

附件 7

《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱
法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二〇年十二月

项目名称：环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：2016-38

承担单位：生态环境部华南环境科学研究所

编制组主要成员：高博、陈来国、刘明、贺德春、朱李华、王丽、马社霞、郑晶、赵伟

环境标准研究所技术管理负责人：郭敏、顾闫悦

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	4
2.1 羧酸类化合物的定义、理化性质、环境危害、分布及来源.....	4
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	7
2.3 目标物选择.....	9
3 国内外相关分析方法研究.....	9
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法标准.....	9
3.2 国内相关分析方法标准.....	11
3.3 国内外相关分析方法概述.....	11
3.4 国内外相关分析方法发展趋势.....	13
3.5 国内外方法与本项目的关系.....	14
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	14
4.1 标准制修订的基本原则.....	14
4.2 标准制订的技术路线.....	14
5 方法研究报告.....	15
5.1 方法研究的目标.....	15
5.2 方法原理.....	16
5.3 试剂和材料.....	16
5.4 仪器和设备.....	18
5.5 样品.....	18
5.6 分析步骤.....	19
5.7 结果计算与表示.....	28
5.8 检出限和测定下限.....	29
5.9 精密度.....	30
5.10 准确度.....	31
6 方法验证.....	32
6.1 方法验证方案.....	32
6.2 方法验证过程.....	33
6.3 方法验证结论.....	34
7 与开题报告的差异说明.....	34
8 参考文献.....	35
附 1：方法验证报告.....	40

《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为了配套《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93)修订工作,原环境保护部印发了《关于征集2016年度国家环境保护标准计划项目承担单位的通知》(环办函〔2015〕935号),征集《环境空气 羧酸类化合物的测定》分析方法标准制订项目的承担单位,要求污染物项目应至少包括丙酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸四种物质。经过2015年6月的公开招标和答辩择优,2016年4月原环境保护部办公厅下发《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函〔2016〕633号),下达了编制《环境空气 羧酸类化合物的测定》标准制订任务,项目编号为2016-38,由原环境保护部华南环境科学研究所(现更名为生态环境部华南环境科学研究所)承担本标准的制订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2016年7月,原环境保护部华南环境科学研究所接到《环境空气 羧酸类化合物的测定》国家环保标准制订任务后,立即成立标准编制组,成员由项目主持单位和协作单位相关人员组成,包括从事有机酸研究的科研人员、从事有机物分析的技术人员和有多年分析经验的高级工程师。项目负责人担任标准编制组组长,对该项目进行人员分配和责任分工。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料,制订技术路线和实验方案

标准编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关规定,研究了国内外相关标准制(修)订情况,查阅了相关分析方法文献以及国内外相关环境质量标准及污染物排放标准,明确了本标准的制订对满足当前环境管理工作所具有的重要意义。根据查阅的文献资料,购买了相关标准物质、试剂等实验耗材,开展了分析方法研究,确定了《环境空气 羧酸类化合物的测定》的相关技术参数指标,制订了编制标准的技术路线和实施方案,完成部分方法探索实验,并形成了开题报告和标准草案。

1.2.3 开题汇报，确定标准制订技术路线，制订原则

2017年3月3日，在北京召开标准的第一次开题论证会。论证会上编制组就目前的实验进展、相关技术问题向专家进行了汇报。开题论证未通过，专家组对本标准制订提出如下修改意见：

- (1) 进一步总结提炼国内外相关方法的技术要点；
- (2) 细化补充样品采集、解吸效率、标准样品及样品保存；
- (3) 进一步明确技术路线，确定方法的合理性，开展方法检出限等性能指标实验，并满足相关环境保护标准要求；
- (4) 方法验证选择有代表性的实际样品。

2017年3月-8月，根据专家意见，标准编制组重新梳理了思路，补充了大量实验数据，并重新撰写了开题论证报告和标准草案。

2017年8月24日，在北京召开标准的第二次开题论证会。针对第一次论证会后补充的实验、所做的修改以及相关技术问题，编制组在第二次论证会上向专家进行了汇报。论证委员会通过了开题论证。会上，为更加清楚表明本标准所采用的技术方法，专家一致同意将本标准名称修改为《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法》，确定了本标准的具体内容、原则、技术路线等内容，并提出了如下具体修改意见和建议：

- (1) 标准名称修改为《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法》；
- (2) 进一步确定用本方法测定丙烯酸的可行性；
- (3) 标准规范性引用文件增加 HJ/T 55，样品采集增加对无组织排放的采样要求；
- (4) 编制说明中进一步优化萃取溶剂、色谱柱类型，增加实际样品的穿透实验，完善验证方案。

1.2.4 补充实验，完善验证方案，组织方法验证

2017年8月-2019年3月，标准编制组依据开题论证会议意见和建议，补充了相关实验，编制了方法验证方案并邀请专家进行函审。根据函审意见完善了验证方案。组织了六家有资质的实验室进行方法验证，对验证报告进行了数据汇总和分析整理，编写完成了《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法》验证汇总报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明初稿

2019年4月-2020年3月，标准编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》

(HJ 168-2010)等相关要求完成《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿和编制说明的编写、修改、完善工作，并上报环境标准研究所和生态环境监测司。

1.2.6 组织召开专家研讨会

2020年4月9日，邀请环境标准领域内7位专家通过视频会议召开专家研讨会，会上专家对目前形成的标准初稿和标准编制说明提出相关修改意见和建议：

(1) 在编制说明中，完善其他国家和地区相关的浓度限值及相关分析方法的资料调研，完善相关条件实验数据（采样效率、标准溶液保存时间、解吸效率），补充未将甲酸列入目标化合物的原因；

(2) 标准文本中，试剂和材料中补充关于浸渍硅胶的技术要求，样品采集补充现场空白要求，完善仪器性能检查、色谱图、计算公式(3)，质量控制中补充对平行样和现场空白的要求，删除注意事项；

(3) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2020年4月-7月，标准编制组依据研讨会专家意见和建议完善了相关浓度限值、资料调研和实验数据，对标准征求意见稿和编制说明进行了修改、补充和完善。按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准征求意见稿和编制说明进行了编辑性修改。修改完成后，标准编制组再次邀请研讨会专家对标准征求意见稿和编制说明进行函审。根据函审意见，标准编制组进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2020年7月17日，生态环境监测司主持召开了标准征求意见稿技术审查会。审查委员会听取了标准编制单位所作的标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- (1) 标准编制单位提供的材料齐全、内容完整；
- (2) 标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- (3) 标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- (1) 标准文本中增加实验室空白，进一步规范精密度和准确度表中数据有效数字的保

留，核实平行样测定的控制指标，删除仪器检查。

(2) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

按照审查委员会审查意见，标准编制组进行了进一步的修改完善，正式提交《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法》征求意见稿及其编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 羧酸类化合物的定义、理化性质、环境危害、分布及来源

羧酸是羧基跟烃基直接相连的脂肪酸和芳香酸。根据分子中羧基数目的不同可分为一元酸、二元酸和多元酸。根据分子中的烃基是否饱和可分为饱和羧酸和不饱和羧酸。环境空气中目前有浓度控制限值且与恶臭控制相关的羧酸类化合物包括丙酸、丙烯酸、正丁酸、异戊酸和正戊酸。此外，乙酸和异丁酸作为恶臭气体在国内外文献中也有所报道^[1,2]。

具有 1-6 个碳原子碳链的一元羧酸由于具有较强的挥发性一般被称为挥发性脂肪酸 (Volatile fatty acids, VFAs)。几种典型 VFAs 的理化性质见表 2.1.1。乙酸、丙酸、丙烯酸具有强烈酸味和刺激性。正丁酸又称酪酸，具有浓烈的奶油、干酪般的不愉快气息。异丁酸有类似丁酸的刺激性气味。正戊酸又称缬草酸、正穿心排草酸，具有汗臭、酸臭味。异戊酸有刺激性酸败味，高度稀释后则有类似笃斯越橘的甜润果香。己酸又称羊油酸，有类似羊的气味。甲酸至戊酸为无色液体，己酸为无色至浅黄色液体。丁酸和己酸为油状液体。VFAs 均溶于乙醇和乙醚。甲酸至丁酸易溶于水，戊酸能溶于 30 份水，己酸微溶于水。由表 2.1.1 可知，甲酸和丙烯酸的嗅阈值相对其他 VFAs 较高，其中甲酸文献报道值具有较大的变化范围^[3]，而乙酸至己酸嗅阈值较低。我国和日本恶臭嗅阈值测定方法相同，都采用三点比较式臭袋法。除丙酸、异丁酸嗅阈值较接近外，正丁酸、正戊酸、异戊酸国内测定结果^[4]都比日本^[5]要高。王亘等^[4]认为差别的原因主要有：

- 日本的嗅阈值是在 1976-1988 年测试的，测试时间较为久远，且受当时技术的限制，采用的是人工配制标准气体的方法，配制的标准气体浓度的准确性和稳定性都有待考证；
- 测试数据受人员主观因素的影响较大，日本选择了 6 名嗅辨员进行测试，而国内在选择嗅辨员时考虑了性别、年龄等因素，选择了 30 名嗅辨员进行测试；
- 嗅阈值也会随测试环境条件（如通风换气频率、空气清洁度、试验室面积等）的不同而变化；

日本人的生活习惯、生活环境与我国有较大的不同。

表2.1.1 几种典型VFAs的理化性质

化合物	化学式	摩尔质量 (g/mol)	颜色	沸点 (°C)	熔点 (°C)	密度 (g/cm ³)	水溶性 (20°C)	闪点 (°C)	嗅阈值 (ppb)
甲酸	HCOOH	46.03	无色	100.8	8.4	1.22	混溶	69	21.9-1839 ^[5]
乙酸	CH ₃ COOH	60.05	无色	117.9	16.6	1.05	混溶	40	6.0 ^[5]
丙酸	CH ₃ CH ₂ COOH	74.08	无色	141.1	-21.5	0.99	混溶	54	5.7 ^[5] /8.7 ^[4]
正丁酸	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	88.11	无色	163.8	-5.1	0.96	混溶	72	0.19 ^[5] /1.3 ^[4]
丙烯酸	CH ₂ CHCOOH	72.06	无色	141	13.0	1.06	混溶	54	92 ^[3, 6]
异丁酸	(CH ₃) ₂ CHCOOH	88.11	无色	155	-47	0.95	210 g/L	55	1.5 ^[5] /3.1 ^[4]
正戊酸	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	102.13	无色	186	-34.5	0.94	49.7 g/L	86	0.037 ^[5] /2.5 ^[4]
异戊酸	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	102.13	无色	175	-29	0.93	25 g/L	73.4	0.078 ^[5] /0.16 ^[4]
正己酸	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	116.16	无色至 浅黄	205.8	-3.4	0.93	10.8 g/L	103	0.6 ^[5]
异己酸	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ COOH	116.16	无色至 浅黄	199-201	-35	0.92	不溶	97.2	0.4 ^[5]

VFAs 属于恶臭物质，因此具有恶臭物质共同的危害，即造成居住环境恶化，引发周围居民的投诉和上访，成为影响社会稳定的因素；导致排污企业周边防护距离增加，土地利用效率下降，造成土地资源的浪费；对周边的生态环境造成破坏，导致地域形象受损，从业人员减少，工作效率降低，外部投资减少，最终会抑制区域经济的发展^[7]。VFAs 也会危害人体健康，例如吸入丙酸对呼吸道有强烈刺激性，可引发肺水肿。此外，VFAs 作为有机酸，对大气化学和酸沉降也具有重要作用。

大气中 VFAs 主要有三大源：生物排放、人为排放和光化学反应的二次产物。造成局部地区恶臭污染的 VFAs 主要来自人类生产活动，例如垃圾填埋、石油化工、油脂加工、皮革制造、酿造、制药、香料生产、肥皂和洗涤剂生产、食物腐烂、粪便处理等。

不同类型空气中羧酸的含量水平见表 2.1.2。环境空气中 VFAs 的浓度通常随着碳链长度的增加而降低。甲酸的浓度在 0.14-19.5 μg/m³，乙酸的浓度在 0.70-21.7 μg/m³，丙酸的浓度在 0.06-3.31 μg/m³，异丁酸的浓度在 0.01-0.28 μg/m³，正丁酸的浓度在 0.02-0.58 μg/m³，异戊酸的浓度较低，一般未检出，正戊酸的浓度在 0.01-0.26 μg/m³^[1, 8-12]。在我国某垃圾填埋场空气中异丁酸和异戊酸的浓度(3.12 μg/m³ 和 4.06 μg/m³)略高于乙酸的浓度(2.73 μg/m³)，而丙酸、正丁酸和正戊酸的浓度较低，分别为 0.26 μg/m³、0.25 μg/m³、0.41 μg/m³^[1]。在土耳其的一个垃圾填埋场空气中甲酸的浓度较高，达到 3.44-43.7 μg/m³，而其他羧酸的浓度低于甲酸，在 0.05-6.61 μg/m³^[13]。在畜牧养殖场、封闭舱室和化工企业工作场所的空气中常监

测到较高浓度的 VFAs，例如在瑞典的一个畜牧养殖场空气中乙酸、丙酸和正丁酸的浓度最高达 1940 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、920 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 760 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，甲酸、异丁酸、异戊酸和正戊酸的浓度在 ND-160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[14]。加拿大阿尔伯达畜牧养殖场空气中 VFAs 的浓度在 1.2-114 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[2]。在一个封闭舱室空气中 VFAs 的浓度在 ND-180.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[15]。在化工企业工作场所空气中乙酸和丙酸的报道较多，其浓度较高，在 100-5510 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[16, 17]。丙烯酸浓度只在化工企业工作场所和无组织废气中有零星报道，在 ND-26500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[16, 18, 19]。总体上，环境空气中 VFAs 的浓度较低，在 ND-21.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在其他靠近污染源的空气中，羧酸浓度变化范围较大，在 ND-26500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表2. 1. 2 不同类型空气中羧酸的含量水平 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

空气类型	甲酸	乙酸	丙酸	丙烯酸	异丁酸	正丁酸	异戊酸	正戊酸	文献
环境空气(美国洛杉矶)		16.1	1.67		0.28	0.58		0.26	[8]
环境空气(美国西洛杉矶)	0.14-6.12	0.70-10.46	0.06-1.01		0.01-0.12	0.02-0.33		0.02-0.15	[9]
环境空气(美国南加州)	0.31-4.37	0.78-7.08	0.096-0.70		0.02-0.07	0.035-0.20		0.01-0.09	[10]
环境空气(美国新墨西哥州)	8.43-17.7	1.34-18.0	1.98-3.31						[11]
环境空气(巴西圣保罗市)	1.25-19.5	1.34-21.7							[20]
环境空气(中国)		2.28	0.25		ND	0.11	ND	0.07	[1]
垃圾填埋场(中国)		2.73	0.26		3.12	0.25	4.06	0.41	[1]
垃圾填埋场(土耳其伊兹密尔)	3.44-43.7	0.17-5.34	0.19-3.52		0.50-6.61	0.06-4.39	0.05-6.05	0.07-4.99	[13]
畜牧养殖(瑞典)	6-30	15-1940	ND-920		ND-45	ND-760	ND-110	ND-160	[14]
畜牧养殖(加拿大阿尔伯达)		25.8-114	8.7-34.2		1.2-4.5	9.1-33.6	1.7-6.6	2.6-6.3	[2]
封闭舱室		10.19-122.5	17.5-54.2		4.33-5.11	ND	11.9-51.1	56.1-180.6	[15]
某化工企业工作场所(中国)			100-41200	200-26500					[16]
某化工企业工作场所(中国)		3780-5510							[17]
某化工企业工作场所(中国)				4320-19800					[18]
某企业工作场所(中国)				ND-53					[19]

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

编制组对现行的各类环境空气质量标准、排放标准、卫生标准进行了查阅。涉及环境空气羧酸类化合物的标准有：中华人民共和国国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值·化学有害因素》(GBZ 2.1-2019)^[21]，其规定了工作场所甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸的职业接触限值；《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)^[22]、《化学工业挥发性有机物排放标准》(江苏省地方标准 DB32/3151-2016)^[23]和《恶臭(异味)污染物排放标准》(上海市地方标准 DB31/1025-2016)^[24]，其规定了丙烯酸的排放和厂界浓度限值(表 2.2.1)。作为恶臭气体种类之一，挥发性脂肪酸的标准簇体系对环境空气质量标准、污染物排放标准和环境监测等支撑明显不足。

恶臭是扰民的公共污染，已被列入世界七大公害之一，也是当前我国城镇居民投诉最强烈的环境问题之一。据统计，恶臭(异味)引发的环境投诉占全部空气污染投诉的 50%以上，恶臭污染投诉在环境投诉中所占的比例逐年递增，居第二位，仅次于噪声。我们不仅面临着发达国家曾遇到的恶臭污染问题，同时，一些发达国家不曾遇到的恶臭问题在我国也集中表现出来。因此，对恶臭污染开展治理和专项防治迫在眉睫。我国《国民经济和社会发展规划“十二五”规划纲要》明确提出要“加强恶臭污染物治理”，原环境保护部《“十二五”时期全国污染防治工作要点》中提出“加强恶臭、餐饮油烟治理，解决突出的扰民问题”。原环境保护部等六部门印发的《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》提出修订恶臭污染物排放标准。

