

《固定污染源废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱
法（修订 HJ/T 37-1999）征求意见稿》

编制说明

《固定污染源废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法（修订 HJ/T
37-1999）》标准编制组

二〇二五年五月

项目名称：固定污染源废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法
(修订 HJ/T 37-1999)

项目统一编号：2013-21

承担单位：山东省生态环境监测中心

编制组主要成员：李红莉、李琳、郭文建、潘光、解军、
李明明、由希华、张凤菊、曹方方、谷树茂

中国环境监测总站技术管理负责人：李明珠

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（目标物）对环境的影响	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	7
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	9
3.3	文献资料研究	10
4	标准制订的基本原则和技术路线	11
4.1	标准制订的基本原则	11
4.2	标准制订的技术路线	11
5	方法研究报告	13
5.1	方法研究目标	13
5.2	方法原理	13
5.3	试剂和材料	13
5.4	仪器和设备	16
5.5	样品	17
5.6	分析步骤	22
5.7	结果计算与表示	33
5.8	质量保证和质量控制	33
5.9	本标准与原标准的差异	35
6	方法比对	36
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	39
7.3	方法验证过程	40
8	与开题报告的差异说明	422
9	标准实施建议	422
10	参考文献	422
	附件一 方法验证报告	43

《固定污染源废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 37-1999）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《空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 37-1999）》的项目统一编号为 2013-21，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《空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 37-1999）》的项目计划，项目统一编号仍保持为 2013-21，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乙腈和丙烯腈的采样方法、国内外相关分析方法以及限值标准方面，重点考察了废气中乙腈的测试方法与丙烯腈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制订技术路线。

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，根据实验结果编写了标准草案，对方法中涉及的样品采集、前处理方法及仪器分析各参数设置等内容进行了实验室论证。随后，编制组对全省的排放企业自行监测情况开展了调查，从中选出了乙腈和丙烯腈的排污企业名单，先后在济南、滨州和潍坊等地开展现场试验，涉及的企业类型包括制药行业、化工行业以及生物科技行业等。在实验室分析与现场试验的基础上，编写了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，进一步明确了技术路线、标准编写的内容和方法验证方案，专家委员会听取了编制组的汇报，经过质询、讨论，专家委员会通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：

- (1) 补充完善乙腈和丙烯腈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，完善采样方法确定的依据；
- (3) 完善采样吸附管的技术要求和分析条件的筛选，降低方法检出限；
- (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。

编制组根据意见进一步调查与分析污染源排放情况，在山东东营开展了现场试验，完善了技术路线和验证方案。

1.2.5 方法验证工作

本方法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定制的活性炭吸附管和标准气体，进行方法验证。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 乙腈和丙烯腈的测定 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。编制组根据函审专家意见，补充了样品采集和保存方面的实验数据，并修改了文稿。

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) 编制说明中补充含湿量条件实验数据及相对标准偏差的验证结果；(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。

编制组根据专家的意见补充了规范性引用文件、样品采集的含湿量等条件实验数据，进一步对文本进行了修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 乙腈和丙烯腈的环境危害

2.1.1 基本理化性质

乙腈，英文名称 Acetonitrile，又名甲基腈，分子式： CH_3CN ，分子量 41.05，相对密度 0.79 g/ml(水=1)，熔点 $-45.7\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $81.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，无色透明液体，极易挥发，饱和蒸气压(kPa)：

13.33 (27 °C)，与水混溶，溶于醇等大多数有机溶剂；易燃，其蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热或与氧化剂接触，有引起燃烧爆炸的危险^[1,2]。乙腈属于中等毒类，LD₅₀: 2460 mg/kg (大鼠经口)、1250 mg/kg (兔经皮)^[3,4]。

丙烯腈，英文名称 Acrylonitrile，又名乙烯基氰，分子式：C₃H_{3.5}N，分子量 53.06，相对密度 0.81 g/ml (水=1)，熔点-82 °C，沸点 77.3 °C，无色透明液体，极易挥发，饱和蒸气压 (kPa)：11.07 (20 °C)，微溶于水，水中溶解度为 73 g/L^[1,2]。丙烯腈的蒸汽与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热易燃烧，并放出有毒气体；与氧化剂、强酸、强碱、胺类、溴反应剧烈。丙烯腈属于高毒类，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: 78 mg/kg (大鼠经口)、63 mg/kg (兔经皮)^[3,4]。

乙腈和丙烯腈的一些基本理化性质见表 1^[5]。

表 1 乙腈和丙烯腈的基本理化性质

化合物名称	CAS No.	分子量	相对密度 (g/ml, 水=1)	沸点 (°C)	蒸气压 (mm Hg, 20 °C)	电离电位 (eV)	溶解度	辛醇/水分配系数 (K _{ow})	LD ₅₀ (mg/kg, 大鼠经口)
乙腈	75-05-8	41.05	0.7857	81.6	73	12.20	互溶	-0.34	2460 中等毒类
丙烯腈	107-13-1	53.06	0.806	77.3	83	10.91	微溶于水(73 g/L)	0.25	78 高毒类

2.1.2 生产和使用情况

乙腈最主要的用途是作溶剂，如作为抽提丁二烯的溶剂、合成纤维的溶剂和某些特殊涂料的溶剂。在石油工业中用于从石油烃中除去焦油、酚等物质的溶剂。在油脂工业中用作从动植物油中抽提脂肪酸的溶剂，在医药上用于甾族类药物再结晶的反应介质。

乙腈在医药行业中的使用占到了其消费量的 2/3 以上，并且近年来需求量呈逐渐增加的态势，另外乙腈在分析试剂方面的使用也有较快的增长。在乙腈下游产品的开发方面，随着聚乙腈、丙二腈、氢氰酸和乙胺类化合物的开发成功，乙腈的用量也在快速增长。乙腈是生产多种农药的重要原料，近年来国家对环境保护的要求越来越严格，以乙腈为原料的农药生产受到了严格的限制，因此乙腈在农药行业的用量在缓慢减少。由于化学工业的快速发展和工艺技术的不断改进，近年来乙腈在溶剂方面的应用在逐渐减少。

丙烯腈是纺织行业中腈纶的主要原料，而腈纶的特性决定了其发展受到了约束，所以近年来丙烯腈在纺织行业中的需求量在不断下降，直接导致从丙烯腈副产物中提取乙腈的产量也大幅度降低^[6]。工业上丙烯腈主要用于腈纶纤维、丁腈橡胶、ABS 工程塑料及丙烯酸酯、丙烯酸树脂的制造等。

乙腈的主要生产分为从丙烯腈的副产物中提取和直接合成两种技术。2018 年国内乙腈主要生产厂家及生产能力见表 2。

表 2 2018 年国内乙腈主要生产厂家及生产能力

生产厂家	生产能力/ $\times 10^3 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$	生产方法	开工情况
大庆石化	2.4	副产物提取	正常
大庆炼化	2.4	副产物提取	正常
吉林石化	13.5	副产物提取	正常
抚顺石化	2.76	副产物提取	正常
兰州石化	1.05	副产物提取	正常
安庆石化	6.3	副产物提取	正常
齐鲁石化	2.4	副产物提取	正常
科鲁尔化学	3.9	副产物提取	正常
上海赛科	15.6	副产物提取	正常
江苏斯尔邦	7.8	副产物提取	正常
南通醋酸	5	合成法	正常
潍坊中汇	5	合成法	50%
淄博金马	10	合成法	50%
山东汇海医药	5	合成法	停产
合计	83.11	—	—

编制组 2021 年 7 月赴山东潍坊中汇化工有限公司现场调研发现，由于受丙烯腈产量限制，2021 年副产物提取法制得乙腈的产量下滑较大。因此，潍坊中汇化工的 $5 \times 10^3 \text{ t/a}$ 合成法乙腈生产装置处于满负荷生产状态。

丙烯腈的工业生产方法主要有丙烯氨氧化和丙烷氨氧化法两种方法。目前，我国丙烯腈全部采用丙烯氨氧化法进行生产。国内在丙烯腈生产技术研究方面已经取得了长足的进步。催化剂是生产丙烯腈的关键，许多公司都着重于高性能催化剂的开发。国内丙烯腈生产装置主要集中在中石化和中石油所属企业。其中，中石化（含合资企业）的生产能力合计为 $86 \times 10^4 \text{ t/a}$ ，约占总生产能力的 38.9%；中石油的生产能力为 $70 \times 10^4 \text{ t/a}$ ，约占总生产能力的 31.7%；民营企业江苏斯尔邦石化和山东海江化工有限公司，丙烯腈生产能力分别为 $52 \times 10^4 \text{ t/a}$ 和 $13 \times 10^4 \text{ t/a}$ ，约占总生产能力的 29.4%。上海赛科石化公司和江苏斯尔邦石化有限公司的丙烯腈总产能都为 $52 \times 10^4 \text{ t/a}$ ，国内排名并列第一；中国石油吉林石化公司国内排名第三，生产能力为 $42 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。除了上海赛科之外，其余装置均配套建有下游生产装置（腈纶、ABS 树脂或者丁腈橡胶等）。国内丙烯腈生产企业生产能力及产量见表 3^[7]。

表 3 2019 年国内丙烯腈生产企业生产能力及产量

序号	厂名	生产能力/ $\times 10^4 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$	产量/ $\times 10^4 \text{ t}$	工厂地点
1	中石化上海赛科石油化工有限公司	52	57.53	上海市金山区
2	江苏斯尔邦石化有限公司	52	38.17	江苏省连云港市
3	中石油吉林石化公司丙烯腈厂	42	41.24	吉林省吉林市
4	中石化安庆石化腈纶有限公司	21	20.12	安徽省安庆市
5	中石化山东科鲁尔	13	15.74	山东省东营市
6	山东海江化工有限公司	13	5.3	山东省淄博市
7	中石油抚顺石油化工有限公司	9	9.67	辽宁省抚顺市
8	中石油大庆石化分公司	8	8.51	黑龙江省大庆市
9	中石油大庆炼化分公司	8	8.06	黑龙江省大庆市

序号	厂名	生产能力/ $\times 10^4$ t.a ⁻¹	产量/ $\times 10^4$ t	工厂地点
10	中石油兰州石化分公司	3	2.18	甘肃省兰州市
合计	—	221	206.52	—

2.1.3 环境来源及危害

乙腈和丙烯腈的环境来源主要是在生产、存储、运输以及废水处理过程中一些无组织逸散。尤其是乙腈，是许多工业废气中有害物的组成部分，特别是来自玻璃纤维和合成纤维制造。虽然乙腈易燃，但有研究指出乙腈列为最难焚烧的化合物之一，一般针对有机污染物燃烧处理装置对于乙腈的处理效果并不理想。

随废气排放的乙腈和丙烯腈进入空气中，主要通过呼吸道、消化道和皮肤等途径进入人体和动物体内产生健康危害。且乙腈和丙烯腈还属于挥发性有机物（VOCs），作为臭氧和二次气溶胶的重要前体物质的 VOCs，不仅可与氮氧化物发生光化学反应，形成光化学烟雾，还能与大气中的·OH、NO₃等物质发生反应，生成二次有机气溶胶，从而影响空气质量。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.2.1 环境管控标准限值

丙烯腈作为一个高毒物质，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）、《农药制造工业大气污染物排放标准》（GB 39727-2020）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）以及《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）均将丙烯腈列为监管物质；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丙烯腈列为监管物质，具体指标见表 4。

乙腈作为一个中等毒性物质，其排放的监管没有丙烯腈严格。在《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中，乙腈未被列为监管物质。但是，随着我国生态环境保护工作的不断深入，在《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）以及地方大气综合排放标准里已将乙腈列为监管物质，具体指标见表 5。

表 4 丙烯腈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)	无组织排放监控浓度限值 (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	26	0.91~29	0.75
		1997年1月1日后企业	22	0.77~25	0.60
2	《农药制造工业大气污染物排放标准》(GB 39727-2020)		5	—	0.60
3	《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)		0.5	—	—
4	《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)		0.5	—	—
5	江苏省《大气污染物综合排放标		0.5	—	—

	准》(DB32/4041-2021)			
6	重庆市《大气污染物排放标准》 (DB 50/418-2016)	22	0.77~12	0.60
7	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)	0.5	—	—
8	上海市《大气污染物综合排放标 准》(DB31/933-2015)	5	0.30	0.20
9	北京市《大气污染物排放标准》 (DB 11/501-2007)	5.0(I时段)/0.5 (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)	22(I时段)/0.5 (II时段)	0.77~25(I时段) /0.64~20(II时段)	0.75(I时段)/0.60 (II时段)

表 5 乙腈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 浓度限值 (mg/m ³)
1	《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)	50	—	—
2	江苏省《大气污染物综合排放标准》 (DB32/4041-2021)	50	—	—
3	浙江省《化学合成类制药工业大气污 染物排放标准》(DB33/2015-2016)	20(新建)/10(特 别)	—	2.0
4	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)	50	—	—
5	上海市《大气污染物综合排放标准》 (DB31/933-2015)	20	2.0	0.60

乙腈和丙烯腈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,丙烯腈 1h 平均浓度标准值为 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,乙腈未做规定。

2.2.2 相关环境管理工作的需要

乙腈和丙烯腈从沸点和蒸气压而言,属于挥发性有机物(VOCs)。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,近年来加强了有关行业排放标准和监测方法标准的制修订工作。2019年发布《制药工业大气污染物排放标准》(GB 37823-2019)在综合指标方面,除非甲烷总烃以外增加了总挥发性有机物(TVOC),并且规定TVOC应根据企业使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、产品,结合行业排放的典型大气污染物资料性和有关环境管理要求等,

筛选计入物质。TVOC 指标的设立增加了环境监测的难度，要求所采用的监测方法应该对这些行业排放的典型大气污染物无歧视效应，所得的测试结果才能代表 TVOC 指标的真实值。在 GB 37823-2019 附录 B《原料药或中间体生产过程中排放的典型大气污染物》中，乙腈被列入头孢菌素类、维生素 A 和 B 类以及抗阿米巴药和抗滴虫药物生产过程中排放的典型大气污染物，而丙烯腈被列入磺胺类及增效剂类和维生素 B 类药物生产过程中排放的典型大气污染物。地方层面，天津市《工业企业挥发性有机物排放控制标准》(DB 12/ 524-2020) 中规定总反应活性挥发性有机物 (TRVOC) 指标限值，乙腈被列入石油炼制与石油化学、医药制造行业单项必测污染物目录，所测结果计入 TRVOC 指标中。

另外，乙腈和丙烯腈均具有一定的毒性。在《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，乙腈的时间加权平均允许浓度 (PC-TWA) 为 30 mg/m^3 ，丙烯腈的时间加权平均允许浓度 (PC-TWA) 和短时间接触允许浓度 (PC-STEL) 分别为 1 mg/m^3 和 2 mg/m^3 ；在《化工企业定量风险评估导则》(AQ/T 3046-2013)附录 H 中，丙烯腈的 ERPG-2 和 ERPG-3 值分别为 35×10^{-6} 和 75×10^{-6} ，乙腈 ERPG-1、ERPG-2 和 ERPG-3 值分别为 13×10^{-6} 、 50×10^{-6} 和 150×10^{-6} 。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

目前尚无乙腈污染物的监测标准。国家行业排放标准和各省市的地方排放标准在发布时，针对乙腈均标注为在国家监测分析方法标准出台后执行。丙烯腈的现行方法标准为《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》(HJ/T 37-1999)。本项目主要是针对该标准方法的修订以及乙腈标准方法的制订这两方面的内容。

《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》(HJ/T 37-1999) 采用活性炭常温吸附采样、二硫化碳常温解吸，经气相色谱-氢火焰离子化检测器检测，外标法定量。该方法操作简单、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 37-1999 从发布实施起，对于配套《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)，发挥了较好的作用。

HJ/T 37-1999 从发布之日至今，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；活性炭吸附剂的吸附容量较小；单点曲线测定误差较大等。

由于本项目涉及对 HJ/T 37-1999 的修订，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，HJ/T 37-1999 在使用过程中发现的问题主要集中在色谱柱的选择、活性炭管使用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，未查到 US EPA、ISO、欧盟以及日本等有关专门针对乙腈固定污染源废气的标准测试方法，丙烯腈也仅有 US EPA CTM-008 方法属于针对固定污染源废气

的分析方法，该方法采用冰浴甲醇溶液串联活性炭管恒流采样，气相色谱氮磷检测器检测，该方法属于条件使用方法，制订时间较早，且一直未能更新。但在挥发性有机物监测方面，EPA Method 0030 和 0031 均涉及丙烯腈的样品采集，这两个方法均采用水冷凝串联吸附剂恒流采样，Method 0030 和 0031 配套的样品处理与分析方法分别为 Method 5041 和 8260。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、测试过程，以及检测器的类型。欧盟方面，CEN/TS 13649:2014 是针对固定污染源废气 VOCs 分析。该方法采用活性炭或其他吸附剂采样，溶剂或加热解吸，气相色谱或质谱分析。该方法属于技术指导方法，适用于废气样品中多种类的 VOCs 测试。

环境空气方面，EPA method 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，3 个方法均采用气相色谱质谱分析，但 3 个方法中仅 TO-2 明确适用于丙烯腈，其他 2 个方法未指明具体的目标物。

职业卫生方面，美国 OSHA（职业安全与卫生条例管理局）NOISH 1604 和 1606 方法分别为丙烯腈和乙腈的分析方法。NOISH 1604 和 NOISH 1606 均采用活性炭吸附采样气相色谱/FID 检测，只是解吸剂分别为 2%丙酮/二硫化碳和二氯甲烷/甲醇（85:15）。

以上方法的具体指标见表 6。

表 6 国外乙腈和丙烯腈相关分析方法比较

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	Suggested operating procedure for determination of acrylonitrile emissions from stationary sources	EPA CTM-008	废气中的丙烯腈	50 ml/min 恒流采样 1 h，冰浴 25 ml 甲醇溶液串联 800 mg/200 mg 活性炭管，WAX 色谱柱，内标法定量，GC/NPD 检测。	—
2	Volatile organic sampling train	EPA Method 0030	废气中的 VOCs	以 0.25 L/min~1 L/min 恒流采样 2 h，每 20 min 更换一次吸附管，水冷串联 Tenax GC TenaxGC/活性炭吸附阱，1 L/min 恒流采样 2 h，每 20 min 换一次吸附阱，配套的分析方法为 Method 5041 和 8260。	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
3	Sampling method for volatile organic compounds (SMVOC)	EPA Method 0031	废气中的 VOCs，丙烯腈条件性适用	以 0.25 L/min~1 L/min 恒流采样 2 h，每 20 min 更换一次吸附管，水冷串联 Tenax GC /Anasorb 吸附阱，配套的分析方法为 Method 5041 和 Method 8260C。	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
4	Analysis for desorption of cartridges from volatile organic sampling train (VOST)	Method 5041A	废气中的 VOCs	吸附剂经热脱附后，通过吹扫/捕集进入分析设备仪器，配套的分析方法为 Method 8260C。	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
5	Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrography (GC/MS)	Method 8260C	VOCs 样品的测定，指明适用于乙腈和丙烯腈	样品经吹扫/捕集后，进入气相色谱，质谱检测。	—
6	Measurement of Gaseous organic compound emissions by gas chromatography	Method 18	废气中的 VOCs，未指明具体目标物。	使用气袋或玻璃瓶采样，loop 环直接进样，ECD、ELCD、氮离子检测器或等效检测器	—

序号	标准名称	标准编号	适用范围	测试过程	最低检出浓度
7	Stationary source emissions— Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds —Sorpptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption	CEN/TS 13649:2014	废气中的 VOCs, 未指明具体目标物。	以 0.1 L/min 或 0.5 L/min 恒流采样 1 L~5 L 或 10 L~50 L 样品, 采用活性炭吸附溶剂解析或吸附剂吸附热解析采集与处理样品, GC-MS 检测。	0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
8	Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass sepctrometry (GC/MS)	TO-2	环境空气中高挥发性非极性的 VOC, 指明适用于丙烯腈。	碳分子筛吸附/热脱附/GC-MS 检测	—
9	Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially prepared canisters and analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)	Method TO-15A	环境空气中 VOC, 未指明具体目标物。	罐采样冷阱或吸附剂浓缩热脱附/GC-MS 检测	—
10	Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes	Method TO-17	环境空气中 VOC, 未指明具体目标物。	吸附管采样/热脱附/GC-MS 检测	—
11	Acrylonitrile	NOISH 1604	作业场所中的丙烯腈	以 0.01 L/min~0.2 L/min 采样 3.5 L~20 L 于 100 mg/50 mg 椰壳活性炭, 1 ml 2% (v/v) 丙酮/CS ₂ 静置 30 min 解析, GC-FID 检测。	1 μg
12	Acetonitrile	NOISH 1606	作业场所中的乙腈	以 0.01 L~0.2 L/min 采样 1 L~25 L 于 400 mg/200 mg 椰壳活性炭, 2 ml 二氯甲烷/甲醇超声 45 min 解析, GC-FID 检测。	0.8 μg

