}$ ，采样流速为 0.5 L/min，采集 10 L 样品。选择在常温下和在冰水浴下进行样品采集，分别测试三个吸收瓶，平行二次实验回收率均值见表 18，实验结果表明：无论在常温条件下还是冰水浴条件下进行样品采集，样品均未穿透到第三吸收瓶。冰水浴比常温条件下更不易穿透，可能由于低温条件不利于挥发性有机物的溢出。由数据可知，冰水浴条件下，加标量为 50  $\mu\text{g}$  时，第二吸收瓶吸收量小于吸收总量的 10%。因此串联两个吸收瓶，在冰水浴条件下采集，即可以达到高浓度样品采集要求。

表 18 穿透试验结果

| 测试结果        |       | 常温条件下            |                  | 冰水浴条件下           |                  |
|-------------|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|             |       | 10 $\mu\text{g}$ | 50 $\mu\text{g}$ | 10 $\mu\text{g}$ | 50 $\mu\text{g}$ |
| CMME 回收率(%) | 第一吸收瓶 | 85.1             | 79.3             | 92.7             | 85.5             |
|             | 第二吸收瓶 | 0.0              | 3.2              | 0.0              | 2.3              |
|             | 第三吸收瓶 | 0.0              | 0.0              | 0.0              | 0.0              |
| BCME 回收率(%) | 第一吸收瓶 | 81.9             | 68.9             | 90.4             | 83.2             |
|             | 第二吸收瓶 | 8.9              | 20.5             | 0.0              | 7.9              |
|             | 第三吸收瓶 | 0.0              | 0.0              | 0.0              | 0.0              |

### 5.5.7 现场空白样品

本标准规定现场空白样品的采集方式为将装有同批次吸收液的吸收瓶带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，采样开始后封闭。按照与样品保存相同条件带回实验室。

### 5.5.7 样品的保存

OSHA method 10 实验表明，样品保存 14 d 内，CMME 和 BCME 回收率变化不大。标准编制组按照已定采样条件采集固定污染源废气实际样品，由于实际样品中目标化合物未检出，本实验对实际样品进行加标，加标量为 10  $\mu\text{g}$ ，4  $^{\circ}\text{C}$  以下密封避光冷藏保存。在加标样品保存 3 h，24 h，3 d，5 d，7 d，14 d 和 21 d 后，进行衍生化制备，每次平行测定二个样品，计算目标化合物回收率平均值。实验结果见图 4。

实验结果表明：保存时间为 3 h~14 d 的样品，衍生化后马上分析测试，CMME 和 BCME 回收率均在 90%以上，保存时间为 21 d 的样品，目标化合物回收率有明显下降，但仍在 80%

以上。综合考虑，本标准规定样品采集后于 4 °C 以下密封避光冷藏保存，14 d 内完成试样制备。

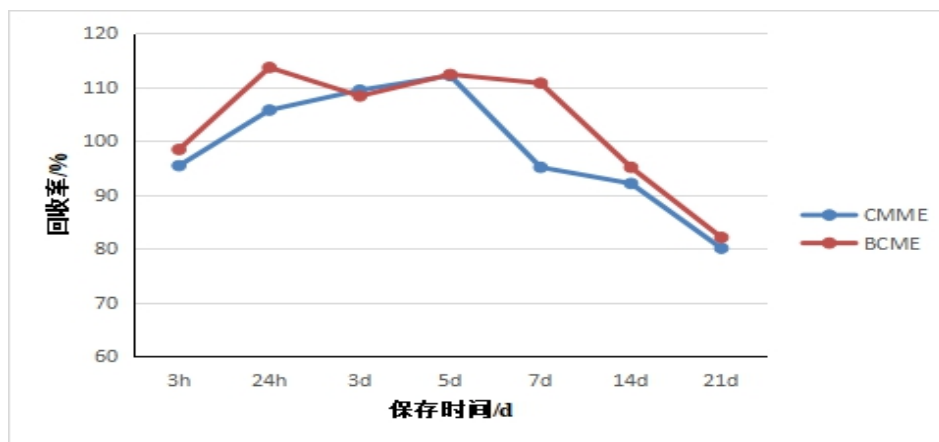


图 4 样品保存试验结果

标准编制组对衍生化后试样的保存时间进行研究，加标量为 10 μg，采样结束后，进行衍生化制备，制备好的试样于 4 °C 以下密封避光冷藏保存。在制备后 0 d, 7 d, 14 d, 21 d, 30 d 和 60 d 进行分析测试，每次平行测定二个试样，计算目标化合物回收率平均值。实验结果见图 5。

实验结果表明：衍生化制备后 0 d~30 d 的试样，CMME 和 BCME 回收率均在 90% 以上，衍生化制备后 60 d 的试样，目标化合物回收率有明显的下降。综合考虑，本标准规定样品衍生化制备后于 4 °C 以下密封避光冷藏保存，30 d 内完成试样分析。

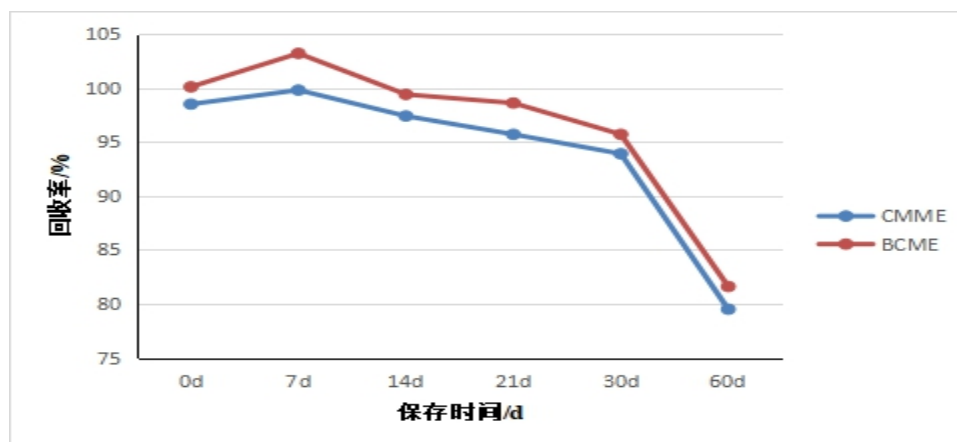


图 5 试样保存试验结果

### 5.5.8 试样制备条件

#### 5.5.8.1 衍生化温度

在 50 ml 吸收液中加入 5  $\mu\text{g}$  目标化合物进行衍生化实验，加热时间为 5 min，实验结果表明（图 6）：随着衍生化温度的升高，目标化合物的响应值增加。90  $^{\circ}\text{C}$  条件下，CMME 的响应值比 80  $^{\circ}\text{C}$  稍低，可能由于 CMME 的挥发性较强，温度过高在衍生化过程中有少量溢出。所以选择 80  $^{\circ}\text{C}$  为衍生化温度。

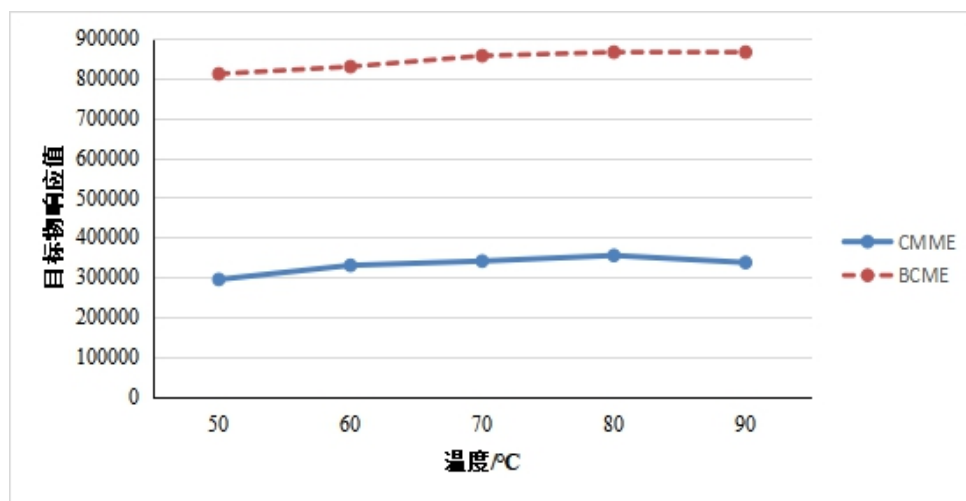


图 6 衍生化温度选择

#### 5.5.8.2 衍生化加热时间

在 50 ml 吸收液中加入 5  $\mu\text{g}$  目标化合物进行衍生化实验，加热温度为 80  $^{\circ}\text{C}$ 。实验结果表明（图 7）：加热时间 2 min~10 min，目标化合物响应值基本稳定。参考 OSHA method 10，选择 5 min 为衍生化加热时间。

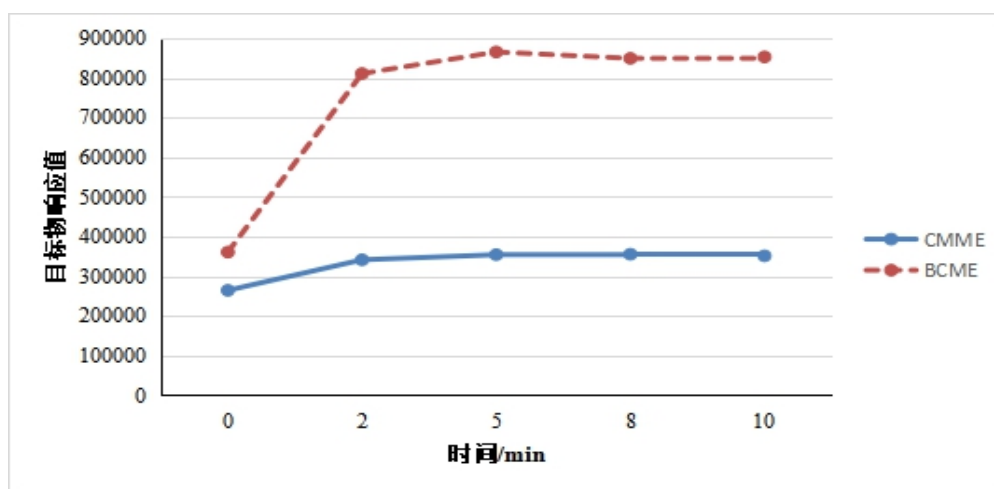


图 7 衍生化时间选择

#### 5.5.8.3 NaOH 加入浓度

在 50 ml 吸收液中加入 5  $\mu\text{g}$  目标化合物进行衍生化实验。衍生化过程中加入 NaOH 溶液，主要为抑制三氯苯酚钠的水解，减少三氯苯酚在色谱中的干扰，实验数据见图 8。结果

表明：NaOH 浓度对目标化合物响应值无明显影响。参考 OSHA method 10，选择 2 mol/L 为 NaOH 浓度（即质量浓度为 80 g/L）。

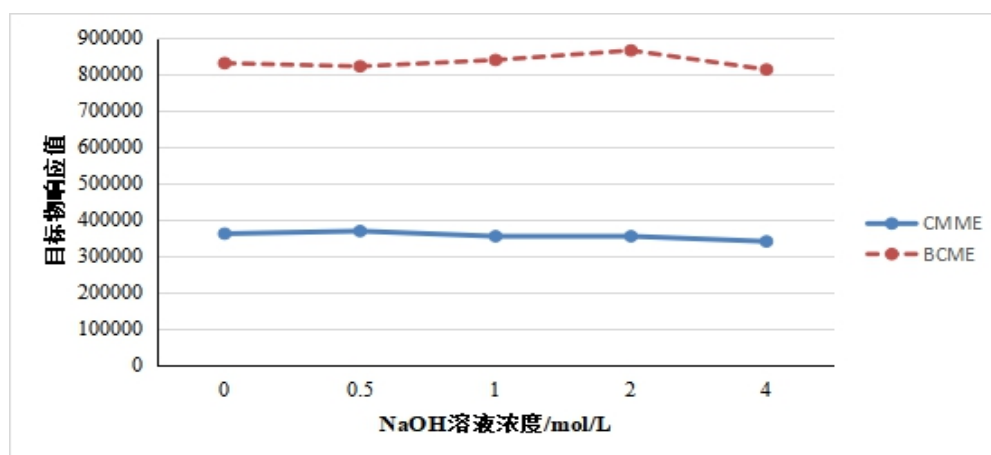


图 8 氢氧化钠浓度选择

#### 5.5.8.4 萃取时间和萃取次数

在 50 ml 吸收液中加入 20 μg 目标化合物，每次用 10 ml 正己烷进行萃取，探索最佳萃取时间和萃取次数。表 19 实验结果表明：单次萃取时间 10 min~20 min，目标化合物响应值差异不大，为保证单次萃取率并结合 OSHA method 10 规定的萃取时间，最终确定本实验最终单次萃取时间为 15 min。表 20 实验结果表明：萃取两次和三次，目标化合物的响应值变化不大，为了节省溶剂，且减少氮吹时间，选择萃取次数为两次。

表 19 萃取时间选择

| 萃取时间/min | CMME 响应值 | BCME 响应值 |
|----------|----------|----------|
| 5        | 576808   | 1424998  |
| 10       | 706838   | 1727634  |
| 15       | 709340   | 1731642  |
| 20       | 708506   | 1721622  |

表 20 萃取次数选择

| 萃取次数/次 | CMME 响应值 | BCME 响应值 |
|--------|----------|----------|
| 一次     | 709339   | 1731642  |
| 二次     | 798528   | 2024258  |
| 三次     | 799361   | 2189749  |

