

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-20□□

环境空气 硫化氢等 11 种恶臭污染物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱-质谱法

Ambient air—Determination of 11 odor pollutants including hydrogen sulfide—Collected in canisters and analyzed by preconcentration/gas chromatography mass spectrometry

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	7
10 准确度	8
11 质量保证和质量控制	9
12 废物处置	11
13 注意事项	11
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限	12
附录 B（资料性附录） 目标化合物和内标化合物的特征离子	13
附录 C（资料性附录） 方法精密度和准确度	14
附录 D（资料性附录） 恒定采样流量	18
附录 E（资料性附录） 气体浓缩仪参考条件	19

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢等 11 种恶臭污染物的测定方法，制定本标准。

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 11 种恶臭污染物的罐采样-预浓缩/气相色谱-质谱法。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 E 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市生态环境监测中心。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、天津市生态环境监测中心、江苏省环境监测中心、广东省广州生态环境监测中心站、山东省青岛生态环境监测中心、谱尼测试集团股份有限公司和华测检测认证集团北京有限公司。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 硫化氢等 11 种恶臭污染物的测定 罐采样-预浓缩/

气相色谱-质谱法

警告：实验中所用标准气均为易挥发的有毒化学品，应在通风条件下使用，操作应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道。

1 适用范围

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 11 种恶臭污染物的罐采样-预浓缩/气相色谱-质谱法。

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、二甲二硫和苯乙烯共 11 种恶臭污染物的测定。

当取样体积为 400 ml 时，在全扫描（Scan）模式下，目标化合物的方法检出限为 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 6.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 14554	恶臭污染物排放标准
HJ 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ 905	恶臭污染环境监测技术规范
HJ/T 55	大气污染物无组织排放监测技术导则

3 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，质谱检测器检测。通过与标准物质的保留时间、质谱图对比定性，内标法定量。

4 干扰和消除

高浓度的其他种类挥发性有机物影响含硫有机化合物的测定时，可通过减少取样量、稀释样品或使用对含硫化合物高选择性检测器进行分析。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。

5.1 恶臭污染物标准气体：含 11 种组分，硫化氢摩尔分数为 10 $\mu\text{mol/mol}$ ；甲硫醇、乙硫醇摩尔分数均为 5 $\mu\text{mol/mol}$ ；羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数均为 1 $\mu\text{mol/mol}$ 。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。参考有证标准气体的相关说明保存。

5.2 标准使用气 I：硫化氢摩尔分数为 100 nmol/mol；甲硫醇、乙硫醇摩尔分数均为 50.0 nmol/mol；羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数均为 10.0 nmol/mol。使用气体稀释装置（6.3）将标准气体（5.1）用氮气（5.9）稀释 100 倍制得，保存在采样罐（6.1）中，稳定 30 min 后使用，可保存 7 d。

5.3 标准使用气 II：硫化氢摩尔分数为 20.0 nmol/mol；甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 10.0 nmol/mol；羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数均为 2.00 nmol/mol。使用气体稀释装置（6.3）将标准气体（5.1）用氮气（5.9）稀释 500 倍制得，保存在采样罐（6.1）中，稳定 30 min 后使用，可保存 2 d。

5.4 内标标准气体：溴氯甲烷，摩尔分数为 1 $\mu\text{mol/mol}$ 。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，参考有证内标标准气体的相关说明保存。在满足方法要求且不干扰目标化合物测定的前提下，也可使用其他内标标准气。

5.5 内标使用气：溴氯甲烷，摩尔分数为 40 nmol/mol。使用气体稀释装置（6.3）将内标标准气体（5.4）用氮气（5.9）稀释 25 倍制得，保存在采样罐（6.1）中，稳定 30 min 后使用，可保存 30 d。

5.6 4-溴氟苯（BFB）标准气体：摩尔分数为 1 $\mu\text{mol/mol}$ ，高压钢瓶保存，可与内标标准气体（5.4）混合在一起，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，保存期限参见 4-溴氟苯标准气体证书的相关说明。

5.7 4-溴氟苯（BFB）使用气：摩尔分数为 40 nmol/mol，使用气体稀释装置（6.3）将 4-溴氟苯（BFB）标准气体（5.6）用氮气（5.9）稀释 25 倍制得，保存在采样罐（6.1）中，可保存 30 d。

5.8 氢气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.9 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.10 液氮。

6 仪器和设备

6.1 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，容积为 ≥ 3 L，耐压值 > 241 kPa。

