

《环境空气和废气 10种乙酸酯类化合物的测定 固体吸附-溶剂解吸/气相色谱法》
(征求意见稿)

编制说明

《环境空气和废气 10种乙酸酯类化合物的测定 固体吸附-溶剂解吸/气相色谱法》标准编制组
二〇二五年十一月

项目名称：环境空气和废气 10种乙酸酯类化合物的测定 固体吸附
-溶剂解吸/气相色谱法

项目统一编号：2013-23

项目承担单位：天津市生态环境监测中心

编制组主要成员：王艳丽、陈 晨、左 明、崔连喜、赵志强、张 静、杨
璟爱、张海波、王洪乾、吴宇峰

中国环境监测总站技术管理负责人：郑晓燕

环境标准研究所技术管理负责人：雷 晶

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	标准制修订的必要性分析	3
2.1	乙酸酯类化合物的理化性质与环境危害	3
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	9
2.3	相关法律法规的需要	9
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	15
3.3	国内外相关文献方法研究	17
3.4	本标准与国内外标准的异同	20
4	标准制订的基本原则和技术路线	20
4.1	标准制订的基本原则	20
4.2	标准制订的技术路线	21
5	方法研究报告	22
5.1	方法研究的目标	22
5.2	方法原理	23
5.3	试剂和材料	23
5.4	仪器和设备	29
5.5	样品采集	40
5.6	样品保存	44
5.7	样品前处理	44
5.8	分析步骤	46
5.9	干扰与消除	52
5.10	结果计算与表示	57
5.11	方法特性指标的确定	57
5.12	质量保证和质量控制	64
5.13	注意事项	65
5.14	方法的适用性	65
6	方法比对	66
6.1	方法比对方案	66
6.2	方法比对结果	67
7	方法验证	68
7.1	参与方法验证的实验室基本情况	68
7.2	方法验证方案	70

7.3 方法验证过程	72
8 与开题报告的差异说明	73
9 参考文献	73
附件 1 方法验证报告	77

《环境空气和废气 10 种乙酸酯类化合物的测定 固体吸附-溶剂解吸/气相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《生态环境标准管理办法》（生态环境部令2020年第17号）的有关要求，2021年2月，生态环境部生态环境监测司发布了《关于开展〈空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法〉等13项生态环境监测标准制修订工作的通知》（监测函〔2021〕13号），重新下达了《空气和废气 乙酸酯类的测定 固体吸附-溶剂解吸 气相色谱法》的项目计划，项目统一编号仍保持为2013-23，天津市生态环境监测中心承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021年3月，天津市生态环境监测中心接到生态环境部下发的标准制修订任务后，立即成立了由中心相关技术骨干人员组成的标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。标准编制组成员包括多名长期从事有机物检测分析和工作经验丰富现场废气采样的同志。

1.2.2 调研国内外相关标准和文献资料

2021年3月，标准编制组根据标准制修订项目计划的要求，分别收集国家和各省市包含乙酸酯类的挥发性有机物管控的法律法规和部门文件，重点是废气挥发性有机物排放控制的大气污染物排放标准，以及国内外关于环境空气和废气中乙酸酯类测定相关的方法标准和文献资料。

查阅的文献资料主要集中于乙酸酯类的基本理化性质、环境危害、相关法律法规、限值标准、研究现状、检测方法等资料。通过对相关管控的政策要求、排放标准和方法标准的比较分析，找出当前空气和废气中乙酸酯类监测技术体系中目标物种类，重点调研了气相色谱法测定环境空气和废气中乙酸酯类的应用情况，包括国内外相关分析方法比较、研究与分析；同时对方法的适用范围和检出限等应用情况进行了分析，确定了标准测定范围和目标化合物，并根据调研结果确定此标准制订的基本原则和技术路线。

1.2.3 编制开题论证报告和标准文本草案

2021年4月~2024年6月，根据研究确定标准适用范围和制订技术路线；由技术人员对方法进行条件试验研究，确定分析方法标准主要技术内容，并开展实验室内标准方法关键技术研究实验，包括样品采集、方法前处理条件、仪器分析条件和方法精密性、正确性、检出限和线性范围、方法的适用性验证以及质量保证和质量控制方法。标准编制组针对天津市

相关企业开展了调查,从中选出了电子行业、喷漆行业等企业开展现场试验并进行方法比对。其中 2023 年 5 月和 2024 年 3 月完成两次专家意见的修改和补充实验工作。标准编制组根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)、《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4 号)和《生态环境标准管理办法》(生态环境部令 2020 年第 17 号)的相关要求,标准编制组编写完成《空气和废气 乙酸酯类的测定 固体吸附-溶剂解吸 气相色谱法》标准文本草案和开题论证报告。

1.2.4 开题论证

2024 年 7 月 26 日,生态环境部生态环境监测司组织召开了开题论证会。专家组听取了标准组的汇报,经质询、讨论,专家组通过了标准的开题论证,并提出具体修改意见和建议如下:

(1) 补充主要污染源废气排放特征以及环境空气中乙酸酯类本底研究情况等相关调研内容;

(2) 进一步完善污染源采样的方案研究,完善温湿度对采样的影响以及吸附管吸附容量的实验,完善样品保存、标准溶液保存,固体吸附、溶剂解吸实验;

(3) 细化方法验证方案,实际样品验证尽可能覆盖典型污染源;

(4) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020),《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010)的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

1.2.5 开展补充实验工作

2024 年 8 月~2025 年 3 月,根据开题论证会专家意见,标准编制组制定了标准方法补充实验,主要内容有:

(1) 根据专家意见,补充了主要污染源废气排放特征以及环境空气中乙酸酯类本底研究情况。

(2) 针对固定污染源有组织排放废气除水干扰开展采样相关实验,梳理不同行业典型污染源企业的生产工艺、废气成分及排放特征,模拟高温、高湿条件下的废气采样除水处理方案,优化样品采集系统中除水装置;并选取天津市石油炼制与石油化学行业、涂料和油墨制造业、家具制造行业等多家代表性企业开展实际样品采集,验证方法适用性。

(3) 根据专家意见,进一步完善吸附管吸附容量、样品保存条件、样品解吸等相关实验。

通过补充实验,标准编制组完善了标准的技术路线,按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的要求以及开题论证会的意见,建立本标准的验证方案。

同时,根据专家意见,按照本标准研究乙酸酯类的具体数量,将标准名称规范为《空气和废气 10 种乙酸酯的测定 固体吸附-溶剂解吸/气相色谱法》。

1.2.6 方法验证工作

2025 年 4 月~2025 年 6 月,组织开展方法验证。选取了南北方不同城市不同水平 7 家具备资质的实验室,覆盖国内外不同品牌气相色谱仪,非统一实际废气样品来自乙酸酯类污染源企业。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)要求进行方法验

证。标准编制组对各实验室的验证数据进行了汇总与统计计算，编写完成了标准的方法验证报告。

1.2.7 编写标准方法征求意见稿和编制说明

2025 年 6 月，完成标准《空气和废气 10 种乙酸酯的测定 固体吸附-溶剂解吸/气相色谱法》（征求意见稿）及编制说明的编写。

1.2.8 征求意见稿技术审查会

2025 年 9 月 4 日，通过生态环境部生态环境监测司组织召开的标准征求意见稿技术审查会，形成以下审议意见：

1、标准名称修改为《环境空气和废气 10 种乙酸酯类化合物的测定 固体吸附-溶剂解吸/气相色谱法》；

2、完善废气中含湿量的采样条件，补充其他除湿装置的适用性情况；

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）对标准文本进行编辑性修改。

标准编制组根据专家意见，在文本中将“空气”替换为“环境空气”；对 6.5 修改为制冷除湿装置，并修改了图 2 中相应的图例表示；对 4 干扰消除、7.3 试样的制备重新进行了表述；对 12 注意事项重新进行了表述，并增加了新注意事项。在编制说明中将“空气”替换为“环境空气”；在 5.4.2.2 制冷除湿装置中完善了废气中含湿量要求的说明，修改了除湿装置相应的说明和图例；在 2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要中增加最新的控制标准；6 方法比对中增加差异性分析部分；完善编制说明中的细节表述。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 乙酸酯类化合物的理化性质与环境危害

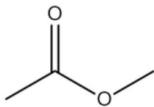
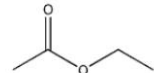
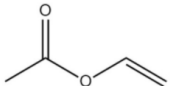
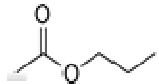
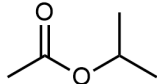
2.1.1 基本理化性质

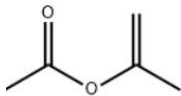
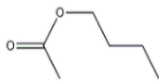
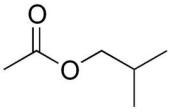
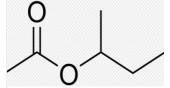
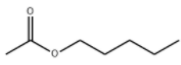
乙酸酯类化合物是指乙酸与其他醇类生成的酯类，多为无色透明，有香气，微溶于水，能与乙醇、乙醚、苯、氯仿、二硫化碳等有机溶剂混溶，乙酸酯类化合物广泛应用于溶剂、增塑剂、表面活性剂及聚合物单体等领域，主要用作涂料、油墨和粘合剂配方中的活性溶剂，也可用作制药和有机化学合成的工艺溶剂。

常见的乙酸酯类化合物主要有乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯及其异构体。

常见乙酸酯类化合物理化性质和主要应用见表 1。

表 1 10 种乙酸酯类化合物的物理化学参数及用途

序号	化合物名称	CAS 号	分子式	结构式	理化性质	应用
1	乙酸甲酯	79-20-9	C ₃ H ₆ O ₂		外观与性状：无色透明液体，具有香味；熔点（℃）：-98.7，沸点（℃）：57.8；密度：0.92 g/cm ³ ；饱和蒸气压（kPa）：13.33；溶解性：微溶于水，可混溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂；稳定性和反应活性：稳定；危险特性：易燃，具有麻醉和刺激作用。	用于生产油漆、油脂、涂料、香料、人造革等领域，用于煤加工领域，用作生产聚酯产品，在硝基纤维素和乙酸纤维素的生产中发挥着重要作用；羰基化生产乙酐过程中，作为重要原料参与反应。
2	乙酸乙酯	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂		外观与性状：无色澄清液体，有强烈的醚似的气味；熔点（℃）：-83.6，沸点（℃）：77.2；密度：0.90 g/cm ³ ；饱和蒸气压（kPa）：13.33；溶解性：微溶于水，溶于醇、酮、醚、氯仿等多数有机溶剂。	用于溶解硝化纤维素、油墨、油脂等，用于造漆、人造革、塑料制品、染料、药物和香料等的原料；作为制作卤代乙烷的重要原料。
3	乙酸乙烯酯	108-05-4	C ₄ H ₆ O ₂		外观与性状：无色液体，具有甜的醚味；熔点（℃）：-93.2，沸点（℃）：71.8~73；密度：0.93 g/cm ³ ；蒸气压（kPa）：13.3；溶解性：微溶于水，溶于醇、丙酮、苯、氯仿；稳定性：稳定；危险特性：易燃液体，低毒类。	用于纤维合成及聚乙烯醇树脂的生产，可生产用途多样的粘合剂，可以与氯乙烯等不同物质反应制成性能各异的高分子合成材料。
4	乙酸丙酯	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂		外观与性状：无色液体，具有柔和的水果香味；熔点（℃）：-92.5，沸点（℃）：101.6；密度：0.8878 g/cm ³ ；溶解性：与醇、醚、酮、烃类互溶，微溶于水；危险特性：易燃液体，微毒。	用作油墨、涂料、清漆、硝基喷漆、各种树脂的优良溶剂及香精香料行业；主要用以配制梨和醋栗等型香精，亦用作水果型香料的溶剂。
5	乙酸异丙酯	108-21-4	C ₅ H ₁₀ O ₂		外观与性状：无色透明液体，有果子样的芳香气味；熔点（℃）：-73，沸点（℃）：88.4；密度：0.87 g/cm ³ ；饱和蒸气压（kPa）：5.33；溶解性：微溶于水，可混溶于醇、乙醚、酯等有机溶剂；危险特性：易燃液体。	用作印刷油墨和涂料的溶剂，用作药物生产中的萃取剂及香料组分和工业上常用的脱水剂；用作化学反应溶剂、印刷油墨溶剂、药物提取溶剂等。

序号	化合物名称	CAS 号	分子式	结构式	理化性质	应用
6	乙酸异丙烯酯	108-22-5	C ₅ H ₈ O ₂		外观与性状：无色、透明液体；熔点（℃）：-92.9；沸点（℃）：92~94；密度：0.913 g/cm ³ ；溶解性：可混溶于醇、醚、酮等；稳定性：稳定；危险特性：易燃液体。	用作分析试剂，用作肤轻松系列产品的精制溶剂。
7	乙酸丁酯	123-86-4	C ₆ H ₁₂ O ₂		外观与性状：无色透明液体，有果子香味；熔点（℃）：-73.5，沸点（℃）：126.1；密度：0.88 g/cm ³ ；溶解性：微溶于水，溶于醇、醚等多数有机溶剂；危险特性：易燃液体。	用作喷漆，人造革，胶片，硝化棉，树胶等溶剂，用于调制香料和药物。
8	乙酸异丁酯	110-19-0	C ₆ H ₁₂ O ₂		外观与性状：常温下为无色透明液体，具有柔和水果酯香味；熔点（℃）：-99，沸点（℃）：118；密度：0.87 g/cm ³ ；溶解性：微溶于水，可混溶于乙醇、乙醚；稳定性：在弱酸性介质中较稳定危险特性：易燃液体。	用作硝基漆和过氯乙烯漆的稀释剂，用作溶剂，塑料印花浆的稀释剂、制药行业的萃取剂。
9	乙酸仲丁酯	105-46-4	C ₆ H ₁₂ O ₂		外观与性状：无色液体，有水果香味；熔点（℃）：-98.9，沸点（℃）：112.3；密度：0.86 g/cm ³ ；溶解性：不溶于水，可混溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂。危险特性：易燃液体。	用于漆用溶剂、稀释剂、各种植物油与树脂溶剂；还用于塑料和香料制造，汽油抗爆剂。
10	乙酸戊酯	628-63-7	C ₇ H ₁₄ O ₂		外观与性状：无色液体，具香蕉香味；熔点（℃）：-70.8，沸点（℃）：149.25；密度：0.8756 g/cm ³ ；溶解性：与乙醇、乙醚、苯等有机溶剂混溶，难溶于水；危险特性：易燃液体，低毒。	用作油漆、涂料、香料、化妆品、粘结剂、人造革等的溶剂，用作青霉素生产的萃取剂。

2.1.2 应用行业

近年来,全球乙酸酯类化合物的生产能力呈现出持续增长的态势。在众多乙酸酯类化合物产品中,乙酸乙酯的生产规模相对较大。据统计,当前全球乙酸乙酯的年生产能力已达到约 300 万吨。其中,中国作为全球最大的乙酸乙酯生产国,年生产能力超过 100 万吨,占全球总产能的 33.33%;美国紧随年生产能力约为 50 万吨,占全球总产能的 16.67%;印度则位居第三,年生产能力约为 40 万吨,占全球总产能的 13.33%。英国 BP 化学公司是全球最大的乙酸乙酯生产厂家,其生产能力为 22.0 万吨/年,约占世界产能的 9.91%;我国江苏索普集团公司位居第二,生产能力为 20.0 万吨/年,约占 9.01%。乙酸乙烯酯的生产能力也在逐年增长。2024 年,全球乙酸乙烯酯的总产能约为 705.4 万吨,产量为 663.4 万吨,需求量为 662.5 万吨。自 2018 年来,其产能从 562.6 万吨增长至 2024 年的 705.4 万吨,年均复合增长率约为 3.5%。预计未来,随着新兴市场的崛起和应用领域的不断拓展,乙酸乙烯酯的生产能力有望继续攀升。其他乙酸酯类化合物产品的生产能力相对较小。2024 年,全球乙酸戊酯的总产能约为 10 万吨,乙酸丙酯的总产能约为 50 万吨,乙酸甲酯的总产能约为 80 万吨,而全球乙酸丁酯的总产能则约为 100 万吨,生产能力相对稳定,其市场需求主要集中在涂料、胶粘剂和塑料行业。

目前,全球乙酸酯类化合物的消费主要集中于西欧、美国以及亚洲地区。亚洲地区作为重要的消费增长极,其中日本、中国以及东南亚国家对该类产品的需求尤为突出^[1]。近年来,随着中国化学工业和医药工业的蓬勃发展,国内对于各类乙酸酯的消费需求呈现出稳步上升的态势。在诸多应用领域中,涂料、胶黏剂和制药行业成为乙酸酯类化合物的主要消费方向^[2],这些行业对乙酸酯类化合物化合物的需求持续攀升,有力地促进了国内乙酸酯产业的兴旺发展。例如,涂料行业利用乙酸酯类化合物良好的溶解性和挥发性,将其作为关键溶剂,以提升涂料的施工性能和干燥效果;胶黏剂行业借助其优异的溶解能力,增强胶黏剂的粘结强度;制药行业则将其作为合成与提取过程中的重要溶剂,以保障药物的生产质量和纯度。

乙酸酯类化合物作为一种常见的挥发性有机物,应用比较广泛。在工业中主要用作生产涂料、粘合剂、乙基纤维素、氯化橡胶、乙烯树脂、乙酸纤维素酯、纤维素乙酸丁酯、人造革、油毡着色剂以及人造纤维等的溶剂,也可作为粘合剂用于印刷油墨、人造珍珠等的生产,作为提取剂用于医药、有机酸产品等的生产,还可用作生产菠萝、香蕉等水果香精和威士忌、奶油等香料的原料,在纺织工业用作清洗剂等。

生态环境部发布的《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》(GB 37824-2019)在附录 A 中列出了涂料、油墨及胶粘剂工业排放的典型大气污染物。共涉及 26 个产品分类,其中 22 个产品分类中将乙酸酯类化合物列入其典型大气污染物清单。具体如下:

(1) 涂料类产品:建筑涂料、汽车涂料、木器家具涂料、轻工业涂料、机械工业涂料、船舶涂料、航空涂料、铁道涂料、卷材涂料、集装箱涂料、道路标志涂料、通用涂料,共计 12 个产品。包括的乙酸酯类化合物有: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。

(2) 油墨类产品:凹版印刷油墨、凸版印刷油墨、孔版印刷油墨、柔版印刷油墨、数字印刷油墨、其他油墨,共计 6 个产品。包括的乙酸酯类化合物有:乙酸乙酯、乙酸丁酯。

(3) 胶粘剂类产品：溶剂型胶粘剂、热熔胶胶粘剂、反应型胶粘剂、其他类型胶粘剂，共计 4 个产品。包括的乙酸酯类化合物有：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯。

天津市地方标准《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（DB 12/524-2020）在附录 B 中列出了 12 个行业受控工艺设施和单项必测 VOCs 物质项目，其中的 9 个行业单项必测 VOCs 中包括乙酸酯类化合物。具体如下：

(1) 石油炼制与石油化学行业，受控工艺设施为原料准备单元、化学反应单元、产品分离/精制单元、物料回收单元等生产工艺单元，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯；

(2) 医药制造行业，受控工艺设施为化学反应、生物发酵、分离精制、溶剂回收、制剂加工等使用和产生 VOCs 的工艺，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯、乙酸丁酯；

(3) 涂料、油墨及胶粘剂制造行业，受控工艺设施为原树脂/乳液生产、原料混配、分散研磨等工艺，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯；

(4) 塑料制品制造行业，受控工艺设施为热熔、注塑等工艺，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯、乙酸丁酯；

(5) 电子工业行业，受控工艺设施为清洗、显影、刻蚀、光刻、涂覆和干燥等环节，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯、乙酸丁酯；

(6) 汽车制造行业，受控工艺设施为溶剂储运以及混合、搅拌、清洗、涂装、烘干等工艺，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯、乙酸丁酯；

(7) 印刷工业行业，受控工艺设施为制版、印刷、涂布、印后加工等工艺，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸正丙酯；

(8) 家具制造行业，受控工艺设施为调漆、喷漆、烘干等工艺，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯；

(9) 表面涂装行业，受控工艺设施为调漆、喷漆、烘干等工艺，单项必测 VOCs 物质包括乙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯。

由此可见，乙酸酯类化合物涵盖的行业众多。

2.1.3 环境危害及环境空气中本底研究情况

2.1.3.1 环境危害

乙酸酯类化合物的环境危害，具体表现为：

(1) 乙酸甲酯蒸气与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限 4.1%~14.0%（体积），因容易水解，产生的游离乙酸对铜有腐蚀性。低毒，当人体接触较高浓度蒸气时，可刺激眼、鼻、咽喉和呼吸道；若长时间接触，则会出现进行性麻醉作用，进而引发流泪、眼灼痛，导致头痛、头晕、心悸等严重症状。

(2) 乙酸乙酯具有高度挥发性，挥发后蒸气可以与空气形成爆炸混合物，由于其具有高度易燃性，遇明火可引发爆炸的风险。其化学性质较活跃，在一定条件下，能够水解成醇和酸，亦能发生自缩合反应。其毒性较小，但若长期接触，蒸气会刺激眼睛、刺激粘膜和引起皮肤干裂，长期暴露于其蒸气下，还可能引起疲惫和眩晕

(3) 乙酸乙酯易燃，蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸，与氧化剂能发生强烈反应；其极易在受热、光照或微量过氧化物的作用下发生聚合反应，

含有抑制剂的乙酸乙烯酯与过氧化物接触，也能迅速发生猛烈聚合反应。其对眼睛、皮肤、粘膜和上呼吸道有刺激性，长间接触有麻醉作用。

(4) 乙酸丙酯类具有易燃性，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸，与氧化剂能发生强烈反应。其对眼和上呼吸道粘膜有刺激作用；大量吸入高浓度时，感觉恶心、眼部灼热感、胸闷、疲乏无力，并可引起麻醉。

(5) 乙酸丁酯类具有易燃性，其挥发性会导致蒸气与空气形成爆燃性混合物，遇高温、明火亦能引起爆炸，进而引发火灾事故。其蒸气对眼及上呼吸道均有强烈的刺激作用，大量吸入高浓度会出现流泪、咳嗽、气短、胸闷、咽痛等症状，长期接触会有麻醉作用，严重者会引起结膜炎、角膜炎，角膜上皮有空泡形成，甚至会出现神经系统的疾病。

(6) 乙酸戊酯类蒸气与空气形成爆炸性混合物，遇明火高热能引起燃烧爆炸，与氧化剂能发生强烈反应，若遇到高热度体内压力大，有开裂和爆炸危险。蒸气可刺激眼及上呼吸道粘膜，低浓度接触时出现疲乏、胸闷、咳嗽、灼烧感，有时可引起皮肤干燥、皮炎湿疹等；高浓度时，则有头晕脑胀感受；若长时间高浓度接触，则会出现心律不齐、震颤、头痛、心悸、耳鸣、食欲丧失等严重症状。

2.1.3.2 环境空气中本底研究情况

大气中的含氧有机物是挥发性有机化合物中至关重要的一类，它们在大气化学过程中扮演着关键角色。一方面这些化合物具有较高的反应活性，能够参与大气光化学反应，生成臭氧、过氧乙酰硝酸酯（PAN）等氧化性很强的污染物，另一方面含氧有机物对气溶胶中有机组分具有显著的贡献，是二次有机气溶胶生成的重要前体物。乙酸酯类化合物作为含氧有机物中的一种，同样在大气化学过程中发挥着重要作用，它们不仅参与光化学反应，还对臭氧和二次有机气溶胶的生成具有重要影响。

现有研究主要聚焦工业乙酸酯类化合物，如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、异戊酯等，环境空气中乙酸酯类化合物来源主要是天然源和人为源的直接排放。天然源可来源于植被排放、生物质燃烧等天然过程。例如有研究表明^[3]，乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯是白楠等树木关键气味源物质之一，一般在树木中的含量相对较低。自然生态系统（如森林、湿地）关于环境空气中乙酸酯类化合物的本底数据较少。人为源主要来自于溶剂使用、涂料生产、制药等工业排放以及交通源，城市和工业区由于人为活动密集，乙酸酯类化合物排放量较大，导致本底值偏高。针对天津市中心城区夏季环境空气的乙酸酯检出情况，有研究表明^[4]乙酸乙酯的检出率比较高，可达到 60%以上，浓度水平整体相当，浓度在 0.54 ppb~1.43 ppb 之间；公园受植被影响乙酸酯的浓度略高于中心城区，在 1.42 ppb~1.66 ppb 之间；商业区周围受交通流量的影响，乙酸乙酯的浓度相对最高，在 2.06 ppb~3.26 ppb 之间。有研究^[5]针对哈尔滨市大气挥发性有机物开展污染特征研究，发现哈尔滨市商业区的环境空气中乙酸酯类化合物的浓度在 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，在含氧挥发性有机物中占比较高。

乙酸酯类化合物通过参与光化学反应、贡献臭氧生成潜势和促进二次有机气溶胶生成，对大气质量产生多方面的影响。不同区域由于排放源和环境条件（季节变化、气象条件等）的差异，乙酸酯类化合物本底浓度和影响程度也有所不同。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

乙酸酯类化合物作为挥发性有毒有害物质，不具有普遍性，一般不作为环境空气质量标准中的控制指标。《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）未将其类物质作为控制指标。《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2022）中 TVOC 包含乙酸乙酯和乙酸丁酯，《民用建筑工程室内环境污染控制标准》（GB 50325-2020）中 TVOC 包含乙酸丁酯，但两个控制标准仅对 TVOC 给出限值，均未对乙酸酯类化合物具体化合物给出限值。

目前国内外关于废气中乙酸酯类化合物的标准限值要求较少。前苏联规定居民区大气中有害物质的最大允许浓度：乙酸酯类最大允许浓度的一次最大值和日均值为 $0.07 \text{ mg/m}^3 \sim 0.15 \text{ mg/m}^3$ 。我国《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》（GB Z2.1-2019）中规定，工作场所空气中乙酸酯类的卫生标准时间加权平均容许浓度（PC-TWA）为 $10 \text{ mg/m}^3 \sim 200 \text{ mg/m}^3$ ，短时间接触容许浓度（PC-STEL）为 $15 \text{ mg/m}^3 \sim 500 \text{ mg/m}^3$ 。

随着我国对大气污染防治管控日趋严格，各个省（直辖市）相继出台相关地方生态环境排放标准，涉及大气中乙酸酯类的主要有《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、以及北京、天津、上海、江苏、浙江、山东、安徽、福建、江西、广东、四川、陕西等省（直辖市）地方生态环境排放标准。

具体涉及乙酸酯类环境管理标准见表 2。

2.3 相关法律法规的需要

《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，改善生态环境质量，规范环境空气和废气中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 10 种乙酸酯类化合物的固体吸附-溶剂解吸/气相色谱法标准修订。

表 2 涉及乙酸酯类环境管理控制标准

序号	标准名称	固定污染源废气	无组织排放监控点空气和环境空气
1	前苏联规定居民区大气中有害物质的最大允许浓度	/	乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等：最大允许浓度的一次最大值和日均值为 $0.07 \text{ mg/m}^3 \sim 0.15 \text{ mg/m}^3$
2	《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）	/	工作场所空气中乙酸酯类的卫生标准时间加权平均容许浓度（PC-TWA）为 $10 \text{ mg/m}^3 \sim 200 \text{ mg/m}^3$ ，短时间接触容许浓度（PC-STEL）为 $15 \text{ mg/m}^3 \sim 500 \text{ mg/m}^3$
3	合成革与人造革工业污染物排放标准（GB 21092-2008）	VOCs 包括乙酸乙酯、乙酸丁酯	/
4	石油化学工业污染物排放标准（GB 31571-2015）	废气有机特征污染物：乙酸乙烯酯排放限值 20 mg/m^3	/
5	《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》（GB 37824-2019）	附录 A 中列出了排放的典型大气污染物中包括的乙酸酯类：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、乙酸异丙烯酯	/
6	北京市《有机化学品制造业大气污染物排放标准》（DB 11/1385-2017）	排气筒大气污染物选择控制项目：乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）排放浓度限值 I 时段 20 mg/m^3 ，II 时段 10 mg/m^3	/
7	天津市《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018）	有组织最高允许排放速率：乙酸乙酯为 $1.8 \text{ kg/h} \sim 10 \text{ kg/h}$ ；乙酸丁酯为 $1.2 \text{ kg/h} \sim 6.9 \text{ kg/h}$	环境空气浓度限值：乙酸乙酯为 3.0 mg/m^3 ；乙酸丁酯为 0.40 mg/m^3
8	天津市《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（DB 12/524-2020）	附录 B 中列出了 9 个行业单项必测乙酸酯类：乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸正丙酯	/
9	上海市《大气污染物综合排放标准》（DB 31/933-2015）	大气污染物项目：乙酸乙烯酯最高允许排放浓度 20 mg/m^3 ，最高允许排放速率 0.5 kg/h ；乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯浓度的数学加和）最高允许排放浓度 50 mg/m^3 ，最高允许排放速率 1.0 kg/h	厂界大气污染物监控点浓度限值：乙酸乙酯 1.0 mg/m^3 ，乙酸丁酯 0.5 mg/m^3 ，乙酸乙烯酯 0.20 mg/m^3

序号	标准名称	固定污染源废气	无组织排放监控点空气和环境空气
10	上海市《恶臭异味污染物排放标准》(DB 31/1025-2016)	恶臭(异味)特征污染物:乙酸乙酯最高允许排放浓度 50 mg/m ³ , 最高允许排放速率 1 kg/h; 乙酸丁酯最高允许排放浓度 50 mg/m ³ , 最高允许排放速率 1 kg/h	厂界监控点恶臭(异味)特征污染物浓度限值: 工业区乙酸乙酯 1.0 mg/m ³ , 乙酸丁酯 0.9 mg/m ³ ; 非工业区乙酸乙酯 1.0 mg/m ³ , 乙酸丁酯 0.4 mg/m ³
11	上海市《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)	大气污染物选择项目: 乙酸酯类(乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计)最高允许排放浓度 80 mg/m ³ , 最高允许排放速率 1.6 kg/h	厂界大气污染物监控点浓度限值: 乙酸乙酯 1.0 mg/m ³
12	江苏省《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB 32/3151-2016)	挥发性有机物最高允许排放速率: 乙酸乙烯酯为 0.54 kg/h~8.1 kg/h; 乙酸酯类(乙酸乙酯、乙酸丁酯排放限值的数学加和)为 1.1 kg/h~16 kg/h	厂界挥发性有机物监控点浓度: 乙酸乙烯酯为 0.20 mg/m ³ ; 乙酸酯类为 4.0 mg/m ³
13	浙江省《工业涂装工序大气污染物排放标准》(DB 33/2146-2018)	大气污染物排放限值(新建企业): 乙酸酯类(乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯浓度的算术之和) 60 mg/m ³ ; 大气污染物特别排放限值(敏感地区): 乙酸酯类 50 mg/m ³	企业边界大气污染物浓度限值: 乙酸甲酯 1.0 mg/m ³ 、乙酸乙酯 1.0mg/m ³ 、乙酸丁酯 0.5 mg/m ³
14	浙江省《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》(DB 33/2015-2016)	大气污染物排放限值(新建企业): 乙酸乙酯 40 mg/m ³ 。大气污染物特别排放限值(敏感地区): 乙酸乙酯 20 mg/m ³	厂界大气污染物浓度限值: 乙酸乙酯 1.0 mg/m ³
15	安徽省《制药工业大气污染物排放标准》(DB 34/310005-2021)	大气污染物特征项目中乙酸乙酯的最高允许排放限值为乙酸酯类 40 mg/m ³	/
16	福建省《工业涂装工序挥发性有机物排放标准》(DB 35/1783-2018)	乙酸乙酯与乙酸丁酯合计限值: 汽车整机制造, 家具制造均为 40 mg/m ³ ; 船舶制造、涉涂装工序的其他行业均为 50 mg/m ³	企业边界浓度限值: 乙酸乙酯 1.0 mg/m ³
17	福建省厦门市《大气污染物排放标准》(DB 35/323-2011)	乙酸甲酯排放限值: 80 mg/m ³ , 乙酸乙酯排放限值: 120 mg/m ³	乙酸甲酯限值: 1.2 mg/m ³ , 乙酸乙酯: 1.5 mg/m ³
18	江西省《挥发性有机物排放标准 第2部分: 有机化工行业》(DB 36/1101.2—2019)	废气有机特征污染物: 乙酸乙烯酯排放限值为 20 mg/m ³	/
19	江西省《挥发性有机物排放标准 第3部分: 医药制造业》(DB 36/1101.3—2019)	乙酸乙酯为 40 mg/m ³	乙酸乙酯为 1.0 mg/m ³

序号	标准名称	固定污染源废气	无组织排放监控点空气和环境空气
20	山东省《挥发性有机物排放标准 第6部分：有机化工行业》（DB 37/2801.6-2018）	废气有机特征污染物：乙酸乙烯酯排放限值为 20 mg/m ³	/
21	山东省《挥发性有机物排放标准 第7部分：其他行业》（DB 37/2801.7-2019）	/	乙酸乙酯和乙酸丁酯均为 1 mg/m ³
22	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）	对排气筒排放废气中 VOCs 规定了浓度限值，调漆、涂装的家 具制造工艺过程中 VOCs 包括乙酸丁酯	无组织排放监控点对 VOCs 规定了浓度限值
23	广东省《印刷行业挥发性有机化合物排放标准》（DB 44/815-2010）	对排气筒排放废气中 VOCs 规定了浓度限值，制版、印刷、涂 布、印后加工、清洁的印刷工艺过程排放废气中 VOCs 包括乙 酸乙酯、乙酸丁酯	无组织排放监控点对 VOCs 规定了浓度限值
24	广东省《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）	对排气筒排放废气中 VOCs 规定了浓度限值，工艺全过程的汽车 涂装过程排放废气中 VOCs 包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸 异丁酯	无组织排放监控点对 VOCs 规定了浓度限值
25	广东省《制鞋行业挥发性有机化合物排放标准》（DB 44/817-2010）	对排气筒排放废气中 VOCs 规定了浓度限值，粘合（溶剂型）、 粘合（其他）、清洗、烘干的制鞋工艺过程排放废气中 VOCs 包括乙酸丁酯	无组织排放监控点对 VOCs 规定了浓度限值
26	四川省《固定污染源大气挥发性有机物排放标 准》（DB 51/2377-2017）	第一阶段排气筒特别控制污染物项目排放限值：乙酸乙酯和乙 酸丁酯均为 60 mg/m ³ ，第二阶段排气筒特别控制污染物项目排 放限值：乙酸乙酯和乙酸丁酯均为 40 mg/m ³	乙酸乙酯和乙酸丁酯均为 1.0 mg/m ³
27	陕西省《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）：印刷行业排放限值 50 mg/m ³ ，涂料、油墨及其类似产品制造行业排放限值 80 mg/m ³	企业边界浓度限值：乙酸酯类 1.5 mg/m ³
28	安徽省《固定源挥发性有机物综合排放标准 第 1部分：涂料/油墨及胶黏剂工业》（DB 34/4812.1-2024）	挥发性有机物特征污染物项目排放限值：乙酸乙酯和乙酸丁酯 均为 50 mg/m ³	/

序号	标准名称	固定污染源废气	无组织排放监控点空气和环境空气
29	安徽省《固定源挥发性有机物综合排放标准 第3部分：有机化学品制造业》（DB 34/4812.3-2024）	工艺废气挥发性有机物特征污染物项目排放限值：乙酸乙酯和乙酸丁酯均为 50 mg/m ³	/
30	安徽省《固定源挥发性有机物综合排放标准 第4部分：印刷工业》（DB 34/4812.4-2024）	挥发性有机物特征污染物项目排放限值中乙酸酯类（乙酸乙酯和乙酸丁酯的合计）为 50 mg/m ³	/
31	安徽省《固定源挥发性有机物综合排放标准 第6部分：其他行业》（DB 34/4812.6-2024）	挥发性有机物特征污染物项目排放限值：乙酸乙酯和乙酸丁酯均为 50 mg/m ³	/
32	河北省《表面涂装工序大气污染物排放标准》（DB 13/6187-2025）	附录 A 中列出了表面涂装工序排放的典型大气污染物中包括的乙酸酯类：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯	/

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

当前, 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) 及日本标准化组织 (JIS) 等国际组织、国家及地区已发布的环境中有关空气和废气中乙酸酯类的检测方法标准主要有美国 EPA TO 系列和 NIOSH 系列。具体见表 3。

表 3 国外关于空气和废气中乙酸酯类的分析标准

序号	标准名称	采样方法	分析方法	原理	化合物	检出量
1	美国 EPA TO-15	罐采样	气相色谱/质谱法	采用罐采样, 低温浓缩-热脱附后经色谱柱分离, 气相色谱/质谱法检测	乙酸乙酯、乙酸乙烯酯	—
2	美国 EPA TO-17	多混合吸附剂采样	气相色谱/质谱法	采用 Chromosorb 106、Carbopack B 或 Combination Tubes 等吸附剂采样, 二次热解吸后经 DB-VOC 毛细柱或类似柱分离, 气相色谱/质谱法检测	乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯	—
3	美国 NIOSH 1450	活性炭管采样	气相色谱法	采用活性炭管采样, 二硫化碳溶剂解吸, 使用 DB-WAX 柱分离后经 FID 检测器检测	乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸叔丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、乙酸仲基酯	0.9 µg~1 µg
4	美国 NIOSH 1454	活性炭管采样	气相色谱法	采用活性炭管采样, 二硫化碳溶剂解吸, 使用 DB-WAX 柱分离后经 FID 检测器检测	乙酸异丙酯	0.01 mg
5	美国 NIOSH 1457	活性炭管采样	气相色谱法	采用活性炭管采样, 二硫化碳溶剂解吸, 使用 DB-WAX 柱分离后经 FID 检测器检测	乙酸乙酯	0.5 µg
6	美国 NIOSH 1458	活性炭管采样	气相色谱法	采用活性炭管采样, 二硫化碳溶剂解吸, 使用 DB-WAX 柱分离后经 FID 检测器检测	乙酸甲酯	2 µg
7	美国 NIOSH 1460	活性炭管采样	气相色谱法	采用活性炭管采样, 二硫化碳溶剂解吸, 使用 DB-WAX 柱分离后经 FID 检测器检测	乙酸异丙酯	0.2 µg

序号	标准名称	采样方法	分析方法	原理	化合物	检出量
8	ISO 16000-6	Tenax TA 采样	火焰离子化检测器 (FID)和/或质谱检测器	测定室内空气、排放气体试验箱或排放气体试验间，通过采用含有 Tenax TA 吸收剂的一根（或多根）吸收剂管进行测试。吸收剂管上将保留挥发性有机化合物 (VOC)，随后将在实验室中分析这些化合物。收集的 VOC 将通过加热进行脱附，并通过冷阱或吸收剂阱将惰性载气转换成气相色谱，采用毛细管柱以及火焰离子化检测器和/或质谱检测器。	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	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 L 采样体积)

3.2 国内相关分析方法研究

我国在 2007 年制定了《工作场所空气有毒物质测定 饱和脂肪族酯类化合物》(GBZ/T 160.63-2007) 职业卫生标准。标准适用于工作场所空气中饱和脂肪族酯类化合物，主要的乙酸酯类有：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、乙酸异戊酯的测定。标准涉及到乙酸酯类化合物的方法有：甲酸酯类、乙酸酯类和 1,4-丁内酯的溶剂解吸-气相色谱法；乙酸乙酯的无泵型采样-气相色谱法；乙酸异丁酯的溶剂解吸-气相色谱法；以及乙酸异戊酯的溶剂解吸-气相色谱法。

国内关于环境空气和废气中乙酸酯类相关的生态环境监测分析方法标准见表 4。

表4 国内关于空气和废气中乙酸酯类的分析方法标准

序号	标准名称	采样方法	分析方法	原理	化合物	检出限/检出量
1	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)	多混合吸附管采集	气相色谱-质谱法	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中挥发性有机物（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，根据保留时间、质谱图或特征离子定性，内标法或外标法定量。	乙酸乙酯、乙酸丁酯	乙酸乙酯： 0.006 mg/m^3 ； 乙酸丁酯： 0.005 mg/m^3
2	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	真空采样罐采集	气相色谱-质谱法	用内壁经惰性化处理的真空采样罐采集空气样品，经浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和	乙酸乙烯酯、乙酸乙酯	乙酸乙烯酯和乙酸乙酯 (SCAN) 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ； 乙酸乙酯

序号	标准名称	采样方法	分析方法	原理	化合物	检出限/ 检出血量
	759-2023)			质谱图对比定性, 内标法定量。		和乙酸乙酯 (SIM) 0.1 µg/m ³
3	《室内空气质量标准》 (GB/T18883-2022) 附录 D	TENAX 采样管采集	气相色谱/ 质谱法	用采样管采集室内空气中的挥发性有机化合物,将采样管置于热解吸仪中解吸,经气相色谱分离,使用质谱检测器进行分析,外标法定量。	乙酸乙酯、乙酸丁酯	乙酸乙酯 0.5 µg/m ³ ; 乙酸丁酯 0.8 µg/m ³
4	工作场所空气有毒物质测定 饱和脂肪族酯类化合物 (GBZ/T 160.63-2007)	活性炭管采集	气相色谱法	空气中的蒸气态乙酸酯类等化合物用活性炭采集,二硫化碳解吸后进样,经气相色谱柱分离,氢焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。	乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯	0.9 µg/mL
5	民用建筑工程室内环境污染控制标准 (GB 50325-2020) 附录 E	Tenax-TA 吸附管采集	气相色谱法或气相色谱/质谱法	采用Tenax-TA吸附管采集室内空气样品,通过热解吸装置加热吸附管,将解吸气体注入气相色谱仪进行定性、定量分析。	乙酸丁酯	—
6	工业用乙酸酯类试验方法 (GB/T 12717-2007)	—	气相色谱法	用气相色谱法,在特定的工作条件下,样品经气化通过毛细管色谱柱,使其中各组分得到分离,用氢火焰离子化检测器检测。	乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯	—
7	固定污染源废气 乙酸乙酯的测定 气相色谱法 (DB 50/T836-2017)	活性炭管采集	气相色谱法	采用活性炭采样管富集废气中的乙酸乙酯,二硫化碳解析,使用带有氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪测定。以保留时间定性,外标法定量。	乙酸乙酯	0.04 mg/m ³
8	固定污染源废气 乙醛等 22 种含氧挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法 (T/ACEF 086-2023)	气袋采集	气相色谱-质谱法	用气袋采集固定污染源废气样品,通过气体进样阀直接进样,样品经气相色谱分离,用质谱检测器进行检测。根据组分的相对保留时间、定量离子和辅助离子间的丰度比与标准物质对比来定性,外标法或内标法定量。	乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丁酯	乙酸甲酯 1.1 mg/m ³ ; 乙酸乙酯 1.6 mg/m ³ ; 乙酸乙酯 0.9 mg/m ³ ; 乙酸正丙酯 0.9 mg/m ³ ; 乙酸异丁酯 1.3 mg/m ³ .