#### 5.5.9 试样和空白试样的制备



实验室内取出吸收瓶，将样品转移至 100 ml 具塞比色管，并用少量吸收液洗涤吸收瓶，合并至具塞比色管后，加吸收液至 50 ml。将比色管玻璃塞旋松，放入 80 °C 电热恒温水浴锅中加热，水浴锅液面应高于比色管中试样液面，5 min 后取出，冷却至室温。转移全部样品至 250 ml 分液漏斗中，向分液漏斗中加入 50 ml 氢氧化钠溶液（浓度为 2 mol/L），混合均匀，再加入 10 ml 正己烷，振荡萃取 15 min，充分静置分层后，取下层溶液再次加入 10 ml 正己烷，重新萃取一次，合并两次有机相。有机相经无水硫酸钠脱水后置于氮吹瓶中，浓缩至约 0.5 ml，用正己烷定容至 1.0 ml，待测。当试样浓度超出曲线上限时，应当对浓缩后的试样稀释后再分析，并记录稀释倍数。

现场空白样品按照上述步骤制备成现场空白试样。

以同一批次吸收液替代样品，按照上述步骤制备成实验室空白试样。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 气相色谱仪器参考条件

仪器条件：进样口温度 260 °C；进样方式：分流进样，分流比 10:1；进样量：1.0  $\mu$ l。

柱温：120 °C 保留 2 min，以 20 °C/min 的速率升高到 270 °C 保留 15 min；载气：氮气，流速 1.2 ml/min。

ECD 检测器温度：300 °C；尾吹气：氮气，流速 30 ml/min。

以上参考条件以 OSHA method 10 为基础进行优化。OSHA method 10 以 149 °C 恒温进行色谱分离，实验中，标准编制组发现 BCME 衍生化产生的第二种衍生物（BCME2）出峰时间靠后，且分离所需柱温较高，所以最终确定以程序升温方式分离 CMME 和 BCME 的衍生物。进样口温度同时进行了优化，实验数据见图 9。由图可知，进样口温度在 260 °C 时，CMME、BCME1 和 BCME2 衍生物响应值最高，最终标准编制组确定此方法进样口温度为 260 °C。检测器温度一般高于进样口 20 °C~40 °C，确定检测器温度为 300 °C。

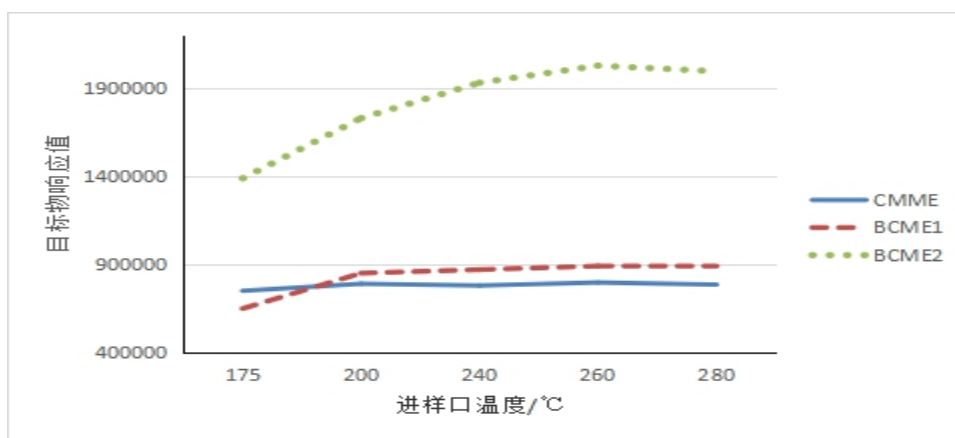
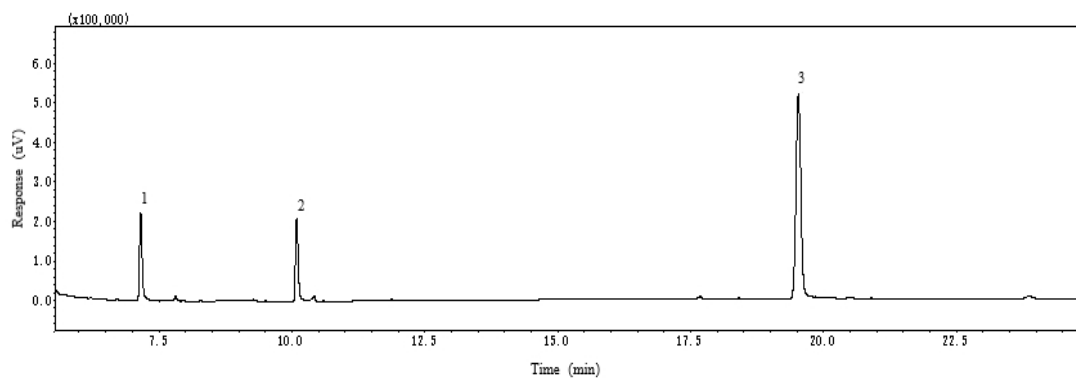


图 9 进样口条件优化

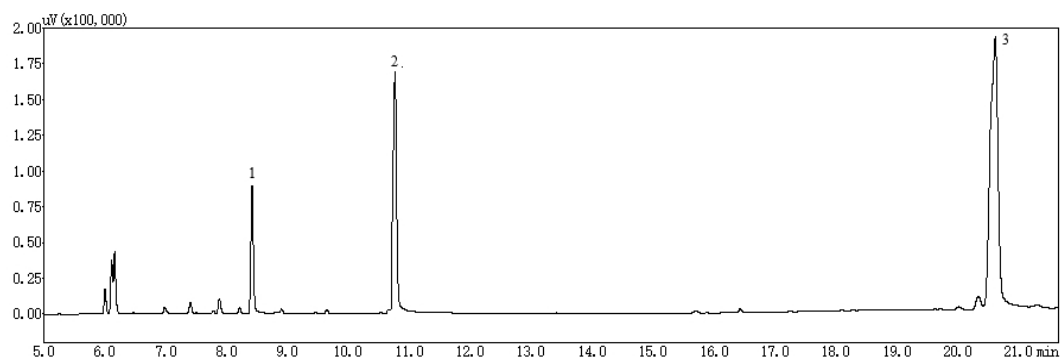
OSHA method 10 分离目标化合物采用填充柱。目前色谱分离主要选择毛细管色谱柱，标准编制组根据目标化合物的结构性质及查阅到的国内文献（具体见表 4），选取 DB-5（30

m×0.25 mm×0.25 μm) 和 DB-1701 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 两种色谱柱对目标化合物进行分离。图 10 为仪器参考条件下, DB-5 分离的目标化合物衍生物参考色谱图, 图 11 为仪器参考条件下, DB-1701 分离的目标化合物衍生物参考色谱图。



1——氯甲基甲醚衍生物; 2——二氯甲基醚衍生物 1; 3——二氯甲基醚衍生物 2。

图 10 DB-5 色谱柱分离目标化合物衍生物参考色谱图



1——氯甲基甲醚衍生物; 2——二氯甲基醚衍生物 1; 3——二氯甲基醚衍生物 2。

图 11 DB-1701 色谱柱分离目标化合物衍生物参考色谱图

从图 10、11 可以看出, 两种色谱柱均能对目标化合物有效分离, 但 DB-5 的响应值比 DB-1701 高, 所以最终确定色谱柱为 DB-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷)。当样品基质复杂时, 可以选用其他等效色谱柱(例如 DB-1701)对目标化合物进行双柱定性。标准编制组对目标化合物衍生物进行了质谱分析, 图 12、13、14 为实验室内得到的 CMME 和 BCME 衍生物参考质谱图。

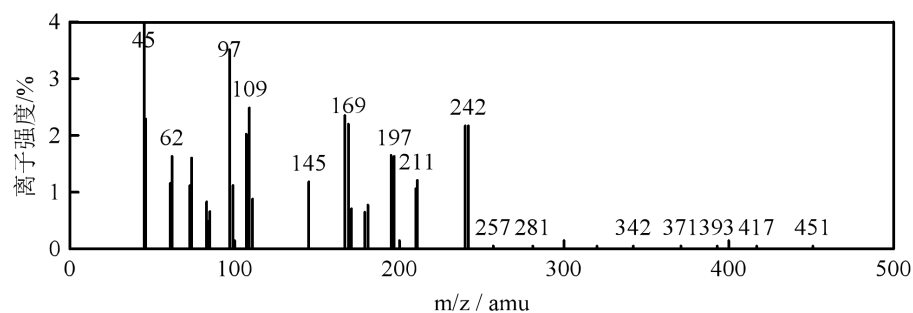


图 12 CMME 衍生物参考质谱图

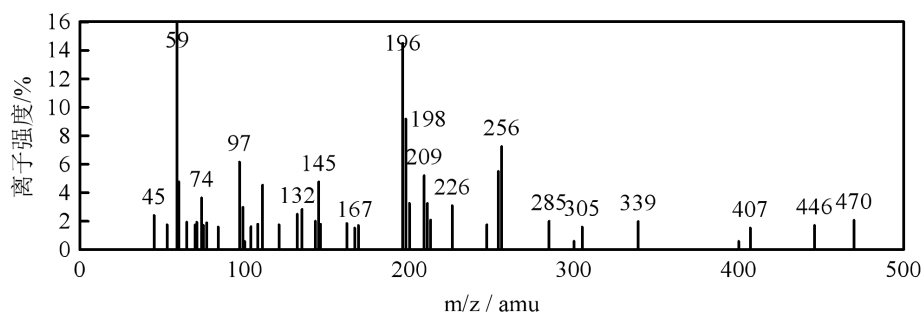


图 13 BCME 衍生物 1 参考质谱图

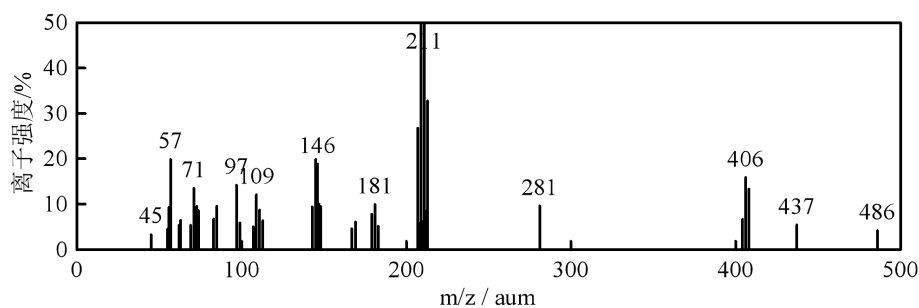


图 14 BCME 衍生物 2 参考质谱图

### 5.6.2 工作曲线的建立

取 5 支 100 ml 具塞比色管加入 50 ml 吸收液，按表 21 配制参考标准系列。混合均匀后，将上述 5 支具塞比色管的玻璃塞旋松后，放入 80 °C 水浴锅中加热，水浴锅液面应高于比色管中试样液面，5 min 后取出，冷却至室温后。转移全部样品至 250 ml 分液漏斗中，加入 2 mol/L 氢氧化钠溶液 50 ml，混合均匀，再加入 10 ml 正己烷，振荡萃取 15 min，充分静置分层后，取下层溶液再次加入 10 ml 正己烷，重复萃取一次，合并两次有机相。有机相经无水硫酸钠脱水后置于氮吹瓶中，氮吹定容至 1.0 ml。按照仪器参考条件，从低浓度到高浓度依次测定，以标准系列浓度为横坐标，以对应的目标化合物峰面积（峰高）为纵坐标，建立工作曲线，结果见图 15、图 16。

表 21 CMME、BCME 参考标准系列

| 管号                                       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸收液体积 (ml)                               | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    |
| 目标化合物质量 (μg)                             | 0.100 | 0.500 | 1.00  | 5.00  | 10.0  |
| 移取标准使用液体积 (μl)                           | 5     | 25    | 50    | 250   | 500   |
| 吸收液中目标化合物浓度 (μg/ml)                      | 0.002 | 0.010 | 0.020 | 0.100 | 0.200 |
| 浓缩后正己烷中目标化合物浓度 (μg/ml)                   | 0.100 | 0.500 | 1.00  | 5.00  | 10.0  |
| 采样体积为 10 L, 目标化合物浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 0.010 | 0.050 | 0.100 | 0.500 | 1.000 |

