

《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（征求意见稿）》编制说明

《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》标准编制组

二〇二五年十二月

项目名称：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

项目统一编号：2025-9

项目承担单位：重庆市生态环境监测中心

编制组主要成员：邹家素、赵红静、钟声、况祖辉、秦容、金典、  
张国贤、王怀新、郭异礁

国家环境分析测试中心技术管理负责人：杜祯宇

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

# 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 | 乙酸酯类化合物的环境危害         | 3  |
| 2.2 | 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 | 9  |
| 2.3 | 相关法律法规要求             | 13 |
| 3   | 国内外相关分析方法研究          | 14 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 | 14 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究           | 17 |
| 3.3 | 国内外文献资料研究            | 18 |
| 3.4 | 本方法与国内外相关分析方法的关系     | 20 |
| 3.5 | 国内仪器设备概况             | 20 |
| 4   | 标准制订的基本原则和技术路线       | 21 |
| 4.1 | 标准制订的基本原则            | 21 |
| 4.2 | 标准制订的技术路线            | 22 |
| 5   | 方法研究报告               | 23 |
| 5.1 | 方法研究目标               | 23 |
| 5.2 | 规范性引用文件              | 26 |
| 5.3 | 方法原理                 | 26 |
| 5.4 | 干扰和消除                | 26 |
| 5.5 | 试剂和材料                | 26 |
| 5.6 | 仪器和设备                | 28 |
| 5.7 | 样品                   | 32 |
| 5.8 | 分析步骤                 | 54 |
| 6   | 方法比对                 | 81 |
| 6.1 | 方法比对方案               | 81 |
| 6.2 | 方法比对过程及结论            | 82 |
| 7   | 方法验证                 | 84 |
| 7.1 | 方法方案                 | 84 |
| 7.2 | 方法验证过程及结论            | 86 |
| 8   | 与开题报告的差异说明           | 88 |
| 9   | 标准实施建议               | 88 |
| 10  | 参考文献                 | 90 |
|     | 附件一：方法验证报告           | 94 |

# 《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（征求意见稿）》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2023 年 7 月 28 日，生态环境部生态环境监测司下达了《关于发布 2023 年国家生态环境监测标准预研究项目清单（第一批）的通知》（监测函〔2023〕23 号）。依据预研究通知要求，由重庆市生态环境监测中心负责开展《固定污染源废气 乙酸乙烯酯的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱法》预研究工作。2025 年 6 月 19 日，生态环境部法规司下达了《关于开展 2025 年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2025〕243 号）。依据实施通知，由重庆市生态环境监测中心承担《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》（项目统一编号为 2025-9）的生态环境监测分析方法标准的制订工作。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2023 年 7 月，重庆市生态环境监测中心接到预研究项目通知后，组织技术人员成立了《固定污染源废气 乙酸乙烯酯的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱法》标准编制组（以下简称“编制组”），由具有多年生态环境监测工作经验、丰富气相色谱分析和现场采样监测工作经历的技术人员组成。

#### 1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

编制组根据《生态环境标准管理办法》（部令第 17 号）和《国家生态环境监测标准预研究工作细则（试行）》（监测函〔2023〕35 号）的相关规定，检索和收集国内外相关标准和文献资料，了解国内外乙酸酯类化合物相关分析方法现状。参考英国标准协会（BSI）发布的标准方法（PD CEN/TS 13649: 2014）、国际标准化组织（ISO）发布的（ISO 16017-1: 2000）、生态环境部发布的（HJ 734-2014）和国内外相关文献资料，初步确定试验研究方案、技术路线等。

#### 1.2.3 开展实验室内研究工作

编制组根据研究方案、技术路线开展试验。开展的试验研究主要包括以下 8 个方面：①仪器分析条件的优化确定，主要开展了热脱附温度、分流比、色谱柱类型对比试验；②抗干扰试验，主要开展了正己烷、丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、苯系物等可能共存干扰物与目标化合物的抗干扰试验；③采样方法试验，进行了吸附剂类型对比试验，采样流量和穿透试验，水分干扰试验和高浓度样品采集试验；④标准溶液、标准气体和样品保存试验，

气标和液标对比试验；⑤方法性能指标研究，包括检出限、测定下限、精密度、正确度等指标；⑥质量保证与质量控制指标研究，包括空白、穿透率和校准等指标；⑦废气和空气样品的采样测定，选择 5 家企业进行固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气样品的采样测定；⑧方法比对试验，选择 2 种不同污染源的 actual 样品以及环境空气实际样品开展新方法 with 现行方法 HJ 734-2014 和 HJ 759-2023 的比对。通过上述试验，初步确定了标准方法的技术内容及检出限、测定下限、精密度、正确度等方法特性指标和质控要求，编制标准草案。

#### 1.2.4 组织开展方法验证工作

2024 年 6 月~2024 年 10 月，编制方法验证作业指导书，组织 7 家通过检验检测机构资质认定的实验室开展方法验证工作。编制组负责收集各验证单位的方法验证报告，在此基础上进行了数据汇总和分析，编制方法验证报告。

#### 1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2024 年 12 月，编制组按照相关要求完成《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》征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）的编写工作。

#### 1.2.6 生态环境监测标准预研究项目结题暨制修订项目开题论证会

2025 年 4 月 1 日，生态环境部生态环境监测司在北京召开了生态环境监测标准预研究项目结题暨制修订项目开题论证会。专家组听取了标准征求意见稿和标准编制说明的内容介绍，经质询、讨论后，形成审查意见：（1）项目主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；（2）项目主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；（3）项目定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组建议按照以下意见修改完善后，提请立项：（1）标准名称修改为《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》；（2）明确环境空气和废气采样设备的性能要求，包括流量范围及加热温度等；（3）删除文本中附录 B；（4）按照 HJ 168 和 HJ 565 要求进一步进行编辑性修改文本和编制说明。根据专家组意见，编制组对标准名称进行了修改，对环境空气和废气的采样设备性能要求进行了细化，并按照 HJ 168 和 HJ 565 要求对文本和编制说明进一步进行了修改完善。

#### 1.2.7 国家生态环境监测标准征求意见稿技术审查会

2025 年 12 月 3 日，生态环境部生态环境监测司召开了国家生态环境标准征求意见稿技术审查线上会议。专家组听取了标准征求意见稿和标准编制说明的内容介绍，经质询、讨论后，形成审查意见：（1）标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；（2）标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组通过该标准征求意见稿的技术审查，建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：（1）在编制说明中进一步补充完善目标物确定的依据；（2）在标准文本中进一步优化采样环节的质量保证和质量控制相关内容；（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。

根据专家组意见,编制组梳理了排放乙酸酯类化合物的国家和地方污染物排放标准,确定将排放标准中明确了排放限值的乙酸酯类化合物及其常见的同分异构体作为目标组分。编制组优化了质量保证和质量控制内容:(1)补充了吸附管清洁度检验质量控制要求;(2)根据试验结果,确定每个排气筒应至少采集1个穿透样品,环境空气和无组织排放监控点空气不采集穿透样品;(3)补充了现场采样注意事项。并按照HJ 168和HJ 565要求对文本和编制说明进一步进行了修改完善。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 乙酸酯类化合物的环境危害

#### 2.1.1 乙酸酯类化合物的基本理化性质

乙酸酯类化合物,又称醋酸酯类化合物,是乙酸与醇反应生成的一类有机化合物,化学通式为 $\text{CH}_3\text{COOR}$ ,常见的乙酸酯类有乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯等。常见的11种乙酸酯类化合物为具有一定芳香味或果香味的无色液体,密度大多比水小,相对密度在0.8~1.0之间;微溶或难溶于水,易溶于有机溶剂和类酯;沸点范围为 $50\text{ }^\circ\text{C}\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,属于挥发性有机物。常见的11种乙酸酯类化合物理化性质见表2-1。

表 2-1 常见乙酸酯类化合物理化性质一览表

| 序号 | 中文名称  | 英文名称           | 结构式                                      | CAS号     | 理化性质及用途   | 健康效应                  |
|----|-------|----------------|--|----------|---|-----------------------|
| 1  | 乙酸甲酯  | Methyl acetate | $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$              | 79-20-9  | 无色、有芳香气味的液体。易挥发、易燃烧。熔点 $-98\text{ }^\circ\text{C}$ ,沸点 $57\text{ }^\circ\text{C}$ 。相对密度0.9280。微溶于水,能与乙醇、乙醚等混溶。蒸气与空气混合可形成爆炸性混合物。用作硝酸纤维素、乙酸纤维素等的溶剂。           | 头痛;眼和上呼吸道刺激;眼神经损害。    |
| 2  | 乙酸乙烯酯 | Vinyl acetate  | $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$    | 108-05-4 | 无色可燃性液体,有强烈气味。其蒸气对眼睛有刺激性。熔点 $-93\text{ }^\circ\text{C}$ ,沸点 $72.7\text{ }^\circ\text{C}$ ,相对密度0.9342。不溶于水,溶于大多数有机溶剂。用于制造乙烯基树脂、合成纤维、橡胶、涂料和胶黏剂。               | 上呼吸道、眼和皮肤刺激;中枢神经系统损害。 |
| 3  | 乙酸乙酯  | Ethyl acetate  | $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$     | 141-78-6 | 无色、有果子香气的可燃性液体。熔点 $-83.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,沸点 $77.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,相对密度0.9005。易着火,微溶于水,溶于乙醇、氯仿、乙醚与苯。用作清漆稀释剂,人造革和硝酸纤维素塑料等的溶剂,也用作染料、药物和香料等的原料。 | 上呼吸道和眼刺激。             |
| 4  | 乙酸异丙  | Isopropyl      | $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ | 108-     | 具有梨样气味的无色透明液  | 对眼有一                  |

| 序号 | 中文名称         | 英文名称                      | 结构式                             | CAS号     | 理化性质及用途  | 健康效应                           |
|----|--------------|---------------------------|---------------------------------|----------|--|--------------------------------|
|    | 酯            | acetate                   | $(CH_3)_2$                      | 21-4     | 体。熔点 $-73\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $88.9\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 0.8732。微溶于水，可混溶于醇、乙醚、酯类等多数有机溶剂。用作医药品的萃取剂，制造香精、涂料等的溶剂和试剂等。                                    | 定的刺激作用和麻醉作用。                   |
| 5  | 乙酸丙酯         | Propyl acetate            | $CH_3COOCH_2CH_2CH_3$           | 109-60-4 | 无色澄清、有芳香气味的液体。熔点 $-92.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $101.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 0.8884。微溶于水，溶于醇、酮、酯、油类等多数有机溶剂。用于制造食用香料、硝化纤维溶剂，以及用于造漆、塑料、有机合成等。                | 眼和上呼吸道刺激。                      |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | SecButyl acetate          | $CH_3COOCH(CH_3)C_2H_5$         | 105-46-4 | 无色、有果子香气的液体。熔点 $-98.9\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $112\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 0.86。易燃。不溶于水，能与乙醇、乙醚以任意比例互溶。主要用作溶剂，化学试剂，调制香料。                                     | 具有麻醉作用。                        |
| 7  | 乙酸异丁酯        | Isobutyl acetate          | $CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$         | 110-19-0 | 无色、有果子香气的液体。熔点 $-98.9\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $117.2\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 0.87。易燃。微溶于水，能与乙醇、乙醚以任意比例互溶。用作硝化纤维和漆的溶剂，以及化学试剂，调制香料。                            | 具有麻醉作用，重者致死。                   |
| 8  | 乙酸丁酯         | Butyl acetate             | $CH_3COOC_4H_9$                 | 123-86-4 | 无色透明液体，有果子香味。熔点 $-73.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $126.1\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 0.8842。易燃，微溶于水，溶于醇、醚等多数有机溶剂。用作喷漆、人造革、胶片、硝化棉、树胶等溶剂及用于调制香料和药物。                   | 眼和上呼吸道刺激，有麻醉作用。                |
| 9  | 乙酸异戊酯        | Isoamyl acetate           | $CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$     | 123-92-2 | 有香蕉和梨气味的无色液体。熔点 $-78.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $142\text{ }^\circ\text{C}$ 。相对密度 0.876。微溶于水，溶于乙醇和乙醚、苯、乙酸乙酯、二硫化碳等多数有机溶剂。用作果子香精，亦用作无烟火药、喷漆、清漆和氯丁橡胶等的溶剂。用于纺织品的染色和加工。 | 蒸汽对眼和上呼吸道黏膜有刺激性；可引起皮肤干燥、皮炎、湿疹。 |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1,3-Dimethylbutyl acetate | $CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ | 108-84-9 | 有芳香气味的无色液体。熔点 $-63.8\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $144\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对密度 0.86。易燃，不溶于水，溶于乙醇等多数有机溶剂。用作硝化纤维素及油漆的溶剂，也用于香料。                                      | 眼、上呼吸道刺激；中枢神经系统抑制。             |
| 11 | 乙酸戊酯         | n-amyl acetate            | $CH_3COO(CH_2)_4CH_3$           | 628-63-7 | 有香味，无色透明液体。熔点 $-78.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $148\text{ }^\circ\text{C}$ 。相对密度 0.8708。难溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯、二硫化碳等。易燃。用做喷漆的溶剂和稀释剂，用于香料、化妆品等方面。                            | 眼、上呼吸道及皮肤刺激；消化道症状；贫血和嗜酸性粒细胞增   |

| 序号 | 中文名称 | 英文名称 | 结构式 | CAS号 | 理化性质及用途 | 健康效应 |
|----|------|------|-----|------|---------|------|
|    |      |      |     |      |         | 多。   |

### 2.1.2 乙酸酯类化合物对环境的影响

低分子量的乙酸酯类化合物具有挥发性，属于含氧挥发性有机化合物，在生产、运输、使用过程中极易排放到大气中，对眼和上呼吸道有强烈的刺激作用，高浓度时有麻醉作用。由于乙酸酯类化合物大多具有一定芳香味或果香味，在非常低的浓度下能够刺激嗅觉器官并引起人们不愉快及损坏生活环境，日本和澳大利亚新南威尔士州均将乙酸乙酯作为典型恶臭物质列入管控名录中；美国 EPA 将乙酸乙烯酯列入有害空气污染物清单；国内天津市和上海市制定的地方恶臭污染物排放标准将乙酸乙酯和乙酸丁酯列为控制指标。

### 2.1.3 乙酸酯类化合物的应用

乙酸酯类化合物是一种非常重要的有机化工原料和工业溶剂，广泛用于涂料及油漆、印刷、油墨及胶粘剂、制药、乙酸纤维、合成橡胶等生产过程中。几种重要乙酸酯类化合物的应用如下：

乙酸甲酯是一种重要的有机化工原料和化工产品，具有诸多优良的品质，如低沸点、强溶解力，作为一种绿色环保有机溶剂用于替代丙酮、丁酮、乙酸乙酯、环戊烷等，主要应用在树脂、涂料、油墨、油漆、胶粘剂、皮革生产过程所需的溶剂，聚氨酯泡沫发泡剂，天那水等，已经逐步发展成为一种重要的基础有机化工原料。2018 年中国乙酸甲酯产能总计为 214.65 万吨。

乙酸乙烯酯是世界一种产量较大的重要有机化工原料和化工产品，由于其化学结构中含有 C=C 不饱和双键，可用于生产聚乙酸乙烯酯（PVAc）、聚乙烯醇（PVA）、乙酸乙烯酯-乙烯共聚树脂（EVA）、乙酸乙烯酯-乙烯共聚乳液（VAE 乳液）以及乙烯-乙醇共聚物（EVOH）等多种化工产品，在纺织、化工、电子电气、建筑、造纸、卷烟、家具、包装、装潢装饰、化妆、洗涤、医药、印刷、橡胶、皮革以及化纤等众多领域应用广泛。据统计，2019 年乙酸乙烯酯消费量较大幅度增加，达到 232.76 万吨，2020 年，我国乙酸乙烯酯的生产能力为 275.0 万吨/年，到 2024 年，我国乙酸乙烯酯的生产能力将达到 335.0 万吨/年。

乙酸乙酯作为一种重要的化工原料，可用于制造乙酰胺、乙酰乙酸酯、甲基庚烯酮等；作为工业溶剂，用于涂料、粘合剂、乙基纤维素、人造革、油毡着色剂、人造纤维等产品中；作为粘合剂，用于印刷油墨、人造珍珠的生产；作为提取剂，用于医药、有机酸等产品的生产；作为香料原料，用于菠萝、香蕉、草莓等水果香精和威士忌、奶油等香料的主要原料；还可用作纺织工业的清洗剂和天然香料的萃取剂，也是制药工业和有机合成的重要原料。据统计，2018 年我国的乙酸乙酯总生产能力达到 188 万吨/年。

乙酸丙酯是一种重要的环保型有机溶剂，对多种合成树脂有优良的溶解能力，是乙基纤维素、硝基纤维素、苯乙烯、甲基丙烯酸树脂等许多合成树脂的有效溶剂。在医药行业，用于制造医药中间体。另外还广泛用于食用香精、日用化妆品、无烟火药等行业，也是工业常用的脱水剂等。

乙酸丁酯对乙基纤维素、乙酸一丁酸纤维素、聚苯乙烯、甲基丙烯酸树脂、氯化橡胶及多种天然树胶均有较好的溶解性能，在涂料、人造革、医药工业、电子工业、塑料工业、香料工业等方面有广泛应用。我国乙酸丁酯生产能力稳步增长，2011年生产能力为78.0万吨/年，2017年增加到139.0万吨/年。2017年表观消费量约为50.0万吨，其中涂料领域约占总需求量的65.0%，油墨约占11.0%，电子行业约占10.0%，塑料行业约占9.0%，香精以及医药等其他领域约占5.0%。

其他乙酸酯类化合物的用途见表2-1。

#### 2.1.4 乙酸酯类化合物生产和使用相关企业废气处理工艺和废气排放特征

乙酸酯类化合物的生产和使用企业主要分布在石油化学工业、汽车制造（含整车与零部件）、家具制造、包装印刷、涂料、油墨及粘胶剂制造工业。为了解相关行业企业废气排放特征，编制组对重庆市相关企业开展了调研，调研内容包括企业生产工艺、废气处理工艺、废气排放特征与参数、特征污染物排放情况等。

通过调研了解到，乙酸乙烯酯主要采用天然气乙炔法生产，以天然气为原料，甲烷部分氧化生成乙炔，并用副产的合成气生产乙酸，乙炔与乙酸在催化剂下生成乙酸乙烯酯。该工艺主要由天然气氧化裂解制乙炔、乙酸乙烯酯合成和乙酸乙烯酯分离精制3个工段。其他乙酸酯类化合物则主要是通过相应的醇和乙酸进行酯化反应获取。乙酸酯类化合物及其相关产品生产过程自动化水平较高，整个物料投入、反应过程处于封闭状态，生产过程中的废气来源主要包括：投料过程产生的少量逸散废气、反应过程产生的不凝气，卸料、分装过程产生的少量逸散废气、储罐呼吸废气。

乙酸酯类化合物使用企业乙酸酯类化合物的排放主要来源于含乙酸酯类化合物原辅材料的储存、调配、转移输送，以及涂饰、烘干、清洗等工序及含乙酸酯类化合物危险废物的贮存。

乙酸酯类化合物生产和使用企业生产线通常配套有冷凝、尾水和尾气回用等工艺，可有效降低废气排放量。相关企业废气处理工艺多样，包括直接燃烧、热力燃烧、催化燃烧、冷凝回收、喷淋吸收、活性炭吸附、UV光解、臭氧氧化、布袋除尘等单种或多种方法组合，各企业根据其生产工艺和废气排放特征选用单种或多种联合处理工艺并稳定运行，以保证废气稳定达标排放。

乙酸酯类化合物生产和使用企业废气排放情况调研见表2-2。

表 2-2 乙酸酯类化合物生产和使用企业废气排放情况调研

| 企业编码   | 企业类型       | 主要原辅材料及使用量   | 主要产品及产能   | 主要生产<br>工艺         | 废气处理工艺<br>(主要排放口)                        | 固定污染源有组织排放废气<br>烟气参数  |
|--------|------------|--|---|--------------------|--|---|
| 生产企业 A | 有机化学原材料制造  | 乙酸丁酯溶剂: 7.44 t/a;<br>乙二醇: 80 t/a;<br>乙酸: 470000 t/a;<br>天然气: 1510550943 Nm <sup>3</sup> ;<br>乙烯: 5566.271 t/a。                   | 乙酸甲酯: 210000 t/a;<br>乙酸乙烯酯: 500000 t/a;<br>乙烯与乙酸乙烯酯共聚物<br>(VAE): 120000 t/a;<br>聚乙烯醇树脂: 310000 t/a。 | 裂解、合成、精馏、聚合、醇解     | 冷凝法、吸收法                                  | 烟温: 常温;<br>水分含量: 3.0%;<br>烟气流速: 6 m/s~16 m/s;<br>标干流量: 300 m <sup>3</sup> /h ~ 600 m <sup>3</sup> /h。   |
| 生产企业 B | 有机化学原料制造   | 乙酸: 39426 t/a;<br>乙醇: 21880 t/a;<br>丁醇: 16338 t/a。   | 乙酸乙酯和乙酸丁酯: 80000 t/a。   | 连续工艺酯化技术           | 火炬燃烧                                     | /   |
| 使用企业 C | 包装印刷       | 乙酸乙酯溶剂: 1800 t/a;<br>乙酸丁酯溶剂: 820 t/a;<br>乙酸正丙酯: 900 t/a。   | 包材: 56000 t/a。  | 喷涂                 | 蓄热式热氧化炉燃烧                                | 烟温: 116 °C;<br>水分含量: 2.25%;<br>烟气流速: 12.5 m/s;<br>标干流量: 8.49×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /h。   |
| 使用企业 D | 医药制造       | 乙酸乙酯: 2.67 t/a;<br>二氯甲烷、环氧乙烷、庚烷、甲基环己烷、辛醇、乙醇、丙烯醇、丙酮、甲醇等。  | 多拉菌素: 3.61 t/a。   | 105 单体发酵           | ①碱喷淋+水喷淋+干式过滤+沸石吸附脱附+氧化燃烧<br>②两级喷淋+光催化氧化 | ①<br>烟温: 27.3 °C;<br>水分含量: 3.60%;<br>烟气流速: 9.8 m/s;<br>废气流量: 8.47×10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h。<br>②<br>烟温: 26.5 °C;<br>水分含量: 1.8%;<br>烟气流速: 9.2 m/s;<br>废气流量: 3.62×10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h。 |
| 使用企业 E | 汽车零部件及配件制造 | ①<br>乙酸乙酯溶剂: 15.2 t/a;<br>乙酸丁酯溶剂: 45.6 t/a;<br>乙酸丙酯: 6.08 t/a。<br>②<br>乙酸乙酯溶剂: 11.2 t/a;<br>乙酸丁酯溶剂: 33.6 t/a;<br>乙酸丙酯: 4.48 t/a。 | ①<br>保险杠: 27.4 万套/年。<br>②<br>扰流板: 17.2 万套/年。  | ①<br>喷涂<br>②<br>喷涂 | ①<br>三室蓄热式热氧化炉热力焚烧<br>②<br>沸石转轮          | ①<br>烟温: 108.7 °C;<br>水分含量: 3.21 %。<br>烟气流速: 11.78 m/s。<br>标干流量: 2.90×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /h。<br>②<br>烟温: 38.7 °C;<br>水分含量: 3.08%;   |

| 企业编码   | 企业类型            | 主要原辅材料及使用量   | 主要产品及产能   | 主要生产<br>工艺 | 废气处理工艺<br>(主要排放口) | 固定污染源有组织排放废气<br>烟气参数   |
|--------|-----------------|--|---|------------|-------------------|--|
|        |                 |  |   |            |                   | 烟气流速: 12.71 m/s;<br>标干流量: 4.22×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /h。  |
| 使用企业 F | 整车制造            | 清洗溶剂 (含乙酸乙酯、乙酸丁酯): 203 t/a;<br>2K 清漆 (含乙酸丁酯): 293.4 t/a;<br>固化剂 (含乙酸丁酯): 128.2 t/a。  | 汽车: 22 万辆/年。  | 喷涂、烘干      | 回收式热力焚烧           | 烟温: 34.7 °C~220.9 °C;<br>水分含量: 2.2%~5.9%;<br>烟气流速: 4.3 m/s~12.4 m/s;<br>标干流量: 8.37×10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h ~ 8.47×10 <sup>5</sup> m <sup>3</sup> /h。   |
| 使用企业 G | 整车制造            | 溶剂型清洗溶剂 (含 65%~75%的乙酸丁酯): 275.76 t/a;<br>2K 清漆 (含 15%~25%的乙酸丁酯): 清漆 561 t/a;<br>2K 哑光清漆 (10%~20%的乙酸丁酯): 2.016 t/a。                                   | 汽车: 36 万辆/年。  | 喷涂、烘干      | 回收式热力焚烧           | 烟温: 147.2 °C~223.6 °C;<br>水分含量: 3.4%~3.5%;<br>烟气流速: 11.0 m/s~13.2 m/s;<br>标干流量: 1.18×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /h ~ 1.21×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /h。 |
| 使用企业 H | 整车制造            | 溶剂型清洗溶剂 (含 65%~75%的乙酸丁酯): 281.16 t/a; 2K 清漆 (含 15%~25%的乙酸丁酯): 240.384 t/a; 2K 清漆配套固化剂 (20%~30%的乙酸丁酯): 92.958 t/a; 2K 哑光清漆 (10%~20%的乙酸丁酯): 2.304 t/a。 | 汽车: 39 万辆/年。  | 喷涂、烘干      | 回收式热力焚烧           | 烟温: 122.0 °C~231.9 °C;<br>水分含量: 2.6%~3.9%;<br>烟气流速: 9.5 m/s~12.8 m/s;<br>标干流量: 7.96×10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /h ~ 1.85×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /h。  |
| 使用企业 I | 汽柴油车整车制造        | 电泳底漆: 4120 t/a; 罩光漆: 1100 t/a;<br>色漆: 1600 t/a; 中涂漆: 620 t/a。  | 汽柴油车: 16 万辆/年   | 喷涂         | 回收式热力焚烧           | 烟温: 264 °C;<br>水分含量: 3.5%;<br>烟气流速: 20.7 m/s;<br>标干流量: 1.34×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /h。   |
| 使用企业 J | 汽车零部件及配件制造      | 稀释剂: 70 t/a; 涂料: 210 t/a   | 汽车零部件及配件: 467 万件/年                                    | 涂装         | 沸石转轮+蓄热式热力焚烧      | 烟温: 54 °C;<br>水分含量: 3.5%;<br>烟气流速: 5.3 m/s;<br>标干流量: 1.18×10 <sup>5</sup> m <sup>3</sup> /h。   |
| 使用企业 K | 涂料制造, 油墨及类似产品制造 | 乙酸乙酯: 1100 t/a;<br>乙酸丙酯: 500 t/a;<br>乙酸异丙酯: 500 t/a;<br>乙酸丁酯: 1000 t/a;<br>乙酸异丁酯: 500 t/a;<br>乙酸仲丁酯: 600 t/a;  | 稀释剂: 24000 t/a;<br>清洗剂: 12000 t/a;<br>洗涤剂: 12000 t/a。 | 混兑         | 活性炭吸附             | 烟温: 32.3 °C;<br>水分含量: 3.2%;<br>烟气流速: 3.9 m/s;<br>标干流量: 7460 m <sup>3</sup> /h。   |

相关企业固定污染源有组织排放废气受生产工艺和反应进程影响，多以连续周期性的方式进行排放，少数工段以间歇方式排放。废气排放量与企业生产规模相关，大型企业一般为大流量（10000 m<sup>3</sup>/h~100000 m<sup>3</sup>/h），中小型企业多为中流量（1000 m<sup>3</sup>/h~10000 m<sup>3</sup>/h）和小流量（<1000 m<sup>3</sup>/h）。废气主要成分包括水蒸气、颗粒物、氮氧化物、二氧化硫、CO、CO<sub>2</sub>和挥发性有机物（VOCs）。调研的企业，主要的特征污染物为VOCs。废气中VOCs组分依据官能团不同可分为烷烃、烯烃、苯系物、醇类、醛类、酮类、醚类、酯类、酸类等，其组分及排放浓度与生产原料、生产工艺、反应温度、反应进程、废气处理工艺、处理效率等因素相关。废气中水分含量差异较大，与废气来源、废气处理工艺和余热回收效率等因素有关，不同企业和生产线废气水分含量在0.7%~5.9%之间。采用燃烧处理工艺的废气烟温较高，与燃烧工艺和热回收效率有较大关系，不同企业燃烧处理后废气的烟温在常温~264℃之间。采用吸附、冷凝、喷淋等处理工艺的废气烟温较低，烟温在常温~32.3℃之间。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

### 2.2.1 生态环境质量标准、生态环境风险管控标准与污染物排放标准对目标化合物监测要求

#### 2.2.1.1 国家污染物排放标准

我国生态环境质量标准和排放标准对乙酸酯类化合物的管控类型分两种：一是对单项指标实行管控，明确规定排放限值。这类型的排放标准有《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015），其规定乙酸乙烯酯的有组织排放限值为20 mg/m<sup>3</sup>。二是未对乙酸酯类单项制定排放限值，采用总挥发性有机物（TVOC）作为污染物控制项目，规定根据企业使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品和有关环境管理要求，筛选确定计入TVOC的物质。这类排放标准在资料性附录中提供了生产过程中排放的典型大气污染物。如《农药制造工业大气污染物排放标准》（GB 39727-2020）规定TVOC的有组织排放限值为150 mg/m<sup>3</sup>，附录B提供的典型大气污染物有乙酸乙酯；《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》（GB 37824-2019）TVOC的有组织排放限值有80 mg/m<sup>3</sup>和120 mg/m<sup>3</sup>，附录A提供的典型大气污染物有乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯等乙酸酯类；《制药工业大气污染物排放标准》（GB 37823-2019）TVOC的有组织排放限值有100 mg/m<sup>3</sup>和150 mg/m<sup>3</sup>，附录A提供的典型大气污染物有乙酸戊酯、乙酸丙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯类。

#### 2.2.1.2 地方污染物排放标准

与国家污染物排放标准相同，地方排放标准在对乙酸酯类化合物进行管控时也是按单项指标或作为TVOC的一部分进行管控。

各地方排放标准对单项乙酸酯类的具体管控情况见表2-3和表2-4。从表2-3和表2-4可以看出，北京、上海、浙江、天津、江苏、福建、河北、四川和陕西出台的大气污染物综合排放标准或行业排放标准对部分乙酸酯类化合物制定了排放限值。不同排放标准控制

的指标和限值略有不同，北京市《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）和《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》（DB 11/447-2015）根据工作场所有害因素职业接触限值，将行业特征污染物和重点关注污染物之外的有机气态污染物分为3类，涉及到的乙酸酯类有9种；其他排放标准涉及到的乙酸酯类有1种~3种。

不同排放标准规定乙酸酯类的固定污染源有组织排放废气浓度范围为 $10\text{ mg/m}^3\sim 200\text{ mg/m}^3$ ，其中乙酸甲酯 $80\text{ mg/m}^3$ ，乙酸乙酯 $40\text{ mg/m}^3\sim 80\text{ mg/m}^3$ ，乙酸丙酯 $20\text{ mg/m}^3\sim 80\text{ mg/m}^3$ ，乙酸丁酯 $40\text{ mg/m}^3\sim 200\text{ mg/m}^3$ ，乙酸戊酯 $80\text{ mg/m}^3$ ，乙酸乙烯酯 $20\text{ mg/m}^3$ ，2-乙氧基乙酸乙酯 $50\text{ mg/m}^3\sim 80\text{ mg/m}^3$ ，2-甲氧基乙基乙酸酯 $50\text{ mg/m}^3\sim 80\text{ mg/m}^3$ ，1,3-二甲基丁醇乙酸酯 $80\text{ mg/m}^3$ ，乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计） $10\text{ mg/m}^3\sim 80\text{ mg/m}^3$ 。

厂界大气污染物排放限值范围为 $0.2\text{ mg/m}^3\sim 6.0\text{ mg/m}^3$ ，其中乙酸甲酯 $1\text{ mg/m}^3\sim 4\text{ mg/m}^3$ ，乙酸乙酯 $1.0\text{ mg/m}^3\sim 4.0\text{ mg/m}^3$ ，乙酸丙酯 $4.0\text{ mg/m}^3$ ，乙酸丁酯 $0.4\text{ mg/m}^3\sim 4\text{ mg/m}^3$ ，乙酸戊酯 $2\text{ mg/m}^3$ ，乙酸乙烯酯 $0.2\text{ mg/m}^3$ ，2-乙氧基乙酸乙酯 $0.6\text{ mg/m}^3$ ，2-甲氧基乙基乙酸酯 $0.4\text{ mg/m}^3$ ，1,3-二甲基丁醇乙酸酯 $6\text{ mg/m}^3$ ，乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计） $1.5\text{ mg/m}^3\sim 4.0\text{ mg/m}^3$ 。整体看，排放限值较低的是乙酸乙烯酯。

由于乙酸酯类广泛应用于家具制造业、包装印刷业和表面涂装等行业，为了实现挥发性有机物的精细化管控，涉及以上行业的地方排放标准将乙酸酯类作为TVOC的一部分进行管控，如重庆市的《汽车整车制造表面涂装大气污染物排放标准》（DB 50/577-2015）、《摩托车及汽车配件制造表面涂装大气污染物排放标准》（DB 50/660-2016）、《家具制造业大气污染物排放标准》（DB 50/757-2017）、《包装印刷业大气污染物排放标准》（DB 50/758-2017），上海市的《家具制造业大气污染物排放标准》（DB 31/1059-2017），山东省的挥发性有机物排放标准第1-7部分，江西省的挥发性有机物排放标准第1-6部，广东省《家具制造行业挥发性有机化合物排放标准》（DB 44/814-2010）、《包装印刷行业挥发性有机化合物排放标准》（DB 44/815-2010）、《表面涂装（汽车制造业）挥发性有机化合物排放标准》（DB 44/816-2010）、《制鞋行业挥发性有机化合物排放标准》（DB 44/817-2010）、《集装箱制造业挥发性有机物排放标准》（DB 44/1837-2016）等。

### 2.2.1.3 国家职业卫生排放标准

其他行业中国家职业卫生排放标准《工作场所有害因素职业接触限值·化学因素》（GBZ 2.1-2019）对部分乙酸酯类化合物的职业接触限值进行了规定，其时间加权平均容许浓度（PC-TWA）分别为1,3-二甲基丁醇乙酸酯 $300\text{ mg/m}^3$ ；乙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯为 $200\text{ mg/m}^3$ ；乙酸戊酯（全部异构体）为 $100\text{ mg/m}^3$ ；2-乙氧基乙基乙酸酯 $30\text{ mg/m}^3$ ；2-甲氧基乙基乙酸酯 $20\text{ mg/m}^3$ ；乙酸乙烯酯为 $10\text{ mg/m}^3$ 。

表 2-3 国家和地方排放标准对乙酸酯类化合物排放限值规定（固定污染源废气）

| 标准类型    | 标准名称   | 化合物名称                                | 标准限值  |
|---------|--|--------------------------------------|---|
| 国家标准    | 《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）                                     | 乙酸乙烯酯                                | 20 mg/m <sup>3</sup>  |
| 北京市地方标准 | 《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）、《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》（DB 11/447-2015） | 乙酸甲酯                                 | 80 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸乙烯酯                                | 20 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸乙酯                                 | 80 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸丙酯                                 | 80 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸丁酯                                 | 80 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸戊酯                                 | 80 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 2-乙氧基乙酸乙酯                            | 50 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 2-甲氧基乙基乙酸酯                           | 50 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 《有机化学品制造业大气污染物排放标准》（DB 11/1385-2017） | 乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）  |
| 上海市地方标准 | 《大气污染物综合排放标准》（DB 31/933-2015）                                      | 乙酸乙烯酯                                | 20 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）                   | 50 mg/m <sup>3</sup>  |
|         | 《涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准》（DB 31/881-2015）                         | 乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）                   | 80 mg/m <sup>3</sup>  |
|         | 《恶臭（异味）污染物排放标准》（DB 31/1025-2016）                                   | 乙酸乙酯                                 | 50 mg/m <sup>3</sup>  |
| 乙酸丁酯    |  | 50 mg/m <sup>3</sup>                 |   |
| 浙江省地方标准 | 《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》（DB 33/2015-2016）                              | 乙酸乙烯酯                                | 20 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸乙酯                                 | 40 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸丙酯                                 | 20 mg/m <sup>3</sup>  |
|         | 《工业涂装工序大气污染物排放标准》（DB33/2146-2018）                                  | 乙酸酯类（乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯数学加和）             | 一般控制区域：60 mg/m <sup>3</sup><br>严格控制区域：50 mg/m <sup>3</sup>  |
| 天津市地方标准 | 《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018）  | 乙酸乙酯                                 | 1.5~10 kg/h   |
|         |  | 乙酸丁酯                                 | 1.2~6.9 kg/h  |
| 江苏省地方标准 | 《化学工业挥发性有机物排放标准》（DB32/3151-2016）                                   | 乙酸乙烯酯                                | 20 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）                   | 50 mg/m <sup>3</sup>  |
| 福建省地方标准 | 《工业涂装工序挥发性有机物排放标准》（DB 35/1783-2018）                                | 乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）                   | 家具制造：40 mg/m <sup>3</sup><br>汽车整车制造：40 mg/m <sup>3</sup><br>船舶制造：50 mg/m <sup>3</sup><br>涉涂装工序其他行业：50 mg/m <sup>3</sup> |
| 河北省地方标准 | 《青霉素类制药挥发性有机物和恶臭特征污染物排放标准》（DB 13/2208-2015）                        | 乙酸丁酯                                 | 200 mg/m <sup>3</sup>   |
| 四川省地方标准 | 《固定污染源大气挥发性有机物排放标准》（DB 51/2377-2017）                               | 乙酸乙酯                                 | 40 mg/m <sup>3</sup>  |
|         |  | 乙酸丁酯                                 | 40 mg/m <sup>3</sup>  |
| 陕西省地方标准 | 《挥发性有机物排放控制标准》（DB 61/T1061-2017）                                   | 乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）                   | 印刷和涂料：50 mg/m <sup>3</sup><br>油墨及其类似产品制造：80 mg/m <sup>3</sup>   |

表 2-4 国家和地方排放标准对乙酸酯类化合物排放限值规定（无组织排放监控点空气）

| 标准类型    | 标准名称  | 化合物名称                              | 标准限值                  |
|---------|---|------------------------------------|-----------------------|
| 北京市地方标准 | 《大气污染物综合排放标准》<br>(DB 11/501-2017)                       | 乙酸甲酯                               | 4.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸乙烯酯                              | 0.2 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸乙酯                               | 4.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸丙酯                               | 4.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸丁酯                               | 4.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸戊酯                               | 2.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 2-乙氧基乙酸乙酯                          | 0.6 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 2-甲氧基乙基乙酸酯                         | 0.4 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯                       | 6.0 mg/m <sup>3</sup> |
| 上海市地方标准 | 《大气污染物综合排放标准》<br>(DB 31/ 933-2015)                      | 乙酸乙烯酯                              | 0.2 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸乙酯                               | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸丁酯                               | 0.5 mg/m <sup>3</sup> |
|         | 《涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准》<br>DB 31/881-2015            | 乙酸乙酯                               | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 《恶臭（异味）污染物排放标准》<br>DB 31/1025-2016 | 乙酸乙酯                  |
| 乙酸丁酯    | 工业区：0.9 mg/m <sup>3</sup><br>非工业区：0.4 mg/m <sup>3</sup> |                                    |                       |
| 浙江省地方标准 | 《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》<br>(DB 33/2015-2016)               | 乙酸乙烯酯                              | 0.2 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸乙酯                               | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸丙酯                               | 4.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         | 《工业涂装工序大气污染物排放标准》<br>(DB33/2146-2018)                   | 乙酸甲酯                               | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸乙酯                               | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸丁酯                               | 0.5 mg/m <sup>3</sup> |
| 天津市地方标准 | 《恶臭污染物排放标准》<br>(DB 12/059-2018)                         | 乙酸乙酯                               | 3.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸丁酯                               | 0.4 mg/m <sup>3</sup> |
| 江苏省地方标准 | 《化学工业挥发性有机物排放标准》<br>(DB32/3151-2016)                    | 乙酸乙烯酯                              | 0.2 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）                 | 4.0 mg/m <sup>3</sup> |
| 福建省地方标准 | 《工业涂装工序挥发性有机物排放标准》<br>(DB 35/1783-2018)                 | 乙酸乙酯                               | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |
| 河北省地方标准 | 《青霉素类制药挥发性有机物和恶臭特征污染物排放标准》<br>(DB 13/2208-2015)         | 乙酸丁酯                               | 1.2 mg/m <sup>3</sup> |
| 四川省地方标准 | 《固定污染源大气挥发性有机物排放标准》<br>(DB 51/2377-2017)                | 乙酸乙酯                               | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |
|         |   | 乙酸丁酯                               | 1.0 mg/m <sup>3</sup> |
| 陕西省地方标准 | 《挥发性有机物排放控制标准》<br>(DB 61/T1061-2017)                    | 乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）                 | 1.5 mg/m <sup>3</sup> |

### 2.2.2 环境管理重点工作涉及的目标化合物监测要求

为全面加强挥发性有机物（VOCs）污染防治工作，强化重点地区、重点行业、重点污染物的减排，提高管理的科学性、针对性和有效性，遏制臭氧上升势头，促进环境空气质量持续改善，2017年9月13日原环境保护部印发了《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》（以下简称《方案》）。《方案》明确提出应加快标准体系建设，制修订制药、农药、汽车涂装、集装箱制造、印刷包装、家具制造、人造板、涂料油墨、纺织印染、船舶制造、储油库、汽油运输、干洗、油烟等行业大气污染物排放标准，制订挥发性有机物无组织排放控制标准，修订恶臭污染物排放标准和大气污染物综合排放标准。建立与排放标准相适应的VOCs监测分析方法标准、监测仪器技术要求。

2018年6月16日，《中共中央国务院关于全面加强生态环境保护坚决打好污染防治攻坚战的意见》印发实施，提出坚决打赢蓝天保卫战，加强工业企业大气污染综合治理。强化工业企业无组织排放管理，推进挥发性有机物排放综合整治。

2018年6月27日，国务院印发《打赢蓝天保卫战三年行动计划》，提出实施VOCs专项整治方案。制定石化、化工、工业涂装、包装印刷等VOCs排放重点行业和油品储运销综合整治方案，出台泄漏检测与修复标准，编制VOCs治理技术指南。开展VOCs整治专项行动，严厉打击违法排污行为。同时提出加快制修订制药、农药、日用玻璃、铸造、工业涂装类、餐饮油烟等重点行业污染物排放标准，以及VOCs无组织排放控制标准。

2021年11月2日，《中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》印发实施，明确提出“十四五”时期乃至2035年生态文明建设和生态环境保护的主要目标、重点任务和关键举措。其中第十二条“着力打好臭氧污染防治攻坚战”指出“完善挥发性有机物监测技术和排放量计算方法，在相关条件成熟后，研究适时将挥发性有机物纳入环境保护税征收范围”。

2023年12月7日，《中共中央国务院关于全面推进美丽中国建设的意见》明确提出，持续深入打好蓝天保卫战，强化挥发性有机物综合治理，实施源头替代工程。

以上政策文件的相继印发实施，说明在今后一段时间内，挥发性有机物的控制和治理仍然是打好蓝天保卫战的关键点，建立与排放标准相适应的VOCs监测分析方法标准则是为打好蓝天保卫战提供坚实的技术支撑。

### 2.3 相关法律法规要求

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国大气污染防治法》第二十三条规定“国务院生态环境主管部门负责制定大气环境质量和大气污染源的监测和评价规范，组织建设与管理全国大气环境质量和大气污染源监测网，组织开展大气环境质量和大气污染源监测，统一发布全国大气环境质量状况信息”。

因此，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，有必要开展环境空气和废气中 11 种乙酸酯类化合物的固相吸附-热脱附/气相色谱法标准制订。

### 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

编制组通过检索国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、美国职业安全与健康管理局（OSHA）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）等有关空气和废气中 VOCs 监测的系列方法标准。国外标准中，大气和工业场所空气中 VOCs 采用不锈钢罐、活性炭管或热解析管收集样品，经预浓缩、溶剂解析或热脱附后 GC 或 GC/MS 分析测定。废气中 VOCs 监测指标分为总量指标（按法规、定义及方法不同，有总挥发性有机物、不含甲烷的总气态有机物、总碳氢含量等）和挥发性有机物单组分；现场采样主要使用吸附介质采样和直接采样 2 种原理的技术，其中直接采样法普遍使用氟材料材质气袋；检测方法有在线自动检测、采样后送回实验室分析或现场直接测定等多种，分析方法以气相色谱、非分散红外等技术为主，对气相色谱法使用的色谱分离柱、检测器没有限制，包括 FID、PID、ECD、MS 等检测器都有所涉及。主要国家、地区及国际组织关于空气和废气中挥发性有机化合物的监测分析方法详见表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 国外关于空气中 VOC 的监测分析方法

| 标准编号              | 标准名称  | 分析方法  | 包含的乙酸酯类 |
|-------------------|---|---|---------|
| EPA Method TO-1   | Method for the Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Tenax® Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)   | 采用 Tenax®吸附管采集环境空气沸点范围在 80 °C ~ 200 °C 的挥发性有机化合物，样品热解析后使用 GC/MS 进行分析。     | /       |
| EPA Method TO-2   | Method for the Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)                            | 采用碳分子筛吸附剂采集环境空气中沸点范围在 -15 °C ~ 120 °C 的挥发性有机化合物，样品热解析后使用 GC/MS 进行分析。      | /       |
| EPA Method TO-3   | Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Cryogenic Preconcentration Techniques and Gas Chromatography with Flame Ionization and Electron Capture Detection | 使用低温预浓缩技术采集环境空气中沸点范围在 -10 °C ~ 200 °C 的挥发性有机化合物，再使用 GC/FID 或 GC/ECD 进行分析。 | /       |
| EPA Method TO-14A | Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography   | 罐采样，低温预浓缩富集样品，GC 分析。  | /       |
| EPA Method TO-15  | Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS)                                  | 罐采样，低温预浓缩富集样品，GC/MS 分析。   | 乙酸乙烯酯   |
| EPA               | Determination of Volatile Organic   | 吸附管主动式采样，样品热  | 乙酸甲酯    |

| 标准编号                  | 标准名称   | 分析方法   | 包含的乙酸酯类  |
|-----------------------|--|--|--|
| Method TO-17          | Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes  | 解析后使用 GC/MS 测定环境空气中的挥发性有机化合物。  |  |
| ASTMD 5466-21         | Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Compounds in Atmospheres (Canister Sampling, Mass Spectrometry Analysis Methodology)  | 罐采样, 低温预浓缩富集样品, GC/MS 分析。  | /  |
| ASTMD 3686-20         | Standard Practice for Sampling Atmospheres to Collect Organic Compound Vapors (Activated Charcoal Tube Adsorption Method)  | 规定了使用活性炭管收集大气环境中挥发性有机化合物的采样方法。   | 乙酸甲酯、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、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、2-乙氧基乙酸乙酯 |
| ASTM D3687-19         | Standard Test Method for Analysis of Organic Compound Vapors Collected by the Activated Charcoal Tube Adsorption Method  | 使用活性炭管收集大气环境中挥发性有机化合物, 二硫化碳解析, GC/FID 测定, GC/MS 做补充鉴别。                     | /  |
| ISO 16000-6: 2021 (E) | Indoor air —Part 6:Determination of organic compounds (VVOC, VOC, SVOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID | 吸附管采样, 样品经热解析后使用带有 MS 或 MS-FID 检测器的气相色谱仪测定室内或试验箱空气中的有机化合物 (VVOC、VOC、SVOC)。 | 乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸乙烯酯、2-乙氧基乙酸乙酯、2-甲氧基乙基乙酸酯            |
| ISO 16017-1: 2000     | Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1 : Pumped sampling                       | 采用吸附剂管主动采样, 经过热脱附, 使用 GC-MS/FID/PID 等分析。                                   | 乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、2-乙氧基乙酸乙酯、2-甲氧基乙基乙酸酯       |
| ISO 16017-2: 2003     | Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 2: Diffusive sampling                     | 使用吸附管被动采样, 经过热脱附, 使用 GC-MS/FID/PID 等分析。                                    | 乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、2-乙氧基乙酸乙酯、2-甲氧基乙基乙酸酯                  |
| JIS A 1965: 2015      | 室内及实验室内空气中挥发性有机化合物使用 TenaxTA 吸附剂的泵采样、加热脱离及使用 MS 或 MS-FID 的气相色谱定量   | 同 ISO 16000-6  | /  |
| JIS A 1966: 2015      | 室内空气中挥发性有机化合物(VOC)的吸附捕集·加热脱离 毛细管气相色谱法进行采样及分析单泵采样   | 同 ISO 16017-1  | /  |
| JIS A 1967: 2015      | 室内空气中挥发性有机化合物(VOC)的吸附捕集·加热脱离 毛细管气相色谱法的采样及分析单被动采样   | 同 ISO 16017-2  | /  |
| 日本环境省《有害空气污染物测量方法手册》  | 空气中苯等挥发性有机化合物 (VOC) 的测量方法  | 适用于大气环境中挥发性有机化合物的定性、定量分析。采用不锈钢罐、活性炭管或热解析管收集样品, GC/MS 分析测定。                 | /  |

表 3-2 国外关于固定污染源废气中 VOC 的监测分析方法

| 标准编号                        | 标准名称  | 分析方法   | 乙酸酯类化合物                               |
|-----------------------------|---|--|---------------------------------------|
| EPA Method 18               | Volatile Organic Compounds - Gas Chromatography   | 用于固定污染源废气中挥发性有机化合物的定性、定量分析。提供了直接进样、稀释进样、吸附管采样、气袋采样等四种采样方式，检测器可采用 ECD、ELCD、FID 等。指标满足方法规定要求的挥发性有机化合物都可以采用该方法。 | /                                     |
| EPA Method 25               | Gaseous Nonmethane Organic Emissions  | 用于固定污染源废气中气态非甲烷有机化合物总量（TGNMO）的监测分析。使用真空瓶采样，GC/FID 分析。  | /                                     |
| EPA Method 25A              | Gaseous Organic Concentration - Flame Ionization  | 用于连续测定固定污染源废气中总气态有机碳（Total Organic Compounds, TOC）的排放浓度及总量。通过加热过滤装置取样，直接进入 FID 检测器进行测定。                      | /                                     |
| EPA Method 25B              | Gaseous Organic Concentration - Infrared Analyzer   | 主要用于连续测定固定污染源废气中总气态有机碳（Total Organic Compounds, TOC）的排放浓度及总量。通过加热过滤装置取样，直接进入非分散红外（NDIR）分析仪进行测定。              | /                                     |
| EPA Method 0040             | Sampling of Principal Organic Hazardous Constituents from Combustion Sources Using Tedlar Bags, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods                              | 用于燃烧源废气中挥发性有机化合物的采集，使用加热过滤装置采集样品，使用冷凝装置收集和去除水分，使用 Tedlar® 袋收集样品。   | /                                     |
| EPA Method 8260D            | Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)  | 用于测定各种介质中的挥发性有机化合物，针对不同的介质及目标化合物，选用不同的方法进行样品采集及制备，最后通过 GC/MS 进行分析测定。   | 乙酸乙酯、乙酸乙烯酯（EPA Method 0040 气袋采样，直接进样） |
| Conditional Test Method 028 | Determination of Gaseous Organic Compounds by Direct Interface GC/MS  | 用于固定污染源废气中 36 种挥发性有机化合物的在线分析，采样器直接与气相色谱-质谱联用仪相连。   | /                                     |
| ASTM D6420-18               | Standard Test Method for Determination of Gaseous Organic Compounds by Direct Interface Gas Chromatography-Mass Spectrometry  | 用于固定污染源废气中 36 种挥发性有机化合物的在线分析，采样器直接与气相色谱-质谱联用仪相连。是 Conditional Test Method 028 的替代方法。                         | /                                     |
| ISO 13199: 2012             | Stationary source emissions — Determination of total volatile organic compounds (TVOCs) in waste gases from non-combustion processes—Non-dispersive infrared analyser equipped with catalytic converter | 使用配备催化转换器将挥发性有机化合物氧化为二氧化碳的非分散红外吸收（NDIR）分析仪测定固定污染源废气中总挥发性有机化合物（TVOCs）的含量。该方法适用于非燃烧过程中 TVOCs 排放的测定。            | /                                     |
| ISO 20264: 2019             | Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of individual volatile organic compounds (VOCs) in waste gases from non-combustion processes                                      | 使用傅里叶变换红外（FTIR）光谱法测定非燃烧过程废气中单个挥发性有机化合物的浓度。   | /                                     |
| ISO 25139: 2011             | Stationary source emissions — Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography   | 用于测定固定污染源废气中甲烷（CH <sub>4</sub> ）的排放浓度。使用气袋或玻璃容器采集样品，GC/FID 分析。   | /                                     |

| 标准编号               | 标准名称  | 分析方法   | 乙酸酯类化合物 |
|--------------------|---|--|---------|
| ISO 25140: 2010    | Stationary source emissions — Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID)  | 主要用于连续测定固定污染源废气中甲烷的排放浓度。   | /       |
| CEN/TS 13649: 2014 | Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption | 主要用于固定污染源废气中挥发性有机化合物的定性、定量分析。使用活性炭管或热解析管采集样品，GC/FID或GC/MS测定。该方法允许采用热解析分析时收集小体积的样品（如单个挥发性有机化合物的浓度超过 500 µg/m <sup>3</sup> 时，可只采集 100 mL 的样品）。 | /       |
| EN 12619: 2013     | Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon — Continuous flame ionisation detector method   | 用于固定污染源废气中的挥发性有机化合物的测定，结果以总碳（TVOC）的质量浓度表示。通过取样探头、颗粒过滤器和加热取样管线将烟气直接送入 FID 检测器进行分析。  | /       |
| JIS B 7989: 2008   | 废气中挥发性有机化合物 (VOC)的自动测量方法  | 方法使用气袋采样，催化氧化-非分散红外吸收（NDIR）分析仪或者火焰离子化检测器（FID）测定固定污染源废气中挥发性有机化合物的浓度。  | /       |
| 日本环境省              | 《有害空气污染物测量方法手册》   | 该方法提供了气袋、玻璃真空瓶、不锈钢罐和活性炭管等四种采样方式，根据目标化合物种类及实际样品情况，可以选用 GC/FID、GC/ECD 或者 GC/MS 等方法进行分析测定。  | /       |

目前，国外尚无专门针对空气和废气中乙酸酯类化合物监测的分析方法标准，但可检索到测定空气和废气中包含一种或几种乙酸酯类化合物的挥发性有机物分析方法标准。如 EPA Method 0040 采用 Tedlar®袋收集燃烧源废气中的挥发性有机物，再采用 EPA Method 8260D 中直接进样 GC-MS 法分析，监测的物质有乙酸乙酯和乙酸乙烯酯。ASTM D3686-20 使用活性炭管收集大气环境中挥发性有机化合物，包含 11 种乙酸酯类。ISO 16000-6: 2021 (E)、ISO 16017-1: 2000 和 ISO 16017-2: 2003 采用吸附管主动或被动采样，经过热脱附，使用 GC-MS/FID/PID 等分析挥发性有机物，包含的乙酸酯类有 7 种~9 种；以上方法以单一或组合吸附剂（高分子吸附剂、炭黑吸附剂和碳分子筛吸附剂）进行空气样品采集，以流速 20 mL/min~200 mL/min 采集 1 L~10 L，后经热脱附解析，以 5%-苯基-95% 甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱作为分离柱，GC-MS/FID/PID 测定挥发性有机物。

### 3.2 国内相关分析方法研究

我国现有的生态环境标准监测方法体系中，针对或涉及环境空气和废气中乙酸酯类化合物的分析方法标准有 2 个，分别是《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）和《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》（HJ 734-2014）。国家卫生和计划生育委员会发布了工作场所空气中包含乙酸酯类的挥发性有机化合物测定方法《工作场所空气有毒物质测定第 59 部分：挥发性有机化合物》（GBZ/T 300.59-2017），详见表 3-3。

表 3-3 乙酸酯类的相关标准分析方法

| 序号 | 标准名称及编号           | 适用范围                         | 方法特点                                 |  |              |                  |
|----|-------------------|------------------------------|--------------------------------------|--|--------------|------------------|
|    |                   |                              | 测定对象                                 | 方法检出限  | 样品采集         | 分析条件             |
| 1  | HJ 759-2023       | 环境空气和无组织排放监控点空气              | 乙酸乙烯酯、乙酸乙酯                           | 乙酸乙烯酯 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、乙酸乙酯 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  | 内壁惰性化处理的不锈钢罐 | 苏玛罐+毛细管柱+GC/MS 仪 |
| 2  | HJ 734-2014       | 适用于固定污染源有组织排放的 24 种挥发性有机物测定。 | 乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯                  | 当采样体积为 300 mL 时，乙酸乙酯 0.006 $\text{mg}/\text{m}^3$ ，乙酸丁酯 0.005 $\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙二醇单甲醚乙酸酯 0.005 $\text{mg}/\text{m}^3$ | 多层吸附剂的吸附采样管  | 热脱附+气相色谱+质谱检测器   |
| 3  | GBZ/T 300.59-2017 | 适用于工作场所空气中挥发性有机化合物的测定        | 乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯 | 采集 1.5 L 空气样品时，最低检出浓度范围为 0.05 $\text{mg}/\text{m}^3 \sim 0.25 \text{mg}/\text{m}^3$  | 活性炭采集，二硫化碳解析 | 气相色谱柱分离，质谱检测器检测  |

HJ 759-2023 采用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气和无组织排放监控点空气样品，经冷阱浓缩、热解析后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测，适用于环境空气中包括乙酸乙烯酯和乙酸乙酯在内的 65 种挥发性有机物的测定。该方法灵敏度高，但除需配备气相色谱-质谱联用仪外，还需配置气体冷阱浓缩仪、浓缩仪自动进样器、罐清洗装置、气体稀释装置、采样罐、液氮罐等诸多设备，操作复杂，对检测人员的技术水平要求较高。

HJ 734-2014 使用填充了合适吸附剂的吸附管直接采集固定污染源废气样品（或先用气袋采集然后再将气袋中的气体采集到固体吸附管中），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，适用于固定污染源废气中包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯在内的 24 种挥发性有机物的测定。该方法采样和预处理过程简单，分析速度快，无溶剂污染，检出限低，但质谱仪线性范围较窄，高浓度样品容易超过校准曲线的最高点。

GBZ/T 300.59-2017 采用活性炭采集空气中挥发性有机化合物的蒸气，用二硫化碳解析，气相色谱-质谱法分析，可以检测 7 种乙酸酯类化合物。该方法需要使用沸点低、挥发性强、毒性大的二硫化碳溶剂，易对环境造成污染，对人体健康造成危害。

### 3.3 国内外文献资料研究

文献中专门研究空气和废气中乙酸酯类的文章较少，主要是针对工作场所空气中的乙酸酯类，见表 3-4。研究方法多采用固体吸附剂吸附空气中的乙酸酯类化合物，提取溶剂解析，GC-FID 检测；固体吸附剂主要用活性炭管，提取溶剂为常见的二硫化碳、甲醇-二氯甲烷溶剂等。

表 3-4 文献报道乙酸酯类化合物分析方法

| 序号 | 介质      | 目标化合物                                      | 吸附材料      | 采样条件   | 保存条件                               | 提取溶剂                | 仪器                    | 检出限  | 参考文献        |
|----|---------|--|-----------|--|------------------------------------|---------------------|-----------------------|--|-------------|
| 1  | 工作场所空气  | 乙酸乙烯酯                                      | 对苯二酚浸渍活性炭 | 100 mL/min 采集 15 min 或者 50 mL/min 采集 4 h~8 h | 4 °C 保存 7 d                        | 二硫化碳                | DB-FFAP 色谱柱, GC-FID   | 乙酸乙烯酯 0.7 mg/m <sup>3</sup> (以采集 1.5 L 空气样品计)                              | 谢玉璇 等, 2015 |
| 2  | 工作场所空气  | 乙酸乙酯、乙酸丁酯                                  | 活性炭管      | 200 mL/min 流量采集 15 min                       | /                                  | 二硫化碳                | FFAP 色谱柱, GC-FID      | 乙酸乙酯 0.13 mg/m <sup>3</sup> 、乙酸丁酯 0.14 mg/m <sup>3</sup> (以采集 3.0 L 空气样品计) | 冯婉丽 等, 2014 |
| 3  | 工作场所空气  | 乙酸乙酯                                       | 活性炭管      | /  | /                                  | 二硫化碳                | TG-Wax MS 色谱柱, GC-FID | 0.31 µg/mL   | 陈国通 等, 2020 |
| 4  | 空气      | 乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯 | 活性炭管      | 600 mL/min 采集 30 min                         | /                                  | 二硫化碳                | DB-624 色谱柱, GC-FID    | 0.0024 mg/m <sup>3</sup> ~0.0087 mg/m <sup>3</sup> (以采集 18 L 空气样品计)        | 彭辉, 2019    |
| 6  | 工作场所空气  | 2-甲氧基乙基乙酸酯、2-乙氧基乙基乙酸酯                      | 活性炭管      | 200mL/min 采集 15 min 或者 50mL/min 流量采集 4 h~8 h | 室温保存 14 d                          | 二氯甲烷: 甲醇=95:5 (V/V) | DB-FFAP 色谱柱, GC-FID   | 最低定量浓度分别为 0.20 mg/m <sup>3</sup> 和 0.09 mg/m <sup>3</sup> (以采集 3.00 L 空气计) | 凌伟洁 等, 2017 |
| 7  | 固定污染源废气 | 乙酸乙酯、乙酸丁酯                                  | 活性炭管      | 500 mL/min 采集 20 min                         | 室温保存 8 h、4 °C 保存 24h、-20 °C 保存 48h | 二硫化碳                | DB-WAX 色谱柱, GC-FID    | 0.1 mg/ m <sup>3</sup> (以采集 10 L 气体计)                                      | 刘坤 等, 2016  |

### 3.4 本方法与国内外相关分析方法的关系

目前，国内外的分析方法尚未有同时采集测定环境空气和废气中乙酸酯类化合物的方法。本方法根据乙酸酯类化合物的理化性质，选取适合的采样方法进行对比测试，研究不同配气浓度和采样流量对目标化合物的吸附效率，以及不同含水量对目标化合物稳定性和采样效率的影响，进而确定适合的采样方法；参考标准方法及文献资料并结合编制组前期试验结果，对仪器分析条件进行优化，同时开展抗干扰试验，确定本方法的仪器参考条件。环境空气和无组织排放监控点空气的样品采集参照 ISO 16000-6: 2021(E)、《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》(HJ 583-2010)、《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 644-2013) 等方法进行，样品的布点、采样时间、频率和质控措施按照《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194-2017)、《环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 644-2013) 和《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000) 执行。固定污染源有组织采样参照英国标准协会 PD CEN/TS 13649: 2014 和 HJ 734-2014 等方法进行，布点、采样按照《固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996) 和《固定污染源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007) 中相关规定执行。

### 3.5 国内仪器设备概况

#### 3.5.1 采样设备概况

采样设备主要包括空气采样器、烟气采样器和冷凝除湿装置。得益于 HJ 583-2010、HJ 644-2013 和 HJ 734-2014 等监测标准的发布和实施，用于 VOCs 采样的微流量采样器不断被研发和改进，并逐步得到广泛应用。考察了市场上 3 个主要研发和生产现场监测仪器和采样设备的国产仪器供应厂家生产的 3 款 VOCs 采样设备，其参数见表 3-5。

表 3-5 不同厂家用于 VOCs 采样的微流量采样器参数

| 仪器厂家和型号   | 机型  | 流量计   | 流量范围<br>(mL/min) | 准确度  |
|-----------|-----|-------|------------------|--|
| 明华 MH3050 | 一体式 | 孔板流量计 | 10~200           | 10 mL~100 mL 优于±5%；<br>100 mL~200 mL 优于±2.5% |
| 崂应 3038   | 分体式 | 质量流量计 | 10~200           | 不超过±5%                                       |
| 众瑞 3714   | 分体式 | 孔板流量计 | 10~200           | ±2.5%  |

GB/T 16157-1996 的 9.3.3 对“除湿和气液分离”提出了技术要求，HJ 734-2014 的 6.8 和 7.3.1 提出采用半导体制冷除湿装置或冰浴小型撞击式水分收集器进行除湿制冷。目前国产废气 VOCs 采样设备，主要有 2 种类型：(1) 分体式采样系统：即采样管、冷凝除湿装置与采样泵分离的采样系统，如崂应 3038、众瑞 3714。其采样泵单独使用时，可以用于空气样品采集；与采样管、冷凝除湿装置串联时，可以用于废气样品采集。分体式采样系统使用的冷凝除湿装置通常为冰浴小型撞击式水分收集器，依靠冰水浴对废气进行制冷和除湿。(2) 一体式采样系统：采样管、冷凝除湿装置和采样泵集成为一体化的采样系统，该系统主要使用的是基于半导体电子制冷原理的冷凝除湿装置。如明华 MH 系列采样系统，

由采样管、冷凝器和储水瓶组成，具有前端加热和后端制冷功能，采样管加热温度在 100℃~160℃范围内任意设置，制冷温度可在 0℃~4℃（±2℃）范围内任意设置，制冷时间小于 15 min，出口废气露点温度可控制在 4℃以下。

以上能够满足 HJ 583-2010、HJ 644-2013 和 HJ 734-2014 等监测标准的采样设备，同样适用于本标准环境空气和废气的采样，有利于本标准的实施和应用。

### 3.5.2 分析设备概况

为了解目前国内各级生态环境监测站和社会化检验检测机构配备的吸附管液标（或/和气标）加载设备和热脱附-气相色谱仪的配备情况，开展了问卷调查，共调查检测机构 89 家，其中省级监测站 9 家，市级和区县级监测站 42 家（重庆 20 家，外地 22 家），社会化检验检测机构 38 家（重庆 11 家，外地 27 家），详细分析情况见表 3-6 和表 3-7。

