

附件 15

《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（征求意见稿）》

编制说明

《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》

标准编制组

二〇一八年十二月

项目名称: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

项目统一编号: 2014-14

承担单位: 上海市环境监测中心

编制组主要成员: 周亚康、周守毅、张欢燕、孙佺琳、徐 非、王一峰、
戴军升、朱观良

标准所技术管理负责人: 雷 晶

监测司项目管理负责人: 李 江

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.....	2
2.1	含硫有机化合物的理化性质与环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
3.3	国内外相关文献报道的分析方法.....	7
3.4	本标准与国内外目前标准的异同.....	7
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	8
4.1	标准制订的基本原则.....	8
4.2	标准制修订的适用范围和主要技术内容.....	9
4.3	标准制订的技术路线.....	9
5	方法研究报告.....	11
5.1	方法研究的目标.....	11
5.2	方法原理.....	11
5.3	干扰与消除.....	12
5.4	试剂和材料.....	12
5.5	仪器和设备.....	13
5.6	样品的采集与保存.....	15
5.7	分析步骤.....	18
5.8	色谱参数的设置和优化.....	22
5.9	方法检出限及测定下限.....	23
5.10	精密度和准确度.....	24
5.11	结果计算与表示.....	29
5.12	质量保证与质量控制.....	30
6	方法验证.....	31
6.1	方法验证方案.....	31
6.2	方法验证过程.....	32
6.3	方法验证数据的取舍.....	32
6.4	方法验证结论.....	33
7	与开题报告的差异性说明.....	33
8	标准实施建议.....	33
9	参考文献.....	33
附	方法验证报告.....	36

《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》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2015 年，国家环境保护部发布了《关于开展 2015 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329 号），由上海市环境监测中心承担《固定污染源排气 二硫化碳、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 泰德袋采样预浓缩气相色谱-质谱法》。本标准修订任务列入 2015 年度国家环境保护标准制修订项目，项目统一编号为 2014-14。

本标准制修订任务的承担单位为上海市环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组，查询相关标准和资料

任务下达后，上海市环境监测中心成立了标准编制组。编制组成员均为长期从事环境有机监测的专业技术人员，具备较高的专业技术水平及丰富的工作经验。期间，课题组查阅收集了国内外有关固定污染源废气中含硫化合物测定的标准方法及文献资料。我国《空气和废气监测分析方法》（第四版）、美国 EPA（TO-14A、TO-15、Method 15、Method 16B）、美国材料与测试协会 ASTM D 5504-12 均有相应的监测分析方法体系。通过相关标准及资料的调研，结合国内实验室的条件和含硫化合物测定方法的技术特点，确定了本标准制订拟采用的原则、方法和技术依据。

1.2.2 组织专家论证，确定标准制订的技术路线和制订原则

2015 年 3 月 15 日，由科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，并且通过了开题论证。经开题论证会专家组讨论，建议方法名称由《固定污染源排气 二硫化碳、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 泰德袋采样预浓缩气相色谱-质谱法》变更为《固定污染源废气 极性有机硫化物的测定 气袋采样 预浓缩气相色谱/质谱法》，由于硫化氢是无机化合物且不适合质谱法分析，因此删除了硫化氢增加了部分含硫有机化合物，同时提出了细化技术路线等建议。

1.2.3 研究建立标准方法，进行标准方法论证试验

2015 年-2016 年，根据开题论证会专家组的会议纪要，编制组开展了相关试验，依据实验方案，结合《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），研究、建立本标准的方法实验方案，并进行实验室内验证实验工作。

1.2.4 方法验证工作

2016 年-2017 年，组织六家实验室进行了方法验证工作，进行了各实验室数据的汇总和数理分析工作。

1.2.5 编写标准草案和编制说明，进行函审

标准编制组于 2017 年 7 月编制完成标准草案、编制说明及方法验证报告。2017 年 8 月，标准编制组对编制说明和标准文本的征求意见稿进行函审，基本按专家要求对编制说明和标准文本进行修改并上报环境监测司和环境标准研究所。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2017年10月标准编制组申请召开技术审查会，未通过技术审查。根据专家修改意见对编制说明和标准文本进行了如下修改：

1) 将标准名称改为《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》。

2) 在编制说明中完善了技术路线，对不同材质气袋（铝箔、PET、PVDFs、PVF）的比较，增加气样在罐和气袋的保存实验、增加针对气样湿度大，气袋内如有水滴的条件实验和解决方案，进一步补充了国内外相关标准和本标准的关系，确认气袋中方法检出限，补充典型源的样品采样和保存数据，增加了甲硫醇等8种含硫有机化合物的标准曲线数据。

3) 标准文本中增加规范性引用文件及干扰和消除章节，完善气体浓缩仪描述和标准使用气的配置，细化气袋的要求，在编制说明中增加连接头示意图，完善采样前准备和计算公式，增加分析系统惰性化处理的描述。

4) 按照 HJ 168 和 HJ 565 要求对文本和编制说明进行修改。

2018年8月标准编制组再次申请召开技术审查会，通过技术审查。专家提出了如下意见：编制说明中完善目标化合物确定依据；增加验证单位的标准曲线信息；标准文本进一步完善干扰和消除、仪器参考条件、样品稀释步骤的表述；按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 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，编制组按以上要求对标准征求意见稿和编制说明进行了修改，提交标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性

2.1 含硫有机化合物的理化性质与环境危害

近年来，随着城市和农村居民生活水平的提高和生活观念的改变，人们对生活环境的要求越来越高，令人讨厌的恶臭已经日益成为一个严重影响人居环境和人体健康的社会环境问题。在发达国家，人们对环境中恶臭的投诉比例越来越高，在澳大利亚已经达到 91.3%；在美国恶臭投诉占全部空气污染投诉的 50%以上；在日本恶臭投诉仅次于噪声位于第二位。

含硫有机恶臭类气体的人体嗅觉阈值极低，在很低的浓度下人体即可感知到。几种常见的含硫有机恶臭物质的理化性质与危害如表 1 所示。

表 1 含硫有机化合物的理化性质与环境危害

化合物	CAS 号	理化性质与环境危害
甲硫醇	74-93-1	分子式：CH ₄ S，熔点：-123.1℃，沸点：7.6℃，饱和蒸气压（kPa）：53.32（-7.9℃）。为无色气体，有烂菜心气味，不溶于水，溶于乙醇、乙醚等。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。为有机合成原料，可用于合成染料、农药、医药及喷气机添加剂、杀虫剂的原料、催化剂等，也用于生产甲烷磺酰氯、甲硫基丙醇等中间体。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	75-18-3	分子式：C ₂ H ₆ S，熔点：-98.3℃，沸点：37.3℃，饱和蒸气压（kPa）：53.2（20℃）。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。不溶于水，溶于乙醇和乙醚。用作许多无机化合物的溶剂等，还可以用于调配食用香精。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。侵入途径为吸入、食入、经皮吸收，蒸气对鼻、喉有刺激性，引起咳嗽和胸部不适。持续或高浓度吸入出现头痛、恶心和呕吐。液体或雾对眼有刺激性，可引起皮炎。

二甲二硫醚	624-92-0	分子式：C ₂ H ₆ S ₂ ，熔点：-84.7℃，沸点：109.6℃，饱和蒸气压（kPa）：2.9（20℃）。为无色或微黄色液体，用于有机合成。遇热或接触酸或酸雾能分解产生有毒硫氧化物气体。误服或吸入可引起中毒，接触后可引起头痛、恶心和呕吐。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。
二硫化碳	75-15-0	分子式：CS ₂ ，熔点：-111.7℃，沸点：46.2℃，饱和蒸气压（kPa）：53.3（28℃）。无色或淡黄色透明液体，有刺激性气味，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化合物烟气，与铝、锌、钾、氟、氯、迭氮化物等反应剧烈，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	110-02-1	分子式：C ₄ H ₄ S，熔点：-38.3℃，沸点：84.2℃，饱和蒸气压（kPa）：5.33（12.5℃）。无色液体，有类似苯的气味，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，及用于有机合成。为麻醉剂，具有引起兴奋和痉挛的作用。其蒸气刺激呼吸道粘膜，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	75-08-1	分子式：C ₂ H ₆ S，熔点：-147℃，沸点：36.2℃，饱和蒸气压（kPa）：53.2（17.7℃）。无色液体，有强烈的蒜气味，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	352-93-2	分子式：C ₄ H ₁₀ S，熔点：-102℃，沸点：92℃，饱和蒸气压（kPa）：7.78（25℃）。无色油状液体，有大蒜样的气味，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、粘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	624-89-5	分子式：C ₃ H ₈ S，熔点：-106℃，沸点：67℃，蒸气压：272 mm Hg（37.7℃）。与乙醇、乙醚混溶，不溶于水，易燃。用于有机合成。对眼睛、呼吸系统有刺激性。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准要求

目前，涉及含硫有机化合物的国家排放标准仅《恶臭污染物排放标准》（GB14554-1993），该标准对厂界标准值 8 种恶臭物质和臭气浓度做了详细规定（见表 2），其中含硫有机恶臭类物质占 4 种，分别是甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚和二硫化碳，污染物排放标准限值如表 3 所示。

表 2 恶臭污染物厂界标准限值

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	氨	mg/m ³	1.0	1.5	2.0	4.0	5.0
2	三甲胺	mg/m ³	0.05	0.08	0.15	0.45	0.8
3	硫化氢	mg/m ³	0.03	0.06	0.1	0.32	0.6
4	甲硫醇	mg/m ³	0.004	0.007	0.03	0.02	0.035

5	甲硫醚	mg/m ³	0.03	0.07	0.15	0.55	1.1
6	二甲二硫醚	mg/m ³	0.03	0.06	0.13	0.42	0.71
7	二硫化碳	mg/m ³	2.0	3.0	5.0	8.0	10
8	苯乙烯	mg/m ³	3.0	5.0	7.0	14	19
9	臭气浓度	无量纲	10	20	30	60	70

表 3 恶臭污染物排放标准限值

序号	控制项目	排气筒高度 (m)	排放量 (kg/h)
1	甲硫醇	15	0.04
		20	0.08
		25	0.1
		30	0.17
		35	0.24
		40	0.31
		60	0.69
2	甲硫醚	15	0.33
		20	0.58
		25	0.9
		30	1.3
		35	1.8
		40	2.3
		60	5.2
3	二甲二硫	15	0.43
		20	0.77
		25	1.2
		30	1.7
		35	2.4
		40	3.1
		60	7
4	二硫化碳	15	1.5
		20	2.7
		25	4.2
		30	6.1
		35	8.3
		40	11
		60	24
		80	43
		100	68
		120	97

《恶臭污染物排放标准》(GB14554-1993) 没有对含硫有机化合物最高允许排放浓度做出限值, 上海市地方标准《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB31/1025-2016) 中对最高允许排放速率和最高允许浓度均进行限值, 如表 4 所示。

表 4 上海市地方标准中恶臭（异味）特征污染物排放限值

序号	控制项目	最高允许排放浓度（mg/m ³ ）	最高允许排放速率（kg/h）
1	甲硫醇	0.5	0.01
2	甲硫醚	5	0.1
3	二甲二硫	5	0.26
4	二硫化碳	5	1

2.2.2 现行污染物分析方法标准的局限性

现行国内对固定污染源废气中含硫有机化合物的监测方法存在以下问题：

1) 污染控制因子较少

现行固定源废气中含硫有机化合物监测方法主要集中在甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚、二硫化碳这 4 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) 无法同时测定多组分

目前二硫化碳分析方法依据是《空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法》（GB/T 14680-1993），而甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫醚的分析方法依据是《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）。对于同一固定污染源的含硫有机化合物监测，只能分别采样分析，耗时耗力。

3) 原来的方法没有质量控制的要求，方法检出限的计算也与现在的不一致。

4) 《气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法》（GB/T 33318-2016）未涉及固定污染源采样环节。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国内外环境和固定污染源废气中含硫有机化合物的仪器方法主要为气相色谱法和气相色谱-质谱法。采样方式主要为容器捕集法、吸附剂采样法两大类。

3.1.1 美国 EPA 方法

美国国家环境保护局 EPA 对于固定污染源中含硫目标化合物的分析方法主要有 Method 15 和 Method 16B。其中 Method 15 使用仪器为 GC-FPD，目标化合物如表 5 所示。该方法主要受 SO₂、S 元素和碱性灰尘干扰较大。Method 16B 主要使用 GC-FPD 测定总硫的消减量，目标化合物如表 6 所示。

表 5 EPA Method 15 目标化合物

序号	化合物	CAS 号	灵敏度
1	二硫化碳	75-15-0	0.5 ppmv
2	硫化羰	463-58-1	0.5 ppmv
3	硫化氢	7783-06-4	0.5 ppmv

表 6 EPA Method 16B 目标化合物

化合物	CAS 号
总硫消减量(TRS) 包括：二甲二硫，硫化氢，甲硫醚，甲硫醇	62-49-20, 75-18-3, 7783-06-4, 74-93-1
以二氧化硫计	7749-09-5

美国材料与测试协会的标准方法 ASTM D 5504-12 采用 GC-SCD 测定天然气、垃圾填埋场、炼油厂等排气中的含硫化合物。方法中样品采集容器建议使用内壁硅烷化的容器或 Tedlar 气袋，化合物检测范围在 0.1~1000 mg/m³。

针对环境中含硫有机化合物的分析方法，美国 EPA 主要有：

1) TO-15:

采用罐采样气相色谱-质谱法测定环境空气中挥发性有机物，其目标化合物比较多，含有二硫化碳，可分析大多数挥发性有机物。

2) 美国材料与测试协会 ASTM D 5466-01（空气中挥发性有机物的测定，罐采样方法）：

使用范围是环境空气、室内空气和工作场所。

3.1.2 日本 JIS 方法

日本特定含硫化合物分析方法如表 7 所示，含硫化合物种类较少，方法原理是用液氮低温冷却捕集管浓缩样品，加热脱附后用 GC-FPD 测定。

表 7 日本含硫化合物分析方法

测定项目	采样方法	分析方法	分析时间	定量下限
甲硫醇	5 L 的 Tedlar 气袋， 采样泵间接采样	用液氮低温冷却捕集管浓缩样品， 加热脱附后用 GC-FPD 测定	12 h 内	0.0002 ppm
硫化氢				0.002 ppm
甲硫醚				0.001 ppm
二甲二硫				0.0009 ppm

3.1.3 台湾地区方法

台湾地区 2008 年开始实施 NIEA A 701.11C 方法（空气中硫化氢、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、二硫化甲基检验方法-气相色谱/火焰光度检测法）。方法可采用 TENAX-TA 吸附剂或采样袋间接采集空气样品，再以冷冻捕集浓缩脱附方法导入 GC-FPD 系统分析。检出限在 13.0 ng~44.2 ng 之间。

3.2 国内相关分析方法研究

国内有关废气中含硫有机化合物的分析方法主要有：

《空气质量 二硫化碳测定 二乙胺分光光度法》（GB/T 14680-1993）：采用含铜盐、二乙胺的乙醇溶液采样，分光光度法测定。当采样体积为 10~30 L 时，最低检出浓度为 0.03 mg/m³。

《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）：当气体样品中硫化合物浓度高于 1 mg/m³ 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，硫化合物方法检出限分别为 0.2×10^{-3} ~ 1.10×10^{-3} mg/m³。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。

此外,《气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法》(GB/T 33318-2016)适用于工业气体、天然气、液化天然气、液化石油气、焦炉煤气、食品级二氧化碳气、空气、汽车尾气、生物质气、煤制合成天然气等气体中硫化物及总硫的测定。硫化物的测定范围为 0.1~1000 mg/m³。该方法测定范围宽,除了检出限较高外,在对复杂基体样品中含硫有机化合物测定方面有明显优势,但该方法中缺少相应固定污染源采样规定。

国内环境空气中含硫有机化合物的分析方法有《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)。该方法测定的含硫有机化合物有甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚和二硫化碳,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、热解析后,进入气相色谱分离,用质谱检测器进行检测。通过与标准物质质谱图和保留时间比较定性,内标法定量。

3.3 国内外相关文献报道的分析方法

文献中报道的气样中含硫有机化合物的富集浓缩方法有吸附法、低温捕集法、固相微萃取法等。吸附法主要在常温下通过金属箔、活性炭、TENAX 等填料富集气体中的含硫有机化合物^[14-16];低温捕集则是使用硅胶和活性炭复合材料在低温条件下富集目标化合物^[17-18];固相微萃取是使用复合型微萃取头(如 DVB/CAR/PDMS)捕集气袋中的含硫有机化合物^[19-20]。

文献中报告的气相色谱法串联选择性检测器是分析气样中含硫有机化合物最常用的方法。火焰光度检测器(FPD)由于成本低、稳定性好、适用性广常被用于硫化物分析^[21],但被污染后造成基线走高定量不准^[22],脉冲式火焰光度检测器(PFPD)和硫化学发光检测器(SCD)由于对硫的响应专一性,不受基质干扰,响应高,近几年在石油、化工、环境领域得到广泛应用^[23-25]。此外,气相色谱串联质谱除了能分析挥发性有机硫化物外还能同时分析其他挥发性有机物,在环境领域应用广泛^[26-27]。