6.2 罐清洗装置：能将采样罐（6.1）压力抽至真空（ < 10 Pa），具有加温、加湿、加压清洗功能。

6.3 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。

6.4 气体预浓缩仪：采用液氮或非液氮制冷方式达到浓缩要求，具有自动定量取样及自动添加标准气体、内标气体的功能，能有效去除水、 CO_2 、 N_2 、 O_2 等物质，气体预浓缩装置部件与气相色谱-质谱联用仪连接管路均需使用惰性化处理的材质，并至少能在 $80\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围加热。

- 6.5 浓缩仪自动进样器：可实现采样罐样品自动进样，管路或阀门等部件需经过惰性化处理。
- 6.6 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。质谱具有 70 eV 电子轰击离子源（EI），具有全扫描（Scan）/选择离子扫描（SIM）、自动/手动调谐、谱库检索等功能。
- 6.7 毛细管色谱柱：柱长为 60 m，内径为 0.25 mm，膜厚 1.4 μm （6%氰丙基苯-94%二甲基聚硅氧烷固定液），或其他等效毛细管色谱柱。
- 6.8 流量控制器：与采样罐（6.1）配套使用。
- 6.9 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。
- 6.10 真空压力表：精确度等级不低于 2.5 级，测量范围在-0.1 MPa~0.3MPa。
- 6.11 过滤器：孔径 $\leq 10\ \mu\text{m}$ 。

7 样品

7.1 采样前准备

7.1.1 采样罐清洗和准备

使用罐清洗装置（6.2）对采样罐（6.1）进行清洗，清洗过程可按罐清洗装置说明书进行。必要时，清洗温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ ，至少清洗 3 个循环，以降低罐体对恶臭污染物的吸附。采样罐清洗后的抽查结果应满足 11.1.1 相关要求。

清洗完毕后，将全部采样罐（6.1）内压力抽至 $\leq 13.4\ \text{Pa}$ ，用密封帽密封，待用。采样罐（6.1）清洗后应在 30 d 内使用，否则应重新清洗。

7.1.2 过滤器和流量控制器检查

采样前，将过滤器（6.11）或过滤器（6.11）与流量控制器（6.8）组合连接至抽成真空的采样罐（6.1），检查采样流量是否达到预设值，确认过滤器（6.11）未堵塞、流量控制器（6.8）流量正常后方可使用。其中流量控制器（6.8）流量参见附录 D 设置。

7.2 样品采集

环境空气和无组织排放监控点空气的布设应分别按照 GB 14554、HJ 905、HJ 194 和 HJ/T 55 中相关规定执行。样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样两种方式。采样前应检查和记录采样罐（6.1）压力。

瞬时采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（6.1）带至采样点，在采样罐进气口处安装过滤器（6.11）后，打开采样罐阀门，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（6.1）压力等参数。

恒定流量采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（6.1）带至采样点，安装流量控制器（6.8）和过滤器（6.11）后，打开采样罐（6.1）阀门，开始恒流采样，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（6.1）压力等参数。

注：也可使用自动采样器采样，自动采样器具备颗粒物过滤、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6.8~6.11对应装置的要求，可提前预设采样模式和采样启停时间。

7.3 样品保存

样品在常温下保存，采样后尽快分析；当测定硫化氢、甲硫醇、乙硫醇和二甲二硫时，应在24 h内完成测定，测定其他组分时，可在3 d内完成测定。

7.4 样品制备

实际样品在分析前，使用真空压力表（6.10）测定罐内压力。若罐内压力满足浓缩仪自动进样器（6.5）取样要求，则样品无须制备，可直接进样。否则需注入氮气（5.9）加压（一般加至约 85 kPa），并按公式（1）计算稀释倍数。

$$f = \frac{Y_a}{X_a} \quad (1)$$

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。

7.5 实验室空白样品制备

将氮气（5.9）注入预先清洗好并抽至真空的采样罐（6.1），加压至约 85 kPa 后，关闭采样罐（6.1）阀门，用密封帽密封，制备成实验室空白。

7.6 运输空白样品制备

采样前，按照 7.5 制备空白样品，并带至采样现场，与同批次样品一起运回实验室。

8 分析步骤

8.1 气体预浓缩仪参考条件

气体浓缩仪（6.4）的条件参数包括捕集温度、捕集流速、解吸温度、解吸时间、烘烤温度、烘烤时间、切换阀温度和传输线温度等，参考条件参见附录 E。

8.2 气相色谱参考分析条件

进样口温度：140 °C；不分流；载气：氮气（5.8）；柱流量（恒流模式）：1.5 ml/min；程序升温：初始温度 35 °C，保持 10 min，以 20 °C/min 升温至 120 °C，保持 4 min，再以 25 °C/min 升温至 220 °C，保持 2 min。