表 3-6 仪器设备配置情况

| 调查检验检测机构数量/个 | 配置液/气标加载平台机构数量/个 | 配置比例/% | 配置热脱附-气相色谱仪机构数量/个 | 配置比例/% | 配置热脱附-气相色谱质谱联用仪机构数量/个 | 配置比例/% |
|--------------|------------------|--------|-------------------|--------|-----------------------|--------|
| 89           | 29               | 32.6   | 46                | 51.7   | 60                    | 67.4   |

表 3-7 仪器设备品牌占比情况

| 吸附管液标（或/和气标）加载设备品牌 | 占比/% | 热脱附设备品牌 | 占比/% | 气相色谱仪品牌 | 占比/% |
|--------------------|------|---------|------|---------|------|
| MARKES             | 43.3 | PE      | 50.0 | 安捷伦     | 41.3 |
| 安谱                 | 20.0 | MARKES  | 26.0 | 岛津      | 34.8 |
| 莱创                 | 10.0 | /       | /    | PE      | 10.9 |
| 总计                 | 73.3 | 总计      | 76.0 | 总计      | 87.0 |

配置吸附管液标（或/和气标）加载设备的机构占 43.3%，配置热脱附-气相色谱仪的机构占 51.7%，配置热脱附-气相色谱质谱联用仪的机构 67.4%。吸附管液标（或/和气标）加载设备主要品牌为 MARKES、安谱和莱创，占比 73.3%。热脱附设备主要品牌为 PE 和 MARKES，占比 76.0%。气相色谱仪主要品牌为安捷伦、岛津和 PE，占比 87.0%。可以看出，仪器设备配备情况有利于标准方法的普及应用。本标准制订的分析方法符合我国目前检测仪器、试剂和材料的供应情况；符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要生态环境检测机构使用并达到规定的要求。

## 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

本标准制订参考了国内外标准及文献中的方法技术，兼顾了国内监测机构现有的能力和实际情况，确保了方法标准的科学性、先进性、普适性和可操作性，并符合《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求。标准制订的基本原则如下：

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求

无组织排放监控点空气的测定下限满足表 2-4 中北京市、上海市、浙江省、天津市、江苏省、福建省、河北省、四川省和陕西省等地方标准乙酸酯类化合物无组织排放监控点空气限值  $0.2 \text{ mg/m}^3 \sim 6.0 \text{ mg/m}^3$  的要求；固定污染源有组织排放废气的测定下限满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）以及表 2-3 中北京市、上海市、浙江省、天津市、江苏省、福建省、河北省、四川省和陕西省等地方标准乙酸酯类化合物有组织排放限值  $20 \text{ mg/m}^3 \sim 200 \text{ mg/m}^3$  的要求。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求

选取 7 家通过检验检测机构资质认定或实验室认可的实验室，采用空白加标样品、实际样品分别对本标准进行验证，确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项指标准确可靠。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用

方法操作步骤常规，使用的试剂材料和仪器设备常见，使用不同厂家的仪器进行验证，使方法具有普遍适用性，易于推广使用。

## 4.2 标准制订的技术路线

本标准的制订是在国内外相关标准及文献资料的基础上，通过条件试验选择合适的样品采集方法、仪器分析条件、干扰消除方法，确定方法的检出限、测定下限、准确度、标准溶液、标准气体和样品保存条件等技术要求，确定方法的质量保证和质量控制措施，按照规范要求开展方法验证试验，确保标准方法的科学性、规范性和可操作性。本标准制订的技术路线如图 4-1 所示。

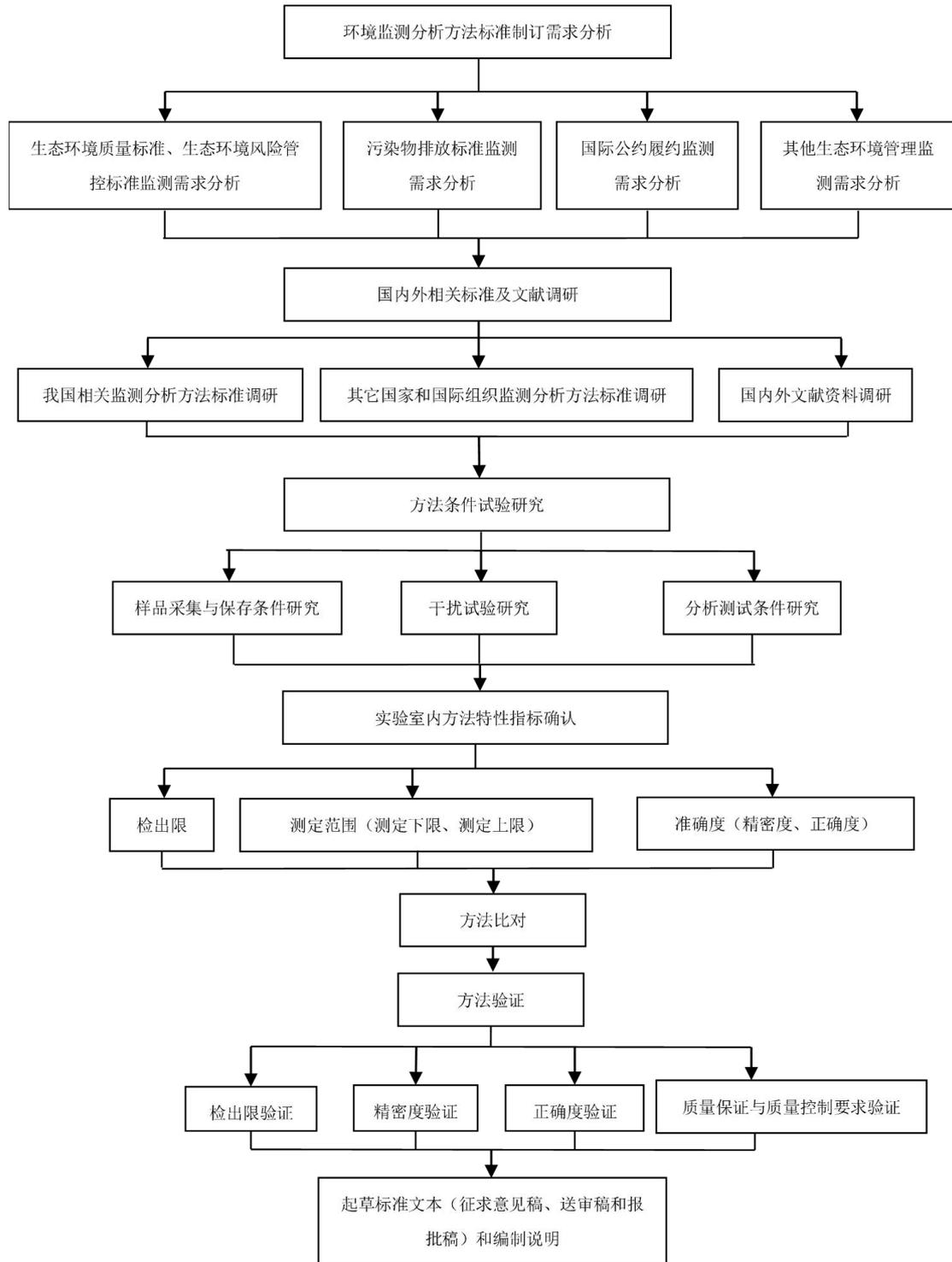


图 4-1 技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究目标

#### 5.1.1 适用范围及目标组分

### 5.1.1.1 适用范围

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等 11 种乙酸酯类化合物的测定。

### 5.1.1.2 目标组分的确定

为满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《农药制造工业大气污染物排放标准》（GB 39727-2020）、《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》（GB 37824-2019）、《制药工业大气污染物排放标准》（GB 37823-2019）等国家和地方污染物排放标准，将排放标准中明确了排放限值的乙酸酯类化合物及其常见的同分异构体作为目标组分，初步确定本方法的目标组分为 15 种乙酸酯类化合物：乙酸乙烯酯、乙酸甲酯、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、乙酸叔丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、丙二醇甲醚乙酸酯、2-乙氧基乙酸乙酯、2-甲氧基乙基乙酸酯、1,3-二甲基丁醇乙酸酯。

在建立标准曲线和测定乙酸酯类精密度、正确度时，发现无论使用标准溶液或标准气体，乙酸叔丁酯响应均不稳定。试验如下：①准备 10 根老化后的吸附管，加载目标化合物 6000 ng 后，热脱附-气相色谱分析，计算样品的相对偏差和相对标准偏差，以考察目标化合物响应值的重复性，统计结果见表 5-1，可以看出乙酸叔丁酯的相对偏差范围为-30%~12%，相对标准偏差为 11%，远大于其他乙酸酯类的相对偏差（-6.9%~8.4%）和相对标准偏差（1.8%~4.4%）。②加载乙酸叔丁酯 20 ng~12000 ng 至吸附管后，热脱附进样，气相色谱分析，各个含量的乙酸叔丁酯峰面积见图 5-1，从图中可以看出，乙酸叔丁酯在含量范围为 20 ng~1000 ng 时，含量和峰面积呈线性（ $r=0.976$ ）；含量增加，线性变差（ $r=0.677$ ），12000 ng 时的峰面积与 8000 ng 接近。这可能是由于乙酸叔丁酯热稳定性差，容易发生分子内脱水生成烯烃或者发生分子间脱水生成醚。

表 5-1 含量为 6000 ng 的目标化合物峰面积统计结果

| 序号 | 目标化合物        | 相对偏差最小值 (%) | 相对偏差最大值 (%) | 相对标准偏差 (%) |
|----|--------------|-------------|-------------|------------|
| 1  | 乙酸甲酯         | -4.6        | 8.4         | 3.7        |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | -6.9        | 5.6         | 4.4        |
| 3  | 乙酸乙酯         | -3.3        | 3.0         | 1.8        |
| 4  | 乙酸异丙酯        | -3.2        | 3.2         | 2.0        |
| 5  | 乙酸叔丁酯        | -30         | 12          | 11         |
| 6  | 乙酸正丙酯        | -5.1        | 2.2         | 2.1        |
| 7  | 乙酸仲丁酯        | -3.2        | 4.4         | 2.1        |
| 8  | 乙酸异丁酯        | -2.8        | 3.4         | 1.9        |
| 9  | 乙酸丁酯         | -5.4        | 2.0         | 2.1        |
| 10 | 2-甲氧基乙酸乙酯    | -6.6        | 2.6         | 3.0        |
| 11 | 丙二醇甲醚乙酸酯     | -6.1        | 2.1         | 2.5        |
| 12 | 乙酸异戊酯        | -4.9        | 1.9         | 2.0        |
| 13 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | -4.7        | 2.1         | 2.1        |

| 序号 | 目标化合物     | 相对偏差最小值 (%) | 相对偏差最大值 (%) | 相对标准偏差 (%) |
|----|-----------|-------------|-------------|------------|
| 14 | 2-乙氧基乙酸乙酯 | -6.7        | 3.6         | 3.8        |
| 15 | 乙酸戊酯      | -6.0        | 2.0         | 2.3        |

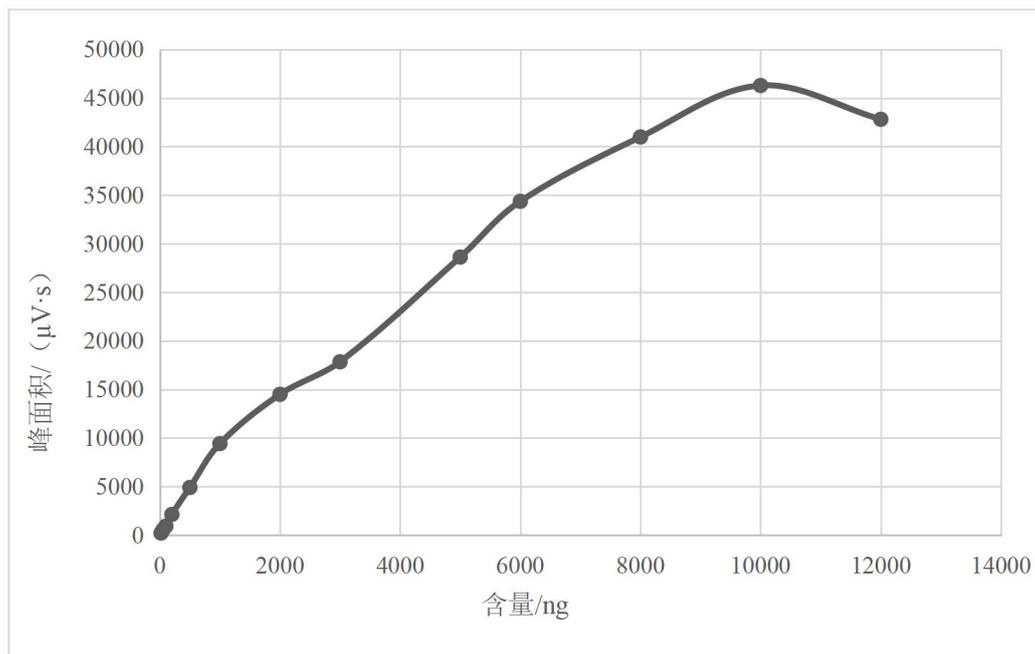


图 5- 1 不同含量乙酸叔丁酯的峰面积

在开展水分含量对目标化合物采样效率的影响时，2-甲氧基乙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯和 2-乙氧基乙酸乙酯 3 个物质在水分含量为 5% 时，3 个物质由于具有一定的水溶性，约 30% 的含量进入冷凝水中；当水分含量为 20% 时，约 80% 的含量进入冷凝水中，采样效率降低至 14.0 %~30.4 %；其余物质随水分含量增加，采样效率无明显变化，水分含量为 2.5%~20% 时，采样效率为 90.2 %~120 %，可以不用分析冷凝水中的目标化合物含量，同样能保证采样吸附效率≥80% 以上。详细试验结果见第 5.7.8 部分。

综上，确定环境空气和废气中乙酸酯类化合物的目标组分为 11 种，分别是乙酸甲酯、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、1,3-二甲基丁醇乙酸酯。在选定色谱柱和分析条件下，各组分互不干扰，且有良好的分离度。

### 5.1.2 本标准拟达到的特性指标

对于有环境质量和污染物排放标准的目标化合物，其检出限、测定下限和测定上限等应满足相关环境质量和污染物排放标准的测定要求；对于无相关环境质量和污染物排放标准的目标化合物，其特性指标参照对应的同分异构体执行，详见表 5-2。

表 5- 2 本标准拟达到的特性指标

| 序号 | 目标化合物 | 厂界限值<br>mg/m <sup>3</sup> | 测定下限要求<br>mg/m <sup>3</sup> | 检出限要求<br>mg/m <sup>3</sup> | 有组织限值<br>mg/m <sup>3</sup> | 测定上限要求<br>mg/m <sup>3</sup> |
|----|-------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1  | 乙酸甲酯  | 1.0~4.0                   | ≤1.0                        | ≤0.25                      | 80                         | ≥80                         |
| 2  | 乙酸乙烯酯 | 0.2                       | ≤0.2                        | ≤0.05                      | 20                         | ≥20                         |

| 序号 | 目标化合物        | 厂界限值<br>mg/m <sup>3</sup> | 测定下限要求<br>mg/m <sup>3</sup> | 检出限要求<br>mg/m <sup>3</sup> | 有组织限值<br>mg/m <sup>3</sup> | 测定上限要求<br>mg/m <sup>3</sup> |
|----|--------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 3  | 乙酸乙酯         | 1.0~4.0                   | ≤1.0                        | ≤0.25                      | 40~80                      | ≥80                         |
| 4  | 乙酸丙酯         | 4.0                       | ≤4.0                        | ≤1.0                       | 20~80                      | ≥80                         |
| 5  | 乙酸异丙酯        | /                         | ≤4.0                        | ≤1.0                       | /                          | ≥80                         |
| 6  | 乙酸丁酯         | 0.4~4                     | ≤0.4                        | ≤0.10                      | 40~200                     | ≥200                        |
| 7  | 乙酸仲丁酯        | /                         | ≤0.4                        | ≤0.10                      | /                          | ≥200                        |
| 8  | 乙酸异丁酯        | /                         | ≤0.4                        | ≤0.10                      | /                          | ≥200                        |
| 9  | 乙酸戊酯         | 2.0                       | ≤2.0                        | ≤0.50                      | 80                         | ≥80                         |
| 10 | 乙酸异戊酯        | /                         | ≤2.0                        | ≤0.50                      | /                          | ≥80                         |
| 11 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 6.0                       | ≤6.0                        | ≤1.5                       | 80                         | ≥80                         |

## 5.2 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）

## 5.3 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。

## 5.4 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，必要时更换色谱柱验证，或使用气相色谱-质谱仪确认定性结果。

## 5.5 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。

### 5.5.1 甲醇（CH<sub>3</sub>OH）：色谱纯。

### 5.5.2 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，参照标准样品证书要求保存；也可以甲醇为溶剂，采用纯度 $\geq 95.0\%$ 的标准物质配制， $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻、避光和密封可保存 2 a。

### 5.5.3 标准溶液保存试验

将标准溶液转移至棕色玻璃试剂瓶中，置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻、避光和密封保存。于不同时间恢复至室温后进行测试，以刚打开的标准溶液为基准，计算存放不同时间目标化合物的回收率。标准溶液的稳定性测试结果见表 5-3。结果表明，在上述条件下标准溶液保存至 27 个月时，目标化合物浓度均未发生明显变化，回收率在 92.9%~100%。因此，本标准规定，标准溶液在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光和密封可保存 24 个月，使用时应恢复至室温并摇匀。

表 5-3 标准溶液稳定性测试结果

| 序号 | 目标化合物        | 开封后不同保存时间回收率 (%) |            |           |            |            |            |
|----|--------------|------------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
|    |              | 2024.1.16        | 2023.10.16 | 2023.9.11 | 2023.07.15 | 2023.03.17 | 2021.10.18 |
|    |              | 0 个月             | 3 个月       | 4 个月      | 6 个月       | 10 个月      | 27 个月      |
| 1  | 乙酸甲酯         | 100              | 99.5       | 104       | 90.6       | 98.3       | 92.9       |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 100              | 99.5       | 101       | 97.3       | 93.3       | 99.6       |
| 3  | 乙酸乙酯         | 100              | 99.3       | 102       | 98.6       | 100        | 97.9       |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 100              | 99.2       | 101       | 97.3       | 102        | 101        |
| 5  | 乙酸丙酯         | 100              | 98.8       | 100       | 96.4       | 99.4       | 95.9       |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 100              | 98.6       | 101       | 97.2       | 99.7       | 100        |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 100              | 98.5       | 99.5      | 97.5       | 99.1       | 98.0       |
| 8  | 乙酸丁酯         | 100              | 98.6       | 99.7      | 98.6       | 99.5       | 96.5       |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 100              | 99.8       | 99.5      | 98.4       | 98.6       | 95.8       |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 100              | 98.3       | 99.0      | 98.0       | 100.3      | 97.6       |
| 11 | 乙酸戊酯         | 100              | 98.3       | 99.9      | 98.1       | 99.4       | 96.0       |

### 5.5.4 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  $5.0\text{ mg/m}^3$  或  $80\text{ mg/m}^3$  ( $293.15\text{ K}$ ,  $101.325\text{ kPa}$ )。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。

### 5.5.5 标准气体保存试验

将 2023 年 11 月 28 日配制的质量浓度为  $80\text{ mg/m}^3$  有证标准气体，储存于钢瓶中常温保存。放置不同时间后向吸附管加载一定体积的标准气体，使目标化合物质量为  $6000\text{ ng}$ 。以初次测定的峰面积为基准，计算放置不同时间后的回收率，试验结果见表 5-4。结果表明，标准气体放置 12 个月的回收率为 94.8%~108%，说明标准气体质量浓度未发生明显

变化，可以常温保存至少 12 个月。因此本标准规定，含有 11 种乙酸酯类化合物的有证标准气体，储存于钢瓶中，常温下保存，可保存 1 a。

表 5- 4 标准气体稳定性测试结果 (%)

| 序号 | 目标化合物        | 3 个月回收率 (%) | 6 个月回收率 (%) | 12 月回收率 (%) |
|----|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 1  | 乙酸甲酯         | 99.9        | 106         | 103         |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 99.7        | 102         | 98.2        |
| 3  | 乙酸乙酯         | 98.9        | 104         | 94.8        |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 98.4        | 105         | 106         |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 98.2        | 103         | 96.8        |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 97.7        | 107         | 108         |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 98.7        | 106         | 105         |
| 8  | 乙酸丁酯         | 96.7        | 104         | 96.0        |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 97.3        | 106         | 101         |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 96.6        | 106         | 98.0        |
| 11 | 乙酸戊酯         | 95.4        | 107         | 97.0        |

5. 5. 6 氮气：纯度  $\geq 99.999\%$ 。

5. 5. 7 氢气：纯度  $\geq 99.99\%$ 。

5. 5. 8 空气：经净化管除水、除烃净化。

## 5. 6 仪器和设备

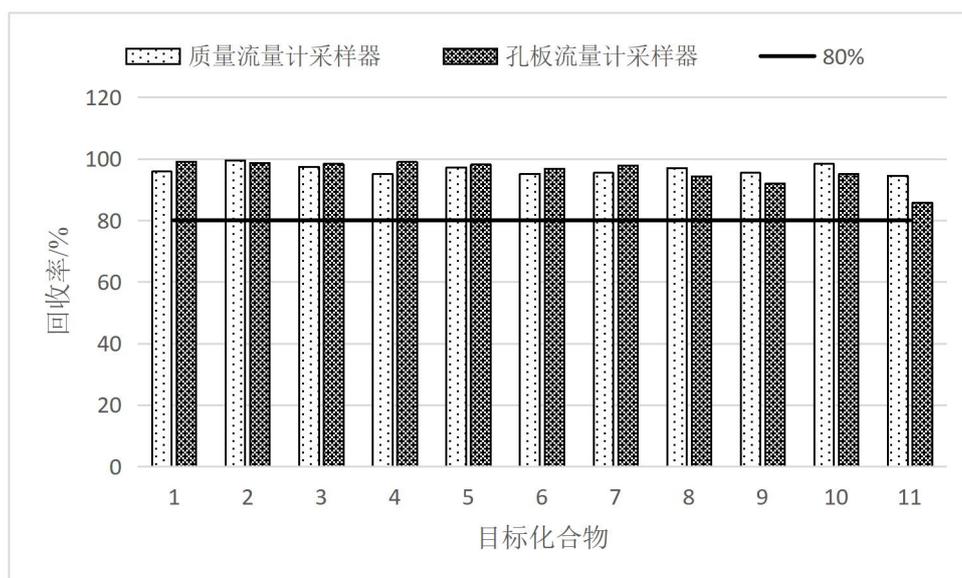
### 5. 6. 1 环境空气采样器

具备流量控制功能，流量范围为 20 mL/min~200 mL/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 规定。

### 5. 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 mL/min~200 mL/min。采样管应具备加热和保温功能，加热温度不低于 120 °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。

目前国产挥发性有机物采样泵主要有孔板流量计和质量流量计。由于孔板流量计比质量流量计造价更低，气体采样泵中应用更广泛。编制组考察了市面上分别使用孔板流量计 (明华 MH3050) 和质量流量计 (崂应 3038) 的两款采样器的采样效率。采用博纯有限责任公司的湿度发生和气体混合装置，稀释和加湿 80 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体，制备水分含量为 5%、浓度为 20 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体，分别采用 2 款采样器采样，以 100 mL/min 采样 3 min，计算回收率，试验结果见图 5-2。结果表明，两款采样器采集的目标化合物回收率均在 80 % 以上，能够满足采样要求。



注：目标化合物序号同表 5-9。

图 5- 2 采用不同流量计采样器采集样品的目标化合物回收率

### 5.6.3 颗粒物过滤器

参照《固定污染源废气 70 种挥发性有机物的测定真空瓶采样/气相色谱-质谱法（送审稿）（二次征求意见稿）》，确定过滤废气中颗粒物的装置（孔径 $\leq 10 \mu\text{m}$ ）。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。

### 5.6.4 采样管材质考察

根据 HJ/T 47-1999 中 4.1.2 规定，采样管的材料应选用耐高温、耐腐蚀和不吸附被测气体的材料。由于乙酸酯类化合物具有一定的极性，易被化学性质相似的材料吸附。因此选取市面上常用于 VOCs 采样的采样管材质进行考察，包括乳白色的聚四氟乙烯（PTFE）和透明的全氟乙烯丙烯共聚物（FEP）。管线长度在 1.0 m~1.2 m，管线外径 1/8 英寸（3.2 mm）、内径 1/16 英寸（1.6 mm），使用前均采用加热及氮气冲洗干净。配制 20 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体，连接不同的采样管线，在常温和加热 120 °C 条件下，以 100 mL/min 采样 3 min，以未连接采样管的为基准，计算目标化合物的回收率，试验结果见表 5-5。可以看出，PTFE 和 FEP 作为采样管材质，常温和加热采样，目标化合物的回收率范围为 81.9%~107%。说明 PTFE 和 FEP 符合 HJ/T 47 规定，可以用于乙酸酯类化合物的采样。

表 5- 5 不同材质对目标化合物采集效率的影响

| 序号 | 目标化合物 | 回收率 (%)      |             |                     |                    |
|----|-------|--------------|-------------|---------------------|--------------------|
|    |       | PTFE<br>(常温) | FEP<br>(常温) | PTFE<br>(加热 120 °C) | FEP<br>(加热 120 °C) |
| 1  | 乙酸甲酯  | 92.3         | 91.9        | 94.6                | 106                |
| 2  | 乙酸乙烯酯 | 96.4         | 95.7        | 98.8                | 104                |
| 3  | 乙酸乙酯  | 96.8         | 95.9        | 99.7                | 102                |
| 4  | 乙酸异丙酯 | 87.4         | 89.8        | 90.1                | 107                |

| 序号 | 目标化合物        | 回收率 (%)      |             |                     |                    |
|----|--------------|--------------|-------------|---------------------|--------------------|
|    |              | PTFE<br>(常温) | FEP<br>(常温) | PTFE<br>(加热 120 °C) | FEP<br>(加热 120 °C) |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 96.7         | 96.3        | 101                 | 100                |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 93.4         | 98.0        | 93.3                | 106                |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 93.6         | 96.5        | 94.0                | 104                |
| 8  | 乙酸丁酯         | 95.4         | 95.6        | 95.9                | 97.5               |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 93.0         | 94.0        | 92.0                | 96.2               |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 93.3         | 93.9        | 91.3                | 100                |
| 11 | 乙酸戊酯         | 96.2         | 95.4        | 95.0                | 91.5               |

### 5.6.5 吸附管

不锈钢或硬质玻璃材质，外径 6 mm，内径 4.5 mm~5 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。

### 5.6.6 吸附管的老化和保存

吸附管在样品采集前应用吸附管老化装置进行老化。初次使用的吸附管应在老化温度 320 °C，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，4 °C 以下保存。准备 24 根已老化的吸附管，3 根一组，分别放置 1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d、20 d、30 d 后，上机分析。分析结果表明，放置 20 d 内未检出目标化合物，放置 20 d 后虽未检出目标化合物，但在乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯附近出现杂峰，可能会干扰目标化合物定性。因此，本标准规定，老化后的吸附管应在 20 d 内使用。

### 5.6.7 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）。

### 5.6.8 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。

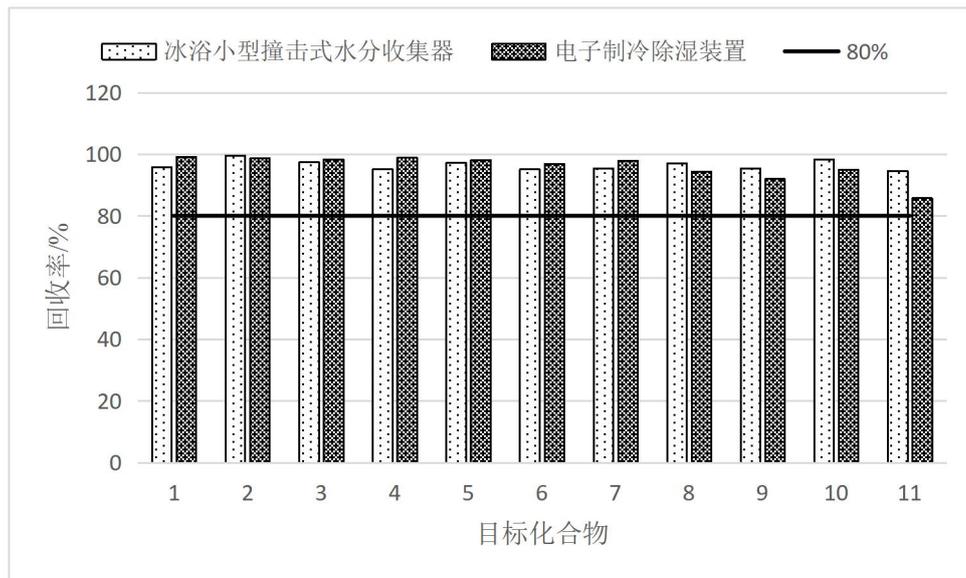
### 5.6.9 色谱柱

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。

### 5.6.10 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。

编制组采用博纯有限责任公司的湿度发生和气体混合装置，稀释和加湿 80 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体，制备水分含量为 5%、浓度为 20 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体，分别采用冰浴小型撞击式水分收集器和半导体制冷除湿装置采样，以 100 mL/min 采样 3 min，计算回收率，试验结果见图 5-3。结果表明，采用两种冷凝除湿装置采样，均能达到制冷除湿的作用，目标化合物的回收率均 ≥80%，能够满足采样要求。



注：目标化合物序号同表 5-9。

图 5-3 不同冷凝除湿装置下目标化合物的回收率

#### 5.6.11 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，流量和时间可调。

#### 5.6.12 标样加载装置

具备流量控制功能，流量范围为 20 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。

#### 5.6.13 连接管

聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。

#### 5.6.14 连接管材质的选择

固定污染源采样过程中，需要使用连接管将恒温加热采样枪与吸附管连接起来。使用的连接管材质常为聚四氟乙烯 (PTFE) 或硅胶管。配制 20 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体，用不同材

质的转接管连接吸附管，以 100 mL/min 采气 3 min，与未使用连接管的样品进行比较，验证采样过程中连接管材质对乙酸酯类采样效率的影响（见表 5-6）。可以看出，采用硅胶管作为连接材质，长度为 15 cm 时，目标化合物回收率均在 80% 以下，部分目标化合物几乎为 0%；硅胶管长度为 1 cm 时，前 5 种目标化合物回收率 80% 以上，后面 6 种目标化合物回收率 49.2%~78.5%，说明硅胶管吸附乙酸酯类，硅胶管越长，吸附越多。使用聚四氟乙烯（PTFE），所有目标化合物回收率都在 80% 以上，与不使用转接材质的效果一样，说明 PTFE 不吸附目标化合物。因此连接管应使用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。

表 5-6 连接管材质对目标化合物采样回收率影响

| 序号 | 目标化合物        | 回收率 (%)     |             |            |           |
|----|--------------|-------------|-------------|------------|-----------|
|    |              | 透明硅胶管 15 cm | 红色硅胶管 15 cm | 透明硅胶管 1 cm | PTFE15 cm |
| 1  | 乙酸甲酯         | 73.9        | 67.0        | 94.5       | 96.4      |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 74.6        | 65.8        | 93.6       | 98.4      |
| 3  | 乙酸乙酯         | 58.9        | 49.0        | 90.9       | 98.0      |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 42.2        | 32.1        | 90.2       | 94.3      |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 29.8        | 21.9        | 83.3       | 97.6      |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 0           | 0           | 78.5       | 92.2      |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 0           | 0           | 76.1       | 94.0      |
| 8  | 乙酸丁酯         | 6.2         | 3.2         | 67.6       | 96.5      |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 0           | 0           | 58.5       | 96.1      |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0           | 0           | 60.4       | 96.1      |
| 11 | 乙酸戊酯         | 0           | 0           | 49.2       | 98.8      |

注：透明硅胶管和红色硅胶管材质相同，仅颜色不同。

#### 5.6.15 微量注射器

1.0 μL、10.0 μL、25.0 μL、50.0 μL、100 μL、250 μL、500 μL。

#### 5.6.16 一般实验室常用仪器和设备。

### 5.7 样品

#### 5.7.1 采样方法的确定

乙酸酯类化合物属于挥发性有机化合物。国内外标准方法和文献检索结果表明，环境空气、室内空气和工作场所空气中挥发性有机物浓度低，主要的采样方法为固体吸附剂吸附法。固体吸附剂吸附法又分为固体吸附-溶剂解析法和固体吸附-热脱附法，由于固体吸附-溶剂解析法通常使用的解析溶剂二硫化碳或二氯甲烷具有人体毒害性和环境危害性，因此本研究参考 ISO 16000-6: 2021(E)、《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》（HJ 583-2010）、《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013），将对人体健康和环境更加友好的固体吸附-热脱附法作为环境空气和无组织排放监控点空气乙酸酯类化合物的采样方法。

固定污染源废气中的挥发性有机物采样方法主要有气袋采样法和固体吸附剂吸附法。由于固体吸附剂吸附法具有样品保存时间长、采样简便、易于携带、检出限低等优点，常用于挥发性有机物的采样。气袋-直接进样法具有简单、便捷的特点，和固体吸附法相比，气袋-直接进样法可以避免吸附过程选择性和吸附剂容量有限等缺点，在固定污染源废气检测中得到了广泛的应用。

编制组同时开展了气袋采样-直接进样和固体吸附-热脱附进样的检出限实验，实验结果见表 5-7。与固体吸附剂吸附法相比，气袋-直接进样法检出限较高，可以满足固定污染源废气中乙酸酯类化合物的测定，但是不能满足无组织排放监控点空气检出限的要求。固体吸附剂吸附法同时满足环境空气和废气中乙酸酯类化合物的测定，无需建立两套方法，节约试验成本、易于操作、便于方法的普及和推广。因此参照英国标准协会 PD CEN/TS 13649: 2014 和 HJ 734-2014，选择固体吸附-热脱附法作为固定污染源废气中乙酸酯类化合物的采样方法。

表 5-7 气袋采样-直接进样和固体吸附-热脱附进样的检出限对比

| 序号 | 目标化合物        | 气袋采样-直接进样<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 固体吸附-热脱附进样 (mg/m <sup>3</sup> ) |              |
|----|--------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------|
|    |              |                                   | 采样体积 300 mL                     | 采样体积 1200 mL |
| 1  | 乙酸甲酯         | 0.2                               | 0.02                            | 0.004        |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 0.1                               | 0.02                            | 0.004        |
| 3  | 乙酸乙酯         | 0.1                               | 0.01                            | 0.003        |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 0.1                               | 0.01                            | 0.003        |
| 5  | 乙酸丙酯         | 0.1                               | 0.01                            | 0.004        |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 0.2                               | 0.02                            | 0.004        |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 0.1                               | 0.02                            | 0.004        |
| 8  | 乙酸丁酯         | 0.1                               | 0.02                            | 0.004        |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 0.2                               | 0.02                            | 0.005        |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0.1                               | 0.02                            | 0.004        |
| 11 | 乙酸戊酯         | 0.1                               | 0.03                            | 0.004        |

## 5.7.2 吸附剂的选择

### 5.7.2.1 吸附剂类型的选择

目前，常用于大气中挥发性有机物的固体吸附剂主要有：HJ 583-2010 用于吸附苯系物的 Tenax TA（2,6-二苯基对苯醚）、HJ 644-2013 用于吸附 35 种挥发性有机物的组合吸附剂（Carbopack C、Carbopack B、Carboxen 1000）、HJ 734-2014 用于吸附 24 种挥发性有机物的组合吸附剂（Tenax GR、Carbopack B、Carbopack C、Carboxen 1000）以及 GB 50325-2020 用于采集室内空气挥发性有机物的组合 TC 管（Tenax TA 和石墨化炭黑—X）。

以上吸附剂类型主要分为三类：多孔性聚合物、石墨化炭黑和碳分子筛。Tenax TA 和 Tenax GR 属于多孔性聚合物吸附剂，Tenax TA 是一种 2,6-二苯基对苯醚的多孔聚合物，具有良好的耐温性，因其能捕捉的范围较广（C6-C26），广泛应用于挥发性有机物和半挥发性有机物的吸附，是目前热解析中使用最为广泛的一种吸附剂；Tenax GR 是新一代 Tenax 产品，由 30% 石墨化炭黑和 70% Tenax TA 聚合物共沉淀制备，与 Tenax TA 相比，对水的

亲和力更低。Carbopack C 和 Carbopack B 属于石墨化炭黑吸附剂，比表面积大于 Tenax TA，在热解析过程中，对高分子量化合物的解析效率低于 Tenax TA。Carboxen 1000 属于碳分子筛吸附剂，比表面积大于其他类型吸附剂，适用于永久性气体和 C2~C4 化合物的吸附，高温下易产生 SO<sub>2</sub> 等硫化物杂质，不适用于水分含量高的环境。

在建立乙酸酯类的采样方法时，样品吸附剂类型的选择主要考虑采样介质自身的稳定性、对目标化合物的捕集效率、目标化合物在采样介质上的稳定性、脱附效率和采样介质携带的方便性等。采样的选择取决于被分析物质的物理和化学性质。一般情况下，选择采样介质尽可能选择采样阻力小，对目标化合物吸附效率高、受空气湿度干扰小的介质。本项目根据吸附剂的吸附特性和目标化合物的理化性质，选择上述常用于挥发性有机物吸附的单一吸附剂或组合吸附剂进行研究，吸附剂类型和特性见表 5-8。

表 5- 8 吸附剂类型和特性汇总表

| 吸附管名称       | 吸附剂类型                    | 目数<br>(目) | 比表面积<br>(m <sup>2</sup> /g) | 老化温<br>度<br>(°C) | 解析温<br>度<br>(°C) | 最高使<br>用温度<br>(°C) | 吸附化合物范围<br>(碳链个数和化合<br>物沸点) |
|-------------|--------------------------|-----------|-----------------------------|------------------|------------------|--------------------|-----------------------------|
| Tenax TA    | Tenax TA                 | 60~80     | 35                          | 320              | 300              | 350                | C6~C26<br>(100 °C~400 °C)   |
| Carbopack B | Carbopack B              | 60~80     | 100                         | 350              | 325              | 400                | C5~C12<br>(>75 °C)          |
| 组合三         | Carbopack C<br>(13 mm)   | 60~80     | 10                          | 350              | 325              | 400                | C8~C20                      |
|             | Carbopack B<br>(25 mm)   | 60~80     | 100                         | 350              | 325              | 400                | C5~C12<br>(>75 °C)          |
|             | Carboxen 1000<br>(13 mm) | 60~80     | 1200                        | 350              | 300              | 400                | C2~C4<br>(-60 °C~80 °C)     |
| 组合 TC 管     | Tenax TA                 | 60~80     | 35                          | 320              | 300              | 350                | C6~C26<br>(100 °C~400 °C)   |
|             | Carbopack X              | 60~80     | 240                         | 350              | 350              | 400                | C3~C5<br>(50 °C~150 °C)     |

### 5.7.2.2 吸附剂自身稳定性的研究

选择各种吸附管 3 根，按照表 5-8 的老化温度老化 120 min 后，分别测试放置 1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d、20 d、30 d 的目标化合物含量。放置条件为：老化后的吸附管两端立即用聚四氟乙烯帽密封，放在密封袋中保存。密封袋存放于装有活性炭硅胶混合物的干燥器中，4 °C 保存。各吸附管自身稳定性测定结果表明，放置 20 d 未检出目标化合物，放置 20 d 后虽未检出目标化合物，但在乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯附近出现杂峰，可能会干扰目标化合物定性。

### 5.7.2.3 目标化合物在吸附剂上的稳定性研究

取每种吸附管 48 根，3 根一组，以 10 μL 微量进样器向吸附管中注入浓度为 100 μg/mL 的 11 种乙酸酯类化合物 1 μL。将样品两端密封于 4 °C 冰箱或室温条件下放置 0 d、1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、14 d、20 d 后上机分析，计算目标化合物在不同保存条件下放置不同时间的回收率，回收率范围统计结果见表 5-9。从表中可以看出，在 4 种吸附剂上，乙

酸酯类化合物在室温和 4 °C 放置 1 d~20 d, 回收率均在 80% 以上。说明 11 种乙酸酯类化合物在 4 种吸附剂上, 置于室温或 4 °C 条件下, 可以稳定保存 20 d。

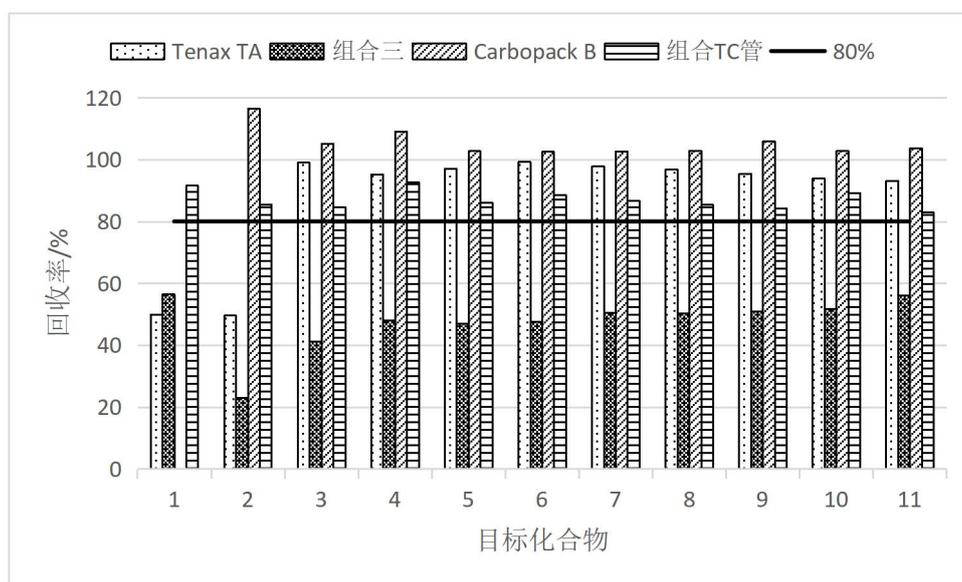
表 5- 9 目标化合物在吸附剂上的稳定性测定结果

| 序号 | 目标化合物        | 回收率范围 (%) |          |             |          |          |          |          |          |
|----|--------------|-----------|----------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|    |              | Tenax TA  |          | Carbopack B |          | 组合三      |          | 组合 TC 管  |          |
|    |              | 室温        | 4 °C     | 室温          | 4 °C     | 室温       | 4 °C     | 室温       | 4 °C     |
| 1  | 乙酸甲酯         | 89.9~126  | 95.3~111 | 90.6~93.1   | 92.1~106 | 93.4~121 | 90.8~121 | 98.7~120 | 100~119  |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 96.6~108  | 90.6~102 | 92.3~113    | 99.8~125 | 86.7~112 | 89.8~115 | 91.2~102 | 96.8~107 |
| 3  | 乙酸乙酯         | 88.2~100  | 90.3~119 | 99.6~114    | 100~112  | 93.5~120 | 92.3~123 | 95.8~106 | 99.5~119 |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 97.4~124  | 101~137  | 102~113     | 102~112  | 98.3~116 | 97.8~131 | 96.5~111 | 101~118  |
| 5  | 乙酸丙酯         | 96.4~123  | 92.9~126 | 96.8~115    | 97.7~114 | 89.9~135 | 98.7~125 | 96.1~105 | 99.3~117 |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 98.0~126  | 90.6~130 | 97.6~113    | 98.9~120 | 96.4~127 | 97.5~130 | 95.9~114 | 99.5~111 |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 99.7~130  | 96.0~131 | 99.5~117    | 100~120  | 101~129  | 95.9~124 | 96.5~115 | 97.5~119 |
| 8  | 乙酸丁酯         | 103~134   | 99.2~131 | 99.4~115    | 96.6~120 | 99.7~124 | 99.8~123 | 94.4~114 | 101~119  |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 105~144   | 99.2~135 | 102~111     | 99.1~115 | 89.6~119 | 97.4~130 | 97.8~116 | 96.7~115 |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 107~142   | 104~143  | 98.9~120    | 96.6~114 | 90.6~127 | 95.8~128 | 92.4~119 | 98.7~114 |
| 11 | 乙酸戊酯         | 101~126   | 97.7~128 | 97.8~115    | 97.3~120 | 95.4~130 | 87.8~124 | 95.8~115 | 96.4~112 |

#### 5.7.2.4 目标化合物在吸附剂上的动态保留效率研究

参照《环境空气半挥发性有机物采样技术导则》（HJ 691-2014）对动态保留效率的定义，取每种吸附管 3 根，以 10  $\mu\text{L}$  微量进样器向吸附管中注入浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  的 11 种乙酸酯类化合物 1  $\mu\text{L}$ ，放置 20 min 后，以 200 mL/min 流量采集环境空气 10 min。将上述制备样品进行分析，测定结果与目标化合物加载量进行比较，计算吸附剂对目标化合物的动态保留效率，结果见图 5-4。从动态保留效率数据可以看出，在 Tenax TA 上乙酸甲酯、乙酸乙烯酯的动态保留效率 < 80%；在 Carbpacck B 上乙酸甲酯动态保留效率几乎为 0%；当采用组合三吸附管时，11 种乙酸酯类的动态保留效率整体偏低，平均回收率 49.6%；在组合 TC 管上，11 种乙酸酯类化合物的动态保留效率为 82.9%~96.7%， $\geq 80\%$ 。

由于 Tenax TA、Carbpacck B 和组合三吸附剂不能满足所有 11 种乙酸酯类的动态保留效率，因此选择组合 TC 吸附剂进行采样效率的研究。



注：目标化合物序号同表 5-9。

图 5-4 目标化合物在不同吸附剂上的动态保留效率

#### 5.7.2.5 吸附剂的确定

从吸附剂自身稳定性、目标化合物在吸附剂上的稳定性和目标化合物在吸附剂上的动态保留效率研究结果可以看出，4 种吸附剂的自身稳定性和目标化合物在吸附剂上的稳定性均能满足要求；Tenax TA、Carbpacck B 和组合三吸附剂不能同时满足 11 种乙酸酯类的动态保留效率，组合 TC 吸附剂能够满足 11 种乙酸酯类化合物的动态保留效率。因此确定组合 TC 吸附剂作为乙酸酯类化合物的吸附剂。

#### 5.7.3 采样流速和穿透试验

国内外采用固体吸附热脱附方法采集挥发性有机物的标准规范中，对采样流速、采样时间和采样体积的规定见表 5-10。空气中挥发性有机物的采样流速范围为 10 mL/min~200

mL/min，采样体积为0.3 L~30 L；固定污染源废气中的流速范围为10 mL/min~100 mL/min，采样体积为0.1 L~30 L。本项目适用范围为环境空气和废气，因此以稀释配气仪稀释配制了0.2 mg/m<sup>3</sup>和2.0 mg/m<sup>3</sup>的标准气体，在室温为25 °C条件下，考察了20 mL/min~200 mL/min采样流量，不同采样时间下，目标化合物的穿透率，试验条件及测试结果见表5-11。

乙酸甲酯、乙酸乙烯酯和乙酸乙酯的挥发性较其他乙酸酯类化合物的挥发性更强，因此当采样流量或采样时间增加，易从第一根吸附管中迁移至第二根吸附管中，发生穿透；其余8种乙酸酯类化合物在试验条件下，穿透率均为0%。以穿透率不超过10%作为评价依据，当样品浓度为0.2 mg/m<sup>3</sup>时，采样流量控制在20 mL/min~100 mL/min，采样60 min不会发生穿透；采样流量提高至200 mL/min时，采样时间缩短至30 min不会发生穿透；从采样体积来看，采样体积为6000 mL及其以下时，穿透率不超过10%。当样品浓度为2.0 mg/m<sup>3</sup>时，采样60 min时采样流量宜控制在20 mL/min~50 mL/min内，采样流量提高至200 mL/min时，采样时间缩短至15 min不会发生穿透；从采样体积来看，采样体积为3000 mL及其以下时，穿透率不超过10%。

综上，当采样流速为20 mL/min~200 mL/min时，采样3000 mL及其以下时，穿透率为0%~3.4%，满足HJ/T 373-2007以及HJ 734-2014中要求气态污染物末级吸收量不大于吸附总量10%的技术要求。

表5-10 现有标准中国体吸附热脱附方法的采样参数

| 方法名称   | 采样流速<br>(mL/min) | 采样时间<br>(min) | 采样体积   | 适用范围           |
|--|------------------|---------------|--|----------------|
| 环境空气 苯系物的测定 固体吸附热脱附-气相色谱法 (HJ 583-2010)  | 10~200           | 10~20         | /  | 环境空气           |
| 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法 (HJ 644-2013)  | 10~200           | /             | 2 L, 至少 300 mL   | 环境空气           |
| Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1: Pumped sampling (ISO 16017-1: 2000)                        | /                | /             | 1 L~10 L, 相对水分含量≥65.0%, 采样体积减少至 0.5 L                                | 室内空气、环境空气和工作场所 |
| Indoor air —Part 6:Determination of organic compounds (VVOC, VOC, SVOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID (ISO 16000-6: 2021) | 10~200           | /             | 3 L-30 L   | 室内空气           |
| 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 (HJ 734-2014)  | 20~50            | /             | 至少 300 mL  | 固定污染源废气        |
| Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds -Sorbptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption (CEN/TS 13649-2014)            | 10~100           | /             | 1 L~5 L, 对于单个物质浓度≥0.5 mg/m <sup>3</sup> , 且稳定排放的固定污染源废气, 可以采集 100 mL | 固定污染源废气        |

表 5- 11 不同采样流速对比试验结果

| 标准气体浓度                | 采样时间                  | 采样流量 (mL/min) | 采样体积 (mL) | 穿透率 (%) |       |      |           |
|-----------------------|-----------------------|---------------|-----------|---------|-------|------|-----------|
|                       |                       |               |           | 乙酸甲酯    | 乙酸乙烯酯 | 乙酸乙酯 | 其他乙酸酯类化合物 |
| 0.2 mg/m <sup>3</sup> | 60 min                | 20            | 1200      | 0       | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 50            | 3000      | 0       | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 100           | 6000      | 7.1     | 0     | 2.2  | 0         |
|                       |                       | 150           | 9000      | 11.9    | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 200           | 12000     | 43.2    | 5.1   | 26.7 | 0         |
|                       | 45 min                | 100           | 4500      | 2.3     | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 150           | 6750      | 9.8     | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 200           | 9000      | 19.0    | 0     | 1.0  | 0         |
|                       | 30 min                | 100           | 3000      | 0       | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 150           | 4500      | 0       | 0     | 2.6  | 0         |
|                       |                       | 200           | 6000      | 5.47    | 5.62  | 1.4  | 0         |
|                       | 10 min                | 100           | 1000      | 0       | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 150           | 1500      | 0       | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 200           | 2000      | 0       | 0     | 0    | 0         |
|                       | 2.0 mg/m <sup>3</sup> | 60 min        | 20        | 1200    | 0     | 0    | 0         |
| 50                    |                       |               | 3000      | 0       | 0     | 0    | 0         |
| 100                   |                       |               | 6000      | 26.7    | 0     | 0    | 0         |
| 150                   |                       |               | 9000      | /       | /     | /    | /         |
| 200                   |                       |               | 12000     | /       | /     | /    | /         |
| 45 min                |                       | 100           | 4500      | 5.2     | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 150           | 6750      | 20.3    | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 200           | 9000      | 31.0    | 6.9   | 7.4  | 0         |
| 30 min                |                       | 100           | 3000      | 1.6     | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 150           | 4500      | 5.7     | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 200           | 6000      | 22.3    | 0     | 0.2  | 0         |
| 20 min                |                       | 150           | 3000      | 2.6     | 0     | 0    | 0         |
| 15 min                |                       | 200           | 3000      | 3.4     | 0     | 0    | 0         |
| 10 min                |                       | 100           | 1000      | 0       | 0     | 0    | 0         |
|                       |                       | 150           | 1500      | 0       | 0     | 0    | 0         |
|                       | 200                   | 2000          | 3.0       | 0       | 0     | 0    |           |

注：“/”表示未开展此项试验。

#### 5.7.4 环境空气相对湿度和穿透试验

为了考察环境空气和无组织排放监控点空气相对湿度高的情况下，吸附管是否发生穿透，参考《环境空气 65 种挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）附录 B 苏玛罐加湿方法，向 3.2 L 苏玛罐中，注入不同体积试验用水后，稀释配制不同相对湿度的标准气体，具体的试验方案见表 5-12。标准气体配制完成后，将苏玛罐放置于恒温恒湿箱中于不同温度下平衡 1 h，待纯水完全汽化为水蒸气后，串联 2 根吸附管，以 100 mL/min 模拟环境空气和无组织排放监控点空气采样 12 min。前、后吸附管分别测定，计算样品的穿透率，试验结果见表 5-13。可以看出，25 °C 时，11 种乙酸酯类穿透率均为 0%；

40 °C时，乙酸甲酯的穿透率随着相对湿度增加，穿透率也在提高，穿透率范围为 0%~7.5%，其余目标化合物穿透率为 0%，均能满足 HJ/T 373-2007 以及 HJ 734-2014 中要求气态污染物末级吸收量不大于吸附总量 10%的技术要求，说明采集环境空气和无组织排放监控点空气样品时，采集 1200 mL 不会发生穿透。

表 5- 12 环境空气和无组织排放监控点空气中相对湿度模拟试验方案

| 温度 (°C)                       | 40    |     |       |     |       |     | 25    |     |       |     |   |     |
|-------------------------------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|---|-----|
| 相对湿度 (%RH)                    | 100   |     | 80    |     | 50    |     | 100   |     | 86.5  |     |   |     |
| 环境温度下气体中饱和水分含量 (mg/L)         | 51.0  |     | 51.0  |     | 51.0  |     | 23.1  |     | 23.1  |     |   |     |
| 采样罐容积 (L)                     | 3.2   |     | 3.2   |     | 3.2   |     | 3.2   |     | 3.2   |     |   |     |
| 配制标准样品后采样罐的绝对压力 (kPa)         | 137.9 |     | 137.9 |     | 137.9 |     | 137.9 |     | 137.9 |     |   |     |
| 标准状态下大气压 (kPa)                | 101.3 |     | 101.3 |     | 101.3 |     | 101.3 |     | 101.3 |     |   |     |
| 添加水的体积 (μl)                   | 222   |     | 178   |     | 111   |     | 101   |     | 87    |     |   |     |
| 配制标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 2     | 0.2 | 2     | 0.2 | 2     | 0.2 | 2     | 0.2 | 2     | 0.2 | 2 | 0.2 |

表 5- 13 相对湿度和采样穿透率试验结果

| 温度 (°C) | 标准气体浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对湿度 (%RH) | 穿透率 (%) |       |      |           |
|---------|-----------------------------|------------|---------|-------|------|-----------|
|         |                             |            | 乙酸甲酯    | 乙酸乙烯酯 | 乙酸乙酯 | 其他乙酸酯类化合物 |
| 25      | 0.2                         | 86.5       | 0       | 0     | 0    | 0         |
|         |                             | 100        | 0       | 0     | 0    | 0         |
|         | 2.0                         | 86.5       | 0       | 0     | 0    | 0         |
|         |                             | 100        | 0       | 0     | 0    | 0         |
| 40      | 0.2                         | 50         | 0       | 0     | 0    | 0         |
|         |                             | 80         | 5.5     | 0     | 0    | 0         |
|         |                             | 100        | 7.4     | 0     | 0    | 0         |
|         | 2.0                         | 50         | 2.2     | 0     | 0    | 0         |
|         |                             | 80         | 3.8     | 0     | 0    | 0         |
|         |                             | 100        | 7.5     | 0     | 0    | 0         |

### 5. 7. 5 环境空气相对湿度和采样效率试验

为了考察温度和湿度对环境空气和无组织排放监控点空气采样效率的影响，根据表 5-12 的试验方案，配制不同温度和湿度的标准气体，以 100 mL/min 模拟环境空气和无组织排放监控点空气采样 12 min，每个样品平行监测 3 次，以相同浓度的干标准气体为基准，计算含水样品的平均回收率，结果见表 5-14。在环境温度为 25 °C 时，不同相对湿度下，所有乙酸酯类化合物的采样效率在 84.9%~112% 范围内；40 °C 时，不同相对湿度下，低浓度 (0.2 mg/m<sup>3</sup>) 的乙酸乙烯酯采样效率为 70.4%~72.5%，中浓度 (2 mg/m<sup>3</sup>) 时为 80.9%~93.6%，其余目标化合物的采样效率范围为 80.6%~116%。说明高温高湿对低浓度的乙酸乙烯酯采样效率有一定影响，对中浓度采样没有影响。整体来说，组合 TC 吸附剂能满足日常监测，采样效率在 80% 以上，在高温 (40 °C) 高湿 (100%RH) 采样条件下，采样效率在 70% 以上。

表 5- 14 不同温度和相对湿度下目标化合物的采样效率

| 序号 | 目标化合物        | 采样效率 (%)              |                     |                       |                     |                       |                     |                       |                     |                       |                     |
|----|--------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
|    |              | 25 °C, 100%RH         |                     | 25 °C, 86.5%RH        |                     | 40 °C, 100%RH         |                     | 40 °C, 80%RH          |                     | 40 °C, 50%RH          |                     |
|    |              | 0.2 mg/m <sup>3</sup> | 2 mg/m <sup>3</sup> |
| 1  | 乙酸甲酯         | 96.7                  | 112                 | 98.6                  | 106                 | 80.6                  | 99.2                | 86.9                  | 102                 | 81.8                  | 91.4                |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 85.6                  | 99.7                | 91.8                  | 107                 | 70.4                  | 81.7                | 72.5                  | 93.6                | 71.0                  | 80.9                |
| 3  | 乙酸乙酯         | 101                   | 103                 | 102                   | 106                 | 94.6                  | 106                 | 95.2                  | 104                 | 94.3                  | 99.7                |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 104                   | 101                 | 108                   | 105                 | 103                   | 109                 | 101.5                 | 107                 | 102                   | 103                 |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 99.6                  | 103                 | 103                   | 103                 | 96.2                  | 107                 | 95.6                  | 105                 | 98.1                  | 102                 |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 102                   | 100                 | 110                   | 102                 | 99.3                  | 108                 | 99.3                  | 109                 | 99.4                  | 103                 |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 100                   | 101                 | 103                   | 101                 | 97.3                  | 108                 | 97.2                  | 108                 | 99.5                  | 104                 |
| 8  | 乙酸丁酯         | 101                   | 103                 | 97.9                  | 97.1                | 97.2                  | 105                 | 96.0                  | 106                 | 101                   | 101                 |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 98.7                  | 104                 | 90.5                  | 89.9                | 95.0                  | 105                 | 95.3                  | 108                 | 102                   | 102                 |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 100                   | 105                 | 87.2                  | 88.7                | 96.1                  | 105                 | 96.7                  | 110                 | 99.6                  | 102                 |
| 11 | 乙酸戊酯         | 100                   | 104                 | 86.8                  | 84.9                | 95.1                  | 102                 | 89.4                  | 107                 | 96.7                  | 99.6                |
| 12 | 2-甲氧基乙酸乙酯    | 118                   | 97.8                | 94.3                  | 87.1                | 112                   | 84.9                | 114                   | 100                 | 120                   | 93.1                |
| 13 | 丙二醇甲醚乙酸酯     | 104                   | 98.9                | 86.2                  | 84.5                | 97.1                  | 95.3                | 100                   | 104                 | 120                   | 95.4                |
| 14 | 2-乙氧基乙酸乙酯    | 121                   | 97.9                | 82.8                  | 80.9                | 102                   | 82.1                | 101                   | 99.9                | 104                   | 87.8                |

### 5.7.6 废气吸附容量和穿透试验

采集高浓度废气，固体吸附剂应对目标化合物具有一定的吸附容量，避免因吸附饱和而出现样品穿透的情况。

采用80 mg/m<sup>3</sup>的标准气体，通过2根串联的组合TC吸附管，以100 mL/min采样2000 mL，使吸附理论含量为160000 ng，连续采样7次，测定后吸附管。后管所有目标物均未检出，说明穿透率为0%。若按照采样体积300 mL计算，则废气浓度533 mg/m<sup>3</sup>不会发生穿透，穿透率为0%。

### 5.7.7 废气穿透试验

为考察组合 TC 吸附管在采集实际废气样品时的吸附容量和穿透率，分别选择某石油化工企业联合罐区 VOC 治理设施排口和某包装印刷企业印刷车间进口，采用串联两支吸附管连接至烟气采样器，将采样管加热至 120 °C，制冷温度控制在 4 °C 左右，以 50 mL/min 采集 6 min（石油化工企业）和 2 min（包装印刷企业），连续采样 7 次，分别测定前、后管中目标化合物的含量，结果见表 5-15 和表 5-16。

在石油化工企业联合罐区 VOC 治理设施排口检出乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯和乙酸异丙酯，前管乙酸甲酯吸附含量为 8738 ng~14305 ng，其余检出目标物吸附含量 ≤200 ng，后管均未检出目标物，穿透率均 0%，吸附效率为 100%。

在某包装印刷企业印刷车间进口检出乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯，其余物质未检出。由表 5-15 结果可知，该排放口监测期间乙酸乙酯吸附含量为 146809 ng~210564 ng，穿透率为 0.01%~0.24%，吸附效率 ≥99.8%；乙酸丙酯吸附含量为 179208 ng~110155 ng，穿透率为 0%~0.08%，吸附效率 ≥99.9%；乙酸丁酯浓度为 61165 ng~40064 ng，穿透率为 0%~0.20%，吸附效率 ≥99.8%。均能满足 HJ/T 373-2007 以及 HJ 734-2014 中要求气态污染物末级吸收量不大于吸附总量 10%的技术要求。

表 5- 15 某石油化工企业联合罐区 VOC 治理设施排口监测结果

| 目标物   | 监测结果    | 采样次数 |       |       |       |       |       |       | 平均值   |
|-------|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       |         | 1    | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |       |
| 乙酸甲酯  | 前管 (ng) | 8738 | 10104 | 11855 | 14305 | 13581 | 13369 | 10554 | 11787 |
| 乙酸乙烯酯 | 前管 (ng) | 75.7 | 81.0  | 87.9  | 84.6  | 85.5  | 85.4  | 68.5  | 81.2  |
| 乙酸乙酯  | 前管 (ng) | 48.1 | 64.6  | 59.3  | 72.3  | 60.9  | 170.5 | 26.1  | 71.7  |
| 乙酸异丙酯 | 前管 (ng) | 67.2 | 69.7  | 99.0  | 106   | 109   | 108   | 89.6  | 92.6  |

表 5- 16 某包装印刷企业印刷车间进口监测结果

| 目标物  | 监测结果     | 采样次数   |        |        |        |        |        |        | 平均值    |
|------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|      |          | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |        |
| 乙酸乙酯 | 前管 (ng)  | 210564 | 159752 | 184095 | 177438 | 175646 | 189985 | 170126 | 181086 |
|      | 后管 (ng)  | 125.6  | 148.5  | 436.0  | 158.0  | 25.9   | 114.5  | 97.7   | 158    |
|      | 穿透率 (%)  | 0.06   | 0.09   | 0.24   | 0.09   | 0.01   | 0.06   | 0.06   | 0.09   |
|      | 吸附效率 (%) | 99.9   | 99.9   | 99.8   | 99.9   | 100    | 99.9   | 99.9   | 99.9   |

|                             |          |        |        |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 乙酸丙酯                        | 前管 (ng)  | 179208 | 110155 | 133187 | 131040 | 127218 | 138119 | 126403 | 135047 |
|                             | 后管 (ng)  | 129.2  | 39.9   | 111.5  | 36.2   | 3.2    | 24.8   | 14.7   | 51.4   |
|                             | 穿透率 (%)  | 0.07   | 0.04   | 0.08   | 0.03   | 0      | 0.02   | 0.01   | 0.04   |
|                             | 吸附效率 (%) | 99.9   | 100    | 99.9   | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 乙酸丁酯                        | 前管 (ng)  | 61165  | 40064  | 52473  | 51763  | 50683  | 54934  | 50185  | 51609  |
|                             | 后管 (ng)  | 122.5  | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 17.5   |
|                             | 穿透率 (%)  | 0.20   | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0.03   |
|                             | 吸附效率 (%) | 99.8   | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 注：吸附效率 (%) = 100% - 穿透率 (%) |          |        |        |        |        |        |        |        |        |

### 5.7.8 废气水分含量和采样效率试验

为了考察废气中水分含量对固定污染源废气采样效率的影响，采用博纯有限责任公司的湿度发生和气体混合装置，以浓度为  $80 \text{ mg/m}^3$  的标准气体稀释配制不同浓度 ( $2.0 \text{ mg/m}^3$  和  $20.0 \text{ mg/m}^3$ )、不同水分含量 (2.5%、5.0%、10%和 20%) 的模拟含湿气体。按照固定污染源废气采样方法进行采样，采样枪、采样泵和冷凝除湿装置为崂应 3038 系统，采样枪加热温度  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，制冷除湿装置为冰水浴小型撞击式水分收集器，以  $100 \text{ mL/min}$  采集样品 3 min。采集结束后，吸附管直接上机进行热脱附-气相色谱分析，测定结果与不含水分的干标准气体采样结果进行比较，计算吸附管采集的回收率，结果见表 5-17。从表中可以看出，水分含量 2.5% 时，目标化合物回收率为 92.9%~120%，水分含量增加，2-甲氧基乙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯和 2-乙氧基乙酸乙酯 3 种物质的采样效率降低至 70% 以下，水分含量增加至 20%，此 3 种物质的采样效率降低至 14.0%~30.4%；其余物质随水分含量增加，采样效率无明显变化，水分含量为 2.5%~20% 时，采样效率范围为 90.2%~120%。

