

附件 2

环境监测用 57 种臭氧前体挥发性有机物 标准气体比对抽测技术要求

(试行)

目 录

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语及定义	1
4 比对抽测工作流程	1
5 比对计划及调查	2
6 比对抽测实施方案	2
6.1 比对样品清单及样品获取	2
6.2 比对目标及内容	2
6.3 分析方法	2
6.4 样品测试	4
7 结果评价	5
7.1 量值准确性评价 (E_n 值法)	5
7.2 稳定性评价	6
7.3 适用性评价	6
8 比对总结报告	6
9 比对资料归档	7
10 比对结果应用	7
附录 A (资料性附录) 57 组分环境空气臭氧前体挥发性有机物清单	8
附录 B (资料性附录) 参考分析方法	9
附录 C (资料性附录) 实验室测量结果等效性评估	11
附录 D (资料性附录) 相关记录表格示例	12

前 言

环境监测用标准物质/标准样品作为关键“量具”广泛应用于仪器设备的校准和期间核查、分析方法的评价、监测人员操作技术水平考核、监测过程中质量控制等工作，是保障环境监测数据准确、可比的重要前提。

挥发性有机物中的一部分非甲烷烃类(PAMS 组分)是臭氧形成的重要前体物，是挥发性有机物监测和臭氧污染防治的重点关注组分。实验室主要以多组分混合标准气体为标准物质对环境空气中的 57 种臭氧前体挥发性有机物(PAMS 组分)含量进行定量分析。

本技术要求主要用于指导实验室开展 57 种臭氧前体挥发性有机物(PAMS 组分)标准气体实物的比对，对所测得量值与标准物质证书中认定值的偏差或量值间的等效度进行判定，掌握不同品牌标准物质的质量状况。

本技术要求为首次发布，后期将根据环境监测标准物质/标准样品比对抽测工作进展适时修订。如有相关标准或计量规程/规范发布，则以标准或计量规程/规范要求为准。

本技术要求起草单位：中国环境监测总站、中国计量科学研究院、中山市生态环境监控中心。

本技术要求主要起草人：高裕雯、杨婧、师耀龙、吕怡兵、毕哲、王德发、马浩淼

本技术要求由中国环境监测总站解释。

环境监测用 57 种臭氧前体挥发性有机物标准气体 比对抽测技术要求（试行）

1 适用范围

本技术要求规定了 57 种臭氧前体挥发性有机物（PAMS 组分）标准气体的量值比对方法，以及开展标准物质比对抽测应遵循的技术原则和方法，适用于采用气相色谱法对 57 种臭氧前体挥发性有机物（PAMS 组分）标准气体开展比对抽测的组织和实施。其他挥发性有机物标准气体、市售校准或质控用工作气体比对抽测的组织和实施可参照本技术要求执行。

57 种臭氧前体挥发性有机物清单见附录 A。

2 规范性引用文件

本技术要求引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 38677 气体分析 测量过程及结果 校准技术要求

JJF 1001 通用计量术语及定义

JJF 1005 标准物质通用术语和定义

JJF 1117 计量比对

JJF 1117.1 化学量测量比对

JJF 1186 标准物质证书和标签要求

JJF 1854 标准物质计量溯源性的建立、评估与表达计量技术规范

JJF 1960 标准物质质量值比对技术规范

HJ 173 环境标准样品研复制技术规范

环境空气臭氧前体有机物手工监测技术要求（试行）

环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求（试行）

3 术语及定义

JJF 1001、JJF 1005 中的相关术语、JJF 1117 中规定的术语“主导实验室”、JJF 1117.1 中规定的“比对等效度”、JJF 1960 中规定的“标准物质质量值比对”、HJ 173 中规定的“环境标准样品”、《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求》中规定的“国家有证环境标准物质/标准样品”“专家实验室”“参考标准”“比对参考值”“标准物质/标准样品的量值比对”适用于本技术要求。

4 比对抽测工作流程

比对抽测流程参考《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求（试行）》，

主要比对抽测流程为：制定计划→开展调查→制定方案→样品获取→样品测试→资料审查→报告编写。

5 比对计划及调查

主导实验室按《比对抽测计划》的时间安排，开展标准气体的研制（生产）和使用情况调查，包括但不限于：品牌、量值范围、不确定度、组成和基体、品牌使用比例。主导实验室根据调研情况，确定拟开展量值比对的品牌、量值水平和样品量，以及比对样品的获取与运输方式。比对样品应涵盖全部或大部分品牌，力求全面掌握市售标准气体的质量。

