

附件5

《固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的
测定 液相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定 液相色谱法》

标准编制组

二〇二二年五月

项目名称：固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定 液相色谱法

项目统一编号：2020-L-53

承担单位：广东环境保护工程职业学院

编制组主要成员：曾 芳、罗 超、李利平、兰 青、蔡宗平、
李代远、蔡泽鹏、郑晓娜、曹美苑、曹龙辉

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

| | | |
|-----|---------------------------|----|
| 1 | 项目背景..... | 1 |
| 1.1 | 任务来源..... | 1 |
| 1.2 | 工作过程..... | 1 |
| 2 | 标准制订的必要性分析..... | 2 |
| 2.1 | 丙烯酸和甲基丙烯酸的环境危害..... | 2 |
| 2.2 | 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要..... | 11 |
| 3 | 国内外相关分析方法研究..... | 12 |
| 3.1 | 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 12 |
| 3.2 | 国内相关分析方法研究..... | 12 |
| 3.3 | 国内外相关文献研究..... | 13 |
| 3.4 | 本方法与国内外相关分析方法的关系..... | 14 |
| 3.5 | 国内仪器设备概况..... | 14 |
| 4 | 标准制订的基本原则和技术路线..... | 15 |
| 4.1 | 标准制订的基本原则..... | 15 |
| 4.2 | 标准制订的技术路线..... | 15 |
| 5 | 方法研究报告..... | 18 |
| 5.1 | 方法研究的目标..... | 18 |
| 5.2 | 方法原理..... | 18 |
| 5.3 | 试剂和材料..... | 18 |
| 5.4 | 仪器和设备..... | 19 |
| 5.5 | 样品..... | 20 |
| 5.6 | 分析步骤..... | 37 |
| 5.7 | 结果计算与表示..... | 46 |
| 5.8 | 方法性能指标..... | 49 |
| 5.9 | 质量保证和质量控制指标..... | 54 |
| 6 | 方法验证..... | 55 |
| 6.1 | 方法验证方案..... | 55 |
| 6.2 | 方法验证过程及结论..... | 56 |
| 7 | 方法比对..... | 57 |
| 8 | 与开题报告的差异说明..... | 57 |
| 9 | 标准征求意见稿技术审查情况..... | 58 |
| 10 | 参考文献..... | 59 |
| | 附件一 方法验证报告..... | 61 |

《固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定 液相色谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020年10月，生态环境部生态环境监测司下达了《关于开展〈海洋微塑料监测技术规范〉等35项标准规范制修订工作的通知》（监测函〔2020〕73号）。根据通知要求，由广东环境保护工程职业学院负责承担《固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定 液相色谱法》（项目统一编号为2020-L-53）国家生态环境监测分析方法标准的制订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2019年8月，广东环境保护工程职业学院接到《关于征集生态环境监测类标准制修订建议的通知》后，组织技术人员成立《固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定 液相色谱法》标准编制组（以下简称“编制组”），编制组成员由具有多年生态环境监测工作经验、丰富液相色谱分析和现场采样监测工作经历的技术人员组成。

1.2.2 国内外相关资料调研

编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的相关规定，检索和收集国内外相关标准和文献资料，了解国内外丙烯酸和甲基丙烯酸相关分析方法现状。参考美国职业安全与健康管理局（OSHA）发布的标准方法（OSHA PV 2005）和国内外相关文献资料，初步确定试验研究方案、技术路线等。

1.2.3 开展实验室内研究工作

编制组根据研究方案、技术路线开展试验。开展的试验研究主要包括以下7个方面：①仪器分析条件的优化确定，主要开展了检测波长、流动相组成和配比、柱温和进样体积对比试验；②抗干扰试验，主要开展了有机酸和有机酸酯类共存干扰物与目标化合物的抗干扰试验；③采样方法试验，进行了硅胶管吸附溶剂解吸法和多孔玻板溶液吸收法2种采样方法的对比研究，采样流量和穿透试验，伴热试验，废气采样方法比对试验；④标准溶液和样品保存试验；⑤方法性能指标研究，包括检出限、测定下限、精密度、正确度等指标；⑥质量保证与质量控制指标研究，包括空白、穿透率和校准等指标；⑦废气和空气样品的采样测定，选择4家企业进行固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的采样测定。通过上述试验，初步确定了标准方法的技术内容及检出限、测定下限、精密度、正确度等方法特性指标和质控要求，编制标准草案。

1.2.4 组织开展方法验证工作

2019年10月~2020年7月，编制方法验证作业指导书，组织6家具有资质的实验室开展方法验证工作。编制组负责收集各验证单位的方法验证报告，在此基础上进行了数据汇总和分析，编制方法验证报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明

2021年10月，编制组按照相关要求完成《固定污染源有组织排放废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定 液相色谱法》征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）的编写工作。

1.2.6 标准征求意见稿技术审查会

2021年11月10日，由生态环境部生态环境监测司以线上会议的形式组织召开了征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准征求意见稿和标准编制说明的内容介绍，经质询、讨论后，形成审查意见：（1）标准编制单位提供的材料齐全，内容较完整；（2）标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组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）编制说明中补充完善相关污染源废气处理工艺、废气排放参数等调研，根据调研和实验情况进一步确定采样是否需要伴热、伴热温度及废气采样过程温度对目标物稳定性的影响；补充完善样品常温保存、流动相酸度、单管采样穿透率试验；（2）标准文本中进一步完善干扰和消除、样品采集、样品保存、定性分析和质量保证和质量控制的描述；（3）按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组根据专家组的意见和建议，补充开展了相关污染源废气处理工艺、废气排放参数等调研，同时根据调研情况在实验室内和固定污染源有组织废气排放口开展了不同伴热温度对目标化合物稳定性影响试验，补充开展了样品保存试验、流动相酸度试验及单管采样穿透率试验，并根据试验结果和意见进一步完善标准文本和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 丙烯酸和甲基丙烯酸的环境危害

2.1.1 丙烯酸和甲基丙烯酸的理化性质

（1）丙烯酸的理化性质

丙烯酸为无色液体，有刺激性气味，CAS号79-10-7，分子式 $C_3H_4O_2$ ，分子量72.07，相对密度（水 $\rho=1$ 时）1.05，相对蒸汽密度（空气 $\rho=1$ 时）2.45，熔点14℃，沸点141℃，闪点50℃，饱和蒸气压1.33 kPa（39.9℃），引燃温度438℃，其蒸气与空气混合物爆炸极限为2.4%~8.0%。与水混溶，可混溶于乙醇、乙醚。丙烯酸易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应，在受热、光和紫外线的作用下易发生聚合，放出大量热量而引起容器破裂和爆炸事故。遇热、光、水分、过氧化物及铁质易自聚而引起爆炸。

(2) 甲基丙烯酸理化性质

甲基丙烯酸又名异丁烯酸，外观为无色结晶或透明液体，有刺激性气味，CAS 号 79-41-4，分子式 $C_4H_6O_2$ ，分子量 86.09，相对密度（水 $\rho=1$ 时）1.02；熔点 $15\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $161\text{ }^\circ\text{C}$ ，闪点 $68\text{ }^\circ\text{C}$ ，饱和蒸气压 1.33 kPa （ $60.6\text{ }^\circ\text{C}$ ），引燃温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ，溶于水、乙醇、乙醚等多种有机溶剂。其蒸气与空气可形成爆炸混合物。遇明火、高热能引起燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应。若遇高热，可发生聚合反应，放出大量热量而引起容器破裂和爆炸事故。易聚合成水溶性聚合物。可燃，遇高热、明火有燃烧危险，受热分解能产生有毒气体。

2.1.2 丙烯酸和甲基丙烯酸的毒性和危害

(1) 丙烯酸的毒性

丙烯酸对皮肤、眼睛、呼吸道有强烈的刺激作用。可经呼吸道、皮肤和消化道吸收。能腐蚀皮肤、眼睛、呼吸道和消化道；吸入可引起肺水肿，影响可能延迟；吸入症状有咳嗽、咽喉刺痛、气短、灼烧感、呼吸困难等。皮肤接触引起严重皮肤灼伤，出现发红、疼痛、气泡等症状。眼睛接触引起严重眼睛损伤，有发红、疼痛、严重灼伤症状，甚至失明。食入有灼烧感、腹痛、腹泻、虚弱、休克、意识不清等。急性毒性实验证明，大鼠经口半致死剂量（ LD_{50} ）为 2.5 g/kg ；兔经皮 LD_{50} 为 0.95 g/kg 。大鼠吸入其饱和蒸气（ 19 g/m^3 ）5 h，可见眼、鼻刺激，呼吸困难，个别死亡，尸检可见肺出血，肝和肾小管退行性变^[1]。

(2) 甲基丙烯酸的毒性

甲基丙烯酸对鼻、喉有刺激性；高浓度接触可能引起肺部改变。对皮肤和黏膜有较强的刺激性和腐蚀性，可致灼伤。眼接触可致灼伤，造成永久性损害。低浓度接触对人体健康产生慢性影响，可能引起肺、肝、肾损害。对皮肤有致敏性，致敏后，即使接触极低水平的本品，也能引起皮肤刺痒和皮疹。急性毒性实验结果证明，小鼠经口 LD_{50} 为 1600 mg/kg ，兔子经皮肤吸收 LD_{50} 为 500 mg/kg 。亚急性和慢性毒性实验结果证明，大鼠在其饱和蒸气（ 4.5 g/m^3 ）吸入 5 h，5 次，出现鼻眼刺激，体重减轻，血与尿检验正常，解剖发现内脏正常。对大鼠和兔皮肤有验证刺激作用，可引起炎症、坏死和溃疡^[1]。

(3) 丙烯酸和甲基丙烯酸的环境危害

丙烯酸和甲基丙烯酸均属于不饱和脂肪酸，具腐蚀性和强烈刺激性气味，丙烯酸还被列入恶臭特征污染物之一，其浓度大于 2 mg/m^3 时，异味非常明显，有学者将其阈值定为 1 mg/m^3 ^[2]。环境中的丙烯酸和甲基丙烯酸主要来源于石油化学、合成树脂工业、涂料和粘胶剂工业，其生产和使用过程中会排放出含丙烯酸和甲基丙烯酸的废水和废气，须对其进行规范处理后排放。

2.1.3 丙烯酸和甲基丙烯酸的应用

(1) 丙烯酸的主要用途

丙烯酸是重要的有机合成原料及合成树脂单体，由 1 个乙烯基和 1 个羧基组成，是最简单的不饱和羧酸。丙烯酸是介于石化大宗产品与下游精细化工产品之间的重要中间体。丙烯酸主要用于制造丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯等通用丙烯酸酯类、特种丙烯酸酯和高吸水性树脂，生产丙烯酸酯类约占总需求量 55%，生产高吸水性树脂约占总需求量 27%。丙烯酸及丙烯酸酯易自聚或和其它单体共聚，可与丙烯酸共聚的单体包括酰

胺类、丙烯腈、苯乙烯、丁二烯等。由丙烯酸合成的树脂可用于涂料、制药、皮革、纺织、造纸、化纤、橡胶、建材、塑料、包装材料、水处理、石油开采等行业。我国 2000 年丙烯酸及其酯类总产量尚不足 30 万吨，到 2010 年已突破 100 万吨，目前总产能约 350 万吨，占世界产能的 40%^[3-5]。

(2) 甲基丙烯酸的主要用途

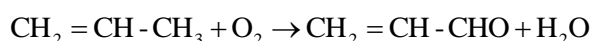
甲基丙烯酸是一种重要的化工原料，具有碳碳双键和羧酸基 2 个官能团，可进行聚合和酯化等反应，可用于制备甲基丙烯酸酯类、涂料、合成橡胶、胶黏剂、织物处理剂、树脂、高分子材料添加剂和功能高分子材料等。我国的甲基丙烯酸主要从日本、韩国等地进口，从日本进口量占进口总量的 90% 以上。目前我国甲基丙烯酸的总需求量约 18000 t/a~20000 t/a，总生产能力约 16000 t/a，实际产量约 15000 t/a，缺口在 5000 t 左右，主要消费在丙烯酸涂料工业（占总量 30%~40%），其次是粘合剂、纺织与纤维加工助剂、皮革、纸等工业上。国内甲基丙烯酸的主要消费地区是广东省，占全国的 60% 以上^[6]。

2.1.4 丙烯酸和甲基丙烯酸相关产品生产工艺和产污节点分析

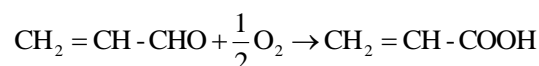
(1) 丙烯酸、丙烯酸酯类和丙烯酸合成树脂生产工艺和产污节点分析

丙烯酸在 20 世纪 30 年代实现工业化生产。丙烯酸生产工艺经历了氰乙醇法、雷普法（REPPE）、烯酮法、丙烯腈水解法和丙烯氧化法等，前 4 种工艺存在设备腐蚀严重、能耗高、收率低、成本高等弊端，目前已基本被淘汰。丙烯氧化法是 20 世纪 60 年代发展起来的方法，分为一步法和两步法。丙烯两步氧化法是目前丙烯酸生产的主流工艺。该方法以丙烯和空气中的氧气为原料，在水蒸气和 250 °C~400 °C 反应温度下通过催化剂床层进行反应。

氧化反应分两步进行，第一步是丙烯氧化成丙烯醛，其主反应式为：

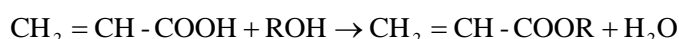


第二步是丙烯醛氧化为丙烯酸，其主反应式为：



伴随主反应的进行，还发生若干副反应，生成醋酸、丙酸、乙醛、糠醛、丙酮、甲酸、马来酸等副产物^[5]。氧化反应后经冷却吸收、脱轻组分、精馏后制得丙烯酸产品。

丙烯酸酯是丙烯酸及其同系物的酯类的总称，主要有丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯等，能自聚或和其他单体共聚，是制造胶粘剂、合成树脂、特种橡胶和塑料的单体。丙烯酸酯类是酯化级丙烯酸与相应的醇在催化剂作用下，经过酯化反应而制得的。丙烯酸和醇在酯化反应器中，通过催化剂作用进行液相连续酯化反应生成丙烯酸酯，再经分离得到粗丙烯酸酯，经脱轻组分、精制得到丙烯酸酯。丙烯酸酯聚合反应温度一般在 75 °C~100 °C，其反应方程式如下：

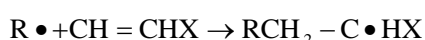


丙烯酸和丙烯酸酯类产品一般为连续生产，反应、精制、分离等单元尾气和储罐呼吸废气分别引入废气排放总管，再引至废气处理设施进行处理。丙烯酸生产过程排放的工艺废气主要成分为水蒸气，反应生成的 CO 和 CO₂，其他成分为原料丙烯及其杂质乙烯、丙

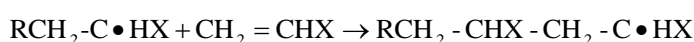
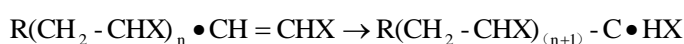
烷，丙烯酸及副产物甲醛、醋酸、丙烯醛等。丙烯酸酯类产品的工艺废气主要来源于反应过程的不凝气，主要成分为丙烯酸、丙烯酸酯类和醇类。

丙烯酸树脂是指由丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类与苯乙烯等单体为主要原料共聚形成的树脂。丙烯酸和甲基丙烯酸在丙烯酸树脂生产过程中主要起改性作用，丙烯酸可以调节树脂的极性、溶解性和机械力学性能，甲基丙烯酸可以改进漆膜和底材的附着力。丙烯酸合成树脂的基本反应是自由基聚合反应，其反应过程包括链的引发，链的增长，链的终止三个阶段。不同产品的聚合反应温度和压力略有差异，反应温度在 65 °C~120 °C 之间，丙烯酸合成树脂的反应方程式如下：

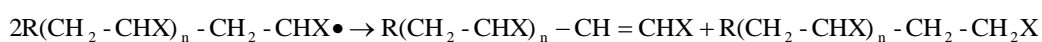
① 链的引发：由引发剂产生游离基 R



② 链的增长：



③ 链的终止：



高吸水性树脂（SAP），是聚丙烯酸盐类高吸水性聚合物，工艺原理为：丙烯酸、液碱和水在常温常压下发生中和反应生成丙烯酸钠，丙烯酸钠在交联剂、引发剂的作用下交联聚合、经干燥、粉碎和表面处理制成。其中和、聚合和干燥工艺尾气主要为水蒸气，含少量丙烯酸，粉碎工艺尾气含少量丙烯酸钠，常采用喷淋吸收工艺处理废气。

（2）甲基丙烯酸及其酯类生产工艺和产污节点分析

甲基丙烯酸及其酯类的生产技术主要有丙酮氰醇法（ACH）、异丁烯氧化法、乙烯羰基化法，异丁烷法。ACH 法是目前用于生产甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯最多的方法，其发展历史超过 70 年，具有技术成熟，收率高等优点^[6]。丙酮氰醇法（ACH）生产工艺流程及排污节点分析：

酰胺化：将丙酮氰醇与浓硫酸在 130 °C~135 °C、常压下反应。该工段主反应为生产甲基丙烯酸酰胺硫酸盐单体；副反应为丙酮氰醇与硫酸、水反应生成羟基异丁酸及聚甲基丙烯酸酰胺。

水解：将甲基丙烯酸酰胺硫酸盐单体加水在硫酸作用下，控制温度 116 °C、常压下进行水解。该工段主反应生成甲基丙烯酸单体粗品和副产品硫酸氢铵。硫酸氢铵为半固体状态与甲基丙烯酸单体粗品分离。副反应为甲基丙烯酰胺单体生成少量的聚甲基丙烯酸。

精馏：粗品甲基丙烯酸单体在 105 °C、负压下进行精馏得到正品甲基丙烯酸。酰胺化工段生成的 α -羟基异丁酸、聚甲基丙烯酸酰胺及本工段副反应生成物聚甲基丙烯酸等物质以釜残形式排出，同时该工段会有少量的硫酸及甲基丙烯酸以蒸气形式排放。

ACH 法生产甲基丙烯酸酯类的工艺流程为：丙酮氰醇与浓硫酸反应生产甲基丙烯酸酰胺硫酸盐单体后，再与水和醇在 100 °C 下进行水解、酯化反应生成甲基丙烯酸酯类化合物。

废气排污节点：甲基丙烯酸生产过程的大气污染物排放节点主要是酰胺化工段排放的含有丙酮与氰化氢（HCN）废气；精馏工段排放的硫酸雾、甲基丙烯酸雾，以及丙酮氢醇分解的丙酮、HCN，HCN 再进一步分解的 CO；硫酸铵生产中和工段排放的含有 NH₃ 的废气及储罐呼吸作用排放的丙酮氰醇和硫酸雾。甲基丙烯酸酯类工艺废气主要含甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯类化合物和水蒸气。

2.1.5 丙烯酸和甲基丙烯酸相关企业废气处理工艺和废气排放特征

丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类的生产和使用企业主要分布在石油化学工业、合成树脂工业、涂料和粘胶剂工业。为了解相关行业企业废气排放特征，编制组对不同省份和区域十余家相关企业开展了调研，调研内容包括企业生产工艺、废气处理工艺、废气排放特征与参数、特征污染物排放情况等。

通过调研了解到丙烯酸主要采用两步氧化法生产，丙烯酸酯类主要采用连续酯化法进行生产，丙烯酸合成树脂的主要生产工艺为聚合反应，甲基丙烯酸及其酯类主要采用丙酮氰醇法进行生产。丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类化合物和合成树脂生产过程自动化水平较高，整个物料投入、反应过程处于封闭状态，生产过程中的废气来源主要包括：投料过程产生的少量逸散废气、反应过程产生的不凝气，卸料、分装过程产生的少量逸散废气、储罐呼吸废气。企业生产线通常配套有冷凝、尾水和尾气回用等工艺，可有效降低废气排放量。相关企业废气处理工艺多样，包括直接燃烧、热力燃烧、催化燃烧、冷凝回收、喷淋吸收、活性炭吸附、UV 光解、臭氧氧化、布袋除尘等单种或多种方法组合，各企业根据其生产工艺和废气排放特征选用单种或多种联合处理工艺并稳定运行，以保证废气稳定达标排放。

燃烧（氧化）法是有机废气处理最常用的方法，燃烧法是利用废气中某些有害物质可以氧化燃烧的特性，使之燃烧变成无害物质的方法。被燃烧的物质大多数是有机溶剂和碳氢化合物，燃烧后生成 CO₂ 和 H₂O。

燃烧法又分为直接燃烧、热力燃烧和催化燃烧。直接燃烧是利用废气中可燃的有害气体作燃料来燃烧的方法。废气可燃组分浓度较高（>50 g/m³），可使用直接燃烧法处理，直接燃烧法的温度可达 1000 °C 以上，处理效率可达 95%。热力燃烧一般用于处理可燃组分较低的废气。废气中可燃物质含量低，燃烧后产生的热量小，不能维持燃烧，必须依赖辅助燃料来燃烧供热，它只作为燃烧对象处理。当有机废气浓度较低（≤50 g/m³）时，须引入一定量的助燃剂（天然气、液化石油气、柴油等）辅助燃烧。热力燃烧所需的温度较直接燃烧低，大约为 540 °C~850 °C，温度、停留时间和湍流混合程度是热力燃烧的关键因素。热力燃烧还可以与热回收锅炉结合使用，适用范围更广。常见的热力燃烧装置有焚烧炉和脱臭炉，热力燃烧的处理效率可达 95%~99%。

催化燃烧是利用催化剂使废气中可燃物质在较低温度下氧化分解的净化方法。适用于含有可燃气体、蒸气的废气净化，不适于含有大量尘粒和雾滴的废气净化。尘粒和雾滴可以堵塞催化剂的床层，使催化剂活性降低。RCO 是指蓄热式催化氧化法，其原理是第一步借由催化剂对 VOCs 分子的吸附，提高反应物的浓度，第二步是催化氧化降低反应的活化能，加快反应速率。借助催化剂的作用，可以使有机废气在较低的起燃温度下，发生无氧燃烧，分解成 CO₂ 和 H₂O 放出大量的热。与直接燃烧比，RCO 具有起燃温度低，能耗小的特点，

丙烯酸及其酯类生产企业废气净化一般采用贵金属作为催化剂，反应温度在 400 °C ~ 650 °C，其催化处理效率可达 98%，与催化剂种类、催化床层温度及厚度，设备运行管理水平等因素有关。

冷凝法是利用冷凝装置产生低温降低混合气体的温度，当混合气体进入冷凝装置时，VOCs 中具有不同露点温度的组分依次被冷凝成液态而分离出来。冷凝法技术简单，受外界温度、压力影响小，也不受液气比的影响，回收效果稳定，可在常压下直接冷凝，工作温度低于 VOCs 各组分的闪点，安全性好；可回收有机液体，无二次污染；适用于常温、高湿、高浓度、中流量的有机废气。一般在 VOCs 浓度 $\geq 0.5\%$ 时采用，处理效率在 50%~85% 之间。

活性炭吸附法：利用活性炭较大比表面积、高吸附性等能力吸附净化有机废气。该方法适用于低浓度、大风量或间歇作业产生的废气。但存在缺点吸附容量小，吸附饱和后须再生处理或纳入危险废物处理，运行成本高，吸附效率受多种因素影响且不稳定。

酸雾废气常使用液体吸收法处理，通常包括碱液吸收法和水吸收法，其主要净化机理是使气、液充分接触，酸、碱中和，从而提高净化效率。SAP 生产线的工艺废气多采用碱液喷淋和水喷淋工艺处理，处理效率可达 90%~95%。丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类生产使用企业废气排放情况调研见表 1。

表 1 丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类企业废气排放情况调研

| 企业类型 | 主要原辅材料 | 主要生产工艺 | 废气处理工艺 | 固定污染源有组织排放废气特征参数 |
|-----------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 丙烯酸及丙烯酸酯类生产企业 A | 丙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、氢氧化钠、氨水、阻聚剂、催化剂等 | ①两步氧化法 ②连续酯化 ③聚合反应 | ①催化燃烧处理丙烯酸及其酯类工艺废气 ②热力燃烧处理罐呼吸废气 ③碱喷淋+水喷淋处理 SAP 废气 | SO ₂ : <10 mg/m ³ ; NO _x : <20 mg/m ³ ; 烟尘: <20 mg/m ³ ; 非甲烷总烃: 20 mg/m ³ ~101 mg/m ³ ; 烟温: 18 °C~200 °C; 含湿量: 1.8%~28% 标干流量: 1.2×10 ⁴ m ³ /h。 |
| 丙烯酸及丙烯酸酯类生产企业 B | 丙烯、丙烯酸、甲醇、乙醇、丁醇、2-乙基己醇、甲苯、重油、阻聚剂、催化剂等 | ①两步氧化法 ②连续酯化法 | ①催化燃烧 ②除臭塔 | SO ₂ : ND; NO _x : <10 mg/m ³ ; 烟尘: <20 mg/m ³ ; 非甲烷总烃: 10 mg/m ³ ~80 mg/m ³ ; 氧含量: 3%~5%; 含湿量: 8%~10%; 烟温: 150 °C~180 °C 烟气流速: 11 m/s; 标干流量: 6.8×10 ⁴ m ³ /h。 |
| 丙烯酸及丙烯酸酯类生产企业 C | 丙烯、丙烯酸、甲醇、乙醇、丁醇、阻聚剂、催化剂等 | ①两步氧化法 ②连续酯化法 | ①热力燃烧 ②催化燃烧 ③碱液吸收 | SO ₂ : ND~53 mg/m ³ ; NO _x : 41 mg/m ³ ~117 mg/m ³ ; CO: 25 mg/m ³ ~35 mg/m ³ ; 烟尘: ND~20 mg/m ³ ; 丙烯酸及酯类车间丙烯酸: 0.06 mg/m ³ ~2.56 mg/m ³ ; SAP 车间丙烯酸: 10 mg/m ³ ~11.7 mg/m ³ ; 烟温: 50 °C~250 °C; |

| 企业类型 | 主要原辅材料 | 主要生产工艺 | 废气处理工艺 | 固定污染源有组织排放废气特征参数 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | 标干流量：5×10 ⁴ m ³ /h~10.0×10 ⁴ m ³ /h。 |
| 丙烯酸及丙烯酸酯类生产企业 D | 丙烯、丙烯酸、甲醇、乙醇、丁醇、阻聚剂、催化剂等 | ①两步氧化法 ②连续酯化法 | 催化燃烧 | SO ₂ : 4 mg/m ³ ~25 mg/m ³ ; NO _x : 28 mg/m ³ ~132 mg/m ³ ; 烟尘: <20 mg/m ³ ; 氧含量: 4.6%~4.9%; 烟温: 140 °C~178 °C; 含湿量: 14%~19%; 烟气流速: 17 m/s~19 m/s; 标干流量: 4.8×10 ⁴ m ³ /h。 |
| 丙烯酸及丙烯酸酯类生产企业 E | 丙烯、甲醇、对苯二甲酸二乙酯、氢氧化钠、阻聚剂、催化剂等 | ①两步氧化法 ②连续酯化法 | ①热力燃烧 ②催化燃烧 ③火炬燃烧 | SO ₂ : 4 mg/m ³ ~25 mg/m ³ ; NO _x : 22 mg/m ³ ~26 mg/m ³ ; 烟尘: <20 mg/m ³ ; 氧含量: 11.3%~13.1%; 烟温: 118 °C~193 °C; 含湿量: 6.4%~6.8% / 28%; 烟气流速: 10 m/s~11 m/s; 标干流量: 1.4×10 ⁴ m ³ /h~8.3×10 ⁴ m ³ /h。 |
| 丙烯酸乳胶生产企业 F | 丙烯酸丁酯、苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸、阻聚剂、催化剂等 | 聚合反应 | 热力燃烧 | SO ₂ : ND~4 mg/m ³ ; NO _x : 40 mg/m ³ ~90 mg/m ³ ; 烟尘: 3 mg/m ³ ~16 mg/m ³ ; 非甲烷总烃: 2 mg/m ³ ~16 mg/m ³ ; VOCs: 16 mg/m ³ ~25 mg/m ³ ; 氧含量: 13%~16%; 烟温: 90 °C~100 °C; 含湿量: 8%~10%; |

| 企业类型 | 主要原辅材料 | 主要生产工艺 | 废气处理工艺 | 固定污染源有组织排放废气特征参数 |
|----------------------|---------------------------------------------------------------|--------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | | 烟气流速：5 m/s~7 m/s； 标干流量：1.0×10 ⁴ m ³ /h。 |
| 甲基丙烯酸 生产企业 G | 丙酮氰醇、硫酸、阻聚剂、催化剂等 | 丙酮氰醇法 | 碱液吸收+喷淋塔吸收 | 废气主要成分：丙酮、甲基丙烯酸、HCN、硫酸雾、CO 等。 |
| 甲基丙烯酸缩水甘油酯 生产企业 H | 甲基丙烯酸、环氧氯丙烷、氢氧化钠、四甲基溴化铵、阻聚剂等 | 两步合成法 | 布袋除尘+二级深冷凝+活性炭吸附 | 颗粒物：16.7 mg/m ³ ； 标干流量：2244 m ³ /h； VOCs：11.8 mg/m ³ 。 |
| 涂料、粘胶剂 生产企业 I | 丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异辛酯、醋酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、苯乙烯、正己烷、甲醇、阻聚剂、催化剂等 | 聚合反应 | 二级冷凝回收+活性炭吸附 | 标干流量：4260 m ³ /h； VOCs：17 mg/m ³ ~28 mg/m ³ 。 |
| 丙烯酸合成树脂 生产企业 J | 丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、过硫酸铵、氨水、水等 | 聚合反应 | 碱液喷淋+三级 UV 光解 | SO ₂ ：ND； NO _x ：<10 mg/m ³ ； 烟尘：<20 mg/m ³ ； 非甲烷总烃：3 mg/m ³ ~10 mg/m ³ ； 氧含量：3%~5%； 烟温：25 °C~45 °C； 含湿量：1.8%~4.8%； 流量：5 m/s~8 m/s； 标干流量：5000 m ³ /h~8000 m ³ /h。 |
| 丙烯酸合成树脂 生产企业 K | 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、丙烯酸丁酯、苯乙烯、水等 | 聚合反应 | 活性炭吸附 | 苯乙烯：1.18 mg/m ³ ； VOCs：4.4 mg/m ³ ； 风量：5000 m ³ /h。 |

