

团 体 标 准

T/ACEF XXX—2023

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 (征求意见稿)

Stationary source emission—Determination of 22
oxygenated volatile organic compounds—Gas
chromatography mass spectrometry

2023-XX-XX 发布

2023-XX-XX 实施

中华环保联合会 发布



目 次

前 言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 方法原理	4
5 试剂和材料	4
6 仪器和设备	4
7 样品	5
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	7
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制	9
12 废物处理	9
13 注意事项	9
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限	11
附录 B（资料性附录）目标物的定量离子和辅助定性离子	12
附录 C（资料性附录）方法的准确度	13
附录 D（资料性附录）采样容器适用性验证	17
附录 E（资料性附录）样品稀释	18

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件为首次发布。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华环保联合会提出并归口。

本文件主编单位：四川省成都生态环境监测中心站、中国测试技术研究院化学研究所、中华环保联合会VOCs污染防治专业委员会。

本文件副主编单位：北京牡丹联友环保科技股份有限公司、北京国环汇智环境科技有限公司。

本文件参编单位：浙江省生态环境科学设计研究院、常州磐诺仪器有限公司、青岛明华电子仪器有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、中冶检测认证有限公司、华电智控（北京）技术有限公司、上海市环境科学研究院、浙江福立分析仪器股份有限公司。

本文件验证单位：中国测试技术研究院化学研究所、四川省成都生态环境监测中心站、浙江省生态环境科学设计研究院、常州磐诺仪器有限公司、四川凯乐检测技术有限公司、浙江福立分析仪器股份有限公司。

本文件主要起草人：

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

警告：实验中使用的标准气体等具有一定毒性，配制过程和样品处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道及接触皮肤和衣物；气相色谱-质谱仪进样系统出口气体应该排入通风管道。

1 范围

本文件规定了测定固定污染源废气中乙醛等22种含氧挥发性有机物的气相色谱-质谱法。

本文件适用于固定污染源中乙醛等22种含氧挥发性有机物的测定。

取样体积为1.0 mL时，目标化合物的方法检出限为0.5 mg/m³~5.0 mg/m³，测定下限为2.0 mg/m³~20.0 mg/m³。详见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 含氧挥发性有机物 Oxygenated volatile organic compounds

含氧挥发性有机物是挥发性有机化合物中重要的一类，主要由低分子醛类、酮类、脂类、醇类、醚类及有机酸等化合物组成。

4 方法原理

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、辅助定性离子和定量离子间的丰度比与标准样品对比来定性，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 标准气体：浓度为 50 $\mu\text{mol/mol}$ （乙醛 100 $\mu\text{mol/mol}$ ，甲醇 400 $\mu\text{mol/mol}$ ），高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，可保存 1 年。也可根据实际工作需要，使用其他浓度的有证标准气体，参考有证标准气体的相关说明保存。

5.2 标准使用气：使用气体稀释装置（6.5），用高纯氮气（5.5）将标准气（5.1）稀释至需要的浓度，可直接动态进样，也可将标准使用气注入聚氟乙烯（PVF）气袋（6.4）中，按样品测定步骤尽快分析。

5.3 对溴氟苯标准气：浓度为 1 $\mu\text{mol/mol}$ ，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，可保存 1 年（或参见标准气证书的相关说明）。

5.4 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.5 标准气体稀释气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样管：有加热功能；内壁宜为聚四氟乙烯（PTFE）材质；如不分析甲醇，也可采用不锈钢材质。

6.2 真空采样箱：透明或有观察孔，具备足够强度的有机玻璃或不锈钢材质的密封容器，真空箱上盖可开启，高低四周边有密封条。

6.2 气相色谱-质谱联用仪：气相部分具有电子流量控制器，柱温箱具有程序升温功能。质谱部分具有 70 eV 电子轰击（EI）离子源，具有全扫描（Scan）、选择离子扫描（SIM）、自动/手动调谐、谱库检索等功能。

6.3 毛细管色谱柱：石英毛细管色谱柱，60 m \times 250 μm \times 1.4 μm （6%腈丙苯基+94%二甲基聚硅氧烷固定液），或其他等效毛细管色谱柱。

