

广东省分析测试协会团体标准

吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工 作场所空气中醇类化合物

**Workplace air-Alcohol compounds-Sorbent
adsorption and thermal desorption gas
chromatography mass spectrometry method**

编制说明

广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）

2021 年 5 月 20 日

目录

1 项目背景	1
1.1 必要性、目的及意义.....	1
1.2 国内外相关方法研究.....	2
2 工作简况	4
2.1. 任务来源.....	4
2.2 主要工作过程.....	4
3. 标准编制原则和技术路线.....	5
3.1 编制编制原则.....	5
3.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	5
3.3 标准制修订的技术路线.....	6
4. 方法的技术研究.....	6
4.1 方法研究的目标.....	6
4.2 方法原理.....	7
4.3 试剂材料.....	7
4.4 仪器设备.....	8
4.5 样品.....	11
4.6 分析步骤.....	13
4.7 校准曲线.....	15
4.8 实验室内检出限.....	17
4.9 方法精密度.....	17
4.10 方法准确度.....	18
4.11 结果计算.....	19
4.12 质量保证和质量控制.....	21
5 方法验证	21
5.2 方法验证要求.....	21
5.3 方法验证过程.....	22
5.4 验证结果.....	22
6 与现行相关法律、法规和强制性标准的关系.....	25
7 重大意见分歧的处理依据和结果.....	25
8 预期的社会效益及贯彻实施标准的要求和措施建议.....	25
8.1 预期的社会效益.....	25
8.2 贯彻实施标准的要求和措施建议.....	25
9 附件材料（方法验证报告）	25
10 参考文献	26

1 项目背景

1.1 必要性、目的及意义

醇类是有机化合物的一大类，是脂肪烃、脂环烃或芳香烃侧链中的氢原子被羟基取代而成的化合物。通常意义上泛指的醇，是指羟基与一个脂肪族烃基相连而成的化合物。醇类化合物常温下为无色液体，具有较强极性，能与水互溶，其中低分子量的醇类还具有低沸点易挥发的特性，由于其对多种有机化合物优良的溶解性和本身较强的表面活性，在化工、医药、塑料、有机和印染等行业具有广泛用途。刺激和麻醉作用是醇类化合物共有的特性，其麻醉作用随碳原子数目的增多而加强，甚至具有致敏性和致突变性，对劳动者的健康存在着潜在危害，其中正丙醇、异丙醇、正丁醇、氯乙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇在我国职业接触限值中有明确的规定^[1]，氯乙醇作为剧毒化学品还被列入危险化学品目录（2015 版）^[2]，可见国家不同部委对醇类化合物的使用和排放均有严格的管控要求。

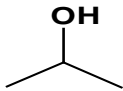
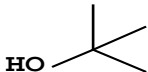
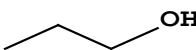
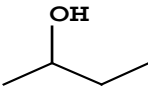
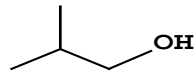
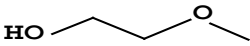
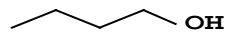
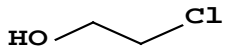
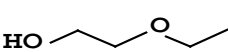
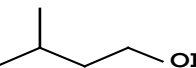
近年来，我国石油化工行业的快速发展，醇类的产量逐年增加，其中，丁醇产量从 2010 年的 41 万吨增长到 2018 年底 183.7 万吨，翻了 3.5 倍，使用量也逐年递增^[3]。随着醇类化合物的广泛使用，由于低分子量的醇其易挥发的特性，工作场所中残留的醇类气体对劳动者健康的潜在危害性也备受人们的关注。目前，国内工作场所醇类化合物的检测方法主要有职业卫生标准 GBZ/T 300 系列，该系列方法主要采用溶剂解吸为主，其中正丙醇和异丙醇采用异丁醇-二硫化碳（1:9）解吸、正丁醇和异丁醇采用异丙醇-二硫化碳（1:49）解吸、氯乙醇采用异丙醇-二硫化碳（1:19）解吸^[4-6]。由于以二硫化碳为主的解吸溶剂挥发性较强，导致方法的误差较大、重现性不好，同时，二硫化碳作为恶臭来源之一，大量使用的二硫化碳对检测人员和环境都会产生不利影响。因此，寻求一种便捷、环保的方法实现多种醇类化合物的同时测定非常有必要。

热脱附技术（thermal desorption,TD）又称热解吸法，是 20 世纪 80 年代出现的一种新的样品分析处理技术，热脱附技术是一种二合一技术，即集采样与浓缩于一体，然后将样品从采样管中转移出来后进行检测。热脱附采用加热的方式将有机化合物从采样管吸附介质中释放出来，而不是用溶剂洗脱的方法，这使得热脱附技术避免了较长的溶剂洗脱时间，且在色谱图中无较大溶剂峰。具有操作

简便、无需使用溶剂等优点，符合国家主导的绿色环保概念，在环境空气中挥发性有机化合物成分分析等方面已有广泛应用。

本标准通过选择合适的吸附剂、采用热解吸-气相色谱质谱联用技术，建立一种绿色环保能同时测定工作场所空气中 10 种醇类化合物的方法，10 种目标物的基本信息详见表 1。

表 1 目标化合物基本信息

序号	化合物	英文	CAS No.	分子式	分子量	结构式	沸点
1	异丙醇	2-Propanol	67-63-0	C ₃ H ₈ O	60.10		82℃
2	叔丁醇	tert-Butanol	75-65-0	C ₄ H ₁₀ O	74.12		83℃
3	正丙醇	n-Propyl alcohol	71-23-8	C ₃ H ₈ O	60.10		97℃
4	仲丁醇	2-Butanol	78-92-2	C ₄ H ₁₀ O	74.12		98℃
5	异丁醇	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	C ₄ H ₁₀ O	74.12		108℃
6	2-甲氧基乙醇	2-Methoxyethanol	109-86-4	C ₃ H ₈ O ₂	76.09		125℃
7	正丁醇	n-Butyl alcohol	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	74.12		118℃
8	氯乙醇	Ethylene chlorohydrin	107-07-3	C ₂ H ₅ ClO	80.52		129℃
9	2-乙氧基乙醇	2-Ethoxyethanol	110-80-5	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.12		135℃
10	异戊醇	3-Methyl-1-butanol	123-51-3	C ₅ H ₁₂ O	88.15		132℃

1.2 国内外相关方法研究

目前，国内外气体挥发性有机物的前处理方法主要有：气袋采样/直接进样法；吸附管采样/溶剂脱附法、吸附管采样/热脱附法、苏玛罐采样/冷阱浓缩/热解吸法。4 种方法各有优劣，其中气袋采样/直接进样法因检出限高，适用于高浓度样品；苏玛罐采样/冷阱浓缩/热解吸法虽然灵敏度高，但从采样到样品分析均需要特殊设备且操作复杂，仪器成本昂贵不具备普及性；吸附管采样/溶剂脱附法作为传统方法既能满足灵敏度的要求又具备普及性，其主要缺点是过程需要大量使用解吸溶剂对检测人员和环境都会产生不利影响；吸附管采样/热脱附法无

需使用溶剂，需要根据目标物的特性选择合适的吸附管进行吸附。

醇类作为挥发性有机物的一个大类，在国内，涉及气体中醇类化合物检测的标准方法有：针对工作场所的国家卫生健康委员会 GBZ/T 300 系列标准；生态环境部的 HJ 734、HJ 759 标准；广东省地方标准 DB 44/814、DB 44/815、DB 44/816 等。GBZ/T 300 系列标准大都针对单一目标物分别进行检测，且主要以溶剂解吸为主，试样洗脱过程复杂，造成环境大气污染；HJ 系列标准涉及醇类项目仅一两项，且有特定适用范围；DB 44 系列标准涉及醇类项目有限计算方式不同，也是针对特殊行业。国际上，有国际标准化组织 ISO 16017 系列标准和美国国家环境保护局 EPA Method TO-17，均采用固体吸附剂被动吸附/热脱附方法。其中 EPA 方法适用于环境空气检测；ISO 16017 适用于工作场所 VOCs 测定，但需根据目标物的特性选择合适吸附管，方法给出部分目标物的验证数据，并没有针对醇类给出专门的吸附管及相关验证数据^[4-13]，国内外组织相关标准分析方法见表 2。

本标准针对工作场所中特定的醇类化合物，选择合适的吸附剂，进行方法学数据验证，建立一种操作简便、绿色环保具有广阔应用前景的方法。

表 2 国内外组织相关标准分析方法

序号	方法出处	标准编号	适用范围	项目	前处理方法	分析方法	检出限
1	国家卫生健康委员会	GBZ/T 300.84—2017	工作场所空气	丙醇等 3 种醇	溶剂解吸	GC-FID	正丙醇：0.9 μg/mL； 异丙醇：1 μg/mL（取样量 1.5L）
2	国家卫生健康委员会	GBZ/T 300.85—2017	工作场所空气	丁醇等 3 种醇	溶剂解吸	GC-FID	正丁醇：0.3 μg/mL； 异丁醇：0.3 μg/mL（取样量 1.5L）
3	国家卫生健康委员会	GBZ/T 300.88—2017	工作场所空气	氯乙醇等 2 种醇	溶剂解吸	GC-FID	氯乙醇：0.4 μg/mL（取样量 1.5L）
4	环境保护部	HJ 734-2014	固定污染源废气	异丙醇等 24 种 VOCs	热脱附	GC-MS	异丙醇：0.64ng
5	环境保护部	HJ 759-2015	环境空气	异丙醇等 67 种 VOCs	热脱附	GC-MS	异丙醇：0.6 μg/m ³ （取样量 400mL）
6	广东省地方标准	DB 44/814-2010	家具制造行业	丁醇等 10 种 VOCs 总量	热脱附	GC-FID	—
7	广东省地方标准	DB 44/815-2010	印刷行业	异丙醇等 8 种 VOCs 总量	热脱附	GC-FID	—
8	广东省地方标准	DB	表面涂装	正丁醇、2-甲氧基乙	热脱	GC-FID	—

	方标准	44/816-2010	（汽车制造）行业	醇、2-乙氧基乙醇等 14 种 VOCs 总量	附		
9	国际标准 化组织 ISO	ISO 16017-2000	工作场所 空气	VOCs	热脱 附	GC-MS	—
10	美国国家 环境保护 局 EPA	Method TO-17	环境空气	正丙醇、异丙醇、正 丁醇、异丁醇等 VOCs	热脱 附	GC-MS	—

2 工作简况

2.1. 任务来源

广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）承担制定的《吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物》标准，是广东省分析测试协会 2021 年团体标准制修订计划项目（第一批），项目批文号为：粤测协字 [2021] 1 号，项目计划编号为：GAIA/JH20210102，项目完成期限为：2022 年 1 月。

2.2 主要工作过程

2.2.1 标准提案和项目立项

2020年10月，广东省分析测试协会发布了《关于征集2021年度广东省分析测试协会团体标准项目的通知》（粤测协字（2020）05号）。2020年10月，广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）对工作场所空气中醇类化合物吸附管采样热脱附检测的相关技术成果进行汇总整理，编写团体标准“吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物”项目任务书和标准草案，开展标准提案工作。2021年1月，GD/TC22 2020年年会暨广东省分析测试协会团标委第一届三次会议会议，专家一致同意“吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物”项目立项。

2.2.2 成立标准编制小组

2021年1月，广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）承担了广东省分析测试协会团体标准《吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物》的编制工作，成立了标准编制小组，确定了标准制定计划。

2.2.3 查询国内外相关标准和资料调研

2020年1~2月，在接到标准制定任务后，标准编制工作小组根据有关标准制

修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和检测技术文献资料，确立建立团体标准的指导思想，对现有各种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，并详细制定了前处理条件的实验优化方案。

2.2.4 开展实验研究工作、组织外部实验室方法验证

2021年2~3月标准编制组按照项目拟定的实验方案，对方法的前处理条件、仪器分析条件、样品保存条件进行了优化试验工作，确定实验室内方法线性范围、准确度、精密度及检出限。

2021年3~4月组织了3家实验室对该方法的适用性进行了方法验证，确定检出限实验室内和实验室间的精密度等方法特性指标。标准编制组进行了验证数据的汇总和整理分析工作，并编写了方法验证报告。

2.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2021年6月，标准编制组编制完成标准征求意见稿和编制说明，并提交给广东省分析测试协会。

3. 标准编制原则和技术路线

3.1 编制原则

本标准依据《广东省分析测试协会团体标准制修订工作程序》、《标准编写规则第4部分：试验方法标准》（GB/T20001.4-2015）^[14]、《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）^[15]给出的规则起草编写的。

