

附件5

《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999）（征求意见稿）》编制说明

《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999）》标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法

（修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999）

项目统一编号：2014-29

承担单位：山东省生态环境监测中心

编制组成员：李红莉、郭文建、李 琳、王桂勋、解 军、

孙俊玲、刘延峰、吴庆东、薛皓元、曹燕燕

中国环境监测总站技术管理负责人：邢冠华

环境标准研究所技术管理负责人：雷 晶 曹 宇 余若祯

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害	2
2.2	相关生态环境标准和环境管理工作的需要	5
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	6
3	国内外相关分析方法研究	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2	国内相关分析方法研究	8
3.3	文献资料研究	11
4	标准制订的基本原则和技术路线	12
4.1	标准制订的基本原则	12
4.2	标准制订的技术路线	12
5	方法研究报告	13
5.1	方法研究目标	13
5.2	方法原理	14
5.3	试剂和材料	14
5.4	仪器和设备	14
5.5	样品	15
5.6	分析步骤	19
5.7	结果计算与表示	32
5.8	质量保证和质量控制	32
5.9	注意事项	34
5.10	本标准与原标准的差异	34
6	方法比对	35
7	方法验证	36
7.1	参与方法验证的实验室基本情况	36
7.2	方法验证方案	38
7.2	方法验证过程	39
8	与开题报告的差异说明	40
9	标准实施建议	40
10	参考文献	40
	附件一 方法验证报告	42

《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999）（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

生态环境监测标准《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999）》的项目统一编号为 2014-29，项目原承担单位为北京市生态环境监测中心。2021 年 2 月，生态环境部生态环境监测司发布了《关于开展〈空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法〉等 13 项生态环境监测标准制修订工作的通知》（监测函〔2021〕13 号），重新下达了《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999）》的项目计划，项目统一编号仍保持为 2014-29，山东省生态环境监测中心承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

山东省生态环境监测中心接到此任务后，于 2021 年 2 月组织多年从事气相色谱分析和废气采样的技术人员成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2021 年 2 月，标准编制组开始查阅国内外相关文献资料，相关文献主要集中在固定污染源废气中氯乙烯和丙烯醛的采样方法、国内外相关分析方法以及限值标准方面，重点考察了原标准方法中存在的问题，并对原标准的使用情况开展了调研。同时对拟建方法与修订方法的适用范围、检出限、干扰及消除等情况进行分析，并结合我国环境监测的实际情况确定了标准修订的技术路线。

1.2.3 编写开题论证报告

2021 年 3 月～2022 年 3 月，标准编制组开展初步实验，并根据实验结果编写了标准草案，对方法中涉及的样品采集与保存、实验室分析等方面的内容进行了论证。随后，标准编制组对全省的排放企业自行监测情况开展了调研，从中选出了氯乙烯和丙烯醛的排污企业名单，先后在威海、德州、淄博等地开展了现场实验，涉及的企业类型包括农药生产、有机化工、氯碱生产以及生物科技等。在实验室研究及现场实验的基础上，编写了本标准的开题论证报告及标准草案。

1.2.4 召开开题论证会

2022 年 6 月 14 日由生态环境部生态环境监测司组织专家召开了开题论证会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家组通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：

- （1）补充完善氯乙烯和丙烯醛典型排放污染源废气温湿度特性的现状调研和分析；

- (2) 进一步完善废气湿度对测定结果的影响实验，完善采样、样品保存和处理方法；
- (3) 完善分析条件，进一步确认无组织排放监控点监测的方法检出限；
- (4) 细化方法验证方案，待进一步完善后开展验证工作；
- (5) 按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）《环境保护标准出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

标准编制组根据论证会意见，进一步调查与分析污染源排放情况，在山东聊城开展现场实验，并进一步细化了实验室分析环节，补充完善了本项目的技术路线与标准的验证方案。

1.2.5 方法验证工作

标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会的意见，结合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），研究、建立本标准的验证方案，并进行验证试验。2022年9月至2023年9月，组织了6家有资质的实验室统一派发了标准气体，进行方法验证。标准编制组对各实验室的验证数据进行了汇总与统计计算，编写完成了本标准的方法验证报告。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明

2023年10月至2024年1月，完成标准《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法》（征求意见稿）及编制说明的编写。

1.2.7 标准征求意见稿和编制说明的函审

2024年2月至2025年3月，开展标准征求意见稿和编制说明的函审工作，标准编制组根据函审专家意见修改了标准文本和编制说明。

1.2.8 召开征求意见稿的技术审查会

2025年4月，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准修订征求意见稿的技术审查会。专家组听取了标准编制单位关于征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，审查结论为通过，并提出以下修改建议：

- 1. 标准文本中补充规范性引用文件，完善样品采集及保存、质量控制相关内容；
- 2. 编制说明中补充样品保存条件实验的支撑数据及相对偏差的验证结果；
- 3. 按照 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 对标准文本和编制说明进行规范性编辑。

标准编制组根据专家的意见完善了规范性引用文件、样品采集及保存、质量控制的表述，补充了样品保存实验、验证了样品保存的相对偏差（见编制说明 5.5.4 部分），进一步对文本进行了编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 氯乙烯和丙烯醛的环境危害

2.1.1 基本理化性质

氯乙烯，又名乙烯基氯，英文名称 Vinyl chloride 或 Chloroethylene，分子式： C_2H_3Cl ，分子量 62.50，密度 2.77 kg/m^3 ，熔点 $-153.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $-13.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，无色、有醚样气味的气体，微溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯等多数有机溶剂；易燃，与空气混合能形成爆炸性混合物。遇热源和明火有燃烧爆炸的危险^[1,2]。燃烧或无抑制剂时可发生剧烈聚合。其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇明火会引着回燃。燃烧（分解）产物包括一氧化碳

化碳、二氧化碳和氯化氢。氯乙烯是有毒物质，且为致癌物、可致肝血管肉瘤，LD₅₀ 为 500 mg/kg^[3,4]。氯乙烯急性毒性表现为麻醉作用，轻度中毒时病人出现眩晕、胸闷、嗜睡、步态蹒跚等；严重中毒可发生昏迷、抽搐，甚至造成死亡。皮肤接触氯乙烯液体可致红斑、水肿或坏死。慢性中毒表现为神经衰弱综合征、肝肿大、肝功能异常、消化功能障碍、雷诺氏现象及肢端溶骨症。皮肤可出现干燥、皲裂、脱屑、湿疹等。

丙烯醛：又名烯丙醛，英文名称 Acrolein 或 Acrylaldehyde；分子式：C₃H₄O，分子量 56.06，密度 0.84（水=1），熔点-87.4℃，沸点 52.5℃，无色或淡黄色液体，有恶臭，极易挥发，饱和蒸气压（kPa）：28.53（20℃），溶于水，易溶于醇、丙酮等多数有机溶剂，水中溶解度为 21.25 g/100 mL。丙烯醛是低闪点易燃液体，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热极易燃烧爆炸^[1,2]。受热分解释放出高毒蒸气。在空气中久置后能生成具有爆炸性的过氧化物。与酸类、碱类、氨、胺类、二氧化硫、硫脲、金属盐类、氧化剂等猛烈反应。在火场高温下能发生聚合放热，使容器破裂。燃烧（分解）产物为一氧化碳和二氧化碳^[3,4]。丙烯醛属于高毒类，且为可疑人类致癌物，可由吸入、食入、经皮吸收等途径进入人体，引起急性中毒和慢性中毒，LD₅₀ 为 46 mg/kg（大鼠经口）。丙烯醛具有强烈刺激性，液体及蒸气损害眼睛；吸入蒸气损害呼吸道，出现咽喉炎、胸部压迫感、支气管炎；大量吸入可致肺炎、肺水肿，尚可出现休克、肾炎及心力衰竭、可致死。皮肤接触可致灼伤。

氯乙烯和丙烯醛的一些基本性质见表 1。

表 1 氯乙烯和丙烯醛的基本性质^[5]

物质	CAS No.	分子量	密度	沸点（℃）	蒸气压（kPa, 20℃）	电离电位（eV）	水中溶解度	LD ₅₀ （mg/kg 大鼠经口）
氯乙烯	75-01-4	62.50	2.77 kg/m ³	-13.4	343.5	9.99	10 mg/mL	500
丙烯醛	107-02-8	56.06	0.84 g/mL（相对于水=1）	52.5	28.53	10.103	21.25 g/100 mL	46

2.1.2 生产和使用情况

氯乙烯是塑料工业的重要原料，高分子化工中重要的单体，主要用作制造聚氯乙烯的单体，也可与醋酸乙烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯酸酯类等制成共聚物，制造合成纤维，亦用作制造化学品中间体或溶剂以及生产偏氯乙烯、塑料、树脂等，也用于冷藏中冷冻剂等，广泛应用于建筑、包装、医疗、汽车等行业。2018 年，全球氯乙烯产量和消费量达到 4588.2 万吨，国内产量约占 39.6%，消费量约占 41.2%。目前，全球氯乙烯生产主要有乙烯法和电石法两种工艺。电石法是早期生产方法，但至今仍在沿用，该法原料乙炔由天然气或电石制得，使用氯化汞作催化剂，在 0.17 MPa、95℃~105℃条件下，乙炔与氯化氢反应，一般转化率可达 98%。该法工艺过程简单、设备投资低，但带来环保和高能耗的问题^[6]。乙烯法由乙烯直接氯化或者由氧氯化制得二氯乙烷，再脱氯化氢制得氯乙烯。此外，一些公司也在积极开发新的合成路线，如生物质法以及乙烷法。目前国外主要采用乙烯法，国内由于丰富的煤炭资源主要采用电石法。2018 年，电石法约占全球产能的 37%，在国内占比为 87%。国内电石法主要集中在拥有资源优势的西北地区，约占全国产能的 48%，且以拥有氯碱-电石-VCM-PVC 一体化循环路线的企业居多；乙烯法则集中在东部港口。电石法产品品质与乙烯法存在差距，生产的 PVC 主要应用于管材、型材等中低端领域，而乙烯法则占据透明制品、高档膜料等高端 PVC 领域，并且双方在电缆料、软板市场竞争激烈。随着《水俣公约》的生效以及国内环保压力加大，电石法装置排放出的电石粉尘、电石浆、含硫碱性废水以及含汞催化剂将为电石法带来更加严峻的挑战。国内氯乙烯主要生产厂商、工艺路线及生产能

力见表 2。

表 2 国内氯乙烯主要生产厂商及生产能力

生产厂商	工艺路线	产能/ ($\times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$)
中泰化学阜康能源有限公司	电石法	153
新疆天业(集团)有限公司	电石法	140
陕西北元化工有限公司	电石法	115
天津大沽化工股份有限公司	电石法/乙烯法	27/53
内蒙古君正能源化工股份有限公司	电石法	80
山东茌平信发集团	电石法	70
安徽华塑股份有限公司	电石法	64
山东德州实华化工有限公司	电石法	50
江苏新浦化学(泰兴)有限公司	乙烯法	50
内蒙古亿利化学工业有限公司	电石法	50
山西瑞恒化工有限公司	电石法	50
中盐内蒙古吉兰泰氯碱化工公司	电石法	48
其他	—	1403.5
总计	—	2353.5

丙烯醛是一种用途广泛的重要有机化工中间体。目前主要用于动物饲料添加剂蛋氨酸的制备,还用于制备甲基吡啶、吡啶、甘油、戊二醛、丙烯酸和水处理剂,以及对某些种类聚合物的改性,在饲料工业、油气开采、造纸及水处理、医药行业等方面应用广泛。丙烯醛生产工艺包括丙烯氧化法、甲醛乙醛气相缩合法、丙烷催化氧化法、甘油脱水法、醇醛缩合法、丙烯醚热解法和烯丙醇氧化法等。石油工业的发展提供了充足的丙烯原料,丙烯氧化法是目前工业生产丙烯醛的主要方法,反应除生产丙烯醛产物外,还有乙酸、乙醛、二氧化碳和丙烯酸等副产物。随着世界各国对环境污染的重视,新催化剂的不断开发,工业上开始以丙烷和丙三醇为原料生产丙烯醛。2017 年国内丙烯醛行业产能为 5.27 万吨,产量为 3.31 万吨,市场需求为 2.94 万吨,行业总体规模不大。国内目前丙烯醛的主要生产厂家包括:湖北圣灵科技、武汉瑞基化工、湖北荆洪生物科技、淄博市兴鲁化工、濮阳盛华德化工、武汉有机实业、湖北新景新材料等^[7,8]。

2.1.3 环境来源及危害

环境中氯乙烯主要来自聚氯乙烯以及生产聚氯乙烯为基质的各种聚合物的生产和加工过程。由于以聚氯乙烯为基质的各种聚合材料中含有未参加聚合反应的氯乙烯单体,它在暴露过程中可逸出而进入环境。

丙烯醛是橡胶、塑料、香料、人造树脂等合成工业重要的化合物,许多行业如钢铁、纺织、药物制造等的工作人员可能接触到丙烯醛。机动车尾气、烹调油烟、香烟烟雾中也含有丙烯醛。丙烯醛是火灾发生时的主要毒性气体之一,也是临床上最为常用的抗肿瘤药物环磷酰胺在体内的毒性代谢产物。建筑、装饰材料如脲醛树脂、夹合板、粒子板、泡沫绝缘材料、油漆、染料等都可产生丙烯醛。体内脂质的过氧化也可产生丙烯醛。此外,养殖业废弃物畜禽粪便已成为环境的重要污染源,其代谢中间产物和代谢最终产物经微生物分解会产生氨气、硫化氢、吡啶、硫醇、硫醚、甲醛、乙醛、丙烯醛、甲胺、乙胺、苯酚、硫酚、挥发性脂肪酸等具有恶臭气味的物质^[9]。

氯乙烯和丙烯醛不仅具有毒害性,在环境中也能参与光化学烟雾反应,其挥发性强,在大气中易被光解,也可被生物降解和化学降解。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.2.1 环境管理标准限值

氯乙烯和丙烯醛作为毒害性物质，其排放一直受到比较严格的监管。国家层面，《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)和《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)均将氯乙烯和丙烯醛列为监管物质；此外，氯乙烯也是《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》(GB 15581-2016)的监管物质。地方层面，江苏、上海、浙江、山东等省和直辖市的相关排放标准也将氯乙烯和丙烯醛列为监管物质。氯乙烯和丙烯醛环境管控的排放标准限值分别见表3和表4。

表3 氯乙烯环境管控排放标准限值

序号	标准名称及编号		排放限值		
			最高允许排放浓度 (mg/m ³)	允许排放速率 (kg/h)	无组织排放监控 (mg/m ³)
1	《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)	1997年1月1日前企业	65	0.91~29	0.75
		1997年1月1日后企业	36	0.77~25	0.60
2	《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)		1	—	—
3	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准 (GB 15581-2016)		10	—	0.15
4	《江苏省大气污染物综合排放标准》(DB 32/4041-2021)		5	0.54	—
5	重庆市《大气污染物排放标准》(DB 50/418-2016)		36	0.77~25	0.6
6	山东省《挥发性有机物排放标准第6部分：有机化工行业》(DB 37 2801.6-2016)		1	—	—
7	上海市《大气污染物综合排放标准》(DB31/933-2015)		5	—	0.55
8	北京市《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB 11/447-2015)		10 (I时段) /1.0 (II时段)	—	—
9	北京市《大气污染物排放标准》(DB 11/501-2007)		36 (I时段) /10 (II时段)	0.55~8.1	0.15
10	广东省《大气污染物排放限值》(DB 44/27-2001)		36	0.77~25 (I时段) /0.64~20 (II时段)	0.75 (I时段) /0.60 (II时段)

表4 丙烯醛环境管控排放标准限值

序号	标准名称及编号		排放限值		
			最高允许排放浓度 (mg/m ³)	允许排放速率 (kg/h)	无组织排放监控 (mg/m ³)
1	《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)	1997年1月1日前企业	20	0.61~20	0.50
		1997年1月1日后企业	16	0.52~17	0.40
2	《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)		3	—	—
3	《江苏省大气污染物综合排放标准》(DB32/4041-2021)		16	0.36	—

序号	标准名称及编号	排放限值		
		最高允许排放浓度 (mg/m ³)	允许排放速率 (kg/h)	无组织排放监控 (mg/m ³)
4	重庆市《大气污染物排放标准》 (DB 50/418-2016)	16	0.52~17	0.4
5	山东省《挥发性有机物排放标准 第6部分：有机化工行业》(DB 37 2801.6-2016)	3	—	—
6	《上海市大气污染物综合排放 标准》(DB31/933-2015)	16	0.36	—
7	北京市《大气污染物排放标准》 (DB 11/501-2007)	16	0.36~5.4	0.10
8	广东省《大气污染物排放限值》 (DB 44/27-2001)	16	0.52~17 (I时段) /0.43~14 (II时段)	0.50 (I时段) /0.40 (II时段)

氯乙烯和丙烯醛属于特征排放污染物，未被列入环境空气质量的监测指标。但在《环境影响评价技术导则 大气环境》(HJ 2.2-2018)附录 D 中，丙烯醛 1h 平均浓度标准值为 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，氯乙烯未做规定。

2.2.2 相关环境管理工作的需要

氯乙烯和丙烯醛不仅具有毒害性，从沸点和蒸气压而言，二者均属于挥发性有机物（VOCs），在环境中也能参与光化学烟雾反应，易被光解。近年来，随着我国大气污染防治工作不断推进，全国大部分城市环境空气质量得到明显好转，PM_{2.5} 浓度呈下降态势。但与此相反，臭氧（O₃）浓度在京津冀、珠三角、长三角等区域则呈现出上升的趋势，尤其是在夏秋季已成为这些区域多数城市的首要污染物。VOCs 在大气化学过程中扮演极其重要的角色，对二次污染物的形成、大气的氧化能力、人体健康等方面都有重要影响。控制 VOCs 排放，对降低大气环境中 PM_{2.5} 和 O₃ 浓度具有十分重要的作用。VOCs 监测是掌握 VOCs 排放及治理情况，全面加强 VOCs 污染防治工作的基础。因此，近年来我国十分重视 VOCs 的污染防治工作，加强了有关行业排放标准和监测方法标准的制修订工作。

另外，氯乙烯和丙烯醛毒性均较强。职业卫生方面，我国《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 2.1-2007）中规定，氯乙烯时间加权平均允许浓度（PC-TWA）为 10 mg/m^3 ，丙烯醛最高允许浓度（MAC）为 0.3 mg/m^3 。在《化工企业定量风险评价导则》（AQ/T 3046-2013）附录 H 中，由于丙烯醛的毒性和刺激性均高于氯乙烯，其风险管控标准值明显低于氯乙烯。丙烯醛应急响应计划指南（ERPGs）的各级分类 ERPG-1、ERPG-2 和 ERPG-3 值分别为 0.1×10^{-6} 、 0.5×10^{-6} 和 3×10^{-6} ；氯乙烯的 ERPG-1、ERPG-2 和 ERPG-3 值则分别为 500×10^{-6} 、 5000×10^{-6} 和 20000×10^{-6} 。

2.3 现行标准的实施情况和存在问题

氯乙烯和丙烯醛的现行监测标准分别为《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999），本项目即是针对这两项标准方法的修订。

《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）均采用注射器采样、直接进样，经气相色谱-氢火焰离子化检测器（FID）检测，外标法定量。方法操作简单、试剂易得，采用的 FID 检测器性能稳定、线性范围宽，非常适合于固定污染源废气的监测。因此，HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 从发布实施起，配套《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996），发挥了较好地监管作用。

HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 从发布之日起至今，已有二十余年。近年来，随着分析仪器的进步，该方法中存在的问题逐渐暴露。如：填充色谱柱一般为手工填装，重现性差；全玻璃注射器密封性差、样品容易流失；丙烯醛采用纯物质配制标准气体、配制误差较大；单点曲线测定误差较大；“假阳性”样品难以判断等。

由于本项目涉及对 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 的修订，标准编制组专门设计了调查问卷，向全国有检测资质的各级监测站以及第三方检测机构征集标准使用过程中存在的问题及修订建议。从反馈的情况来看，问题主要集中在色谱柱的选择、用注射器采样与配制标准曲线的过程难以控制、丙烯醛标准气体配制难以操作以及复杂样品的定性判断等方面。

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

固定污染源废气方面，仅有美国 EPA Method 106 是针对氯乙烯废气监测方法。该方法使用 Tedlar 或铝箔气袋采样，loop 环（1 mL~5 mL）直接进样，使用 Chromasorb 填充柱或等效柱，FID 检测器测定。EPA 0011 是固定源废气醛酮类化合物的采样方法，配套 Method 8315A 高效液相色谱做为测定方法，采用饱和 DNPH 的盐酸溶液为吸收液，等速采样采集固定源废气样品，样品用二氯甲烷萃取，经溶剂置换为乙腈后用高效液相色谱（HPLC）测定。该方法包括甲醛、乙醛、丙醛等 15 种醛酮类化合物的测定，但由于在酸性条件下，丙烯醛的腈类衍生物不稳定，易发生聚合反应，因此，该方法中指明不包括丙烯醛。在 VOCs 监测方面，EPA Method 0040 为废气样品采集方法，其配套的分析方法为 Method 8260 气相色谱/质谱法。Method 0040 采用 Tedlar 气袋恒流采样，方法中明确适用于氯乙烯。EPA Method 18 为废气中 VOCs 的气相色谱测试方法，该方法属于纲领性方法，未规定具体的样品采集方法、测试过程以及检测器的类型。

环境空气和室内空气方面，EPA TO-2、TO-15 和 TO-17 均为测试 VOC 的方法，其中，TO-2 采用碳分子筛吸附采样，TO-15 为罐采样，TO-17 为吸附剂采样，均采用气相色谱质谱分析，但 3 个方法中仅 TO-2 明确适用于氯乙烯，其他 2 个方法未指明具体的目标物。EPA TO-5 和 TO-11 均为环境空气中醛酮类化合物的测试方法，两个方法均包括丙烯醛。其中，TO-5 用 DNPH 的盐酸溶液（吸收管内需加有等体积异辛烷）作为吸收液采集环境空气，采样后用二氯甲烷/正己烷混合溶剂萃取，萃取液浓缩后，溶剂转换为甲醇后用 HPLC 测定；TO-11 采用涂敷 2,4-二硝基苯肼的小柱吸附环境空气中的醛酮类化合物，乙腈淋洗后用 HPLC 法测定。国际标准化组织 ISO 16000-3: 2001 是测定室内空气中醛酮类化合物，测试过程与 EPA TO-11 类似。