3.2 国内相关分析方法研究

从我国现有标准来看, 在固定污染源废气方面关于乙腈和丙烯腈的分析方法, 目前仅有《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》(HJ/T 37-1999) 一个标准方法。环境空气方面, 也仅有《环境空气 挥发性有机物的应急测定 便携式气相色谱-质谱法》(HJ/T 1223-2021) 一个标准方法。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 133 部分: 乙腈、丙烯腈和甲基丙烯腈》(GBZ/T 300.133-2017)。该方法包括乙腈、丙烯腈和甲基丙烯腈的溶剂解吸-气相色谱法和丙烯腈的热解吸-气相色谱法两个部分, 分别采用活性炭吸附、丙酮/二硫化碳解吸和硅胶吸附/热解吸。

另外,近几年环保部门也制订了关于水、土壤和沉积物以及固体废物乙腈和丙烯腈的相关标准方法,分别为《水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法》(HJ 788-2016)、《水质 乙腈的测定 直接进样/气相色谱法》(HJ 789-2016)、《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)。其中,水质这两个标准方法采用氮磷检测器,而土壤和固体废物则采用氢火焰离子化检测器。

以上方法的具体情况见表 7。

表 7 国内乙腈和丙烯腈相关分析方法比较

序号	标准名称		标准编号	原理	测试过程	最低检出浓度
1	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法		HJ/T 37-1999	活性炭管采集、二硫化碳常温解吸、GC-FID 检测。	采用 100 mg/50 mg 活性炭管、GDX-502 填充色谱柱	丙烯腈 0.2 mg/m ³
2	工作场所空气有毒物质测定 第 133 部分:乙腈、丙烯腈和甲基丙烯腈	乙腈、丙烯腈和甲基丙烯腈的溶剂解吸-气相色谱法	GBZ/T 300.133-2017	活性炭管采集、丙酮-二硫化碳溶液解吸、GC-FID 检测。	采用 100 mg/50 mg 活性炭管、采样体积 500 ml/min 采集 15 min 或 50 ml/min 采集 2h~8h、FFAP 柱	乙腈 0.4 mg/m ³ 、丙烯腈 0.3 mg/m ³
		丙烯腈的热解吸-气相色谱法		硅胶管采集、热解吸、GC-FID 检测。	采用 200 mg 硅胶管、采样体积 100 ml/min 采集 15 min 或 50 ml/min 采集 1h~4h、FFAP 柱	丙烯腈 0.5 mg/m ³
3	环境空气 挥发性有机物的应急测定 便携式气相色谱-质谱法		HJ 1223-2021	直接进样、吸附解吸后,GC/MS 检测。	便携式气相色谱-质谱仪现场分析。	丙烯腈 3 μg/m ³
4	水质 乙腈的测定 吹扫捕集气相色谱法		HJ 788-2016	水样品经吹扫捕集、热脱附、GC-FID/NPD 检测。	取 5 ml 水样品、聚乙二醇毛细管色谱柱	1.5 mg/L (FID)、0.009 mg/L (NPD)
5	水质 乙腈的测定 直接进样/气相色谱法		HJ 789-2016	水样品经过滤、直接进样、GC-FID 检测。	进样 1.0 μl、聚乙二醇毛细管色谱柱	0.04 mg/L
6	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	乙腈 0.3 mg/kg、丙烯腈 0.3 mg/kg
7	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	乙腈 0.4 mg/kg/0.05 mg/L、丙烯腈 0.3 mg/kg/0.05 mg/L

3.3 文献资料研究

目前查到的国内外相关研究的具体情况见表 8。其中，1997 年 EPA 曾以工作项目 45 号研究建立乙腈的废气测试方法^[8]。从该项目报告书来看，所建的方法采用 CarboxenTM-1000 作为吸附剂等速采样，每次采样需用 48 g 吸附剂，监测成本较高。虽然该项目已将所建的方法形成标准文本，并作为整个项目报告的附件内容上报，但 EPA 一直未发布该标准方法。

国内方面，由于近些年 VOC 是废气的监测重点，对于丙烯腈和乙腈的单项研究不多。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丙烯腈和乙腈的测试做了深入细致的研究，方法检出限基本能满足环境管理标准限值的要求。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。

表 8 国内外乙腈和丙烯腈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	EPA Acetonitrile Field Test Report Work Assignment 45 ^[8]	等速采样，CarboxenTM-1000 作为吸附剂，GC-FID 测定。	采样体积为 1.04 m ³ 时，最低检出浓度为 0.002 ppm。
2	《环境空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱》编制说明及标准草案 ^[9]	经 400 mg/200 mg 活性炭吸附恒流采样，二硫化碳/丙酮解吸，GC-FID 测定。	采样体积为 30 L，丙烯腈和乙腈的方法检出限分别为 0.005 mg/m ³ 和 0.007 mg/m ³ ；采样体积为 10 L，丙烯腈和乙腈的方法检出限分别为 0.014 mg/m ³ 和 0.020 mg/m ³ 。
3	毛细管柱气相色谱法测定空气和废气中的丙烯腈 ^[10]	恒流活性炭管采样 GC-FID 分析，实验证明采用 FFAP 毛细管柱相比于 GDX-502 填充柱，最低检出浓度有较大程度改进。	采样体积为 60 L 时，最低检出浓度为 0.005 mg/m ³ 。
4	低温浓缩-气相色谱/质谱法分析固定污染源废气中的丙烯腈 ^[11]	恒流气袋采样，低温浓缩，GC-MS 测定。	5 ml 浓缩样品，最低检出浓度为 9.54 μg/m ³ 。
5	便携气相色谱在石化废气污染源监测中的应用 ^[12]	便携式 GC-PID 检测器直接进样分析。	测试结果以异丁烯计。
6	工作场所空气中乙腈测定方法改进 ^[13]	以溶剂解吸型硅胶管采集工作场所中的乙腈，甲醇解吸，GC-FID 检测。	0.19 mg/m ³ (以采集 1.5 L 空气计算)。

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，进行不少于 6 家不同实验室间的方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。
- (3) 标准修订参考我国的相关研究成果及 HJ/T 37-1999 在使用中的反馈，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

本项目包括建立乙腈监测标准分析方法和修订《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》(HJ/T 37-1999)两部分内容。编制组主要根据废气排放标准要求,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乙腈和丙烯腈的标准分析方法。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测定固定污染源和无组织排放监控点空气中乙腈和丙烯腈。本标准制(修)订是在国内外文献调研基础上,然后通过一系列实验建立完善样品采集和保存方法、样品分析条件,考察化合物的干扰情况、完成方法性能指标参数及质量保证和质量控制等内容,并进行方法验证,保证方法标准的科学性、规范性和可操作性,技术路线见图1。

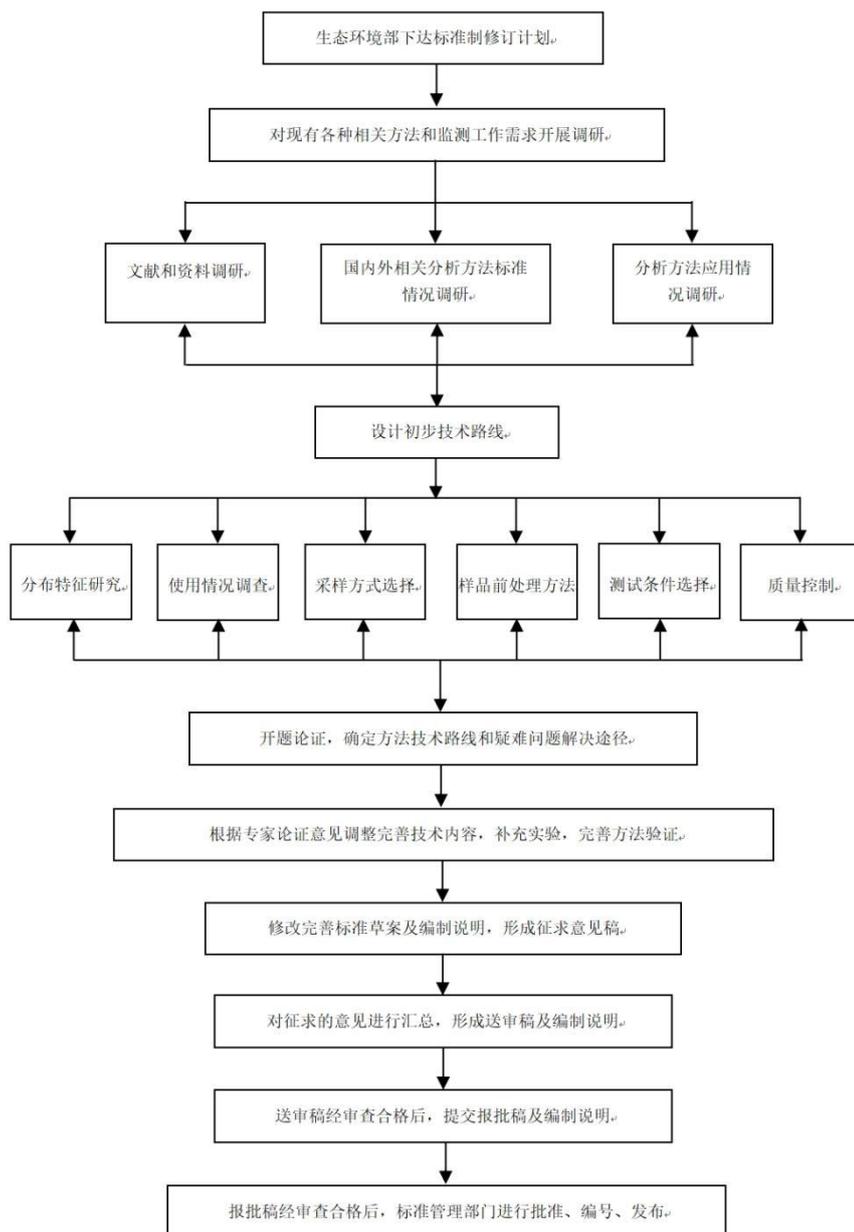


图1 标准修订技术路线

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废气和无组织排放监控点空气中乙腈和丙烯腈的测定。

《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)和《农药制造业大气污染排放标准》(GB 39727-2020)中,丙烯腈的最高允许排放浓度分别为 22 mg/m³和 5 mg/m³、无组织排放监控浓度限值均为 0.60 mg/m³,《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)和《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)中,丙烯腈的最高允许排放浓度均为 0.5 mg/m³;《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)中,乙腈的最高允许排放浓度均为 50 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,以期本标准能够适用于上述排放标准。

标准内容包含适用对象、详细操作步骤和注意事项,方法检出限、测定下限、精密度、正确度的规定以及质量保证质量控制的要求等。

5.2 方法原理

固定污染源废气和无组织排放监控点空气中的乙腈和丙烯腈经活性炭吸附剂富集后,用二硫化碳/丙酮混合溶剂解吸,解吸液经毛细管气相色谱分离,以氢火焰离子化检测器检测,根据色谱峰保留时间定性,采用外标法定量。

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物质、活性炭吸附管、解吸试剂、高纯氮气、空气、氢气等。具体为:

5.3.1 二硫化碳(CS₂):分析纯,在气相色谱参考分析条件下检验无干扰峰,或目标化合物的空白值低于方法检出限。

5.3.2 丙酮(C₃H₆O):色谱纯,在气相色谱参考分析条件下检验无干扰峰,或其中目标化合物的空白值低于方法检出限。

5.3.3 二硫化碳-丙酮混合溶液(1+1):二硫化碳和丙酮等体积比例混合,临用现配。

5.3.4 乙腈(C₂H₃N): $w \geq 99.5\%$ 。

5.3.5 丙烯腈(C₃H₃N): $w \geq 99.5\%$ 。

5.3.6 标准贮备溶液: $\rho = 10.0 \text{ mg/ml}$ 。

称取 0.100 g 乙腈(5.3.4)和丙烯腈(5.3.5)于少量二硫化碳-丙酮混合溶液(5.3.3)中,用二硫化碳-丙酮混合溶液(5.3.3)定容至 10 ml。标准贮备溶液放置于具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的棕色密实瓶内,密闭存放于低温(4 ℃)下备用。保存期为 1 个月。或直接购买有证标准溶液。

5.3.7 标准使用溶液:标准使用溶液 I: $\rho = 1.00 \text{ mg/ml}$;标准使用溶液 II: $\rho = 100 \text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

分别移取一定量的标准贮备溶液(5.3.6),以二硫化碳-丙酮混合溶液(5.3.3)稀释、混匀定容。标准使用溶液建议转移至具聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的棕色密实瓶内,密闭存放于低温(4 ℃)下备用。保存期为 1 个月。

5.3.8 活性炭吸附采样管

(1) 吸附剂装填量的选择

HJ/T 37-1999 采用的是 A 段含 100 mg、B 段含 50 mg 活性炭吸附管，这也是市面上比较常用的吸附管。考虑到乙腈吸附的难度，编制组除购买了 100 mg/50 mg 规格的活性炭吸附管外，还定制了 400 mg/200 mg 和 800 mg/200 mg 两种规格活性炭吸附管。实验涉及的 100 mg/50 mg、400 mg/200 mg 和 800 mg/200 mg 等 3 种规格活性炭吸附管，定制的活性炭吸附管结构如图 2。以下实验分别模拟固定污染源废气采样和无组织排放监控点空气采样，对 3 种类型的吸附管进行对比研究。

a. 固定污染源废气采样吸附管的选择实验

用 100 mg/ml 的乙腈和丙烯腈混合标准溶液分别向 100 mg/50 mg、400 mg/200 mg 和 800 mg/200 mg 3 种规格的活性炭吸附管中加入 10 μ l (即加入量 1000 μ g)，加入标液后，将采样管连接于烟气采样器上，首先以 0.2 L/min 流量通过吸附管 1 min，让溶剂气化，将目标物装载于吸附剂上后，再以 0.5 L/min 流量模拟采样 20 min。采毕，将采样管中 A/B 两段吸附剂分别转移至 10 ml/5 ml 带塞试管中，以 1.00 ml~8.00 ml 二硫化碳-丙酮混合溶液 (5.3.3) 解吸 1 小时，期间不时振荡，静置后取上清液上机测试。其中，100 mg/50 mg、400 mg/200 mg 和 800 mg/200 mg A/B 两段吸附剂分别定量加入 2.00 ml/1.00 ml、4.00 ml/2.00 ml 和 8.00 ml/2.00 ml 解吸液。所有分组测试，每组均取 3 个样品，以均值表示。3 种规格吸附管 A/B 段的乙腈和丙烯腈加标回收率见表 9。

表 9 固定污染源废气采样吸附管的选择实验测试结果

活性炭管规格		100 mg/50 mg		400 mg/200 mg		800 mg/200 mg	
		绝对量 (μ g)	加标回收率 (%)	绝对量 (μ g)	加标回收率 (%)	绝对量 (μ g)	加标回收率 (%)
乙腈	A 段	21.1	21.1	922	92.2	1047	105
	B 段	20.6	20.6	161	16.1	未检出	—
丙烯腈	A 段	581	58.1	1092	109	1035	104
	B 段	303	30.3	未检出	—	未检出	—

从表 9 可以看出，乙腈在 100 mg/50 mg 和 400 mg/200 mg 活性炭上均发生穿透，在 800 mg/200 mg 吸附效果较好；丙烯腈仅在 100 mg/50 mg 活性炭上发生穿透，在 400 mg/200 mg 和 800 mg/200 mg 吸附效果均较好。由此也说明乙腈极性较强，与丙烯腈相比更难于被活性炭吸附。因此，综合考虑乙腈和丙烯腈在活性炭上吸附效果，对于固定污染源废气采样选用 800 mg/200 mg 规格活性炭吸附管。

b. 无组织排放监控点空气采样吸附管的选择实验

参考排放标准限值，设计向吸附管中添加标准物质的量。用 1000 mg/L 的标准贮备溶液 (5.3.6) 分别向 100 mg/50 mg、400 mg/200 mg 和 800 mg/200 mg 3 种规格的活性炭吸附管中加入 20 μ l (即加入量 20 μ g)，加入标液后，将采样管连接于空气采样器上，首先以 0.2 L/min 流量通过吸附管 1 min，让溶剂气化，将目标物装载于吸附剂上后，再以 0.5 L/min 流量模拟采样 60 min。采毕，将采样管中 A/B 两段吸附剂分别转移至 10 ml/5 ml 带塞试管中，以 1.00 ml~8.00 ml 二硫化碳/丙酮 (1:1) 溶剂解吸 1 小时，期间不时振荡，静置后取上清液上机测

试。其中，100 mg/50 mg、400 mg/200 mg 和 800 mg/200 mg 3 种规格的活性炭吸附管 A/B 两段，分别定量加入 2.00 ml/1.00 ml、4.00 ml/2.00 ml 和 8.00 ml/2.00 ml 解吸液。所有分组测试，每组均取 3 个样品，以均值表示。3 种规格吸附管 A/B 段的乙腈和丙烯腈加标回收率见表 10。

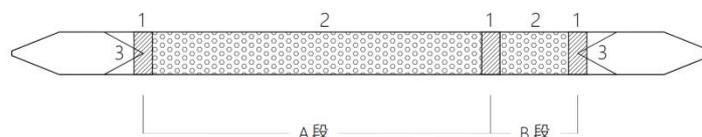
表 10 无组织排放监控点空气采样吸附管的选择实验测试结果

活性炭管规格		100 mg/50 mg		400 mg/200 mg		800 mg/200 mg	
		绝对量 (μg)	加标回收率 (%)	绝对量 (μg)	加标回收率 (%)	绝对量 (μg)	加标回收率 (%)
乙腈	A 段	0.33	1.65	7.24	36.2	19.8	99.2
	B 段	0.17	0.85	5.96	29.8	未检出	—
丙烯腈	A 段	2.92	14.6	17.9	89.4	19.9	99.5
	B 段	2.89	14.4	0.34	1.7	未检出	—

从表 10 可以看出，乙腈在 100 mg/50 mg 和 400 mg/200 mg 活性炭上均发生穿透，在 800 mg/200 mg 吸附效果较好；丙烯腈仅在 100 mg/50 mg 活性炭上发生穿透，在 400 mg/200 mg 和 800 mg/200 mg 吸附效果均较好，但在 800 mg/200 mg 吸附效果更好一些。因此，综合考虑乙腈和丙烯腈在活性炭上吸附效果，对于无组织排放监控点空气采样亦选用 800 mg/200 mg 规格活性炭吸附管。

(2) 吸附管尺寸的选择

100 mg/50 mg 规格活性炭吸附管在市场上一般尺寸为外径为 6 mm。在使用过程中发现，使用 6 mm 外径的玻璃吸附管采样时，与一般的硅橡胶连接管连接不够紧密，容易发生漏气现象。同时，由于编制组定制的吸附管活性炭装填量较大，如果使用细的玻璃管填装，会造成吸附柱床过长，增加采样器负载。因此，经与商家沟通设计，采用 8 mm 外径/6 mm 内径的玻璃吸附管装填活性炭。使用后发现，8 mm 外径的玻璃吸附管不仅有效解决了漏气问题，且吸附柱床未造成过多的采样器负载。吸附管确定的规格为 Φ8×160 mm，内装两段粒径 380 μm~830 μm (40 目~20 目) 椰壳活性炭，其中 A 段 (采样段) 800 mg，B 段 (指示段) 200 mg (可购买市售商品化采样管)，详见图 2。



1——玻璃棉；2——活性炭；3——V 型弹簧夹；A 段——800 mg 活性炭；B 段——200 mg 活性炭。

图2 活性炭吸附采样管

(3) 吸附管吸附容量的确定

HJ/T 37-1999 中要求每支采样管采样量应控制在二硫化碳解吸液中丙烯腈浓度为 10~400 μg/ml。每支活性炭吸附管的最大采样量一般不超过 1.6 mg，且 B 段活性炭吸附的丙烯腈应不超过被吸附丙烯腈总量的 2%。

本项目由于乙腈的加入，增加了采样难度。采样量的确定应通过吸附管吸附容量实验确定。实验方法如下：取3组×3支活性炭采样管，用100 mg/ml的乙腈和丙烯腈混合标准溶液分别向800 mg/200 mg活性炭吸附管中加入40 µl、80µl和100µl，对应的加标量分别为4000 µg、8000 µg和10000 µg，以0.5 L/min流量模拟大气采样20 min。样品采集完毕后，将A/B两段吸附剂分别转移至10 ml/5 ml带塞试管中，分别加8.00 ml/2.00 ml二硫化碳-丙酮混合溶液（5.3.3），振摇解吸，60 min后，进气相色谱分析。乙腈和丙烯腈在不同加标量下测定结果见表11。

表 11 吸附容量实验的测试结果

加标量 (µg)	平行样品编号		乙腈		丙烯腈	
			测定量 (µg)	B 段占样品总量的比例 (%)	测定量 (µg)	B 段占样品总量的比例 (%)
4000	1	A 段	4186	0.2	3952	—
		B 段	8		—	
	2	A 段	4250	0.2	4134	—
		B 段	7.1		—	
	3	A 段	3923	0.2	4089	—
		B 段	6.2		—	
8000	1	A 段	8271	0.2	8125	—
		B 段	16.5		—	
	2	A 段	7845	0.3	7941	—
		B 段	20.7		—	
	3	A 段	8212	1.3	8369	—
		B 段	106.4		—	
10000	1	A 段	13734	4.0	12876	0.5
		B 段	568		67.9	
	2	A 段	11982	4.9	11762	0.5
		B 段	623		56.1	
	3	A 段	9163	4.7	10854	0.6
		B 段	452		65.2	

