

附件11

《环境空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法》

标准编制组

二〇二〇年九月

项目名称：环境空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法

项目统一编号：2013-22

项目承担单位：江苏省苏州环境监测中心

编制组主要成员：顾 钧、秦宏兵、周民锋、孙欣阳、尹燕敏、徐振

秋、陆家骝、张晓赞、刘 淼、沈 伟

标准所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司质管处项目负责人：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.....	3
2.1 丙烯酸酯类的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
3 国内外相关分析方法研究.....	7
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2 国内相关分析方法研究.....	8
3.3 与本标准的关系.....	11
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	11
4.1 标准制订的基本原则.....	11
4.2 标准的主要技术内容.....	12
4.3 标准制订的技术路线.....	14
5 方法研究报告.....	14
5.1 方法研究的目标.....	14
5.2 方法原理.....	17
5.3 试剂和材料.....	17
5.4 仪器和设备.....	25
5.5 样品.....	31
5.6 分析步骤.....	37
5.7 结果计算与表示.....	48
5.8 质量保证和质量控制.....	49
6 方法验证.....	49
6.1 方法验证方案.....	49
6.2 方法验证过程.....	51
6.3 方法验证结论.....	51
7 与开题报告的差异说明.....	51
8 标准实施建议.....	52
9 参考文献.....	53
附 方法验证报告.....	55

《环境空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2013年2月，原环境保护部办公厅公布了《关于开展2013年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2013〕154号），下达《空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法》标准制修订项目，项目统一编号为：2013-22，标准承担单位为江苏省苏州环境监测中心（原苏州市环境监测中心站）。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

江苏省苏州环境监测中心接到此任务后，于2013年2月成立了标准编制组，由中心分析科具有多年从事有机样品前处理、并熟悉操作气相色谱仪分析的人员承担本课题。

1.2.2 编写开题报告和标准草案

本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了建立新标准的指导思想，制订了建立新标准的技术路线，设计了初步的实验方案并通过实验研究，形成了开题报告和标准草案。

1.2.3 召开标准开题论证会

2014年2月，原环境保护部科技标准司在北京组织召开了开题论证会，论证委员会听取了标准编制单位所作的标准草案内容和开题论证报告介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整；
- 二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准主要内容及编制标准的技术路线基本可行。

论证委员会通过该标准的开题论证，提出的具体修改意见和建议如下：

- 1、本标准前处理方式确定为固定吸附溶剂解吸；
- 2、根据工作曲线确定方法性能指标，重新确定曲线测定范围；补充废气采样的相关步骤和技术内容；
- 3、进一步加强资料调研，补充国外污染源相关标准或方法的技术内容；
- 4、在实验室方法制定过程中，要进行各种污染源的的实际样品分析；采用统一的空气加标样品进行实验室间的方法验证；
- 5、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

2014年3月至2019年11月，编制组根据开题论证会的专家意见，对方法进行了进一

步研究，包括：工作曲线的性能指标和范围、废气采样方式研究、资料调研、污染源实际样品分析和空气加标样品方法验证研究等。在此研究和多次专家技术研讨会基础上，编制组修改了方法的标准文本和编制说明。

1.2.4 标准技术指标的确定情况

1.2.4.1 第一次专家函审意见

2015年12月，标准编制单位组织有关专家对标准工作进行了咨询，专家对按照技术路线（活性炭吸附-二氯甲烷解吸-气相色谱法）所开展的标准编制工作进行了函审，提出补充相关排放和检测方法标准、重新确定工业废气监测的技术路线、采用空白加标进行实验室间验证、考虑吸附剂、解吸溶剂和采样流量优化选择、完善编制说明等要求和建议。

1.2.4.2 第二次专家函审意见

2018年2月，本标准编制组成员组织有关专家对标准工作进行了咨询，专家对按照调整的技术路线（空气采用活性炭吸附-二氯甲烷解吸-气相色谱法；废气采用气袋采样-活性炭吸附-二氯甲烷解吸-气相色谱法）所开展的标准编制工作进行了函审，提出补充吸附效率和解吸效率实验数据、补充气袋法样品保存时间数据、确定气袋中废气气体用活性炭管吸附时实验条件及修改计算公式、完善编制说明等要求和建议。

1.2.4.3 第一次专家讨论会

2018年5月，为加快标准的制定工作，保证标准的编制质量，标准编制单位在北京组织召开了标准编制工作专家讨论会，专家们对按照技术路线（空气采用活性炭吸附-二氯甲烷解吸-气相色谱法；废气采用气袋采样-直接进样-气相色谱法）所开展的标准编制工作和其中的技术难点进行了讨论，明确了方法验证方式，提出进一步细化确定目标化合物的依据、完善吸附剂选择数据、充分说明固定污染源废气采用气袋采样直接进样的原因、增加双柱定性、采用标准曲线定量等要求。

1.2.4.4 第二次专家讨论会

2018年11月，标准编制单位在苏州组织召开了第二次专家讨论会，专家们对标准的技术难点进行了讨论，细化了方法验证内容，提出进一步完善解吸溶剂的选择依据、色谱分析条件和气袋保存实验；按最新要求修改环境空气样品测定结果的计算公式等意见。

1.2.5 方法验证

2019年4月至11月，组织6家实验室进行本标准方法验证。首先就本标准方法内容进行了实验室培训和讲解，并提出了验证的要求。编制组对6家实验室的验证数据进行了统计，编写完成了本标准方法的验证报告。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2019年9月至12月，完成标准《环境空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法》（征求意见稿）及编制说明的编写。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2020年7月9日，通过视频会议的形式召开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做的标准征求意见稿及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准编制单位提供的材料齐全、内容完整；
- 二、标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、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、建议标准名称修改为《环境空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法》。
- 2、编制说明中补充丙烯酸异辛酯不作为目标化合物的理由；补充活性炭采样管的要求；补充贮备液保存时间，样品解吸时间以及采样流量等相关数据；采样袋加热的温度、时间和相关数据；补充质量控制指标确定的依据。
- 3、标准文本中补充空白实验；补充运输空白和现场空白的相关要求；调整计算公式。
- 4、按照HJ 168和HJ 565的要求完善文本。

2 标准制订的必要性分析

2.1 丙烯酸酯类的环境危害

2.1.1 丙烯酸酯类的基本理化性质

丙烯酸酯类一般为无色透明液体，微溶于水，易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，主要用作有机中间体及合成高分子的单体。丙烯酸酯类物质一般具有易挥发性，有特殊性气味（或臭味）等特点。常见的丙烯酸酯类主要有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯等物质。6种常见丙烯酸酯类名称等主要信息见表1，其理化性质见表2。

2.1.1.1 丙烯酸甲酯

丙烯酸甲酯英文名 Methyl acrylate，CAS号 96-33-3，为无色液体，有辛辣气味。分子量 86.09，相对密度 0.95，熔点-76.5℃，沸点 80.5℃，闪点-3℃，蒸气密度 2.97，折射率 1.4003，溶于乙醇、乙醚、丙酮及苯，微溶于水。

2.1.1.2 丙烯酸乙酯

丙烯酸乙酯英文名 Ethyl acrylate，CAS号 140-88-5，为无色透明液体，有辛辣刺激气味。分子量 100.11，相对密度 0.94，熔点-72℃，沸点 99.8℃，闪点 9℃，蒸气密度 3.45，折射率 1.404，微溶于水、乙醇、乙醚。

2.1.1.3 丙烯酸丙酯

丙烯酸丙酯英文名 n-Propyl acrylate，CAS号 925-60-0，为无色液体。分子量 114.14，相对密度 0.92，闪点 24℃，沸点 120℃~123℃，折射率 1.4130。溶于乙醇和乙醚，微溶

于水。

2.1.1.4 丙烯酸丁酯

丙烯酸丁酯英文名 Butyl acrylate, CAS 号 141-32-2, 为无色液体。分子量 128.17, 相对密度 0.89, 熔点-64.6 °C, 沸点 145.7 °C, 闪点 37 °C, 蒸气密度 4.4, 不溶于水, 可混溶于乙醇、乙醚。

2.1.1.5 甲基丙烯酸甲酯

甲基丙烯酸甲酯英文名 Methyl methacrylate (简称 MMA), CAS 号 80-62-6, 为易挥发无色液体, 有强辣味。分子量 100.12, 相对密度 0.94, 熔点-48 °C, 沸点 100.5 °C, 闪点 10 °C, 蒸气密度 3.45, 折射率 1.4142, 溶于乙醇、乙醚、丙酮等。包装要求密封, 不可与空气接触。应与氧化剂、酸类、碱类、卤素等分开存放, 切忌混储。

2.1.1.6 甲基丙烯酸丁酯

甲基丙烯酸丁酯英文名 Butyl methacrylate, CAS 号 97-88-1, 常温下是一种无色、具有甜味和酯气味的液体。分子量 142.2, 相对密度 0.8936, 熔点-76 °C, 沸点 163.5 °C, 闪点 41.1 °C, 蒸气密度 4.91, 折射率 1.4240, 不溶于水, 可混溶于醇、醚, 溶于多数有机溶剂。

表1 6种常见丙烯酸酯类名称等主要信息

序号	中文名称	英文名称	缩写	化学式	分子量	CAS NO.
1	丙烯酸甲酯	Methyl acrylate	MA	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	96-33-3
2	丙烯酸乙酯	Ethyl acrylate	EA	C ₅ H ₈ O ₂	100.11	140-88-5
3	丙烯酸丙酯	n-Propyl acrylate	PA	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.14	925-60-0
4	丙烯酸丁酯	Butyl acrylate	BA	C ₇ H ₁₂ O ₂	128.17	141-32-2
5	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	MMA	C ₅ H ₈ O ₂	100.12	80-62-6
6	甲基丙烯酸丁酯	Butyl methacrylate	BMA	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.2	97-88-1

表2 6种常见丙烯酸酯类的理化性质

序号	名称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	相对密度	水溶性
1	丙烯酸甲酯	-76.5	80.5	0.95	微溶
2	丙烯酸乙酯	-72	99.8	0.94	微溶
3	丙烯酸丙酯	/	120~123	0.92	微溶
4	丙烯酸丁酯	-64.6	145.7	0.89	不溶
5	甲基丙烯酸甲酯	-48	100.5	0.94	微溶
6	甲基丙烯酸丁酯	-76	163.5	0.89	不溶

2.1.2 丙烯酸酯类的用途

丙烯酸酯类的应用主要是涂料、胶黏剂、纺织和纤维、造纸、塑料、皮革和橡胶等诸领域。涂料是丙烯酸酯的第一大应用领域，其次是胶黏剂和密封剂。(1) 丙烯酸酯类涂料包括许多品种，主要有水性型丙烯酸酯类涂料、溶剂型丙烯酸酯类涂料、高固含量丙烯酸酯类涂料、丙烯酸酯类粉末涂料和丙烯酸酯类辐射固化涂料等。(2) 丙烯酸酯类胶黏剂是以(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯为主要单体，并与其他不饱和烯类单体(如苯乙烯、丙烯腈和醋酸乙烯等)共聚而成的。丙烯酸酯类胶黏剂具有良好的耐水性，对疏水表面材料也有优良的粘接性。比橡胶类胶黏剂耐老化性能更好，使用方便。(3) 丙烯酸酯类橡胶是指以丙烯酸酯类为主要单体与少量硫化点单体经自由基共聚制得的一类高温耐油特种橡胶。丙烯酸酯类橡胶被广泛应用于各种高温、耐油环境中。

(4) 丙烯酸酯类在塑料加工领域中最重要的是用作塑料加工改性剂和抗冲击改性剂。丙烯酸酯类塑料加工助剂的常用丙烯酸酯类单体有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯，其他共聚单体主要有甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈和苯乙烯等。(5) 丙烯酸酯类聚合物在纺织领域中主要应作织物整理剂、纺织经纱上浆浆料、织物涂层剂、织物防水剂和织物柔软剂等。(6) 在造纸领域中，丙烯酸酯类聚合物主要是用作纸张增强剂和纸品胶黏剂。合成纸张增强剂的丙烯酸(酯)单体主要有丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸羟乙酯等，其他共聚单体有丙烯腈、苯乙烯和N-羟基丙烯酰胺等。丙烯酸及酯共聚物在皮革生产中主要用作表面活性剂、制革填充剂、皮革防霉剂、皮革防污剂、皮革涂饰剂、皮革鞣剂等。

2.1.3 丙烯酸酯类的环境危害

丙烯酸酯类有一定的毒性，对眼睛、皮肤、呼吸道等有较强的刺激性和腐蚀性；有些还有一定的致癌性。其中，丙烯酸甲酯毒性比相应的饱和酯大10~13倍，属于全身性毒物，并具有一定的生殖毒性，大鼠吸入最低中毒浓度(TCL0)为109 g/m³，17 min(孕6 d~15 d)可致胚胎中毒，肌肉骨骼发育异常。丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯分别被世界卫生组织国际癌症研究机构列入3类和2B类致癌物质清单。部分丙烯酸酯类组分具有刺激性气味，被列入恶臭污染物名单。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放(控制)标准对丙烯酸酯类的监测要求

查阅国外相关标准，前苏联CH 245-71“居民区大气中有害物质的最大允许浓度”规定了丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的最大允许浓度，见表3。

表3 前苏联“居民区大气中有害物质的最大允许浓度”排放标准

名称	最大允许浓度 mg/m ³	
	最大一次	昼夜平均
丙烯酸甲酯	0.01	0.01
甲基丙烯酸甲酯	0.1	0.1

在我国现有的环境质量标准和排放标准中，涉及丙烯酸酯类指标的有：《合成树脂工业

污染物排放标准》(GB 31572-2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)。另外, 查询国内的地方环境保护标准, 对丙烯酸酯类有限值要求的有上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015)、《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025-2016)、《涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准》(DB 31/881-2015), 和江苏省《化学工业有机污染物排放标准》(DB 32/3151-2016)等。见表4。《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)和《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2002)及《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)并未涉及丙烯酸酯类的相关内容。

表4 丙烯酸酯类的环境质量标准和排放标准

相关环境保护标准	目标化合物	限值 (mg/m ³)
《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)	丙烯酸甲酯	有组织: 20 (特别), 50 (一般)
	甲基丙烯酸甲酯	有组织: 50 (特别), 100 (一般)
	丙烯酸丁酯	有组织: 20 (特别), 50 (一般)
《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)	甲基丙烯酸甲酯	有组织: 100
《化学工业有机污染物排放标准》(DB 32/3151-2016), 江苏	丙烯酸酯类*	有组织: 20 厂界: 1.0
《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025-2016), 上海	丙烯酸甲酯	有组织: 20 厂界, 工业区: 0.7, 非工业区: 0.4
	丙烯酸乙酯	有组织: 20 厂界, 工业区: 0.4, 非工业区: 0.4
	甲基丙烯酸甲酯	有组织: 20 厂界, 工业区: 0.4, 非工业区: 0.2
《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015), 上海	丙烯酸酯类*	有组织: 50
	甲基丙烯酸甲酯	有组织: 20 厂界: 0.4
	丙烯酸甲酯	厂界: 0.4
《涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准》(DB 31/881-2015), 上海	丙烯酸酯类*	有组织: 50

注: 丙烯酸酯类排放限值指丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯排放限值的数学加和。

2.2.2 环境保护工作的现实需要

近年来, 丙烯酸酯类被广泛应用于树脂、涂料、胶黏剂、纺织和纤维、造纸、塑料、皮革和橡胶等诸领域。由于其使用广泛、具有一定的恶臭性质和毒性, 环境中丙烯酸酯类的污染日益受到广泛重视。生态环境部《重点行业挥发性有机物综合治理方案》(环大气[2019]53号)附件2将丙烯酸酯类列入重点控制恶臭物质名单。因此, 对环境空气和废气中的丙烯酸酯类测定方法进行制定, 准确测定其含量, 有效地为环境管理部门提供技术依据, 对环境保护工作具有重要意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外相关污染物分析方法的特点、应用情况

检索国际标准化组织（ISO）、美国环境保护署（EPA）、美国材料和试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）等标准后，发现其中美国环境保护署挥发性有机物测定方法 EPA method TO 15 中有甲基丙烯酸甲酯组分，EPA method TO 17 中有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯等 3 种组分。上述其他组织、国家和地区均没有环境空气和废气中丙烯酸酯类的分析方法。

检索美国职业安全和卫生行业标准，美国职业安全和卫生管理局（OSHA）和美国国家职业安全和卫生研究所（NIOSH）均发布了工业场所空气中丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等检测的标准方法。国外空气丙烯酸酯类测定标准方法汇总见表 5。

表5 国外空气丙烯酸酯类测定标准方法汇总

标准方法名称	目标组分	采样方法	样品制备方法	色谱柱	检测仪器	检出限 (mg/m ³)
美国 EPA method TO 15	甲基丙烯酸甲酯	不锈钢罐	低温浓缩-热脱附	/	气相色谱质谱仪	/
美国 EPA method TO 17	丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯	固体吸附剂	热脱附	/	气相色谱质谱仪	/
美国 NIOSH method 1450	丙烯酸乙酯及乙酸酯类等	固体吸附剂采样管（活性炭）	溶剂解吸（二硫化碳）	DBWAX 柱	气相色谱, FID 检测器	0.9 μg~2 μg
美国 NIOSH method 1459	丙烯酸甲酯	固体吸附剂采样管（活性炭）	溶剂解吸（二硫化碳）	FFAP 柱	气相色谱, FID 检测器	7.0
美国 NIOSH method 2537	甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯	固体吸附剂采样管（XAD-2）	溶剂解吸（二硫化碳）	35%二苯基-65%二甲基-聚硅氧烷柱	气相色谱, FID 检测器	0.30~0.50
美国 NIOSH method 2552	丙烯酸甲酯	固体吸附剂采样管（Anasorb CMS）	溶剂解吸（二硫化碳）	35%二苯基-65%二甲基-聚硅氧烷柱	气相色谱, FID 检测器	0.39
美国 NIOSH method PV 2026	丙烯酸 2-乙基己酯	固体吸附剂采样管（TBC 的活性炭）4-叔丁基邻苯二酚	溶剂解吸（二硫化碳）	SB-1	气相色谱, FID 检测器	0.075
美国 NIOSH method PV 2011	丙烯酸丁酯	固体吸附剂采样管（TBC 的活性炭）	溶剂解吸（二硫化碳）	DX-4	气相色谱, FID 检测器	1.4
美国 OSHA method 92	丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯	固体吸附剂采样管（TBC 的活性炭）	溶剂解吸（二硫化	SPB-5	气相色谱, FID 检测器	0.09~0.14

标准方法名称	目标组分	采样方法	样品制备方法	色谱柱	检测仪器	检出限 (mg/m ³)
			碳)			
美国 OSHA method 94	甲基丙烯酸甲酯	固体吸附剂采样管 (TBC 的活性炭)	溶剂解吸 (甲苯)	SPB-1	气相色谱, FID 检测器	0.617

3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

国外目前尚无专门针对环境空气中丙烯酸酯类监测的标准方法, 但检索到测定环境空气中包含一种或几种丙烯酸酯类组分的挥发性有机物的标准方法。如美国 EPA Method TO 15 采用不锈钢罐采样/气相色谱质谱法测定包括甲基丙烯酸甲酯在内的挥发性有机物。美国 EPA Method TO 17 采用固体吸附介质采样, 热脱附气相色谱质谱法测定包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯在内的挥发性有机物。

国外工作场所空气中丙烯酸酯类的测定方法一般以固体吸附介质采样, 溶剂解吸后, 气相色谱法 (氢火焰离子化检测器) 分析为主。

国外目前尚无专门针对废气中丙烯酸酯类监测的标准方法, 排气筒挥发性有机物监测方法以美国 EPA 的系列方法为代表, 基本上与我国现在应用的国标方法类似。监测的指标有总气态有机物 (总烃) 和单个的有机污染物, 实验室 (或现场) 采用气相色谱技术分析, 采样也使用吸附介质采样和直接采样 2 种原理的采样技术。美国 EPA 的排气筒挥发性有机物监测方法有以下:

(1) Method 18 “气相色谱测定排气中气态有机物 (Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography)”, 规定了 4 种采集工业污染源排放气态有机物的技术: a. 直接将排气抽入气相色谱仪器; b. 使用气袋采集排气; c. 将排气稀释后直接抽入气相色谱仪器; d. 使用吸附管富集排气中气态有机物, 排气中气态有机物组分经气相色谱分离, 合适的检测器进行检测。

(2) Method 106 “固定污染源排气中氯乙烯的测定 (Determination of Vinyl Chloride Emissions From Stationary Sources)”, 使用 Tedlar 或铝箔气袋采样, 定量环直接进样, 使用 Chromasorb 填充柱或等效柱, FID 检测器测定固定污染源排气中的氯乙烯。

(3) SW846 0030 “挥发性有机物采样系统 (Volatile Organic Sampling Train)”, 采用固体吸附剂及采集危废焚烧炉排气中沸点低于 100 °C 的挥发性有毒组分, 排气冷却后通过采样体系, 热脱附后采用气相色谱质谱法分析。

(4) SW846 0040 “使用 Tedlar® 袋采集燃烧排放源排气中主要有毒有害有机物的采样方法 (Sampling of Principal Organic Hazardous Constituents from Combustion Sources Using Tedlar® Bags)”, 采用 Tedlar 气袋采集危废焚烧炉及其他燃烧源排气中挥发性有机物, 使用气质联用方法分析。

上述方法中均采用了直接采样技术, 采样容器多使用聚氟乙烯 (PVF) 材料气袋 (如美国杜邦 (DUPON) 公司生产的高分子材料 Tedlar® PVF), 其操作较为方便。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法及与本标准方法的关系

目前我国生态环境部发布的《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)中包含甲基丙烯酸甲酯组分。国家卫生健康委员会发布了2个工作场所空气中丙烯酸酯类检测的标准方法,见表6。

表6 国内气中丙烯酸酯类测定标准方法汇总

标准方法名称	目标组分	采样方法	样品制备方法	色谱柱	检测仪器	检出限 (mg/m ³)
HJ 759-2015	甲基丙烯酸甲酯	不锈钢罐	低温浓缩-热脱附	/	气相色谱质谱仪	0.0005
GBZ/T 300.127-2017	丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、	固体吸附剂采样管(活性炭)	溶剂解吸(二硫化碳)	FFAP柱	气相色谱, FID检测器	0.6~1.6
	丙烯酸甲酯	固体吸附剂采样管(硅胶)	热脱附	FFAP柱	气相色谱, FID检测器	0.9
GBZ/T 300.128-2018	甲基丙烯酸甲酯	气袋采样	/	FFAP柱	气相色谱, FID检测器	1
	甲基丙烯酸丁酯	固体吸附剂采样管(活性炭)	溶剂解吸(二硫化碳)	FFAP柱	气相色谱, FID检测器	0.1

HJ 759-2015采用不锈钢罐采样,低温浓缩-热脱附后进行气相色谱质谱检测,用于分析环境空气中包含丙烯酸甲酯的挥发性有机物。灵敏度高,但对仪器配置要求高,操作复杂。

GBZ/T 300.127采用固体吸附剂富集工作场所空气中丙烯酸酯类,经溶剂解吸、气相色谱(氢火焰离子化检测器)检测;对丙烯酸甲酯采用固体吸附剂富集,热脱附-气相色谱分析的方法。GBZ/T 300.128则采用了气袋采样,直接进样气相色谱法分析甲基丙烯酸甲酯;采用固体吸附剂富集,溶剂解吸-气相色谱法分析甲基丙烯酸丁酯。

废气中气态挥发性有机物可采用吸附介质采样或直接采样。在直接采样法中,气袋法具有简单、便捷的特点,和吸附富集法相比,气袋法可以避免吸附过程选择性和吸附剂容量有限等缺点,尤其在废气采样中,复杂成分和水汽含量较大时,往往会影响待测物的吸附效率。另外,气袋与待测有机物之间的吸附作用较弱,可用于气态或液态有机物的采样和保存。因此,气袋法在固定污染源废气检测中得到了广泛的应用。

环境保护行业标准《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)规定了使用聚氟乙烯(PVF)等氟聚合物薄膜气袋手工采集温度低于150℃的固定污染源废气中挥发性有机物(VOCs)的方法。环境保护行业标准《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样—气相色谱法》(HJ 1006-2018)采用气袋采样,直接进样气相色谱法分析固定污染源废气中挥发性卤代烃。上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015)附录E“固定污染源废气 苯系物的测定 气相色谱法”采用气袋采样,直接进

样气相色谱法分析固定污染源废气中苯系物。《固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样—气相色谱法》（征求意见稿）采用气袋采集，直接进样气相色谱法分析固定污染源废气中苯系物。

3.2.2 国内相关文献

国内对于丙烯酸酯类的监测方法进行了大量的研究，其中气体样品采集主要方式有活性炭吸附、Tenax GC 吸附、注射器直接采样等，前处理手段包括直接进样、二硫化碳解吸进样、热解吸进样等，分析仪器主要为气相色谱仪和气相色谱质谱仪。例如，黄凌萍等采用活性炭吸附、二硫化碳解吸，GC-MS 法测定空气中丙烯酸酯类污染；尹鹏等应用气相色谱法测定环境空气和废气中的 3 种丙烯酸酯（丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯），采用活性炭吸附管采集待监测气体，用二硫化碳解吸，填充柱分离，经 FID 检测器检测；曾洁涛讨论了用气相色谱仪测定被污染空气中丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯的方法条件，采用注射器采样，直接进样，毛细管柱分离，FID 检测器检测。其他分析方法原理和特点见表 7。

表7 国内丙烯酸酯类测定相关文献汇总

序号	介质	目标化合物	原理	分析仪器/色谱柱	方法检出限	作者
1	空气	丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯	活性炭吸附，二硫化碳解吸，毛细管分离，GC-FID检测	GC-MS/DB-5柱	0.01 mg/m ³ ~0.03 mg/m ³	黄凌萍，等
2	空气和废气	丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯	活性炭吸附，二硫化碳解吸，毛细管分离，GC-FID检测	GC-FID/HP-InnoWAX柱	0.005 mg/m ³	尹鹏
3	空气	丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯	注射器采样，直接进样，毛细管分离，GC-FID检测	GC-FID/甲基硅酮毛细柱	5.90 μg~6.27 μg	曾洁涛
4	空气	丙烯酸甲酯	活性炭吸附，二硫化碳解吸，毛细管分离，GC-FID检测	GC-FID/DB-624柱	0.075μg	王美飞，等
5	空气	丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯	活性炭吸附，二硫化碳解吸，毛细管分离，GC-FID检测	GC-FID/HP-InnoWAX柱	0.91 μg/ml~1.1 μg/ml	严继东，等
6	空气和废气	丙烯酸丁酯	活性炭吸附，二硫化碳解吸，毛细管分离，GC-FID检测	GC-FID/DB-200柱	0.04 mg/L	张文儒
7	废气	丙烯酸甲酯	活性炭吸附，二硫化碳解吸，毛细管分离，GC-FID检测	GC-FID/DB-200柱	0.21 mg/L	沈凌
8	空气和废气	丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯	活性炭吸附，二硫化碳解吸，毛细管分离，GC-FID检测	GC-FID/HP-InnoWAX柱	0.005 mg/m ³	吴鹏，等
9	空气	丙烯酸甲酯	Tenax GC吸附，热解吸，毛细管分离，GC-FID检测	GC-FID/不锈钢柱（内填20%PEG-400/6201担体）	0.01 mg/m ³	唐访良，等