我国恶臭污染防治工作起步较晚。1993 年，借鉴日本恶臭管理经验，我国颁布了《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-1993)^[25]，该标准规定了 9 项控制指标，其中包括 8 种特定恶臭污染物(氨、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲基二硫、二硫化碳、三甲胺、苯乙烯)和 1 项臭气浓度^[25]。2010 年，为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，加强生态文明建设，适应国家经济社会发展和环境保护工作的需要，保护生态环境和人体健康，完善国家污染物排放标准体系，原环境保护部决定修订《恶臭污染物排放标准》。2018 年 12 月，《恶臭污染物排放标准》修订稿公开征求意见，仍控制 9 项指标。对比其他国家、地区和组织的恶臭管理，日本和韩国现行的《恶臭防止法》都将受控物质由最初的 8 种增加到 22 种，新增受控物质包括丙酸、正丁酸、正戊酸、异戊酸 4 类 VFAs，分别在日本 1990 年《恶臭防止法》修订案^[26]和韩国 2010 年《恶臭防止法》修订案被列为受控物^[27]，其排放限值列于表 2.2.1。韩国的排放限值相比日本更加收紧。可见，我

国的恶臭污染物受控指标相对日本、韩国来说还较少，VFAs 未来有可能在修订《恶臭污染物排放标准》时被列入控制指标。因此，建立简单、易用、灵敏的环境空气 VFAs 标准分析方法十分必要。

表2. 2. 1 国内外相关标准中羧酸的控制限值 (mg/m³)

标准	化合物	限值		
中华人民共和国国家职业卫生标准 《工作场所有害因素职业接触限值 第一部分：化学有害因素》(GBZ 2.1-2019)		OELs ^a		
		MAC ^b	PC-TWA ^c	PC-STEL ^d
	甲酸	—	10	20
	乙酸		10	20
	丙烯酸	—	6	
《车间空气中乙酸卫生标准》(GB 16245-1996)	乙酸	20		
合成树脂工业污染物排放标准 (GB 31572-2015)		大气污染排放 限值	大气污染物特别排放限值	
	丙烯酸	20	10	
化学工业挥发性有机物排放标准 (江苏地方标准 DB32/3151-2016)		最高允许排放 浓度	厂界浓度限值	
	丙烯酸	20	0.25	
恶臭(异味)污染物排放标准(上海 市地方标准 DB31/1025-2016)		最高 允许 排放 浓度	周界浓度限值- 工业区	周界浓度限值- 非工业区
	丙烯酸	20	0.6	0.11
大气污染物综合排放标准(上海市 地方标准 DB31/933-2015)	丙烯酸	0.11 (厂界大气污染物监控点浓度限值)		
工业区浓度限值(台湾地区)	丙烯酸	0.6		
日本恶臭防止法		厂界标准		
	丙酸	0.099-0.661		
	正丁酸	0.004-0.024		
	正戊酸	0.004-0.018		
	异戊酸	0.005-0.046		
韩国恶臭防止法		工业地区	一般控制区	其他地区
	丙酸	0.232	0.099-0.023	0.099
	正丁酸	0.008	0.004-0.008	0.004
	正戊酸	0.009	0.004-0.009	0.004
	异戊酸	0.018	0.005-0.018	0.005
地面浓度限值(澳大利亚)	乙酸	0.411		
	丙烯酸	0.302		

^a 职业接触限值 (occupational exposure limits)。

^b 最高容许浓度 (maximum allowable concentration), 工作地点、在一个工作日内、任何时间有毒化学物质不应超过的浓度。

^c 时间加权平均容许浓度 (permissible concentration-time weighted average), 以时间为权数规定的 8 h 工作日、40 h 工作周的平均容许接触浓度。

^d 在遵守 PC-TWA 前提下容许短时间 (15 min) 接触的浓度。

2.3 目标物选择

依据环办函〔2015〕935 号中“配套恶臭污染物排放标准, 且目标物至少包括丙酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸四种物质”的要求, 结合上述羧酸作为恶臭物质出现在国内外相关控制标准中的调研结果, 确定了本标准的目标物。

国内外关注度较高的恶臭羧酸主要是 C₂-C₅ 的羧酸, 其中丙酸、正丁酸、正戊酸和异戊酸是日本和韩国《恶臭防止法》中的受控物质, 丙烯酸是国内外相关标准中的受控物质, 乙酸在澳大利亚地面浓度限值中有相关要求, 需纳入本标准目标物。由于甲酸并非国内外恶臭相关标准中的受控物质, 且根据前期实验, 当有甲酸加入, 由于其极性较强, 对色谱柱损伤较大, 分析结果不稳定, 本方法对其适用性较差。因此, 本标准未将甲酸列入目标物。综上, 本标准目标物包括乙酸、丙酸、正丁酸、丙烯酸、异戊酸和正戊酸 6 种羧酸。

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标准

(1) 日本

日本《恶臭防止法》1990年修订案公开了空气中丙酸、正丁酸、异戊酸和正戊酸的测定方法。前处理步骤为: 将氢氧化锶玻璃珠的采样管连接采样泵, 以5 L/min的流速采集空气中的低级脂肪酸5 min。采样后的样品管用注射针头和特氟龙管与气相色谱仪的样品入口连接, 向样品管中加入20 μl甲酸, 并将样品管在1 min内由室温加热至180 °C, 管中被置换游离的分析成分在50 ml/min左右的氮气流下进入3 m玻璃填充柱, 经氢焰离子检测器进行定量分析。仪器检测条件为: 进样口温度230 °C, 检测器温度250 °C, 起始柱温80 °C, 10分钟内以12 °C/min上升至200 °C。当采样量为25 L时, 其检出限为0.4-0.6 μg/m³。该方法的具体技术要点见表3.1.1。

(2) 其他

未发现 ISO、EPA、ASTM、欧盟等组织公布相关羧酸的分析方法标准。

表3.1.1 国内外主要相关分析方法的技术要点

	日本《恶臭防止法》 公开的方法	国家职业卫生标准（GBZ/T 160.59-2004 & GBZ/T 300.112-2017）	国家环境保护标准 （HJ 1004-2018）	文献 ^[1]	本标准拟采用方 法
发布年份	1990	2004/2017	2018	2008	/
与本标准相 关目标物	丙酸、正丁酸、异戊 酸、正戊酸	乙酸、丙酸、丙烯酸	乙酸	乙酸、丙酸、 正丁酸、异戊 酸、正戊酸	乙酸、丙酸、正 丁酸、丙烯酸、 异戊酸、正戊酸
样品类型	环境空气	工作场所空气	降水	环境空气	环境空气
采样管	氢氧化锶玻璃微珠吸 附管	硅胶吸附管	/	浸渍硅胶管	浸渍硅胶管
采样方式	采样管连接采样泵，5 L/min 采集 5 min，即 25 L 空气	采样管连接空气采样器， 300 ml/min 采集 15 min，即 4.5 L 空气用于乙酸，1 L/min 采集 15 min，即 15 L 空气用于丙酸和丙烯酸	按照 GB 13580.2 和 HJ/T 165 的相关规 定采集降水	采样管连接采 样泵，2 L/min 采集 30 min， 即 60 L 空气	采样管连接空气 采样器，0.5~1.0 L/min 采集 60 L 空气
标样保存	/	贮备液冰箱保存	4℃下保存	贮备液-20℃ 下保存	4℃下保存
样品保存	两端分别用硅橡胶塞 和尼龙帽压紧密封保 存	封闭采样管两端，置清洁容 器中室温保存	4℃下保存	封闭采样管两 端，-20℃下避 光保存	封闭采样管两 端，4℃下保存
解吸方式	采样管加热至 180℃， 50 ml/min 氮气流下 冷却至室温后尖端与 气相色谱连接，尾端 注入 20 μl 甲酸，1 分 钟内加热采样管从室 温升到 180℃	样品加0.5 ml丙酮，封闭后， 解吸30 min	/	水超声 2 次， 每次 2 ml	水超声 1 次，每 次 5 ml
萃取方式	/	/	/	乙醚萃取 2 次，每次 2 ml	甲基叔丁基醚萃 取 3 次，每次 3 ml
检测方式	GC-FID	GC-FID	IC	GC/MS SIM 模式	GC/MS SIM 模 式
色谱柱	0.3% FFAP+0.3% 磷 酸涂布于 60-80 目碳 黑填充柱	FFAP:H ₃ PO ₄ :Chromosorb WAW DMCS=3:0.5:100 填 充柱	阴离子色谱柱，填料 为聚苯乙烯/二乙烯 基苯或聚乙烯醇等， 键合烷基季铵或烷醇 基季铵等官能团，配 相应阴离子保护柱	FFAP 毛细管 柱	FFAP 毛细管柱

关键环节效率	/	采样效率 100%；解吸效率 乙酸 79.6-97.0%、丙酸 93-116.8%	/	采样效率 95.1%-98.9%； 萃取效率水： 有机溶剂为 1:1 时 91.3%-105.3%	见“5 方法研究 报告”
检出限	0.4-0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	乙酸和丙酸 4 mg/m^3 ，丙烯酸 3.3 mg/m^3	0.005 mg/L	0.001-0.003 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.2-7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

3.2 国内相关分析方法标准

国家职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物》(GBZ/T 160.59-2004)^[28]和《工作场所空气有毒物质测定 第112部分：甲酸和乙酸》(GBZ/T 300.112-2017)^[29]规定了用于监测工作场所空气中乙酸、丙酸等浓度的方法。该方法的前处理步骤为：用硅胶管采集工作场所空气，将采过样的前、后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中，加入0.5 ml丙酮解吸乙酸，0.5 ml丙酮解吸丙酸，封闭后，振摇1 min，解吸30 min，解吸液供GC-FID测定。色谱柱为填充柱。仪器检测条件为：柱温140 $^{\circ}\text{C}$ ，汽化室温度200 $^{\circ}\text{C}$ ，检测室温度200 $^{\circ}\text{C}$ ，载气（氮气）流量50 ml/min。当采样量为4.5 L（乙酸）和15 L（丙酸）时，乙酸和丙酸的检出限为4 mg/m^3 （表3.1.1）。

国家环境保护标准《环境空气 降水中有有机酸（乙酸、甲酸和草酸）的测定 离子色谱法》(HJ 1004-2018)^[30]规定了测定降水中有有机酸（乙酸、甲酸、草酸）的离子色谱法。该方法的前处理步骤为：采集的样品经微孔滤膜过滤后转移至样品瓶供离子色谱测定。仪器检测条件为：柱温30 $^{\circ}\text{C}$ ，电导池温度30 $^{\circ}\text{C}$ 。碳酸盐淋洗液流速1.0 ml/min。当进样量为200 μl 时，乙酸、甲酸和丙酸的检出限分别为0.005 mg/L 、0.004 mg/L 和0.005 mg/L （表3.1.1）。

3.3 国内外相关分析方法概述

大气样品中羧酸的分析手段种类很多。一般来说，主要包括气相色谱-氢焰离子化检测器法（GC-FID）、气相色谱-质谱法（GC/MS）、离子色谱法（IC）和毛细管电泳法（CE）。

GC具有分离能力强、灵敏度高、选择性强等特点，因而被广泛应用于环境样品中的各种痕量有机物的分析。而质谱具有很强的定性功能，与气相色谱联用（GC/MS），非常适用于各种环境样品中有机物的定性和定量分析。GC-FID法发展较早，目前在文献报道中较为常见。GC/MS法作为“后起之秀”也在应用中不断完善。不同文献报道的GC-FID/MS法主要在采样和溶剂解吸方面存在差异。荆治严等^[31]在1987年的报道中采用与上述日本标准方法类似的手段，通过碱玻璃微珠富集，甲酸解吸大气中的VFAs，然后直接进GC-FID进行检

测, 检测限可达0.1 ppb。McGinn等用小流量(0.4 L/min)泵采集2-3天大气样品到吸收管上, 用乙腈解吸, GC-FID检测了牛饲养场附近空气中的VFAs^[32]。梁禄等^[33]采用与GBZ/T 160.59-2004类似的方法测定了空气中的乙酸和丙酸。李小娟等^[16, 34]、胡恩宇等^[35]、张健等^[36]、陆梅等^[37]在GBZ/T 160.59-2004基础上改进, 用(碱性)硅胶吸附管吸附, 甲酸或丙酮解吸, 经毛细管柱分离, GC-FID测定了环境或工作场所空气中乙酸或丙酸的浓度。张健等^[36]报道乙酸的最低检出浓度为0.44 mg/m³(以采样4.5 L空气样品计)。方晶晶等^[15]采用硅胶吸附, 水超声解吸, GC-FID对航行中某潜艇封闭舱室的挥发性脂肪酸进行浓缩富集、检测。徐艳清等^[38]用顶空采集空气试样4.5 L, 硫酸溶液解吸, 经毛细管柱分离进GC-FID测定。天津环境科学研究院采用动态固相微萃取装置收集空气中VFAs, 将装置移至气相色谱进样口进行热解吸, GC-FID检测, 检出限小于10 ppbv^[39, 40]。一些报道为了提高灵敏度, 增加了衍生化环节。胡冠九等^[41]将空气中的醋酸采集于Na₂CO₃吸收液中, 在浓硫酸作用下, 醋酸(钠盐)和甲醇衍生化反应生成醋酸甲酯, 经大口径毛细管柱AT-WAX(30 m×0.53 μm×1.2 μm)分离, GC-FID检测。Kawamura等^[10]用浸过氢氧化钾和中性的石英纤维滤膜分别采集气相和颗粒相的有机酸, 用KMnO₄水溶液超声提取羧酸, 然后通过阳离子交换树脂衍生化成酯类, GC结合FID或MS测定。为了避免衍生化带来的复杂性, Wu等^[1]在GBZ/T 160.59-2004方法的基础上进行改进, 采用Na₂CO₃浸渍过的碱性硅胶吸附管收集, 水超声解吸, 乙醚萃取后经FFAP极性毛细管柱分离后进GC/MS, 选择性离子扫描, 检出限低至0.001 (μg/m³)。

IC法在环境样品的分析中应用广泛, 特别适用于分离离子化合物、有机酸和有机碱等能电离的化合物和能与离子基团相互作用的化合物。IC法于1976年建立, 自90年代中期在分析VFAs的应用中逐渐增多。IC能有效地分离羧酸, 对于空气中的甲酸、乙酸等含量较高的羧酸并不需要浓缩和萃取等步骤, 但对于空气中其他浓度很低的羧酸, 则需要在分析前进行一些处理。吴红星^[42]通过串联气泡吸收管, 以淋洗液为吸收液吸收空气和工业废气中的甲酸、乙酸和丙酸, 进IC测定, 检测限达0.02 mg/m³。

CE法因其与IC法相比具有更快速、简便和选择性好等特点, 近年来越来越广泛地应用于环境样品的分离。CE的进样量体积只需nl级。现在关于CE的研究, 主要是改善它的分析性能, 拓宽它的应用领域和进一步了解其在分析环境样品过程中可能产生的影响。虽然CE具有高效、快速、经济和简单等优点, 但在环境样品的分析过程中的应用还是有限的。发表的文献中, 只有少数使用了CE法。因为低分子量的羧酸缺乏合适的检测特性, 间接检测通常被应用在CE分析中^[43]。不同的CE电解质组成被用来测定大气气溶胶中的羧酸^[12, 44]。

^{45]}。Dabek-Zlotorztnska 等^[45]用 2,6-萘二甲酸作为间接检测的 UV 探针,对环境空气和机动车尾气中的低分子量一元和二元羧酸进行了检测。在另一项研究中, Souza 等^[46]分别对 CE 和 IC 方法测定大气颗粒物中一元和二元羧酸进行了评估, CE 方法用的是 3,5-二硝基苯甲酸作为间接检测的 UV 探针,报道称两种方法都可用来测定目标物,且提供互补信息,但 CE 比 IC 法灵敏度低。在随后的研究中, Souza 等^[12]用 CE 法来确认 IC 法识别的巴西圣保罗城市点大气甲酸、乙酸、丙酮酸、 β -羟基丁酸、乙醇酸和草酸。

除了上述常见方法,还有少量研究用高效液相色谱^[47]或液相色谱-串联质谱法^[48]测定空气中的 VFAs。也出现了一些利用热脱附-GC/MS, 负离子质子转移化学电离质谱法(negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry, NI-PT-CIMS)^[49], 平行板扩散洗涤器-离子色谱^[50]检测空气中 VFAs 的新技术,但往往所用仪器运行维护成本和技术要求较高。

3.4 国内外相关分析方法发展趋势

从国内外文献报道的相关分析方法来看, GC 和 IC 是分析低分子量羧酸最常见的手段。GC 有两个优点: 1)分离度好; 2)灵敏度高,在痕量分析中可靠性高,特别是 GC 与质谱(MS)联用非常适用于复杂环境样品中痕量化合物的定性和定量分析。针对前期 GC 法常需要衍生化而增加操作复杂度的问题,也能通过采用极性柱如 FFAP 柱来解决。

