《环境空气 硫化氢等10种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法》

编制说明

（征求意见稿）

《环境空气 硫化氢等10种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法》标准编制组

二〇二五年四月

项目名称：环境空气 硫化氢等 10 种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法

项目统一编号：850

承担单位：北京市生态环境监测中心

编制组主要成员：沈秀娥、张琳、丁萌萌、蔡美全、董瑞、刘保献、常淼、王小菊、宋程、周健楠

中国环境监测总站技术管理负责人：叶童

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

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 3

2.1　被测对象（污染物项目）的环境危害 3

2.2　相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 6

2.3　现行环境监测分析方法标准的实施情况与存在问题 11

2.4　目标化合物的确定 11

3　国内外相关分析方法研究 12

3.1　主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究 13

3.2　国内相关分析方法研究 14

3.3　本标准与国内外目前标准的关系 17

4　标准制修订的基本原则和技术路线 17

4.1　标准制修订的基本原则 17

4.2　标准制修订的适用范围和主要的技术内容 18

4.3　标准制修订的技术路线 19

5　方法研究报告 21

5.1　方法研究目标 21

5.2　方法原理 21

5.3　试剂和材料 22

5.4　仪器和设备 22

5.5　样品采集与保存 23

5.6　分析方法研究 37

5.7　干扰与消除 46

5.8　结果计算与表示 47

5.9　方法性能指标 48

5.10　质量保证与质量控制 59

5.11　实际样品测定 60

5.12　方法比对 61

6　方法验证 69

6.1 方法验证方案 69
6.2 方法验证组织与过程 72
6.3 方法验证数据的取舍 72
6.4 方法验证结论 72
7 与开题报告的差异说明 74
8 标准征求意见稿技术审查情况 74
9 标准实施建议 75
10 参考文献 75
附件 79

《环境空气 硫化氢等10种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据《关于同意变更国家环境保护标准项目承担单位并加快推进标准制修订工作的函》（环科函〔2015〕53号），于2015年7月，将中国船舶重工集团公司第七一八研究所承担的《环境空气 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》（850）国家环境保护标准制修订项目移交给北京市环境保护监测中心承担。

1.2 工作过程

1.2.1 任务下达

2008年2月，由原国家环境保护总局下达了《环境空气 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》（统一编号 850）的计划任务，对标准《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫测定气相色谱法》（GB/T 14678-1993）进行修订，由中国船舶重工集团公司第七一八研究所承担。在初期开题时拟采用热脱附法富集处理样品，后经专家建议采用采样罐-气相色谱法。鉴于原标准编制单位仪器条件限制，需要变更项目承担单位。

1.2.2 任务转移

2015年2月，中国船舶重工集团公司第七一八研究所向环保部科技标准司标准处提出承担单位变更申请，建议该标准由具备大气预浓缩设备的北京市环境保护监测中心制订。2015年7月，按照环保部科技标准司要求，中国船舶重工集团公司第七一八研究所和北京市环境保护监测中心对该标准进行了项目交接和资料转移，并于2015年7月15日向环保部科技司上报了由双方单位主要领导签字盖章的项目交接和资料移交完毕确认书。即日起，北京市环境保护监测中心负责承担《环境空气 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫的测定 气相色谱法》制修订工作。

1.2.3 成立标准制编制组、召开开题论证，确定标准制修订技术路线

《环境空气 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫的测定气相色谱法》任务下达后，北京市环境保护监测中心成立标准编制组，召开标准制修订工作启动会。随后标准编制组查阅国内外相关标准文献资料，开展实验室条件实验，并结合我国环境监测的实际情况确定标准制订的技术路线，形成标准开题论证报告。

2015年9月，由原环保部科技标准司组织召开开题论证会，论证委员会听取标准主编单位的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，提出如下修改意见：1、鉴于方法的

特殊性，在多家实验室开展方法验证难度较大，建议由多家实验室派人到方法编制单位开展验证实验；2、进一步开展样品稳定性实验，根据实验情况，通过研讨会再次确定方法验证方案；3、注意与相关质量标准、排放标准等相关环保标准的衔接；4、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.4 开展实验室条件实验及方法性能指标实验

2016 年～2017 年，标准编制组依据开题论证会意见和建议，完善标准制定的技术路线，优化实验方案，开展大量条件实验，确定了采样、前处理及分析测试条件，并对方法性能指标进行测定。

2018 年，为进一步拓展本标准方法的前处理方式，拓展方法适用性，开展电制冷前处理方法实验研究。期间《固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》（HJ 1078-2019）发布征求意见，参考该标准和《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93），结合目标化合物嗅阈值和环境危害，将本标准的目标化合物由原标准的 4 种扩充为 10 种，包括“硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚和二甲二硫”。重新定制混合标准气体，并测定了 10 种目标化合物的方法检出限、测定下限、精密度和正确度等方法性能指标。

2020 年 10 月，标准编制组组织专家召开标准项目工作论证会，汇报了标准方法的立项背景、方法建立必要性、工作进展和难点。专家经过质询和讨论，同意该标准方法继续由北京市生态环境监测中心制订，并加快标准制订进度。

1.2.5 方法验证方案函审及专家论证会

2020 年 11 月～2021 年 3 月，组织 5 名专家对标准方法草案及标准方法验证作业指导书进行函审。根据专家函审意见，编制组补充不同基质标准使用气校准实验、实际样品保存实验、不同湿度保存实验。

2021 年 3 月 1 日召开方法验证专家论证会，经充分讨论，提出如下修改意见和建议：1、建议采用氮气配置校准曲线；2、根据目标化合物的特点，分别描述样品保存时间，增加标准的可操作性；3、增加方法间比对的内容；4、建议建立摩尔分数校准曲线，便于数据处理；5、细化验证方案，包括验证单位、前处理方式和代表性的实际样品选择。

1.2.6 开展方法验证

2021 年 4 月 11 日，召开方法验证宣贯会，介绍方法验证方案。2021 年 5 月～7 月，各方法验证单位在其实验室开展方法验证实验，6 家验证实验室所使用的气体预浓缩设备包含了国产预浓缩设备，也涵盖了液氮制冷和电制冷预浓缩设备。汇总验证数据，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关要求，完善标准征求意见稿和编制说明。

1.2.7 专家研讨会、提交征求意见稿

2021 年 11 月 11 日，召开标准内部专家研讨会，专家组提出如下修改意见和建议：1、建议标准方法名称修改为“环境空气　硫化氢等 10 种含硫化合物的测定　罐采样-预浓缩/气相色谱法”；2、标准文本在“样品保存”中，根据目标化合物实验结果分别确定保存时间；在“质量保证控制”中补充完善低浓度点连续校准和苏码罐惰性化检查要求，在“注意事项”中增加对测试系统惰性化要求；3、修订后的标准已与原标准及现行标准进行比对，方法比对方案合理，比对结果可信；4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2021 年 11 月～2025 年 1 月，根据专家研讨会意见补充了样品保存实验，同时按以上要求进一步完善标准征求意见稿和编制说明。2025 年 1 月提交征求意见稿和编制说明。

1.2.8　召开征求意见稿技术审查会

2025 年 2 月 25 日，生态环境部生态环境监测司组织召开征求意见稿技术审查会视频会议，专家组通过该标准征求意见稿的技术审查，建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1、编制说明中完善目标物的选择依据、国内外标准方法及国产设备技术性能说明，补充采样容器的选择依据、干扰和消除方面的内容，确认方法检出限；2、标准文本完善试剂和材料、样品保存时间，确定校准曲线最低浓度点；3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。编制组根据专家意见对征求意见稿及编制说明逐条修改，于 2025 年 4 月提交审核。

2　标准制修订的必要性分析

2.1　被测对象（污染物项目）的环境危害

2.1.1　基本性质

大气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳、噻吩、乙硫醇、乙硫醚、甲乙硫醚等含硫化合物浓度范围跨度大（体积分数通常在 10^{-10}～10^{-6} 水平）[1-2]，且大部分具有极低的嗅觉阈值，在很低浓度下即可被人感知到，对人体健康和生态环境产生危害较大，是最重要的一类恶臭污染物。恶臭作为扰民的公共污染，已被列入世界七大公害之一[3]。迄今凭人的嗅觉可感觉到的恶臭物质有 4000 多种，其中对人体健康危害较大的有几十种，由于其分子中含有发臭基团可发出各种不同的臭味，如硫化氢有臭鸡蛋气味，甲硫醇有烂菜心气味[4]。此外，硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫均为沸点低、蒸气压高的挥发性化合物，在生产和使用过程中极易逸出。

硫化氢是一种无色易燃的酸性气体，浓度低时有臭鸡蛋气味。分子式：H_2S，熔点—85.5 ℃，沸点—60.4 ℃，嗅阈值为 0.41 nmol/mol，溶于水。硫化氢一般作为某些化学反应和蛋白质自然分解过程的产物以及某些天然物的成分和杂质，而经常存在于多种生产过程中以及自然界中。如采矿和有色金属冶炼。煤的低温焦化，含硫石油开采、提炼，橡胶、制革、染料、制糖等工业中都有硫化氢产生。开挖和整治沼泽地、沟渠、印染、下水道、隧道以及清除垃圾、粪便等

作业，还有天然气、火山喷气、矿泉中也常伴有硫化氢存在。

羰基硫又称氧硫化碳、硫化羰，常温常压下为无色有臭鸡蛋气味的气体。化学式为 COS，熔点—138.2 ℃，沸点—50.2 ℃，嗅阈值为 55 nmol/mol，微溶于水。其性质稳定，但会与氧化剂强烈反应，水分存在时也会腐蚀金属。可燃、有毒，与硫化氢一样会使人对其在空气中的浓度产生低估，易溶于水、乙醇、甲苯。主要用作有机合成中间体，用于合成杀草丹、燕麦敌、杀虫剂巴丹等。羰基硫还是全球硫循环中的一环，在火山爆发和深海热液喷口中都会产生，在一些工业气体如煤气、水蒸气、碳与水的化合气体及产生这些气体的场所都含有羰基硫。

甲硫醇为无色气体，有烂菜心气味。分子式：CH_4S，熔点为—123.1 ℃，相对密度（水=1）为 0.87，沸点为 7.6 ℃，相对蒸气密度（空气=1）为 1.66，嗅阈值为 0.07 nmol/mol。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇热源、明火、氧化剂有燃烧爆炸的危险。与水、水蒸气、酸类反应产生有毒和易燃气体。用于有机合成及喷气机添加剂、杀虫剂的原料、催化剂等。由甲醇和硫化氢作用，或由烯烃和硫化氢作用后分离而得[5]。吸入后可引起头痛、恶心及不同程度的麻醉作用，高浓度吸入可引起呼吸麻痹而死亡。

甲硫醚是无色至淡黄色透明易挥发液体，有难闻的气味，极度稀释时有蔬菜样香气。分子式：C_2H_6S，熔点：—98.3 ℃，沸点：37.3 ℃，相对密度（水=1）：0.85，相对蒸气密度（空气=1）：2.14，嗅阈值为 3 nmol/mol。不溶于水，溶于乙醇和乙醚。用作许多无机化合物的溶剂等。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。受高热分解产生有毒的硫化合物烟气。与氧化剂能发生强烈反应。与水、水蒸气、酸类反应产生有毒和易燃气体。低浓度的甲硫醚蒸气一般引起恶心，食欲减退，高浓度蒸气对中枢神经系统有麻痹作用。

二甲二硫是无色至浅黄色非透明液体，有与甲硫醇一样不快的臭气味。分子式：$C_2H_6S_2$，密度为 1.063 g/cm^3，熔点为—84.7 ℃，沸点为 109.6 ℃；饱和蒸气压（kPa）：53.3（28 ℃），嗅阈值为 2.2 nmol/mol。二甲二硫及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。受高热分解产生有毒的硫化物烟气。与氧化剂能发生强烈反应。与水、水蒸气、酸类反应产生有毒和易燃气体。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。

二硫化碳是无色或淡黄色透明液体，有刺激性气味，分子式：CS_2，熔点：—111.7 ℃，沸点：46.2 ℃，饱和蒸气压（kPa）：53.3（28 ℃）；嗅阈值为 210 nmol/mol。易挥发，不溶于水，溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂。用于制造人造丝、杀虫剂，也用作溶剂。二硫化碳是损害神经和血管的毒物，是一种气体麻醉剂。生产中以呼吸道吸入为主，经皮肤也能吸收。极易燃，其蒸气能与空气形成范围广阔的爆炸性混合物。接触热、火星、火焰或氧化剂易燃烧爆炸，受热分解产生有毒的硫化合物烟气，与铝、锌、钾、氟、氯、叠氮化物等反应剧烈，有燃烧爆炸危险，高速冲击、流动、激荡后可因产生静电火花放电引起燃烧爆炸。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。

噻吩是无色液体，有类似苯的气味，分子式：C_4H_4S，熔点：—38.3 ℃，沸点：84.2 ℃，饱和蒸气压（kPa）：5.33（12.5 ℃）；嗅阈值为 56 nmol/mol。不溶于水，可混溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂，稳定。主要用作溶剂、色谱分析标准物质及有机合成。为麻醉剂，具有引

起兴奋和痉挛的作用。其蒸气刺激呼吸道黏膜，对造血系统亦有毒性作用（刺激骨髓中白细胞的生成）。其蒸气与空气形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸，与氧化剂能发生强烈反应。其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇火源引着回燃。若遇高热，容器内压增大，有破裂和爆炸的危险。

乙硫醇是无色液体，有强烈的蒜气味，是世界吉尼斯纪录中收录的最臭物质。分子式：C_2H_6S，熔点：—147 ℃，沸点：36.2 ℃，饱和蒸气压（kPa）：53.2（17.7 ℃），嗅阈值为 0.0087 nmol/mol。微溶于水，溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂，稳定。主要用作粘合剂的稳定剂和化学合成的中间体。健康危害主要作用于中枢神经系统，吸入低浓度蒸气时可引起头痛、恶心，较高浓度出现麻醉作用，高浓度可引起呼吸麻痹致死，中毒者可发生呕吐、腹泻，尿中出现蛋白、管型及血尿。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，与氧化剂接触会猛烈反应，接触酸和酸雾产生有毒气体，与水、水蒸气反应放出有毒的或易燃的气体，与次氯酸钙、氢氧化钙发生剧烈反应。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。若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。

乙硫醚是无色油状液体，有大蒜样的气味，分子式：$C_4H_{10}S$，熔点：—102 ℃，沸点：92 ℃，饱和蒸气压（kPa）：7.78（25 ℃），嗅阈值为 0.033 nmol/mol。微溶于水，溶于乙醇、乙醚等，稳定。主要用于有机合成，用作特定溶剂及金银电镀等。蒸气对眼、黏膜和上呼吸道有刺激性，对皮肤有刺激性，接触后可引起头痛、恶心和呕吐。易燃，遇明火极易燃烧爆炸，与强氧化剂发生反应，可引起燃烧，受热分解，遇酸及酸雾、水及水蒸气均能生成有毒和易燃的气体。

甲乙硫醚是无色液体，有刺激性气味。分子式：C_3H_8S，熔点：—106 ℃，沸点：67 ℃，饱和蒸气压：272 mmHg（37.7 ℃），嗅阈值为 2.0 nmol/mol。与乙醇、乙醚互溶，不溶于水，易燃。

2.1.2 来源

大气中恶臭类含硫化合物的来源主要可分为自然发生源和人工发生源。其中自然发生源包括：动植物蛋白质的分解产生的腐败型臭气；停滞的污水和沼泽水产生的鱼臭和青草臭；海洋、沼泽、土壤和植被的释放；一些有机物质在厌氧条件下反应后自然散发形成沼气等难闻的气体[6]。人工发生源可分为两类：生活污染源及生产污染源。生活污染源主要来自人体排泄物及生活垃圾。城市中含硫恶臭化合物的生活污染源主要包括垃圾、粪便的转运站及处理场、生活污水处理厂等。生产污染源主要来自人类的生产过程，如石油及天然气的精炼厂、生物制药厂、染料化工厂、焦化厂、制革厂、纸浆厂、金属冶炼厂、酿造厂、工业废水处理厂、柴油汽车（移动源）排放等。通常工业生产所产生的含硫恶臭化合物较为集中，影响较大[7]。

2.1.3 环境危害

大气中恶臭类含硫化合物污染对人体的危害主要有六个方面：①危害呼吸系统。人们突然闻到含硫化合物的恶臭气味，就会产生反射性的抑制吸气，使呼吸次数减少，深度变浅，甚至完全停止吸气，即所谓“闭气”，妨碍正常呼吸功能。②危害循环系统。随着呼吸的变化，会

出现脉搏和血压的变化。如氨等刺激性臭气会使血压出现先下降后上升，脉搏先减慢后加快的现象。③危害消化系统。经常接触具有恶臭气味的含硫化合物，会使人厌食、恶心，甚至呕吐，进而发展为消化功能减退。④危害内分泌系统。经常受具有恶臭气味的含硫化合物刺激，会使内分泌系统的分泌功能紊乱，影响机体的代谢活动。⑤危害神经系统。长期受到一种或几种低浓度含硫恶臭化合物的刺激，会引起嗅觉脱失、嗅觉疲劳等障碍。“久闻而不知其臭”，使嗅觉丧失了第一道防御功能，但脑神经仍不断受到刺激和损伤，最后导致大脑皮层兴奋和抑制的调节功能失调。⑥对精神的影响。具有恶臭气味的含硫化合物使人精神烦躁不安，思想不集中，工作效率减低，判断力和记忆力下降，影响大脑的思考活动[8-9]。此外，大气中的含硫化合物（如甲硫醚、二甲二硫、羰基硫）氧化生成硫酸盐气溶胶，还会增加大气中云凝结核，对大气环境和温室效应均产生重要影响[10]。因此，含硫化合物不仅影响人类健康，还与全球变暖、酸沉降和云组成密切相关。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 国外含硫化合物排放标准限值要求

由于具有环境和健康危害，世界各国对大气中含硫化合物的管控主要通过颁布实施恶臭相关污染控制标准和法规来实现，主要体系包括感官指标、特征恶臭物质、响应投诉、扩散模型、最佳可用控制技术和防护距离等[11]。其中为了有效管控恶臭物质排放，减少恶臭污染，典型恶臭物质的浓度常被进行限制，特定恶臭污染物浓度通常和感官指标（如臭气浓度）一起协同使用以评价混合恶臭污染物。

2.2.1.1 美国

恶臭污染在美国被作为区域问题看待，美国各州政府可根据经济主要发展方向、气象和地理条件等，分别制定不同的法律、法规。对于无组织源排放恶臭气体，美国普遍采用八级分级制的臭气强度判定法。根据现场臭气浓度，利用韦伯-费希纳公式将“浓度”与居民的“心理感觉”结合，科学判断当地恶臭强度（美国的臭气排放感官限值单位“DT”）[12]。对于有组织源排放限值，主要针对特定恶臭物质的浓度进行控制。由于各州工农业侧重发展方向的差异导致其大气环境中含硫恶臭物质各有特点，因此各州分别设有不同的限值规定，各主要州环境空气中含硫化合物排放限值见表 2-1。

表 2-1 美国各州环境空气中含硫化合物排放限值[12]

地区	控制项目	单位	环境空气含硫恶臭物质限值
加利福尼亚	硫化氢	nmol/mol	30（小时平均）*
康涅狄格州	硫化氢	μg/m^3	6.3
	甲硫醇		2.2
爱达荷州	硫化氢	nmol/mol	10（24 h 平均）、30（30 min 平均）
明尼苏达州	硫化氢	nmol/mol	30（30 min 平均）**、50（30 min 平均）***
内布拉斯加州	总还原性硫	nmol/mol	100（30 min 平均）

地区	控制项目	单位	环境空气含硫恶臭物质限值
新墨西哥州	硫化氢	nmol/mol	10（小时平均）或 30~100（30min 平均）
纽约州	硫化氢	nmol/mol	10（小时平均）
北达科他州	硫化氢	nmol/mol	50（瞬时采样，两次读数，间隔 15 min）
宾夕法尼亚州	硫化氢	nmol/mol	100（小时平均）、5（24 h 平均）
德克萨斯州	硫化氢	nmol/mol	80（30 min 平均）-住宅/商业用地 120-工业用地，空置或牧场用地

注：* -体积的十亿分之一；** -在 5 d 内不超过 2 d；*** -每年不超过 2 次。

2.2.1.2 日本

日本 1971 年制定了《恶臭防止法》，并于 1972 年 6 月正式实施，经过 50 年的不断修订和完善，现行的《恶臭防止法》于 2020 年最终修订完成，形成了“22 种特定恶臭污染物”和“感官指标-臭气指数”（10 倍臭气浓度对数值）的恶臭排放标准体系，对厂界、排气筒和外排水的排放进行管控[13]。依据《恶臭防止法》第 4 条第 1 项第 1 号，厂界恶臭物质浓度排放标准下限（非工业区下限）为与各物质臭气强度 2.5 时对应的浓度，上限（工业区上限）为与各物质臭气强度 3.5 时对应的浓度。其中，甲硫醇、硫化氢、二甲基硫、二甲二硫 4 种含硫恶臭污染物的厂界环境浓度限值见表 2-2。

表 2-2 日本恶臭污染物中含硫化合物的厂界环境浓度限值[13]

序号	控制项目	厂界环境浓度范围（μmol/mol）	
		非工业地区	工业地区
1	甲硫醇	0.002～0.004	0.004～0.01
2	硫化氢	0.02～0.06	0.06～0.2
3	甲硫醚	0.01～0.05	0.05～0.2
4	二甲二硫	0.009～0.03	0.03～0.1

2.2.1.3 韩国

韩国于 2004 年 2 月制定了《恶臭防治法》，2008 年和 2010 年又先后经过两次修订。韩国《恶臭防治法》规定了恶臭排放口和厂界臭气浓度限值以及厂界恶臭物质浓度限值，控制项目有 22 种恶臭污染物浓度和臭气浓度[14]。其中，甲硫醇、硫化氢、二甲基硫、二甲二硫 4 种含硫恶臭污染物排放限值见表 2-3。

表 2-3 韩国《恶臭防止法》中含硫化合物的厂界浓度限值[14]

序号	控制项目	工业地区（μmol/mol）	其他地区（μmol/mol）	一般控制区（μmol/mol）
1	甲硫醇	0.004	0.002	0.002～0.004
2	硫化氢	0.06	0.02	0.02～0.06
3	二甲基硫	0.05	0.01	0.01～0.05
4	二甲二硫	0.03	0.009	0.009～0.03

2.2.2 国内含硫化合物排放标准限值要求

目前，我国发布实施的国家及地方标准中暂无含硫化合物的空气质量标准，也缺少针对环境空气含硫化合物的排放、监测和限值等方面的技术要求和规范。但在国家和部分地方发布的恶臭污染物排放标准中对排污单位恶臭类含硫化合物的排放限值、监测和监控要求进行了规定（表 2-4）。排放标准中均同时规定了固定污染源有组织的排放限值和周界无组织的排放限值。此外，空气中含硫化合物的限值在一些行业领域有相应规定，《工业场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019）[15]规定了工作场所空气中硫化氢最高容许浓度为 10 mg/m^3，二硫化碳、甲硫醇、乙硫醇的时间加权平均容许浓度分别为 5 mg/m^3、1 mg/m^3、1 mg/m^3。

表 2-4 国家及地方排放标准列表

序号	标准名称	标准编号	类别	主要控制恶臭污染物
1	《恶臭污染物排放标准》[16]	GB 14554-93	国家标准	8 种，包含 5 种含硫化合物
2	《城镇污水处理厂污染物排放标准》[17]	GB 18918-2002	国家标准	3 种，包含硫化氢
3	《大气污染物综合排放标准》[18]	DB 11/501-2017	北京地标	8 种，包含 5 种含硫化合物
4	《恶臭污染物排放标准》[19]	DB 12/059-2018	天津地标	16 种，包含 5 种含硫化合物
5	《恶臭（异味）污染物排放标准》[20]	DB 31/1025-2016	上海地标	22 种，包含 5 种含硫化合物

我国在 1993 年颁布了《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）[16]，该标准中明确规定了硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫和二硫化碳等 8 种恶臭污染物的一次最大排放限值、复合恶臭物质的臭气浓度限值和无组织排放源的厂界浓度限值，其中 5 种含硫化合物的厂界无组织排放源标准限值见表 2-5。

表 2-5 《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）中含硫化合物的厂界标准限值[16]

序号	控制项目	单位	一级	二级		三级	
				新扩改建	现有	新扩改建	现有
1	硫化氢	mg/m^3	0.03	0.06	0.10	0.32	0.60
2	甲硫醇	mg/m^3	0.004	0.007	0.01	0.02	0.035
3	甲硫醚	mg/m^3	0.03	0.07	0.15	0.55	1.1
4	二甲二硫	mg/m^3	0.03	0.06	0.13	0.42	0.71
5	二硫化碳	mg/m^3	2.0	3.0	5.0	8.0	10

目前，该标准正在修订中，在其 2018 年发布的征求意见稿中仍保留了原标准的 9 项恶臭控制项目，但取消了标准分级，收严了恶臭污染物排放控制要求。其中 5 种含硫化合物的周界恶臭污染物浓度限值见表 2-6。

表 2-6 《恶臭污染物排放标准》（征求意见稿）中周界含硫化合物的浓度限值

序号	控制项目	单位	浓度限值	污染物排放监控位置
1	硫化氢	mg/m^3	0.02	周界
2	甲硫醇	mg/m^3	0.002	
3	甲硫醚	mg/m^3	0.02	
4	二甲二硫	mg/m^3	0.05	
5	二硫化碳	mg/m^3	0.5	

我国于 2002 年颁布了《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）[17]，该标准中明确规定 3 种恶臭类污染物的城镇污水处理厂废气的排放标准值，其中包含 1 种含硫化合物，其厂界（防护带边缘）废气排放最高允许浓度列于表 2-7。

表 2-7 GB 18918-2002 中厂界（防护带边缘）废气排放最高允许浓度[17]

序号	控制项目	单位	一级标准	二级标准	三级标准
1	硫化氢	mg/m^3	0.03	0.06	0.32

北京市于 2017 年修订发布了《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）[18]，其中明确规定生产工艺废气及其他废气中 5 种含硫恶臭化合物的单位周界无组织排放监控点浓度限值，列于表 2-8。

表 2-8 北京市地方标准中生产工艺废气及其他废气含硫化合物的周界排放限值[18]

序号	污染物项目	单位	单位周界无组织排放监控点浓度限值
1	硫化氢	mg/m^3	0.010
2	甲硫醇	mg/m^3	0.007
3	甲硫醚	mg/m^3	0.070
4	二甲二硫	mg/m^3	0.060
5	二硫化碳	mg/m^3	0.040

天津市于 2018 年修订发布了《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018）[19]，其中明确规定了 16 种受控的恶臭污染物和臭气浓度的有组织排放限值及周界环境空气浓度限值，其中 5 种含硫化合物的周界环境空气浓度限值列于表 2-9。

表 2-9 天津市地方标准中含硫恶臭污染物周界环境空气浓度限值[19]

序号	控制项目	单位	标准值	污染物排放监控位置
1	硫化氢	mg/m^3	0.02	周界
2	甲硫醇	mg/m^3	0.002	
3	甲硫醚	mg/m^3	0.02	
4	二甲二硫	mg/m^3	0.05	
5	二硫化碳	mg/m^3	0.50	

上海市于 2016 年发布了《恶臭（异味）污染物排放标准》（DB 31/1025-2016）[20]中明确

规定了 22 种恶臭（异味）特征污染物排放限值及周界监控点浓度限值，其中 5 种含硫污染物周界监控点浓度限制列于表 2-10。

表 2-10　上海市地方标准中周界监控点含硫恶臭（异味）特征污染物浓度限值[20]

序号	控制项目	单位	工业区	非工业区
1	硫化氢	mg/m^3	0.06	0.03
2	甲硫醇	mg/m^3	0.004	0.002
3	甲硫醚	mg/m^3	0.06	0.02
4	二甲二硫	mg/m^3	0.06	0.04
5	二硫化碳	mg/m^3	2.0	0.3

综合上述国家和各地方控制标准的要求，主要控制的恶臭类含硫化合物主要有 5 种，具体目标化合物及最严格的控制限值列于表 2-11。

表 2-11　国家及主要地方标准中含硫化合物浓度限值要求汇总

序号	污染物项目	单位	GB 14554-93 国家限值（一级）	DB 11/501-2017 北京限值（周界）	DB 12/059-2018 天津限值（周界）	DB 31/1025-2016 上海限值（非工业区）
1	硫化氢	mg/m^3	0.03	0.010	0.02	0.03
2	甲硫醇	mg/m^3	0.004	0.007	0.002	0.002
3	甲硫醚	mg/m^3	0.03	0.070	0.02	0.02
4	二甲二硫	mg/m^3	0.03	0.060	0.05	0.04
5	二硫化碳	mg/m^3	2.0	0.040	0.5	0.3

综合上述国内外含硫恶臭污染物的控制标准情况可知，含硫化合物引发的恶臭问题已受到广泛重视。而我国对于含硫恶臭污染物的管控要求相对较高，除了《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93），2016 和 2018 年上海和天津分别出台了针对恶臭类物质的地方排放标准来加以管控，主要控制的 5 种含硫化合物限值更为严格，进一步突显了加强含硫恶臭化合物监测对于环保管理工作的重要性，也体现了建立完善的含硫恶臭化合物监测方法体系，满足大气中含硫恶臭污染物环境管理的迫切需求。

2.2.3　生态环境管理工作需要

恶臭污染作为人民群众反映强烈的突出生态环境问题一直备受关注。根据《关于 2018-2020 年恶臭投诉情况分析的报告》（大气函〔2021〕17 号）显示，我国恶臭污染投诉占所有环境问题投诉的 20.8%~22.1%，位于所有环境问题投诉的第 2 位，占大气环境问题投诉的 50%左右。从行业分布来看，《国民经济行业分类》（GB/T 4754-2017）给出的恶臭/异味投诉前十位行业涵盖垃圾处理、畜牧业、化工、橡胶和塑料制品业、餐饮业、非金属矿物制品业、金属制品业、农副食品加工业、汽修业和医药制造业。其中，由于嗅阈值极低，含硫化合物成为垃圾处理、畜牧业、石油化工、食品加工等行业中重要的恶臭污染物。

近些年，党和国家对对恶臭污染治理的重视程度不断提高，在多项重要文件和报告中均提

出恶臭污染管控需求。《关于深入打好污染防治攻坚战的意见》（国务院公报 2021 年第 32 号）的第十四条明确提出要“加大餐饮油烟污染、恶臭异味治理力度”，将恶臭异味治理纳入到污染防治攻坚战的重要内容。《空气质量持续改善行动计划》（2023 年第 35 号）第二十三条提出“开展餐饮油烟、恶臭异味专项治理”，进一步强调了对恶臭异味问题的专项整治。《关于全面推进美丽中国建设的意见》国务院公报 2024 年第 3 号）中明确要求要“着力解决恶臭、餐饮油烟等污染问题”，将恶臭污染防治纳入美丽中国建设的重点任务。生态环境部部长黄润秋在 2025 年全国生态环境保护工作会议上的工作报告《深化改革创新 奋力笃行实干 高质量完成“十四五”生态环境保护目标任务》中，提出要把“加强扬尘、油烟、恶臭等大气面源污染精细化管理”作为 2025 年生态环境重点工作，再次凸显了恶臭污染治理的重要性。

作为恶臭管理的重要抓手，不断完善恶臭污染物的监测方法标准体系，对于推动解决群众反映强烈的恶臭扰民问题具有重要意义。含硫化合物作为恶臭污染物的关键组成部分，其准确监测对于恶臭污染治理至关重要。通过科学、准确地监测环境空气和无组织排放监控点空气中恶臭类含硫化合物，可以为恶臭污染的精准治理提供有力的数据支持，从而推动解决群众反映强烈的恶臭扰民问题，切实提升人民群众的生活环境质量，助力美丽中国建设目标的实现。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况与存在问题

目前，国家及主要地方各排放标准中含硫化合物推荐使用的监测方法主要集中在表 2-12，其中主要推荐使用《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》（GB/T 14678-93）[21]、《空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法》（GB/T 14680-93）[22]。另外，《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）[23]也可分析部分含硫化物，但不含硫化氢，同时该方法只适用于环境空气和无组织排放监控点空气，无法测定固定污染源。《固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法》（HJ 1078-2019）[24]适合分析固定污染源废气中有机硫化物，但不含硫化氢。因此，针对含硫化合物，现有标准方法在分析目标化合物的种类及适用范围上存在一定局限性，无法实现一种监测方法同时测定排放标准中 5 种含硫化合物或更多种类含硫化合物，难以完全满足排放标准要求和管理需求。

现行硫化物的标准方法（GB/T 14678-93）通过低温冷阱浓缩富集样品，样品加热解吸后通过气相色谱-火焰光度检测器（GC-FPD）检测。其前处理过程复杂，需要自制冷冻浓缩和解吸装置，方法的可操作性和重复性差，随着监测技术的进步及环境标准的需要，现行标准已经无法满足目前环境管理及监测技术的需要，亟需对现行标准进行修订，将最新的技术手段应用到环保标准方法中。现行国内对环境空气中含硫化合物的监测方法存在以下问题：

1）现行环境空气中含硫化合物监测方法主要集中在硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳这 5 个化合物，对于噻吩、乙硫醇等常见的含硫有机化合物监测方法较少，主要依靠臭气浓度进行控制，对于其中的有毒、有害挥发性的含硫有机化合物缺乏针对性监测分析方法。

2）现行标准《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定》（GB/T 14678-1993）的采样主要使用采样瓶和采样袋，存在样品保存时间短、易残留等问题，而环境空气中的硫化

物的反应活性高，含量又低，在采样过程中极易发生变化，原标准规定的采样设备已无法满足实际监测的需求，需要进一步优化采样设备。

3）现行标准 GB/T 14678-1993 中，硫化物的前处理需要自制冷冻浓缩和解吸装置，使用液氧制冷，操作过程复杂，方法的可操作性和重复性差，且具有一定危险性，需进一步优化前处理设备，以实现样品的富集、解吸并自动进样。

4）现行的标准监测方法（GB/T 14678-1993）没有具体质量控制的要求，方法检出限的确定方法也与现行标准 HJ 168-2020 要求的不一致。

可见，现行标准 GB/T 14678-1993 已难以满足当前监测技术发展及环境管理需要，亟需对其进行修订，扩展监测项目，提高监测技术水平，以满足目前环境监测与管理的需求。

表 2-12　主要含硫化合物的推荐分析方法列表

序号	污染物项目	推荐方法名称	方法编号
1	硫化氢	空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法[21]	GB/T 14678
		居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法　亚甲蓝分光光度法[25]	GB/T 11742
2	甲硫醇	空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法[21]	GB/T 14678
		固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[24]	HJ 1078
3	甲硫醚	空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法[21]	GB/T 14678
		固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[24]	HJ 1078
4	二甲二硫	空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法[21]	GB/T 14678
		环境空气　65 种挥发性有机物的测定　罐采样/气相色谱-质谱法[23]	HJ 759
		固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[24]	HJ 1078
5	二硫化碳	空气质量　二硫化碳的测定　二乙胺分光光度法[22]	GB/T 14680
		环境空气　65 种挥发性有机物的测定　罐采样/气相色谱-质谱法[23]	HJ 759
		固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[24]	HJ 1078
6	乙硫醇、甲乙硫醚、乙硫醚、噻吩	固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[24]	HJ 1078

2.4　目标化合物的确定

从配套排放标准的角度考虑，现行国标 GB 14554-93 和地标（北京 DB 11/501-2017、天津 DB 12/059-2018、上海 DB 31/1025-2016）中均对硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳浓度限值做了规定，推荐使用的标准方法有 GB/T 14678-93、GB/T 14680-93 和 HJ 759-2023。虽然 HJ 1078-2019 相比现行排放标准增加了乙硫醇、乙硫醚、甲乙硫醚、噻吩，可以测定固定污染物废气中 8 种含硫有机化合物，但仍缺少一种同时测定环境空气和无组织排放监控点空气

中多种含硫化合物的监测方法标准。此外，从未来环境管理和标准方法适用性的角度考虑，面对群众反映强烈、来源广泛、成分复杂的恶臭污染，现行标准对低嗅阈值、有毒、有害挥发性含硫化合物的控制和监测种类相对较少。因此，本标准在调研国内外相关文献、标准，综合考虑含硫化合物嗅阈值和环境危害的基础上，进一步拓展监测能力，将原标准 4 种含硫化合物扩充到了 10 种，增加具有极低嗅阈值的乙硫醇、乙硫醚、甲乙硫醚和有毒有害的二硫化碳、羰基硫、噻吩作为目标化合物，最终确定硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚和二甲二硫等 10 种含硫化合物为目标化合物。

3　国内外相关分析方法研究

目前，国内外环境空气和固定污染源废气中恶臭类含硫化合物测定的采样方式主要为容器捕集法、吸附剂采样法、吸收瓶采样法。测定方法主要有分光光度法、碘量法、气相色谱法、气相色谱-质谱法（GC-MS）等。分光光度法灵敏度高、快速，但不能同时测定多种含硫化合物。碘量法操作复杂、误差大，分析速度慢，只能用于常量分析。气相色谱法中 GC-FPD 灵敏度和选择性高，使用较为广泛。对于气相色谱法和 GC-MS，其样品前处理方式根据测定的介质不同可分为直接进样、稀释进样、预浓缩进样、热脱附进样。

3.1　主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

国际标准化组织（ISO）19739:2004[26]适用于天然气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇等含硫化合物的测定，该方法提供了多种用于含硫化合物测定的色谱柱类型以及与不同检测器结合的气相色谱测定方法，如 GC-FPD、GC-MS、GC-SCD 等。该方法为全球天然气中含硫化合物的测定提供了统一的方法和标准，被不同地区或组织多次采用或转化为标准方法，如欧洲标准化委员会 EN ISO 19739:2005、英国 BS EN ISO 19739:2004、韩国 KS I ISO 19739:2010 等。