目前,国内关于气体中硫化物检测方法主要采用低温捕集串联气相色谱或气质联用仪,也有直接进样使用高灵敏度检测器 PFPD 或 SCD 进行检测的。郭亚伟等^[28]使用低温捕集串联 GC×GC-TOFMS 测定空气中有机硫化物,检出限在 0.04~0.08 μg/m³,精密度小于 8%。戴秋平等^[29]使用低温捕集串联 GC-FPD 测定有机硫化物,检出限在 1~2 μg/m³,精密度小于 10%。韩丛碧等^[30]使用 SCD 测定废气中挥发性硫化物,检出限在 0.03~0.1 mg/m³,精密度小于 6%。

3.4 本标准与国内外目前标准的异同

目前,环境和固定污染源中含硫有机化合物分析方法如表 8 所示,本标准与国标有机硫化物分析标准在方法原理和前处理上不同,分析的原理和前处理与国标环境中挥发性有机物分析标准相同,其中采样方法参照《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》(HJ 732-2014)使用 TEDLAR 气袋进行采样,这与 ASTM D5504-12、台湾及国标推荐的采样容器要求相符,但考虑到气袋保存时间较短,如短时间内不能完成分析,应将气袋样品转入内壁硅烷化的罐中保存。在对仪器设备的描述、质量控制等方面主要参考美国 EPA TO-15 和 HJ 759-2015 方法。

表 8 含硫有机化合物分析方法

方法	目标化合物	采样方法	前处理	适用范围	检测仪器	检出限
空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法 (GB/T 14680-93)	二硫化碳	吸收瓶采集气样	-	厂界环境、环境空气、污染源	分光光度仪	采样体积为 10~30 L 时, 最低检出浓度为 0.03 mg/m ³
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)	硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫	聚酯塑料袋采样	高浓度: 直接进样; 低浓度: 用浓缩管在低温进行浓缩富集	恶臭污染源排气、环境空气	GC-FPD	直接进样 1~2 ml 时, 0.2×10 ⁻⁹ ~1.0×10 ⁻⁹ g; 浓缩 1 L 气样时, 0.2×10 ⁻³ ~1.0×10 ⁻³ mg/m ³
气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法 (GB/T 33318-2016 & ASTM D5504-12)	硫化物	ASTM 标准中推荐内壁硅烷化的罐和 TEDLAR 气袋作为采样容器	直接进样	工业气体、天然气、液化天然气、液化石油气、焦炉煤气、食品级二氧化碳气、空气、汽车尾气、生物质气、煤制合成天然气等气体	GC-SCD	进样量 1~2 ml 时, 0.1 mg/m ³
罐采样 预浓缩串联 GC/MS 测定挥发性有机物 (ASTM 5466-01, HJ759-2015, EPA TO-15)	二硫化碳等挥发性有机物	罐采样	冷阱预浓缩	环境空气、室内空气和工作场所	GC-MS	进样 200~400 ml, 0.2 µg/m ³ ~2 µg/m ³
固定污染源排气中硫化物测定 (METHOD 15, METHOD 16)	二硫化碳, 羰基硫, 硫化氢和总硫消减量	-	直接进样	固定污染源废气	GC-FPD	0.5 ppmv
空气中硫化氢、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、二硫化甲基检验方法-气相色谱/火焰光度检测法 (台湾)	硫化氢、甲硫醇、二硫化碳、硫化甲基、二硫化甲基	TENAX-TA 吸附剂或采样袋间接采集	吸附剂: 热脱附; 气袋: 冷阱浓缩	大气及周界空气	GC-FPD	采样量在 1.5 L 时, 检出限 13.0 ng~44.2 ng

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和工作要求

标准方法的制订应紧扣控制标准, 但是恶臭污染物排放标准只对恶臭污染物排放量进行规定, 对浓度并没有限制。

本标准采用气袋采样, 简单易操作, 采样体积在 1 L 以上, 气袋可通过连接装置直接进样, 如

不能马上分析应转入罐后存放，取样体积在 25 ml~100 ml 之间（不同的进样器最小准确进样体积不同，请参考仪器使用说明），可以重复多次进样；仪器分析方法为气相色谱-质谱法，定性定量更准确，当进样量为 50 ml 时，本方法的检出限为 0.003 mg/m³~0.009 mg/m³，可通过增大进样量降低检出限。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求

采用有证标准物质、实际样品对本标准方法进行分析验证。并进行不同实验室间的方法验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用

本标准方法结合我国大部分环境监测实验室仪器设备、技术能力，采用气袋采样、冷阱低温浓缩，气相色谱-质谱法测定 8 种含硫有机化合物监测方法标准。方法简单易行，便于推广。

4.2 标准制修订的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于固定污染源废气中甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定。

4.2.2 主要技术内容

本标准使用气体冷阱浓缩仪对气样进行前处理，浓缩富集后经气相色谱质谱仪分离、检测。因此，本标准的主要技术内容包括：气样的保存方式和保存时间的确定；气样的预浓缩条件选择；仪器分析条件的确定；定性和定量方法研究；质量控制和质量保证措施研究；方法的准确度、精密度和检出限的验证等。

4.3 标准制订的技术路线

本标准拟采用的样品采样方法为气袋采样法，参考《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014），对气袋材质、样品的保存和气袋中目标化合物检出限进行测定。前处理方法为大气冷阱浓缩，仪器方法为气相色谱-质谱法，参考 EPA TO-15 和《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015），并对色谱、质谱条件、前处理等进行优化。

4.3.1 技术路线图

技术路线图见图1。

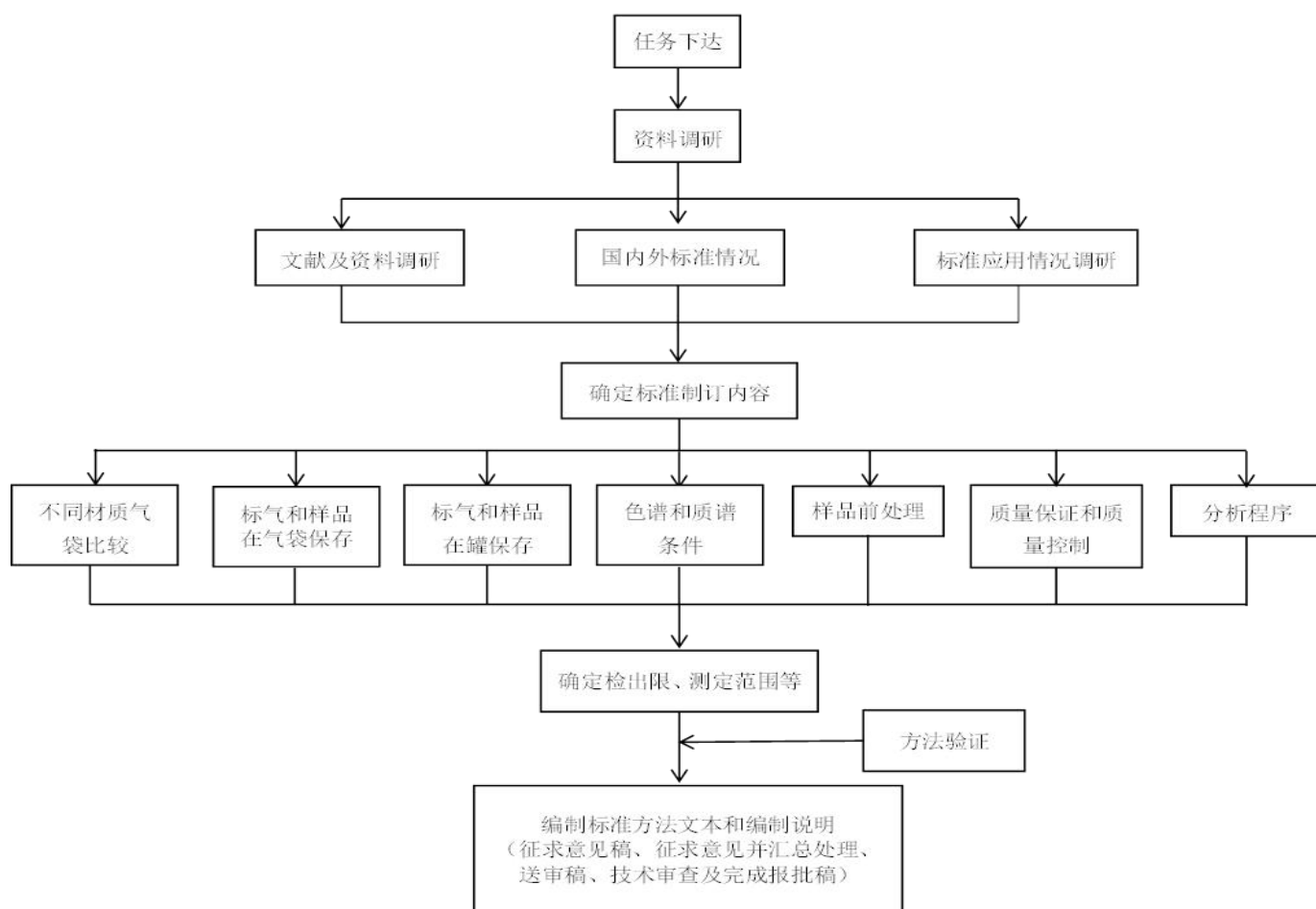


图1 标准制修订的技术路线示意图

4.3.2 技术难点

金属对含硫有机化合物有一定吸附作用，进样的接头宜选用不锈钢或聚四氟乙烯，不锈钢宜钝化或硅烷化消除金属对目标化合物的吸附；采样过程中，使用氟聚合物气袋，由于氟聚合物薄膜耐热温度为 150℃~170℃，采样装置和气袋进气口的特富龙材质的耐热温度为 210℃，因此确定氟聚合物薄膜气袋采样适用的废气排气温度应低于 150℃。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 目标化合物的确定

根据开题论证时专家意见及国内外相关文献、标准调研，本标准删除了硫化氢增加部分含硫有机物，目标化合物最终定为甲硫醇、甲硫醚、乙硫醇、乙硫醚、二硫化碳、二甲二硫、噻吩、甲乙硫醚，如表 9 所示。

表 9 目标化合物名单

序号	中文名称	英文名称	CAS 号
1	甲硫醚	Dimethyl sulfide	75-18-3
2	二甲二硫醚	Methyl disulfide	624-92-0
3	甲硫醇	Methyl mercaptan	74-93-1
4	乙硫醇	Ethyl mercaptan	75-08-1
5	乙硫醚	Diethyl sulfide	352-93-2
6	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0
7	噻吩	Thiophene	110-02-1
8	甲乙硫醚	Methylthioethane	624-89-5

5.1.2 方法标准适用的要素

为满足《恶臭污染物排放标准》（GB14554-1993）中固定污染源中含硫有机化合物检测需要，本标准适用范围为固定污染源废气。通过化工和填埋场废气确认（2017 年下半年，快递公司不再承接装有气样的罐，因此填埋场废气只有编制单位进行了准确度实验），本方法适用于固定污染源废气中甲硫醇等 8 种含硫有机化合物检测。

5.1.3 方法标准拟达到的特性指标要求

目前，国标中固定污染源中部分含硫有机化合物的检出限在 0.03 mg/m³~0.2 mg/m³。《恶臭污染物排放标准》（GB14554-1993）没有对含硫有机化合物最高允许排放浓度做出限值，参考上海市地方标准《恶臭（异味）污染物排放标准》（DB31/1025-2016）中对最高允许浓度的限值要求，甲硫醇最低，为 0.5 mg/m³。

本方法标准拟达到的特性指标如下：含硫有机化合物的检出限不大于 0.05 mg/m³。

5.2 方法原理

方法原理主要参考 EPA TO-15 和《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ

759-2015)方法中,并结合本标准的实际情况描述如下:

用气袋采集固定污染源废气,经冷阱浓缩、热解析后,进入气相色谱分离,用质谱检测器进行检测。通过保留时间和标准物质质谱图比较进行定性,内标法定量。

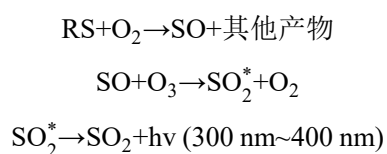
5.3 干扰与消除

气样的前处理是通过冷阱低温富集浓缩后再热解析完成的,极端情况下,高浓度的其它种类挥发性有机物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。当这种干扰不能通过减少进样量和稀释样品消除时,可使用对含硫化合物高选择性的检测器如 FPD 或 SCD 进行检测以避免高浓度的其他种类挥发性有机物对含硫有机化合物定量的干扰。

FPD 的分析方法可参考《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);SCD 的分析方法可参考《气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法》进行分析。

《气体分析 硫化物的测定 硫化学发光气相色谱法》的原理是样品中硫化物通过气相色谱柱分离后进入硫化学发光检测器,这些化合物在富含氢气环境中高温燃烧生成一氧化硫和其他产物,真空泵将燃烧产物抽吸到一个低压反应池,在此处加入过量的臭氧,一氧化硫与臭氧反应生成激发态的 SO_2^* , SO_2^* 回到基态时发出特征的蓝色光谱,光波通过滤光片后被光电倍增管接受进行检测,从而实现对硫的检测。

发出的光能量与样品硫含量成正比,用光电倍增管检测反应发射光强度,与标准样品发射光强度比较而计算出样品中硫化物含量。其反应式如下:



式中:RS——硫化物;

$h\nu$ ——光能量。

硫化学发光检测器对硫化物中硫原子呈等摩尔响应,不受大多数样品基质的干扰,该方法的对硫化物的测定范围为 $0.1 \text{ mg/m}^3 \sim 1000 \text{ mg/m}^3$ 。

5.4 试剂和材料

5.1 标准气:甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、二硫化碳、乙硫醚、二甲二硫、噻吩的浓度为 $1.5 \mu\text{mol/mol} \sim 2.5 \mu\text{mol/mol}$ 。高压钢瓶保存,钢瓶压力不低于 1.0 MPa ,有效期参见标气证书的相关说明。

5.2 标准使用气:使用气体稀释仪(6.7)将标准气(5.1)用氮气(5.8)稀释至 $15 \text{ nmol/mol} \sim 25 \text{ nmol/mol}$,配在罐中,现配现用。

5.3 内标标准气:浓度为 $1 \mu\text{mol/mol}$ 。内标为 1,4-二氟苯,高压钢瓶保存,钢瓶压力不低于 1.0 MPa ,有效期参见标气证书的相关说明。在满足方法要求且不干扰目标化合物的前提下,也可采用其它物质作为内标。

5.4 内标标准使用气:使用气体稀释仪(6.7)将内标标准气(5.3)用氮气(5.8)稀释至浓度为 100 nmol/mol ,配在罐中,可保存 20 d。

5.5 4-溴氟苯标准气：浓度为 1 $\mu\text{mol/mol}$ ，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，有效期参见标气证书的相关说明。

5.6 4-溴氟苯标准使用气：使用气体稀释仪（6.7）将 4-溴氟苯标准气（5.5）用氮气（5.8）稀释至浓度为 100 nmol/mol，配在罐中，可保存 20 d。

5.7 氦气： $\geq 99.999\%$ 。

5.8 氮气： $\geq 99.999\%$ 。

5.9 液氮。

5.5 仪器和设备

仪器设备参照美国 EPA TO-15 方法和《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）中的描述，具体如下：

5.5.1 气相色谱-质谱联用仪：气相部分具有电子流量控制器，柱温箱具有程序升温功能，可配备柱温箱冷却装置。质谱部分具有 70 eV 电子轰击（EI）离子源，有全扫描/选择离子扫描、自动/手动调谐、谱库检索等功能。

5.5.2 毛细管色谱柱，柱长 60 m，内径为 0.32 mm，膜厚 1.04 μm ，固定液为 100%二甲基聚硅氧烷柱或其他等效毛细管色谱柱。

5.5.3 气体冷阱浓缩仪：具有自动定量取样及自动添加标准气体、内标的功能，取样的再现性在 $\pm 5\%$ 范围内。应具有三级冷阱，能引入液氮最低冷却到 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，升温速率在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上，完成三段式捕集并去除 H_2O 及 CO_2 等干扰。浓缩仪内部管路、与气相色谱-质谱联用仪连接管路均使用惰性化材质，并能在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围加热。

气体冷阱浓缩仪与气相色谱-质谱仪的连接参考 HJ 759-2015，如图 2 所示。在气相色谱-质谱仪进样口电子流量/压力控制器后将载气与气体冷阱浓缩仪相连，使载气经电子流量/压力控制器后，依次通过气体冷阱浓缩仪、传输线，与毛细管色谱柱直接连接，实验结果表明不同分流模式不影响测定结果。

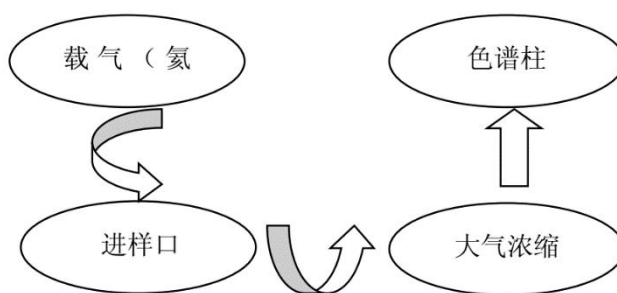


图 2 仪器连接示意图

5.5.4 自动进样器：可进行气袋和罐自动进样，内部管路均使用惰性化材质且具有管路加热功能。

5.5.5 罐清洗装置：能将罐抽至真空（ $<10\text{ Pa}$ ），具有加温、加湿、加压清洗功能。

5.5.6 气体稀释装置：稀释倍数 >1000 倍。

5.5.7 罐：内壁惰性化处理的不锈钢罐，容积 6 L 用于存放标准使用气，容积 0.45 L 或其他小容积的罐。罐的耐压值 $>241\text{ kPa}$ 。