3.3 与本标准的关系

环境空气和无组织排放监控点空气中丙烯酸酯类测定方法在参考我国职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定 第127部分：丙烯酸酯类》(GBZ/T 300.127-2017)及美国职业安全卫生管理局(OSHA)和美国国家职业安全卫生研究所(NIOSH)等行业标准的基础上,根据丙烯酸酯类的理化性质,通过多次反复实验确定样品采集、保存和色谱分析方法。固定污染源废气的测定方法在《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)基础上,通过反复多次实验确定样品保存和色谱分析方法。环境空气样品按照布点、采样时间和频率按照 HJ 194-2017 执行;无组织排气样品的布点、采样时间和频率按照 HJ/T 55-2000 执行;固定污染源废气样品采样位置、采样频次和采样时间的选择等有关操作执行 HJ/T 397-2007 的相关规定。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 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

涉及丙烯酸酯类指标的有:《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)。另外,查询国内的地方环境保护标准,对丙烯酸酯类有限值要求的有上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015)、《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025-2016)

在章节2.2.1,编制组总结了国内现行的污染物排放标准,获得了目前国内丙烯酸酯类的排放限值。由于环境空气和废气中丙烯酸酯类的排放标准并不完善,主要的排放标准以丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯为主,其他丙烯酸酯类排放标准限值并不完整,而标准方法的制订应紧扣控制标准,在无全面控制标准的情况下,主要依据国内已有的排放标准,结合地方标准来制定本标准方法目标化合物的检出限和检测范围。

根据《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)等排放标准限值,结合气相色谱仪的检测特征,剔除部分高沸点的丙烯酸酯类,得到以甲基丙烯酸甲酯为代表的较低环境空气排放指标,如 0.2 mg/m^3 (表4),和以甲基丙烯酸甲酯为代表的较高的废气排放指标,如 100 mg/m^3 (表4)。

由于环境空气和废气丙烯酸酯类的排放标准的范围跨度较大,样品基质也存在差异,因此本标准采用2种样品采样和分析方式:环境空气和无组织排放监控点空气中的丙烯酸酯类化合物经活性炭采样管富集后,用二氯甲烷解吸,使用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定,本标准的方法检出限为 0.02 mg/m^3 。固定污染源废气中的丙烯酸酯类化合物用气袋采集,直接进样,使用带有氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪测定,本标准的方法检出限为 $1 \text{ mg/m}^3 \sim 2 \text{ mg/m}^3$ 。能满足相关环保标准和环保工作的要求。

(2) 方法准确可靠,满足各项方法特征指标的要求

采用统一的有证标准与实际样品对本标准方法进行验证,并进行不同实验室间的方法验证,以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标的可靠性。

(3) 方法具有普遍适用性,易于推广使用

目前我国各级环境监测中心基本上都配备有气相色谱仪及氢火焰离子化检测器。本标准符合检测从业人员的技术水平，能被国内主要环境分析实验室所使用并达到所规定的要求，方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的主要技术内容

4.2.1 基本技术路线确定

(1) 本标准在制订过程中，查阅了国内外相关文献和标准，确定以我国职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定 丙烯酸酯类》(GBZ/T 300.127-2017)及美国职业安全 and 卫生管理局(OSHA)和美国国家职业安全 and 卫生研究所(NIOSH)等行业标准为参考，采用固体吸附剂采集大气中的丙烯酸酯类，有机溶剂解吸后以配置氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定各丙烯酸酯类的含量。在此基础上，完成标准草案。

(2) 组织专家论证，确定技术路线，拟定实验方案，参考其他文献和通过实验模拟，确定试验思路和试验参数。

(3) 进行方法研究工作，考查固定污染源采样方式，研究和优化采样-直接进样分析技术，确定以环境保护行业标准《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)为基础，采用气袋采集固定污染源废气中丙烯酸酯类，直接进样气相色谱法测定各丙烯酸酯类的含量。优化仪器分析条件等。

(4) 进行方法验证，组织6家实验室进行方法验证工作，收集和整理6家实验室的验证实验数据，编写方法验证报告。

(5) 编制标准征求意见稿和编制说明。

4.2.2 主要研究内容

(1) 丙烯酸酯类目标组分的确定

编制组充分调查了江苏省涉丙烯酸酯类主要化工企业，丙烯酸酯类在相关化工类生产企业中具有种类较多的应用特点，其中应用领域较为广泛、使用数量较多主要包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯等。编制组结合我国国家和地方相关丙烯酸酯类排放标准，确定了本标准的目标组分包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯等6种。

(2) 采样方法

本标准综合参考了我国职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定 第127部分：丙烯酸酯类》(GBZ/T 300.127-2017)、美国职业安全 and 卫生管理局(OSHA)和美国国家职业安全 and 卫生研究所(NIOSH)等职业卫生标准的相关内容，在方法研究中，重点研究了环境监测领域广泛使用的活性炭、硅胶及XAD-2树脂和高分子多孔小球型载体GDX-401等4种吸附剂采样管和常用的二硫化碳、二氯甲烷、丙酮、甲醇等4种解吸溶剂，对丙烯酸酯类的吸附解吸性能。根据实验结论，活性炭吸附剂和二氯甲烷解吸溶剂对本标准方法所研究的丙烯酸酯类具有较好的吸附解吸效能。

选择了PVF气袋直接采集含丙烯酸酯类固定污染源废气，根据《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)的相关规定进行了保存实验。

(3) 采样流量、穿透实验

编制组定制了丙烯酸酯类标准气；采用活性炭采样管以不同流量采集丙烯酸酯类标准气的方法优化了采样流量。通过改装配气装置配置了高湿度、高浓度标准气，进行了活性炭采样管的穿透实验。

(4) 样品保存条件研究

通过在活性炭采样管中定量加入丙烯酸酯类标准溶液，经模拟采样后室温保存 0 d~15 d，分别测定计算回收率的方式，考察丙烯酸酯类于活性炭上保存的稳定性。实验结论表明，以活性炭吸附剂采集的丙烯酸酯类室温下可以稳定保存不少于 7 d。

通过气袋注入丙烯酸酯类标准气的方法，考察了温度和湿度对样品保存和测定影响。实验结果表明，样品可常温保存 24 h，样品含湿量不影响样品保存和测定。

(5) 色谱柱等分析条件选择

编制组选择了实验室常用的毛细管气相色谱柱，考察了丙烯酸酯类在不同极性色谱柱上的分离行为，确定 DB-35 柱更适合空气中丙烯酸酯类的色谱分析要求，大口径 DB-FFAP 柱更适合废气样品直接进样的色谱分析要求。

(6) 可能的干扰

在所选气相色谱分离分析条件下，空气/废气样品中可能共存的乙酸酯类和苯系物基本上不对丙烯酸酯类的分析产生干扰。

4.2.3 标准拟采用分析技术方案的理由

本标准根据国家 and 地方丙烯酸酯类废气排放标准的要求，结合我国仪器设备现状和检测能力水平，制定环境空气和废气中丙烯酸酯类测定的方法标准，选择方便、合适的大气/废气采样方法和检测分析方法。

本标准使用相对更普及的气相色谱（氢火焰离子化检测器）法测定环境空气和废气中丙烯酸酯类。本标准使用的丙烯酸酯类标准物质为有资质供应商定制，通过气相色谱分析条件研究（主要是色谱柱的选择及色谱分离条件的优化），实现多组分丙烯酸酯类的分离和同时测定，必要时考虑使用双柱定性，或配合气相色谱/质谱联用技术定性。

样品采集时，主要是考虑样品的均匀性、代表性和样品的稳定性。对于环境空气和无组织排放监控点空气采用吸附剂吸附富集丙烯酸酯类组分，选择目前环境监测实践中的应用更普及的吸附剂作为环境空气和无组织监控点空气样品富集材料。对于固定污染源废气，采用气袋法直接采集丙烯酸酯类固定污染源废气。气袋采样法具有简单、便捷的特点。和吸附富集法相比，气袋采样法可以避免吸附过程选择性和吸附剂容量有限等缺点（尤其在废气采样中，成分往往比较复杂，会影响吸附剂对待测物的吸附效率）。

4.2.4 国内环境监测工作应用拟采用的分析技术方案前景

目前，就国内环境监测系统相关仪器设备的装备情况而言，各地市、县级环境监测站等基层检测实验室均已配备气相色谱仪等先进的分析仪器，以及常规的废气污染源和无组织排放厂界监控点监测采样设备，因此，在硬件配置上均具备开展环境空气和废气中丙烯酸酯类的采样监测能力。

今后，国内环境监测工作应用拟采用的分析技术方案前景主要取决于标准方法的适用性、可操作性、方法的难易程度，以及所选用监测仪器的普及程度。本修订标准所采用的

环境空气和废气的样品采集方法、使用气相色谱分析技术的测定方法，应用前景良好。

4.3 标准制订的技术路线

本标准制订的技术路线见图 1。

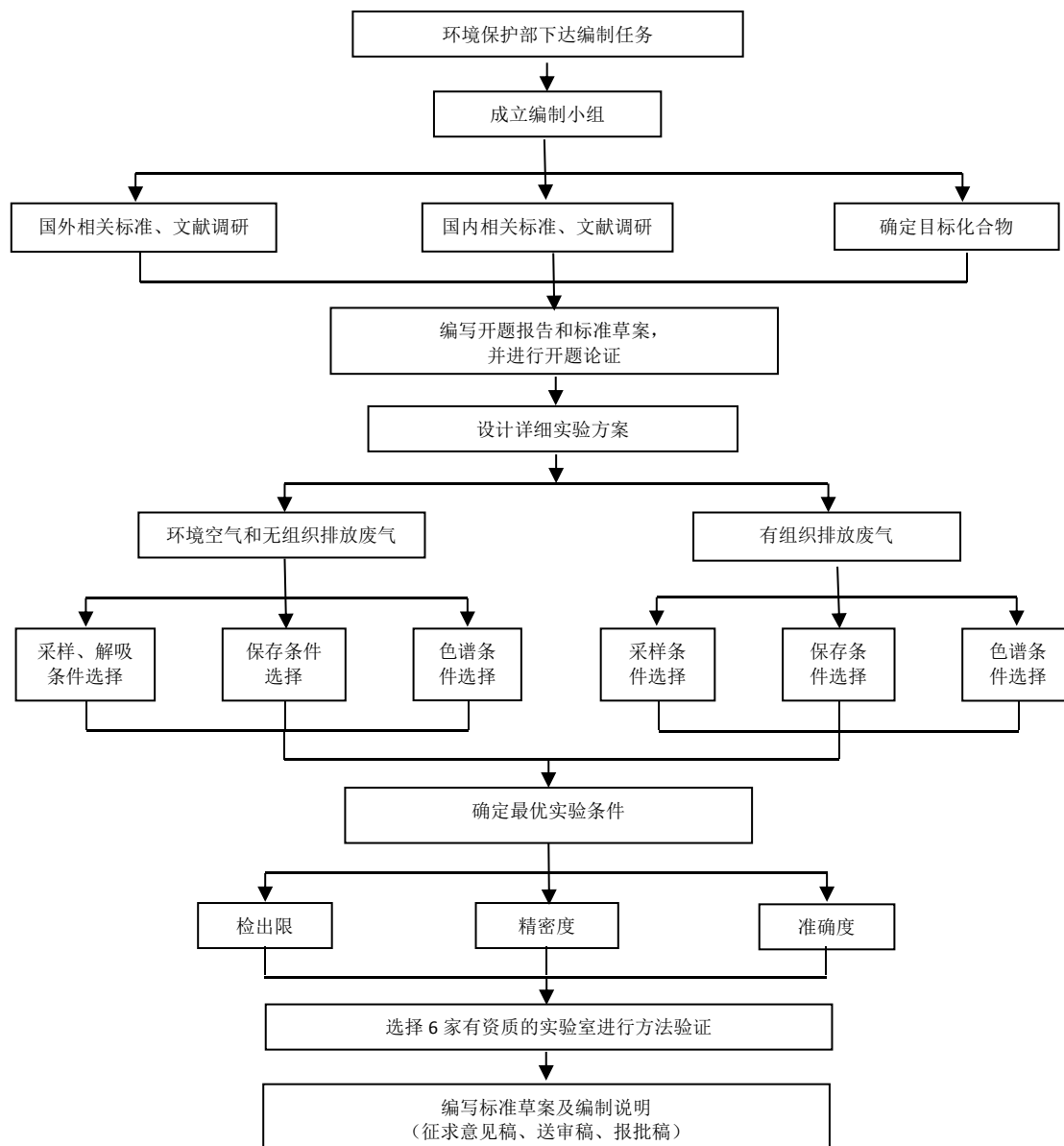


图 1 标准制订技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围及目标组分

- (1) 适用范围：本标准适用于环境空气和废气中丙烯酸酯类测定。
- (2) 目标组分的调查

丙烯酸酯类是丙烯酸的酯类衍生物，其分子内具有不饱和的碳碳双键和羧基结构，随着取代基团的不同，可以形成一大类种类繁多的丙烯酸酯类。在众多丙烯酸系列产品中，通用型丙烯酸酯类在市场上占有重要地位。主要产品有：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯等。为满足市场非通用性需求而专门生产的一类特殊类型的丙烯酸酯类，其品种多样（200多种），结构复杂，市场附加价值高，但是在产量上还不到通用型丙烯酸酯类产品的5%。

为了确定目标化合物，编制组充分调查了江苏省具有代表性的涉丙烯酸酯类化工企业，表8列举了省内具有相当规模的6家相关化工企业的丙烯酸酯类使用或生产情况。

表8 江苏省涉丙烯酸酯类化工企业的情况调查

企业名称	产品	丙烯酸酯类	数量 (t/a)	
某树脂有限公司	溶剂型丙烯酸树脂	丙烯酸丁酯	1008.8	
		丙烯酸异辛酯	342.4	
		甲基丙烯酸甲酯	1114.6	
		甲基丙烯酸异丁酯	103.1	
		甲基丙烯酸正丁酯	739.5	
		十二烷基丙烯酸甲酯	328.0	
		甲基丙烯酸异辛酯	114.2	
		丙烯酸-2-羟基乙酯	237.6	
		2-甲基丙烯酸羟乙酯	1889.5	
		甲基丙烯酸羟丙酯	598.0	
		丙烯酸乙酯	532.6	
	水性丙烯酸乳液	丙烯酸丁酯	2400.0	
		甲基丙烯酸甲酯	1863.0	
		甲基丙烯酸正丁酯	190.0	
		甲基丙烯酸-2-羟基乙酯	27.0	
		2-羟基丙烯酸乙酯	15.0	
		丙烯酸异辛酯	663.0	
	某高分子材料有限公司	纺织浆料	丙烯酸甲酯	209.04
			甲基丙烯酸甲酯	54.6
丙烯酸乙酯			233.4	
乳液		丙烯酸丁酯	496.08	
		丙烯酸乙酯	1374	
		丙烯酸丁酯	505.6	
		甲基丙烯酸甲酯	142.1	
		丙烯酸异辛酯	144.9	
复膜胶和油剂		丙烯酸甲酯	259.6	
		丙烯酸丁酯	400	
		甲基丙烯酸甲酯	78.6	

企业名称	产品	丙烯酸酯类	数量 (t/a)
		丙烯酸乙酯	325
某化工有限公司	丙烯酸酯	丙烯酸丁酯	180000
某助剂有限公司	建筑涂料乳液	丙烯酸丁酯	3707
		甲基丙烯酸甲酯	3424
	粘合剂	丙烯酸丁酯	7502
		丙烯酸乙酯	2162
		丙烯酸异辛酯	350
		甲基丙烯酸甲酯	661
	交通涂料乳液	丙烯酸丁酯	1379
		甲基丙烯酸甲酯	1526
	水泥添加剂	丙烯酸丁酯	4116
		甲基丙烯酸甲酯	150
某涂料有限公司	氟碳乳液	甲基丙烯酸甲酯	1614
		丙烯酸丁酯	947
		丙烯酸异辛酯	114
		丙烯酸三氟乙酯	490
	苯丙乳液	丙烯酸异辛酯	240
		丙烯酸三氟乙酯	50
		丙烯酸乙酯	20
某化工股份有限公司	PVAC 乳液	甲基丙烯酸甲酯	36.8
	压敏胶	丙烯酸丁酯	170.5
		丙烯酸异辛酯	340

调查表明，丙烯酸酯类在相关化工类生产企业中具有种类较多的应用特点，其中应用领域较为广泛、使用数量较多主要包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯（见表9）。目前有标准排放限值共涉及4种主要的丙烯酸酯类，分别是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯，调查的结果和现有相关排放标准中的监测因子基本吻合。

表9 调查情况分类汇总表

序号	名称	使用或生产量 (t/a)	占比 (%)
1	丙烯酸丁酯*	202631.98	89.69
2	甲基丙烯酸甲酯*	10664.7	4.72
3	丙烯酸乙酯*	5184	2.29
4	丙烯酸异辛酯	2194.3	0.97
5	甲基丙烯酸丁酯	929.5	0.41
6	丙烯酸甲酯*	468.64	0.21
7	其他	3852.4	1.70
	合计	225925.52	100.00

序号	名称	使用或生产量 (t/a)	占比 (%)
*注：标准排放限值项目			

(3) 目标组分的确定

为满足大气质量和废气污染物排放标准的要求，以各方面相关资料和调研信息为基础，初步确定本方法的目标组分丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和丙烯酸异辛酯等7种组分。但在研究富集丙烯酸酯类标准气时，发现采用活性炭吸附管吸附—二氯甲烷解吸方法测定时丙烯酸异辛酯的回收率较低。

具体实验方法如下：使用动态稀释仪配置采用动态稀释仪配置浓度为1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气，分别以不同流量通过活性炭管，每个流量分别平行测定3次。将上述吸附管中吸附剂取出，用1.00 ml二氯甲烷解吸后气相色谱分析，计算回收率。丙烯酸异辛酯测定结果见表10。丙烯酸异辛酯的回收率范围为86.0%~104%，远小于其他组分回收率（95.9%~120%详见表23~表25）。丙烯酸异辛酯回收率偏低原因可能是其沸点较高（238 $^{\circ}\text{C}$ ），接近半挥发性有机物，与其他几种目标组分在性质上存在明显差异。

表10 活性炭吸附丙烯酸异辛酯标准气回收率测定结果

流量	0.1 L/min	0.2 L/min	0.3 L/min	0.5 L/min
平均回收率 (%)	29.3	47.0	35.1	47.3

综上，确定环境空气和废气丙烯酸酯类的目标化合物为6种，分别是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯。在选定的色谱柱和分析条件下，各组分互不干扰，且有良好的分离度。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

检出限和测定下限：本标准的检出限、测定下限等满足环境空气和废气相关环境质量标准和排放标准对丙烯酸酯类的测定要求。

5.2 方法原理

环境空气和无组织排放监控点空气中的丙烯酸酯类经活性炭采样管富集后，用二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 解吸，使用带有氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱仪测定，以保留时间定性，外标法定量。

固定污染源废气中的丙烯酸酯类用气袋采集，直接进样，使用带有氢火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱仪测定，以保留时间定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

5.3.1 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：色谱纯，在方法推荐条件下经气相色谱检验无干扰峰。

5.3.2 甲醇 (CH_3OH)：色谱纯，在方法推荐条件下经气相色谱检验无干扰峰。

5.3.3 标准贮备液：标准物质均为购置市售有证标准物质。也可使用纯物质配制于一定体积的甲醇 (5.3.2) 中，纯物质纯度不小于99%。经实验表明，标准贮备液4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光冷藏，可存放1 a。

5.3.4 标准使用液：用甲醇（5.3.2）将标准贮备液（5.3.3）稀释10倍，配制成标准使用液。经实验表明，标准使用液在4℃以下避光冷藏，可存放30 d。

5.3.5 标准气体：含有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯的有证标准气体。

5.3.6 吸附介质和解吸溶剂的选择

吸附/解吸是分析气态化合物的常用手段之一，其重要的环节是吸附材料和解吸溶剂的选择。样品吸附剂的选择主要考虑介质自身的稳定性、对目标化合物的捕集效率、目标化合物在采样介质上的稳定性和解吸效率等因素。标准编制组通过正交实验考察活性炭、硅胶、XAD-2树脂和GDX 401等4种常见吸附材料和二硫化碳、二氯甲烷、丙酮和甲醇等不同解吸溶剂对丙烯酸酯类目标化合物的吸附/解吸效率，以此来确定合适的吸附材料和解吸溶剂。方法如下：取10.0 μl标准储备液（1000 mg/L）直接注入装有不同吸附剂的采样管中，静置平衡40 min。用大气采样仪以0.5 L/min的流量模拟采样40 min。将吸附剂取出，放入样品瓶中，加入1.00 ml二氯甲烷，解吸1 h后气相色谱分析。每组为3个样品，每个样品进样2次取平均值，测定结果见表11、表12、表13和表14。

表11 活性炭吸附不同溶剂解吸丙烯酸酯类的实验结果

解吸溶剂		测定结果 (μg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
二硫化碳	1	5.27	6.11	7.12	6.44	6.60	7.68
	2	4.81	5.68	6.81	6.07	6.28	7.78
	3	5.38	6.22	7.26	6.59	6.71	7.96
	均值	5.15	6.00	7.06	6.36	6.53	7.80
	RSD (%)	5.9	4.8	3.3	4.2	3.4	1.8
二氯甲烷	1	8.98	9.32	8.82	9.22	8.93	8.84
	2	9.19	9.64	9.07	9.53	9.24	9.15
	3	9.18	9.64	9.14	9.62	9.43	9.28
	均值	9.11	9.53	9.01	9.45	9.20	9.09
	RSD (%)	1.3	2.0	1.9	2.2	2.7	2.5
丙酮	1	6.82	7.51	6.13	6.86	6.05	4.50
	2	6.89	7.55	6.10	6.88	6.05	4.45
	3	7.34	7.90	6.55	7.25	6.46	4.84
	均值	7.02	7.65	6.26	6.99	6.19	4.59
	RSD (%)	4.0	2.8	4.0	3.1	3.8	4.6
甲醇	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	均值	ND	ND	ND	ND	ND	ND

解吸溶剂		测定结果 (µg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
	RSD (%)	-	-	-	-	-	-

表12 硅胶吸附不同溶剂解吸丙烯酸酯类的实验结果

解吸溶剂		测定结果 (µg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
二硫化碳	1	ND	0.75	0.31	1.26	1.37	1.63
	2	ND	0.65	ND	1.17	1.31	1.59
	3	ND	0.79	0.72	0.88	0.99	1.16
	均值	ND	0.73	0.34	1.10	1.22	1.46
	RSD (%)	-	9.9	-	18	17	18
二氯甲烷	1	ND	5.40	3.44	8.04	8.46	8.68
	2	ND	5.95	4.23	8.00	8.38	8.66
	3	ND	4.45	2.31	8.00	8.54	8.76
	均值	ND	5.26	3.33	8.01	8.46	8.70
	RSD (%)	-	14	29	0.3	1.0	0.6
丙酮	1	ND	6.21	3.68	9.96	10.8	10.5
	2	ND	4.87	2.65	8.64	8.93	9.03
	3	ND	4.85	2.34	9.58	10.6	10.5
	均值	ND	5.31	2.89	9.39	10.1	9.99
	RSD (%)	-	15	24	7.2	10	8.4
甲醇	1	ND	8.59	7.38	11.1	10.9	11.7
	2	ND	8.10	6.66	11.4	11.4	12.2
	3	ND	7.58	6.11	11.2	11.3	11.9
	均值	ND	8.09	6.71	11.2	11.2	11.9
	RSD (%)	-	6.2	9.5	1.6	2.6	2.1

表13 XAD-2树脂吸附不同溶剂解吸丙烯酸酯类的实验结果

解吸溶剂		测定结果 (µg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
二硫化碳	1	1.81	6.81	7.11	7.87	8.19	8.41
	2	2.54	8.26	8.52	9.08	9.36	9.47
	3	2.46	8.31	8.62	9.11	9.15	9.06
	均值	2.27	7.79	8.08	8.69	8.90	8.98
	RSD (%)	18	11	10	8.1	7.0	6.0

解吸溶剂		测定结果 (µg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
二氯甲烷	1	3.70	10.5	10.4	11.8	11.9	11.9
	2	3.31	8.80	8.75	9.53	9.55	9.33
	3	3.48	8.91	8.88	9.27	9.11	8.79
	均值	3.49	9.39	9.34	10.2	10.2	10.0
	RSD (%)	5.6	9.8	9.8	14	15	16
丙酮	1	3.20	9.34	9.39	10.3	10.5	10.2
	2	3.45	9.41	9.45	10.3	10.6	10.3
	3	2.73	8.10	8.15	8.79	9.23	9.10
	均值	3.12	8.95	8.99	9.78	10.1	9.85
	RSD (%)	12	8.2	8.1	8.8	7.4	6.6
甲醇	1	8.20	5.97	10.4	7.91	6.72	7.44
	2	8.73	5.11	10.2	6.64	5.39	5.97
	3	8.40	5.93	11.4	7.42	6.37	7.64
	均值	8.44	5.67	10.7	7.32	6.16	7.01
	RSD (%)	3.1	8.6	6.1	8.7	11	13

表14 GDx 401树脂吸附不同溶剂解吸丙烯酸酯类的实验结果

解吸溶剂		测定结果 (µg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
二硫化碳	1	2.01	9.16	9.24	9.44	9.69	10.1
	2	2.82	9.60	9.64	9.58	9.79	9.89
	3	1.27	9.12	9.17	9.14	9.39	9.48
	均值	2.03	9.29	9.35	9.39	9.62	9.82
	RSD (%)	38	2.9	2.7	2.4	2.2	3.2
二氯甲烷	1	5.12	9.83	9.82	9.53	9.53	9.41
	2	2.76	9.98	9.99	10.3	10.2	10.1
	3	3.73	10.3	10.3	10.3	10.2	10.1
	均值	3.87	10.0	10.0	10.0	9.98	9.85
	RSD (%)	31	2.4	2.5	4.3	3.9	3.9
丙酮	1	4.95	9.79	9.75	8.82	8.66	8.45
	2	3.55	9.77	9.78	9.68	9.84	9.66
	3	5.50	10.8	10.7	10.7	10.7	10.4
	均值	4.66	10.1	10.1	9.71	9.72	9.50
	RSD (%)	22	5.6	5.4	9.5	10	10
甲醇	1	ND	8.36	9.77	7.99	7.32	7.38