注：不同型号或批号仪器最佳工作条件不同，应根据仪器运行情况进行优化。

8.3 质谱参考分析条件

离子源及温度：EI 源，电离能量为 70 eV，230 ℃；传输线温度：250 ℃；四级杆温度 150 ℃；全扫描方式（Scan），扫描范围：33 u~200 u。

目标化合物、内标化合物的定量离子及定性离子参见附录 B。

注：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。如满足定性要求，亦可以使用选择离子扫描方式（SIM）。

8.4 仪器性能检查

样品分析前，需检查气相色谱质谱仪（GC-MS）（6.6）仪器性能。将对 4-溴氟苯使用气（5.7）经气体预浓缩仪（6.4）进样 50.0 ml（可根据 4-溴氟苯使用气的浓度调整进样体积，确保进入浓缩仪中的 4-溴氟苯绝对量为 3 ng~5 ng），得到的 4-溴氟苯关键离子丰度须符合表 1 中的要求，否则应调整质谱参数或清洗离子源。

表 1 4-溴氟苯关键离子丰度标准

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%	/	/

8.5 校准

8.5.1 校准曲线的建立

分别抽取 400 ml、200 ml、100 ml 标准使用气 I（5.2）和 200 ml、100 ml、50 ml 标准使用气 II（5.3），同时每个加入 50 ml 内标使用气（5.5），配制校准系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件，依次从高浓度到低浓度进行测定。

表 2 校准曲线浓度点

目标化合物	标准使用气					
	标准使用气 I			标准使用气 II		
进样体积，ml	400	200	100	200	100	50
硫化氢，nmol/mol	100	50.0	25.0	10.0	5.00	2.50
甲硫醇和乙硫醇，nmol/mol	50.0	25.0	12.5	5.00	2.50	1.25
其他组分，nmol/mol	10.0	5.00	2.50	1.00	0.50	0.25

8.5.2 平均相对响应因子的计算

按照公式（2）计算目标化合物的相对响应因子（RRF），按公式（3）计算目标化合物全部标准浓度点的平均相对响应因子（ $\overline{RRF}$ ）。

$$RRF = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{x_{is}}{x_x} \quad (2)$$

式中: RRF ——目标化合物的相对响应因子;

A_x ——目标化合物定量离子峰面积;

A_{is} ——内标化合物定量离子峰面积;

x_{is} ——内标化合物的摩尔分数, nmol/mol;

x_x ——目标化合物的摩尔分数, nmol/mol。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_i^n RRF_i}{n} \quad (3)$$

式中: $\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子;

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子;