职业卫生方面，美国 OSHA（职业安全与卫生条例管理局）NOISH 1007 和 2501 方法分别为氯乙烯和丙烯醛的分析方法。其中，NOISH 1007 采用活性炭吸附二硫化碳解吸，气相色谱/FID 检测，NOISH 2501 采用涂渍羟甲基吡啶的 XAD-2 吸附甲苯解吸，气相色谱/氮选择性检测器检测。

以上方法的具体指标见表 5。

表 5 国外氯乙烯和丙烯醛相关分析方法比较

序号	标准名称	标准编号	适用范围	测试过程	最低检出浓度
1	Determination of vinyl chloride emissions from stationary sources	EPA Method 106	废气中的氯乙烯	气袋或 250 mL 玻璃瓶采样，loop 环直接进样，80/100 目 Chromasorb 102 色谱柱分离，GC/FID 检测。采气 50 L~100	0.02 $\mu\text{mol/mol}$

				L, 样品保存时间不超过 72 h, 铝箔袋只能保存 24 h。	
2	Sampling of principal organic hazardous constituents from combustion sources using Tedlar® bags	EPA Method 0040	废气中的有害有机物, 且指明适用于氯乙烯, 未指明适用于丙烯醛	Tedlar 气袋采样, 采样体积 25 L~35 L, 配套的分析方法为 Method 5030 和 Method 8260。样品保存时间不超过 72 h, 且规定降解损失不得超过 20%。	0.11 $\mu\text{mol/mol}$
3	Purge-and-trap aqueous samples	EPA Method 5030	废气中的 VOCs, 指明适用于氯乙烯和丙烯醛	吹扫/捕集进入分析设备, 仪器, 配套的分析方法为 Method 8260。	—
4	Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)	EPA Method 8260C	VOCs 样品的测定, 指明适用于氯乙烯和丙烯醛	样品经吹扫/捕集后, 进入气相色谱, 质谱检测。	氯乙烯 0.17 $\mu\text{g/L}$
5	Method for the determination of aldehydes and ketones in ambient air using high performance liquid chromatography (HPLC)	EPA Method TO-5	环境空气中醛酮类化合物, 指明适用于丙烯醛	用 DNPH 的盐酸溶液(吸收管内需加有等体积异辛烷)作为吸收液采样, 二氯甲烷/正己烷混合溶剂萃取, 浓缩后溶剂转换为甲醇, HPLC 检测。	1 ppbv~2 ppbv
6	Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC)	EPA Method TO-11	环境空气中醛酮类化合物, 指明适用于丙烯醛	用涂敷 2,4-二硝基苯肼的小柱采样, 乙腈淋洗, HPLC 检测。	—
7	Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially prepared canisters and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)	EPA Method TO-15A	环境空气中 VOC, 未指明适用于氯乙烯和丙烯醛	罐采样冷阱或吸附剂浓缩热脱附/GC-MS 检测	—
8	Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes	EPA Method TO-17	环境空气中 VOC, 未指明适用于氯乙烯和丙烯醛。	吸附管采样/热脱附/GC-MS 检测	—
9	Vinyl chloride	NOISH 1007	作业场所中的氯乙烯	以 0.005 L/min 采样 0.07 L-5 L 于 150 mg/150 mg 椰壳活性炭, 1 mL CS_2 静置 30 min 解析, GC-FID 检测。	2 μg
10	Acrolein	NOISH 2501	作业场所中的丙烯醛	以 0.01- 0.1 L/min 采样 13 L-48 L 于 120 mg/60 mg 涂渍羟甲基哌啶的 XAD-2 吸附管, 2 mL 甲苯超声 45 min 解析, GC-氮选择性检测器检测。	3 μg

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 氯乙烯相关方法

固定污染源废气方面, 涉及氯乙烯标准方法包括:《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》(HJ/T 34-1999)、《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)

和《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》（HJ 1006-2018）。其中，HJ/T 34-1999 为本项目修订的标准，HJ 732-2014 仅为采样方法，HJ 1006-2018 采用气袋采样 GC/电子捕获检测器（ECD）检测 14 种挥发性卤代烃。山东省地方标准《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 气袋/真空瓶采样-气相色谱/质谱法》（DB37/T 4433-2021）采用真空瓶或气袋采样、定量环进样，经 GC 分离、MS 检测，氯乙烯检出限为 0.1 mg/m³。

环境空气方面，《环境空气 挥发性有机物的测定罐采样 气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）采用苏玛罐负压采样加上冷冻预浓缩处理样品，GC-MS 检测，氯乙烯最低方法检出限为 0.1 µg/m³。

职业卫生方面，相关标准分析方法为《工作场所空气有毒物质测定 第 78 部分：氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯》（GBZ/T 300.78-2017）方法。该方法采用 100 mg 活性炭管采集样品、热解吸后进入气相色谱 FID 检测，氯乙烯的方法检出限为 0.3 mg/m³。

以上氯乙烯的相关标准方法的具体指标见表 6。

表 6 国内氯乙烯相关标准分析方法比较

序号	标准名称	标准编号	原理	测试过程	方法检出限
1	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T 34-1999	注射器采样、直接进样、GC/FID 检测。	进样量 3 mL、OV-17 填充色谱柱	0.08 mg/m ³
2	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ 732-2014	气袋采样	真空箱气袋直接采样	—
3	固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法	HJ 1006-2018	气袋采样、直接进样、GC/ECD 检测。	进样量 1.0 mL、聚乙二醇 0.53 mm 毛细管色谱柱	0.3 mg/m ³
4	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 气袋/真空瓶采样-气相色谱/质谱法	DB37/T 4433-2021	用真空瓶或气袋采集，定量环进样，GC-MS 检测。	进样量 1.0 mL、DB-624 毛细管色谱柱	0.1 mg/m ³
5	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759-2023	罐采样、预浓缩、GC-MS 检测。	苏玛罐负压采样，液氮冷冻浓缩、质谱检测，取样量 300 mL。	0.1 µg/m ³
6	工作场所空气有毒物质测定 第 78 部分：氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯 热解吸-气相色谱法	GBZ/T 300.78-2017	活性炭管采集、热解吸 GC/FID 检测。	采用 100 mg 活性炭管、采样体积 200 mL/min 采集 15 min 或 50 mL/min 采集 2 h~8 h、FFAP 柱。	0.3 mg/m ³

3.2.2 丙烯醛相关方法

固定污染源废气方面，涉及丙烯醛标准方法包括：《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）、《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）和《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》（HJ 1153-2020）。其中，HJ/T 34-1999 为本项目修订的标准，HJ 732-2014 仅为采样方法，HJ 1153-2020 采用 DNPH 盐酸溶液采样液相色谱测定 12 种醛酮类化合物。

环境空气方面，涉及丙烯醛标准方法包括：《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》（HJ 683-2014）、《环境空气 挥发性有机物的测定罐采样 气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）和《环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》（HJ 1154-2020）。其中，HJ 759-2023 是采用苏玛罐负压采样加上冷冻预浓缩处理样品，GC-MS 检测，丙烯醛最低方法检出限为 0.1 µg/m³。HJ 683-2014 和 HJ 1154-2020 均为液相色谱法测定，不同之处在于 HJ 683-2014 填充了涂渍 DNPH 硅胶吸附管采样，而 HJ 1154-2020

采用 DNPH 盐酸溶液采样，丙烯醛的方法检出限分别为 0.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.002 mg/m^3 。

职业卫生方面，相关标准分析方法为《工作场所空气有毒物质测定脂肪族醛类化合物》（GBZ/T 160.54-2007）。该标准采用注射器采样、直接进样、气相色谱 FID 检测，丙烯醛的方法检出限为 1 mg/m^3 。

另外，由于醛酮化合物来源广泛，在环保、汽车、卷烟以及作业场所等领域均发布了相关的测试标准。车内空气的标准测试方法为《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》（HJ/T 400-2007），该方法也采用涂渍 DNPH 硅胶管采样、乙腈洗脱、液相色谱法测定，技术路线与 HJ 683-2014 基本相同。由于丙烯醛存在于卷烟烟气中，烟草中丙烯醛也有相应的标准测定方法。《卷烟 主流烟气中主要羰基化合物的测定酮类物质采样测定 高效液相色谱法》（YC/T 254-2008）是采用 2,4-二硝基苯肼（DNPH）处理过的玻璃纤维滤片采集样品，液相色谱法测定包括丙烯醛在内的 8 种羰基化合物。

近几年，环保部门也制订了关于土壤和沉积物以及固体废物中丙烯醛的相关标准方法，分别为《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法》（HJ 679-2013）和《固体废物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法》（HJ 874-2017），这两个标准均采用气相色谱 FID 检测。

以上丙烯醛相关标准方法的具体指标见表 7。

表 7 国内丙烯醛相关标准分析方法比较

序号	标准名称	标准编号	原理	测试过程	方法检出限
1	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	HJ/T 36-1999	注射器采样、直接进样、气相色谱 FID 检测。	进样 1.0 mL、GDX-502 填充色谱柱	0.1 mg/m^3
2	固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法	HJ 732-2014	气袋采样	真空箱气袋直接采样	—
3	固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 1153-2020	在酸性介质中与吸收液中的 2,4-二硝基苯肼（DNPH）反应，生成稳定的 2,4-二硝基苯腙类衍生物，用二氯甲烷/正己烷溶剂萃取、浓缩后，用高效液相色谱仪分离，紫外或二极管阵列检测器检测。	采集 20 L 样品，吸收液用二氯甲烷或二氯甲烷-正己烷混合溶液萃取，浓缩至近干，更换溶剂为乙腈，定容至 10.0 mL，进样量 10 μl ，丙烯醛采用工作曲线定量。	0.01 mg/m^3
4	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683-2014	涂渍 DNPH 的采样管采样，生成稳定的腙类衍生物，乙腈洗脱后，用高效液相色谱仪的紫外或二极管阵列检测器检测。	0.2 L/min ~ 1.0 L/min 的流量，采样 5 L~100 L，采样管乙腈洗脱，定容至 5.0 mL，进样量 10 μl	0.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
5	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759-2023	罐采样、预浓缩、GC-MS 检测。	苏玛罐负压采样，液氮冷冻浓缩、质谱检测，取样量 300 mL。	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
6	环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法	HJ 1154-2020	同 HJ 1153-2020	0.3 L/min ~ 0.5 L/min 的流量，采样 1 h，吸收液用二氯甲烷或二氯甲烷-正己烷混合溶液萃取，浓缩至近干，更换溶剂为乙腈，	0.002 mg/m^3

序号	标准名称	标准编号	原理	测试过程	方法检出限
				定容至 2.0 mL，进样量 10 μ L。	
7	工作场所空气有毒物质测定脂肪族醛类化合物	GBZ/T 160.54-2007	注射器采样、直接进样、GC/FID 检测。	进样 1.0 mL、GDX-502 填充色谱柱	0.1 mg/m ³
8	车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法	HJ/T 400-2007	同 HJ 683-2014	同 HJ 683-2014	—
9	卷烟 主流烟气中主要羰基化合物的测定 酮类物质采样测定 高效液相色谱法	YC/T 254-2008	采用 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 处理过的玻璃纤维滤片采集样品，液相色谱法测定。	按照 GB/T 19609 的规定收集 2 支卷烟的总颗粒物，50 mL 2%吡啶/乙腈溶液萃取机械振荡过滤后上机分析。	55.1 ng/支
10	土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法	HJ 679-2013	样品在顶空瓶内加热平衡后 GC/FID 检测。	取 2 g 样品、聚乙二醇 0.53 mm 毛细管色谱柱	0.4 mg/kg
11	固体废物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法	HJ 874-2017	样品在顶空瓶内加热平衡后 GC/FID 检测。	取 2 g 样品、聚乙二醇+50%苯基/50%二甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱	0.3 mg/kg /0.05 mg/L

3.3 文献资料研究

由于氯乙烯和丙烯醛均属于有毒有害挥发性有机物，因此，测试技术一般与其他毒害性 VOCs 物质相结合。近些年 VOCs 综合指标是废气的监测重点，对于氯乙烯和丙烯醛的单项研究不多。其中，北京市生态环境监测中心曾作为本项目承担单位，对环境空气和废气中的氯乙烯和丙烯醛的测试做了较为细致的研究，建立了实验室内的方法性能指标，但由于缺少实际样品的测试，方法的适用性未能得到进一步验证^[10]。

目前查到的氯乙烯和丙烯醛的相关研究分析方法的具体情况见表 8。

表 8 氯乙烯和丙烯醛相关研究的分析方法

序号	文献名称	测试过程	方法检出限
1	《环境空气和废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法》编制说明及标准草案 ^[10]	针筒采样、手动进样，DB-FFAP 毛细管柱分离、FID 检测。	氯乙烯和丙烯醛检出限分别为 0.132 mg/m ³ 和 0.120 mg/m ³ 。
2	气相色谱法测定环境空气与废气中氯乙烯 ^[11]	以活性炭吸附采集后，用二硫化碳解吸，直接经聚乙二醇 6000 不锈钢填充柱分离，FID 检测。	采样体积为 5 L，方法检出限为 0.15 mg/m ³ 。
3	Carboxen1000 吸附热解吸气相色谱法测定空气中氯乙烯 ^[12]	Carboxen1000 吸附管吸附，经热解吸后 GC/FID 检测。	采样体积为 1.5 L，方法检出限为 0.02 mg/m ³ 。
4	气相色谱法测定空气和废气中氯乙烯的改进 ^[13]	采用活性炭吸附-二硫化碳解吸，INNOWAX 毛细管柱分离，GC/FID 检测。	采样体积为 10L 时，最低检出浓度为 0.009 mg/m ³ 。
5	4-己基间苯二酚分光光度法测定大气中的丙烯醛 ^[14]	乙醇：饱和三氯醋酸：氯化汞溶液：4-己基间苯二酚溶液（50:50:2:1）混合溶液吸收采样，4-己基间苯二酚显色，604 nm 下测定。	1.68 μ g/10 mL
6	空气中几种醛类化合物分别测定方法研究 ^[15]	用硫酸、硝酸混合液浸渍 DNP 的硅胶管采样，2 mL 乙腈超声洗脱，液相色谱分析。	0.0403 mg/m ³

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环境标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠，满足各项方法特征指标的要求，在不少于 6 家实验室开展方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。
- (3) 标准修订参考我国的相关研究成果、以及 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 在使用中的反馈，并兼顾我国现有监测机构的监测能力和实际情况。
- (4) 方法标准内容完整，表述准确，编写规范，易于理解，便于实施。适合我国国情，具有科学性、普遍适用性和可操作性，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

本项目是对《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）两项标准的修订。标准编制组主要根据国内外废气排放标准要求，结合我国仪器设备现状和检测能力水平，制定气相色谱法测定固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯乙烯和丙烯醛的标准分析方法。选择方便、合适的大气采样方法，使用较为普及的气相色谱/氢火焰离子化检测器法测定固定污染源和无组织排放监控点空气中氯乙烯和丙烯醛。标准制定的技术路线为：在对国内外文献调研以及 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 使用情况调查的基础之上，通过一系列实验建立完善的样品采集与保存方法、样品分析条件，进行方法验证，建立与优化方法性能指标参数及质量保证和质量控制等方面的内容，确保标准的科学性、规范性和可操作性，具体过程见图 1。

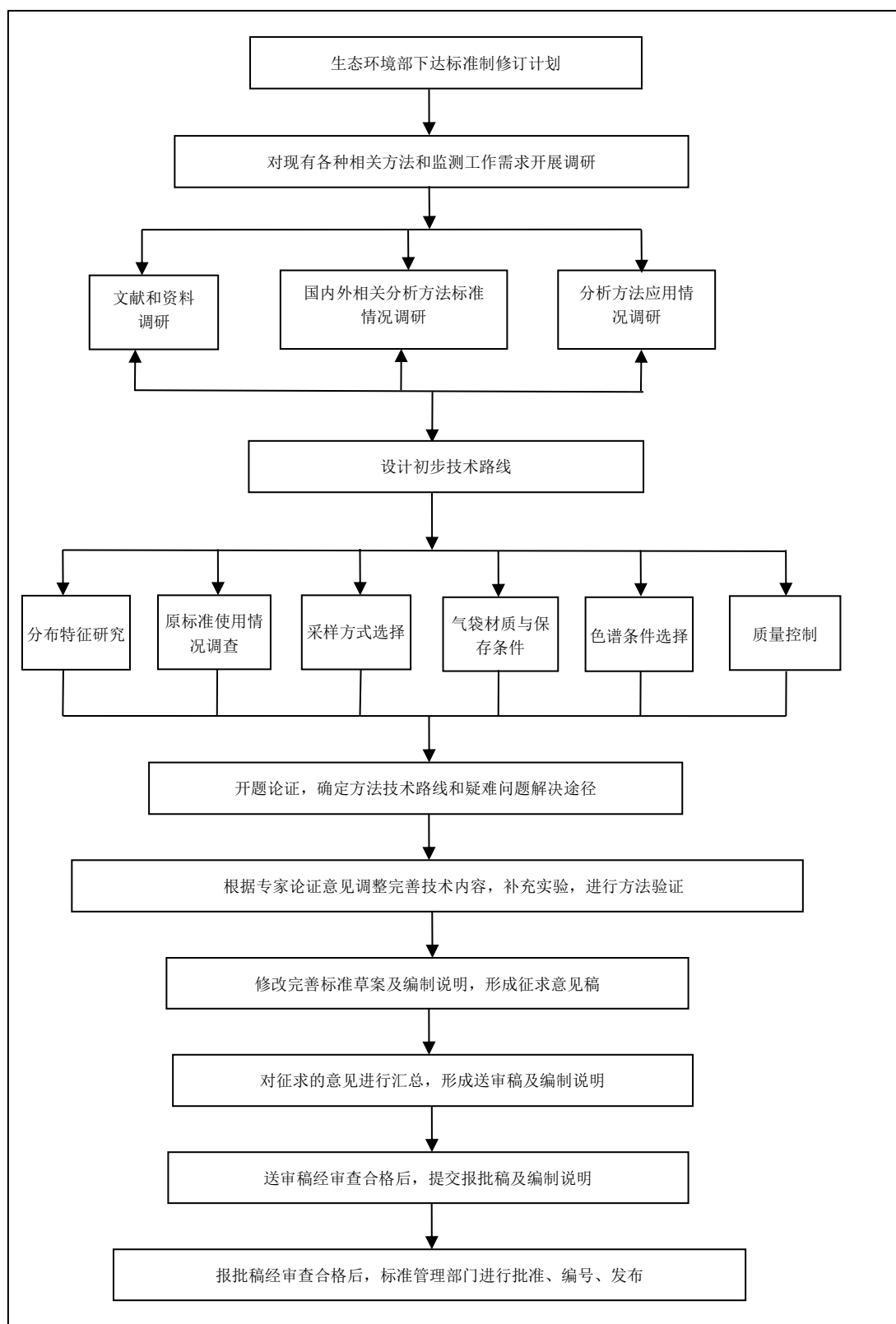


图 1 标准制修订技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准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氯乙烯和丙烯醛的测定。

《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中氯乙烯和丙烯醛的最高允许排放浓度分别为 36 mg/m³ 和 16 mg/m³，无组织排放监控浓度限值分别为 0.75 mg/m³ 和 0.50 mg/m³；《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）中，氯乙烯和丙烯醛的最高允许排放浓度分别为 1 mg/m³ 和 3 mg/m³；《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016）中氯乙烯最高允许排放浓度和无组织排放监控浓度限值分别为 10 mg/m³ 和 0.15 mg/m³。根据方法验证结果，统计确定方法检出限，同时规范操作步骤以保证方法的精密度和正确度，以期本标准方法能够适用于上述排放标准。

研究内容包含标准的适用对象、详细操作步骤和注意事项，方法检出限、测定下限、精密度、正确度等性能参数以及质量保证质量控制的要求等。

5.2 方法原理

使用气袋采集样品，直接进样，经色谱柱分离后，氢火焰离子化检测器测定。根据与标准物质的保留时间比较定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

标准研究过程中的主要试剂和材料有标准气体、高纯氮气、空气、氢气等。具体为：

5.3.1 氯乙烯（C₂H₃Cl）标准气体。

气体的摩尔分数为 100 μmol/mol，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa。有证环境标准气体，不确定度不大于 2%，或为目前所能达到的最小不确定度。

考虑到固定污染源废气样品浓度范围跨度较大、存在高浓度样品分析的需求，且考虑到经济成本与技术可行性，本标准设计的标准气体浓度为 100 μmol/mol。由于氯乙烯与丙烯醛从环境来源与排放标准上均不相同，在实际测试过程中一起测试的情景不多，且两种物质活性差异较大，因此，选择了单组分气体配制。

5.3.2 丙烯醛（C₃H₄O）标准气体。

气体的摩尔分数为 100 μmol/mol，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa。有证环境标准气体，不确定度不大于 2%，或目前所能达到的最小不确定度。

存放丙烯醛气体的钢瓶应进行惰性化处理。

5.3.3 载气：氮气，纯度≥99.999%。

5.3.4 燃烧气：氢气，纯度≥99.99%。

5.3.5 助燃气：空气，经变色硅胶除湿和脱烃管除烃，或经 5Å 分子筛净化的无油压缩空气。

5.4 仪器和设备

固定污染源有组织排放废气样品的采集选择常用的固定污染源气态污染物采样设备，采样设备符合 GB/T 16157 和 HJ 397 中的相关性能要求，样品采集在气袋中，真空采样箱符合 HJ 732 性能要求。固定污染源无组织排放监控点空气的采集选择常用的空气采样器，采样设备符合 HJ 194 性能要求，样品存放同废气样品。分析仪器为气相色谱仪，具体要求如下：