解吸溶剂		测定结果 (μg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
	2	ND	7.83	10.0	7.20	6.57	6.25
	3	ND	8.57	10.4	8.28	7.63	7.33
	均值	ND	8.25	10.1	7.82	7.17	6.98
	RSD (%)	-	4.6	2.9	7.1	7.6	9.2

当活性炭吸附丙烯酸酯类时，4种溶剂中二氯甲烷解吸效果最佳，回收率在90.1%~95.3%之间；二硫化碳次之，回收率51.5%~78.0%。当硅胶吸附丙烯酸酯类时，4种解吸溶剂均没有解吸出丙烯酸甲酯。XAD-2和GDX 401树脂吸附时，4种溶剂解吸均未取得理想的效果。

在上述结果的基础上，为了进一步证明结果的可靠性，标准编制组又进一步比较了二硫化碳、二氯甲烷两种溶剂作为活性炭吸附丙烯酸酯类解吸效率。方法如下：取2组×6支活性炭采样管，分别注入浓度为1000 mg/L的丙烯酸酯类标准储备液10.0 μl（即10.0 μg），静置平衡40 min。用大气采样仪以0.5 L/min的流量模拟采样40 min。将吸附剂取出，分别加入1.00 ml二硫化碳或二氯甲烷，考察2种溶剂对丙烯酸酯类的解吸效率。测定结果见表15、表16。

表15 二硫化碳解吸丙烯酸酯类的测定结果 (μg)

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
1	6.69	7.71	8.52	8.34	8.53	9.59
2	5.45	6.52	7.74	7.25	7.41	8.86
3	5.29	6.37	7.70	7.06	7.18	8.71
4	4.21	5.43	7.37	6.21	6.39	8.55
5	4.33	5.61	7.60	6.38	6.56	8.88
6	5.05	6.33	8.12	7.10	7.21	9.28
平均值	5.17	6.33	7.84	7.06	7.21	8.98
RSD (%)	17	13	5.3	11	11	4.3

表16 二氯甲烷解吸丙烯酸酯类的测定结果 (μg)

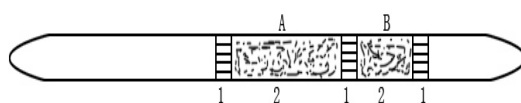
序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
1	9.68	10.2	9.65	10.4	9.93	10.0
2	9.38	9.80	9.37	10.0	9.60	9.74
3	9.26	9.64	9.54	9.79	9.53	9.53
4	9.01	9.38	9.21	9.54	9.29	9.30
5	9.01	9.66	9.47	9.81	9.55	9.57
6	8.60	9.20	9.00	9.35	9.07	9.09
平均值	9.16	9.65	9.37	9.82	9.50	9.54

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
RSD (%)	4.0	3.6	2.5	3.7	3.1	3.4

实验结果表明，二氯甲烷作为解吸溶剂时，在解吸效率和重复性方面要明显优于二硫化碳，故确定选择二氯甲烷作为本标准的解吸溶剂。

5.3.7 采样管

使用商品化的溶剂解吸型采样管，内装有2段活性炭，颗粒大小为0.4 mm~0.8 mm（20目~40目），A段100 mg，B段50 mg，规格为6 mm×80 mm，见图2。



1—玻璃棉；2—活性炭；A—100 mg活性炭；B—50 mg活性炭

图2 活性炭采样管

根据征求意见稿技术审查会专家意见，编制组补充了不同品牌活性炭管的空白实验和丙烯酸酯类的吸附效率实验，考察不同品牌活性炭对目标化合物的吸附效果。

空白实验：准备6种不同品牌活性炭管，将上述吸附管中吸附剂取出，加入1.00 ml二氯甲烷，解吸30 min，上机分析，每种活性炭管平行测定2次。测定结果表明，6种商品化活性炭管的空白测定结果均低于检出限。

吸附效率实验：移取浓度为1000 μg/ml 丙烯酸酯类标准溶液10.0 μl，加入6种不同品牌活性炭管中，用大气采样仪以0.5 L/min的流量采集清洁空气40 min，每种活性炭管平行测定6次。将上述吸附管中吸附剂取出，加入1.00 ml二氯甲烷，解吸30 min，上机分析。测定结果见表17、表18、表19、表20、表21和表22。实验结果表明，6种不同品牌活性炭的实验室空白均未检出，对丙烯酸酯类吸附效率均大于85%，均符合固体吸附剂法对采样管的要求。

表17 活性炭管A对丙烯酸酯类吸附效率的测定结果

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
1	9.28	9.76	9.32	9.78	9.69	9.62
2	9.36	9.78	9.38	9.80	9.76	9.68
3	9.03	9.50	9.04	9.41	9.37	9.35
4	9.15	9.66	9.23	9.62	9.55	9.49
5	9.37	9.81	9.39	9.83	9.78	9.81
6	9.25	9.75	9.32	9.76	9.65	9.62
平均值	9.24	9.71	9.28	9.70	9.63	9.60
RSD (%)	1.4	1.2	1.4	1.6	1.6	1.7

表18 活性炭管B对丙烯酸酯类吸附效率的测定结果

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
1	9.25	9.71	9.29	9.65	9.62	9.56
2	8.95	9.30	8.93	9.23	9.24	9.22
3	9.05	9.40	9.02	9.35	9.34	9.25
4	9.10	9.50	9.14	9.36	9.45	9.57
5	8.98	9.38	9.01	9.32	9.30	9.27
6	8.58	8.97	8.64	8.93	8.85	8.81
平均值	8.98	9.38	9.01	9.32	9.30	9.27
RSD (%)	2.5	2.6	2.4	2.5	2.8	3.0

表19 活性炭管C对丙烯酸酯类吸附效率的测定结果

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
1	10.0	10.7	10.2	10.8	10.6	10.5
2	9.30	9.86	9.41	9.84	9.72	9.62
3	9.46	9.88	9.52	9.94	9.91	9.91
4	9.16	9.62	9.26	9.65	9.55	9.49
5	9.96	10.6	10.1	10.6	10.5	10.4
6	9.45	9.91	9.59	9.97	9.96	9.95
平均值	9.56	10.1	9.68	10.1	10.0	9.99
RSD (%)	3.6	4.4	3.9	4.4	4.1	4.2

表20 活性炭管D对丙烯酸酯类吸附效率的测定结果

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
1	8.69	9.17	8.83	9.26	9.17	9.14
2	8.83	9.47	9.02	9.49	9.36	9.34
3	8.56	9.07	8.76	9.17	9.02	8.99
4	8.85	9.43	9.05	9.44	9.31	9.23
5	8.71	9.30	8.92	9.31	9.20	9.12
6	8.54	9.19	8.80	9.25	9.10	9.03
平均值	8.70	9.27	8.90	9.32	9.19	9.14
RSD (%)	1.5	1.7	1.4	1.3	1.4	1.4

表21 活性炭管E对丙烯酸酯类吸附效率的测定结果

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
1	9.12	9.71	9.18	9.76	9.59	9.45
2	9.22	9.72	9.26	9.75	9.64	9.47
3	9.89	10.6	10.0	10.7	10.5	10.4
4	9.19	9.79	9.28	9.86	9.72	9.59
5	9.18	9.86	9.29	9.91	9.77	9.61

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
6	9.07	9.71	9.19	9.71	9.62	9.47
平均值	9.28	9.90	9.37	9.95	9.81	9.67
RSD (%)	3.3	3.3	3.4	3.8	3.5	3.8

表22 活性炭管F对丙烯酸酯类吸附效率的测定结果

序号	丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
1	9.56	10.1	9.56	10.0	9.91	9.69
2	9.73	10.3	9.76	10.3	10.1	9.90
3	9.32	9.92	9.37	9.92	9.81	9.64
4	10.1	10.7	10.2	10.8	10.6	10.5
5	9.31	9.74	9.31	9.77	9.64	9.46
6	9.30	9.80	9.28	9.77	9.57	9.34
平均值	9.55	10.1	9.57	10.1	9.95	9.75
RSD (%)	3.3	3.6	3.6	3.7	4.0	4.3

5.3.8 解吸时间的确定

移取浓度为1000 $\mu\text{g/ml}$ 丙烯酸酯类标准溶液10.0 μl ，加入活性炭管中，用大气采样仪以0.5 L/min的流量采集清洁空气40 min。将上述吸附管中吸附剂取出，加入1.00 ml二氯甲烷，在解吸15 min、30 min、45 min、60 min时依次进样分析，比较各组分峰面积变化情况。然后另取一根活性炭管重复上述实验，结果见图3。

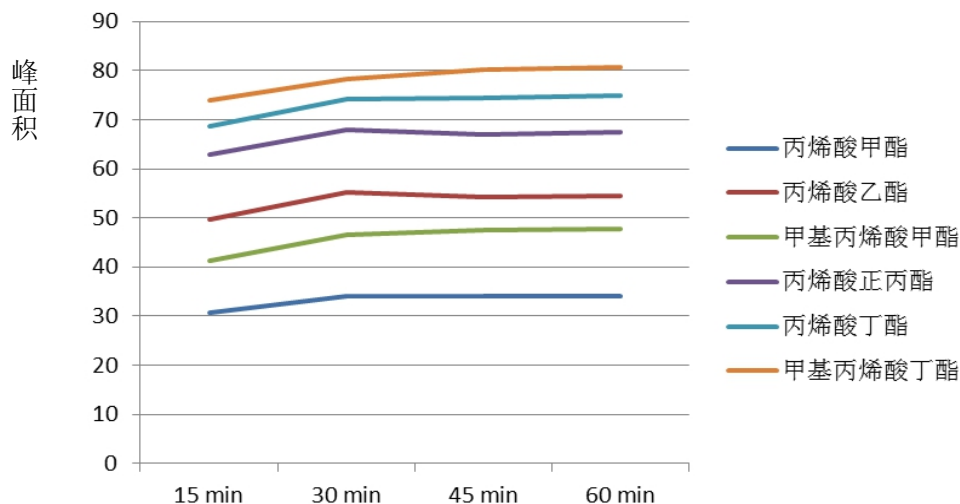


图3 活性炭管对丙烯酸酯类吸附效率的测定结果

从图上可以看出，当解吸时间达到30 min后，各组分基本能解吸完全，故样品的解吸时间为30 min即可。

5.3.8 聚氟乙烯（PVF）等氟聚合物薄膜气袋的选择

本实验参照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）采用聚氟乙烯（PVF）氟聚合物薄膜气袋，考察了气袋常温及80℃恒温条件下空白（见图4，5），结果表明均不对目标化合物产生干扰。同时进行了保存性能实验。其他类型气袋如符合HJ 732-2014保存性能实验，也可以采用。

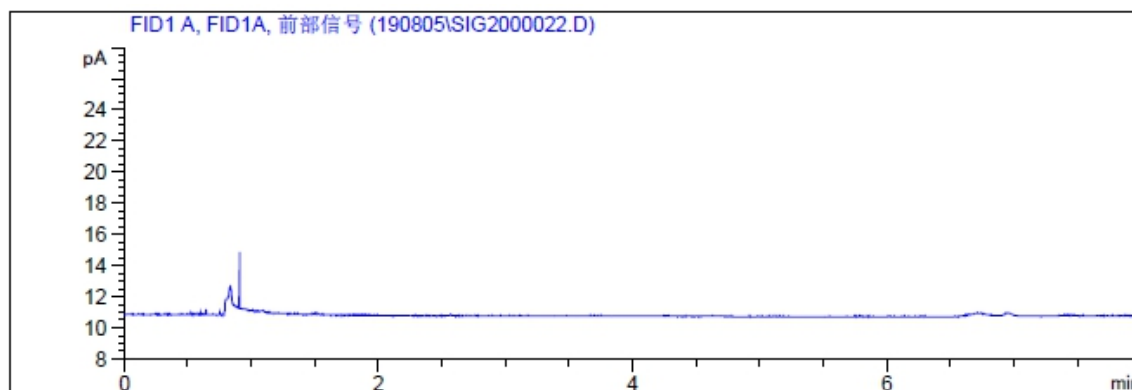


图4 常温下 PVF 气袋空白

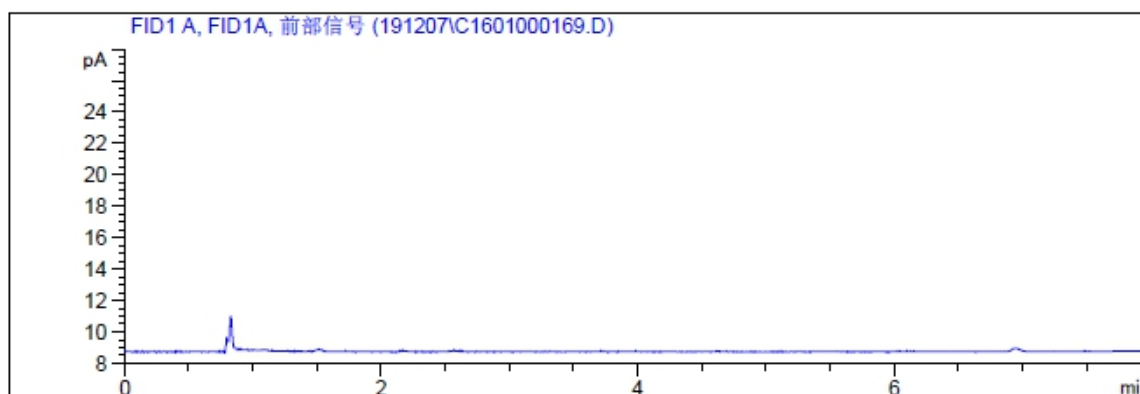


图5 80℃恒温条件下 PVF 气袋空白

另外，根据技术审查会专家意见，编制组补充了不同品牌气袋常温和加热条件下的空白实验。结果显示，在常温下，所测全部4种不同品牌气袋空白测定结果中目标组分均未检出；在加热条件（80℃）下，其中3种不同品牌气袋空白测定结果中目标组分均未检出，1种品牌气袋的加热空白可能干扰甲基丙烯酸甲酯的测定。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样器

空气采样器：能在 0.1 L/min~1.0 L/min 内精确保持流量，流量误差应在±5%以内。

5.4.2 分析仪器

气相色谱仪：具分流/不分流进样口，具氢火焰离子化检测器（FID）。

5.4.3 气相色谱检测器的选择

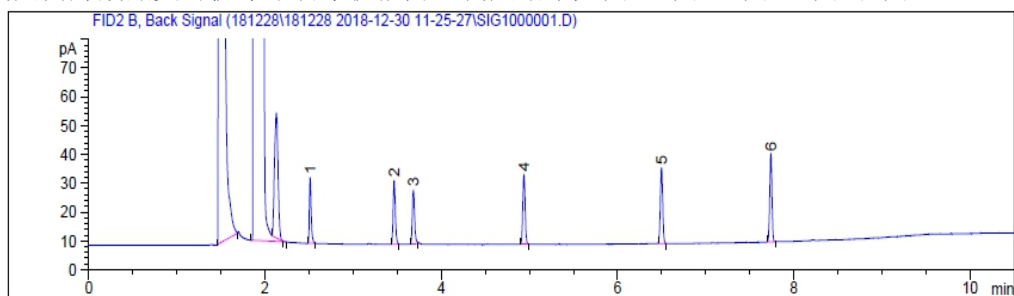
通过国内外文献的查阅，FID检测器适用于丙烯酸类化合物的检测，实验证明使用FID检测器可以获得较为满意的仪器检出限，因此选择FID作为该类化合物的检测器。

5.4.4 色谱柱的选择

色谱柱选择根据相似相容的原则，考虑到丙烯酸酯类属于挥发性有机物，选择膜厚较厚的色谱柱。选择过程中主要关注分离效果、抗干扰情况和分析效率等方面。

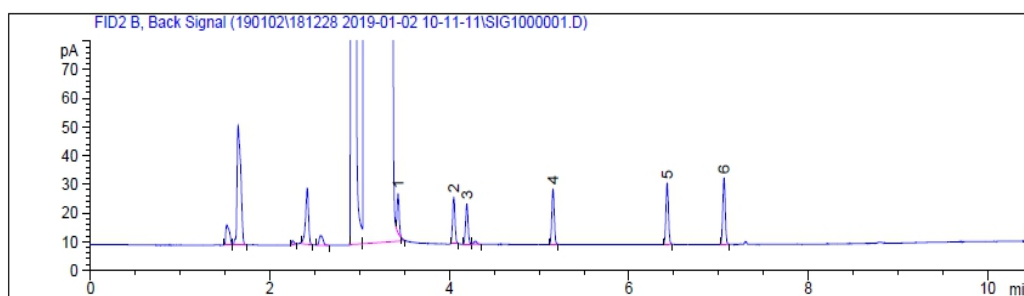
(1) 环境空气和无组织排放监控点空气

经查阅文献资料，与丙烯酸酯类可能共存且干扰其测定主要有乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯。编制组选取了非极性色谱柱DB-1（30 m×0.320 mm×0.50 μm）、中等极性色谱柱DB-35（30 m×0.320 mm×0.50 μm）、极性色谱柱DB-FFAP（30 m×0.320 mm×0.50 μm）以及挥发性有机物专用的色谱柱DB-624（30 m×0.320 mm×1.80 μm）等4种类型色谱柱对丙烯酸酯类的分离分析情况进行测定，同时考察上述4种类型色谱柱测定丙烯酸酯类时抗苯系物干扰能力。测定结果见图6，图7，图8，图9和图10。



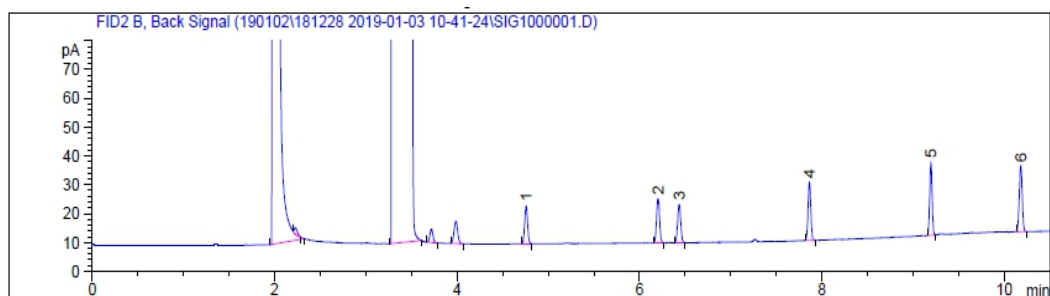
1-丙烯酸甲酯 2-丙烯酸乙酯 3-甲基丙烯酸甲酯 4-丙烯酸丙酯 5-丙烯酸丁酯 6-甲基丙烯酸丁酯

图 6 丙烯酸酯类在 DB-1 上的色谱图



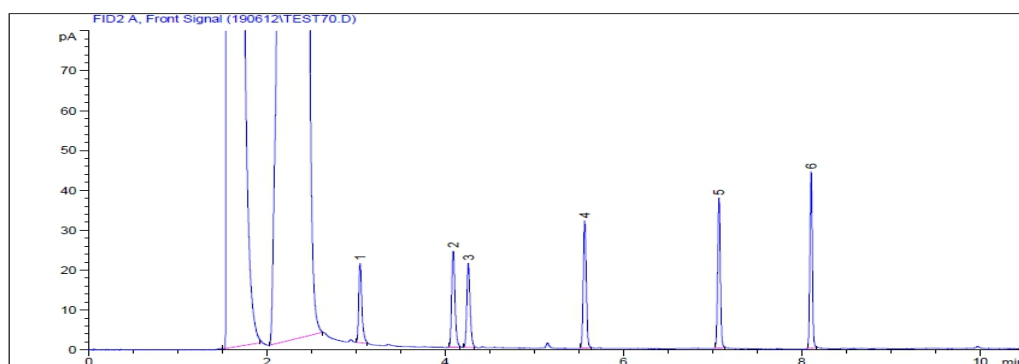
1-丙烯酸甲酯 2-丙烯酸乙酯 3-甲基丙烯酸甲酯 4-丙烯酸丙酯 5-丙烯酸丁酯 6-甲基丙烯酸丁酯

图 7 丙烯酸酯类在 DB-FFAP 上的色谱图



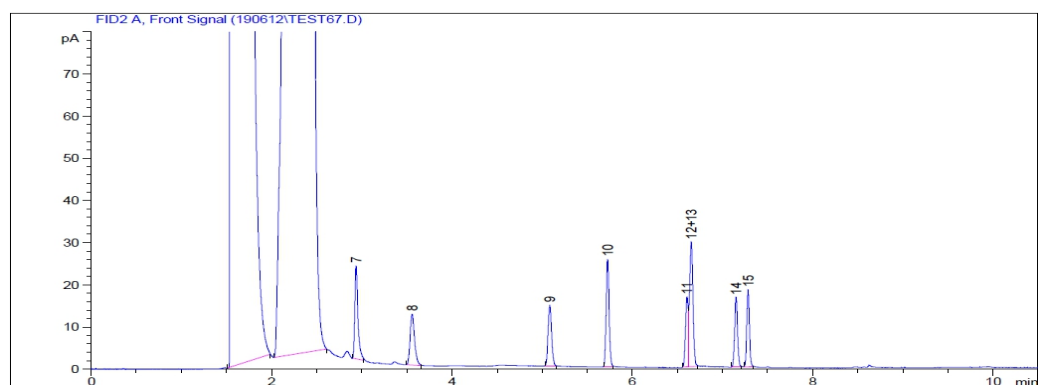
1-丙烯酸甲酯 2-丙烯酸乙酯 3-甲基丙烯酸甲酯 4-丙烯酸丙酯 5-丙烯酸丁酯 6-甲基丙烯酸丁酯

图 8 丙烯酸酯类在 DB-624 上的色谱图



1-丙烯酸甲酯 (3.044 min) 2-丙烯酸乙酯 (4.088 min) 3-甲基丙烯酸甲酯 (4.258 min) 4-丙烯酸丙酯 (5.564 min) 5-丙烯酸丁酯 (7.070 min) 6-甲基丙烯酸丁酯 (8.105 min)

图 9 丙烯酸酯类在 DB-35 上的色谱图



7-乙酸乙酯 (2.935 min) 8-苯 (3.556 min) 9-甲苯 (5.082 min) 10-乙酸丁酯 (5.724 min) 11-乙苯 (6.605 min) 12+13 对+间二甲苯 (6.652 min) 14 邻二甲苯 (7.149 min) 15 苯乙烯 (7.282 min)

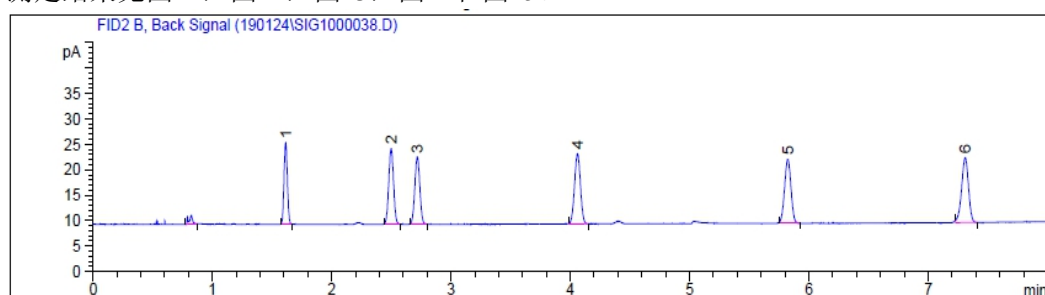
图 10 主要干扰物在 DB-35 上的色谱图

测定结果表明上述4种色谱柱均能有效分离6种丙烯酸酯类目标化合物。但是，DB-1色谱柱上丙烯酸甲酯和乙酸乙酯、丙烯酸丁酯和邻二甲苯不能有效分离。DB-FFAP色谱柱上，丙烯酸甲酯出峰较快，和溶剂峰不能有效分离。DB-624色谱柱上，丙烯酸甲酯和乙酸

乙酯不能有效分离。DB-35色谱柱与上述干扰组分均能有效分离，选择DB-35色谱柱（30 m×0.320 mm×0.50 μm）作为环境空气和无组织排放监控点空气样品分析柱，DB-1色谱柱（30 m×0.320 mm×0.50 μm）可作为验证柱。

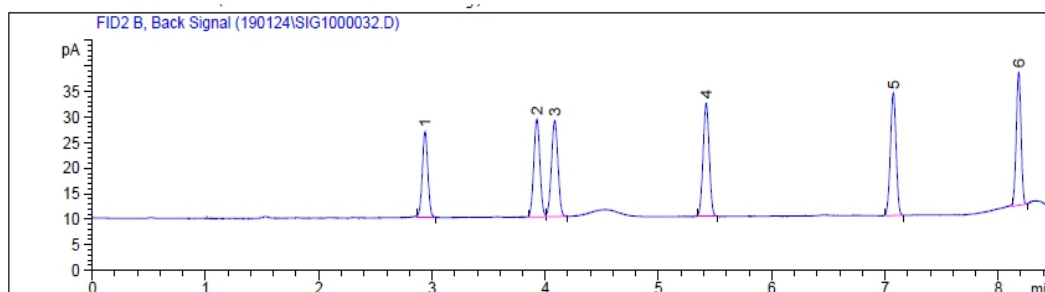
（2）固定污染源废气

色谱柱的柱效和柱容量是决定该柱型能否用于直接气体进样色谱法的基本条件。细毛细管柱其柱效虽然很高，但其柱容量太低。大口径毛细管柱（内径为0.53 mm）柱效略低，但因其柱容量跟填充柱相当，适合用于直接气体进样。编制组选择了4种实验室常用的大口径毛细管色谱柱，包括DB-35（30 m×0.530 mm×1.00 μm），DB-624（30 m×0.530 mm×3.00 μm），DB-FFAP（30 m×0.530 mm×1.00 μm），DB-1（30 m×0.530 mm×1.00 μm），对丙烯酸酯类的分离分析情况进行测定，同时考察上述4种类型色谱柱测定丙烯酸酯类时抗干扰能力。测定结果见图11，图12，图13，图14和图15。