6 比对抽测实施方案

主导实验室参考《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求（试行）》制定《比对抽测实施方案》，方案内容应包括：比对样品清单及样品获取、比对目标及内容、分析方法、样品测试等。

为确保比对抽测实施方案的科学性、严谨性与可实施性，应通过必要的论证。

6.1 比对样品清单及样品获取

比对样品清单及样品获取参考《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求（试行）》4.4 执行。主导实验室自行或委托第三方实验室通过采购或抽借的等方式收集制造商正式对外发售的 57 种臭氧前体挥发性有机物标准气体（包括标准气体证书或使用说明书）作为比对样品，所收集的比对样品应在证书有效期内，为满足样品分析和复核的需求，气瓶压力应在 5 MPa 以上。建议每个品牌收集 2 个不同批次样品。

当专家实验室共同参与比对测试时，主导实验室宜将比对样品统一进行盲样编码后分批分发至各实验室，各实验室分析完后互换样品分析，最终使每个比对样品均被全部参与比对测试的实验室分析。

当需要抽借实验室在用标准气体时，主导实验室应对拟抽借的标准气体的封装状况、保存条件等进行核实，确保其保存条件满足标准气体证书要求。应抽借包装完整未经使用的标准气体（包括证书）作为比对样品。

6.2 比对目标及内容

主导实验室可依据本技术要求开展 57 种臭氧前体挥发性有机物（PAMS 组分）标准气体的量值准确性评价、量值稳定性评价或监测适用性评价。可选择一种或多种评价内容。

6.3 分析方法

6.3.1 方法选择

开展 57 种臭氧前体挥发性有机物（PAMS 组分）标准气体量值比对要求分析系统具有较高的稳定性和精密度，并尽可能减少样品稀释和浓缩等前处理环节，以最大程度降低分析系统引入的测量不确定度。实验室可自行选择分析方法，也可参考附录 B，在比对前应对选择的分析方法关键性能指标进行验证或确认。

当需要选择专家实验室一同完成比对工作时，还应提前评估专家实验室的能力。测试前，应对主导实验室和专家实验室测试结果进行等效性评估验证。

6.3.2 方法性能

比对前应进行必要的方法性能评估，包括测量系统空白检验、测量系统精密度检验。

6.3.2.1 测量系统空白检验

开展量值比对前，应进行系统空白测试，以氮气代替样品，按照与样品测定相同的步骤进行测定，各目标组分均应未检出。

6.3.2.2 测量系统精密度检验

开展量值比对前，应进行系统稳定性测试，连续 3 天每天通入 3 次参考标准气体，每天 3 次参考标准气体仪器响应值的 RSD 为日内相对标准偏差，3 天 9 次参考标气仪器响应值的 RSD 为日间相对标准偏差，C2~C3、十一烷和十二烷仪器响应值的日内和日间相对标准偏差均应 $\leq 2\%$ ，其余组分仪器响应值的日内和日间相对标准偏差均应 $\leq 1\%$ 。

6.3.3 参考标准的选择

量值比对一般选用国家市场监督管理总局批准的国家一级有证标准物质（GBW）或国家环境标准样品（GSB）作为参考标准。为减小测量误差，参考标准的量值水平宜与比对样品的量值水平相近，这样可以使用单点校准法定量。对于 57 种臭氧前体挥发性有机物标准气体，为满足方法性能评估和样品测试用量需求，建议气体容量为常压下 180 L 以上。

6.3.4 校准方式

当比对样品与参考标准量值水平相近，比对样品可不经浓缩或稀释，连接减压阀后通过定量环直接分析，并以参考标准高频单点校准的方式进行定量。如比对样品与参考标准量值水平不同，应通过稀释或浓缩等方式使其量值水平相近，然后进行高频单点校准。

高频单点校准：比对测试期间，参考标准与比对样品交替分析，即 S - T - S - T…… - S（S 为参考标准，T 为比对样品），比对样品各目标组分的比对参考值参照式（1）计算，每个比对样品至少分析 3 次，取平均值进行评价。其中间二甲苯和对二甲苯色谱共流出，以两者加和结果评价。

$$X_{\text{meas}} = \frac{2 \times X_{\text{stan}} \times A_{\text{meas}}}{A_{\text{stan}} + A'_{\text{stan}}} \quad (1)$$