5.4.1 烟气采样器： 采样流量范围 0.1 L/min~1.0 L/min，采样管为硬质玻璃或氟树脂材质，应具备加热和保温功能，采样管加热温度不低于 120℃，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 要求。采样前应对烟气采样器流量进行校准，在现场采样前应检查采样系统的气密性，目前市场上商品化的烟气采样仪均能满足上述规范的要求。

5.4.2 连接管： 聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯膜的硅橡胶管。

5.4.3 真空采样箱：主要包括负压舱体、抽气泵、流量测量与控制设备等。舱体能够容纳 1 L~10 L 的薄膜气袋，且抽气泵至少能够提供 0.1 L/min~1.0 L/min 的流量。其他性能和技术指标应符合 HJ 732 相关要求。

5.4.4 气袋：聚氟乙烯 PVF 材质或同等级的薄膜气袋，采样气袋的容积至少 1L，根据分析方法所需的最少样品体积来确定采样气袋的容积规格。用于制备气体标准品及采集样品。

5.4.5 样品保存容器：具有避光保温功能的容器。

5.4.6 气相色谱仪：具有毛细管分流/不分流进样口，具备载气恒流或恒压功能，柱箱可程序升温，配备氢火焰离子化检测器（FID），可配备带定量环的六通阀。

5.4.7 色谱柱：30 m（长）×0.53 mm（内径）×1.0 μm（膜厚），固定液为聚乙二醇，或其他等效色谱柱。

5.4.8 气体稀释装置：稀释倍数至少可达到 1000 倍，质量流量计流量精度≤3%。管路需经惰性化处理，不得吸附目标化合物。

5.4.9 样品加热箱：可将气态样品加热至 100 °C 以上的加热容器。

5.4.10 注射器：1 mL，具有良好气密性、全玻璃材质。

5.4.11 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

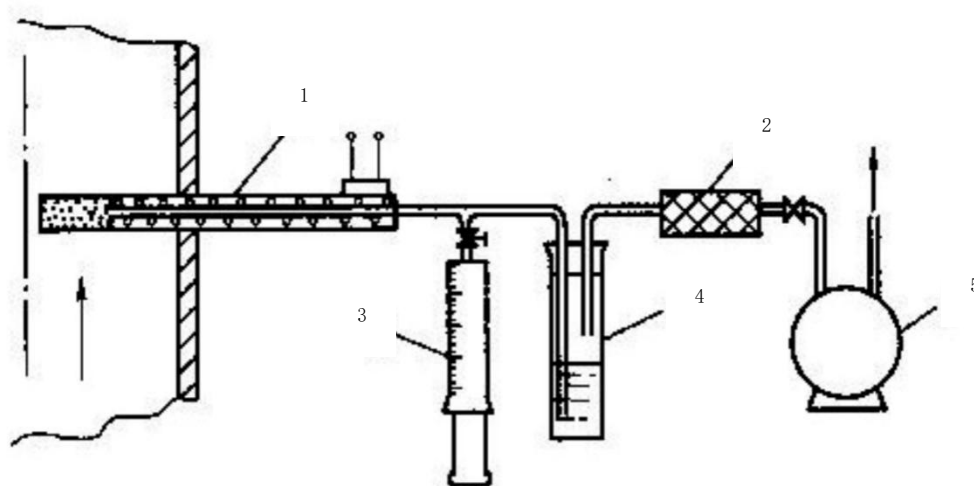
5.5.1 样品采集

（1）原标准的采样装置

a. 固定污染源废气样品采集

《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）中，对于固定污染源废气采样均采用 100 mL 全玻璃注射器。

注射器采样系统见图 2。



1——加热采样管；2——过滤器；3——注射器；4——洗涤瓶；5——抽气泵。

图2 注射器采样系统

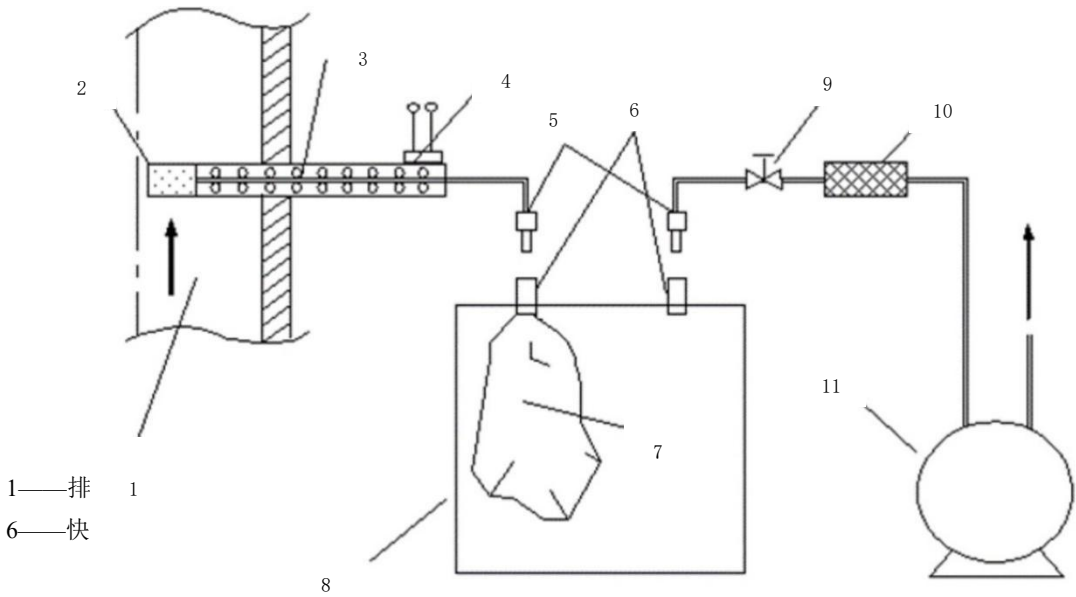
b. 无组织排放监控点空气样品采集

对于无组织排放监控点空气的采样，HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 均采用注射器采集样品。

(2) 本项目的采样装置

a. 固定污染源废气样品采集

近些年，由于采气袋的普及以及《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）的实施，气袋采样已成为固定污染源废气中挥发性有机物主流的采样方式。由于注射器密封较差（见 5.5.4），且对丙烯醛具有吸附效应（见 5.5.4）。因此，本项目采用气袋采样系统。气袋采样系统主要由可加热的采样管、快速接头、真空采样箱和抽气泵组成，见图 3。



固定污染源废气采样位置、采样频次和采样时间的确定和采样操作按照 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ 732 和 HJ 1405 中有关规定执行。开启加热采样管电源，采样时将采样管加热并保持在 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ （有防爆安全要求的除外），采样气袋须用样品气清洗至少 3 次，结束采样后，样品立即放入样品保存容器保存，直至样品分析时取出。

b. 无组织排放监控点空气样品采集

无组织排放监控点位布设、监控点数目、采样频次、采样时间，以及采样操作执行 HJ/T 55 和 HJ 194 的相关规定。

采样时，将气袋与真空采样箱连接，启动抽气泵。待气袋充满后关闭抽气泵，取出采样袋密封。

5.5.2 采样管

HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 中对于采样管的材质要求为不锈钢、硬质玻璃或氟树脂材质的采样管，并附有可加热至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的保温夹套。对于采样过程是否需要加热未能明确。考虑到丙烯醛具有一定的水溶性，为避免废气中的水分在采样管中冷凝，现将采样管加热予以明确，要求采样时应将采样管加热并保持在 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.5.3 取样装置

(1) 原标准的取样装置

HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 的取样装置均采用全玻璃注射器。全玻璃注射器价格低廉、

操作方便。为修订本项目两个标准的取样装置，标准编制组购置了 100 mL 全玻璃注射器。首先按照《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）中的规定，对注射器进行漏气检查。检查过程为：用水将注射器活栓润湿后，吸入空气至刻度 1/4 处，用橡皮帽堵严进气孔，反复把活栓推进拉出几次，如活栓每次都回到原来的位置，可视为不漏气。标准编制组对全部购买的全玻璃注射器均采用此方法进行了漏气检查，发现所购置的同批次的注射器基本上均能满足此项要求。在实验过程中发现，即使通过了上述漏气检查的注射器，但在使用过程中依然存在漏气现象，且部分注射器漏气十分严重。标准编制组选择通过上述漏气检查的全玻璃注射器，进一步参照《室内环境空气质量监测技术规范》（HJ/T 167-2004）对注射器的气密性进行检查，检查过程为：将注射器吸入 100 mL 空气，内芯与外筒间滑动自如，用橡胶帽封好进气口，垂直放置 24 h，剩余空气应不小于 60 mL。经试验发现，实验室购置的全玻璃注射器中，仅有少数的注射器符合 HJ/T 167-2004 规定的气密性要求。

（2）本标准的取样装置

注射器密封性较差，样品保存效果较差（见 5.5.4）。与之相比，目前已被广泛采用的气袋不仅能够做到很好的密封性，而且样品保存效果较好（见 5.5.4），同时采气袋价格适中、便于携带，现场采样过程中若发生气袋因破损而泄漏时，也易被发现。因此，本项目采用气袋作为取样装置。

5.5.4 样品保存

（1）玻璃注射器

《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）中均采用全玻璃注射器或铝箔复合膜气袋进行样品的保存。在样品保存环节，HJ/T 34-1999 中规定“采集好的样品应避免受热和避光保存，并应于采样后两天内分析完毕”，HJ/T 36-1999 中规定“无组织排放样品应于 4 h 内分析完毕；有组织排放样品应避光保存，于 48 h 内分析完毕”。

选择气密性检查合格的全玻璃注射器对氯乙烯和丙烯醛气体的稳定性分别进行研究。实验考察了 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 及 0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度水平的氯乙烯和丙烯醛的标气在全玻璃注射器中 4 h 内的稳定性，见表 9。由表 9 可知，虽然低浓度水平（0.20 $\mu\text{mol/mol}$ ）下，氯乙烯标气在 48 h 保存时间内有一些衰减，但与丙烯醛相比，4 种浓度的氯乙烯标气下在 4 h 和 48 h 下，均呈现出较好的稳定性。丙烯醛 0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 和 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度的标气在 4 h 后浓度分别降低了 13.2%和 18.0%，丙烯醛标气的浓度在玻璃注射器中存放 4 h 后降低明显；丙烯醛 2.00 $\mu\text{mol/mol}$ 标气浓度 48 h 后降至为初始浓度的 30%左右，损失了约 70%；丙烯醛 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 标气 48 h 后降至为初始浓度的 19%左右，损失了近 81%。由此可见，即使在气密性良好的玻璃注射器中，丙烯醛浓度仍然下降的非常明显，这可能与丙烯醛活性强、与玻璃发生吸附反应有关。故现行丙烯醛标准中“无组织排放样品应于 4 h 内分析完毕；有组织排放样品应避光保存，于 48 h 内分析完毕”不适用于玻璃注射器中保存。若样品存放于玻璃注射器中，无论是高浓度还是低浓度的丙烯醛样品，都应尽快分析完毕（4 h 内）。

表 9 氯乙烯和丙烯醛在全玻璃注射器中的稳定性

化合物名称	气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	4 h 后回收率 (%)	48 h 后回收率 (%)
氯乙烯	0.20	96.2	81.5
	1.00	98.7	84.1
	2.00	98.5	87.2
	10.0	98.8	88.3
丙烯醛	0.20	82.0	—
	1.00	86.8	—

	2.00	—	29.9
	10.0	—	18.9

(2) 气袋

经调研，标准编制组选取了聚氯乙烯（PVF）和聚乙烯醇（PVA）两种性能较好、并广泛使用的气袋，分别采用标准气体和实际样品开展了样品保存实验。

a. 标准气体保存实验

分别配制不同浓度的氯乙烯和丙烯醛混合标准气体置于不同材质的气袋中。考虑到目前国产 PVF 材质气袋品牌较多，选择了两个国产品牌的气袋，表 10 为采用国产 PVF 气袋进行保存实验实验的测试结果。由表 10 可知，氯乙烯 0.50 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 2 个浓度水平的标气在所有品牌 PVF 气袋中 72 h 内浓度衰减在 5%以内；丙烯醛 0.50 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 2 个浓度水平的标气在品牌 1 气袋中 72 h 内浓度衰减也在 5%以内无明显变化，在品牌 2 气袋中 48 h 内浓度衰减在 20%以内。

根据征求意见稿评审会专家意见，标准编制组又购买了 3 个品牌的 PVF 气袋进行了样品保存实验。若以第一天的测试结果为 100%，样品保存 48 小时后，氯乙烯和丙烯醛的回收率范围为 94.3%~101%和 86.7%~91.5%；样品保存 72 小时后，氯乙烯和丙烯醛的回收率范围为 87.7%~98.2%和 78.6%~85.2%。

表 10 氯乙烯和丙烯醛标气在 PVF 气袋中浓度衰减情况 单位：%

化合物名称	品牌	气体样品浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	保存时间					
			0 h	24 h	2 d	3 d	5 d	7 d
氯乙烯	品牌1	0.50	100	99.8	99.6	99.0	94.3	91.2
		10.0	100	101	103	99.5	96.8	92.5
	品牌2	0.50	100	101	99.5	99.1	95.6	89.2
		10.0	100	99.5	101	98.9	94.1	88.7
丙烯醛	品牌1	0.50	100	99.6	99.0	95.6	91.6	87.3
		10.0	100	102	99.2	96.8	94.7	90.1
	品牌2	0.50	100	95.8	91.8	83.2	—	—
		10.0	100	93.1	81.4	73.7	—	—

氯乙烯及丙烯醛气体在 PVA 气袋中的保存情况见表 11。由表 11 可知，氯乙烯和丙烯醛 0.50 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 2 个浓度水平的标气在 72 h 内浓度无明显变化。

表 11 氯乙烯和丙烯醛标气在 PVA 气袋中浓度衰减情况 单位：%

化合物名称	气体样品浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	保存时间							
		0 h	24 h	2 d	3 d	4 d	5 d	9 d	15 d
氯乙烯	0.50	100	101	102	97.8	93.6	91.3	84.5	78.6
	10.0	100	102	103	99.1	94.5	92.5	85.6	81.0
丙烯醛	0.50	100	103	98.8	98.1	91.1	86.3	78.2	68.3
	10.0	100	101	99.1	98.3	93.7	89.6	79.6	70.9

从以上实验结果来看，不同品牌 PVF 或 PVA 材质的气袋氯乙烯和丙烯醛分别在 72h 和 48h 内基本能够保证回收率在 80%以上。因此，本标准规定，采集的氯乙烯和丙烯醛样品应分别在 72h 和 48h 完成分析。

b. 实际样品保存实验

氯乙烯废气样品在一家氯碱生产企业排气筒采集，现场测试该排气筒的废气含湿量为 8.5%。为进一步确认采样装置是否需要除水，进行了除湿采样的对比实验。同时，为了确

认铝箔复合薄膜材质气袋的保存效果，采用了 PVA 和铝箔复合薄膜两种材质气袋保存样品，采集的样品在存放过程中的浓度衰减情况见表 12。从表 12 可知，PVA 材质气袋在 3d 的保存时间内，氯乙烯浓度基本未降低；且随着保存时间的增加，PVA 材质气袋的保存效果明显优于铝箔复合薄膜材质气袋。

表 12 氯乙烯实际样品保存浓度衰减情况 单位：%

气袋材质		保存时间		
		20 h	2 d	3 d
PVA	冷凝	100	99.8	98.6
	未冷凝	100	101	98.2
铝箔复合薄膜		100	72.5	68.3

丙烯醛废气样品在一家用丙烯氧化法生产丙烯醛的企业排气筒采集。现场监测废气含湿量为 1.73%，所以样品采集过程中未使用冷凝装置。铝箔复合薄膜材质与 PVA 材质中丙烯醛浓度衰减情况见表 13。从表 13 可知，PVA 材质气袋在 2 d 的保存时间内，丙烯醛浓度基本未降低，而铝箔复合薄膜材质气袋保存效果明显差于 PVA 材质气袋。

表 13 丙烯醛实际样品保存浓度衰减情况 单位：%

气袋材质		保存时间		
		6 h	1 d	2 d
PVA		100	102	101
铝箔复合薄膜		100	56.3	41.2

基于以上实验结果，气袋保存效果明显优于全玻璃注射器。因此，气袋样品在常温下保存，氯乙烯和丙烯醛分别应在 72 h 和 48 h 内完成分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 进样方式

《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）中均采用 1 mL 注射器进样分析，但未指明注射器是否为气密性。实验比较了气密性注射器和非气密性注射器的进样效果，在进样重现性方面气密性注射器明显优于非气密性注射器。目前，气密性注射器已较为普及，价格适中，经重复进样发现，采用手动气密性注射器进样的重现性可满足方法要求。另外，定量环进样目前在实验室也较为普及，在本项目的方法验证过程中，验证实验室也有采用定量环进样的，进样效果也十分理想。

5.6.2 标准气的配制与稀释

现行标准是直接购置商品化标准气或自行配制标气的方式获得标准气，其中 HJ/T 34-1999，是使用商品化氯乙烯标准气；HJ/T 36-1999 通过蒸馏获得丙烯醛溶液，然后采用玻璃配气瓶配制丙烯醛标气。标准编制组通过购置丙烯醛有证标准溶液，然后用大玻璃配气瓶自行配制标气，结果发现：配制过程较为繁琐、不易控制，且环境不友好。标准编制组建议直接使用丙烯醛商品化标准气，以确保方法的重现性好，可操作性强，易于标准化。

标准编制组进一步对标准气体的稀释方式进行了研究：

(1)全玻璃注射器稀释配气。对 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 丙烯醛标准气体进行稀释，用 100 mL 玻璃注射器（事先放置一聚四氟乙烯小片）抽取一定体积的氮气，用硅橡胶帽密封注射口，再

用另一玻璃注射器抽取一定体积配制好的丙烯醛标准气,通过硅橡胶帽,定量注入到 100 mL 注射器中,配制 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的丙烯醛标气。实验数据如下:

表 14 注射器稀释配气的精密度

化合物名称	配气次数	测定浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	相对平均偏差
丙烯醛	1	0.86	0.80	4.1%
	2	0.76		
	3	0.77		
	4	0.80		

由表 14 可知,注射器 4 次稀释配气的浓度相对平均偏差为 4.1%,证明采用注射器稀释配气平行性较好。但在操作过程中发现,全玻璃注射器密封性较难保障,一人难以独立操作。因此,不建议采用。

(2)气体稀释仪配制标气。稀释仪稀释配气是目前应用较为广泛的配气方法。标准编制组尝试用两种不同型号的稀释仪进行配气研究。实现发现,当未用惰性化管路时,稀释配制 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 丙烯醛的标气,响应很低;当改为惰性化管路时,丙烯醛响应增加,标气配制的曲线良好。这可能与丙烯醛活性高,被管路吸附有关,故丙烯醛稀释配气时需采用聚四氟的管路及惰性化的表头。由于氯乙烯和丙烯醛是有毒有害气体,且丙烯醛为高毒性气体,采用气体稀释仪配气简单易行,也可有效降低实验人员的安全风险。

5.6.3 色谱柱选择

HJ/T 34-1999 采用 OV-17 填料的填充色谱柱定量, GDX-105 填充柱定性; HJ/T 36-1999 采用 GDX-502 的粒径为 60 目~80 目定量, 聚乙二醇填充柱定性。标准编制组为了比较与原标准的差异,定制了 OV-17 和 GDX-502 两根填充色谱柱。从本项目调研问卷反馈的情况来看,色谱柱的选择是目前针对执行 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 的主要问题之一,目前参与调查的单位均使用的是毛细管色谱柱,色谱柱的类型包括 DB-FFAP (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.00 μm)、DB-624 (30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1.80 μm)、HP-Innowax (30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1.00 μm)、DB-WAX (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.50 μm)、DB-1 (60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1.40 μm)等。氯乙烯和丙烯醛均具有一定的极性,且丙烯醛极性较强,目前已发布的土壤和固体废物中丙烯醛的监测方法均采用 100%聚乙二醇色谱柱。因此,标准编制组选用了 WAX 色谱柱作为首选色谱柱。其次,考虑到色谱法需要采用不同极性的色谱柱辅助定性,辅助定性的色谱柱应与分离色谱柱极性差异较大,因此采用非极性的 DB-1 色谱柱作为辅助定性色谱柱。在色谱柱规格上,内径 0.32 mm 的色谱柱分离性能优于 0.53 mm 色谱柱,但 0.53 mm 色谱柱具有柱容量大、可使用小分流比的特点,因此本项目主分离柱选用 DB-WAX 色谱柱,规格为 30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1.0 μm ;辅助定性选用 DB-1 色谱柱,规格为 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.0 μm 。

(1) 采用填充色谱柱的出峰情况

根据 HJ/T 34-1999,标准编制组定制了 3% OV-17 不锈钢填充柱,尺寸为 2 m $\times$ 4 mm,温度上限 280℃。参照 HJ/T 34-1999 设置仪器条件参数为:进样口温度 160℃、柱温 35℃、检测器温度 160℃、H₂流量 40 mL/min、空气流量 400 mL/min、柱流量 35 mL/min、进样体积 1.0 mL,在以上色谱条件下 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度的氯乙烯不出峰。随后,增加尝试进样量、改变柱流量和柱温等仪器参数,但氯乙烯出峰依然不理想。

根据 HJ/T 36-1999,标准编制组定制了 60 目~80 目 GDX-502 填充不锈钢色谱柱。不锈钢填充柱的规格为 3 m $\times$ 1/8 inch,温度上限 250℃。参照 HJ/T 36-1999 设置仪器条件参数