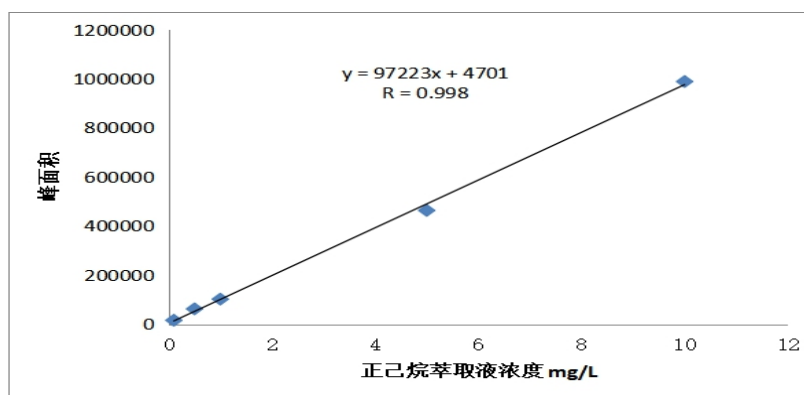


图 15 CMME 工作曲线

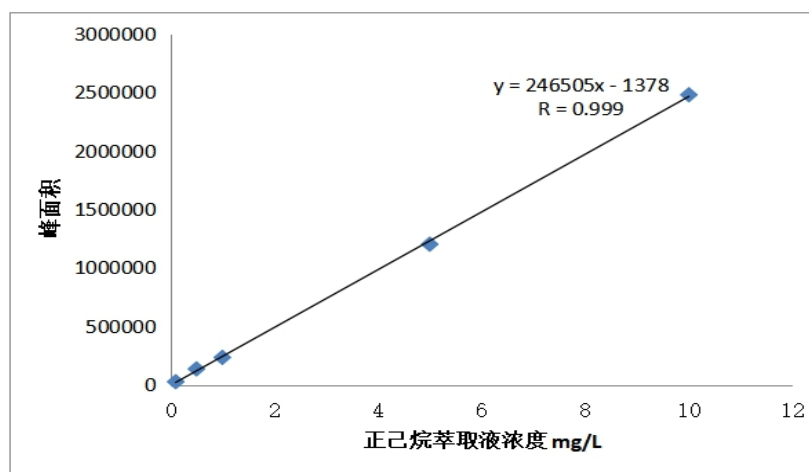


图 16 BCME 工作曲线

实验室合成制备了少量纯度达到 99% 的衍生物，以此衍生物为标准物质，计算反应生成的衍生物的量，与已知反应物的量进行比较，探索此衍生化反应的反应效率。实验结果表明：衍生化温度 80 °C、衍生化时间 5 min 的条件下，该反应为完全反应；BCME 生成两种稳定的衍生物，衍生物物质的量的比值恒定。实验数据见表 22、23。所以样品中 BCME 浓度的计算可任意选择其中一个 BCME 衍生物的峰面积（峰高）进行定量分析。

表 22 CMME 衍生化反应效率实验结果

| 反应物 CMME 物质的量 (μmol) | 衍生物物质的量 (μmol) | 反应效率 (%) |
|----------------------|----------------|----------|
| 0.0110               | 0.0102         | 93       |
| 0.0110               | 0.0113         | 103      |
| 0.0331               | 0.0325         | 98       |
| 0.0331               | 0.0317         | 96       |
| 0.1104               | 0.1164         | 105      |
| 0.1104               | 0.1092         | 99       |

表 23 BCME 衍生化反应效率实验结果

| 反应物 BCME 物质的量 (μmol) | 衍生物物质的量 (μmol) |            |           |             | 反应效率 (%) |
|----------------------|----------------|------------|-----------|-------------|----------|
|                      | 衍生物 1 物质的量     | 衍生物 2 物质的量 | 衍生物物质的量之比 | 两种衍生物物质的量之和 |          |
| 0.0094               | 0.0042         | 0.0055     | 0.764     | 0.0097      | 103      |
| 0.0094               | 0.0039         | 0.0051     | 0.765     | 0.0090      | 96       |
| 0.0283               | 0.0132         | 0.0169     | 0.781     | 0.0301      | 106      |
| 0.0283               | 0.0126         | 0.0158     | 0.797     | 0.0284      | 100      |
| 0.0943               | 0.0423         | 0.0538     | 0.786     | 0.0961      | 102      |
| 0.0943               | 0.0382         | 0.0497     | 0.769     | 0.0879      | 93       |

### 5.6.3 试样的测定

按照与工作曲线的建立相同的条件进行试样的测定。

### 5.6.4 空白试样的测定

按照与试样的测定相同的条件进行实验室空白试样和现场空白试样的测定。

### 5.6.5 方法特性指标

方法选择性和稳健性实验包括实验室内检出限和测定下限、实际样品分析、精确度和正确度试验。

#### 5.6.5.1 实验室内检出限和测定下限

因为空白试验中未检出目标化合物,本标准的检出限确定方法参照 HJ 168-2010 的相关规定,连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品,计算其标准偏差 S。用公式:  $MDL=St_{(n-1, 0.99)}$  (连续分析 7 个样品,在 99%的置信区间,  $t_{(6, 0.99)}=3.143$ ) 进行计算。其中:  $t_{(n-1, 0.99)}$  为置信度为 99%、自由度为  $n-1$  时的  $t$  值;  $n$  为重复分析的样品数。本标准的测定下限规定为 4 倍  $MDL$ 。

根据 HJ 168 附录 A.1.1 空白试验中未检测出目标化合物中的相关规定，针对多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。实验室内方法检出限，采用空白加标方式，加标量为 0.005 mg/m<sup>3</sup>，以 0.5 L/min 流量，采集 10 L 气体，按照文本中规定的详细步骤进行样品的衍生化制备和测定。目标化合物 7 次测定平均值分别为 0.0049 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0050 mg/m<sup>3</sup>，最后计算得到的方法检出限计算值分别为 0.0013 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0016 mg/m<sup>3</sup>。结果表明，实验室内 100% 的被分析物空白加标样品测定平均值与 MDL 比值在 3 倍~5 倍之间，说明用于测定 MDL 的样品浓度合理，符合 HJ 168 的相关规定。采样体积以 10 L 计，方法的检出限及测定下限见表 24。

表 24 CMME、BCME 的检出限及测定下限

| 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> )            |   | 氯甲基甲醚  | 二氯甲基醚  |
|--------------------------------------|---|--------|--------|
|                                      |   | 0.005  | 0.005  |
| 测定结果                                 | 1 | 0.0048 | 0.0048 |
|                                      | 2 | 0.0045 | 0.0047 |
|                                      | 3 | 0.0052 | 0.0052 |
|                                      | 4 | 0.0055 | 0.0055 |
|                                      | 5 | 0.0042 | 0.0046 |
|                                      | 6 | 0.0048 | 0.0044 |
|                                      | 7 | 0.0051 | 0.0056 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 0.0049 | 0.0050 |
| 标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )      |   | 0.0004 | 0.0005 |
| $t$ 值                                |   | 3.143  | 3.143  |
| 检出限计算值 (mg/m <sup>3</sup> )          |   | 0.0013 | 0.0016 |
| 检出限 (mg/m <sup>3</sup> )             |   | 0.002  | 0.002  |
| 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )            |   | 0.008  | 0.008  |

#### 5.6.5.2 实际样品分析

标准编制组在山东和江苏两省分别采集多组实际样品，采样流速为 0.5 L/min，采样体积 10 L。标准编制组分别对两省某企业 6 组实际样品进行测定，测定结果见表 25。山东某化工行业实际样品数值 CMME 在 0.008 mg/m<sup>3</sup>~0.020 mg/m<sup>3</sup> 之间，BCME 在 0.009 mg/m<sup>3</sup>~0.016 mg/m<sup>3</sup> 之间；江苏某化工行业实际样品，CMME 和 BCME 均未检出。

标准编制组分别将两省第一个吸收瓶内的实际样品进行合并，混合均匀后，分成 2 份，每份 6 个 50 ml 实际样品，取第 1 份 6 个实际样品测定本底平均值，再取第二份 6 个实际样品进行加标，加标量为 0.020 mg/m<sup>3</sup>，测定结果见表 26。山东某化工行业实际样品，CMME 加标回收率 72.5%~92.5% 之间，BCME 加标回收率 78.3%~101% 之间；江苏某化工行业实际样品，CMME 加标回收率 82.0%~95.0% 之间，BCME 加标回收率 84.5%~95.5% 之间。

山东某化工行业实际样品色谱图见图 17。

表 25 有组织排放废气实际样品测定结果

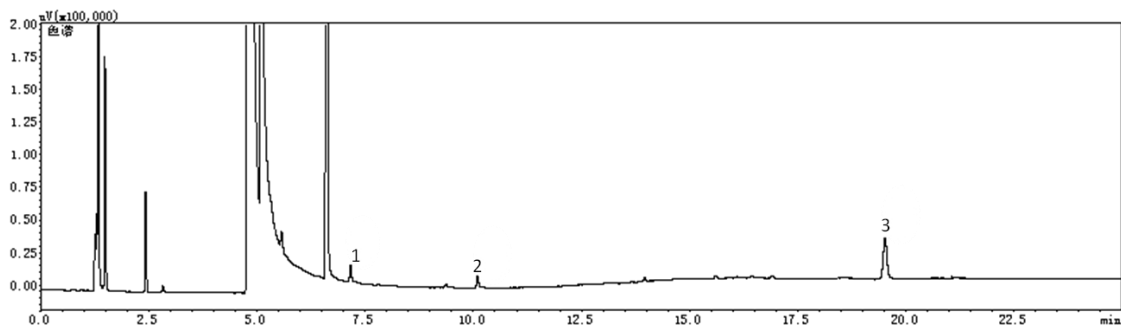
单位：mg/m<sup>3</sup>

| 平行号         | 山东某化工行业 |        |        |        | 江苏某化工行业 |        |        |        |    |
|-------------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|----|
|             | CMME    |        | BCME   |        | CMME    |        | BCME   |        |    |
|             | 第一个吸收瓶  | 第二个吸收瓶 | 第一个吸收瓶 | 第二个吸收瓶 | 第一个吸收瓶  | 第二个吸收瓶 | 第一个吸收瓶 | 第二个吸收瓶 |    |
| 测定结果        | 1       | 0.0151 | ND     | 0.0131 | ND      | ND     | ND     | ND     | ND |
|             | 2       | 0.0108 | ND     | 0.0089 | ND      | ND     | ND     | ND     | ND |
|             | 3       | 0.0201 | ND     | 0.0157 | ND      | ND     | ND     | ND     | ND |
|             | 4       | 0.0164 | ND     | 0.0145 | ND      | ND     | ND     | ND     | ND |
|             | 5       | 0.0084 | ND     | 0.0090 | ND      | ND     | ND     | ND     | ND |
|             | 6       | 0.0185 | ND     | 0.0153 | ND      | ND     | ND     | ND     | ND |
| $RSD_i$ (%) | 30.2    | /      | 24.1   | /      | /       | /      | /      | /      | /  |

表 26 有组织排放废气实际样品加标测定结果

单位：mg/m<sup>3</sup>

| 样品名         | 山东某化工行业 |         |        |         | 江苏某化工行业 |         |        |         |
|-------------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|---------|
|             | CMME    |         | BCME   |         | CMME    |         | BCME   |         |
|             | 测定值     | 回收率 (%) | 测定值    | 回收率 (%) | 测定值     | 回收率 (%) | 测定值    | 回收率 (%) |
| 实际本底样       | 0.0149  | /       | 0.0128 | /       | ND      | /       | ND     | /       |
| 加标样 1       | 0.0315  | 83.0    | 0.0308 | 90.3    | 0.0183  | 91.5    | 0.0176 | 88.0    |
| 加标样 2       | 0.0294  | 72.5    | 0.0284 | 78.3    | 0.0178  | 89.0    | 0.0182 | 91.0    |
| 加标样 3       | 0.0331  | 91.0    | 0.0329 | 101     | 0.0164  | 82.0    | 0.0191 | 95.5    |
| 加标样 4       | 0.0315  | 83.0    | 0.0289 | 80.8    | 0.0190  | 95.0    | 0.0169 | 84.5    |
| 加标样 5       | 0.0301  | 76.0    | 0.0313 | 92.8    | 0.0175  | 87.5    | 0.0188 | 94.0    |
| 加标样 6       | 0.0334  | 92.5    | 0.0300 | 86.3    | 0.0167  | 83.5    | 0.0179 | 89.5    |
| 回收率平均值 (%)  | 83.0    |         | 88.3   |         | 88.1    |         | 90.4   |         |
| $RSD_i$ (%) | 9.5     |         | 9.4    |         | 5.5     |         | 4.4    |         |



1——氯甲基甲醚衍生物；2——二氯甲基醚衍生物 1；3——二氯甲基醚衍生物 2。

图 17 山东某化工行业实际样品色谱图

### 5.6.5.3 实验室内精密度

分别配制加标浓度为  $0.010 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.100 \text{ mg/m}^3$ 、 $1.00 \text{ mg/m}^3$  的空白样品及实际样品，采样体积以  $10 \text{ L}$  计，按绘制工作曲线的条件进行精密度测试，每个浓度重复测定 6 个平行样，具体结果见表 27 和表 28。实验结果表明，高、中、低三个加标浓度样品 CMME、BCME 测试的相对标准偏差为  $8.0\% \sim 16\%$ ，方法的精密度良好。

表 27 空白加标样品精密度测试数据表

单位： $\text{mg/m}^3$

| 平行号             |   | CMME   |       |       | BCME   |       |       |
|-----------------|---|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
|                 |   | 加标浓度   |       |       | 加标浓度   |       |       |
|                 |   | 0.010  | 0.100 | 1.00  | 0.010  | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | 0.0089 | 0.075 | 0.798 | 0.0093 | 0.078 | 0.740 |
|                 | 2 | 0.0097 | 0.079 | 0.890 | 0.0091 | 0.083 | 0.832 |
|                 | 3 | 0.0092 | 0.090 | 0.858 | 0.0072 | 0.095 | 0.824 |
|                 | 4 | 0.0086 | 0.084 | 0.882 | 0.0085 | 0.077 | 0.800 |
|                 | 5 | 0.0073 | 0.079 | 0.733 | 0.0070 | 0.077 | 0.888 |
|                 | 6 | 0.0078 | 0.071 | 0.915 | 0.0088 | 0.080 | 0.972 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | 0.0086 | 0.080 | 0.846 | 0.0083 | 0.082 | 0.843 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | 0.0009 | 0.007 | 0.068 | 0.0010 | 0.007 | 0.080 |
| $RSD_i$ (%)     |   | 10     | 8.5   | 8.0   | 12     | 8.5   | 9.4   |