式中： X_{meas} ——比对样品的比对参考值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

X_{stan} ——参考标准的标称值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

A_{meas} ——比对样品的峰面积；

A_{stan} 、 A'_{stan} ——比对样品相邻两个参考标准的峰面积。

6.3.5 测量结果等效性评估

当需要选择专家实验室一同完成比对工作时，主导实验室与专家实验室测试结果的等效性评估可参照下列方法执行：

实验室可以使用自行研制的标准气体作为各自的比对参考标准开展等效性评估，也可以使用同一制造商研制的两个标准气体作为各自的比对参考标准开展等效性评估。

在开展量值比对前，实验室对各自使用的参考标准进行等效性评估。参照 JJF 1117.1 和 JJF 1854，当 $|D| \leq ku(D)$ （即 $|D|/ku(D) \leq 1$ ， $k=2$ ）时，可认为实验室的参考标准量值一致，可各自开展量值比对工作。评估过程详见附录 C。

6.4 样品测试

6.4.1 比对样品测试

实验室按照 6.3 分析方法要求对全部比对样品进行分析。实验室收到比对样品后，随机排列样品分析顺序，并以参考标准高频单点校准方式按照式（1）计算得出比对样品各组分的比对参考值，并按要求填报测试结果。

6.4.2 比对参考值不确定度评估

通常，市售 57 种臭氧前体挥发性有机物标准气体的摩尔分数相近，约为 $1 \mu\text{mol/mol}$ ，比对样品和参考标准可直接上机分析，比对参考值按式（2）~（3）评价不确定度。当比对样品与参考标准量值水平不用时，可通过稀释或浓缩使量值水平相同，并在不确定度中引入因稀释或浓缩导致的分量。

$$u(X_{\text{meas}}) = X_{\text{meas}} \times \sqrt{u_{\text{rel}}^2(X_{\text{stan}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{meas}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{stan}})} \quad (2)$$

式中： X_{meas} ——比对样品的比对参考值， $\mu\text{mol/mol}$ ，参照式（1）计算；

$u(X_{\text{meas}})$ ——比对样品比对参考值的标准不确定度， $\mu\text{mol/mol}$ ，由测试系统精密度引入的测量不确定度与参考标准不确定度进行合成；

$u_{\text{rel}}(X_{\text{stan}})$ ——参考标准认定值的相对标准不确定度（参照证书）；

$u_{\text{rel}}(A_{\text{meas}})$ ——测量比对样品峰面积的相对标准不确定度， n 次测量结果平均值的相对标准不确定度可由测量重复性相对标准偏差 $s / (\sqrt{n} \times \bar{A}_{\text{meas}})$ 计算；

$u_{\text{rel}}(A_{\text{stan}})$ ——测量参考标准峰面积的相对标准不确定度， n 次测量结果平均值的相对标准不确定度可由测量重复性相对标准偏差 $s / (\sqrt{n} \times \bar{A}_{\text{stan}})$ 计算。

$$U(X_{\text{meas}}) = k \times u(X_{\text{meas}}) \quad (3)$$

式中： $U(X_{\text{meas}})$ ——比对样品比对参考值的扩展不确定度， $\mu\text{mol/mol}$ ；

k ——包含因子，在 95% 包含概率下， $k = 2$ ；

$u(X_{\text{meas}})$ ——比对样品比对参考值的标准不确定度， $\mu\text{mol/mol}$ ，参照公式 (2) 计算。

6.4.3 质量保证与质量控制

比对过程中，实验室应有适当的质量保证与质量控制措施，保证分析数据的准确性，包括但不限于：

(1) 如果比对样品在运输过程中经历了低温，抵达实验室后应在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上环境放置 24 h 后再进行测定，避免高沸点组分在低温运输过程中冷凝液化。

(2) 测试前，减压阀和连接管线先用高纯氮气吹扫 10 min 以上(流量 10 ml/min 以上)，消除上一个比对样品的残留影响。然后将减压阀和管线连接到比对样品，通过高压放气冲洗减压阀和管线 7 次以充分置换内部气体，然后连接到进样器。