3.3 国内外相关文献方法研究

标准编制组通过对国内外相关文献整理,发现文献主要集中在工作场所空气、废气、环境空气中不同种类的乙酸酯类的方法研究;对环境空气和废气中乙酸酯类检测技术的应用现状及特点进行全面分析对比,为监测方法标准的制定提供参考。

3.3.1 采集方法

乙酸酯类化合物具有挥发性强,嗅阈值低,属于气态有机物。常规采集空气中乙酸酯类的方法为固体吸附法。

固体吸附法是将一定量的固体吸附剂装在特制的采样管中,制成固体吸附剂管,当空气样品通过固体吸附剂管时,空气中待测物被固体吸附剂吸附而被采集。固体吸附剂管有活性炭管,硅胶管,高分子多孔微球,浸渍固体吸附剂管等。

(1) 活性炭吸附管适合于采集有机气体和蒸汽混合物中非极性化合物,特别是空气中待测物质含量较低时,需要长时间采样或空气的相对湿度较高时采样用。

(2) 硅胶吸附管

硅胶吸附管对极性化合物具有强大的吸附作用,适用于极性化合物的采样。但是在水蒸气存在的情况下,将很快被水蒸气饱和,而失去采样能力。

(3) 高分子多孔微球采样管

这是一类合成的多孔性芳香族聚合物,大多数由二乙烯基苯同其他烯烃等共聚而成,它具有大的表面积,具有一定的机械强度、疏水性、耐腐蚀性和耐高温性,是一种较好的吸附剂,如 Tenax (聚 2,6-二苯基对苯醚),是一种广谱性的吸附剂,也适用于极性挥发性有机物的分析^[6]。Tenax 耐温性良好但吸附性较弱,有些吸附管存在采样过程中吸附剂穿透、分解以及解吸困难等问题,吸附剂本身也会释放一些 VOCs。在使用吸附管采样前,应严格按照程序对吸附管进行老化,否则吸附管中残留的 VOCs 会对检测结果造成干扰。

(4) 浸渍固体吸附剂管

将固体吸附剂涂渍化学试剂,利用浸渍的化学试剂与待测物发生化学反应,生成稳定的化合物被吸附,这种吸附剂在物理吸附的基础上增加了化学吸附,增加了固体吸附剂的适用范围,增加了吸附容量,提高了采样效率^[7]。

活性炭吸附管采集废气和空气中挥发性有机物是一种常用的固体吸附法,因其价格便宜,采样效率高,应用比较广泛。Tenax 吸附采样管-耐高温,是一种广谱型吸附管,但价格较高,而且吸附容量相对较低。

3.3.2 前处理方法

固体吸附法采集废气和空气中挥发性有机物一般使用热解吸法和溶剂解吸法两种前处理方法。

(1) 热解吸法

也称热脱附法,使用无油采样器采集气体样品,使样品通过装有一种或多种固体吸附剂的吸附管(采样管),然后将吸附管放入加热器中迅速加热,被分析物质从吸附剂上脱附后,再经气相色谱或气相色谱-质谱进行挥发性有机物的定性、定量分析。常用吸附剂有活性炭

吸附剂、多孔聚合物吸附剂和硅胶吸附剂等。采用加热的方式将有机化合物从采样管中释放出来，而不是用溶剂洗脱的方法，使得热解吸技术避免了较长的溶剂洗脱时间，且在色谱图中无溶剂峰^[8]。

国外学者^[9-10]对于不同材料吸附富集空气中挥发性有机物，使用热解吸进行前处理的方法研究较多。

国内有学者^[11-13]采用热解吸气相色谱测定工作场所空气中不同的乙酸酯类，如乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯。如施琴芝^[14]使用固相吸附-热脱附 GC-MS 法来测定固定污染源废气中的乙酸甲酯、乙酸丙酯。通过吸附管采样，热解吸脱附，经气相色谱分离后用质谱测定，外标法定量。结果表明该方法可对固定污染源废气中的乙酸甲酯、乙酸丙酯进行定性、定量测定，检测效率高，方法科学可靠。翟海涛等^[15]通过 TenaxTA 管吸附环境空气中乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯，再经过热脱附进入气相色谱分离，FID 检测器检测，操作简单，稳定性好。将该方法用于实际样品的测定结果令人满意。建立环境空气中 4 种乙酸酯类化合物的分析方法，为环境空气中 VOCs 的检测方法提供了借鉴。

(2) 溶剂解吸法

溶剂解吸法是指将吸附采样管采集的样品通过溶剂的“相似相溶”原理将其解吸出来，再经气相色谱或气相色谱-质谱进行挥发性有机物的定性、定量分析。常用的有机溶剂有二硫化碳、二氯甲烷、甲醇等^[16-22]。针对工作场所空气，废气和环境空气中乙酸酯类化合物的测定，大多学者使用的方法为溶剂解吸—气相色谱法。

测定工作场所空气中乙酸酯类多使用溶剂解吸法类方法。有学者^[23]使用溶剂解吸法测定废气中乙酸酯类物质，使用活性炭吸附-二硫化碳解吸气相色谱法测定废气中乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯，采用色谱柱为 HP-FFAP 毛细管柱，结果表明该方法乙酸酯类具有良好线性。对于环境空气中乙酸酯类化合物，大多学者^[24-30]使用溶剂解吸—气相色谱法测定空气中乙酸酯类，多使用毛细管色谱柱，测定乙酸酯类从单一物质到多种物质。

活性炭吸附管采集废气和空气中乙酸酯时，多使用溶剂解吸方式进行前处理。该方法具有高效性，溶剂解吸能够快速将吸附在活性炭上的乙酸酯类化合物释放出来，大大缩短了样品前处理时间，提高了检测效率；所需设备和试剂相对简单，操作过程易于掌握，降低了成本，适合大规模样品分析；溶剂解吸过程稳定，重复性高，能够保证结果的可靠性和一致性；与气相色谱等常用检测仪器配合良好，能够无缝对接后续分析流程，确保工作的顺利进行。因此，溶剂解吸法作为一种经典方法，在乙酸酯类化合物的检测中具有广泛的应用价值。

3.3.3 仪器分析方法

目前对于乙酸酯类化合物的检测方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱法和近红外光谱法。

(1) 气相色谱法

在文献调研中，发现用气相色谱分析乙酸酯类化合物时，通常使用氢火焰离子化检测器 (FID) 对其进行测定，研究者们通过选择不同色谱柱等仪器条件以寻求获取最佳检测条件。

赵雅芳^[31]采用了 DB-200 毛细管柱色谱柱，乙酸甲酯回收率为 95.2%~102.9%。黄锐南等^[32]以 5% (V/V) 对苯二酚—乙醇溶液浸渍的活性炭管采集空气中乙酸乙酯，二硫化碳

解吸,毛细管色谱柱(DB-FFAP)分离,以色谱峰出峰时间定性,峰面积定量。结果乙酸乙烯酯在 9.30 $\mu\text{g/mL}$ ~120.90 $\mu\text{g/mL}$ 范围内显现线性关系,相关系数 >0.999 ;检出限为 0.15 mg/m^3 ;解吸效率为 94.97%~96.45%;相对标准偏差为 0.30%~0.52%。孙明^[33]建立的固体吸附-溶剂解吸气相色谱法测定 9 种乙酸酯类化合物的方法,使用 DB-624 色谱柱,分析测定工作场所中空气的乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸乙丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯,分析数据结果可以满足检测要求。刘敏^[34]建立了固相吸附-气相色谱法同时测定空气、废气中 9 种乙酸酯类化合物的方法,采用活性炭吸附管采样,二硫化碳解吸,色谱柱分离。结果表明:在优化的色谱条件下,9 种乙酸酯类化合物线性响应良好,相关系数大于 0.9990,检出限达到 0.0046 mg/m^3 ~0.029 mg/m^3 ,9 种化合物解吸效率为 90.7%~104%,回收率为 94.5%~105%,相对标准差小于 2.58%。该方法适用于空气和工业废气中乙酸酯类化合物的监测。

国外应用气相色谱-FID 法分析化工厂空气、工作场所空气和室内空气中的乙酸酯类^[35-38],均采用热脱附-气相色谱法,可适用于较低浓度水平的乙酸酯类化合物的测定,灵敏度较好。

综上,氢火焰离子化检测器(FID)具有操作简单、快速准确、用途广泛和易于推广等优点,气相色谱-FID 已广泛用于乙酸酯类的检测,是一种测定乙酸酯类的常规技术。

(2) 气相色谱-质谱联用法

质谱检测(MS)在成分复杂样品的检测中具有高选择性和高灵敏度,因此是同时定性和定量低浓度(或痕量)乙酸酯类的最佳方法。

Matthias Richter 等^[39]学者使用不同填料的吸附管采集,热脱附-气相色谱/质谱法分析低碳的挥发性有机物,包括乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯,回收率可达到 80%~120%。Maceira 等^[40]学者也使用固体吸附管-TD-GC-MS 法测定室外空气中乙酸酯类,不同湿度对吸附结果影响较大。

除空气中乙酸酯类的分析,游金清^[41]和芦楠等^[42]报道了气相色谱-质谱联用法测定烟用水基胶中的乙酸乙烯酯。样品经 10 mg/L 的 2-己酮内标溶液离心萃取后, DB-WAX 弹性毛细管柱(30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)色谱柱分离,方法的准确度均较高。李根容等^[43]使用顶空气相色谱质谱(HS-GC-MS)法测定白乳胶中乙酸乙烯酯的含量。

(3) 液相色谱法

目前,应用高效液相色谱法(HPLC)检测乙酸酯类的文献较少。

王群等^[44]报道了 HPLC 法检测芝麻香型白酒中乙酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯和丁酸乙酯四大酯类的方法的含量。经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后直接进样, Shim-pack Vp-ODS C18; 检测器为 SPD-20A 紫外检测器;流动相:乙腈-0.2%乙酸(体积比为 1:1),流速:0.5 mL/min ,检测波长:210 nm 。结果表明:乙酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯和丁酸乙酯的回收率分别为 97.91%~99.82%, 97.01%~99.64%, 99.57%~99.78%和 98.23%~99.10%,相对标准偏差为 0.6%~1.47%,最低检出质量浓度均达到 0.156 mg/L 。

(4) 近红外光谱

近红外光谱区与有机分子中含氢基团(O-H、N-H、C-H)振动的合频和各级倍频的吸收区一致,通过扫描样品的近红外光谱,可以得到样品中有机分子含氢基团的特征信息,而

且利用近红外光谱技术分析样品具有方便、快速、高效、准确和成本较低，不破坏样品，不消耗化学试剂，不污染环境等优点，因此该技术受到越来越多人的青睐。

罗琼等^[45]人研究了 NIR 光谱法快速测定烟用白乳胶中的乙酸乙烯酯，通过利用近红外（NIR）漫反射光谱仪对 70 个烟用白乳胶样品进行了扫描，建立了烟用白乳胶中乙酸乙烯酯的 NIR 预测模型，并对这些模型进行了外部验证。结果表明，乙酸乙烯酯的预测值与 GC 测定值的平均相对偏差均在 5%以内。

气相色谱-FID 作为一种成熟的常规技术，凭借其操作简单、快速准确、仪器成本低、适用范围广等优点，已成为乙酸酯类化合物检测的首选，方法具有很强的推广性。

3.4 本标准与国内外标准的异同

目前，国外已发布的有关空气中乙酸酯类的分析方法标准，主要有美国 EPA TO-15、EPA TO-17、ISO 16000-6、美国 NIOSH 1450、NIOSH 1454、NIOSH 1457、NIOSH 1458 和 NIOSH 1460，但均未涉及固定污染源废气中的乙酸酯类，且 EPA 的方法并非专门针对乙酸酯类的分析。我国已发布的涉及空气和废气中乙酸酯类的标准方法，多是与挥发性有机物相关的分析方法。例如，固定污染源废气方面有《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）、环境空气方面有《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）；室内环境空气方面有《民用建筑工程室内环境污染控制标准》（GB 50325-2020）附录 E 和《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2022）附录 D。这些均不是专门针对乙酸酯类的分析方法，且所包含的乙酸酯类种类较少；同时对前处理设备和分析仪器设备的要求也相对较高。《工作场所空气有毒物质测定 饱和脂肪族酯类化合物》（GBZ/T 160.63-2007）涵盖的乙酸酯类种类相对较多，但并不适用于空气和废气的测定。

综合来看，当前我国在空气和废气中乙酸酯类的监测分析方法标准上存在空白，部分包含乙酸酯类的废气和环境空气挥发性有机物标准方法中，涉及的乙酸酯种类也较为有限，难以满足我国和地方控制标准的要求，给相关管理工作带来不便。本标准采用的溶剂解吸前处理方法，具有简单、快捷、高效、适用性强和稳定性好的特点；气相色谱-氢火焰离子化检测器（FID）仪器分析方法，不仅操作简便、检测快速准确，还具备仪器成本低、适用范围广等优势，已成为乙酸酯类化合物检测的首选方法，且具有很强的推广性。

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

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）制定本标准，确保制订后的标准重点突出、内容准确、数据真实、言简意赅、可操作性强。

（1）确保本标准方法的检出限满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求，以及《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）、北京、天津、上海、江苏、浙江、山东、安徽、福建、江西、广东、四川、陕西等省（直辖市）地方生态环境排放标准中规定的限值要求，即环境空气和无组织排放监控点空气测定下限满足：乙酸甲酯 1.0 mg/m^3 、乙酸乙烯酯 0.20 mg/m^3 、乙酸乙酯 1.0 mg/m^3 、乙酸丁酯为 0.40 mg/m^3 。因此将根据本实验室和至少 6 家方法验证单位测定结果综合确定方法检出限，确保本标准方法检出限和测定下限能满足相关排放标准的要求。

（2）确保本标准方法准确可靠，各项方法特性指标满足要求。

通过优化固定污染源废气除水装置，保障废气中乙酸酯类的高效采集与精准定量；借助实验室内以及实验室间标准样品和实际样品的测定分析，确保本标准方法准确可靠，精密度、正确度等方法特性指标满足要求。

（3）确保本标准方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准结合当前气相色谱技术和国内生态环境监测机构能力现状，确保制订的方法简单易行，既能满足我国生态环境监测技术和环境管理发展需要，又能适应我国环境监测相关实验室的仪器设备、技术能力，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

考虑到方法的先进性、可行性、适用性，本标准选择固体吸附-溶剂解吸 气相色谱法作为仪器分析方法。标准制订过程重点研究内容为：样品采集及保存方法、前处理方法和条件、GC 分析条件优化、方法特性参数指标确认以及方法适用性、精密度和正确度确认几个方面。标准技术路线见图 1。

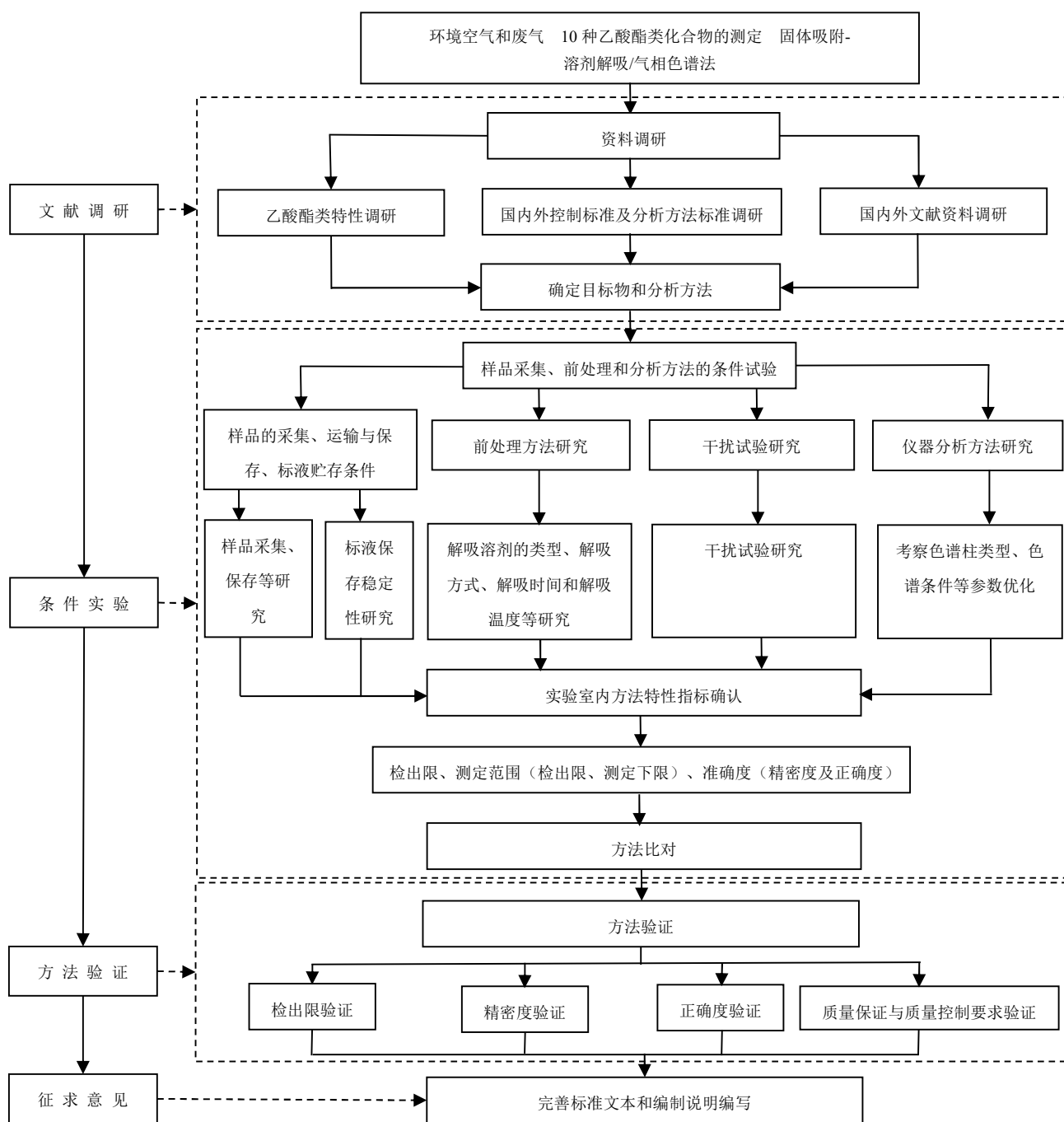


图 1 标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准适用于环境空气和废气中10种乙酸酯类化合物的测定。

本标准依据10种乙酸酯类化合物的化学性质与方法的易操作性,在借鉴国内外标准和文献方法经验基础上,通过实验室验证,选择合适的样品采集、前处理、仪器分析、定性定量

方法，建立定性定量准确、适用性强、操作方便的标准分析方法，旨在既满足当前环境保护工作的需要，又适应当前实验室仪器设备。

5.1.1 目标物数量的确定

本标准将表 2 国家和地方控制标准涵盖的乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸异丙烯酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸戊酯等共计 10 种乙酸酯类化合物列为目标物。目标物选取旨在精准且全面地满足现有国家和地方控制标准的要求，切实保障相关管理工作的顺利开展，从而能够实现对空气和废气中乙酸酯类的有效监测与管控。

5.1.2 方法检出限的要求

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、乙酸异丙烯酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸戊酯的测定。

为确保符合《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）和我国各省（直辖市）的地方生态环境排放标准要求，本标准方法的测定下限需满足以下要求：固定污染源废气中乙酸乙烯酯的最低限值为 20 mg/m³、乙酸乙酯与乙酸丁酯之和的最低限值为 10 mg/m³；环境空气和无组织排放监控点空气中乙酸甲酯的最低限值为 1.0 mg/m³、乙酸乙酯的最低限值为 0.20 mg/m³、乙酸乙酯的最低限值为 1.0 mg/m³、乙酸丁酯的最低限值为 0.40 mg/m³。

因此，本方法开发过程中，要求当固定污染源废气采样体积为 5 L（标准状态干烟气）、解吸液体积为 1.0 mL 时，乙酸乙烯酯的方法检出限≤5.0 mg/m³，测定下限≤20 mg/m³、乙酸乙酯检出限≤2.5 mg/m³，测定下限≤10 mg/m³、乙酸丁酯为检出限≤2.5 mg/m³，测定下限≤10 mg/m³。

要求当环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 30 L（标准状态）、解吸液体积为 1.0 mL 时，乙酸甲酯的方法检出限≤0.25 mg/m³，测定下限≤1.0 mg/m³；乙酸乙烯酯的方法检出限应≤0.05 mg/m³，测定下限≤0.20 mg/m³；乙酸乙酯检出限≤0.25 mg/m³，测定下限≤1.0 mg/m³；乙酸丁酯为检出限≤0.10 mg/m³，测定下限≤0.40 mg/m³。

5.2 方法原理

环境空气和废气中 10 种乙酸酯类化合物经活性炭吸附管富集，用二硫化碳解吸，解吸液经气相色谱分离，以氢火焰离子化检测器检测，根据色谱峰保留时间定性，采用外标法定量。

5.3 试剂和材料

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

5.3.1 10 种乙酸酯类化合物标准溶液

直接购买市售有证 10 种乙酸酯类化合物标准溶液(二硫化碳介质),浓度为 2000 µg/mL。按照标准溶液证书要求保存,使用时应恢复至室温并摇匀。

也可使用乙酸酯标准品自行配制。标准贮备溶液开启后,于棕色密实瓶内低温保存。

由于部分乙酸酯极易挥发,吸湿水解或聚合,需在低温条件下严格避光、密封。因此,标准编制组对开封过的 10 种乙酸酯类化合物标准溶液在低温冷藏(0~4 °C)、低温冷冻两种条件下进行不同的保存时间实验,10 种乙酸酯类化合物标准溶液的保存时间对目标物回收率的影响结果见表 5。

表 5 10 种乙酸酯类化合物标准溶液在不同保存条件和保存时间的影响(回收率: %)

化合物名称	冷藏保存					冷冻保存				
	15 d	30 d	45 d	60 d	90 d	15 d	30 d	45 d	60 d	90d
乙酸甲酯	98.5	96.3	96.1	94.4	92.5	99.1	98.7	97.3	95.5	92.2
乙酸乙烯酯	99.2	97.3	95.1	92.2	87.6	99.3	98.9	98.0	94.3	92.6
乙酸乙酯	96.5	97.2	94.5	86.6	83.7	98.5	98.0	95.4	92.5	86.4
乙酸异丙酯	98.3	96.8	93.3	88.4	85.2	99.2	97.2	97.0	90.0	85.3
乙酸异丙烯酯	97.1	96.5	90.9	83.6	74.1	98.8	97.8	94.4	86.3	74.7
乙酸丙酯	97.6	96.1	85.6	78.9	71.5	98.4	97.5	88.6	83.5	81.9
乙酸仲丁酯	99.2	98.5	85.1	77.7	71.5	99.0	97.1	87.1	80.1	75.2
乙酸异丁酯	99.2	98.6	86.0	75.3	72.6	99.6	96.5	89.1	81.6	74.3
乙酸丁酯	96.8	96.3	91.9	85.2	82.4	98.5	95.9	93.8	91.8	72.5
乙酸戊酯	96.5	97.2	94.5	86.6	83.7	98.5	98.0	95.4	92.5	75.0

由表 5 看出,开封过的 10 种乙酸酯类化合物标准溶液冷冻保存和冷藏保存 30 d 时,回收率均>95%;随着冷冻保存和冷藏保存时间达到 45 d 时,个别物质的回收率<90%。因此,10 种乙酸酯类化合物标准溶液在冷冻和冷藏条件下可保存 30 d;同时要求开封后标准溶液使用时避免反复冻融,瓶内尽量充满溶液以减少顶部空气,为防止部分乙酸酯发生反应,10 种乙酸酯类化合物标准溶液存放于干燥洁净环境,避免与酸、碱、氧化剂等物质共存。

5.3.2 固体吸附管和解吸溶剂

5.3.2.1 吸附管类型的选择和解吸溶剂的确认

参考美国 NIOSH 系列方法和我国《工作场所空气有毒物质测定 饱和脂肪族酯类化合物》(GBZ/T 160.63-2007)职业卫生标准中相关方法,采集空气和废气中乙酸酯普遍使用填充了固体吸附剂的吸附管。

标准编制组使用二硫化碳、二氯甲烷和甲醇三种不同溶剂分别对活性炭吸附管、硅胶吸附管、Tenax 吸附管、GDX-103 吸附管、GDX-502 吸附管 5 种不同类型的吸附管进行 10 种乙酸酯类化合物的吸附和解吸效率考察。分别取 5 种不同类型的吸附管,再分别使用 3 种不同极性的解吸溶剂进行解吸,每支空白管用微量注射器注入 10 种乙酸酯类化合物标准溶液

（乙酸酯含量为 10 µg），将吸附管用 0.5 L/min 氮气吹 30 min。解吸液使用气相色谱分析，结果见表 6～表 10。

表 6 不同溶剂解吸活性炭吸附管对 10 种乙酸酯类化合物的效率实验（回收率：%）

化合物名称	二硫化碳	二氯甲烷	甲醇
乙酸甲酯	96.0	—	69.2
乙酸乙烯酯	96.7	92.8	-
乙酸乙酯	93.7	106	37.1
乙酸异丙酯	99.5	92.3	39.0
乙酸异丙酯	98.0	94.5	18.6
乙酸丙酯	104	93.9	44.4
乙酸仲丁酯	99.6	96.3	24.2
乙酸异丁酯	102	88.8	28.3
乙酸丁酯	106	89.2	29.6
乙酸戊酯	96.1	93.0	11.5

表 7 不同溶剂解吸硅胶吸附管对 10 种乙酸酯类化合物的效率实验（回收率：%）

化合物名称	二硫化碳	二氯甲烷	甲醇
乙酸甲酯	—	—	—
乙酸乙烯酯	16.5	90.6	26.2
乙酸乙酯	—	64.2	49.6
乙酸异丙酯	—	22.9	50.0
乙酸异丙酯	—	73.9	48.4
乙酸丙酯	2.2	60.6	45.9
乙酸仲丁酯	2.2	57.4	51.7
乙酸异丁酯	1.8	59.7	51.4
乙酸丁酯	2.9	59.3	45.0
乙酸戊酯	2.3	64.9	47.7

表 8 不同溶剂解吸 Tenax 吸附管对 10 种乙酸酯类化合物的效率实验（回收率：%）

化合物名称	二硫化碳	二氯甲烷	甲醇
乙酸甲酯	61.9	—	33.1
乙酸乙烯酯	77.7	23.6	11.8
乙酸乙酯	86.0	24.7	29.7
乙酸异丙酯	83.6	18.2	20.5
乙酸异丙酯	88.7	23.5	26.3
乙酸丙酯	91.3	23.6	21.3
乙酸仲丁酯	97.7	17.5	14.5
乙酸异丁酯	94.4	20.4	17.6
乙酸丁酯	96.5	23.1	14.4
乙酸戊酯	101	25.4	13.1

表 9 不同溶剂解吸 GDX-103 吸附管对 10 种乙酸酯类化合物的效率实验（回收率：%）

化合物名称	二硫化碳	二氯甲烷	甲醇
乙酸甲酯	82.0	—	11.0
乙酸乙烯酯	82.4	62.9	—
乙酸乙酯	92.0	99.1	—
乙酸异丙酯	91.2	68.0	—
乙酸异丙烯酯	91.2	62.0	—
乙酸丙酯	90.3	65.6	—
乙酸仲丁酯	88.2	68.9	116
乙酸异丁酯	93.8	59.4	0.0
乙酸丁酯	174	122	42.1
乙酸戊酯	156	184	93.8

表 10 不同溶剂解吸 GDX-502 吸附管对 10 种乙酸酯类化合物的效率实验（回收率：%）

化合物名称	二硫化碳	二氯甲烷	甲醇
乙酸甲酯	38.5	—	36.5
乙酸乙烯酯	39.3	77.9	23.9
乙酸乙酯	45.4	96.4	31.6
乙酸异丙酯	45.2	78.8	26.1
乙酸异丙烯酯	49.8	78.9	29.3
乙酸丙酯	48.0	83.0	22.3
乙酸仲丁酯	48.6	82.5	23.8
乙酸异丁酯	49.1	82.5	24.1
乙酸丁酯	50.4	82.8	19.9
乙酸戊酯	62.2	116	27.7

表 6～表 10 比较了不同溶剂对不同材质吸附管对 10 种乙酸酯类化合物的解吸效果。可见，使用活性炭吸附管吸附 10 种乙酸酯类化合物，二硫化碳对 10 种乙酸酯类化合物的解吸效果均较好，二氯甲烷对乙酸甲酯没有解吸效果，甲醇对 10 种乙酸酯类化合物的解吸效果均较差；使用硅胶吸附管吸附 10 种乙酸酯类化合物，三种溶剂的解吸效果均较差；使用 Tenax 吸附管吸附 10 种乙酸酯类化合物，仅二硫化碳的解吸效果略好，但二硫化碳对乙酸甲酯和乙酸乙酯的解吸效率低于 80%，其他两种溶剂的解吸效果较差；使用 GDX-103 吸附管吸附 10 种乙酸酯类化合物，也仅二硫化碳的解吸效果略好，但其对乙酸丁酯和乙酸戊酯的解吸会有正干扰存在，其他两种溶剂的解吸效果较差；使用 GDX-502 吸附管吸附 10 种乙酸酯类化合物，三种溶剂的解吸效果均较差。此外，Tenax 吸附管、GDX-103 吸附管、GDX-502 吸附管的价格较为昂贵，单根吸附管的价格是活性炭吸附管的近百倍。综合比较，本标准选择活性炭吸附管和二硫化碳作为采集环境空气和废气中 10 种乙酸酯类化合物的采样管和解吸溶剂。要求解吸溶剂二硫化碳为色谱纯，在气相色谱参考分析条件下检验无干扰峰，或其中目标化合物的空白值低于方法检出限。

5.3.2.2 吸附管规格的确

活性炭吸附管，一般购买市售商品化产品，要求活性炭吸附管为玻璃材质，带封端，硅胶套或不含乙酸酯材质胶帽密封。活性炭吸附管为考察采样穿透情况，一般为 A 段（采样段）和 B 段（指示段），内装粒径 380 μm~830 μm（40 目~20 目）。市售规格一般为Φ6 mm×（80~120）mm，100/50 mg，也可根据实际需要定制 400 mg、800 mg、1000 mg 等不同规格的活性炭吸附管。

标准编制组考察了 100/50 mg（Φ6 mm×120 mm）、400/200 mg（Φ8 mm×140 mm）、800/200 mg（Φ8 mm×180 mm）三种不同规格的吸附管，比较 10 种乙酸酯类化合物的吸附效率。以 30 μmol/mol 的 10 种乙酸酯类混合标气作为气源，其中三种不同规格吸附管以 0.5 L/min 采样流速采集 25 min 采集 12.5L 样品，另用三种不同规格吸附管以 0.5 L/min 采样流速采集 50 min 采集 25 L 样品。所有吸附管使用 1 mL 二硫化碳解吸，解吸液使用气相色谱分析，比较不同规格吸附管的 A 段和 B 段穿透情况，用于考察吸附管的吸附容量，结果见表 11。

根据《空气和废气监测分析方法（第四版）》中对采样效率的描述，穿透率公式：

$$C_T = \frac{C_B}{C_A} \times 100\% \tag{1}$$

式中：C_T——穿透率，%；
C_A——活性炭吸附后段试样中浓度，μg/mL 或μg；
C_B——活性炭吸附前段试样中浓度，μg/mL 或μg。

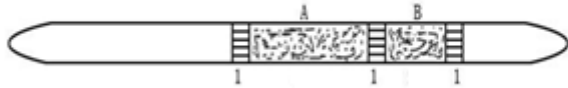
表 11 不同规格吸附管对 10 种乙酸酯类化合物的穿透实验（穿透率：%）

化合物名称	12.5 L 30 μmol/mol10 种乙酸酯类混合标气			25 L 30 μmol/mol10 种乙酸酯类混合标气		
	100/50 mg 管 B/A	400/200 mg 管 B/A	800/200 mg 管 B/A	100/50 mg 管 B/A	400/200 mg 管 B/A	800/200 mg 管 B/A
乙酸甲酯	0.00	0.00	0.00	42.9	0.00	0.00
乙酸乙烯酯	0.01	0.00	0.00	36.4	0.002	0.00
乙酸乙酯	0.05	0.00	0.00	37.1	0.002	0.00
乙酸异丙酯	0.02	0.00	0.00	18.1	0.001	0.00
乙酸异丙烯酯	0.01	0.00	0.00	10.6	0.001	0.00
乙酸丙酯	0.00	0.00	0.00	6.22	0.002	0.00
乙酸仲丁酯	0.00	0.00	0.00	2.71	0.001	0.00
乙酸异丁酯	0.00	0.001	0.00	1.66	0.001	0.00
乙酸丁酯	0.00	0.001	0.00	0.48	0.001	0.00
乙酸戊酯	0.00	0.003	0.00	0.04	0.002	0.00

由表 11 看出，采集高浓度样品时，规格为 100/50 mg 的吸附管对前 4 种乙酸酯发生穿透，而容量大的吸附管对 10 种乙酸酯类化合物不会发生穿透。但 400/200 mg 和 800/200 mg 规格的吸附管因含有活性炭质量多，解吸时需要的解吸溶剂是 100/50 mg 吸附管的至少 2 倍，

这样降低了方法的灵敏度。

综合考虑，使用活性炭吸附管的规格 100/50 mg， $\Phi 6\text{ mm} \times (80 \sim 120)\text{ mm}$ ，内装两段粒径 $380\text{ }\mu\text{m} \sim 830\text{ }\mu\text{m}$ （40 目 \sim 20 目）椰壳活性炭，其中 A 段（采样段）100 mg，B 段（指示段）50 mg，见图 2。



1——玻璃棉；A——100 mg 活性炭；B——50 mg 活性炭。

图 2 活性炭吸附管

5.3.2.3 吸附管品牌的考察

标准编制组考察了 4 个不同品牌活性炭吸附管的吸附效率。每个品牌的活性炭吸附管用微量注射器注入 10 种乙酸酯类化合物标准溶液，将活性炭吸附管用 0.5 L/min 氮气吹 30 min。对活性炭吸附管进行溶剂解吸，解吸液使用气相色谱分析，结果见表 12。

表 12 不同品牌活性炭吸附管的吸附效率实验（回收率：%）

化合物名称	品牌 1 活性炭吸附管	品牌 2 活性炭吸附管	品牌 3 活性炭吸附管	品牌 4 活性炭吸附管
乙酸甲酯	94.7	100	60.2	86.0
乙酸乙烯酯	28.0	103	66.6	96.7
乙酸乙酯	86.3	99.7	65.0	93.7
乙酸异丙酯	91.8	101	75.7	99.5
乙酸异丙烯酯	92.1	102	76.3	98.1
乙酸丙酯	91.8	102	70.8	98.0
乙酸仲丁酯	95.6	103	79.8	102
乙酸异丁酯	98.6	106	80.0	104
乙酸丁酯	93.6	103	73.5	99.6
乙酸戊酯	92.5	103	72.9	99.5

注：品牌 1—北京华瑞博远（100/50 mg）；品牌 2—北京劳保所（100/50 mg）；品牌 3—南通金南（100/50 mg）；品牌 4—荔南科技（100/50 mg）。

实验表明，不同品牌活性炭吸附管的吸附效果差异较大，尤其是对乙酸乙烯酯的影响较大。若吸附管的活性炭填料处理工艺中含水、酸或碱等杂质，会和乙酸乙烯酯发生反应，因此，采样前需对活性炭吸附管进行吸附效率考察，吸附效率合格方可使用。

通过文献资料的调研，对于不合格的活性炭吸附管，可通过氮气活化 2 小时，或高温烘烤 2 小时，去除其填料中的杂质和水分。考虑到可操作性，标准编制组将不满足吸附效率的活性炭吸附管放置在烘箱中，在 120 ℃下烘烤不同时间，考察了烘烤后的活性炭吸附管吸附效率。烘烤后活性炭吸附管用微量注射器注入 10 种乙酸酯类化合物标准溶液（10 种乙酸酯类化合物质量为 20 μg ），将活性炭吸附管用 0.5 L/min 氮气吹 30 min。使用 1.0 mL 二硫化碳对活性炭吸附管进行溶剂解吸，解吸液使用气相色谱分析，结果见表 13。

表 13 烘烤后活性炭吸附管的吸附效率实验（回收率：%）

化合物名称	品牌 1 活性炭吸附管 (烘干 30 min)	品牌 3 活性炭吸附管 (烘干 30 min)	品牌 1 活性炭吸附管 (烘干 120 min)	品牌 3 活性炭吸附管 (烘干 120 min)
乙酸甲酯	95.1	86.3	101	87.9
乙酸乙烯酯	45.3	82.6	68	83.5
乙酸乙酯	90.2	80.3	93.5	81.9
乙酸异丙酯	92.8	89.8	98.4	90.2
乙酸异丙烯酯	93.1	82.5	97.6	83.0
乙酸丙酯	92.9	85.5	98	86.2
乙酸仲丁酯	95.5	94.2	101	92.5
乙酸异丁酯	98.5	94.6	105	93.6
乙酸丁酯	93.4	88.5	100	89.6
乙酸戊酯	92.7	89.1	100	91.1
注：品牌 1—北京华瑞博远（100/50 mg）；品牌 3—南通金南（100/50 mg）。				

实验表明，不同品牌活性炭吸附管在 120 °C 下经过不同时间烘烤后，对 10 种乙酸酯类化合物的吸附效率均有了很大提高；而烘烤不同时间，对不同乙酸酯的吸收效率均有不同的提高，因此，在实际采样时可根据活性炭吸附管对待监测目标物的吸附效率，对其进行适当的烘烤，以去除填料中的杂质，进而提高吸附效率。

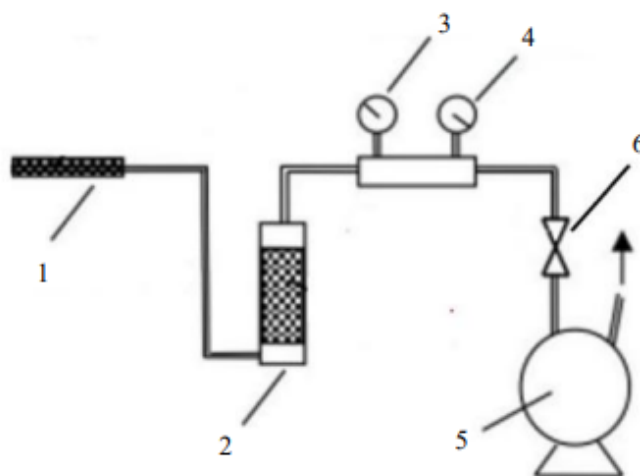
5.3.3 载气：氮气，纯度≥99.999%。

5.3.4 燃烧气：氢气，纯度≥99.99%。

5.3.5 助燃气：空气，经硅胶除湿和脱烃管除烃，或经 5A 分子筛净化。

5.4 仪器和设备

5.4.1 环境空气采样器：采样流量范围 0.1 L/min~1.0 L/min，流量精度±5%，可设置并显示采样流量、加热温度、采样时间和样品编号等关键参数，有数据记录、存储、打印和断电保护等功能；其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 规定。环境空气和无组织排放监控点空气采样如图 3 所示。



1——活性炭吸附管；2——干燥器；3——温度计；4——压力表；5——抽气泵；6——流量控制器。

图 3 环境空气和无组织排放监控点空气采样示意图

5.4.2 烟气采样器：包括采样管、除湿装置、采样控制器和采样泵等。采样流量范围 0.1 L/min~1.0 L/min，流量精度±5%，采样管应使用不锈钢等类似惰性材质，要求不与乙酸酯类反应；可设置并显示采样流量、加热温度、采样时间和样品编号等关键参数，有数据记录、存储、打印和断电保护等功能；其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 有关要求。

5.4.2.1 采样管

采样管可采用不锈钢、硬质玻璃或氟树脂材质，应具备滤尘、加热和保温功能，加热温度不低于 120 °C±5 °C。

5.4.2.2 制冷除湿装置

本标准涉及的 10 种乙酸酯类化合物均为微溶于水，根据 HJ/T 397-2007 中的规定，使用吸附剂采样时，如烟气中含湿量（体积百分数）大于 3%，为减少烟气水分对吸附剂性能的影响，应在吸附管前串接气水分离装置，除去烟气中的水分。分析原因：当 1 个大气压含湿量为 3% 时，气体的露点温度为 24 °C 左右，采样系统任何部位低于此温度，水汽会凝结成液态水，在抽气泵的作用下可能会进入活性炭吸附管。活性炭表面被水膜覆盖后，微孔堵塞、比表面积骤降，造成乙酸酯分子可能无法到达吸附点位，吸附效率直线下降；同时冷凝水在管路低洼处积聚，气路截面积减小，阻力骤增，采样泵负荷会出现忽大忽小的状况，瞬时流量波动导致采样体积误差显著放大；尤其乙酸酯类化合物微溶于水，高湿烟气在降温过程中经历“气态—气溶胶—小液滴—大液滴”相变，气溶胶与小液滴因巨大比表面积先行吸附部分目标物，随后并入冷凝水；该部分乙酸酯类化合物处于过饱和状态，若静置或温度回升会重新挥发，若在采样阶段被液态水带走，则造成结果偏低且重现性差。因此，烟气含湿量（体积百分数）>3% 时，需通过制冷除湿装置将烟气露点温度降至系统最低温度以下，确保全程无液态水出现，保障活性炭吸附容量、流量稳定等关键因素，进而保证采样过程数据的准确。

（1）相关行业企业废气排放温湿度调研情况

针对石油炼制与石油化学行业、医药制造行业、涂料、油墨及胶粘剂制造行业等排放乙酸酯类化合物的典型行业，编制组在天津市相关企业开展了废气排放温湿度特征的调研，具体情况见表 14。

表 14 典型行业废气排放温湿度情况

序号	行业类型	企业名称	治理 VOC 废气的设施及原理	治理后 VOC 废气排放温度（ °C）	治理后 VOC 废气排放湿度（%）
1	石油炼制与石油化学行业	中沙（天津）石化有限公司（南港）	二线催化剂焚烧炉排放口/燃烧滤袋	126	26.8
			碱洗塔排口/喷淋	46	5.2
			一线尾气焚烧炉烟囱排放口/焚烧炉	95	23.2
		中沙（天津）石化有限公司（大港）	RTO 炉排口/RTO	63	3.6
			油气回收排口/催化燃烧	90	2.6

序号	行业类型	企业名称	治理 VOC 废气的设施及原理	治理后 VOC 废气排放温度（℃）	治理后 VOC 废气排放湿度(%)
		天津渤化化工发展有限公司	全厂污水处理站废气排气筒/活性炭	31	5.1
			焚烧炉排气筒/焚烧炉	135	11.9
		中国石油天然气股份有限公司大港石化分公司	污水厂 VOCs 处理装置/光催化+活性炭吸附	常温	10-20
			装车场废气 VOCs 处理装置/活性炭吸附+焚烧	110	20
2	医药制造行业	中美天津史克制药有限公司	RTO 废气排放口/RTO	124	3.2
		天津凯莱英制药有限公司	不含卤素工艺废气排放口/RTO	43	4.5
			API 厂房三工艺废气排放口/活性炭	29	2.5
			南厂污水处理站废气排放口/UV 光解+喷淋+活性炭	28	2.2
		天津药明康德新药开发有限公司	P6-1 废气排放口/活性炭	26	2.1
		天津红日药业股份有限公司	综合废气排放口/活性炭	32	2.6
		津药达仁堂集团股份有限公司隆顺裕制药厂	化验室废气排放口/光氧活性炭一体机	39	2.2
		津药药业股份有限公司	污水站废气排放口 P2/活性炭吸附+喷淋塔+UV 光氧	31	3.8
			污水站废气排放口 P9/活性炭吸附+喷淋塔	33	3.9
		禾盛制药	等离子光解+活性炭吸附+碱液喷淋	23	1.2
		康龙化成（天津）药物制备技术有限公司	碱洗、RTO	33	6.5
			碱洗、UV 光解、活性炭吸附	25	1.8
3	涂料、油墨及胶粘剂制造行业	PPG 涂料天津有限公司	DA001 废气排放口/RTO	37	2.6
		PPG 航空材料（天津）有限公司	P1 废气排放口/活性炭吸附脱附+催化燃烧	36	3.0
		阿克苏诺贝尔涂料（天津）有限公司	DA007 废气排放口/沸石转轮+RTO	40	7.1
		精工油墨（天津）有限公司	DA002 废气排放口/活性炭	30	2.0

序号	行业类型	企业名称	治理 VOC 废气的设施及原理	治理后 VOC 废气排放温度 (°C)	治理后 VOC 废气排放湿度 (%)
		天津灯塔涂料工业发展有限公司	色漆生产车间全排风口/活性炭	27	1.3
			树脂车间废气全排风口/活性炭	30	1.4
		天津永富关西涂料化工有限公司	DA001 出口/沸石转轮+RTO	36	3.1
		昂高 (天津) 有限公司	废气全排风口/碱洗	25	3.1
4	电子工业行业	万可电子 (天津) 有限公司	手工组装车间废气排放口/活性炭+光氧催化	32	2.2
			自动化组装车间废气排放口/活性炭+光氧催化	37	2.6
			注塑车间废气排气筒/活性炭+光氧催化	37	1.9
		天津三星电机有限公司	1 区 1 栋 RTO C 废气出口/RTO	87	1.7
		天津三星视界有限公司	污水处理站废气排放口	31	2.4
		天津三星 LED 有限公司	PKG 排放口/	32	2.3
		富联精密电子 (天津) 有限公司	DA023 废气排放口/二次燃烧	125	6.2
		天津爱普生有限公司	催化燃烧+活性炭吸附	31.9	1.48
5	汽车制造行业	天津英泰汽车饰件有限公司	DA002 废气排放口/旋流分离+过滤棉+等离子+UV 光解+活性炭	37	2.4
			DA003 废气排放口/RTO	95	3.2
		纬湃汽车电子 (天津) 有限公司	P17 废气排放口/过滤棉+活性炭	26	2.2
		大众汽车变速器 (天津) 有限公司	H4 浸脂烘干有机废气排气筒/活性炭	29	2.9
			H4 电池壳体涂胶 Pbattery-1/活性炭	26	2.7

序号	行业类型	企业名称	治理 VOC 废气的设施及原理	治理后 VOC 废气排放温度 (°C)	治理后 VOC 废气排放湿度(%)
		一汽丰田汽车有限公司技术研发分公司	烘干废气除臭装置排气筒/除臭装置	132	5.1
6	印刷工业行业	天津秉信包装有限公司	印刷废气排放口 DA003/二级活性炭吸附	31	2.0
			污水处理站废气排放口/UV 光催化氧化装置	28	2.7
		天津市茂海永泰纸制品有限公司	印刷废气排放口/光氧催化+活性炭	34	2.0
		岱纳包装(天津)有限公司	P1 废气排放口/UV 光氧+活性炭	33	1.9
		琰琰印刷	UV 光氧	22	2.5
		天津宝文印务有限公司	UV 光解+活性炭吸附	22	2.0
		天津祥云纸制品有限公司	UV 光解+活性炭吸附	23	1.9
		天津恒泰包装印刷有限公司	光催化+活性炭吸附	32	3.1
7	家具制造行业	天津市华兴家具有限公司	生产车间底漆、面漆工艺 P3 排气筒/水帘+喷淋塔+催化燃烧+活性炭	39	2.2
		天津市维之蓝家具制造有限公司	喷漆车间面漆工艺排气筒 P3/喷淋塔+活性炭吸附脱附催化燃烧	15	1.6
8	表面涂装行业	SEW-工业减速机(天津)有限公司	1#RTO 废气排放口/RTO	38	2.2
		约翰迪尔(天津)有限公司	DA007 废气排放口/干式过滤	28	1.4
		天津敏信机械有限公司	DA014 涂装排气筒/RTO	74	2.2
		维斯塔斯风力技术(中国)有限公司	3MW 浸脂排口/活性炭	31	3.9
			2MW 浸脂排口/活性炭	36	4.0
		麦格纳	沸石转轮+RTO	49	1.8
		丰田合成	RCO	24	2.2
		瑞克(天津)仓储设备工程有限公司	光催化氧化设备+活性炭吸附箱	75	3.2

序号	行业类型	企业名称	治理 VOC 废气的设施及原理	治理后 VOC 废气排放温度（℃）	治理后 VOC 废气排放湿度(%)
		天津运通宝祥汽车销售服务有限公司	光催化氧化设备+活性炭吸附箱	21	2.7
		天津中升裕迪汽车销售服务有限公司	光催化氧化设备+活性炭吸附箱	23	2.2
		维克（天津）有限公司	催化燃烧	28	1.5
		天津斯坦雷电气有限公司	活性炭吸附-1	25.5	0.02
			活性炭吸附-2	18.7	0.01
			活性炭吸附-3	23.6	0.02
			活性炭吸附-4	19.9	0.01
			活性炭吸附-5	29.1	0.23
			活性炭吸附-6	18.7	0.68
		西门子歌美飒可再生能源科技（中国）有限公司	活性炭吸附+RTO	27.2	1.97
		约翰迪尔（天津）有限公司	活性炭吸附-1	28.9	0.72
			活性炭吸附-2	35.3	0.45
		卡特彼勒（天津）有限公司	RTO+沸石转轮	30.3	1.50
		天津经纬电力科技有限公司	催化燃烧	138.8	1.65
9	电动车、自行车零部件制造	捷佳美（天津）科技有限公司	光催化+活性炭吸附	38	2.5
10	硅橡胶制品、塑料制品制造	天津科瞻硅橡胶科技有限公司	光催化+活性炭吸附	35	3.0
11	塑料制品制造；模具制造	天津珍熙美容实业有限公司	RTO 焚烧	31	2.7

表 14 显示了 11 个典型行业 56 家天津市企业的 78 个排气筒废气排放温湿度具体数值。将设定烟气含湿量 3%为湿度临界点，以乙酸甲酯的沸点 57℃作为温度临界点，比较发现表 14 显示的总排口废气排放温度超过临界点的比例为 18%，总排口废气排放湿度超过临界点的比例高达 32%，总排口废气排放温度和湿度均超过临界点的占比为 14%。可得出结论，废气湿度对样品采集的影响更大。

（2）不同除湿装置的比较

结合 10 种乙酸酯类化合物的性质和废气除湿技术特点，参照《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）的除湿要求，且考虑除湿技术和仪器的推广性，选用制冷除湿装置或自制冰水浴除湿装置进行固定污染源有组织排放废气除湿。《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）中使用的冰水浴小型撞击式水分收集器为串联小型冲击瓶，标准编制组根据该除湿原理，使用带具塞的 U 型管作为冰水浴小型水分收集装置开展除湿实验，其优势主要体现 U 型管比串联小型冲击瓶体积小，携带方便，还能实现废气自然冷却；U 型管上部的具塞可插入温度计，该温度计用于监控进入活性炭吸附管的废气温度。

