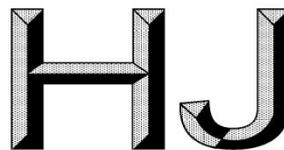


附件14



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□□—202□

环境空气和废气 11种乙酸酯类化合物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱法

Ambient air and waste gas—Determination of 11 acetate esters—Sorbent adsorption and thermal desorption/gas chromatography method

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	7
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制	9
12 注意事项	10
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限	11
附录 B（资料性附录） 标准系列制备参考浓度	12
附录 C（资料性附录） 方法的准确度	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气和废气中11种乙酸酯类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气中11种乙酸酯类化合物的固相吸附-热脱附/气相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：重庆市生态环境监测中心。

本标准验证单位：四川省生态环境监测总站、广西壮族自治区生态环境监测中心、重庆市涪陵区生态环境监测站、湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心、山东省聊城生态环境监测中心、重庆渝久环保产业有限公司、谱尼测试集团股份有限公司。

本标准生态环境部2020年00月00日批准。

本标准自2020年00月00日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气和废气 11种乙酸酯类化合物的测定 固相吸附-热脱附/ 气相色谱法

警告：实验中使用的标准样品和甲醇均为易挥发的有毒化学品，溶液配制过程应在通风橱内操作，按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中 11 种乙酸酯类化合物的固相吸附-热脱附/气相色谱法。

本标准适用于环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气中乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丙酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、1,3-二甲基丁醇乙酸酯和乙酸戊酯 11 种乙酸酯类化合物的测定。

环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 1200 mL（标准状态下）时，方法检出限为 0.003 mg/m³~0.005 mg/m³，测定下限为 0.012 mg/m³~0.020 mg/m³。固定污染源有组织排放废气采样体积为 300 mL（标准状态下的干排气）时，方法检出限为 0.02 mg/m³~0.03 mg/m³，测定下限为 0.08 mg/m³~0.12 mg/m³。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 375 环境空气采样器技术要求及检测方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）

3 方法原理

环境空气和废气中的乙酸酯类化合物经填充了 2,6-对苯基二苯醚多孔聚合物（Tenax TA）与石墨化碳黑-X 复合吸附剂的吸附管采集，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，氢火焰离子化检测器（FID）检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

正己烷、丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯和异丙苯等不干扰测定。其他与目标化合物出峰时间相同的化合物可能会产生干扰，必要时更换极性不同的色谱柱验证，或使用气相色谱-质谱仪确认定性结果。

5 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。

5.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

5.2 标准溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}\sim 2000\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准样品，目标化合物包括乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯和1,3-二甲基丁醇乙酸酯，按照标准样品证书要求保存；也可以甲醇（5.1）为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准物质配制， $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及以下冷冻、避光和密封可保存2 a。

5.3 标准气体：目标化合物包括乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯和1,3-二甲基丁醇乙酸酯，浓度为 5.0 mg/m^3 或 80 mg/m^3 （293.15 K，101.325 kPa）。也可根据实际工作需要，购买或配制其他浓度的标准气体。高压钢瓶保存，钢瓶压力 $\geq 1.0\text{ MPa}$ 。可保存1 a，或参见标准气体证书的相关说明。

5.4 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.5 氢气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.6 空气：经净化管除水、除烃净化。

6 仪器和设备

6.1 环境空气采样器：具备流量控制功能，流量范围为 $20\text{ mL/min}\sim 200\text{ mL/min}$ ，其他性能和技术指标应符合HJ/T 375规定。

6.2 烟气采样器：具有抗负压能力，具备流量控制功能，流量范围为 $20\text{ mL/min}\sim 200\text{ mL/min}$ 。采样管应具备加热和保温功能，加热温度不低于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并可显示和调节，采样管内壁应为聚四氟乙烯（PTFE）或全氟乙烯丙烯共聚物（FEP）或经惰性化处理的其他材质，不得与目标化合物发生反应、吸附目标化合物或析出干扰物。其他性能和技术指标应符合HJ/T 47规定。

6.3 颗粒物过滤器：加装在采样管前端，过滤废气中颗粒物的装置（孔径 $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$ ）。过滤器应选择硬质玻璃、石英等材质，不得与目标化合物发生反应、吸附目标化合物或析出干扰物。滤料为无碱玻璃棉或硅酸铝纤维等材质。

6.4 吸附管：不锈钢或硬质玻璃材质，外径 6 mm ，内径 $4.5\text{ mm}\sim 5\text{ mm}$ ，长 90 mm ，分段装填

Tenax TA 和石墨化炭黑—X（吸附剂的粒径为 60 目~80 目），装填量分别为 175 mg 和 75 mg。

6.5 气相色谱仪：具分流/不分流进样口，具氢火焰离子化检测器（FID）。

6.6 热脱附仪：能对吸附管进行二级热脱附，并将脱附气用载气带入气相色谱仪，脱附温度、脱附时间及流速可调，冷阱可将脱附样品进行浓缩。热脱附仪与气相色谱仪相连部分和仪器内气体管路均应使用化学惰性材料。

6.7 色谱柱：30 m（柱长）×0.250 mm（内径）×0.25 μm（膜厚），固定相为 5%苯基-95%甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱。或使用其他等效毛细管柱。

6.8 冷凝除湿装置：电子制冷除湿装置或冰浴小型撞击式水分收集器，气路部分和连接部件宜使用石英玻璃、聚四氟乙烯或经惰性化处理的不锈钢等材质，并且方便拆卸和清洗。电子制冷除湿装置的制冷温度应能控制在 0℃~4℃ 范围内。