3.2 标准的适用范围和主要技术内容

3.2.1 标准的适用范围

本标准适用于工作场所空气中异丙醇、叔丁醇、正丙醇、仲丁醇、异丁醇、2-甲氧基乙醇、正丁醇、氯乙醇、2-乙氧基乙醇、异戊醇等醇类化合物浓度的检测，其他醇类化合物经过验证后也可使用本标准。

3.2.2 主要技术内容

本标准是新制订标准，使用填充了合适吸附剂的吸附管直接采集工作场所空气中醇类化合物，将吸附管置于热脱附仪中进行二级热脱附，脱附气体经气相色谱分离后用质谱检测，根据保留时间、质谱图或特征离子定性，内标法或外标法

定量。

3.3 标准制修订的技术路线

标准制定技术路线如图 1 所示：

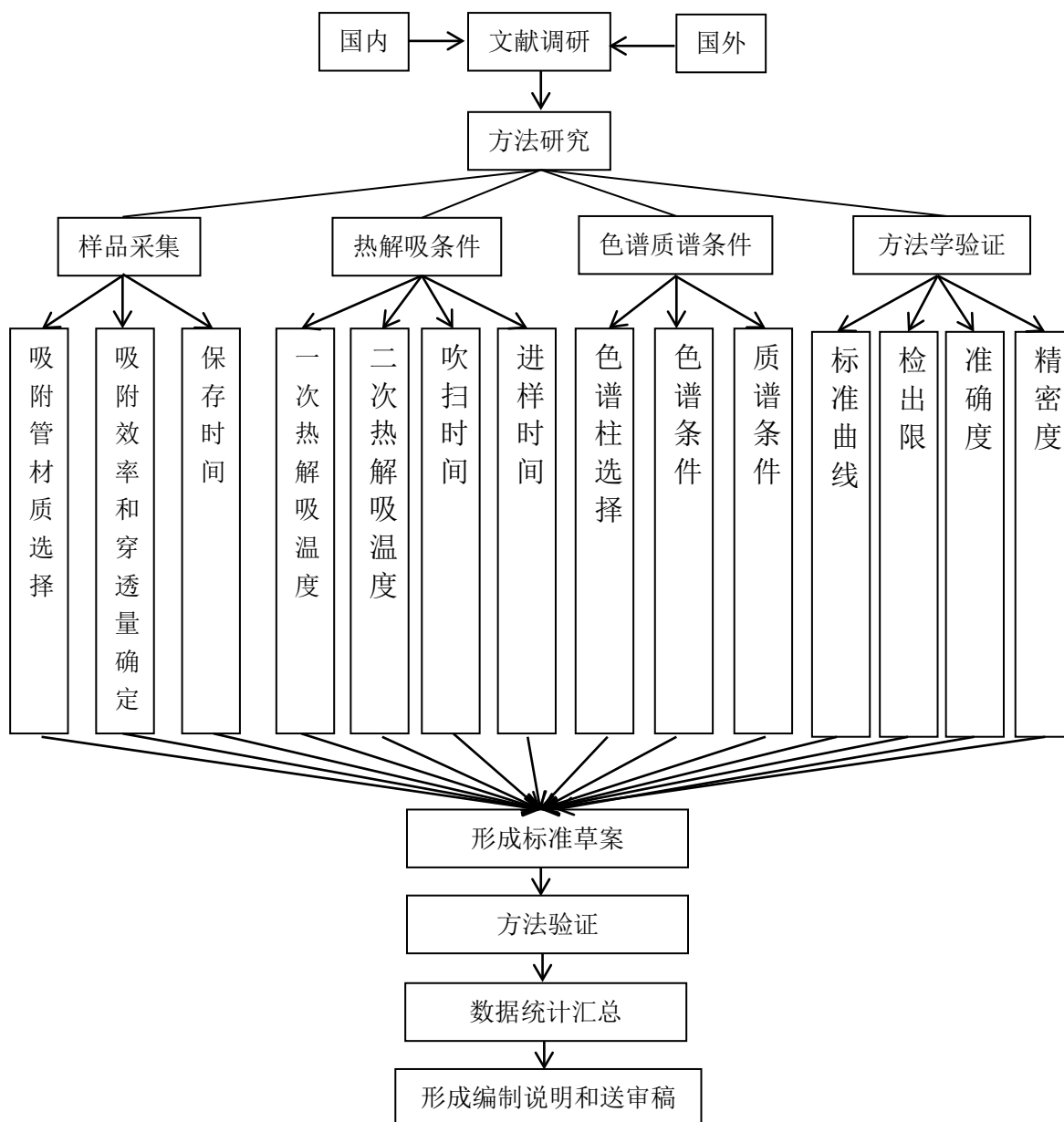


图 1. 标准制定技术路线

4. 方法的技术研究

4.1 方法研究的目标

建立了适用于工作场所空气中异丙醇、叔丁醇、正丙醇、仲丁醇、异丁醇、2-甲氧基乙醇、正丁醇、氯乙醇、2-乙氧基乙醇、异戊醇等醇类化合物浓度检测的热脱附/气相色谱-质谱法，其他醇类化合物经过验证后也可使用本方法。

4.2 方法原理

使用填充了合适吸附剂的吸附管直接采集工作场所空气中醇类化合物,将吸附管置于热脱附仪中进行二级热脱附,脱附气体经气相色谱分离后用质谱检测,根据保留时间、质谱图或特征离子定性,内标法或外标法定量。

4.3 试剂材料

(1) 甲醇: 农残级或者等效级。

(2) 内标溶液: 2000 $\mu\text{g/mL}$, 市售有证内标溶液。

(3) 4.3.4-溴氟苯 (BFB): $\rho = 50 \mu\text{g/mL}$ 。用于 GC-MS 性能检验。取适量色谱纯的 4-溴氟苯 (BFB) 配制于一定体积的甲醇中。

(4) 标准物质: 挥发性有机物的标准物质可以使用气体标准,也可以使用液体标准。

气体标准: 使用高压罐储存的气体标准,必须符合国家标准或国际权威机构认证的标准且在有效期内使用。标准气体的稀释建议使用动态稀释方法。

液体标准: 购买色谱纯的目标化合物,取一定体积用甲醇稀释,配制成 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液。也可购买市售有证混合标准溶液,浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。

参考 TO-17 要求,使用标准气体配制标准系列管要求标准气体的浓度、湿度和流量与现场采样条件一致,实际操作中很难做到,而且在实验室配制标准系列管需记录实验室的温度、压力、流量和时间等参数,操作繁琐,计算复杂。所有本标准采用液体配制标准系列管进行相关验证。

(5) 替代物标准溶液: 2000 $\mu\text{g/mL}$, 市售有证替代物标准溶液。也可选择目标化合物中色谱纯氘代物用甲醇 (4.1) 配制。

(6) 吸附剂: Tenax GR, 常用的吸附剂的粒径一般为 60~80 目。

选择 Tenax GR、Carbopack C/Carbopack B/Carboxen 1000(40/60)、Tenax GR/Carbopack B、Carbopack B/Carboxen 1000、Carbopack C/Carbopack B/Carboxen 1000、2, 6-对苯基二苯醚多孔聚合物-石墨化炭黑-X 复合吸附剂、活性炭等 7 种现有方法和市场常用的吸附剂,在其他条件相同的情况下,考察对醇类目标物峰面积的影响,结果如图 2 所示。活性炭吸附剂吸附脱附效果最差, Tenax GR 吸附剂对叔丁醇吸附脱附效果较差,对其余 9 种目标物的吸附脱附效果均比较好,且数据的平行性较好,因此,选择 Tenax GR 为吸附剂。

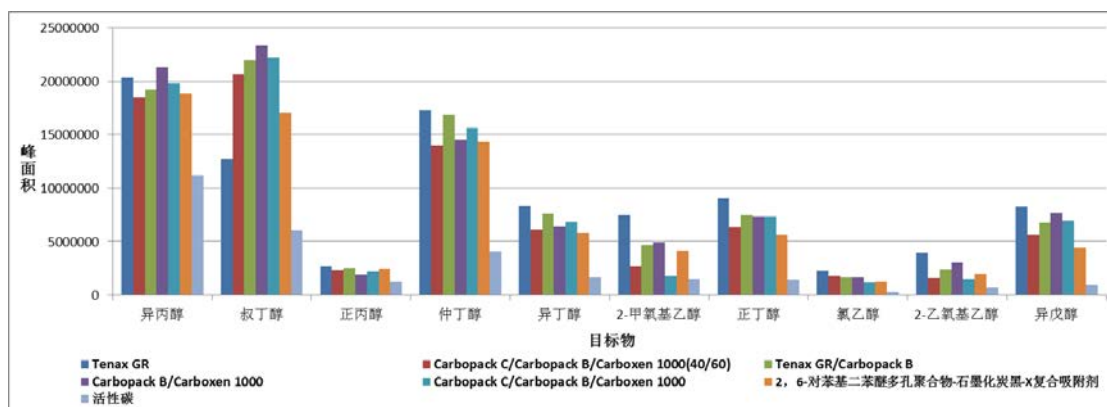


图 2. 不同吸附剂对目标物峰面积的影响

(7) 吸附管：不锈钢材质，外径*长度=1/4 英寸*3.5 英寸。

(8) 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

(9) 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.4 仪器设备

(1) 毛细管气相色谱仪：具有分流/不分流进样口，能对载气进行电子压力控制，可程序升温。

(2) 质谱仪：电子轰击 (EI) 电离源，一秒内能从 35 amu 扫描至 270 amu，具 NIST 质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

(3) 色谱柱：60m \times 0.250mm，膜厚 1.4 μ m (6%氰丙基苯、94%二甲基硅氧烷)，也可使用其他等效的毛细管柱。

本研究选用了 HP-5MS (30m \times 0.250mm \times 0.25 μ m)、DB-5 (60m \times 0.320mm \times 1.00 μ m)、DB-624 (60m \times 0.250mm \times 1.40 μ m)、HP-INNOWAX (30m \times 0.250mm \times 0.50 μ m) 四种不同极性、不同长度、不同膜厚的柱子进行比对，结果如图 3-6 所示。其中 HP-5MS 柱由于膜厚薄目标物无法分离，DB-5 柱对于氯乙醇和正丁醇无法分离，DB-624 和 HP-INNOWAX 均能实现目标物的有效分离，但从目标物的峰型及基线看，DB-624 优于 HP-INNOWAX，综合考虑选择 DB-624 (60m \times 0.250mm \times 1.40 μ m) 作为色谱柱。