表 28 实际样品加标精密度测试数据表

单位： $\text{mg/m}^3$

| 平行号 |  | CMME      |       |       | BCME |           |       |       |      |
|-----|--|-----------|-------|-------|------|-----------|-------|-------|------|
|     |  | 样品测<br>定值 | 加标浓度  |       |      | 样品测<br>定值 | 加标浓度  |       |      |
|     |  |           | 0.010 | 0.100 | 1.00 |           | 0.010 | 0.100 | 1.00 |
|     |  |           |       |       |      |           |       |       |      |



|                 |   |    |        |       |       |    |        |       |       |
|-----------------|---|----|--------|-------|-------|----|--------|-------|-------|
| 测定<br>结果        | 1 | ND | 0.0086 | 0.075 | 0.807 | ND | 0.0089 | 0.078 | 0.836 |
|                 | 2 | ND | 0.0101 | 0.061 | 0.752 | ND | 0.0106 | 0.069 | 0.766 |
|                 | 3 | ND | 0.0076 | 0.081 | 0.612 | ND | 0.0071 | 0.077 | 0.616 |
|                 | 4 | ND | 0.0072 | 0.071 | 0.794 | ND | 0.0079 | 0.079 | 0.790 |
|                 | 5 | ND | 0.0107 | 0.075 | 0.788 | ND | 0.0108 | 0.077 | 0.766 |
|                 | 6 | ND | 0.0093 | 0.089 | 0.836 | ND | 0.0092 | 0.091 | 0.858 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | /  | 0.0089 | 0.075 | 0.765 | /  | 0.0091 | 0.079 | 0.772 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | /  | 0.0014 | 0.009 | 0.080 | /  | 0.0015 | 0.007 | 0.085 |
| $RSD_i$ (%)     |   | /  | 16     | 12    | 10    | /  | 16     | 9.0   | 11    |

#### 5.6.5.4 实验室内正确度

分别配制加标浓度为0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>、1.00 mg/m<sup>3</sup>的实际样品，采样体积以10 L计，按绘制工作曲线的条件进行正确度测试，每个浓度重复测定6个平行样，具体结果见表29。实验结果表明，高、中、低三个加标浓度样品CMME、BCME测试的平均加标回收率在75.0%~91.0%之间，方法的正确度良好。

表 29 实际加标样品正确度测试数据表

单位：mg/m<sup>3</sup>

| 平行号             | CMME      |       |        |       |           | BCME  |        |       |       |
|-----------------|-----------|-------|--------|-------|-----------|-------|--------|-------|-------|
|                 | 样品测<br>定值 | 加标浓度  |        |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度  |        |       |       |
|                 |           | 0.010 | 0.100  | 1.00  |           | 0.010 | 0.100  | 1.00  |       |
| 测定<br>结果        | 1         | ND    | 0.0086 | 0.075 | 0.807     | ND    | 0.0089 | 0.078 | 0.836 |
|                 | 2         | ND    | 0.0101 | 0.061 | 0.752     | ND    | 0.0106 | 0.069 | 0.766 |
|                 | 3         | ND    | 0.0076 | 0.081 | 0.612     | ND    | 0.0071 | 0.077 | 0.616 |
|                 | 4         | ND    | 0.0072 | 0.071 | 0.794     | ND    | 0.0079 | 0.079 | 0.790 |
|                 | 5         | ND    | 0.0107 | 0.075 | 0.788     | ND    | 0.0108 | 0.077 | 0.766 |
|                 | 6         | ND    | 0.0093 | 0.089 | 0.836     | ND    | 0.0092 | 0.091 | 0.858 |
| 平均值             |           | /     | 0.0089 | 0.075 | 0.765     | /     | 0.0091 | 0.079 | 0.772 |
| 加标回收率 $P_i$ (%) |           | /     | 89.0   | 75.0  | 76.5      | /     | 91.0   | 79.0  | 77.2  |

## 5.7 结果计算与表示

### 5.7.1 结果计算

第一吸收瓶内样品和第二吸收瓶内样品分别测定。样品中目标化合物的浓度  $\rho_i$  (mg/m<sup>3</sup>)，按照公式 (1) 进行计算：

$$\rho_i = \frac{(\rho_1 D_1 + \rho_2 D_2) \times V}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中： $\rho_i$ —固定污染源废气中氯甲基甲醚或二氯甲基醚的浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$\rho_1$ —从工作曲线计算得到第一个吸收瓶中目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$\rho_2$ —从工作曲线计算得到第二个吸收瓶中目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$V$ —待测试样体积， $\text{ml}$ ；

$V_{nd}$ —标准状态（101.325 kPa，273.15 K）下干烟气采样体积， $\text{L}$ ；

$D_1$ ——第一吸收瓶试样稀释倍数；

$D_2$ ——第二吸收瓶试样稀释倍数。

注：样品中二氯甲基醚浓度的计算可任意选择其中一个二氯甲基醚衍生物的峰面积（峰高）进行定量分析。

## 5.7.2 结果表示

测定结果小数位数与检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

## 5.8 质量保证和质量控制

### 5.8.1 采样仪器检查

根据《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）中的规定，烟气采样器在使用前应进行气密性检查和流量校准。流量的要求依据《烟气采样器技术条件》（HJ/T 47-1999），其精确度应不低于 2.5%。

### 5.8.2 空白

根据 HJ/T 397 和 HJ/T 373 的相关规定，每批次样品应做全程序空白样品，以确定结果的准确性。因此规定每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少做一个实验室空白和一个现场空白样品。实验室空白和现场空白的测定值应低于方法检出限，否则须查找原因，重新采样。

### 5.8.3 校准

本标准 6 家验证数据中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的工作曲线相关系数范围为 0.993~0.999。连续校准的浓度为曲线中间点，其测定结果与最近一次工作曲线该点浓度的相对误差范围为 8.9%~18%。故本标准要求工作曲线相关系数应 $\geq 0.990$ 。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应分析一次工作曲线中间点，其测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则，应重新建立工作曲线。

#### 5.8.4 空白加标回收率

本标准 6 家验证数据中氯甲基甲醚和二氯甲基醚的空白加标平均回收率为 60%以上，以  $\bar{p} \pm 3S_p$  计算，方法回收率的范围为 50.5%~112%，本标准规定每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）至少做一个空白加标，空白加标各组分的回收率控制在 50%~120%。详见表 30。

表 30 6 家实验室空白加标样品方法正确度数据

| 实验室号<br>物质名称 | 浓度    | 实验<br>室 1 | 实验<br>室 2 | 实验<br>室 3 | 实验<br>室 4 | 实验<br>室 5 | 实验<br>室 6 | 总平<br>均值 | 加标<br>回收<br>率均<br>值<br>(%) | $\bar{p}-3S_p$<br>(%) | $\bar{p}+3S_p$<br>(%) |
|--------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| CMME         | 0.010 | 0.0095    | 0.0079    | 0.0086    | 0.0078    | 0.0080    | 0.0090    | 0.0085   | 85.0                       | 64.4                  | 106                   |
|              | 0.100 | 0.096     | 0.079     | 0.080     | 0.065     | 0.080     | 0.079     | 0.080    | 80.0                       | 50.5                  | 109                   |
|              | 1.00  | 0.999     | 0.832     | 0.846     | 0.818     | 0.800     | 0.951     | 0.874    | 87.4                       | 63.1                  | 112                   |
| BCME         | 0.010 | 0.0094    | 0.0080    | 0.0083    | 0.0077    | 0.0080    | 0.0089    | 0.0084   | 84.0                       | 64.7                  | 103                   |
|              | 0.100 | 0.096     | 0.079     | 0.082     | 0.073     | 0.075     | 0.087     | 0.082    | 82.0                       | 56.5                  | 107                   |
|              | 1.00  | 0.988     | 0.796     | 0.843     | 0.836     | 0.791     | 0.931     | 0.864    | 86.4                       | 62.8                  | 110                   |

#### 5.8.5 穿透试验

根据 HJ/T 373 中 5.4.5.3 规定，当末级吸收或吸附检验结果大于吸收或吸附总量 10%时，应重新设定采样参数进行监测。因此本标准规定第二支吸收瓶中目标化合物含量应小于目标化合物总量的 10%，否则应重新采样。

## 6 方法比对

本标准属于首次制定，国内无其他标准方法，不涉及相关方法比对。

## 7 方法验证

### 7.1 方法验证方案

本标准于 2018 年 1 月按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求组织黑龙江省生态环境监测中心、江苏省南京环境监测中心、吉林省长春生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心和黑龙江省大庆生态环境监测中心 6 家实验室完成验证工作，编制方法验证报告。

立题之初，本标准为配套《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 而编制。标准编制组要求各验证单位在实际样品精密度和正确度验证时，自行选取一家执行 GB

31571-2015 企业的生产工艺排放源，按照文本操作步骤进行实际样品的采集。采集后的实际样品进行合并、混匀、分样等操作后，一部分样品进行实际浓度测定，一部分样品进行三个浓度的加标测定，从而验证本标准的全过程。具体方法验证方案如下：

a) 方法检出限和测定下限

按照 HJ 168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限 3 倍~5 倍的空白加标样品，按照给定分析方法的全过程进行处理，进行 7 次平行测定，计算方法检出限。

6 家实验室测定空白加标样品，分别将 50 ml 加标浓度为 0.005 mg/m<sup>3</sup>（采样体积以 10 L 计）的空白加标样品加入到棕色多孔玻板吸收瓶中，按方法操作步骤及流程进行分析操作，平行测定 7 个加标样，计算其标准偏差  $S$ ，此时检出限  $MDL = S \times 3.143$ 。

按照 HJ 168 的规定，以 4 倍检出限为方法的测定下限。

b) 方法精密度

6 家实验室测定空白加标样品，分别将 50 ml 加标浓度为 0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup> 和 1.00 mg/m<sup>3</sup>（采样体积以 10 L 计）的空白加标样品加入到棕色多孔玻板吸收瓶中，按方法操作步骤及流程进行分析操作，每个浓度平行测定 6 个空白加标样。

6 家实验室测定实际加标样品，每家实验室各自选取一家企业采集固定污染源废气样品，按照文本规定的采样方式，以 0.5 L/min 流量采集实际样品 20 min，每家实验室采集 24 组样品。将每组第一个吸收瓶内实际样品合并，混合均匀后分样，分成 24 个 50 ml 样品。任意选取其中 6 个样品进行实际样品浓度测定，其余样品进行加标测定，加标浓度分别为 0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup> 和 1.00 mg/m<sup>3</sup>（采样体积以 10 L 计）。加标后，按照文本中规定的详细步骤进行样品的衍生化制备和测定，每个浓度平行测定 6 个加标样。

对上述测定结果剔除离群值后，以各平行测定结果分别计算平均值，标准偏差，相对标准偏差。

c) 方法正确度

6 家实验室正确度验证过程与实际样品精密度验证过程一致。对测定结果剔除离群值后，以各平行测定结果分别计算平均值和加标回收率。

## 7.2 方法验证过程

### 7.2.1 方法验证的主要工作过程

a) 向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

b) 验证数据收集、确认、汇总和统计。

### 7.2.2 方法验证数据的取舍

a) 检出限：考虑到实验室间差异，检出限选取 6 家实验室测定结果中的最大值。

b) 以本方法确定的 4 倍检出限为目标化合物的测定下限。

c) 标准编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

d) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

### 7.2.3 方法验证结论

由于实际样品为各家验证单位自行选取排放源采集所得，应为“非统一样品”，但验证结果表明各验证单位选取的排放源均未检测出目标化合物，所以标准编制组按照“统一样品”对各验证单位的数据进行汇总统计分析。

a) 检出限、检测下限：

经统计，实验室 1、2、4 和 5 方法检出限测定，50%的被测样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限范围内；实验室 3 和 6 方法检出限测定，100%的被测样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限范围内；6 家实验室方法检出限测定，100%被测样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限范围内，符合 HJ 168-2010 的相关规定。

HJ 168-2020 规定各验证实验室确定的方法检出限为：按附录 A.1.1 方法计算得到的检出限数值，与仪器检出限进行比较，取较大值。HJ 168-2010 规定最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。本标准的方法验证开展时间为 2018 年，方法验证参照 HJ 168-2010，各验证单位未进行仪器检出限验证，因此本标准取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即：当采样体积（标准状态下）为 10 L 时，氯甲基甲醚和二氯甲基甲醚的检出限均为 0.003 mg/m<sup>3</sup>，测定下限均为 0.012 mg/m<sup>3</sup>。

b) 精密度：

6 家实验室分别对氯甲基甲醚和二氯甲基甲醚加标浓度为 0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup> 和 1.00 mg/m<sup>3</sup> 的空白样品进行 6 次重复测定，采样体积以 10 L 计。氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：8.1%~16%、6.5%~8.9%和 6.9%~13%；实验室间相对标准偏差分别为：8.3%、13%和 9.2%；重复性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.019 mg/m<sup>3</sup> 和 0.22 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.032 mg/m<sup>3</sup> 和 0.30 mg/m<sup>3</sup>。二氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：7.6%~13%、5.2%~9.7%和 6.2%~9.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%、11%和 9.1%；重复性限分别为：0.002 mg/m<sup>3</sup>、0.017 mg/m<sup>3</sup> 和 0.21 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.029 mg/m<sup>3</sup> 和 0.29 mg/m<sup>3</sup>。