标准编制组将 30 $\mu\text{mol/mol}$ 的 10 种乙酸酯类化合物标准气体装入气袋中作为采样源，通过湿气发生装置，模拟高温高湿污染源废气发生源（湿度>30%）。分别选用半导体冷凝除湿装置和冰水浴 U 型管水分收集装置开展污染源废气除湿模拟实验。

（a）半导体冷凝除湿装置

将模拟废气以 0.5 L/min 流量先后通过半导体冷凝除湿装置和活性炭吸附管采集 10 min，共 5 L 样品，收集半导体冷凝除湿中截留的水。用二硫化碳对活性炭吸附管进行溶剂解吸，用二硫化碳对收集水液液萃取，用气相色谱分析，结果见表 15。

表 15 半导体制冷除湿装置对活性炭吸附管吸附效率的影响（回收率：%）

化合物名称	活性炭吸附管 A 段	活性炭吸附管 B 段	收集水	合计
乙酸甲酯	87.6	0.3	0.9	88.8
乙酸乙烯酯	82.2	0.1	0.6	82.9
乙酸乙酯	91.0	0.6	0.7	92.3
乙酸异丙酯	94.3	0.1	1.1	95.5
乙酸异丙烯酯	94.8	0.2	1.0	96.0
乙酸丙酯	89.3	0.1	1.1	90.5
乙酸仲丁酯	90.4	0.3	0.9	91.6
乙酸异丁酯	88.8	0.3	1.2	90.3
乙酸丁酯	88.6	0.1	1.1	89.8
乙酸戊酯	83.9	0.2	0.5	84.6

由表 15 看出，使用半导体制冷除湿装置在高湿条件下活性炭吸附管对 10 种乙酸酯类化合物吸附效率可达到 80%以上。

（b）冰水浴 U 型管水分收集装置

将采样管、冰水浴 U 型管水分收集装置、活性炭吸附管和采样器依次串联，组成采样系统，保证采样系统的气密性良好。以 0.5 L/min 流量将模拟废气通过采样系统采集 10 min，共采集 5 L 废气样品，收集冰水浴 U 型管截留废气中的水分。对活性炭吸附管进行溶剂解吸，对收集的水分使用二硫化碳进行萃取，解吸液和萃取液使用气相色谱分析，结果见表 16。

表 16 冰水浴 U 型管水分收集装置对活性炭吸附管的吸附效率实验（回收率：%）

化合物名称	活性炭吸附管 A 段	活性炭吸附管 B 段	收集水	合计
乙酸甲酯	92.0	0.6	1.0	93.6

化合物名称	活性炭吸附管 A 段	活性炭吸附管 B 段	收集水	合计
乙酸乙烯酯	95.0	0.2	0.3	95.5
乙酸乙酯	93.9	0.2	1.4	95.5
乙酸异丙酯	95.4	0.2	0.9	96.5
乙酸异丙烯酯	93.3	0.2	1.7	95.1
乙酸丙酯	93.3	0.2	1.5	94.9
乙酸仲丁酯	93.7	0.1	0.8	94.6
乙酸异丁酯	93.1	0.1	0.9	94.1
乙酸丁酯	89.7	0.1	1.4	91.3
乙酸戊酯	82.7	0.1	1.2	84.0

由表 16 看出，冰水浴 U 型管水分收集装置在高湿条件下活性炭吸附管对 10 种乙酸酯类化合物吸附效率也可达到 80%以上。

本标准使用的自制冰水浴除湿装置中 U 型具支具塞玻璃干燥管规格应不小于 20 mm(直径)×200 mm(高度)。冰水浴槽中应放置干燥管固定系统，保持干燥管垂直。

比较表 15 和表 16，收集水中仅有少量目标化合物检出，水分低于 2%，能够满足 GB/T 16157-1996 中规定，除湿装置的设计、选定，应使除湿装置除湿后气体中污染物的损失不大于 5%。

(3) 高温高湿企业废气加标样品实验

标准编制组使用冰水浴 U 型管水分收集装置对具备高温高湿条件的石化行业企业和垃圾焚烧企业开展实际样品加标测试实验。标准编制组在采集两个企业本底样品未检出的情况下，往空白活性炭吸附管中加入 20 µg 10 种乙酸酯类化合物，在企业废气排放口以 0.5 L/min 流量，采集 10 min，共 5 L 样品，收集 U 型管中截留的水。采样后活性炭吸附管两端密封，带回实验室进行气相色谱测定。在样品采集过程中发现，采用冰水浴 U 型管水分收集装置可使活性炭吸附管保持干燥状态，U 型管中可收集到少量的冷凝水。分别对活性炭吸附管的两段和所收集的水分进行测定，结果见表 17。

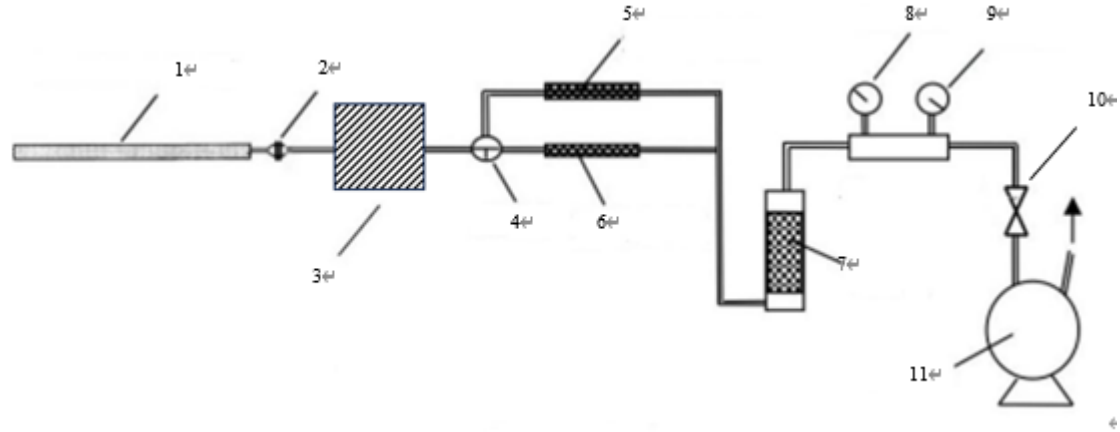
表 17 高温高湿废气加标样品的测定结果（回收率：%）

化合物名称	石化行业企业			垃圾焚烧企业		
	废气排放温度为 135 ℃，含湿量为 11.9%			废气排放温度为 120 ℃，含湿量为 19.0%		
	活性炭吸附管 A 段	活性炭吸附管 B 段	收集水 0.4 mL	活性炭吸附管 A 段	活性炭吸附管 B 段	收集水 0.8 mL
乙酸甲酯	98.3	0.0	0.0	105	0.0	0.0
乙酸乙烯酯	97.2	0.0	0.0	97.9	0.0	0.0
乙酸乙酯	92.8	0.0	0.1	97.4	0.0	0.0
乙酸异丙酯	94.4	0.0	0.0	92.2	0.0	0.0
乙酸异丙烯酯	98.2	0.0	0.0	93.6	0.0	0.0
乙酸丙酯	98.4	0.0	0.0	90.5	0.0	0.0
乙酸仲丁酯	109	0.0	0.0	92.9	0.0	0.0
乙酸异丁酯	106	0.0	0.1	92.8	0.0	0.0
乙酸丁酯	111	0.0	0.1	92.4	0.0	0.4
乙酸戊酯	92.3	0.0	0.7	91.7	0.0	0.7

由表 17 看出在高温高湿条件下开展采样工作时，活性炭吸附管未发生穿透现象。同时收集到废气中水分所占比例极低。

本方法应使用推荐相同原理的市售制冷除湿装置或自制冰水浴除湿装置，气路部分和连接部件宜使用石英玻璃、氟聚合物或经惰性化处理的不锈钢等材质，制冷除湿装置的制冷温度应能控制在 $0^{\circ}\text{C}\sim 6^{\circ}\text{C}$ 。非冰水浴制冷除湿装置如半导体制冷除湿装置，压缩机制冷除湿装置等应通过验证，适用于本标准。

固定污染源废气采样系统见图 4。



1——带加热装置的采样管；2——滤膜夹套；3——制冷除湿装置；4——三通阀；5——旁路吸附管；6——活性炭吸附管；7——干燥器；8——温度计；9——压力表；10——抽气泵；11——流量控制器。

图 4 固定污染源废气采样装置示意图

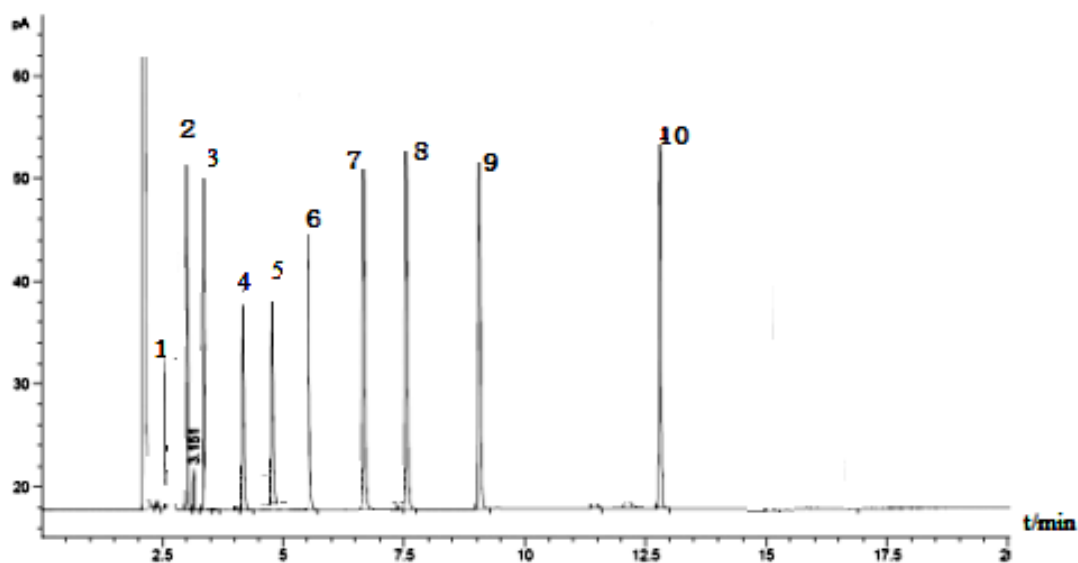
5.4.3 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口、程序升温功能和氢火焰离子化检测器。

5.4.4 色谱柱：

本标准针对 10 种乙酸酯类化合物的分离需求，按“极性匹配”原则选定三类常规柱进行比较实验：

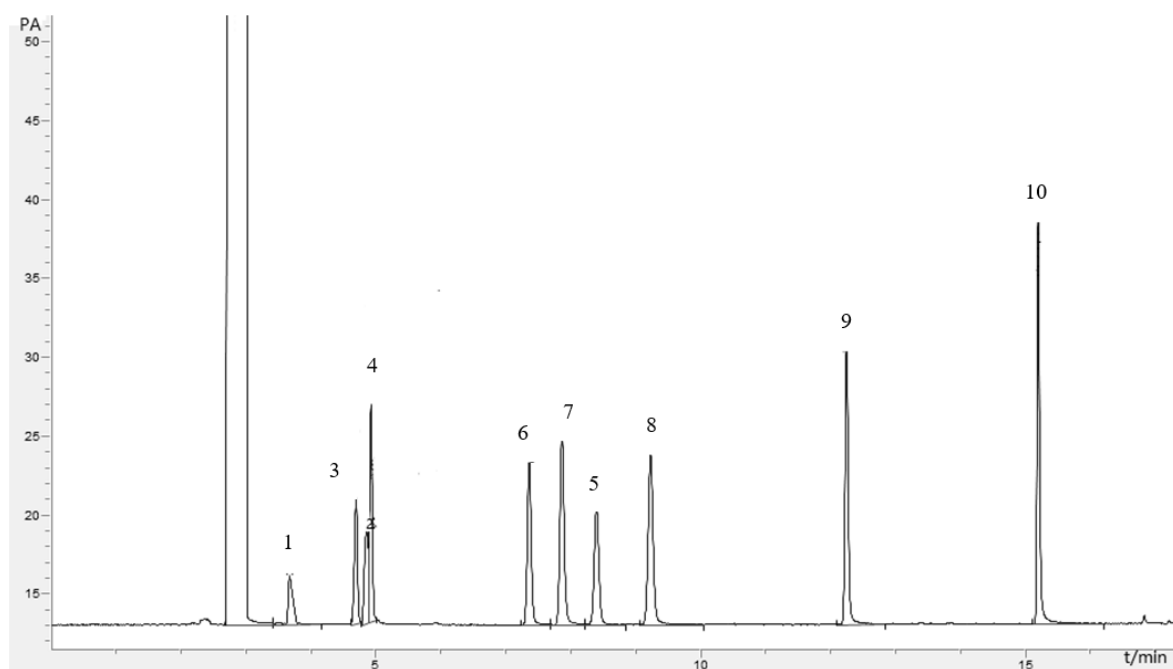
- （1）弱非极性柱：5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷，HP-5（ $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ）；
- （2）弱-中等极性柱：6%氰丙基-94%二甲基聚硅氧烷，DB-624（ $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.80\text{ }\mu\text{m}$ ）和 DB-624（ $60\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 1.80\text{ }\mu\text{m}$ ）；
- （3）强极性柱：聚乙二醇 PEG，HP-INNOWAX（ $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.50\text{ }\mu\text{m}$ ）；

比较 10 种乙酸酯的分离度、峰形等，四种不同色谱柱对 10 种乙酸酯类化合物的分离情况见图 5～图 8。



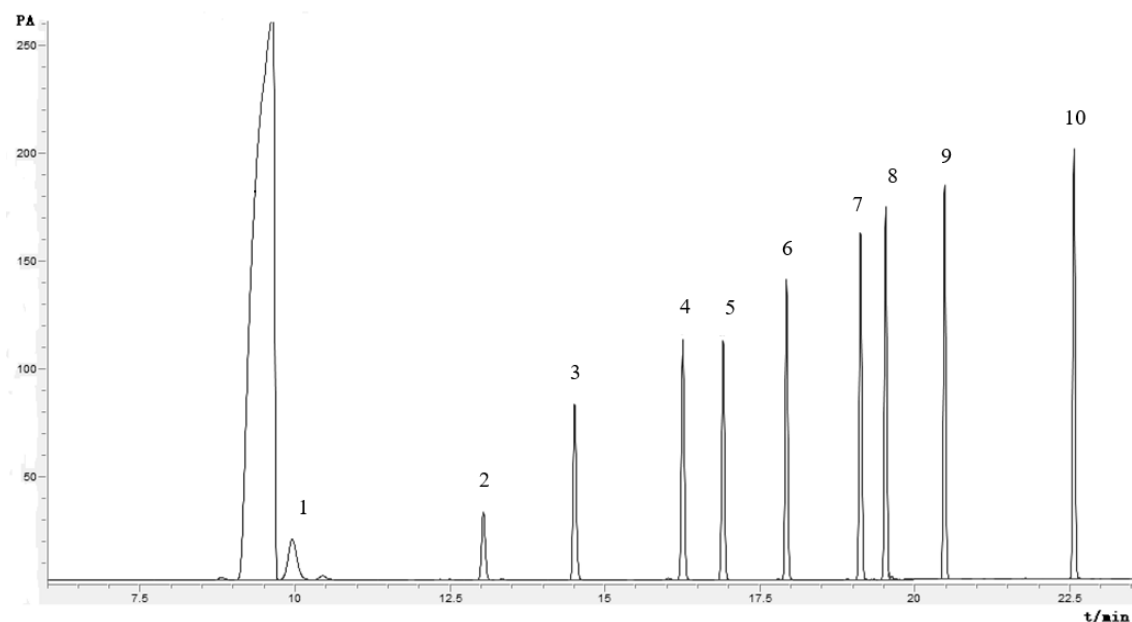
1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 5 10 种乙酸酯类化合物在 HP-5 柱色谱图



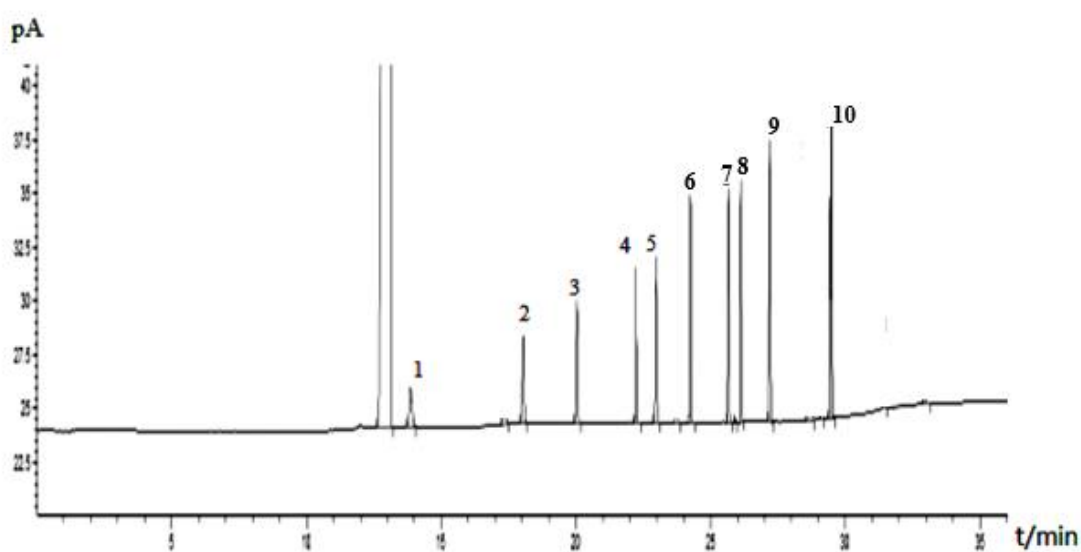
1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 6 10 种乙酸酯类化合物在 HP-INNOWAX 柱色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 7 10 种乙酸酯类化合物在 DB-624 (30 m) 柱色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 8 10 种乙酸酯类化合物在 DB-624 (60 m) 色谱图

综合比较，DB-624 柱在 10 种乙酸酯类化合物分离效果好，峰型最佳，能确保乙酸甲酯与二硫化碳的完全分离，同时还可分离其他乙酸酯；为便于方法推广，最终确定色谱柱为 DB-624 (30 m×0.32 mm×1.8 μm)。

- 5.4.5 具塞玻璃试管：5 mL 或 10 mL，试管塞为聚四氟乙烯、玻璃等不含乙酸酯的材质。
- 5.4.6 进样瓶：2.0 mL，玻璃材质，具聚四氟乙烯涂层隔垫。
- 5.4.7 微量注射器：5 μ L、10 μ L、50 μ L、100 μ L 等不同规格。
- 5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品采集

样品采集分为固定污染源有组织排放废气以及环境空气和无组织排放监控点空气两部分进行。

(1) 固定污染源有组织排放废气

固定污染源废气监测采样位置与采样点的确定、废气参数的测定和采样操作按照 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 1405 中有关规定执行。

若固定污染源废气样品采集时，存在高温条件或烟气中水分含量体积百分数大于 3%，为了减少烟气水分对活性炭吸附剂吸附性能的影响，应在吸附管前串接除湿装置。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

环境空气和无组织排放监控点空气样品采集点的布设、采样频次、采样时间和采样操作按照 HJ/T 55 和 HJ 194 的相关规定执行。

5.5.1 采样流量的选择

标准编制组比较了不同采样流量对 10 种乙酸酯类化合物的吸附效率影响。取 3 组空白活性炭吸附管，分别以 0.2 L/min、0.5 L/min 和 1.0 L/min 的流量采集浓度为 10 μ mol/mol 的 10 种乙酸酯类化合物标准气体 30 min。对吸附管进行溶剂解吸，解吸液使用气相色谱分析，结果见表 18。

表 18 不同采样流量的吸附效率实验（回收率：%）

化合物名称	0.2 L/min	0.5 L/min	1.0 L/min
乙酸甲酯	94.3	93.3	84.9
乙酸乙酯	85.9	86.5	81.1
乙酸丙酯	89.4	87.4	80.3
乙酸异丙酯	92.1	94.5	85.9
乙酸异丙酯	93.1	92.6	88.6
乙酸丙酯	91.1	93.1	84.7
乙酸仲丁酯	90.2	86.5	85.0
乙酸异丁酯	91.3	102	91.9
乙酸丁酯	93.6	96.4	87.0
乙酸戊酯	97.2	96.2	87.7

结果分析，3 种不同流量采集样品无明显差异，烟气流速对采气泵的不会产生干扰。由于工业生产需要考虑能耗效率，企业会根据工艺排气量设计合适的排气筒直径，将废气流速控制在适宜的范围内；在此条件下，现有的市售烟气采样器能够完全克服管道内负压对采样流量的影响，因此推荐固定污染源废气采样系统以 0.5 L/min 的流量进行废气样品的采集。

结合样品代表性，同样推荐选择使用 0.5 L/min 的采样流量采集环境空气样品和无组织排放监控点空气样品。

5.5.2 采样时间的选择

5.5.2.1 固定污染源废气

固定污染源废气采样按 GB/T 16157、HJ/T 397 和 HJ 1405 中有关规定执行，要求废气采样以连续 1 h 的采样获取平均值，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品，并计算平均值。其中，等时间间隔采集 3~4 个样品求平均的方法，一般和气袋法采样、仪器直读等瞬时样品、短时样品配套使用。如果废气样品无法连续采样 1 h 或者废气样品浓度较高时，可在 1 h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品，且采样时间必须涵盖 1 h。为保证在 1 h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品时，每个样品则至少采集 10 min，采样体积为 5 L。

根据上述要求，将除去两端封口的活性炭吸附管连接到采样装置后，按照气态污染物采集方法，用固定污染源废气采样系统以 0.5 L/min 的流量，连续采样 1 h，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3~4 个样品，每个样品至少采集 10 min。

(1) 采样前，在采样系统连接好以后，应按照 HJ/T 397 对采样系统进行气密性检查。

(2) 采样管进气口应靠近管道中心位置，连接采样管与吸附管之间的导管应尽可能短。

(3) 吸附管应尽可能靠近采样管出口，采样前使待测废气通过旁路 5 min，将吸附管前管路内的空气彻底置换；采样期间保持流量恒定，波动在±10%以内。

采样结束后迅速取下活性炭吸附管，密封活性炭吸附管两端，避光保存。可将活性炭吸附管用铝箔纸包裹、放置到密封盒中、放置到不透明采样袋中等多种方式避光。

若固定污染源烟气中水分含量体积百分数大于 3%，为了减少烟气水分对活性炭吸附剂吸附性能的影响，应在吸附管前串接除湿装置。

5.5.2.2 环境空气和无组织排放监控点空气

环境空气和无组织排放监控点空气样品采集点的布置、采样频次、采样时间和采样操作按照 HJ/T 55 和 HJ 194 的相关规定执行，用环境空气采样器以 0.5 L/min 的流量连续采集 60 min，采集体积 30 L。

将除去两端封口的活性炭吸附管 B 段连接到环境空气采样器采样装置后，打开采样器，堵住活性炭吸附管进气端，使流量计的示值归零。若流量计示值不能归零，应检查采样系统是否漏气。若不漏气，用环境空气采样器以 0.5 L/min 的流量采样，采样 60 min。

采样结束后迅速取下活性炭吸附管，密封活性炭吸附管两端，避光保存。

5.5.3 采样穿透实验

为考察活性炭吸附管在实际采样环境条件下对 10 种乙酸酯类化合物的穿透情况，标准编制组选择往 A 段活性炭吸附管（100/50 mg）添加不同质量的 10 种乙酸酯类化合物，用 0.5 L/min 采样流量采集 10 min，分别对活性炭吸附管的两段进行溶剂解吸，解吸液使用气相色谱分析，穿透率结果见表 19。

表 19 不同质量 10 种乙酸酯类化合物在活性炭吸附管的穿透实验（穿透率：%）

化合物	每个目标物的加入量						
	0.200 mg	0.400 mg	0.600 mg	0.800 mg	1.00 mg	1.50 mg	2.00 mg
乙酸甲酯	0	0	7.29	13.9	19.3	43.9	53.1
乙酸乙烯酯	0	0	1.77	2.84	5.58	11.8	36.0
乙酸乙酯	0	3.41	2.94	3.04	5.52	10.9	33.8
乙酸异丙酯	0	0	0.88	1.12	2.49	2.90	19.2
乙酸异丙烯酯	0	0	0.30	0.71	1.67	1.70	9.62
乙酸丙酯	0	0	0.07	0.50	1.08	0.72	7.48
乙酸仲丁酯	0.04	0.05	0.15	0.41	0.86	0.33	3.96
乙酸异丁酯	0.06	0.06	0.11	0.29	0.64	0.21	2.62
乙酸丁酯	0.01	0.05	0.09	0.17	0.31	0.09	0.83
乙酸戊酯	0.08	0.07	0.08	0.10	0.20	0.06	0.08

参照《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》（HJ584-2010）、《环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法》（HJ645-2013）、《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ738-2015）、《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ739-2015）、《固定污染源废气 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 1079-2019）和《空气和废气监测分析方法（第四版）》等现行标准和规范要求，本标准取其中最严的要求：气态污染物 A 段采样管中待测物的采样效率在 90% 以上，即穿透率要求在 10% 以内。

由表 19 实验结果看出，当采集 10 种乙酸酯类化合物质量均为 0.80 mg 时，乙酸甲酯穿透率在 13.9%，超过了要求的比值，说明该水平下乙酸甲酯采样效率不满足标准要求，且随着采样质量的增加，穿透现象越发严重。当采集 10 种乙酸酯类化合物质量均为 1.50 mg 时，乙酸乙烯酯、乙酸乙酯已出现穿透现象，说明该水平下乙酸乙烯酯和乙酸乙酯采样效率不满足标准要求；当采集 10 种乙酸酯类化合物质量均为 2.00 mg 时，乙酸异丙酯也已出现穿透现象，随着采样质量的增加，吸附管的能力不足。综合比较，确定 10 种乙酸酯类化合物的穿透容量为 0.60 mg。

5.5.4 活性炭吸附管容量实验

为考察活性炭吸附管对 10 种乙酸酯类化合物的吸附容量，标准编制组使用浓度为 30 $\mu\text{mol/mol}$ 的 10 种乙酸酯类化合物标准气体作为气源，使用 100/50 mg（ $\Phi 6\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ ）和 400/200 mg（ $\Phi 8\text{ mm} \times 140\text{ mm}$ ）两种不同规格的吸附管采集，以 0.5 L/min 流量，采集 60 min，分别对活性炭吸附管的 A、B 两段进行溶剂解吸，解吸液使用气相色谱分析。结果见表 20。

表 20 10 种乙酸酯类化合物在不同规格活性炭吸附管的吸附容量实验

化合物	100/50 mg（ $\Phi 6\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ ）吸附管			400/200 mg（ $\Phi 8\text{ mm} \times 140\text{ mm}$ ）吸附管		
	A 段吸附量 （ μg ）	B 段吸附量 （ μg ）	穿透率（%）	A 段吸附量 （ μg ）	B 段吸附量 （ μg ）	穿透率（%）

化合物	100/50 mg (Φ6 mm×120 mm) 吸附管			400/200 mg (Φ8 mm×140 mm) 吸附管		
	A 段吸附量 (μg)	B 段吸附量 (μg)	穿透率 (%)	A 段吸附量 (μg)	B 段吸附量 (μg)	穿透率 (%)
乙酸甲酯	815	1054	36.4	1718	0	0
乙酸乙烯酯	1569	571	26.7	2011	0.9	0.04
乙酸乙酯	1583	587	27.1	1994	0.8	0.04
乙酸异丙酯	2370	429	15.3	2560	0.8	0.03
乙酸异丙烯酯	2395	254	9.59	2568	0.7	0.03
乙酸丙酯	2647	164	5.83	2626	1.2	0.05
乙酸仲丁酯	3069	83.3	2.64	2722	0.7	0.03
乙酸异丁酯	3101	51.4	1.63	2906	0.7	0.02
乙酸丁酯	3069	14.8	0.48	2768	0.8	0.03
乙酸戊酯	3281	1.4	0.04	2869	1.6	0.06

结果分析，采集相同质量的 10 种乙酸酯类化合物时，400/200 mg 规格吸附管的吸附容量远大于 100/50 mg 规格吸附管。因此，采集高浓度固定污染源废气样品时，可以使用大容量的活性炭吸附管，如：400/200 mg (Φ8 mm×140 mm) 规格活性炭吸附管或 800/200 mg (Φ8 mm×180 mm) 规格活性炭吸附管。

为进一步考察活性炭吸附管 (100/50 mg) 对 10 种乙酸酯类化合物单物质的吸附容量，标准编制组分别取 10 个洁净采样袋，用微量注射器注入一定体积乙酸酯的单标标准溶液，将气袋加热，使气袋中乙酸酯标准溶液气化，将空白活性炭吸附管进气端与气袋连接，以 0.5 L/min 流量采样 30 min。对活性炭吸附管进行溶剂解吸，解吸液使用气相色谱分析。比较两段测定结果，若穿透率超过 10% 以上，表明有穿透现象。结果见表 21。

表 21 乙酸酯单标在活性炭吸附管的吸附容量实验

化合物	A 段吸附量 (mg)	B 段吸附量 (mg)	穿透率 (%)	吸附容量 (mg)
乙酸甲酯	1.36	0.15	9.93	1.5
乙酸乙烯酯	9.28	0.87	8.57	≥10
乙酸乙酯	18.94	1.42	6.97	≥20
乙酸异丙酯	19.76	0.87	4.22	≥20
乙酸异丙烯酯	19.41	0.92	4.53	≥20
乙酸丙酯	19.72	0.57	2.81	≥20
乙酸仲丁酯	19.84	0.45	2.22	≥20
乙酸异丁酯	19.97	0.16	0.79	≥20
乙酸丁酯	20.14	0.21	1.03	≥20
乙酸戊酯	24.56	0.41	1.64	≥25

结果分析发现，当使用活性炭吸附管对乙酸酯进行吸附时，不同乙酸酯的吸附能力存在明显差异。在未穿透的情况下，30 min 内乙酸甲酯的吸附容量最低，仅能吸附 1.5 mg；乙酸乙烯酯的吸附容量为 10 mg，其他乙酸酯的吸附容量均大于等于 20 mg，可见乙酸甲酯和乙酸乙烯酯在活性炭吸附管中的吸附效率相对较低，低于其他乙酸酯。因此，若废气样品分析时发现乙酸甲酯或乙酸乙烯酯出现穿透或吸附容量过饱和时，可针对乙酸甲酯或乙酸乙烯

酯减少采样体积或者使用大容量活性炭吸附管进行样品采集。

5.6 样品保存

为确保样品稳定性和分析准确性，根据 10 种乙酸酯类化合物的挥发性、水解性和氧化性等化学性质，对 10 种乙酸酯类化合物开展保存时间和保存温度的实验。标准编制组针对常温（22~28 ℃）和 4 ℃冷藏条件下 10 种乙酸酯类化合物的保存时间进行了研究。

将 10 种乙酸酯类化合物标准溶液注入活性炭吸附管，模拟采样用 0.5 L/min 采集 10 min，密封采样管两端，于常温和冷藏保存，分别于采样后 3 d、5 d、7 d、14 d 后进行测定。结果见表 22。

表 22 不同保存条件对 10 种乙酸酯类化合物衰减率实验（%）

化合物	常温避光保存				冷藏避光保存			
	3 d 衰减率	5 d 衰减率	7 d 衰减率	14 d 衰减率	3 d 衰减率	5 d 衰减率	7 d 衰减率	14 d 衰减率
乙酸甲酯	1.8	7.2	18.5	29.2	2.5	5.2	6.2	11.0
乙酸乙烯酯	2.7	6.1	17.5	30.8	1.3	7.5	9.7	19.1
乙酸乙酯	2.9	8.3	14.5	16.0	2.0	6.2	8.3	17.5
乙酸异丙酯	3.2	8.1	9.5	21.2	1.5	5.1	9.1	13.4
乙酸异丙烯酯	6.8	8.7	20.9	34.7	1.8	8.7	9.9	18.2
乙酸丙酯	5.3	9.3	15.2	26.2	2.1	5.8	7.6	11.5
乙酸仲丁酯	1.3	7.5	13.3	17.9	1.2	5.0	7.8	13.0
乙酸异丁酯	3.2	9.6	10.3	25.0	1.6	4.9	8.2	12.6
乙酸丁酯	3.5	7.4	16.8	22.4	1.1	5.8	7.6	14.2
乙酸戊酯	2.5	9.7	12.0	25.5	1.8	6.4	8.7	8.6

通过表 22 可知，常温避光保存 5 d 时 10 种乙酸酯类化合物的衰减率低于 10%，常温避光保存 7 d 后，大部分物质的衰减率高于 10%。冷藏避光保存 7 d 时 10 种乙酸酯类化合物的衰减率低于 10%，当保存时间延长至 14 d 时，大部分物质的衰减率高于 10%。因此，室温避光保存 5 d 和冷藏避光保存 7 d，作为活性炭吸附管的保存时间。

此外，在样品采集完成运输过程中，针对乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯等低沸点酯类，尽可能采用低温运输。

5.7 样品前处理

5.7.1 解吸方式的选择

标准编制组比较了不同解吸方式对解吸效率的影响。取 4 组空白活性炭吸附管，每支空白管用微量注射器注入 10 种乙酸酯类化合物标准溶液，将活性炭吸附管用 0.5 L/min 氮气吹 30 min。用 1 mL 二硫化碳对其进行溶剂解吸，解吸方式分别为静置、淋洗、振荡、超声等 4 种，解吸液使用气相色谱分析，结果见表 23。

表 23 不同解吸方式对 10 种乙酸酯类化合物的解吸效率实验（回收率：%）

化合物	静置解吸 30 min	淋洗解吸	振荡解吸 30 min	超声解吸 30 min
乙酸甲酯	96.0	88.2	93.8	84.7
乙酸乙烯酯	96.7	113	97.0	77.5
乙酸乙酯	93.7	96.2	86.9	80.6
乙酸异丙酯	99.5	104	93.0	87.4
乙酸异丙烯酯	96.7	102	90.3	88.6
乙酸丙酯	98.0	106	91.5	85.1
乙酸仲丁酯	102	105	95.1	89.8
乙酸异丁酯	104	104	92.5	90.0
乙酸丁酯	99.6	98.8	93.4	87.6
乙酸戊酯	99.5	100	93.4	86.8

从表 23 可知, 30 min 静置解吸的解吸效率相对较高, 所有化合物均在 90%以上; 淋洗解吸的效率差异较大, 乙酸甲酯的回收率略低; 30 min 振荡解吸的效率大多在 86%~97% 之间; 30 min 超声解吸的解吸效率在 77%~90%之间; 因此静置解吸 30 min 对于所有目标物都能取得较好的解吸效率, 且操作简单, 选择 10 种乙酸酯类化合物的解吸方式为静置解吸。

5.7.2 解吸时间的选择

标准编制组比较了不同静置解吸时间对解吸效率的影响。取 6 组活性炭吸附管, 每支空白管用微量注射器注入 10 种乙酸酯类化合物标准溶液, 将活性炭吸附管用 0.5 L/min 氮气吹 30 min。对其进行溶剂解吸, 分别静置解吸 0 min、10 min、20 min、30 min、60 min、90 min, 解吸液使用气相色谱分析, 结果见表 24。

表 24 不同解吸时间对 10 种乙酸酯类化合物的解吸效率实验 (回收率: %)

化合物	0 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
乙酸甲酯	81.9	89.2	91.9	96.0	90.5	89.9
乙酸乙烯酯	84.0	79.2	84.9	96.7	93.5	86.1
乙酸乙酯	85.2	82.6	86.3	93.7	91.5	81.0
乙酸异丙酯	75.5	83.0	86.9	99.5	95.3	84.1
乙酸异丙烯酯	76.2	81.6	86.3	95.6	94.5	88.1
乙酸丙酯	78.1	84.5	88.7	98.0	92.4	83.6
乙酸仲丁酯	84.5	82.1	95.9	102	90.5	85.0
乙酸异丁酯	85.6	84.6	93.2	104	96.8	86.2
乙酸丁酯	84.2	80.5	95.3	99.6	95.7	84.6
乙酸戊酯	86.4	82.5	97.5	99.5	95.1	85.1

从表中结果可知, 随着静置解吸时间的增加, 解吸效率增高, 当解吸时间为 30 min 时, 10 种乙酸酯类化合物解吸效率均达到 90%以上; 解吸时间达到 60 min 时, 10 种乙酸酯类化合物解吸效率也均达到 90%以上; 但解吸时间达到 90 min 时, 解吸效率有所降低, 考虑在解吸过程中 10 种乙酸酯类化合物在室温下有逃逸可能性。在保证解吸效率同时, 为节省实验时间, 确定将活性炭吸附管倒入具塞玻璃试管, 加入二硫化碳后, 轻轻振摇试管, 使二硫

化碳与活性炭充分混合，室温静置解吸时间约为 30 min。

5.7.3 解吸溶剂用量的选择

标准编制组比较了不同解吸溶剂用量对解吸效率的影响。分别取 2 组活性炭吸附管，每支空白活性炭吸附管用微量注射器注入 10 种乙酸酯类化合物标准溶液，将活性炭吸附管用 0.5 L/min 氮气吹 30 min。对活性炭吸附管进行溶剂解吸，分别使用 1 mL 二硫化碳和 2 mL 二硫化碳，解吸液使用气相色谱分析，结果见表 25。

表 25 不同解吸溶剂用量对 10 种乙酸酯类化合物的解吸效率实验（回收率：%）

化合物	1 mL CS ₂	2 mL CS ₂
乙酸甲酯	90.7	94.7
乙酸乙酯	105	99.4
乙酸丙酯	108	102
乙酸异丙酯	105	106
乙酸异丙酯	108	101
乙酸丙酯	117	108
乙酸仲丁酯	101	104
乙酸异丁酯	105	114
乙酸丁酯	100	109
乙酸戊酯	112	109

从表 25 可知，萃取剂的用量对解吸效率影响不大。因此在保证方法的灵敏度情况下，确定二硫化碳解吸用量为 1 mL。

5.7.4 解吸液的保存时间

采集于活性炭吸附管中 10 种乙酸酯类化合物经二硫化碳解吸后，用吸管转移至样品瓶内低温密封保存。实验发现，密封于样品瓶中 10 种乙酸酯类化合物的损失情况，取决于样品瓶的密封情况和贮存环境；在无酸、碱等物质干扰的情况下，存放于密封性好且顶空空间小的样品瓶中 10 种乙酸酯类化合物浓度基本不变化。因此，本标准规定解吸液的保存时间与标准溶液的保存时间保持一致，可保存 30 d。

5.8 分析步骤

5.8.1 气相色谱分析条件

（1）进样口温度选择

10 种乙酸酯类化合物沸点从 57 °C 到 172 °C 之间，参考 NIOSH1450、NIOSH1451、NIOSH1454、NIOSH1457、NIOSH1458、NIOSH1460 的条件，标准编制组选择进样口温度分别在 200 °C、220 °C、250 °C 条件下测试 10 种乙酸酯类化合物的响应情况，结果见图 9。

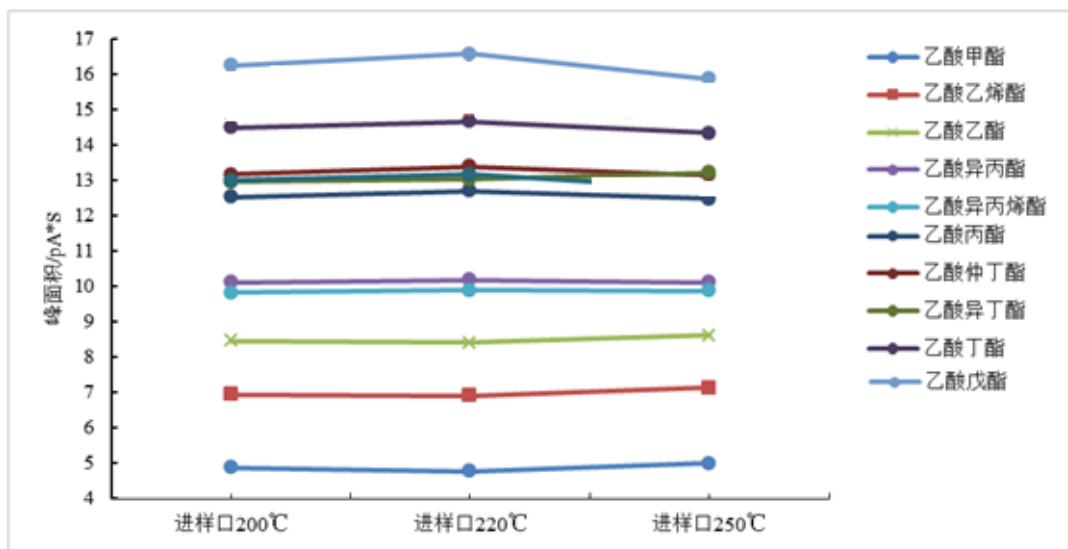


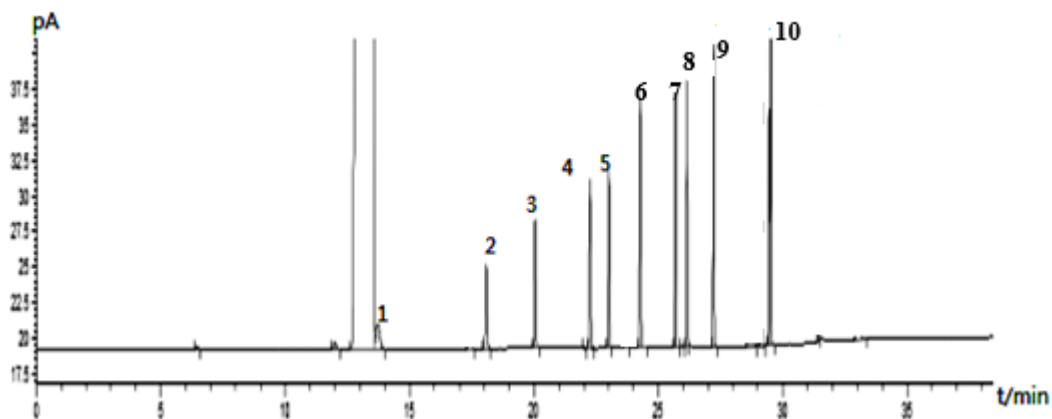
图 9 不同进样口温度对 10 种乙酸酯类化合物的影响

由图 9 可知，进样口温度分别在 200 °C、220 °C、250 °C 下，10 种乙酸酯类化合物的峰面积差异较小，但乙酸仲丁酯、乙酸丁酯和乙酸戊酯这几种酯类在 250 °C 的峰面积响应略低于 220 °C 时，综合比较，进样口温度选择 220 °C。

(2) 分流比选择

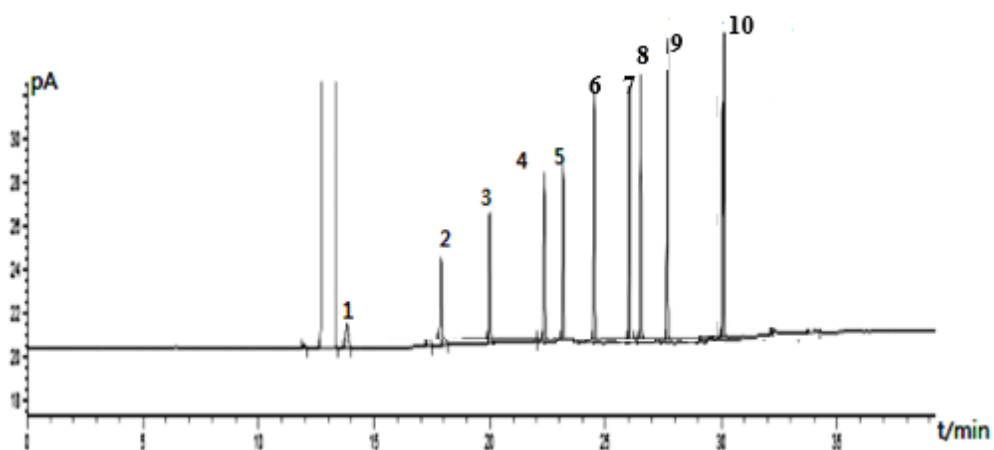
乙酸甲酯的沸点为 57 °C，二硫化碳的沸点为 46.5 °C，两者差异较小。因此要求既能保证乙酸甲酯和二硫化碳的分离，又要尽量减小分流比，以保证 10 种乙酸酯类化合物在气相色谱仪的灵敏度。

标准编制组比较了同一浓度的 10 种乙酸酯类化合物标物分别在分流比 5:1，10:1，20:1 下，10 种乙酸酯类化合物的分离情况，不同分流比下 10 种乙酸酯类化合物的色谱图见图 10～图 12。不同分流比下 10 种乙酸酯类化合物的峰面积响应见图 13。



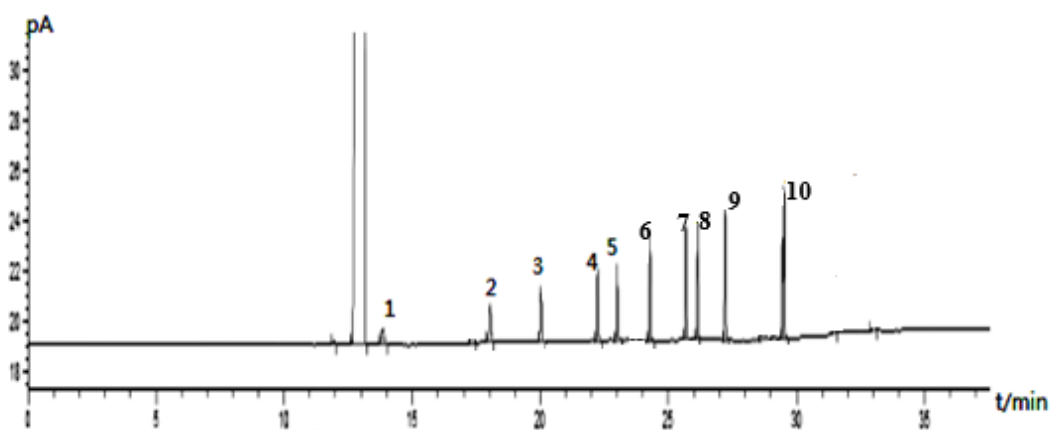
1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 10 分流比为 5:1 时 10 种乙酸酯类化合物色谱图