6.9 吸附管老化装置：最高温度应能达到 350℃ 以上，最大载气流量至少能达到 100 mL/min，老化流量和时间可调。

6.10 标样加载装置：具备流量控制功能，流量范围为 10 mL/min~200 mL/min，宜采用质量流量计，气体管路均应使用化学惰性材料。

6.11 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。

6.12 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 吸附管准备

吸附管（6.4）在样品采集前应用吸附管老化装置（6.9）进行老化。初次使用的吸附管应在老化温度 320℃，老化流速 100 mL/min 条件下老化 120 min；使用过的吸附管可老化 30 min，采集高浓度样品后的吸附管应延长老化时间至 120 min。或参照产品说明书进行老化。

老化后的吸附管两端立即用聚四氟乙烯帽密封，放在密封袋或保护管中保存。密封袋或保护管存放于装有活性炭或活性炭硅胶混合物的盒子或干燥器中，0℃~4℃ 保存。老化后的吸附管应在 20 d 内使用。

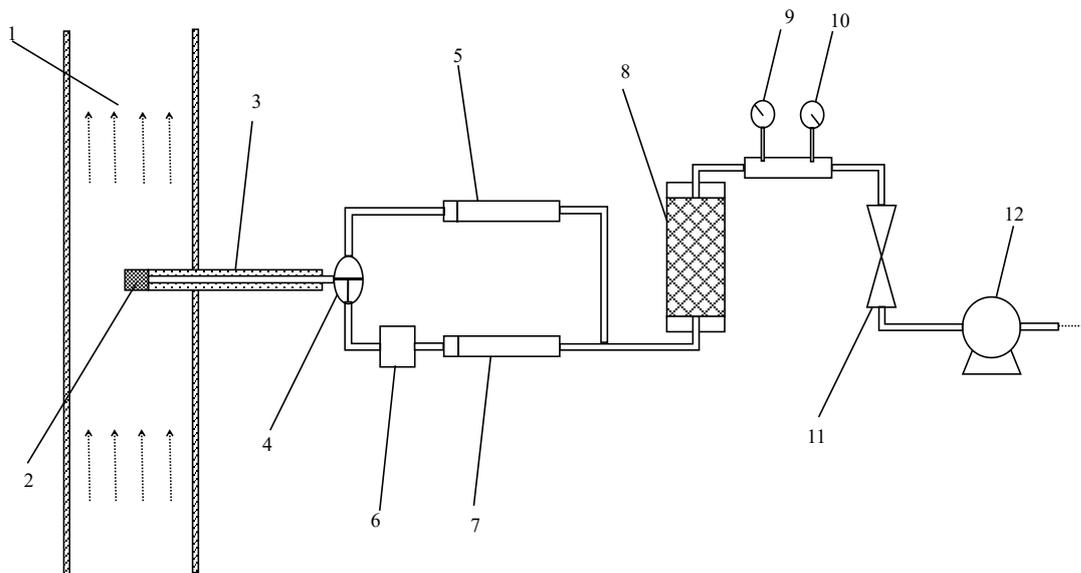
7.2 样品采集

7.2.1 环境空气和无组织排放监控点空气采样

环境空气和无组织排放监控点空气的样品采集应分别按照 HJ 194、HJ 664 和 HJ/T 55 中相关规定执行。采样时，按照吸附管（6.4）标注的气流方向与空气采样器（6.1）连接，以 20 mL/min~200 mL/min 的流量，采集样品不少于 1200 mL。

7.2.2 固定污染源有组织排放废气采样

固定污染源有组织排放废气布点、采样按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行，采样装置示意图见图 1。



1——烟道；2——颗粒物过滤器；3——采样管；4——三通阀；5——旁路吸附管；6——冷凝除湿装置；7——样品吸附管；8——干燥器；9——温度计；10——压力表；11——流量控制器；12——采样泵

图 1 固定污染源有组织排放废气采样装置示意图

采样时，在冷凝除湿装置（6.8）后端用连接管（6.11）连接吸附管（6.4）气流入入口端，再将吸附管（6.4）出口端与烟气采样器（6.2）相连。采样管加热至 120℃，打开采样泵，以 20 mL/min~100 mL/min 的流量，采气 300 mL。

注 1：环境温度较低或废气含湿量较大情况下采样时，为避免废气中水分在连接管中冷凝，从采样管到冷凝除湿装置之间的连接管应保温，连接管线较长时应加热，管长应尽可能短。

注 2：若样品中目标化合物浓度或其他有机物含量较高，可适当减少采样体积，至少采气 100 mL。

注 3：硅胶材质对乙酸酯类化合物有吸附，在采样过程中，应注意避免样品接触硅胶材质。

7.2.3 穿透样品

在样品吸附管后串联一支吸附管，同时采样。

7.3 样品保存

样品采集结束后，将样品管两端立即用聚四氟乙烯帽密封，放在密封袋或保护管中保存。密封袋或保护管存放于装有活性炭或活性炭硅胶混合物的盒子或干燥器中，4℃以下避光保存，20 d 内完成分析。

7.4 空白制备

7.4.1 实验室空白

取与样品采集同批次老化的吸附管，作为实验室空白试样。

7.4.2 全程序空白

取样品采集同批次老化的吸附管带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，打开后立即密封，采样结束后按照与样品相同的条件带回实验室。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 热脱附仪参考条件