表 5-17 不同水分含量下目标化合物的采样效率

| 序号 | 目标化合物        | 采样效率 (%)                      |                               |                                |                               |                               |
|----|--------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|    |              | 2 mg/m <sup>3</sup> ,<br>2.5% | 2 mg/m <sup>3</sup> ,<br>5.0% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>5.0% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>10% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>20% |
| 1  | 乙酸甲酯         | 94.3                          | 97.6                          | 95.9                           | 102                           | 97.3                          |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 94.3                          | 96.4                          | 99.6                           | 102                           | 91.7                          |
| 3  | 乙酸乙酯         | 92.9                          | 95.9                          | 97.5                           | 101                           | 96.5                          |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 93.3                          | 102                           | 95.2                           | 101                           | 100                           |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 97.3                          | 95.2                          | 97.3                           | 99.8                          | 97.0                          |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 97.9                          | 99.7                          | 95.2                           | 98.9                          | 101                           |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 100                           | 98.0                          | 95.5                           | 98.3                          | 100                           |
| 8  | 乙酸丁酯         | 106                           | 98.0                          | 97.1                           | 95.4                          | 96.7                          |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 115                           | 103                           | 95.5                           | 94.6                          | 94.6                          |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 116                           | 103                           | 98.4                           | 94.9                          | 98.0                          |
| 11 | 乙酸戊酯         | 120                           | 107                           | 94.6                           | 90.2                          | 91.7                          |
| 12 | 2-甲氧基乙酸乙酯    | 118                           | 60.6                          | 26.4                           | 23.9                          | 14.0                          |
| 13 | 丙二醇甲醚乙酸酯     | 111                           | 69.5                          | 45.3                           | 45.6                          | 30.4                          |
| 14 | 2-乙氧基乙酸乙酯    | 112                           | 59.5                          | 28.6                           | 27.8                          | 17.2                          |

HJ 734-2014 中对于存在水蒸气干扰的样品,可在吸附采样管前加一个冰水浴小型撞击式水分收集器或半导体制冷除湿装置。水分收集器中的水应同时用 HJ 639 分析,含量计入样品中。本次采集水分含量为 2.5%、5.0%和 20%的模拟含湿气体,收集到的冷凝水如图 5-5 所示,冷凝水理论体积约分别为 6  $\mu\text{L}$ 、12  $\mu\text{L}$  和 48  $\mu\text{L}$ 。用纯净水反复润洗冷凝管后,转移至 40 mL 棕色玻璃瓶,并用纯净水充满玻璃瓶,按照 HJ 639-2012 方法,上机分析。由于对冷凝水稀释了近 1/1000,导致采用 HJ 639-2012 方法未检出目标化合物。

为了分析冷凝水中的乙酸酯类化合物,编制组建立了水中 14 种乙酸酯类化合物的气相色谱分析方法。气相色谱条件为:色谱柱:30 m (柱长) $\times$ 0.530 mm (内径) $\times$ 1.00  $\mu\text{m}$  (膜厚),固定相为 5%-苯基-95%甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱;柱温:40  $^{\circ}\text{C}$  保持 9 min,以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 80  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 200  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min;进样口温度:200  $^{\circ}\text{C}$ ;建立的校准曲线线性系数 $\geq$ 0.999,标准谱图见图 5-6。

将冷凝管用甲醇反复润洗后,将溶液全部转移至 2 mL 棕色小瓶,定容至 1.0 mL,用建立的水中 14 种乙酸酯类的气相色谱分析方法,可以检测出冷凝水中的乙酸酯类,样品谱图见图 5-7。冷凝水中的乙酸酯类化合物含量和回收率见表 5-18。可以看出,当模拟气体浓度为 2  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,水分含量为 2.5% 时,冷凝水中未检出乙酸酯类化合物;水分含量为 5.0% 时,2-甲氧基乙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯和 2-乙氧基乙酸乙酯 3 种物质在冷凝水中的回收率为 31.3%~37.8%;随着模拟气体浓度增加,水分含量增加,14 种乙酸酯类化合物在冷凝水中均有检出,2-甲氧基乙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯和 2-乙氧基乙酸乙酯 3 种物质的回收率增加至 66.0%~88.5%,其余乙酸酯类化合物回收率 $\leq$ 12%。

综上,当固定污染源废气中含水量 $\geq$ 5.0%时,2-甲氧基乙酸乙酯、丙二醇甲醚乙酸酯和 2-乙氧基乙酸乙酯 3 种物质具有一定的水溶性,在加热-冷凝除湿采样过程中由气相溶解转移至冷凝水中。由于目前没有分析水质中这 3 种物质的标准方法,不能将冷凝水中的含量计入样品中,因此本方法将不纳入这 3 种物质,建议建立其他方法测定这 3 种物质。其他 11 种物质在含水量 $\leq$ 20%时,采样效率范围为 90.2%~120%,冷凝水中的回收率 $\leq$ 12%,因此不需要分析冷凝水中的目标化合物含量。乙酸酯类化合物生产和使用企业废气排放特征参数(表 2-2)结果显示,固定污染源废气水分含量均 $\leq$ 20%,进一步说明,对于 11 种乙酸酯类化合物的测定,不需要分析冷凝水中的目标化合物含量。

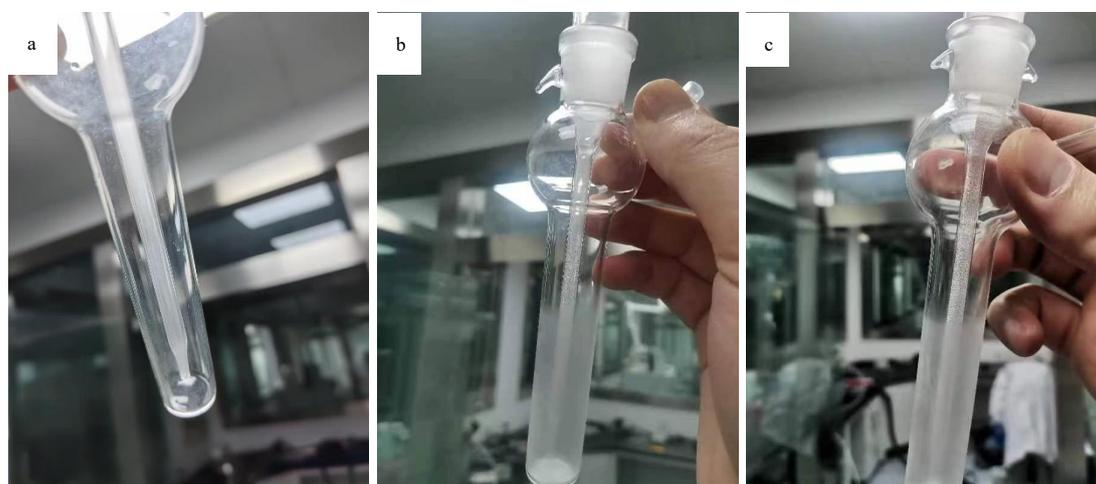


图 5- 5 气体中不同水分含量冷凝后收集的冷凝水

(a: 2.5%水分; b: 5.0%水分; c: 20%水分)

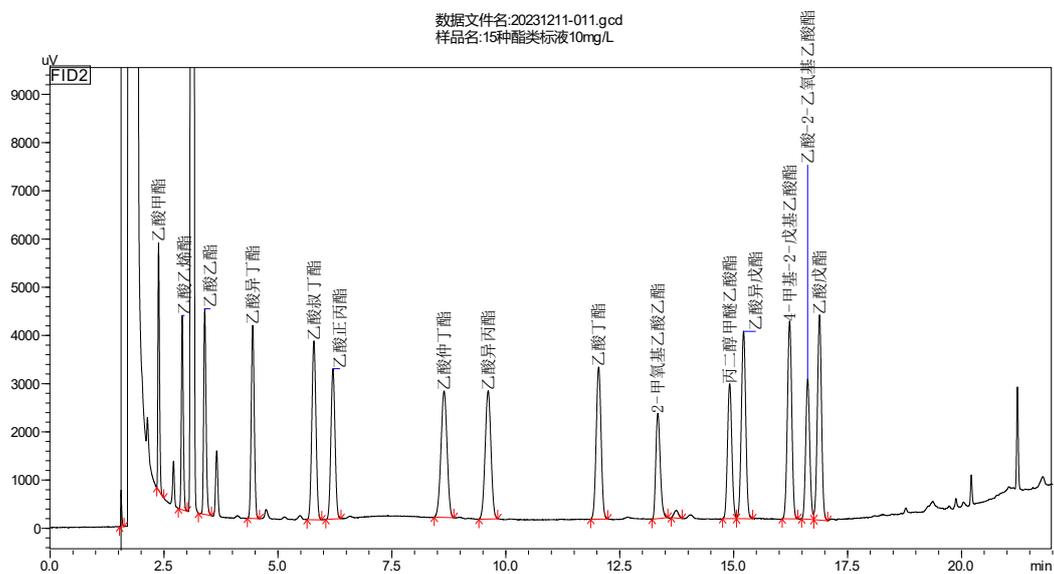


图 5- 6 10 mg/L 标准液体色谱图

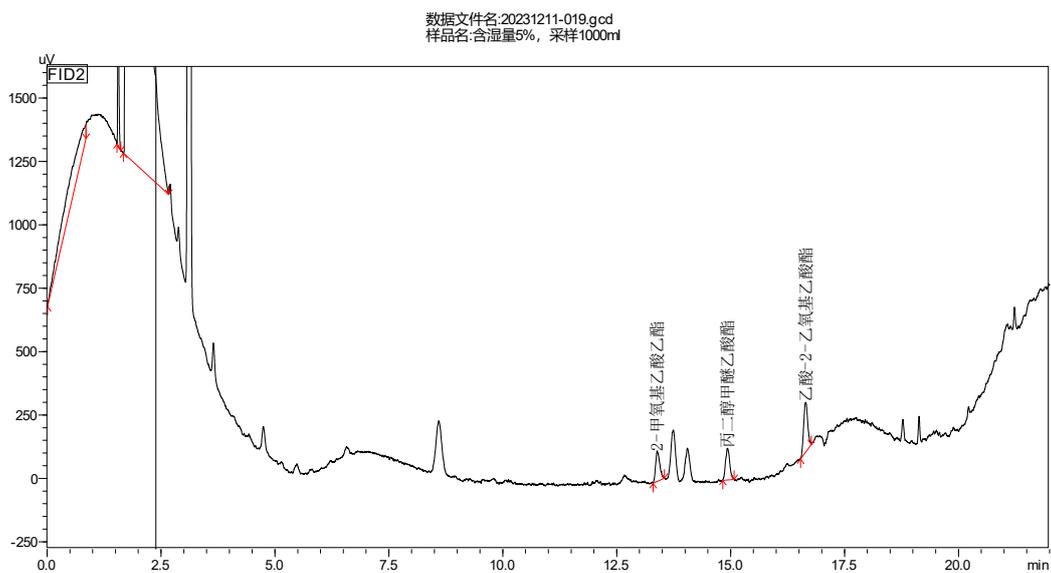


图 5- 7 水分含量 5%样品采集冷凝水气相色谱图

表 5- 18 不同水分含量下冷凝水中目标化合物的回收率

| 序号 | 目标化合物 | 回收率 (%)                       |                               |                                |                               |                               |
|----|-------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|    |       | 2 mg/m <sup>3</sup> ,<br>2.5% | 2 mg/m <sup>3</sup> ,<br>5.0% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>5.0% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>10% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>20% |
| 1  | 乙酸甲酯  | 0                             | 0                             | 9.2                            | 4.5                           | 10.2                          |
| 2  | 乙酸乙酯  | 0                             | 0                             | 2.7                            | 3.6                           | 5.0                           |
| 3  | 乙酸丙酯  | 0                             | 0                             | 2.0                            | 4.1                           | 9.1                           |

| 序号 | 目标化合物        | 回收率 (%)                       |                               |                                |                               |                               |
|----|--------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|    |              | 2 mg/m <sup>3</sup> ,<br>2.5% | 2 mg/m <sup>3</sup> ,<br>5.0% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>5.0% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>10% | 20 mg/m <sup>3</sup> ,<br>20% |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 0                             | 0                             | 6.1                            | 3.2                           | 10.2                          |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 0                             | 0                             | 6.4                            | 6.2                           | 9.0                           |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 0                             | 0                             | 4.9                            | 5.1                           | 9.4                           |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 0                             | 0                             | 5.4                            | 4.2                           | 10.3                          |
| 8  | 乙酸丁酯         | 0                             | 0                             | 7.5                            | 4.7                           | 11.9                          |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 0                             | 0                             | 4.9                            | 3.7                           | 11.3                          |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0                             | 0                             | 6.7                            | 6.8                           | 10.0                          |
| 11 | 乙酸戊酯         | 0                             | 0                             | 6.7                            | 8.4                           | 12.0                          |
| 12 | 2-甲氧基乙酸乙酯    | 0                             | 37.8                          | 58.0                           | 67.5                          | 86.0                          |
| 13 | 丙二醇甲醚乙酸酯     | 0                             | 34.9                          | 39.3                           | 54.5                          | 66.0                          |
| 14 | 2-乙氧基乙酸乙酯    | 0                             | 31.3                          | 59.0                           | 70.0                          | 88.5                          |

### 5.7.9 废气伴热温度试验

根据GB/T 16157-1996对气态污染物采样的要求，为防止气体中的水分在采样管中冷凝，避免污染物溶于水产生误差，须将采样管进行加热采样。已发布相关标准，通常规定进行固定污染源有组织排放废气采样时，须将采样管加热至 $\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行采样。为了考察采样时加热 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对目标化合物的稳定性是否有明显影响，采用众瑞ZR-5213型动态稀释仪稀释 $80\text{ mg/m}^3$ 的标准气体，配制浓度为 $2\text{ mg/m}^3$ 和 $20\text{ mg/m}^3$ 的标准气体，进行伴热温度试验。将采样管连接至具有加热和保温功能的烟气采样器，在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 常温不加热的条件和将采样器加热至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行采样，每个温度采集3个平行样品，以理论采样量为基准，计算目标化合物的回收率，试验结果见表5-19。从表中结果可知，在常温和伴热 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 采样，目标化合物的回收率无明显变化，说明在该试验条件下，伴热 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对目标化合物的稳定性未见明显影响。

因此根据伴热比对试验结果，为减少气体冷凝带来的采样误差，参照已发布相关标准和伴热试验结果，规定进行固定污染源有组织排放废气采样时，须将采样管加热至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行采样。

表 5- 19 伴热温度模拟采样对比实验结果

| 序号 | 目标化合物        | 常温采样回收率 (%)       |                    | $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热采样回收率 (%) |                    |
|----|--------------|-------------------|--------------------|---|--------------------|
|    |              | $2\text{ mg/m}^3$ | $20\text{ mg/m}^3$ | $2\text{ mg/m}^3$                         | $20\text{ mg/m}^3$ |
| 1  | 乙酸甲酯         | 106               | 102                | 104                                       | 103                |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 105               | 102                | 102                                       | 101                |
| 3  | 乙酸乙酯         | 104               | 102                | 101                                       | 102                |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 109               | 106                | 102                                       | 104                |
| 5  | 乙酸丙酯         | 101               | 100                | 99.9                                      | 100                |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 108               | 106                | 103                                       | 103                |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 105               | 103                | 97.8                                      | 98.9               |
| 8  | 乙酸丁酯         | 95.5              | 94.6               | 96.9                                      | 102                |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 93.1              | 92.6               | 93.5                                      | 92.5               |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 90.1              | 90.6               | 95.4                                      | 91.4               |

| 序号 | 目标化合物 | 常温采样回收率 (%)         |                      | 120 °C加热采样回收率 (%)   |                      |
|----|-------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|    |       | 2 mg/m <sup>3</sup> | 20 mg/m <sup>3</sup> | 2 mg/m <sup>3</sup> | 20 mg/m <sup>3</sup> |
| 11 | 乙酸戊酯  | 91.2                | 90.7                 | 93.1                | 92.7                 |

### 5.7.10 废气高浓度样品的采集

#### 5.7.10.1 减少采样体积

对于浓度特别高的废气样品，如乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯浓度大于 1200 mg/m<sup>3</sup>，实验室难以通过提高分流比扩大校准曲线范围的方式实现准确定量，则可以考虑通过减少采样体积和在线稀释采样，减少吸附含量实现准确定量。

最小采样体积应同时考虑市场上商品化微流量采样器能够准确控制的采样体积，以及样品采集的代表性。由 3.5.1 采样设备调研情况可以看出，目前市场上主流 VOCs 采样器在采样体积降低至 100 mL 时，相对误差均可控制 5% 在内，能够满足采样准确度的要求。同时英国标准协会 (BSI) 发布的 CEN/TS 13649-2014 建议，对于单个物质浓度  $\geq 0.5$  mg/m<sup>3</sup>，且稳定排放的固定污染源废气，可以采集 100 mL 样品。

为了检验不同采样体积获得的测定结果是否有显著性差异，按照 HJ 168-2020 开展不同采样体积的方法比对。将 80 mg/m<sup>3</sup> 标准气体转入 10 L 气袋中，按照固定污染源废气采样方法，分别采集 300 mL 和 100 mL 标准气体，上机测试，获得 7 组配对测定数据，计算 t 值，结果见表 5-20。表 5-20 的比对结果表明，当自由度 n-1=6 时，T=2.447 ( $\alpha=0.05$ ，双侧)， $|t| < T (2.447)$ ， $P > \alpha=0.05$ ，说明采集 300 mL 和 100 mL，对测定结果无显著性差异。

表 5- 20 不同采样体积方法比对结果

| 序号 | 目标化合物        | 采样体积 300 mL 的测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      |      | 采样体积 100 mL 的测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      |      | t 值   |
|----|--------------|--|------|------|------|------|------|------|--|------|------|------|------|------|------|-------|
|    |              | 1                                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 1                                      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |       |
| 1  | 乙酸甲酯         | 81.8                                   | 82.1 | 76.9 | 80.2 | 81.5 | 77.2 | 78.4 | 87.4                                   | 80.7 | 80.2 | 77.5 | 78.2 | 68.4 | 88.3 | 0.149 |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 80.2                                   | 74.8 | 84.8 | 83.5 | 83.3 | 82.1 | 80.9 | 77.3                                   | 75.4 | 76.4 | 84.2 | 79.3 | 68.8 | 80.5 | 1.981 |
| 3  | 乙酸乙酯         | 80.3                                   | 82.4 | 77.7 | 80.9 | 80.9 | 79.4 | 82.8 | 79.9                                   | 80.0 | 79.9 | 87.4 | 79.2 | 68.9 | 85.2 | 0.276 |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 82.0                                   | 84.0 | 80.7 | 83.2 | 84.3 | 81.1 | 81.6 | 80.9                                   | 80.3 | 79.1 | 85.7 | 83.1 | 74.6 | 82.3 | 1.387 |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 81.1                                   | 82.0 | 76.1 | 80.8 | 80.2 | 79.6 | 80.7 | 81.8                                   | 80.4 | 79.3 | 81.7 | 78.9 | 68.3 | 84.9 | 0.382 |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 82.6                                   | 84.0 | 80.5 | 83.1 | 85.7 | 81.3 | 82.4 | 81.4                                   | 80.6 | 79.5 | 86.3 | 84.8 | 75.4 | 86.5 | 0.548 |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 82.4                                   | 83.6 | 79.6 | 82.9 | 84.7 | 81.1 | 82.3 | 81.6                                   | 80.9 | 79.6 | 85.7 | 81.7 | 72.1 | 81.6 | 1.370 |
| 8  | 乙酸丁酯         | 81.7                                   | 82.1 | 76.1 | 81.4 | 80.4 | 80.0 | 81.4 | 80.9                                   | 80.5 | 80.2 | 81.7 | 76.8 | 79.3 | 84.7 | 0.144 |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 82.0                                   | 82.3 | 76.8 | 81.9 | 81.7 | 80.5 | 81.7 | 80.9                                   | 80.0 | 80.0 | 83.4 | 75.0 | 67.4 | 86.0 | 0.879 |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 82.3                                   | 82.6 | 77.0 | 82.0 | 82.2 | 80.4 | 81.7 | 80.9                                   | 79.5 | 80.0 | 83.2 | 73.7 | 69.5 | 81.0 | 1.523 |
| 11 | 乙酸戊酯         | 83.6                                   | 83.7 | 77.1 | 83.0 | 81.4 | 81.7 | 83.0 | 82.7                                   | 81.7 | 82.2 | 78.9 | 71.2 | 74.5 | 82.5 | 1.505 |

### 5.7.10.2 在线稀释采样

标准CEN/TS 13649: 2014引入了稀释采样方法采集固定污染源废气中高温高浓度样品。为了验证稀释采样方法的准确性, 将80 mg/m<sup>3</sup>的标准气体, 通过青岛众瑞ZR-5213型动态稀释仪稀释不同比例后, 通过吸附管, 连接采样泵, 通过分流阀将气体流量控制在100 mL/min, 连续采样3 min。每个稀释比例采集3个样品, 计算平均含量, 以理论采样含量为基准, 计算稀释样品的回收率。验证结果见表5-21。从表中可以看出, 稀释10倍的样品回收率为91.1%~96.3%, 稀释50倍的样品回收率为90.7%~103%, 稀释100倍时, 前8种乙酸酯类回收率≥85.0%, 后3种乙酸酯类回收率≤80%。说明在线稀释采样可以稀释10:1和50:1。

表 5- 21 在线稀释装置稀释采样回收率结果 (%)

| 序号 | 目标化合物        | 回收率 (%)   |           |            |
|----|--------------|-----------|-----------|------------|
|    |              | 稀释比例 10:1 | 稀释比例 50:1 | 稀释比例 100:1 |
| 1  | 乙酸甲酯         | 96.0      | 102       | 108        |
| 2  | 乙酸乙酯         | 96.3      | 103       | 101        |
| 3  | 乙酸丙酯         | 94.1      | 103       | 105        |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 94.3      | 101       | 107        |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 93.2      | 99.6      | 96.8       |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 93.2      | 104       | 98.5       |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 93.0      | 102       | 94.2       |
| 8  | 乙酸丁酯         | 92.1      | 96.5      | 85.0       |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 91.9      | 94.2      | 75.3       |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 92.4      | 91.3      | 76.9       |
| 11 | 乙酸戊酯         | 91.1      | 90.7      | 65.2       |

### 5.7.10.3 高浓度实际样品采集

在某包装印刷公司印刷工艺的进口废气开展直接采样法(采样体积300 mL和100 mL)和在线稀释50:1采样。采样时, 直接采样和在线稀释采样同时进行, 连续采样6次, 计算平均值, 测定结果见表5-22。采样期间, 烟气温度为46.4℃, 含湿量2.6%, 烟气流速5.1 m/s, 标干流量1.99×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/h, 环境温度为7.5℃。

在某包装印刷公司印刷工艺的进口废气中检出乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯。不同采样体积测定结果的相对偏差为2.2%~4.7%, 直接采样与在线稀释采样测定结果相对偏差为1.9%~5.2%, 说明减少采样体积和在线稀释采样均能获得可比的监测结果。

表 5- 22 不同采样方法监测结果

| 目标化合物 | 不同采样体积测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |          | 相对偏差 (%) | 直接采样与在线稀释采样测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      | 相对偏差 (%) |
|-------|---------------------------------|----------|----------|--------------------------------------|------|----------|
|       | V=300 mL                        | V=100 mL |          | 直接采样 (V=100 mL)                      | 在线稀释 |          |
| 乙酸乙酯  | 254                             | 270      | 3.1      | 1785                                 | 1861 | 2.1      |
| 乙酸丙酯  | 148                             | 155      | 2.2      | 1341                                 | 1393 | 1.9      |
| 乙酸丁酯  | 41                              | 45       | 4.7      | 487                                  | 540  | 5.2      |

### 5.7.11 采样方法的确定

采样流速和穿透试验结果表明,当采样流速为 20 mL/min~200 mL/min 时,采样 3000 mL 及其以下时,穿透率为 0%~3.4%。相对湿度和穿透试验结果表明,采集环境空气和无组织排放监控点空气样品时,环境温度和相对湿度较高时,应减小采样体积,采集 1200 mL 不会发生穿透。因此规定采用 1 根吸附管采集环境空气和无组织排放监控点空气,采集流量为 20 mL/min~200 mL/min,采集样品不少于 1200 mL。

吸附容量和废气穿透试验结果表明,TC 吸附管吸附 160000 ng 目标化合物,穿透率为 0%,实际高浓度废气样品的穿透率 0%~0.24%,因此规定采用单管采集固定污染源废气,每批样品至少在一支样品吸附管后串联一支吸附管,用于监控样品是否穿透。

高浓度废气样品试验结果表明,可以通过减少采样体积实现高浓度样品的采集。由于在线稀释采样携带的仪器设备较多,在实际监测中意义不大,因此未纳入文本中。

水分含量和采样效率实验结果表明,11 种目标化合物在水分含量 $\leq 20\%$ 时,吸附管采样效率范围为 90.2%~120%,因此不需要分析冷凝水中的目标化合物含量。

当烟道内水分含量较高时,可能存在少量水溶性的极性 VOCs 物质溶解于水中,形成类似水颗粒物的不均匀分布现象。因此,GB/T 16157-1996 的 9.2.1.3 和 HJ/T 397-2007 的 8.2.1.3 分别规定:包括有机物在内的某些污染物,在不同烟气温度下,或以颗粒物或以气态污染物形式存在。采样前应根据污染物状态,确定采样方法和采样装置。如系颗粒物则按颗粒物等速采样方法采样。由于本标准规定,在气态污染物采样时,采样管路系统需加热到 120 °C,采样头与废气样品接触时可将水颗粒气化,且经调研,相关企业水分含量小于 20%,因此可以使用恒流采样方式采集样品。

### 5.7.12 样品采集

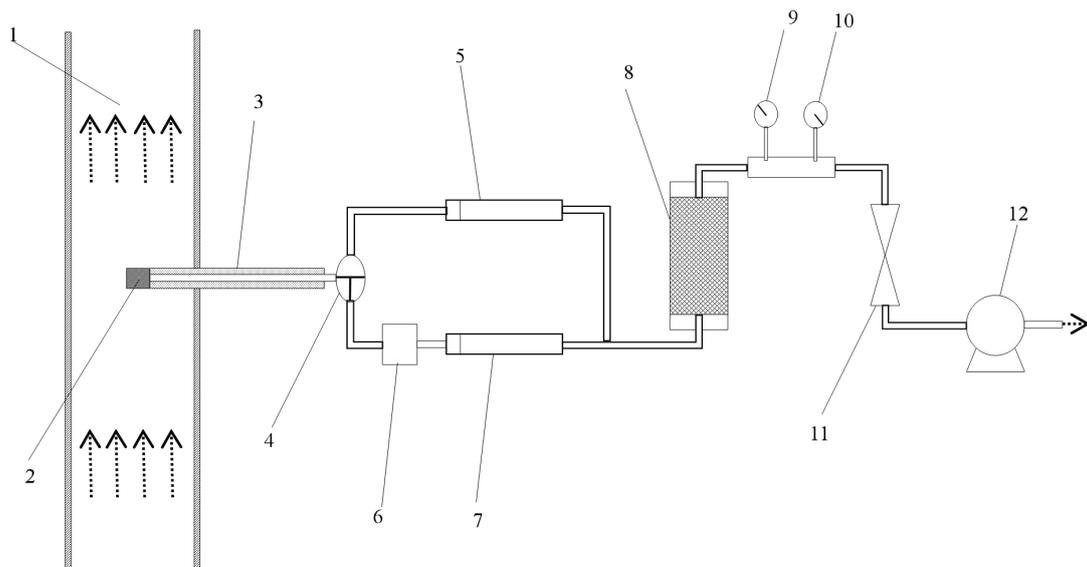
#### 5.7.12.1 环境空气和无组织排放监控点空气采样

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,按照吸附管上气流方向与空气采样器连接,以 20 mL/min~200 mL/min 的流量,采集样品不少于 1200 mL。

#### 5.7.12.2 固定污染源有组织排放废气采样

监测前应结合环评报告、排污许可、自行监测等资料,对污染源的行业分类、主要原辅料、工艺过程、治理技术等背景情况进行预调查,初步判断废气中挥发性有机物的组分类别、浓度水平,以及废气温度和水分含量等排放特征,并基于废气浓度水平选择适用的热脱附-气相色谱仪分流参数,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。

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 5-8。



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 5-8 固定污染源有组织排放废气采样装置示意图

采样时，在冷凝除湿装置后端用连接管连接吸附管气流入口端，再将吸附管出口端与烟气采样器相连。采样管加热至 $\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，打开采样泵，以 $20\text{ mL/min}\sim 100\text{ mL/min}$ 的流量，采气 $300\text{ mL}$ 。

注 1：环境温度较低或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 $100\text{ mL}$ 。

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。

### 5.7.12.3 穿透样品

在吸附管后串联一支吸附管，同时采样。

### 5.7.12.4 全程序空白

将同批次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。每批样品至少带 1 套全程序空白样品。

### 5.7.13 样品保存

现有固相吸附-热脱附标准方法的样品保存条件见表 5-23，可以看出，挥发性有机物样品均需密封两端后，置于干燥器、专用套管等气密性容器中，保存在无有机物干扰的环境中，于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下避光密闭保存为主。本标准参考上述标准，分别制备目标化合物加标浓度为 $0.083\text{ mg/m}^3$ 的空气基质加标样品作为空气实际样品（1#）、水分含量为 5%浓度为 2

mg/m<sup>3</sup>的标准气体作为废气模拟样品（2#）、水分含量为5%浓度为20 mg/m<sup>3</sup>的标准气体作为废气模拟样品（3#）、加标浓度为0.67 mg/m<sup>3</sup>的废气基质加标样品作为废气实际样品（4#）。

1#样品制备方法为：取老化后的吸附管21根，分为7组，每组3根，每根均加入一定体积的标准溶液，使目标化合物的质量为100 ng，在环境空气采样点用加标后的吸附管按照空气采样方法采样1200 mL。2#样品制备方法为：取老化后的吸附管21根，分为7组，每组3根，每根均加入一定体积的标准溶液，使目标化合物的质量为200 ng，在某包装印刷工业废气排口，用加标后的吸附管按照废气采样方法采样300 mL。3#和4#样品制备方法为：利用博纯有限责任公司的湿度发生和气体混合装置，稀释和加湿80 mg/m<sup>3</sup>的标准气体，制备成5%水分含量、不同浓度的废气模拟样品，按照废气采样方法分别采集样品21根。

样品采集后密封吸附管两端，置于装有活性炭的干燥器中，然后将干燥器放置于无有机试剂的冰箱中，4℃以下保存1 d、3 d、7 d、10 d、14 d、20 d后上机分析，以样品采集当天测定结果为基准，计算保存不同时间的回收率，结果见表5-24~表5-27。

从样品稳定性测试结果可知，目标化合物按照保存条件放置1 d~20 d，回收率无明显变化，回收率基本在80%~120%范围内，说明可以稳定保存20 d。为了避免放置时间过长，吸附管吸附其他挥发性有机物干扰测定，因此本标准规定，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℃避光保存，20 d内完成分析。

表5-23 现有生态环境监测标准样品运输保存条件

| 方法名称   | 样品保存条件  | 适用范围    |
|--|---|---------|
| 环境空气 苯系物的测定 固体吸附-热脱附/气相色谱法（HJ 583-2010）  | 用聚四氟乙烯帽将采样管两端密封，4℃避光密闭保存，30 d内分析  | 环境空气    |
| 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱质谱法（HJ 644-2013）  | 立即密封两端或放入专用的套管里，外面包裹一层铝箔纸。包裹好的吸附管置于装有活性炭或活性炭硅胶混合物的干燥器内，并将干燥器放在无有机试剂的冰箱中，4℃保存7 d | 环境空气    |
| Indoor air —Part 6:Determination of organic compounds (VVOC, VOC, SVOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID (ISO 16000-6: 2021) | 在无挥发性有机物释放的容器中，室温下（单吸附剂）或冷藏条件下（组合吸附剂），保存4个星期                                    | 室内空气    |
| 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（HJ 734-2014）   | 立即用聚四氟乙烯帽将采样管两端密封，4℃避光密闭保存，7 d内分析   | 固定污染源废气 |
| Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds-Sorptivesampling method followed by solvent extraction or thermal desorption (CEN/TS 13649-2014)                 | (1) 运输及保存在无挥发性有机物的气密性容器中，避光25℃以下保存7 d<br>(2) 将吸附管置于气密性容器中，4℃以下冷藏保存              | 固定污染源废气 |

表5-24 11种乙酸酯类化合物保存试验结果（1#）

| 序号 | 目标化合物 | 回收率（%） |
|----|-------|--------|
|----|-------|--------|

|    |              | 1 d  | 3 d  | 7 d  | 10 d | 14 d | 20 d |
|----|--------------|------|------|------|------|------|------|
| 1  | 乙酸甲酯         | 102  | 102  | 102  | 102  | 100  | 119  |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 107  | 106  | 102  | 101  | 96.8 | 97.2 |
| 3  | 乙酸乙酯         | 102  | 110  | 99.5 | 100  | 103  | 110  |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 103  | 116  | 101  | 101  | 102  | 118  |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 109  | 111  | 101  | 102  | 99.3 | 117  |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 110  | 111  | 103  | 102  | 100  | 110  |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 109  | 105  | 98.5 | 100  | 97.5 | 119  |
| 8  | 乙酸丁酯         | 102  | 109  | 119  | 103  | 101  | 111  |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 99.6 | 97.3 | 97.1 | 98.5 | 96.7 | 115  |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 102  | 105  | 98.7 | 100  | 100  | 114  |
| 11 | 乙酸戊酯         | 103  | 99   | 96.7 | 100  | 96.4 | 112  |

表 5- 25 11 种乙酸酯类化合物保存试验结果 (2#)

| 序号 | 目标化合物        | 回收率 (%) |      |      |      |      |      |
|----|--------------|---------|------|------|------|------|------|
|    |              | 1 d     | 3 d  | 7 d  | 10 d | 14 d | 20 d |
| 1  | 乙酸甲酯         | 99.6    | 98.7 | 96.7 | 98.2 | 99.8 | 102  |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 103     | 97.1 | 95.5 | 100  | 86.6 | 91.8 |
| 3  | 乙酸乙酯         | 101     | 102  | 102  | 102  | 99.7 | 104  |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 96.8    | 96.5 | 96.8 | 94.8 | 89.9 | 101  |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 103     | 103  | 104  | 104  | 101  | 104  |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 98.8    | 98.1 | 98.0 | 96.5 | 89.1 | 102  |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 101     | 101  | 101  | 100  | 94.1 | 103  |
| 8  | 乙酸丁酯         | 108     | 107  | 108  | 109  | 105  | 109  |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 112     | 111  | 113  | 114  | 111  | 113  |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 113     | 113  | 114  | 114  | 111  | 113  |
| 11 | 乙酸戊酯         | 119     | 116  | 120  | 121  | 122  | 118  |

表 5- 26 11 种乙酸酯类化合物保存试验结果 (3#)

| 序号 | 目标化合物        | 回收率 (%) |     |      |      |      |      |
|----|--------------|---------|-----|------|------|------|------|
|    |              | 1 d     | 3 d | 7 d  | 10 d | 14 d | 20 d |
| 1  | 乙酸甲酯         | 106     | 105 | 97.0 | 103  | 103  | 103  |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 106     | 104 | 99.7 | 102  | 99.7 | 101  |
| 3  | 乙酸乙酯         | 105     | 103 | 99.8 | 103  | 101  | 105  |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 106     | 108 | 99.4 | 100  | 103  | 108  |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 105     | 103 | 102  | 103  | 101  | 107  |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 106     | 109 | 99.4 | 98.7 | 103  | 110  |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 106     | 108 | 101  | 101  | 103  | 110  |
| 8  | 乙酸丁酯         | 106     | 105 | 103  | 104  | 102  | 108  |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 106     | 107 | 103  | 103  | 103  | 110  |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 106     | 107 | 102  | 102  | 103  | 109  |
| 11 | 乙酸戊酯         | 107     | 107 | 104  | 106  | 103  | 110  |

表 5- 27 11 种乙酸酯类化合物保存试验结果 (4#)

| 序号 | 目标化合物 | 回收率 (%) |
|----|-------|---------|
|----|-------|---------|

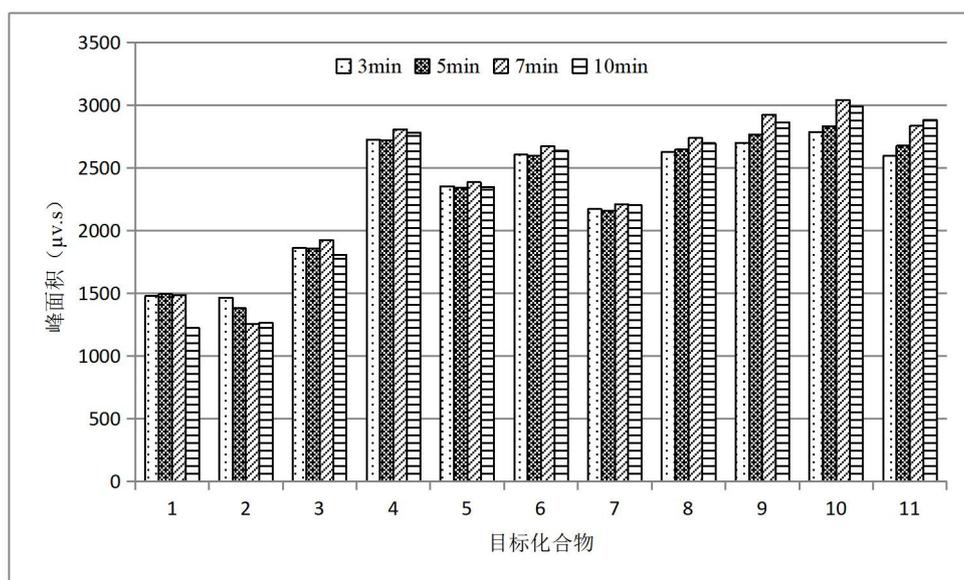
|    |              | 3 d   | 7 d  | 14 d | 20 d |
|----|--------------|-------|------|------|------|
| 1  | 乙酸甲酯         | 89.2  | 94.9 | 110  | 107  |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 95.3  | 80.6 | 98.1 | 102  |
| 3  | 乙酸乙酯         | 94.3  | 92.2 | 111  | 99.4 |
| 4  | 乙酸异丙酯        | 98.3  | 99.5 | 111  | 97.9 |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 110.4 | 98.7 | 129  | 104  |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 97.2  | 97.0 | 106  | 95.8 |
| 7  | 乙酸异丁酯        | 96.6  | 97.0 | 104  | 91.4 |
| 8  | 乙酸丁酯         | 111   | 94.4 | 123  | 95.7 |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 97.2  | 96.4 | 100  | 106  |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 97.0  | 96.1 | 101  | 107  |
| 11 | 乙酸戊酯         | 97.9  | 96.2 | 101  | 89.4 |

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 热脱附条件试验

#### 5.8.1.1 脱附时间的选择

在其他条件不变的情况下，制备各目标化合物含量为 200 ng 的吸附管，分别脱附 3 min、5 min、7 min 和 10 min，每个脱附时间测试 3 个样品，计算峰面积平均值，不同脱附时间峰面积见图 5-9。从图中可以看出，不同脱附时间，中间目标化合物（乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸丁酯）峰面积基本无变化；低沸点目标化合物（乙酸甲酯和乙酸乙烯酯）随着脱附时间增加，峰面积降低；高沸点目标化合物（乙酸异戊酯、1,3-二甲基丁醇乙酸酯、乙酸戊酯）随着脱附时间增加，峰面积增加。综合考虑以脱附 7 min 为宜。



注：目标化合物序号同表 5-9。

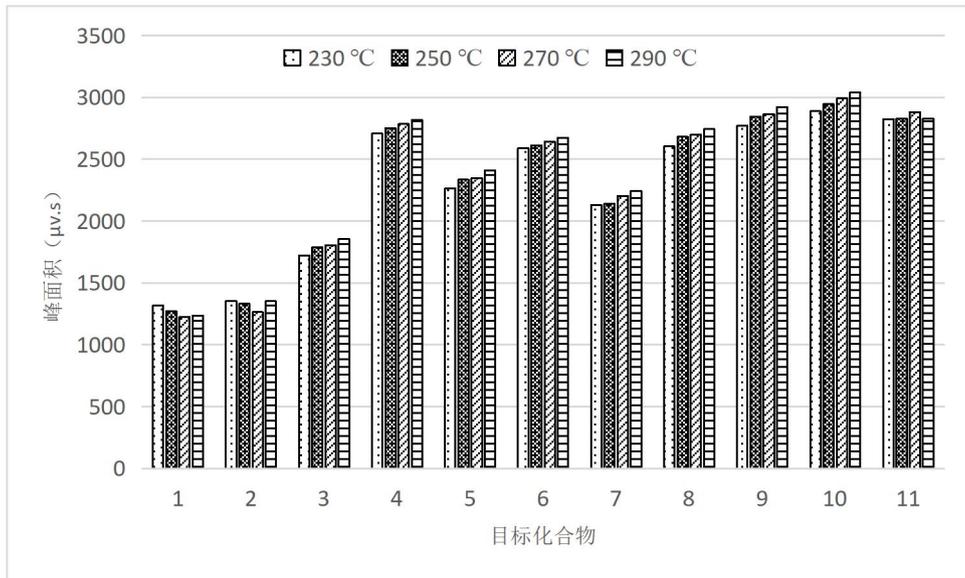
图 5- 9 不同脱附时间下目标化合物的峰面积

### 5.8.1.2 脱附温度的选择

吸附管的脱附温度选择是方法实施时优化的重点。US EPA TO-17 的脱附温度为 200 °C~300 °C，HJ/T 400-2007 的脱附温度为 250 °C~325 °C，ISO 16000-6: 2004 (E) 的脱附温度为 260 °C~280 °C。本标准从以下 4 个方面确定适宜的脱附温度：①不同脱附温度下目标化合物的响应情况；②不同脱附温度下空白吸附管的空白含量；③不同脱附温度下高含量样品脱附后分析系统残留情况；④不同脱附温度下高含量样品脱附效率。

#### ①不同脱附温度下目标化合物的响应情况

在其他条件不变的情况下，制备各目标化合物含量为 200 ng 的吸附管，分别设置脱附温度 230 °C、250 °C、270 °C 和 290 °C，每个脱附温度测试 3 个样品，计算峰面积平均值，比较不同脱附温度下的峰面积变化，见图 5-10。从图中可以看出，随脱附温度升高，低沸点化合物峰面积略降低，中、高沸点化合物略增加，整体上脱附温度引起的峰面积差异较小。



注：目标化合物序号同表 5-9。

图 5- 10 不同脱附温度下目标化合物的峰面积（200 ng）

#### ②不同脱附温度下空白吸附管的空白含量

在每个脱附温度下，测试空白吸附管的空白含量和杂质情况。空白谱图显示，在乙酸丁酯出峰附近，易出现一个杂质峰，在不含乙酸丁酯的时候，数据处理软件会将这个杂质峰识别为乙酸丁酯，不同脱附温度下，该杂质峰按照乙酸丁酯的结果见表 5-28。可以看出，脱附温度影响组合 TC 管的实验室空白水平，一般适当降低脱附温度有利于减少实验室空白水平。

表 5- 28 不同脱附温度的空白结果

|             |           |           |           |           |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 脱附温度 (°C)   | 230       | 250       | 270       | 290       |
| 杂质含量范围 (ng) | 6.22-6.40 | 6.38-7.14 | 6.77-7.33 | 8.16-9.64 |

## ③不同脱附温度下高含量样品脱附后分析系统残留情况

分析高含量样品 (50000 ng) 后, 分析一根空玻璃管, 考察目标化合物的系统残留情况, 结果见表 5-29。可以看出, 分析高浓度样品后, 部分目标化合物有残留, 残留量在测定下限附近或低于测定下限, 脱附温度升高, 各目标化合物总残留量略微升高。

表 5- 29 不同脱附温度下分析系统残留情况

| 序号 | 目标化合物        | 含量 (ng) |        |        |        |
|----|--------------|---------|--------|--------|--------|
|    |              | 230 °C  | 250 °C | 270 °C | 290 °C |
| 1  | 乙酸甲酯         | 0       | 0      | 0      | 0      |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 0       | 0      | 25.5   | 18.2   |
| 3  | 乙酸乙酯         | 5.14    | 6.77   | 8.09   | 8.85   |
| 4  | 乙酸异丁酯        | 2.00    | 3.12   | 4.66   | 10.2   |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 6.50    | 7.35   | 7.85   | 8.72   |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 3.95    | 3.92   | 0      | 4.28   |
| 7  | 乙酸异丙酯        | 5.01    | 5.38   | 4.82   | 5.65   |
| 8  | 乙酸丁酯         | 9.48    | 9.59   | 9.00   | 9.56   |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 9.51    | 8.80   | 8.78   | 9.05   |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 6.06    | 7.47   | 7.58   | 7.69   |
| 11 | 乙酸戊酯         | 4.7     | 4.21   | 4.40   | 5.05   |
|    | 总量           | 52.4    | 56.6   | 80.7   | 87.3   |

## ④不同脱附温度下高含量样品脱附效率

向吸附管加入高含量目标化合物 50000 ng, 一次脱附完成分析后, 再次分析吸附管, 考察一次脱附目标化合物是否脱附完全。再次脱附目标化合物含量见表 5-30, 可以看出, 各脱附温度下, 目标化合物二次脱附含量在测定下限附近或者低于测定下限; 290 °C 脱附温度下, 吸附管二次解析的各目标化合物总量明显低于其他脱附温度, 其次是 250 °C 时的二次解析总量低于 270 °C 和 230 °C。按照公式 (1) 计算各温度下吸附管的脱附效率, 均为 100%, 说明脱附完全。

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

式中:  $D_i$ ——目标化合物*i*第 1 次热脱附的脱附效率, %;

$m_{1i}$ ——目标化合物*i*第 1 次热脱附的质量, ng;

$m_{2i}$ ——目标化合物*i*第 2 次热脱附的质量, ng。

表 5- 30 不同脱附温度下高含量样品二次脱附试验结果

| 序号 | 目标化合物 | 含量 (ng) |        |        |        |
|----|-------|---------|--------|--------|--------|
|    |       | 230 °C  | 250 °C | 270 °C | 290 °C |
| 1  | 乙酸甲酯  | 11.3    | 8.14   | 8.20   | 0      |

| 序号 | 目标化合物        | 含量 (ng) |        |        |        |
|----|--------------|---------|--------|--------|--------|
|    |              | 230 °C  | 250 °C | 270 °C | 290 °C |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | 20.3    | 10.8   | 11.2   | 6.8    |
| 3  | 乙酸乙酯         | 9.03    | 8.26   | 7.93   | 5.42   |
| 4  | 乙酸异丁酯        | 3.03    | 2.93   | 4.06   | 11.8   |
| 5  | 乙酸正丙酯        | 9.08    | 7.81   | 7.75   | 6.04   |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | 3.85    | 3.47   | 3.37   | 3.14   |
| 7  | 乙酸异丙酯        | 5.39    | 4.61   | 5.02   | 3.67   |
| 8  | 乙酸丁酯         | 9.98    | 8.65   | 9.24   | 0      |
| 9  | 乙酸异戊酯        | 8.54    | 0.00   | 7.95   | 0      |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0       | 6.70   | 7.26   | 0      |
| 11 | 乙酸戊酯         | 2.69    | 1.52   | 1.75   | 0      |
| 总量 |              | 83.2    | 62.9   | 73.7   | 36.9   |

根据以上试验结果，综合考虑实验室空白水平、系统残留、脱附效率，选择脱附温度 250 °C 比较合适。

### 5.8.1.3 脱附分流比的选择

现有的热脱附技术既可以通过二级冷阱富集低浓度样品，提高检测灵敏度，又可以通过提高分流比降低高浓度样品进入色谱柱的浓度，从而扩大校准曲线线性范围，使热脱附仪处理的样品浓度范围从  $10^{-9}$  级到很高的百分比浓度水平。ISO 16017-2:2003 以及 ISO 16017-1: 2000 均要求根据样品的浓度进行分流比的调节，ISO 16017-2: 2003 将样品分为环境空气、室内空气和工作场所空气，设置的分流比范围为 1:1~1000:1。本方法适用范围包括环境空气和废气，目标化合物的浓度范围跨度较大，因此同样需要根据样品浓度设置适当的分流比，实现不同浓度梯度样品的分析。实验室使用的 PE TurboMatrix 350 热脱附仪，通过改变热脱附出口分流和进口分流流量，设置不同的分流比，以使样品含量在校准曲线范围内，建立的热脱附分流比参数见表 5-31。可以看出，在所设置的低、中、高 3 种分流比下，目标化合物呈良好的线性关系，相关系数 (r) 达到 0.995 以上，

表 5- 31 不同分流比下的热脱附仪参数

| 样品含量梯度 | 进入气相色谱比例 (%) | 脱附流量 (mL/min) | 进口分流流量 (mL/min) | 出口分流流量 (mL/min) | 色谱柱流量 (mL/min) | 校准曲线线性范围 (ng) | 相关系数 (r)     |
|--------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------|--------------|
| 低含量    | 18.5         | 50            | 4               | 4               | 1.0            | 20~3000       | 0.996~0.9999 |
| 中含量    | 1.4          | 50            | 40              | 40              | 1.0            | 1000~30000    | 0.996~0.9999 |
| 高含量    | 0.1          | 50            | 200             | 200             | 1.0            | 9000~360000   | 0.997~0.998  |

注 1: 由于乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯与其他目标物相比，应用更为广泛，在进口中更容易出现高浓度，因此高含量曲线线性范围仅做了乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯。  
注 2: 进入气相色谱比例 (%) =  $100 \times \{ \text{脱附流量} / (\text{脱附流量} + \text{进口分流流量}) \} \times \{ \text{色谱柱流量} / (\text{色谱柱流量} + \text{出口分流流量}) \}$

### 5.8.1.4 热脱附仪参考条件

综合上述热脱附分析条件试验结果，确定本方法的热脱附参考条件：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，按照仪器说明书设置分流参数。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%。

## 5.8.2 气相色谱仪参考条件

### 5.8.2.1 气相色谱检测器的选择

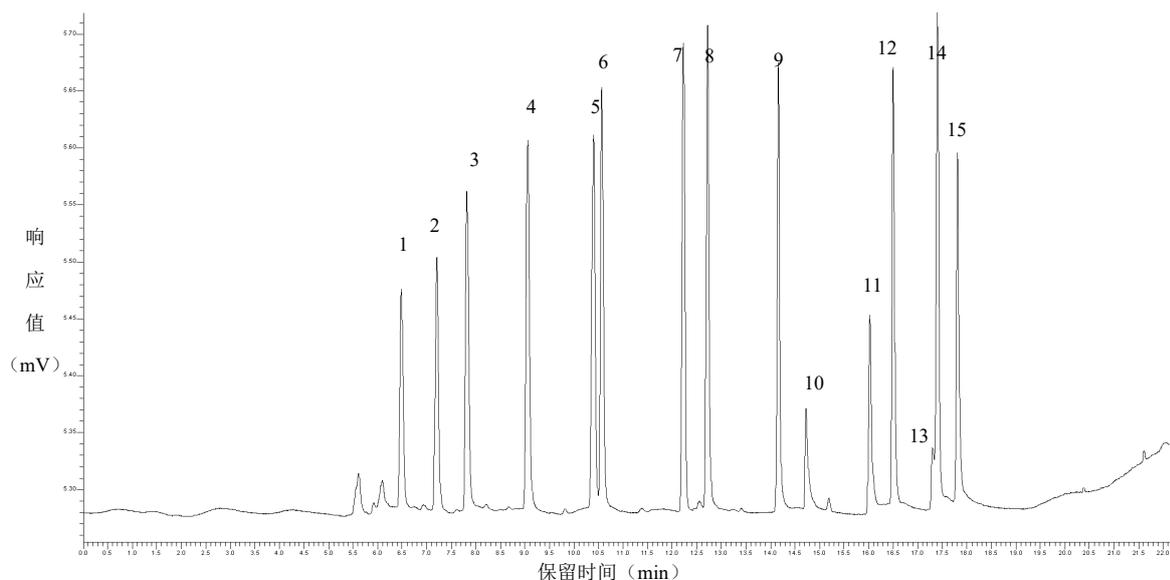
通过国内外文献的查阅，FID 检测器适用于乙酸酯类化合物的检测，试验证明使用 FID 检测器可以获得较为满意的仪器检出限和线性范围，因此选择 FID 作为该类化合物的检测器。

### 5.8.2.2 色谱柱选择

本研究选用常规毛细管色谱柱性能进行了研究，考察了色谱柱类型对乙酸酯类化合物分离效果的影响。分别选择了非极性柱 DB-1（100%二甲基聚硅氧烷，30 m×0.250 mm×0.25 μm）、弱极性柱 DB-5（5%苯基-95%甲基聚硅氧烷，30 m×0.250 mm×0.25 μm）、中极性柱 HP-35（35%苯基甲基聚硅氧烷，30 m×0.250 mm×0.25 μm）、极性柱 DB-WAX（聚乙二醇，30 m×0.250 mm×0.25 μm），在最佳程序升温条件下，测试目标化合物的分离度和响应值，如图 5-11~图 5-14 所示。

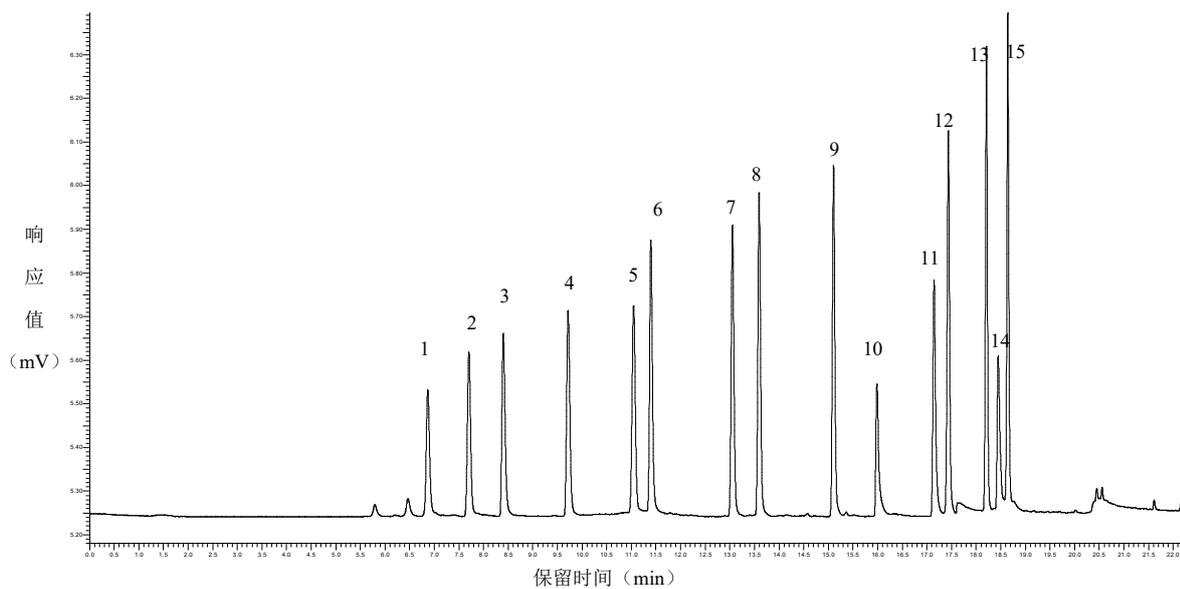
试验结果表明 DB-1 柱上 1,3-二甲基丁醇乙酸酯和 2-乙氧基乙酸乙酯 2 种物质不能完全分离，目标化合物响应值低于 DB-5 柱上目标化合物响应值；DB-5 柱上各化合物完全分离；HP-35 柱上，2-甲氧基乙酸乙酯与 1,3-二甲基丁醇乙酸酯未达到基线分离；DB-WAX 柱上有乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯和乙酸叔丁酯 4 种乙酸酯类不能完全分离。因此选择 DB-5 柱作为分析用色谱柱。

与 DB-5 柱相比，各化合物在 DB-1 柱上的出峰顺序相同，出峰时间接近；在 HP-35 柱上，各化合物出峰顺序及出峰时间与 DB-5 柱有差异。因此存在干扰物时，选择 HP-35 柱作为验证柱将更有利于各目标化合物的准确定性。



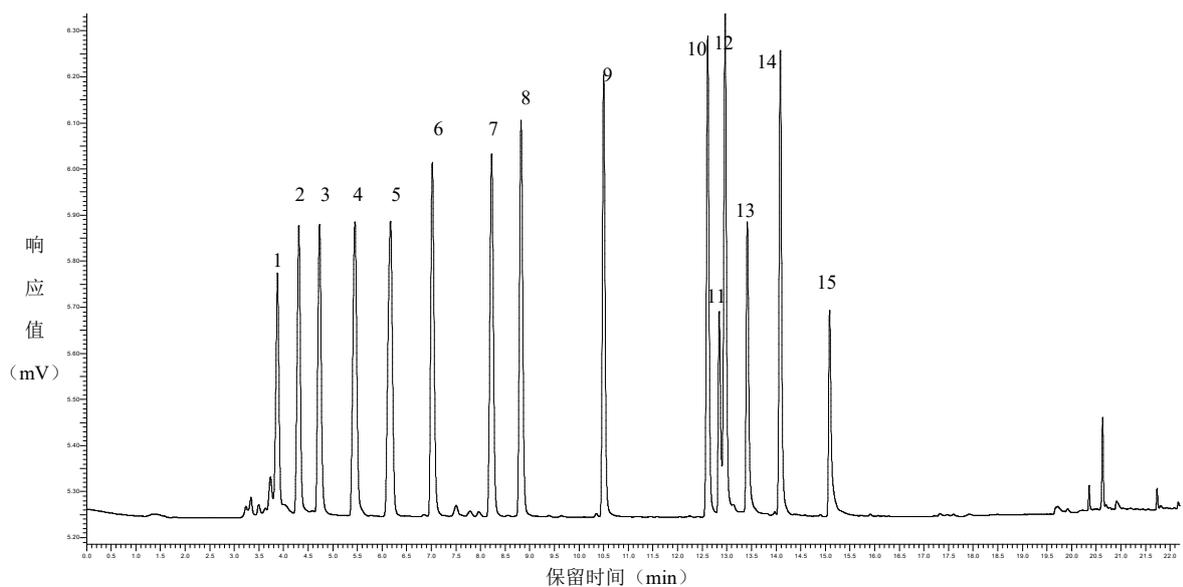
1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸叔丁酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——2-甲氧基乙酸乙酯；11——丙二醇甲醚乙酸酯；12——乙酸异戊酯；13——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；14——2-乙氧基乙酸乙酯；15——乙酸戊酯

图5- 11 乙酸酯类在DB-1柱上色谱图



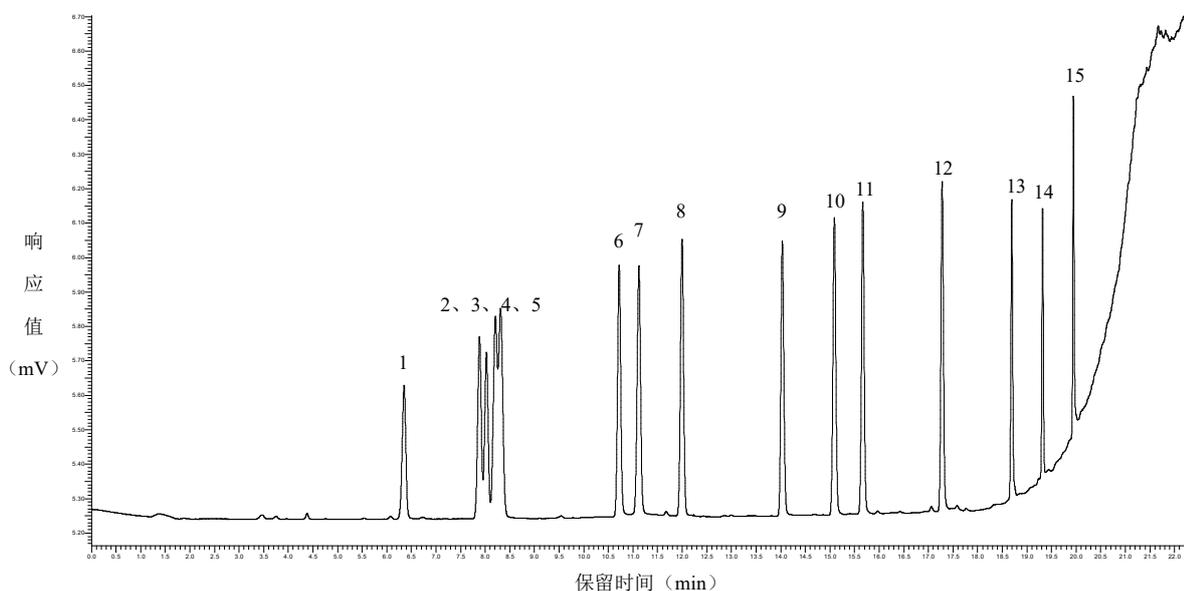
1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸叔丁酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——2-甲氧基乙酸乙酯；11——丙二醇甲醚乙酸酯；12——乙酸异戊酯；13——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；14——2-乙氧基乙酸乙酯；15——乙酸戊酯

图 5- 12 乙酸酯类在 DB-5 柱上色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸叔丁酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸异戊酯；11——2-甲氧基乙酸乙酯；12——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；13——丙二醇甲醚乙酸酯；14——乙酸戊酯；15——2-乙氧基乙酸乙酯；

图 5-13 乙酸酯类在 HP-35 柱上色谱图

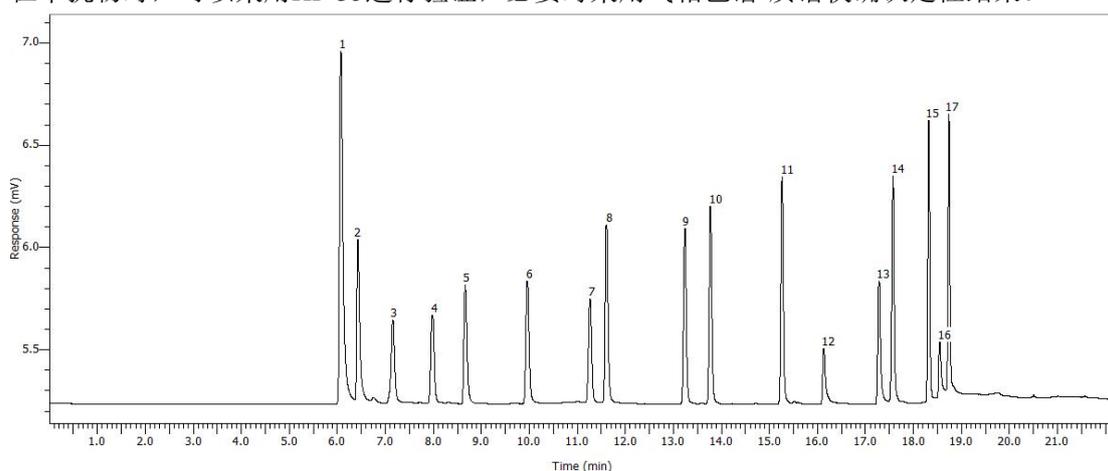


1——乙酸甲酯；2, 3, 4, 5——乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸叔丁酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——2-甲氧基乙酸乙酯；11——乙酸异戊酯；12——丙二醇甲醚乙酸酯；13——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；14——2-乙氧基乙酸乙酯；15——乙酸戊酯

图 5-14 乙酸酯类在 DB-WAX 柱上色谱图

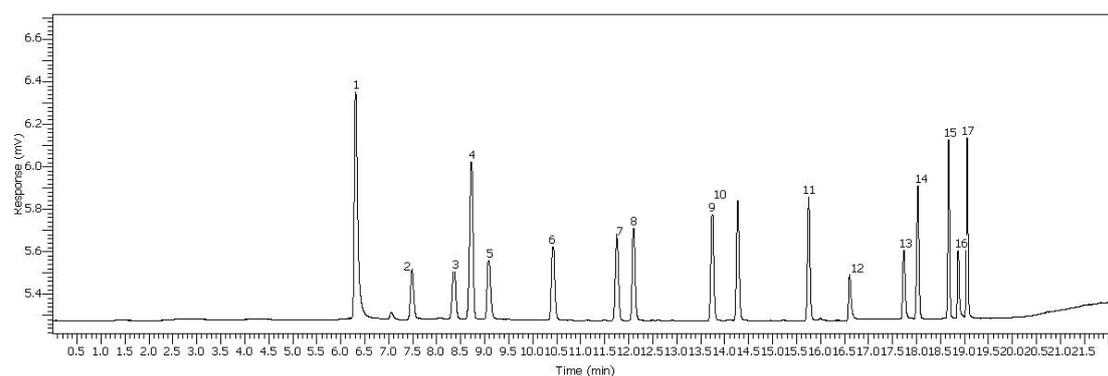
### 5.8.2.3 干扰试验研究

根据查阅的相关文献资料，以及对大气环境空气及污染源废气样品中可能与乙酸酯类化合物共存且可能干扰其检测物质进行的调查，其主要干扰物可能有甲醇、乙醇、正己烷、丙酮、异丙醇、苯系物等，测试了以上干扰物质在DB-5色谱柱上对乙酸酯类化合物定性的影响，色谱图见图5-15~图5-19。可以看出，甲醇、乙醇、正己烷、丙酮和异丙醇能与目标化合物完全分离，不干扰目标化合物的定性；苯与乙酸异丙酯、苯乙烯与1,3-二甲基丁醇乙酸酯不能完全分离，可能会干扰乙酸异丙酯和1,3-二甲基丁醇乙酸酯的测定，采用HP-35验证柱，苯系物与乙酸酯类化合物的色谱图见图5-20，可以看出，苯与乙酸异丙酯在HP-35验证柱上的分离度大于在DB-5上的分离度，苯乙烯与其他酯类化合物完全分离。说明存在干扰物时，可以采用HP-35进行验证，必要时采用气相色谱-质谱仪确认定性结果。