6.4 采样容器：容积至少为 1 L 的聚氟乙烯（PVF）材质气袋，带有惰性材质的密封阀或密封垫。

6.5 气体稀释装置：稀释倍数至少可达到 100 倍，内部管路使用惰性化材质，不得吸附目标物或析出干扰物质。

6.6 连接管：PTFE 管线或其他等效惰性化管线，不得吸附目标物或析出干扰物质。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

固定污染源废气采样位置与采样点、采样频次和采样时间的确定、排气参数的测定和采样操作执行 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ 732 的相关规定。采样时，连接好真空采样箱、采样管及气路，按规定开启加热采样管（6.1）电源，将采样管加热并保持在 $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ （有防爆安全要求的除外），再使用真空采样箱（6.2）将废气样品采集至 PVF 气袋（6.4）中，当样品体积约为气袋容积的 80% 时，停止采样。采样前，采样气袋用样品气清洗至少 3 次。

如采用其他采样容器，需按附录 D 进行适用性验证，满足要求方可使用。

7.2 样品的保存

样品采集后密封、避光保存，样品应在 24 h 内完成分析。

7.3 空白试样的制备

7.3.1 全程序空白样品

每次采集样品应至少带 1 个全程序空白样品。在实验室内向气袋注入容积 80% 体积的高纯氮气（5.5），带到采样现场但不进行样品采集，并按照与样品运输和保存（7.2）相同条件带回实验室，与样品同批分析。

7.3.2 实验室空白样品

取样品采集同批次的 1 个气袋，在实验室内向气袋注入容积 80% 体积的高纯氮气（5.5），作为实验室空白样品。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考分析条件

进样口温度：250℃；柱流量：1.5 mL/min；分流比：5:1；升温程序：40℃保持 8min，以 5℃/min 速率升温到 180℃。

进样阀温度：150℃；定量环体积：1.0 mL。

可配备独立的进样设备与气相色谱-质谱仪联机使用。

8.1.2 质谱参考分析条件

接口温度：250℃。

离子源及温度：EI 源，230℃。

扫描方式：全扫描（SCAN）。

扫描范围：30 u ~ 200 u。

特征离子选择参照附表 B.1。

8.2 仪器性能检查

在每批样品分析前，宜检查气相色谱-质谱仪性能。将对溴氟苯标气（5.3）经气体进样阀直接进样，得到的对溴氟苯关键离子丰度必须符合表 1 中的标准。

表 1 对溴氟苯关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%~40%	174	质量 95 的 50%~120%
75	质量 95 的 30%~66%	175	质量 174 的 4%~9%
95	基峰，100%相对丰度	176	质量 174 的 93%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%	—	—

8.3 校准

8.3.1 标准系列的制备

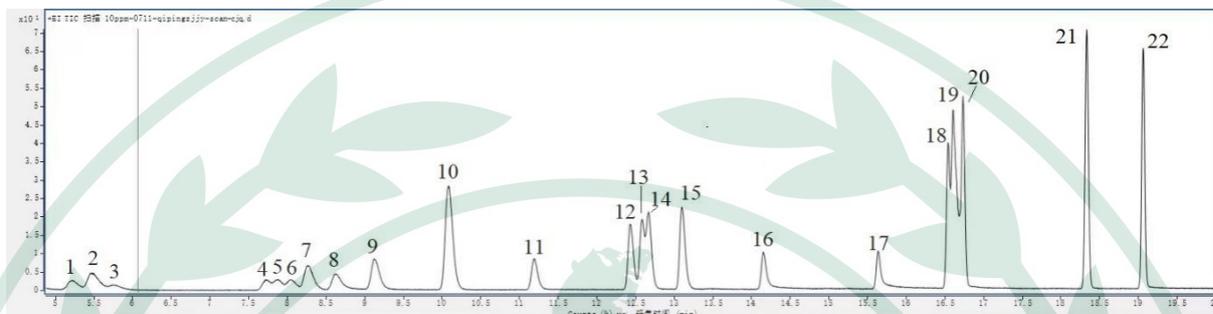
应制备至少 5 个浓度点的标准系列，采用气体稀释装置（6.5）将标准气体（5.1）稀释不同倍数。标准系列浓度范围应根据待测样品的浓度设置，使待测样品浓度在工作曲线的范围内。目标物参考浓度分别为 1 μmol/mol、2.5 μmol/mol、5 μmol/mol、10 μmol/mol、25 μmol/mol；乙醛和甲醇的浓度分别是参考浓度的 2 倍和 8 倍。或直接购置不同浓度水平的标准气体，用于绘制标准曲线。