美国环境保护局（EPA）、美国材料与测试协会（ASTM）以及美国国家职业安全与健康研究所（NIOSH）均有含硫化合物监测的标准方法（表 3-1），主要是针对环境空气、固定污染源废气、工作场所空气等介质中含硫化合物的测定[27-34]。其中 EPA TO-15[27]采用罐采样，低温预浓缩-GC-MS 测定环境空气中挥发性有机物，其目标化合物包含了二硫化碳、羰基硫。EPA Method 15[28]适用于固定污染源中硫化氢、羰基硫和二硫化碳的测定，而 EPA Method 16B[29]适用于固定污染源中总还原性硫化物（包含二甲二硫、硫化氢、甲硫醚、甲硫醇）的测定，但两种方法均使用直接或稀释进样方式，用 GC-FPD 测定。EPA Method 11[30]适用于石油炼油厂排气中硫化氢的测定，样品中的硫化氢经装有硫酸镉-过氧化氢溶液的冲击式吸收瓶吸收生成硫化镉后，采用碘量法测定。ASTM D5504-2021[31]适用于高甲烷含量气体燃料中含硫化合物的测定，也可用于空气、垃圾填埋场废气等其他类型气体中含硫化合物的测定，样品中硫化物采用直接进样-气相色谱−硫化学发光检测器（GC-SCD）检测。NIOSH 1600[32]和 NIOSH 6013[33]分别用于测定工作场所空气中二硫化碳和硫化氢，两种方法均使用采样管采样，但前者使用 GC-FPD 测定，后者使用离子色谱测定。NIOSH 2542[34]用于测定工作场所空气中甲硫醇和乙硫醇等化合物，使用醋酸汞浸渍的玻璃纤维膜采集样品后用 GC-FPD 测定。

表 3-1　美国含硫化合物的相关监测标准方法

介质	目标化合物	方法来源	采样容器	分析
环境空气	羰基硫、二硫化碳	EPA TO-15[27]	特制采样罐	预浓缩-GC-MS
固定污染源	硫化氢、羰基硫和二硫化碳	US EPA Method 15[28]	/	直接或稀释进样，GC-FPD
固定污染源	总还原性硫化物（TRS）	US EPA Method 16B[29]	/	直接或稀释进样，GC-FPD
气体燃料、天然气，空气、垃圾填埋场废气等其他类型气体	含硫化合物，包含硫化氢、羰基硫、硫醇类、噻吩类、硫醚类	ASTM D5504-2021[31]	内壁硅烷化容器或 Tedlar 气袋	直接进样，GC-SCD
石油炼油厂排气	硫化氢	US EPA Method 11[30]	吸收瓶	碘量法
工作场所空气	二硫化碳	NIOSH 1600[32]	采样管	GC-FPD
工作场所空气	甲硫醇、乙硫醇	NIOSH 2541[33]	玻璃纤维膜	GC-FPD
工作场所空气	硫化氢	NIOSH 6013[34]	采样管	离子色谱法

日本含硫化合物的监测方法主要针对厂界和固定污染源中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳进行测定，使用的测定方法中 GC-FPD 和分光光度法，但 GC-FPD 可用于多种含硫化合物的同时测定（见表 3-2）。日本《恶臭防止法》[35]中给出了厂界和固定污染源中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫的测定方法。其中厂界用采样袋采样，样品经液氧或液氩低温冷却捕集管浓缩、加热脱附后，用 GC-FPD 测定；固定污染源用针筒采样，直接进样或稀释进样后 GC-FPD 测定[35]。日本工业标准（JIS）中，JIS K0091:1998[36]规定了两种固定污染源中二硫化碳的测定方法，包括分光光度法和气相色谱法。其中分光光度法用吸收瓶采样，样品经二乙基胺铜溶液吸收后，生成二乙基二硫代氨基甲酸铜，在吸光度 435 nm 处测定；气相色谱法用真空采样瓶或气袋采样，GC-FPD 测定[36]。JIS K0092:1998[37]也规定了两种固定污染源中甲硫醇和乙硫醇的测定方法，包括分光光度法和气相色谱法。分光光度法用吸收瓶采样，样品经溶液吸收后，加入 N,N-二甲基对苯二胺和三氯化铁混合溶液生成有色物质，在吸光度 505 nm 处测定；气相色谱法采用真空采样瓶或气袋采样，GC-FPD 测定[37]。JIS K0108:2010[38]分别采样气相色谱法、分光光度法、离子选择电极法测定固定污染源中的硫化氢。其中，气相色谱法用针筒采样（适用于现场分析）或采样袋、采样瓶、采样罐采样（适用于带回实验室分析），GC-FPD 或气相色谱-热导检测器（GC-TCD）或气相色谱-原子荧光检测器（GC-AFD）测定；分光光度法和离子电极法均使用吸收瓶采样，分光光度法中样品经溶液吸收后，与 N,N-二甲基对苯二胺和氯化铁混合物反应生成亚甲基蓝，在吸光度 670 nm 处测定[38]。

表 3-2　日本含硫化合物的相关监测标准方法

介质	目标化合物	方法来源	采样容器	分析
厂界、固定污染源	甲硫醇、硫化氢、甲硫醚、二甲二硫	《恶臭防止法》[35]	5 L 采样袋（厂界）、针筒（固定污染源）	厂界：液氧或液氩低温冷却捕集管浓缩样品，加热脱附后用 GC-FPD 测定。 固定污染源：直接进样或稀释进样，GC-FPD 测定。
固定污染	二硫化碳	JIS	吸收瓶	分光光度法

介质	目标化合物	方法来源	采样容器	分析
源		K0091:1998[36]	真空采样瓶、采样袋	直接进样，GC-FPD 测定。
固定污染源	甲硫醇、乙硫醇	JIS K0092:1998[37]	吸收瓶	分光光度法
			真空采样瓶、采样袋	直接进样，GC-FPD 测定。
固定污染源	硫化氢	JIS K0108:2010[38]	针筒（立即分析），采样袋、采样瓶、采样罐（带回实验室分析）	GC-FPD 或 GC-TCD 或 GC-AFD
			吸收瓶	分光光度法
			吸收瓶	离子电极法

3.2 国内相关分析方法研究

国内环境空气中的硫化物标准监测方法有《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法》（GB/T 11742-89）[25]、《空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法》（GB/T 14680-1993）[22]、《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫测定气相色谱法》（GB/T 14678-1993）[21]和《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）[23]。GB/T 11742-89 适用于居住区大气中硫化氢浓度的测定，也适合于室内和公共场所空气中硫化氢浓度的测定。方法原理为“空气中硫化氢被碱性氢氧化镉悬浮液吸收，形成硫化镉沉淀。吸收液中加入聚乙烯醇磷酸铵可以降低硫化镉的光解作用。然后，在硫酸溶液中，硫化氢与对氨基二甲基苯和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝。根据颜色深浅，比色定量。”GB/T 14680-1993 适用于测定恶臭污染源厂界环境及空气环境中二硫化碳的测定。方法原理为“用含铜盐、二乙胺的乙醇溶液采样，在铜离子存在下，二硫化碳与二乙胺作用，生成黄棕色的二乙基二硫代氨基甲酸铜，于 435 nm 波长处进行分光光度测定”，最低检出限为 0.03 mg/m^3。GB/T 14678-1993 适用于恶臭污染源排气和环境空气中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的同时测定。当气体样品中含硫化合物浓度高于 1 mg/m^3 时，可取 1～2 ml 气体样品直接进样；对 1 L 气体样品进行浓缩，含硫化合物方法检出限分别为 0.2×10^{-3}～1.0×10^{-3} mg/m^3。该方法采用采气瓶和聚酯塑料袋采集排气筒内恶臭气体样品，直接进样或用液氧低温浓缩处理，使用 GC-FPD 进行分析。现行方法对于低浓度样品要求使用液氧为制冷剂，前处理过程繁琐。HJ 759-2023 可测定环境空气中含硫有机化合物和苯乙烯，该方法测定的含硫有机化合物有二甲二硫和二硫化碳，方法原理：用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品，经冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测，该 2 种硫化物在 SCAN 模式和 SIM 模式下的检出限分别为 0.5～1.0 μg/m^3 和 0.1 μg/m^3。另外，2019 年发布了专门测定固定污染源废气中硫化物的标准《固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法》（HJ 1078-2019）[24]，该标准适用于固定污染源废气中甲硫醇等 8 种含硫有机物的测定，该方法原理为：用气袋采集固定污染源废气，经冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测，检出限为 0.01～0.02 mg/m^3。

表 3-3 国内相关监测标准方法

序号	污染物项目	标准名称	标准编号	采样方式-前处理方式	分析方法
1	硫化氢	居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法	GB/T 11742	吸收瓶	分光光度法
		空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法	GB/T 14678	采样袋/吸收瓶-预浓缩	GC-FPD
2	甲硫醇、甲硫醚	空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法	GB/T 14678	采样袋/吸收瓶-预浓缩	GC-FPD
		固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法	HJ 1078	采样袋-预浓缩	GC-MS
3	二甲二硫	空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法	GB/T 14678	采样袋/吸收瓶-预浓缩	GC-FPD
		环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	采样罐-预浓缩	GC-MS
		固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法	HJ 1078	采样袋-预浓缩	GC-MS
4	二硫化碳	空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法	GB/T 14680	吸收瓶	分光光度法
		环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	采样罐-预浓缩	GC-MS
		固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法	HJ 1078	采样袋-预浓缩	GC-MS
5	乙硫醇、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚	固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法	HJ 1078	采样袋-预浓缩	GC-MS

目前，国内环境空气中硫化物的检测方法相关研究较多，主要针对不同的前处理方式和不同的检测方法，相关总结见表 3-4。对于硫化物的检测，大部分研究采用空气罐或气袋进行全空气采样，用三级冷阱浓缩、GC-MS 或 GC-FPD 分析。也有研究采用 Tenax 吸附管低温浓缩采样，热脱附解吸后用 GC-FPD 进行检测。其中，FPD 检测器对含硫化合物具有最低的检出限。

表 3-4 国内相关文献总结

介质	目标化合物	文献来源	采样方法	分析方法	方法指标
环境空气	硫化物	乔维川等[39] 2002 年	聚四氟采样袋	自制冷冻浓缩装置-GC-FPD	检出限：1 μmol/mol 回收率：88%～97%
废气	硫化物	韩丛碧等[40] 2002 年	采样袋	低温捕集-热解吸-GC-FPD	检出限：0.08～0.65 ng/L 回收率：92.1%～106.8% 相对标准偏差：0.5%～6.0%
环境空气	硫化物	徐能斌等[41] 2004 年	空气罐	预浓缩仪-毛细管柱-GC-MS	检出限：0.5 μg/m^3～2.0 μg/m^3 相对标准偏差：小于 9.0%
环境空气	硫化氢	李新华等[42] 2006 年	吸附管	低温吸附-热解吸-GC-FPD	检出限：0.192 ng/L

介质	目标化合物	文献来源	采样方法	分析方法	方法指标
环境空气	硫化物	戴秋萍等[43] 2007 年	空气罐	预浓缩仪-毛细管柱-GC-MS	检出限：0.0005～0.0018 mg/m^3 回收率：102%-105% 相对标准偏差：3.6%-7.9%
环境空气	硫化物	李松等[44] 2007 年	采样袋，要求去除二氧化硫和氧化性成分	固相微萃取-GC-FPD	检出限：0.1～0.2 ng 回收率：89%～102% 相对标准偏差：1.3%～3.1%
环境空气	二硫化碳	薛光璞等[45] 2007 年	不锈钢采样罐	预浓缩-GC-MS	检出限：0.003 mg/m^3
环境空气	硫化物	安裕敏等[46] 2007 年	吸附管	预浓缩-GC-FPD	检出限：0.205～0.213 μg/m^3
环境空气	硫化物	李娟[47] 2009 年	Tenax 吸附管低温浓缩采样	热脱附-毛细管柱-GC-PFPD	检出限：0.1～0.2 ng 回收率：83.6%～87.7% 相对标准偏差：13.4%～16.3%
废气	挥发性硫化物	韩丛碧等[48] 2012 年	采样袋	低温捕集-热解吸-GC-FPD	检出限：0.03-0.1 mg/m^3 回收率：93.7%～109% 相对标准偏差：小于 5.1%
环境空气	有机硫化物	周守毅等[49] 2014 年	Tri-bed 吸附管	热解吸-便携式 GC-MS	检出限：0.9 μg/m^3

3.3 本标准与国内外目前标准的关系

本标准主要是对现行标准《环境空气 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定气相色谱法》（GB/T 14678-93）的修订。采样部分主要以《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ 194）、《恶臭污染物控制排放标准》（GB 14554）、《无组织排放监测技术导则》（HJ/T 55）和《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905）为依据；环境空气的样品需浓缩后分析以满足较低检出限的需要，这部分的工作原理与美国 EPA TO15 和 HJ 759-2023 的方法原理相似，可用采样罐等采样，经预浓缩仪-气相色谱法同时测定硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩和二甲二硫等 10 种含硫化合物，在对仪器设备的描述、质量控制等方面主要参考美国 EPA TO15 和 HJ 759-2023。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，参考国内同行业已使用的较成熟的文献。标准制（修）订的基本原则如下：

（1）本标准应满足环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢等 10 种含硫化合物检测的工作要求；

（2）本标准能够满足环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢等 10 种含硫化合物监测任务的开展和实施；

（3）本标准能够准确、可靠，能够有效去除干扰物质的影响；

（4）本标准能够具有普遍适用性，易于推广，并具有一定的先进性。

4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚和二甲二硫等 10 种含硫化合物的测定。

《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）中，厂界标准限值分别为：硫化氢 0.03～0.60 mg/m^3、甲硫醇 0.004～0.035 mg/m^3、甲硫醚 0.03～1.10 mg/m^3 和二甲二硫 0.03～0.71 mg/m^3。现行 GB/T 14678-93 标准中甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的检出限在 0.2×10^{-3}～1.0×10^{-3} mg/m^3（采样体积为 1 L），拟制定标准的测定下限应满足排放标准中相应污染物的排放限值。

4.2.2 拟修订的主要技术内容

本标准与《空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法》（GB/T 14678-93）相比，主要针对目标化合物、适用范围、试剂和材料、仪器与装置、样品保存、分析步骤等多方面内容进行修订，具体修订内容见表 4-1。

表 4-1　拟修订的主要技术内容

修订项目	原标准 GB/T 14678-93 内容	本标准内容
目标化合物	硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫	拟增加至 10 种，补充羰基硫、乙硫醇、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚
适用范围	适用于恶臭污染源排气和环境空气	拟修订适用于环境空气和无组织排放监控点空气
试剂和材料	3.1.2 硫化氢：纯度大于 99.9%； 3.1.3 甲硫醇：分析纯； 3.1.4 甲硫醚：分析纯； 3.1.5 二甲二硫：分析纯； 3.1.8 液态氧； 3.2.1 载气：氮气，纯度 99.99%； 3.2.2 燃烧气：氢气，纯度 99.9%；	拟采用市售的混合标准气体代替现行标准中的标准溶液； 拟补充市售标准气体高低浓度标准使用气的保存时间； 拟采用液态氮代替现行国标中的液态氧； 拟采用纯度≥99.999%的氮气作为 GC-FPD 载气，使用纯度≥99.99%的氢气作为燃烧气
仪器与装置	4.1.3 色谱柱； 4.2.1 采气瓶； 4.2.2 气袋采集装置； 4.3 样品浓缩装置； 4.4 样品解吸装置；	拟采用市售的毛细管色谱柱代替现行标准中填充柱； 拟采用采样罐代替真空采样瓶及气袋采集装置； 拟采用气体预浓缩仪代替现行标准中的样品浓缩装置和样品解吸装置
样品	5.1 采气瓶采样； 5.2 采样袋采气；	拟比较采样气袋和采样罐对样品保存的影响，选择合适的采样容器，开展样品保存时间研究，并根据考察结果修订
分析操作	6.1 仪器的调整； 6.2.2 标准样品； 6.2.3 线性区间检验与工作曲线绘制； 6.3 样品分析；	补充气体预浓缩仪相关仪器参数；拟对仪器的分析参数进行修订； 拟采用市售有证的混合标准气体，删除标准样品的标定内容，标准气体保存的内容移至“试剂和材料”； 拟对校准曲线的建立进行修订
方法性能指标	7.2.2 精密度和准确度	准确度（精密度和正确度）
	7.2.3 检出限	拟修订主要方法性能指标检出限，补充测定下限
质量保证和质	无	拟新增样品采集、空白、校准曲线、平行样品、连续校准

修订项目	原标准 GB/T 14678-93 内容	本标准内容
量控制		等具体质量控制要求

4.3 标准制修订的技术路线

本标准的制定工作将依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求来严格执行。在国内外的分析方法调研的基础上，本方法拟采用全部惰性处理的采样罐进行环境空气和无组织排放监控点空气中样品的采集，通过气体预浓缩仪低温富集目标组分后加热解吸，通过气相色谱分离、FPD 定量分析。详细的技术路线见图 4-1。具体研究内容见表 4-2。

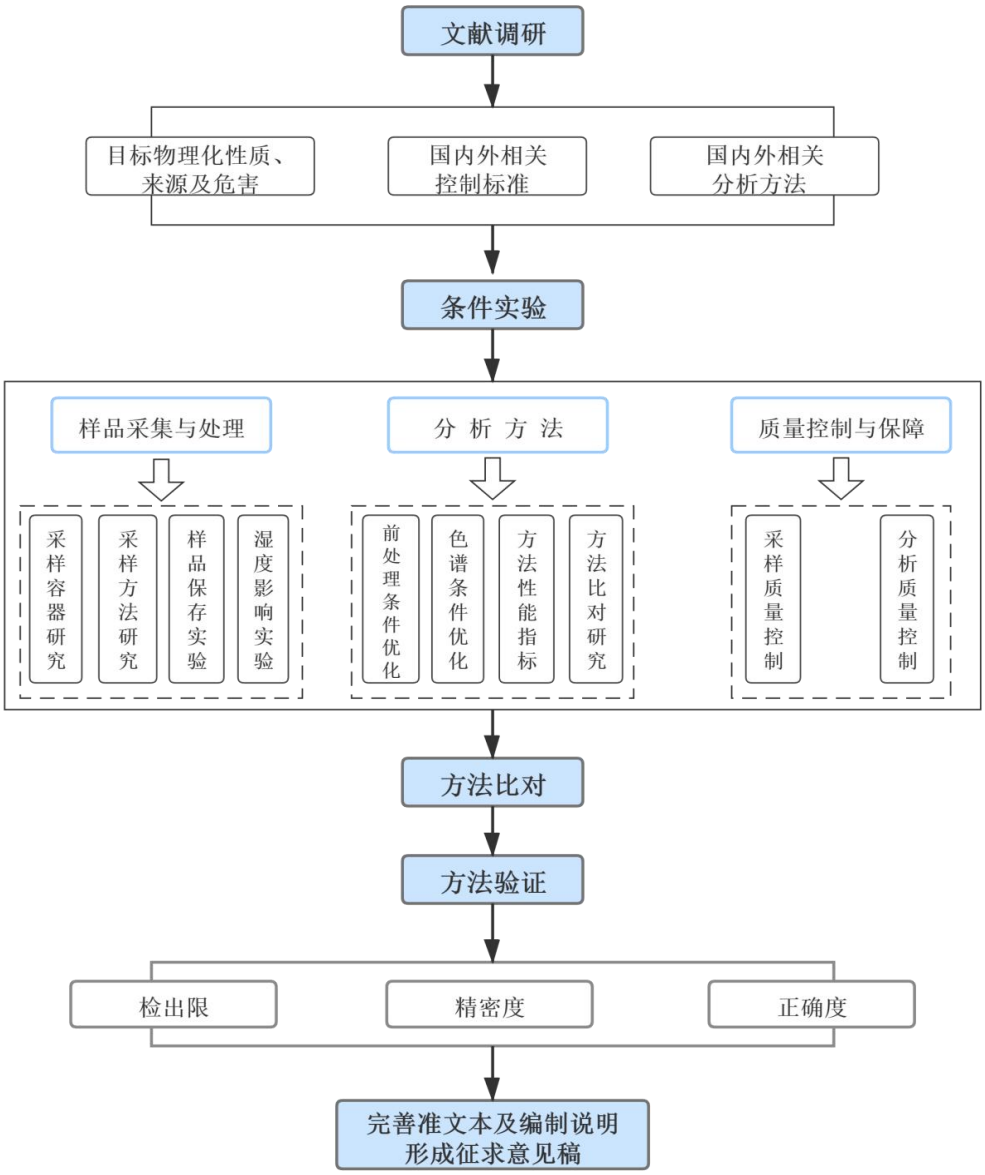


图 4-1 技术路线图

表 4-2　标准方法实验内容

实验项目	实验目的	实验内容	备注
实验前的准备	试剂	10 种含硫化合物混合标准气体	由于 FPD 对硫化物为非线性响应，混标的浓度配比需要通过实验调整为合适的浓度。
	采样设备	采样袋、采样罐	
	前处理仪器	气体预浓缩仪、浓缩仪自动进样器	
	分析仪器	气相色谱仪	
	其他	采样罐清洗装置、气体稀释装置	
	标准气体的稀释	采用气体稀释装置，将市售的高浓度标准气体稀释为实验使用浓度。	参考现行国标的硫化氢的标定方法。
条件实验	气体预浓缩仪参数	主要考察冷阱的富集温度、解吸温度、转移体积、进样时间等参数。	液氮制冷和电制冷两套体系分别进行条件实验
	气相色谱条件	主要考察色谱柱的选择、流速、程序升温条件、FPD 的参数。	
	线性区间检验	因 FPD 型号、性能的差异，应根据不同浓度样品和不同进样体积的分析结果，绘制完整的 FPD 响应特性曲线。	选择合适的浓度范围
	标准气体的保存条件	考察市售标气（高浓度）和标准使用气体（低浓度）在采样罐中的保存条件和时间。	
	湿度对标气和测试结果的影响	考察不同湿度下目标化合物的变化情况	
	干扰和去除	主要考察 10 种含硫化合物中常见的非目标化合物，是否干扰目标化合物的测定。	
实验室内方法性能指标实验	校准曲线的绘制	选择合适的浓度范围，以目标化合物的摩尔分数浓度和峰面积的对数绘制线性方程，考察曲线的相关系数。	
	方法检出限	依据国标 HJ 168-2020 附录 A 中的 A1.1 的方法确定方法检出限。选择浓度为检出限 3～5 倍的低浓度标样连续测定 7 次，计算检出限。	根据采样体积换算成方法检出限。
	精密度	选择低、中、高三种浓度的标准样品重复测定 6 次，计算相对标准偏差，考察方法的精密度。	
	正确度	选择低、中、高三种浓度的标准样品，各样品重复测定 6 次，计算加标回收率，考察方法的正确度。	同时考察实际空气样品的加标回收情况。
实际样品实验	采样罐的清洗	建立采样罐清洗方法和性能检查方法，及较高浓度样品采样罐清洗方法。	
	采样	环境空气的采样方法参照 HJ 194 和 HJ 759，无组织排放监控点空气采样方法参照 GB 14554、HJ/T 55 和 HJ 905。	
	采集实际样品	考察实际样品的保存时间。	
	不同类型的实际样品	考察环境空气和无组织排放监控点空	配制环境空气低浓度加

实验项目	实验目的	实验内容	备注
		气的实际样品及实际样品加标结果，以核查方法的适用性。	标和无组织排放监控点空气高浓度加标样品，重复测定 6 次，考察精密度和加标回收情况。
方法比对	本方法与现行方法比对，考察方法间是否有显著性差异	选择原方法标准《空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法》（GB/T 14678-93）、现行方法标准《环境空气　65 种挥发性有机物的测定　罐采样/气相色谱质谱法》（HJ 759-2023）、《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法　亚甲蓝分光光度法》（GB11742-89），分别进行环境空气和无组织排放监控点空气中各目标组分的方法比对。	
方法验证	方法检出限	各验证实验室测定统一的低浓度标准样品，进行检出限实验。	
	精密度	各验证实验室对高、中、低 3 种不同浓度的统一标准样品、环境空气低浓度加标和无组织排放监控点空气高浓度加标样品进行精密度实验。	
	正确度	各验证实验室对高、中、低 3 种不同浓度的统一标准样品、环境空气低浓度加标和无组织排放监控点空气高浓度加标样品进行正确度实验。	

本方法制定后，其所采用的样品采集及分析测试技术，均与国际发达国家的标准体系接轨，同时也完全满足当前我国环境监测工作开展的需要，且气相色谱仪目前在我国环境监测行业中具有普适性，该方法将在环境空气和无组织排放监控点空气含硫化合物的监测工作中具有良好的应用前景。

5　方法研究报告

5.1　方法研究目标

本标准规定了测定环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢等 10 种含硫化合物的罐采样-预浓缩/气相色谱法。

本标准适用于环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚和二甲二硫等 10 种含硫化合物的测定。

当取样体积为 400 ml 时，目标化合物的检出限和测定下限应能满足《恶臭污染物排放标准》中对厂界标准限值：硫化氢 0.03～0.60 mg/m^3、甲硫醇 0.004～0.035 mg/m^3、甲硫醚 0.03～1.10 mg/m^3 和二甲二硫 0.03～0.71 mg/m^3 的要求，且方法检出限低于原方法标准 GB/T 14678-93。

5.2　方法原理

用全惰性化处理的真空采样罐采集空气样品，经浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用

火焰光度检测器检测，通过保留时间定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

5.3.1 含硫化合物混合标准气体：10 种组分，羰基硫、二甲二硫、二硫化碳摩尔分数为 0.5 μmol/mol；硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数均为 1 μmol/mol。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa。也可根据实际工作需要，使用其他浓度的有证标准气体。参考有证标准气体证书的相关说明保存。

5.3.2 标准使用气Ⅰ：羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为5.0 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数均为10.0 nmol/mol。使用气体稀释装置（5.4.3）将标准气体（5.3.1）用氮气（5.3.4）稀释100倍制得，保存在罐（5.4.1）中，稳定30 min后使用，可保存7 d。

5.3.3 标准使用气Ⅱ：羰基硫、二甲二硫、二硫化碳摩尔分数为1.0 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数均为2.0 nmol/mol。使用气体稀释装置（5.4.3），将标准使用气Ⅰ（5.3.2）用氮气（5.3.4）稀释5倍制得，保存在罐（5.4.1）中，稳定30 min后使用，可保存2 d。

5.3.4 氮气：纯度≥99.999%。

5.3.5 燃烧气：氢气，纯度≥99.99%。

5.3.6 助燃气：压缩空气，经硅胶除湿和脱烃管除烃，或者 5Å分子筛净化。

5.3.7 液氮。

5.4 仪器和设备

5.4.1 采样罐：不锈钢罐，内壁和阀体均经惰性化处理，不得与目标化合物发生反应、吸附目标化合物或析出干扰物质，容积为≥3 L。耐压值＞241 kPa。

5.4.2 采样罐清洗装置：能将罐（5.4.1）压力抽至真空（＜10 Pa），具有加温、加湿、加压清洗功能。

5.4.3 气体稀释装置：具有动态或静态稀释功能，稀释倍数不低于 100 倍，管路及阀体均经惰性化处理，不得与目标化合物发生反应、吸附目标化合物或析出干扰物质。

5.4.4 气体预浓缩仪：采用液氮或非液氮制冷方式达到浓缩要求，具有除水和自动定量取样及自动添加标准气体的功能，气体预浓缩装置部件及其与气相色谱仪连接管路均经过惰性化处理，并至少能在 80 ℃～120 ℃范围加热。

5.4.5 浓缩仪自动进样器：可实现采样罐样品自动进样，管路或阀门等部件均经过惰性化处理。

5.4.6 气相色谱仪：可程序升温，配备具有硫滤光片的FPD。

5.4.7 色谱柱

5.4.7.1 色谱柱1：石英毛细管柱，柱长60 m，内径0.25 mm，膜厚1.0 μm（固定相为100%聚二甲基硅氧烷），或其他等效色谱柱。

5.4.7.2 色谱柱2：石英毛细管柱，柱长60 m，内径0.25 mm，膜厚1.4 μm（固定相为6%氰丙

基苯基和94%聚二甲基硅氧烷），或其他等效色谱柱。

5.4.8　流量控制器：与采样罐（5.4.1）配套使用，其内部部件或接头均经过惰性化处理。

5.4.9　过滤器：孔径≤10 μm，经惰性化处理的不锈钢过滤头或聚四氟乙烯过滤头。

5.4.10　气体流量计：准确度等级为0.5级，测量范围为0.5 ml/min～10.0 ml/min或10 ml/min～200 ml/min。

5.4.11　压力真空表：精确度等级不低于2.5级，测量范围为-0.1 MPa～0.3 MPa。

5.4.12　氢气发生器：具备脱水功能，内部密封圈应使用不含硫的硅胶垫。

5.4.13　空气压缩机：无油空气压缩机，输出压力大于0.4MPa。

5.5　样品采集与保存

5.5.1　采样容器的选择

在开题论证会上，专家提出采样设备增加采样袋，因此本标准方法研究实验中，选择不同材质的采样气袋和不同惰性化程度的采样罐，以净化空气基质的加标样品为模拟空气样品，开展样品保存时间实验研究。

选取铝箔、特氟龙、泰德拉 3 种材质的采样气袋，其中特氟龙采样气袋由聚全氟乙丙烯（FEP）制成，泰德拉采样袋由聚氟乙烯（PVF）制成。配制目标化合物摩尔分数为 10.0 nmol/mol（羰基硫、二甲二硫、二硫化碳摩尔分数为 5.00 nmol/mol）的模拟空气样品，于不同保存时间（配制当天、1 d、2 d 和 3 d）测定各目标化合物浓度，每次测定 2 次，取平均值，考察各目标化合物在不同采样袋中的保存效果。结果见表 5-1～表 5-3，用铝箔气袋保存时，甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫回收率立即衰减到 70%以下，保存 1 d 后大部分目标化合物（除二硫化碳）发生明显衰减，回收率降至 6%～64%；用特氟龙气袋（FEP）保存时，1 d 后各目标化合物回收率在 72%~97%，2 d 后甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫回收率降至 70%以下，3 d 后大部分目标化合物（除羰基硫、二硫化碳外）回收率降到 54%～71%；用泰德拉气袋（PVF）保存时，1 d 后各目标化合物回收率在 75%~101%，2 d 后甲乙硫醚、噻吩、二甲二硫回收率衰减到 70%以下，3 d 后各目标化合物（除羰基硫、二硫化碳外）回收率降到 48%～70%。此外，实验过程中发现硫化氢、甲硫醇和乙硫醇 3 种高活性组分在同种材质气袋中的回收率也差别较大。

表 5-1　不同保存时间下铝箔气袋中目标化合物的回收率

目标化合物	当天回收率	1 d 回收率	2 d 回收率	3 d 回收率
硫化氢	101%	6%	7%	8%
羰基硫	92%	64%	48%	36%
甲硫醇	90%	38%	16%	6%
乙硫醇	99%	34%	8%	2%
甲硫醚	78%	46%	31%	20%
二硫化碳	105%	86%	80%	58%

目标化合物	当天回收率	1 d 回收率	2 d 回收率	3 d 回收率
甲乙硫醚	65%	35%	27%	21%
噻吩	56%	27%	22%	18%
乙硫醚	45%	20%	18%	15%
二甲二硫	38%	18%	16%	16%

表 5-2 不同保存时间下特氟龙气袋（FEP）中目标化合物的回收率

目标化合物	当天回收率	1 d 回收率	2 d 回收率	3 d 回收率
硫化氢	103%	89%	75%	71%
羰基硫	100%	97%	81%	82%
甲硫醇	99%	90%	70%	63%
乙硫醇	100%	92%	72%	66%
甲硫醚	94%	88%	68%	62%
二硫化碳	102%	97%	79%	81%
甲乙硫醚	91%	86%	69%	63%
噻吩	88%	80%	64%	57%
乙硫醚	81%	77%	64%	58%
二甲二硫	78%	72%	59%	54%

表 5-3 不同保存时间下泰德拉气袋（PVF）中目标化合物的回收率

目标化合物	当天回收率	1 d 回收率	2 d 回收率	3 d 回收率
硫化氢	106%	92%	77%	70%
羰基硫	106%	101%	91%	89%
甲硫醇	104%	88%	71%	63%
乙硫醇	105%	90%	73%	65%
甲硫醚	97%	85%	70%	63%
二硫化碳	105%	97%	83%	85%
甲乙硫醚	92%	81%	68%	62%
噻吩	86%	75%	64%	57%
乙硫醚	93%	85%	72%	56%
二甲二硫	91%	80%	66%	48%

采样罐涂层技术分氧化铬钝化、氧化镍钝化、酸性钝化和硅烷化钝化，前三种涂层不适宜硫化氢和硫醇类化合物的测定，因此选择硅烷化处理的采样罐进行研究。选取仅内壁硅烷化采样罐和全部硅烷化采样罐各 3 个，配制成摩尔分数为 10.0 nmol/mol（羰基硫、二甲二硫、二硫化碳摩尔分数为 5.00 nmol/mol）的模拟空气样品，于不同保存时间（1 d、2 d、3 d 和 5 d）测定各目标化合物浓度，考察各目标化合物在不同惰性化程度采样罐中的保存效果，每次测定 2

次，取平均值。结果见表 5-4～表 5-5，10 种目标化合物在仅内壁硅烷化采样罐中存放 2 d 后有明显的衰减，尤其是乙硫醇，由于活性较高，回收率衰减超过 50%；各目标化合物在全部硅烷化采样罐中存放 1 d 后回收率在 91%～103%之间，5 d 后回收率仍在 80%～92%。可见，除采样容器材质外，阀体和密封圈材质等吸附作用也是样品中目标化合物回收率降低的原因。

表 5-4　不同保存时间下内壁硅烷化采样罐中目标化合物的回收率

目标化合物	1 d 回收率	2 d 回收率	3 d 回收率	5 d 回收率
硫化氢	95%	84%	66%	49%
羰基硫	90%	82%	88%	76%
甲硫醇	84%	102%	105%	72%
乙硫醇	97%	41%	29%	16%
甲硫醚	98%	90%	90%	75%
二硫化碳	99%	93%	102%	89%
甲乙硫醚	99%	90%	90%	77%
噻吩	102%	125%	129%	113%
乙硫醚	99%	87%	87%	80%
二甲二硫	95%	97%	92%	96%

表 5-5　不同保存时间下全部硅烷化采样罐中目标化合物的回收率

目标化合物	1 d 回收率	2 d 回收率	3 d 回收率	5 d 回收率
硫化氢	103%	98%	82%	80%
羰基硫	100%	101%	100%	96%
甲硫醇	94%	90%	90%	92%
乙硫醇	91%	95%	90%	92%
甲硫醚	99%	97%	97%	90%
二硫化碳	98%	98%	99%	92%
甲乙硫醚	98%	95%	95%	88%
噻吩	97%	97%	96%	89%
乙硫醚	97%	96%	93%	87%
二甲二硫	103%	98%	92%	90%

通过不同材质采样容器对目标化合物保存效果，同时考虑到含硫化合物活性高、易吸附的特点，环境空气和无组织排放监控点空气中含硫化合物浓度水平较低，本标准建议使用阀体和内壁均惰性化处理的采样罐作为采样容器。

5.5.2　样品的保存时间研究

5.5.2.1　标准使用气保存时间

将标准气体用氮气（5.3.4）分别稀释得到10.0 nmol/mol、2.00 nmol/mol高、低两个摩尔分数的标准使用气，保存于采样罐（5.4.1）中，分别在稀释完成后的不同保存时间测定标准使用气中10种含硫化合物的浓度变化情况。结果如图5-1～图5-2所示，高浓度的标准使用气在13 d内都很稳定，各目标化合物回收率在93%～107%。低浓度的标准使用气在2 d内可相对稳定保存，各目标化合物回收率为90%～101%，4 d后硫化氢、甲硫醇、乙硫醇回收率开始显著降低，7 d回收率下降了18%～36。说明低浓度下采用氮气为平衡气配制标准使用气时，含硫化合物尤其是硫化氢和硫醇类物质可稳定存在一段时间。考虑到采样罐气密性和惰性化差别，为确保标准使用气的准确度，建议低浓度标准使用气临用现配，最多保存2 d。因此本标准规定：标准使用气Ⅰ（10.0 nmol/mol）可保存7 d，标准使用气Ⅱ（2.00 nmol/mol）可保存2 d。

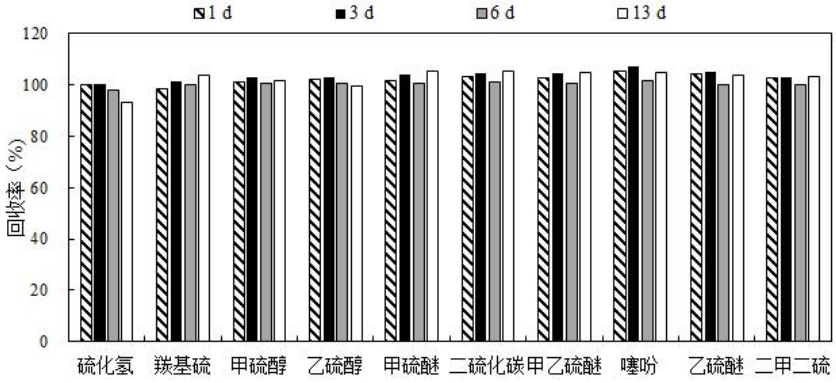


图 5-1　不同保存时间下采样罐中 10.0 nmol/mol 标准使用气（氮气本底）的回收率

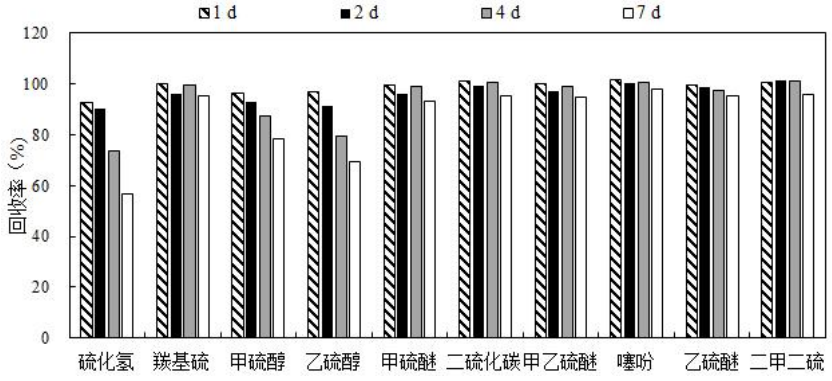


图 5-2　不同保存时间下采样罐中 2.00 nmol/mol 标准使用气（氮气本底）的回收率

5.5.2.2　净化空气加标样品保存时间

为考察实际样品保存时间，标准编制组研究了以净化空气为本底配制加标样品的保存时间，将标准气体用净化空气分别稀释得到10.0 nmol/mol、2.00 nmol/mol两个浓度的空气加标样品，

保存于采样罐（5.4.1）中，分别在稀释完成后的不同保存时间测定标准使用气中10种含硫化合物的浓度变化情况，结果如图5-3～图5-4所示。在所观测的时间内，高浓度的净化空气加标样品中各目标化合物在2 d内相对稳定，回收率在88%～101%，7 d后硫化氢、甲硫醇、乙硫醇回收率降为48%～65%，衰减较明显，其他目标化合物回收率在87%～96%。低浓度的净化空气加标样品中各目标化合物1 d后回收率在80%～101%，2 d后硫化氢、甲硫醇、乙硫醇回收率为58%～68%，5 d后硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率分别为60%、46%和29%，其他目标化合物回收率为80%～92%。实验结果表明，净化空气中硫化氢、甲硫醇、乙硫醇保存时间1 d为宜，其他目标化合物可保存7 d。