6 家实验室分别对氯甲基甲醚和二氯甲基甲醚加标浓度为 0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup> 和 1.00 mg/m<sup>3</sup> 的石化行业实际样品进行 6 次重复测定，采样体积以 10 L 计。氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：9.7%~16%、8.0%~13%和 6.8%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、10%和 13%；重复性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.023 mg/m<sup>3</sup> 和 0.21 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.031 mg/m<sup>3</sup> 和 0.36 mg/m<sup>3</sup>。二氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：9.2%~17%、7.2%~14%和 6.3%~12%；实验室间相对标准偏差分别为：8.3%、5.3%和 11%；重复性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.022 mg/m<sup>3</sup> 和 0.23 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.004 mg/m<sup>3</sup>、0.023 mg/m<sup>3</sup> 和 0.33 mg/m<sup>3</sup>。

c) 正确度：

6 家实验室分别对氯甲基甲醚和二氯甲基甲醚加标浓度为 0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup> 和 1.00 mg/m<sup>3</sup> 的石化行业实际样品进行 6 次重复测定，采样体积以 10 L 计。氯甲基甲醚加标回收率分别为 77.5%~93.2%、75.1%~93.4%和 72.1%~103%，加标回收率最终值分别为

83.9%±12%、83.0%±17%和 83.4%±22%；二氯甲基醚加标回收率分别为 77.5%~97.8%、75.4%~86.0%和 73.6%~98.8%，加标回收率最终值分别为 87.1%±14%、80.0%±8.5%和 82.9%±18%。

以上各项指标达到预期要求，具体数据参见《方法验证报告》中附件一。

## 8 与开题报告的差异说明

本标准原名为《固定污染源排气 氯代甲基醚的测定 气相色谱法》，开题时将标准名称修改为《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 气相色谱法》。

## 9 标准征求意见稿技术审查情况

2023 年 5 月 10 日，生态环境部生态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，形成以下意见：1、进一步确认目标化合物的热稳定性，完善采样加热要求，确认其他材质采样管适用性；2、完善方法原理表述。质量保证和质量控制章节补充采样器流量校准要求；3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。

## 10 标准实施建议

CMME、BCME 作为重要的氯甲基化剂在工业中应用广泛，并且具有较强的挥发性和致癌性。国际癌症研究机构（IARC）将 CMME、BCME 列为 G1 类人类致癌物，我国也将氯甲基甲醚所致肺癌列为法定的 8 种职业肿瘤之一。目前，《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）规定废气中 CMME、BCME 的有组织排放限值均为 0.05 mg/m<sup>3</sup>，其他固定源大气污染物排放标准中未见 CMME、BCME 的限值规定，建议国家修订相关排放标准时，结合行业实际情况，考虑制定 CMME、BCME 的排放限值，使其在环境监察执法中有据可依。

## 11 参考文献

- [1] GBZ 2.1-2019. 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素[S]. 北京，中国标准出版社，2019.
- [2] GB 31571-2015. 石油化学工业污染物排放标准[S]. 北京，中国环境科学出版社，2015.
- [3] Occupational Safety and Health Administration(OSHA), Chloromethyl Methyl Ether (CMME) and Bis-chloromethyl Ether (BCME): Method 10[S]. August 1979.
- [4] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Chloromethyl Methyl Ether: Method P & CAM 220[S].
- [5] BGI 505-6: Von Den Berufsgenossenschaften Anerkannte Analysenverfahren Zur Feststellung Der Konzentrationen Krebs erzeugender Arbeitsstoffe In Der Luft In Arbeitsbereichen-

Bestimmung Von Bis(chlormethyl)ether (bcme)[S]. 1997.

[6] EPA Method 8210: Aromatic and Halogenated Volatiles by Gas Chromatography Using Photoionization and/or Electrolytic Conductivity Detectors, Revision 2[S]. December 1996.

[7] EPA Method 611: Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater, Haloethers[S].

[8] GB/T 16157-1996. 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S].北京, 中国环境科学出版社, 1996.

[9] HJ/T 397-2007. 固定源废气监测技术规范[S]. 北京, 中国环境科学出版社, 2007.

[10] HJ/T 373-2007. 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)[S]. 北京, 中国环境科学出版社, 2007.

[11] HJ 732-2014. 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法[S]. 北京, 中国环境科学出版社, 2014.

[12] HJ 675-2013. 固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法[S]. 北京, 中国环境科学出版社, 2013.

[13] 戎伟丰, 凌伟洁, 胡嘉雯, 等. 气相色谱法测定工作场所空气中氯甲甲醚和双氯甲醚[J]. 中国职业医学, 2017, 44(01): 75-79.

[14] 蒋世熙, 卢秀静等. 车间空气中氯甲甲醚测定法规规范化研究[J]. 中华预防医学杂志, 1994, 28(6): 363-364.

[15] 王云丽, 魏忠君. 车间空气中氯甲醚含量测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(3): 323-324.

[16] 姜延国, 李春耀等. 顶空气相色谱法测定空气中氯甲醚[J]. 工业卫生与职业病, 1998, 24(5): 301-303.

[17] 赖少阳, 谢玉璠等. 工作场所空气中双氯甲醚气相色谱-质谱测定方法[J]. 中国职业医学, 2012, 39(3): 258-260.

[18] 徐以盛, 刘平等. 空气中氯甲甲醚检测方法研究[J]. 劳动医学, 1996, 13(4): 244-245.

[19] 戴晓滨, 张渊等. 氯甲基甲醚的气相色谱直接测定方法[J]. 监测与检验, 1999, 12(5): 306-307.

附件一

## 方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定  
气相色谱法

项目主编单位：黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心

项目负责人及职称：白昕 研究员级高级工程师

通讯地址：哈尔滨市道里区建国街 68 号 电话：0451-51019161

报告编写人及职称：陈莹 工程师

报告日期：2018 年 5 月 4 日



按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行对《固定污染源废气 氯甲基甲醚和二氯甲基醚的测定 气相色谱法》的方法验证。其中实验室 1 为黑龙江省生态环境监测中心（原黑龙江省环境监测中心站），实验室 2 为吉林省长春生态环境监测中心（原长春市环境监测中心站），实验室 3 为江苏省南京环境监测中心（原南京市环境监测中心站），实验室 4 为辽宁省鞍山生态环境监测中心（原鞍山市环境监测中心站），实验室 5 为黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心（原齐齐哈尔市环境监测中心站），实验室 6 为黑龙江省大庆生态环境监测中心（原大庆市环境监测中心站）。

对验证数据进行汇总及统计分析，其结果如下：

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

| 编号 | 单位               | 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称         | 所学专业    | 从事相关工作年限 |
|----|------------------|-----|----|----|---------------|---------|----------|
| 1  | 黑龙江省生态环境监测中心     | 李经纬 | 男  | 32 | 工程师           | 环境科学    | 8        |
| 2  | 吉林省长春生态环境监测中心    | 张朋  | 男  | 32 | 助工            | 有机化学    | 5        |
|    |                  | 李仁声 | 男  | 36 | 助工            | 环境化学    | 10       |
| 3  | 江苏省南京环境监测中心      | 王美飞 | 女  | 37 | 高工            | 分析化学    | 10       |
|    |                  | 何青青 | 女  | 27 | 助工            | 应用化学    | 5        |
| 4  | 辽宁省鞍山生态环境监测中心    | 田靖  | 男  | 43 | 教授级高工         | 应用化学    | 16       |
|    |                  | 钟岩  | 女  | 34 | 工程师           | 分析化学    | 9        |
| 5  | 黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心 | 赵永哲 | 男  | 47 | 室主任<br>高级工程师  | 工业分析    | 23       |
|    |                  | 程卉  | 女  | 47 | 研究员级<br>高级工程师 | 工业分析    | 24       |
| 6  | 黑龙江省大庆生态环境监测中心   | 王尚军 | 男  | 53 | 高级工程师         | 有机合成    | 32       |
|    |                  | 连东  | 男  | 34 | 工程师           | 环境科学与工程 | 8        |

表 1-2 使用仪器情况登记表

| 验证实验室            | 仪器名称  | 规格型号                                    | 仪器编号            | 性能状况 |
|------------------|-------|---|-----------------|------|
| 黑龙江省生态环境监测中心     | 气相色谱仪 | 岛津 GC 2010                              | 221-47700-34    | 正常   |
| 吉林省长春生态环境监测中心    | 气相色谱仪 | 岛津 GC 2010                              | C11314203142    | 正常   |
| 江苏省南京环境监测中心      | 气相色谱仪 | 岛津 GC 2010                              | J590            | 正常   |
| 辽宁省鞍山生态环境监测中心    | 气相色谱仪 | 岛津 GC 2010                              | C11324233054CS  | 正常   |
| 黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心 | 气相色谱仪 | Agilent Technologies<br>7890A GC system | CN 10916019     | 正常   |
| 黑龙江省大庆生态环境监测中心   | 气相色谱仪 | 岛津 GC-2010                              | C113240011496SA | 正常   |

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

| 名称  | 厂家、规格                     | 纯化处理方法 | 备注               |
|-----|---------------------------|--------|------------------|
| 正己烷 | 迪马公司、4L、色谱纯               | 无      | 黑龙江省生态环境监测中心     |
| 正己烷 | 美国 Fisher Chemical、4L、色谱纯 | 无      | 吉林省长春生态环境监测中心    |
| 正己烷 | 迪马公司、4L、色谱纯               | 无      | 江苏省南京环境监测中心      |
| 正己烷 | 美国 Fisher Chemical、4L、色谱纯 | 无      | 辽宁省鞍山生态环境监测中心    |
| 正己烷 | 美国 Fisher Chemical、4L、色谱纯 | 无      | 黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心 |
| 正己烷 | 北京市百灵威科技有限公司、4L、色谱纯       | 无      | 黑龙江省大庆生态环境监测中心   |

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

以标准编制组统一寄送的标准溶液，配制空白加标样品进行检出限测定，废气采样体积以 10 L 计，加标量为 0.005 mg/m<sup>3</sup>。实验结果见表 1-4~9。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2018.01.05

| 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 氯甲基甲醚  | 二氯甲基醚  |
|---------------------------|---|--------|--------|
|                           |   | 0.005  | 0.005  |
| 测定结果                      | 1 | 0.0046 | 0.0041 |
|                           | 2 | 0.0043 | 0.0049 |
|                           | 3 | 0.0056 | 0.0052 |
|                           | 4 | 0.0051 | 0.0048 |
|                           | 5 | 0.0056 | 0.0046 |
|                           | 6 | 0.0042 | 0.0046 |
|                           | 7 | 0.0038 | 0.0039 |
| 平均值 $\bar{x}_i$           |   | 0.0047 | 0.0046 |
| 标准偏差 $S_i$                |   | 0.0007 | 0.0005 |
| $t$ 值                     |   | 3.143  | 3.143  |
| 检出限                       |   | 0.003  | 0.002  |
| 测定下限                      |   | 0.012  | 0.012  |

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：吉林省长春生态环境监测中心

测试日期：2018.01.07

| 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 氯甲基甲醚  | 二氯甲基醚  |
|---------------------------|---|--------|--------|
|                           |   | 0.005  | 0.005  |
| 测定结果                      | 1 | 0.0043 | 0.0047 |
|                           | 2 | 0.0046 | 0.0041 |
|                           | 3 | 0.0040 | 0.0045 |
|                           | 4 | 0.0044 | 0.0049 |
|                           | 5 | 0.0051 | 0.0056 |
|                           | 6 | 0.0046 | 0.0054 |
|                           | 7 | 0.0042 | 0.0043 |
| 平均值 $\bar{x}_i$           |   | 0.0045 | 0.0048 |
| 标准偏差 $S_i$                |   | 0.0004 | 0.0006 |
| $t$ 值                     |   | 3.143  | 3.143  |
| 检出限                       |   | 0.002  | 0.002  |
| 测定下限                      |   | 0.008  | 0.008  |

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2018.01.19

| 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 氯甲基甲醚  | 二氯甲基醚  |
|---------------------------|---|--------|--------|
|                           |   | 0.005  | 0.005  |
| 测定结果                      | 1 | 0.0051 | 0.0049 |
|                           | 2 | 0.0054 | 0.0054 |
|                           | 3 | 0.0057 | 0.0058 |
|                           | 4 | 0.0051 | 0.0051 |
|                           | 5 | 0.0048 | 0.0047 |
|                           | 6 | 0.0046 | 0.0053 |
|                           | 7 | 0.0052 | 0.0050 |
| 平均值 $\bar{x}_i$           |   | 0.0051 | 0.0052 |
| 标准偏差 $S_i$                |   | 0.0004 | 0.0004 |
| $t$ 值                     |   | 3.143  | 3.143  |
| 检出限                       |   | 0.002  | 0.002  |
| 测定下限                      |   | 0.008  | 0.008  |

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018.01.16

| 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 氯甲基甲醚  | 二氯甲基醚  |
|---------------------------|---|--------|--------|
|                           |   | 0.005  | 0.005  |
| 测定结果                      | 1 | 0.0044 | 0.0047 |
|                           | 2 | 0.0052 | 0.0054 |
|                           | 3 | 0.0059 | 0.0055 |
|                           | 4 | 0.0058 | 0.0059 |
|                           | 5 | 0.0057 | 0.0049 |
|                           | 6 | 0.0055 | 0.0049 |
|                           | 7 | 0.0055 | 0.0066 |
| 平均值 $\bar{x}_i$           |   | 0.0054 | 0.0054 |
| 标准偏差 $S_i$                |   | 0.0005 | 0.0007 |
| $t$ 值                     |   | 3.143  | 3.143  |
| 检出限                       |   | 0.002  | 0.003  |
| 测定下限                      |   | 0.008  | 0.008  |