吸附管初始温度：室温；吸附管脱附温度：250 °C；吸附管预吹扫时间：2 min；吸附管脱附时间：7 min；吸附管脱附流量：50 mL/min；冷阱初始温度：-10 °C；冷阱升温速率 40 °C/s；冷阱脱附温度：250 °C；冷阱脱附时间：5 min；传输线温度：250 °C；色谱柱流量 1.0 mL/min。

注：如果废气中目标化合物含量高，应根据需要设置分流参数。目标化合物 20 ng~3000 ng，分流参数设置为：吸附管脱附流量 50 mL/min，冷阱进口分流流量 4 mL/min，冷阱出口分流流量 4 mL/min，色谱柱流量 1 mL/min，目标化合物进入色谱柱的比例为 18.5%；目标化合物 1000 ng~30000 ng，分流参数设置为：吸附管脱附流量 50 mL/min，冷阱进口分流流量 40 mL/min，冷阱出口分流流量 40 mL/min，色谱柱流量 1 mL/min，目标化合物进入色谱柱的比例为 1.4%。或参照仪器说明书设置分流参数。

8.1.2 气相色谱仪参考条件

进样口温度：200 °C；检测器（FID）温度：250 °C；柱温：初始温度 40 °C 保持 6 min，以 5 °C/min 速率升温至 100 °C，再以 25 °C/min 速率升温至 180 °C 保持 1 min；载气：氮气，流量 1.0 mL/min；燃烧气：氢气，流量 45 mL/min；助燃气：空气，流量 450 mL/min；尾吹气：氮气，流量 15 mL/min。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

8.2.1.1 使用标准溶液制备标准系列

分别准确移取不同体积的标准溶液（5.2），用甲醇（5.1）稀释，配制质量浓度分别为 20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、500 mg/L 的标准系列。将老化后的吸附管（6.4）装到标样加载装置（6.10）上，用微量注射器分别向吸附管注入标准系列溶液 1.0 μL，用 100 mL/min 的高纯氮气（5.4）吹扫吸附管 2 min，迅速取下吸附管，用密封帽将吸附管两端密封，制备成目标化合物含量分别为 20.0 ng、50.0 ng、100 ng、200 ng、500 ng 的标准系列（标准曲线浓度可根据实际样品情况做适当调整，参见附录 B）。

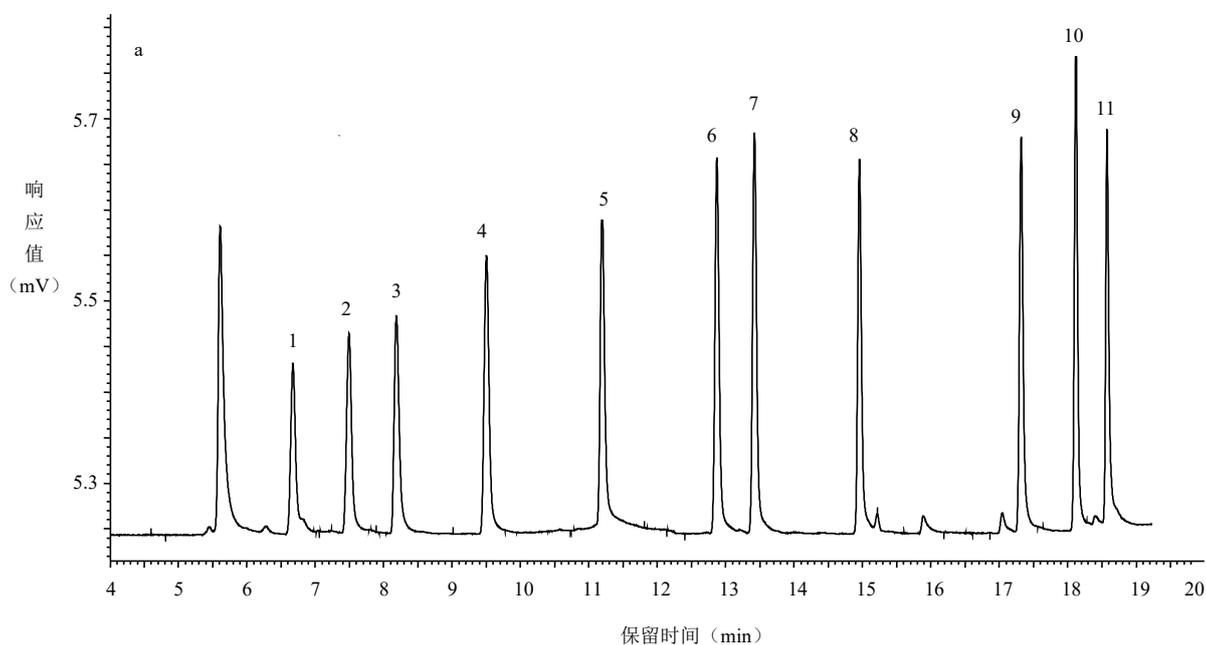
8.2.1.2 使用标准气体制备标准系列

分别将 5.0 mg/m³ 标准气体 (5.3) 和老化后的吸附管 (6.4) 装到标样加载装置 (6.10) 上, 以 10 mL/min~100 mL/min 的流量分别使 4 mL、10 mL、20 mL、40 mL、100 mL 的标准气体通过吸附管, 制备成目标化合物含量分别为 20.0 ng、50.0 ng、100 ng、200 ng、500 ng 的标准系列 (标准曲线浓度可根据实际样品情况做适当调整, 参见附录 B)。

