《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（征求意见稿）》编制说明

《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》标准编制组

二〇二五年四月

项目名称：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

项目统一编号：2013-20

承担单位：北京市生态环境监测中心

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

中国环境监测总站技术管理负责人：叶童

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目　　录

1　项目背景 1
1.1 任务来源 1
1.2 工作过程 1
2　标准制修订的必要性分析 2
2.1　恶臭污染物的环境危害 2
2.2　相关环保标准和环保工作的需要 5
2.3　现行环境监测分析方法标准的实施情况与存在问题 11
2.4 目标物确定依据 13
3　国内外相关分析方法研究 14
3.1　主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究 14
3.2　国内相关分析方法研究 15
3.3　本标准与国内外分析方法标准的关系 18
4　标准制修订的基本原则和技术路线 18
4.1　标准制修订的基本原则 18
4.2　标准制修订的适用范围 19
4.3　标准制修订的技术路线 19
5　方法研究报告 22
5.1　方法研究目标 22
5.2　方法原理 22
5.3　试剂和材料 23
5.4　仪器和设备 23
5.5　样品采集与保存 24
5.6　分析方法研究 35
5.7　结果计算与表示 45
5.8　方法性能指标 46
5.9　质量保证与质量控制 62
5.10　实际样品测定 64
5.11　方法比对 65
6　方法验证 72
6.1　方法验证方案 72
6.2　方法验证组织与过程 76
6.3　方法验证数据的取舍 76

6.4 方法验证结论 76
7 与开题报告的差异说明 78
8 召开征求意见稿技术审查会 78
9 标准实施建议 78
10 参考文献 78
附件 82

《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》编制说明

1　项目背景

1.1　任务来源

根据《关于开展2013年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2013〕154号），按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（环保总局公告2006年第41号）的有关要求，生态环境部（原“环境保护部”）下达了编制“环境空气　二甲二硫　甲硫醇 甲硫醚 三甲胺　气相色谱质谱法”的项目计划，项目统一编号为2013-20，北京市生态环境监测中心（原“北京市环境保护监测中心”）承担了该标准的编制工作。

1.2　工作过程

1.2.1　成立标准编制组

《环境空气　二甲二硫　甲硫醇　甲硫醚　三甲胺 气相色谱质谱法》任务下达后，北京市生态环境监测中心成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，重点考察了气袋采样和罐采样在恶臭物质检测中的应用情况。同时结合我国生态环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线，形成标准开题论证报告，开展初步实验、编写标准草案。

1.2.2　召开开题论证，确定标准制修订技术路线

2014年2月，由原环保部科技标准司组织召开了开题论证会，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，提出如下建议：（1）标准名称变更为《环境空气 二甲二硫、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳和苯乙烯的测定 预浓缩/气相色谱-质谱法》。（2）采样设备增加采样袋，对于样品保存时间和保存温度进行实验，方法实验过程考虑多种污染源的无组织排放实际样品，方法验证使用空气加标样品。（3）完善质量保证和质量控制措施，给出质量控制指标。（4）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.3　开展实验室条件实验，完善关键技术参数

2015年～2017年，标准编制组依据开题论证会议意见和建议，完善了标准制定的技术路线，开展了大量的条件实验工作，主要包括冷阱选择、各级冷阱温度探索、转移体积探索、色谱柱选择、惰性化处理等条件实验。同时，确定采样方案，确定了前处理及分析测试条件，对方法性能指标进行测定。

2018年，为进一步拓展本标准方法的前处理方式，增加方法的可用性，开展电制冷前处理方法研究。期间《固定污染源废气　甲硫醇等8种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》（HJ 1078-2019）征求意见并发布，参考该标准和恶臭排放标准（GB 14554-93），

将目标组分由之前的 5 种扩充为 11 种，包括“硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯”。

2020 年 10 月，标准编制组组织专家进行了标准项目工作论证会，标准编制组对标准方法的立项背景、方法建立必要性、工作进展和难点进行汇报。专家经过质询和讨论，同意该标准方法继续由我中心制订，并加快标准制订进度。

1.2.4 方法验证函审及专家论证会，开展方法验证

2020 年 11 月～2021 年 3 月，形成标准方法验证作业指导书，组织 5 名专家进行函审。根据专家函审意见，标准编制组补充实际样品保存实验、不同湿度保存实验。

2021 年 3 月 1 日召开方法验证专家论证会，经充分讨论，提出的具体修改意见和建议如下：1、根据验证结果，最终确认硫化氢和乙硫醇是否保留；2、根据目标物的特点，分别描述样品保存时间，增加标准的可操作性；3、增加方法间比对的内容；4、细化验证方案，包括验证单位、前处理方式和代表性的实际样品选择。

2021 年 4 月 11 日，召开方法验证宣贯会，介绍方法验证方案。**2021 年 5 月～7 月**开展方法验证；**2021 年 8 月**补充国产设备的方法验证。

1.2.5 专家研讨会，提交征求意见稿

2021 年 11 月 11 日，召开标准内部专家研讨会，专家组听取了标准编制组的工作情况介绍，专家组提出的具体意见如下：1、标准名称建议修改成《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》；2、标准文本在“样品保存”中明确硫化氢、甲硫醇和乙硫醇三种高活性组分不同湿度下的保存时间；在“质量保证和质量控制”中进一步明确低浓度点连续校准和采样罐惰性化检查要求；在“注意事项”中增加对测试系统惰性化要求；3、新方法标准已与优化后的现行标准监测方法进行比对，比对方案合理，比对结果可信。**2021 年 11 月～2022 年 1 月**，根据专家研讨会意见进一步完善标准征求意见稿和编制说明并提交。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2024 年 8 月 23 日，生态环境部生态环境监测司组织专家进行了征求意见稿论证会，该标准通过征求意见稿的技术审查，根据专家意见修改公开征求意见稿。2025 年 4 月，编制组完成修改并提交审核。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 恶臭污染物的环境危害

2.1.1 基本性质

恶臭环境污染就是恶臭气味扩散到环境中而形成的一种特殊的空气污染。恶臭是扰民的公共污染，已被列入世界七大公害之一[1]。迄今凭人的嗅觉就能感觉到的恶臭物质就有 4000 多种，对人体健康危害较大的有几十种。其中，含硫有机化合物是最重要的恶臭污染物。它们的分子中由于含有发臭团，而发出各种不同的臭味，例如硫化氢有臭鸡蛋的气味，而甲硫醇有烂菜心

气味[2]。

硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫都属于沸点低，蒸气压高的挥发性化合物，因此在生产和使用过程中极易逸出。

硫化氢是一种无色易燃的酸性气体，浓度低时有臭鸡蛋气味。化学式为 H_2S，熔点-85.5 ℃，沸点-60.4 ℃，溶于水。硫化氢很少用于工业生产中，一般作为某些化学反应和蛋白质自然分解过程的产物以及某些天然物的成分和杂质，经常存在于多种生产过程中以及自然界中。如采矿和有色金属冶炼，煤的低温焦化，含硫石油开采、提炼，橡胶、制革、染料、制糖等工业中都有硫化氢产生。开挖和整治沼泽地、沟渠、印染、下水道、隧道；清除垃圾、粪便等作业，还以及天然气、火山喷气、矿泉中也常伴有硫化氢存在。

羰基硫又称氧硫化碳、硫化羰，通常状态下为有臭鸡蛋气味的无色气体。化学式为 COS，熔点-138.2 ℃，沸点-50.2 ℃，易溶于水。硫化羰性质稳定，但会与氧化剂强烈反应，水分存在时也会腐蚀金属。可燃、有毒，但与硫化氢一样，会使人对其在空气中的浓度产生低估，具有易溶于水，易溶于乙醇、甲苯的性质。

甲硫醇为无色气体，有不愉快的气味。化学式为 CH_4S，熔点为-123.1 ℃，沸点为 7.6 ℃，相对蒸气密度（空气=1）为 1.66。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。用于有机合成及喷气机添加剂、杀虫剂的原料、催化剂等。由甲醇和硫化氢作用，或由烯烃和硫化氢作用后分离而得[3]。

甲硫醚是无色至淡黄色透明易挥发液体。化学式为 C_2H_6S，熔点为-98.3 ℃，沸点为 37.3 ℃，相对密度（水=1）为 0.85，相对蒸气密度（空气=1）为 2.14。有难闻的气味，极度稀释时有蔬菜样香气。用作许多无机化合物的溶剂等。低浓度的甲硫醚蒸气一般引起恶心，食欲减退，高浓度蒸气对中枢神经系统有麻痹作用。

二甲二硫是无色至浅黄色非透明液体，有与甲硫醇一样令人不快的臭气味。化学式为 $C_2H_6S_2$，密度为 1.063 g/cm^3，熔点为-84.7 ℃，沸点为 109.6 ℃；饱和蒸气压（kPa）为 53.3（28 ℃）。二甲二硫醚其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。遇明火、高热极易燃烧爆炸。受高热分解产生有毒的硫化物烟气。与氧化剂能发生强烈反应，与水、水蒸气、酸类反应产生有毒和易燃气体。其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇明火会引着回燃。

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

噻吩是无色液体，有类似苯的气味，化学式为 C_4H_4S，熔点为-38.3 ℃，沸点为 84.2 ℃，饱和蒸气压（kPa）为 5.33（12.5 ℃）。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。

乙硫醇是无色液体，有强烈的蒜气味，化学式为C_2H_6S，熔点为-147 ℃，沸点为 36.2 ℃，饱和蒸气压（kPa）为 53.2（17.7 ℃）。微溶于水，溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂，稳定。主要用作粘合剂的稳定剂和化学合成的中间体。健康危害主要作用于中枢神经系统，吸入低浓度蒸气时可引起头痛、恶心，较高浓度出现麻醉作用，高浓度可引起呼吸麻痹致死，中毒者可发生呕吐、腹泻，尿中出现蛋白、管型及血尿。其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热极易燃烧爆炸，与氧化剂接触会猛烈反应，接触酸和酸雾产生有毒气体，与水、水蒸气反应放出有毒的或易燃的气体，与次氯酸钙、氢氧化钙发生剧烈反应。其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇明火会引着回燃。若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。

乙硫醚是无色油状液体，有大蒜样的气味，化学式为$C_4H_{10}S$，熔点为-102 ℃，沸点为 92 ℃，饱和蒸气压（kPa）为 7.78（25 ℃）。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。

甲乙硫醚化学式为C_3H_8S，熔点为-106 ℃，沸点为 67 ℃，饱和蒸气压为 272 mmHg（37.7 ℃）。与乙醇、乙醚互溶，不溶于水，易燃。

苯乙烯是无色透明油状液体，分子式是C_8H_8，熔点为-30.6 ℃，沸点为 146 ℃，饱和蒸气压为 0.7 kPa（20.0 ℃）。不溶于水，溶于乙醇和乙醚，暴露于空气中逐渐发生聚合及氧化。

2.1.2 恶臭污染物来源

恶臭污染物的来源可分为自然源和人为源。其中自然源包括：动植物蛋白质的分解会产生腐败型臭气；停滞的污水和沼泽水，容易发生鱼臭和青草臭；一些有机物质在厌氧条件下发生反应，自然散发出来，会形成沼气等难闻的气体[4]。人为源可分为两类：生活污染源及生产污染源。生活污染源主要来自人体排泄物及生活垃圾。城市中恶臭生活污染源主要包括垃圾、粪便的转运站及处理场、生活污水处理场等。生产污染源主要来自人类的生产过程，如石油及天然气的精炼厂、生物制药厂、染料化工厂、焦化厂、制革厂、纸浆厂、金属冶炼厂、酿造厂、工业废水处理厂、柴油汽车（移动源）等。通常工业生产所产生的恶臭物质较为集中，影响较大[5]。

2.1.3 恶臭污染物的危害

恶臭污染物成分复杂，在较低浓度下就可以被人感知，不仅会损坏生活环境，还会影响人体健康。恶臭污染对人体的危害主要有六个方面：（1）危害呼吸系统。人们突然闻到恶臭，就会产生反射性的抑制吸气，使呼吸次数减少，深度变浅，甚至完全停止吸气，即所谓“闭气”，妨碍正常呼吸功能。（2）危害循环系统。随着呼吸的变化，会出现脉搏和血压的变化。如氨等刺激性臭气会使血压出现先下降后上升，脉搏先减慢后加快的现象。（3）危害消化系统。经常接触恶臭，会使人厌食、恶心，甚至呕吐，进而发展为消化功能减退。（4）危害内分泌系统。经常受恶臭刺激，会使内分泌系统的分泌功能紊乱，影响机体的代谢活动。（5）危害神经系统。长期受到一种或几种低浓度恶臭物质的刺激，会引起嗅觉脱失、嗅觉疲劳等障碍。“久闻而不知

其臭”，使嗅觉丧失了第一道防御功能,但脑神经仍不断受到刺激和损伤，最后导致大脑皮层兴奋和抑制的调节功能失调。（6）对精神的影响。恶臭使人精神烦躁不安，思想不集中，工作效率减低，判断力和记忆力下降，影响大脑的思考活动[6-7]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 国外相关组织恶臭污染物排放（控制）标准限值要求

由于恶臭污染物的环境和健康危害，世界各国对恶臭污染物颁布实施了恶臭污染控制标准和法规。主要体系分为感官指标、特征恶臭物质、响应投诉、扩散模型、最佳可用控制技术和防护距离等[8]。

2.2.1.1 美国

恶臭污染在美国被作为区域问题看待，美国各州的工农业侧重发展方向不同，因此大气环境中所含的恶臭物质也各有不同，分别设有不同的限值规定，各主要州大气中恶臭污染物排放限值见表 2-1。

表 2-1 美国各州大气中恶臭物质排放限值[9]

地区	项目	单位	大气恶臭物质限值
加利福尼亚	硫化氢	nmol/mol	30（1 h 平均值）*
康涅狄格州	硫化氢	μg/m^3	6.2
	甲硫醇		2.2
爱达荷州	硫化氢	nmol/mol	10（24 h 平均值） 30（30 min 平均值）
明尼苏达州	硫化氢	nmol/mol	30（30 min 平均值）** 50（30 min 平均值）***
内布拉斯加州	总还原性硫	nmol/mol	100（1 h 平均值）或 30-100（30 min 平均值）
新墨西哥州	硫化氢	nmol/mol	10（14 μg/m^3）（1 h 平均值）
北达科他州	硫化氢	nmol/mol	50（瞬时采样，两次读数，间隔 15 min
宾夕法尼亚州	硫化氢	nmol/mol	100（1 h 平均值）
德克萨斯州	硫化氢	nmol/mol	80（30 min 平均值）-住宅/商业用地 120-工业用地，空置或牧场用地

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

2.2.1.2 日本

日本 1971 年制定了《恶臭防止法》，并于 1972 年 6 月正式实施，经过 30 年的不断修订和完善，现行的《恶臭防止法》于 2000 年最终修订完成。日本《恶臭防止法》指标体系包括厂界浓度限值、排气筒和排水口恶臭污染物排放限值。其中，厂界恶臭物质排放限值见表 2-2[10]。

表 2-2　日本恶臭防止法中恶臭物质排放限值

序号	项目	排放浓度范围（μmol/mol）	序号	项目	排放浓度范围（μmol/mol）
1	氨	1～5	12	戊醛	0.009～0.05
2	甲硫醇	0.002～0.01	13	异戊醛	0.003～0.01
3	硫化氢	0.02～0.2	14	异丁醇	0.9～20
4	二甲基硫	0.01～0.2	15	乙酸乙酯	3～20
5	二甲二硫	0.009～0.1	16	甲基异丁基酮	1～6
6	三甲胺	0.005～0.07	17	甲苯	10～60
7	乙醛	0.05～0.5	18	二甲苯	1～5
8	苯乙烯	0.4～2	19	丙酸	0.03～0.2
9	丙醛	0.05～0.5	20	丁酸	0.001～0.006
10	丁醛	0.009～0.08	21	戊酸	0.0009～0.004
11	异丁醛	0.02～0.2	22	异戊酸	0.001～0.01

2.2.1.3　韩国

韩国于 2004 年 2 月制定了《恶臭防止法》，2008 年和 2010 年又先后经过两次修订。韩国《恶臭防止法》指标体系包括有组织排气筒臭气浓度限值、厂界物质浓度和臭气浓度限值。其中，厂界恶臭物质排放限值见表 2-3[11]。

表 2-3　韩国恶臭防止法中恶臭物质排放限值

序号	项目	工业地区（μmol/mol）	其他地区（μmol/mol）	一般控制区（μmol/mol）
1	甲硫醇	0.004	0.002	0.002～0.004
2	硫化氢	0.06	0.02	0.02～0.06
3	二甲基硫	0.05	0.01	0.01～0.05
4	二甲二硫	0.03	0.009	0.009～0.03
5	三甲胺	0.02	0.005	0.005～0.02
6	乙醛	0.1	0.05	0.005～0.02
7	苯乙烯	0.8	0.4	0.4～0.8
8	丙基乙醛	0.1	0.05	0.05～0.1
9	丁基乙醛	0.1	0.029	0.029～0.1
10	n-乙醛	0.02	0.009	0.009～0.02
11	I-乙醛	0.006	0.003	0.003～0.006
12	甲苯	30	10	10～30
13	二甲苯	2	1	1～2
14	甲基乙基酮	35	13	13～35

15	甲基异丁基酮	3	1	1～3
16	丁基醋酸	4	1	1～4
17	丙酸	0.07	0.03	0.03～0.07
18	n-酪酸	0.002	0.001	0.001～0.002
19	n-吉草酸	0.002	0.0009	0.0009～0.002
20	I-吉草酸	0.004	0.001	0.001～0.004
21	i-丁基乙醇	4	0.9	0.9～4.0

2.2.2 国内恶臭污染物排放（控制）标准限值要求

我国目前发布实施的国家及地方标准中，暂无恶臭类物质的空气质量标准，目前有国家和部分地方发布了恶臭类污染物排放标准，主要控制标准列于表 2-4 中。排放标准中均同时规定了固定源有组织的排放限值和周界无组织的排放限值。

表 2-4 国家及地方控制（排放）标准列表

序号	标准名称	标准编号	类别	主要控制恶臭污染物
1	《恶臭污染物排放标准》[12]	GB 14554-93	国家标准	8 种，包含 5 种含硫化合物、苯乙烯
2	《城镇污水处理厂污染物排放标准》[13]	GB 18918-2002	国家标准	3 种，包含硫化氢、氨、甲烷
3	《大气污染物综合排放标准》[14]	DB 11/501-2017	北京地标	8 种，包含 5 种含硫化合物、苯乙烯
4	《恶臭污染物排放标准》[15]	DB 12/059-2018	天津地标	16 种，包含 5 种含硫化合物、苯乙烯
5	《恶臭（异味）污染物排放标准》[16]	DB 31/1025-2016	上海地标	22 种，包含 5 种含硫化合物、苯乙烯

我国 1993 年颁布了《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93），该标准中明确规定了硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫和二硫化碳等八种恶臭污染物的一次最大排放限值和无组织排放源的厂界浓度限值，其中厂界无组织标准限值见表 2-5。

表 2-5 恶臭污染物厂界标准限值[12]

序号	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	0.10	0.32	0.60
4	甲硫醇	mg/m^3	0.004	0.007	0.01	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	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

目前，该标准正在修订中，2018 年已公开征求意见，征求意见稿中仍保留了原标准中的 8 项恶臭污染物，但取消了标准分级，恶臭污染物排放控制要求更加严格。周界恶臭污染物浓度限值见表 2-6。

表 2-6 周界恶臭污染物浓度限值

序号	项目	单位	浓度限值	污染物排放监控位置
1	氨	mg/m^3	0.2	周界
2	三甲胺	mg/m^3	0.05	
3	硫化氢	mg/m^3	0.02	
4	甲硫醇	mg/m^3	0.002	
5	甲硫醚	mg/m^3	0.02	
6	二甲二硫	mg/m^3	0.05	
7	二硫化碳	mg/m^3	0.5	
8	苯乙烯	mg/m^3	1.0	

我国 2002 年颁布了《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002），该标准中明确规定 3 种恶臭类污染物的控制限值，厂界（防护带边缘）废气排放最高允许浓度列于表 2-7。

表 2-7 厂界（防护带边缘）废气排放最高允许浓度[13]

序号	项目	单位	一级标准	二级标准	三级标准
1	氨	mg/m^3	1.0	1.5	4.0
2	硫化氢	mg/m^3	0.03	0.06	0.32
3	甲烷	mg/m^3	0.5	1	1

北京市于 2017 年修订发布了《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017），其中明确规定 8 种恶臭类污染物的控制限值，其中无组织监控点浓度限值列于表 2-8。

表 2-8 北京市大气污染物（恶臭类）厂界标准限值[14]

序号	污染物项目	单位	无组织排放监控点浓度限值
1	氨	mg/m^3	0.20
2	三甲胺	mg/m^3	0.080
3	硫化氢	mg/m^3	0.010
4	甲硫醇	mg/m^3	0.007

5	甲硫醚	mg/m³	0.07
6	二甲二硫	mg/m³	0.06
7	二硫化碳	mg/m³	0.040
8	苯乙烯	mg/m³	0.4

天津市于 2018 年修订发布了《恶臭污染物排放标准》（DB 12/059-2018），其中明确规定了 16 种受控的恶臭污染物的排气筒及周界环境空气浓度限值，其中恶臭污染物的周界环境空气浓度限值列于表 2-9 中。

表 2-9 天津市恶臭污染物周界环境空气浓度限值[15]

序号	污染物项目	单位	无组织排放监控点浓度限值
1	氨	mg/m³	0.20
2	三甲胺	mg/m³	0.05
3	硫化氢	mg/m³	0.02
4	甲硫醇	mg/m³	0.002
5	甲硫醚	mg/m³	0.02
6	二甲二硫	mg/m³	0.05
7	二硫化碳	mg/m³	0.50
8	苯乙烯	mg/m³	1.0
9	乙苯	mg/m³	1.0
10	丙醛	mg/m³	0.065
11	丁醛	mg/m³	0.06
12	戊醛	mg/m³	0.04
13	乙酸乙酯	mg/m³	3.0
14	乙酸丁酯	mg/m³	0.40
15	2-丁酮	mg/m³	1.4
16	甲基异丁基酮	mg/m³	1.2

上海市于 2016 年发布了《恶臭（异味）污染物排放标准》（DB 31/1025-2016），其中明确规定了对 22 种恶臭（异味）特征污染物进行控制，其中周界监控点浓度限值列于表 2-10。

表 2-10 上海市周界监控点恶臭（异味）特征污染物浓度限值[16]

序号	项目	单位	工业区	非工业区
1	氨	mg/m³	1.0	0.2
2	硫化氢	mg/m³	0.06	0.03
3	甲硫醇	mg/m³	0.004	0.002
4	甲硫醚	mg/m³	0.06	0.02

5	二甲二硫	mg/m³	0.06	0.04
6	二硫化碳	mg/m³	2.0	0.3
7	苯乙烯	mg/m³	1.9	0.7
8	乙苯	mg/m³	0.6	0.4
9	丙醛	mg/m³	0.26	0.08
10	丁醛	mg/m³	0.14	0.06
11	戊醛	mg/m³	0.11	0.04
12	甲基乙基酮	mg/m³	2.0	1.0
13	甲基异丁基酮	mg/m³	1.2	0.7
14	丙烯酸	mg/m³	0.6	0.11
15	丙烯酸甲酯	mg/m³	0.7	0.4
16	丙烯酸乙酯	mg/m³	0.4	0.4
17	甲基丙烯酸甲酯	mg/m³	0.4	0.2
18	一甲胺	mg/m³	0.05	0.03
19	二甲胺	mg/m³	0.06	0.04
20	三甲胺	mg/m³	0.07	0.05
21	乙酸乙酯	mg/m³	1.0	1.0
22	乙酸丁酯	mg/m³	0.9	0.4

综合上述国家和各地方控制标准的要求，主要控制的恶臭类物质包括 22 种，其中国家控制的是最常见的 8 种恶臭污染物，含苯乙烯和 5 种硫化物，具体目标物及最严格的控制限值列于表 2-11 中。

表 2-11 国家及主要地方恶臭污染物标准限值汇总表

序号	污染物项目	单位	GB14554-93 国家限值（一级）	GB18918-2002 国家限值（一级）	DB 11/501-2017 北京限值（周界）	DB 12/059-2018 天津限值（周界）	DB 31/1025-2016 上海限值（非工业区）
1	氨	mg/m³	1.0	1.0	0.20	0.20	0.20
2	三甲胺	mg/m³	0.05	/	0.080	0.05	0.05
3	硫化氢	mg/m³	0.03	0.03	0.010	0.02	0.03
4	甲硫醇	mg/m³	0.004	/	0.007	0.002	0.002
5	甲硫醚	mg/m³	0.03	/	0.07	0.02	0.02
6	二甲二硫	mg/m³	0.03	/	0.06	0.05	0.04
7	二硫化碳	mg/m³	2.0	/	0.040	0.5	0.3
8	苯乙烯	mg/m³	3.0	/	0.4	1.0	0.7
9	乙苯	mg/m³	/	/	/	1.0	0.4

10	丙醛	mg/m³	/	/	/	0.065	0.08
11	丁醛	mg/m³	/	/	/	0.06	0.06
12	戊醛	mg/m³	/	/	/	0.04	0.04
13	乙酸乙酯	mg/m³	/	/	/	3.0	1.0
14	乙酸丁酯	mg/m³	/	/	/	0.40	0.4
15	2-丁酮	mg/m³	/	/	/	1.4	/
16	甲基异丁基酮	mg/m³	/	/	/	1.2	0.7
17	甲基乙基酮	mg/m³	/	/	/	/	1.0
18	丙烯酸	mg/m³	/	/	/	/	0.11
19	丙烯酸甲酯	mg/m³	/	/	/	/	0.4
20	丙烯酸乙酯	mg/m³	/	/	/	/	0.4
21	甲基丙烯酸甲酯	mg/m³	/	/	/	/	0.2
22	一甲胺	mg/m³	/	/	/	/	0.03
23	二甲胺	mg/m³	/	/	/	/	0.04

综合上述国内外恶臭污染物控制标准情况可知，恶臭问题已受到广泛重视。而我国对于恶臭污染物的管控及要求相对较高，除了《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93），2016 和 2018 年上海和天津分别出台了针对恶臭类物质的地方排放标准来加以管控，主要控制的恶臭类物质从国家控制的 8 种，增加到 22 种，且限值更为严格。突显了加强恶臭污染物监测对于环保管理工作的重要性。因此，目前急需建立完善的恶臭污染物监测方法体系，以满足大气中恶臭污染物的环境管理需求。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况与存在问题

目前各国家及主要地方恶臭污染物控制标准中现行使用的分析监测方法见表 2-12。其中 4 种含硫化合物的方法主要推荐使用的是《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）[17]，二硫化碳推荐使用的是《空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法》（GB/T 14680-93）[18]。苯乙烯方法依据是《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附二硫化碳解吸-气相色谱法》（HJ 584-2010）[19]和《环境空气 苯系物的测定 固体吸附热脱附-气相色谱法》（HJ 583-2010）[20]。另外，《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）[21]可以分析部分含硫化物和苯乙烯，但是不含硫化氢、甲硫醇和甲硫醚，该方法适用于环境空气和无组织排放监控点空气。《固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法》（HJ 1078-2019）[22]适合分析固定污染源废气中有机硫化物，且仍不含硫化氢。综上所述，国内现行对环境空气和无组织排放监控点空气中含硫化合物和苯乙烯的监测方法存在以下问题：

（1）恶臭污染物控制项目较少

现行环境空气和无组织排放监控点空气中含硫化合物监测方法主要集中在硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚、二硫化碳这 5 个化合物，对于羰基硫、噻吩、乙硫醇等常见的含硫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）无法同时测定多种组分

对于同一环境空气和无组织排放监控点空气中含硫化合物和苯乙烯的监测，方法依据不同，只能分别采样分析，耗时耗力。

（3）监测技术有待更新

现行硫化物的标准方法（GB/T 14678-93）通过低温冷阱浓缩富集样品，样品加热解吸后通过 GC/FPD 检测。前处理制冷技术单一、过程复杂，方法的可操作性和重复性差；分析过程中抗干扰能力弱。

随着技术的进步及环境管理的需要，现行恶臭污染物标准方法已经无法满足目前环境管理及监测技术的需求，急需建立适用范围更广、准确度更高、技术更先进的标准方法。

表 2-12　主要恶臭类特征污染物的推荐分析方法列表

序号	污染物项目	推荐方法名称	方法编号
1	氨	环境空气和废气　氨的测定　纳氏试剂分光光度法[23]	HJ 533
		环境空气　氨的测定　次氯酸钠-水杨酸分光光度法[24]	HJ 534
2	三甲胺	空气质量　三甲胺的测定　气相色谱法[25]	GB/T 14676
		环境空气和废气　三甲胺的测定　溶液吸收-顶空/气相色谱法[26]	HJ 1042
3	硫化氢	空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法[17]	GB/T 14678
		居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法　亚甲蓝分光光度法[27]	GB/T 11742
4	甲硫醇	空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法[17]	GB/T 14678
		固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[22]	HJ 1078
5	甲硫醚	空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法[17]	GB/T 14678
		固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[22]	HJ 1078
6	二甲二硫	空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法[17]	GB/T 14678
		环境空气　65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[21]	HJ 759
		固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[22]	HJ 1078
7	二硫化碳	空气质量　二硫化碳的测定　二乙胺分光光度法	GB/T 14680
		环境空气　65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[21]	HJ 759
		固定污染源废气　甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定　气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法[22]	HJ 1078
8、9	苯乙烯、乙苯	固定污染源废气　挥发性有机物的测定　固相吸附-热脱附/气相色谱-质	HJ 734