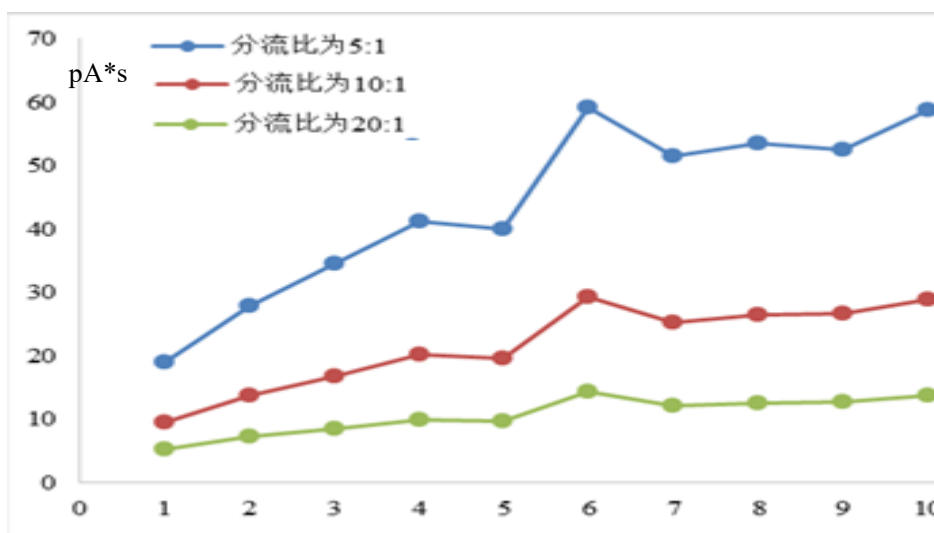
1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 11 分流比为 10:1 时 10 种乙酸酯类化合物色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 12 分流比为 20:1 时 10 种乙酸酯类化合物色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 13 不同分流比下 10 种乙酸酯类化合物的峰面积

由图 10～图 12 看出，分流比为 5:1 时，乙酸甲酯与二硫化碳不能完全分离；分流比为 10:1 时，乙酸甲酯与二硫化碳可以分离；分流比为 20:1 时，10 种乙酸酯类化合物的分离效果最好。由图 13 看出，分流比越大，10 种乙酸酯类化合物在气相色谱响应越低。综合分析，选取 10 种乙酸酯类化合物在气相色谱的分流比为 10:1。

(3) 程序升温选择

10 种乙酸酯类化合物沸点从 57 °C 到 149 °C 之间，解吸溶剂二硫化碳的沸点为 46.5 °C。

初始温度设置 30 °C 时，气相色谱仪降温时间较长；初始温度设定设置 32 °C，保持 10 min 时，乙酸甲酯的出峰时间为 9.941 min，可以实现二硫化碳与乙酸甲酯完全分离；初始温度设置 35 °C 时，二硫化碳与乙酸甲酯若实现完全分离，需要延长保持时间到 15 min，需要整体的程序升温时间较长。升温速度为 10 °C/min，升至 180 °C，在此时间内其他乙酸酯可完全分离，并可达到良好的分离度。为保证采集的其他非目标物 VOCs 能在色谱柱上流出，以 20 °C/min 的速度快速升温至 200 °C。

因此本实验确定的程序升温条件为：起始温度为 32 °C 保持 10 min，以 10 °C/min 升至 180 °C，以 20 °C/min 升至 200 °C。

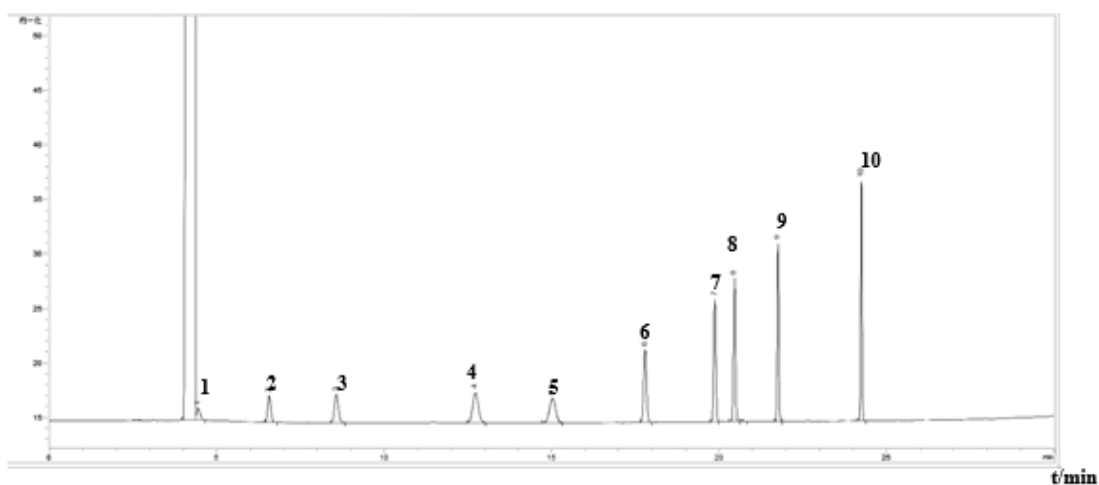
(4) 进样量选择

为提高 10 种乙酸酯类化合物在仪器上的灵敏度，特别是乙酸甲酯的响应，标准编制组比较了同一浓度的 10 种乙酸酯类化合物标物在进样量分别是 1.0 μL、1.2 μL、1.5 μL、1.6 μL、1.8 μL、2.0 μL 下 10 种乙酸酯类化合物的响应及分离情况，见表 26 和图 14～图 15。

表 26 不同进样量对 10 种乙酸酯类化合物的响应（单位：pA*s）

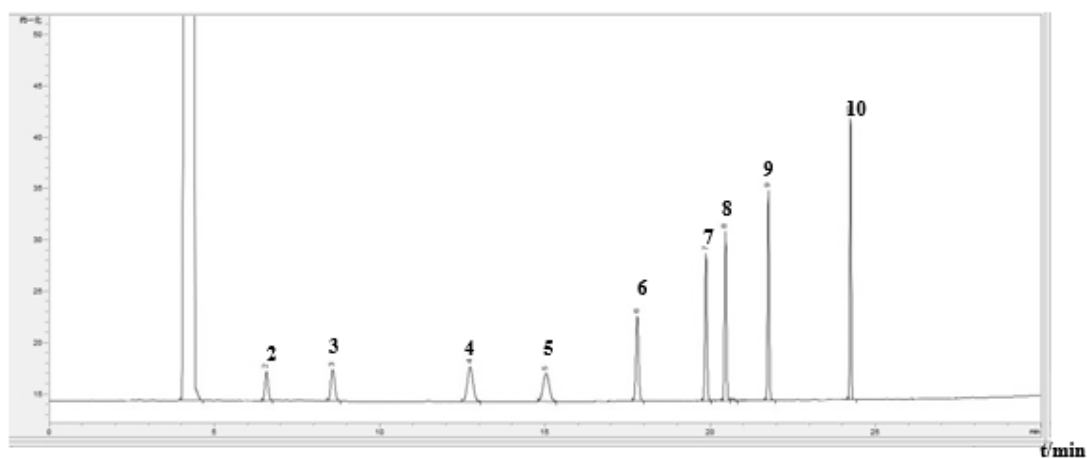
化合物	1.0 μL	1.2 μL	1.5 μL	1.6 μL	1.8 μL	2.0 μL
乙酸甲酯	5.096	6.103	6.954	7.287	6.390	0

化合物	1.0 μL	1.2 μL	1.5 μL	1.6 μL	1.8 μL	2.0 μL
乙酸乙烯酯	9.611	11.648	13.451	14.311	15.150	17.031
乙酸乙酯	12.758	15.600	18.551	19.775	21.064	23.642
乙酸异丙酯	20.038	23.960	29.555	31.260	33.751	38.749
乙酸异丙烯酯	17.356	20.840	25.329	27.423	29.393	34.525
乙酸丙酯	23.840	28.503	34.459	36.761	39.054	44.515
乙酸仲丁酯	30.326	36.312	43.534	46.701	49.569	56.630
乙酸异丁酯	31.855	38.253	46.029	49.376	52.842	60.605
乙酸丁酯	32.875	39.552	48.009	51.286	54.772	62.357
乙酸戊酯	39.088	47.127	57.105	60.977	65.118	74.704



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 14 进样量为 1.6 μL 时 10 种乙酸酯类化合物的分离色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 15 进样量为 2.0 μL 时 10 种乙酸酯类化合物的分离色谱图

由表 26 看出，随着进样量的增加，10 种乙酸酯类化合物的响应也在增加；但当进样量为 1.6 μL 时，乙酸甲酯与二硫化碳的分离度变差（图 14），尤其是进样量为 2.0 μL 时，乙酸甲酯完全包裹在二硫化碳色谱峰中（图 15）。因此，在保证分离度且能提高 10 种乙酸酯类化合物响应的情况下，将进样量设为 1.5 μL。

（5）确定的气相色谱分析推荐条件

进样口：220 °C；分流进样，分流比为 10:1；进样量 1.5 μL。

柱温：32 °C 保持 10 min，以 10 °C/min 升至 180 °C，以 20 °C/min 升至 200 °C。

载气：高纯氮气，柱流量 1.0 mL/min。

检测器：氢火焰离子化检测器（FID），250 °C；燃烧气流量：40 mL/min；助燃气流量：450 mL/min；尾吹气流量：25 mL/min。

5.8.2 校准

本标准适用于空气和废气中的 10 种乙酸酯类化合物的测定，因此标准曲线配制分为低浓度标准曲线和高浓度标准曲线两部分进行。

（1）低浓度标准曲线配制

移取 10 种乙酸酯类化合物标准溶液，用二硫化碳配制成质量浓度分别为 2.00 μg/mL、5.00 μg/mL、20.0 μg/mL、50.0 μg/mL、150 μg/mL 的标准系列溶液。按照气相色谱参考分析条件，从低浓度到高浓度依次进样测定，以目标化合物的质量浓度为横坐标，与其对应的峰面积为纵坐标，建立 10 种乙酸酯类化合物的低浓度标准曲线， $y=bx+a$ ，结果见表 27。

表 27 10 种乙酸酯类化合物的低浓度标准曲线

化合物	保留时间（min）	b	a	r
乙酸甲酯	9.941	0.837	0.441	0.9997
乙酸乙烯酯	13.030	1.21	-0.176	0.9996
乙酸乙酯	14.509	1.36	-0.643	0.9996
乙酸异丙酯	16.252	1.58	-0.887	0.9996
乙酸异丙酯	16.901	1.49	-0.781	0.9994
乙酸丙酯	17.927	1.74	-0.639	0.9994
乙酸仲丁酯	19.121	1.99	-1.52	0.9995
乙酸异丁酯	19.525	2.10	-1.40	0.9995
乙酸丁酯	20.475	2.01	-1.27	0.9995
乙酸戊酯	22.564	2.04	-1.59	0.9995

（2）高浓度标准曲线配制

移取 10 种乙酸酯类化合物标准溶液，用二硫化碳配制成质量浓度分别为 20.0 μg/mL、50.0 μg/mL、200 μg/mL、400 μg/mL、800 μg/mL 的标准系列溶液。按照气相色谱参考分析条件，从低浓度到高浓度依次进样测定，以目标化合物的质量浓度为横坐标，与其对应的峰

面积为纵坐标，建立 10 种乙酸酯类化合物的高浓度标准曲线， $y=bx+a$ ，结果见表 28。

表 28 10 种乙酸酯类化合物的高浓度标准曲线

化合物	保留时间 (min)	b	a	r
乙酸甲酯	9.941	0.788	-3.36	0.998
乙酸乙烯酯	13.030	1.15	-5.79	0.998
乙酸乙酯	14.509	1.28	-6.92	0.998
乙酸异丙酯	16.252	1.50	-8.28	0.998
乙酸异丙烯酯	16.901	1.42	-7.71	0.998
乙酸丙酯	17.927	1.65	-9.40	0.998
乙酸仲丁酯	19.121	1.90	-11.5	0.997
乙酸异丁酯	19.525	2.00	-11.8	0.997
乙酸丁酯	20.475	1.93	-11.8	0.997
乙酸戊酯	22.564	1.99	-14.5	0.997

由表可见，10 种乙酸酯类化合物在高、低两种浓度水平下标准曲线的相关系数均大于 0.995，线性良好。

5.8.3 试样测定

按照与建立标准曲线相同的条件，将试样进行测定。

5.8.4 空白测定

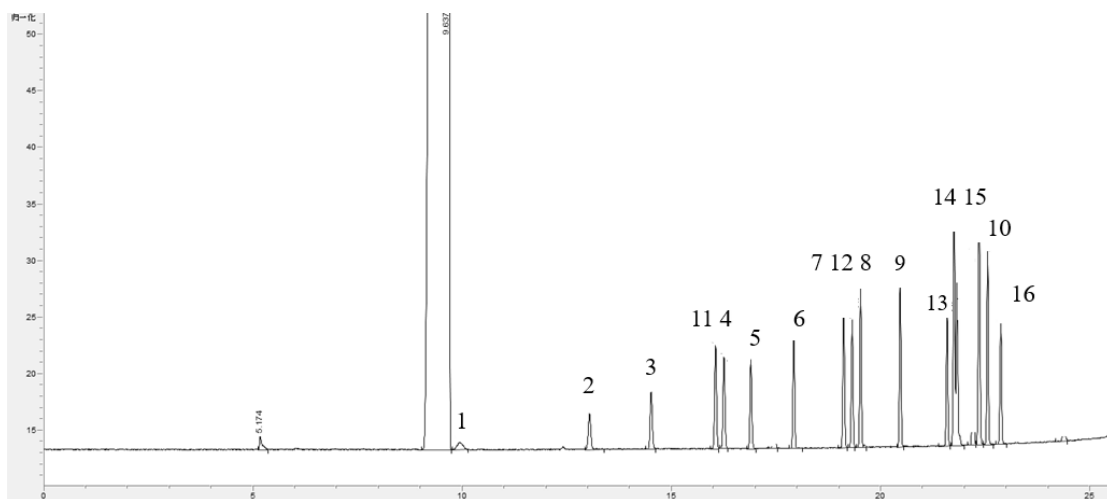
按照与试样测定相同的仪器条件进行空白试样的测定。

5.9 干扰与消除

通过查阅相关标准和文献资料，以及对环境空气及污染源废气样品中可能与 10 种乙酸酯类化合物共存且会干扰其检测物质进行的调查，其主要干扰物可能有苯系物、丙酮、丙烯腈、氯苯类化合物、醚醇酯类化合物和烷烃类化合物等。

5.9.1 与苯系物的干扰与消除

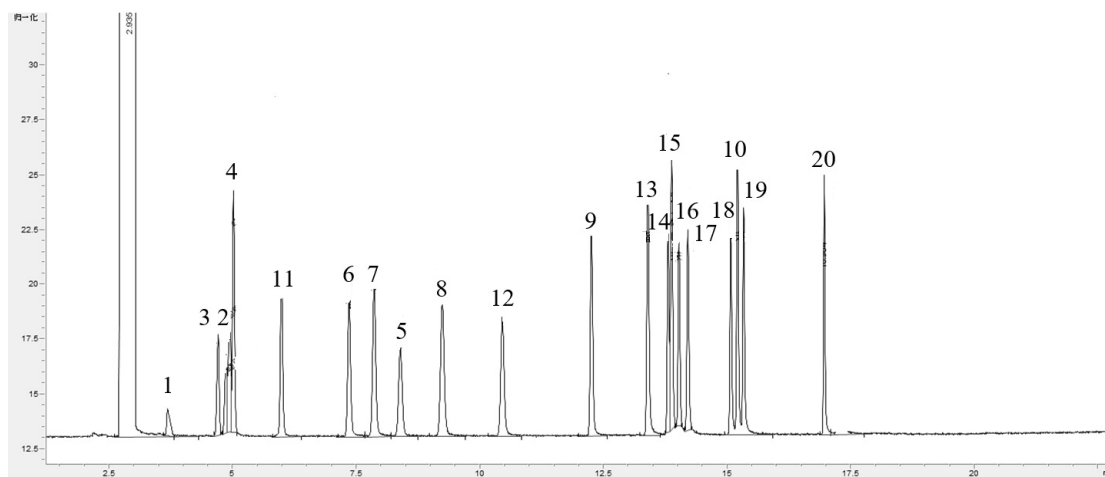
选用 DB-624 (30 m) 作为色谱分离柱时，在上述气相色谱分离条件下测定 10 种乙酸酯类化合物与苯系物的分离情况，如图 16 所示。



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯；11——苯；12——甲苯；13——乙苯；14——对、间二甲苯；15——邻二甲苯、苯乙烯；16——异丙苯。

图 16 苯系物与 10 种乙酸酯类化合物在 DB-624 (30 m) 色谱柱上分离色谱图

苯与乙酸异丙酯沸点接近，甲苯与乙酸仲丁酯沸点接近，由图 16 可以看出，在所选气相色谱分离条件下可以实现分离。但当采集固定污染源实际样品时，会出现高浓度的苯系物干扰 10 种乙酸酯类化合物测定的情况，因此，可根据目标化合物的保留时间 ($t \pm 3S$) 定性或另一根不同极性的毛细管色谱柱进行辅助定性来确认，如图 17 和表 29 所示。



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯；11——苯；12——甲苯；13——乙酸异戊酯；14——乙苯；15——乙酸仲己酯；16——对二甲苯；17——间二甲苯；18——异丙苯；19——邻二甲苯；20——苯乙烯。

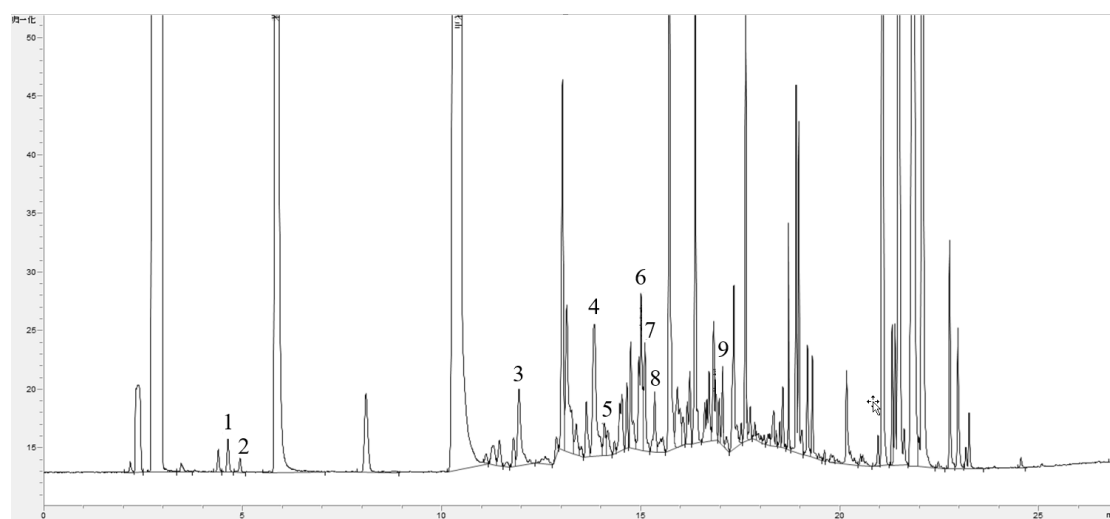
图 17 苯系物与 12 种乙酸酯在 DB-WAX (30 m) 色谱柱上分离色谱图

表 29 10 种乙酸酯类化合物和苯系物在 DB-624 (30 m) 色谱柱上保留时间窗

化合物	保留时间 t (min)	偏差 S (min)	3 倍偏差 3S (min)	保留时间低 限值 (min)	保留时间高 限值 (min)	苯系物保留时 间 (min)
乙酸甲酯	9.944	0.020	0.059	9.884	10.003	——
乙酸乙烯酯	13.031	0.009	0.026	13.005	13.058	——
乙酸乙酯	14.511	0.008	0.024	14.487	14.535	——
乙酸异丙酯	16.254	0.006	0.018	16.237	16.272	苯-16.059
乙酸异丙烯酯	16.902	0.004	0.011	16.891	16.912	——
乙酸丙酯	17.929	0.004	0.013	17.916	17.942	——
乙酸仲丁酯	19.121	0.001	0.004	19.117	19.125	——
乙酸异丁酯	19.526	0.002	0.007	19.518	19.533	甲苯-21.598
乙酸丁酯	20.476	0.002	0.005	20.471	20.481	
乙酸戊酯	22.564	0.001	0.002	22.562	22.566	异丙苯-22.880

由图看出,苯和甲苯在极性毛细管色谱柱上的出峰顺序与乙酸异丙酯和乙酸仲丁酯完全不一样,且从表看出,在规定的保留时间窗内,苯和甲苯也不在乙酸酯的时间窗内。因此,在高浓度苯系物干扰 10 种乙酸酯类化合物测定的情况时使用另一根极性不同的毛细管色谱柱或气相色谱-质谱法辅助定性来确认。

在对某企业废气样品进行采集的过程中,标准编制组检测到较复杂背景下乙酸酯与苯系物共存。通过本标准中所设定的分离条件,能够有效地实现苯系物与 10 种乙酸酯类化合物的分离。具体的分离结果见图 18。



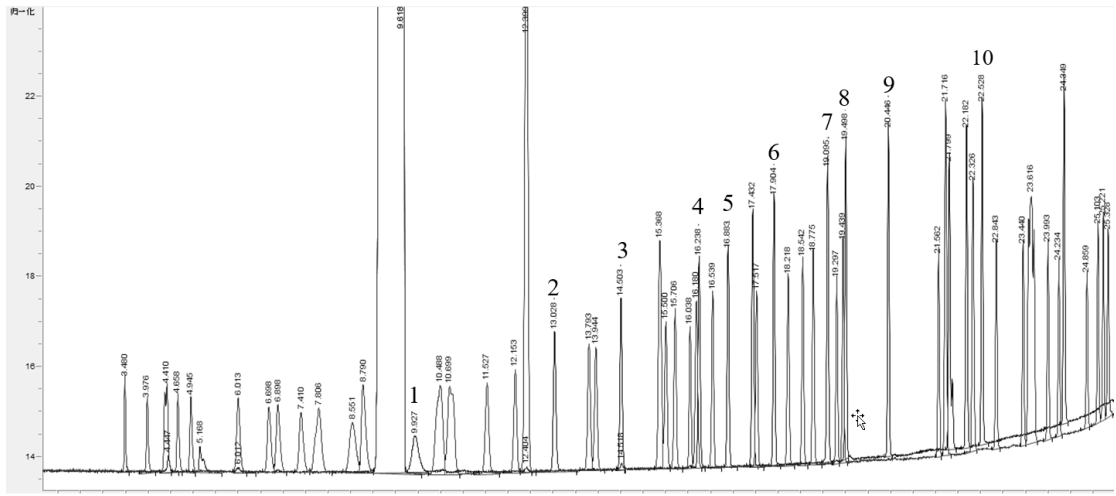
1——乙酸甲酯; 2——乙酸乙烯酯; 3——乙酸乙酯; 4——乙酸异丙酯; 5——乙酸异丙烯酯; 6——乙酸丙酯; 7——乙酸仲丁酯; 8——乙酸异丁酯; 9——乙酸丁酯; 10——乙酸戊酯。

图 18 复杂背景下乙酸酯和苯系物在 DB-WAX (30 m) 色谱柱上分离色谱图

5.9.2 与烃类化合物的干扰与消除

选用 DB-624 (30 m) 作为色谱分离柱时,采集一定体积的 1 $\mu\text{mol/mol}$ 的 PAMS 标气于活性炭吸附管中,在上述气相色谱分离条件下测定 10 种乙酸酯类化合物与低链烷烃、烯烃

等烃类化合物的分离情况，如图 19 所示。



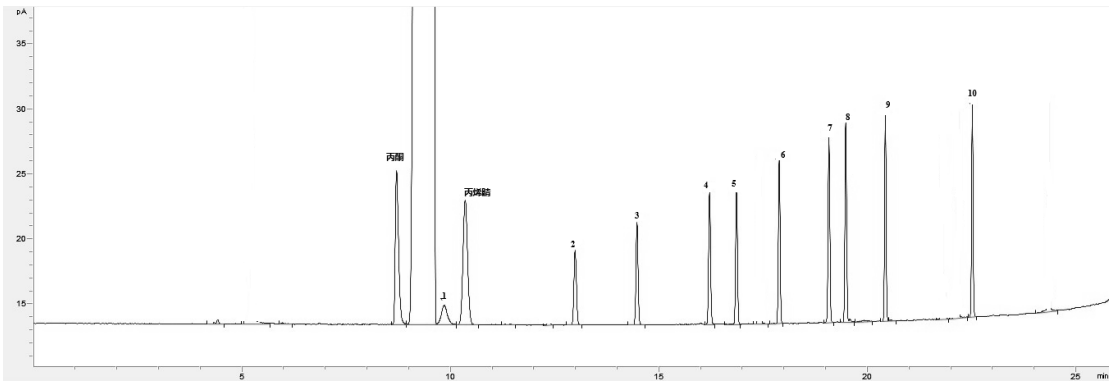
1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯。

图 19 56 种 PAMS 物质与 10 种乙酸酯类化合物在 DB-624（30 m）色谱柱上分离色谱图

由图 19 看出，在所选气相色谱分析条件下，仅苯与乙酸异丙酯有一点重叠，其他烃类化合物对乙酸酯测定也不产生干扰。

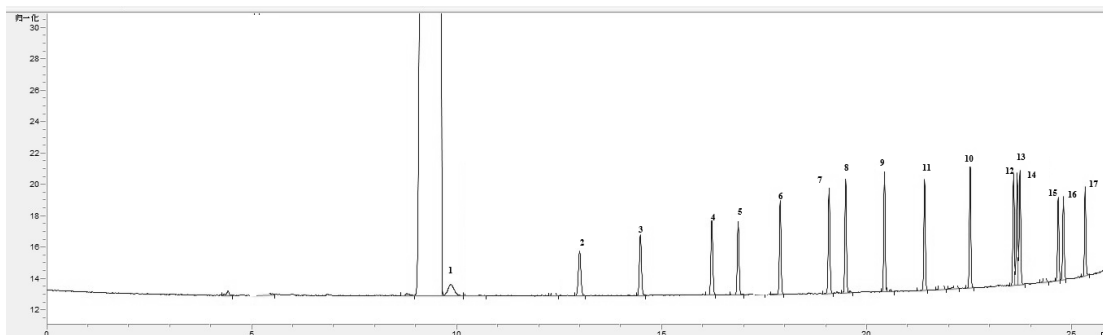
5.9.3 与其他化合物的干扰与消除

选用 DB-624（30 m）作为色谱分离柱时，在上述气相色谱分离条件下测定 10 种乙酸酯类化合物与丙酮、丙烯腈、氯苯类化合物、醚醇酯类化合物的分离情况，如图 20～图 22 所示。



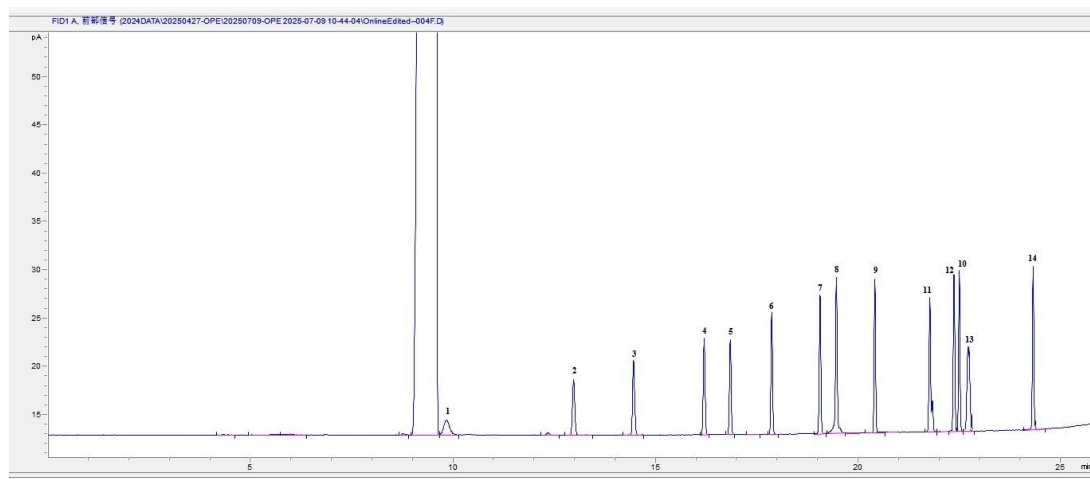
1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯

图 20 丙酮、丙烯腈与 10 种乙酸酯类化合物在 DB-624（30 m）色谱柱上分离色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯；11——氯苯；12——2-氯甲苯；13——3-氯甲苯；14——4-氯甲苯；15——1,3-二氯苯；16——1,4-二氯苯；17——1,2-二氯苯

图 21 氯苯类与 10 种乙酸酯类化合物在 DB-624 (30 m) 色谱柱上分离色谱图



1——乙酸甲酯；2——乙酸乙烯酯；3——乙酸乙酯；4——乙酸异丙酯；5——乙酸异丙烯酯；6——乙酸丙酯；7——乙酸仲丁酯；8——乙酸异丁酯；9——乙酸丁酯；10——乙酸戊酯；11——丙二醇甲醚乙酸酯；12——乙二醇乙醚乙酸酯；13——乙二醇单丁醚乙酸酯；14——二乙二醇丁醚乙酸酯

图 22 醇醚酯类与 10 种乙酸酯类化合物在 DB-624 (30 m) 色谱柱上分离色谱图

由图 20～图 22 看出，在所选气相色谱分析条件下，丙酮、丙烯腈和氯苯类化合物与 10 种乙酸酯类化合物可以完全分离，不对 10 种乙酸酯类化合物有干扰。乙二醇乙醚乙酸酯与乙酸戊酯，出峰时间比较接近，但在所选气相色谱分析条件下也可实现分离。

若样品中浓度较大，色谱峰拖尾时会干扰测定，可考虑对样品进行适当稀释，以保证结果定量的准确性；也可通过其他不同极性色谱柱或气相色谱-质谱法辅助定性来消除干扰。

对于样品中可能含有的其他高沸点有机化合物，在程序升温完成后，气相色谱可适当提高柱温以确保样品中高沸点有机化合物流出色谱柱。

5.10 结果计算与表示

5.10.1 定性分析

根据样品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。10 种乙酸酯类化合物在 DB-624 (30 m) 色谱柱上保留时间窗见表 29。

也可采用另一根不同极性的毛细管色谱柱辅助定性或使用气相色谱-质谱法进行确认。

5.10.2 结果计算

样品中 10 种乙酸酯类化合物的质量浓度 ρ 按照公式 (2) 计算：

$$\rho = \frac{(\rho_A + \rho_B) \times V_f}{V_0} \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中 10 种乙酸酯类化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ_A ——由校准曲线所得活性炭吸附 A 段试样中浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

ρ_B ——由校准曲线所得活性炭吸附 B 段试样中浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

V_f ——解吸溶剂体积， mL ；

V_0 ——采样体积， L 。应按照相应质量标准或排放标准的要求，采用规定状态的采样体积。

5.10.3 结果表示

测定结果小数点后保留位数与检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

5.11 方法特性指标的确定

5.11.1 方法检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 中附录 A1.1 所示方法确定的检出限，连续测定 7 个空白加标样品，计算其标准偏差，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 ——样品的重复分析个数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（如果连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6,0.99)}=3.143$ ）；

s —— n 次平行测定的标准偏差。

具体方法：根据 HJ168 附录 A 中的规定，对空白活性炭吸附管进行了检测，10 种乙酸酯类化合物均未检出。在空白活性炭吸附管中加标进行检出限实验，选择乙酸甲酯和乙酸乙酯的加标量为 $1.50 \mu\text{g}$ ，其他乙酸酯类化合物的加标量为 $1.00 \mu\text{g}$ ，为估计检出限值 3~5

倍，按照方法优化的条件进行前处理和测定，分别进行 7 次测定，按照公式计算方法检出量；根据固定污染源有组织排放废气、环境空气和无组织排放监控点空气对应的采样体积分别为 5 L 和 30 L，分别计算方法检出限，并以方法检出限 4 倍值作为测定下限。10 种乙酸酯类化合物的方法检出限均满足加标样品测定平均值与检出限比值在 3 倍~5 倍之间，具体结果见表 30。

表 30 10 种乙酸酯类化合物固定污染源有组织排放废气、环境空气和无组织排放监控点空气检出限和测定下限

化合物	测定结果 (μg)							均值 (μg)	标准偏 差 (μg)	检出限 (μg)	仪器检 出限 (μg)	固定污染源有组织排放废 气 (采样体积 5 L)		环境空气和无组织排放监 控点空气 (采样体积 30 L)	
	1	2	3	4	5	6	7					检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
乙酸甲酯	1.49	1.32	1.41	1.26	1.29	1.39	1.47	1.38	0.0887	0.279	0.211	0.06	0.24	0.01	0.04
乙酸乙烯酯	1.53	1.28	1.52	1.34	1.35	1.44	1.38	1.41	0.0945	0.297	0.251	0.06	0.24	0.01	0.04
乙酸乙酯	1.02	1.12	1.09	1.18	1.09	1.29	1.16	1.14	0.0858	0.270	0.176	0.06	0.24	0.009	0.036
乙酸异丙酯	1.04	0.905	1.01	0.912	0.925	1.03	1.05	0.982	0.0647	0.204	0.157	0.05	0.20	0.007	0.028
乙酸异丙烯 酯	1.03	0.982	1.19	0.971	0.922	1.02	0.973	1.01	0.0859	0.270	0.167	0.06	0.24	0.009	0.036
乙酸丙酯	1.04	0.877	0.845	0.912	0.895	0.921	0.945	0.919	0.0622	0.195	0.109	0.04	0.16	0.007	0.028
乙酸仲丁酯	0.971	1.15	0.925	0.945	0.874	0.955	0.938	0.965	0.0870	0.273	0.181	0.06	0.24	0.01	0.04
乙酸异丁酯	1.01	0.932	0.875	0.954	0.911	0.912	1.07	0.952	0.0670	0.210	0.128	0.05	0.20	0.008	0.032
乙酸丁酯	1.01	0.972	0.911	0.954	0.982	0.967	1.16	0.994	0.0792	0.249	0.145	0.05	0.20	0.009	0.036
乙酸戊酯	0.912	1.05	1.08	1.06	1.04	0.915	1.02	1.01	0.0691	0.217	0.118	0.05	0.20	0.008	0.032

注：10 种乙酸酯类化合物空白加标样品测定均值与检出限的比值为 3.5~4.9。

从表 30 看出, 编制组按照上述方法所得检出限均大于仪器检出限, 同时 10 种乙酸酯类化合物的空白加标样品测定平均值与检出量比值均在 3 倍~5 倍之间, 符合 HJ168 附录 A 要求。当固定污染源有组织排放废气采样体积为 5 L 时, 10 种乙酸酯类化合物的方法检出限为 0.04 mg/m³~0.06 mg/m³ 之间, 测定下限为 0.16 mg/m³~0.24 mg/m³ 之间; 当环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 30 L 时, 10 种乙酸酯类化合物的方法检出限为 0.007 mg/m³~0.01 mg/m³ 之间, 测定下限为 0.028 mg/m³~0.04 mg/m³ 之间。满足《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)、北京、天津、上海、江苏、浙江、山东、安徽、福建、江西、广东、四川、陕西等省(直辖市)地方生态环境排放标准中规定的限值要求。

5.11.2 方法精密度和正确度

5.11.2.1 空白活性炭吸附管加标法测定精密度和正确度

(1) 固定污染源有组织排放废气

采用空白活性炭吸附管加标的方式来验证精密度和正确度, 分别对低、中、高 3 个不同浓度样品进行测定。本方法中高浓度曲线范围涵盖 20.0 µg/mL、50.0 µg/mL、200 µg/mL、400 µg/mL、800 µg/mL, 在固定污染源废气采样体积为 5 L 时, 为满足国家及多个地方生态环境排放标准中对固定污染源有组织排放废气所规定的 10 种乙酸酯类化合物限值要求, 确定验证的低浓度为 10 mg/m³, 中浓度为 40 mg/m³, 高浓度为 120 mg/m³, 以此确定固定污染源废气加标浓度处于标准曲线范围内。标准编制组对低、中、高三个浓度分别加入质量为 50.0 µg、200 µg、600 µg, 通氮气以 0.5 L/min 流量, 模拟采样 10 min; 采样完毕, 对活性炭吸附管进行溶剂解吸, 解吸液使用气相色谱测定, 每个浓度分别进行 6 组平行样测定。计算样品的平均值、相对标准偏差和加标回收率, 结果如表 31, 均为 A 段活性炭解吸液的测定结果, B 段均为未检出, 未参与计算。

表 31 空白加标法测定固定污染源有组织排放废气中 10 种乙酸酯类化合物的精密度和正确度

化合物名称	加标量 (mg/m ³)	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	RSD (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
乙酸甲酯	10.0	9.0	10.3	9.8	10.3	10.1	10.1	9.9	4.9	99.0
	40.0	36.7	33.3	31.1	37.4	33.1	32.6	34.1	7.3	85.1
	120	113	101	104	99.6	112	98.4	105	5.9	87.3
乙酸乙酯	10.0	10.5	8.9	9.5	9.2	10.2	9.9	9.7	6.3	97.0
	40.0	31.1	34.9	32.2	31.6	33.8	37.0	33.4	6.7	83.5
	120	97.2	102	103	110	114	113	107	6.3	88.8
乙酸乙酯	10.0	8.9	10.8	9.5	8.4	9.6	9.3	9.4	8.6	94.0
	40.0	37.4	32.6	35.0	34.6	40.4	39.0	36.5	8.1	91.3
	120	106	94.8	113	119	115	114	110	8.0	91.9
乙酸异丙酯	10.0	10.2	10.1	9.5	10.5	12.1	11.1	10.6	8.5	106
	40.0	38.6	34.9	32.2	38.6	36.5	35.3	36.0	6.9	90.0
	120	103	96.0	94.2	99.0	110	107	101	6.0	84.5
乙酸异	10.0	8.6	8.4	9.2	9.4	10.5	10.1	9.4	8.8	94.0

化合物名称	加标量 (mg/m ³)	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	RSD (%)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
丙烯酸酯	40.0	32.2	34.2	33.0	36.5	35.8	38.6	35.0	6.8	87.5
	120	105	96.0	92.4	100	106	104	101	5.4	83.8
乙酸丙酯	10.0	9.2	9.2	8.8	8.6	9.2	10.9	9.3	8.8	93.0
	40.0	37.5	33.8	33.4	34.2	32.6	39.3	35.1	7.6	87.8
	120	110	96.6	93.6	97.8	109	110	103	7.4	85.7
乙酸仲丁酯	10.0	8.9	9.3	10.2	10.1	8.5	9.2	9.4	7.2	94.0
	40.0	40.4	37.3	36.5	39.5	33.0	39.4	37.7	7.3	94.2
	120	105	96.6	95.4	101	113	114	104	7.7	86.8
乙酸异丁酯	10.0	9.2	9.0	10.4	10.9	10.3	9.4	9.9	7.8	99.0
	40.0	33.3	40.4	36.6	33.4	32.2	38.5	35.7	9.2	89.3
	120	101	94.8	116	100	112	110	106	7.9	88.2
乙酸丁酯	10.0	10.1	9.7	10.1	10.5	9.2	8.8	9.7	6.6	97.0
	40.0	37.3	35.4	33.4	37.4	41.6	32.2	36.2	9.3	90.5
	120	106	101	117	99.6	109	115	108	6.7	89.9
乙酸戊酯	10.0	9.0	9.1	10.1	8.8	8.1	9.3	9.1	7.2	91.0
	40.0	37.5	34.5	39.6	38.9	40.8	33.0	37.4	8.2	93.4
	120	104	100	118	107	112	116	110	6.4	91.4

由表 31 结果可知,采用空白加标法,低浓度(10 mg/m³)、中浓度(40 mg/m³)、高浓度(120 mg/m³)的加标回收率范围为 83.5%~106%,相对标准偏差范围为 4.9%~9.3%。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

采用空白活性炭吸附管加标的方式来验证精密度和正确度,分别对低、中、高 3 个不同浓度样品进行测定。本方法中低浓度曲线范围涵盖 1.00 µg/mL、5.00 µg/mL、20.0 µg/mL、50.0 µg/mL、150 µg/mL,在环境空气和无组织排放监控点空气采样体积为 30 L 时,为满足国家和多个地方控制标准中对无组织排放监控点空气 10 种乙酸酯类化合物规定的限值要求,确定验证的低浓度为 0.20 mg/m³,中浓度为 1.00 mg/m³,高浓度为 4.00 mg/m³,以此确定环境空气和无组织排放监控点空气加标浓度处于标准曲线范围内。标准编制组对低、中、高三个浓度分别加入质量为 6.0 µg、30.0 µg、120 µg,通氮气以 0.5 L/min 流量,模拟采样 60 min;采样完毕,对活性炭吸附管进行溶剂解吸,解吸液使用气相色谱测定,每个浓度分别进行 6 组平行样测定。计算样品的平均值、相对标准偏差和加标回收率,结果如表 32,均为 A 段活性炭解吸液的测定结果,B 段均为未检出,未参与计算。

表 32 空白加标法测定环境空气和无组织排放监控点空气中 10 种乙酸酯类化合物的精密度和正确度

化合物名称	加标量 (mg/m ³)	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	RSD (%)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
乙酸甲酯	0.20	0.18	0.23	0.19	0.21	0.20	0.20	0.20	7.9	101
	1.00	0.93	0.83	0.78	0.94	0.83	0.82	0.85	7.8	85.5
	4.00	3.76	3.39	3.49	3.32	3.72	3.28	3.49	5.9	87.3
乙酸乙酯	0.20	0.22	0.18	0.19	0.18	0.20	0.20	0.20	8.3	98.3
	1.00	0.78	0.88	0.80	0.79	0.84	0.93	0.84	6.8	83.6

化合物名称	加标量 (mg/m ³)	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	RSD (%)	回收率(%)
		1	2	3	4	5	6			
	4.00	3.25	3.40	3.44	3.69	3.79	3.75	3.55	6.1	88.8
乙酸乙酯	0.20	0.18	0.22	0.19	0.17	0.19	0.19	0.19	8.5	94.3
	1.00	0.94	0.81	0.87	0.87	1.00	0.98	0.91	8.1	91.0
	4.00	3.51	3.41	3.75	3.99	3.83	3.79	3.71	5.7	92.8
乙酸异丙酯	0.20	0.20	0.20	0.19	0.21	0.24	0.22	0.21	8.6	106
	1.00	0.96	0.88	0.80	0.97	0.91	0.88	0.90	6.7	89.9
	4.00	3.41	3.20	3.15	3.31	3.67	3.55	3.38	6.0	84.5
乙酸异丙烯酯	0.20	0.17	0.17	0.18	0.19	0.21	0.20	0.19	8.9	93.8
	1.00	0.80	0.85	0.82	0.91	0.89	0.97	0.87	6.9	87.4
	4.00	3.51	3.19	3.08	3.33	3.55	3.45	3.35	5.6	83.8
乙酸丙酯	0.20	0.18	0.18	0.18	0.17	0.18	0.22	0.19	8.9	93.1
	1.00	0.94	0.85	0.84	0.86	0.82	0.98	0.88	7.4	88.2
	4.00	3.69	3.21	3.11	3.27	3.61	3.67	3.43	7.6	85.7
乙酸仲丁酯	0.20	0.18	0.18	0.20	0.20	0.17	0.18	0.19	7.2	93.6
	1.00	1.01	0.93	0.91	0.99	0.82	0.98	0.94	7.3	94.2
	4.00	3.51	3.23	3.19	3.35	3.75	3.80	3.47	7.5	86.7
乙酸异丁酯	0.20	0.18	0.18	0.21	0.22	0.21	0.19	0.20	8.1	98.7
	1.00	0.83	1.01	0.93	0.85	0.81	0.96	0.90	8.9	89.6
	4.00	3.37	3.16	3.89	3.33	3.75	3.69	3.53	8.1	88.3
乙酸丁酯	0.20	0.20	0.19	0.20	0.21	0.18	0.17	0.19	6.9	97.4
	1.00	0.93	0.88	0.84	0.93	1.03	0.80	0.90	8.9	90.5
	4.00	3.52	3.35	3.89	3.32	3.65	3.84	3.60	6.8	89.9
乙酸戊酯	0.20	0.18	0.18	0.20	0.17	0.17	0.19	0.18	6.7	91.0
	1.00	0.94	0.86	0.99	0.97	1.03	0.82	0.93	8.4	93.5
	4.00	3.49	3.28	3.93	3.59	3.71	3.88	3.65	6.7	91.2

由表 32 结果可知, 采用空白加标法, 低浓度 (0.20 mg/m³)、中浓度 (1.00 mg/m³)、高浓度 (4.00 mg/m³) 的加标回收率范围为 83.6%~106%, 相对标准偏差范围为 5.6%~8.9%。

5.11.2.2 实际样品加标法测定精密度和正确度

采用实际样品加标的方式来验证精密度和正确度, 分别对环境空气 (低浓度 0.07 mg/m³)、无组织排放监控点空气 (中浓度 0.40 mg/m³) 和固定污染源废气 (高浓度 4.0 mg/m³) 进行实际样品加标测定。采样完毕, 对活性炭吸附管进行溶剂解吸, 解吸液使用气相色谱测定, 每个浓度分别进行 6 组平行样测定。计算样品的平均值、相对标准偏差和加标回收率, 结果如表 33, 均为 A 段活性炭解吸液的测定结果, B 段均为未检出, 未参与计算。

表 33 实际样品加标法测定 10 种乙酸酯类化合物的精密度和正确度

化合物名称	加标量 (mg/m ³)	本底值 (mg/m ³)	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	RSD (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
乙酸甲酯	0.07	未检出	0.06	0.06	0.05	0.06	0.08	0.07	0.06	16	85.7
	0.40	未检出	0.42	0.34	0.28	0.30	0.30	0.31	0.33	16	82.5
	4.0	未检出	3.2	3.9	4.5	2.9	3.6	3.9	3.6	16	90.0