8.3.2 工作曲线的建立

按照分析参考条件由低浓度到高浓度依次进样。标气充分置换定量环内气体后，静置约 30 s，

确保定量环内气体压力与室内气压一致，切换进样阀进样。以目标物的体积分数浓度为横坐标，以其相对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。

本标准仪器参考条件下 22 种含氧挥发性有机物的标准样品参考色谱图见图 1。



1——乙醛；2——甲醇；3——环氧乙烷；4——环氧丙烷；5——丙烯醛；6——丙醛；7——丙酮；8——2-丙醇；
9——乙酸甲酯；10——甲基叔丁基醚；11——乙酸乙烯酯；12——2-丁酮；13——乙酸乙酯；14——丙烯酸甲酯；
15——四氢呋喃；16——异丁醇；17——正丁醇；18——3-戊酮；19——甲基丙烯酸甲酯；20——乙酸正丙酯；
21——4-甲基-2-戊酮；22——乙酸异丁酯。

图 1 乙醛等 22 种含氧挥发性有机物标准样品参考色谱图

8.4 样品测定

将样品在 80℃ 恒温约 10 min，如气袋中有液体凝结现象，恒温至液体消散。恒温后，将气袋微微挤压并摇晃，尽量保持气袋温度下完成进样。如手动进样，气袋挤压时间要保持在 45 s 以上，挤压完毕后，静置约 30 s，确保定量环内气体压力与室内气压一致，切换进样阀进样。当样品中目标物浓度高于标准曲线最高点时，用高纯氮气（5.5）进行适当稀释，稀释过程不应造成目标物的损失且不能引入干扰物，步骤可参考附录 E。

8.5 空白实验

按照 8.4 相同程序，测定全程序空白样品和实验室空白样品。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据组分的相对保留时间、辅助定性离子和定量离子间的丰度比与标准样品对比来定性。目标化合物保留时间应在标准曲线浓度点的保留时间 ± 0.2 min 内；目标化合物在标准质谱图中的丰度高于 30% 的所有离子应在样品质谱图中存在，而且样品质谱图中应至少 1 个辅助离子相对丰度与标

准质谱图中相对丰度的相对偏差在±30%以内。

目标物的定量离子和辅助定性离子信息表详见附录 B。

9.2 结果计算

依据目标化合物的质量浓度 ρ ，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{\varphi \times M}{V_m} \times D \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

φ ——由标准曲线所得目标化合物的体积分数浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

M ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

D ——稀释倍数；

V_m ——摩尔体积， L/mol ，应按照相应排放标准的要求，采用规定状态下气体的摩尔体积，参比状态下为 $24.5 \text{ L}/\text{mol}$ ，标准状态下为 $22.4 \text{ L}/\text{mol}$ 。

9.3 结果表示

当测定结果小于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家验证单位分别对 $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $5 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 $25 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定，22 种含氧挥发性有机物的实验室内相对标准偏差分别为 0.5%~23.1%、0.6%~17.6%和 1.5%~12.3%；实验室间相对标准偏差分别为 10%~36.4%、8.7%~17%和 2.4%~7.3%；重复性限分别为： $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ~ $1.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ ~ $5.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $2.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ ~ $30.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为： $0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ ~ $4.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ~ $12.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $3.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ~ $42.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

10.2 正确度

6 家验证单位分别对 $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $5 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 $25 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 的空白加标样品进行了 6 次重复测定，22 种含氧挥发性有机物的加标回收率平均值分别为 94.3%~114.5%，87.5%~100.9%和 95.5%~102.9%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白检查