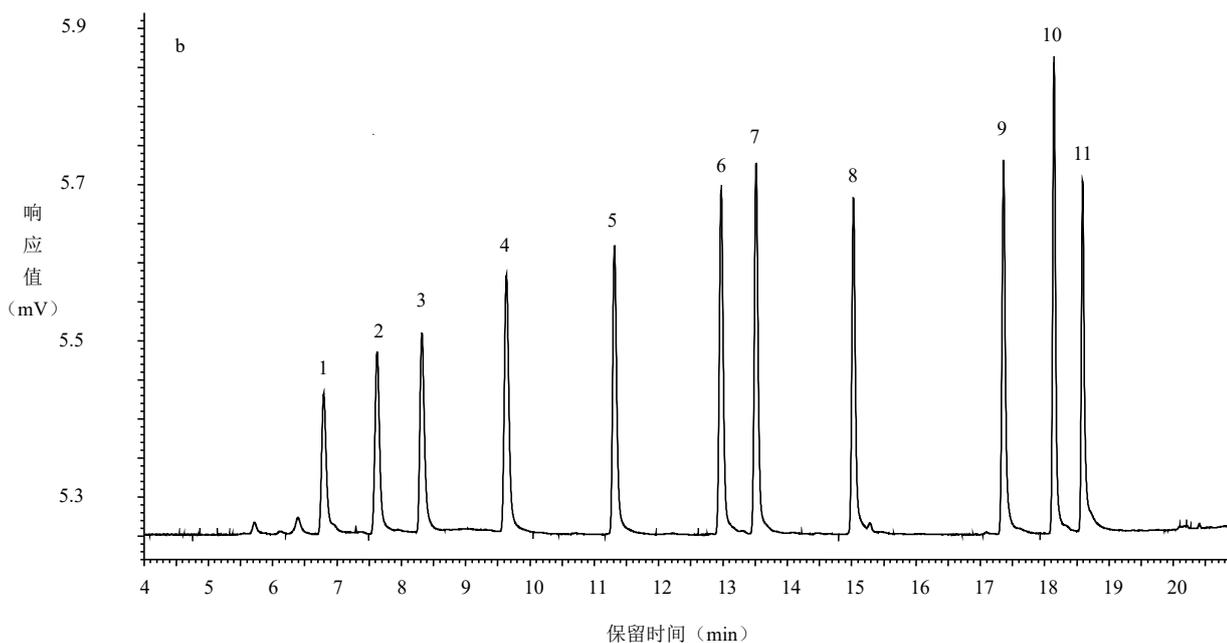
注: 制备标准系列时, 若标准溶液注入体积 > 5.0 μL, 过量甲醇可能会使色谱峰拖尾, 宜选用标准气体制备。

8.2.2 标准曲线的建立

将标准系列放进热脱附仪 (6.6), 按照仪器参考条件 (8.1), 由低浓度到高浓度依次测定。以标准系列中目标化合物的质量为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。在本标准规定的仪器参考条件 (8.1) 下, 目标化合物的标准色谱图见图 2。



(a) 标准溶液参考色谱图 (100 ng)



(b) 标准气体参考色谱图 (100 ng)

1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸丙酯；6——乙酸仲丁酯；7——乙酸异丁酯；8——乙酸丁酯；9——乙酸异戊酯；10——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；11——乙酸戊酯。

图 2 11 种乙酸酯类化合物参考色谱图

8.3 样品的测定

按照与标准曲线的建立 (8.2.2) 相同的条件测定样品 (7.2.1~7.2.3)。

8.4 空白样品的测定

按照与样品相同的操作步骤测定实验室空白 (7.4.1) 和全程序空白 (7.4.2)。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间定性。

样品分析前，确定保留时间范围为 $t \pm 3S$ 。 t 为初始校准时各浓度水平目标化合物的保留时间均值， S 为初始校准时各浓度水平目标化合物保留时间的标准偏差。样品分析时，目标化合物应在保留时间范围 $t \pm 3S$ 内出峰。

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度，按照公式 (1) 计算：

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

m ——由标准曲线计算的被测组分的质量， ng ；

V ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积， mL 。

9.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

7 家实验室分别对 11 种乙酸酯类化合物加标浓度为 $0.017 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.200 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $1.51 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的环境空气和无组织排放监控点空气统一空白加标样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~18%、1.1%~10%和 0.3%~8.7%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0%~13%、6.1%~9.3%和 7.3%~10%；重复性限分别为 $0.001 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.005 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.013 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.039 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.10 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.24 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.002 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.007 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.037 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.059 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.32 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.49 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7 家实验室分别对 11 种乙酸酯类化合物加标浓度为 $5.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $20.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $80.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气统一空白加标样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~4.6%、0.6%~5.0%和 0.8%~7.8%；实验室间相对标准偏差分别为 5.0%~9.8%、0.9%~7.2%和 3.2%~9.2%；重复性限分别为 $0.34 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.48 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.1 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1.9 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $4.7 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 8.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为 $0.79 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 1.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.1 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 4.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $8.7 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 22 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7 家实验室分别对包装印刷工业、石油化学工业无组织排放监控点空气统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.6%~7.4%和 1.9%~16%，实验室间相对标准偏差为 11%~14%和 8.2%~10%，重复性限为 $0.016 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.067 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.075 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.12 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限为 $0.047 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.21 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.097 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.17 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7 家实验室分别对汽车制造业、石油化学工业罐区存储、石油化学工业聚乙烯醇（PVA）干燥、包装印刷工业有组织排放废气统一实际样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 1.3%~12%、1.1%~12%、1.2%~7.9%和 0.5%~10%，实验室间相对标准偏差为 6.1%~24%、7.8%~13%、7.7%和 3.5%~6.0%，重复性限为 $0.06 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.63 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.12 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 8.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.09 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.19 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限为 $0.19 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 2.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.49 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 14 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $46 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.14 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.23 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7 家实验室分别对 11 种乙酸酯类化合物加标浓度为 $0.200 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的环境空气统一实际加标样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.4%~13%，实验室间相对标准偏差为 4.4%~11%，重复性限为 $0.014 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.039 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限为 $0.032 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.071 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