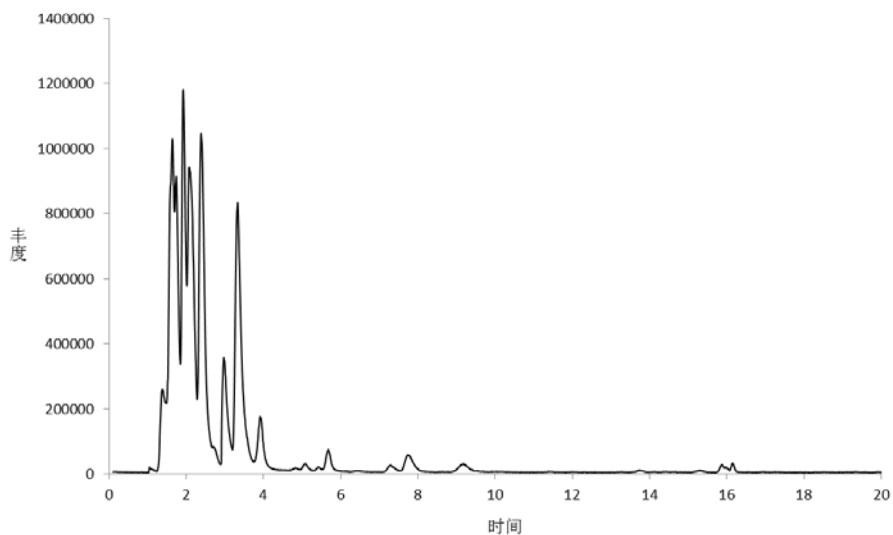
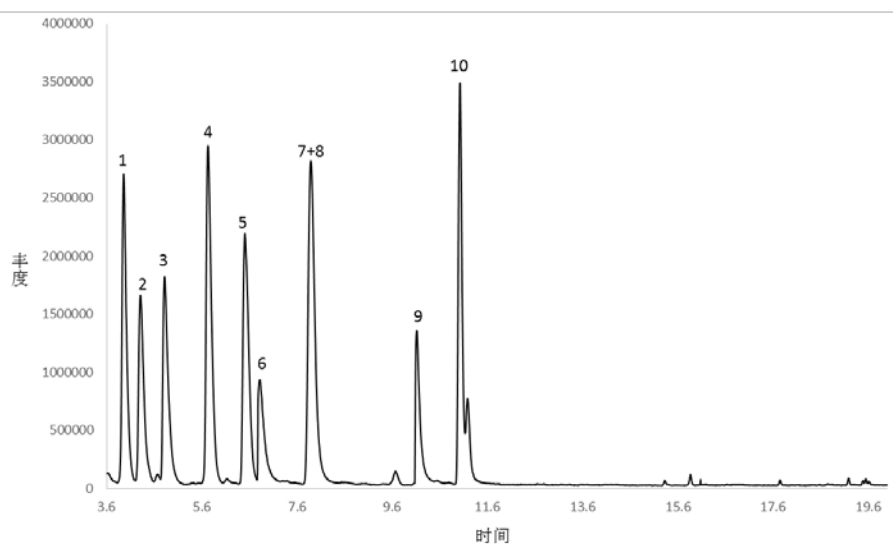
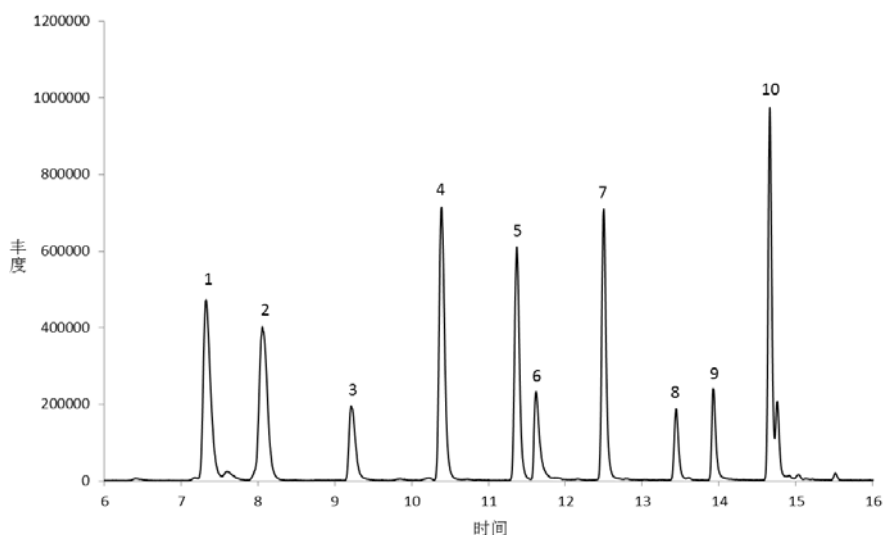


图 3.10 种挥发性有机化合物在 HP-5MS 柱子上的标准总离子图



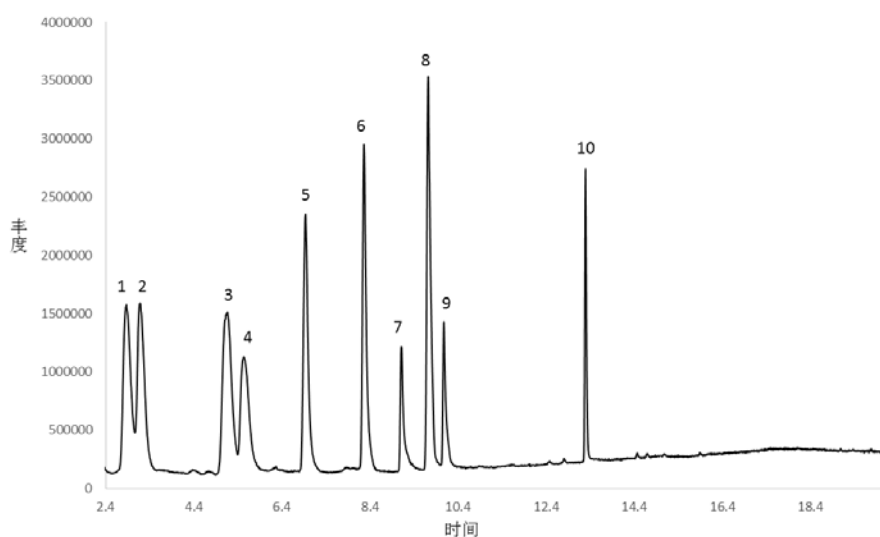
出峰顺序：1.异丙醇 2-Propanol；2.叔丁醇 tert-Butanol；3.正丙醇 n-Propyl alcohol；4.仲丁醇 2-Butanol；5.异丁醇 2-Methyl-1-propanol；6.2-甲氧基乙醇 2-Methoxyethanol；7.氯乙醇 Ethylene chlorohydrin；8.正丁醇 n-Butyl alcohol；9.2-乙氧基乙醇 2-Ethoxyethanol；10.异戊醇 3-Methyl-1-butanol。

图 4.10 种挥发性有机化合物在 DB-5 柱子上的标准总离子图



出峰顺序：1.异丙醇 2-Propanol；2.叔丁醇 tert-Butanol；3.正丙醇 n-Propyl alcohol；4.仲丁醇 2-Butanol；5.异丁醇 2-Methyl-1-propanol；6.2-甲氧基乙醇 2-Methoxyethanol；7.正丁醇 n-Butyl alcohol；8.氯乙醇 Ethylene chlorohydrin；9.2-乙氧基乙醇 2-Ethoxyethanol；10.异戊醇 3-Methyl-1-butanol。

图 5.10 种挥发性有机化合物在 DB-624 柱子上的标准总离子图



出峰顺序：1.叔丁醇 tert-Butanol；2.异丙醇 2-Propanol；3.仲丁醇 2-Butanol；4.正丙醇 n-Propyl alcohol；5.异丁醇 2-Methyl-1-propanol；6.正丁醇 n-Butyl alcohol；7. 2-甲氧基乙醇 2-Methoxyethanol；8.异戊醇 3-Methyl-1-butanol；9.2-乙氧基乙醇 2-Ethoxyethanol；10.氯乙醇 Ethylene chlorohydrin。

图 6.10 种挥发性有机化合物在 HP-INNOWAX 柱子上的标准总离子图

(4) 热脱附装置：能对吸附采样管进行二级热脱附，并将脱附气用载气带入气相色谱，脱附温度、脱附时间及流速可调，冷阱能实现快速升温。冷阱一般采用半导体制冷。热脱附装置与气相色谱相连部分和仪器内气体管路均应使用硅

烷化不锈钢管，并至少能在 50-150 °C 之间均匀加热。

(5) 吸附管老化装置：最高温度应达到 400℃ 以上，最大载气流量至少能达到 100 mL/min，流量可调。

(6) 无油采样泵：采样流量应能达到 10~200 mL/min，采样泵最好采用具有恒定质量流量控制的采样泵。

(7) 校准流量计：能在 5~500 mL/min 能精确测定流量，流量精度 2%；宜采用电子质量流量计。

(8) 微量注射器：1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100、250、500 和 1000 μ L。

(9) 一般实验室常用仪器和设备。

4.5 样品

4.5.1 吸附采样管的准备

老化后的吸附采样管两端立即用密封帽密封，放在气密性的密封袋或密封盒中保存。密封袋或密封盒存放于装有活性炭的盒子或干燥器中，4℃ 保存。必要时，采样前在老化好的吸附管中加入一定量（一般为校准曲线中间浓度）的替代物标准。

4.5.2 样品采集

(1) 气密性检查：把一根吸附管（与采样所用吸附管同规格，此吸附管只用于气密性检查和预设流量用）连接到采样泵，打开采样泵，堵住吸附管进气端，若流量计流量归零，则采样装置气路连接气密性良好，否则应检查气路气密性

(2) 预设采样流量：调节流量到设定值。

(3) 取下吸附管，将一根新吸附管连接到采样泵上，按吸附管上标明的气流方向进行采样。环境空气样品的采集参照 HJ/T 194 的相关规定执行。在采集样品过程中要注意随时检查调整采样流量，保持流量恒定。短时间采样以 100mL/min 流量采集，长时间采样以 50mL/min 采集。采样结束后，记录采样点位、时间、环境温度、大气压、流量和吸附管编号等信息。

(4) 候补吸附管的采集：在吸附管后串联一根老化好的吸附管。每批样品应至少采集一根候补吸附管，用于监视采样是否穿透。

4.5.3 全程序空白采样

将密封保存的吸附采样管带到采样现场，同样品吸附管同时打开封帽接触现

场环境空气，采样时全程序空白吸附管关闭封帽，采样结束时同样品吸附管接触环境空气，同时关闭封帽，按与样品相同的操作步骤进行处理和测定，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

4.5.4 样品保存

吸附采样管采样后，立即用密封帽将采样管两端密封，4℃避光保存，7 日内分析。

本试验将 1 μL 100mg/L 标准溶液注入已活化的吸附管中，立即密封保存，制备一定数量的标准样品管，每间隔一定时间取出 5 根标准样品管测试，取均值作图，如图 8 和表 3 所示，随着保存时间增加，异丙醇、正丙醇、仲丁醇、异丁醇、异戊醇损失较为明显，第 7 天以后，异丙醇和异戊醇的峰面积已减少 30% 以上，因此，吸附管保存期不应超过 7 天。

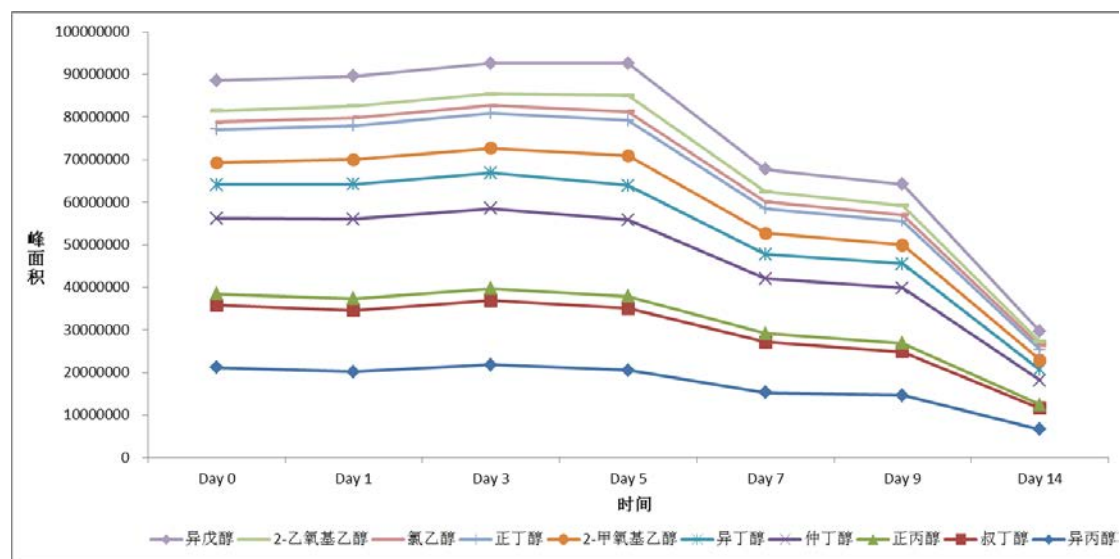


图 7. 保存时间对目标物峰面积的影响

表 3. 不同保存时间目标物存余率情况表

序号	目标物	时间						
		Day 0	Day 1	Day 3	Day 5	Day 7	Day 9	Day 14
1	异丙醇	100	95.2	103	96.9	72.2	69.3	31.4
2	叔丁醇	100	99.0	103	99.6	81.5	70.0	33.8
3	正丙醇	100	104	105	104	73.4	72.7	30.2
4	仲丁醇	100	105	106	102	72.6	73.3	32.2
5	异丁醇	100	103	105	101	72.0	71.8	32.2
6	2-甲氧基乙醇	100	112	113	117	98.0	87.0	43.6
7	正丁醇	100	102	105	105	73.3	71.0	30.7
8	氯乙醇	100	108	106	109	91.5	85.3	58.3