为：进样口温度 160 ℃、柱温 140 ℃保持 10min、检测器温度 160 ℃、H₂ 流量 40 mL/min、空气流量 450 mL/min、柱流量 60 mL/min、进样体积 1.0 mL。在以上条件下，0.20 μmol/mol 和 10.0 μmol/mol 丙烯醛标气进样 1.0 mL 的出峰情况见图 4。由图 4 可知，0.20 μmol/mol 的丙烯醛标气基本不出峰，说明方法灵敏度不高。由于填充色谱柱柱容量大，可以实现大体积进样。实验比较了 10.0 μmol/mol 丙烯醛标气分别在 3.0 mL 和 1.0 mL 进样体积下的出峰情况，见图 5。从图 5 中可以看出，进样体积的增加确实可以提高色谱峰的出峰面积，从而提高测试方法的灵敏度，但峰形较宽。

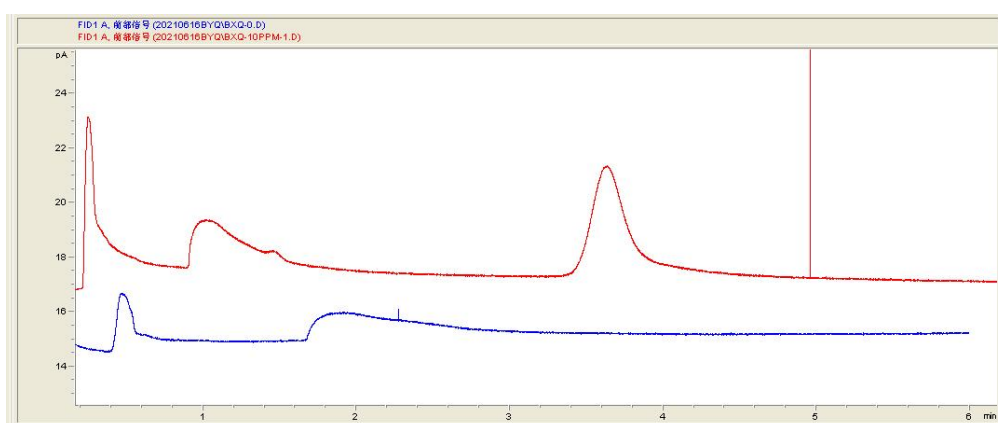


图4 0.20 μmol/mol和10.0 μmol/mol丙烯醛标气进样1.0 mL出峰情况比较

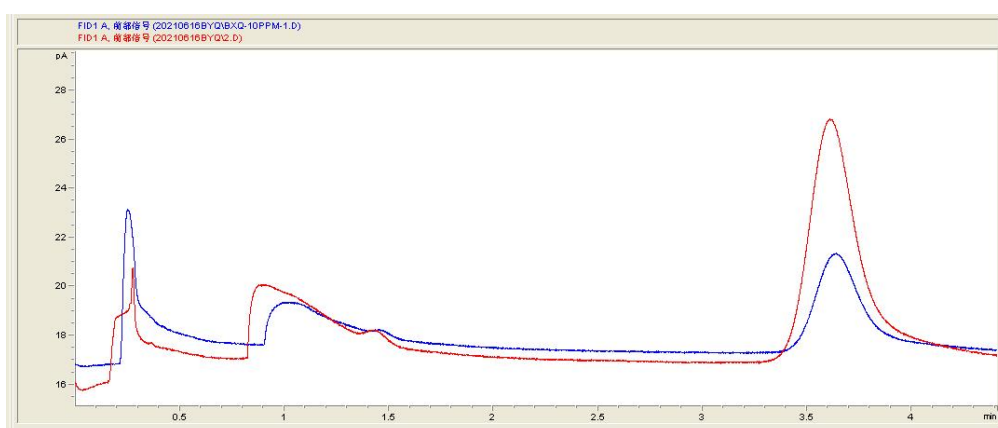


图5 10.0 μmol/mol丙烯醛标气进样体积1.0 mL和3.0 mL出峰情况比较

由于 HJ/T 34-1999 采用 OV17 填料的填充色谱柱定量，而 HJ/T 36-1999 采用 GDX-502 填料的填充色谱柱定量，两根柱子的填充柱填料不同，无法实现两种组分的同时分析。鉴于 OV17 和 GDX-502 两种填料的填充柱填充工艺不同，且填装过程一致性较差；另外，从调研问卷反馈的情况来看，目前已无检测单位使用填充色谱柱，鉴于以上实验情况，本项目对两个原标准修订时不再考虑采用填充色谱柱。

（2）采用毛细管色谱柱的出峰情况

选用 DB-WAX 规格为 30 m×0.53mm×1.00 μm 色谱柱做为分离柱，结合 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999，分别稀释体积浓度为 0.10 μmol/mol、0.20 μmol/mol、0.50 μmol/mol、1.00 μmol/mol、2.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol 和 10.0 μmol/mol 的氯乙烯和丙烯醛标准气体系列，分别进样分析。实验发现，氯乙烯和丙烯醛能够基线分离，分离情况见图 6。以下实验参数均在 DB-WAX 30 m×0.53 mm×1.00 μm 色谱柱上进行。

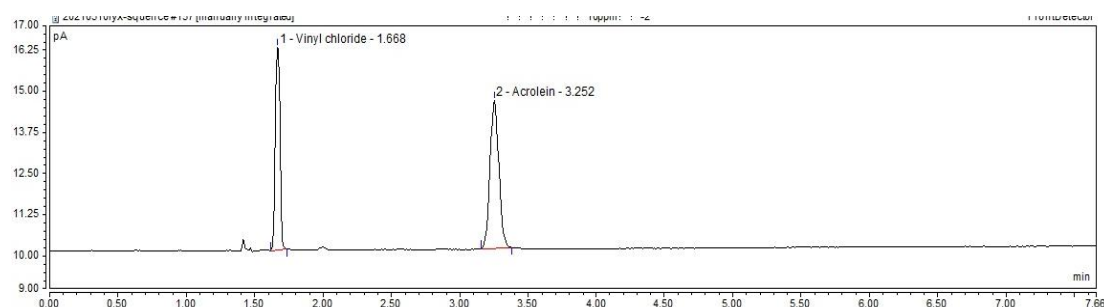


图6 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 氯乙烯和丙烯醛混合标气在DB-WAX色谱柱上的出峰情况

5.6.4 仪器条件参数选择

实验选取了不同的 FID 和进样口温度参数、FID 燃烧气氢气、助燃气空气以及尾吹气流量等参数，发现这些仪器参数对目标物在 FID 上的响应影响不大。实验发现，进样口的分流比和柱流量设置对 FID 的响应影响很大。

(1) 检测器温度

通常 FID 检测器温度需要设置在 150 $^{\circ}\text{C}$ 以上，否则可能造成点火失败。通过实验发现，检测器温度在 160 $^{\circ}\text{C}$ 到 240 $^{\circ}\text{C}$ 之间对峰面积的影响较小。由于高温可以消除样品残留，同时考虑到 WAX 色谱柱最高使用温度为 240 $^{\circ}\text{C}$ ，故 FID 温度选用 210 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 进样口温度

当固定检测器温度为 210 $^{\circ}\text{C}$ ，进样量为 1.0 mL，分流比为 5:1，其他条件不变，考查不同进样口温度对氯乙烯和丙烯醛峰面积的变化情况。由于氯乙烯和丙烯醛的沸点分别为 -13.9 $^{\circ}\text{C}$ 和 52.5 $^{\circ}\text{C}$ ，进样口温度要高于目标化合物的沸点，保证气化，同时应低于检测器温度。通过实验发现，进样口温度从 100 $^{\circ}\text{C}$ 到 240 $^{\circ}\text{C}$ 变化时对峰面积影响不大。考虑到如果进样口温度过高，进样隔垫会释放有机干扰物且易变形。因此，进样口温度选用 160 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 分流比参数

实验选取了不分流、2:1、5:1 以及 10:1 不同的分流比参数，色谱图见图 5-7 至图 5-11。

当 1 $\mu\text{mol/mol}$ 的氯乙烯不分流进样时，峰形为肩峰，这可能是氯乙烯在色谱柱上存在柱过载的现象；当分流比 2:1 时，氯乙烯峰形变好，但峰形不尖锐、不对称；当分流比为 5:1 时和 10:1 时，氯乙烯峰形较好。但低浓度丙烯醛（0.20 $\mu\text{mol/mol}$ ）当分流比为 5:1 时，约为 10 倍的信噪比；当分流比为 10:1 时，约为 3 倍的信噪比。综合以上因素，选择 5:1 的分流比，可以兼顾色谱峰峰形和方法的灵敏度。

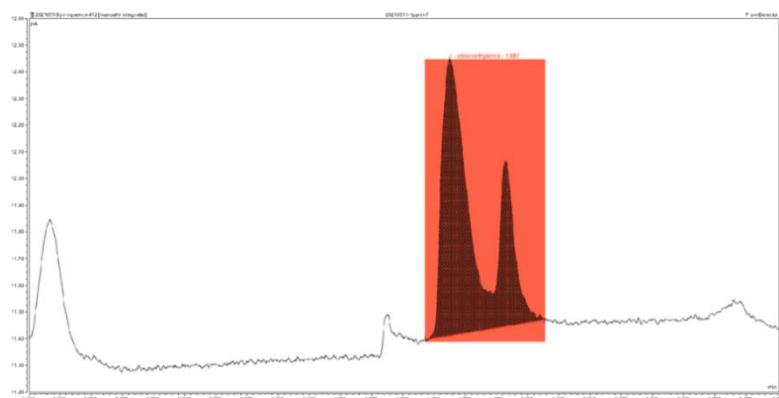


图7 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的氯乙烯在不分流时色谱图

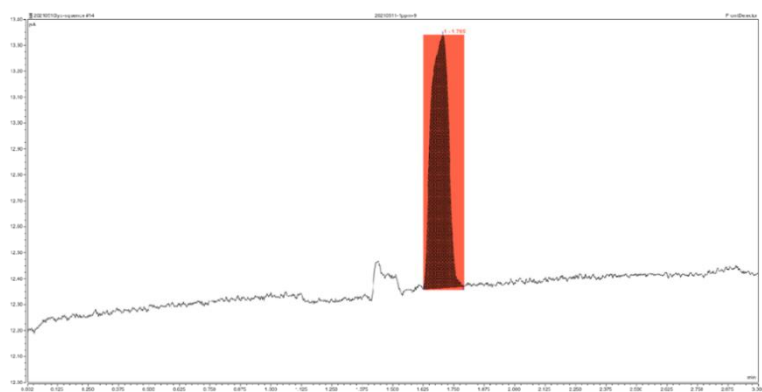


图8 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的氯乙烯在2:1分流比时色谱图

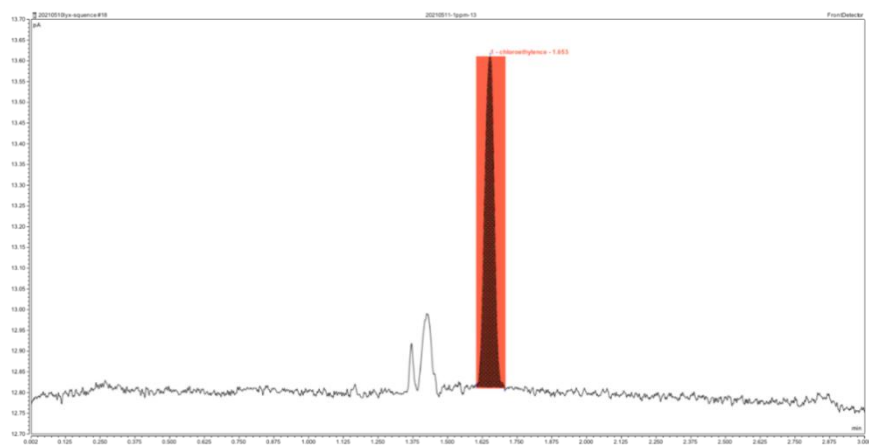


图9 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的氯乙烯在5:1分流比时色谱图

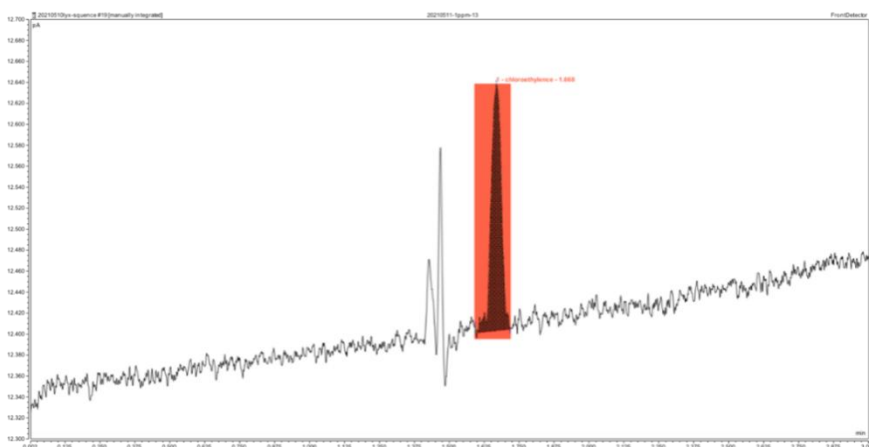


图10 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的氯乙烯在10:1分流比时色谱图

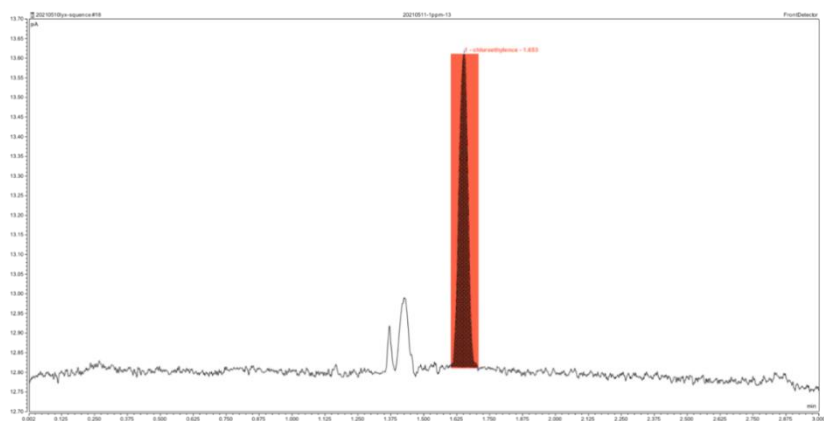


图11 10.0 μmol/mol的氯乙烯在5:1分流比时色谱图

(4) 进样体积

同时标准编制组对进样体积进行考察，丙烯醛出峰情况见图 12 及图 13。由图 12 和图 13 可知，当进样体积由 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 逐渐增大时，色谱峰响应提高，但峰形变得不尖锐。综合考虑，选择 1.0 mL 的进样体积。

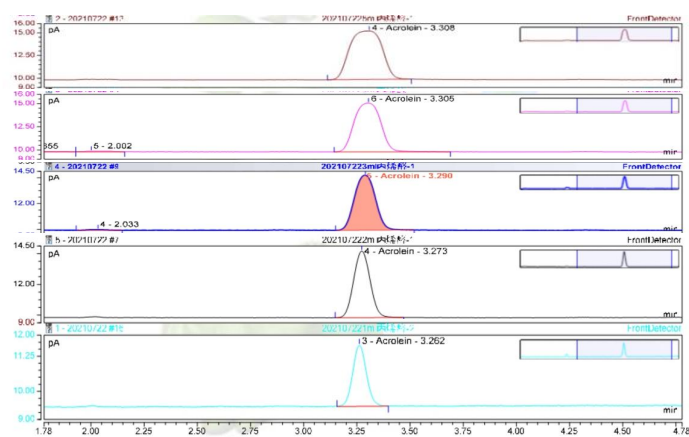


图 12 不同进样体积下丙烯醛色谱图

注：图中由上至下对应的进样体积分别5 mL、4 mL、3 mL、2 mL 和1 mL。

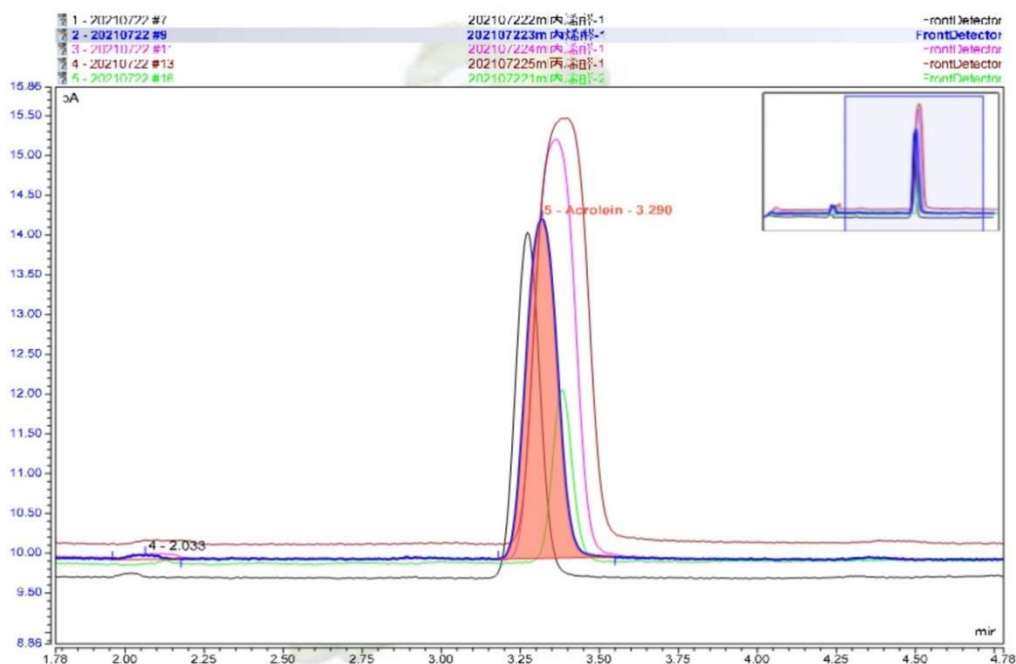


图13 不同进样体积下丙烯醛色谱图叠加

注：图中由上至下对应的进样体积分别5 mL、4 mL、3 mL、2 mL 和1 mL。

(5) 柱流量参数

柱流量的选择十分重要。参照相关文献及标准，大内径色谱柱具有柱容量高、可大体积进样、出峰快、灵敏度高等特点。本方法使用 0.53 mm 大口径色谱柱，柱流速一般最少设置在 5 mL/min。为了得到较好的分离效果，结合实验结果，本项目推荐使用 5 mL/min 柱流量，目标及干扰组分的分离情况分别见图 6 和图 14。

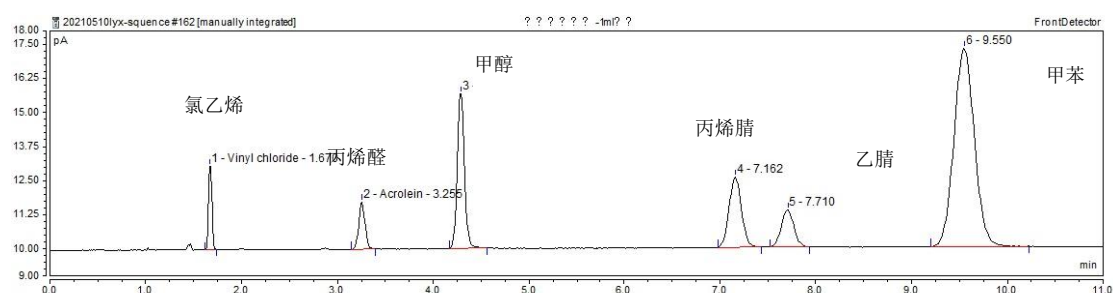


图14 DB-WAX氯乙烯和丙烯醛与其他物质分离的色谱图

(6) 柱温参数选择

氯乙烯和丙烯醛在柱温 40 °C 恒温条件下 4 min 可完成分离,考虑到实际样品成分复杂,将样品采集时间定为 10 min。

综合上述条件实验，本标准方法采用的具体分析条件为：

(a) 色谱柱：100%聚乙二醇毛细管色谱柱，规格为 30 m×0.53 mm×1.00 μm；辅助定性色谱柱为 100%聚硅氧烷毛细管柱，规格为 30 m×0.32 mm×1.00 μm；

(b) 柱温：40 °C 恒温；

(c) 载气：氮气，载气流速 5.0 mL/min；

- (d) 进样口：温度 160 °C，分流进样方式，分流比 5:1；
- (e) 检测器：FID 210 °C，氢气 40 mL/min，空气 400 mL/min，尾吹气流量 40 mL/min。
- 仪器条件设置如下表所示：

表 15 DB-WAX 柱的实验条件

参数	推荐值
进样口温度	160 °C
检测器温度	210 °C
柱温	40 °C
H ₂ 流量	40 mL/min
空气流量	400 mL/min
尾吹气流量	40 mL/min
柱流量	5.0 mL/min
进样量	1.0 mL

如图 6 当进样体积为 1.0 mL，分流比为 5:1 时，丙烯醛和氯乙烯标气在 100%聚乙二醇 30 m×0.53 mm×1.00 μm 色谱柱上具有较好的分离度和峰形，可以用于实际样品的分析测试。

5.6.5 校准曲线

用气体稀释装置对标准气体分别稀释成低、高两条浓度曲线，浓度点分别为 0.100 μmol/mol、0.200 μmol/mol、0.500 μmol/mol、0.800 μmol/mol 和 1.00 μmol/mol，1.00 μmol/mol、2.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol、8.00 μmol/mol 和 10.0 μmol/mol，按照气相色谱参考分析条件，从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样测定，以目标物的摩尔分数为横坐标，以其相对应的峰面积为纵坐标，建立标准曲线。氯乙烯和丙烯醛实验室内绘制标准曲线的实验数据分别见表 16 和表 17。

表 16 氯乙烯校准曲线绘制

标准系列					
浓度 (μmol/mol)	0.100	0.200	0.500	0.800	1.00
峰面积 (pA)	0.1199	0.1911	0.511	0.8024	1.0071
线性方程	$y=0.9759x+0.0267$				
相关系数	0.9998				
浓度 (μmol/mol)	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0
峰面积 (pA)	1.0071	2.0288	5.1326	8.2252	10.3075
线性方程	$y=1.0333x-0.0329$				
相关系数	1.0				