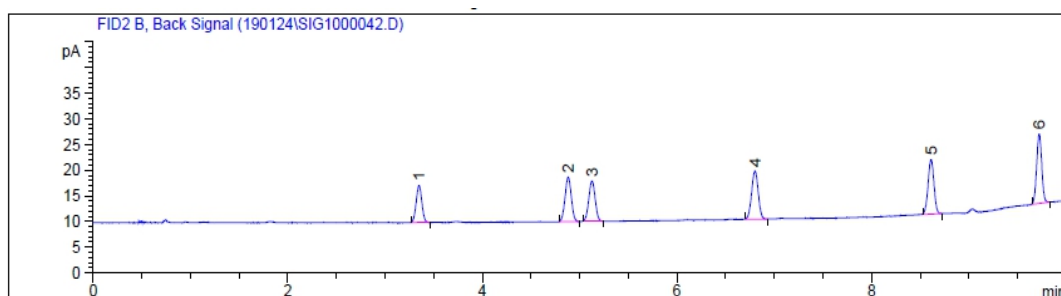
1-丙烯酸甲酯 2-丙烯酸乙酯 3-甲基丙烯酸甲酯 4-丙烯酸丙酯 5-丙烯酸丁酯 6-甲基丙烯酸丁酯

图 11 丙烯酸酯类标气在 DB-1 上的色谱图



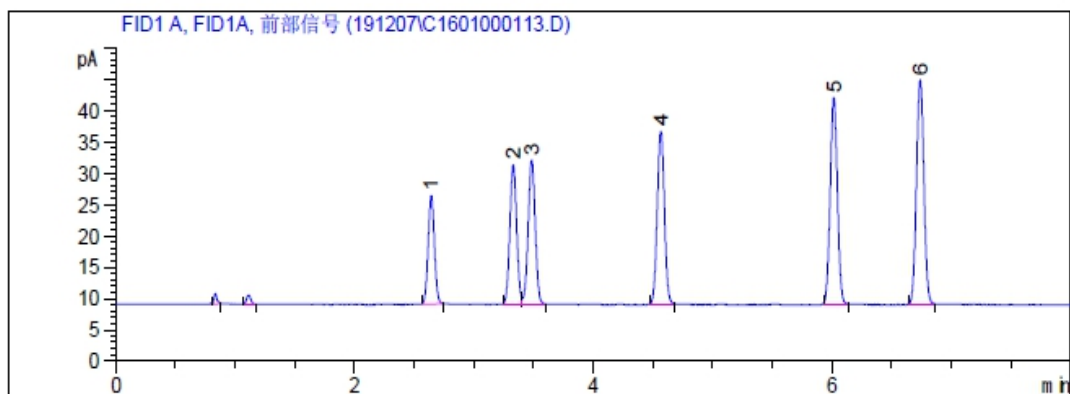
1-丙烯酸甲酯 2-丙烯酸乙酯 3-甲基丙烯酸甲酯 4-丙烯酸丙酯 5-丙烯酸丁酯 6-甲基丙烯酸丁酯

图 12 丙烯酸酯类标气在 DB-35 上的色谱图



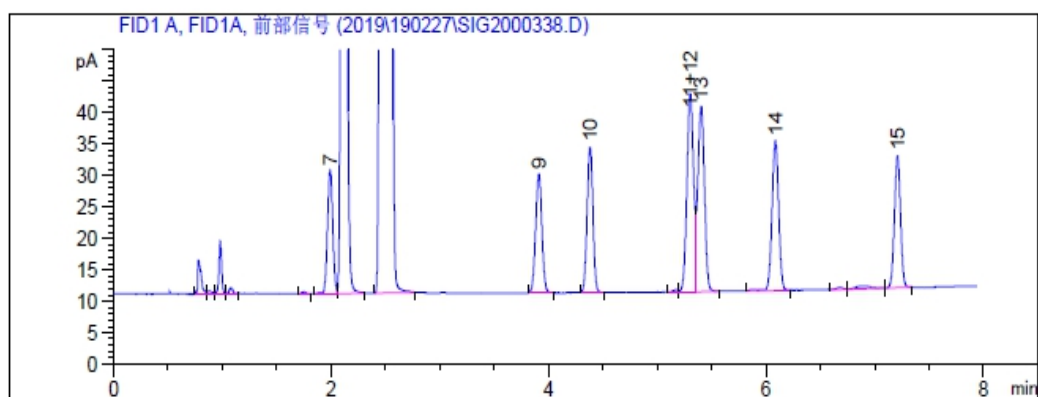
1-丙烯酸甲酯 2-丙烯酸乙酯 3-甲基丙烯酸甲酯 4-丙烯酸丙酯 5-丙烯酸丁酯 6-甲基丙烯酸丁酯

图 13 丙烯酸酯类标气在 DB-624 上的色谱图



1- 丙烯酸甲酯 (2.598 min) 2-丙烯酸乙酯 (3.277 min) 3-甲基丙烯酸甲酯 (3.433 min) 4-丙烯酸丙酯 (4.511 min) 5- 丙烯酸丁酯 (5.960 min) 6-甲基丙烯酸丁酯 (6.685 min)

图 14 丙烯酸酯类标气在 DB-FFAP 上的色谱图



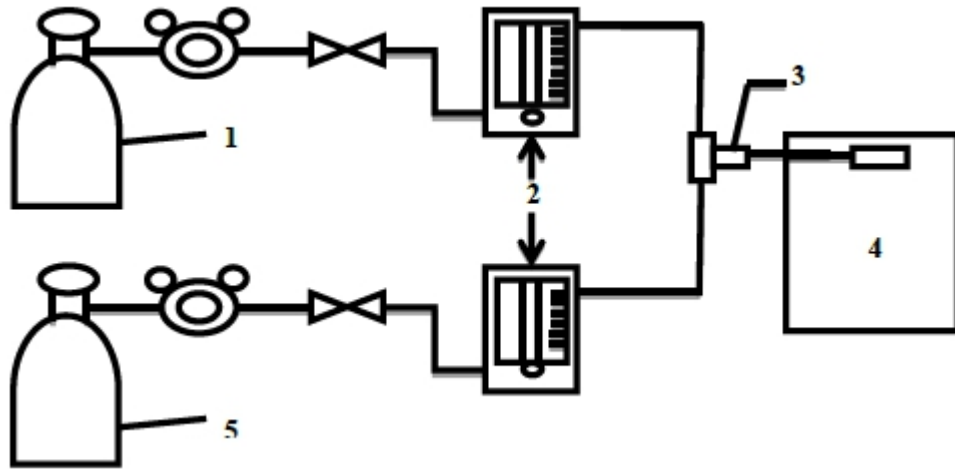
7-乙酸乙酯 (1.990 min) 9-甲苯 (3.908 min) 10- 乙酸丁酯 (4.379 min) 11+12-乙苯+对二甲苯 (5.300 min) 13-间二甲苯 (5.401 min) 14-邻二甲苯 (6.083 min) 15-苯乙烯 (7.205 min)

图 15 主要干扰物在 DB-FFAP 上的色谱图

测定结果表明上述4种色谱柱均能有效分离6种丙烯酸酯类目标化合物。但是，DB-1色谱柱上甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯不能有效分离。DB-35色谱柱上，丙烯酸甲酯和甲苯、丙烯酸丁酯和邻二甲苯不能有效分离。DB-624色谱柱上，丙烯酸丁酯和苯乙烯不能有效分离。DB-FFAP色谱柱上目标化合物和上述干扰组分均能有效分离，最终选择DB-FFAP (30 m×0.530 mm×1.00 μm) 作为色谱柱作为固定污染源废气样品分析柱，DB-1 (30 m×0.530 mm×1.00 μm) 可作为验证柱。

5.4.5 气体稀释装置

在配制校准曲线系列时，可使用气体稀释装置，精度达到或优于3%，如图16。



1—标准气体或样品；2—经校正的质量流量计；3—T型连接器；4—采样气袋；5—稀释气体

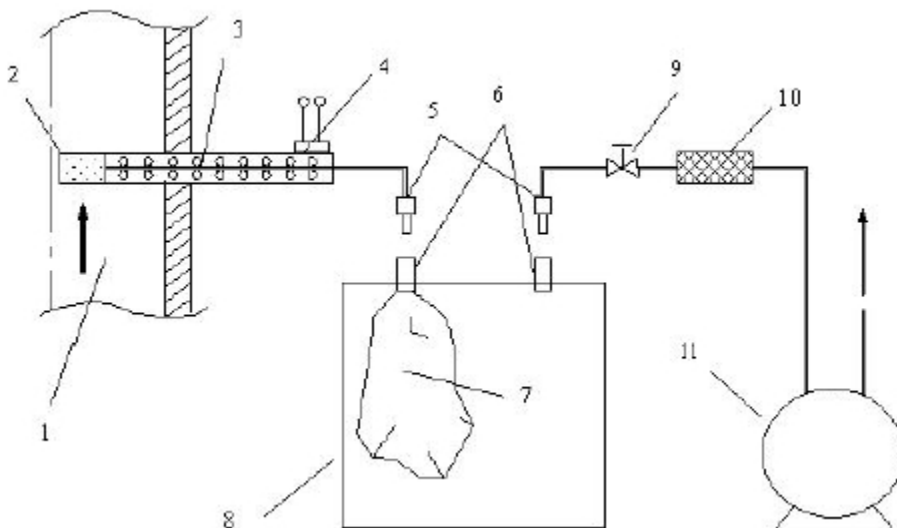
图 16 气体稀释装置图

5.4.6 烘箱

烘箱在本标准中的使用目的为使气袋中液滴转化为气态，一般情况下，液滴的主要成分分为水（沸点 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。另外，当采样袋需要进行烘箱加热时，加热温度不易过高，避免采样袋受热变形。因此，为保险起见，本标准规定烘箱的温度达到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即可，精度 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.7 采样系统的确定

根据专家意见和实验结果，本标准固定污染源废气的采样内容与《固定污染源废气挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）保持一致，建立了真空箱-气袋采样系统，见图17。该方法操作简单，对设备要求不高，具有普遍适用性，可以全国范围内推广。



1-排放管道；2-玻璃棉过滤头；3-Teflon 采样管；4-加热采样管；5-快速连接阳头；6-快速连接阴头；7-采样气袋；8-真空箱；9-阀门；10-活性炭过滤器；11-抽气泵

图 17 气体采样装置

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

5.5.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气

(1) 采样流量确定

采用动态稀释仪配置浓度为1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气，分别以不同流量（0.1 L/min、0.2 L/min、0.5 L/min、0.8 L/min和1.0 L/min）通过活性炭管，采集5 L标气。每个流量平行测定3次。测定结果见表23，表24，表25，表26和表27。比较加标回收率确定最佳采样流量。实验结果表明5种流量条件下，丙烯酸酯类回收率差异不大（图18）。考虑工作效率，故环境空气和无组织排放监控点空气采样流量可设置为0.2 L/min~0.5 L/min。

表23 采样流量为0.1 L/min时活性炭采样管吸附丙烯酸酯类测定结果

组分	理论量 (μg)	测定结果 (μg)			平均值 (μg)	平均回收率 (%)	RSD(%)
		1	2	3			
丙烯酸甲酯	20.2	19.6	17.6	19.5	18.9	93.4	5.8
丙烯酸乙酯	23.5	24.6	22.6	23.1	23.4	99.6	4.6
甲基丙烯酸甲酯	23.2	23.0	21.1	21.6	21.9	94.3	4.4
丙烯酸正丙酯	25.1	25.0	23.6	22.9	23.8	94.8	4.5
丙烯酸丁酯	27.5	24.7	23.3	22.6	23.5	85.6	4.5
甲基丙烯酸丁酯	29.4	25.8	24.3	23.5	24.5	83.4	4.7

表24 采样流量为0.2 L/min时活性炭采样管吸附丙烯酸酯类测定结果

组分	理论量 (μg)	测定结果 (μg)			平均值 (μg)	平均回收率 (%)	RSD(%)
		1	2	3			
丙烯酸甲酯	20.2	16.4	18.2	20.5	18.3	90.7	11
丙烯酸乙酯	23.5	20.7	25.1	26.9	24.2	103	13
甲基丙烯酸甲酯	23.2	19.4	23.7	25.4	22.8	98.3	14
丙烯酸正丙酯	25.1	21.3	26.3	27.8	25.1	100	13
丙烯酸丁酯	27.5	21.3	26.0	27.7	25.0	90.8	13
甲基丙烯酸丁酯	29.4	22.5	27.5	28.8	26.1	89.2	13

表25 采样流量为0.5 L/min时活性炭采样管吸附丙烯酸酯类测定结果

组分	理论量 (μg)	测定结果 (μg)			平均值 (mg/L)	平均回收率 (%)	RSD(%)
		1	2	3			
丙烯酸甲酯	20.2	18.8	16.6	19.0	18.1	89.7	7.3
丙烯酸乙酯	23.5	24.5	22.2	23.7	23.5	99.8	5.1
甲基丙烯酸甲酯	23.2	23.1	20.8	22.2	22.0	95.0	5.3

组分	理论量 (μg)	测定结果 (μg)			平均值 (mg/L)	平均回收率 (%)	RSD(%)
		1	2	3			
丙烯酸正丙酯	25.1	25.5	23.3	24.5	24.4	97.3	4.5
丙烯酸丁酯	27.5	25.5	23.2	24.6	24.4	88.8	4.7
甲基丙烯酸丁酯	29.4	26.8	24.6	25.9	25.8	87.6	4.4

表26 采样流量为0.8 L/min时活性炭采样管吸附丙烯酸酯测定结果

组分	理论量 (μg)	测定结果 (μg)			平均值 (mg/L)	平均回收率 (%)	RSD(%)
		1	2	3			
丙烯酸甲酯	20.2	18	14.3	17.7	16.7	82.5	12.3
丙烯酸乙酯	23.5	21.3	17.9	20.9	20.0	85.2	9.3
甲基丙烯酸甲酯	23.2	24	20.5	24.1	22.9	98.6	9.0
丙烯酸正丙酯	25.1	23.7	20.3	23.4	22.5	89.5	8.4
丙烯酸丁酯	27.5	25.8	22	25.4	24.4	88.7	8.6
甲基丙烯酸丁酯	29.4	26.2	20.2	25.7	24.0	81.7	13.9

表27 采样流量为1.0 L/min时活性炭采样管吸附丙烯酸酯测定结果

组分	理论量 (μg)	测定结果 (μg)			平均值 (mg/L)	平均回收率 (%)	RSD(%)
		1	2	3			
丙烯酸甲酯	20.2	16.3	18.9	16.5	17.2	85.3	8.4
丙烯酸乙酯	23.5	22.2	22.7	21	22.0	93.5	4.0
甲基丙烯酸甲酯	23.2	25	25.8	23.7	24.8	107	4.3
丙烯酸正丙酯	25.1	25.6	25.5	23.8	25.0	99.5	4.1
丙烯酸丁酯	27.5	28.4	27.4	26.1	27.3	99.3	4.2
甲基丙烯酸丁酯	29.4	29.5	25.6	26	27.0	92.0	7.9

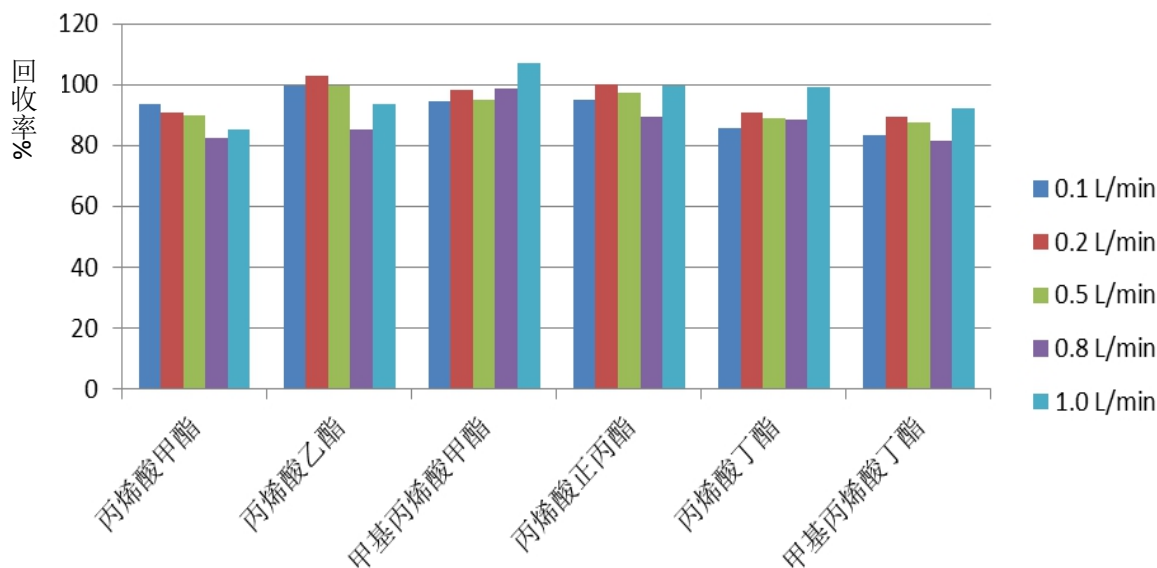


图 18 丙烯酸酯类不同采样流量下的回收率

(2) 穿透实验

自制装置配制浓度 $10.0 \mu\text{mol/mol}$ 相对湿度约80%的丙烯酸酯类标准气，通过2根串联的活性炭采样管，分别采样20 min、40 min和60 min。第1根活性炭管前后端分别解吸，第2根前后端混在一起解吸，解吸溶液经气相色谱分析。分析结果见表28。

自制装置（如图19）配制标气过程如下：动态稀释仪（Entech 4600）将 $100.0 \mu\text{mol/mol}$ 丙烯酸酯类标气稀释成浓度约 $33.3 \mu\text{mol/mol}$ 的标准气，以 0.15 L/min 流量从动态稀释仪出口流出，进入三通。另一路气为高纯氮气，通过2个串联玻板吸收管（增加湿度）后，进入三通与标气混合后，使用质量流量计控制三通出口的流量为 0.5 L/min ，标气浓度约 $10.0 \mu\text{mol/mol}$ ，湿度计测得湿度约80%。

结果表明，采样时间从20 min增至60 min，后活性炭采样管6种丙烯酸酯类均未检出，前活性炭采样管后端除丙烯酸甲酯有检出（占该管前端测定结果的0.4%），其他组分均未检出。因此相对湿度80%、含有6种浓度为 $10.0 \mu\text{mol/mol}$ 丙烯酸酯类的标气，采用活性炭采样管富集时，采样体积30 L未发生穿透。

表28 活性炭采样管穿透实验结果

吸附端	采样时间 (min)	活性炭管测定结果 (μg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
前管 A 端	20	377	438	439	473	449	374
前管 B 端		0	0	0	0	0	0
后管		0	0	0	0	0	0
前管 A 端	40	734	864	867	950	943	830
前管 B 端		0	0	0	0	0	0
后管		0	0	0	0	0	0
前管 A 端	60	1081	1315	1317	1458	1463	1302
前管 B 端		4.7	0	0	0	0	0

吸附端	采样时间 (min)	活性炭管测定结果 (μg)					
		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
后管		0	0	0	0	0	0

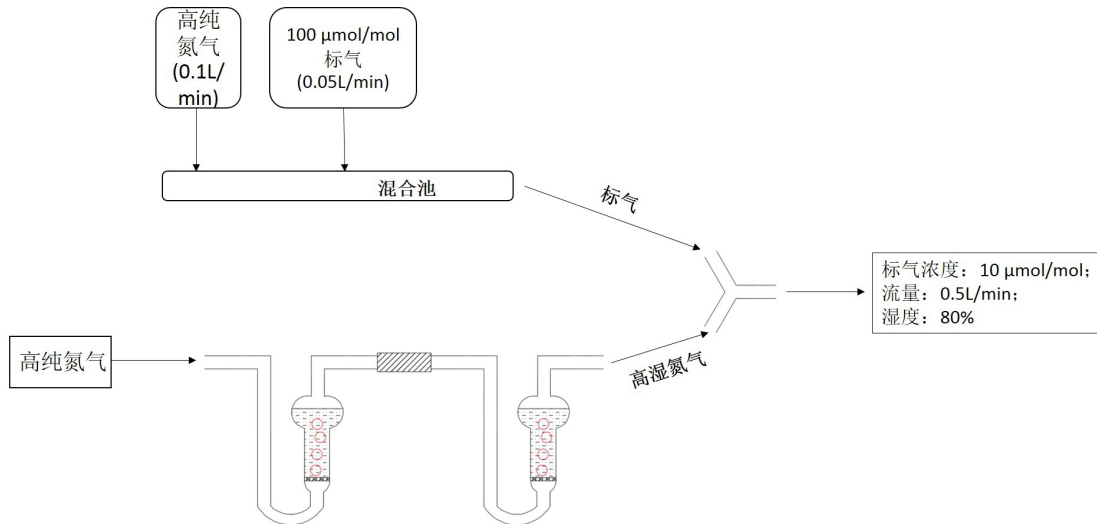


图 19 自制装置配置高湿度标气示意图

(3) 采样方法

采样前应对采样器进行流量校准。在采样现场，将一支采样管（5.3.5）敲开两端，与采样器（5.4.1）相连（A段为气体入口），检查采样系统的气密性，调整采样装置流量至0.5 L/min，此采样管仅作为调节流量用。

敲开用于采样的活性炭采样管的两端，与采样器相连（A段为气体入口）。在采集样品过程中应随时检查流量，并保持流量0.5 L/min，采样40 min。采样结束后，取下采样管，立即密封。记录采样点位、时间、环境温度、大气压、采样开始流量、采样结束流量和采样管编号等信息。样品采集其他要求和注意事项参照HJ 194-2017和HJ/T 55-2000的相关规定执行。

5.5.1.2 固定污染源废气

固定污染源废气中的丙烯酸酯类用聚氟乙烯（PVF）等氟聚合物薄膜气袋手工采集。采样系统的安装、采样步骤按照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）中的有关规定执行。固定污染源废气采样位置、采样频次和采样时间的确定和采样操作执行GB/T 16157-1996、HJ/T 397-2007和HJ 732-2014的有关规定。

5.5.2 样品的运输和保存

5.5.2.1 环境空气和无组织排放监控点空气

环境空气和无组织排放监控点空气样品参照《工作场所空气有毒物质测定 第127部分：丙烯酸酯类》（GBZ/T 300.127-2017）中样品保存相关要求。样品经活性炭吸附后，封闭活性炭管的进出气口，直立置于清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存7 d。通过

编制组对丙烯酸酯类在活性炭采样管中稳定性的研究证明，活性炭采样管在常温下可以稳定保存不少于 7 d。

实验方法如下：取 6 组×2 支活性炭采样管，以 10 μl 微量进样器分别注入浓度为 1000 μg/ml 的含 6 种丙烯酸酯类标准溶液 10.0 μl（即 10.0 μg），静置平衡 40 min 后将采样管连接于大气采样器上分别以 0.5 L/min 流量模拟大气采样 40 min，采集好的样品两端密封后常温保存 1 d、3 d、5 d、7 d、10 d、15 d。然后将采样管中活性炭取出，以 1.00 ml 二氯甲烷解吸，考察丙烯酸酯类于活性炭上保存过程中样品的稳定性。稳定性测试结果见表 29（以加标回收率表示）。

表29 活性炭采样管样品稳定性实验结果

名称	平均回收率 (%)					
	1 d	3 d	5 d	7 d	10 d	15 d
丙烯酸甲酯	104	99.5	97.0	96.5	112	100
丙烯酸乙酯	102	104	97.5	94.0	107	104
甲基丙烯酸甲酯	99.9	104	96.3	93.8	106	102
丙烯酸丙酯	100	105	97.5	94.5	104	101
丙烯酸丁酯	99.9	104	97.8	95.3	103	102
甲基丙烯酸丁酯	99.2	104	96.5	93.8	103	99.3

5.5.2.2 固定污染源废气

(1) 样品保存实验

样品的运输保存按照 HJ 732-2014 的要求，采样后气袋样品应迅速放入避光保温的容器内保存，直至样品分析前取出。实验室采用测定常温和加热条件下（80℃恒温）10.0 μmol/mol 丙烯酸酯类标准气在气袋中保存 2 h、8 h、12h、24 h 的浓度，结果见表 30。测定结果表明，常温下保存的样品，在 24 h 内衰减缓慢，在温度高的条件下，样品损失加快，因此气袋样品应在常温下保存，须及时进行分析，24 h 内进行测定。

表30 丙烯酸酯类标准气保存时间实验数据（μmol/mol）

化合物	2 h		8 h		12 h		24 h	
	常温	80℃恒温	常温	80℃恒温	常温	80℃恒温	常温	80℃恒温
丙烯酸甲酯	9.29	7.97	9.61	7.28	9.41	6.51	8.39	2.43
丙烯酸乙酯	9.39	8.43	9.69	8.05	9.49	7.50	8.40	3.75
甲基丙烯酸甲酯	9.37	8.42	9.67	8.06	9.46	7.53	8.38	3.86
丙烯酸丙酯	9.54	8.45	9.69	8.09	9.41	7.61	8.11	4.04
丙烯酸丁酯	9.92	8.38	9.78	7.83	9.30	7.30	7.67	3.61
甲基丙烯酸丁酯	10.8	9.07	10.4	8.53	9.71	8.02	7.98	4.49

(2) 湿度对标准气和样品保存的影响

考虑到实际样品可能有一定含湿量，编制组考察了含湿量对样品保存的影响。具体做

法如下：取2组1 L气袋，注入浓度为10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的丙烯酸酯类标准气，一组气袋常温保存，另一组气袋注入0.20 ml纯水。分别测定保存2 h、8 h、12 h、24 h、32 h、48 h时的浓度。其中注入纯水的气袋在测定前放入80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱加热至加热液滴凝结现象消除后，迅速取出气袋取样分析。测定结果（表31）表明，保存时间为24 h时高湿条件下标气测定结果比相同条件下干标气浓度相差不超过10%，样品中过饱和的水蒸气不会对样品保存和测定产生明显影响。

表31 湿度对丙烯酸酯类标准气保存影响实验数据（ $\mu\text{mol/mol}$ ）

化合物	2 h		8 h		12 h		24 h		32 h		48 h	
	干标气	高湿标气 1	干标气	高湿标气 2	干标气	高湿标气 3	干标气	高湿标气 4	干标气	高湿标气 5	干标气	高湿标气 6
丙烯酸甲酯	9.93	9.62	9.94	8.95	9.32	9.53	8.19	8.63	7.68	8.55	6.73	7.98
丙烯酸乙酯	9.95	9.73	9.99	8.94	9.38	9.51	8.18	8.54	7.65	8.36	6.55	7.75
甲基丙烯酸甲酯	9.96	9.73	9.99	8.91	9.38	9.46	8.16	8.50	7.64	8.32	6.53	7.71
丙烯酸丙酯	9.97	9.73	9.90	8.88	9.33	9.46	7.85	8.20	7.30	8.03	5.97	7.36
丙烯酸丁酯	10.0	9.90	9.77	9.01	9.40	9.74	7.52	7.90	6.93	7.90	5.31	7.22
甲基丙烯酸丁酯	10.1	10.5	10.0	9.46	10.2	10.6	7.91	8.08	7.35	8.29	5.45	7.70