从国内外制订的空气中羧酸类化合物监测方法标准来看,标准的数量还非常少。目前只有日本《恶臭防止法》1990 年修订案中公开的方法以及我国国家职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物》(GBZ/T 160.59-2004)^[28]和《工作场所空气有毒物质测定 第 112 部分:甲酸和乙酸》(GBZ/T 300.112-2017)^[29]。日本的方法年代久远,目前只发现在早期的文献中(如荆治严等^[31])得到应用。同时,此类方法需要自制采样管和加/改装气路和加热装置,填充色谱柱对化合物的分离度有限, FID 检测器在检测实际空气样品时易受基质干扰峰影响,计算峰面积时还需考虑基线波动的影响。早在 80 年代末 90 年代初,日本著名仪器分析专家加藤龙夫在《恶臭的仪器分析》一书中就指出恶臭物质的测定要求有极微量或极低浓度的分析技术,恶臭分析应采用现代化学分析的最高技术,由 GC 法发展起来的 GC/MS 法为准确定性分析样品中的成分提供可靠的依据,从而一举解决了 GC 法在定性方面存在的问题,可实现对任何恶臭物质成分的分析。书中认为 GC/MS 发展和普及非常迅速, GC/MS 用来测定恶臭物质是必然的发展方向,并对毛细管柱提高分离度和选择性扫描提高灵敏度方面作出了较高的评价^[51]。我国的 GBZ/T 160.59-2004 和 GBZ/T 300.112-2017

标准是从职业卫生角度为配套卫生部发布的《工作场所有害因素职业接触限值》而制订的方法标准，主要适用于工作场所高浓度目标物测定，方法检出限较高，而且对不同的羧酸需要采用不同的采样管、色谱柱和解吸液，较为繁琐。因此，在人们对环境污染，特别是恶臭扰民污染日益敏感的今天，利用目前更加先进且普及的仪器和材料，制订简便、高灵敏度和稳定度的空气中羧酸类化合物监测方法标准势在必行。

3.5 国内外方法与本标准方法的关系

本项目通过收集与整理国内外相关标准和文献，并将主要相关方法的技术要点进行对比（表3.1.1），拟采用与Wu等^[1]类似的方法，即在GBZ/T 160.59-2004和GBZ/T 300.112-2017基础上改进的方法进行分析，并在有机溶剂、所用耗材和定量参数方面予以明确和更新。例如，在Wu等^[1]的方法中，萃取剂用的是乙醚。由于该溶剂属于易制毒类受管制试剂，且不是实验室常用试剂，其高纯品不仅售价高，而且在市场上不易购买，因此本项目采用化工行业中常用的乙醚替代品甲基叔丁基醚作为萃取剂。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

- （1）环境监测分析方法标准的制（修）订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》；
- （2）环境监测分析方法标准的制（修）订应符合《标准编写规则第4部分：化学分析方法》（GB/T20001.4-2001）；
- （3）环境监测分析方法标准的制（修）订应符合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）；
- （4）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求；
- （5）引用国外相关标准中的先进内容，结合国情，既参考国外最新的方法技术以及仪器设备，又考虑国内监测机构现有仪器水平，使制订后的标准分析方法应满足相关环保标准和环保工作的要求，确保方法标准的科学性、先进性和普遍适用性。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 采用本项目技术方案的理由

- （1）选用 GC/MS 法测定，定性定量更加准确，而且通过选择离子模式检测可以获得更低的检出限；

(2) 选用极性 FFAP 毛细管柱进行待测物分离，可以提高待测物分离度，省去衍生化步骤，操作更为简单高效；

(3) 仪器设备更为先进，在国内现有监测机构已大量普及，且使用的都是常规低成本耗材，满足方法标准科学性、先进性和普遍适用性的原则。

4.2.2 本分析方法的应用前景

本方法所采用的 GC/MS 在全国地级市和部分县区市已普及。方法具有较低的检出限和较短的分析时间，能适用于多种不同类型环境空气羧酸类化合物的测定。在改变前处理方法后，或可应用于食品、生物燃料和生物机体样品的分析，具有良好的应用前景。

4.2.3 技术路线图

本项目的技术路线图如下：

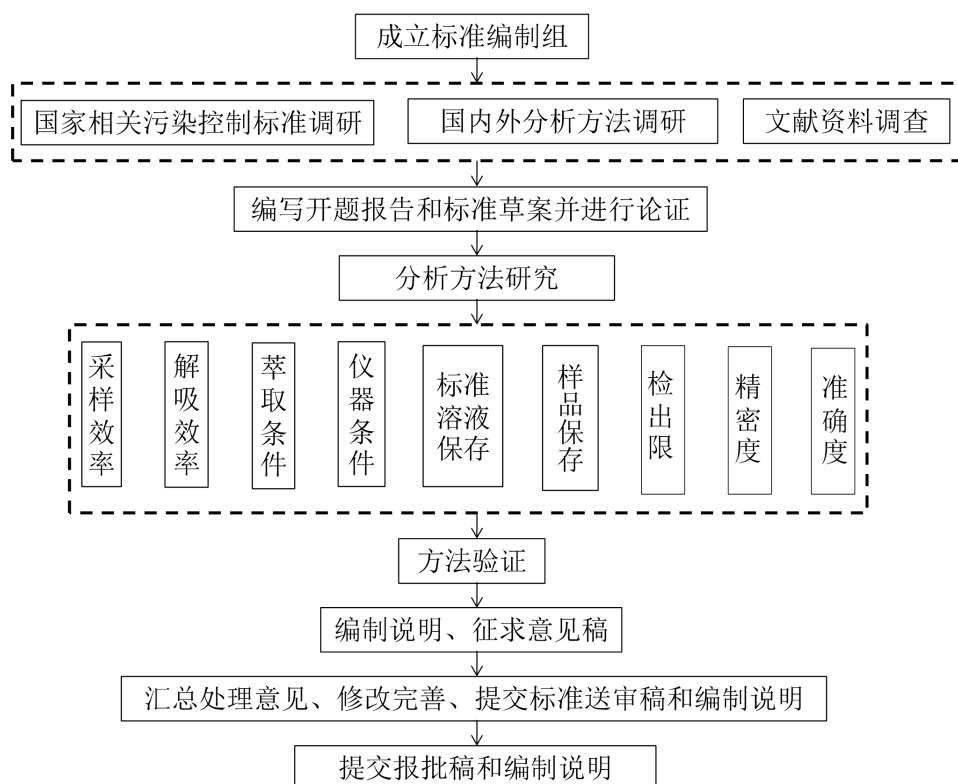


图 4.2.1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

建立适用于环境空气和无组织排放监控点空气中乙酸、丙酸、正丁酸、丙烯酸、异戊酸和正戊酸六种羧酸测定的气相色谱-质谱法。

(1) 确定方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等参数，使其满足恶臭污染物防控对空气中羧酸类化合物分析的需求。

(2) 依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 要求编写标准文本。

5.2 方法原理

以浸渍硅胶采样管采集环境空气和无组织排放监控点空气中的羧酸类化合物，经水超声解吸、甲基叔丁基醚萃取、浓缩、定容后用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、特征离子质荷比及其丰度比定性，内标法定量。

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和分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

5.3.1 氯化钠：在400 °C烘烤4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。用于使水溶液饱和，以提高VFAs的萃取效率^[52]。

5.3.2 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。用于酸化水溶液，促进VFAs转化为分子态，以提高萃取效率^[1]。

5.3.3 乙酸标准品： $w(\text{CH}_3\text{COOH}) \geq 99.5\%$ 。用于标准贮备液的配制。

5.3.4 丙酸标准品： $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) \geq 99.5\%$ 。用于标准贮备液的配制。

5.3.5 正丁酸标准品： $w(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) \geq 99.5\%$ 。用于标准贮备液的配制。

5.3.6 丙烯酸标准品： $w(\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}) \geq 99.5\%$ 。用于标准贮备液的配制。

5.3.7 异戊酸标准品： $w(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) \geq 98.5\%$ 。用于标准贮备液的配制。

5.3.8 正戊酸标准品： $w(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) \geq 99\%$ 。用于标准贮备液的配制。

5.3.9 正戊酸-d₉标准品： $w(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH-d}_9) \geq 98\%$ 。用于内标贮备液的配制。

5.3.10 标准溶液的保存

分别在不同时期配制了羧酸标准贮备液，于4 °C冷藏保存，并在同时间分别配制了混合标准溶液，在同一分析条件下进行测试，测试结果如图5.3.1所示，可见标准溶液中各目标物在45天内变化不大。因此标准溶液至少可稳定保存1个月。

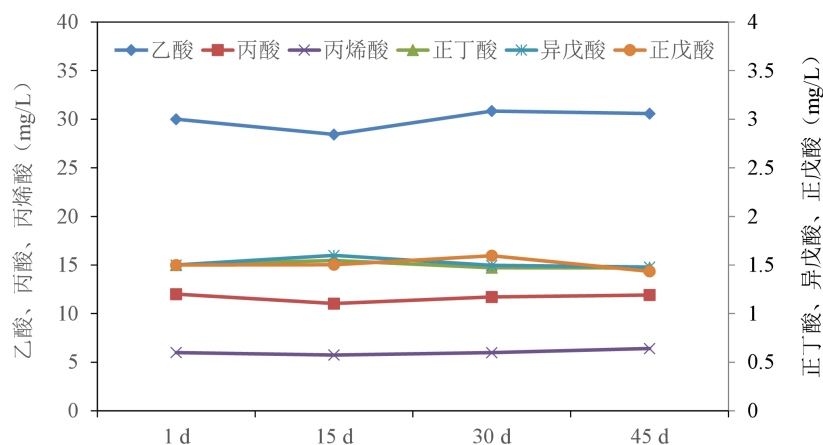


图5.3.1 标准溶液保存时效

5.3.11 萃取溶剂的选择

由于是从水相萃取目标物，需要选择疏水性有机溶剂作为萃取溶剂。编制组首先考察乙醚、正己烷、二氯甲烷、甲基叔丁基醚的适用性。乙醚属于管制类溶剂，难以获得且价格较贵。正己烷适合脂肪族碳氢化合物等非极性物质的萃取。二氯甲烷虽然对非极性到极性的宽范围的化合物具有较好的萃取效果，但其密度比水大，分液操作麻烦，因此这些溶剂不宜作为候选萃取溶剂。甲醇是实验室常见的溶剂，价格相对便宜且较易获取。因其与水互溶，不能单独作为水相的萃取溶剂，但作为极性相对更大的溶剂，当其与正己烷混合时，或可改变正己烷的萃取效果。编制组将甲醇与正己烷按照 1:4、1:1、4:1 的比例混合，尝试考察混合溶剂作为萃取溶剂的可行性。发现甲醇与正己烷 1:4、1:1 的混合溶剂分层，难以进行萃取。因此，只进一步考察甲醇与正己烷 4:1 的混合溶剂。综合以上分析和实验结果，编制组对比了甲基叔丁基醚、甲醇/正己烷（4:1）作为萃取溶剂萃取空白加标水溶液的萃取效果。

结果表明，在不同萃取溶剂中，甲基叔丁基醚对目标物具有较理想的萃取效率。因此，本方法选择甲基叔丁基醚作为萃取溶剂。

表 5.3.1 不同萃取溶剂目标物回收率 (%)

目标物	甲基叔丁基醚	甲醇:正己烷 (4:1)
乙酸	83.3	0.1
丙酸	93.7	0.4
正丁酸	94.8	0.7
丙烯酸	92.0	0
异戊酸	95.7	3.1
正戊酸	96.6	2.9

5.3.13 采样管

目前，浸渍硅胶采样管为市场上十分常见的一种采样管，基本都是参考GBZ/T 160.59-2004和GBZ/T 300.112-2017进行制作，制作工艺较为成熟。因此可直接购买市售商品化浸渍硅胶采样管。采样管规格为长15 cm，外径6 mm，内径4 mm，内装两段浸渍硅胶，其中A段450 mg，B段150 mg，采样管两端和两段浸渍硅胶之间用硅烷化玻璃棉填塞，装填后两端熔封。

5.4 仪器和设备

5.4.1 空气采样器：具备流量控制器，流量范围0.1 L/min~1.0 L/min，其他技术指标应符合HJ 194的规定。

5.4.2 气相色谱-质谱仪：气相色谱部分具有毛细管柱和分流/不分流进样口，可程序升温。质谱部分具有电子轰击（EI）离子源，有全扫描/选择离子扫描、自动/手动调谐、谱库检索等功能。

5.4.3 色谱柱的选择

合适的色谱柱可以获得良好的分离效果，减少干扰，提高仪器分析的检测能力。在使用非衍生化法测定 VFAs 的文献报道中，基本都使用 FFAP 或 WAX 为固定相的毛细管柱^[1, 15, 16, 32, 34-38, 40, 53, 54]。两种类型的色谱柱均为强极性柱，其中 WAX 柱的固定相为聚乙二醇（PEG），适用于分析醇类，芳香族类，酚类精油，香精香料等，尤其适用于香料的成分分析；FFAP 柱的固定相为硝基对苯二酸改性的 PEG，专为分析挥发性脂肪酸和酚类而设计，适用于分析酸类，醇类，醛类，酮类，腈类，丙烯酸酯类，食品、调味品和香精香料等。本研究对比了 DB-WAX（30 m×0.25 mm×0.25 μm）、DB-FFAP（30 m×0.32 mm×0.25 μm）和 DB-FFAP（30 m×0.25 mm×0.25 μm）三种毛细管柱的分离效果。发现三种柱子都能实现对 VFAs 基线分离。相比之下，DB-FFAP（30 m×0.25 mm×0.25 μm）柱分离度最好，峰形最佳，背景干扰最小，由此选择 DB-FFAP（30 m×0.25 mm×0.25 μm）柱。优化后的 VFAs 标准色谱图见图 5.7.1。

5.5 样品

5.5.1 样品采集参考标准

样品的采集参照HJ 194和HJ/T 55中的相关规定执行。

5.5.2 样品的采集

采样时，打开浸渍硅胶采样管两端，将采样管 B 端与空气采样器进气口连接，以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量采样，采样体积为 60 L。

5.5.3 样品的保存

向样品中加入 4 μg 目标物，封装好样品后 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。分别在第 1 天、第 3 天、第 5 天、第 7 天、第 10 天、第 15 天分析测定，计算加标回收率。结果如图 5.5.1 所示，可见样品可以在 5 天内稳定保存，超过 5 天正丁酸、异戊酸和正戊酸的回收率有较明显的下降，故样品的保存时间为 5 天。

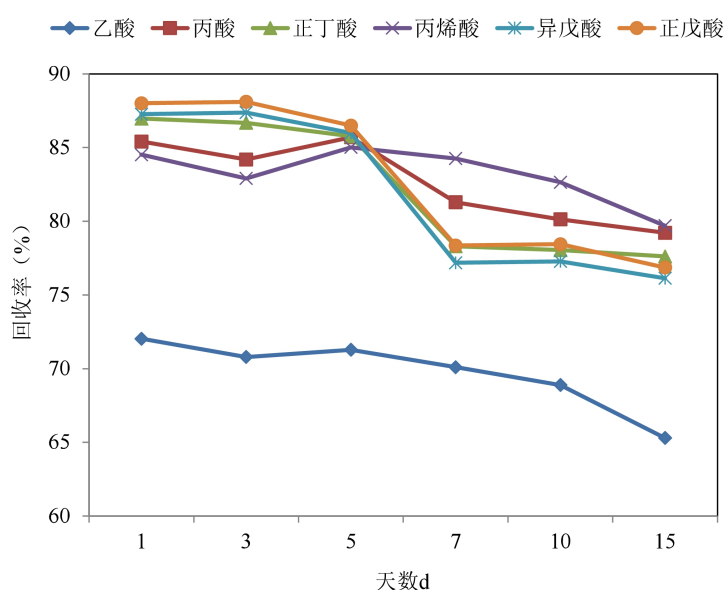


图5.5.1 样品保存时效

5.5.4 样品的制备

将采样管 A 段和 B 段浸渍硅胶分别转入样品管中，加入 5.0 ml 水，置于超声波清洗器中，超声 20 min 后，分别移取 3.0 ml 提取液至另一支样品管中。向提取液中加入 1.2 g 氯化钠，摇匀。滴加一滴硫酸溶液，用 3.0 ml 甲基叔丁基醚萃取，收集上层萃取液。再重复萃取 2 次，合并萃取液。用氮吹仪在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下将萃取液浓缩至 1.0 ml 以下，加入 10 μl 内标使用液，用甲基叔丁基醚定容至 1.0 ml，待测。