从表11来看，丙烯腈在800 mg活性炭吸附剂上表现出较好的吸附效果。乙腈在10000 µg加标量下，以0.5 L/min流量采样20 min，B段活性炭吸附量占总吸附量的比例超过4%；在8000 µg加标量下，乙腈在部分测试B段活性炭管存在明显检出现象。结合校准曲线的线性范围，选择了4000 µg做为每支活性炭吸附管的最大采样量。HJ/T 37-1999中要求的1.6 mg最大采样量相比，修订后的标准进一步提高了吸附管的吸附容量。

5.3.9 载气：氮气，纯度≥99.999%。

5.3.10 燃烧气：氢气，纯度≥99.99%。

5.3.11 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性能要求，样品采集在活性炭吸附管中。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：包括采样枪、制冷除湿装置、吸附采样管、流量控制器和抽气泵等。采样流量范围 0.1 L/min~1.0 L/min，流量精度±5%，采样枪应具备加热和保温功能，加热温度不低于 120 °C±5 °C；其他性能和技术指标应符合 HJ/T47 的有关要求。
- 5.4.2 空气采样器：采样流量范围 0.1 L/min~1.0 L/min，流量精度±5%，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 的要求。
- 5.4.3 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）。
- 5.4.4 毛细管色谱柱：规格为 30 m（柱长）×0.53 mm（内径）×1.00 μm（膜厚），固定液为 100%聚乙二醇，或其他等效毛细管柱。
- 5.4.5 分析天平：实际分度值 0.1 mg。
- 5.4.6 具塞玻璃试管：5 ml、10 ml。
- 5.4.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 采样流量的选择

HJ/T 37-1999 规定：采样流量一般控制在 0.3 L/min~1.0 L/min 之间。当温度高于 30 °C 时，采样流速应降低，不要超过 0.5 L/min，以保证 B 段活性炭吸附量小于吸附总量的 2%。编制组对不同采样流量对活性炭采集乙腈和丙烯腈的影响进行了考察。实验方法如下：取 3 组×3 支 800 mg/200 mg 规格的活性炭采样管，取 8 μl 浓度为 10 mg/ml 的乙腈和丙烯腈标准溶液（即 80 μg），首先以 0.2 L/min 采集空气 1 min，样品平衡后，将采样管连接于空气采样器上分别以 0.3 L/min、0.5 L/min、1.0 L/min 流量模拟大气采样 60 min。样品采集完毕密封采样管两端带回实验室，将 A/B 两段吸附剂分别转移至 10 ml/5 ml 带塞试管中，分别加 8.00 ml/2.00 ml 二硫化碳-丙酮混合溶液（5.3.3），振荡解吸，60 min 后，进气相色谱分析。乙腈和丙烯腈在不同采样流速下加标回收率的测试结果见表 12，其中 B 段乙腈和丙烯腈均未检出。

表 12 不同采样流量影响测试结果

采样流量	平行样品编号	加标量（μg）	乙腈回收率%	丙烯腈回收率%
0.3 L/min	1	80.0	96.2	91.1
	2		93.6	96.5
	3		104	107
0.5 L/min	1		105	101
	2		106	103
	3		92.1	95.8
1.0 L/min	1		87.2	92.5
	2		95.3	95.8
	3		84.7	91.1

从表 12 来看, 0.3 L/min、0.5 L/min、1.0 L/min 3 种不同流量样品加标回收率之间无明显差异。考虑到污染源废气每个样品采集时间不宜太长, 结合样品代表性, 推荐选择使用 0.5 L/min 的采样流量。

5.5.2 采样时间的选择

在吸附管选择实验中, 编制组确定了 4000 μg 做为每支活性炭吸附管的最大采样容量。若以 0.5 L/min 的流量采集样品, 在目前乙腈的最高排放标准 50 mg/m^3 浓度水平而言, 对应的安全采样体积为 160 min。但编制组对乙腈和丙烯腈的生产与使用厂家的废气排放情况开展了现场监测, 涉及的企业类型有制药行业、化工行业以及生物科技企业。其中, 制药行业包括生物制药生产及加工企业、农药生产企业、抗生素类原料药和医药中间体生产企业, 化工行业为乙腈的生产企业, 生物科技企业采用丙烯腈作为生产原料。从监测结果来看, 目前丙烯腈排放浓度普遍不高, 但乙腈存在高浓度排放的问题, 部分企业废气中乙腈出口浓度高达 500 mg/m^3 、进口高达 5000 mg/m^3 。为此, 废气采样设为 20 min 采样体积为 10 L。对于无组织排放监测点空气样品, 设计为 1 小时的采样时间, 30 L 的采样体积。

丙烯腈和乙腈由于毒性差异, 排放标准限值差异较大。在《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 中, 乙腈和丙烯腈排放标准限值分别为 50 mg/m^3 和 0.5 mg/m^3 ; 另外, 在《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015) 中丙烯腈排放标准限值也为 0.5 mg/m^3 。针对这些适用场景, 编制组对安全采样体积进行了实验。分别添加不同量的乙腈和丙烯腈, 使得对应的废气浓度在 50 mg/m^3 和 0.5 mg/m^3 水平附近, 在加热气体和 120 $^{\circ}\text{C}$ 加热采样枪下, 以 0.5 L/min 的流量分别采样 40 min 和 60 min, 对应的采样体积为 20 L 和 30 L。测试结果表明, 在以上条件下 B 段活性炭管未检出目标物质, 活性炭管未发生穿透。因此, 针对丙烯腈低浓度排放情况, 以及低浓度水平的丙烯腈和较高浓度的乙腈共排放情况, 本标准的安全采样体积可达 30 L。

5.5.3 废气湿度对于样品采集的影响

HJ/T 37-1999 采用的是恒流采样。由于本标准涉及乙腈和丙烯腈 2 种目标物, 两者在极性上差异较大。其中乙腈与水完全混溶, 当固定污染源废气湿度大时, 乙腈会溶解于采样管路中的冷凝水中, 从而造成损失。且本标准拟采用活性炭吸附管, 若未对高湿烟气进行除湿处理, 采样管路中的冷凝水流入吸附管后, 也会造成活性炭吸附性能下降。在 GB/T 16157-1996 和 HJ/T 397-2007 中规定, 用活性炭、高分子多孔微球做吸附剂时, 如烟气中水分含量体积百分数大于 3%, 为减少烟气水分对吸附剂性能的影响, 应在吸附管前串接气水分离装置, 除去烟气中的水分。同时, 在 GB/T 16157-1996 中还规定, 除湿装置的设计、选定, 应使除湿装置除湿后气体中污染物的损失不大于 5%。

为了解废气湿度对样品采集的影响, 编制组在一家垃圾焚烧企业废气排放口和两家废气湿度较高的乙腈典型排放企业进行了现场实验。

(1) 高湿度垃圾焚烧企业废气加标样品测试

该企业排放的废气烟温为 134 $^{\circ}\text{C}$, 含湿量为 11.7%。编制组在空白吸附采样管中定量加入 80 μg 混合标准溶液, 在企业废气排放口以 0.5 L/min 流量采样 20 min (即采样体积 10 L, 加标浓度为 8.0 mg/m^3), 取 3 组活性炭吸附管顺序采样, 采毕密封采样管两端带回实验室进

行气相色谱测定，计算目标化合物各组分回收率。在样品采集过程中发现，第1组实验整个采气管路一直保持干燥状态。随着采样时间的增加，在采集第2组样品时管路出现冷凝水，但活性炭管还基本保持干燥状态；随后，继续采集第3组样品时，活性炭吸附管前端也会逐渐汇聚少量的冷凝水。样品处理时也发现最后采集的第3组样品，在加入解吸剂后溶液分层现象明显，其余两组未发生分层现象，各组样品的测试结果见表13。

表13 高湿度废气现场加标测试结果

样品编号			绝对量 (μg)	加标回收率 (%)
第一组	乙腈	A段	83.6	105
		B段	—	—
	丙烯腈	A段	77.5	96.9
		B段	—	—
第二组	乙腈	A段	88.3	110
		B段	—	—
	丙烯腈	A段	67.2	84.0
		B段	—	—
第三组	乙腈	A段	62.8	78.5
		B段	7.6	9.5
	丙烯腈	A段	41.5	51.9
		B段	—	—

从表13的测试结果来看，废气湿度对丙烯腈的影响大于乙腈，主要是因为乙腈与水互溶。3组采样数据比较，随着采样管路中冷凝水增加，乙腈和丙烯腈的测试结果均逐渐变差，最后采集的第3组样品的回收率受影响最大，说明活性炭的吸附效率受水分影响较大。

(2) 乙腈生产企业废气样品测试

该企业从事乙腈的生产，以醋酸、氨为原料，在催化剂的作用下，在320~420℃下，进行合成反应，一步合成工业乙腈。废气处理采用冷凝喷淋吸收串联活性炭吸附的工艺。废气排放口水分含量为3%。编制组在采样管路中使用了冷凝装置，连续采集3组样品，共得到冷凝水量为0.5 ml，样品的测定结果见表14。由于在采样管路中串联了冷凝装置，整个采样过程中管路内无冷凝水出现。由于单个样品的冷凝水体积较少，冷凝水样品是将汇在一起测试，再分开计算测定结果。

表14 乙腈生产企业废气样品测试结果

样品编号		废气1#	废气2#	废气3#
冷凝水	浓度(mg/L)	1.39×10 ²		
	体积(ml)	0.5		
A段(mg/L)		5.86×10 ²	1.26×10 ²	4.72×10 ²
B段(mg/L)		4.00	3.27	10.6
B段占总量的百分比(%)		0.17	0.17	0.56
冷凝水占总量的百分比(%)		0.49	0.60	0.61
标准采样体积(L)		9.85	9.93	9.87
样品浓度(mg/m ³)		4.78×10 ²	3.84×10 ²	3.87×10 ²

从表 14 可以看出，虽然乙腈样品浓度较高，但所有样品 B 段占比均低于 2%，说明吸附管未发生穿透。废气湿度不大，冷凝水占比也较低，3 个样品冷凝水中的乙腈占样品总含量的比值分别为 0.49%、0.60%和 0.61%。

(3) 乙腈使用企业废气样品测试

该企业从事头孢类抗生素类原料药和医药中间体的研发和制造，乙腈做为溶剂在生产过程中被大量使用。废气处理采用三室 RTO 串联水和碱液洗涤塔。废气湿度为 7.8%，编制组在采样管路中使用了冷凝装置，连续采集两组样品，测定结果分别见表 15。采样过程中管路内无冷凝水出现，样品解吸处理时，活性炭也呈干燥状态。与前面测试情况相同，由于冷凝水体积较少，两组样品共得到 0.5 ml 冷凝水，编制组也是将冷凝水样品汇在一起测试，然后再分开计算结果。

表 15 乙腈使用企业废气样品测试结果

样品编号		废气 1#	废气 2#
冷凝水	浓度(mg/L)	4.46×10 ³	
	体积(ml)	0.5	
A 段(mg/L)		5.77×10 ³	5.21×10 ³
B 段(mg/L)		619	975
B 段占总量的百分比(%)		2.6	2.6
冷凝水占总量的百分比(%)		2.3	2.5
标准采样体积(L)		9.83	9.86
样品浓度(mg/m ³)		4.94×10 ³	4.55×10 ³

从表 15 来看，由于废气中乙腈浓度过高，已发生穿透现象。但冷凝水中溶解的乙腈占比并不高，两个样品冷凝水中乙腈占样品总含量的比值分别为 2.3%和 2.5%。

如上所述，在 GB/T 16157-1996 和 HJ/T 397-2007 中规定，用活性炭、高分子多孔微球做吸附剂时，如烟气中水分含量体积百分数大于 3%，为减少烟气水分对吸附剂性能的影响，应在吸附管前串接气水分离装置，除去烟气中的水分。以上实验表明当废气湿度较高时，废气中的水分会影响活性炭的吸附性能，除湿装置是非常必要的。这也与 GB/T 16157-1996 和 HJ/T 397-2007 中“用活性炭、高分子多孔微球做吸附剂时，如烟气中水分含量体积百分数大于 3%，为减少烟气水分对吸附剂性能的影响，应在吸附管前串接气水分离装置，除去烟气中的水分”的相关规定相吻合。

(4) 冷凝水的测试问题

对于除湿装置的使用，在 GB/T 16157-1996 中规定“除湿装置的设计、选定，应使除湿装置除湿后气体中污染物的损失不大于 5%”。表 16 给出了将烟气全部置于 4℃下，在不同烟气含湿量下理论计算 10 L 采样体积可产生的冷凝水和编制组在现场采集样品的得到实际冷凝水的量。由于在样品采集过程中，烟气一直处于流动状态，不可能一直置于 4℃。因此，相比于理论计算，现场采样实际得到的冷凝水要更少一些。由于单个 10 L 采样体积的废气样品得到的冷凝水量过少，需将几个连续采集的样品得到的冷凝水汇聚在一起测试，然后再

估算出每个样品冷凝水中乙腈的含量。因此，难以准确计算每个样品冷凝水中目标物浓度的占比情况。

表 16 10L 采样体积下不同水分含量对应的冷凝水体积

烟气含湿量(%)	理论计算 4 °C 下冷凝水体积(ml)	废气样品采集的冷凝水体积(ml)
3	0.24	0.17
6	0.48	0.25
9	0.71	0.25
12	0.95	—
15	1.19	—
20	1.58	—

编制组在现场试验发现，气水分离装置可有效降低废气中的水分含量，避免水分在活性炭吸附管前端汇集，所采集的废气样品的冷凝水量很少。同时，表 14 和表 15 中实际样品的测试结果表明，在 10 L 采样体积下产生的冷凝水较少，虽然乙腈在冷凝水中一直能够检出，但冷凝水中溶解物质的占比不高，目标物溶于冷凝水造成的样品损失均低于 5%。

结合以上实验结果，本标准要求当烟气中水分含量体积百分数大于 3%，应在吸附管前串接气水分离装置，且不对采集的冷凝水进行测试。

5.5.4 样品保存

HJ/T 37-1999 中规定，采样后的活性炭管，在两端塞紧帽盖的情况下避光保存，低温下（8 °C 以下）保存最多不超过 7 d。本项目在 7 d 的基础之上，延长至 10 d 实验。设计在保存温度为 8 °C 以下，以 1000 µg 的加标量，测试 10 天内乙腈和丙烯腈的加标回收率，测试结果见表 17 及图 3。

相较于 HJ/T 37-1999，本标准采用 800 mg/200 mg 规格活性炭吸附管，吸附性能较好。编制组在以上低温保存条件实验的基础之上，又进一步实验了样品在室温条件下的保存情况。以 1000 µg 的加标量，在室温 24~30 °C 下，测试 10 天内乙腈和丙烯腈的加标回收率，测试结果见表 18 及图 4。

表 17 活性炭吸附管低温保存实验测试结果

保存时间	0 d	3 d	5 d	7 d	10 d
乙腈	100%	97.8%	103%	101%	96.3%
丙烯腈	100%	96.3%	98.5%	102%	97.8%

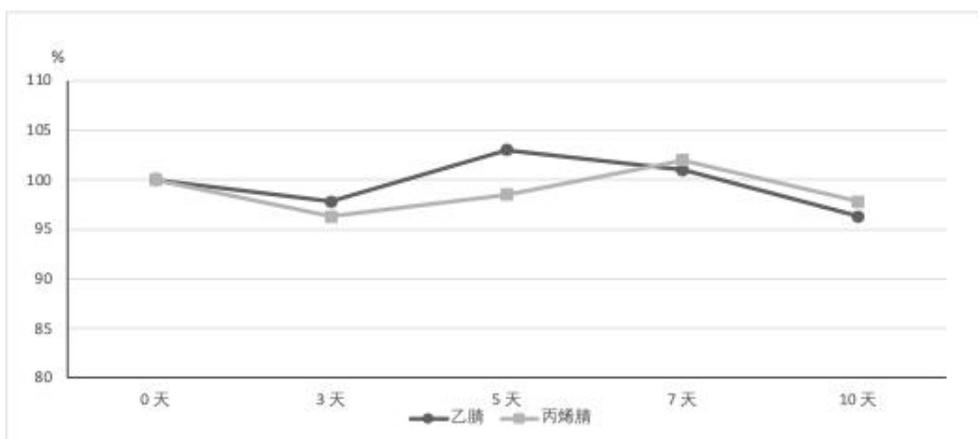


图3 活性炭吸附管低温下保存实验

表 18 活性炭吸附管室温保存实验测试结果

保存时间	0 d	2d	3 d	5 d	7 d	10 d
乙腈	100%	98.5%	97.5%	85.6%	83.2%	71.2%
丙烯腈	100%	102%	101%	103%	98.2%	92.6%

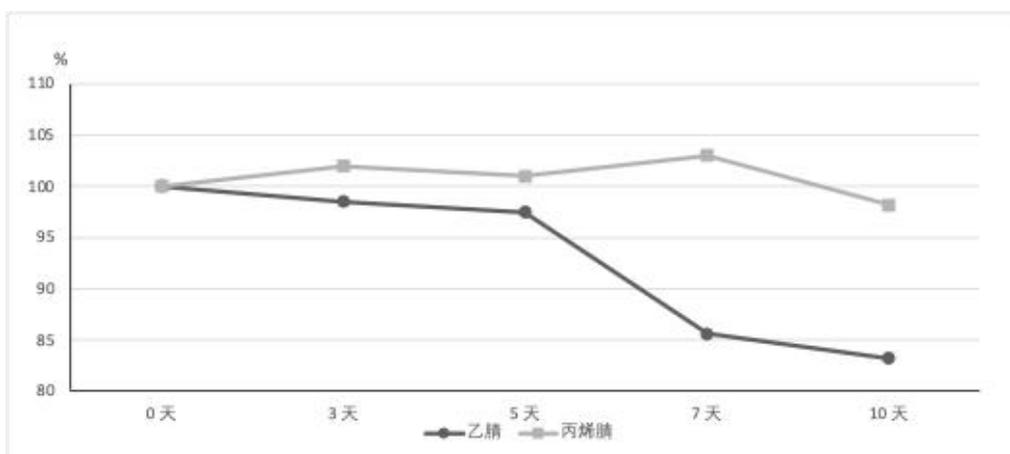


图4 活性炭吸附管室温下保存实验

从以上数据可以看出，采集样品后的活性炭管在两端塞紧帽盖的情况下，低温下避光保存 10 d 内，样品基本未发生损失；室温避光保存 7 d 内，丙烯腈样品基本未发生损失，但是乙腈在 3 d 内已经损失。因此，选择室温避光保存 3 d，作为活性炭吸附管的保存时间。

5.6 分析步骤

5.6.1 样品处理

(1) 解吸液选择

HJ/T 37-1999 活性炭解吸液采用的是二硫化碳。二硫化碳是一种很好的解吸试剂，可以有效解吸吸附在活性炭上大多数非极性或极性不强的物质。但由于乙腈属于极性物质，单纯

使用二硫化碳一种试剂，解吸效果不理想，因此，势必要在二硫化碳中添加一部分其他试剂组成混合试剂，且选择的试剂必须与二硫化碳互溶。考虑到甲醇、二氯甲烷等在 WAX 柱上拖尾严重，参考文献选取了丙酮作为混合试剂。用 100 mg/ml 的乙腈和丙烯腈混合标准溶液分别向 800 mg/200 mg 的活性炭吸附管中加入 10 μ l（即加入量 1000 μ g），加入标液后，将采样管连接于空气采样器上，首先以 0.2 L/min 流量通过吸附管 1 min，让溶剂气化，将目标物装载于吸附剂上后，再将吸附管中 A/B 两段吸附剂分别转移至 10 ml/5 ml 带塞试管中，分别以 8.00 ml 和 2.00 ml 二硫化碳/丙酮混合试剂溶剂解吸 1 h，期间不时振荡，静置后取上清液上机测试。混合比例实验了 20%、50%和 80%二硫化碳/丙酮混合试剂，根据 A/B 两段解吸量加和的测试结果（见表 19），最后选取了丙酮占比为 50%、即体积比为 1:1 的二硫化碳/丙酮混合试剂作为解吸液。

表 19 解吸液选择实验测试结果

试剂	乙腈		丙烯腈	
	绝对量 (μ g)	加标回收率 (%)	绝对量 (μ g)	加标回收率 (%)
二硫化碳	12.3	61.5	20.5	102
二硫化碳/丙酮 (5:1)	15.2	76.0	18.1	90.5
二硫化碳/丙酮 (1:1)	19.8	99.0	19.9	99.5
二硫化碳/丙酮 (1:5)	17.3	86.5	16.7	83.5