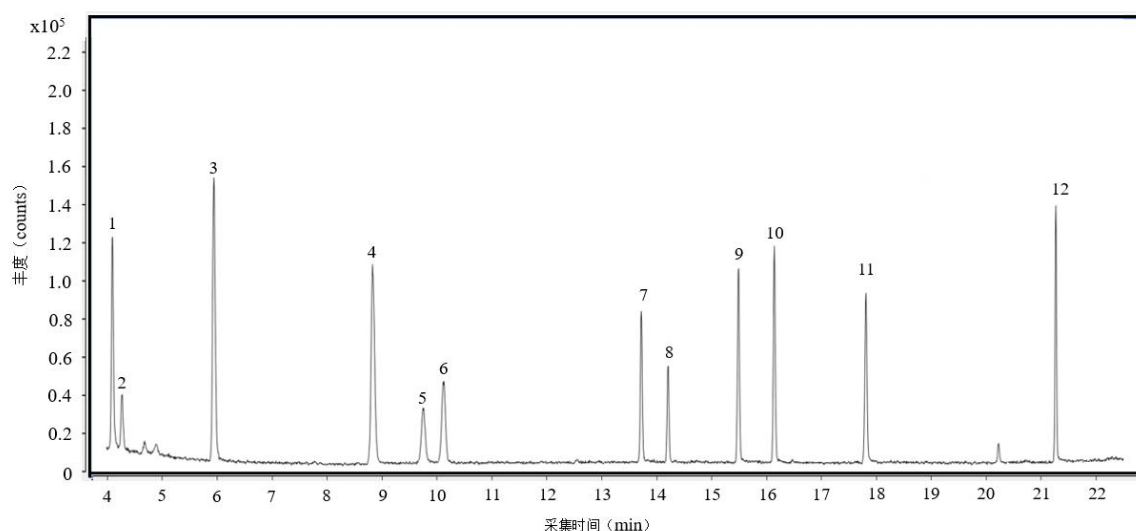
n ——标准系列点数。

8.5.3 建立线性校准方程

以目标化合物与对应内标化合物定量离子峰面积比为纵坐标, 摩尔分数比为横坐标, 用最小二乘法建立线性校准曲线。

8.5.4 总离子流图

在本标准仪器参考条件下, 目标化合物的总离子色谱图见图 1, 目标化合物的保留时间和特征离子见附录 B。



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——溴氯甲烷 (IS)、
8——甲乙硫醚、9——噻吩、10——乙硫醚、11——二甲二硫、12——苯乙烯

图 1 目标化合物及内标化合物总离子色谱图

8.6 样品的测定

样品分析前,使用真空压力表(6.10)测定罐内压力,若罐内压力变化大于 0.69 kPa (0.1 psi),判定罐存在泄漏,样品应重新采集。

将制备好的样品(7.4)连接到浓缩仪自动进样器(6.5)上,取 400 ml (可根据样品浓度作适当调整)样品浓缩分析,同时加入 50 ml 内标使用气(5.5),按照仪器参考条件(8.1、8.2 和 8.3)进行测定。

8.7 空白样品的测定

按照与样品(7.4)测定相同的操作步骤进行实验室空白样品(7.5)和运输空白样品(7.6)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

9.1.1 保留时间窗口

对于每个目标化合物,应通过校准曲线多次进样建立保留时间窗口,保留时间窗口为 ± 3 倍的保留时间标准偏差,样品中目标化合物的保留时间应在保留时间窗口内。

9.1.2 丰度比

目标化合物的定量离子和辅助离子(参见附录 B)应均在样品质谱图中存在;对于落在保留时间窗口中的每一个化合物,当样品浓度高于测定下限时,至少 1 个辅助离子与定量离子的丰度比与使用的校准标准丰度比间的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

9.2 定量计算

9.2.1 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时,样品中目标化合物的含量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)按照公式(4)进行计算。

$$\rho = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{x_{is}}{RRF} \times \frac{M}{V_m} \times f \quad (4)$$

式中: ρ ——样品中目标化合物的浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

A_x ——目标化合物定量离子峰面积;

A_{is} ——内标化合物定量离子峰面积;

x_{is} ——内标化合物的摩尔分数, nmol/mol ;

$\overline{RRF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子, 无量纲;

M ——目标化合物的摩尔质量, g/mol ;

V_m ——根据相关质量或排放标准确定相应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;

f ——稀释倍数，无量纲。

9.2.2 校准曲线法

采用校准曲线法计算时，先通过校准曲线方程计算出目标化合物的摩尔分数（单位为 nmol/mol），再根据公式（5）计算样品中目标化合物的浓度。

$$\rho = x_x \times \frac{M}{V_m} \times f \quad (5)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

x_x ——校准曲线计算出的目标化合物摩尔分数，nmol/mol；

M ——目标化合物的摩尔质量，g/mol，见附录 B；

V_m ——根据相关质量或排放标准确定相应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；

f ——稀释倍数，无量纲。

9.3 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。

10 准确度

10.1 精密度

7 家实验室分别对低浓度（硫化氢摩尔分数为 5.0 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.5 nmol/mol，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 0.5 nmol/mol）、中浓度（硫化氢摩尔分数为 20 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 10 nmol/mol，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 2.0 nmol/mol）和高浓度（硫化氢摩尔分数为 80 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 40 nmol/mol，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 8.0 nmol/mol）的空白加标样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差范围分别为：0.67%~17.8%、0.46%~7.4%、0.35%~7.2%；

实验室间相对标准偏差范围分别为：7.7%~22%、7.9%~16%、3.4%~12%；

重复性限分别为 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~15.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

再现性限分别为 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~10.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~34.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

7 家实验室对硫化氢摩尔分数为 20 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 10 nmol/mol，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 2.0 nmol/mol 的环境空气加标样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差为 1.2%~12%；

实验室间相对标准偏差为 7.1%~28%；

重复性限分别为 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~11.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

再现性限分别为 $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 14.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