(3) 测试过程中，随机排列进样顺序，每个比对样品至少测定 3 次，每次测得的各组分测量值中，C2 ~ C3、十一烷和十二烷的相对标准偏差均应 $\leq 2\%$ ，其余组分的相对标准偏差均应 $\leq 1\%$ ，否则应增加测量次数，直至连续 3 次测量值的相对标准偏差满足要求。取符合要求的 3 次测定结果的平均值作为比对样品的比对参考值。

(4) 实验过程中应保持室温恒定，温度波动小于 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(5) 由于管路死体积与残留等因素均会对测量系统的精密度产生影响，测试时应采用低残留和死体积小的气体减压阀。

(6) 测试过程中，每完成一个比对样品分析后应进行空白测试，确保无残留影响。

7 结果评价

7.1 量值准确性评价 (E_n 值法)

比对完成后，实验室将比对样品各组分的比对参考值和比对参考值的不确定度评估汇总提交主导实验室，主导实验室解码后统计测试结果，并根据实验室上报的结果，按式 (4) 计算每个比对样品各组分的 E_n 值。若比对样品某一组分测得的 $|E_n|$ 大于 1，则判定该比对样品这一组分的量值偏离标称值，可能存在定值准确性不足的问题。

若由两家实验室同时进行测试，则两家实验室对同一比对样品某一组分测得的 $|E_n|$ 均大于 1，则判定该比对样品这一组分量值偏离标称值，可能存在定值准确性不足的问题。若两家实验室对同一比对样品某一组分的 E_n 值评价结果不一致，则可对该组分进行复测，或由权威专家组研究判定。也可合并计算两家实验室测定结果后，重新进行 E_n 值评价。合并计算时，若两家实验室测定结果等精度，则合并计算算术平均值，测定结果不等精度计算加权平均，可采用 F 检验进行测定结果等精度判定。

E_n 值计算公式如下：

$$E_n = \frac{X_{\text{rm}} - X_{\text{meas}}}{\sqrt{U^2(X_{\text{rm}}) + U^2(X_{\text{meas}})}} \quad (4)$$

式中： E_n —— E_n 比率，也叫 E_n 值；

X_{rm} ——比对样品的标称值（参照证书）， $\mu\text{mol/mol}$ ；

X_{meas} ——比对样品的比对参考值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$U(X_{rm})$ ——比对样品标称值的扩展不确定度（参照证书）， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$U(X_{meas})$ ——比对样品比对参考值的扩展不确定度，参照公式(3)计算， $\mu\text{mol/mol}$ 。

7.2 稳定性评价

主导实验室可根据目标组分的性质，对活泼性组分或微痕量组分开展稳定性评价。稳定性核查与主导实验室对比对样品首次测量的时间间隔和该比对样品声称的有效期有关。通常市售 57 种臭氧前体挥发性有机物标准气体的有效期为 1~2 年，当比对样品的有效期为 1 年，时间间隔可以选择 6 个月及以上；当比对样品的有效期为 2 年，则时间间隔可以选择 1 年及以上。也可结合抽测工作时间安排开展短期稳定性测试。

主导实验室如果进行稳定性核查，可根据核查结果进行该比对样品的稳定性评估。稳定性核查中前后两次测量所获得参考值与该比对样品证书上声称的特性量值分别进行 E_n 值评价。当两次 E_n 值评价结果都为满意时，说明该比对样品的实际稳定性与其声称的有效期内的稳定性是相符的，否则说明该比对样品量值不稳定的风险较大。

7.3 适用性评价

主导实验室可参考以下方法对比对样品的监测工作适用性进行评价。

(1) 标称值不确定度的适用性评价

采用监测标准方法中的质量控制指标对比对样品标称值不确定度的适用性进行评价，方法正确度要求中可允许误差应大于等于标准气体标称值不确定度。如：《环境空气臭氧前体有机物手工监测技术要求（试行）》（环办监测函〔2018〕240 号）中提出“使用含有监测目标化合物的有证标准气体进行测定，标准气体的不确定度应不超过 $\pm 5\%$ ”“以校准曲线中间点进行校准，其测定结果与理论浓度值偏差应 $\leq 30\%$ ”，则所选标准气体的标称不确定度应 $< 5\%$ 。