(2) 解吸液用量

HJ/T 37-1999 采用的是 A/B 段分别为 100 mg/50 mg 的活性炭吸附管，采样后分别加入 2.00 ml 和 1.00 ml 的二硫化碳解吸 30 min。为提高测试方法的灵敏度，解吸液的用量原则应该是在解吸效果最优的前提下使用量尽可能少。本项目由于使用 800 mg/200 mg 的活性炭吸附管，首先实验使用了 3.00 ml 和 1.00 ml 的二硫化碳/丙酮 (1:1) 解吸液，标准溶液加入量为 1000 μ g，实验测定乙腈和丙烯腈的加标回收率均较理想（见表 17）。但在随后一家医药企业排气筒的现场加标实验发现，带乙腈基质的样品加标回收率异常偏高（见表 17）。经讨论分析，认为标准溶液加标的方式，标准物质实际上是加在活性炭表面，渗进活性炭孔隙内的目标物质所占比例较少，因此所加的物质较易解吸。但气体样品在采集过程中目标物质钻进活性炭孔隙内，与活性炭吸附较为紧密，因而难以解吸出来，由此也说明 800 mg 活性炭采用 3.00 ml 解吸试剂用量不够。随后改用 8.00 ml 和 2.00 ml 解吸试剂分别解吸 800 mg 和 200 mg A、B 两段活性炭，采用混合标气模拟实际样品添加标准溶液的方式，进行解吸效率实验，具体添加过程为在空白活性炭管中加入 30 μ l 1000 μ g/ml 的混合标准溶液，再将乙腈和丙烯腈标准气体混合稀释至 2 μ mol/mol 充入 20 L Telar 气袋中，用加标的活性炭管以 0.5 L/min 采气 20 min，由此得到的样品加标回收率得到明显改善，乙腈和丙烯腈的回收率分别为 105 %和 108 %，测试结果见表 20。而且在实验中发现，改用 8.00 ml 和 2.00 ml 解吸试剂后，上清液也较容易形成，不必再对解吸液进行过滤处理，直接移取上机即可。

表 20 解吸剂用量选择实验测试结果

样品	解吸液用量	乙腈	丙烯腈
----	-------	----	-----

		样品绝对量 (μg)	加入量 (μg)	测定的绝对量 (μg)	加标回收率 (%)	样品绝对量 (μg)	加入量 (μg)	测定的绝对量 (μg)	加标回收率 (%)
空白活性炭管加液标准	A段 800 mg/3.00 ml	—	1000	1047	105	—	1000	1035	104
	B段 200 mg/1.00 ml	—	—	未检出	—	—	—	未检出	—
实际样品加标	A段 800 mg/3.00 ml	94.5	30	158	212	—	30	31.2	104
	B段 200 mg/1.00 ml	未检出	—	未检出	—	未检出	—	19.9	99.5
混合气加液标准	A段 800 mg/8.00 ml	30.6	30	62.1	105	36.7	30	69.2	108
	B段 200 mg/2.00 ml	未检出	—	未检出	—	未检出	—	未检出	—

(3) 解吸方式与解吸时间

HJ/T 37-1999 中对样品解吸过程的描述为：不断轻轻振摇试管，使二硫化碳能和活性炭充分接触混合，30 min 后，取解吸液的上层清液进样。由于文献中有使用超声解吸加过滤、再经离心后取上清液。实验发现，由于解吸剂中使用二硫化碳，而二硫化碳比重较大，在过滤过程中十分容易逸漏。且由于活性炭粒度为 20 目~40 目，但在使用过程中存在很多细小的颗粒，离心解吸活性炭后的二硫化碳/丙酮溶液分层效果不明显。考虑到超声虽然解吸效率较手工振摇高，但需要购买超声仪，且经过超声后的活性炭更加难以形成上清液，因此，仍然选择 HJ/T 37-1999 中手工振摇的解吸过程。对于样品解吸时间采用了乙腈和丙烯腈混合标气加标验证，实验采用了由于使用了 800 mg 活性炭，30 min 解吸时间较短，因此实验选取了 1 h 的解吸时间，解吸时间测试结果见表 21。

表 21 解吸时间测试结果

解吸时间 (min)	吸附管	加入量	乙腈		丙烯腈	
			测定绝对量 (μg)	加标回收率 (%)	测定绝对量 (μg)	加标回收率 (%)
30	A段	1000	876	87.6	912	91.2
	B段	—	未检出	—	未检出	—
60	A段	1000	1047	105	1035	104
	B段	—	未检出	—	未检出	—

(4) 具磨口试管的选择

样品在采集后，A/B 两段活性炭分别转移到两支干燥的具磨口试管内。由于本项目选择 8.00 ml 和 2.00 ml 解吸剂分别解吸 800 mg 和 200 mg A/B 两段活性炭，解吸后取上清液上机测试，选择合适规格的试管有利于上清液的形成。因此选择使用了 10 ml 和 5 ml 规格的具磨口试管分别用于 A/B 两段活性炭的解吸。由于需要使用两种规格的试管，但在 HJ/T 37-1999 中具磨口试管的规格未能提及，本标准文本中对此进行了明确。

(5) 解吸液的保存时间

采集于活性炭管上目标物质经解吸剂定量解吸后,用吸管转移至样品瓶内低温密封保存。密封于样品瓶中的目标物质的损失情况,取决于样品瓶的密封情况。实验发现,在密封性能好的样品瓶内的目标物质的浓度基本上不发生改变。因此,本标准规定的解吸液的保存时间与标准溶液的保存时间保持一致,可保存一个月。

5.6.2 色谱柱的选择

HJ/T 37-1999 采用 GDX-502 填充色谱柱, GDX-502 的粒径为 60~80 目。编制组为了比较与 HJ/T 37-1999 的差异,特定制了 60 目~80 目 GDX-502 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 37-1999 的主要问题,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×0.32 mm×1.00 μm)、DB-624 (30 m×0.53mm×1.80 μm)、HP-Innowax (30 m×0.53 mm×1.00 μm)、DB-WAX (30 m×0.25 mm×0.50 μm)、DB-1 (60 m×0.25 mm×1.40 μm) 等。乙腈和丙烯腈均具有一定的极性,且乙腈极性较强,因此若对乙腈进行分离应首选强极性色谱柱。强极性色谱柱目前比较常用的主要是 WAX 色谱柱和 FFAP 色谱柱,其中 WAX 色谱柱固定液是 100%聚乙二醇,FFAP 色谱柱属于酸改性的 100%聚乙二醇色谱柱,不能进以水为基质的样品。编制组考虑到本项目在实验过程中可能存在直接进以水为溶剂的样品,因此选用了 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,因此选用非极性的 DB-1 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×0.53 mm×1.00 μm;辅助定性选用 DB-1 色谱柱,规格为 30 m×0.32 mm×1.00 μm。

(1) 填充色谱柱分离效果

按照 HJ/T 37-1999,分别配制质量浓度为 10.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、500 mg/L 的乙腈和丙烯腈混合标准溶液系列,进入 GDX-502 色谱柱。实验发现,乙腈直到 500 mg/L 的浓度下依然未出峰,见图 5。随后增加目标物浓度,在 10000 mg/L 浓度下乙腈才出峰,见图 6。

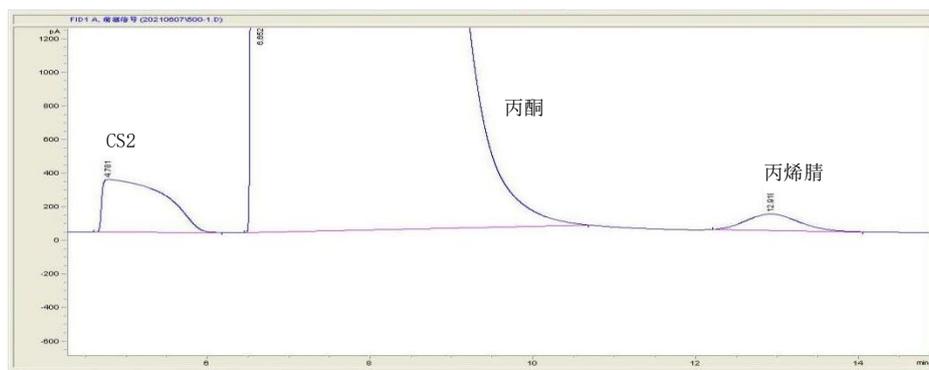


图5 500 mg/L乙腈和丙烯腈在GDX-502色谱柱上的出峰情况

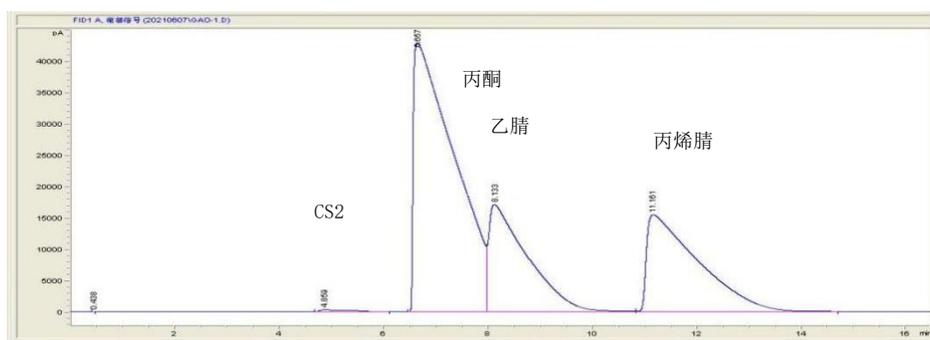


图6 10000 mg/L乙腈和丙烯腈在GDX-502色谱柱上的出峰情况

在 GDX-502 填充色谱柱上，与乙腈相比，丙烯腈出峰效果较好。但若与 HJ/T 37-1999 相比，本项目填充的色谱柱柱效较差，10.0 mg/L 浓度下的丙烯腈出峰不明显。由此也说明填充色谱柱由于是手工填充，装填的紧密程度不一，造成色谱柱性能上的较大差异。而且，由于乙腈属于强极性物质，而 GDX 502 柱属于中等极性的色谱柱，从而造成乙腈和丙酮之间难以分离。

(2) 毛细管色谱柱分离效果

选用 DB-WAX 规格为 30 m×0.53 mm×1.00 μm 色谱柱做为分离柱，按照 HJ/T 37-1999，分别配制质量浓度为 10.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、500 mg/L 的乙腈和丙烯腈混合标准溶液系列，分别进样分析。实验发现，不仅乙腈和丙烯腈能够分离较好，丙酮的溶剂峰脱尾也完全不影响乙腈的出峰，分离情况见图 7。

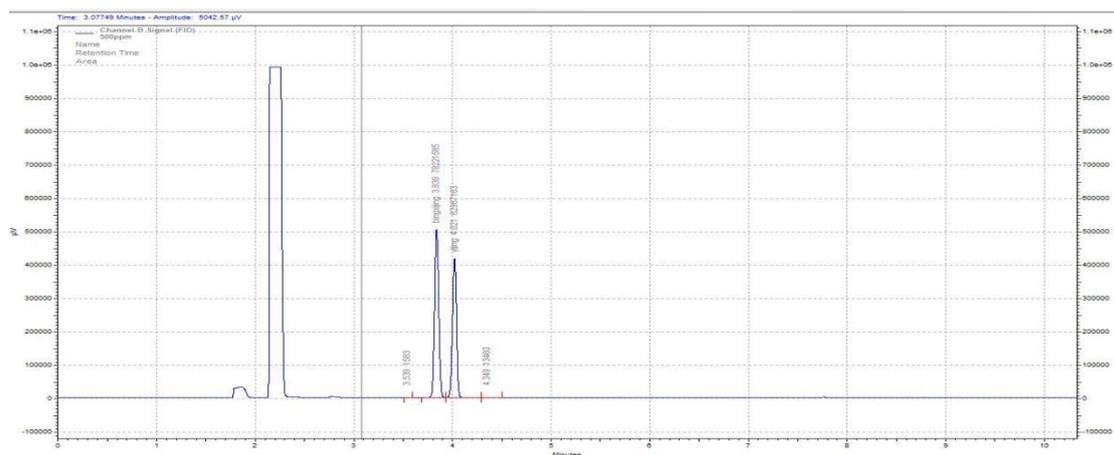


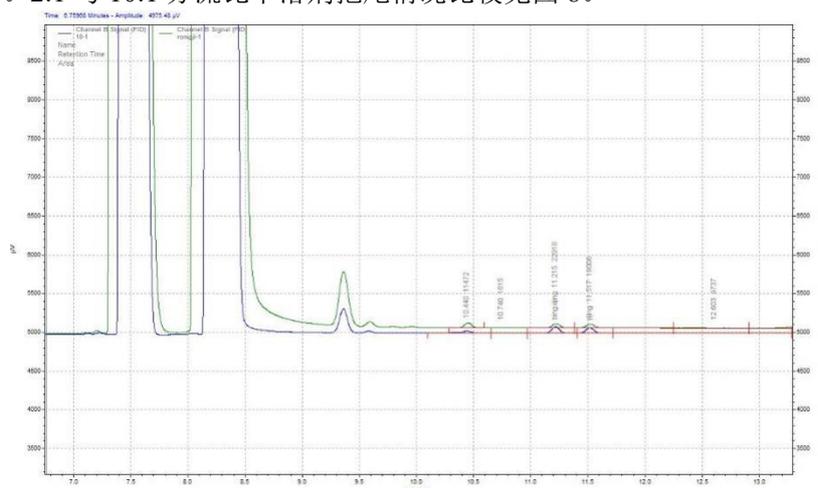
图7 500 mg/L乙腈和丙烯腈在DB-WAX 30 m×0.53 mm×1.00 μm色谱柱上的出峰情况

5.6.3 色谱条件

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

(1) 分流比参数选择

实验选取了不分流和 1:1、2:1、5:1 以及 10:1 不同的分流比参数。不分流与 1:1 的分流比下的情况下，丙酮的拖尾较严重，对丙烯腈的测定存在一定影响。2:1 分流比下丙酮在丙烯腈出峰前基本能回到基线，且较小的分流比可提高测试方法的灵敏度，因此最终选择分流比参数为 2:1。2:1 与 10:1 分流比下溶剂拖尾情况比较见图 8。



注：图中绿色线和蓝色线对应的分流比分别为 2:1 和 10:1

图 8 2:1 与 10:1 分流比下溶剂拖尾比较

(2) 柱流量参数选择

对于大口径色谱柱，柱流量的设置较为重要。实验选取了 2 ml/min、5 ml/min 和 10 ml/min 不同的柱流量参数。由于使用 0.53 mm 柱内径的色谱柱，在 2 ml/min 柱流量下，柱头压控制难以稳定；在 10 ml/min 柱流量下，丙酮拖尾严重，丙烯腈出峰时色谱峰尚未回到基线；在 5 ml/min 柱流量下，丙酮拖尾情况以及丙烯腈与乙腈分离情况均较为理想，见图 7。因此，选取了 5 ml/min 作为柱流量优化参数。

(3) 柱温参数选择

虽然乙腈和丙烯腈在柱温 44 °C 恒温条件下 4.5 min 内完成分离，但实验发现乙腈出峰不稳定。WAX 色谱柱属于强极性色谱柱，与极性物质结合较为紧密，如仅在低柱温分析，一些与固定相结合的物质难以释放。因此，很有必要对色谱柱进行老化处理，使色谱柱得到充分老化，以保证每次进样分析柱效稳定一致。实验对比了不同程序升温条件的出峰效果：

条件 1：50 °C 以 6 °C/min 升至 80 °C，全部程序时间 5 min；

条件 2：50 °C 以 6 °C/min 升至 80 °C，再以 30 °C/min 升至 180 °C 保持 2 min，全部程序时间 10.3 min；

条件 2 相比于条件 1，增加了一段色谱柱高温烘烤时间段。实验发现，这样做的优点有两个方面，一是采用高温烘烤柱温程序，目标物质的保留时间更稳定；二是快速地升温，有利于非目标物质流出。

综合上述条件实验，本标准方法采样的具体分析条件为：

- 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%二甲基聚硅氧烷，规格为 30 m×0.32 mm×1.00 μm；
- b. 柱温：50 °C 以 6 °C/min 升至 80 °C，再以 30 °C/min 升至 180 °C 保持 2 min；
- c. 载气：氮气，载气流速 5.0 ml/min；
- d. 进样口：温度 220 °C，分流进样方式，分流比 2:1；
- e. 检测器：220 °C，氢气 40 ml/min，空气 400 ml/min，尾吹气流量 40 ml/min。

5.6.4 标准曲线

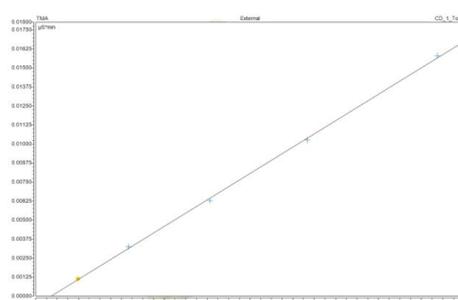
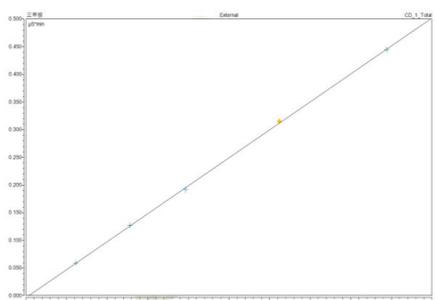
用乙腈和丙烯腈混合标准储备液，根据样品浓度的不同配制两组标准曲线。在上述仪器条件参数下，编辑色谱应用程序，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度的响应信号（峰面积），以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制一元线性回归方程。乙腈和丙烯腈实验室内绘制标准曲线的实验数据分别见表 22 和表 23，标准曲线分别见图 9 和图 10。

表 22 乙腈标准曲线绘制

标准系列一							
乙腈浓度 (μg/ml)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0
峰面积 (μV)	0	9879	18275	49890	95405	179089	441596
线性方程	$y=0.000112552x$						
相关系数	0.9997						
标准系列二							
乙腈浓度 (μg/ml)	0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0
响应值 (μS×min)	0	95405	179089	441596	937799	1901864	4392189
线性方程	$y=0.1000112257x$						
相关系数	0.9993						

表 23 丙烯腈标准曲线绘制

标准系列一							
丙烯腈浓度 (μg/ml)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0
峰面积 (μV)	0	11686	22418	61499	117573	220528	543823
线性方程	$y=9.13943 \times 10^{-5}x$						
相关系数	0.9997						
标准系列二							
丙烯腈浓度 (μg/ml)	0	10.0	20.0	50.0	100.0	200.0	500.0
响应值 (μS×min)	0	117573	220528	543823	1159180	2353918	5408684
线性方程	$y=9.10718 \times 10^{-5}x$						
相关系数	0.9992						



(a) ——高浓度标准曲线 (b) ——低浓度标准曲线

图9 乙腈标准曲线图

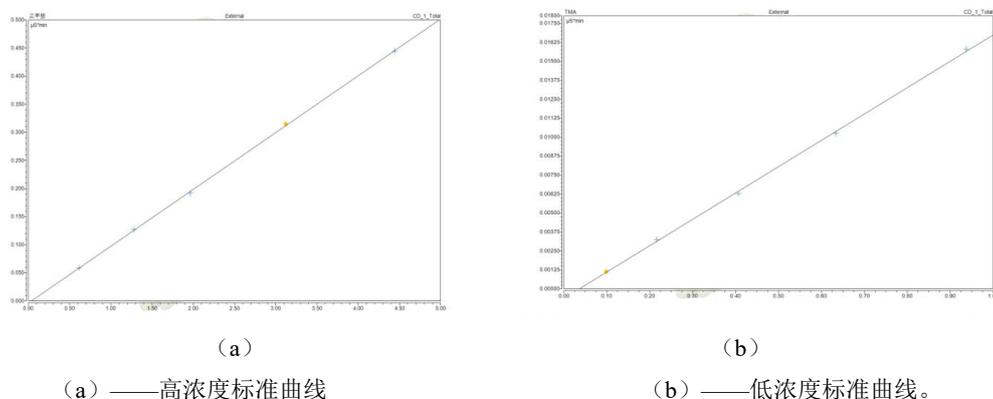


图10 丙烯腈标准曲线图

以上结果显示：使用 PE-Calrus400 气相色谱仪、选择色谱柱 DB-WAX 30 m×0.53 mm×1.00 μm、程序升温、柱流量 5.0 ml/min、进样量 1.0 μL 时，丙烯腈和乙腈分别在 3.839 min 和 4.021 min 出峰，且与溶剂峰完全分离，分离度满足实际测试需求。使用该测试条件测定乙腈和丙烯腈，其线性相关系数均大于 0.9990，可用于乙腈和丙烯腈的准确定量。

5.6.5 检出限测定

按照 HJ 168-2020 附录 A 中的规定，各取 7 支 800 mg/200 mg 空白活性炭吸附管，在 A 段吸附管加入 8 μL 浓度为 1000 μg/ml 乙腈和丙烯腈的混合标准溶液，以 0.5 L/min 流量采样，两组采样时间分别为 20 min 和 60 min，模拟固定污染源废气和无组织排放监控点空气对应的采样体积分别为 10 L 和 30 L，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，分别进行 7 次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见表 24。表 24 均为 A 段活性炭解吸液的测定结果，B 段均为未检出，未参与计算。