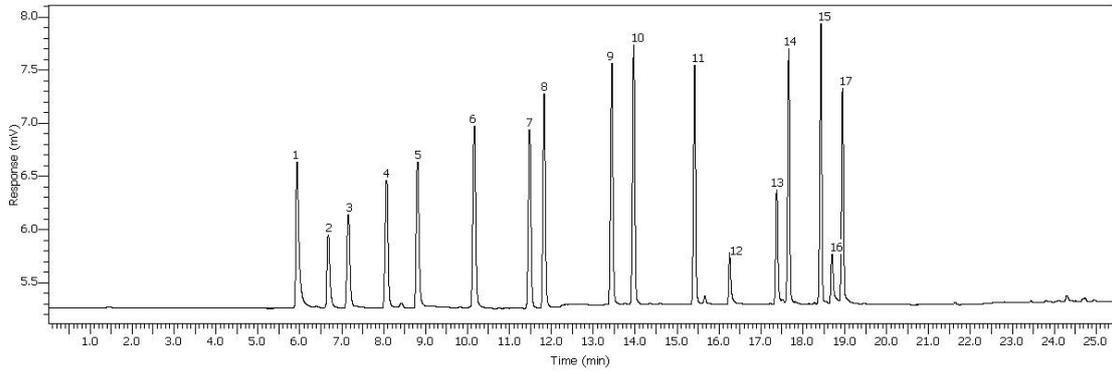
1——甲醇；2——乙醇；3——乙酸甲酯；4——乙酸乙烯酯；5——乙酸乙酯；6——乙酸异丙酯；7——乙酸叔丁酯；8——乙酸丙酯；9——乙酸仲丁酯；10——乙酸异丁酯；11——乙酸丁酯；12——2-甲氧基乙酸乙酯；13——丙二醇甲醚乙酸酯；14——乙酸异戊酯；15——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；16——2-乙氧基乙酸乙酯；17——乙酸戊酯。

图 5- 15 甲醇和乙醇与乙酸酯类化合物的色谱图



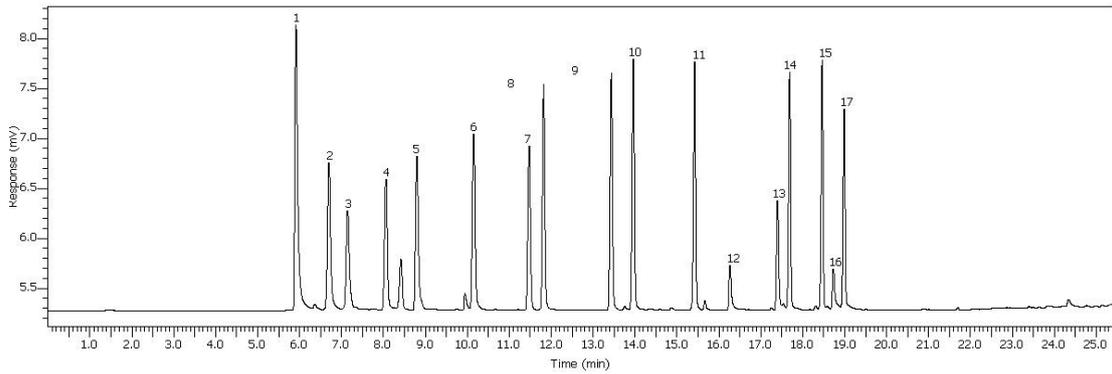
1——甲醇；2——乙酸甲酯；3——乙酸乙酯；4——正己烷；5——乙酸乙酯；6——乙酸异丙酯；7——乙酸叔丁酯；8——乙酸正丙酯；9——乙酸仲丁酯；10——乙酸异丁酯；11——乙酸丁酯；12——2-甲氧基乙酸乙酯；13——丙二醇甲醚乙酸酯；14——乙酸异戊酯；15——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；16——2-乙氧基乙酸乙酯；17——乙酸戊酯。

图 5- 16 正己烷与乙酸酯类化合物的色谱图



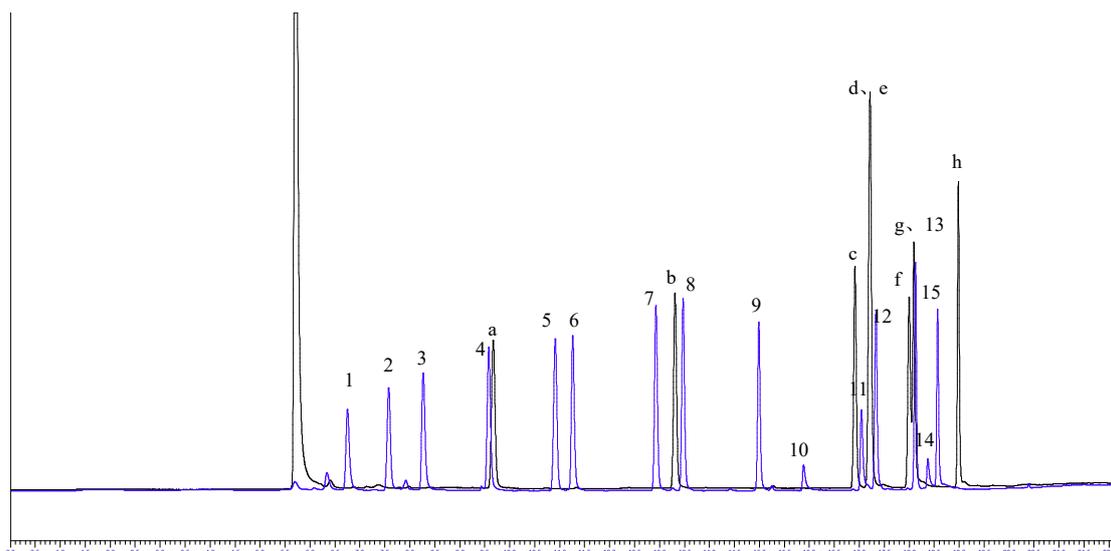
1——甲醇；2——丙酮；3——乙酸甲酯；4——乙酸乙烯酯；5——乙酸乙酯；6——乙酸异丙酯；7——乙酸叔丁酯；8——乙酸正丙酯；9——乙酸仲丁酯；10——乙酸异丁酯；11——乙酸丁酯；12——2-甲氧基乙酸乙酯；13——丙二醇甲醚乙酸酯；14——乙酸异戊酯；15——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；16——2-乙氧基乙酸乙酯；17——乙酸戊酯。

图5- 17 丙酮与乙酸酯类化合物的色谱图



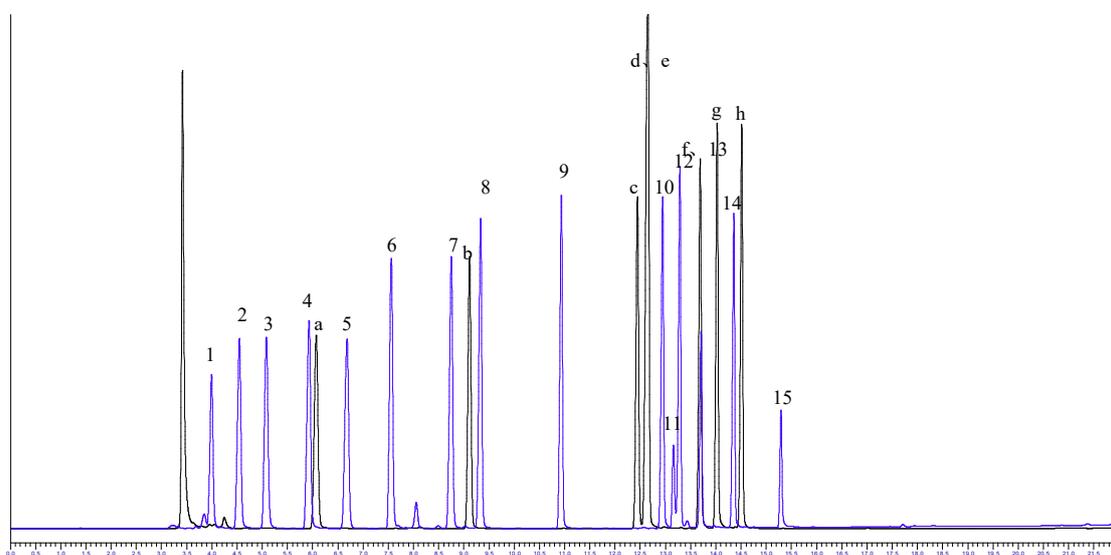
1——甲醇；2——异丙醇；3——乙酸甲酯；4——乙酸乙烯酯；5——乙酸乙酯；6——乙酸异丙酯；7——乙酸叔丁酯；8——乙酸正丙酯；9——乙酸仲丁酯；10——乙酸异丁酯；11——乙酸丁酯；12——2-甲氧基乙酸乙酯；13——丙二醇甲醚乙酸酯；14——乙酸异戊酯；15——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；16——2-乙氧基乙酸乙酯；17——乙酸戊酯。

图 5- 18 异丙醇与乙酸酯类化合物的色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸叔丁酯；6——乙酸正丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——2-甲氧基乙酸乙酯；11——丙二醇甲醚乙酸酯；12——乙酸异戊酯；13——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；14——2-乙氧基乙酸乙酯；15——乙酸戊酯；a——苯；b——甲苯；c——乙苯；d、e——间、对-二甲苯；f——邻-二甲苯；g——苯乙烯；h——异丙苯。

图 5-19 苯系物在DB-5柱上与乙酸酯类化合物的对比图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸叔丁酯；6——乙酸正丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸异戊酯；11——2-甲氧基乙酸乙酯；12——1,3-二甲基丁醇乙酸酯；13——丙二醇甲醚乙酸酯；14——乙酸戊酯；15——2-乙氧基乙酸乙酯；a——苯；b——甲苯；c——乙苯；d、e——间、对-二甲苯；f——邻-二甲苯；g——苯乙烯；h——异丙苯。

图 5- 20 苯系物在 HP-35 柱上与乙酸酯类化合物的对比图

#### 5. 8. 2. 4 气相色谱条件

综合上述仪器分析条件试验结果，确定本方法的仪器参考条件：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；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。

#### 5. 8. 3 校准曲线的建立

##### 5. 8. 3. 1 标准物质类型

热脱附法分析 VOCs，除了使用标准气体外，也使用标准液体溶液。采用标准气体和标准液体加入有如下区别：①标准液体是液态，且是瞬间全量加入吸附管；②标准气体是气体，为采样全时段均匀进入吸附管。标准液体方式的优点是加入方式简单，单价相对较低，但与实际样品介质有显著差异，校准曲线并非真正意义的工作曲线，有可能影响样品分析准确度。标准气体的优点是介质与样品接近，校准曲线为工作曲线，分析结果一般更准确，且没有溶剂（甲醇等）效应，但设备要求较高、关键点（标准气体配制、保存等）相对难控、单价较高。

为了考察标准液体和标准气体是否均适用于校准曲线的制备，分别定制了包含 11 种目标化合物的 2000 mg/L 混合标准液体（上海安谱瑾世标准技术有限公司生产）和 80 mg/m<sup>3</sup>混合标准气体（四川中测标物科技有限公司生产），分别按照标准液体和标准气体加载方式，向吸附管加载系列不同含量的目标化合物，分别上机分析，比较标准液体和标准气体作为标准物质的峰面积，计算两种标准物质类别的相对偏差，结果见表 5-32。

表中相对偏差结果表明，低沸点和中沸点化合物在含量为 100 ng~10000 ng 时，除乙酸乙烯酯和乙酸丁酯在 100 ng 时相对偏差略高于 10%外，其余情况下均≤10%；高沸点化合物（乙酸异戊酯、1,3-二甲基丁醇乙酸酯和乙酸戊酯）在低含量时相对偏差较大，随着含量增加相对偏差降低至 10%以内。说明标准气体和标准液体均可以作为标准物质制备校准曲线，低浓度时相对偏差较大可能是由于稀释比例大和取样体积小引入的误差引起的。

表 5- 32 标准气体和标准液体响应值相对偏差

| 目标化合物 | 相对偏差 (%) |        |        |         |         |         |         |         |          |
|-------|----------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
|       | 100 ng   | 200 ng | 500 ng | 1000 ng | 2000 ng | 5000 ng | 6000 ng | 8000 ng | 10000 ng |
| 乙酸甲酯  | -7.7     | -6.6   | -2.7   | -4.0    | -1.7    | -1.8    | 0.9     | -2.4    | -1.1     |
| 乙酸乙烯酯 | 11.2     | 9.2    | 8.1    | 6.4     | 3.7     | 4.3     | 4.7     | 8.1     | 9.7      |
| 乙酸乙酯  | -5.9     | -5.0   | -5.1   | -3.9    | -0.5    | -0.3    | 1.6     | 1.2     | 1.1      |
| 乙酸异丙酯 | -6.2     | -4.9   | -4.9   | -4.2    | -0.8    | 0.2     | 2.1     | 1.6     | 2.4      |
| 乙酸丙酯  | -8.0     | -7.2   | -6.3   | -4.8    | -1.4    | -0.2    | 0.4     | -0.1    | -0.8     |
| 乙酸仲丁酯 | -8.1     | -6.8   | -5.8   | -4.3    | -2.8    | -0.7    | 0.7     | 0.8     | 2.3      |

| 目标化合物        | 相对偏差 (%) |        |        |         |         |         |         |         |          |
|--------------|----------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
|              | 100 ng   | 200 ng | 500 ng | 1000 ng | 2000 ng | 5000 ng | 6000 ng | 8000 ng | 10000 ng |
| 乙酸异丁酯        | -7.7     | -7.2   | -6.1   | -4.6    | -2.7    | -0.6    | 0.4     | 0.5     | 1.5      |
| 乙酸丁酯         | -11.8    | -11.5  | -8.7   | -6.3    | -3.5    | -1.2    | -0.7    | -0.8    | -0.9     |
| 乙酸异戊酯        | -18.5    | -16.7  | -18.4  | -17.7   | -15.9   | -11.1   | -1.1    | -9.1    | -1.2     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | -16.5    | -14.1  | -10.3  | -7.1    | -7.1    | -3.4    | -1.9    | -2.3    | -3.3     |
| 乙酸戊酯         | -17.2    | -16.5  | -11.2  | -9.6    | -8.1    | -2.9    | -1.6    | 0.1     | 1.3      |

### 5.8.3.2 使用标准液体建立校准曲线

#### (1) 低分流比标准系列的制备

分别准确移取不同体积的标准贮备液，用甲醇稀释，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。将老化后的吸附管装到热脱附标样加载平台上，用微量注射器分别注入标准系列溶液 1.0  $\mu$ L，用 100 mL/min 的高纯氮气吹扫吸附管 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 的标准系列吸附管。

#### (2) 中分流比标准系列的制备

将老化后的吸附管装到热脱附标样加载平台上，用微量注射器分别注入标准贮备液 ( $\rho=1000$  mg/L) 1  $\mu$ L、2  $\mu$ L、4  $\mu$ L、6  $\mu$ L、8  $\mu$ L、10  $\mu$ L，用 100 mL/min 的高纯氮气吹扫吸附管 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 1000 ng、2000 ng、4000 ng、6000 ng、8000 ng、10000 ng 的标准系列吸附管。

#### (3) 高分流比标准系列的制备

受混合标准贮备液浓度的限制，若增加吸附管的吸附含量，甲醇加入量同时增加，会影响吸附剂的吸附效率，且色谱峰出现前延峰，目标化合物线性变差，因此高含量的校准曲线需采用更高浓度的单一物质标准贮备液或者使用纯物质制备标准系列。由于乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯与其他目标物相比，应用更为广泛，在进口中浓度更高，需要建立高分流比标准曲线，因此采用乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯的纯物质，制备了高分流比标准曲线系列，制备方法如下：分别取 3 种纯物质 10  $\mu$ l 和 100  $\mu$ l，用甲醇稀释定容至 1.0 mL，制备成浓度分别约为 9000 mg/L（混合标准 I）和 90000 mg/L（混合标准 II）的混合标准溶液，按照表 5-33 制备高分流比标准系列吸附管。

表 5- 33 高分流比标准系列吸附管

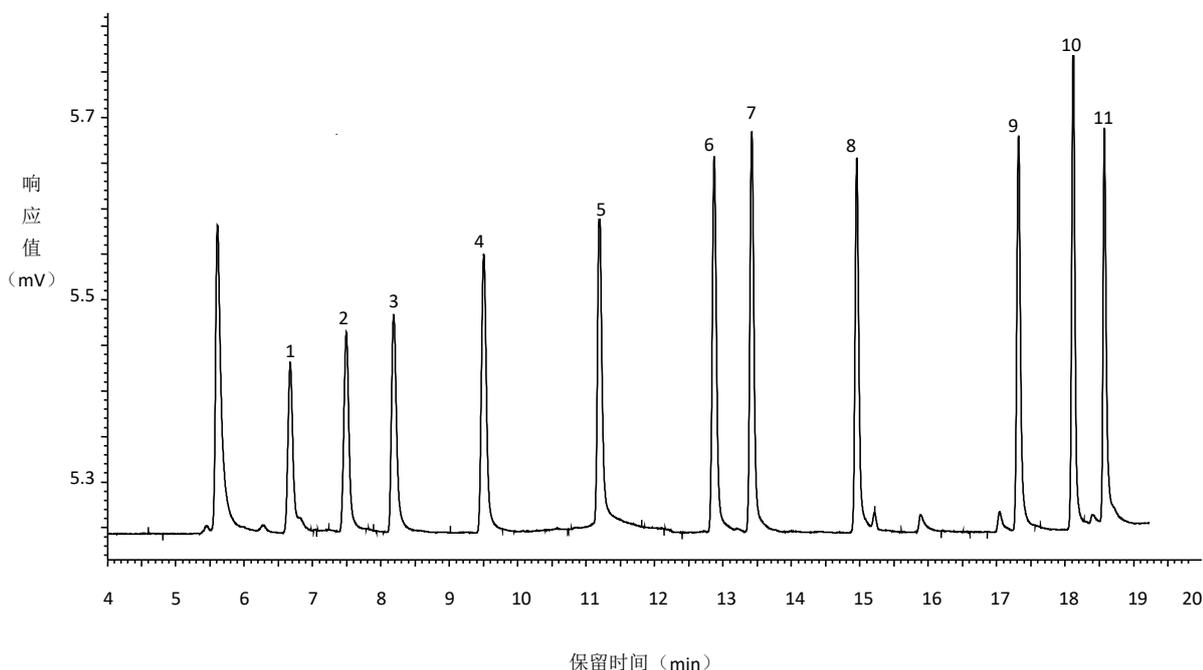
| 标准系列梯度 | 标准溶液类别 | 取样体积 ( $\mu$ l) | 标准系列吸附管含量 (ng) |        |        |
|--------|--------|-----------------|----------------|--------|--------|
|        |        |                 | 乙酸乙酯           | 乙酸丙酯   | 乙酸丁酯   |
| 1      | 混合标准I  | 1               | 9005           | 8884   | 8842   |
| 2      | 混合标准I  | 2               | 18010          | 17768  | 17684  |
| 3      | 混合标准I  | 5               | 45025          | 44420  | 44210  |
| 4      | 混合标准II | 1               | 90050          | 88840  | 88420  |
| 5      | 混合标准II | 4               | 360200         | 355360 | 353680 |

#### (4) 标准曲线的建立

将标准系列吸附管放进热脱附仪，按照仪器参考条件，由低浓度到高浓度依次进样。以标准系列吸附管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，得到的标准曲线参数见表 5-34，标准谱图见图 5-21。由表可见，11 种目标化合物在 20 ng~500 ng 和 1000 ng~10000 ng 范围内校准曲线线性均 $\geq 0.997$ ；乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯在 9000 ng~360000 ng 范围内校准曲线线性 $\geq 0.997$ 。

表 5-34 采用标准液体建立的标准曲线线性回归方程和相关系数 (r)

| 序号 | 目标化合物        | 低分流比标准曲线       |        | 中分流比标准曲线       |        | 高分流比标准曲线        |       |
|----|--------------|----------------|--------|----------------|--------|-----------------|-------|
|    |              | 标准曲线           | 相关系数   | 标准曲线           | 相关系数   | 标准曲线            | 相关系数  |
| 1  | 乙酸甲酯         | $Y=8.51X-59.2$ | 0.998  | $Y=6.75X+338$  | 0.9996 | /               | /     |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | $Y=10.6X-67.4$ | 0.998  | $Y=7.83X-542$  | 0.997  | /               | /     |
| 3  | 乙酸乙酯         | $Y=15.0X-62.6$ | 0.9997 | $Y=9.38X+529$  | 0.9996 | $Y=0.034X+98.6$ | 0.998 |
| 4  | 乙酸异丙酯        | $Y=17.8X-35.6$ | 0.9998 | $Y=8.80X+542$  | 0.998  | /               | /     |
| 5  | 乙酸丙酯         | $Y=18.4X-80.2$ | 0.9998 | $Y=12.2X+331$  | 0.9998 | $Y=0.046X+44.3$ | 0.998 |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | $Y=20.4X-78.6$ | 0.9998 | $Y=9.69X+546$  | 0.997  | /               | /     |
| 7  | 乙酸异丁酯        | $Y=20.6X-127$  | 0.9999 | $Y=11.3X+2732$ | 0.998  | /               | /     |
| 8  | 乙酸丁酯         | $Y=20.3X-123$  | 0.9997 | $Y=13.7X+376$  | 0.9998 | $Y=0.054X-60.2$ | 0.997 |
| 9  | 乙酸异戊酯        | $Y=20.3X-126$  | 0.9997 | $Y=13.7X+963$  | 0.9997 | /               | /     |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | $Y=21.1X-117$  | 0.9998 | $Y=14.1X+1013$ | 0.9997 | /               | /     |
| 11 | 乙酸戊酯         | $Y=20.9X-163$  | 0.9996 | $Y=14.6X+912$  | 0.9993 | /               | /     |



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 5- 21 11 种乙酸酯类化合物标准液体参考色谱图 (100 ng)

### 5. 8. 3. 3 使用标准气体建立校准曲线

#### (1) 低分流比标准系列的制备

采用自动稀释系统将标准气体稀释至 2 mg/m<sup>3</sup> (此为参考浓度)。将老化后的吸附管装到热脱附标样加载平台上, 同时将 2 mg/m<sup>3</sup> 标准气体与热脱附标样加载平台连接, 以 20 mL/min~100 mL/min 的流量加载不同体积的标准气体通过吸附管, 制备成目标化合物含量为 20.0 ng~3000 ng 的标准系列吸附管。

#### (2) 中分流比标准系列的制备

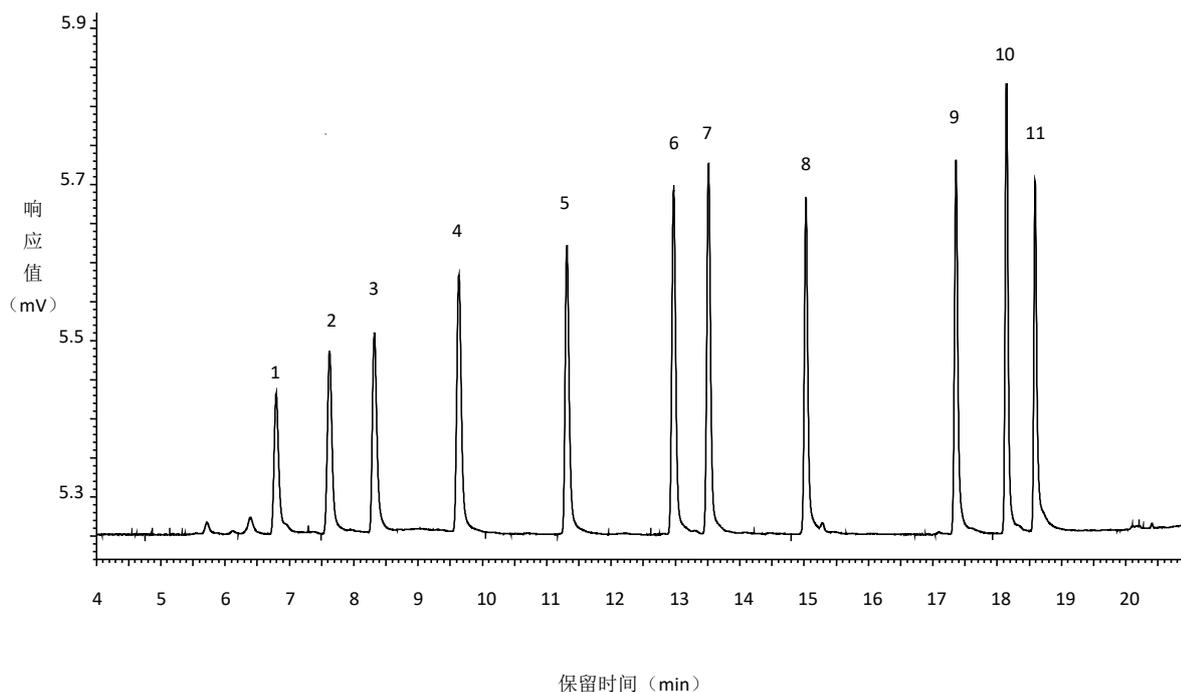
将老化后的吸附管装到热脱附标样加载平台上, 同时将 80 mg/m<sup>3</sup> 标准气体与热脱附标样加载平台连接, 以 20 mL/min~100 mL/min 的流量加载不同体积的标准气体通过吸附管, 制备成目标化合物含量为 1000 ng~30000 ng 的标准系列吸附管。

#### (3) 标准曲线的建立

将标准系列吸附管放进热脱附仪, 按照仪器参考条件, 由低浓度到高浓度依次进样。以标准系列吸附管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, 得到的标准曲线参数见表 5-35, 标准谱图见图 5-22。可见, 11 种目标化合物在 20 ng~3000 ng 和 1000 ng~30000 ng 范围内校准曲线线性均≥0.996。

表 5- 35 采用标准气体建立的标准曲线线性回归方程和相关系数 (r)

| 序号 | 目标化合物        | 低分流比标准曲线     |        | 中分流比标准曲线       |        |
|----|--------------|--------------|--------|----------------|--------|
|    |              | 标准曲线         | 相关系数   | 标准曲线           | 相关系数   |
| 1  | 乙酸甲酯         | Y=7.01X-9.87 | 0.9997 | Y=0.334X+12.4  | 0.9997 |
| 2  | 乙酸乙烯酯        | Y=9.49X-87.9 | 0.9998 | Y=0.466X-0.836 | 0.9999 |
| 3  | 乙酸乙酯         | Y=10.2X-17.7 | 0.9997 | Y=0.492X+22.0  | 0.9999 |
| 4  | 乙酸异丙酯        | Y=11.2X+41.5 | 0.9998 | Y=0.458X+330   | 0.998  |
| 5  | 乙酸丙酯         | Y=13.3X-34.0 | 0.9998 | Y=0.645X+35.4  | 0.9998 |
| 6  | 乙酸仲丁酯        | Y=13.8X+41.5 | 0.9998 | Y=0.502X+549   | 0.996  |
| 7  | 乙酸异丁酯        | Y=15.1X+2.55 | 0.9999 | Y=0.613X+392   | 0.998  |
| 8  | 乙酸丁酯         | Y=15.6X-50.6 | 0.9997 | Y=0.731X+51.5  | 0.9996 |
| 9  | 乙酸异戊酯        | Y=14.1X-59.8 | 0.9997 | Y=0.600X+126   | 0.9995 |
| 10 | 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | Y=18.4X-78.0 | 0.9998 | Y=0.724X+176   | 0.9994 |
| 11 | 乙酸戊酯         | Y=19.8X-92.7 | 0.9996 | Y=0.776X+149   | 0.998  |



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 5- 22 11 种乙酸酯类化合物标准气体参考色谱图 (100 ng)

#### 5.8.4 试样的测定

按照与标准曲线的建立相同的条件对试样进行测定。应预测定试样浓度，设置合适的分流比，使试样中目标化合物的质量浓度在校准曲线范围内。试样中目标化合物的质量超出标准曲线范围时，应重新调整仪器分流比后，建立标准曲线，按照与标准曲线的建立相同的条件测定试样。根据实际工作要求，也可配制质量浓度较高的标准系列。

#### 5.8.5 空白试样的测定

按照与样品的测定相同的步骤进行空白样品的测定。

#### 5.8.6 结果计算与表示

##### 5.8.6.1 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。

##### 5.8.6.2 定量分析

根据目标化合物的峰面积或峰高，采用外标法定量。样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（2）计算：

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (2)$$

式中： $\rho_i$ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$m$ ——由标准曲线计算的被测组分的质量， $\text{ng}$ ；

$V$ ——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， $\text{mL}$ 。

### 5.8.7 结果表示

测定结果最多保留3位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限一致。

### 5.8.8 方法特性指标

#### 5.8.8.1 方法检出限及测定下限

根据HJ 168-2020的相关规定，按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值3倍~5倍的样品进行7次平行测定，计算7次平行测定的标准偏差，按公式（3）计算方法检出限。

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (3)$$

式中：MDL——方法检出限；

$n$ ——重复分析的样品数；

$t$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 $t$ 分布（单侧）；

$S$ ——7次平行测定的标准偏差。

环境空气和无组织排放监控点空气：以高纯氮气配制浓度为 $0.008 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.017 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的标准气体，取7个空白吸附管，按照空气采样方法，以 $20 \text{ mL}/\text{min}$ 流量采集 $1200 \text{ mL}$ （标准状态）气体。样品采集后，按方法的操作步骤和流程进行测定。计算7次平行测定的平均值、标准偏差、实验室内检出限和测定下限。

固定污染源有组织排放废气：以高纯氮气配制浓度为 $0.03 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.07 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的标准气体，取7个空白吸附管，按照废气采样方法，用烟气采样器加热至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，以 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 流量采集 $300 \text{ mL}$ （标准状态下的干排气）气体。样品采集后，按方法的操作步骤和流程进行测定。计算7次平行测定的平均值、标准偏差、实验室内检出限和测定下限。

结果表明，编制组内空白加标样品测定平均值与MDL比值均在3倍~5倍之间，说明用于测定MDL的样品浓度是合适的。编制组内方法检出限见表5-36和表5-37。由表可知，编制组内环境空气和无组织排放监控点空气11种乙酸酯类化合物的检出限为 $0.003 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.005 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.012 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.020 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，固定污染源有组织排放废气11种乙酸酯类化合物的检出限为 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.03 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.04 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.12 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气目标化合物的测定下限均能满足相关污染物排放标准限值要求。

表 5- 36 方法检出限、测定下限测试数据表（环境空气和无组织排放监控点空气）

| 目标化<br>合物    | 测定结果 mg/m <sup>3</sup> |       |       |       |       |       |       | —<br>平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | $t$ 值 | 计算的方法<br>检出限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 方法<br>检出限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 测定<br>下限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|--------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|---------------------------------------|-------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|              | 1                      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |  |                                       |       |                                      |                                   |                                  |
| 乙酸甲酯         | 0.014                  | 0.016 | 0.015 | 0.018 | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.016  | 0.0012                                | 3.143 | 0.0038                               | 0.004                             | 0.016                            |
| 乙酸乙烯酯        | 0.013                  | 0.011 | 0.011 | 0.014 | 0.014 | 0.012 | 0.012 | 0.013  | 0.0010                                | 3.143 | 0.0033                               | 0.004                             | 0.016                            |
| 乙酸乙酯         | 0.014                  | 0.013 | 0.014 | 0.016 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | 0.014  | 0.00094                               | 3.143 | 0.0030                               | 0.003                             | 0.012                            |
| 乙酸异丙酯        | 0.015                  | 0.014 | 0.015 | 0.016 | 0.015 | 0.013 | 0.015 | 0.015  | 0.00090                               | 3.143 | 0.0028                               | 0.003                             | 0.012                            |
| 乙酸丙酯         | 0.015                  | 0.015 | 0.016 | 0.018 | 0.015 | 0.014 | 0.016 | 0.015  | 0.0012                                | 3.143 | 0.0037                               | 0.004                             | 0.016                            |
| 乙酸仲丁酯        | 0.015                  | 0.014 | 0.015 | 0.017 | 0.015 | 0.013 | 0.015 | 0.015  | 0.0012                                | 3.143 | 0.0037                               | 0.004                             | 0.016                            |
| 乙酸异丁酯        | 0.015                  | 0.015 | 0.016 | 0.018 | 0.015 | 0.013 | 0.016 | 0.016  | 0.0012                                | 3.143 | 0.0039                               | 0.004                             | 0.016                            |
| 乙酸丁酯         | 0.015                  | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.014 | 0.014 | 0.016 | 0.015  | 0.0012                                | 3.143 | 0.0038                               | 0.004                             | 0.016                            |
| 乙酸异戊酯        | 0.015                  | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | 0.011 | 0.015 | 0.014  | 0.0013                                | 3.143 | 0.0041                               | 0.005                             | 0.02                             |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0.014                  | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.014 | 0.012 | 0.015 | 0.014  | 0.0010                                | 3.143 | 0.0033                               | 0.004                             | 0.016                            |
| 乙酸戊酯         | 0.014                  | 0.014 | 0.017 | 0.014 | 0.014 | 0.016 | 0.015 | 0.015  | 0.0013                                | 3.143 | 0.0040                               | 0.004                             | 0.016                            |

表 5- 37 方法检出限、测定下限测试数据表（固定污染源有组织排放废气）

| 目标化<br>合物    | 测定结果 mg/m <sup>3</sup> |       |       |       |       |       |       | —<br>平均值 $x_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | $t$ 值 | 计算的方<br>法检出限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 方法<br>检出限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 测定<br>下限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|--------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|---------------------------------------|-------|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|              | 1                      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |  |                                       |       |                                      |                                   |                                  |
| 乙酸甲酯         | 0.071                  | 0.070 | 0.070 | 0.063 | 0.062 | 0.074 | 0.071 | 0.069                                  | 0.0046                                | 3.143 | 0.014                                | 0.02                              | 0.08                             |
| 乙酸乙烯酯        | 0.066                  | 0.075 | 0.074 | 0.074 | 0.073 | 0.077 | 0.065 | 0.072                                  | 0.0050                                | 3.143 | 0.016                                | 0.02                              | 0.08                             |
| 乙酸乙酯         | 0.043                  | 0.038 | 0.041 | 0.038 | 0.036 | 0.042 | 0.041 | 0.040                                  | 0.0024                                | 3.143 | 0.008                                | 0.01                              | 0.04                             |
| 乙酸异丙酯        | 0.042                  | 0.040 | 0.040 | 0.039 | 0.034 | 0.043 | 0.042 | 0.040                                  | 0.0029                                | 3.143 | 0.009                                | 0.01                              | 0.04                             |
| 乙酸丙酯         | 0.044                  | 0.041 | 0.041 | 0.040 | 0.035 | 0.043 | 0.042 | 0.041                                  | 0.0030                                | 3.143 | 0.010                                | 0.01                              | 0.04                             |
| 乙酸仲丁酯        | 0.074                  | 0.083 | 0.083 | 0.075 | 0.077 | 0.074 | 0.085 | 0.079                                  | 0.0049                                | 3.143 | 0.015                                | 0.02                              | 0.08                             |
| 乙酸异丁酯        | 0.071                  | 0.080 | 0.080 | 0.073 | 0.073 | 0.072 | 0.085 | 0.076                                  | 0.0053                                | 3.143 | 0.017                                | 0.02                              | 0.08                             |
| 乙酸丁酯         | 0.072                  | 0.079 | 0.078 | 0.069 | 0.074 | 0.072 | 0.085 | 0.076                                  | 0.0054                                | 3.143 | 0.017                                | 0.02                              | 0.08                             |
| 乙酸异戊酯        | 0.082                  | 0.090 | 0.085 | 0.074 | 0.086 | 0.079 | 0.088 | 0.084                                  | 0.0055                                | 3.143 | 0.017                                | 0.02                              | 0.08                             |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0.090                  | 0.094 | 0.087 | 0.075 | 0.084 | 0.084 | 0.092 | 0.087                                  | 0.0064                                | 3.143 | 0.020                                | 0.02                              | 0.08                             |
| 乙酸戊酯         | 0.083                  | 0.090 | 0.087 | 0.082 | 0.106 | 0.085 | 0.089 | 0.089                                  | 0.0082                                | 3.143 | 0.026                                | 0.03                              | 0.12                             |

### 5.8.8.2 精密度和正确度的确定

环境空气和无组织排放监控点空气：配制 0.017 mg/m<sup>3</sup>、0.200 mg/m<sup>3</sup>、1.51 mg/m<sup>3</sup> 低、中、高 3 种不同浓度的标准气体，以 20 mL/min 流量采集 1200 mL 标准气体至吸附管中，按照本标准试验条件进行 6 次重复测定，计算 6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率。测定结果详见表 5-38~表 5-40。

固定污染源有组织排放废气：配制 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、80.0 mg/m<sup>3</sup> 低、中、高 3 种不同浓度的标准气体，连接烟气采样器，将采样器加热至 120 °C，以 50 mL/min 流量采集 300 mL 气体至吸附管中，按照本标准试验条件进行 6 次重复测定，计算不同浓度加标样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率。测定结果详见表 5-41~表 5-43。

环境空气实际样品：按照确定的采样方法，采集环境空气至吸附管中进行实际样品测定；参照 HJ 604-2017 的方法采集环境空气样品至气袋中，加入一定体积的标准气体使样品加标浓度约为 0.2 mg/m<sup>3</sup>，立即以 20 mL/min 流量采集 1200 mL 环境空气加标样品至吸附管中进行测定，加标样品的测定结果见表 5-44。

固定污染源有组织排放废气实际样品：参照 HJ 732 的方法采集某包装印刷企业排口的废气至气袋中，按照确定的废气采样方法，采集气袋中的废气至吸附管中进行实际样品精密度测定；同时向采集了废气的吸附管加载标气，加标浓度为 1.0 mg/m<sup>3</sup>。测定结果见表 5-45。

表 5- 38 空白低浓度加标样品 (0.017 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(环境空气和无组织排放监控点空气)

| 目标化<br>合物    | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏<br>差 (%) | 回收率<br>(%) |
|--------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---|------------------------------------|----------------|------------|
|              | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |   |                                    |                |            |
| 乙酸甲酯         | 0.016                     | 0.017 | 0.019 | 0.020 | 0.017 | 0.018 | 0.018                                   | 0.0014                             | 7.8            | 106        |
| 乙酸乙烯酯        | 0.015                     | 0.013 | 0.013 | 0.015 | 0.015 | 0.013 | 0.014                                   | 0.0011                             | 7.6            | 84.6       |
| 乙酸乙酯         | 0.016                     | 0.015 | 0.017 | 0.018 | 0.016 | 0.016 | 0.016                                   | 0.0011                             | 6.6            | 96.2       |
| 乙酸异丙酯        | 0.016                     | 0.016 | 0.017 | 0.018 | 0.016 | 0.014 | 0.016                                   | 0.0011                             | 6.7            | 96.8       |
| 乙酸丙酯         | 0.016                     | 0.016 | 0.018 | 0.019 | 0.016 | 0.016 | 0.017                                   | 0.0014                             | 8.3            | 102        |
| 乙酸仲丁酯        | 0.016                     | 0.016 | 0.017 | 0.019 | 0.016 | 0.014 | 0.016                                   | 0.0014                             | 8.7            | 98.3       |
| 乙酸异丁酯        | 0.017                     | 0.017 | 0.018 | 0.019 | 0.017 | 0.015 | 0.017                                   | 0.0015                             | 8.6            | 102        |
| 乙酸丁酯         | 0.017                     | 0.016 | 0.017 | 0.019 | 0.016 | 0.015 | 0.017                                   | 0.0014                             | 8.5            | 101        |
| 乙酸异戊酯        | 0.016                     | 0.016 | 0.017 | 0.015 | 0.016 | 0.013 | 0.016                                   | 0.0016                             | 10             | 93.2       |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0.016                     | 0.016 | 0.017 | 0.015 | 0.016 | 0.013 | 0.015                                   | 0.0013                             | 8.1            | 92.6       |
| 乙酸戊酯         | 0.016                     | 0.015 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.016                                   | 0.00079                            | 5.0            | 95.2       |

表 5- 39 空白中浓度加标样品 (0.200 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(环境空气和无组织排放监控点空气)

| 目标化<br>合物 | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏<br>差 (%) | 回收率<br>(%) |
|-----------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---|------------------------------------|----------------|------------|
|           | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |   |                                    |                |            |
| 乙酸甲酯      | 0.168                     | 0.204 | 0.188 | 0.202 | 0.194 | 0.196 | 0.192                                   | 0.013                              | 6.9            | 96.0       |

| 目标化<br>合物    | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏<br>差 (%) | 回收率<br>(%) |
|--------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---|------------------------------------|----------------|------------|
|              | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |   |                                    |                |            |
| 乙酸乙烯酯        | 0.191                     | 0.201 | 0.182 | 0.204 | 0.189 | 0.197 | 0.194                                   | 0.008                              | 4.1            | 97.0       |
| 乙酸乙酯         | 0.200                     | 0.200 | 0.186 | 0.199 | 0.190 | 0.198 | 0.196                                   | 0.006                              | 3.0            | 97.8       |
| 乙酸异丙酯        | 0.194                     | 0.201 | 0.189 | 0.200 | 0.191 | 0.198 | 0.196                                   | 0.005                              | 2.4            | 97.8       |
| 乙酸丙酯         | 0.200                     | 0.198 | 0.184 | 0.198 | 0.188 | 0.197 | 0.194                                   | 0.007                              | 3.5            | 97.1       |
| 乙酸仲丁酯        | 0.199                     | 0.200 | 0.187 | 0.202 | 0.189 | 0.198 | 0.196                                   | 0.006                              | 3.2            | 97.9       |
| 乙酸异丁酯        | 0.199                     | 0.199 | 0.186 | 0.200 | 0.188 | 0.196 | 0.195                                   | 0.006                              | 3.1            | 97.3       |
| 乙酸丁酯         | 0.205                     | 0.200 | 0.182 | 0.199 | 0.190 | 0.199 | 0.196                                   | 0.008                              | 4.2            | 97.9       |
| 乙酸异戊酯        | 0.205                     | 0.203 | 0.178 | 0.200 | 0.182 | 0.196 | 0.194                                   | 0.012                              | 6.0            | 97.1       |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0.206                     | 0.197 | 0.180 | 0.202 | 0.178 | 0.190 | 0.192                                   | 0.012                              | 6.0            | 96.1       |
| 乙酸戊酯         | 0.210                     | 0.200 | 0.181 | 0.208 | 0.185 | 0.197 | 0.197                                   | 0.012                              | 6.1            | 98.5       |

表 5-40 空白高浓度加标样品 (1.51 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(环境空气和无组织排放监控点空气)

| 目标化<br>合物    | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏<br>差 (%) | 回收率<br>(%) |
|--------------|---------------------------|------|------|------|------|------|---|------------------------------------|----------------|------------|
|              | 1                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |   |                                    |                |            |
| 乙酸甲酯         | 1.54                      | 1.56 | 1.52 | 1.51 | 1.50 | 1.48 | 1.52                                    | 0.028                              | 1.8            | 101        |
| 乙酸乙烯酯        | 1.50                      | 1.57 | 1.52 | 1.47 | 1.52 | 1.50 | 1.51                                    | 0.033                              | 2.2            | 100        |
| 乙酸乙酯         | 1.52                      | 1.58 | 1.54 | 1.50 | 1.48 | 1.46 | 1.51                                    | 0.041                              | 2.7            | 100        |
| 乙酸异丙酯        | 1.54                      | 1.56 | 1.53 | 1.49 | 1.50 | 1.46 | 1.51                                    | 0.039                              | 2.6            | 100        |
| 乙酸丙酯         | 1.56                      | 1.55 | 1.53 | 1.50 | 1.49 | 1.48 | 1.52                                    | 0.035                              | 2.3            | 100        |
| 乙酸仲丁酯        | 1.53                      | 1.56 | 1.50 | 1.46 | 1.51 | 1.41 | 1.50                                    | 0.051                              | 3.4            | 99.1       |
| 乙酸异丁酯        | 1.53                      | 1.56 | 1.50 | 1.48 | 1.48 | 1.42 | 1.50                                    | 0.049                              | 3.3            | 99.1       |
| 乙酸丁酯         | 1.54                      | 1.56 | 1.49 | 1.50 | 1.45 | 1.43 | 1.49                                    | 0.052                              | 3.5            | 99.0       |
| 乙酸异戊酯        | 1.50                      | 1.55 | 1.45 | 1.46 | 1.40 | 1.37 | 1.46                                    | 0.067                              | 4.6            | 96.5       |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1.49                      | 1.54 | 1.39 | 1.44 | 1.37 | 1.30 | 1.42                                    | 0.085                              | 6.0            | 94.2       |
| 乙酸戊酯         | 1.50                      | 1.55 | 1.46 | 1.46 | 1.39 | 1.37 | 1.46                                    | 0.067                              | 4.6            | 96.4       |

表 5-41 空白低浓度加标样品 (5.00 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化<br>合物    | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏<br>差 (%) | 回收率<br>(%) |
|--------------|---------------------------|------|------|------|------|------|---|------------------------------------|----------------|------------|
|              | 1                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |   |                                    |                |            |
| 乙酸甲酯         | 5.06                      | 5.03 | 4.82 | 5.41 | 5.29 | 4.84 | 5.07                                    | 0.23                               | 4.6            | 101        |
| 乙酸乙烯酯        | 4.76                      | 4.84 | 4.23 | 5.03 | 5.01 | 4.46 | 4.72                                    | 0.32                               | 6.7            | 94.4       |
| 乙酸乙酯         | 4.98                      | 4.95 | 4.80 | 5.10 | 5.04 | 4.73 | 4.93                                    | 0.14                               | 2.8            | 98.7       |
| 乙酸异丙酯        | 4.31                      | 4.34 | 4.01 | 4.08 | 4.23 | 4.58 | 4.26                                    | 0.21                               | 4.8            | 85.1       |
| 乙酸丙酯         | 4.89                      | 4.82 | 4.79 | 4.98 | 5.05 | 4.85 | 4.90                                    | 0.10                               | 2.0            | 98.0       |
| 乙酸仲丁酯        | 4.40                      | 4.37 | 4.17 | 3.94 | 4.10 | 4.51 | 4.25                                    | 0.21                               | 5.0            | 85.0       |
| 乙酸异丁酯        | 4.71                      | 4.60 | 4.38 | 4.43 | 4.50 | 4.71 | 4.56                                    | 0.14                               | 3.1            | 91.1       |
| 乙酸丁酯         | 5.18                      | 4.99 | 4.85 | 5.20 | 5.19 | 4.96 | 5.06                                    | 0.15                               | 2.9            | 101        |
| 乙酸异戊酯        | 4.89                      | 4.83 | 4.65 | 4.88 | 4.89 | 4.93 | 4.84                                    | 0.10                               | 2.0            | 96.9       |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 4.80                      | 4.76 | 4.55 | 4.60 | 4.82 | 4.85 | 4.73                                    | 0.13                               | 2.7            | 94.6       |
| 乙酸戊酯         | 4.75                      | 6.50 | 4.63 | 5.02 | 4.88 | 5.21 | 5.17                                    | 0.69                               | 13.3           | 103        |

表 5- 42 空白中浓度加标样品 (20.0 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化<br>合物    | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏<br>差 (%) | 回收率<br>(%) |
|--------------|---------------------------|------|------|------|------|------|---|------------------------------------|----------------|------------|
|              | 1                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |   |                                    |                |            |
| 乙酸甲酯         | 20.5                      | 20.5 | 19.2 | 20.0 | 20.4 | 19.3 | 20.0                                    | 0.59                               | 2.9            | 99.9       |
| 乙酸乙烯酯        | 20.0                      | 21.4 | 21.2 | 20.9 | 20.8 | 20.5 | 20.8                                    | 0.48                               | 2.3            | 104        |
| 乙酸乙酯         | 20.1                      | 20.6 | 19.4 | 20.2 | 20.2 | 19.9 | 20.1                                    | 0.39                               | 1.9            | 100        |
| 乙酸异丙酯        | 20.5                      | 21.0 | 20.2 | 20.8 | 21.1 | 20.3 | 20.6                                    | 0.38                               | 1.9            | 103        |
| 乙酸丙酯         | 20.3                      | 20.5 | 19.0 | 20.2 | 20.0 | 19.9 | 20.0                                    | 0.52                               | 2.6            | 99.9       |
| 乙酸仲丁酯        | 20.7                      | 21.0 | 20.1 | 20.8 | 21.4 | 20.3 | 20.7                                    | 0.47                               | 2.3            | 104        |
| 乙酸异丁酯        | 20.6                      | 20.9 | 19.9 | 20.7 | 21.2 | 20.3 | 20.6                                    | 0.45                               | 2.2            | 103        |
| 乙酸丁酯         | 20.4                      | 20.5 | 19.0 | 20.3 | 20.1 | 20.0 | 20.1                                    | 0.54                               | 2.7            | 100        |
| 乙酸异戊酯        | 20.6                      | 20.6 | 18.9 | 20.5 | 20.1 | 20.1 | 20.1                                    | 0.63                               | 3.1            | 101        |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 20.5                      | 20.6 | 19.2 | 20.5 | 20.4 | 20.1 | 20.2                                    | 0.52                               | 2.6            | 101        |
| 乙酸戊酯         | 20.6                      | 20.6 | 19.3 | 20.5 | 20.6 | 20.1 | 20.3                                    | 0.53                               | 2.6            | 101        |

表 5- 43 空白高浓度加标样品 (80.0 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化<br>合物    | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏<br>差 (%) | 回收率<br>(%) |
|--------------|---------------------------|------|------|------|------|------|---|------------------------------------|----------------|------------|
|              | 1                         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |   |                                    |                |            |
| 乙酸甲酯         | 94.0                      | 89.5 | 91.2 | 84.5 | 94.9 | 88.7 | 90.5                                    | 3.8                                | 4.2            | 113        |
| 乙酸乙烯酯        | 85.7                      | 84.5 | 83.2 | 82.9 | 86.3 | 82.7 | 84.2                                    | 1.5                                | 1.8            | 105        |
| 乙酸乙酯         | 89.6                      | 88.6 | 86.8 | 82.3 | 90.9 | 87.0 | 87.5                                    | 3.0                                | 3.4            | 109        |
| 乙酸异丙酯        | 89.9                      | 88.8 | 87.8 | 83.7 | 91.1 | 82.9 | 87.4                                    | 3.4                                | 3.8            | 109        |
| 乙酸丙酯         | 88.7                      | 89.4 | 85.3 | 83.8 | 90.0 | 86.9 | 87.4                                    | 2.5                                | 2.8            | 109        |
| 乙酸仲丁酯        | 91.9                      | 89.0 | 89.6 | 84.3 | 90.1 | 86.7 | 88.6                                    | 2.7                                | 3.1            | 111        |
| 乙酸异丁酯        | 94.7                      | 95.5 | 90.9 | 89.1 | 94.6 | 86.5 | 91.9                                    | 3.6                                | 4.0            | 115        |
| 乙酸丁酯         | 95.6                      | 95.0 | 89.9 | 88.5 | 85.9 | 90.0 | 90.8                                    | 3.8                                | 4.1            | 114        |
| 乙酸异戊酯        | 95.3                      | 96.5 | 94.8 | 93.5 | 85.9 | 89.4 | 92.6                                    | 4.1                                | 4.4            | 116        |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 96.3                      | 97.4 | 96.0 | 94.9 | 87.4 | 90.0 | 93.7                                    | 4.0                                | 4.3            | 117        |
| 乙酸戊酯         | 97.3                      | 96.5 | 94.0 | 94.8 | 91.6 | 93.2 | 94.6                                    | 2.1                                | 2.2            | 118        |

表 5- 44 实际样品加标精密度和正确度测试数据 (环境空气)

| 目标化<br>合物 | 实际样品<br>测定值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 $\bar{x}_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>$S_i$<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 相对<br>标准<br>偏差<br>(%) | 回收<br>率<br>(%) |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---|---------------------------------------|-----------------------|----------------|
|           |                                     |                              | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |   |                                       |                       |                |
| 乙酸甲酯      | ND                                  | 0.200                        | 0.202                     | 0.196 | 0.194 | 0.194 | 0.182 | 0.192 | 0.193                                   | 0.007                                 | 3.5                   | 96.7           |
| 乙酸乙烯酯     | ND                                  | 0.200                        | 0.184                     | 0.188 | 0.183 | 0.196 | 0.185 | 0.199 | 0.189                                   | 0.007                                 | 3.6                   | 94.6           |
| 乙酸乙酯      | ND                                  | 0.200                        | 0.201                     | 0.198 | 0.194 | 0.201 | 0.195 | 0.203 | 0.199                                   | 0.004                                 | 1.8                   | 99.3           |
| 乙酸异丙酯     | ND                                  | 0.200                        | 0.200                     | 0.198 | 0.196 | 0.199 | 0.198 | 0.202 | 0.199                                   | 0.002                                 | 1.1                   | 99.4           |
| 乙酸丙酯      | ND                                  | 0.200                        | 0.199                     | 0.199 | 0.195 | 0.199 | 0.197 | 0.202 | 0.199                                   | 0.003                                 | 1.3                   | 99.3           |
| 乙酸仲丁酯     | ND                                  | 0.200                        | 0.200                     | 0.201 | 0.196 | 0.200 | 0.199 | 0.208 | 0.201                                   | 0.004                                 | 2.0                   | 100            |
| 乙酸异丁酯     | ND                                  | 0.200                        | 0.200                     | 0.200 | 0.196 | 0.199 | 0.198 | 0.207 | 0.200                                   | 0.004                                 | 1.9                   | 100            |

| 目标化合物        | 实际样品测定值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------------|---------------------------------|------------|---------|
|              |                              |                           | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                                      |                                 |            |         |
| 乙酸丁酯         | ND                           | 0.200                     | 0.199                     | 0.204 | 0.192 | 0.198 | 0.196 | 0.206 | 0.199                                | 0.005                           | 2.5        | 100     |
| 乙酸异戊酯        | ND                           | 0.200                     | 0.205                     | 0.211 | 0.196 | 0.201 | 0.196 | 0.215 | 0.204                                | 0.008                           | 3.8        | 102     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | ND                           | 0.200                     | 0.199                     | 0.207 | 0.190 | 0.195 | 0.194 | 0.219 | 0.201                                | 0.011                           | 5.3        | 100     |
| 乙酸戊酯         | ND                           | 0.200                     | 0.205                     | 0.212 | 0.193 | 0.202 | 0.200 | 0.222 | 0.206                                | 0.010                           | 4.9        | 103     |

表 5-45 实际样品加标精密度和正确度测试数据 (固定污染源废气)

| 目标化合物        | 实际样品测定值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------------|---------------------------------|------------|---------|
|              |                              |                           | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                                      |                                 |            |         |
| 乙酸甲酯         | ND                           | 1.00                      | 1.06                      | 0.842 | 1.05  | 1.15  | 1.06  | 1.27  | 1.07                                 | 0.142                           | 13         | 107     |
| 乙酸乙烯酯        | ND                           | 1.00                      | 1.02                      | 0.790 | 0.957 | 0.786 | 1.01  | 1.06  | 0.936                                | 0.119                           | 13         | 93.6    |
| 乙酸乙酯         | 1.17                         | 1.00                      | 2.26                      | 1.99  | 2.16  | 2.07  | 2.24  | 2.25  | 2.16                                 | 0.112                           | 5.2        | 98.9    |
| 乙酸异丙酯        | ND                           | 1.00                      | 1.08                      | 1.10  | 1.11  | 1.11  | 1.12  | 1.12  | 1.11                                 | 0.014                           | 1.3        | 110     |
| 乙酸丙酯         | 0.716                        | 1.00                      | 1.62                      | 1.51  | 1.63  | 1.59  | 1.68  | 1.70  | 1.62                                 | 0.066                           | 4.1        | 90.4    |
| 乙酸仲丁酯        | ND                           | 1.00                      | 0.945                     | 0.972 | 0.976 | 1.02  | 1.01  | 1.02  | 0.989                                | 0.029                           | 3.0        | 98.9    |
| 乙酸异丁酯        | ND                           | 1.00                      | 0.945                     | 0.925 | 0.984 | 0.986 | 1.02  | 1.03  | 0.982                                | 0.42                            | 4.2        | 98.2    |
| 乙酸丁酯         | 1.12                         | 1.00                      | 1.93                      | 1.87  | 2.02  | 1.94  | 2.06  | 2.08  | 1.98                                 | 0.080                           | 4.0        | 86.4    |
| 乙酸异戊酯        | ND                           | 1.00                      | 0.866                     | 0.809 | 0.930 | 0.921 | 0.898 | 0.938 | 0.894                                | 0.049                           | 5.5        | 89.4    |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | ND                           | 1.00                      | 0.900                     | 0.846 | 0.961 | 0.952 | 1.00  | 1.03  | 0.948                                | 0.067                           | 7.0        | 94.8    |
| 乙酸戊酯         | ND                           | 1.00                      | 0.864                     | 0.778 | 0.936 | 0.874 | 0.979 | 1.01  | 0.907                                | 0.086                           | 9.5        | 90.7    |

### 5.8.9 实际样品的测定

按照确定的采样检测方法，分别选择 1 家乙酸酯类化合物生产企业和 4 家使用乙酸酯类化合物为原辅材料的企业进行固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气的采样测定。由于企业边界无组织排放监控点空气中目标化合物均未检出，因此按照《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822—2019)附录 A，开展了厂区内无组织排放监控点空气监测。各企业调研监测基本情况和监测结果见表 5-46 和表 5-47，部分实际样品的色谱图见图 5-23~图 5-26。从表 5-47 可以看出，检出的目标化合物主要是乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丙酯、乙酸仲丁酯、乙酸丁酯，其余乙酸酯类化合物未检出。检出目标化合物浓度范围为 0.108 mg/m<sup>3</sup>~262 mg/m<sup>3</sup>。

表 5-46 企业调研监测基本情况

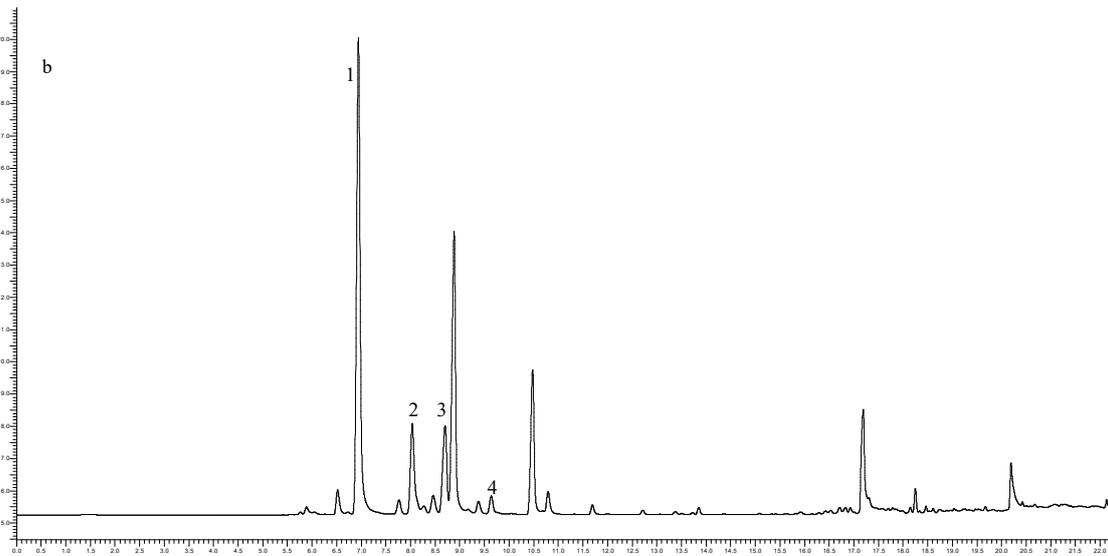
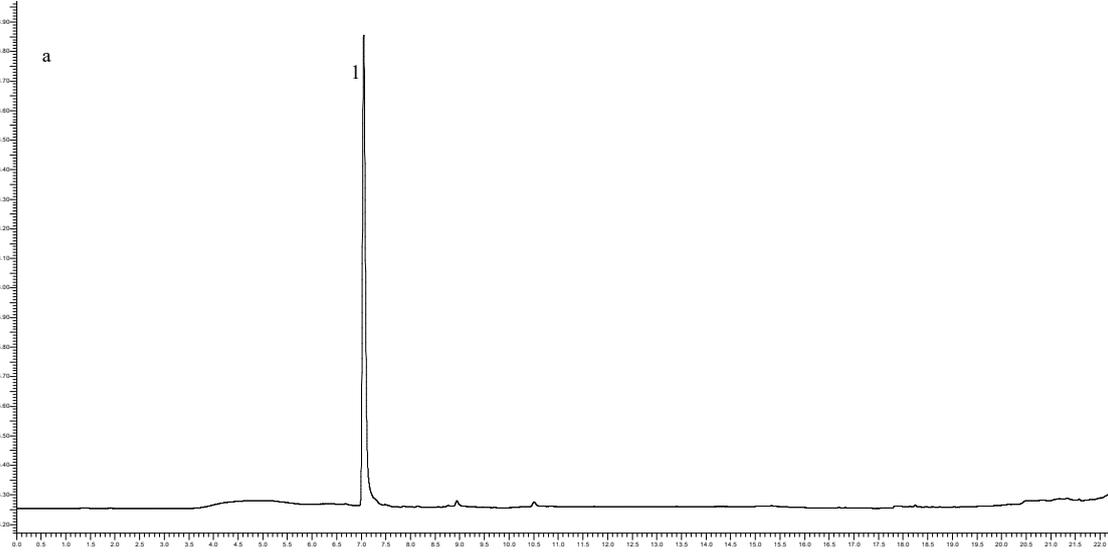
| 编号 | 类型          | 主要原辅材料               | 主要产品及产能   | 主要生产 生产工艺               | 废气处 理工艺      | 固定污染源有组织排放废气特征参数   |
|----|-------------|----------------------|---|-------------------------|--------------|--|
| A  | 有机化学 原材料制 造 | 乙酸丁酯、乙二 醇、乙酸、天然 气、乙烯 | 乙 酸 甲 酯： 210000 t/a；<br>乙 酸 乙 烯 酯： 500000 t/a；<br>乙 烯 与 乙 酸 乙 | 裂 解、 合 成、 精 馏、 聚 合、 醇 解 | 冷 凝 法、 吸 收 法 | PVA 干燥废气：<br>烟温：26.4℃~30.1℃；<br>水分含量：3.0%~3.3%；<br>标干流量：300 m <sup>3</sup> /h。 |

|   |                            |  |  |    |                            |  |
|---|----------------------------|--|--|----|----------------------------|--|
|   |                            |  |  |    |                            | 联合罐区尾气：<br>烟温：26.4℃；<br>水分含量：3.3%；<br>烟气流速：2.7 m/s；<br>标干流量：145 m <sup>3</sup> /h。           |
| C | 包装印刷                       | 乙酸乙酯溶剂：<br>1800 t/a；<br>乙酸丁酯溶剂：<br>820 t/a；<br>乙酸正丙酯：<br>900 t/a。      | 包装材料：<br>56000 t/a。                                | 喷涂 | 蓄热式<br>热氧化<br>炉燃烧<br>(RTO) | 烟温：116℃；<br>水分含量：2.25%；<br>烟气流速：12.5 m/s；<br>标干流量：8.49×10 <sup>4</sup><br>m <sup>3</sup> /h。 |
| I | 汽柴油车<br>整车制造               | 电泳底漆：4120<br>t/年；罩光漆：<br>1100 t/年；色<br>漆：1600 t/年；<br>中涂漆：620 t/<br>年。 | 汽柴油车：16<br>万辆/年                                    | 喷涂 | TNV 燃<br>烧                 | 烟温：264℃；<br>水分含量：3.5%；<br>烟气流速：20.7 m/s；<br>标干流量：1.34×10 <sup>4</sup><br>m <sup>3</sup> /h。  |
| J | 汽车零件<br>及配件制<br>造          | 稀释剂：70 t/<br>年；涂料：210<br>t/年   | 汽车零件及<br>配件：467万件<br>/年                            | 涂装 | 沸石转<br>轮+RTO               | 烟温：54℃；<br>水分含量：3.5%；<br>烟气流速：5.3 m/s；<br>标干流量：1.18×10 <sup>5</sup><br>m <sup>3</sup> /h。    |
| K | 涂料制<br>造，油墨<br>及类似产<br>品制造 | 乙酸乙酯、乙酸<br>丙酯、乙酸异丙<br>酯、乙酸丁酯、<br>乙酸仲丁酯、乙<br>酸仲丁酯                       | 稀释剂：2.4万<br>t/a；清洗剂：<br>1.2万 t/a；洗涤<br>剂：1.2万 t/a。 | 混兑 | 活性炭<br>吸附                  | 烟温：32.3℃；<br>水分含量：3.2%；<br>烟气流速：3.9 m/s；<br>标干流量：7460 m <sup>3</sup> /h。                     |