表 17 丙烯醛校准曲线绘制

标准系列					
浓度 (μmol/mol)	0.100	0.200	0.500	0.800	1.00
峰面积 (pA)	0.1101	0.1941	0.5065	0.8204	1.0083
线性方程	$y=1.0123x+0.0015$				
相关系数	0.9998				
浓度 (μmol/mol)	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0
峰面积 (pA)	1.0083	1.9962	5.0564	8.1035	10.0963

线性方程	$y=1.0122x-0.0114$
相关系数	1.0

以上结果显示：选择色谱柱 DB-WAX 30 m×0.53 mm×1.00 μm、40 °C 恒温、柱流量 5.0 mL/min、分流比 5:1、进样量 1.0 mL 时，氯乙烯和丙烯醛分别在 1.672 min 和 3.248 min 出峰，且与一些常见的挥发性有机物能够完全分离（见图 14），分离度满足实际测试需求。使用该测试条件测定氯乙烯和丙烯醛，其线性相关系数均大于 0.995，可用于氯乙烯和丙烯醛的准确定量。

5.6.6 检出限测定

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中的规定，采用空白气体样品加标的测试方式，分别配制 0.05 μmol/mol 和 0.10 μmol/mol 两个浓度水平的氯乙烯和丙烯醛样品，平行配制 7 个样品进行测定，氯乙烯和丙烯醛实验室内方法检出限、测定下限分别见表 18 和表 19。

表 18 氯乙烯方法检出限实验结果

平行样品编号		浓度水平	
		0.05 μmol/mol	0.10 μmol/mol
测定结果 (μmol/mol)	1	0.0451	0.0939
	2	0.0468	0.1019
	3	0.0524	0.0886
	4	0.0434	0.1025
	5	0.0532	0.0923
	6	0.0521	0.1087
	7	0.0482	0.0925
平均值 (μmol/mol)		0.049	0.097
标准偏差 S (μmol/mol)		0.0039	0.0072
t		3.143	
方法检出限 (mg/m ³)		0.012	0.023
测定下限 (mg/m ³)		0.048	0.086

表 19 丙烯醛方法检出限实验结果

平行样品编号		浓度水平	
		0.05 μmol/mol	0.10 μmol/mol
测定结果 (μmol/mol)	1	0.0508	0.094
	2	0.0518	0.1115
	3	0.0633	0.1124
	4	0.0661	0.0972
	5	0.0584	0.096
	6	0.0512	0.1012
	7	0.0489	0.0918
平均值 (μmol/mol)		0.056	0.102
标准偏差 S (μmol/mol)		0.0068	0.0080
t		3.143	
方法检出限 (mg/m ³)		0.021	0.025
测定下限 (mg/m ³)		0.084	0.10

从表 18 和表 19 可以看出，当进样量为 1 mL 时，氯乙烯在 0.05 μmol/mol 浓度水平下

测得的方法检出限略优于 0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度，丙烯醛两个浓度水平下测得的方法检出限相差不大。考虑到标准气体稀释倍数等因素，选取了氯乙烯和丙烯醛在 0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 作为开展方法验证的浓度水平。在 0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度水平下，氯乙烯和丙烯醛测得的方法检出限均为 0.03 mg/m^3 （取一位有效数字），对应的测定下限为 0.12 mg/m^3 ，方法检出限均低于现行标准，所建方法可基本满足《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）和《烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准》（GB 15581-2016）中关于固定污染源有组织排放和无组织排放的监管需求。

5.6.7 方法精密度和正确度

按照 HJ 168-2020 附录 A 中的规定，分别采用空白气体加标方式配制氯乙烯和丙烯醛 0.50 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 气体样品各 6 份，手动进样考察方法的精密度和正确度。氯乙烯的低、中、高 3 种浓度的相对标准偏差分别为 6.7%、5.8%和 5.0%，加标回收率范围分别为 86.0%~104%、93.0%~108%和 91.3%~106%；丙烯醛的低、中、高 3 种浓度的相对标准偏差分别为 5.4%、4.0%和 5.0%，加标回收率范围分别为 88.0%~102%、96.0%~106%和 94.7%~108%，具体测试数据见表 20 和表 21。

表 20 氯乙烯精密度和正确度测试结果

测试编号	样品浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	测试浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	标准偏差 ($\mu\text{mol/mol}$)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
1	0.50	0.45	0.47	0.032	6.7	90.0
2		0.47				94.0
3		0.43				86.0
4		0.46				92.0
5		0.52				104
6		0.49				98.0
1	2.00	2.15	2.01	0.116	5.8	108
2		2.11				106
3		1.86				93.0
4		1.96				98.0
5		1.91				95.5
6		2.06				103
1	10.0	9.75	9.75	0.489	5.0	97.5
2		9.62				96.2
3		9.87				98.7
4		9.13				91.3
5		10.6				106
6		9.51				95.1

表 21 丙烯醛精密度和正确度测试结果

测试编号	样品浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	测试浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	标准偏差 ($\mu\text{mol/mol}$)	相对标准偏差 (%)	回收率 (%)
1	0.50	0.44	0.47	0.025	5.4	88.0
2		0.46				92.0
3		0.48				96.0
4		0.45				90.0
5		0.51				102
6		0.48				96.0
1	2.00	2.12	2.01	0.080	4.0	106

2		2.05				103
3		1.96				98.0
4		1.89				94.5
5		2.01				101
6		2.05				103
1		9.79				97.9
2	10.0	9.82	9.85	0.488	5.0	98.2
3		9.69				96.9
4		9.51				95.1
5		10.8				108
6		9.47				94.7

5.6.8 干扰及消除

(1) 标准气体研究

在本方法推荐的测试条件下，氯乙烯和丙烯醛分离很好，一些常见的挥发性有机物，如：甲苯、甲醇、乙腈和丙烯腈等，也能得到有效的分离，不会对氯乙烯和丙烯醛的测定产生干扰，见图 14。同时，本方法辅助定性推荐选用 DB-1 色谱柱，规格为 30 m×0.32 mm×1.00 μm，在进样口 180 °C，分流比 5:1，FID 250 °C，氢气 40 mL/min，空气 400 mL/min，尾吹气流量 25 mL/min，载气流速 1.2 mL/min，柱温：40 °C 保持 4 min，以 4 °C/min 升至 180 °C 的条件下，氯乙烯和丙烯醛 10.0 μmol/mol 的标气进样 1.0 mL 的出峰情况见图 15。图 16 为甲苯、甲醇、乙腈、丙烯腈与氯乙烯和丙烯醛混合气体在 DB-1 色谱柱上的分离情况，6 种组分仅出 5 个色谱峰。将以上各组分分开进样，然后将谱图叠加（见图 17），可以看出甲醇和氯乙烯出峰时间分别为 2.289 min 和 2.364 min，出峰重叠；乙腈和丙烯醛也不能做到基线分离，以上情况在图 18 中 6 种组分混合气体与较高浓度氯乙烯和丙烯醛混合气体叠加谱图中更为清楚。因此，相比于 DB-1 色谱柱，DB-WAX 色谱柱的分离性能更优，选择 DB-WAX 色谱柱作为主分离柱更为合适。

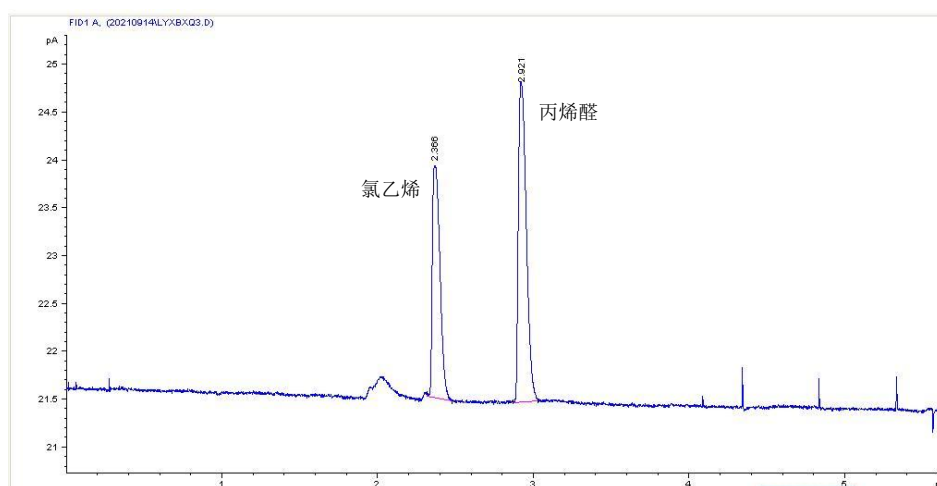


图15 DB-1色谱柱上10μmol/mol氯乙烯和丙烯醛混合标气进样1 mL的出峰情况

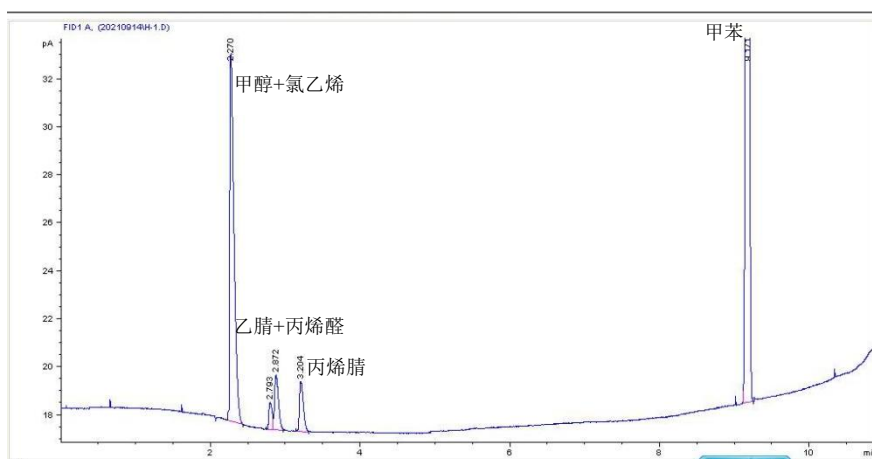


图16 DB-1色谱柱上氯乙烯和丙烯醛与其他物质分离的色谱图混合出峰比较图

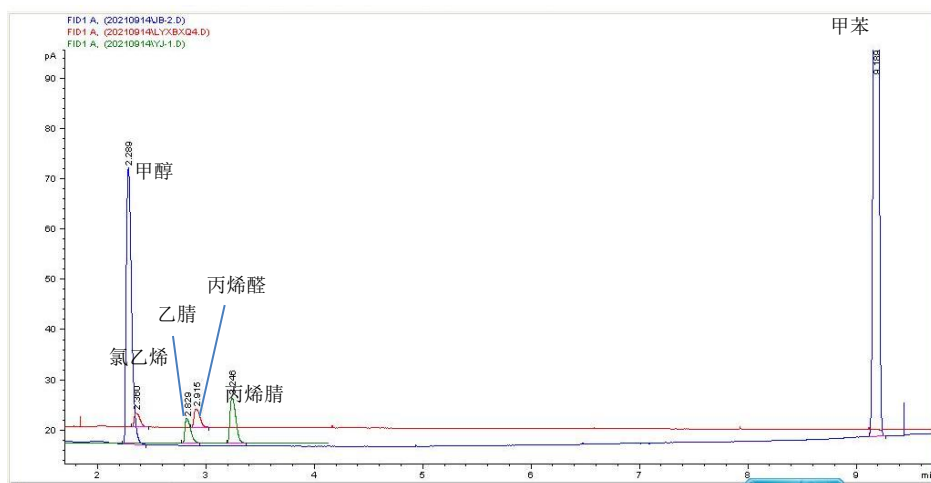
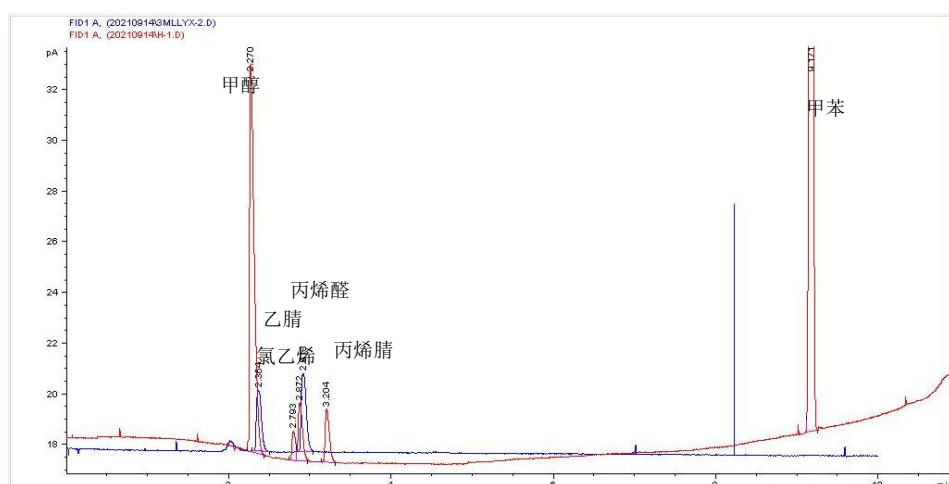


图17 DB-1色谱柱上6种组分混合气体叠加谱图



(2) 实际样品中目标物的确认

采集有机化工生产排放企业，该企业从事石化助剂、医药中间体和精细化工的研制和生产，从排污企业自行监测系统查询到氯乙烯属于该企业自行监测工作中涉及的指标。但在企业调研了解到，该企业并不涉及氯乙烯的生产及使用。从废气处理装置出口采集废气样品，

在 DB- WAX 柱上测试样品，测试谱图见图 19，氯乙烯的定量浓度为 9.71 mg/m^3 。由于检测结果与企业调研情况不符，于是采用辅助定性色谱柱再进行样品分析。在采用 DB-1（ $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$ ）辅助定性的色谱柱、柱流量 5 mL/min 下，氯乙烯标气和废气样品的出峰情况见图 20。从图 20 来看，氯乙烯标气的出峰时间为 5.536 min ，废气样品氯乙烯疑似物的出峰时间为 5.416 min ，两者相差 0.12 min ，从而证明该废气样品中并不是氯乙烯。进一步采用 GC-MS 进行分析，选择的色谱柱规格为 DB-WAX（ $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$ ），柱流量 1.5 mL/min 下，氯乙烯标气和废气样品氯乙烯疑似物的出峰时间均为 1.50 min ，进行质谱分析发现两者的离子碎片完全不同，样品中在 1.50 min 出峰的物质用 NIST 库检索结果为正己烷，同时在该样品中还检索出正庚烷等其他烃类物质，这与企业调研情况相吻合。

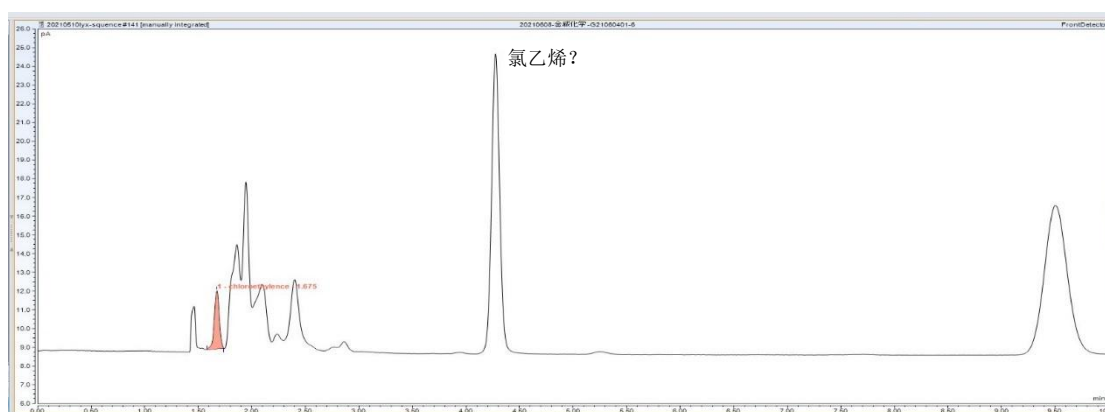


图19 DB-WAX色谱柱下样品测试谱图

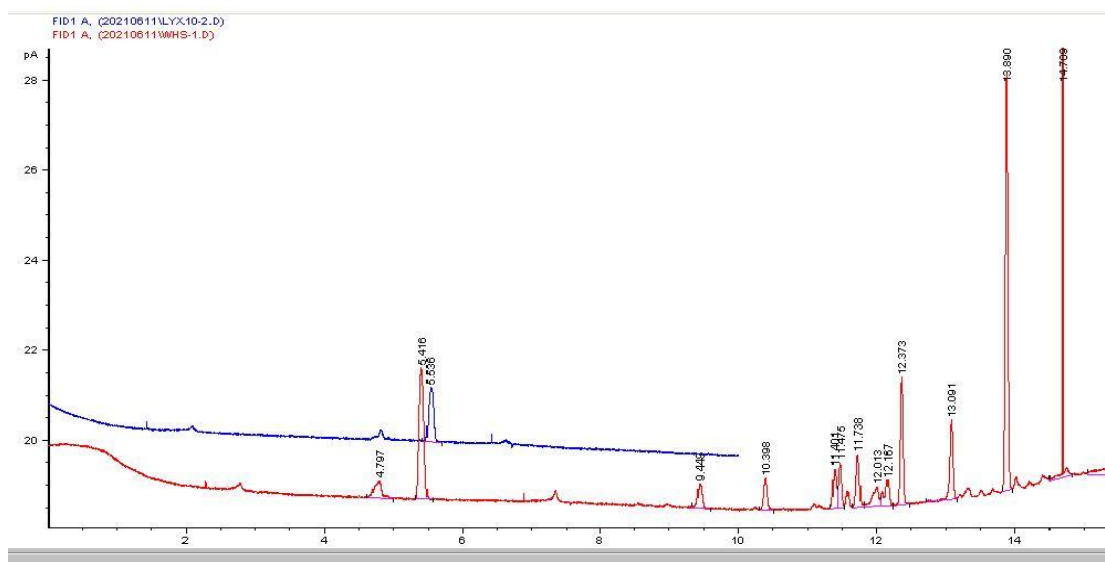


图20 DB-1色谱柱下氯乙烯标气和样品气相色谱测试结果比较

注：图中蓝色和红色谱图分别为为氯乙烯标气和样品在DB-1色谱柱下出峰情况。

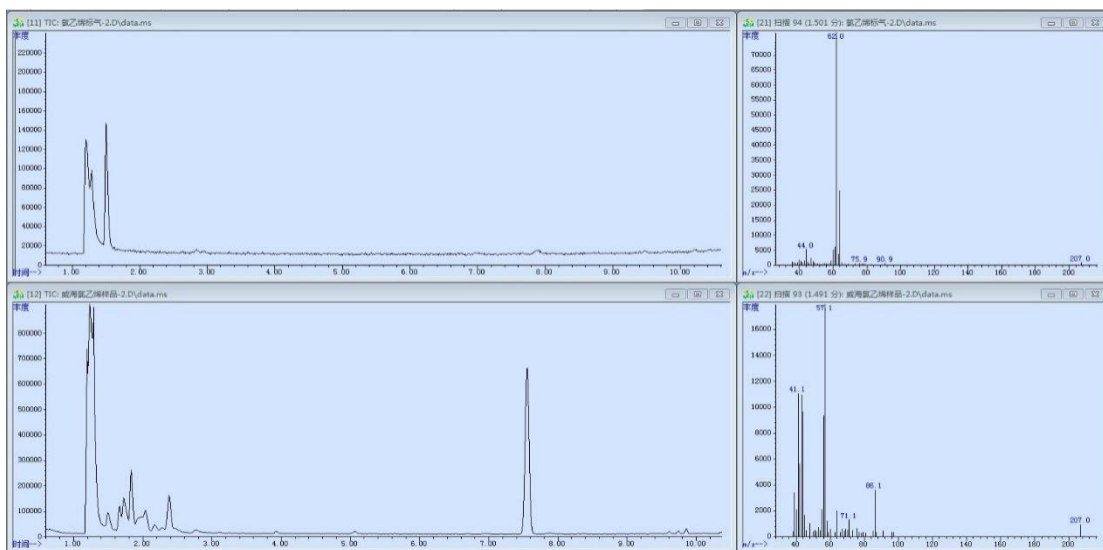


图21 DB- WAX色谱柱下氯乙烯标气和样品气相色谱-质谱测试结果比较

该项调查也说明，实际样品分析复杂，单纯仅用一根色谱柱进行定性判断，难以做到复杂或可疑样品的准确定性判断，因此，文本中要求采用不同极性色谱柱或采用质谱手段进行辅助定性非常必要。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

目标化合物的质量浓度 ρ ，按照公式（1）进行计算。

$$\rho_i = \frac{\chi_i \times M_i}{22.4} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

χ_i ——由标准曲线所得目标化合物的摩尔分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

M_i ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

22.4——标准状态（101.325 kPa，273.15 K）下气体摩尔体积， L/mol 。

5.7.2 结果表示

HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 修订内容：原标准中均未对测定结果的有效位数保留做出规定，现补充为：

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 保留时间

样品分析前，应建立保留时间窗口 $t \pm 3s$ 。 t 为初次校准时各浓度标准物质保留时间的平均值， s 为初次校准时各标准物质保留时间的标准偏差。当样品分析时，目标化合物保留时间应在保留时间窗口 t 内。

气相色谱一般采用绝对保留时间进行定性，保留时间窗口的建立是为了补偿由于样品负荷和正常色谱变化造成的绝对保留时间的微小变化。保留时间窗口的建立是识别目标化合物的方法之一。保留时间窗口的宽度根据目标化合物出峰情况合理设置，以减少“假阳性”和“假