		谱法[28]	
		环境空气　苯系物的测定　活性炭吸附二硫化碳解吸-气相色谱法[19]	HJ 584
		环境空气　苯系物的测定　固体吸附热脱附-气相色谱法[20]	HJ 583
		环境空气　挥发性有机物的测定　吸附管采样-热脱附 气相色谱-质谱法[29]	HJ 644
		环境空气　65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[21]	HJ 759
10-13	丙醛、丁醛、戊醛、2-丁酮	环境空气　醛酮类化合物的测定　高效液相色谱法[30]	HJ 683
14	甲基乙基酮	环境空气　醛酮类化合物的测定　高效液相色谱法[30]	HJ 683
		环境空气　65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[21]	HJ 759
15	乙酸乙酯	固定污染源废气　挥发性有机物的测定　固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734
		环境空气　65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[21]	HJ 759
16	乙酸丁酯	固定污染源废气　挥发性有机物的测定　固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734
17	甲基异丁基酮	环境空气　65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[21]	HJ 759
18	甲基丙烯酸甲酯	环境空气　65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法[21]	HJ 759
19、20	一甲胺、二甲胺	环境空气　氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定　离子色谱法 [31]	HJ 1076
21	丙烯酸	暂无标准方法	
22	丙烯酸甲酯		
23	丙烯酸乙酯		

2.4 目标物确定依据

三甲胺（属于挥发性脂肪胺，呈碱性）会与硫化物发生中和反应，生成盐，降低硫化物的浓度，导致监测结果偏低；同时三甲胺和硫化物的标准物质在制备、保存和使用上都有各自的要求，混合监测时难以确定合适的校准策略，此外硫化物在离子源中产生的离子可能会与三甲胺产生的离子发生相互作用，导致质谱图变得复杂，从而影响监测结果的准确性和可靠性，目前对于三甲胺的监测，有《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》（HJ 1042-2019）、《固定污染源废气 三甲胺的测定 抑制型离子色谱法》（HJ 1041-2019）、《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法》（HJ 1076-2019）等多个现行标准分析方法，已能满足环境监测工作需要，因此在开题论证会时，将三甲胺予以删除。同时考虑到《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93）中对二硫化碳和苯乙烯的排放限值和管理需求，目标物中增加二硫化碳和苯乙烯，标准名称变更为《环境空气 二甲二硫、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳和苯乙烯的测定 预浓缩/气相色谱-质谱法》。标准制修订期间，随着《固定污染源废气 甲硫醇等

8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》（HJ 1078-2019）发布，考虑到本方法未来的适用性，对 1078 中 8 种含硫有机物进行了实验，本方法可满足环境空气中 8 种含硫有机物的测定，因此在 5 种目标物的基础上增加乙硫醇、甲乙硫醚、噻吩和乙硫醚 4 种，目标物扩至 9 种。进一步考虑对接管理需求，硫化氢作为典型的恶臭物质，我国 GB14554 和国外标准均对硫化氢有明确排放限值和管理需求，因此增加硫化氢的监测。此外，编制组在实际监测过程中，发现羰基硫时有检出，但目前针对羰基硫尚未发布监测方法，为了拓展监测能力，结合羰基硫的理化性质和毒性，将羰基硫作为目标物一并研究，将本标准的目标组分扩充至 11 种。综合考虑，结合我国环境监测实验室仪器设备、技术能力等，使用采样罐采集、大气预浓缩仪，气相色谱-质谱法测定硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯共 11 种恶臭污染物。该方法简单易行，便于推广。

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标准分析方法研究

目前，世界上多采用嗅觉测试法对恶臭污染物进行测定评价，而采样仪器测定专门的恶臭污染物的方法并不多见，大多都是包含在挥发性有机物的测定方法里。国内外环境和固定污染源废气中含硫化合物和苯乙烯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 对于环境空气中含硫化合物和苯乙烯的分析方法主要有 EPA Method TO-15、美国材料与测试协会 ASTM D 5466-01，其中 TO15 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，可分析苯乙烯等大多数挥发性有机物。ASTM D 5466-2001 也采用罐采样，适用于环境空气、室内空气和工作场所。另外 Method 15 和 Method 16B 使用 GC-FPD 分析，适用于固定污染源中硫化物的监测；美国材料与测试协会的标准方法 ASTM D 5504-2012 采用 GC-SCD 分析，主要用于测定天然气、垃圾填埋场、炼油厂等排气中的含硫化合物。EPA Method TO-1 和 EPA Method TO-17 采用吸附管采样，GC-MS 分析，适用于环境空气中 VOCs（含苯乙烯）分析。

表 3-1 美国相关监测标准方法

介质	目标化合物	方法来源	采样	分析
环境空气	VOC 其中包含羰基硫、二硫化碳和苯乙烯	EPA TO-15[31]	特制采样罐	预浓缩仪-GC-MS
环境空气、室内空气、工作场所	部分硫化物和苯乙烯	ASTMD 5466-2001[32]	特制采样罐	预浓缩装置-GC-FPD
固定污染源	硫化氢、羰基硫和二硫化碳	EPA Method15[33]	内壁硅烷化的容器或 Tedlar 气袋	GC-FPD
固定污染源	总硫消减量（TRS）包括：二甲二硫，硫化氢，甲硫醚，甲硫醇	EPA Method16B[34]	内壁硅烷化的容器或 Tedlar 气袋	GC-FPD
固定污染源	含硫化合物	ASTM D	内壁硅烷化的容	GC-SCD

介质	目标化合物	方法来源	采样	分析
		5504-2012[35]	器或 Tedlar 气袋	
环境空气	芳香烃、卤代烃、庚烷和庚烯	EPA TO-1[36]	Tenex 吸附管	GC-MS
环境空气	C3-C26 挥发性有机物	EPA TO-17[37]	吸附采样管	GC-MS

3.1.2 日本 JIS 标准方法

日本特定含硫化合物分析方法如表 3-2 所示，含硫化合物种类较少，方法原理是用液氩低温冷却捕集管浓缩样品，加热脱附后用 GC-FPD 测定。

表 3-2 日本相关监测标准方法[38]

介质	目标化合物	方法来源	采样	分析	分析时间	方法指标
空气	甲硫醇	日本 JIS 方法	5 L 的 Tedlar 气袋，采样泵间接采样	用液氩低温冷却捕集管浓缩样品，加热脱附后用 GC-FPD 测定	12 h	0.0002 μmol/mol
	硫化氢					0.002 μmol/mol
	甲硫醚					0.001 μmol/mol
	二甲二硫					0.0009 μmol/mol

3.2 国内相关分析方法研究

国内环境空气中的硫化物标准分析方法有《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法》（GB/T 11742-89）、《空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法》（GB/T 14680-1993）、《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）和《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）。GB/T 11742-89 适用于居住区大气中硫化氢浓度的测定，也适合于室内和公共场所空气中硫化氢浓度的测定。方法原理为“空气中硫化氢被碱性氢氧化镉悬浮液吸收，形成硫化镉沉淀。吸收液中加入聚乙烯醇磷酸铵可以降低硫化镉的光解作用。然后，在硫酸溶液中，硫化氢与对氨基二甲基苯和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝。根据颜色深浅，比色定量。”GB/T 14680-1993 适用于恶臭源厂界环境及空气环境中二硫化碳的测定。方法原理为“用含铜盐、二乙胺的乙醇溶液采样，在铜离子存在下，二硫化碳与二乙胺作用，生成黄棕色的二乙基二硫代氨基甲酸铜，于 435 nm 波长处进行分光光度测定”，最低检出限为 0.03 mg/m^3。GB/T 14678-1993 适用于恶臭污染源排气和环境空气中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的同时测定。当气体样品中含硫化合物浓度高于 1 mg/m^3 时，可取 1～2 ml 气体样品直接进样；对 1 L 气体样品进行浓缩，含硫化合物方法检出限分别为 0.2×10^{-3}～1.10×10^{-3} mg/m^3。该方法采用采气瓶和聚酯塑料袋采集排气筒内恶臭气体样品，直接进样或用液氧低温浓缩处理，使用 GC-FPD 进行分析。现行方法对于低浓度样品要求使用液氧为制冷剂，前处理过程繁琐。HJ 759-2023 可测定环境空气中含硫有机化合物和苯乙烯，该方法测定的含硫有机化合物有二甲二硫醚和二硫化碳，方法原理：为用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品，经冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测，该 2 种硫化物在 SCAN 模式和 SIM 模式下的检出限分别为 0.5～1.0 μg/m^3 和 0.1 μg/m^3。另外，2019 年发布了专门测定固定污染源废气中硫化物的标准《固定污染

源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法》（HJ 1078-2019），该标准适用于固定污染源废气中甲硫醇等 8 种含硫有机物的测定，该方法原理为：用气袋采集固定污染源废气，经冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测，检出限为 0.01～0.02 mg/m^3。

国内环境空气中苯乙烯的标准分析方法有《环境空气 苯系物的测定 固体吸附热脱附-气相色谱法》（HJ 583-2010）、《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附 二硫化碳解吸-气相色谱法》（HJ 584-2010）、《环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附 气相色谱-质谱法》（HJ 644-2013）和《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》（HJ 759-2023）。HJ 583-2010 可测定环境空气和室内空气中苯乙烯等 8 种苯系物，方法原理为“用填充聚 2,6-二苯基对苯醚（Tenax）采样管，在常温条件下，富集环境空气或室内空气中的苯系物，采样管连入热脱附仪，加热后将吸附成分导入带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪进行测定”。当采样体积为 1 L，使用毛细管分析时，该方法中苯乙烯的检出限为 0.5×10^{-3} mg/m^3。HJ 584-2010 可测定环境空气和室内空气中苯乙烯等 8 种苯系物，方法原理为“用活性炭采样管富集环境空气和室内空气中苯系物，二硫化碳解吸，使用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定分析”。当采样体积为 10 L 时，苯乙烯的方法检出限为 1.5×10^{-3} mg/m^3。HJ 644-2013 可测定环境空气中苯系物等 35 种 VOCs，方法原理为“采用固体吸附剂富集环境空气中 VOCs，将吸附管置于热脱附仪中，经气相色谱分离后，用质谱仪进行分析”。当采样体积为 2 L 时，该方法苯乙烯的方法检出限为 0.6 μg/m^3。HJ 759-2023 除了测定环境空气中 2 种硫化物，还可用于苯乙烯等 VOCs 的测定，该方法中苯乙烯在 SCAN 模式和 SIM 模式下的检出限分别为 0.5 μg/m^3 和 0.1 μg/m^3。

表 3-3 国内相关监测标准方法

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

5	二硫化碳	空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法	GB/T 14680	吸收液	分光光度法
		环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱质谱法	HJ 759	采样罐-预浓缩	GC-MS
		固定污染源废气 甲硫醇等8种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法	HJ 1078	采样袋-预浓缩	GC-MS
6～9	乙硫醇、甲乙硫醚、乙硫醚、噻吩	固定污染源废气 甲硫醇等8种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法	HJ 1078	采样袋-预浓缩	GC-MS
10	苯乙烯	环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附 二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584	采样管-热脱附	GC-FID
		环境空气 苯系物的测定 固体吸附热脱附-气相色谱法	HJ 583	采样管-CS_2 解吸	GC-FID
		环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附 气相色谱-质谱法	HJ 644	采样管-热脱附	GC-MS
		环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱质谱法	HJ 759	采样罐-预浓缩	GC-MS

目前国内环境空气中硫化物的检测方法的相关研究较多，主要是针对不同的前处理方式和不同的检测方法开展研究，主要参考文献总结于表 3-4 中。

对于硫化物和苯乙烯的检测，大部分都采用采样罐或气袋进行全空气采样，然后进行冷阱浓缩后进行 GC-MS 或 GC-FPD 分析，也有采用 Tenax 吸附管低温浓缩采样，然后通过热脱附解吸进 GC-FPD 进行检测的。其中使用 MS 检测组分通常较多，抗干扰能力更强。

表 3-4 国内文献中相关分析方法

介质	目标化合物	文献来源	采样方法	分析方法	方法指标
环境空气	硫化物	戴秋萍等[39] 2007 年	采样罐采样	预浓缩仪-毛细管柱-GC-MS	检出限：0.0005～0.0018 mg/m^3；回收率：102%～105%；相对标准偏差：3.6%～7.9%。
环境空气	硫化物	徐能斌等[40] 2004 年	采样罐采样	预浓缩仪-毛细管柱-GC-MS	检出限：0.5～2.0 μg/m^3；相对标准偏差：小于 9.0%。
环境空气	硫化物	李娟[41] 2009 年	Tenax 吸附管低温浓缩采样	热脱附-毛细管柱-GC-PFPD	检出限：0.1～0.2 ng；回收率：83.6%～87.7%；相对标准偏差：13.4%～16.3%。
环境空气	硫化物	李松等[42] 2009 年	采样袋采样，要求去除二氧化硫和氧化性	固相微萃取-GC-PFPD	检出限：0.1～0.2 ng；回收率：89%～102%；相对标准偏差：1.3%～3.1%。

			成分		
环境空气	硫化物	乔维川等[43] 2002 年	聚四氟采样袋	自制冷冻浓缩装置-GC-FPD	检出限：1 μmol/mol； 回收率：88%～97%。
环境空气	有机硫化物	周守毅等[44] 2014 年	Tri-bed 吸附管	热解吸-便携式 GC-MS	检出限：9～29 μg/m^3； 回收率：97.5%～109%； 相对标准偏差：2.1%～7.8%。
废气	挥发性硫化物	韩丛碧等[45] 2012 年	采样袋	低温捕集-热解吸-GC-FPD	检出限：0.03～0.1 mg/m^3； 回收率：93.7%～109%； 相对标准偏差：小于 5.1%。
环境空气	VOCs（含苯乙烯）	曲晶明等[46] 2021 年	吸附管	热脱附-气相色谱-质谱法	检出限：0.02～0.10 μg/m^3； 回收率：81.7%～118%； 相对标准偏差：1.8%～7.3%。
环境空气	VOCs（含苯乙烯）	姜玲等[47] 2021 年	罐采样	低温浓缩-气相色谱-质谱法	检出限：0.03～0.10 nmol/mol； 回收率：72%～118%； 相对标准偏差：3%～19.6%。
环境空气	VOCs（含苯乙烯）	吴晓妍等 2020 年[48]	罐采样	预冷冻浓缩-气相色谱-质谱法	检出限：0.01～0.05 nmol/mol； 回收率：78%～118%； 相对标准偏差：1%～10.6%
环境空气	VOCs（含苯乙烯）	梁柳玲等[49] 2021 年	罐采样	预冷冻浓缩-气相色谱-质谱法	检出限：0.04～2.8 μg/m^3； 回收率：62.3%～138%； 相对标准偏差：1.9%～19.9%。

3.3 本标准与国内外分析方法标准的关系

为配合国家和地方环境保护行政主管部门实施恶臭污染物排放标准的需要，有效控制其排放，本标准规定了环境空气中硫化氢等 11 种恶臭污染物的检测方法，组分最全，抗干扰能力最强。在采样时主要以《恶臭污染物排放标准》（GB 14554）[50]、《无组织排放监测技术导则》（HJ/T 55）[51]、《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ 194）[52]和《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905）[53]为依据；环境空气的样品需要浓缩以满足方法检出限的需要，这部分的工作原理与美国 EPA TO-15 和 HJ 759-2023 的方法原理相似，采用采样罐采样，使用预浓缩仪进行前处理，气相色谱-质谱法同时测定硫化氢、羰基硫、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯共 11 种恶臭污染物。在对仪器设备的描述、质量控制和质量保证等方面主要参考美国 EPA TO-15 和 HJ 759-2023 方法。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

我国环境保护标准制修订管理办法规定了标准制修订工作遵循的基本原则：以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；有利于

保护生活环境、生态环境和人体健康；有利于形成完整、协调的环境保护标准体系；有利于相关法律、法规和规范性文件的实施；与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；以科学研究成果和实践经验为依据，内容科学、合理、可行；根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规；制订过程和技术内容应公开、公平、公正。

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）[54]、《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》（GB/T 20001.4-2001）[55]及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）[56]的要求，参考国内同行业已使用的较成熟的文献。标准制（修）订的基本原则如下：

（1）本标准应满足环境空气和无组织排放监控点空气中恶臭污染物检测的工作要求；

（2）本标准能够满足环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢等 11 种恶臭污染物监测任务的开展和实施；

（3）本标准准确、可靠，能够有效去除干扰物质的影响；

（4）本标准能够具有普遍适用性，易于推广，并具有一定的先进性。

4.2 标准制修订的适用范围

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。

《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）中，厂界标准限值分别为：硫化氢 0.03 mg/m^3～0.60 mg/m^3、甲硫醇 0.004 mg/m^3～0.035 mg/m^3、甲硫醚 0.03 mg/m^3～1.10 mg/m^3、二甲二硫 0.03 mg/m^3～0.71 mg/m^3、苯乙烯 3.0 mg/m^3～19.0 mg/m^3。拟制定标准的测定下限应满足排放标准中相应污染物的排放限值。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准的制定工作将依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）[56]的要求来严格执行。首先对目标物理化性质、来源和危害，国内外相关控制标准、国内外相关分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善样品采集方法、样品分析条件、完成方法性能指标研究、方法比对及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。技术路线见图 4-1，标准的实验内容见表 4-1。

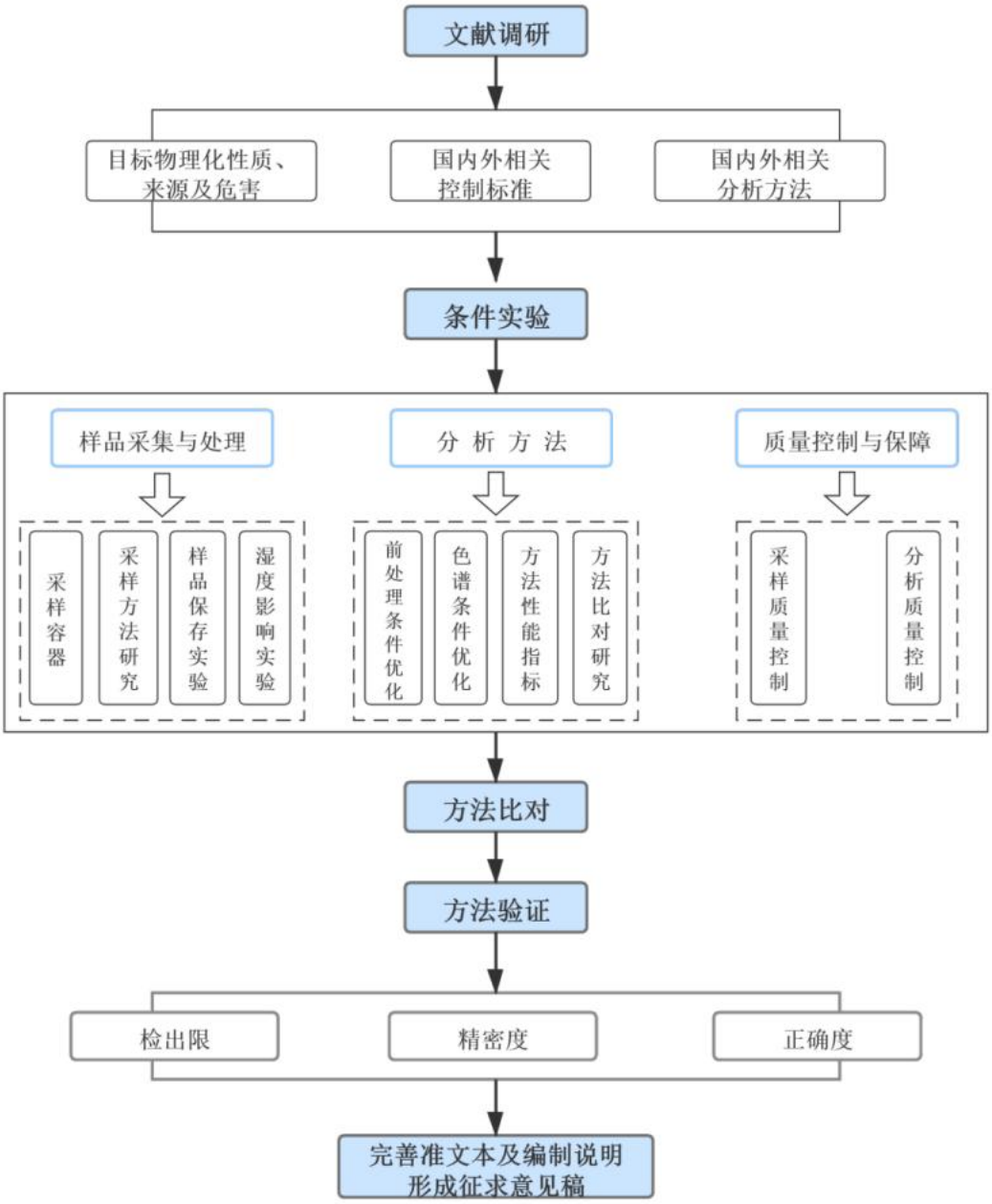


图 4-1　技术路线图

表 4-1　标准方法实验内容

项目	实验内容	具体步骤	备注
实验前的准备	试剂	11 种恶臭污染物标准气体	由于质谱检测器对硫化氢、甲硫醇和乙硫醇响应较低，混标的浓度配比需要通过响应情况调整为合适的浓度。

	采样设备	采样袋、采样罐（包括不同厂家）	
	前处理仪器	配自动进样器的大气预浓缩仪	
	分析仪器	气相色谱质谱仪	
	其他	清罐仪、动态稀释仪	
	标准气体的稀释	采用静态稀释仪，将市售的高浓度标气稀释为实验使用浓度。	
条件实验	大气预浓缩仪参数	主要考察各个冷阱的富集温度、解吸温度、转移体积、进样时间等参数。	液氮制冷和电制冷两套体系分别进行条件实验
	气相色谱条件	主要考察色谱柱的选择、流速、程序升温条件，MS 的参数。	
	校准曲线系列	选择合适的浓度范围	
	标准气体的保存条件	考察市售标气（高浓度）和标准使用气体（低浓度）在采样容器中的保存条件和时间。	
	湿度对标气和测试结果的影响	考察不同湿度下，目标组分的变化情况	
	干扰和去除	主要考察恶臭污染物中常见的非目标物，是否干扰目标化合物的测定。	
实验室内方法性能指标实验	校准曲线的绘制	选择合适的浓度范围，以目标物平均相对响应因子计算各标准浓度点。	
	方法检出限	依据国标 HJ168-2020 附录 A 中的 A1.1 的方法计算方法检出限。选择浓度为检出限 3～5 倍的低浓度标准使用气连续测定 7 次，计算方法检出限。	
	精密度	制备低、中、高三种浓度的空白加标样品、环境空气加标样品和无组织监控点空气加标样品，各样品重复测定 6 次，计算相对标准偏差，考察方法的精密度。	
	正确度	制备低、中、高三种浓度的空白加标样品、环境空气加标样品和无组织监控点空气加标样品，各样品重复测定 6 次，计算回收率，考察方法准确度。	
实际样品实验	采样罐的清洗	建立清洗方法和检验方法，以及采集较高浓度的样品的清洗方法。	
	采样	环境空气的采样方法参照 HJ 194 和 HJ 759，无组织排放监控点空气采样方法参照 GB 14554、HJ/T 55 和 HJ 905。	

	采集实际样品	考察实际样品加标的保存时间。	
	不同类型的实际样品	考察环境空气和无组织排放监控点空气的实际样品及实际样品加标结果，以核查方法的适用性。	
方法比对	考察该标准与现行标准方法的等效性	选择《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）和《环境空气　65种挥发性有机物的测定　罐采样/气相色谱质谱法》（HJ 759-2023）分别进行环境空气和无组织排放监控点空气中各目标物的方法比对。	
方法验证	方法检出限	各验证实验室对统一低浓度标准样品进行检出限实验。	
	方法精密度	各验证实验室对高、中、低3种不同浓度的统一标准样品、环境空气低浓度加标和无组织排放监控点空气高浓度加标样品进行精密度实验。	
	方法正确度	各验证实验室对高、中、低3种不同浓度的统一标准样品、环境空气低浓度加标和无组织排放监控点空气高浓度加标样品进行加标回收率实验。	

本方法制定后，其所采用的样品采集及分析测试技术，均与国际发达国家的标准体系接轨，同时也非常适应当前我国生态环境监测工作开展的需要，且气相色谱质谱仪目前在我国生态环境监测中具有普适性，该方法将在环境空气和无组织排放监控点空气恶臭污染物的监测工作中具有良好的应用前景。

5　方法研究报告

5.1　方法研究目标

本标准规定了环境空气中硫化氢、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。

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、二甲二硫和苯乙烯的同时测定。

当取样体积为400 ml时，目标化合物的检出限和测定下限应能满足《恶臭污染物排放标准》中对厂界标准限值要求：硫化氢0.03 mg/m^3～0.60 mg/m^3、甲硫醇0.004 mg/m^3～0.035 mg/m^3、甲硫醚0.03 mg/m^3～1.10 mg/m^3、二甲二硫0.03 mg/m^3～0.71 mg/m^{3}和苯乙烯3.0 mg/m^3～19.0 mg/m^3。

5.2　方法原理

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

5.3 试剂和材料

5.3.1 恶臭污染物标准气体：11种组分，硫化氢摩尔分数为10 μmol/mol；甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为5 μmol/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 μmol/mol。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa。也可根据实际工作需要，使用其他浓度的有证标准气体。参考有证标准气体证书的相关说明保存。

5.3.2 标准使用气Ⅰ：硫化氢摩尔分数为100 nmol/mol；甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为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（5.4.3）将标准气体（5.3.1）用氮气（5.3.9）稀释100倍制得，保存在采样罐（5.4.1）中，稳定30 min后使用，可保存7 d。

5.3.3 标准使用气Ⅱ：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（5.4.3）将标准气体（5.3.1）用氮气（5.3.9）稀释500倍制得，保存在采样罐（5.4.1）中，稳定30 min后使用，可保存2 d。

5.3.4 内标标准气体：溴氯甲烷，摩尔分数为1 μmol/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证书的相关说明保存。在满足方法要求且不干扰目标物测定的前提下，也可使用其他内标标准气。

5.3.5 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（5.4.3）将内标标准气（5.3.4），用氮气（5.3.9）稀释25倍制得，保存在采样罐（5.4.1）中，稳定30 min后使用，可保存30 d。

5.3.6 4-溴氟苯（BFB）标准气体：摩尔分数为1 μmol/mol，可与内标气体（5.3.4）混合在一起，高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于1.0 MPa，保存期限参见4-溴氟苯标准气证书的相关说明。

5.3.7 4-溴氟苯（BFB）使用气：摩尔分数为40 nmol/mol，使用气体稀释装置（5.4.3）将4-溴氟苯（BFB）标准气体（5.3.6）用氮气（5.3.9）稀释25倍制得，保存在采样罐（5.4.1）中，可保存30 d。

5.3.8 氦气：纯度≥99.999%。

5.3.9 氮气：纯度≥99.999%。

5.3.10 液氮。

5.4 仪器和设备

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

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

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

5.4.4 气体预浓缩仪：采用液氮或非液氮制冷方式达到浓缩要求，具有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 ℃～120 ℃范围加热。

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

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

5.4.7 毛细管色谱柱：柱长为 60 m，内径为 0.25 mm，膜厚 1.4 μm（6%腈丙基苯-94%二甲基聚硅氧烷固定液），或其他等效毛细管色谱柱。

5.4.8 流量控制器：与采样罐（5.4.1）配套使用。

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

5.4.10 真空压力表：精确度等级不低于2.5级，测量压力范围：-0.1 MPa～0.3MPa。

5.4.11 过滤器：孔径≤10 μm。

5.5 样品采集与保存

5.5.1 采样容器的选择

在开题论证会上，专家提出采样设备增加采样袋，因此本标准方法采样研究实验中，参考HJ 1078-2019 标准方法，选择了特氟龙和泰德拉材质的采样袋进行研究，特氟龙采样袋由聚全氟乙丙烯（FEP）制成，泰德拉采样袋由聚氟乙烯（PVF）制成。采样罐涂层技术分氧化铬钝化、氧化镍钝化、酸性钝化和硅烷化钝化，前三者不适宜做硫化氢和硫醇类化合物，因此选择适用惰性化处理的采样罐进行研究。选取泰德拉气袋（PVF）、特氟龙气袋（FEP）、仅内壁惰性化采样罐和全部惰性化采样罐各 3 个，分别充入摩尔分数为 10 nmol/mol（硫化氢摩尔分数为 100 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 50 nmol/mol）的模拟空气样品，于模拟空气样品配制当天、1 d、2 d 和 3 d 后测定各目标组分浓度，每次测定 2 次，取平均值。考察各目标组分在不同容器中的保存效果。结果表明：特氟龙气袋（FEP）中硫化氢、甲硫醇和乙硫醇当天回收率分别为 67%、87%和 61%，3 d 后三组分回收率下降至 40%左右；泰德拉气袋（PVF）中硫化氢、甲硫醇和乙硫醇当天回收率分别为 33%、69%和 46%，3 d 后硫化氢和乙硫醇回收率衰减至 40%以下。且实验过程中发现对于相同材质气袋，硫化氢、甲硫醇和乙硫醇 3 种高活性组分回收率差别较大；除气袋材质外，阀体和密封圈材质等吸附作用也会降低目标组分回收率。11 种目标物在内壁惰性化和全部惰性化采样罐当天回收率在 87%～122%之间，全部惰性化采样罐中各组分存放 3 d 后回收率为 101%～118%，而内壁惰性化采样罐中各组分存放 1 d 后，硫化氢和乙硫醇有明显的衰减，衰减率超过 30%，见图 5-1。鉴于含硫化合物活性高、易吸附的特点，且环境空气和无组织废气中含硫化合物浓度水平较低，本标准使用阀体和内壁均惰性化的采样罐作为采样容器。