7 家实验室对硫化氢摩尔分数为 $80 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 $40 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 $8 \text{ nmol}/\text{mol}$ 的无组织监控点空气加标样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差为 $1.1\% \sim 24\%$ ；

实验室间相对标准偏差为 $5.1\% \sim 24\%$ ；

重复性限为 $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 26.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

再现性限分别为 $6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 68.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

方法精密度数据详见附录 C 中表 C.1。

10.2 正确度

7 家实验室分别对低浓度（硫化氢摩尔分数为 $5.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 $2.5 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 $0.5 \text{ nmol}/\text{mol}$ ）、中浓度（硫化氢摩尔分数为 $20 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 $10 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 $2.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ ）和高浓度（硫化氢摩尔分数为 $80 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 $40 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 $8.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ ）的空白加标样品进行了 6 次重复测定：

加标回收率分别为： $63.8\% \sim 136\%$ 、 $69.0\% \sim 122\%$ 、 $77.0\% \sim 130\%$ ；

加标回收率最终值分别为： $94.1\% \pm 32.6\% \sim 107\% \pm 21.2\%$ 、 $90.4\% \pm 22.4\% \sim 100\% \pm 16.2\%$ 、 $96.9\% \pm 9.8\% \sim 109\% \pm 24.6\%$ 。

7 家实验室对硫化氢摩尔分数为 $20 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 $10 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 $2.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ 的环境空气加标样品进行了 6 次重复测定：

加标回收率为 $40.9\% \sim 120\%$ ；

加标回收率最终值为 $72.4\% \pm 37.6\% \sim 101\% \pm 18.0\%$ 。

7 家实验室对硫化氢摩尔分数为 $80 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 $40 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯摩尔分数为 $8.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ 的无组织监控点空气加标样品进行了 6 次重复测定：

加标回收率为： $58.2\% \sim 140\%$ ；

加标回收率最终值为 $87.2\% \pm 35.2\% \sim 109\% \pm 24.6\%$ 。

方法正确度数据详见附录 C 中表 C.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 采样过程

11.1.1 采样罐清洁度检验

每清洗 10 个或每批次（少于 10 个）采样罐（6.1），应至少抽取 1 个检验清洁度。充入氮气（5.9）后，采样罐（6.1）中目标化合物的测定浓度应低于方法检出限，否则应查找原因并重新清洗后再次进行清洁度检验，合格后方可使用。

11.1.2 采样罐气密性检查

每个采样罐（6.1）每 1 a 至少进行一次气密性检查。对检查不合格的采样罐应查找漏气原因或重新更换采样罐进行采样。

可采用正压检查或负压检查。正压检查：将氮气（5.9）充入采样罐（6.1），使罐内气压增至 206 kPa，关闭阀门放置 24 h，罐内气压变化应 ≤ 0.69 kPa。负压检查：将采样罐抽真空至 27 kPa 以下，关闭阀门静置 24 h，罐内气压变化应 ≤ 0.69 kPa。

11.1.3 采样罐惰性化检查

每个采样罐（6.1）每 3 a 至少进行一次罐惰性化检查。

使用气体稀释装置（6.3）将标准气体（5.1）用氮气（5.9）稀释至硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇和乙硫醇摩尔分数为 25 nmol/mol，其余目标化合物摩尔分数为 5 nmol/mol，加压约 85 kPa。静置平衡后测定采样罐（6.1）内目标化合物浓度，各目标化合物回收率应在 80% 以上；放置至少 24 h 后再次测定，测定结果的相对误差应在 $\pm 30\%$ 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。

11.1.4 流量控制器的校准

每次恒定流量采样前，应使用流量控制器（6.8）对气体流量计（6.9）进行流量校准。

11.2 空白

11.2.1 实验室空白

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

11.2.2 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。

11.3 内标化合物

样品中内标化合物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化合物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。

11.4 校准曲线

每批样品应建立校准曲线，校准曲线至少应有 5 个浓度点（不包含零浓度点），目标化合物相对响应因子的相对标准偏差（RSD）应 $\leq 30\%$ 或线性相关系数 ≥ 0.990 ，否则应重新绘制校准曲线。

11.5 平行样品的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）分析 1 个平行样品，平行样品测定结果的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

11.6 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（硫化氢摩尔分数为 10 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 5 nmol/mol，其他组分摩尔分数为 1 nmol/mol），目标化合物测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内，否则应重新绘制校准曲线。