相关企业固定污染源有组织排放废气受生产工艺和反应进程影响，多以连续周期性的方式进行排放，少数工段以间歇方式排放。废气排放量与企业生产规模相关，大型企业一般为大流量（10000 m³/h~100000 m³/h），中小型企业多为中流量（1000 m³/h~10000 m³/h）和小流量（<1000 m³/h）。废气主要成分包括水蒸气、颗粒物、氮氧化物、二氧化硫、CO、CO₂、HCN 和挥发性有机物（VOCs）。调研的企业固定污染源有组织排放废气处理后排放口中的颗粒物含量多能控制在 20 mg/m³ 以下，氮氧化物含量在 ND~132 mg/m³ 之间，二氧化硫含量在 ND~53 mg/m³ 之间，主要的特征污染物为 VOCs。废气中 VOCs 组分依据官能团不同可分为烷烃、烯烃、苯系物、醇类、醛类、酮类、醚类、酯类、酸类等，其组分及排放浓度与生产原料、生产工艺、反应温度、反应进程、废气处理工艺、处理效率等因素相关，处理后废气中挥发性有机物（非甲烷总烃）含量在 2 mg/m³~101 mg/m³ 之间。废气中含湿量差异较大，与废气来源、废气处理工艺和余热回收效率等因素有关，不同企业和生产线废气含湿量在 1.8%~28%之间，其中含对废液燃烧处理的废气含湿量较高，可达 20%以上。采用燃烧处理工艺的废气烟温较高，与燃烧工艺和热回收效率有较大关系，不同企业燃烧处理后废气的烟温在 90 °C~250 °C 之间。采用吸附、冷凝、喷淋等处理工艺的废气烟温较低，烟温在 18 °C~50 °C 之间。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

(1) 生态环境质量标准、生态环境风险管控标准与污染物排放标准对目标化合物监测要求。

我国生态环境质量标准和排放标准中，涉及空气和废气中丙烯酸和甲基丙烯酸指标的有：《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）^[7]、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）^[8]、《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》（GB 37824-2019）^[9]、上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》（DB 31/933-2015）^[10]，上海市地方标准《恶臭（异味）污染物排放标准》（DB 31/1025-2016）^[11]，江苏省地方标准《化学工业挥发性有机物排放标准》（DB 32/3151-2016）^[12]等。此外，国家职业卫生标准《工作场所所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019）^[13]对工作场所空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的职业接触限值进行了规定。各污染物排放标准和职业卫生标准限值参见表 2。

表 2 我国空气和废气中丙烯酸和甲基丙烯酸标准限值

| 标准名称和编号 | 化合物名称 | 标准限值 |
|-------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------|
| 《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015) | 丙烯酸 | 有组织排放限值：20 mg/m ³ |
| 《合成树脂工业污染物排放标准》 (GB 31572-2015) | 丙烯酸 | 有组织排放限值：20 mg/m ³ 大气污染物特别排放限值：10 mg/m ³ |
| 《涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准》 (GB 37824-2019) | 丙烯酸、 甲基丙烯酸 | 固定污染源有组织排放废气总挥发性有机物 (TVOC)：80 mg/m ³ |
| 上海市地方标准 《大气污染物综合排放标准》 | 丙烯酸 | 厂界大气污染物限值：0.11 mg/m ³ |

| 标准名称和编号 | 化合物名称 | 标准限值 |
|--------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (DB 31/933-2015) | | |
| 上海市地方标准 《恶臭(异味)污染物排放标准》 (DB 31/1025-2016) | 丙烯酸 | 最高允许排放浓度: 20 mg/m ³ 周界浓度限值—工业区: 0.6 mg/m ³ 周界浓度限值—非工业区: 0.11 mg/m ³ |
| 江苏省地方标准 《化学工业挥发性有机物排放标准》 (DB 32/3151-2016) | 丙烯酸 | 最高允许排放浓度: 20 mg/m ³ 厂界浓度限值: 0.25 mg/m ³ |
| 《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分: 化学有害因素》 (GBZ 2.1-2019) | 丙烯酸 | 加权平均浓度(PC-TWA): 6 mg/m ³ |
| | 甲基丙烯酸 | 加权平均浓度(PC-TWA): 70 mg/m ³ |

(2) 生态环境管理重点工作涉及的目标化合物监测要求

丙烯酸和甲基丙烯酸及其聚合物广泛应用在化纤、纺织、涂料、高吸水树脂、橡胶、粘合剂等工业领域。近年来世界范围内对丙烯酸、高吸水性树脂、聚丙烯酸的需求日益扩大,带动和促进了我国丙烯酸及其酯类工业迅速发展,由此带来的行业特征污染物排放监管需求日益突出。国家和地针对丙烯酸和甲基丙烯酸等污染物制订了相关排放标准,但仍缺少配套的监测方法。建立适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的标准分析方法,对于加快落实相关污染物的减排与控制,保护生态环境具有重要意义。

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

编制组通过检索国际标准化组织(ISO)、美国环境保护局(EPA)、美国材料与试验协会(ASTM)、美国职业安全与健康管理局(OSHA)、日本标准化组织(JIS)、欧盟(EU)等有关废气和空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的分析方法,检索到 OSHA 颁布有工作场所空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的测定方法(OSHA PV 2005),该方法以 Anasorb 708 吸附管采集空气样品,甲醇解吸后,采用高效液相色谱法紫外检测器在 210 nm 波长下测定丙烯酸和甲基丙烯酸^[14]。

3.2 国内相关分析方法研究

国内关于丙烯酸测定的标准方法有气相色谱法和离子色谱法。其中《工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物》(GBZ/T 160.59-2004)^[15]适用于工作场所空气丙烯酸测定的方法,该方法以硅胶管进行采样,丙酮溶液解吸,气相色谱法氢火焰离子化检测器(GC-FID)检测。该方法的测定范围为 100 μg/ml~1500 μg/ml,方法检测限为 100 μg/ml (3.3 mg/m³),相对标准偏差为 3.4%~12.6%,穿透容量为 39 mg,解吸效率 78%~102%,同时须测定每批硅胶管的解吸效率。《工业用丙烯酸及酯 第1部分:工业用丙烯酸》(GB/T 17529.1-2008)^[16]规定了工业用丙烯酸的气相色谱法,使用火焰离子化检测器,内标法定量。山东省地方标

准《水质 丙烯酸测定 离子色谱法》(DB 37/T 4151-2020)^[17]采用离子色谱法进行生活饮用水及其水源水中丙烯酸的测定,当进样体积为 100 μl 时,方法检出限为 0.012 mg/L,测定下限为 0.048 mg/L。

3.3 国内外相关文献研究

国内外文献关于测定丙烯酸和甲基丙烯酸的方法主要包括气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、离子色谱法(IC)和气相色谱-质谱联用法(GC-MS)等。

国外文献上关于丙烯酸和甲基丙烯酸的检测方法主要有 LC 法和 GC 法。如 Brown 利用高效液相色谱法紫外检测器分析了天然水、污水以及聚丙烯酸脂中的丙烯酸单体,在 PXS 1025 PAC 色谱柱上以 0.01% 磷酸为流动相,检测波长为 195 nm 的条件下,丙烯酸的线性范围为 0 mg/L~14.0 mg/L,检出限为 0.05 mg/L,精密度为 8%^[18]。另外,Linkiewicz 等人采用 GC 法测定了合成反应混合物中的丙烯酸含量^[19]。

国内阮征等利用 GC 法进行工作场所空气丙烯酸测试。该方法采用硅胶管以 500 ml/min 采集 15 min,丙酮溶液解吸,用 DB-FFAP 毛细管柱对样品进行分离,FID 检测器检测,最低检出浓度为 0.63 mg/m³(以 7.5 L 空气样品计),方法回收率为 96.8%~101.3%^[20]。

陈剑刚等建立了工作场所空气中甲基丙烯酸的溶剂解吸 GC-FID 测定法^[21]。该方法采用硅胶管吸附空气中的甲基丙烯酸,丙酮溶液解吸后测定。甲基丙烯酸线性范围为 0 $\mu\text{g/ml}$ ~2400 $\mu\text{g/ml}$,最低检出浓度为 2.4 mg/m³(以采集 4.5 L 空气样品计),平均解吸效率 93.2%,穿透容量 >5.3 mg,采样效率达 100%,样品在室温下至少可保存 15 d。

梁禄等建立了硅胶管采集空气中丙烯酸的 GC-FID 测定法,该方法以 0.5 L/min 的流量采集空气 20 L,进样量为 2 μl 时,丙烯酸检测限为 0.42 μg 。采用硅胶管采集空气中的丙烯酸,以丙酮为解吸剂,其穿透容量为 39.9 mg/300 mg,解吸效率为 78.3%~101.8%。丙烯酸在硅胶管上较稳定,保存 14 d 回收率都在 90%以上^[22]。

谭爱军等建立了车间空气中多种有机酸类化合物的 GC/MS 快速测定法。采用硅胶管采集空气中有机酸类化合物(包括丙烯酸和甲基丙烯酸),以 300 ml/min 采集空气 15 L,用 1:1 (V:V) 丙酮和二硫化碳溶液解吸后,以 HP-INNOWAX 为分离柱,GC/MS 测定。在 2.50 $\mu\text{g/ml}$ ~20.0 $\mu\text{g/ml}$ 范围内,丙烯酸回归方程为 $y=9089.8x+169.5$, $r=0.9992$,方法检出限为 0.78 mg/m³,解吸效率为 88%。在 2.50 $\mu\text{g/ml}$ ~20.0 $\mu\text{g/ml}$ 范围内,甲基丙烯酸回归方程为 $y=13123.1x+1986.1$, $r=0.9983$,方法检出限为 0.58 mg/m³,解吸效率为 90%^[23]。

蒲国强等建立了工作场所空气中甲基丙烯酸的溶剂解吸高效液相色谱(HPLC)测定法。以硅胶管采集空气中甲基丙烯酸,用甲醇解吸后,用 HPLC 法测定。测定结果表明,甲基丙烯酸浓度在 0.24 $\mu\text{g/ml}$ ~300 $\mu\text{g/ml}$,以采集 3 L 空气样品计,相当于空气中甲基丙烯酸的浓度在 0.24 mg/m³~300 mg/m³,线性关系良好,回归方程 $y=74359644.5x+96317.1$, $r=0.9993$,检出限为 0.24 $\mu\text{g/ml}$;相对标准偏差在 0.7%~3.6%之间;平均解吸效率 98.4%;200 mg 硅胶管穿透容量 >14.3 mg;200 mg 硅胶吸附 420 μg 甲基丙烯酸,密闭放置 1 周,损失率 <10%;采样效率达 100%^[24]。

编制组前期采用 LC 法和 IC 法进行了废气中丙烯酸测定方法的对比研究^[25]。结果表明:2 种方法对丙烯酸均有较好的分离效果,其中 LC 法的灵敏度、检出限和精密度等指标优于

IC 法。LC 法的线性范围 0 mg/L~20 mg/L, 回归方程为 $y=44.94x-0.10$, $r=0.999$, 固定污染源有组织排放废气在采样体积为 10 L, 吸收液体积为 10 ml 时的检出限为 0.010 mg/m³, 无组织排放监控点空气在采样体积为 30 L, 吸收液体积为 10 ml 时的检出限为 0.003 mg/m³。IC 法的线性范围 0 mg/L~20 mg/L, 回归方程为 $y=0.027x-0.016$, $r=0.999$, 固定污染源有组织排放废气在采样体积为 10 L, 吸收液体积为 10 ml 时的检出限为 0.16 mg/m³, 无组织排放监控点空气在采样体积为 30 L, 吸收液体积为 10 ml 时的检出限为 0.053 mg/m³。采用多孔玻板溶液吸收法采集的固定污染源有组织排放废气样品检出浓度为 0.176 mg/m³, 吸附效果优于硅胶管吸附溶剂解吸法。

GC 法测定丙烯酸和甲基丙烯酸, 因目标化合物均为极性化合物, 在气相色谱法中需要使用强极性色谱柱分离, 仪器响应较弱, 灵敏度较低, 不适用于低浓度样品的定量分析。GC-MS 法的检出限稍优于 GC 法, 但其设备相对昂贵, 使用维护成本较高。

IC 法通常使用阴离子柱分析, 测定过程中易受样品中共存离子态物质的干扰, 须使用特定淋洗液或梯度洗脱等条件进行测试, 分析时间较长。

LC 法一般使用反相色谱柱分析, 紫外或二极管阵列检测器检测, 仪器配置无特殊要求。丙烯酸和甲基丙烯酸进行 LC 法测定时灵敏度高、稳定性好、检出限低, 可满足低浓度样品检测要求, 因此本标准选择 LC 法作为固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的测定方法。

3.4 本方法与国内外相关分析方法的关系

目前, 国内外的分析方法尚未有同时采集测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的方法。本方法根据丙烯酸和甲基丙烯酸的理化性质, 选取适合的采样方法进行对比测试, 研究不同配气浓度和采样流量对目标化合物的吸附/吸收效率, 以及伴热温度对目标化合物稳定性和采样效率的影响, 进而确定适合的采样方法; 参考标准方法及文献资料并结合编制组前期试验结果, 对仪器分析条件进行优化, 同时开展抗干扰试验, 确定本方法的仪器参考条件。样品的采集测定参照美国 OSHA PV 2005^[14]和《工作场所空气有毒物质测定 羧酸类化合物》(GBZ/T 160.59-2004)^[15], 以及《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016)^[26]和《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》(HJ 801-2016)^[27]等方法进行。无组织排放监控点空气样品的布点、采样时间和频率按照《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000)^[28]执行; 固定污染源有组织排放废气布点、采样按照《固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法》(GB/T 16157-1996)^[29]和《固定污染源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)^[30]中相关规定执行。

3.5 国内仪器设备概况

通过调查了解, 目前国内各级生态环境监测站和社会化检验检测机构配备的液相色谱仪主要有安捷伦、岛津、沃特斯等品牌, 基本配备有紫外检测器或二极管阵列检测器, 仪器设备配备情况有利于标准方法的普及应用。本标准制订的分析方法符合我国目前检测仪器、试剂和材料的供应情况; 符合监测行业人员的技术水平, 能被国内主要生态环境检测机构使用并达到规定的要求。

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) 生态环境监测分析方法标准的制订符合《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规(2020)4号)、《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2020)的要求。

(2) 固定污染源有组织排放废气的测定下限满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)、《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)、上海市地方标准《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB31/1025-2016)和江苏省地方标准《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB32/3151-2016)中丙烯酸有组织排放限值 20 mg/m³,《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)丙烯酸特别排放限值 10 mg/m³的要求。无组织排放监控点空气的测定下限满足上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB31/933-2015)和上海市地方标准《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB31/1025-2016)丙烯酸无组织排放限值 0.11 mg/m³~0.6 mg/m³的要求。无组织排放监控点空气的测定下限满足江苏省地方标准《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB32/3151-2016)丙烯酸厂界浓度限值 0.25 mg/m³的要求。

(3) 方法准确可靠,各项方法特性指标达到或优于国内外同类方法的水平。

(4) 方法操作步骤常规,使用的试剂材料和仪器设备常见,使用不同厂家的仪器进行验证,使方法具有普遍适用性,易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 技术路线

本标准的制订是在国内外相关标准及文献资料的基础上,通过条件试验选择合适的样品采集方法、仪器分析条件、干扰消除方法,确定方法的检出限、测定下限、准确度、标准溶液和样品保存条件等技术要求,确定方法的质量保证和质量控制措施,按照规范要求开展方法验证实验,确保标准方法的科学性、规范性和可操作性。本标准制订的技术路线如图 1 所示。

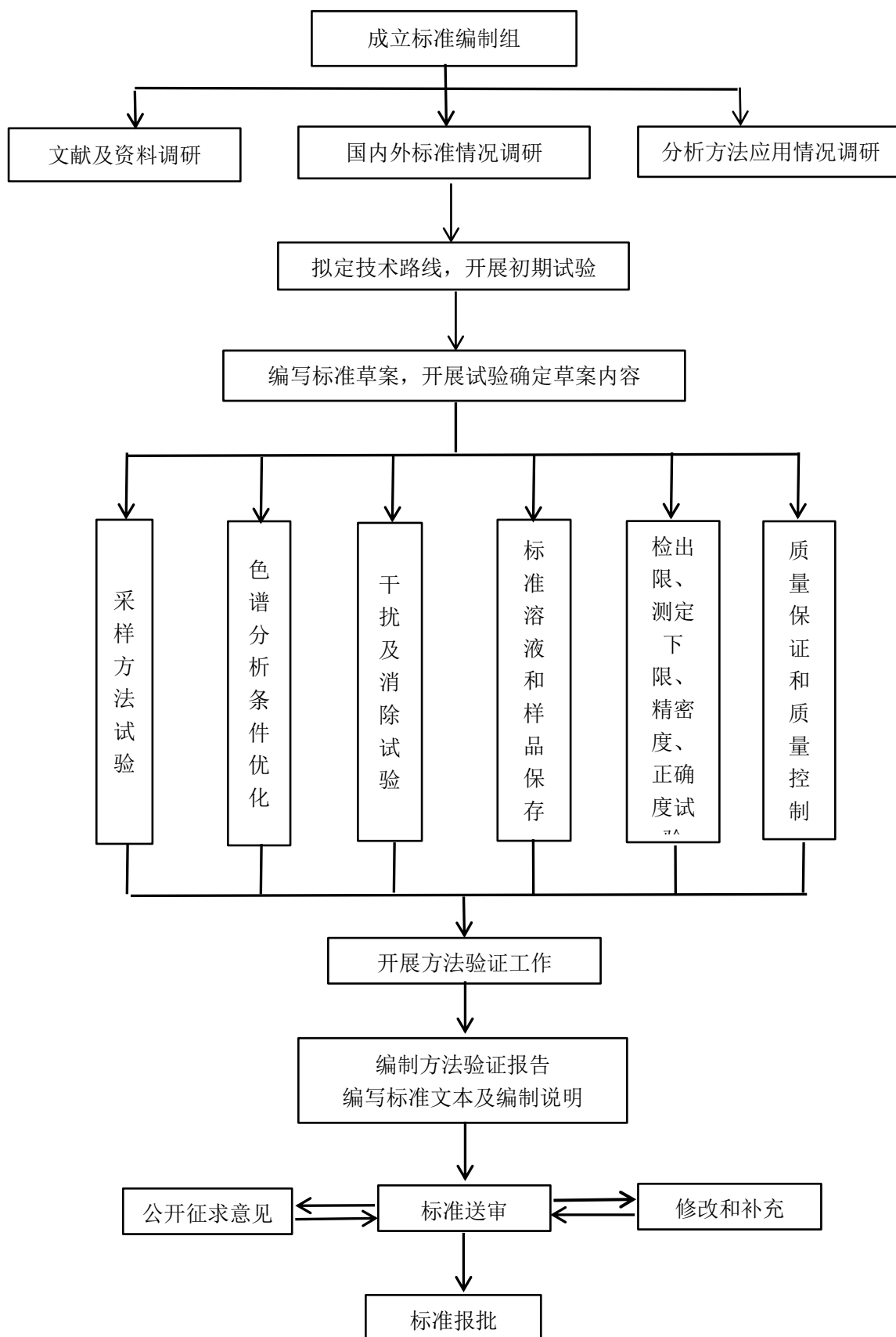


图 1 本标准制订的技术路线图

4.2.2 方法条件试验

本方法通过开展条件试验，考察仪器设备、采样方法、标准溶液和样品保存、分析条件等对检测过程的影响，确定检测方法及其特性指标。具体条件试验内容见表3。

表3 条件试验内容一览表

| 试验项目 | 试验目的 | 试验内容 |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 仪器分析条件试验 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 检测波长的确定。 2. 流动相组成的确定。 3. 流动相配比的确定。 4. 进样体积的确定。 5. 柱温的确定。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 对比不同波长下目标化合物的仪器响应值，得到最佳检测波长。 2. 进行不同酸度条件下目标化合物的分离试验，确定最佳流动相酸度条件。 3. 确定流动相酸度条件后，调节有机相比例，查看目标化合物出峰情况，确定合适的流动相配比。 4. 开展进样体积试验。 5. 开展柱温试验。 |
| 样品采集方法试验 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 进行2种采样方法对比实验，查看2种采样方法对目标化合物的吸附/吸收效率，确定合适的采样方法。 2. 确定采样流量。 3. 确定采样伴热温度。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 采用硅胶管吸附溶剂解吸法和多孔玻板溶液吸收法2种采样方法进行比对测试。实验方法：用鼓泡法配制一定浓度的丙烯酸和甲基丙烯酸气体，分别用硅胶气体采样管和多孔玻板吸收管（配以纯水、酸液、碱液3种吸收液）进行采样，测试采集到的样品含量，计算不同采样方法对目标化合物的吸附/吸收量和穿透率，确定合适的采样方法。 2. 确定采样方法后，进行不同采样流量的比对试验，确定合适的采样流量。 3. 进行不同伴热温度试验，考察加热是否影响目标化合物的稳定性并确定合适的伴热温度。 |
| 样品保存试验 | 确定样品稳定存在的保存条件及保存时间。 | 制备3个不同浓度的样品，置于不同温度条件下保存，于不同时间取出后用确认的方法进行测定，确定其保存条件及保存时间。 |
| 标准溶液保存试验 | 确定标准溶液稳定存在的保存条件及保存时间。 | 制备标准储备液和标准使用液，用确认的方法进行定期测定，确定其保存条件及保存时间。 |
| 干扰试验 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 消除甲酸、乙酸、丙酸等有机酸干扰。 2. 消除甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等有机酸酯类干扰。 | 通过调节流动相配比，查看目标化合物与杂质干扰物的色谱分离情况，确定合适的流动相配比，使各杂质与目标化合物得到有效分离，避免干扰。 |
| 方法特性指标试验 | 确定方法特性指标。 | 通过实验室内和实验室间验证，确定方法的精密度、正确度、检出限、测定下限等方法特性指标。 |
| 质控指标试验 | 确定空白、穿透率、校准质控指标。 | 通过开展现场空白、室内空白、穿透试验、校准测试确定质控技术指标。 |

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

制订具有科学性、准确性、先进性、普遍适用性的废气和空气中丙烯酸和甲基丙烯酸测定的标准方法。通过本标准的制订，为配套《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）等国家和地方污染物排放标准提供适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中丙烯酸和甲基丙烯酸测定的方法。

5.2 方法原理

固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中的丙烯酸和甲基丙烯酸经水吸收后，用配备紫外检测器或二极管阵列检测器的液相色谱仪分离检测，以保留时间定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

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

5.3.1 乙腈（ CH_3CN ）：液相色谱纯。

5.3.2 磷酸（ H_3PO_4 ）： $\rho=1.69\text{ g/ml}$ ， $w\geq 85.0\%$ ，优级纯。

5.3.3 丙烯酸（ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ）： $w\geq 99.0\%$ 。

5.3.4 甲基丙烯酸（ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ）： $w\geq 99.0\%$ 。

5.3.5 磷酸溶液。

移取 0.10 ml 磷酸（5.3.2）于 1 L 容量瓶，用水稀释并定容至标线，混匀。

5.3.6 丙烯酸贮备液： $\rho(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.100 g（精确至 $\pm 0.0001\text{ g}$ ）丙烯酸（5.3.3）溶于适量水中，全量转入 100 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月，使用时应恢复至室温，并摇匀。亦可购买市售有证标准物质，其保存条件参照产品说明。

5.3.7 甲基丙烯酸贮备液： $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)=1000\text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.100 g（精确至 $\pm 0.0001\text{ g}$ ）甲基丙烯酸（5.3.4）溶于适量水中，全量转入 100 ml 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月，使用时应恢复至室温，并摇匀。亦可购买市售有证标准物质，其保存条件参照产品说明。

5.3.8 混合标准使用液： $\rho=20\text{ mg/L}$ 。

准确移取 2.00 ml 丙烯酸标准贮备液（5.3.6）和 2.00 ml 甲基丙烯酸标准贮备液（5.3.7）于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀。于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月，使用时应恢复至室温，并摇匀。

5.3.9 标准溶液保存试验。

将配制的标准贮备液和混合标准使用液转移至棕色玻璃试剂瓶中，置于 4 °C 下冷藏、避光和密封保存。于不同时间恢复至室温后进行测试。结果表明，在上述条件下保存至

180 d 时，标准贮备液和混合标准使用液中的目标化合物浓度均未发生明显变化，各保存时间下标准溶液浓度变化的相对误差在-2.0%~3%之间。标准溶液稳定性测试结果见表 4。

表 4 标准溶液稳定性测试结果

| 保存时间 | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|-------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | 测定值 (mg/L) | 相对误差 (%) | 测定值 (mg/L) | 相对误差 (%) | 测定值 (mg/L) | 相对误差 (%) | 测定值 (mg/L) | 相对误差 (%) |
| 1 d | 1006 | 0.6 | 20.0 | 0.0 | 1010 | 1.0 | 19.9 | -0.5 |
| 7 d | 997.1 | -0.3 | 20.2 | 1.0 | 998.7 | -0.1 | 20.0 | 0.0 |
| 15 d | 983.6 | -1.6 | 19.7 | -1.5 | 992.9 | -0.7 | 19.6 | -2.0 |
| 30 d | 996.8 | -0.3 | 20.2 | 1.0 | 999.0 | -0.1 | 19.9 | -0.5 |
| 60 d | 997.7 | -0.2 | 20.2 | 1.0 | 1001 | 0.1 | 19.8 | -1.0 |
| 90 d | 997.4 | -0.3 | 20.2 | 1.0 | 1000 | 0.0 | 19.7 | -1.5 |
| 180 d | 999.0 | -0.1 | 20.6 | 3.0 | 999.6 | -0.04 | 20.4 | 2.0 |

因此，本标准规定，标准贮备液在 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月，使用时应恢复至室温并摇匀。标准使用液在 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月，使用时应恢复至室温并摇匀。

5.4 仪器和设备

- 5.4.1 烟气采样器：流量0.2 L/min~1.0 L/min，采样管具备加热和保温功能，加热温度 \geq 120 °C，其他性能和技术指标应符合HJ/T 47规定。
- 5.4.2 烟尘采样器：流量5 L/min~50 L/min，采样管具备加热和保温功能（含分流阀），加热温度 \geq 120 °C，其他性能和技术指标应符合HJ/T 48规定。
- 5.4.3 空气采样器：流量0.1 L/min~1.0 L/min，精度 \leq 0.01 L/min。
- 5.4.4 液相色谱仪：配备紫外检测器或二极管阵列检测器。
- 5.4.5 色谱柱：填料粒径为5 μ m，柱长250 mm，内径4.6 mm的C₁₈反相色谱柱，或其他适用于酸性条件的等效色谱柱。
- 5.4.6 吸收管I： \geq 100 ml棕色多孔玻板吸收管，吸收管阻力应符合GB/T 16157的要求。
- 5.4.7 吸收管II：25 ml棕色多孔玻板吸收管，吸收管阻力应符合HJ/T 194的要求。
- 5.4.8 冷却装置：采用冰水浴或控制温度不超过5 °C的其他装置。
- 5.4.9 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。
- 5.4.10 冷藏箱：密封性良好，可保持内部温度10 °C以下。
- 5.4.11 水系微孔滤膜：孔径 \leq 0.45 μ m。
- 5.4.12 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集方法试验

丙烯酸和甲基丙烯酸属于极性较强的挥发性有机化合物。根据国内外标准方法和文献检索结果，目前关于空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的采样方法主要有2种，即硅胶管吸附溶剂解吸法和多孔玻板溶液吸收法。参考工作场所空气中羧酸类^[15]、环境空气和废气中氯化氢^[26]及酰胺类^[27]的采样方法，选择硅胶气体采样管（溶剂解吸型：300 mg/150 mg）和多孔玻板吸收管（配以纯水、碱液或酸液为吸收液）为采样介质，进行采样方法的对比试验。试验采用鼓泡法进行不同采样方法的模拟采集。在大型气泡吸收管A中加入40 ml低中2种浓度的丙烯酸和甲基丙烯酸溶液，用硅胶气体采样管或串联2支多孔玻板吸收管连接采样器进行采样。每种采样方法采集3个平行样品，采样后分别测定前/后段（前/后管）中丙烯酸和甲基丙烯酸浓度，计算不同采样方法对丙烯酸和甲基丙烯酸的吸附/吸收量和穿透率。鼓泡法吸附/吸收试验装置图如图2和图3所示，具体试验内容及测试结果见表5和表6。