表 5- 47 企业调研监测结果

| 企业编号                 | 目标化合物 | 有组织排放废气                   |                           | 无组织排放监控<br>点空气<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|----------------------|-------|---------------------------|---------------------------|--|
|                      |       | 进口浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 排口浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) |  |
| A (PVA 干燥废气I)        | 乙酸甲酯  | /                         | 262                       | /                                      |
|                      | 乙酸乙烯酯 | /                         | 0.99                      | /                                      |
|                      | 乙酸乙酯  | /                         | 3.17                      | /                                      |
|                      | 乙酸丙酯  | /                         | 0.40                      | /                                      |
| A (PVA 干燥废气II)       | 乙酸甲酯  | /                         | 218                       | /                                      |
| A (PVA 干燥废气III)      | 乙酸甲酯  | /                         | 99.0                      | /                                      |
| A (罐区存储废气)           | 乙酸甲酯  | /                         | 42.1                      | 0.733                                  |
|                      | 乙酸乙烯酯 | /                         | 0.96                      | 0.426                                  |
|                      | 乙酸乙酯  | /                         | 1.33                      | ND                                     |
|                      | 乙酸异丙酯 | /                         | 1.02                      | ND                                     |
| C (印刷、复合和淋膜<br>生产废气) | 乙酸乙酯  | 138                       | 2.05                      | 1.07                                   |
|                      | 乙酸丙酯  | 95.4                      | 1.48                      | 0.700                                  |
|                      | 乙酸丁酯  | 34.8                      | 0.73                      | 0.280                                  |
| I (涂装生产线废气)          | 乙酸乙酯  | 2.56                      | 0.35                      | /                                      |
|                      | 乙酸异丙酯 | 32.6                      | 0.41                      | /                                      |
|                      | 乙酸丁酯  | 39.7                      | ND                        | /                                      |
| J (涂装生产线废气)          | 乙酸乙酯  | /                         | 0.33                      | 0.108                                  |
|                      | 乙酸异丙酯 | /                         | 2.85                      | 0.153                                  |
|                      | 乙酸仲丁酯 | /                         | 0.88                      | ND                                     |
|                      | 乙酸丁酯  | /                         | 5.99                      | 1.75                                   |

|            |       |   |      |   |
|------------|-------|---|------|---|
| K (混兑生产废气) | 乙酸甲酯  | / | 38.5 | / |
|            | 乙酸乙酯  | / | 53.1 | / |
|            | 乙酸异丙酯 | / | 8.52 | / |
|            | 乙酸丙酯  | / | 13.7 | / |
|            | 乙酸丁酯  | / | 0.46 | / |



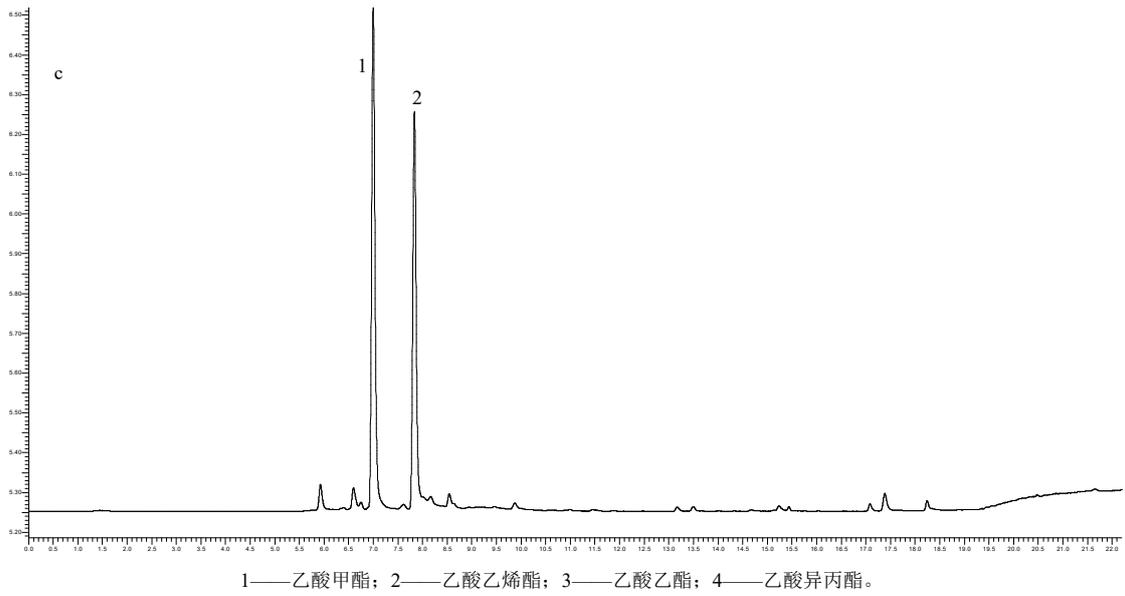
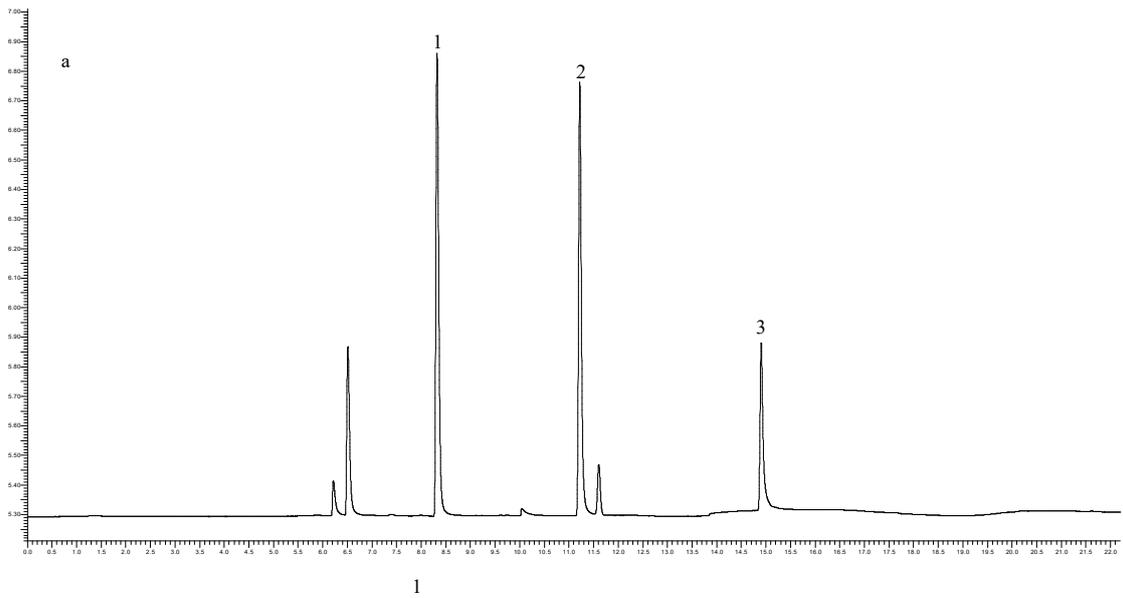
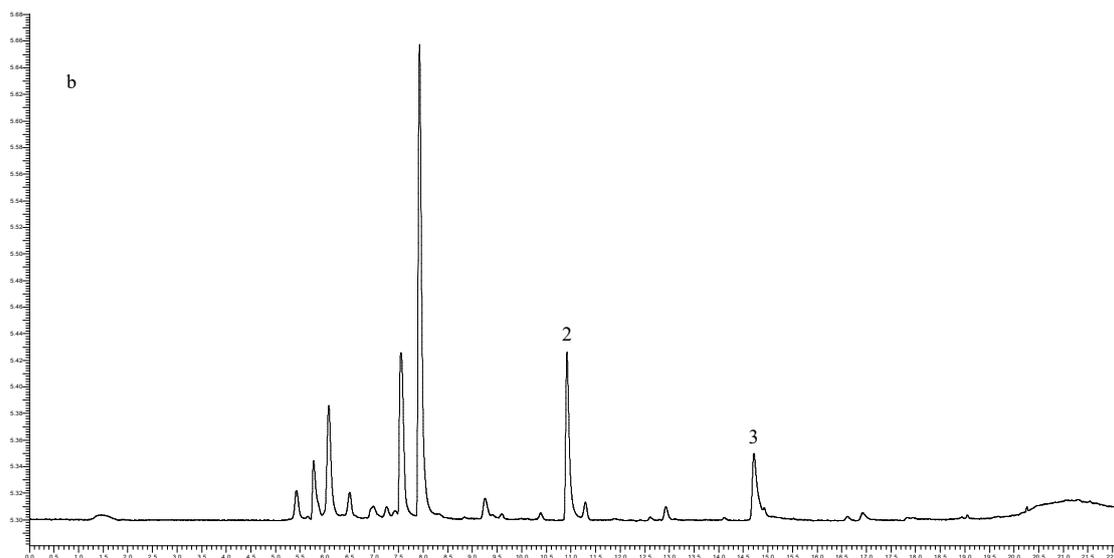


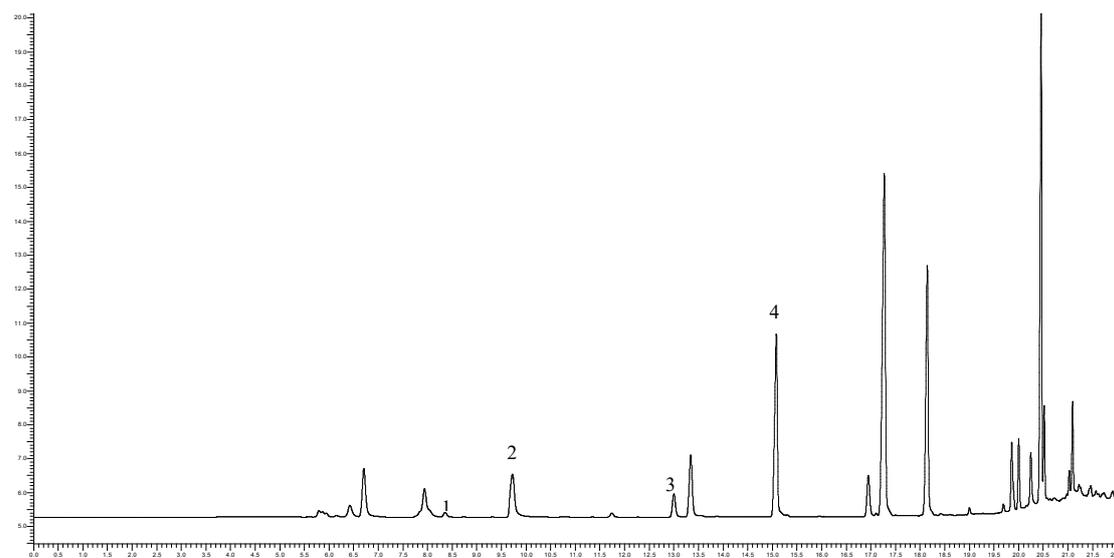
图 5- 23 A 企业样品谱图 (a: PVA 干燥废气 II 样品; b: 罐区存储废气样品; c: 罐区存储无组织排放监控点空气样品)





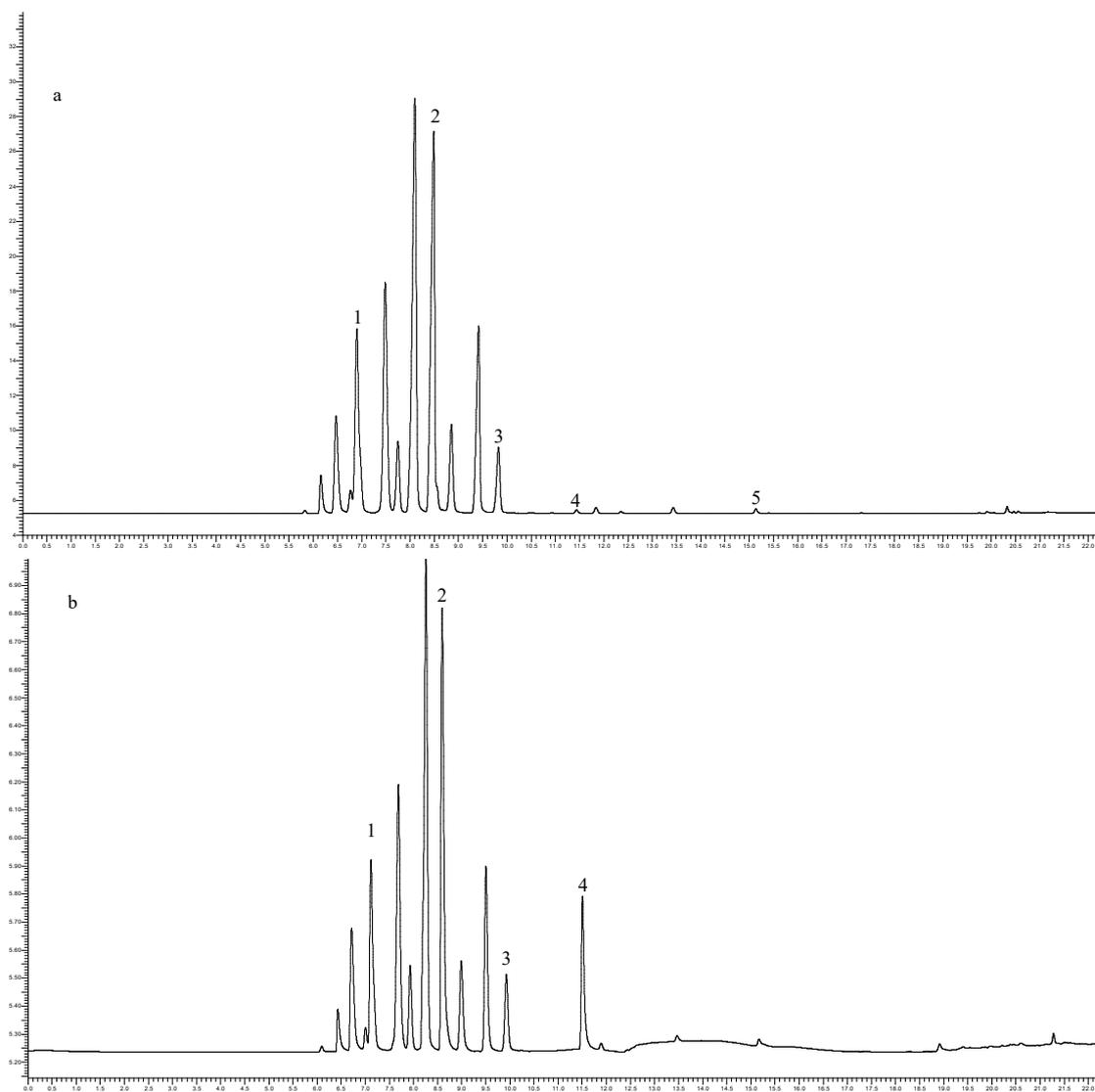
1——乙酸乙酯；2——乙酸丙酯；3——乙酸丁酯。

图 5- 24 G 企业印刷、复合和淋膜生产废气进口 (a) 和无组织排放监控点空气 (b) 样品谱图



1——乙酸乙酯；2——乙酸异丙酯；3——乙酸仲丁酯；4——乙酸丁酯；

图 5- 25 J 企业涂装生产线废气样品谱图



1—乙酸甲酯；2—乙酸乙酯；3—乙酸异丙酯；4—乙酸丙酯；5—乙酸丁酯。

图 5- 26 K 企业混兑生产废气不同分流比进样样品谱图

(a: 低分流比进样; b: 中分流比进样)

### 5. 8. 10 质量保证和质量控制

#### 5. 8. 10. 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。

#### 5. 8. 10. 2 空白

参考已发布的空气和废气中有机污染物测定空白控制要求，本方法以老化后的吸附管，进行了全程序空白和实验室空白试验。结果表明，编制组内全程序空白样品和实验室内空

白样品，7家验证单位实验室空白样品均未检出目标化合物。因此，本标准规定每批次样品应至少分析1套全程序空白和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。

#### 5.8.10.3 校准

ISO和美国EPA有机物分析方法一般规定相对误差控制在±15%~±20%之间，我国已发布的有机物分析方法连续校准相对偏差（相对误差）在±10%~±30%之间。考虑本方法分析的目标化合物相对稳定，7家验证单位样品测定期间每20个样品测定1次校准曲线中间浓度点，目标化合物的测定结果与校准点浓度的相对误差范围在0.0%~18%之间，标准曲线相关系数均≥0.995。参考已发布标准《环境空气和废气6种丙烯酸酯类化合物的测定气相色谱法》（HJ 1317-2023）的质控要求，本标准规定：校准曲线的相关系数应≥0.995。连续分析时，每20个样品或每批次样品（小于20个）应分析测定1个校准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±20%以内。否则，应查找原因或重新建立标准曲线。

#### 5.8.10.4 穿透试验

已有试验数据说明吸附管具有较高的吸附效率，目标化合物发生穿透的几率较低。实际废气穿透试验结果表明（5.7.6），采用双管采样目标化合物穿透率均≤1.0%，可满足固定污染源有组织排放废气监测质控要求。

采集固定污染源有组织排放废气时，目标化合物浓度或其他有机物含量较高时可能会发生少量穿透。为考查固定污染源有组织排放废气样品的采集效率，每个排气筒应至少采集1个穿透样品，即串联2支吸附管采样，穿透率应≤10%，即第2支管吸收量应小于等于样品总量的10%。否则应调整流量或采样时间，重新采样。按照公式（4）计算吸附管的穿透率。

$$P_i = \frac{m_{2i}}{m_{1i} + m_{2i}} \times 100 \quad (4)$$

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。

## 6 方法比对

### 6.1 方法比对方案

#### 6.1.1 与国内现行有效的经典标准方法进行比对

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）5.6的规定，新方法标准的目标化合物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。新方法中的乙酸乙酯和乙酸丁酯已有现行固定污染源废气的方法标准《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》(HJ 734-2014)，乙酸乙烯酯和乙酸乙酯已有环境空气的方法标准《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759—2023)，因此拟开展新方法 with 上述两个方法的方法比对试验。

## 6.1.2 开展方法比对的初步方案和工作方法

### 6.1.2.1 固定污染源废气比对

HJ 734-2014 推荐了 3 种吸附管，选择组合 3 吸附管（Carbopack C、Carbopack B、Carboxen 1000）与本标准开展方法比对。选取 2 种不同的固定污染源废气，按照 HJ 732 采样方法，采集固定污染源废气样品 10 L，然后按照新方法和 HJ 734-2014 采样要求，以 50 mL/min 采集 6 min，将样品转移至采样管中。

### 6.1.2.2 环境空气和无组织排放监控点空气比对

在某环境空气监测点采集环境空气 10 L，加入一定体积的标准气体，使加标样品浓度约为 0.5 mg/m<sup>3</sup>。将样品一部分转入苏玛罐中，一部分按照本方法用吸附管采样，分别上机分析。

## 6.2 方法比对过程及结论

### 6.2.1 方法比对过程

#### 6.2.1.1 固定污染源废气方法比对过程

2024年7月10日和7月15日，标准编制组分别在某汽车零部件及配件制造企业的涂装生产线废气排放口和某包装印刷企业印刷、复合和淋膜生产废气排放口采样监测，比对结果分别见表6-1和表6-2。

表 6-1 本标准与现行标准的方法比对结果（涂装生产线废气排放口）

| 化合物                          | 比对结果        | 测试值 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |      |      |      |      | 平均值  |
|------------------------------|-------------|--------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
|                              |             | 1                        | 2     | 3     | 4     | 5    | 6    | 7    | 8    |      |
| 乙酸乙酯                         | 方法① (A)     | 1.09                     | 0.76  | 0.89  | 0.93  | 0.77 | 0.79 | 0.78 | 0.78 | 1.03 |
|                              | 方法② (B)     | 0.91                     | 0.89  | 0.99  | 0.94  | 0.51 | 0.56 | 0.48 | 0.55 | 0.73 |
|                              | 配对差值 (A-B)  | 0.17                     | -0.13 | -0.10 | -0.01 | 0.26 | 0.23 | 0.31 | 0.23 | 0.12 |
|                              | t  值        | 1.961                    |       |       |       |      |      |      |      |      |
|                              | 平均值相对偏差 (%) | 7.6                      |       |       |       |      |      |      |      |      |
| 乙酸丁酯                         | 方法① (A)     | 11.1                     | 11.1  | 10.8  | 10.7  | 12.1 | 12.2 | 12.2 | 12.1 | 12.8 |
|                              | 方法② (B)     | 11.2                     | 12.2  | 10.9  | 11.1  | 11.7 | 12.8 | 12.5 | 12.8 | 11.9 |
|                              | 配对差值 (A-B)  | -0.1                     | -1.1  | -0.1  | -0.4  | 0.5  | -0.5 | -0.3 | -0.7 | -0.1 |
|                              | t  值        | -2.088                   |       |       |       |      |      |      |      |      |
|                              | 平均值相对偏差 (%) | 1.5                      |       |       |       |      |      |      |      |      |
| 注：方法①——现标准；方法②——HJ 734-2014。 |             |                          |       |       |       |      |      |      |      |      |

表 6-2 本标准与现行标准的方法比对结果（印刷、复合和淋膜生产废气排放口）

| 化合物  | 比对结果        | 测试值 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |      |       |       |
|------|-------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
|      |             | 1                        | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7    | 8     | 平均值   |
| 乙酸乙酯 | 方法① (A)     | 0.80                     | 0.76  | 0.73  | 0.83  | 0.82  | 0.68  | 0.83 | 0.81  | 0.78  |
|      | 方法② (B)     | 1.21                     | 1.1   | 0.84  | 0.81  | 0.63  | 0.73  | 0.78 | 0.76  | 0.86  |
|      | 配对差值 (A-B)  | -0.41                    | -0.34 | -0.11 | 0.02  | 0.19  | -0.05 | 0.05 | 0.06  | -0.07 |
|      | t  值        | 1.020                    |       |       |       |       |       |      |       |       |
|      | 平均值相对偏差 (%) | -4.6                     |       |       |       |       |       |      |       |       |
| 乙酸丁酯 | 方法① (A)     | 0.55                     | 0.49  | 0.48  | 0.42  | 0.42  | 0.36  | 0.42 | 0.41  | 0.44  |
|      | 方法② (B)     | 0.46                     | 0.55  | 0.54  | 0.5   | 0.46  | 0.51  | 0.39 | 0.44  | 0.48  |
|      | 配对差值 (A-B)  | 0.09                     | -0.06 | -0.06 | -0.09 | -0.04 | -0.15 | 0.03 | -0.02 | -0.04 |
|      | t  值        | 1.456                    |       |       |       |       |       |      |       |       |
|      | 平均值相对偏差 (%) | -4.1                     |       |       |       |       |       |      |       |       |

注：方法①——现标准；方法②——HJ 734-2014。

当自由度  $n-1=7$  时,  $T=2.365$  ( $\alpha=0.05$ , 双侧), 表6-1和表6-2的比对结果表明, 2种不同固定污染源废气中的乙酸乙酯和乙酸丁酯的比对结果均有  $|t| < T (2.365)$ ,  $P > \alpha=0.05$ , 说明两种方法无显著差异性。

#### 6.2.1.2 环境空气和无组织排放监控点空气方法比对过程

2024年7月26日, 标准编制组在某环境空气监测点, 用10 L气袋采集环境空气, 平行采集7个, 向每个气袋中加入标准气体, 使其浓度约为0.05 mg/m<sup>3</sup>。将每个气袋中的加标样品一部分转入苏玛罐中, 采用HJ 759—2023的方法分析, 一部分按照本方法用吸附管以20 mL/min采样60 min, 然后上机分析。比对分析结果见表6-3。

表 6-3 本标准与现行标准的方法比对结果（环境空气）

| 化合物   | 比对结果        | 测试值 (mg/m <sup>3</sup> ) |        |       |       |       |        |        |       |  |
|-------|-------------|--------------------------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|--|
|       |             | 1                        | 2      | 3     | 4     | 5     | 6      | 7      | 平均值   |  |
| 乙酸乙烯酯 | 方法① (A)     | 0.054                    | 0.041  | 0.069 | 0.076 | 0.059 | 0.047  | 0.059  | 0.058 |  |
|       | 方法② (B)     | 0.055                    | 0.051  | 0.040 | 0.061 | 0.057 | 0.066  | 0.048  | 0.054 |  |
|       | 配对差值 (A-B)  | -0.001                   | -0.010 | 0.029 | 0.015 | 0.002 | -0.019 | 0.011  | 0.004 |  |
|       | t  值        | 0.623                    |        |       |       |       |        |        |       |  |
|       | 平均值相对偏差 (%) | 3.4                      |        |       |       |       |        |        |       |  |
| 乙酸乙酯  | 方法① (A)     | 0.056                    | 0.045  | 0.061 | 0.051 | 0.057 | 0.085  | 0.054  | 0.059 |  |
|       | 方法② (B)     | 0.044                    | 0.049  | 0.053 | 0.051 | 0.048 | 0.066  | 0.057  | 0.053 |  |
|       | 配对差值 (A-B)  | 0.012                    | -0.005 | 0.008 | 0.000 | 0.009 | 0.019  | -0.003 | 0.006 |  |
|       | t  值        | 1.789                    |        |       |       |       |        |        |       |  |
|       | 平均值相对偏差 (%) | 5.3                      |        |       |       |       |        |        |       |  |

注：方法①——现标准；方法②——HJ 759—2023。

当自由度 $n-1=6$ 时,  $T=2.447$  ( $\alpha=0.05$ , 双侧), 表6-3表明, 环境空气中的乙酸乙烯酯和乙酸乙酯的比对结果均有  $|t| < T(2.447)$ ,  $P > \alpha=0.05$ , 说明两种方法无显著差异性。

## 6.2.2 方法比对结论

从比对结果看, 本标准方法与现行的标准方法测定结果可比, 标准实施后对数据的延续性、可比性均没有影响。

## 7 方法验证

### 7.1 方法方案

#### 7.1.1 参与方法验证的实验室、实验室人员基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)和《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4号)的要求, 组织7家通过检验检测机构资质认定的实验室进行方法验证, 各实验室参加方法验证的仪器及人员情况分别见表7-1和表7-2。筛选确定的验证单位均通过资质认定, 在区域和水平上有代表性, 分析人员均具有较好的操作水平和热脱附气相色谱分析经验, 验证仪器和设备包含国产仪器设备, 覆盖市场主要类型。

表 7-1 参加验证工作单位

| 验证单位               | 热脱附仪器品牌和型号                  | 气相色谱品牌和型号       |
|--------------------|-----------------------------|-----------------|
| 四川省生态环境监测总站        | 成都科林 AutoTD-50              | 安捷伦 7890A       |
| 广西壮族自治区生态环境监测中心    | MARKES TD100-xr             | 安捷伦 7890A       |
| 重庆市涪陵区生态环境监测站      | MARKES TD100-xr             | 安捷伦 7890A       |
| 湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心 | 成都科林 AutoTD A               | 热电 trace1300    |
| 山东省聊城生态环境监测中心      | MARKES UNITY-xr             | 安捷伦 GC 8890     |
| 重庆渝久环保产业有限公司       | 成都科林 AutoTD                 | 岛津 GC-2010 Plus |
| 谱尼测试集团股份有限公司       | PerkinElmer TurboMatrix 350 | 岛津 GC-2010 Plus |

表 7-2 参加验证的人员情况登记表

| 验证单位            | 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业        | 从事相关分析工作年限 |
|-----------------|-----|----|----|-------|-------------|------------|
| 四川省生态环境监测总站     | 黄芸  | 女  | 46 | 高级工程师 | 环境保护技术      | 15         |
|                 | 孟庆杰 | 女  | 37 | 工程师   | 环境科学        | 9          |
|                 | 鲜文婷 | 女  | 30 | 工程师   | 资源环境与城乡规划管理 | 8          |
| 广西壮族自治区生态环境监测中心 | 梁柳玲 | 女  | 40 | 高级工程师 | 环境工程        | 15         |
|                 | 闭潇予 | 女  | 33 | 工程师   | 资源环境与城乡规划管理 | 9          |
|                 | 卢柏灵 | 男  | 28 | 助理工程师 | 环境科学与工程     | 2          |
|                 | 刘珂  | 男  | 39 | 高级工程师 | 环境工程        | 13         |
| 重庆市涪陵区生态环境监测站   | 代沁芸 | 女  | 38 | 高级工程师 | 微生物学        | 11         |
|                 | 李燕  | 女  | 36 | 初级工程师 | 环境科学        | 11         |

|                    |     |   |    |          |         |    |
|--------------------|-----|---|----|----------|---------|----|
| 湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心 | 张兆年 | 男 | 56 | 正高       | 环境工程    | 35 |
|                    | 宋环宇 | 男 | 41 | 高级工程师    | 化学      | 19 |
|                    | 金德周 | 男 | 38 | 工程师      | 有机化学    | 12 |
| 山东省聊城生态环境监测中心      | 钱玉婷 | 女 | 33 | 初级工程师    | 化学      | 3  |
|                    | 姜娜  | 女 | 38 | 高级工程师    | 环境科学    | 13 |
|                    | 王铁山 | 男 | 30 | 工程师      | 化学工程与工艺 | 8  |
| 重庆渝久环保产业有限公司       | 甘俊  | 女 | 38 | 高级工程师    | 化学      | 9  |
|                    | 陈香  | 女 | 30 | 工程师      | 应用化学    | 7  |
|                    | 邬雪兰 | 女 | 32 | 有机分析室副主任 | 生物制药    | 8  |
| 谱尼测试集团股份有限公司       | 路海英 | 女 | 47 | 工程师      | 材料化学    | 22 |
|                    | 杨秀  | 女 | 34 | 工程师      | 化学      | 10 |
|                    | 侯亚华 | 男 | 26 | 实验员      | 材料物理    | 4  |

### 7.1.2 验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织7家通过检验检测机构资质认定的实验室进行方法验证。根据影响方法精密度和正确度的主要因素编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析设备、分析时间等，验证单位按HJ 168的相关要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、测定下限、精密度的正确度、校准控制指标等数据。方法验证方案如下：

#### （1）方法检出限

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

环境空气和无组织排放监控点空气：以高纯氮气配制浓度为0.008 mg/m<sup>3</sup>和0.017 mg/m<sup>3</sup>的标准气体，取7个空白吸附管，按照空气采样方法，以20 mL/min流量采集1200 mL（标准状态）气体。样品采集后，按方法的操作步骤和流程进行测定。计算7次平行测定的平均值、标准偏差、实验室内检出限和测定下限。

固定污染源有组织排放废气：以高纯氮气配制浓度为0.03 mg/m<sup>3</sup>和0.07 mg/m<sup>3</sup>的标准气体，取7个空白吸附管，按照废气采样方法，用烟气采样器加热至120℃，以50 mL/min流量采集300 mL（标准状态下的干排气）气体。样品采集后，按方法的操作步骤和流程进行测定。计算7次平行测定的平均值、标准偏差、实验室内检出限和测定下限。

#### （2）测定下限

按照HJ 168-2020的规定，以4倍方法检出限为方法的测定下限。

#### （3）方法精密度和正确度

按照HJ 168-2020中6.2.2和6.2.3的规定，采取空白样品加标、实际样品基体加标和实际样品进行精密度和正确度验证。具体方法为：

环境空气和无组织排放监控点空气：以0.5 mg/m<sup>3</sup>和80 mg/m<sup>3</sup>高纯氮气配制0.017 mg/m<sup>3</sup>、0.200 mg/m<sup>3</sup>、1.51 mg/m<sup>3</sup>低、中、高3种不同浓度的标准气体至气袋中，立即以20 mL/min流量采集1200 mL标准气体至吸附管中，按照本标准试验条件进行6次重复测定，计算6次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率。

固定污染源有组织排放废气：以 80.0 mg/m<sup>3</sup> 的标准气体配制 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、80.0 mg/m<sup>3</sup> 低、中、高 3 种不同浓度的标准气体至气袋中，立即连接烟气采样器，将采样器加热至 120 °C，以 50 mL/min 流量采集 300 mL 气体至吸附管中，按照本标准试验条件进行 6 次重复测定，计算不同浓度加标样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率。

固定污染源有组织排放废气实际样品：编制组参照 HJ 604-2017 和 HJ 732 统一采集包装印刷工业和石油化学工业厂区内无组织排放监控点空气实际样品，汽车制造工业涂装生产线废气排口、石油化学工业罐区存储废气排口石油化学工业聚乙烯醇（PVA）干燥废气排口和包装印刷工业废气排口实际样品，立即转移至吸附管中，发送至验证单位，重复测定 6 次，计算标准偏差和相对标准偏差。

环境空气实际样品基本加标：编制组参照 HJ 604-2017 的方法采集环境空气样品，加入一定体积的标准气体使样品加标浓度约为 0.2 mg/m<sup>3</sup>，立即以 20 mL/min 流量采集 1200 mL 环境空气加标样品至吸附管中，发送至验证单位，重复测定 6 次，计算标准偏差、相对标准偏差和回收率。

固定污染源有组织排放废气实际样品基体加标：根据 2025 年 12 月召开的标准征求意见稿技术审查会专家意见，对实际样品中未检出的 5 种目标化合物进行实际样品基体加标验证。编制组参照 HJ 732 的方法采集某包装印刷企业排口的废气至气袋中，按照确定的废气采样方法，采集气袋中的废气至吸附管中进行实际样品精密度测定；同时向采集了废气的吸附管加载标气，加标浓度为目标化合物本底量的 0.5~3 倍。制备好的吸附管发送至验证单位，重复测定 6 次，计算标准偏差、相对标准偏差和回收率。

#### （5）质量保证和质量控制指标

验证单位按照方法验证作业指导书要求分别采用标准溶液和标准气体绘制校准曲线，同时开展室内空白样品测试，并在测试过程中每 20 个样品测定 1 次曲线中间浓度点，根据测定结果计算标准曲线相关系数和连续校准相对误差。

## 7.2 方法验证过程及结论

### 7.2.1 方法验证过程

编制组负责筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证计划、方法验证作业指导书、标准草案、标准溶液和方法验证报告格式。验证单位按照方法验证作业指导书准备试验用品，在规定时间内完成验证试验，编制方法验证报告，反馈验证过程中的问题和建议等内容。在开展方法验证前，由编制单位项目负责人与各验证单位项目人员会议，将方法原理、操作步骤及注意事项进行了详细讲解，以便参加验证试验的人员熟悉和掌握。

### 7.2.2 方法验证结论

编制组在统计 7 家方法验证数据时，所有数据全部采用，未进行取舍。验证结果如下：

#### （1）检出限和测定下限

当环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 1200 mL（标准状态下的干排气）时，本方法检出限为 0.003 mg/m<sup>3</sup>~0.005 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.012 mg/m<sup>3</sup>~0.020 mg/m<sup>3</sup>；当固

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，本方法检出限为0.02 mg/m<sup>3</sup>~0.03 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.08 mg/m<sup>3</sup>~0.12 mg/m<sup>3</sup>。

### （2）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 mg/m<sup>3</sup>、0.200 mg/m<sup>3</sup>和1.51 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.005 mg/m<sup>3</sup>、0.013 mg/m<sup>3</sup>~0.039 mg/m<sup>3</sup>和0.10 mg/m<sup>3</sup>~0.24 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为0.002 mg/m<sup>3</sup>~0.007 mg/m<sup>3</sup>、0.037 mg/m<sup>3</sup>~0.059 mg/m<sup>3</sup>和0.32 mg/m<sup>3</sup>~0.49 mg/m<sup>3</sup>。

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<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>和80.0 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.48 mg/m<sup>3</sup>、1.1 mg/m<sup>3</sup>~1.9 mg/m<sup>3</sup>和4.7 mg/m<sup>3</sup>~8.4 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为0.79 mg/m<sup>3</sup>~1.6 mg/m<sup>3</sup>、1.1 mg/m<sup>3</sup>~4.4 mg/m<sup>3</sup>和8.7 mg/m<sup>3</sup>~22 mg/m<sup>3</sup>。

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 mg/m<sup>3</sup>~0.067 mg/m<sup>3</sup>和0.075 mg/m<sup>3</sup>~0.12 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.047 mg/m<sup>3</sup>~0.21 mg/m<sup>3</sup>和0.097 mg/m<sup>3</sup>~0.17 mg/m<sup>3</sup>。

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 mg/m<sup>3</sup>~0.63 mg/m<sup>3</sup>、0.12 mg/m<sup>3</sup>~8.5 mg/m<sup>3</sup>、20 mg/m<sup>3</sup>和0.09 mg/m<sup>3</sup>~0.19 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.19 mg/m<sup>3</sup>~2.4 mg/m<sup>3</sup>、0.49 mg/m<sup>3</sup>~14 mg/m<sup>3</sup>、46 mg/m<sup>3</sup>和0.14 mg/m<sup>3</sup>~0.23 mg/m<sup>3</sup>。

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<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.039 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.032 mg/m<sup>3</sup>~0.071 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对11种乙酸酯类化合物加标浓度为1.00 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.15 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.10 mg/m<sup>3</sup>~0.22 mg/m<sup>3</sup>。

### （3）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<sup>3</sup>、0.200 mg/m<sup>3</sup>和1.51 mg/m<sup>3</sup>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%±25.0% ~ 104%±18.6% , 95.1%±15.8% ~ 102%±19.0% , 97.2%±19.4% ~ 100%±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<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>和80.0 mg/m<sup>3</sup>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%±17.6% ~ 111%±21.6% , 97.4%±10.4% ~ 102%±14.6% , 96.2%±13.6% ~ 100%±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<sup>3</sup>的环境空气统一实际加标样品和加标浓度为1.00 mg/m<sup>3</sup>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%±8.2%~104%±23.4%，95.2%±12.2%~104%±4.8%。

#### (4) 质量保证与质量控制指标

7家实验室空白样品测定结果均为未检出，低分流比标准曲线相关系数介于0.997~0.9999之间，高分流比标准曲线相关系数介于0.995~0.9999之间；低分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在0.1%~17%之间，高分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在0.2%~13%之间。

采用标准气体时，低分流比标准曲线相关系数介于0.997~0.9999之间，高分流比标准曲线相关系数介于0.995~0.9999之间；低分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在0.1%~17%之间，高分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在0.2%~13%之间；采用标准液体时，低分流比标准曲线相关系数介于0.995~0.9999之间，高分流比标准曲线相关系数介于0.995~0.9999之间；低分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在0.1%~17%之间，高分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在0.0%~18%之间。

验证结果表明，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）、《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）、《大气污染物综合排放标准》（DB 31/933-2015）、《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018）、《恶臭（异味）污染物排放标准》（DB 31/1025-2016）等国家和地方污染物排放标准限值的要求。方法检出限、测定下限、精密度和正确度结果满足方法特性指标要求，校准控制指标满足预期目标。

方法验证数据详见附件1《方法验证报告》。

## 8 与开题报告的差异说明

开题报告中，本标准的题目为《固定污染源废气 乙酸乙烯酯的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱法》，经专家讨论和建议，将标准名称修改为《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》。

## 9 标准实施建议

本标准可为我国已出台的《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》（GB 37824-2019）等国家污染物排放标准以

及《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）、《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018）、《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》（DB 11/447-2015）等地方污染物排放标准提供技术支撑，建议根据环境空气质量管理与污染源排放管理需求采用本标准开展监测。

## 10 参考文献

- [1]洪沁,常宏宏.家具涂装行业 VOCs 污染特征分析[J]. 环境工程,2017,35(5):82-86.
- [2]Junyu Zheng,Yufan Yu,Ziwei Mo,etal. Industrial sector- based volatile organic compound (VOC) source profiles measured in manufacturing facilities in the Pearl River Delta, China[J]. Science of the Total Environment,2013, 456- 457:127- 136
- [3]FUKUYAMA J. Odor pollution control for various odor emission sources in Japan [EB/OL] . Osaka: Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, 2004[2017-07-25]. [http://www.Env.go.jp/en/air/odor/eastasia\\_ws/2-2-2.Pdf](http://www.Env.go.jp/en/air/odor/eastasia_ws/2-2-2.Pdf).
- [4]New South Wales Department of Environment and Conservation. Technical framework : Assessment and management of odour from stationary sources in NSW[EB/OL].<http://www.environment.nsw.gov.au/air/odour.htm>.
- [5]United States Environmental Protection Agency. Initial list of hazardous air pollutants with modifications[EB/OL]. <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications>.
- [6]王亘,翟增秀,耿静,等. 40 种典型恶臭物质嗅阈值测定[J]. 安全与环境学报, 2015, 15 (6) : 348-351.
- [7]环境保护部. 石油化学工业污染物排放标准: GB 31571-2015[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015[2015-7-1]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqjhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506394632230539.pdf>.
- [8]生态环境部. 农药制造工业大气污染物排放标准: GB 39727-2020[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020[2020-12-08]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqjhjbh/dqgdwrywrwpfbz/202012/W020201225553552455351.pdf>
- [9]生态环境部. 涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准: GB 37824-2019[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019 [2019-7-1]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqjhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201906/W020190606595716599412.pdf>.
- [10]生态环境部. 制药工业大气污染物排放标准: GB 37823-2019[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019 [2019-05-24]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqjhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201906/W020190606592479623239.pdf>
- [11]国家卫生健康委员会. 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[S/OL]. 北京: 中国标准出版社, 2020[2020-4-1]. <http://www.sctas.com.cn/upload/news/20200605033054225.pdf>.
- [12]北京市环境保护局. 大气污染物综合排放标准: DB 11/501-2017[S]. 北京: 2017[2017-01-10].
- [13]北京市环境保护局. 有机化学品制造业大气污染物排放标准: DB 11/1385-2017 [S]. 北京: 2017[2017-01-10].
- [14]北京市环境保护局. 炼油与石油化学工业大气污染物排放标准: DB 11/447-2015[S]. 北京: 2015[2015-05-13].

- [15]天津市生态环境局. 恶臭污染物排放标准: DB 12/059-2018 [S]. 天津: 2018[2018-12-27].
- [16]河北省环境保护厅. 青霉素类制药挥发性有机物和恶臭特征污染物排放标准: DB 13/2208-2015 [S]. 石家庄: 2015[2015-07-21].
- [17]上海市环境保护局. 大气污染物综合排放标准: DB 31/933- 2015 [S/OL]. 上海: 2015[2015-12-1]. <https://sthj.sh.gov.cn/hbzhwywpt1024/hbzhwywpt1038/20151129/0024-96850.html>.
- [18]上海市环境保护局. 涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准: DB 31/881-2015 [S]. 上海: 2015[2015-03-17].
- [19]上海市环境保护局. 恶臭(异味)污染物排放标准: DB 31/1025-2016 [S/OL]. 上海: 2017[2017-2-1]. <http://www.shpt.gov.cn/resource/upload/hbj/201712/27152422yok9.pdf>.
- [20]江苏省环境保护厅. 化学工业挥发性有机物排放标准: DB 32/3151-2016 [S/OL]. 南京: 2016[2017-2-1]. [http://hbj.nanjing.gov.cn/hbyw/jckj/201704/t20170406\\_615761.html](http://hbj.nanjing.gov.cn/hbyw/jckj/201704/t20170406_615761.html).
- [21]浙江省人民政府. 工业涂装工序大气污染物排放标准: DB 33/2146-2018 [S]. 杭州: 2018[2018-09-30].
- [22]浙江省人民政府. 化学合成类制药工业大气污染物排放标准: DB 33/2015-2016 [S] 杭州: 2016[2016-07-14].
- [23]四川省环境保护厅. 固定污染源大气挥发性有机物排放标准: DB 51/2377-2017 [S]. 成都: 2017[2017-07-13].
- [24]陕西省质量技术监督局. 挥发性有机物排放控制标准: DB 61/T1061-2017 [S]. 西安: 2017[2017-01-10].
- [25]环境保护部. 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: HJ 734-2014 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014 [2014-12-31]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201501/W020150115570838820656.pdf>
- [26]张权,毕珊,刘贵荣,等. 活性炭管采集-溶剂解析-气相色谱/质谱法测定突发公共卫生事件空气中 27 种挥发性有机物[J]. 现代预防医学, 2022, 49(08): 1474-1479.
- [27]陈国通, 王爱霞, 曹续等. 气相色谱法同时测定工作场所空气中 11 种有毒物质[J]. 现代预防医学, 2020, 47(18): 3399-3402
- [28]凌伟洁, 戎伟丰, 胡嘉雯等. 溶剂解析-气相色谱法同时测定工作场所空气中 2-甲氧基乙基乙酸酯和 2-乙氧基乙基乙酸酯[J]. 中国职业医学, 2017, 44(02): 211-214.
- [29]冯婉丽, 李玉萍. 气相色谱法同时测定工作场所空气中丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯和二甲苯[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(13): 1850-1852.
- [30]国家卫生和计划生育委员会. 工作场所空气有毒物质测定第 59 部分: 挥发性有机化合物: GBZ/T 300.59-2017 [S]. 北京: 2017[2017-11-09].
- [31]谢玉璇, 毛亚菲, 刘奋, 等. 溶剂解析-气相色谱法同时测定工作场所空气中乙酸乙烯酯和甲基丙烯酸甲酯[J]. 中国职业医学, 2015, 42(03): 314-317+321.
- [32]黄锐南, 林嘉华. 溶剂解析气相色谱法测定工作场所空气中乙酸乙烯酯[J]. 中国卫生工程学, 2020, 19(02): 166-169.
- [33]彭辉. 固体吸附-溶剂解析气相色谱法测定空气中 9 种乙酸酯类化合物[D]. 山东农业大学, 2019.

- [34]刘坤, 邹家素, 万伟等.气相色谱法测定汽车表面涂装的 12 种挥发性有机物含量[J].理化检验-化学分册, 2016, 52 (8) : 914-917.
- [35]生态环境部. 环境空气 65 种挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法: HJ 759-2023 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2023 [2023-02-09]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/202303/W020230314363574522182.pdf>
- [36]和莹,孙谦,周玉海,等.苏马罐-预浓缩仪-气相色谱质谱联用分析环境空气中 117 种挥发性有机物[J].环境化学,2023,42(06):2128-2131.
- [37]余帆.苏玛罐-冷阱富集-GC-MS/FID 同时测定环境空气中 121 种挥发性有机物[J].中国资源综合利用,2022,40(08):23-28+31.
- [38]张晓淳,曾家源,张颖姬,等.预浓缩-GC-MS/FID 同时测定环境空气中 104 种挥发性有机物[J].山西化工,2024,44(01):59-61.
- [39]环境保护部.环境空气苯系物的测定固体吸附/热脱附-气相色谱法: HJ 583-2010 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010 [2010-09-20]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201010/W020130204570802244745.pdf>
- [40]曲晶明,叶能胜,亓学奎,等.热脱附/气相色谱-质谱法测定环境空气中的挥发性有机物[J].分析仪器,2021,(04):58-65.
- [41]冯孙林,万哲慧,夏建东,等.热脱附-气相色谱质谱法测定环境空气中 22 种挥发性有机物[J].四川环境, 2021, 40(3): 64-70.
- [42]刘晓杰,刘春,杨学正,等.热脱附-气相色谱-质谱法测定稀土萃取分离车间固定污染源废气中 18 种挥发性有机化合物的含量[J].理化检验-化学分册,2022,58(02):202-209.
- [43]蒋建军, 刘丽, 蒋家贵, 等. 热脱附-气相色谱质谱法测定印刷业废气中 9 种特征污染物[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(2):424-431.
- [44]刘学敏,甘伟,查杨静,等.固体吸附-热脱附-气相色谱-质谱法测定表面涂装废气中 36 种挥发性有机物[J].理化检验(化学分册),2019,55(11):1297-1304.
- [45]蔡美全,丁萌萌,周健楠,等.固定源废气中 VOCs 测定方法的研究及应用[J].化工环保,2024, 44(04):573-580.
- [46]ISO 16000-6 (2021) Indoor air -Part 6:Determination of organic compounds (VOC, VOC, S VOC) in indoor and test chamber air by active sampling on sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID [S]
- [47]唐华民,席强,卢文婷.热脱附-冷阱捕集-气相色谱-质谱法测定工作场所空气中 50 种挥发性有机物[J].实用预防医学,2023,30(03):321-324.
- [48]黄璐璐,覃仁港,莫达松,等.热脱附/冷阱捕集-气相色谱法同时测定空气中多种挥发性有机物[J].化学分析计量,2018,27(03):48-51.
- [49]环境保护部.环境空气挥发性有机物的测定吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法: HJ 644 -2013 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013 [2013-02-17]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201302/W020130222437973085201.pdf>
- [50]住房和城乡建设部. 民用建筑工程室内环境污染控制标准: GB 50325-2020 [S]. 北京: 2020[2020-01-16].

- [51]ISO 16017-1: 2000 Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1 : Pumped sampling [S].
- [52]国家环保总局. 固定污染源监测质量保证与质量控制（试行）：HJ/T 373-2007 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007 [2007-11-12]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/200711/W020230331517055495246.pdf>
- [53]US EPA TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes [S]
- [54]国家环保总局. 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法：HJ/T 400-2007 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007 [2007-12-07]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/200712/W020071213503543675322.pdf>
- [55]生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168-2020 [S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020 [2020-12-29]. <https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/other/qt/202012/W020201230767258917724.pdf>

附件一

# 方法验证报告

方法名称：《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》

项目主编单位：重庆市生态环境监测中心

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

项目负责人及职称：邹家素 高级工程师

通讯地址：重庆市渝北区冉家坝旗山路252号 电话：023-88521185

报告编写人及职称：钟声（工程师）、邹家素（高级工程师）

报告日期：2024 年 11 月 14 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，选择 7 家有资质的实验室进行方法验证，本方法的 7 家验证实验室依次为：1-四川省生态环境监测总站、2-广西壮族自治区生态环境监测中心、3-重庆市涪陵区生态环境监测站、4-湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心、5-山东省聊城生态环境监测中心、6-重庆渝久环保产业有限公司、7-谱尼测试集团股份有限公司。对《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》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 1-1 至表 1-2。

表1-1 参加验证的人员情况登记表

| 验证单位               | 姓名  | 性别 | 年龄 | 职务或职称    | 所学专业        | 从事相关分析工作年限 |
|--------------------|-----|----|----|----------|-------------|------------|
| 四川省生态环境监测总站        | 黄芸  | 女  | 46 | 高级工程师    | 环境保护技术      | 15         |
|                    | 孟庆杰 | 女  | 37 | 工程师      | 环境科学        | 9          |
|                    | 鲜文婷 | 女  | 30 | 工程师      | 资源环境与城乡规划管理 | 8          |
| 广西壮族自治区生态环境监测中心    | 梁柳玲 | 女  | 40 | 高级工程师    | 环境工程        | 15         |
|                    | 闭潇予 | 女  | 33 | 工程师      | 资源环境与城乡规划管理 | 9          |
|                    | 卢柏灵 | 男  | 28 | 助理工程师    | 环境科学与工程     | 2          |
|                    | 刘珂  | 男  | 39 | 高级工程师    | 环境工程        | 13         |
| 重庆市涪陵区生态环境监测站      | 代沁芸 | 女  | 38 | 高级工程师    | 微生物学        | 11         |
|                    | 李燕  | 女  | 36 | 初级工程师    | 环境科学        | 11         |
| 湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心 | 张兆年 | 男  | 56 | 正高       | 环境工程        | 35         |
|                    | 宋环宇 | 男  | 41 | 高级工程师    | 化学          | 19         |
|                    | 金德周 | 男  | 38 | 工程师      | 有机化学        | 12         |
| 山东省聊城生态环境监测中心      | 钱玉婷 | 女  | 33 | 初级工程师    | 化学          | 3          |
|                    | 姜娜  | 女  | 38 | 高级工程师    | 环境科学        | 13         |
|                    | 王铁山 | 男  | 30 | 工程师      | 化学工程与工艺     | 8          |
| 重庆渝久环保产业有限公司       | 甘俊  | 女  | 38 | 高级工程师    | 化学          | 9          |
|                    | 陈香  | 女  | 30 | 工程师      | 应用化学        | 7          |
|                    | 邬雪兰 | 女  | 32 | 有机分析室副主任 | 生物制药        | 8          |
| 谱尼测试集团             | 路海英 | 女  | 47 | 工程师      | 材料化学        | 22         |

|        |     |   |    |     |      |    |
|--------|-----|---|----|-----|------|----|
| 股份有限公司 | 杨秀  | 女 | 34 | 工程师 | 化学   | 10 |
|        | 侯亚华 | 男 | 26 | 实验员 | 材料物理 | 4  |

表1-2 仪器情况登记表

| 验证单位               | 仪器名称    | 规格型号                        | 仪器编号                  | 性能状况 | 备注 |
|--------------------|---------|-----------------------------|-----------------------|------|----|
| 四川省生态环境监测总站        | 热脱附仪    | 成都科林 AutoTD-50              | COTD202201242         | 良好   | /  |
|                    | 气相色谱仪   | 安捷伦 7890A                   | CN2243A027            | 良好   | /  |
|                    |         | 安捷伦 6890N                   | US10534070            | 良好   | /  |
| 广西壮族自治区生态环境监测中心    | 热脱附仪    | MARKES TD100-xr             | GB00R-11146-18/07     | 良好   | /  |
|                    | 气相色谱仪   | 安捷伦 7890A                   | CN11161178            | 良好   | /  |
| 重庆市涪陵区生态环境监测站      | 热脱附仪    | MARKES TD100-xr             | GBOOK22316            | 良好   | /  |
|                    | 气相色谱仪   | 安捷伦 7890A                   | CN10924094            | 良好   | /  |
| 湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心 | 热脱附仪    | 成都科林 AutoTD A               | COTD202001187         | 良好   | /  |
|                    | 气相色谱仪   | 热电 Trace1300                | 715102623             | 良好   | /  |
|                    |         | 热电 7890A                    | CN11041075            | 良好   | /  |
| 山东省聊城生态环境监测中心      | 热脱附仪    | MARKES UNITY-xr             | GB00U33308-19/5       | 良好   | /  |
|                    | 气相色谱仪   | 安捷伦 GC8890                  | CN2143A140            | 良好   | /  |
| 重庆渝久环保产业有限公司       | 热脱附仪    | 成都科林 AutoTD                 | COTD20190198          | 良好   | /  |
|                    | 气相色谱仪   | 岛津 GC-2010Plus              | O21425602108AE        | 良好   | /  |
| 谱尼测试集团股份有限公司       | 热脱附仪    | PerkinElmer TurboMatrix 350 | TD350S1612256         | 良好   | /  |
|                    |         | 岛津 TD-20                    | IE-2257               | 良好   | /  |
|                    | 气相色谱仪   | 岛津 GC-2010 Plus             | C12095201069SA        | 良好   | /  |
| 重庆市生态环境监测中心        | 空气采样器   | 崂应 3038 型                   | 3X01024280、3X01024300 | 良好   | /  |
|                    | 烟气采样器   | 明华 MH3050                   | X0628210420           | 良好   | /  |
|                    | 多路烟气采样器 | 众瑞 ZR-3714                  | 371421032127          | 良好   | /  |

表1-3 使用标准气体和标准溶液情况登记表

| 名称          | 生产厂家、规格   | 备注 |
|-------------|---|----|
| 11 种乙酸酯类化合物 | 四川中测标物科技有限公司, 4 L, 80 mg/m <sup>3</sup> 、10 mg/m <sup>3</sup> 和 0.5 mg/m <sup>3</sup> | /  |
| 11 种乙酸酯类化合物 | 安谱云实验用品(上海)有限公司, 1 mL, 2000 mg/L  | /  |

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168 附录 A 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和测定，进行 7 次平行测定，计算方法检出限。具体方法为：

环境空气和无组织排放监控点空气：以高纯氮气配制浓度为  $0.008 \text{ mg/m}^3$  和  $0.017 \text{ mg/m}^3$  的标准气体，取 7 个空白吸附管，按照空气采样方法，以  $20 \text{ mL/min}$  流量采集  $1200 \text{ mL}$ （标准状态）气体。样品采集后，按方法的操作步骤和流程进行测定。计算 7 次平行测定的平均值、标准偏差、实验室内检出限和测定下限。

固定污染源有组织排放废气：以高纯氮气配制浓度为  $0.03 \text{ mg/m}^3$  和  $0.07 \text{ mg/m}^3$  的标准气体，取 7 个空白吸附管，按照废气采样方法，用烟气采样器加热至  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，以  $50 \text{ mL/min}$  流量采集  $300 \text{ mL}$ （标准状态下的干排气）气体。样品采集后，按方法的操作步骤和流程进行测定。计算 7 次平行测定的平均值、标准偏差、实验室内检出限和测定下限。

7 家实验室对目标化合物的方法检出限和测定下限测试数据见表 1-4~表 1-5。

表1-4 方法检出限、测定下限测试数据表（环境空气和无组织排放监控点空气）

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | t 值   | 计算的方法<br>检出限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 方法<br>检出限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------|------------------------------|-------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                             |                              |       |                                      |                                   |                              |
| 乙酸甲酯  | 1    | 0.010                       | 0.011 | 0.010 | 0.010 | 0.011 | 0.009 | 0.010 | 0.010                       | 0.00074                      | 3.143 | 0.0023                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 2    | 0.009                       | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008                       | 0.00056                      | 3.143 | 0.0018                               | 0.002                             | 0.008                        |
|       | 3    | 0.009                       | 0.009 | 0.010 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.009 | 0.009                       | 0.00072                      | 3.143 | 0.0023                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 4    | 0.010                       | 0.010 | 0.009 | 0.010 | 0.010 | 0.007 | 0.010 | 0.009                       | 0.00095                      | 3.143 | 0.0030                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 5    | 0.011                       | 0.012 | 0.009 | 0.013 | 0.009 | 0.010 | 0.010 | 0.011                       | 0.00129                      | 3.143 | 0.0040                               | 0.004                             | 0.016                        |
|       | 6    | 0.008                       | 0.009 | 0.007 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.008                       | 0.00087                      | 3.143 | 0.0027                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 7    | 0.008                       | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.009 | 0.007 | 0.008 | 0.008                       | 0.00066                      | 3.143 | 0.0021                               | 0.003                             | 0.012                        |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.009                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.009 | 0.008                       | 0.00073                      | 3.143 | 0.0023                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 2    | 0.008                       | 0.006 | 0.008 | 0.006 | 0.007 | 0.008 | 0.007 | 0.007                       | 0.00077                      | 3.143 | 0.0024                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 3    | 0.010                       | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.010 | 0.012 | 0.011 | 0.011                       | 0.00092                      | 3.143 | 0.0029                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 4    | 0.014                       | 0.012 | 0.012 | 0.015 | 0.013 | 0.011 | 0.013 | 0.013                       | 0.00108                      | 3.143 | 0.0034                               | 0.004                             | 0.016                        |
|       | 5    | 0.008                       | 0.009 | 0.007 | 0.010 | 0.009 | 0.007 | 0.009 | 0.008                       | 0.00099                      | 3.143 | 0.0031                               | 0.004                             | 0.016                        |
|       | 6    | 0.005                       | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.004                       | 0.00040                      | 3.143 | 0.0013                               | 0.002                             | 0.008                        |
|       | 7    | 0.010                       | 0.009 | 0.008 | 0.010 | 0.010 | 0.009 | 0.011 | 0.010                       | 0.00102                      | 3.143 | 0.0032                               | 0.004                             | 0.016                        |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.010                       | 0.009 | 0.010 | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.009 | 0.009                       | 0.00059                      | 3.143 | 0.0019                               | 0.002                             | 0.008                        |
|       | 2    | 0.016                       | 0.013 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.015 | 0.015                       | 0.00095                      | 3.143 | 0.0030                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 3    | 0.008                       | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008                       | 0.00066                      | 3.143 | 0.0021                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 4    | 0.007                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.008 | 0.008                       | 0.00054                      | 3.143 | 0.0017                               | 0.002                             | 0.008                        |
|       | 5    | 0.009                       | 0.010 | 0.009 | 0.011 | 0.009 | 0.010 | 0.009 | 0.010                       | 0.00076                      | 3.143 | 0.0024                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 6    | 0.007                       | 0.007 | 0.006 | 0.008 | 0.006 | 0.006 | 0.007 | 0.007                       | 0.00070                      | 3.143 | 0.0022                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 7    | 0.008                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.006 | 0.007 | 0.008                       | 0.00059                      | 3.143 | 0.0018                               | 0.002                             | 0.008                        |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 0.008                       | 0.010 | 0.009 | 0.011 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010                       | 0.00077                      | 3.143 | 0.0024                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 2    | 0.010                       | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.009 | 0.008 | 0.009 | 0.008                       | 0.00088                      | 3.143 | 0.0028                               | 0.003                             | 0.012                        |
|       | 3    | 0.009                       | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.009                       | 0.00062                      | 3.143 | 0.0019                               | 0.002                             | 0.008                        |

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | t 值   | 计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                          |                           |       |                               |                            |                           |
|       | 4    | 0.006                       | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.007                    | 0.00062                   | 3.143 | 0.0020                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 5    | 0.017                       | 0.019 | 0.018 | 0.021 | 0.017 | 0.018 | 0.020 | 0.019                    | 0.00147                   | 3.143 | 0.0046                        | 0.005                      | 0.020                     |
|       | 6    | 0.009                       | 0.009 | 0.010 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.008                    | 0.00097                   | 3.143 | 0.0031                        | 0.004                      | 0.016                     |
|       | 7    | 0.011                       | 0.012 | 0.012 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.013 | 0.012                    | 0.00083                   | 3.143 | 0.0026                        | 0.003                      | 0.012                     |
| 乙酸丙酯  | 1    | 0.007                       | 0.008 | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008                    | 0.00054                   | 3.143 | 0.0017                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 2    | 0.009                       | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.009 | 0.008 | 0.010 | 0.008                    | 0.00068                   | 3.143 | 0.0021                        | 0.003                      | 0.012                     |
|       | 3    | 0.009                       | 0.008 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.007 | 0.008                    | 0.00063                   | 3.143 | 0.0020                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 4    | 0.007                       | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.007 | 0.007                    | 0.00056                   | 3.143 | 0.0018                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 5    | 0.009                       | 0.011 | 0.011 | 0.013 | 0.012 | 0.013 | 0.012 | 0.012                    | 0.00146                   | 3.143 | 0.0046                        | 0.005                      | 0.020                     |
|       | 6    | 0.007                       | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.006 | 0.007 | 0.006 | 0.007                    | 0.00057                   | 3.143 | 0.0018                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 7    | 0.008                       | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.008                    | 0.00064                   | 3.143 | 0.0020                        | 0.002                      | 0.008                     |
| 乙酸仲丁酯 | 1    | 0.008                       | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.006 | 0.008 | 0.008                    | 0.00071                   | 3.143 | 0.0022                        | 0.003                      | 0.012                     |
|       | 2    | 0.009                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.009 | 0.008                    | 0.00060                   | 3.143 | 0.0019                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 3    | 0.009                       | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.007 | 0.008                    | 0.00067                   | 3.143 | 0.0021                        | 0.003                      | 0.012                     |
|       | 4    | 0.006                       | 0.007 | 0.006 | 0.007 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.007                    | 0.00064                   | 3.143 | 0.0020                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 5    | 0.008                       | 0.010 | 0.010 | 0.011 | 0.011 | 0.011 | 0.010 | 0.010                    | 0.00100                   | 3.143 | 0.0032                        | 0.004                      | 0.016                     |
|       | 6    | 0.007                       | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007                    | 0.00060                   | 3.143 | 0.0019                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 7    | 0.008                       | 0.008 | 0.008 | 0.009 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.008                    | 0.00058                   | 3.143 | 0.0018                        | 0.002                      | 0.008                     |
| 乙酸异丁酯 | 1    | 0.008                       | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.007 | 0.009 | 0.008                    | 0.00065                   | 3.143 | 0.0020                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 2    | 0.009                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008                    | 0.00058                   | 3.143 | 0.0018                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 3    | 0.010                       | 0.009 | 0.010 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.009 | 0.009                    | 0.00054                   | 3.143 | 0.0017                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 4    | 0.007                       | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.006 | 0.007 | 0.007                    | 0.00054                   | 3.143 | 0.0017                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 5    | 0.008                       | 0.010 | 0.010 | 0.011 | 0.010 | 0.011 | 0.010 | 0.010                    | 0.00096                   | 3.143 | 0.0030                        | 0.003                      | 0.012                     |
|       | 6    | 0.016                       | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.019 | 0.016 | 0.016                    | 0.00125                   | 3.143 | 0.0039                        | 0.004                      | 0.016                     |
|       | 7    | 0.009                       | 0.010 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008                    | 0.00058                   | 3.143 | 0.0018                        | 0.002                      | 0.008                     |

| 目标化合物        | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | t 值   | 计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|--------------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|              |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                          |                           |       |                               |                            |                           |
| 乙酸丁酯         | 1    | 0.009                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.008                    | 0.00054                   | 3.143 | 0.0017                        | 0.002                      | 0.008                     |
|              | 2    | 0.016                       | 0.014 | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.016                    | 0.00102                   | 3.143 | 0.0032                        | 0.004                      | 0.016                     |
|              | 3    | 0.009                       | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.008                    | 0.00054                   | 3.143 | 0.0017                        | 0.002                      | 0.008                     |
|              | 4    | 0.006                       | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.006 | 0.007 | 0.007                    | 0.00052                   | 3.143 | 0.0016                        | 0.002                      | 0.008                     |
|              | 5    | 0.008                       | 0.009 | 0.008 | 0.011 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.009                    | 0.00099                   | 3.143 | 0.0031                        | 0.004                      | 0.016                     |
|              | 6    | 0.008                       | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.008                    | 0.00072                   | 3.143 | 0.0023                        | 0.003                      | 0.012                     |
|              | 7    | 0.011                       | 0.011 | 0.009 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.008 | 0.010                    | 0.00106                   | 3.143 | 0.0033                        | 0.004                      | 0.016                     |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 0.008                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.006 | 0.008                    | 0.00061                   | 3.143 | 0.0019                        | 0.002                      | 0.008                     |
|              | 2    | 0.008                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008                    | 0.00046                   | 3.143 | 0.0014                        | 0.002                      | 0.008                     |
|              | 3    | 0.011                       | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.009 | 0.009 | 0.010                    | 0.00086                   | 3.143 | 0.0027                        | 0.003                      | 0.012                     |
|              | 4    | 0.012                       | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.015                    | 0.00143                   | 3.143 | 0.0045                        | 0.005                      | 0.020                     |
|              | 5    | 0.007                       | 0.008 | 0.007 | 0.009 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007                    | 0.00072                   | 3.143 | 0.0022                        | 0.003                      | 0.012                     |
|              | 6    | 0.008                       | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.008 | 0.007 | 0.007                    | 0.00066                   | 3.143 | 0.0021                        | 0.003                      | 0.012                     |
|              | 7    | 0.008                       | 0.008 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.008                    | 0.00068                   | 3.143 | 0.0021                        | 0.003                      | 0.012                     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 0.007                       | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.008                    | 0.00080                   | 3.143 | 0.0025                        | 0.003                      | 0.012                     |
|              | 2    | 0.008                       | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.009 | 0.008                    | 0.00046                   | 3.143 | 0.0015                        | 0.002                      | 0.008                     |
|              | 3    | 0.012                       | 0.011 | 0.011 | 0.012 | 0.010 | 0.010 | 0.010 | 0.011                    | 0.00105                   | 3.143 | 0.0033                        | 0.004                      | 0.016                     |
|              | 4    | 0.013                       | 0.015 | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.015                    | 0.00104                   | 3.143 | 0.0033                        | 0.004                      | 0.016                     |
|              | 5    | 0.015                       | 0.016 | 0.014 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.016 | 0.015                    | 0.00097                   | 3.143 | 0.0030                        | 0.003                      | 0.012                     |
|              | 6    | 0.009                       | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.008                    | 0.00066                   | 3.143 | 0.0021                        | 0.003                      | 0.012                     |
|              | 7    | 0.009                       | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 0.007 | 0.008 | 0.008                    | 0.00061                   | 3.143 | 0.0019                        | 0.002                      | 0.008                     |
| 乙酸戊酯         | 1    | 0.008                       | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.008 | 0.008                    | 0.00058                   | 3.143 | 0.0018                        | 0.002                      | 0.008                     |
|              | 2    | 0.017                       | 0.015 | 0.017 | 0.017 | 0.015 | 0.014 | 0.017 | 0.016                    | 0.00125                   | 3.143 | 0.0039                        | 0.004                      | 0.016                     |
|              | 3    | 0.012                       | 0.010 | 0.011 | 0.011 | 0.010 | 0.010 | 0.009 | 0.010                    | 0.00100                   | 3.143 | 0.0032                        | 0.004                      | 0.016                     |
|              | 4    | 0.005                       | 0.006 | 0.006 | 0.007 | 0.005 | 0.005 | 0.007 | 0.006                    | 0.00073                   | 3.143 | 0.0023                        | 0.003                      | 0.012                     |