12 废物处置

实验中所产生的废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处理。

13 注意事项

13.1 采样罐内壁和阀体均需经惰性化处理，且用于采集环境空气的采样罐不宜与用于采集无组织排放监控点空气的采样罐混用。

13.2 采样时，应记录环境空气或无组织排放监控点空气中相对湿度，当相对湿度大于 80%时，不应采集和分析硫化氢等高活性目标化合物。

13.3 实验室环境应远离有机溶剂操作区域，降低、消除有机溶剂和其他恶臭污染物的本底干扰。

13.4 监测过程中，所有和样品接触的阀体、管线和接头均须惰性化处理，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；流路中所有的密封垫均使用不含目标化合物的硅胶垫。

13.5 气相色谱-质谱联用仪内加装微控流板等部件时，应确认加装部件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。

13.6 分析较高浓度样品后，须增加空白分析，如发现分析系统有残留，可启用气体预浓缩仪的烘烤方式，去除污染物残留。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

当取样体积为 400 ml 时，Scan 模式下，目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	CAS 号	分子式	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	硫化氢	7783-06-4	H_2S	1.7	6.8
2	羰基硫	463-58-1	COS	0.5	2.0
3	甲硫醇	74-93-1	CH_4S	0.4	1.6
4	乙硫醇	75-08-1	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	1.6	6.4
5	甲硫醚	75-18-3	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	0.4	1.6
6	二硫化碳	75-15-0	CS_2	0.5	2.0
7	甲乙硫醚	624-89-5	$\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$	0.5	2.0
8	噻吩	110-02-1	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	0.6	2.4
9	乙硫醚	352-93-2	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	0.7	2.8
10	二甲二硫	624-92-0	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$	0.6	2.4
11	苯乙烯	100-42-5	C_8H_8	0.8	3.2

附录 B

(资料性附录)

目标化合物和内标化合物的特征离子

目标化合物和内标化合物的摩尔质量、定量离子和辅助定性离子见表 B.1。

表 B.1 目标化合物和内标化合物的定量离子和定性离子

序号	化合物名称	摩尔质量 (g/mol)	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
1	硫化氢	34	34	/
2	羰基硫	60	60	44
3	甲硫醇	48	47	48,45
4	乙硫醇	62	62	47,45
5	甲硫醚	62	62	47,45
6	二硫化碳	76	44	76
7	甲乙硫醚	76	61	76,48
8	噻吩	84	84	58,45
9	乙硫醚	90	75	90,61
10	二甲二硫	94	94	79,45
11	苯乙烯	104	104	78,51
12	溴氯甲烷 (内标)	129	130	49

附 录 C
(资料性附录)
方法精密度和正确度

附表 C.1 中给出了方法精密度、重复性和再现性指标, 附表 C.2 中给出了方法准确度指标。

表 C.1 方法精密度、重复性和再现性

化合物名称	加标介质	加标浓度 (nmol/mol)	平均值 $\bar{x}$ (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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
硫化氢	高纯氮气	5	4.70	1.1~6.7	18	0.7	3.5
		20	18.9	0.90~7.4	12	3.5	10.0
		80	80.4	1.4~7.2	9.3	15.2	34.6
	环境空气	20	14.8	2.3~8.6	23	11.0	14.8
	无组织废气	80	77.5	2.5~15	20	26.0	68.9
羰基硫	高纯氮气	0.5	0.51	1.5~4.4	11	0.1	0.4
		2	1.94	2.2~5.6	9.7	0.5	1.5
		8	7.75	1.4~6.1	5.0	1.8	3.4
	环境空气	2	2.05	1.7~10	23	0.8	3.7
	无组织废气	8	8.47	1.4~11	24	3.2	15.4
甲硫醇	高纯氮气	2.5	2.60	0.76~4.3	16	0.4	2.5
		10	9.83	1.5~5.2	8.3	1.9	5.2
		40	42.4	2.0~4.0	6.7	7.7	18.4
	环境空气	10	8.33	1.4~12	24	2.9	12.3
	无组织废气	40	41.8	2.2~7.9	15	11.3	39.2
乙硫醇	高纯氮气	2.5	2.36	1.1~4.7	16	0.5	2.9
		10	9.43	0.71~4.8	10	2.1	7.9
		40	42.9	1.3~3.0	8.1	7.0	27.5
	环境空气	10	7.45	1.4~9.9	19	3.3	11.4
	无组织废气	40	37.9	2.2~7.4	10	13.5	32.9
甲硫醚	高纯氮气	0.5	0.50	2.0~7.9	10	0.2	0.4
		2	1.91	0.89~5.6	9.7	0.4	1.5
		8	8.18	0.91~4.5	6.9	1.7	4.7
	环境空气	2	1.82	1.4~6.9	14	0.6	2.1
	无组织废气	8	8.29	1.1~6.4	10	2.7	7.0
二硫化碳	高纯氮气	0.5	0.54	2.6~6.7	7.7	0.2	0.4