- 5.5.8 气袋：1L 及以上氟聚合物薄膜气袋。
- 5.5.9 气压表：精度 0.01 kPa。
- 5.5.10 真空压力表：1.0 kPa。
- 5.5.11 气密进样针：10 ml，带可拆卸侧孔针头和圆孔针头。
- 5.5.12 阳极和阴极气路快速接头：用于串联罐（5.5.7）与气袋（5.5.8），本标准使用了 SWAGELOK（阴极和阳极），图 3 是 SWAGELOK 的快速接头结构图，阴极和阳极接头只在合并时，管路流通。不同品牌的接头效果相同，在标准文本中未对快接头具体品牌进行规定，实验室可根据实际情况选用。

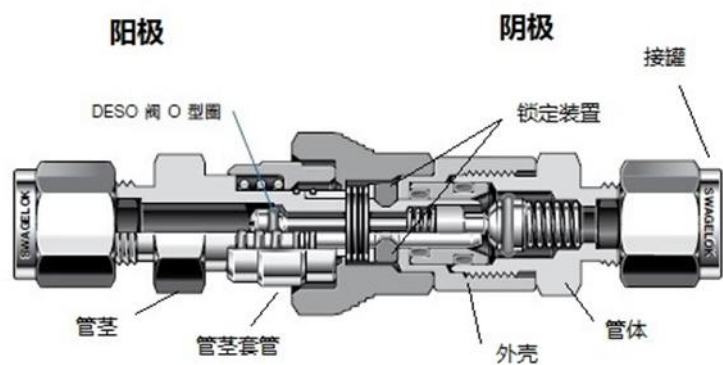
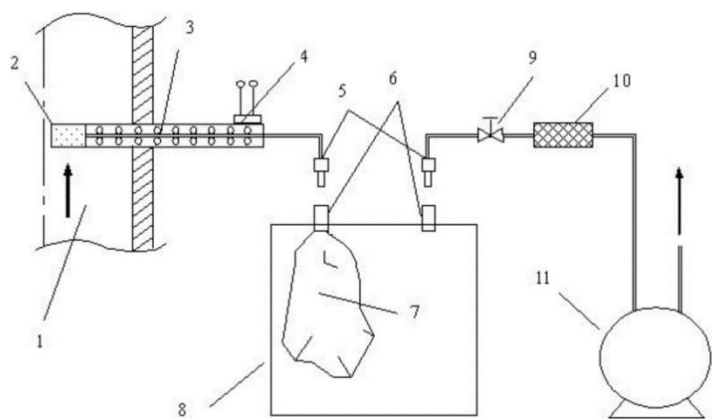


图 3 SWAGELOK 阳极和阴极气路连接头内部示意图

- 5.5.13 堵头：可用 1/4 英寸的不锈钢螺帽和隔垫组装或使用商业化产品（见图 7）。
- 5.5.14 液氮罐：不锈钢材质，容积为 100 L~200 L。
- 5.5.15 采样装置：本标准采样内容与《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》（HJ 732-2014）保持一致，见图 4。



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

图 4 采样装置

- 5.5.16 烘箱

通过查询本标准 8 种目标化合物的沸点，具体见表 1，沸点温度最高的化合物为二甲二硫，沸点：109.6℃，烘箱在本标准中的使用目的为将气袋中液滴转化为气态，一般情况下，在沸点温度下，液滴也可转化为气态，为了保险起见，本标准规定烘箱温度达到 120℃即可。当采样袋需要进行烘箱加热时，应设置合适加热温度，避免采样袋受热变形。

5.5.17 一般实验室常用仪器设备。

5.6 样品的采集与保存

5.6.1 样品的采集

固定污染源废气采样位置与采样点、采样频次和采样时间的确定、排气参数的测定和采样操作执行 HJ/T 397-2007、GB/T 16157-1996 和 HJ 732-2014 的相关规定。采样时，应按规定开启加热采样管电源，将采样管加热并保持在 120℃±5℃（有防爆安全要求的除外），气袋须用样品气清洗至少 3 次，再使用真空箱、抽气泵等设备将经固定污染源排气筒排放的废气直接采集气袋。

5.6.2 样品的保存

1) 含硫有机化合物在不同材质气袋中保存实验

分别在聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、铝箔、聚偏氟乙烯（PVDFs）、聚氟乙烯（PVF）4 种材质气袋进行标准气体保存实验，标气浓度为 0.5 mg/m³，气体在 8 小时和 24 小时回收率如表 10 所示，回收率计算公式见公式 1。

$$P_i = \frac{C_i}{C_{oi}} \times 100 \quad (1)$$

式中： P_i ——标准气体样品回收率；

C_i ——标准气体在容器中保存一段时间后的浓度，mg/m³；

C_{oi} ——标准气体在容器中的初始浓度，mg/m³。

铝箔气袋对于含硫有机化合物吸附较大，保存效果不佳，PET、PVDFs 和 PVF 三种材质保存含硫有机化合物的能力整体相近，但 PET 材质耐高温的能力弱于 PVF 和 PVDFs，即氟聚合物。因此本标准推荐使用氟聚合物材质的气袋。

表 10 8 种含硫有机化合物在气袋中保存 8 小时和 24 小时后的回收率

序号	化合物	8 小时回收率（%）				24 小时回收率（%）			
		铝箔气袋	PET	PVDFs	PVF	铝箔气袋	PET	PVDFs	PVF
1	甲硫醇	75.1	93.5	93.8	89.1	67.2	84.4	87.6	83.9
2	乙硫醇	81.2	93.3	92.1	95.1	75.2	90.3	86.7	91.3
3	甲硫醚	81.1	88.3	97.9	92.6	72.9	81.3	91.1	86.2
4	二硫化碳	85.2	92.3	94.5	91.4	80.1	84.4	93.7	90.8
5	甲乙硫醚	74.1	94.6	94.6	92.1	60.1	90.3	91.6	90.2
6	噻吩	66.2	94.3	98.1	90.2	57.2	86.1	91.6	83.9
7	乙硫醚	77.2	95.6	98.1	98.4	65.2	93.2	92.1	96.2
8	二甲二硫	58.2	91.3	91.4	94.2	45.2	85.8	89.2	89.1

2) 实际样品的保存实验

分别采用石化企业排口废气和填埋场废气进行实际样品保存实验。由于石化企业的样品中未检

出含硫有机物，因此采用实际样品加标形式测试气袋中含硫有机化合物保存时间，加标浓度为近 0.1 mg/m³ 分别放置 8 h、24 h，气袋中各组分回收率如表 11 所示。采集垃圾填埋场的排气进行实际样品保存实验，样品中仅检出甲硫醚，填埋场样品在气袋中保存结果如表 12 所示。

表 11 石化企业样品保存期限测定结果（气袋）

序号	化合物名称	8 小时回收率 (%)	24 小时回收率 (%)
1	甲硫醇	85.7	48.1
2	乙硫醇	86.2	37.8
3	甲硫醚	95.8	88.2
4	二硫化碳	95.7	88.4
5	甲乙硫醚	96.5	90.3
6	噻吩	92.2	89.3
7	乙硫醚	95.3	90.3
8	二甲二硫	93.7	90.1

表 12 填埋场样品保存期限测定结果（气袋）

化合物	化合物浓度 (mg/m ³)	8 小时回收率 (%)	24 小时回收率 (%)
甲硫醚	0.13	93.2	85.2

分别测试 0.1 mg/m³ 和 0.5 mg/m³ 的标准气体在罐中的保存时间，如表 13、14 所示，0.5 mg/m³ 的标气在罐中保存回收率与 0.1 mg/m³ 接近。考虑到制作标准曲线时硫化物浓度较低，建议现配现用，不要长时间存放。

表 13 0.5 mg/m³ 标气在罐中保存 1、5、7 天的回收率

序号	化合物名称	1 天回收率 (%)	5 天回收率 (%)	7 天回收率 (%)
1	甲硫醇	98.8	94.9	91.3
2	乙硫醇	99.1	94.8	90.4
3	甲硫醚	97.5	96.4	89.3
4	二硫化碳	97.9	95.6	94.4
5	甲乙硫醚	97.7	94.9	91.1
6	噻吩	98.3	97.8	94.6
7	乙硫醚	97.5	97.2	92.2
8	二甲二硫	99.4	98.1	97.0

表 14 0.1 mg/m³ 标气在罐中保存 1、5、7 天的回收率

序号	化合物名称	1 天回收率 (%)	5 天回收率 (%)	7 天回收率 (%)
1	甲硫醇	98.5	89.9	88.1
2	乙硫醇	98.4	90.2	87.2
3	甲硫醚	99.1	95.4	89.3
4	二硫化碳	98.2	97.9	95.2
5	甲乙硫醚	98.3	97.2	90.7
6	噻吩	98.8	97.5	91.2
7	乙硫醚	97.8	97.6	91.8
8	二甲二硫	99.3	98.2	97.2

采集 6 L 填埋场废气导入罐中，测试其在罐中的保存 1 d、7 d、14 d 的情况，如表 15 所示，7 天的回收率为 84.6%，14 天的回收率为 76.9%。

表 15 实际样品在罐内保存结果

序号	化合物名称	当天测定值 (mg/m ³)	1 天后测定值 (mg/m ³)	7 天后测定值 (mg/m ³)	14 天后测定值 (mg/m ³)
1	甲硫醇	ND	ND	ND	ND
2	乙硫醇	ND	ND	ND	ND
3	甲硫醚	0.130	0.126	0.110	0.100
4	二硫化碳	ND	ND	ND	ND
5	甲乙硫醚	ND	ND	ND	ND
6	噻吩	ND	ND	ND	ND
7	乙硫醚	ND	ND	ND	ND
8	二甲二硫	ND	ND	ND	ND

由于不同的固定源中废气的湿度、二氧化碳和 VOCs 含量均不同，导致含硫有机化合物保存时间会有差异，如 8 h 内无法将样品分析完毕，应将样品导入罐中存放，尽快分析，7 天内分析完毕。

注：7 天保存期是参照含硫有机物标准气体和实际样品在罐内保存时间而定。

3) 样品的保存温度的选择

实验室比对了室温（17℃）和烘箱 50℃ 恒温样品后进样的出峰情况，见表 16。二种条件下目标化合物峰面积变化不大，但温度继续升高后，气袋出现变形并有 VOCs 释放。考虑到实际情况并结合 HJ 732-2014 和 HJ 38-2017 的规定，最终确定为：在样品分析之前须观察样品气袋内壁，如有液滴凝结现象，则应将气袋放入烘箱中至液滴凝结现象消除，然后迅速分析。如无液滴凝结现象，则可将气袋或罐直接连接在自动进样器上分析。

表 16 室温条件下和烘箱 50 °C 恒温样品后进样比较

序号	化合物名称	室温下进样峰面积	50 °C 恒温样品后进样峰面积	峰面积比值 (%)
1	甲硫醇	36201	35002	103
2	乙硫醇	23181	23454	98.8
3	甲硫醚	69079	75989	90.9
4	二硫化碳	170745	180882	94.4
5	甲乙硫醚	76092	84110	90.5
6	乙硫醚	50036	53956	92.7
7	噻吩	93129	97830	95.2
8	二甲二硫	22508	23547	95.6

5.7 分析步骤

5.7.1 样品分析

可将气袋直接连在自动进样器，8 h 内来不及分析的样品可通过连接头（见图 5）将气样导入预先清洗并抽至真空的罐中，以待分析。



1-罐（带阴极接头）；2-连接头（带阳极接头）；3-气袋

图 5 气体导入装置图

气样中含硫有机化合物浓度超过标准曲线范围时，可使用以下二种方式对样品进行稀释：

- 1) 在罐中直接充入氮气进行稀释，由于罐的承受压力最大为 40psig，根据公式（2）计算最大稀释倍数为 3.7 倍。因此规定释倍数小于等于 3 倍时，在罐（5.5.7）中加高纯氮气进行稀释。须使用真空压力表（5.4.10）测定罐内压力。

$$f = \frac{Y_a}{X_a} \quad (2)$$

式中： f ——稀释倍数，无量纲；

X_a ——稀释前的罐压力，kPa；

Y_a ——稀释后的罐压力，kPa。

注：样品分析前，可通过在罐内加压稀释样品再进样，以避免高浓度样品污染仪器。

2) 稀释倍数超过 3 倍时，可用气密进样针（5.5.11）配合堵头（5.5.13）定量在抽真空罐中注入样品，再充氮气加压到 101 kPa，并按式（3）计算稀释倍数

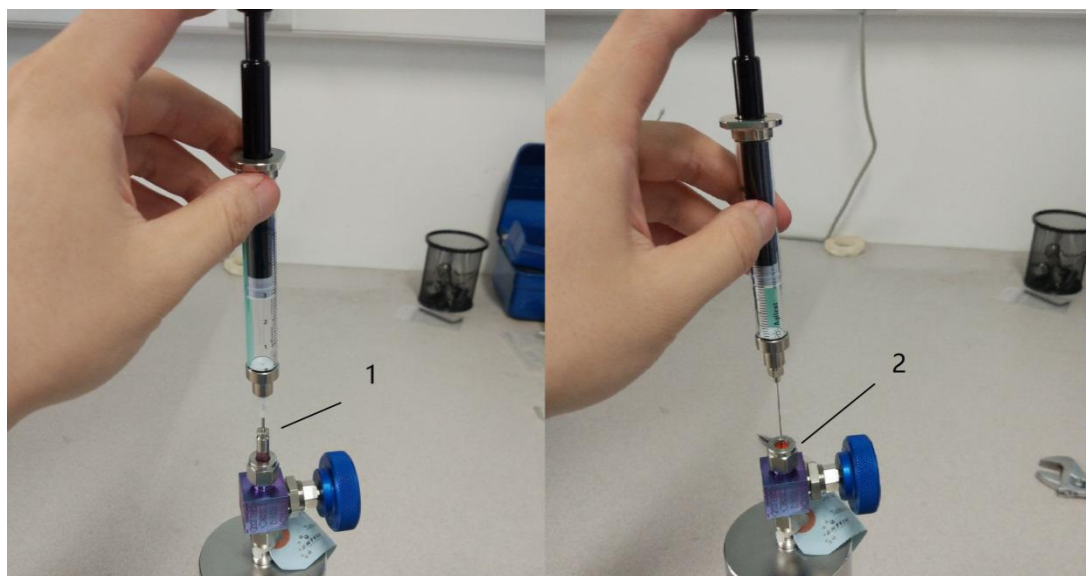
$$f = \frac{V_a}{V_b} \quad (3)$$

式中： f ——稀释倍数，无量纲；

V_a ——注入罐中样品量，mL；

V_b ——罐的体积，mL。

使用气密进样针在罐内稀释时须配备相应堵头，防止外部空气进入抽真空的罐中，针内样品由于压力差会导入罐，再充入氮气到 101 kPa。如图 6 所示，1 为 Entech 的阴极快速接头（内部结构见图 7），2 为 1/4 英寸螺帽与进样隔垫组装而成。二者均能起到相同效果。只要达到等同效果，各实验室应根据自身实际情况决定稀释方式，标准文本中不对堵头规格、型号进行描述。



1-Entech 快速接头（阴极）；2-自制堵头

图 6 气体稀释装置图

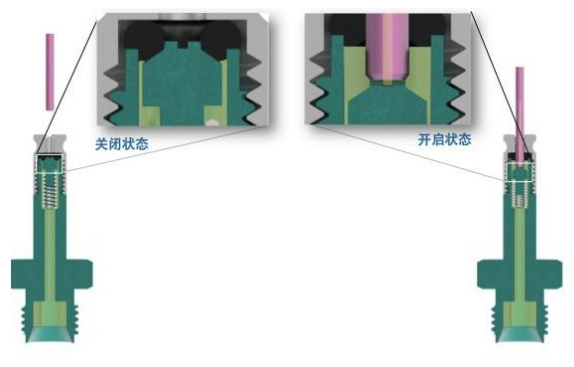


图 7 Entech 阴极接头内部结构

5.7.2 气体预冷浓缩装置冷阱温度的选择

目前市面上气体预冷浓缩装置主要有 2 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，在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，同时在注中给出了 MTP 模式条件。

一级冷阱为空管，主要通过低温（-30℃）去除水；第二级填料是 TENAX，用来吸附有机物，同时去除二氧化碳；第三级是约 10 mm 经硅烷化的不锈钢细管，用来冷凝聚集。

冷阱温度对样品中含硫有机化合物的捕集、浓缩效率有重要影响。一级冷阱为空管，主要用来除水；二级冷阱为 TENAX，对含硫有机化合物的捕集起决定性作用。在目标化合物的浓度在近 0.2 mg/m³ 对二级冷阱的温度进行条件实验，结果如图 8 所示：二级冷阱温度为 -80℃ 和 -100℃ 时，含硫有机化合物响应相近，甲硫醇、乙硫醇和乙硫醚比 -50℃ 时响应略高。因此，选择二级冷阱吸附温度 -80℃ 作为分析条件，同时为防止二氧化碳富集，设置了 -60℃ 时转移预热温度。

注：以上前二级冷阱为同时引入液氮低温富集。采用分段低温富集时，一级冷阱为玻璃微珠时，捕集温度建议调至 -170℃，二级冷阱捕集温度建议调至 -30℃ 或以下。不同型号仪器的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作。