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | t 值   | 计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                          |                           |       |                               |                            |                           |
|       | 5    | 0.006                       | 0.006 | 0.006 | 0.007 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006                    | 0.00057                   | 3.143 | 0.0018                        | 0.002                      | 0.008                     |
|       | 6    | 0.008                       | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.006 | 0.008 | 0.008 | 0.007                    | 0.00076                   | 3.143 | 0.0024                        | 0.003                      | 0.012                     |
|       | 7    | 0.009                       | 0.009 | 0.008 | 0.009 | 0.009 | 0.007 | 0.009 | 0.009                    | 0.00069                   | 3.143 | 0.0022                        | 0.003                      | 0.012                     |

表1-5 方法检出限、测定下限测试数据表（固定污染源有组织排放废气）

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | t 值   | 计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                          |                           |       |                               |                            |                           |
| 乙酸甲酯  | 1    | 0.037                       | 0.034 | 0.037 | 0.038 | 0.035 | 0.035 | 0.031 | 0.035                    | 0.0024                    | 3.143 | 0.008                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 2    | 0.066                       | 0.062 | 0.057 | 0.054 | 0.060 | 0.060 | 0.060 | 0.060                    | 0.0039                    | 3.143 | 0.012                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 3    | 0.034                       | 0.036 | 0.028 | 0.038 | 0.035 | 0.035 | 0.033 | 0.034                    | 0.0031                    | 3.143 | 0.010                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 4    | 0.060                       | 0.058 | 0.050 | 0.060 | 0.063 | 0.062 | 0.074 | 0.061                    | 0.0071                    | 3.143 | 0.022                         | 0.03                       | 0.12                      |
|       | 5    | 0.061                       | 0.071 | 0.071 | 0.069 | 0.065 | 0.067 | 0.076 | 0.069                    | 0.0045                    | 3.143 | 0.014                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 6    | 0.032                       | 0.039 | 0.035 | 0.040 | 0.040 | 0.039 | 0.039 | 0.038                    | 0.0029                    | 3.143 | 0.009                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 7    | 0.067                       | 0.082 | 0.072 | 0.075 | 0.077 | 0.066 | 0.077 | 0.074                    | 0.0058                    | 3.143 | 0.018                         | 0.02                       | 0.08                      |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.029                       | 0.027 | 0.029 | 0.028 | 0.029 | 0.033 | 0.031 | 0.030                    | 0.0020                    | 3.143 | 0.006                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 2    | 0.046                       | 0.050 | 0.048 | 0.041 | 0.052 | 0.041 | 0.044 | 0.046                    | 0.0043                    | 3.143 | 0.013                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 3    | 0.064                       | 0.056 | 0.068 | 0.062 | 0.073 | 0.071 | 0.055 | 0.064                    | 0.0071                    | 3.143 | 0.022                         | 0.03                       | 0.12                      |
|       | 4    | 0.052                       | 0.076 | 0.068 | 0.076 | 0.073 | 0.072 | 0.069 | 0.069                    | 0.0081                    | 3.143 | 0.026                         | 0.03                       | 0.12                      |
|       | 5    | 0.074                       | 0.061 | 0.069 | 0.067 | 0.071 | 0.058 | 0.072 | 0.067                    | 0.0059                    | 3.143 | 0.019                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 6    | 0.047                       | 0.049 | 0.049 | 0.060 | 0.043 | 0.058 | 0.058 | 0.052                    | 0.0064                    | 3.143 | 0.020                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 7    | 0.080                       | 0.079 | 0.081 | 0.082 | 0.068 | 0.058 | 0.076 | 0.075                    | 0.0089                    | 3.143 | 0.028                         | 0.03                       | 0.12                      |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.035                       | 0.036 | 0.037 | 0.032 | 0.033 | 0.036 | 0.039 | 0.035                    | 0.0025                    | 3.143 | 0.008                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 2    | 0.063                       | 0.059 | 0.058 | 0.054 | 0.060 | 0.050 | 0.058 | 0.057                    | 0.0043                    | 3.143 | 0.014                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 3    | 0.025                       | 0.026 | 0.023 | 0.029 | 0.027 | 0.026 | 0.024 | 0.026                    | 0.0018                    | 3.143 | 0.006                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 4    | 0.055                       | 0.063 | 0.058 | 0.062 | 0.065 | 0.052 | 0.067 | 0.060                    | 0.0053                    | 3.143 | 0.017                         | 0.02                       | 0.08                      |

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | t 值   | 计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                          |                           |       |                               |                            |                           |
|       | 5    | 0.073                       | 0.074 | 0.062 | 0.066 | 0.068 | 0.063 | 0.069 | 0.068                    | 0.0046                    | 3.143 | 0.014                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 6    | 0.026                       | 0.027 | 0.028 | 0.031 | 0.030 | 0.027 | 0.034 | 0.029                    | 0.0029                    | 3.143 | 0.009                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 7    | 0.032                       | 0.028 | 0.032 | 0.030 | 0.027 | 0.029 | 0.023 | 0.029                    | 0.0029                    | 3.143 | 0.009                         | 0.01                       | 0.04                      |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 0.040                       | 0.032 | 0.037 | 0.039 | 0.040 | 0.036 | 0.034 | 0.037                    | 0.0032                    | 3.143 | 0.010                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 2    | 0.064                       | 0.064 | 0.063 | 0.059 | 0.066 | 0.051 | 0.062 | 0.061                    | 0.0051                    | 3.143 | 0.016                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 3    | 0.032                       | 0.033 | 0.031 | 0.034 | 0.032 | 0.034 | 0.028 | 0.032                    | 0.0020                    | 3.143 | 0.006                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 4    | 0.029                       | 0.027 | 0.028 | 0.029 | 0.031 | 0.031 | 0.035 | 0.030                    | 0.0025                    | 3.143 | 0.008                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 5    | 0.081                       | 0.085 | 0.063 | 0.075 | 0.074 | 0.068 | 0.074 | 0.074                    | 0.0072                    | 3.143 | 0.023                         | 0.03                       | 0.12                      |
|       | 6    | 0.063                       | 0.059 | 0.068 | 0.070 | 0.065 | 0.072 | 0.066 | 0.066                    | 0.0044                    | 3.143 | 0.014                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 7    | 0.048                       | 0.046 | 0.046 | 0.045 | 0.054 | 0.053 | 0.044 | 0.048                    | 0.0039                    | 3.143 | 0.012                         | 0.02                       | 0.08                      |
| 乙酸丙酯  | 1    | 0.034                       | 0.028 | 0.033 | 0.030 | 0.028 | 0.033 | 0.032 | 0.031                    | 0.0024                    | 3.143 | 0.008                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 2    | 0.066                       | 0.065 | 0.061 | 0.062 | 0.067 | 0.051 | 0.064 | 0.062                    | 0.0053                    | 3.143 | 0.017                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 3    | 0.035                       | 0.035 | 0.033 | 0.037 | 0.031 | 0.034 | 0.031 | 0.034                    | 0.0023                    | 3.143 | 0.007                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 4    | 0.060                       | 0.060 | 0.059 | 0.068 | 0.062 | 0.053 | 0.061 | 0.060                    | 0.0042                    | 3.143 | 0.013                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 5    | 0.086                       | 0.085 | 0.069 | 0.072 | 0.074 | 0.073 | 0.077 | 0.077                    | 0.0067                    | 3.143 | 0.021                         | 0.03                       | 0.12                      |
|       | 6    | 0.028                       | 0.031 | 0.034 | 0.033 | 0.033 | 0.039 | 0.034 | 0.033                    | 0.0034                    | 3.143 | 0.011                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 7    | 0.034                       | 0.032 | 0.032 | 0.030 | 0.032 | 0.034 | 0.026 | 0.031                    | 0.0026                    | 3.143 | 0.008                         | 0.01                       | 0.04                      |
| 乙酸仲丁酯 | 1    | 0.031                       | 0.029 | 0.031 | 0.031 | 0.026 | 0.031 | 0.033 | 0.030                    | 0.0023                    | 3.143 | 0.007                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 2    | 0.063                       | 0.061 | 0.060 | 0.061 | 0.063 | 0.052 | 0.063 | 0.060                    | 0.0040                    | 3.143 | 0.013                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 3    | 0.033                       | 0.033 | 0.031 | 0.034 | 0.033 | 0.034 | 0.029 | 0.033                    | 0.0019                    | 3.143 | 0.006                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 4    | 0.060                       | 0.059 | 0.061 | 0.068 | 0.052 | 0.054 | 0.060 | 0.059                    | 0.0050                    | 3.143 | 0.016                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 5    | 0.072                       | 0.070 | 0.068 | 0.077 | 0.078 | 0.068 | 0.079 | 0.073                    | 0.0047                    | 3.143 | 0.015                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 6    | 0.030                       | 0.039 | 0.038 | 0.038 | 0.038 | 0.032 | 0.033 | 0.035                    | 0.0034                    | 3.143 | 0.011                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 7    | 0.031                       | 0.032 | 0.032 | 0.032 | 0.029 | 0.032 | 0.027 | 0.031                    | 0.0020                    | 3.143 | 0.006                         | 0.01                       | 0.04                      |
| 乙酸异   | 1    | 0.035                       | 0.029 | 0.033 | 0.031 | 0.030 | 0.031 | 0.032 | 0.031                    | 0.0021                    | 3.143 | 0.007                         | 0.01                       | 0.04                      |

| 目标化合物        | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | t 值   | 计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|--------------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|              |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                          |                           |       |                               |                            |                           |
| 丁酯           | 2    | 0.066                       | 0.063 | 0.061 | 0.063 | 0.065 | 0.054 | 0.065 | 0.062                    | 0.0041                    | 3.143 | 0.013                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 3    | 0.034                       | 0.035 | 0.034 | 0.035 | 0.034 | 0.037 | 0.031 | 0.034                    | 0.0020                    | 3.143 | 0.006                         | 0.01                       | 0.04                      |
|              | 4    | 0.057                       | 0.055 | 0.058 | 0.068 | 0.057 | 0.052 | 0.062 | 0.058                    | 0.0052                    | 3.143 | 0.016                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 5    | 0.072                       | 0.070 | 0.065 | 0.067 | 0.075 | 0.067 | 0.076 | 0.070                    | 0.0045                    | 3.143 | 0.014                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 6    | 0.032                       | 0.034 | 0.039 | 0.037 | 0.034 | 0.029 | 0.030 | 0.034                    | 0.0036                    | 3.143 | 0.011                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 7    | 0.033                       | 0.032 | 0.033 | 0.029 | 0.031 | 0.033 | 0.027 | 0.031                    | 0.0022                    | 3.143 | 0.007                         | 0.01                       | 0.04                      |
| 乙酸丁酯         | 1    | 0.031                       | 0.033 | 0.027 | 0.033 | 0.028 | 0.032 | 0.033 | 0.031                    | 0.0023                    | 3.143 | 0.007                         | 0.01                       | 0.04                      |
|              | 2    | 0.066                       | 0.065 | 0.061 | 0.061 | 0.066 | 0.053 | 0.063 | 0.062                    | 0.0045                    | 3.143 | 0.014                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 3    | 0.032                       | 0.033 | 0.029 | 0.035 | 0.032 | 0.035 | 0.030 | 0.032                    | 0.0023                    | 3.143 | 0.007                         | 0.01                       | 0.04                      |
|              | 4    | 0.054                       | 0.051 | 0.053 | 0.065 | 0.055 | 0.049 | 0.058 | 0.055                    | 0.0050                    | 3.143 | 0.016                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 5    | 0.065                       | 0.069 | 0.062 | 0.072 | 0.071 | 0.063 | 0.073 | 0.068                    | 0.0045                    | 3.143 | 0.014                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 6    | 0.065                       | 0.062 | 0.071 | 0.063 | 0.061 | 0.075 | 0.057 | 0.065                    | 0.0062                    | 3.143 | 0.019                         | 0.02                       | 0.08                      |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 0.031                       | 0.032 | 0.034 | 0.026 | 0.029 | 0.031 | 0.030 | 0.031                    | 0.0025                    | 3.143 | 0.008                         | 0.01                       | 0.04                      |
|              | 2    | 0.068                       | 0.066 | 0.062 | 0.065 | 0.065 | 0.057 | 0.069 | 0.065                    | 0.0040                    | 3.143 | 0.013                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 3    | 0.037                       | 0.039 | 0.035 | 0.042 | 0.040 | 0.044 | 0.038 | 0.039                    | 0.0032                    | 3.143 | 0.010                         | 0.01                       | 0.04                      |
|              | 4    | 0.061                       | 0.049 | 0.049 | 0.067 | 0.057 | 0.052 | 0.062 | 0.057                    | 0.0071                    | 3.143 | 0.022                         | 0.03                       | 0.12                      |
|              | 5    | 0.066                       | 0.064 | 0.059 | 0.069 | 0.070 | 0.061 | 0.069 | 0.066                    | 0.0042                    | 3.143 | 0.013                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 6    | 0.035                       | 0.037 | 0.035 | 0.031 | 0.032 | 0.029 | 0.031 | 0.033                    | 0.0027                    | 3.143 | 0.009                         | 0.01                       | 0.04                      |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 0.033                       | 0.033 | 0.031 | 0.028 | 0.031 | 0.034 | 0.027 | 0.031                    | 0.0025                    | 3.143 | 0.008                         | 0.01                       | 0.04                      |
|              | 2    | 0.066                       | 0.065 | 0.062 | 0.063 | 0.061 | 0.057 | 0.070 | 0.063                    | 0.0041                    | 3.143 | 0.013                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 3    | 0.040                       | 0.043 | 0.038 | 0.045 | 0.044 | 0.049 | 0.041 | 0.043                    | 0.0037                    | 3.143 | 0.012                         | 0.02                       | 0.08                      |
|              | 4    | 0.063                       | 0.051 | 0.046 | 0.067 | 0.057 | 0.056 | 0.063 | 0.058                    | 0.0072                    | 3.143 | 0.023                         | 0.03                       | 0.12                      |
|              | 5    | 0.063                       | 0.061 | 0.059 | 0.067 | 0.068 | 0.061 | 0.070 | 0.064                    | 0.0042                    | 3.143 | 0.013                         | 0.02                       | 0.08                      |

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | t 值   | 计算的方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|-------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                          |                           |       |                               |                            |                           |
|       | 6    | 0.037                       | 0.036 | 0.037 | 0.032 | 0.030 | 0.029 | 0.034 | 0.034                    | 0.0032                    | 3.143 | 0.010                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 7    | 0.034                       | 0.030 | 0.035 | 0.028 | 0.029 | 0.033 | 0.028 | 0.031                    | 0.0029                    | 3.143 | 0.009                         | 0.01                       | 0.04                      |
| 乙酸戊酯  | 1    | 0.027                       | 0.031 | 0.030 | 0.030 | 0.027 | 0.032 | 0.028 | 0.029                    | 0.0019                    | 3.143 | 0.006                         | 0.01                       | 0.04                      |
|       | 2    | 0.069                       | 0.068 | 0.062 | 0.061 | 0.064 | 0.052 | 0.065 | 0.063                    | 0.0057                    | 3.143 | 0.018                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 3    | 0.035                       | 0.041 | 0.035 | 0.046 | 0.042 | 0.049 | 0.039 | 0.041                    | 0.0051                    | 3.143 | 0.016                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 4    | 0.056                       | 0.044 | 0.052 | 0.061 | 0.053 | 0.055 | 0.059 | 0.054                    | 0.0055                    | 3.143 | 0.017                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 5    | 0.070                       | 0.066 | 0.058 | 0.061 | 0.065 | 0.058 | 0.063 | 0.063                    | 0.0043                    | 3.143 | 0.014                         | 0.02                       | 0.08                      |
|       | 6    | 0.074                       | 0.060 | 0.079 | 0.066 | 0.061 | 0.074 | 0.060 | 0.068                    | 0.0079                    | 3.143 | 0.025                         | 0.03                       | 0.12                      |
|       | 7    | 0.056                       | 0.076 | 0.065 | 0.072 | 0.068 | 0.071 | 0.075 | 0.069                    | 0.0069                    | 3.143 | 0.022                         | 0.03                       | 0.12                      |

### 1.3 方法精密度和正确度测试数据

环境空气和无组织排放监控点空气：配制 0.017 mg/m<sup>3</sup>、0.200 mg/m<sup>3</sup>、1.51 mg/m<sup>3</sup> 低、中、高 3 种不同浓度的标准气体，以 20 mL/min 流量采集 1200 mL 标准气体至吸附管中，按照本标准实验条件进行 6 次重复测定，计算 6 次重复测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率。7 家实验室的测定结果详见表 1-6 至表 1-8。

固定污染源有组织排放废气：配制 5.00 mg/m<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>、80.0 mg/m<sup>3</sup> 低、中、高 3 种不同浓度的标准气体，连接烟气采样器，将采样器加热至 120 °C，以 50 mL/min 流量采集 300 mL 气体至吸附管中，按照本标准实验条件进行 6 次重复测定，计算不同浓度加标样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率。7 家实验室的测定结果详见表 1-9 至表 1-11。

表 1-6 空白低浓度加标样品（0.017 mg/m<sup>3</sup>）精密度和正确度测试数据  
（环境空气和无组织排放监控点空气）

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
| 乙酸甲酯  | 1    | 0.018                       | 0.019 | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.018 | 0.017                    | 0.0010                    | 6.0        | 104     |
|       | 2    | 0.016                       | 0.017 | 0.017 | 0.015 | 0.014 | 0.017 | 0.016                    | 0.0011                    | 6.9        | 96.1    |
|       | 3    | 0.014                       | 0.014 | 0.011 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.014                    | 0.0016                    | 11         | 86.1    |
|       | 4    | 0.014                       | 0.015 | 0.017 | 0.018 | 0.015 | 0.012 | 0.015                    | 0.0021                    | 14         | 90.2    |
|       | 5    | 0.019                       | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.017                    | 0.0010                    | 5.8        | 104     |
|       | 6    | 0.018                       | 0.016 | 0.023 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.017                    | 0.0029                    | 17         | 103     |
|       | 7    | 0.018                       | 0.018 | 0.019 | 0.019 | 0.019 | 0.019 | 0.019                    | 0.00061                   | 3.3        | 113     |
| 乙酸乙烯酯 | 1    | 0.014                       | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.018 | 0.016                    | 0.0013                    | 8.2        | 96.2    |
|       | 2    | 0.016                       | 0.015 | 0.013 | 0.014 | 0.013 | 0.015 | 0.014                    | 0.0014                    | 9.6        | 85.6    |
|       | 3    | 0.011                       | 0.019 | 0.013 | 0.014 | 0.015 | 0.013 | 0.014                    | 0.0025                    | 18         | 84.6    |
|       | 4    | 0.014                       | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.014 | 0.018                    | 0.0032                    | 18         | 107     |
|       | 5    | 0.018                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.017                    | 0.00068                   | 4.0        | 101     |
|       | 6    | 0.012                       | 0.013 | 0.015 | 0.012 | 0.013 | 0.012 | 0.013                    | 0.0010                    | 7.5        | 77      |
|       | 7    | 0.020                       | 0.018 | 0.018 | 0.020 | 0.018 | 0.017 | 0.018                    | 0.0013                    | 6.9        | 111     |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.016                       | 0.017 | 0.017 | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.017                    | 0.00056                   | 3.3        | 102     |
|       | 2    | 0.016                       | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.015 | 0.015                    | 0.00066                   | 4.4        | 89.6    |
|       | 3    | 0.012                       | 0.013 | 0.014 | 0.016 | 0.013 | 0.013 | 0.013                    | 0.0012                    | 8.7        | 80.5    |
|       | 4    | 0.012                       | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.014 | 0.014 | 0.015                    | 0.0022                    | 15         | 89.5    |
|       | 5    | 0.017                       | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.018 | 0.017 | 0.017                    | 0.00038                   | 2.2        | 103     |
|       | 6    | 0.014                       | 0.016 | 0.019 | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.016                    | 0.0015                    | 9.6        | 96.0    |
|       | 7    | 0.016                       | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.016                    | 0.00064                   | 4.0        | 96.9    |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 0.018                       | 0.017 | 0.017 | 0.018 | 0.019 | 0.017 | 0.018                    | 0.0010                    | 5.6        | 107     |
|       | 2    | 0.017                       | 0.018 | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016                    | 0.0011                    | 6.5        | 97.0    |
|       | 3    | 0.016                       | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.016                    | 0.00028                   | 1.7        | 98.5    |
|       | 4    | 0.015                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.016                    | 0.00083                   | 5.2        | 95.3    |
|       | 5    | 0.017                       | 0.019 | 0.018 | 0.021 | 0.020 | 0.018 | 0.019                    | 0.0015                    | 7.8        | 114     |

| 目标化合物        | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|              |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
|              | 6    | 0.016                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016                    | 0.00029                   | 1.8        | 96.0    |
|              | 7    | 0.020                       | 0.020 | 0.020 | 0.019 | 0.020 | 0.019 | 0.020                    | 0.00045                   | 2.3        | 118     |
| 乙酸丙酯         | 1    | 0.015                       | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016                    | 0.00039                   | 2.5        | 94.2    |
|              | 2    | 0.016                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.016                    | 0.00053                   | 3.4        | 94.1    |
|              | 3    | 0.016                       | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.016                    | 0.00055                   | 3.4        | 96.5    |
|              | 4    | 0.014                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.015                    | 0.00085                   | 5.5        | 92.2    |
|              | 5    | 0.018                       | 0.019 | 0.019 | 0.020 | 0.021 | 0.019 | 0.019                    | 0.0010                    | 5.2        | 115     |
|              | 6    | 0.014                       | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.015                    | 0.00085                   | 5.5        | 92.0    |
|              | 7    | 0.016                       | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016                    | 0.00028                   | 1.8        | 95.2    |
| 乙酸仲丁酯        | 1    | 0.015                       | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.015 | 0.016                    | 0.00044                   | 2.8        | 93.1    |
|              | 2    | 0.016                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.016                    | 0.00058                   | 3.7        | 94.0    |
|              | 3    | 0.016                       | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.016                    | 0.00028                   | 1.7        | 97.8    |
|              | 4    | 0.016                       | 0.014 | 0.015 | 0.015 | 0.017 | 0.016 | 0.015                    | 0.00078                   | 5.1        | 92.8    |
|              | 5    | 0.017                       | 0.017 | 0.017 | 0.018 | 0.018 | 0.017 | 0.018                    | 0.00039                   | 2.2        | 105     |
|              | 6    | 0.015                       | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.016                    | 0.00059                   | 3.7        | 97.0    |
|              | 7    | 0.016                       | 0.015 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.016                    | 0.00050                   | 3.1        | 96.8    |
| 乙酸异丁酯        | 1    | 0.015                       | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.015 | 0.016                    | 0.00046                   | 2.9        | 93.5    |
|              | 2    | 0.017                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.016                    | 0.00060                   | 3.8        | 95.2    |
|              | 3    | 0.016                       | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.020 | 0.016 | 0.017                    | 0.0015                    | 8.5        | 104     |
|              | 4    | 0.014                       | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015                    | 0.00042                   | 2.8        | 89.8    |
|              | 5    | 0.017                       | 0.018 | 0.017 | 0.018 | 0.018 | 0.017 | 0.017                    | 0.00035                   | 2.0        | 105     |
|              | 6    | 0.016                       | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.019 | 0.016 | 0.016                    | 0.0014                    | 8.4        | 97.0    |
|              | 7    | 0.016                       | 0.016 | 0.017 | 0.016 | 0.018 | 0.016 | 0.017                    | 0.00072                   | 4.4        | 99.0    |
| 乙酸丁酯         | 1    | 0.015                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016                    | 0.00051                   | 3.3        | 93.5    |
|              | 2    | 0.016                       | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.016                    | 0.00084                   | 5.3        | 95.6    |
|              | 3    | 0.015                       | 0.016 | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016                    | 0.00051                   | 3.3        | 93.6    |
|              | 4    | 0.013                       | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.015                    | 0.00074                   | 5.0        | 88.6    |
|              | 5    | 0.017                       | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.017 | 0.017 | 0.017                    | 0.00043                   | 2.5        | 102     |
|              | 6    | 0.019                       | 0.016 | 0.017 | 0.015 | 0.019 | 0.016 | 0.017                    | 0.0017                    | 9.9        | 100     |
|              | 7    | 0.018                       | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.017 | 0.017 | 0.017                    | 0.00052                   | 3.0        | 105     |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 0.015                       | 0.017 | 0.015 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.015                    | 0.00070                   | 4.5        | 93.0    |
|              | 2    | 0.017                       | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.017                    | 0.00070                   | 4.2        | 99.2    |
|              | 3    | 0.016                       | 0.017 | 0.016 | 0.018 | 0.017 | 0.017 | 0.017                    | 0.00055                   | 3.3        | 100     |
|              | 4    | 0.015                       | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016                    | 0.00059                   | 3.8        | 93.7    |
|              | 5    | 0.016                       | 0.017 | 0.014 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.016                    | 0.00085                   | 5.4        | 94.2    |
|              | 6    | 0.016                       | 0.017 | 0.020 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.017                    | 0.0014                    | 8.0        | 103     |
|              | 7    | 0.017                       | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.017                    | 0.00042                   | 2.5        | 101     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 0.016                       | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.015                    | 0.00056                   | 3.6        | 92.7    |
|              | 2    | 0.016                       | 0.017 | 0.017 | 0.015 | 0.015 | 0.016 | 0.016                    | 0.00062                   | 3.9        | 96.5    |
|              | 3    | 0.016                       | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.018 | 0.018                    | 0.00057                   | 3.3        | 105     |
|              | 4    | 0.015                       | 0.015 | 0.016 | 0.016 | 0.015 | 0.015 | 0.015                    | 0.00058                   | 3.7        | 92.5    |
|              | 5    | 0.015                       | 0.016 | 0.014 | 0.015 | 0.016 | 0.014 | 0.015                    | 0.0010                    | 7.0        | 89.5    |
|              | 6    | 0.017                       | 0.020 | 0.022 | 0.017 | 0.017 | 0.017 | 0.018                    | 0.0021                    | 12         | 110     |

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
|       | 7    | 0.017                       | 0.017 | 0.017 | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.017                    | 0.00032                   | 1.9        | 100     |
| 乙酸戊酯  | 1    | 0.016                       | 0.016 | 0.016 | 0.014 | 0.016 | 0.016 | 0.016                    | 0.00079                   | 5.1        | 93.5    |
|       | 2    | 0.017                       | 0.017 | 0.017 | 0.015 | 0.014 | 0.017 | 0.016                    | 0.0012                    | 7.6        | 97.0    |
|       | 3    | 0.015                       | 0.017 | 0.015 | 0.017 | 0.017 | 0.016 | 0.016                    | 0.00076                   | 4.7        | 96.9    |
|       | 4    | 0.012                       | 0.015 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.014                    | 0.0011                    | 7.5        | 85.4    |
|       | 5    | 0.015                       | 0.017 | 0.014 | 0.016 | 0.016 | 0.014 | 0.015                    | 0.0013                    | 8.2        | 92.2    |
|       | 6    | 0.016                       | 0.019 | 0.021 | 0.017 | 0.018 | 0.018 | 0.018                    | 0.0017                    | 9.5        | 108     |
|       | 7    | 0.018                       | 0.017 | 0.018 | 0.016 | 0.016 | 0.017 | 0.017                    | 0.00061                   | 3.6        | 102     |

表 1-7 空白中浓度加标样品 (0.200 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(环境空气和无组织排放监控点空气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
| 乙酸甲酯  | 1    | 0.195                       | 0.222 | 0.220 | 0.191 | 0.215 | 0.181 | 0.204                    | 0.017                     | 8.5        | 102     |
|       | 2    | 0.187                       | 0.203 | 0.194 | 0.199 | 0.212 | 0.200 | 0.199                    | 0.0084                    | 4.2        | 99.6    |
|       | 3    | 0.184                       | 0.184 | 0.197 | 0.172 | 0.204 | 0.188 | 0.188                    | 0.011                     | 6.0        | 94.0    |
|       | 4    | 0.198                       | 0.192 | 0.188 | 0.161 | 0.173 | 0.182 | 0.183                    | 0.013                     | 7.4        | 91.3    |
|       | 5    | 0.180                       | 0.209 | 0.220 | 0.234 | 0.211 | 0.229 | 0.214                    | 0.019                     | 9.0        | 107     |
|       | 6    | 0.180                       | 0.174 | 0.172 | 0.165 | 0.165 | 0.175 | 0.172                    | 0.0059                    | 3.5        | 85.9    |
|       | 7    | 0.218                       | 0.215 | 0.210 | 0.225 | 0.235 | 0.220 | 0.221                    | 0.0086                    | 3.9        | 110     |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.180                       | 0.212 | 0.203 | 0.177 | 0.193 | 0.174 | 0.190                    | 0.016                     | 8.2        | 94.9    |
|       | 2    | 0.171                       | 0.169 | 0.182 | 0.206 | 0.207 | 0.173 | 0.185                    | 0.017                     | 9.4        | 92.3    |
|       | 3    | 0.170                       | 0.182 | 0.201 | 0.174 | 0.188 | 0.174 | 0.181                    | 0.011                     | 6.3        | 90.7    |
|       | 4    | 0.190                       | 0.210 | 0.206 | 0.210 | 0.187 | 0.201 | 0.201                    | 0.010                     | 5.0        | 100     |
|       | 5    | 0.180                       | 0.174 | 0.214 | 0.217 | 0.181 | 0.212 | 0.196                    | 0.020                     | 10         | 98.2    |
|       | 6    | 0.174                       | 0.160 | 0.167 | 0.162 | 0.162 | 0.162 | 0.165                    | 0.0052                    | 3.2        | 82.3    |
|       | 7    | 0.210                       | 0.233 | 0.200 | 0.206 | 0.209 | 0.227 | 0.214                    | 0.013                     | 6.0        | 107     |
| 乙酸正丙酯 | 1    | 0.209                       | 0.216 | 0.214 | 0.207 | 0.210 | 0.206 | 0.210                    | 0.0039                    | 1.8        | 105     |
|       | 2    | 0.193                       | 0.204 | 0.201 | 0.207 | 0.203 | 0.203 | 0.202                    | 0.0049                    | 2.4        | 101     |
|       | 3    | 0.197                       | 0.195 | 0.199 | 0.190 | 0.204 | 0.198 | 0.197                    | 0.0045                    | 2.3        | 98.6    |
|       | 4    | 0.191                       | 0.184 | 0.184 | 0.190 | 0.192 | 0.195 | 0.189                    | 0.0044                    | 2.3        | 94.7    |
|       | 5    | 0.180                       | 0.194 | 0.207 | 0.210 | 0.201 | 0.211 | 0.200                    | 0.012                     | 6.0        | 100     |
|       | 6    | 0.181                       | 0.171 | 0.167 | 0.168 | 0.169 | 0.170 | 0.171                    | 0.0049                    | 2.9        | 85.5    |
|       | 7    | 0.215                       | 0.210 | 0.204 | 0.214 | 0.209 | 0.212 | 0.211                    | 0.0040                    | 1.9        | 105     |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 0.212                       | 0.216 | 0.214 | 0.207 | 0.210 | 0.206 | 0.211                    | 0.0038                    | 1.8        | 105     |
|       | 2    | 0.223                       | 0.197 | 0.196 | 0.193 | 0.197 | 0.196 | 0.200                    | 0.011                     | 5.7        | 100     |
|       | 3    | 0.195                       | 0.198 | 0.202 | 0.197 | 0.201 | 0.199 | 0.199                    | 0.0026                    | 1.3        | 99.3    |
|       | 4    | 0.189                       | 0.188 | 0.190 | 0.193 | 0.191 | 0.193 | 0.191                    | 0.0021                    | 1.1        | 95.4    |
|       | 5    | 0.196                       | 0.192 | 0.209 | 0.211 | 0.207 | 0.208 | 0.204                    | 0.0080                    | 3.9        | 102     |
|       | 6    | 0.181                       | 0.177 | 0.175 | 0.177 | 0.179 | 0.176 | 0.178                    | 0.0023                    | 1.3        | 88.8    |
|       | 7    | 0.216                       | 0.213 | 0.207 | 0.215 | 0.210 | 0.214 | 0.212                    | 0.0034                    | 1.6        | 106     |
| 乙酸    | 1    | 0.225                       | 0.222 | 0.219 | 0.215 | 0.218 | 0.217 | 0.219                    | 0.0034                    | 1.6        | 110     |

| 目标化合物        | 实验室号  | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|-------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|              |       | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
| 丙酯           | 2     | 0.197                       | 0.206 | 0.203 | 0.207 | 0.204 | 0.203 | 0.203                    | 0.0036                    | 1.7        | 102     |
|              | 3     | 0.200                       | 0.197 | 0.201 | 0.195 | 0.201 | 0.199 | 0.199                    | 0.0026                    | 1.3        | 99.3    |
|              | 4     | 0.189                       | 0.189 | 0.190 | 0.191 | 0.194 | 0.195 | 0.191                    | 0.0026                    | 1.4        | 95.6    |
|              | 5     | 0.202                       | 0.197 | 0.213 | 0.216 | 0.210 | 0.218 | 0.209                    | 0.0081                    | 3.9        | 105     |
|              | 6     | 0.181                       | 0.171 | 0.168 | 0.170 | 0.171 | 0.167 | 0.171                    | 0.0050                    | 2.9        | 85.7    |
|              | 7     | 0.216                       | 0.214 | 0.207 | 0.216 | 0.213 | 0.212 | 0.213                    | 0.0035                    | 1.7        | 106     |
|              | 乙酸仲丁酯 | 1                           | 0.227 | 0.221 | 0.220 | 0.213 | 0.217 | 0.214                    | 0.219                     | 0.0051     | 2.3     |
| 2            |       | 0.202                       | 0.198 | 0.197 | 0.206 | 0.197 | 0.197 | 0.199                    | 0.0037                    | 1.9        | 99.7    |
| 3            |       | 0.195                       | 0.198 | 0.201 | 0.196 | 0.201 | 0.201 | 0.199                    | 0.0026                    | 1.3        | 99.4    |
| 4            |       | 0.190                       | 0.190 | 0.191 | 0.189 | 0.198 | 0.203 | 0.193                    | 0.0056                    | 2.9        | 96.7    |
| 5            |       | 0.216                       | 0.206 | 0.222 | 0.228 | 0.221 | 0.227 | 0.220                    | 0.0081                    | 3.7        | 110     |
| 6            |       | 0.180                       | 0.170 | 0.167 | 0.172 | 0.171 | 0.169 | 0.171                    | 0.0046                    | 2.7        | 85.7    |
| 7            |       | 0.217                       | 0.216 | 0.207 | 0.216 | 0.220 | 0.216 | 0.215                    | 0.0043                    | 2.0        | 108     |
| 乙酸异丁酯        | 1     | 0.231                       | 0.224 | 0.222 | 0.216 | 0.219 | 0.214 | 0.221                    | 0.0062                    | 2.8        | 110     |
|              | 2     | 0.201                       | 0.199 | 0.198 | 0.207 | 0.199 | 0.198 | 0.200                    | 0.0032                    | 1.6        | 100     |
|              | 3     | 0.199                       | 0.196 | 0.201 | 0.194 | 0.201 | 0.200 | 0.198                    | 0.0028                    | 1.4        | 99.2    |
|              | 4     | 0.189                       | 0.189 | 0.191 | 0.198 | 0.196 | 0.200 | 0.194                    | 0.0048                    | 2.5        | 96.9    |
|              | 5     | 0.213                       | 0.202 | 0.219 | 0.225 | 0.218 | 0.225 | 0.217                    | 0.0087                    | 4.0        | 108     |
|              | 6     | 0.180                       | 0.169 | 0.166 | 0.169 | 0.172 | 0.169 | 0.171                    | 0.0049                    | 2.9        | 85.3    |
|              | 7     | 0.216                       | 0.215 | 0.207 | 0.218 | 0.215 | 0.213 | 0.214                    | 0.0036                    | 1.7        | 107     |
| 乙酸丁酯         | 1     | 0.218                       | 0.238 | 0.236 | 0.229 | 0.232 | 0.223 | 0.229                    | 0.0076                    | 3.3        | 115     |
|              | 2     | 0.200                       | 0.212 | 0.208 | 0.206 | 0.210 | 0.209 | 0.207                    | 0.0041                    | 2.0        | 104     |
|              | 3     | 0.195                       | 0.197 | 0.205 | 0.195 | 0.203 | 0.201 | 0.199                    | 0.0045                    | 2.3        | 99.6    |
|              | 4     | 0.186                       | 0.189 | 0.191 | 0.199 | 0.202 | 0.205 | 0.195                    | 0.0079                    | 4.1        | 97.7    |
|              | 5     | 0.209                       | 0.195 | 0.212 | 0.217 | 0.213 | 0.222 | 0.211                    | 0.0091                    | 4.3        | 106     |
|              | 6     | 0.181                       | 0.166 | 0.160 | 0.166 | 0.171 | 0.166 | 0.168                    | 0.0070                    | 4.2        | 84.2    |
|              | 7     | 0.215                       | 0.217 | 0.208 | 0.213 | 0.210 | 0.217 | 0.213                    | 0.0037                    | 1.7        | 107     |
| 乙酸异戊酯        | 1     | 0.227                       | 0.232 | 0.223 | 0.228 | 0.229 | 0.239 | 0.230                    | 0.0056                    | 2.4        | 115     |
|              | 2     | 0.204                       | 0.209 | 0.208 | 0.213 | 0.208 | 0.208 | 0.208                    | 0.0027                    | 1.3        | 104     |
|              | 3     | 0.187                       | 0.197 | 0.204 | 0.196 | 0.201 | 0.199 | 0.197                    | 0.0056                    | 2.8        | 98.6    |
|              | 4     | 0.186                       | 0.189 | 0.192 | 0.196 | 0.201 | 0.204 | 0.195                    | 0.0071                    | 3.7        | 97.3    |
|              | 5     | 0.206                       | 0.191 | 0.211 | 0.216 | 0.210 | 0.218 | 0.208                    | 0.0097                    | 4.6        | 104     |
|              | 6     | 0.184                       | 0.165 | 0.161 | 0.168 | 0.173 | 0.167 | 0.170                    | 0.0080                    | 4.7        | 84.8    |
|              | 7     | 0.217                       | 0.219 | 0.209 | 0.218 | 0.212 | 0.221 | 0.216                    | 0.0048                    | 2.2        | 108     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1     | 0.201                       | 0.205 | 0.216 | 0.199 | 0.230 | 0.232 | 0.214                    | 0.014                     | 6.8        | 107     |
|              | 2     | 0.196                       | 0.203 | 0.203 | 0.204 | 0.203 | 0.203 | 0.202                    | 0.0031                    | 1.5        | 101     |
|              | 3     | 0.185                       | 0.196 | 0.200 | 0.193 | 0.199 | 0.197 | 0.195                    | 0.0056                    | 2.9        | 97.5    |
|              | 4     | 0.186                       | 0.188 | 0.192 | 0.199 | 0.206 | 0.207 | 0.196                    | 0.0088                    | 4.5        | 98.2    |
|              | 5     | 0.209                       | 0.190 | 0.217 | 0.220 | 0.212 | 0.223 | 0.212                    | 0.012                     | 5.7        | 106     |
|              | 6     | 0.188                       | 0.165 | 0.163 | 0.171 | 0.173 | 0.165 | 0.171                    | 0.0092                    | 5.4        | 85.4    |
|              | 7     | 0.221                       | 0.221 | 0.211 | 0.217 | 0.211 | 0.218 | 0.216                    | 0.0046                    | 2.1        | 108     |
| 乙酸戊酯         | 1     | 0.222                       | 0.232 | 0.229 | 0.221 | 0.218 | 0.237 | 0.226                    | 0.0072                    | 3.2        | 113     |
|              | 2     | 0.201                       | 0.223 | 0.218 | 0.208 | 0.220 | 0.222 | 0.215                    | 0.0090                    | 4.2        | 108     |

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
|       | 3    | 0.184                       | 0.197 | 0.204 | 0.196 | 0.198 | 0.198 | 0.196                    | 0.0067                    | 3.4        | 98.1    |
|       | 4    | 0.184                       | 0.188 | 0.193 | 0.206 | 0.212 | 0.216 | 0.200                    | 0.013                     | 6.6        | 100     |
|       | 5    | 0.191                       | 0.172 | 0.194 | 0.199 | 0.192 | 0.205 | 0.192                    | 0.011                     | 5.8        | 96.1    |
|       | 6    | 0.190                       | 0.164 | 0.160 | 0.169 | 0.175 | 0.167 | 0.171                    | 0.011                     | 6.3        | 85.6    |
|       | 7    | 0.221                       | 0.223 | 0.214 | 0.219 | 0.215 | 0.219 | 0.218                    | 0.0036                    | 1.6        | 109     |

表 1-8 空白高浓度加标样品 (1.51 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(环境空气和无组织排放监控点空气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
| 乙酸甲酯  | 1    | 1.51                        | 1.50 | 1.52 | 1.40 | 1.55 | 1.50 | 1.50                     | 0.051                     | 3.4        | 99.2    |
|       | 2    | 1.65                        | 1.65 | 1.67 | 1.62 | 1.63 | 1.68 | 1.65                     | 0.023                     | 1.4        | 109     |
|       | 3    | 1.43                        | 1.40 | 1.26 | 1.40 | 1.36 | 1.46 | 1.38                     | 0.070                     | 5.0        | 91.7    |
|       | 4    | 1.50                        | 1.43 | 1.52 | 1.37 | 1.44 | 1.58 | 1.47                     | 0.075                     | 5.1        | 97.6    |
|       | 5    | 1.83                        | 1.72 | 1.78 | 1.81 | 1.79 | 1.83 | 1.79                     | 0.040                     | 2.2        | 119     |
|       | 6    | 1.39                        | 1.41 | 1.40 | 1.42 | 1.38 | 1.41 | 1.40                     | 0.014                     | 1.0        | 92.9    |
|       | 7    | 1.42                        | 1.32 | 1.27 | 1.47 | 1.43 | 1.39 | 1.38                     | 0.074                     | 5.3        | 91.7    |
| 乙酸乙烯酯 | 1    | 1.43                        | 1.40 | 1.47 | 1.28 | 1.49 | 1.33 | 1.40                     | 0.080                     | 5.7        | 92.8    |
|       | 2    | 1.61                        | 1.70 | 1.65 | 1.55 | 1.49 | 1.73 | 1.62                     | 0.091                     | 5.6        | 107     |
|       | 3    | 1.43                        | 1.44 | 1.33 | 1.42 | 1.32 | 1.48 | 1.40                     | 0.062                     | 4.5        | 92.8    |
|       | 4    | 1.68                        | 1.67 | 1.53 | 1.38 | 1.52 | 1.37 | 1.53                     | 0.13                      | 8.6        | 101     |
|       | 5    | 1.79                        | 1.63 | 1.79 | 1.80 | 1.67 | 1.74 | 1.74                     | 0.069                     | 4.0        | 115     |
|       | 6    | 1.36                        | 1.38 | 1.39 | 1.40 | 1.38 | 1.40 | 1.38                     | 0.016                     | 1.2        | 91.7    |
|       | 7    | 1.45                        | 1.27 | 1.24 | 1.46 | 1.46 | 1.39 | 1.38                     | 0.099                     | 7.2        | 91.2    |
| 乙酸乙酯  | 1    | 1.51                        | 1.51 | 1.52 | 1.47 | 1.54 | 1.50 | 1.51                     | 0.024                     | 1.6        | 99.8    |
|       | 2    | 1.53                        | 1.52 | 1.53 | 1.51 | 1.50 | 1.57 | 1.52                     | 0.025                     | 1.6        | 101     |
|       | 3    | 1.44                        | 1.43 | 1.31 | 1.44 | 1.39 | 1.53 | 1.43                     | 0.071                     | 5.0        | 94.4    |
|       | 4    | 1.45                        | 1.42 | 1.47 | 1.45 | 1.39 | 1.33 | 1.42                     | 0.052                     | 3.7        | 93.9    |
|       | 5    | 1.75                        | 1.71 | 1.78 | 1.76 | 1.71 | 1.80 | 1.75                     | 0.037                     | 2.1        | 116     |
|       | 6    | 1.36                        | 1.41 | 1.39 | 1.42 | 1.44 | 1.44 | 1.41                     | 0.031                     | 2.2        | 93.3    |
|       | 7    | 1.42                        | 1.39 | 1.28 | 1.46 | 1.43 | 1.43 | 1.40                     | 0.065                     | 4.7        | 92.9    |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 1.51                        | 1.51 | 1.52 | 1.50 | 1.53 | 1.50 | 1.51                     | 0.011                     | 0.7        | 100     |
|       | 2    | 1.49                        | 1.47 | 1.46 | 1.45 | 1.45 | 1.52 | 1.47                     | 0.026                     | 1.8        | 97.5    |
|       | 3    | 1.46                        | 1.47 | 1.40 | 1.47 | 1.44 | 1.50 | 1.45                     | 0.032                     | 2.2        | 96.3    |
|       | 4    | 1.46                        | 1.42 | 1.47 | 1.47 | 1.40 | 1.41 | 1.44                     | 0.033                     | 2.3        | 95.3    |
|       | 5    | 1.71                        | 1.68 | 1.73 | 1.71 | 1.72 | 1.79 | 1.72                     | 0.037                     | 2.1        | 114     |
|       | 6    | 1.38                        | 1.44 | 1.42 | 1.44 | 1.45 | 1.45 | 1.43                     | 0.026                     | 1.8        | 94.8    |
|       | 7    | 1.42                        | 1.38 | 1.26 | 1.45 | 1.42 | 1.43 | 1.39                     | 0.069                     | 5.0        | 92.3    |
| 乙酸丙酯  | 1    | 1.49                        | 1.50 | 1.49 | 1.49 | 1.50 | 1.49 | 1.49                     | 0.0049                    | 0.3        | 98.8    |
|       | 2    | 1.52                        | 1.51 | 1.52 | 1.48 | 1.49 | 1.57 | 1.52                     | 0.030                     | 2.0        | 100     |
|       | 3    | 1.45                        | 1.44 | 1.34 | 1.45 | 1.42 | 1.52 | 1.44                     | 0.059                     | 4.1        | 95.1    |
|       | 4    | 1.47                        | 1.43 | 1.48 | 1.49 | 1.38 | 1.32 | 1.43                     | 0.066                     | 4.6        | 94.5    |

| 目标化合物        | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|              |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
|              | 5    | 1.74                        | 1.73 | 1.76 | 1.74 | 1.70 | 1.76 | 1.74                     | 0.022                     | 1.3        | 115     |
|              | 6    | 1.30                        | 1.39 | 1.36 | 1.40 | 1.41 | 1.41 | 1.38                     | 0.044                     | 3.2        | 91.2    |
|              | 7    | 1.40                        | 1.39 | 1.28 | 1.45 | 1.41 | 1.43 | 1.39                     | 0.060                     | 4.3        | 92.3    |
| 乙酸仲丁酯        | 1    | 1.49                        | 1.48 | 1.49 | 1.45 | 1.49 | 1.46 | 1.48                     | 0.018                     | 1.2        | 97.7    |
|              | 2    | 1.50                        | 1.49 | 1.48 | 1.45 | 1.47 | 1.54 | 1.49                     | 0.031                     | 2.1        | 98.5    |
|              | 3    | 1.45                        | 1.47 | 1.40 | 1.47 | 1.45 | 1.49 | 1.46                     | 0.029                     | 2.0        | 96.4    |
|              | 4    | 1.47                        | 1.44 | 1.49 | 1.47 | 1.39 | 1.35 | 1.44                     | 0.054                     | 3.7        | 95.1    |
|              | 5    | 1.73                        | 1.70 | 1.74 | 1.71 | 1.69 | 1.73 | 1.72                     | 0.021                     | 1.2        | 114     |
|              | 6    | 1.32                        | 1.41 | 1.39 | 1.43 | 1.44 | 1.44 | 1.40                     | 0.047                     | 3.3        | 93.0    |
|              | 7    | 1.38                        | 1.36 | 1.27 | 1.43 | 1.39 | 1.41 | 1.38                     | 0.055                     | 4.0        | 91.1    |
| 乙酸异丁酯        | 1    | 1.47                        | 1.46 | 1.47 | 1.42 | 1.47 | 1.44 | 1.45                     | 0.018                     | 1.2        | 96.3    |
|              | 2    | 1.51                        | 1.50 | 1.50 | 1.46 | 1.48 | 1.56 | 1.50                     | 0.034                     | 2.2        | 99.2    |
|              | 3    | 1.47                        | 1.46 | 1.38 | 1.46 | 1.43 | 1.49 | 1.45                     | 0.040                     | 2.7        | 95.9    |
|              | 4    | 1.47                        | 1.45 | 1.50 | 1.50 | 1.40 | 1.35 | 1.45                     | 0.062                     | 4.3        | 95.9    |
|              | 5    | 1.75                        | 1.72 | 1.77 | 1.73 | 1.75 | 1.76 | 1.75                     | 0.018                     | 1.0        | 116     |
|              | 6    | 1.29                        | 1.40 | 1.36 | 1.42 | 1.43 | 1.43 | 1.39                     | 0.054                     | 3.9        | 92.0    |
|              | 7    | 1.37                        | 1.35 | 1.28 | 1.43 | 1.39 | 1.41 | 1.37                     | 0.055                     | 4.0        | 90.8    |
| 乙酸丁酯         | 1    | 1.46                        | 1.44 | 1.44 | 1.40 | 1.44 | 1.42 | 1.43                     | 0.021                     | 1.4        | 94.9    |
|              | 2    | 1.53                        | 1.53 | 1.52 | 1.45 | 1.50 | 1.59 | 1.52                     | 0.043                     | 2.8        | 101     |
|              | 3    | 1.43                        | 1.47 | 1.37 | 1.47 | 1.43 | 1.54 | 1.45                     | 0.059                     | 4.0        | 96.2    |
|              | 4    | 1.49                        | 1.48 | 1.53 | 1.53 | 1.39 | 1.31 | 1.46                     | 0.088                     | 6.0        | 96.4    |
|              | 5    | 1.77                        | 1.75 | 1.80 | 1.74 | 1.76 | 1.77 | 1.76                     | 0.023                     | 1.3        | 117     |
|              | 6    | 1.25                        | 1.40 | 1.35 | 1.43 | 1.46 | 1.46 | 1.39                     | 0.080                     | 5.7        | 92.1    |
|              | 7    | 1.33                        | 1.32 | 1.29 | 1.41 | 1.37 | 1.39 | 1.35                     | 0.044                     | 3.3        | 89.5    |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 1.43                        | 1.39 | 1.39 | 1.33 | 1.38 | 1.35 | 1.38                     | 0.034                     | 2.5        | 91.2    |
|              | 2    | 1.52                        | 1.53 | 1.51 | 1.43 | 1.50 | 1.59 | 1.51                     | 0.050                     | 3.3        | 100     |
|              | 3    | 1.44                        | 1.50 | 1.42 | 1.49 | 1.47 | 1.54 | 1.48                     | 0.042                     | 2.9        | 97.7    |
|              | 4    | 1.49                        | 1.50 | 1.53 | 1.53 | 1.38 | 1.29 | 1.45                     | 0.096                     | 6.6        | 96.2    |
|              | 5    | 1.79                        | 1.76 | 1.81 | 1.72 | 1.77 | 1.78 | 1.77                     | 0.032                     | 1.8        | 117     |
|              | 6    | 1.25                        | 1.41 | 1.35 | 1.44 | 1.50 | 1.49 | 1.41                     | 0.096                     | 6.8        | 93.1    |
|              | 7    | 1.26                        | 1.26 | 1.31 | 1.36 | 1.33 | 1.36 | 1.31                     | 0.045                     | 3.4        | 87.1    |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 1.42                        | 1.38 | 1.38 | 1.32 | 1.38 | 1.34 | 1.37                     | 0.038                     | 2.8        | 90.6    |
|              | 2    | 1.50                        | 1.51 | 1.51 | 1.42 | 1.49 | 1.57 | 1.50                     | 0.050                     | 3.4        | 99.3    |
|              | 3    | 1.43                        | 1.49 | 1.40 | 1.48 | 1.46 | 1.54 | 1.47                     | 0.050                     | 3.4        | 97.1    |
|              | 4    | 1.49                        | 1.49 | 1.52 | 1.52 | 1.39 | 1.34 | 1.46                     | 0.073                     | 5.0        | 96.6    |
|              | 5    | 1.80                        | 1.75 | 1.79 | 1.72 | 1.75 | 1.77 | 1.76                     | 0.029                     | 1.6        | 117     |
|              | 6    | 1.26                        | 1.41 | 1.35 | 1.45 | 1.51 | 1.50 | 1.41                     | 0.093                     | 6.6        | 93.7    |
|              | 7    | 1.26                        | 1.25 | 1.30 | 1.35 | 1.31 | 1.34 | 1.30                     | 0.043                     | 3.3        | 86.3    |
| 乙酸戊酯         | 1    | 1.42                        | 1.37 | 1.36 | 1.30 | 1.35 | 1.32 | 1.35                     | 0.042                     | 3.1        | 89.6    |
|              | 2    | 1.54                        | 1.57 | 1.56 | 1.43 | 1.54 | 1.64 | 1.55                     | 0.067                     | 4.4        | 103     |
|              | 3    | 1.44                        | 1.51 | 1.42 | 1.54 | 1.49 | 1.61 | 1.50                     | 0.069                     | 4.6        | 99.5    |
|              | 4    | 1.52                        | 1.54 | 1.56 | 1.56 | 1.35 | 1.26 | 1.47                     | 0.13                      | 8.7        | 97.1    |
|              | 5    | 1.81                        | 1.79 | 1.82 | 1.70 | 1.78 | 1.80 | 1.78                     | 0.043                     | 2.4        | 118     |

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
|       | 6    | 1.28                        | 1.46 | 1.38 | 1.51 | 1.60 | 1.60 | 1.47                     | 0.13                      | 8.6        | 97.3    |
|       | 7    | 1.21                        | 1.22 | 1.35 | 1.35 | 1.32 | 1.36 | 1.30                     | 0.067                     | 5.2        | 86.2    |

表 1-9 空白低浓度加标样品 (5.00 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
| 乙酸甲酯  | 1    | 4.90                        | 5.30 | 5.26 | 5.08 | 5.04 | 5.24 | 5.14                     | 0.16                      | 3.0        | 103     |
|       | 2    | 5.00                        | 5.04 | 4.89 | 4.96 | 4.55 | 4.74 | 4.86                     | 0.18                      | 3.8        | 97.3    |
|       | 3    | 4.58                        | 4.72 | 4.69 | 4.88 | 4.72 | 4.85 | 4.74                     | 0.11                      | 2.3        | 94.8    |
|       | 4    | 4.91                        | 4.99 | 4.54 | 5.19 | 4.97 | 4.74 | 4.89                     | 0.23                      | 4.6        | 97.8    |
|       | 5    | 4.45                        | 4.46 | 4.36 | 4.48 | 4.55 | 4.52 | 4.47                     | 0.066                     | 1.5        | 89.4    |
|       | 6    | 5.42                        | 5.17 | 5.32 | 5.39 | 5.41 | 5.23 | 5.33                     | 0.11                      | 2.0        | 107     |
|       | 7    | 5.78                        | 5.92 | 5.84 | 5.83 | 5.76 | 5.80 | 5.82                     | 0.059                     | 1.0        | 116     |
| 乙酸乙酯  | 1    | 4.44                        | 4.75 | 4.67 | 4.42 | 4.43 | 4.59 | 4.55                     | 0.14                      | 3.1        | 91.0    |
|       | 2    | 5.37                        | 5.43 | 5.37 | 5.46 | 4.99 | 5.29 | 5.32                     | 0.17                      | 3.2        | 106     |
|       | 3    | 4.53                        | 4.68 | 4.46 | 4.74 | 4.66 | 4.79 | 4.64                     | 0.12                      | 2.6        | 92.9    |
|       | 4    | 4.78                        | 4.92 | 4.79 | 4.99 | 4.76 | 4.70 | 4.82                     | 0.11                      | 2.2        | 96.5    |
|       | 5    | 4.88                        | 5.07 | 4.78 | 5.11 | 5.22 | 4.88 | 4.99                     | 0.17                      | 3.4        | 99.8    |
|       | 6    | 5.64                        | 5.28 | 5.27 | 5.62 | 5.70 | 5.53 | 5.51                     | 0.19                      | 3.4        | 110     |
|       | 7    | 5.78                        | 5.60 | 5.69 | 5.58 | 5.52 | 5.65 | 5.64                     | 0.091                     | 1.6        | 113     |
| 乙酸正丙酯 | 1    | 4.89                        | 5.23 | 5.16 | 5.01 | 4.92 | 5.16 | 5.06                     | 0.14                      | 2.8        | 101     |
|       | 2    | 5.23                        | 5.29 | 5.20 | 5.23 | 4.94 | 5.03 | 5.15                     | 0.14                      | 2.7        | 103     |
|       | 3    | 4.54                        | 4.72 | 4.89 | 5.10 | 4.73 | 4.82 | 4.80                     | 0.19                      | 3.9        | 96.0    |
|       | 4    | 4.79                        | 4.89 | 4.77 | 5.04 | 4.88 | 4.70 | 4.84                     | 0.12                      | 2.4        | 96.9    |
|       | 5    | 4.87                        | 5.03 | 4.85 | 5.03 | 5.03 | 5.02 | 4.97                     | 0.088                     | 1.8        | 99.4    |
|       | 6    | 5.61                        | 5.51 | 5.52 | 5.56 | 5.58 | 5.46 | 5.54                     | 0.053                     | 1.0        | 111     |
|       | 7    | 5.78                        | 5.74 | 5.71 | 5.59 | 5.57 | 5.70 | 5.68                     | 0.082                     | 1.5        | 114     |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 4.98                        | 5.26 | 5.19 | 5.05 | 5.00 | 5.24 | 5.12                     | 0.13                      | 2.5        | 102     |
|       | 2    | 5.22                        | 5.28 | 5.21 | 5.24 | 4.98 | 5.03 | 5.16                     | 0.12                      | 2.4        | 103     |
|       | 3    | 4.54                        | 4.77 | 4.93 | 5.20 | 4.79 | 4.89 | 4.85                     | 0.22                      | 4.5        | 97.1    |
|       | 4    | 4.85                        | 4.89 | 4.78 | 4.97 | 4.88 | 4.76 | 4.86                     | 0.077                     | 1.6        | 97.1    |
|       | 5    | 5.09                        | 5.15 | 5.02 | 5.11 | 5.28 | 5.25 | 5.15                     | 0.10                      | 1.9        | 103     |
|       | 6    | 5.53                        | 5.43 | 5.49 | 5.53 | 5.51 | 5.38 | 5.48                     | 0.061                     | 1.1        | 110     |
|       | 7    | 5.76                        | 5.74 | 5.72 | 5.61 | 5.61 | 5.74 | 5.70                     | 0.070                     | 1.2        | 114     |
| 乙酸丙酯  | 1    | 5.11                        | 5.37 | 5.29 | 5.13 | 5.02 | 5.26 | 5.20                     | 0.13                      | 2.5        | 104     |
|       | 2    | 5.36                        | 5.41 | 5.36 | 5.40 | 5.16 | 5.16 | 5.31                     | 0.12                      | 2.2        | 106     |
|       | 3    | 4.56                        | 4.76 | 4.97 | 5.17 | 4.78 | 4.85 | 4.85                     | 0.21                      | 4.3        | 96.9    |
|       | 4    | 4.99                        | 4.98 | 4.88 | 5.08 | 4.99 | 4.85 | 4.97                     | 0.083                     | 1.7        | 99.3    |
|       | 5    | 5.11                        | 5.09 | 4.90 | 4.97 | 5.03 | 5.00 | 5.02                     | 0.075                     | 1.5        | 100     |
|       | 6    | 5.39                        | 5.47 | 5.44 | 5.51 | 5.41 | 5.29 | 5.42                     | 0.076                     | 1.4        | 108     |
|       | 7    | 5.64                        | 5.63 | 5.58 | 5.45 | 5.46 | 5.62 | 5.56                     | 0.086                     | 1.5        | 111     |

| 目标化合物        | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|              |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
| 乙酸仲丁酯        | 1    | 5.17                        | 5.42 | 5.34 | 5.16 | 5.10 | 5.35 | 5.26                     | 0.13                      | 2.5        | 105     |
|              | 2    | 5.39                        | 5.42 | 5.37 | 5.42 | 5.15 | 5.15 | 5.32                     | 0.13                      | 2.4        | 106     |
|              | 3    | 4.57                        | 4.83 | 4.96 | 5.22 | 4.82 | 4.91 | 4.88                     | 0.21                      | 4.3        | 97.7    |
|              | 4    | 5.14                        | 5.18 | 5.03 | 5.20 | 5.18 | 4.97 | 5.12                     | 0.094                     | 1.8        | 102     |
|              | 5    | 5.69                        | 5.69 | 5.52 | 5.71 | 5.76 | 5.65 | 5.67                     | 0.081                     | 1.4        | 113     |
|              | 6    | 5.51                        | 5.47 | 5.46 | 5.52 | 5.55 | 5.37 | 5.48                     | 0.061                     | 1.1        | 110     |
|              | 7    | 5.67                        | 5.67 | 5.65 | 5.52 | 5.52 | 5.67 | 5.62                     | 0.077                     | 1.4        | 112     |
| 乙酸异丁酯        | 1    | 5.23                        | 5.47 | 5.37 | 5.19 | 5.12 | 5.38 | 5.29                     | 0.13                      | 2.5        | 106     |
|              | 2    | 5.48                        | 5.49 | 5.43 | 5.47 | 5.21 | 5.18 | 5.37                     | 0.14                      | 2.6        | 107     |
|              | 3    | 4.48                        | 4.72 | 4.92 | 5.12 | 4.77 | 4.84 | 4.81                     | 0.21                      | 4.4        | 96.1    |
|              | 4    | 5.17                        | 5.23 | 5.07 | 5.26 | 5.21 | 4.96 | 5.15                     | 0.11                      | 2.2        | 103     |
|              | 5    | 5.97                        | 6.02 | 5.94 | 6.03 | 6.09 | 6.03 | 6.01                     | 0.050                     | 0.8        | 120     |
|              | 6    | 5.49                        | 5.48 | 5.53 | 5.54 | 5.57 | 5.40 | 5.50                     | 0.058                     | 1.1        | 110     |
|              | 7    | 5.74                        | 5.73 | 5.72 | 5.57 | 5.59 | 5.74 | 5.68                     | 0.079                     | 1.4        | 114     |
| 乙酸丁酯         | 1    | 5.47                        | 5.65 | 5.52 | 5.33 | 5.22 | 5.52 | 5.45                     | 0.15                      | 2.8        | 109     |
|              | 2    | 5.87                        | 5.85 | 5.81 | 5.87 | 5.61 | 5.48 | 5.75                     | 0.16                      | 2.9        | 115     |
|              | 3    | 4.57                        | 4.79 | 4.96 | 5.18 | 4.80 | 4.89 | 4.87                     | 0.20                      | 4.2        | 97.3    |
|              | 4    | 5.28                        | 5.37 | 5.20 | 5.36 | 5.34 | 5.09 | 5.27                     | 0.11                      | 2.1        | 105     |
|              | 5    | 5.13                        | 5.18 | 5.03 | 5.18 | 5.19 | 5.20 | 5.15                     | 0.066                     | 1.3        | 103     |
|              | 6    | 5.54                        | 5.49 | 5.32 | 5.45 | 5.47 | 5.34 | 5.44                     | 0.088                     | 1.6        | 109     |
|              | 7    | 5.94                        | 5.91 | 5.89 | 5.75 | 5.75 | 5.91 | 5.86                     | 0.085                     | 1.4        | 117     |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 5.77                        | 5.85 | 5.68 | 5.43 | 5.38 | 5.68 | 5.63                     | 0.19                      | 3.3        | 113     |
|              | 2    | 5.74                        | 5.70 | 5.63 | 5.76 | 5.49 | 5.24 | 5.59                     | 0.20                      | 3.5        | 112     |
|              | 3    | 4.49                        | 4.73 | 4.86 | 5.13 | 4.74 | 4.83 | 4.80                     | 0.21                      | 4.3        | 95.9    |
|              | 4    | 5.56                        | 5.68 | 5.47 | 5.64 | 5.63 | 5.55 | 5.59                     | 0.077                     | 1.4        | 112     |
|              | 5    | 5.55                        | 5.62 | 5.49 | 5.63 | 5.66 | 5.62 | 5.60                     | 0.067                     | 1.2        | 112     |
|              | 6    | 5.53                        | 5.33 | 5.30 | 5.40 | 5.42 | 5.28 | 5.38                     | 0.095                     | 1.8        | 108     |
|              | 7    | 6.22                        | 6.19 | 6.18 | 6.03 | 6.03 | 6.20 | 6.15                     | 0.088                     | 1.4        | 123     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 5.78                        | 5.85 | 5.66 | 5.44 | 5.37 | 5.68 | 5.63                     | 0.19                      | 3.3        | 113     |
|              | 2    | 5.75                        | 5.70 | 5.61 | 5.74 | 5.51 | 5.20 | 5.59                     | 0.21                      | 3.7        | 112     |
|              | 3    | 4.57                        | 4.76 | 4.83 | 5.13 | 4.75 | 4.85 | 4.82                     | 0.18                      | 3.8        | 96.3    |
|              | 4    | 5.64                        | 5.79 | 5.58 | 5.74 | 5.73 | 5.09 | 5.59                     | 0.26                      | 4.6        | 112     |
|              | 5    | 5.49                        | 5.47 | 5.40 | 5.62 | 5.59 | 5.54 | 5.52                     | 0.082                     | 1.5        | 110     |
|              | 6    | 5.49                        | 5.27 | 5.26 | 5.30 | 5.37 | 5.20 | 5.31                     | 0.10                      | 1.9        | 106     |
|              | 7    | 6.20                        | 6.20 | 6.19 | 6.04 | 6.05 | 6.21 | 6.15                     | 0.077                     | 1.3        | 123     |
| 乙酸戊酯         | 1    | 5.72                        | 5.89 | 5.91 | 5.67 | 5.56 | 5.87 | 5.77                     | 0.14                      | 2.4        | 115     |
|              | 2    | 5.29                        | 5.22 | 5.14 | 5.30 | 5.06 | 4.68 | 5.12                     | 0.23                      | 4.5        | 102     |
|              | 3    | 4.78                        | 5.00 | 5.18 | 5.42 | 5.04 | 5.12 | 5.09                     | 0.21                      | 4.2        | 102     |
|              | 4    | 6.00                        | 6.05 | 5.82 | 5.97 | 6.00 | 5.56 | 5.90                     | 0.18                      | 3.1        | 118     |
|              | 5    | 5.12                        | 5.10 | 4.95 | 5.15 | 5.03 | 4.94 | 5.05                     | 0.091                     | 1.8        | 101     |
|              | 6    | 5.63                        | 5.32 | 5.28 | 5.35 | 5.44 | 5.23 | 5.37                     | 0.14                      | 2.7        | 107     |
|              | 7    | 6.59                        | 6.54 | 6.55 | 6.39 | 6.38 | 6.57 | 6.50                     | 0.093                     | 1.4        | 130     |