续表

化合物名称	加标介质	加标浓度 (nmol/mol)	平均值 $\bar{x}$ (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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		2	2.00	1.1~5.2	8.1	0.5	1.6
	高纯氮气	8	8.06	0.77~7.2	6.2	2.7	5.3
	环境空气	2	2.12	1.9~9.3	7.1	1.0	1.7
	无组织废气	8	8.37	1.3~24	13	7.2	12.1
甲乙硫醚	高纯氮气	0.5	0.50	1.7~10	14	0.2	0.7
		2	1.85	0.71~5.7	11	0.5	2.0
		8	8.27	1.0~5.7	6.9	2.2	5.8
	环境空气	2	1.87	1.8~4.1	17	0.5	3.1
	无组织废气	8	8.38	2.2~6.0	9.0	3.1	7.7
噻吩	高纯氮气	0.5	0.48	1.5~6.4	8.5	0.2	0.5
		2	1.92	0.46~5.3	7.9	0.6	1.7
		8	8.12	0.35~3.3	3.4	1.6	3.3
	环境空气	2	1.84	1.2~8.9	12	0.9	2.4
	无组织废气	8	8.23	1.4~5.7	10	3.5	9.3
乙硫醚	高纯氮气	0.5	0.50	0.67~7.1	16	0.2	0.9
		2	1.86	1.0~7.2	16	0.8	3.4
		8	8.72	0.51~4.5	11	2.2	11.1
	环境空气	2	1.75	1.7~6.2	12	0.7	2.4
	无组织废气	8	8.54	1.8~6.9	5.1	4.1	6.2
二甲二硫	高纯氮气	0.5	0.50	1.2~18	16	0.4	1.0
		2	1.81	0.90~6.7	12	0.8	2.8
		8	8.20	0.84~5.9	6.9	2.7	7.1
	环境空气	2	1.88	1.5~7.5	23	1.3	5.2
	无组织废气	8	7.89	1.8~6.0	14	3.6	13.9
苯乙烯	高纯氮气	0.5	0.57	0.93~6.2	22	0.2	1.6
		2	1.83	1.3~4.7	14	0.7	3.5
		8	8.77	0.92~5.1	8.0	3.5	9.7
	环境空气	2	2.09	1.9~8.3	28	1.2	7.6
	无组织废气	8	8.88	2.0~7.7	9.6	4.8	12.0

表 C.2 方法准确度数据

化合物名称	加标介质	加标浓度 (nmol/mol)	加标回收率 P (%)	加标回收率 均值 $\bar{P}$ (%)	加标回收率 标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
硫化氢	高纯氮气	5	63.9~112	94.1	16.3	94.1±32.6
		20	73.1~122	94.7	11.2	94.7±22.4
		80	77.0~120	100	9.2	100±18.4
	环境空气	20	40.9~112	72.4	18.8	72.4±37.6
	无组织废气	80	58.2~129	87.2	17.6	87.2±35.2
羰基硫	高纯氮气	0.5	74.0~116	101	11.8	101±23.6
		2	78.0~113	97.0	9.6	97.0±19.2
		8	86.3~109	96.9	4.9	96.9±9.8
	环境空气	2	66.0~119	89.1	16.8	89.1±33.6
	无组织废气	8	65.5~140	99.7	21.3	99.7±42.6
甲硫醇	高纯氮气	2.5	82.9~115	100	8.9	100±17.8
		10	80.5~110	98.3	8.1	98.3±16.2
		40	91.3~120	106	7.1	106±14.2
	环境空气	10	49.1~117	83.4	20.1	83.4±40.2
	无组织废气	40	76.8~125	104	14.6	104±29.2
乙硫醇	高纯氮气	2.5	71.3~113	96.4	15.2	96.4±30.4
		10	73.6~110	94.3	9.9	94.3±19.8
		40	91.0~120	107	8.6	107±17.2
	环境空气	10	45.4~106	73.5	15.8	73.5±31.6
	无组织废气	40	79.3~118	94.4	9.9	94.4±19.8
甲硫醚	高纯氮气	0.5	82.0~126	99.7	9.2	99.7±18.4
		2	79.0~115	95.6	9.3	95.6±18.6
		8	92.7~122	102	7.2	102±14.4
	环境空气	2	65.0~110	90.6	12.7	90.6±25.4
	无组织废气	8	74.3~118	104	10.7	104±21.4
二硫化碳	高纯氮气	0.5	91.1~136	107	10.6	107±21.2
		2	81.4~115	100	8.1	100±16.2
		8	92.4~119	101	6.1	101±12.2