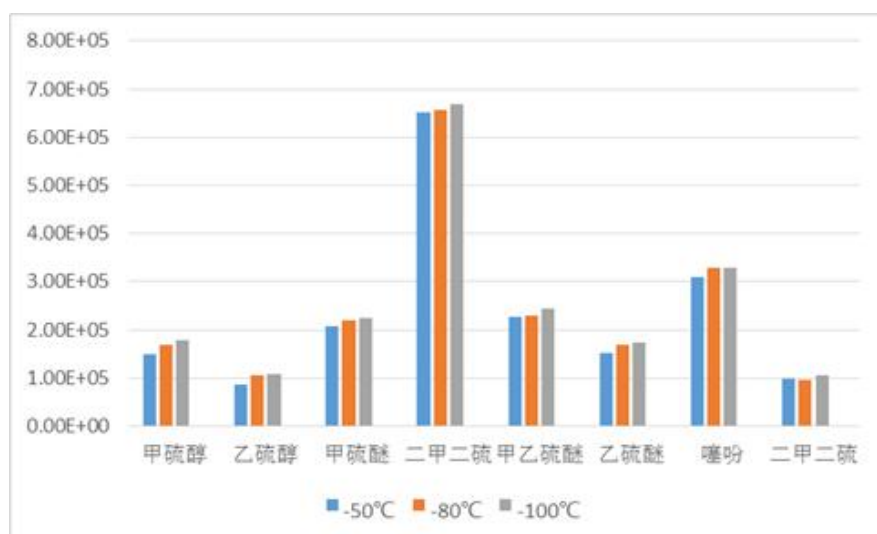


图 8 气体预冷浓缩装置二级冷阱在不同温度时的浓缩吸附效果比较

5.7.3 内标物质的选择

EPA TO-15 及 HJ 759-2015 方法中设立了三个内标, 推荐使用 1~3 种内标物, 也允许采用其他物质作为内标物。本实验室选取 1,4-二氟苯为内标物, 通过条件实验结果, 它与一溴一氯甲烷响应值的波动趋势一致, 可根据实际情况, 自行选择内标物和内标物数量。

5.7.4 标准曲线绘制方式的选择

参照《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015), 本标准采用配制浓度近 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准使用气体, 取不同体积 (50 ml、100 ml、300 ml、500 ml、700 ml) 浓缩分析, 标线浓度点为 15 nmol/mol~25 nmol/mol、30 nmol/mol~50 nmol/mol、90 nmol/mol~150 nmol/mol、150 nmol/mol~250 nmol/mol、210 nmol/mol~490 nmol/mol 绘制标准曲线。

以目标化合物和内标的响应值比为纵坐标, 浓度比为横坐标, 用最小二乘法建立校准曲线。标准曲线的线性方程如表 17 所示。

表 17 化合物线性方程

序号	化合物	线性方程	相关系数
1	甲硫醇	$y=5.784 \times 10^{-2}x$	0.9986
2	乙硫醇	$y=6.385 \times 10^{-2}x$	0.9982
3	甲硫醚	$y=8.616 \times 10^{-2}x$	0.9987
4	二硫化碳	$y=3.345 \times 10^{-1}x$	0.9996
5	甲乙硫醚	$y=1.599 \times 10^{-1}x$	0.9998
6	噻吩	$y=2.761 \times 10^{-1}x$	0.9996
7	乙硫醚	$y=2.705 \times 10^{-1}x$	0.9978
8	二甲二硫	$y=2.705 \times 10^{-1}x$	0.9958

6 家验证单位标准曲线的信息如表 18 所示, 因此规定标准曲线的相关系数 (r^2) ≥ 0.990 。

表 18 验证单位标准曲线信息

序号	化合物	相关系数范围
1	甲硫醇	0.9966~0.9998
2	乙硫醇	0.9907~0.9992
3	甲硫醚	0.9912~0.9998
4	二硫化碳	0.9993~0.9998
5	甲乙硫醚	0.9956~0.9998
6	噻吩	0.9921~0.9997
7	乙硫醚	0.9910~0.9998
8	二甲二硫	0.9905~0.9982

5.7.5 质谱条件的选择

本标准的质谱扫描范围设定在 35 amu ~300 amu。

5.8 色谱参数的设置和优化

5.8.1 色谱柱的选择

研究表明极性柱（DB-624 柱长为 60 m、内径为 0.25 mm，膜厚 1.4 μ m）和非极性柱（DB-1 柱长为 60 m、内径为 0.32 mm，膜厚 1.04 μ m）均能有效分离有机硫化合物。各实验室可根据具体实际情况选择，本标准推荐使用柱长 60 m、内径为 0.32 mm，膜厚 1.04 μ m，固定液为 100%-二甲基聚硅氧烷，属非极性色谱柱，主要是为了更好分离挥发性有机物并考虑到目前大多实验室用的都是 60m 色谱柱进行 VOCs 分析，同时注明“或其他等效毛细管色谱柱”。

5.8.2 色谱条件的优化

本标准编制组在目标化合物确定以后，查阅了国内外已有的相关标准，并进行了色谱条件的拟定、摸索和优化试验。根据各种目标化合物自身的理化性质（主要包括：沸点、极性 etc），选择合适的设备和色谱分析条件。

1) 低温程序升温条件如下：

程序升温：初始温度-35 $^{\circ}$ C，保持 3 min 后以 7.5 $^{\circ}$ C/min 速度升温至 180 $^{\circ}$ C，保持 3 min。

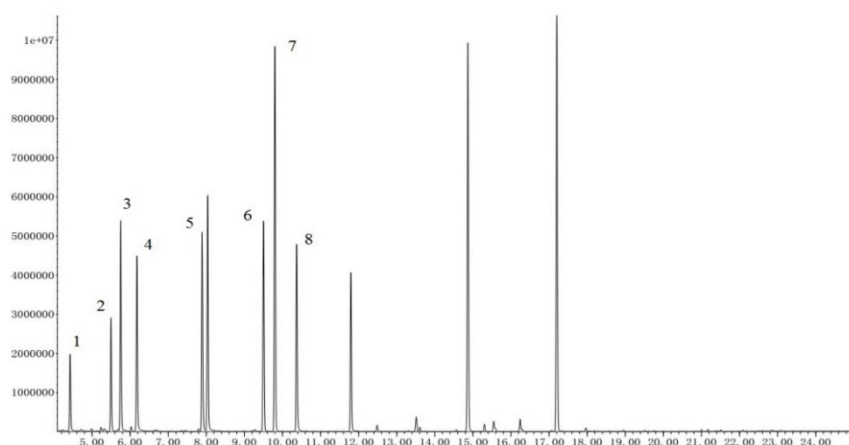
进样口温度：100 $^{\circ}$ C。溶剂延迟时间：2.7 min。分流比：20：1。

载气流速：初始流速 2.5 ml/min，保持 4 min 后以 2 ml/min 保持 30 min。

由于各个实验室或分析机构的条件都不尽相同，在分析目标化合物时，不同品牌设备（例如：色谱柱、气相色谱仪、检测器等）的性能难免存在差异，因此，本标准中的色谱参数设置仅为推荐的条件，任何实验室或分析机构对色谱条件的适当修改，只要能够满足本标准的各项方法特性指标要求，应当可以被接受。

2) 室温程序升温

室温下程序升温完成含硫有机化合物的分离，参考 HJ 759-2015 升温条件。图 9 为室温条件下程序升温（参考 HJ 759-2015）化合物的分离状况。与低温条件下程序升温目标化合物响应值相比，甲硫醇的响应值低了近 6%。低温条件下程序升温，含硫有机化合物与 TO-15 和 PAMs 标气均能较好的分离，见图 10、图 11。（为了考察低沸点化合物出峰情况，图 10 和图 11 的溶剂延迟时间为 1.7min）。



1-甲硫醇；2-乙硫醇；3-甲硫醚；4-二硫化碳；5-甲乙硫醚；6-噻吩；7-乙硫醚；8-二甲二硫。

注：未标注的色谱峰为 HJ 759-2015 中的内标和替代物

图9 室温条件下程序升温化合物分离图

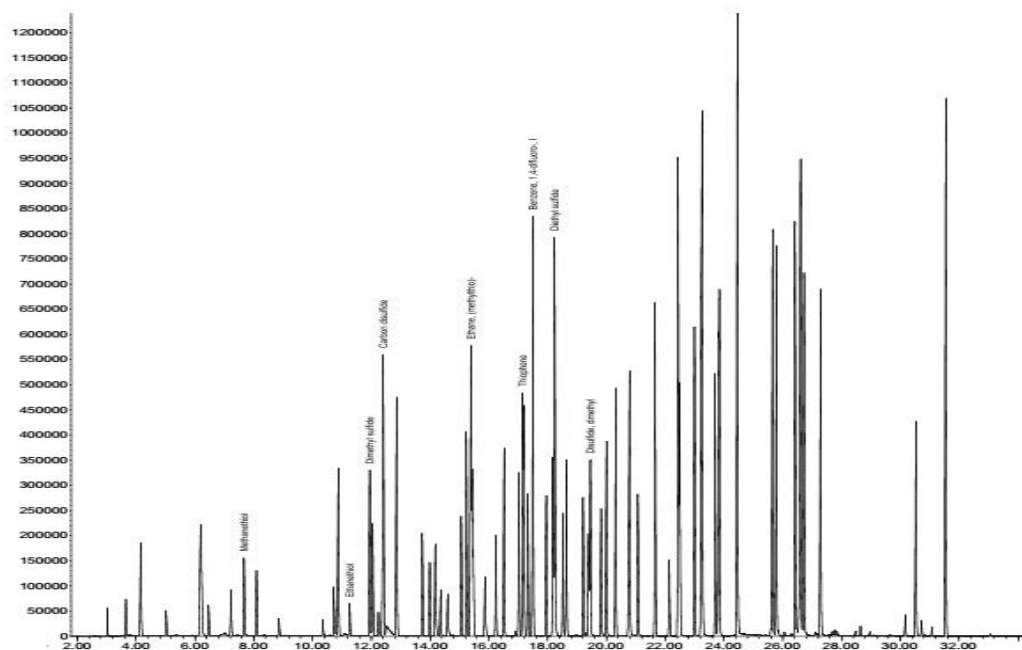


图10 低温条件 T0-15 与含硫有机化合物的分离图

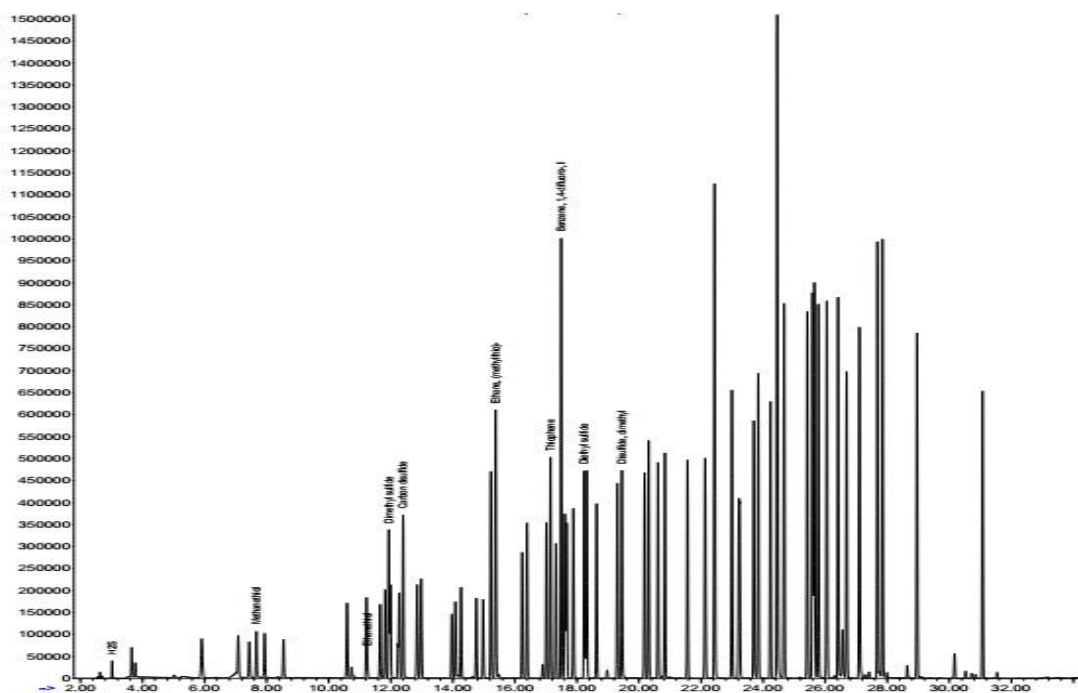


图11 低温条件 PAMs 与含硫有机化合物的分离图

5.9 方法检出限及测定下限

本实验按照 HJ/T 168-2010 规定,进行了方法检出限和测定下限的测定。连续分析 7 次低浓度的实验室空白加标样品(配在气袋中),计算其标准偏差 S 。检出限 $MDL=3.143S$ 。

保存在气袋时,使用的标准气体的浓度均为近 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$,进样量均为 50 ml。结果如表 19 所示。50%的目标化合物满足在 3~5 倍计算出的方法检出限范围,近 90%的目标化合物满足在 1~10 倍计算出的方法检出限范围内。

当进样体积为 50 ml 时,8 种化合物的检出限在 $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$,即 $0.003 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.009 \text{ mg}/\text{m}^3$,测定下限为 $0.012 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.036 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

表 19 目标化合物检出限

平行样品编号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	26.9	27.7	23.4	24.1	26.6	26.2	21.3	23.6
	2	23.4	26	23.1	22.8	27.3	22.9	19.8	21.6
	3	22.1	24.9	24.2	23.4	22.6	26.2	20.5	24.8
	4	24.9	24.4	22.1	23.4	23.3	24.2	20.5	21.9
	5	23.4	21.6	25.6	22.8	23.9	23.2	18.3	23.8
	6	22.7	22.1	20.9	21.4	22.6	20.2	19.1	23.1
	7	20.1	23.3	22.6	22.1	23.3	19.7	19.2	19.9
— 平均值 $\bar{X}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		23.4	24.3	23.1	22.9	24.2	23.2	19.8	22.7
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.1	2.2	1.5	0.9	1.9	2.6	1.0	1.6
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		6.6	6.9	4.7	2.8	6.0	8.2	3.1	5.0
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		26.4	27.6	18.8	11.2	24.0	32.8	12.4	20.0

5.10 精密度和准确度

5.10.1 精密度试验

将不同体积混合标准气加入空白样品中,配制成低、中、高三个浓度含硫有机化合物标准样品,按样品测定步骤,分别平行测定 6 次,进行精密度实验。三个浓度含硫有机化合物数值如表 20 所示。低浓度的精密度为 0.7%~6.9%;中浓度精密度为 0.6%~3.0%;高浓度精密度为 2.0%~3.7%。精密度测定结果见表 21~23。

表 20 精密度实验浓度

序号	化合物名称	低浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	高浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	甲硫醇	54.0	216	324
2	乙硫醇	55.0	220	330

3	甲硫醚	55.0	220	330
4	二硫化碳	53.5	214	321
5	甲乙硫醚	50.0	200	300
6	噻吩	50.0	200	300
7	乙硫醚	60.0	240	360
8	二甲二硫	55.0	220	330

表 21 低浓度的精密度测试

平行样品编号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	62.6	59.0	61.7	58.1	55.2	54.1	69.7	58.6
	2	62.0	58.5	60.9	55.7	55.9	55.4	68.1	56.9
	3	61.0	58.3	60.7	55.9	55.4	55.7	68.3	54.3
	4	61.0	57.4	60.0	56.7	55.7	56.3	65.6	52.1
	5	59.4	56.2	59.2	55.9	56.1	56.7	63.4	50.0
	6	59.6	55.3	59.3	56.2	56.1	56.8	64.9	49.5
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		60.9	57.5	60.3	56.4	55.7	55.8	66.7	53.6
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.3	1.4	1.0	0.9	0.4	1.0	2.4	3.7
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	2.5	1.6	1.6	0.7	1.8	3.6	6.9

表 22 中浓度的精密度测试

平行样品编号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	244	254	237	232	223	232	239	199
	2	245	254	240	233	227	236	246	204
	3	244	255	237	231	223	234	247	203
	4	246	256	240	232	227	236	247	203
	5	252	258	253	245	229	235	255	213
	6	256	259	252	242	227	234	252	208
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		248	256	243	236	226	234	248	205
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		5.0	2.1	7.4	6.0	2.4	1.5	5.5	4.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.0	0.8	3.0	2.6	1.1	0.6	2.2	2.4

表 23 高浓度的精密度测试

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	315	334	335	316	307	312	369	321
	2	321	336	342	326	312	309	361	318
	3	334	344	346	324	322	321	344	332
	4	323	341	341	324	313	315	365	319
	5	345	355	357	342	331	326	384	333
	6	327	340	338	318	312	315	357	310
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		328	342	343	325	316	316	363	322
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		11	7.4	7.7	9.2	8.8	6.2	13	8.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.3	2.2	2.3	2.8	2.8	2.0	3.7	2.7

5.10.2 准确度试验

分别取化工企业废气和填埋场废气样品（化工企业废气未检出含硫有机化合物，加入一定量的目标化合物模拟），进行低、中、高三种浓度目标化合物加标回收率测定，加标浓度如表 24 所示。化工企业废气的加标回收率如表 25 所示，低浓度的加标回收率为 85.7%~106%；中浓度的加标回收率为 91.6%~120%；高浓度的加标回收率为 85.8%~110%。填埋场废气的加标回收率如表 26 所示，低浓度的加标回收率为 60.9%~106%；中浓度的加标回收率为 65.8%~110%；高浓度的加标回收率为 70.1%~110%。