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心

测试日期：2018.01.09

| 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 氯甲基甲醚  | 二氯甲基醚  |
|---------------------------|---|--------|--------|
|                           |   | 0.005  | 0.005  |
| 测定结果                      | 1 | 0.0045 | 0.0048 |
|                           | 2 | 0.0051 | 0.0045 |
|                           | 3 | 0.0048 | 0.0046 |
|                           | 4 | 0.0042 | 0.0044 |
|                           | 5 | 0.0044 | 0.0043 |
|                           | 6 | 0.0041 | 0.0041 |
|                           | 7 | 0.0044 | 0.0049 |
| 平均值 $\bar{x}_i$           |   | 0.0045 | 0.0045 |
| 标准偏差 $S_i$                |   | 0.0003 | 0.0003 |
| $t$ 值                     |   | 3.143  | 3.143  |
| 检出限                       |   | 0.002  | 0.001  |
| 测定下限                      |   | 0.004  | 0.004  |

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期：2018.01.11

| 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |   | 氯甲基甲醚  |  | 二氯甲基醚  |  |
|---------------------------|---|--------|--|--------|--|
|                           |   | 0.005  |  | 0.005  |  |
| 测定结果                      | 1 | 0.0036 |  | 0.0035 |  |
|                           | 2 | 0.0041 |  | 0.0042 |  |
|                           | 3 | 0.0038 |  | 0.0037 |  |
|                           | 4 | 0.0046 |  | 0.0045 |  |
|                           | 5 | 0.0035 |  | 0.0041 |  |
|                           | 6 | 0.0042 |  | 0.0044 |  |
|                           | 7 | 0.0038 |  | 0.0041 |  |
| 平均值 $\bar{x}_i$           |   | 0.0039 |  | 0.0041 |  |
| 标准偏差 $S_i$                |   | 0.0004 |  | 0.0004 |  |
| $t$ 值                     |   | 3.143  |  | 3.143  |  |
| 检出限                       |   | 0.002  |  | 0.002  |  |
| 测定下限                      |   | 0.008  |  | 0.008  |  |

1.3 方法精密度测试数据

以标准编制组统一寄送的标准溶液，自行配制浓度为 0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>、1.00 mg/m<sup>3</sup> 的空白加标样品及实际加标样品进行精密度测定。废气采样体积以 10 L（标准状态下）计。具体结果见表 1-10~21。

表 1-10 方法空白加标精密度测试数据表

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2018.01.05

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚                     |       |       | 二氯甲基醚                     |       |       |
|-----------------|---|---------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   | 0.010                     | 0.100 | 1.00  | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定结果            | 1 | 0.0089                    | 0.079 | 1.005 | 0.0091                    | 0.088 | 0.984 |
|                 | 2 | 0.0094                    | 0.085 | 1.029 | 0.0088                    | 0.089 | 0.960 |
|                 | 3 | 0.0103                    | 0.070 | 0.980 | 0.0101                    | 0.071 | 0.912 |
|                 | 4 | 0.0092                    | 0.082 | 0.956 | 0.0093                    | 0.090 | 1.008 |
|                 | 5 | 0.0079                    | 0.077 | 0.831 | 0.0078                    | 0.087 | 0.788 |
|                 | 6 | 0.0083                    | 0.080 | 0.907 | 0.0083                    | 0.095 | 0.936 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | 0.0090                    | 0.079 | 0.951 | 0.0089                    | 0.087 | 0.931 |

|             |        |       |       |        |       |       |
|-------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 标准偏差 $S_i$  | 0.0008 | 0.005 | 0.072 | 0.0008 | 0.008 | 0.078 |
| $RSD_i$ (%) | 9.4    | 6.5   | 7.6   | 9.2    | 9.7   | 8.4   |

表 1-11 方法空白加标精密度测试数据表

验证单位：吉林省长春生态环境监测中心

测试日期：2018.01.07

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚                     |       |       | 二氯甲基醚                     |       |       |
|-----------------|---|---------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   | 0.010                     | 0.100 | 1.00  | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | 0.0089                    | 0.075 | 0.798 | 0.0093                    | 0.078 | 0.740 |
|                 | 2 | 0.0097                    | 0.079 | 0.890 | 0.0091                    | 0.083 | 0.832 |
|                 | 3 | 0.0092                    | 0.090 | 0.858 | 0.0072                    | 0.095 | 0.824 |
|                 | 4 | 0.0086                    | 0.084 | 0.882 | 0.0085                    | 0.077 | 0.800 |
|                 | 5 | 0.0073                    | 0.079 | 0.733 | 0.0070                    | 0.077 | 0.888 |
|                 | 6 | 0.0078                    | 0.071 | 0.915 | 0.0088                    | 0.080 | 0.972 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | 0.0086                    | 0.080 | 0.846 | 0.0083                    | 0.082 | 0.843 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | 0.0009                    | 0.007 | 0.068 | 0.0010                    | 0.007 | 0.080 |
| $RSD_i$ (%)     |   | 10                        | 8.5   | 8.0   | 12                        | 8.5   | 9.4   |

表 1-12 方法空白加标精密度测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2018.01.19

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚                     |       |       | 二氯甲基醚                     |       |       |
|-----------------|---|---------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   | 0.010                     | 0.100 | 1.00  | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | 0.0089                    | 0.079 | 1.005 | 0.0091                    | 0.088 | 0.984 |
|                 | 2 | 0.0094                    | 0.085 | 1.029 | 0.0088                    | 0.089 | 0.960 |
|                 | 3 | 0.0103                    | 0.070 | 0.980 | 0.0101                    | 0.071 | 0.912 |
|                 | 4 | 0.0092                    | 0.082 | 0.956 | 0.0093                    | 0.090 | 1.008 |
|                 | 5 | 0.0079                    | 0.077 | 0.831 | 0.0078                    | 0.087 | 0.788 |
|                 | 6 | 0.0083                    | 0.080 | 0.907 | 0.0083                    | 0.095 | 0.936 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | 0.0090                    | 0.079 | 0.951 | 0.0089                    | 0.087 | 0.931 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | 0.0008                    | 0.005 | 0.072 | 0.0008                    | 0.008 | 0.078 |
| $RSD_i$ (%)     |   | 9.4                       | 6.5   | 7.6   | 9.2                       | 9.7   | 8.4   |

表 1-13 方法空白加标精密度测试数据表

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018.01.16

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚                     |       |       | 二氯甲基醚                     |       |       |
|-----------------|---|---------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   | 0.010                     | 0.100 | 1.00  | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | 0.0071                    | 0.074 | 0.939 | 0.0074                    | 0.083 | 0.968 |
|                 | 2 | 0.0089                    | 0.070 | 0.858 | 0.0091                    | 0.075 | 0.880 |
|                 | 3 | 0.0069                    | 0.065 | 0.768 | 0.0069                    | 0.070 | 0.792 |
|                 | 4 | 0.0083                    | 0.061 | 0.825 | 0.0075                    | 0.069 | 0.848 |
|                 | 5 | 0.0086                    | 0.064 | 0.793 | 0.0085                    | 0.072 | 0.800 |
|                 | 6 | 0.0067                    | 0.058 | 0.727 | 0.0067                    | 0.066 | 0.728 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | 0.0078                    | 0.065 | 0.818 | 0.0077                    | 0.073 | 0.836 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | 0.0010                    | 0.006 | 0.075 | 0.0009                    | 0.006 | 0.083 |
| $RSD_i$ (%)     |   | 12                        | 8.8   | 9.1   | 12                        | 7.8   | 9.9   |

表 1-14 方法空白加标精密度测试数据表

验证单位：黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心

测试日期：2018.01.09

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚                     |       |       | 二氯甲基醚                     |       |       |
|-----------------|---|---------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   | 0.010                     | 0.100 | 1.00  | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | 0.0071                    | 0.070 | 0.833 | 0.0075                    | 0.076 | 0.816 |
|                 | 2 | 0.0073                    | 0.077 | 0.866 | 0.0080                    | 0.076 | 0.862 |
|                 | 3 | 0.0078                    | 0.083 | 0.809 | 0.0077                    | 0.080 | 0.776 |
|                 | 4 | 0.0081                    | 0.085 | 0.700 | 0.0075                    | 0.071 | 0.714 |
|                 | 5 | 0.0083                    | 0.078 | 0.809 | 0.0080                    | 0.069 | 0.800 |
|                 | 6 | 0.0092                    | 0.089 | 0.784 | 0.0091                    | 0.075 | 0.776 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | 0.0080                    | 0.080 | 0.800 | 0.0080                    | 0.075 | 0.791 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | 0.0007                    | 0.007 | 0.056 | 0.0006                    | 0.004 | 0.049 |
| $RSD_i$ (%)     |   | 9.4                       | 8.6   | 7.0   | 7.6                       | 5.2   | 6.2   |

表 1-15 方法空白加标精密度测试数据表

验证单位：黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期：2018.01.11

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚                     |       |       | 二氯甲基醚                     |       |       |
|-----------------|---|---------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   | 0.010                     | 0.100 | 1.00  | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | 0.0076                    | 0.078 | 0.754 | 0.0071                    | 0.076 | 0.786 |
|                 | 2 | 0.0073                    | 0.076 | 0.866 | 0.0078                    | 0.077 | 0.832 |
|                 | 3 | 0.0085                    | 0.085 | 0.818 | 0.0085                    | 0.088 | 0.851 |
|                 | 4 | 0.0074                    | 0.074 | 0.783 | 0.0079                    | 0.077 | 0.734 |
|                 | 5 | 0.0089                    | 0.071 | 0.865 | 0.0091                    | 0.073 | 0.718 |
|                 | 6 | 0.0079                    | 0.087 | 0.907 | 0.0076                    | 0.082 | 0.856 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | 0.0079                    | 0.079 | 0.832 | 0.0080                    | 0.079 | 0.796 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | 0.0006                    | 0.006 | 0.058 | 0.0007                    | 0.005 | 0.060 |
| $RSD_i$ (%)     |   | 8.1                       | 8.0   | 6.9   | 8.8                       | 6.8   | 7.5   |

表 1-16 方法实际样品加标精密度测试数据表

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2018.01.05

| 平行号             |   | 样品测<br>定值 | 氯甲基甲醚                     |       |       | 样品测<br>定值 | 二氯甲基醚                     |       |       |
|-----------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   |           | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |           | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | ND        | 0.0087                    | 0.091 | 0.898 | ND        | 0.0085                    | 0.092 | 0.846 |
|                 | 2 | ND        | 0.0111                    | 0.094 | 1.070 | ND        | 0.0109                    | 0.081 | 1.08  |
|                 | 3 | ND        | 0.0084                    | 0.076 | 1.152 | ND        | 0.0089                    | 0.092 | 1.12  |
|                 | 4 | ND        | 0.0098                    | 0.101 | 1.149 | ND        | 0.0109                    | 0.074 | 1.07  |
|                 | 5 | ND        | 0.0074                    | 0.089 | 0.976 | ND        | 0.0091                    | 0.080 | 0.934 |
|                 | 6 | ND        | 0.0105                    | 0.109 | 0.932 | ND        | 0.0104                    | 0.097 | 0.876 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | /         | 0.0093                    | 0.093 | 1.030 | /         | 0.0098                    | 0.086 | 0.988 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | /         | 0.0014                    | 0.011 | 0.110 | /         | 0.0011                    | 0.009 | 0.117 |
| $RSD_i$ (%)     |   | /         | 15                        | 12    | 11    | /         | 11                        | 10    | 12    |



表 1-17 方法实际样品加标精密度测试数据表

验证单位：吉林省长春生态环境监测中心

测试日期：2018.01.07

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|-----------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | ND        | 0.0086                    | 0.075 | 0.807 | ND        | 0.0089                    | 0.078 | 0.836 |
|                 | 2 | ND        | 0.0101                    | 0.061 | 0.752 | ND        | 0.0106                    | 0.069 | 0.766 |
|                 | 3 | ND        | 0.0076                    | 0.081 | 0.612 | ND        | 0.0071                    | 0.077 | 0.616 |
|                 | 4 | ND        | 0.0072                    | 0.071 | 0.794 | ND        | 0.0079                    | 0.079 | 0.790 |
|                 | 5 | ND        | 0.0107                    | 0.075 | 0.788 | ND        | 0.0108                    | 0.077 | 0.766 |
|                 | 6 | ND        | 0.0093                    | 0.089 | 0.836 | ND        | 0.0092                    | 0.091 | 0.858 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | /         | 0.0089                    | 0.075 | 0.765 | /         | 0.0091                    | 0.079 | 0.772 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | /         | 0.0014                    | 0.009 | 0.080 | /         | 0.0015                    | 0.007 | 0.085 |
| $RSD_i$ (%)     |   | /         | 16                        | 12    | 10    | /         | 16                        | 9.0   | 11    |

表 1-18 方法实际样品加标精密度测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2018.01.19

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|-----------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | ND        | 0.0072                    | 0.097 | 0.902 | ND        | 0.0074                    | 0.091 | 0.880 |
|                 | 2 | ND        | 0.0085                    | 0.098 | 0.924 | ND        | 0.0081                    | 0.080 | 0.946 |
|                 | 3 | ND        | 0.0071                    | 0.081 | 0.981 | ND        | 0.0071                    | 0.079 | 0.994 |
|                 | 4 | ND        | 0.0079                    | 0.101 | 0.858 | ND        | 0.0082                    | 0.085 | 0.845 |
|                 | 5 | ND        | 0.0098                    | 0.087 | 0.814 | ND        | 0.0097                    | 0.072 | 0.827 |
|                 | 6 | ND        | 0.0088                    | 0.094 | 0.795 | ND        | 0.0081                    | 0.087 | 0.760 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | /         | 0.0082                    | 0.093 | 0.879 | /         | 0.0081                    | 0.082 | 0.875 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | /         | 0.0010                    | 0.007 | 0.070 | /         | 0.0009                    | 0.007 | 0.085 |
| $RSD_i$ (%)     |   | /         | 12                        | 8.0   | 8.0   | /         | 11                        | 8.3   | 9.7   |