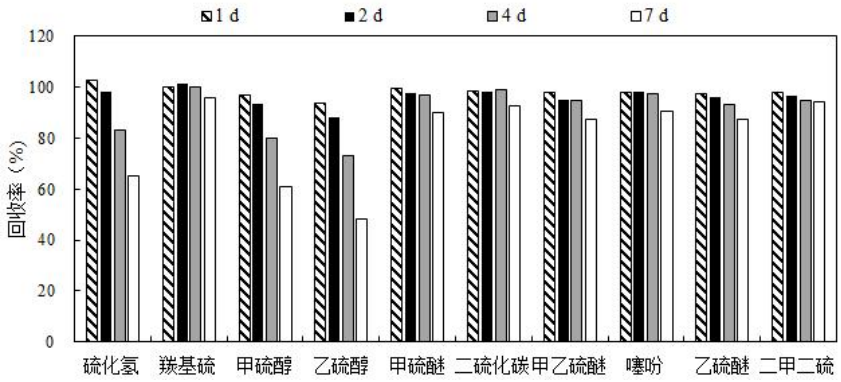


图 5-3　不同保存时间下采样罐中 10.0 nmol/mol 标准使用气（净化空气本底）的回收率

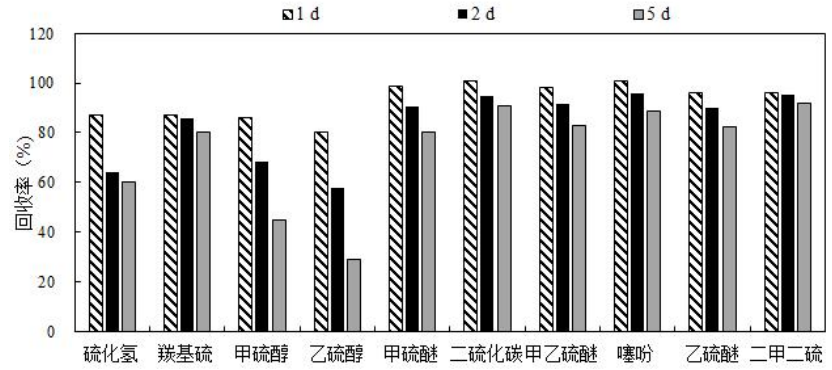


图 5-4　不同保存时间下采样罐中 2.00 nmol/mol 标准使用气（净化空气本底）的回收率

5.5.2.3　实际样品保存的实验研究

为考察实际样品保存时间对硫化物的影响，使用采样罐（5.4.1）采集环境空气（环境湿度32%）和无组织排放监控点（环境湿度 22%）的实际样品并进行加标，加标浓度分别为 5.00 nmol/mol 和 8.00 nmol/mol，测试不同保存时间下目标化合物浓度的衰减情况。结果见图 5-5 和图 5-6，环境空气实际加标样品中硫化氢、甲硫醇、乙硫醇在保存 3 d 后回收率分别降至 70%、75%、60%以下，其他目标化合物保存 6 d 回收率仍在 89%～99%。无组织排放监控点空气，硫化氢在保存 1 d 后回收率降至 53%，甲硫醇和乙硫醇在保存 1 d 后降至 53%和 35%，这三种组

分在 5 d 后均无检出，其他目标化合物在 7 d 后回收率在 91%～119%。说明对于高活性含硫化合物，无组织排放监控点空气比环境空气基质更为复杂，更易发生吸附、转化，且相对湿度对高活性含硫化合物的保存效果影响也较大，需结合相对湿度保存实验结果，确定实际样品中高活性含硫化合物的保存时间；但对其他 7 种含硫化合物，实际样品保存 7 d 仍有较好的回收率。

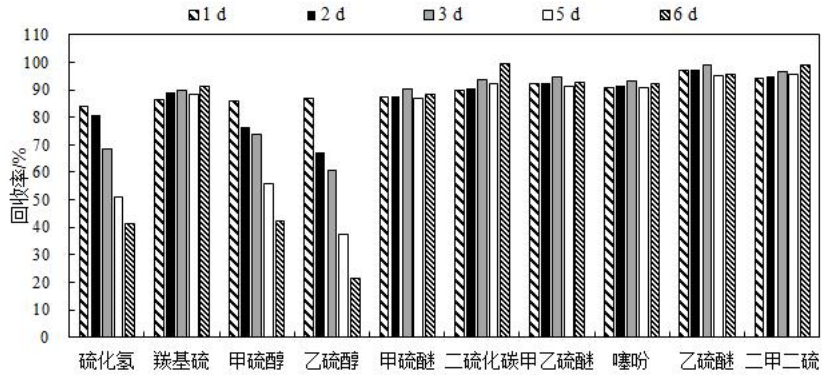


图 5-5　不同保存时间下环境空气实际样品中含硫化合物回收率

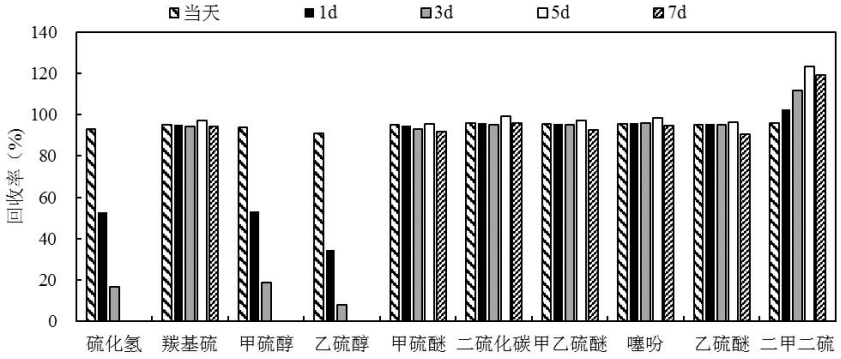


图 5-6　不同保存时间下无组织排放监控点空气监控点空气含硫化合物回收率

5.5.3　湿度对保存时间的影响

由于实际样品具有一定的湿度，因此需进一步考察不同湿度条件下，目标化合物浓度随保存时间的变化情况，以确定最佳的样品保存时间。以净化空气为基质，使用采样罐（5.4.1）配制相对湿度（*RH*）为 20%、40%、60%和 80%的模拟样品（羰基硫、二甲二硫、二硫化碳摩尔分数 2.50 nmol/mol，其余目标化合物摩尔分数为 5.00 nmol/mol），静置 40 min 混合均匀后，立即测定模拟样品中目标化合物的回收率，并在样品配制完成后的 1 d、2 d 和 3 d 后测定含硫化合物的浓度。配制后立即测定的结果显示：当相对湿度为 20%时，各目标化合物回收率为 97%～114%；随相对湿度升高，硫化氢回收率降低，在相对湿度 80%时，硫化氢回收率降至 80%，其他目标化合物回收率变化在 20%以内（图 5-7）。这说明由于样品中相对湿度的差异会使样品在预浓缩进样的脱水环节造成部分目标化合物（如硫化氢）损失，从而导致其回收率降低，因此当样品中相对湿度超过 80%，硫化氢的测定结果会显著低于实际结果。

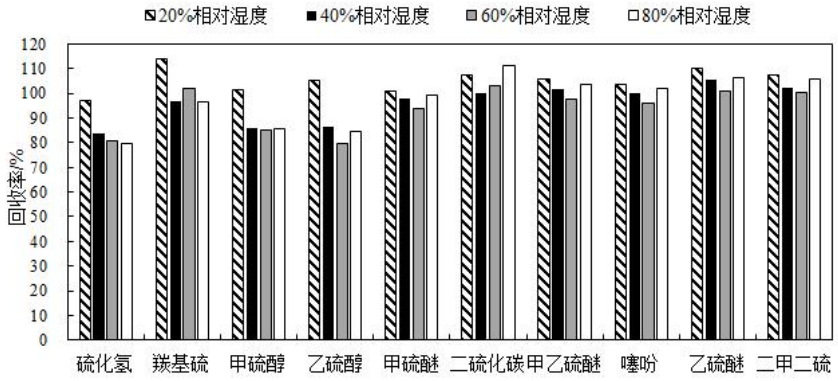


图 5-7　不同湿度条件下采样罐中含硫化合物的回收率

不同湿度样品中目标化合物随保留时间变化的结果如图5-8所示，样品中硫化氢、甲硫醇、乙硫醇保存稳定性受湿度影响较大。随相对湿度的增加，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇回收率下降速率增加。当相对湿度为20%时，存放3 d硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率分别为84%、64%和49%。相对湿度为40%时，存放3 d硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率降至61%、56%和37%。相对湿度为60%时，存放2 d硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率降至60%、66%和52%。相对湿度为80%时，存放1 d硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率分别为38%、40%和29%。其它目标化合物在相对湿度20%、40%、60%时存放3 d回收率变化均在±13%，相对湿度80%下存放3 d回收率变化在±39%。

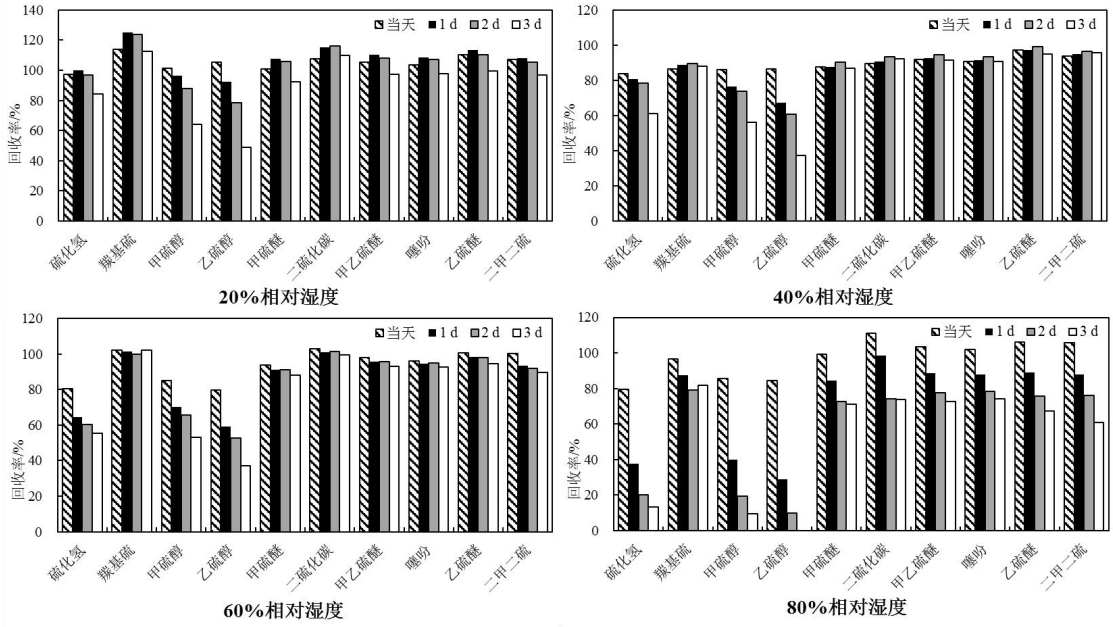


图 5-8　湿度对采样罐中目标化合物保存效果的影响

为了对比不同湿度条件下气袋保存效果，在采样容器选择实验（5.5.1）的基础上，选取特氟龙气袋（FEP）和泰德拉气袋（PVF），以净化空气为基质，配制相对湿度（*RH*）为 20%、40%、60%的模拟样品（羰基硫、二甲二硫、二硫化碳摩尔分数 5.00 nmol/mol，其余目标化合

物摩尔分数为 10.0 nmol/mol），在样品配制完成后的当天、8 h、16 h、1 d、2 d 和 3 d 后测定含硫化合物的浓度。测试结果显示：随相对湿度的增加，气袋中各目标化合物的回收率出现不同程度下降，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇受湿度影响最大。当相对湿度为 20%时，两种类型气袋中硫化氢、甲硫醇和乙硫醇当天测定的回收率迅速降低，在 36%～77%；当相对湿度在 40%和 60%，两种类型气袋中硫化氢、甲硫醇和乙硫醇当天测定的回收率均低于 10%。对于其他 7 种目标化合物，相对湿度为 20%时，在两种类型气袋中存放 1 d 回收率在 77%～92%；相对湿度为 40%时，在两种类型气袋中存放 1 d 回收率在 81%～96%；相对湿度为 60%时，在两种类型气袋中存放 1 d 回收率在 64%～94%（图 5-9）；不同湿度下存放 2 d 以上，7 种目标化合物回收率继续降低，并出现了低于 80%回收率。气袋加湿保存实验结果显示，湿度对于气袋中含硫化合物保存有较大影响，尤其是硫化氢、甲硫醇、乙硫醇，其他含硫化合物也只能在较短时间保存，且随湿度增大保存时效有不同程度缩短。

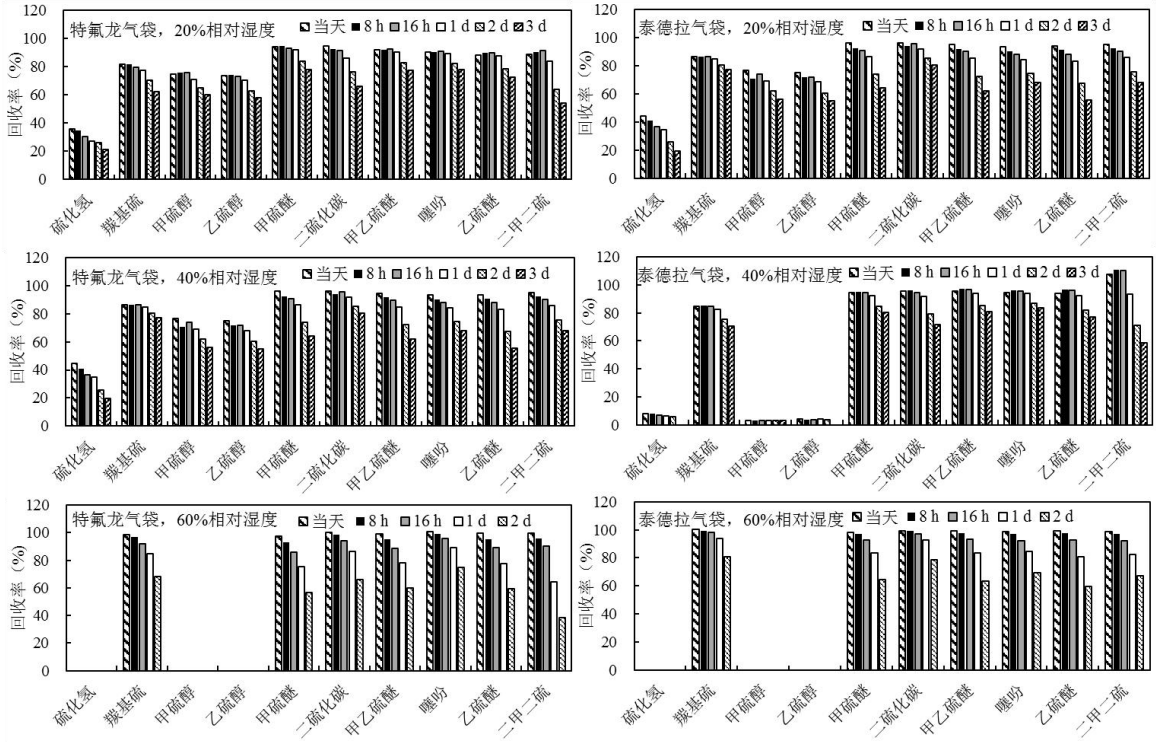


图 5-9　湿度对气袋中目标化合物保存效果的影响

不同湿度（20%、40%、60%）下采样罐和气袋的实验结果表明各目标化合物在采样罐中的保存效果均优于气袋。因此，本标准确定使用采样罐进行样品的采集和保存。同时，结合实际样品保存实验结果（5.5.4.3），本标准规定样品保存时间为：样品在常温下保存，采样后应尽快分析；当测定硫化氢、甲硫醇、乙硫醇时，应在 24 h 内完成测定，测定其他目标化合物时，可在 7 d 内完成测定。

5.5.4 采样容器的准备

5.5.4.1 采样罐清洗和准备

使用采样罐清洗装置（5.4.2）对采样罐（5.4.1）进行清洗，清洗过程可按采样罐清洗装置说明书进行。清洗温度为50 ℃～80 ℃，至少清洗3个循环，以降低罐体对含硫化合物的吸附。采样罐（5.4.1）清洁度抽查结果应满足5.10.1（1）要求。

采样罐（5.4.1）清洗后，将压力抽至真空（＜10 Pa），用密封帽密封，待用。清洗后的采样罐（5.4.1）应在30 d内使用，否则应重新清洗。

5.5.4.2 采样罐性能检查

在实际使用过程中，采样罐的气密性和惰性化程度对样品保存和分析影响较大，因此在采样前，应对采样罐性能进行检查，否则将对分析结果造成不可预估的影响。

（1）采样罐气密性检查

关于气密性检查，新修订的 US EPA TO15a-2019 规定，使用高质量的校准真空/压力表或传感器，检查样品罐真空/压力的变化不应超过 0.69 kPa/d（0.1 psi/d），每个罐子每 3 a 必须进行 1 次气密性检查。气密性检查包括两种，正压检查和负压检查，为保证方法适用性和一致性，本标准参考 HJ 759-2023 中的规定，将采样罐（5.4.1）抽真空（＜10 Pa）并静置数天后，罐内压力变化应≤0.7 kPa/d。否则需要查找漏气原因。考虑到含硫恶臭污染物对采样罐气密性要求较高和实际工作中的可操作性，本标准规定：每 10 个或每批次（少于 10 个样品/批）采样罐（5.4.1），应至少抽取 1 个检查气密性。每个采样罐（5.4.1）每年至少进行 1 次气密性检查。检查不合格的采样罐应查找漏气原因或更换采样罐采样。

（2）采样罐惰性化检查

关于罐内壁惰性检查，US EPA TO15a-2019规定，加湿40%～50%后，在罐内配制摩尔分数为0.10 nmol/mol～0.50 nmol/mol的挥发性有机物（VOCs）标准气体样品，间隔24 h后，VOCs浓度变化在±30%范围内视为合格，所有罐子不必同时检查，但每个罐子每3 a至少检查1次。考虑到本标准的目标化合物中硫化氢、甲硫醇和乙硫醇活性较高，低浓度极不稳定，对惰性化检查做以下规定：使用气体稀释装置（5.4.3），用氮气（5.3.4）将标准气体（5.3.1）稀释至羰基硫、二甲二硫、二硫化碳摩尔分数为2.50 nmol/mol，其余目标化合物摩尔分数为5 nmol/mol，放置至少24 h后检测，测定结果的相对误差应在±30%以内。否则需重新清洗后重复上述惰性化检查，若仍不合格应更换采样罐。考虑到实际工作中的可操作性，本标准规定：每20个或每批次（少于20个样品/批）采样罐（5.4.1），应至少抽取1个检查罐体惰性。每个采样罐（5.4.1）每3 a至少进行1次罐惰性化检查。

5.5.5 样品的采集方式

5.5.5.1 样品采集时间

样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样 2 种方式。恒定流量采样时间是按照采样计划执

行的，而瞬时采样时间在 US EPA TO-15 方法中提到一般为 10 s～30 s。考虑样品的代表性，在参考 US EPA TO-15 方法和标准 HJ 759-2023 中相关内容的基础上作出规定：瞬时采样时间约 30 s～60 s 为宜。

5.5.5.2 采样流量

针对恒流采样，采样流速是通过流量控制器实现在规定时间内以某一恒定流速采集样品。参照 US EPA TO-15 方法，给出流量计算公式，并参照 US EPA TO15a-2019，提供不同规格采样罐基于不同采样时间下的采样流量参考值。流量计算公式如（1），不同恒定流量对应的采样时间如表 5-6。

$$F = \frac{P_c}{P_a} \times \frac{1000 \times V}{T \times 60} \quad (1)$$

式中：F——采样流量，ml/min；

P_c——采样后采样罐内绝对压力，85 kPa；

P_a——标准状态下大气压，101.3 kPa；

V——采样罐容积，L；

T——采样时间，h；

1000——L 转换成 ml 的单位换算系数；

60——h 转换成 min 的单位换算系数。

表 5-6 不同规格采样罐基于采样时间的采样流速（ml/min）

采样罐规格	采样时间			
	1 h	8 h	12 h	24 h
3 L	39.5～44.9	4.9～5.6	3.3～3.7	1.6～1.9
6 L	78.9～89.5	9.9～11.2	6.6～7.5	3.3～3.7

综上所述，本标准对样品采集规定如下：

环境空气和无组织排放监控点空气的点位布设和采样应符合 GB 14554、HJ 905、HJ 194 和 HJ/T 55 中的相关规定执行。样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样 2 种方式。采样前应检查和记录采样罐（5.4.1）压力。

瞬时采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（5.4.1）带至采样点，安装过滤器（5.4.9）后，打开采样罐（5.4.1）阀门，开始采样。约30 s～60 s后，待罐内压力与采样点大气压一致，完成采样，关闭阀门，用密封帽密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐（5.4.1）压力等参数。

恒定流量采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（5.4.1）带至采样点，安装流量控制器（5.4.8）和过滤器（5.4.9）后，打开采样罐（5.4.1）阀门，开始恒流采样并计时。在设定的恒定流量所

对应的采样时间达到后，关闭阀门，用密封帽密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐（5.4.1）压力等参数。

注：也可使用自动采样器采样，自动采样器应具备颗粒物过滤、流量控制、压力测试和流量校准等功能，相关技术要求不低于5.4.8～5.4.11对应装置的要求，可提前预设采样模式和采样启停时间。

5.5.6 样品处理方式研究

5.5.6.1 加热方式

为研究样品加热方式对含硫化合物测定效果的影响，以净化空气为基质，配制目标化合物摩尔分数为 5.00 nmol/mol 相对湿度为 40%和 60%的模拟样品（羰基硫、甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.50 nmol/mol），保存一定时间后，其中一组模拟样品放到烘箱中加热 1 h（温度设置为 60 ℃），取出后立即上机测定。结果如图 5-10 所示，与常温保存相比，加热处理对样品中硫化氢、甲硫醇和乙硫醇保存并无明显改善。

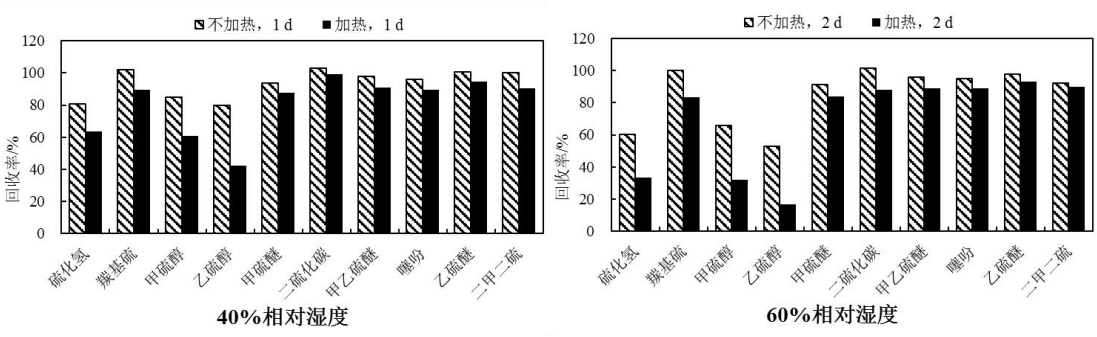


图 5-10 常温和加热保存下模拟空气样品中目标化合物的回收率

采集 1 罐环境空气（环境湿度 30%）样品，用标准使用气进行加标，加标浓度为 5.00 nmol/mol（羰基硫、甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.50 nmol/mol），分别于采样后当天、1 d、2 d、3 d、4 d 和 5 d 天测定样品中各目标化合物浓度。每次分析前，将样品放于烘箱中 60 ℃加热 1 h，取出后立即上机分析。结果见图 5-11，样品存放 3 d，硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率降低了 39%～63%，与 5.5.2.3 环境空气实际样品常温保存结果（图 5-5）相比，进样分析前将样品 60 ℃加热 1 h 的方式无明显差异。

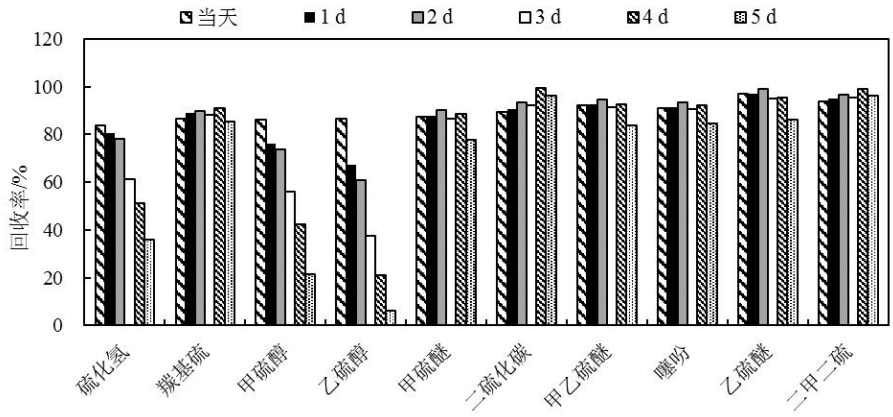


图 5-11　加热保存时不同保存时间下实际样品中目标化合物的回收率

5.5.6.2　加压方式

为研究样品加压方式对含硫化合物测定效果的影响，以净化空气为基质，配制相对湿度为60%和 80%的模拟样品（羰基硫、甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.50 nmol/mol，其余目标化合物为 5.00 nmol/mol），压力为 14 psi。模拟样品配制后立即用气体稀释装置向采样罐中分别充入氮气至 28 psi（加压 2 倍）和 35 psi（加压 2.5 倍），考察加压对样品中目标化合物保存的影响。结果见图 5-12，加压条件下目标化合物在配制当天和存放 1 d 后，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇的加标回收率与常压保存相比并无明显改善。与常压保存相比，加压条件下硫化氢、甲硫醇、乙硫醇的加标回收率更低。相对湿度为 60%和 80%时加压存放 1 d 硫化氢、甲硫醇、乙硫醇回收率降幅分别在 3%～31%和 8%～38%。

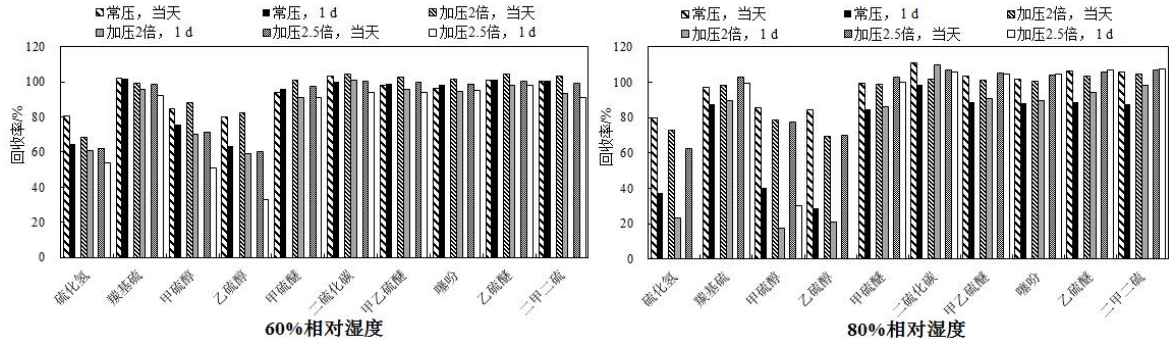


图 5-12　常压和加压条件下模拟空气中目标化合物的回收率

5.5.6.3　微负压采样

为研究微负压采样对含硫化合物测定效果的影响，采集环境空气样品（相对湿度为 57%），用气体稀释装置进行加标（羰基硫、甲硫醇、乙硫醇为 2.50 nmol/mol，其余目标物为 5.00 nmol/mol），使加标后采样罐内绝对压力为 12.4 psi（大气压为 14.5 psi）。考察微负压下，样品中各目标化合物的回收率。结果见图 5-13，微负压状态下，2 d 后目标化合物回收率与常压保存基本无明显差别，硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率分别为 62%、54%和 32%。3 d 后微负压状

态下目标化合物回收率略低于常压。

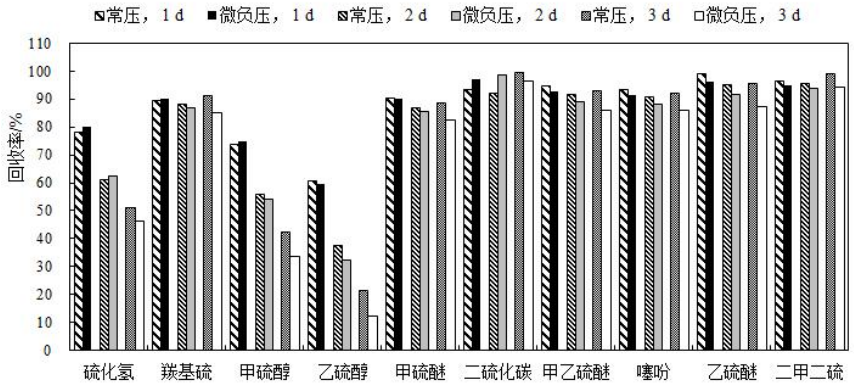


图 5-13　环境空气常压采样与微负压采样时目标化合物的回收率

由此可见，加热、加压保存和微负压采样均无法改善样品中目标化合物的保存情况。

5.5.7　空白样品

5.5.7.1　GC-FPD仪器的基线和系统空白

FPD 是一种对含磷、含硫化合物有高选择型、高灵敏度的气相色谱检测器，测定含磷化合物和含硫化合物分别使用磷滤光片和硫滤光片。含硫化合物的 FPD 测定原理是试样中的含硫化合物在富氢火焰中燃烧产生激发态 S_2，其在回到基态时发射出波长为 394 nm 的特征光谱。光电倍增管将光信号转换成电信号，经微电流放大记录下来。此类检测器的灵敏度可达几十到几百库仑/克，对硫的最小检测量可达 10^{-11} g/s，其对硫的响应值是普通碳氢化合物的一百多倍。同时，这种检测器对有机硫与碳氢化合物的响应值之比可达 10^4，可排除大量溶剂峰及烃类的干扰，非常有利于痕量硫的分析。由于 FPD 检测器具备上述的高灵敏性和高选择性，使得其对系统的要求很高，即整个系统中不能含有任何含硫的基体物质，仪器点火后的基线值可反映整个测定系统的背景值，基线越低，说明系统背景值越低，仪器的灵敏度就越高。因此在方法建立初期，很重要的一部分工作就是系统的降噪处理。

由于 Nutech 8900-GC-FPD 测定系统在安装初期的基线响应值在 800 左右，不能满足硫化物测试要求，因此开展了一系列的仪器改造，如将氢气发生器内部含硫的橡胶垫全部更换为不含硫的硅胶垫，减压表改为二级不锈钢减压表，所有气路密封垫全部更换为不含硫的密封垫，通过以上操作使系统基线响应降至 380 左右（图 5-14）。随后，通过调节氢气和空气的流量比值将基线响应降至 99 左右（图 5-15），仪器状态在使用半年后趋于稳定，基线响应最好状态可降至 60 左右（图 5-19）。

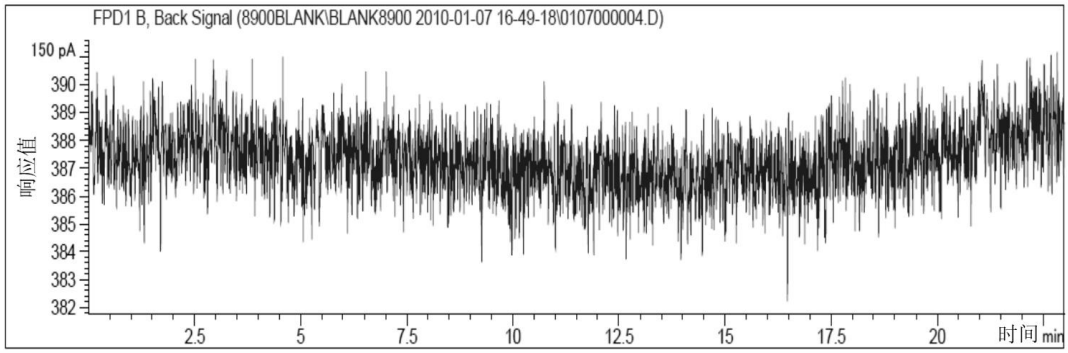


图 5-14　仪器改造初期的仪器基线

5.5.7.2　空白样品分析

空白分析包括仪器空白和进样系统空白。空白的测定通过零进样或以氮气作为样品分析，以检查仪器系统内部是否吸附或是污染状况。仪器空白（零进样）是非常干净的，如图 5-15 所示。

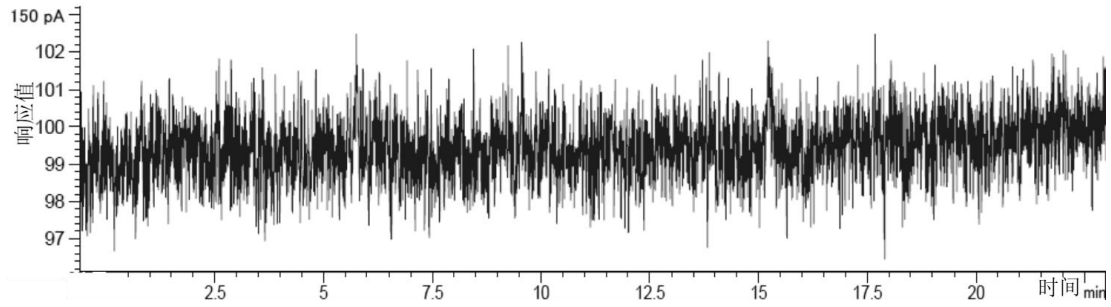


图 5-15　仪器空白

在系统安装初期，进样系统空白中含有 3 个杂质峰，如图 5-16。这些杂质峰在 MS 上是检测不到，且仪器公司出厂前曾用 MS 做过检测，认为进样系统是干净的。经过多方排查和试验，与气体预浓缩仪器公司的多次探讨后，对仪器内部的部分阀体和管路的材料进行了改进，最终消除了进样系统中的干扰峰。如图 5-17 所示。

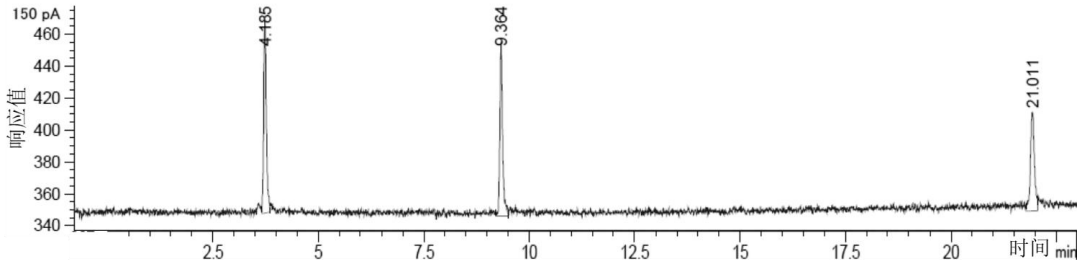


图 5-16　改造前进样系统的空白中含有三个杂质峰

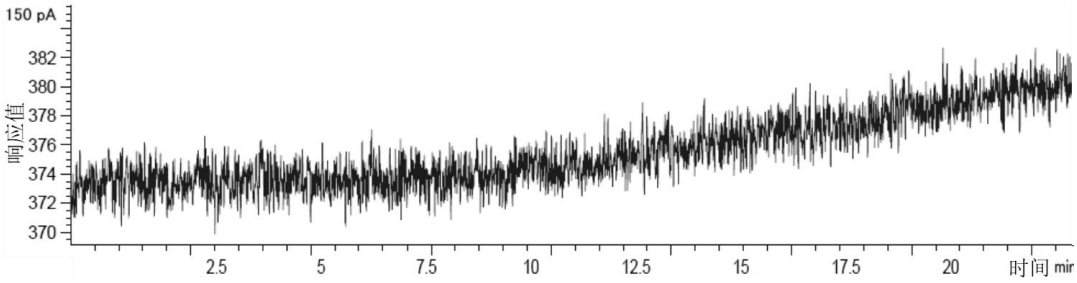


图 5-17　仪器改造后的系统进样空白

由于硫化物较强的吸附性，在分析过高浓度样品后，需要考察其在整个系统的残留。经改造后，整个系统基本上无残留。但仪器使用一段时间后，空白中可能会有较小的残留，如二硫化碳（7.487 min）和羰基硫（3.486 min），如图 5-18 所示，此时可将气体预浓缩仪的冷阱 1 和冷阱 2 的温度升至 200 ℃烘烤 12 h 以去除冷阱中的残留，烘烤后的进样系统空白如图 5-19 所示。

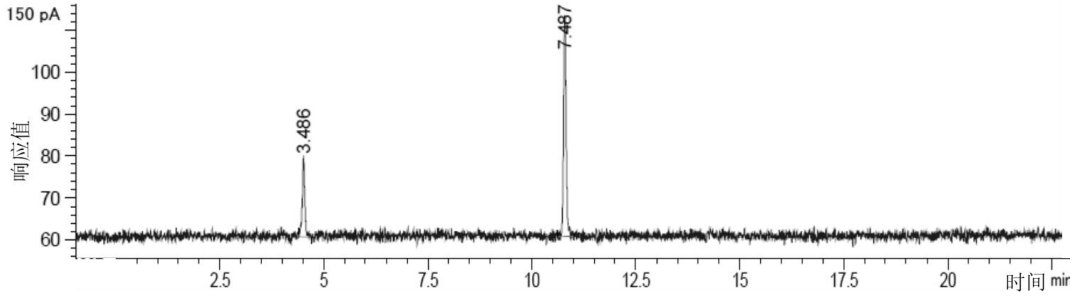


图 5-18　系统运行 4 个月后空白中的残留情况

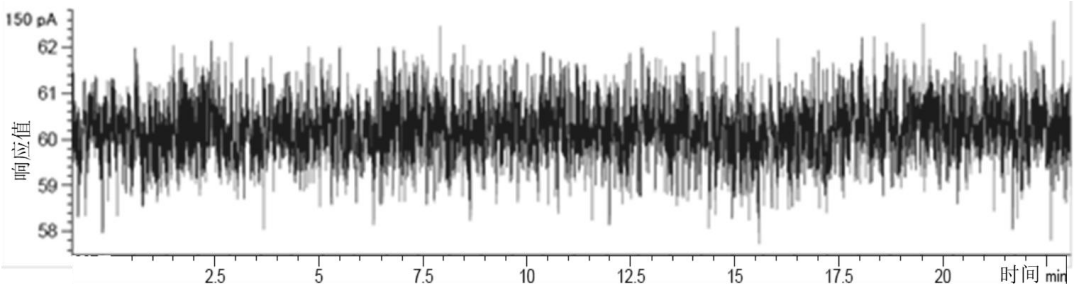


图 5-19　烘烤后的进样系统空白

5.6　分析方法研究

5.6.1　预浓缩仪条件研究

气体预浓缩仪主要通过低温、选择性吸附剂、低温与吸附剂结合等技术或原理，实现对 CO_2、水汽、惰性气体的去除和含硫化合物的富集和聚焦进样。根据浓缩仪除水和去除杂质气体的原理可分为液氮制冷型和非液氮制冷型两大类。