表 1-10 空白中浓度加标样品 (20.0 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
| 乙酸甲酯  | 1    | 20.6                        | 20.0 | 18.2 | 20.3 | 18.7 | 19.0 | 19.5                     | 0.97                      | 5.0        | 97.3    |
|       | 2    | 21.8                        | 23.6 | 23.1 | 24.1 | 23.7 | 22.7 | 23.1                     | 0.81                      | 3.5        | 116     |
|       | 3    | 22.1                        | 19.7 | 20.9 | 21.3 | 20.4 | 22.1 | 21.1                     | 0.95                      | 4.5        | 105     |
|       | 4    | 19.4                        | 20.3 | 19.6 | 18.1 | 19.2 | 19.5 | 19.3                     | 0.72                      | 3.7        | 96.7    |
|       | 5    | 19.2                        | 19.5 | 19.3 | 19.5 | 19.7 | 19.2 | 19.4                     | 0.18                      | 0.9        | 97.1    |
|       | 6    | 21.1                        | 21.0 | 21.0 | 20.7 | 20.4 | 20.2 | 20.7                     | 0.37                      | 1.8        | 104     |
|       | 7    | 18.5                        | 19.4 | 19.1 | 19.5 | 18.7 | 19.4 | 19.1                     | 0.41                      | 2.2        | 95.5    |
| 乙酸乙烯酯 | 1    | 18.0                        | 18.2 | 16.6 | 18.0 | 17.2 | 16.7 | 17.5                     | 0.73                      | 4.2        | 87.3    |
|       | 2    | 18.7                        | 20.0 | 19.5 | 20.0 | 20.0 | 19.2 | 19.6                     | 0.55                      | 2.8        | 97.8    |
|       | 3    | 21.0                        | 19.3 | 19.2 | 20.5 | 20.1 | 21.0 | 20.2                     | 0.82                      | 4.1        | 101     |
|       | 4    | 18.9                        | 19.4 | 19.2 | 18.3 | 18.8 | 19.2 | 19.0                     | 0.39                      | 2.1        | 94.9    |
|       | 5    | 20.8                        | 20.3 | 21.1 | 20.6 | 20.7 | 20.7 | 20.7                     | 0.26                      | 1.2        | 104     |
|       | 6    | 20.3                        | 20.3 | 20.0 | 19.6 | 19.6 | 19.4 | 19.9                     | 0.39                      | 2.0        | 99.3    |
|       | 7    | 18.9                        | 19.8 | 19.3 | 20.1 | 19.3 | 20.0 | 19.6                     | 0.47                      | 2.4        | 97.9    |
| 乙酸乙酯  | 1    | 20.5                        | 19.7 | 19.8 | 20.1 | 19.2 | 19.7 | 19.8                     | 0.42                      | 2.1        | 99.2    |
|       | 2    | 19.0                        | 20.3 | 19.9 | 20.8 | 20.4 | 19.8 | 20.0                     | 0.60                      | 3.0        | 100     |
|       | 3    | 21.1                        | 19.7 | 20.0 | 20.6 | 20.1 | 21.1 | 20.4                     | 0.58                      | 2.9        | 102     |
|       | 4    | 19.7                        | 20.1 | 19.8 | 18.9 | 19.7 | 19.8 | 19.6                     | 0.39                      | 2.0        | 98.2    |
|       | 5    | 19.1                        | 19.6 | 19.5 | 19.5 | 19.7 | 19.5 | 19.5                     | 0.21                      | 1.1        | 97.4    |
|       | 6    | 20.4                        | 20.2 | 20.5 | 20.0 | 19.5 | 19.4 | 20.0                     | 0.46                      | 2.3        | 100     |
|       | 7    | 19.1                        | 19.8 | 19.6 | 20.0 | 19.3 | 19.8 | 19.6                     | 0.36                      | 1.8        | 98.0    |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 20.6                        | 19.9 | 20.4 | 20.4 | 19.7 | 20.1 | 20.2                     | 0.36                      | 1.8        | 101     |
|       | 2    | 18.8                        | 20.0 | 19.5 | 20.4 | 20.1 | 19.5 | 19.7                     | 0.57                      | 2.9        | 98.7    |
|       | 3    | 22.3                        | 21.8 | 21.2 | 21.9 | 21.8 | 22.2 | 21.9                     | 0.39                      | 1.8        | 109     |
|       | 4    | 19.8                        | 19.9 | 19.9 | 19.1 | 19.9 | 20.0 | 19.8                     | 0.34                      | 1.7        | 98.9    |
|       | 5    | 19.0                        | 19.4 | 19.3 | 19.4 | 19.4 | 19.4 | 19.3                     | 0.18                      | 0.9        | 96.5    |
|       | 6    | 20.3                        | 20.3 | 20.3 | 20.2 | 19.6 | 19.5 | 20.0                     | 0.37                      | 1.8        | 100     |
|       | 7    | 19.2                        | 19.8 | 19.8 | 20.0 | 19.3 | 19.8 | 19.6                     | 0.33                      | 1.7        | 98.2    |
| 乙酸丙酯  | 1    | 20.3                        | 19.7 | 20.1 | 20.2 | 19.5 | 20.0 | 20.0                     | 0.31                      | 1.5        | 99.9    |
|       | 2    | 19.0                        | 20.2 | 19.8 | 20.6 | 20.3 | 19.7 | 19.9                     | 0.58                      | 2.9        | 99.7    |
|       | 3    | 20.7                        | 20.0 | 19.6 | 20.3 | 20.1 | 20.7 | 20.2                     | 0.41                      | 2.0        | 101     |
|       | 4    | 19.8                        | 19.9 | 19.9 | 19.2 | 19.9 | 20.0 | 19.8                     | 0.31                      | 1.6        | 98.9    |
|       | 5    | 19.4                        | 19.9 | 19.8 | 19.9 | 20.1 | 19.9 | 19.8                     | 0.23                      | 1.2        | 99.2    |
|       | 6    | 20.6                        | 20.5 | 20.3 | 20.5 | 19.8 | 19.7 | 20.2                     | 0.38                      | 1.9        | 101     |
|       | 7    | 19.5                        | 20.2 | 20.1 | 20.4 | 19.7 | 20.1 | 20.0                     | 0.34                      | 1.7        | 100     |
| 乙酸仲丁酯 | 1    | 20.6                        | 19.9 | 20.3 | 20.4 | 19.8 | 20.1 | 20.2                     | 0.31                      | 1.6        | 101     |
|       | 2    | 19.3                        | 20.4 | 20.0 | 21.0 | 20.7 | 20.0 | 20.2                     | 0.63                      | 3.1        | 101     |
|       | 3    | 22.0                        | 21.5 | 20.9 | 21.6 | 21.5 | 21.9 | 21.6                     | 0.39                      | 1.8        | 108     |
|       | 4    | 20.0                        | 20.0 | 20.0 | 19.2 | 20.1 | 20.2 | 19.9                     | 0.36                      | 1.8        | 99.6    |
|       | 5    | 18.1                        | 18.6 | 18.6 | 18.6 | 18.6 | 18.5 | 18.5                     | 0.18                      | 1.0        | 92.5    |

| 目标化合物        | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|              |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
|              | 6    | 20.3                        | 20.4 | 20.3 | 20.3 | 19.7 | 19.6 | 20.1                     | 0.36                      | 1.8        | 100     |
|              | 7    | 19.4                        | 20.0 | 20.1 | 20.3 | 19.5 | 20.0 | 19.9                     | 0.32                      | 1.6        | 99.4    |
| 乙酸异丁酯        | 1    | 20.6                        | 19.8 | 20.2 | 20.4 | 19.7 | 20.1 | 20.1                     | 0.33                      | 1.6        | 101     |
|              | 2    | 19.5                        | 20.7 | 20.1 | 20.9 | 20.9 | 20.2 | 20.4                     | 0.55                      | 2.7        | 102     |
|              | 3    | 20.5                        | 19.8 | 19.5 | 20.2 | 19.9 | 20.6 | 20.1                     | 0.44                      | 2.2        | 100     |
|              | 4    | 20.0                        | 20.0 | 20.0 | 19.4 | 20.2 | 20.3 | 20.0                     | 0.31                      | 1.6        | 99.9    |
|              | 5    | 18.9                        | 19.2 | 19.0 | 19.2 | 19.4 | 19.5 | 19.2                     | 0.21                      | 1.1        | 96.0    |
|              | 6    | 20.6                        | 20.7 | 20.6 | 20.6 | 20.0 | 19.8 | 20.4                     | 0.36                      | 1.8        | 102     |
|              | 7    | 19.6                        | 20.1 | 20.2 | 20.4 | 19.6 | 20.1 | 20.0                     | 0.32                      | 1.6        | 100     |
| 乙酸丁酯         | 1    | 20.4                        | 19.8 | 20.0 | 20.2 | 19.7 | 19.9 | 20.0                     | 0.27                      | 1.3        | 99.9    |
|              | 2    | 19.5                        | 20.8 | 20.3 | 21.3 | 21.0 | 20.3 | 20.6                     | 0.65                      | 3.2        | 103     |
|              | 3    | 21.9                        | 21.5 | 20.7 | 21.5 | 21.2 | 21.7 | 21.4                     | 0.41                      | 1.9        | 107     |
|              | 4    | 20.1                        | 20.1 | 20.2 | 19.5 | 20.3 | 20.4 | 20.1                     | 0.31                      | 1.5        | 101     |
|              | 5    | 19.5                        | 19.8 | 19.8 | 19.8 | 20.0 | 19.9 | 19.8                     | 0.16                      | 0.8        | 98.9    |
|              | 6    | 21.1                        | 21.1 | 21.1 | 21.0 | 20.4 | 20.2 | 20.8                     | 0.41                      | 2.0        | 104     |
|              | 7    | 19.7                        | 20.3 | 20.4 | 20.7 | 20.0 | 20.2 | 20.2                     | 0.33                      | 1.7        | 101     |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 20.4                        | 19.7 | 19.8 | 20.2 | 19.6 | 19.8 | 19.9                     | 0.31                      | 1.6        | 99.7    |
|              | 2    | 19.4                        | 20.8 | 20.3 | 21.5 | 21.3 | 20.3 | 20.6                     | 0.76                      | 3.7        | 103     |
|              | 3    | 22.9                        | 22.5 | 21.9 | 22.2 | 22.3 | 22.6 | 22.4                     | 0.35                      | 1.5        | 112     |
|              | 4    | 20.4                        | 20.5 | 20.6 | 20.0 | 20.7 | 20.7 | 20.5                     | 0.27                      | 1.3        | 102     |
|              | 5    | 19.5                        | 19.8 | 19.8 | 19.8 | 20.1 | 19.9 | 19.8                     | 0.20                      | 1.0        | 99.1    |
|              | 6    | 21.3                        | 21.4 | 21.3 | 21.3 | 20.7 | 20.5 | 21.1                     | 0.37                      | 1.8        | 105     |
|              | 7    | 20.0                        | 20.3 | 20.6 | 20.9 | 20.1 | 20.4 | 20.4                     | 0.33                      | 1.6        | 102     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 20.7                        | 20.0 | 20.3 | 20.4 | 19.8 | 20.0 | 20.2                     | 0.32                      | 1.6        | 101     |
|              | 2    | 19.2                        | 20.7 | 20.2 | 21.2 | 21.0 | 20.2 | 20.4                     | 0.70                      | 3.4        | 102     |
|              | 3    | 23.1                        | 22.6 | 22.1 | 22.3 | 22.6 | 22.8 | 22.6                     | 0.36                      | 1.6        | 113     |
|              | 4    | 20.6                        | 20.5 | 20.5 | 19.8 | 20.8 | 20.8 | 20.5                     | 0.35                      | 1.7        | 102     |
|              | 5    | 19.8                        | 19.6 | 19.7 | 19.8 | 19.9 | 19.7 | 19.7                     | 0.11                      | 0.6        | 98.7    |
|              | 6    | 21.4                        | 21.5 | 21.3 | 21.3 | 20.7 | 20.6 | 21.1                     | 0.38                      | 1.8        | 106     |
|              | 7    | 19.7                        | 20.2 | 20.5 | 20.7 | 20.0 | 20.3 | 20.2                     | 0.35                      | 1.7        | 101     |
| 乙酸戊酯         | 1    | 20.4                        | 19.6 | 20.0 | 20.3 | 19.7 | 19.7 | 19.9                     | 0.34                      | 1.7        | 99.7    |
|              | 2    | 19.8                        | 21.3 | 20.8 | 21.8 | 21.6 | 20.9 | 21.0                     | 0.73                      | 3.5        | 105     |
|              | 3    | 22.9                        | 22.8 | 21.7 | 22.2 | 22.2 | 22.5 | 22.4                     | 0.43                      | 1.9        | 112     |
|              | 4    | 20.9                        | 21.0 | 21.0 | 20.5 | 21.3 | 21.2 | 21.0                     | 0.28                      | 1.3        | 105     |
|              | 5    | 19.4                        | 19.6 | 19.7 | 19.7 | 19.9 | 19.8 | 19.7                     | 0.19                      | 1.0        | 98.4    |
|              | 6    | 22.0                        | 22.1 | 22.0 | 21.9 | 21.3 | 21.1 | 21.7                     | 0.43                      | 2.0        | 109     |
|              | 7    | 20.4                        | 20.6 | 21.2 | 21.5 | 20.7 | 20.8 | 20.9                     | 0.39                      | 1.9        | 104     |

表 1-11 空白高浓度加标样品 (80.0 mg/m<sup>3</sup>) 精密度和正确度测试数据  
(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
| 乙酸甲酯  | 1    | 80.3                        | 80.3 | 79.8 | 82.3 | 81.6 | 81.1 | 80.9                     | 0.94                      | 1.2        | 101     |
|       | 2    | 68.4                        | 65.3 | 68.1 | 67.0 | 66.7 | 65.9 | 66.9                     | 1.2                       | 1.8        | 83.6    |
|       | 3    | 73.3                        | 72.3 | 73.3 | 75.5 | 71.3 | 72.3 | 73.0                     | 1.4                       | 2.0        | 91.2    |
|       | 4    | 73.2                        | 81.7 | 78.6 | 74.0 | 73.5 | 74.2 | 75.9                     | 3.5                       | 4.6        | 94.8    |
|       | 5    | 79.6                        | 87.6 | 80.4 | 74.6 | 76.2 | 84.8 | 80.5                     | 5.0                       | 6.2        | 101     |
|       | 6    | 82.6                        | 82.2 | 79.7 | 78.6 | 83.1 | 82.7 | 81.5                     | 1.8                       | 2.3        | 102     |
|       | 7    | 85.4                        | 76.5 | 79.5 | 74.7 | 82.6 | 82.8 | 80.3                     | 4.1                       | 5.1        | 100     |
| 乙酸乙烯酯 | 1    | 74.2                        | 77.3 | 76.5 | 78.6 | 78.7 | 80.5 | 77.6                     | 2.2                       | 2.8        | 97.0    |
|       | 2    | 85.9                        | 86.0 | 91.4 | 84.0 | 82.3 | 87.3 | 86.1                     | 3.1                       | 3.6        | 108     |
|       | 3    | 80.1                        | 79.6 | 76.4 | 75.5 | 81.6 | 81.1 | 79.0                     | 2.5                       | 3.2        | 98.8    |
|       | 4    | 75.2                        | 79.9 | 77.3 | 74.9 | 73.1 | 75.6 | 76.0                     | 2.3                       | 3.1        | 95.0    |
|       | 5    | 75.3                        | 82.1 | 76.1 | 70.8 | 72.6 | 77.6 | 75.7                     | 4.0                       | 5.2        | 94.7    |
|       | 6    | 82.0                        | 82.3 | 77.7 | 79.7 | 81.3 | 81.0 | 80.7                     | 1.7                       | 2.1        | 101     |
|       | 7    | 86.2                        | 80.0 | 83.6 | 79.7 | 83.9 | 85.6 | 83.2                     | 2.7                       | 3.3        | 104     |
| 乙酸乙酯  | 1    | 77.4                        | 78.1 | 79.5 | 81.4 | 80.9 | 79.5 | 79.5                     | 1.5                       | 1.9        | 99.3    |
|       | 2    | 85.3                        | 84.5 | 85.5 | 85.0 | 79.8 | 85.0 | 84.2                     | 2.2                       | 2.6        | 105     |
|       | 3    | 76.5                        | 75.5 | 75.8 | 79.5 | 77.2 | 76.2 | 76.8                     | 1.5                       | 1.9        | 96.0    |
|       | 4    | 75.9                        | 81.6 | 79.1 | 77.7 | 76.7 | 77.2 | 78.0                     | 2.1                       | 2.6        | 97.5    |
|       | 5    | 78.0                        | 82.8 | 78.8 | 73.8 | 74.8 | 76.7 | 77.5                     | 3.2                       | 4.1        | 96.9    |
|       | 6    | 82.0                        | 81.9 | 78.4 | 79.9 | 82.8 | 81.2 | 81.0                     | 1.6                       | 2.0        | 101     |
|       | 7    | 86.2                        | 77.1 | 80.3 | 76.7 | 81.6 | 82.9 | 80.8                     | 3.6                       | 4.4        | 101     |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 78.3                        | 78.4 | 80.6 | 81.7 | 81.5 | 79.7 | 80.0                     | 1.5                       | 1.8        | 100     |
|       | 2    | 86.1                        | 85.4 | 86.2 | 86.2 | 81.8 | 85.8 | 85.2                     | 1.7                       | 2.0        | 107     |
|       | 3    | 76.6                        | 75.2 | 76.4 | 77.6 | 77.7 | 76.5 | 76.7                     | 0.92                      | 1.2        | 95.8    |
|       | 4    | 78.3                        | 81.0 | 78.6 | 78.7 | 78.3 | 78.7 | 78.9                     | 1.0                       | 1.3        | 98.7    |
|       | 5    | 77.8                        | 81.0 | 82.1 | 77.6 | 78.3 | 76.0 | 78.8                     | 2.3                       | 2.9        | 98.5    |
|       | 6    | 81.6                        | 81.9 | 78.4 | 80.5 | 82.9 | 81.7 | 81.2                     | 1.5                       | 1.9        | 101     |
|       | 7    | 83.4                        | 76.9 | 80.0 | 76.9 | 81.4 | 82.4 | 80.2                     | 2.8                       | 3.4        | 100     |
| 乙酸丙酯  | 1    | 74.9                        | 76.8 | 79.6 | 80.8 | 80.8 | 79.1 | 78.7                     | 2.4                       | 3.0        | 98.3    |
|       | 2    | 86.5                        | 85.9 | 86.7 | 86.6 | 81.9 | 86.1 | 85.6                     | 1.8                       | 2.1        | 107     |
|       | 3    | 74.9                        | 74.2 | 74.9 | 77.7 | 76.7 | 75.2 | 75.6                     | 1.3                       | 1.8        | 94.5    |
|       | 4    | 78.5                        | 81.6 | 79.3 | 78.8 | 78.8 | 79.4 | 79.4                     | 1.1                       | 1.4        | 99.3    |
|       | 5    | 77.8                        | 84.2 | 78.1 | 73.2 | 74.7 | 77.3 | 77.6                     | 3.8                       | 4.9        | 97.0    |
|       | 6    | 82.9                        | 82.7 | 78.9 | 81.6 | 84.2 | 83.0 | 82.2                     | 1.8                       | 2.2        | 103     |
|       | 7    | 83.3                        | 79.3 | 82.7 | 79.5 | 80.5 | 82.2 | 81.2                     | 1.7                       | 2.1        | 102     |
| 乙酸仲丁酯 | 1    | 75.5                        | 76.9 | 80.2 | 80.9 | 80.9 | 79.3 | 78.9                     | 2.2                       | 2.8        | 98.7    |
|       | 2    | 86.2                        | 85.9 | 86.1 | 86.8 | 82.2 | 85.7 | 85.5                     | 1.7                       | 1.9        | 107     |
|       | 3    | 76.6                        | 75.1 | 76.6 | 78.6 | 78.1 | 76.7 | 77.0                     | 1.2                       | 1.6        | 96.2    |
|       | 4    | 80.5                        | 81.2 | 79.0 | 80.3 | 80.1 | 80.7 | 80.3                     | 0.75                      | 0.9        | 100     |
|       | 5    | 80.2                        | 80.6 | 80.9 | 75.7 | 77.7 | 75.7 | 78.5                     | 2.4                       | 3.1        | 98.1    |

| 目标化合物        | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|              |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |         |
|              | 6    | 83.6                        | 82.7 | 79.5 | 81.5 | 83.8 | 84.1 | 82.5                     | 1.7                       | 2.1        | 103     |
|              | 7    | 82.8                        | 78.9 | 82.8 | 79.8 | 80.8 | 81.4 | 81.1                     | 1.6                       | 1.9        | 101     |
| 乙酸异丁酯        | 1    | 74.2                        | 76.3 | 79.7 | 80.5 | 80.7 | 78.9 | 78.4                     | 2.6                       | 3.3        | 98.0    |
|              | 2    | 85.9                        | 85.6 | 85.6 | 86.6 | 82.1 | 85.8 | 85.3                     | 1.6                       | 1.9        | 107     |
|              | 3    | 73.9                        | 72.7 | 73.6 | 75.6 | 75.2 | 73.8 | 74.1                     | 1.0                       | 1.4        | 92.7    |
|              | 4    | 80.8                        | 81.7 | 79.6 | 80.6 | 80.3 | 81.0 | 80.7                     | 0.68                      | 0.8        | 101     |
|              | 5    | 80.1                        | 78.0 | 80.3 | 74.9 | 76.9 | 76.5 | 77.7                     | 2.1                       | 2.7        | 97.2    |
|              | 6    | 83.3                        | 83.3 | 79.9 | 82.4 | 84.7 | 83.6 | 82.9                     | 1.6                       | 2.0        | 104     |
|              | 7    | 82.4                        | 79.3 | 82.6 | 79.8 | 80.2 | 81.5 | 81.0                     | 1.4                       | 1.7        | 101     |
| 乙酸丁酯         | 1    | 69.1                        | 73.7 | 77.7 | 78.7 | 79.1 | 77.8 | 76.0                     | 3.9                       | 5.1        | 95.0    |
|              | 2    | 86.8                        | 86.4 | 86.9 | 87.5 | 82.6 | 86.7 | 86.2                     | 1.8                       | 2.1        | 108     |
|              | 3    | 74.9                        | 74.1 | 75.5 | 76.2 | 76.8 | 75.4 | 75.5                     | 0.95                      | 1.3        | 94.4    |
|              | 4    | 81.3                        | 82.8 | 80.6 | 81.3 | 81.2 | 82.0 | 81.5                     | 0.78                      | 1.0        | 102     |
|              | 5    | 75.8                        | 85.2 | 75.0 | 69.8 | 72.9 | 76.1 | 75.8                     | 5.2                       | 6.8        | 94.8    |
|              | 6    | 85.0                        | 85.2 | 80.7 | 83.7 | 86.7 | 85.2 | 84.4                     | 2.1                       | 2.5        | 106     |
|              | 7    | 83.1                        | 79.9 | 83.4 | 80.3 | 80.3 | 81.9 | 81.5                     | 1.5                       | 1.9        | 102     |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 65.6                        | 71.2 | 76.2 | 77.3 | 77.8 | 76.8 | 74.1                     | 4.8                       | 6.5        | 92.7    |
|              | 2    | 87.6                        | 87.1 | 87.5 | 88.1 | 83.4 | 87.2 | 86.8                     | 1.7                       | 2.0        | 109     |
|              | 3    | 72.1                        | 71.5 | 72.5 | 73.0 | 74.0 | 73.1 | 72.7                     | 0.87                      | 1.2        | 90.9    |
|              | 4    | 82.0                        | 82.5 | 80.3 | 82.0 | 81.6 | 82.3 | 81.8                     | 0.77                      | 0.9        | 102     |
|              | 5    | 75.3                        | 77.4 | 74.0 | 68.2 | 72.2 | 73.7 | 73.5                     | 3.1                       | 4.2        | 91.8    |
|              | 6    | 86.7                        | 86.7 | 83.0 | 85.7 | 88.4 | 87.4 | 86.3                     | 1.9                       | 2.2        | 108     |
|              | 7    | 86.8                        | 81.7 | 87.1 | 83.5 | 82.4 | 80.3 | 83.6                     | 2.8                       | 3.3        | 105     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 67.1                        | 72.2 | 77.2 | 78.0 | 78.6 | 77.7 | 75.1                     | 4.6                       | 6.1        | 93.9    |
|              | 2    | 88.0                        | 87.4 | 88.1 | 88.8 | 83.8 | 87.2 | 87.2                     | 1.8                       | 2.0        | 109     |
|              | 3    | 73.7                        | 73.4 | 73.8 | 74.0 | 75.3 | 74.6 | 74.1                     | 0.67                      | 0.9        | 92.6    |
|              | 4    | 80.8                        | 80.6 | 79.0 | 81.2 | 80.6 | 81.1 | 80.5                     | 0.81                      | 1.0        | 101     |
|              | 5    | 74.2                        | 79.2 | 73.4 | 68.0 | 71.5 | 73.3 | 73.3                     | 3.6                       | 5.0        | 91.6    |
|              | 6    | 86.6                        | 86.4 | 83.6 | 85.5 | 88.2 | 87.5 | 86.3                     | 1.6                       | 1.9        | 108     |
|              | 7    | 82.8                        | 79.2 | 82.8 | 80.2 | 79.9 | 81.4 | 81.1                     | 1.5                       | 1.9        | 101     |
| 乙酸戊酯         | 1    | 65.1                        | 67.0 | 72.8 | 74.3 | 75.1 | 74.7 | 71.5                     | 4.3                       | 6.1        | 89.4    |
|              | 2    | 88.9                        | 88.2 | 89.8 | 89.7 | 85.7 | 89.0 | 88.6                     | 1.5                       | 1.7        | 111     |
|              | 3    | 73.1                        | 73.3 | 74.6 | 74.9 | 76.1 | 74.7 | 74.4                     | 1.1                       | 1.5        | 93.1    |
|              | 4    | 81.8                        | 82.3 | 80.2 | 82.0 | 81.3 | 82.0 | 81.6                     | 0.78                      | 1.0        | 102     |
|              | 5    | 72.9                        | 81.9 | 70.8 | 64.8 | 70.7 | 75.1 | 72.7                     | 5.6                       | 7.8        | 90.9    |
|              | 6    | 89.7                        | 89.9 | 85.1 | 88.2 | 92.0 | 90.4 | 89.2                     | 2.3                       | 2.6        | 112     |
|              | 7    | 84.6                        | 80.4 | 84.7 | 81.7 | 81.4 | 81.9 | 82.5                     | 1.8                       | 2.1        | 103     |

#### 1.4 实际样品测试数据

无组织排放监控点空气：编制组统一采集制备包装印刷工业和石油化学工业厂区内无组织排放监控点空气实际样品，重复测定 6 次，计算标准偏差和相对标准偏差。7 家实验室的测定结果见表 1-12 和表 1-13。

固定污染源有组织排放废气：编制组统一采集制备汽车制造工业涂装生产线废气排口、石油化学工业罐区存储废气排口、石油化学工业聚乙烯醇（PVA）干燥废气排口和包装印刷工业废气排口实际样品，重复测定 6 次，计算标准偏差和相对标准偏差。7 家实验室的测定结果见表 1-14 至表 1-17。

实际样品基体加标：编制组统一采集制备环境空气和某包装印刷工业废气排口加标样品，加标浓度分别为 0.200 mg/m<sup>3</sup> 和 1.00 mg/m<sup>3</sup>，重复测定 6 次，计算标准偏差、相对标准偏差和回收率，7 家实验室的测定结果见表 1-18 和表 1-19。

表 1-12 包装印刷工业实际样品精密度测试数据  
(无组织排放监控点空气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.551                       | 0.551 | 0.550 | 0.554 | 0.558 | 0.548 | 0.552                    | 0.0036                    | 0.7        |
|       | 2    | 0.444                       | 0.488 | 0.426 | 0.493 | 0.487 | 0.487 | 0.471                    | 0.028                     | 6.0        |
|       | 3    | 0.445                       | 0.473 | 0.465 | 0.462 | 0.432 | 0.463 | 0.457                    | 0.014                     | 3.0        |
|       | 4    | 0.472                       | 0.481 | 0.480 | 0.439 | 0.439 | 0.437 | 0.458                    | 0.022                     | 4.7        |
|       | 5    | 0.693                       | 0.574 | 0.601 | 0.659 | 0.659 | 0.686 | 0.646                    | 0.048                     | 7.4        |
|       | 6    | 0.459                       | 0.450 | 0.441 | 0.431 | 0.461 | 0.457 | 0.450                    | 0.012                     | 2.6        |
|       | 7    | 0.533                       | 0.553 | 0.543 | 0.549 | 0.566 | 0.541 | 0.547                    | 0.011                     | 2.1        |
| 乙酸丙酯  | 1    | 0.383                       | 0.383 | 0.383 | 0.384 | 0.386 | 0.379 | 0.383                    | 0.0021                    | 0.6        |
|       | 2    | 0.320                       | 0.328 | 0.303 | 0.332 | 0.325 | 0.327 | 0.322                    | 0.010                     | 3.1        |
|       | 3    | 0.314                       | 0.334 | 0.326 | 0.329 | 0.310 | 0.325 | 0.323                    | 0.0082                    | 2.5        |
|       | 4    | 0.315                       | 0.313 | 0.315 | 0.302 | 0.302 | 0.295 | 0.307                    | 0.0086                    | 2.8        |
|       | 5    | 0.421                       | 0.372 | 0.389 | 0.413 | 0.413 | 0.416 | 0.404                    | 0.019                     | 4.7        |
|       | 6    | 0.318                       | 0.314 | 0.312 | 0.308 | 0.308 | 0.308 | 0.312                    | 0.0041                    | 1.3        |
|       | 7    | 0.349                       | 0.353 | 0.356 | 0.356 | 0.358 | 0.355 | 0.355                    | 0.0034                    | 1.0        |
| 乙酸丁酯  | 1    | 0.160                       | 0.162 | 0.159 | 0.160 | 0.162 | 0.152 | 0.159                    | 0.0039                    | 2.5        |
|       | 2    | 0.128                       | 0.130 | 0.121 | 0.131 | 0.131 | 0.130 | 0.128                    | 0.0039                    | 3.0        |
|       | 3    | 0.148                       | 0.155 | 0.151 | 0.151 | 0.143 | 0.152 | 0.150                    | 0.0037                    | 2.5        |
|       | 4    | 0.126                       | 0.126 | 0.129 | 0.142 | 0.142 | 0.148 | 0.135                    | 0.010                     | 7.1        |
|       | 5    | 0.168                       | 0.149 | 0.157 | 0.166 | 0.166 | 0.165 | 0.162                    | 0.0072                    | 4.4        |
|       | 6    | 0.133                       | 0.137 | 0.131 | 0.136 | 0.140 | 0.128 | 0.134                    | 0.0042                    | 3.1        |
|       | 7    | 0.167                       | 0.168 | 0.170 | 0.169 | 0.170 | 0.169 | 0.169                    | 0.0014                    | 0.8        |

表 1-13 石油化学工业实际样品精密度测试数据  
(无组织排放监控点空气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |
| 乙酸甲酯  | 1    | 0.301                       | 0.293 | 0.293 | 0.329 | 0.321 | 0.297 | 0.306                    | 0.015                     | 5.1        |
|       | 2    | 0.305                       | 0.310 | 0.282 | 0.263 | 0.302 | 0.298 | 0.293                    | 0.018                     | 6.0        |
|       | 3    | 0.261                       | 0.267 | 0.233 | 0.264 | 0.228 | 0.263 | 0.253                    | 0.017                     | 6.8        |
|       | 4    | 0.349                       | 0.273 | 0.270 | 0.356 | 0.246 | 0.351 | 0.307                    | 0.050                     | 16         |
|       | 5    | 0.308                       | 0.349 | 0.375 | 0.282 | 0.348 | 0.317 | 0.330                    | 0.034                     | 10         |
|       | 6    | 0.298                       | 0.335 | 0.305 | 0.332 | 0.321 | 0.324 | 0.319                    | 0.015                     | 4.7        |

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |
|       | 7    | 0.319                       | 0.319 | 0.286 | 0.286 | 0.279 | 0.290 | 0.296                    | 0.018                     | 6.1        |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.467                       | 0.449 | 0.459 | 0.465 | 0.473 | 0.455 | 0.461                    | 0.0088                    | 1.9        |
|       | 2    | 0.467                       | 0.457 | 0.439 | 0.358 | 0.432 | 0.449 | 0.433                    | 0.039                     | 9.0        |
|       | 3    | 0.381                       | 0.385 | 0.389 | 0.418 | 0.384 | 0.413 | 0.395                    | 0.016                     | 4.1        |
|       | 4    | 0.547                       | 0.447 | 0.484 | 0.588 | 0.438 | 0.580 | 0.514                    | 0.066                     | 13         |
|       | 5    | 0.535                       | 0.520 | 0.530 | 0.446 | 0.532 | 0.428 | 0.498                    | 0.048                     | 10         |
|       | 6    | 0.384                       | 0.509 | 0.465 | 0.489 | 0.500 | 0.514 | 0.477                    | 0.049                     | 10         |
|       | 7    | 0.454                       | 0.448 | 0.353 | 0.353 | 0.342 | 0.424 | 0.396                    | 0.052                     | 13         |

表 1-14 汽车制造工业涂装生产线废气排口实际样品精密度测试数据  
(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) |
|-------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|
|       |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.34                        | 0.35 | 0.32 | 0.33 | 0.32 | 0.33 | 0.33                     | 0.011                     | 3.2        |
|       | 2    | 0.31                        | 0.34 | 0.31 | 0.31 | 0.27 | 0.30 | 0.31                     | 0.025                     | 8.0        |
|       | 3    | 0.26                        | 0.25 | 0.26 | 0.27 | 0.26 | 0.25 | 0.26                     | 0.0062                    | 2.4        |
|       | 4    | 0.39                        | 0.40 | 0.39 | 0.38 | 0.39 | 0.34 | 0.38                     | 0.021                     | 5.4        |
|       | 5    | 0.22                        | 0.22 | 0.20 | 0.22 | 0.24 | 0.24 | 0.22                     | 0.014                     | 6.3        |
|       | 6    | 0.41                        | 0.35 | 0.42 | 0.37 | 0.35 | 0.31 | 0.37                     | 0.043                     | 12         |
|       | 7    | 0.47                        | 0.45 | 0.44 | 0.47 | 0.46 | 0.44 | 0.45                     | 0.014                     | 3.0        |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 3.55                        | 3.53 | 3.31 | 3.42 | 3.34 | 3.49 | 3.44                     | 0.10                      | 2.9        |
|       | 2    | 3.15                        | 3.27 | 3.39 | 3.15 | 3.20 | 3.20 | 3.23                     | 0.092                     | 2.8        |
|       | 3    | 3.05                        | 3.15 | 3.13 | 3.25 | 3.10 | 3.07 | 3.12                     | 0.071                     | 2.3        |
|       | 4    | 3.28                        | 3.37 | 3.18 | 3.23 | 3.39 | 3.34 | 3.30                     | 0.084                     | 2.5        |
|       | 5    | 2.75                        | 2.69 | 2.60 | 2.62 | 2.68 | 2.82 | 2.69                     | 0.083                     | 3.1        |
|       | 6    | 4.00                        | 3.50 | 4.05 | 3.63 | 3.20 | 4.02 | 3.74                     | 0.35                      | 9.3        |
|       | 7    | 3.22                        | 3.33 | 3.21 | 3.27 | 3.25 | 3.24 | 3.25                     | 0.044                     | 1.4        |
| 乙酸仲丁酯 | 1    | 0.90                        | 0.90 | 0.87 | 0.90 | 0.85 | 0.89 | 0.89                     | 0.019                     | 2.2        |
|       | 2    | 0.84                        | 0.88 | 0.87 | 0.83 | 0.82 | 0.84 | 0.85                     | 0.022                     | 2.6        |
|       | 3    | 0.83                        | 0.84 | 0.83 | 0.88 | 0.83 | 0.84 | 0.84                     | 0.018                     | 2.2        |
|       | 4    | 0.83                        | 0.87 | 0.82 | 0.84 | 0.89 | 0.84 | 0.85                     | 0.026                     | 3.1        |
|       | 5    | 0.97                        | 0.93 | 0.92 | 0.94 | 0.97 | 0.98 | 0.95                     | 0.026                     | 2.7        |
|       | 6    | 1.10                        | 0.96 | 1.11 | 0.98 | 0.88 | 0.83 | 0.98                     | 0.11                      | 11         |
|       | 7    | 0.94                        | 0.89 | 0.93 | 0.92 | 0.92 | 0.93 | 0.92                     | 0.018                     | 2.0        |
| 乙酸丁酯  | 1    | 6.45                        | 6.46 | 6.23 | 6.47 | 6.19 | 6.44 | 6.37                     | 0.13                      | 2.0        |
|       | 2    | 5.83                        | 5.97 | 5.94 | 5.76 | 5.71 | 5.77 | 5.83                     | 0.10                      | 1.8        |
|       | 3    | 6.28                        | 6.37 | 6.35 | 6.60 | 6.22 | 6.37 | 6.36                     | 0.13                      | 2.0        |
|       | 4    | 6.76                        | 6.86 | 6.55 | 6.75 | 7.12 | 6.49 | 6.75                     | 0.23                      | 3.4        |
|       | 5    | 8.01                        | 7.74 | 7.66 | 7.70 | 7.88 | 8.13 | 7.85                     | 0.19                      | 2.4        |
|       | 6    | 7.45                        | 7.44 | 7.61 | 7.83 | 6.92 | 6.56 | 7.30                     | 0.47                      | 6.4        |
|       | 7    | 5.49                        | 5.37 | 5.57 | 5.44 | 5.52 | 5.54 | 5.49                     | 0.072                     | 1.3        |

表 1-15 石油化学工业罐区存储废气排口实际样品精密度测试数据

(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) |
|-------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|------------|
|       |      | 1                           | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                          |                           |            |
| 乙酸甲酯  | 1    | 58.0                        | 56.4 | 56.8 | 58.3 | 55.2 | 49.1 | 55.7                     | 3.4                       | 6.1        |
|       | 2    | 49.4                        | 45.8 | 45.6 | 48.7 | 50.0 | 45.0 | 47.4                     | 2.2                       | 4.6        |
|       | 3    | 63.6                        | 61.3 | 62.5 | 58.8 | 63.3 | 58.0 | 61.3                     | 2.3                       | 3.8        |
|       | 4    | 54.5                        | 52.0 | 53.5 | 52.2 | 56.3 | 51.2 | 53.3                     | 1.9                       | 3.6        |
|       | 5    | 65.8                        | 50.7 | 50.9 | 50.8 | 51.0 | 50.7 | 53.3                     | 6.1                       | 12         |
|       | 6    | 56.6                        | 55.6 | 53.2 | 56.0 | 55.4 | 56.2 | 55.5                     | 1.2                       | 2.1        |
|       | 7    | 50.5                        | 52.7 | 50.5 | 52.3 | 52.4 | 52.5 | 51.8                     | 1.0                       | 2.0        |
| 乙酸乙烯酯 | 1    | 1.19                        | 1.06 | 1.17 | 1.13 | 0.95 | 1.08 | 1.10                     | 0.088                     | 8.1        |
|       | 2    | 1.59                        | 1.62 | 1.29 | 1.42 | 1.54 | 1.61 | 1.51                     | 0.13                      | 8.7        |
|       | 3    | 1.07                        | 1.18 | 1.05 | 1.04 | 1.13 | 1.13 | 1.10                     | 0.056                     | 5.1        |
|       | 4    | 1.12                        | 1.29 | 1.33 | 1.31 | 1.40 | 1.28 | 1.29                     | 0.091                     | 7.1        |
|       | 5    | 1.10                        | 1.12 | 1.09 | 1.07 | 1.09 | 1.09 | 1.09                     | 0.018                     | 1.6        |
|       | 6    | 1.16                        | 1.25 | 1.30 | 1.31 | 1.25 | 1.31 | 1.26                     | 0.059                     | 4.7        |
|       | 7    | 1.13                        | 1.26 | 1.10 | 0.94 | 1.10 | 1.06 | 1.10                     | 0.11                      | 9.6        |
| 乙酸乙酯  | 1    | 1.50                        | 1.52 | 1.65 | 1.63 | 1.32 | 1.63 | 1.54                     | 0.13                      | 8.2        |
|       | 2    | 1.76                        | 1.76 | 1.73 | 1.73 | 1.76 | 1.77 | 1.75                     | 0.019                     | 1.1        |
|       | 3    | 1.71                        | 1.79 | 1.75 | 1.68 | 1.74 | 1.74 | 1.74                     | 0.038                     | 2.2        |
|       | 4    | 1.77                        | 1.77 | 1.74 | 1.81 | 1.81 | 1.75 | 1.78                     | 0.029                     | 1.6        |
|       | 5    | 1.35                        | 1.38 | 1.34 | 1.34 | 1.35 | 1.35 | 1.35                     | 0.015                     | 1.1        |
|       | 6    | 2.11                        | 2.03 | 2.08 | 2.11 | 2.05 | 2.12 | 2.08                     | 0.036                     | 1.7        |
|       | 7    | 1.67                        | 1.79 | 1.63 | 1.60 | 1.61 | 1.68 | 1.66                     | 0.067                     | 4.0        |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 1.17                        | 1.22 | 1.21 | 1.25 | 1.16 | 1.33 | 1.22                     | 0.060                     | 4.9        |
|       | 2    | 1.37                        | 1.32 | 1.27 | 1.26 | 1.31 | 1.31 | 1.31                     | 0.038                     | 2.9        |
|       | 3    | 1.35                        | 1.42 | 1.39 | 1.35 | 1.39 | 1.39 | 1.38                     | 0.027                     | 2.0        |
|       | 4    | 1.65                        | 1.69 | 1.73 | 1.74 | 1.76 | 1.70 | 1.71                     | 0.039                     | 2.3        |
|       | 5    | 1.22                        | 1.26 | 1.18 | 1.23 | 1.19 | 1.26 | 1.22                     | 0.035                     | 2.8        |
|       | 6    | 1.47                        | 1.47 | 1.49 | 1.51 | 1.47 | 1.51 | 1.49                     | 0.019                     | 1.3        |
|       | 7    | 1.37                        | 1.46 | 1.33 | 1.28 | 1.33 | 1.39 | 1.36                     | 0.060                     | 4.4        |

表 1-16 石油化学工业聚乙烯醇 (PVA) 干燥废气排口实际样品精密度测试数据

(固定污染源有组织排放废气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |     |     |     |     |     | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--------------------------|---------------------------|------------|
|       |      | 1                           | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |                          |                           |            |
| 乙酸甲酯  | 1    | 212                         | 216 | 214 | 217 | 211 | 197 | 211                      | 7.3                       | 3.5        |
|       | 2    | 172                         | 178 | 174 | 179 | 179 | 171 | 176                      | 3.7                       | 2.1        |
|       | 3    | 223                         | 209 | 206 | 218 | 210 | 204 | 212                      | 7.3                       | 3.5        |
|       | 4    | 182                         | 208 | 184 | 179 | 167 | 170 | 182                      | 14                        | 7.9        |
|       | 5    | 194                         | 187 | 190 | 190 | 191 | 188 | 190                      | 2.3                       | 1.2        |
|       | 6    | 213                         | 211 | 207 | 207 | 204 | 204 | 208                      | 3.7                       | 1.8        |
|       | 7    | 192                         | 191 | 185 | 184 | 184 | 181 | 186                      | 4.4                       | 2.3        |

表 1-17 包装印刷工业废气排口实际样品精密度测试数据

## (固定污染源有组织排放废气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) |
|-------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|
|       |      | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |
| 乙酸乙酯  | 1    | 1.09                        | 1.11  | 1.12  | 1.12  | 1.12  | 1.13  | 1.12                     | 0.013                     | 1.1        |
|       | 2    | 1.18                        | 0.993 | 1.14  | 0.997 | 1.16  | 1.12  | 1.10                     | 0.083                     | 7.6        |
|       | 3    | 1.03                        | 0.931 | 1.00  | 1.02  | 1.15  | 0.988 | 1.02                     | 0.073                     | 7.1        |
|       | 4    | 1.14                        | 1.16  | 1.15  | 1.16  | 0.975 | 1.15  | 1.12                     | 0.073                     | 6.5        |
|       | 5    | 1.12                        | 1.20  | 1.14  | 1.17  | 1.20  | 1.22  | 1.17                     | 0.035                     | 3.0        |
|       | 6    | 1.17                        | 0.854 | 1.06  | 1.12  | 1.03  | 1.08  | 1.05                     | 0.109                     | 10         |
|       | 7    | 1.05                        | 1.07  | 1.10  | 0.970 | 1.05  | 1.08  | 1.05                     | 0.050                     | 4.8        |
| 乙酸丙酯  | 1    | 0.647                       | 0.653 | 0.633 | 0.653 | 0.637 | 0.653 | 0.646                    | 0.009                     | 1.4        |
|       | 2    | 0.683                       | 0.597 | 0.683 | 0.593 | 0.683 | 0.673 | 0.652                    | 0.045                     | 6.8        |
|       | 3    | 0.613                       | 0.574 | 0.587 | 0.612 | 0.655 | 0.585 | 0.604                    | 0.029                     | 4.9        |
|       | 4    | 0.669                       | 0.679 | 0.668 | 0.677 | 0.630 | 0.672 | 0.666                    | 0.018                     | 2.7        |
|       | 5    | 0.671                       | 0.697 | 0.671 | 0.684 | 0.705 | 0.715 | 0.691                    | 0.017                     | 2.4        |
|       | 6    | 0.720                       | 0.533 | 0.665 | 0.674 | 0.645 | 0.656 | 0.649                    | 0.062                     | 9.6        |
|       | 7    | 0.573                       | 0.580 | 0.595 | 0.539 | 0.574 | 0.592 | 0.576                    | 0.022                     | 3.9        |
| 乙酸丁酯  | 1    | 1.05                        | 1.06  | 1.05  | 1.05  | 1.06  | 1.05  | 1.05                     | 0.005                     | 0.47       |
|       | 2    | 1.11                        | 0.893 | 1.12  | 0.917 | 1.10  | 1.10  | 1.04                     | 0.105                     | 10         |
|       | 3    | 1.04                        | 0.955 | 0.995 | 1.03  | 1.10  | 0.999 | 1.02                     | 0.048                     | 4.7        |
|       | 4    | 1.08                        | 1.10  | 1.08  | 1.10  | 1.02  | 1.09  | 1.08                     | 0.028                     | 2.6        |
|       | 5    | 1.07                        | 1.12  | 1.07  | 1.10  | 1.12  | 1.14  | 1.11                     | 0.027                     | 2.5        |
|       | 6    | 1.13                        | 0.895 | 1.09  | 1.11  | 1.09  | 1.07  | 1.06                     | 0.085                     | 8.0        |
|       | 7    | 0.981                       | 1.00  | 1.03  | 0.944 | 0.992 | 1.03  | 0.998                    | 0.034                     | 3.4        |

表 1-18 实际样品加标精密度和正确度测试数据（环境空气）

| 目标化合物 | 实验室号 | 实际样品平均浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      |                               |                           | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
| 乙酸甲酯  | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.207                       | 0.197 | 0.213 | 0.211 | 0.210 | 0.207 | 0.208                    | 0.0054                    | 2.6        | 104     |
|       | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.212                       | 0.202 | 0.203 | 0.198 | 0.205 | 0.195 | 0.203                    | 0.0057                    | 2.8        | 101     |
|       | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.190                       | 0.199 | 0.196 | 0.202 | 0.191 | 0.205 | 0.197                    | 0.0060                    | 3.0        | 98.6    |
|       | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.182                       | 0.169 | 0.166 | 0.180 | 0.164 | 0.191 | 0.175                    | 0.011                     | 6.0        | 87.6    |
|       | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.193                       | 0.196 | 0.192 | 0.194 | 0.179 | 0.190 | 0.191                    | 0.0061                    | 3.2        | 95.4    |
|       | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.190                       | 0.196 | 0.192 | 0.176 | 0.179 | 0.184 | 0.186                    | 0.0077                    | 4.1        | 93.0    |
|       | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.194                       | 0.201 | 0.179 | 0.197 | 0.195 | 0.205 | 0.195                    | 0.0091                    | 4.7        | 97.6    |
| 乙酸乙酯  | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.186                       | 0.191 | 0.228 | 0.199 | 0.198 | 0.194 | 0.199                    | 0.015                     | 7.4        | 99.5    |
|       | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.189                       | 0.183 | 0.152 | 0.193 | 0.168 | 0.177 | 0.177                    | 0.015                     | 8.7        | 88.5    |
|       | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.187                       | 0.192 | 0.181 | 0.223 | 0.194 | 0.191 | 0.195                    | 0.015                     | 7.5        | 97.4    |
|       | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.186                       | 0.206 | 0.191 | 0.194 | 0.176 | 0.207 | 0.193                    | 0.012                     | 6.3        | 96.7    |
|       | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.180                       | 0.177 | 0.192 | 0.200 | 0.163 | 0.177 | 0.181                    | 0.013                     | 7.2        | 90.7    |
|       | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.187                       | 0.191 | 0.192 | 0.185 | 0.162 | 0.167 | 0.181                    | 0.013                     | 7.1        | 90.5    |
|       | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.192                       | 0.203 | 0.165 | 0.194 | 0.197 | 0.183 | 0.189                    | 0.014                     | 7.1        | 94.5    |
| 乙酸丙酯  | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.209                       | 0.210 | 0.211 | 0.211 | 0.209 | 0.209 | 0.210                    | 0.0011                    | 0.5        | 105     |
|       | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.207                       | 0.204 | 0.203 | 0.206 | 0.203 | 0.205 | 0.205                    | 0.0016                    | 0.8        | 102     |
|       | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.200                       | 0.200 | 0.201 | 0.206 | 0.198 | 0.206 | 0.202                    | 0.0034                    | 1.7        | 101     |
|       | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.186                       | 0.192 | 0.182 | 0.182 | 0.181 | 0.196 | 0.186                    | 0.0062                    | 3.3        | 93.2    |
|       | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.179                       | 0.180 | 0.180 | 0.181 | 0.173 | 0.177 | 0.179                    | 0.0031                    | 1.7        | 89.3    |
|       | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.188                       | 0.189 | 0.188 | 0.174 | 0.175 | 0.175 | 0.181                    | 0.0073                    | 4.0        | 90.7    |
|       | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.203                       | 0.180 | 0.172 | 0.183 | 0.185 | 0.181 | 0.184                    | 0.010                     | 5.6        | 92.0    |
| 乙酸异丙  | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.206                       | 0.211 | 0.207 | 0.209 | 0.209 | 0.208 | 0.209                    | 0.0018                    | 0.8        | 104     |
|       | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.196                       | 0.197 | 0.198 | 0.198 | 0.195 | 0.198 | 0.197                    | 0.0011                    | 0.5        | 98.3    |

| 目标化合物 | 实验室号 | 实际样品平均浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      |                               |                           | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
| 酯     | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.198                       | 0.199 | 0.197 | 0.202 | 0.200 | 0.197 | 0.199                    | 0.0020                    | 1.0        | 99.5    |
|       | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.194                       | 0.200 | 0.195 | 0.194 | 0.199 | 0.193 | 0.196                    | 0.0029                    | 1.5        | 97.9    |
|       | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.172                       | 0.177 | 0.181 | 0.176 | 0.175 | 0.168 | 0.175                    | 0.0042                    | 2.4        | 87.4    |
|       | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.194                       | 0.196 | 0.193 | 0.182 | 0.182 | 0.183 | 0.188                    | 0.0066                    | 3.5        | 94.2    |
|       | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.208                       | 0.187 | 0.178 | 0.185 | 0.186 | 0.184 | 0.188                    | 0.010                     | 5.5        | 93.9    |
| 乙酸丙酯  | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.208                       | 0.215 | 0.211 | 0.210 | 0.212 | 0.210 | 0.211                    | 0.0025                    | 1.2        | 105     |
|       | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.206                       | 0.203 | 0.203 | 0.204 | 0.203 | 0.205 | 0.204                    | 0.0014                    | 0.7        | 102     |
|       | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.198                       | 0.200 | 0.198 | 0.207 | 0.199 | 0.199 | 0.200                    | 0.0033                    | 1.6        | 100     |
|       | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.197                       | 0.202 | 0.195 | 0.190 | 0.197 | 0.191 | 0.195                    | 0.0043                    | 2.2        | 97.7    |
|       | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.189                       | 0.187 | 0.187 | 0.185 | 0.186 | 0.184 | 0.187                    | 0.0016                    | 0.9        | 93.3    |
|       | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.189                       | 0.188 | 0.188 | 0.170 | 0.181 | 0.177 | 0.182                    | 0.0075                    | 4.1        | 91.2    |
|       | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.209                       | 0.178 | 0.170 | 0.181 | 0.179 | 0.179 | 0.183                    | 0.013                     | 7.4        | 91.4    |
| 乙酸仲丁酯 | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.205                       | 0.215 | 0.206 | 0.211 | 0.209 | 0.209 | 0.209                    | 0.0035                    | 1.7        | 105     |
|       | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.196                       | 0.197 | 0.197 | 0.198 | 0.192 | 0.197 | 0.196                    | 0.0021                    | 1.1        | 97.9    |
|       | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.199                       | 0.199 | 0.198 | 0.201 | 0.201 | 0.197 | 0.199                    | 0.0014                    | 0.7        | 99.6    |
|       | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.199                       | 0.204 | 0.200 | 0.194 | 0.197 | 0.196 | 0.198                    | 0.0036                    | 1.8        | 99.2    |
|       | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.189                       | 0.188 | 0.190 | 0.188 | 0.186 | 0.187 | 0.188                    | 0.0015                    | 0.8        | 93.9    |
|       | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.186                       | 0.190 | 0.185 | 0.171 | 0.177 | 0.179 | 0.181                    | 0.0068                    | 3.8        | 90.6    |
|       | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.210                       | 0.176 | 0.172 | 0.180 | 0.180 | 0.177 | 0.183                    | 0.014                     | 7.6        | 91.3    |
| 乙酸异丁酯 | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.204                       | 0.215 | 0.206 | 0.208 | 0.208 | 0.208 | 0.208                    | 0.0037                    | 1.8        | 104     |
|       | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.198                       | 0.199 | 0.196 | 0.199 | 0.197 | 0.199 | 0.198                    | 0.0015                    | 0.7        | 99.0    |
|       | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.197                       | 0.198 | 0.200 | 0.202 | 0.199 | 0.202 | 0.200                    | 0.0022                    | 1.1        | 99.8    |
|       | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.201                       | 0.206 | 0.202 | 0.196 | 0.199 | 0.199 | 0.200                    | 0.0033                    | 1.6        | 100     |
|       | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.189                       | 0.188 | 0.192 | 0.189 | 0.187 | 0.188 | 0.189                    | 0.0016                    | 0.9        | 94.4    |
|       | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.187                       | 0.186 | 0.185 | 0.168 | 0.178 | 0.176 | 0.180                    | 0.0073                    | 4.1        | 90.1    |

| 目标化合物        | 实验室号 | 实际样品平均浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|--------------|------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|              |      |                               |                           | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
|              | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.208                       | 0.175 | 0.172 | 0.178 | 0.180 | 0.180 | 0.182                    | 0.013                     | 7.2        | 91.1    |
| 乙酸丁酯         | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.207                       | 0.225 | 0.211 | 0.210 | 0.212 | 0.212 | 0.213                    | 0.0062                    | 2.9        | 106     |
|              | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.211                       | 0.211 | 0.208 | 0.210 | 0.210 | 0.212 | 0.210                    | 0.0014                    | 0.7        | 105     |
|              | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.202                       | 0.204 | 0.199 | 0.208 | 0.200 | 0.201 | 0.202                    | 0.0034                    | 1.7        | 101     |
|              | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.209                       | 0.211 | 0.207 | 0.201 | 0.204 | 0.203 | 0.206                    | 0.0041                    | 2.0        | 103     |
|              | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.199                       | 0.199 | 0.202 | 0.198 | 0.198 | 0.198 | 0.199                    | 0.0015                    | 0.7        | 99.5    |
|              | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.184                       | 0.184 | 0.186 | 0.166 | 0.174 | 0.177 | 0.178                    | 0.0074                    | 4.2        | 89.2    |
|              | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.208                       | 0.169 | 0.161 | 0.172 | 0.172 | 0.169 | 0.175                    | 0.017                     | 9.5        | 87.7    |
| 乙酸异戊酯        | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.212                       | 0.224 | 0.216 | 0.214 | 0.216 | 0.220 | 0.217                    | 0.0044                    | 2.0        | 109     |
|              | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.208                       | 0.208 | 0.204 | 0.208 | 0.206 | 0.208 | 0.207                    | 0.0017                    | 0.8        | 104     |
|              | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.199                       | 0.201 | 0.199 | 0.203 | 0.201 | 0.198 | 0.200                    | 0.0021                    | 1.1        | 99.9    |
|              | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.214                       | 0.215 | 0.212 | 0.204 | 0.209 | 0.203 | 0.210                    | 0.0051                    | 2.4        | 105     |
|              | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.212                       | 0.212 | 0.215 | 0.211 | 0.206 | 0.209 | 0.211                    | 0.0032                    | 1.5        | 105     |
|              | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.184                       | 0.182 | 0.184 | 0.162 | 0.178 | 0.181 | 0.179                    | 0.0082                    | 4.6        | 89.3    |
|              | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.213                       | 0.163 | 0.161 | 0.167 | 0.166 | 0.163 | 0.172                    | 0.020                     | 12         | 86.1    |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.215                       | 0.236 | 0.216 | 0.219 | 0.220 | 0.224 | 0.222                    | 0.0076                    | 3.4        | 111     |
|              | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.201                       | 0.202 | 0.200 | 0.202 | 0.200 | 0.202 | 0.201                    | 0.00082                   | 0.4        | 100     |
|              | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.196                       | 0.198 | 0.195 | 0.198 | 0.197 | 0.200 | 0.197                    | 0.0016                    | 0.8        | 98.6    |
|              | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.212                       | 0.214 | 0.210 | 0.203 | 0.209 | 0.208 | 0.209                    | 0.0038                    | 1.8        | 105     |
|              | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.214                       | 0.214 | 0.216 | 0.213 | 0.204 | 0.211 | 0.212                    | 0.0039                    | 1.9        | 106     |
|              | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.184                       | 0.184 | 0.186 | 0.164 | 0.182 | 0.183 | 0.181                    | 0.0082                    | 4.5        | 90.3    |
|              | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.214                       | 0.163 | 0.160 | 0.169 | 0.168 | 0.164 | 0.173                    | 0.020                     | 12         | 86.6    |
| 乙酸戊酯         | 1    | ND                            | 0.200                     | 0.219                       | 0.228 | 0.225 | 0.221 | 0.225 | 0.229 | 0.225                    | 0.0039                    | 1.7        | 112     |
|              | 2    | ND                            | 0.200                     | 0.223                       | 0.222 | 0.218 | 0.222 | 0.221 | 0.224 | 0.222                    | 0.0023                    | 1.0        | 111     |
|              | 3    | ND                            | 0.200                     | 0.201                       | 0.205 | 0.202 | 0.212 | 0.202 | 0.200 | 0.204                    | 0.0043                    | 2.1        | 102     |

| 目标化合物 | 实验室号 | 实际样品平均浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      |                               |                           | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
|       | 4    | ND                            | 0.200                     | 0.228                       | 0.226 | 0.222 | 0.214 | 0.218 | 0.211 | 0.220                    | 0.0067                    | 3.0        | 110     |
|       | 5    | ND                            | 0.200                     | 0.234                       | 0.234 | 0.238 | 0.235 | 0.224 | 0.232 | 0.233                    | 0.0045                    | 2.0        | 116     |
|       | 6    | ND                            | 0.200                     | 0.187                       | 0.185 | 0.190 | 0.162 | 0.180 | 0.188 | 0.182                    | 0.010                     | 5.5        | 91.0    |
|       | 7    | ND                            | 0.200                     | 0.214                       | 0.161 | 0.161 | 0.162 | 0.161 | 0.163 | 0.170                    | 0.022                     | 13         | 85.1    |