5.6 分析步骤

5.6.1 采样效率

本方法参考 Wu 等^[1]将采样体积设置为 60 L，该采样体积能够保证目标物的测定下限低

于相关控制限值的 4-60 倍，能够满足环保标准的要求（见“5.8 检出限和测定下限”）。减少采样体积会增加目标物的测定下限。随着现代企业生产工艺和污染物处理效率的提高，以及人们对空气质量越来越高的诉求，有必要采用足够低测定下限的标准方法，以具备测定较低浓度样品的能力。因此，本方法未再减少采样体积。HJ 739-2015 中用硅胶采样管采集样品时，采样流量选用 0.5 L/min。HJ/T55-2000 中对于无组织废气采样，推荐一般采用连续 1 小时采样，采样体积 60 L 对应的流量为 1 L/min。因此，编制组分别考察了以 0.5 L/min 和 1.0 L/min 的流量采集 60 L 空气时，采样管对目标物的动态保留效率：串联采样管 1 和管 2，其中管 1 考察采样效率，管 2 用来去除空气中的目标物，在管 1 的 A 段加入一定量的目标物，分别以 0.5 L/min 和 1.0 L/min 的流量采集 60 L 空气。从表 5.6.1 中结果可见，在不同的流量下，各 VFAs 的回收率达到 67.0%-85.6%。

为了考察目标物的穿透率，在某居民小区、垃圾站、工业区分别采集 1 个实际样品，并对采样管 A、B 两段进行目标物测定。结果表明，所有样品 B 段中目标物均未检出（表 5.6.2）。另外，在充满氮气的特氟龙气袋中加入高含量（预估采样管中目标羧酸达到高浓度）的目标羧酸，连接采样管采集 60 L 气体。对采样管 A、B 段中的目标物进行测定。结果表明，A 段各目标物的浓度均在 200-250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，B 段目标物未检出。参考采用类似采样方法的《环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 739-2015）的规定，B 段目标物的含量均低于 A 段的 10%，表明目标物没有穿透。《工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物》（GBZ/T 160.59-2004）和《工作场所空气有毒物质测定 第 112 部分：甲酸和乙酸》（GBZ/T 300.112-2017）中也表明采样管的平均采样效率为 100%。由于 GBZ/T 160.59-2004 和 GBZ/T 300.112-2017 适用于车间空气的测定，其测定浓度远远大于环境空气中目标物的浓度。因此，采样管用于测定环境空气中的羧酸，不会造成穿透。综上，实验结果和标准调研结果共同表明采样管具有良好的采样效率。

表5.6.1 不同流量下各VFAs的回收率（%）

	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸
0.5 L/min	67.0	83.6	84.5	82.3	85.6	84.9
1 L/min	72.3	82.3	83.8	83.5	84.9	84.1

表 5.6.2 不同实际样品和气袋样品穿透实验结果

	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸
实际样品 1						
A 段 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	14	ND	1.4	ND	ND	ND
B 段 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B 段/A 段 (%)	–	–	–	–	–	–
实际样品 2						
A 段 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	940	30	5.2	ND	22	0.4
B 段 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B 段/A 段 (%)	–	–	–	–	–	–
实际样品 3						
A 段 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24	2.8	2.4	16	0.2	0.5
B 段 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B 段/A 段 (%)	–	–	–	–	–	–
气袋样品						
A 段 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	203	246	229	216	238	210
B 段 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B 段/A 段 (%)	–	–	–	–	–	–

5.6.2 解吸效率与解吸时间选择

为考察水对浸渍硅胶中目标物的萃取效率，在浸渍硅胶中加入一定量的目标物（每种目标物 $4 \mu\text{g}$ ），以水为提取溶剂，对超声 10 min、20 min、30 min 条件下各 VFAs 的回收率进行比较，结果见表 5.6.3。

表5.6.3 不同解吸时间下各VFAs的回收率 (%)

目标物	10 min	20 min	30 min
乙酸	66.4	72.0	71.5
丙酸	84.3	86.1	86.3
正丁酸	86.5	86.8	86.3
丙烯酸	79.1	84.4	84.7
异戊酸	85.5	86.6	86.3
正戊酸	84.6	85.7	85.8

结果表明超声 20 min 时的解吸效果较为理想，VFAs 回收率达到 72.0%~86.8%。

5.6.3 萃取条件选择

溶剂使用量和萃取次数对目标物的萃取效率有一定影响。在水和有机溶剂体积比为 1:1 的条件下，分别萃取 2 次、3 次、4 次，对比不同萃取条件下的回收率。结果见表 5.6.5。

表 5.6.5 不同萃取次数的 VFAs 回收率 (%)

目标物	萃取次数		
	2 次	3 次	4 次
乙酸	72.8	84.5	88.5
丙酸	95.0	95.5	94.9
正丁酸	95.3	95.4	95.4
丙烯酸	94.0	94.7	94.4
异戊酸	94.9	94.1	94.0
正戊酸	96.4	95.6	96.4

结果表明萃取2次及以上，绝大多数目标物回收率已无明显差异，萃取3次及以上，乙酸的回收率趋于平稳。虽然萃取4次乙酸的回收率略高于萃取3次，但考虑到溶剂使用量大对环境的危害、浓缩的耗时及前处理成本，应该在达到一定质控要求的前提下，尽量减少溶剂的使用量。因此，本方法建议萃取次数选择3次。

5.6.4 仪器分析

5.6.4.1 色谱参考条件

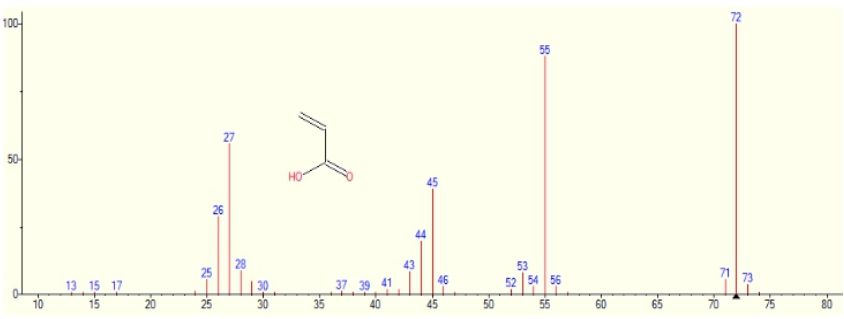
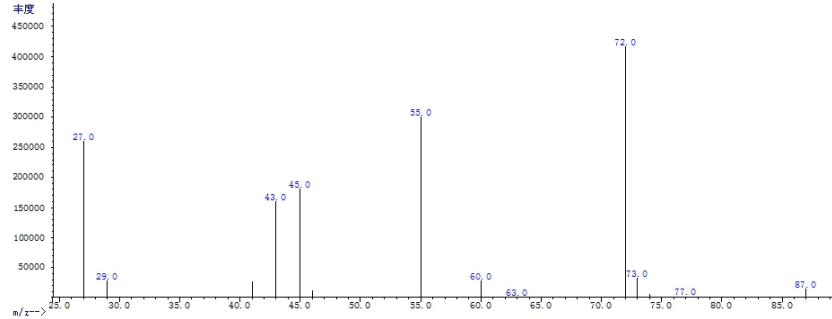
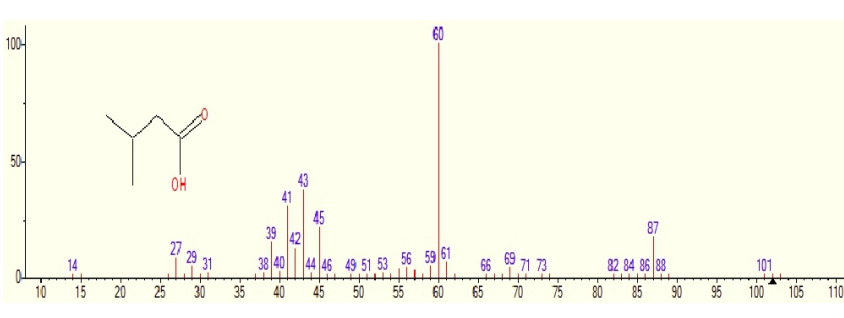
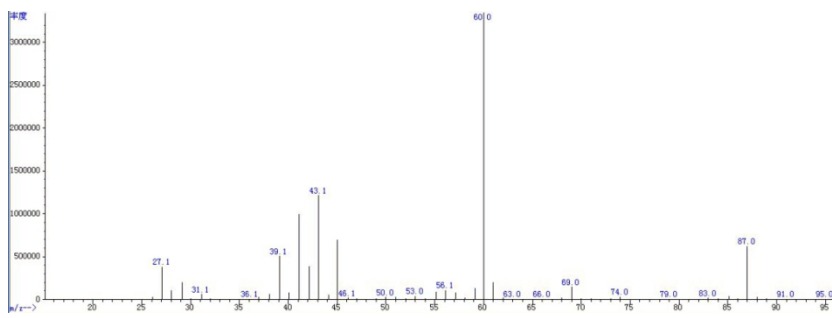
色谱柱：DB-FFAP 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管色谱柱；进样口温度：250 °C；进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μl；载气：氦气；柱流量：1.5 ml/min；柱箱温度：50 °C（保持 2 min），以 8 °C/min 升至 150 °C，再以 20 °C/min 升至 220 °C（保持 5 min）。

5.6.4.2 质谱参考条件

离子源温度：230 °C；传输线温度：240 °C；离子化方式：EI；离子化能量：70 eV；扫描方式：选择离子扫描（SIM）。各目标物的参考质谱图如表 5.6.6 所示。各目标物的参考保留时间、定量和定性离子如表 5.6.7 所示。

表5.6.6 NIST和标样中各羧酸的质谱图

化合物	美国国家标准与技术研究院 (NIST) 参考谱图	标样中质谱图
乙酸	<p>美国国家标准与技术研究院 (NIST) 参考谱图</p> <p>乙酸</p>	<p>标样中质谱图</p>
丙酸	<p>美国国家标准与技术研究院 (NIST) 参考谱图</p> <p>丙酸</p>	<p>标样中质谱图</p>
正丁酸	<p>美国国家标准与技术研究院 (NIST) 参考谱图</p> <p>正丁酸</p>	<p>标样中质谱图</p>

化合物	美国国家标准与技术研究院 (NIST) 参考谱图	标样中质谱图
丙烯酸	 <p>美国国家标准与技术研究院 (NIST) 参考谱图</p> <p>丙烯酸</p>	 <p>标样中质谱图</p>
异戊酸	 <p>美国国家标准与技术研究院 (NIST) 参考谱图</p> <p>异戊酸</p>	 <p>标样中质谱图</p>

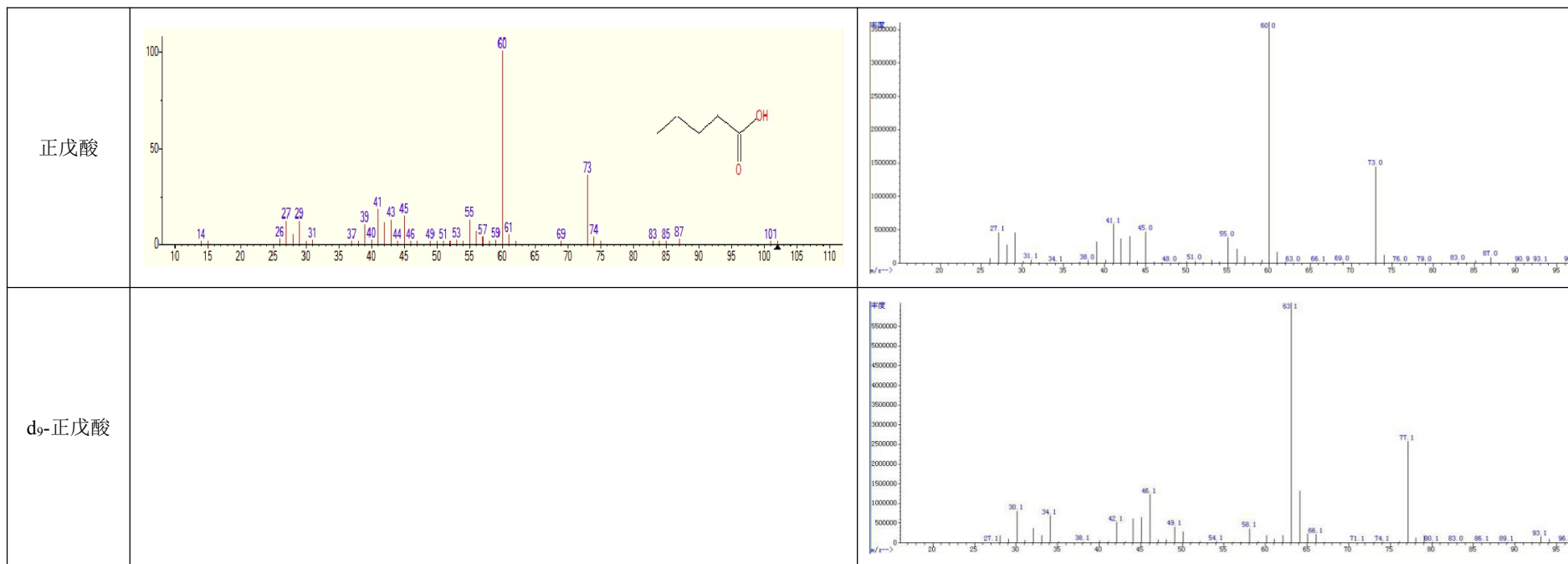


表 5.6.7 各目标物参考保留时间、定量和定性离子

化合物	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
乙酸	9.80	45	60
丙酸	11.15	74	45
正丁酸	12.50	60	73
丙烯酸	12.69	72	55
异戊酸	13.09	60	43, 87
正戊酸	14.08	60	73
正戊酸-d ₉	13.91	63	77

5.6.4.3 校准曲线

(1) 校准系列的配制

分别取适量的羧酸标准使用液于进样小瓶中，加入 10.0 μl 内标使用液，用甲基叔丁基醚稀释定容至 1.0 ml，制备 6 个浓度点的校准系列。校准系列参考质量浓度见表 5.6.8。

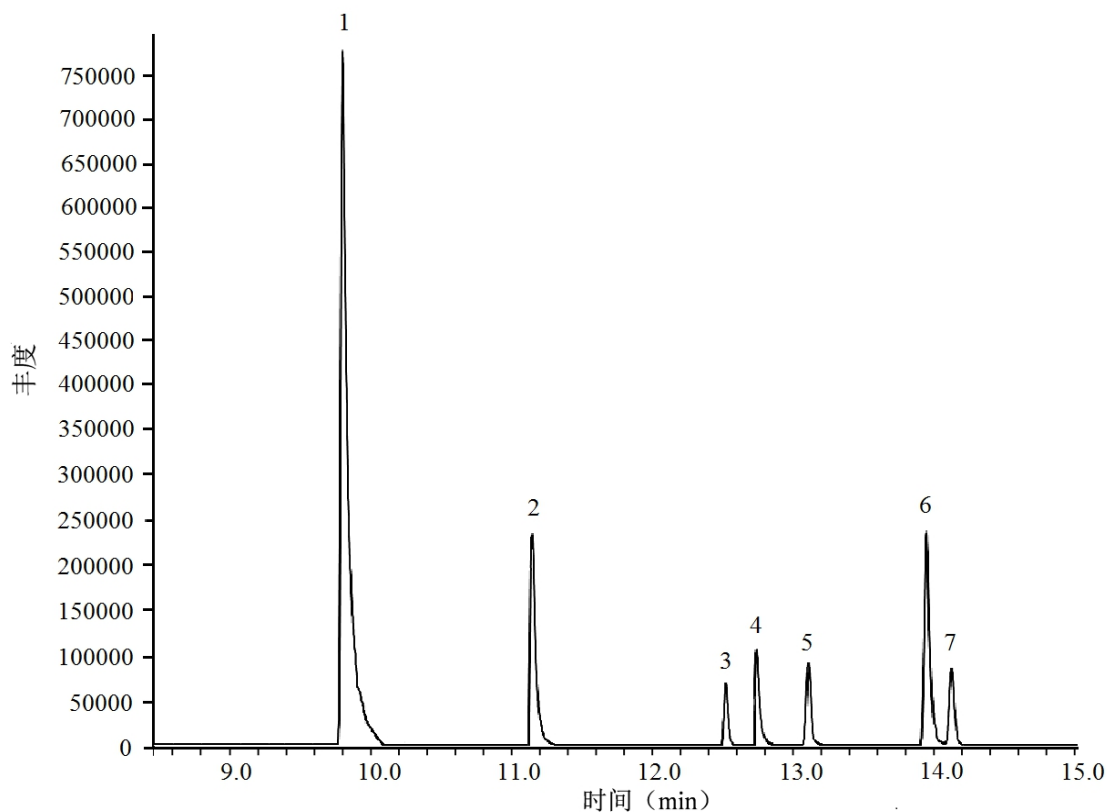
表5.6.8 校准系列参考质量浓度 (mg/L)

化合物	1	2	3	4	5	6
乙酸	0.60	2.40	6.00	12.0	24.0	48.0
丙酸	0.24	0.96	2.40	4.80	9.60	19.2
正丁酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20	2.40
丙烯酸	0.12	0.48	1.20	2.40	4.80	9.60
异戊酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20	2.40
正戊酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20	2.40
正戊酸-d ₉	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

(2) 初始校准曲线

按照仪器参考条件，由低浓度到高浓度依次进行分析测定。以目标物浓度 (ρ_s) 为横坐标，以目标物与内标物定量离子响应值的比值和内标物浓度的乘积 ($\frac{A_s \rho_{is}}{A_{is}}$) 为纵坐标，绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 ≥ 0.990 。