考虑到实验室工作效率，并结合HJ 732-2014的有关规定，最终确定气袋样品为常温保存，并在24 h内完成测定。在样品分析前须观察样品气袋内壁，如果有液滴凝结现象，则应将气袋放入烘箱中，确认加热液滴凝结现象消除后，迅速取出气袋取样分析；如无液滴凝结现象，则室温直接进样。

根据技术审查会专家意见，补充进行了加热温度和加热时间优化实验。取1 L气袋，注入浓度为10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的丙烯酸酯类标准气，同时注入一定体积纯水，加热温度选择50 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 和100 $^{\circ}\text{C}$ （根据各温度对应饱和水蒸气的密度和注入气体的体积，估算注入纯水的量分别为100 μl 、200 μl 和400 μl ）。考察湿度饱和条件下加热至液滴消失所需时间及加热对样品测定结果的影响。测定结果见表32。实验结果表明，加热温度越高，液滴气化所需时间越短；3种条件下所有组分测定结果回收率均大于75%。考虑到加热温度越高，加热时间越长，气袋越容易变形，同时增加目标组分的渗透损失；对于气袋内有液滴的样品，建议选择加热温度50 $^{\circ}\text{C}$ 以上，加热时间视具体含湿量而定。

表32 不同加热条件下气袋中标气的测定结果（ $\mu\text{mol/mol}$ ）

名称	加热条件		
	50 $^{\circ}\text{C}$ +60 min	80 $^{\circ}\text{C}$ +30 min	100 $^{\circ}\text{C}$ +20 min
丙烯酸甲酯	8.24	8.37	8.49
丙烯酸乙酯	8.28	8.42	8.66
甲基丙烯酸甲酯	8.28	8.44	8.66
丙烯酸正丙酯	8.14	8.38	8.38
丙烯酸丁酯	7.88	8.36	7.77
甲基丙烯酸丁酯	7.92	8.58	7.52

5.5.3 试样的制备

(1) 环境空气和无组织排放监控点空气：将采集好的采样管中活性炭取出，放入样品瓶中，加入1.00 ml二氯甲烷密闭，轻轻振动，在室温下解吸30 min后，待测。

(2) 固定污染源废气：在样品分析之前须观察样品气袋内壁，如果有液滴凝结现象，则应将气袋放入烘箱中加热，确认液滴凝结现象消除后，迅速取出气袋取样分析；如无液滴凝结现象，则室温直接进样。

5.5.4 空白试样制备

(1) 环境空气和无组织排放监控点空气：每次采集样品均应至少带一个空白试样，即将同批制备好的采样管带至采样现场，打开其两端，不进行采样，持续一个采样周期，采样结束后，同采样的采样管一样封闭两端，将其置于密闭容器中带回实验室，按照与5.5.3相同步骤制备空白试样。

(2) 固定污染源废气：取样品采集同批次的一个气袋，在实验室内用氮气注满带到采样现场但不进行样品采集，按照样品的保存相同步骤对运输空白样品进行保存，随样品一起运回实验室分析。按照与5.5.3相同步骤制备空白试样。

5.6 分析步骤

5.6.1 环境空气和无组织排放监控点空气

(1) 色谱分析条件

进样口温度：200 ℃；检测器（FID）温度：250 ℃；色谱柱：DB-35（30 m×0.320 mm×0.50 μm）；柱温：始温40 ℃保持2 min，以12 ℃/min速率升温至100 ℃，再20 ℃/min速率升温至150 ℃保持1 min。载气：氮气，流量2.5 ml/min；燃烧气：氢气，流量40 ml/min；助燃气：空气，流量300 ml/min；尾吹气：氮气，流量：15 ml/min。进样模式：分流进样，分流比5:1。进样量：1.0 μl。

当样品基质复杂时，可采用另一支极性不同的色谱柱DB-1（30 m×0.320 mm×0.50 μm）进行双柱定性，也可采用质谱定性。

(2) 校准

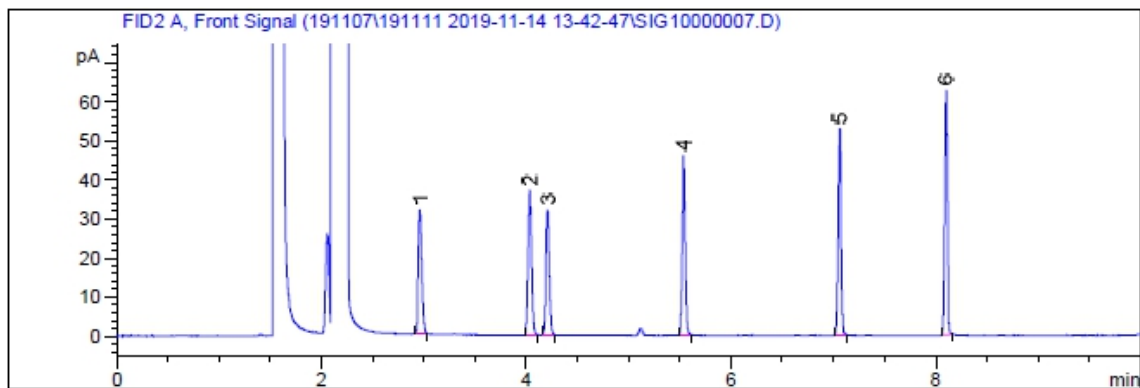
分别取适量的标准贮备液（5.3.2），稀释到1.00 ml的二氯甲烷中，配制质量浓度依次为2.0 μg/ml、5.0 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml、40.0 μg/ml和80.0 μg/ml的校准系列。按照上述分析条件，将气相色谱仪调整至最佳测定状态，从低浓度到高浓度依次进样测定，建立目标化合物的质量浓度对响应值的校准曲线，如表33所示。

表33 环境空气和无组织排放监控点空气的校准曲线数据表

名称	标准系列	标准系列					
		1	2	3	4	5	6
	含量（μg/ml）	2.0	5.0	10.0	20.0	40.0	80.0
丙烯酸甲酯	峰面积	2.81	6.84	13.8	26.8	53.3	107.2

名称	标准系列	标准系列					
		1	2	3	4	5	6
	含量 (µg/ml)	2.0	5.0	10.0	20.0	40.0	80.0
	校准曲线	Y=1.34x+0.16, r=0.9999					
丙烯酸乙酯	峰面积	3.38	8.16	16.3	31.6	62.6	125.5
	校准曲线	Y=1.56x+0.36, r=0.9999					
甲基丙烯酸甲酯	峰面积	2.99	7.21	14.4	27.8	54.9	110.0
	校准曲线	Y=1.37x+0.40, r=0.9999					
丙烯酸丙酯	峰面积	3.96	9.56	19	36.8	72.6	145.6
	校准曲线	Y=1.81x+0.51, r=0.9999					
丙烯酸丁酯	峰面积	4.31	10.3	20.6	39.9	78.7	157.9
	校准曲线	Y=1.97x+0.53, r=0.9999					
甲基丙烯酸丁酯	峰面积	4.58	11	22	42.3	83.9	169
	校准曲线	Y=2.10x+0.43, r=0.9999					

(3) 标准样品色谱图



组分出峰顺序：1—丙烯酸甲酯；2—丙烯酸乙酯；3—甲基丙烯酸甲酯；4—丙烯酸丙酯；5—丙烯酸丁酯；6—甲基丙烯酸丁酯

图 20 丙烯酸酯类溶剂解吸的标准色谱图

(4) 测定

试样按照与绘制校准曲线相同的气相色谱分析条件进行测定。当样品浓度超出校准曲线上限时，应对样品进行稀释后再测定。

1) 定性分析

根据标准色谱图组分的保留时间进行定性。如有干扰，可以采用双柱或气质联机辅助定性。

2) 定量分析

根据目标物的响应值，用校准曲线计算试样中目标物的质量浓度。

3) 空白试验

取空白吸附管用二氯甲烷解吸后，按照气相色谱参考条件5.6.1 (1) 进行测定。

(5) 方法检出限的确定过程

按照样品分析的全部步骤，对浓度（含量）为估计方法检出限2~5倍的样品进行重复7次平行测定，计算7次平行测定的标准偏差和方法检出限。按公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算检出限（在99%的置信区间，此时 $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ）。

其中：MDL—方法检出限； $t_{(n-1, 0.99)}$ —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；S—n次平行测定的标准偏差。

制备7份加标量为1.0 mg/L的空气加标样品并进行分析。计算7次平行测定的标准偏差和方法检出限。6种目标物的方法检出限和测定下限见表34。

表34 环境空气和无组织排放监控点空气的方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸丙酯	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸丁酯
测定结果 (μg)	1	1.06	0.74	0.81	0.79	0.78	1.00
	2	1.19	0.77	0.81	0.8	0.79	1.01
	3	1.16	0.79	0.87	0.86	0.80	1.05
	4	1.12	0.82	0.82	0.84	0.83	0.97
	5	1.10	0.84	0.94	0.89	0.87	1.09
	6	1.08	0.79	0.88	0.85	0.85	1.07
	7	1.06	0.75	0.81	0.80	0.79	0.99
平均值 (μg)		1.11	0.79	0.85	0.83	0.82	1.03
标准偏差 (μg)		0.050	0.036	0.050	0.037	0.035	0.045
t 值		3.143					
检出限 (μg)		0.16	0.2	0.16	0.2	0.2	0.2
环境空气和无组织排放监控点空气检出限 (采样体积 20 L 计, mg/m ³)		0.008	0.01	0.008	0.01	0.01	0.01
环境空气和无组织排放监控点空气测定下限 (采样体积 20 L, mg/m ³)		0.032	0.04	0.032	0.04	0.04	0.04

(6) 精密度和准确度的确定

采用活性炭采样管采集不同浓度的标准气的方法考察方法精密度和准确度。方法如下：3组×6支活性炭采样管，采集由动态稀释仪配置的低、中、高3种浓度的丙烯酸酯类标准气。采样流量0.5 L/min，采样时间40 min。按照标准方法的分析步骤测定，分别计算不同浓度样品的平均值、相对标准偏差，结果见表35。

表35 活性炭采样管富集标准气的精密度和准确度

名称	标气浓度 (μmol/mol)	解吸液测定结果 (μg)						平均值 (μg)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)	理论浓度 (μg)
		1	2	3	4	5	6				
丙烯酸甲酯	0.05	3.48	3.52	3.66	4.42	3.56	3.50	3.69	9.8	96.1	3.84
	0.20	14.5	13.1	12.8	13.5	16.2	13.8	14.0	8.8	91.0	15.4
	0.60	36.1	37.2	38.5	38.7	39.3	37.9	38.0	3.0	82.3	46.1
丙烯酸	0.05	4.63	4.6	4.67	4.54	4.66	4.67	4.63	1.1	104	4.47

名称	标气浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	解吸液测定结果 (μg)						平均值 (μg)	相对标准 偏差 (%)	回收 率 (%)	理论浓 度 (μg)
		1	2	3	4	5	6				
乙酯	0.20	18.5	16.9	16.6	17.4	18.4	17.8	17.6	4.4	98.5	17.9
	0.60	45.5	47.3	48.2	48.6	49.3	48.0	47.8	2.7	89.2	53.6
甲基丙 烯酸甲 酯	0.05	4.63	4.6	4.68	4.52	4.65	4.59	4.61	1.2	103	4.47
	0.20	18.4	16.7	16.4	17.4	17	17.6	17.3	4.1	96.5	17.9
丙烯酸 丙酯	0.05	5.13	5.13	4.99	5.06	5.21	5.22	5.12	1.7	101	5.09
	0.20	20.6	18.7	18.6	19.5	18.6	19.7	19.3	4.2	94.6	20.4
丙烯酸 丁酯	0.05	5.20	5.24	4.79	5.24	5.45	5.39	5.22	4.4	90.8	5.75
	0.20	21.8	19.8	19.8	21.1	24.3	20.8	21.3	7.9	92.5	23
甲基丙 烯酸丁 酯	0.05	55.7	57.0	59.1	58.5	59.6	60.0	58.3	2.8	84.9	68.7
	0.20	22.6	21.5	21.9	23.1	22.9	22.6	22.4	2.7	88.3	25.4
甲基丙 烯酸丁 酯	0.05	62.2	63.0	66.4	63.7	67.0	68.3	65.1	3.8	85.5	76.2
	0.60	5.20	5.26	4.77	5.70	5.89	5.82	5.44	8.0	85.7	6.35

采用活性炭采样管加液标后模拟采样的方法考察方法的精密度和准确度。方法如下：取活性炭采样管，注入一定体积丙烯酸酯类混合标准溶液（浓度为1000 $\mu\text{g/mL}$ ），静置平衡40 min后，以流量0.5 L/min，采集干净环境空气，采样时间40 min。按上述方法制备低、中、高3种水平的加标样品各6根。按照标准方法的分析步骤测定，分别计算不同加标量样品的平均值、相对标准偏差和加标回收率，结果见表36。

表36 活性炭采样管加液标模拟采样的精密度和准确度

名称	加标量 (μg)	解吸液测定结果 (μg)						平均值 (μg)	相对标准偏 差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
丙烯酸甲 酯	2.00	2.20	2.15	2.16	2.04	2.18	2.12	2.14	2.6	107
	40.0	34.9	35.8	36.1	35.6	42.5	36.3	36.9	7.7	92.2
	80.0	67.7	67.9	70.1	71.7	71.9	72.7	70.3	3.0	87.9
丙烯酸乙 酯	2.00	1.86	1.85	1.84	1.77	1.79	1.76	1.81	2.4	90.6
	40.0	34.0	35.2	35.4	35.6	41.9	35.5	36.3	7.8	90.7
	80.0	69.6	72.7	72.8	75.2	74.6	75.9	73.5	3.1	91.8
甲基丙 烯酸甲 酯	2.00	1.85	1.82	1.84	1.75	1.78	1.75	1.80	2.5	89.9
	40.0	33.3	34.8	34.8	35.0	41.4	34.9	35.7	8.0	89.2
	80.0	66.6	69.3	69.3	71.7	71.0	71.9	70.0	2.9	87.4
丙烯酸丙 酯	2.00	1.95	1.90	1.90	1.81	1.84	1.83	1.87	2.9	93.6
	40.0	34.4	36.0	36.1	36.6	42.9	36.2	37.0	8.1	92.5
	80.0	69.4	73.2	72.9	75.3	74.7	76.1	73.6	3.2	92.0
丙烯酸 丁酯	2.00	2.10	2.06	2.06	1.97	2.03	2.01	2.04	2.2	102
	40.0	33.9	35.9	35.9	36.7	43.0	36.0	36.9	8.5	92.2
	80.0	68.3	72.3	71.8	74.3	73.7	75.0	72.6	3.3	90.7
甲基丙 烯酸丁 酯	2.00	1.94	1.90	1.91	1.82	1.84	1.82	1.87	2.8	93.6
	40.0	34.1	36.3	36.3	37.2	43.6	36.4	37.3	8.7	93.2

名称	加标量 (μg)	解吸液测定结果 (μg)						平均值 (μg)	相对标准偏 差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	80.0	67.6	71.6	71.1	73.6	73.0	74.3	71.8	3.3	89.8

5.6.2 固定污染源废气

(1) 色谱分析条件

进样口温度：100 $^{\circ}\text{C}$ ；检测器（FID）温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；色谱柱：DB-FFAP石英毛细管色谱柱（30 m \times 0.530 mm \times 1.00 μm ）；柱温：始温40 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min，以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至100 $^{\circ}\text{C}$ 。载气：氮气，流量10 ml/min；燃烧气：氢气，流量40 ml/min；助燃气：空气，流量300 ml/min；尾吹气：氮气，流量：15 ml/min。进样模式：分流进样，分流比1:1。进样量：1.0 ml。

(2) 校准曲线绘制

本标准中标准曲线的绘制，直接购置不同浓度水平的有证标准气体绘制标准曲线。亦可以使用有证标准气体用自动稀释装置配制。

实验室将不同浓度水平的有证标准气体系列（0.5 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、1.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、2.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、5.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和20.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ），分别注入1 L气袋。用1 mL气密性注射器从气袋取样，按照标准方法分析条件，从低浓度到高浓度依次进样测定，建立目标化合物体积分数对峰面积的校准曲线。测定结果见表37。可见6种目标化合物在0.50 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ~20.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 范围内校准曲线线性较好。

表37 有证标准气体系列的校准曲线数据表

名称	标准系列	标准气浓度 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)					
		1	2	3	4	5	6
	含量 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	0.5	1.0	5.0	10.0	15.0	20.0
丙烯酸甲酯	峰面积	3.63	7.26	36.0	73.4	106.4	135.4
	校准曲线	$Y=6.88x+1.079, r=0.9991$					
丙烯酸乙酯	峰面积	4.7	9.71	48.2	97.6	140.2	180.7
	校准曲线	$Y=9.15x+1.409, r=0.9993$					
甲基丙烯酸甲酯	峰面积	5.06	10.3	50.7	102.3	147	189.4
	校准曲线	$Y=9.58x+1.600, r=0.9993$					
丙烯酸丙酯	峰面积	5.80	12.2	60.0	121.1	173.8	223.2
	校准曲线	$Y=11.3x+1.900, r=0.9992$					
丙烯酸丁酯	峰面积	6.23	12.8	65.6	135.4	198.3	250.6
	校准曲线	$Y=12.8x+1.470, r=0.9990$					
甲基丙烯酸丁酯	峰面积	7.03	13.3	68.5	141.4	221	268.7
	校准曲线	$Y=13.9x+0.767, r=0.9989$					

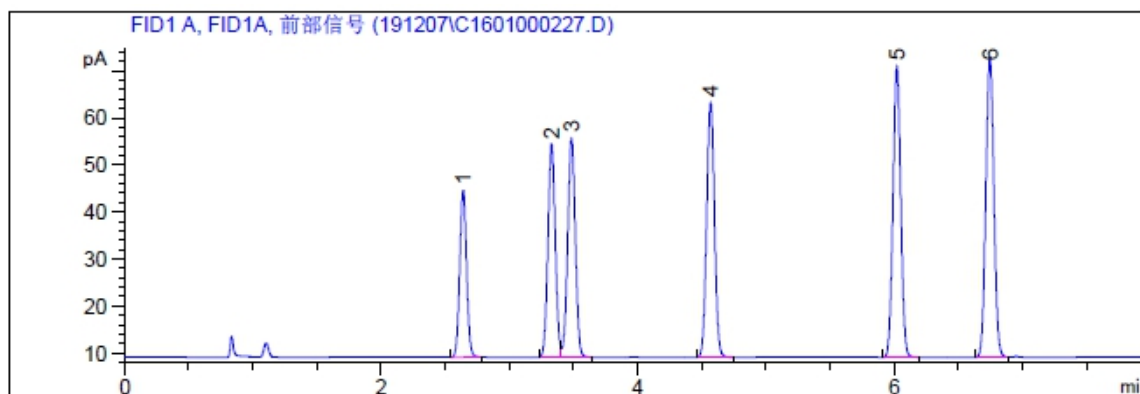
实验室使用气体稀释系统配置了6个浓度水平的混合标准气体系列（0.5 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、1.0

μmol/mol、2.0 μmol/mol、5.0 μmol/mol、10.0 μmol/mol和20.0 μmol/mol)。用气密进样针分别取1.0 ml气体按标准方法测定，绘制校准曲线。测定结果见表38。可见6种目标化合物在0.50 μmol/mol~20.0 μmol/mol范围内校准曲线线性较好。

表38 气体稀释系统配制标准气体系列校准曲线数据表

化合物	序号	1	2	3	4	5	6
	含量 (μmol/mol)	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
丙烯酸甲酯	峰面积	3.28	6.78	13.3	37.4	61.5	129.5
	校准曲线	Y=6.412x+0.70, r=0.9987					
丙烯酸乙酯	峰面积	4.29	9.03	17.7	50.0	82.0	172.2
	校准曲线	Y=8.530x+0.97, r=0.9986					
甲基丙烯酸甲酯	峰面积	4.11	8.58	16.7	47.0	77.7	161.6
	校准曲线	Y=8.003x+1.00, r=0.9986					
丙烯酸丙酯	峰面积	5.63	11.7	22.8	63.8	104.1	212.4
	校准曲线	Y=10.53x+2.12, r=0.9985					
丙烯酸丁酯	峰面积	6.75	13.6	27.0	71.8	116.2	228.7
	校准曲线	Y=11.35x+3.88, r=0.9981					
甲基丙烯酸丁酯	峰面积	7.94	15.4	31.4	78.1	123.6	248.9
	校准曲线	Y=12.28x+4.71, r=0.9979					

(3) 标准样品色谱图



组分出峰顺序：1—丙烯酸甲酯；2—丙烯酸乙酯；3—甲基丙烯酸甲酯；4—丙烯酸丙酯；5—丙烯酸丁酯；6—甲基丙烯酸丁酯

图 21 丙烯酸酯类气体直接进样的标准色谱图

(4) 测定

试样按照与绘制校准曲线相同的气相色谱分析条件进行测定。当样品浓度超出校准曲线上限时，应对样品进行稀释后再测定。

1) 定性分析

根据标准色谱图组分的保留时间进行定性。

2) 定量分析

根据目标物的响应值，用校准曲线计算试样中目标物的质量浓度。

3) 空白试验

空白气袋取1.0 ml气体直接进样，按照气相色谱参考条件5.6.2（1）进行测定。

（5）方法检出限

制备7份加标量为0.50 μmol/mol的空气加标样品并进行分析。计算7次平行测定的标准偏差和方法检出限。按公式 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算检出限。6种目标物的方法检出限和测定下限见表39。

其中：MDL—方法检出限；

$t_{(n-1, 0.99)}$ —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；S—n次平行测定的标准偏差。

表39 固定污染源废气的方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		丙烯酸 甲酯	丙烯酸 乙酯	甲基丙烯 酸甲酯	丙烯酸丙 酯	丙烯酸 丁酯	甲基丙烯 酸丁酯
测定结果 (μmol/mol)	1	0.58	0.52	0.49	0.63	0.66	0.78
	2	0.57	0.56	0.67	0.77	0.77	0.91
	3	0.59	0.57	0.51	0.73	0.8	0.85
	4	0.51	0.50	0.53	0.61	0.66	0.77
	5	0.51	0.54	0.45	0.63	0.67	0.81
	6	0.55	0.5	0.47	0.65	0.71	0.86
	7	0.49	0.49	0.45	0.66	0.72	0.87
平均值 (μmol/mol)		0.54	0.53	0.51	0.67	0.71	0.84
标准偏差 (μmol/mol)		0.04	0.03	0.08	0.06	0.06	0.05
检出限 (μmol/mol)		0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
检出限 (mg/m ³)		1	0.5	1	1	1	2
测定下限 (mg/m ³)		4	2	4	4	4	8

（6）精密度和准确度的确定

实验室内分别对低、中和高3种浓度的标准气体进行6次平行测定，考察方法精密度和准确度。实验室内各组分相对标准偏差分别为1.8%~3.5%、3.1%~4.1%和1.9%~3.0%；相对误差分别为-6.2%~5.5%、1.2%~8.2%和-4.1%~-6.0%，具体测试数据见表40。

表40 标准气测定结果的精密度和准确度

名称	标气浓度 (μmol/mol)	测定结果 (μmol/mol)						平均值 (μmol/mol)	相对标 准偏差 (%)	相对 误差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
丙烯酸 甲酯	1.00	1.06	1.07	1.03	1.05	1.02	1.10	1.06	2.7	5.5
	10.0	10.5	10.5	10.4	9.65	9.59	10.1	10.1	4.1	1.2

名称	标气浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
	15.0	15.0	13.8	14.3	14.3	14.3	14.0	14.3	2.8	-4.8
丙烯酸乙酯	1.00	0.98	1.05	1.01	1.00	0.99	1.07	1.02	3.5	1.7
	10.0	10.5	10.5	10.5	9.74	9.63	10.1	10.2	4.0	1.6
	15.0	14.9	13.9	14.2	14.3	14.2	14.0	14.3	2.5	-5.0
甲基丙烯酸甲酯	1.00	0.98	1.04	1.00	0.98	0.98	1.05	1.01	3.2	0.5
	10.0	10.5	10.5	10.4	9.75	9.63	10.1	10.1	3.8	1.5
	15.0	14.8	13.9	14.2	14.2	14.2	14.0	14.2	2.2	-5.2
丙烯酸丙酯	1.00	0.97	1.00	0.95	0.98	0.97	0.99	0.98	1.8	-2.3
	10.0	10.7	10.7	10.7	9.96	9.80	10.2	10.3	4.0	3.4
	15.0	14.8	14.0	14.2	14.3	14.2	14.0	14.3	2.1	-5.0
丙烯酸丁酯	1.00	0.96	0.95	0.91	0.93	0.93	0.95	0.94	2.0	-6.2
	10.0	10.8	10.8	11.0	10.2	10.2	10.4	10.6	3.3	5.7
	15.0	14.6	14.1	14	14.1	14.0	13.8	14.1	1.9	-6.0
甲基丙烯酸丁酯	1.00	1.01	0.98	0.98	0.92	0.90	0.93	0.95	4.5	-4.7
	10.0	11.1	10.9	11.3	10.5	10.6	10.5	10.8	3.1	8.2
	15.0	14.7	15.1	14.2	14.2	14.0	14.1	14.4	3.0	-4.1

实验室内采用对未检出废气样品加标实验考察方法精密度。用气密进样针取一定体积废气样品和标准气，注入气袋，配置成浓度分别为1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、15.0 $\mu\text{mol/mol}$ 加标样品，平行测定6次，考察方法精密度和加标回收率。具体测试数据见表41。

表41 实际样品加标测定结果的精密度和准确度

名称	加标浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
丙烯酸甲酯	1.00	1.08	1.09	0.97	0.95	0.99	1.11	1.03	6.7	103
	10.0	10.8	10.6	10.6	9.61	10.6	10.3	10.4	4.1	104
	15.0	15.1	14.9	14.6	14.7	15.1	14.4	14.8	1.9	98.7
丙烯酸乙酯	1.00	1.05	1.00	0.94	0.96	0.98	1.04	1.00	4.4	100
	10.0	10.6	10.4	10.4	9.51	10.4	10.1	10.2	3.8	102
	15.0	15.0	14.7	14.5	14.5	14.9	14.3	14.7	1.8	97.7
甲基丙烯酸甲酯	1.00	1.07	1.01	0.95	0.98	0.98	1.06	1.01	4.8	101
	10.0	10.8	10.6	10.6	9.76	10.6	10.3	10.4	3.6	104
	15.0	15.2	15.0	14.7	14.7	15.2	14.6	14.9	1.8	99.3
丙烯酸丙酯	1.00	1.15	1.09	1.01	1.03	1.04	1.11	1.07	5.0	107
	10.0	11.3	11.1	11.1	10.5	11.0	10.8	11.0	2.6	110
	15.0	16.0	15.7	15.3	15.4	15.9	15.3	15.6	2.0	104
丙烯酸	1.00	1.12	1.10	1.05	1.07	1.07	1.03	1.07	3.0	107
	10.0	11.4	11.1	11.2	11.3	11.0	11.0	11.2	1.5	112