表 1-19 实际样品加标精密度和正确度测试数据 (固定污染源有组织排放废气)

| 目标化合物 | 实验室号 | 实际样品平均浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      |                               |                           | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
| 乙酸甲酯  | 1    | ND                            | 1.00                      | 0.987                       | 1.04  | 0.907 | 1.02  | 0.970 | 1.01  | 0.988                    | 0.047                     | 4.8        | 98.8    |
|       | 2    | ND                            | 1.00                      | 1.01                        | 1.00  | 0.957 | 0.950 | 0.917 | 0.903 | 0.956                    | 0.039                     | 4.1        | 95.6    |
|       | 3    | ND                            | 1.00                      | 0.935                       | 0.890 | 0.838 | 0.860 | 0.953 | 0.961 | 0.935                    | 0.051                     | 5.7        | 90.6    |
|       | 4    | ND                            | 1.00                      | 0.996                       | 0.948 | 1.06  | 0.958 | 0.966 | 0.973 | 0.983                    | 0.040                     | 4.1        | 98.3    |
|       | 5    | ND                            | 1.00                      | 0.895                       | 0.913 | 0.885 | 0.883 | 0.876 | 0.901 | 0.892                    | 0.012                     | 1.4        | 89.2    |
|       | 6    | ND                            | 1.00                      | 1.061                       | 0.981 | 1.077 | 1.021 | 1.080 | 1.049 | 1.04                     | 0.042                     | 4.0        | 104     |
|       | 7    | ND                            | 1.00                      | 0.813                       | 0.906 | 0.888 | 0.943 | 0.890 | 0.909 | 0.891                    | 0.043                     | 4.9        | 89.1    |
| 乙酸乙烯酯 | 1    | ND                            | 1.00                      | 0.967                       | 1.00  | 0.753 | 0.927 | 0.930 | 0.853 | 0.906                    | 0.090                     | 9.9        | 90.6    |
|       | 2    | ND                            | 1.00                      | 0.967                       | 0.967 | 0.910 | 0.990 | 0.840 | 0.917 | 0.932                    | 0.050                     | 5.4        | 93.2    |
|       | 3    | ND                            | 1.00                      | 1.005                       | 0.887 | 0.877 | 0.898 | 0.895 | 0.962 | 0.921                    | 0.051                     | 5.6        | 92.1    |
|       | 4    | ND                            | 1.00                      | 1.08                        | 1.10  | 1.08  | 1.06  | 1.08  | 1.04  | 1.07                     | 0.020                     | 1.9        | 107     |
|       | 5    | ND                            | 1.00                      | 0.904                       | 0.913 | 0.934 | 1.03  | 0.905 | 0.940 | 0.938                    | 0.043                     | 4.6        | 93.8    |
|       | 6    | ND                            | 1.00                      | 1.066                       | 0.932 | 1.066 | 1.019 | 1.059 | 1.052 | 1.03                     | 0.058                     | 5.6        | 103     |
|       | 7    | ND                            | 1.00                      | 0.862                       | 0.952 | 0.918 | 0.963 | 0.939 | 0.897 | 0.922                    | 0.038                     | 4.1        | 88.9    |
| 乙酸乙酯  | 1    | 1.12                          | 1.00                      | 2.15                        | 2.19  | 2.05  | 2.14  | 2.15  | 2.14  | 2.14                     | 0.047                     | 2.2        | 102     |
|       | 2    | 1.10                          | 1.00                      | 2.11                        | 2.15  | 2.17  | 2.12  | 2.15  | 2.03  | 2.12                     | 0.045                     | 2.1        | 102     |
|       | 3    | 1.02                          | 1.00                      | 2.113                       | 2.007 | 1.959 | 2.000 | 2.007 | 2.142 | 2.04                     | 0.072                     | 3.5        | 102     |

| 目标化合物 | 实验室号 | 实际样品平均浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      |                               |                           | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
|       | 4    | 1.12                          | 1.00                      | 2.10                        | 2.10  | 2.11  | 2.15  | 2.12  | 2.11  | 2.12                     | 0.018                     | 0.85       | 99.3    |
|       | 5    | 1.17                          | 1.00                      | 2.01                        | 2.01  | 2.028 | 2.04  | 2.02  | 2.05  | 2.02                     | 0.014                     | 0.70       | 85.1    |
|       | 6    | 1.05                          | 1.00                      | 2.138                       | 2.048 | 2.129 | 2.109 | 2.132 | 2.117 | 2.11                     | 0.037                     | 1.7        | 106     |
|       | 7    | 1.05                          | 1.00                      | 2.04                        | 2.13  | 2.11  | 2.20  | 2.18  | 2.16  | 2.14                     | 0.057                     | 2.7        | 112     |
| 乙酸异丙酯 | 1    | ND                            | 1.00                      | 1.05                        | 1.09  | 0.987 | 1.04  | 1.07  | 1.07  | 1.05                     | 0.036                     | 3.4        | 105     |
|       | 2    | ND                            | 1.00                      | 1.07                        | 1.08  | 1.08  | 1.06  | 1.09  | 1.00  | 1.07                     | 0.031                     | 2.9        | 107     |
|       | 3    | ND                            | 1.00                      | 1.041                       | 1.006 | 1.005 | 1.031 | 1.081 | 1.065 | 1.04                     | 0.031                     | 3.0        | 104     |
|       | 4    | ND                            | 1.00                      | 1.07                        | 1.07  | 1.07  | 1.09  | 1.08  | 1.08  | 1.08                     | 0.008                     | 0.70       | 97.4    |
|       | 5    | ND                            | 1.00                      | 1.00                        | 1.06  | 0.980 | 0.990 | 0.995 | 1.02  | 1.01                     | 0.027                     | 2.7        | 101     |
|       | 6    | ND                            | 1.00                      | 1.02                        | 1.02  | 1.03  | 1.02  | 1.04  | 1.02  | 1.03                     | 0.010                     | 1.0        | 103     |
|       | 7    | ND                            | 1.00                      | 0.951                       | 1.02  | 1.02  | 1.06  | 1.06  | 1.02  | 1.02                     | 0.038                     | 3.7        | 102     |
| 乙酸丙酯  | 1    | 0.646                         | 1.00                      | 1.61                        | 1.65  | 1.54  | 1.60  | 1.61  | 1.62  | 1.60                     | 0.037                     | 2.3        | 95.7    |
|       | 2    | 0.652                         | 1.00                      | 1.65                        | 1.65  | 1.66  | 1.63  | 1.67  | 1.58  | 1.64                     | 0.029                     | 1.7        | 98.9    |
|       | 3    | 0.604                         | 1.00                      | 1.61                        | 1.53  | 1.54  | 1.52  | 1.56  | 1.65  | 1.57                     | 0.050                     | 3.2        | 96.6    |
|       | 4    | 0.666                         | 1.00                      | 1.62                        | 1.61  | 1.63  | 1.65  | 1.64  | 1.63  | 1.63                     | 0.014                     | 0.84       | 96.4    |
|       | 5    | 0.691                         | 1.00                      | 1.58                        | 1.57  | 1.57  | 1.58  | 1.57  | 1.61  | 1.58                     | 0.012                     | 0.77       | 88.9    |
|       | 6    | 0.649                         | 1.00                      | 1.67                        | 1.57  | 1.71  | 1.66  | 1.71  | 1.67  | 1.66                     | 0.057                     | 3.5        | 101     |
|       | 7    | 0.576                         | 1.00                      | 1.53                        | 1.59  | 1.59  | 1.64  | 1.65  | 1.59  | 1.60                     | 0.043                     | 2.7        | 104     |
| 乙酸仲丁酯 | 1    | ND                            | 1.00                      | 0.963                       | 1.01  | 0.900 | 0.973 | 0.973 | 0.980 | 0.966                    | 0.036                     | 3.7        | 96.6    |
|       | 2    | ND                            | 1.00                      | 0.980                       | 0.990 | 0.993 | 0.977 | 0.997 | 0.910 | 0.974                    | 0.030                     | 3.0        | 97.4    |
|       | 3    | ND                            | 1.00                      | 0.956                       | 0.905 | 0.916 | 0.926 | 0.905 | 0.950 | 0.926                    | 0.022                     | 2.4        | 92.6    |
|       | 4    | ND                            | 1.00                      | 0.976                       | 0.967 | 0.974 | 0.988 | 0.990 | 0.981 | 0.979                    | 0.009                     | 0.88       | 97.9    |
|       | 5    | ND                            | 1.00                      | 1.01                        | 0.988 | 1.00  | 1.00  | 1.00  | 1.02  | 1.00                     | 0.010                     | 1.0        | 100     |
|       | 6    | ND                            | 1.00                      | 0.984                       | 0.973 | 1.009 | 0.999 | 1.019 | 1.014 | 1.00                     | 0.019                     | 1.9        | 100     |
|       | 7    | ND                            | 1.00                      | 0.873                       | 0.940 | 0.941 | 0.973 | 0.979 | 0.956 | 0.944                    | 0.038                     | 4.1        | 94.4    |

| 目标化合物       | 实验室号 | 实际样品平均浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------------|------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|             |      |                               |                           | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
| 乙酸异丁酯       | 1    | ND                            | 1.00                      | 0.967                       | 1.03  | 0.917 | 0.973 | 0.993 | 0.973 | 0.975                    | 0.036                     | 3.7        | 97.5    |
|             | 2    | ND                            | 1.00                      | 0.990                       | 1.00  | 1.01  | 0.990 | 1.00  | 0.920 | 0.985                    | 0.030                     | 3.0        | 98.5    |
|             | 3    | ND                            | 1.00                      | 0.961                       | 0.904 | 0.927 | 0.935 | 0.940 | 0.973 | 0.940                    | 0.025                     | 2.6        | 94.0    |
|             | 4    | ND                            | 1.00                      | 0.977                       | 0.967 | 0.983 | 0.991 | 0.993 | 0.983 | 0.982                    | 0.009                     | 1.0        | 98.2    |
|             | 5    | ND                            | 1.00                      | 0.989                       | 0.973 | 0.986 | 0.981 | 0.981 | 1.01  | 0.986                    | 0.010                     | 1.0        | 98.6    |
|             | 6    | ND                            | 1.00                      | 0.986                       | 0.967 | 1.019 | 0.998 | 1.040 | 1.026 | 1.01                     | 0.028                     | 2.8        | 101     |
|             | 7    | ND                            | 1.00                      | 0.879                       | 0.945 | 0.948 | 0.983 | 0.987 | 0.961 | 0.951                    | 0.039                     | 4.1        | 95.1    |
| 乙酸丁酯        | 1    | 1.05                          | 1.00                      | 2.03                        | 2.05  | 1.94  | 2.00  | 2.02  | 1.98  | 2.00                     | 0.040                     | 2.0        | 95.1    |
|             | 2    | 1.04                          | 1.00                      | 2.04                        | 2.04  | 2.08  | 2.02  | 2.08  | 1.99  | 2.04                     | 0.031                     | 1.5        | 100     |
|             | 3    | 1.02                          | 1.00                      | 2.06                        | 1.95  | 1.95  | 1.96  | 1.98  | 2.10  | 2.00                     | 0.060                     | 3.0        | 98.2    |
|             | 4    | 1.08                          | 1.00                      | 1.99                        | 1.99  | 2.01  | 2.04  | 2.03  | 2.02  | 2.01                     | 0.021                     | 1.1        | 93.5    |
|             | 5    | 1.11                          | 1.00                      | 1.96                        | 1.94  | 1.96  | 1.96  | 1.95  | 2.00  | 1.96                     | 0.018                     | 0.90       | 85.5    |
|             | 6    | 1.06                          | 1.00                      | 2.15                        | 2.05  | 2.17  | 2.12  | 2.18  | 2.26  | 2.15                     | 0.054                     | 2.5        | 109     |
|             | 7    | 0.998                         | 1.00                      | 1.98                        | 2.03  | 2.02  | 2.10  | 2.11  | 2.03  | 2.05                     | 0.048                     | 2.4        | 110     |
| 乙酸异戊酯       | 1    | ND                            | 1.00                      | 0.977                       | 1.00  | 0.953 | 0.967 | 0.970 | 0.970 | 0.973                    | 0.015                     | 1.6        | 97.3    |
|             | 2    | ND                            | 1.00                      | 1.12                        | 1.11  | 1.07  | 1.09  | 1.14  | 1.05  | 1.10                     | 0.030                     | 2.7        | 110     |
|             | 3    | ND                            | 1.00                      | 0.980                       | 0.893 | 0.923 | 0.947 | 0.955 | 0.954 | 0.942                    | 0.030                     | 3.2        | 94.2    |
|             | 4    | ND                            | 1.00                      | 0.969                       | 0.960 | 0.993 | 0.990 | 1.00  | 0.984 | 0.983                    | 0.016                     | 1.6        | 98.3    |
|             | 5    | ND                            | 1.00                      | 0.985                       | 0.969 | 0.984 | 0.978 | 0.974 | 1.00  | 0.981                    | 0.010                     | 1.0        | 98.1    |
|             | 6    | ND                            | 1.00                      | 0.970                       | 0.937 | 1.01  | 1.01  | 1.05  | 1.01  | 0.998                    | 0.044                     | 4.4        | 99.8    |
|             | 7    | ND                            | 1.00                      | 0.918                       | 1.00  | 1.01  | 1.05  | 1.02  | 1.00  | 0.999                    | 0.043                     | 4.3        | 99.9    |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸 | 1    | ND                            | 1.00                      | 0.987                       | 1.01  | 0.903 | 0.973 | 0.973 | 0.963 | 0.968                    | 0.035                     | 3.6        | 96.8    |
|             | 2    | ND                            | 1.00                      | 1.00                        | 1.02  | 1.02  | 1.01  | 1.02  | 0.913 | 0.998                    | 0.039                     | 3.9        | 99.8    |
|             | 3    | ND                            | 1.00                      | 0.981                       | 0.901 | 0.920 | 0.958 | 0.948 | 0.960 | 0.945                    | 0.029                     | 3.1        | 94.5    |
|             | 4    | ND                            | 1.00                      | 0.947                       | 0.930 | 0.964 | 0.961 | 0.979 | 0.958 | 0.956                    | 0.016                     | 1.7        | 95.6    |

| 目标化合物 | 实验室号 | 实际样品平均浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 平行测定结果 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 标准偏差 (mg/m <sup>3</sup> ) | 相对标准偏差 (%) | 回收率 (%) |
|-------|------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|------------|---------|
|       |      |                               |                           | 1                           | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                          |                           |            |         |
| 酯     | 5    | ND                            | 1.00                      | 0.990                       | 0.975 | 0.984 | 0.980 | 0.978 | 1.00  | 0.985                    | 0.010                     | 1.0        | 98.5    |
|       | 6    | ND                            | 1.00                      | 0.956                       | 0.947 | 1.01  | 1.02  | 1.05  | 1.05  | 1.00                     | 0.044                     | 4.4        | 100     |
|       | 7    | ND                            | 1.00                      | 0.860                       | 0.930 | 0.933 | 0.968 | 0.957 | 0.947 | 0.933                    | 0.038                     | 4.1        | 93.3    |
| 乙酸戊酯  | 1    | ND                            | 1.00                      | 0.990                       | 1.01  | 0.907 | 0.973 | 0.977 | 0.963 | 0.969                    | 0.034                     | 3.5        | 96.9    |
|       | 2    | ND                            | 1.00                      | 1.03                        | 1.04  | 1.04  | 1.04  | 1.04  | 0.943 | 1.02                     | 0.035                     | 3.4        | 102     |
|       | 3    | ND                            | 1.00                      | 0.980                       | 0.883 | 0.920 | 0.958 | 0.945 | 0.948 | 0.939                    | 0.034                     | 3.6        | 93.9    |
|       | 4    | ND                            | 1.00                      | 0.913                       | 0.892 | 0.942 | 0.930 | 0.954 | 0.927 | 0.926                    | 0.022                     | 2.4        | 92.6    |
|       | 5    | ND                            | 1.00                      | 1.00                        | 0.986 | 0.999 | 0.990 | 0.990 | 1.02  | 0.997                    | 0.011                     | 1.1        | 99.7    |
|       | 6    | ND                            | 1.00                      | 0.950                       | 0.902 | 1.02  | 1.02  | 1.04  | 1.05  | 0.998                    | 0.059                     | 5.9        | 99.8    |
|       | 7    | ND                            | 1.00                      | 0.836                       | 0.905 | 0.908 | 0.946 | 0.937 | 0.927 | 0.910                    | 0.040                     | 4.3        | 91.0    |

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

表2-1 方法检出限、测定下限汇总表（环境空气和无组织排放监控点空气）

| 目标化合物        | 7家实验室检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) |       |       |       |       |       |       | 检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|--------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|---------------------------|
|              | 1                             | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                          |                           |
| 乙酸甲酯         | 0.003                         | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.004                    | 0.016                     |
| 乙酸乙烯酯        | 0.003                         | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.004                    | 0.016                     |
| 乙酸乙酯         | 0.002                         | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.003                    | 0.012                     |
| 乙酸异丙酯        | 0.003                         | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.004 | 0.003 | 0.005                    | 0.020                     |
| 乙酸丙酯         | 0.002                         | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.002 | 0.003 | 0.005                    | 0.020                     |
| 乙酸仲丁酯        | 0.003                         | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.004                    | 0.016                     |
| 乙酸异丁酯        | 0.002                         | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.004                    | 0.016                     |
| 乙酸丁酯         | 0.002                         | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.004                    | 0.016                     |
| 乙酸异戊酯        | 0.002                         | 0.002 | 0.003 | 0.005 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.005                    | 0.020                     |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0.003                         | 0.002 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.004                    | 0.016                     |
| 乙酸戊酯         | 0.002                         | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.004                    | 0.016                     |

表2-2 方法检出限、测定下限汇总表（固定污染源有组织排放废气）

| 目标化合物        | 7家实验室检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) |      |      |      |      |      |      | 检出限 (mg/m <sup>3</sup> ) | 测定下限 (mg/m <sup>3</sup> ) |
|--------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|--------------------------|---------------------------|
|              | 1                             | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |                          |                           |
| 乙酸甲酯         | 0.01                          | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03                     | 0.12                      |
| 乙酸乙烯酯        | 0.01                          | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03                     | 0.12                      |
| 乙酸乙酯         | 0.01                          | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02                     | 0.08                      |
| 乙酸异丙酯        | 0.01                          | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03                     | 0.12                      |
| 乙酸丙酯         | 0.01                          | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.03                     | 0.12                      |
| 乙酸仲丁酯        | 0.01                          | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02                     | 0.08                      |
| 乙酸异丁酯        | 0.01                          | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02                     | 0.08                      |
| 乙酸丁酯         | 0.01                          | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02                     | 0.08                      |
| 乙酸异戊酯        | 0.01                          | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03                     | 0.12                      |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 0.01                          | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.03                     | 0.12                      |
| 乙酸戊酯         | 0.01                          | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03                     | 0.12                      |

结论：对7家实验室检出限数据进行统计，目标化合物空白加标样品平均浓度与MDL的比值均符合HJ 168-2020中多组分分析方法的要求。按照HJ 168-2020的规定，在没有离群值的情况下，选取检出限最大值为方法检出限，得到环境空气和无组织排放监控点空气的方法检出限为0.003 mg/m<sup>3</sup>~0.005 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.012 mg/m<sup>3</sup>~0.020 mg/m<sup>3</sup>；固定污染源有组织排放废气的方法检出限为0.02 mg/m<sup>3</sup>~0.03 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.08 mg/m<sup>3</sup>~0.12 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.2 方法精密度数据汇总

表 2-3 精密度测试汇总表（环境空气和无组织排放监控点空气）

| 目标化合物            | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 实验室内相<br>对标准偏差<br>(%) | 实验室间相<br>对标准偏差<br>(%) | 重复性限 r<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 再现性限 R<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 乙酸甲酯             | 0.017                        | 0.017                        | 3.3~17                | 9.2                   | 0.005                          | 0.006                          |
|                  | 0.200                        | 0.197                        | 3.5~9.0               | 8.8                   | 0.036                          | 0.059                          |
|                  | 1.51                         | 1.51                         | 1.0~5.3               | 10                    | 0.15                           | 0.45                           |
| 乙酸乙烯酯            | 0.017                        | 0.016                        | 4.0~18                | 13                    | 0.005                          | 0.007                          |
|                  | 0.200                        | 0.190                        | 3.2~10                | 8.3                   | 0.039                          | 0.057                          |
|                  | 1.51                         | 1.49                         | 1.2~8.6               | 9.5                   | 0.24                           | 0.45                           |
| 乙酸乙酯             | 0.017                        | 0.016                        | 2.2~15                | 8.6                   | 0.003                          | 0.005                          |
|                  | 0.200                        | 0.197                        | 1.8~6.0               | 7.0                   | 0.017                          | 0.041                          |
|                  | 1.51                         | 1.49                         | 1.6~5.0               | 8.4                   | 0.13                           | 0.37                           |
| 乙酸异丙酯            | 0.017                        | 0.017                        | 1.7~7.8               | 8.9                   | 0.002                          | 0.005                          |
|                  | 0.200                        | 0.199                        | 1.1~5.7               | 6.1                   | 0.016                          | 0.037                          |
|                  | 1.51                         | 1.49                         | 0.7~5.0               | 7.3                   | 0.10                           | 0.32                           |
| 乙酸丙酯             | 0.017                        | 0.016                        | 1.8~5.5               | 8.5                   | 0.002                          | 0.004                          |
|                  | 0.200                        | 0.201                        | 1.3~3.9               | 7.9                   | 0.013                          | 0.046                          |
|                  | 1.51                         | 1.48                         | 0.3~4.6               | 8.3                   | 0.13                           | 0.36                           |
| 乙酸仲丁酯            | 0.017                        | 0.016                        | 1.7~5.1               | 4.4                   | 0.001                          | 0.002                          |
|                  | 0.200                        | 0.202                        | 1.3~3.7               | 8.6                   | 0.014                          | 0.050                          |
|                  | 1.51                         | 1.48                         | 1.2~4.0               | 7.6                   | 0.11                           | 0.33                           |
| 乙酸异丁酯            | 0.017                        | 0.016                        | 2.0~8.5               | 5.5                   | 0.002                          | 0.003                          |
|                  | 0.200                        | 0.202                        | 1.4~4.0               | 8.5                   | 0.015                          | 0.050                          |
|                  | 1.51                         | 1.48                         | 1.0~4.3               | 8.5                   | 0.12                           | 0.37                           |
| 乙酸丁酯             | 0.017                        | 0.016                        | 2.5~9.9               | 5.9                   | 0.002                          | 0.003                          |
|                  | 0.200                        | 0.204                        | 1.7~4.3               | 9.3                   | 0.018                          | 0.056                          |
|                  | 1.51                         | 1.48                         | 1.3~6.0               | 9.1                   | 0.16                           | 0.41                           |
| 乙酸异戊酯            | 0.017                        | 0.016                        | 2.5~8.0               | 4.0                   | 0.002                          | 0.003                          |
|                  | 0.200                        | 0.203                        | 1.3~4.7               | 9.3                   | 0.018                          | 0.056                          |
|                  | 1.51                         | 1.47                         | 1.8~6.8               | 10                    | 0.17                           | 0.44                           |
| 1,3-二甲基<br>丁醇乙酸酯 | 0.017                        | 0.016                        | 1.9~12                | 7.7                   | 0.003                          | 0.004                          |
|                  | 0.200                        | 0.201                        | 1.5~6.8               | 7.8                   | 0.025                          | 0.050                          |
|                  | 1.51                         | 1.47                         | 1.6~6.6               | 10                    | 0.16                           | 0.44                           |
| 乙酸戊酯             | 0.017                        | 0.016                        | 3.6~9.5               | 7.6                   | 0.003                          | 0.004                          |
|                  | 0.200                        | 0.203                        | 1.6~6.6               | 9.3                   | 0.026                          | 0.058                          |
|                  | 1.51                         | 1.49                         | 2.4~8.7               | 10                    | 0.24                           | 0.49                           |

表 2-4 精密度测试汇总表（固定污染源有组织排放废气）

| 目标化合物 | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 实验室内相<br>对标准偏差<br>(%) | 实验室间相<br>对标准偏差<br>(%) | 重复性限 r<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 再现性限 R<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 乙酸甲酯  | 5.00                         | 5.03                         | 1.0~4.6               | 8.8                   | 0.40                           | 1.3                            |
|       | 20.0                         | 20.3                         | 0.9~5.0               | 7.2                   | 1.9                            | 4.4                            |
|       | 80.0                         | 77.0                         | 1.2~6.2               | 7.1                   | 8.3                            | 17                             |
| 乙酸乙烯酯 | 5.00                         | 5.07                         | 1.6~3.4               | 8.4                   | 0.41                           | 1.3                            |
|       | 20.0                         | 19.5                         | 1.2~4.2               | 5.3                   | 1.5                            | 3.2                            |
|       | 80.0                         | 79.8                         | 2.1~5.2               | 4.8                   | 7.7                            | 13                             |
| 乙酸乙酯  | 5.00                         | 5.15                         | 1.0~3.9               | 6.6                   | 0.34                           | 1.0                            |

| 目标化合物            | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 实验室内相<br>对标准偏差<br>(%) | 实验室间相<br>对标准偏差<br>(%) | 重复性限 r<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 再现性限 R<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                  | 20.0                         | 19.9                         | 1.1~3.0               | 1.6                   | 1.3                            | 1.5                            |
|                  | 80.0                         | 79.7                         | 1.9~4.4               | 3.2                   | 6.6                            | 9.4                            |
| 乙酸异丙酯            | 5.00                         | 5.19                         | 1.1~4.5               | 6.0                   | 0.34                           | 0.92                           |
|                  | 20.0                         | 20.1                         | 0.9~2.9               | 4.2                   | 1.1                            | 2.5                            |
| 乙酸丙酯             | 80.0                         | 80.1                         | 1.2~3.4               | 3.3                   | 5.0                            | 8.7                            |
|                  | 5.00                         | 5.19                         | 1.4~4.3               | 5.0                   | 0.34                           | 0.79                           |
| 乙酸仲丁酯            | 20.0                         | 20.0                         | 1.2~2.9               | 0.9                   | 1.1                            | 1.1                            |
|                  | 80.0                         | 80.0                         | 1.4~4.9               | 4.1                   | 6.0                            | 11                             |
| 乙酸异丁酯            | 5.00                         | 5.33                         | 1.1~4.3               | 5.3                   | 0.34                           | 0.84                           |
|                  | 20.0                         | 20.1                         | 1.0~3.1               | 4.4                   | 1.1                            | 2.7                            |
| 乙酸丁酯             | 80.0                         | 80.5                         | 0.9~3.1               | 3.5                   | 4.9                            | 9.1                            |
|                  | 5.00                         | 5.40                         | 0.8~4.4               | 7.1                   | 0.35                           | 1.1                            |
| 乙酸戊酯             | 20.0                         | 20.0                         | 1.1~2.7               | 2.0                   | 1.1                            | 1.5                            |
|                  | 80.0                         | 80.0                         | 0.8~3.3               | 4.6                   | 4.7                            | 11                             |
| 1,3-二甲基<br>丁醇乙酸酯 | 5.00                         | 5.40                         | 1.3~4.2               | 6.3                   | 0.37                           | 1.0                            |
|                  | 20.0                         | 20.4                         | 0.8~3.2               | 2.8                   | 1.1                            | 1.9                            |
| 乙酸甲酯             | 80.0                         | 80.1                         | 1.0~6.8               | 5.5                   | 7.7                            | 14                             |
|                  | 5.00                         | 5.53                         | 1.2~4.3               | 7.2                   | 0.40                           | 1.2                            |
| 乙酸乙酯             | 20.0                         | 20.7                         | 1.0~3.7               | 4.2                   | 1.1                            | 2.7                            |
|                  | 80.0                         | 79.8                         | 0.9~6.5               | 7.8                   | 7.3                            | 19                             |
| 乙酸丙酯             | 5.00                         | 5.52                         | 1.3~4.6               | 7.2                   | 0.48                           | 1.2                            |
|                  | 20.0                         | 20.7                         | 0.6~3.4               | 4.5                   | 1.1                            | 2.8                            |
| 乙酸丁酯             | 80.0                         | 79.7                         | 0.9~6.1               | 7.2                   | 7.0                            | 17                             |
|                  | 5.00                         | 5.54                         | 1.4~4.5               | 9.8                   | 0.46                           | 1.6                            |
| 乙酸戊酯             | 20.0                         | 20.9                         | 1.0~3.5               | 4.5                   | 1.2                            | 2.8                            |
|                  | 80.0                         | 80.1                         | 1.0~7.8               | 9.2                   | 8.4                            | 22                             |

表 2-5 实际样品精密度测试汇总表（无组织排放监控点空气）

| 目标化合物 | 实际样品<br>类型 | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 实验室内相<br>对标准偏差<br>(%) | 实验室间相<br>对标准偏差<br>(%) | 重复性限 r<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 再现性限 R<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 乙酸甲酯  | 包装印刷       | /                            | /                     | /                     | /                              | /                              |
|       | 石油化工       | 0.301                        | 4.7~16                | 8.2                   | 0.075                          | 0.097                          |
| 乙酸乙酯  | 包装印刷       | /                            | /                     | /                     | /                              | /                              |
|       | 石油化工       | 0.453                        | 1.9~13                | 10                    | 0.12                           | 0.17                           |
| 乙酸丙酯  | 包装印刷       | 0.512                        | 0.7~7.4               | 14                    | 0.067                          | 0.21                           |
|       | 石油化工       | /                            | /                     | /                     | /                              | /                              |
| 乙酸丁酯  | 包装印刷       | 0.344                        | 0.6~4.7               | 11                    | 0.027                          | 0.11                           |
|       | 石油化工       | /                            | /                     | /                     | /                              | /                              |
| 乙酸戊酯  | 包装印刷       | 0.148                        | 0.8~7.1               | 11                    | 0.016                          | 0.047                          |
|       | 石油化工       | /                            | /                     | /                     | /                              | /                              |

表 2-6 实际样品精密度测试汇总表（固定污染源有组织排放废气）

| 目标化合物 | 实际样品类型                | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 实验室内相对标准偏差<br>(%) | 实验室间相对标准偏差<br>(%) | 重复性限 r<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 再现性限 R<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|-----------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 乙酸甲酯  | 汽车制造业涂装生产线废气排口        | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 石油化学工业罐区存储废气排口        | 54.0                         | 2.0~12            | 7.8               | 8.5                            | 14                             |
|       | 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                             |
|       | 包装印刷工业废气排口            | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
| 乙酸乙烯酯 | 汽车制造业涂装生产线废气排口        | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 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                           |
|       | 石油化学工业聚乙烯醇(PVA)干燥废气排口 | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 包装印刷工业废气排口            | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
| 乙酸乙酯  | 汽车制造业涂装生产线废气排口        | 0.33                         | 2.4~12            | 24                | 0.06                           | 0.23                           |
|       | 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                           |
|       | 石油化学工业聚乙烯醇(PVA)干燥废气排口 | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 包装印刷工业废气排口            | 1.09                         | 1.1~10            | 4.8               | 0.19                           | 0.23                           |
| 乙酸异丙酯 | 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                           |
|       | 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                           |
|       | 石油化学工业聚乙烯醇(PVA)干燥废气排口 | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 包装印刷工业废气排口            | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
| 乙酸丙酯  | 汽车制造业涂装生产线废气排口        | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 石油化学工业罐区存储废气排口        | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |

| 目标化合物 | 实际样品类型                | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 实验室内相对标准偏差<br>(%) | 实验室间相对标准偏差<br>(%) | 重复性限 r<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 再现性限 R<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|-------|-----------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|       | 石油化学工业聚乙烯醇(PVA)干燥废气排口 | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 包装印刷工业废气排口            | 0.641                        | 1.4~9.6           | 6.0               | 0.09                           | 0.14                           |
| 乙酸仲丁酯 | 汽车制造工业涂装生产线废气排口       | 0.90                         | 2.0~11            | 6.1               | 0.13                           | 0.19                           |
|       | 石油化学工业罐区存储废气排口        | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 石油化学工业聚乙烯醇(PVA)干燥废气排口 | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 包装印刷工业废气排口            | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
| 乙酸丁酯  | 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                            |
|       | 石油化学工业罐区存储废气排口        | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 石油化学工业聚乙烯醇(PVA)干燥废气排口 | /                            | /                 | /                 | /                              | /                              |
|       | 包装印刷工业废气排口            | 1.05                         | 0.5~10            | 3.5               | 0.16                           | 0.18                           |

表 2-7 实际样品基体加标精密度测试汇总表（环境空气）

| 目标化合物        | 实际样品浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 实验室内相对标准偏差<br>(%) | 实验室间相对标准偏差<br>(%) | 重复性限 r<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 再现性限 R<br>(mg/m <sup>3</sup> ) |
|--------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 乙酸甲酯         | ND                             | 0.200                        | 0.193                        | 2.6~6.0           | 5.5               | 0.021                          | 0.036                          |
| 乙酸乙烯酯        | ND                             | 0.200                        | 0.188                        | 6.3~8.7           | 4.4               | 0.039                          | 0.042                          |
| 乙酸乙酯         | ND                             | 0.200                        | 0.192                        | 0.5~5.6           | 6.5               | 0.016                          | 0.038                          |
| 乙酸异丙酯        | ND                             | 0.200                        | 0.193                        | 0.5~5.5           | 5.5               | 0.014                          | 0.033                          |
| 乙酸丙酯         | ND                             | 0.200                        | 0.195                        | 0.7~7.4           | 5.7               | 0.018                          | 0.035                          |
| 乙酸仲丁酯        | ND                             | 0.200                        | 0.193                        | 0.7~7.6           | 5.2               | 0.017                          | 0.032                          |
| 乙酸异丁酯        | ND                             | 0.200                        | 0.194                        | 0.7~7.2           | 5.4               | 0.017                          | 0.033                          |
| 乙酸丁酯         | ND                             | 0.200                        | 0.198                        | 0.7~9.5           | 7.6               | 0.021                          | 0.046                          |
| 乙酸异戊酯        | ND                             | 0.200                        | 0.199                        | 0.8~12            | 8.7               | 0.024                          | 0.053                          |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | ND                             | 0.200                        | 0.199                        | 0.4~12            | 8.7               | 0.025                          | 0.054                          |
| 乙酸戊酯         | ND                             | 0.200                        | 0.208                        | 1.0~13            | 11                | 0.027                          | 0.071                          |

表 2-8 实际样品基体加标精密度测试汇总表（固定污染源有组织排放废气）

| 目标化合物        | 实际样品浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> ) | 总平均值 (mg/m <sup>3</sup> ) | 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 (mg/m <sup>3</sup> ) | 再现性限 R (mg/m <sup>3</sup> ) |
|--------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 乙酸甲酯         | ND                          | 1.00                      | 0.952                     | 1.4~5.7        | 6.1            | 0.11                        | 0.18                        |
| 乙酸乙烯酯        | ND                          | 1.00                      | 0.961                     | 1.9~9.9        | 6.8            | 0.15                        | 0.22                        |
| 乙酸乙酯         | 1.09                        | 1.00                      | 2.10                      | 0.70~3.5       | 2.2            | 0.13                        | 0.18                        |
| 乙酸异丙酯        | ND                          | 1.00                      | 1.04                      | 0.70~3.7       | 2.4            | 0.08                        | 0.10                        |
| 乙酸丙酯         | 0.641                       | 1.00                      | 1.61                      | 0.77~3.5       | 2.1            | 0.11                        | 0.13                        |
| 乙酸仲丁酯        | ND                          | 1.00                      | 0.971                     | 0.88~4.1       | 2.9            | 0.07                        | 0.10                        |
| 乙酸异丁酯        | ND                          | 1.00                      | 0.975                     | 1.0~4.1        | 2.3            | 0.08                        | 0.10                        |
| 乙酸丁酯         | 1.05                        | 1.00                      | 2.03                      | 0.90~3.0       | 3.0            | 0.12                        | 0.20                        |
| 乙酸异戊酯        | ND                          | 1.00                      | 0.996                     | 1.0~4.3        | 4.8            | 0.08                        | 0.16                        |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | ND                          | 1.00                      | 0.970                     | 1.0~4.3        | 2.8            | 0.09                        | 0.11                        |
| 乙酸戊酯         | ND                          | 1.00                      | 0.966                     | 1.1~5.9        | 4.3            | 0.10                        | 0.15                        |

结论：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<sup>3</sup>、0.200 mg/m<sup>3</sup>和1.51 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.005 mg/m<sup>3</sup>、0.013 mg/m<sup>3</sup>~0.039 mg/m<sup>3</sup>和0.10 mg/m<sup>3</sup>~0.24 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为0.002 mg/m<sup>3</sup>~0.007 mg/m<sup>3</sup>、0.037 mg/m<sup>3</sup>~0.059 mg/m<sup>3</sup>和0.32 mg/m<sup>3</sup>~0.49 mg/m<sup>3</sup>。

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<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>和80.0 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.48 mg/m<sup>3</sup>、1.1 mg/m<sup>3</sup>~1.9 mg/m<sup>3</sup>和4.7 mg/m<sup>3</sup>~8.4 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为0.79 mg/m<sup>3</sup>~1.6 mg/m<sup>3</sup>、1.1 mg/m<sup>3</sup>~4.4 mg/m<sup>3</sup>和8.7 mg/m<sup>3</sup>~22 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对包装印刷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%，实验室间相对标准偏差为11%~14%，重复性限为0.016 mg/m<sup>3</sup>~0.067 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.047 mg/m<sup>3</sup>~0.21 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对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1.9%~16%，实验室间相对标准偏差为8.2%~10%，重复性限为0.075 mg/m<sup>3</sup>~0.12 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.097 mg/m<sup>3</sup>~0.17 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对汽车制造业固定污染源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%，实验室间相对标准偏差为6.1%~24%，重复性限为0.06 mg/m<sup>3</sup>~0.63 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.19 mg/m<sup>3</sup>~2.4 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对石油化学工业罐区存储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1.1%~12%，实验室间相对标准偏差为7.8%~13%，重复性限为0.12 mg/m<sup>3</sup>~8.5 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.49 mg/m<sup>3</sup>~14 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对石油化学工业聚乙烯醇（PVA）干燥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1.2%~7.9%，实验室间相对标准偏差为7.7%，重复性限为20 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为46 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对包装印刷工业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0.5%~10%，实验室间相对标准偏差为3.5%~6.0%，重复性限为0.09 mg/m<sup>3</sup>~0.19 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.14 mg/m<sup>3</sup>~0.23 mg/m<sup>3</sup>。

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<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.039 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.032 mg/m<sup>3</sup>~0.071 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对11种乙酸酯类化合物加标浓度为1.00 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.15 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.10 mg/m<sup>3</sup>~0.22 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.3 方法正确度数据汇总

表 2-9 正确度测试汇总表（环境空气和无组织排放监控点空气）

| 目标化合物 | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$<br>(%) |
|-------|------------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|
| 乙酸甲酯  | 0.017                        | 99.5          | 9.1               | 99.5 ± 18.2                       |
|       | 0.200                        | 98.6          | 8.7               | 98.6 ± 17.4                       |
|       | 1.51                         | 100           | 10.2              | 100 ± 20.4                        |
| 乙酸乙烯酯 | 0.017                        | 94.6          | 12.5              | 94.6 ± 25.0                       |
|       | 0.200                        | 95.1          | 7.9               | 95.1 ± 15.8                       |
|       | 1.51                         | 98.9          | 9.3               | 98.9 ± 18.76                      |
| 乙酸乙酯  | 0.017                        | 94.0          | 8.0               | 94.0 ± 16.0                       |
|       | 0.200                        | 98.6          | 6.9               | 98.6 ± 13.8                       |
|       | 1.51                         | 98.8          | 8.3               | 98.8 ± 16.6                       |
| 乙酸异丙酯 | 0.017                        | 104           | 9.3               | 104 ± 18.6                        |
|       | 0.200                        | 99.6          | 6.0               | 99.6 ± 12.0                       |
|       | 1.51                         | 98.6          | 7.2               | 98.6 ± 14.4                       |
| 乙酸丙酯  | 0.017                        | 97.1          | 8.3               | 97.1 ± 16.6                       |
|       | 0.200                        | 100           | 8.0               | 100 ± 16.0                        |
|       | 1.51                         | 98.2          | 8.1               | 98.2 ± 16.2                       |
| 乙酸仲丁酯 | 0.017                        | 96.6          | 4.2               | 96.6 ± 8.4                        |
|       | 0.200                        | 101           | 8.7               | 101 ± 17.4                        |
|       | 1.51                         | 97.9          | 7.4               | 97.9 ± 14.8                       |
| 乙酸异丁酯 | 0.017                        | 97.6          | 5.4               | 97.6 ± 10.8                       |
|       | 0.200                        | 101           | 8.6               | 101 ± 17.2                        |
|       | 1.51                         | 97.9          | 8.3               | 97.9 ± 16.6                       |
| 乙酸丁酯  | 0.017                        | 96.9          | 5.7               | 96.9 ± 11.4                       |
|       | 0.200                        | 102           | 9.5               | 102 ± 19.0                        |

| 目标化合物            | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$<br>(%) |
|------------------|------------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|
|                  | 1.51                         | 98.1          | 9.0               | 98.1 ± 18.0                       |
| 乙酸异戊酯            | 0.017                        | 97.7          | 3.9               | 97.7 ± 7.8                        |
|                  | 0.200                        | 102           | 9.5               | 102 ± 19.0                        |
|                  | 1.51                         | 97.5          | 9.7               | 97.5 ± 19.4                       |
| 1,3-二甲基丁醇乙<br>酸酯 | 0.017                        | 98.1          | 7.5               | 98.1 ± 15.0                       |
|                  | 0.200                        | 100           | 7.9               | 100 ± 15.8                        |
|                  | 1.51                         | 97.2          | 9.7               | 97.2 ± 19.4                       |
| 乙酸戊酯             | 0.017                        | 96.5          | 7.3               | 96.5 ± 14.6                       |
|                  | 0.200                        | 101           | 9.4               | 101 ± 18.8                        |
|                  | 1.51                         | 98.6          | 10.3              | 98.6 ± 20.6                       |

表 2-10 正确度测试汇总表（固定污染源有组织排放废气）

| 目标化合物            | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$<br>(%) |
|------------------|------------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|
| 乙酸甲酯             | 5.00                         | 101           | 8.8               | 101 ± 17.6                        |
|                  | 20.0                         | 102           | 7.3               | 102 ± 14.6                        |
|                  | 80.0                         | 96.2          | 6.8               | 96.2 ± 13.6                       |
| 乙酸乙烯酯            | 5.00                         | 101           | 8.5               | 101 ± 17.0                        |
|                  | 20.0                         | 97.4          | 5.2               | 97.4 ± 10.4                       |
|                  | 80.0                         | 99.7          | 4.8               | 99.7 ± 9.6                        |
| 乙酸乙酯             | 5.00                         | 103           | 6.8               | 103 ± 13.6                        |
|                  | 20.0                         | 99.3          | 1.6               | 99.3 ± 3.2                        |
|                  | 80.0                         | 99.6          | 3.2               | 99.6 ± 6.4                        |
| 乙酸异丙酯            | 5.00                         | 104           | 6.2               | 104 ± 12.4                        |
|                  | 20.0                         | 100           | 4.2               | 100 ± 8.4                         |
|                  | 80.0                         | 100           | 3.3               | 100 ± 6.6                         |
| 乙酸丙酯             | 5.00                         | 104           | 5.2               | 104 ± 10.4                        |
|                  | 20.0                         | 100           | 0.9               | 100 ± 1.8                         |
|                  | 80.0                         | 100           | 4.1               | 100 ± 8.2                         |
| 乙酸仲丁酯            | 5.00                         | 107           | 5.6               | 107 ± 11.2                        |
|                  | 20.0                         | 100           | 4.5               | 100 ± 9.0                         |
|                  | 80.0                         | 101           | 3.6               | 101 ± 7.2                         |
| 乙酸异丁酯            | 5.00                         | 108           | 7.7               | 108 ± 15.4                        |
|                  | 20.0                         | 100           | 2.0               | 100 ± 4.0                         |
|                  | 80.0                         | 100           | 4.6               | 100 ± 9.2                         |
| 乙酸丁酯             | 5.00                         | 108           | 6.8               | 108 ± 13.6                        |
|                  | 20.0                         | 102           | 2.8               | 102 ± 5.6                         |
|                  | 80.0                         | 100           | 5.5               | 100 ± 10.0                        |
| 乙酸异戊酯            | 5.00                         | 111           | 8.0               | 111 ± 16.0                        |
|                  | 20.0                         | 103           | 4.4               | 103 ± 8.8                         |
|                  | 80.0                         | 99.8          | 7.8               | 99.8 ± 15.6                       |
| 1,3-二甲基丁醇乙<br>酸酯 | 5.00                         | 110           | 8.0               | 110 ± 16.0                        |
|                  | 20.0                         | 103           | 4.7               | 103 ± 9.4                         |

| 目标化合物 | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$<br>(%) |
|-------|------------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|
|       | 80.0                         | 99.6          | 7.1               | 99.6±14.2                         |
| 乙酸戊酯  | 5.00                         | 111           | 10.8              | 111±21.6                          |
|       | 20.0                         | 105           | 4.7               | 105±9.4                           |
|       | 80.0                         | 100           | 9.2               | 100±18.4                          |

表 2-11 实际样品正确度测试汇总表（环境空气）

| 目标化合物            | 实际样品浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$<br>(%) |
|------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|
| 乙酸甲酯             | ND                             | 0.200                        | 0.193                        | 96.7          | 5.4               | 96.7±10.8                         |
| 乙酸乙烯酯            | ND                             | 0.200                        | 0.188                        | 94.0          | 4.1               | 94.0±8.2                          |
| 乙酸乙酯             | ND                             | 0.200                        | 0.192                        | 96.2          | 6.3               | 96.2±12.6                         |
| 乙酸异丙酯            | ND                             | 0.200                        | 0.193                        | 96.5          | 5.2               | 96.5±10.4                         |
| 乙酸丙酯             | ND                             | 0.200                        | 0.195                        | 97.2          | 5.4               | 97.2±10.8                         |
| 乙酸仲丁酯            | ND                             | 0.200                        | 0.193                        | 96.8          | 5.2               | 96.8±10.4                         |
| 乙酸异丁酯            | ND                             | 0.200                        | 0.194                        | 96.9          | 5.1               | 96.9±10.2                         |
| 乙酸丁酯             | ND                             | 0.200                        | 0.198                        | 98.8          | 7.4               | 98.8±14.8                         |
| 乙酸异戊酯            | ND                             | 0.200                        | 0.199                        | 99.8          | 8.7               | 99.8±17.4                         |
| 1,3-二甲基<br>丁醇乙酸酯 | ND                             | 0.200                        | 0.199                        | 99.6          | 8.7               | 99.6±17.4                         |
| 乙酸戊酯             | ND                             | 0.200                        | 0.208                        | 104           | 11.7              | 104±23.4                          |

表 2-12 实际样品正确度测试汇总表（固定污染源有组织排放废气）

| 目标化合物            | 实际样品浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 加标浓度<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | 总平均值<br>(mg/m <sup>3</sup> ) | $\bar{P}$ (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$<br>(%) |
|------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|
| 乙酸甲酯             | ND                             | 1.00                         | 0.952                        | 95.2          | 6.1               | 95.2±12.2                         |
| 乙酸乙烯酯            | ND                             | 1.00                         | 0.961                        | 96.1          | 6.8               | 96.1±13.6                         |
| 乙酸乙酯             | 1.09                           | 1.00                         | 2.10                         | 101           | 7.5               | 101±15.0                          |
| 乙酸异丙酯            | ND                             | 1.00                         | 1.04                         | 104           | 2.4               | 104±4.8                           |
| 乙酸丙酯             | 0.641                          | 1.00                         | 1.61                         | 97.2          | 4.5               | 97.2±9.0                          |
| 乙酸仲丁酯            | ND                             | 1.00                         | 0.971                        | 97.1          | 2.9               | 97.1±5.8                          |
| 乙酸异丁酯            | ND                             | 1.00                         | 0.975                        | 97.5          | 2.3               | 97.5±4.6                          |
| 乙酸丁酯             | 1.05                           | 1.00                         | 2.03                         | 98.1          | 7.9               | 98.1±15.8                         |
| 乙酸异戊酯            | ND                             | 1.00                         | 0.996                        | 99.6          | 4.8               | 99.6±9.6                          |
| 1,3-二甲基<br>丁醇乙酸酯 | ND                             | 1.00                         | 0.970                        | 97.0          | 2.8               | 97.0±5.6                          |
| 乙酸戊酯             | ND                             | 1.00                         | 0.966                        | 96.6          | 4.3               | 96.6±8.6                          |

结论：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<sup>3</sup>、0.200 mg/m<sup>3</sup>和1.51 mg/m<sup>3</sup>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%±25.0%~104%±18.6%，95.1%±15.8%~102%±19.0%，97.2%±19.4%~100%±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<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>和80.0

mg/m<sup>3</sup>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%±17.6%~111%±21.6%，97.4%±10.4%~102%±14.6%，96.2%±13.6%~100%±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<sup>3</sup>的环境空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%，加标回收率最终值分别为94.0%±8.2%~104%±23.4%。

7家实验室分别对11种乙酸酯类化合物加标浓度为1.00 mg/m<sup>3</sup>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95.2%~104%，加标回收率最终值分别为95.2%±12.2%~104%±4.8%。

## 2.4 质量保证与质量控制指标汇总

表 2-13 质控指标数据汇总表（标准气体）

| 目标化合物 | 实验室号 | 校准曲线相关系数 |        | 中间点浓度测定相对误差（%） |      |
|-------|------|----------|--------|----------------|------|
|       |      | 低分流比     | 中分流比   | 低分流比           | 中分流比 |
| 乙酸甲酯  | 1    | 0.9991   | 0.9999 | 6.5            | 10   |
|       | 2    | 0.9997   | 0.995  | 2.3            | 2.0  |
|       | 3    | 0.9998   | 0.997  | 2.0            | 4.7  |
|       | 4    | 0.9996   | 0.9999 | 2.3            | 10   |
|       | 5    | 0.998    | 0.9996 | 15             | 4.3  |
|       | 6    | 0.9999   | 0.9999 | 1.3            | 5.3  |
|       | 7    | 0.9999   | 0.9992 | 0.4            | 4.4  |
| 乙酸乙烯酯 | 1    | 0.9994   | 0.9997 | 6.9            | 4.3  |
|       | 2    | 0.997    | 0.998  | 12             | 2.1  |
|       | 3    | 0.9997   | 0.998  | 2.9            | 7.6  |
|       | 4    | 0.998    | 0.9999 | 7.3            | 13   |
|       | 5    | 0.9997   | 0.9996 | 17             | 6.6  |
|       | 6    | 0.9999   | 0.9999 | 6.7            | 4.6  |
|       | 7    | 0.9999   | 0.9996 | 8.9            | 5.7  |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.9999   | 0.9999 | 5.5            | 3.9  |
|       | 2    | 0.9995   | 0.999  | 1.3            | 1.3  |
|       | 3    | 0.9999   | 0.998  | 6.5            | 2.0  |
|       | 4    | 0.9999   | 0.9999 | 1.1            | 6.7  |
|       | 5    | 0.9991   | 0.9998 | 7.5            | 1.3  |
|       | 6    | 0.9999   | 0.9999 | 0.1            | 5.0  |
|       | 7    | 0.9999   | 0.9997 | 3.9            | 2.5  |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 0.9999   | 0.9999 | 3.6            | 0.7  |
|       | 2    | 0.9994   | 0.999  | 0.5            | 0.8  |
|       | 3    | 0.9998   | 0.998  | 1.4            | 1.5  |
|       | 4    | 0.9999   | 0.9999 | 3.3            | 5.2  |
|       | 5    | 0.9992   | 0.9999 | 8.3            | 6.3  |
|       | 6    | 0.9999   | 0.9999 | 4.2            | 3.8  |
|       | 7    | 0.9999   | 0.9997 | 4.5            | 3.1  |
| 乙酸丙酯  | 1    | 0.9999   | 0.9999 | 5.5            | 0.2  |

| 目标化合物        | 实验室号 | 校准曲线相关系数 |        | 中间点浓度测定相对误差 (%) |      |
|--------------|------|----------|--------|-----------------|------|
|              |      | 低分流比     | 中分流比   | 低分流比            | 中分流比 |
|              | 2    | 0.9993   | 0.9999 | 0.5             | 1.1  |
|              | 3    | 0.9998   | 0.998  | 0.1             | 5.2  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.9999 | 0.8             | 5.7  |
|              | 5    | 0.9995   | 0.9998 | 9.6             | 4.5  |
|              | 6    | 0.9999   | 0.9998 | 3.2             | 4.3  |
|              | 7    | 0.9999   | 0.9999 | 2.0             | 2.5  |
| 乙酸仲丁酯        | 1    | 0.9999   | 0.9999 | 3.3             | 2.0  |
|              | 2    | 0.9997   | 0.9998 | 8.0             | 1.1  |
|              | 3    | 0.9997   | 0.998  | 0.6             | 1.2  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.9999 | 1.2             | 3.6  |
|              | 5    | 0.9992   | 0.9997 | 13              | 10   |
|              | 6    | 0.9999   | 0.9996 | 5.9             | 3.5  |
|              | 7    | 0.9999   | 0.9999 | 1.5             | 3.4  |
| 乙酸异丁酯        | 1    | 0.9999   | 0.9999 | 3.3             | 1.5  |
|              | 2    | 0.9996   | 0.9998 | 1.3             | 1.0  |
|              | 3    | 0.9998   | 0.997  | 3.8             | 4.7  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.9999 | 1.1             | 3.9  |
|              | 5    | 0.9994   | 0.9992 | 12              | 3.2  |
|              | 6    | 0.9999   | 0.9997 | 6.5             | 2.7  |
|              | 7    | 0.9999   | 0.9999 | 2.3             | 3.5  |
| 乙酸丁酯         | 1    | 0.9998   | 0.9999 | 4.2             | 1.1  |
|              | 2    | 0.9990   | 0.9998 | 1.5             | 1.2  |
|              | 3    | 0.9999   | 0.998  | 0.7             | 3.6  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.9999 | 0.8             | 3.8  |
|              | 5    | 0.9993   | 0.9999 | 11              | 3.3  |
|              | 6    | 0.9999   | 0.9992 | 6.1             | 2.5  |
|              | 7    | 0.9999   | 0.9999 | 2.4             | 3.5  |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 0.9995   | 0.9999 | 1.4             | 1.4  |
|              | 2    | 0.9993   | 0.9999 | 3.8             | 0.7  |
|              | 3    | 0.9998   | 0.9994 | 1.9             | 1.3  |
|              | 4    | 0.9997   | 0.9999 | 2.2             | 3.0  |
|              | 5    | 0.9991   | 0.9997 | 8.5             | 5.8  |
|              | 6    | 0.9999   | 0.998  | 9.4             | 2.3  |
|              | 7    | 0.9999   | 0.9999 | 2.1             | 3.7  |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 0.9994   | 0.9999 | 5.0             | 1.9  |
|              | 2    | 0.9995   | 0.9999 | 1.3             | 1.3  |
|              | 3    | 0.9998   | 0.999  | 1.4             | 0.2  |
|              | 4    | 0.9996   | 0.9999 | 0.7             | 2.2  |
|              | 5    | 0.9993   | 0.9998 | 11              | 1.0  |
|              | 6    | 0.9998   | 0.998  | 11              | 2.4  |
|              | 7    | 0.9998   | 0.9999 | 1.8             | 4.8  |
| 乙酸戊酯         | 1    | 0.9993   | 0.9999 | 3.6             | 0.5  |
|              | 2    | 0.997    | 0.9998 | 6.8             | 1.0  |
|              | 3    | 0.9995   | 0.998  | 2.1             | 5.0  |

| 目标化合物 | 实验室号 | 校准曲线相关系数 |        | 中间点浓度测定相对误差 (%) |      |
|-------|------|----------|--------|-----------------|------|
|       |      | 低分流比     | 中分流比   | 低分流比            | 中分流比 |
|       | 4    | 0.9995   | 0.9999 | 1.6             | 2.9  |
|       | 5    | 0.998    | 0.9998 | 3.2             | 8.4  |
|       | 6    | 0.9998   | 0.996  | 8.9             | 2.8  |
|       | 7    | 0.9998   | 0.9999 | 3.4             | 4.2  |

表 2-14 质控指标数据汇总表（标准溶液）

| 目标化合物 | 实验室号 | 校准曲线相关系数 |        | 中间点浓度测定相对误差 (%) |      |
|-------|------|----------|--------|-----------------|------|
|       |      | 低分流比     | 中分流比   | 低分流比            | 中分流比 |
| 乙酸甲酯  | 1    | 0.9993   | 0.998  | 10              | 12   |
|       | 2    | 0.998    | 0.995  | 16              | 18   |
|       | 3    | 0.996    | 0.995  | 1.0             | 0.4  |
|       | 4    | 0.998    | 0.9995 | 1.9             | 15   |
|       | 6    | 0.9995   | 0.997  | 16              | 1.0  |
|       | 7    | 0.9998   | 0.9994 | 3.5             | 1.5  |
| 乙酸乙烯酯 | 1    | 0.9993   | 0.9996 | 3.0             | 1.1  |
|       | 2    | 0.998    | 0.998  | 17              | 4.0  |
|       | 3    | 0.9994   | 0.9995 | 5.8             | 2.7  |
|       | 4    | 0.9991   | 0.998  | 10              | 12   |
|       | 6    | 0.9992   | 0.9997 | 17              | 0.5  |
|       | 7    | 0.995    | 0.998  | 11              | 1.6  |
| 乙酸乙酯  | 1    | 0.998    | 0.9998 | 1.0             | 1.7  |
|       | 2    | 0.9999   | 0.9998 | 12              | 1.3  |
|       | 3    | 0.9999   | 0.9997 | 1.1             | 1.9  |
|       | 4    | 0.9993   | 0.9992 | 0.5             | 6.7  |
|       | 6    | 0.9998   | 0.9993 | 3.6             | 2.2  |
|       | 7    | 0.9993   | 0.9996 | 3.8             | 1.7  |
| 乙酸异丙酯 | 1    | 0.9994   | 0.9999 | 3.6             | 1.1  |
|       | 2    | 0.9999   | 0.9998 | 10              | 1.3  |
|       | 3    | 0.9999   | 0.9993 | 1.5             | 1.9  |
|       | 4    | 0.9999   | 0.9991 | 3.6             | 3.7  |
|       | 6    | 0.9996   | 0.9997 | 5.1             | 2.7  |
|       | 7    | 0.9991   | 0.9996 | 2.9             | 0.2  |
| 乙酸丙酯  | 1    | 0.998    | 0.9995 | 0.5             | 4.5  |
|       | 2    | 0.9999   | 0.9999 | 2.1             | 0.9  |
|       | 3    | 0.9996   | 0.9997 | 2.4             | 0.4  |
|       | 4    | 0.9998   | 0.998  | 1.5             | 1.6  |
|       | 6    | 0.9996   | 0.9997 | 6.2             | 2.5  |
|       | 7    | 0.9991   | 0.9995 | 3.2             | 0.2  |
| 乙酸仲丁酯 | 1    | 0.9991   | 0.9999 | 0.5             | 0.0  |
|       | 2    | 0.9999   | 0.9998 | 3.5             | 0.4  |
|       | 3    | 0.9999   | 0.9994 | 3.1             | 0.8  |
|       | 4    | 0.9999   | 0.998  | 8.1             | 0.3  |
|       | 6    | 0.9996   | 0.9997 | 3.5             | 0.7  |
|       | 7    | 0.9993   | 0.9997 | 2.7             | 0.2  |
| 乙酸异丁酯 | 1    | 0.9992   | 0.9999 | 0.6             | 0.2  |

| 目标化合物        | 实验室号 | 校准曲线相关系数 |        | 中间点浓度测定相对误差 (%) |      |
|--------------|------|----------|--------|-----------------|------|
|              |      | 低分流比     | 中分流比   | 低分流比            | 中分流比 |
|              | 2    | 0.9999   | 0.9998 | 4.6             | 0.3  |
|              | 3    | 0.9994   | 0.9997 | 1.1             | 1.6  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.998  | 6.6             | 0.0  |
|              | 6    | 0.9995   | 0.9997 | 4.4             | 0.9  |
|              | 7    | 0.9992   | 0.9996 | 3.6             | 0.4  |
| 乙酸丁酯         | 1    | 0.998    | 0.9999 | 0.4             | 0.7  |
|              | 2    | 0.9999   | 0.9998 | 4.6             | 0.4  |
|              | 3    | 0.9998   | 0.9997 | 1.0             | 1.2  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.998  | 5.3             | 0.4  |
|              | 6    | 0.9994   | 0.9997 | 4.0             | 1.1  |
|              | 7    | 0.9999   | 0.9993 | 3.1             | 0.2  |
| 乙酸异戊酯        | 1    | 0.9993   | 0.9999 | 0.5             | 0.6  |
|              | 2    | 0.9999   | 0.9999 | 5.7             | 0.2  |
|              | 3    | 0.9998   | 0.9995 | 1.0             | 5.1  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.998  | 8.0             | 0.8  |
|              | 6    | 0.9994   | 0.9998 | 3.6             | 1.3  |
|              | 7    | 0.9991   | 0.9997 | 2.6             | 0.4  |
| 1,3-二甲基丁醇乙酸酯 | 1    | 0.9993   | 0.9999 | 0.1             | 0.2  |
|              | 2    | 0.9999   | 0.9999 | 5.1             | 0.3  |
|              | 3    | 0.9998   | 0.9998 | 0.4             | 0.7  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.998  | 11              | 1.6  |
|              | 6    | 0.9995   | 0.9998 | 8.8             | 0.5  |
|              | 7    | 0.9993   | 0.9995 | 2.3             | 0.2  |
| 乙酸戊酯         | 1    | 0.9993   | 0.9999 | 1.0             | 0.7  |
|              | 2    | 0.9999   | 0.9998 | 8.3             | 0.3  |
|              | 3    | 0.9999   | 0.9998 | 1.5             | 0.6  |
|              | 4    | 0.9999   | 0.998  | 7.7             | 0.7  |
|              | 6    | 0.9994   | 0.9997 | 3.4             | 1.7  |
|              | 7    | 0.9999   | 0.9996 | 1.6             | 0.1  |

结论：采用标准气体时，低分流比标准曲线相关系数介于 0.997~0.9999 之间，高分流比标准曲线相关系数介于 0.995~0.9999 之间；低分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 0.1%~17%之间，高分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 0.2%~13%之间；采用标准液体时，低分流比标准曲线相关系数介于 0.995~0.9999 之间，高分流比标准曲线相关系数介于 0.995~0.9999 之间；低分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 0.1%~17%之间，高分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 0.0%~18%之间。

### 3 方法验证结论

编制组在统计 7 家方法验证数据时，所有数据全部采用，未进行取舍。验证结果如下：

#### (5) 检出限和测定下限

当环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 1200 mL（标准状态下的干排气）时，本方法检出限为 0.003 mg/m<sup>3</sup>~0.005 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.012 mg/m<sup>3</sup>~0.020 mg/m<sup>3</sup>；当固

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，本方法检出限为0.02 mg/m<sup>3</sup>~0.03 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.08 mg/m<sup>3</sup>~0.12 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）、《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）、《大气污染物综合排放标准》（DB 31/933-2015）、《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018）、《恶臭（异味）污染物排放标准》（DB 31/1025-2016）等国家和地方污染物排放标准限值的要求。

#### （6）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 mg/m<sup>3</sup>、0.200 mg/m<sup>3</sup>和1.51 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.005 mg/m<sup>3</sup>、0.013 mg/m<sup>3</sup>~0.039 mg/m<sup>3</sup>和0.10 mg/m<sup>3</sup>~0.24 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为0.002 mg/m<sup>3</sup>~0.007 mg/m<sup>3</sup>、0.037 mg/m<sup>3</sup>~0.059 mg/m<sup>3</sup>和0.32 mg/m<sup>3</sup>~0.49 mg/m<sup>3</sup>。

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<sup>3</sup>、20.0 mg/m<sup>3</sup>和80.0 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.48 mg/m<sup>3</sup>、1.1 mg/m<sup>3</sup>~1.9 mg/m<sup>3</sup>和4.7 mg/m<sup>3</sup>~8.4 mg/m<sup>3</sup>；再现性限分别为0.79 mg/m<sup>3</sup>~1.6 mg/m<sup>3</sup>、1.1 mg/m<sup>3</sup>~4.4 mg/m<sup>3</sup>和8.7 mg/m<sup>3</sup>~22 mg/m<sup>3</sup>。

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 mg/m<sup>3</sup>~0.067 mg/m<sup>3</sup>和0.075 mg/m<sup>3</sup>~0.12 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.047 mg/m<sup>3</sup>~0.21 mg/m<sup>3</sup>和0.097 mg/m<sup>3</sup>~0.17 mg/m<sup>3</sup>。

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 mg/m<sup>3</sup>~0.63 mg/m<sup>3</sup>、0.12 mg/m<sup>3</sup>~8.5 mg/m<sup>3</sup>、20 mg/m<sup>3</sup>和0.09 mg/m<sup>3</sup>~0.19 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.19 mg/m<sup>3</sup>~2.4 mg/m<sup>3</sup>、0.49 mg/m<sup>3</sup>~14 mg/m<sup>3</sup>、46 mg/m<sup>3</sup>和0.14 mg/m<sup>3</sup>~0.23 mg/m<sup>3</sup>。

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<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.039 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.032 mg/m<sup>3</sup>~0.071 mg/m<sup>3</sup>。

7家实验室分别对11种乙酸酯类化合物加标浓度为1.00 mg/m<sup>3</sup>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 mg/m<sup>3</sup>~0.15 mg/m<sup>3</sup>，再现性限为0.10 mg/m<sup>3</sup>~0.22 mg/m<sup>3</sup>。

#### （7）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 $0.017\text{ mg/m}^3$ 、 $0.200\text{ mg/m}^3$ 和 $1.51\text{ mg/m}^3$ 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 $94.0\%\sim 104\%$ ， $95.1\%\sim 102\%$ ， $97.2\%\sim 100\%$ ；加标回收率最终值分别为 $94.6\%\pm 25.0\%$ 、 $104\%\pm 18.6\%$ ， $95.1\%\pm 15.8\%$ 、 $102\%\pm 19.0\%$ ， $97.2\%\pm 19.4\%$ 、 $100\%\pm 20.4\%$ 。

7家实验室分别对11种乙酸酯类化合物加标浓度为 $5.00\text{ mg/m}^3$ 、 $20.0\text{ mg/m}^3$ 和 $80.0\text{ mg/m}^3$ 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 $101\%\sim 111\%$ ， $97.4\%\sim 105\%$ ， $96.2\%\sim 101\%$ ；加标回收率最终值分别为 $101\%\pm 17.6\%$ 、 $111\%\pm 21.6\%$ ， $97.4\%\pm 10.4\%$ 、 $102\%\pm 14.6\%$ ， $96.2\%\pm 13.6\%$ 、 $100\%\pm 18.4\%$ 。

7家实验室分别对11种乙酸酯类化合物加标浓度为 $0.200\text{ mg/m}^3$ 的环境空气统一实际加标样品和加标浓度为 $1.00\text{ mg/m}^3$ 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 $94.0\%\sim 104\%$ ， $95.2\%\sim 104\%$ ；加标回收率最终值分别为 $94.0\%\pm 8.2\%$ 、 $104\%\pm 23.4\%$ ， $95.2\%\pm 12.2\%$ 、 $104\%\pm 4.8\%$ 。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

#### (8) 质量保证与质量控制指标

7家实验室空白样品测定结果均为未检出，低分流比标准曲线相关系数介于 $0.997\sim 0.9999$ 之间，高分流比标准曲线相关系数介于 $0.995\sim 0.9999$ 之间；低分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 $0.1\%\sim 17\%$ 之间，高分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 $0.2\%\sim 13\%$ 之间。

采用标准气体时，低分流比标准曲线相关系数介于 $0.997\sim 0.9999$ 之间，高分流比标准曲线相关系数介于 $0.995\sim 0.9999$ 之间；低分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 $0.1\%\sim 17\%$ 之间，高分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 $0.2\%\sim 13\%$ 之间；采用标准液体时，低分流比标准曲线相关系数介于 $0.995\sim 0.9999$ 之间，高分流比标准曲线相关系数介于 $0.995\sim 0.9999$ 之间；低分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 $0.1\%\sim 17\%$ 之间，高分流比标准曲线中间浓度点测定相对误差在 $0.0\%\sim 18\%$ 之间。

质量保证与质量控制指标达到预期要求。