9	2-乙氧基乙醇	100	99.6	101	103	89.4	81.8	34.2
10	异戊醇	100	99.1	101	105	73.1	70.5	33.5

4.6 分析步骤

4.6.1 热脱附仪参考条件

本研究使用的热脱附仪为北京踏实科贸有限责任公司全自动热解吸仪（AutoTDS-V），分别考察了一次热解吸温度、二次热解吸温度、吹扫时间和进样时间等四个对目标物影响最大的因素，在保证其他条件不变的情况下，分别对一次热脱附温度（160℃、180℃、200℃、220℃、240℃、260℃、280℃），二次热脱附温度（160℃、180℃、200℃、220℃、240℃、260℃、280℃），吹扫时间（1min、2min、4min、7min、10min），进样时间（10s、20s、30s、40s、50s、60s）进行了相应的筛选试验，试验结果下图所示。由图 8 可知，一次热脱附温度对异丙醇、叔丁醇、仲丁醇、2-甲氧基乙醇等部分目标物影响较为显著，在 220℃ 目标物总体响应都较高；由图 9 可知二次热脱附温度大于 180℃ 即可保证目标物脱附完全，后续的温度变化对峰面积的影响不显著；由图 10 可知，热脱附吹扫时间过长或者过短，部分目标物的峰面积均有所下降；由图 11 可知，热脱附进样时间对目标物峰面积的影响较为显著，同时还影响出峰峰型，当热脱附进样时间大于 50 秒时，目标物的峰面积均已无明显增加。

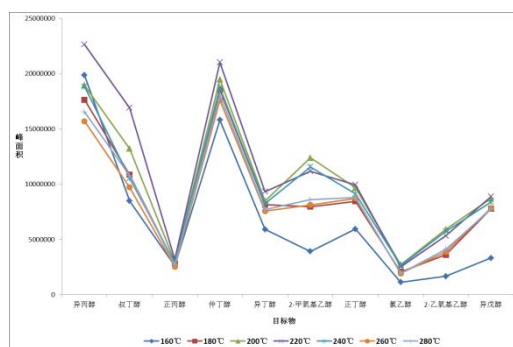


图 8. 一次热脱附温度对目标物峰面积的影响

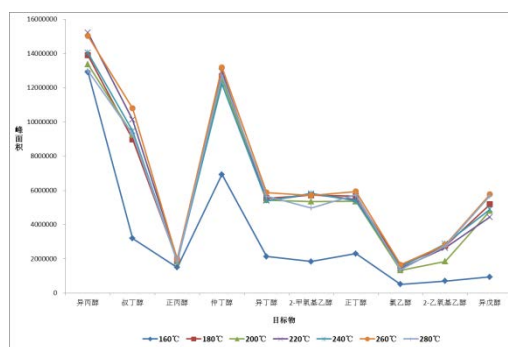


图 9. 二次热脱附温度对目标物峰面积的影响

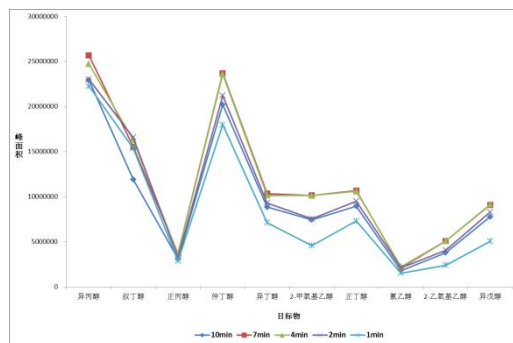


图 10. 热脱附吹扫时间对目标物峰面积的影响

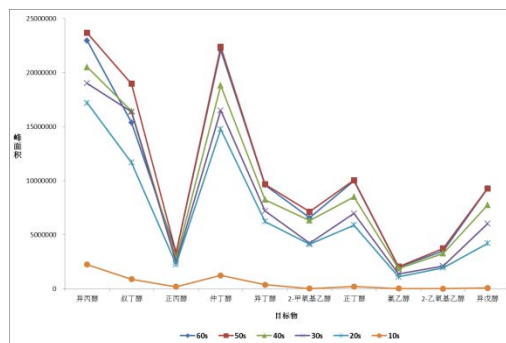


图 11. 热脱附进样时间对目标物峰面积的影响

综合考虑，吸附管初始温度：室温；聚焦冷阱初始温度：室温；干吹流量：30 mL/min；干吹（吹扫）时间：5 min；吸附管脱附（一次热脱附）温度：250 °C；吸附采样管脱附（解吸）时间：1 min；脱附流量：30 mL/min；聚焦冷阱（冷阱）温度：-15°C；聚焦冷阱脱附（二次热脱附）温度：260 °C；冷阱脱附（进样）时间：0.5min；传输线（管路）温度：150 °C。通用型冷阱，填料为石墨化碳黑。吸附管脱附温度和脱附时间等条件根据目标化合物特性和吸附管类型不同可以进行适当调整；如果气体中挥发性有机物或者水分含量高，应根据需要设置分流比。

4.6.2 气相色谱参考条件

分流比的设定与所使用的聚焦管内径、色谱柱内径及热解吸与 GC 的连接方式有关。总的原则是使流量满足聚焦管脱附流量和色谱柱流量要求，检出限满足定的要求，且不能让色谱柱和 MS 过饱和。如采用不分流进样，虽然样品气全部进入色谱柱，但 GC 的总流量太小，导致聚焦管脱附流量太小，脱附不完全；如分流比设定过大，则会降低灵敏度，不满足测定要求。经试验验证选择 10:1 较为合适。

在热解吸条件固定后，对气相色谱分离条件进行了优化。10 种目标物的沸点范围是 82°C~132°C，分别以 50、70、80°C 为考察起始柱温，达到柱头聚集为目的，并从溶剂峰与目标峰分离和缩短分析时间来考察升温速率和终温保持时间，最终选择初始柱温为 50°C，保持 5min，以 8°C/min 升至 140°C，以 20°C/min 的速度升至 220°C，在 220°C 保持 2min。同时考虑对质谱灯丝的保护，设置溶剂延迟时间为 4min。

综合考虑，确定进样口温度：220°C；载气：氦气；分流比：10:1；柱流量

(横流模式): 1.2mL/min; 升温程序: 初始温度 50℃, 保持 5 min, 以 8℃/min 的速度升温至 140℃, 以 20℃/min 的速度升至 220℃, 在 220℃ 保持 2min。

4.6.3 质谱参考条件

扫描方式: 全扫描; 扫描范围: 35~270 amu (0~结束); 离子化能量: 70eV; 传输线温度: 230℃, 其余参数参照仪器使用说明书进行设定。为提高分析灵敏度, 可以使用选择离子扫描方式进行分析, 特征离子选择见表 4。

表 4 目标物的测定参考信息

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS No.	定量离子	辅助离子
1	异丙醇	2-Propanol	67-63-0	45	43
2	叔丁醇	tert-Butanol	75-65-0	59	41,43
3	正丙醇	n-Propyl alcohol	71-23-8	59	42,39
4	仲丁醇	2-Butanol	78-92-2	45	59,43
5	异丁醇	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	43	39
6	2-甲氧基乙醇	2-Methoxyethanol	109-86-4	45	43
7	正丁醇	n-Butyl alcohol	71-36-3	56	41,45
8	氯乙醇	Ethylene chlorohydrin	107-07-3	44	43,49
9	2-乙氧基乙醇	2-Ethoxyethanol	110-80-5	59	45,43
10	异戊醇	3-Methyl-1-butanol	123-51-3	55	41,70

质谱性能检查: 在空白吸附管中加入 4-溴氟苯 (BFB) 50ng, 参照仪器条件进行 TD-GCMS 分析, 得到的 BFB 质谱图各离子丰度应该满足表的规定, 否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源等, 以满足表的要求。

表 5 BFB 关键离子丰度标准

序号	质量	相对强度	序号	质量	相对强度
1	50	质量 95 的 8%~40%	6	174	大于质量 95 的 50%
2	75	质量 95 的 30%~80%	7	175	质量 174 的 5%~9%
3	95	基峰, 100%相对丰度	8	176	质量 174 的 93%~101%
4	96	质量 95 的 5%~9%	9	177	质量 176 的 5%~9%
5	173	小于质量 174 的 2%	-	-	-

4.7 校准曲线

校准系列配制: 用微量注射器分别移取 50.0、100、150、250、500、1000 μ L 标准贮备溶液至 5 mL 容量瓶, 用甲醇稀释定容至标线, 配制成浓度梯度为 10.0、20.0、30.0、50.0、100、250 μ g/mL 的混合标准溶液。

标样加载: 将老化好的吸附管装到热脱附标样加载平台上 (注意吸附管进气端朝向注射器), 用微量注射器取 1.0 μ L 混标溶液注入空白吸附管, 同时在吸附管中加入 1.0 μ L 100 μ g/mL 内标使用液, 用 50mL/min 的 N_2 吹扫吸附管 2min,

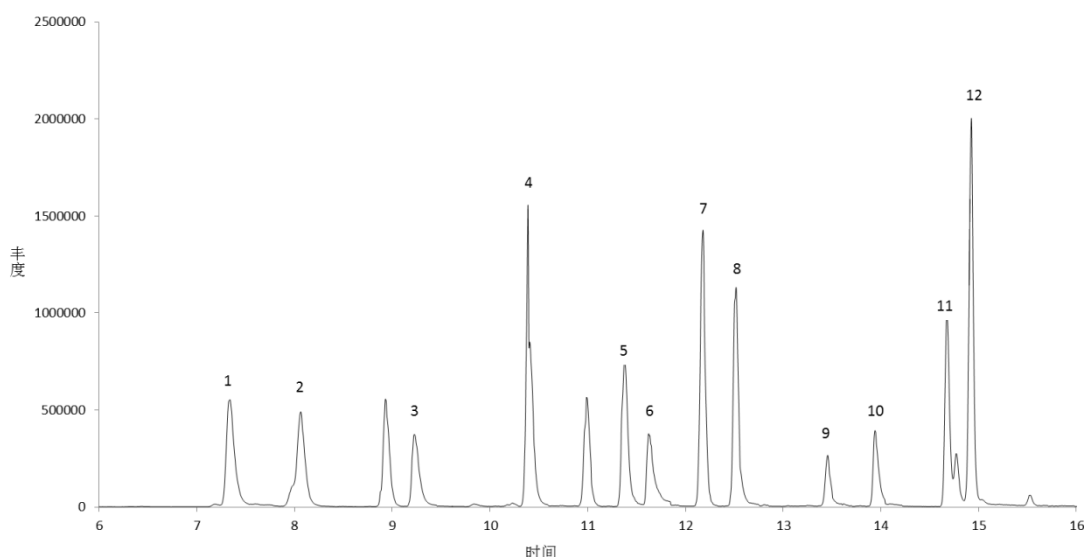
迅速取下吸附管，用密封帽将吸附管两端密封，得到含量为 10.0、20.0、50.0、100、200、250ng 的校准系列吸附管，每根吸附管的内标含量均为 100ng。

校准曲线绘制：将校准曲线系列吸附管放进热脱附仪，按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行分析测定，以目标物和相对应内标的浓度之比为横坐标，以目标物和相对应内标的峰面积比为纵坐标绘制标准曲线。

表 6 线性方程、相关系数

序号	目标化合物	线性范围/ng	线性方程	相关系数 r
1	异丙醇	10~250	$Y=0.3357X+0.002219$	0.9992
2	叔丁醇	10~250	$Y=0.2242X+0.007465$	0.9998
3	正丙醇	10~250	$Y=0.06489X-0.002384$	0.9997
4	仲丁醇	10~250	$Y=0.3517X+0.8982$	0.9991
5	异丁醇	10~250	$Y=0.167X+0.01$	0.998
6	2-甲氧基乙醇	10~250	$Y=0.2181X-0.0134$	0.998
7	正丁醇	10~250	$Y=0.2399X-0.02012$	0.9998
8	氯乙醇	10~250	$Y=0.08758X-0.01152$	0.998
9	2-乙氧基乙醇	10~250	$Y=0.1372X-0.02712$	0.997
10	异戊醇	10~250	$Y=0.247X-0.0506$	0.996

10 种挥发性有机化合物的参考标准总离子图见图 13。



出峰顺序：1.异丙醇 2-Propanol；2.叔丁醇 tert-Butanol；3.正丙醇 n-Propyl alcohol；4.仲丁醇 2-Butanol；5.异丁醇 2-Methyl-1-propanol；6.2-甲氧基乙醇 2-Methoxyethanol；7.氟苯(内标)Fluorobenzene；8.正丁醇 n-Butyl

alcohol; 9.氯乙醇 Ethylene chlorohydrin; 10.2-乙氧基乙醇 2-Ethoxyethanol; 11.异戊醇 3-Methyl-1-butanol;