7 家实验室分别对 11 种乙酸酯类化合物加标浓度为 $1.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的固定污染源废气统一实际加

标样品重复测定 6 次：实验室内相对标准偏差为 0.70%~9.9%，实验室间相对标准偏差为 2.2%~11%，重复性限为 $0.07 \text{ mg/m}^3 \sim 0.15 \text{ mg/m}^3$ ，再现性限为 $0.10 \text{ mg/m}^3 \sim 0.22 \text{ mg/m}^3$ 。

10.2 正确度

7 家实验室分别对 11 种乙酸酯类化合物加标浓度为 0.017 mg/m^3 、 0.200 mg/m^3 和 1.51 mg/m^3 的环境空气和无组织排放监控点空气统一空白加标样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 94.0%~104%，95.1%~102%，97.2%~100%；加标回收率最终值分别为 $94.6\% \pm 25.0\% \sim 104\% \pm 18.6\%$ ， $95.1\% \pm 15.8\% \sim 102\% \pm 19.0\%$ ， $97.2\% \pm 19.4\% \sim 100\% \pm 20.4\%$ 。

7 家实验室分别对 11 种乙酸酯类化合物加标浓度为 5.00 mg/m^3 、 20.0 mg/m^3 和 80.0 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气统一空白加标样品重复测定 6 次：加标回收率范围分别为 101%~111%，97.4%~105%，96.2%~101%；加标回收率最终值分别为 $101\% \pm 17.6\% \sim 111\% \pm 21.6\%$ ， $97.4\% \pm 10.4\% \sim 102\% \pm 14.6\%$ ， $96.2\% \pm 13.6\% \sim 100\% \pm 18.4\%$ 。

7 家实验室分别对 11 种乙酸酯类化合物加标浓度为 0.200 mg/m^3 的环境空气统一实际加标样品和加标浓度为 1.00 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气统一实际加标样品重复测定 6 次：加标回收率范围为 94.0%~104%，95.2%~104%；加标回收率最终值分别为 $94.0\% \pm 8.2\% \sim 104\% \pm 23.4\%$ ， $95.2\% \pm 12.2\% \sim 104\% \pm 4.8\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 吸附管清洁度检验

吸附管老化结束后，每 20 支或每批次（少于 20 支）应至少抽取 1 支检验清洁度，吸附管中目标化合物的测定浓度应低于方法检出限，否则应查找原因，并重新老化至合格为止。

11.2 空白试验

每 20 个或每批次样品（少于 20 个）应至少分析 1 个全程序空白和 1 个实验室空白，空白样品测定结果应低于方法检出限。否则，应查找原因或重新采样。

11.3 校准

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。连续分析时，每批次（ ≤ 20 个样品）应测定 1 个标准曲线中间点浓度，测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。否则，应查找原因或重新建立标准曲线。

11.4 穿透试验

每个排气筒/烟道应至少采集 1 个穿透样品。串联的第 2 支吸附管穿透率应 $\leq 10\%$ ，即第 2 支吸附管质量不高于样品总量的 10%。否则应调整流量或采样时间，重新采样。按照公式（2）计算吸附管的穿透率。

$$P_i = \frac{m_{2i}}{m_{1i} + m_{2i}} \times 100 \quad (2)$$

式中： P_i ——第 2 支吸附管目标化合物*i*的穿透率，%；

m_{2i} ——第 2 支吸附管样品中目标化合物*i*的质量，ng；

m_{1i} ——第 1 支吸附管样品中目标化合物*i*的质量，ng。

12 注意事项

在开展现场采样前，监测人员可参考固定污染源有组织排放废气的排放特征，包括废气温度、水分含量、待测物质组分和浓度水平等各项指标，对监测对象进行预调查，初步判断排气筒废气中乙酸酯类化合物浓度范围以及废气温度和水含量等排放特征。并基于废气排放特征选择合适的采样体积和热脱附仪的分流比，必要时可在正式监测前进行预采样或使用便携式监测设备进行初测。

附录 A
(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表A.1给出了本方法中目标化合物的方法检出限和测定下限，环境空气和无组织排放监控点空气以采样体积1200 mL（标准状态下）计，固定污染源有组织排放废气以采样体积300 mL（标准状态下的干排气）计。

表 A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	CAS No.	环境空气和无组织排放监控点空气		固定污染源废气	
				检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	乙酸甲酯	Methyl acetate	79-20-9	0.004	0.016	0.03	0.12
2	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	108-05-4	0.004	0.016	0.03	0.12
3	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	0.003	0.012	0.02	0.08
4	乙酸异丙酯	Isopropyl acetate	108-21-4	0.005	0.020	0.03	0.12
5	乙酸丙酯	Propyl acetate	109-60-4	0.005	0.020	0.03	0.12
6	乙酸仲丁酯	Secbutyl acetate	105-46-4	0.004	0.016	0.02	0.08
7	乙酸异丁酯	Isobutyl acetate	110-19-0	0.004	0.016	0.02	0.08
8	乙酸丁酯	Butyl acetate	123-86-4	0.004	0.016	0.02	0.08
9	乙酸异戊酯	Isoamyl acetate	123-92-2	0.005	0.020	0.03	0.12
10	1,3-二甲基丁醇乙酸酯	1,3-Dimethylbutyl acetate	108-84-9	0.004	0.016	0.03	0.12
11	乙酸戊酯	Amyl acetate	628-63-7	0.004	0.016	0.03	0.12