每批样品至少做 1 个全程序空白样品和 1 个实验室空白样品，测定值应低于方法检出限。

11.2 校准

每批样品均应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $R \geq 0.99$ 。连续分析时，每隔 24 h 应测定 1 个曲线中间校核点，其测定结果与标准曲线相对应点理论浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内；若超出相对误差允许范围，应重新配制中间浓度点标准气体，若仍不能满足要求，应重新绘制校准曲线。

11.3 平行

每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一个平行双样。平行样品测定结果的相对偏差应在 $\pm 15\%$ 以内。

11.4 清洗气袋抽查

样品采集优先使用新采样气袋，如需要重复使用，必须对每批次清洗后的气袋按不低于 10% 比例在采样前进行空白气袋测试。向清洗后的气袋注入高纯氮气（5.5），放置 24 h 后，按样品测定步骤分析，目标物应低于方法检出限。如不能满足要求，应再次清洗并进行空白检查，否则，必须弃用。

12 废物处理

实验产生的废弃物应分类收集和保管，依法委托有资质的单位处置。

13 注意事项

13.1 样品采集应优先使用新气袋。如需重复使用采样气袋，必须在采样前按照 HJ 732 的要求进行空白实验。如果浓度低于方法检出限，可继续使用该气袋，否则必须弃用。

13.2 采样管进气口位置应尽量靠近排放管道中心位置，采样管长度应尽可能短。

13.3 高浓度样品与低浓度样品、标准样品与低浓度样品交替分析时，易会发生交叉污染，应及时清洗进样设备或气相色谱-质谱仪的进样阀。

13.4 气袋注入在 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 min，可提高清洗效果。

13.5 标准气体及样品流经的阀门、管路、接头以及稀释仪都应是惰性化材质，不吸附目标物，或者

预先使其吸附饱和，不影响定量。



附录 A

(规范性)

方法检出限和测定下限

当进样量为 1.0 mL 时，在全扫描模式下，目标物的方法检出限和测量下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	乙醛	0.9	3.6
2	甲醇	5.0	20.0
3	环氧乙烷	0.7	2.8
4	环氧丙烷	2.4	9.6
5	丙烯醛	0.5	2.0
6	丙醛	0.9	3.6
7	丙酮	0.6	2.4
8	2-丙醇	0.5	2.0
9	乙酸甲酯	0.7	2.8
10	甲基叔丁基醚	1.1	4.4
11	乙酸乙烯酯	1.0	4.0
12	2-丁酮	0.7	2.8
13	乙酸乙酯	0.9	3.6
14	丙烯酸甲酯	0.8	3.2
15	四氢呋喃	1.2	4.8
16	异丁醇	2.3	9.2
17	正丁醇	3.5	14.0
18	3-戊酮	0.8	3.2
19	甲基丙烯酸甲酯	0.9	3.6
20	乙酸正丙酯	1.0	4.0
21	4-甲基-2-戊酮	1.0	4.0
22	乙酸异丁酯	1.4	5.6

附录 B

(资料性)

目标物的定量离子和辅助定性离子

表B.1给出了目标化合物的摩尔质量、定量离子、辅助定量离子和CAS号。

表 B.1 目标物的定量离子和辅助定性离子

序号	目标化合物	摩尔质量 (g/mol)	定量离子	辅助离子	CAS NO.
1	乙醛	44	44	43	75-07-0
2	甲醇	32	31	32	67-56-1
3	环氧乙烷	44	44	43	75-21-8
4	环氧丙烷	58	58	43	75-21-8
5	丙烯醛	56	56	55	107-02-8
6	丙醛	58	58	57	123-38-6
7	丙酮	58	43	58	67-64-1
8	2-丙醇	60	45	43,59	67-63-0
9	乙酸甲酯	74	43	74,59	79-20-9
10	甲基叔丁基醚	88	73	57,41	1634-04-4
11	乙酸乙酯	86	43	86	108-05-4
12	2-丁酮	72	43	72,57	78-93-3
13	乙酸乙酯	88	43	61,45	141-78-6
14	丙烯酸甲酯	86	55	85,42	96-33-3
15	四氢呋喃	72	42	41,72	109-99-9
16	异丁醇	74	43	41,31	78-83-1
17	正丁醇	74	56	31,41	71-36-3
18	3-戊酮	86	57	86	96-22-0
19	甲基丙烯酸甲酯	100	41	69,39	80-62-6
20	乙酸正丙酯	102	43	61,73	109-60-4
21	4-甲基-2-戊酮	101	43	58,41	108-10-1
22	乙酸异丁酯	116	43	56,73	110-19-0