5.6.1.1 液氮制冷前处理设备

气体预浓缩仪是通过三级冷阱低温冷冻浓缩富集挥发性的含硫恶臭类物质，在此过程中除去样品中大量的 CO_2、水汽和惰性气体，然后经过加热解吸进入气相色谱分离进行检测。目前市面上气体预冷浓缩装置主要有两种工作模式：（1）CTD 模式：第一、二级冷阱同时引入液氮、同时低温捕集目标化合物，再通过升温过程完成化合物转移；（2）MTP 模式：第一级冷阱先引入液氮低温捕集化合物，再通过升温转移给第二级冷阱。二种模式达到效果基本一致。本编制说明中气体预冷浓缩装置给出的是 CTD 模式条件。

（1）冷阱 1（M1）除水温度

冷阱1（M1）为空管，主要用于除去样品中大量的常规气体（如CO_2）和水汽。不同M1温度结果如图5-20所示，随M1温度变化，目标化合物的质量浓度波动不大，变化幅度在4%以内。结合液氮实际控温情况，M1的除水温度选择—40℃。

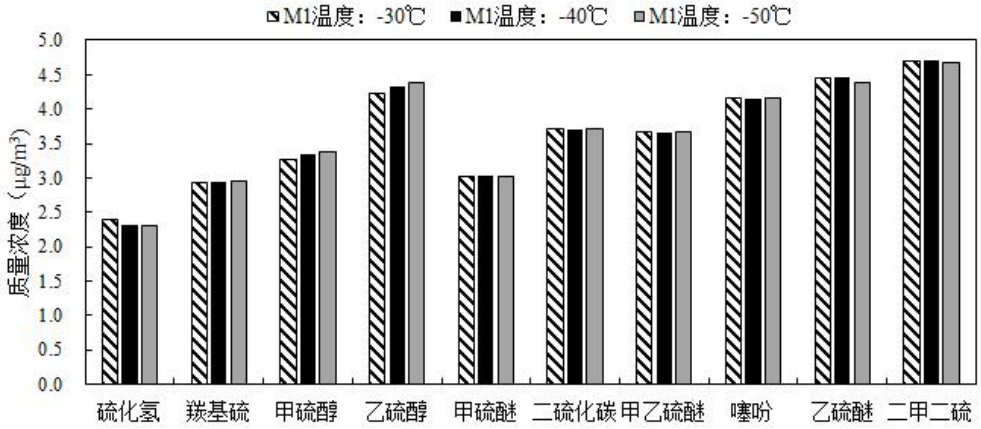


图 5-20 冷阱 1（M1）除水温度选择

（2）冷阱 2（M2）捕集温度

当加热解吸 M1 时，解吸温度一般设定为 10 ℃，此时水汽呈液态保留在 M1 中，目标化合物和少量 CO_2 被转移至 M2 中，M2 内部填充吸附剂，对含硫有机化合物的捕集起决定性作用。从图 5-21 可以看出，随着 M2 温度的升高，目标化合物质量浓度变化波动较小，变化幅度在 4%以内，结合实际控温情况，M2 的捕集温度选择—80 ℃。

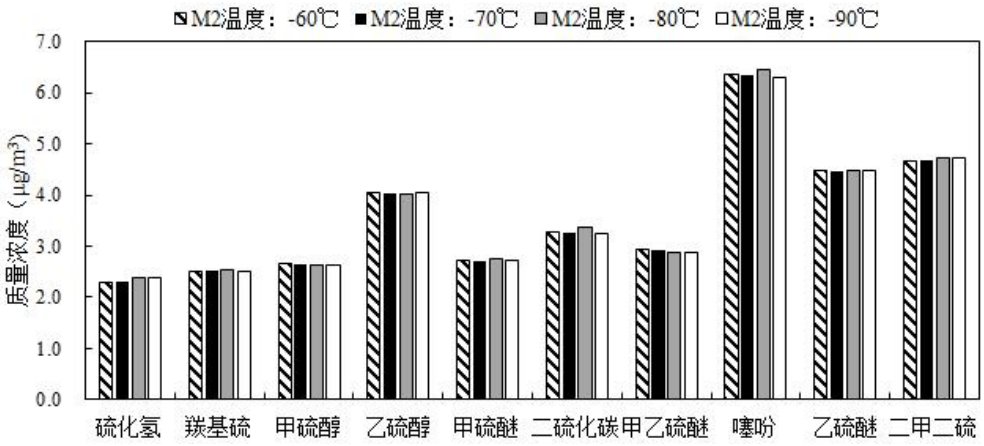


图 5-21　冷阱（M2）捕集温度选择

（3）冷阱 3（M3）捕集温度

当样品从 M2 中以较高温度解吸后，被转移至 M3 进行冷聚焦。M3 为空管，主要通过低温冷冻将目标化合物聚焦，然后通过气加热使目标化合物以闪蒸的方式进入气相色谱仪分析。M3 温度在—160 ℃～—190 ℃条件下，各目标化合物的质量浓度变化不大（图 5-22），说明温度在此范围内均能保证目标化合物被冷聚焦，结合实际控温情况，M3 捕集温度选择—180 ℃。

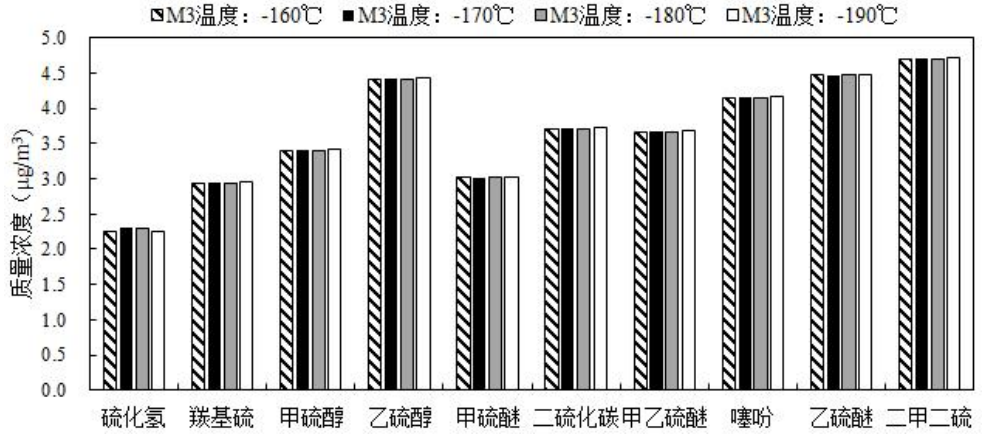


图 5-22　冷阱（M3）温度选择

（4）M1 至 M2 转移体积

为确保待测样品能全部由 M1 转移至 M2 且穿透 M2，需要设置合适的 M1 至 M2 的转移体积，考察不同转移体积对目标化合物的影响。由图 5-23 可以看出，M1 至 M2 转移体积由 40 ml 升至 50 ml 时，目标化合物的质量浓度均有小幅升高；当转移体积继续增加至 70 ml，二硫化碳质量浓度略有下降，其他目标化合物浓度变化不大，因此选择 M1 至 M2 的转移体积为 50 ml。

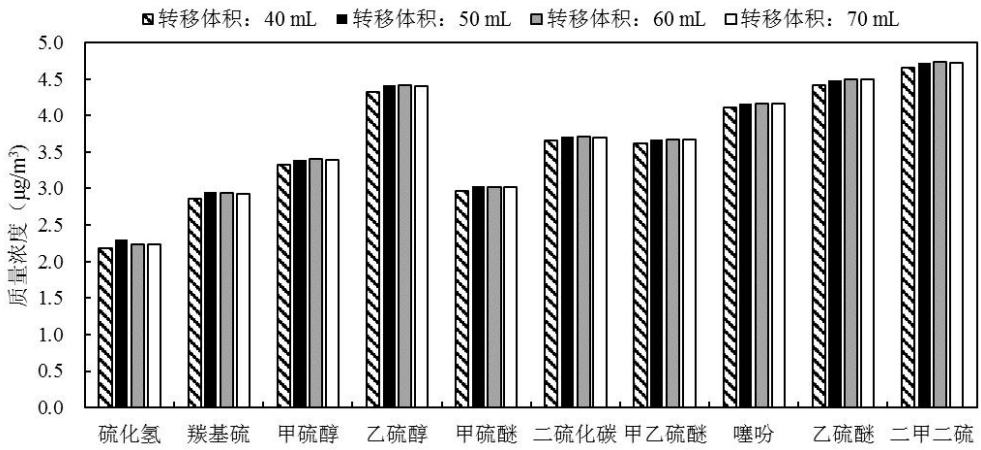


图 5-23　M1 至 M2 转移体积选择

（5）M3 冷聚焦时间

M3 冷聚焦时间即目标化合物从 M2 向 M3 的转移时间，当转移时间过短，目标化合物可能会转移不完全；当转移时间过长，目标化合物可能穿透 M3 损失，因此需要考察不同 M3 冷聚焦时间对目标化合物的影响，确定合适的 M3 冷聚焦时间。从图 5-24 中可以看出，当 M3 冷聚焦时间为 1 min 时，目标化合物质量浓度最低，说明 M3 中的目标化合物未完全转移。随着冷聚焦时间的延长，目标化合物质量浓度明显升高，当冷聚焦时间达到 3 min，硫化氢响应有小幅下降，表明聚焦时间过长，出现穿透现象，因此冷聚焦时间选择 2 min。

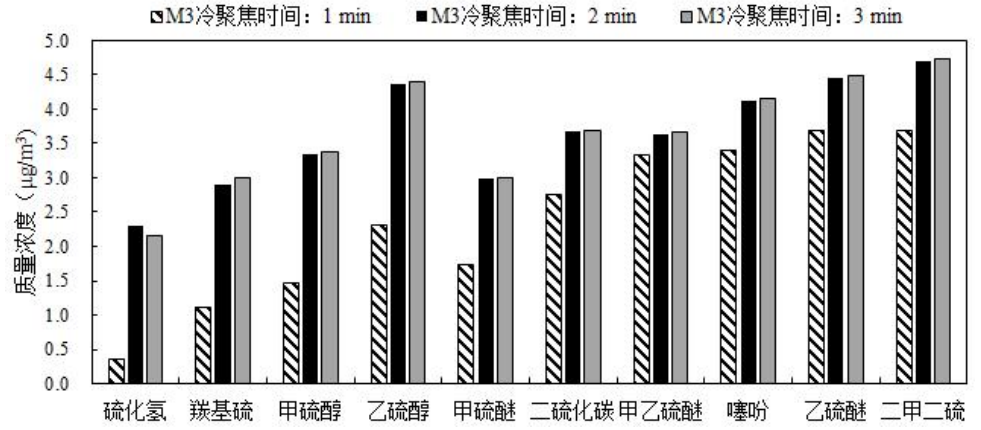


图 5-24　M3 冷聚焦时间选择

经条件优化，液氮制冷预浓缩仪条件参数设定如下：

表 5-7　液氮制冷预浓缩仪方法参数设定值

温度设定					
事件	冷阱 1	冷阱 2	冷阱 3	恒温部件	
捕集温度（℃）	—40	—80	—180	多位阀（℃）	80
预加热（℃）	10	—60	80	GC 转移管路（℃）	100

解吸温度（℃）	10	150	80	样品转移管路（℃）	80
烘烤温度（℃）	130	190	220		
加热反吹（℃）	/	220	/		
流量和体积				事件时间	
介质	吹扫时间（s）	流速（ml/min）	体积（ml）	冷阱 1 解吸（s）	240
标气	10	100	50-500	GC 进样（s）	180
样品	10	100	50-400	冷阱 2 加热反吹（s）	120
冷阱 1 解吸	240	10	40	温度平衡时间（s）	10
冲洗	30	60	30	GC 等待时间（min）	30
吹扫	30	60	30		

本标准规定液氮制冷型浓缩仪参考条件为：

样品进样流速：60 ml/min；多位阀温度：80 ℃；传输线温度：100 ℃。

一级冷阱：除水温度：—40 ℃；解吸温度：10 ℃；转移体积：50 ml；烘烤温度：130℃；烘烤时间：10 min。

二级冷阱：捕集温度：—80 ℃；转移预热温度：—60 ℃；捕集流速：60 ml/min；解吸温度：150 ℃；烘烤温度：190 ℃；烘烤时间：10 min。

三级冷阱：捕集温度：—180 ℃；解吸时间：2 min；解吸温度：80 ℃；进样时间：2 min；烘烤温度：80 ℃；烘烤时间：5 min。

5.6.1.2 电制冷前处理设备

本标准对电制冷前处理装置的实验条件进行了研究。电子制冷前处理设备是通过电子制冷的方式与针对硫化物专用的冷阱配合浓缩富集挥发性的含硫恶臭类物质。在样品气进入聚焦冷阱前需同时安装水汽管理模块，除去样品中大量水汽；在目标化合物由冷阱解吸至气相色谱前，利用载气对聚焦冷阱进行预吹扫从而实现去除 O_2、CO_2 及惰性气体的目的。而后聚焦冷阱经过快速加热解吸将目标化合物转移进入气相色谱仪分离、检测。由于聚焦冷阱内吸附剂配比及组成不同，对目标化合物，尤其含硫化合物的富集效果会产生影响，因此需对冷阱吸附剂组成进行选择。同时，由于含硫化合物对温度和湿度的敏感性，需要对聚焦冷阱温度、解吸温度、解吸时间和流路温度等参数条件进行优化。

（1）聚焦冷阱吸附剂的选择

目前，常见的针对硫化物的吸附剂主要有硅胶和石墨化炭黑组合、Tenax和碳分子筛组合，通常根据目标化合物不同，选择有针对性的组合式吸附剂。其中，硅胶和石墨化炭黑组合冷阱对硫化氢的吸附效果较好，更适宜硫化氢含量较低的样品。与硅胶和石墨化炭黑组合冷阱比较，Tenax和碳分子筛组合冷阱对硫化氢的吸附效果要低15倍左右，但对其他化合物吸附效果相当，更适合目标化合物中不含或含较高浓度硫化氢的样品的测试需要，见图5-25。由于本标准研究的目标化合物中含有硫化氢，因此选择硅胶和石墨化炭黑组合冷阱作为该方法的冷阱填料组合。

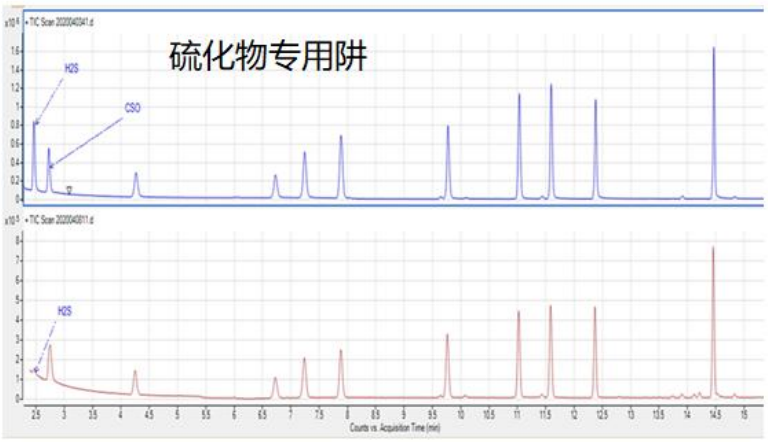


图 5-25　聚焦冷阱的选择

（2）聚焦冷阱温度

确定冷阱填料类型后，在其他参数不变的情况下，只改变聚焦冷阱的温度，考察不同冷阱温度对目标化合物吸附效率的影响。选择的标准样品摩尔分数为 5.00 nmol/mol，进样体积为 200 ml，以—30 ℃为参比，比较不同聚焦冷阱温度下目标化合物的回收率。结果显示，冷阱温度对硫化氢和羰基硫的影响尤为明显，冷阱温度为 0℃时，硫化氢和羰基硫回收率分别下降 22%和 78%，其他目标化合物回收率变化均在 13%以内（图 5-26）。因此，为保证所有目标化合物均有较好的富集，冷阱温度确定为—30 ℃。

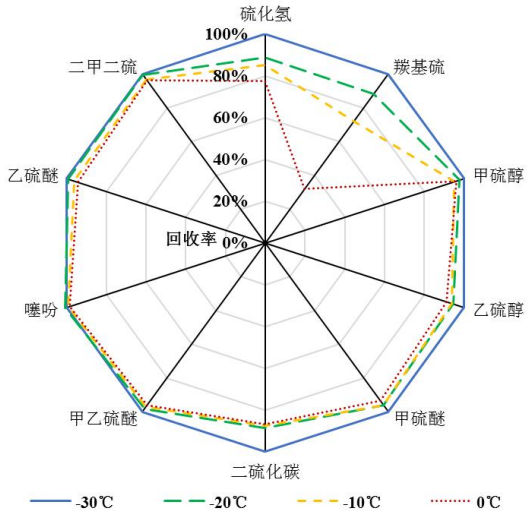


图 5-26　聚焦温度的选择

（3）冷阱解吸温度

冷阱解吸温度既要保证被吸附的目标化合物能快速有效解吸，同时要考虑温度对吸附剂寿命的影响，分别设置冷阱解吸温度为 250 ℃、280 ℃和 300 ℃进行测试。以 280 ℃为参比，解吸温度在 250 ℃和 300 ℃时，羰基硫的回收率均下降超 18%（图 5-27）；在 250 ℃、280 ℃

和 300 ℃解吸温度下，其他目标化合物的回收率变化不大，波动均在 10%以内，因此解吸温度选择 280 ℃。

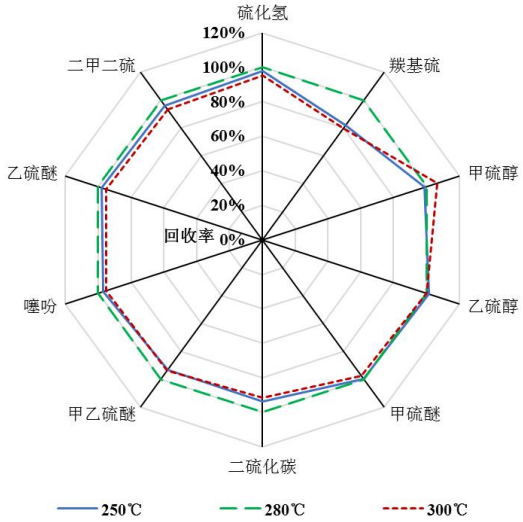


图 5-27　解吸温度的选择

（4）冷阱解吸时间

由于聚焦冷阱的体积小（约 100 μl）、升温速率快（100 ℃/s），冷阱中吸附的目标化合物在冷阱解吸时会迅速转移至色谱柱中，需要对冷阱的解吸时间进行优化。结果显示，以 1 min 解析时间为参比，随着解吸时间的增加，羰基硫的回收率下降明显，但甲硫醇和乙硫醇有回收率增加的趋势（图 5-28）。这说明解析时间过短，部分目标化合物（如甲硫醇和乙硫醇）未解析完全；解析时间过长，羰基硫发生穿透。此外，考虑冷阱长时间持续高温还会影响到色谱基线噪音，因此，冷阱解吸时间选择 3 min。

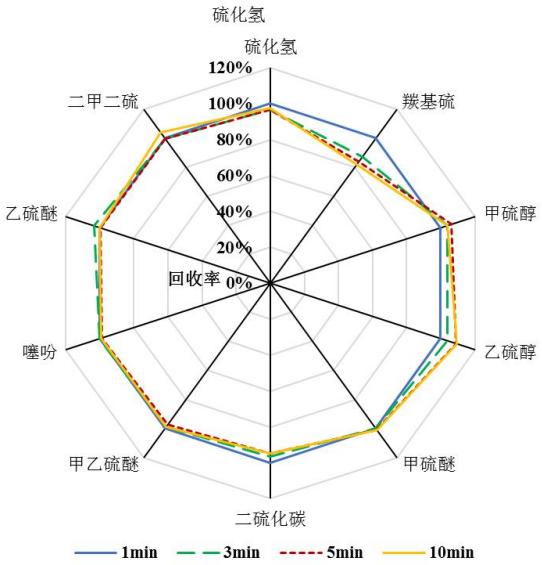


图 5-28　解吸

（5）流路温度

考虑到硫化物属于热敏感化合物，为验证浓度为 5.00 nmol/mol，进样体积为 200 ml 的标 5-29 所示，以 80 ℃为参比，随流路温度升高，硫化氢尤为明显，150 ℃时回收率降低了 25%，流路温度选择 80 ℃。

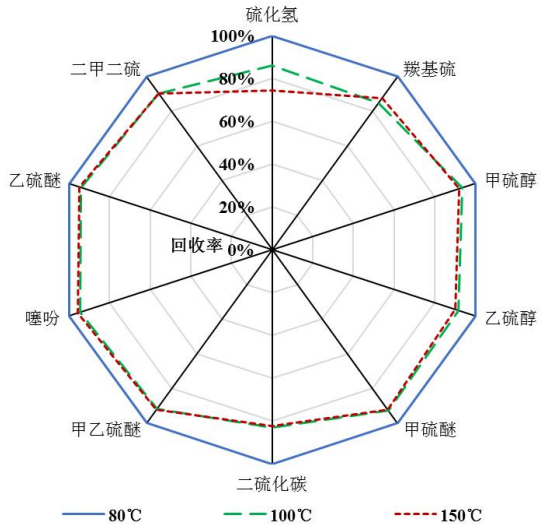


图 5-29　流路温度的选择

经过条件实验，确定电制冷前处理条件参数如表 5-8 所示。

表 5-8　电制冷预浓缩仪方法参数设定值

温度与流量设定				
事件	除水冷阱	聚焦冷阱	恒温部件	
温度（℃）	—30	—30	高温阀（℃）	80
冷阱吹扫时间（min）	/	1	样品传输线（℃）	80
冷阱吹扫流量（ml/min）	100	50	样品转移管路（℃）	80
解吸时间（min）	/	3	聚焦冷阱升温速率（℃/s）	100
解吸温度（℃）	300	280	分流比	2:1
采样前吹扫			采样后载气或加湿气吹扫	
介质	吹扫时间（min）	流速（ml/min）	吹扫时间（min）	流速（ml/min）
标气	3	40	5	50
样品	3	40	5	50

本标准规定电制冷型浓缩仪参考条件如下：

样品进样流速：50 ml/min；内标进样流速：50 ml/min；多位阀温度：80 ℃；样品传输线温度：80 ℃。

除水冷阱：捕集温度：—30 ℃；烘烤温度：300 ℃；

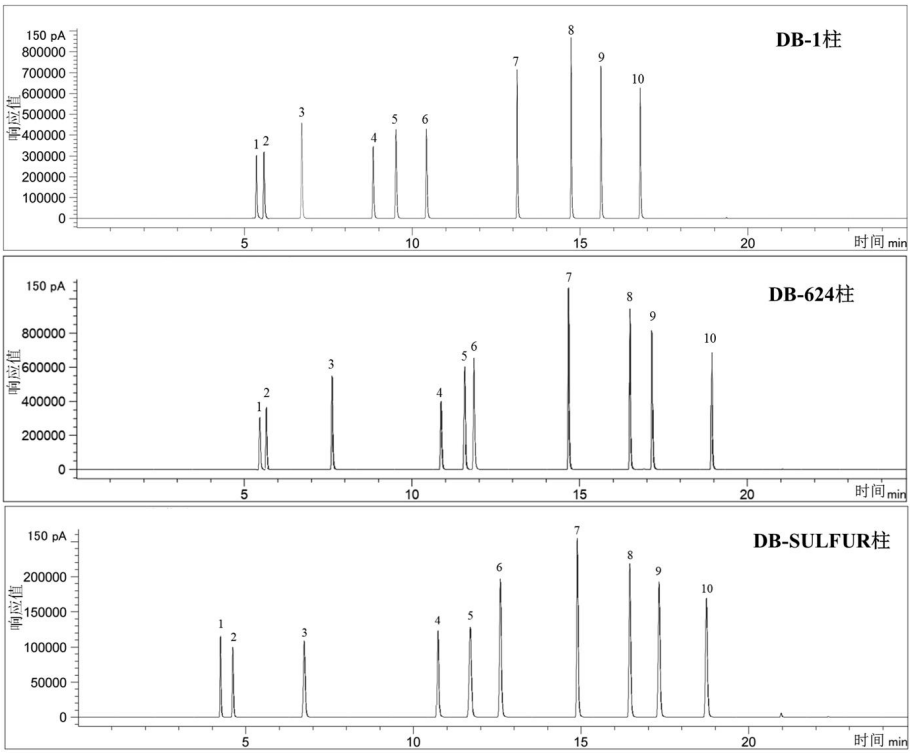
聚焦冷阱：捕集温度：—30 ℃；解吸温度：280 ℃；升温速率：100 ℃/s，解吸时间：3 min。

5.6.2　色谱条件的选择

5.6.2.1　色谱柱的选择

使用非极性毛细管色谱柱 DB-1（柱长为 60 m、内径为 0.25 mm，膜厚 1.0 μm，固定液为 100%聚二甲基聚硅氧烷）、中等极性色谱柱 DB-624（柱长为 60 m、内径为 0.25 mm，膜厚 1.4

μm，固定液为 6%氰丙基苯基和 94%二甲基聚硅氧烷）和硫化物专用色谱柱 DB-SULFUR（柱长为 40 m、内径为 0.32 mm，膜厚 3.0 μm，固定相为去活化处理的 100%聚二甲基硅氧烷）用于 10 种含硫化合物的分析。结果显示，10 种含硫化合物在三种色谱柱上均有良好的分离度和选择性（见图 5-30），考虑到方法的普适性，更推荐使用 DB-1、DB-624 或其等效毛细管色谱柱。



1——硫化氢、2——羰基硫、3——甲硫醇、4——乙硫醇、5——甲硫醚、6——二硫化碳、7——甲乙硫醚、8——噻吩、9——乙硫醚、10——二甲二硫

图 5-30　10 种含硫化合物在 DB-1 柱、DB-624 柱和 DB-SULFUR 柱的色谱图

5.6.2.2　分析条件

气相色谱参考条件参数设定如下：

表 5-9　GC-FPD 方法参数

项目	方法参数
升温程序	35 ℃保持 10 min，以 20 ℃/min 升温至 120 ℃，保持 4 min，以 25 ℃/min 升温至 22 0 ℃，保持 2.5 min。
程序运行时间	24.75 min
载气（氮气）流速	恒流模式，1.2 ml/min，
检测器温度	220 ℃
燃烧气氢气	50 ml/min

项目	方法参数
助燃气空气	60 ml/min
尾吹气流量	20 ml/min

GC-FPD测定条件：进样口温度：140 ℃；柱流量1.2 ml/min；程序升温：35 ℃保持10 min，以20 ℃/min升温至120 ℃，保持4 min，以25 ℃/min升温至220 ℃，保持2.5 min；检测器温度220 ℃；燃烧气流量50 ml/min，助燃气流量60 ml/min。

5.6.3 校准曲线绘制

使用同一浓度的标准使用气、不同取样体积绘制标准曲线时，容易隐藏因标准使用气配制及保存过程的差错造成定量不准的问题。因此，本标准采用高、低两个浓度的标准使用气建立覆盖低、中、高浓度范围的校准曲线，以满足不同浓度的样品测定。具体做法：分别抽取 400 ml、200 ml、100 ml 标准使用气Ⅰ和 200 ml、100 ml、50 ml 标准使用气Ⅱ，配制校准系列（校准曲线浓度以 400 ml 进样体积计，此为参考浓度，可根据实际样品情况作相应调整）。按照仪器参考条件，依次从高浓度到低浓度进行测定。在本标准规定的浓度范围内，含硫化合物摩尔分数对数与其色谱峰面积对数成正比。以目标化合物摩尔分数（nmol/mol）的对数为横坐标，以其对应峰面积的对数为纵坐标，建立校准曲线。

表 5-10 校准曲线浓度点

目标化合物	标准使用气I			标准使用气II		
进样体积（ml）	400	200	100	200	100	50
羰基硫、二甲二硫、二硫化碳（nmol/mol）	5.00	2.50	1.25	0.50	0.25	0.125
硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚（nmol/mol）	10.0	5.00	2.50	1.00	0.50	0.25

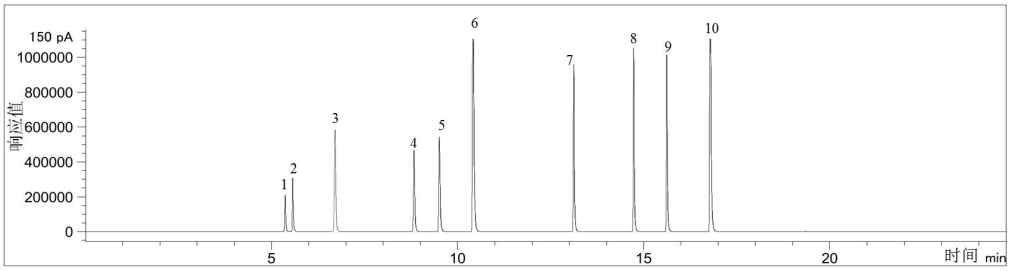
5.7 干扰与消除

选取大气中常见的 VOCs（包括 PAMS、TO15 及醛酮类化合物）和其他种类硫化物在本标准分析条件下进行测定，验证以上化合物对目标化合物测定的影响。119 种 VOCs 的混合标准气体中，PAMS 主要为 57 种碳氢化合物，TO15 包含芳香烃、含氧 VOCs、卤代烃、二甲二硫和二硫化碳等 65 种化合物，其中 PAMS 和 TO15 共同包含有 14 种化合物；醛酮类化合物包含 13 种醛酮，其中醛酮和 TO15 共同包含有 2 种化合物。其他 7 种硫化物混合标准气体包含异丙硫醇、正丙硫醇、叔丁硫醇、异丁硫醇、正丁硫醇、甲基异丙基硫醚和四氢噻吩。此外，分别配制 119 种 VOCs 与本标准中 10 种含硫化合物的混合气体以及 7 种其他硫化物与本标准中 10 种含硫化合物的混合气体，在本标准分析条件下进行测定。

结果显示，119 种 VOCs 中 TO15 由于含有二硫化碳和二甲二硫 2 种本标准中的目标化合物，在与本标准目标化合物混合标准气体一同测定时，该 2 种化合物响应有叠加增大（图 5-31），其他化合物在 GC-FPD 上均无响应。由图 5-32 可知，其他 7 种硫化物在 GC-FDP 上有响应但与本标准目标化合物均能较好分离。但考虑到可能存在干扰物高浓度的情况，本标准规定：当样

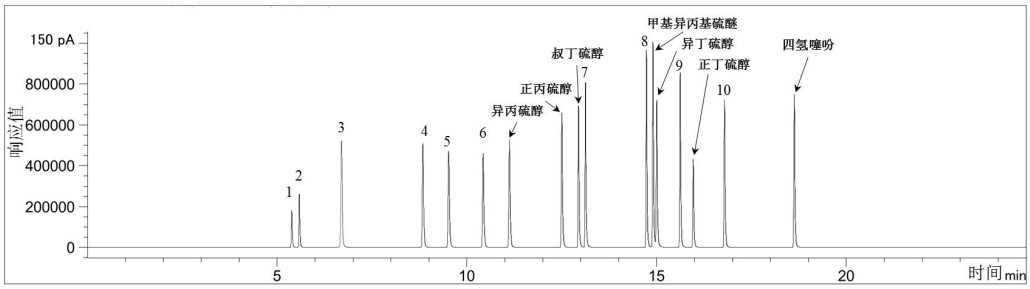
品基质复杂或目标化合物有干扰时，应采用另外一支极性不同的色谱柱进行双柱定性或选择质谱定性。

此外，参考 HJ 1078，在极端情况下，高浓度的其它种类挥发性有机物可能影响冷阱的富集效率造成含硫有机化合物定量不准，可通过减少进样量、稀释样品来消除干扰。当减少进样量或稀释样品都无法消除此种干扰时，可使用其他高选择性检测器分析。本标准规定：高浓度的其他种类挥发性有机物或其他含硫有机化合物影响目标化合物的测定时，可通过减少取样量、稀释样品或使用其他高选择性检测器进行分析。



1——硫化氢、2——羰基硫、3——甲硫醇、4——乙硫醇、5——甲硫醚、6——二硫化碳、7——甲乙硫醚、8——噻吩、9——乙硫醚、10——二甲二硫

图 5-31　119 种 VOCs 对本标准中 10 种含硫化合物的干扰情况



1——硫化氢、2——羰基硫、3——甲硫醇、4——乙硫醇、5——甲硫醚、6——二硫化碳、7——甲乙硫醚、8——噻吩、9——乙硫醚、10——二甲二硫

图 5-32　其他硫化物对本标准中 10 种含硫化合物的干扰情况

5.8　结果计算与表示

5.8.1　定性分析

采用预浓缩-GC-FPD在给定的色谱条件下分析10种含硫化合物，目标化合物峰型尖锐，分离度好（见图5-30）。根据目标化合物的保留时间定性。当样品基质复杂或目标化合物有干扰时，应采用另外一支极性不同的色谱柱辅助定性或选择质谱定性。

5.8.2　定量分析

采用外标法定量。根据样品中被测组分的峰面积从校准曲线中得出相应的目标化合物的摩尔分数。样品中目标化合物的质量浓度（μg/m^3）按照公式（2）进行计算。

$$\rho = x_s \times \frac{M}{V_m} \times D \qquad (2)$$

式中：ρ——样品中目标化合物的质量浓度，μg/m^3；

x_s——通过校准方程中算出的样品中目标化合物的摩尔分数，nmol/mol；

M——目标化合物的摩尔质量，g/mol；

D——稀释倍数，无量纲；

V_m——相关质量或排放标准规定状态下气体的摩尔体积，参比状态下为 24.5 L/mol，标准状态下为 22.4 L/mol。

5.8.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

5.9 方法性能指标

5.9.1 校准曲线

分别抽取 400 ml、200 ml、100 ml 标准使用气Ⅰ（5.3.2）和 200 ml、100 ml、50 ml 标准使用气Ⅱ（5.3.3），配制校准系列（校准曲线浓度以 400 ml 进样体积计，此为参考浓度，可根据实际样品情况作相应调整）。按照仪器参考条件，依次从高浓度到低浓度进行测定。各目标化合物的校准曲线结果见表 5-11～表 5-12。

表 5-11 方法校准曲线信息（液氮制冷）

目标化合物	保留时间（min）	*y=ax+b*		相关系数
		a	*b*	
硫化氢	5.381	2.32	3.99	0.9995
羰基硫	5.578	2.06	4.60	0.9999
甲硫醇	6.713	2.20	4.17	0.9997
乙硫醇	8.839	2.36	3.77	0.9978
甲硫醚	9.507	2.11	4.33	0.9999
二硫化碳	10.415	2.03	5.09	0.9997
甲乙硫醚	13.115	2.10	4.44	0.9999
噻吩	14.723	2.10	4.43	0.9999
乙硫醚	15.612	2.11	4.39	0.9999
二甲二硫	16.781	1.99	5.10	0.9991

表 5-12 方法校准曲线信息（电制冷）

化合物	保留时间（min）	*y=ax+b*		相关系数
		a	*b*	
硫化氢	5.381	1.86	8.62	0.9989
羰基硫	5.578	1.97	7.39	0.9997
甲硫醇	6.713	1.96	7.17	0.9989

乙硫醇	8.839	1.83	6.95	0.9990
甲硫醚	9.507	1.88	7.37	0.9980
二硫化碳	10.415	1.89	7.84	0.9987
甲乙硫醚	13.115	1.87	7.31	0.9981
噻吩	14.723	1.87	7.26	0.9975
乙硫醚	15.612	1.82	7.37	0.9984
二甲二硫	16.781	1.94	7.69	0.9981

从表 5-11 和表 5-12 中可以看出，液氮制冷型浓缩仪及电制冷型浓缩仪分析的线性相关系数均在 0.995 以上，因此，本标准规定硫化氢等 10 种含硫化合物的校准曲线的相关系数应不小于 0.995。

5.9.2 方法检出限及测定下限

由于空白试验未检出目标化合物，依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中检出限的计算方法，连续测定 7 次低浓度空白加标样品。对于液氮制冷和电制冷两种前处理方式，配制空白加标样品，其中羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.125 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.25 nmol/mol。进样体积 400 ml，平行测定 7 次，得到各目标化合物 7 次平行测试的摩尔分数（nmol/mol），计算各目标化合物7次平行测定的标准偏差，按照公式(3)计算摩尔分数方法检出限(nmol/mol)，并按照公式（2）计算各目标化合物的质量浓度方法检出限（μg/m^3）。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \qquad (3)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为n-1，置信度为 99%时 t 分布；

S——n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为n-1，置信度为 99%时的t 值可参考表 5-13 取值：

表 5-13 t 值表

平行测定次数（n）	自由度（n-1）	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

对目标化合物为多组分的分析方法，通常按照 HJ 168-2020 的要求进行合理性判断：“至少有 50%的目标物样品浓度在 3～5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90%的目标物样品浓度在 1～10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10%的目标物样品浓度应不超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明用于测定 *MDL* 的样品浓度较合适。”

由表 5-14～表 5-15 可以看出，两种前处理方式得到的方法检出限均满足合理性判断要求。进样量 400 ml 时，液氮制冷方式得到的 10 种目标化合物方法检出限在 0.09 μg/m^3～0.3 μg/m^3（标况）；电制冷方式得到的 10 种目标化合物的方法检出限在 0.02 μg/m^3～0.2 μg/m^3（标况），均优于原标准 GB/T 14678-93 的方法检出限。本标准的方法检出限也优于其他监测技术方法（如预浓缩-GC/MS 等），可满足恶臭污染物控制的标准要求，同时更适于环境空气中痕量含硫化合物的测定。