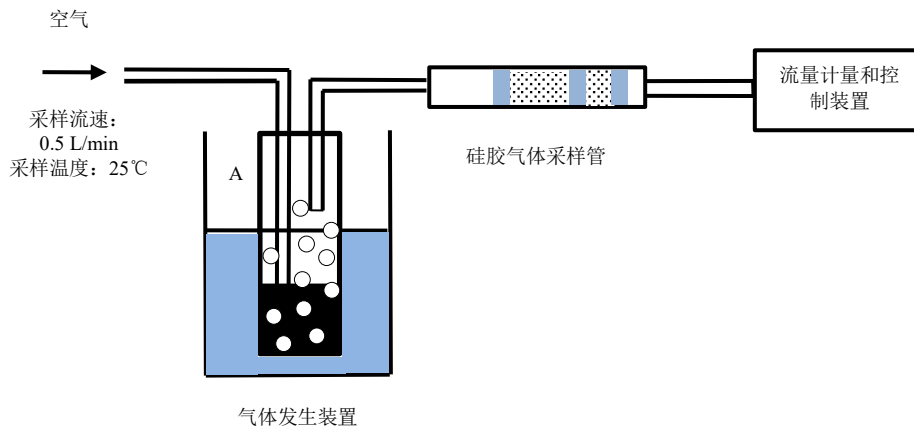


图2 鼓泡法吸附试验装置图（硅胶管吸附法）

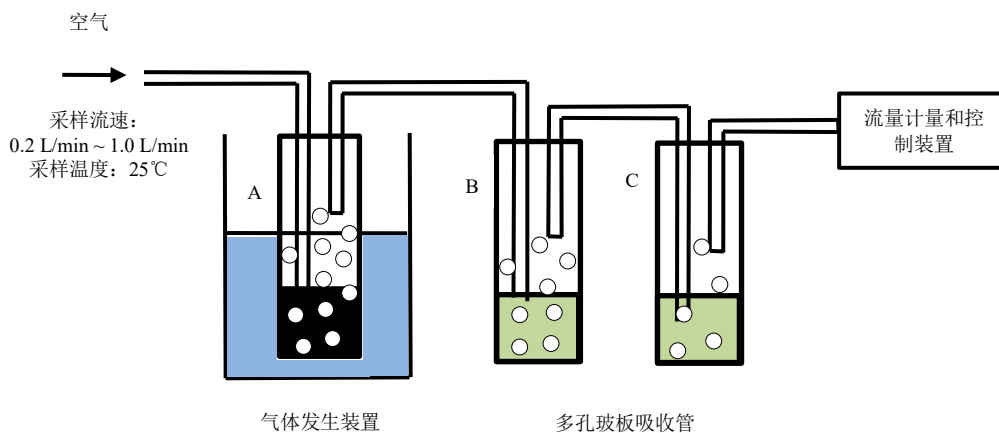


图3 鼓泡法吸收试验装置图（多孔玻板溶液吸收法）

表 5 采样方法对比试验情况

| 配气条件及方法编号 | | 采样介质 | 解吸溶剂/吸收液 | 采样流量和时间 | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|-----------------|---|---------|-----------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------|
| | | | | | 第 1 支管浓度 (mg/m ³) | 第 2 支管浓度 (mg/m ³) | 总浓度 (mg/m ³) | 穿透率 (%) | 第 1 支管浓度 (mg/m ³) | 第 2 支管浓度 (mg/m ³) | 总浓度 (mg/m ³) | 穿透率 (%) |
| 低浓度 (5 g/L) | 1 | 硅胶气体采样管 | 甲醇 | 0.5 L/min×60 min | 41.8 | 0.02 | 41.8 | 0.04 | 47.6 | 0.02 | 47.6 | 0.04 |
| | 2 | 多孔玻板吸收管 | 10 ml 纯水 | 0.5 L/min×60 min | 39.2 | 0.12 | 39.3 | 0.3 | 53.5 | 0.22 | 53.7 | 0.4 |
| | 3 | | 10 ml 碱液 (20 mmol KOH) | 0.5 L/min×60 min | 38.3 | 0.24 | 38.5 | 0.6 | 52.8 | 0.51 | 53.3 | 1.0 |
| | 4 | | 10 ml 酸液 (0.1 % H ₃ PO ₄) | 0.5 L/min×60 min | 40.8 | 0.02 | 40.8 | 0.05 | 47.4 | 0.02 | 47.4 | 0.04 |
| 中浓度 (20 g/L) | 5 | 硅胶气体采样管 | 甲醇 | 0.5 L/min×60 min | 199 | 0.01 | 199 | 0.005 | 280 | 0.1 | 280 | 0.04 |
| | 6 | 多孔玻板吸收管 | 50 ml 纯水 | 0.5 L/min×60 min | 220 | 0.6 | 221 | 0.2 | 271 | 0.9 | 272 | 0.3 |
| | 7 | | 50 ml 碱液 (20 mmol KOH) | 0.5 L/min×60 min | 221 | 0.4 | 221 | 0.2 | 266 | 0.6 | 267 | 0.2 |
| | 8 | | 50 ml 酸液 (0.1 % H ₃ PO ₄) | 0.5 L/min×60 min | 205 | 1.3 | 206 | 0.6 | 257 | 2.2 | 260 | 0.8 |

表 6 不同采样方法总吸附量结果

| 采样方法 | 低浓度 | | 中浓度 | |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| | 丙烯酸总浓度 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸总浓度 (mg/m ³) | 丙烯酸总浓度 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸总浓度 (mg/m ³) |
| 硅胶管吸附甲醇解吸法 | 41.8 | 47.6 | 199 | 280 |
| 多孔玻板溶液吸收法 (纯水) | 39.3 | 53.7 | 221 | 272 |
| 多孔玻板溶液吸收法 (20 mmol KOH) | 38.5 | 53.3 | 221 | 267 |
| 多孔玻板溶液吸收法 (0.1% H ₃ PO ₄) | 40.8 | 47.4 | 206 | 260 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | 40.1 | 50.5 | 212 | 270 |
| 标准偏差 S_i (mg/m ³) | 1.5 | 3.5 | 11.1 | 8.4 |
| 相对标准偏差 RSD _{<i>i</i>} (%) | 3.7 | 6.9 | 5.2 | 3.1 |

从表 5 和表 6 结果分析可知, 在低浓度配气条件下, 以 0.5 L/min 的流量采集 60 min, 采用硅胶管吸附甲醇解吸法的丙烯酸总浓度为 41.8 mg/m³, 采用多孔玻板溶液吸收法的丙烯酸总浓度为 38.5 mg/m³~40.8 mg/m³, 不同方法间的 RSD 为 3.7%。采用硅胶管吸附甲醇解吸法的甲基丙烯酸总浓度为 47.6 mg/m³, 采用多孔玻板溶液吸收法的丙烯酸总浓度为 47.4 mg/m³~53.7 mg/m³, 不同方法间的 RSD 为 6.9%。在低浓度配气条件下, 不同采样方法目标化合物的穿透率在 0.04%~1.0% 之间。

在中浓度配气和 0.5 L/min 的流量采集 60 min 条件下, 采用硅胶管吸附甲醇解吸法的丙烯酸总浓度为 199 mg/m³, 采用多孔玻板溶液吸收法的丙烯酸总浓度为 206 mg/m³~221 mg/m³, 不同方法间的 RSD 为 5.2%。采用硅胶管吸附甲醇解吸法的甲基丙烯酸总浓度为 280 mg/m³, 采用多孔玻板溶液吸收法的丙烯酸总浓度为 260 mg/m³~272 mg/m³, 不同方法间的 RSD 为 3.1%。在中浓度配气条件下, 不同采样方法目标化合物的穿透率在 0.005%~0.8% 之间。

在试验设置的 2 种配气浓度和采样条件下, 采用纯水、酸液或碱液作为吸收液, 对目标化合物的吸收量基本一致。采用硅胶管吸附溶剂解吸法和多孔玻板溶液吸收法进行采样, 对目标化合物的吸附/吸收量亦无明显差异。不同采样方法采集的目标化合物总浓度 RSD ≤ 6.9%, 穿透率能控制在 ≤ 1.0%。将硅胶管吸附溶剂解吸法分别和 3 种多孔玻板吸收法进行 *t* 检验, 结果显示方法间无显著差异, 说明 4 种采样方法对目标化合物均具有较高的吸附/吸收效率, 均可用于目标化合物的采集测定。

5.5.2 采样流量和穿透试验

为考察不同采样流量对目标化合物的采集效率，参考环境空气和废气中氯化氢、酰胺类等化合物的采样条件，采用鼓泡法进行不同采样流量和穿透率对比试验，试验条件及测试结果见表 7。

从表 7 数据分析可知，在低浓度配气条件下，采用串联多孔玻板吸收管 II（10 ml 水为吸收液）进行采样，分别在 0.2 L/min 和 0.5 L/min 的流量下连续采集 60 min，丙烯酸总浓度分别为 40.6 mg/m³ 和 39.3 mg/m³，甲基丙烯酸的总浓度分别为 52.5 mg/m³ 和 53.7 mg/m³。在中浓度配气条件下，采用串联多孔玻板吸收管 I（50 ml 水为吸收液）进行采样，分别在 0.5 L/min 和 1.0 L/min 的流量下连续采集 60 min，丙烯酸的总浓度分别为 221 mg/m³ 和 232 mg/m³，甲基丙烯酸的总浓度分别为 272 mg/m³ 和 280 mg/m³。不同采样流量下，目标化合物总吸收量差异在 1.6%~3.4% 之间，说明在试验设置的采样流量下，目标化合物的吸收效率无明显差异。

5.5.3 吸收容量和穿透试验

为考察纯水对目标化合物的吸收容量，分别采用 40 ml 丙烯酸和甲基丙烯酸纯溶液作为高浓度发生液，采用鼓泡法进行吸收容量和穿透率试验。利用采样器抽气产生高浓度气体，抽出来的气体连接 3 支多孔玻板吸收管 I（50 ml 水为吸收液），以 0.5 L/min 的流量连续采集 60 min，各采集 3 个平行样品，测定前后管中吸收的目标化合物含量，结果见表 8。

从表 8 结果可知，在上述试验条件下，纯水对丙烯酸的吸收容量达 309 mg，对甲基丙烯酸的吸收容量达 46.1 mg。纯水对丙烯酸的吸收容量远高于硅胶气体吸附管的穿透容量 39 mg^[15]，说明纯水对目标化合物具有较高的吸收容量。串联 3 支采样管的测试结果表明，在高浓度配气条件下，第 2 支管中目标化合物的穿透率为 0.09%，第 3 支管中目标化合物的穿透率为 0%~0.0006%，说明纯水对空气中的目标化合物具有较高的吸收效率，不易发生穿透。

5.5.4 废气穿透试验

为考察实际废气样品采集效率，选择 1 家合成树脂企业进行固定污染源有组织排放废气的采集和穿透实验。在该企业有机废气处理前排放口，采用串联 2 支多孔玻板吸收管 I（50 ml 水为吸收液），以 0.5 ml/min 的流量采集 60 min，连续采集 3 个频次的样品，分别测定前后管中目标化合物的含量，结果见表 9。从表 9 结果可知，该排放口监测期间丙烯酸排放浓度为 3.44 mg/m³~6.10 mg/m³，穿透率为 0.3%~7.4%，甲基丙烯酸的浓度在 0.14 mg/m³~0.30 mg/m³ 之间，采样穿透率为 0%，均能满足《固定污染源监测 质量保证与质量控制（试行）》（HJ/T 373-2007）中气态污染物末级吸收量不大于吸附总量 10%的技术要求。此外，在其他企业固定污染源有组织排放废气排放口进行的试验穿透率均为 0%。

表 7 不同采样流量对比试验结果

| 配气条件 及方法编号 | | 采样方法 | 采样流量 和时间 | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|--------------------------------------------|---|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|------------|
| | | | | 第 1 支管 浓度 (mg/m ³) | 第 2 支管 浓度 (mg/m ³) | 总浓度 (mg/m ³) | 穿透率 (%) | 第 1 支管 浓度 (mg/m ³) | 第 2 支管 浓度 (mg/m ³) | 总浓度 (mg/m ³) | 穿透率 (%) |
| 低浓度 丙烯酸和 甲基丙烯 酸溶液 (5 g/L) | 1 | 多孔玻板 溶液吸收法 (10 ml 纯 水) | 0.2 L/min×60 min | 40.5 | 0.05 | 40.6 | 0.1 | 52.4 | 0.1 | 52.5 | 0.2 |
| | 2 | | 0.5 L/min×60 min | 39.2 | 0.12 | 39.3 | 0.3 | 53.5 | 0.2 | 53.7 | 0.4 |
| | — | | 相对标准偏差 RSD _i (%) | — | — | 2.3 | — | — | — | 1.6 | — |
| 中浓度 丙烯酸和 甲基丙烯 酸溶液 (20 g /L) | 3 | 多孔玻板 溶液吸收法 (50 ml 纯 水) | 0.5 L/min×60 min | 220 | 0.6 | 221 | 0.3 | 271 | 0.9 | 272 | 0.3 |
| | 4 | | 1.0 L/min×60 min | 231 | 0.8 | 232 | 0.4 | 278 | 2.1 | 280 | 0.8 |
| | — | | 相对标准偏差 RSD _i (%) | — | — | 3.4 | — | — | — | 2.0 | — |

表 8 吸附容量和穿透率试验结果

| 发生液 | 采样流量和时间 | 第 1 支管 浓度 (mg/m ³) | 第 1 支管 吸收量 (mg) | 第 2 支管 浓度 (mg/m ³) | 第 2 支管 吸收量 (mg) | 第 3 支管 浓度 (mg/m ³) | 第 3 支管 吸收量 (mg) | 总浓度 (mg/m ³) | 总吸收量/ 吸收容量 (mg) | 第 2 支管 穿透率 (%) | 第 3 支管 穿透率 (%) |
|--------------|------------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 丙烯酸 纯溶液 | 0.5 L/min×60 min | 9361 | 309 | 8.89 | 0.27 | 0.06 | 0.002 | 9370 | 309 | 0.09 | 0.0006 |
| 甲基丙烯酸 纯溶液 | | 1538 | 46.1 | 1.47 | 0.04 | 0 | 0 | 1539 | 46.1 | 0.09 | 0 |

表 9 实际废气样品采样穿透率试验结果

| 采样频次 | 采样流量和时间 | 第 1 支管 丙烯酸浓度 (mg/m ³) | 第 2 支管 丙烯酸浓度 (mg/m ³) | 总浓度 (mg/m ³) | 穿透率 (%) | 第 1 支管 甲基丙烯酸浓度 (mg/m ³) | 第 2 支管 甲基丙烯酸 浓度 (mg/m ³) | 总浓度 (mg/m ³) | 穿透率 (%) |
|-------|------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|------------|
| 第 1 次 | 0.5 L/min×60 min | 5.65 | 0.45 | 6.10 | 7.4 | 0.30 | ND | 0.30 | 0 |
| 第 2 次 | | 3.44 | 0.18 | 3.62 | 5.0 | 0.28 | ND | 0.28 | 0 |
| 第 3 次 | | 4.27 | 0.01 | 4.28 | 0.3 | 0.14 | ND | 0.14 | 0 |

5.5.5 固定污染源有组织排放废气采样方法比对试验

根据对相关污染源企业废气排放特征的调研，了解到部分丙烯酸生产线排放口的废气含湿量较高。为考察含湿量较高情况下，采用烟气恒流采样和烟尘等速采样方法对目标化合物的采集效率，参照 HJ 549-2016 固定污染源废气湿度较大情况下氯化氢采样的相关要求，在 1 家丙烯酸生产企业废气排放口进行了 2 种采样方法的比对试验。该企业采用催化燃烧法处理各装置产生的工艺废气、罐区收集的呼吸废气以及丙烯酸生产废水，采样时的烟气温度为 153 ℃，含湿量 20.5%~21.8%。比对试验采用烟气采样器加热至 120 ℃以 1.0 L/min 流量连续采集 60 min，同时用烟尘采样器加热至 120 ℃进行等速采样，通过分流阀将流量调节至 1.0 L/min 连续采集 60 min，各采集 2 组样品。按照样品测定步骤对采集到的样品进行处理和测定。从表 10 测定结果可知，在该排放口温湿度条件下采用烟气恒流采样法采集到的样品丙烯酸含量为 0.17 mg/m³~0.21 mg/m³，采用烟尘等速采样后分流采样法采集到的丙烯酸含量为 0.20 mg/m³~0.24 mg/m³，烟气恒流采样法的结果低于烟尘等速采样法，平均为烟尘等速采样法的 86.2%。说明在该排放口采样条件下采用烟尘等速采样法对目标化合物的采集效率优于烟气恒流采样法。

表 10 两种废气采样方法比对测试

| 采样器型号 | 第 1 组丙烯酸浓度 (mg/m ³) | 第 2 组丙烯酸浓度 (mg/m ³) |
|------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| MH3011G 烟气采样器 | 0.17 | 0.21 |
| YQ3000-D 烟尘器测试仪 1089A 废气多功能采样器 (含分流阀) | 0.20 | 0.24 |
| 比值 (%) | 85.0 | 87.5 |
| 平均比值 (%) | 86.2 | |

5.5.6 采样方法的确定

一般情况下，硅胶气体吸附管和多孔玻板吸收管均适用于气体和气态污染物的采集测定，但硅胶管属于一次性耗材，其吸附容量易受水分的影响，采样后须用溶剂（如甲醇/丙酮等）进行解吸才能测定。采用多孔玻板溶液吸收法进行采集，样品采集后无须进行解吸操作，过滤后即可上机测定，具有操作简便，安全环保，吸收管可重复使用等优点。此外，经调研和监测了解到，部分排放口废气含湿量较高，使用硅胶气体吸附管采样易产生吸水饱和。综合考虑吸收效率、操作便利性、安全环保、吸附/吸收容量和废气排放特征等情况，本方法确定采用多孔玻板溶液吸收法，以纯水为吸收液作为固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气丙烯酸和甲基丙烯酸的采样方法。

采样流量试验结果表明，不同采样流量下目标化合物总吸收量差异在 1.6%~3.4%之间，说明在试验设置的采样流量下，目标化合物的采集效率无显著差异。因此，本标准规定：固

定污染源有组织排放废气布点、采样按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行。采样时，将装有 50.0 ml 纯水为吸收液的多孔玻板吸收管 I (5.4.6) 置于冷却装置 (5.4.8) 中，用连接管 (5.4.9) 连接至烟气采样器 (5.4.1)，将采样管加热至 120 °C，以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量，连续采集 1 h。若样品中目标化合物浓度或其他有机物含量较高，可适当缩短采样时间，在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。采样前后流量校准相对误差应在 ±10% 以内。

经调研监测了解到，当企业对重组分废液采用燃烧工艺处理时，废气中含湿量较高，可达 20% 以上。当固定污染源有组织排放口废气含湿量较高，目标化合物以雾状形态存在时，为提高样品采集效率，参考《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016) 采用烟尘等速采样的方法。实际废气烟尘和烟气采样方法比对试验结果表明，在该排放口温湿度条件下，采用烟尘等速采样后分流采样法采集到的丙烯酸含量高于烟气恒流采样法。因此，本标准规定：当固定污染源有组织排放废气湿度较大时，布点和采样应符合 GB/T 16157 中有关颗粒物采样的相关规定。采样时，将装有 50 ml 纯水为吸收液的多孔玻板吸收管 I (5.4.6) 置于冷却装置 (5.4.8) 中，连接至烟尘采样器 (5.4.2)，按照颗粒物等速采样方法采集目标化合物。采样时须将采样管加热至 120 °C，通过分流阀将采样气体流量控制在 0.5 L/min~1.0 L/min，连续采集 1 h。若样品中目标化合物浓度或其他有机物含量较高，可适当缩短采样时间，在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。

无组织排放监控点空气布点、采样按照 HJ/T 55 的相关规定执行。采样时，将装有 10.0 ml 纯水为吸收液的多孔玻板吸收管 II (5.4.7)，用连接管 (5.4.9) 连接至空气采样器 (6.3)，以 0.2 L/min~0.5 L/min 的流量采集 60 min。采样前后流量校准相对误差应在 ±5% 以内。

5.5.7 穿透率的确定

在低中 2 种配气浓度和不同采样流量下，采用串联 2 支采样管模拟采集空气样品，第 2 支管目标化合物的穿透率 ≤ 0.8%。在高浓度配气条件下采用串联 3 支采样管采样，第 2 支管目标化合物的穿透率为 0.09%，第 3 支管的穿透率分别为 0.0006% 和 0%。说明在不同浓度配气浓度和采样流量下，采用多孔玻板溶液吸收法进行空气中目标化合物采样具有较高的吸收效率，目标化合物发生穿透的几率较低，因此确定采集空气样品时采用单管采样。

固定污染源有组织排放废气穿透试验结果表明，采用单管采样的样品采集效率能够满足质控技术规范要求。为考查样品的吸收效率，结合废气穿透试验结果，规定固定污染源有组织排放废气采样时可采用单管采样。当固定污染源有组织排放废气目标物浓度或其他有机物含量较高时，应做串联管穿透试验，即串联 2 支吸收管采样，穿透率应 ≤ 10%，第 2 支管吸收量应小于等于样品总量的 10%。否则，应调整流量和采样时间，重新采样。

5.5.8 伴热比对试验

为考察不同伴热温度对目标化合物稳定性的影响，在低浓度配气条件下，采用鼓泡法进行伴热温度试验。将采样管连接至具有加热和保温功能的烟气采样器，在 25 °C 常温不加热的条件和将采样器加热至 45 °C、80 °C、120 °C、140 °C 共 5 种温度条件下进行采样，每个温度采集 3 个平行样品，试验条件及结果见表 11。

从表 11 结果可知,在上述试验条件下,25℃常温采集到的丙烯酸浓度为 42.8 mg/m³,甲基丙烯酸浓度为 65.3 mg/m³,伴热至 45℃~140℃采集到的丙烯酸浓度为 39.0 mg/m³~43.4 mg/m³,甲基丙烯酸浓度为 61.3 mg/m³~70.9 mg/m³。经 *t* 检验分析,不同采样/伴热温度下,目标化合物浓度无显著差异。说明在该试验条件下,伴热至 140℃对目标化合物的稳定性未见明显影响。

表 11 不同伴热温度模拟采样对比试验结果

| 发生液 | 采样方法 | 采样流量和时间 | 采样/伴热温度 | 丙烯酸浓度 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸浓度 (mg/m ³) |
|---------------------|-----------------------|------------------|---------|----------------------------|------------------------------|
| 丙烯酸和甲基丙烯酸溶液 (5 g/L) | 多孔玻璃板溶液吸收法 (50 ml 纯水) | 0.5 L/min×60 min | 25℃ | 42.8 | 65.3 |
| | | | 45℃ | 39.0 | 61.3 |
| | | | 80℃ | 40.3 | 66.7 |
| | | | 120℃ | 42.3 | 66.5 |
| | | | 140℃ | 43.4 | 70.9 |

为进一步考察不同伴热温度对实际废气中目标化合物采集的影响,选择 1 家合成树脂企业有机废气处理前排放口进行了伴温和常温采样比对实验。该企业采用催化氧化、臭氧氧化和碱液喷淋工艺处理废气,采样时烟气温度为 18℃,环境温度为 5.8℃。采样时用 2 支烟气采样器同时进行,将 1 支采样器温度设置为 120℃,另外 1 支不加热常温采样,以 0.5 L/min 的流量连续采集 60 min,各采集 2 组样品,结果见表 12。从表 12 结果可知,采用伴热至 120℃采样的丙烯酸浓度分别为 6.10 mg/m³和 3.62 mg/m³,甲基丙烯酸浓度为 0.30 mg/m³和 0.28 mg/m³;采用常温采样的丙烯酸浓度为 2.36 mg/m³和 2.23 mg/m³,甲基丙烯酸浓度均为 0.14 mg/m³,丙烯酸和甲基丙烯酸的浓度分别仅为伴热处理的 50.2%和 47.7%。说明在该试验条件下,采用常温不加热的方式采样,烟气中的目标化合物可能会冷凝吸附在管壁,带来采样误差。

表 12 固定污染源有组织排放废气伴热与常温采样对比试验结果

| 采样/伴热温度 | 第 1 组 丙烯酸测定浓度 (mg/m ³) | 第 2 组 丙烯酸测定浓度 (mg/m ³) | 第 1 组 甲基丙烯酸测定浓度 (mg/m ³) | 第 2 组 甲基丙烯酸测定浓度 (mg/m ³) |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 120℃ | 6.10 | 3.62 | 0.30 | 0.28 |
| 18℃ (烟温) | 2.36 | 2.23 | 0.14 | 0.14 |
| 比值 (%) | 38.7 | 61.6 | 46.2 | 48.8 |
| 平均比值 (%) | 50.2 | | 47.5 | |

根据 GB/T 16157-1996 对气态污染物采样的要求,为防止气体中的水分在采样管中冷凝,避免污染物溶于水产生误差,须将采样管进行加热采样。伴温试验结果表明,将采样管温度加热至 45 °C~140 °C,对目标化合物的稳定性未见明显影响,考虑到加热至 140 °C 接近丙烯酸的沸点 141 °C,为避免温度对气体转化的影响,选择伴热温度为 120 °C。根据伴热比对试验结果,为减少气体冷凝带来的采样误差,规定固定污染源有组织排放废气采样时,须将采样管加热至 120 °C 进行采样。

5.5.9 样品的采集

5.5.9.1 固定污染源有组织排放废气采样

固定污染源有组织排放废气布点、采样按照GB/T 16157和HJ/T 397的相关规定执行。采样时,将装有50.0 ml水为吸收液的多孔玻板吸收管I(5.4.6)置于冷却装置(5.4.8)中,用连接管(5.4.9)连接至烟气采样器(5.4.1)。将采样枪加热至120 °C,以0.5 L/min~1.0 L/min的流量连续采集1 h。若样品中目标化合物浓度或其他有机物含量较高,可适当缩短采样时间,在1 h内以等时间间隔采集3个~4个样品。采样前后流量校准的相对误差应在±10%以内。

注1:在环境温度较低或含湿量较大情况下采样,为避免采样气体中水分在连接管中冷凝,从采样管到吸收管之间的连接管要进行保温,连接管线较长时要进行加热,管长应尽可能短。

注2:当固定污染源有组织排放废气湿度较大时,布点和采样应符合GB/T 16157中有关颗粒物采样的相关规定。采样时,将装有50 ml纯水为吸收液的多孔玻板吸收管I(5.4.6)置于冷却装置(5.4.8)中,连接至烟尘采样器(5.4.2),按照颗粒物等速采样方法采集目标化合物。采样时将采样管加热至120 °C,通过分流阀,将采样气体流量控制在0.5 L/min~1.0 L/min,连续采集1 h。若样品中目标化合物浓度或其他有机物含量较高,可适当缩短采样时间,在1 h内以等时间间隔采集3个~4个样品。

5.5.9.2 无组织排放监控点空气采样

无组织排放监控点空气布点、采样时间按照 HJ/T 55 的相关规定执行。采样时,将装有 10.0 ml 水为吸收液的多孔玻板吸收管 II(5.4.7),用连接管(5.4.9)连接至空气采样器(5.4.3),以 0.2 L/min~0.5 L/min 的流量连续采集 60 min。采样前后流量校准的相对误差应在±5%以内。

5.5.9.3 全程序空白

每次采样时应至少带 1 个全程序空白样品。将同批次内装 50.0 ml 水为吸收液的多孔玻板吸收管 I(5.4.6)或 10.0 ml 水为吸收液的多孔玻板吸收管 II(5.4.7)带至采样现场,打开其两端,不与采样器连接,1 min 后封闭。按照与样品保存和运输(5.5.10)相同条件带回实验室。

5.5.10 样品保存和运输

采样后，用连接管（5.4.9）封闭多孔玻板吸收管的进气口和出气口，直立置于冷藏箱（5.4.10）内保存和运输。

样品的保存条件和时间通过试验确定。配制丙烯酸和甲基丙烯酸浓度为 0.100 mg/L 的空气基质低浓度样品（1#），采用丙烯酸浓度为 0.415 mg/L 的实际废气样品，加入浓度为 0.500 mg/L 的甲基丙烯酸作为中浓度样品（2#），配制丙烯酸和甲基丙烯酸分别为 4.87 mg/L 和 6.67 mg/L 的废气基质加标样品作为高浓度样品（3#），进行不同浓度样品的保存试验。将上述 3 种样品装入棕色样品瓶中，分别置于 4 °C、10 °C、25 °C 和 40 °C 下避光和密封保存，于不同时间恢复至室温后进行测定，考察不同浓度样品在不同保存温度和时间下的稳定性，结果见表 13~表 18，图 4~图 9。

从样品稳定性测试数据分析可知，在 4 °C~40 °C 条件下，保存时间 6 h 之内，3 种样品中目标化合物的相对误差能控制在±10%以内。4 °C 条件下避光保存至 120 h，3 种样品中的目标化合物均较稳定，相对误差均可控制在 10%以内。10 °C 条件下避光保存，1#和 2#样品保存至 48 h 后，丙烯酸的相对误差分别达到-19.8%和-17.2%，保存至 120 h 后，1#和 2#样品中的甲基丙烯酸相对误差分别达到-24.5%和-12.5%。25 °C 条件下避光保存，保存至 9 h 后，1#和 2#样品丙烯酸相对误差达-24.5%和-19.6%；保存至 24 h 后，1#和 2#样品甲基丙烯酸相对误差达-25.6%和-28.2%。40 °C 条件下避光保存，保存至 9 h 后，1#和 2#样品丙烯酸相对误差达-26.4%和-36.0%；1#样品保存至 12 h 后甲基丙烯酸相对误差达-12.1%，2#样品保存至 24 h 后，甲基丙烯酸相对误差达-64.5%。3#样品在 4 °C 和 10 °C 条件下保存至 120 h 后，丙烯酸和甲基丙烯酸的相对误差均≤-8.0%。3#样品在 25 °C 条件下保存至 120 h 后，丙烯酸的相对误差-25.1%，甲基丙烯酸的相对误差为-9.2%。3#样品在 40 °C 条件下保存至 48 h 后，丙烯酸和甲基丙烯酸的相对误差分别为-33.2%和-11.5%。

说明样品稳定保存时间与样品浓度和保存温度有关，甲基丙烯酸的稳定性稍优于丙烯酸。以样品浓度相对误差变化在±20%以内，为保证不同浓度水平的样品均得到有效保存，本标准规定，样品可在避光、密封和 10 °C 下保存 2 d。若不能及时测定，样品应置于 4 °C 下冷藏、避光和密封保存，5 d 内完成分析测定。