12. 甲苯-D8（替代物）Toluene-d8。

图 13 10 种挥发性有机化合物的参考标准总离子图（含内标替代物）

4.8 实验室内检出限

按照《吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物》中样品分析的步骤，对浓度值（含量）为估计方法检出限值 2-5 倍的实验室空白加标样品进行 7 次平行测定，用 7 次相对标准偏差根据公式（1）计算方法检出限，以 4 倍方法检出限（MDL）确定为目标化合物的测定下限。

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

式中：MDL 为检出限，

s 为空白加标样品的标准偏差，

t 为置信度 99%、自由度为（n-1）时的值[t_(6,0.99) = 3.143]。

方法检出限见表 6

表 7 方法检出限和测定下限（n=7）

序号	目标化合物	测定值（ng）							平均值 （ng）	标准偏 差（%）	检出限 （ng）	测定下 限（ng）
		1	2	3	4	5	6	7				
1	异丙醇	5.03	4.78	5.34	5.24	5.12	5.29	5.10	5.13	3.69	0.60	2.40
2	叔丁醇	5.76	6.35	6.20	6.37	5.73	5.97	5.01	5.91	8.05	1.50	6.00
3	正丙醇	4.72	5.01	6.02	4.92	4.70	5.13	4.94	5.06	8.86	1.41	5.64
4	仲丁醇	5.76	5.99	5.95	5.74	5.63	5.86	5.71	5.81	2.27	0.41	1.64
5	异丁醇	6.32	6.67	6.81	6.27	6.22	6.51	6.50	6.47	3.36	0.68	2.72
6	2-甲氧基乙醇	5.37	5.51	5.76	6.43	5.37	5.46	5.91	5.69	6.78	1.21	4.84
7	正丁醇	4.12	4.42	4.50	3.74	4.04	4.39	4.17	4.20	6.30	0.83	3.32
8	氯乙醇	4.05	4.61	4.21	4.27	4.19	3.61	5.28	4.32	12.01	1.63	6.52
9	2-乙氧基乙醇	4.89	4.10	4.15	4.81	4.12	5.06	5.55	4.67	12.03	1.77	7.08
10	异戊醇	7.40	6.82	8.16	6.72	6.34	6.96	7.19	7.08	8.23	1.83	7.32

4.9 方法精密度

本实验采用低、中、高三个浓度水平的空白加标样品进行精密度测试，结果见表 8 到表 10 结果表明，不同浓度加标样品的相对标准偏差为 0.98%~21.7%，说明方法的精密度良好，满足质控要求。

表 8 低浓度精密度实验（n=6）

序号	目标化合物	测定值（ng）						平均值 （ng）	标准偏 差（%）	相对标 准偏差 （%）
		1	2	3	4	5	6			

1	异丙醇	9.10	10.49	11.57	12.77	12.42	11.76	11.35	1.35	11.9
2	叔丁醇	8.45	10.15	7.74	6.72	6.99	6.68	7.79	1.34	17.2
3	正丙醇	8.85	9.43	9.84	8.94	10.43	10.19	9.61	0.65	6.77
4	仲丁醇	10.12	11.52	11.48	11.26	12.81	13.18	11.73	1.11	9.49
5	异丁醇	11.65	12.64	12.53	12.43	12.34	11.96	12.26	0.38	3.08
6	2-甲氧基乙醇	13.20	12.74	12.86	13.74	12.36	13.78	13.11	0.57	4.33
7	正丁醇	7.64	8.24	7.47	8.07	9.00	9.53	8.33	0.80	9.58
8	氯乙醇	12.22	8.10	7.54	8.38	10.76	11.76	9.79	2.03	20.7
9	2-乙氧基乙醇	13.20	12.78	12.62	12.24	12.12	11.22	12.36	0.68	5.51
10	异戊醇	7.21	7.40	7.72	7.34	7.03	7.83	7.42	0.30	4.09

表 9 中浓度精密度实验 (n=6)

序号	目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准 偏差 (%)	相对标 准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	异丙醇	52.63	56.76	61.60	54.86	57.12	59.16	57.02	3.15	5.52
2	叔丁醇	55.43	54.26	67.85	59.39	58.79	60.48	59.37	4.80	8.08
3	正丙醇	41.42	42.70	42.59	41.85	45.42	33.39	41.23	4.09	9.91
4	仲丁醇	53.15	56.00	55.89	53.72	63.66	45.28	54.62	5.92	10.8
5	异丁醇	53.11	53.92	54.39	54.03	61.14	48.90	54.25	3.94	7.26
6	2-甲氧基乙醇	43.10	43.34	39.05	49.55	57.21	42.65	45.82	6.53	14.2
7	正丁醇	55.32	55.53	53.45	55.80	54.65	61.21	55.99	2.69	4.80
8	氯乙醇	53.50	51.12	45.82	58.36	56.34	57.28	53.74	4.70	8.74
9	2-乙氧基乙醇	50.72	51.14	43.90	57.54	63.48	49.62	52.73	6.83	12.9
10	异戊醇	56.94	56.39	54.51	57.81	58.59	64.89	58.19	3.56	6.13

表 10 高浓度精密度实验 (n=6)

序号	目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标 准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
1	异丙醇	198.62	177.08	213.16	200.35	183.19	196.58	194.83	12.92	6.63
2	叔丁醇	203.39	192.58	219.48	208.38	203.56	200.62	204.67	8.93	4.36
3	正丙醇	221.20	213.59	231.90	221.07	210.63	225.91	220.72	7.81	3.54
4	仲丁醇	207.50	203.26	211.03	206.10	197.36	209.37	205.77	4.91	2.39
5	异丁醇	201.71	191.81	203.11	196.71	192.91	200.21	197.74	4.70	2.37
6	2-甲氧基乙醇	188.34	177.65	195.33	223.55	226.04	205.88	202.80	19.38	9.56
7	正丁醇	192.59	192.57	197.60	194.02	193.82	193.04	193.94	1.89	0.98
8	氯乙醇	192.20	184.78	214.44	203.51	207.24	189.15	198.55	11.58	5.83
9	2-乙氧基乙醇	158.78	184.01	189.38	184.73	177.79	190.57	180.88	11.74	6.49
10	异戊醇	212.36	207.42	206.87	215.36	200.24	189.49	205.29	9.31	4.54

4.10 方法准确度

本实验对工作场所空气样品进行低、中、高三个水平浓度的加标回收实验，测定结果见表 11，加标回收率在 70.5%~125%之间，说明方法的准确度良好，满

足质控要求。

表 11 加标实验结果 (n=6)

序号	目标化合物	本底值 (ng)	加标量 (ng)	测定结果 (ng)						平均值 (ng)	加标回收率 (%)
				1	2	3	4	5	6		
1	异丙醇	0.00	10.00	10.53	11.31	11.79	11.52	13.05	12.33	11.76	118
		0.00	50.00	53.69	51.34	46.04	45.59	49.32	49.82	49.30	98.6
		0.00	200.00	185.50	260.79	231.18	261.87	202.06	221.85	227.21	114
2	叔丁醇	0.00	10.00	9.79	7.09	10.02	9.77	11.24	8.86	9.46	94.6
		0.00	50.00	54.24	55.11	46.14	54.66	47.18	45.90	50.54	101
		0.00	200.00	190.07	217.42	191.45	210.83	173.31	200.15	197.21	98.6
3	正丙醇	0.00	10.00	8.18	8.60	8.50	8.40	8.05	8.15	8.31	83.1
		0.00	50.00	56.88	52.46	51.87	53.90	52.10	57.41	54.10	108
		0.00	200.00	199.68	248.95	230.41	243.47	239.99	246.10	234.77	117
4	仲丁醇	0.00	10.00	11.10	11.21	10.25	10.22	9.85	9.94	10.43	104
		0.00	50.00	63.89	63.27	63.90	62.07	61.19	61.24	62.59	125
		0.00	200.00	206.67	225.10	217.84	227.72	231.57	236.67	224.26	112
5	异丁醇	0.00	10.00	11.07	11.06	10.99	10.89	10.79	10.73	10.92	109
		0.00	50.00	60.91	59.27	58.21	56.58	57.06	60.76	58.80	118
		0.00	200.00	211.68	226.37	217.04	220.36	218.07	228.17	220.28	110
6	2-甲氧基乙醇	0.00	10.00	7.14	9.34	7.42	9.50	8.41	7.90	8.29	82.9
		0.00	50.00	42.63	40.18	44.09	49.40	42.81	40.50	43.27	86.5
		0.00	200.00	138.18	177.82	198.26	199.29	187.42	167.96	178.16	89.1
7	正丁醇	0.00	10.00	6.95	7.30	6.85	7.11	6.92	7.18	7.05	70.5
		0.00	50.00	43.09	42.13	44.59	44.36	42.42	44.12	43.45	86.9
		0.00	200.00	206.44	224.31	223.15	215.84	213.73	224.29	217.96	109
8	氯乙醇	0.00	10.00	10.55	10.05	7.23	6.80	6.92	6.77	8.05	80.5
		0.00	50.00	42.05	44.44	45.98	62.81	42.56	46.38	47.37	94.7
		0.00	200.00	172.44	195.47	185.89	164.65	159.97	152.87	171.88	85.9
9	2-乙氧基乙醇	0.00	10.00	6.11	7.73	7.81	7.50	7.09	7.71	7.33	73.3
		0.00	50.00	39.50	42.76	46.55	45.25	45.93	44.64	44.11	88.2
		0.00	200.00	138.24	207.81	212.74	207.69	180.24	181.83	188.09	94.0
10	异戊醇	0.00	10.00	10.59	9.31	10.04	9.12	8.64	9.36	9.51	95.1
		0.00	50.00	42.94	48.04	47.87	46.16	43.95	47.66	46.10	92.2
		0.00	200.00	207.54	217.82	228.91	204.73	200.96	211.69	211.94	106

4.11 结果计算

4.11.1 定性分析

以保留时间和质谱图比较进行定性。

4.11.2 定量分析

4.11.2.1 目标化合物浓度的计算

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_{nd}}$$

式中： ρ_i —气体中 VOCs 目标化合物的浓度， mg/m^3 ；

M_i —样品中第 i 种目标化合物的含量， ng ；

V_{nd} —标准状态下（ 0°C ， 101.325kPa ）干采气体积， mL 。

4.11.2.2 外标法

当采用最小二乘法绘制校准曲线时，样品中目标物质量 m (ng) 通过相应的校准曲线计算

4.11.2.3 内标法

(1) 用平均相对相应因子计算

目标化合物 i 的相对响应因子 RRF_i 的计算。

$$RRF_i = \frac{A_i \times m_{is}}{A_{is} \times m_i}$$

式中： A_i —目标化合物 i 的峰面积

m_i —目标化合物 i 的含量， ng

A_{is} —内标化合物的峰面积

m_{is} —内标化合物的含量， ng

目标物的平均相对响应因子 的计算。

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

式中： n —校准系列点数。

$$m_i = \frac{A_i \times m_{is}}{\overline{RRF} \times A_{is}}$$

式中： m_i —样品中第 i 种分析物质的含量， ng

A_i —目标化合物的峰面积

A_{is} —内标化合物的峰面积

m_{is} —内标化合物的浓度， ng

(2) 用标准曲线计算

以目标物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，绘制校准曲

线。

4.12 质量保证和质量控制

4.12.1 实验室空白

实验室空白的目标物浓度应小于检出限，否则应重新老化。

4.12.2 全程序空白

每批样品应至少做 1 个全程序空白样品，全程序空白样品中目标化合物浓度应小于检出限。

4.12.3 替代物采样

必要时每个样品均加入替代物采样，替代物采样的回收率应在 60%-140%。

4.12.4 空白加标

每批样品至少做一个空白加标，替代物采样的回收率应在 60%-140%。

4.12.5 校核样品分析

每批样品应带一个校核点，其相对误差在 30% 以内。若超出允许范围，应重新配制中间浓度点标准溶液，若还不能满足要求，应重新绘制校准曲线。

4.12.6 吸附采样管的穿透试验

串连二支吸附采样管采样，如果在后一支吸附采样管中检出目标化合物的量大于总量的 10%，则认为吸附采样管发生穿透，本次采集样品无效。应重新采样，并确保目标化合物的采气量小于吸附采样管安全采样体积。