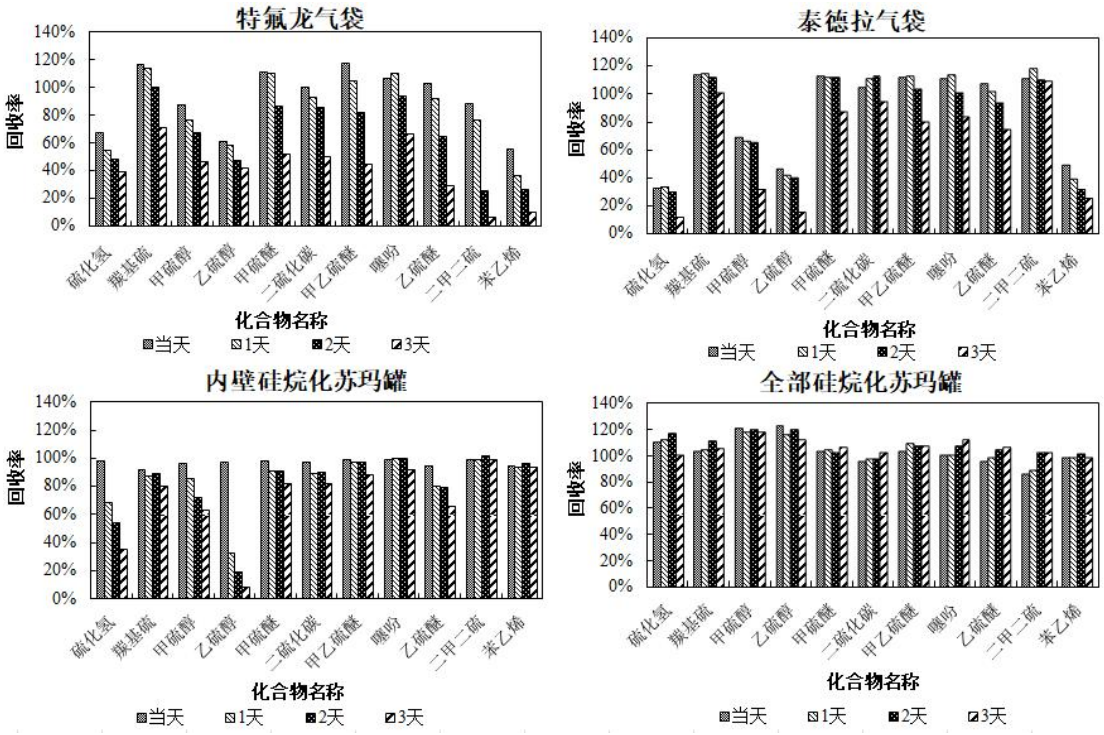


图 5-1 不同容器对模拟空气样品保存时间的影响

5.5.2 采样容器的准备

5.5.2.1 采样罐清洗

使用罐清洗装置（5.4.2）对采样罐（5.4.1）进行清洗，清洗过程可按罐清洗装置说明书进行。必要时，清洗温度为50 ℃～80 ℃，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5.9.1（1）相关要求。

清洗完毕后，将全部采样罐（5.4.1）压力抽至≤13.4 Pa，用密封帽密封，待用。采样罐清洗后应在30 d内使用，否则应重新清洗。

5.5.2.2 采样罐性能检查

在实际应用过程中发现，采样罐气密性和惰性化对样品保存和分析影响较大，因此在采样之前，应对采样罐性能进行检查，否则将会给分析结果造成不可预估的影响。

（1）采样罐气密性检查

关于气密性检查，新修订的 US EPA TO-15A-2019 规定，使用高质量的校准真空/压力表或传感器，检查样品罐真空/压力的变化不应超过 0.69 kPa/d（0.1 psi/d），每个罐子每 3 年必须进行一次气密性检查。气密性检查包括两种，正压检查和负压检查，为保证方法适用性和一致性，本标准规定，正压检查：将氮气（5.4.9）充入采样罐（5.4.1），使罐内气压增至 206 kPa，关闭阀门放置 24 h 后检验，罐内气压变化应≤0.69 kPa（0.1 psi）。负压检查：将采样罐（5.4.1）抽真空至 27 Pa 以下，关闭阀门静置 24 h，罐内气压变化应≤0.69 kPa（0.1 psi）。否则需要查找漏气原因。考虑到恶臭污染物对采样罐气密性要求较高和实际工作中的可操作性，本标准规定：每个采样罐（5.4.1）每 1 a 必须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。

（2）采样罐惰性化检查

关于罐内壁惰性检查，US EPA TO-15A-2019 规定，加湿 40%～50%后，在罐内配制摩尔分数为 0.1 nmol/mol～0.5 nmol/mol 的 VOCs 标准气体样品，间隔 24 h 后，VOCs 浓度变化在±30%范围内视为合格，所有罐子不必同时检查，但每个罐子每 3 a 至少检查 1 次。考虑到本标准的目标物中硫化氢、甲硫醇和乙硫醇活性较高，受湿度影响较大，且低浓度极不稳定，对惰性化检查做以下规定：将清洁采样罐内配制恶臭污染物标准使用气（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，其余目标物摩尔分数为 5 nmol/mol），静置平衡后测定采样罐内目标化合物浓度，各目标化合物回收率应在 80%以上；放置 24 h 或更长时间后再次测定，测定各目标物结果的相对误差应在±30%范围内。否则需重新清洗至合格，或更换采样罐。

考虑到实际工作中的可操作性，本标准规定：每个采样罐（5.4.1）每3 a必须进行一次惰性化检查。

5.5.3 样品的采集

5.5.3.1 样品采集时间

样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样。恒定流量采样时间是按照采样计划执行的，而瞬时采样时间需要采样者自己判断和决定。而在 US EPA TO-15A-2019 方法中指出，瞬时采样时间一般为 10 s～30 s。考虑样品的代表性，在参考 US EPA TO-15A-2019 方法的基础上作出规定：瞬时采样推荐时间约 30 s～60 s。

5.5.3.2 采样流量

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

$$F = \frac{P_c}{P_a} \times \frac{V}{T} \qquad (1)$$

式中：F——采样流量，ml/min；

P_c——采样后罐内绝对压力，一般为 85 kPa；

P_a——标准状态下大气压，一般为 101.3 kPa；

V——采样罐体积，ml；

T——采样时间，min。

表 5-1 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

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

综上所述，本标准对样品采集规定如下：

环境空气和无组织排放监控点空气的布设应分别按照 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（5.4.1）压力。

瞬时采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（5.4.1）带至采样点，在采样罐进气口处安装过滤器（5.4.11）后，打开采样罐阀门，开始采样。约30 s～60 s后，待管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、相对湿度、大气压和采样罐（5.4.1）压力等参数。

恒定流量采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（5.4.1），带至采样点，安装流量控制器（5.4.8）和过滤器（5.4.11）后，打开采样罐阀门，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、相对湿度、大气压和采样罐（5.4.1）压力等参数。

注：也可使用自动采样器采样，自动采样器具备颗粒物过滤、流量控制、压力测试和流量校准等功能，相关技术要求不低于5. 4. 8～5. 4. 11对应装置的要求，可提前预设采样模式和采样启停时间。

5. 5. 4　样品保存时间研究

5. 5. 4. 1　标准使用气混匀时间研究

将标准气体用氮气分别稀释100倍和500倍得到10 nmol/mol、2 nmol/mol高、低两个摩尔分数的标准使用气，分别在稀释完成后的0.5 h、1 h、2 h、24 h之后，测定标准使用气中11种目标物的浓度变化情况，结果如图5-2～图5-3所示。测试结果表明：高浓度标准使用气稀释完成0.5 h、1 h、2 h、24 h后各目标组分浓度差别不大，其中硫化氢由于活性较高，稀释完24 h较稀释后0.5 h，浓度下降7.5%；低浓度标准使用气稀释完成0.5 h、1 h、2 h、24 h后各目标组分浓度也无明显变化，硫化氢有逐渐下降趋势，稀释完24 h较稀释后0.5 h，浓度下降8.7%。因此，标准使用气配制完成后，静置30 min，即可进行校准曲线的测定。

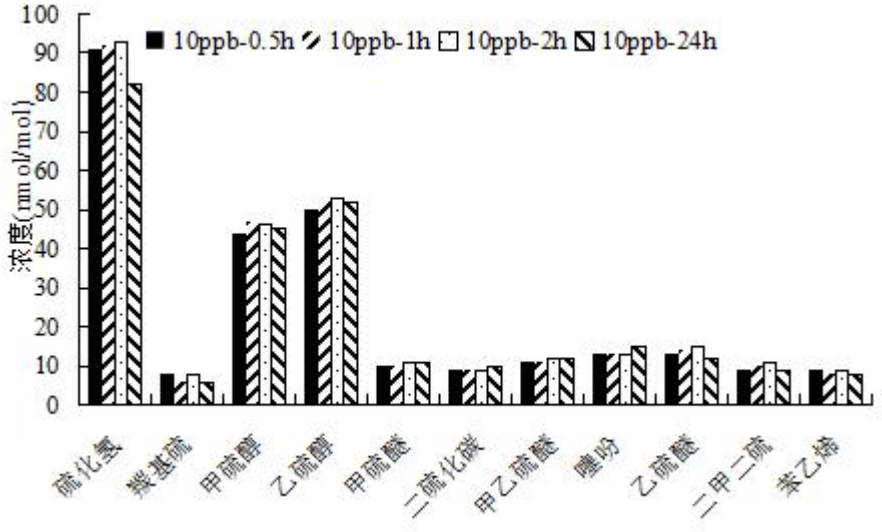


图 5-2 高浓度标准使用气混匀实验结果

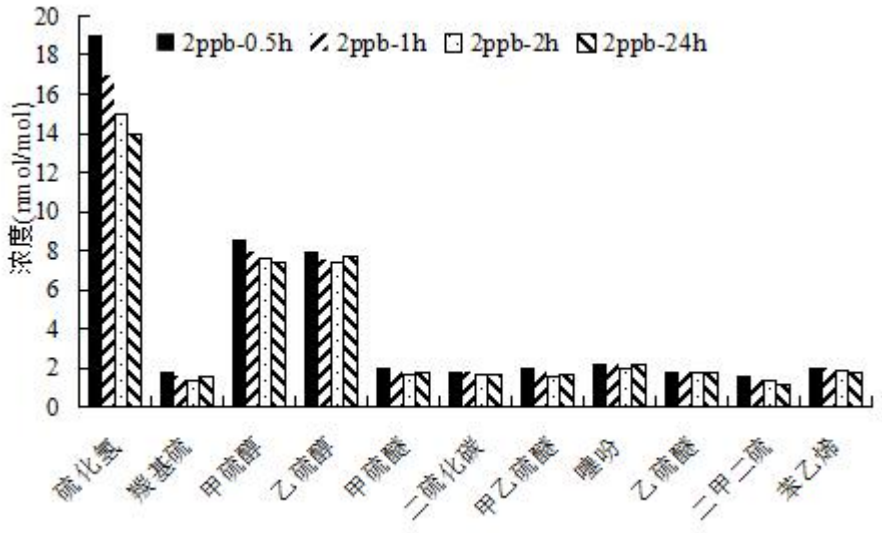


图 5-3 低浓度标准使用气混匀实验结果

5.5.4.2 标准使用气保存时间

将标准气体用氮气分别稀释100倍和500倍得到10 nmol/mol、2 nmol/mol高、低两个浓度的标准使用气，分别在稀释完成后的24 h、3 d、5 d、7 d之后，测定标准使用气中11种目标化合物的浓度变化情况，结果如表5-2～表5-3所示。在所观测的时间内，高浓度的标准使用气在7 d内都很稳定，低浓度标准使用气在3 d内可以相对稳定保存。说明低浓度下采用氮气为平衡气配制标准使用气时，11种目标组分，尤其是硫化氢和硫醇类物质可以稳定存在一段时间。文献中有研究表明200 ng/m^{3}的硫化物的标准气体可稳定存在5 d，本研究结果证明在更低的浓度级别上，硫化物的标准使用气体保存3 d后，各目标物回收率为84%～103%。考虑到采样罐气密性和惰性化差别，为确保标准使用气的准确度，建议低浓度标准使用气最多保存2 d。因此本标准规定：标准使用气Ⅰ（10 nmol/mol）可保存7 d，标准使用气Ⅱ（2 nmol/mol）可保存2 d。

表 5-2 标准使用气（10 nmol/mol）在采样罐中的回收率

化合物	24 h	3 d	5 d	7 d
硫化氢	98%	99%	94%	84%
羰基硫	95%	97%	97%	105%
甲硫醇	96%	93%	95%	97%
乙硫醇	98%	94%	95%	93%
甲硫醚	96%	94%	94%	102%
二硫化碳	97%	92%	94%	102%
甲乙硫醚	97%	92%	93%	101%
噻吩	96%	97%	90%	95%
乙硫醚	99%	90%	90%	97%
二甲二硫	99%	94%	95%	100%
苯乙烯	97%	97%	95%	97%

表 5-3 标准使用气（2 nmol/mol）在采样罐中的回收率

回收率	24 h	3 d	5 d	7 d
硫化氢	84%	84%	69%	76%
羰基硫	103%	92%	99%	97%
甲硫醇	95%	85%	74%	79%
乙硫醇	101%	81%	78%	76%
甲硫醚	101%	94%	99%	95%
二硫化碳	92%	99%	101%	90%
甲乙硫醚	99%	95%	98%	96%
噻吩	99%	101%	101%	99%
乙硫醚	98%	97%	94%	94%
二甲二硫	98%	98%	98%	95%
苯乙烯	105%	103%	96%	97%

5.5.4.3 净化空气加标样品保存时间

为考察实际样品保存时间，标准编制组研究了以净化空气为本底配制加标样品的保存时间，将恶臭污染物标准气用净化空气分别稀释100倍和500倍得到10 nmol/mol、2 nmol/mol高、低两个浓度空气加标样品，分别在稀释完成后的24 h、2 d、3 d、5 d之后，测定标准使用气中11种恶臭污染物的浓度变化情况，结果如表5-4～表5-5所示。在所观测的时间内，高浓度的净化空气加标样品在3 d内相对稳定，5 d后衰减较明显，各目标物加标回收率为68%～96%。低浓度的净化空气加标样品在2 d后，各目标物加标回收率为63%～92%，5 d后硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率分别为35%、26%和16%。实验结果表明，净化空气加标样品保存时间2 d为宜。

表 5-4 10 nmol/mol 标气（净化空气本底）在采样罐中的回收率

化合物	24 h	2 d	3 d	5 d
硫化氢	97%	95%	80%	68%
羰基硫	100%	101%	100%	96%
甲硫醇	94%	90%	76%	76%
乙硫醇	91%	85%	70%	73%
甲硫醚	99%	97%	97%	90%
二硫化碳	98%	98%	99%	92%
甲乙硫醚	98%	95%	95%	88%
噻吩	97%	97%	96%	89%
乙硫醚	97%	96%	93%	87%
二甲二硫	103%	98%	82%	80%
苯乙烯	94%	96%	94%	96%

表 5-5 2 nmol/mol 标气（净化空气本底）在采样罐中的回收率

化合物	24 h	2 d	3 d	5 d
硫化氢	72%	65%	35%	35%
羰基硫	103%	87%	87%	91%
甲硫醇	72%	63%	42%	26%
乙硫醇	61%	68%	29%	16%
甲硫醚	98%	91%	81%	62%
二硫化碳	102%	90%	90%	81%
甲乙硫醚	96%	92%	82%	67%
噻吩	102%	91%	91%	78%
乙硫醚	92%	85%	80%	66%
二甲二硫	95%	92%	92%	96%
苯乙烯	94%	90%	90%	76%

5.5.4.4 实际样品加标保存实验研究

为进一步考察实际样品保存时间，采集环境空气和垃圾处理厂生物池的无组织排放监控点空气实际样品，加标浓度分别为 4 nmol/mol 和 8 nmol/mol，测试目标物不同保存时间浓度衰减情况，如图 5-4 所示和图 5-5 所示。对于环境空气，保存 3 d 后，硫化氢回收率 69%，甲硫醇 74%，乙硫醇 49%。对于无组织排放监控点空气，硫化氢在保存 1 d 后回收率降至 54%，甲硫醇和乙硫醇在保存两天后降至 60%和 35%，这三种组分在 3 d 后，均无检出。二甲二硫在两天后，回收率升至 212%，说明相对于环境空气，无组织废气基质复杂，更易发生吸附和转化，且相对湿度对保存影响也较大，需结合相对湿度保存实验结果，确定实际样品的保存时间。

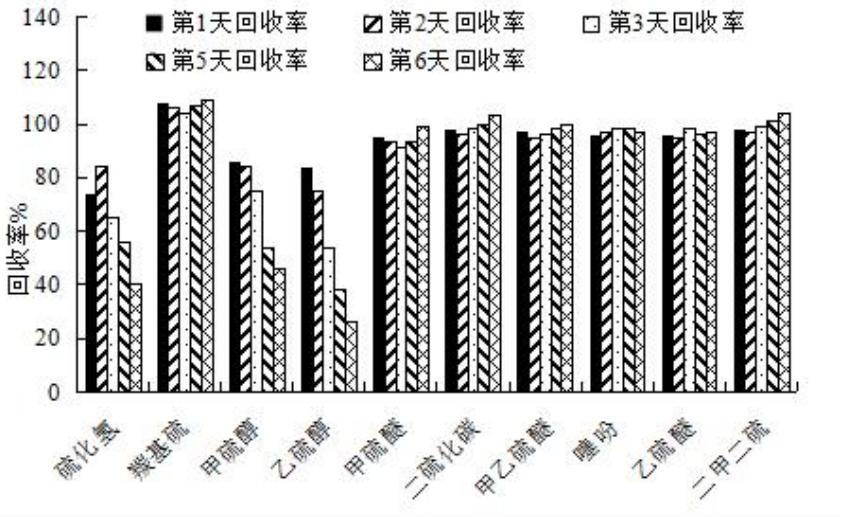


图 5-4 环境空气保存实验

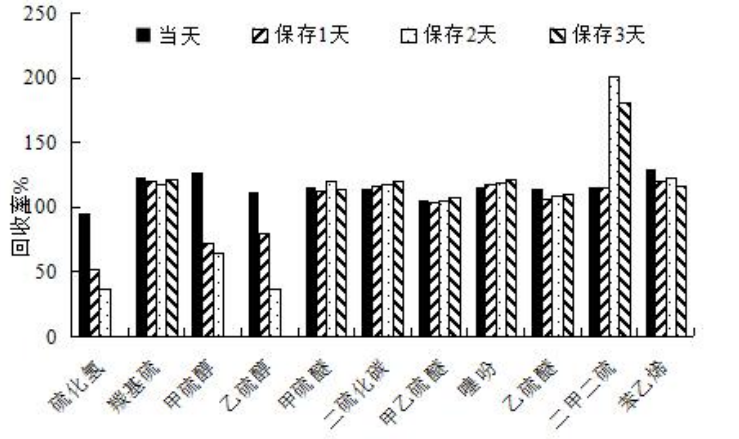


图 5-5 无组织废气监控点空气保存实验

5.5.5 湿度对测试结果的影响

为考察样品中不同湿度对测试结果的影响，以净化空气为基质，配制相对湿度（RH）为 20%、40%、60%和 80%的模拟样品（硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇为 25 nmol/mol，其余目标物为 5 nmol/mol），放置 40 min 混合均匀后，测定各模拟样品中目标组分的回收率。测试结果表明：当相对湿度为 20%时，各组分回收率为 93%～110%，当相对湿度达到 80%时，硫化氢回收率降至 27%，甲硫醚、乙硫醇和甲硫醇回收率降至 63%～71%。说明当样品中相对湿度超过 80%，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇和甲硫醚的测定结果会显著偏低。

表 5-6 不同湿度下目标组分的回收率

不同湿度 回收率	20% RH	40% RH	60% RH	80% RH
硫化氢	93%	82%	80%	27%
羰基硫	97%	101%	98%	101%

不同湿度 回收率	20% RH	40% RH	60% RH	80% RH
甲硫醇	96%	83%	82%	71%
乙硫醇	96%	85%	80%	64%
甲硫醚	94%	96%	86%	63%
二硫化碳	97%	100%	97%	101%
甲乙硫醚	103%	102%	97%	100%
噻吩	92%	97%	93%	97%
乙硫醚	96%	99%	94%	97%
二甲二硫	110%	96%	90%	101%
苯乙烯	97%	95%	98%	95%

5.5.6 湿度对保存时间的影响

为研究不同湿度对实际样品保存的影响，上述模拟样品分别在配制完成后的当天、1 d、2 d 和 3 d 后进行测定，考察模拟样品中 11 种目标物的摩尔分数变化情况。样品中 RH 为 20%时，3 d 后甲硫醇和乙硫醇回收率降至 64%和 49%，其它组分回收率为 84%～112%。RH 为 40%时，2 d 后硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率分别为 61%、65%和 53%，3 d 后硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率降至 56%、53%和 37%。RH 为 60%时，2 d 后硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率降至 60%、56%和 38%，二甲二硫回收率升至 128%。RH 为 80%时，1 d 后三种活性组分回收率分别为 21%、18%和 19%，见图 5-6。依据上述实验结果，本标准规定的样品保存时间为：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。

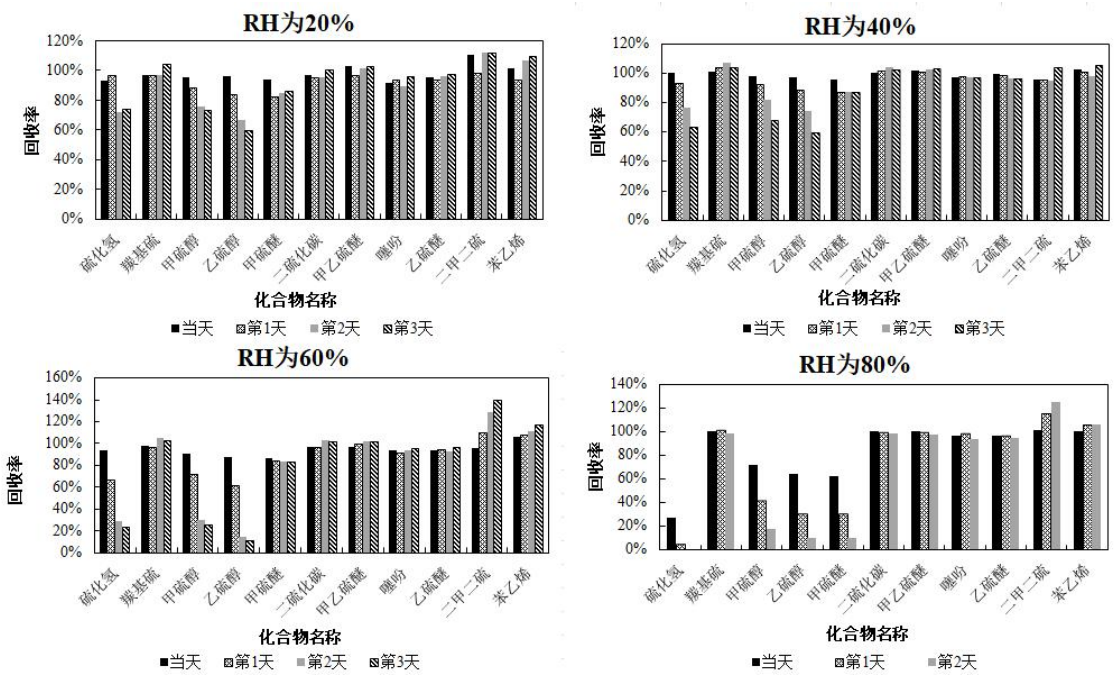


图 5-6 不同湿度对目标化合物保存效果的影响

5.5.7　样品保存方式研究

5.5.7.1　加热方式

为研究加热方式对样品保存的影响，以净化空气为基质，配制相对湿度（RH）为 60%和 80%的模拟样品（硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇为 25 nmol/mol，其余目标物为 5 nmol/mol），保存一定时间后，分别将模拟空气放到烘箱中加热 1 h（温度设置为 60 ℃），取出后立即上机分析，测定模拟样品中目标组分的回收率。测试结果表明：与常规保存相比，加热后，硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率并无明显改善。

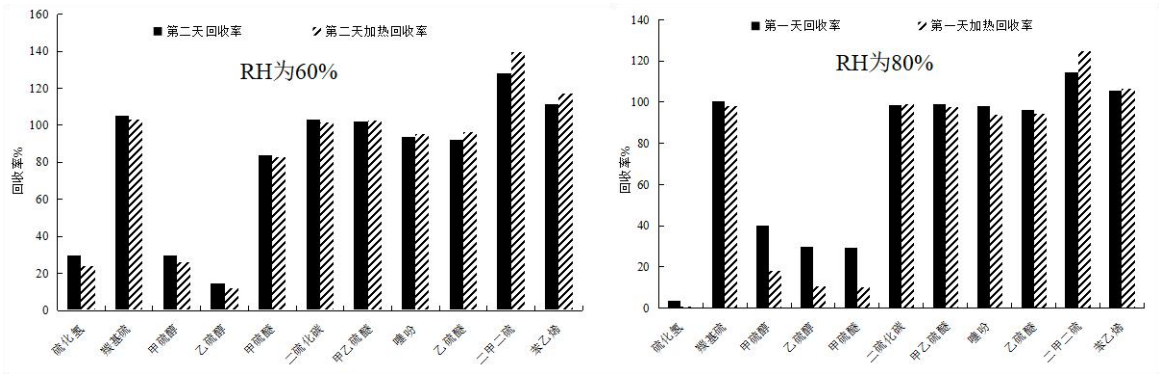


图 5-7 加热后对模拟空气中目标化合物回收率的影响

采集 1 罐环境空气（环境湿度 32%），采用标准使用气进行加标，加标浓度 5 nmol/mol（硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 nmol/mol），分别于采样后第 1 d、第 2 d、第 3 d、第 5 d 和第 6 d 测定样品中各目标组分的回收率。每次分析前放置烘箱，在 60 ℃下加热 1 h，取出后立即上机分析。测试结果表明：保存 3 d 后，分析前 60 ℃加热 1 h，硫化氢、甲硫醇和乙硫醇衰减率 50% 以上，和常规保存无差别。

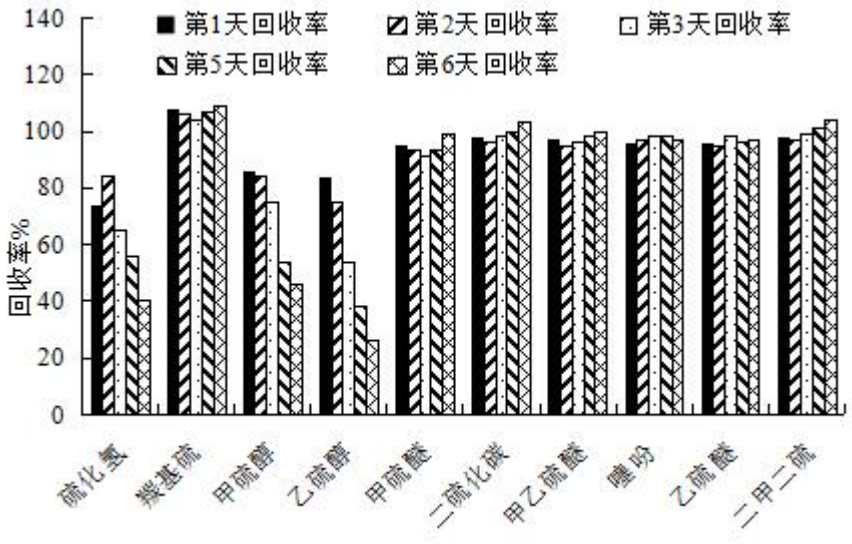


图 5-8 加热后对实际空气中目标化合物回收率的影响

5.5.7.2　加压方式

为研究加压方式对样品保存的影响，以净化空气为基质，配制相对湿度（RH）为 60%和 80%的模拟样品（硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 nmol/mol，其余目标物摩尔分数为 5 nmol/mol），压力为 14 psi。配制完成后，立即用稀释配气仪向采样罐中加氮气至 28 psi（加压 2 倍）和 35 psi（加压 2.5 倍），测试加压后样品中各目标组分保存情况。测试结果表明：RH 为 60%时，加压 2 倍，当天和 1 d 后加标回收率较常规保存无明显改善。RH 为 80%时，加压 2 倍和 2.5 倍硫化氢、甲硫醇、乙硫醇和甲硫醚加标回收率较常规保存无明显改善，均低于 40%。