表 13 丙烯酸稳定性测试数据 (1# 样品)

| 保存时间 | 4 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 10 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 25 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 40 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) |
|-------|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 1 h | 0.106 | — | 0.106 | — | 0.106 | — | 0.106 | — |
| 6 h | 0.107 | 0.9 | 0.108 | 1.4 | 0.098 | -8.0 | 0.100 | -6.1 |
| 9 h | 0.098 | -8.0 | 0.101 | -4.7 | 0.080 | -24.5 | 0.078 | -26.4 |
| 12 h | 0.098 | -7.5 | 0.102 | -4.2 | 0.050 | -52.8 | 0.042 | -60.8 |
| 24 h | 0.101 | -5.2 | 0.104 | -2.4 | 0.023 | -78.8 | ND | -100 |
| 48 h | 0.100 | -5.7 | 0.085 | -19.8 | ND | -100 | ND | -100 |
| 72 h | 0.103 | -2.8 | 0.075 | -29.7 | ND | -100 | ND | -100 |
| 120 h | 0.105 | -1.4 | 0.061 | -42.5 | ND | -100 | ND | -100 |

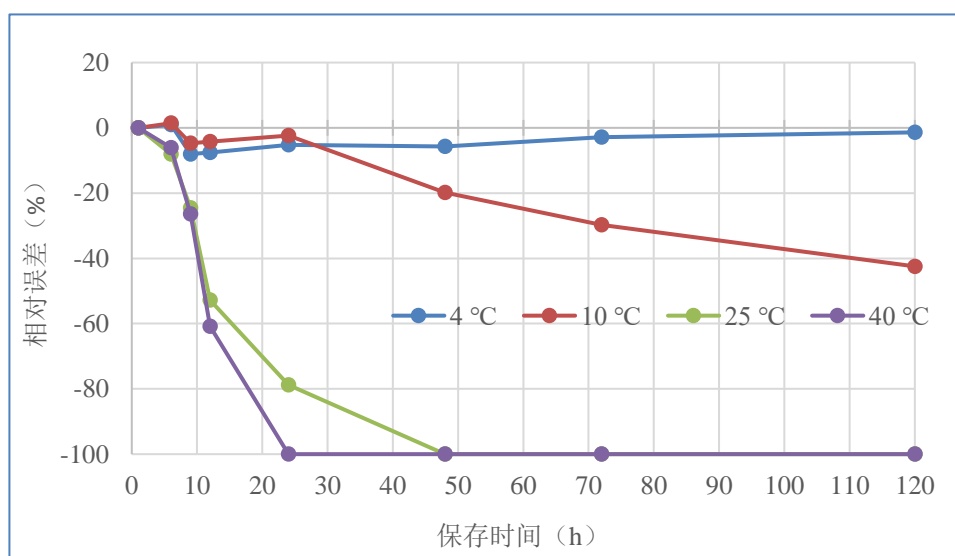


图 4 丙烯酸相对误差变化情况 (1# 样品)

表 14 丙烯酸稳定性测试数据 (2# 样品)

| 保存时间 | 4 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 10 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 25 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 40 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) |
|-------|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 1 h | 0.415 | — | 0.415 | — | 0.415 | — | 0.415 | — |
| 6 h | 0.413 | -0.5 | 0.412 | -0.7 | 0.391 | -5.9 | 0.38 | -8.4 |
| 9 h | 0.412 | -0.8 | 0.409 | -1.4 | 0.334 | -19.6 | 0.266 | -36.0 |
| 12 h | 0.411 | -1.1 | 0.405 | -2.4 | 0.234 | -43.7 | 0.196 | -52.8 |
| 24 h | 0.403 | -3.0 | 0.386 | -7.0 | ND | -100 | ND | -100 |
| 48 h | 0.399 | -4.0 | 0.344 | -17.2 | ND | -100 | ND | -100 |
| 72 h | 0.409 | -1.6 | 0.298 | -28.2 | ND | -100 | ND | -100 |
| 120 h | 0.397 | -4.3 | 0.204 | -51.0 | ND | -100 | ND | -100 |

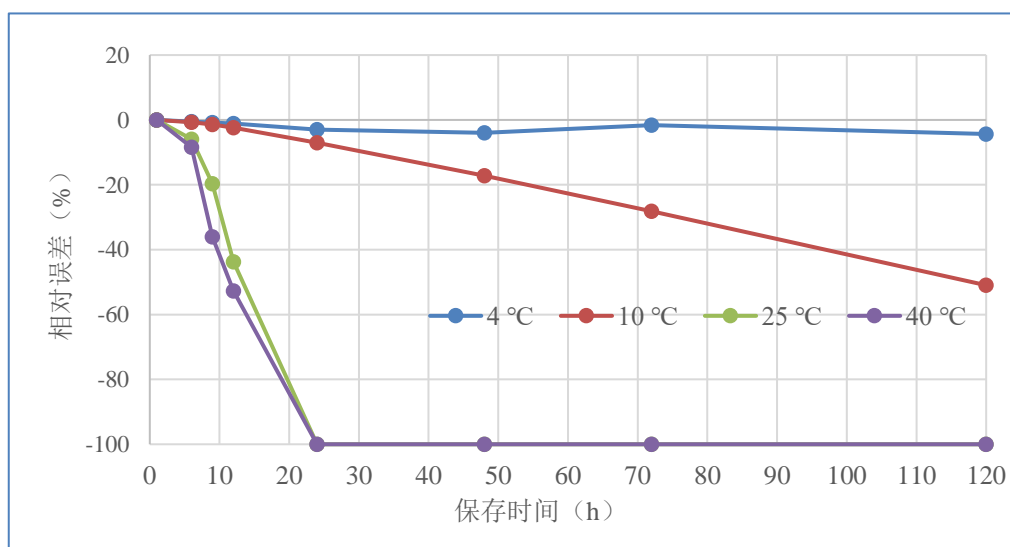


图 5 丙烯酸相对误差变化情况 (2# 样品)

表 15 丙烯酸稳定性测试数据 (3# 样品)

| 保存时间 | 4 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 10 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 25 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 40 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) |
|-------|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 1 h | 4.87 | — | 4.87 | — | 4.87 | — | 4.87 | — |
| 6 h | 4.88 | 0.2 | 4.89 | 0.3 | 4.87 | 0.0 | 4.86 | -0.3 |
| 9 h | 4.87 | 0.0 | 4.88 | 0.1 | 4.90 | 0.5 | 4.81 | -1.3 |
| 12 h | 4.89 | 0.4 | 4.87 | -0.1 | 4.84 | -0.7 | 4.70 | -3.6 |
| 24 h | 4.86 | -0.2 | 4.84 | -0.7 | 4.86 | -0.2 | 4.44 | -8.9 |
| 48 h | 4.84 | -0.6 | 4.77 | -2.2 | 4.80 | -1.5 | 3.26 | -33.2 |
| 72 h | 4.89 | 0.4 | 4.76 | -2.4 | 4.68 | -3.9 | 2.65 | -45.7 |
| 120 h | 4.79 | -1.6 | 4.48 | -8.0 | 3.65 | -25.1 | 1.95 | -60.0 |

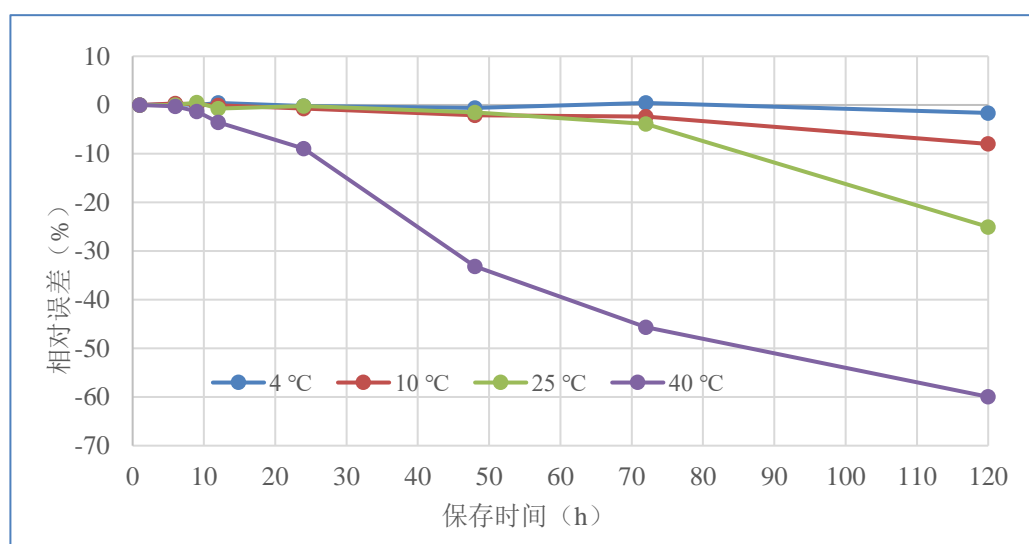


图 6 丙烯酸相对误差变化情况 (3# 样品)

表 16 甲基丙烯酸稳定性测试数据 (1# 样品)

| 保存时间 | 4 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 10 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 25 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 40 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) |
|-------|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 1 h | 0.100 | — | 0.100 | — | 0.100 | — | 0.100 | — |
| 6 h | 0.101 | 0.5 | 0.099 | -1.0 | 0.098 | -2.0 | 0.101 | 1.5 |
| 9 h | 0.097 | -3.5 | 0.099 | -1.5 | 0.098 | -2.0 | 0.090 | -9.5 |
| 12 h | 0.099 | -1.5 | 0.099 | -1.5 | 0.090 | -9.5 | 0.088 | -12.1 |
| 24 h | 0.101 | 0.5 | 0.099 | -1.5 | 0.074 | -25.6 | 0.072 | -27.6 |
| 48 h | 0.099 | -1.5 | 0.097 | -3.0 | ND | -100 | ND | -100 |
| 72 h | 0.102 | 2 | 0.093 | -7.5 | ND | -100 | ND | -100 |
| 120 h | 0.101 | 0.5 | 0.076 | -24.5 | ND | -100 | ND | -100 |

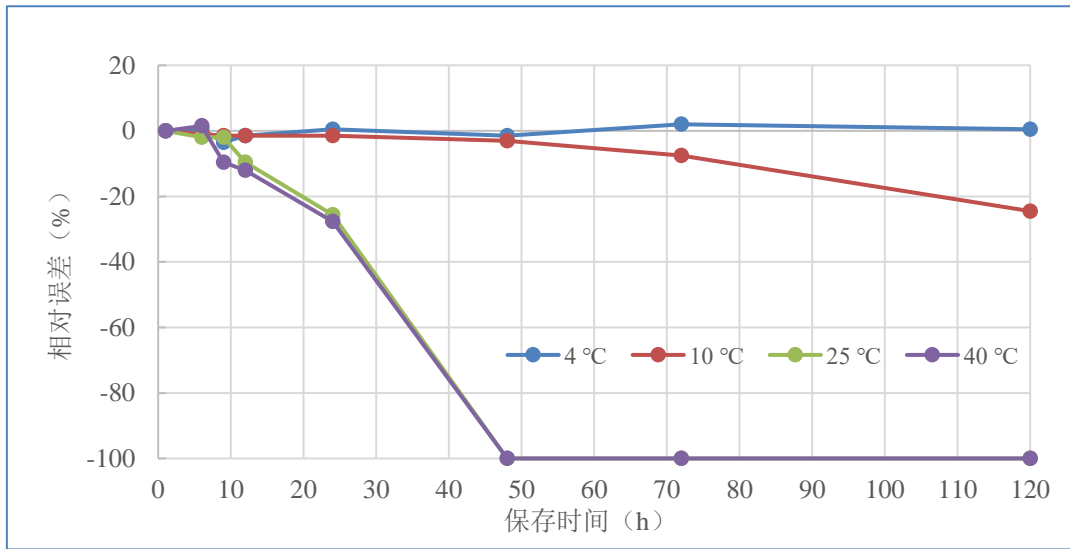


图 7 甲基丙烯酸相对误差变化情况 (1# 样品)

表 17 甲基丙烯酸稳定性测试数据 (2# 样品)

| 保存时间 | 4 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 10 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 25 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 40 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) |
|-------|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 1 h | 0.508 | — | 0.508 | — | 0.508 | — | 0.508 | — |
| 6 h | 0.507 | -0.2 | 0.507 | -0.2 | 0.502 | -1.2 | 0.503 | -1.0 |
| 9 h | 0.506 | -0.4 | 0.507 | -0.3 | 0.473 | -6.9 | 0.490 | -3.6 |
| 12 h | 0.506 | -0.5 | 0.506 | -0.5 | 0.461 | -9.3 | 0.461 | -9.3 |
| 24 h | 0.503 | -1.0 | 0.501 | -1.5 | 0.364 | -28.2 | 0.181 | -64.5 |
| 48 h | 0.508 | 0.0 | 0.502 | -1.2 | ND | -100 | ND | -100 |
| 72 h | 0.515 | 1.3 | 0.497 | -2.3 | ND | -100 | ND | -100 |
| 120 h | 0.497 | -2.2 | 0.445 | -12.5 | ND | -100 | ND | -100 |

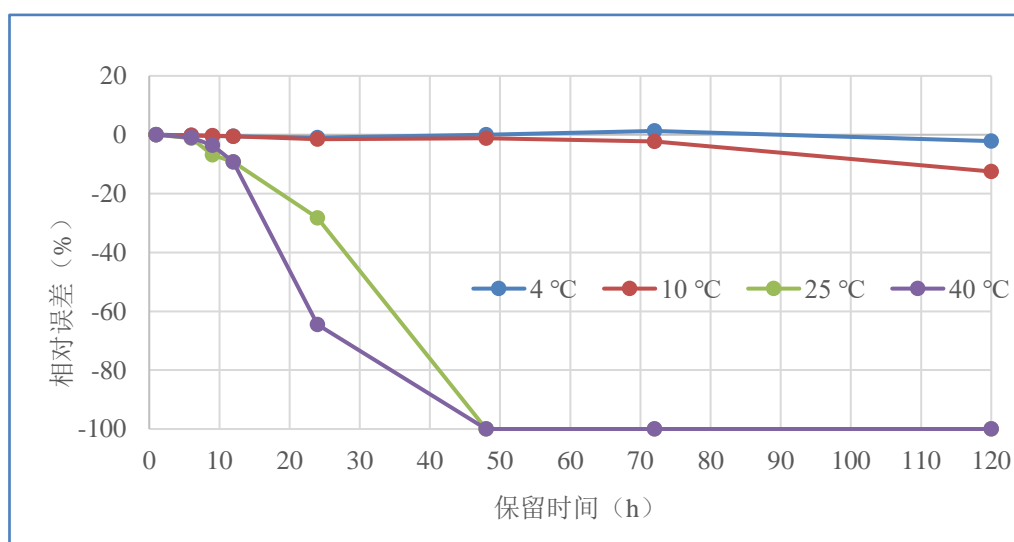


图 8 甲基丙烯酸相对误差变化情况 (2# 样品)

表18 甲基丙烯酸稳定性测试数据 (3# 样品)

| 保存时间 | 4 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 10 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 25 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) | 40 °C 浓度 (mg/L) | 相对误差 (%) |
|-------|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| 1 h | 6.67 | — | 6.67 | — | 6.67 | — | 6.67 | — |
| 6 h | 6.68 | 0.1 | 6.69 | 0.2 | 6.61 | -1.0 | 6.74 | 1.0 |
| 9 h | 6.76 | 1.3 | 6.72 | 0.7 | 6.73 | 0.8 | 6.69 | 0.2 |
| 12 h | 6.79 | 1.7 | 6.75 | 1.1 | 6.73 | 0.8 | 6.64 | -0.5 |
| 24 h | 6.79 | 1.8 | 6.73 | 0.9 | 6.71 | 0.6 | 6.54 | -1.9 |
| 48 h | 6.76 | 1.3 | 6.69 | 0.3 | 6.62 | -0.8 | 5.91 | -11.5 |
| 72 h | 6.69 | 0.3 | 6.64 | -0.5 | 6.43 | -3.7 | 5.49 | -17.7 |
| 120 h | 6.73 | 0.8 | 6.38 | -4.3 | 6.06 | -9.2 | 5.41 | -18.9 |

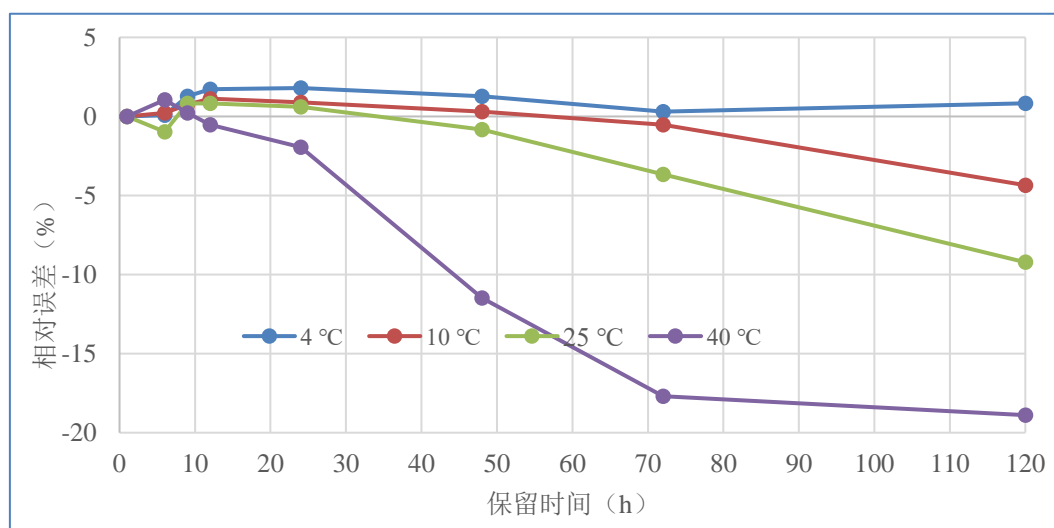


图9 甲基丙烯酸相对误差变化情况 (3# 样品)

5.5.11 试样的制备

5.5.11.1 固定污染源有组织排放废气试样的制备

将固定污染源有组织排放废气样品吸收液移入50 ml具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管内壁，洗液并入比色管，用水定容至50 ml标线，摇匀。用水系微孔滤膜（5.4.11）过滤，弃去2 ml初始滤液，收集滤液至样品瓶中，待测。

注：若废气含湿量较高，吸收液转移定容后试样体积超过50 ml，应准确计量实际试样定容体积，按实际试样定容体积参与计算。

5.5.11.2 无组织排放监控点空气试样的制备

将无组织排放监控点空气样品吸收液移入10 ml具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管内壁，洗液并入比色管，用水定容至10 ml标线，摇匀。用水系微孔滤膜（5.4.11）过滤，弃去2 ml初始滤液，收集滤液至样品瓶中，待测。

5.5.11.3 全程序空白试样的制备

将全程序空白样品(5.5.8.3)按照与固定污染源有组织排放废气样品试样的制备(5.5.11.1)或无组织排放监控点空气样品试样的制备（5.5.11.2）相同步骤制备全程序空白试样。

5.5.11.4 实验室空白试样的制备

以同批次和相同体积的水代替样品，按照与固定污染源有组织排放废气样品试样的制备（5.5.11.1）或无组织排放监控点空气样品试样的制备（5.5.11.2）相同步骤制备实验室空白试样。

5.6 分析步骤

5.6.1 分析测试条件试验

5.6.1.1 色谱柱的选择

LC 法进行丙烯酸类物质分析时常使用硅胶键合 C_{18} 反相色谱柱分离。编制组使用的色谱柱是 ZORBA X Eclipse Plus C_{18} ，柱长 250 mm，内径 4.6 mm，粒径 5.0 μm 。实际工作中可根据实验室配备选择其他适用于酸性条件的等效色谱柱。

5.6.1.2 流动相的选择

反相 LC 法通常使用甲醇、乙腈和四氢呋喃作为有机相。四氢呋喃的紫外吸收比较强，在波长高于 240 nm 时可选用；甲醇的截止波长为 205 nm，波长在 220 nm~240 nm 之间时适合选用；乙腈的截止波长为 190 nm，可满足波长在 195 nm~210 nm 的检测要求。通过紫外光谱扫描可知，丙烯酸和甲基丙烯酸的最大吸收波长在 200 nm 附近，因此本方法选择乙腈作流动相。

丙烯酸和甲基丙烯酸均属于弱酸性化合物，其 pK_a 分别为 4.86 和 4.66。弱酸类化合物的色谱分离易受 pH 的影响。通过调节流动相 pH，可以抑制目标化合物的解离，改善峰型和分离度。对于弱酸化合物，当 pH 小于其 pK_a 2 个单位时，主要以分子态存在，有利于获得稳定的色谱分离效果。用于调节流动相酸度的试剂通常有磷酸、甲酸、乙酸等。采用含甲酸或乙酸的水溶液为流动相时，因甲酸和乙酸在 200 nm 附近有吸收，易带来较大的基线噪音，不适宜作为流动相。在以往的方法或文献中，一般选择磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.1%）作为流动相水相，经测试磷酸溶液（ $\rho=0.1\%$ ）pH 为 2.1，其酸性较强，不利于色谱柱的长期使用。为考察不同酸度条件下目标化合物的分离效果，试验以乙腈为流动相 A，以磷酸溶液 I（磷酸和水的体积比为 0.1%，pH 2.1），磷酸溶液 II（磷酸和水的体积比为 0.01%，pH 2.9），以及用磷酸调节 pH 值分别为 2.5、3.5、4.0、4.5 的水溶液作为流动相 B（体积比为 8:92），在其他检测参数为：流速 1.5 ml/min、检测波长 200 nm、进样体积 10 μl 、柱温

35 °C的条件下，对丙烯酸和甲基丙烯酸混合标准溶液进行检测。各流动相酸度条件下 2 种目标化合物的响应值和分离情况见表 19 和图 10。

从表 19 可知，目标化合物的保留时间随着酸度的增加而变长。pH 值在 2.1~4.5 范围时，丙烯酸的峰面积无显著差异，pH 值为 2.9 时灵敏度最高，峰高达到最大，pH 值继续升高后灵敏度开始下降。pH 值在 2.1~4.0 范围时，甲基丙烯酸的峰面积无显著差异，pH 值 2.9 时灵敏度最高，峰高达到最大，pH 值继续上升后灵敏度开始降低。

从图 10 可知，当 pH 上升到 4.0 时，目标化合物的峰形开始变宽，2 种目标化合物的峰高响应值均降低。当 pH 提高至 4.5 时，丙烯酸已呈现出明显的双峰，甲基丙烯酸峰型展宽，峰高和灵敏度均显著降低。

反相色谱柱的耐受 pH 值范围一般为 2~8，流动相酸度过低易造成色谱柱键合相的断裂，降低其寿命。磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.1%）的 pH 值为 2.1，长期使用不利于色谱柱的保护。磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）的 pH 值为 2.9，低于目标化合物 pK_a 约 2 个 pH 单位，溶液中的目标化合物主要以分子态存在，有利于获得稳定的色谱分离效果，从表 19 峰高响应情况可知该酸度条件下目标化合物的灵敏度最高。综合流动相酸度试验结果，选择磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）作为流动相水相。

表 19 丙烯酸和甲基丙烯酸在不同酸度条件下的响应情况

| pH 值 | 丙烯酸 (2.00 mg/L) | | | 甲基丙烯酸 (2.00 mg/L) | | |
|------|-----------------|------|------|-------------------|------|-----|
| | 保留时间 (min) | 峰面积 | 峰高 | 保留时间 (min) | 峰面积 | 峰高 |
| 2.1 | 3.48 | 100 | 21.5 | 8.84 | 65.7 | 6.1 |
| 2.5 | 3.42 | 101 | 22.2 | 8.60 | 65.6 | 6.3 |
| 2.9 | 3.38 | 103 | 22.6 | 8.53 | 70.8 | 6.3 |
| 3.5 | 3.20 | 95.8 | 20.7 | 8.41 | 66.0 | 6.2 |
| 4.0 | 2.99 | 102 | 18.0 | 7.39 | 71.3 | 5.0 |
| 4.5 | 2.38 | 100 | 11.6 | 5.47 | 87.3 | 3.0 |

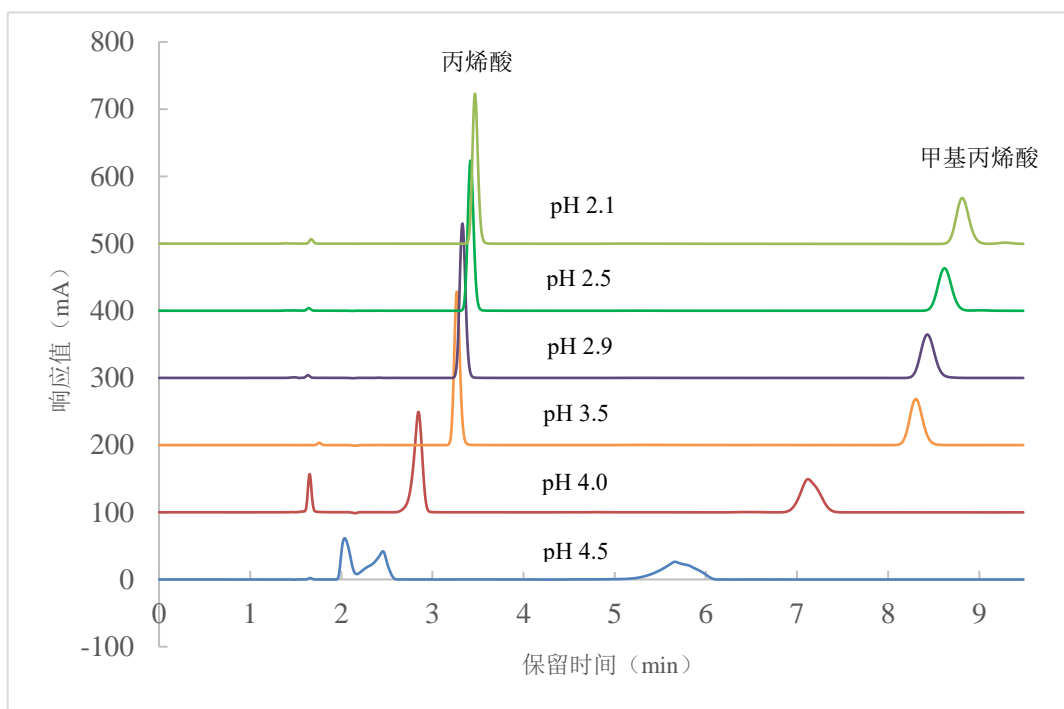


图 10 不同流动相酸度条件下目标化合物分离色谱图 ($\rho=20.0 \text{ mg/L}$)

5.6.1.3 检测波长的选择

对丙烯酸和甲基丙烯酸进行紫外光谱扫描可以发现，丙烯酸和甲基丙烯酸的最大吸收波长分别为 194 nm 和 206 nm，而文献报道的 LC 法测定波长不一，有 195 nm 和 210 nm^[18,24,25]。为选择合适的检测波长，采用丙烯酸和甲基丙烯酸混合标准溶液 ($\rho=10.00 \text{ mg/L}$)，在检测波长为 190 nm、195 nm、200 nm、205 nm 和 210 nm 处分别进行测定，其他检测参数为：流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）=8:92（体积比）、流速 1.5 ml/min、检测波长 200 nm、进样体积 10 μl 、柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 。各波长条件下目标化合物的峰面积响应值见表 20。

表 20 丙烯酸和甲基丙烯酸不同检测波长的峰面积

| 检测波长 (nm) | 丙烯酸峰面积 | 甲基丙烯酸峰面积 |
|-----------|--------|----------|
| 210 | 211 | 374 |
| 205 | 369 | 386 |
| 200 | 511 | 348 |
| 195 | 585 | 290 |
| 190 | 579 | 254 |

由表 20 可见，在不同检测波长条件下，丙烯酸和甲基丙烯酸 2 种目标化合物的峰面积响应值均有一定的变化，其中丙烯酸在 195 nm 处的响应值最高，波长在 205 nm~210 nm 时的峰面积显著下降，灵敏度降低。甲基丙烯酸在 205 nm 处的峰面积最高，波长介于 190 nm~195 nm 时响应值明显下降。综合 2 种目标化合物峰面积响应值随检测波长的变化情况，本方法选择检测波长为 200 nm。

5.6.1.4 流动相配比试验

在流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）配比分别 12:88、10:90、8:92、6:94（体积比）的 4 种条件下，其他检测条件为：流速 1.5 ml/min、检测波长 200 nm、进样体积 10 μ l、柱温 35 $^{\circ}$ C 下进行检测，对比不同流动相配比下目标化合物的分离效果，其分离色谱图见图 11。

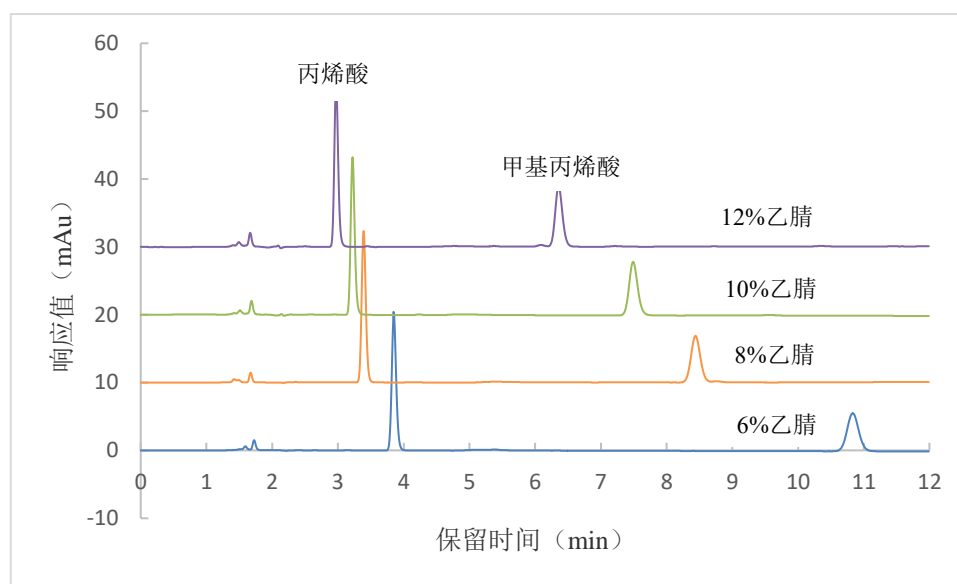


图 11 不同流动相配比下目标化合物分离色谱图 ($\rho=20.0$ mg/L)