表 24 准确度加标浓度

序号	化合物名称	低浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	高浓度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	甲硫醇	108	324	486
2	乙硫醇	110	330	495
3	甲硫醚	110	330	495
4	二硫化碳	107	321	482
5	甲乙硫醚	100	300	450
6	噻吩	100	300	450
7	乙硫醚	120	360	540
8	二甲二硫	110	330	495

表 25 准确度测试结果（化工企业废气）

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 回收 率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 回收 率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 回收 率%
甲硫醇	69.0	166	89.8	69.0	387	98.1	68.0	535	96.1
		168	91.7		399	102		541	97.3
		170	93.5		403	103		520	93.0
		173	96.3		396	101		548	98.8
		171	94.4		429	111		508	90.5
		171	94.4		409	105		503	89.5
乙硫醇	68.5	176	97.7	68.5	428	109	63.6	608	110
		178	99.5		448	115		593	107
		182	103		455	117		593	107
		185	106		445	114		598	108
		185	106		465	120		578	104
		180	101		465	120		573	103
甲硫醚	74.9	176	91.9	74.9	398	97.9	84.5	571	98.3
		176	91.9		408	101		550	94.0
		179	94.6		415	103		548	93.6
		185	100		408	101		554	94.8
		183	98.3		431	108		536	91.2
		184	99.2		428	107		526	89.2
二硫化碳	70.6	166	89.2	70.6	381	96.7	78.7	547	97.2
		168	91.0		392	100		526	92.8
		170	92.9		398	102		528	93.2
		175	97.6		395	101		556	99.0
		172	94.8		430	112		513	90.1
		176	98.5		414	107		508	89.1
甲乙硫醚	73.3	164	90.7	73.3	348	91.6	78.0	483	90.0
		165	91.7		373	99.9		485	90.4
		159	85.7		376	101		468	86.7
		169	95.7		359	95.2		488	91.1
		162	88.7		385	104		470	87.1
		163	89.7		372	99.6		464	85.8
噻吩	79.3	176	96.7	79.3	391	104	79.5	539	102
		177	97.7		400	107		523	98.6
		179	99.7		406	109		521	98.1
		181	102		400	107		521	98.1
		179	99.7		436	119		502	93.9
		183	104		418	113		504	94.3
乙硫醚	77.4	189	93.0	77.4	435	99.3	83.5	606	96.8
		190	93.8		445	102		586	93.1
		193	96.3		452	104		586	93.1

二甲 二硫	73.0	197	99.7	73.0	448	103	67.7	587	93.2
		195	98.0		459	106		567	89.5
		188	92.2		466	108		561	88.4
		175	92.7		406	101		548	97.0
		185	102		420	105		562	99.9
		180	97.3		426	107		534	94.2
		182	99.1		423	106		563	100
MIN			85.7			91.6			85.8
			106			120			110

表 26 准确度测试结果（填埋场废气）

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 回收 率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 回收 率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 回收 率%
甲硫醇	0	85.4	79.1	0	276	85.2	0	424	87.2
		86.4	80.0		234	72.2		390	80.2
		82.9	76.8		276	85.2		420	86.4
		79.7	73.8		281	86.7		389	80.0
		78.9	73.1		264	81.5		431	88.7
		75.1	69.5		239	73.8		397	81.7
乙硫醇	0	97.4	88.5	0	275	83.3	0	427	86.3
		91.1	82.8		244	73.9		384	77.6
		86.7	78.8		246	74.5		384	77.6
		80.9	73.5		236	71.5		347	70.1
		81.9	74.5		238	72.1		383	77.4
		80.0	72.7		217	65.8		364	73.5
甲硫醚	118	185	60.9	118	382	80.0	118	529	83.0
		188	63.6		356	72.1		483	73.7
		187	62.7		361	73.6		474	71.9
		187	62.7		383	80.3		493	75.8
		193	68.2		375	77.9		510	79.2
		194	69.1		355	71.8		487	74.5
二硫化碳	0	111	104	0	352	110	0	477	99.0
		102	95.3		330	103		468	97.1
		105	98.1		332	103		476	98.8
		110	103		354	110		528	110
		108	101		350	109		499	104
		109	102		328	102		462	95.9
甲乙硫醚	0	94.7	94.7	0	283	94.3	0	436	96.9
		92.9	92.9		277	92.3		420	93.3

		98.8	98.8		276	92.0		410	91.1
		93.5	93.5		280	93.3		430	95.6
		91.7	91.7		278	92.7		433	96.2
		92.3	92.3		263	87.7		403	89.6
噻吩	0	94.1	94.1	0	287	95.7	0	425	94.4
		100	100		282	94.0		457	102
		99.3	99.3		283	94.3		431	95.8
		96.7	96.7		285	95.0		418	92.9
		101	101		284	94.7		410	91.1
		92.0	92.0		283	94.3		418	92.9
乙硫醚	0	120	100	0	376	104.4	0	530	98.1
		124	103		350	97.2		515	95.4
		120	100		348	96.7		513	95.0
		117	97.5		352	97.8		519	96.1
		118	98.3		347	96.4		490	90.7
		119	99.2		344	95.6		539	99.8
二甲二硫	0	117	106	0	327	99.1	0	464	93.7
		111	101		306	92.7		455	91.9
		113	103		304	92.1		495	100
		103	93.6		322	97.6		444	89.7
		106	96.4		317	96.1		469	94.7
		105	95.5		295	89.4		463	93.5
MIN			60.9			65.8			70.1
MAX			106			110			110

5.11 结果计算与表示

5.11.1 定性分析

以全扫描方式进行测定，以样品中目标物的相对保留时间、辅助定性离子和定量离子间的丰度比与标准中目标物对比来定性。样品中目标化合物的相对保留时间与校准系列中该化合物的相对保留时间的偏差应在 $\pm 3.0\%$ 内。样品中目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比（ $Q_{\text{样品}}$ ）与标准系列目标化合物的辅助定性离子和定量离子峰面积比（ $Q_{\text{标准}}$ ）的相对偏差控制在 $\pm 30\%$ 以内。

按公式（4）计算相对保留时间 RRT 。

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{is}} \quad (4)$$

式中： RRT ——目标化合物相对保留时间，无量纲；

RT_c ——目标化合物的保留时间，min；

RT_{is} ——内标物的保留时间，min。

按公式（5）计算平均相对保留时间（ $\overline{RRT}$ ）：标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值。

$$\overline{RRT} = \frac{\sum_i^n RRT_i}{n} \quad (5)$$

式中： $\overline{RRT}$ ——目标物的平均相对保留时间，无量纲；

RRT_i ——标准系列中第 i 点目标物的相对保留时间，无量纲；

n ——标准系列点数。

按公式（6）计算辅助定性离子和定量离子峰面积比。

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (6)$$

式中： Q ——辅助定性离子和定量离子峰面积比；

A_t ——定量离子峰面积；

A_q ——辅助定性离子峰面积。

5.11.2 定量分析

用最小二乘法进行定量计算。样品中目标物的含量（ mg/m^3 ）按照公式（7）进行计算。

$$c = \rho \times \frac{M}{22.4} \times \frac{f}{1000} \quad (7)$$

式中： c ——样品中目标物的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ ——根据校准曲线计算出的目标物的体积分数， nmol/mol ；

f ——稀释倍数，无量纲；

M ——目标物的摩尔质量， g/mol ；

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

5.11.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.12 质量保证与质量控制

质量保证与质量控制参考美国 EPA TO-15 方法、HJ 759-2015 内容。

5.12.1 空白

全程序空白、实验室空白中目标物的浓度均应低于方法检出限。否则应查找原因，并采取相应措施，消除干扰或污染。

1) 实验室空白：气袋中注入高纯氮气作为实验室空白，每批样品分析前必须进行实验室空白测试。

2) 全程序空白：每批样品至少分析一个全程序空白。先将高纯氮气注入采样袋，并带至采样现场。经过与样品相同的处理过程（包括现场暴露、运输、存放与实验室分析）和步骤。

5.12.2 内标物

样品中内标的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标保留时间偏差应不超过 20 s，定量离子峰面积变化应在 60%~140%之间。

5.12.3 连续校准

每 24 h 分析一次校准曲线中间浓度点。其测定结果与标准值相对误差应小于等于 30%，否则应查找原因或重新绘制标准曲线。

5.12.4 仪器性能检查

这方面内容主要参考气相色谱质谱法测定挥发性有机物的国家方法标准：《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集气相色谱-质谱法》（HJ 639-2012）和《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2015）。二个标准均使用 BFB 对仪器进行性能检查，BFB 关键离子丰度标准也一致，因此标准文本中具体描述如下：

在分析样品前，需要检查 GC/MS 仪器性能。将 4-溴氟苯注入仪器。得到的 BFB 关键离子丰度必须符合表 27 中的标准。

表 27 4-溴氟苯（BFB）的关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%~40%	174	质量 95 的 50%~120%
75	质量 95 的 30%~66%	175	质量 174 的 4%~9%
95	基峰，100%相对丰度	176	质量 174 的 93%~101%
96	质量 95 的 5%~9%	177	质量 176 的 5%~9%
173	小于质量 174 的 2%		

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

参与方法验证的实验室有北京市环境保护监测中心、泉州市环境监测站、上海市普陀区环境监测站、上海市奉贤区环境监测站、上海市金山区环境监测站、上海博优测试技术有限公司组成，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 28），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。

表 28 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
北京市环境保护监测中心	沈秀娥	女	35	高级工程师	环境科学	8 年
北京市环境保护监测中心	丁萌萌	女	34	高级工程师	化学工程与技术	8
北京市环境保护监测中心	宋程	男	28	工程师	资源环境与城乡规划管理	6
泉州市环境监测站	许百环	女	36	高级工程师	材料学	4 年
	陈清谊	男	36	高级工程师	应用化学	13 年
	林晓峰	男	32	工程师	环境科学	7 年
	许冬梅	女	34	工程师	环境工程	7 年
上海市普陀区环境监测站	张纯淳	女	32	工程师	环境科学	9 年
上海市奉贤区环境监测站	金嘉威	男	27	助理工程师	环境科学	4 年

上海市奉贤区环境监测站	关策	男	29	助理工程师	高分子化学与物理	2 年
上海市奉贤区环境监测站	唐丹	女	31	工程师	应用化学	8 年
上海市金山区环境监测站	邵家杰	男	28	助理工程师	环境工程	6 年
上海博优测试技术有限公司	张正昌	男	35	工程师	制药工程	13 年

按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2010)的要求,组织六家有资质的实验室进行验证,根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编写方法验证报告,验证数据主要包括检出限、测定下限、准确度、精密度以及加标回收率。

6.1.2 方法验证的内容

具体验证方案如下:

1) 方法检出限

将约 5~6 mg/m³ 标准气体配置成近 25 µg/m³ 的实验室空白加标样品,剔除离群值后将 7 次测定结果计算其标准偏差 S,此时检出限 MDL=S×3.143。

2) 方法测定下限

参照 HJ 168-2010,以四倍的方法检出限作为本方法目标化合物的测定下限。

3) 方法精密度

配制加标浓度约为 50 µg/m³ 的样品、200 µg/m³ 样品和 300 µg/m³ 样品,对上述样品测定结果剔除离群值后将各平行测定 6 次的结果,并规定进行计算平均值,标准偏差,相对标准偏差等。

4) 方法准确度

选择实际样品或采用模拟实际样品方式,样品一律放在 6 L 苏码罐中保存,每一个样品平行测定剔除离群值后将 6 次测定结果(验证实验室如有条件可自行采集废气进行加标实验,也可接受标准编制单位送样)。再将实际样品加入标准气体(加标量为近 100 µg/m³、300 µg/m³ 和 500 µg/m³)平行测定剔除离群值后将 6 次测定结果,分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、加标回收率等。

6.2 方法验证过程

方法验证的主要过程为:验证方案设计(规定出相对规范化的验证程序);选定分析方法;建立质量检验要求;选定分析人员和分析单位;数据记录、处理;最后报告结果。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备分析步骤符合方法相关要求。

6.3 方法验证数据的取舍

6.3.1 检出限:本标准验证方案在气袋进行了检出限测定,实验室空白加标样品计算方法检出限,满足 HJ/T 168-2010 对检出限的要求。将本课题组实验室和 6 家验证实验室测定结果的最大值进位成一位有效数字,并定为该化合物的检出限。

6.3.2 本课题组在进行数据统计时,所有数据全部采用,未进行取舍。

6.3.3 方法精密度和准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

经过六家实验室间的验证得到如下结论：

- 1) 目标化合物的方法最低检出限 $0.005 \text{ mg/m}^3 \sim 0.011 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $0.020 \text{ mg/m}^3 \sim 0.044 \text{ mg/m}^3$ 。
- 2) 六家实验室分别对浓度近 0.050 mg/m^3 、 0.200 mg/m^3 、 0.300 mg/m^3 空白加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.5%~15%、0.6%~6.9%、0.3%~7.1%；实验室间相对标准偏差分别为 6.4%~19%、4.9%~13%、5.5%~9.3%；重现性限分别为 $0.005 \text{ mg/m}^3 \sim 0.010 \text{ mg/m}^3$ ， $0.014 \text{ mg/m}^3 \sim 0.023 \text{ mg/m}^3$ ， $0.017 \text{ mg/m}^3 \sim 0.033 \text{ mg/m}^3$ ，再现性限分别为 $0.012 \text{ mg/m}^3 \sim 0.030 \text{ mg/m}^3$ ， $0.037 \text{ mg/m}^3 \sim 0.081 \text{ mg/m}^3$ ， $0.052 \text{ mg/m}^3 \sim 0.089 \text{ mg/m}^3$ 。
- 3) 六家实验室对加标浓度为近 0.100 mg/m^3 、 0.300 mg/m^3 和 0.500 mg/m^3 污染源样品重复进行 6 次加标回收率测定，加标回收率范围为：87.6~107%，103%~108%，101%~109%。

7 与开题报告的差异性说明

在开题论证会时，经专家讨论，方法名称由《固定污染源排气 二硫化碳、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 泰德袋采样预浓缩气相色谱-质谱法》变更为《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》，删除了硫化氢增加了部分含硫有机化合物。

8 标准实施建议

- 1) 国内现行 1993 年的《恶臭污染物排放标准》（GB14554-1993）中，只有排放量的限值没有排放浓度限值要求，这对方法建立带来了极大的困惑。应对排放浓度进行限值。
- 2) 固定污染源废气中，存在一些极端情况，其它种类 VOCs 浓度很高，这会影响本方法对含硫有机化合物准确定量。应加快 SCD 和 PFPD 在测定环境空气和无组织废气中硫化物（包括硫化氢）的方法编制工作。

9 参考文献

- [1] 《恶臭污染物排放标准》，GB 14554-93，1993.
- [2] 《空气质量二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法》，GB/T 14680-1993，1993.
- [3] 《空气质量硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定》，GB/T 14678-1993，1993.
- [4] 《环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》，HJ 759-2015，2015.
- [5] 《固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》，HJ 732-2014，2014.
- [6] 中华人民共和国大气污染防治法.
- [7] EPA TO-15 EPA TO-15 Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography-ass Spectrometry (GCMS).
- [8] ASTM D 5466-01 Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Chemicals in Atmospheres.
- [9] ASTM D 5504-12 Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas

Chromatography and Chemiluminescence.

- [10] METHOD 15-Determination of Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, and Carbon Disulfide Emissions From Stationary Sources.
- [11] METHOD 16-Semicontinuous Determination of Sulfur Emissions From Stationary Sources.
- [12] 《环境监测分析方法标准制订技术导则》，HJ/T 168-2010，2010.
- [13] 《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集气相色谱-质谱法》，HJ 639-2012，2012.
- [14] Farwell, S.O.; MacTaggart, D.L.; Chatham, W. H, et al. Airborne measurements of total sulfur gases during NASA Global Tropospheric Experiment/Chemical Instrumentation Test and Evaluation 3. J.Geophys. Res.1995,100,7223-7234.
- [15] Braman, R.S.; Ammons, J.M.;Bricker, J.L. Precocentration and determination of hydrogen sulfide in air by flame photometric detection. Anal. Chem. 1978,50,992-996.
- [16] Rosa Ras, M.; Borrull, F.; Marc'e, R.M. Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. Talanta 2008, 74, 562-569.
- [17] Kim, K. H. Performance characterization of the GC/PFPD for H₂S,CH₃SH,DMS, and DMDS in air. Atmos. Environ. 2005, 39, 2235-2242.
- [18] Ivey, J.P.; Swan, H.B. An automated instrument for the analysis of atmospheric dimethyl sulfide and carbon disulfide. Anal. Chim. Acta 1995, 306, 259-266.
- [19] Haberhauer-Troyer, C.; Rosenberg, E.; Grasserbauer, M. Evaluation of solid-phase microextraction for sampling of volatile organic sulfur compounds in air for subsequent gas chromatographic analysis with atomic emission detection. J. Chromatogr., A 1999,848,305-315.
- [20] Lestremau, F.; Desauzier, V.; Roux, J.C.; Fanlo, J.L. Development of a quantification method for the analysis of malodorous Sulphur compounds in gaseous industrial effluents by solid-phase microextraction and gas chromatography-plused flame photometric detection. J. Chromatogr., A 2003, 999, 71-80.
- [21] Kalontarov, L.; Jing, H.; Amirav, A.; Cheskis, S.Mechanism of Sulfur Emission Quenching in Flame Photometric Detectors. J. Chromatogr., A 1995, 696, 245-256.
- [22] Wardencki, W. Problems with the determination of environmental Sulphur compounds by gas chromatography. J. Chromatogr., A 1998, 793, 1-19.
- [23] 迟永杰.利用硫化学发光检测器和气相色谱仪测定天然气和液化气中的含硫化合物[J].石油与天然气化工，2008,S1:59-62.
- [24] 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, 03: 93-96.
- [25] 于善青，朱玉霞，郑学国等.用毛细管气相色谱脉冲火焰光度检测器测定汽油中的含硫化合物[J].分析测试，2005, 05:92-94.
- [26] 邱天雪，陈进生，陈衍婷等.厦门近海域大气中挥发性有机硫化物特征研究[J].环境科学与技术，2015,01:111-116.
- [27] 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.
- [28] 郭亚伟，李海燕，宋晓娟等.SUMMA 罐采样-GC×GC-TOFMS 同时测定空气中有机硫化物[J].中国环境监测，2014, 30（2）:104-107.