(2) 干扰组分影响评价

主导实验室可根据比对样品的组成性质，对可能存在的干扰组分进行预估，并采用稳健可靠的分析测量方法对干扰组分进行定量测量。

(3) 证书规范性检查

主导实验室可对比对样品的证书进行形式检查，检查依据 JJF 1186 和 GB/T 15000.4 执行，也可在“国家标准物质资源共享平台（网址：<https://www.ncrm.org.cn/>）”和“全国标准信息公共服务平台（网址：<https://std.samr.gov.cn/gsm/query>）”分别检查标准物质和标准样品的取证范围、有效期等信息是否真实、准确。

8 比对总结报告

主导实验室负责起草比对总结报告。具体内容可参照 JJF 1960 中的“7.7 比对总结报告的起草”编写。如果在比对测试期间还进行了稳定性核查、适用性核查，则相关内容也应该写入比对总结报告中。

比对报告正式上报和发布前，所有比对数据、图标及相关技术资料应保密，并使用代码替代生产厂商信息。比对总结报告应通过必要的论证与审定。

由于预算、人力成本、时间成本等的限制，一次比对抽测无法从任何一家制造商处取得足够多的样品来对各制造商标气准确性形成严格的统计意义上的评估，因此比对总结报告应注明“所提供的数据仅代表被抽测比对样品的质量水平”。

9 比对资料归档

比对过程中产生的技术资料应归档保存。包括：前期调研结果、比对样品采购或收发记录、比对样品所附证书、方法性能评估实验原始记录、分析方法参数、比对抽测实施方案、样品测试原始记录、比对参考值不确定度评估、比对总结报告等。

10 比对结果应用

主导实验室可依据比对抽测评价结果管理实验室已有的标气，或参考其选择可靠的制造商作为合格供应商；也可将比对抽测评价结果推送相关应用部门，为其选择可靠的制造商作为合格供应商提供参考；也可将调查和评价结果推动相关管理部门，为行业标气的研制、监管提供参考。

附录 A
(资料性附录)
57 组分环境空气臭氧前体挥发性有机物清单

化合物			化合物		
化合物	CAS 号		化合物	CAS 号	
乙烯	Ethylene	74-85-1	3-甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4
乙炔	Acetylene	74-86-2	2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1
乙烷	Ethane	74-84-0	正庚烷	Heptane	142-82-5
丙烯	Propylene	115-07-1	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2
丙烷	Propane	74-98-6	2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3
异丁烷	Isobutane	75-28-5	甲苯	Toluene	108-88-3
1-丁烯	1-Butene	106-98-9	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8
正丁烷	Butane	106-97-8	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1
顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	正辛烷	Octane	111-65-9
反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
异戊烷	Isopentane	78-78-4	邻二甲苯	1,2-Dimethylbenzene	95-47-6
1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	间二甲苯	1,3-Dimethylbenzene	108-38-3
正戊烷	n-Pentane	109-66-0	对二甲苯	1,4-Dimethylbenzene	106-42-3
异戊二烯	Isoprene	78-79-5	苯乙烯	Styrene	100-42-5
顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	正壬烷	Nonane	111-84-2
反-2-戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	异丙基苯	Cumene	98-82-8
2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	丙基苯	Propylbenzene	103-65-1
环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	3-乙基甲苯	3-Ethyltoluene	620-14-4
2,3-二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	4-乙基甲苯	4-Ethyltoluene	622-96-8
2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	1,3,5-三甲基苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8
3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	2-乙基甲苯	2-Ethyltoluene	611-14-3
1-己烯	1-Hexene	592-41-6	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6
正己烷	Hexane	110-54-3	正癸烷	Decane	124-18-5
甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	1,2,3-三甲基苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8
2,4-二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	间二乙苯	1,3-Diethylbenzene	141-93-5
苯	Benzene	71-43-2	对二乙苯	1,4-Diethylbenzene	105-05-5
环己烷	Cyclohexane	110-82-7	正十一烷	Undecane	1120-21-4
2-甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	正十二烷	Dodecane	112-40-3
2,3-二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3			