由图 11 可见，在试验设置的流动相配比条件下，2 种目标化合物均能够实现较好的基线分离，目标化合物的出峰时间随着乙腈比例的降低而延长，当流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）=12:88（体积比）时，丙烯酸的出峰时间为 3.2 min，甲基丙烯酸的磷酸出峰时间为 6.4 min；当流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）=6:94（体积比）时，丙烯酸的出峰时间为 3.9 min，甲基丙烯酸的出峰时间为 10.8 min。因此，在不含有杂质干扰物的情况下，采用上述流动相配比均可实现 2 种目标化合物的良好分离，以流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）=12:88（体积比）的配比分析时间最短。

5.6.1.5 抗干扰试验

丙烯酸及其酯类的生产过程中可能存在丙烯酸的还原或分解产物如丙酸、甲酸、乙酸等，丙烯酸合成树脂生产过程中常用的原料如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲

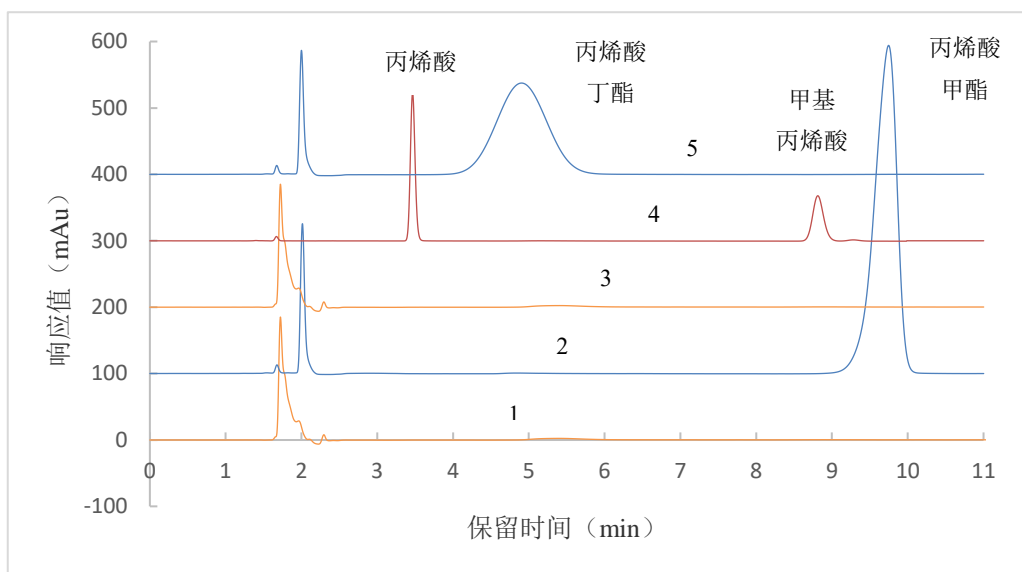
基丙烯酸甲酯等也可能进入废气中。因此，开展了对废气中可能存在的有机酸类、有机酸酯类化合物对目标化合物的抗干扰试验。

配制含甲酸、乙酸、丙酸浓度各为 100 mg/L，丙烯酸和甲基丙烯酸浓度为 1.00 mg/L 的 5 种化合物混合标准溶液，在流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液(磷酸和水的体积比为 0.01%) 比例分别为 6:94、8:92、10:90 (体积比)、流速 1.5 ml/min、检测波长 200 nm、进样体积 10 μ l、柱温 35 $^{\circ}$ C 的条件下进行检测。从表 21 结果可知，3 种流动相配比条件下，5 种化合物均能够实现基线分离，最大的干扰是丙烯酸和丙酸峰组，当乙腈比例为 10%，2 峰的分离度为 1.8，当乙腈比例降低至 8%时，分离度提高至 2.4，达到完全的基线分离。当试样中含有浓度为 100 mg/L 的甲酸、乙酸或丙酸时，均不会对丙烯酸和甲基丙烯酸的测定产生干扰。因此，在含有甲酸、乙酸、丙酸为主要干扰物的情况下，选择流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液(磷酸和水的体积比为 0.01%)=8:92 (体积比) 的配比，可实现目标化合物与杂质的完全基线分离，且分析时间较短。

表 21 不同流动相配比下 5 种化合物的分离情况

| 流动相配比 | 乙腈:磷酸(体积比 0.01%) 体积比(6:94) | | 乙腈:磷酸(体积比 0.01%) 体积比(8:92) | | 乙腈:磷酸(体积比 0.01%) 体积比(10:90) | |
|-------|-------------------------------|------|-------------------------------|------|--------------------------------|------|
| | 保留时间 (min) | 分离度 | 保留时间 (min) | 分离度 | 保留时间 (min) | 分离度 |
| 甲酸 | 1.9 | 2.1 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 1.7 |
| 乙酸 | 2.3 | 4.8 | 2.2 | 4.2 | 2.1 | 3.5 |
| 丙烯酸 | 3.9 | 12.7 | 3.4 | 11.2 | 3.1 | 10.1 |
| 丙酸 | 4.3 | 2.9 | 3.7 | 2.4 | 3.3 | 1.8 |
| 甲基丙烯酸 | 10.8 | 26.3 | 8.8 | 24.4 | 7.2 | 22.3 |

配制含甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯浓度各为 100 mg/L 的单物质标准溶液和丙烯酸和甲基丙烯酸浓度为 20.0 mg/L 的混合标准溶液，在流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液(磷酸和水的体积比为 0.01%)=8:92 (体积比)、流速 1.5 ml/min、检测波长 200 nm、进样体积 10 μ l、柱温 35 $^{\circ}$ C 的条件下进行检测，查看该仪器条件下目标化合物与酯类干扰物的分离效果。从图 12 可以看出，甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯在上述条件下未出峰，不会对目标化合物的测定产生影响。丙烯酸(3.4 min)的出峰时间在丙烯酸丁酯(4.9 min)之前，甲基丙烯酸(8.8 min)与丙烯酸甲酯(9.7 min)的出峰时间间隔为 0.9 min，均可实现较好的分离。说明当试样中含有 100 mg/L 的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯等杂质时，均不会对目标化合物的测定产生干扰。因此，在含有上述有机酸酯类干扰物存在的情况下，选择流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液(磷酸和水的体积比为 0.01%)=8:92 (体积比) 作为流动相配比，可以达到较好的抗干扰效果。



1——100 mg/L 甲基丙烯酸甲酯；2——100 mg/L 丙烯酸甲酯；3——100 mg/L 丙烯酸乙酯；
4——20 mg/L 丙烯酸+甲基丙烯酸；5——100 mg/L 丙烯酸丁酯。

图 12 丙烯酸和甲基丙烯酸与酯类化合物分离色谱图

综合不同类型干扰物质与目标化合物分离试验结果，选择流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）=8:92（体积比）的配比，对上述有机酸类和有机酸酯类杂质可达到较好的抗干扰效果。

按照上述仪器分析条件，开展了数个相关企业废气的采样测定，典型的废气样品分析谱图见图 13~图 16。其中图 13~图 15 是丙烯酸合成树脂企业废气分析色谱图，从图上可以看到在参考仪器条件下，目标化合物与杂质化合物能够得到有效分离，不干扰其测定。图 16 是丙烯酸生产企业废气分析色谱图，在乙腈比例为 10% 的条件下，丙烯酸峰与杂质峰发生重叠，在乙腈比例为 8% 时，丙烯酸峰与杂峰的分度有一定的改善，将流动相乙腈的比例降低至 6% 时，丙烯酸峰与杂质峰可以基本分开。

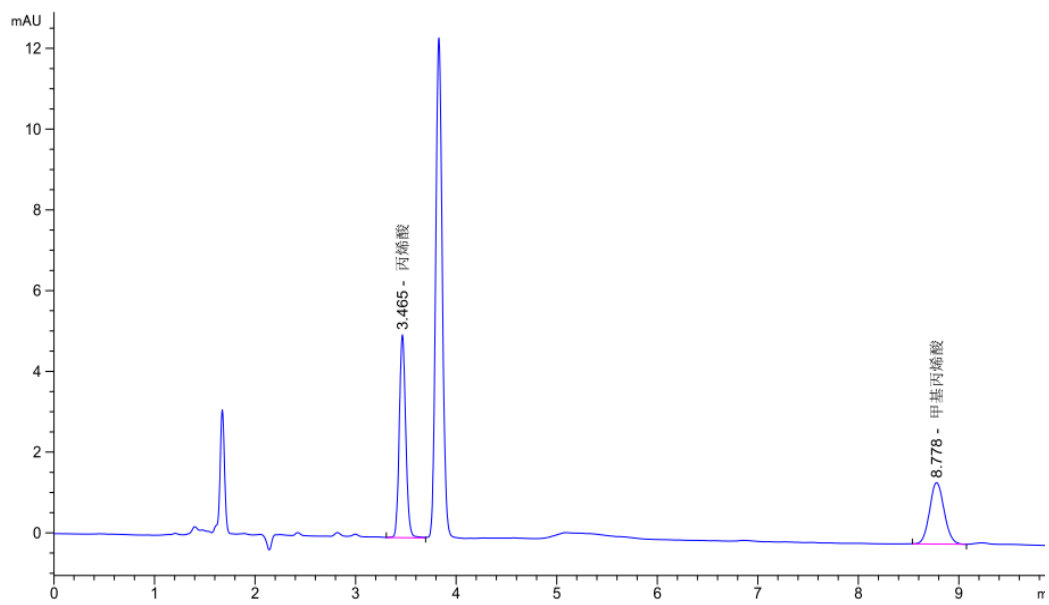


图 13 废气分析色谱图 A

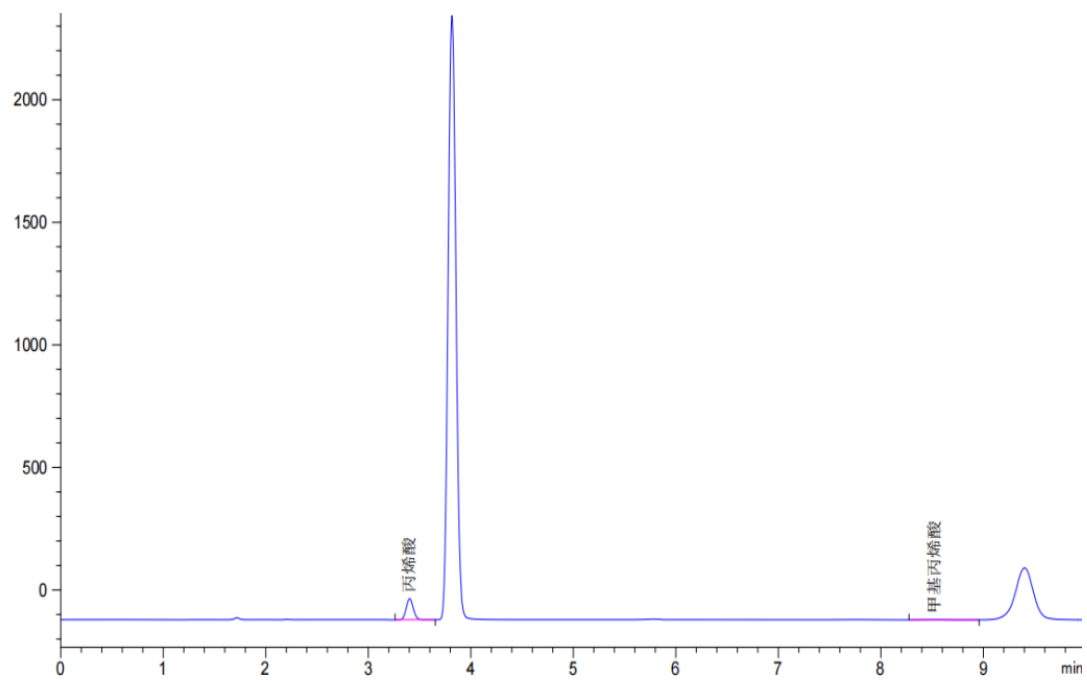


图 14 废气分析色谱图 B

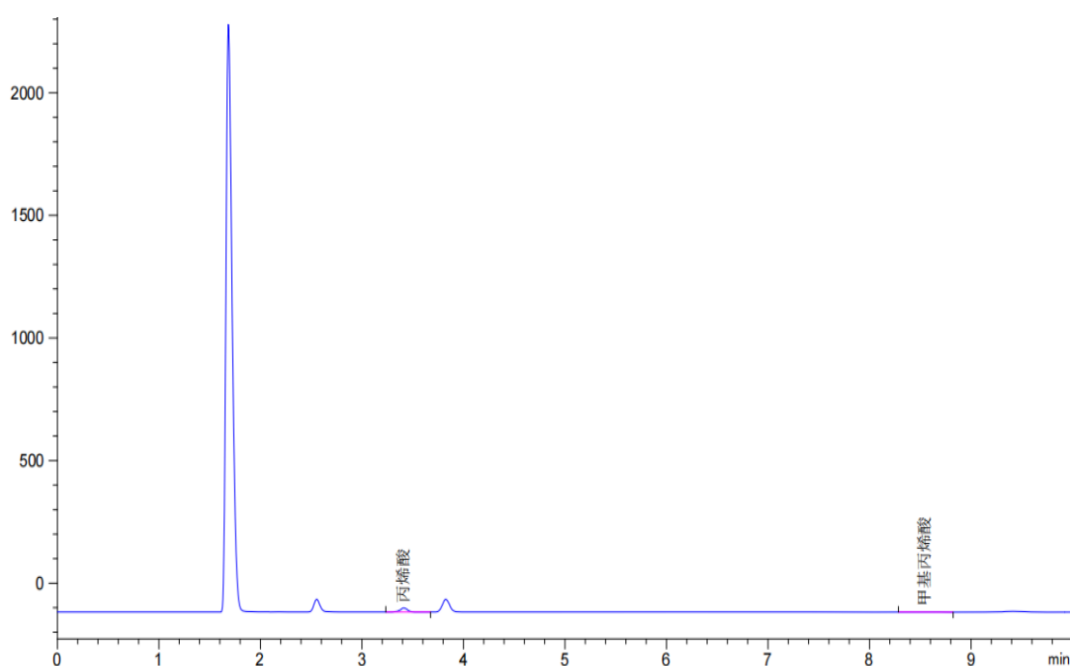
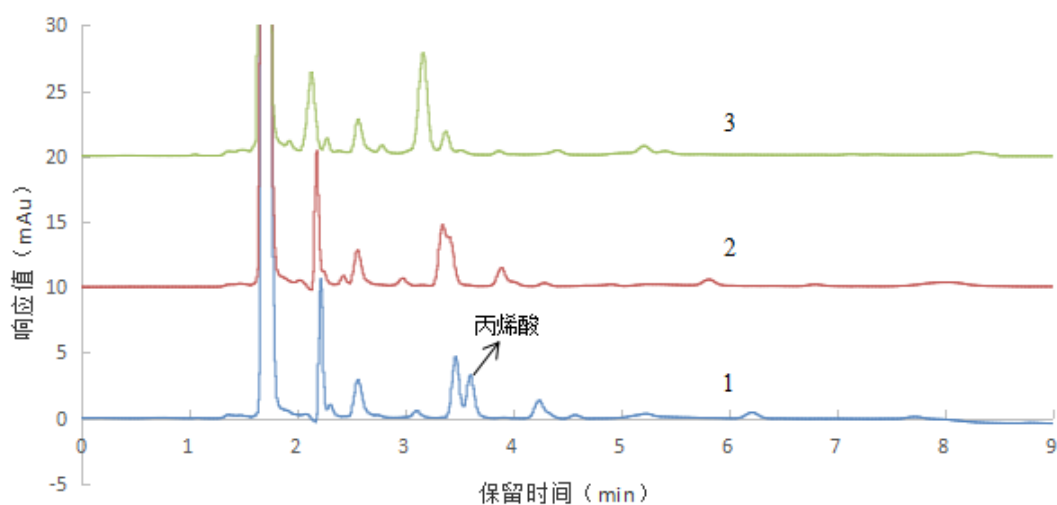


图 15 废气样品分析色谱图 C



- 1——流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液 (磷酸和水的体积比为 0.01%) =6:98 (体积比)
- 2——流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液 (磷酸和水的体积比为 0.01%) =8:92 (体积比)
- 3——流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液 (磷酸和水的体积比为 0.01%) =10:90 (体积比)

图 16 废气样品分析色谱图 D

5.6.1.6 柱温试验

为考察不同温度条件下目标化合物的分离效果,采用混合标准溶液 ($\rho=2.00\text{ mg/L}$),在流动相 A 乙腈:流动相 B 磷酸溶液 (磷酸和水的体积比为 0.01%) =8:92 (体积比)、流速 1.5 ml/min、检测波长 200 nm、进样体积 10 μl 的条件下,分别将柱温设置为 20 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 、

30 °C、35 °C、40 °C进行检测，结果见表 22。从表 22 数据可知，目标化合物的保留时间随着柱温的升高而变短，峰面积响应值无明显变化。适当提高柱温有利于提高传质速率和柱效，缩短分析时间。因柱温从 35 °C 上升到 40 °C 时，目标化合物的保留时间变化不大，故本方法选择柱温为 35 °C。

表 22 不同柱温目标化合物的保留时间和峰面积响应情况

| 柱温 | 丙烯酸 (2.00 mg/L) | | 甲基丙烯酸 (2.00 mg/L) | |
|-------|-----------------|-------|-------------------|------|
| | 保留时间 (min) | 峰面积 | 保留时间 (min) | 峰面积 |
| 20 °C | 3.71 | 102.7 | 10.05 | 67.3 |
| 25 °C | 3.64 | 102.8 | 9.61 | 67.6 |
| 30 °C | 3.56 | 102.8 | 9.20 | 66.5 |
| 35 °C | 3.45 | 102.9 | 8.81 | 68.2 |
| 40 °C | 3.45 | 102.1 | 8.64 | 67.5 |

5.6.1.7 进样体积试验

对比了同一浓度标准溶液，进样量分别为 10 μ l 和 20 μ l 时的峰面积响应值，结果显示目标化合物的峰面积响应值与进样量成正比（见表 23）。因丙烯酸和甲基丙烯酸在选定的色谱条件下，灵敏度较高，故选择进样体积为 10 μ l。

表 23 不同进样体积目标化合物的峰面积响应情况

| 标准系列 浓度 (mg/L) | 丙烯酸峰面积响应值 | | | 甲基丙烯酸峰面积响应值 | | |
|----------------------|-------------------|-------------------|-----|-------------------|-------------------|-----|
| | 进样量 10 μ l | 进样量 20 μ l | 比值 | 进样量 10 μ l | 进样量 20 μ l | 比值 |
| 0.100 | 5.3 | 9.8 | 1.8 | 3.3 | 6.9 | 2.1 |
| 0.500 | 26.8 | 53.6 | 2.0 | 17.4 | 34.7 | 2.0 |
| 1.00 | 51.1 | 106 | 2.1 | 33.1 | 68.3 | 2.1 |
| 2.00 | 103 | 218 | 2.1 | 70.5 | 143 | 2.0 |
| 5.00 | 258 | 523 | 2.0 | 169 | 344 | 2.0 |
| 10.0 | 515 | 1025 | 2.0 | 337 | 674 | 2.0 |
| 20.0 | 1016 | 2170 | 2.1 | 665 | 1409 | 2.1 |

5.6.1.8 试剂残留试验

检测标准曲线最高浓度点 ($\rho=20.0\text{ mg/L}$)，再对空白试样进行分析，空白样品分析色谱图见图 17。从图 17 可知未出现丙烯酸和甲基丙烯酸的残留色谱峰，测定标准曲线最高浓度点后对下一针试样残留影响较小。

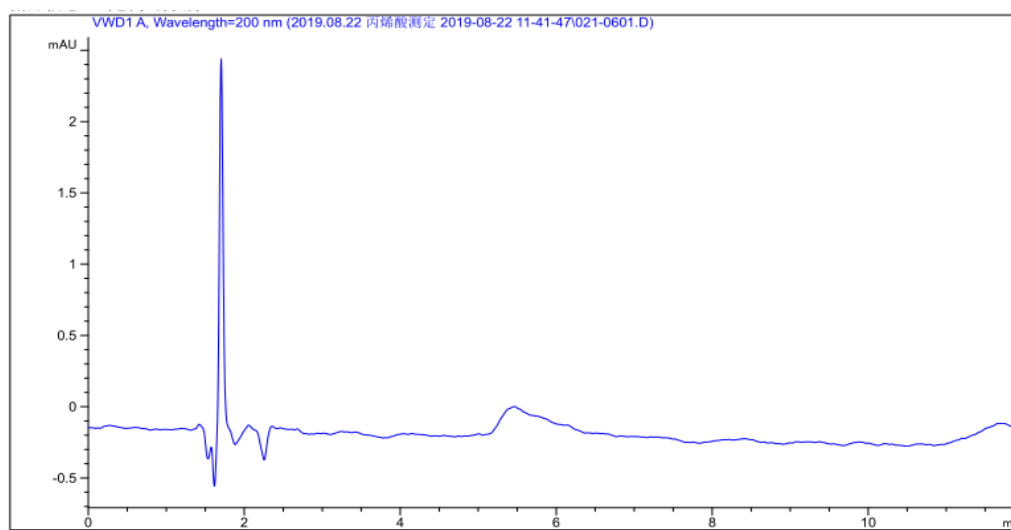


图 17 空白样品色谱图

5.6.1.9 仪器参考条件

综合上述仪器分析条件试验结果，确定本方法的仪器参考条件：流动相 A：乙腈，流动相 B：磷酸溶液（磷酸和水的体积比为 0.01%）。洗脱程序为等度洗脱，流动相 A：流动相 B=8：92（体积比），流速 1.5 ml/min；检测波长 200 nm；进样体积 10 μl ；柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.6.2 标准曲线的建立

分别取适量混合标准使用液（5.3.8），用水稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，目标化合物的质量浓度分别为 0.10 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L（此质量浓度为参考浓度）。按照仪器参考条件（5.6.1.9），由低浓度到高浓度依次进样，记录峰面积（或峰高）。以标准系列溶液中目标化合物的质量浓度为横坐标，对应的峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

5.6.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立（5.6.2）相同的条件对试样（5.5.4）进行测定。当试样中目标化合物的质量浓度超出标准曲线范围时，应用水稀释后重新测定，同时记录稀释倍数 D 。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性。必要时，可采用

扫描紫外吸收光谱等方法进行辅助定性，也可采用高效液相色谱-质谱法对目标化合物进行确认。

在本方法规定的仪器参考条件（5.6.1.9）下，目标化合物的标准样品色谱图见图 18。

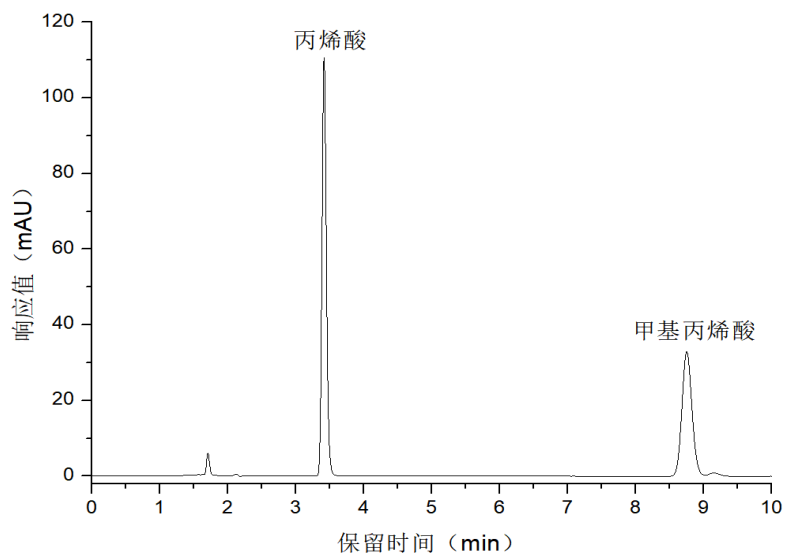


图 18 丙烯酸和甲基丙烯酸标准样品色谱图 ($\rho=10.0 \text{ mg/L}$)

编制组采用二极管阵列检测器对标准样品和废气样品进行了紫外吸收光谱扫描。图 19 是丙烯酸标准样品的紫外光谱图，可知丙烯酸的最大吸收波长在 194 nm 附近，图 20 是废气样品紫外定性光谱图，可见在 194 nm 处有一个明显的吸收峰，与丙烯酸标准样品紫外光谱基本一致。图 21 是甲基丙烯酸标准样品的紫外光谱图，可见甲基丙烯酸的最大吸收波长在 206 nm，图 22 是废气紫外定性光谱图，可见在 206 nm 处有一个明显的吸收峰，与甲基丙烯酸标准样品紫外光谱基本一致。

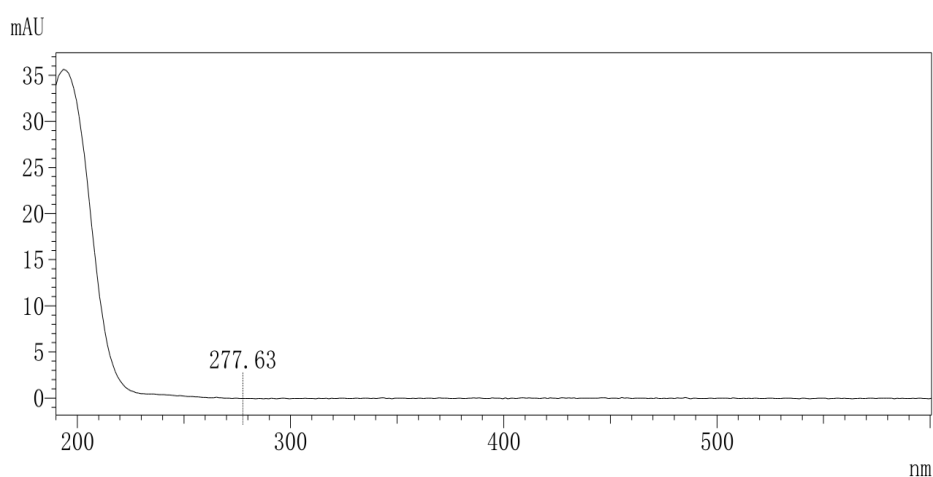


图 19 丙烯酸标准样品紫外光谱图

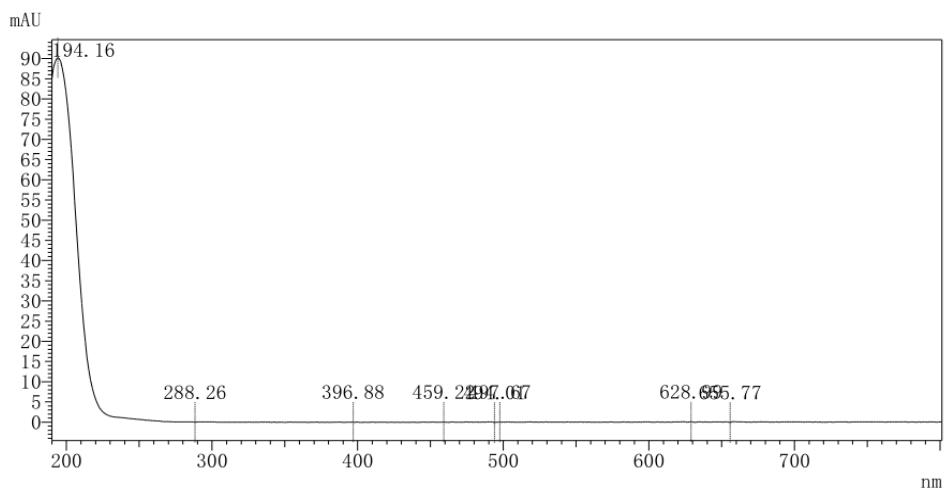


图 20 丙烯酸废气样品紫外光谱图

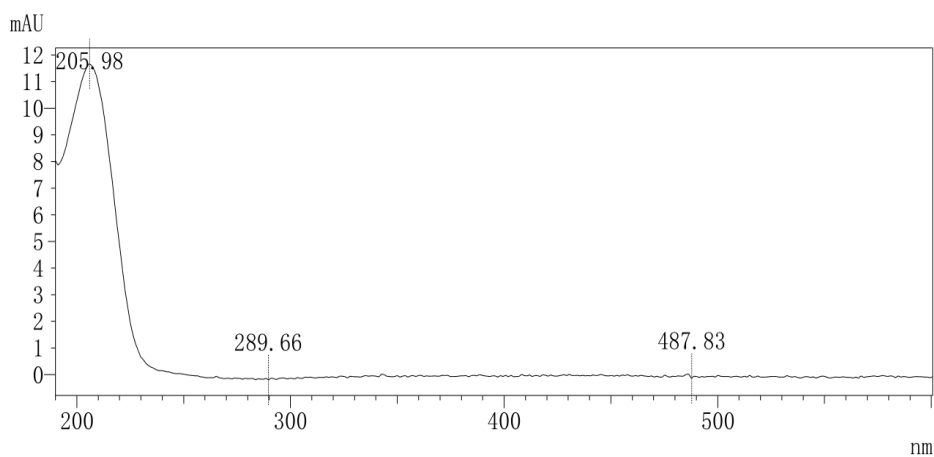


图 21 甲基丙烯酸标准样品紫外光谱图

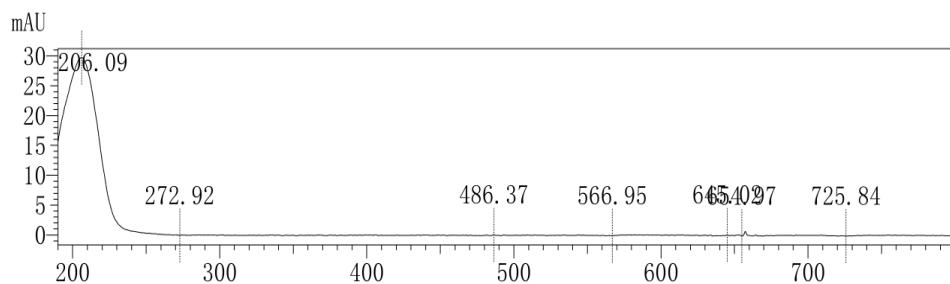


图 22 甲基丙烯酸废气样品紫外光谱图

5.7.2 结果计算

根据目标化合物的峰面积或峰高，采用外标法定量。样品中目标化合物的质量浓度，按照公式（1）计算：

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

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度，mg/m³；

ρ_1 ——试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V_1 ——试样定容体积，ml；

D ——试样稀释倍数；

V ——采样体积，L，根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积。

5.7.3 结果表示

测定结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限一致。

5.8 方法性能指标

5.8.1 方法检出限的测定

按照 HJ 168 附录 A 中的规定，用浓度为估计方法检出限 3 倍~5 倍的空白加标样品进行 7 次平行测定。样品溶液中待测目标化合物的方法检出限 MDL 计算见公式 (2)：