化合物名称	加标量 (mg/m ³)	本底值 (mg/m ³)	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	RSD (%)	回收率 (%)
			1	2	3	4	5	6			
乙酸乙烯酯	0.07	未检出	0.06	0.08	0.05	0.07	0.07	0.08	0.07	19	100
	0.40	未检出	0.35	0.34	0.36	0.29	0.32	0.33	0.33	7.3	82.5
	4.0	未检出	3.9	4.2	4.4	3.7	4.2	4.2	4.1	6.2	103
乙酸乙酯	0.07	未检出	0.08	0.09	0.07	0.07	0.08	0.06	0.07	14	100
	0.40	未检出	0.35	0.29	0.37	0.32	0.31	0.35	0.33	9.5	82.5
	4.0	未检出	4.5	3.3	3.5	4.0	3.3	3.3	3.7	13	92.5
乙酸异丙酯	0.07	未检出	0.08	0.09	0.06	0.08	0.07	0.06	0.08	15	114
	0.40	未检出	0.37	0.30	0.35	0.33	0.32	0.36	0.34	7.2	85.0
	4.0	未检出	3.7	3.5	3.4	3.1	3.4	3.5	3.4	6.1	85.0
乙酸异丙酯	0.07	未检出	0.09	0.08	0.06	0.07	0.07	0.06	0.07	20	100
	0.40	未检出	0.29	0.25	0.39	0.32	0.31	0.35	0.32	15	80.0
	4.00	未检出	3.80	3.80	4.70	3.50	3.13	3.80	3.80	14	95.0
乙酸丙酯	0.07	未检出	0.10	0.06	0.08	0.08	0.08	0.10	0.08	17	114
	0.40	未检出	0.36	0.29	0.30	0.32	0.31	0.35	0.32	8.6	80.0
	4.0	未检出	3.9	3.5	3.3	3.0	3.9	3.5	3.5	10	87.5
乙酸仲丁酯	0.07	未检出	0.09	0.10	0.09	0.07	0.07	0.08	0.08	15	114
	0.40	未检出	0.37	0.30	0.36	0.33	0.33	0.36	0.34	7.8	85.0
	4.0	未检出	3.2	3.6	3.4	3.2	4.8	3.6	3.6	16	90.0
乙酸异丁酯	0.07	未检出	0.09	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	14	100
	0.40	未检出	0.37	0.31	0.35	0.34	0.33	0.37	0.34	6.9	85.0
	4.0	未检出	3.3	3.7	3.4	3.3	4.7	3.7	3.7	14	92.5
乙酸丁酯	0.07	未检出	0.09	0.08	0.06	0.06	0.08	0.07	0.07	17	100
	0.40	未检出	0.37	0.31	0.38	0.33	0.32	0.36	0.34	8.3	85.0
	4.0	未检出	3.2	3.7	3.3	3.1	3.8	3.7	3.5	8.6	87.5
乙酸戊酯	0.07	未检出	0.09	0.08	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07	15	100
	0.40	未检出	0.37	0.42	0.41	0.33	0.32	0.36	0.37	11	92.5
	4.0	未检出	3.2	3.7	3.3	3.1	3.7	3.7	3.5	7.9	87.5

由表 33 结果可知,实际样品加标测定时,低浓度(0.07 mg/m³)、中浓度(0.40 mg/m³)、高浓度(4.0 mg/m³)的加标回收率范围为 80.0%~114%,相对标准偏差范围为 6.1%~20%。

5.11.2.3 标准气体测定精密度和正确度

将 10 种乙酸酯类化合物标准气体,转移至 5 L 气袋中。取空白活性炭吸附管模拟采样过程,以 0.5 L/min 流量,模拟采样 10 min,平行测定 6 组。对采样完成后活性炭吸附管进行溶剂解吸,解吸液使用气相色谱测定。计算样品的平均值、相对标准偏差和相对误差,结果如表 34。

表 34 10 种乙酸酯类化合物标准气体测定精密度和正确度

化合物	体积浓度 (μmol/mol)	质量浓度 (mg/m ³)	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	RSD (%)	相对误差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
乙酸甲	0.993	3.28	2.72	2.98	2.71	3.12	3.28	3.04	2.98	7.6	9.1

化合物	体积浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	质量浓度 (mg/m^3)	测定结果 (mg/m^3)						平均值 (mg/m^3)	RSD (%)	相对 误差 (%)
			1	2	3	4	5	6			
酯											
乙酸乙 烯酯	0.975	3.75	3.09	2.98	3.62	3.23	3.58	3.57	3.35	8.4	11
乙酸乙 酯	1.00	3.93	3.24	3.57	3.86	3.98	3.71	3.85	3.70	7.2	5.9
乙酸异 丙酯	0.996	4.54	4.03	3.87	4.53	4.68	4.58	4.25	4.32	7.6	4.8
乙酸异 丙酯	1.05	4.69	4.12	4.05	4.67	4.42	4.15	4.03	4.24	6.0	9.6
乙酸丙 酯	0.997	4.55	4.12	4.05	4.52	3.85	4.62	4.11	4.21	7.0	7.5
乙酸仲 丁酯	0.986	5.11	4.43	4.92	5.31	4.76	4.53	5.31	4.88	7.7	4.5
乙酸异 丁酯	0.983	5.10	4.53	4.38	5.19	4.76	5.28	4.88	4.84	7.3	5.1
乙酸丁 酯	0.987	5.12	4.68	4.28	4.98	4.69	5.19	4.96	4.80	6.6	6.3
乙酸戊 酯	1.01	5.87	4.66	5.63	5.77	5.56	5.21	5.04	5.31	7.9	9.5

由表 34 结果可知,采用标准气体法得到 10 种乙酸酯类化合物的相对误差为 4.5%~11%,相对标准偏差范围为 6.0%~8.4%。

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 采样流量要求

HJ 397 规定采样期间应保持流量恒定,流量波动应不大于 $\pm 10\%$ 。HJ 194 规定采样前、后校验采样系统的流量,流量误差应小于 $\pm 5\%$ 。

5.12.2 空白

每 20 个样品或每批样品(少于 20 个样品)应至少做一个实验室空白和全程序空白样品。空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。若达不到此要求,则应采取措施排除污染,检查试剂纯度、活性炭管的空白情况、器皿洁净程度及计量仪器性能等。

5.12.3 校准

统计 7 家验证实验室低、高浓度标准曲线的相关系数均 ≥ 0.995 。因此,规定标准曲线至少绘制 5 个浓度点,曲线方程的相关系数应 ≥ 0.995 。否则应查找原因或重新建立标准曲线。

连续分析时,每 20 个样品或每批次样品(≤ 20 个)应分析测定 1 个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 $\pm 20\%$ 以内。否则,应建立新的标准曲线。

5.12.4 平行样

环境空气和无组织排放监控点空气样品每 20 个样品或每批次样品（≤20 个）应至少分析 1 个平行样。统计分析 7 家验证实验室内 10 种乙酸酯类化合物的平行样测定相对标准偏差范围为 1.3%~20%。因此，规定采集环境空气和无组织排放监控点空气样品，每 20 个样品或每批次样品（≤20 个）应至少分析 1 个平行样，当测定结果大于测定下限时平行样测定结果的相对偏差应在±20%之内。

因固定污染源工况千变万化，采集平行样时两个气路的流量极难保持一致，因此固定污染源废气不采集平行样。

5.12.5 穿透试验

《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）中规定，当末级吸收或吸附检测结果大于吸收或吸附总量 10%时，应重新设定采样参数进行监测。因此，本标准规定如果活性炭吸附采样管中 B 段待测物质量大于等于总吸附量的 10%，应重新采样。

5.13 注意事项

5.13.1 新购买的活性炭吸附管需对 10 种乙酸酯类化合物的吸附效率进行检查。检查方式：将活性炭吸附管两端开封后，注入一定量的 10 种乙酸酯类化合物标准溶液，按照试样的制备相同的步骤制备后，解吸液使用气相色谱分析，吸附效率应达到 90%以上。若不满足，可将活性炭吸附管两端开封后置于烘箱（120℃）中烘烤 30 min 以上。如烘烤后吸附效率仍未达到要求，应重新购置活性炭吸附管。

5.13.2 开封后的 10 种乙酸酯类化合物标准溶液避免反复冻融，瓶内尽量充满溶液减少顶部空气。

5.14 方法的适用性

为了确保标准方法具有广泛的适用性和准确性，标准编制组通过深入调研和筛选，选取天津市某喷漆企业、电子企业、医药企业、涂料企业、油墨企业等多个固定污染源废气样品，采集某电子企业无组织排放监控点空气样品以及某行政功能区内环境空气样品。这些企业涵盖到不同的行业领域，其废气成分复杂多样，具有很强的代表性。标准编制组对这些样品开展标准方法的适用性检验，具体的测定结果见表 35 和表 36。

表 35 固定污染源废气实际样品测定结果（单位：mg/m³）

企业类型	喷漆企业	电子企业	医药制药企业	涂料企业	油墨企业	石油化工企业
排气温度、湿度	15.1℃，1.6%	44℃，2.8%	35℃，6.6%	38.9℃，2.5%	43℃，2.0%	135℃，11.9%
乙酸甲酯	未检出	未检出	未检出	未检出	0.43	0.33
乙酸乙酯	未检出	未检出	未检出	未检出	0.51	0.49
乙酸丙酯	0.28	0.41	0.06	0.06	0.55	0.16

企业类型	喷漆企业	电子企业	医药制药企业	涂料企业	油墨企业	石油化工企业
乙酸异丙酯	0.53	未检出	未检出	未检出	0.90	0.10
乙酸异丙酯	未检出	未检出	未检出	未检出	0.71	0.27
乙酸丙酯	未检出	0.05	未检出	未检出	0.89	0.28
乙酸仲丁酯	0.22	未检出	未检出	0.08	0.29	0.05
乙酸异丁酯	1.14	0.05	未检出	未检出	0.41	0.07
乙酸丁酯	0.28	未检出	0.06	0.07	1.20	0.34
乙酸戊酯	未检出	0.03	未检出	未检出	2.27	0.70

表 36 环境空气和无组织排放监控点空气实际样品测定结果（单位：mg/m³）

样品类型	环境空气	无组织排放监控点空气
乙酸甲酯	未检出	未检出
乙酸乙烯酯	未检出	未检出
乙酸乙酯	0.004	未检出
乙酸异丙酯	未检出	未检出
乙酸异丙酯	未检出	未检出
乙酸丙酯	未检出	未检出
乙酸仲丁酯	未检出	未检出
乙酸异丁酯	未检出	未检出
乙酸丁酯	0.002	未检出
乙酸戊酯	未检出	未检出

由表 35 和表 36 看出，使用本标准方法对固定污染源废气样品、环境空气和无组织排放监控点空气样品进行采集，本标准方法具有良好的适用性。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 比对方法的选择

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）的规定，新方法标准的目标物已有现行环境监测分析方法的，应将新方法标准与现行标准进行比对。现有固体吸附法测定固定污染源废气中乙酸酯类化合物的生态环境标准为《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），测定的目标物仅有乙酸乙酯、乙酸丁酯，天津市地方标准《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（DB 12/524-2020）附录 H “固定污染源废气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱

-质谱法”，测定的目标物分别有乙酸乙酯、乙酸乙烯酯、乙酸正丙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯。

由于本标准包括上述两个方法的目标化合物，均为固体吸附采集空气中的乙酸酯，因此标准编制组针对固定污染源废气，使用本标准方法与固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法进行方法比对。

6.1.2 比对样品的来源

标准编制组参照现行环境行标《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）中所列的乙酸乙酯和乙酸丁酯为目标化合物，结合多年监测数据与筛查结果，确认二者在排放口出现频率最高，因此以乙酸乙酯和乙酸丁酯为目标化合物，选取典型排气筒实际样品进行固定污染源废气方法比对。按照 HJ168—2020 附录 B 开展方法比对，采用配对样品 t 检验判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。

6.1.3 比对结果的评价

标准编制组开展相应的平行双样测定，平行双样测定的平均值分别记做新方法测得值（A）和比对方法测得值（B），得到该浓度样品测定结果配对差值（ d ），按照 HJ168—2020 附录 B 中公式进行显著性判定。若双侧检验 $P < \alpha$ （显著性水平）=0.05，则 2 种方法的测定结果有显著差异；反之，则 2 种方法的测定结果没有显著差异。

6.2 方法比对结果

6.2.1 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法标准曲线

标准编制组建立了吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法测定 10 种乙酸酯类化合物的方法，得到曲线线性方程和检出量测定结果详见表 37。

表 37 热脱附/气相色谱-质谱法测定 10 种乙酸酯类化合物的曲线浓度范围、线性方程和检出限

序号	化合物	保留时间 (min)	曲线浓度 范围	线性方程	相关 系数	检出限 (ng)
1	乙酸甲酯	8.584	2-100 ng	$y=1.737 \times 10^4 x + 8.042 \times 10^4$	0.995	0.6
2	乙酸乙烯酯	10.387	2-100 ng	$y=7.459 \times 10^3 x - 1.797 \times 10^4$	0.999	0.5
3	乙酸乙酯	11.75	2-100 ng	$y=1.195 \times 10^4 x + 2.718 \times 10^3$	0.999	0.5
4	乙酸异丙酯	13.823	2-100 ng	$y=1.467 \times 10^4 x - 8.196 \times 10^3$	0.999	0.5
5	乙酸异丙酯	14.706	2-100 ng	$y=5.699 \times 10^3 x - 1.168 \times 10^4$	0.997	0.5
6	乙酸丙酯	16.38	2-100 ng	$y=1.196 \times 10^4 x + 2.249 \times 10^3$	0.999	0.5
7	乙酸仲丁酯	18.858	2-100 ng	$y=1.432 \times 10^4 x - 3.826 \times 10^4$	0.997	0.5
8	乙酸异丁酯	19.851	2-100 ng	$y=1.460 \times 10^4 x - 1.853 \times 10^4$	0.999	0.5
9	乙酸丁酯	21.919	2-100 ng	$y=1.255 \times 10^4 x - 1.489 \times 10^4$	0.996	0.5
10	乙酸戊酯	25.344	2-100 ng	$y=7.119 \times 10^3 x - 3.087 \times 10^2$	0.999	0.5

6.2.2 比对结果

固定污染物废气比对数据结果见表 38。

表 38 固定污染物废气配对测定记录表

序号	目标化合物	样品编号	新方法测得值 (mg/m ³)	比对方法测得值 (mg/m ³)	配对差值	配对差值平均值	配对差值标准偏差	<i>t</i>
1	乙酸乙酯	1	0.41	0.45	-0.04	0.02	0.069	0.77
		2	0.28	0.32	-0.04			
		3	0.55	0.47	0.08			
		4	0.16	0.2	-0.04			
		5	1.03	1.16	-0.13			
		6	1.41	1.45	-0.04			
		7	0.89	0.84	0.05			
2	乙酸丁酯	1	0.05	0.06	-0.01	0.02	0.045	1.18
		2	0.28	0.32	-0.04			
		3	1.20	1.16	0.04			
		4	0.34	0.32	0.02			
		5	0.06	0.07	-0.01			
		6	0.07	0.08	-0.01			
		7	0.75	0.85	-0.1			

固定污染源废气结果表明，2 种目标化合物数据的配对检验 *t* 值范围为 0.77 和 1.18，小于 $t_{(6,0.95)}=2.45$ 。因此，本方法无显著性差异。

7 方法验证

7.1 参与方法验证的实验室基本情况

方法验证要求各家验证实验室均需具备 10 种乙酸酯类化合物测定的仪器设备，验证仪器包括国产和国外不同品牌，且验证实验室所在地有该类污染企业。选择 7 家有资质的实验室进行方法验证。7 家参与方法验证的实验室分别为：重庆市生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、内蒙古自治区环境监测总站鄂尔多斯分站、天津市滨海新区生态环境监测中心、湖北省生态环境监测中心站、广东省广州生态环境监测中心站、河北瑞天职业危害检测有限公司。以上实验室在区域和水平均有代表性，且实验室分析人员均具有较强的操作能力和丰富的测试经验，长期从事环境监测工作。方法验证的实验室、验证人员及其仪器设备信息的基本情况，见表 39 和表 40。

表 39 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
重庆市生态环境监测中心	杜兰	女	42	高级工程师	环境科学	15
	吴晓妍	女	36	工程师	分析化学	10
	许正波	男	39	工程师	环境工程	8
黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	王伟华	女	47	高级工程师	有机化学	16
	石野	男	37	工程师	生物学	12
内蒙古自治区生态环境监测总站鄂尔多斯分站	钱凤珍	女	45	高级工程师	生物化工	19
	马丽娟	女	37	工程师	环境工程	13
	王利香	女	39	高级工程师	环境科学	11
	赵书敏	男	30	助理工程师	自然地理与资源环境	6
天津市滨海新区生态环境监测中心	王海超	女	35	工程师	化学工程与工艺	12
	段利丽	女	51	高级工程师	化学工程与工艺	28
	苗瑞青	男	43	工程师	环境工程	19
	刘小菲	女	36	工程师	环境工程	4
湖北省生态环境监测中心站	葛红波	男	40	工程师	环境科学	16
	唐彦	男	30	工程师	化学工程与工艺	9
	黄文秀	女	29	工程师	分析化学	4
广东省广州生态环境监测中心站	刘菲妃	女	28	助理工程师	环境监测	7
	周志洪	女	49	高级工程师	有机化学	23
河北瑞天职业危害检测有限公司	赵倩	女	30	工程师	分析化学	4
	赵浩	男	38	工程师	应用物理学	11

表 40 参加验证单位仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
重庆市生态环境监测中心	气相色谱仪	8890	CN2229A194	检定，有效期至2026.1.30
	双路烟气采样器	ZR-3712	371220125163	校准，有效期至2025.12.5
黑龙江省哈尔滨生态	气相色谱仪	GC-2010 Plus	C11804803613 SA	检定，有效期至

环境监测中心				2027.3.19
	环境空气采样器	3072 型	H02060764	校准,有效期至 2026.3.19
内蒙古自治区环境监测总站鄂尔多斯分站	气相色谱仪	8860	CN2015C059	检定,有效期至 2025.10.17
	气体综合采样器	1108	1108ZT1403005	校准,有效期至 2026.4.1
天津市滨海新区生态环境监测中心	气相色谱仪	6890N	CN10650053	检定,有效期至 2026.10.8
	智能双路烟气采样器	3072	H02055500	检定,有效期至 2026.3.9
	智能空气采样器	2020	J03224412	检定,有效期至 2025.7.14
湖北省生态环境监测中心站	气相色谱-FID	Trace1300	715102502	校准,有效期至 2026.9.2
	空气采样器	MH3001	UE0585250321	校准,有效期至 2026.4.16
广东省广州生态环境监测中心站	气相色谱仪	Trace 1310	720102351	校准,有效期至 2026.3.4
	空气采样器	北劳 10	3831	校准,有效期至 2025.11.13
河北瑞天职业危害检测有限公司	气相色谱仪	F80	0F8025K104	校准,有效期至 2026.5.25
	双路烟气采样器	TW-2620	25040141	校准,有效期至 2026.4.9

7.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求,完善方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按要求完成方法验证报告。

7.2.1 校准曲线及核查

(1) 低浓度曲线的建立

移取10种乙酸酯类化合物标准溶液,用二硫化碳稀释,配制5个浓度点的标准系列,质量浓度分别为1.00 µg/mL、5.00 µg/mL、20.0 µg/mL、50.0 µg/mL、150 µg/mL。按照气相色谱参考分析条件,浓度由低到高的顺序依次进样,以标准系列的浓度为横坐标,以对应的色谱峰峰面积为纵坐标,建立低浓度标准曲线。

(2) 高浓度曲线的建立

移取10种乙酸酯类化合物标准溶液,用二硫化碳稀释,配制5个浓度点的标准系列,质

量浓度分别为20.0 µg/mL、50.0 µg/mL、200 µg/mL、400 µg/mL、800 µg/mL。按照气相色谱参考分析条件，浓度由低到高的顺序依次进样，以标准系列的浓度为横坐标，以对应的色谱峰峰面积为纵坐标，建立高浓度标准曲线。

每次分析前用曲线中间浓度点进行曲线核查，分别记录计算结果与理论浓度的误差。

7.2.2 检出限和测定下限

对 10 种乙酸酯类化合物空白加标样品进行检出限实验，对浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的空白加标样品按照方法优化的条件进行前处理和测定，分别进行 7 次平行测定，计算方法的检出量，根据固定污染源有组织排放废气、环境空气和无组织排放监控点空气对应的采样体积分别为 5 L 和 30 L，分别计算方法检出限，并以方法检出限 4 倍值作为测定下限。

7.2.3 准确度验证

7.2.3.1 空白吸附管加标的准确度验证

(1) 固定污染源有组织排放废气

空白活性炭吸附管中定量加入不同量 10 种乙酸酯类化合物标准溶液，分别模拟低浓度（10.0 mg/m³）、中等浓度（40.0 mg/m³）和高浓度（120 mg/m³）样品，以 0.5 L/min 流量，模拟采样 10 min（即采样体积 5 L），按前处理实验步骤，每个浓度样品测定 6 次，分别计算不同浓度样品的相对标准偏差及加标回收率。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

空白活性炭吸附管中定量加入不同量 10 种乙酸酯类化合物标准溶液，分别模拟低浓度（0.20 mg/m³）、中等浓度（1.00 mg/m³）和高浓度（4.00 mg/m³）样品，以 0.5 L/min 流量，模拟采样 60 min（即采样体积 30 L），按前处理实验步骤，每个浓度样品测定 6 次，分别计算不同浓度样品的相对标准偏差及加标回收率。

7.2.3.2 实际样品的准确度验证

(1) 固定污染源有组织排放废气

各验证实验室采用当地适用范围内的非统一固定污染源有组织排放废气实际样品进行准确度验证。在验证过程中选择当地典型 10 种乙酸酯类化合物行业企业进行固定污染源有组织排放废气采样，尽量保证有实际样品检出；若样品中未检出 10 种乙酸酯类化合物，可采取对实际样品加标进行准确度验证。根据检出样品浓度，对实际样品加标进行准确度验证，按前处理实验步骤，分别计算不同浓度样品的相对标准偏差及加标回收率。

(2) 环境空气和无组织排放监控点空气

若样品中有 10 种乙酸酯类化合物，采集 6 个平行样样品进行准确度验证，按前处理实验步骤，计算样品的相对标准偏差；若样品中未检出 10 种乙酸酯类化合物，可采取对实际样品加标进行准确度验证，建议加标浓度为：环境空气（0.066 mg/m³）、无组织排放监控点空气（0.40 mg/m³），按前处理实验步骤，分别计算不同浓度样品的相对标准偏差及加标回收率。

7.3 方法验证过程

筛选有资质的 7 家验证单位，向验证单位提供标准方法草案、方法验证作业指导书、标准溶液、验证报告格式等，在方法验证前，标准编制组对参加验证的操作人员进行了培训，保证方法验证工作顺利进行。

7.3.1 方法验证数据的取舍

(1) 编制在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行，在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 方法验证统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件 1《方法验证报告》。

7.3.2 方法验证结论

(1) 检出限及测定下限

标准文本的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。得到：当采样体积为 5.0 L，定容体积为 1.0 mL 时，固定污染源有组织排放废气中 10 种乙酸酯类化合物的方法检出限为 $0.09 \text{ mg/m}^3 \sim 0.1 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $0.36 \text{ mg/m}^3 \sim 0.4 \text{ mg/m}^3$ ；当采样体积为 30.0 L，定容体积为 1.0 mL 时，环境空气和无组织排放监控点空气中 10 种乙酸酯类化合物的方法检出限为 0.02 mg/m^3 ，测定下限为 0.08 mg/m^3 。方法检出限满足各类标准对 10 种乙酸酯类化合物的固定污染源有组织排放废气最高允许排放浓度和无组织排放监控点空气浓度限值的规定。

(2) 方法精密度

7 家实验室分别对加标量为 10.0 mg/m^3 、 40.0 mg/m^3 、 120 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气统一空白样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~12%、1.3%~20%、1.4%~15%；实验室间相对标准偏差分别为 5.2%~14%、6.5%~14%、7.5%~14%；重复性限分别为 $2.1 \text{ mg/m}^3 \sim 2.3 \text{ mg/m}^3$ 、 $13 \text{ mg/m}^3 \sim 14 \text{ mg/m}^3$ 、 $17 \text{ mg/m}^3 \sim 32 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限分别为 $2.4 \text{ mg/m}^3 \sim 3.9 \text{ mg/m}^3$ 、 $14 \text{ mg/m}^3 \sim 18 \text{ mg/m}^3$ 、 $30 \text{ mg/m}^3 \sim 43 \text{ mg/m}^3$ 。

7 家实验室分别对加标量为 0.20 mg/m^3 、 1.00 mg/m^3 、 4.00 mg/m^3 的环境空气和无组织排放监控点空气统一空白样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~20%、1.6%~9.1%、3.1%~17%；实验室间相对标准偏差分别为 8.9%~14%、5.8%~14%、8.3%~16%；重复性限分别为 $0.03 \text{ mg/m}^3 \sim 0.06 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.14 \text{ mg/m}^3 \sim 0.15 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.94 \text{ mg/m}^3 \sim 0.99 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限分别为 $0.05 \text{ mg/m}^3 \sim 0.08 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.20 \text{ mg/m}^3 \sim 0.37 \text{ mg/m}^3$ 、 $1.2 \text{ mg/m}^3 \sim 1.9 \text{ mg/m}^3$ 。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 $0.6 \text{ mg/m}^3 \sim 4.0 \text{ mg/m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气非统一加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~20%。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.07 mg/m^3 的环境空气非统一加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~16%。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.40 mg/m^3 的无组织排放监控点空气非统一加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.7%。

(3) 方法正确度

7 家实验室分别对加标量为 10.0 mg/m^3 、 40.0 mg/m^3 、 120 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气统一空白样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 79.1%~112%、71.8%~106%、72.3%~117%；加标回收率最终值分别为 $92.6\% \pm 24.2\%$ ~ $95.1\% \pm 11.4\%$ 、 $87.0\% \pm 23.2\%$ ~ $95.8\% \pm 14.8\%$ 、 $86.9\% \pm 23.2\%$ ~ $103\% \pm 23.4\%$ 。

7 家实验室分别对加标量为 0.20 mg/m^3 、 1.00 mg/m^3 、 4.00 mg/m^3 的环境空气和无组织排放监控点空气统一空白样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 72.0%~114%、77.5%~119%、74.5%~116%；加标回收率最终值分别为 $88.9\% \pm 22.6\%$ ~ $97.7\% \pm 20.2\%$ 、 $86.8\% \pm 13.0\%$ ~ $94.1\% \pm 25.0\%$ 、 $82.5\% \pm 14.2\%$ ~ $92.3\% \pm 29.0\%$ 。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.6 mg/m^3 ~ 4.0 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气非统一加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 77.5%~118%，加标回收率最终值为 $95.2\% \pm 25.8\%$ ~ $102\% \pm 23.8\%$ 。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.07 mg/m^3 的环境空气非统一加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 72.7%~117%，加标回收率最终值为 $94.1\% \pm 26.6\%$ ~ $102\% \pm 14.8\%$ 。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.40 mg/m^3 的无组织排放监控点空气非统一加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 79.0%~114%，加标回收率最终值为 $90.3\% \pm 17.4\%$ ~ $96.8\% \pm 15.6\%$ 。

8 与开题报告的差异说明

(1) 根据开题专家和征求意见审查会专家意见，规范标准名称表述，将标准名称修改为《环境空气和废气 10 种乙酸酯类化合物的测定 固相吸附-溶剂解吸/气相色谱法》。

(2) 完善了验证方案，为保证验证区域、验证实验室水平、验证仪器等具有代表性，确定了 7 家验证实验室；并根据固相污染源有组织排放废气、环境空气和无组织排放监控点空气，进一步优化精密度和正确度加标浓度，对固相污染源有组织排放废气实际样品采集进行要求。

9 参考文献

- [1] 李玉芳,伍小明. 醋酸乙酯的生产技术及国内外市场分析[J]. 中国石油和化工经济分析, 2007, (22): 50-53.
- [2] 崔小明. 醋酸乙酯的生产技术进展及市场分析[J]. 化工科技市场, 2010, 33(6): 38-44.
- [3] 王启繁. 不同树种木材气味释放特性与图谱表达研究[D]. 东北林业大学, 2021.
- [4] 翟增秀,耿静,王亘,等. 天津中心城区夏季环境空气含氧有机物污染特征[C]//第五届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集, 2014: 217-223.
- [5] 蒋金攀,环境科学与工程. 哈尔滨市大气中 VOCs 污染特征,来源解析及环境健康效应[D]. 哈尔滨工业大学.
- [6] Hallama,Rainer A,Rosenberg, et al. Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile organic compounds in workplace air.[J]. Journal of

Chromatography a, 1998, 809(1-2): 47-63.

[7] 谢玉璇,毛亚菲,刘奋,等. 溶剂解吸-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(3): 314-318.

[8] 李晨宵,陈令忠,吴纓. 环境空气与废气中挥发性有机物检测方法研究进展[J]. 绿色科技, 2021, 23(22): 163-166.

[9] E.,Gallego,F., et al. Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs)[J]. Talanta, 2010, 81(3): 916-924.

[10] Dettmer,K.,Engewald, et al. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2002, 373(6): 916-924.

[11] 陈卫. 工作场所空气中乙酸丁酯的热解吸气相色谱测定方法[J]. 环境与职业医学, 2004, 21(3): 208-209,213.

[12] 高岩,姜汉硕,王丹. 热解吸气相色谱法测定工作场所空气中乙酸甲酯和乙酸乙酯[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(2): 175-176.

[13] 何彩,李戈怡. 热解吸气相色谱法测定工作场所空气中乙酸丁酯的方法研究[J]. 职业与健康, 2010, 26(1): 13-15.

[14] 施琴芝,高飞,周彦凯,等. 废气中乙酸酯类的热脱附 GC-MS 测定法[J]. 广州化工, 2019, 47(13): 130-132.

[15] 翟海涛,赵晓琳. 热脱附—气相色谱法同时测定空气中 4 种乙酸酯类化合物[J]. 环境保护与循环经济, 2019, 39(6): 53-55.

[16] 童月婵,赵敏,王千,等. 工作场所空气中 2 种有机物同时测定的毛细管气相色谱法[J]. 职业与健康, 2014, 30(1): 49-51.

[17] 卞彦. 气相色谱法测定固定污染源中乙酸丁酯[J]. 污染防治技术, 2013, 26(4): 56-57.

[18] 路红华. 同时测定工业废气中乙酸甲酯,乙酸乙酯和乙酸丙酯的气相色谱法[J]. 污染防治技术, 2014, 27(5): 48-49.

[19] 吕金雯,陈帅,高飞,等. 活性炭吸附二硫化碳解析气相色谱法测定废气中乙酸乙酯和乙酸丁酯研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(9): 140-143.

[20] 姚坚,顾咏红.. 气相色谱法同时测定乙酸乙酯、乙酸丁酯、环己酮和苯系物[J]. 光谱实验室, 2010, 27(05): 2004-2008.

[21] 胡凯,皮伟,刘洋,等. 二氯甲烷作为解吸液气相色谱法测定乙酸酯类物质[J]. 中国工业医学杂志, 2018, 31(5): 390-392.

[22] 陈志宁. 溶剂解吸-气相色谱法测定环境空气中乙酸乙烯酯[J]. 污染防治技术, 2016, 29(4): 65-67.

[23] 彭辉. 固体吸附-溶剂解吸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.

[24] 付晓瑞. 气相色谱法同时测定空气中乙酸甲酯和乙酸乙酯[J]. 环境科学导刊, 2013, 32(06): 130-132.

- [25] 何彩. 空气中正己烷、丙酮、丁酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯的气相色谱同时测定法[J]. 职业与健康, 2009, 25(21): 2276-2278.
- [26] 姜剑明. 气相色谱法测定环境空气中乙酸丙酯和乙酸丁酯[J]. 能源与环境, 2017, (6): 69-70.
- [27] 时庭锐,林冬,张肇元,等. 毛细管柱气相色谱法测定空气中的乙酸乙酯和乙酸丁酯[J]. 绿色科技, 2014, (8): 240-241.
- [28] 孙英,刘二东. 气相色谱法测定环境空气中乙酸丁酯的方法探讨[J]. 环境与发展, 2015, 27(5): 89-90.
- [29] 杨丽莉,胡恩宇,母应锋,等. 气相色谱法同时测定空气中痕量乙酸乙酯和乙酸乙烯酯[J]. 化学分析计量, 2006, 15(5): 40-42.
- [30] 许宝明. 气相色谱测定环境空气中乙酸丙酯[J]. 能源与环境, 2017, (3): 66-67.
- [31] 赵雅芳. 气相色谱法测定大气中的乙酸甲酯[J]. 污染防治技术, 2013, (1): 43-44.
- [32] 黄锐南,林嘉华. 溶剂解吸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(2): 166-169.
- [33] 孙明. 优化后的气相色谱法(GC 法)同时测定工作场所中空气的多种乙酸酯类化合物[J]. 化工时刊, 2021, 35(035-008): 10-14.
- [34] 刘敏,葛慧敏,杨童童,等. 固相吸附-气相色谱法测定空气中的乙酸酯类化合物[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2016, 47(03): 408-412.
- [35] Iavicoli,I.,Laurini, et al. Occupational exposure to low levels of organic and inorganic substances in a chemical plant for the production of terephthalic acid dimethyl ester[J]. Microchemical Journal, 2005, 79(1-2): 399-404.
- [36] Pandey,Sudhir Kumar,Kim, et al. Simultaneous determination of odorous volatile organic compounds with gas chromatography and a thermal desorber: A case study on methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, butyl acetate, toluene, and xylene[J]. Microchemical Journal, 2009, 91(2): 245-252.
- [37] Witschi,Claudia,Doelker, et al. Residual solvents in pharmaceutical products: acceptable limits, influences on physicochemical properties, analytical methods and documented values[J]. European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics, 1997, 43(3): 215-242.
- [38] CAMARASU,Costin,MADICHIE, et al. Recent progress in the determination of volatile impurities in pharmaceuticals[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2006, 25(8): 768-777.
- [39] Richter,Matthias,Juritsch, et al. Determination of recovery rates of adsorbents for sampling very volatile organic compounds (C1C6) in dry and humid air in the sub-ppb range by use of thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography a, 2020, 1626: 1-9.
- [40] Maceira,Alba,Vallecillos, et al. New approach to resolve the humidity problem in VOC determination in outdoor air samples using solid adsorbent tubes followed by TD-GC-MS[J]. Science of the Total Environment, 2017, 599: 1718-1727.
- [41] 游金清,乔跃辉,何杨杰,等. GC-MS 法同时测定烟用水基胶中乙酸乙烯酯和苯系物[J]. 中

国胶粘剂, 2017, 26(09): 5-7.

[42] 芦楠,蒋成勇,王丽达,等. 气相色谱-质谱联用法测定烟用水基胶中的乙酸乙烯酯[J]. 理化检验: 化学分册, 2018, 54(6): 736-738.

[43] 李根容,肖召竞,朱永红. 顶空气相色谱质谱(HS—GC—MS)法测定白乳胶中乙酸乙烯酯的含量[J]. 广东化工, 2010, 37(9): 139-140.

[44] 王群,汪俊卿,郭维伟,等. HPLC 法检测芝麻香型白酒中四大酯类的含量[J]. 食品工业, 2016, 37(08): 273-276.

[45] 罗琼,赵明,李青,等. NIR 光谱法快速测定烟用白乳胶中的乙酸乙烯酯[J]. 烟草科技, 2013, (7): 55-57.

附件 1

方法验证报告

方法名称：空气和废气 10 种乙酸酯类化合物的测定 固体
吸附-溶剂解吸/气相色谱法

项目承担单位：天津市生态环境监测中心

验证单位：重庆市生态环境监测中心、黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、内蒙古
自治区环境监测总站鄂尔多斯分站、天津市滨海新区生态环境监测
中心、湖北省生态环境监测中心站、广东省广州生态环境监测中心站、
河北瑞天职业危害检测有限公司

项目负责人及职称：王艳丽 高级工程师

通讯地址：天津市南开区复康路 19 号 电话：022-87671982

报告编写人及职称：陈晨 工程师

报告日期：2025 年 6 月 9 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织 7 家有资质的实验室进行验证。参与方法验证的 7 家实验室分别：实验室 1 为重庆市生态环境监测中心、2 为黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心、3 为内蒙古自治区环境监测总站鄂尔多斯分站、4 为天津市滨海新区生态环境监测中心、5 为湖北省生态环境监测中心站、6 为广东省广州生态环境监测中心站、7 为河北瑞天职业危害检测有限公司。参加验证的实验室人员情况、使用仪器情况、使用试剂和溶剂情况及实际样品相关企业信息见附表 1～附表 4。

附表 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
1	杜兰	女	42	高级工程师	环境科学	15
	吴晓妍	女	36	工程师	分析化学	10
	许正波	男	39	工程师	环境工程	8
2	王伟华	女	47	高级工程师	有机化学	16
	石野	男	37	工程师	生物学	12
3	钱凤珍	女	45	高级工程师	生物化工	19
	马丽娟	女	37	中级工程师	环境工程	13
	王利香	女	39	高级工程师	环境科学	11
	赵书敏	男	30	助理工程师	自然地理与资源环境	6
4	王海超	女	35	工程师	化学工程与工艺	12
	段利丽	女	51	高级工程师	化学工程与工艺	28
	苗瑞青	男	43	工程师	环境工程	19
	刘小菲	女	36	工程师	环境工程	4
5	葛红波	男	40	工程师	环境科学	16
	唐彦	男	30	工程师	化学工程与工艺	9
	黄文秀	女	29	工程师	分析化学	4
6	刘菲妃	女	28	助理工程师	环境监测	7
	周志洪	女	49	高级工程师	有机化学	23
7	赵倩	女	30	工程师	分析化学	4
	赵浩	男	38	工程师	应用物理学	11

附表 2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
1	气相色谱仪	8890	CN2229A194	检定，有效期至 2026.1.30	安捷伦
	双路烟气采样器	ZR-3712	371220125163	校准，有效期至 2025.12.5	众瑞
2	气相色谱仪	GC-2010 Plus	C11804803613 SA	检定，有效期至 2027.3.19	岛津
	环境空气采样器	3072 型	H02060764	校准，有效期至 2026.3.19	崂应
3	气相色谱仪	8860	CN2015C059	检定，有效期至 2025.10.17	安捷伦
	气体综合采样器	1108	1108ZT1403005	校准，有效期至 2026.4.1	中特环保
4	气相色谱仪	6890N	CN10650053	检定，有效期至 2026.10.8	安捷伦
	智能双路烟气采样器	3072	H02055500	检定，有效期至 2026.3.9	崂应
	智能空气采样器	2020	J03224412	检定，有效期至 2025.7.14	崂应
5	气相色谱-FID	Trace1300	715102502	校准，有效期至 2026.9.2	赛默飞
	空气采样器	MH3001	UE0585250321	校准，有效期至 2026.4.16	青岛明华
6	气相色谱仪	Trace 1310	720102351	校准，有效期至 2026.3.4	赛默飞
	空气采样器	北劳 10	3831	校准，有效期至 2025.11.13	北劳
7	气相色谱仪	F80	0F8025K104	校准，有效期至 2026.5.25	福立
	双路烟气采样器	TW-2620	25040141	校准，有效期至 2026.4.9	青岛拓威

附表 3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注
1	二硫化碳	科密欧、色谱纯 500 mL	无	——
	活性炭采样管	北京市劳动保护科学研究所、100/50mg	无	——
2	二硫化碳	CNW、色谱纯 500mL	无	——
	活性炭采样管	北京市劳动保护科学研究所、100/50mg	无	——
3	二硫化碳	阿拉丁、色谱纯 4L	无	——
	活性炭采样管	北京市劳动保护科学研究所、100/50mg	无	——
4	二硫化碳	科密欧、色谱纯 500 mL	无	——
	活性炭采样管	荔南科技、100/50mg	无	——
5	二硫化碳	麦克林、色谱纯 500 mL	无	——
	活性炭吸附管	康玻、100/50mg	无	——
6	二硫化碳	Riedel-deHaen、500mL	无	——
	活性炭吸附管	金南、100/50mg	无	——
7	二硫化碳	坛墨科技、色谱纯 500 mL	无	——

	活性炭吸附管	蓝俊科技、100/50mg	无	——
--	--------	---------------	---	----

附表 4 实际样品相关企业信息

验证单位	所在城市	相关行业	采样企业
1	重庆	家具制造行业	重庆木集木制品有限公司
2	哈尔滨	表面涂装行业	哈尔滨市道外区美佳粉末涂料厂
3	鄂尔多斯市	医药制造行业	内蒙古华洲药业有限公司
4	天津市滨海新区	表面涂装行业	天津天任车料有限公司
5	武汉	石油化学行业	武汉有机实业有限公司
6	广州	汽车制造行业	广汽集团
7	石家庄	石油化学行业	河北浩诺化工有限公司

1.2 标准曲线

7 家实验室按照方法验证方案绘制目标化合物的标准曲线，7 家实验室低、高浓度标准曲线的相关系数均 ≥ 0.995 。各家实验室标准曲线回归方程、相关系数及标准点相对误差数据见附表 5～附表 18。

附表 5 实验室 1 低浓度标准曲线测试数据表

验证单位：__1__ 测试日期：2025.4.15-5.28

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.4956x-1.1457$	0.9993	-11
乙酸乙烯酯	$y=0.7678x-1.4219$	0.9995	13
乙酸乙酯	$y=0.8639x-1.6161$	0.9995	8.4
乙酸异丙酯	$y=1.0251x-1.7832$	0.9995	-6.1
乙酸异丙烯酯	$y=0.9712x-1.7352$	0.9995	-6.3
乙酸丙酯	$y=1.1458x-2.0223$	0.9996	-5.8
乙酸仲丁酯	$y=1.3220x-2.3514$	0.9995	-5.8
乙酸异丁酯	$y=1.3772x-2.4419$	0.9996	-5.9
乙酸丁酯	$y=1.3436x-2.3946$	0.9995	-5.8
乙酸戊酯	$y=1.3897x-2.5141$	0.9995	-5.6

附表 6 实验室 2 低浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 2 测试日期： 2025.4.16-5.24

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=376x-85.9$	0.9999	2.5
乙酸乙烯酯	$y=570x+120$	0.9999	3.1
乙酸乙酯	$y=627x+174$	0.9999	4.7
乙酸异丙酯	$y=737x+425$	0.9999	3.1
乙酸异丙烯酯	$y=702x+424$	0.9999	3.7
乙酸丙酯	$y=821x+493$	0.9999	4.6
乙酸仲丁酯	$y=946x+523$	0.9999	4.3
乙酸异丁酯	$y=983x+634$	0.9999	4.6
乙酸丁酯	$y=959x+652$	0.9999	4.5
乙酸戊酯	$y=995x+1.19\times 10^3$	0.9998	1.9

附表 7 实验室 3 低浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 3 测试日期： 2025.4.15-5.26

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.3621x-0.3465$	0.9999	-3.5
乙酸乙烯酯	$y=0.5271x-0.6066$	0.9999	-7.1
乙酸乙酯	$y=0.6026x-0.5997$	0.9999	-8.6
乙酸异丙酯	$y=0.7095x-0.5126$	0.9999	-7.3
乙酸异丙烯酯	$y=0.6618x-0.6025$	0.9999	-7.7
乙酸丙酯	$y=0.7755x-0.9758$	0.9999	-6.7
乙酸仲丁酯	$y=0.9028x-0.8199$	0.9999	-6.9
乙酸异丁酯	$y=0.9312x-0.9401$	0.9999	-7.1
乙酸丁酯	$y=0.9145x-0.8000$	0.9999	-6.6
乙酸戊酯	$y=0.9519x-0.8332$	0.9999	-7.0

附表 8 实验室 4 低浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 4 测试日期： 2025.4.17-5.27

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.482x+0.0428$	0.9996	-1.5
乙酸乙烯酯	$y=0.716x-0.145$	0.9995	-2.0
乙酸乙酯	$y=0.791x-0.263$	0.9993	-3.0
乙酸异丙酯	$y=0.929x-0.248$	0.9992	-3.5
乙酸异丙烯酯	$y=0.885x-0.227$	0.9991	-3.5
乙酸丙酯	$y=1.04x-0.303$	0.9990	-4.0
乙酸仲丁酯	$y=1.20x-0.388$	0.998	-5.5
乙酸异丁酯	$y=1.25x-0.381$	0.998	-5.5
乙酸丁酯	$y=1.22x-0.409$	0.998	-5.5
乙酸戊酯	$y=1.27x-0.448$	0.998	-7.0

附表 9 实验室 5 低浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 5 测试日期：2025.4.16-5.28

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.2239x+0.0331$	0.9993	3.7
乙酸乙烯酯	$y=0.3406x-0.0452$	0.9995	1.6
乙酸乙酯	$y=0.3881x+0.0800$	0.9997	1.0
乙酸异丙酯	$y=0.4743x-0.1187$	0.9997	0.3
乙酸异丙烯酯	$y=0.4390x-0.0845$	0.9999	1.1
乙酸丙酯	$y=0.5211x-0.1223$	0.9998	2.0
乙酸仲丁酯	$y=0.6072x-0.0316$	0.9997	3.1
乙酸异丁酯	$y=0.6411x-0.1852$	0.9997	3.5
乙酸丁酯	$y=0.6176x-0.1624$	0.9997	3.5
乙酸戊酯	$y=0.6443x-0.1524$	0.9996	0.9

附表 10 实验室 6 低浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 6 测试日期：2025.4.15-5.28

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
--------	--------	------	--------------

乙酸甲酯	$y=0.0058x-0.004$	0.9994	9.1
乙酸乙酯	$y=0.008x-0.004$	0.9996	15
乙酸丙酯	$y=0.009x+0.003$	0.9996	14
乙酸异丙酯	$y=0.0107x+0.011$	0.9994	12
乙酸异丙酯	$y=0.0098x+0.008$	0.9993	13
乙酸丙酯	$y=0.0114x+0.009$	0.9994	14
乙酸仲丁酯	$y=0.0132x+0.019$	0.9991	13
乙酸异丁酯	$y=0.0137x+0.021$	0.9991	12
乙酸丁酯	$y=0.0131x+0.017$	0.9993	12
乙酸戊酯	$y=0.0134x+0.025$	0.9991	12

附表 11 实验室 7 低浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 7 测试日期： 2025.4.16-5.27

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.21645x+0.28128$	0.9998	0.5
乙酸乙酯	$y=0.34277x+0.43386$	0.9998	0.4
乙酸丙酯	$y=0.38886x+0.42336$	0.9998	1.2
乙酸异丙酯	$y=0.46280x+0.48691$	0.9999	0.9
乙酸异丙酯	$y=0.43260x+0.44679$	0.9999	0.8
乙酸丙酯	$y=0.51474x+0.48846$	0.9999	1.4
乙酸仲丁酯	$y=0.59520x+0.55465$	0.9999	1.6
乙酸异丁酯	$y=0.61719x+0.58327$	0.9999	1.7
乙酸丁酯	$y=0.59891x+0.53860$	0.9999	1.7
乙酸戊酯	$y=0.61494x+0.54373$	0.9999	1.6

附表 12 实验室 1 高浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 1 测试日期： 2025.4.15-5.28

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.4161x - 0.2228$	0.9999	-17

乙酸乙烯酯	$y=0.7127x - 1.3920$	0.9999	-14
乙酸乙酯	$y=0.8351x - 2.3315$	0.9999	-9.0
乙酸异丙酯	$y=1.0472x - 3.9228$	0.9998	3.8
乙酸异丙烯酯	$y=0.9944x - 3.8361$	0.9998	4.1
乙酸丙酯	$y=1.2044x - 5.3032$	0.9998	5.3
乙酸仲丁酯	$y=1.4248x - 6.8734$	0.9998	12
乙酸异丁酯	$y=1.4904x - 7.3171$	0.9998	13
乙酸丁酯	$y=1.4708x - 7.4739$	0.9998	16
乙酸戊酯	$y=1.5481x - 8.2855$	0.9998	18