表 24 方法检出限实验结果

平行样品编号		固定污染源废气		无组织排放监控点空气	
		乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈
测定结果 (mg/L)	1	1.115	0.976	1.025	0.897
	2	1.143	0.981	1.127	0.956
	3	1.145	0.971	1.358	0.914
	4	1.135	0.937	1.076	0.989
	5	1.062	0.978	1.257	0.896
	6	1.314	0.891	1.351	0.851
	7	1.186	1.102	1.139	1.102
解吸液测定平均值 (mg/L)		1.157	0.977	1.190	0.944
样品测定平均值 (mg/m ³)		0.9	0.8	0.3	0.3
标准偏差 S (mg/m ³)		0.073	0.059	0.123	0.077
t 值		3.143			
方法检出限 (mg/m ³)		0.18	0.15	0.10	0.064
测定下限 (mg/m ³)		0.72	0.60	0.40	0.26

样品测定平均值/方法检出限	5.0	5.3	3.0	4.7
---------------	-----	-----	-----	-----

从表 24 可以看出,对于固定污染源排放废气,采用 800 mg/200 mg 活性炭吸附管以 0.5 L/min 流量采样,当采样体积为 10 L 时,乙腈和丙烯腈的方法检出限分别为 0.18 mg/m³ 和 0.15 mg/m³,测定下限分别为 0.72 mg/m³ 和 0.60 mg/m³,可以满足固定污染源排放废气中乙腈和丙烯腈检测的需要。对于无组织排放监控点空气,采用 800 mg/200 mg 活性炭吸附管以 0.5 L/min 流量采样,当采样体积为 30 L 时,乙腈和丙烯腈的方法最低检出限分别为 0.10 mg/m³ 和 0.064 mg/m³,测定下限分别为 0.40 mg/m³ 和 0.26 mg/m³,可以满足无组织排放监控点空气中乙腈和丙烯腈检测的需要。

5.6.6 方法精密度

(1) 标准溶液加标

按照 HJ 168-2020 附录 A 中的规定,各取 6 支 800 mg/200 mg 空白活性炭吸附管,采用添加标准溶液的方式,本方法分别对标准曲线高(200 mg/L)、中(50.0 mg/L)、低(10.0 mg/L) 3 个不同浓度的乙腈和丙烯腈标准样品平行测定 6 次,按照给定分析方法的全过程进行处理和测定,其中,200 mg/L 和 50.0 mg/L 样品的采气量为 10 L,10.0 mg/L 样品的采气量为 30 L,对应的样品浓度分别为 160 mg/m³、40.0 mg/m³ 和 2.67 mg/m³。乙腈和丙烯腈的相对标准偏差范围分别在 4.1%~6.3%和 4.0%~6.1%之间,见表 25。表 25 均为 A 段活性炭解吸液的测定结果,B 段均为未检出,未参与计算。

表 25 标准溶液加标方法的精密度测试结果

平行样品编号	160 mg/m ³ 样品		40 mg/m ³ 样品		2.67 mg/m ³ 样品		
	乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈	
测定结果 (mg/L)	1	210	208	48.9	49.4	11.4	9.69
	2	189	211	47.8	48.7	11.7	9.91
	3	205	197	53.5	51.2	11.3	10.5
	4	211	191	53.6	52.4	11.2	9.78
	5	192	190	55.9	54.5	10.8	9.09
	6	206	203	47.7	48.3	10.3	11.0
浓度平均值 (mg/L)	202	200	51.2	50.8	11.1	10.0	
样品平均值 (mg/m ³)	162	160	41.0	40.6	2.96	2.67	
标准偏差 S (mg/m ³)	8.6	8.0	3.2	2.2	0.45	0.61	
RSD (%)	4.2	4.0	6.3	4.3	4.1	6.1	

(2) 模拟实际气体样品测定

采用 100 μmol/mol 乙腈和丙烯腈的单一组分标气,用氮气稀释配制 20 μmol/mol 的混合标气至 20 L 的 Tedlar 气袋中,以 0.5 L/min 的流量采集 10 L 样品气于活性炭吸附管中,分别进行 6 次平行测定。乙腈和丙烯腈的样品理论换算浓度分别为 45.8 mg/L 和 59.2 mg/L,乙腈和丙烯腈的相对标准偏差分别为 9.0%和 7.8%,见表 26。表 26 均为 A 段活性炭解吸液的测定结果,B 段均为未检出,未参与计算。

表 26 模拟实际气体样品的精密度测试结果

平行样品编号	乙腈	丙烯腈
--------	----	-----

	测定浓度 (mg/L)	绝对量 (μg)	测定浓度 (mg/L)	绝对量 (μg)
1	36.3	291	48.0	384
2	37.6	300	52.1	417
3	43.5	348	56.8	455
4	43.5	348	53.3	426
5	37.6	300	49.7	398
6	34.4	275	44.4	355
平均值	38.8	310	50.7	406
标准偏差 S (mg/m^3)	3.50		3.97	
RSD (%)	9.0		7.8	

5.6.7 方法正确度

(1) 标准溶液加标

按照行标 HJ 168-2020 附录 A 中的规定，各取 6 支 800 mg/200 mg 空白活性炭吸附管，采用添加标准溶液的方式，分别对标准曲线高 (200 mg/L)、中 (50.0 mg/L)、低 (10.0 mg/L) 3 个不同浓度的乙腈和丙烯腈标准样品平行测定 6 次，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，其中，200 mg/L 和 50.0 mg/L 样品的采气量为 10 L，10.0 mg/L 样品的采气量为 30 L，对应的样品浓度分别为 160 mg/m³、40.0 mg/m³ 和 2.67 mg/m³。乙腈的高、中、低浓度样品的加标回收率范围分别在 94.5%~106%、95.4%~112% 和 103%~117% 之间，丙烯腈的高、中、低浓度样品的加标回收率范围分别在 95.0%~106%、96.6%~109% 和 90.9%~110% 之间，见表 27。表 27 均为 A 段活性炭解吸液的测定结果，B 段均为未检出，未参与计算。

表 27 标准溶液加标方法正确度的测试结果

平行 样品 编号	160 mg/m ³ 样品				40.0 mg/m ³ 样品				2.67 mg/m ³ 样品			
	乙腈		丙烯腈		乙腈		丙烯腈		乙腈		丙烯腈	
	绝对量 (μg)	加标回 收率 (%)	绝对量 (μg)	加标回 收率 (%)	绝对量 (μg)	加标回 收率 (%)	绝对量 (μg)	加标回 收率 (%)	绝对量 (μg)	加标回 收率 (%)	绝对量 (μg)	加标回 收率 (%)
1	1680	105	1664	104	391	97.8	395	98.8	91.2	114	77.5	96.9
2	1512	94.5	1688	106	382	95.6	390	97.4	93.6	117	79.3	99.1
3	1640	103	1576	98.5	428	107	410	102	90.4	113	84.0	105
4	1688	106	1528	95.5	429	107	419	105	89.6	112	78.2	97.8
5	1536	96	1520	95.0	447	112	436	109	86.4	108	72.7	90.9
6	1648	103	1624	102	382	95.4	386	96.6	82.4	103	88.0	110
平均 值	1617	101	1600	100	410	102	406	102	88.9	111	80.0	100

(2) 混合标气吸附模拟实际样品测定

采用 100 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 乙腈和丙烯腈的单一组分标气，用氮气稀释配制 2 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的混合标气至 20 L 的 Tedlar 气袋中。取 6 支空白活性炭管加入 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 乙腈和丙烯腈的混合标液 30 μl ，以 0.5 L/min 的流量采集 10 L 上述 2 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 混合标气于吸附管中，分别进行 6 次平行测定，同时测定 2 组 10 L 2 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的混合标气吸附解吸浓度，用以计算乙腈和丙

烯腈的加标回收率。乙腈和丙烯腈的加标回收率范围分别在 94.4%~122%和 95.4%~119% 之间，见表 28。表 28 均为 A 段活性炭解吸液的测定结果，B 段均为未检出，未参与计算。

表 28 模拟实际样品加标的正确度测试结果

平行样品编号	乙腈		丙烯腈			
	加入量 (μg)	测定量 (μg)	加标回收率 (%)	加入量 (μg)	测定量 (μg)	加标回收率 (%)
1	30.0	33.3	111	30.0	34.1	114
2		35.0	117		35.8	119
3		36.7	122		32.9	110
4		32.7	109		34.6	115
5		37.0	123		34.9	116
6		28.3	94.4		28.6	95.4
平均值		33.8	113		33.5	112

5.6.8 干扰及消除

在本方法推荐的测试条件下，二硫化碳、丙酮与乙腈和丙烯腈分离很好，一些常见的挥发性有机物，如：苯、甲苯、二氯甲烷、甲醇等，也能得到有效的分离，不会对乙腈和丙烯腈的测定产生干扰，见图 11。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 200℃，分流比 10:1，FID 210 ℃，氢气 40 ml/min，空气 400 ml/min，尾吹气流量 25 ml/min，载气流速 2.0 ml/min，柱温：40 ℃以 4 ℃/min 升至 100 ℃，再以 10 ℃/min 升至 200 ℃的条件下，乙腈和丙烯腈的出峰情况见图 13。

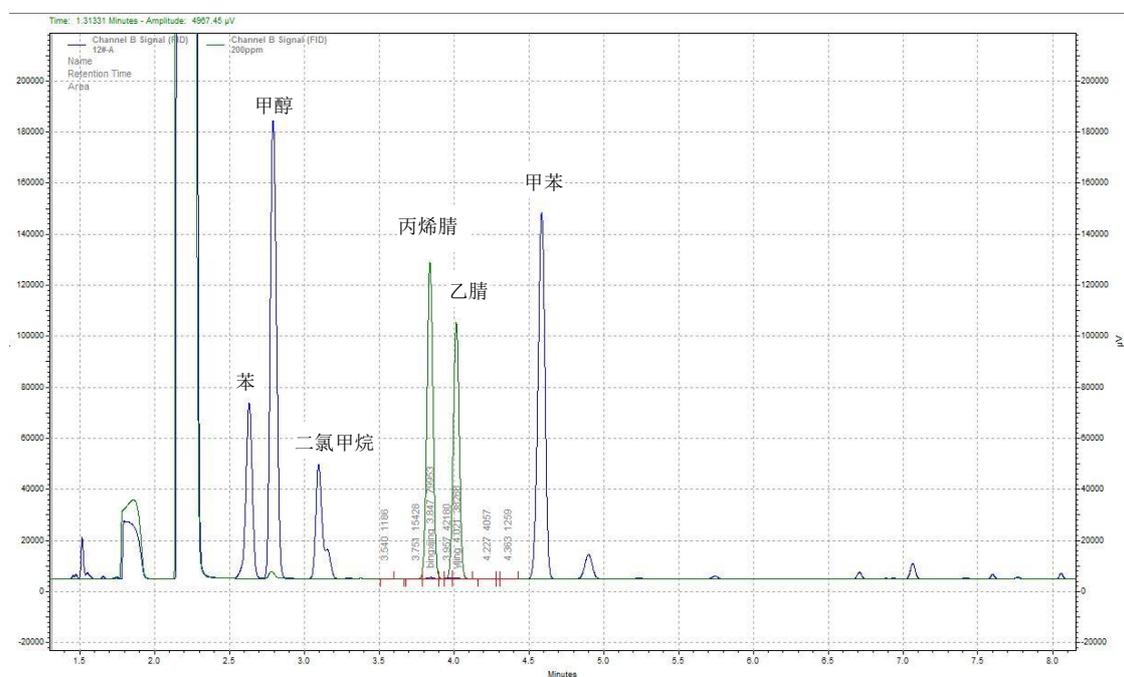


图12 乙腈和丙烯腈与其他物质分离的色谱图

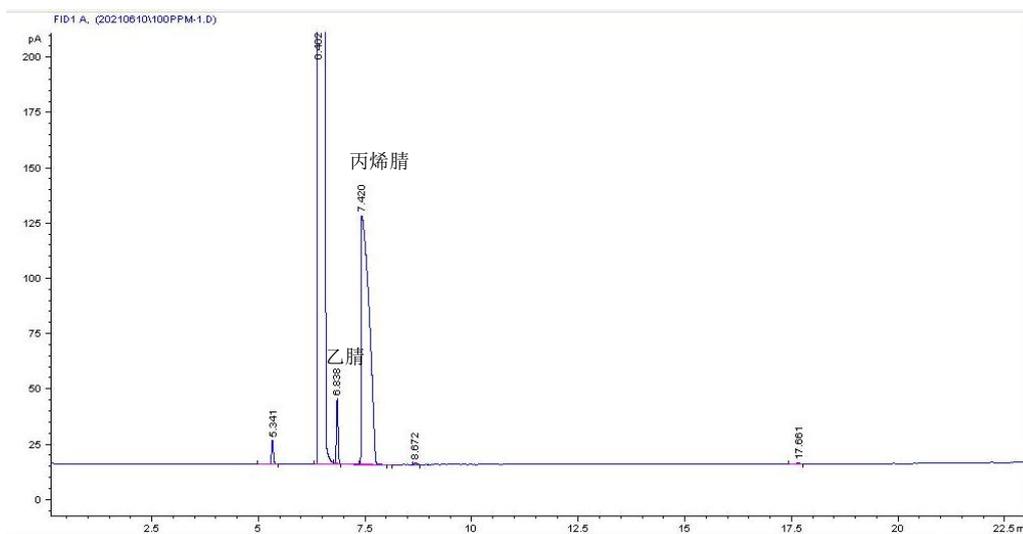


图13 乙腈和丙烯腈在DB-1色谱柱上的出峰情况

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

按照国家有关最新要求，根据乙腈和丙烯腈的响应峰面积，按照式（1）用校准曲线法计算固定污染源废气和无组织监控点空气样品中目标化合物的质量浓度：

$$\rho_i = \frac{\rho_{iA}V_A + \rho_{iB}V_B}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中： ρ_i ——固定污染源废气样品目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ_{iA} ——由校准曲线计算的 A 段吸附剂中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

ρ_{iB} ——由校准曲线计算的 B 段吸附剂中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V_A ——解吸 A 段吸附剂使用的溶剂体积， ml ；

V_B ——解吸 B 段吸附剂使用的溶剂体积， ml ；

V_{nd} ——标准状态（101.325Kpa，273.15K）下干采样体积，L。

式（1）中已包含了目标化合物“有组织排放浓度”和“无组织排放监控点浓度”计算方法的内容，修订标准中不再将其以单独条款列出。

5.7.2 结果表示

HJ/T 37-1999 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 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，不同浓度丙烯腈和乙腈保留时间变化情况，见表 29 和表 30。从表 29 和表 30 的统计结果来看，除丙烯腈 1.00 mg/L 在 72 h 内进样 3 次保留时间的 3 倍标准偏差大于 0.03 min，其余情况下丙烯腈和乙腈保留时间的 3 倍标准偏差均小于 0.03 min。因此，本标准选择 $t\pm 3s$ 做为保留时间窗口是合适的。

表 29 丙烯腈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	
	1.00 mg/L	50 mg/L	1.00 mg/L	50 mg/L
1	3.835	3.838	3.838	3.839
2	3.832	3.839	3.812	3.829
3	3.838	3.841	3.825	3.834
4	3.831	3.839	—	—
5	3.841	3.836	—	—
6	3.837	3.837	—	—
7	3.836	3.842	—	—
平均值	3.836	3.839	3.825	3.834
<i>s</i>	0.0035	0.0021	0.011	0.0050
3 <i>s</i>	0.010	0.006	0.033	0.015
RSD	0.09	0.06	0.28	0.13

表 30 乙腈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	
	1.00 mg/L	50 mg/L	1.00 mg/L	50 mg/L
1	4.021	4.025	4.021	4.025
2	4.021	4.025	4.011	4.015
3	4.023	4.026	4.018	4.020
4	4.015	4.023	—	—
5	4.017	4.024	—	—
6	4.021	4.024	—	—
7	4.022	4.023	—	—
平均值	4.020	4.024	4.017	4.020
<i>s</i>	0.0029	0.0011	0.0051	0.0050
3 <i>s</i>	0.009	0.003	0.015	0.015

RSD	0.07	0.03	0.13	0.12
-----	------	------	------	------

5.8.2 采样器流量校准

在 HJ 194 和 HJ 397 中均规定中，采样时流量应稳定，采样前后的流量相对偏差应不大于±10%。

5.8.3 空白试验

每 20 个样品或每批样品(少于 20 个样品)应至少做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。若达不到此要求，则应采取措施排除污染，检查试剂纯度、活性炭管的空白情况、器皿洁净程度及计量仪器性能等。

5.8.4 校准曲线

统计了 6 家验证实验室丙烯腈和乙腈的低、高浓度校准曲线的校准曲线相关系数均 ≥ 0.995 。因此，规定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。

5.8.5 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 26.9%和 14.9%。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±30%以内。

5.8.6 穿透试验

在废气样品采集过程中，废气排放高浓度、高湿度均会造成吸附管穿透。本标准采用单一吸附剂，穿透实验这项质控措施对于指导废气样品采集工作具有重要意义。合适的吸附管穿透质控指标，是用于判断是否需要重新采集样品的标准。在 HJ/T 37-1999 中规定，B 段活性炭吸附的丙烯腈不应超过被吸附丙烯腈总量的 2%。在《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373-2007) 中规定，当末级吸收或吸附检测结果大于吸收或吸附总量 10%时，应重新设定采样参数进行监测。本标准采用的活性炭吸附管 A 段和 B 段装填量分别为 800 mg 和 200 mg，B 段活性炭的装填量占整个吸附管装填量的 20%。在吸附管吸附容量的条件实验中丙烯腈在 800 mg 活性炭吸附剂上表现出较好地吸附效果。乙腈在 10000 μg 加标量，以 0.5 L/min 流量采样 20 min，对应的废气中乙腈的浓度为 1000 mg/m^3 ，B 段活性炭吸附量占总吸附量的比例超过 4% (见表 11)，其他情况下均未发生这两种物质穿透现象。且考虑到乙腈和丙烯腈排放场景较为复杂，很多行业涉及这两种物质的排放，排放的废气浓度差异较大。因此，建议仍按照 HJ/T 37-1999 的规定进行要求，即如果活性炭采样管中 B 段待测物的量大于等于总吸附量的 2%，应重新设定采样参数进行监测。

5.9 本标准与原标准的差异

本项目包括建立乙腈监测标准分析方法和修订《固定污染源排气中丙烯腈的测定》(HJ/T 37-1999) 两部分内容, 与原标准 HJ/T 37-1999 之间的差异见表 31, 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 31 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	目标化合物为乙腈和丙烯腈两种。	增加乙腈为目标化合物。
试剂和材料	增加乙腈标准物质	增加目标物质。
	删除 100 mg/50 mg 活性炭吸附管, 增加 800 mg/200 mg 活性炭吸附管	确保乙腈和丙烯腈的吸附效率。
仪器和设备	删除 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。
样品采集	增加固定污染源废气采样系统中除湿装置。	确保对于高湿废气活性炭吸附管的采样效率。
分析步骤	增加高、低两条校准曲线绘制要求	为满足不同浓度样品的测试需求。
质量保证和质量控制	增加 5 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内容对于新标准的使用指导性不强。增加注意事项部分, 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

本项目涉及乙腈和丙烯腈 2 个目标化合物, 其中, 乙腈为新建方法, 丙烯腈为 HJ/T 37-1999 的修订方法。为此, 编制组按照 HJ/T 37-1999 定制了 GDX-502 填充色谱柱, 进行了实验验证。与 HJ/T 37-1999 相比, 编制组填装的色谱柱柱效较差, 丙烯腈在 10.0 mg/L 浓度下出峰不明显、对乙腈响应也较差, 且丙烯腈和乙腈的分离效果不佳, 详见“5.6.2 色谱柱的选择”。在针对 HJ/T 37-1999 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、前处理与分析测试等方面基本与 HJ/T 37-1999 保持一致。因此, 编制组未进一步开展新旧方法比对实验。

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较强的操作水平和丰富的测试经验（见表 32），长期从事环境监测工作，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种厂家生产的仪器品牌，实验室配备的仪器设备情况见表 33。

表 32 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
	吉 鑫	男	38	工程师	化学	12
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
	陈海秀	女	33	中级工程师	食品科学与工程	6.5
	朱佩玉	男	28	助理工程师	应用化学	4.5
浙江省生态环境监测中心	冯 利	女	31	工程师	分析化学	6
	孙琴琴	女	34	工程师	化学	6
	钟光剑	男	41	高级工程师	环境工程	20
	陈书鑫	男	27	无	环境科学与工程	3
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
	王成然	男	30	工程师	化学	5
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 33 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	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	检定
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	气相色谱仪	Agilent 7890A	US10831005	检

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)				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

取乙腈和丙烯腈标准使用溶液,用二硫化碳-丙酮混合溶液配制成质量浓度分别为1.00 μg/ml、2.00 μg/ml、5.00 μg/ml、8.00 μg/ml、10.0 μg/ml和10.0 μg/ml、20.0 μg/ml、50.0 μg/ml、100 μg/ml、500 μg/ml两条浓度曲线。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,以目标化合物的质量浓度(μg/ml)为横坐标,与其对应的峰面积A为纵坐标,建立乙腈和丙烯腈的标准曲线。