附 录 B
(资料性附录)
标准系列制备参考浓度

标准曲线浓度可根据实际样品情况做适当调整，参见表 B.1

表 B.1 标准系列制备参考浓度

标准系列	标准系列含量 (ng)	使用标准溶液制备标准系列		使用标准气体制备标准系列		适用定量对象
		标准溶液浓度 (mg/L)	注入体积 (μ L)	标准气体浓度 (mg/m ³)	注入体积 (mL)	
I	20	20	1.0	5.0	4.0	环境空气
	50	50	1.0	5.0	10	
	100	100	1.0	5.0	20	
	200	200	1.0	5.0	40	
	500	500	1.0	5.0	100	
II	100	100	1.0	5.0	20	无组织排放监控点 空气和低浓度固定 污染源有组织排放 废气
	200	200	1.0	5.0	40	
	500	500	1.0	5.0	100	
	1000	1000	1.0	5.0	200	
	3000	2000	1.5	5.0	600	
III	1000	1000	1.0	5.0	200	高浓度固定污染源 有组织排放废气
	2000	2000	1.0	5.0	400	
	5000	2000	2.5	80	62.5	
	8000	2000	4.0	80	100	
	10000	2000	5.0	80	125	
IV	1000	/	/	5.0	200	高浓度固定污染源 有组织排放废气
	2000	/	/	5.0	400	
	5000	/	/	80	62.5	
	10000	/	/	80	125	
	30000	/	/	80	375	

附 录 C
(资料性附录)
方法的准确度

本方法的精密度和正确度结果见表C.1~表C.2。

表 C.1 环境空气和无组织排放监控点空气的精密度和正确度

序号	目标化合物	统一样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	精密度					正确度		
				总平均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	乙酸甲 酯	空白样品加标	0.017	0.017	3.3~17	9.2	0.005	0.006	99.5	9.1	99.5±18.2
		空白样品加标	0.200	0.197	3.5~9.0	8.8	0.036	0.059	98.6	8.7	98.6±17.4
		空白样品加标	1.51	1.51	1.0~5.3	10	0.15	0.45	100	10.2	100±20.4
		实际样品加标	0.200	0.193	2.6~6.0	5.5	0.021	0.036	96.7	5.4	96.7±10.8
		实际样品（石油化学工业）	/	0.301	4.7~16	8.2	0.075	0.097	—	—	—
2	乙酸乙 烯酯	空白样品加标	0.017	0.016	4.0~18	13	0.005	0.007	94.6	12.5	94.6±25.0
		空白样品加标	0.200	0.190	3.2~10	8.3	0.039	0.057	95.1	7.9	95.1±15.8
		空白样品加标	1.51	1.49	1.2~8.6	9.5	0.24	0.45	98.9	9.3	98.9±18.76
		实际样品加标	0.200	0.188	6.3~8.7	4.4	0.039	0.042	94.0	4.1	94.0±8.2
		实际样品（石油化学工业）	/	0.453	1.9~13	10	0.12	0.17	—	—	—

续表

序号	目标化合物	统一样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	精密度					正确度		
				总平均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
3	乙酸乙酯	空白样品加标	0.017	0.016	2.2~15	8.6	0.003	0.005	94.0	8.0	94.0±16.0
		空白样品加标	0.200	0.197	1.8~6.0	7.0	0.017	0.041	98.6	6.9	98.6±13.8
		空白样品加标	1.51	1.49	1.6~5.0	8.4	0.13	0.37	98.8	8.3	98.8±16.6
		实际样品加标	0.200	0.192	0.5~5.6	6.5	0.016	0.038	96.2	6.3	96.2±12.6
		实际样品（包装印刷工业）	/	0.512	0.7~7.4	14	0.067	0.21	—	—	—
4	乙酸异丙酯	空白样品加标	0.017	0.017	1.7~7.8	8.9	0.002	0.005	104	9.3	104±18.6
		空白样品加标	0.200	0.199	1.1~5.7	6.1	0.016	0.037	99.6	6.0	99.6±12.0
		空白样品加标	1.51	1.49	0.7~5.0	7.3	0.10	0.32	98.6	7.2	98.6±14.4
		实际样品加标	0.200	0.193	0.5~5.5	5.5	0.014	0.033	96.5	5.2	96.5±10.4
5	乙酸丙酯	空白样品加标	0.017	0.016	1.8~5.5	8.5	0.002	0.004	97.1	8.3	97.1±16.6
		空白样品加标	0.200	0.201	1.3~3.9	7.9	0.013	0.046	100	8.0	100±16.0
		空白样品加标	1.51	1.48	0.3~4.6	8.3	0.13	0.36	98.2	8.1	98.2±16.2
		实际样品加标	0.200	0.195	0.7~7.4	5.7	0.018	0.035	97.2	5.4	97.2±10.8
		实际样品（包装印刷工业）	/	0.344	0.6~4.7	11	0.027	0.11	—	—	—