附表 13 实验室 2 高浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 2 测试日期：2025.4.16-5.24

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=385x-34.7$	0.9999	1.5
乙酸乙烯酯	$y=592x+552$	0.9999	1.4
乙酸乙酯	$y=669x+224$	0.9999	1.6
乙酸异丙酯	$y=803x-276$	0.9999	1.3
乙酸异丙烯酯	$y=765x-302$	0.9999	1.1
乙酸丙酯	$y=902x-580$	0.9999	1.3
乙酸仲丁酯	$y=1.05 \times 103x-276$	0.9999	1.4
乙酸异丁酯	$y=1.09 \times 103x-964$	0.9999	1.5
乙酸丁酯	$y=1.07 \times 103x-740$	0.9999	1.8
乙酸戊酯	$y=1.12 \times 103x-262$	0.9999	1.1

附表 14 实验室 3 高浓度标准曲线测试数据表

验证单位： 3 测试日期：2025.4.15-5.26

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.3264 x-0.9273$	0.9997	1.0
乙酸乙烯酯	$y=0.5181 x-1.8951$	0.9998	-0.4

乙酸乙酯	$y = 0.6031x - 1.7696$	0.9998	-0.2
乙酸异丙酯	$y = 0.7355x - 1.5307$	0.9999	-0.4
乙酸异丙烯酯	$y = 0.6875x - 1.5441$	0.9999	-0.6
乙酸丙酯	$y = 0.8272x - 1.6125$	0.9999	-0.6
乙酸仲丁酯	$y = 0.9725x - 1.4428$	0.9999	-0.6
乙酸异丁酯	$y = 1.0075x - 1.5971$	0.9999	-0.7
乙酸丁酯	$y = 1.001x - 1.2281$	0.9999	-0.6
乙酸戊酯	$y = 1.0541x - 0.8238$	0.9999	-0.7

附表 15 实验室 4 高浓度标准曲线测试数据表

验证单位：__ 4 __ 测试日期：2025.4.17-5.27

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y = 0.605x - 3.04$	0.9998	2.0
乙酸乙烯酯	$y = 0.917x - 5.37$	0.9996	3.0
乙酸乙酯	$y = 1.02x - 6.42$	0.9995	3.5
乙酸异丙酯	$y = 1.21x - 7.83$	0.9994	4.3
乙酸异丙烯酯	$y = 1.16x - 7.61$	0.9994	4.0
乙酸丙酯	$y = 1.35x - 8.90$	0.9994	4.3
乙酸仲丁酯	$y = 1.57x - 10.9$	0.9993	4.8
乙酸异丁酯	$y = 1.64x - 11.5$	0.9992	4.8
乙酸丁酯	$y = 1.62x - 11.8$	0.9992	5.0
乙酸戊酯	$y = 1.73x - 13.9$	0.9991	5.0

附表 16 实验室 5 高浓度标准曲线测试数据表

验证单位：__ 5 __ 测试日期：2025.4.16-5.28

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y = 0.2321x - 0.8387$	0.9998	1.5
乙酸乙烯酯	$y = 0.3494x - 0.5578$	0.9999	0.7
乙酸乙酯	$y = 0.3919x - 0.2647$	0.9999	1.3

乙酸异丙酯	$y=0.4633x-0.6128$	0.9999	0.2
乙酸异丙烯酯	$y=0.4413x-0.0086$	0.9999	0.4
乙酸丙酯	$y=0.5208x+0.2330$	0.9999	0.2
乙酸仲丁酯	$y=0.6031x+0.4295$	0.9999	0.3
乙酸异丁酯	$y=0.6226x+0.4721$	0.9999	0.4
乙酸丁酯	$y=0.6139x+0.5628$	0.9999	0.6
乙酸戊酯	$y=0.6386x+0.8453$	0.9999	0.7

附表 17 实验室 6 高浓度标准曲线测试数据表

验证单位：__6__ 测试日期：2025.4.15-5.28

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.0053x+0.097$	0.997	6.2
乙酸乙烯酯	$y=0.0083x+0.054$	0.9993	11
乙酸乙酯	$y=0.0097x+0.033$	0.9996	8.8
乙酸异丙酯	$y=0.0116x+0.016$	0.9998	5.7
乙酸异丙烯酯	$y=0.0108x+0.002$	0.9998	6.4
乙酸丙酯	$y=0.0127x+0.004$	0.9998	6.4
乙酸仲丁酯	$y=0.0146x-0.005$	0.9998	4.0
乙酸异丁酯	$y=0.0152x-0.013$	0.9998	3.8
乙酸丁酯	$y=0.0147x-0.024$	0.9997	4.5
乙酸戊酯	$y=0.0154x-0.056$	0.9996	3.5

附表 18 实验室 7 高浓度标准曲线测试数据表

验证单位：__7__ 测试日期：2025.4.16-5.27

化合物峰面积	曲线回归方程	相关系数	中间点浓度测定偏差(%)
乙酸甲酯	$y=0.21558x+0.39115$	0.998	2.7
乙酸乙烯酯	$y=0.34143x+0.60333$	0.998	2.5
乙酸乙酯	$y=0.38775x+0.58874$	0.998	3.0
乙酸异丙酯	$y=0.46130x+0.67710$	0.998	2.6

乙酸异丙烯酯	$y=0.43121x+0.62131$	0.998	2.5
乙酸丙酯	$y=0.51324x+0.67925$	0.998	3.0
乙酸仲丁酯	$y=0.59349x+0.77131$	0.998	3.2
乙酸异丁酯	$y=0.61539x+0.81110$	0.998	3.2
乙酸丁酯	$y=0.59725x+0.74898$	0.998	3.2
乙酸戊酯	$y=0.61326x+0.75611$	0.998	3.1

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

根据 HJ168 附录 A 中的规定，7 家验证实验室根据各自仪器灵敏度，测得 10 种乙酸酯类化合物的空白值均未检出，在空白活性炭吸附管中加标进行检出限实验。选择加标量为 1.50 μg ，为估计检出限值 3~5 倍，按照方法优化的条件进行前处理和测定，分别进行 7 次测定，按照公式计算方法检出限；根据固定污染源有组织排放废气、环境空气和无组织排放监控点空气对应的采样体积分别为 5 L 和 30 L，分别计算方法检出限，并以方法检出限 4 倍值作为测定下限。结果表明，7 家实验室按照上述方法所得检出限均大于仪器检出限，且目标化合物空白加标样品测定平均值与检出限比值在 3 倍~5 倍之间，满足 HJ168 附录 A 的要求。7 家实验室方法检出限和测定下限数据表见附表 19~附表 25。

附表 19 实验室 1 方法检出限、测定下限数据表

验证单位： 1 测试日期：2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果（ μg ）							平均值 \bar{x}_i （ μg ）	标准偏差 s_i （ μg ）	计算的 方法检 出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）
乙酸甲酯	1.59	1.98	1.74	1.65	1.74	1.95	1.89	1.79	0.151	0.474	0.385	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸乙烯酯	1.71	1.95	1.83	2.01	1.62	1.83	1.71	1.81	0.139	0.438	0.336	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸乙酯	1.95	2.01	1.62	1.74	1.74	1.89	1.65	1.80	0.151	0.475	0.396	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸异丙酯	1.74	1.82	1.81	1.71	1.77	2.07	1.77	1.81	0.120	0.376	0.294	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸异丙烯酯	1.53	1.51	1.53	1.41	1.35	1.65	1.53	1.50	0.097	0.303	0.241	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸丙酯	1.53	1.31	1.53	1.59	1.65	1.44	1.47	1.50	0.110	0.347	0.240	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸仲丁酯	1.47	1.83	1.95	1.71	1.85	1.81	1.68	1.76	0.155	0.488	0.335	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸异丁酯	1.95	1.74	1.83	1.68	1.71	1.94	1.68	1.79	0.117	0.369	0.249	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸丁酯	1.83	2.07	1.74	1.71	1.71	1.77	1.74	1.80	0.128	0.402	0.241	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸戊酯	2.01	1.86	1.77	1.77	1.71	1.68	1.67	1.78	0.120	0.377	0.250	0.02	0.08	0.08	0.32

注：10 种乙酸酯类化合物空白加标样品测定均值与检出量的比值为 3.6~5.0。

附表 20 实验室 2 方法检出限、测定下限数据表

验证单位： 2 测试日期： 2025.4.16-5.24

目标化 合物	测定结果（ μg ）							平均 — 值 \bar{x}_i （ μg ）	标准 偏差 S_i （ μg ）	计算 的方法 检出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）
乙酸甲酯	1.65	1.55	1.55	1.78	1.83	1.92	1.55	1.69	0.153	0.482	0.355	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸乙烯酯	1.84	1.58	1.61	1.54	1.85	1.57	1.61	1.66	0.131	0.410	0.362	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸乙酯	1.25	1.31	1.53	1.55	1.53	1.51	1.37	1.44	0.123	0.387	0.330	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸异丙酯	1.41	1.45	1.51	1.55	1.75	1.50	1.53	1.53	0.109	0.342	0.237	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸异丙烯 酯	1.47	1.39	1.62	1.69	1.63	1.48	1.42	1.53	0.117	0.366	0.261	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸丙酯	1.48	1.41	1.61	1.57	1.76	1.46	1.52	1.54	0.116	0.366	0.196	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸仲丁酯	1.46	1.42	1.62	1.58	1.69	1.44	1.47	1.53	0.104	0.327	0.235	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸异丁酯	1.56	1.46	1.70	1.61	1.79	1.56	1.55	1.60	0.109	0.343	0.214	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸丁酯	1.47	1.44	1.67	1.65	1.69	1.47	1.54	1.56	0.107	0.335	0.196	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸戊酯	1.16	1.08	1.35	1.24	1.32	1.14	1.20	1.21	0.0974	0.306	0.150	0.02	0.08	0.07	0.28
注：10 种乙酸酯类化合物空白加标样品测定均值与检出量的比值为 3.5~4.7。															

附表 21 实验室 3 方法检出限、测定下限数据表

验证单位： 3 测试日期：2025.4.15-5.26

目标化 合物	测定结果（ μg ）							平均 — \bar{x}_i 值 （ μg ）	标准 偏差 S_i （ μg ）	计算 的方 法检 出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	方法 检出 限 （ mg/m^3 ）	测定 下限 （ mg/m^3 ）					检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）
乙酸甲酯	1.77	1.76	1.73	1.72	1.62	1.43	1.55	1.65	0.127	0.400	0.323	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸乙烯酯	2.06	2.11	2.36	2.15	2.26	2.46	2.36	2.25	0.149	0.470	0.372	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸乙酯	2.03	2.26	2.15	2.45	2.09	2.01	2.09	2.15	0.154	0.486	0.368	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸异丙酯	2.28	2.11	2.27	2.26	1.96	2.41	2.09	2.20	0.151	0.474	0.348	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸异丙烯酯	2.32	2.11	2.36	2.29	2.16	1.96	2.13	2.19	0.141	0.444	0.246	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸丙酯	2.27	2.44	2.13	2.21	1.95	2.19	2.11	2.19	0.151	0.475	0.255	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸仲丁酯	2.27	2.36	2.42	2.33	2.07	2.09	2.11	2.24	0.144	0.452	0.297	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸异丁酯	2.27	2.14	2.38	2.32	2.01	2.31	2.03	2.21	0.148	0.466	0.240	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸丁酯	1.96	2.26	2.32	2.19	2.05	1.96	2.05	2.11	0.144	0.454	0.244	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸戊酯	2.44	2.29	2.16	2.27	2.01	2.01	2.11	2.18	0.159	0.498	0.278	0.02	0.08	0.1	0.4
注：10 种乙酸酯类化合物空白加标样品测定均值与检出量的比值为 4.1~5.0。															

附表 22 实验室 4 方法检出限、测定下限数据表

验证单位： 4 测试日期： 2025.4.17-5.27

目标化 合物	测定结果（ μg ）							平均 — 值 \bar{x}_i （ μg ）	标准 偏差 s_i （ μg ）	计算 的方法 检出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）
乙酸甲酯	1.52	1.97	1.95	1.79	1.73	1.91	1.78	1.81	0.156	0.492	0.321	0.02	0.08	0.1	0.4
乙酸乙烯酯	1.46	1.37	1.55	1.45	1.52	1.53	1.68	1.51	0.097	0.305	0.278	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸乙酯	1.65	1.55	1.42	1.56	1.47	1.32	1.56	1.50	0.109	0.344	0.242	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸异丙酯	1.61	1.59	1.51	1.41	1.33	1.52	1.57	1.51	0.102	0.320	0.263	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸异丙烯 酯	1.63	1.56	1.53	1.51	1.31	1.51	1.51	1.51	0.098	0.307	0.199	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸丙酯	1.61	1.58	1.49	1.31	1.46	1.48	1.49	1.49	0.097	0.303	0.194	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸仲丁酯	1.47	1.51	1.44	1.57	1.42	1.72	1.53	1.52	0.101	0.318	0.211	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸异丁酯	1.72	1.65	1.89	1.98	1.67	1.95	1.69	1.79	0.142	0.445	0.224	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸丁酯	1.68	1.65	1.69	1.87	1.89	1.97	1.75	1.79	0.124	0.389	0.265	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸戊酯	1.87	1.88	1.57	1.77	1.68	1.93	1.85	1.79	0.128	0.403	0.291	0.02	0.08	0.09	0.36
注：10 种乙酸酯类化合物空白加标样品测定均值与检出量的比值为 3.7~5.0。															

附表 23 实验室 5 方法检出限、测定下限数据表

验证单位： 5 测试日期： 2025.4.16-5.28

目标化 合物	测定结果（ μg ）							平均 — 值 \bar{x}_i （ μg ）	标准 偏差 s_i （ μg ）	计算 的方法 检出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）

目标化 合物	测定结果（ μg ）							平均 — 值 \bar{x}_i （ μg ）	标准 偏差 s_i （ μg ）	计算 的方 法检 出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）
乙酸甲酯	1.59	1.57	1.79	1.52	1.47	1.62	1.67	1.60	0.105	0.329	0.288	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸乙烯酯	1.49	1.48	1.58	1.69	1.5	1.73	1.47	1.56	0.107	0.337	0.248	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸乙酯	1.51	1.55	1.79	1.73	1.52	1.71	1.58	1.63	0.114	0.357	0.227	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸异丙酯	1.59	1.64	1.76	1.75	1.61	1.45	1.54	1.62	0.110	0.347	0.271	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸异丙烯 酯	1.56	1.53	1.56	1.37	1.47	1.65	1.69	1.55	0.107	0.337	0.284	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸丙酯	1.51	1.56	1.69	1.75	1.42	1.66	1.53	1.59	0.116	0.364	0.235	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸仲丁酯	1.41	1.45	1.61	1.55	1.35	1.55	1.38	1.47	0.099	0.311	0.262	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸异丁酯	1.57	1.62	1.75	1.77	1.55	1.82	1.58	1.67	0.111	0.349	0.227	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸丁酯	1.58	1.55	1.67	1.72	1.45	1.78	1.54	1.61	0.115	0.362	0.208	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸戊酯	1.66	1.48	1.62	1.64	1.41	1.62	1.46	1.56	0.102	0.320	0.240	0.02	0.08	0.07	0.28
注：10 种乙酸酯类化合物空白加标样品测定均值与检出量的比值为 4.4~4.9。															

附表 24 实验室 6 方法检出限、测定下限数据表

验证单位： 6 测试日期：2025.4.15-5.28

目标化 合物	测定结果（ μg ）							平均 — 值 \bar{x}_i （ μg ）	标准 偏差 s_i （ μg ）	计算 的方 法检 出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）
乙酸甲酯	1.49	1.35	1.52	1.53	1.62	1.35	1.45	1.47	0.0984	0.309	0.237	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸乙烯酯	1.41	1.43	1.38	1.43	1.47	1.21	1.52	1.41	0.0978	0.307	0.295	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸乙酯	1.55	1.38	1.41	1.37	1.57	1.31	1.42	1.43	0.0957	0.301	0.221	0.02	0.08	0.07	0.28

目标化 合物	测定结果（ μg ）							平均 — 值 \bar{x}_i （ μg ）	标准 偏差 S_i （ μg ）	计算 的方 法检 出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）
乙酸异丙酯	1.39	1.32	1.64	1.52	1.45	1.42	1.41	1.45	0.103	0.325	0.201	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸异丙烯 酯	1.35	1.56	1.31	1.51	1.51	1.37	1.47	1.44	0.0957	0.301	0.217	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸丙酯	1.48	1.54	1.31	1.32	1.45	1.55	1.44	1.44	0.0958	0.301	0.183	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸仲丁酯	1.47	1.67	1.49	1.45	1.67	1.43	1.51	1.53	0.1009	0.317	0.202	0.01	0.04	0.06	0.24
乙酸异丁酯	1.32	1.51	1.67	1.52	1.56	1.52	1.49	1.51	0.104	0.326	0.187	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸丁酯	1.46	1.48	1.49	1.32	1.64	1.44	1.44	1.47	0.0946	0.297	0.130	0.02	0.08	0.06	0.24
乙酸戊酯	1.45	1.38	1.44	1.51	1.62	1.32	1.42	1.45	0.0960	0.302	0.142	0.02	0.08	0.07	0.28
注：10 种乙酸酯类化合物空白加标样品测定均值与检出量的比值为 4.5~4.9。															

附表 25 实验室 7 方法检出限、测定下限数据表

目标化 合物	测定结果（ μg ）							平均 — 值 \bar{x}_i （ μg ）	标准 偏差 S_i （ μg ）	计算 的方 法检 出限 （ μg ）	仪器检 出限 （ μg ）	环境空气和无组织排放监 控点空气（采样体积 30 L）		固定污染源废气 （采样体积 5 L）	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）	检出限 （ mg/m^3 ）	测定下限 （ mg/m^3 ）
乙酸甲酯	1.39	1.33	1.41	1.44	1.57	1.24	1.35	1.39	0.102	0.322	0.253	0.02	0.08	0.07	0.28
乙酸乙烯酯	1.69	1.74	1.66	1.75	1.69	1.44	1.84	1.69	0.124	0.389	0.288	0.02	0.08	0.08	0.32
乙酸乙酯	1.74	1.79	1.61	1.54	1.94	1.84	1.81	1.75	0.137	0.432	0.316	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸异丙酯	1.69	1.95	1.69	1.65	1.93	1.86	1.94	1.816	0.134	0.421	0.342	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸异丙烯 酯	1.62	1.92	1.72	1.65	1.93	1.94	1.82	1.80	0.137	0.431	0.358	0.02	0.08	0.09	0.36

目标化合物	测定结果 (μg)							平均值 \bar{x}_i (μg)	标准 偏差 S_i (μg)	计算的 方法检 出限 (μg)	仪器检 出限 (μg)	环境空气和无组织排放监 控点空气 (采样体积 30 L)		固定污染源废气 (采样体积 5 L)	
	1	2	3	4	5	6	7					方法检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
乙酸丙酯	1.67	1.95	1.68	1.7	1.94	1.85	1.95	1.820	0.133	0.417	0.331	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸仲丁酯	1.7	2.03	1.7	1.74	1.82	1.84	1.97	1.829	0.130	0.409	0.312	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸异丁酯	1.87	2.05	1.7	1.73	2.01	1.85	1.95	1.880	0.133	0.419	0.345	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸丁酯	1.7	2.03	1.87	1.75	2.03	1.92	1.94	1.891	0.128	0.403	0.274	0.02	0.08	0.09	0.36
乙酸戊酯	1.75	2.09	1.82	1.8	2.09	1.85	1.95	1.91	0.139	0.437	0.276	0.02	0.08	0.09	0.36
注：10 种乙酸酯类化合物空白加标样品测定均值与检出量的比值为 4.1~4.7。															

1.4 空白吸附管加标的精密度和正确度测试数据

各验证实验室采用 10.0 mg/m³、40.0 mg/m³ 和 120 mg/m³ 的 3 个不同浓度固定污染源有组织排放废气空白加标样品；采用 0.20 mg/m³、1.00 mg/m³ 和 4.00 mg/m³ 的 3 个不同浓度环境空气和无组织排放监控点空气空白加标样品，按照给定分析方法的全过程进行前处理和测定，每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率等各项参数。各家实验室验证的测试结果见附表 26～附表 67。

附表 26 实验室 1 固定污染源有组织排放废气低浓度空白加标样品测定结果（10.0 mg/m³）

验证单位： 1 测试日期： 2025.4.15-5.28

目标化 合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准 偏差（%）	回收率 （%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	11.0	11.2	11.9	11.5	10.6	10.9	11.2	0.46	4.1	112
乙酸乙烯酯	10.2	10.8	11.3	10.9	9.69	10.2	10.5	0.59	5.6	105
乙酸乙酯	10.0	10.5	11.2	10.7	9.45	10.0	10.3	0.64	6.2	103
乙酸异丙酯	9.64	10.1	10.9	10.3	9.10	9.63	10.0	0.64	6.4	100
乙酸异丙烯酯	9.56	10.1	10.8	10.3	9.05	9.55	9.89	0.63	6.3	98.9
乙酸丙酯	9.43	9.93	10.7	10.1	8.94	9.42	9.76	0.62	6.4	97.6
乙酸仲丁酯	9.28	9.76	10.5	9.96	8.82	9.27	9.60	0.61	6.3	96.0
乙酸异丁酯	9.24	9.73	10.5	9.92	8.77	9.23	9.56	0.61	6.4	95.6
乙酸丁酯	9.19	9.65	10.4	9.85	8.71	9.16	9.50	0.61	6.4	95.0
乙酸戊酯	9.11	9.57	10.4	9.77	8.66	9.10	9.43	0.60	6.4	94.3

附表 27 实验室 2 固定污染源有组织排放废气低浓度空白加标样品测定结果（10.0 mg/m³）

验证单位： 2 测试日期： 2025.4.16-5.24

目标化 合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准 偏差（%）	回收率 （%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	8.44	8.76	9.69	8.71	8.02	8.67	8.72	0.551	6.4	87.2
乙酸乙烯酯	8.90	9.40	9.94	9.48	8.55	9.24	9.25	0.483	5.3	92.5
乙酸乙酯	9.07	9.47	10.2	9.70	8.82	9.55	9.47	0.485	5.2	94.7
乙酸异丙酯	9.28	9.62	10.3	10.0	8.98	9.73	9.65	0.478	5.0	96.5
乙酸异丙烯酯	9.30	9.63	10.3	10.0	9.00	9.75	9.66	0.469	4.9	96.6
乙酸丙酯	9.38	9.63	10.3	10.1	9.02	9.81	9.71	0.470	4.9	97.1
乙酸仲丁酯	9.41	9.67	10.3	10.1	9.07	9.85	9.73	0.452	4.7	97.3
乙酸异丁酯	9.47	9.67	10.3	10.2	9.10	9.89	9.77	0.454	4.7	97.7
乙酸丁酯	9.46	9.68	10.4	10.2	9.12	9.92	9.80	0.475	4.9	98.0
乙酸戊酯	9.51	9.66	10.3	10.2	9.15	9.90	9.79	0.435	4.5	97.9

附表 28 实验室 3 固定污染源有组织排放废气低浓度空白加标样品测定结果（10.0 mg/m³）

验证单位： 3 测试日期： 2025.4.15-5.26

目标化	测定结果（mg/m ³ ）	平均值 \bar{x}_i	标准偏差	相对标准	回收率
-----	--------------------------	-----------------	------	------	-----

	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	10.5	11.2	9.02	11.0	11.9	9.73	10.6	1.05	9.9	106
乙酸乙烯酯	9.85	10.4	8.52	10.6	11.2	9.33	9.98	0.962	9.7	99.8
乙酸乙酯	9.74	10.2	8.37	10.4	10.8	9.10	9.77	0.901	9.3	97.7
乙酸异丙酯	9.29	9.69	8.00	9.92	10.4	8.64	9.32	0.880	9.5	93.2
乙酸异丙烯酯	9.27	9.72	7.88	9.91	10.3	8.65	9.29	0.893	9.7	92.9
乙酸丙酯	9.05	9.45	7.68	9.68	10.1	8.46	9.07	0.882	9.8	90.7
乙酸仲丁酯	8.75	9.13	7.46	9.38	9.76	8.15	8.77	0.847	9.7	87.7
乙酸异丁酯	8.72	9.10	7.42	9.36	9.71	8.11	8.74	0.848	9.8	87.4
乙酸丁酯	8.56	8.93	7.26	9.19	9.57	7.99	8.58	0.845	9.9	85.8
乙酸戊酯	8.38	8.68	7.06	8.95	9.32	7.77	8.36	0.826	9.9	83.6

附表 29 实验室 4 固定污染源有组织排放废气低浓度空白加标样品测定结果 (10.0 mg/m³)

验证单位: 4 测试日期: 2025.4.17-5.27

目标化 合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	7.84	7.74	7.94	7.51	8.41	8.02	7.91	0.303	3.9	79.1
乙酸乙烯酯	7.96	8.31	8.29	7.83	8.79	8.46	8.27	0.346	4.2	82.7
乙酸乙酯	8.08	8.49	8.45	7.95	8.98	8.61	8.43	0.372	4.5	84.3
乙酸异丙酯	8.13	8.60	8.47	8.04	9.10	8.71	8.51	0.391	4.6	85.1
乙酸异丙烯酯	8.12	8.57	8.48	8.02	9.07	8.69	8.49	0.385	4.6	84.9
乙酸丙酯	8.11	8.62	8.47	8.04	9.10	8.71	8.51	0.396	4.7	85.1
乙酸仲丁酯	8.10	8.59	8.44	8.02	9.08	8.67	8.48	0.392	4.7	84.8
乙酸异丁酯	8.09	8.59	8.44	8.02	9.10	8.68	8.49	0.401	4.8	84.9
乙酸丁酯	8.05	8.55	8.41	7.97	9.06	8.62	8.44	0.401	4.8	84.4
乙酸戊酯	8.03	8.52	8.37	7.94	9.03	8.59	8.41	0.399	4.8	84.1

附表 30 实验室 5 固定污染源有组织排放废气低浓度空白加标样品测定结果 (10.0 mg/m³)

验证单位: 5 测试日期: 2025.4.16-5.28

目标化 合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	8.93	9.44	8.73	8.09	10.4	9.48	9.18	0.788	8.6	91.8
乙酸乙烯酯	9.25	9.82	8.67	7.94	10.5	9.78	9.33	0.915	9.9	93.3
乙酸乙酯	9.31	10.0	8.76	7.93	10.5	9.89	9.40	0.937	10	94.0
乙酸异丙酯	9.47	10.2	9.01	8.12	10.7	10.1	9.60	0.936	9.8	96.0
乙酸异丙烯酯	9.17	9.91	8.67	7.82	10.3	9.75	9.27	0.914	9.9	92.7
乙酸丙酯	9.13	9.91	8.59	7.74	10.3	9.70	9.23	0.946	11	92.3
乙酸仲丁酯	9.09	9.83	8.57	7.64	10.3	9.64	9.18	0.964	11	91.8
乙酸异丁酯	8.97	9.77	8.48	7.61	10.1	9.56	9.08	0.926	11	90.8
乙酸丁酯	8.92	9.71	8.42	7.55	10.1	9.51	9.04	0.940	11	90.4
乙酸戊酯	8.87	9.66	8.38	7.52	10.0	9.48	8.99	0.923	11	89.9

附表 31 实验室 6 固定污染源有组织排放废气低浓度空白加标样品测定结果 (10.0 mg/m³)

验证单位: 6 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	8.03	8.51	10.0	7.77	7.14	8.34	8.30	0.963	12	83.0
乙酸乙酯	9.31	9.27	10.9	8.62	7.73	9.30	9.19	1.05	12	91.9
乙酸丙酯	9.96	9.83	11.3	9.11	8.25	9.71	9.69	1.02	11	96.9
乙酸异丙酯	10.1	9.84	11.4	9.13	8.41	9.64	9.75	1.01	11	97.5
乙酸异丙酯	10.1	9.77	11.3	9.13	8.30	9.65	9.71	1.01	11	97.1
乙酸丙酯	10.3	9.93	11.5	9.17	8.47	9.73	9.85	1.04	11	98.5
乙酸仲丁酯	10.2	9.89	11.4	9.15	8.37	9.62	9.77	1.03	11	97.7
乙酸异丁酯	10.2	9.79	11.3	9.04	8.27	9.62	9.70	1.03	11	97.0
乙酸丁酯	10.2	9.87	11.4	9.18	8.37	9.56	9.76	1.03	11	97.6
乙酸戊酯	10.2	9.83	11.4	9.16	8.38	9.59	9.76	1.02	11	97.6

附表 32 实验室 7 固定污染源有组织排放废气低浓度空白加标样品测定结果 (10.0 mg/m³)

验证单位: 7 测试日期: 2025.4.16-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	7.70	9.37	8.78	8.30	9.82	9.55	8.92	0.813	9.2	89.2
乙酸乙酯	8.26	10.2	8.73	8.63	10.3	9.81	9.32	0.886	9.6	93.2
乙酸丙酯	8.54	10.5	8.77	8.97	10.5	9.97	9.54	0.889	9.4	95.4
乙酸异丙酯	9.05	10.9	8.69	9.20	10.7	10.0	9.76	0.917	9.4	97.6
乙酸异丙酯	9.08	11.0	8.69	9.25	10.7	10.0	9.79	0.932	9.6	97.9
乙酸丙酯	9.34	11.1	8.61	9.33	10.8	10.0	9.86	0.955	9.7	98.6
乙酸仲丁酯	9.75	11.4	8.59	9.56	10.9	10.1	10.1	1.001	10	101
乙酸异丁酯	9.83	11.4	8.57	9.61	10.9	10.1	10.1	0.998	9.9	101
乙酸丁酯	10.1	11.5	8.55	9.76	11.0	10.1	10.2	1.026	11	102
乙酸戊酯	10.7	11.9	8.68	10.1	11.3	10.2	10.5	1.114	11	105

附表 33 实验室 1 固定污染源有组织排放废气中浓度空白加标样品测定结果 (40.0 mg/m³)

验证单位: 1 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	46.7	42.7	32.3	39.2	35.0	44.0	40.0	5.5	13.8	100
乙酸乙酯	47.0	41.6	32.6	37.9	34.6	42.0	39.3	5.3	13.5	98.2
乙酸丙酯	47.6	42.7	32.3	38.5	35.7	42.9	39.9	5.5	13.9	100
乙酸异丙酯	46.4	41.9	32.1	37.5	35.1	42.1	39.2	5.2	13.3	97.9
乙酸异丙酯	45.9	41.5	32.1	37.2	34.9	41.7	38.9	5.1	13.1	97.2
乙酸丙酯	44.8	40.8	32.3	36.4	34.2	40.8	38.2	4.7	12.4	95.5
乙酸仲丁酯	44.2	40.3	32.4	36.0	33.9	40.5	37.9	4.5	11.9	94.7

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸异丁酯	44.0	40.2	32.6	35.8	33.7	40.3	37.8	4.4	11.7	94.4
乙酸丁酯	43.7	39.9	32.7	35.6	33.6	40.3	37.6	4.3	11.5	94.1
乙酸戊酯	44.2	40.1	32.1	36.7	34.5	41.3	38.2	4.5	11.9	95.4

附表 34 实验室 2 固定污染源有组织排放废气中浓度空白加标样品测定结果 (40.0 mg/m³)

验证单位: 2 测试日期: 2025.4.16-5.24

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	28.9	32.6	31.5	29.8	29.1	28.5	30.1	1.64	5.5	75.2
乙酸乙酯	31.5	38.1	34.2	33.4	32.0	31.9	33.5	2.47	7.4	83.8
乙酸丙酯	32.3	40.3	35.4	35.0	32.7	33.3	34.8	2.96	8.6	87.0
乙酸异丙酯	33.6	43.7	37.4	37.6	34.1	35.6	37.0	3.67	10	92.5
乙酸异丙酯	33.5	43.7	37.4	37.5	34.1	35.7	37.0	3.68	10	92.5
乙酸丙酯	34.1	45.1	38.3	38.7	34.7	36.7	37.9	3.97	11	94.8
乙酸仲丁酯	34.8	47.4	39.7	40.4	35.4	37.9	39.3	4.57	12	98.2
乙酸异丁酯	34.8	47.6	39.8	40.6	35.5	38.2	39.4	4.62	12	98.5
乙酸丁酯	35.1	48.8	40.5	41.5	35.9	38.8	40.1	4.95	13	100
乙酸戊酯	35.4	50.7	41.7	42.8	36.2	39.5	41.1	5.56	14	103

附表 35 实验室 3 固定污染源有组织排放废气中浓度空白加标样品测定结果 (40.0 mg/m³)

验证单位: 3 测试日期: 2025.4.15-5.26

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	45.3	39.6	31.0	35.9	33.2	51.2	39.4	7.69	20	98.5
乙酸乙酯	45.1	40.4	30.8	36.4	33.8	50.1	39.4	7.25	19	98.5
乙酸丙酯	46.3	41.5	31.4	37.4	34.9	50.4	40.3	7.16	18	101
乙酸异丙酯	45.8	41.3	31.0	37.0	34.8	49.4	39.9	6.94	18	99.8
乙酸异丙酯	45.6	41.2	30.9	36.9	34.8	49.2	39.8	6.88	18	99.5
乙酸丙酯	44.7	40.4	30.3	36.2	34.2	48.2	39.0	6.72	18	97.5
乙酸仲丁酯	43.8	40.0	29.8	35.6	33.7	47.3	38.4	6.56	18	96.0
乙酸异丁酯	43.7	39.9	29.7	35.4	33.6	47.1	38.2	6.54	18	95.5
乙酸丁酯	43.0	39.5	29.3	35.0	33.2	46.4	37.7	6.41	18	94.2
乙酸戊酯	42.7	40.1	29.3	34.7	32.9	46.2	37.7	6.42	18	94.2

附表 36 实验室 4 固定污染源有组织排放废气中浓度空白加标样品测定结果 (40.0 mg/m³)

验证单位: 4 测试日期: 2025.4.17-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	33.3	33.1	33.8	32.7	32.6	32.7	33.0	0.464	1.5	82.5
乙酸乙烯酯	32.9	33.6	34.5	32.8	32.6	33.4	33.3	0.699	2.1	83.2
乙酸乙酯	33.7	32.9	33.8	32.7	33.0	32.9	33.2	0.464	1.4	83.0
乙酸异丙酯	33.3	32.9	34.0	33.8	33.7	33.8	33.6	0.408	1.3	84.0
乙酸异丙烯酯	33.0	32.9	32.3	33.8	33.7	33.8	33.3	0.616	1.9	83.2
乙酸丙酯	33.1	33.7	32.5	34.5	34.2	34.7	33.8	0.855	2.6	84.5
乙酸仲丁酯	32.7	34.2	32.7	34.7	34.3	34.6	33.9	0.923	2.8	84.8
乙酸异丁酯	32.9	34.2	32.8	34.7	34.3	35.1	34.0	0.947	2.8	85.0
乙酸丁酯	32.7	34.2	32.7	34.6	34.1	35.0	33.9	0.971	2.9	84.8
乙酸戊酯	33.4	34.0	33.0	34.1	33.6	34.6	33.8	0.568	1.7	84.5

附表 37 实验室 5 固定污染源有组织排放废气中浓度空白加标样品测定结果 (40.0 mg/m³)

验证单位: 5 测试日期: 2025.4.16-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	28.1	29.4	34.3	23.8	31.1	25.3	28.7	3.84	14	71.8
乙酸乙烯酯	31.6	34.2	38.0	28.3	34.2	28.1	32.4	3.85	12	81.0
乙酸乙酯	34.5	37.9	41.2	32.0	37.0	30.9	35.6	3.87	11	89.0
乙酸异丙酯	36.4	41.4	43.0	35.6	38.6	32.6	37.9	3.86	11	94.8
乙酸异丙烯酯	35.9	40.6	42.5	34.9	38.2	32.2	37.4	3.81	11	93.5
乙酸丙酯	36.1	41.2	42.5	35.8	38.4	32.2	37.7	3.80	11	94.2
乙酸仲丁酯	36.3	42.3	42.7	36.9	38.7	32.5	38.2	3.88	11	95.5
乙酸异丁酯	36.2	42.8	42.6	37.4	38.6	32.3	38.3	4.01	11	95.8
乙酸丁酯	36.0	42.5	42.5	37.1	38.4	32.1	38.1	4.01	11	95.2
乙酸戊酯	36.4	44.8	43.9	38.1	38.7	32.2	39.0	4.73	13	97.5

附表 38 实验室 6 固定污染源有组织排放废气中浓度空白加标样品测定结果 (40.0 mg/m³)

验证单位: 6 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	41.7	33.5	29.2	34.3	26.5	36.4	33.6	5.37	16	84.0
乙酸乙烯酯	42.3	34.4	31.1	35.7	27.7	37.0	34.7	5.03	15	86.8
乙酸乙酯	43.5	35.6	33.3	37.9	29.2	38.0	36.3	4.85	14	90.8
乙酸异丙酯	43.7	36.3	34.4	39.1	30.0	38.3	37.0	4.64	13	92.5
乙酸异丙烯酯	43.5	35.9	34.2	38.7	30.0	38.0	36.7	4.56	13	91.8
乙酸丙酯	43.2	35.7	34.0	38.2	29.9	37.7	36.5	4.47	13	91.2
乙酸仲丁酯	42.9	35.6	34.2	38.2	29.9	37.5	36.4	4.35	12	91.0
乙酸异丁酯	42.9	35.4	34.1	38.0	29.8	37.4	36.3	4.38	13	90.8
乙酸丁酯	42.6	35.1	33.6	37.7	29.6	36.8	35.9	4.35	13	89.8
乙酸戊酯	42.8	35.3	33.3	38.6	29.7	36.7	36.1	4.50	13	90.2

附表 39 实验室 7 固定污染源有组织排放废气中浓度空白加标样品测定结果（40.0 mg/m³）

验证单位： 7 测试日期： 2025.4.16-5.27

目标化合 物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准 偏差（%）	回收率 （%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	47.3	42.3	34.0	36.1	43.1	30.6	38.9	6.34	17	97.2
乙酸乙烯酯	47.9	42.7	34.7	36.8	42.6	31.4	39.4	6.11	16	98.5
乙酸乙酯	50.6	44.6	37.0	38.9	44.2	33.3	41.4	6.23	16	104
乙酸异丙酯	51.9	45.5	38.4	39.9	44.6	34.3	42.4	6.21	15	106
乙酸异丙烯酯	51.6	45.4	38.2	39.8	44.5	34.2	42.3	6.16	15	106
乙酸丙酯	51.1	45.0	38.0	39.4	44.0	33.7	41.9	6.13	15	105
乙酸仲丁酯	51.5	45.2	38.6	39.4	44.0	33.7	42.1	6.20	15	105
乙酸异丁酯	51.3	45.1	38.6	39.2	43.9	33.6	42.0	6.16	15	105
乙酸丁酯	51.0	45.0	38.6	38.6	43.7	33.2	41.7	6.22	15	104
乙酸戊酯	51.8	45.7	39.4	38.2	44.3	34.2	42.3	6.28	15	106

附表 40 实验室 1 固定污染源有组织排放废气高浓度空白加标样品测定结果（120 mg/m³）

验证单位： 1 测试日期： 2025.4.15-5.28

目标化合 物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准 偏差（%）	回收率 （%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	132	138	131	131	125	151	135	9.1	6.7	112
乙酸乙烯酯	128	130	128	128	127	116	126	5.2	4.1	105
乙酸乙酯	126	127	127	127	128	113	125	5.6	4.5	104
乙酸异丙酯	121	121	123	124	127	118	122	3.3	2.7	102
乙酸异丙烯酯	121	121	123	124	128	113	122	4.8	3.9	101
乙酸丙酯	119	118	122	122	128	111	120	5.8	4.8	100
乙酸仲丁酯	117	116	120	121	128	109	119	6.3	5.3	98.8
乙酸异丁酯	117	115	120	121	128	108	118	6.8	5.7	98.4
乙酸丁酯	116	114	119	120	128	108	118	6.8	5.8	98.1
乙酸戊酯	115	113	119	120	129	114	118	5.9	5.0	98.5

附表 41 实验室 2 固定污染源有组织排放废气高浓度空白加标样品测定结果（120 mg/m³）

验证单位： 2 测试日期： 2025.4.16-5.24

目标化合 物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准 偏差（%）	回收率 （%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	113	113	104	98.6	124	123	113	9.98	8.9	94.2
乙酸乙烯酯	116	120	111	108	128	128	119	8.44	7.1	99.2
乙酸乙酯	115	123	112	111	128	129	120	8.05	6.8	100
乙酸异丙酯	116	127	115	118	129	132	123	7.36	6.0	102
乙酸异丙烯酯	116	128	116	119	129	132	123	7.15	5.9	102

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸丙酯	116	130	117	121	130	133	125	7.40	6.0	104
乙酸仲丁酯	117	131	119	125	130	134	126	6.88	5.5	105
乙酸异丁酯	117	132	119	125	130	135	126	7.26	5.8	105
乙酸丁酯	117	133	120	127	131	135	127	7.28	5.8	106
乙酸戊酯	118	135	120	129	130	135	128	7.31	5.8	107

附表 42 实验室 3 固定污染源有组织排放废气高浓度空白加标样品测定结果 (120 mg/m³)

验证单位: 3 测试日期: 2025.4.15-5.26

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	142	126	128	135	132	140	134	6.41	4.8	112
乙酸乙烯酯	85.2	83.4	96.2	80.6	91.5	83.7	86.8	5.88	6.8	72.3
乙酸乙酯	109	113	97.5	103	118	107	108	7.25	6.8	90.0
乙酸异丙酯	114	120	102	108	123	112	113	7.71	6.9	94.2
乙酸异丙烯酯	110	115	98.4	104	119	108	109	7.43	6.9	90.8
乙酸丙酯	107	113	95.6	101	116	105	106	7.54	7.2	88.3
乙酸仲丁酯	105	111	93.4	98.5	113	103	104	7.42	7.2	86.7
乙酸异丁酯	104	109	92.1	97.3	112	102	103	7.35	7.2	85.8
乙酸丁酯	103	109	91.6	96.9	112	101	102	7.55	7.5	85.0
乙酸戊酯	107	118	94.8	102	119	105	108	9.39	8.7	90.0

附表 43 实验室 4 固定污染源有组织排放废气高浓度空白加标样品测定结果 (120 mg/m³)

验证单位: 4 测试日期: 2025.4.17-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	101	102	99.5	101	98.6	102	101	1.38	1.4	84.2
乙酸乙烯酯	99.3	101	103	96.2	101	100	100	2.28	2.3	83.3
乙酸乙酯	98.3	100	104	98.6	100	98.5	100	2.15	2.2	83.3
乙酸异丙酯	96.8	99.2	99.4	104	101	102	100	2.51	2.6	83.3
乙酸异丙烯酯	96.7	99.2	99.3	104	101	102	100	2.54	2.6	83.3
乙酸丙酯	96.2	100	102	106	104	104	102	3.52	3.5	85.0
乙酸仲丁酯	94.5	100	103	108	106	106	103	4.99	4.9	85.8
乙酸异丁酯	94.2	100	104	109	106	107	103	5.44	5.3	85.8
乙酸丁酯	95.1	98.9	104	109	107	107	104	5.42	5.3	86.7
乙酸戊酯	97.1	96.9	103	108	106	107	103	4.95	4.9	85.8

附表 44 实验室 5 固定污染源有组织排放废气高浓度空白加标样品测定结果 (120 mg/m³)

验证单位: 5 测试日期: 2025.4.16-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	111	120	122	112	125	116	118	5.61	4.8	98.3
乙酸乙烯酯	87.9	91.9	98.5	89	97.9	90.7	92.7	4.52	4.9	77.3
乙酸乙酯	95.9	107	109	102	114	102	105	6.36	6.1	87.5
乙酸异丙酯	106	120	121	114	130	113	117	8.24	7.1	97.5
乙酸异丙烯酯	101	115	116	109	124	108	112	7.94	7.1	93.3
乙酸丙酯	100	114	115	108	125	108	112	8.46	7.6	93.3
乙酸仲丁酯	100	116	115	109	131	109	113	10.37	9.2	94.2
乙酸异丁酯	100	115	115	108	132	108	113	10.85	9.7	94.2
乙酸丁酯	101	117	116	109	140	110	116	13.31	12	96.7
乙酸戊酯	110	130	128	122	167	124	130	19.36	15	108

附表 45 实验室 6 固定污染源有组织排放废气高浓度空白加标样品测定结果 (120 mg/m³)

验证单位: 6 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	140	143	138	152	140	129	140	7.45	5.4	117
乙酸乙烯酯	106	100	90.9	111	103	93.6	101	7.57	7.5	84.2
乙酸乙酯	112	118	120	123	111	104	115	6.98	6.1	95.8
乙酸异丙酯	121	130	136	132	120	113	125	8.72	7.0	104
乙酸异丙烯酯	117	124	130	128	115	109	121	8.17	6.8	101
乙酸丙酯	115	123	130	125	113	107	119	8.59	7.3	99.2
乙酸仲丁酯	114	124	132	124	112	106	119	9.61	8.1	99.2
乙酸异丁酯	112	122	130	122	110	105	117	9.35	8.0	97.5
乙酸丁酯	112	123	132	122	110	105	117	10.04	8.6	97.5
乙酸戊酯	118	132	150	129	114	108	125	15.16	13	104

附表 46 实验室 7 固定污染源有组织排放废气高浓度空白加标样品测定结果 (120 mg/m³)

验证单位: 7 测试日期: 2025.4.16-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	129	118	125	114	126	132	124	6.79	5.5	103
乙酸乙烯酯	107	99.1	104	96.8	106	110	104	5.00	4.9	86.7
乙酸乙酯	122	112	116	106	119	125	117	6.92	6.0	97.5
乙酸异丙酯	134	123	126	116	130	137	128	7.66	6.0	107
乙酸异丙烯酯	129	118	121	112	125	131	123	7.12	5.8	102
乙酸丙酯	128	117	119	110	123	129	121	7.19	6.0	101
乙酸仲丁酯	129	118	119	110	124	130	122	7.56	6.2	102
乙酸异丁酯	128	116	118	109	122	128	120	7.39	6.2	100
乙酸丁酯	129	117	118	109	123	129	121	7.76	6.5	101
乙酸戊酯	141	125	125	115	131	137	129	9.39	7.3	108