5 方法验证

5.1 方法验证单位

本标准编制小组选择州海关技术中心、广东德威检验认证有限公司东莞分公司、深圳市德信检验认证有限公司等3家外部实验室对本标准进行方法验证。

5.2 方法验证要求

根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括方法校准曲线、检出限、测定下限、精密度、准确度等。

5.2.1 校准曲线

按表配置校准曲线（参考浓度），相关系数 r 均大于0.995。

表12 校准曲线浓度

序号	目标化合物	曲线浓度/ng					
		1	2	3	4	5	6
1	异丙醇	10	20	50	100	200	250
2	叔丁醇	10	20	50	100	200	250
3	正丙醇	10	20	50	100	200	250
4	仲丁醇	10	20	50	100	200	250
5	异丁醇	10	20	50	100	200	250
6	2-甲氧基乙醇	10	20	50	100	200	250
7	正丁醇	10	20	50	100	200	250
8	氯乙醇	10	20	50	100	200	250
9	2-乙氧基乙醇	10	20	50	100	200	250
10	异戊醇	10	20	50	100	200	250

5.2.2 检出限和测定下限

方法检出限测定：配制7份低浓度空白水加标水样进行测定，对上述测定结果后将各自的7次测定结果计算其标准偏差S，此时检出限 $MDL=S \times 3.143$ （ $n=7$ ）。

方法的测定下限：本方法以4倍方法检出限（MDL）确定为目标化合物的测定下限。

5.2.3 方法精密度

各验证实验室对异丙醇、叔丁醇、正丙醇、仲丁醇、异丁醇、2-甲氧基乙醇、正丁醇、氯乙醇、2-乙氧基乙醇、异戊醇等10种目标物三个浓度水平分别为10ng、50ng、200ng的空白加标水样进行了精密度测试，每个浓度水平配制6份平行样品，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

5.2.4 方法准确度

各验证实验室对工作场所空气样品进行加标测定，2异丙醇、叔丁醇、正丙醇、仲丁醇、异丁醇、2-甲氧基乙醇、正丁醇、氯乙醇、2-乙氧基乙醇、异戊醇加标浓度分别为10ng、50ng、200ng。每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度样品的加标回收率。

5.3 方法验证过程

按照方法验证方案准备实验用品，在方法验证前，确保参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。3家验证单位《方法验证报告》详见附件。

5.4 验证结果

5.4.1 检出限和测定下限。

总结4家实验室（含编制小组实验室）的结果可知（表13）10种目标化合物的检出限为0.93ng~2.45ng，测定下限为3.72ng~9.80ng。

表13 4家实验室检出限和测定下限结果汇总

序号	目标化合物	本实验室		广州海关技术中心		广东德威检验认证有限公司东莞分公司		深圳市德信检验认证有限公司		最大值	
		检出限 ng	测定下 限ng	检出限 ng	测定下 限ng	检出限 ng	测定下 限ng	检出限 ng	测定下 限ng	检出限 ng	测定下 限ng
1	异丙醇	0.60	2.40	0.51	2.04	0.93	3.72	0.78	3.12	0.93	3.72
2	叔丁醇	1.50	6.00	2.45	9.80	2.20	8.80	1.69	6.76	2.45	9.80
3	正丙醇	1.41	5.64	1.63	6.52	1.27	5.08	1.58	6.32	1.63	6.52
4	仲丁醇	0.41	1.64	1.13	4.52	0.96	3.84	0.87	3.48	1.13	4.52
5	异丁醇	0.68	2.72	1.63	6.52	0.64	2.56	1.12	4.48	1.63	6.52
6	2-甲氧基乙醇	1.21	4.84	2.03	8.12	1.35	5.40	1.73	6.92	2.03	8.12
7	正丁醇	0.83	3.32	0.87	3.48	0.95	3.80	1.44	5.76	1.44	5.76
8	氯乙醇	1.63	6.52	0.89	3.56	1.80	7.20	1.81	7.24	1.81	7.24
9	2-乙氧基乙醇	1.77	7.08	0.91	3.64	1.30	5.20	0.77	3.08	1.77	7.08
10	异戊醇	1.83	7.32	0.98	3.92	1.20	4.80	1.24	4.96	1.83	7.32

5.4.2 精密度

4家实验室（含编制小组实验室）对目标化合物进行低、中、高个浓度水平的空白加标样品测试，实验结果汇总如表14所示。实验室内相对标准偏差分别为：1.15%~20.7%、1.20%~14.2%、0.74%~11.3%；实验室间相对标准偏差分别为：4.37%~22.6%、4.80%~14.3%、0.75%~4.36%；重复性限分别为：1.12ng~3.58ng、6.50ng~14.2ng、9.21ng~46.6ng；再现性限分别为：1.57ng~7.67ng、11.8ng~22.2ng、12.9ng~46.6ng。

表14 4家实验室精密度结果汇总

序号	目标化合物	加标量 ng	总平均值 ng	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性 限r	再现性 限R
1	异丙醇	10	11.97	1.15~11.9	6.57	1.99	2.94
		50	49.14	3.37~5.52	7.05	6.52	11.8
		200	197.92	2.38~6.63	0.90	22.5	22.5
2	叔丁醇	10	11.18	2.46~17.2	22.5	2.32	7.67
		50	49.77	1.27~8.08	8.41	8.09	14.5
		200	208.71	4.36~10.8	3.22	46.6	46.6

3	正丙醇	10	8.55	2.97~6.77	4.37	1.43	1.71
		50	55.38	2.97~9.91	14.3	8.32	22.2
		200	223.83	2.05~3.77	0.75	19.0	19.0
4	仲丁醇	10	10.32	1.98~9.49	4.38	2.16	2.16
		50	60.94	1.38~10.8	8.76	8.93	17.3
		200	204.18	0.74~2.39	1.73	9.21	12.9
5	异丁醇	10	10.79	2.1~5.34	6.79	1.12	2.35
		50	60.88	1.2~7.26	7.91	6.50	14.8
		200	201.15	0.9~3.69	2.55	13.6	18.5
6	2-甲氧基乙醇	10	8.48	4.33~14.2	20.4	2.83	6.33
		50	46.91	3.23~14.2	4.80	13.4	13.8
		200	193.19	2.48~11.3	1.87	44.1	44.1
7	正丁醇	10	7.63	2.04~9.58	4.57	1.32	1.57
		50	45.08	4.31~6.82	11.5	7.22	16.8
		200	192.75	0.98~5.47	2.20	16.1	18.7
8	氯乙醇	10	8.17	6.33~20.7	12.7	3.58	4.42
		50	46.87	6.25~8.74	7.30	10.9	14.0
		200	185.15	1.07~5.83	3.94	21.3	28.4
9	2-乙氧基乙醇	10	8.13	5.19~7.36	22.6	1.62	6.02
		50	44.83	4.67~12.9	7.23	14.2	16.2
		200	187.35	3.83~7.52	4.36	34.0	38.6
10	异戊醇	10	8.93	3.99~10.1	6.93	1.76	2.27
		50	48.04	3.49~6.13	11.9	7.06	17.6
		200	195.76	1.55~4.54	3.97	15.7	25.9

5.4.3 准确度

4家实验室（含编制小组实验室）对工作场所空气样品中的目标化合物进行低、中、高三个浓度水平加标测定，实验结果汇总如表15所示。平均加标回收率分别为：76.3%±9.4%~120%±16.2%、89.7%±6.9%~122%±11.4%、92.6%±8.9%~112%±9.1%。

表15 4家实验室准确度结果汇总

序号	目标化合物	加标量ng	回收率范围(%)	平均回收率(%)	加标回收率终值
1	异丙醇	10	109~127	120	120±16.2
		50	96~100	98.2	98.2±3.3
		200	92.7~114	99.1	99.1±20.0
2	叔丁醇	10	94.6~127	112	112±32.0
		50	97.3~101	99.6	100±3.5
		200	98.6~109	104	104±9.2
3	正丙醇	10	83.1~88.5	85.5	85.5±4.5
		50	108~114	111	111±5.5

		200	107~117	112	112±9.1
4	仲丁醇	10	101~107	103	103±5.7
		50	115~127	122	122±10.8
		200	97.8~112	102	102±13.3
5	异丁醇	10	106~109	108	108±2.5
		50	116~128	122	122±11.4
		200	93.8~110	100.6	101±14.8
6	2-甲氧基乙醇	10	82~89.6	84.8	84.8±6.8
		50	86.5~100	93.8	93.8±11.1
		200	89.1~103	96.6	96.6±14.8
7	正丁醇	10	70.5~80.8	76.3	76.3±9.4
		50	86.9~91.9	90.2	90.2±4.5
		200	90.1~109	96.4	96.4±17.2
8	氯乙醇	10	76.5~92.4	81.7	81.7±14.8
		50	87.9~96.8	93.7	93.7±8.0
		200	85.9~95	92.6	92.6±8.9
9	2-乙氧基乙醇	10	73.3~86.7	81.3	81.3±11.8
		50	86.5~94.5	89.7	89.7±6.9
		200	87.6~97.2	93.7	93.7±8.5
10	异戊醇	10	85.5~95.1	89.3	89.3±8.3
		50	92.2~104	96.1	96.1±10.8
		200	91.6~106	97.9	97.9±12.8

6 与现行相关法律、法规和强制性标准的关系

符合现行相关法律、法规和强制性标准的规定。

7 重大意见分歧的处理依据和结果

本标准的编写过程中无重大意见分歧。

8 预期的社会效益及贯彻实施标准的要求和措施建议

8.1 预期的社会效益

该标准的制定和发布，将完善和拓展我国气体中有机物分析方法库，提升工作场所空气安全风险预警能力。

8.2 贯彻实施标准的要求和措施建议

本标准发布后，建议起草单位和广东省分析测试协会联合向相关检测机构开展标准的培训和宣贯。

9 附件材料（方法验证报告）

附件一：方法验证报告

附件二：方法验证报告

附件三：方法验证报告

10参考文献

- [1]中华人民共和国国家卫生健康委员会.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:人民卫生出版社,2020.
- [2] 国家安全生产监督管理总局化学品登记中心.危险化学品目录汇编[M].北京：化学工业出版社，2015：1-257.
- [3]史宏星.丁辛醇工业发展状况及市场供需分析[J].中国石油和化工经济分析,2019(5): 56-60.
- [4]中华人民共和国国家卫生健康委员会.GBZ/T 300.84-2017 工作场所空气有毒物质测定 第84部分：甲醇、丙醇和辛醇.[S].北京:人民卫生出版社,2017.
- [5]中华人民共和国国家卫生健康委员会. GBZ/T 300.85-2017 工作场所空气有毒物质测定 第85部分：丁醇、戊醇和丙烯醇.[S].北京:人民卫生出版社,2017.
- [6]中华人民共和国国家卫生健康委员会. GBZ/T 300.88-2017 工作场所空气有毒物质测定 第88部分：氯乙醇和1,3-二氯丙醇.[S].北京:人民卫生出版社,2017.
- [7]环境保护部. HJ 734-2014.固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱质谱法[S]北京:中国环境科学出版社,2014
- [8]环境保护部.HJ 759-2015.环境空气 挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法[S]北京:中国环境科学出版社,2015
- [9] 广东省环境保护厅,广东省质量技术监督局.DB 44/814-2010.家具制造行业挥发性有机化合物排放标准[S]
- [10] 广东省环境保护厅,广东省质量技术监督局.DB 44/815-2010.印刷行业挥发性有机化合物排放标准[S]
- [11] 广东省环境保护厅,广东省质量技术监督局.DB 44/816-2010.表面涂装（汽车制造业）挥发性有机化合物排放标准[S]
- [12]ISO 16017-2000 Indoor, ambient and workplace air-Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography[S]
- [13]EPA Method To-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air

Using Active Sampling onto Sorbent Tubes [S]

[14]中国国家标准化管理委员会.GB/T20001.4-2015. 标准编写规则第4部分：试验方法标准[S].北京:中国标准出版社,2015.

[15]中国国家标准化管理委员会. GB/T 1.1-2020. 标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则[S].北京:中国标准出版社,2020.