名称	加标浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	相对标准 偏差 (%)	平均回 收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
丁酯	15.0	16.2	15.8	15.3	15.4	16.1	15.4	15.7	2.5	105
甲基丙 烯酸丁 酯	1.00	1.15	1.15	1.13	1.13	1.14	1.04	1.12	3.7	112
	10.0	11.8	11.3	11.7	13	11.2	11.6	11.8	5.5	118
	15.0	17.2	16.5	15.8	16.1	16.8	16.2	16.4	3.1	110

5.6.3 实际样品的测定

(1) A公司

该公司生产丙烯酸类树脂，其中油性和水性涂料年产各2万t，主要原材料中包含丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯。尾气经冷凝收集、碱洗和活性炭吸附后排放。2019年3月20日对该公司无组织排放监控点空气和固定污染源废气进行监测，并对无组织排放监控点空气和固定污染源废气进行加标回收实验。无组织排放监控点空气样品加标量为10.0 μg ；固定污染源废气样品加标浓度为1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 。无组织排放监控点空气和固定污染源废气的结果分别见表42和表43。

表42 无组织排放监控点空气采样分析及加标结果（A公司）

名称	样品	解吸液测定结果 (μg)						平均值 (μg)	相对标准 偏差 (%)	平均回 收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
丙烯酸 甲酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	82.4
	加标样	7.39	8.16	8.32	8.10	8.24	9.24	8.24	7.2	
丙烯酸 乙酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	87.8
	加标样	8.01	8.60	8.84	8.55	8.83	9.82	8.78	6.8	
甲基丙 烯酸甲 酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	82.9
	加标样	7.71	8.10	8.31	7.99	8.29	9.33	8.29	6.7	
丙烯酸 丙酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	87.3
	加标样	8.16	8.59	8.76	8.36	8.74	9.75	8.73	6.3	
丙烯酸 丁酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	85.2
	加标样	8.00	8.41	8.54	8.07	8.53	9.56	8.52	6.6	
甲基丙 烯酸丁 酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	83.8
	加标样	7.84	8.36	8.4	7.92	8.34	9.41	8.38	6.7	

表43 固定污染源废气采样分析及加标结果（A公司）

化合物 名称	样品	解吸液测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	相对标准 偏差 (%)	平均回 收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			

化合物名称	样品	解吸液测定结果 (μmol/mol)						平均值 (μmol/mol)	相对标准 偏差 (%)	平均回 收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
丙烯酸甲酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	111
	加标样	1.11	1.13	1.06	1.15	1.11	1.12	1.11	2.7	
丙烯酸乙酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	131
	加标样	1.32	1.33	1.27	1.34	1.30	1.32	1.31	1.9	
甲基丙烯酸甲酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	105
	加标样	1.05	1.06	1.01	1.07	1.03	1.05	1.05	2.1	
丙烯酸丙酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	108
	加标样	1.08	1.12	1.06	1.08	1.05	1.07	1.08	2.2	
丙烯酸丁酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	107
	加标样	1.05	1.07	1.09	1.04	1.05	1.11	1.07	2.5	
甲基丙烯酸丁酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	101
	加标样	0.95	1.02	1.05	0.99	0.98	1.09	1.01	5.0	

(2) B公司

该公司生产纺织建筑乳液，高分子浆料，年消耗量丙烯酸甲酯约468 t、甲基丙烯酸甲酯约275 t、丙烯酸乙酯约1600 t、丙烯酸丁酯约1400 t。尾气经碱洗、活性炭吸附后排放。2019年3月20日对该公司无组织排放监控点空气和固定污染源废气进行监测，并对无组织排放监控点空气和固定污染源废气进行加标回收实验。无组织排放监控点空气样品加标量为10.0 μg；固定污染源废气样品加标浓度为2.00 μmol/mol。无组织排放监控点空气和固定污染源废气的结果分别见表44和表45。

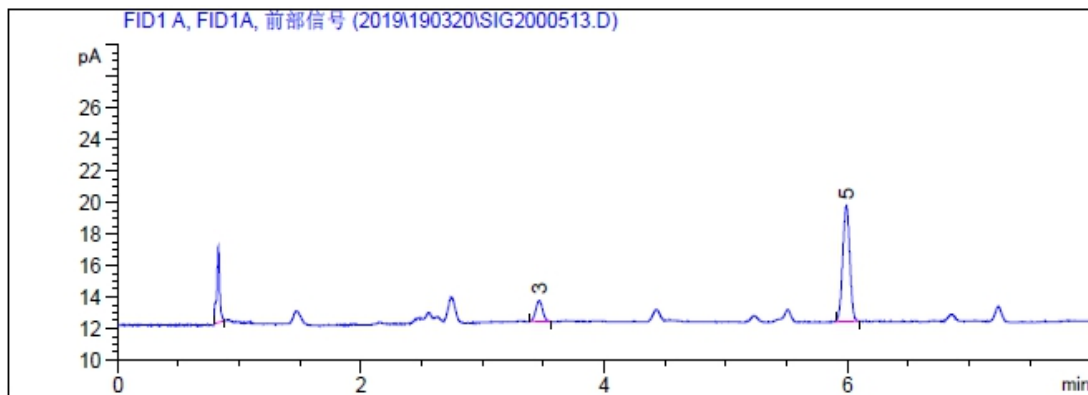
表44 无组织排放监控点空气检测结果 (B公司)

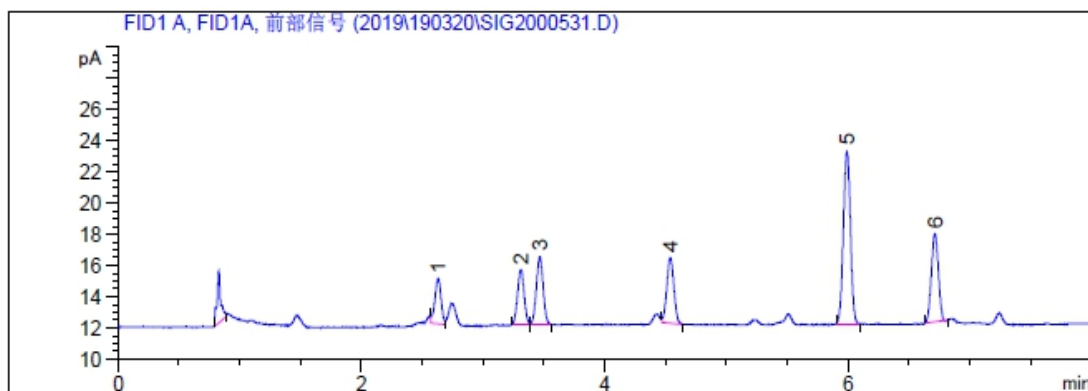
化合物名称	样品	测定结果 (μg)						平均值 (μg)	相对标准 偏差 (%)	平均回 收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
丙烯酸甲酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	87.7
	加标样	9.39	9.60	8.20	8.65	8.5	8.26	8.77	6.7	
丙烯酸乙酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	94.1
	加标样	10.0	10.4	8.77	9.44	9.03	8.8	9.41	7.1	
甲基丙烯酸甲酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	88.6
	加标样	9.37	9.71	8.29	8.89	8.51	8.4	8.86	6.5	
丙烯酸丙酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	94.0
	加标样	9.91	10.4	8.82	9.57	8.91	8.8	9.40	7.1	
丙烯酸丁酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	91.8
	加标样	9.71	10.2	8.62	9.41	8.53	8.62	9.18	7.6	
甲基丙烯酸	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	89.8

化合物名称	样品	测定结果 (μg)						平均值 (μg)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
酸丁酯	加标样	9.59	9.86	8.40	9.28	8.21	8.55	8.98	7.6	

表45 固定污染源废气采样检测结果 (B公司)

化合物名称	样品	测定结果 (μmol/mol)						平均值 (μmol/mol)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6			
丙烯酸甲酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	125
	加标样	2.46	2.52	2.51	2.48	2.59	2.41	2.50	2.4	
丙烯酸乙酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	118
	加标样	2.26	2.37	2.35	2.5	2.42	2.29	2.37	3.7	
甲基丙烯酸甲酯	样品	0.91	0.87	0.80	0.81	0.80	0.85	0.84	5.3	98.4
	加标样	2.67	2.81	2.8	2.97	2.88	2.72	2.81	3.8	
丙烯酸丙酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	113
	加标样	2.17	2.28	2.27	2.31	2.29	2.21	2.26	2.4	
丙烯酸丁酯	样品	3.67	3.42	3.07	3.11	3.11	3.34	3.29	7.2	91.3
	加标样	4.93	5.15	5.13	5.31	5.09	5.07	5.11	2.4	
甲基丙烯酸丁酯	样品	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	/	114
	加标样	2.33	2.27	2.25	2.31	2.21	2.36	2.29	2.4	





出峰顺序：1—丙烯酸甲酯；2—丙烯酸乙酯；3—甲基丙烯酸甲酯；4—丙烯酸丙酯；5—丙烯酸丁酯；6—甲基丙烯酸丁酯

图 22 公司实际废气及加标样品色谱图

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

(1) 空气样品

环境空气中待测目标物的质量浓度，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中： ρ ——环境空气中待测目标物的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——由校准曲线计算的试样中待测目标物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V_1 ——试样的体积， ml ；

V_2 ——参比状态下（101.325 kPa，298.15 K）的采样体积，或标准状态下（101.325 kPa，273.15 K）的采样体积，L。

(3) 废气样品

根据目标物的响应值，用校准曲线计算试样中目标物的体积分数并换算为质量浓度。根据气体浓度单位换算公式，本标准样品中待测目标物的质量浓度 ρ ，按照式（2）进行计算。

$$\rho = \frac{M \times D \times \varphi}{22.4} \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中待测目标物的质量浓度， mg/m^3 ；

M ——待测目标物的摩尔质量， g/mol ；

D ——样品稀释倍数；

φ ——根据校准曲线计算出的待测目标物体积分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

22.4——标准状况下气体摩尔体积， L/mol 。

5.7.2 结果表示

测定结果的小数点后保留位数与检出限一致，但最多保留3位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

现场空气采样按照《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000)和《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194-2017)的相关规定进行样品的采集和保存;现场废气采样按照《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)和《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)的相关规定进行样品的采集和保存,从校准、平行样和空白等方面制订了质量保证和质量控制的要求。

5.8.1 采样开始和结束时的流量相对偏差应在10%以内。

5.8.2 环境空气和无组织排放监控点空气校准曲线相关系数应大于等于0.995,固定污染源废气校准曲线相关系数应大于等于0.990。

5.8.3 空白试验

每批样品应至少做一个空白试验,测定值应低于方法检出限。

运输空白和现场空白测定值应低于方法检出限。

5.8.4 每批样品(20个)分析时应带一个校准曲线中间浓度校核点,中间浓度校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超过20%。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及验证人员情况

有6家单位参加了方法验证,参加验证的人员情况见表46。

表46 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	单位
彭一峰	男	25	助理工程师	环境工程	2	江苏康达检测技术股份有限公司
葛明敏	女	29	工程师	环境工程	4	江苏康达检测技术股份有限公司
丁红叶	女	31	工程师	无机化学	6	江苏康达检测技术股份有限公司
唐 莺	女	50	工程师	环境监测	26	上海市浦东新区环境监测站
储燕萍	女	48	高级工程师	应用化学	26	上海市浦东新区环境监测站
许燕娟	女	39	高级工程师	环境工程	14	江苏省无锡环境监测中心
沈 斐	男	36	高级工程师	分析化学	11	江苏省无锡环境监测中心
沈 明	男	40	工程师	环境化学	18	江苏省无锡环境监测中心
黄维民	男	45	高级工程师	化工工艺	26	苏州市华测检测技术有限公司

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限	单位
言 幸	男	24	助理工程师	环境工程	3	苏州市华测检测技术有限公司
刘 莹	女	30	工程师	食品营养与检测	9	苏州市华测检测技术有限公司
许行义	男	58	高级工程师	分析化学	39	浙江省生态环境监测中心
钟光剑	男	38	高级工程师	环境工程	16	浙江省生态环境监测中心
许亚璐	女	29	工程师	应用化学	8	浙江省生态环境监测中心
张宗祥	男	41	高级工程师	应用化学	20	江苏省泰州环境监测中心
毛 慧	女	34	高级工程师	物理化学	9	江苏省泰州环境监测中心
朱小梅	女	32	工程师	环境工程	7	江苏省泰州环境监测中心
丁金美	女	34	工程师	应用化学	8	江苏省泰州环境监测中心

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织六家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2010）要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、准确度等验证数据。方法验证方案如下：

6.1.2.1 方法检出限和测定下限确定

空气样品：在7支空白活性炭采样管中以10.0 μl微量进样器定量加入1.0 μl的1000 μg/ml丙烯酸酯类标准溶液（即1.0 μg），静置平衡40 min。用硅橡胶管将活性炭采样管一端与采样器相联，采样管另一端（即采样段）水平或垂直向上安放在采样位置，分别以0.5 L/min流量模拟采样40 min即采集空气20 L，相当于空气样品中丙烯酸酯类的浓度为0.05 mg/m³。

将采样管中活性炭分别全部转移至2 ml样品瓶，加入1.00 ml二氯甲烷，轻轻振动，在室温下解吸1 h后，待测。在上述气相色谱分析条件下进行测定，计算7次平行测定结果的标准偏差S。

废气样品：7个1 L气袋（PVF）中注入浓度为0.50 μmol/mol丙烯酸酯类标准气。按5.6.2的气相色谱条件直接进样测定，计算7次平行测定结果的标准偏差S。

按公式 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 分别计算环境空气和无组织排放监控点空气、固定污染源废气的检出限。按照HJ 168-2010的规定，以4倍方法检出限为方法的测定下限。

6.1.2.2 方法精密度和准确度

(1) 环境空气和无组织排放监控点空气

采用动态稀释配置标准气（0.05 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.60 $\mu\text{mol/mol}$ ）低、中、高3种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度），以0.5 L/min流量通过活性炭管，采样时间为40 min。3个浓度水平分别平行采集6根活性炭采样管。按照标准方法的分析步骤平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、相对标准偏差和回收率。

(2) 固定污染源废气

1 L PVF气袋分别注入低、中、高浓度丙烯酸酯类标准气（浓度分别为1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 和15.0 $\mu\text{mol/mol}$ ），按照标准方法的分析步骤直接进样分析，分别测定6次，计算其平均值、相对标准偏差及相对误差，考察方法准确度。

采用实际废气样品加入丙烯酸酯类标准气，配制加标浓度分别为1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 和15.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的加标样，按照标准方法的分析步骤进行测定，分别测定6次，计算其平均值、相对标准偏差，考察方法精密度。

6.2 方法验证过程

筛选有资质的方法验证单位。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。

《方法验证报告》见附件一。

6.3 方法验证结论

6.3.1 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6.3.2 6家实验室验证结果表明：

环境空气和无组织排放监控点空气：目标化合物方法检出限为0.02 mg/m^3 ，测定下限为0.08 mg/m^3 。浓度为0.05 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.60 $\mu\text{mol/mol}$ 的空白加标样品实验室间相对标准偏差为5.9%~16%、4.5%~15%、5.9%~13%，重复性限为0.03 mg/m^3 ~0.06 mg/m^3 、0.07 mg/m^3 ~0.15 mg/m^3 、0.15 mg/m^3 ~0.45 mg/m^3 ，再现性限为0.06 mg/m^3 ~0.14 mg/m^3 、0.18 mg/m^3 ~0.41 mg/m^3 、0.39 mg/m^3 ~0.97 mg/m^3 。加标回收率最终值：93.3%±30%~121%±30%、85.3%±16%~103%±32%、81.9%±11%~96.1%±26%。

固定污染源废气：目标化合物方法检出限为1 mg/m^3 ~2 mg/m^3 ，测定下限为4 mg/m^3 ~8 mg/m^3 。对浓度为1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、15.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的加标样品实验室间相对标准偏差为6.8%~10%、5.8%~8.2%、3.5%~8.2%，重复性限为0.5 mg/m^3 ~1.0 mg/m^3 、5.4 mg/m^3 ~11 mg/m^3 、6.8 mg/m^3 ~17 mg/m^3 ，再现性限为0.8 mg/m^3 ~2.0 mg/m^3 、8.5 mg/m^3 ~18 mg/m^3 、8.7 mg/m^3 ~25 mg/m^3 。浓度为1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、15.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准样品，相对误差最终值：-8.3%±17%~3.9%±16%、-1.4%±13%~0.8%±8.8%、0.1%±13%~1.9%±14%。

7 与开题报告的差异说明

根据专家意见，固定污染源废气监测方法的技术路线由“活性炭吸附-二氯甲烷解吸气相色谱法分析”调整为“气袋采样-直接进样气相色谱法分析”。

8 标准实施建议

国内发布的固定污染源废气监测的环境行业分析方法标准较少，通过总结废气制修订标准中的主要问题后，建议进一步规范该类标准的制修订技术路线，有助于加快标准制修订的过程。

9 参考文献

- [1] Method TO 15, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)[S].
- [2] Method TO 17, Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes[S].
- [3] NIOSH Method 1459, Methyl Acrylate[S].
- [4] NIOSH Method 1450, ESTERS 1[S].
- [5] NIOSH Method 2537, Methyl and Ethyl Methacrylate[S].
- [6] NIOSH Method 2552, Methyl Acrylate[S].
- [7] OSHA Method 92, Methyl Acrylate and Ethyl Acrylate[S].
- [8] GBZ/T 300.127,工作场所空气有毒物质测定 丙烯酸酯类[S].2017.
- [9] GBZ/T 300.128,工作场所空气有毒物质测定 甲基丙烯酸酯类[S].2018.
- [10] 黄凌萍,刘真,江红.用 GC-MS 测定空气中的丙烯酸酯类污染物[J].中国环境监测, 2003,2(19):35-37.
- [11] 尹鹏. 空气和废气中三种丙烯酸酯同时测定方法分析[J].中国新技术新产品,2011,19:9.
- [12] 曾洁涛. 气相色谱法测定空气中丙烯酸酯[J].中国环境监测,1999,15(2):26-27.
- [13] 王美飞,李阳,胡恩宇,等. 气相色谱法测定气体样品中丙烯酸甲酯[J].环境监测管理与技术,2015,27(3),56-58.
- [14] 严继东,候逸众. 溶剂解吸—气相色谱法测定工作场所空气中 3 种丙烯酸酯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志,2016,26(16):2298-2300.
- [15] 张文儒. 气相色谱法测定大气中的丙烯酸丁酯[J].黑龙江环境通报,2012,36(4):76-77.
- [16] 沈凌. 工业废气中丙烯酸甲酯气相色谱法测定法[J].北方环境,2013,25(6):131-132.
- [17] 吴鹏,缪建洋. 气相色谱法同时测定空气、废气中 4 种丙烯酸酯[J].化学分析计量,2006,15(3):57-58.
- [18] 唐访良,朱文. 吸附/热解吸/气相色谱法测定环境空气中的丙烯酸甲酯[J].光谱实验室,2000,17(4):382-384.
- [19] HJ 732-2014, 固定污染源废气挥发性有机物的采样 气袋法[S].2014.
- [20] Method 18, Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography, US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A[S].
- [21] Method 106, Determination of Vinyl Chloride Emissions From Stationary Sources, US EPA Title 40 CFR Part 60 Appendix A[S].
- [22] GB 31571-2015, 石油化学工业污染物排放标准[S].2015.
- [23] GB 31572-2015, 合成树脂工业污染物排放标准[S].2015.
- [24] DB 32/3151-2016, 化学工业有机污染物排放标准 (江苏) [S].2016.
- [25] DB 31/1025-2016, 恶臭 (异味) 污染物排放标准 (上海) [S].2016.
- [26] DB 31/933-2015, 大气污染物综合排放标准 (上海) [S].2015.
- [27] DB 31/881-2015, 涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准 (上海)

[S].2015.

方法验证报告

方法名称： 环境空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法

项目主编单位： 江苏省苏州环境监测中心

验证单位： 江苏康达检测技术股份有限公司、上海市浦东新区环境监测站、江苏省无锡环境监测中心、苏州市华测检测技术有限公司、浙江省生态环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心

项目负责人及职称： 顾 钧 高级工程师

通讯地址： 江苏省苏州市三香路102号 电话： 0512-68263396

报告编写人及职称： 刘 淼 工程师 沈 伟 工程师

报告日期： 2019 年 12 月 18 日

1 原始测量数据

本方法的6家验证实验室依次为：1-江苏康达检测技术股份有限公司、2-上海市浦东新区环境监测站、3-江苏省无锡环境监测中心、4-苏州市华测检测技术有限公司、5-浙江省生态环境监测中心、6-江苏省泰州市环境监测中心。对《环境空气和废气 丙烯酸酯类的测定 气相色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1.1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	单位
彭一峰	男	25	助理工程师	环境工程	2	江苏康达检测技术股份有限公司
葛明敏	女	29	工程师	环境工程	4	江苏康达检测技术股份有限公司
丁红叶	女	31	工程师	无机化学	6	江苏康达检测技术股份有限公司
唐 莺	女	50	工程师	环境监测	26	上海市浦东新区环境监测站
储燕萍	女	48	高级工程师	应用化学	26	上海市浦东新区环境监测站
许燕娟	女	39	高级工程师	环境工程	14	江苏省无锡环境监测中心
沈 斐	男	36	高级工程师	分析化学	11	江苏省无锡环境监测中心
沈 明	男	40	工程师	环境化学	18	江苏省无锡环境监测中心
黄维民	男	45	高级工程师	化工工艺	26	苏州市华测检测技术有限公司
言 幸	男	24	助理工程师	环境工程	3	苏州市华测检测技术有限公司
刘 莹	女	30	工程师	食品营养与检测	9	苏州市华测检测技术有限公司
许行义	男	58	高级工程师	分析化学	39	浙江省生态环境监测中心
钟光剑	男	38	高级工程师	环境工程	16	浙江省生态环境监测中心
许亚璐	女	29	工程师	应用化学	8	浙江省生态环境监测中心
张宗祥	男	41	高级工程师	应用化学	20	江苏省泰州环境监测中心
毛 慧	女	34	高级工程师	物理化学	9	江苏省泰州环境监测中心
朱小梅	女	32	工程师	环境工程	7	江苏省泰州环境监测中心
丁金美	女	34	工程师	应用化学	8	江苏省泰州环境监测中心

表1.2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	性能情况	验证单位
气相色谱仪 (岛津GC-2030)	F-002-10	正常	江苏康达检测技术股份有限公司
气相色谱仪 (Agilent 7890B)	US18313018	正常	上海市浦东新区环境监测站

仪器名称	规格型号	性能情况	验证单位
气相色谱仪 (岛津GC-2010Plus)	C11805514045SA	正常	上海市浦东新区环境监测站
气相色谱仪 (Agilent 7980B)	AGQ067	正常	江苏省无锡环境监测中心
气相色谱仪 (Agilent 7820A)	AGQ069	正常	江苏省无锡环境监测中心
气相色谱仪 (Agilent 7890B)	CN16053084	正常	苏州市华测检测技术有限公司
气相色谱仪 (岛津GC-2010Plus)	C11805007957SA	正常	苏州市华测检测技术有限公司
气相色谱仪 (Agilent 6890N)	US10611054	正常	浙江省生态环境监测中心
气相色谱仪 (Agilent 7890B)	CN17333092	正常	浙江省生态环境监测中心
气相色谱仪 (Agilent 7890A)	THJ-A-205	正常	江苏省泰州环境监测中心
气相色谱仪 (Agilent 7890A)	THJ-A-214	正常	江苏省泰州环境监测中心

表1.3 验证单位使用试剂情况登记表

试剂名称	生产厂家和规格	验证单位
二氯甲烷	上海星可 (≥99.9%)	江苏康达检测技术股份有限公司
二氯甲烷	迪马 (农残级)	上海市浦东新区环境监测站
二氯甲烷	CNW (色谱级)	江苏省无锡环境监测中心
二氯甲烷	上海星可 (≥99.9%)	苏州市华测检测技术有限公司
二氯甲烷	TEDIA (农残级)	浙江省生态环境监测中心
二氯甲烷	上海安谱 (农残级)	江苏省泰州环境监测中心

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

以活性炭采样管加液标模拟采集空气中丙烯酸酯类的方式制备浓度为0.05 mg/m³的样品, 进行方法检出限和测定下限测试。按照HJ 168-2010检出限计算方法, 对6家实验室活性炭加标样品的测定值、检出限和测定下限数据汇总, 见表1.4。