在本标准仪器参考条件下，目标物的参考谱图见图 5.6.1。



1——乙酸；2——丙酸；3——正丁酸；4——丙烯酸；5——异戊酸；6——正戊酸-d₉；7——正戊酸

图 5.6.1 目标物参考谱图（校准系列第 4 个浓度点）

相对响应因子 (RRF_i) 按公式 (1) 计算：

$$RRF_i = \frac{A_i \times \rho_{IS}}{A_{IS} \times \rho_i} \quad (1)$$

式中： RRF_i ——校准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

A_i ——校准系列中第 i 点目标物定量离子的响应值；

A_{IS} ——校准系列中内标物定量离子的响应值；

ρ_{IS} ——校准系列中内标物的质量浓度，mg/L；

ρ_i ——校准系列中第 i 点目标物的质量浓度，mg/L。

目标物的平均相对响应因子，按照公式 (2) 进行计算。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \quad (2)$$

式中： \overline{RRF} ——目标物的平均相对响应因子；

RRF_i ——校准系列中第 i 点目标物的相对响应因子；

n ——校准系列点数。

(3) 校准曲线的核查

每 20 个或每批次 (≤20 个/批) 样品需用校准曲线中间浓度点进行 1 次校准。校准的相对误差在±20%之内。

5.6.4.3 试样测定

校准曲线绘制完毕或曲线核查完成后, 将处理好的上机样品按照与校准曲线相同的仪器条件进行测定。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

通过样品中目标物与校准系列中目标物的保留时间、特征离子质荷比及其丰度比等信息比较, 对目标物进行定性。样品中目标物的相对保留时间与校准系列中该化合物的相对保留时间的差值应在±0.03 以内。样品中目标物的定性离子相对于定量离子的相对丰度与校准系列中该化合物的相对丰度比较, 其相对偏差应在±30%以内。

5.7.2 定量分析

在对目标物定性判断的基础上, 根据定量离子的响应值, 采用内标法定量。

5.7.3 结果计算

试样中目标物的质量浓度 (ρ_x) 按公式 (3) 计算:

$$\rho_x = \frac{\rho_{IS} \times A_x}{RRF \times A_{IS}} \quad (3)$$

式中: ρ_x ——试样中目标物的质量浓度, mg/L;

ρ_{IS} ——试样中内标物的质量浓度, mg/L;

A_x ——试样中目标物定量离子的响应值;

A_{IS} ——试样中内标物定量离子的响应值;

\overline{RRF} ——目标物的平均相对响应因子。

样品中目标物的质量浓度 (ρ) 按公式 (4) 计算:

$$\rho = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times V \times 5}{V_1 \times 3} \quad (4)$$

式中: ρ ——样品中目标物的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

ρ_x ——试样中目标物的质量浓度, mg/L;

ρ_0 ——空白试样中目标物的质量浓度, mg/L;

V ——试样定容体积, ml;

V_1 ——采样体积, m^3 。应按照相应质量标准和排放标准的要求, 采用规定状态的采样体积。

5.7.4 结果表示

测定结果小数点后保留位数与检出限一致, 且最多保留三位有效数字。

5.8 检出限和测定下限

连续分析 7 个低浓度实验室空白加标样品 (乙酸加标浓度为 $16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 丙酸加标浓度为 $4.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 正丁酸加标浓度为 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 丙烯酸加标浓度为 $2.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 异戊酸加标浓度为 $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 正戊酸加标浓度为 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 采样体积为 60 L, 计算其标准偏差。方法检出限为标准偏差 $\times 3.143$ 。以 4 倍检出限作为测定下限, 具体测试情况见表 5.8.1。

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

式中: MDL 为方法检出限;

S 为平行测定的标准偏差;

$t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值;

n 为样品的平行测定次数。

表 5.8.1 方法检出限和测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

平行样品编号	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	13.9	4.06	0.90	1.74	0.32	0.53
	2	10.5	3.70	0.83	2.05	0.38	0.53
	3	11.2	4.07	0.95	1.79	0.37	0.56
	4	10.7	3.68	0.88	2.07	0.34	0.63
	5	12.7	3.92	0.79	1.94	0.33	0.55
	6	12.1	3.34	0.75	2.07	0.35	0.58
	7	11.2	3.66	0.78	2.14	0.32	0.63
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.8	3.78	0.84	1.97	0.34	0.57	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.21	0.26	0.07	0.15	0.02	0.04	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4	0.9	0.3	0.5	0.08	0.2	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	16	3.6	1.2	2	0.32	0.8	

由此得出, 实验室内方法检出限为乙酸 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 丙酸 $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 正丁酸 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 丙

烯酸 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 异戊酸 0.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 正戊酸 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。测定下限为乙酸 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 丙酸 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 正丁酸 1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 丙烯酸 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 异戊酸 0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 正戊酸 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。对比相关控制限值 (表 5.8.2), 以上检出限能满足相关环境管理的要求。

表5.8.2 本方法检出限与相关控制限值对比

	相关浓度限值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	本方法测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
乙酸	411	16
丙酸	99.2 ^b	3.6
正丁酸	3.9 ^b	1.2
丙烯酸	110 ^c	2
异戊酸	4.1 ^b	0.32
正戊酸	4.6 ^b	0.8
^a 澳大利亚地面浓度限值 ^b 日韩厂界浓度限值最低值 ^c 恶臭(异味)污染物排放标准(DB31/1025-2016)周界浓度限值-非工业区		

5.9 精密度

分别配制低浓度、中浓度和高浓度的空白加标样品(乙酸加标浓度为 16.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、83.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 丙酸加标浓度为 4.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、33.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 正丁酸加标浓度为 0.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、60.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 丙烯酸加标浓度为 2.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、33.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 异戊酸加标浓度为 0.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、60.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 正戊酸加标浓度为 0.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、60.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 采样体积为 60 L。对上述三种浓度样品, 按照样品分析的全步骤进样分析, 每个浓度平行测定 6 次, 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差, 具体结果见表 5.9.1。结果表明 6 种羧酸的相对标准偏差在 1.8%~8.9%之间, 方法重现性较好。

表 5.9.1 方法精密度测试结果

平行样品编号	乙酸			丙酸			正丁酸			
	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	10.5	63.4	395	3.7	32.9	205	0.83	7.29	51.9
	2	11.2	64.1	415	4.07	33.6	213	0.95	7.49	53.5
	3	10.7	64.2	396	3.68	33.9	202	0.88	7.59	50.6
	4	12.7	61.5	401	3.92	32.6	194	0.79	7.35	50.9
	5	12.1	62.3	396	3.34	32.5	188	0.75	7.05	48.7
	6	11.2	61.3	387	3.66	32.6	189	0.78	7.09	49.8
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.4	62.8	400	3.73	33.0	201	0.83	7.31	51.1	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.84	1.28	8.51	0.25	0.59	9.79	0.07	0.21	1.76	
相对标准偏差 RSD_i	7.4%	2.0%	2.1%	6.7%	1.8%	4.9%	8.9%	2.9%	3.5%	

表 5.9.1 (续) 方法精密度测试结果

平行样品编号		丙烯酸			异戊酸			正戊酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.05	29.4	221	0.38	7.05	63.8	0.53	6.60	59.7
	2	1.79	32.4	233	0.37	7.30	65.1	0.56	7.00	60.6
	3	2.07	33.3	222	0.34	7.45	61.2	0.63	7.14	57.6
	4	1.94	32.9	218	0.33	7.17	61.6	0.55	6.95	58.5
	5	2.07	31.5	213	0.35	6.98	58.6	0.58	6.60	55.5
	6	2.14	33.5	218	0.32	6.98	59.9	0.63	6.74	57.1
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.01	32.2	222	0.35	7.16	62.1	0.58	6.84	58.4
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.13	1.53	7.08	0.02	0.19	2.51	0.04	0.22	1.98
相对标准偏差 RSD_i		6.3%	4.8%	3.2%	6.7%	2.7%	4.0%	7.2%	3.3%	3.4%

5.10 准确度

采集高低两种浓度的实际样品，对实际样品和加标样品进行分析，每个样品平行测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率，具体结果见表 5.10.1。测试结果表明加标回收率在 71.6%-95.8%。

表 5.10.1 方法准确度测试结果

平行样品编号		乙酸				丙酸				正丁酸			
		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	8.24	24.8	22.2	44.2	0.94	5.45	13.3	29.1	0.35	1.23	1.50	2.96
	2	7.66	21.2	25.9	49.9	0.87	4.77	14.0	31.5	0.33	1.18	1.55	3.06
	3	9.96	22.8	24.8	53.7	0.84	4.93	14.0	33.2	0.34	1.14	1.45	3.16
	4	9.11	21.3	26.5	55.3	0.99	4.83	14.4	32.3	0.33	1.18	1.50	3.11
	5	8.87	19.8	24.2	51.4	0.85	4.58	14.1	32.1	0.34	1.14	1.47	3.07
	6	11.8	17.3	25.9	57.8	1.02	4.42	14.7	33.9	0.33	1.08	1.53	3.21
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		9.27	21.21	24.9	52.0	0.92	4.83	14.1	32.0	0.34	1.16	1.50	3.10
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		—	16.7	—	36.7	—	4.17	—	20.0	—	0.92	—	1.67
加标回收率 P_i		—	71.6%	—	74.0%	—	93.9%	—	89.6%	—	89.8%	—	95.8%

表 5.10.1 (续) 方法准确度测试结果

平行样品编号	丙烯酸				异戊酸				正戊酸				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	ND	2.80	ND	1.77	ND	0.36	0.19	0.51	0.23	0.81	0.32	0.80
	2	ND	2.35	ND	1.87	ND	0.39	0.21	0.51	0.23	0.83	0.38	0.88
	3	ND	2.71	ND	2.19	ND	0.39	0.21	0.58	0.21	0.76	0.36	0.95
	4	ND	2.98	ND	2.48	ND	0.37	0.20	0.54	0.27	0.74	0.37	0.99
	5	ND	2.39	ND	2.39	ND	0.34	0.20	0.52	0.21	0.78	0.39	0.88
	6	ND	2.58	ND	2.47	ND	0.37	0.20	0.55	0.20	0.68	0.37	0.95
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ND	2.64	ND	2.2	ND	0.37	0.20	0.5	0.22	0.77	0.40	0.9	
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	—	2.50	—	2.50	—	0.42	—	0.42	—	0.67	—	0.67	
加标回收率 P_i	—	95.8%	—	87.8%	—	80.6%	—	80.3%	—	81.3%	—	81.8%	

6 方法验证

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2010)的要求进行方法的验证。

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

选择 6 家具有资质的实验室参加方法的验证工作,具体参加验证单位及验证人员的基本情况见表 6.1.1。

表 6.1.1 验证单位及参加验证人员情况

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
广州市环境监测中心站	刘叶新	男	42	高级工程师	光学工程	14
	区晖	男	46	高级工程师	高分子	19
	韩天玮	女	38	高级工程师	环境科学	14
	贾成俊	男	31	工程师	应用化学	4
广东省环境监测中心	赵金平	男	40	高级工程师	环境科学	10
	林玉君	女	36	高级工程师	环境化学	10
	徐小静	女	35	高级工程师	有机化学	9
	钟英立	男	33	工程师	环境科学	6
广州开发区环境监测站	邓沁瑜	女	47	环境工程高级工程师	工业分析	27
	李惠锋	男	34	环境监测工程师	环境科学	10

	张雪梅	女	34	环境监测工程师	环境科学	10
中国科学院广州地球化学研究所	丁翔	男	40	研究员	环境科学	12
	田彦宽	女	34	工程师	地球化学	6
韶关市环境监测中心站	李娜	女	36	高级工程师	化学工程与工艺	14
	陈唯炜	女	36	工程师	计算机科学与技术	11
	黄成	男	33	工程师	微生物学	7
湖北省环境监测中心站	贺小敏	女	36	高级工程师	农药学	10
	田文娟	女	34	中级工程师	环境工程	7
	吴昊	女	29	中级工程师	分析化学	4
	吴愿	女	28	助理工程师	应用化学	5

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 的规定，组织 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1) 方法检出限的验证：6 家实验室对低浓度加标样品按照样品分析的全步骤进行测定，乙酸加标浓度为 $16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，丙酸加标浓度为 $4.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，正丁酸加标浓度为 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，丙烯酸加标浓度为 $2.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，异戊酸加标浓度为 $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，正戊酸加标浓度为 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，平行测定 7 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限、测定下限等各项参数。

(2) 精密度的验证：6 家验证实验室采用低、中、高（乙酸加标浓度为 $16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $83.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，丙酸加标浓度为 $4.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $33.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，正丁酸加标浓度为 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $60.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，丙烯酸加标浓度为 $2.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $33.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，异戊酸加标浓度为 $0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $60.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，正戊酸加标浓度为 $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $8.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $60.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）3 种不同浓度的空白加标样品，按照样品分析的全步骤每个样品平行测定 6 次，计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

(3) 准确度验证：本环节的验证，选用测定加标回收率的方式。6 家验证实验室自行采集低、高 2 种不同浓度空气样品并进行加标回收试验，每个样品按照分析流程平行测定 6 次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值和加标回收率。计算方法详见《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中 A.4 部分的规定。

6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。

方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.3 方法验证结论

6.3.1 方法检出限

方法检出限选用6家实验室中测定的最大值。采样体积为60 L，浓缩定容体积为1.0 ml时，检出限为0.2~7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为0.8~28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6.3.2 方法精密度

实验室内相对标准偏差分别为4.3%~15%、1.9%~12%、1.9%~11%；实验室间相对标准偏差分别为3.7%~15%、6.6%~10%、2.7%~10%；重复性限r范围为0.07~4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.87~9.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9.0~89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限R范围为0.14~6.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.7~15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13~1.6 $\times 10^2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6.3.3 方法准确度

低浓度实际样品：实验室内加标回收率为61.3%~109%，实验室间加标回收率均值为69.2%~94.8%，实验室间加标回收率标准偏差为9.4%~13%；高浓度实际样品：实验室内加标回收率为68.7%~99.7%，实验室间加标回收率均值为73.3%~93.2%，实验室间加标回收率标准偏差为4.7%~6.4%。

6.3.4 结论

通过对6家实验室验证结果进行统计分析发现该方法的精密度和准确度较好，具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。《方法验证报告》详见附1。

7 与开题报告的差异说明

经开题论证，专家一致通过将标准名称《环境空气 羧酸类化合物的测定》更改为《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法》。另外，根据开题专家意见、文献调研和实验测试，增加丙烯酸作为目标物，即目标物包括6种挥发性脂肪酸：乙酸、丙酸、正丁酸、丙烯酸、异戊酸、正戊酸。

8 参考文献

- [1] Wu T, Wang X, Li D, et al. Determination of trace volatile fatty acids in ambient air by capillary gas chromatography-mass spectrometry in SIM mode [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2008, 88(15): 1107-1115.
- [2] McGinn S M, Janzen H H, Coates T. Atmospheric pollutants and trace gases: Atmospheric ammonia, volatile fatty acids, and other odorants near beef feedlots [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(4): 1173-1182.
- [3] Ruth J H. Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances: a review [J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1986, 47(3): A142-A151.
- [4] 王亘, 翟增秀, 耿静, 等. 40 种典型恶臭物质嗅阈值测定 [J]. *安全与环境学报*, 2015(6): 348-351.
- [5] Nagata Y. Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method[C/OL]//Oder Measurement Review [M]. 2004.
- [6] 刚葆琪, 甘卉芳. 工业化学物嗅阈值用作警示指标的探讨 [J]. *工业卫生与职业病*, 2002, 28(3): 167-170.
- [7] 邹克华, 武雪芳, 李伟芳, 等. 恶臭污染评估技术及环境基准 [M]. 2013.
- [8] Nolte C G, Fraser M P, Cass G R. Gas phase C₂-C₁₀ organic acids concentrations in the Los Angeles atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(33): 540-545.
- [9] Kawamura K, Lai L N, Kaplan I R. Determination of organic acids (C₁-C₁₀) in the atmosphere, motor exhausts, and engine oils [J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(11): 1082-6.
- [10] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Homologous series of C₁-C₁₀ monocarboxylic acids and C₁-C₆ carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(24): 4175-4191.
- [11] Gaffney J S, Marley N A, Martin R S, et al. Potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: a field study in Albuquerque, New Mexico [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(11): 3053-3061.
- [12] Souza S R, Vasconcellos P C, Carvalho L R F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(16): 2563-2574.