续表

序号	目标化合物	统一样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	精密度					正确度		
				总平均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
6	乙酸仲丁酯	空白样品加标	0.017	0.016	1.7~5.1	4.4	0.001	0.002	96.6	4.2	96.6±8.4
		空白样品加标	0.200	0.202	1.3~3.7	8.6	0.014	0.050	101	8.7	101±17.4
		空白样品加标	1.51	1.48	1.2~4.0	7.6	0.11	0.33	97.9	7.4	97.9±14.8
		实际样品加标	0.200	0.193	0.7~7.6	5.2	0.017	0.032	96.8	5.2	96.8±10.4
7	乙酸异丁酯	空白样品加标	0.017	0.016	2.0~8.5	5.5	0.002	0.003	97.6	5.4	97.6±10.8
		空白样品加标	0.200	0.202	1.4~4.0	8.5	0.015	0.050	101	8.6	101±17.2
		空白样品加标	1.51	1.48	1.0~4.3	8.5	0.12	0.37	97.9	8.3	97.9±16.6
		实际样品加标	0.200	0.194	0.7~7.2	5.4	0.017	0.033	96.9	5.1	96.9±10.2
8	乙酸丁酯	空白样品加标	0.017	0.016	2.5~9.9	5.9	0.002	0.003	96.9	5.7	96.9±11.4
		空白样品加标	0.200	0.204	1.7~4.3	9.3	0.018	0.056	102	9.5	102±19.0
		空白样品加标	1.51	1.48	1.3~6.0	9.1	0.16	0.41	98.1	9.0	98.1±18.0
		实际样品加标	0.200	0.198	0.7~9.5	7.6	0.021	0.046	98.8	7.4	98.8±14.8
		实际样品（包装印刷工业）	/	0.148	0.8~7.1	11	0.016	0.047	—	—	—

续表

序号	目标化合物	统一样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	精密度					正确度		
				总平均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
9	乙酸异戊酯	空白样品加标	0.017	0.016	2.5~8.0	4.0	0.002	0.003	97.7	3.9	97.7±7.8
		空白样品加标	0.200	0.203	1.3~4.7	9.3	0.018	0.056	102	9.5	102±19.0
		空白样品加标	1.51	1.47	1.8~6.8	10	0.17	0.44	97.5	9.7	97.5±19.4
		实际样品加标	0.200	0.199	0.8~12	8.7	0.024	0.053	99.8	8.7	99.8±17.4
10	1,3-二甲基丁醇乙酸酯	空白样品加标	0.017	0.016	1.9~12	7.7	0.003	0.004	98.1	7.5	98.1±15.0
		空白样品加标	0.200	0.201	1.5~6.8	7.8	0.025	0.050	100	7.9	100±15.8
		空白样品加标	1.51	1.47	1.6~6.6	10	0.16	0.44	97.2	9.7	97.2±19.4
		实际样品加标	0.200	0.199	0.4~12	8.7	0.025	0.054	99.6	8.7	99.6±17.4
11	乙酸戊酯	空白样品加标	0.017	0.016	3.6~9.5	7.6	0.003	0.004	96.5	7.3	96.5±14.6
		空白样品加标	0.200	0.203	1.6~6.6	9.3	0.026	0.058	101	9.4	101±18.8
		空白样品加标	1.51	1.49	2.4~8.7	10	0.24	0.49	98.6	10.3	98.6±20.6
		实际样品加标	0.200	0.208	1.0~13	11	0.027	0.071	104	11.7	104±23.4

表 C.2 固定污染源废气的精密度和正确度

序号	目标化合物	统一样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	精密度					正确度		
				总平均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	乙酸甲酯	空白样品加标	5.00	5.03	1.0~4.6	8.8	0.40	1.3	101	8.8	101±17.6
		空白样品加标	20.0	20.3	0.9~5.0	7.2	1.9	4.4	102	7.3	102±14.6
		空白样品加标	80.0	77.0	1.2~6.2	7.1	8.3	17	96.2	6.8	96.2±13.6
		实际样品加标	1.00	0.952	1.4~5.7	6.1	0.11	0.18	95.2	6.1	95.2±12.2
		实际样品（石油化学工业罐区 存储废气排口）	/	54.0	2.0~12	7.8	8.5	14	—	—	—
		实际样品（石油化学工业聚乙 烯醇[PVA]干燥废气排口）	/	195	1.2~7.9	7.7	20	46	—	—	—
2	乙酸乙酯	空白样品加标	5.00	5.07	1.6~3.4	8.4	0.41	1.3	101	8.5	101±17.0
		空白样品加标	20.0	19.5	1.2~4.2	5.3	1.5	3.2	97.4	5.2	97.4±10.4
		空白样品加标	80.0	79.8	2.1~5.2	4.8	7.7	13	99.7	4.8	99.7±9.6
		实际样品加标	1.00	0.961	1.9~9.9	6.8	0.15	0.22	96.1	6.8	96.1±13.6
		实际样品（石油化学工业罐区 存储废气排口）	/	1.21	1.6~9.6	13	0.24	0.49	—	—	—
3	乙酸乙酯	空白样品加标	5.00	5.15	1.0~3.9	6.6	0.34	1.0	103	6.8	103±13.6
		空白样品加标	20.0	19.9	1.1~3.0	1.6	1.3	1.5	99.3	1.6	99.3±3.2
		空白样品加标	80.0	79.7	1.9~4.4	3.2	6.6	9.4	99.6	3.2	99.6±6.4
		实际样品加标	1.00	2.10	0.70~3.5	2.2	0.13	0.18	101	7.5	101±15.0
		实际样品（汽车制造业涂装 生产线废气排口）	/	0.33	2.4~12	24	0.06	0.23	—	—	—
		实际样品（石油化学工业罐区 存储废气排口）	/	1.70	1.1~8.2	13	0.17	0.65	—	—	—
		实际样品（包装印刷工业废气 排口）	/	1.09	1.1~10	4.8	0.19	0.23	—	—	—