附录 B (资料性附录) 参考分析方法

B.1 仪器与设备

B.1.1 气相色谱仪：气相部分具有电子流量控制器，具备微流控板和双 FID 检测器，柱温箱具有程序升温功能。

B.1.2 毛细管色谱柱：色谱柱 1：固定相为 100% 二甲基聚硅氧烷的毛细管色谱柱（60 m × 0.250 mm × 1.0 μm），色谱柱 2：固定相为经硫酸钠脱活的氧化铝多孔层开口管（Al₂O₃ / Na₂SO₄ PLOT）（50 m × 0.320 mm × 8 μm），或其他等效毛细管色谱柱。

B.1.3 气体自动进样器或气体进样六通阀，定量环体积 1 ~ 5 ml。

B.1.4 气体减压阀：入口压力 0 ~ 3 500 psig，出口压力 0 ~ 60 psig，应尽量选用小体积减压阀，减小进样死体积，降低样品残留。

B.1.5 标准气体：含有 57 种臭氧前体挥发性有机物（PAMS 组分），基体为高纯氮气，常压下可释放 180 L 以上的气体。

B.1.6 硅烷化不锈钢管线：用于连接气瓶至仪器进样口，管线应尽量短。

B.2 进样参考条件

气瓶气体通过不锈钢减压阀减压后，调节出口压力至 10 psig（表压 69 kPa）或流量 1 ml/min，分别连接到多通道进样器或气体六通阀上。

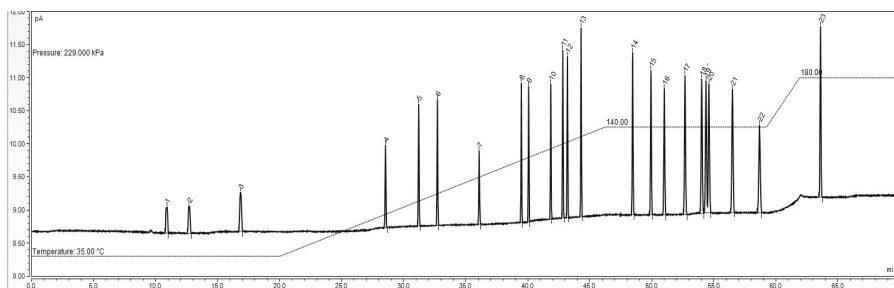
定量环体积 1 ~ 5 ml；进样口温度 60 °C，定量环及传输管路温度 120 °C。填充时间 4 min，转移时间 4 min，氮气冲洗时间 20 min。

B.3 气相色谱仪参考条件

升温程序：35 °C 保持 20 min，以 4 °C/min 的升温速率升至 140 °C，保持 13 min；以 15 °C/min 的升温速率升至 180 °C，保持 8 min。

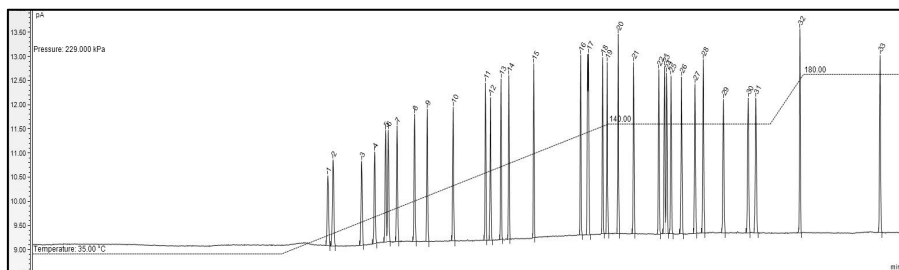
进样口温度为 250 °C；分流流量 5 ml/min。载气 He，恒压模式，进样口压力 229.0 kPa，中心切割气压力 110.8 kPa，低碳 FID 检测器温度 220 °C，高碳 FID 检测器温度 250 °C。氢气 35 ml/min，空气 350 ml/min，尾吹氮气 40 ml/min。

典型色谱图如下：



出峰顺序为：1：乙烷、2：乙烯、3：丙烷、4：丙烯、5：异丁烷、6：正丁烷、7：乙炔、8：反-2-丁烯、9：1-丁烯、10：顺-2-丁烯、11：环戊烷、12：异戊烷、13：正戊烷、14：反-2-戊烯、15：1-戊烯、16：顺-2-戊烯、17：2,2-二甲基丁烷、18：2,3-二甲基丁烷、19：2-甲基戊烷、20：3-甲基戊烷、21：正己烷、22：异戊二烯、23：1-己烯