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

拟定检出限测定浓度为0.50 μg/ml。各取7支800 mg/200 mg空白活性炭吸附管,在A段吸附管加入8 μL浓度为1000 μg/ml乙腈和丙烯腈的混合标准溶液,以0.5 L/min流量采样,两组采样时间分别为20 min和60 min,模拟固定污染源废气和无组织排放监控点空气对应的采样体积分别为10 L和30 L。按照给定分析方法的全过程进行处理和测定,分别进行7次平行测定。

7.2.3 精密度

(1) 标准溶液加标

按照国标HJ 168-2020附录A中的规定,各取6支800 mg/200 mg空白活性炭吸附管,采用添加标准溶液的方式,本方法分别对标准曲线高(100 mg/L)、中(10.0 mg/L)、低(2.00 mg/L)3个不同浓度的乙腈和丙烯腈标准样品平行测定6次,A段和B段活性炭分别解吸测定。按照给定分析方法的全过程进行处理和测定,其中,100 mg/L和10.0 mg/L样品的采气

量为 10 L, 2.00 mg/L 样品的采气量为 30 L, 对应的样品浓度分别为 80.0 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 0.53 mg/m³。分别计算乙腈和丙烯腈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) 模拟实际气体样品

取 100 μmol/mol 的乙腈和丙烯腈混合标气, 稀释 10 倍和 200 倍, 得到 10.0 μmol/mol 和 0.500 μmol/mol 的混合使用标气, 乙腈的质量浓度相当于 18.3 mg/m³ 和 0.916 mg/m³, 丙烯腈的质量浓度相当于 23.7 mg/m³ 和 1.18 mg/m³ (标准状态下)。用 800 mg/200 mg 的活性炭管在 0.5 L/min 的流速下, 分别采样 20 min 和 60 min, 采集 6 个平行样品, A 段和 B 段活性炭分别解吸测定。分别计算乙腈和丙烯腈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。

7.2.4 正确度

(1) 标准溶液加标

按照国标 HJ 168-2020 附录 A 中的规定, 各取 6 支 800 mg/200 mg 空白活性炭吸附管, 采用添加标准溶液的方式, 本方法分别对标准曲线高 (100 mg/L)、中 (10.0 mg/L)、低 (2.00 mg/L) 3 个不同浓度的乙腈和丙烯腈标准样品平行测定 6 次, A 段和 B 段活性炭分别解吸测定。按照给定分析方法的全过程进行处理和测定, 其中, 100 mg/L 和 10.0 mg/L 样品的采气量为 10 L, 2.00 mg/L 样品的采气量为 30 L, 对应的样品浓度分别为 80.0 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 0.53 mg/m³。分别计算乙腈和丙烯腈每个样品的平均值、相对误差及加标回收率。

(2) 模拟实际气体样品

取 100 μmol/mol 的乙腈和丙烯腈混合标气, 稀释 10 倍和 200 倍, 得到 10.0 μmol/mol 和 0.500 μmol/mol 的混合使用标气, 用 800 mg/200 mg 的活性炭管在 0.5 L/min 的流速下, 分别采样 20 min 和 60 min, 采集 6 个平行样品, A 段和 B 段活性炭分别解吸测定。分别计算乙腈和丙烯腈每个样品的平均值、相对误差及加标回收率。

(3) 有组织排放废气样品

按照国标 HJ 168-2020 附录 A 中的规定, 各验证实验室配制一定浓度的混合标准溶液, 采用添加标准溶液的方式在活性炭管 A 段开口处加入一定量的标准溶液, 密封冷藏带至采样现场。采用三通连接方式, 每组废气样品与加标样品同时采集, 分别计算每个样品的加标回收率。若含湿量高于 3%, 应在活性炭管前段串联除湿装置。

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, 保证方法验证工作进行顺利。

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

固定污染源废气,6 家实验室丙烯腈和乙腈的方法检出限分别为 0.2 mg/m³ 和 0.3 mg/m³, 测定下限分别为 0.8 mg/m³ 和 1.2 mg/m³; 无组织排放监控点空气,6 家实验室丙烯腈和乙腈的方法检出限分别为 0.07 mg/m³ 和 0.09 mg/m³, 测定下限分别为 0.28 mg/m³ 和 0.36 mg/m³。方法检出限满足各类标准对丙烯腈和乙腈废气最高允许排放浓度和无组织排放监控浓度限值的规定。

(2) 方法精密度

采用空白气体加标样品测定,丙烯腈 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 三个加标浓度气体样品的实验室内相对标准偏差范围分别为 2.4%~5.9%、2.3%~13%、1.2%~13%, 实验室间相对标准偏差分别为 7.7%、10%、6.1%, 重复性限分别为 0.062 mg/m³、1.5 mg/m³、15 mg/m³, 再现性限分别为 0.12 mg/m³、2.7 mg/m³、19 mg/m³; 乙腈 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 三个加标浓度气体样品的实验室内相对标准偏差范围分别为 3.2%~7.0%、2.0%~4.0%、0.79%~9.7%, 实验室间相对标准偏差分别为 8.4%、11%、6.3%, 重复性限分别为 0.077 mg/m³、0.91 mg/m³、13 mg/m³, 再现性限分别为 0.14 mg/m³、2.6 mg/m³、18 mg/m³。

采用模拟实际气体样品测定,丙烯腈 10.0 μmol/mol 和 0.500 μmol/mol 两个浓度水平样品的实验室内相对标准偏差范围分别为 2.1%~7.2%和 1.7%~18%, 实验室间相对标准偏差分别为 7.7%和 12%, 重复性限分别为 3.0 mg/m³ 和 0.28 mg/m³, 再现性限分别为 5.2 mg/m³ 和 0.43 mg/m³; 乙腈 10.0 μmol/mol 和 0.500 μmol/mol 两个浓度水平样品的实验室内相对标准偏差范围分别为 2.8%~10%和 2.6%~11%, 实验室间相对标准偏差分别为 11%和 14%, 重复性限分别为 2.7 mg/m³ 和 0.15 mg/m³, 再现性限分别为 5.4 mg/m³ 和 0.25 mg/m³。

(3) 方法正确度

采用空白气体加标样品测定,丙烯腈 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 三个浓度水平样品的回收率范围分别为: 87.2%~104%、86.0%~115%和 93.0%~109%; 加标回收率最终值分别为 96.0%±15%、100%±19%和 101%±13%; 乙腈 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 三个浓度水平样品的回收率范围分别为: 90.9%~113%、88.5%~118%和 91.8%~107%; 加标回收率最终值分别为 102%±16%、101%±21%和 98.8%±11%。

采用模拟实际气体样品测定,丙烯腈 10.0 μmol/mol 和 0.500 μmol/mol 两个浓度水平样品的回收率范围分别为: 89.4%~108%和 82.8%~118%, 加标回收率最终值分别为 94.7%±15%和 92.2%±26%; 乙腈 10.0 μmol/mol 和 0.500 μmol/mol 两个浓度水平样品的回收率范围分别为: 83.7%~106%和 82.6%~113%, 加标回收率最终值分别为 92.4%±16%和 95.1%±21%。

采用有组织排放废气加标样品测定,丙烯腈和乙腈加标量为 80 μg 样品的回收率范围分别为: 84.3%~103%和 74.0%~102%, 加标回收率最终值分别为 93.8%±16%和 92.2%±22%。

8 与开题报告的差异说明

(1) 根据仪器测试结果,进一步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,以满足不同浓度样品的测试需求。

(2) 根据方法研究的实验结果,进一步优化了验证方案,增加了模拟实际气体验证部分内容。

9 标准实施建议

本标准既包括对《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》(HJ/T 37-1999)的修订,也包括固定污染源废气中乙腈测定方法的建立。标准适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中乙腈和丙烯腈的测定,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] 徐永宁. 乙腈的生产技术及市场分析[J]. 炼油与化工, 2018, 29(5): 4-6.
- [7] 黄金霞, 谢好, 何伟, 等. 丙烯腈生产技术进展及市场分析[J]. 化学工业, 2020, 20(4): 43-51.
- [8] Joette Steger, Joan T. Bursey, David Epperson. Acetonitrile Field Test Report Work Assignment 45.
- [9] 北京市生态环境监测中心. 《环境空气和废气 乙腈和丙烯腈的测定活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱》编制说明及标准草案. 2020[M].
- [10] 王兴民, 周延生, 李景超, 等. 毛细管柱气相色谱法测定空气和废气中的丙烯腈[J]. 现代农业科技, 2012, 20(9): 17-20.
- [11] 李军, 李海燕, 曹俊程. 低温浓缩-气相色谱/质谱法分析固定污染源废气中的丙烯腈[J]. 环境监控与预警, 2017, 9(3): 24-26.
- [12] 单广波, 许 谦. 便携气相色谱在石化废气污染源监测中的应用[J]. 产业与科技论坛, 2007, 6(8): 120-121, 126.
- [13] 陈冠林, 赵颖莹, 谢迎庆, 等. 工作场所空气中乙腈测定方法改进[J]. 中国职业医学, 2020, 47(2): 200-203.

附件一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 乙腈和丙烯腈的测定 气相色谱法（修订 HJ/T 37-1999）

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、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 李琳 工程师

报告日期：2023 年 9 月 21 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本标准按照 HJ 168 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：编号 1 江苏省环境监测中心、编号 2 江苏康达检测技术股份有限公司、编号 3 浙江省生态环境监测中心、编号 4 中国测试技术研究院化学研究所、编号 5 山东省济南生态环境监测中心、编号 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）。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 至附表 3。

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
	吉鑫	男	38	工程师	化学	12
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
	陈海秀	女	33	中级工程师	食品科学与工程	6.5
	朱佩玉	男	28	助理工程师	应用化学	4.5
浙江省生态环境监测中心	冯利	女	31	工程师	分析化学	6
	孙琴琴	女	34	工程师	化学	6
	钟光剑	男	41	高级工程师	环境工程	20
	陈书鑫	男	27	无	环境科学与工程	3
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
	王成然	男	30	工程师	化学	5
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	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	检定
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

附表 3 使用试剂及溶剂登记表

验证单位	名称	生产厂家、规格
江苏省环境监测中心	二硫化碳	CNW、色谱纯
	丙酮	默克、色谱纯
	乙腈	默克、色谱纯
	丙烯腈	坛墨、100mg, 99.9%
	氮中乙腈、丙烯腈气体标准物质	中国测试技术研究院化学研究所、100 μmol/mol
	活性炭采样管	宁波鸿谱仪器科技有限公司、8*160mm 800/200 mg
江苏康达检测技术股份有限公司	乙腈	星可、色谱纯
	丙烯腈	Dr.Ehrenstorfer、色谱纯
	二硫化碳	安谱、色谱纯
	丙酮	星可、色谱纯
	氮中乙腈、丙烯腈气体标准物质	中国测试技术研究院化学研究所、100 μmol/mol
	活性炭采样管	宁波鸿谱仪器科技有限公司、8*160mm 800/200 mg
浙江省生态环境监测中心	乙腈	赛默飞、色谱纯
	丙烯腈	弗霞、色谱纯
	二硫化碳	CNW、色谱纯
	丙酮	ACS、色谱纯
	氮中乙腈、丙烯腈气体标准物质	中国测试技术研究院化学研究所、100 μmol/mol
	活性炭采样管	宁波鸿谱仪器科技有限公司、8*160mm 800/200 mg

中国测试技术研究院化学研究所	乙腈	Sigma-Aldrich、色谱纯
	丙烯腈	Sigma-Aldrich、色谱纯
	二硫化碳	Sigma-Aldrich、色谱纯
	丙酮	Sigma-Aldrich、色谱纯
	氮中乙腈、丙烯腈气体标准物质	中国测试技术研究院化学研究所、100 μmol/mol
	活性炭采样管	宁波鸿谱仪器科技有限公司、8*160mm 800/200 mg
山东省济南生态环境监测中心	二硫化碳	CNW、色谱纯
	丙酮	美国天地、色谱纯
	乙腈	美国天地、色谱纯
	丙烯腈	国药集团化学试剂有限公司、分析纯
	氮中乙腈、丙烯腈气体标准物质	中国测试技术研究院化学研究所、100 μmol/mol
	活性炭采样管	宁波鸿谱仪器科技有限公司、8*160mm 800/200 mg
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）	乙腈	科密欧、色谱纯
	丙烯腈	麦克林、色谱纯
	二硫化碳	国药集团化学试剂有限公司、色谱纯
	丙酮	国药集团化学试剂有限公司、色谱纯
	氮中乙腈、丙烯腈气体标准物质	中国测试技术研究院化学研究所、100 μmol/mol
	活性炭采样管	宁波鸿谱仪器科技有限公司、8*160mm 800/200 mg

1.2 校准曲线测试数据

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家实验室丙烯腈和乙腈的低、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4~附表15。

附表4 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	
丙烯腈	5.422 min	4.08	-0.768	0.9981
乙腈	5.776 min	3.03	-0.405	0.9971

附表5 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：2023.5.16

化合物	保留时间	y=ax+b	R ²
-----	------	--------	----------------

		a	b	
丙烯腈	5.422 min	4.06	27.2	0.9987
乙腈	5.776 min	3.14	19.8	0.9987

附表 6 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：2023.02.02-2023.03.02

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
丙烯腈	3.862 min	3631.37	120.748	0.9999
乙腈	4.046 min	2650.38	513.165	0.9998

附表 7 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：2023.02.02-2023.03.02

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
丙烯腈	3.862 min	4507.76	-16664.8	0.9999
乙腈	4.046 min	3090.05	-4809.77	0.9999

附表 8 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：2023.05.12

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
丙烯腈	4.915 min	2.5819	-0.1003	R=0.9991
乙腈	5.135 min	1.5806	-0.0203	R=0.9993

附表 9 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：2023.05.12

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
丙烯腈	4.909 min	2.7281	-16.622	0.9989
乙腈	5.130 min	1.6861	-10.503	0.9988

附表 10 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：2023.4.4-2023.4.21

化合物	保留时间	y=ax+b	R ²
-----	------	--------	----------------

		a	b	
丙烯腈	10.931 min	5.0431	0.5403	0.9999
乙腈	11.417 min	3.8181	0.3732	0.9999

附表 11 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：2023.4.4-2023.4.21

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
丙烯腈	10.900 min	5.0212	0.8858	1
乙腈	10.381 min	3.7277	1.4496	1

附表 12 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：2023.03.10-2023.05.05

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
丙烯腈	3.895 min	2.852	0.52	0.998
乙腈	4.083 min	1.960	0.08	0.9994

附表 13 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：2023.03.10-2023.05.05

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
丙烯腈	3.872 min	3.708	7.15	0.9992
乙腈	4.058 min	2.522	9.78	0.9998

附表 14 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（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）

测试日期：2023.03.01-2023.04.10

化合物	保留时间	y=ax+b		R ²
		a	b	
丙烯腈	4.145 min	4.864	-0.2137	R=0.9992
乙腈	4.389 min	3.7766	-0.2056	R=0.9992

附表 15 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（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）

测试日期：2023.03.01-2023.04.10

化合物	保留时间	y=ax+b	R ²
-----	------	--------	----------------

		a	b	
丙烯腈	4.149 min	4.008	15.847	0.9994
乙腈	4.393 min	3.1291	13.966	0.9994

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

附表 16 至附表 21 为 6 家实验室模拟固定污染源废气和无组织排放监控点空气采样,对空白活性炭吸附管加标样品进行全过程测定的方法检出限和测定下限原始测试数据。

附表 16 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 年 3 月 29 日

平行样品编号		废气		无组织排放监控点空气	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	0.48	0.49	0.14	0.15
	2	0.51	0.57	0.15	0.14
	3	0.52	0.49	0.15	0.19
	4	0.42	0.46	0.14	0.17
	5	0.46	0.38	0.14	0.17
	6	0.43	0.48	0.14	0.17
	7	0.46	0.53	0.11	0.14
平均值 \bar{X}_i		0.47	0.48	0.14	0.16
标准偏差 S_i		0.036	0.060	0.014	0.017
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.2	0.2	0.05	0.06
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.8	0.8	0.20	0.24

附表 17 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: 2023.02.02-2023.03.02

平行样品编号		废气		无组织排放监控点空气	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	0.791	1.05	0.280	0.329
	2	0.778	0.980	0.280	0.339
	3	0.835	1.04	0.296	0.393
	4	0.850	1.07	0.290	0.367
	5	0.840	1.01	0.262	0.340
	6	0.893	1.16	0.282	0.319
	7	0.916	1.16	0.325	0.359
平均值 \bar{X}_i		0.843	1.07	0.288	0.349

标准偏差 S_i	0.0501	0.0695	0.0194	0.0255
t 值	3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)	0.16	0.22	0.07	0.09
测定下限 (mg/m ³) (标况)	0.64	0.88	0.28	0.36

附表 18 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：2023.06.12-2023.06.14

平行样品编号		废气		无组织排放监控点空气	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	0.427	0.446	0.126	0.128
	2	0.391	0.455	0.120	0.147
	3	0.392	0.437	0.137	0.148
	4	0.434	0.425	0.145	0.152
	5	0.325	0.356	0.128	0.134
	6	0.365	0.379	0.119	0.131
	7	0.380	0.438	0.126	0.140
平均值 \bar{X}_i		0.388	0.419	0.129	0.140
标准偏差 S_i		0.0369	0.0372	0.0093	0.0092
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.12	0.12	0.03	0.03
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.48	0.48	0.12	0.12

附表 19 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：2023.4.4-2023.4.21

平行样品编号		废气		无组织排放监控点空气	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	0.340	0.517	0.120	0.191
	2	0.385	0.545	0.109	0.181
	3	0.369	0.557	0.118	0.185
	4	0.388	0.561	0.119	0.190
	5	0.390	0.576	0.116	0.181
	6	0.366	0.585	0.119	0.184
	7	0.357	0.517	0.120	0.181
平均值 \bar{X}_i		0.371	0.551	0.117	0.185
标准偏差 S_i		0.0173	0.0245	0.0035	0.0040
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.05	0.08	0.011	0.013
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.22	0.32	0.044	0.052

表 20 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：2023.03.10-2023.05.05

平行样品编号		废气		无组织排放监控点空气	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	0.450	0.436	0.129	0.125
	2	0.477	0.427	0.120	0.125
	3	0.440	0.473	0.129	0.125
	4	0.418	0.437	0.138	0.139
	5	0.445	0.431	0.138	0.125
	6	0.450	0.436	0.129	0.139
	7	0.472	0.422	0.120	0.125
平均值 \bar{X}_i		0.450	0.437	0.129	0.129
标准偏差 S_i		0.01984	0.01662	0.00735	0.00683
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.07	0.05	0.02	0.02
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.28	0.20	0.08	0.08

附表 21 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(山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心)

测试日期：2023.03.01-2023.04.10

平行样品编号		废气		无组织排放监控点空气	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	0.418	0.468	0.130	0.155
	2	0.403	0.463	0.122	0.145
	3	0.458	0.484	0.131	0.161
	4	0.409	0.468	0.116	0.145
	5	0.422	0.451	0.121	0.147
	6	0.446	0.467	0.131	0.152
	7	0.402	0.453	0.124	0.135
平均值 \bar{X}_i		0.423	0.465	0.125	0.149
标准偏差 S_i		0.0217	0.0110	0.00583	0.00836
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³) (标况)		0.07	0.04	0.02	0.03
测定下限 (mg/m ³) (标况)		0.28	0.16	0.08	0.12

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，各取 6 支 800 mg/200 mg 空白活性炭吸附管，采用添加标准溶液的方式，本方法分别对标准曲线高（100 mg/L）、中（10.0 mg/L）、低

(2.00 mg/L) 3 个不同浓度的乙腈和丙烯腈标准样品平行测定 6 次, A 段和 B 段活性炭分别解吸测定。按照给定分析方法的全过程进行处理和测定, 其中, 100 mg/L 和 10.0 mg/L 样品的采气量为 10 L, 2.00 mg/L 样品的采气量为 30 L, 对应的样品浓度分别为 80.0 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 0.53 mg/m³。分别计算乙腈和丙烯腈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 22~附表 27。

附表 22 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: 2023.3.29/2023.5.16

平行号		低浓度 (2.00 mg/L)		中浓度 (10.0 mg/L)		高浓度 (100 mg/L)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/L)	1	1.82	2.00	12	11.5	83.2	98.7
	2	1.85	1.97	12.7	12.3	94.7	88.4
	3	1.76	1.92	8.8	11.5	111	108
	4	1.67	1.84	12.4	12.0	116	107
	5	1.78	2.05	12.1	12.3	106	104
	6	1.58	1.68	11	11.2	120	119
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.47	0.51	9.24	9.49	84.6	83.8
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.027	0.036	1.16	0.38	11.1	8.13
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.9	7.0	13	4.0	13	9.7

附表 23 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: 2023.02.02-2023.03.02