表1.4 检出限、测定下限测试数据（环境空气和无组织排放监控点空气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)							平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	第7次				
丙烯酸甲酯	1	0.053	0.056	0.055	0.054	0.059	0.055	0.064	0.056	0.004	0.02	0.08
	2	0.045	0.043	0.048	0.045	0.054	0.044	0.051	0.047	0.004	0.02	0.08
	3	0.050	0.051	0.050	0.042	0.052	0.048	0.048	0.049	0.003	0.02	0.08
	4	0.053	0.049	0.046	0.053	0.047	0.049	0.048	0.049	0.003	0.01	0.04
	5	0.030	0.031	0.035	0.035	0.035	0.031	0.030	0.032	0.003	0.008	0.032
	6	0.033	0.039	0.035	0.037	0.032	0.036	0.034	0.035	0.002	0.007	0.028
丙烯酸乙酯	1	0.054	0.052	0.053	0.038	0.052	0.051	0.050	0.050	0.005	0.02	0.08
	2	0.057	0.054	0.058	0.056	0.056	0.055	0.050	0.055	0.003	0.008	0.032
	3	0.065	0.061	0.057	0.059	0.066	0.065	0.065	0.062	0.004	0.02	0.08
	4	0.049	0.047	0.044	0.049	0.045	0.047	0.044	0.046	0.002	0.007	0.028
	5	0.031	0.033	0.036	0.034	0.036	0.033	0.030	0.033	0.002	0.007	0.028
	6	0.037	0.043	0.040	0.039	0.036	0.037	0.036	0.038	0.002	0.01	0.04
甲基丙烯酸甲酯	1	0.048	0.048	0.049	0.037	0.047	0.045	0.045	0.045	0.004	0.02	0.08
	2	0.054	0.052	0.056	0.053	0.053	0.053	0.047	0.052	0.003	0.01	0.04
	3	0.059	0.056	0.053	0.054	0.064	0.059	0.061	0.058	0.004	0.02	0.08
	4	0.044	0.044	0.040	0.045	0.041	0.042	0.039	0.042	0.002	0.01	0.04
	5	0.029	0.031	0.034	0.033	0.034	0.031	0.029	0.031	0.002	0.01	0.04
	6	0.035	0.042	0.039	0.038	0.035	0.035	0.035	0.037	0.003	0.01	0.04
丙烯酸丙酯	1	0.049	0.048	0.049	0.037	0.050	0.047	0.046	0.046	0.004	0.02	0.08
	2	0.057	0.054	0.059	0.056	0.057	0.056	0.051	0.056	0.003	0.008	0.032
	3	0.064	0.060	0.058	0.059	0.064	0.067	0.065	0.062	0.004	0.02	0.08
	4	0.046	0.043	0.042	0.044	0.041	0.043	0.041	0.042	0.002	0.006	0.024
	5	0.029	0.030	0.033	0.033	0.035	0.032	0.026	0.031	0.003	0.01	0.04
	6	0.040	0.039	0.044	0.043	0.039	0.039	0.038	0.040	0.002	0.01	0.04
丙烯酸丁酯	1	0.047	0.045	0.049	0.038	0.048	0.045	0.045	0.045	0.004	0.02	0.08
	2	0.053	0.051	0.055	0.052	0.052	0.050	0.045	0.051	0.003	0.01	0.04
	3	0.064	0.059	0.057	0.058	0.066	0.065	0.065	0.062	0.004	0.02	0.08
	4	0.043	0.043	0.041	0.044	0.039	0.042	0.041	0.042	0.002	0.01	0.04
	5	0.028	0.030	0.031	0.031	0.033	0.030	0.025	0.029	0.003	0.01	0.04
	6	0.032	0.029	0.038	0.037	0.032	0.031	0.029	0.032	0.004	0.02	0.08
甲基丙烯酸丁酯	1	0.050	0.047	0.049	0.041	0.050	0.047	0.048	0.047	0.003	0.01	0.04
	2	0.057	0.064	0.058	0.054	0.057	0.054	0.047	0.056	0.005	0.02	0.08
	3	0.067	0.064	0.059	0.063	0.068	0.070	0.068	0.065	0.004	0.02	0.08
	4	0.042	0.042	0.041	0.045	0.041	0.042	0.041	0.042	0.002	0.005	0.020
	5	0.027	0.029	0.027	0.029	0.031	0.028	0.023	0.027	0.003	0.01	0.04
	6	0.026	0.026	0.030	0.030	0.025	0.026	0.024	0.027	0.002	0.01	0.04

对6家实验室测定浓度为0.50 μmol/mol丙烯酸酯类标准气的测定值、检出限和测定下限数据进行汇总，见表1.5。

表1.5 检出限、测定下限测试数据（固定污染源废气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)							平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	第7次				
丙烯酸甲酯	1	1.45	1.63	1.60	1.37	1.56	1.38	1.33	1.47	0.119	0.4	1.6
	2	1.29	1.14	1.18	1.15	1.07	1.20	1.10	1.16	0.072	0.3	1.2
	3	1.94	1.88	1.79	1.60	1.74	1.78	1.56	1.75	0.139	0.5	2.0
	4	2.28	2.21	2.28	2.33	2.31	2.51	2.62	2.36	0.146	0.5	2.0
	5	1.36	1.40	1.41	1.29	1.45	1.25	1.33	1.35	0.070	0.3	1.2
	6	1.98	1.71	1.93	1.78	1.83	1.84	1.81	1.84	0.090	0.3	1.2
丙烯酸乙酯	1	1.53	1.50	1.35	1.30	1.54	1.25	1.28	1.39	0.125	0.4	1.6
	2	1.30	1.26	1.23	1.25	1.18	1.33	1.21	1.25	0.051	0.2	0.8
	3	2.21	2.17	2.10	1.86	2.03	2.02	1.86	2.04	0.138	1	4
	4	2.81	2.55	2.92	2.74	2.75	2.89	3.10	2.82	0.171	1	4
	5	1.91	1.96	1.91	1.75	1.89	1.85	1.86	1.88	0.067	0.3	1.2
	6	2.25	2.01	2.20	2.05	2.16	2.11	2.12	2.13	0.083	0.3	1.2
甲基丙烯酸甲酯	1	1.60	1.50	1.39	1.36	1.47	1.14	1.39	1.41	0.143	0.5	2.0
	2	1.26	1.31	1.24	1.21	1.17	1.32	1.20	1.25	0.057	0.2	0.8
	3	2.28	2.21	2.17	1.94	2.10	2.10	1.94	2.10	0.129	1	4
	4	2.77	2.59	2.77	2.70	2.82	2.87	3.07	2.80	0.148	1	4
	5	1.90	1.98	1.90	1.76	1.89	1.83	1.89	1.88	0.070	0.3	1.2
	6	2.25	1.99	2.15	1.98	2.11	2.11	2.12	2.10	0.092	1	4
丙烯酸丙酯	1	2.25	2.10	1.92	1.76	1.91	1.75	1.76	1.92	0.193	0.7	2.8
	2	1.67	1.69	1.61	1.58	1.49	1.82	1.64	1.64	0.104	0.4	1.6
	3	2.45	2.66	2.66	2.41	2.75	2.43	2.30	2.52	0.167	0.6	2.4
	4	2.84	2.89	2.83	3.06	3.23	3.25	3.03	3.02	0.174	1	4
	5	2.32	2.89	2.35	2.44	2.42	2.29	2.58	2.47	0.210	0.7	2.8
	6	2.81	2.34	2.58	2.44	2.57	2.55	2.54	2.55	0.143	0.5	2.0
丙烯酸丁酯	1	2.72	2.59	2.55	2.18	2.48	2.13	2.10	2.39	0.252	0.8	3.2
	2	2.07	1.95	1.92	1.88	1.77	2.15	1.89	1.95	0.123	1	4
	3	3.07	3.20	3.06	2.61	3.04	2.72	2.92	2.95	0.209	1	4
	4	3.59	2.95	3.43	3.25	3.28	3.40	3.65	3.36	0.235	1	4
	5	2.76	2.76	2.57	2.35	2.53	2.36	2.44	2.54	0.172	0.6	2.4
	6	3.24	2.76	2.93	2.90	3.06	2.99	3.07	2.99	0.151	1	4
甲基丙烯酸丁酯	1	4.42	4.10	4.16	3.39	3.93	3.46	3.37	3.83	0.425	2	8
	2	3.34	2.95	2.98	2.91	2.63	3.36	2.93	3.01	0.257	1	4
	3	3.37	3.82	3.50	3.07	3.19	2.89	3.67	3.36	0.331	2	8
	4	4.42	3.33	4.15	3.68	3.59	3.93	4.13	3.89	0.378	2	8
	5	3.34	3.30	3.19	2.84	3.12	2.93	2.94	3.09	0.196	1	4
	6	3.90	3.08	3.31	3.36	3.68	3.58	3.59	3.50	0.270	0.9	3.6

1.3 环境空气和无组织排放监控点空气准确度、精密度测试数据

以活性炭采样管模拟采集低、中、高浓度丙烯酸酯类标准气体的方式制备样品，进行方法准确度、精密度测试。对6家实验室测定低、中、高浓度活性炭加标样品的测定结果、准确度和精密度数据汇进行总表，见表1.6~表1.8。

表1.6 低浓度准确度、精密度测试数据（环境空气和无组织排放监控点空气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	标准物质浓度 (mg/m ³)	回收率 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次					
丙烯酸甲酯	1	0.224	0.222	0.231	0.220	0.220	0.210	0.221	0.007	3.0	0.192	115
	2	0.181	0.197	0.195	0.182	0.201	0.199	0.192	0.009	4.5	0.192	100
	3	0.172	0.179	0.190	0.200	0.200	0.198	0.190	0.012	6.3	0.192	98.8
	4	0.213	0.204	0.219	0.222	0.200	0.209	0.211	0.009	4.1	0.192	110
	5	0.163	0.165	0.147	0.158	0.154	0.150	0.156	0.007	4.6	0.192	81.3
	6	0.196	0.207	0.199	0.223	0.208	0.209	0.207	0.009	4.6	0.192	108
丙烯酸乙酯	1	0.272	0.270	0.278	0.264	0.274	0.257	0.269	0.008	2.8	0.223	120
	2	0.255	0.248	0.248	0.244	0.255	0.249	0.250	0.004	1.8	0.223	112
	3	0.208	0.223	0.232	0.240	0.242	0.237	0.230	0.013	5.7	0.223	103
	4	0.254	0.251	0.265	0.270	0.250	0.209	0.250	0.022	8.6	0.223	112
	5	0.238	0.247	0.240	0.235	0.244	0.238	0.240	0.004	1.8	0.223	108
	6	0.251	0.262	0.253	0.282	0.275	0.276	0.267	0.013	4.9	0.223	119
甲基丙烯酸甲酯	1	0.269	0.270	0.279	0.262	0.268	0.256	0.267	0.008	2.9	0.223	120
	2	0.259	0.253	0.252	0.248	0.257	0.252	0.253	0.004	1.6	0.223	113
	3	0.192	0.215	0.232	0.230	0.238	0.229	0.222	0.017	7.6	0.223	99.5
	4	0.254	0.258	0.272	0.277	0.257	0.269	0.264	0.009	3.5	0.223	118
	5	0.287	0.300	0.295	0.285	0.299	0.290	0.293	0.006	2.2	0.223	131
	6	0.308	0.307	0.309	0.334	0.329	0.337	0.321	0.014	4.4	0.223	143
丙烯酸丙酯	1	0.295	0.292	0.300	0.282	0.289	0.283	0.290	0.007	2.4	0.255	114
	2	0.296	0.278	0.279	0.277	0.288	0.283	0.283	0.007	2.6	0.255	111
	3	0.221	0.238	0.250	0.252	0.260	0.254	0.246	0.014	5.8	0.255	96.4
	4	0.276	0.279	0.297	0.304	0.276	0.292	0.287	0.012	4.2	0.255	113
	5	0.259	0.274	0.272	0.265	0.278	0.273	0.270	0.007	2.6	0.255	106
	6	0.259	0.271	0.258	0.299	0.298	0.296	0.280	0.020	7.0	0.255	110
丙烯酸丁酯	1	0.318	0.304	0.311	0.288	0.301	0.294	0.303	0.011	3.6	0.286	106
	2	0.340	0.307	0.307	0.307	0.320	0.315	0.316	0.013	4.1	0.286	110
	3	0.221	0.236	0.251	0.252	0.250	0.251	0.243	0.013	5.2	0.286	85.1
	4	0.293	0.299	0.319	0.332	0.292	0.301	0.306	0.016	5.2	0.286	107
	5	0.267	0.285	0.287	0.280	0.299	0.294	0.285	0.011	3.9	0.286	99.7
	6	0.294	0.26	0.248	0.293	0.291	0.292	0.280	0.020	7.3	0.286	97.8
甲基丙烯酸丁	1	0.361	0.304	0.339	0.307	0.326	0.319	0.326	0.021	6.5	0.317	103
	2	0.370	0.343	0.302	0.352	0.358	0.357	0.347	0.024	6.9	0.317	109
	3	0.240	0.235	0.256	0.264	0.240	0.255	0.248	0.011	4.6	0.317	78.1
	4	0.324	0.329	0.345	0.368	0.325	0.306	0.333	0.021	6.4	0.317	105
	5	0.253	0.298	0.299	0.287	0.315	0.270	0.287	0.022	7.8	0.317	90.4

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	标准物质浓度 (mg/m ³)	回收率 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次					
酯	6	0.212	0.239	0.209	0.264	0.252	0.245	0.237	0.022	9.3	0.317	74.6

表1.7 中浓度准确度、精密度测试数据（环境空气和无组织排放监控点空气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	标准物质浓度 (mg/m ³)	回收率 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次					
丙烯酸甲酯	1	0.715	0.730	0.750	0.715	0.745	0.750	0.734	0.017	2.3	0.769	95.5
	2	0.640	0.600	0.585	0.605	0.620	0.580	0.605	0.022	3.7	0.769	78.7
	3	0.595	0.600	0.605	0.610	0.685	0.600	0.616	0.034	5.6	0.769	80.1
	4	0.680	0.680	0.660	0.685	0.645	0.675	0.671	0.015	2.3	0.769	87.3
	5	0.590	0.595	0.610	0.590	0.615	0.570	0.595	0.016	2.7	0.769	77.4
	6	0.685	0.750	0.740	0.745	0.690	0.680	0.715	0.033	4.6	0.769	93.0
丙烯酸乙酯	1	0.845	0.880	0.890	0.850	0.910	0.910	0.881	0.028	3.2	0.894	98.5
	2	0.825	0.810	0.775	0.740	0.765	0.765	0.780	0.032	4.1	0.894	87.3
	3	0.775	0.775	0.790	0.795	0.775	0.770	0.780	0.010	1.3	0.894	87.3
	4	0.875	0.875	0.855	0.875	0.865	0.870	0.869	0.008	0.9	0.894	97.2
	5	0.880	0.850	0.875	0.865	0.895	0.860	0.871	0.016	1.8	0.894	97.4
	6	0.935	0.995	0.995	0.960	0.935	0.950	0.962	0.028	2.9	0.894	108
甲基丙烯酸甲酯	1	0.845	0.880	0.890	0.845	0.910	0.910	0.880	0.029	3.4	0.894	98.4
	2	0.835	0.825	0.780	0.745	0.770	0.775	0.788	0.035	4.4	0.894	88.2
	3	0.790	0.790	0.800	0.810	0.725	0.785	0.783	0.030	3.8	0.894	87.6
	4	0.885	0.890	0.870	0.890	0.885	0.885	0.884	0.007	0.8	0.894	98.9
	5	1.05	1.03	1.06	1.04	1.07	1.02	1.05	0.019	1.8	0.894	117
	6	1.11	1.17	1.17	1.12	1.11	1.13	1.14	0.028	2.5	0.894	127
丙烯酸丙酯	1	0.910	0.945	0.975	0.920	0.995	0.970	0.953	0.033	3.5	1.02	93.5
	2	0.905	0.910	0.855	0.780	0.855	0.860	0.861	0.047	5.4	1.02	84.5
	3	0.865	0.860	0.880	0.890	0.780	0.870	0.858	0.039	4.6	1.02	84.1
	4	0.990	0.990	0.975	0.975	0.985	0.985	0.983	0.007	0.7	1.02	96.5
	5	0.970	0.965	0.975	0.975	1.015	0.970	0.978	0.018	1.9	1.02	96.0
	6	1.00	1.09	1.10	1.04	1.02	1.07	1.05	0.038	3.6	1.02	103
丙烯酸丁酯	1	0.980	1.020	1.055	0.965	1.060	1.040	1.02	0.040	3.9	1.14	89.1
	2	0.990	1.020	0.960	0.850	0.955	0.960	0.956	0.057	6.0	1.14	83.5
	3	0.925	0.910	0.940	0.960	1.010	0.905	0.942	0.039	4.2	1.14	82.3
	4	1.10	1.10	1.09	1.08	1.10	1.09	1.09	0.009	0.9	1.14	95.4
	5	1.05	1.06	1.06	1.07	1.11	1.06	1.07	0.021	2.0	1.14	93.4
	6	1.04	1.14	1.16	1.11	1.1	1.16	1.12	0.046	4.1	1.14	97.7
甲	1	1.08	1.14	1.18	1.02	1.16	1.14	1.12	0.060	5.4	1.27	88.0

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	标准物质浓度 (mg/m ³)	回收率 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次					
基丙烯酸丁酯	2	1.10	1.15	1.11	0.940	1.09	1.10	1.08	0.071	6.6	1.27	85.1
	3	1.04	1.02	1.07	1.07	0.975	1.01	1.03	0.037	3.6	1.27	81.0
	4	1.15	1.17	1.19	1.12	1.25	1.14	1.17	0.044	3.8	1.27	92.0
	5	1.07	1.09	1.07	1.13	1.09	1.04	1.08	0.030	2.8	1.27	85.2
	6	0.960	1.07	1.10	1.05	1.02	1.13	1.06	0.060	5.7	1.27	83.1

表1.8 高浓度准确度、精密度测试数据（环境空气和无组织排放监控点空气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	标准物质浓度 (mg/m ³)	回收率 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次					
丙烯酸甲酯	1	2.13	2.09	2.10	2.10	2.13	2.12	2.11	0.018	0.8	2.31	91.4
	2	1.82	1.87	1.84	1.84	1.82	1.90	1.85	0.032	1.7	2.31	80.1
	3	1.88	1.87	1.87	1.92	1.87	1.91	1.89	0.022	1.2	2.31	81.7
	4	1.91	1.87	1.88	1.87	1.91	1.97	1.90	0.040	2.1	2.31	82.4
	5	1.84	1.67	1.64	1.82	1.62	1.68	1.71	0.094	5.5	2.31	74.2
	6	1.88	1.98	1.86	1.83	1.92	1.81	1.88	0.062	3.3	2.31	81.5
丙烯酸乙酯	1	2.60	2.54	2.46	2.40	2.57	2.51	2.51	0.071	2.9	2.68	93.6
	2	2.17	2.12	2.14	2.23	2.24	2.14	2.17	0.049	2.3	2.68	81.0
	3	2.34	2.33	2.33	2.37	2.32	2.36	2.34	0.021	0.9	2.68	87.3
	4	2.44	2.47	2.47	2.47	2.52	2.54	2.48	0.038	1.5	2.68	92.6
	5	2.58	2.52	2.43	2.57	2.48	2.59	2.53	0.064	2.5	2.68	94.3
	6	2.59	2.63	2.54	2.37	2.53	2.47	2.52	0.092	3.7	2.68	94.0
甲基丙烯酸甲酯	1	2.59	2.53	2.45	2.40	2.57	2.50	2.50	0.073	2.9	2.68	93.3
	2	2.19	2.13	2.16	2.25	2.25	2.15	2.19	0.052	2.4	2.68	81.5
	3	2.29	2.28	2.28	2.33	2.27	2.31	2.29	0.025	1.1	2.68	85.4
	4	2.47	2.51	2.50	2.49	2.56	2.56	2.51	0.038	1.5	2.68	93.7
	5	3.07	2.99	2.90	3.05	2.96	3.07	3.01	0.069	2.3	2.68	112
	6	3.05	3.08	2.97	2.77	2.98	2.93	2.96	0.109	3.7	2.68	110
丙烯酸丙酯	1	2.87	2.81	2.64	2.59	2.80	2.76	2.74	0.108	4.0	3.06	89.7
	2	2.32	2.34	2.44	2.53	2.55	2.35	2.42	0.099	4.1	3.06	79.2
	3	2.60	2.59	2.59	2.64	2.58	2.63	2.60	0.023	0.9	3.06	85.1
	4	2.71	2.80	2.77	2.81	2.88	2.87	2.80	0.061	2.2	3.06	91.7
	5	2.91	2.85	2.68	2.91	2.80	2.91	2.84	0.092	3.2	3.06	93.0
	6	2.94	2.97	2.8	2.64	2.86	2.75	2.83	0.123	4.4	3.06	92.5
丙烯酸丁酯	1	3.14	3.08	2.85	2.85	3.07	3.03	3.00	0.126	4.2	3.43	87.4
	2	2.46	2.57	2.72	2.83	2.85	2.58	2.67	0.155	5.8	3.43	77.7
	3	2.80	2.81	2.80	2.87	2.81	2.86	2.82	0.031	1.1	3.43	82.2
	4	2.98	3.13	3.09	3.15	3.24	3.23	3.14	0.095	3.0	3.43	91.3
	5	3.22	3.16	2.98	3.24	3.12	3.24	3.16	0.100	3.2	3.43	92.0

	6	3.28	3.28	3.12	2.97	3.21	3.08	3.16	0.123	3.9	3.43	91.9
甲基丙烯酸丁酯	1	3.57	3.48	3.23	3.25	3.48	3.44	3.41	0.137	4.0	3.81	89.4
	2	2.52	2.89	3.02	3.25	3.22	2.87	2.96	0.267	9.0	3.81	77.7
	3	3.08	3.11	3.14	3.16	3.14	3.19	3.13	0.037	1.2	3.81	82.3
	4	3.44	3.31	3.63	3.70	3.81	3.77	3.61	0.198	5.5	3.81	94.7
	5	3.36	3.32	3.15	3.38	3.28	3.38	3.31	0.088	2.7	3.81	86.9
	6	3.50	3.44	3.29	3.14	3.39	3.31	3.35	0.128	3.8	3.81	87.8

1.4 固定污染源废气准确度、精密度测试数据

对6家实验室测定低、中、高浓度废气加标样品的测定结果、精密度数据进行汇总，见表1.9~表1.11。

表1.9 低浓度精密度测试数据（固定污染源废气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
丙烯酸甲酯	1	3.8	3.6	3.8	3.3	3.6	3.5	3.6	0.2	5.3
	2	3.1	3.0	3.1	3.3	3.6	3.3	3.2	0.2	6.7
	3	4.0	3.8	4.0	4.0	3.8	3.7	3.9	0.1	3.4
	4	3.5	3.7	3.5	3.7	3.7	3.5	3.6	0.1	3.0
	5	3.3	3.3	3.2	3.1	3.3	3.5	3.3	0.1	4.0
	6	3.5	3.6	3.4	3.5	3.5	3.5	3.5	0.1	1.8
丙烯酸乙酯	1	4.0	3.8	4.1	3.7	3.9	3.8	3.9	0.1	3.8
	2	3.4	3.4	3.4	3.6	3.9	3.7	3.6	0.2	5.8
	3	4.5	4.3	4.4	4.6	4.4	4.2	4.4	0.1	3.2
	4	4.3	4.9	4.6	4.9	4.6	4.5	4.6	0.2	5.0
	5	4.2	4.3	4.0	4.1	4.2	4.4	4.2	0.1	3.4
	6	4.0	4.2	4.0	3.9	4.2	4.1	4.1	0.1	3.0
甲基丙烯酸甲酯	1	4.1	3.9	4.2	3.7	4.0	3.8	4.0	0.2	4.7
	2	3.4	3.4	3.4	3.7	4.0	3.8	3.6	0.3	7.1
	3	4.6	4.4	4.6	4.6	4.5	4.3	4.5	0.1	2.8
	4	4.3	4.9	4.6	4.9	4.6	4.6	4.7	0.2	4.9
	5	4.2	4.3	4.1	4.1	4.2	4.5	4.2	0.2	3.6
	6	4.1	4.2	4.0	3.9	4.2	4.1	4.1	0.1	2.9
丙烯酸丙酯	1	5.0	5.2	5.3	4.6	5.1	4.8	5.0	0.3	5.2
	2	4.2	4.3	4.2	4.7	4.3	4.8	4.4	0.3	6.0
	3	5.7	5.1	5.2	5.5	5.4	5.0	5.3	0.3	5.0
	4	5.4	6.0	5.7	5.9	5.6	5.5	5.7	0.2	4.1
	5	4.3	4.5	4.4	4.3	4.4	4.5	4.4	0.1	2.0
	6	4.7	4.9	4.7	4.5	4.8	4.7	4.7	0.1	2.8
丙烯	1	5.8	5.8	6.1	5.3	6.0	5.8	5.8	0.3	4.8
	2	4.6	4.8	4.9	5.3	5.6	5.4	5.1	0.4	7.6

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
酸丁酯	3	6.6	5.9	6.3	6.3	6.4	6.0	6.3	0.3	4.1
	4	6.4	6.7	6.3	6.5	6.2	6.2	6.4	0.2	3.0
	5	4.9	5.0	4.9	4.8	4.8	5.2	4.9	0.2	3.1
	6	5.6	5.7	5.5	5.3	5.5	5.4	5.5	0.1	2.6
甲基丙烯酸丁酯	1	6.9	7.0	7.7	6.6	7.5	7.2	7.2	0.4	5.6
	2	5.5	6.0	6.2	6.9	7.0	6.8	6.4	0.6	9.3
	3	7.2	6.5	7.2	7.1	7.5	6.9	7.1	0.3	4.8
	4	7.2	7.2	7.0	7.1	6.9	6.9	7.1	0.1	2.0
	5	5.6	5.8	5.8	5.4	5.3	5.6	5.6	0.2	3.7
	6	6.6	6.7	6.7	6.1	6.3	6.2	6.4	0.3	4.1

表1.10 中浓度精密度测试数据（固定污染源废气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
丙烯酸甲酯	1	38.3	38.4	38.4	39.2	34.0	42.3	38.4	2.6	6.9
	2	38.8	35.8	35.6	34.7	36.4	35.7	36.2	1.4	3.9
	3	35.6	34.9	33.9	34.2	34.8	35.2	34.8	0.6	1.8
	4	36.1	41.9	42.3	42.3	34.7	37.7	39.2	3.4	8.7
	5	39.6	39.2	39.2	40.7	39.6	41.1	39.9	0.8	2.1
	6	41.9	40.7	40.7	40.7	42.3	41.9	41.4	0.7	1.7
丙烯酸乙酯	1	43.8	44.7	43.9	44.4	38.9	47.8	43.9	2.9	6.6
	2	43.8	40.7	40.3	39.4	41.4	40.7	41.0	1.5	3.6
	3	40.5	40.0	38.8	39.1	39.6	40.2	39.7	0.7	1.7
	4	41.5	46.9	48.3	48.3	40.4	43.4	44.8	3.5	7.8
	5	47.4	47.4	47.4	49.2	46.9	49.2	47.9	1.0	2.1
	6	49.2	47.8	47.8	47.8	49.6	49.2	48.6	0.8	1.7
甲基丙烯酸甲酯	1	44.7	45.6	44.7	45.1	39.8	48.7	44.8	2.9	6.4
	2	44.6	41.5	41.0	40.1	42.2	41.5	41.8	1.5	3.6
	3	41.2	40.7	39.6	39.8	40.3	40.9	40.4	0.6	1.6
	4	42.2	47.8	49.2	49.2	41.1	44.3	45.6	3.6	7.8
	5	46.9	47.4	46.9	49.2	46.9	49.2	47.8	1.1	2.3
	6	49.2	48.3	48.3	48.3	49.6	49.2	48.8	0.6	1.2
丙烯酸丙酯	1	52.0	53.5	52.0	54.0	47.9	56.6	52.7	2.9	5.4
	2	52.5	50.0	48.7	48.1	50.3	49.2	49.8	1.6	3.1
	3	48.2	48.1	46.5	47.5	46.7	47.4	47.4	0.7	1.5
	4	51.5	55.0	58.6	58.6	50.4	53.0	54.5	3.5	6.5
	5	50.3	52.0	50.7	53.5	52.5	54.5	52.2	1.6	3.1
	6	55.5	55.0	54.5	55.0	56.6	56.6	55.5	0.9	1.5