图 B.1 低碳组分经 TG - 1 MS 和 HP - Al / S + PT 毛细管色谱柱分离后的色谱图



出峰顺序为：1：甲基环戊烷、2：2,4-二甲基戊烷、3：苯、4：环己烷、5：2-甲基己烷、6：2,3-二甲基戊烷、7：3-甲基己烷、8：2,2,4-三甲基戊烷、9：正庚烷、10：甲基环己烷、11：2,3,4-三甲基戊烷、12：甲苯、13：2-甲基庚烷、14：3-甲基庚烷、15：正辛烷、16：乙苯、17：间/对二甲苯、18：苯乙烯、19：邻二甲苯、20：壬烷、21：异丙苯、22：正丙基苯、23：间乙基甲苯、24：对乙基甲苯、25：1,3,5-三甲基苯、26：邻乙基甲苯、27：1,2,4-三甲基苯、28：正癸烷、29：1,2,3-三甲基苯、30：间二乙苯、31：对二乙苯、32：十一烷、33：十二烷

图 B.2 高碳组分经 TG-1MS 毛细管色谱柱分离后的色谱图

附录 C
(资料性附录)
实验室测量结果等效性评估

实验室通过将对方实验室的参考标准按照比对样品相同的步骤进行测试得到测定值，同时评估实验室测试方法的不确定度，当拟开展等效性评估的参考标准量值相近时，按下式评定实验室测试结果的等效性。

$$u(D) = \sqrt{u(X_{\text{meas}})^2 + u(X_{\text{rm}})^2} \quad \text{B.1}$$

$$u(X_{\text{meas}}) = X_{\text{meas}} \times \sqrt{u_{\text{rel}}^2(X_{\text{stan}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{meas}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{stan}})} \quad \text{B.2}$$

$$D = X_{\text{rm}} - X_{\text{meas}} \quad \text{B.3}$$

式中： X_{meas} ——比对样品（对方实验室参考标准）的测定值， $\mu\text{mol/mol}$ ，参照公式（1）计算；

X_{rm} ——比对样品（对方实验室参考标准）的认定值（参照证书）， $\mu\text{mol/mol}$ ；

X_{stan} ——参考标准的认定值（参照证书）， $\mu\text{mol/mol}$ ；

A_{meas} ——比对样品（对方实验室参考标准）的响应值；

A_{stan} ——参考标准的响应值。

D ——比对样品（对方实验室参考标准）认定值与测定值的偏差；

u ——认定值、测定值的标准不确定度。 n 次测量结果平均值的标准不确定度可由测量重复性标准偏差 s/\sqrt{n} 计算， n 一般不少于6次。

u_{rel} ——认定值、测定值的相对标准不确定度。 n 次测量结果平均值的相对标准不确定度可由测量重复性相对标准偏差 $s/(\sqrt{n} \times \bar{X})$ 计算， n 一般不少于6次。

通常，市售 57 种臭氧前体挥发性有机物标准气体的摩尔分数相近，约为 $1 \mu\text{mol/mol}$ ，可按上述过程开展评估。当开展等效性评估的参考标准量值水平不用时，可通过稀释或浓缩使量值水平相同，并在不确定度中引入因稀释或浓缩导致的分量。

附录 D
(资料性附录)
相关记录表格示例
表 D.1 测试系统精密度测试结果

实验室:

组分	第 1 天 RSD%	第 2 天 RSD%	第 3 天 RSD%	3 天 RSD%
乙烷				
.....				

表 D.2 实验室测量等效性数据

实验室:

组分	X_{meas} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(X_{\text{meas}})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	X_{rm} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(X_{\text{rm}})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(D)$ ($\mu\text{mol/mol}$)	$ D / ku(D)$ ($k=2$)
乙烷						
.....						

表 D.3 实验室比对样品测试结果表

实验室：

样品编号					
组分	X_{meas} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(X_{\text{meas}})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	X_{m} ($\mu\text{mol/mol}$)	$u(X_{\text{m}})$ ($\mu\text{mol/mol}$)	E_n
乙烷					
.....					

表 D.4 实验室测试结果汇总表 (E_n 值)

实验室:

组分	品牌 1		品牌 2						
	批次 1	批次 2	批次 1	批次 2	批次 1	批次 2	批次 1	批次 2	批次 1	批次 2
乙烷										
.....										
不合格组分个数										