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (2)$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——为样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

对于固定污染源有组织排放废气的测定，取 7 个 100 ml 的吸收管，加入 50 ml 浓度为估计方法检出限 3 倍~5 倍的空白加标样品，用烟气采样器加热至 120 °C 以 0.5 ml/min 流量采集 30 L 气体，制备成 50 ml 试样。对于无组织排放监控点空气样品，取 7 个 25 ml 的吸收管，加入 10 ml 浓度为估计方法检出限 3 倍~5 倍的空白加标样品，用大气采样器以 0.5 ml/min 流量采集 30 L 气体，制备成 10 ml 试样。样品采集后，按照样品测试步骤进行测定，计算各平行样结果、平均值和相对标准偏差，按公式 (2) 计算方法检出限。结果表明，编制组内空白加标样品测定平均值与 MDL 比值均在 3 倍~5 倍之间，说明用于测定 MDL 的样品浓度是合适的。编制组内方法检出限见表 24。

5.8.2 测定下限

以 4 倍检出限作为测定下限，本方法的测定下限见表 24。

表 24 方法检出限/测定下限测试数据表

| 平行号 | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 丙烯酸 (mg/m ³) | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.052 | 0.087 | 0.036 | 0.012 | 0.054 | 0.090 | 0.034 | 0.011 |
| | 2 | 0.048 | 0.080 | 0.035 | 0.012 | 0.049 | 0.082 | 0.029 | 0.010 |
| | 3 | 0.047 | 0.078 | 0.032 | 0.011 | 0.042 | 0.070 | 0.029 | 0.010 |
| | 4 | 0.057 | 0.095 | 0.032 | 0.011 | 0.054 | 0.090 | 0.032 | 0.011 |
| | 5 | 0.051 | 0.085 | 0.027 | 0.009 | 0.048 | 0.080 | 0.027 | 0.009 |
| | 6 | 0.049 | 0.082 | 0.031 | 0.010 | 0.050 | 0.083 | 0.029 | 0.010 |
| | 7 | 0.048 | 0.080 | 0.034 | 0.011 | 0.040 | 0.067 | 0.032 | 0.011 |
| 平均值 \bar{x}_i | 0.050 | 0.084 | 0.032 | 0.011 | 0.048 | 0.080 | 0.030 | 0.010 | |
| 标准偏差 S_i | 0.0035 | 0.0058 | 0.0030 | 0.0011 | 0.0054 | 0.0090 | 0.0024 | 0.00076 | |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | |
| 检出限 | 0.011 | 0.02 | 0.010 | 0.004 | 0.018 | 0.03 | 0.008 | 0.003 | |
| 测定下限 | 0.044 | 0.08 | 0.040 | 0.016 | 0.072 | 0.12 | 0.032 | 0.012 | |

由表 24 可知,编制组内固定污染源有组织排放废气丙烯酸的方法检出限为 0.02 mg/m³,测定下限为 0.08 mg/m³; 甲基丙烯酸的方法检出限为 0.03 mg/m³, 测定下限 0.12 mg/m³。无组织排放监控点空气丙烯酸的方法检出限为 0.004 mg/m³, 测定下限为 0.016mg/m³; 甲基丙烯酸的方法检出限为 0.003 mg/m³, 测定下限为 0.012 mg/m³。固定污染源有组织排放废气和无组织监控点空气目标化合物的测定下限均能满足相关污染物排放标准限值要求。

5.8.3 方法精密度

精密度采用空白加标的方法进行测定,分别取低、中、高 3 种不同浓度 (0.100 mg/L、1.50 mg/L 和 15.0 mg/L) 的丙烯酸和甲基丙烯酸溶液 10 ml 加入 6 支吸收管,用大气采样器采集 30 L 气体,计算出样品浓度分别为 0.033 mg/m³, 0.500 mg/m³, 5.00 mg/m³,按照标准方法的分析步骤进行测定,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。空白加标样品精密度测试结果汇总见表 25。

表25 精密度测试结果汇总表

| 浓度水平 | | 低浓度 | | 中浓度 | | 高浓度 | |
|-----------------------------------------|---|--------|--------|-------|-------|------|-------|
| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.030 | 0.028 | 0.453 | 0.483 | 4.73 | 4.77 |
| | 2 | 0.027 | 0.029 | 0.513 | 0.540 | 4.83 | 4.97 |
| | 3 | 0.028 | 0.027 | 0.493 | 0.517 | 4.91 | 5.07 |
| | 4 | 0.031 | 0.032 | 0.457 | 0.483 | 4.63 | 4.93 |
| | 5 | 0.030 | 0.028 | 0.457 | 0.487 | 4.70 | 4.93 |
| | 6 | 0.031 | 0.030 | 0.447 | 0.473 | 4.78 | 4.90 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.029 | 0.029 | 0.470 | 0.497 | 4.77 | 4.93 |
| 标准偏差 S_i (mg/m ³) | | 0.0015 | 0.0018 | 0.027 | 0.026 | 0.10 | 0.10 |
| 相对标准偏差 RSD _i (%) | | 5.2 | 6.4 | 5.7 | 5.1 | 2.1 | 2.0 |

5.8.4 方法正确度

采用空白加标的方法进行正确度测定,分别取低、中、高 3 种浓度 (0.100 mg/L、1.50 mg/L 和 15.0 mg/L) 的丙烯酸和甲基丙烯酸溶液 10 ml 加入 6 支吸收管,用大气采样器采集 30 L 气体,计算出样品浓度分别为 0.033 mg/m³, 0.500 mg/m³, 5.00 mg/m³,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、加标回收率。空白加标样品正确度测试结果汇总见表 26。

表26 空白加标样品正确度测试结果汇总表

| 浓度水平 | | 低浓度 | | 中浓度 | | 高浓度 | |
|--------------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.030 | 0.028 | 0.453 | 0.483 | 4.73 | 4.77 |
| | 2 | 0.027 | 0.029 | 0.513 | 0.540 | 4.83 | 4.97 |
| | 3 | 0.028 | 0.027 | 0.493 | 0.517 | 4.91 | 5.07 |
| | 4 | 0.031 | 0.032 | 0.457 | 0.483 | 4.63 | 4.93 |
| | 5 | 0.030 | 0.028 | 0.457 | 0.487 | 4.70 | 4.93 |
| | 6 | 0.031 | 0.030 | 0.447 | 0.473 | 4.78 | 4.90 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.029 | 0.029 | 0.470 | 0.497 | 4.77 | 4.93 |
| 加标量 μ (mg/m ³) | | 0.033 | 0.033 | 0.500 | 0.500 | 5.00 | 5.00 |
| 平均回收率 P_i (%) | | 87.9 | 87.9 | 94.0 | 99.4 | 95.4 | 98.6 |

对实际样品（包括固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气）和实际样品加标进行分析，加标量分别为 60.0 μg 和 6.00 μg 。实际样品采集制备于 1 家合成树脂企业及其厂界，其中无组织排放监控点空气未检出，固定污染源有组织排放废气样品有微量检出，加入一定量的目标化合物使其达到一定的浓度制备为统一样品，按方法规定的步骤进行处理和测定，计算平均值、加标回收率等参数，结果见表 27。

表27 实际样品正确度测试结果汇总表

| 样品名称 | | 固定污染源有组织排放废气 | | | | 无组织排放监控点空气 | | | |
|--------------------------------------|---|--------------|------|-------|------|------------|-------|-------|-------|
| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | 甲基丙烯酸 | | 丙烯酸 | | 甲基丙烯酸 | |
| 样品 | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 1.77 | 3.82 | 3.40 | 5.47 | ND | 0.170 | ND | 0.169 |
| | 2 | 2.10 | 3.98 | 3.55 | 5.53 | ND | 0.184 | ND | 0.181 |
| | 3 | 1.52 | 3.50 | 3.25 | 5.28 | ND | 0.177 | ND | 0.181 |
| | 4 | 1.67 | 3.61 | 3.36 | 5.38 | ND | 0.182 | ND | 0.187 |
| | 5 | 1.50 | 3.53 | 2.99 | 5.06 | ND | 0.176 | ND | 0.180 |
| | 6 | 1.76 | 3.68 | 3.68 | 5.83 | ND | 0.182 | ND | 0.184 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 1.72 | 3.69 | 3.37 | 5.42 | ND | 0.179 | ND | 0.180 |
| 加标量 μ (μg) | | — | 60.0 | — | 60.0 | — | 6.00 | — | 6.00 |
| 平均回收率 P_i (%) | | — | 99.0 | — | 102 | — | 89.5 | — | 90.0 |

以 60.0 μg 为固定污染源有组织排放废气加标量，以 6.00 μg 为无组织排放监控点空气加标量，丙烯酸平均加标回收率分别为 99.0%和 89.5%，甲基丙烯酸平均加标回收率分别为 102%和 90.0%。

5.8.5 实际样品的测定

按照确定的采样检测方法，选择 1 家丙烯酸生产企业和 3 家使用丙烯酸和甲基丙烯酸为原料的石油化工或合成树脂企业进行固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气的采样测定。各企业调研监测基本情况和监测结果见表 28 和表 29。4 家企业固定污染源有组织废气排放口丙烯酸均有检出，2 家企业固定污染源有组织废气排放口甲基丙烯酸有检出。4 家企业无组织排放监控点空气 2 种目标化合物均为未检出。

表28 企业调研监测基本情况

| 企业编号 | 生产工艺 | 主要原材料 | 主要产品/产能 | 废气处理工艺 | 烟气排放参数 |
|------|-------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A | 两步氧化法 | 丙烯等 | 丙烯酸 (16 万 t/年) | 催化燃烧 | 烟温：153 °C 烟气流量：19.5 m/s 标干流量：2.8×10 ⁴ m ³ /h 含湿量：20.5%~21.8% |
| B | 聚合反应 | 丙烯酸丁酯、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、羟苯乙酯、氨水等 | 聚丙烯酸树脂 (0.5 万 t/年) | 碱液喷淋 +3 级 UV 光解 | 烟温：32 °C 烟气流量：7.8 m/s 标干流量： 7031 m ³ /h (处理前) 7138 m ³ /h (处理后) 含湿量：1.5%~1.8% |
| C | 聚合反应 | 苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异辛酯、乙酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸等 | 丙烯酸乳胶 (10 万 t/年) | 热力燃烧 +催化还原脱硝 | 烟温：95 °C 烟气流量：1.3 m/s 标干流量：1860 m ³ /h 含湿量：8.9% |
| D | 聚合反应 | 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲醇、丙烯腈等 | 聚丙烯酸树脂 (6 万 t/年) 聚丙烯酸浆料 (10 万 t/年) | 催化燃烧 +臭氧氧化+碱液喷淋 | 烟温：18 °C 烟气流量：5.3 m/s 标干流量：8294 m ³ /h (处理前) 烟气流量：2.4 m/s 标干流量：2316 m ³ /h (处理后) 含湿量：1.8% |

表29 企业调研监测结果

| 企业编号 | 固定污染源有组织排放废气 | | | | 无组织排放监控点空气 | |
|------|--------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | 排放口类型 | 流速、采样时间和频次 | 丙烯酸浓度 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸浓度 (mg/m ³) | 丙烯酸浓度 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸浓度 (mg/m ³) |
| A | 处理后 | 1.0 L/min × 60 min × 2 次 | 0.20~0.24 | ND | ND | ND |
| B | 处理前 | 1.0 L/min × 30 min × 3 次 | 0.04~0.06 | ND~0.20 | ND | ND |
| | 处理后 | 1.0 L/min × 30 min × 3 次 | ND~0.03 | ND~0.07 | | |
| C | 处理后 | 1.0 L/min × 60 min × 3 次 | ND~0.19 | ND | ND | ND |
| D | 处理前 | 0.5 L/min × 60 min × 3 次 | 3.62~6.10 | 0.14~0.30 | ND | ND |
| | 处理后 | 1.0 L/min × 60 min × 3 次 | 0.15~2.27 | ND~0.05 | | |

5.9 质量保证和质量控制指标

5.9.1 空白

参考已发布的空气和废气中有机污染物测定空白控制要求，本方法以水为吸收液，进行了全程序空白和室内空白试验。结果表明，编制组内全程序空白样品和室内空白样品，验证单位室内空白样品均未检出目标化合物。因此，本标准规定每批次（≤20 个）样品应至少分析 1 个全程序空白和 1 个实验室空白，空白样品测定结果应低于方法检出限。

5.9.2 校准

ISO 和美国 EPA 有机物分析方法一般规定相对误差控制在±15%~±20%之间，我国已发布的有机物分析方法连续校准相对偏差（相对误差）在±10%~±30%之间。考虑本方法分析的目标化合物相对稳定，6 家验证单位样品测定期间每 24 h 测定 1 次标准曲线中间浓度点的标准溶液，目标化合物的测定结果与校准点浓度的相对误差范围在-2.0%~3.5%之间，标准曲线相关系数均大于 0.999。参考已发布标准《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定液相色谱法》（HJ 801-2016）的质控要求，本标准规定：标准曲线的相关系数应≥0.999。连续分析时，每 24 h 应分析测定 1 个标准曲线中间浓度点标准溶液，测定结果与标准曲线该点浓度的相对误差应在±10%以内。否则，应重新建立标准曲线。

5.9.3 穿透试验

根据模拟空气样品穿透率试验（5.5.2~5.5.3）结果可知，不同配气浓度和采样流量下，目标化合物的穿透率均≤0.8%，说明使用多孔玻板溶液吸收法具有较高的吸收效率，目标化合物发生穿透的几率较低。实际废气穿透试验结果表明（5.5.4），采用单管采样目标化合物穿透率均≤7.4%，可满足固定污染源有组织排放废气监测质控要求。

当固定污染源有组织排放废气中目标化合物浓度或其他有机物含量较高时可能会发生

少量穿透，为考查该类条件下样品的采集效率，应做串联管穿透试验。即串联2支吸收管采样，穿透率应≤10%，第2支管吸收量应小于等于样品总量的10%。否则应调整流量或采样时间，重新采样。按照公式（3）计算吸收管的穿透率。

$$P = \frac{\rho_2 V_2}{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2} \times 100 \quad (3)$$

式中： P ——吸收管的穿透率，%；

ρ_2 ——第2支吸收管试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V_2 ——第2支吸收管试样定容体积，ml；

ρ_1 ——第1支吸收管试样中目标化合物的质量浓度，mg/L；

V_1 ——第1支吸收管试样定容体积，ml。

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

本标准验证单位通过筛选确定，参与方法验证的实验室有：广东省广州生态环境监测中心站、广东省佛山生态环境监测站、广东省东莞生态环境监测站、广西壮族自治区南宁生态环境监测中心、广东省科学院生态环境与土壤研究所、广西大学。以上验证单位均通过资质认定，在区域和水平上有代表性，分析人员均具有较好的操作水平和液相色谱分析经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）的规定，组织6家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法精密度和正确度的主要因素编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析设备、分析时间及平行测试次数等，验证单位按HJ 168的相关要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、测定下限、精密度、正确度、校准控制指标等数据。方法验证方案如下：

（1）方法检出限：按照HJ 168附录A中的规定，用浓度为预期方法检出限3倍~5倍的空白加标样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，进行7次平行测定，计算方法检出限。具体方法为：

固定污染源有组织排放废气，取7个100 ml的吸收管，加入50.0 ml预计为方法检出限3倍~5倍的空白加标溶液，与烟气采样器连接，将采样器加热至120℃，以0.5 L/min流量采集采30 L气体。

无组织排放监控点空气，取7个25 ml的吸收管，加入10.0 ml预计为方法检出限3~5倍的空白加标溶液，与大气采样器连接，以0.5 L/min流量采集30 L气体。

样品采集后，按方法的操作步骤和流程进行制备和测定。计算7次平行测定的平均值、标准偏差和相对标准偏差。当采样体积为30 L时（标准状态干烟气），根据试样定容体积

和浓度，按 HJ 168 中检出限计算公式计算出固定污染源有组织排放废气中丙烯酸和甲基丙烯酸的方法检出限。当采样体积为 30 L 时（标准状态），根据试样定容体积和浓度，按 HJ 168 -2020 中检出限计算公式计算出无组织排放监控点空气中丙烯酸和甲基丙烯酸的方法检出限。

(2) 测定下限：按照 HJ 168 的规定，以 4 倍检出限为方法的测定下限。

(3) 方法精密度

精密度采用空白加标的方法进行测定，分别取低、中、高 3 种不同浓度（0.100 mg/L、1.50 mg/L、15.0 mg/L）的丙烯酸和甲基丙烯酸溶液 10 ml 加入到 6 支吸收管，用大气采样器模拟采集空气 30 L，计算为无组织排放监控点空气浓度为 0.033 mg/m³、0.500 mg/m³、5.00 mg/m³。按照标准方法的分析步骤进行测定，计算不同浓度加标样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(4) 方法正确度

正确度采用空白加标的方法进行测定，分别取低、中、高 3 种不同浓度（0.100 mg/L、1.50 mg/L 和 15.0 mg/L）的丙烯酸和甲基丙烯酸溶液 10 ml 加入到 6 支吸收管，用大气采样器模拟采集空气 30 L，计算出样品浓度分别为 0.033 mg/m³，0.500 mg/m³，5.00 mg/m³。按照标准方法的分析步骤进行测定，根据测定结果计算加标回收率。

另外，采用实际废气和空气样品加标的方法进行正确度测定，由编制组统一在 1 家合成树脂企业采集制备固定污染源有组织排放废气样品和无组织排放监控点空气样品各 6 份发至验证单位，对采集到的实际样品进行加标，固定污染源有组织排放废气样品加标量为 60.0 μg，无组织排放监控点空气样品加标量为 6.00 μg，根据测定结果计算加标回收率。

(5) 质量保证和质量控制指标

验证单位按照方法验证作业指导书要求绘制标准曲线，同时开展室内空白样品测试，并在测试过程中每 24 h 测定 1 次曲线中间浓度点标准溶液，根据测定结果计算标准曲线相关系数和连续校准相对误差。

6.2 方法验证过程及结论

6.2.1 验证过程

编制组负责筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证计划、方法验证作业指导书、标准草案、标准溶液和方法验证报告格式。验证单位按照方法验证作业指导书准备试验用品，在规定时间内完成验证试验，编制方法验证报告，反馈验证过程中的问题和建议等内容。在开展方法验证前，由编制单位项目负责人与各验证单位项目人员会议，将方法原理、操作步骤及注意事项进行了详细讲解，以便参加验证实验的人员熟悉和掌握。

6.2.2 验证结论

经过编制组内和 6 家实验室间方法验证得到如下结论：

当固定污染源有组织排放废气采样体积为 30 L（标准状态干烟气），试样定容体积为 50 ml 时，本方法丙烯酸和甲基丙烯酸的检出限分别为：0.02 mg/m³、0.03 mg/m³；测定下限分别为：0.08 mg/m³、0.12 mg/m³。当无组织排放监控点空气采样体积为 30 L（标准状态），

试样定容体积为 10 ml 时, 本方法丙烯酸和甲基丙烯酸的检出限分别为: 0.004 mg/m³、0.006 mg/m³; 测定下限分别为: 0.016 mg/m³、0.024 mg/m³。

6 家实验室分别对空白加标量为 1.00 μg、15.0 μg、150 μg 的样品进行了 6 次重复测定, 相当于模拟无组织排放监控点空气浓度为 0.033 mg/m³、0.500 mg/m³、5.00 mg/m³ 采样后测定:

丙烯酸实验室内相对标准偏差分别为: 1.4%~5.0%、1.7%~3.9%、1.3%~4.8%; 实验室间相对标准偏差分别为: 6.6%、2.8%、2.1%; 重复性限分别为 0.004 mg/m³、0.039 mg/m³、0.40 mg/m³; 再现性限分别为: 0.007 mg/m³、0.049 mg/m³、0.47 mg/m³。

甲基丙烯酸实验室内相对标准偏差分别为: 0.8%~5.8%、1.8%~3.5%、1.7%~4.9%; 实验室间相对标准偏差分别为: 4.4%、3.8%、2.8%; 重复性限分别为: 0.004 mg/m³、0.039 mg/m³、0.41 mg/m³; 再现性限分别为 0.005 mg/m³、0.060 mg/m³、0.53 mg/m³。

丙烯酸加标回收率分别为: 87.9%~106%、90.9%~97.5%、94.6%~100%; 加标回收率最终值分别为: 97.0%±12.6%、93.9%±5.0%、96.4%±4.0%。

甲基丙烯酸加标回收率分别为: 87.9%~100%、89.8%~97.8%、94.2%~101%; 加标回收率最终值分别为: 95.5%±8.4%、93.8%±7.2%、96.4%±5.4%。

6 家实验室分别对加标量为 60.0 μg 的固定污染源有组织排放废气统一实际样品, 加标量为 6.00 μg 的无组织排放监控点空气统一实际样品, 进行了 6 次重复测定:

丙烯酸加标回收率分别为: 86.8%~106%、82.0%~95.0%; 加标回收率最终值分别为: 95.6%±13.6%、88.7%±10.0%。

甲基丙烯酸加标回收率分别为: 87.5%~97.3%、89.5%~95.5%; 加标回收率最终值分别为: 93.2%±7.6%、91.4%±4.6%。

6 家实验室空白样品测试结果均为未检出, 目标化合物标准曲线相关系数在 0.9996~0.9999 之间, 标准曲线中间浓度点测定相对误差在 -2.0%~3.5% 之间。

验证结果表明, 方法中目标化合物的测定下限能够满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)、《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)、《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)、《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB 32/3151-2016) 等国家和地方污染物排放标准限值的要求。方法检出限、测定下限、精密度和正确度结果满足方法特性指标要求, 校准控制指标满足预期目标。

方法验证数据详见附件一《方法验证报告》。

7 方法比对

因本标准规定的 2 种目标化合物, 无现行的生态环境分析方法标准, 未开展方法比对测试。

8 与开题报告的差异说明

本标准制订任务为绿色通道项目, 根据该类项目管理要求, 直接从征求意见稿审查阶段

开始制订，无开题报告环节。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2021年11月10日，由生态环境部生态环境监测司以线上会议的形式组织召开了征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准征求意见稿和标准编制说明的内容介绍，经质询、讨论后，形成审查意见：（1）标准编制单位提供的材料齐全，内容较完整；（2）标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；（3）标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。专家组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）编制说明中补充完善相关污染源废气处理工艺、废气排放参数等调研，根据调研和实验情况进一步确定采样是否需要伴热、伴热温度及废气采样过程温度对目标物稳定性的影响；补充完善样品常温保存、流动相酸度、单管采样穿透率试验；（2）标准文本中进一步完善干扰和消除、样品采集、样品保存、定性分析和质量保证和质量控制的描述；（3）按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组根据专家组的意见和建议，补充开展了相关污染源废气处理工艺、废气排放参数等调研，同时根据调研情况在实验室内和固定污染源有组织废气排放口开展了不同伴热温度对目标化合物稳定性影响试验，补充开展了样品保存试验、流动相酸度试验及单管采样穿透率试验，并根据试验结果和意见进一步完善标准文本和编制说明。

10 参考文献

- [1] 江泉观, 纪云晶, 常元勋. 环境化学毒物防治手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1038-1039.
- [2] 张立华, 程凯, 杨文伟. 臭气浓度与质量浓度关联性研究[J]. 环境影响评价, 2015, 37(3):87-89.
- [3] 郭晓宇, 杨莉, 梁宏斌, 等. 国内丙烯酸行业产品工业化生产技术分析[J]. 现代化工, 2011, 31(8):6-8.
- [4] 李汝新. 丙烯酸及酯的市场分析[J]. 甘肃科技, 2006, 26(5):1-8.
- [5] 童杨. 兰州石化丙烯酸营销策略研究[D/OL]. 兰州: 兰州大学, 2018:1[2019-10-14].
[https://kreader.cnki.net/Kreader/CatalogViewPage.aspx?dbCode=cdmd&filename=1018830216.nh&tablename=CMFD201802&compose=&first=1&uid=WEEvREcwSIJHSldSdmVqMVc3M1dGM2UrNmVYTW4yZ1Y0VE9pVklYbTZhMD0=\\$9A4hF_YAuvQ5obgVAqNKPCYcEjKensW4IQMowwHtwkF4VYPoHbKxJw!!](https://kreader.cnki.net/Kreader/CatalogViewPage.aspx?dbCode=cdmd&filename=1018830216.nh&tablename=CMFD201802&compose=&first=1&uid=WEEvREcwSIJHSldSdmVqMVc3M1dGM2UrNmVYTW4yZ1Y0VE9pVklYbTZhMD0=$9A4hF_YAuvQ5obgVAqNKPCYcEjKensW4IQMowwHtwkF4VYPoHbKxJw!!)
- [6] Chemicalbook. 甲基丙烯酸生产与市场分析[EB/OL]. 2020[2020-10-26]. https://www.chemicalbook.com/NewsInfo_11805.htm.
- [7] 环境保护部. 污染物排放标准: GB 31571-2015[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015[2015-7-1]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqjhjhb/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506394632230539.pdf>.
- [8] 环境保护部. 污染物排放标准: GB 31572-2015[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015[2015-7-1]. http://116.199.9.131:83/2Q2WA89520F6446B89739839BF9D024DA06B23C1F6FB_unknown_BAACBADE3ECDC29562C725984AE3840F1E2A778F_4/www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqjhjhb/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506393371746579.pdf.
- [9] 生态环境部. 污染物排放标准: GB 37824-2019[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019 [2019-7-1]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqjhjhb/dqgdwrywrwpfbz/201906/W020190606595716599412.pdf>.
- [10] 上海市环境保护局. 地方污染物排放标准: DB 31/933- 2015 [S/OL]. 上海: 2015[2015-12-1].<https://sthj.sh.gov.cn/hbzywpt1024/hbzywpt1038/20151129/0024-96850.html>.
- [11] 上海市环境保护局. 地方污染物排放标准: DB 31/1025-2016 [S/OL]. 上海: 2017[2017-2-1]. <http://www.shpt.gov.cn/resource/upload/hbj/201712/27152422yok9.pdf>.
- [12] 江苏省环境保护厅. 化学工业挥发性有机物排放标准: DB 32/3151-2016 [S/OL], 南京: 2016[2017-2-1]. http://hbj.nanjing.gov.cn/hbyw/jckj/201704/t20170406_615761.html.
- [13] 国家卫生健康委员会. 国家职业卫生标准: GBZ 2.1-2019[S/OL]. 北京: 中国标准出版社, 2020[2020-4-1]. <http://www.sctas.com.cn/upload/news/20200605033054225.pdf>.
- [14] EideM. Organic Service Branch I -methacrylic acid[M]. OSHA Salt Lake Technical Center, 2005:UT 84165-0200.
- [15] 全国职业卫生标准委员会. 国家职业卫生标准: GBZ/T 160.59-2004[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2006 [2006-8-1].
- [16] 中国石油和化工协会. 中华人民共和国化工标准: GB/T 17529.1-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008[2008-10-1].
- [17] 山东省住房和城乡建设厅. 地方卫生标准[S/OL]: DB37/T 4151-2020 《水质丙烯酸的测定 离子色谱法》
DB37/T 4151-2020 水质 丙烯酸的测定 离子色谱法_地方标准_国内标准_食品标准_食品伙伴网下载中心 (foodmate.net)

- [18] Brown L. High-performance liquid chromatographic determination acrylic acid monomer in natural and polluted aqueous environments and polyacrylates[J]. *Analyst*, 1979, 104:1165-1170.
- [19] Linkiewicz, Maria, Szocik, Alkin. Use of Gas Chromatography for Determination of Components of Reaction Mixture in Synthesis of Acrylic acid[J]. *Chemical Analysis Warsaw*, 1991, 36(5-6):945-947.
- [20] 阮征, 钱亚玲, 卢秀静. 工作场所空气中丙烯酸测定方法研究[J]. *中国职业医学*, 2007, 34(3):228-229.
- [21] 陈剑刚, 范衍琼, 白艳玲. 工作场所空气中甲基丙烯酸溶剂解吸气相色谱测定方法的研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(2):156-158.
- [22] 梁禄, 来爱平, 张国祥, 等. 空气中乙酸丙酸丙烯酸的气相色谱测定法[J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 1990, 8(3):157-159.
- [23] 谭爱军, 陈剑刚, 张彩虹, 等. 车间空气中多种有机混合物的 GC/MS 法快速测定[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008, 18(7):1231-1233.
- [24] 蒲国强, 范衍琼, 林小葵. 高效液相色谱法测定工作场所空气中甲基丙烯酸的研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17(9):1574-1576.
- [25] 曾芳, 陈泽宏, 蔡云梅, 等. 废气中丙烯酸测定方法对比研究[J]. *山东工业技术*, 2015, 198(16):286/294.
- [26] 环境保护部. 环境监测方法标准及监测规范: HJ 549-2016[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016[2016-8-1]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201605/W020160519550495662494.pdf>.
- [27] 环境保护部. 环境监测方法标准及监测规范: HJ 801-2016[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016[2016-8-1]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201605/W020160520319682941034.pdf>.
- [28] 国家环境保护总局. 污染物排放标准: HJ/T 55-2000[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001[2001-3-1]. <http://www.mee.gov.cn/image20010518/2332.pdf>.
- [29] 国家环境保护局. 环境监测方法标准及监测规范: GB/T 16157-1996[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996[1996-3-6]. <http://www.mee.gov.cn/image20010518/2436.pdf>.
- [30] 国家环境保护总局. 环境监测方法标准及监测规范: HJ/T 397-2007[S/OL]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008[2008-3-1]. <http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/200712/W020120106360054174772.pdf>.