表 5-14　方法的检出限（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.280	0.164	0.217	0.176	0.294	0.148	0.316	0.311	0.307	0.183
	2	0.248	0.163	0.204	0.170	0.281	0.146	0.278	0.294	0.311	0.158
	3	0.213	0.158	0.208	0.184	0.280	0.138	0.261	0.292	0.277	0.148
	4	0.211	0.138	0.210	0.225	0.279	0.137	0.257	0.288	0.273	0.149
	5	0.255	0.170	0.208	0.213	0.274	0.132	0.270	0.273	0.277	0.170
	6	0.268	0.162	0.233	0.190	0.312	0.159	0.270	0.275	0.275	0.168
	7	0.231	0.159	0.184	0.191	0.279	0.155	0.278	0.293	0.272	0.164
平均值（nmol/mol）		0.244	0.159	0.209	0.193	0.286	0.145	0.276	0.289	0.285	0.163
标准偏差（nmol/mol）		0.025	0.0094	0.014	0.018	0.012	0.0092	0.018	0.012	0.016	0.011
检出限（nmol/mol）		0.08	0.03	0.05	0.06	0.04	0.03	0.06	0.04	0.06	0.04
测定下限（nmol/mol）		0.32	0.12	0.20	0.24	0.16	0.12	0.24	0.16	0.24	0.16
检出限（μg/m^3）（标况）		0.2	0.09	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
测定下限（μg/m^3）（标况）		0.8	0.36	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	0.8	1.2	0.8

表 5-15　方法的检出限（电制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.057	0.029	0.049	0.050	0.064	0.031	0.063	0.065	0.069	0.037
	2	0.051	0.030	0.050	0.044	0.053	0.028	0.053	0.054	0.055	0.033
	3	0.051	0.030	0.046	0.051	0.051	0.028	0.052	0.052	0.052	0.034
	4	0.055	0.032	0.046	0.058	0.049	0.028	0.054	0.052	0.049	0.033
	5	0.053	0.028	0.048	0.057	0.053	0.027	0.055	0.051	0.049	0.031
	6	0.048	0.027	0.045	0.049	0.048	0.025	0.051	0.047	0.047	0.029
	7	0.054	0.028	0.045	0.050	0.053	0.026	0.054	0.052	0.051	0.032
平均值（nmol/mol）		0.053	0.029	0.047	0.051	0.053	0.028	0.055	0.053	0.053	0.033
标准偏差（nmol/mol）		0.0028	0.0016	0.0019	0.0045	0.0049	0.0018	0.0037	0.0052	0.0069	0.0023

平行样编号	硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
检出限（nmol/mol）	0.009	0.006	0.006	0.02	0.02	0.006	0.02	0.02	0.03	0.008
测定下限（nmol/mol）	0.036	0.024	0.024	0.08	0.08	0.024	0.08	0.08	0.12	0.032
检出限（μg/m³）（标况）	0.02	0.02	0.02	0.06	0.06	0.03	0.07	0.08	0.2	0.04
测定下限（μg/m³）（标况）	0.08	0.08	0.08	0.24	0.24	0.12	0.28	0.32	0.8	0.16

5.9.3 精密度

精密度是描述同样的测定或反复测定数据之间的差异程度。通过重复测定 6 次同一浓度的加标样品，计算测定结果的相对标准偏差来评价方法的精密度。本方法分别使用液氮制冷和电制冷两种前处理方式，将配制的不同浓度加标样品，按样品测定步骤，分别平行测定 6 次，进行精密度实验。

（1）空白加标样品

配制低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算不同浓度样品 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差。

（2）环境空气加标样品

用 6 L 采样罐同时采集 2 罐环境空气样品，1 罐直接测定，作为环境空气本底浓度。向另 1 罐环境空气样品中添加标准使用气，制备羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的 10 种含硫化合物的环境空气加标样品。进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差。

（3）无组织排放监控点空气加标样品

用 6 L 采样罐同时采集 2 罐无组织排放监控点空气样品，1 罐直行测定，作为无组织排放监控点空气样品本底浓度。向另 1 罐无组织排放监控点空气样品中添加标准使用气，制备 10 种含硫化合物的无组织排放监控点空气加标样品。若实际样品有检出，选择加标浓度为检出样品浓度的 0.5～3 倍；若实际样品无检出，羰基硫、二硫化碳、二甲二硫的加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol。进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差。

液氮制冷和电制冷两种前处理方式测定的精密度测试结果如下：

表 5-16　低浓度空白加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.47	0.25	0.44	0.39	0.52	0.28	0.55	0.55	0.58	0.29
	2	0.47	0.25	0.46	0.40	0.52	0.27	0.54	0.54	0.56	0.28
	3	0.48	0.25	0.47	0.48	0.52	0.27	0.52	0.53	0.53	0.26
	4	0.43	0.24	0.44	0.39	0.50	0.26	0.51	0.51	0.51	0.26
	5	0.49	0.26	0.48	0.49	0.53	0.28	0.54	0.54	0.54	0.27
	6	0.43	0.26	0.46	0.45	0.54	0.28	0.54	0.55	0.54	0.27
平均值（nmol/mol）		0.46	0.25	0.46	0.43	0.52	0.27	0.53	0.54	0.54	0.27
标准偏（nmol/mol）		0.023	0.0069	0.015	0.042	0.012	0.0075	0.014	0.014	0.022	0.011
相对标准偏差（%）		5.0	2.8	3.3	9.8	2.3	2.8	2.6	2.6	4.1	4.1

表 5-17　低浓度空白加标精密度测试（电制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.50	0.23	0.45	0.38	0.44	0.23	0.47	0.46	0.45	0.23
	2	0.53	0.24	0.48	0.44	0.46	0.24	0.49	0.48	0.47	0.24
	3	0.58	0.24	0.50	0.47	0.47	0.24	0.50	0.49	0.48	0.24
	4	0.63	0.24	0.52	0.50	0.49	0.26	0.53	0.52	0.52	0.26
	5	0.62	0.23	0.51	0.49	0.49	0.25	0.52	0.51	0.51	0.26
	6	0.62	0.22	0.51	0.49	0.48	0.25	0.52	0.51	0.51	0.26
平均值（nmol/mol）		0.58	0.23	0.50	0.46	0.47	0.25	0.51	0.50	0.49	0.25
标准偏（nmol/mol）		0.049	0.0075	0.024	0.041	0.018	0.0096	0.021	0.021	0.025	0.012
相对标准偏差（%）		8.4	3.3	4.8	8.9	3.8	3.8	4.1	4.2	5.1	4.8

表 5-18　中浓度空白加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	1.77	0.96	1.86	1.75	1.98	1.00	2.02	2.02	2.04	1.02
	2	1.82	0.97	1.70	1.67	1.94	1.02	1.95	1.93	1.97	1.01
	3	1.70	0.97	1.67	1.58	1.95	1.02	1.95	1.95	1.98	1.01
	4	1.66	0.97	1.61	1.51	1.93	1.01	1.92	1.94	1.93	0.99
	5	1.86	0.99	1.73	1.71	1.97	1.04	1.98	1.97	2.00	1.02
	6	1.77	0.99	1.71	1.67	1.98	1.04	1.98	2.01	2.03	1.01
平均值（nmol/mol）		1.76	0.98	1.71	1.65	1.96	1.02	1.97	1.97	1.99	1.01
标准偏（nmol/mol）		0.067	0.011	0.076	0.081	0.020	0.015	0.031	0.034	0.037	0.010
相对标准偏差（%）		3.8	1.1	4.4	4.9	1.0	1.5	1.6	1.7	1.9	1.0

表 5-19　中浓度空白加标精密度测试（电制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	2.10	0.97	2.08	2.25	2.04	1.00	1.95	1.96	1.98	0.98
	2	2.11	0.97	2.10	2.24	2.03	0.99	2.00	1.96	1.98	0.97
	3	2.08	0.95	2.05	2.23	2.03	0.99	1.99	1.96	1.97	0.98
	4	2.11	0.96	2.08	2.21	2.01	0.99	1.99	1.95	1.96	0.98
	5	2.11	0.95	2.07	2.14	2.02	0.99	2.00	1.96	1.97	0.99
	6	2.13	0.94	2.06	2.22	2.03	1.00	2.01	1.98	1.98	1.00

平均值（nmol/mol）	2.11	0.96	2.07	2.22	2.03	0.99	1.99	1.96	1.97	0.98
标准偏（nmol/mol）	0.015	0.011	0.016	0.036	0.0094	0.0047	0.019	0.0090	0.0075	0.0094
相对标准偏差（%）	0.7	1.1	0.8	1.6	0.5	0.5	1.0	0.5	0.4	1.0

表 5-20　高浓度空白加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	8.33	4.00	9.57	9.72	8.36	4.24	8.19	8.39	8.50	4.09
	2	7.91	4.06	9.57	9.63	8.19	4.14	8.12	8.31	8.35	4.01
	3	8.22	4.15	9.95	9.55	8.31	4.19	8.14	8.33	8.41	4.03
	4	7.85	4.06	9.54	9.60	8.10	4.12	8.05	8.24	8.19	3.94
	5	8.27	4.09	9.87	9.55	8.13	4.14	8.09	8.28	8.27	3.98
	6	8.27	4.09	9.80	9.78	8.22	4.17	8.14	8.35	8.35	4.15
平均值（nmol/mol）		8.14	4.08	9.72	9.64	8.22	4.17	8.12	8.32	8.34	4.03
标准偏（nmol/mol）		0.19	0.045	0.16	0.086	0.092	0.040	0.044	0.048	0.098	0.069
相对标准偏差（%）		2.3	1.1	1.6	0.9	1.1	1.0	0.5	0.6	1.2	1.7

表 5-21　高浓度空白加标精密度测试（电制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	7.16	4.26	7.82	7.53	8.16	4.09	8.20	8.21	8.19	4.08
	2	8.60	4.25	8.45	8.35	8.31	4.12	8.14	8.29	8.09	4.11
	3	8.12	4.25	8.84	8.98	8.47	4.17	8.45	8.41	8.41	4.17
	4	8.79	4.26	9.08	9.34	8.48	4.16	8.26	8.40	8.39	4.15
	5	9.07	4.25	9.21	9.62	8.59	4.20	8.56	8.51	8.52	4.22
	6	9.24	4.21	9.26	9.64	8.52	4.18	8.52	8.48	8.47	4.20
平均值（nmol/mol）		8.50	4.25	8.78	8.91	8.42	4.15	8.36	8.38	8.34	4.16
标准偏（nmol/mol）		0.70	0.017	0.51	0.76	0.14	0.037	0.16	0.104	0.15	0.049
相对标准偏差（%）		8.2	0.4	5.8	8.5	1.7	0.9	1.9	1.2	1.8	1.2

表 5-22　环境空气加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	2.15	1.04	1.93	1.85	1.81	0.96	1.84	1.88	1.76	0.87
	2	2.11	1.04	1.96	1.88	1.80	0.96	1.83	1.87	1.73	0.85
	3	2.21	1.04	1.98	1.93	1.80	0.96	1.81	1.86	1.70	0.83
	4	2.12	1.06	1.87	1.86	1.87	1.00	1.94	1.93	1.94	0.95
	5	1.55	1.06	1.77	1.60	1.85	0.99	1.91	1.89	1.90	0.93
	6	1.63	1.06	1.93	1.88	1.86	0.99	1.91	1.89	1.92	0.94
平均值（nmol/mol）		1.96	1.05	1.91	1.83	1.83	0.98	1.87	1.89	1.83	0.90
标准偏（nmol/mol）		0.27	0.010	0.070	0.11	0.029	0.017	0.049	0.022	0.097	0.047
相对标准偏差（%）		14	1.0	3.7	6.0	1.6	1.7	2.6	1.2	5.3	5.2

表 5-23　无组织排放监控点空气加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	8.01	4.27	7.97	7.27	7.85	4.07	7.93	7.92	8.29	4.05
	2	8.70	4.48	8.16	7.53	7.93	4.07	7.91	7.92	8.23	4.03
	3	8.70	4.48	8.16	7.53	7.93	4.07	7.91	7.92	8.23	4.03
	4	8.80	4.45	7.60	6.58	7.79	4.10	7.88	7.94	8.21	3.98
	5	6.85	4.42	7.60	7.56	7.30	3.88	7.36	7.52	7.63	3.75
	6	7.27	4.42	7.75	7.64	7.24	3.88	7.34	7.48	7.59	3.71

平均值（nmol/mol）	8.06	4.42	7.87	7.35	7.67	4.01	7.72	7.78	8.03	3.93
标准偏（nmol/mol）	0.76	0.071	0.24	0.36	0.29	0.094	0.26	0.20	0.30	0.14
相对标准偏差（%）	9.4	1.6	3.0	4.9	3.8	2.3	3.4	2.6	3.7	3.6

结果显示，液氮制冷前处理方式分析低浓度空白加标样品的相对标准偏差在 2.3%～9.8%，中浓度空白加标样品的相对标准偏差在 1.0%～4.9%；高浓度空白加标样品的相对标准偏差在 0.5%～2.3%；环境空气加标样品的相对标准偏差在 1.0%～14%；无组织排放监控点空气加标样品的相对标准偏差在 1.6%～9.4%。电制冷前处理方式分析低浓度空白加标样品的相对标准偏差在 3.3%～8.9%，中浓度空白加标样品的相对标准偏差在 0.4%～1.6%；高浓度空白加标样品的相对标准偏差在 0.4%～8.2%，两种前处理方式精密度测试结果略有差别，但均能满足监测需求。

5.9.4 正确度

配制低、中、高三个浓度加标样品，按样品测定步骤，分别以液氮制冷和电制冷两种前处理方式重复测定 6 次同一浓度的加标样品，计算结果的加标回收率，以评价方法的正确度。

（1）空白加标样品

配制低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算不同浓度样品 6 次重复测定的平均值、加标回收率。

（2）环境空气加标样品

用 6 L 采样罐同时采集 2 罐环境空气样品，1 罐直接测定，作为环境空气本底浓度。向另 1 罐环境样品中添加标准使用气，制备羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的 10 种含硫化合物的环境空气加标样品。进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的平均值、加标回收率。

（3）无组织排放监控点空气加标样品

用 6 L 采样罐同时采集 2 罐无组织排放监控点空气样品，1 罐直接测定，作为无组织排放监控点空气样品本底浓度。向另 1 罐无组织排放监控点空气样品中添加标准使用气，制备 10 种含硫化合物的无组织排放监控点空气加标样品。若实际样品有检出，选择加标浓度为检出样品浓度的 0.5～3 倍；若实际样品无检出，羰基硫、二硫化碳、二甲二硫的加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol。进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的平均值、加标回收率。

液氮制冷和电制冷两种前处理方式测定的正确度测试结果如下：

表 5-24　空白加标测试数据（液氮制冷）

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%
	单位：nmol/mol			单位：nmol/mol			单位：nmol/mol		
硫化氢	0	0.47	93.6	0	1.77	88.3	0	8.33	104
	0	0.47	93.3	0	1.82	90.9	0	7.91	98.8
	0	0.48	97.0	0	1.70	85.0	0	8.22	103
	0	0.43	85.4	0	1.66	83.0	0	7.85	98.2
	0	0.49	97.5	0	1.86	92.9	0	8.27	103
	0	0.43	85.1	0	1.77	88.6	0	8.27	103
羰基硫	0	0.25	98.3	0	0.96	99.3	0	4.00	100
	0	0.25	98.6	0	0.97	101	0	4.06	102
	0	0.25	99.8	0	0.97	100	0	4.15	104
	0	0.24	96.2	0	0.97	100	0	4.06	102
	0	0.26	102	0	0.99	103	0	4.09	102
	0	0.26	104	0	0.99	103	0	4.09	102
甲硫醇	0	0.44	88.7	0	1.86	95.1	0	9.57	120
	0	0.46	92.2	0	1.70	87.2	0	9.57	120
	0	0.47	93.9	0	1.67	85.3	0	9.95	124
	0	0.44	87.4	0	1.61	82.2	0	9.54	119
	0	0.48	96.9	0	1.73	88.7	0	9.87	123
	0	0.46	91.8	0	1.71	87.7	0	9.80	122
乙硫醇	0	0.39	77.3	0	1.75	87.6	0	9.72	122
	0	0.40	80.6	0	1.67	83.3	0	9.63	120
	0	0.48	95.3	0	1.58	78.8	0	9.55	119
	0	0.39	77.4	0	1.51	75.4	0	9.60	120
	0	0.49	98.6	0	1.71	85.4	0	9.55	119
	0	0.45	89.3	0	1.67	83.6	0	9.78	122
甲硫醚	0	0.52	105	0	1.98	99.0	0	8.36	105
	0	0.52	105	0	1.94	97.2	0	8.19	102
	0	0.52	104	0	1.95	97.3	0	8.31	104
	0	0.50	101	0	1.93	96.3	0	8.10	101
	0	0.53	107	0	1.97	98.6	0	8.13	102
	0	0.54	108	0	1.98	99.1	0	8.22	103
二硫化碳	0	0.28	114	0	1.00	100	0	4.24	106
	0	0.27	107	0	1.02	102	0	4.14	104
	0	0.27	106	0	1.02	102	0	4.19	105
	0	0.26	103	0	1.01	101	0	4.12	103
	0	0.28	110	0	1.04	104	0	4.14	104
	0	0.28	113	0	1.04	104	0	4.17	104
甲乙硫醚	0	0.55	110	0	2.02	101	0	8.19	102
	0	0.54	108	0	1.95	97.5	0	8.12	101
	0	0.52	104	0	1.95	97.6	0	8.14	102
	0	0.51	103	0	1.92	96.2	0	8.05	101
	0	0.54	108	0	1.98	98.8	0	8.09	101
	0	0.54	109	0	1.98	98.8	0	8.14	102
噻吩	0	0.55	110	0	2.02	101	0	8.39	105
	0	0.54	108	0	1.93	96.6	0	8.31	104
	0	0.53	105	0	1.95	97.3	0	8.33	104
	0	0.51	102	0	1.94	96.8	0	8.24	103
	0	0.54	109	0	1.97	98.4	0	8.28	104
	0	0.55	110	0	2.01	100	0	8.35	104
乙硫醚	0	0.58	115	0	2.04	104	0	8.50	106
	0	0.56	111	0	1.97	101	0	8.35	104
	0	0.53	105	0	1.98	101	0	8.41	105
	0	0.51	102	0	1.93	99.2	0	8.19	102

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%
	单位：nmol/mol			单位：nmol/mol			单位：nmol/mol		
	0	0.54	108	0	2.00	102	0	8.27	103
	0	0.54	108	0	2.03	104	0	8.35	104
二甲二硫	0	0.29	117	0	1.02	102	0	4.09	102
	0	0.28	111	0	1.01	101	0	4.01	100
	0	0.26	106	0	1.01	101	0	4.03	101
	0	0.26	102	0	0.99	99.4	0	3.94	98.4
	0	0.27	109	0	1.02	102	0	3.98	99.4
	0	0.27	109	0	1.01	101	0	4.15	104

表 5-25　空白加标测试数据（电制冷）

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%
	单位：nmol/mol			单位：nmol/mol			单位：nmol/mol		
硫化氢	0	0.50	100	0	2.10	105	0	7.16	89.5
	0	0.53	105	0	2.11	106	0	8.60	108
	0	0.58	115	0	2.08	104	0	8.12	102
	0	0.63	125	0	2.11	105	0	8.79	110
	0	0.62	124	0	2.11	105	0	9.07	113
	0	0.62	125	0	2.13	106	0	9.24	116
羰基硫	0	0.23	91.7	0	0.97	101	0	4.26	107
	0	0.24	94.2	0	0.97	101	0	4.25	106
	0	0.24	95.9	0	0.95	97.9	0	4.25	106
	0	0.24	97.7	0	0.96	99.0	0	4.26	106
	0	0.23	93.2	0	0.95	97.9	0	4.25	106
	0	0.22	88.1	0	0.94	97.0	0	4.21	105
甲硫醇	0	0.45	90.7	0	2.08	107	0	7.82	97.8
	0	0.48	95.8	0	2.10	107	0	8.45	106
	0	0.50	101	0	2.05	105	0	8.84	110
	0	0.52	105	0	2.08	106	0	9.08	114
	0	0.51	103	0	2.07	106	0	9.21	115
	0	0.51	103	0	2.06	106	0	9.26	116
乙硫醇	0	0.38	77.0	0	2.25	112	0	7.53	94.1
	0	0.44	87.1	0	2.24	112	0	8.35	104
	0	0.47	94.3	0	2.23	112	0	8.98	112
	0	0.50	100	0	2.21	111	0	9.34	117
	0	0.49	97.4	0	2.14	107	0	9.62	120
	0	0.49	98.1	0	2.22	111	0	9.64	120
甲硫醚	0	0.44	87.5	0	2.04	102	0	8.16	102
	0	0.46	92.4	0	2.03	101	0	8.31	104
	0	0.47	94.7	0	2.03	101	0	8.47	106
	0	0.49	98.9	0	2.01	101	0	8.48	106
	0	0.49	97.2	0	2.02	101	0	8.59	107
	0	0.48	96.2	0	2.03	101	0	8.52	107
二硫化碳	0	0.23	92.1	0	1.00	100	0	4.09	102
	0	0.24	96.5	0	0.99	99.4	0	4.12	103

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%
	单位：nmol/mol			单位：nmol/mol			单位：nmol/mol		
	0	0.24	98.0	0	0.99	99.2	0	4.17	104
	0	0.26	102	0	0.99	98.6	0	4.16	104
	0	0.25	101	0	0.99	99.1	0	4.20	105
	0	0.25	100	0	1.00	100	0	4.18	104
甲乙硫醚	0	0.47	93.6	0	1.95	97.6	0	8.20	102
	0	0.49	98.1	0	2.00	100	0	8.14	102
	0	0.50	100	0	1.99	100	0	8.45	106
	0	0.53	105	0	1.99	99.5	0	8.26	103
	0	0.52	105	0	2.00	100	0	8.56	107
	0	0.52	105	0	2.01	101	0	8.52	107
噻吩	0	0.46	91.9	0	1.96	98.2	0	8.21	103
	0	0.48	95.9	0	1.96	97.9	0	8.29	104
	0	0.49	97.5	0	1.96	97.4	0	8.41	105
	0	0.52	104	0	1.95	98.0	0	8.40	105
	0	0.51	103	0	1.96	98.8	0	8.51	106
	0	0.51	103	0	1.98	98.2	0	8.48	106
乙硫醚	0	0.45	90.7	0	1.98	102	0	8.19	102
	0	0.47	94.5	0	1.98	101	0	8.09	101
	0	0.48	96.0	0	1.97	101	0	8.41	105
	0	0.52	103	0	1.96	100	0	8.39	105
	0	0.51	102	0	1.97	101	0	8.52	106
	0	0.51	102	0	1.98	101	0	8.47	106
二甲二硫	0	0.23	91.5	0	0.98	98.3	0	4.08	102
	0	0.24	95.5	0	0.97	96.7	0	4.11	103
	0	0.24	97.5	0	0.98	98.4	0	4.17	104
	0	0.26	105	0	0.98	98.0	0	4.15	104
	0	0.26	105	0	0.99	98.8	0	4.22	105
	0	0.26	105	0	1.00	100	0	4.20	105

表 5-26　实际样品加标测试数据（液氮制冷）

化合物	环境空气加标（2.00 nmol/mol）			无组织排放监控点空气加标（8.00 nmol/mol）		
	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率%
	单位：nmol/mol			单位：nmol/mol		
硫化氢	0.30	2.15	92.6	0.69	8.01	91.6
	0.30	2.11	90.9	0.69	8.70	100
	0.30	2.21	95.9	0.69	8.70	100
	0.30	2.12	91.2	0.69	8.80	101
	0.30	1.55	62.9	0.69	6.85	77.1
	0.30	1.63	66.9	0.69	7.27	82.4
羰基硫	0.19	1.04	84.4	0.55	4.27	93.1
	0.19	1.04	84.4	0.55	4.48	98.4
	0.19	1.04	84.4	0.55	4.48	98.4
	0.19	1.06	86.6	0.55	4.45	97.6
	0.19	1.06	86.6	0.55	4.42	96.9
	0.19	1.06	86.6	0.55	4.42	96.9
甲硫醇	0	1.93	96.6	0	7.97	100
	0	1.96	98.0	0	8.16	102
	0	1.98	99.0	0	8.16	102
	0	1.87	93.6	0	7.60	95.0
	0	1.77	88.7	0	7.60	95.0
	0	1.93	96.4	0	7.75	96.9

乙硫醇	0	1.85	92.7	0	7.27	90.9
	0	1.88	93.9	0	7.53	94.1
	0	1.93	96.4	0	7.53	94.1
	0	1.86	93.2	0	6.58	82.2
	0	1.60	79.9	0	7.56	94.5
	0	1.88	94.1	0	7.64	95.5
甲硫醚	0	1.81	90.7	0	7.85	98.1
	0	1.80	90.0	0	7.93	99.1
	0	1.80	90.0	0	7.93	99.1
	0	1.87	93.7	0	7.79	97.3
	0	1.85	92.3	0	7.30	91.2
	0	1.86	92.8	0	7.24	90.5
二硫化碳	0.08	0.96	88.6	0.08	4.07	100
	0.08	0.96	88.0	0.08	4.07	100
	0.08	0.96	88.0	0.08	4.07	100
	0.08	1.00	92.4	0.08	4.10	100
	0.08	0.99	90.9	0.08	3.88	95.0
	0.08	0.99	90.9	0.08	3.88	95.0
甲乙硫醚	0	1.84	92.1	0	7.93	99.1
	0	1.83	91.3	0	7.91	98.8
	0	1.81	90.3	0	7.91	98.8
	0	1.94	97.1	0	7.88	98.5
	0	1.91	95.6	0	7.36	92.1
	0	1.91	95.3	0	7.34	91.8
噻吩	0	1.88	94.1	0	7.92	99.0
	0	1.87	93.7	0	7.92	99.0
	0	1.86	92.9	0	7.92	99.0
	0	1.93	96.6	0	7.94	99.3
	0	1.89	94.6	0	7.52	94.0
	0	1.89	94.6	0	7.48	93.4
乙硫醚	0	1.76	88.2	0	8.29	104
	0	1.73	86.7	0	8.23	103
	0	1.70	85.1	0	8.23	103
	0	1.94	96.9	0	8.21	103
	0	1.90	95.1	0	7.63	95.4
	0	1.92	95.9	0	7.59	94.9
二甲二硫	0	0.87	85.9	0	4.05	101
	0	0.85	84.4	0	4.03	101
	0	0.83	82.8	0	4.03	101
	0	0.95	94.4	0	3.98	99.4
	0	0.93	92.8	0	3.75	93.7
	0	0.94	93.5	0	3.71	92.7

结果显示，液氮制冷前处理方式分析低浓度空白加标样品的回收率在 77.3%～117%，中浓度空白加标样品的回收率在 75.4%～104%；高浓度空白加标样品的回收率在 98.4%～124%；环境空气加标样品回收率为 62.9%～96.9%；无组织排放监控点空气加标样品回收率为 77.1%～104%。电制冷前处理方式分析低浓度空白加标样品的回收率在 77.0%～105%，中浓度空白加标样品的回收率在 96.7%～112%；高浓度空白加标样品的回收率在 89.5%～120%。

综上所述，使用两种不同原理的气体预浓缩装置进行前处理，当进样体积为 400 ml 时，采用气相色谱法测定的方法检出限、精密度和正确度等方法性能指标均良好，可满足实验室监测需求。

5.9.5 国产设备技术性能说明

国产大气预浓缩设备经过近几年的技术发展，越来越多应用于环境监测等各个行业、领域。制冷原理主要有液氮制冷、斯特林制冷、电制冷，工作模式有一级冷阱、三级冷阱等，其中以三级冷阱浓缩为主流，第一级冷阱除水等干扰、第二级冷阱捕集、第三级冷阱聚焦。表 5-27 显示了目前市场上部分具备三级冷阱的国产大气预浓缩设备的基本情况。国产大气预浓缩设备若用于本标准中 10 种含硫化合物的分析，也需满足“5.4 仪器和设备”和“5.5.4 采样容器的准备”中的要求，同时需依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）开展方法性能指标及实际样品的测试，达到要求方可使用。

表 5-27 国产大气预浓缩设备情况汇总

序号	生产厂家	型号	制冷原理	性能指标
1	北京博赛德科技有限公司	990A	液氮制冷	一级冷阱温度范围—196 ℃～200 ℃，二级冷阱温度范围—196 ℃～250 ℃，三级冷阱捕集温度可达—180 ℃，进样体积 5～1000 ml，重现性≤3%（RSD）
2	优泰（湖南）环保科技有限责任公司	Ntrace8910	液氮制冷	一级、二级、三级冷阱控温范围均为—190 ℃～250 ℃，进样体积 4～2000 ml，重现性≤3%（RSD）
3	杭州谱育科技发展有限公司	Pre4000	斯特林制冷	一级冷阱温度范围—70 ℃～150 ℃，二级冷阱温度范围—90 ℃～280 ℃，三级冷阱捕集温度可达—160℃，进样体积 5～1000 ml，重现性≤3%（RSD）
4	四川晟实科技有限公司	GCC600L	液氮制冷	一级、二级、三级冷阱控温范围均为—190 ℃～250 ℃，进样体积 50～1000 ml
5	北京乐氏联创科技有限公司	Ontech870	液氮制冷	一级、二级、三级冷阱控温范围均为—190 ℃～300 ℃，进样体积 4～1000 ml，重现性≤3%（RSD）

5.10 质量保证与质量控制

综合方法实验研究和方法性能指标研究结果，梳理质量保证与质量控制要求如下：

5.10.1 样品采集的质量保证和质量控制

（1）采样罐清洁度检验

每清洗 10 个或每批次（少于 10 个样品/批）采样罐（5.4.1），应至少抽取 1 个充入氮气（5.3.4），静置 24 h 后测定，测定的目标化合物浓度应低于方法检出限，否则应查找原因，并重新清洗至合格为止。

（2）采样罐气密性检查

每 10 个或每批次（少于 10 个样品/批）采样罐（5.4.1），应至少抽取 1 个检查气密性。抽真空（＜10 Pa）并静置数天后，罐内压力变化应≤0.7 kPa/d。对检查不合格的采样罐应查找漏气原因或更换采样罐采样。

每个采样罐（5.4.1）每年至少进行 1 次气密性检查。

（3）采样罐惰性化检查

每 20 个或每批次（少于 20 个样品/批）采样罐（6.1），应至少抽取 1 个检查罐体惰性。

使用气体稀释装置（5.4.3），用氮气（5.3.4）将标准气体（5.3.1）稀释至羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 2.50 nmol/mol，其余目标化合物摩尔分数为 5.00 nmol/mol。放置至少 24 h 后检测，测定结果的相对误差应在±30%范围内。否则需重新清洗后重复上述惰性化检查，若仍不合格应更换采样罐。

每个采样罐（5.4.1）每 3 a 至少进行 1 次罐惰性化检查。

（4）流量控制器的校准

应定期使用气体流量计（5.4.10）对流量控制器（5.4.9）进行流量校准。

5.10.2 空白

（1）实验室空白

每批样品分析前应测试 1 个实验室空白，实验室空白中目标化合物浓度应低于方法检出限。

（2）运输空白

每批样品至少分析 1 个运输空白，运输空白中目标化合物浓度应低于方法检出限。

5.10.3 校准曲线

每批样品应建立校准曲线，校准曲线至少绘制 5 个非零浓度点，目标化合物曲线方程的线性相关系数应≥0.995，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

5.10.4 平行样品的测定

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）应分析 1 个实验室平行样品，平行样品测定结果的相对偏差应在±30%以内。

5.10.5 连续校准

每测定 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）应分析 1 次校准曲线的较低浓度点，目标化合物测定结果与标准值的相对误差应在±30%以内，否则，应重新建立校准曲线。

5.11 实际样品测定

为考察方法适用性，使用全部惰性化处理的采样罐采集各城市环境空气样品及各行业无组织排放监控点空气样品，结果如表 5-28 和表 5-29 所示。

表 5-28 各城市环境空气中 10 种含硫化合物的浓度（nmol/mol）

目标化合物	北京	济南	上海	广州	南京
温度（℃）	30	25	25	24	20
相对湿度（%）	31	35	57	47	55
硫化氢	0.30	N.D.	0.83	0.09	0.11

目标化合物	北京	济南	上海	广州	南京
羰基硫	0.19	0.24	0.56	0.31	0.15
甲硫醇	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
乙硫醇	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
甲硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
二硫化碳	0.08	0.18	0.14	0.12	0.10
甲乙硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.10
噻吩	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
乙硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.10
二甲二硫	N.D.	N.D.	N.D.	0.08	0.10

注：N.D.未检出

表 5-29 重点行业无组织排放监控点空气中 10 种含硫化合物的浓度（nmol/mol）

目标化合物	初沉池	曝气沉砂池	垃圾填埋场
温度（℃）	35	24	25
相对湿度（%）	48	36	45
硫化氢	60.7	N.D.	N.D.
羰基硫	1.56	0.95	2.06
甲硫醇	2.17	N.D.	N.D.
乙硫醇	N.D.	N.D.	N.D.
甲硫醚	N.D.	0.84	0.52
二硫化碳	0.56	0.76	0.65
甲乙硫醚	N.D.	N.D.	N.D.
噻吩	N.D.	N.D.	N.D.
乙硫醚	1.90	N.D.	N.D.
二甲二硫	0.20	0.56	0.13

注：N.D.未检出

使用该方法对不同温度和湿度条件下环境空气中的目标化合物进行测定，不同城市检出目标化合物不同，浓度范围为 0～0.83 nmol/mol，与城市排放特征不同有关。采集污水处理厂（初沉池和曝气沉砂池）、垃圾填埋场等行业无组织排放监控点空气进行测定。结果显示初沉池的无组织排放监控点空气中硫化氢、甲硫醇和乙硫醚检出浓度较高；曝气沉砂池和垃圾填埋场的无组织排放监控点空气中羰基硫浓度较高。其中，初沉池无组织排放监控点空气中硫化氢浓度超出《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-1993）排放限值。本方法可以较好地满足空气中含硫恶臭污染物的控制需求。

5.12 方法比对

5.12.1 方法比对方案

本标准是对《环境空气 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定气相色谱法》（GB/T 14678-93）的修订。原标准的适用范围为恶臭污染源排气和环境空气；本标准在任务修订下达之初即确定了适用范围是环境空气和无组织排放监控点空气。根据 HJ 168-2020 的要求，修订的标准需要与原标准进行比对，同时与现行标准进行比对。依次选定了原方法标准《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》（GB/T 14678-93）、现行方法标准《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）、《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法》（GB/T 11742-89），根据方法适用范围分别进行环境空气和无组织排放监控点空气中各目标化合物的方法比对。各标准方法参数及比对方案分别见表 5-30 和表 5-31。由于原标准 GB/T 14678-93 中的前处理过程需要自制冷冻浓缩和解吸装置，难以复现，在与原标准 GB/T 14678-93 的比对方案设计中，分别使用采样罐和真空采样瓶进行样品采集，均使用液氮制冷预浓缩进行样品前处理，用 GC-FPD 分析。

表 5-30 各标准方法参数汇总

项目	本标准	GB/T 14678-93	HJ 759-2023	GB/T 11742-89
目标化合物	硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫	硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫	甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳	硫化氢
适用范围	环境空气和无组织排放监控点空气	环境空气、无组织排放监控点空气、有组织废气	环境空气、无组织排放监控点空气	居住区大气
方法检出限	0.03 μg/m～0.2 μg/m^3	0.2 μg/m^3～1.0 μg/m^3	0.1 μg/m^3	5 μg/m^3
方法原理	采用内壁惰性化处理的采样罐采集环境空气和无组织排放监控点空气样品，然后经过加热解吸，进入气相色谱分离，用火焰光度检测器进行检	用经真空处理的采样瓶采集无组织排放源恶臭气体或环境空气样品，经低温浓缩，加热解吸，经色谱柱分离，由 FPD 对各种硫化物进行定量分析。	用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品，经冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。	空气中硫化氢被碱性氢氧化镉悬浮液吸收，形成硫化镉沉淀。在硫酸溶液中，硫化氢与对氨基甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝。根据颜色

	测。			深浅，比色定量。
采样方法	采样罐	采样瓶	采样罐	气泡吸收管
分析方法	GC-FPD	GC-FPD	GC-MS	分光光度计

表 5-31 比对方案

项目	GB/T 14678-93	HJ 759-2023	GB/T 11742-89
环境空气	用6 L采样罐和2 L真空采样瓶采集环境空气，用气体稀释装置进行加标，加标浓度为5.00 nmol/mol（羰基硫、二甲二硫、二硫化碳2.50 nmol/mol），静置40 min后，分别用本方法和GB/T 14678-93方法进行测定，每种方法平行测定7次，进样体积为50 ml。	用6 L采样罐采集环境空气，用气体稀释装置进行加标，加标浓度为5.00 nmol/mol（羰基硫、二甲二硫、二硫化碳2.50 nmol/mol），静置40 min后，分别用本方法和HJ 759-2023方法进行测定，每种方法平行测定7次，进样体积为50 ml。	配制摩尔分数为100 nmol/mol的模拟样品气，用6 L采样罐和装有10 ml吸收液的气泡吸收管分别采集模拟样品气，吸收管以0.5 ml/min的流速采集，采集体积15 L，用GB/T 11742-89方法进行测定；采样罐用本方法进行测定，进样体积25 ml；每种方法平行测定7次。
无组织排放监控点空气	用6 L采样罐和2 L真空采样瓶采集北京某垃圾填埋场无组织排放监控点空气，用气体稀释装置进行加标，加标浓度为5.00 nmol/mol（羰基硫、二甲二硫、二硫化碳2.50 nmol/mol），静置40 min后，用本方法和GB/T 14678-93方法进行测定，每种方法平行测定7次，进样体积为50 ml。	用6 L采样罐采集北京某垃圾填埋场无组织排放监控点空气，用气体稀释装置进行加标，加标浓度为5.00 nmol/mol（羰基硫、二甲二硫、二硫化碳2.50 nmol/mol），静置40 min后，分别用本方法和HJ 759-2023方法进行测定，每种方法平行测定7次，进样体积为50 ml。	

5.12.2 方法比对结果

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录B方法比对中测定结果显著性差异检验的方法，计算不同方法、不同适用范围各目标化合物7次配对差异的算术平均值 $\overline{d}$ 、配对差值的标准差 S_d 和检验统计量 t。当显著性水平 α 为0.05，自由度为6时，根据得到 t 值计算双侧检验 P 并与显著性水平比较。若 P 小于0.05，则两种方法的测定结果有显著差异；反之，两种方法的测定结果没有显著差异。测定结果及计算结果见表5-32～表5-36。

表 5-32 本方法与 GB/T 14678-93 测定环境空气加标样品比对结果

化合物	样本数量	本方法	GB/T 14678-93	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
硫化氢	1	4.38	2.98	1.41	2.30	0.43	14.27	6.9×10^{-9}
	2	4.47	2.23	2.25				
	3	4.44	2.03	2.41				
	4	4.45	1.94	2.51				
	5	4.46	1.81	2.65				
	6	4.39	2.15	2.24				
	7	4.25	1.61	2.64				
羰基硫	1	2.58	2.23	0.35	0.19	0.27	1.92	0.079
	2	2.65	2.30	0.36				