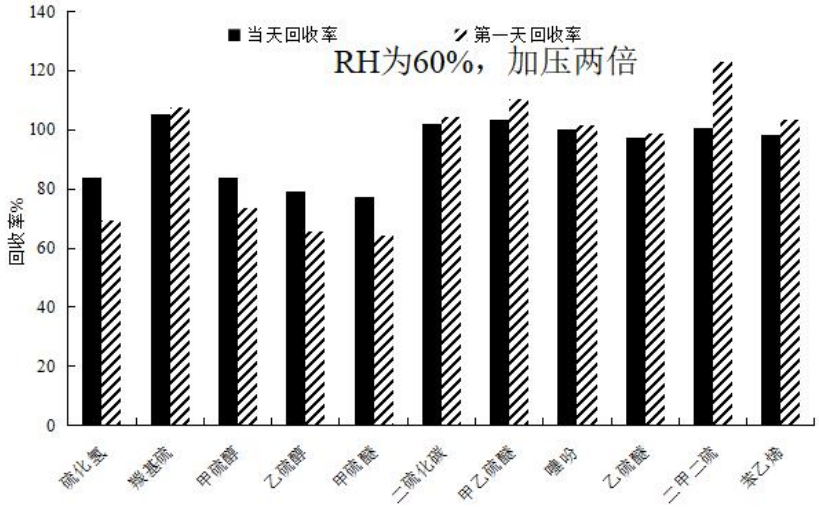


图 5-9 加压后对模拟空气中目标化合物回收率的影响

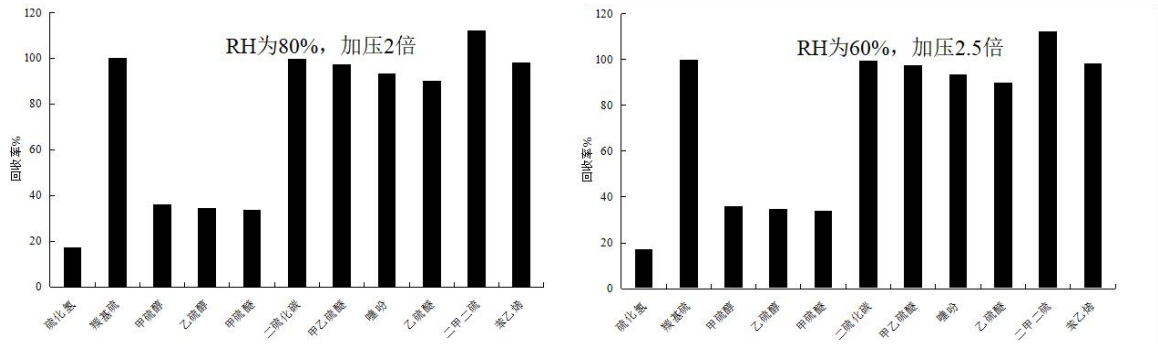


图 5-10 加压后对模拟空气中目标化合物回收率的影响

5.5.7.3 微负压采样

为研究微负压采样对样品保存的影响，分别采集不同压力的环境样品（相对湿度为 37%），用稀释配气仪进行加标（硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 nmol/mol，其余目标物摩尔分数为 5 nmol/mol），加标后采样罐内绝对压力分别为 9.2 psi、9.9 psi、10.3 psi 和 12.4 psi（大气压为 14.5 psi）。考察不同负压下，各目标化合物的回收率。测试结果表明：微负压状态下，2 d 后硫化氢、甲硫醇和乙硫醇回收率分别为 60%、80%和 65%左右，与常规保存无明显差别。而且，同一保存时间内，不同微负压下各目标组分回收率相差无几。

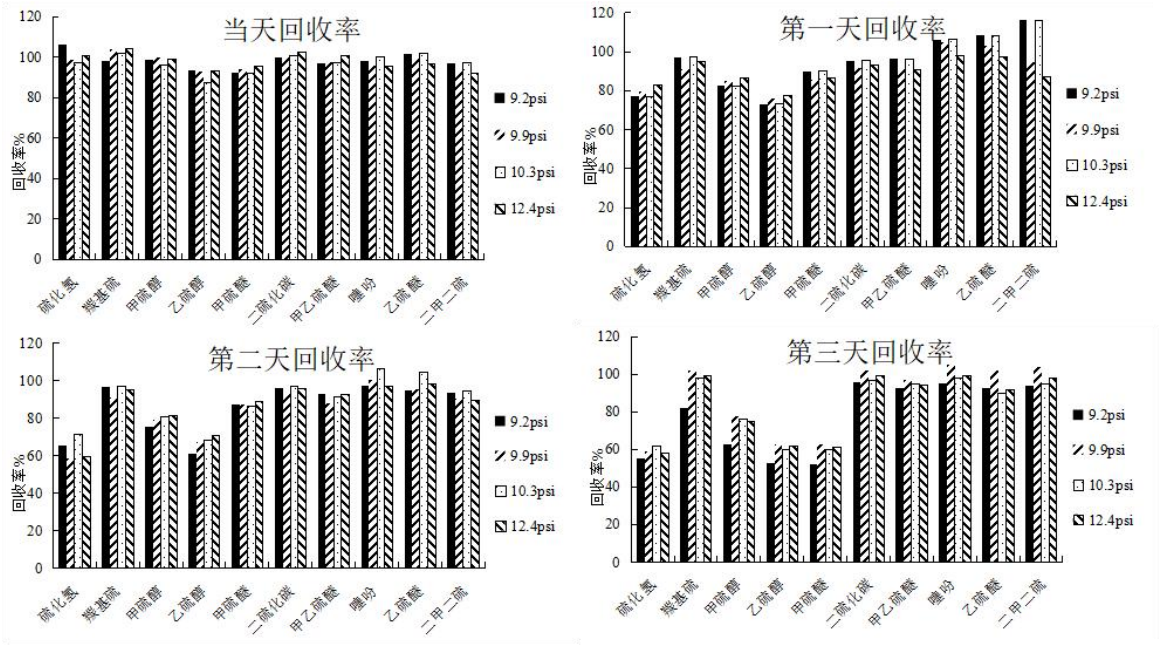


图 5-11 微负压采样对环境空气中目标化合物回收率的影响

加热、加压保存和微负压采样均无法改善样品的保存情况。因此，对样品保存规定为：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；当空气样品相对湿相对湿度大于 80%时，不应采集和分析硫化氢等高活性目标化合物。

5.6 分析方法研究

5.6.1 预浓缩仪条件研究

气体预浓缩仪主要通过低温、选择性吸附剂、低温与吸附剂结合等技术或原理，实现对氮气、氧气、CO_2、水汽、惰性气体的去除和 11 种恶臭污染物的富集和聚焦进样。根据浓缩仪除水和去除杂质气体的原理可分为液氮制冷型和非液氮制冷型两大类。

5.6.1.1 液氮制冷前处理设备

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

（1）冷阱 2（M2）温度

当冷阱 1（M1）进行加热解吸时，解吸温度一般设定在 10 ℃，水汽曾现液态，保留在冷阱 1 中，目标化合物和二氧化碳被转移至 M2 中，M2 内部填充有吸附剂，主要通过吸附作用富集目标化合物，同时，对二氧化碳无明显吸附能力。从图 5-12 可以看出，M2 的温度在-80 ℃时，

各目标化合物的响应最高，而温度越低，一方面影响吸附剂的吸附能力，一方面会富集一部分的二氧化碳，影响总离子流图，形成二氧化碳的拖尾峰。因此，冷阱 2 的温度选择-80 ℃。

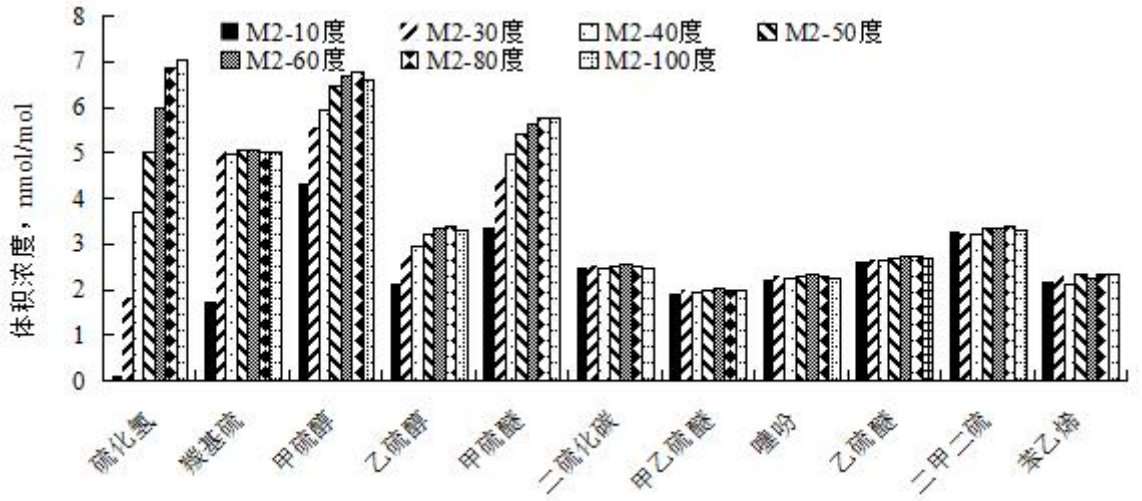


图 5-12 冷阱 2（M2）温度选择

（2）冷阱 3（M3）温度

当样品从 M2 中以较高的温度解吸下来后，被转移至 M3 进行冷聚焦，M3 为一段空管，主要通过低温冷冻将目标化合物聚焦，然后通过气加热的方式，使目标化合物通过闪蒸的方式进入气相色谱。在本文的研究范围内，-150 ℃～-190 ℃温度变化条件下，各目标物的响应变化不大，说明温度达到-180 ℃所有目标化合物被冷聚焦，捕集效果最好，本文最终选择温度-180 ℃，即可满足分析要求。

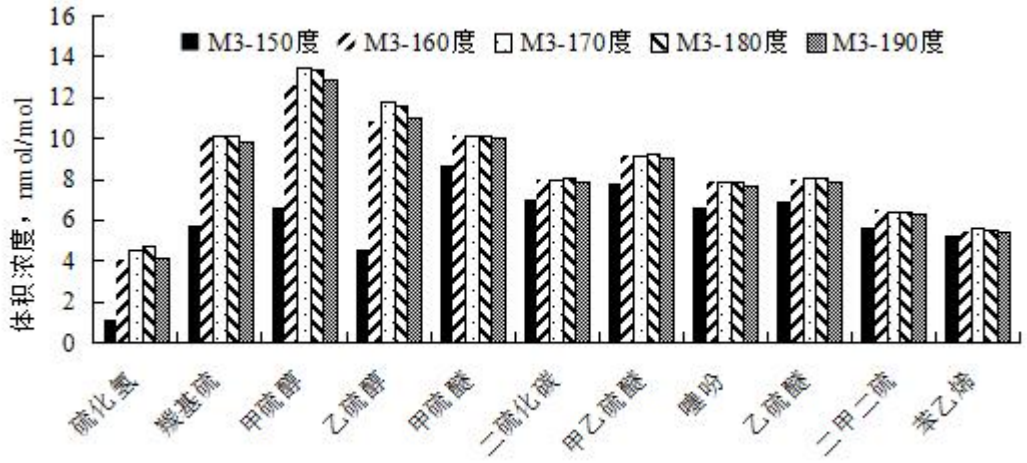


图 5-13 冷阱 3（M3）温度选择

（3）M1 到 M2 转移体积

为确保待测样品能全部转移，同时又保证待测样品不被穿透，因此需要设置合适的 M1 到 M2 的转移体积，本文考察了不同转移体积对目标化合物的影响，从图 5-14 中可以看出，当转移体积分别为 40 ml、50 ml 和 60 ml 时，目标化合物的响应值相差不大，最终选择 M1 到 M2 的转移体积为 40 ml～60 ml 均可，实际工作中可根据条件实验结果进行选择。

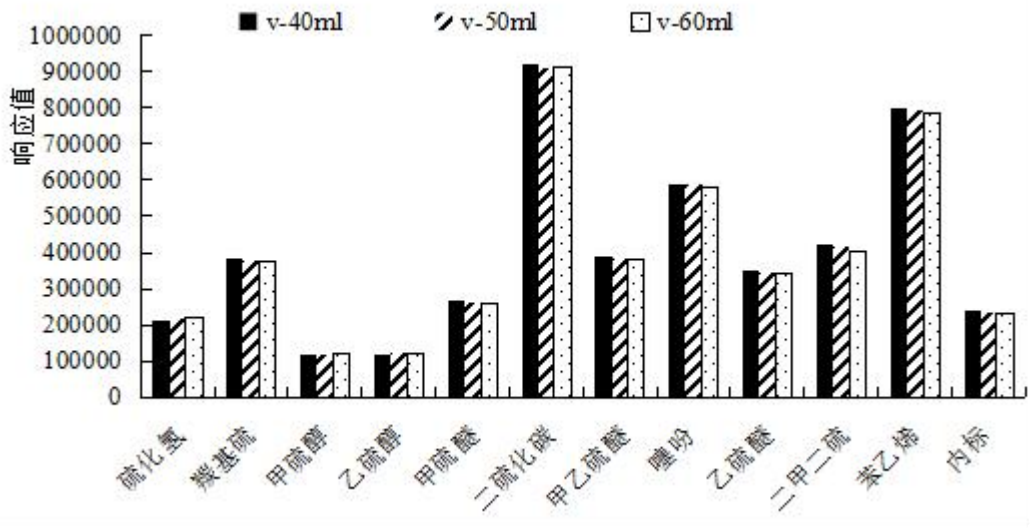


图 5-14 转移体积选择

（4）冷聚焦时间

M3 冷聚焦时间为待测样品从 M2 向 M3 的转移时间，转移时间过短会使得目标物转移不完全，转移时间过长又会使得目标物穿透，因此需要设置合适的 M3 冷聚焦时间。本文考察了不同冷聚焦时间对目标物的影响，从图 5-15 中可以看出，当冷聚焦时间为 1 min 时，目标物明显未转移完全，响应较低；随着冷聚焦时间的延长，目标物响应随之升高，当冷聚焦时间达到 3 min，二硫化碳、噻吩等组分响应又有所下降，出现穿透现象。且加热时间过长，会导致进入色谱柱的水分过高，影响测定结果，因此选择冷聚焦时间为 2 min。

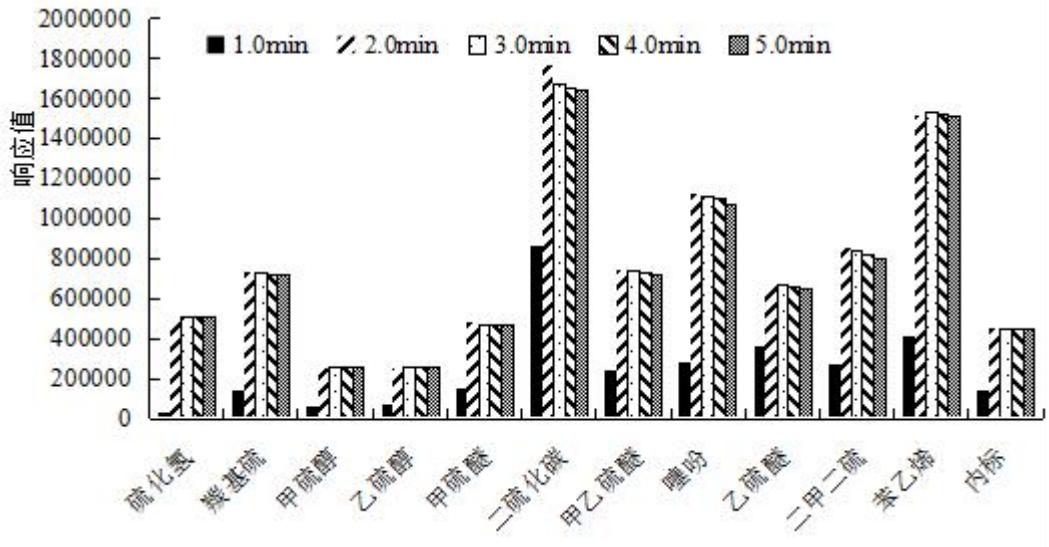


图 5-15 冷聚焦时间选择

经条件优化，液氮制冷预浓缩仪条件参数设定如下：

表 5-7 液氮制冷预浓缩仪方法参数设定值

温度设定					
事件	冷阱 1	冷阱 2	冷阱 3	恒温部件	
捕集温度（℃）	-40	-80	--	多位阀（℃）	80
预加热（℃）	10	-60	-180	GC 转移管路（℃）	100
解吸温度（℃）	10	150	80	样品转移管路（℃）	80
加热反吹（℃）	130	220	---		
流量和体积				事件时间	
介质	吹扫时间（s）	流速（ml/min）	体积（ml）	冷阱 2 解吸（s）	240
标气	10	60	50-500	GC 进样（s）	180
样品	10	100	50-400	冷阱 2 加热反吹（s）	120
冷阱 1 解吸	240s	10	40	温度平衡时间（s）	10
冲洗	30	60	30	GC 等待时间（min）	20
吹扫	30	60	30		

本标准规定液氮制冷型浓缩仪参考条件为：

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

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

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

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

5.6.1.2 电制冷前处理设备

本标准对电制冷前处理装置的实验条件进行了研究。电子制冷前处理设备是通过电子制冷的方式配合针对硫化物专用冷阱浓缩富集挥发性的恶臭类物质。在样品气进入聚焦冷阱之前需要同时安装水汽管理模块，除去样品中大量的水汽；在目标物由冷阱解吸至色谱前，利用载气对聚焦冷阱进行预吹扫从而实现去除氧气、二氧化碳气及惰性气体的目的。而后聚焦冷阱经过快速加热解吸将目标物转移进入气相色谱分离，质谱检测器检测。聚焦冷阱内的吸附剂由于配比及组成不同会对目标物，尤其含硫化合物的富集产生影响，因此需对冷阱吸附剂组成进行选择。同时由于含硫化合物对温度和湿度的敏感性，需要对聚焦冷阱温度、解吸温度、解吸时间和流路温度等参数条件进行研究和优化。

（1）不同吸附剂组成的聚焦冷阱比较

目前常见的针对硫化物的吸附剂主要有：硅胶和石墨化炭黑、Tenax和碳分子筛。根据目标物不同，选择有针对性的组合式吸附剂。其中硅胶和石墨化炭黑组合冷阱，对于硫化氢的吸附效果明显，对于硫化氢含量较低的样品更适宜。Tenax和碳分子筛组合冷阱与上述吸附剂组合冷

阱比较，硫化氢的响应低15倍左右，但其他化合物响应相当，更适合目标化合物中不含硫化氢或硫化氢含量较高的样品的测试需要，见图5-16。由于目标物中含有硫化氢，且多数情况下，环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢浓度水平不高，因此选择硅胶和石墨化炭黑组合冷阱作为该方法的冷阱填料组合。

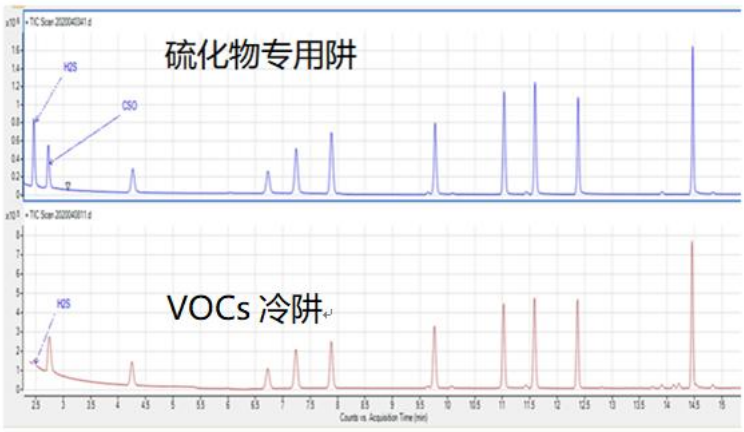


图 5-16 聚焦冷阱的选择

（2）不同聚焦冷阱的温度

确定冷阱填料组成后，对方法参数进行优化。在其他参数不变的情况下，只改变聚焦冷阱的温度，查看不同冷阱温度对目标物吸附效率的影响。选择的标准样品摩尔分数为 5 nmol/mol（硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇和乙硫醇摩尔分数均为 25 nmol/mol），进样体积为 200 ml，以-30 ℃为参比，对照不同温度下目标物的回收率，除噻吩外其余化合物在聚焦冷阱上的最佳吸附温度为-30 ℃，冷阱温度对于硫化氢和羰基硫的影响尤为明显，因此为了保证所有化合物均有较好的富集，冷阱温度确定为-30 ℃。

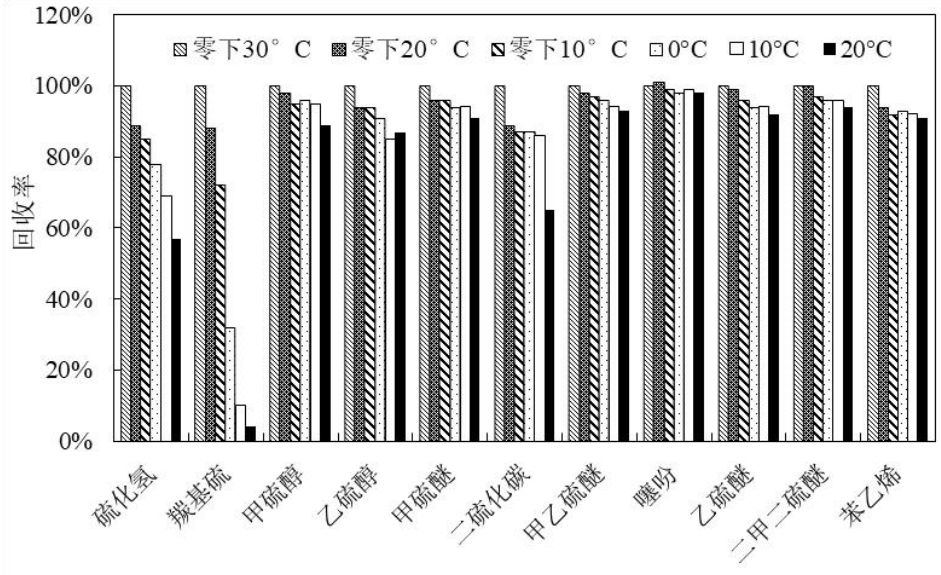


图 5-17 冷聚焦温度的回收率选择

（3）冷阱的解吸温度

对于冷阱解吸温度的选择既要保证目标物能够快速有效的解吸，同时也要考虑温度对于吸

附剂寿命的影响，因此对于解吸温度的优化由低到高分别考察了 200 ℃，250 ℃、280 ℃和 300 ℃。

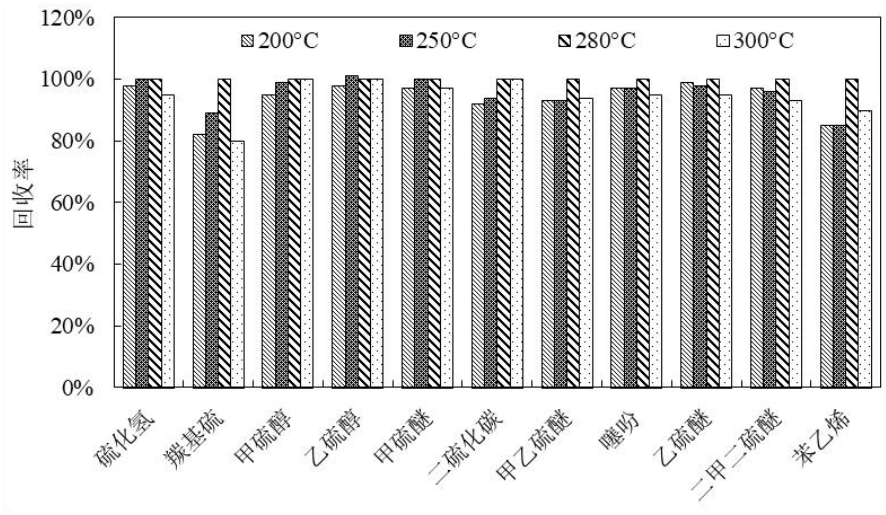


图 5-18 不同解吸温度的回收率

由图 5-18 中的结果可以看出，280 ℃时所有化合物均能有效解吸，当温度升至 300 ℃时，硫化氢和羰基硫的响应明显下降，因此最终选择 280 ℃作为解吸温度。

（4）冷阱解吸时间

对不同冷阱的解吸时间进行了优化，如图 5-19 所示，目标物回收率并不是随着解吸时间的增加而增加，因为聚焦冷阱的体积很小（约 100 μl），而且冷阱升温的速率很快（100 ℃/s），吸附在吸附剂上的目标物在冷阱解吸时会快速转移至色谱柱中。冷阱长时间持续高温会影响到色谱基线噪音，因此冷阱解吸时间 3 min 为宜。

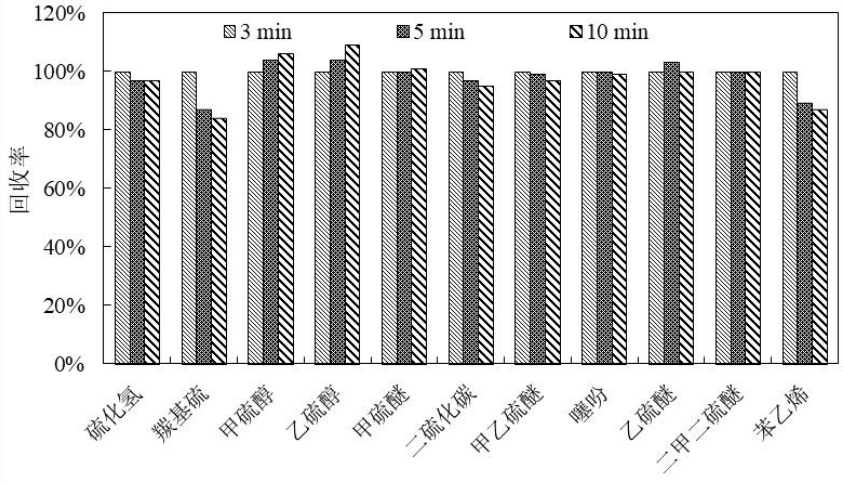


图 5-19 解吸时间的选择

（5）流路温度

考虑到硫化物属于热敏感化合物，为了验证流路温度对于目标物回收的影响，设定不同的流路温度，并选择的标准样品摩尔分数为 5 nmol/mol（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），进样体积为 200 ml 的标准气体进行比较。由图 5-20 所示，

目标物均不同程度的受到流路温度的影响，流路温度越高回收率越低，其中的硫化氢尤为明显，而苯乙烯的响应则随着流路温度的增加而增加，综合考虑，流路温度设定为 80 ℃。

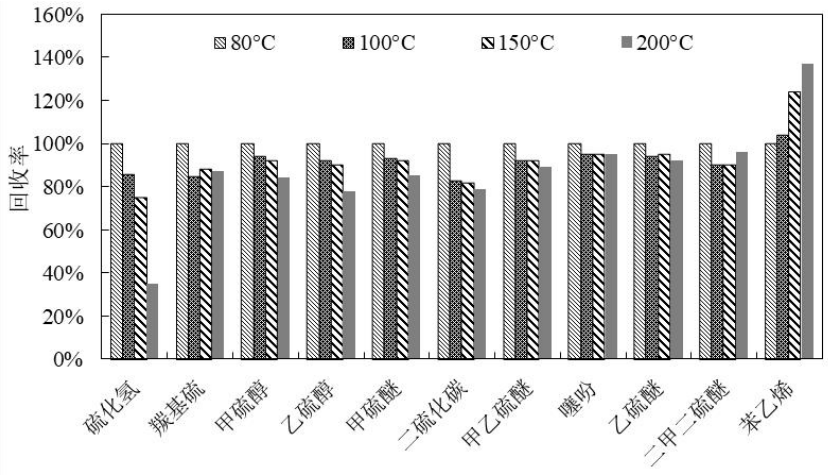


图 5-20 流路温度的选择

经过条件实验，确定电制冷前处理条件参数如表 5-8 所示。

表 5-8 电制冷预浓缩仪方法参数设定值

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

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。

本标准规定电制冷型浓缩仪参考条件如下：

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

除水冷阱：捕集温度：-30 ℃；烘烤温度：300 ℃；

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

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。

5.6.2 色谱条件研究

5.6.2.1 色谱柱的选择

对非极性色谱柱 DB-1（柱长为 60 m、内径为 0.32 mm，膜厚 1.0 μm，固定液为 100%聚二甲基聚硅氧烷）、中等极性色谱柱 DB-624（柱长为 60 m、内径为 0.25 mm，膜厚 1.4 μm，固定液为 6%氰丙基苯基+94%二甲基聚硅氧烷）和硫化物专用色谱柱 DB-SULFUR（柱长为 40 m、内径为 0.25 mm，膜厚 1.4 μm，固定液为去活化处理的 100%二甲基聚硅氧烷）进行研究，硫化物专用色谱柱 DB-SULFUR 具有低流失性的优势，为硫化氢、羰基硫、硫醇和噻吩中各种反应性含硫化合物提供优异的峰型。由图 5-21 可知，对于硫化氢，其他条件相同情况下，DB-624 和 DB-SULFUR 峰型、响应和分离度优于 DB-1，而 DB-SULFUR 与 DB-624 比，分离度和选择性更优，故优先推荐 DB-SULFUR。但考虑到在挥发性有机物监测中，DB-624 具有普适性，更易获得，且分离度和响应可满足要求，亦推荐使用。