验证试验报告

验证项目	吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物
主持单位	广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）
验证单位	广州海关技术中心
计划编号	粤测协字 [2021] 1 号
验证内容	方法的检出限、测定下限、精密度、准确度
验证方法	广东省分析测试协会 2021 年团体标准, 项目计划编号为: GAIA/JH20210102 (草案):《吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物》
仪器和设备 型号	气相色谱-质谱仪: Agilent 7890B-5977B 色谱柱: DB-624 (60m×0.25mm×1.4 μm) 毛细管柱 热脱附仪: MARKES TD100-xr

1、检出限、测定下限

目标化合物	测定值 (ng)							平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	检出限 (ng)	测定下 限 (ng)
	1	2	3	4	5	6	7				
异丙醇	6.61	6.92	6.65	6.58	6.95	6.75	6.56	6.72	2.40	0.51	2.04
叔丁醇	4.99	4.70	5.70	6.62	6.69	5.13	5.48	5.62	13.90	2.45	9.80
正丙醇	3.98	4.14	5.23	5.31	4.93	4.52	4.92	4.72	11.00	1.63	6.52
仲丁醇	5.01	4.98	5.82	5.45	5.67	5.56	5.87	5.48	6.59	1.13	4.52
异丁醇	4.67	4.70	5.91	5.81	5.62	5.48	5.73	5.42	9.57	1.63	6.52
2-甲氧基乙醇	5.18	3.68	3.84	4.19	4.84	3.66	3.50	4.13	15.69	2.03	8.12
正丁醇	3.52	3.71	4.31	4.06	3.85	3.57	3.81	3.83	7.24	0.87	3.48
氯乙醇	3.88	4.10	3.89	4.48	3.78	4.05	4.48	4.09	6.95	0.89	3.56
2-乙氧基乙醇	3.72	4.39	4.02	4.16	4.22	3.67	4.36	4.08	7.09	0.91	3.64
异戊醇	4.58	4.18	5.05	4.54	4.36	4.11	4.57	4.48	6.98	0.98	3.92

2、精密度

低浓度 (10ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	12.89	12.49	12.54	11.88	12.00	12.71	12.42	0.40	3.21
叔丁醇	13.19	11.74	13.43	12.79	12.66	12.87	12.78	0.58	4.56
正丙醇	8.64	8.74	9.19	8.99	9.29	9.20	9.01	0.27	2.97
仲丁醇	10.12	11.09	10.62	10.53	11.58	11.47	10.90	0.57	5.26
异丁醇	10.80	10.65	11.06	10.96	11.15	11.28	10.98	0.23	2.10
2-甲氧基乙醇	10.12	7.72	8.76	7.86	8.80	10.49	8.96	1.14	12.7

正丁醇	7.39	7.31	7.59	7.63	7.69	7.41	7.50	0.15	2.04
氯乙醇	7.04	6.58	8.09	7.10	7.74	7.27	7.30	0.54	7.36
2-乙氧基乙醇	7.36	7.50	7.93	8.09	8.51	8.84	8.04	0.57	7.10
异戊醇	8.55	8.13	8.86	8.45	9.11	8.48	8.60	0.34	3.99

中浓度 (50ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	47.00	46.70	51.10	48.60	52.00	47.80	48.87	2.20	4.50
叔丁醇	50.90	51.90	51.70	52.60	52.40	52.60	52.02	0.66	1.27
正丙醇	51.00	53.60	58.10	50.70	57.90	54.70	54.33	3.22	5.93
仲丁醇	67.70	65.60	66.50	67.40	65.60	65.90	66.45	0.92	1.38
异丁醇	64.30	65.80	63.10	64.20	65.40	66.90	64.95	1.35	2.08
2-甲氧基乙醇	53.10	54.30	59.10	42.20	50.90	47.50	51.18	5.84	11.4
正丁醇	44.60	44.40	42.10	40.80	41.90	45.50	43.22	1.86	4.31
氯乙醇	43.20	44.50	48.50	41.90	49.80	51.70	46.60	3.95	8.47
2-乙氧基乙醇	44.50	58.70	53.40	52.60	42.60	45.10	49.48	6.35	12.8
异戊醇	47.40	46.40	48.30	44.10	45.30	47.90	46.57	1.62	3.49

高浓度 (200ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	197.25	195.76	188.64	187.69	196.01	180.30	190.94	6.60	3.46
叔丁醇	238.96	236.59	195.44	195.08	237.22	194.58	216.31	23.32	10.8
正丙醇	218.37	234.00	212.18	228.01	214.61	224.56	221.96	8.38	3.77
仲丁醇	200.04	200.53	193.67	196.71	199.92	197.42	198.05	2.65	1.34
异丁醇	190.51	190.46	180.27	188.07	191.23	187.04	187.93	4.08	2.17
2-甲氧基乙醇	195.82	207.16	201.30	193.58	201.04	203.44	200.39	4.97	2.48
正丁醇	176.09	188.22	185.86	207.26	184.53	187.01	188.16	10.30	5.47
氯乙醇	173.49	182.15	186.34	177.29	190.72	187.87	182.98	6.61	3.61
2-乙氧基乙醇	201.56	219.14	201.60	203.20	185.45	179.96	198.49	14.01	7.06
异戊醇	189.52	193.42	192.50	185.68	189.51	196.13	191.13	3.66	1.92

3、准确度

目标化合物	本底值 (ng)	加标量 (ng)	测定结果 (ng)						平均值 (ng)	加标回 收率 (%)
			1	2	3	4	5	6		
异丙醇	0	10	12.35	11.98	12.18	12.92	12.66	12.87	12.49	125
	0	50	49.33	50.39	49.81	48.02	52.22	51.17	50.16	100
	0	200	180.08	191.28	192.27	195.43	200.68	181.57	190.22	95.1
叔丁醇	0	10	11.86	12.36	10.94	12.70	13.24	13.31	12.40	124
	0	50	47.56	48.02	49.72	47.13	48.34	51.05	48.64	97.3
	0	200	185.11	212.51	211.86	226.12	242.28	200.61	213.08	107
正丙醇	0	10	7.58	8.44	7.89	9.46	8.51	8.94	8.47	84.7

	0	50	54.45	58.17	56.70	57.67	57.70	57.89	57.10	114
	0	200	222.29	228.06	238.43	229.03	222.53	224.74	227.51	114
仲丁醇	0	10	9.58	10.07	9.77	10.59	10.06	10.36	10.07	101
	0	50	61.22	64.35	64.18	65.52	61.01	65.56	63.64	127
	0	200	192.01	193.81	199.78	195.44	197.73	194.93	195.62	97.8
异丁醇	0	10	10.27	10.69	10.65	11.14	10.84	11.05	10.77	108
	0	50	66.60	63.77	64.94	63.45	62.87	63.40	64.17	128
	0	200	190.33	182.99	190.76	196.84	187.70	199.52	191.36	95.7
2-甲氧基乙醇	0	10	6.88	8.11	6.25	9.31	7.80	10.82	8.20	82.0
	0	50	40.47	48.09	45.43	52.42	60.45	53.59	50.08	100
	0	200	161.16	207.56	242.28	181.54	240.18	197.86	205.10	103
正丁醇	0	10	6.82	7.97	8.19	7.68	7.06	7.06	7.46	74.6
	0	50	44.34	47.90	46.79	44.02	46.63	46.12	45.97	91.9
	0	200	175.27	174.98	189.92	177.02	180.20	183.77	180.19	90.1
氯乙醇	0	10	7.53	7.25	8.31	8.02	8.17	7.03	7.72	77.2
	0	50	48.19	50.89	44.21	48.25	48.09	50.81	48.41	96.8
	0	200	184.64	199.38	194.33	174.22	193.56	188.81	189.16	94.6
2-乙氧基乙醇	0	10	7.51	7.58	7.82	7.69	8.60	9.16	8.06	80.6
	0	50	46.91	46.43	45.18	41.83	45.09	42.63	44.68	89.4
	0	200	160.84	199.48	234.38	168.86	221.66	180.56	194.30	97.2
异戊醇	0	10	7.96	8.94	9.14	9.05	8.89	9.35	8.89	88.9
	0	50	46.24	49.09	49.38	48.31	43.81	48.86	47.62	95.2
	0	200	179.64	181.89	196.22	176.48	184.62	180.38	183.21	91.6
异常现象		无								
验证结论		本方法可检测工作场所空气中上述 10 种醇类化合物。								
验证人(签名)		李丹					职称/职务		研究员	
验证单位 (盖章)		广州海关技术中心								
验证日期		2021年3月1~5日								

验证试验报告

验证项目	吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物
主持单位	广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）
验证单位	广东德威检验认证有限公司东莞分公司
计划编号	粤测协字 [2021] 1 号
验证内容	方法的检出限、测定下限、精密度、准确度
验证方法	广东省分析测试协会 2021 年团体标准，项目计划编号为：GAIA/JH20210102（草案）：《吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物》
仪器和设备 型号	气相色谱-质谱仪：Agilent 7890B-5977B 色谱柱：DB-624（60m×0.25mm×1.4 μm）毛细管柱 热脱附仪：MARKES TD100-xr

1、检出限、测定下限

目标化合物	测定值 (ng)							平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	检出限 (ng)	测定下 限 (ng)
	1	2	3	4	5	6	7				
异丙醇	5.23	5.27	4.83	5.50	4.77	4.75	4.88	5.03	5.89	0.93	3.72
叔丁醇	5.79	5.87	4.59	6.48	4.80	5.34	4.79	5.38	12.99	2.20	8.80
正丙醇	5.79	5.89	5.48	6.40	5.38	5.61	5.16	5.67	7.12	1.27	5.08
仲丁醇	5.99	5.95	5.82	6.70	5.85	5.87	6.00	6.03	5.07	0.96	3.84
异丁醇	6.25	6.18	6.03	6.57	6.02	5.98	6.25	6.18	3.30	0.64	2.56
2-甲氧基乙醇	5.92	5.11	4.83	4.67	4.88	5.26	5.46	5.16	8.32	1.35	5.40
正丁醇	4.74	4.73	4.22	4.74	4.05	4.43	4.15	4.44	6.82	0.95	3.80
氯乙醇	5.55	5.37	4.57	5.46	4.11	4.96	4.37	4.91	11.67	1.80	7.20
2-乙氧基乙醇	5.12	4.26	5.25	4.57	5.09	4.90	5.46	4.95	8.34	1.30	5.20
异戊醇	5.25	5.33	4.94	4.31	4.42	4.80	4.86	4.84	7.89	1.20	4.80

2、精密度

低浓度 (10ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	13.09	13.15	13.45	12.98	13.35	13.13	13.19	0.17	1.32
叔丁醇	13.44	13.19	13.72	11.82	13.05	13.68	13.15	0.70	5.35
正丙醇	10.12	9.01	9.61	8.50	9.05	9.36	9.28	0.56	6.01
仲丁醇	11.08	11.17	10.81	10.89	11.11	11.43	11.08	0.22	1.98
异丁醇	11.52	10.99	11.13	10.61	10.68	10.71	10.94	0.35	3.18
2-甲氧基乙醇	12.43	10.25	9.01	8.97	9.55	8.72	9.82	1.39	14.20

正丁醇	7.58	7.56	7.83	8.25	7.50	7.34	7.68	0.32	4.20
氯乙醇	10.90	7.53	9.59	7.90	8.16	7.53	8.60	1.36	15.80
2-乙氧基乙醇	8.18	8.63	8.67	7.54	7.96	8.31	8.22	0.43	5.19
异戊醇	9.93	8.99	9.03	8.42	7.49	7.94	8.63	0.87	10.10

中浓度 (50ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	53.27	49.60	47.93	50.23	51.57	48.42	50.17	2.00	3.98
叔丁醇	53.45	49.14	47.96	50.87	49.27	46.87	49.59	2.32	4.68
正丙醇	58.99	57.24	56.22	56.52	58.18	54.15	56.88	1.69	2.97
仲丁醇	64.69	66.54	65.88	66.87	68.25	63.47	65.95	1.69	2.56
异丁醇	63.17	64.46	63.87	64.77	64.40	62.86	63.92	0.77	1.20
2-甲氧基乙醇	52.99	49.13	45.80	45.45	48.71	43.14	47.54	3.47	7.31
正丁醇	47.34	45.91	47.25	47.58	47.48	41.46	46.17	2.39	5.17
氯乙醇	47.25	48.92	45.97	48.58	48.05	41.10	46.65	2.91	6.25
2-乙氧基乙醇	45.96	44.62	44.87	49.89	45.52	48.70	46.59	2.18	4.67
异戊醇	45.07	48.48	46.67	46.80	45.46	42.39	45.81	2.06	4.50