附件一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 丙烯酸和甲基丙烯酸的测定
液相色谱法

项目承担单位：广东环境保护工程职业学院

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站、广东省佛山生态环境监测站、
广东省东莞生态环境监测站、广西壮族自治区南宁生态环境监测
中心、广东省科学院生态环境与土壤研究所、广西大学

项目负责人及职称：曾 芳（高级实验师）

通讯地址及电话：广东省佛山市南海区桂丹西路 98 号 电话：0757-81773209

报告编写人及职称：曾 芳（高级实验师）

报告日期：2022 年 3 月 15 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表1-1~附表1-3。其中实验室编号“1”为广东省广州生态环境监测中心站，实验室编号“2”为广东省佛山生态环境监测站，实验室编号“3”为广东省东莞生态环境监测站，实验室编号“4”为广西壮族自治区南宁生态环境监测中心，实验室编号“5”为广东省科学院生态环境与土壤研究所，实验室编号“6”为广西大学。

附表1-1 参加验证的人员情况登记表

| 编号 | 验证单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 |
|----|-------------------|-----|----|----|-------|---------|------------|
| 1 | 广东省广州生态环境监测中心站 | 康美婷 | 女 | 29 | —— | 有机化学 | 2 |
| | | 区晖 | 男 | 46 | 高级工程师 | 化学纤维 | 19 |
| | | 贾成俊 | 男 | 30 | 工程师 | 应用化学 | 5 |
| 2 | 广东省佛山生态环境监测站 | 余志铨 | 男 | 36 | 高级工程师 | 物理化学 | 7 |
| | | 梁敏聪 | 男 | 31 | 工程师 | 环境工程 | 8 |
| | | 曾芑斐 | 女 | 31 | 工程师 | 应用化学 | 5 |
| 3 | 广东省东莞生态环境监测站 | 陈沛江 | 男 | 30 | 工程师 | 有机化学 | 5 |
| | | 严海良 | 女 | 27 | —— | 应用化学 | 3 |
| 4 | 广西壮族自治区南宁生态环境监测中心 | 韦进进 | 女 | 39 | 高级工程师 | 植物营养学 | 13 |
| | | 范磊 | 男 | 39 | 高级工程师 | 有机化学 | 11 |
| | | 何洋 | 男 | 28 | 助理工程师 | 环境工程 | 5 |
| | | 施泰宁 | 女 | 27 | 助理工程师 | 环境科学 | 5 |
| | | 曾绍 | 男 | 34 | 助理工程师 | 环境科学 | 9 |
| 5 | 广东省科学院生态环境与土壤研究所 | 陈曼佳 | 女 | 34 | 副研究员 | 环境科学 | 6 |
| | | 吕亚辉 | 男 | 30 | 助理研究员 | 化学工程与技术 | 7 |
| 6 | 广西大学 | 沈方科 | 男 | 46 | 讲师 | 土壤化学 | 23 |
| | | 范晓苏 | 女 | 31 | 实验师 | 分析化学 | 5 |
| | | 裴根 | 男 | 27 | 科研助理 | 材料化学 | 4 |

附表1-2 使用仪器情况登记表

| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 验证单位 |
|---------|---------------------------------------------------------------------------|----------------|------|-----------------------|
| 液相色谱仪 | Agilent 1260 (紫外检测器) | DEABM00501 | 良好 | 广东省广州生态环境监测中心站 |
| 色谱柱 | InfinityLab Poroshell 120 EC-C ₁₈ (100 mm × 3.0 mm, 2.7 μm) | USCFX05850 | 良好 | |
| 空气采样器 | 明华 MH-1200 | A463270309 | 良好 | |
| 烟尘气采样器 | 崂应 3012H | A08680170X | 良好 | |
| 液相色谱仪 | Shimadzu LC 20AT (二极管阵列检测器) | L20204402647 | 良好 | 广东省佛山生态环境监测站 |
| 色谱柱 | ZORBAX Eclipse Plus C ₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) | 959990-902 | 良好 | |
| 大气采样器 | 崂应 3072 | H02132218 | 良好 | |
| 烟尘气采样器 | 崂应 3012H-D | 1A13137572 | 良好 | |
| 液相色谱仪 | Agilent 1200 (紫外检测器) | DE62971141 | 良好 | 广东省东莞生态环境监测站 |
| 色谱柱 | ZORBAX SB C ₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) | P/N 880975-902 | 良好 | |
| 空气采样器 | 众瑞 ZR-3620A 型 | 3620A18110788 | 良好 | |
| 智能废气采样器 | 崂应 3037 DHJ-XCYQ-387 | 3W01000856 | 良好 | |
| 液相色谱仪 | Shimadzu LC 20A (紫外检测器) | L20434701390 | 良好 | 广西壮族自治区 南宁生态环境监测中心 |
| 色谱柱 | ZORBAX Eclipse Plus C ₁₈ (100 mm × 4.6 mm, 3.5 μm) | 959961-902 | 良好 | |
| 空气采样器 | 天虹 TH-150F | 401512157 | 良好 | |
| 烟气采样器 | 崂应 3072 | H022259382 | 良好 | |
| 液相色谱仪 | Shimadzu LC 15C (紫外检测器) | L20434701390 | 良好 | 广东省科学院生态环境与土壤研究所 |
| 色谱柱 | ZORBAX Extend C ₁₈ (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) | 773450-902 | 良好 | |
| 空气采样器 | 天虹 TH-110F | 251111454 | 良好 | |
| 烟尘气采样器 | 崂应 3012H | A08479117X | 良好 | |
| 液相色谱仪 | Waters e2695 (紫外检测器) | B12SM7620A | 良好 | 广西大学 |
| 色谱柱 | Symmetry C ₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) | 959990-902 | 良好 | |
| 空气采样器 | 明华 MH1201-B | C0583180619 | 良好 | |
| 烟气采样器 | 崂应 3072 | H03129053 | 良好 | |

附表1-3 使用试剂及溶剂登记表

| 名称 | 生产厂家、规格 | 验证单位 |
|----|----------------------------------------|-------------------|
| 乙腈 | 默克股份两合公司 HPLC级 4 L | 广东省广州生态环境监测中心站 |
| 磷酸 | 天津市大茂化学试剂厂 优级纯 500 ml | |
| 乙腈 | 赛默飞世尔科技(中国)有限公司 HPLC级 4 L | 广东省佛山生态环境监测站 |
| 磷酸 | 天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯 500 ml | |
| 乙腈 | 上海安谱实验科技股份有限公司 UV-IR-UPLC/HPLC级 4 L | 广东省东莞生态环境监测站 |
| 磷酸 | 国药集团化学试剂有限公司 优级纯 500 ml | |
| 乙腈 | LABSCIENCE HPLC级 4 L | 广西壮族自治区南宁生态环境监测中心 |
| 磷酸 | 西陇科学股份有限公司 优级纯 500 ml | |
| 乙腈 | 上海安谱实验科技股份有限公司 UPLC/LC-MS级 4 L | 广东省科学院生态环境与土壤研究所 |
| 磷酸 | 天津市科密欧化学试剂有限公司 优级纯 500 ml | |
| 乙腈 | 上海安谱实验科技股份有限公司 UPLC/LC-MS级 4 L | 广西大学 |
| 磷酸 | 成都市科龙化学试剂有限公司 优级纯 500 ml | |

1.2 检出限和测定下限测试数据

按照HJ 168附录A中的规定,用浓度为估计方法检出限3倍~5倍的空白加标样品进行7次平行测定,计算平均值、标准偏差。根据采样体积、试样定容体积和试样浓度,分别计算固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中丙烯酸和甲基丙烯酸测定的方法检出限。测定下限为4倍的方法检出限。结果表明,6家实验室固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气目标化合物的空白加标样品平均浓度与MDL的比值均符合HJ 168-2020中多组分分析方法的要求。6家实验室对目标化合物的方法检出限和测定下限测试数据见附表1-4~附表1-9。

附表1-4 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

验证日期：2019年10月15日~16日

| 平行号 | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 丙烯酸 (mg/m ³) | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.045 | 0.075 | 0.035 | 0.012 | 0.039 | 0.065 | 0.039 | 0.013 |
| | 2 | 0.047 | 0.078 | 0.036 | 0.012 | 0.041 | 0.068 | 0.034 | 0.011 |
| | 3 | 0.048 | 0.080 | 0.040 | 0.013 | 0.047 | 0.078 | 0.038 | 0.013 |
| | 4 | 0.044 | 0.073 | 0.043 | 0.014 | 0.043 | 0.072 | 0.036 | 0.012 |
| | 5 | 0.049 | 0.082 | 0.041 | 0.014 | 0.050 | 0.083 | 0.041 | 0.014 |
| | 6 | 0.041 | 0.068 | 0.036 | 0.012 | 0.042 | 0.070 | 0.036 | 0.012 |
| | 7 | 0.049 | 0.082 | 0.037 | 0.012 | 0.047 | 0.078 | 0.038 | 0.012 |
| 平均值 \bar{x}_i | 0.046 | 0.077 | 0.039 | 0.013 | 0.043 | 0.073 | 0.037 | 0.012 | |
| 标准偏差 S_i | 0.0030 | 0.0052 | 0.0030 | 0.00095 | 0.0039 | 0.0064 | 0.0023 | 0.00098 | |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | |
| 检出限 | 0.010 | 0.02 | 0.010 | 0.003 | 0.013 | 0.02 | 0.008 | 0.004 | |
| 测定下限 | 0.040 | 0.08 | 0.040 | 0.012 | 0.052 | 0.08 | 0.032 | 0.016 | |

附表1-5 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：广东省佛山生态环境监测站

验证日期：2019年10月17日~22日

| 平行号 | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 丙烯酸 (mg/m ³) | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.045 | 0.075 | 0.046 | 0.015 | 0.047 | 0.078 | 0.044 | 0.015 |
| | 2 | 0.046 | 0.077 | 0.038 | 0.013 | 0.048 | 0.080 | 0.035 | 0.012 |
| | 3 | 0.049 | 0.082 | 0.041 | 0.014 | 0.046 | 0.077 | 0.039 | 0.013 |
| | 4 | 0.039 | 0.065 | 0.038 | 0.013 | 0.037 | 0.062 | 0.042 | 0.014 |
| | 5 | 0.046 | 0.077 | 0.040 | 0.013 | 0.038 | 0.063 | 0.038 | 0.013 |
| | 6 | 0.042 | 0.070 | 0.039 | 0.013 | 0.040 | 0.067 | 0.045 | 0.015 |
| | 7 | 0.048 | 0.080 | 0.044 | 0.015 | 0.045 | 0.075 | 0.030 | 0.010 |
| 平均值 \bar{x}_i | 0.045 | 0.075 | 0.040 | 0.014 | 0.043 | 0.072 | 0.038 | 0.013 | |
| 标准偏差 S_i | 0.0035 | 0.0059 | 0.0031 | 0.00095 | 0.0045 | 0.0075 | 0.0053 | 0.0018 | |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | |
| 检出限 | 0.011 | 0.02 | 0.01 | 0.003 | 0.015 | 0.03 | 0.017 | 0.006 | |
| 测定下限 | 0.044 | 0.08 | 0.04 | 0.012 | 0.060 | 0.12 | 0.068 | 0.024 | |

附表1-6 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

验证日期：2019年10月17日~19日

| 平行号 | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 丙烯酸 (mg/m ³) | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.052 | 0.087 | 0.051 | 0.017 | 0.054 | 0.091 | 0.054 | 0.018 |
| | 2 | 0.046 | 0.076 | 0.054 | 0.018 | 0.047 | 0.078 | 0.053 | 0.018 |
| | 3 | 0.048 | 0.080 | 0.053 | 0.018 | 0.055 | 0.092 | 0.058 | 0.019 |
| | 4 | 0.053 | 0.088 | 0.053 | 0.018 | 0.046 | 0.077 | 0.052 | 0.017 |
| | 5 | 0.046 | 0.076 | 0.053 | 0.018 | 0.046 | 0.077 | 0.050 | 0.017 |
| | 6 | 0.047 | 0.078 | 0.048 | 0.016 | 0.045 | 0.076 | 0.060 | 0.020 |
| | 7 | 0.049 | 0.081 | 0.053 | 0.018 | 0.051 | 0.084 | 0.055 | 0.018 |
| 平均值 \bar{x}_i | 0.049 | 0.081 | 0.052 | 0.018 | 0.049 | 0.082 | 0.055 | 0.018 | |
| 标准偏差 S_i | 0.0028 | 0.0049 | 0.0020 | 0.00079 | 0.0041 | 0.0069 | 0.0035 | 0.0011 | |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | |
| 检出限 | 0.009 | 0.02 | 0.007 | 0.003 | 0.013 | 0.03 | 0.011 | 0.004 | |
| 测定下限 | 0.036 | 0.08 | 0.028 | 0.012 | 0.052 | 0.12 | 0.044 | 0.016 | |

附表1-7 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

验证日期：2019年10月17日~18日

| 平行号 | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 丙烯酸 (mg/m ³) | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.039 | 0.065 | 0.049 | 0.016 | 0.052 | 0.087 | 0.046 | 0.015 |
| | 2 | 0.039 | 0.065 | 0.050 | 0.017 | 0.052 | 0.086 | 0.051 | 0.017 |
| | 3 | 0.040 | 0.066 | 0.052 | 0.017 | 0.053 | 0.088 | 0.049 | 0.016 |
| | 4 | 0.037 | 0.062 | 0.048 | 0.016 | 0.049 | 0.081 | 0.052 | 0.017 |
| | 5 | 0.038 | 0.063 | 0.049 | 0.016 | 0.045 | 0.075 | 0.049 | 0.016 |
| | 6 | 0.032 | 0.053 | 0.047 | 0.016 | 0.040 | 0.067 | 0.051 | 0.017 |
| | 7 | 0.039 | 0.064 | 0.044 | 0.015 | 0.053 | 0.088 | 0.043 | 0.014 |
| 平均值 \bar{x}_i | 0.038 | 0.063 | 0.048 | 0.016 | 0.049 | 0.082 | 0.049 | 0.016 | |
| 标准偏差 S_i | 0.0027 | 0.0044 | 0.0025 | 0.00069 | 0.0049 | 0.0080 | 0.0032 | 0.0012 | |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | |
| 检出限 | 0.009 | 0.02 | 0.008 | 0.003 | 0.016 | 0.03 | 0.011 | 0.004 | |
| 测定下限 | 0.036 | 0.08 | 0.032 | 0.012 | 0.064 | 0.12 | 0.044 | 0.016 | |

附表1-8 方法检出限、测定下限测试数据总表

验证单位：广东省科学院生态环境与土壤研究所

验证日期：2019年10月21日~22日

| 平行号 | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 丙烯酸 (mg/m ³) | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.046 | 0.077 | 0.045 | 0.015 | 0.056 | 0.093 | 0.043 | 0.014 |
| | 2 | 0.042 | 0.070 | 0.047 | 0.016 | 0.058 | 0.097 | 0.042 | 0.014 |
| | 3 | 0.045 | 0.075 | 0.043 | 0.014 | 0.049 | 0.082 | 0.036 | 0.012 |
| | 4 | 0.042 | 0.070 | 0.041 | 0.014 | 0.053 | 0.088 | 0.035 | 0.012 |
| | 5 | 0.041 | 0.068 | 0.044 | 0.015 | 0.045 | 0.075 | 0.040 | 0.013 |
| | 6 | 0.039 | 0.065 | 0.042 | 0.014 | 0.046 | 0.077 | 0.038 | 0.013 |
| | 7 | 0.042 | 0.070 | 0.046 | 0.015 | 0.054 | 0.090 | 0.043 | 0.014 |
| 平均值 \bar{x}_i | 0.042 | 0.071 | 0.044 | 0.015 | 0.052 | 0.086 | 0.040 | 0.013 | |
| 标准偏差 S_i | 0.0024 | 0.0041 | 0.0022 | 0.00076 | 0.0050 | 0.0082 | 0.0033 | 0.00090 | |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | |
| 检出限 | 0.008 | 0.02 | 0.007 | 0.003 | 0.016 | 0.03 | 0.011 | 0.003 | |
| 测定下限 | 0.032 | 0.08 | 0.028 | 0.012 | 0.064 | 0.12 | 0.044 | 0.012 | |

附表1-9 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：广西大学

验证日期：2020年7月9日~11日

| 平行号 | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 丙烯酸 (mg/m ³) | 丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 固定污染源 有组织排放废气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | 甲基丙烯酸 测定浓度 (mg/L) | 无组织排放 监控点空气 甲基丙烯酸 (mg/m ³) | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.040 | 0.067 | 0.046 | 0.015 | 0.039 | 0.065 | 0.045 | 0.015 |
| | 2 | 0.040 | 0.067 | 0.047 | 0.016 | 0.040 | 0.067 | 0.046 | 0.015 |
| | 3 | 0.038 | 0.063 | 0.043 | 0.014 | 0.035 | 0.058 | 0.037 | 0.012 |
| | 4 | 0.039 | 0.065 | 0.051 | 0.017 | 0.041 | 0.068 | 0.049 | 0.016 |
| | 5 | 0.041 | 0.068 | 0.046 | 0.015 | 0.039 | 0.065 | 0.045 | 0.015 |
| | 6 | 0.039 | 0.065 | 0.043 | 0.014 | 0.041 | 0.068 | 0.046 | 0.015 |
| | 7 | 0.046 | 0.077 | 0.043 | 0.014 | 0.046 | 0.077 | 0.044 | 0.015 |
| 平均值 \bar{x}_i | 0.040 | 0.067 | 0.046 | 0.015 | 0.040 | 0.067 | 0.045 | 0.015 | |
| 标准偏差 S_i | 0.0026 | 0.0045 | 0.0029 | 0.0012 | 0.0033 | 0.0056 | 0.0037 | 0.0013 | |
| t 值 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | 3.143 | |
| 检出限 | 0.009 | 0.02 | 0.010 | 0.004 | 0.011 | 0.02 | 0.012 | 0.004 | |
| 测定下限 | 0.036 | 0.08 | 0.040 | 0.016 | 0.044 | 0.08 | 0.048 | 0.016 | |

1.3 方法精密度测试数据

方法精密度采用空白样品加标的方式进行,分别取低、中、高3种不同浓度(0.100 mg/L、1.50 mg/L 和 15.0 mg/L)的丙烯酸和甲基丙烯酸溶液 10 ml 加入到 6 支吸收管,用大气采样器模拟采集空气 30 L,计算出样品浓度分别为 0.033 mg/m³, 0.500 mg/m³, 5.00 mg/m³。按照标准方法的分析步骤进行测定,计算不同浓度加标样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。6 家实验室空白样品加标精密度测试数据见附表 1-10~附表 1-15。

附表1-10 空白样品加标精密度测试数据

验证单位: 广东省广州环境监测中心站

验证日期: 2019年10月15日~16日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.036 | 0.470 | 4.73 | 0.033 | 0.467 | 4.63 |
| | 2 | 0.036 | 0.443 | 4.80 | 0.033 | 0.430 | 4.77 |
| | 3 | 0.035 | 0.477 | 4.91 | 0.034 | 0.460 | 4.83 |
| | 4 | 0.035 | 0.440 | 4.57 | 0.033 | 0.440 | 4.57 |
| | 5 | 0.035 | 0.473 | 4.73 | 0.033 | 0.460 | 4.73 |
| | 6 | 0.035 | 0.440 | 4.78 | 0.033 | 0.440 | 4.73 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.035 | 0.457 | 4.75 | 0.033 | 0.449 | 4.71 |
| 标准偏差 S_i (mg/m ³) | | 0.0005 | 0.018 | 0.11 | 0.0003 | 0.015 | 0.10 |
| 相对标准偏差 (%) | | 1.4 | 3.9 | 2.4 | 0.8 | 3.3 | 2.0 |

附表1-11 空白样品加标精密度测试数据

验证单位：广东省佛山生态环境监测站

验证日期：2019年10月17日~22日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.033 | 0.440 | 4.93 | 0.030 | 0.437 | 4.97 |
| | 2 | 0.035 | 0.473 | 4.83 | 0.031 | 0.470 | 4.87 |
| | 3 | 0.033 | 0.450 | 4.67 | 0.029 | 0.447 | 4.73 |
| | 4 | 0.033 | 0.447 | 4.80 | 0.033 | 0.453 | 4.87 |
| | 5 | 0.034 | 0.443 | 4.67 | 0.034 | 0.437 | 4.77 |
| | 6 | 0.030 | 0.473 | 4.73 | 0.030 | 0.467 | 4.73 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.033 | 0.454 | 4.77 | 0.031 | 0.452 | 4.82 |
| 标准偏差 S_i (mg/m ³) | | 0.0016 | 0.015 | 0.10 | 0.0018 | 0.014 | 0.09 |
| 相对标准偏差 (%) | | 4.9 | 3.3 | 2.2 | 5.7 | 3.2 | 1.9 |

附表1-12 空白样品加标精密度测试数据

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

验证日期：2019年10月17日~19日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.030 | 0.447 | 4.70 | 0.032 | 0.440 | 4.63 |
| | 2 | 0.032 | 0.473 | 4.80 | 0.033 | 0.477 | 4.77 |
| | 3 | 0.032 | 0.487 | 4.90 | 0.034 | 0.470 | 4.87 |
| | 4 | 0.032 | 0.457 | 4.53 | 0.032 | 0.447 | 4.53 |
| | 5 | 0.031 | 0.450 | 4.73 | 0.029 | 0.450 | 4.73 |
| | 6 | 0.031 | 0.483 | 4.70 | 0.030 | 0.467 | 4.73 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.031 | 0.466 | 4.73 | 0.032 | 0.458 | 4.71 |
| 标准偏差 S_i (mg/m ³) | | 0.0007 | 0.017 | 0.12 | 0.0017 | 0.015 | 0.11 |
| 相对标准偏差 (%) | | 2.3 | 3.7 | 2.6 | 5.4 | 3.2 | 2.4 |

附表1-13 空白样品加标精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

验证日期：2019年10月17日~18日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.034 | 0.471 | 4.74 | 0.032 | 0.480 | 4.75 |
| | 2 | 0.030 | 0.469 | 4.90 | 0.032 | 0.484 | 4.92 |
| | 3 | 0.033 | 0.473 | 5.41 | 0.031 | 0.478 | 5.45 |
| | 4 | 0.035 | 0.467 | 4.84 | 0.032 | 0.473 | 4.91 |
| | 5 | 0.034 | 0.498 | 5.05 | 0.033 | 0.493 | 5.08 |
| | 6 | 0.033 | 0.475 | 5.09 | 0.032 | 0.468 | 5.18 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.033 | 0.476 | 5.01 | 0.032 | 0.479 | 5.05 |
| 标准偏差 S_i (mg/m ³) | | 0.0016 | 0.011 | 0.24 | 0.0005 | 0.009 | 0.25 |
| 相对标准偏差 (%) | | 4.9 | 2.4 | 4.8 | 1.5 | 1.8 | 4.9 |

附表1-14 空白样品加标精密度测试数据

验证单位：广东省科学院生态环境与土壤研究

验证日期：2019年10月21~22日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.028 | 0.473 | 4.67 | 0.027 | 0.484 | 4.60 |
| | 2 | 0.031 | 0.477 | 4.88 | 0.031 | 0.494 | 5.10 |
| | 3 | 0.028 | 0.457 | 4.87 | 0.030 | 0.457 | 4.93 |
| | 4 | 0.028 | 0.483 | 4.70 | 0.027 | 0.500 | 4.90 |
| | 5 | 0.030 | 0.487 | 5.10 | 0.029 | 0.500 | 5.00 |
| | 6 | 0.029 | 0.483 | 4.73 | 0.029 | 0.499 | 4.87 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.029 | 0.477 | 4.82 | 0.029 | 0.489 | 4.90 |
| 标准偏差 S_i (mg/m ³) | | 0.0015 | 0.011 | 0.16 | 0.0017 | 0.017 | 0.17 |
| 相对标准偏差 (%) | | 5.0 | 2.3 | 3.3 | 5.8 | 3.5 | 3.4 |

附表1-15 空白样品加标精密度测试数据

验证单位：广西大学

验证日期：2020年7月9日~11日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.032 | 0.496 | 4.83 | 0.032 | 0.484 | 4.75 |
| | 2 | 0.032 | 0.481 | 4.88 | 0.033 | 0.473 | 4.69 |
| | 3 | 0.032 | 0.497 | 4.87 | 0.030 | 0.502 | 4.74 |
| | 4 | 0.029 | 0.487 | 4.78 | 0.032 | 0.494 | 4.61 |
| | 5 | 0.031 | 0.489 | 4.95 | 0.032 | 0.490 | 4.85 |
| | 6 | 0.031 | 0.476 | 4.79 | 0.030 | 0.472 | 4.68 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.031 | 0.488 | 4.85 | 0.032 | 0.486 | 4.72 |
| 标准偏差 S_i (mg/m ³) | | 0.0012 | 0.008 | 0.06 | 0.0013 | 0.012 | 0.08 |
| 相对标准偏差 (%) | | 3.9 | 1.7 | 1.3 | 4.0 | 2.4 | 1.7 |

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 空白样品加标测试数据

采用空白样品加标的方式进行方法正确度的测定,分别取低、中、高3种不同浓度(0.100 mg/L、1.50 mg/L 和 15.0 mg/L)的丙烯酸和甲基丙烯酸溶液 10 ml 加入到 6 支吸收管,用大气采样器模拟采集空气 30 L,计算出样品浓度分别为 0.033 mg/m³, 0.500 mg/m³, 5.00 mg/m³。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次,计算不同浓度加标样品的平均值和加标回收率。6 家实验室空白样品加标测试数据见附表 1-16~附表 1-21。

附表1-16 空白样品加标测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

验证日期：2019年10月15日~16日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.036 | 0.470 | 4.73 | 0.033 | 0.467 | 4.63 |
| | 2 | 0.036 | 0.443 | 4.80 | 0.033 | 0.430 | 4.77 |
| | 3 | 0.035 | 0.477 | 4.91 | 0.034 | 0.460 | 4.83 |
| | 4 | 0.035 | 0.440 | 4.57 | 0.033 | 0.440 | 4.57 |
| | 5 | 0.035 | 0.473 | 4.73 | 0.033 | 0.460 | 4.73 |
| | 6 | 0.035 | 0.440 | 4.78 | 0.033 | 0.440 | 4.73 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.035 | 0.457 | 4.75 | 0.033 | 0.449 | 4.71 |
| 加标量 μ (mg/m ³) | | 0.033 | 0.500 | 5.00 | 0.033 | 0.500 | 5.00 |
| 加标回收率 P_i (%) | | 106 | 91.4 | 95.0 | 100 | 89.8 | 94.2 |

附表1-17 空白样品加标测试数据

验证单位：广东省佛山生态环境监测站

验证日期：2019年10月17日~22日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.033 | 0.440 | 4.93 | 0.030 | 0.437 | 4.97 |
| | 2 | 0.035 | 0.473 | 4.83 | 0.031 | 0.470 | 4.87 |
| | 3 | 0.033 | 0.450 | 4.67 | 0.029 | 0.447 | 4.73 |
| | 4 | 0.033 | 0.447 | 4.80 | 0.033 | 0.453 | 4.87 |
| | 5 | 0.034 | 0.443 | 4.67 | 0.034 | 0.437 | 4.77 |
| | 6 | 0.030 | 0.473 | 4.73 | 0.030 | 0.467 | 4.73 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.033 | 0.454 | 4.77 | 0.031 | 0.452 | 4.82 |
| 加标量 μ (mg/m ³) | | 0.033 | 0.500 | 5.00 | 0.033 | 0.500 | 5.00 |
| 加标回收率 P_i (%) | | 100 | 90.9 | 95.4 | 93.9 | 90.4 | 96.4 |

附表1-18 空白样品加标测试数据

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

验证日期：2019年10月17日~19日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.030 | 0.447 | 4.70 | 0.032 | 0.440 | 4.63 |
| | 2 | 0.032 | 0.473 | 4.80 | 0.033 | 0.477 | 4.77 |
| | 3 | 0.032 | 0.487 | 4.90 | 0.034 | 0.470 | 4.87 |
| | 4 | 0.032 | 0.457 | 4.53 | 0.032 | 0.447 | 4.53 |
| | 5 | 0.031 | 0.450 | 4.73 | 0.029 | 0.450 | 4.73 |
| | 6 | 0.031 | 0.483 | 4.70 | 0.030 | 0.467 | 4.73 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.031 | 0.466 | 4.73 | 0.032 | 0.458 | 4.71 |
| 加标量 μ (mg/m ³) | | 0.033 | 0.500 | 5.00 | 0.033 | 0.500 | 5.00 |
| 加标回收率 P_i (%) | | 93.9 | 93.2 | 94.6 | 97.0 | 91.6 | 94.2 |

附表1-19 空白样品加标测试数据

验证单位：广西壮族自治区南宁生态环境监测中心

验证日期：2019年10月17日~18日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.034 | 0.471 | 4.74 | 0.032 | 0.480 | 4.75 |
| | 2 | 0.030 | 0.469 | 4.90 | 0.032 | 0.484 | 4.92 |
| | 3 | 0.033 | 0.473 | 5.41 | 0.031 | 0.478 | 5.45 |
| | 4 | 0.035 | 0.467 | 4.84 | 0.032 | 0.473 | 4.91 |
| | 5 | 0.034 | 0.498 | 5.05 | 0.033 | 0.493 | 5.08 |
| | 6 | 0.033 | 0.475 | 5.09 | 0.032 | 0.468 | 5.18 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.033 | 0.476 | 5.01 | 0.032 | 0.479 | 5.05 |
| 加标量 μ (mg/m ³) | | 0.033 | 0.500 | 5.00 | 0.033 | 0.500 | 5.00 |
| 加标回收率 P_i (%) | | 100 | 95.2 | 100 | 97.0 | 95.8 | 101 |