平行号		低浓度 (2.00 mg/L)		中浓度 (10.0 mg/L)		高浓度 (100 mg/L)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/L)	1	2.087	2.067	10.049	9.695	92.508	92.559
	2	2.075	1.839	10.558	10.400	91.145	A:87.886
							B:6.378
	3	1.954	2.183	10.429	10.783	93.800	A:90.495
							B:12.439
	4	1.908	2.085	10.639	10.666	94.111	A:85.337
B:9.669							
5	2.093	2.152	10.797	11.122	92.774	A:92.705	
						B:3.691	
6	2.075	2.221	10.786	11.052	93.943	A:93.256	
						B:2.510	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.55	0.56	8.47	8.53	74.8	73.8
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.03	0.04	0.23	0.42	0.92	2.05

相对标准偏差 RSD_i (%)	5.5	6.5	2.7	5.0	1.2	2.8
--------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

附表 24 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：2023.05.08-2023.05.13

平行号		低浓度 (2.00 mg/L)		中浓度 (10.0 mg/L)		高浓度 (100 mg/L)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/L)	1	2.053	2.135	9.142	9.840	92.557	83.742
	2	2.038	2.058	9.911	9.807	102.115	94.710
	3	2.035	2.122	9.598	9.600	105.289	97.951
	4	1.985	2.016	9.082	10.266	114.129	106.022
	5	1.925	1.968	9.594	9.508	108.545	100.902
	6	2.015	2.010	9.659	9.544	104.993	97.087
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.52	0.53	7.35	7.55	80.6	74.6
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.012	0.018	0.29	0.15	5.2	5.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.4	3.4	4.0	2.0	6.4	7.3

附表 25 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：2023.4.4-2023.4.21

平行号		低浓度 (2.00 mg/L)		中浓度 (10.0 mg/L)		高浓度 (100 mg/L)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/L)	1	2.18	2.38	8.51	8.6	91.9	97.4
	2	2.17	2.36	8.37	8.47	95.6	99.5
	3	2.08	2.31	8.58	8.91	92.3	95.7
	4	2.08	2.28	8.5	8.81	90.4	93.9
	5	1.97	2.17	8.6	8.94	95.5	99.1
	6	2.05	2.26	8.97	9.28	91.3	94.6
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.56	0.61	6.94	7.14	75.3	78.4
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.022	0.022	0.16	0.23	1.7	1.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	3.5	2.3	3.2	2.2	2.3

附表 26 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：2023.03.10-2023.05.05

平行号	低浓度 (2.00 mg/L)	中浓度 (10.0 mg/L)	高浓度 (100 mg/L)
-----	-----------------	-----------------	----------------

		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/L)	1	1.85	1.80	9.72	9.76	98.0	95.8
	2	1.64	1.80	9.45	9.68	102	88.6
	3	1.71	1.90	9.21	9.01	95.0	89.9
	4	1.82	1.80	10.2	8.77	105	106
	5	1.75	1.64	9.80	9.33	99.0	92.2
	6	1.71	1.85	10.5	9.13	101	91.2
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.47	0.48	7.85	7.42	80.0	75.2
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.021	0.023	0.38	0.31	2.8	5.1
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.4	4.9	4.8	4.2	3.5	6.8

附表 27 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（山东省海洋生态环境监测与应急处置中心潍坊分中心）

测试日期：2023.03.01-2023.04.10

平行号		低浓度 (2.00 mg/L)		中浓度 (10.0 mg/L)		高浓度 (100 mg/L)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/L)	1	1.788	2.002	9.68	9.59	108.343	105.470
	2	1.833	2.055	9.609	9.58	109.581	106.681
	3	1.892	2.175	10.4	10.8	109.091	106.810
	4	1.898	2.130	9.602	9.78	109.806	107.566
	5	1.736	2.028	10.5	9.6	107.493	106.323
	6	1.855	2.114	9.96	9.88	109.852	107.78
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.49	0.56	7.97	7.90	87.2	85.4
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.017	0.018	0.32	0.38	0.75	0.67
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.4	3.2	4.05	4.77	0.86	0.79

1.4.2 采用模拟实际气体样品测定

取 100 $\mu\text{mol/mol}$ 的乙腈和丙烯腈混合标气，稀释 10 倍和 200 倍，得到 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 和 0.500 $\mu\text{mol/mol}$ 的混合使用标气，乙腈的质量浓度相当于 18.3 mg/m^3 和 0.916 mg/m^3 ，丙烯腈的质量浓度相当于 23.7 mg/m^3 和 1.18 mg/m^3 （标准状态下）。用 800 mg/200 mg 的活性炭管在 0.5 L/min 的流速下，分别采样 20 min 和 60 min，采集 6 个平行样品，A 段和 B 段活性炭分别解吸测定。分别计算乙腈和丙烯腈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 28~附表 33。

附表 28 实验室 1 精密度测试数据二

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.5.16

平行号		低浓度 (10.0 μmol/mol)		中浓度 (0.500 μmol/mol)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	19.8	13.1	1.32	0.965
	2	22.3	14.3	1.36	1.001
	3	22.2	14.0	1.33	0.902
	4	19.7	12.8	0.79	0.742
	5	22.4	14.6	1.37	0.974
	6	22.2	15.0	1.33	0.983
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		21.4	14.0	1.25	0.928
标准偏差 S_i (mg/m ³)		1.30	0.85	0.224	0.109
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.1	6.2	18	11

附表 29 实验室 2 精密度测试数据二

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.02.02-2023.03.02

平行号		低浓度 (10.0 μmol/mol)		中浓度 (0.500 μmol/mol)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	19.2	13.4	0.92	0.70
	2	18.9	15.4	0.89	0.73
	3	21.1	18.0	0.92	0.66
	4	21.2	16.7	0.93	0.70
	5	18.9	15.1	0.93	0.71
	6	21.3	16.8	0.94	0.73
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		20.1	15.9	0.92	0.71
标准偏差 S_i (mg/m ³)		1.20	1.62	0.016	0.024
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.9	10	1.7	3.4

附表 30 实验室 3 精密度测试数据二

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.05.15-2023.06.14

平行号		低浓度 (10.0 μmol/mol)		中浓度 (0.500 μmol/mol)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	17.9	16.1	0.93	0.79
	2	21.7	19.4	0.92	0.85

	3	19.8	18.3	1.00	0.82
	4	20.2	18.9	0.92	0.86
	5	18.2	16.9	0.89	0.82
	6	18.9	17.7	0.88	0.80
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		19.5	17.9	0.92	0.82
标准偏差 S_i (mg/m ³)		1.42	1.23	0.044	0.027
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.2	6.8	4.7	3.2

附表 31 实验室 4 精密度测试数据二

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.4.4-2023.4.21

平行号		低浓度 (10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度 (0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	22.9	17.3	0.97	0.81
	2	24.5	18.5	0.95	0.79
	3	23.4	18.7	0.96	0.80
	4	23.5	17.8	0.95	0.81
	5	23.6	17.9	0.97	0.76
	6	23.6	17.8	1.00	0.79
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		23.6	18.0	0.97	0.80
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.51	0.53	0.020	0.021
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	2.9	2.1	2.6

附表 32 实验室 5 精密度测试数据二

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.03.10-2023.05.05

平行号		低浓度 (10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		中浓度 (0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	19.5	15.5	1.06	0.79
	2	20.9	14.6	1.03	0.72
	3	19.3	15.0	1.00	0.82
	4	20.4	14.8	1.03	0.83
	5	19.4	14.8	1.02	0.77
	6	18.6	14.3	0.95	0.78
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		19.7	14.8	1.01	0.79

标准偏差 S_i (mg/m ³)	0.81	0.41	0.038	0.039
相对标准偏差 RSD_i (%)	4.1	2.8	3.7	5.0

附表 33 实验室 6 精密度测试数据二

验证单位：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）

测试日期：2023.03.01-2023.04.10

平行号		低浓度 (10.0 μmol/mol)		中浓度 (0.500 μmol/mol)	
		丙烯腈	乙腈	丙烯腈	乙腈
测定结果 (mg/m ³)	1	18.3	16.4	0.85	0.70
	2	20.0	14.9	0.94	0.71
	3	20.5	16.8	0.99	0.76
	4	19.5	16.3	1.01	0.82
	5	20.3	16.0	1.01	0.76
	6	18.8	16.7	0.83	0.74
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		19.6	16.2	0.94	0.75
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.88	0.68	0.080	0.044
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.5	4.2	8.6	5.9

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，各取 6 支 800 mg/200 mg 空白活性炭吸附管，采用添加标准溶液的方式，分别对标准曲线高（100 mg/L）、中（10.0 mg/L）、低（2.00 mg/L）3 个不同浓度。其中，100 mg/L 和 10.0 mg/L 样品的采气量为 10 L，2.00 mg/L 样品的采气量为 30 L，对应的样品浓度分别为 80.0 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 0.53 mg/m³，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表 34~表 45。

表 34 实验室 1 丙烯腈正确度测试数据一

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.3.29/2023.5.16

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.49	ND	9.63	ND	66.8
	2	ND	0.49	ND	10.2	ND	76.4
	3	ND	0.47	ND	7.08	ND	89.2
	4	ND	0.45	ND	9.96	ND	93.2

	5	ND	0.48	ND	9.72	ND	85.2
	6	ND	0.42	ND	8.84	ND	96.5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.47	ND	9.24	ND	84.6
加标量 μ (mg/m ³)		0.539		8.035		80.57	
加标回收率 P_i (%)		87.2		115		105	

注：加标量按实际采样体积计算，下同。

表 35 实验室 1 乙腈正确度测试数据一

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2023.3.29/2023.5.16

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.53	ND	9.23	ND	79.2
	2	ND	0.53	ND	9.92	ND	71.4
	3	ND	0.51	ND	9.25	ND	86.8
	4	ND	0.49	ND	9.64	ND	85.9
	5	ND	0.55	ND	9.88	ND	83.6
	6	ND	0.45	ND	9.01	ND	95.7
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.51	ND	9.49	ND	83.8
加标量 μ (mg/m ³)		0.539		8.035		80.57	
加标回收率 P_i (%)		94.6		118		104	

表 36 实验室 2 丙烯腈正确度测试数据一

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.02.02-2023.03.02

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.56	ND	8.07	ND	74.3
	2	ND	0.56	ND	8.48	ND	73.3
	3	ND	0.52	ND	8.38	ND	75.4
	4	ND	0.51	ND	8.55	ND	75.7
	5	ND	0.56	ND	8.68	ND	74.5
	6	ND	0.56	ND	8.66	ND	75.5
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.55	ND	8.47	ND	74.8
加标量 μ (mg/m ³)		0.539		8.067		80.43	

加标回收率 P_i (%)	102	105	93.0
-----------------	-----	-----	------

表 37 实验室 2 乙腈正确度测试数据一

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2023.02.02-2023.03.02

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.55	ND	8.07	ND	74.3
	2	ND	0.49	ND	8.48	ND	71.9
	3	ND	0.58	ND	8.38	ND	75.3
	4	ND	0.56	ND	8.55	ND	70.6
	5	ND	0.58	ND	8.68	ND	75.2
	6	ND	0.59	ND	8.66	ND	75.4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.56	ND	8.53	ND	73.8
加标量 μ (mg/m ³)		0.539		8.067		80.43	
加标回收率 P_i (%)		104		106		91.8	

附表 38 实验室 3 丙烯腈正确度测试数据一

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.05.08-2023.05.13

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.53	ND	7.08	ND	71.5
	2	ND	0.53	ND	7.65	ND	78.7
	3	ND	0.52	ND	7.48	ND	81.5
	4	ND	0.51	ND	6.90	ND	86.2
	5	ND	0.50	ND	7.52	ND	84.5
	6	ND	0.52	ND	7.47	ND	81.4
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.52	ND	7.35	ND	80.6
加标量 μ (mg/m ³)		0.515		7.737		76.76	
加标回收率 P_i (%)		101		95.0		105	

附表 39 实验室 3 乙腈正确度测试数据一

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试日期：2023.05.08-2023.05.13

平行号	低浓度 (0.53 mg/m ³)	中浓度 (8.00 mg/m ³)	高浓度 (80.0 mg/m ³)
-----	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

		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	0.55	ND	7.62	ND	64.7
	2	ND	0.53	ND	7.57	ND	73.0
	3	ND	0.55	ND	7.49	ND	75.9
	4	ND	0.52	ND	7.80	ND	80.1
	5	ND	0.51	ND	7.46	ND	78.5
	6	ND	0.52	ND	7.38	ND	75.3
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.53	ND	7.55	ND	74.6
加标量 μ (mg/m ³)		0.515		7.737		76.76	
加标回收率 P_i (%)		103		97.6		97.2	

附表 40 实验室 4 丙烯腈正确度测试数据一

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.4.4-2023.4.21

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.58	ND	6.87	ND	74.8
	2	ND	0.58	ND	6.76	ND	76.9
	3	ND	0.56	ND	6.96	ND	74.6
	4	ND	0.56	ND	6.87	ND	73.5
	5	ND	0.53	ND	6.96	ND	77.7
	6	ND	0.55	ND	7.23	ND	74.2
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.56	ND	6.94	ND	75.3
加标量 μ (mg/m ³)		0.538		8.070		80.97	
加标回收率 P_i (%)		104		86.0		93.0	

附表 41 实验室 4 乙腈正确度测试数据一

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2023.4.4-2023.4.21

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.63	ND	6.94	ND	79.3
	2	ND	0.64	ND	6.84	ND	80.1
	3	ND	0.62	ND	7.23	ND	77.3
	4	ND	0.61	ND	7.12	ND	76.3

	5	ND	0.58	ND	7.24	ND	80.7
	6	ND	0.6	ND	7.48	ND	76.9
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.61	ND	7.14	ND	78.4
加标量 μ (mg/m ³)	0.538		8.070		80.97		
加标回收率 P_i (%)	113		88.5		96.8		

附表 42 实验室 5 丙烯腈正确度测试数据一

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.03.10-2023.05.05

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.49	ND	7.78	ND	78.4
	2	ND	0.44	ND	7.56	ND	81.6
	3	ND	0.46	ND	7.37	ND	76
	4	ND	0.49	ND	8.16	ND	84
	5	ND	0.47	ND	7.84	ND	79.2
	6	ND	0.46	ND	8.4	ND	80.8
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.47	ND	7.85	ND	80.0
加标量 μ (mg/m ³)		0.528		7.858		78.43	
加标回收率 P_i (%)		89.0		99.9		102	

附表 43 实验室 5 乙腈正确度测试数据一

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2023.03.10-2023.05.05

平行号		低浓度 (0.53 mg/m ³)		中浓度 (8.00 mg/m ³)		高浓度 (80.0 mg/m ³)	
		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	0.48	ND	7.81	ND	76.6
	2	ND	0.48	ND	7.74	ND	70.9
	3	ND	0.51	ND	7.21	ND	71.9
	4	ND	0.48	ND	7.02	ND	84.8
	5	ND	0.44	ND	7.46	ND	73.8
	6	ND	0.49	ND	7.30	ND	73.0
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.48	ND	7.42	ND	75.2
加标量 μ (mg/m ³)		0.528		7.858		78.43	
加标回收率 P_i (%)		90.9		94.4		95.9	

附表 44 实验室 6 丙烯腈正确度测试数据一

验证单位：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）

测试日期：2023.03.01-2023.04.10

平行号		低浓度（0.53 mg/m ³ ）		中浓度（8.00 mg/m ³ ）		高浓度（80.0 mg/m ³ ）	
		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	0.48	ND	7.74	ND	86.7
	2	ND	0.49	ND	7.69	ND	87.7
	3	ND	0.5	ND	8.32	ND	87.3
	4	ND	0.51	ND	7.68	ND	87.8
	5	ND	0.46	ND	8.4	ND	86
	6	ND	0.49	ND	7.97	ND	87.9
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.49	ND	7.97	ND	87.2
加标量 μ (mg/m ³)		0.530		8.002		80.00	
加标回收率 P_i (%)		92.5		99.6		109	

附表 45 实验室 6 乙腈正确度测试数据一

验证单位：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）

测试日期：2023.03.01-2023.04.10

平行号		低浓度（0.53 mg/m ³ ）		中浓度（8.00 mg/m ³ ）		高浓度（80.0 mg/m ³ ）	
		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	0.53	ND	7.67	ND	84.4
	2	ND	0.55	ND	7.66	ND	85.3
	3	ND	0.58	ND	8.64	ND	85.4
	4	ND	0.57	ND	7.82	ND	86.1
	5	ND	0.54	ND	7.68	ND	85.1
	6	ND	0.56	ND	7.90	ND	86.2
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	0.56	ND	7.90	ND	85.4
加标量 μ (mg/m ³)		0.530		8.002		80.00	
加标回收率 P_i (%)		106		98.7		107	

1.5.2 采用模拟实际气体样品测定

各验证单位分别配制 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 和 0.500 $\mu\text{mol/mol}$ 的乙腈和丙烯腈混合标气，乙腈的质量浓度相当于 18.3 mg/m^3 和 0.916 mg/m^3 ，丙烯腈的质量浓度相当于 23.7 mg/m^3 和 1.18 mg/m^3 （标准状态下）。用 800 $\text{mg}/200 \text{mg}$ 的活性炭管在 0.5 L/min 的流速下，分别采样 20 min 和 60 min ，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 46~附表 57。

附表 46 实验室 1 丙烯腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m^3)	1	ND	19.8	ND	1.32
	2	ND	22.3	ND	1.36
	3	ND	22.2	ND	1.33
	4	ND	19.7	ND	0.79
	5	ND	22.4	ND	1.37
	6	ND	22.2	ND	1.33
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m^3)		ND	21.4	ND	1.25
加标量 μ (mg/m^3)		21.63		1.062	
加标回收率 P_i (%)		98.9		118	

附表 47 实验室 1 乙腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m^3)	1	ND	13.1	ND	0.965
	2	ND	14.3	ND	1.001
	3	ND	14.0	ND	0.902
	4	ND	12.8	ND	0.742
	5	ND	14.6	ND	0.974
	6	ND	15.0	ND	0.983
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m^3)		ND	14.0	ND	0.928
加标量 μ (mg/m^3)		16.73		0.822	
加标回收率 P_i (%)		83.7		113	

附表 48 实验室 2 丙烯腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m^3)	1	ND	19.2	ND	0.92
	2	ND	18.9	ND	0.89
	3	ND	21.1	ND	0.92
	4	ND	21.2	ND	0.93

	5	ND	18.9	ND	0.93
	6	ND	21.3	ND	0.94
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	20.1	ND	0.92
加标量 μ (mg/m ³)		22.22		1.111	
加标回收率 P_i (%)		90.4		82.8	

附表 49 实验室 2 乙腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	13.4	ND	0.7
	2	ND	15.4	ND	0.73
	3	ND	18	ND	0.66
	4	ND	16.7	ND	0.7
	5	ND	15.1	ND	0.71
	6	ND	16.8	ND	0.73
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	15.9	ND	0.71
加标量 μ (mg/m ³)		17.19		0.860	
加标回收率 P_i (%)		88.8		82.6	

附表 50 实验室 3 丙烯腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	17.9	ND	0.93
	2	ND	21.7	ND	0.92
	3	ND	19.8	ND	1
	4	ND	20.2	ND	0.92
	5	ND	18.2	ND	0.89
	6	ND	18.9	ND	0.88
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	19.5	ND	0.92
加标量 μ (mg/m ³)		21.41		1.071	
加标回收率 P_i (%)		91.1		85.9	

附表 51 实验室 3 乙腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品

测定结果 (mg/m ³)	1	ND	16.1	ND	0.79
	2	ND	19.4	ND	0.85
	3	ND	18.3	ND	0.82
	4	ND	18.9	ND	0.86
	5	ND	16.9	ND	0.82
	6	ND	17.7	ND	0.8
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	17.9	ND	0.82
加标量 μ (mg/m ³)		16.57		0.828	
加标回收率 P_i (%)		92.6		99.0	

附表 52 实验室 4 丙烯腈模拟气体加标测试数据

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	22.9	ND	0.97
	2	ND	24.5	ND	0.95
	3	ND	23.4	ND	0.96
	4	ND	23.5	ND	0.95
	5	ND	23.6	ND	0.97
	6	ND	23.6	ND	1.003
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	23.6	ND	0.97
加标量 μ (mg/m ³)		21.85		1.104	
加标回收率 P_i (%)		108		87.9	

附表 53 实验室 4 乙腈模拟气体加标测试数据

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	17.3	ND	0.81
	2	ND	18.5	ND	0.79
	3	ND	18.7	ND	0.8
	4	ND	17.8	ND	0.81
	5	ND	17.9	ND	0.76
	6	ND	17.8	ND	0.79
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	18.0	ND	0.80
加标量 μ (mg/m ³)		16.98		0.854	

加标回收率 P_i (%)	106	93.7
-----------------	-----	------

附表 54 实验室 5 丙烯腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m^3)	1	ND	19.5	ND	1.06
	2	ND	20.9	ND	1.03
	3	ND	19.3	ND	1
	4	ND	20.4	ND	1.03
	5	ND	19.4	ND	1.02
	6	ND	18.6	ND	0.95
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m^3)		ND	19.7	ND	1.01
加标量 μ (mg/m^3)		21.77		1.089	
加标回收率 P_i (%)		90.5		92.7	