[29] 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.

[30] 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.

附

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：上海市环境监测中心

通信地址：上海市三江路 55 号 电话：021-24011500

项目负责人：周亚康 高级工程师

报告编写：周守毅 工程师

报告日期：2018 年 3 月 6 日

A.1 原始测试数据

A.1.1 实验室基本情况

本方法的6家实验室依次为：1 北京市环境保护监测中心、2 泉州市环境监测站、3 上海市普陀区环境监测站、4 上海市奉贤区环境监测站、5 上海金山区环境监测站、6 上海博优测试技术有限公司。具体参加人员名单、仪器、标准气体见表 A1-1 至 A1-3。

表 A1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
沈秀娥	女	35	高级工程师	环境科学	8 年
丁萌萌	女	34	高级工程师	化学工程与技术	8 年
宋程	男	28	工程师	资源环境与城乡规划管理	6 年
许百环	女	36	高级工程师	材料学	4 年
陈清谊	男	36	高级工程师	应用化学	13 年
林晓峰	男	32	工程师	环境科学	7 年
许冬梅	女	34	工程师	环境工程	7 年
张纯淳	女	32	工程师	环境科学	9 年
金嘉威	男	27	助理工程师	环境科学	4 年
关策	男	29	助理工程师	高分子化学与物理	2 年
唐丹	女	31	工程师	应用化学	8 年
邵家杰	男	28	助理工程师	环境工程	6 年
张正昌	男	35	工程师	制药工程	13 年

表 A1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
气相色谱质谱联用仪	6890-5975	US10624029	良好	北京市环境保护监测中心
预浓缩仪	7100	1066	良好	
气相色谱质谱联用仪	7890-5977	US1438L423	良好	泉州市环境监测站
预浓缩仪	7200	1225	良好	
气相色谱质谱联用仪	QP2010UITRA	020525074434US	良好	上海市普陀区环境监测站
预浓缩仪	7200	1095	良好	
气相色谱质谱联用仪	7890-5975	US12393A27	良好	上海市奉贤区环境监测站
预浓缩仪	7200	1176	良好	
气相色谱质谱联用仪	7890-5795	US12393A28	良好	上海市金山区环境监测站
预浓缩仪	7200	1216	良好	
气相色谱质谱联用仪	7890-5977	US1643M012	良好	上海博优测试技术有限公司
预浓缩仪	7200	1412	良好	

表 A1-3 使用标准气体登记表

标准气体名称	来源	规格	备注
含硫有机化合物标准气体	大连大特气体有限公司	5~6 mg/m ³	验证过程中，购买多个批次的标准气体，浓度值略有差异，在绘制标线时浓度均以统一浓度计以抵消影响，便于统计。
内标标准气	美国林德公司，神开气体	1 ppm	

A. 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

六家实验室对在气袋内加标浓度为近 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空白基质气样按照标准草案中样品分析的全部步骤进行处理和测定，计算连续分析 7 次低浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S。检出限 MDL=3.143S,测试数据见表 A1-4-1 至表 A1-4-12。

表 A1-4-1 北京市环境保护监测中心方法检出限、测定下限测试数据

测试日期：2017.11-12

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	23.9	23.5	25.6	27.4	26.2	25.2	27.0	25.1
	2	21.5	24.1	20.8	26.8	23.5	23.7	25.3	24.9
	3	25.4	19.4	21.1	27.8	22.2	25.3	24.4	23.5
	4	24.4	22.9	23.6	24.7	18.2	23.1	23.6	22.3
	5	21.4	19.0	20.7	25.1	18.1	23.5	23.2	23.1
	6	19.5	22.9	24.9	25.3	20.3	21.1	23.8	20.4
	7	16.7	19.3	21.7	24.9	17.4	24.7	21.8	20.1
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		21.8	21.6	22.6	26.0	20.8	23.8	24.2	22.8
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		3.0	2.2	2.0	1.3	3.3	1.5	1.7	2.0
检出限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		9.4	6.9	6.3	4.1	10.4	4.7	5.3	6.3
测定下限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		37.6	27.6	25.2	16.4	41.6	18.8	21.2	25.2

表 A1-4-2 泉州市环境监测站方法检出限、测定下限测试数据

测试日期：2017.11-2017.12

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	22.3	26.1	24.8	24.6	24.7	23.0	25.4	23.5
	2	16.7	20.5	23.2	25.1	25.1	21.0	23.3	22.8
	3	23.1	23.8	25.4	26.5	26.5	24.0	24.9	25.1
	4	20.4	20.0	24.9	26.5	26.5	22.5	25.7	19.1
	5	23.6	22.2	21.6	25.8	22.3	22.5	24.9	18.4
	6	20.1	19.4	24.9	25.1	25.8	21.8	25.7	20.1
	7	20.3	21.6	22.7	22.4	23.1	19.5	23.3	19.4

平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	20.9	21.9	23.9	25.1	24.8	22.0	24.7	21.2
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.3	2.3	1.5	1.4	1.6	1.5	1.0	2.6
检出限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7.3	7.4	4.6	4.4	5.1	4.6	3.3	8.1
测定下限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	29.2	29.6	18.4	17.6	20.4	18.4	13.2	32.4

表 A1-4-3 上海市普陀区环境监测站方法检出限、测定下限测试数据

测试日期: 2017.11-12

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	24.3	24.5	26.5	25.4	25.9	23.2	24.9	23.5
	2	25.2	23.7	25.4	26.9	25.4	24.3	24.2	21.5
	3	23.6	18.2	25.4	26.4	25.1	17.6	23.8	21.3
	4	22.3	21.4	25.0	26.3	24.6	20.3	23.6	20.0
	5	23.5	21.7	25.1	26.3	24.7	24.3	22.9	26.5
	6	19.8	18.5	24.8	26.2	24.8	24.3	22.8	25.2
	7	18.9	23.3	25.2	26.7	24.8	23.2	22.8	24.9
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		22.5	21.6	25.3	26.3	25.0	22.5	23.6	23.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.3	2.5	0.6	0.5	0.5	2.6	0.8	2.4
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		7.4	7.8	1.7	1.5	1.5	8.1	2.5	7.5
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		29.6	31.2	6.8	6.0	6.0	32.4	10.0	30.0

表 A1-4-4 上海市奉贤区环境监测站方法检出限、测定下限测试数据

测试日期: 2017.11-12

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	21.9	23.7	23.7	24.6	28.7	25.3	25.2	21.8
	2	26.7	22.5	24.3	25.1	25.8	22.5	24.1	17.6
	3	23.1	22.7	24.3	25.8	25.8	22.5	25.7	23.0
	4	24.1	21.4	22.1	24.4	24.4	23.8	25.7	22.0
	5	23.2	21.1	22.1	23.1	25.8	20.1	23.3	21.4
	6	23.7	23.4	24.9	25.1	24.1	23.4	24.1	23.4
	7	20.3	19.4	24.9	24.4	23.8	20.3	21.1	18.3
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		23.3	22.0	23.8	24.6	25.5	22.5	24.2	21.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.0	1.5	1.2	0.8	1.7	1.9	1.6	2.3
检出限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		6.2	4.7	3.8	2.7	5.2	5.9	5.1	7.1
测定下限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		24.8	18.8	15.2	10.8	20.8	23.6	20.4	28.4

A1-4-5 上海市金山区环境监测站方法检出限、测定下限测试数据

测试日期：2017.11-12

平行号		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 (μg/m³)	1	23.1	28.3	23.2	23.9	26.0	23.8	27.8	23.8
	2	25.4	21.1	23.8	23.8	24.4	21.8	24.1	26.7
	3	23.6	22.2	24.9	26.5	26.5	20.3	24.9	22.6
	4	24.1	23.9	22.1	23.8	23.8	23.8	24.9	26.7
	5	22.4	24.1	21.9	22.4	21.7	24.5	21.7	23.7
	6	23.6	22.4	23.4	25.1	25.8	23.8	25.7	23.6
	7	19.7	22.0	19.9	21.7	23.8	21.0	21.7	21.9
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m³)		23.1	23.4	22.7	23.9	24.6	22.7	24.4	24.1
标准偏差 S_i (μg/m³)		1.8	2.4	1.6	1.6	1.7	1.7	2.2	1.9
检出限(μg/m³)		5.6	7.5	5.1	5.0	5.2	5.2	6.8	6.0
测定下限(μg/m³)		22.4	30.0	20.4	20.0	20.8	20.8	27.2	24.0

表 A1-4-6 上海博优测试技术有限公司方法检出限、测定下限测试数据

测试日期：2017.11-12

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	26.1	23.0	24.9	25.7	24.0	27.8	25.8	24.3
	2	25.0	24.0	24.2	25.2	25.1	26.7	24.7	25.5
	3	23.6	26.6	25.8	24.9	23.8	23.5	27.1	24.9
	4	21.7	23.7	23.0	25.2	24.7	25.6	22.2	22.4
	5	22.0	21.8	22.6	25.4	25.8	21.2	23.8	21.8
	6	23.6	22.3	24.3	23.6	24.3	23.6	24.2	23.6
	7	19.0	20.8	22.3	22.8	22.3	22.3	21.0	20.9
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		23.0	23.2	23.9	24.7	24.3	24.4	24.1	23.3
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.3	1.9	1.3	1.0	1.1	2.4	2.1	1.7
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		7.3	5.9	4.1	3.3	3.5	7.5	6.4	5.4
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		29.2	23.6	16.4	13.2	14.0	30.0	25.6	21.6

结论：基于六家实验室的检出限的测定数据，检出限为 $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，即为 $0.005 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.011 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.020 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.044 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

A. 1. 3 精密度测试原始数据

将不同体积混合标准气加入至空白样品中，配制成低浓度、中浓度、高浓度三个浓度含硫有机

化合物标准样品，按样品测定步骤，分别平行测定 6 次，进行精密度实验。三个浓度含硫有机化合物数值见正文表 19 所示，精密度数据如表 A1-5-1 至 A1-5-18 所示。

A1-5-1 北京市环境保护监测中心低浓度精密度测试数据

测试日期：2016.6-7

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	63.3	57.0	64.2	67.9	50.9	57.0	68.4	53.4
	2	69.4	52.0	58.7	65.8	47.5	55.5	62.4	51.4
	3	64.3	48.2	52.6	63.1	39.4	47.3	57.8	42.4
	4	60.9	42.1	49.3	62.4	36.6	45.0	50.5	40.3
	5	56.6	41.0	48.2	58.4	35.3	43.5	49.2	47.3
	6	57.9	41.0	48.7	59.7	38.0	45.0	49.2	41.3
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		62.1	46.9	53.6	62.9	41.3	48.9	56.3	46.0
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		4.7	6.7	6.5	3.6	6.4	5.9	8.0	5.5
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.5	14	12	5.7	15	12	14	12

表 A1-5-2 泉州市环境监测站低浓度精密度测试数据

测试日期：2016.12-2017.1

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	43.7	46.5	57.6	50.2	52.9	55.5	61.9	52.0
	2	43.3	47.2	57.6	49.5	51.6	54.8	61.1	50.4
	3	44.6	49.5	57.0	49.5	52.3	54.8	61.1	50.4
	4	44.1	48.7	55.9	49.5	51.6	54.8	61.1	48.7
	5	44.6	50.2	57.0	50.2	51.6	54.8	61.1	48.7
	6	44.1	49.5	57.0	49.5	51.6	54.8	60.3	47.0
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		44.1	48.6	57.0	49.8	51.9	54.9	61.1	49.5
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.5	1.4	0.6	0.4	0.6	0.3	0.5	1.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.1	2.9	1.1	0.7	1.1	0.6	0.8	3.6

表 A1-5-3 上海市普陀区环境监测站低浓度精密度测试数据

测试日期：2016.4-6

平行号	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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	62.6	65.6	61.7	58.1	55.2	54.1	69.7	68.9
	2	62.0	65.0	60.9	55.7	55.9	55.4	68.1	66.9
	3	61.0	64.8	60.7	55.9	55.4	55.7	68.3	63.9
	4	61.0	63.8	60.0	56.7	55.7	56.3	65.6	61.3
	5	59.4	62.4	59.2	55.9	56.1	56.7	63.4	58.8
	6	59.6	61.4	59.3	56.2	56.1	56.8	64.9	58.2
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		60.9	63.8	60.3	56.4	55.7	55.8	66.7	63.0
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.3	1.6	1.0	0.9	0.4	1.0	2.4	4.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	2.6	1.6	1.6	0.7	1.8	3.6	6.9

表 A1-5-4 上海市奉贤区环境监测站低浓度精密度测试数据

测试日期：2016.4-6

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	60.0	49.8	49.8	62.3	59.2	57.1	77.1	35.3
	2	61.7	52.6	52.6	63.5	59.2	54.7	77.9	35.3
	3	61.3	50.4	50.4	62.9	58.1	54.7	77.1	34.4
	4	63.4	53.1	53.1	64.7	59.2	55.3	77.9	35.3
	5	64.3	53.7	53.7	65.3	58.6	54.7	77.9	35.3
	6	64.7	54.3	54.3	66.0	58.6	54.7	78.8	35.3
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		62.6	52.3	52.3	64.1	58.8	55.2	77.8	35.1
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		1.9	1.8	1.8	1.4	0.5	1.0	0.6	0.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.0	3.5	3.5	2.3	0.8	1.8	0.8	1.0

表 A1-5-5 上海市金山区环境监测站低浓度精密度测试数据

测试日期：2016.7-8

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	50.1	43.2	53.1	54.3	45.5	47.7	51.4	42.3
	2	50.6	45.4	53.1	54.3	44.8	49.5	53.0	44.3
	3	49.3	43.2	50.4	52.3	44.0	45.9	49.8	40.3
	4	47.6	40.4	48.7	51.6	41.8	45.9	49.0	42.3
	5	49.7	44.8	53.1	53.6	47.0	48.6	52.2	44.3
	6	51.4	43.7	52.6	54.3	45.5	48.6	51.4	43.3
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		49.8	43.5	51.9	53.4	44.8	47.7	51.2	42.8

标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.3	1.7	1.9	1.2	1.8	1.5	1.5	1.5
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.6	4.0	3.6	2.2	3.9	3.2	2.9	3.6

表 A1-5-6 上海博优测试技术有限公司低浓度精密度测试数据

测试日期：2017.4-5

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	51.4	50.5	53.1	54.3	46.8	49.5	52.2	49.4
	2	49.3	50.4	53.1	55.0	46.8	49.5	52.2	47.8
	3	49.7	52.6	51.5	53.6	45.5	48.0	50.6	51.1
	4	52.3	48.6	45.9	49.5	42.1	48.0	50.6	53.1
	5	55.6	48.8	49.8	51.6	44.1	49.5	52.2	49.8
	6	51.1	51.1	55.9	55.1	46.8	53.3	53.8	51.1
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		51.6	50.3	51.6	53.2	45.4	49.6	52.0	50.4
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.3	1.5	3.4	2.2	1.9	1.9	1.2	1.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.4	2.9	6.6	4.1	4.3	3.9	2.3	3.6

表 A1-5-7 北京市环境保护监测中心中浓度精密度测试数据

测试日期：2016.6-7

平行号		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 (μg/m ³)	1	262	193	238	242	194	214	262	192
	2	256	186	234	234	190	206	257	190
	3	248	178	228	230	187	202	250	181
	4	234	169	212	222	170	188	231	166
	5	226	169	214	222	171	194	235	168
	6	222	162	208	216	167	188	231	168
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m ³)		241	176	222	228	180	199	244	178
标准偏差 S_i (μg/m ³)		16	12	13	9.5	12	11	14	12
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.8	6.7	5.7	4.2	6.6	5.3	5.6	6.6

表 A1-5-8 泉州市环境监测站中浓度精密度测试数据

测试时间：2016.12-2017.1

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	208	212	228	213	206	209	243	191
	2	213	216	226	210	206	209	243	192
	3	215	219	229	212	208	210	245	194
	4	212	218	226	212	206	210	243	193
	5	212	219	227	212	206	209	243	195
	6	210	218	223	210	204	206	240	191
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		212	217	227	212	206	209	243	193
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.4	2.7	2.1	1.2	1.3	1.5	1.6	1.6
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.1	1.2	0.9	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8