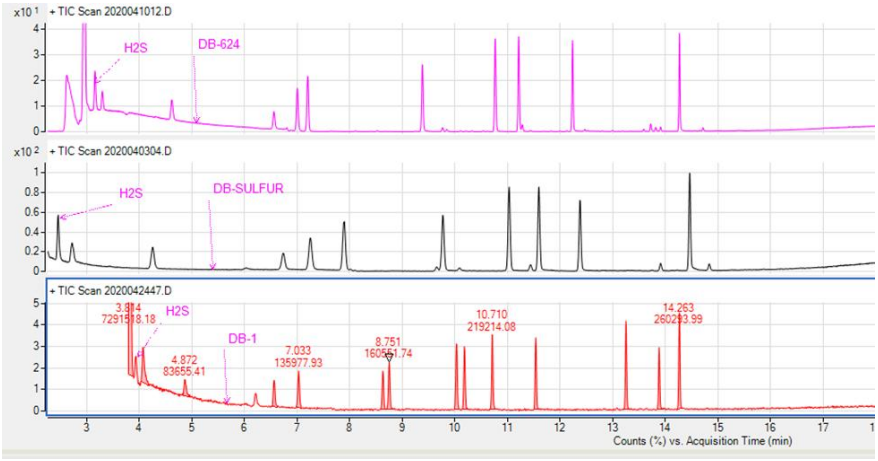


图 5-21 不同色谱柱分离效果

5.6.2.2 分析条件

经条件优化，分析条件参数设定如下：

（1）气相色谱参考分析条件

载气流速：1.5 ml/min；不分流；进样口温度：140 ℃。

程序升温：初始温度 35 ℃，保持 10 min，以 20 ℃/min 升温至 120 ℃，保持 4 min，再以 25 ℃/min 升温至 220 ℃，保持 2 min。

（2）质谱参考分析条件

接口温度：250 ℃；

离子源及温度：EI 源，电离能量为 70 eV，230 ℃；四级杆温度 150 ℃；全扫描方式（Scan），扫描范围：30 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表5-9。

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）。

表 5-9　目标物和内标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	辅助定性离子
1	硫化氢	34	32	/
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	129	130	49

5.6.3　内标物的选择

通常挥发性有机物监测使用的内标物为溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d_5 和 4-溴氟苯 4 种，考虑到本标准方法各目标物的化学性质、数量及各色谱峰保留时间，最终选择溴氯甲烷为内标物。

5.6.4　校准曲线绘制

使用一个浓度的标准使用气，通过不同取样体积绘制标准曲线时，容易隐藏因标准使用气配制及保存出现差错，造成定量不准的问题。因此本标准采用高、低两个浓度的标准使用气进行校准，且该种方法可获得较大的标准曲线范围。具体做法为：将装有 2 种浓度的标准使用气、内标气与大气预浓缩仪相连，分别抽取 400 ml、200 ml、100 ml 摩尔分数为 10 nmol/mol（硫化氢为 100 nmol/mol；甲硫醇和乙硫醇为 50 nmol/mol，其余组分均 10 nmol/mol）和 200 ml、100 ml、50 ml 摩尔分数为 2 nmol/mol（硫化氢为 20 nmol/mol；甲硫醇和乙硫醇为 10 nmol/mol，其余组分均 2 nmol/mol）标准使用气；同时加入 50 ml 摩尔分数为 40 nmol/mol 的内标使用气，配制目标物浓度为一定浓度的校准系列（校准曲线浓度可根据实际样品情况作相应调整）。按照仪器参考条件，采用 Scan 扫描模式，依次从高浓度到低浓度进行测定。

表 5-10 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

目标化合物	标准使用气					
	标准使用气I			标准使用气 II		
其他组分，nmol/mol	10.0	5.00	2.50	1.00	0.50	0.25

5.6.4.1 平均相对响应因子的计算

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

$$RRF = \frac{A_x}{A_{is}} \times \frac{x_{is}}{x_x} \tag{2}$$

式中：RRF ——目标化合物的相对响应因子，无量纲；

A_x——目标化合物定量离子响应值；

A_{is}——内标化合物定量离子响应值；

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。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{\mathrm{i}}^{\mathrm{n}} RRF_{\mathrm{i}}}{\mathrm{n}} \tag{3}$$

式中：$\overline{RRF}$——目标物的平均相对响应因子，无量纲；

RRF_i——标准系列中第 i 点目标物的相对响应因子，无量纲；

n——标准系列点数。

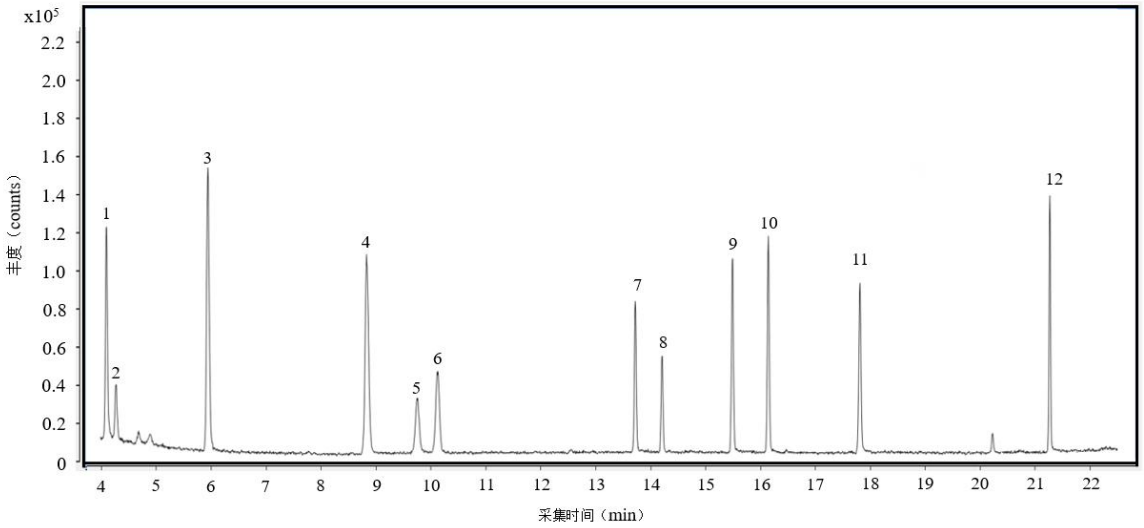
用相对响应因子计算时，标准系列目标化合物相对响应因子的相对标准偏差（RSD）应小于等于 30%。

5.6.4.2 用最小二乘法建立校准曲线

以目标化合物与对应内标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。

5.6.4.3 目标物总离子流图

目标物的总离子流见图 5-22。



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 5-22　目标化合物总离子流色谱图

（c（H_2S）=50 nmol/mol；c（CH_4S）=25 nmol/mol；c（C_2H_6S）=25 nmol/mol；c（其他组分）=5 nmol/mol）

5.7　结果计算与表示

5.7.1　定性分析

5.7.1.1　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。

5.7.1.2　丰度比

目标化合物的定量离子和辅助离子（参见表 5-10）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±30%以内。

5.7.2　定量分析

目标物经定性鉴定后，根据定量离子的峰面积，用内标法计算。当样品中目标物的定量离子存在干扰时，可使用辅助离子定量。

5.7.2.1　用平均响应因子进行定量计算。

采用平均相对响应因子法计算时，样品中目标物的含量（μg/m^3）按照公式（4）进行计算。

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

式中：ρ——样品中目标物的浓度，μg/m^3；

A_x——目标物定量离子峰面积；

A_{is}——内标物定量离子峰面积；

x_{is}——内标物的摩尔分数，nmol/mol；

$\overline{RRF}$——目标物的平均相对响应因子，无量纲；

M——目标物的摩尔质量，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。

5.7.2.2 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（6）计算样品中目标物的浓度。

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

式中：ρ——样品中目标物的浓度，μg/m^3；

x_x——校准曲线计算出的目标物摩尔分数，nmol/mol；

M——目标物的摩尔质量，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。

5.7.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

5.8 方法性能指标

5.8.1 校准曲线

分别抽取 400 ml、200 ml、100 ml 标准使用气Ⅰ和 200 ml、100 ml、50 ml 标准使用气Ⅱ；同时加入 50 ml 内标使用气（5.3.5），配制目标物浓度分别为一定浓度的标准系列（校准曲线浓度可根据实际样品情况作相应调整）。按照仪器参考条件，采用 Scan 扫描模式，依次从高浓度到低浓度进行测定。各目标化合物校准曲线数据如表 5-11 和表 5-12。

表 5-11 方法校准曲线（液氮制冷）

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		平均响应因子 RSD%
		a	b	
硫化氢	9.88	0.20073	0	12.5
羰基硫	10.95	1.09135	0	21.5

甲硫醇	13.24	0.43885	0	19.3
乙硫醇	15.79	0.51562	0	9.2
甲硫醚	16.44	0.74571	0	16.7
二硫化碳	16.31	3.00812	0	19.4
甲乙硫醚	19.68	1.08240	0	15.4
噻吩	21.45	2.10475	0	22.5
乙硫醚	22.07	1.22621	0	10.2
二甲二硫	23.35	1.68931	0	9.8
苯乙烯	26.31	0.71758	0	12.2

表 5-12　方法校准曲线（电制冷）

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		平均响应因子 RSD%
		a	b	
硫化氢	3.78	0.14565	0	20.3
羰基硫	3.96	0.67653	0	10.3
甲硫醇	6.24	0.16794	0	8.1
乙硫醇	8.88	0.13456	0	15.1
甲硫醚	9.34	0.27423	0	6.9
二硫化碳	10.22	0.87938	0	15.4
甲乙硫醚	12.74	0.34560	0	10.8
噻吩	14.33	0.52345	0	11.2
乙硫醚	15.04	0.39384	0	8.6
二甲二硫	16.25	0.41342	0	11.1
苯乙烯	19.65	0.43456	0	9.9

从表 5-11 和表 5-12 中可以看出，液氮制冷型浓缩仪校准曲线平均响应因子的相对标准偏差在 9.2%～22.5%之间；电制冷型浓缩仪校准曲线的平均响应因子的相对标准偏差在 6.9%～20.3%之间，因此，本标准规定硫化氢等 11 种恶臭污染物的校准曲线的平均响应因子的相对标准偏差小于 30%。

5.8.2　方法检出限和测定下限

5.8.2.1　方法检出限和测定下限

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中检出限的计算方法，连续测定 7 次低浓度空白加标样品。对于液氮制冷前处理方式，配制摩尔分数为 0.25 nmol/mol（硫化氢摩尔分数 2.50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 1.25 nmol/mol，其他组分摩尔分数为 0.25 nmol/mol）的氮气空白加标样品；对于电制冷前处理方式，配制摩尔分数为 0.50 nmol/mol（硫化氢摩尔分数 5.00 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.50 nmol/mol，其他组分摩尔分数为 0.50 nmol/mol）的氮气空白加标样品。对两种前处理方式分别进行测定，进样量

均为 400 ml 时，平行测定 7 次，得到 7 次平行测试的体积浓度（nmol/mol），计算各目标物 7 次平行测定的标准偏差，按公式（5）计算体积浓度方法检出限（nmol/mol），进而按照公式（4）计算各目标物的质量浓度方法检出限（μg/m^3）。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \qquad (5)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为n-1，置信度为 99%时 t 分布；

S——n 次平行测定的标准偏差。

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

表 5-13　t 值表

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

5.8.2.2　方法检出限（MDL 值）合理性判断

按照 HJ 168-2020 的要求，对于目标物为多组分的分析方法，一般要求至少有 50%的目标物样品浓度在 3～5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90%的目标物样品浓度在 1～10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10%的目标物样品浓度应不超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明用于测定 MDL 的样品浓度较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3～5 之间的目标物，应调整样品浓度，重新进行平均分析，直至比值在 3～5 之间，选择比值在 3～5 之间的 MDL 为该目标物的 MDL。

表 5-14　方法的检出限和测定下限（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	4.26	0.37	1.16	0.97	0.28	0.32	0.25	0.29	0.23	0.24	0.25
	2	3.78	0.34	1.13	0.81	0.26	0.33	0.27	0.31	0.20	0.26	0.26
	3	3.92	0.43	1.11	0.84	0.25	0.34	0.31	0.31	0.28	0.22	0.27
	4	3.77	0.36	0.96	0.64	0.34	0.35	0.30	0.30	0.25	0.24	0.24
	5	3.80	0.40	1.40	1.09	0.30	0.33	0.29	0.32	0.22	0.23	0.27
	6	4.29	0.36	1.08	1.02	0.29	0.31	0.22	0.29	0.26	0.24	0.26
	7	3.82	0.37	1.08	0.96	0.26	0.30	0.31	0.33	0.26	0.22	0.27

平均值（nmol/mol）	4.00	0.38	1.13	0.90	0.28	0.33	0.28	0.31	0.24	0.24	0.26
标准偏差（nmol/mol）	0.23	0.03	0.14	0.15	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01
检出限（nmol/mol）	0.8	0.1	0.4	0.5	0.1	0.06	0.2	0.05	0.09	0.05	0.04
测定下限（nmol/mol）	3.2	0.4	1.7	1.9	0.4	0.24	0.8	0.2	0.36	0.2	0.16
检出限（μg/m³）	1.1	0.3	0.9	1.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.4	0.3	0.2
测定下限（μg/m³）	4.4	1.2	3.6	5.2	1.2	1.2	1.6	0.8	1.6	1.2	0.8
倍数	5	4	3	2	3	6	1	6	3	5	7

表 5-15 方法的检出限和测定下限（电制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	4.62	0.51	2.21	1.59	0.49	0.52	0.52	0.49	0.57	0.53	0.47
	2	4.85	0.47	2.10	1.59	0.49	0.52	0.46	0.42	0.58	0.57	0.49
	3	4.36	0.49	2.24	1.62	0.44	0.48	0.51	0.59	0.52	0.55	0.57
	4	4.50	0.49	2.12	1.55	0.47	0.53	0.41	0.53	0.51	0.56	0.49
	5	4.79	0.50	2.10	1.66	0.53	0.52	0.47	0.46	0.55	0.55	0.50
	6	4.85	0.45	2.10	1.60	0.45	0.43	0.4	0.47	0.48	0.54	0.46
	7	4.59	0.42	2.20	1.12	0.43	0.44	0.46	0.43	0.59	0.52	0.41
平均值（nmol/mol）		4.65	0.48	2.15	1.53	0.47	0.49	0.46	0.48	0.54	0.55	0.48
标准偏差（nmol/mol）		0.19	0.03	0.06	0.19	0.03	0.04	0.05	0.06	0.04	0.02	0.05
检出限（nmol/mol）		0.6	0.1	0.2	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.05	0.2
测定下限（nmol/mol）		2.4	0.4	0.8	2.4	0.8	0.8	0.56	0.8	0.8	0.2	0.8
方法检出限（μg/m³）		0.9	0.3	0.4	1.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.6	0.3	1.0
测定下限（μg/m³）		3.6	1.2	1.6	6.8	2.4	2.8	2.8	3.2	2.4	1.2	4.0
倍数		8	5	12.5	3	2	2	3	3	4	10	3

由表5-14和表5-15中可以看出，方法检出限计算均满足合理性判断要求。进样量为400 ml时，使用液氮制冷剂浓缩仪，计算得到11种化合物的方法检出限在0.2 μg/m³～1.3 μg/m³之间；电制冷浓缩仪测定的方法检出限在0.3 μg/m³～1.7 μg/m³之间。电制冷方法检出限略高于液氮制冷，但均可以满足恶臭污染物控制的标准要求。

5.8.3 精密度

精密度是描述同样的测定或反复测定数据之间的差异程度。可重复测定 6 次（或者大于 7 次）同一浓度的标准使用气，计算分析结果的相对标准偏差。本方法配制成低、中、高三个浓度标准使用气，按样品测定步骤，分别平行测定 6 次，进行精密度实验。

（1）空白加标样品

配制低浓度（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 20 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇浓度为 10 nmol/mol，羰基硫、甲硫醚、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚、二甲二硫和苯乙烯浓度为 2.0 nmol/mol）、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）三种

不同浓度水平的空白加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件进行 6 次平行测定，计算不同浓度样品的平均值、相对标准偏差。

（2）环境空气加标样品

用 6 L 采样罐采集 2 个环境空气样品，一罐直接进行测定，即为环境空气本底浓度。向另一罐环境样品中添加标准使用气，制备加标浓度为硫化氢摩尔分数为 20 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 10 nmol/mol，其他组分摩尔分数为 2.0 nmol/mol 的环境空气加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值、相对标准偏差。

（3）无组织排放监控点空气加标样品

用 6 L 采样罐采集 2 个无组织排放监控点空气样品，1 罐直接进行测定，即为无组织排放监控点空气本底浓度。若实际样品有检出，选择加标浓度为检出样品浓度的 0.5～3 倍，若实际样品无检出，制备加标浓度为 8.0 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8.0 nmol/mol）的无组织排放监控点空气加标样品。进样体积 400 ml，按照本标准实验条件进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值、相对标准偏差。

液氮制冷和电制冷精密度测试结果如下：

表 5-16　低浓度空白加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	4.61	0.64	1.94	1.10	0.60	0.58	0.54	0.58	0.54	0.51	0.47
	2	4.47	0.59	1.92	1.15	0.59	0.56	0.58	0.58	0.52	0.52	0.46
	3	4.60	0.60	1.90	1.13	0.59	0.57	0.53	0.58	0.55	0.50	0.49
	4	4.51	0.62	1.92	1.25	0.61	0.60	0.57	0.65	0.56	0.50	0.47
	5	4.88	0.67	1.84	1.23	0.56	0.57	0.58	0.61	0.57	0.50	0.47
	6	4.97	0.66	1.91	1.19	0.63	0.57	0.56	0.58	0.54	0.44	0.48
平均值（nmol/mol）		4.67	0.63	1.91	1.17	0.60	0.58	0.56	0.60	0.55	0.49	0.47
标准偏差（nmol/mol）		0.20	0.03	0.04	0.06	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01
相对标准偏差（%）		4.4	5.1	1.9	5.0	3.7	2.2	3.9	4.7	3.1	5.9	2.2

表 5-17　低浓度空白加标精密度测试（电制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	4.62	0.51	2.31	1.59	0.49	0.52	0.52	0.49	0.57	0.53	0.47
	2	4.85	0.47	2.10	1.59	0.49	0.52	0.46	0.42	0.58	0.57	0.49
	3	5.26	0.49	2.24	1.62	0.44	0.48	0.51	0.59	0.52	0.55	0.57
	4	4.60	0.49	2.12	1.55	0.37	0.53	0.41	0.53	0.51	0.56	0.49
	5	4.79	0.50	2.10	1.66	0.53	0.52	0.47	0.46	0.55	0.55	0.50
	6	4.85	0.45	2.10	1.60	0.35	0.43	0.40	0.47	0.48	0.54	0.46
平均值（nmol/mol）		4.83	0.49	2.16	1.60	0.44	0.50	0.46	0.49	0.53	0.55	0.50
标准偏差（nmol/mol）		0.24	0.02	0.09	0.04	0.07	0.04	0.05	0.06	0.04	0.01	0.04

相对标准偏差（%）	4.9	4.7	4.1	2.3	16.0	7.6	10.8	12.6	7.2	2.4	8.0

表 5-18　中浓度空白加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	21.7	1.70	8.71	9.17	1.77	1.78	1.80	1.75	1.79	1.84	1.89
	2	21.9	1.70	9.19	9.42	1.75	1.74	1.81	1.70	1.84	1.82	1.87
	3	21.9	1.71	8.90	9.44	1.74	1.72	1.77	1.75	1.78	1.79	1.90
	4	22.9	1.79	9.25	9.52	1.78	1.74	1.83	1.74	1.81	1.83	1.91
	5	23.1	1.77	9.23	9.54	1.81	1.78	1.82	1.76	1.79	1.87	1.91
	6	23.2	1.76	9.38	9.93	1.72	1.79	1.83	1.74	1.83	1.88	1.92
平均值（nmol/mol）		22.5	1.74	9.11	9.50	1.76	1.76	1.81	1.74	1.80	1.84	1.90
标准偏差（nmol/mol）		0.69	0.04	0.25	0.25	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
相对标准偏差（%）		3.1	2.3	2.8	2.6	1.8	1.6	1.4	1.2	1.3	1.8	0.9

表 5-19　中浓度空白加标精密度测试（电制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	23.2	2.26	11.4	9.88	1.83	2.09	1.82	1.88	1.99	2.48	2.06
	2	23.5	2.15	11.2	9.51	1.88	2.08	1.85	1.86	1.97	2.47	2.05
	3	24.4	2.06	11.6	9.45	1.88	2.07	1.90	1.92	2.04	2.55	2.08
	4	24.9	1.73	11.3	9.19	1.91	2.25	1.90	2.01	2.10	2.52	2.11
	5	25.8	1.22	10.3	8.96	1.78	2.10	1.85	1.91	2.04	2.38	2.11
	6	23.8	1.95	10.0	8.35	1.69	2.02	1.85	1.95	2.19	2.45	2.07
平均值（nmol/mol）		24.3	1.89	10.9	9.22	1.83	2.10	1.86	1.92	2.06	2.47	2.08
标准偏差（nmol/mol）		0.97	0.38	0.65	0.53	0.08	0.08	0.03	0.06	0.08	0.06	0.03
相对标准偏差（%）		4.0	20.0	6.0	5.7	4.5	3.8	1.8	2.9	4.0	2.4	1.2

表 5-20　高浓度空白加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	77.2	7.50	45.1	49.2	8.14	8.12	8.33	8.39	9.09	7.51	9.56
	2	85.6	7.86	44.1	49.6	8.64	8.15	8.73	8.40	9.34	8.15	9.67
	3	89.4	7.84	44.5	49.3	8.38	8.14	8.55	8.33	9.14	8.17	9.89
	4	90.7	7.81	44.1	49.9	8.72	8.21	8.66	8.42	9.54	8.79	9.85
	5	95.9	7.75	43.9	51.3	8.25	8.34	8.82	8.51	9.41	9.42	10.0
	6	100	7.97	46.5	53.0	9.15	8.61	9.25	8.77	9.49	9.86	9.94
平均值（nmol/mol）		89.9	7.79	44.7	50.4	8.55	8.26	8.72	8.47	9.33	8.65	9.82
标准偏差（nmol/mol）		8.09	0.16	0.99	1.49	0.37	0.19	0.31	0.16	0.18	0.88	0.17
相对标准偏差（%）		9.0	2.0	2.2	2.9	4.3	2.3	3.5	1.9	2.0	10.2	1.8

表 5-21　高浓度空白加标精密度测试（电制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	88.8	9.42	45.69	43.05	8.78	8.57	9.16	8.98	9.96	10.78	9.20
	2	86.1	8.76	44.0	41.5	8.45	8.35	8.93	8.63	9.80	10.60	9.00
	3	88.8	8.63	45.5	42.5	8.53	8.41	9.05	8.83	9.84	10.69	9.05
	4	90.9	8.53	43.9	43.4	8.84	8.38	9.09	8.71	9.77	10.04	9.03
	5	89.6	8.48	43.8	43.0	8.60	8.48	9.33	8.69	10.08	10.00	9.20
	6	89.1	7.53	42.8	40.7	8.23	8.30	8.98	8.51	9.56	10.54	9.03
平均值（nmol/mol）		88.9	8.56	44.3	42.4	8.57	8.41	9.09	8.73	9.83	10.44	9.08
标准偏差（nmol/mol）		1.57	0.61	1.11	1.03	0.22	0.10	0.14	0.17	0.18	0.34	0.09
相对标准偏差（%）		1.8	7.1	2.5	2.4	2.6	1.2	1.6	1.9	1.8	3.2	1.0

表 5-22　环境空气加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	22.5	2.13	8.40	11.3	2.00	1.87	1.97	2.23	2.17	1.88	1.61
	2	22.6	2.08	8.10	11.6	2.00	1.82	2.03	2.21	2.01	1.59	1.78
	3	21.2	2.00	8.49	10.8	1.79	1.76	1.71	1.99	2.03	1.52	1.80
	4	20.0	2.02	7.87	10.2	1.90	1.74	1.91	2.02	2.02	1.68	1.99
	5	20.1	1.84	8.39	9.29	2.09	1.89	2.11	1.63	1.63	1.94	1.90
	6	18.9	1.80	7.29	8.79	2.26	2.17	2.27	2.06	2.06	2.08	1.89
平均值（nmol/mol）		20.9	1.98	8.09	10.3	2.01	1.87	2.00	2.02	1.99	1.78	1.83
标准偏差（nmol/mol）		1.49	0.13	0.46	1.12	0.16	0.16	0.19	0.22	0.19	0.22	0.13
相对标准偏差（%）		7.1	6.7	5.7	10.8	8.1	8.5	9.5	10.7	9.4	12.4	7.3

表 5-23　无组织排放监控点加标精密度测试（液氮制冷）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	93.8	8.63	47.6	50.3	8.71	8.14	8.78	8.38	8.95	8.68	7.76
	2	94.3	8.78	45.6	48.1	8.64	7.95	8.61	7.84	9.27	8.24	7.71
	3	93.4	8.48	45.3	48.3	8.85	7.70	9.53	7.84	9.18	7.65	6.38
	4	94.1	8.64	43.8	46.5	8.34	7.72	8.26	7.72	8.11	7.64	6.41
	5	93.4	8.52	53.9	48.2	8.45	7.79	8.27	7.38	8.19	7.23	6.71
	6	92.1	8.56	52.4	46.5	8.14	7.69	8.13	7.41	9.05	7.16	6.71
平均值（nmol/mol）		93.5	8.60	48.1	48.0	8.52	7.83	8.60	7.76	8.79	7.77	6.95
标准偏差（nmol/mol）		0.81	0.10	4.11	1.40	0.26	0.18	0.52	0.37	0.51	0.59	0.63
相对标准偏差（%）		0.9	1.2	8.6	2.9	3.0	2.3	6.0	4.7	5.8	7.6	9.0

液氮制冷型浓缩仪上分析低浓度空白加标的相对标准偏差在 1.9%～5.9%之间，中浓度空白加标的相对标准偏差在 0.9%～3.1%之间；高浓度空白加标的相对标准偏差在 1.8%～10.2%之间；

环境空气加标的相对标准偏差在 5.7%～12.4%之间；无组织排放监控点空气加标的相对标准偏差在 0.9%～13.9%之间。电制冷型浓缩仪上分析低浓度加标的相对标准偏差在 2.3%～16.0%之间，中浓度加标的相对标准偏差在 1.2%～14.3%之间；高浓度加标的相对标准偏差在 1.0%～7.1%之间，两种前处理设备精密度测试结果略有差别，但均能满足监测需求。

5.8.4 正确度

（1）空白加标样品

配制低浓度（硫化氢摩尔分数为 5 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 nmol/mol）、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 nmol/mol）三种不同浓度水平的空白加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件进行 6 次平行测定，计算不同浓度样品的的平均值、加标回收率。

（2）环境空气加标样品

用 6 L 采样罐采集 2 个环境空气样品（记录环境温度和相对湿度），1 罐直接进行测定，即为环境空气本底浓度。向另一罐环境样品中添加标准使用气，制备加标浓度为 2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol）的环境空气加标样品，进样体积 400 ml，按照本标准实验条件进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值、加标回收率。

（3）无组织排放监控点空气加标样品

用 6 L 采样罐采集 2 个无组织排放监控点空气样品（记录环境温度和相对湿度），1 罐直接进行测定，即为无组织排放监控点空气本底浓度。若实际样品有检出，选择加标浓度为样品检出浓度的 0.5～3 倍，若实际样品无检出，制备加标浓度为 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8 nmol/mol）的无组织排放监控点空气加标样品。进样体积 400 ml，按照本标准实验条件进行 6 次平行测定，计算 6 次平行测定的平均值、加标回收率。

液氮制冷和电制冷加标回收率测试结果如下：

表 5-24 空白加标回收率测试结果（液氮制冷）

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品浓度	加标浓度	加标回收率	样品浓度	加标浓度	加标回收率	样品浓度	加标浓度	加标回收率
	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）
硫化氢	0	5	92.2	0	20	109	0	80	96.5
	0	5	89.5	0	20	109	0	80	107
	0	5	92.0	0	20	110	0	80	112
	0	5	90.1	0	20	114	0	80	113
	0	5	97.5	0	20	116	0	80	120
	0	5	99.5	0	20	116	0	80	126