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
丙烯酸丁酯	1	52.8	56.7	53.0	58.4	52.0	58.4	55.2	3.0	5.3
	2	55.1	56.0	53.0	54.0	54.6	53.3	54.3	1.2	2.1
	3	51.9	53.4	50.9	53.1	49.6	49.0	51.3	1.8	3.5
	4	57.8	56.2	63.5	65.2	58.9	59.5	60.2	3.5	5.7
	5	52.4	54.1	52.5	55.5	54.1	55.5	54.0	1.4	2.5
	6	59.5	61.2	61.8	62.4	62.9	64.1	62.0	1.6	2.5
甲基丙烯酸丁酯	1	52.6	60.9	55.9	66.0	60.4	62.2	59.7	4.8	8.0
	2	56.0	63.1	58.0	62.8	59.7	59.4	59.8	2.8	4.6
	3	57.5	61.6	58.5	64.8	55.9	54.3	58.8	3.9	6.6
	4	64.8	58.5	69.8	73.6	71.7	69.2	67.9	5.5	8.1
	5	56.7	55.6	52.9	56.1	54.1	54.3	55.0	1.4	2.6
	6	61.5	64.1	67.3	68.6	68.6	71.7	67.0	3.7	5.5

表1.11 高浓度精密度测试数据（固定污染源废气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差	相对标准偏差 (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
丙烯酸甲酯	1	54.6	53.0	53.4	57.3	57.3	56.9	55.4	2.0	3.6
	2	60.7	52.7	55.3	51.9	52.3	57.3	55.0	3.5	6.3
	3	55.0	52.3	51.1	49.2	49.6	50.7	51.3	2.1	4.1
	4	55.7	56.1	63.0	56.1	53.8	54.2	56.5	3.4	5.9
	5	58.4	60.0	56.5	57.6	56.1	57.3	57.6	1.4	2.4
	6	54.2	54.2	52.7	55.3	53.4	55.0	54.1	1.0	1.8
丙烯酸乙酯	1	61.7	60.3	59.9	63.9	65.3	64.4	62.6	2.2	3.6
	2	69.7	60.3	63.0	59.9	60.3	65.3	63.1	3.9	6.1
	3	61.7	59.0	57.7	55.9	56.8	57.7	58.1	2.0	3.5
	4	63.0	63.5	71.1	63.5	61.2	61.2	63.9	3.7	5.7
	5	69.3	72.0	66.6	68.4	67.5	67.9	68.6	1.9	2.7
	6	64.4	63.9	62.1	65.7	63.5	65.3	64.1	1.3	2.0
甲基丙烯酸甲酯	1	62.6	61.7	61.2	64.8	67.0	65.7	63.8	2.4	3.7
	2	70.6	61.2	64.4	60.8	61.7	66.6	64.2	3.8	6.0
	3	63.0	60.3	59.0	57.2	57.7	58.6	59.3	2.1	3.6
	4	64.8	64.8	72.4	65.3	62.1	62.6	65.3	3.7	5.7
	5	69.3	71.5	66.6	68.4	67.5	67.5	68.5	1.8	2.6
	6	63.9	63.9	62.1	65.7	63.0	65.3	64.0	1.3	2.1
丙烯酸丙酯	1	71.8	70.3	68.8	72.4	76.9	75.9	72.7	3.2	4.4
	2	83.1	71.8	74.9	71.8	76.4	77.5	75.9	4.2	5.5
	3	72.9	70.8	68.8	67.3	69.8	68.8	69.7	1.9	2.8

	4	76.4	76.9	84.6	76.9	72.4	72.9	76.7	4.4	5.7
	5	76.4	79.0	73.4	74.9	75.4	73.9	75.5	2.0	2.7
	6	72.9	72.4	70.8	74.9	72.4	75.4	73.1	1.7	2.4
丙烯酸丁酯	1	71.0	70.4	69.2	68.7	77.8	76.7	72.3	3.9	5.5
	2	85.8	74.4	79.0	75.5	84.1	79.0	79.6	4.6	5.7
	3	76.1	76.7	73.8	73.2	80.7	75.0	75.9	2.7	3.5
	4	84.7	83.5	89.8	83.0	76.7	77.8	82.6	4.8	5.8
	5	81.8	83.5	76.7	79.5	81.3	77.8	80.1	2.6	3.2
	6	79.5	79.5	80.1	84.7	81.8	85.3	81.8	2.6	3.2
甲基丙烯酸丁酯	1	71.7	72.4	69.8	66.7	82.5	81.3	74.1	6.4	8.6
	2	88.2	77.4	83.2	80.0	99.7	80.6	84.9	8.1	9.6
	3	80.0	87.6	82.5	83.8	97.8	88.2	86.7	6.3	7.2
	4	96.5	92.0	95.9	91.4	84.4	85.1	90.9	5.2	5.7
	5	85.1	85.1	78.7	81.9	85.1	81.9	83.0	2.6	3.1
	6	88.9	88.2	95.9	99.0	95.2	99.0	94.4	4.8	5.1

对6家实验室低、中、高3个浓度的丙烯酸酯类标准气体测定结果及准确度数据进行汇总，见表1.12~表1.14。

表1.12 低浓度准确度测试数据（固定污染源废气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准物质浓度 (mg/m ³)	相对误差 RE (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
丙烯酸甲酯	1	3.4	3.4	3.3	3.4	3.3	3.4	3.4	3.84	-11
	2	3.0	3.0	3.3	3.0	3.0	3.2	3.1	3.84	-19
	3	3.9	3.8	3.9	3.9	3.9	3.8	3.9	3.84	1.8
	4	3.4	3.6	4.1	3.9	3.8	4.1	3.8	3.84	0.4
	5	4.1	3.8	3.8	3.3	3.6	3.4	3.7	3.84	-3.5
	6	3.5	3.5	3.6	3.5	3.7	3.6	3.6	3.84	-6.1
丙烯酸乙酯	1	3.8	3.6	3.6	3.7	3.7	3.7	3.7	4.47	-18
	2	3.4	3.5	3.9	3.7	3.6	3.8	3.7	4.47	-19
	3	4.5	4.3	4.6	4.6	4.5	4.4	4.5	4.47	-0.4
	4	4.0	4.3	4.7	4.6	4.5	4.7	4.5	4.47	-0.7
	5	4.6	4.4	4.2	4.1	4.6	4.2	4.4	4.47	-3.3
	6	4.0	4.1	4.2	4.1	4.3	4.1	4.1	4.47	-8.1
甲基丙烯酸甲酯	1	3.9	3.6	3.8	3.8	3.7	3.9	3.8	4.47	-16
	2	3.4	3.5	3.9	3.7	3.6	3.9	3.7	4.47	-19
	3	4.5	4.4	4.6	4.6	4.6	4.5	4.5	4.47	0.7
	4	4.1	4.3	4.9	4.6	4.5	4.7	4.5	4.47	0.4
	5	4.6	4.3	4.3	4.1	4.6	4.2	4.4	4.47	-3.3
	6	4.1	4.1	4.2	4.0	4.3	4.1	4.1	4.47	-8.1
丙烯酸	1	4.5	4.6	4.2	4.3	4.3	4.7	4.4	5.10	-13

丙酯	2	4.1	4.1	4.5	4.2	4.1	4.4	4.2	5.10	-17
	3	5.0	4.9	5.2	5.2	5.1	4.9	5.1	5.10	-1.0
	4	4.5	5.1	5.8	5.3	5.4	5.4	5.3	5.10	2.9
	5	5.1	5.0	4.6	4.7	4.7	4.6	4.8	5.10	-6.2
	6	4.7	4.8	4.9	4.7	5.0	4.8	4.8	5.10	-5.6
	丙烯酸丁酯	1	5.6	5.3	4.9	5.0	5.1	5.0	5.2	5.72
2		4.8	4.4	5.1	4.9	4.5	5.1	4.8	5.72	-16
3		5.8	5.4	6.0	6.1	6.0	5.8	5.9	5.72	2.6
4		5.6	6.2	6.7	6.4	6.6	6.3	6.3	5.72	11
5		5.6	5.8	5.3	5.4	5.8	5.1	5.5	5.72	-3.5
6		5.4	5.6	5.8	5.5	5.9	5.6	5.6	5.72	-1.2
甲基丙烯酸丁酯	1	7.3	7.0	6.2	6.9	6.9	6.6	6.8	6.35	8.2
	2	6.3	5.1	6.0	6.0	5.3	6.3	5.8	6.35	-7.4
	3	6.7	5.6	6.9	7.0	6.8	6.5	6.6	6.35	4.5
	4	6.6	7.4	7.5	7.4	7.6	7.0	7.3	6.35	15
	5	6.0	6.5	6.0	6.2	6.7	5.8	6.2	6.35	-1.6
	6	6.4	6.6	6.7	6.4	6.9	6.6	6.6	6.35	4.8

表1.13 中浓度准确度测试数据（固定污染源废气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准物质浓度 (mg/m ³)	相对误差 RE (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
丙烯酸甲酯	1	37.3	37.8	36.2	38.4	38.0	39.6	37.9	38.4	-1.4
	2	36.9	36.5	35.2	36.9	37.4	37.5	36.7	38.4	-4.4
	3	37.6	36.8	38.8	39.2	37.5	37.1	37.8	38.4	-1.6
	4	39.6	40.0	38.4	40.7	43.0	38.4	40.0	38.4	4.1
	5	40.4	43.0	43.4	40.4	41.5	38.8	41.3	38.4	7.3
	6	37.9	37.9	37.2	36.9	37.0	37.2	37.4	38.4	-2.8
丙烯酸乙酯	1	43.4	44.7	43.0	46.0	44.7	46.9	44.8	44.7	0.2
	2	42.6	42.1	40.8	42.5	43.5	43.4	42.5	44.7	-5.0
	3	44.0	43.4	45.6	46.5	44.0	44.0	44.6	44.7	-0.3
	4	46.0	46.5	45.1	47.4	48.7	45.1	46.5	44.7	4.0
	5	45.6	50.1	50.9	46.9	49.2	45.6	48.0	44.7	7.5
	6	44.4	44.2	43.6	43.2	43.2	43.2	43.6	44.7	-2.4
甲基丙烯酸甲酯	1	43.5	44.7	42.8	45.6	44.7	46.5	44.6	44.7	-0.1
	2	42.6	42.3	40.9	42.6	43.6	43.5	42.6	44.7	-4.8
	3	43.9	43.5	45.6	46.5	43.8	44.0	44.6	44.7	-0.3
	4	46.0	46.5	45.1	47.4	48.7	45.1	46.5	44.7	4.0
	5	46.0	50.1	51.0	47.4	48.7	45.6	48.1	44.7	7.7
	6	44.6	44.5	43.9	43.5	43.4	43.4	43.9	44.7	-1.8
丙烯酸	1	50.0	51.5	51.0	52.5	52.0	53.5	51.7	51.0	1.5

丙酯	2	47.4	46.8	45.9	47.1	49.1	48.6	47.5	51.0	-6.8
	3	49.5	50.3	51.5	52.0	49.4	49.7	50.4	51.0	-1.1
	4	53.5	53.5	51.5	54.0	52.5	52.0	52.8	51.0	3.7
	5	50.9	56.6	56.6	54.0	53.5	52.0	53.9	51.0	5.8
	6	50.0	49.8	50.3	49.5	49.3	48.7	49.6	51.0	-2.7
	丙烯酸丁酯	1	56.1	61.2	58.9	60.1	58.4	60.7	59.2	57.2
2		51.3	50.5	50.1	50.5	54.2	53.1	51.6	57.2	-9.8
3		54.0	57.2	56.6	57.2	54.1	54.8	55.6	57.2	-2.8
4		61.2	60.1	58.4	60.7	54.8	59.5	59.1	57.2	3.3
5		56.0	61.8	59.5	60.7	59.5	59.5	59.5	57.2	4.0
6		53.7	54.4	57.8	56.4	55.6	54.4	55.4	57.2	-3.3
甲基丙烯酸丁酯	1	59.9	72.4	69.8	69.2	66.7	67.9	67.7	63.5	6.6
	2	55.4	54.7	53.9	54.2	59.5	57.5	55.9	63.5	-12
	3	58.5	70.5	63.0	64.1	59.6	60.8	62.8	63.5	-1.2
	4	69.2	67.9	66.7	69.2	58.2	69.2	66.7	63.5	5.1
	5	59.2	63.2	58.8	60.2	62.9	62.5	61.1	63.5	-3.7
	6	56.9	58.7	65.4	64.1	62.8	60.7	61.4	63.5	-3.2

表1.14 高浓度准确度测试数据（固定污染源废气）

名称	实验室号	测定值 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准物质浓度 (mg/m ³)	相对误差 RE (%)
		第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
丙烯酸甲酯	1	60.0	60.3	65.7	64.2	62.3	65.0	62.9	57.6	9.1
	2	55.0	54.2	53.0	52.3	53.4	53.0	53.5	57.6	-7.2
	3	59.2	57.6	56.1	58.8	57.6	53.8	57.2	57.6	-0.8
	4	56.1	54.2	51.9	55.0	58.4	60.3	56.0	57.6	-2.9
	5	60.7	61.1	60.3	65.0	63.0	62.3	62.1	57.6	7.7
	6	55.0	55.7	55.0	56.9	55.7	55.7	55.7	57.6	-3.4
丙烯酸乙酯	1	70.2	70.2	75.1	74.2	72.0	75.5	72.8	67.0	8.7
	2	63.0	62.1	61.2	60.3	61.2	61.7	61.6	67.0	-8.1
	3	67.9	66.6	64.8	67.9	66.1	62.1	65.9	67.0	-1.7
	4	63.9	61.2	59.4	63.0	67.9	69.3	64.1	67.0	-4.3
	5	70.2	71.5	69.7	75.5	73.7	72.4	72.2	67.0	7.7
	6	64.8	65.7	64.8	66.6	66.1	65.7	65.6	67.0	-2.1
甲基丙烯酸甲酯	1	69.7	70.2	75.5	74.2	72.0	75.5	72.9	67.0	8.7
	2	63.0	62.1	61.2	60.3	61.2	61.7	61.6	67.0	-8.1
	3	67.9	66.6	64.4	67.9	66.2	62.1	65.9	67.0	-1.8
	4	65.3	63.0	60.8	64.4	69.3	70.6	65.6	67.0	-2.2
	5	70.2	71.1	69.7	75.1	73.3	72.4	72.0	67.0	7.3
	6	64.8	65.7	64.8	66.6	66.2	65.7	65.6	67.0	-2.1
丙烯	1	79.5	79.0	82.5	83.1	80.5	85.1	81.6	76.4	6.8

酸丙酯	2	71.3	70.3	68.8	68.3	68.8	69.8	69.6	76.4	-9.0
	3	76.9	75.4	72.9	76.9	74.9	70.3	74.6	76.4	-2.4
	4	77.5	74.4	71.8	75.9	83.1	84.1	77.8	76.4	1.8
	5	79.0	81.0	78.5	84.6	82.5	81.5	81.2	76.4	6.2
	6	75.4	75.9	75.4	76.9	77.5	75.9	76.2	76.4	-0.3
丙烯酸丁酯	1	86.4	84.7	87.0	89.8	86.4	93.3	87.9	85.8	2.4
	2	80.1	77.8	77.2	76.1	75.5	78.4	77.5	85.8	-9.7
	3	85.8	83.5	81.3	85.8	84.1	77.8	83.1	85.8	-3.2
	4	86.4	82.4	79.5	84.7	95.0	93.8	87.0	85.8	1.3
	5	89.3	92.1	87.5	93.3	92.1	91.0	90.9	85.8	5.9
	6	89.8	88.7	89.8	89.8	91.6	86.4	89.4	85.8	4.1
甲基丙烯酸丁酯	1	92.7	90.1	90.1	98.4	94.0	104.1	94.9	95.2	-0.3
	2	89.5	85.7	87.6	85.7	83.8	87.6	86.7	95.2	-9.0
	3	95.9	93.3	91.4	97.1	95.2	89.5	93.7	95.2	-1.6
	4	102	97.1	92.7	99.0	114	110	102	95.2	7.6
	5	99.0	103	95.9	102	101	99.7	100	95.2	5.2
	6	103	103	107	105	109	96.5	104	95.2	9.2

2 方法验证数据汇总

2.1 环境空气和无组织排放监控点空气检出限、测定下限和精密度测试数据汇总

表1.15 环境空气和无组织排放监控点空气检出限、测定下限和精密度测试数据

名称	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	精密度统计结果				
			浓度水平 (mg/m ³)	总均值 (mg/m ³)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
丙烯酸甲酯	0.02	0.08	0.192	0.196	12	0.03	0.07
			0.769	0.656	9.1	0.07	0.18
			2.31	1.89	6.8	0.15	0.39
丙烯酸乙酯	0.02	0.08	0.223	0.251	5.9	0.04	0.06
			0.894	0.857	8.0	0.07	0.21
			2.68	2.43	5.9	0.17	0.43
甲基丙烯酸甲酯	0.02	0.08	0.223	0.270	12	0.03	0.10
			0.894	0.919	15	0.08	0.41
			2.68	2.58	13	0.19	0.97
丙烯酸丙酯	0.02	0.08	0.255	0.276	5.9	0.04	0.06
			1.02	0.947	8.0	0.10	0.23
			3.06	2.71	6.1	0.26	0.52
丙烯酸丁酯	0.02	0.08	0.286	0.289	9.0	0.04	0.09
			1.14	1.03	7.0	0.11	0.23
			3.43	2.99	6.9	0.32	0.65

甲基丙烯酸丁酯	0.02	0.08	0.317	0.296	16	0.06	0.14
			1.27	1.09	4.5	0.15	0.20
			3.81	3.29	6.8	0.45	0.75

结论：对6家实验室方法验证结果中环境空气和无组织排放监控点空气方法检出限、测定下限及低、中、高浓度水平精密度的统计分析（表1.15）。其结果如下：方法检出限为0.02 mg/m³，测定下限为0.08 mg/m³。对浓度为0.05 μmol/mol、0.20 μmol/mol、0.60 μmol/mol的空白加标样品实验室间相对标准偏差为5.9%~16%、4.5%~15%、5.9%~13%，重复性限为0.03 mg/m³~0.06 mg/m³、0.07 mg/m³~0.15 mg/m³、0.15 mg/m³~0.45 mg/m³，再现性限为0.06 mg/m³~0.14 mg/m³、0.18 mg/m³~0.41 mg/m³、0.39 mg/m³~0.97 mg/m³。

2.2 固定污染源废气检出限、测定下限和精密度测试数据汇总

表1.16 固定污染源废气检出限、测定下限和精密度测试数据

名称	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	精密度统计结果				
			浓度水平 (mg/m ³)	总均值 (mg/m ³)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
丙烯酸甲酯	1	4	3.84	3.5	6.8	0.5	0.8
			38.4	38.3	6.4	5.4	8.5
			57.6	55.0	4.0	6.8	8.7
丙烯酸乙酯	1	4	4.47	4.1	9.2	0.5	1.2
			44.7	44.3	8.0	5.7	12
			67.0	63.4	5.3	7.5	12
甲基丙烯酸甲酯	1	4	4.47	4.2	9.0	0.6	1.2
			44.7	44.9	7.3	5.8	11
			67.0	64.2	4.6	7.6	11
丙烯酸丙酯	1	4	5.10	4.9	10	0.7	1.6
			51.0	52.0	5.8	6.0	10
			76.4	73.9	3.5	8.7	11
丙烯酸丁酯	1	4	5.72	5.7	10	0.7	1.8
			57.2	56.2	7.2	6.3	13
			85.8	78.7	5.0	11	15
甲基丙烯酸丁酯	2	8	6.35	6.6	9.1	1.0	2.0
			63.5	61.3	8.2	11	18
			95.2	85.6	8.2	17	25

结论：对6家实验室方法验证结果中固定污染源废气检出限、测定下限及低、中、高浓度水平精密度的统计分析（表1.16）。其结果如下：方法检出限为1 mg/m³~2 mg/m³，测定下限为4 mg/m³~8 mg/m³。对浓度为1.00 μmol/mol、10.0 μmol/mol、15.0 μmol/mol的废气加标样品实验室间相对标准偏差为6.8%~10%、5.8%~8.2%、3.5%~8.2%，重复性限为0.5

mg/m³~1.0 mg/m³、5.4 mg/m³~11 mg/m³、6.8 mg/m³~17 mg/m³，再现性限为0.8 mg/m³~2.0 mg/m³、8.5 mg/m³~18 mg/m³、8.7 mg/m³~25 mg/m³。

2.3 环境空气和无组织排放监控点空气准确度测试数据汇总

表1.17 环境空气和无组织排放监控点空气准确度测试数据

化合物名称	浓度水平 (mg/m ³)	回收率平均值 \bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} + 2S_{\bar{P}}$ (%)
丙烯酸甲酯	0.192	102	12	102±24
	0.769	85.3	7.8	85.3±16
	2.31	81.9	5.5	81.9±11
丙烯酸乙酯	0.223	112	6.7	112±13
	0.894	95.9	7.7	95.9±15
	2.68	90.5	5.3	90.5±11
甲基丙烯酸甲酯	0.223	121	15	121±30
	0.894	103	16	103±32
	2.68	96.1	13	96.1±26
丙烯酸丙酯	0.255	108	6.5	108±13
	1.02	93	7.4	93.0±15
	3.06	88.5	5.4	88.5±11
丙烯酸丁酯	0.286	101	9.1	101±18
	1.14	90.2	6.4	90.2±13
	3.43	87.1	6.0	87.1±12
甲基丙烯酸丁酯	0.317	93.3	15	93.3±30
	1.27	85.7	3.8	85.7±7.6
	3.81	86.5	5.9	86.5±12

结论：对6家实验室方法验证结果中环境空气和无组织排放监控点空气中3个浓度水平测定结果的准确度进行统计分析（表1.17）。其结果如下：0.05 μmol/mol、0.20 μmol/mol、0.60 μmol/mol 3个浓度水平的空白加标样品，回收率最终值93.3%±30%~121%±30%、85.3%±16%~103%±32%、81.9%±11%~96.1%±26%。

2.4 固定污染源废气准确度测试数据汇总

表1.18 固定污染源废气准确度测试数据

化合物名称	浓度水平 (mg/m ³)	相对误差均值 \bar{RE} (%)	$S_{\bar{RE}}$ (%)	$\bar{RE} + 2S_{\bar{RE}}$ (%)
丙烯酸甲酯	3.84	-6.3	7.8	-6.3±16
	38.4	0.2	4.5	0.2±9.0
	57.6	0.4	6.5	0.4±13
丙烯酸乙酯	4.47	-8.3	8.4	-8.3±17
	44.7	0.7	4.5	0.7±9.0
	67.0	0.1	6.7	0.1±13
甲基丙烯酸甲酯	4.47	-7.5	8.2	-7.5±16
	44.7	0.8	4.4	0.8±8.8

	67.0	0.3	6.4	0.3±13
丙烯酸丙酯	5.10	-6.6	7.4	-6.6±15
	51.0	0.1	4.6	0.1±9.2
	76.4	0.5	5.9	0.5±12
丙烯酸丁酯	5.72	-2.8	9.2	-2.8±18
	57.2	-0.8	5.5	-0.8±11
	85.8	0.2	5.7	0.2±11
甲基丙烯酸丁酯	6.35	3.9	7.8	3.9±16
	63.5	-1.4	6.7	-1.4±13
	95.2	1.9	6.8	1.9±14

结论：对6家实验室方法验证结果中固定污染源废气中3个浓度水平标准样品准确度进行统计分析（表1.18）。其结果如下：1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、15.0 $\mu\text{mol/mol}$ 3个浓度的浓度水平标准样品，相对误差最终值 $-8.3\%\pm 17\% \sim 3.9\%\pm 16\%$ 、 $-1.4\%\pm 13\% \sim 0.8\%\pm 8.8\%$ 、 $0.1\%\pm 13\% \sim 1.9\%\pm 14\%$ 。

3 方法验证结论

3.1 本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

3.2 6家实验室验证结果表明：

环境空气和无组织排放监控点空气：目标化合物方法检出限为 0.02 mg/m^3 ，测定下限为 0.08 mg/m^3 。浓度为 $0.05 \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.20 \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.60 \mu\text{mol/mol}$ 的空白加标样品实验室间相对标准偏差为 $5.9\% \sim 16\%$ 、 $4.5\% \sim 15\%$ 、 $5.9\% \sim 13\%$ ，重复性限为 $0.03 \text{ mg/m}^3 \sim 0.06 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.07 \text{ mg/m}^3 \sim 0.15 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.15 \text{ mg/m}^3 \sim 0.45 \text{ mg/m}^3$ ，再现性限为 $0.06 \text{ mg/m}^3 \sim 0.14 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.18 \text{ mg/m}^3 \sim 0.41 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.39 \text{ mg/m}^3 \sim 0.97 \text{ mg/m}^3$ 。加标回收率最终值： $93.3\%\pm 30\% \sim 121\%\pm 30\%$ 、 $85.3\%\pm 16\% \sim 103\%\pm 32\%$ 、 $81.9\%\pm 11\% \sim 96.1\%\pm 26\%$ 。

固定污染源废气：目标化合物方法检出限为 $1 \text{ mg/m}^3 \sim 2 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $4 \text{ mg/m}^3 \sim 8 \text{ mg/m}^3$ 。浓度为 $1.00 \mu\text{mol/mol}$ 、 $10.0 \mu\text{mol/mol}$ 、 $15.0 \mu\text{mol/mol}$ 的加标样品实验室间相对标准偏差为 $6.8\% \sim 10\%$ 、 $5.8\% \sim 8.2\%$ 、 $3.5\% \sim 8.2\%$ ，重复性限为 $0.5 \text{ mg/m}^3 \sim 1.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $5.4 \text{ mg/m}^3 \sim 11 \text{ mg/m}^3$ 、 $6.8 \text{ mg/m}^3 \sim 17 \text{ mg/m}^3$ ，再现性限为 $0.8 \text{ mg/m}^3 \sim 2.0 \text{ mg/m}^3$ 、 $8.5 \text{ mg/m}^3 \sim 18 \text{ mg/m}^3$ 、 $8.7 \text{ mg/m}^3 \sim 25 \text{ mg/m}^3$ 。浓度为 $1.00 \mu\text{mol/mol}$ 、 $10.0 \mu\text{mol/mol}$ 、 $15.0 \mu\text{mol/mol}$ 的标准样品，相对误差最终值： $-8.3\%\pm 17\% \sim 3.9\%\pm 16\%$ 、 $-1.4\%\pm 13\% \sim 0.8\%\pm 8.8\%$ 、 $0.1\%\pm 13\% \sim 1.9\%\pm 14\%$ 。