续表

化合物名称	加标介质	加标浓度 (nmol/mol)	加标回收率 P (%)	加标回收率 均值 $\bar{P}$ (%)	加标回收率 标准偏差 S_P (%)	$\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
	环境空气	2	86.3~117	101	9.0	101±18.0
	无组织废气	8	63.1~134	101	15.6	101±31.2
甲乙硫醚	高纯氮气	0.5	68.3~120	98.7	12.2	98.7±24.4
		2	70.0~114	92.3	10.2	92.3±20.4
		8	92.5~119	103	7.1	103±14.2
	环境空气	2	67.0~120	91.9	14.7	91.9±29.4
	无组织废气	8	78.6~118	104	9.3	104±18.6
噻吩	高纯氮气	0.5	76.0~109	95.1	8.2	95.1±16.4
		2	82.0~120	96.3	7.8	96.3±15.6
		8	93.5~109	102	3.6	102±7.2
	环境空气	2	67.5~105	91.5	11.0	91.5±22.0
	无组织废气	8	76.3~117	103	10.4	103±20.8
乙硫醚	高纯氮气	0.5	68.1~126	96.4	12.9	96.4±25.8
		2	69.0~120	92.8	14.5	92.8±29.0
		8	94.4~130	109	12.3	109±24.6
	环境空气	2	73.3~108	87.1	10.3	87.1±20.6
	无组织废气	8	91.6~113	104	4.3	104±8.6
二甲二硫	高纯氮气	0.5	64.2~120	96.8	12.3	96.8±24.6
		2	73.0~107	90.4	11.2	90.4±22.4
		8	94.7~120	102	7.1	102±14.2
	环境空气	2	59.9~120	92.1	20.0	92.1±40.0
	无组织废气	8	73.0~115	98.4	14.3	98.4±28.6
苯乙烯	高纯氮气	0.5	79.3~136	104	19.5	104±39.0
		2	74.0~116	91.5	13.2	91.5±26.4
		8	95.8~128	109	8.9	109±17.8
	环境空气	2	66.5~109	93.3	14.0	93.3±28.0
	无组织废气	8	87.6~128	109	10.7	109±21.4

附 录 D
(资料性附录)
恒定采样流量

不同容积的采样罐在不同采样时间下的恒定采样流量按照公式 (D.1) 计算或参见表 D.1。

$$F = \frac{P_c}{P_a} \times \frac{V}{T} \quad (\text{D.1})$$

式中：F——采样流量，ml/min；

P_c ——采样后罐内绝对压力，85 kPa；

P_a ——标准状态下大气压，101.3 kPa；

V——采样罐容积，ml；

T——采样时间，min。

表 D.1 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

附 录 E
(资料性附录)
气体浓缩仪参考条件

不同类型气体浓缩仪的条件参数如下。

1、液氮制冷型预浓缩仪参考条件

样品进样流速：60 ml/min；取样体积：400 ml；多位阀温度：80 °C；传输线温度：100 °C。

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

二级冷阱：捕集温度：-80 °C；转移预热温度：-60 °C；解吸温度：150 °C；烘烤温度：190 °C；烘烤时间：10 min。

三级冷阱：捕集温度：-180 °C；解吸时间：2 min；解吸温度：60 °C；进样时间：2 min；烘烤温度：80 °C；烘烤时间：5 min。

2、电制冷型预浓缩仪参考条件

样品进样流速：50 ml/min；取样体积：400 ml；内标进样流速：50 ml/min；多位阀温度：80°C；样品传输线温度：80 °C。

除水冷阱：捕集温度：-30 °C；烘烤温度：300 °C；

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

注 1：不同型号或批号仪器最佳工作条件不同，应根据仪器运行情况进行优化。

注 2：在确保满足本标准方法检出限的前提下，实验室可适当调整取样体积。