羰基硫	0	0.5	128	0	20	85.0	0	80	93.8
	0	0.5	119	0	2	85.2	0	8	98.2
	0	0.5	119	0	2	85.7	0	8	98.0
	0	0.5	124	0	2	89.6	0	8	97.6
	0	0.5	134	0	2	88.6	0	8	96.9
	0	0.5	132	0	2	88.2	0	8	100
甲硫醇	0	2.5	77.7	0	2	87.1	0	8	113
	0	2.5	76.7	0	2	91.9	0	8	110
	0	2.5	76.1	0	10	89.0	0	40	111
	0	2.5	77.0	0	10	92.5	0	40	110
	0	2.5	73.5	0	10	92.3	0	40	110
	0	2.5	76.6	0	10	93.8	0	40	116
乙硫醇	0	2.5	43.9	0	10	91.7	0	40	123
	0	2.5	46.0	0	10	94.2	0	40	124
	0	2.5	45.2	0	10	94.4	0	40	123
	0	2.5	50.0	0	10	95.2	0	40	125
	0	2.5	49.2	0	10	95.4	0	40	128
	0	2.5	47.5	0	10	99.3	0	40	132
甲硫醚	0	0.5	120	0	10	88.4	0	40	102
	0	0.5	119	0	10	87.4	0	40	108
	0	0.5	117	0	10	86.9	0	40	105
	0	0.5	122	0	10	89.1	0	40	109
	0	0.5	112	0	2	90.6	0	8	103
	0	0.5	126	0	2	86.1	0	8	114
二硫化碳	0	0.5	117	0	2	88.9	0	8	102
	0	0.5	112	0	2	87.2	0	8	102
	0	0.5	114	0	2	86.0	0	8	102
	0	0.5	119	0	2	86.8	0	8	103
	0	0.5	115	0	2	89.0	0	8	104
	0	0.5	113	0	2	89.5	0	8	108
甲乙硫醚	0	0.5	109	0	2	89.9	0	8	104
	0	0.5	117	0	2	90.6	0	8	109
	0	0.5	106	0	2	88.3	0	8	107
	0	0.5	114	0	2	91.7	0	8	108
	0	0.5	117	0	2	91.2	0	8	110
	0	0.5	112	0	2	91.5	0	8	116
噻吩	0	0.5	117	0	2	87.7	0	8	105
	0	0.5	116	0	2	85.2	0	8	105
	0	0.5	117	0	2	87.3	0	8	104
	0	0.5	130	0	2	87.2	0	8	105
	0	0.5	122	0	2	88.2	0	8	106
	0	0.5	116	0	2	86.9	0	8	110
乙硫醚	0	0.5	109	0	2	89.3	0	8	114
	0	0.5	105	0	2	91.8	0	8	117
	0	0.5	110	0	2	88.9	0	8	114
	0	0.5	113	0	2	90.3	0	8	119
	0	0.5	114	0	2	89.7	0	8	118
	0	0.5	109	0	2	91.4	0	8	119
二甲二硫	0	0.5	101	0	2	91.8	0	8	93.8
	0	0.5	104	0	2	91.1	0	8	102
	0	0.5	99.2	0	2	89.6	0	8	102
	0	0.5	99.4	0	2	91.6	0	8	110
	0	0.5	100	0	2	93.3	0	8	118
	0	0.5	87.2	0	2	94.1	0	8	123
苯乙烯	0	0.5	93.8	0	2	94.5	0	8	119
	0	0.5	92.5	0	2	93.7	0	8	121
	0	0.5	98.3	0	2	95.2	0	8	124
	0	0.5	93.3	0	2	95.5	0	8	123
	0	0.5	95.0	0	2	95.7	0	8	125
	0	0.5	95.8	0	2	96.1	0	8	124

表 5-25　空白加标回收率测试结果（电制冷）

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率	样品浓度	加标样品浓度	加标回收率
	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）
硫化氢	0	5	92.4	0	20	116	0	80	111
	0	5	96.9	0	20	118	0	80	108
	0	5	105	0	20	122	0	80	111
	0	5	91.9	0	20	124	0	80	114
	0	5	95.7	0	20	129	0	80	112
	0	5	96.9	0	20	119	0	80	111
羰基硫	0	0.5	103	0	20	113	0	80	118
	0	0.5	94.3	0	2	108	0	8	110
	0	0.5	98.6	0	2	103	0	8	108
	0	0.5	98.5	0	2	86.4	0	8	107
	0	0.5	100	0	2	70.9	0	8	106
	0	0.5	89.7	0	2	87.4	0	8	94.1
甲硫醇	0	2.5	92.2	0	2	114	0	8	114
	0	2.5	84.0	0	2	112	0	8	110
	0	2.5	89.7	0	10	116	0	40	114
	0	2.5	84.8	0	10	113	0	40	110
	0	2.5	84.1	0	10	103	0	40	109
	0	2.5	84.0	0	10	100	0	40	107
乙硫醇	0	2.5	63.6	0	10	98.8	0	40	108
	0	2.5	63.4	0	10	95.1	0	40	104
	0	2.5	64.7	0	10	94.5	0	40	106
	0	2.5	62.2	0	10	91.9	0	40	108
	0	2.5	66.5	0	10	89.6	0	40	108
	0	2.5	63.8	0	10	83.5	0	40	102
甲硫醚	0	0.5	97.3	0	10	91.7	0	40	110
	0	0.5	98.0	0	10	94.0	0	40	106
	0	0.5	88.5	0	10	94.2	0	40	107
	0	0.5	73.7	0	10	95.5	0	40	110
	0	0.5	105	0	2	88.8	0	8	107
	0	0.5	69.9	0	2	84.5	0	8	103
二硫化碳	0	0.5	104	0	2	104	0	8	107
	0	0.5	104	0	2	104	0	8	104
	0	0.5	95.0	0	2	103	0	8	105
	0	0.5	107	0	2	113	0	8	105
	0	0.5	103	0	2	105	0	8	106
	0	0.5	86.7	0	2	101	0	8	104
甲乙硫醚	0	0.5	104	0	2	90.8	0	8	115
	0	0.5	91.5	0	2	92.4	0	8	112
	0	0.5	102	0	2	95.1	0	8	113
	0	0.5	81.6	0	2	95.2	0	8	114
	0	0.5	94.5	0	2	92.7	0	8	117
	0	0.5	80.2	0	2	92.6	0	8	112
噻吩	0	0.5	97.8	0	2	93.8	0	8	112
	0	0.5	83.1	0	2	92.9	0	8	108
	0	0.5	118	0	2	96.2	0	8	110
	0	0.5	107	0	2	101	0	8	109
	0	0.5	91.1	0	2	95.5	0	8	109
	0	0.5	93.8	0	2	97.5	0	8	106
乙硫醚	0	0.5	113	0	2	99.4	0	8	124
	0	0.5	117	0	2	98.7	0	8	122
	0	0.5	103	0	2	102	0	8	123
	0	0.5	101	0	2	105	0	8	122
	0	0.5	110	0	2	102	0	8	126
	0	0.5	97.0	0	2	110	0	8	120

二甲二硫	0	0.5	106	0	2	124	0	8	122
	0	0.5	113	0	2	123	0	8	119
	0	0.5	111	0	2	127	0	8	120
	0	0.5	113	0	2	126	0	8	112
	0	0.5	109	0	2	119	0	8	112
	0	0.5	109	0	2	122	0	8	119
苯乙烯	0	0.5	94.8	0	2	103	0	8	115
	0	0.5	97.2	0	2	103	0	8	113
	0	0.5	115	0	2	104	0	8	113
	0	0.5	98.6	0	2	106	0	8	113
	0	0.5	100	0	2	105	0	8	115
	0	0.5	92.5	0	2	103	0	8	113

表 5-26　实际样品加标回收率测试数据（液氮制冷）

化合物	环境空气加标			无组织排放监控点空气加标		
	样品浓度（nmol/mol）	加标样品浓度（nmol/mol）	加标回收率（%）	样品浓度（nmol/mol）	加标样品浓度（nmol/mol）	加标回收率（%）
硫化氢	0.7	20	109	0	80	117
		20	110		80	118
		20	103		80	117
		20	96.6		80	118
		20	97.3		80	117
		20	91.4		80	115
羰基硫	0.30	20	91.2	0.54	80	101
		2	88.9		8	103
		2	84.9		8	99.3
		2	85.9		8	101
		2	76.8		8	100
		2	74.5		8	100
甲硫醇	0	2	84.0	0	8	119
		2	81.0		8	114
		10	84.9		40	113
		10	78.7		40	109
		10	83.9		40	135
		10	72.9		40	131
乙硫醇	0	10	113	0	40	126
		10	116		40	120
		10	108		40	121
		10	102		40	116
		10	92.9		40	120
		10	87.9		40	116
甲硫醚	0	10	100	0.20	40	106
		10	100		40	106
		10	89.3		40	108
		10	94.9		40	102
		2	104		8	103
		2	113		8	99.3
二硫化碳	0.10	2	88.4	0.10	8	100
		2	86.1		8	98.1
		2	82.9		8	94.9
		2	81.9		8	95.3
		2	89.6		8	96.1
		2	104		8	94.8
甲乙硫醚	0	2	98.3	0	8	110
		2	102		8	108
		2	85.3		8	119
		2	95.5		8	103
		2	105		8	103
		2	114		8	102

噻吩	0.09	2	107	0	8	105
		2	106		8	98.0
		2	94.8		8	98.0
		2	96.2		8	96.5
		2	77.0		8	92.3
		2	98.4		8	92.6
乙硫醚	0.18	2	99.8	0	8	112
		2	91.9		8	116
		2	92.7		8	115
		2	92.1		8	101
		2	72.4		8	102
		2	93.9		8	113
二甲二硫	0	2	94.1	1.05	8	95.4
		2	79.6		8	89.9
		2	75.9		8	82.6
		2	83.9		8	82.4
		2	97.0		8	77.3
		2	104		8	76.5
苯乙烯	0.09	2	76.0	0.05	8	96.4
		2	84.6		8	95.8
		2	85.8		8	79.2
		2	95.3		8	79.6
		2	90.8		8	83.3
		2	90.1		8	83.2

液氮制冷型浓缩仪上分析低浓度空白加标回收率为 43.9%～134%，中浓度空白加标回收率为 85.0%～116%；高浓度空白加标回收率为 93.8%～132%；环境空气加标回收率为 72.4%～116%；无组织排放监控点空气加标回收率为 76.5%～135%。电制冷型浓缩仪上分析低浓度加标的回收率为 62.2%～118%，中浓度加标的回收率为 70.9%～129%；高浓度加标的回收率为 94.1%～126%。乙硫醇由于活性高，极易吸附转化，低浓度时，回收率较低，为 45.2%～66.5%。其余目标组分加标回收率均在 70%以上，准确度较高。

综上所述，使用两种不同原理的浓缩仪，当取样体积为 400 ml 时，在 Scan 扫描模式下，测定的方法检出限、精密度和正确度等方面，性能指标均良好，可满足实验室监测需求。

5.8.5 国产预浓缩方法性能研究

标准编制组在验证过程中对国产大气预浓缩前处理设备进行了实验室内的验证。选取了四川晟睿恒科学仪器有限公司的国产品牌大气预浓缩仪，按照验证方案 7.1.2，开展了方法验证，具体验证信息及结果如下。

表 5-27 国产大气预浓缩仪信息

仪器名称	仪器品牌	规格型号
气体稀释仪	四川晟睿恒科学仪器有限公司	Trace Gas Dilution-SP
预浓缩仪	四川晟睿恒科学仪器有限公司	CED-S-2020
气相色谱质谱仪	岛津	GC-MS-QP2020NX

表 5-28　方法的检出限和测定下限（国产设备）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	2.19	0.24	1.00	0.93	0.22	0.26	0.25	0.24	0.24	0.27	0.20
	2	2.33	0.24	1.06	1.03	0.23	0.25	0.24	0.24	0.21	0.26	0.22
	3	2.45	0.25	1.09	1.02	0.23	0.26	0.24	0.25	0.23	0.25	0.23
	4	2.20	0.23	0.97	0.95	0.22	0.24	0.22	0.23	0.25	0.23	0.23
	5	2.40	0.24	1.03	1.03	0.23	0.25	0.24	0.24	0.23	0.25	0.24
	6	2.46	0.25	1.04	1.02	0.23	0.24	0.24	0.24	0.23	0.24	0.22
	7	2.51	0.25	1.03	1.00	0.23	0.25	0.24	0.23	0.23	0.25	0.21
平均值（nmol/mol）		2.36	0.24	1.03	1.00	0.23	0.25	0.24	0.24	0.23	0.25	0.22
标准偏差（nmol/mol）		0.13	0.01	0.04	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
检出限（nmol/mol）		0.40	0.03	0.12	0.13	0.01	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.04
测定下限（nmol/mol）		1.60	0.12	0.50	0.52	0.06	0.14	0.11	0.10	0.12	0.17	0.17
检出限（μg/m³）		0.7	0.09	0.3	0.4	0.04	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3
测定下限（μg/m³）		2.8	0.4	1.2	1.6	0.2	0.8	0.4	0.4	0.8	0.8	1.2

由表 5-28 中可以看出，进样量为 400 ml 时，使用国产预浓缩仪得到 11 种化合物的检出限在 0.04 μg/m³～0.7 μg/m³ 之间，但均可以满足恶臭污染物控制的标准要求。

表 5-29　低浓度空白加标精密度测试（国产设备）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	3.40	0.36	1.99	2.23	0.52	0.50	0.52	0.55	0.50	0.54	0.48
	2	3.16	0.33	1.66	1.90	0.43	0.42	0.42	0.42	0.41	0.42	0.35
	3	3.19	0.31	1.92	2.07	0.46	0.45	0.48	0.48	0.43	0.47	0.40
	4	3.13	0.29	1.99	2.19	0.46	0.47	0.49	0.48	0.45	0.47	0.43
	5	3.19	0.29	2.03	2.04	0.45	0.46	0.47	0.47	0.43	0.47	0.44
	6	3.19	0.33	2.01	2.14	0.46	0.47	0.48	0.47	0.45	0.48	0.43
平均值（nmol/mol）		3.21	0.32	1.93	2.10	0.47	0.46	0.47	0.48	0.44	0.47	0.42
标准偏差（nmol/mol）		0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
相对标准偏差（%）		3.0	8.4	7.2	5.7	6.6	6.1	6.8	8.6	6.4	8.1	10.7

表 5-30　中浓度空白加标精密度测试（国产设备）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	13.0	1.47	6.84	7.22	1.60	2.02	1.99	1.97	1.66	1.99	1.89
	2	12.5	1.61	6.76	6.83	1.65	1.92	1.92	1.87	1.58	1.92	1.94
	3	12.8	1.75	6.91	6.96	1.77	1.94	1.89	1.91	1.69	1.96	1.93
	4	12.6	1.75	7.15	7.04	1.73	1.95	1.95	1.89	1.61	2.04	1.89
	5	12.7	1.76	6.58	6.92	1.54	1.93	1.87	1.89	1.56	1.91	2.00
	6	12.5	1.74	7.13	7.14	1.42	2.02	1.94	2.01	1.69	2.25	2.08

平均值（nmol/mol）	12.7	1.68	6.90	7.02	1.62	1.96	1.93	1.92	1.63	2.01	1.96
标准偏差（nmol/mol）	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
相对标准偏差（%）	1.6	7.0	3.2	2.1	7.8	2.3	2.3	2.8	3.4	6.2	3.8

表 5-31　高浓度空白加标精密度测试（国产设备）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	71.3	7.63	35.7	39.0	8.14	7.97	7.30	7.93	7.94	8.09	7.63
	2	66.8	7.98	36.3	38.6	7.63	7.39	7.70	7.37	7.32	7.71	7.31
	3	70.1	7.89	39.1	40.7	7.90	7.68	7.95	7.45	7.91	7.79	7.90
	4	68.8	8.18	37.7	39.9	7.59	7.61	7.94	7.74	8.21	7.53	7.89
	5	70.0	7.93	39.2	40.8	7.69	7.74	7.94	7.44	8.33	7.83	7.96
	6	71.1	8.01	39.7	41.3	7.53	7.52	8.06	7.75	8.06	7.82	7.87
平均值（nmol/mol）		69.7	7.94	37.9	40.0	7.75	7.65	7.82	7.61	7.96	7.79	7.76
标准偏差（nmol/mol）		1.7	0.2	1.6	1.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.4	0.2	0.2
相对标准偏差（%）		2.4	2.3	4.3	2.7	3.0	2.6	3.6	2.9	4.4	2.3	3.2

表 5-32　环境空气加标精密度测试（国产设备）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	0.00	1.18	3.71	3.25	1.26	1.99	1.84	1.87	2.00	1.98	1.97
	2	0.00	1.38	4.20	3.95	1.16	2.11	1.09	1.71	1.98	1.89	2.06
	3	0.00	1.34	4.19	3.88	1.21	2.08	1.77	1.81	1.98	1.96	2.03
	4	0.00	1.18	3.99	3.73	1.28	2.06	1.86	1.77	1.99	1.91	2.02
	5	0.00	1.13	3.63	3.36	1.11	2.05	1.85	1.83	1.99	1.93	1.92
	6	0.00	0.96	3.92	3.81	1.22	2.06	1.76	1.74	1.95	1.85	2.01
平均值（nmol/mol）		0.00	1.19	3.94	3.66	1.21	2.06	1.69	1.79	1.98	1.92	2.00
标准偏差（nmol/mol）		0.0	0.2	0.2	0.3	0.1	0.0	0.3	0.1	0.0	0.0	0.1
相对标准偏差（%）		/	12.7	6.0	7.9	5.3	2.0	17.6	3.3	0.8	2.5	2.5

表 5-33 无组织排放监控点空气加标精密度测试（国产设备）

平行样编号		硫化氢	羰基硫	甲硫醇	乙硫醇	甲硫醚	二硫化碳	甲乙硫醚	噻吩	乙硫醚	二甲二硫	苯乙烯
测定结果（nmol/mol）	1	4.16	13.7	10.2	6.01	7.51	6.57	5.75	6.43	6.96	7.56	0.47
	2	4.29	14.6	10.4	6.12	7.36	6.53	6.05	6.44	6.91	7.47	0.46
	3	4.24	13.0	9.53	6.04	7.59	6.21	5.64	6.56	7.15	7.70	0.49
	4	4.32	13.8	12.0	6.69	7.34	6.35	5.64	6.64	7.37	8.08	0.47
	5	4.26	14.3	10.3	6.08	7.21	6.51	6.03	6.43	6.84	7.42	0.47
	6	4.08	12.3	9.07	5.82	7.49	6.00	5.46	6.34	6.86	7.41	0.48
平均值（nmol/mol）		0.00	4.22	13.6	10.3	6.13	7.42	6.36	5.76	6.47	7.02	7.61
标准偏差		0.00	0.09	0.83	1.00	0.30	0.14	0.22	0.23	0.11	0.21	0.26

（nmol/mol）											
相对标准偏差（%）	/	2.1	6.1	9.8	4.8	1.9	3.5	4.1	1.7	2.9	3.4

国产浓缩仪上分析低浓度空白加标的相对标准偏差在 3.0%～10.7%之间，中浓度空白加标的相对标准偏差在 1.6%～7.8%之间；高浓度空白加标的相对标准偏差在 2.3%～4.4%之间；环境空气加标的相对标准偏差在 0.8%～17.6%之间；无组织排放监控点空气加标的相对标准偏差在 1.7%～9.8%之间，精密度良好。

表 5-34　空白加标回收率测试结果（国产设备）

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品浓度	加标浓度	加标回收率	样品浓度	加标浓度	加标回收率	样品浓度	加标浓度	加标回收率
	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）
硫化氢	0	5	68.0	0	20	65.1	0	80	89.2
	0	5	63.2	0	20	62.6	0	80	83.4
	0	5	63.8	0	20	64.0	0	80	87.6
	0	5	62.6	0	20	63.0	0	80	86.0
	0	5	63.7	0	20	63.5	0	80	87.5
	0	5	63.9	0	20	62.3	0	80	88.9
羰基硫	0	0.5	72.2	0	20	73.5	0	80	95.4
	0	0.5	66.9	0	2	80.6	0	8	99.7
	0	0.5	61.1	0	2	87.4	0	8	98.7
	0	0.5	59.0	0	2	87.7	0	8	102
	0	0.5	58.4	0	2	88.2	0	8	99.1
	0	0.5	65.7	0	2	87.1	0	8	89.3
甲硫醇	0	2.5	79.6	0	2	68.4	0	8	90.8
	0	2.5	66.5	0	2	67.6	0	8	97.7
	0	2.5	76.7	0	10	69.1	0	40	94.2
	0	2.5	79.6	0	10	71.5	0	40	97.9
	0	2.5	81.2	0	10	65.8	0	40	99.2
	0	2.5	80.5	0	10	71.3	0	40	97.4
乙硫醇	0	2.5	89.3	0	10	72.2	0	40	96.5
	0	2.5	76.1	0	10	68.3	0	40	102
	0	2.5	82.9	0	10	69.6	0	40	100
	0	2.5	87.5	0	10	70.4	0	40	102
	0	2.5	81.5	0	10	69.2	0	40	103
	0	2.5	85.8	0	10	71.4	0	40	102
甲硫醚	0	0.5	105	0	10	79.9	0	40	95.4
	0	0.5	86.8	0	10	82.5	0	40	98.7
	0	0.5	93.0	0	10	88.6	0	40	94.9
	0	0.5	92.3	0	10	86.5	0	40	96.1
	0	0.5	89.4	0	2	77.2	0	8	94.2
	0	0.5	92.4	0	2	71.2	0	8	100
二硫化碳	0	0.5	100	0	2	101	0	8	92.3
	0	0.5	83.0	0	2	96.1	0	8	96.0
	0	0.5	90.7	0	2	97.1	0	8	95.2
	0	0.5	93.1	0	2	97.3	0	8	96.7
	0	0.5	91.3	0	2	96.4	0	8	94.0
	0	0.5	93.0	0	2	101	0	8	91.3
甲乙硫醚	0	0.5	103	0	2	99.6	0	8	96.3
	0	0.5	83.2	0	2	96.1	0	8	99.4
	0	0.5	95.4	0	2	94.4	0	8	99.3
	0	0.5	97.0	0	2	97.6	0	8	99.3
	0	0.5	94.1	0	2	93.6	0	8	101
	0	0.5	95.3	0	2	97.2	0	8	99.2
噻	0	0.5	111	0	2	98.3	0	8	92.1

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	样品浓度	加标浓度	加标回收率	样品浓度	加标浓度	加标回收率	样品浓度	加标浓度	加标回收率
	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）	（nmol/mol）	（nmol/mol）	（%）
吩	0	0.5	84.8	0	2	93.5	0	8	93.1
	0	0.5	95.3	0	2	95.6	0	8	96.7
	0	0.5	97.0	0	2	94.6	0	8	93.0
	0	0.5	93.9	0	2	94.4	0	8	96.9
	0	0.5	95.0	0	2	101	0	8	104
乙硫醚	0	0.5	99.3	0	2	82.9	0	8	101
	0	0.5	82.7	0	2	78.8	0	8	99.2
	0	0.5	85.8	0	2	84.4	0	8	91.5
	0	0.5	89.1	0	2	80.6	0	8	98.9
	0	0.5	86.6	0	2	78.0	0	8	103
	0	0.5	90.1	0	2	84.4	0	8	104
二甲二硫	0	0.5	107	0	2	99.7	0	8	101
	0	0.5	83.3	0	2	95.8	0	8	101
	0	0.5	94.2	0	2	98.2	0	8	96.4
	0	0.5	93.4	0	2	102	0	8	97.3
	0	0.5	94.8	0	2	95.4	0	8	94.1
	0	0.5	95.5	0	2	112	0	8	97.8
苯乙烯	0	0.5	96.9	0	2	94.4	0	8	95.4
	0	0.5	69.7	0	2	97.0	0	8	91.4
	0	0.5	80.6	0	2	96.7	0	8	98.8
	0	0.5	86.0	0	2	94.7	0	8	98.7
	0	0.5	88.8	0	2	100	0	8	99.5
	0	0.5	86.5	0	2	104	0	8	98.3

表 5-35　实际样品加标回收率测试结果（国产设备）

化合物	环境空气加标			无组织排放监控点空气加标		
	样品浓度（nmol/mol）	加标样品浓度（nmol/mol）	加标回收率（%）	样品浓度（nmol/mol）	加标样品浓度（nmol/mol）	加标回收率（%）
硫化氢	0.7	20	0	0	80	0
		20	0		80	0
		20	0		80	0
		20	0		80	0
		20	0		80	0
		20	0		80	0
羰基硫	0.30	20	58.9	0.54	80	52.0
		2	69.0		8	53.6
		2	66.8		8	52.9
		2	59.2		8	54.0
		2	56.3		8	53.3
		2	48.0		8	51.0
甲硫醇	0	2	37.1	0	8	34.3
		2	42.0		8	36.4
		10	41.9		40	32.4
		10	39.9		40	34.4
		10	36.3		40	35.8
		10	39.2		40	30.8
乙硫醇	0	10	32.5	0	40	25.6
		10	39.5		40	26.1
		10	38.8		40	23.8
		10	37.3		40	30.0
		10	33.6		40	25.6
		10	38.1		40	22.7
甲硫醚	0	10	63.1	0.20	40	75.2

		10	58.2		40	76.5
		10	60.7		40	75.6
		10	64.0		40	83.6
		2	55.3		8	76.0
		2	61.1		8	72.7
二硫化碳	0.10	2	99.4	0.10	8	93.9
		2	106		8	92.0
		2	104		8	94.8
		2	103		8	91.8
		2	102		8	90.1
		2	103		8	93.6
甲乙硫醚	0	2	91.9	0	8	82.1
		2	54.6		8	81.7
		2	88.3		8	77.6
		2	92.9		8	79.3
		2	92.5		8	81.4
		2	88.1		8	75.0
噻吩	0.09	2	93.5	0	8	71.9
		2	85.6		8	75.6
		2	90.6		8	70.6
		2	88.4		8	70.5
		2	91.5		8	75.4
		2	86.9		8	68.3
乙硫醚	0.18	2	100	0	8	80.3
		2	98.9		8	80.4
		2	98.9		8	82.0
		2	99.6		8	83.0
		2	99.5		8	80.3
		2	97.7		8	79.3
二甲二硫	0	2	99.0	1.05	8	87.0
		2	94.3		8	86.3
		2	97.9		8	89.4
		2	95.4		8	92.1
		2	96.4		8	85.6
		2	92.4		8	85.8
苯乙烯	0.09	2	98.5	0.05	8	94.5
		2	103		8	93.3
		2	101		8	96.2
		2	101		8	101
		2	95.9		8	92.8
		2	100		8	92.6

由表 5-35 所示，国产预浓缩仪低浓度空白加标回收率为 58.4%～111%，中浓度空白加标回收率为 62.3%～112%，高浓度空白加标回收率为 83.4%～104%，硫化氢、甲硫醇和乙硫醇三种活性较高的化合物回收率较低。环境空气加标回收率为 0%～106%；无组织排放监控点空气加标回收率为 0%～93.6%。实际样品加标回收试验中，硫化氢均未检出，甲硫醇和乙硫醇加标回收率 22.7%～42.5%，羰基硫和甲硫醚的加标回收率为 48.0%～69.0%。该设备对于活性较高、易吸附的化合物，回收率较低。

5.9 质量保证与质量控制

综合方法实验研究和方法性能指标研究结果，梳理质量保证与质量控制要求如下：

5.9.1 样品采集的质量保证和质量控制

（1）采样罐清洁度检验

每清洗 10 个或每批次（少于 10 个）采样罐，应至少抽取 1 个检查清洁度。充入氮气（5.3.9）

后，采样罐（5.4.1）中目标化合物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。

（2）采样罐气密性检查

每个采样罐（5.4.1）每 1a 必须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（5.3.9）充入采样罐，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 Pa 以下，关闭阀门静置 24 h，罐内气压变化应≤0.69 kPa。

（3）采样罐惰性化检查

每个采样罐（5.4.1）每 3a 至少进行一次罐惰性化检查。

使用气体稀释装置（5.4.3）将标准气体（5.3.1）用氮气（5.3.9）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，其余目标物摩尔分数为 5 nmol/mol，加压约 85 kPa。静置平衡后测定采样罐内目标物浓度，各目标物回收率应在 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±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。

（4）流量控制器的校准

每次恒定流量采样前，应使用校准流量计（5.4.10）对流量控制计（5.4.9）进行流量校准。

5.9.2 空白

（1）实验室空白

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

（2）运输空白

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

5.9.3 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。

5.9.4 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），目标物相对响应因子的相对标准偏差（*RSD*）应≤30%或线性相关系数≥0.990，否则应重新绘制校准曲线。

5.9.5 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±30%以内。

5.9.6 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），目标物测定结果与标准值间的相对误差应在±30%以内，否则，应重新建立校准曲线。

5.10 实际样品测定

为考察方法适用性，使用全部惰性化处理的采样罐采集各城市环境空气样品及各行业无组织排放监控点空气样品，结果如表 5-36 和表 5-37 所示。

表 5-36 各城市环境空气中 11 种恶臭污染物的浓度（nmol/mol）

城市	北京	天津	上海	广州	南京	青岛
温度（℃）	26	25	25	26	25	20
相对湿度（%）	31	35	57	55	55	36
硫化氢	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.49	N.D.
羰基硫	0.48	N.D.	0.20	0.53	0.22	0.60
甲硫醇	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.95	N.D.
乙硫醇	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.66	N.D.
甲硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
二硫化碳	N.D.	N.D.	0.15	0.26	N.D.	N.D.
甲乙硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
噻吩	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
乙硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
二甲二硫	N.D.	N.D.	N.D.	0.13	N.D.	N.D.
苯乙烯	0.13	N.D.	N.D.	1.12	0.27	N.D.