阴性”结果的发生。过窄的保留时间窗口可能导致“假阴性”结果，而过宽的保留时间窗口又可导致“假阳性”结果。《气相色谱仪检定规程》JJG 700-2016 中规定 7 次连续进样定性重现性要求 $\leq 1\%$ 。EPA method 8000D 《Determinative chromatographic separations》中要求色谱保留时间窗口的建立应是 72 h 内进样 3 次，计算标准偏差，采用 3 倍标准偏差或 0.03 min 两项中的较大者作为保留时间窗口。实验考查了同一时间连续 7 针进样和 72 h 内进样 3 次两种模式下，不同浓度氯乙烯和丙烯醛保留时间变化情况，见表 22 和表 23。从表 21 和表 22 的统计结果来看，除丙烯醛 0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 在 72 h 内进样 3 次保留时间的 3 倍标准偏差大于 0.03 min，其余情况下氯乙烯和丙烯醛保留时间 3 倍标准偏差均小于或等于 0.03 min。因此，本标准选择 $\pm 3s$ 做为保留时间窗口是合适的。

表 22 氯乙烯色谱出峰保留时间的变化情况

进样次数	连续 7 针进样		72 h 内进样 3 次	
	0.20 $\mu\text{mol/mol}$	1.00 $\mu\text{mol/mol}$	0.20 $\mu\text{mol/mol}$	1.00 $\mu\text{mol/mol}$
1	1.660	1.687	1.660	1.658
2	1.652	1.668	1.652	1.668
3	1.665	1.663	1.665	1.677
4	1.642	1.680		
5	1.672	1.672		
6	1.651	1.677		
7	1.663	1.658		
平均值	1.658	1.672	1.659	1.668
<i>s</i>	0.0101	0.0101	0.0066	0.0095
3s	0.030	0.030	0.020	0.029
RSD	0.61	0.60	0.40	0.57

表 23 丙烯醛色谱出峰保留时间的变化情况

进样次数	连续 7 针进样		72 h 内进样 3 次	
	0.20 $\mu\text{mol/mol}$	1.00 $\mu\text{mol/mol}$	0.20 $\mu\text{mol/mol}$	1.00 $\mu\text{mol/mol}$
1	3.243	3.265	3.255	3.265
2	3.262	3.262	3.233	3.26
3	3.27	3.263	3.245	3.262
4	3.258	3.27		
5	3.265	3.268		
6	3.253	3.27		
7	3.268	3.263		
平均值	3.260	3.266	3.244	3.262
<i>s</i>	0.0094	0.0034	0.0110	0.0025
3s	0.028	0.010	0.033	0.008
RSD	0.29	0.11	0.34	0.08

5.8.2 空白试验

每 20 个样品或每批样品（少于 20 个样品）应至少分析一个实验室空白和全程序空白样品，空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。

5.8.3 校准曲线

统计分析了 6 家实验室氯乙烯和丙烯醛的低、高浓度校准曲线的相关系数均 ≥ 0.995 。因此，每批样品应绘制校准曲线。校准曲线相关系数 ≥ 0.995 ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

每 20 个样品或每批样品分析一次校准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对误差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

5.8.4 平行样品

无组织排放监控点空气样品每 20 个样品或每批次（小于 20 个样品）应至少分析 1 个平行样。统计分析了 6 家实验室内的相对偏差最大绝对值，丙烯腈和乙腈低浓度加标平行样品 6 家实验室相对偏差最大绝对值分别为 8.8 %和 5.7 %。因此，规定对于无组织排放监控点空气样品的平行样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

5.9 注意事项

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

采样管进气口位置应尽量靠近排放管道中心位置，采样管长度应尽可能短。

气体稀释装置在使用期间应定期校准，确保校准曲线各浓度点稀释的精度。

5.10 本标准与原标准的差异

本标准是对《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》（HJ/T 34-1999）和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》（HJ/T 36-1999）2 个标准的修订，与原标准之间的差异见表 24，主要体现在适用范围、试剂和材料、仪器和设备、样品采集、计算和结果表示、质量保证与质量控制、注意事项等方面。

表 24 本标准与原标准的差异说明

标准条款	增删内容	增删原因
适用范围	目标化合物为氯乙烯和丙烯醛两种。	HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 标准合并。
试剂和材料	删除丙烯醛的称量法配气方式，增加丙烯醛使用有证标准气体。	称量法配气难度较大，一般实验室难以实现，且现已能够购买到有证标准气体。
	删除全玻注射器手工稀释标准气体，增加稀释装置自动稀释标准气体。	手工配气操作难度大、准确低。稀释装置现已基本普及，同时要求对稀释装置定期校准，确保稀释精度。
仪器和设备	删除 OV-17 和 GDX-502 填充色谱柱，增加聚乙二醇毛细管色谱柱	填充色谱柱需手工填充，柱校差异较大，且分离性能劣于毛细管柱； 填充色谱柱使用率较低，聚乙二醇毛细管色谱柱是目前实验室较为通用的一款毛细管色谱柱。
	删除玻璃注射器，增加真空负压装置和气袋。	玻璃注射器密封性差、样品保存时间过短，气袋现已被广泛用于气体样品的采集，各方面性能优于玻璃注射器，真空负压装置与气袋采样配套使用。
	删除铝箔复合薄膜塑料袋，增加聚氟乙烯材质气袋。	铝箔复合薄膜塑料袋样品保存时间过短，不利于标准的推广使用。
样品采集	删除有组织样品的注射器采集，增加气袋系统。	玻璃注射器密封性差、样品保存时间过短，气袋现已被广泛用于气体样品采集。
	删除无组织样排放注射器采集，增加气袋采集。	

分析步骤	增加高、低两条校准曲线绘制要求	为满足低浓度样品的测试需求。
计算和结果表示	删除单点比较法	不符合现行规范要求。
质量保证和质量控制	增加保留时间、空白样品、校准曲线以及平行样品测定等 4 项质量保证和质量控制要求	对分析过程进行规范化要求。
注意事项	删除说明部分，增加注意事项部分	原标准中说明部分涉及的气体浓度换算、直接用标准气体绘制校准曲线等内容在引用技术规范已涉及。增加的注意事项旨在对实际分析过程中容易出现的问题进行提醒，并给出指导性的解决办法。
附录	删除色谱柱的填充与老化、以及辅助定性附录，增加方法准确度资料性附录	改用市售的毛细管色谱柱，辅助定性内容在文本中已体现，增加的资料性附录是为了进一步补充说明文本中准确度部分内容。

6 方法比对

本标准是对 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 的修订。为此，标准编制组按照 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 分别定制了 OV-17 和 GDX-502 填充色谱柱进行实验验证。与 HJ/T 37-1999 相比，标准编制组填装的色谱柱柱效较差，氯乙烯和丙烯醛出峰效果不佳，详见“5.6.3 色谱柱的选择”。在针对 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999 的修订开展调查反馈来看，目前国内各检测机构也无单位使用填充色谱柱。除色谱柱外，本标准在样品采集、分析测试等方面基本与原标准保持一致。

在现行的监测方法标准中，《固定污染源废气 挥发性卤代烃的测定 气袋采样-气相色谱法》（HJ 1006-2018）使用气袋采样/直接进样、气相色谱/电子捕获检测器（ECD）测定固定污染源废气中的14种挥发性卤代烃，其中涉及本项目中的氯乙烯。HJ 1006-2018与本项目采用的技术原理相近。依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2020）要求，采用配对样品 t 检验判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。

标准编制组配制了7组空白气体加标样品，分别在气相色谱/氢火焰离子化检测器（FID）和气相色谱/电子捕获检测器（ECD）两台仪器上同时测定，进行方法比对试验，样品测定结果见表25。经统计， t 值为0.269，小于临界值 $t_{(6,0.95)}=2.447$ ，说明两种方法对样品分析结果无显著性差异。

表 25 本方法与 HJ 1006-2018 配对测定表

单位：μmol/mol

样本数量	本方法测定值(A)	HJ 1006-2018 测定值(B)	配对差值(d=A-B)
1	8.62	6.28	2.34
2	9.02	9.91	-0.89
3	7.54	7.60	-0.06
4	6.91	6.59	0.32
5	7.61	6.49	1.12
6	7.58	5.65	1.93
7	7.39	6.56	0.83

7 方法验证

7.1 参与方法验证的实验室基本情况

选择 6 家有资质的实验室进行方法验证。6 家参与方法验证的实验室分别为：江苏省环境监测中心、江苏康达检测技术股份有限公司、浙江省生态环境监测中心、中国测试技术研究院化学研究所、山东省济南生态环境监测中心、山东省潍坊生态环境监测中心（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）。在区域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验（见表 26），长期从事环境检测工作，实验设备符合方法要求并按规定校准。各实验室均具备本标准测定的仪器设备，仪器设备包含应用较为广泛的各厂家生产的仪器品牌，实验室配备的仪器设备情况见表 27。

表 26 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作时间
江苏省环境监测中心	杨雪	女	36	高级工程师	环境工程	11 年
	吉鑫	男	38	工程师	化学	12 年
	黄文	男	29	工程师	环境科学	4 年
	李永睿	男	30	助理工程师	环境工程	7 年
江苏康达检测技术股份有限公司	高晨	女	33	中级工程师	环境工程	10.5 年
	姜金萍	女	29	助理工程师	环境工程	2 年
	李军	男	46	中级工程师	化学工程与工艺	20 年
浙江省生态环境监测中心	冯利	女	31	工程师	分析化学	6 年
	孙琴琴	女	34	工程师	化学	6 年
	钟光剑	男	41	高级工程师	环境工程	20 年
	陈书鑫	男	27	无	环境科学与工程	3 年
中国测试技术研究院化学研究所	王凯	男	34	工程师	食品质量与安全	10 年
	王成然	男	30	工程师	化学	5 年
山东省济南生态环境监测中心	杜明月	女	35	高级工程师	无机化学	9 年
	葛璇	女	37	高级工程师	环境工程	13 年
	徐国栋	男	31	工程师	热能与动力工程	8 年
山东省潍坊生态环境监测中心（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）	谢银凤	女	35	高级工程师	分析化学	12 年
	李林	男	34	工程师	环境科学	11 年
	封鹏雯	女	30	工程师	生态学	3 年
	刘洪涛	男	49	工程师	化学工程与工艺	26 年
	窦润涛	男	32	工程师	无机化学	3 年

表 27 参与方法验证的实验室使用仪器情况

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状
------	------	------	--------	-----

				况
江苏省环境监测中心	便携式气相色谱仪	DaVinci MINI Pro	20210157	检定
	色谱柱	DB_WAX (30m*530μm*1μm)	—	
	稀释仪	DgD 3S	FS73S626	良好
	采样器	崂应 MH1200 型	ADD146180524/ADD139180524	良好
江苏康达检测技术股份有限公司	气相色谱仪	Nexis GC-2030	C12255704958SA	检定
	色谱柱	SH-PolarWax (30m*0.53mm*1μm)	—	
	稀释仪	V-true 440	XSY221231004	良好
	采样器	labtm037	LB0372020091803	检定
浙江省生态环境监测中心	气相色谱仪	Agilent 6890N	US10243135	检定
	色谱柱	HP-INNOWAX (30m*0.53mm*1μm)	—	
	稀释仪	Trace Gas Dilution-SF	202301000900001	良好
	烟气采样器	崂应 3072 型	H03062675	检定
中国测试技术研究院化学研究所	气相色谱仪	Agilent 7890B	CN14243054	检定
	色谱柱	Rtx-Stabilwax (60m*0.32mm*1um)	—	
	稀释仪	VOCs 动态稀释仪	20190100007	良好
	采样器	CCGS- I 双路恒流大气 采样器	000025/000023	检定
山东省济南生态环境监测中心	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN12521037	检定
	色谱柱	Thermo TG-WAXMS 30m*0.53mm*1.00um	—	
	稀释仪	V-true 440	XSY221231001	良好
	智能四路空气采样器	崂应 2020S 型	2U02007969	检定
山东省潍坊生态环境监	气相色谱仪	Agilent 7890A	US10831005	检

测中心（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）				定
	色谱柱	DB WAXETR (30m*0.32mm*1μm)	—	
	稀释仪	Nutech 2202A	2A19206	良好
	环境空气综合采样器	崂应 2050 型	Q06034684	检定
	大气采样器	崂应 3072 型	H02176592	检定
	烟气采样器	崂应 1080C	1515050008H	检定

7.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，完善方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。

7.2.1 校准曲线及核查

采用标准气体用气体稀释装置，分别稀释成低、高两条浓度曲线，浓度点分别为 0.100 μmol/mol、0.200 μmol/mol、0.500 μmol/mol、0.800 μmol/mol 和 1.00 μmol/mol，1.00 μmol/mol、2.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol、8.00 μmol/mol 和 10.0 μmol/mol，按照气相色谱参考分析条件，从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样测定，以目标物的摩尔分数为横坐标，以其相对应的峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

每次分析前用曲线中间浓度点进行曲线核查，分别记录计算结果与理论浓度的误差。

7.2.2 检出限和测定下限

配制浓度为 0.100 μmol/mol 空白气体加标样品，重复测定 7 次，按照 HJ 168-2020 计算方法检出限，以 6 家验证实验室及标准制定单位实验室检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限。

按照 HJ 168-2020 的规定，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标化合物的测定下限。

7.2.3 精密度

（1）采用空白气体加标样品测定

各验证实验室采用空白气体加标样品，加标浓度分别为 0.500 μmol/mol、2.00 μmol/mol 和 8.00 μmol/mol，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，分别平行测定 6 次。分别计算氯乙烯和丙烯醛不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

（2）采用有组织废气加标样品测定

各验证实验室分别采集有组织废气样品，按照 1:1 体积比添加 1.0 μmol/mol 的标准气体，平行测定 6 组数据，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

7.2.4 正确度

(1) 采用空白气体加标样品测定

各验证实验室采用空白气体加标样品，加标浓度分别为 0.500 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 8.0 $\mu\text{mol/mol}$ ，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，分别进行 6 次平行测定，计算其平均值和加标回收率。

(2) 采用有组织废气加标样品测定

各验证单位分别采集有组织废气样品，按照 1:1 体积比添加 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，平行测定 6 组数据，计算其平均值和加标回收率。

7.3 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、标准气体和验证报告格式，及时与参加验证的技术人员沟通，讲解操作要点，保证方法验证工作顺利进行。

7.3.1 方法验证数据的取舍

(1) 编制在进行方法验证报告数据统计时，异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求，详细结果见附 1《方法验证报告》。

7.3.2 方法验证结论

(1) 检出限及测定下限

6 家实验室氯乙烯方法检出限为 0.07 mg/m^3 ，测定下限为 0.28 mg/m^3 ；6 家实验室丙烯醛方法检出限为 0.08 mg/m^3 ，测定下限为 0.32 mg/m^3 。方法检出限基本满足各类标准对氯乙烯和丙烯醛废气最高允许排放浓度和无组织排放监控的限值规定。

(2) 精密度

采用空白气体加标样品测定，6 家实验室对氯乙烯 1.395 mg/m^3 、5.580 mg/m^3 和 22.32 mg/m^3 3 个浓度水平样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 0%~7.0%、0.4%~7.7%、0%~4.5%。氯乙烯实验室间相对标准偏差分别为 3.1%、2.9%、1.6%；重复性限分别为 0.13 mg/m^3 、0.66 mg/m^3 、1.4 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.17 $\mu\text{g/m}^3$ 、0.76 mg/m^3 、1.6 mg/m^3 。6 家实验室对丙烯醛 1.251 mg/m^3 、5.005 mg/m^3 和 20.02 mg/m^3 3 个浓度水平样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.1%~4.6%、1.2%~4.4%、1.1%~6.7%，丙烯醛实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、4.7%、3.3%；重复性限分别为 0.12 mg/m^3 、0.39 mg/m^3 、1.7 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.18 $\mu\text{g/m}^3$ 、0.72 mg/m^3 、2.4 mg/m^3 。

采用有组织废气加标样品测定，6 家实验室对加标浓度为 1.395 mg/m^3 氯乙烯样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为 1.8%~8.3%，实验室间相对标准偏差为 4.3%，重复性限和再现性限分别为 0.20 mg/m^3 和 0.24 mg/m^3 ；6 家实验室对加标浓度为 1.251 mg/m^3 丙烯醛样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为 2.6%~7.7%，实验室间相对标准偏差为 6.0%，重复性限和再现性限分别为 0.17 mg/m^3 和 0.25 mg/m^3 。

(3) 正确度

采用空白气体加标样品测定，6 家实验室对氯乙烯 1.395 mg/m^3 、5.580 mg/m^3 和 22.32 mg/m^3 3 个浓度水平样品进行 6 次重复测定，回收率范围分别为：98.2%~103%、94.4%~103%和 97.1%~101%；加标回收率最终值分别为 101% $\pm$ 3.8%、99.9% $\pm$ 2.9%和 99.4% $\pm$ 3.0%；6 家实验室对丙烯醛 1.251 mg/m^3 、5.005 mg/m^3 和 20.02 mg/m^3 3 个浓度水平样品进行 6 次重复测定，回收率范围分别为：93.0%~105%、88.8%~101%和 92.1%~99.9%；加标回收率

最终值分别为 99.2%±8.4%、95.7%±9.1%和 96.7%±6.7%。

采用有组织废气加标样品测定，6 家实验室对氯乙烯和丙烯醛分别为 1.395 mg/m³ 和 1.251 mg/m³ 的废气加标气体样品进行 6 次重复测定，样品回收率范围分别为：92.7%~105% 和 90.4%~102%，加标回收率最终值分别为 97.7%±8.5%和 95.0%±8.6%。

8 与开题报告的差异说明

(1) 在验证过程中发现，稀释仪的性能以及定期校准对于校准曲线的建立和方法检出限的确认至关重要。因此，在标准文本中，进一步明确了稀释装置的性能要求和使用过程注意事项。

(2) 根据实验结果，优化了校准曲线的范围，在标准文本中给出了高、低两条浓度曲线，以满足不同浓度水平样品的测试需求。

9 标准实施建议

本标准是对《固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法》(HJ/T 34-1999) 和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》(HJ/T 36-1999) 2 个标准的修订，适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中氯乙烯和丙烯醛的测定，建议根据污染源排放管理需求采用本标准开展监测。

10 参考文献

- [1] 夏元洵. 化学物质毒性全书[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991: 254~ 256.
- [2] 江苏省环境监测中心. 突发性污染事故中危险品档案库[M].
- [3] 段长强. 现代化学试剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 661~ 662.
- [4] 国家环保局有毒化学品管理办公室. 化学品毒性法规环境数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 259.
- [5] 《PC Handbook of Chemistry and Physics 78 edition》PP10-217-10-234(1997 -1998) [M].
- [6] 刘革. 氯乙烯生产技术进展及市场分析[J]. 上海化工, 2020, 45(4): 60-64.
- [7] 徐燊. 丙烯醛生产工艺技术进展[J]. 价值工程, 2014, 33(22): 304-305.
- [8] 赵汉彬, 邓凯, 安宁, 等. 丙烯醛的工业生产工艺及其下游产品的开发[J]. 化工生产与技术, 2015, 22(1): 30-36.
- [9] 张志虎, 邵华. 丙烯醛及其监测方法的研究进展[J]. 工业卫生与职业病, 2004, 30 (6): 375-377.
- [10] 北京市生态环境监测中心. 《固定污染源废气氯乙烯和丙烯醛的测定气相色谱法(修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999)》编制说明及标准草案. 2020[M].
- [11] 徐强. 气相色谱法测定环境空气与废气中氯乙烯. 福建分析测试, 2004, 13(1): 1891-1893.
- [12] 黄雪飞. Carboxen1000 吸附热解吸气相色谱法测定空气中氯乙烯. 安全. 健康和环境, 2016, 16(4): 26-29.
- [13] 肖娅, 刘振. 气相色谱法测定空气和废气中氯乙烯的改进. 环境科学导刊 2009, 28(3): 102-103.
- [14] 程秉珂, 池靖, 等. 4-己基间苯二酚分光光度法测定大气中的丙烯醛[J], 中国环境监测, 1990, 6 (5) : 20-23.
- [15] 邵华, 张志虎, 李会庆. 空气中几种醛类化合物分别测定方法研究[J]. 中华劳动卫生职

业病杂志, 2006, 24(3):185-186.