附表1-20 空白样品加标测试数据

验证单位：广东省科学院生态环境与土壤研究所

验证日期：2019年10月21日~22日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.028 | 0.437 | 4.67 | 0.027 | 0.484 | 4.60 |
| | 2 | 0.031 | 0.450 | 4.88 | 0.031 | 0.494 | 5.10 |
| | 3 | 0.028 | 0.427 | 4.87 | 0.030 | 0.457 | 4.93 |
| | 4 | 0.028 | 0.467 | 4.70 | 0.027 | 0.500 | 4.90 |
| | 5 | 0.030 | 0.460 | 5.10 | 0.029 | 0.500 | 5.00 |
| | 6 | 0.029 | 0.460 | 4.73 | 0.029 | 0.499 | 4.87 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.029 | 0.450 | 4.82 | 0.029 | 0.489 | 4.90 |
| 加标量 μ (mg/m ³) | | 0.033 | 0.500 | 5.00 | 0.033 | 0.500 | 5.00 |
| 加标回收率 P_i (%) | | 87.9 | 90.0 | 96.5 | 87.9 | 97.8 | 98.0 |

附表1-21 空白样品加标测试数据

验证单位：广西大学

验证日期：2020年7月9日~11日

| 目标化合物名称 | | 丙烯酸 | | | 甲基丙烯酸 | | |
|--------------------------------------|---|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 平行号 | | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 0.032 | 0.496 | 4.83 | 0.032 | 0.484 | 4.75 |
| | 2 | 0.032 | 0.481 | 4.88 | 0.033 | 0.473 | 4.69 |
| | 3 | 0.032 | 0.497 | 4.87 | 0.030 | 0.502 | 4.74 |
| | 4 | 0.029 | 0.487 | 4.78 | 0.032 | 0.494 | 4.61 |
| | 5 | 0.031 | 0.489 | 4.95 | 0.032 | 0.490 | 4.85 |
| | 6 | 0.031 | 0.476 | 4.79 | 0.030 | 0.472 | 4.68 |
| 平均值 \bar{x}_i (mg/m ³) | | 0.031 | 0.488 | 4.85 | 0.032 | 0.486 | 4.72 |
| 加标量 μ (mg/m ³) | | 0.033 | 0.500 | 5.00 | 0.033 | 0.500 | 5.00 |
| 加标回收率 P_i (%) | | 93.9 | 97.5 | 97.0 | 97.0 | 97.2 | 94.4 |

1.4.2 样品加标正确度测试数据

由编制组统一采集制备固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气样品各 6 个，分发给 6 家验证单位进行测定，并对采集到的样品进行加标，固定污染源有组织排放废气样品加标量为 60.0 μg，无组织排放监控点空气样品加标量为 6.00 μg，根据测定结果计算加标回收率。6 家实验室实际样品加标测试数据见附表 1-22~附表 1-27。

附表 1-22 实际样品加标测试数据表

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

验证日期：2019年10月15日~16日

| 平行号 | | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|----------------------------------------------------|---|------------------|------|----------------|-------|------------------|------|----------------|-------|
| | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 1.77 | 3.85 | ND | 0.180 | 3.33 | 5.15 | ND | 0.172 |
| | 2 | 2.10 | 4.10 | ND | 0.177 | 3.95 | 5.75 | ND | 0.179 |
| | 3 | 1.59 | 3.57 | ND | 0.178 | 3.14 | 5.06 | ND | 0.173 |
| | 4 | 1.69 | 3.68 | ND | 0.184 | 4.06 | 5.83 | ND | 0.173 |
| | 5 | 1.63 | 3.55 | ND | 0.182 | 4.17 | 6.07 | ND | 0.192 |
| | 6 | 1.84 | 3.76 | ND | 0.177 | 3.70 | 5.64 | ND | 0.186 |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³) | | 1.77 | 3.75 | ND | 0.180 | 3.72 | 5.58 | ND | 0.179 |
| 加标量 μ (μg) | | 60.0 | | 6.00 | | 60.0 | | 6.00 | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 99.2 | | 90.0 | | 92.9 | | 89.5 | |

附表 1-23 实际样品加标测试数据表

验证单位：广东省佛山生态环境监测站

验证日期：2019年10月16日~22日

| 平行号 | | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|----------------------------------------------------|---|------------------|------|------------|-------|------------------|------|------------|-------|
| | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放监控点空气 | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放监控点空气 | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 2.00 | 3.76 | ND | 0.180 | 3.36 | 5.26 | ND | 0.183 |
| | 2 | 2.15 | 4.04 | ND | 0.186 | 3.65 | 5.64 | ND | 0.178 |
| | 3 | 1.86 | 3.50 | ND | 0.207 | 3.23 | 5.19 | ND | 0.179 |
| | 4 | 1.93 | 3.63 | ND | 0.173 | 3.20 | 5.19 | ND | 0.175 |
| | 5 | 1.91 | 3.61 | ND | 0.177 | 3.12 | 5.09 | ND | 0.181 |
| | 6 | 1.97 | 3.70 | ND | 0.198 | 3.70 | 5.56 | ND | 0.178 |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³) | | 1.97 | 3.71 | ND | 0.187 | 3.38 | 5.32 | ND | 0.179 |
| 加标量 μ (μg) | | 60.0 | | 6.00 | | 60.0 | | 6.00 | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 86.8 | | 93.4 | | 97.3 | | 89.6 | |

附表 1-24 实际样品加标测试数据表

验证单位：广东省东莞生态环境监测站

验证日期：2019年10月17日~19日

| 平行号 | | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|----------------------------------------------------|---|------------------|------|----------------|-------|------------------|------|----------------|-------|
| | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 1.81 | 3.79 | ND | 0.192 | 3.67 | 5.18 | ND | 0.195 |
| | 2 | 2.21 | 4.05 | ND | 0.189 | 3.64 | 5.52 | ND | 0.189 |
| | 3 | 1.61 | 3.52 | ND | 0.188 | 3.27 | 5.13 | ND | 0.193 |
| | 4 | 1.71 | 3.64 | ND | 0.192 | 3.26 | 5.15 | ND | 0.191 |
| | 5 | 1.66 | 3.62 | ND | 0.190 | 3.21 | 5.05 | ND | 0.191 |
| | 6 | 1.85 | 3.72 | ND | 0.190 | 3.62 | 5.51 | ND | 0.189 |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³) | | 1.81 | 3.73 | ND | 0.190 | 3.44 | 5.26 | ND | 0.195 |
| 加标量 μ (μg) | | 60.0 | | 6.00 | | 60.0 | | 6.00 | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 96.0 | | 95.0 | | 91.0 | | 95.5 | |

附表 1-25 实际样品加标测试数据表

验证单位: 广西壮族自治区南宁生态环境监测中心验证日期: 2019年10月17日~18日

| 平行号 | | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|----------------------------------------------------|---|------------------|------|----------------|-------|------------------|------|----------------|-------|
| | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 1.74 | 3.55 | ND | 0.168 | 3.17 | 5.03 | ND | 0.179 |
| | 2 | 2.03 | 4.01 | ND | 0.171 | 3.19 | 5.22 | ND | 0.185 |
| | 3 | 1.48 | 3.23 | ND | 0.166 | 2.91 | 4.93 | ND | 0.180 |
| | 4 | 1.67 | 3.61 | ND | 0.175 | 3.35 | 5.34 | ND | 0.193 |
| | 5 | 1.54 | 3.65 | ND | 0.174 | 3.24 | 5.05 | ND | 0.179 |
| | 6 | 1.86 | 3.76 | ND | 0.168 | 3.68 | 5.64 | ND | 0.186 |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³) | | 1.72 | 3.64 | ND | 0.170 | 3.26 | 5.20 | ND | 0.184 |
| 加标量 μ (μg) | | 60.0 | | 6.00 | | 60.0 | | 6.00 | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 95.7 | | 85.0 | | 97.2 | | 92.0 | |

附表 1-26 实际样品加标测试数据表

验证单位: 广东省科学院生态环境与土壤研究所验证日期: 2019年10月21日~22日

| 平行号 | | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|----------------------------------------------------|---|------------------|------|----------------|-------|------------------|------|----------------|-------|
| | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 1.41 | 3.31 | ND | 0.168 | 2.59 | 4.65 | ND | 0.175 |
| | 2 | 1.97 | 3.74 | ND | 0.181 | 3.51 | 5.14 | ND | 0.192 |
| | 3 | 1.40 | 3.21 | ND | 0.162 | 3.08 | 4.80 | ND | 0.174 |
| | 4 | 1.49 | 3.03 | ND | 0.173 | 2.86 | 4.40 | ND | 0.178 |
| | 5 | 1.32 | 3.40 | ND | 0.184 | 2.73 | 4.68 | ND | 0.193 |
| | 6 | 1.54 | 3.23 | ND | 0.177 | 3.33 | 4.94 | ND | 0.191 |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³) | | 1.52 | 3.32 | ND | 0.174 | 3.02 | 4.77 | ND | 0.184 |
| 加标量 μ (μg) | | 60.0 | | 6.00 | | 60.0 | | 6.00 | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 90.0 | | 87.0 | | 87.5 | | 92.0 | |

附表 1-27 实际样品加标测试数据表

验证单位：广西大学

验证日期：2020年7月9日~11日

| 平行号 | | 丙烯酸 | | | | 甲基丙烯酸 | | | |
|----------------------------------------------------|---|------------------|------|----------------|-------|------------------|------|----------------|-------|
| | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | | 固定污染源有组织 排放废气 | | 无组织排放 监控点空气 | |
| | | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果 (mg/m ³) | 1 | 1.81 | 3.92 | ND | 0.164 | 3.44 | 5.17 | ND | 0.167 |
| | 2 | 1.91 | 4.09 | ND | 0.175 | 3.35 | 5.17 | ND | 0.182 |
| | 3 | 1.85 | 4.02 | ND | 0.165 | 3.39 | 5.21 | ND | 0.183 |
| | 4 | 1.97 | 4.09 | ND | 0.163 | 3.20 | 5.30 | ND | 0.180 |
| | 5 | 1.75 | 3.86 | ND | 0.164 | 3.46 | 5.19 | ND | 0.184 |
| | 6 | 1.98 | 4.09 | ND | 0.153 | 3.14 | 5.17 | ND | 0.180 |
| 平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³) | | 1.88 | 4.01 | ND | 0.164 | 3.33 | 5.20 | ND | 0.179 |
| 加标量 μ (μg) | | 60.0 | | 6.00 | | 60.0 | | 6.00 | |
| 加标回收率 P_i (%) | | 106 | | 82.0 | | 93.5 | | 89.7 | |

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表2-1和附表2-2为6家实验室方法验证检出限、测定下限数据汇总情况。

附表2-1 方法检出限、测定下限汇总表

| 实验室编号 | 固定污染源有组织排放废气 | | | | 无组织排放监控点空气 | | | |
|-------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | 丙烯酸 | | 甲基丙烯酸 | | 丙烯酸 | | 甲基丙烯酸 | |
| | 检出限 (mg/m ³) | 测定下限 (mg/m ³) | 检出限 (mg/m ³) | 测定下限 (mg/m ³) | 检出限 (mg/m ³) | 测定下限 (mg/m ³) | 检出限 (mg/m ³) | 测定下限 (mg/m ³) |
| 1 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.003 | 0.012 | 0.004 | 0.016 |
| 2 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.12 | 0.003 | 0.012 | 0.006 | 0.024 |
| 3 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.12 | 0.003 | 0.012 | 0.004 | 0.016 |
| 4 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.12 | 0.003 | 0.012 | 0.004 | 0.016 |
| 5 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.12 | 0.003 | 0.012 | 0.003 | 0.012 |
| 6 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.004 | 0.016 | 0.004 | 0.016 |

附表 2-2 方法检出限、测定下限汇总表

| 目标化合物名称 | CAS No. | 固定污染源有组织排放废气 (标准状态干烟气体积: 30 L, 试样定容体积: 50 ml) | | | 无组织排放监控点空气 (标准状态空气体积: 30 L, 试样定容体积: 10 ml) | | |
|---------------------------|---------|--------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | | 检出限范围 (mg/m ³) | 检出限 (mg/m ³) | 测定下限 (mg/m ³) | 检出限范围 (mg/m ³) | 检出限 (mg/m ³) | 测定下限 (mg/m ³) |
| 丙烯酸 Acrylic Acid | 79-10-7 | 0.02~0.02 | 0.02 | 0.08 | 0.003~0.004 | 0.004 | 0.016 |
| 甲基丙烯酸 Methacrylic Acid | 79-41-4 | 0.02~0.03 | 0.03 | 0.12 | 0.003~0.006 | 0.006 | 0.024 |

结论: 通过对 6 家实验室方法检出限数据进行汇总, 得到固定污染源有组织排放废气丙烯酸的方法检出限范围为 0.02 mg/m³~0.02 mg/m³, 甲基丙烯酸方法检出限范围为 0.02 mg/m³~0.03 mg/m³; 无组织排放监控点空气丙烯酸的方法检出限范围为 0.003 mg/m³~0.004 mg/m³, 甲基丙烯酸的方法检出限范围为 0.003 mg/m³~0.006 mg/m³。经核查, 6 家实验室固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中目标化合物空白加标样品平均浓度与 MDL 的比值均符合 HJ 168-2020 中多组分分析方法的要求。按照 HJ 168-2020 的规定, 取最高值得到固定污染源有组织排放废气丙烯酸的方法检出限为 0.02 mg/m³, 测定下限为 0.08 mg/m³; 固定污染源有组织排放废气甲基丙烯酸的方法检出限为 0.03 mg/m³, 测定下限为 0.12 mg/m³; 无组织排放监控点空气丙烯酸的方法检出限为 0.004 mg/m³, 测定下限为 0.016 mg/m³; 无组织排放监控点空气甲基丙烯酸的方法检出限为 0.006 mg/m³, 测定下限为 0.024 mg/m³。固定污染源有组织排放废气测定下限满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)、《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)、《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB31/1025-2016)和《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB32/3151-2016)中丙烯酸相关限值要求。无组织排放监控点空气测定下限满足《大气污染物综合排放标准》(DB31/933-2015)、《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB31/1025-2016)和《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB32/3151-2016)中丙烯酸相关限值要求。

2.2 方法精密度汇总

附表2-3~附表2-5为6家实验室方法精密度验证数据汇总情况。

附表 2-3 方法精密度测试数据汇总表（丙烯酸）

| 实验室编号 | 浓度 1 | | | 浓度 2 | | | 浓度 3 | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| | \bar{x}_i (mg/m ³) | S_i (mg/m ³) | RSD _i (%) | \bar{x}_i (mg/m ³) | S_i (mg/m ³) | RSD _i (%) | \bar{x}_i (mg/m ³) | S_i (mg/m ³) | RSD _i (%) |
| 1 | 0.035 | 0.0005 | 1.4 | 0.457 | 0.018 | 3.9 | 4.75 | 0.11 | 2.4 |
| 2 | 0.033 | 0.0016 | 4.9 | 0.454 | 0.015 | 3.3 | 4.77 | 0.10 | 2.2 |
| 3 | 0.031 | 0.0007 | 2.3 | 0.466 | 0.017 | 3.7 | 4.73 | 0.12 | 2.6 |
| 4 | 0.033 | 0.0016 | 4.9 | 0.476 | 0.011 | 2.4 | 5.01 | 0.24 | 4.8 |
| 5 | 0.029 | 0.0015 | 5.0 | 0.477 | 0.011 | 2.3 | 4.82 | 0.16 | 3.3 |
| 6 | 0.031 | 0.0012 | 3.9 | 0.488 | 0.008 | 1.7 | 4.85 | 0.06 | 1.3 |
| \bar{x} (mg/m ³) | 0.032 | | | 0.470 | | | 4.82 | | |
| S' (mg/m ³) | 0.0021 | | | 0.013 | | | 0.10 | | |
| RSD' (%) | 6.6 | | | 2.8 | | | 2.1 | | |
| 重复性限 r (mg/m ³) | 0.004 | | | 0.039 | | | 0.40 | | |
| 再现性限 R (mg/m ³) | 0.007 | | | 0.049 | | | 0.47 | | |

附表2-4 方法精密度测试数据汇总表（甲基丙烯酸）

| 实验室编号 | 浓度 1 | | | 浓度 2 | | | 浓度 3 | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| | \bar{x}_i (mg/m ³) | S_i (mg/m ³) | RSD _i (%) | \bar{x}_i (mg/m ³) | S_i (mg/m ³) | RSD _i (%) | \bar{x}_i (mg/m ³) | S_i (mg/m ³) | RSD _i (%) |
| 1 | 0.033 | 0.0003 | 0.8 | 0.449 | 0.015 | 3.3 | 4.71 | 0.10 | 2.0 |
| 2 | 0.031 | 0.0018 | 5.7 | 0.452 | 0.014 | 3.2 | 4.82 | 0.09 | 1.9 |
| 3 | 0.032 | 0.0017 | 5.4 | 0.458 | 0.015 | 3.2 | 4.71 | 0.11 | 2.4 |
| 4 | 0.032 | 0.0005 | 1.5 | 0.479 | 0.009 | 1.8 | 5.05 | 0.25 | 4.9 |
| 5 | 0.029 | 0.0017 | 5.8 | 0.489 | 0.017 | 3.5 | 4.90 | 0.17 | 3.4 |
| 6 | 0.032 | 0.0013 | 4.0 | 0.486 | 0.012 | 2.4 | 4.72 | 0.08 | 1.7 |
| \bar{x} (mg/m ³) | 0.032 | | | 0.469 | | | 4.82 | | |
| S' (mg/m ³) | 0.0014 | | | 0.018 | | | 0.14 | | |
| RSD' (%) | 4.4 | | | 3.8 | | | 2.8 | | |
| 重复性限 r (mg/m ³) | 0.004 | | | 0.039 | | | 0.41 | | |
| 再现性限 R (mg/m ³) | 0.005 | | | 0.060 | | | 0.53 | | |

附表 2-5 方法精密度测试数据汇总表

| 目标化合物名称 | 加标量 μ (μg) | 相当于空气样品的浓度 (mg/m^3) | 实验室内相对标准偏差范围 (%) | 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 | 1.00 | 0.033 | 1.4~5.0 | 6.6 | 0.004 | 0.007 |
| | 15.0 | 0.500 | 1.7~3.9 | 2.8 | 0.039 | 0.049 |
| | 150 | 5.00 | 1.3~4.8 | 2.1 | 0.40 | 0.47 |
| 甲基丙烯酸 | 1.00 | 0.033 | 0.8~5.8 | 4.4 | 0.004 | 0.005 |
| | 15.0 | 0.500 | 1.8~3.5 | 3.8 | 0.039 | 0.060 |
| | 150 | 5.00 | 1.7~4.9 | 2.8 | 0.41 | 0.53 |

结论：6 个实验室分别对空白加标量为 1.00 μg 、15.0 μg 、150 μg 的样品进行了 6 次重复测定，相当于模拟无组织排放监控点空气浓度为 0.033 mg/m^3 、0.500 mg/m^3 、5.00 mg/m^3 采样后测定，计算方法精密度。

丙烯酸实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~5.0%、1.7%~3.9%、1.3%~4.8%；实验室间相对标准偏差分别为：6.6%、2.8%、2.1%；重复性限分别为 0.004 mg/m^3 、0.039 mg/m^3 、0.40 mg/m^3 ；再现性限分别为：0.007 mg/m^3 、0.049 mg/m^3 、0.47 mg/m^3 。

甲基丙烯酸实验室内相对标准偏差分别为：0.8%~5.8%、1.8%~3.5%、1.7%~4.9%；实验室间相对标准偏差分别为：4.4%、3.8%、2.8%；重复性限分别为：0.004 mg/m^3 、0.039 mg/m^3 、0.41 mg/m^3 ；再现性限分别为 0.005 mg/m^3 、0.060 mg/m^3 、0.53 mg/m^3 。

2.3 方法正确度汇总

附表2-6~附表2-8为6家实验室方法正确度验证数据汇总情况。

附表 2-6 空白样品加标测试数据汇总表

| 实验室编号 | 低浓度 | | 中浓度 | | 高浓度 | | |
|-------------------|-----------|-------|------|-------|-----------|-------|------|
| | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 | |
| | P_i (%) | (%) | (%) | (%) | P_i (%) | (%) | |
| 测定结果 | 1 | 106 | 100 | 91.4 | 89.8 | 95.0 | 94.2 |
| | 2 | 100 | 93.9 | 90.9 | 90.4 | 95.4 | 96.4 |
| | 3 | 93.9 | 97.0 | 93.2 | 91.6 | 94.6 | 94.2 |
| | 4 | 100 | 97.0 | 95.2 | 95.8 | 100 | 101 |
| | 5 | 87.9 | 87.9 | 95.3 | 97.8 | 96.5 | 98.0 |
| | 6 | 93.9 | 97.0 | 97.5 | 97.2 | 97.0 | 94.4 |
| \bar{P} (%) | | 97.0 | 95.5 | 93.9 | 93.8 | 96.4 | 96.4 |
| $S_{\bar{P}}$ (%) | | 6.3 | 4.2 | 2.5 | 3.6 | 2.0 | 2.7 |

附表2-7 实际样品加标测试数据汇总表

| 实验室编号 | 固定污染源有组织排放废气 | | 无组织排放监控点空气 | |
|-------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | 加标量 μ (60.0 μg) | | 加标量 μ (6.00 μg) | |
| | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 | 丙烯酸 | 甲基丙烯酸 |
| | (%) | (%) | P_i (%) | (%) |
| 1 | 99.2 | 92.9 | 90.0 | 89.5 |
| 2 | 86.8 | 97.3 | 93.4 | 89.6 |
| 3 | 96.0 | 91.0 | 95.0 | 95.5 |
| 4 | 95.7 | 97.2 | 85.0 | 92.0 |
| 5 | 90.0 | 87.5 | 87.0 | 92.0 |
| 6 | 106 | 93.5 | 82.0 | 89.7 |
| \bar{P} (%) | 95.6 | 93.2 | 88.7 | 91.4 |
| $S_{\bar{P}}$ (%) | 6.8 | 3.8 | 5.0 | 2.3 |

附表 2-8 方法正确度测试数据汇总表

| 目标化合物名称 | 样品类型 | 加标量 μ (μg) | 加标回收率范围 (%) | 加标回收率 \bar{P} (%) | $S_{\bar{P}}$ (%) | 加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|---------|--------------|-----------------------------|-------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------------|
| 丙烯酸 | 空白加标 | 1.00 | 87.9~106 | 97.0 | 6.3 | 97.0 \pm 12.6 |
| | 空白加标 | 15.0 | 90.9~97.5 | 93.9 | 2.5 | 93.9 \pm 5.0 |
| | 空白加标 | 150 | 94.6~100 | 96.4 | 2.0 | 96.4 \pm 4.0 |
| | 固定污染源有组织排放废气 | 60.0 | 86.8~106 | 95.6 | 6.8 | 95.6 \pm 13.6 |
| | 无组织排放监控点空气 | 6.00 | 82.0~95.0 | 88.7 | 5.0 | 88.7 \pm 10.0 |
| 甲基丙烯酸 | 空白加标 | 1.00 | 87.9~100 | 95.5 | 4.2 | 95.5 \pm 8.4 |
| | 空白加标 | 15.0 | 89.8~97.8 | 93.8 | 3.6 | 93.8 \pm 7.2 |
| | 空白加标 | 150 | 94.2~101 | 96.4 | 2.7 | 96.4 \pm 5.4 |
| | 固定污染源有组织排放废气 | 60.0 | 87.5~97.3 | 93.2 | 3.8 | 93.2 \pm 7.6 |
| | 无组织排放监控点空气 | 6.00 | 89.5~95.5 | 91.4 | 2.3 | 91.4 \pm 4.6 |

结论：6家实验室分别对空白加标量为 1.00 μg 、15.0 μg 、150 μg 的加标样品进行了 6 次重复测定，相当于模拟无组织排放监控点空气浓度为 0.033 mg/m^3 、0.500 mg/m^3 、5.00 mg/m^3 采样后测定，计算加标回收率。

丙烯酸加标回收率分别为：87.9%~106%、90.9%~97.5%、94.6%~100%。甲基丙烯酸加标回收率分别为：87.9%~100%、89.8%~97.8%、94.2%~101%。

6家实验室分别对加标量为60.0 μg的固定污染源有组织排放废气统一样品，加标量为6.00 μg的无组织排放监控点空气统一样品进行了6次重复测定：丙烯酸加标回收率分别为：86.8%~106%、82.0%~95.0%；加标回收率最终值分别为：95.6%±13.6%、88.7%±10.0%。甲基丙烯酸加标回收率分别为：87.5%~97.3%、89.5%~95.5%；加标回收率最终值分别为：93.2%±7.6%、91.4%±4.6%。

2.4 质量保证与质量控制指标汇总

附表2-9为6家实验室质量保证与质量控制指标数据汇总情况。

附表 2-9 质控指标数据汇总表

| 实验室编号 | 目标化合物 | 空白样品测试结果 (mg/m ³) | 标准曲线相关系数 <i>r</i> | 中间浓度点测定相对误差 (%) |
|-------|-------|----------------------------------|----------------------|--------------------|
| 1 | 丙烯酸 | ND | 0.9999 | 2.2 |
| | 甲基丙烯酸 | ND | 0.9999 | 1.8 |
| 2 | 丙烯酸 | ND | 0.9999 | -2.0 |
| | 甲基丙烯酸 | ND | 0.9999 | -1.5 |
| 3 | 丙烯酸 | ND | 0.9999 | 1.8 |
| | 甲基丙烯酸 | ND | 0.9999 | -2.0 |
| 4 | 丙烯酸 | ND | 0.9999 | -0.9 |
| | 甲基丙烯酸 | ND | 0.9999 | -1.7 |
| 5 | 丙烯酸 | ND | 0.9999 | 0.5 |
| | 甲基丙烯酸 | ND | 0.9999 | 2.0 |
| 6 | 丙烯酸 | ND | 0.9996 | 3.5 |
| | 甲基丙烯酸 | ND | 0.9999 | -1.7 |

结论：6家实验室空白样品测试结果均为未检出，标准曲线相关系数介于0.9996~0.9999之间，中间浓度点测定相对误差在-2.0%~3.5%之间。

3 方法验证结论

6家实验室参加了方法验证工作，所得数据具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。编制组在汇总统计数据时，所有数据全部采用，未对数据进行取舍。

(1) 方法检出限和测定下限

当固定污染源有组织排放废气采样体积为30 L（标准状态干烟气），试样定容体积为50 ml时，本方法丙烯酸和甲基丙烯酸的检出限分别为：0.02 mg/m³、0.03 mg/m³；测定下限

分别为：0.08 mg/m³、0.12 mg/m³。当无组织排放监控点空气采样体积为 30 L（标准状态），试样定容体积为 10 ml 时，本方法丙烯酸和甲基丙烯酸的检出限分别为：0.004 mg/m³、0.006 mg/m³；测定下限分别为：0.016 mg/m³、0.024 mg/m³。

方法中目标化合物的测定下限能够满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）、《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）、《化学工业挥发性有机物排放标准》（DB 32/3151-2016）等国家和地方污染物排放标准限值的要求。

（2）精密度

6家实验室分别对空白加标量为1.00 μg、15.0 μg、150 μg的样品进行了6次重复测定，相当于模拟无组织排放监控点空气浓度为0.033 mg/m³、0.500 mg/m³、5.00 mg/m³采样后测定：

丙烯酸实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~5.0%、1.7%~3.9%、1.3%~4.8%；实验室内间相对标准偏差分别为：6.6%、2.8%、2.1%；重复性限分别为0.004 mg/m³、0.039 mg/m³、0.40 mg/m³；再现性限分别为：0.007 mg/m³、0.049 mg/m³、0.47 mg/m³。

甲基丙烯酸实验室内相对标准偏差分别为：0.8%~5.8%、1.8%~3.5%、1.7%~4.9%；实验室内间相对标准偏差分别为：4.4%、3.8%、2.8%；重复性限分别为：0.004 mg/m³、0.039 mg/m³、0.41 mg/m³；再现性限分别为0.005 mg/m³、0.060 mg/m³、0.53 mg/m³。

（3）正确度

6家实验室分别对空白加标量为1.00 μg、15.0 μg、150 μg的样品进行了6次重复测定，相当于模拟无组织排放监控点空气浓度为0.033 mg/m³、0.500 mg/m³、5.00 mg/m³采样后测定：

丙烯酸加标回收率分别为：87.9%~106%、90.9%~97.5%、94.6%~100%；加标回收率最终值分别为：97.0%±12.6%、93.9%±5.0%、96.4%±4.0%。

甲基丙烯酸加标回收率分别为：87.9%~100%、89.8%~97.8%、94.2%~101%；加标回收率最终值分别为：95.5%±8.4%、93.8%±7.2%、96.4%±5.4%。

6家实验室分别对加标量为60.0 μg的固定污染源有组织排放废气统一实际样品，对加标量为6.00 μg的无组织排放监控点空气统一实际样品进行了6次重复测定：

丙烯酸加标回收率分别为：86.8%~106%、82.0%~95.0%；加标回收率最终值分别为：95.6%±13.6%、88.7%±10.0%。甲基丙烯酸加标回收率分别为：87.5%~97.3%、89.5%~95.5%；加标回收率最终值分别为：93.2%±7.6%、91.4%±4.6%。

方法各项特性指标均达到预期要求。

（4）质量保证与质量控制指标

6家实验室空白样品测定结果均为未检出，标准曲线相关系数介于0.9996~0.9999之间，中间浓度点测定相对误差在-2.0%~3.5%之间。

质量保证与质量控制指标达到预期要求。