表 1-19 方法实际样品加标精密度测试数据表

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018.01.16

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|-----------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | ND        | 0.0062                    | 0.087 | 0.832 | ND        | 0.0068                    | 0.094 | 0.876 |
|                 | 2 | ND        | 0.0098                    | 0.077 | 0.651 | ND        | 0.0102                    | 0.072 | 0.664 |
|                 | 3 | ND        | 0.0072                    | 0.076 | 0.682 | ND        | 0.0077                    | 0.070 | 0.700 |
|                 | 4 | ND        | 0.0083                    | 0.070 | 0.752 | ND        | 0.0098                    | 0.081 | 0.774 |
|                 | 5 | ND        | 0.0090                    | 0.070 | 0.726 | ND        | 0.0100                    | 0.072 | 0.733 |
|                 | 6 | ND        | 0.0077                    | 0.071 | 0.682 | ND        | 0.0086                    | 0.065 | 0.667 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | /         | 0.0080                    | 0.075 | 0.721 | /         | 0.0088                    | 0.076 | 0.736 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | /         | 0.0013                    | 0.006 | 0.065 | /         | 0.0014                    | 0.010 | 0.080 |
| $RSD_i$ (%)     |   | /         | 16.0                      | 8.6   | 9.0   | /         | 15.8                      | 13.6  | 10.9  |

表 1-20 方法实际样品加标精密度测试数据表

验证单位：黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心

测试日期：2018.01.09

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|-----------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | ND        | 0.0091                    | 0.081 | 0.814 | ND        | 0.0096                    | 0.087 | 0.796 |
|                 | 2 | ND        | 0.0071                    | 0.088 | 0.884 | ND        | 0.0084                    | 0.075 | 0.871 |
|                 | 3 | ND        | 0.0073                    | 0.070 | 0.778 | ND        | 0.0071                    | 0.072 | 0.769 |
|                 | 4 | ND        | 0.0082                    | 0.075 | 0.717 | ND        | 0.0083                    | 0.066 | 0.719 |
|                 | 5 | ND        | 0.0086                    | 0.082 | 0.796 | ND        | 0.0088                    | 0.080 | 0.788 |
|                 | 6 | ND        | 0.0086                    | 0.076 | 0.764 | ND        | 0.0099                    | 0.073 | 0.773 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | /         | 0.0081                    | 0.079 | 0.792 | /         | 0.0087                    | 0.075 | 0.786 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | /         | 0.0008                    | 0.006 | 0.056 | /         | 0.0010                    | 0.007 | 0.050 |
| $RSD_i$ (%)     |   | /         | 9.7                       | 8.2   | 7.1   | /         | 12                        | 9.6   | 6.3   |

表 1-21 方法实际样品加标精密度测试数据表

验证单位：黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期：2018.01.11

| 平行号             |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|-----------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                 |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                 |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果        | 1 | ND        | 0.0077                    | 0.084 | 0.768 | ND        | 0.0074                    | 0.082 | 0.807 |
|                 | 2 | ND        | 0.0081                    | 0.074 | 0.875 | ND        | 0.0079                    | 0.075 | 0.875 |
|                 | 3 | ND        | 0.0072                    | 0.086 | 0.785 | ND        | 0.0069                    | 0.088 | 0.753 |
|                 | 4 | ND        | 0.0088                    | 0.091 | 0.896 | ND        | 0.0073                    | 0.089 | 0.884 |
|                 | 5 | ND        | 0.0064                    | 0.088 | 0.767 | ND        | 0.0081                    | 0.084 | 0.764 |
|                 | 6 | ND        | 0.0083                    | 0.072 | 0.832 | ND        | 0.0089                    | 0.076 | 0.809 |
| 平均值 $\bar{x}_i$ |   | /         | 0.0078                    | 0.083 | 0.821 | /         | 0.0078                    | 0.082 | 0.815 |
| 标准偏差 $S_i$      |   | /         | 0.0009                    | 0.008 | 0.056 | /         | 0.0007                    | 0.006 | 0.055 |
| $RSD_i$ (%)     |   | /         | 11                        | 9.4   | 6.8   | /         | 9.2                       | 7.2   | 6.7   |

1.4 方法正确度测试数据

以标准编制组统一寄送的标准溶液，自行配制浓度为 0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>、1.00 mg/m<sup>3</sup> 的实际加标样品进行正确度测定。废气采样体积以 10 L 计。具体结果见表 1-22~27。

表 1-22 方法实际样品加标正确度测试数据表

验证单位：黑龙江省生态环境监测中心

测试日期：2018.01.05

| 平行号                |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|--------------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                    |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                    |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果           | 1 | ND        | 0.0087                    | 0.091 | 0.898 | ND        | 0.0085                    | 0.092 | 0.846 |
|                    | 2 | ND        | 0.0111                    | 0.094 | 1.070 | ND        | 0.0109                    | 0.081 | 1.08  |
|                    | 3 | ND        | 0.0084                    | 0.076 | 1.152 | ND        | 0.0089                    | 0.092 | 1.12  |
|                    | 4 | ND        | 0.0098                    | 0.101 | 1.149 | ND        | 0.0109                    | 0.074 | 1.07  |
|                    | 5 | ND        | 0.0074                    | 0.089 | 0.976 | ND        | 0.0091                    | 0.080 | 0.934 |
|                    | 6 | ND        | 0.0105                    | 0.109 | 0.932 | ND        | 0.0104                    | 0.097 | 0.876 |
| 平均值                |   | /         | 0.0093                    | 0.093 | 1.030 | /         | 0.0098                    | 0.086 | 0.988 |
| 加标回收率<br>$P_i$ (%) |   | /         | 93.2                      | 93.4  | 103   | /         | 97.8                      | 86.0  | 98.8  |

表 1-23 方法实际样品加标正确度测试数据表

验证单位：吉林省长春生态环境监测中心

测试日期：2018.01.07

| 平行号                |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|--------------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                    |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                    |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果           | 1 | ND        | 0.0086                    | 0.075 | 0.807 | ND        | 0.0089                    | 0.078 | 0.836 |
|                    | 2 | ND        | 0.0101                    | 0.061 | 0.752 | ND        | 0.0106                    | 0.069 | 0.766 |
|                    | 3 | ND        | 0.0076                    | 0.081 | 0.612 | ND        | 0.0071                    | 0.077 | 0.616 |
|                    | 4 | ND        | 0.0072                    | 0.071 | 0.794 | ND        | 0.0079                    | 0.079 | 0.790 |
|                    | 5 | ND        | 0.0107                    | 0.075 | 0.788 | ND        | 0.0108                    | 0.077 | 0.766 |
|                    | 6 | ND        | 0.0093                    | 0.089 | 0.836 | ND        | 0.0092                    | 0.091 | 0.858 |
| 平均值                |   | /         | 0.0089                    | 0.075 | 0.765 | /         | 0.0091                    | 0.079 | 0.772 |
| 加标回收率<br>$P_i$ (%) |   | /         | 89.0                      | 75.4  | 76.5  | /         | 90.7                      | 78.5  | 77.2  |

表 1-24 方法实际样品加标正确度测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2018.01.19

| 平行号                |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|--------------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                    |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                    |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果           | 1 | ND        | 0.0072                    | 0.097 | 0.902 | ND        | 0.0074                    | 0.091 | 0.880 |
|                    | 2 | ND        | 0.0085                    | 0.098 | 0.924 | ND        | 0.0081                    | 0.080 | 0.946 |
|                    | 3 | ND        | 0.0071                    | 0.081 | 0.981 | ND        | 0.0071                    | 0.079 | 0.994 |
|                    | 4 | ND        | 0.0079                    | 0.101 | 0.858 | ND        | 0.0082                    | 0.085 | 0.845 |
|                    | 5 | ND        | 0.0098                    | 0.087 | 0.814 | ND        | 0.0097                    | 0.072 | 0.827 |
|                    | 6 | ND        | 0.0088                    | 0.094 | 0.795 | ND        | 0.0081                    | 0.087 | 0.760 |
| 平均值                |   | /         | 0.0082                    | 0.093 | 0.879 | /         | 0.0081                    | 0.082 | 0.875 |
| 加标回收率<br>$P_i$ (%) |   | /         | 82.3                      | 93.0  | 87.9  | /         | 81.0                      | 82.3  | 87.5  |

表 1-25 方法实际样品加标正确度测试数据表

验证单位：辽宁省鞍山生态环境监测中心

测试日期：2018.01.16

| 平行号                |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|--------------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                    |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                    |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果           | 1 | ND        | 0.0062                    | 0.087 | 0.832 | ND        | 0.0068                    | 0.094 | 0.876 |
|                    | 2 | ND        | 0.0098                    | 0.077 | 0.651 | ND        | 0.0102                    | 0.072 | 0.664 |
|                    | 3 | ND        | 0.0072                    | 0.076 | 0.682 | ND        | 0.0077                    | 0.070 | 0.700 |
|                    | 4 | ND        | 0.0083                    | 0.070 | 0.752 | ND        | 0.0098                    | 0.081 | 0.774 |
|                    | 5 | ND        | 0.0090                    | 0.070 | 0.726 | ND        | 0.0100                    | 0.072 | 0.733 |
|                    | 6 | ND        | 0.0077                    | 0.071 | 0.682 | ND        | 0.0086                    | 0.065 | 0.667 |
| 平均值                |   | /         | 0.0080                    | 0.075 | 0.721 | /         | 0.0088                    | 0.076 | 0.736 |
| 加标回收率<br>$P_i$ (%) |   | /         | 80.4                      | 75.1  | 72.1  | /         | 88.4                      | 75.5  | 73.6  |

表 1-26 方法实际样品加标正确度测试数据表

验证单位：黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心

测试日期：2018.01.09

| 平行号                |   | 氯甲基甲醚     |                           |       |       | 二氯甲基醚     |                           |       |       |
|--------------------|---|-----------|---------------------------|-------|-------|-----------|---------------------------|-------|-------|
|                    |   | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |
|                    |   |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00  |
| 测定<br>结果           | 1 | ND        | 0.0091                    | 0.081 | 0.814 | ND        | 0.0096                    | 0.087 | 0.796 |
|                    | 2 | ND        | 0.0071                    | 0.088 | 0.884 | ND        | 0.0084                    | 0.075 | 0.871 |
|                    | 3 | ND        | 0.0073                    | 0.070 | 0.778 | ND        | 0.0071                    | 0.072 | 0.769 |
|                    | 4 | ND        | 0.0082                    | 0.075 | 0.717 | ND        | 0.0083                    | 0.066 | 0.719 |
|                    | 5 | ND        | 0.0086                    | 0.082 | 0.796 | ND        | 0.0088                    | 0.080 | 0.788 |
|                    | 6 | ND        | 0.0086                    | 0.076 | 0.764 | ND        | 0.0099                    | 0.073 | 0.773 |
| 平均值                |   | /         | 0.0081                    | 0.079 | 0.792 | /         | 0.0087                    | 0.075 | 0.786 |
| 加标回收率<br>$P_i$ (%) |   | /         | 81.3                      | 78.7  | 79.2  | /         | 86.9                      | 75.4  | 78.6  |

表 1-27 方法实际样品加标正确度测试数据表

验证单位：黑龙江省大庆生态环境监测中心

测试日期：2018.01.11

| 平行号 |  | 氯甲基甲醚     |                           |       |      | 二氯甲基醚     |                           |       |      |
|-----|--|-----------|---------------------------|-------|------|-----------|---------------------------|-------|------|
|     |  | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |      | 样品测<br>定值 | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |      |
|     |  |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00 |           | 0.010                     | 0.100 | 1.00 |

|                    |   |        |        |       |       |        |        |       |       |
|--------------------|---|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| 测定<br>结果           | 1 | ND     | 0.0077 | 0.084 | 0.768 | ND     | 0.0074 | 0.082 | 0.807 |
|                    | 2 | ND     | 0.0081 | 0.074 | 0.875 | ND     | 0.0079 | 0.075 | 0.875 |
|                    | 3 | ND     | 0.0072 | 0.086 | 0.785 | ND     | 0.0069 | 0.088 | 0.753 |
|                    | 4 | ND     | 0.0088 | 0.091 | 0.896 | ND     | 0.0073 | 0.089 | 0.884 |
|                    | 5 | ND     | 0.0064 | 0.088 | 0.767 | ND     | 0.0081 | 0.084 | 0.764 |
|                    | 6 | ND     | 0.0083 | 0.072 | 0.832 | ND     | 0.0089 | 0.076 | 0.809 |
| 平均值                | / | 0.0078 | 0.083  | 0.821 | /     | 0.0078 | 0.082  | 0.815 |       |
| 加标回收率<br>$P_i$ (%) | / | 77.5   | 82.5   | 82.1  | /     | 77.5   | 82.3   | 81.5  |       |

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

6家验证单位进行检出限的验证工作，按照方法分析条件平行测定7次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表2-1。

表2-1 方法检出限、检出下限汇总表 (mg/m<sup>3</sup>)

| 实验室内<br>物质名称 | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 检出限   | 测定下限  |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 氯甲基甲醚        | 0.0022 | 0.0011 | 0.0011 | 0.0016 | 0.0011 | 0.0012 | 0.003 | 0.012 |
| 二氯甲基醚        | 0.0016 | 0.0017 | 0.0011 | 0.0021 | 0.0009 | 0.0011 | 0.003 | 0.012 |