- [13] Dincer F, Odabasi M, Muezzinoglu A. Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1122(1-2): 222.
- [14] Martensson L, Magnusson M, Shen Y, et al. Air concentrations of volatile organic acids in confined animal buildings--determination with ion chromatography [J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 1999, 75(1-2): 101-108.
- [15] 方晶晶, 刘虹, 陈茜, 等. 封闭舱室环境空气中低浓度挥发性脂肪酸分析 [J]. *舰船科学技术*, 2016, 38(1): 141-144.
- [16] 李小娟, 周长美, 吴健. 工作场所空气中丙酸及丙烯酸的气相色谱测定 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17(10): 1780-1781.
- [17] 崔强. 工作场所空气中乙酸的毛细管气相色谱测定方法 [J]. *中国工业医学杂志*, 2011(5): 382-383.
- [18] 林小葵, 李玉萍, 冯婉丽, 等. 高效液相色谱法测定工作场所空气中丙烯酸 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2010(5): 1014-1015.
- [19] 曾芳, 陈泽宏, 蔡云梅, 等. 废气中丙烯酸测定方法对比研究 [J]. *山东工业技术*, 2015(16): 286-286.
- [20] Souza S R, Vasconcellos P C, Carvalho L R F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(16): 2563-2574.
- [21] GBZ 2.1-2019, 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素 [S].
- [22] GB 31572-2015, 合成树脂工业污染物排放标准 [S].
- [23] DB32/3151-2016, 化学工业挥发性有机物排放标准 [S].
- [24] DB31/1025-2016, 恶臭(异味)污染物排放标准 [S].
- [25] GB 14554-1993, 恶臭污染物排放标准 [S].
- [26] Shimadzu. Shimadzu Application News Gas Chromatography-Determination of four offensive odor components [M].
- [27] 石磊, 李秀荣. 韩国新的恶臭防治法. 全国中小城镇市政污水处理工程技术工艺高级研讨会 [C]. 成都, 2005.
- [28] GBZ/T 160.59-2004, 工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物 [S].

- [29] GBZ/T 300.112-2017, 工作场所空气有毒物质测定 第 112 部分: 甲酸和乙酸 [S].
- [30] HJ 1004-2018, 环境空气 降水中有有机酸(乙酸、甲酸和草酸)的测定 离子色谱法 [S].
- [31] 荆治严, 杨瑞成, 韩庆莉, 等. 大气中低级脂肪酸的气相色谱分析法 [J]. 环境保护科学, 1987(3): 69-74.
- [32] McGinn S M, Janzen H H, Coates T. Atmospheric ammonia, volatile fatty acids, and other odorants near beef feedlots [J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 32(4): 1173-82.
- [33] 梁禄, 来爱平, 张国祥, 等. 空气中乙酸丙酸丙烯酸的气相色谱测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1990(3): 157-159.
- [34] 李小娟, 周长美, 吴健. 工作场所空气中乙酸的气相色谱测定 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(11): 2253-2254.
- [35] 胡恩宇, 杨丽莉, 母应锋, 等. 硅胶管富集-气相色谱法测定环境空气和废气中乙酸 [J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(12): 1435-1439.
- [36] 张健, 赵淑岚. 工作场所空气中乙酸的毛细管气相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(11): 1015-1016.
- [37] 陆梅, 邓爱萍. 硅胶管吸附气相色谱法测定气体中的乙酸、丙酸 [J]. 环境监控与预警, 2012, 4(6): 32-34.
- [38] 徐艳清, 程正荣. 制革车间空气中羧酸类化合物的顶空气相色谱测定法 [J]. 环保科技, 2015, 21(5): 58-60.
- [39] 孟洁, 韩萌, 王亘, 等. 采用动态固相微萃取-气相色谱测定大气中低级脂肪酸的方法 [P]. 中国专利, 2015.
- [40] 孟洁, 王亘, 韩萌, 等. 动态固相微萃取-气相色谱法测定环境空气中挥发性脂肪酸的研究 [J]. 分析测试学报, 2016(12): 1611-1615.
- [41] 胡冠九. 衍生化毛细管气相色谱法测定空气中醋酸 [J]. 云南环境科学, 2000, 19(Z1): 247-248.
- [42] 吴红星. 离子色谱法测定工业废气中的甲酸、乙酸和丙酸 [J]. 北方环境, 2013(9): 126-127.
- [43] Doble P, Haddad P R. Indirect photometric detection of anions in capillary electrophoresis [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 834(1-2): 189-212.
- [44] Kiss G, Gelencser A, Krivacsy Z, et al. Occurrence and determination of organic pollutants in

aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 774(1-2): 349-361.

[45] Dabek-Zlotorzynska E, Piechowski M, McGrath M, et al. Determination of low-molecular-mass carboxylic acids in atmospheric aerosol and vehicle emission samples by capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 910(2): 331-345.

[46] Souza S R, Tavares M F M, de Carvalho L R F. Systematic approach to the separation of mono- and hydroxycarboxylic acids in environmental samples by ion chromatography and capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 796(2): 335-346.

[47] Uchiyama S, Matsushima E, Aoyagi S, et al. Simultaneous determination of C₁-C₄ carboxylic acids and aldehydes using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica gel and high-performance liquid chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(19): 5849-5854.

[48] St'avova J, Beranek J, Nelson E P, et al. Limits of detection for the determination of mono- and dicarboxylic acids using gas and liquid chromatographic methods coupled with mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2011, 879(17-18): 1429-1438.

[49] Veres P, Roberts J M, Warneke C, et al. Development of negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry (NI-PT-CIMS) for the measurement of gas-phase organic acids in the atmosphere [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 274(1-3): 48-55.

[50] Lee B, Hwangbo Y, Lee D S. Determination of low molecular weight monocarboxylic acid cases in the atmosphere by parallel plate diffusion scrubber-ion chromatography [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2009, 47(7): 516-522.

[51] 加藤龙夫, 董福来. 恶臭的仪器分析 [M]. 1992.

[52] Innocente N, Moret S, Corradini C, et al. A rapid method for the quantitative determination of short-chain free volatile fatty acids from cheese [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2000, 48(8): 3321-3.

[53] Ryhl-Svendsen M, Glastrup J. Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(24): 3909-3916.

[54] Godoi A F L, Vaeck L V, Grieken R V. Use of solid-phase microextraction for the detection of

acetic acid by ion-trap gas chromatography–mass spectrometry and application to indoor levels in museums [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1067(1): 331-336.

附 1：方法验证报告

方法验证报告

方法名称： 环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法

项目主编单位： 生态环境部华南环境科学研究所

验证单位： 广州市环境监测中心站、广东省环境监测中心、广州开发区环境监测站、中国科学院广州地球化学研究所、韶关市环境监测中心站、湖北省生态环境监测中心站

项目负责人及职称： 高博 副研究员

通讯地址： 广东省广州市黄埔区瑞和路18号 电话： 020-29119655

报告编写人及职称： 高博 副研究员

报告日期： 2019 年 3 月 18 日

1 原始测试数据

按照HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的规定，组织6家有资质的实验室进行验证。参加验证的实验室包括：1、广州市环境监测中心站，2、广东省环境监测中心，3、广州开发区环境监测站，4、中国科学院广州地球化学研究所，5、韶关市环境监测中心站，6、湖北省生态环境监测中心站。对验证结果进行汇总及统计分析，结果如下。

1.1 实验室基本情况

附表 1.1.1 验证单位及参加验证人员情况

编号	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	广州市环境监测中心站	刘叶新	男	42	高级工程师	光学工程	14
		区晖	男	46	高级工程师	高分子	19
		韩天玮	女	38	高级工程师	环境科学	14
		贾成俊	男	31	工程师	应用化学	4
2	广东省环境监测中心	赵金平	男	40	高级工程师	环境科学	10
		林玉君	女	36	高级工程师	环境化学	10
		徐小静	女	35	高级工程师	有机化学	9
		钟英立	男	33	工程师	环境科学	6
3	广州开发区环境监测站	邓沁瑜	女	47	环境工程高级工程师	工业分析	27
		李惠锋	男	34	环境监测工程师	环境科学	10
		张雪梅	女	34	环境监测工程师	环境科学	10
4	中国科学院广州地球化学研究所	丁翔	男	40	研究员	环境科学	12
		田彦宽	女	34	工程师	地球化学	6
5	韶关市环境监测中心站	李娜	女	36	高级工程师	化学工程与工艺	14
		陈唯炜	女	36	工程师	计算机科学与技术	11
		黄成	男	33	工程师	微生物学	7
6	湖北省生态环境监测中心站	贺小敏	女	36	高级工程师	农药学	10
		田文娟	女	34	中级工程师	环境工程	7
		吴昊	女	29	中级工程师	分析化学	4
		吴愿	女	28	助理工程师	应用化学	5

附表1.1.2 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
广州市环境监测中心站	气相色谱-质谱仪	Agilent Technologies 7890A/5975C	CN10806010/US7 4838254	良好
广东省环境监测中心	气相色谱-质谱仪	岛津 GCMS-QP2010 Plus	O20504774220U S	良好
广州开发区环境监测站	气相色谱-质谱仪	岛津 GCMS-QP2010 Plus	C70504500880A E	良好
中国科学院广州地球化学研究所	气相色谱-质谱仪	Agilent Technologies 7890A/5975C	CN10171050/ US10104009	良好
韶关市环境监测中心站	气相色谱-质谱仪	岛津 GCMS-QP2010 Plus	C70504400257SA	良好
湖北省生态环境监测中心站	气相色谱-质谱仪	安捷伦 7890B/5977B	CN17323123/US1 730M011	良好

附表1.1.3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
甲基叔丁基醚	CNW、4 L	广州市环境监测中心站
氯化钠	天津致远、500 g	
甲基叔丁基醚	J&K、4 L	广东省环境监测中心
氯化钠	国药、500 g	
甲基叔丁基醚	CNW、4 L	广州开发区环境监测站
氯化钠	国药、500 g	
甲基叔丁基醚	J&K、4 L	中国科学院广州地球化学研究所
氯化钠	天津致远、500 g	
甲基叔丁基醚	J&K、4 L	韶关市环境监测中心站
氯化钠	天津致远、500 g	
甲基叔丁基醚	CNW、4 L	湖北省生态环境监测中心站
氯化钠	国药、500 g	

1.2 方法检出限和检测下限原始数据

附表1.2.1 广州市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	15.5	3.70	0.85	2.05	0.37	0.56
	2	14.1	4.02	0.96	2.02	0.42	0.61
	3	10.6	3.70	0.85	1.92	0.36	0.59
	4	12.8	4.42	0.96	1.82	0.33	0.59
	5	14.7	3.76	0.96	2.42	0.36	0.59
	6	15.3	4.18	0.93	2.05	0.36	0.66
	7	17.2	4.57	0.90	2.35	0.42	0.64
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	14.3	4.05	0.92	2.09	0.37	0.61	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.12	0.35	0.05	0.22	0.03	0.03	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7	2	0.2	0.7	0.2	0.2	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	28	8	0.8	2.8	0.8	0.8	

附表1.2.2 广东省环境监测中心方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	11.5	3.95	0.94	2.14	0.37	0.58
	2	13.8	3.73	0.91	2.07	0.36	0.67
	3	17.1	4.27	1.06	2.32	0.37	0.58
	4	14.9	5.33	1.15	2.21	0.38	0.65
	5	15.3	4.43	1.05	2.36	0.42	0.77
	6	13.6	3.73	0.91	2.09	0.37	0.71
	7	17.7	4.52	1.00	2.08	0.43	0.76
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	14.8	4.28	1.01	2.18	0.39	0.67	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.12	0.56	0.09	0.12	0.03	0.08	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7	2	0.3	0.4	0.09	0.3	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	28	8	1.2	1.6	0.36	1.2	

附表1.2.3 广州开发区环境监测站方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	10.7	3.36	0.80	1.87	0.32	0.60
	2	11.5	2.90	0.77	1.90	0.29	0.63
	3	13.8	3.53	0.94	2.26	0.30	0.57
	4	13.3	4.33	1.01	1.93	0.31	0.52
	5	12.7	3.45	0.93	2.27	0.29	0.70
	6	10.9	3.10	0.78	2.14	0.29	0.57
	7	15.2	3.43	0.83	2.18	0.38	0.64
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	12.6	3.44	0.87	2.08	0.31	0.60	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.65	0.45	0.09	0.17	0.03	0.06	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6	2	0.3	0.6	0.2	0.2	
测定下限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24	8	1.2	2.4	0.8	0.8	

附表1.2.4 中国科学院广州地球化学研究所方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	13.0	3.03	0.75	2.00	0.30	0.55
	2	13.0	3.38	0.66	2.07	0.26	0.69
	3	10.1	3.13	0.67	2.15	0.28	0.62
	4	10.8	3.51	0.73	2.21	0.32	0.72
	5	9.55	2.72	0.64	1.92	0.24	0.67
	6	10.1	3.04	0.61	2.08	0.26	0.55
	7	13.7	3.62	0.83	2.11	0.31	0.64
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.5	3.20	0.70	2.08	0.28	0.63	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.71	0.31	0.08	0.10	0.03	0.07	
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6	1	0.3	0.4	0.1	0.2	
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24	4	1.2	1.6	0.4	0.8	

附表1.2.5 韶关市环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	13.6	3.18	0.79	2.11	0.36	0.64
	2	16.3	3.10	0.75	2.22	0.34	0.68
	3	12.6	3.18	0.74	1.97	0.33	0.66
	4	16.5	3.56	0.88	2.31	0.40	0.74
	5	14.7	3.08	0.75	2.02	0.33	0.65
	6	16.2	4.05	0.76	2.05	0.36	0.77
	7	12.1	3.74	0.79	2.12	0.32	0.55
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		14.6	3.41	0.78	2.11	0.35	0.67
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.84	0.38	0.05	0.12	0.03	0.07
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		6	2	0.2	0.4	0.09	0.3
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		24	8	0.8	1.6	0.36	1.2

附表1.2.6 湖北省生态环境监测中心站方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	13.5	4.30	0.61	2.39	0.30	0.57
	2	11.4	4.00	0.77	2.14	0.33	0.60
	3	12.0	3.87	0.83	2.48	0.33	0.56
	4	15.0	4.58	0.84	2.44	0.36	0.68
	5	12.7	3.66	0.73	2.40	0.29	0.63
	6	11.2	3.44	0.66	2.00	0.32	0.58
	7	12.2	3.35	0.62	2.10	0.31	0.58
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		12.6	3.89	0.72	2.28	0.32	0.60
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.33	0.45	0.10	0.19	0.02	0.04
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		5	2	0.3	0.7	0.08	0.2
测定下限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		20	8	1.2	2.8	0.32	0.8

1.3 方法精密度原始数据

附表1.3.1 广州市环境监测中心站精密度测试数据

平行样品编号		乙酸			丙酸			正丁酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	15.5	56.3	460	3.7	27.8	222	0.85	6.62	47.2
	2	14.1	66.3	446	4.02	29.7	226	0.96	6.66	44.8
	3	10.6	60.1	473	3.7	27.1	234	0.85	6.36	46.4
	4	12.8	66.4	452	4.42	28.7	219	0.96	6.15	42.9
	5	14.7	66	527	3.76	27.9	250	0.96	6.17	48.9
	6	15.3	63.7	543	4.18	26.6	260	0.93	5.99	51.7
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		13.8	63.1	484	3.96	28.0	235	0.92	6.33	47.0
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.86	4.13	41.2	0.30	1.11	16.5	0.05	0.27	3.09
相对标准偏差 RSD_i		13%	6.5%	8.5%	7.5%	4.0%	7.0%	5.9%	4.3%	6.6%

附表1.3.1 (续) 广州市环境监测中心站精密度测试数据

平行样品编号		丙烯酸			异戊酸			正戊酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.05	24.0	237	0.37	7.63	48.2	0.56	8.18	48.5
	2	2.02	28.4	254	0.42	7.02	46.5	0.61	7.50	46.2
	3	1.92	28.1	279	0.36	6.80	47.5	0.59	7.37	48.3
	4	1.82	32.6	260	0.33	6.62	42.7	0.59	7.24	44.8
	5	2.42	32.6	292	0.36	6.38	49.2	0.59	6.92	52.7
	6	2.05	33.5	302	0.36	6.37	52.1	0.66	6.94	53.0
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.05	29.9	271	0.37	6.80	47.7	0.60	7.36	48.9
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.20	3.68	24.6	0.03	0.48	3.11	0.03	0.46	3.34
相对标准偏差 RSD_i		10%	12%	9.1%	8.0%	7.0%	6.5%	5.6%	6.3%	6.8%

附表1.3.2 广东省环境监测中心精密度测试数据

平行样品编号		乙酸			丙酸			正丁酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	13.8	55.6	419	3.73	31.0	236	0.91	6.93	54.5
	2	17.1	52.6	383	4.27	31.3	219	1.06	6.95	50.1
	3	14.9	59.3	403	5.33	30.5	229	1.15	6.66	52.1
	4	15.3	55.2	333	4.43	31.6	193	1.05	6.95	42.7
	5	13.6	55.2	433	3.73	31.6	244	0.91	6.66	55.7

	6	17.7	52.5	439	4.52	30.2	251	1.00	6.56	58.2
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		15.4	55.1	402	4.30	31.0	229	1.01	6.79	52.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.69	2.49	39.3	0.59	0.58	20.8	0.09	0.18	5.44
相对标准偏差 RSD_i		11%	4.5%	9.8%	13.7%	1.9%	9.1%	9.2%	2.6%	10%