附件 1:

方法验证报告

方法名称: 固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法
(修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999)

项目主编单位: 山东省生态环境监测中心

验证单位: 江苏省环境监测中心、苏康达检测技术股份有限公司、
浙江省生态环境监测中心、中国测试技术研究院化学研究所、
山东省济南生态环境监测中心、山东省潍坊市生态环境监测中心(山
东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心)

项目负责人及职称: 李红莉 研究员

通讯地址: 山东省济南市经十路 3377 电话: 0531-51798771

报告编写人及职称: 李红莉 研究员 郭文建 高级工程师

报告日期: 2023 年 10 月 21 日

1 原始测试数据

本标准按照 HJ168 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的 6 家实验室分别为：1-江苏省环境监测中心、2-江苏康达检测技术股份有限公司、3-浙江省生态环境监测中心、4-中国测试技术研究院化学研究所、5-山东省济南生态环境监测中心、6-山东省潍坊生态环境监测中心（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）。对《固定污染源废气 氯乙烯和丙烯醛的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 34-1999 和 HJ/T 36-1999）》方法验证的结果进行汇总及统计分析。

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作时间
江苏省环境监测中心	杨雪	女	36	高级工程师	环境工程	11 年
	吉鑫	男	38	工程师	化学	12 年
	黄文	男	29	工程师	环境科学	4 年
	李永睿	男	30	助理工程师	环境工程	7 年
江苏康达检测技术股份有限公司	高晨	女	33	中级工程师	环境工程	10.5 年
	姜金萍	女	29	助理工程师	环境工程	2 年
	李军	男	46	中级工程师	化学工程与工艺	20 年
浙江省生态环境监测中心	冯利	女	31	工程师	分析化学	6 年
	孙琴琴	女	34	工程师	化学	6 年
	钟光剑	男	41	高级工程师	环境工程	20 年
	陈书鑫	男	27	无	环境科学与工程	3 年
中国测试技术研究院化学研究所	王凯	男	34	工程师	食品质量与安全	10 年
	王成然	男	30	工程师	化学	5 年
山东省济南生态环境监测中心	杜明月	女	35	高级工程师	无机化学	9 年
	葛璇	女	37	高级工程师	环境工程	13 年
	徐国栋	男	31	工程师	热能与动力工程	8 年
山东省潍坊生态环境监测中心（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）	谢银凤	女	35	高级工程师	分析化学	12 年
	李林	男	34	工程师	环境科学	11 年
	封鹏雯	女	30	工程师	生态学	3 年
	刘洪涛	男	49	工程师	化学工程与工艺	26 年
	窦润涛	男	32	工程师	无机化学	3 年

附表 2 参加验证单位仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
江苏省环境监测中心	便携式气相色谱仪	DaVinci MINI Pro	20210157	检定
	色谱柱	DB_WAX (30m*530μm*1μm)	—	
	稀释仪	DgD 3S	FS73S626	良好
	采样器	崂应 MH1200 型	ADD146180524/ADD139 180524	良好
江苏康达检测技术股份有限公司	气相色谱仪	Nexis GC-2030	C12255704958SA	检定
	色谱柱	SH-PolarWax (30m*0.53mm*1μm)	—	
	稀释仪	V-true 440	XS221231004	良好
	采样器	labtm037	LB0372020091803	检定
浙江省生态环境监测中心	气相色谱仪	Agilent 6890N	US10243135	检定
	色谱柱	HP-INNOWAX (30m*0.53mm*1μm)	—	
	稀释仪	Trace Gas Dilution-SF	202301000900001	良好
	烟气采样器	崂应 3072 型	H03062675	检定
中国测试技术研究院化学研究所	气相色谱仪	Agilent 7890B	CN14243054	检定
	色谱柱	Rtx-Stabilwax (60m*0.32mm*1um)	—	
	稀释仪	VOCs 动态稀释仪	20190100007	良好
	采样器	CCGS- I 双路恒流大气 采样器	000025/000023	检定
山东省济南生态环境监测中心	气相色谱仪	Agilent 7890A	CN12521037	检定
	色谱柱	Thermo TG-WAXMS 30m*0.53mm*1.00um	—	
	稀释仪	V-true 440	XS221231001	良好
	智能四路空气采样器	崂应 2020S 型	2U02007969	检定
山东省潍坊生态环境监测中心（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）	气相色谱仪	Agilent 7890A	US10831005	检定
	色谱柱	DB WAXETR (30m*0.32mm*1μm)	—	
	稀释仪	Nutech 2202A	2A19206	良好
	环境空气综合采样器	崂应 2050 型	Q06034684	检定
	大气采样器	崂应 3072 型	H02176592	检定
	烟气采样器	崂应 1080C	1515050008H	检定

1.2 方法校准测试数据

6 家实验室按照方法验证方案绘制目标化合物的校准曲线，6 家实验室氯乙烯和丙烯醛的低、高浓度校准曲线的校准曲线相关系数均 ≥ 0.995 。各家实验室校准曲线方程及相关系数数据见附表 3～附表 14。

附表 3 实验室 1 低浓度校准曲线和线性

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.3.29

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	0.796 min	2.208	0.068	0.999
丙烯醛	0.870 min	2.306	0.101	0.999

附表 4 实验室 1 高浓度校准曲线和线性

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.4.10

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	0.796 min	2.324	0.154	0.999
丙烯醛	0.870 min	2.233	0.188	0.999

附表 5 实验室 2 低浓度校准曲线和线性

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.02.23

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	1.615 min	1119.40	186.325	0.9987
丙烯醛	3.289 min	699.580	-46.2642	0.9989

附表 6 实验室 2 高浓度校准曲线和线性

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.02.23

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	1.610 min	1346.85	331.674	0.9964
丙烯醛	3.277 min	1014.86	136.229	0.9966

附表 7 实验室 3 低浓度校准曲线和线性

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.03.30-5.12

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	2.236 min	0.7859	0.0681	0.9988
丙烯醛	3.424 min	3.5397	-0.1488	0.9966

附表 8 实验室 3 高浓度校准曲线和线性

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.03.30-5.12

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	2.236 min	0.6455	0.2093	0.9979
丙烯醛	3.479 min	1.8012	0.0073	0.9952

附表 9 实验室 4 低浓度校准曲线和线性

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.3.8-2023.3.20

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	5.337 min	2.6788	0.0110	0.9996
丙烯醛	8.454 min	2.4553	0.0400	0.9994

附表 10 实验室 4 高浓度校准曲线和线性

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.3.8-2023.3.20

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	5.331 min	2.5368	0.1190	0.9998
丙烯醛	8.447 min	2.6569	-0.1512	0.9998

附表 11 实验室 5 低浓度校准曲线和线性

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.02.22-2023.02.23

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	1.223 min	5.143	0.07	0.9998
丙烯醛	1.538 min	5.892	0.01	0.9998

附表 12 实验室 5 高浓度校准曲线和线性

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.02.22-2023.02.23

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	1.223 min	5.165	0.00	0.9999
丙烯醛	1.531 min	6.122	0.34	0.9997

附表 13 实验室 6 低浓度校准曲线和线性

验证单位：山东省潍坊生态环境监测中心

测试日期：2023.02.02-2023.03.15

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	1.216 min	1.023	-0.009	0.995
丙烯醛	2.230 min	1.707	0.037	0.998

附表 14 实验室 6 高浓度校准曲线和线性

验证单位：山东省潍坊生态环境监测中心

测试日期：2023.02.02-2023.03.15

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
氯乙烯	1.226 min	1.856	-0.591	0.996
丙烯醛	2.184 min	1.702	-0.112	0.995

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ168-2020 的有关规定，对于氯乙烯和丙烯醛的方法检出限，各验证实验室均采用空白气体加标，加标浓度为 0.10 mmol/mol，按方法操作步骤及流程进行 7 次平行测定，计算平均值、标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。各家验证单位的测试结果见附表 15~附表 20。

附表 15 实验室 1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.04.10

平行样品编号		氯乙烯		丙烯醛	
		μmol/mol	mg/m ³	μmol/mol	mg/m ³
测定结果	1	0.10	0.28	0.08	0.20
	2	0.09	0.25	0.09	0.23
	3	0.09	0.25	0.09	0.23
	4	0.08	0.22	0.09	0.23
	5	0.09	0.25	0.09	0.23
	6	0.09	0.25	0.07	0.18
	7	0.08	0.22	0.07	0.18
平均值 $\bar{X}_i$		0.089	0.246	0.083	0.211
标准偏差 S_i		0.007	0.021	0.010	0.024
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.07		0.08	
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.28		0.32	

注：样品测定结果的质量浓度按标准状态计算，下同。

附表 16 实验室 2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.02.23

平行样品编号		氯乙烯		丙烯醛	
		$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3
测定结果	1	0.101	0.282	0.104	0.260
	2	0.100	0.279	0.100	0.250
	3	0.094	0.262	0.094	0.235
	4	0.105	0.293	0.094	0.235
	5	0.101	0.282	0.103	0.258
	6	0.101	0.282	0.088	0.220
	7	0.102	0.285	0.092	0.230
平均值 $\bar{X}_i$		0.101	0.281	0.096	0.241
标准偏差 S_i		0.003	0.009	0.006	0.015
t 值		3.143			
检出限 (mg/m^3) (标况)		0.03		0.05	
测定下限 (mg/m^3) (标况)		0.12		0.20	

附表 17 实验室 3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.03.30-5.12

平行样品编号		氯乙烯		丙烯醛	
		$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3
测定结果	1	0.086	0.24	0.102	0.255
	2	0.089	0.248	0.087	0.217
	3	0.087	0.242	0.077	0.192
	4	0.098	0.273	0.102	0.256
	5	0.1	0.279	0.09	0.226
	6	0.098	0.273	0.085	0.214
	7	0.082	0.229	0.085	0.213
平均值 $\bar{X}_i$		0.091	0.255	0.090	0.225
标准偏差 S_i		0.007	0.020	0.009	0.023
t 值		3.143			
检出限 (mg/m^3) (标况)		0.07		0.08	
测定下限 (mg/m^3) (标况)		0.28		0.32	

附表 18 实验室 4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.3.8-2023.3.20

平行样品编号		氯乙烯		丙烯醛	
		$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3

测定结果	1	0.115	0.321	0.071	0.178
	2	0.110	0.306	0.084	0.211
	3	0.099	0.276	0.070	0.176
	4	0.095	0.266	0.082	0.206
	5	0.103	0.287	0.076	0.191
	6	0.098	0.274	0.086	0.215
	7	0.103	0.286	0.088	0.221
平均值 $\bar{X}_i$		0.103	0.288	0.080	0.200
标准偏差 S_i		0.007	0.019	0.007	0.018
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.07		0.06	
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.28		0.24	

附表 19 实验室 5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.02.22-2023.02.23

平行样品编号		氯乙烯		丙烯醛	
		μmol/mol	mg/m ³	μmol/mol	mg/m ³
测定结果	1	0.103	0.287	0.102	0.255
	2	0.105	0.293	0.098	0.246
	3	0.103	0.287	0.088	0.221
	4	0.099	0.277	0.095	0.238
	5	0.105	0.293	0.102	0.255
	6	0.091	0.255	0.093	0.234
	7	0.109	0.304	0.105	0.263
平均值 $\bar{X}_i$		0.102	0.285	0.098	0.245
标准偏差 S_i		0.006	0.016	0.006	0.015
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.05		0.05	
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.20		0.20	

附表 20 实验室 6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省潍坊生态环境监测中心

测试日期：2023.02.02-2023.03.15

平行样品编号		氯乙烯		丙烯醛	
		μmol/mol	mg/m ³	μmol/mol	mg/m ³
测定结果	1	0.120	0.335	0.115	0.288
	2	0.112	0.312	0.102	0.255
	3	0.121	0.338	0.104	0.26
	4	0.125	0.349	0.112	0.28
	5	0.110	0.307	0.092	0.23
	6	0.111	0.31	0.101	0.252

	7	0.128	0.357	0.094	0.235
平均值 $\bar{X}_i$		0.118	0.330	0.103	0.257
标准偏差 S_i		0.007	0.020	0.008	0.021
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.07		0.07	
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.28		0.28	

1.4 方法精密度测试原始数据

1.4.1 采用空白气体加标样品测定

按照国标 HJ 168-2020 附录 A 中的规定,各验证实验室采用空白气体加标样品,加标浓度分别为 0.500 μmol/mol、2.00 μmol/mol 和 8.00 μmol/mol,按照给定分析方法的全过程进行处理和测定,分别平行测定 6 次。分别计算氯乙烯和丙烯醛不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。各家验证单位的测试结果见附表 21~附表 26。

附表 21 实验室 1 精密度测试数据一

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2023.04.10

平行号		低浓度(0.500 μmol/mol)		中浓度(2.00 μmol/mol)		高浓度(8.00 μmol/mol)	
		氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛
测定结果 (mg/m ³)	1	1.67	1.38	6.00	4.78	21.7	20.0
	2	1.40	1.33	5.55	4.86	21.7	19.8
	3	1.42	1.28	5.75	4.86	21.8	19.8
	4	1.51	1.25	5.72	4.96	21.9	19.7
	5	1.42	1.40	5.69	4.83	21.4	19.6
	6	1.45	1.28	5.72	4.83	21.5	20.3
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		1.48	1.32	5.74	4.85	21.7	19.9
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.10	0.06	0.15	0.06	0.18	0.28
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.0	4.6	2.5	1.2	0.85	1.4

附表 22 实验室 2 精密度测试数据

验证单位: 江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期: 2023.03.03-2023.03.04

平行号		低浓度(0.500 μmol/mol)		中浓度(2.00 μmol/mol)		高浓度(8.00 μmol/mol)	
		氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛
测定结果 (mg/m ³)	1	1.43	1.20	4.84	4.43	23.1	19.2
	2	1.45	1.28	4.99	4.17	22.2	18.2
	3	1.43	1.14	5.25	4.30	23.0	18.6
	4	1.44	1.20	5.18	4.60	23.0	18.2

	5	1.43	1.21	5.34	4.44	22.1	18.2
	6	1.38	1.19	6.01	4.7	23.0	18.2
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		1.43	1.20	5.30	4.44	22.6	18.4
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.026	0.046	0.408	0.197	0.432	0.413
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.8	3.8	7.7	4.4	1.91	2.2

附表 23 实验室 3 精密度测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.03.30-5.12

平行号		低浓度(0.500 μmol/mol)		中浓度(2.00 μmol/mol)		高浓度(8.00 μmol/mol)	
		氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛
测定结果 (mg/m ³)	1	1.43	1.17	6.07	4.43	22.8	20.1
	2	1.42	1.23	5.36	4.83	22.8	18.8
	3	1.44	1.18	5.27	4.78	22.9	20.4
	4	1.42	1.10	5.81	4.54	23.5	18.1
	5	1.43	1.11	5.37	4.89	23.1	17.4
	6	1.43	1.18	5.99	4.46	20.6	17.7
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		1.43	1.16	5.64	4.65	22.6	18.8
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.008	0.048	0.354	0.204	1.018	1.251
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.6	4.1	6.3	4.4	4.5	6.7

附表 24 实验室 4 精密度测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.3.8-2023.3.20

平行号		低浓度(0.500 μmol/mol)		中浓度(2.00 μmol/mol)		高浓度(8.00 μmol/mol)	
		氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛
测定结果 (mg/m ³)	1	1.44	1.27	5.71	4.92	22.2	19.7
	2	1.34	1.21	5.50	4.96	22.2	19.9
	3	1.43	1.21	5.53	4.93	22.1	20.0
	4	1.38	1.21	5.70	5.12	22.3	20.2
	5	1.42	1.29	5.71	5.00	22.3	20.3
	6	1.40	1.26	5.66	5.17	22.2	19.9
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		1.40	1.24	5.63	5.02	22.2	20.0
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.032	0.033	0.086	0.095	0.053	0.196
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.51	2.95	1.67	2.08	0.26	1.07

附表 25 实验室 5 精密度测试数据

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.02.22-2023.02.23

平行号		低浓度(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度(2.00 $\mu\text{mol/mol}$)		高浓度(8.00 $\mu\text{mol/mol}$)	
		氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛
测定结果 (mg/m^3)	1	1.37	1.23	5.66	4.68	22.2	20.0
	2	1.37	1.27	5.61	5.01	22.2	19.4
	3	1.37	1.19	5.61	4.81	22.2	18.9
	4	1.37	1.27	5.61	4.66	22.2	18.9
	5	1.37	1.27	5.61	4.76	22.2	19.4
	6	1.37	1.23	5.61	4.73	22.2	20.0
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m^3)		1.37	1.24	5.62	4.78	22.2	19.43
标准偏差 S_i (mg/m^3)		0.000	0.0327	0.0204	0.116	0.000	0.450
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.0	2.6	0.4	2.4	0.0	2.3

附表 26 实验室 6 精密度测试数据

验证单位：山东省潍坊生态环境监测中心

测试日期：2023.02.02-2023.03.15

平行号		低浓度(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度(2.00 $\mu\text{mol/mol}$)		高浓度(8.00 $\mu\text{mol/mol}$)	
		氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛	氯乙烯	丙烯醛
测定结果 (mg/m^3)	1	1.40	1.18	5.50	4.96	22.1	20.2
	2	1.30	1.18	5.78	5.11	22.2	19.8
	3	1.34	1.20	5.52	5.18	22.5	20.1
	4	1.37	1.24	5.44	4.93	21.7	19.6
	5	1.38	1.19	5.52	5.01	22.3	19.8
	6	1.40	1.23	5.47	5.01	21.3	18.8
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m^3)		1.36	1.20	5.54	5.03	22.02	19.75
标准偏差 S_i (mg/m^3)		0.038	0.026	0.121	0.095	0.474	0.491
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.8	2.1	2.2	1.9	2.2	2.5

1.4.2 采用有组织废气加标样品测定

各验证单位分别采集有组织废气样品，按照 1:1 体积比添加 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，平行测定 6 组数据，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。各家验证单位的测试结果见附表 27~附表 32。

附表 27 实验室 1 精密度测试二

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.04.10

平行号	氯乙烯	丙烯醛
-----	-----	-----

		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.26	ND	1.30
	2	ND	1.31	ND	1.25
	3	ND	1.40	ND	1.15
	4	ND	1.37	ND	1.40
	5	ND	1.45	ND	1.25
	6	ND	1.28	ND	1.30
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		ND	1.34	ND	ND
标准偏差 S_i (mg/m ³)		—	0.074	—	0.082
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.4		6.5	

附表 28 实验室 2 精密度测试二

验证单位: 江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期: 2023.03.03-2023.03.04

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.26	ND	1.05
	2	ND	1.29	ND	1.14
	3	ND	1.49	ND	1.12
	4	ND	1.46	ND	1.29
	5	ND	1.41	ND	1.13
	6	ND	1.22	ND	1.05
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		ND	1.36	ND	1.13
标准偏差 S_i (mg/m ³)		—	0.113	—	0.087
相对标准偏差 RSD_i (%)		8.3		7.7	

附表 29 实验室 3 精密度测试二

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期: 2023.03.30-5.12

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.43	ND	1.11
	2	ND	1.41	ND	1.13
	3	ND	1.28	ND	1.12

	4	ND	1.25	ND	1.09
	5	ND	1.31	ND	1.18
	6	ND	1.29	ND	1.15
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		ND	1.33	ND	1.13
标准偏差 S_i (mg/m ³)		—	0.073	—	0.032
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.5		2.8	

附表 30 实验室 4 精密度测试二

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.3.8-2023.3.20

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.30	ND	1.10
	2	ND	1.32	ND	1.08
	3	ND	1.29	ND	1.12
	4	ND	1.35	ND	1.06
	5	ND	1.25	ND	1.11
	6	ND	1.26	ND	1.04
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		ND	1.29	ND	1.08
标准偏差 S_i (mg/m ³)		—	0.035	—	0.029
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.7		2.6	

附表 31 实验室 5 精密度测试二

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.02.22-2023.02.23

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.43	ND	1.19
	2	ND	1.43	ND	1.23
	3	ND	1.48	ND	1.23
	4	ND	1.48	ND	1.14
	5	ND	1.48	ND	1.19
	6	ND	1.48	ND	1.14

平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	ND	1.46	ND	1.19
标准偏差 S_i (mg/m ³)	—	0.026	—	0.040
相对标准偏差 RSD_i (%)	1.8		3.4	

附表 32 实验室 6 精密度测试二

验证单位：山东省潍坊生态环境监测中心

测试日期：2023.02.02-2023.03.15

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.30	ND	1.31
	2	ND	1.44	ND	1.17
	3	ND	1.42	ND	1.18
	4	ND	1.36	ND	1.14
	5	ND	1.48	ND	1.19
	6	ND	1.32	ND	1.15
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		ND	1.39	ND	1.15
标准偏差 S_i (mg/m ³)		—	0.071	—	1.19
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.1		5.2	

1.5 方法正确度测试原始数据

1.5.1 采用空白气体加标样品测定

按照国标 HJ 168-2020 附录 A 中的规定，6 家实验室对氯乙烯和丙烯醛的空白气体加标浓度分别为 0.500 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 8.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的气体样品，按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值和加标回收率，各家验证单位的测试结果见附表 33~附表 44。

附表 33 实验室 1 氯乙烯正确度测试数据一

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.04.10

平行号		低浓度(0.50 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度(2.00 $\mu\text{mol/mol}$)		高浓度(8.00 $\mu\text{mol/mol}$)	
		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	ND	1.67	ND	6.00	ND	21.7
	2	ND	1.40	ND	5.55	ND	21.7
	3	ND	1.42	ND	5.75	ND	21.8
	4	ND	1.51	ND	5.72	ND	21.9

	5	ND	1.42	ND	5.69	ND	21.4
	6	ND	1.45	ND	5.72	ND	21.5
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.48	ND	5.74	ND	21.7
加标量 μ (mg/m ³)		1.395		5.580		22.32	
加标回收率 P_i (%)		106		103		97.1	

附表 34 实验室 1 丙烯醛正确度测试数据一

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.04.10

平行号		低浓度(0.50 μ mol/mol)		中浓度(2.00 μ mol/mol)		高浓度(8.00 μ mol/mol)	
		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	ND	1.38	ND	4.78	ND	20.0
	2	ND	1.33	ND	4.86	ND	19.8
	3	ND	1.28	ND	4.86	ND	19.8
	4	ND	1.25	ND	4.96	ND	19.7
	5	ND	1.40	ND	4.83	ND	19.6
	6	ND	1.28	ND	4.83	ND	20.3
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.32	ND	4.85	ND	19.9
加标量 μ (mg/m ³)		1.251		5.005		20.02	
加标回收率 P_i (%)		105		96.9		99.3	

附表 35 实验室 2 氯乙烯正确度测试数据一

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.03.03-2023.03.04

平行号		低浓度(0.50 μ mol/mol)		中浓度(2.00 μ mol/mol)		高浓度(8.00 μ mol/mol)	
		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	ND	1.43	ND	4.84	ND	23.1
	2	ND	1.45	ND	4.99	ND	22.2
	3	ND	1.43	ND	5.25	ND	23.0
	4	ND	1.44	ND	5.18	ND	23.0
	5	ND	1.43	ND	5.34	ND	22.1
	6	ND	1.38	ND	6.02	ND	23.0

平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)	ND	1.43	ND	5.27	ND	22.6
加标量 μ (mg/m ³)	1.395		5.580		22.32	
加标回收率 P_i (%)	102		94.4		101	