附表 55 实验室 5 乙腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m^3)	1	ND	15.5	ND	0.79
	2	ND	14.6	ND	0.72
	3	ND	15.0	ND	0.82
	4	ND	14.8	ND	0.83
	5	ND	14.8	ND	0.77
	6	ND	14.3	ND	0.78
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m^3)		ND	14.8	ND	0.79
加标量 μ (mg/m^3)		16.85		0.842	
加标回收率 P_i (%)		87.8		93.8	

附表 56 实验室 6 丙烯腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 $\mu\text{mol/mol}$)		浓度一(0.500 $\mu\text{mol/mol}$)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m^3)	1	ND	18.3	ND	0.85
	2	ND	20.0	ND	0.94
	3	ND	20.5	ND	0.99
	4	ND	19.5	ND	1.01

	5	ND	20.3	ND	1.01
	6	ND	18.8	ND	0.83
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	19.6	ND	0.94
加标量 μ (mg/m ³)		21.92		1.096	
加标回收率 P_i (%)		89.4		85.8	

附表 57 实验室 6 乙腈正确度测试数据二

平行号		浓度一(10.0 umol/mol)		浓度一(0.500 umol/mol)	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	16.4	ND	0.7
	2	ND	14.9	ND	0.71
	3	ND	16.8	ND	0.76
	4	ND	16.3	ND	0.82
	5	ND	16.0	ND	0.76
	6	ND	16.7	ND	0.74
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		ND	16.2	ND	0.75
加标量 μ (mg/m ³)		16.96		0.848	
加标回收率 P_i (%)		95.5		88.4	

1.5.3 采用有组织排放废气加标样品测定

按照国标 HJ 168-2020 附录 A 中的规定，各验证实验室配制一定浓度的混合标准溶液，采用添加标准溶液的方式在活性炭管 A 段开口处加入一定量的标准溶液，密封冷藏带至采样现场。采用三通连接方式，每组实际样品与加标样品同时采集，分别计算每个样品的加标回收率。各家验证单位的测试结果见附表 58~附表 63。

附表 58 实验室 1 有组织排放废气加标样品测试数据

平行号		丙烯腈		乙腈	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	7.94	ND	5.14
	2	ND	6.76	ND	6.24
	3	ND	8.16	ND	6.38
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		—	7.62	—	5.92
加标量 μ (mg/m ³)		8.00		8.00	
加标回收率 P_i (%)		95.3		74.0	

附表 59 实验室 2 有组织排放废气加标样品测试数据

平行号		丙烯腈		乙腈	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	8.16	1.28	7.67
	2	ND	8.80	1.05	8.64
	3	ND	7.23	0.93	7.08
	4	ND	8.32	0.97	8.16
	5	ND	8.40	1.01	8.00
	6	ND	8.72	0.90	8.40
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		—	8.24	1.02	7.99
加标量 μ (mg/m ³)		8.00		8.00	
加标回收率 P_i (%)		103		99.9	

附表 60 实验室 3 有组织排放废气加标样品加标测试数据

平行号		丙烯腈		乙腈	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	8.24	ND	8.00
	2	ND	8.08	ND	8.08
	3	ND	8.32	ND	8.24
	4	ND	7.92	ND	7.94
	5	ND	7.62	ND	7.57
	6	ND	8.08	ND	7.94
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		—	8.08	—	7.96
加标量 μ (mg/m ³)		8.00		8.00	
加标回收率 P_i (%)		101		99.5	

附表 61 实验室 4 有组织排放废气加标样品加标测试数据

平行号		丙烯腈		乙腈	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	7.32	ND	6.85
	2	ND	7.15	ND	7.14
	3	ND	7.08	ND	7.42
	4	ND	7.35	ND	6.87
	5	ND	8.12	ND	7.23
	6	ND	7.72	ND	7.09
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		—	7.46	—	7.10
加标量 μ (mg/m ³)		8.00		8.00	
加标回收率 P_i (%)		93.2		88.8	

附表 62 实验室 5 有组织排放废气加标样品加标测试数据

平行号		丙烯腈		乙腈	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	6.65	2.86	7.82
	2	ND	6.85	3.13	7.34
	3	ND	7.16	2.96	7.05
	4	ND	6.94	3.16	7.18
	5	ND	6.54	2.95	6.93
	6	ND	7.28	3.02	6.31
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		—	6.90	3.01	7.10
加标量 μ (mg/m ³)		8.00		8.00	
加标回收率 P_i (%)		86.3		88.8	

附表 63 实验室 6 有组织排放废气加标样品加标测试数据

平行号		丙烯腈		乙腈	
		样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/m ³)	1	ND	6.48	14.4	21.1
	2	ND	6.64	14.5	20.5
	3	ND	6.98	12.5	22.6
	4	ND	6.36	14.4	21.1
	5	ND	6.86	15.0	24.2
	6	ND	7.02	12.9	24.9
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		—	6.72	14.0	22.4
加标量 μ (mg/m ³)		8.00		8.00	
加标回收率 P_i (%)		84.0		102	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

丙烯腈和乙腈 6 家实验室方法检出限、测定下限汇总分别见附表 64 和附表 65。

附表 64 丙烯腈方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样			
	废气		无组织排放排放监控点空气	
	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	0.2	0.8	0.05	0.20
2	0.2	0.8	0.07	0.28

3	0.2	0.8	0.03	0.12
4	0.05	0.20	0.02	0.08
5	0.07	0.28	0.02	0.08
6	0.07	0.28	0.02	0.08

附表 65 乙腈方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样			
	废气		无组织排放排放监控点空气	
	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	0.2	0.8	0.06	0.24
2	0.3	1.2	0.09	0.36
3	0.2	0.8	0.03	0.12
4	0.08	0.32	0.02	0.08
5	0.05	0.20	0.02	0.08
6	0.04	0.16	0.03	0.12

结论: 通过对各家实验室丙烯腈方法检出限和测定下限的数据进行汇总, 6 家实验室固定污染源废气的方法检出限范围为 0.05 mg/m³~0.2 mg/m³, 测定下限范围为 0.20 mg/m³~0.8 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 0.2 mg/m³ 和 0.8 mg/m³; 6 家实验室无组织排放监控点空气的方法检出限范围为 0.02 mg/m³~0.07 mg/m³, 测定下限范围为 0.08 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。通过对各家实验室乙腈方法检出限和测定下限的数据进行汇总, 6 家实验室固定污染源废气的方法检出限范围为 0.04 mg/m³~0.3 mg/m³, 测定下限范围为 0.16 mg/m³~1.2 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 0.3 mg/m³ 和 1.2 mg/m³; 6 家实验室无组织排放监控点空气的方法检出限范围为 0.02 mg/m³~0.09 mg/m³, 测定下限范围为 0.08 mg/m³~0.36 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 0.09 mg/m³ 和 0.36 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

采用空白活性炭吸附管添加标准溶液的方式, 低、中、高 3 种不同样品浓度分别为 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³, 6 家实验室丙烯腈和乙腈的方法精密度汇总分别见附表 66 和附表 67。

附表 66 丙烯腈精密度—验证数据汇总表

实验室号	低浓度(0.53 mg/m ³)	中浓度(8.00 mg/m ³)	高浓度(80.0 mg/m ³)
------	------------------------------	------------------------------	------------------------------

	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.47	0.027	5.9	9.24	1.16	13	84.6	11.1	13
2	0.55	0.03	5.5	8.47	0.23	2.7	74.8	0.92	1.2
3	0.52	0.012	2.4	7.35	0.29	4.0	80.6	5.2	6.4
4	0.56	0.022	3.9	6.94	0.16	2.3	75.3	1.7	2.2
5	0.47	0.021	4.4	7.85	0.38	4.8	80.0	2.8	3.5
6	0.49	0.017	3.4	7.97	0.32	4.0	87.2	0.75	0.86
平均值 \bar{x} (mg/m ³)	0.51			7.97			80.42		
标准偏差 S'	0.04			0.82			4.93		
相对标准偏差 RSD' (%)	7.7			10			6.1		
重复性限 r(mg/m ³)	0.062			1.5			15		
再现性限 R(mg/m ³)	0.12			2.7			19		

附表 67 乙腈精密度一验证数据汇总表

实验室号	低浓度(0.53 mg/m ³)			中浓度(8.00 mg/m ³)			高浓度(80.0 mg/m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.51	0.036	7.0	9.49	0.38	4.0	83.8	8.13	9.7
2	0.56	0.04	6.5	8.53	0.42	5.0	73.8	2.05	2.8
3	0.53	0.018	3.4	7.55	0.15	2.0	74.6	5.4	7.3
4	0.61	0.022	3.5	7.14	0.23	3.2	78.4	1.8	2.3
5	0.48	0.023	4.9	7.42	0.31	4.2	75.2	5.1	6.8
6	0.56	0.018	3.2	7.90	0.38	4.8	85.4	0.67	0.79
平均值 \bar{x} (mg/m ³)	0.54			8.01			78.5		
标准偏差 S'	0.05			0.87			4.98		
相对标准偏差	8.4			11			6.3		

RSD' (%)			
重复性限 r (mg/m^3)	0.077	0.91	13
再现性限 R (mg/m^3)	0.14	2.6	18

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，丙烯腈低浓度（0.53 mg/m^3 ）、中等浓度（8.00 mg/m^3 ）和高浓度（80.0 mg/m^3 ）样品的实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~5.9%、2.3%~13%、1.2%~13%。丙烯腈实验室间相对标准偏差分别为 7.7%、10%、6.1%；重复性限分别为 0.062 mg/m^3 、1.5 mg/m^3 、15 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.12 mg/m^3 、2.7 mg/m^3 、19 mg/m^3 ；乙腈低浓度（0.53 mg/m^3 ）、中等浓度（8.00 mg/m^3 ）和高浓度（80.0 mg/m^3 ）样品的实验室内相对标准偏差分别为 3.2%~7.0%、2.0%~4.0%、0.79%~9.7%。乙腈实验室间相对标准偏差分别为 8.4%、11%、6.3%；重复性限分别为 0.077 mg/m^3 、0.91 mg/m^3 、13 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.14 mg/m^3 、2.6 mg/m^3 、18 mg/m^3 。

2.2.2 采用模拟实际气体样品测定

各验证单位分别配制 10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 0.500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的乙腈和丙烯腈混合标气，乙腈的质量浓度相当于 18.3 mg/m^3 和 0.916 mg/m^3 ，丙烯腈的质量浓度相当于 23.7 mg/m^3 和 1.18 mg/m^3 （标准状态下）。用 800 $\text{mg}/200 \text{mg}$ 的活性炭管在 0.5 L/min 的流速下，分别采样 20 min 和 60 min，平行测定 6 组数据，6 家实验室丙烯腈和乙腈的方法精密度汇总见表 68 和表 69。

表 68 方法精密度二丙烯腈验证数据汇总表

实验室号	浓度一（10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ）			浓度二（0.500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ）		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	21.2	1.30	6.1	1.25	0.224	18
2	20.3	1.20	5.9	0.92	0.016	1.7
3	19.7	1.42	7.2	0.93	0.044	4.7
4	23.6	0.51	2.1	0.97	0.020	2.1
5	19.7	0.81	4.1	1.01	0.038	3.7
6	19.4	0.88	4.5	0.94	0.080	8.6
平均值 \bar{x} (mg/m^3)	20.7			1.00		
标准偏差 S'	1.58			0.13		
相对标准偏差 RSD' (%)	7.7			12		

重复性限 $r(\text{mg}/\text{m}^3)$	3.0	0.28
再现性限 $R(\text{mg}/\text{m}^3)$	5.2	0.43

附表 69 方法精密度二乙腈验证数据汇总表

实验室号	浓度一 (10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$)			浓度二 (0.500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
1	13.8	0.85	6.2	0.93	0.109	11
2	16.1	1.62	10	0.71	0.0024	3.4
3	18.1	1.23	7.2	0.82	0.027	3.2
4	18.0	0.53	2.9	0.80	0.021	2.6
5	14.8	0.41	2.8	0.79	0.039	5.0
6	16.2	0.68	4.2	0.75	0.044	5.9
平均值 \bar{x} (mg/m^3)	16.2			0.80		
标准偏差 S'	1.71			0.07		
相对标准偏差 RSD' (%)	11			9.4		
重复性限 $r(\text{mg}/\text{m}^3)$	2.7			0.15		
再现性限 $R(\text{mg}/\text{m}^3)$	5.4			0.25		

结论：采用模拟实际样品方式进行测定，通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总，丙烯腈 10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 浓度水平样品和 0.500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 浓度水平样品的实验室内相对标准偏差分别为 2.1%~7.2%和 1.7%~18%。丙烯腈实验室间相对标准偏差分别为 7.7%和 12%；重复性限分别为 3.0 mg/m^3 和 0.28 mg/m^3 ，再现性限分别为 5.2 mg/m^3 和 0.43 mg/m^3 ；乙腈 10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 浓度水平样品和 0.500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 浓度水平样品的实验室内相对标准偏差分别为 2.8%~10%和 2.6%~11%。乙腈实验室间相对标准偏差分别为 11%和 14%；重复性限分别为 2.7 mg/m^3 和 0.15 mg/m^3 ，再现性限分别为 5.4 mg/m^3 和 0.25 mg/m^3 。

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乙腈和丙烯腈正确度的统计，其结果见附表 70 和附表 71。

附表 70 丙烯腈方法正确度验证数据汇总表

实验室号	加标量 16 (μg)	加标量 80 (μg)	加标量 800 (μg)
------	--------------------------	--------------------------	---------------------------

	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1	87.2	115	105
2	102	105	93.0
3	101	95.0	105
4	104	86.0	93.0
5	89.0	99.9	102
6	92.5	99.6	109
$\bar{P}\%$	96.0	100	101
$S_{\bar{P}}$	7.3	9.7	6.7
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	96.0±15	100±19	101±13

附表 71 乙腈方法正确度验证数据汇总表

实验室号	加标量 16 (μg)	加标量 80 (μg)	加标量 800 (μg)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1	94.6	118	104
2	104	106	91.8
3	103	97.6	97.2
4	113	88.5	96.8
5	90.9	94.4	95.9
6	106	98.7	107
$\bar{P}\%$	102	101	98.8
$S_{\bar{P}}$	8.0	10	5.6
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	102±16	101±21	98.8±11

结论：采用空白气体加标样品测定，6家实验室对丙烯腈加标量分别为 16 μg、80μg 和 800μg，对应的样品浓度体积分别为 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 三个浓度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：87.2%~104%、86.0%~115% 和 93.0%~109%；加标回收率最终值分别为 96.0%±15%、100%±19%和 101%±13%；6家实验室对乙腈加标量分别为 16 μg、80μg 和 800μg，对应的样品浓度体积分别为 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 三个浓度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：90.9%~113%、88.5%~118%和 91.8%~107%；加标回收率最终值分别为 102%±16%、101%±21%和 98.8%±11%。

2.3.2 采用模拟实际气体样品测定

6家实验室采用模拟实际气体样品测定丙烯腈和乙腈的方法正确度汇总分别见附表 72 和附表 73。

附表 72 丙烯腈方法正确度验证数据汇总表

实验室号	加标浓度 10.0 (μmol/mol)	加标浓度 0.500 (μmol/mol)
	P _i (%)	P _i (%)
1	98.9	118
2	90.4	82.8
3	91.1	85.9
4	108	87.9
5	90.5	92.7
6	89.4	85.8
$\bar{P}\%$	94.7	92.2
$S_{\bar{P}}$	7.4	13
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	94.7±15	92.2±26

附表 73 乙腈方法正确度验证数据汇总表

实验室号	加标浓度 10.0 (μmol/mol)	加标浓度 0.500 (μmol/mol)
	P _i (%)	P _i (%)
1	83.7	113
2	88.8	82.6
3	92.6	99.0
4	106	93.7
5	87.8	93.8
6	95.5	88.4
$\bar{P}\%$	92.4	95.1
$S_{\bar{P}}$	7.8	10
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	92.4±16	95.1±21

结论：6家实验室对丙烯腈模拟样品浓度体积分别为 10.0μmol/mol 和 0.500μmol/mol 两个浓度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：89.4%~108%和 82.8%~118%；加标回收率最终值分别为 94.7%±15%和 92.2%±26%；6家实验室对乙腈模拟样品浓度体积分别为 10.0μmol/mol 和 0.500μmol/mol 两个浓度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：83.7%~106%和 82.6%~113%；加标回收率最终值分别为 92.4%±16%和 95.1±21%。

2.3.3 采用有组织排放气体加标样品测定

6家实验室采用有组织排放废气气体加标样品测定丙烯腈和乙腈的方法正确度汇总见附表 74。

附表 74 实际样品加标方法正确度验证数据汇总表

实验室号	丙烯腈 80 (μg)	乙腈 80 (μg)
	P _i (%)	P _i (%)

1	95.3	74.0
2	103	99.9
3	101	99.5
4	93.2	88.8
5	86.3	88.8
6	84.3	102
$\bar{P}\%$	93.8	92.2
$S_{\bar{P}}$	7.9	11
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$	93.8±16	92.2±22

结论：6家实验室对丙烯腈和乙腈加标量为80 μg的有组织排放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：84.3%~103%和74.0%~102%；加标回收率最终值分别为93.8%±16%和92.2%±22%。

3 方法验证结论

本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

固定污染源废气，丙烯腈和乙腈的方法检出限分别为0.2 mg/m³和0.3 mg/m³，测定下限分别为0.8 mg/m³和1.2 mg/m³；无组织排放监控点空气，丙烯腈和乙腈的方法检出限分别为0.07 mg/m³和0.09 mg/m³，测定下限分别为0.28 mg/m³和0.36 mg/m³。方法检出限满足各类标准对丙烯腈和乙腈废气最高允许排放浓度和无组织排放监控浓度限值的规定。

3.2 方法精密度

采用空白气体加标样品测定，丙烯腈0.53 mg/m³、8.00 mg/m³和80.0 mg/m³3个加标浓度气体样品的实验室内相对标准偏差范围分别为2.4%~5.9%、2.3%~13%、1.2%~13%，实验室间相对标准偏差分别为7.7%、10%、6.1%，重复性限分别为0.062 mg/m³、1.5 mg/m³、15 mg/m³，再现性限分别为0.12 mg/m³、2.7 mg/m³、19 mg/m³；乙腈0.53 mg/m³、8.00 mg/m³和80.0 mg/m³3个加标浓度气体样品的实验室内相对标准偏差范围分别为3.2%~7.0%、2.0%~5.0%、0.79%~9.7%，实验室间相对标准偏差分别为8.4%、11%、6.3%，重复性限分别为0.077 mg/m³、0.91 mg/m³、13 mg/m³，再现性限分别为0.14 mg/m³、2.6 mg/m³、18 mg/m³。

采用模拟实际气体样品测定，丙烯腈10.0 μmol/mol和0.500 μmol/mol2个浓度水平样品(相当于质量浓度为23.7 mg/m³和1.18 mg/m³)的实验室内相对标准偏差范围分别为2.1%~7.2%和1.7%~18%，实验室间相对标准偏差分别为7.7%和12%，重复性限分别为3.0 mg/m³和0.28 mg/m³，再现性限分别为5.2 mg/m³和0.43 mg/m³；乙腈10.0 μmol/mol和0.500 μmol/mol2个浓度水平样品(相当于质量浓度为18.3 mg/m³和0.916 mg/m³)的实验室内相对标准偏差范围分别为2.8%~10%和2.6%~11%，实验室间相对标准偏差分别为11%和9.4%，重复性限分别为2.7 mg/m³和0.15 mg/m³，再现性限分别为5.4 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，丙烯腈 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 3 个浓度水平样品的回收率范围分别为：87.2%~104%、86.0%~115%和 93.0%~109%；加标回收率最终值分别为 96.0%±15%、100%±19%和 101%±13%；乙腈 0.53 mg/m³、8.00 mg/m³ 和 80.0 mg/m³ 3 个浓度水平样品的回收率范围分别为：90.9%~113%、88.5%~118%和 91.8%~107%；加标回收率最终值分别为 102%±16%、101%±21%和 98.8%±11%。

采用模拟实际气体样品测定，丙烯腈 10.0 μmol/mol 和 0.500 μmol/mol 2 个浓度水平样品（相当于质量浓度 23.7 mg/m³ 和 1.18 mg/m³）的回收率范围分别为：89.4%~108%和 82.8%~118%，加标回收率最终值分别为 94.7%±15%和 92.2%±26%；乙腈 10.0 μmol/mol 和 0.500 μmol/mol 2 个浓度水平样品（相当于质量浓度为 18.3 mg/m³ 和 0.916 mg/m³）的回收率范围分别为：83.7%~106%和 82.6%~113%，加标回收率最终值分别为 92.4%±16%和 95.1%±21%。

采用有组织排放废气气体加标样品测定，丙烯腈和乙腈加标量为 80 μg 样品（相当于质量浓度为 8.00 mg/m³）的回收率范围分别为：84.3%~103%和 74.0%~102%，加标回收率最终值分别为 93.8%±16%和 92.2%±22%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。