附表1.3.2 (续) 广东省环境监测中心精密度测试数据

平行样品编号		丙烯酸			异戊酸			正戊酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.07	33.1	265	0.36	7.42	58.2	0.67	8.27	59.9
	2	2.32	34.7	245	0.37	7.43	53.5	0.58	8.29	55.3
	3	2.21	33.0	258	0.38	7.07	55.0	0.65	7.99	56.7
	4	2.36	34.8	208	0.42	7.38	44.7	0.77	8.21	47.2
	5	2.09	34.4	273	0.37	7.14	58.9	0.71	7.98	60.8
	6	2.08	33.0	283	0.43	6.96	61.5	0.76	7.84	63.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.19	33.8	255	0.39	7.23	55.3	0.69	8.10	57.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.13	0.88	26.6	0.03	0.20	5.92	0.07	0.19	5.68
相对标准偏差 RSD_i		5.9%	2.6%	10%	7.5%	2.8%	11%	10%	2.3%	9.9%

附表1.3.3 广州开发区环境监测站精密度测试数据

平行样品编号		乙酸			丙酸			正丁酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	10.7	60.4	535	3.36	26.7	229	0.8	6.00	47.3
	2	11.5	58.3	491	2.90	27.4	211	0.77	5.97	43.3
	3	13.8	65.4	555	3.53	26.8	235	0.94	5.76	47.5
	4	13.3	62.3	476	4.33	27.4	204	1.01	5.98	41.5
	5	12.7	60.1	544	3.45	26.9	231	0.93	5.71	47.4
	6	10.9	58.0	556	3.10	25.8	238	0.78	5.67	49.3
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		12.2	60.8	526	3.45	26.8	225	0.87	5.85	46.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.30	2.76	34.3	0.49	0.59	13.8	0.10	0.15	2.98
相对标准偏差 RSD_i		11%	4.5%	6.5%	14%	2.2%	6.2%	12%	2.6%	6.5%

附表1.3.3 (续) 广州开发区环境监测站精密度测试数据

平行样品编号		丙烯酸			异戊酸			正戊酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	1.87	36.7	272	0.32	6.25	48.5	0.6	7.72	56.6
	2	1.90	39	256	0.29	6.24	44.5	0.63	7.61	51.9
	3	2.26	38.4	284	0.30	6.06	47.2	0.57	7.43	53.3
	4	1.93	40	249	0.31	6.32	42.2	0.52	7.68	49.6
	5	2.27	38.4	281	0.29	5.95	48.4	0.7	7.27	57.0
	6	2.14	36.8	288	0.29	5.90	50.1	0.57	7.25	58.7
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.06	38.2	272	0.30	6.12	46.8	0.60	7.49	54.5
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.18	1.28	15.9	0.01	0.17	2.93	0.06	0.21	3.48
相对标准偏差 RSD_i		8.9%	3.3%	5.9%	4.2%	2.9%	6.3%	10%	2.8%	6.4%

附表1.3.4 中国科学院广州地球化学研究所精密度测试数据

平行样品编号		乙酸			丙酸			正丁酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	13.0	55.2	442	3.38	28.4	231	0.66	6.35	53.4
	2	10.1	52.8	445	3.13	28.8	230	0.67	6.36	52.7
	3	10.8	59.8	424	3.51	28.0	219	0.73	6.13	50.2
	4	9.55	56.9	438	2.72	28.8	227	0.64	6.37	52.7
	5	10.1	56.9	448	3.04	28.7	227	0.61	6.13	49.5
	6	13.7	54.8	461	3.62	27.1	229	0.83	6.00	49.1
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		11.2	56.1	443	3.23	28.3	227	0.69	6.22	51.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.72	2.38	12.2	0.33	0.66	4.31	0.08	0.16	1.88
相对标准偏差 RSD_i		15%	4.2%	2.7%	10%	2.3%	1.9%	12%	2.5%	3.7%

附表1.3.4 (续) 中国科学院广州地球化学研究所精密度测试数据

平行样品编号		丙烯酸			异戊酸			正戊酸		
		浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.07	32.5	227	0.26	6.92	62.6	0.69	7.41	56.7
	2	2.15	34.4	228	0.28	6.95	62.0	0.62	7.37	56.0
	3	2.21	32.5	218	0.32	6.63	58.5	0.72	7.25	53.3
	4	1.92	34.4	229	0.24	7.02	61.6	0.67	7.36	55.9
	5	2.08	33.5	226	0.26	6.65	54.9	0.55	7.09	55.6
	6	2.11	32.3	221	0.31	6.58	52.9	0.64	7.09	52.9
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.09	33.3	225	0.28	6.79	58.8	0.65	7.26	55.1

标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.10	0.97	4.36	0.03	0.19	4.06	0.06	0.14	1.57
相对标准偏差 RSD_i	4.7%	2.9%	1.9%	11%	2.8%	6.9%	9.2%	2.0%	2.9%

附表1.3.5 韶关市环境监测中心站精密度测试数据

平行样品编号	乙酸			丙酸			正丁酸			
	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	13.6	63.1	465	3.18	32.4	228	0.79	7.33	46.3
	2	16.3	62.6	455	3.10	29.1	220	0.75	7.21	44.6
	3	12.6	72.0	503	3.18	35.0	242	0.74	7.75	48.6
	4	16.5	68.7	436	3.56	35.8	212	0.88	7.91	43.5
	5	14.7	68.1	457	3.08	34.6	223	0.75	7.59	44.9
	6	16.2	58.1	447	4.05	28.6	221	0.76	6.36	44.4
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	15.0	65.4	460	3.36	32.6	224	0.78	7.36	45.4	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.62	5.06	23.0	0.38	3.11	10.2	0.05	0.55	1.80	
相对标准偏差 RSD_i	11%	7.7%	5.0%	11%	9.5%	4.5%	6.8%	7.5%	4.0%	

附表1.3.5 (续) 韶关市环境监测中心站精密度测试数据

平行样品编号	丙烯酸			异戊酸			正戊酸			
	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.11	27.2	220	0.36	7.63	47.1	0.64	8.48	52.0
	2	2.22	28.0	214	0.34	6.34	48.7	0.68	7.35	48.5
	3	1.97	30.8	231	0.33	7.52	54.2	0.66	8.31	54.3
	4	2.31	32.2	204	0.40	8.18	48.9	0.74	8.31	47.5
	5	2.02	31.8	217	0.33	7.84	49.1	0.65	8.08	48.9
	6	2.05	27.4	220	0.36	6.56	49.2	0.77	6.82	49.8
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.11	29.6	218	0.35	7.35	49.5	0.69	7.89	50.2	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.13	2.29	9.00	0.03	0.73	2.40	0.05	0.66	2.50	
相对标准偏差 RSD_i	6.1%	7.7%	4.1%	7.5%	10%	4.9%	7.7%	8.4%	5.0%	

附表1.3.6 湖北省生态环境监测中心站精密度测试数据

平行样品编号	乙酸			丙酸			正丁酸			
	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	13.5	60.8	410	4.30	31.4	247	0.61	7.88	54.4
	2	11.4	61.9	372	4.00	33.2	227	0.77	7.54	50.0
	3	12.0	61.2	429	3.87	32.5	242	0.83	7.54	55.4
	4	12.7	55.5	411	3.66	30.4	233	0.73	6.87	54.0
	5	11.2	55.6	415	3.44	31.5	238	0.66	7.80	55.0
	6	12.2	59.7	464	3.35	31.3	255	0.62	7.51	58.0
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	12.2	59.1	417	3.77	31.7	240	0.70	7.52	54.5	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.84	2.84	30.0	0.36	0.97	10.0	0.10	0.36	2.62	
相对标准偏差 RSD_i	6.9%	4.8%	7.2%	9.5%	3.1%	4.2%	14%	4.7%	4.8%	

附表1.3.6 (续) 湖北省生态环境监测中心站精密度测试数据

平行样品编号	丙烯酸			异戊酸			正戊酸			
	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	浓度1	浓度2	浓度3	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	2.39	33.6	261	0.30	7.39	54.5	0.57	6.85	49.1
	2	2.14	32.4	228	0.33	7.65	50.4	0.60	6.92	46.3
	3	2.48	31.9	261	0.33	7.37	55.2	0.56	6.61	49.8
	4	2.40	29.3	244	0.29	7.12	55.2	0.63	5.97	49.4
	5	2.00	27.9	254	0.32	6.57	55.6	0.58	6.13	50.5
	6	2.10	29.5	270	0.31	7.36	58.5	0.58	6.29	52.9
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.25	30.8	253	0.31	7.24	54.9	0.59	6.46	49.7	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.20	2.19	15.15	0.02	0.37	2.62	0.03	0.39	2.14	
相对标准偏差 RSD_i	8.7%	7.1%	6.0%	5.2%	5.1%	4.8%	4.3%	6.1%	4.3%	

1.4 方法准确度原始数据

附表1.4.1 广州市环境监测中心站实际样品加标测试数据

平行样品编号	乙酸				丙酸				正丁酸				
	样品1		样品2		样品1		样品2		样品1		样品2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果	1	31.6	52.4	71.8	189	3.09	10.6	23.5	66.4	0.93	2.25	6.70	14.0
	2	44.4	55.4	90.2	178	4.18	10.5	21.6	58.2	1.02	2.25	6.23	14.0
	3	36.0	56.7	93.3	163	3.74	10.8	20.7	56.0	0.76	2.16	5.80	12.5

(μg/m ³)	4	36.9	54.9	73.3	168	4.19	11.7	18.3	62.6	0.64	2.02	5.19	13.0
	5	39.2	55.1	59.5	167	5.38	12.5	16.6	66.7	0.89	2.25	5.01	14.1
	6	43.4	57.0	54.9	196	5.14	13.2	23.4	69.4	0.75	2.26	6.24	14.3
平均值 x_i (μg/m ³)		38.6	55.3	73.8	177	4.29	11.6	20.7	63.2	0.83	2.20	5.86	13.7
加标量 (μg/m ³)		—	26.7	—	150	—	6.67	—	43.3	—	1.47	—	8.33
加标回收率 P_i		—	62.4%	—	68.7%	—	108.9%	—	98.2%	—	93.0%	—	93.5%

附表1.4.1 (续) 广州市环境监测中心站实际样品加标测试数据

平行样品编号	丙烯酸				异戊酸				正戊酸				
	样品1		样品2		样品1		样品2		样品1		样品2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (μg/m ³)	1	ND	4.53	ND	3.33	ND	0.60	0.24	0.69	0.70	1.58	2.42	5.48
	2	ND	4.05	ND	2.71	ND	0.53	0.31	0.59	0.74	1.59	1.92	5.06
	3	ND	4.87	ND	3.17	ND	0.60	0.27	0.64	0.49	1.49	1.63	4.72
	4	ND	4.72	ND	2.91	ND	0.56	0.21	0.61	0.43	1.47	1.60	5.09
	5	ND	4.58	ND	3.25	ND	0.61	0.26	0.65	0.40	1.51	1.68	5.33
	6	ND	4.36	ND	2.98	ND	0.64	0.25	0.75	0.61	1.56	2.77	5.89
平均值 x_i (μg/m ³)		ND	4.52	ND	3.06	ND	0.59	0.26	0.66	0.56	1.53	2.00	5.26
加标量 μ(μg/m ³)		—	4.00	—	3.00	—	0.67	—	0.50	—	1.07	—	3.33
加标回收率 P_i		—	104.4%	—	90.5%	—	80.2%	—	79.7%	—	90.8%	—	97.8%

附表1.4.2 广东省环境监测中心实际样品加标测试数据

平行样品编号	乙酸				丙酸				正丁酸				
	样品1		样品2		样品1		样品2		样品1		样品2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (μg/m ³)	1	11.7	28.5	73.7	197	ND	7.10	24.1	70.7	0.31	1.50	6.74	16.1
	2	14.4	30.6	78.8	197	ND	7.84	18.8	63.7	0.33	1.54	5.66	15.2
	3	11.4	37.9	82.1	202	ND	9.39	22.7	67.1	0.30	1.91	6.51	15.3
	4	11.3	31.0	71.0	202	ND	7.99	18.1	71.1	0.32	1.55	5.46	16.4
	5	10.7	29.0	77.9	184	ND	5.99	18.7	63.7	0.31	1.33	5.64	15.4
	6	11.1	33.2	82.0	188	ND	7.92	22.7	70.0	0.29	1.66	6.56	16.4
平均值 x_i (μg/m ³)		11.8	31.7	77.6	195	ND	7.71	20.84	67.7	0.31	1.58	6.10	15.8
加标量 μ(μg/m ³)		—	26.7	—	167	—	6.67	—	50.0	—	1.47	—	10.0

加标回收率 P_i	—	74.7%	—	70.3%	—	102.3%	—	93.7%	—	86.5%	—	97.1%
----------------	---	-------	---	-------	---	--------	---	-------	---	-------	---	-------

附表1.4.2 (续) 广东省环境监测中心实际样品加标测试数据

平行样品编号	丙烯酸				异戊酸				正戊酸				
	样品1		样品2		样品1		样品2		样品1		样品2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	ND	2.90	ND	2.22	ND	0.60	0.31	0.87	ND	0.97	2.44	6.07
	2	ND	3.23	ND	2.38	ND	0.78	0.29	0.84	ND	0.96	1.81	6.10
	3	ND	2.21	ND	2.81	ND	0.68	0.32	0.83	ND	1.03	2.25	5.42
	4	ND	3.27	ND	2.20	ND	0.79	0.28	0.89	ND	0.99	1.62	6.13
	5	ND	2.86	ND	2.30	ND	0.64	0.28	0.77	ND	1.05	1.76	5.71
	6	ND	3.06	ND	2.49	ND	0.67	0.33	0.85	ND	1.20	2.25	6.16
平均值 $\bar{x}_i(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	ND	2.92	ND	2.40	ND	0.69	0.30	0.84	ND	1.03	2.02	5.93	
加标量 $\mu(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	—	4.00	—	2.50	—	0.67	—	0.58	—	1.07	—	4.17	
加标回收率 P_i	—	68.4%	—	88.5%	—	97.0%	—	93.1%	—	85.2%	—	93.8%	

附表1.4.3 广州开发区环境监测站实际样品加标测试数据

平行样品编号	乙酸				丙酸				正丁酸				
	样品1		样品2		样品1		样品2		样品1		样品2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	18.5	49.2	92.7	265	1.62	5.23	24.0	72.8	0.51	1.19	4.97	12.1
	2	19.7	49.8	99.8	261	1.99	6.07	18.4	64.5	0.48	1.27	4.14	11.0
	3	22.5	53.3	105	279	1.91	5.31	22.5	70.4	0.46	1.30	4.77	11.6
	4	21.7	53.6	90.8	288	1.45	5.39	17.7	74.7	0.38	1.19	3.98	12.3
	5	23.9	47.3	103	247	1.45	5.36	18.8	65.7	0.42	1.23	4.19	11.3
	6	27.2	50.8	110	254	1.60	4.67	23.6	72.1	0.45	1.19	4.83	12.3
平均值 $\bar{x}_i(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	22.2	50.7	100	266	1.67	5.34	20.8	70.0	0.45	1.23	4.48	11.8	
加标量 $\mu(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	—	33.3	—	200	—	4.17	—	50	—	0.92	—	8.33	
加标回收率 P_i	—	85.3%	—	82.7%	—	88.0%	—	98.4%	—	84.6%	—	87.5%	

附表1.4.3 (续) 广州开发区环境监测站实际样品加标测试数据

平行样品编号	丙烯酸				异戊酸				正戊酸				
	样品1		样品2		样品1		样品2		样品1		样品2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	ND	2.63	ND	2.43	ND	0.39	0.23	0.59	ND	0.76	1.98	4.80
	2	ND	2.58	ND	2.67	ND	0.37	0.19	0.58	ND	0.73	1.46	4.66
	3	ND	2.48	ND	2.72	ND	0.39	0.25	0.58	ND	0.99	1.71	4.20
	4	ND	2.34	ND	2.28	ND	0.36	0.21	0.62	ND	0.76	1.30	4.90
	5	ND	2.66	ND	2.66	ND	0.43	0.21	0.54	ND	0.92	1.39	4.41
	6	ND	2.33	ND	2.73	ND	0.39	0.22	0.59	ND	0.70	1.77	4.89
平均值 $x_i(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	ND	2.50	ND	2.58	ND	0.39	0.22	0.58	ND	0.81	1.60	4.64	
加标量 $\mu(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	—	2.50	—	2.50	—	0.42	—	0.42	—	0.67	—	3.33	
加标回收率 P_i	—	89.2%	—	92.3%	—	80.3%	—	86.9%	—	107%	—	91.3%	

附表1.4.4 中国科学院广州地球化学研究所实际样品加标测试数据

平行样品编号	乙酸				丙酸				正丁酸				
	样品1		样品2		样品1		样品2		样品1		样品2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	27.6	52.8	60.2	181	2.12	5.15	24.1	53.6	0.62	1.31	6.52	12.5
	2	27.9	55.8	68.8	179	2.39	6.40	20.9	57.3	0.57	1.38	6.05	13.5
	3	30.9	55.5	74.2	184	2.38	5.41	16.4	53.5	0.56	1.37	5.11	12.5
	4	28.3	51.1	77.9	177	1.76	5.54	19.9	56.8	0.45	1.30	5.88	13.3
	5	29.3	56.9	75.8	160	2.27	5.49	16.5	53.7	0.57	1.29	5.13	13.4
	6	30.2	54.7	61.7	161	1.79	4.86	23.7	57.2	0.49	1.29	6.28	14.2
平均值 $x_i(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	29.0	54.5	69.8	174	2.12	5.48	20.3	55.4	0.54	1.32	5.83	13.2	
加标量 $\mu(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	—	40.0	—	150	—	4.17	—	41.7	—	0.92	—	8.33	
加标回收率 P_i	—	63.8%	—	69.5%	—	80.5%	—	84.2%	—	84.8%	—	88.9%	