化合物	样本数量	本方法	GB/T 14678-93	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
	3	2.53	2.25	0.28				
	4	2.17	2.22	-0.06				
	5	2.41	2.15	0.27				
	6	2.57	2.12	0.45				
	7	2.26	2.55	-0.29				
甲硫醇	1	4.34	2.82	1.52	1.96	0.26	19.53	1.8×10^{-10}
	2	4.52	2.73	1.79				
	3	4.63	2.34	2.29				
	4	4.62	2.62	2.00				
	5	4.66	2.50	2.17				
	6	4.57	2.45	2.12				
	7	4.48	2.66	1.82				
乙硫醇	1	3.98	2.38	1.60	1.52	0.28	14.52	5.6×10^{-9}
	2	4.19	2.31	1.88				
	3	4.01	2.56	1.45				
	4	4.02	2.81	1.21				
	5	4.01	2.39	1.63				
	6	3.97	2.86	1.11				
	7	3.91	2.19	1.72				
甲硫醚	1	5.15	4.56	0.59	0.27	0.59	1.20	0.25
	2	5.23	4.64	0.59				
	3	4.96	4.56	0.41				
	4	4.50	4.98	-0.48				
	5	4.35	5.03	-0.68				
	6	4.98	4.30	0.68				
	7	4.95	4.17	0.77				
二硫化碳	1	2.59	2.27	0.33	0.18	0.26	1.75	0.11
	2	2.62	2.54	0.08				
	3	2.24	2.55	-0.31				
	4	2.28	2.21	0.07				
	5	2.59	2.14	0.45				
	6	2.54	2.10	0.44				
	7	2.52	2.35	0.17				
甲乙硫醚	1	5.18	4.69	0.49	0.42	0.48	2.31	0.04
	2	5.03	4.89	0.14				
	3	5.09	4.60	0.50				
	4	4.54	5.07	-0.53				
	5	5.17	4.38	0.79				

化合物	样本数量	本方法	GB/T 14678-93	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
	6	5.05	4.33	0.72				
	7	5.02	4.20	0.82				
噻吩	1	5.17	4.59	0.58	0.32	0.45	1.87	0.09
	2	5.08	4.57	0.51				
	3	4.87	4.47	0.40				
	4	5.03	4.43	0.60				
	5	4.79	5.12	-0.34				
	6	5.02	4.23	0.79				
	7	4.68	4.98	-0.30				
乙硫醚	1	5.20	5.06	0.14	0.19	0.37	1.40	0.19
	2	5.30	4.71	0.60				
	3	5.10	4.61	0.49				
	4	4.73	4.96	-0.23				
	5	4.81	5.14	-0.34				
	6	5.04	4.84	0.21				
	7	5.01	4.51	0.49				
二甲二硫	1	2.49	2.39	0.09	0.15	0.25	1.56	0.15
	2	2.48	2.36	0.12				
	3	2.55	2.32	0.23				
	4	2.53	2.29	0.23				
	5	2.21	2.58	-0.37				
	6	2.53	2.18	0.35				
	7	2.53	2.13	0.40				

表 5-33 本方法与 GB/T 14678-93 测定无组织排放监控点空气加标样品比对结果

化合物	样本数量	本方法	GB/T 14678-93	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
硫化氢	1	5.17	3.21	1.96	1.61	0.29	14.67	5.0×10^{-9}
	2	5.15	4.06	1.10				
	3	5.25	3.45	1.80				
	4	5.20	3.45	1.75				
	5	5.27	3.56	1.71				
	6	5.27	3.77	1.50				
	7	5.11	3.66	1.45				
羰基硫	1	3.01	2.72	0.30	0.11	0.23	1.27	0.23
	2	2.98	2.82	0.16				
	3	2.99	2.57	0.42				
	4	2.97	3.01	-0.04				

化合物	样本数量	本方法	GB/T 14678-93	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
	5	3.03	2.95	0.08				
	6	2.67	2.97	-0.30				
	7	3.00	2.83	0.17				
甲硫醇	1	5.18	3.84	1.34	1.45	0.20	19.18	2.3×10^{-10}
	2	5.12	3.63	1.49				
	3	5.12	3.33	1.79				
	4	5.06	3.75	1.31				
	5	5.11	3.80	1.32				
	6	5.09	3.46	1.63				
	7	5.04	3.77	1.27				
乙硫醇	1	5.01	3.08	1.93	1.75	0.26	17.81	5.4×10^{-10}
	2	5.07	3.07	2.00				
	3	5.01	3.71	1.30				
	4	5.24	3.42	1.82				
	5	5.22	3.27	1.95				
	6	5.19	3.69	1.50				
	7	4.99	3.25	1.73				
甲硫醚	1	5.86	5.32	0.55	0.24	0.26	2.44	0.031
	2	5.79	5.61	0.18				
	3	5.81	5.33	0.48				
	4	5.75	5.96	-0.21				
	5	5.91	5.73	0.18				
	6	5.75	5.67	0.08				
	7	5.84	5.43	0.40				
二硫化碳	1	3.10	2.83	0.27	0.07	0.20	0.93	0.37
	2	3.06	2.97	0.08				
	3	3.07	3.09	-0.02				
	4	3.13	2.82	0.31				
	5	2.84	3.14	-0.30				
	6	3.03	2.99	0.05				
	7	3.09	3.01	0.08				
甲乙硫醚	1	5.88	5.43	0.45	0.28	0.32	2.32	0.039
	2	5.81	5.69	0.12				
	3	5.82	5.27	0.55				
	4	5.77	5.74	0.03				
	5	5.73	5.14	0.59				
	6	5.75	5.26	0.49				
	7	5.12	5.36	-0.24				

化合物	样本数量	本方法	GB/T 14678-93	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
噻吩	1	5.86	5.48	0.38	0.13	0.15	2.29	0.041
	2	5.77	5.69	0.09				
	3	5.87	5.79	0.08				
	4	5.92	5.75	0.17				
	5	5.94	5.73	0.21				
	6	5.73	5.66	0.06				
	7	5.75	5.87	-0.11				
乙硫醚	1	5.83	5.46	0.37	0.30	0.35	2.27	0.042
	2	5.74	5.47	0.27				
	3	5.82	5.27	0.55				
	4	5.41	5.47	-0.06				
	5	5.89	5.07	0.82				
	6	5.51	5.70	-0.20				
	7	5.82	5.49	0.33				
二甲二硫	1	2.92	2.70	0.22	0.16	0.22	1.92	0.079
	2	2.88	2.82	0.06				
	3	2.91	2.90	0.01				
	4	2.76	2.85	-0.09				
	5	2.96	2.87	0.09				
	6	2.83	2.63	0.20				
	7	2.92	2.32	0.60				

本方法和 GB/T 14678-93 比对结果见表 5-32 和表 5-33，环境空气硫化氢、甲硫醇的 P 值均小于 0.05，无组织排放监控点空气硫化氢、甲硫醇、甲硫醚的 P 值均小于 0.05。另外，本方法与原标准 GB/T 14678-93 增加的 6 种目标化合物相比，环境空气中乙硫醇、甲乙硫醚的 P 值均小于 0.05，无组织排放监控点空气中乙硫醇、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚的 P 值均小于 0.05。本标准与原标准 GB/T 14678 比对结果显示，在环境空气样品中硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲乙硫醚测定结果有显著性差异，在无组织排放监控点空气样品中硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚测定结果有显著性差异。比较而言，原方法 GB/T 14678-93 采样用的真空瓶对目标化合物有吸附效应、影响回收效果，而本方法采样用惰性化采样罐，对目标化合物（尤其是硫化氢、甲硫醇、乙硫醇）加标回收效果明显好于原方法 GB/T 14678-93。

表 5-34 本方法与 HJ 759-2023 测定环境空气加标样品比对结果

化合物	样本数量	本方法	HJ 759-2023	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
甲硫醇	1	4.34	4.83	-0.48	0.12	0.38	0.84	0.42
	2	4.52	4.80	-0.28				

化合物	样本数量	本方法	HJ 759-2023	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
	3	4.63	4.65	-0.03				
	4	4.62	4.27	0.35				
	5	4.66	4.28	0.38				
	6	4.57	4.08	0.49				
	7	4.48	4.10	0.39				
甲硫醚	1	5.15	5.25	-0.10	-0.48	0.73	-1.74	0.11
	2	5.23	5.99	-0.76				
	3	4.96	5.93	-0.97				
	4	4.98	5.91	-0.93				
	5	5.07	5.67	-0.60				
	6	5.98	4.98	1.00				
	7	4.95	5.98	-1.03				
二硫化碳	1	3.10	2.79	0.31	-0.23	0.31	-1.96	0.074
	2	2.62	3.01	-0.39				
	3	2.55	3.00	-0.45				
	4	2.54	3.05	-0.51				
	5	2.59	2.59	0				
	6	2.93	3.03	-0.10				
	7	2.52	3.02	-0.50				
二甲二硫	1	2.49	3.06	-0.58	-0.08	0.32	-0.66	0.52
	2	2.48	2.97	-0.48				
	3	2.55	2.79	-0.24				
	4	2.53	2.73	-0.20				
	5	2.58	2.61	-0.03				
	6	2.53	2.64	-0.11				
	7	2.53	2.61	-0.09				

表 5-35 本方法与 HJ 759-2023 测定无组织排放监控点空气加标样品比对结果

化合物	样本数量	本方法	HJ 759-2023	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
甲硫醇	1	5.70	5.29	0.40	0.25	0.43	1.54	0.15
	2	5.99	5.63	0.36				
	3	5.63	5.56	0.07				
	4	5.23	4.28	0.95				
	5	5.30	5.06	0.24				
	6	5.55	6.03	-0.49				
	7	5.28	5.10	0.18				
甲硫醚	1	6.48	7.08	-0.59	-0.01	0.32	-0.08	0.94

化合物	样本数量	本方法	HJ 759-2023	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）					
	2	6.85	6.99	-0.15				
	3	7.11	6.80	0.32				
	4	7.18	6.88	0.30				
	5	7.23	7.26	-0.03				
	6	6.92	7.04	-0.11				
	7	7.14	6.93	0.22				
二硫化碳	1	3.58	3.90	-0.33	0.21	0.41	1.36	0.20
	2	3.76	3.52	0.24				
	3	3.90	3.36	0.55				
	4	3.94	3.38	0.56				
	5	3.57	3.96	-0.40				
	6	3.77	3.41	0.37				
	7	3.91	3.40	0.51				
二甲二硫	1	3.46	3.56	-0.10	0.09	0.11	2.16	0.052
	2	3.60	3.47	0.13				
	3	3.72	3.51	0.21				
	4	3.77	3.59	0.18				
	5	3.78	3.74	0.04				
	6	3.62	3.59	0.03				
	7	3.73	3.59	0.14				

本方法和 HJ 759-2023 比对结果见表 5-34 和表 5-35，环境空气和无组织排放监控点空气中甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳和二甲二硫的 P 值均大于 0.05；说明两种方法测定结果不存在显著差异，方法等效。

表 5-36 本方法与 GB/T 11742-89 测定模拟加标样品气比对结果

化合物	样本数量	本方法	GB/T 11742-89	配对差值（d）	$\overline{d}$	S_d	t	P
		测定值（μg/m³）	测定值（μg/m³）					
硫化氢	1	121	134	-13.0	-4.71	9.62	-1.30	0.22
	2	135	130	5.00				
	3	130	137	-7.00				
	4	122	128	-6.00				
	5	129	149	-20.0				
	6	148	144	4.00				
	7	151	147	4.00				

本方法和 GB/T 11742-89 比对结果见表 5-36，模拟加标样品气中硫化氢的 P 值大于 0.05，说明两种方法测得的结果不存在显著差异，方法等效。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室及验证人员基本情况

依据《环境监测分析方法标准制定技术导则》（HJ168-2020）的要求，6 家参与方法验证的实验室分别为：1.广东省广州生态环境监测中心站，2.江苏省环境监测中心，3.山东省济南生态环境监测中心，4.华测检测认证集团北京有限公司，5.谱尼测试集团股份有限公司，6.通标标准技术服务（上海）有限公司。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 6-1），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。参加验证的各实验室均具备本标准测定的仪器设备，所使用的气体预浓缩设备涵盖电制冷（编号 2 实验室）和液氮制冷（编号 1、3-6 实验室）两种类型，也包含国产预浓缩设备（编号 4 实验室），具体见附表 1-1-2。

表 6-1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

实验室编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	广东省广州生态环境监测中心站	康美婷	女	31	工程师	有机化学	4 年
		刘菲妃	女	24	技术员	环境监测与治理	4 年
2	江苏省环境监测中心	李媛	女	40	高级工程师	环境工程	18 年
		严奘	女	39	高级工程师	环境工程	16 年
3	山东省济南生态环境监测中心	张厚勇	男	39	高级工程师	环境科学	13 年
		杜明月	女	34	中级工程师	无机化学	7 年
4	华测检测认证集团北京有限公司	刘恩帅	男	26	助理工程师	环境工程	4 年
		张露	女	26	助理工程师	环境工程	4 年
5	谱尼测试集团股份有限公司	张帅辉	男	32	助理工程师	环境工程	5 年
		路海英	女	45	工程师	化学材料	19 年
		董怀忠	男	41	助理工程师	应用化学	15 年
6	通标标准技术服务（上海）有限公司	欧冬妮	女	42	高级工程师	自然地理学	11 年
		王红楼	男	40	工程师	环境工程	16 年
		侯鹤天	女	29	工程师	环境工程	6 年

6.1.2 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。验证内容包括：

6.1.2.1 检出限

各验证实验室使用统一发放的混合标准使用气，利用气体稀释装置配制空白加标样品，其中羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.125 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.25 nmol/mol（现用现配，可根据实验室仪器设备情况和检出限合理性判断选取适合本实验室验证的浓度水平）。进样体积 400 ml，平行测定 7 次，得到各目标化合物 7 次平行测试的摩尔分数（nmol/mol），计算各目标化合物 7 次平行测定的标准偏差和方法检出限（nmol/mol），再按照公式（2）折算各目标化合物的质量浓度方法检出限（$\mu g/m^3$）。

6.1.2.2 方法测定下限

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。

6.1.2.3 方法精密度

（1）空白加标样品

各验证实验室使用气体稀释装置配制低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的平均值和相对标准偏差。

（2）环境空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐同时采集 2 罐环境空气样品，1 罐直接测定，作为环境空气样品本底浓度。向另 1 罐环境空气样品中添加统一发放的标准使用气，制备羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的 10 种含硫化合物的环境空气加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差。

（3）无组织排放监控点空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐同时采集 2 罐无组织排放监控点空气样品，1 罐直接测定，作为无组织排放监控点空气样品本底浓度。向另 1 罐无组织排放监控点空气样品中添加标准使用气，制备 10 种含硫化合物的无组织排放监控点空气加标样品。若实际样品有检出，选择加标浓度为检出样品浓度的 0.5～3 倍；若实际样品无检出，羰基硫、二硫化碳、二甲二硫的加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol。进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差。

6.1.2.4 方法正确度

（1）空白加标样品

各验证实验室使用气体稀释装置配制低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的结果及加标回收率。

（2）环境空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐同时采集 2 罐环境空气样品，1 罐直接测定，即为环境空气本底浓度。向另 1 罐环境样品中添加统一发放的标准使用气，制备羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的 10 种含硫化合物的环境空气加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的结果及加标回收率。

（3）无组织排放监控点空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐同时采集 2 罐无组织排放监控点空气样品，1 罐直接测定，作为无组织排放监控点空气样品本底浓度。向另 1 罐无组织排放监控点空气样品中添加标准使用气，制备 10 种含硫化合物的无组织排放监控点空气加标样品。若实际样品有检出，选择加标浓度为检出样品浓度的 0.5～3 倍，若实际样品无检出，羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 4 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8 nmol/mol。进样体积 400 ml，按照本标准实验条重复测定 6 次，计算 6 次重复测定的结果及加标回收率。

6.2 方法验证组织与过程

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、标准使用气、部分实验用具和验证报告格式，其中标准使用气统一由编制组组织发放，各验证单位根据验证方案的要求，使用标准使用气进行验证实验。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容，在方法验证前，专门建立微信工作群召开验证全体人员会议，将方法原理、操作步骤、流程及注意事项进行了详细讲解，以方便参加验证实验的操作人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合相关要求。

6.3 方法验证数据的取舍

（1）检出限：以标准编制组和 6 家验证实验室的方法检出限测定值中最大值作为本方法的方法检出限。

（2）标准编制组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

（3）方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.4 方法验证结论

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：

6.4.1 检出限及测定下限

经统计，6 家实验室均能满足 HJ 168-2020 中至少 50%的目标物样品浓度在 3 倍～5 倍计算出的方法检出限范围内，且至少 90%的目标物样品浓度在 1～10 倍计算出的方法检出限的范围内相关要求。

通过汇总 6 家验证实验室和标准编制组的各目标化合物检出限数据，取最大值得到本方法的检出限。当进样体积为 400 ml（标准状态）时，目标化合物的方法检出限为 0.09 μg/m^3～0.3 μg/m^3，测定下限为 0.36 μg/m^3～1.2 μg/m^3，方法检出限均可满足《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）、《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018）和《恶臭（异味）污染物排放标准》（DB 31/1025-2016）等恶臭污染物排放标准的限值要求。

6.4.2 准确度

（1）精密度

6 家实验室对低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 0%～11%、0%～5.0%和 0.23%～12%；实验室间相对标准偏差分别为 8.1%～13%、3.2%～8.5%、3.7%～12%；重复性限分别为 0.05 μg/m^3～0.1 μg/m^3、0.14 μg/m^3～0.5 μg/m^3、0.52 μg/m^3～4.4 μg/m^3；再现性限分别为 0.2 μg/m^3～0.5 μg/m^3、0.33 μg/m^3～1.9 μg/m^3、1.2 μg/m^3～6.0 μg/m^3。

6 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的环境空气实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 0.55%～15%；实验室间相对标准偏差为 5.0%～30%；重复性限为 0.2 μg/m^3～0.6 μg/m^3；再现性限为 0.6 μg/m^3～3.6 μg/m^3。

2 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 0.40%～4.7%。4 家实验室

对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 0.22%～7.8%。

方法精密度数据详见附表 2-2-1，方法具有良好的精密度。

（2）正确度

6 家实验室对低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 75.6%～137%、82.2%～119%、75.1%～135%；加标回收率最终值分别为 92.9%±14.9%～105%±22.2%、92.9%±14.2%～101%±16.6%、94.2%±11.4%～105%±22.7%。

6 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的环境空气实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 40.9%～131%；加标回收率最终值为 69.3%±34.6%～99.7%±14.1%。

2 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 55.2%～111%。4 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 67.0%～137%。

方法正确度数据详见附表 2-3-1，本方法各项特性指标均达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

修订后的标准方法中增加了羰基硫、乙硫醇、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚等 6 种目标化合物，增加电制冷预浓缩前处理方法，优化了仪器参数，并对以上目标化合物的样品保存条件、保存时间进行研究，对方法检出限、测定下限、方法精密度、正确度等性能指标进行验证。建议将修订后的标准名称修改为《环境空气 硫化氢等 10 种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法》。

8 标准征求意见稿技术审查情况

2025 年 2 月 25 日，生态环境部生态环境监测司组织召开征求意见稿技术审查会（视频会议），专家组听取了标准编制单位关于标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程等情况

的汇报，经质询、讨论，形成如下审查意见：

一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；

二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；

三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善，专家函审意见处理恰当。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善：

1、编制说明中完善目标物的选择依据、国内外标准方法及国产设备技术性能说明，补充采样容器的选择依据、干扰和消除方面的内容，确认方法检出限；

2、标准文本完善试剂和材料、样品保存时间，确定校准曲线最低浓度点；

3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，编制组根据征求意见稿技术审查会的意见进行逐条修改，具体内容见表 8-1：

表 8-1　征求意见稿技术审查会意见落实情况

序号	征求意见稿技术审查会的意见	意见落实情况
1	完善目标物的选择依据	在编制说明中，增加章节“2.4 目标化合物的确定”，完善目标化合物的选择依据。
	完善国内外标准方法	对编制说明中国内外生态标准及相关分析方法进行逐一复核与修改（见编制说明 2.2 和 3.1），并增补了 ISO、NIOSH、JIS 等国外标准方法的内容（见编制说明 3.1）。
	完善国产设备技术性能说明	在编制说明“5.9 方法性能指标”的最后增加了“5.9.5 国产设备技术性能说明”，补充了国产设备的调研情况并列表给出。
	补充采样容器的选择依据	在编制说明 5.5.3 中，补充了不同湿度下气袋样品保存实验的结果与采样溶剂的选择依据。
	干扰和消除方面的内容	见编制说明“5.7 干扰与消除”及标准文本“4 干扰与消除”。
	编制说明确认方法检出限	进一步确认方法检出限，并在编制说明“5.9.2 方法检出限及测定下限”中更新。
2	完善试剂和材料	标准文本中，增加“5.6 空气压缩机”，“6.8 流量控制器”补充惰性化要求，“6.7 色谱柱”经实验室再次验证选择普适性更强的色谱柱型号与规格；同步更新“8.3.2 色谱图”，在“9.1 定性分析”增加辅助定性和质谱定性的内容，增加“附录 D 目标化合物在色谱柱 2 上的参考色谱图”。
	样品保存时间	根据编制说明中“5.5.2 样品保存时间研究”的结果以及补充的实际样品加标保存实验结果（见 5.5.2.3），完善了标准文本“7.3 样品保存”，对于测定其他目标化合物的样品保存时间修改为 7 d。
	标准文本确定校准曲线最低浓度点	对校准曲线最低浓度点进行了核实并确认无误，在标准文本“校准曲线的建立”增加“校准曲线浓度以 400 ml 进样体积计”。
3	标准文本和编制说明进行编辑性修改	已对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

9 标准实施建议

本标准为《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）配套标准，修订后适用于环境空气和无组织监控点空气中含硫化合物的测定，可以与已发布的《固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》配套使用，满足相关控制标准中含硫化合

物的监测需求。

10 参考文献

[1]MERLEN C, VERRIELE M, CRUNAIRE S, et al. Quantitative or only Qualitative Measurements of Sulfur Compounds in Ambient Air at ppb Level? Uncertainties Assessment for Active Sampling with Tenax TA[J]. Microchemical Journal: Devoted to the Application of Microtechniques in all Branches of Science, 2017, 132: 143-153.

[2]王钊逸, 黄忠辉, 张慧娜, 等. 质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-ToF-MS)高时间分辨在线测定广州环境空气还原性硫化合物[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2425-2432.

[3]RAS M R, BORRULL F, ROSA MARIA MARCÉ. Determination of Volatile Organic Sulfur Compounds in the Air at Sewage Management Areas by Thermal Desorption and Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Talanta, 2008, 74(4): 562-569.

[4]沈秀娥, 常淼, 刘保献, 等. 大气预浓缩仪-GC-FPD 测定环境空气中的痕量硫化物[J]. 中国环境监测, 2015, 31(6): 103-106.

[5]生态环境部生态环境监测司、法规与标准司. 固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法: HJ 1078-2019(编制说明)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.

[6]INOMATA Y, MATSUNAGA K, MURAI Y, et al. Simultaneous Measurement of Volatile Sulfur Compounds Using Ascorbic Acid for Oxidant Removal and Gas Chromatography–Flame Photometric Detection[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 864(1): 111-9.

[7]高松, 段玉森, 张珊, 等.典型恶臭有机污染自动监测技术与应用研究[J]. 环境监测管理与技术, 2020, 32(1): 42-45.

[8]ANNIKA T. NIELSEN, SUSANNE JONSSON. Trace Determination of Volatile Sulfur Compounds by Solid-Phase Microextraction and GC-MS[J]. The Analyst, 2002, 127(8): 1045-1049.

[9]石磊. 恶臭污染测试与控制技术[M]. 化学工业出版社, 北京, 2004: 5-6.

[10]ANDREAE M O, CRUTZEN P J. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry[J]. Science, 1997, 276: 1052-1058.

[11]顾鑫生, 修光利, 胡晓峰. 国内外恶臭污染物控制标准体系研究和现行标准修订建议[C]. 第六届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集. 2016.

[12]SHI L, JIAN L C, RONG L X, et al. Regulation and Measurement of Odors in the USA[J]. Urban Environment and Urban Ecology, 2004.

[13]任晓灵, 李海青, 李剑颖, 等. 日本恶臭排放标准体系研究及对中国的借鉴[J]. 中国环境管理, 2023, 15(1): 110-118.

[14]石磊, 李秀荣. 韩国新的恶臭防治法[C]. 全国中小城镇市政污水处理工程技术工艺高级研

讨会. 中国土木工程学会, 2005.
[15]国家卫生健康委. 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素: GBZ 2.1-2019[S]. 人民卫生出版社, 2019.
[16]国家环境保护局科技标准司. 恶臭污染物排放标准: GB 14554-1993[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
[17]国家环境保护总局.科技标准司 城镇污水处理厂污染物排放标准: GB 18918-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
[18]北京市环境保护局. 大气污染物综合排放标准: DB 11/501-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
[19]天津市生态环境局. 恶臭污染物排放标准: DB 12/059-2018[S]. 天津: 中国标准出版社, 2018.
[20]上海市环境保护局. 恶臭(异味)污染物排放标准: DB 31/1025-2016[S]. 上海: 中国标准出版社, 2016.
[21]国家环境保护局科技标准司. 空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法: GB/T 14678-93[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
[22]国家环境保护局科技标准司. 空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法: GB/T 14680-93[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
[23]生态环境部环境监测司、法规与标准司. 环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法: HJ 759-2023[S].北京: 中国环境科学出版社,2023.
[24]生态环境部生态环境监测司、法规与标准司. 固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法: HJ 1078-2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
[25]国家环境保护局科技标准司. 居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法: GB/T 11742-89[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
[26]ISO. Natural Gas-Determination of Sulfur Compounds using Gas Chromatography: ISO 19739:2004[S].
[27]EPA.Determination of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry(GCMS): EPA TO-15[S].
[28]EPA. Determination of Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, and Carbon Disulfide Emissions from Stationary Sources: EPA Method 15[S].
[29]ASTM. Determination of Total Reduced Sulfur Emissions from Stationary Sources: EPA Method 16B[S].
[30]ASTM. Determination of Hydrogen Sulfide Content of Fuel Gas Streams in Petroleum Refineries: EPA Method 11[S].
[31]ASTM. Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence: ASTM D 5504-2021[S].

[32]NIOSH. Manual of Analytical Methods(NMAM): CARBON DISULFIDE: NIOSH 1600[S]. Fourth Edition, 1994.
[33]NIOSH. Manual of Analytical Methods(NMAM): Manual of Analytical Methods (NMAM): CARBON DISULFIDE: NIOSH 6013[S]. Fourth Edition, 1994.
[34]NIOSH. Manual of Analytical Methods(NMAM): Manual of Analytical Methods (NMAM): MERCAPTANS, METHYL-, ETHYL-, and n-BUTYL-: NIOSH 2542[S]. Fourth Edition, 1994.
[35]日本环境省. 特定悪臭物質の測定の方法[EB/OL].
[36]JIS. Methods for Determination of Carbon Disulfide in Flue Gas: JIS K0091:1998[EB/OL].
[37]JIS. Methods for Determination of Mercaptan in Flue Gas: JIS K0092:1998[EB/OL].
[38]JIS. 排ガス中の硫化水素分析方法: JIS K0108:2010[EB/OL].
[39]乔维川, 聂亚峰, 杨震, 等. 冷凝吸附法测定痕量挥发性含硫气体[J]. 中国环境监测, 2002, 18(1): 21-23.
[40]韩丛碧. 低温捕集/热解吸气相色谱法分析废气中挥发性硫化物[J]. 油气田环境保护, 2002, 12(004): 16-18.
[41]徐能斌, 朱丽波, 应红梅. 环境空气中痕量挥发性有机硫监测分析方法研究[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 30-32.
[42]李新华, 刘景双, 贾益群. 低温吸附、热解吸气相色谱法测定痕量气体硫化氢[J]. 分析测试学报, 2006, 25(3): 68-69.
[43]戴秋萍, 周志洪, 吴清柱, 等. 用空气罐采样 GC/FPD 及 GC/MS 分析空气中恶臭污染物[J]. 广州化工, 2007, 35(2): 39-41.
[44]李松, 尹辉, 黎国兰, 等. 气相色谱法测定污染空气中恶臭硫化物[J].理化检验(化学分册), 2007, 43(7): 582-584.
[45]薛光璞, 田锋, 孙成, 等. 空气预浓缩气相色谱/质谱法测定南京环境空气中二硫化碳[J]. 四川环境, 2007, 26(1): 43-45.
[46]安裕敏, 王兴宁, 张明时, 等. 毛细管低温吸附气相色谱法同时测定空气中痕量甲硫醇和硫化氢[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(3): 35-37.
[47]李娟, 章勇, 丁曦宁, 等. 热脱附/气相色谱法测定空气中含硫化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(6): 44-46.
[48]韩丛碧, 李凌波. 硫化学发光检测器-气相色谱法测定废气中挥发性硫化物[J].中国环境监测, 2012, 28(3): 93-97.
[49]周守毅. 便携式 GC/MS 在含硫有机恶臭气体应急监测中的应用[J]. 安全与环境, 2014, 03: 321-323.

附件

方法验证报告

方法名称：《环境空气 硫化氢等 10 种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法》

项目主编单位：北京市生态环境监测中心

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站、江苏省环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、华测检测认证集团北京有限公司、谱尼测试集团股份有限公司、通标标准技术服务（上海）有限公司

项目负责人及职称：沈秀娥　高级工程师

通讯地址及电话：北京市海淀区车公庄西路 14 号电话：　010-68717198

报告编写人及职称：张 琳　工程师

报告日期：　2021 年　10　月　15　日

1　原始测试数据

1.1　实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行对《环境空气 硫化氢等 10 种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法》进行方法验证，其中实验室编号 1 为广东省广州生态环境监测中心站、编号 2 为江苏省环境监测中心、编号 3 为山东省济南生态环境监测中心、编号 4 为华测检测认证集团北京有限公司、编号 5 为谱尼测试集团股份有限公司、编号 6 为通标标准技术服务（上海）有限公司。对本标准进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

附表 1-1-1　参加验证的人员情况登记表

实验室编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	广东省广州生态环境监测中心站	康美婷	女	31	工程师	有机化学	4 年
		刘菲妃	女	24	技术员	环境监测与治理	4 年
2	江苏省环境监测中心	李媛	女	40	高级工程师	环境工程	18 年
		严奘	女	39	高级工程师	环境工程	16 年
3	山东省济南生态环境监测中心	张厚勇	男	39	高级工程师	环境科学	13 年
		杜明月	女	34	中级工程师	无机化学	7 年
4	华测检测认证集团北京有限公司	刘恩帅	男	26	助理工程师	环境工程	4 年
		张露	女	26	助理工程师	环境工程	4 年
5	谱尼测试集团股份有限公司	张帅辉	男	32	助理工程师	环境工程	5 年
		路海英	女	45	工程师	化学材料	19 年
		董怀忠	男	41	助理工程师	应用化学	15 年
6	通标标准技术服务（上海）有限公司	欧冬妮	女	42	高级工程师	自然地理学	11 年
		王红楼	男	40	工程师	环境工程	16 年
		侯鹤天	女	29	工程师	环境工程	6 年

附表 1-1-2　使用仪器情况登记表

实验室编号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	广东省广州生态环境监测中心站	稀释配气仪	Entech 4700A	0152	良好
		气体预浓缩仪	Entech 7200	1447	良好
		气相色谱仪	安捷伦 7890B	CN17073008	良好
		色谱柱	DB-1（60 m×0.25 mm×1.0 μm）	/	良好

2	江苏省环境监测中心	稀释配气仪	Entech 4700	0328	良好
		预浓缩仪	Markes Unity Kori CIA	GB00U33337-19/6 GB00210224-19/7 GB00H20344-19/08	良好
		气相色谱仪	岛津 GC-2030	225-38010-46	良好
		色谱柱	TG-1（60 m×0.25 mm×1.0 μm）	/	良好
3	山东省济南生态环境监测中心	稀释配气仪	Entech 4700	0344	良好
		预浓缩仪	Entech 7200	1398	良好
		气相色谱仪	TRACE1310-ISQLT	715002087-ISQ1512501	良好
		色谱柱	DB-1（60 m×0.25 mm×1.0 μm）	/	良好
4	华测检测认证集团北京有限公司	稀释配气仪	Entech 4700	0068	良好
		预浓缩仪	Ntrace 8910	8919229	良好
		气相色谱仪	QP2020 NX	021745701028	良好
		色谱柱	DB-VRX（60 m×0.25 mm×1.4 μm）	/	良好
5	谱尼测试集团股份有限公司	稀释配气仪	Entech 4700	0486	良好
		气体预浓缩仪	Entech 7200	1788	良好
		气相色谱仪	GC-2010 PLUS	C11805514100	良好
		色谱柱	DB-5MS（60 m×0.25 mm×1.0 μm）	/	良好
6	通标标准技术服务（上海）有限公司	稀释配气仪	Entech 4700	0323	良好
		气体预浓缩仪	Entech 7200	1772	良好
		气相色谱仪	安捷伦 8890A	S/N:CN1949A091	良好
		色谱柱	DB-1（60 m×0.25 mm×1.0 μm）	/	良好

1.2 方法校准曲线

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，得到的各目标化合物校准曲线相关系数均在 0.995 以上，曲线方程及相关系数数据见附表 1-2-1～附表 1-2-6。

附表 1-2-1　方法校准曲线测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月 12 日

化合物	保留时间（min）	$y=ax+b$		相关系数
		a	b	
硫化氢	5.88	2.460	3.000	0.9996
羰基硫	6.06	2.305	4.059	0.9996
甲硫醇	7.58	2.506	3.571	0.9989
乙硫醇	9.11	2.529	3.433	0.9992
甲硫醚	9.44	2.470	3.997	0.9984
二硫化碳	9.62	2.324	4.948	0.9980
甲乙硫醚	11.14	2.433	3.944	0.9989
噻吩	12.18	2.431	4.035	0.9984
乙硫醚	12.48	2.478	4.064	0.9992
二甲二硫	13.34	2.432	4.722	0.9989

附表 1-2-2　方法校准曲线测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 28 日

化合物	保留时间（min）	*y=ax+b*		相关系数
		a	*b*	
硫化氢	4.62	2.22	11.8	0.9998
羰基硫	4.83	1.78	13.5	0.9997
甲硫醇	5.98	2.11	11.7	0.9990
乙硫醇	8.12	2.34	11.9	0.9980
甲硫醚	8.81	2.05	13.4	0.9997
二硫化碳	9.75	1.87	15.1	0.9995
甲乙硫醚	12.88	2.09	13.1	0.9998
噻吩	14.55	1.99	14.0	0.9999
乙硫醚	15.48	2.05	13.9	0.9995
二甲二硫	16.65	2.10	15.4	0.9998

附表 1-2-3　方法校准曲线测试数据

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2021 年 8 月 16 日

化合物	保留时间（min）	*y=ax+b*		相关系数
		a	*b*	
硫化氢	8.61	1.88	5.29	0.9999
羰基硫	10.13	4.20	4.84	0.9995
甲硫醇	18.72	1.79	5.86	0.9998
乙硫醇	25.15	1.78	5.93	0.9999
甲硫醚	30.25	1.83	5.79	0.9997
二硫化碳	32.80	2.32	6.10	0.9996
甲乙硫醚	33.21	1.80	5.87	0.9999
噻吩	36.12	1.83	5.80	0.9999
乙硫醚	36.53	1.81	5.78	0.9998
二甲二硫	38.59	2.34	5.95	0.9997

附表 1-2-4　方法校准曲线测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2021 年 5 月 23 日

化合物	保留时间（min）	*y=ax+b*		相关系数
		a	*b*	
硫化氢	4.004	2.27	5.72	0.9997
羰基硫	4.198	1.82	6.19	0.9987
甲硫醇	5.423	2.20	6.19	0.9996
乙硫醇	7.550	2.24	6.03	0.9998
甲硫醚	8.137	2.02	6.48	0.9994
二硫化碳	8.727	1.91	6.45	0.9996
甲乙硫醚	11.481	2.14	6.27	0.9997
噻吩	13.618	2.04	6.46	0.9995
乙硫醚	14.451	2.31	6.01	0.9994
二甲二硫	15.998	2.24	6.02	0.9989

附表 1-2-5　方法校准曲线测试数据

验证单位：谱尼测试集团股份有限公司

测试日期：2021 年 5 月 22 日

化合物	保留时间（min）	*y=ax+b*		相关系数
		a	*a*	
硫化氢	7.043	2.3353	6.8793	0.9985
羰基硫	7.261	1.8642	7.715	0.9999
甲硫醇	8.873	2.053	7.2457	0.9993
乙硫醇	11.557	2.4374	7.0212	0.9989
甲硫醚	12.111	2.0991	7.6274	0.9994
二硫化碳	12.942	2.0069	8.25	0.9997
甲乙硫醚	16.001	2.12	7.5014	0.9996
噻吩	18.498	2.1013	7.5444	0.9996
乙硫醚	19.476	2.1459	7.5035	0.9987
二甲二硫	21.015	2.1168	8.032	0.9995

附表 1-2-6　方法校准曲线测试数据

验证单位：通标标准技术服务（上海）有限公司

测试日期：2021 年 5 月 26 日

化合物	保留时间（min）	*y=ax+b*		相关系数
		a	*b*	
硫化氢	5.523	2.5417	6.9735	0.9998
羰基硫	5.738	2.2639	7.8936	0.9992
甲硫醇	6.978	2.4195	7.5806	0.9998
乙硫醇	9.306	2.4622	7.3625	0.9998
甲硫醚	10.037	2.3816	7.7125	0.9998
二硫化碳	10.898	2.3075	8.4993	0.9999
甲乙硫醚	13.495	2.3887	7.7883	0.9999
噻吩	15.094	2.3731	7.8712	0.9999
乙硫醚	16.018	2.3697	7.8427	0.9999
二甲二硫	17.254	2.3596	8.5106	0.9998

1.3　方法检出限、测定下限测试数据

6 家实验室测定的各目标化合物检出限和测定下限数据见附表 1-3-1～附表 1-3-6。6 家验证结果均满足 HJ 168-2020 中至少有 50%的目标物样品浓度在 3～5 倍计算出的方法检出限的范围内，且至少 90%的目标物样品浓度在 1～10 倍计算出的方法检出限的范围内相关要求。