高浓度 (200ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	188.05	196.30	191.51	199.57	188.15	194.18	192.96	4.60	2.38
叔丁醇	221.48	213.33	223.39	221.14	188.61	221.13	214.85	13.32	6.20
正丙醇	213.58	213.63	214.41	217.23	221.31	228.11	218.05	5.75	2.64
仲丁醇	200.55	198.89	200.95	198.92	196.78	199.04	199.19	1.48	0.74
异丁醇	190.09	189.27	189.35	189.94	185.54	189.36	188.93	1.69	0.90
2-甲氧基乙醇	209.17	191.62	184.99	190.78	187.00	205.70	194.88	10.09	5.18
正丁醇	184.62	180.99	187.69	186.17	181.69	185.68	184.47	2.63	1.43
氯乙醇	179.87	192.31	184.88	194.66	177.35	181.36	185.07	7.00	3.78
2-乙氧基乙醇	182.41	184.31	181.82	177.02	174.31	194.48	182.39	6.99	3.83
异戊醇	188.47	188.75	191.50	183.87	188.73	192.18	188.92	2.93	1.55

3、准确度

目标化合物	本底值 (ng)	加标量 (ng)	测定结果 (ng)						平均值 (ng)	加标回 收率 (%)
			1	2	3	4	5	6		
异丙醇	0	10	10.21	10.76	10.89	10.97	11.04	11.54	10.90	109
	0	50	48.96	51.02	47.58	46.38	47.00	47.07	48.00	96.0
	0	200	167.15	182.09	185.81	191.49	191.49	194.11	185.36	92.7
叔丁醇	0	10	12.70	12.90	13.44	13.39	10.76	12.75	12.66	127
	0	50	52.00	52.95	48.75	48.49	51.36	48.00	50.26	101
	0	200	203.27	190.55	218.55	242.14	242.14	215.66	218.72	109
正丙醇	0	10	8.86	9.14	9.06	7.99	7.98	10.07	8.85	88.5

	0	50	52.83	58.13	53.61	53.24	55.23	53.24	54.38	109
	0	200	224.85	224.34	228.82	210.36	210.36	212.99	218.62	109
仲丁醇	0	10	11.03	10.58	10.52	9.61	10.42	12.04	10.70	107
	0	50	58.29	59.61	59.64	60.56	61.68	61.18	60.16	120
	0	200	196.21	196.17	197.77	199.36	199.36	200.49	198.23	99.1
异丁醇	0	10	10.48	10.99	11.07	10.15	10.17	12.18	10.84	108
	0	50	57.99	57.76	56.69	60.55	57.92	56.34	57.88	116
	0	200	188.62	186.00	187.17	186.32	186.32	190.61	187.51	93.8
2-甲氧基乙醇	0	10	9.22	9.88	8.61	8.16	7.35	7.53	8.46	84.6
	0	50	44.90	42.81	46.18	48.80	57.13	43.12	47.16	94.3
	0	200	227.15	111.26	201.06	181.99	181.99	193.14	182.77	91.4
正丁醇	0	10	7.20	7.44	7.39	7.18	9.67	8.71	7.93	79.3
	0	50	44.26	47.42	43.68	44.53	51.27	42.89	45.68	91.4
	0	200	187.89	183.29	183.33	183.11	183.11	183.39	184.02	92.0
氯乙醇	0	10	7.90	7.12	7.05	6.93	7.09	9.78	7.65	76.5
	0	50	42.79	45.86	48.56	46.30	57.83	45.16	47.75	95.5
	0	200	237.16	175.25	181.06	180.36	180.36	183.46	189.61	94.8
2-乙氧基乙醇	0	10	9.78	7.61	8.14	6.73	8.07	11.68	8.67	86.7
	0	50	45.31	43.85	42.26	43.09	43.05	42.03	43.27	86.5
	0	200	213.47	110.44	183.17	180.81	180.81	182.10	175.13	87.6
异戊醇	0	10	7.67	8.55	9.18	7.12	8.09	11.97	8.76	87.6
	0	50	50.99	53.65	50.85	53.56	54.66	47.94	51.94	104
	0	200	193.94	181.47	187.16	186.58	186.58	194.95	188.45	94.2
异常现象		无								
验证结论		本方法可检测工作场所空气中上述 10 种醇类化合物。								
验证人(签名)						职称/职务		技术员/工		
验证单位 (盖章)										
验证日期		2021年3月2~6日								

验证试验报告

验证项目	吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物
主持单位	广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）
验证单位	深圳市德信检验认证有限公司
计划编号	粤测协字 [2021] 1 号
验证内容	方法的检出限、测定下限、精密度、准确度
验证方法	广东省分析测试协会 2021 年团体标准, 项目计划编号为: GAIA/JH20210102 (草案): 《吸附管采样热脱附/气相色谱-质谱法测定工作场所空气中醇类化合物》
仪器和设备 型号	气相色谱-质谱仪: Agilent 7890B-5977B 色谱柱: DB-624 (60m×0.25mm×1.4 μm) 毛细管柱 热脱附仪: MARKES TD100

1、检出限、测定下限

目标化合物	测定值 (ng)							平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	检出限 (ng)	测定下 限 (ng)
	1	2	3	4	5	6	7				
异丙醇	5.28	5.57	5.13	5.20	5.00	4.78	5.05	5.14	4.80	0.78	3.12
叔丁醇	6.81	6.55	6.69	6.98	5.36	6.21	6.54	6.45	8.33	1.69	6.76
正丙醇	6.17	6.18	5.09	5.74	5.15	5.24	5.06	5.52	9.12	1.58	6.32
仲丁醇	5.92	5.40	5.87	6.33	5.78	5.74	5.91	5.85	4.73	0.87	3.48
异丁醇	5.74	6.71	6.14	6.66	6.04	5.98	6.23	6.21	5.73	1.12	4.48
2-甲氧基乙醇	4.58	5.22	5.03	5.10	5.67	6.06	6.01	5.38	10.21	1.73	6.92
正丁醇	4.89	5.04	4.55	5.18	5.82	5.17	4.44	5.01	9.15	1.44	5.76
氯乙醇	4.39	4.79	4.92	5.97	4.69	5.26	4.26	4.90	11.79	1.81	7.24
2-乙氧基乙醇	4.06	4.72	4.76	4.49	4.45	4.48	4.72	4.53	5.39	0.77	3.08
异戊醇	5.13	5.45	5.11	4.85	4.49	4.29	4.89	4.89	8.10	1.24	4.96

2、精密度

低浓度 (10ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	13.13	12.98	13.04	12.92	12.99	12.69	12.96	0.15	1.15
叔丁醇	13.12	13.47	12.73	13.27	13.62	12.99	13.20	0.32	2.46
正丙醇	9.51	8.55	8.72	8.73	8.18	8.31	8.67	0.47	5.40
仲丁醇	11.64	10.35	10.22	11.27	9.22	10.79	10.58	0.86	8.10
异丁醇	10.75	10.86	10.55	10.96	9.42	10.47	10.50	0.56	5.34
2-甲氧基乙醇	9.42	7.99	9.25	8.54	8.82	7.45	8.58	0.75	8.78

正丁醇	7.74	7.33	7.68	7.77	8.30	7.92	7.79	0.32	4.07
氯乙醇	8.05	7.43	7.87	7.57	8.81	7.64	7.90	0.50	6.33
2-乙氧基乙醇	8.47	7.68	7.94	7.82	8.91	9.16	8.33	0.61	7.36
异戊醇	8.01	9.02	7.67	8.28	9.75	7.85	8.43	0.80	9.49

中浓度 (50ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	49.90	52.31	52.42	48.22	51.41	49.38	50.61	1.71	3.37
叔丁醇	50.20	49.83	51.78	46.94	53.17	51.09	50.50	2.11	4.18
正丙醇	53.93	58.71	58.73	56.53	58.13	53.75	56.63	2.31	4.07
仲丁醇	62.30	61.89	63.26	64.41	60.76	61.14	62.29	1.36	2.18
异丁醇	62.45	59.09	63.65	60.11	58.79	60.70	60.80	1.91	3.15
2-甲氧基乙醇	46.29	48.82	44.51	47.89	47.89	47.25	47.11	1.52	3.23
正丁醇	42.79	49.59	48.96	48.61	47.76	42.55	46.71	3.19	6.82
氯乙醇	41.28	48.98	49.80	48.52	49.25	42.67	46.75	3.75	8.02
2-乙氧基乙醇	41.12	48.55	46.08	44.47	47.51	40.56	44.72	3.31	7.39
异戊醇	46.35	50.39	47.33	47.22	48.51	43.11	47.15	2.42	5.14

高浓度 (200ng)

目标化合物	测定值 (ng)						平均值 (ng)	标准偏 差 (%)	相对标准 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6			
异丙醇	184.22	196.16	194.82	192.04	186.21	195.40	191.48	5.08	2.66
叔丁醇	203.77	218.63	214.97	193.53	173.15	215.51	203.26	17.46	8.59
正丙醇	213.98	221.28	218.82	227.98	220.44	221.14	220.61	4.52	2.05
仲丁醇	194.33	201.91	200.98	203.01	199.51	197.89	199.61	3.15	1.58
异丁醇	200.65	208.48	191.71	193.40	191.14	190.07	195.91	7.23	3.69
2-甲氧基乙醇	170.29	236.98	194.06	195.06	186.03	193.77	196.03	22.13	11.3
正丁醇	180.46	184.69	190.55	189.90	187.53	183.09	186.04	3.98	2.14
氯乙醇	184.91	181.92	186.15	181.26	184.59	182.32	183.53	1.95	1.07
2-乙氧基乙醇	182.13	218.98	186.22	182.73	194.59	182.76	191.24	14.38	7.52
异戊醇	184.54	186.84	195.25	191.13	188.31	193.96	190.01	4.18	2.20

3、准确度

目标化合物	本底值 (ng)	加标量 (ng)	测定结果 (ng)						平均值 (ng)	加标回 收率 (%)
			1	2	3	4	5	6		
异丙醇	0	10	12.35	13.33	12.09	12.54	13.78	12.27	12.73	127
	0	50	48.51	49.38	49.67	47.84	49.58	49.55	49.09	98.2
	0	200	180.55	182.18	186.44	197.72	185.82	200.71	188.90	94.5
叔丁醇	0	10	12.68	11.25	9.07	9.70	9.70	8.87	10.21	102
	0	50	53.59	54.54	47.28	47.22	48.24	46.87	49.62	99.2
	0	200	203.94	202.53	199.53	218.90	199.20	210.88	205.83	103
正丙醇	0	10	8.95	10.62	8.33	8.75	7.64	7.10	8.57	85.7
	0	50	48.94	57.05	57.68	55.65	58.76	57.46	55.92	112

	0	200	217.48	216.62	215.18	214.88	209.08	213.33	214.43	107
仲丁醇	0	10	-10.45	11.15	9.96	9.86	9.13	9.86	10.07	101
	0	50	58.75	54.92	58.25	55.29	57.82	59.20	57.37	115
	0	200	199.53	196.85	197.52	204.06	196.07	197.65	198.61	99.3
异丁醇	0	10	10.79	12.41	10.52	10.83	9.68	9.50	10.62	106
	0	50	63.72	62.89	62.41	62.57	61.38	63.00	62.66	125
	0	200	209.33	200.76	212.22	193.73	208.55	208.07	205.44	103
2-甲氧基乙醇	0	10	8.54	11.71	7.90	10.17	8.33	7.12	8.96	89.6
	0	50	41.41	48.67	48.89	46.06	51.16	46.53	47.12	94.2
	0	200	224.86	216.12	200.87	200.90	198.96	198.61	206.72	103
正丁醇	0	10	7.76	9.06	7.40	7.47	7.31	9.47	8.08	80.8
	0	50	40.69	43.59	45.52	45.69	48.09	47.73	45.22	90.4
	0	200	187.63	181.70	189.24	190.91	191.41	192.03	188.82	94.4
氯乙醇	0	10	9.86	10.59	8.46	7.84	8.13	10.58	9.24	92.4
	0	50	42.30	42.83	44.38	42.94	43.95	47.38	43.96	87.9
	0	200	181.77	189.88	192.30	191.05	201.86	182.85	189.95	95.0
2-乙氧基乙醇	0	10	9.58	9.51	9.51	7.83	7.02	7.28	8.46	84.6
	0	50	49.42	47.96	48.22	52.56	42.57	42.83	47.26	94.5
	0	200	190.62	204.08	182.18	201.68	189.67	182.96	191.87	95.9
异戊醇	0	10	7.81	9.65	8.97	8.87	7.32	8.68	8.55	85.5
	0	50	43.66	44.09	47.87	49.84	45.59	47.92	46.50	93.0
	0	200	198.37	195.62	199.27	203.62	198.60	201.19	199.45	99.7
异常现象		无								
验证结论		本方法可检测工作场所空气中上述 10 种醇类化合物。								
验证人(签名)		李南南					职称/职务		技术员/工程师	
验证单位 (盖章)										
验证日期		2021年 3 月 2-6 日								