表 A1-5-9 上海市普陀区监测站中浓度精密度测试数据

测试时间：2016.4-6

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	244	254	237	232	223	232	239	199
	2	245	254	240	233	227	236	246	204
	3	244	255	237	231	223	234	247	203
	4	246	256	240	232	227	236	247	203
	5	252	258	253	245	229	235	255	213
	6	256	259	252	242	227	234	252	208
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		248	256	243	236	226	234	248	205
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		5.0	2.1	7.4	6.0	2.4	1.5	5.5	4.9
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.0	0.8	3.0	2.6	1.1	0.7	2.1	2.4

表 A1-5-10 上海市奉贤区监测站中浓度精密度测试数据

测试时间：2016.4-6

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	215	235	218	210	206	221	223	186
	2	216	236	219	210	206	221	223	180
	3	218	234	219	211	208	222	223	174
	4	221	239	218	212	207	221	222	170
	5	227	237	221	224	208	224	220	169
	6	219	233	215	248	202	217	219	160

平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	219	236	218	219	206	221	222	173
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4.3	2.2	2.0	15	2.2	2.3	1.8	9.1
相对标准偏差 RSD_i (%)	2.0	0.9	0.9	6.9	1.1	1.0	0.8	5.2

表 A1-5-11 上海市金山区监测站中浓度精密度测试数据

测试时间：2016.7-8

平行号		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 (μg/m³)	1	228	239	240	229	223	246	256	212
	2	235	242	241	227	232	246	268	210
	3	222	235	234	220	217	238	261	206
	4	223	241	235	223	217	239	266	205
	5	234	249	246	234	227	242	263	217
	6	222	241	234	224	218	241	265	207
平均值 $\bar{x}_i$ (μg/m³)		227	241	238	226	222	242	263	210
标准偏差 S_i (μg/m³)		6.0	4.6	4.8	5.0	6.2	3.4	4.3	4.5
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.6	1.9	2.0	2.2	2.8	1.4	1.6	2.2

表 A1-5-12 上海博优测试技术有限公司中浓度精密度测试数据

测试时间：2017.4-5

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	196	203	195	210	202	201	206	200
	2	204	207	204	208	195	212	207	191
	3	204	206	200	213	193	209	205	208
	4	204	204	209	202	201	209	202	206
	5	204	207	211	204	193	207	203	196
	6	209	208	204	206	194	210	205	208
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		204	206	204	207	196	208	205	201
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		4.2	1.9	5.8	4.0	4.1	3.8	1.9	7.0
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.1	0.9	2.9	1.9	2.1	1.8	0.9	3.5

表 A1-5-13 北京市环境保护监测中心高浓度精密度测试数据

测试时间：2016.6-7

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	336	312	348	278	298	310	361	292
	2	330	317	356	296	296	308	361	298
	3	300	326	334	328	308	316	372	307
	4	304	318	292	309	292	302	361	284
	5	304	317	324	327	290	306	338	295
	6	309	312	314	313	310	320	350	305
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		314	317	328	309	299	310	357	297
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		15	5.1	23	19	8.3	6.6	12	8.5
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.9	1.6	7.1	6.2	2.8	2.1	3.3	2.9

表 A1-5-14 泉州市环境监测站高浓度精密度测试数据

测试时间：2016.12-2017.1

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	312	294	354	317	319	319	363	309
	2	319	301	360	322	330	328	370	312
	3	317	299	363	322	326	325	367	317
	4	321	302	365	326	330	327	373	320
	5	313	296	355	318	322	321	363	312
	6	317	301	358	322	326	325	369	312
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		317	299	359	321	326	324	368	314
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		3.6	3.3	4.4	3.3	4.4	3.5	4.0	4.0
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.1	1.1	1.2	1.0	1.3	1.1	1.1	1.3

表 A1-5-15 上海市普陀区环境监测站高浓度精密度测试数据

测试时间：2016.4-6

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	315	334	335	316	307	312	369	321
	2	321	336	342	326	312	309	361	318
	3	334	344	346	324	322	321	344	332
	4	323	341	341	324	313	312	365	319
	5	345	355	357	342	331	326	384	333

	6	327	340	338	318	312	315	357	310
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		328	342	343	325	316	316	363	322
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		11	7.4	7.7	9.2	8.8	6.4	13	8.8
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.2	2.2	2.3	2.8	2.8	2.0	3.7	2.7

表 A1-5-16 上海市奉贤区环境监测站高浓度精密度测试数据

测试时间：2016.4-6

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	342	369	327	319	309	334	325	301
	2	346	374	327	320	306	330	324	303
	3	343	372	326	320	308	333	325	300
	4	348	378	327	322	309	334	327	300
	5	347	379	328	322	310	334	323	296
	6	346	375	325	322	309	335	321	294
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		345	375	327	321	309	333	324	299
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		2.5	3.7	1.0	1.3	1.4	1.8	2.0	3.3
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.7	1.0	0.3	0.4	0.5	0.5	0.6	1.1

表 A1-5-17 上海市金山区环境监测站高浓度精密度测试数据

测试时间：2016.7-8

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	341	347	365	372	341	362	384	332
	2	345	365	372	374	341	378	382	338
	3	345	360	366	369	340	357	399	340
	4	369	371	387	394	359	386	361	349
	5	367	374	387	394	365	388	366	348
	6	345	365	364	368	338	351	383	343
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		352	363	373	379	347	371	379	342
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		13	9.5	11	12	12	16	14	6.4
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.6	2.6	2.9	3.2	3.3	4.2	3.6	1.9

表 A1-5-18 上海博优测试技术有限公司高浓度精密度测试数据

测试时间：2017.4-5

平行号		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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	294	305	291	305	302	301	310	300
	2	307	309	306	312	301	316	311	289
	3	306	305	301	314	288	314	309	310
	4	302	296	310	302	303	312	301	308
	5	308	311	318	306	290	311	298	292
	6	314	313	305	308	295	309	301	309
平均值 $\bar{x}_i$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		305	307	305	308	297	311	305	301
标准偏差 S_i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		6.7	6.1	9.0	4.5	6.5	5.3	5.6	9.2
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.2	2.0	3.0	1.4	2.2	1.7	1.8	3.0

结论：六家实验室分别对浓度近 $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 空白加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.5%~15%、0.6%~6.9%、0.3%~7.1%；实验室间相对标准偏差分别为 6.4%~19%、4.9%~13%、5.5%~9.3%。

A. 1. 4 准确度测试原始数据

表 A1-6-1 至表 A1-6-6 为 6 家实验室对模拟实际样品或实际样品的加标(加标浓度为近 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 准确度测试原始数据。

表 A1-6-1 北京市环境保护监测中心的准确度测试数据

测试时间：2016.6-7

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%
甲硫醇	0	100	92.6	0	300	92.6	0	478	98.4
		105	97.2		305	94.1		497	102
		98.6	91.3		323	100		530	109
		105	97.2		327	101		532	109
		84.9	78.6		323	100		517	106
		79.7	73.8		332	102		457	94.0
乙硫醇	0	83.5	75.9	0	284	86.1	0	444	89.7
		94.3	85.7		281	85.2		484	97.8
		80.9	73.5		321	97.3		520	105
		78.1	71.0		320	97.0		549	111
		78.8	71.6		304	92.1		489	98.8
		85.1	77.4		353	107		495	100

甲硫醚	24.4	124	90.5	24.4	387	110	24.4	564	109
		162	125		394	112		569	110
		153	117		397	113		604	117
		166	129		371	105		599	116
		143	108		361	102		574	111
		163	126		381	108		633	123
二硫化碳	0	80.1	74.9	0	279	86.9	0	400	83.0
		86.2	80.6		278	86.6		404	83.8
		78.7	73.6		282	87.9		419	86.9
		82.1	76.7		273	85.0		421	87.3
		76.7	71.7		269	83.8		415	86.1
		84.8	79.3		280	87.2		434	90.0
甲乙硫醚	0	81.6	81.6	0	366	122	0	450	100
		90	90.0		360	120		459	102
		73.7	73.7		363	121		477	106
		105	105		342	114		473	105
		104	104		330	110		477	106
		119	119		330	110		495	110
噻吩	0	93.8	93.8	0	336	112	0	429	95.3
		106	106		333	111		433	96.2
		94.5	94.5		339	113		455	101
		101	101		321	107		450	100
		91.6	91.6		309	103		455	101
		105	105.0		312	104		477	106
乙硫醚	0	91.6	76.3	0	340	94.4	0	494	91.5
		111	92.5		391	109		509	94.3
		113	94.2		414	115		523	96.9
		94	78.3		415	115		521	96.5
		119	99.2		407	113		530	98.1
		95.6	79.7		415	115		531	98.3
二甲二硫	0	118	107	0	343	104	0	540	109
		128	116		347	105		535	108
		111	101		340	103		549	111
		88.9	80.8		328	99.4		491	99.2
		92.1	83.7		313	94.8		494	99.8
		117	106		309	93.6		494	99.8
MIN			71.0			83.8			83.0
MAX			129			122			123

表 A1-6-2 泉州市环境监测站的准确度测试数据

测试时间：2016.12-2017.1

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%
甲硫醇	0	103	95.4	0	360	111	0	486	100
		103	95.4		356	110		486	100
		106	98.1		366	113		491	101
		107	99.1		360	111		465	95.7
		97.2	90.0		360	111		491	101
		96.2	89.1		356	110		459	94.4
乙硫醇	0	94.3	85.7	0	353	107	0	500	101
		88.4	80.4		343	104		500	101
		93.1	84.6		356	108		505	102
		96	87.3		350	106		407	82.2
		95.4	86.7		347	105		500	101
		94.9	86.3		347	105		401	81.0
甲硫醚	0	120	109	0	360	109	0	515	104
		119	108		350	106		510	103
		118	107		356	108		515	104
		120	109		350	106		569	115
		119	108		347	105		520	105
		117	106		347	105		569	115
二硫化碳	39.4	152	105	39.4	367	114	39.4	440	91.3
		149	102		355	111		489	101
		121	76.3		364	113		489	101
		120	75.3		356	111		491	102
		116	71.6		352	110		470	97.5
		115	70.7		353	110		488	101
甲乙硫醚	0	108	108	0	336	112	0	431	95.8
		107	107		327	109		430	95.6
		105	105		336	112		433	96.2
		108	108		327	109		416	92.4
		105	105		327	109		433	96.2
		105	105		324	108		417	92.7
噻吩	0	109	109	0	333	111	0	426	94.7
		110	110		324	108		422	93.8
		110	110		330	110		423	94.0
		112	112		324	108		396	88.0
		110	110		321	107		417	92.7
		108	108		318	106		398	88.4
乙硫醚	0	127	106	0	403	112	0	510	94.4
		127	106		392	109		504	93.3

		127	106		400	111		505	93.5
		130	108		392	109		476	88.1
		127	106		389	108		500	92.6
		122	102		389	108		477	88.3
二甲 二硫	0	86.8	78.9	0	416	126	0	644	130
		92.3	83.9		409	124		629	127
		92.3	83.9		422	128		629	127
		94.2	85.6		413	125		609	123
		94.2	85.6		409	124		619	125
		91.4	83.1		403	122		619	125
MIN			70.7			104			81.0
MAX			112			128			130

表 A1-6-3 上海市普陀区环境监测站的准确度测试数据

测试时间：2016.4-6

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%
甲硫 醇	58.2	174	107	58.2	373	97.2	58.2	578	107
		168	102		380	99.3		578	107
		178	111		385	101		573	106
		176	109		385	101		573	106
		182	115		389	102		578	107
		186	118		395	104		569	105
乙硫 醇	66.5	193	115	66.5	406	103	66.5	631	114
		184	107		416	106		631	114
		180	103		423	108		626	113
		191	113		423	108		621	112
		180	103		430	110		631	114
		182	105		423	108		631	114
甲硫 醚	50.0	166	105	50.0	368	96.4	50.0	540	99.0
		164	104		368	96.4		543	99.6
		173	112		370	97.0		535	98.0
		169	108		369	96.7		534	97.8
		175	114		375	98.5		534	97.8
		171	110		371	97.3		537	98.4
二硫 化碳	48.3	165	109	48.3	359	96.8	48.3	524	98.7
		156	101		357	96.2		530	99.9
		168	112		356	95.9		527	99.3
		163	107		359	96.8		518	97.4
		169	113		361	97.4		528	99.5
		171	115		361	97.4		526	99.1
甲乙	45.0	152	107	45.0	336	97.0	45.0	495	100

硫醚		150	105		334	96.3		489	98.7
		156	111		335	96.7		485	97.8
		150	105		333	96.0		481	96.9
		161	116		337	97.3		486	98.0
		162	117		339	98.0		486	98.0
噻吩	44.0	149	105	44.0	328	94.7	44.0	486	98.2
		150	106		328	94.7		477	96.2
		158	114		328	94.7		473	95.3
		150	106		329	95.0		473	95.3
		158	114		337	97.7		476	96.0
		152	108		342	99.3		473	95.3
乙硫醚	50.0	162	93.3	50.0	387	93.6	50.0	595	101
		162	93.3		395	95.8		578	97.8
		172	102		396	96.1		572	96.7
		163	94.2		391	94.7		574	97.0
		188	115		400	97.2		579	98.0
		178	107		402	97.8		590	100
二甲二硫	40.6	139	89.5	40.6	330	87.7	40.6	565	106
		142	92.2		357	95.9		565	106
		147	96.7		374	101		550	103
		139	89.5		374	101		560	105
		153	102		390	106		560	105
		153	102		384	104		546	102
MIN			89.5			87.7			95.3
MAX			118			110			114

表 A1-6-4 上海市奉贤区环境监测站的准确度测试数据

测试时间：2016.4-6

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%
甲硫醇	9.0	116	99.1	9.0	352	106	9.0	553	112
		116	99.1		356	107		534	108
		116	99.1		356	107		539	109
		117	100		356	107		553	112
		117	100		359	108		553	112
		116	99.1		359	108		558	113
乙硫醇	0	107	97.3	0	353	107	0	549	111
		109	99.1		350	106		545	110
		109	99.1		353	107		549	111
		107	97.3		356	108		554	112
		107	97.3		360	109		559	113

		107	97.3		360	109		554	112
甲硫醚	42.6	158	105	42.6	376	101	42.6	548	102
		158	105		372	100		538	100
		158	105		376	101		538	100
		156	103		380	102		548	102
		156	103		381	103		548	102
		156	103		380	102		538	100
二硫化碳	45.3	157	104	45.3	370	101	45.3	551	105
		157	104		366	100		537	102
		157	104		370	101		537	102
		156	103		373	102		542	103
		154	102		376	103		547	104
		154	102		376	103		542	103
甲乙硫醚	37.3	143	106	37.3	340	101	37.3	501	103
		146	109		340	101		501	103
		146	109		343	102		496	102
		145	108		340	101		501	103
		143	106		346	103		501	103
		145	108		346	103		496	102
噻吩	40.8	153	112	40.8	356	105	40.8	500	102
		153	112		353	104		500	102
		155	114		356	105		500	102
		153	112		356	105		500	102
		152	111		359	106		504	103
		153	112		359	106		491	100
乙硫醚	39.3	165	105	39.3	421	106	39.3	612	106
		165	105		421	106		617	107
		164	104		421	106		617	107
		165	105		425	107		623	108
		164	104		421	106		617	107
		164	104		425	107		623	108
二甲二硫	31.2	135	94.4	31.2	375	104	31.2	566	108
		137	96.2		376	104		566	108
		138	97.1		380	106		566	108
		137	96.2		378	105		576	110
		136	95.3		382	106		571	109
		136	95.3		382	106		571	109
MIN			94.4			99.8			100
MAX			114			109			113

表 A1-6-5 上海市金山区环境监测站的准确度测试数据

测试时间：2016.7-8

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%
甲硫醇	0	101	93.5	0	340	105	0	510	105
		102	94.4		343	106		515	106
		98.6	91.3		334	103		515	106
		94.3	87.3		334	103		549	113
		98.0	90.7		353	109		544	112
		105	97.2		337	104		510	105
乙硫醇	0	85.5	77.7	0	350	106	0	559	113
		90.0	81.8		353	107		488	98.6
		83.3	75.7		343	104		574	116
		84.4	76.7		353	107		589	119
		89.0	80.9		363	110		589	119
		86.7	78.8		353	107		594	120
甲硫醚	0	102	92.7	0	350	106	0	579	117
		104	94.5		353	107		574	116
		100	90.9		340	103		559	113
		93.7	85.2		340	103		554	112
		103	93.6		360	109		545	110
		100	90.9		337	102		530	107
二硫化碳	0	109	102	0	343	107	0	525	109
		105	98.1		343	107		521	108
		102	95.3		327	102		511	106
		101	94.4		334	104		511	106
		106	99.1		347	108		506	105
		110	103		331	103		501	104
甲乙硫醚	0	85.6	85.6	0	321	107	0	459	102
		81.1	81.1		333	111		468	104
		80.2	80.2		312	104		446	99.1
		91.7	91.7		306	102		441	98.0
		89.7	89.7		298	99.3		459	102
		89.1	89.1		312	104		468	104
噻吩	0	90.5	90.5	0	351	117	0	455	101
		94.6	94.6		348	116		468	104
		98.2	98.2		243	81.0		446	99.1
		98.0	98.0		342	114		468	104
		102	102		342	114		468	104
		99.0	99.0		345	115		473	105
乙硫醚	0	103	85.8	0	350	97.2	0	534	98.9
		106	88.3		364	101		540	100