附表 1-3-1　方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月 12 日

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.252	0.048	0.284	0.252	0.061	0.039	0.069	0.063	0.071	0.040
	2	0.224	0.043	0.277	0.224	0.054	0.040	0.064	0.055	0.070	0.038
	3	0.259	0.052	0.262	0.259	0.059	0.041	0.071	0.060	0.065	0.038
	4	0.233	0.049	0.260	0.233	0.059	0.039	0.071	0.056	0.071	0.039
	5	0.271	0.047	0.263	0.271	0.064	0.042	0.062	0.068	0.071	0.037
	6	0.260	0.049	0.266	0.260	0.068	0.041	0.067	0.059	0.066	0.036
	7	0.260	0.055	0.263	0.260	0.057	0.042	0.059	0.067	0.072	0.038
平均值（nmol/mol）		0.251	0.049	0.268	0.251	0.060	0.041	0.066	0.061	0.069	0.038
标准偏差（nmol/mol）		0.017	0.004	0.009	0.017	0.005	0.001	0.005	0.005	0.003	0.001
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（nmol/mol）		0.06	0.02	0.03	0.06	0.02	0.004	0.02	0.02	0.01	0.004
测定下限（nmol/mol）		0.24	0.08	0.12	0.24	0.08	0.016	0.08	0.08	0.04	0.016
检出限（μg/m³）（标况）		0.1	0.06	0.07	0.2	0.06	0.02	0.07	0.08	0.05	0.02
测定下限（μg/m³）（标况）		0.4	0.24	0.28	0.8	0.24	0.08	0.28	0.32	0.20	0.08

附表 1-3-2　方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 28 日

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.244	0.145	0.256	0.229	0.253	0.142	0.253	0.253	0.264	0.125
	2	0.261	0.155	0.260	0.237	0.264	0.142	0.262	0.258	0.275	0.131
	3	0.276	0.151	0.253	0.248	0.267	0.146	0.268	0.261	0.288	0.134
	4	0.260	0.148	0.265	0.228	0.257	0.138	0.257	0.248	0.276	0.126
	5	0.288	0.155	0.257	0.272	0.265	0.143	0.269	0.259	0.295	0.133
	6	0.291	0.158	0.261	0.247	0.275	0.144	0.275	0.261	0.300	0.135
	7	0.252	0.143	0.233	0.221	0.220	0.118	0.245	0.254	0.249	0.122
平均值（nmol/mol）		0.267	0.151	0.255	0.240	0.257	0.139	0.261	0.256	0.278	0.129
标准偏差（nmol/mol）		0.018	0.006	0.010	0.017	0.018	0.010	0.010	0.005	0.018	0.005
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（nmol/mol）		0.06	0.02	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04	0.02	0.06	0.02
测定下限（nmol/mol）		0.24	0.08	0.16	0.24	0.24	0.16	0.16	0.08	0.24	0.08
检出限（μg/m³）（标况）		0.1	0.06	0.09	0.2	0.2	0.2	0.2	0.08	0.3	0.09
测定下限（μg/m³）（标况）		0.4	0.24	0.36	0.8	0.8	0.8	0.8	0.32	1.2	0.36

附表 1-3-3　方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：山东省济南生态环境监测中心

测试日期：2021 年 8 月 16 日

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.199	0.104	0.200	0.194	0.193	0.093	0.181	0.202	0.189	0.098
	2	0.194	0.097	0.195	0.158	0.193	0.101	0.194	0.198	0.193	0.092
	3	0.172	0.096	0.209	0.188	0.202	0.102	0.182	0.200	0.203	0.099
	4	0.181	0.098	0.214	0.181	0.203	0.096	0.186	0.181	0.186	0.094
	5	0.198	0.103	0.183	0.175	0.184	0.103	0.201	0.194	0.195	0.091
	6	0.205	0.101	0.191	0.172	0.202	0.102	0.205	0.196	0.198	0.089
	7	0.206	0.102	0.204	0.189	0.195	0.098	0.193	0.185	0.201	0.087
平均值（nmol/mol）		0.194	0.100	0.199	0.180	0.196	0.099	0.192	0.194	0.195	0.093
标准偏差（nmol/mol）		0.012	0.003	0.011	0.011	0.007	0.004	0.009	0.008	0.006	0.004
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（nmol/mol）		0.04	0.01	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
测定下限（nmol/mol）		0.16	0.04	0.16	0.16	0.12	0.08	0.12	0.12	0.08	0.08
检出限（μg/m³）（标况）		0.07	0.03	0.09	0.2	0.09	0.07	0.1	0.2	0.08	0.09
测定下限（μg/m³）（标况）		0.28	0.12	0.36	0.8	0.36	0.28	0.4	0.4	0.32	0.36

附表 1-3-4　方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2021 年 5 月 24 日

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.056	0.029	0.063	0.070	0.054	0.031	0.056	0.056	0.068	0.030
	2	0.048	0.032	0.064	0.063	0.057	0.027	0.057	0.063	0.070	0.028
	3	0.049	0.028	0.066	0.068	0.054	0.026	0.056	0.053	0.064	0.031
	4	0.046	0.030	0.064	0.070	0.057	0.033	0.059	0.059	0.069	0.031
	5	0.047	0.030	0.061	0.057	0.055	0.029	0.059	0.056	0.068	0.031
	6	0.041	0.026	0.052	0.067	0.047	0.026	0.057	0.049	0.067	0.029
	7	0.046	0.025	0.052	0.067	0.045	0.026	0.052	0.047	0.066	0.033
平均值（nmol/mol）		0.048	0.029	0.060	0.066	0.053	0.028	0.057	0.055	0.067	0.030
标准偏差（nmol/mol）		0.005	0.002	0.006	0.005	0.005	0.003	0.002	0.006	0.002	0.002
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（nmol/mol）		0.02	0.007	0.02	0.02	0.02	0.01	0.007	0.02	0.007	0.007
测定下限（nmol/mol）		0.08	0.028	0.08	0.08	0.08	0.04	0.028	0.08	0.028	0.028
检出限（μg/m³）（标况）		0.04	0.02	0.05	0.06	0.06	0.04	0.03	0.08	0.03	0.03
测定下限（μg/m³）（标况）		0.12	0.08	0.20	0.24	0.24	0.16	0.12	0.32	0.12	0.12

附表 1-3-5　方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：谱尼测试集团股份有限公司

测试日期：2021 年 5 月 22 日

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.20	0.10	0.17	0.24	0.18	0.10	0.18	0.18	0.17	0.10
	2	0.20	0.10	0.17	0.24	0.18	0.09	0.19	0.19	0.18	0.09
	3	0.21	0.11	0.17	0.24	0.18	0.09	0.17	0.20	0.18	0.10
	4	0.20	0.11	0.17	0.24	0.19	0.10	0.19	0.20	0.18	0.10
	5	0.22	0.11	0.18	0.24	0.19	0.10	0.20	0.20	0.19	0.10
	6	0.22	0.12	0.19	0.27	0.20	0.11	0.21	0.21	0.20	0.11
	7	0.22	0.12	0.19	0.30	0.22	0.12	0.22	0.21	0.19	0.11
平均值（nmol/mol）		0.21	0.11	0.18	0.25	0.19	0.10	0.19	0.20	0.18	0.10
标准偏差（nmol/mol）		0.010	0.008	0.010	0.024	0.015	0.011	0.017	0.011	0.010	0.007
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（nmol/mol）		0.04	0.03	0.04	0.08	0.05	0.04	0.06	0.04	0.04	0.03
测定下限（nmol/mol）		0.16	0.12	0.16	0.32	0.20	0.16	0.24	0.16	0.16	0.12
检出限（μg/m³）（标况）		0.07	0.09	0.09	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
测定下限（μg/m³）（标况）		0.28	0.36	0.36	1.2	0.8	0.8	1.2	0.8	0.8	0.8

附表 1-3-6　方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：通标标准技术服务（上海）有限公司

测试日期：2021 年 5 月 26 日

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
测定结果（nmol/mol）	1	0.260	0.089	0.267	0.238	0.136	0.082	0.137	0.138	0.144	0.082
	2	0.249	0.083	0.243	0.211	0.132	0.077	0.133	0.128	0.133	0.076
	3	0.220	0.080	0.244	0.204	0.125	0.075	0.117	0.129	0.133	0.073
	4	0.221	0.080	0.241	0.195	0.134	0.077	0.123	0.123	0.124	0.073
	5	0.219	0.081	0.240	0.188	0.124	0.075	0.119	0.125	0.118	0.073
	6	0.233	0.079	0.243	0.191	0.118	0.073	0.116	0.123	0.122	0.070
	7	0.224	0.079	0.242	0.205	0.124	0.073	0.124	0.126	0.127	0.068
平均值（nmol/mol）		0.232	0.081	0.246	0.205	0.128	0.076	0.124	0.128	0.129	0.074
标准偏差（nmol/mol）		0.016	0.004	0.010	0.017	0.007	0.003	0.008	0.005	0.009	0.005
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限（nmol/mol）		0.06	0.02	0.04	0.06	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02
测定下限（nmol/mol）		0.24	0.08	0.16	0.24	0.12	0.04	0.12	0.08	0.12	0.08
检出限（μg/m³）（标况）		0.1	0.06	0.09	0.2	0.09	0.04	0.2	0.08	0.2	0.09
测定下限（μg/m³）（标况）		0.4	0.24	0.36	0.8	0.36	0.16	0.8	0.32	0.8	0.36

1.4　精密度测试数据

6 家验证实验室精密度验证数据见附表 1-4-1 至附表 1-4-5。其中实验室编号 1 为广东省广州生态环境监测中心站、编号 2 为江苏省环境监测中心、编号 3 为山东省济南生态环境监测中心、编号 4 为华测检测认证集团北京有限公司、编号 5 为谱尼测试集团股份有限公司、编号 6 为通标标准技术服务（上海）有限公司。

附表 1-4-1　低浓度空白加标样品精密度验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	0.55	0.42	0.42	0.43	0.43	0.45	0.45	0.050	11
	2	0.48	0.49	0.49	0.52	0.52	0.53	0.51	0.021	4.1
	3	0.52	0.52	0.50	0.46	0.48	0.49	0.49	0.023	4.7
	4	0.47	0.48	0.49	0.50	0.50	0.50	0.49	0.013	2.7
	5	0.44	0.44	0.43	0.42	0.42	0.44	0.43	0.010	2.3
	6	0.47	0.43	0.42	0.39	0.38	0.39	0.41	0.034	8.3
羰基硫	1	0.29	0.28	0.29	0.29	0.29	0.30	0.29	0.0063	2.2
	2	0.27	0.26	0.26	0.27	0.27	0.27	0.27	0.0052	1.9
	3	0.23	0.25	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.0063	2.6
	4	0.26	0.26	0.25	0.26	0.25	0.25	0.25	0.0055	2.2
	5	0.29	0.30	0.31	0.29	0.29	0.30	0.30	0.0082	2.7
	6	0.24	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.23	0.0082	3.6
甲硫醇	1	0.52	0.49	0.49	0.48	0.49	0.48	0.49	0.015	3.1
	2	0.49	0.50	0.50	0.52	0.52	0.52	0.51	0.013	2.5

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
	3	0.49	0.45	0.46	0.45	0.51	0.44	0.47	0.027	5.7
	4	0.59	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.59	0.0055	0.93
	5	0.48	0.47	0.48	0.48	0.47	0.49	0.48	0.0075	1.6
	6	0.47	0.45	0.45	0.44	0.43	0.44	0.45	0.014	3.1
乙硫醇	1	0.51	0.50	0.49	0.47	0.47	0.49	0.49	0.016	3.3
	2	0.44	0.44	0.46	0.45	0.48	0.48	0.46	0.018	3.9
	3	0.45	0.47	0.45	0.46	0.48	0.49	0.47	0.016	3.4
	4	0.50	0.52	0.51	0.52	0.53	0.53	0.52	0.012	2.3
	5	0.59	0.62	0.59	0.58	0.58	0.61	0.60	0.016	2.7
	6	0.45	0.44	0.45	0.44	0.43	0.42	0.44	0.012	2.7
甲硫醚	1	0.53	0.54	0.54	0.54	0.55	0.55	0.54	0.0075	1.4
	2	0.48	0.49	0.49	0.49	0.48	0.47	0.48	0.0082	1.7
	3	0.46	0.49	0.50	0.51	0.48	0.49	0.49	0.017	3.5
	4	0.60	0.60	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	0.0089	1.5
	5	0.56	0.55	0.55	0.55	0.54	0.56	0.55	0.0075	1.4
	6	0.48	0.48	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.0052	1.1
二硫化碳	1	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.34	0.33	0.0052	1.6
	2	0.23	0.24	0.24	0.24	0.24	0.23	0.24	0.0052	2.2
	3	0.25	0.25	0.25	0.24	0.25	0.24	0.25	0.0052	2.1
	4	0.28	0.27	0.27	0.26	0.26	0.26	0.27	0.0082	3.0
	5	0.28	0.29	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.0041	1.5
	6	0.24	0.23	0.24	0.23	0.24	0.25	0.24	0.0075	3.1
甲乙硫醚	1	0.58	0.59	0.59	0.59	0.59	0.61	0.59	0.010	1.7
	2	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.48	0.49	0.0041	0.84
	3	0.47	0.51	0.49	0.49	0.49	0.50	0.49	0.013	2.7
	4	0.56	0.57	0.54	0.54	0.56	0.56	0.55	0.012	2.2
	5	0.54	0.53	0.53	0.53	0.53	0.54	0.53	0.0052	1.0
	6	0.48	0.48	0.47	0.46	0.47	0.47	0.47	0.0075	1.6
噻吩	1	0.54	0.55	0.55	0.55	0.55	0.56	0.55	0.0063	1.1
	2	0.48	0.49	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48	0.0063	1.3
	3	0.50	0.50	0.49	0.49	0.48	0.50	0.49	0.0082	1.7
	4	0.58	0.58	0.56	0.56	0.57	0.57	0.57	0.0089	1.6
	5	0.54	0.53	0.54	0.54	0.54	0.55	0.54	0.0063	1.2
	6	0.49	0.48	0.48	0.46	0.46	0.47	0.47	0.012	2.6
乙硫醚	1	0.57	0.56	0.56	0.56	0.57	0.57	0.57	0.0055	1.0
	2	0.52	0.52	0.51	0.52	0.52	0.52	0.52	0.0041	0.79
	3	0.50	0.48	0.46	0.49	0.49	0.45	0.48	0.019	4.0

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 S（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
	4	0.59	0.59	0.58	0.57	0.58	0.58	0.58	0.0075	1.3
	5	0.52	0.54	0.52	0.52	0.52	0.54	0.53	0.010	1.9
	6	0.48	0.47	0.47	0.46	0.46	0.47	0.47	0.0075	1.6
二甲二硫	1	0.27	0.27	0.26	0.27	0.27	0.27	0.27	0.0041	1.5
	2	0.25	0.25	0.24	0.25	0.24	0.24	0.24	0.0055	2.3
	3	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0	0
	4	0.30	0.30	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.0052	1.7
	5	0.28	0.29	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.0055	1.9
	6	0.24	0.24	0.23	0.23	0.24	0.23	0.23	0.0055	2.4

附表 1-4-2　中浓度空白加标样品精密度验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 S（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	1.64	1.71	1.74	1.72	1.75	1.78	1.73	0.048	2.8
	2	2.08	2.16	2.07	2.14	2.11	2.14	2.12	0.036	1.7
	3	1.93	1.78	1.89	1.83	1.96	1.92	1.89	0.068	3.6
	4	1.89	1.86	1.83	1.88	1.86	1.66	1.83	0.086	4.7
	5	1.73	1.75	1.75	1.74	1.75	1.74	1.74	0.0082	0.47
	6	1.95	1.82	1.83	1.81	1.80	1.81	1.84	0.056	3.0
羰基硫	1	0.92	0.94	0.95	0.96	0.96	0.97	0.95	0.018	1.9
	2	1.03	1.00	0.99	1.03	1.00	1.00	1.01	0.017	1.7
	3	0.98	0.94	0.98	0.89	0.94	0.97	0.95	0.035	3.7
	4	1.03	1.04	1.03	1.03	1.03	0.99	1.03	0.018	1.7
	5	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0	0
	6	1.00	0.97	0.97	0.97	0.97	0.98	0.98	0.012	1.2
甲硫醇	1	1.87	1.91	1.93	1.94	1.95	1.99	1.93	0.040	2.1
	2	2.29	2.30	2.32	2.35	2.33	2.37	2.32	0.030	1.3
	3	1.87	1.99	1.78	1.79	1.73	1.81	1.83	0.091	5.0
	4	2.01	2.02	2.02	2.01	2.00	1.92	2.00	0.038	1.9
	5	2.18	2.00	1.98	1.98	1.98	1.98	2.02	0.080	4.0
	6	2.01	1.98	1.97	1.98	1.96	1.98	1.98	0.017	0.86
乙硫醇	1	1.81	1.86	1.87	1.91	1.90	1.93	1.88	0.043	2.3
	2	1.87	1.83	1.85	1.94	1.88	1.94	1.88	0.046	2.4
	3	1.71	1.97	1.86	1.85	1.86	1.83	1.85	0.083	4.5
	4	1.97	2.00	2.00	1.99	1.98	1.91	1.97	0.034	1.7
	5	2.16	1.99	1.97	1.95	1.95	1.94	1.99	0.084	4.2
	6	2.01	1.98	1.98	1.97	1.96	1.98	1.98	0.017	0.86

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
甲硫醚	1	1.88	1.90	1.90	1.92	1.92	1.93	1.91	0.018	0.94
	2	2.03	1.93	1.93	2.01	1.92	1.99	1.97	0.048	2.4
	3	1.83	1.91	1.93	1.88	1.87	1.95	1.90	0.044	2.3
	4	2.05	2.07	2.07	2.06	2.06	2.00	2.05	0.026	1.3
	5	1.86	1.77	1.77	1.77	1.77	1.77	1.79	0.037	2.1
	6	2.01	2.00	1.99	2.00	1.98	2.00	2.00	0.010	0.50
二硫化碳	1	1.02	1.04	1.05	1.07	1.07	1.09	1.06	0.025	2.4
	2	0.91	0.86	0.86	0.90	0.86	0.89	0.88	0.023	2.6
	3	0.96	0.99	0.99	0.96	0.97	0.99	0.98	0.015	1.5
	4	1.07	1.08	1.09	1.07	1.07	1.04	1.07	0.017	1.6
	5	0.94	0.90	0.89	0.89	0.90	0.90	0.90	0.019	2.1
	6	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01	0.0084	0.83
甲乙硫醚	1	1.90	1.92	1.93	1.94	1.94	1.95	1.93	0.018	0.93
	2	2.12	1.99	2.00	2.09	1.99	2.07	2.04	0.057	2.8
	3	1.75	1.91	1.86	1.84	1.79	1.89	1.84	0.061	3.3
	4	2.08	2.12	2.13	2.13	2.15	2.10	2.12	0.025	1.2
	5	1.73	1.69	1.69	1.68	1.69	1.69	1.70	0.018	1.1
	6	1.97	1.94	1.93	1.94	1.93	1.94	1.94	0.015	0.77
噻吩	1	1.92	1.93	1.93	1.94	1.95	1.95	1.94	0.012	0.62
	2	1.96	1.85	1.85	1.94	1.84	1.91	1.89	0.052	2.8
	3	1.95	1.94	1.92	1.92	1.90	1.90	1.92	0.020	1.0
	4	2.07	2.10	2.11	2.10	2.10	2.04	2.09	0.027	1.3
	5	1.81	1.78	1.79	1.78	1.78	1.79	1.79	0.012	0.67
	6	1.97	1.95	1.94	1.95	1.94	1.95	1.95	0.011	0.56
乙硫醚	1	1.91	1.93	1.94	1.95	1.95	1.95	1.94	0.016	0.82
	2	2.27	2.14	2.12	2.24	2.12	2.21	2.18	0.065	3.0
	3	1.72	1.87	1.82	1.81	1.76	1.85	1.81	0.056	3.1
	4	2.03	2.10	2.16	2.16	2.21	2.20	2.14	0.068	3.2
	5	1.78	1.76	1.78	1.75	1.77	1.76	1.77	0.012	0.68
	6	1.98	1.95	1.94	1.93	1.94	1.96	1.95	0.018	0.92
二甲二硫	1	0.93	0.94	0.94	0.94	0.94	0.95	0.94	0.0063	0.67
	2	1.05	0.99	0.99	1.04	0.99	1.02	1.01	0.027	2.7
	3	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0	0
	4	0.99	1.01	1.05	1.04	1.07	1.05	1.04	0.029	2.8
	5	0.86	0.85	0.86	0.84	0.85	0.84	0.85	0.0089	1.0
	6	0.98	0.98	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97	0.0055	0.57

附表 1-4-3　高浓度空白加标样品精密度验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 S（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	6.58	7.06	7.20	7.18	7.23	7.29	7.09	0.26	3.7
	2	8.37	8.56	8.73	8.96	8.86	9.13	8.77	0.28	3.2
	3	7.29	7.84	7.83	7.96	7.78	7.91	7.77	0.24	3.1
	4	7.34	8.06	8.03	7.84	7.50	6.78	7.59	0.49	6.5
	5	6.01	6.14	6.20	6.07	6.05	6.02	6.08	0.074	1.2
	6	7.79	8.01	7.99	7.98	8.03	8.04	7.97	0.093	1.2
羰基硫	1	3.99	4.17	4.20	4.21	4.24	4.22	4.17	0.092	2.2
	2	4.22	4.17	4.12	4.30	4.12	4.18	4.19	0.068	1.6
	3	3.87	3.76	3.85	3.83	4.06	3.92	3.88	0.10	2.6
	4	4.08	4.05	4.00	3.96	3.87	3.84	3.97	0.10	2.5
	5	3.93	3.92	3.90	3.90	3.89	3.88	3.90	0.019	0.49
	6	3.85	3.87	3.87	3.87	3.87	3.89	3.87	0.013	0.34
甲硫醇	1	7.68	8.04	8.21	8.26	8.36	8.37	8.15	0.26	3.2
	2	10.80	9.70	9.82	10.38	10.05	10.31	10.18	0.40	3.9
	3	7.74	7.82	7.75	7.93	7.84	7.93	7.84	0.083	1.1
	4	7.94	8.10	8.02	7.91	7.71	7.30	7.83	0.29	3.7
	5	8.81	8.34	8.31	8.31	8.29	8.28	8.39	0.21	2.5
	6	7.77	7.81	7.80	7.80	7.82	7.88	7.81	0.037	0.47
乙硫醇	1	7.05	7.39	7.50	7.55	7.65	7.61	7.46	0.22	2.9
	2	7.05	7.14	7.51	7.64	7.54	7.89	7.46	0.32	4.3
	3	7.82	7.65	7.84	7.94	7.93	7.85	7.84	0.10	1.3
	4	7.99	8.23	8.20	8.15	7.97	6.45	7.83	0.69	8.8
	5	6.78	6.73	6.70	6.70	6.65	6.64	6.70	0.052	0.78
	6	7.88	7.90	7.90	7.91	7.91	7.97	7.91	0.031	0.39
甲硫醚	1	8.38	8.50	8.55	8.55	8.58	8.54	8.51	0.072	0.85
	2	7.76	7.49	7.67	7.38	7.27	7.56	7.52	0.18	2.4
	3	7.47	7.50	7.52	7.49	7.51	7.50	7.50	0.017	0.23
	4	7.96	8.03	8.03	7.97	7.83	7.16	7.83	0.34	4.3
	5	7.68	7.62	7.57	7.60	7.55	7.60	7.60	0.045	0.59
	6	7.63	7.64	7.61	7.60	7.62	7.69	7.63	0.032	0.42
二硫化碳	1	4.16	4.22	4.24	4.24	4.26	4.24	4.23	0.035	0.83
	2	4.35	4.19	4.32	4.14	4.07	4.29	4.23	0.11	2.6
	3	3.91	3.88	3.84	3.79	3.96	3.65	3.84	0.11	2.9
	4	4.19	4.16	4.13	4.13	4.07	4.45	4.19	0.13	3.1
	5	3.97	3.98	3.94	3.95	3.91	3.95	3.95	0.024	0.61
	6	3.82	3.82	3.81	3.80	3.81	3.85	3.82	0.017	0.45

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
甲乙硫醚	1	8.43	8.51	8.54	8.55	8.57	8.52	8.52	0.049	0.58
	2	8.02	7.70	7.86	7.54	7.37	7.76	7.71	0.23	3.0
	3	7.25	7.01	6.96	7.12	7.05	7.08	7.08	0.10	1.4
	4	8.00	8.22	8.34	8.42	8.38	7.03	8.06	0.53	6.6
	5	7.66	7.62	7.56	7.61	7.59	7.62	7.61	0.033	0.43
	6	7.75	7.78	7.76	7.74	7.77	7.84	7.77	0.036	0.46
噻吩	1	8.33	8.38	8.41	8.41	8.43	8.40	8.39	0.035	0.42
	2	7.75	7.39	7.61	7.23	7.13	7.56	7.44	0.24	3.2
	3	7.83	7.79	7.76	7.75	7.80	7.79	7.79	0.03	0.39
	4	7.97	8.13	8.20	8.18	8.07	7.06	7.93	0.44	5.5
	5	7.71	7.66	7.66	7.62	7.64	7.66	7.66	0.030	0.39
	6	7.77	7.79	7.77	7.74	7.78	7.84	7.78	0.033	0.42
乙硫醚	1	8.08	8.14	8.15	8.18	8.20	8.17	8.15	0.042	0.52
	2	8.50	8.14	8.37	8.03	7.90	8.32	8.21	0.23	2.8
	3	7.41	7.39	7.34	7.44	7.25	7.37	7.37	0.067	0.91
	4	8.09	8.56	9.03	9.21	9.25	6.51	8.44	1.0	12
	5	7.64	7.64	7.58	7.69	7.62	7.61	7.63	0.037	0.48
	6	7.94	7.95	7.94	7.90	7.94	8.02	7.95	0.039	0.49
二甲二硫	1	4.00	4.04	4.05	4.05	4.06	4.04	4.04	0.021	0.52
	2	3.91	3.74	3.86	3.68	3.63	3.83	3.77	0.11	2.9
	3	3.64	3.58	3.52	3.59	3.53	3.51	3.56	0.050	1.4
	4	3.98	4.17	4.34	4.39	4.35	3.26	4.08	0.43	11
	5	3.85	3.86	3.83	3.86	3.85	3.89	3.86	0.020	0.52
	6	3.84	3.85	3.84	3.83	3.84	3.88	3.85	0.018	0.47

附表 1-4-4　环境空气加标样品精密度验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	1.46	1.52	1.59	1.57	1.57	1.63	1.56	0.059	3.8
	2	1.06	1.02	0.99	0.93	0.95	0.95	0.98	0.050	5.1
	3	1.82	1.76	1.92	1.75	1.95	1.93	1.86	0.090	4.8
	4	1.45	1.50	1.44	1.52	1.50	1.56	1.49	0.045	3.0
	5	1.39	1.43	1.37	1.35	1.39	1.35	1.38	0.030	2.2
	6	2.39	2.40	2.41	2.42	2.43	2.46	2.42	0.025	1.0
羰基	1	1.20	1.24	1.26	1.26	1.26	1.28	1.25	0.028	2.2
	2	1.28	1.20	1.09	1.08	1.03	1.06	1.12	0.096	8.6

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫	3	1.17	1.16	1.17	1.15	1.15	1.09	1.15	0.030	2.6
	4	0.99	0.98	0.98	0.99	0.99	1.00	0.99	0.0075	0.76
	5	0.71	0.80	0.76	0.75	0.79	0.79	0.77	0.034	4.4
	6	1.49	1.49	1.51	1.52	1.53	1.54	1.51	0.021	1.4
甲硫醇	1	1.55	1.64	1.67	1.67	1.67	1.70	1.65	0.053	3.2
	2	1.14	1.03	0.90	0.85	0.81	0.78	0.92	0.14	15
	3	1.99	1.76	1.78	1.79	1.81	1.93	1.84	0.094	5.1
	4	1.81	1.82	1.82	1.82	1.82	1.84	1.82	0.010	0.55
	5	1.69	1.58	1.64	1.65	1.74	1.65	1.66	0.053	3.2
	6	1.99	1.99	2.03	2.04	2.04	2.07	2.03	0.031	1.5
乙硫醇	1	1.47	1.55	1.60	1.61	1.61	1.67	1.59	0.068	4.3
	2	1.10	0.94	0.87	0.90	0.90	0.86	0.93	0.089	9.6
	3	1.90	1.96	1.97	1.97	1.97	1.97	1.96	0.028	1.4
	4	1.67	1.68	1.68	1.71	1.72	1.73	1.70	0.025	1.5
	5	1.48	1.32	1.37	1.43	1.42	1.38	1.40	0.055	3.9
	6	1.73	1.74	1.75	1.76	1.77	1.78	1.76	0.019	1.1
甲硫醚	1	1.87	1.89	1.91	1.92	1.92	1.94	1.91	0.025	1.3
	2	2.27	2.27	2.28	2.29	2.29	2.44	2.30	0.066	2.9
	3	1.76	1.82	1.83	1.95	1.89	1.81	1.84	0.067	3.6
	4	1.90	1.87	1.93	1.91	1.92	1.93	1.91	0.023	1.2
	5	1.77	1.72	1.82	1.94	1.97	1.98	1.87	0.11	5.9
	6	2.09	2.12	2.14	2.16	2.17	2.18	2.14	0.034	1.6
二硫化碳	1	1.04	1.05	1.07	1.07	1.07	1.09	1.07	0.018	1.7
	2	1.10	1.10	1.11	1.11	1.11	1.19	1.12	0.035	3.1
	3	1.18	1.01	1.06	1.09	1.08	1.04	1.08	0.058	5.4
	4	1.06	1.06	1.08	1.06	1.07	1.08	1.07	0.010	0.93
	5	0.93	0.93	0.98	1.04	1.06	1.06	1.00	0.062	6.2
	6	1.13	1.13	1.15	1.16	1.17	1.18	1.16	0.021	1.8
甲乙硫醚	1	1.98	2.00	2.02	2.03	2.03	2.03	2.02	0.021	1.0
	2	2.33	2.33	2.34	2.35	2.34	2.52	2.37	0.075	3.2
	3	1.88	1.94	1.85	1.96	1.88	1.91	1.90	0.041	2.2
	4	1.82	1.77	1.87	1.85	1.87	1.88	1.84	0.042	2.3
	5	1.75	1.69	1.78	1.88	1.90	1.94	1.82	0.098	5.4
	6	1.94	1.93	1.97	1.97	1.99	2.00	1.96	0.027	1.4
噻吩	1	1.93	1.95	1.96	1.97	1.97	1.97	1.96	0.016	0.82
	2	2.15	2.15	2.15	2.16	2.16	2.32	2.18	0.068	3.1

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
	3	1.85	1.96	1.84	1.94	1.92	1.94	1.91	0.051	2.7
	4	1.90	1.87	1.92	1.91	1.93	1.93	1.91	0.023	1.2
	5	1.84	1.83	1.91	2.03	2.05	2.07	1.96	0.11	5.6
	6	2.04	2.05	2.08	2.09	2.10	2.12	2.08	0.030	1.4
乙硫醚	1	2.11	2.13	2.16	2.16	2.16	2.16	2.15	0.022	1.0
	2	2.51	2.51	2.51	2.53	2.53	2.71	2.55	0.079	3.1
	3	1.91	1.98	1.93	1.89	1.83	1.92	1.91	0.049	2.6
	4	1.69	1.63	1.76	1.72	1.76	1.77	1.72	0.054	3.1
	5	1.91	1.85	1.92	2.04	2.06	2.09	1.98	0.097	4.9
	6	1.72	1.71	1.73	1.74	1.74	1.75	1.73	0.015	0.87
二甲二硫	1	0.99	1.01	1.06	1.07	1.07	1.07	1.04	0.036	3.5
	2	1.23	1.23	1.23	1.25	1.25	1.35	1.26	0.047	3.7
	3	0.92	0.92	0.94	0.90	0.88	0.93	0.91	0.022	2.4
	4	0.84	0.80	0.87	0.85	0.86	0.87	0.85	0.026	3.1
	5	0.98	1.01	0.99	1.06	1.07	1.09	1.03	0.046	4.5
	6	0.87	0.88	0.89	0.89	0.90	0.91	0.89	0.014	1.6

附表 1-4-5　无组织排放点空气样品加标精密度验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	7.34	8.44	8.91	8.91	8.85	8.77	8.54	0.61	7.1
	2	7.44	8.28	8.68	8.83	9.09	9.31	8.60	0.67	7.8
	3	7.78	8.32	8.32	8.80	8.88	8.40	8.42	0.40	4.8
	4	1.45	1.50	1.58	1.58	1.55	1.47	1.52	0.056	3.7
	5	5.75	5.30	5.37	5.45	5.35	5.40	5.44	0.16	2.9
	6	2.52	2.51	2.52	2.52	2.50	2.53	2.52	0.010	0.40
羰基硫	1	4.83	4.97	5.03	5.03	5.00	5.53	5.06	0.24	4.7
	2	4.38	4.45	4.45	4.38	4.35	4.35	4.39	0.046	1.0
	3	5.85	5.80	5.85	5.90	5.80	5.85	5.84	0.038	0.65
	4	0.98	0.98	1.00	1.00	0.99	0.98	0.99	0.010	1.0
	5	3.86	3.74	3.72	3.78	3.72	3.76	3.76	0.053	1.4
	6	3.23	3.25	3.26	3.28	3.25	3.28	3.26	0.019	0.58
甲硫醇	1	7.66	7.81	7.86	7.86	7.83	8.95	8.00	0.47	5.9
	2	9.51	10.12	10.39	10.46	10.72	10.93	10.35	0.50	4.8
	3	7.26	7.46	7.61	7.59	7.67	7.52	7.52	0.15	2.0
	4	1.79	1.81	1.84	1.86	1.86	1.82	1.83	0.028	1.5
	5	9.48	9.15	9.13	9.22	8.86	8.85	9.12	0.24	2.6
	6	3.83	3.85	3.85	3.88	3.88	3.87	3.86	0.020	0.52
乙硫醇	1	6.73	6.98	7.21	7.21	7.29	7.96	7.23	0.41	5.7
	2	8.31	8.82	8.89	8.99	9.19	9.19	8.90	0.33	3.7
	3	7.32	7.56	7.52	7.67	7.66	7.54	7.55	0.13	1.7
	4	1.66	1.69	1.72	1.73	1.74	1.69	1.70	0.030	1.8
	5	5.64	5.75	5.49	5.60	5.74	5.94	5.69	0.15	2.6
	6	2.22	2.24	2.20	2.18	2.17	2.21	2.20	0.026	1.2
甲硫醚	1	8.45	8.57	8.69	8.69	8.69	8.76	8.64	0.11	1.3
	2	8.65	8.62	8.46	8.49	8.63	8.58	8.57	0.079	0.92
	3	7.47	7.50	7.52	7.49	7.51	7.50	7.50	0.017	0.23
	4	1.90	1.91	1.94	1.93	1.94	1.95	1.93	0.019	1.0
	5	7.76	7.58	7.57	7.57	7.43	7.56	7.58	0.11	1.5
	6	3.45	3.49	3.50	3.45	3.48	3.50	3.48	0.023	0.66
二硫化碳	1	4.32	4.35	4.37	4.37	4.35	4.54	4.38	0.079	1.8
	2	4.65	4.61	4.52	4.54	4.62	4.58	4.59	0.050	1.1
	3	5.75	5.85	5.85	5.90	5.85	5.85	5.84	0.049	0.84
	4	1.06	1.06	1.07	1.08	1.07	1.08	1.07	0.0089	0.83
	5	4.19	4.11	4.08	4.10	4.03	4.09	4.10	0.052	1.3
	6	1.29	1.30	1.30	1.30	1.30	1.31	1.30	0.0063	0.48

化合物名称	实验室编号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 S（nmol/mol）	RSD（%）
		1	2	3	4	5	6			
甲乙硫醚	1	8.77	8.79	8.81	8.81	8.75	8.89	8.80	0.048	0.55
	2	8.77	8.73	8.56	8.58	8.69	8.69	8.67	0.083	1.0
	3	7.50	7.47	7.42	7.59	7.52	7.50	7.50	0.056	0.75
	4	1.83	1.85	1.90	1.87	1.92	1.96	1.89	0.048	2.5
	5	7.92	7.74	7.75	7.74	7.57	7.81	7.76	0.11	1.4
	6	2.18	2.20	2.21	2.19	2.19	2.21	2.20	0.012	0.55
噻吩	1	8.58	8.58	8.59	8.59	8.55	8.55	8.57	0.019	0.22
	2	8.49	8.44	8.24	8.26	8.37	8.38	8.37	0.10	1.2
	3	7.82	7.79	7.76	7.75	7.80	7.78	7.79	0.026	0.33
	4	1.90	1.91	1.94	1.93	1.96	1.97	1.93	0.027	1.4
	5	7.86	7.67	7.69	7.71	7.55	7.62	7.68	0.10	1.3
	6	2.01	2.03	2.04	2.02	2.03	2.05	2.03	0.014	0.69
乙硫醚	1	8.29	8.31	8.31	8.31	8.27	8.45	8.32	0.064	0.77
	2	9.47	9.43	9.24	9.23	9.31	9.36	9.34	0.10	1.1
	3	7.42	7.39	7.34	7.44	7.25	7.37	7.73	0.068	0.88
	4	1.71	1.72	1.80	1.75	1.84	1.93	1.79	0.084	4.7
	5	8.37	8.28	8.26	8.31	8.06	8.14	8.24	0.12	1.5
	6	2.07	2.09	2.09	2.08	2.09	2.11	2.09	0.013	0.62
二甲二硫	1	4.14	4.14	4.13	4.13	4.09	4.33	4.16	0.085	2.0
	2	4.47	4.39	4.30	4.29	4.34	4.34	4.35	0.067	1.5
	3	4.72	4.78	4.80	4.80	4.81	4.78	4.78	0.033	0.69
	4	0.84	0.84	0.88	0.85	0.89	0.94	0.87	0.039	4.5
	5	3.94	3.90	3.89	3.94	3.80	3.85	3.89	0.054	1.4
	6	2.97	3.00	3.03	3.00	3.01	3.02	3.01	0.021	0.70

1.5　正确度测试数据

6 家验证实验室低、中、高浓度空白加标样品、环境空气加标样品和无组织排放监控点空气加标样品的加标回收率验证数据见附表 1-5-1 至附表 1-5-5。其中实验室编号 1 为广东省广州生态环境监测中心站、编号 2 为江苏省环境监测中心、编号 3 为山东省济南生态环境监测中心、编号 4 为华测检测认证集团北京有限公司、编号 5 为谱尼测试集团股份有限公司、编号 6 为通标标准技术服务（上海）有限公司。

附表 1-5-1　低浓度空白加标样品回收率验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
硫化氢	1	110	84.8	84.0	86.0	86.6	90.0	90.2
	2	96.4	97.8	98.8	105	104	106	101