注：N.D.未检出

表 5-37 重点行业无组织排放监控点空气中 11 种恶臭污染物的浓度（nmol/mol）

行业	初沉池	曝气沉砂池	垃圾填埋场
温度（℃）	35	24	25
相对湿度（%）	28	36	45
硫化氢	51.7	N.D.	N.D.
羰基硫	0.99	1.40	2.06
甲硫醇	2.17	N.D.	N.D.
乙硫醇	N.D.	N.D.	N.D.
甲硫醚	N.D.	0.68	0.52

二硫化碳	0.04	0.69	0.65
甲乙硫醚	N.D.	N.D.	N.D.
噻吩	0.15	N.D.	N.D.
乙硫醚	1.69	N.D.	N.D.
二甲二硫	0.10	0.17	0.13
苯乙烯	0.07	0.26	0.80

使用该方法对不同温湿度条件下环境空气中的目标物进行测定，不同城市检出组分不同，浓度范围为 0～1.49 nmol/mol，与城市污染物排放特征不同有关。选择污水处理厂一级处理单初沉池、曝气沉砂池、垃圾填埋场等行业无组织排放监控点空气进行测定，初沉池硫化氢、甲硫醇和乙硫醚检出浓度较高，分别为 51.7 nmol/mol、2.17 nmol/mol 和 1.69 nmol/mol；曝气沉砂池和垃圾填埋场羰基硫浓度较高，分别为 1.69 nmol/mol 和 2.06 nmol/mol。其中，本次监测中仅污水处理厂初沉池无组织排放监控点空气中硫化氢超出《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-1993）排放限值。本方法具有较低的检出限及较强的复杂基质抗干扰能力，可以较好地满足空气中恶臭污染物的控制需求。

另外使用该方法对垃圾焚烧厂无组织排放监控点空气进行了测定，次级发酵车间及后腐熟车间周界比厂区、物料大厅周界检出浓度高，次级发酵车间周界羰基硫浓度为 0.24 nmol/mol、甲硫醇浓度为 1.37 nmol/mol、甲硫醚浓度为 1.50 nmol/mol、二硫化碳浓度为 0.19 nmol/mol 和二甲二硫浓度为.039 nmol/mol。

表 5-38 垃圾焚烧厂无组织排放监控点空气中 11 种恶臭污染物的浓度（nmol/mol）

采样点位	厂区	物料大厅	次级发酵	后腐熟车间
硫化氢	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
羰基硫	N.D.	N.D.	0.24	N.D.
甲硫醇	N.D.	N.D.	1.37	N.D.
乙硫醇	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
甲硫醚	0.02	N.D.	1.50	1.32
二硫化碳	N.D.	N.D.	0.19	N.D.
甲乙硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
噻吩	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
乙硫醚	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
二甲二硫	N.D.	N.D.	0.39	0.17
苯乙烯	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

5.11 方法比对

本标准方法的适用范围是环境空气和无组织排放监控点空气。为考察该标准方法与现行标准方法的等效性，选择《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）和《环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱质谱法》（HJ

759-2023）分别进行环境空气和无组织排放监控点空气中各目标物的方法比对。各标准方法参数及比对方案分别见表 5-39 和表 5-40。

表 5-39 各标准方法参数汇总

项目	本标准	GB/T 14678-93	HJ 759-2023
目标组分	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、苯乙烯	硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫	二甲二硫醚和二硫化碳、苯乙烯
适用范围	环境空气和无组织废气	环境空气、无组织废气、有组织废气	环境空气、无组织废气
方法检出限	0.2 μg/m～3.1 μg/m^3	0.2 μg/m^3～1.0 μg/m^3	3 种目标物的检出限（SCAN 模式）为 0.5 μg/m^3～1.0 μg/m^3
方法原理	用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气和无组织排放监控点空气样品，经过冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。	用经真空处理的采样瓶采集无组织排放源恶臭气体或环境空气样品，硫化物浓度	用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品，经冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。
采样方法	采样罐	采样瓶/采样罐	采样罐
分析方法	GC-MS	GC-FPD	GC-MS

表 5-40 比对方案

项目	本方法与 GB/T 14678-93	本方法与 HJ 759-2023
环境空气	用 6 L 采样罐采集环境空气，用稀释配气仪进行加标，加标浓度为 50 nmol/mol，静置 40 min 后，分别用本方法和 GB/T 14678 方法进行测定，每种方法平行测定 7 次，进样体积为 50 ml。	用 6 L 采样罐采集环境空气，用稀释配气仪进行加标，加标浓度为 50 nmol/mol，静置 40 min 后，分别用本方法和 HJ 759-2023 方法进行测定，每种方法平行测定 7 次，进样体积为 50 ml。
无组织排放监控点空气	用 6 L 采样罐采集北京某垃圾填埋场无组织排放监控点空气，用稀释配气仪进行加标，加标浓度为 50 nmol/mol，静置 40 min 后，分别用本方法和 GB/T 14678-93 方法进行测定，每种方法平行测定 7 次，进样体积为 50 ml。	用 6 L 采样罐采集北京某垃圾填埋场无组织排放监控点空气，用稀释配气仪进行加标，加标浓度为 50 nmol/mol，静置 40 min 后，分别用本方法和 HJ 759-2023 方法进行测定，每种方法平行测定 7 次，进样体积为 50 ml。

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）[55]附录 B 方法比对中测定结果显著性差异检验的方法，计算不同方法、不同适用范围各目标化合物 7 次配对差异的算术平均值 $\overline{d}$ ，及配对差值的标准差 S_d 和检验统计量 t，测定结果及计算结果见表 5-40～表 5-43。

表 5-41 本方法与 GB/T 14678-93 测定环境空气加标样品比对结果

化合物	样本数量	本方法	GB/T 14678-93	配对差值（d）	$\bar{d}$	S_d	t
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）				
硫化氢	1	4.52	4.38	0.13	-0.19	0.22	2.23
	2	4.58	4.47	0.11			
	3	4.25	4.44	-0.19			
	4	4.18	4.45	-0.27			
	5	4.08	4.46	-0.38			
	6	3.97	4.39	-0.42			
	7	3.95	4.25	-0.30			
羰基硫	1	2.58	3.15	-0.57	0.27	0.38	1.92
	2	3.09	2.65	0.43			
	3	2.98	2.53	0.45			
	4	3.02	2.57	0.45			
	5	2.90	2.61	0.29			
	6	2.99	2.57	0.43			
	7	2.98	2.55	0.44			
甲硫醇	1	4.83	4.34	0.48	-0.07	0.33	0.59
	2	4.70	4.52	0.18			
	3	4.65	4.63	0.03			
	4	4.27	4.62	-0.35			
	5	4.28	4.66	-0.38			
	6	4.48	4.57	-0.09			
	7	4.10	4.48	-0.39			
乙硫醇	1	3.76	3.98	-0.23	-0.44	0.74	1.58
	2	3.66	4.19	-0.53			
	3	3.28	4.01	-0.73			
	4	3.24	4.02	-0.77			
	5	3.07	4.01	-0.95			
	6	2.93	3.97	-1.04			
	7	3.91	2.78	1.13			
甲硫醚	1	6.25	5.15	1.10	0.63	0.74	2.25
	2	5.99	5.23	0.76			
	3	5.93	4.96	0.97			
	4	5.91	4.98	0.93			
	5	5.67	5.07	0.60			
	6	4.98	5.98	-1.00			
	7	5.98	4.95	1.03			
二硫化碳	1	3.10	2.79	0.31	0.27	0.35	2.07
	2	3.01	2.62	0.39			
	3	3.00	2.55	0.45			
	4	3.05	2.64	0.41			
	5	2.93	2.59	0.34			

	6	3.03	2.54	0.49			
	7	2.52	3.02	-0.50			
甲乙硫醚	1	5.23	5.18	0.05	-0.14	0.17	2.09
	2	5.05	5.23	-0.18			
	3	5.06	5.09	-0.04			
	4	4.91	5.07	-0.17			
	5	4.81	5.17	-0.36			
	6	4.71	5.05	-0.34			
	7	5.09	5.02	0.07			
噻吩	1	5.20	5.17	0.03	0.32	0.37	2.33
	2	5.28	4.98	0.30			
	3	5.12	5.07	0.05			
	4	5.09	5.03	0.06			
	5	5.84	5.12	0.71			
	6	5.18	5.02	0.15			
	7	5.93	4.98	0.95			
乙硫醚	1	6.00	5.20	0.80	0.39	0.44	2.32
	2	5.56	5.30	0.25			
	3	5.71	5.10	0.61			
	4	5.07	5.56	-0.50			
	5	5.40	5.14	0.26			
	6	5.72	5.04	0.68			
	7	5.61	5.01	0.60			
二甲二硫	1	2.66	2.49	0.18	0.03	0.08	1.10
	2	2.49	2.48	0.00			
	3	2.59	2.55	0.04			
	4	2.53	2.53	0.00			
	5	2.61	2.58	0.03			
	6	2.44	2.53	-0.09			
	7	2.61	2.53	0.09			

表 5-42 本方法与 GB/T 14678-93 测定无组织排放监控点空气加标样品比对结果

化合物	样本数量	本方法	GB/T 14678-93	配对差值（d）	$\bar{d}$	S_d	t
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）				
硫化氢	1	4.06	5.35	-1.29	-1.42	0.28	13.5
	2	4.36	5.59	-1.23			
	3	4.14	5.73	-1.59			
	4	4.07	5.74	-1.67			
	5	4.07	5.91	-1.85			
	6	4.12	5.34	-1.22			
	7	3.96	5.06	-1.10			
羰基硫	1	3.67	3.48	0.20	-0.10	0.19	1.33
	2	3.77	3.61	0.15			
	3	3.55	3.82	-0.27			

	4	3.67	3.86	-0.19			
	5	3.61	3.90	-0.28			
	6	3.56	3.74	-0.18			
	7	3.74	3.85	-0.11			
甲硫醇	1	5.29	5.70	-0.40	-0.61	0.34	4.74
	2	5.63	5.99	-0.36			
	3	5.56	6.21	-0.65			
	4	4.28	5.23	-0.95			
	5	5.06	5.30	-0.24			
	6	5.55	6.03	-0.49			
	7	5.10	6.28	-1.18			
乙硫醇	1	4.57	4.98	-0.41	-0.09	0.39	0.63
	2	4.76	5.27	-0.51			
	3	5.34	5.42	-0.08			
	4	5.95	5.45	0.50			
	5	5.73	5.52	0.21			
	6	5.13	5.02	0.11			
	7	5.01	5.49	-0.48			
甲硫醚	1	7.08	6.48	0.59	0.01	0.32	0.05
	2	6.99	6.85	0.15			
	3	6.80	7.11	-0.32			
	4	6.88	7.18	-0.30			
	5	7.26	7.23	0.03			
	6	7.04	6.92	0.11			
	7	6.93	7.14	-0.22			
二硫化碳	1	3.90	3.58	0.33	-0.26	0.31	2.19
	2	3.52	3.76	-0.24			
	3	3.86	3.90	-0.05			
	4	3.38	3.94	-0.56			
	5	3.57	3.96	-0.40			
	6	3.41	3.77	-0.37			
	7	3.40	3.91	-0.51			
甲乙硫醚	1	6.91	6.66	0.24	0.02	0.19	0.22
	2	7.20	6.99	0.21			
	3	7.08	7.21	-0.12			
	4	7.09	7.27	-0.19			
	5	7.30	7.31	-0.01			
	6	7.12	6.95	0.17			
	7	7.01	7.20	-0.20			
噻吩	1	7.03	6.67	0.37	0.04	0.21	0.45
	2	7.09	6.93	0.16			
	3	7.09	7.16	-0.07			
	4	6.93	7.23	-0.29			
	5	7.21	7.25	-0.04			

	6	7.07	6.90	0.17			
	7	7.12	7.16	-0.03			
乙硫醚	1	6.73	6.35	0.38	0.11	0.20	1.43
	2	6.68	6.60	0.08			
	3	6.91	6.77	0.13			
	4	6.70	6.83	-0.13			
	5	6.98	6.86	0.12			
	6	6.80	6.51	0.30			
	7	6.63	6.77	-0.14			
二甲二硫	1	3.56	3.46	0.10	-0.09	0.11	2.18
	2	3.47	3.60	-0.13			
	3	3.51	3.72	-0.21			
	4	3.59	3.77	-0.18			
	5	3.74	3.78	-0.04			
	6	3.59	3.62	-0.03			
	7	3.59	3.73	-0.14			

当显著性水平α为 0.05，自由度为 6 时，查 t 表得到 t 值为 2.447。通过本方法和 GB/T 14678 比对，环境空气加标样品中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫计算得到 t 值分别为 2.23、0.59、2.25 和 1.10；无组织排放监控点空气加标样品中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫计算得到 t 值分别为 13.5、4.74、0.05 和 2.18，其中硫化氢和甲硫醇有显著性差异，与无组织排放监控点空气基质复杂，硫化氢和甲硫醇衰减较大有关，并非分析方法差别所致。另外，本方法与 GB/T 14678 修订后增加的目标物相比，环境空气加标样品中羰基硫、乙硫醇、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩和乙硫醚的 t 值分别为 1.92、1.58、2.07、2.09、2.33 和 2.32；无组织排放监控点空气加标样品中羰基硫、乙硫醇、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩和乙硫醚的 t 值分别为 1.33、0.63、2.19、0.22、0.45 和 0.1.43，均小于 2.447，本方法和 GB/T 14678 及其修订方法中各目标物测定结果不存在显著差异，方法等效。主要原因在于，GB/T 14678-93 中要求的真空瓶和填充色谱柱无法复现，故使用大气预浓缩仪及毛细管色谱柱替代 GB/T 14678-93 中要求的真空瓶和填充色谱柱，因此，本方法相比 GB/T 14678-93 具有操作便捷可行的优点。

表 5-43　本方法与 HJ 759-2023 测定环境空气加标样品比对结果

化合物	样本数量	本方法	HJ 759-2023	配对差值（d）	$\bar{d}$	S_d	t
		测定值（nmol/mol）	测定值（nmol/mol）				
甲硫醇	1	5.93	6.03	-0.09	-0.19	0.62	0.83
	2	5.89	6.02	-0.13			
	3	5.80	5.96	-0.15			
	4	5.92	6.01	-0.09			
	5	6.01	5.71	0.30			
	6	5.93	5.61	0.32			
	7	5.88	7.41	-1.53			
甲硫醚	1	7.38	7.29	0.08	0.05	0.23	0.56
	2	7.36	7.29	0.07			

	3	7.10	7.33	-0.23			
	4	6.99	7.25	-0.26			
	5	7.24	6.88	0.36			
	6	7.17	6.93	0.24			
	7	7.27	7.19	0.08			
二硫化碳	1	7.76	7.86	-0.10	0.03	0.26	0.29
	2	7.78	7.87	-0.09			
	3	7.63	7.79	-0.16			
	4	7.60	7.84	-0.23			
	5	7.84	7.55	0.30			
	6	7.80	7.32	0.49			
	7	7.76	7.75	0.00			
二甲二硫	1	6.07	6.56	-0.48	-0.02	0.27	0.19
	2	6.16	6.24	-0.08			
	3	6.30	6.39	-0.08			
	4	6.61	6.53	0.08			
	5	7.16	7.02	0.14			
	6	7.19	7.28	-0.10			
	7	7.06	6.67	0.39			
苯乙烯	1	6.99	7.06	-0.07	0.14	0.43	0.85
	2	6.92	6.89	0.04			
	3	6.96	7.02	-0.05			
	4	7.02	7.03	-0.01			
	5	7.14	7.22	-0.08			
	6	7.60	6.50	1.10			
	7	7.14	7.12	0.03			

表 5-44　本方法与 HJ 759-2023 测定无组织排放监控点空气加标样品比对结果

化合物	样本数量	本方法-无组织	HJ 759-无组织	配对差值（d）	$\bar{d}$	S_d	t
		测定值/nmol/mol	测定值/nmol/mol				
甲硫醇	1	24.5	30.05	-5.53	2.43	3.76	1.71
	2	33.7	29.01	4.72			
	3	33.7	30.04	3.65			
	4	33.4	29.88	3.53			
	5	31.5	29.11	2.35			
	6	31.3	29.13	2.17			
	7	34.2	28.03	6.12			
甲硫醚	1	5.79	5.70	0.08	-0.36	0.47	2.03
	2	5.64	5.75	-0.11			
	3	5.84	6.73	-0.89			
	4	5.80	6.55	-0.75			
	5	5.62	5.58	0.05			
	6	6.59	6.56	0.03			

	7	5.62	6.52	-0.90			
二硫化碳	1	6.68	6.56	0.11	0.06	0.07	2.15
	2	6.65	6.56	0.10			
	3	6.72	6.59	0.14			
	4	6.55	6.52	0.03			
	5	6.49	6.57	-0.08			
	6	6.53	6.48	0.05			
	7	6.53	6.45	0.08			
二甲二硫	1	6.81	7.36	-0.56	0.44	0.52	2.27
	2	7.19	6.74	0.45			
	3	7.41	6.63	0.78			
	4	7.29	6.49	0.80			
	5	7.55	6.88	0.68			
	6	7.58	6.71	0.87			
	7	7.24	7.15	0.09			
苯乙烯	1	5.80	5.93	-0.13	-0.14	0.34	1.10
	2	6.23	6.12	0.11			
	3	5.75	6.09	-0.34			
	4	6.22	6.95	-0.73			
	5	5.78	5.98	-0.21			
	6	6.12	5.84	0.28			
	7	6.01	5.95	0.06			

当显著性水平α为 0.05，自由度为 6 时，查 t 表得到 t 值为 2.447。通过本方法和 HJ 759-2023 比对，环境空气加标样品中甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳和苯乙烯计算得到 t 值分别为 0.83、0.56、0.29、0.19 和 0.85；无组织排放监控点空气加标样品中甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳和苯乙烯计算得到 t 值分别为 1.71、2.03、2.15、2.27 和 1.10。均小于 2.447，说明两种方法针对甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳和苯乙烯测得的结果不存在显著差异，方法等效，而本方法相比 HJ 759-2023，可分析的硫化物种类更多。

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

选择 7 家代表性实验室进行方法验证。恶臭污染物对仪器惰性化要求和实验人员分析水平较高，已通过调研沟通国内 7 家监测机构满足监测要求，可进行方法验证，并涵盖液氮制冷和电制冷预浓缩方法。7 家参与方法验证的实验室分别为：1.上海市环境监测中心、2.天津市生态环境监测中心、3.江苏省环境监测中心、4.广东省广州生态环境监测中心站、5.山东省青岛生态环境监测中心、6.谱尼测试集团股份有限公司、7.华测检测认证集团北京有限公司。在区域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验（见表 6-1），长期从事环境检测工作，实验设备符合方法要求并按规定校准。

表 6-1　参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

实验室编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	上海市环境监测中心	周守毅	男	40	高级工程师	环境工程	14 年
		邹开贺	男	33	工程师	有机化学	3 年
2	天津市生态环境监测中心	崔连喜	男	34	工程师	环境科学	7 年
		王艳丽	女	40	高级工程师	环境科学	14 年
3	江苏省环境监测中心	李媛	女	40	高级工程师	环境工程	18 年
		李晨	女	28	助理工程师	环境科学	3 年
4	广东省广州生态环境监测中心站	周志洪	女	45	高级工程师	有机化学	19 年
		贾成俊	男	33	工程师	应用化学	7 年
5	山东省青岛生态环境监测中心	褚春莹	女	49	研究员	海洋化学	18 年
		石仁德	男	42	高级工程师	环境工程	18 年
6	谱尼测试集团股份有限公司	杨诗文	女	28	助理工程师	环境工程	5 年
		路海英	女	45	工程师	材料化学	19 年
7	华测检测认证集团北京有限公司	刘恩帅	男	27	检测员	吉林农业科技学院	3 年
		张璐	女	27	检测员	吉林农业科技学院	3 年

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）[56]的规定，组织 7 家实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，完善方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括：

6.1.2.1 检出限

各验证实验室使用统一发放的混合标准使用气，配制硫化氢摩尔分数为 5 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 的加标样品（现用现配，可根据实验室仪器设备情况和检出限合理性判断选取适合本实验室验证的浓度水平），进样 400 ml，平行测定 7 次，得到 7 次平行测试的体积浓度（nmol/mol），进而计算各目标物 7 次平行测定标准偏差和方法，再按照公式（5）计算各目标物质量浓度的方法检出限（μg/m^3）。

6.1.2.2 方法测定下限

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

6.1.2.3 方法精密度

（1）空白加标样品

各验证实验室采用 3 种不同浓度的空白加标样品平行测定 6 次。

低浓度实验：配制硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 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 5 nmol/mol

空白加标样品，进样体积 40 ml，则硫化氢摩尔分数为 5 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，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次测定结果的平均值、相对标准偏差。

中浓度实验：配制硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 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 5 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 160 ml，则硫化氢摩尔分数为 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 nmol/mol，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次测定结果的平均值、相对标准偏差。

高浓度实验：配制硫化氢摩尔分数为 100 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 50 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 10 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 320 ml，则硫化氢摩尔分数为 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 nmol/mol，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次测定结果的平均值、相对标准偏差。

（2）环境空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐采集 2 个环境空气样品（记录环境温度和相对湿度），一罐直接进行测定，即为环境空气本底浓度，向另一罐样品中添加统一发放的标准使用气，作为环境空气加标样品。配制硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 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 5 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 160 ml，则加标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 nmol/mol，进样体积 400 ml，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次平行测定的平均值、相对标准偏差。

（3）无组织排放监控点空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐采集 2 个无组织排放监控点空气样品（记录环境温度和相对湿度），1 罐直接进行测定，即为无组织排放监控点空气本底浓度，向另一罐样品中添加统一发放的标准使用气，作为无组织排放监控点空气加标样品。配制硫化氢摩尔分数为 100 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 50 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 10 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 320 ml，则硫化氢摩尔分数为 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 nmol/mol，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次测定结果的平均值、相对标准偏差。

（2）环境空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐采集 2 个环境空气样品（记录环境温度和相对湿度），一罐直接进行测定，即为环境空气本底浓度，向另一罐样品中添加统一发放的标准使用气，作为环境空气加标样品。配制硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 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 5 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 160 ml，则加标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、加标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 nmol/mol。进样体积 400 ml，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次平行测定的平均值、相对标准偏差。

6.1.2.4 方法正确度

（1）空白加标样品

各验证实验室采用 3 种不同浓度的空白加标样品平行测定 6 次。

低浓度实验：配制硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 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 5 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 40 ml，则硫化氢摩尔分数为 5 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，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次测定结果的平均值及加标回收率等各项参数。

中浓度实验：配制硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 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 5 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 160 ml，则硫化氢摩尔分数为 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 nmol/mol，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次测定结果的平均值及加标回收率等各项参数。

高浓度实验：配制硫化氢摩尔分数为 100 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 50 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 10 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 320 ml，则硫化氢摩尔分数为 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 nmol/mol，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算 6 次测定结果的平均值及加标回收率等各项参数。

（2）环境空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐采集 2 个环境空气样品（记录环境温度和相对湿度），一罐直接进行测定，即为环境空气本底浓度，向另一罐样品中添加统一发放的标准使用气，作为环境空气加标样品。配制硫化氢摩尔分数为 50 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 25 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 5 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 160 ml，则加标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 nmol/mol，进样体积 400 ml，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

（3）无组织排放监控点空气加标样品

各验证实验室用 6 L 采样罐采集 2 个无组织排放监控点空气样品（记录环境温度和相对湿度），一罐直接进行测定，即为无组织排放监控点空气本底浓度，向另一罐样品中添加统一发放的标准使用气，作为无组织排放监控点空气加标样品。配制硫化氢摩尔分数为 100 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 50 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 10 nmol/mol 空白加标样品，进样体积 320 ml，则加标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 nmol/mol，进样体积 400 ml，重复测定 6 次，按照本标准实验条件进行测定，计算样品的平均值及加标回收率等各项参数。

6.2 方法验证组织与过程

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

6.3 方法验证数据的取舍

（1）检出限：以本课题组和 7 家验证实验室中方法检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限。

（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。

（3）方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.4 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

7 家验证实验室验证结果表明：

6.4.1 检出限及测定下限

通过对 7 家验证实验室对本标准中各目标物检出限数据进行汇总，当进样体积为 400 ml 时，目标物的方法检出限为 0.4 μg/m～1.7 μg/m^3，测定下限为 1.6 μg/m^3～6.8 μg/m^3，方法检出限均可满足《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）和《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）等恶臭污染物控制标准的限值要求。

6.4.2 准确度

（1）精密度

7 家实验室分别对 3 种浓度的空白加标样品进行精密度测定，加标浓度分别为低浓度（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），实验室内相对标准偏差分别为：0.7%～17.8%、0.5%～7.4%和 0.4%～7.2%。实验室间相对标准偏差分别为：7.7%～22.0%、7.9%～16.0%和 3.4%～12.0%。重复性限分别为 0.1 μg/m^3～0.7 μg/m^3、0.4 μg/m^3～3.5 μg/m^3、1.6 μg/m^3～15.2 μg/m^3，再现性限分别为 0.4 μg/m^3～3.5 μg/m^3、1.5 μg/m^3～10.0 μg/m^3、3.3 μg/m^3～34.6 μg/m^3。见附表 2-2-1。

7 家实验室对环境空气加标样品进行精密度测定，加标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，实验室内相对标准偏差为 1.2%～12.0%，实验室间相对标准偏差为 7.1%～28.0%，重复性限分别为 0.5 μg/m^3～11.0 μg/m^3，再现性限分别为 1.7 μg/m^3～14.8 μg/m^3。见附表 2-2-1。

7 家实验室对无组织监控点空气加标样品进行精密度测定，加标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，实验室内相对标准偏差为 1.1%～24.0%，实验室间相对标准偏差为 5.1%～24.0%。重复性限分别为 2.7 μg/m^3～26.0 μg/m^3，再现性限分别为 6.2 μg/m^3～68.9 μg/m^3。见附表 2-2-1。

方法具有良好的精密度。

（2）正确度

7 家实验室分别对 3 种浓度的空白加标样品进行回收率测定，加标浓度分别为低浓度（硫化氢摩尔分数为 5 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 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 nmol/mol），实验室内加标回收率分别为：63.8%～136%、69.0%～122%和 77.0%～130%。实验室间加标回收率最终值分别为：94.1%±32.6%～107%±21.2%、90.4%±22.4%～100%±16.2%、96.9%±9.8%～109%±24.6%。见附表 2-3-1。

7 家实验室对环境空气加标样品进行回收率测定，加标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 nmol/mol，实验室内加标回收率为 40.9%～120%，实验室间加标回收率最终值为：72.4%±37.6%～101%±18.0%。见附表 2-3-1。

7 家实验室对无组织监控点空气加标样品进行回收率测定，加标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 nmol/mol，实验室内加标回收率为 58.2%～140%。

实验室间加标回收率最终值为 87.2%±35.2%～109%±24.6%。见附表 2-3-1。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

修订后的标准方法中删除了三甲胺，增加了硫化氢、乙硫醇、二硫化碳、乙硫醚、甲乙硫醚、噻吩、苯乙烯等目标化合物，增加电制冷预浓缩前处理方法，优化了仪器参数，并对以上组分的样品保存条件、保存时间进行研究，对方法检出限、测定下限、方法精密度、准确度等性能指标进行验证。建议将修订后的标准名称修改为《环境空气 硫化氢等 11 种恶臭污染物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》。

8 召开征求意见稿技术审查会

2024 年 8 月 23 日，生态环境部生态环境监测司组织专家进行了征求意见稿论证会，编制组进行了汇报，经质询、讨论，专家组通过该标准征求意见稿的技术审查，并提出具体意见如下：1、编制说明中补充无组织排放监控点的污染源类型，完善目标物的选择依据、内标物选择确定依据及方法比对的差异性说明；2、标准文本完善样品保存时间和校准曲线最低浓度点的确定；3、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。2025 年 4 月，编制组完成修改并提交审核。

9 标准实施建议

本标准规定了环境空气和无组织排放监控点空气中硫化氢等 11 种恶臭污染物测定的罐采样/气相色谱-质谱法。可与已发布的《固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》配套使用，满足相关控制标准中恶臭污染物的监测需求。

10 参考文献

[1]Ras M R, Borrull F, Rosa Maria Marcé. Determination of Volatile Organic Sulfur Compounds in the Air at Sewage Management Areas by Thermal Desorption and Gas Chromatography-mass Spectrometry[J].Talanta, 2008, 74(4):562-569.

[2]沈秀娥,常淼,刘保献等.大气预浓缩仪-GC-FPD 测定环境空气中的痕量硫化物[J].中国环境监测.2015.31(6):103～106.

[3]生态环境部法规与标准司.固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法：HJ1078-2019(编制说明). 北京：中国环境科学出版社，2019.

[4]Inomata Y, Matsunaga K, Murai Y, et al. Simultaneous Measurement of Volatile Sulfur Compounds Using Ascorbic Acid for Oxidant Removal and Gas Chromatography–flame Photometric Detection[J].Journal of Chromatography A, 1999, 864(1):111-9.

[5]高松,段玉森,张珊等.典型恶臭有机污染自动监测技术与应用研究[J].环境监测管理与技术.2020.32(1):42-45.

[6]Annika T. Nielsen, Susanne Jonsson. Trace determination of volatile sulfur compounds by solid-phase microextraction and GC-MS[J].The Analyst, 2002, 127(8): 1045-1049.