附表 47 实验室 1 环境空气和无组织排放监控点空气低浓度空白加标样品测定结果（0.20 mg/m³）

验证单位：1 测试日期：2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.204	0.220	0.212	0.208	0.208	0.212	0.212	0.0055	2.6	106
乙酸乙酯	0.216	0.236	0.212	0.208	0.212	0.220	0.216	0.0101	4.7	108
乙酸丙酯	0.220	0.228	0.228	0.200	0.220	0.200	0.216	0.0129	6.0	108
乙酸异丙酯	0.228	0.224	0.220	0.212	0.224	0.228	0.224	0.0061	2.8	112
乙酸异丙酯	0.232	0.232	0.236	0.212	0.224	0.232	0.228	0.0088	3.9	114
乙酸丙酯	0.212	0.216	0.220	0.192	0.200	0.204	0.208	0.0106	5.1	104
乙酸仲丁酯	0.208	0.212	0.204	0.196	0.204	0.208	0.204	0.0055	2.7	102
乙酸异丁酯	0.216	0.216	0.212	0.196	0.208	0.220	0.212	0.0086	4.1	106
乙酸丁酯	0.220	0.216	0.220	0.196	0.216	0.220	0.216	0.0094	4.4	108
乙酸戊酯	0.212	0.224	0.216	0.200	0.212	0.232	0.216	0.0111	5.2	108

附表 48 实验室 2 环境空气和无组织排放监控点空气低浓度空白加标样品测定结果（0.20 mg/m³）

验证单位：2 测试日期：2025.4.16-5.24

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.164	0.160	0.144	0.140	0.152	0.140	0.152	0.0104	6.9	76.0
乙酸乙酯	0.168	0.216	0.168	0.176	0.172	0.196	0.184	0.0194	11	92.0
乙酸丙酯	0.196	0.176	0.172	0.172	0.168	0.180	0.176	0.0101	5.8	88.0
乙酸异丙酯	0.200	0.200	0.208	0.184	0.176	0.188	0.192	0.0120	6.3	96.0
乙酸异丙酯	0.192	0.192	0.192	0.176	0.184	0.196	0.188	0.0074	4.0	94.0
乙酸丙酯	0.204	0.208	0.204	0.176	0.180	0.204	0.196	0.0141	7.2	98.0
乙酸仲丁酯	0.192	0.208	0.192	0.184	0.184	0.212	0.196	0.0120	6.2	98.0
乙酸异丁酯	0.196	0.192	0.188	0.188	0.188	0.204	0.192	0.0065	3.4	96.0
乙酸丁酯	0.192	0.200	0.204	0.184	0.188	0.200	0.196	0.0079	4.1	98.0
乙酸戊酯	0.196	0.212	0.200	0.192	0.208	0.192	0.200	0.0084	4.2	100

附表 49 实验室 3 环境空气和无组织排放监控点空气低浓度空白加标样品测定结果（0.20 mg/m³）

验证单位：3 测试日期：2025.4.15-5.26

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.188	0.160	0.188	0.128	0.164	0.116	0.156	0.0301	20	78.0
乙酸乙酯	0.180	0.180	0.164	0.160	0.108	0.128	0.152	0.0293	20	76.0

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸乙酯	0.176	0.172	0.180	0.184	0.172	0.180	0.176	0.0049	2.8	88.0
乙酸异丙酯	0.164	0.168	0.160	0.160	0.172	0.168	0.164	0.0049	3.0	82.0
乙酸异丙酯	0.180	0.176	0.172	0.176	0.176	0.176	0.176	0.0026	1.5	88.0
乙酸丙酯	0.160	0.172	0.152	0.160	0.172	0.172	0.164	0.0086	5.3	82.0
乙酸仲丁酯	0.172	0.180	0.156	0.176	0.172	0.172	0.172	0.0082	4.8	86.0
乙酸异丁酯	0.168	0.176	0.160	0.168	0.172	0.180	0.172	0.0071	4.2	86.0
乙酸丁酯	0.156	0.152	0.136	0.144	0.152	0.156	0.148	0.0079	5.4	74.0
乙酸戊酯	0.148	0.164	0.152	0.164	0.168	0.164	0.160	0.0080	5.0	80.0

附表 50 实验室 4 环境空气和无组织排放监控点空气低浓度空白加标样品测定结果 (0.20 mg/m³)

验证单位: 4 测试日期: 2025.4.17-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.184	0.184	0.204	0.216	0.208	0.188	0.196	0.0138	7.1	98.0
乙酸乙酯	0.200	0.180	0.216	0.216	0.204	0.224	0.208	0.0158	7.6	104
乙酸乙酯	0.204	0.196	0.200	0.228	0.204	0.212	0.208	0.0115	5.6	104
乙酸异丙酯	0.216	0.200	0.208	0.212	0.208	0.220	0.212	0.0071	3.4	106
乙酸异丙酯	0.208	0.196	0.212	0.224	0.204	0.212	0.208	0.0094	4.6	104
乙酸丙酯	0.212	0.192	0.216	0.220	0.228	0.216	0.216	0.0121	5.7	108
乙酸仲丁酯	0.212	0.200	0.216	0.224	0.220	0.220	0.216	0.0086	4.0	108
乙酸异丁酯	0.208	0.208	0.212	0.224	0.216	0.216	0.216	0.0061	2.9	108
乙酸丁酯	0.216	0.204	0.216	0.220	0.220	0.228	0.216	0.0079	3.7	108
乙酸戊酯	0.212	0.200	0.220	0.224	0.224	0.216	0.216	0.0092	4.3	108

附表 51 实验室 5 环境空气和无组织排放监控点空气低浓度空白加标样品测定结果 (0.20 mg/m³)

验证单位: 5 测试日期: 2025.4.16-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.204	0.184	0.192	0.196	0.192	0.192	0.192	0.0066	3.5	96.0
乙酸乙酯	0.192	0.192	0.212	0.212	0.216	0.208	0.204	0.0107	5.3	102
乙酸乙酯	0.200	0.196	0.212	0.204	0.216	0.216	0.208	0.0086	4.2	104
乙酸异丙酯	0.212	0.192	0.220	0.208	0.228	0.224	0.216	0.0131	6.1	108
乙酸异丙酯	0.204	0.192	0.208	0.196	0.208	0.208	0.204	0.0071	3.5	102
乙酸丙酯	0.200	0.192	0.212	0.200	0.212	0.216	0.204	0.0094	4.7	102
乙酸仲丁酯	0.188	0.172	0.196	0.184	0.196	0.196	0.188	0.0097	5.2	94.0
乙酸异丁酯	0.220	0.200	0.220	0.208	0.228	0.220	0.216	0.0102	4.8	108
乙酸丁酯	0.200	0.196	0.216	0.200	0.220	0.216	0.208	0.0105	5.1	104
乙酸戊酯	0.204	0.192	0.208	0.196	0.216	0.208	0.204	0.0088	4.4	102

附表 52 实验室 6 环境空气和无组织排放监控点空气低浓度空白加标样品测定结果（0.20 mg/m³）

验证单位： 6 测试日期：2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.180	0.148	0.176	0.156	0.180	0.176	0.168	0.0138	8.3	84.0
乙酸乙酯	0.208	0.136	0.168	0.208	0.204	0.196	0.188	0.0291	16	94.0
乙酸异丙酯	0.144	0.116	0.188	0.120	0.136	0.168	0.144	0.0281	20	72.0
乙酸异丙酯	0.188	0.160	0.188	0.176	0.184	0.192	0.180	0.0118	6.6	90.0
乙酸异丙酯	0.200	0.168	0.188	0.148	0.176	0.212	0.184	0.0231	13	92.0
乙酸丙酯	0.184	0.128	0.180	0.176	0.184	0.172	0.172	0.0215	13	86.0
乙酸仲丁酯	0.204	0.172	0.184	0.196	0.204	0.196	0.192	0.0126	6.6	96.0
乙酸异丁酯	0.208	0.184	0.196	0.180	0.204	0.184	0.192	0.0118	6.2	96.0
乙酸丁酯	0.192	0.188	0.216	0.192	0.212	0.188	0.200	0.0126	6.3	100
乙酸戊酯	0.220	0.188	0.196	0.176	0.208	0.196	0.196	0.0154	7.9	98.0

附表 53 实验室 7 环境空气和无组织排放监控点空气低浓度空白加标样品测定结果（0.20 mg/m³）

验证单位： 7 测试日期：2025.4.16-5.27

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.180	0.176	0.168	0.160	0.164	0.160	0.168	0.0084	5.0	84.0
乙酸乙酯	0.192	0.188	0.188	0.160	0.176	0.176	0.180	0.0119	6.7	90.0
乙酸乙酯	0.176	0.176	0.172	0.180	0.172	0.168	0.176	0.0042	2.4	88.0
乙酸异丙酯	0.180	0.180	0.172	0.160	0.172	0.168	0.172	0.0076	4.5	86.0
乙酸异丙酯	0.176	0.180	0.168	0.164	0.172	0.168	0.172	0.0059	3.5	86.0
乙酸丙酯	0.172	0.180	0.168	0.156	0.168	0.168	0.168	0.0078	4.7	84.0
乙酸仲丁酯	0.172	0.176	0.168	0.156	0.172	0.168	0.168	0.0069	4.2	84.0
乙酸异丁酯	0.176	0.180	0.168	0.156	0.168	0.168	0.168	0.0083	5.0	84.0
乙酸丁酯	0.176	0.176	0.164	0.156	0.168	0.168	0.168	0.0076	4.6	84.0
乙酸戊酯	0.172	0.180	0.164	0.156	0.168	0.168	0.168	0.0080	4.8	84.0

附表 54 实验室 1 环境空气和无组织排放监控点空气中浓度空白加标样品测定结果（1.00 mg/m³）

验证单位： 1 测试日期：2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.85	0.89	0.86	0.87	0.87	0.86	0.87	0.02	1.9	86.6
乙酸乙酯	0.96	0.89	0.87	0.89	0.92	0.85	0.90	0.04	4.5	89.7
乙酸乙酯	1.01	0.93	0.92	0.94	0.97	0.92	0.95	0.04	3.8	94.9

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸异丙酯	1.08	1.01	1.00	1.02	1.05	1.03	1.03	0.03	2.8	103
乙酸异丙烯酯	1.08	1.02	1.00	1.02	1.05	1.03	1.03	0.03	2.8	103
乙酸丙酯	1.11	1.05	1.04	1.06	1.09	1.09	1.08	0.03	2.6	108
乙酸仲丁酯	1.15	1.10	1.08	1.11	1.14	1.16	1.13	0.03	2.6	113
乙酸异丁酯	1.16	1.11	1.09	1.12	1.14	1.17	1.13	0.03	2.6	113
乙酸丁酯	1.18	1.13	1.11	1.15	1.17	1.19	1.15	0.03	2.3	115
乙酸戊酯	1.20	1.18	1.15	1.20	1.20	1.20	1.19	0.02	1.6	119

附表 55 实验室 2 环境空气和无组织排放监控点空气中浓度空白加标样品测定结果 (1.00 mg/m³)

验证单位: 2 测试日期: 2025.4.16-5.24

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.846	0.955	0.883	0.828	0.904	0.841	0.876	0.0480	5.5	87.6
乙酸乙烯酯	0.911	1.005	0.937	0.878	0.938	0.900	0.928	0.0441	4.8	92.8
乙酸乙酯	0.925	1.017	0.936	0.907	0.948	0.908	0.940	0.0409	4.4	94.0
乙酸异丙酯	0.950	1.029	0.958	0.919	0.976	0.947	0.963	0.0372	3.9	96.3
乙酸异丙烯酯	0.953	1.033	0.955	0.919	0.972	0.944	0.963	0.0386	4.1	96.3
乙酸丙酯	0.963	1.033	0.956	0.931	0.974	0.948	0.968	0.0353	3.7	96.8
乙酸仲丁酯	0.971	1.035	0.955	0.932	0.977	0.958	0.971	0.0349	3.6	97.1
乙酸异丁酯	0.973	1.038	0.957	0.932	0.979	0.963	0.974	0.0355	3.7	97.4
乙酸丁酯	0.979	1.035	0.953	0.931	0.980	0.969	0.975	0.0350	3.6	97.5
乙酸戊酯	0.979	1.034	0.952	0.934	0.978	0.968	0.974	0.0340	3.5	97.4

附表 56 实验室 3 环境空气和无组织排放监控点空气中浓度空白加标样品测定结果 (1.00 mg/m³)

验证单位: 3 测试日期: 2025.4.15-5.26

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	1.00	1.01	0.938	0.888	1.01	0.992	0.973	0.0496	5.1	97.3
乙酸乙烯酯	0.974	1.02	0.935	0.850	1.00	0.980	0.960	0.0609	6.4	96.0
乙酸乙酯	0.983	1.03	0.939	0.866	1.00	0.982	0.967	0.0575	6.0	96.7
乙酸异丙酯	0.969	1.04	0.944	0.866	0.994	0.967	0.963	0.0579	6.1	96.3
乙酸异丙烯酯	0.979	1.04	0.949	0.868	0.997	0.971	0.967	0.0575	6.0	96.7
乙酸丙酯	0.947	1.01	0.925	0.838	0.970	0.944	0.939	0.0575	6.2	93.9
乙酸仲丁酯	0.959	1.03	0.941	0.854	0.981	0.962	0.955	0.0579	6.1	95.5
乙酸异丁酯	0.948	1.02	0.930	0.843	0.972	0.948	0.944	0.0583	6.2	94.4
乙酸丁酯	0.805	0.845	0.771	0.706	0.813	0.808	0.791	0.0480	6.1	79.1
乙酸戊酯	0.939	1.01	0.924	0.836	0.959	0.942	0.935	0.0570	6.1	93.5

附表 57 实验室 4 环境空气和无组织排放监控点空气中浓度空白加标样品测定结果（1.00 mg/m³）

验证单位： 4 测试日期： 2025.4.17-5.27

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.830	0.827	0.835	0.777	0.813	0.821	0.817	0.0211	2.6	81.7
乙酸乙烯酯	0.863	0.880	0.854	0.817	0.847	0.852	0.852	0.0208	2.5	85.2
乙酸乙酯	0.876	0.891	0.858	0.830	0.856	0.859	0.862	0.0206	2.4	86.2
乙酸异丙酯	0.886	0.899	0.868	0.840	0.861	0.867	0.870	0.0205	2.4	87.0
乙酸异丙酯	0.889	0.899	0.865	0.840	0.861	0.865	0.870	0.0212	2.5	87.0
乙酸丙酯	0.882	0.900	0.864	0.838	0.859	0.864	0.868	0.0212	2.5	86.8
乙酸仲丁酯	0.878	0.896	0.860	0.832	0.856	0.861	0.864	0.0216	2.5	86.4
乙酸异丁酯	0.881	0.896	0.860	0.834	0.853	0.860	0.864	0.0218	2.6	86.4
乙酸丁酯	0.873	0.892	0.855	0.830	0.852	0.858	0.860	0.0210	2.5	86.0
乙酸戊酯	0.866	0.885	0.849	0.825	0.845	0.848	0.853	0.0205	2.5	85.3

附表 58 实验室 5 环境空气和无组织排放监控点空气中浓度空白加标样品测定结果（1.00 mg/m³）

验证单位： 5 测试日期： 2025.4.16-5.28

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.976	0.894	0.934	0.945	0.820	0.935	0.917	0.0545	6.0	91.7
乙酸乙烯酯	0.994	0.910	0.949	0.966	0.825	0.942	0.931	0.0589	6.4	93.1
乙酸乙酯	0.996	0.917	0.955	0.970	0.829	0.945	0.935	0.0584	6.3	93.5
乙酸异丙酯	0.980	0.906	0.943	0.953	0.817	0.932	0.922	0.0569	6.2	92.2
乙酸异丙酯	0.992	0.920	0.955	0.964	0.826	0.943	0.933	0.0577	6.2	93.3
乙酸丙酯	0.989	0.919	0.951	0.962	0.823	0.940	0.931	0.0577	6.2	93.1
乙酸仲丁酯	0.980	0.910	0.942	0.952	0.815	0.931	0.922	0.0572	6.3	92.2
乙酸异丁酯	0.987	0.919	0.950	0.960	0.812	0.938	0.928	0.0611	6.6	92.8
乙酸丁酯	0.978	0.910	0.942	0.951	0.814	0.931	0.921	0.0571	6.2	92.1
乙酸戊酯	0.969	0.905	0.936	0.945	0.809	0.922	0.914	0.0560	6.2	91.4

附表 59 实验室 6 环境空气和无组织排放监控点空气中浓度空白加标样品测定结果（1.00 mg/m³）

验证单位： 6 测试日期： 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 S_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.834	0.664	0.759	0.818	0.748	0.826	0.775	0.0652	8.5	77.5
乙酸乙烯酯	0.964	0.752	0.840	0.851	0.818	0.844	0.845	0.0688	8.2	84.5
乙酸乙酯	1.05	0.807	0.873	0.887	0.874	0.929	0.903	0.0819	9.1	90.3
乙酸异丙酯	1.04	0.818	0.913	0.923	0.871	0.917	0.914	0.0736	8.1	91.4

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸异丙酯	1.02	0.817	0.886	0.916	0.880	0.908	0.905	0.0665	7.4	90.5
乙酸丙酯	1.04	0.834	0.918	0.938	0.878	0.913	0.920	0.0692	7.6	92.0
乙酸仲丁酯	1.04	0.827	0.908	0.940	0.888	0.905	0.918	0.0705	7.7	91.8
乙酸异丁酯	1.03	0.819	0.899	0.956	0.886	0.918	0.918	0.0710	7.8	91.8
乙酸丁酯	1.05	0.823	0.903	0.931	0.891	0.908	0.918	0.0744	8.2	91.8
乙酸戊酯	1.05	0.830	0.913	0.946	0.905	0.914	0.926	0.0718	7.8	92.6

附表 60 实验室 7 环境空气和无组织排放监控点空气中浓度空白加标样品测定结果 (1.00 mg/m³)

验证单位: 7 测试日期: 2025.4.16-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.850	0.880	0.930	0.817	0.889	0.754	0.853	0.0618	7.3	85.3
乙酸乙烯酯	0.821	0.856	0.877	0.795	0.879	0.727	0.826	0.0585	7.1	82.6
乙酸乙酯	0.807	0.846	0.865	0.792	0.877	0.723	0.818	0.0571	7.0	81.8
乙酸异丙酯	0.795	0.834	0.841	0.781	0.874	0.713	0.806	0.0567	7.1	80.6
乙酸异丙酯	0.796	0.833	0.841	0.782	0.875	0.716	0.807	0.0557	7.0	80.7
乙酸丙酯	0.785	0.825	0.827	0.775	0.867	0.707	0.798	0.0554	7.0	79.8
乙酸仲丁酯	0.782	0.821	0.817	0.769	0.863	0.705	0.793	0.0543	6.9	79.3
乙酸异丁酯	0.781	0.819	0.815	0.771	0.861	0.703	0.792	0.0539	6.9	79.2
乙酸丁酯	0.780	0.818	0.812	0.770	0.860	0.703	0.791	0.0534	6.8	79.1
乙酸戊酯	0.784	0.822	0.814	0.774	0.863	0.708	0.794	0.0527	6.7	79.4

附表 60 实验室 1 环境空气和无组织排放监控点空气高浓度空白加标样品测定结果 (4.00 mg/m³)

验证单位: 1 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	3.42	3.51	3.38	3.37	3.22	3.28	3.36	0.1	3.1	84.1
乙酸乙烯酯	3.31	3.44	3.55	3.27	3.71	3.39	3.44	0.2	4.7	86.1
乙酸乙酯	3.51	3.18	3.49	3.35	3.27	3.44	3.37	0.1	3.9	84.4
乙酸异丙酯	3.99	3.13	3.63	4.00	3.40	3.58	3.62	0.3	9.4	90.5
乙酸异丙酯	3.98	3.13	3.64	4.00	3.40	3.57	3.62	0.3	9.3	90.5
乙酸丙酯	4.23	3.36	3.96	4.34	3.66	3.86	3.90	0.4	9.3	97.5
乙酸仲丁酯	4.52	3.63	4.34	4.74	3.95	4.22	4.23	0.4	9.4	106
乙酸异丁酯	4.57	3.67	4.41	4.81	4.00	4.28	4.29	0.4	9.4	107
乙酸丁酯	4.72	3.82	4.61	4.76	4.15	4.46	4.42	0.4	8.3	110
乙酸戊酯	4.96	4.05	4.94	4.82	4.40	4.77	4.66	0.4	7.8	116

附表 62 实验室 2 环境空气和无组织排放监控点空气高浓度空白加标样品测定结果（4.00 mg/m³）

验证单位： 2 测试日期：2025.4.16-5.24

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 s_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	3.33	3.03	3.41	3.67	3.16	3.41	3.34	0.223	6.7	83.5
乙酸乙烯酯	3.56	3.31	3.61	3.80	3.26	3.66	3.53	0.209	6.0	88.2
乙酸乙酯	3.67	3.42	3.71	3.88	3.31	3.78	3.63	0.219	6.1	90.8
乙酸异丙酯	3.74	3.51	3.80	3.92	3.34	3.93	3.71	0.236	6.4	92.8
乙酸异丙烯酯	3.76	3.53	3.81	3.92	3.34	3.93	3.72	0.235	6.4	93.0
乙酸丙酯	3.79	3.57	3.85	3.94	3.35	3.98	3.75	0.243	6.5	93.8
乙酸仲丁酯	3.80	3.60	3.87	3.94	3.35	4.03	3.77	0.251	6.7	94.2
乙酸异丁酯	3.82	3.61	3.89	3.96	3.36	4.06	3.78	0.257	6.8	94.5
乙酸丁酯	3.82	3.63	3.89	3.96	3.36	4.09	3.79	0.261	6.9	94.8
乙酸戊酯	3.82	3.64	3.89	3.96	3.35	4.13	3.80	0.273	7.2	95.0

附表 63 实验室 3 环境空气和无组织排放监控点空气高浓度空白加标样品测定结果（4.00 mg/m³）

验证单位： 3 测试日期：2025.4.15-5.26

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 s_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	2.87	3.49	2.38	3.26	3.89	3.44	3.22	0.530	17	80.5
乙酸乙烯酯	2.97	3.47	2.40	3.29	3.88	3.47	3.25	0.510	16	81.2
乙酸乙酯	3.03	3.49	2.42	3.32	3.92	3.50	3.28	0.512	16	82.0
乙酸异丙酯	3.04	3.44	2.41	3.30	3.90	3.49	3.26	0.504	16	81.5
乙酸异丙烯酯	3.04	3.44	2.41	3.30	3.89	3.48	3.26	0.501	16	81.5
乙酸丙酯	3.00	3.38	2.37	3.25	3.82	3.43	3.21	0.491	16	80.2
乙酸仲丁酯	3.02	3.39	2.39	3.26	3.84	3.45	3.23	0.490	16	80.8
乙酸异丁酯	3.00	3.36	2.36	3.23	3.82	3.42	3.20	0.491	16	80.0
乙酸丁酯	3.00	3.36	2.37	3.23	3.81	3.42	3.20	0.485	16	80.0
乙酸戊酯	2.98	3.32	2.34	3.20	3.78	3.39	3.17	0.484	16	79.2

附表 64 实验室 4 环境空气和无组织排放监控点空气高浓度空白加标样品测定结果（4.00 mg/m³）

验证单位： 4 测试日期：2025.4.17-5.27

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 s_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	2.89	2.99	2.62	3.21	3.10	3.05	2.98	0.205	6.9	74.5
乙酸乙烯酯	3.05	3.07	2.75	3.31	3.19	3.17	3.09	0.191	6.2	77.2
乙酸乙酯	3.11	3.10	2.82	3.36	3.24	3.24	3.15	0.187	6.0	78.8
乙酸异丙酯	3.14	3.11	2.84	3.37	3.26	3.29	3.17	0.188	6.0	79.2

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸异丙酯	3.14	3.10	2.84	3.36	3.25	3.28	3.16	0.184	5.9	79.0
乙酸丙酯	3.14	3.08	2.83	3.34	3.24	3.27	3.15	0.183	5.9	78.8
乙酸仲丁酯	3.13	3.06	2.82	3.33	3.22	3.27	3.14	0.184	5.9	78.5
乙酸异丁酯	3.12	3.06	2.82	3.33	3.22	3.27	3.14	0.184	5.9	78.5
乙酸丁酯	3.11	3.04	2.81	3.31	3.21	3.26	3.12	0.183	5.9	78.0
乙酸戊酯	3.09	3.01	2.80	3.31	3.20	3.26	3.11	0.189	6.1	77.8

附表 65 实验室 5 环境空气和无组织排放监控点空气高浓度空白加标样品测定结果 (4.00 mg/m³)

验证单位: 5 测试日期: 2025.4.16-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	3.31	3.36	3.79	3.15	2.80	3.06	3.25	0.334	11	81.2
乙酸乙烯酯	3.46	3.44	3.86	3.25	2.96	3.18	3.36	0.307	9.2	84.0
乙酸乙酯	3.52	3.48	3.89	3.29	3.02	3.25	3.41	0.297	8.8	85.2
乙酸异丙酯	3.49	3.42	3.82	3.23	3.00	3.25	3.37	0.280	8.4	84.2
乙酸异丙酯	3.53	3.47	3.88	3.28	3.04	3.29	3.42	0.286	8.4	85.5
乙酸丙酯	3.53	3.46	3.86	3.27	3.04	3.31	3.41	0.278	8.2	85.2
乙酸仲丁酯	3.51	3.43	3.83	3.24	3.01	3.32	3.39	0.277	8.2	84.8
乙酸异丁酯	3.52	3.44	3.84	3.25	3.02	3.33	3.40	0.277	8.2	85.0
乙酸丁酯	3.51	3.42	3.82	3.23	3.01	3.33	3.39	0.274	8.1	84.8
乙酸戊酯	3.49	3.40	3.81	3.22	3.01	3.35	3.38	0.269	8.0	84.5

附表 66 实验室 6 环境空气和无组织排放监控点空气高浓度空白加标样品测定结果 (4.00 mg/m³)

验证单位: 6 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	3.96	3.17	2.49	2.68	3.17	2.99	3.08	0.512	17	77.0
乙酸乙烯酯	4.35	3.46	2.76	3.03	3.56	3.25	3.40	0.548	17	85.0
乙酸乙酯	4.46	3.62	2.90	3.14	3.64	3.33	3.52	0.543	16	88.0
乙酸异丙酯	4.39	3.59	2.88	3.11	3.57	3.28	3.47	0.527	16	86.8
乙酸异丙酯	4.42	3.62	2.89	3.13	3.58	3.29	3.49	0.533	16	87.2
乙酸丙酯	4.43	3.63	2.93	3.16	3.60	3.30	3.51	0.524	15	87.8
乙酸仲丁酯	4.35	3.58	2.89	3.12	3.54	3.24	3.45	0.511	15	86.2
乙酸异丁酯	4.35	3.58	2.89	3.12	3.54	3.22	3.45	0.512	15	86.2
乙酸丁酯	4.36	3.59	2.89	3.14	3.55	3.23	3.46	0.513	15	86.5
乙酸戊酯	4.37	3.61	2.90	3.14	3.52	3.22	3.46	0.516	15	86.5

附表 67 实验室 7 环境空气和无组织排放监控点空气高浓度空白加标样品测定结果（4.00 mg/m³）

验证单位： 7 测试日期： 2025.4.16-5.27

目标化合物	测定结果（mg/m ³ ）						平均值 \bar{x}_i （mg/m ³ ）	标准偏差 s_i （mg/m ³ ）	相对标准偏差（%）	回收率（%）
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	3.29	3.99	3.89	3.77	4.23	4.00	3.86	0.319	8.3	96.5
乙酸乙烯酯	3.60	4.11	3.96	3.94	4.31	3.99	3.99	0.234	5.9	99.8
乙酸乙酯	3.73	4.19	4.04	4.06	4.36	4.04	4.07	0.208	5.2	102
乙酸异丙酯	3.86	4.24	4.08	4.14	4.36	4.04	4.12	0.173	4.2	103
乙酸异丙烯酯	3.88	4.25	4.09	4.16	4.37	4.05	4.13	0.170	4.2	103
乙酸丙酯	3.92	4.26	4.10	4.18	4.35	4.04	4.14	0.155	3.8	104
乙酸仲丁酯	3.99	4.31	4.14	4.24	4.37	4.06	4.19	0.148	3.6	105
乙酸异丁酯	4.01	4.32	4.15	4.25	4.37	4.06	4.19	0.145	3.5	105
乙酸丁酯	4.05	4.35	4.18	4.28	4.39	4.07	4.22	0.144	3.5	106
乙酸戊酯	4.15	4.42	4.25	4.36	4.45	4.11	4.29	0.143	3.4	107

1.5 实际样品加标的精密度和正确度测试数据

各验证实验室采用当地适用范围内的非统一固定污染源有组织排放废气、环境空气和无组织排放监控点空气实际样品进行准确度验证。固定污染源有组织排放废气样品根据检出样品浓度，对实际样品加标进行精密度和正确度验证；采用 0.07 mg/m³ 环境空气和 0.40 mg/m³ 无组织排放监控点空气的实际样品加标进行精密度和正确度验证。按照给定分析方法的全过程进行前处理和测定，每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差和回收率等各项参数。各家实验室验证的测试结果见附表 68～附表 95。

附表 68 实验室 1 固定污染源实际样品测试结果

验证单位： 1 测试日期： 2025.4.15-5.28

采样地点	行业类型	采样位置	工况（烟气温湿度）	结果（mg/m ³ ）
重庆市	家具制造	总排口	24.8 ℃，2.9%	乙酸甲酯：未检出
				乙酸乙烯酯：未检出
				乙酸乙酯：0.58
				乙酸异丙酯：未检出
				乙酸异丙烯酯：未检出
				乙酸丙酯：未检出
				乙酸仲丁酯：未检出
				乙酸异丁酯：0.28

				乙酸丁酯：未检出
				乙酸戊酯：未检出

附表 69 实验室 2 固定污染源实际样品测试结果

验证单位：__2__ 测试日期：2025.4.16-5.24

采样地点	行业类型	采样位置	工况（烟气温湿度）	结果（mg/m ³ ）
哈尔滨市	表面涂装行业	总排口	28℃，1.4%	乙酸甲酯：0.53
				乙酸乙烯酯：0.83
				乙酸乙酯：0.53
				乙酸异丙酯：0.17
				乙酸异丙烯酯：0.88
				乙酸丙酯：0.71
				乙酸仲丁酯：0.19
				乙酸异丁酯：0.31
				乙酸丁酯：1.19
				乙酸戊酯：2.37

附表 70 实验室 3 固定污染源实际样品测试结果

验证单位：__3__ 测试日期：2025.4.15-5.26

采样地点	行业类型	采样位置	工况（烟气温湿度）	结果（mg/m ³ ）
鄂尔多斯市	医药制造行业	总排口	32℃，1.6%	乙酸甲酯：未检出
				乙酸乙烯酯：未检出
				乙酸乙酯：0.73
				乙酸异丙酯：未检出
				乙酸异丙烯酯：未检出
				乙酸丙酯：0.20
				乙酸仲丁酯：未检出
				乙酸异丁酯：未检出

				乙酸丁酯：未检出
				乙酸戊酯：未检出

附表 71 实验室 4 固定污染源实际样品测试结果

验证单位：__4__ 测试日期：2025.4.17-5.27

采样地点	行业类型	采样位置	工况（烟气温湿度）	结果（mg/m ³ ）
天津市滨海新区	表面涂装行业	总排口	36 ℃，2.6%	乙酸甲酯：2.25
				乙酸乙烯酯：2.25
				乙酸乙酯：2.61
				乙酸异丙酯：2.41
				乙酸异丙烯酯：2.41
				乙酸丙酯：2.27
				乙酸仲丁酯：2.36
				乙酸异丁酯：2.25
				乙酸丁酯：2.42
				乙酸戊酯：2.69

附表 72 实验室 5 固定污染源实际样品测试结果

验证单位：__5__ 测试日期：2025.4.16-5.28

采样地点	行业类型	采样位置	工况（烟气温湿度）	结果（mg/m ³ ）
武汉	石油化学行业	总排口	45 ℃，4.6%	乙酸甲酯：0.30
				乙酸乙烯酯：0.36
				乙酸乙酯：0.21
				乙酸异丙酯：未检出
				乙酸异丙烯酯：0.33
				乙酸丙酯：0.26
				乙酸仲丁酯：未检出
				乙酸异丁酯：0.15

				乙酸丁酯：0.45
				乙酸戊酯：0.94

附表 73 实验室 6 固定污染源实际样品测试结果

验证单位：__6__ 测试日期：2025.4.15-5.28

采样地点	行业类型	采样位置	工况（烟气温湿度）	结果（mg/m ³ ）
广州	汽车制造行业	总排口	26 ℃，2.7%	乙酸甲酯：未检出
				乙酸乙烯酯：未检出
				乙酸乙酯：1.80
				乙酸异丙酯：未检出
				乙酸异丙酯：0.03
				乙酸丙酯：0.15
				乙酸仲丁酯：未检出
				乙酸异丁酯：0.17
				乙酸丁酯：未检出
				乙酸戊酯：未检出

附表 74 实验室 7 固定污染源实际样品测试结果

验证单位：__7__ 测试日期：2025.4.16-5.27

采样地点	行业类型	采样位置	工况（烟气温湿度）	结果（mg/m ³ ）
石家庄	石油化学行业	总排口	46 ℃，4.7%	乙酸甲酯：未检出
				乙酸乙烯酯：0.23
				乙酸乙酯：0.51
				乙酸异丙酯：0.24
				乙酸异丙酯：未检出
				乙酸丙酯：未检出
				乙酸仲丁酯：0.17
				乙酸异丁酯：未检出

				乙酸丁酯：未检出
				乙酸戊酯：0.15

附表 75 实验室 1 固定污染源有组织排放废气加标样品测试结果

验证单位：__1__ 测试日期：2025.4.15-5.28

目标化 合物	样品测 定结果	加标测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	未检出	0.924	0.880	0.774	0.814	0.884	0.902	0.863	0.058	6.6	108
乙酸乙烯酯	未检出	0.912	0.858	0.882	0.922	0.894	0.936	0.901	0.029	3.1	113
乙酸乙酯	0.58	1.39	1.55	1.46	1.43	1.47	1.51	1.47	0.057	4.0	111
乙酸异丙酯	未检出	0.870	0.874	0.942	0.872	0.904	0.922	0.897	0.031	3.3	112
乙酸异丙烯酯	未检出	0.904	0.832	0.920	0.866	0.946	0.828	0.883	0.049	5.5	110
乙酸丙酯	未检出	0.878	0.924	0.990	0.904	0.960	0.904	0.927	0.042	4.4	116
乙酸仲丁酯	未检出	0.728	0.706	0.846	0.880	0.760	0.752	0.779	0.069	8.9	97.3
乙酸异丁酯	0.28	1.03	0.974	1.04	0.984	0.944	1.06	1.01	0.045	4.3	90.0
乙酸丁酯	未检出	0.876	0.862	0.954	0.872	0.934	0.724	0.870	0.081	9.3	109
乙酸戊酯	未检出	0.714	0.902	0.912	0.946	0.922	0.910	0.884	0.085	9.6	111

附表 76 实验室 2 固定污染源有组织排放废气加标样品测试结果

验证单位：__2__ 测试日期：2025.4.16-5.24

目标化 合物	样品测 定结果	加标测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.53	1.04	1.15	1.00	1.08	1.05	1.08	1.07	0.051	4.8	90.0
乙酸乙烯酯	0.83	1.39	1.41	1.41	1.58	1.42	1.44	1.44	0.070	4.9	102
乙酸乙酯	0.53	1.03	1.05	1.02	1.13	1.13	1.10	1.08	0.050	4.7	91.7
乙酸异丙酯	0.17	0.72	0.73	0.74	0.88	0.90	0.87	0.81	0.085	11	107
乙酸异丙烯酯	0.88	1.42	1.47	1.42	1.55	1.59	1.55	1.50	0.074	5.0	103
乙酸丙酯	0.71	1.26	1.34	1.29	1.39	1.44	1.42	1.36	0.073	5.4	108
乙酸仲丁酯	0.19	0.84	0.85	0.84	0.96	0.96	0.95	0.90	0.063	7.0	118
乙酸异丁酯	0.31	0.94	0.99	0.93	1.07	1.05	1.08	1.01	0.067	6.7	117
乙酸丁酯	1.19	1.77	1.87	1.83	1.89	1.92	1.91	1.87	0.057	3.1	113
乙酸戊酯	2.37	2.94	3.06	2.94	2.95	2.98	3.01	2.98	0.048	1.7	102

附表 77 实验室 3 固定污染源有组织排放废气加标样品测试结果

验证单位：__3__ 测试日期：2025.4.15-5.26

目标化 合物	样品测 定结果	加标测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	未检出	1.00	0.96	1.07	1.00	1.07	1.05	1.03	0.046	4.5	103

目标化合物	样品测定结果	加标测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
乙酸乙烯酯	未检出	1.08	1.08	1.09	1.09	1.08	1.07	1.08	0.008	0.8	108
乙酸乙酯	0.73	1.49	1.52	1.52	1.51	1.51	1.48	1.51	0.017	1.2	78.0
乙酸异丙酯	未检出	1.00	1.01	1.02	1.02	1.00	0.99	1.01	0.013	1.3	101
乙酸异丙烯酯	未检出	1.09	1.10	1.12	1.04	1.05	1.06	1.08	0.032	3.0	108
乙酸丙酯	0.20	1.05	1.06	1.05	1.05	1.05	1.04	1.05	0.007	0.7	85.0
乙酸仲丁酯	未检出	0.98	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.006	0.7	99.0
乙酸异丁酯	未检出	0.89	0.89	0.92	0.91	0.91	0.92	0.91	0.014	1.6	91.0
乙酸丁酯	未检出	0.96	0.96	0.95	0.94	0.98	0.95	0.96	0.014	1.5	96.0
乙酸戊酯	未检出	0.90	0.93	0.95	0.98	0.94	0.94	0.94	0.027	2.9	94.0

附表 78 实验室 4 固定污染源有组织排放废气加标样品测试结果

验证单位： 4 测试日期： 2025.4.17-5.27

目标化合物	样品测定结果	加标测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	2.25	3.89	3.90	3.80	3.89	3.84	3.86	3.86	0.039	1.1	80.5
乙酸乙烯酯	2.25	3.90	3.96	3.83	3.97	3.84	3.92	3.90	0.059	1.6	82.5
乙酸乙酯	2.61	4.24	4.32	4.17	4.31	4.18	4.28	4.25	0.065	1.6	82.0
乙酸异丙酯	2.41	3.90	4.12	3.88	4.49	3.88	3.94	4.04	0.241	6.0	81.5
乙酸异丙烯酯	2.41	3.98	4.03	3.87	4.11	4.09	4.02	4.02	0.087	2.2	80.5
乙酸丙酯	2.27	3.95	4.02	3.87	4.09	3.91	4.05	3.98	0.086	2.2	85.5
乙酸仲丁酯	2.36	3.91	3.97	3.99	4.03	4.25	4.33	4.08	0.170	4.2	86.0
乙酸异丁酯	2.25	3.90	3.99	3.87	3.98	3.88	3.96	3.93	0.053	1.4	84.0
乙酸丁酯	2.42	4.44	4.22	3.87	4.23	4.11	4.00	4.15	0.199	4.8	86.5
乙酸戊酯	2.69	4.27	4.44	4.19	4.73	4.26	4.35	4.37	0.195	4.5	84.0

附表 79 实验室 5 固定污染源有组织排放废气加标样品测试结果

验证单位： 5 测试日期： 2025.4.16-5.28

目标化合物	样品测定结果	加标测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.30	4.88	4.88	4.81	4.87	4.69	4.81	4.82	0.074	1.6	113
乙酸乙烯酯	0.36	4.38	4.45	4.39	4.41	4.37	4.39	4.40	0.029	0.7	101
乙酸乙酯	0.21	4.10	4.16	4.04	4.14	4.06	4.11	4.10	0.046	1.2	97.2
乙酸异丙酯	未检出	4.17	4.25	4.15	4.23	4.17	4.24	4.20	0.044	1.1	105
乙酸异丙烯酯	0.33	4.08	4.16	4.07	4.12	4.07	4.15	4.11	0.041	1.0	94.5
乙酸丙酯	0.26	3.96	4.04	3.94	4.03	3.96	4.05	4.00	0.049	1.3	93.5
乙酸仲丁酯	未检出	3.81	3.87	3.81	3.89	3.83	3.90	3.85	0.041	1.1	96.2
乙酸异丁酯	0.15	3.81	3.89	3.84	3.96	3.86	3.93	3.88	0.057	1.5	93.2
乙酸丁酯	0.45	4.07	4.16	4.08	4.16	4.12	4.21	4.13	0.054	1.4	92.0
乙酸戊酯	0.94	4.55	4.64	4.57	4.66	4.61	4.71	4.62	0.060	1.3	92.0

附表 80 实验室 6 固定污染源有组织排放废气加标样品测试结果

验证单位： 6 测试日期： 2025.4.15-5.28

目标化合 物	样品测 定结果	加标测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	未检出	3.46	3.59	3.60	3.60	3.48	3.16	3.48	0.170	4.9	87.0
乙酸乙烯酯	未检出	4.04	4.12	3.94	4.03	3.78	3.96	3.98	0.117	3.0	99.5
乙酸乙酯	1.80	5.45	5.63	5.68	5.66	5.71	5.60	5.62	0.093	1.7	95.5
乙酸异丙酯	未检出	4.22	4.28	4.30	4.33	4.24	4.28	4.28	0.040	1.0	107
乙酸异丙酯	0.03	4.08	4.36	4.02	4.29	4.12	4.13	4.17	0.131	3.2	104
乙酸丙酯	0.15	3.92	4.06	3.99	4.12	4.05	4.17	4.05	0.090	2.3	97.5
乙酸仲丁酯	未检出	4.29	4.42	4.33	4.36	4.42	4.49	4.39	0.073	1.7	110
乙酸异丁酯	0.17	4.56	4.68	4.91	4.47	4.72	4.76	4.68	0.155	3.4	113
乙酸丁酯	未检出	2.98	3.02	3.21	3.04	3.32	3.00	3.10	0.138	4.5	77.5
乙酸戊酯	未检出	4.21	4.33	4.23	4.28	4.38	4.41	4.31	0.081	1.9	108

附表 81 实验室 7 固定污染源有组织排放废气加标样品测试结果

验证单位： 7 测试日期： 2025.4.16-5.27

目标化合 物	样品测 定结果	加标测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	未检出	0.82	1.04	0.70	1.18	1.04	0.83	0.94	0.180	20	94.0
乙酸乙烯酯	0.23	0.90	1.12	0.86	1.29	1.13	0.91	1.04	0.171	17	80.4
乙酸乙酯	0.51	1.36	1.68	1.38	1.87	1.70	1.72	1.62	0.204	13	111
乙酸异丙酯	0.24	0.99	1.22	1.10	1.36	1.23	1.18	1.18	0.126	11	94.0
乙酸异丙酯	未检出	0.97	1.22	1.09	1.34	1.22	1.15	1.17	0.127	11	117
乙酸丙酯	未检出	0.93	1.20	1.08	1.24	1.18	1.14	1.13	0.112	10	113
乙酸仲丁酯	0.17	0.89	1.19	1.12	1.15	1.16	1.05	1.09	0.111	11	92.0
乙酸异丁酯	未检出	0.87	1.19	1.10	1.12	1.15	0.92	1.06	0.132	13	106
乙酸丁酯	未检出	0.84	1.17	1.11	1.07	1.12	1.05	1.06	0.116	11	106
乙酸戊酯	0.15	0.80	1.12	1.16	1.04	1.12	1.03	1.05	0.131	13	90.0

附表 82 实验室 1 环境空气加标样品测试结果 (0.07 mg/m³)

验证单位： 1 测试日期： 2025.4.15-5.28

目标化合 物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.076	0.073	0.070	0.076	0.069	0.067	0.072	0.004	5.2	107
乙酸乙烯酯	0.071	0.077	0.070	0.072	0.067	0.068	0.071	0.003	4.9	106
乙酸乙酯	0.075	0.074	0.075	0.070	0.068	0.075	0.073	0.003	4.2	108
乙酸异丙酯	0.079	0.079	0.078	0.075	0.076	0.073	0.077	0.002	2.9	114
乙酸异丙酯	0.076	0.077	0.077	0.076	0.076	0.077	0.077	0.001	0.8	114

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸丙酯	0.073	0.078	0.076	0.073	0.072	0.072	0.074	0.003	3.5	111
乙酸仲丁酯	0.073	0.076	0.079	0.075	0.076	0.074	0.076	0.002	2.6	113
乙酸异丁酯	0.074	0.078	0.079	0.077	0.077	0.075	0.077	0.002	2.5	115
乙酸丁酯	0.075	0.079	0.078	0.079	0.079	0.078	0.078	0.001	1.9	116
乙酸戊酯	0.077	0.077	0.079	0.079	0.079	0.079	0.078	0.001	1.1	117

附表 83 实验室 2 环境空气加标样品测试结果 (0.07 mg/m³)

验证单位: 2 测试日期: 2025.4.16-5.24

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.064	0.058	0.059	0.072	0.065	0.075	0.066	0.0069	11	100
乙酸乙烯酯	0.058	0.065	0.067	0.059	0.058	0.062	0.062	0.0039	6.3	93.9
乙酸乙酯	0.061	0.061	0.060	0.059	0.075	0.056	0.062	0.0067	11	93.9
乙酸异丙酯	0.059	0.061	0.061	0.066	0.058	0.063	0.061	0.0029	4.8	92.4
乙酸异丙烯酯	0.059	0.059	0.060	0.063	0.066	0.058	0.061	0.0031	5.1	92.4
乙酸丙酯	0.058	0.064	0.063	0.061	0.060	0.062	0.061	0.0022	3.7	92.4
乙酸仲丁酯	0.060	0.061	0.066	0.062	0.064	0.058	0.062	0.0029	4.7	93.9
乙酸异丁酯	0.061	0.061	0.066	0.064	0.063	0.063	0.063	0.0019	3.1	95.5
乙酸丁酯	0.060	0.059	0.062	0.064	0.062	0.059	0.061	0.0020	3.3	92.4
乙酸戊酯	0.048	0.047	0.050	0.050	0.049	0.047	0.049	0.0014	2.9	74.2

附表 84 实验室 3 环境空气加标样品测试结果 (0.07 mg/m³)

验证单位: 3 测试日期: 2025.4.15-5.26

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.071	0.074	0.058	0.075	0.055	0.084	0.070	0.0111	16	106
乙酸乙烯酯	0.076	0.074	0.075	0.070	0.062	0.066	0.071	0.0056	7.9	108
乙酸乙酯	0.071	0.071	0.073	0.065	0.068	0.065	0.069	0.0034	5.0	105
乙酸异丙酯	0.067	0.071	0.064	0.064	0.066	0.067	0.067	0.0026	3.9	102
乙酸异丙烯酯	0.068	0.073	0.071	0.069	0.065	0.069	0.069	0.0028	4.1	105
乙酸丙酯	0.064	0.064	0.063	0.063	0.065	0.062	0.064	0.0011	1.8	97.0
乙酸仲丁酯	0.067	0.069	0.068	0.068	0.067	0.065	0.067	0.0014	2.1	102
乙酸异丁酯	0.067	0.066	0.065	0.067	0.066	0.065	0.066	0.0009	1.4	100
乙酸丁酯	0.057	0.056	0.057	0.059	0.056	0.057	0.057	0.0011	2.0	86.4
乙酸戊酯	0.066	0.064	0.061	0.066	0.062	0.062	0.064	0.0022	3.5	97.0