结论：根据 HJ 168-2010 附录 A.1.1②空白试验中未检测出目标化合物中的相关规定，针对多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。

实验室 1 方法检出限，采用空白加标方式，加标量为 0.005 mg/m<sup>3</sup>，目标化合物 7 次测定平均值分别为 0.0047 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0046 mg/m<sup>3</sup>，最后计算得到的方法检出限计算值分别为 0.0022 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0016 mg/m<sup>3</sup>。所以，实验室 1 方法检出限测定，50% 的被分析物样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限的范围内，100% 的被分析物样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限的范围内，符合 HJ 168-2010 的相关规定。

实验室 2 方法检出限，采用空白加标方式，加标量为 0.005 mg/m<sup>3</sup>，目标化合物 7 次测定平均值分别为 0.0045 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0048 mg/m<sup>3</sup>，最后计算得到的方法检出限计算值分别为 0.0011 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0017 mg/m<sup>3</sup>。所以，实验室 2 方法检出限测定，50% 的被分析物样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限的范围内，100% 的被分析物样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限的范围内，符合 HJ 168-2010 的相关规定。

实验室 3 方法检出限，采用空白加标方式，加标量为 0.005 mg/m<sup>3</sup>，目标化合物 7 次测

定平均值分别为 0.0051 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0052 mg/m<sup>3</sup>，最后计算得到的方法检出限计算值分别为 0.0011 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0011 mg/m<sup>3</sup>。所以，实验室 3 方法检出限测定，100%的被分析物样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限的范围内，100%的被分析物样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限的范围内，符合 HJ 168-2010 的相关规定。

实验室 4 方法检出限，采用空白加标方式，加标量为 0.005 mg/m<sup>3</sup>，目标化合物 7 次测定平均值分别为 0.0054 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0054 mg/m<sup>3</sup>，最后计算得到的方法检出限计算值分别为 0.0016 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0021 mg/m<sup>3</sup>。所以，实验室 4 方法检出限测定，50%的被分析物样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限的范围内，100%的被分析物样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限的范围内，符合 HJ 168-2010 的相关规定。

实验室 5 方法检出限，采用空白加标方式，加标量为 0.005 mg/m<sup>3</sup>，目标化合物 7 次测定平均值分别为 0.0045 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0045 mg/m<sup>3</sup>，最后计算得到的方法检出限计算值分别为 0.0011 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0009 mg/m<sup>3</sup>。所以，实验室 5 方法检出限测定，50%的被分析物样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限的范围内，100%的被分析物样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限的范围内，符合 HJ 168-2010 的相关规定。

实验室 6 方法检出限，采用空白加标方式，加标量为 0.005 mg/m<sup>3</sup>，目标化合物 7 次测定平均值分别为 0.0039 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0041 mg/m<sup>3</sup>，最后计算得到的方法检出限计算值分别为 0.0012 mg/m<sup>3</sup> 和 0.0011 mg/m<sup>3</sup>。所以，实验室 6 方法检出限测定，100%的被分析物样品浓度在 3 倍~5 倍计算出的方法检出限的范围内，100%的被分析物样品浓度在 1 倍~10 倍计算出的方法检出限的范围内，符合 HJ 168-2010 的相关规定。

6 家实验室方法检出限均符合 HJ 168-2010 的相关规定。取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，当采样体积为 10 L 时，氯甲基甲醚和二氯甲基醚的检出限均为 0.003 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.012 mg/m<sup>3</sup>。

## 2.2 方法精密度数据汇总

6 家验证单位进行了方法精密度验证工作，对空白加标样品分别加入低、中、高 3 种不同浓度的标准样品进行测定。分析结果见附表 2-2。

附表 2-2 空白样品加标方法精密度数据汇总表

| 实验室号<br>物质名称 | 浓度    | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 总平<br>均值 | RSD<br>(%) | 重复<br>性限<br>r | 再现<br>性限<br>R |
|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|------------|---------------|---------------|
| 氯甲基甲醚        | 0.010 | 0.0095 | 0.0079 | 0.0086 | 0.0078 | 0.0080 | 0.0090 | 0.0085   | 8.3        | 0.003         | 0.003         |
|              | 0.100 | 0.096  | 0.079  | 0.080  | 0.065  | 0.080  | 0.079  | 0.080    | 13         | 0.019         | 0.032         |
|              | 1.00  | 0.999  | 0.832  | 0.846  | 0.818  | 0.800  | 0.951  | 0.874    | 9.2        | 0.22          | 0.30          |
| 二氯甲基醚        | 0.010 | 0.0094 | 0.0080 | 0.0083 | 0.0077 | 0.0080 | 0.0089 | 0.0084   | 7.8        | 0.002         | 0.003         |
|              | 0.100 | 0.096  | 0.079  | 0.082  | 0.073  | 0.075  | 0.087  | 0.082    | 11         | 0.017         | 0.029         |
|              | 1.00  | 0.988  | 0.796  | 0.843  | 0.836  | 0.791  | 0.931  | 0.864    | 9.1        | 0.21          | 0.29          |

结论：6家实验室分别对浓度为0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>和1.00 mg/m<sup>3</sup>的空白加标样品进行精密度测定，采样体积以10 L计。氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：8.1%~16%、6.5%~8.9%和6.9%~13%；实验室间相对标准偏差分别为：8.3%、13%和9.2%；重复性限为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.019 mg/m<sup>3</sup>和0.22 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.032 mg/m<sup>3</sup>和0.30 mg/m<sup>3</sup>；二氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：7.6%~13%、5.2%~9.7%和6.2%~9.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%、11%和9.1%；重复性限为：0.002 mg/m<sup>3</sup>、0.017 mg/m<sup>3</sup>和0.21 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.029 mg/m<sup>3</sup>和0.29 mg/m<sup>3</sup>。

6家验证单位对分别加入低、中、高3种不同浓度的标准样品的实际样品进行测定。分析结果见附表2-3。

附表2-3 实际样品加标方法精密度数据汇总表

| 实验室号<br>物质名称 | 浓度    | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 总平<br>均值 | RSD<br>(%) | 重复<br>性限<br>r | 再现<br>性限<br>R |
|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|------------|---------------|---------------|
| 氯甲基甲醚        | 0.010 | 0.0093 | 0.0078 | 0.0089 | 0.0080 | 0.0081 | 0.0082 | 0.0084   | 7.0        | 0.003         | 0.003         |
|              | 0.100 | 0.093  | 0.083  | 0.075  | 0.075  | 0.079  | 0.093  | 0.083    | 10         | 0.023         | 0.031         |
|              | 1.00  | 1.030  | 0.821  | 0.765  | 0.721  | 0.792  | 0.879  | 0.834    | 13         | 0.21          | 0.36          |
| 二氯甲基甲醚       | 0.010 | 0.0098 | 0.0078 | 0.0091 | 0.0088 | 0.0087 | 0.0081 | 0.0087   | 8.3        | 0.003         | 0.004         |
|              | 0.100 | 0.086  | 0.082  | 0.079  | 0.076  | 0.075  | 0.082  | 0.080    | 5.3        | 0.022         | 0.023         |
|              | 1.00  | 0.988  | 0.815  | 0.772  | 0.736  | 0.786  | 0.875  | 0.829    | 11         | 0.23          | 0.33          |

结论：6家实验室分别对浓度为0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>和1.00 mg/m<sup>3</sup>的实际加标样品进行精密度测定，采样体积以10 L计。氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：9.7%~16%、8.0%~13%和6.8%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、10%和13%；重复性限为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.023 mg/m<sup>3</sup>和0.21 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.031 mg/m<sup>3</sup>和0.36 mg/m<sup>3</sup>；二氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：9.2%~17%、7.2%~14%和6.3%~12%；实验室间相对标准偏差分别为：8.3%、5.3%和11%；重复性限为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.022 mg/m<sup>3</sup>和0.23 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.004 mg/m<sup>3</sup>、0.023 mg/m<sup>3</sup>和0.33 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.3 方法正确度数据汇总

6家验证单位进行了实际样品加标回收率验证工作，分别对浓度为0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>和1.00 mg/m<sup>3</sup>的实际加标样品进行测定，采样体积以10 L计。分析结果见附表2-4。



附表 2-4 实际样品加标回收率汇总表

| 实验室号<br>物质名称 | 浓度    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 加标回收率<br>均值<br>(%) | RSD<br>(%) | 加标回收率最<br>终值<br>$\bar{p} \pm 2 S_p$ |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|--------------------|------------|-------------------------------------|
|              |       |      |      |      |      |      |      |                    |            |                                     |
| 氯甲基甲醚        | 0.010 | 93.2 | 77.5 | 89.0 | 80.4 | 81.3 | 82.3 | 83.9               | 7.0        | 83.9±12                             |
|              | 0.100 | 93.4 | 82.5 | 75.4 | 75.1 | 78.7 | 93.0 | 83.0               | 10         | 83.0±17                             |
|              | 1.00  | 103  | 82.1 | 76.5 | 72.1 | 79.2 | 87.9 | 83.4               | 13         | 83.4±22                             |
| 二氯甲基醚        | 0.010 | 97.8 | 77.5 | 90.7 | 88.4 | 86.9 | 81.0 | 87.1               | 8.3        | 87.1±14                             |
|              | 0.100 | 86.0 | 82.3 | 78.5 | 75.5 | 75.4 | 82.3 | 80.0               | 5.3        | 80.0±8.5                            |
|              | 1.00  | 98.8 | 81.5 | 77.2 | 73.6 | 78.6 | 87.5 | 82.9               | 11         | 82.9±18                             |

结论：6家实验室分别对实际样品进行了的加标回收率测定，氯甲基甲醚加标回收率分别为 77.5%~93.2%、75.1%~93.4%和 72.1%~103%，加标回收率最终值分别为 83.9%±12%、83.0%±17%和 83.4%±22%。二氯甲基醚加标回收率分别为 77.5%~97.8%、75.4%~86.0%和 73.6%~98.8%，加标回收率最终值分别为 87.1%±14%、80.0%±8.5%和 82.9%±18%。

附表 2-5 校准控制指标数据汇总表

| 实验室号 | 工作曲线相关系数 |        | 中间点浓度测定相对误差 |       |
|------|----------|--------|-------------|-------|
|      | CMME     | BCME   | CMME        | BCME  |
| 1    | 0.9984   | 0.9991 | 15.1%       | 13.8% |
| 2    | 0.9938   | 0.9941 | 18.3%       | 17.4% |
| 3    | 0.9929   | 0.9917 | 17.1%       | 15.5% |
| 4    | 0.9948   | 0.9952 | 13.7%       | 12.8% |
| 5    | 0.9991   | 0.9990 | 10.7%       | 8.9%  |
| 6    | 0.9984   | 0.9990 | 11.7%       | 13.4% |

结论：6家实验室的工作曲线相关系数均在 0.990 以上，中间点浓度测定相对误差在±20%以内。

#### 2.4 方法验证结论

##### 1) 检出限、检测下限：

取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即：当采样体积为 10 L 时，氯甲基甲醚和二氯甲基醚的检出限均为 0.003 mg/m<sup>3</sup>，测定下限均为 0.012 mg/m<sup>3</sup>。

方法中目标化合物的测定下限能够满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）。

##### 2) 精密度：

6家实验室分别对加标浓度为0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>和1.00 mg/m<sup>3</sup>的空白样品进行精密密度测定，采样体积以10 L计。氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：8.1%~16%、6.5%~8.9%和6.9%~13%；实验室间相对标准偏差分别为：8.3%、13%和9.2%；重复性限为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.019 mg/m<sup>3</sup>和0.22 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.032 mg/m<sup>3</sup>和0.30 mg/m<sup>3</sup>；二氯甲基醚实验室内相对标准偏差分别为：7.6%~13%、5.2%~9.7%和6.2%~9.9%；实验室间相对标准偏差分别为：7.8%、11%和9.1%；重复性限为：0.002 mg/m<sup>3</sup>、0.017 mg/m<sup>3</sup>和0.21 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.029 mg/m<sup>3</sup>和0.29 mg/m<sup>3</sup>。

6家实验室分别对加标浓度为0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>和1.00 mg/m<sup>3</sup>的实际样品进行精密密度测定，采样体积以10 L计。氯甲基甲醚实验室内相对标准偏差分别为：9.7%~16%、8.0%~13%和6.8%~11%；实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、10%和13%；重复性限为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.023 mg/m<sup>3</sup>和0.21 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.031 mg/m<sup>3</sup>和0.36 mg/m<sup>3</sup>；二氯甲基醚实验室内相对标准偏差分别为：9.2%~17%、7.2%~14%和6.3%~12%；实验室间相对标准偏差分别为：8.3%、5.3%和11%；重复性限为：0.003mg/m<sup>3</sup>、0.022 mg/m<sup>3</sup>和0.23 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为：0.004 mg/m<sup>3</sup>、0.023 mg/m<sup>3</sup>和0.33 mg/m<sup>3</sup>。

### 3) 正确度:

6家实验室分别对加标浓度为0.010 mg/m<sup>3</sup>、0.100 mg/m<sup>3</sup>和1.00 mg/m<sup>3</sup>的实际样品进行6次重复测定。氯甲基甲醚加标回收率分别为77.5%~93.2%、75.1%~93.4%和72.1%~103%，加标回收率最终值分别为83.9%±12%、83.0%±17%和83.4%±22%。二氯甲基醚加标回收率分别为77.5%~97.8%、75.4%~86.0%和73.6%~98.8%，加标回收率最终值分别为87.1%±14%、80.0%±8.5%和82.9%±18%。

以上各项指标达到预期要求。