附录 C

(资料性)

方法的准确度

表 C.1 和表 C.2 分别列举了目标物的精密度和正确度。

表 C.1 方法精密度汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	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	乙醛	2	1.8~6.8	23.8	0.3	1.1
		10	1.3~5.1	13.5	1.1	3.6
		50	3.2~4.3	5.3	5.3	9.0
2	甲醇	8	2.4~9.4	19.0	1.7	4.8
		40	3.6~6.1	10.5	5.3	12.3
		200	3.1~6.3	5.9	30.2	42.8
3	环氧乙烷	1	3.5~11.1	19.0	0.3	1.1
		5	1.4~6.7	17.4	0.6	2.2
		25	1.7~7.9	4.7	3.9	4.8
4	环氧丙烷	1	3.3~23.1	36.4	0.3	0.8
		5	2.5~11.6	17.0	1.1	2.5
		25	1.9~7.4	4.6	3.6	4.5
5	丙烯醛	1	2.4~7.2	27.3	0.3	0.8
		5	3.5~9.4	11.4	0.6	1.4
		25	2.2~6.1	3.6	3.1	3.9
6	丙醛	1	2.4~7.3	20.0	0.3	0.8
		5	3.7~5.3	11.3	0.6	1.7
		25	1.6~7.1	2.4	3.1	3.4
7	丙酮	1	2.4~6.7	20.0	0.3	0.3
		5	3.1~5.1	11.1	0.6	1.4
		25	2.0~6.1	3.2	2.8	3.4
8	2-丙醇	1	1.2~8.5	27.3	0.3	0.8
		5	2.4~4.0	12.8	0.3	0.7
		25	2.2~6.3	4.4	3.4	4.5
9	乙酸甲酯	1	2.9~6.4	20.0	0.1	0.8
		5	1.8~6.8	15.2	0.6	1.7
		25	1.6~6.1	4.4	2.8	3.9
10	甲基叔丁基醚	1	1.7~8.9	27.3	0.3	0.8
		5	0.8~5.1	10.6	0.6	1.4
		25	2.5~9.3	5.7	3.4	5.0
11	乙酸乙烯酯	1	1.1~6.3	33.3	0.1	0.8
		5	1.4~6.0	15.6	0.6	1.7

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	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)
		25	2.8~10.3	2.8	4.5	4.5
12	2-丁酮	1	1.3~6.8	20.0	0.1	0.3
		5	1.1~5.6	13.0	0.6	1.4
		25	1.1~7.4	4.9	3.1	4.5
13	乙酸乙酯	1	1.4~5.8	20.0	0.1	0.8
		5	0.8~7.9	15.2	0.6	1.7
		25	1.1~11.4	5.4	4.5	5.3
14	丙烯酸甲酯	1	1.7~5.7	33.3	0.1	0.8
		5	1.5~6.3	8.9	0.6	1.1
		25	1.3~9.8	4.5	3.9	4.8
15	四氢呋喃	1	1.7~8.9	18.2	0.3	0.3
		5	0.9~6.8	8.6	0.6	1.1
		25	1.1~9.6	3.6	3.6	4.2
16	异丁醇	1	3.4~8.9	25.0	0.3	0.8
		5	1.0~15.1	10.9	1.1	1.7
		25	1.6~9.5	7.3	4.8	6.4
17	正丁醇	1	1.7~17.1	33.3	0.3	1.1
		5	2.4~17.6	12.0	1.1	5.9
		25	2.4~8.3	5.2	4.8	5.6
18	3-戊酮	1	1.6~7.8	27.3	0.1	0.8
		5	1.0~5.6	11.1	0.6	1.4
		25	1.1~8.1	2.8	2.8	3.1
19	甲基丙烯酸甲酯	1	2.0~6.8	27.3	0.1	0.8
		5	1.7~6.2	15.6	0.6	2.0
		25	2.5~8.8	6.9	4.2	5.9
20	乙酸正丙酯	1	0.9~6.9	27.3	0.1	0.8
		5	1.3~6.8	13.0	0.6	1.7
		25	1.6~12.3	4.1	4.5	4.8
21	4-甲基-2-戊酮	1	1.6~8.1	27.3	0.1	0.8
		5	0.6~5.7	12.8	0.6	1.7
		25	1.5~8.0	2.8	3.1	3.4
22	乙酸异丁酯	1	0.5~7.8	27.3	0.3	1.4
		5	2.7~6.9	6.1	0.6	1.1
		25	1.6~7.3	2.8	3.6	3.9