附表 85 实验室 4 环境空气加标样品测试结果 (0.07 mg/m³)

验证单位: 4 测试日期: 2025.4.17-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i	标准偏差	相对标准偏差	回收率
-------	---------------------------	--	--	--	--	--	-----------------	------	--------	-----

	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.067	0.067	0.063	0.065	0.064	0.066	0.065	0.0017	2.7	98.5
乙酸乙烯酯	0.061	0.063	0.071	0.065	0.062	0.066	0.065	0.0037	5.7	98.5
乙酸乙酯	0.067	0.064	0.069	0.068	0.063	0.064	0.066	0.0025	3.8	100
乙酸异丙酯	0.068	0.066	0.069	0.068	0.066	0.066	0.067	0.0014	2.1	102
乙酸异丙烯酯	0.064	0.067	0.070	0.068	0.065	0.067	0.067	0.0022	3.3	102
乙酸丙酯	0.068	0.065	0.071	0.070	0.068	0.068	0.068	0.0021	3.1	103
乙酸仲丁酯	0.070	0.066	0.070	0.069	0.068	0.067	0.068	0.0017	2.5	103
乙酸异丁酯	0.068	0.067	0.070	0.070	0.067	0.066	0.068	0.0017	2.5	103
乙酸丁酯	0.072	0.066	0.072	0.071	0.068	0.069	0.070	0.0025	3.6	106
乙酸戊酯	0.069	0.068	0.071	0.069	0.067	0.068	0.069	0.0014	2.1	105

附表 86 实验室 5 环境空气加标样品测试结果 (0.07 mg/m³)

验证单位: 5 测试日期: 2025.4.16-5.28

目标化 合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.065	0.060	0.062	0.066	0.060	0.062	0.063	0.0026	4.2	95.5
乙酸乙烯酯	0.068	0.065	0.067	0.068	0.065	0.068	0.067	0.0015	2.3	102
乙酸乙酯	0.068	0.064	0.065	0.068	0.067	0.070	0.067	0.0022	3.3	102
乙酸异丙酯	0.072	0.068	0.068	0.070	0.068	0.071	0.070	0.0018	2.6	106
乙酸异丙烯酯	0.070	0.066	0.067	0.068	0.068	0.068	0.068	0.0014	2.1	103
乙酸丙酯	0.068	0.068	0.067	0.068	0.069	0.068	0.068	0.0007	1.1	103
乙酸仲丁酯	0.064	0.063	0.064	0.064	0.063	0.064	0.064	0.0006	1.0	97.0
乙酸异丁酯	0.072	0.068	0.069	0.070	0.070	0.071	0.070	0.0015	2.2	106
乙酸丁酯	0.075	0.066	0.067	0.070	0.070	0.070	0.070	0.0032	4.6	106
乙酸戊酯	0.067	0.066	0.067	0.068	0.067	0.068	0.067	0.0008	1.2	102

附表 87 实验室 6 环境空气加标样品测试结果 (0.07 mg/m³)

验证单位: 6 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化 合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.047	0.052	0.051	0.046	0.044	0.049	0.048	0.0031	6.5	72.7
乙酸乙烯酯	0.055	0.053	0.045	0.045	0.052	0.043	0.049	0.0051	11	74.2
乙酸乙酯	0.050	0.059	0.044	0.047	0.048	0.063	0.052	0.0075	15	78.8
乙酸异丙酯	0.066	0.065	0.058	0.063	0.060	0.063	0.063	0.0031	5.0	95.5
乙酸异丙烯酯	0.060	0.067	0.074	0.053	0.057	0.067	0.063	0.0078	13	95.5
乙酸丙酯	0.062	0.069	0.051	0.063	0.059	0.060	0.061	0.0059	9.7	92.4
乙酸仲丁酯	0.069	0.071	0.071	0.067	0.069	0.062	0.068	0.0034	5.0	103
乙酸异丁酯	0.067	0.069	0.071	0.064	0.063	0.067	0.067	0.0030	4.5	102
乙酸丁酯	0.060	0.066	0.075	0.064	0.066	0.069	0.067	0.0051	7.7	102
乙酸戊酯	0.059	0.068	0.071	0.066	0.060	0.067	0.065	0.0048	7.4	98.5

附表 88 实验室 7 环境空气加标样品测试结果 (0.07 mg/m³)

验证单位: 7 测试日期: 2025.4.16-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.049	0.053	0.054	0.050	0.054	0.054	0.052	0.0023	4.5	78.8
乙酸乙酯	0.059	0.056	0.060	0.061	0.060	0.057	0.059	0.0020	3.4	89.4
乙酸丙酯	0.057	0.058	0.059	0.054	0.056	0.057	0.057	0.0018	3.2	86.4
乙酸异丙酯	0.060	0.059	0.061	0.057	0.062	0.060	0.060	0.0018	3.0	90.9
乙酸异丁酯	0.059	0.060	0.061	0.057	0.058	0.059	0.059	0.0015	2.6	89.4
乙酸仲丁酯	0.059	0.059	0.061	0.057	0.062	0.059	0.060	0.0018	3.0	90.9
乙酸叔丁酯	0.061	0.061	0.063	0.058	0.062	0.061	0.061	0.0017	2.8	92.4
乙酸异戊酯	0.061	0.062	0.063	0.057	0.061	0.060	0.061	0.0021	3.5	92.4
乙酸丁酯	0.061	0.062	0.063	0.058	0.061	0.061	0.061	0.0017	2.8	92.4
乙酸戊酯	0.063	0.063	0.065	0.059	0.062	0.062	0.062	0.0020	3.3	93.9

附表 89 实验室 1 无组织排放监控点空气加标样品测试结果 (0.40 mg/m³)

验证单位: 1 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.34	0.39	0.35	0.36	0.35	0.35	0.36	0.02	5.2	89.2
乙酸乙酯	0.39	0.36	0.36	0.34	0.34	0.36	0.36	0.02	5.1	90.0
乙酸丙酯	0.41	0.38	0.37	0.35	0.36	0.38	0.38	0.02	6.1	94.1
乙酸异丙酯	0.44	0.42	0.39	0.39	0.40	0.43	0.41	0.02	5.0	103
乙酸异丁酯	0.44	0.42	0.39	0.39	0.40	0.43	0.41	0.02	5.0	103
乙酸丙酯	0.45	0.44	0.40	0.42	0.42	0.45	0.43	0.02	4.4	107
乙酸仲丁酯	0.46	0.45	0.41	0.43	0.44	0.47	0.44	0.02	4.4	111
乙酸异戊酯	0.46	0.45	0.41	0.44	0.45	0.46	0.45	0.02	4.2	111
乙酸丁酯	0.47	0.46	0.42	0.45	0.45	0.46	0.45	0.02	4.0	113
乙酸戊酯	0.47	0.46	0.42	0.46	0.47	0.45	0.46	0.02	4.0	114

附表 90 实验室 2 无组织排放监控点空气加标样品测试结果 (0.40 mg/m³)

验证单位: 2 测试日期: 2025.4.16-5.24

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.353	0.353	0.364	0.360	0.367	0.366	0.361	0.0063	1.8	90.2
乙酸乙酯	0.354	0.353	0.387	0.374	0.384	0.377	0.372	0.0148	4.0	93.0
乙酸丙酯	0.354	0.347	0.388	0.390	0.369	0.382	0.372	0.0181	4.9	93.0
乙酸异丙酯	0.358	0.357	0.390	0.394	0.374	0.388	0.377	0.0165	4.4	94.2
乙酸异丁酯	0.356	0.355	0.394	0.390	0.381	0.388	0.377	0.0175	4.7	94.2
乙酸丙酯	0.355	0.355	0.396	0.388	0.379	0.389	0.377	0.0179	4.8	94.2
乙酸仲丁酯	0.359	0.356	0.397	0.394	0.380	0.388	0.379	0.0177	4.7	94.8
乙酸异戊酯	0.354	0.355	0.396	0.390	0.377	0.390	0.377	0.0186	5.0	94.2

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸丁酯	0.359	0.355	0.397	0.392	0.377	0.384	0.377	0.0173	4.6	94.2
乙酸戊酯	0.340	0.338	0.379	0.377	0.363	0.374	0.362	0.0186	5.2	90.5

附表 91 实验室 3 无组织排放监控点空气加标样品测试结果 (0.40 mg/m³)

验证单位: 3 测试日期: 2025.4.15-5.26

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.423	0.393	0.398	0.432	0.401	0.431	0.413	0.0177	4.3	103
乙酸乙烯酯	0.414	0.391	0.386	0.414	0.388	0.412	0.401	0.0139	3.5	100
乙酸乙酯	0.421	0.391	0.382	0.421	0.393	0.431	0.407	0.0203	5.0	102
乙酸异丙酯	0.418	0.399	0.387	0.422	0.399	0.431	0.409	0.0169	4.2	102
乙酸异丙烯酯	0.424	0.404	0.394	0.423	0.390	0.437	0.412	0.0188	4.6	103
乙酸丙酯	0.403	0.381	0.372	0.409	0.379	0.414	0.393	0.0178	4.6	98.2
乙酸仲丁酯	0.415	0.392	0.381	0.419	0.391	0.426	0.404	0.0183	4.6	101
乙酸异丁酯	0.410	0.386	0.376	0.413	0.387	0.421	0.399	0.0182	4.6	99.8
乙酸丁酯	0.350	0.330	0.327	0.350	0.333	0.359	0.342	0.0132	3.9	85.5
乙酸戊酯	0.403	0.382	0.373	0.408	0.381	0.415	0.394	0.0172	4.4	98.5

附表 92 实验室 4 无组织排放监控点空气加标样品测试结果 (0.40 mg/m³)

验证单位: 4 测试日期: 2025.4.17-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.300	0.311	0.327	0.335	0.301	0.320	0.316	0.0142	4.5	79.0
乙酸乙烯酯	0.328	0.327	0.342	0.356	0.322	0.341	0.336	0.0127	3.8	84.0
乙酸乙酯	0.333	0.332	0.352	0.362	0.334	0.350	0.344	0.0126	3.7	86.0
乙酸异丙酯	0.340	0.336	0.355	0.371	0.338	0.359	0.350	0.0141	4.1	87.5
乙酸异丙烯酯	0.340	0.333	0.356	0.367	0.336	0.358	0.348	0.0139	4.0	87.0
乙酸丙酯	0.335	0.335	0.357	0.368	0.340	0.355	0.348	0.0137	4.0	87.0
乙酸仲丁酯	0.337	0.333	0.355	0.367	0.342	0.357	0.349	0.0133	3.9	87.2
乙酸异丁酯	0.336	0.333	0.356	0.367	0.341	0.358	0.349	0.0138	4.0	87.2
乙酸丁酯	0.335	0.332	0.352	0.371	0.342	0.357	0.348	0.0148	4.3	87.0
乙酸戊酯	0.334	0.330	0.350	0.362	0.340	0.353	0.345	0.0123	3.6	86.2

附表 93 实验室 5 无组织排放监控点空气加标样品测试结果 (0.40 mg/m³)

验证单位: 5 测试日期: 2025.4.16-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 s_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.398	0.359	0.387	0.370	0.367	0.391	0.379	0.0155	4.1	94.8
乙酸乙烯酯	0.401	0.366	0.393	0.377	0.372	0.402	0.385	0.0156	4.1	96.2

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸乙酯	0.410	0.363	0.395	0.377	0.371	0.399	0.386	0.0183	4.8	96.5
乙酸异丙酯	0.411	0.362	0.392	0.373	0.371	0.397	0.384	0.0187	4.9	96.0
乙酸异丙烯酯	0.410	0.363	0.394	0.374	0.373	0.400	0.386	0.0184	4.8	96.5
乙酸丙酯	0.412	0.364	0.394	0.373	0.373	0.400	0.386	0.0188	4.9	96.5
乙酸仲丁酯	0.406	0.356	0.387	0.368	0.368	0.393	0.380	0.0188	5.0	95.0
乙酸异丁酯	0.408	0.359	0.390	0.371	0.370	0.401	0.383	0.0195	5.1	95.8
乙酸丁酯	0.406	0.360	0.389	0.370	0.368	0.395	0.381	0.0180	4.8	95.2
乙酸戊酯	0.405	0.358	0.388	0.366	0.368	0.394	0.380	0.0185	4.9	95.0

附表 94 实验室 6 无组织排放监控点空气加标样品测试结果 (0.40 mg/m³)

验证单位: 6 测试日期: 2025.4.15-5.28

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.345	0.314	0.306	0.316	0.328	0.305	0.319	0.0153	4.8	79.8
乙酸乙烯酯	0.313	0.332	0.32	0.329	0.348	0.295	0.323	0.0181	5.7	80.8
乙酸乙酯	0.367	0.322	0.36	0.354	0.39	0.32	0.352	0.0271	7.7	88.0
乙酸异丙酯	0.389	0.366	0.366	0.381	0.41	0.346	0.376	0.0222	6.0	94.0
乙酸异丙烯酯	0.386	0.369	0.368	0.359	0.414	0.35	0.374	0.0229	6.2	93.5
乙酸丙酯	0.396	0.366	0.368	0.376	0.415	0.339	0.377	0.0263	7.0	94.2
乙酸仲丁酯	0.409	0.378	0.384	0.406	0.425	0.352	0.392	0.0263	6.8	98.0
乙酸异丁酯	0.41	0.378	0.382	0.382	0.423	0.352	0.388	0.0253	6.6	97.0
乙酸丁酯	0.402	0.365	0.374	0.384	0.428	0.354	0.385	0.0270	7.1	96.2
乙酸戊酯	0.407	0.382	0.38	0.385	0.424	0.372	0.392	0.0198	5.1	98.0

附表 95 实验室 7 无组织排放监控点空气加标样品测试结果 (0.40 mg/m³)

验证单位: 7 测试日期: 2025.4.16-5.27

目标化合物	测定结果 (mg/m ³)						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6				
乙酸甲酯	0.375	0.361	0.394	0.395	0.386	0.388	0.383	0.0131	3.5	95.8
乙酸乙烯酯	0.359	0.361	0.389	0.392	0.381	0.386	0.378	0.0145	3.9	94.5
乙酸乙酯	0.353	0.356	0.396	0.385	0.370	0.379	0.373	0.0168	4.6	93.2
乙酸异丙酯	0.345	0.352	0.390	0.384	0.368	0.377	0.369	0.0179	4.9	92.2
乙酸异丙烯酯	0.346	0.351	0.391	0.383	0.369	0.378	0.370	0.0180	4.9	92.5
乙酸丙酯	0.339	0.346	0.384	0.377	0.366	0.372	0.364	0.0179	5.0	91.0
乙酸仲丁酯	0.336	0.343	0.384	0.375	0.364	0.371	0.362	0.0189	5.3	90.5
乙酸异丁酯	0.336	0.343	0.385	0.375	0.363	0.370	0.362	0.0190	5.3	90.5
乙酸丁酯	0.334	0.341	0.383	0.373	0.362	0.368	0.360	0.0190	5.3	90.0
乙酸戊酯	0.337	0.342	0.388	0.376	0.364	0.370	0.363	0.0199	5.5	90.8

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

7 家实验室验证的 10 种乙酸酯类化合物方法检出限、测定下限汇总分别见附表 96 和附表 97。

附表 96 固定污染源有组织排放废气方法检出限、测定下限汇总表（单位：mg/m³）

实验室编号	乙酸甲酯	乙酸乙酯	乙酸乙酯	乙酸异丙酯	乙酸异丙酯	乙酸丙酯	乙酸仲丁酯	乙酸异丁酯	乙酸丁酯	乙酸戊酯
1	0.1	0.09	0.1	0.08	0.07	0.07	0.1	0.08	0.09	0.08
2	0.1	0.09	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07
3	0.08	0.1	0.1	0.1	0.09	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
4	0.1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.09	0.08	0.09
5	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07
6	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.06	0.07
7	0.07	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
检出限 (mg/m ³)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.09	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
测定下限 (mg/m ³)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.36	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

附表 97 环境空气和无组织排放监控点空气方法检出限、测定下限汇总表（单位：mg/m³）

实验室编号	乙酸甲酯	乙酸乙酯	乙酸乙酯	乙酸异丙酯	乙酸异丙酯	乙酸丙酯	乙酸仲丁酯	乙酸异丁酯	乙酸丁酯	乙酸戊酯
1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
3	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
4	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
6	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
7	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
检出限 (mg/m ³)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
测定下限 (mg/m ³)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08

结论：通过对 7 家实验室 10 种乙酸酯类化合物方法检出限和测定下限的数据进行汇总，7 家实验室固定污染源有组织排放废气的方法检出限范围为 0.06 mg/m³~0.1 mg/m³，测定下限范围为 0.24 mg/m³~0.4 mg/m³，选取验证结果的最大值方法检出限为 0.09 mg/m³~0.1 mg/m³，测定下限为 0.36 mg/m³~0.4 mg/m³；7 家实验室环境空气和无组织排放监控点空气的方法检出限范围为 0.01 mg/m³~0.02 mg/m³，测定下限范围为 0.04 mg/m³~0.08 mg/m³，选取验证结果的最大值方法检出限为 0.02 mg/m³，测定下限为 0.08 mg/m³。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 空白样品加标精密度测试数据汇总

采用空白活性炭吸附管添加标准溶液的方式,固定污染源有组织排放废气空白加标样品的低、中、高3种浓度分别为采用10.0 mg/m³、40.0 mg/m³和120 mg/m³,环境空气和无组织排放监控点空气空白加标样品的低、中、高3种浓度分别为0.20 mg/m³、1.00 mg/m³和4.00 mg/m³,7家实验室验证的方法精密度汇总分别见附表98~附表99。

附表98 固定污染源有组织排放废气空白样品加标精密度测试数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	测量均值 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
1	乙酸甲酯	空白样品	10.0	9.26	3.9~12	14	2.1	3.9
			40.0	34.8	1.5~20	14	14	18
			120	124	1.4~8.9	12	20	43
2	乙酸乙烯酯	空白样品	10.0	9.41	4.2~12	7.4	2.2	2.8
			40.0	36.0	2.1~19	9.0	14	16
			120	104	2.3~7.5	14	17	42
3	乙酸乙酯	空白样品	10.0	9.51	4.5~11	6.0	2.2	2.6
			40.0	37.4	1.4~18	8.5	14	16
			120	113	2.2~6.8	7.9	18	30
4	乙酸异丙酯	空白样品	10.0	9.51	4.6~11	5.2	2.2	2.5
			40.0	38.1	1.3~18	7.3	14	15
			120	118	2.6~7.1	8.1	19	32
5	乙酸异丙烯酯	空白样品	10.0	9.44	4.6~11	5.2	2.2	2.4
			40.0	37.9	1.9~18	7.5	14	15
			120	116	2.6~7.1	7.8	19	30
6	乙酸丙酯	空白样品	10.0	9.43	4.7~11	5.5	2.2	2.5
			40.0	37.9	2.6~18	6.5	13	14
			120	115	3.5~7.6	7.5	20	30
7	乙酸仲丁酯	空白样品	10.0	9.38	4.7~11	6.3	2.2	2.6
			40.0	38.0	2.8~18	6.7	13	14
			120	115	4.9~9.2	7.7	22	32
8	乙酸异丁酯	空白样品	10.0	9.35	4.7~11	6.4	2.2	2.6
			40.0	38.0	2.8~18	6.6	13	14
			120	114	5.3~9.7	7.6	22	32
9	乙酸丁酯	空白样品	10.0	9.33	4.8~11	7.1	2.2	2.8
			40.0	37.9	2.9~18	6.8	13	14
			120	115	5.3~12	7.9	24	34
10	乙酸戊酯	空白样品	10.0	9.32	4.5~11	8.5	2.3	3.0
			40.0	38.3	1.7~18	7.6	14	15

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	测量均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
			120	120	4.9~15	9.1	32	42

附表 99 环境空气和无组织排放监控点空气空白样品加标精密度测试数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	测量均值 (mg/m ³)	实验室内 相对标准 偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
1	乙酸甲酯	空白样品	0.20	0.178	2.6~20	13	0.04	0.07
			1.00	0.869	1.9~8.5	7.5	0.14	0.22
			4.00	3.30	3.1~17	8.6	0.98	1.2
2	乙酸乙烯酯	空白样品	0.20	0.190	4.7~20	12	0.06	0.08
			1.00	0.892	2.5~8.2	5.8	0.15	0.20
			4.00	3.44	4.7~17	8.3	0.96	1.2
3	乙酸乙酯	空白样品	0.20	0.186	2.4~20	14	0.04	0.08
			1.00	0.911	2.4~9.1	5.9	0.15	0.21
			4.00	3.49	3.9~16	8.6	0.94	1.2
4	乙酸异丙酯	空白样品	0.20	0.194	2.8~6.6	13	0.03	0.07
			1.00	0.924	2.4~8.1	7.9	0.14	0.24
			4.00	3.53	4.2~16	9.2	0.96	1.3
5	乙酸异丙酯	空白样品	0.20	0.194	1.5~13	11	0.03	0.06
			1.00	0.925	2.5~7.4	7.9	0.14	0.24
			4.00	3.54	4.2~16	9.2	0.96	1.3
6	乙酸丙酯	空白样品	0.20	0.190	4.7~13	12	0.04	0.07
			1.00	0.929	2.5~7.6	9.4	0.14	0.28
			4.00	3.58	3.8~16	11	0.99	1.4
7	乙酸仲丁酯	空白样品	0.20	0.191	2.7~6.6	8.9	0.03	0.05
			1.00	0.936	2.5~7.7	12	0.14	0.32
			4.00	3.63	3.6~16	13	0.98	1.5
8	乙酸异丁酯	空白样品	0.20	0.195	2.9~6.2	11	0.03	0.06
			1.00	0.936	2.6~7.8	12	0.14	0.32
			4.00	3.64	3.5~16	13	0.98	1.6
9	乙酸丁酯	空白样品	0.20	0.193	3.7~6.3	14	0.03	0.08
			1.00	0.915	2.3~8.2	14	0.14	0.37
			4.00	3.66	3.5~16	14	0.98	1.7
10	乙酸戊酯	空白样品	0.20	0.194	4.2~7.9	12	0.03	0.07
			1.00	0.941	1.6~7.8	14	0.14	0.37

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	测量均值 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
			4.00	3.70	3.4~16	16	0.98	1.9

结论：采用空白活性炭吸附管加标样品测定，通过对 7 家实验室 10 种乙酸酯类化合物测试精密度数据进行汇总。10 种乙酸酯类化合物低浓度（10.0 mg/m³）、中浓度（40.0 mg/m³）、高浓度（120 mg/m³）固定污染源有组织排放废气空气空白加标样品的实验室内相对标准偏差分别为 3.9%~12%、1.3%~20%、1.4%~15%，实验室间相对标准偏差分别为 5.2%~14%、6.5%~14%、7.5%~14%，重复性限分别为 2.1 mg/m³~2.3 mg/m³、13 mg/m³~14 mg/m³、17 mg/m³~32 mg/m³，再现性限分别为 2.4 mg/m³~3.9 mg/m³、14 mg/m³~18 mg/m³、30 mg/m³~43 mg/m³；10 种乙酸酯类化合物低浓度（0.20 mg/m³）、中浓度（1.00 mg/m³）、高浓度（4.00 mg/m³）环境空气和无组织排放监控点空气空白加标样品的实验室内相对标准偏差分别为 1.5%~20%、1.6%~9.1%、3.1%~17%，实验室间相对标准偏差分别为 8.9%~14%、5.8%~14%、8.3%~16%，重复性限分别为 0.03 mg/m³~0.06 mg/m³、0.14 mg/m³~0.15 mg/m³、0.94 mg/m³~0.99 mg/m³，再现性限分别为 0.05 mg/m³~0.08 mg/m³、0.20 mg/m³~0.37 mg/m³、1.2 mg/m³~1.9 mg/m³。

2.2.2 实际样品加标精密度测试数据汇总

采用实际样品加标的方式，固定污染源有组织排放废气样品加标根据实际样品的浓度进行添加，添加浓度范围为 0.60~4.00 mg/m³；环境空气样品加标浓度为 0.07 mg/m³；无组织排放监控点空气加标浓度为 0.40 mg/m³；7 家实验室验证的方法精密度汇总分别见附表 100。

附表 100 实际样品加标精密度测试数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	测量均值 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)
1	乙酸甲酯	固定源	0.6~4.0	2.3	1.1~20
		环境空气	0.07	0.06	2.7~16
		无组织	0.40	0.36	1.8~5.2
2	乙酸乙烯酯	固定源	0.6~4.0	2.4	0.7~17
		环境空气	0.07	0.06	2.3~11
		无组织	0.40	0.36	3.5~5.7
3	乙酸乙酯	固定源	0.6~4.0	2.8	1.2~13
		环境空气	0.07	0.06	3.2~15
		无组织	0.40	0.37	3.7~7.7
4	乙酸异丙酯	固定源	0.6~4.0	2.4	1.0~11
		环境空气	0.07	0.07	2.1~5.0
		无组织	0.40	0.38	4.1~6.0
5	乙酸异丙烯酯	固定源	0.60~4.00	2.42	1.0~11

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	测量均值 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)
		环境空气	0.07	0.07	0.8~13
		无组织	0.40	0.38	4.0~6.2
6	乙酸丙酯	固定源	0.6~4.0	2.4	0.7~10
		环境空气	0.07	0.07	1.1~9.7
		无组织	0.40	0.38	4.0~7.0
7	乙酸仲丁酯	固定源	0.6~4.0	2.3	0.7~11
		环境空气	0.07	0.07	1.0~5.0
		无组织	0.40	0.39	3.9~6.8
8	乙酸异丁酯	固定源	0.6~4.0	2.4	1.4~13
		环境空气	0.07	0.07	1.4~4.5
		无组织	0.40	0.39	4.0~6.6
9	乙酸丁酯	固定源	0.6~4.0	2.3	1.4~11
		环境空气	0.07	0.07	1.9~7.7
		无组织	0.40	0.38	3.9~7.1
10	乙酸戊酯	固定源	0.6~4.0	2.7	1.3~13
		环境空气	0.07	0.07	1.1~7.4
		无组织	0.40	0.39	3.6~5.5

结论： 采用实际样品加标测定，通过对 7 家实验室 10 种乙酸酯类化合物测试精密度数据进行汇总。10 种乙酸酯类化合物加标浓度为 0.6 mg/m³~4.0 mg/m³ 固定污染源有组织排放废气加标样品的实验室内相对标准偏差分别为 0.7%~20%；10 种乙酸酯类化合物加标浓度为 0.07 mg/m³ 环境空气加标样品的实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~16%；10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.40 mg/m³ 无组织排放监控点空气加标样品的实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.7%。

2.3 方法正确度测试数据汇总

2.3.1 空白样品加标方法正确度测试数据汇总

采用空白活性炭吸附管添加标准溶液的方式，固定污染源有组织排放废气空白加标样品的低、中、高 3 种浓度分别为采用 10.0 mg/m³、40.0 mg/m³ 和 120 mg/m³，环境空气和无组织排放监控点空气空白加标样品的低、中、高 3 种浓度分别为 0.20 mg/m³、1.00 mg/m³ 和 4.00 mg/m³，7 家实验室验证的方法正确度汇总分别见附表 101~附表 102。

附表 101 固定污染源有组织排放废气正确度测试数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
----	-------	------	---------------------------	-------------	---------------	--------------------------------

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	乙酸甲酯	空白样品	10.0	79.1~112	92.6	92.6±24.2
			40.0	71.8~100	87.0	87.0±23.2
			120	84.2~117	103	103±23.4
2	乙酸乙烯酯	空白样品	10.0	82.7~105	94.1	94.1±14.0
			40.0	81.0~98.5	90.0	90.0±16.2
			120	72.3~105	86.9	86.9±23.2
3	乙酸乙酯	空白样品	10.0	84.3~103	95.1	95.1±11.4
			40.0	83.0~104	93.5	93.5±16.2
			120	83.3~104	94.0	94.0±14.8
4	乙酸异丙酯	空白样品	10.0	85.1~100	95.1	95.1±9.8
			40.0	84.0~106	95.4	95.4±13.8
			120	83.3~107	98.6	98.6±16.0
5	乙酸异丙烯酯	空白样品	10.0	84.9~98.9	94.4	94.4±9.8
			40.0	83.2~106	94.8	94.8±14.4
			120	83.3~102	96.2	96.2±14.6
6	乙酸丙酯	空白样品	10.0	85.1~98.6	94.3	94.3±10.4
			40.0	84.5~105	94.7	94.7±12.6
			120	85.0~104	95.8	95.8±14.4
7	乙酸仲丁酯	空白样品	10.0	84.8~101	93.8	93.8±11.8
			40.0	84.8~105	95.0	95.0±12.6
			120	85.8~105	96.0	96.0±15.0
8	乙酸异丁酯	空白样品	10.0	84.9~101	93.5	93.5±12.0
			40.0	85.0~105	95.0	95.0±12.6
			120	85.8~105	95.2	95.2±14.6
9	乙酸丁酯	空白样品	10.0	84.4~102	93.3	93.3±13.4
			40.0	84.8~104	94.6	94.6±12.6
			120	85.0~106	95.9	95.9±15.2
10	乙酸戊酯	空白样品	10.0	83.6~105	93.2	93.2±15.8
			40.0	84.5~106	95.8	95.8±14.8
			120	85.8~108	100	100±18.2

附表 102 环境空气和无组织排放监控点空气准确度测试数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
----	-------	------	------------------------------	-----------------	---------------	-----------------------------------

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	加标回收率 范围 (%)	\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	乙酸甲酯	空白样品	0.20	76.0~106	88.9	88.9±22.6
			1.00	77.5~97.3	86.8	86.8±13.0
			4.00	74.5~96.5	82.5	82.5±14.2
2	乙酸乙烯酯	空白样品	0.20	76.0~108	95.1	95.1±21.6
			1.00	82.6~96.0	89.1	89.1±10.4
			4.00	77.2~99.8	85.9	85.9±14.2
3	乙酸乙酯	空白样品	0.20	72.0~108	93.1	93.1±25.6
			1.00	81.8~96.7	91.1	91.1±10.8
			4.00	78.8~102	87.3	87.3±15.2
4	乙酸异丙酯	空白样品	0.20	82.0~112	97.1	97.1±23.6
			1.00	80.6~103	92.4	92.4±14.6
			4.00	79.2~103	88.3	88.3±16.2
5	乙酸异丙烯酯	空白样品	0.20	86.0~114	97.1	97.1±20.0
			1.00	80.7~103	92.5	92.5±14.6
			4.00	79.0~103	88.5	88.5±16.2
6	乙酸丙酯	空白样品	0.20	82.0~108	94.9	94.9±21.4
			1.00	79.8~108	92.9	92.9±17.4
			4.00	78.8~104	89.6	89.6±18.6
7	乙酸仲丁酯	空白样品	0.20	84.0~108	95.4	95.4±17.0
			1.00	79.3~113	93.6	93.6±21.0
			4.00	78.5~106	90.8	90.8±22.6
8	乙酸异丁酯	空白样品	0.20	84.0~108	97.7	97.7±20.2
			1.00	79.2~113	93.6	93.6±21.0
			4.00	78.5~107	90.9	90.9±23.2
9	乙酸丁酯	空白样品	0.20	74.0~108	96.6	96.6±25.8
			1.00	79.1~115	91.5	91.5±25.0
			4.00	78.0~110	91.4	91.4±25.2
10	乙酸戊酯	空白样品	0.20	80.0~108	97.1	97.1±22.2
			1.00	79.4~119	94.1	94.1±25.0
			4.00	77.8~116	92.3	92.3±29.0

结论：采用空白活性炭吸附管加标样品测定，通过对 7 家实验室 10 种乙酸酯类化合物测试正确度数据进行汇总。10 种乙酸酯类化合物低浓度（10.0 mg/m³）、中浓度（40.0 mg/m³）、高浓度（120 mg/m³）固定污染源有组织排放废气空白加标样品的加标回收率范围分别为 79.1%~112%、71.8%~106%、72.3%~117%，加标回收率最终值分别为 92.6%±24.2%~

95.1%±11.4%、87.0%±23.2%~95.8%±14.8%、86.9%±23.2%~103%±23.4%；10 种乙酸酯类化合物低浓度（0.20 mg/m³）、中浓度（1.00 mg/m³）、高浓度（4.00 mg/m³）环境空气和无组织排放监控点空气空白加标样品的加标回收率范围分别为 72.0%~114%、77.5%~119%、74.5%~116%，加标回收率最终值分别为 88.9%±22.6%~97.7%±20.2%、86.8%±13.0%~94.1%±25.0%、82.5%±14.2%~92.3%±29.0%。

2.3.2 实际样品加标方法正确度测试数据汇总

采用实际样品加标的方式，固定污染源有组织排放废气样品加标根据实际样品的浓度进行添加，添加浓度范围为 0.6~4.0 mg/m³；环境空气样品加标浓度为 0.07 mg/m³；无组织排放监控点空气加标浓度为 0.40 mg/m³；7 家实验室验证的方法正确度汇总分别见附表 103。

附表 103 实际样品加标正确度测试数据汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	乙酸甲酯	固定源	0.6~4.0	80.5~113	96.5	96.5±23.8
		环境空气	0.07	72.7~107	94.1	94.1±26.6
		无组织	0.40	79.0~103	90.3	90.3±17.4
2	乙酸乙酯	固定源	0.6~4.0	80.4~113	98.1	98.1±25.2
		环境空气	0.07	74.2~108	96.0	96.0±23.4
		无组织	0.40	80.8~100	91.2	91.2±13.8
3	乙酸丙酯	固定源	0.6~4.0	78.0~111	95.2	95.2±25.8
		环境空气	0.07	78.8~108	96.3	96.3±21.2
		无组织	0.40	86.0~102	93.3	93.3±10.6
4	乙酸异丙酯	固定源	0.6~4.0	81.5~112	101	101±20.8
		环境空气	0.07	90.9~114	100	100±16.4
		无组织	0.40	87.5~103	95.6	95.6±11.0
5	乙酸异丁酯	固定源	0.60~4.00	80.5~117	102	102±23.8
		环境空气	0.07	89.4~114	100	100±17.0
		无组织	0.40	87.0~103	95.7	95.7±11.6
6	乙酸戊酯	固定源	0.6~4.0	85.0~116	99.8	99.8±25.6
		环境空气	0.07	90.9~111	98.5	98.5±15.0
		无组织	0.40	87.0~107	95.4	95.4±12.6
7	乙酸仲丁酯	固定源	0.6~4.0	86.0~118	99.8	99.8±21.8
		环境空气	0.07	92.4~113	101	101±14.0
		无组织	0.40	87.2~111	96.8	96.8±15.6
8	乙酸叔丁酯	固定源	0.6~4.0	84.0~117	99.2	99.2±25.6
		环境空气	0.07	92.4~115	102	102±14.8
		无组织	0.40	87.2~111	96.5	96.5±15.4

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/m ³)	加标回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
9	乙酸丁酯	固定源	0.6~4.0	77.5~113	97.1	97.1±25.8
		环境空气	0.07	86.4~116	100	100±20.6
		无组织	0.40	85.5~113	94.4	94.4±18.4
10	乙酸戊酯	固定源	0.6~4.0	84.0~111	97.3	97.3±20.0
		环境空气	0.07	74.2~117	98.2	98.2±26.0
		无组织	0.40	86.2~114	96.1	96.1±18.2

结论：采用实际样品加标测定，通过对 7 家实验室 10 种乙酸酯类化合物测试正确度数据进行汇总。10 种乙酸酯类化合物加标浓度为 0.6 mg/m³~4.0 mg/m³ 固定污染源有组织排放废气加标样品的加标回收率范围为 77.5%~118%，加标回收率最终值为 95.2%±25.8%~102%±23.8%；10 种乙酸酯类化合物加标浓度为 0.07 mg/m³ 环境空气加标样品的加标回收率范围为 72.7%~117%，加标回收率最终值为 94.1%±26.6%~102%±14.8%；10 种乙酸酯类化合物加标浓度为 0.40 mg/m³ 无组织排放监控点空气的加标回收率范围为 79.0%~114%，加标回收率最终值为 90.3%±17.4%~96.8%±15.6%。

2.4 校准控制指标汇总表

7 家实验室校准控制指标汇总表结果见附表 104。

附表 104 校准控制指标数据汇总表

化合物名称	曲线类型	校准控制指标	实验室号						
			1	2	3	4	5	6	7
乙酸甲酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9993	0.9999	0.9999	0.9996	0.9993	0.9994	0.9998
		中间点浓度测定偏差 (%)	-11	2.5	-3.5	-1.5	3.7	9.1	0.5
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9999	0.9999	0.9997	0.9998	0.9998	0.997	0.998
		中间点浓度测定偏差 (%)	-17	1.5	1.0	2.0	1.5	6.2	2.7
乙酸乙酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9995	0.9999	0.9999	0.9995	0.9995	0.9996	0.9998
		中间点浓度测定偏差 (%)	13	3.1	-7.1	-2.0	1.6	15	0.4
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9999	0.9999	0.9998	0.9996	0.9999	0.9993	0.998
		中间点浓度测定偏差 (%)	-14	1.4	-0.4	3.0	0.7	11	2.5
乙酸乙酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9995	0.9999	0.9999	0.9993	0.9997	0.9996	0.9998
		中间点浓度测定偏差 (%)	8.4	4.7	-8.6	-3.0	1.0	14	1.2
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9999	0.9999	0.9998	0.9995	0.9999	0.9996	0.998
		中间点浓度测定偏差 (%)	-9.0	1.6	-0.2	3.5	1.3	8.8	3.0
乙酸异丙酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9995	0.9999	0.9999	0.9992	0.9997	0.9994	0.9999
		中间点浓度测定偏差 (%)	-6.1	3.1	-7.3	-3.5	0.3	12	0.9

	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9994	0.9999	0.9998	0.998
		中间点浓度测定偏差(%)	3.8	1.3	-0.4	4.3	0.2	5.7	2.6
乙酸异丙酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9995	0.9999	0.9999	0.9991	0.9999	0.9993	0.9999
		中间点浓度测定偏差(%)	-6.3	3.7	-7.7	-3.5	1.1	13	0.8
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9994	0.9999	0.9998	0.998
		中间点浓度测定偏差(%)	4.1	1.1	-0.6	4.0	0.4	6.4	2.5
乙酸丙酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9996	0.9999	0.9999	0.999	0.9998	0.9994	0.9999
		中间点浓度测定偏差(%)	-5.8	4.6	-6.7	-4.0	2.0	14	1.4
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9994	0.9999	0.9998	0.998
		中间点浓度测定偏差(%)	5.3	1.3	-0.6	4.3	0.2	6.4	3.0
乙酸仲丁酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9995	0.9999	0.9999	0.998	0.9997	0.9991	0.9999
		中间点浓度测定偏差(%)	-5.8	4.3	-6.9	-5.5	3.1	13	1.6
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9993	0.9999	0.9998	0.998
		中间点浓度测定偏差(%)	12	1.4	-0.6	4.8	0.3	4.0	3.2
乙酸异丁酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9996	0.9999	0.9999	0.998	0.9997	0.9991	0.9999
		中间点浓度测定偏差(%)	-5.9	4.6	-7.1	-5.5	3.5	12	1.7
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9992	0.9999	0.9998	0.998
		中间点浓度测定偏差(%)	13	1.5	-0.7	4.8	0.4	3.8	3.2
乙酸丁酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9995	0.9999	0.9999	0.998	0.9997	0.9993	0.9999
		中间点浓度测定偏差(%)	-5.8	4.5	-6.6	-5.5	3.5	12	1.7
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9992	0.9999	0.9997	0.998
		中间点浓度测定偏差(%)	16	1.8	-0.6	5.0	0.6	4.5	3.2
乙酸戊酯	低浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9995	0.9998	0.9999	0.998	0.9996	0.9991	0.9999
		中间点浓度测定偏差(%)	-5.6	1.9	-7.0	-7.0	0.9	12	1.6
	高浓度曲线	标准曲线相关系数	0.9998	0.9999	0.9999	0.9991	0.9999	0.9996	0.998
		中间点浓度测定偏差(%)	18	1.1	-0.7	5.0	0.7	3.5	3.1

结论：7家实验室标准曲线相关系数在0.998~0.9999之间，中间点浓度测定偏差在-17%~18%之间。

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

3.2.1 检出限

7 个验证实验室测定固定污染源有组织排放废气中乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸异丙烯酯、乙酸丙酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯的方法检出限最大值分别为 0.1 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 、 0.09 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 、 0.1 mg/m^3 ，测定下限为 0.4 mg/m^3 、 0.4 mg/m^3 、 0.4 mg/m^3 、 0.4 mg/m^3 、 0.36 mg/m^3 、 0.4 mg/m^3 、 0.4 mg/m^3 、 0.4 mg/m^3 、 0.4 mg/m^3 、 0.4 mg/m^3 。

7 个验证实验室测定环境空气和无组织排放监控点空气中乙酸甲酯、乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸异丙烯酯、乙酸丙酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯的方法检出限最大值分别为 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 、 0.02 mg/m^3 ，测定下限为 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 。

标准方法的检出限：当采样体积为 5.0 L ，定容体积为 1.0 mL 时，固定污染源有组织排放废气中 10 种乙酸酯类化合物的方法检出限为 $0.09 \text{ mg/m}^3 \sim 0.1 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $0.36 \text{ mg/m}^3 \sim 0.4 \text{ mg/m}^3$ ；当采样体积为 30.0 L ，定容体积为 1.0 mL 时，环境空气和无组织排放监控点空气中 10 种乙酸酯类化合物的方法检出限为 0.02 mg/m^3 ，测定下限为 0.08 mg/m^3 。

3.2.2 精密度

7 家实验室分别对加标量为 10.0 mg/m^3 、 40.0 mg/m^3 、 120 mg/m^3 的固定污染源有组织排放废气统一空白样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 $3.9\% \sim 12\%$ 、 $1.3\% \sim 20\%$ 、 $1.4\% \sim 15\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $5.2\% \sim 14\%$ 、 $6.5\% \sim 14\%$ 、 $7.5\% \sim 14\%$ ；重复性限分别为 $2.1 \text{ mg/m}^3 \sim 2.3 \text{ mg/m}^3$ 、 $13 \text{ mg/m}^3 \sim 14 \text{ mg/m}^3$ 、 $17 \text{ mg/m}^3 \sim 32 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限分别为 $2.4 \text{ mg/m}^3 \sim 3.9 \text{ mg/m}^3$ 、 $14 \text{ mg/m}^3 \sim 18 \text{ mg/m}^3$ 、 $30 \text{ mg/m}^3 \sim 43 \text{ mg/m}^3$ 。

7 家实验室分别对加标量为 0.20 mg/m^3 、 1.00 mg/m^3 、 4.00 mg/m^3 的环境空气和无组织排放监控点空气统一空白样品重复测定 6 次。实验室内相对标准偏差分别为 $1.5\% \sim 20\%$ 、 $1.6\% \sim 9.1\%$ 、 $3.1\% \sim 17\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $8.9\% \sim 14\%$ 、 $5.8\% \sim 14\%$ 、 $8.3\% \sim 16\%$ ；重复性限分别为 $0.03 \text{ mg/m}^3 \sim 0.06 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.14 \text{ mg/m}^3 \sim 0.15 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.94 \text{ mg/m}^3 \sim 0.99 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限分别为 $0.05 \text{ mg/m}^3 \sim 0.08 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.20 \text{ mg/m}^3 \sim 0.37 \text{ mg/m}^3$ 、 $1.2 \text{ mg/m}^3 \sim 1.9 \text{ mg/m}^3$ 。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 $0.6 \text{ mg/m}^3 \sim 4.0 \text{ mg/m}^3$ 的固定污染源有组织排放废气非统一加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 $0.7\% \sim 20\%$ 。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.07 mg/m^3 的环境空气非统一加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 $0.8\% \sim 16\%$ 。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.40 mg/m^3 的无组织排放监控点空气非统一加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 $1.8\% \sim 7.7\%$ 。

3.2.3 正确度

7 家实验室分别对加标量为 10.0 mg/m³、40.0 mg/m³、120 mg/m³ 的固定污染源有组织排放废气统一空白样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 79.1%~112%、71.8%~106%、72.3%~117%；加标回收率最终值分别为 92.6%±24.2%~95.1%±11.4%、87.0%±23.2%~95.8%±14.8%、86.9%±23.2%~103%±23.4%。

7 家实验室分别对加标量为 0.20 mg/m³、1.00 mg/m³、4.00 mg/m³ 的环境空气和无组织排放监控点空气统一空白样品重复测定 6 次。加标回收率范围分别为 72.0%~114%、77.5%~119%、74.5%~116%；加标回收率最终值分别为 88.9%±22.6%~97.7%±20.2%、86.8%±13.0%~94.1%±25.0%、82.5%±14.2%~92.3%±29.0%。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.6 mg/m³~4.0 mg/m³ 的固定污染源有组织排放废气非统一加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 77.5%~118%，加标回收率最终值为 95.2%±25.8%~102%±23.8%。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.07 mg/m³ 的环境空气非统一加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 72.7%~117%，加标回收率最终值为 94.1%±26.6%~102%±14.8%。

7 家实验室分别对 10 种乙酸酯类化合物加标浓度 0.40 mg/m³ 的无组织排放监控点空气非统一加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 79.0%~114%，加标回收率最终值为 90.3%±17.4%~96.8%±15.6%。

3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法各项特性指标均达到预期要求。

3.4 各验证实验室达到的方法质控指标范围

3.4.1 空白实验

根据验证结果实验室空白均低于方法检出限，因此本标准拟规定每 20 个样品或每批次样品（≤20 个）至少分析 1 个全程序空白和 1 个实验室空白，测定结果应低于方法检出限。

3.4.2 标准曲线

根据验证结果标准曲线的线性系数均≥0.997，标准曲线的标准点相对误差均≤17%。因此本标准拟规定标准曲线至少绘制 5 个浓度点，标准曲线的线性相关系数应≥0.995。连续分析时，每 20 个样品或每批次样品（≤20 个/批）应分析 1 个标准曲线中间点浓度，测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±20%之内。

3.4.3 准确度

根据验证结果平行样测定的相对标准偏差范围为 1.3%~20%，因此本标准拟规定采集环境空气和无组织排放监控点空气样品，每 20 个样品或每批次样品（≤20 个）应至少分析 1 个平行样，当测定结果大于测定下限时平行样测定结果的相对偏差应在±20%之内。

3.5 根据各验证实验室提出的对方法的各种意见，考虑是否对方法进行改进及理由

各验证实验室均按照验证方案要求顺利完成方法验证工作，未提出改进建议。