附表 36 实验室 2 丙烯醛正确度测试数据一

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.03.03-2023.03.04

平行号		低浓度(0.50 μ mol/mol)		中浓度(2.00 μ mol/mol)		高浓度(8.00 μ mol/mol)	
		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	ND	1.20	ND	4.43	ND	19.2
	2	ND	1.28	ND	4.17	ND	18.3
	3	ND	1.14	ND	4.30	ND	18.6
	4	ND	1.20	ND	4.60	ND	18.2
	5	ND	1.21	ND	4.44	ND	18.2
	6	ND	1.19	ND	4.71	ND	18.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.20	ND	4.44	ND	18.4
加标量 μ (mg/m ³)		1.251		5.005		20.02	
加标回收率 P_i (%)		96.2		88.8		92.1	

附表 37 实验室 3 氯乙烯正确度测试数据一

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.03.30-5.12

平行号		低浓度(0.50 μ mol/mol)		中浓度(2.00 μ mol/mol)		高浓度(8.00 μ mol/mol)	
		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	ND	1.438	ND	6.066	ND	22.801
	2	ND	1.420	ND	5.361	ND	22.846
	3	ND	1.438	ND	5.268	ND	22.906
	4	ND	1.420	ND	5.814	ND	23.519
	5	ND	1.432	ND	5.372	ND	23.080
	6	ND	1.426	ND	5.994	ND	20.620
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.429	ND	5.646	ND	22.629
加标量 μ (mg/m ³)		1.395		5.580		22.32	

加标回收率 P_i (%)	102	101	101
-----------------	-----	-----	-----

附表 38 实验室 3 丙烯醛正确度测试数据一

验证单位: 浙江省生态环境监测中心

测试日期: 2023.03.30-5.12

平行号		低浓度(0.50 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度(2.00 $\mu\text{mol/mol}$)		高浓度(8.00 $\mu\text{mol/mol}$)	
		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	ND	1.171	ND	4.429	ND	20.064
	2	ND	1.230	ND	4.832	ND	18.786
	3	ND	1.184	ND	4.776	ND	20.424
	4	ND	1.106	ND	4.535	ND	18.124
	5	ND	1.110	ND	4.894	ND	17.415
	6	ND	1.185	ND	4.457	ND	17.691
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m^3)		ND	1.164	ND	4.654	ND	18.751
加标量 μ (mg/m^3)		1.251		5.005		20.02	
加标回收率 P_i (%)		93.0		93.0		93.7	

附表 39 实验室 4 氯乙烯正确度测试数据一

验证单位: 中国测试技术研究院化学研究所

测试日期: 2023.3.8-2023.3.20

平行号		低浓度(0.50 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度(2.00 $\mu\text{mol/mol}$)		高浓度(8.00 $\mu\text{mol/mol}$)	
		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	ND	1.44	ND	5.71	ND	22.2
	2	ND	1.34	ND	5.50	ND	22.2
	3	ND	1.43	ND	5.53	ND	22.1
	4	ND	1.38	ND	5.70	ND	22.3
	5	ND	1.42	ND	5.71	ND	22.3
	6	ND	1.40	ND	5.66	ND	22.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m^3)		ND	1.40	ND	5.63	ND	22.2
加标量 μ (mg/m^3)		1.395		5.580		22.32	
加标回收率 P_i (%)		100		101		99.5	

附表 40 实验室 4 丙烯醛正确度测试数据一

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.3.8-2023.3.20

平行号		低浓度(0.50 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度(2.00 $\mu\text{mol/mol}$)		高浓度(8.00 $\mu\text{mol/mol}$)	
		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	ND	1.27	ND	4.92	ND	19.7
	2	ND	1.21	ND	4.96	ND	19.9
	3	ND	1.21	ND	4.93	ND	20.0
	4	ND	1.21	ND	5.12	ND	20.2
	5	ND	1.29	ND	5.00	ND	20.3
	6	ND	1.26	ND	5.17	ND	19.9
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m^3)		ND	1.24	ND	5.02	ND	20.0
加标量 μ (mg/m^3)		1.251		5.005		20.02	
加标回收率 P_i (%)		99.1		100		99.9	

附表 41 实验室 5 氯乙烯正确度测试数据一

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.02.22-2023.02.23

平行号		低浓度(0.50 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度(2.00 $\mu\text{mol/mol}$)		高浓度(8.00 $\mu\text{mol/mol}$)	
		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	ND	1.37	ND	5.50	ND	22.2
	2	ND	1.37	ND	5.55	ND	22.2
	3	ND	1.37	ND	5.61	ND	22.2
	4	ND	1.37	ND	5.61	ND	22.2
	5	ND	1.37	ND	5.61	ND	22.2
	6	ND	1.37	ND	5.61	ND	22.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m^3)		ND	1.37	ND	5.58	ND	22.2
加标量 μ (mg/m^3)		1.395		5.580		22.32	
加标回收率 P_i (%)		98.2		100		99.5	

附表 42 实验室 5 丙烯醛正确度测试数据一

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.02.22-2023.02.23

平行号	低浓度(0.50 $\mu\text{mol/mol}$)	中浓度(2.00 $\mu\text{mol/mol}$)	高浓度(8.00 $\mu\text{mol/mol}$)
-----	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------

		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	ND	1.23	ND	4.76	ND	19.3
	2	ND	1.27	ND	4.73	ND	19.1
	3	ND	1.27	ND	4.73	ND	18.9
	4	ND	1.27	ND	4.68	ND	18.9
	5	ND	1.27	ND	4.73	ND	19.2
	6	ND	1.23	ND	4.73	ND	19.2
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.26	ND	4.73	ND	19.1
加标量 μ (mg/m ³)		1.251		5.005		20.02	
加标回收率 P_i (%)		101		94.5		95.4	

附表 43 实验室 6 氯乙烯准确度测试数据一

验证单位：山东省潍坊生态环境监测中心

测试日期：2023.02.02-2023.03.15

平行号		低浓度(0.50 μ mol/mol)		中浓度(2.00 μ mol/mol)		高浓度(8.00 μ mol/mol)	
		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	ND	1.40	ND	5.72	ND	22.1
	2	ND	1.30	ND	5.78	ND	22.2
	3	ND	1.34	ND	5.52	ND	22.5
	4	ND	1.37	ND	5.44	ND	21.7
	5	ND	1.38	ND	5.52	ND	22.3
	6	ND	1.40	ND	5.47	ND	21.3
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.36	ND	5.58	ND	22.0
加标量 μ (mg/m ³)		1.395		5.580		22.32	
加标回收率 P_i (%)		98.8		100		98.5	

附表 44 实验室 6 丙烯醛准确度测试数据一

验证单位：山东省潍坊生态环境监测中心

测试日期：2023.02.02-2023.03.15

平行号		低浓度(0.50 μ mol/mol)		中浓度(2.00 μ mol/mol)		高浓度(8.00 μ mol/mol)	
		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	ND	1.18	ND	4.96	ND	20.2
	2	ND	1.28	ND	5.11	ND	19.8

	3	ND	1.31	ND	5.18	ND	20.1
	4	ND	1.24	ND	4.93	ND	19.6
	5	ND	1.29	ND	5.05	ND	19.8
	6	ND	1.23	ND	5.07	ND	18.8
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.26	ND	5.05	ND	19.7
加标量 μ (mg/m ³)		1.251		5.005		20.02	
加标回收率 P_i (%)		101		101		99.5	

1.5.2 采用有组织废气加标样品测定

各验证单位分别采集有组织废气样品，按照 1:1 体积比添加 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，平行测定 6 组数据，计算其平均值和加标回收率，各家验证单位的测试结果见附表 45~附表 50。

附表 45 实验室 1 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.04.10

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.26	ND	1.30
	2	ND	1.31	ND	1.25
	3	ND	1.40	ND	1.15
	4	ND	1.37	ND	1.40
	5	ND	1.45	ND	1.25
	6	ND	1.28	ND	1.30
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.35	ND	1.28
加标量 μ (mg/m ³)		1.395		1.251	
加标回收率 P_i (%)		96.8		102	

附表 46 实验室 2 实际样品加标测试数据

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.03.03-2023.03.04

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.26	ND	1.05
	2	ND	1.29	ND	1.14

	3	ND	1.49	ND	1.12
	4	ND	1.46	ND	1.29
	5	ND	1.41	ND	1.13
	6	ND	1.22	ND	1.05
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.6	ND	1.13
加标量 μ (mg/m ³)		1.395		1.251	
加标回收率 P_i (%)		97.2		90.4	

附表 47 实验室 3 实际样品加标测试数据

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.03.30-5.12

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.43	ND	1.11
	2	ND	1.41	ND	1.13
	3	ND	1.28	ND	1.12
	4	ND	1.25	ND	1.09
	5	ND	1.31	ND	1.19
	6	ND	1.29	ND	1.15
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.33	ND	1.13
加标量 μ (mg/m ³)		1.395		1.251	
加标回收率 P_i (%)		95.1		90.6	

附表 48 实验室 4 实际样品加标测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.3.8-2023.3.20

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.30	ND	1.10
	2	ND	1.32	ND	1.08
	3	ND	1.29	ND	1.12
	4	ND	1.35	ND	1.06
	5	ND	1.25	ND	1.11
	6	ND	1.26	ND	1.05

平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)	ND	1.30	ND	1.09
加标量 μ (mg/m ³)	1.395		1.251	
加标回收率 P_i (%)	92.7		96.7	

附表 49 实验室 5 实际样品加标测试数据

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.02.22-2023.02.23

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.43	ND	1.19
	2	ND	1.43	ND	1.23
	3	ND	1.48	ND	1.23
	4	ND	1.48	ND	1.14
	5	ND	1.48	ND	1.19
	6	ND	1.48	ND	1.14
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.46	ND	1.19
加标量 μ (mg/m ³)		1.395		1.251	
加标回收率 P_i (%)		105		94.9	

附表 50 实验室 6 实际样品加标测试数据

验证单位：山东省潍坊生态环境监测中心

测试日期：2023.02.02-2023.03.15

平行号		氯乙烯		丙烯醛	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	1.30	ND	1.31
	2	ND	1.44	ND	1.17
	3	ND	1.42	ND	1.18
	4	ND	1.36	ND	1.14
	5	ND	1.48	ND	1.19
	6	ND	1.32	ND	1.15
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m ³)		ND	1.39	ND	1.19
加标量 μ (mg/m ³)		1.395		1.251	
加标回收率 P_i (%)		99.5		95.1	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

6家实验室氯乙烯和丙烯醛的方法检出限、测定下限汇总情况分别见附表51和附表52。

附表51 氯乙烯方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	0.07	0.28
2	0.03	0.12
3	0.07	0.28
4	0.07	0.28
5	0.05	0.20
6	0.07	0.28

附表52 丙烯醛方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	0.08	0.32
2	0.05	0.20
3	0.08	0.32
4	0.06	0.24
5	0.05	0.20
6	0.07	0.28

结论：通过对各家实验室检出限和测定下限的数据进行汇总，6家实验室氯乙烯方法检出限范围为0.03 mg/m³~0.07 mg/m³，测定下限范围为0.12 mg/m³~0.28 mg/m³，选取6家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限，即为0.07 mg/m³和0.28 mg/m³；6家实验室丙烯醛方法检出限范围为0.05 mg/m³~0.08 mg/m³，测定下限范围为0.15 mg/m³~0.32 mg/m³，选取6家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限，即为0.08 mg/m³和0.32 mg/m³。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 采用空白气体加标样品测定

采用低、中、高3种不同浓度空白气体加标样品进行测定，6家实验室氯乙烯和丙烯醛的方法精密度汇总分别见附表53和附表54。

附表53 氯乙烯精密度—验证数据汇总表

实验室号	低浓度(0.500 μmol/mol)			中浓度(2.00 μmol/mol)			高浓度(8.00 μmol/mol)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)

			%)						
1	1.48	0.1	7.0	5.74	0.15	2.5	21.7	0.18	0.85
2	1.43	0.026	1.8	5.27	0.408	7.7	22.6	0.43	1.9
3	1.43	0.008	0.6	5.65	0.354	6.3	22.6	1.018	4.5
4	1.40	0.032	2.5	5.63	0.086	1.7	22.2	0.053	0.26
5	1.37	0	0	5.62	0.0204	0.4	22.2	0	0
6	1.36	0.038	2.8	5.54	0.121	2.2	22.02	0.474	2.2
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)	1.41			5.57			22.2		
标准偏差 S' (mg/m ³)	0.04			0.16			0.35		
相对标准偏差 RSD' (%)	3.1			2.9			1.6		
重复性限 r(mg/m ³)	0.13			0.66			1.4		
再现性限 R(mg/m ³)	0.17			0.76			1.6		

附表 54 丙烯醛精密度一验证数据汇总表

实验室号	低浓度(0.500 μmol/mol)			中浓度(2.00 μmol/mol)			高浓度(8.00 μmol/mol)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	1.32	0.06	4.6	4.85	0.06	1.2	19.9	0.28	1.4
2	1.20	0.046	3.8	4.44	0.197	4.4	18.4	0.413	2.2
3	1.16	0.048	4.1	4.65	0.204	4.4	18.8	1.251	6.7
4	1.24	0.033	3.0	5.02	0.095	2.1	20.0	0.196	1.1
5	1.24	0.0327	2.6	4.78	0.116	2.4	19.4	0.45	2.3
6	1.2	0.026	2.1	5.03	0.095	1.9	19.8	0.491	2.5
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)	1.23			4.80			19.4		
标准偏差 S' (mg/m ³)	0.05			0.22			0.64		

相对标准偏差 $RSD'(\%)$	4.3	4.7	3.3
重复性限 $r(\text{mg/m}^3)$	0.12	0.39	1.7
再现性限 $R(\text{mg/m}^3)$	0.18	0.72	2.4

结论：采用空白气体加标样品测定，通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总，氯乙烯低浓度（0.500 $\mu\text{mol/mol}$ ）、中等浓度（2.00 $\mu\text{mol/mol}$ ）和高浓度（8.00 $\mu\text{mol/mol}$ ）气体样品的实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~7.0%、0.4%~7.7%、0%~4.5%，实验室间相对标准偏差分别为 3.1%、2.9%、1.6%，重复性限分别为 0.13 mg/m^3 、0.66 mg/m^3 、1.4 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.17 mg/m^3 、0.76 mg/m^3 、1.6 mg/m^3 ；丙烯醛低浓度（0.500 $\mu\text{mol/mol}$ ）、中等浓度（2.00 $\mu\text{mol/mol}$ ）和高浓度（8.00 $\mu\text{mol/mol}$ ）气体样品的实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%~4.6%、1.2%~4.4%、1.1%~6.7%，实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、4.7%、3.3%，重复性限分别为 0.12 mg/m^3 、0.39 mg/m^3 、1.7 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.18 mg/m^3 、0.72 mg/m^3 、2.4 mg/m^3 。

2.2.2 采用有组织废气加标样品加标测定

各验证单位分别采集废气样品，按照 1:1 体积比添加 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，平行测定 6 组数据，6 家实验室氯乙烯和丙烯醛的方法精密度汇总见附表 55。

附表 55 方法精密度二验证数据汇总表

实验室号	氯乙烯（1.395 mg/m^3 ）			丙烯醛（1.251 mg/m^3 ）		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i(\%)$
1	1.34	0.074	5.4	1.28	0.082	6.5
2	1.36	0.113	8.3	1.13	0.087	7.7
3	1.33	0.073	5.5	1.13	0.032	2.8
4	1.29	0.035	2.7	1.08	0.029	2.6
5	1.46	0.026	1.8	1.19	0.040	3.4
6	1.39	0.071	5.1	1.19	0.062	5.2
平均值 $\bar{x}(\text{mg/m}^3)$	1.36			1.17		
标准偏差 $S'(\text{mg/m}^3)$	0.058			0.069		
相对标准偏差 $RSD'(\%)$	4.3			6.0		
重复性限 $r(\text{mg/m}^3)$	0.20			0.17		
再现性限 $R(\text{mg/m}^3)$	0.24			0.25		

结论：采用废气样品加标方式进行测定，通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总，氯乙烯实验室内相对标准偏差范围为 1.8%~8.3%，实验室间相对标准偏差为 4.3%，重复性限和再现性限分别为 0.20 mg/m^3 和 0.24 mg/m^3 ；丙烯醛实验室内相对标准偏差范围为 2.6%~

7.7%，实验室间相对标准偏差为 6.0%，重复性限和再现性限分别为 0.17 mg/m³ 和 0.25 mg/m³。

2.3 方法正确度数据汇总

2.3.1 采用空白气体加标样品测定

对 6 家实验室方法验证结果中采用空白气体加标样品测定正确度的统计，其结果见附表 56~附表 57。

附表 56 氯乙烯方法正确度验证数据汇总表

实验室号	加标浓度 1.395 (mg/m ³)	加标浓度 5.580 (mg/m ³)	加标浓度 22.32 (mg/m ³)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1	102	103	97.1
2	103	94.4	101
3	102	101	101
4	100	101	99.5
5	98.2	100	99.5
6	98.8	100	98.5
$\bar{P}\%$	101	99.9	99.4
$S_{\bar{P}}$	2	2.9	1.5
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	101±3.8	99.9±2.9	99.4±3.0

附表 57 丙烯醛方法正确度验证数据汇总表

实验室号	加标浓度 1.251 (mg/m ³)	加标浓度 5.005 (mg/m ³)	加标浓度 20.02 (mg/m ³)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1	105	96.9	99.3
2	96.2	88.8	92.1
3	93	93	93.7
4	99.1	100	99.9
5	101	94.5	95.4
6	101	101	99.5
$\bar{P}\%$	99.2	95.7	96.7
$S_{\bar{P}}$	4.2	4.6	3.4
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	99.2±8.4	95.7±9.1	96.7±6.7

结论：6 家实验室对氯乙烯浓度为 1.395 mg/m³、5.580 mg/m³ 和 22.32 mg/m³ 空白气体加标样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：98.2%~103%、94.4%~103%和 97.1%~101%；加标回收率最终值分别为 101%±3.8%、99.9%±2.9%和 99.4%±3.0%。

6 家实验室对丙烯醛浓度为 1.251 mg/m³、5.005 mg/m³ 和 20.02 mg/m³ 空白气体加标样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：93.0%~105%、88.8%~101%和 92.1%~99.9%；加标回收率最终值分别为 99.2%±8.4%、95.7%±9.1%和 96.7%±6.7%。

2.3.2 采用有组织废气样品加标样品测定

对 6 家实验室方法验证结果中采用有组织废气样品加标样品测定正确度的统计，其结果见附表 58。

附表 58 方法正确度验证二数据汇总表

实验室号	氯乙烯加标浓度 1.395 (mg/m ³)	丙烯醛加标浓度 1.251 (mg/m ³)
	P _i (%)	P _i (%)
1	96.8	102
2	97.2	90.4
3	95.1	90.6
4	92.7	96.7
5	105	94.9
6	99.5	95.1
$\bar{P}\%$	97.7	95
$S_{\bar{P}}$	4.2	4.3
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	97.7±8.5	95.0±8.6

结论：6 家实验室对氯乙烯和丙烯醛分别为 1.395 mg/m³ 和 1.251 mg/m³ 的废气加标气体样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：92.7%~105%和 90.4%~102%；加标回收率最终值分别为 97.7%±8.5%和 95.0%±8.6%。

3 方法验证结论

本标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6 家实验室验证结果表明：

3.1 方法检出限及测定下限

6 家实验室氯乙烯方法检出限为 0.07 mg/m³，测定下限为 0.28 mg/m³；6 家实验室丙烯醛方法检出限为 0.08 mg/m³，测定下限为 0.32 mg/m³。方法检出限满足各类标准对氯乙烯和丙烯醛废气最高允许排放浓度和无组织排放监控浓度限值。

3.2 方法精密度

采用空白气体加标样品测定，6 家实验室对氯乙烯浓度为 1.395 mg/m³、5.580 mg/m³ 和 22.32 mg/m³ 样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0%~7.0%、0.4%~7.7%、0%~4.5%；氯乙烯实验室间相对标准偏差分别为 3.1%、2.9%、1.6%；重复性限分别为 0.13 mg/m³、0.66 mg/m³、1.4 mg/m³，再现性限分别为 0.17 mg/m³、0.76 mg/m³、1.6 mg/m³；6 家实验室对丙烯醛浓度为 1.251 mg/m³、5.005 mg/m³ 和 20.02 mg/m³ 样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%~4.6%、1.2%~4.4%、1.1%~6.7%，丙烯醛实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、4.7%、3.3%；重复性限分别为 0.12 mg/m³、0.39 mg/m³、1.7 mg/m³，再现性限分别为 0.18 μg/m³、0.72 mg/m³、2.4 mg/m³。

采用有组织废气加标样品测定，6 家实验室对氯乙烯浓度为 1.395 mg/m³ 样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 1.8%~8.3%，实验室间相对标准偏差为 4.3%，重复性限和再现性限分别为 0.20 mg/m³ 和 0.24 mg/m³；6 家实验室对丙烯醛浓度为 1.251 mg/m³ 样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围为 2.6%~7.7%，实验室间相对标准偏差为 6.0%，重复性限和再现性限分别为 0.17 mg/m³ 和 0.25 mg/m³。

3.3 方法正确度

采用空白气体加标样品测定，6家实验室对氯乙烯浓度为 1.395 mg/m³、5.580 mg/m³ 和 22.32 mg/m³ 样品进行 6 次重复测定，回收率范围分别为：98.2%~103%、94.4%~ 103%和 97.1%~101%，加标回收率最终值分别为 101%±3.8%、99.9%±2.9%和 99.4%±3.0%；6 家实验室对丙烯醛浓度为 1.251 mg/m³、5.005 mg/m³ 和 20.02 mg/m³ 样品进行 6 次重复测定，回收率范围分别为：93.0%~105%、88.8%~101%和 92.1%~99.9%，加标回收率最终值分别为 99.2%±8.4%、95.7%±9.1%和 96.7%±6.7%。

采用有组织废气加标样品测定，6家实验室对氯乙烯和丙烯醛浓度分别为 1.395 mg/m³ 和 1.251 mg/m³ 废气加标气体样品进行 6 次重复测定，样品回收率范围分别为：92.7%~105% 和 90.4%~102%，加标回收率最终值分别为 97.7%±8.5%和 95.0%±8.6%。

本方法各项特性指标基本达到预期要求。