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
	3	103	105	99.4	91.4	95.0	98.6	98.7
	4	94.2	96.6	97.6	100	100	100	98.1
	5	88.0	88.0	86.0	84.0	84.0	88.0	86.3
	6	93.1	86.4	84.3	78.5	75.6	78.8	82.8
羰基硫	1	116	113	115	115	116	119	116
	2	106	105	105	108	107	106	106
	3	93.2	98.4	94.4	94.8	96.4	94.0	95.2
	4	103	103	101	102	101	100	102
	5	116	120	124	116	116	120	119
	6	97.4	91.5	91.0	89.5	88.5	89.0	91.2
甲硫醇	1	104	98.6	97.2	96.2	97.8	95.6	98.2
	2	98.8	100	101	104	103	105	102
	3	97.8	90.6	92.2	89.2	101	88.8	93.3
	4	117	119	118	119	119	119	119
	5	96.0	94.0	96.0	96.0	94.0	98.0	95.7
	6	93.9	90.6	90.0	87.0	86.8	87.1	89.2
乙硫醇	1	102	99.0	97.4	94.0	94.2	97.2	97.3
	2	87.4	88.4	92.4	89.6	96.2	95.0	91.5
	3	89.2	94.6	90.2	92.8	96.2	98.4	93.6
	4	100	104	103	104	106	106	104
	5	118	124	118	116	116	122	119
	6	91.0	88.4	90.3	87.1	85.9	83.5	87.7
甲硫醚	1	107	108	109	109	109	110	109
	2	96.8	97.0	97.4	97.4	96.8	93.8	96.5
	3	92.6	98.4	100.2	102.4	96.8	97.0	97.9
	4	119	119	116	116	119	118	118
	5	112	110	110	110	108	112	110
	6	95.7	96.4	93.9	93.7	94.0	94.8	94.8
二硫化碳	1	131	132	133	133	135	137	133.5
	2	93.6	94.8	94.0	94.4	94.4	92.8	94.0
	3	101	99.2	98.4	97.2	98.0	97.2	98.5
	4	112	108	108	104	105	104	107
	5	112	116	112	112	112	112	113
	6	97.8	93.3	95.6	93.7	97.8	99.1	96.2
甲乙硫醚	1	115	118	119	119	118	121	118
	2	97.2	98.6	98.6	98.2	97.6	95.4	97.6
	3	93.0	101	98.6	97.4	98.4	99.4	98.0

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
	4	112	113	109	108	112	111	111
	5	108	106	106	106	106	108	107
	6	95.1	95.2	94.0	91.8	94.1	93.0	93.9
噻吩	1	107	110	110	110	111	112	110
	2	96.6	97.2	96.6	96.4	95.6	94.6	96.2
	3	99.4	100	97.6	98.2	96.2	99.0	98.4
	4	116	116	112	111	115	114	114
	5	108	106	108	108	108	110	108
	6	98.1	96.1	96.0	92.6	92.2	94.2	94.9
乙硫醚	1	114	113	111	112	114	114	113
	2	103	104	103	104	104	103	104
	3	100	95	91	98	98	91	95.5
	4	119	118	115	115	117	116	117
	5	104	108	104	104	104	108	105
	6	95.6	94.2	94.7	92.4	92.4	93.8	93.9
二甲二硫	1	109	108	106	108	106	107	107
	2	98.0	98.8	97.6	98.0	97.2	94.4	97.3
	3	92.0	92.0	92.4	93.6	93.2	92.0	92.5
	4	122	121	117	116	119	118	119
	5	112	116	112	112	116	116	114
	6	95.9	94.0	93.6	90.9	94.4	92.5	93.6

附表 1-5-2　中浓度空白加标样品回收率验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
硫化氢	1	82.2	85.5	87.2	86.1	87.7	89.2	86.3
	2	104	108	103	107	106	107	106
	3	96.5	89.0	94.5	91.5	98.0	96.0	94.3
	4	94.3	93.1	91.6	93.8	93.1	82.8	91.5
	5	86.5	87.5	87.5	87.0	87.5	87.0	87.2
	6	97.7	91.2	91.5	90.4	90.0	90.3	91.9
羰基硫	1	91.8	94.4	95.0	95.7	95.9	97.1	95.0
	2	103	99.7	99.1	103	99.9	99.6	101
	3	97.8	94.3	98.1	89.3	93.6	97.1	95.0
	4	103	104	103	103	103	99.4	103
	5	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0
	6	100	96.9	96.9	97.4	97.4	98.1	97.8

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
甲硫醇	1	93.3	95.5	96.3	96.9	97.3	99.5	96.5
	2	114	115	116	117	116	119	116
	3	93.5	99.5	89.0	89.5	86.5	90.5	91.4
	4	100	101	101	100	100	95.9	99.7
	5	109	100	99.0	99.0	99.0	99.0	101
	6	100	98.8	98.4	99.0	98.1	98.9	98.9
乙硫醇	1	90.7	93.2	93.3	95.3	95.2	96.5	94.0
	2	93.7	91.3	92.3	96.8	94.2	97.0	94.2
	3	85.5	98.5	93.0	92.5	93.0	91.5	92.3
	4	98.4	100	99.8	99.5	99.0	95.7	98.7
	5	108	99.5	98.5	97.5	97.5	97.0	99.7
	6	100	99.1	99.2	98.5	97.8	99.1	99.0
甲硫醚	1	93.8	95.0	95.2	95.9	96.1	96.4	95.4
	2	101	96.6	96.5	101	96.2	99.3	98.4
	3	91.5	95.5	96.5	94.0	93.5	97.5	94.8
	4	102	103	104	103	103	100	103
	5	93.0	88.5	88.5	88.5	88.5	88.5	89.3
	6	101	99.9	99.5	100	99.2	99.8	99.9
二硫化碳	1	102	104	105	107	107	109	106
	2	90.9	86.0	85.9	90.1	85.7	89.0	87.9
	3	96.3	98.6	99.4	96.4	97.4	99.1	97.9
	4	107	108	109	107	107	104	107
	5	94.0	90.0	89.0	89.0	90.0	90.0	90.3
	6	102	100	100	100	100	101	101
甲乙硫醚	1	95.2	96.2	96.7	97.1	97.0	97.6	96.6
	2	106	99.4	99.8	105	99.6	103	102
	3	87.5	95.5	93.0	92.0	89.5	94.5	92.0
	4	104	106	107	107	108	105	106
	5	86.5	84.5	84.5	84.0	84.5	84.5	84.8
	6	98.3	97.0	96.7	96.9	96.7	97.2	97.1
噻吩	1	96.1	96.6	96.7	97.2	97.3	97.7	96.9
	2	98.2	92.3	92.4	96.9	91.8	95.3	94.5
	3	97.5	97.0	96.0	96.0	95.0	95.0	96.1
	4	104	105	105	105	105	102	104
	5	90.5	89.0	89.5	89.0	89.0	89.5	89.4
	6	98.4	97.6	96.9	97.4	97.2	97.7	97.5
乙硫醚	1	95.7	96.7	96.8	97.3	97.3	97.7	96.9

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
	2	113	107	106	112	106	110	109
	3	86.0	93.5	91.0	90.5	88.0	92.5	90.3
	4	102	105	108	108	110	110	107
	5	89.0	88.0	89.0	87.5	88.5	88.0	88.3
	6	98.8	97.7	97.2	96.7	96.8	97.8	97.5
二甲二硫	1	92.5	93.6	93.7	93.7	94.3	94.7	93.8
	2	105	99.3	98.8	104	98.7	102	101
	3	94.4	93.6	94.2	93.9	93.7	93.8	93.9
	4	98.9	101	105	104	107	105	103
	5	86.0	85.0	86.0	84.0	85.0	84.0	85.0
	6	98.3	97.6	97.0	96.8	97.4	97.6	97.5

附表 1-5-3　高浓度空白加标样品回收率验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
硫化氢	1	82.3	88.3	90.0	89.8	90.3	91.1	88.6
	2	105	107	109	112	111	114	110
	3	91.1	98.0	97.9	99.5	97.3	98.9	97.1
	4	91.7	101	100	98.1	93.7	84.7	94.9
	5	75.1	76.8	77.5	75.9	75.6	75.3	76.0
	6	97.4	100	99.8	99.8	100	101	99.7
羰基硫	1	99.7	104	105	105	106	106	104
	2	106	104	103	107	103	105	105
	3	96.8	94.0	96.3	95.8	102	98.0	97.2
	4	102	101	100	99.0	96.8	96.1	99.2
	5	98.3	98.0	97.5	97.5	97.3	97.0	97.6
	6	96.3	96.8	96.7	96.7	96.7	97.2	96.7
甲硫醇	1	96.0	100	103	103	105	105	102
	2	135	121	123	130	126	129	127
	3	96.8	97.8	96.9	99.1	98.0	99.1	98.0
	4	99.2	101	100	98.9	96.4	91.2	97.8
	5	110	104	104	104	104	104	105
	6	97.1	97.6	97.5	97.4	97.8	98.5	97.7
乙硫醇	1	88.1	92.4	93.8	94.4	95.6	95.1	93.2
	2	88.1	89.3	93.8	95.5	94.2	98.6	93.3
	3	97.8	95.6	98.0	99.3	99.1	98.1	98.0
	4	99.9	103	102	102	99.6	80.6	97.9
	5	84.8	84.1	83.8	83.8	83.1	83.0	83.8
	6	98.5	98.7	98.7	98.9	98.9	99.6	98.9
甲硫醚	1	105	106	107	107	107	107	107
	2	97.0	93.6	95.8	92.3	90.9	94.5	94.0
	3	93.4	93.8	94.0	93.6	93.9	93.8	93.8
	4	99.5	100	100	99.7	97.9	89.5	97.8
	5	96.0	95.3	94.6	95.0	94.4	95.0	95.1
	6	95.4	95.5	95.1	95.0	95.2	96.1	95.4
二硫化碳	1	104	105	106	106	106	106	106
	2	109	105	108	103	102	107	106
	3	97.8	97.0	96.0	94.8	99.0	91.3	96.0
	4	105	104	103	103	102	111	105
	5	99.3	99.5	98.5	98.8	97.8	98.8	98.8
	6	95.5	95.5	95.2	95.1	95.2	96.2	95.5

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
甲乙硫醚	1	105	106	107	107	107	106	106
	2	100	96.3	98.2	94.2	92.1	97.0	96.3
	3	90.6	87.6	87.0	89.0	88.1	88.5	88.5
	4	100	103	104	105	105	87.9	101
	5	95.8	95.3	94.5	95.1	94.9	95.3	95.2
	6	96.9	97.2	97.0	96.7	97.1	97.9	97.1
噻吩	1	104	105	105	105	105	105	105
	2	96.9	92.4	95.2	90.4	89.1	94.4	93.1
	3	97.9	97.4	97.0	96.9	97.5	97.4	97.4
	4	99.6	102	103	102	101	88.2	99.3
	5	96.4	95.8	95.8	95.3	95.5	95.8	95.8
	6	97.2	97.3	97.1	96.8	97.3	98.0	97.3
乙硫醚	1	101	102	102	102	102	102	102
	2	106	102	105	100	99	104	103
	3	92.6	92.4	91.8	93.0	90.6	92.1	92.1
	4	101	107	113	115	116	81.4	106
	5	95.5	95.5	94.8	96.1	95.3	95.1	95.4
	6	99.2	99.3	99.2	98.8	99.2	100.2	99.3
二甲二硫	1	99.9	101	101	101	101	101	101
	2	97.8	93.4	96.4	92.0	90.7	95.8	94.4
	3	91.0	89.5	88.0	89.8	88.3	87.8	89.1
	4	99.5	104	108	110	109	81.4	102
	5	96.3	96.5	95.8	96.5	96.3	97.3	96.5
	6	96.0	96.2	96.0	95.7	96.1	97.1	96.2

附表 1-5-4 环境空气加标样品回收率验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						实测浓度 (nmol/mol)	加标浓度 (nmol/mol)	回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	68.3	71.7	74.8	74.2	74.2	76.9	0.09	2	73.4
	2	47.5	45.3	43.8	40.9	41.8	41.9	0.11	2	43.5
	3	91.0	88.0	96.0	87.5	97.5	96.5	0	2	92.8
	4	55.2	57.3	54.3	58.5	57.5	60.7	0.35	2	57.3
	5	69.5	71.5	68.5	67.5	69.5	67.5	0	2	69.0
	6	78.3	79.0	79.7	79.9	80.3	81.8	0.82	2	79.8
羰基	1	88.7	92.6	94.9	95.4	95.4	97.0	0.31	1	94.0
	2	113	105	93.8	93.4	88.0	91.2	0.15	1	97.4

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						实测浓度 (nmol/mol)	加标浓度 (nmol/mol)	回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫	3	93.0	92.0	93.0	91.0	91.0	85.0	0.24	1	90.8
	4	98.8	98.4	98.2	99.0	98.5	99.5	0	1.00	98.7
	5	63.0	72.0	68.0	67.0	71.0	71.0	0.08	1.00	68.7
	6	90.7	90.6	93.4	93.8	94.8	95.9	0.58	1.00	93.2
甲硫醇	1	77.4	82.1	83.5	83.6	83.6	85.1	0	2.00	82.6
	2	56.9	51.6	45.0	42.6	40.5	39.2	0	2.00	46.0
	3	99.5	88.0	89.0	89.5	90.5	96.5	0	2.00	92.2
	4	90.4	90.9	91.1	91.0	91.2	92.2	0	2.00	91.1
	5	84.5	79.0	82.0	82.5	87.0	82.5	0	2.00	82.9
	6	99.5	99.7	101	102	102	103	0	2.00	101
乙硫醇	1	73.7	77.6	80.1	80.6	80.6	83.6	0	2.00	79.4
	2	55.0	47.0	43.5	45.0	45.0	43.0	0	2.00	46.4
	3	95.0	98.0	98.5	98.5	98.5	98.5	0	2.00	97.8
	4	83.3	84.2	84.1	85.5	85.8	86.5	0	2.00	84.9
	5	74.0	66.0	68.5	71.5	71.0	69.0	0	2.00	70.0
	6	86.5	87.1	87.5	88.2	88.7	89.2	0	2.00	87.9
甲硫醚	1	93.6	94.5	95.7	96.0	96.0	96.8	0	2.00	95.4
	2	108	109	109	109	109	117	0.10	2.00	110
	3	88.0	91.0	91.5	97.5	94.5	90.5	0	2.00	92.2
	4	95.0	93.7	96.4	95.6	96.2	96.5	0	2.00	95.6
	5	88.5	86.0	91.0	97.0	98.5	99.0	0	2.00	93.3
	6	105	106	107	108	108	109	0	2.00	107
二硫化碳	1	92.0	93.0	94.5	95.4	95.4	97.3	0.12	1.00	94.6
	2	99.9	99.7	100.5	100.9	100.8	109.0	0.10	1.00	102
	3	100	83.0	88.0	91.0	90.0	86.0	0.18	1.00	89.7
	4	106	106	108	106	107	108	0	1.00	107
	5	93.0	93.0	98.0	104	106	106	0	1.00	100
	6	99.3	99.3	101	102	103	104	0.14	1.00	101
甲乙硫醚	1	99.2	100	101	102	102	102	0	2.00	101
	2	111	112	112	112	112	121	0.10	2.00	113
	3	94.0	97.0	92.5	98.0	94.0	95.5	0	2.00	95.2
	4	90.8	88.4	93.6	92.3	93.6	94.2	0	2.00	92.2
	5	87.5	84.5	89.0	94.0	95.0	97.0	0	2.00	91.2
	6	96.8	96.5	98.3	98.4	99.3	100.2	0	2.00	98.3
噻吩	1	96.7	97.4	98.0	98.6	98.6	98.5	0	2.00	98.0
	2	102	103	103	103	103	111	0.10	2.00	104

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						实测浓度 (nmol/mol)	加标浓度 (nmol/mol)	回收率 P （%）
		1	2	3	4	5	6			
	3	92.5	98.0	92.0	97.0	96.0	97.0	0	2.00	95.4
	4	94.8	93.3	96.2	95.7	96.7	96.6	0	2.00	95.6
	5	92.0	91.5	95.5	102	103	104	0	2.00	98.0
	6	102	102	104	105	105	106	0	2.00	104
乙硫醚	1	106	107	108	108	108	108	0	2.00	108
	2	121	121	121	121	121	131	0.10	2.00	123
	3	95.5	99.0	96.5	94.5	91.5	96.0	0	2.00	95.5
	4	84.3	81.7	87.8	86.0	87.8	88.4	0	2.00	86.0
	5	95.5	92.5	96.0	102.0	103.0	104.5	0	2.00	98.9
	6	86.1	85.7	86.4	86.8	86.9	87.6	0	2.00	86.6
二甲二硫	1	91.1	92.8	98.3	98.9	98.9	98.9	0.08	1.00	96.5
	2	113	113	113	115	115	125	0.10	1.00	116
	3	91.7	92.4	93.6	89.6	87.9	92.5	0	1.00	91.3
	4	84.1	80.2	86.6	84.6	86.3	87.3	0	1.00	84.9
	5	98.0	101	99.0	106	107	109	0	1.00	103
	6	86.9	87.6	89.0	89.2	89.9	91.1	0	1.00	89.0

附表 1-5-5　无组织排放监控点空气加标样品回收率验证数据汇总表

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						实测浓度 (nmol/mol)	加标浓度 (nmol/mol)	回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	87.4	101	107	107	106	105	0.35	8.00	102
	2	91.7	102	107	109	112	115	0.11	8.00	106
	3	97.2	104	104	110	111	105	0	8.00	105
	4	55.2	57.3	61.3	61.6	60.2	55.8	0.35	2.00	58.6
	5	71.9	66.3	67.1	68.1	66.9	67.5	0	8.00	68.0
	6	79.5	79.0	79.5	79.5	78.5	80.0	0.93	2.00	79.3
羰基硫	1	106	110	111	111	111	124	0.58	4.00	112
	2	106	108	108	106	105	105	0.15	4.00	106
	3	89.0	87.8	89.0	90.3	87.8	89.0	2.29	4.00	88.8
	4	98.3	98.0	99.5	99.6	99.2	98.1	0	1.00	98.8
	5	91.0	88.0	87.5	89.0	87.5	88.5	0.22	4.00	88.6
	6	75.5	76.5	76.5	78.0	78.0	77.5	2.53	1.00	77.0
甲硫醇	1	95.8	97.6	98.3	98.3	97.9	112	0	8.00	100
	2	119	127	130	131	134	137	0	8.00	130
	3	90.8	93.3	95.1	94.9	95.9	94.0	0	8.00	94.0
	4	71.1	72.0	73.4	74.5	74.4	72.6	0.37	2.00	73.0
	5	119	114	114	115	111	111	0	8.00	114
	6	75.5	76.5	76.5	78.0	78.0	77.5	2.32	2.00	77.0
乙硫醇	1	84.2	87.3	90.2	90.2	91.1	99.5	0	8.00	90.4
	2	104	110	111	112	115	115	0	8.00	111
	3	91.5	94.5	94.0	95.9	95.8	94.3	0	8.00	94.3
	4	65.0	66.3	67.9	68.6	68.8	66.7	0.36	2.00	67.2
	5	70.5	71.9	68.6	70.0	71.8	74.3	0	8.00	71.2
	6	78.2	78.9	77.2	76.0	75.5	77.3	0.33	2.00	77.2
甲硫醚	1	104	106	107	107	107	108	0.10	8.00	107
	2	107	106	104	105	107	106	0.10	8.00	106
	3	93.4	93.7	94.0	93.6	93.9	93.7	0	8.00	93.7
	4	80.7	81.0	82.4	82.1	82.6	83.1	0.29	2.00	82.0
	5	97.0	94.8	94.6	94.6	92.9	94.5	0	8.00	94.7
	6	81.0	83.0	83.5	81.0	82.5	83.5	1.83	2.00	82.4
二硫化碳	1	105	105	106	106	105	110	0.14	4.00	106
	2	114	113	110	111	113	112	0.10	4.00	112
	3	112	114	114	115	114	114	1.29	4.00	114
	4	106	106	107	108	107	108	0	1.00	107
	5	105	103	102	103	101	102	0	4.00	103

	6	100	101	101	101	101	102	0.29	1.00	101
甲乙硫醚	1	110	110	110	110	109	111	0	8.00	110
	2	108	108	106	106	107	107	0.10	8.00	107
	3	93.8	93.4	92.8	94.9	94.0	93.8	0	8.00	93.8
	4	91.5	92.6	95.1	93.6	96.0	97.9	0	2.00	94.5
	5	99.0	96.8	96.9	96.8	94.6	97.6	0	8.00	97.0
	6	109	110	110	109	110	111	0	2.00	110
噻吩	1	107	107	107	107	107	107	0	8.00	107
	2	105	104	102	102	103	104	0.10	8.00	103
	3	97.8	97.4	97.0	96.9	97.5	97.3	0	8.00	97.3
	4	95.2	95.5	97.0	96.5	97.9	98.3	0	2.00	96.7
	5	98.3	95.9	96.1	96.4	94.4	95.3	0	8.00	96.1
	6	100	102	102	101	102	103	0	2.00	102
乙硫醚	1	103	103	103	103	102	105	0.07	8.00	103
	2	117	117	114	114	115	116	0.10	8.00	116
	3	92.7	92.4	91.7	93.0	90.6	92.1	0	8.00	92.1
	4	85.4	86.1	89.9	87.5	91.9	96.6	0	2.00	89.6
	5	105	104	103	104	101	102	0	8.00	103
	6	104	104	105	104	104	105	0	2.00	104
二甲二硫	1	103	102	102	102	101	107	0.04	4.00	103
	2	109	107	105	105	106	106	0.10	4.00	106
	3	118	119	120	120	120	120	0	4.00	120
	4	59.6	60.2	63.7	60.9	65.2	70.0	0.24	1.00	63.3
	5	98.5	97.5	97.3	98.5	95.0	96.3	0	4.00	97.2
	6	80.0	83.0	86.0	83.0	84.0	85.0	2.17	1.00	83.5

2　方法验证数据汇总

2.1　方法检出限数据汇总

6 家验证实验室和本标准编制组的各目标化合物方法检出限数据见附表 2-1-1。

附表 2-1-1　方法检出限汇总表

实验室编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
检出限（nmol/mol）	1	0.06	0.02	0.03	0.06	0.02	0.004	0.02	0.02	0.01	0.004
	2	0.06	0.02	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04	0.02	0.06	0.02
	3	0.05	0.01	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
	4	0.02	0.007	0.02	0.02	0.02	0.01	0.007	0.02	0.007	0.007
	5	0.04	0.03	0.04	0.08	0.05	0.04	0.06	0.04	0.04	0.03
	6	0.06	0.02	0.04	0.06	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02

实验室编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫
	本编制组	0.08	0.03	0.05	0.06	0.04	0.03	0.06	0.04	0.06	0.04
最大值（nmol/mol）		0.08	0.03	0.05	0.08	0.06	0.04	0.06	0.04	0.06	0.04
检出限（μg/m³）（标况）		0.2	0.09	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2
测定下限（μg/m³）（标况）		0.8	0.36	0.8	1.2	0.8	0.8	1.2	0.8	1.2	0.8

结论：当进样体积为 400 ml（标准状态）时，目标化合物的方法检出限为 0.09 μg/m³～0.3 μg/m³，测定下限为 0.36 μg/m³～1.2 μg/m³

2.2 精密度数据汇总

6 家实验室的各目标化合物精密度汇总数据见附表 2-2-1。

附表 2-2-1 精密度验证数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度（nmol/mol）	测定均值（nmol/mol）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/m³）	再现性限（μg/m³）
硫化氢	空白	0.50	0.46	2.3～11	8.5	0.1	0.2
		2.00	1.86	0.47～4.7	7.7	0.2	0.6
		8.00	7.54	1.2～6.5	12	1.1	4.0
	环境空气	2.00	1.61	1.0～5.1	30	0.2	2.1
	无组织排放监控点空气	2.00	/	0.40～3.7	/	/	/
		8.00	/	2.9～7.8	/	/	/
羰基硫	空白	0.25	0.26	1.9～3.6	11	0.05	0.21
		1.00	0.97	0～3.7	4.2	0.14	0.33
		4.00	4.00	0.34～2.6	3.7	0.52	1.20
	环境空气	1.00	1.13	0.76～8.6	22	0.32	1.89
	无组织排放监控点空气	1.00	/	0.58～1.0	/	/	/
		4.00	/	0.65～4.7	/	/	/
甲硫醇	空白	0.50	0.50	0.93～5.7	9.9	0.1	0.4
		2.00	2.01	0.86～5.0	8.2	0.4	1.3
		8.00	8.37	0.47～3.9	11	1.8	5.7
	环境空气	2.00	1.65	0.55～15	23	0.6	3.0
	无组织排放监控点空气	2.00	/	0.52～1.5	/	/	/
		8.00	/	2.0～5.9	/	/	/
乙硫醇	空白	0.50	0.49	2.3～3.9	12	0.1	0.5
		2.00	1.93	0.86～4.5	3.2	0.4	0.6
		8.00	7.53	0.39～8.8	6.0	2.3	4.1
	环境空气	2.00	1.55	1.1～9.6	23	0.4	2.8
	无组织排放监控点空气	2.00	/	1.2～1.8	/	/	/
		8.00	/	1.7～5.7	/	/	/
甲硫醚	空白	0.50	0.52	1.1～3.5	9.1	0.1	0.4
		2.00	1.93	0.50～2.4	4.7	0.2	0.7

化合物名称	样品类型	加标浓度（nmol/mol）	测定均值（nmol/mol）	实验室内相对标准偏差（%）	实验室间相对标准偏差（%）	重复性限（μg/m³）	再现性限（μg/m³）
		8.00	7.77	0.23～4.3	4.9	1.2	3.2
	环境空气	2.00	2.00	1.2～5.9	9.2	0.4	1.5
	无组织排放监控点空气	2.00	/	0.66～1.0	/	/	/
		8.00	/	0.23～1.5	/	/	/
二硫化碳	空白	0.25	0.27	1.5～3.1	13	0.1	0.3
		1.00	0.98	0.83～2.6	8.1	0.2	0.8
		4.00	4.04	0.45～3.1	4.8	0.7	2.0
	环境空气	1.00	1.08	0.93～6.2	5.0	0.3	0.6
	无组织排放监控点空气	1.00	/	0.48～0.83	/	/	/
		4.00	/	0.84～1.8	/	/	/
甲乙硫醚	空白	0.50	0.52	0.84～2.7	8.7	0.1	0.4
		2.00	1.93	0.77～3.3	7.7	0.3	1.4
		8.00	7.79	0.44～6.6	6.2	2.1	5.0
	环境空气	2.00	1.99	1.0～5.4	10	0.5	2.0
	无组织排放监控点空气	2.00	/	0.55～2.5	/	/	/
		8.00	/	0.55～1.4	/	/	/
噻吩	空白	0.50	0.52	1.1～2.6	8.1	0.1	0.4
		2.00	1.93	0.56～2.8	5.0	0.3	1.1
		8.00	7.83	0.39～5.5	4.1	2.0	3.8
	环境空气	2.00	2.00	0.82～5.6	5	0.6	1.3
	无组织排放监控点空气	2.00	/	0.69～1.3	/	/	/
		8.00	/	0.22～1.4	/	/	/
乙硫醚	空白	0.50	0.52	0.79～4.0	8.6	0.1	0.5
		2.00	1.96	0.68～3.2	8.5	0.5	1.9
		8.00	7.96	0.48～12	5.0	4.4	6.0
	环境空气	2.00	2.01	0.87～4.9	16	0.6	3.6
	无组织排放监控点空气	2.00	/	0.62～4.7	/	/	/
		8.00	/	0.77～1.5	/	/	/
二甲二硫	空白	0.25	0.26	0～2.4	12	0.1	0.4
		1.00	0.96	0～2.8	6.9	0.2	0.8
		4.00	3.86	0.47～11	4.9	2.0	2.9
	环境空气	1.00	1.00	1.6～4.5	15	0.4	1.8
	无组织排放监控点空气	1.00	/	0.70～4.5	/	/	/
		4.00	/	0.69～2.0	/	/	/

结论：6 家实验室对低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚

摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 0%～11%、0%～5.0%和 0.23%～12%；实验室间相对标准偏差分别为 8.1%～13%、3.2%～8.5%、3.7%～12%；重复性限分别为 0.05 μg/m^3～0.1 μg/m^3、0.14 μg/m^3～0.5 μg/m^3、0.52 μg/m^3～4.4 μg/m^3；再现性限分别为 0.2 μg/m^3～0.5 μg/m^3、0.33 μg/m^3～1.9 μg/m^3、1.2 μg/m^3～6.0 μg/m^3，见附表 2-2-1。

6 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的环境空气实际样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差为 0.55%～15%；实验室间相对标准偏差为 5.0%～30%；重复性限为 0.2 μg/m^3～0.6 μg/m^3；再现性限为 0.6 μg/m^3～3.6 μg/m^3，见附表 2-2-1。

2 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 0.40%～4.7%。4 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 0.22%～7.8%，见附表 2-2-1。

2.3 正确度数据汇总

6 家验证实验室各目标化合物加标样品回收率汇总数据见附表 2-3-1：

附表 2-3-1 正确度测试数据汇总表

化合物名称	样品类型	加标浓度（nmol/mol）	加标回收率 P（%）	加标回收率均值 $\overline{P}$（%）	加标回收率标准偏差 $S_{\overline{P}}$（%）	加标回收率最终值 $\overline{P}\pm 2S_{\overline{P}}$（%）
硫化氢	空白	0.50	75.6~110	92.9	7.5	92.9±14.9
		2.00	82.8~108	92.9	7.1	92.9±14.2
		8.00	75.1~114	94.4	11.4	94.4±22.8
	环境空气	2.00	40.9~97.5	69.3	17.3	69.3±34.6
	无组织排放监控点空气	2.00	55.2~80.0	/	/	/
		8.00	66.3~115	/	/	/
羰基硫	空白	0.25	69.6~122	105	11.1	105±22.2
		1.00	89.3~104	97.3	4.1	97.3±8.3
		4.00	94.0~107	100	3.6	100±7.2
	环境空气	1.00	63.0~113	90.5	11.0	90.5±22.0
	无组织排放监控点	1.00	75.5~99.6	/	/	/
		4.00	87.5~124	/	/	/

甲硫醇	空白	0.50	86.8~119	100	10.5	100±21.0
		2.00	86.5~119	101	8.3	101±16.6
		8.00	91.2~135	105	11.4	105±22.8
	环境空气	2.00	39.2~103	82.6	19.2	82.6±38.4
	无组织排放监控点空气	2.00	71.1~78.0	/	/	/
		8.00	93.3~137	/	/	/
乙硫醇	空白	0.50	68.4~123	98.9	11.3	98.9±22.6
		2.00	85.5~108	96.3	3.2	96.3±6.4
		8.00	80.6~103	94.2	5.7	94.2±11.4
	环境空气	2.00	43.0~98.5	77.7	17.9	77.7±35.8
	无组织排放监控点空气	2.00	65.0~78.9	/	/	/
		8.00	68.6~115	/	/	/
甲硫醚	空白	0.50	91.0~119	104	9.3	104±18.6
		2.00	88.5~104	96.8	4.8	96.8±9.6
		8.00	89.5~107	97.2	5.0	97.2±10.0
	环境空气	2.00	86.0~117	98.9	7.6	98.9±15.2
	无组织排放监控点空气	2.00	80.7~83.5	/	/	/
		8.00	92.9~108	/	/	/
二硫化碳	空白	0.25	88.0~114	107	14.8	107±29.6
		1.00	85.7~109	98.4	7.9	98.4±15.9
		4.00	91.3~111	101	5.0	101±10.0
	环境空气	1.00	83.0~109	99.1	6.1	99.6±12.4
	无组织排放监控点空气	1.00	100~108	/	/	/
		4.00	101~115	/	/	/
甲乙硫醚	空白	0.50	91.8~113	104	9.3	104±18.6
		2.00	84.0~108	96.4	7.5	96.4±15.0
		8.00	87.0~107	97.4	5.9	97.4±11.8
	环境空气	2.00	85.0~121	98.5	8.0	98.5±16.0
	无组织排放监控点空气	2.00	91.5~111	/	/	/
		8.00	92.8~111	/	/	/
噻吩	空白	0.50	91.6~116	104	8.1	104±16.2

		2.00	89.0~105	96.4	4.7	96.4±9.4
		8.00	88.2~105	98.0	4.0	98.0±8.0
	环境空气	2.00	91.5~111	99.2	3.9	99.2±7.8
	无组织排放监控点空气	2.00	95.2~103	/	/	/
		8.00	94.4~107	/	/	/
乙硫醚	空白	0.50	90.8~119	105	9.2	105±18.4
		2.00	86.0~113	98.2	8.4	98.2±16.8
		8.00	81.4~116	100	5.1	100±10.2
	环境空气	2.00	81.7~131	99.7	14.1	99.7±28.2
	无组织排放监控点空气	2.00	85.4~105	/	/	/
		8.00	90.6~117	/	/	/
二甲二硫	空白	0.25	90.9~122	104	11.1	104±22.2
		1.00	84.0~107	95.7	6.4	95.7±12.8
		4.00	81.4~110	96.5	4.7	96.5±9.4
	环境空气	1.00	80.2~125	96.8	11.3	96.8±22.6
	无组织排放监控点空气	1.00	59.6~86.0	/	/	/
		4.00	95.0~120	/	/	/

结论：6 家实验室对低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 75.6%～137%、82.2%～119%、75.1%～135%；加标回收率最终值分别为 92.9%±14.9%～105%±22.2%、92.9%±14.2%～101%±16.6%、94.2%±11.4%～105%±22.7%，见附表 2-3-1。

6 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的环境空气实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 40.9%～131%，加标回收率最终值为 69.3%±34.6%～99.7%±14.1%，见附表 2-3-1。

2 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 55.2%～111%。4 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、

甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 67.0%～137%，见附表 2-3-1。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6 家验证实验室验证结果表明：

3.1 方法检出限及测定下限

通过汇总 6 家验证实验室对本标准中各目标化合物的检出限数据，结合编制组内的测定检出限数据，当进样体积为 400 ml（标准状态）时，目标化合物的方法检出限为 0.09 μg/m～0.3 μg/m^3，测定下限为 0.36 μg/m^3～1.2 μg/m^3，方法检出限均可满足《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）、《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）、《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018）和《恶臭（异味）污染物排放标准》（ DB 31/1025-2016）等恶臭污染物排放标准的限值要求。

3.2 准确度

（1）精密度：

6 家实验室对低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差分别为 0%～11%、0%～5.0%和 0.23%～12%；实验室间相对标准偏差分别为 8.1%～13%、3.2%～8.5%、3.7%～12%；重复性限分别为 0.05 μg/m^3～0.1 μg/m^3、0.14 μg/m^3～0.5 μg/m^3、0.52 μg/m^3～4.4 μg/m^3；再现性限分别为 0.2 μg/m^3～0.5 μg/m^3、0.33 μg/m^3～1.9 μg/m^3、1.2 μg/m^3～6.0 μg/m^3。

6 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的环境空气实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 0.55%～15%；实验室间相对标准偏差为 5.0%～30%；重复性限为 0.2 μg/m^3～0.6 μg/m^3；再现性限为 0.6 μg/m^3～3.6 μg/m^3。

2 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为 0.40%～4.7%。4 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，实验室内相对标准偏差为0.22%～7.8%。

（2）正确度：

6 家实验室对低浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 0.25 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 0.50 nmol/mol）、中浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 2.00 nmol/mol）和高浓度（羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数为 8.00 nmol/mol）的空白加标样品重复测定 6 次，加标回收率范围分别为 75.6%～137%、82.2%～119%、75.1%～135%；加标回收率最终值分别为 92.9%±14.9%～105%±22.2%、92.9%±14.2%～101%±16.6%、94.2%±11.4%～105%±22.7%。

6 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的环境空气实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 40.9%～131%；加标回收率最终值为 69.3%±34.6%～99.7%±14.1%。

2 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 1.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 2.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为 55.2%～111%。4 家实验室对羰基硫、二硫化碳、二甲二硫加标摩尔分数为 4.00 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚加标摩尔分数为 8.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气非统一实际样品重复测定 6 次，加标回收率范围为67.0%～137%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

页码建议再梳理一下，正文从 1 开始编号，奇偶页不一样，后面验证部分内容连续编页

第 2 章和第 3 章，共同的问题，对恶臭污染物相关的标准、监测方法等进行的调研，但本标准的目标化合物是 10 种硫化物，与恶臭国标的污染物不完全重合，有包含在内也有遗漏的。建议这两章内容重新调整，针对硫化物的相关内容进行表述。

本标准主要针对的 10 种硫化物的测定，虽然有部分是恶臭污染物，但是建议还是应该先针对硫化物的情况进行表述，再说明与恶臭污染物之间的关系

建议删除，氨不是含硫化合物

已修改

这些不适用了

应该加上《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）

这部分内容是不是用表格的形式更清晰一点？最好有修订前后的对比内容

应改为气体预浓缩仪，以下同

已修改

结果与计算主要内容是定性、定量分析，而不是现在写的精密度和正确度。建议将两者分开表述，不要混淆表述。

已修改

工作程序就不需要写了

改为采样罐，以下同

已修改

仪器名称要规范，均应与方法文本一致，下同。

已修改

全部改为目标化合物，下同

已修改

与方法文本中相关内容不一致

建议参照 HJ 759 的方式表述

已修改

和 GC-MS 那个方法的数据一致。应该是用相同的分析方法（GC-MS）做的数据。但其实应该采用 FPD 做，比较并非“洁净”基底，也可看看 FPD 上的影响。但可能是和 GC-MS 差异不大的。

和 GC-MS 同一数据。具有一定瑕疵，原因同上批注。

以下实验中，多有此情况，不再累述。

和 GC-MS 的谱图相同。建议此处放 GPD 的谱图。如果没有，也可以接受，毕竟主要考察的是冷阱配方。

℃用宋体，与数字之间用一个空格。数字和单位之间要加空格。正文段落要两端对齐。以下不再提示。

已对全文进行修改

℃用宋体，与数字之间用一个空格。数字和单位之间要加空格。正文段落要两端对齐。以下不再提示。

吸

有无分析条件，特别是 FPD 条件优化的实验结果？有的话，可以附上。如果没有，也特别说明下这个条件是安捷伦推荐的条件

同样摩尔分数的情况下，硫原子的摩尔分数也相同，乙硫醇的响应怎么会低这么多？是流路的吸附损失，还是标气不准？

已对色谱谱图进行核实与更换。

这是质量分数符号，应改为摩尔分数符号 x

重复，删除

注意仪器名称的统一性和规范性

请核实是每年吗？与方法文本不一致

不通顺，请核实一下

nmol/mol

nmol/mol

已变更为 2023 版

无组织空气？

目标化合物，下同