		99.5	82.9		355	98.6		551	102
		97.9	81.6		360	100		556	103
		104	86.7		357	99.2		540	100
		103	85.8		360	100		562	104
二甲 二硫	0	105	95.5	0	309	93.6	0	414	83.6
		113	103		307	93.0		422	85.3
		99.3	90.3		299	90.6		424	85.7
		95.3	86.6		298	90.3		443	89.5
		98.5	89.5		317	96.1		454	91.7
		96.4	87.6		303	91.8		427	86.3
MIN			75.7			81.0			83.6
MAX			103			117			120

表 A1-6-6 上海博优测试技术有限公司的准确度测试数据

测试时间：2016.7-8

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%	样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标 样品 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	加标回 收率%
甲硫 醇	0	87.4	80.9	0	311	96.0	0	573	118
		98.1	90.8		324	100		583	120
		92.6	85.7		330	102		564	116
		101	93.5		343	106		559	115
		107	99.1		320	98.8		535	110
		101	93.5		310	95.7		569	117
乙硫 醇	0	79.3	72.1	0	350	106	0	569	115
		88.8	80.7		383	116		584	118
		77.2	70.2		393	119		564	114
		99.3	90.3		409	124		545	110
		94.1	85.5		386	117		540	109
		91.0	82.7		380	115		569	115
甲硫 醚	110	224	104	110	509	121	110	709	121
		234	113		496	117		704	120
		238	116		486	114		684	116
		234	113		499	118		694	118
		238	116		463	107		655	110
		242	120		466	108		674	114
二硫 化碳	0	102	95.3	0	366	114	0	559	116
		107	100		382	119		564	117
		108	101		382	119		540	112
		110	103		392	122		545	113
		113	106		372	116		516	107
		111	104		366	114		540	112
甲乙	0	99.0	99.0	0	330	110	0	549	122

硫醚		107	107		360	120		545	121
		108	108		345	115		554	123
		105	105		366	122		536	119
		107	107		333	111		509	113
		109	109		342	114		549	122
噻吩	0	97.1	97.1	0	333	111	0	563	125
		100	100		345	115		567	126
		100	100		351	117		549	122
		101	101		360	120		558	124
		105	105		339	113		522	116
		104	104		330	110		545	121
乙硫醚	0	113	94.2	0	371	103	0	616	114
		118	98.3		385	107		621	115
		118	98.3		385	107		599	111
		119	99.2		400	111		578	107
		117	97.5		378	105		572	106
		119	99.2		367	102		594	110
二甲二硫	12.6	114	92.2	12.6	412	121	12.6	621	123
		115	93.1		438	129		631	125
		115	93.1		432	127		607	120
		113	91.3		432	127		617	122
		112	90.4		415	122		582	115
		111	89.5		432	127		641	127
MIN			70.2			95.7			106
MAX			120			129			127

A.2 方法验证数据汇总

A.2.1 方法检出限汇总

6 家实验室方法检出限汇总数据见表 A2-1。

表 A2-1 检出限数据汇总

实验室号	化合物检出限 (μg/m³)							
	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
1	9.4	6.9	6.3	4.1	10.4	4.7	5.3	6.3
2	7.3	7.4	4.6	4.4	5.1	4.6	3.3	8.1
3	7.4	7.8	1.7	1.5	1.5	8.1	2.5	7.5
4	6.2	4.7	3.8	2.7	5.2	5.9	5.1	7.1
5	5.6	7.5	5.1	5.0	5.2	5.2	6.8	6
6	7.3	5.9	4.1	3.3	3.5	7.5	6.4	5.4
最大值	9.4	7.8	6.3	5.0	10.4	8.1	6.8	8.1
测定下限	37.6	31.2	25.2	20.0	41.6	32.4	27.2	32.4

结论:当进样量为 50 ml 时,化合物的检出限在 5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~10.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,测定下限在 20.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~41.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。即为 0.005 mg/m^3 ~ 0.011 mg/m^3 , 测定下限为 0.020 mg/m^3 ~0.044 mg/m^3 。

A. 2. 2 方法精密度汇总

6 家实验室方法精密度汇总数据见表 A2-2。

表 A2-2 精密度数据汇总

序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
1	甲硫醇	1	62.1	4.7	7.5	241	16.4	6.8	314	15.2	4.9
		2	44.1	0.5	1.2	212	2.4	1.1	317	3.4	1.1
		3	60.9	1.3	2.1	248	5.0	2.0	328	10.7	3.3
		4	62.6	1.9	3.0	219	4.3	2.0	345	2.3	0.7
		5	49.8	1.3	2.6	227	6.0	2.6	352	12.5	3.6
		6	51.6	2.3	4.4	204	4.2	2.1	305	6.7	2.2
	平均值 $\bar{X}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		55.2			225			327		
	标准偏差 S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		7.8			17			19		
	相对标准偏差 RSD' (%)		14			7.6			5.7		
	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		6.6			22.1			27.2		
	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		22.5			52.0			57.6		
序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
2	乙硫醇	1	46.9	6.7	14.2	176	11.7	6.7	317	5.1	1.6
		2	48.6	1.5	3.0	217	2.7	1.2	299	3.2	1.1
		3	63.8	1.6	2.6	256	2.1	0.8	342	7.4	2.2
		4	52.3	1.8	3.5	236	2.2	0.9	375	3.7	1.0
		5	43.5	1.7	4.0	241	4.6	1.9	364	9.5	2.6
		6	50.3	1.5	2.9	206	1.9	0.9	307	6.1	2.0
	平均值 $\bar{X}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		50.9			222			334		
	标准偏差 S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		7.0			29			31		
	相对标准偏差 RSD' (%)		14			13			9.3		
	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		8.7			15.3			17.5		
	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		21.2			81.4			88.7		

序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
3	甲硫醚	1	53.6	6.5	12.1	222	12.6	5.7	328	23.4	7.1
		2	57.0	0.6	1.1	227	2.1	0.9	359	4.4	1.2
		3	60.3	1.0	1.6	243	7.4	3.0	343	7.7	2.3
		4	52.3	1.8	3.5	218	2.0	0.9	327	1.0	0.3
		5	51.8	1.9	3.6	238	4.8	2.0	374	10.8	2.9
		6	51.6	3.4	6.6	204	5.8	2.9	305	9.0	3.0
	平均值 $\bar{X}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		54.4			225			339		
	标准偏差 S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		3.5			14			25		
	相对标准偏差 RSD' (%)		6.4			6.3			7.3		
	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		9.0			19.1			32.8		
	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		12.8			43.4			75.2		
序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
4	二硫化碳	1	62.9	3.6	5.7	228	9.5	4.2	309	19.1	6.2
		2	49.7	0.4	0.7	212	1.2	0.6	321	3.3	1.0
		3	56.4	0.9	1.6	236	6.0	2.6	325	9.2	2.8
		4	64.1	1.4	2.3	219	15.1	6.9	321	1.3	0.4
		5	53.4	1.2	2.2	226	5.0	2.2	379	12.2	3.2
		6	53.2	2.2	4.1	207	4.0	1.9	308	4.5	1.5
	平均值 $\bar{X}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		56.6			221			327		
	标准偏差 S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		5.7			11			26		
	相对标准偏差 RSD' (%)		10			4.9			8.0		
	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		5.4			22.8			28.7		
	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		16.8			36.5			78.0		
序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
5	甲乙硫醚	1	41.3	6.4	15.4	180	11.8	6.6	299	8.3	2.8
		2	51.9	0.6	1.1	206	1.3	0.6	326	4.4	1.3
		3	55.7	0.4	0.7	226	2.4	1.1	316	8.8	2.8
		4	58.8	0.5	0.8	206	2.2	1.1	309	1.4	0.4

		5	44.8	1.8	3.9	222	6.2	2.8	347	11.6	3.3
		6	45.4	1.9	4.3	196	4.1	2.1	297	6.5	2.2
	平均值 $\bar{X}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		49.6			206			316		
	标准偏差 S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		6.9			17.0			19.0		
	相对标准偏差 RSD' (%)		134			8.2			6.0		
	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		7.9			16.4			21.1		
	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		20.7			49.9			56.5		
序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
6	噻吩	1	48.9	5.9	12.0	199	10.5	5.3	310	6.6	2.1
		2	54.9	0.3	0.5	209	1.5	0.7	324	3.5	1.1
		3	55.8	1.0	1.8	235	1.5	0.6	316	6.4	2.0
		4	55.2	1.0	1.7	221	2.3	1.0	333	1.8	0.5
		5	47.7	1.5	3.2	242	3.4	1.4	370	15.7	4.2
		6	49.6	1.9	3.9	208	3.8	1.8	311	5.2	1.7
	平均值 $\bar{X}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		52.0			219			327		
	标准偏差 S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		3.7			17			23		
	相对标准偏差 RSD' (%)		7.1			7.7			7.0		
	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		7.4			13.8			22.1		
	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		12.3			48.7			67.0		
序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准 偏差 (%)
7	乙硫醚	1	56.3	8.0	14.2	244.2	13.6	5.6	357.2	11.7	3.3
		2	61.1	0.5	0.8	242.8	1.6	0.7	367.5	4.0	1.1
		3	66.7	2.4	3.6	247.7	5.5	2.2	363.3	13.3	3.7
		4	77.8	0.6	0.8	221.7	1.8	0.8	324.2	2.0	0.6
		5	51.1	1.5	2.9	263.2	4.3	1.6	379.2	13.7	3.6
		6	52.0	1.2	2.3	204.7	1.9	0.9	305.0	5.6	1.8
	平均值 $\bar{X}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		60.8			237.4			349.4		
	标准偏差 S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		10			21			29		
	相对标准偏差 RSD' (%)		17			8.8			8.2		

	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		9.8			17.8			26.9		
	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		29.8			60.5			83.6		
序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标 准偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标 准偏差 (%)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	标准 偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标 准偏差 (%)
8	二甲二硫	1	46.0	5.5	12.0	178	11.8	6.6	297	8.5	2.9
		2	49.5	1.8	3.5	193	1.6	0.8	314	4.0	1.3
		3	63.0	4.3	6.9	205	4.9	2.4	322	8.8	2.7
		4	35.2	0.4	1.0	173	9.1	5.2	299	3.3	1.1
		5	42.8	1.5	3.5	210	4.5	2.2	342	6.4	1.9
		6	50.4	1.8	3.6	202	7.0	3.5	301	9.2	3.0
	平均值 $\bar{X}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		47.8			193			312		
	标准偏差 S' ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		9.3			15.0			17.3		
	相对标准偏差 RSD' (%)		19			7.8			5.5		
	重现性 r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		8.7			20.4			19.9		
	再现性 R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		27.1			45.9			51.8		

结论：六家实验室分别对浓度近 $0.050 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.200 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.300 \text{ mg}/\text{m}^3$ 空白加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 $0.5\%\sim 15\%$ 、 $0.6\%\sim 6.9\%$ 、 $0.3\%\sim 7.1\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $6.4\%\sim 19\%$ 、 $4.9\%\sim 13\%$ 、 $5.5\%\sim 9.3\%$ ；重现性限分别为 $0.005 \text{ mg}/\text{m}^3\sim 0.010 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.014 \text{ mg}/\text{m}^3\sim 0.023 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.017 \text{ mg}/\text{m}^3\sim 0.033 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.012 \text{ mg}/\text{m}^3\sim 0.030 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.037 \text{ mg}/\text{m}^3\sim 0.081 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.052 \text{ mg}/\text{m}^3\sim 0.089 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

A2.2 方法加标回收率汇总

表 A2-3 为加标回收率汇总表。

表 A2-3 加标回收率数据汇总

序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均回收率 (%)	回收率最低值 (%)	回收率最高值 (%)	平均回收率 (%)	回收率最低值 (%)	回收率最高值 (%)	平均回收率 (%)	回收率最低值 (%)	回收率最高值 (%)
1	甲硫醇	1	88.5	73.8	97.2	98.3	92.6	102	103	94.0	109
		2	94.5	89.1	99.1	111	110	113	98.7	94.4	101
		3	110	102	118	101	97.2	104	106	105	107
		4	99.4	99.1	100	107	106	108	111	108	113
		5	92.4	87.3	97.2	105	103	109	108	105	113
		6	90.6	80.9	99.1	99.7	95.7	106	116	110	120
	加标回收率平均 $\bar{P}$ (%)		95.9			104			107		
	标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		8.0			4.9			6.0		
	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		95.9±16.0			104±9.8			107±12.0		
2	乙硫醇	1	75.9	71.0	85.7	94.1	85.2	107	100	89.7	111
		2	85.2	80.4	87.3	106	104	108	94.7	81.0	102
		3	108	103	115	107	103	110	114	112	114
		4	97.9	97.3	99.1	108	106	109	111	110	113
		5	78.6	75.7	81.8	107	104	110	114	98.6	120
		6	80.3	70.2	90.3	116	106	124	114	109	118
	加标回收率平均 $\bar{P}$ (%)		87.6			106			108		
	标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		12.6			7.1			8.3		
	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		87.6±25.2			106±14.2			108±16.6		
3	甲硫醚	1	116	90.5	129	108	102	113	114	109	123
		2	108	106	109	107	105	109	108	103	115
		3	109	104	114	97.0	96.4	98.5	98.4	97.8	99.6
		4	104	103	105	101	99.8	103	101	100	102
		5	91.3	85.2	94.5	105	102	109	112	107	117
		6	114	104	120	114	107	121	116	110	121
	加标回收率平均 $\bar{P}$ (%)		107			105			108		
	标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		8.7			5.8			7.4		
	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		107±17.4			105±11.6			108±14.8		
序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均回收率 (%)	回收率最低值 (%)	回收率最高值 (%)	平均回收率 (%)	回收率最低值 (%)	回收率最高值 (%)	平均回收率 (%)	回收率最低值 (%)	回收率最高值 (%)
4	二硫化碳	1	76.1	71.7	80.6	86.2	83.8	87.9	86.2	83.0	90.0
		2	83.6	70.7	105	111	110	114	99.1	91.3	102
		3	109	101	115	96.7	95.9	97.4	99.0	97.4	99.9
		4	103	102	104	102	99.9	103	103	102	105
		5	98.6	94.4	103	105	102	108	106	104	109

		6	101	95.3	106	117	114	122	113	107	117
	加标回收率 平均 $\bar{P}$ (%)		95.4			103			101		
	标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		12.8			11			8.9		
	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		95.4 $\pm$ 25.6			103 $\pm$ 22			101 $\pm$ 17.8		
5	甲乙硫醚	1	95.6	73.7	119	116	110	122	105	100	110
		2	106	105	108	110	108	112	94.8	92.4	96.2
		3	110	105	117	96.9	96.0	98.0	98.2	96.9	100
		4	107	106	109	102	101	103	103	102	103
		5	86.2	80.2	91.7	105	99.3	111	102	98.0	104
		6	106	99.0	109	115	110	122	120	113	123
	加标回收率 平均 $\bar{P}$ (%)		102			107			104		
	标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		9.2			7.7			8.8		
	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		102 $\pm$ 18.4			107 $\pm$ 15.4			104 $\pm$ 17.6		
6	噻吩	1	98.7	91.6	106	108	103	113	100.0	95.3	106
		2	110	108	112	108	106	111	91.9	88.0	94.7
		3	109	105	114	96.0	94.7	99.3	96.1	95.3	98.2
		4	112	111	114	105	104	106	102	100	103
		5	97.1	90.5	102	110	81.0	117	103	99.1	105
		6	101	97.1	105	114	110	120	122	116	126
	加标回收率 平均 $\bar{P}$ (%)		105			107			103		
	标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		6.5			6.1			10.5		
	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		105 $\pm$ 13.0			107 $\pm$ 12.2			103 $\pm$ 21.0		
7	乙硫醚	1	86.7	76.3	99.2	110	94.4	115	95.9	91.5	98.3
		2	106	102	108	109	108	112	91.7	88.1	94.4
		3	101	93.3	115	95.9	93.6	97.8	98.4	96.7	101
		4	104	104	105	106	106	107	107	106	108
		5	85.2	81.6	88.3	99.4	97.2	101	101	98.9	104
		6	97.8	94.2	99.2	106	102	111	110	106	115
	加标回收率 平均 $\bar{P}$ (%)		96.7			105			101		
	标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)		8.8			5.7			7.0		
	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)		96.7 $\pm$ 17.6			105 $\pm$ 11.4			101 $\pm$ 14.0		
序号	化合物	实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
			平均回 收率 (%)	回收率 最低值 (%)	回收率 最高值 (%)	平均回 收率 (%)	回收率 最低值 (%)	回收率 最高值 (%)	平均回 收率 (%)	回收率 最低值 (%)	回收率 最高值 (%)
8	二甲二硫	1	99.2	80.8	116	100	93.6	105	104	99.2	111
		2	83.5	78.9	85.6	125	122	128	126	123	130
		3	95.4	89.5	102	99.3	87.7	106	104	102	106
		4	95.7	94.4	97.1	105	104	106	109	108	110

		5	92.0	86.6	103	92.6	90.3	96.1	87.0	83.6	91.7
		6	91.6	89.5	93.1	126	121	129	122	115	127
	加标回收率 平均 $\bar{P}$ (%)	92.9				108			109		
	标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	5.4				14			14.1		
	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	92.9 $\pm$ 10.8				108 $\pm$ 28			109 $\pm$ 28.2		

六家实验室对加标浓度为近 0.100 mg/m³、0.300 mg/m³ 和 0.500 mg/m³ 污染源样品重复进行 6 次加标回收率测定，加标回收率范围为：87.6%~107%，103%~108%，101%~109%。