表 C.2 方法正确度汇总表

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	乙醛	2	102.8	22.9	102.8 \pm 45.8
		10	88.7	12.5	88.7 \pm 25
		50	101.8	5.3	101.8 \pm 10.6
2	甲醇	8	105.2	20.9	105.2 \pm 41.8
		40	95.4	9.0	95.4 \pm 18
		200	97.8	4.9	97.8 \pm 9.8
3	环氧乙烷	1	100.6	12.8	100.6 \pm 25.6
		5	88.0	12.1	88 \pm 24.2
		25	101.6	4.3	101.6 \pm 8.6
4	环氧丙烷	1	94.7	15.2	94.7 \pm 30.4
		5	91.4	13.3	91.4 \pm 26.6
		25	102.9	3.9	102.9 \pm 7.8
5	丙烯醛	1	108.2	29.2	108.2 \pm 58.4
		5	87.5	10.5	87.5 \pm 21
		25	99.7	3.8	99.7 \pm 7.6
6	丙醛	1	101.4	22.7	101.4 \pm 45.4
		5	90.0	12.9	90 \pm 25.8
		25	99.6	3.7	99.6 \pm 7.4
7	丙酮	1	102.1	22.2	102.1 \pm 44.4
		5	90.6	11.3	90.6 \pm 22.6
		25	99.3	3.0	99.3 \pm 6
8	2-丙醇	1	114.5	33.7	114.5 \pm 67.4
		5	94.9	11.7	94.9 \pm 23.4
		25	100.1	3.5	100.1 \pm 7
9	乙酸甲酯	1	94.8	21.4	94.8 \pm 42.8
		5	92.3	13.0	92.3 \pm 26
		25	98.8	3.9	98.8 \pm 7.8
10	甲基叔丁基醚	1	105.1	27.4	105.1 \pm 54.8
		5	94.0	11.3	94 \pm 22.6
		25	97.3	5.5	97.3 \pm 11
11	乙酸乙烯酯	1	104.6	52.0	104.6 \pm 104
		5	90.9	12.8	90.9 \pm 25.6
		25	99.9	3.8	99.9 \pm 7.6
12	2-丁酮	1	102.8	18.3	102.8 \pm 36.6
		5	92.5	11.2	92.5 \pm 22.4
		25	96.9	4.8	96.9 \pm 9.6
13	乙酸乙酯	1	99.9	23.3	99.9 \pm 46.6
		5	92.1	13.1	92.1 \pm 26.2