续表

序号	目标化合物	统一样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	精密度					正确度		
				总平均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
4	乙酸异丙酯	空白样品加标	5.00	5.19	1.1~4.5	6.0	0.34	0.92	104	6.2	104±12.4
		空白样品加标	20.0	20.1	0.9~2.9	4.2	1.1	2.5	100	4.2	100±8.4
		空白样品加标	80.0	80.1	1.2~3.4	3.3	5.0	8.7	100	3.3	100±6.6
		实际样品加标	1.00	1.04	0.70~3.7	2.4	0.08	0.10	104	2.4	104±4.8
		实际样品（汽车制造业涂装 生产线废气排口）	/	3.25	1.4~9.3	9.8	0.43	0.97	—	—	—
		实际样品（石油化学工业罐区 存储废气排口）	/	1.38	1.3~4.9	12	0.12	0.49	—	—	—
5	乙酸丙酯	空白样品加标	5.00	5.19	1.4~4.3	5.0	0.34	0.79	104	5.2	104±10.4
		空白样品加标	20.0	20.0	1.2~2.9	0.9	1.1	1.1	100	0.9	100±1.8
		空白样品加标	80.0	80.0	1.4~4.9	4.1	6.0	11	100	4.1	100±8.2
		实际样品加标	1.00	1.61	0.77~3.5	2.1	0.11	0.13	97.2	4.5	97.2±9.0
		实际样品（包装印刷工业废气 排口）	/	0.641	1.4~9.6	6.0	0.09	0.14	—	—	—
6	乙酸仲丁酯	空白样品加标	5.00	5.33	1.1~4.3	5.3	0.34	0.84	107	5.6	107±11.2
		空白样品加标	20.0	20.1	1.0~3.1	4.4	1.1	2.7	100	4.5	100±9.0
		空白样品加标	80.0	80.5	0.9~3.1	3.5	4.9	9.1	101	3.6	101±7.2
		实际样品加标	1.00	0.971	0.88~4.1	2.9	0.07	0.10	97.1	2.9	97.1±5.8
		实际样品（汽车制造业涂装 生产线废气排口）	/	0.90	2.0~11	6.1	0.13	0.19	—	—	—

续表

序号	目标化合物	统一样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	精密度					正确度		
				总平均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
7	乙酸异丁酯	空白样品加标	5.00	5.40	0.8~4.4	7.1	0.35	1.1	108	7.7	108±15.4
		空白样品加标	20.0	20.0	1.1~2.7	2.0	1.1	1.5	100	2.0	100±4.0
		空白样品加标	80.0	80.0	0.8~3.3	4.6	4.7	11	100	4.6	100±9.2
		实际样品加标	1.00	0.975	1.0~4.1	2.3	0.08	0.10	97.5	2.3	97.5±4.6
8	乙酸丁酯	空白样品加标	5.00	5.40	1.3~4.2	6.3	0.37	1.0	108	6.8	108±13.6
		空白样品加标	20.0	20.4	0.8~3.2	2.8	1.1	1.9	102	2.8	102±5.6
		空白样品加标	80.0	80.1	1.0~6.8	5.5	7.7	14	100	5.5	100±10.0
		实际样品加标	1.00	2.03	0.90~3.0	3.0	0.12	0.20	98.1	7.9	98.1±15.8
		实际样品（汽车制造工业涂装 生产线废气排口）	/	6.56	1.3~6.4	12	0.63	2.4	—	—	—
		实际样品（汽车制造工业涂装 生产线废气排口）	/	1.05	0.5~10	3.5	0.16	0.18	—	—	—
9	乙酸异戊酯	空白样品加标	5.00	5.53	1.2~4.3	7.2	0.40	1.2	111	8.0	111±16.0
		空白样品加标	20.0	20.7	1.0~3.7	4.2	1.1	2.7	103	4.4	103±8.8
		空白样品加标	80.0	79.8	0.9~6.5	7.8	7.3	19	99.8	7.8	99.8±15.6
		实际样品加标	1.00	0.996	1.0~4.3	4.8	0.08	0.16	99.6	4.8	99.6±9.6
10	1,3-二 甲基丁 醇乙酸 酯	空白样品加标	5.00	5.52	1.3~4.6	7.2	0.48	1.2	110	8.0	110±16.0
		空白样品加标	20.0	20.7	0.6~3.4	4.5	1.1	2.8	103	4.7	103±9.4
		空白样品加标	80.0	79.7	0.9~6.1	7.2	7.0	17	99.6	7.1	99.6±14.2
		实际样品加标	1.00	0.970	1.0~4.3	2.8	0.09	0.11	97.0	2.8	97.0±5.6

续表

序号	目标化合物	统一样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	精密度					正确度		
				总平均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2 S_{\bar{P}}$ (%)
11	乙酸戊酯	空白样品加标	5.00	5.54	1.4~4.5	9.8	0.46	1.6	111	10.8	111±21.6
		空白样品加标	20.0	20.9	1.0~3.5	4.5	1.2	2.8	105	4.7	105±9.4
		空白样品加标	80.0	80.1	1.0~7.8	9.2	8.4	22	100	9.2	100±18.4
		实际样品加标	1.00	0.966	1.1~5.9	4.3	0.10	0.15	96.6	4.3	96.6± 8.6