附表1.4.4 (续) 中国科学院广州地球化学研究所实际样品加标测试数据

平行样品编号	丙烯酸				异戊酸				正戊酸			
	样品1		样品2		样品1		样品2		样品1		样品2	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
1	ND	2.09	ND	2.54	ND	0.40	0.32	0.66	ND	0.71	2.51	4.39

测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2	ND	2.03	ND	2.37	ND	0.38	0.27	0.67	ND	0.70	2.32	5.04
	3	ND	2.16	ND	2.54	ND	0.44	0.25	0.64	ND	0.86	1.71	4.32
	4	ND	1.92	ND	2.23	ND	0.40	0.28	0.65	ND	0.70	2.11	4.88
	5	ND	2.18	ND	2.12	ND	0.44	0.25	0.62	ND	0.88	1.70	4.93
	6	ND	2.10	ND	2.30	ND	0.39	0.27	0.66	ND	0.71	2.44	5.29
平均值 x_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		ND	2.08	ND	2.35	ND	0.41	0.27	0.65	ND	0.76	2.13	4.81
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		—	2.50	—	2.50	—	0.42	—	0.42	—	0.67	—	3.33
加标回收率 P_i		—	78.2%	—	89.0%	—	85.9%	—	91.1%	—	97.7%	—	80.4%

附表1.4.5 韶关市环境监测中心站实际样品加标测试数据

平行样品编号	乙酸				丙酸				正丁酸				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	31.2	57.7	75.5	208	2.48	5.88	20.9	62.8	0.48	1.39	5.97	13.8
	2	35.5	63.6	90.5	184	2.59	7.40	23.2	55.4	0.47	1.49	5.98	12.4
	3	33.8	65.7	75.4	208	2.52	5.89	19.8	62.6	0.48	1.44	5.92	14.1
	4	41.0	64.4	79.1	203	3.38	6.10	21.4	61.5	0.57	1.40	5.92	14.0
	5	35.4	60.1	92.6	184	2.34	6.01	23.4	59.8	0.49	1.40	6.03	13.5
	6	33.7	61.5	81.0	206	3.09	5.29	21.7	62.5	0.55	1.39	6.12	14.2
平均值 x_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		35.1	62.2	82.4	199	2.73	6.10	21.7	60.8	0.51	1.42	5.99	13.7
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		—	40.0	—	150	—	4.17	—	43.33	—	0.92	—	8.33
加标回收率 P_i		—	67.8%	—	77.7%	—	80.6%	—	90.1%	—	99.1%	—	92.2%

附表1.4.5 (续) 韶关市环境监测中心站实际样品加标测试数据

平行样品编号	丙烯酸				异戊酸				正戊酸				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	ND	2.12	ND	2.50	ND	0.45	0.31	0.71	ND	0.78	2.03	4.56
	2	ND	2.26	ND	2.15	ND	0.42	0.31	0.67	ND	0.73	1.90	4.18
	3	ND	2.57	ND	2.12	ND	0.48	0.29	0.73	ND	0.99	2.03	5.14
	4	ND	2.05	ND	2.20	ND	0.43	0.30	0.72	ND	0.67	2.07	5.01
	5	ND	2.42	ND	2.08	ND	0.50	0.30	0.72	ND	0.90	1.86	4.84
	6	ND	2.37	ND	2.17	ND	0.44	0.30	0.73	ND	0.73	2.09	5.25
平均值 x_i		ND	2.30	ND	2.20	ND	0.45	0.30	0.71	ND	0.80	2.00	4.83

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)												
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	—	2.50	—	2.50	—	0.42	—	0.50	—	0.67	—	3.33
加标回收率 P_i	—	84.6%	—	80.6%	—	97.7%	—	82.3%	—	85.6%	—	85.1%

附表1.4.6 湖北省生态环境监测中心站实际样品加标测试数据

平行样品编号	乙酸				丙酸				正丁酸				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	11.6	23.5	79.2	188	ND	5.54	9.43	22.8	0.34	1.01	2.46	5.13
	2	10.1	22.8	79.8	191	ND	5.51	9.57	23.4	0.41	1.05	2.48	5.32
	3	12.4	24.9	80.8	190	ND	5.49	9.60	23.5	0.34	1.02	2.51	5.23
	4	11.6	22.9	78.6	178	ND	5.16	9.64	21.3	0.40	1.07	2.51	4.84
	5	11.9	19.5	88.8	157	ND	4.83	10.23	19.4	0.40	1.01	2.63	5.06
	6	12.0	17.1	84.0	153	ND	4.82	10.30	18.4	0.39	1.05	2.58	4.54
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.6	21.8	81.9	176	ND	5.23	9.80	21.5	0.38	1.04	2.53	5.02	
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	—	16.7	—	133.3	—	4.17	—	13.4	—	0.92	—	2.50	
加标回收率 P_i	—	61.3%	—	70.7%	—	108.5%	—	87.6%	—	71.2%	—	99.7%	

附表1.4.6 (续) 湖北省生态环境监测中心站实际样品加标测试数据

平行样品编号	丙烯酸				异戊酸				正戊酸				
	样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		样品 1		样品 2		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	ND	2.28	ND	2.30	ND	0.36	0.18	0.54	0.15	0.71	0.72	1.26
	2	ND	2.29	ND	2.29	ND	0.34	0.17	0.55	0.14	0.70	0.69	1.28
	3	ND	2.32	ND	2.48	ND	0.36	0.19	0.53	0.14	0.71	0.65	1.31
	4	ND	2.22	ND	2.21	ND	0.33	0.20	0.51	0.15	0.68	0.60	1.15
	5	ND	2.03	ND	2.26	ND	0.31	0.18	0.58	0.14	0.72	0.73	1.39
	6	ND	2.18	ND	2.40	ND	0.34	0.18	0.48	0.15	0.62	0.62	1.09
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ND	2.22	ND	2.32	ND	0.34	0.18	0.53	0.15	0.69	0.67	1.25	
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	—	2.50	—	2.50	—	0.42	—	0.42	—	0.67	—	0.67	
加标回收率 P_i	—	76.6%	—	80.6%	—	73.7%	—	82.9%	—	81.3%	—	86.3%	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

6家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下附表2.1.1。方法检出限选用6家实验室中测定的最大值，检出限为0.2~7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为0.8~28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

附表2.1.1 方法检出限、测定下限汇总表

化合物名称	实验室编号	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	化合物名称	实验室编号	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
乙酸	1	7	28	丙酸	1	2	8
	2	7	28		2	2	8
	3	6	24		3	2	8
	4	6	24		4	1	4
	5	6	24		5	2	8
	6	5	20		6	2	8
正丁酸	1	0.2	0.8	丙烯酸	1	0.7	3
	2	0.3	1.2		2	0.4	1.6
	3	0.3	1.2		3	0.6	2.4
	4	0.3	1.2		4	0.4	1.6
	5	0.2	0.8		5	0.4	1.6
	6	0.3	1.2		6	0.7	2.8
异戊酸	1	0.2	0.8	正戊酸	1	0.2	0.8
	2	0.09	0.36		2	0.3	1.2
	3	0.2	0.8		3	0.2	0.8
	4	0.1	0.4		4	0.2	0.8
	5	0.09	0.36		5	0.3	1.2
	6	0.08	0.32		6	0.2	0.8

2.2 方法精密度数据汇总

对6家实验室方法验证结果的精密度数据进行统计，其结果如下附表。实验室内相对标准偏差分别为4.3%~15%、1.9%~12%、1.9%~11%；实验室间相对标准偏差分别为3.7%~15%、6.6%~10%、2.7%~10%；重复性限r范围为0.07~4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.87~9.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9.0~89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限R范围为0.14~6.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.7~15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13~1.6 $\times 10^2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

附表2.2.1 方法精密度验证数据汇总表（乙酸）

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室编号	浓度1			浓度2			浓度3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	13.8	1.86	13%	63.1	4.13	6.5%	484	41.2	8.5%
2	15.4	1.69	11%	55.1	2.49	4.5%	402	39.3	9.8%
3	12.2	1.30	11%	60.8	2.76	4.5%	526	34.3	6.5%
4	11.2	1.72	15%	56.1	2.38	4.2%	443	12.2	2.7%
5	15.0	1.62	11%	65.4	5.06	7.7%	460	23.0	5.0%
6	12.2	0.84	6.9%	59.1	2.84	4.8%	417	30	7.2%
平均值 \bar{x}	13.3			59.9			455		
标准偏差 S'	1.70			3.99			45.4		
相对标准偏差 RSD'	13%			6.7%			10%		
重复性限 r	4.3			9.6			89		
再现性限 R	6.2			15			160		

附表2.2.2 方法精密度验证数据汇总表（丙酸）

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室编号	浓度1			浓度2			浓度3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	3.96	0.3	7.5%	28.0	1.11	4.0%	235	16.5	7.0%
2	4.30	0.59	14%	31.0	0.58	1.9%	229	20.8	9.1%
3	3.45	0.49	14%	26.8	0.59	2.2%	225	13.8	6.2%
4	3.23	0.33	10%	28.3	0.66	2.3%	227	4.31	1.9%
5	3.36	0.38	11%	32.6	3.11	9.5%	224	10.2	4.5%
6	3.77	0.36	9.5%	31.7	0.97	3.1%	240	10.0	4.2%
平均值 \bar{x}	3.68			29.7			230		
标准偏差 S'	0.41			2.34			6.26		
相对标准偏差 RSD'	11%			7.9%			2.7%		
重复性限 r	1.2			4.1			38		
再现性限 R	1.6			8.7			39		

附表2.2.3 方法精密度验证数据汇总表（正丁酸）

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室编号	浓度1			浓度2			浓度3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i	\bar{x}_i	S_i	RSD _i
1	0.92	0.05	5.9%	6.33	0.27	4.3%	47.0	3.09	6.6%
2	1.01	0.09	9.2%	6.79	0.18	2.6%	52.2	5.44	10%
3	0.87	0.10	12%	5.85	0.15	2.6%	46.1	2.98	6.5%
4	0.69	0.08	12%	6.22	0.16	2.5%	51.3	1.88	3.7%

5	0.78	0.05	6.8%	7.36	0.55	7.5%	45.4	1.80	4.0%
6	0.70	0.1	14%	7.52	0.36	4.7%	54.5	2.62	4.8%
平均值 \bar{x}	0.83			6.68			49.4		
标准偏差 S'	0.13			0.66			3.74		
相对标准偏差RSD'	15%			9.9%			7.6%		
重复性限r	0.23			0.87			9.0		
再现性限R	0.41			2.0			14		

附表2.2.4 方法精密度验证数据汇总表（丙烯酸）

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室 编号	浓度1			浓度2			浓度3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$
1	2.05	0.2	10%	29.9	3.68	12%	271	24.6	9.1%
2	2.19	0.13	5.9%	33.8	0.88	2.6%	255	26.6	10%
3	2.06	0.18	8.9%	38.2	1.28	3.3%	272	15.9	5.9%
4	2.09	0.10	4.7%	33.3	0.97	2.9%	225	4.36	1.9%
5	2.11	0.13	6.1%	29.6	2.29	7.7%	218	9.00	4.1%
6	2.25	0.20	8.7%	30.8	2.19	7.1%	253	15.2	6.0%
平均值 \bar{x}	2.13			32.6			249		
标准偏差 S'	0.08			3.25			22.8		
相对标准偏差RSD'	3.7%			10%			9.2%		
重复性限r	0.45			5.9			50		
再现性限R	0.47			11			78		

附表2.2.5 方法精密度验证数据汇总表（异戊酸）

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室 编号	浓度1			浓度2			浓度3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$
1	0.37	0.03	8.0%	6.80	0.48	7.0%	47.7	3.11	6.5%
2	0.39	0.03	7.5%	7.23	0.20	2.8%	55.3	5.92	11%
3	0.30	0.01	4.2%	6.12	0.17	2.9%	46.8	2.93	6.3%
4	0.28	0.03	11%	6.79	0.19	2.8%	58.8	4.06	6.9%

5	0.35	0.03	7.5%	7.35	0.73	10%	49.5	2.4	4.9%
6	0.31	0.02	5.2%	7.24	0.37	5.1%	54.9	2.62	4.8%
平均值 \bar{x}	0.33			6.92			52.2		
标准偏差 S'	0.04			0.46			4.84		
相对标准偏差RSD'	13%			6.6%			9.3%		
重复性限r	0.07			1.2			10		
再现性限R	0.14			1.7			16		

附表2.2.6 方法精密度验证数据汇总表（正戊酸）

单位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

实验室编号	浓度1			浓度2			浓度3		
	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$	\bar{x}_i	S_i	RSD $_i$
1	0.60	0.03	5.6%	7.36	0.46	6.3%	48.9	3.34	6.8%
2	0.69	0.07	10%	8.10	0.19	2.3%	57.2	5.68	9.9%
3	0.60	0.06	10%	7.49	0.21	2.8%	54.5	3.48	6.4%
4	0.65	0.06	9.2%	7.26	0.14	2.0%	55.1	1.57	2.9%
5	0.69	0.05	7.7%	7.89	0.66	8.4%	50.2	2.5	5.0%
6	0.59	0.03	4.3%	6.46	0.39	6.1%	49.7	2.14	4.3%
平均值 \bar{x}	0.64			7.43			52.6		
标准偏差 S'	0.05			0.57			3.43		
相对标准偏差RSD'	7.3%			7.7%			6.5%		
重复性限r	0.15			1.1			9.5		
再现性限R	0.19			1.8			13.0		

2.3 方法准确度数据汇总

对6家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果如下附表。低浓度实际样品：实验室内加标回收率为61.3%~109%，实验室间加标回收率均值为69.2%~94.8%，实验室间加标回收率标准偏差为9.3%~13.4%；高浓度实际样品：实验室内加标回收率在68.7%~99.7%，实验室间加标回收率均值为73.3%~93.2%，实验室间加标回收率标准偏差为4.7%~6.4%。

附表2.3.1 低浓度实际样品加标方法准确度验证数据汇总表

实验室编号	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸
1	62.4%	109%	93.0%	104%	80.2%	90.8%
2	74.7%	102%	86.5%	68.4%	97.0%	85.2%
3	85.3%	88.0%	84.6%	89.2%	80.3%	107%
4	63.8%	80.5%	84.8%	78.2%	85.9%	97.7%
5	67.8%	80.6%	99.1%	84.6%	97.7%	85.6%
6	61.3%	109%	71.2%	76.6%	73.7%	81.3%
加标回收率均值 \bar{P}	69.2%	94.8%	86.5%	83.6%	85.8%	91.3%
加标回收率相对偏差 S_P	9.3%	13%	9.4%	12%	9.7%	9.6%

附表2.3.2 高浓度实际样品加标方法准确度验证数据汇总表

实验室编号	乙酸	丙酸	正丁酸	丙烯酸	异戊酸	正戊酸
1	68.7%	98.2%	93.5%	90.5%	79.7%	97.8%
2	70.3%	93.7%	97.1%	88.5%	93.1%	93.8%
3	82.7%	98.4%	87.5%	92.3%	86.9%	91.3%
4	69.5%	84.2%	88.9%	89.0%	91.1%	80.4%
5	77.7%	90.1%	92.2%	80.6%	82.3%	85.1%
6	70.7%	87.6%	99.7%	80.6%	82.9%	86.3%
加标回收率均值 \bar{P}	73.3%	92.0%	93.2%	86.9%	86.0%	89.1%
加标回收率相对偏差 S_P	5.6%	5.8%	4.7%	5.1%	5.3%	6.4%

3 方法验证结论

3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

异常值的检验和处理按照GB/T 6379标准进行。在统计分析时未发现异常值。

3.2 方法性能的描述

本验证方法采用气相色谱-质谱法。现将6家实验室6种挥发性脂肪酸的方法验证结果归纳整理如下：

(1) 方法检出限

方法检出限选用6家实验室中测定的最大值。采样体积为60 L，浓缩定容体积为1.0 ml时，检出限为0.2~7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为0.8~28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(2) 方法精密度

实验室内相对标准偏差分别为4.3%~15%、1.9%~12%、1.9%~11%；实验室间相对标准偏差分别为3.7%~15%、6.6%~10%、2.7%~10%；重复性限r范围为0.07~4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.87~9.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9.0~89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限R范围为0.14~6.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.7~15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13~1.6 $\times 10^2$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(3) 方法准确度

低浓度实际样品：实验室内加标回收率为61.3%~109%，实验室间加标回收率均值为69.2%~94.8%，实验室间加标回收率标准偏差为9.4%~13%；高浓度实际样品：实验室内加标回收率为68.7%~99.7%，实验室间加标回收率均值为73.3%~93.2%，实验室间加标回收率标准偏差为4.7%~6.4%。

3.3 结论

该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。