序号	目标化合物	加标浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
		25	96.2	6.0	96.2 \pm 12
14	丙烯酸甲酯	1	94.3	26.3	94.3 \pm 52.6
		5	89.4	9.5	89.4 \pm 19
		25	97.0	5.0	97 \pm 10
15	四氢呋喃	1	109.5	19.1	109.5 \pm 38.2
		5	92.6	8.6	92.6 \pm 17.2
		25	98.2	3.8	98.2 \pm 7.6
16	异丁醇	1	110.7	26.4	110.7 \pm 52.8
		5	93.2	9.6	93.2 \pm 19.2
		25	95.5	4.1	95.5 \pm 8.2
17	正丁醇	1	101.7	19.7	101.7 \pm 39.4
		5	100.9	11.5	100.9 \pm 23
		25	102.9	8.1	102.9 \pm 16.2
18	3-戊酮	1	103.5	21.6	103.5 \pm 43.2
		5	90.2	10.4	90.2 \pm 20.8
		25	98.3	2.4	98.3 \pm 4.8
19	甲基丙烯酸甲酯	1	108.1	26.6	108.1 \pm 53.2
		5	91.1	14.2	91.1 \pm 28.4
		25	97.9	6.0	97.9 \pm 12
20	乙酸正丙酯	1	100.7	13.0	100.7 \pm 26
		5	91.0	12.3	91 \pm 24.6
		25	96.9	5.0	96.9 \pm 10
21	4-甲基-2-戊酮	1	101.5	13.0	101.5 \pm 26
		5	92.6	12.7	92.6 \pm 25.4
		25	97.9	3.2	97.9 \pm 6.4
22	乙酸异丁酯	1	111.6	17.2	111.6 \pm 34.4
		5	92.4	10.1	92.4 \pm 20.2
		25	99.8	2.8	99.8 \pm 5.6

附录 D

(资料性)

采样容器适用性验证

随机抽取相同厂家、相同规格、相同制作工艺的容器至少 6 个进行验证。

采样容器经充分清洗后，向其中注入适宜量的标准气体。标准气体浓度至少为两个浓度，一个浓度宜为测定下限的 1.5~3 倍，另一个浓度宜为曲线最高点的 70%~90%。3 个采样器注入低浓度标气，3 个注入高浓度标气。

注入标准气体的采样容器按厂家推荐的方式进行保存，或常温避光保存。

保存 24 h 后，以样品方式进行测定。进样前，样品可恒温加热至一定温度一定时间。

样品分析前后的 6 h 内，须进行标准点的测定，将相应标准气体通过稀释仪或标气瓶直接进样，进样浓度为注入采样容器中的浓度。以此为基准样品。

通过如下公式计算回收率：

$$\eta_i = \frac{A_{ix}}{A_{is}} \times 100\%$$

式中： η_i ——目标物 i 的回收率，%；

A_{ix} ——考察条件下，目标物 i 的峰面积；

A_{is} ——对应基准样品目标物 i 的峰面积。

如每个采样容器中，目标物 i 的回收率在 70%~130%，则该厂家、该规格、该工艺、该批次的采样容器可以用于目标物 i 的采集与保存。如保存更长时间后，经考察依然能够满足回收率要求，也可保存相应的时间。

采用上述采样容器进行监测，每批样品至少有 1 个回收率考察样品。参考本附录上述步骤，向 1 个采样容器中注入标准使用气，并考察回收率，回收率范围应在 70%~130%。用于考察回收率的采样容器不应固定，应轮流检查。回收率不满足要求的采样容器，可更换零部件后重新考察，如依然不满足要求，弃用。

附录 E

(资料性)

样品稀释

使用器具：所有部件均为聚四氟乙烯（PTFE）材质的注射器，建议规格 100 mL；PVF 材质气袋（6.4）。

将 PTFE 注射器和 PVF 气袋清洗干净。使用干净的注射器将高纯氮气（5.5）定量加入用于稀释的 PVF 气袋中，记录环境温度。再将此装有稀释气的气袋、样品气袋和 PTFE 注射器在 80℃ 下恒温 10 min，使用加热后的 PTFE 注射器抽取一定量的样品气，并尽快注入装有稀释气的 PVF 气袋中，该气袋密封后，微微挤压并摇匀，尽快分析。

稀释倍数计算公式：

$$D = \frac{353V_D}{(273 + t)V_s} + 1$$

式中：D——样品的稀释倍数；

V_D ——稀释气的体积，mL；

V_s ——注射器取样品的体积，mL；

t——取稀释气时的环境温度，℃。