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

[8]顾鑫生,修光利,胡晓峰.国内外恶臭污染物控制标准体系研究和现行标准修订建议[C].第六届

全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集. 2016.
[9]Shi L, Jian L C, Rong L X, et al. Regulation and Measurement of Odors in the USA[J].Urban Environment & Urban Ecology, 2004.
[10]朱中杨,颜玉玺,金博强等.国内外恶臭污染排放法规的进展[J].应用化工.网络首发时间：2021-05-26.https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1370.TQ.20210526.0836.010.htm.
[11]王亘,孟洁,商细彬,等. 国外恶臭污染管理办法对我国管理体系构建的启示[J].环境科学研究, 2018, 31(08):15-23.
[12]生态环境部法规与标准司.恶臭污染物排放标准：GB 14554-1993[S].北京：中国环境科学出版社，1993.
[13]生态环境部法规与标准司.城镇污水处理厂污染物排放标准：GB 18918-2002[S].北京：中国环境科学出版社，2002.
[14]北京市生态环境局. 大气污染物综合排放标准：DB 11/501-2017[S]. 北京：中国标准出版社，1993.
[15]天津市生态环境局. 恶臭污染物排放标准：DB 12/059-2018[S].天津：中国标准出版社，2018.
[16]上海市环境监测局. 恶臭(异味)污染物排放标准：DB 31/1025-2016[S].上海：中国标准出版社，2016.
[17]生态环境部法规与标准司.空气质量　硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定　气相色谱法：GB/T 14678-93[S].北京：中国环境科学出版社，1993.
[18]生态环境部法规与标准司.空气质量　二硫化碳的测定　二乙胺分光光度法：GB/T 14680-93[S].北京：中国环境科学出版社,1993.
[19]生态环境部法规与标准司.环境空气　苯系物的测定　活性炭吸附二硫化碳解吸-气相色谱法：HJ 584-2010[S].北京：中国环境科学出版社，2010.
[20]生态环境部法规与标准司.环境空气　苯系物的测定　固体吸附热脱附-气相色谱法：HJ 583-2010[S].北京：中国环境科学出版社,2010.
[21]生态环境部法规与标准司. 环境空气 65 种挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法：HJ 759-2023[S].北京：中国环境科学出版社，2023.
[22]生态环境部法规与标准司.固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩-气相色谱-质谱法：HJ1078-2019[S].北京：中国环境科学出版社，2019.
[23]生态环境部法规与标准司. 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法：HJ 533-2009[S]. 北京：中国环境科学出版社,2009.
[24]生态环境部法规与标准司. 环境空气　氨的测定　次氯酸钠-水杨酸分光光度法：HJ 534-2009[S].北京：中国环境科学出版社,2009.
[25]生态环境部法规与标准司. 空气质量　三甲胺的测定　气相色谱法：GB/T 14676-1993[S].北京：中国环境科学出版社,1993.
[26]生态环境部法规与标准司. 环境空气和废气　三甲胺的测定　溶液吸收-顶空/气相色谱法：HJ 1042-2019[S].北京：中国环境科学出版社,2019.
[27]生态环境部法规与标准司. 居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法　亚甲蓝分光光度法：GB/T 11742-89[S].北京：中国环境科学出版社,1989.
[28]生态环境部法规与标准司. 固定污染源废气　挥发性有机物的测定　固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法：HJ 734-2014[S].北京：中国环境科学出版社,2014.
[29]生态环境部法规与标准司. 环境空气　挥发性有机物的测定　吸附管采样-热脱附 气相色谱-质谱法：HJ 644-2013[S].北京：中国环境科学出版社,2013.
[30]生态环境部法规与标准司. 环境空气　醛酮类化合物的测定　高效液相色谱法：HJ 683-2014[S].北京：中国环境科学出版社,2014.

[31]生态环境部法规与标准司. 环境空气　氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定　离子色谱法：HJ1076-2019[S].北京：中国环境科学出版社,2019.
[32]EPA US. Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography-mass Spectrometry (GCMS). TO-15, EPA/625/R-96/010b.
[33]ASTM. Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Chemicals in Atmospheres (Canister Sampling Methodology). D 5466-2001.
[34]EPA US. Determination of Total Reduced Sulfur Emissions From Stationary Sources. Method 16B.
[35]ASTM. Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence. D 5504-2012.
[36]EPA US. Method for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Tenax Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS).TO 1.
[37]EPA US. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes.TO17.
[38]Kim, K. H. Performance Characterization of the GC/PFPD for H_2S, CH_3SH, DMS, and DMDS in Air[J].Atomos. Environ. 2005, 39, 2235-2242.
[39]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.
[40]徐能斌,朱丽波,应红梅.环境空气中痕量挥发性有机硫监测分析方法研究[J].中国环境监测.2004.20(2) :30～32.
[41]李娟,章勇,丁曦宁,等.热脱附/气相色谱法测定空气中含硫化合物[J].环境监测管理与技术,2009,21(6):44-46.
[42]李松,尹辉,黎国兰,等.气相色谱法测定污染空气中恶臭硫化物[J].理化检验(化学分册),2007,43(7):582-584.
[43]乔维川,聂亚峰,杨震,等.冷凝吸附法测定痕量挥发性含硫气体[J].中国环境监测, 2002, 18(1):21-23.
[44]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.
[45]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.
[46]曲晶明,叶胜能,元学奎,等.热脱附/气相色谱-质谱法测定环境空气中的挥发性有机物[J].分析仪器,2021(04):10.
[47]姜玲,宋晓娟,李海燕,等.罐采样-低温浓缩-气相色谱-质谱法同时测定环境空气中 116 种挥发性有机物[J].环境监控与预警, 13(3):7.
[48]吴晓妍,谭丽.利用苏玛罐-预冷冻浓缩-气相色谱/质谱法同时测定空气中的 108 种挥发性有机物[J].分析科学学报, 2020, v.36(06):76-82.
[49]梁柳玲,李青倩,章洁文,等.苏玛罐采样-GC-FID/MS 同时测定环境空气中多种 VOCs[J].环境监测管理与技术, 33(1):5.
[50]生态环境部法规与标准司.恶臭污染物控制标准：GB 14554-93[S].北京：中国环境科学出版社，1993.
[51]生态环境部法规与标准司.无组织排放监测技术导则：HJ/T 55-2000[S].北京：中国环境科学出版社，2000.
[52]生态环境部法规与标准司.环境空气质量手工监测技术规范：HJ/T 194-2017[S].北京：中国环

境科学出版社，2017.
[53]生态环境部法规与标准司.恶臭污染环境监测技术规范：HJ 905-2017[S].北京：中国环境科学出版社，2017.
[54]生态环境部. 国家生态环境标准制修订工作规则. 北京：中国环境科学出版社，2020.
[55]生态环境部法规与标准司.标准编写规则第 4 部分：化学分析方法. 北京：中国环境科学出版社，2001.
[56]生态环境部法规与标准司.环境监测分析方法标准制订技术导则：HJ168-2020[S].北京：中国环境科学出版社，2020.

附件

方法验证报告

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

项目承担单位： 北京市生态环境监测中心

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、华测检测认证集团北京有限公司

项目负责人及职称： 刘保献 （教授级高工）

通讯地址及电话： 北京海淀区车公庄西路 14 号 **电话：**010-68459232

报告编写人及职称： 丁萌萌（正高级工程师）

报告日期： 2021 年 10 月 15 日

1　原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 7 家有资质的实验室进行对《环境空气 二甲二硫、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳和苯乙烯的测定 预浓缩/气相色谱-质谱法》进行方法验证，其中实验室编号 1 为上海市环境监测中心、2 为天津市生态环境监测中心、3 为江苏省环境监测中心、4 为广东省广州生态环境监测中心站、5 为山东省青岛生态环境监测中心、6 为谱尼测试集团股份有限公司、7 为华测检测认证集团北京有限公司。对本标准进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

附表 1-1-1　参加验证的人员情况登记表

实验室编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	上海市环境监测中心	周守毅	男	40	高工	环境工程	14 年
		邹开贺	男	33	工程师	有机化学	3 年
2	天津市生态环境监测中心	崔连喜	男	34	工程师	环境科学	7 年
		王艳丽	女	40	高级工程师	环境科学	14 年
3	江苏省环境监测中心	李媛	女	40	高级工程师	环境工程	18 年
		李晨	女	28	助理工程师	环境科学	3 年
4	广东省广州生态环境监测中心站	周志洪	女	45	高级工程师	有机化学	19 年
		贾成俊	男	33	工程师	应用化学	7 年
5	山东省青岛生态环境监测中心	褚春莹	女	49	研究员	海洋化学	18 年
		石仁德	男	42	高工	环境工程	18 年
6	谱尼测试集团股份有限公司	杨诗文	女	28	助理工程师	环境工程	5 年
		路海英	女	45	工程师	材料化学	19 年
7	华测检测认证集团北京有限公司	刘恩帅	男	27	检测员	吉林农业科技学院	3 年
		张璐	女	27	检测员	吉林农业科技学院	3 年

附表 1-1-2　使用仪器情况登记表

实验室编号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
1	上海市环境监测中心	配气仪	Entech 4700	0084	良好
		气相色谱仪/质谱仪	Agilent 7890/5977	US13283009/US13311M202	良好
		大气预浓缩仪	Entech 7200	1056	良好
2	天津市生态环境监测中心	配气仪	Entech 4700	1267	良好
		大气预浓缩仪	Entech 7200	1327	良好

		气相色谱仪/质谱仪	7890B/5977B	CN16103077/US1610JM016	良好
3	江苏省环境监测中心	稀释配气仪	Entech 4700	0328	良好
		预浓缩仪	Markes Unity-xr/Kori-xr/CIA Advantage-xr	GB00U33337-19/6 GB00210224-19/7 GB00H20344-19/08	良好
		气相色谱质谱联用仪	岛津 GCMS-QP2020NX	225-38010-46	良好
4	广东省广州生态环境监测中心站	稀释配气仪	Entech 4700	0152	良好
		大气预浓缩仪	Entech 7200	1446	良好
		Agilent 7890B-5977B	CN17053028/US1706M044	良好	良好
5	山东省青岛生态环境监测中心	稀释配气仪	Entech 4700	0383	良好
		大气预浓缩仪	Markes Unity-xr/Kori-xr/CIA Advantage-xr	GB00U33446/GB00W10252/GB00H20372	良好
		气相色谱质谱法	Agilent 8890-5977B	CN2012A063/US2012RS13	良好
6	谱尼测试集团股份有限公司	静态稀释仪	Entech 4700	0486	良好
		大气预浓缩仪	Entech 7200	1845	良好
		气相色谱-FID/质谱联用仪	Agilent 7890B/5977B	CN16503185	良好
7	华测检测认证集团北京有限公司	稀释仪	Entech 4700	0068	良好
		预浓缩仪	Nutech 8910	8919229	良好
		气相色谱质谱联用仪	岛津 GCMS-QP2020NX	021745701028	良好

附表 1-1-3　参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

实验室编号	验证单位	名称	生产厂家	浓度（μmol/mol）	有效期
1	上海市环境监测中心	内标气	上海神开气体技术有限公司	0.05	2022.07.30
2	天津市生态环境监测中心	内标气	Linde	1.00	2121.12.09
3	江苏省环境监测中心	内标气	Linde	1.01	2022.07.07
4	广东省广州生态环境监测中心站	内标气	Linde	1.00	2022.11.03
5	山东省青岛生态环境监测中心	内标气	Linde	1.03	2021.09.23
6	谱尼测试集团股份有限公司	内标气	四川中测标物科技有限公司	1.00	2022.05.23
7	华测检测认证集团北京有限公司	内标气	Linde	1.00	2022.07.08

1.2 方法校准曲线

对 7 家实验室测定《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》中各目标化合物的校准曲线数据进行汇总，见附表 1-2-1～附表 1-2-7。

附表 1-2-1 方法校准曲线测试数据

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 18 日

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		R^2	平均响应因子 RSD%
		a	b		
硫化氢	2.94	0.1547	0.0131	0.997	26
羰基硫	3.53	0.88	0.01635	0.998	7
甲硫醇	7.53	0.5706	0.02483	0.998	16
乙硫醇	11.14	0.5686	0.02709	0.998	15
甲硫醚	11.83	0.7543	0.05125	0.998	6
二硫化碳	12.28	0.2829	0.01822	0.998	14
甲乙硫醚	15.27	0.1375	0.0147	0.997	16
噻吩	17.03	0.2192	0.01343	0.998	10
乙硫醚	18.12	0.1337	0.01674	0.998	18
二甲二硫	19.33	0.1318	0.02411	0.992	17
苯乙烯	23.57	0.3143	0.04636	0.996	15

附表 1-2-2 方法校准曲线测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 18 日

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		R^2	平均响应因子 RSD%
		a	b		
硫化氢	7.172	1.493	-1.532×10^{-2}	0.9996	28.075
羰基硫	7.398	7.596	-2.799×10^{-3}	0.9984	20.290
甲硫醇	8.72	4.167	-1.571×10^{-2}	0.9992	26.569
乙硫醇	11.021	4.210	-1.704×10^{-2}	0.9991	29.112
甲硫醚	11.582	5.258	-1.326×10^{-3}	0.9981	17.170
二硫化碳	12.274	2.063×10^{2}	-4.257×10^{-3}	0.9981	16.335
甲乙硫醚	14.724	8.666	-5.062×10^{-3}	0.9993	18.203
噻吩	16.44	1.383×10^{2}	-3.952×10^{-3}	0.9986	16.566
乙硫醚	17.415	9.076	-5.279×10^{-3}	0.9991	19.433
二甲二硫	18.67	1.331×10^{2}	-1.218×10^{-2}	0.9992	23.492

苯乙烯	22.046	2.203×10^{2}	-2.460×10^{-2}	0.9993	29.223

附表 1-2-3 方法校准曲线测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 17 日

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		R^2	平均响应因子 *RSD%*
		a	b		
硫化氢	3.89	0.0512	-0.0148	0.9998	7.00
羰基硫	4.07	0.108	0.0046	0.9993	5.09
甲硫醇	5.03	0.0794	-0.034	0.9993	11.97
乙硫醇	6.86	0.0700	-0.022	0.9996	8.17
甲硫醚	7.45	0.0099	-0.0015	0.9999	1.10
二硫化碳	8.25	0.296	0.0026	0.9998	9.11
甲乙硫醚	11.96	0.127	-0.0028	0.9999	1.63
噻吩	13.79	0.215	-0.0017	0.9999	1.71
乙硫醚	14.72	0.124	-0.0027	0.9999	1.49
二甲二硫	15.83	0.166	-0.0039	0.9997	2.41
苯乙烯	19.84	0.256	-0.0155	0.9996	5.21

附表 1-2-4 方法校准曲线测试数据

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月 18 日

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		R^2	平均响应因子 *RSD%*
		a	b		
硫化氢	8.776	0.154	0	--	19.6
羰基硫	9.972	0.626	0	0.9982	--
甲硫醇	14.40	0.186	0	--	8.1
乙硫醇	17.91	0.126	0	--	17.0
甲硫醚	18.53	0.268	0	--	9.6
二硫化碳	19.50	0.876	0	--	15.0
甲乙硫醚	21.47	0.374	0	--	10.8
噻吩	23.06	0.505	0	--	12.8
乙硫醚	23.60	0.306	0	--	8.6
二甲二硫	24.77	0.414	0	--	10.0
苯乙烯	27.79	0.449	0	--	10.9

附表 1-2-5 方法校准曲线测试数据

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 19 日

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		R^2	平均响应因子 RSD%
		a	b		
硫化氢	3.78	0.0868	0.0136	0.999	5.0
羰基硫	3.96	0.8356	0.0270	0.998	6.9
甲硫醇	4.91	0.2621	- 0.0327	0.999	12.0
乙硫醇	6.68	0.1944	- 0.0467	0.997	13.0
甲硫醚	7.24	0.2121	- 0.0087	0.997	11.0
二硫化碳	8.03	0.9482	0.0191	0.999	10.0
甲乙硫醚	11.74	0.2295	- 0.0112	0.995	9.8
噻吩	13.63	0.4792	- 0.0108	0.997	3.7
乙硫醚	14.54	0.2562	- 0.0125	0.996	12.0
二甲二硫	15.63	0.1034	- 0.0025	0.999	8.2
苯乙烯	19.62	0.3959	- 0.0212	0.996	12.0

附表 1-2-6 方法校准曲线测试数据

验证单位：谱尼测试集团股份有限公司

测试日期：2021 年 5 月 26 日-6 月 6 日

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		R^2	平均响应因子 RSD%
		a	b		
硫化氢	8.315	0.05107	0	0.9904	20.7
羰基硫	8.656	0.42396	0	0.9967	10.3
甲硫醇	10.480	0.23402	0	0.9959	8.7
乙硫醇	12.987	0.14589	0	0.9957	11.6
甲硫醚	13.548	0.22141	0	0.9959	6.1
二硫化碳	14.277	0.11870	0	0.9975	11.4
甲乙硫醚	16.771	0.30509	0	0.9971	5.1
噻吩	18.713	0.45034	0	0.9978	3.6
乙硫醚	19.734	0.22124	0	0.9905	6.6
二甲二硫	21.073	0.26247	0	0.9950	7.7
苯乙烯	24.882	0.22122	0	0.9992	7.2

附表 1-2-7 方法校准曲线测试数据

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2021 年 5 月 10 日

化合物	保留时间（min）	y=ax+b		R^2	平均响应因子 *RSD%*
		a	b		
硫化氢	3.526	0.58201	0	0.9997	11.1
羰基硫	3.697	0.18122	0	0.9997	12.1
甲硫醇	4.771	0.09751	0	0.9997	6.2
乙硫醇	6.753	0.74002	0	0.9998	15.3
甲硫醚	7.338	0.10539	0	0.9997	4.9
二硫化碳	7.899	0.36530	0	0.9988	10.3
甲乙硫醚	10.658	0.10646	0	0.9996	7.5
噻吩	12.770	0.22241	0	0.9999	5.6
乙硫醚	13.613	0.12061	0	0.9994	11.3
二甲二硫	15.127	0.14469	0	0.9996	6.6
苯乙烯	19.310	0.16874	0	0.9998	6.7

1.3 方法检出限、测定下限原始数据

对 7 家实验室测定《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》中各目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总，见附表 1-3-1～附表 1-3-7。

附表 1-3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市环境监测中心

测试日期：2021 年 6 月 18 日

名称	测定值（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差（μg/m³）	*t* 值	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）	倍数
	1	2	3	4	5	6	7						
硫化氢	6.69	7.67	7.68	6.65	6.91	7.06	7.77	7.20	0.49	3.14	1.6	6.4	5
羰基硫	1.34	1.26	1.21	1.15	1.13	1.31	1.37	1.25	0.09	3.14	0.3	1.2	4
甲硫醇	1.34	1.29	1.23	1.23	1.23	1.29	1.29	1.27	0.04	3.14	0.2	0.8	6
乙硫醇	6.05	6.80	7.21	6.46	6.05	6.32	6.93	6.55	0.45	3.14	1.5	6.0	4
甲硫醚	1.39	1.39	1.39	1.25	1.39	1.39	1.39	1.37	0.05	3.14	0.2	0.8	7
二硫化碳	1.63	1.70	1.70	1.43	1.70	1.39	1.70	1.61	0.14	3.14	0.5	2.0	3
甲乙硫醚	1.56	1.70	1.70	1.53	1.70	1.43	1.70	1.62	0.11	3.14	0.4	1.6	4
噻吩	1.80	1.88	1.88	1.69	1.54	1.46	1.88	1.73	0.17	3.14	0.6	2.4	3
乙硫醚	1.81	2.01	2.01	1.65	1.53	1.81	2.01	1.83	0.19	3.14	0.7	2.8	3
二甲二硫	1.89	2.10	2.10	1.72	2.14	1.77	2.10	1.98	0.18	3.14	0.6	2.4	3
苯乙烯	2.32	2.51	2.09	1.91	2.32	1.86	2.32	2.19	0.24	3.14	0.8	3.2	3

附表 1-3-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 18 日

名称	测定值（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差（μg/m³）	*t* 值	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）	倍数
	1	2	3	4	5	6	7						
硫化氢	8.40	8.04	8.23	8.53	8.37	7.19	8.65	8.20	0.49	3.14	1.6	6.4	5
羰基硫	1.35	1.36	1.39	1.48	1.39	1.43	1.15	1.36	0.10	3.14	0.4	1.6	3
甲硫醇	5.95	5.84	5.88	6.17	6.00	6.08	6.10	6.00	0.12	3.14	0.4	1.6	15
乙硫醇	7.50	7.37	7.56	7.68	7.51	6.66	6.40	7.24	0.50	3.14	1.6	6.4	5
甲硫醚	1.21	1.21	1.19	1.29	1.27	1.50	1.11	1.26	0.12	3.14	0.4	1.6	3
二硫化碳	1.63	1.60	1.62	1.71	1.66	1.38	1.46	1.58	0.12	3.14	0.4	1.6	4
甲乙硫醚	1.72	1.72	1.71	1.77	1.70	1.77	1.45	1.69	0.11	3.14	0.4	1.6	4
噻吩	1.75	1.67	1.77	1.80	1.78	1.51	1.54	1.69	0.12	3.14	0.4	1.6	4
乙硫醚	1.99	1.98	1.97	1.97	1.96	1.64	1.70	1.89	0.15	3.14	0.5	2.0	4
二甲二硫	2.18	2.14	2.14	2.19	2.21	2.16	1.77	2.11	0.15	3.14	0.5	2.0	4
苯乙烯	2.40	2.36	2.35	2.40	2.36	2.37	1.98	2.32	0.15	3.14	0.5	2.0	5

附表 1-3-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 17 日

名称	测定值（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差（μg/m³）	*t* 值	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）	倍数
	1	2	3	4	5	6	7						
硫化氢	7.31	8.21	8.29	8.30	7.26	7.22	8.09	7.81	0.52	3.14	1.7	6.8	5
羰基硫	1.16	1.11	1.13	1.09	0.97	0.87	1.19	1.07	0.11	3.14	0.4	1.6	3
甲硫醇	0.45	0.52	0.46	0.43	0.49	0.52	0.49	0.48	0.04	3.14	0.2	0.8	2
乙硫醇	7.82	7.86	7.93	7.95	7.50	7.56	7.29	7.70	0.25	3.14	0.8	3.2	10
甲硫醚	1.37	1.45	1.37	1.42	1.32	1.36	1.35	1.38	0.04	3.14	0.2	0.8	7
二硫化碳	1.66	1.54	1.70	1.77	1.73	1.74	1.82	1.72	0.11	3.14	0.4	1.6	4
甲乙硫醚	2.01	1.78	1.70	1.71	1.69	1.64	1.69	1.74	0.13	3.14	0.4	1.6	4
噻吩	2.02	1.91	1.81	1.83	1.82	1.84	1.68	1.84	0.10	3.14	0.4	1.6	5
乙硫醚	2.16	2.06	1.98	1.97	1.98	1.94	2.00	2.01	0.08	3.14	0.3	1.2	7
二甲二硫	2.36	2.08	1.99	2.00	1.93	2.00	2.01	2.05	0.14	3.14	0.5	2.0	4
苯乙烯	3.73	3.54	3.42	3.49	3.37	3.56	3.57	3.52	0.12	3.14	0.4	1.6	9

附表 1-3-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：广东省广州生态环境监测中心站

测试日期：2021 年 5 月 18 日

名称	测定值（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差（μg/m³）	*t* 值	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）	倍数
	1	2	3	4	5	6	7						
硫化氢	1.92	2.04	2.11	2.17	2.09	2.12	2.17	2.09	0.09	3.14	0.3	1.2	7
羰基硫	1.15	0.83	0.88	0.88	0.86	0.86	0.86	0.90	0.11	3.14	0.4	1.6	2
甲硫醇	1.87	1.79	1.90	1.98	1.95	1.99	2.10	1.94	0.10	3.14	0.4	1.6	5
乙硫醇	6.41	5.88	6.32	7.16	6.74	6.96	7.02	6.64	0.46	3.14	1.5	6.0	4
甲硫醚	1.39	1.30	1.36	1.44	1.47	1.47	1.47	1.41	0.07	3.14	0.3	1.2	5
二硫化碳	1.87	1.63	1.87	1.84	1.90	1.97	1.97	1.86	0.12	3.14	0.4	1.6	5
甲乙硫醚	1.67	1.63	1.70	1.67	1.70	1.70	1.73	1.69	0.03	3.14	0.2	0.8	8
噻吩	1.62	1.88	1.84	1.84	1.92	1.99	1.99	1.87	0.13	3.14	0.4	1.6	5
乙硫醚	1.73	1.97	1.93	2.01	2.05	2.09	2.34	2.02	0.18	3.14	0.6	2.4	3
二甲二硫	1.98	1.89	1.89	2.06	2.06	2.06	1.98	1.99	0.08	3.14	0.3	1.2	7
苯乙烯	0.99	1.14	1.22	1.21	1.14	1.13	1.10	1.13	0.08	3.14	0.3	1.2	4

附表 1-3-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：山东省青岛生态环境监测中心

测试日期：2021 年 5 月 19 日

名称	测定值（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差（μg/m³）	*t* 值	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）	倍数
	1	2	3	4	5	6	7						
硫化氢	7.77	7.88	7.42	8.07	6.95	7.68	8.04	7.69	0.40	3.14	1.3	5.2	6
羰基硫	1.42	1.44	1.37	1.38	1.39	1.27	1.32	1.37	0.06	3.14	0.2	0.8	7
甲硫醇	4.89	4.83	4.66	4.72	4.71	4.66	4.78	4.75	0.09	3.14	0.3	1.2	16
乙硫醇	6.10	5.57	5.30	5.60	6.10	5.79	5.70	5.74	0.29	3.14	1.0	4.0	6
甲硫醚	1.28	1.37	1.14	1.36	1.45	1.36	1.38	1.33	0.10	3.14	0.4	1.6	3
二硫化碳	1.83	1.84	1.82	1.81	1.72	1.73	1.83	1.80	0.05	3.14	0.2	0.8	9
甲乙硫醚	1.42	1.58	1.37	1.38	1.44	1.16	1.26	1.37	0.13	3.14	0.5	2.0	3
噻吩	2.07	2.03	1.88	1.84	1.75	1.76	1.71	1.86	0.14	3.14	0.5	2.0	4
乙硫醚	1.60	1.61	1.37	1.63	1.46	1.62	1.62	1.56	0.10	3.14	0.4	1.6	4
二甲二硫	1.56	1.56	1.52	1.48	1.76	1.35	1.77	1.57	0.15	3.14	0.5	2.0	3
苯乙烯	2.30	1.92	2.02	2.05	1.99	2.15	2.28	2.10	0.14	3.14	0.5	2.0	4

附表 1-3-6　方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：谱尼测试集团股份有限公司

测试日期：2021 年 5 月 26 日-6 月 6 日

名称	测定值（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差（μg/m³）	*t* 值	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）	倍数
	1	2	3	4	5	6	7						
硫化氢	1.93	1.90	1.59	1.46	1.31	1.24	1.91	1.62	0.30	3.14	1.0	4.0	2
羰基硫	0.62	0.78	0.75	0.70	0.75	0.78	0.75	0.73	0.06	3.14	0.2	0.8	4
甲硫醇	0.82	0.88	0.82	0.88	0.82	0.79	0.69	0.81	0.06	3.14	0.3	1.2	3
乙硫醇	1.86	2.05	1.83	1.83	1.80	2.05	1.97	1.91	0.11	3.14	0.4	1.6	5
甲硫醚	0.50	0.58	0.61	0.55	0.64	0.61	0.58	0.58	0.05	3.14	0.2	0.8	3
二硫化碳	1.12	1.05	1.12	0.88	1.02	0.95	1.19	1.05	0.11	3.14	0.4	1.6	3
甲乙硫醚	0.61	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.71	0.75	0.07	3.14	0.3	1.2	3
噻吩	0.71	0.90	0.90	0.90	0.90	0.94	0.90	0.88	0.07	3.14	0.3	1.2	3
乙硫醚	0.76	1.09	1.05	1.05	1.01	1.05	0.97	0.99	0.11	3.14	0.4	1.6	2
二甲二硫	0.88	1.26	1.35	1.30	1.30	1.30	1.22	1.23	0.16	3.14	0.5	2.0	2
苯乙烯	0.74	0.98	0.98	0.98	0.93	0.98	0.93	0.93	0.08	3.14	0.3	1.2	3

附表 1-3-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：华测检测认证集团北京有限公司

测试日期：2021 年 5 月 10 日

名称	测定值（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差（μg/m³）	*t* 值	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）	倍数
	1	2	3	4	5	6	7						
硫化氢	5.13	5.72	5.92	5.10	5.90	4.81	4.68	5.32	0.52	3.14	1.7	6.8	3
羰基硫	1.49	1.52	1.56	1.41	1.55	1.40	1.32	1.46	0.09	3.14	0.3	1.2	5
甲硫醇	0.72	0.70	0.78	0.75	0.87	0.79	0.84	0.78	0.06	3.14	0.2	0.8	4
乙硫醇	4.76	5.13	5.38	4.79	5.43	5.00	4.55	5.00	0.33	3.14	1.1	4.4	5
甲硫醚	1.39	1.40	1.45	1.33	1.51	1.40	1.31	1.40	0.07	3.14	0.3	1.2	5
二硫化碳	2.10	1.93	2.01	1.81	2.04	1.88	1.76	1.94	0.12	3.14	0.4	1.6	5
甲乙硫醚	1.68	1.56	1.69	1.54	1.76	1.64	1.56	1.63	0.08	3.14	0.3	1.2	5
噻吩	1.87	1.92	2.09	1.85	2.06	1.91	1.71	1.91	0.13	3.14	0.5	2.0	4
乙硫醚	1.67	1.66	1.79	1.65	1.88	1.80	1.56	1.72	0.11	3.14	0.4	1.6	4
二甲二硫	1.98	2.01	2.15	1.91	2.16	2.04	1.95	2.03	0.10	3.14	0.3	1.2	7
苯乙烯	2.44	2.38	2.58	2.37	2.57	2.56	2.34	2.46	0.11	3.14	0.4	1.6	6

1.4 精密度原始数据

7 家验证实验室对低、中、高浓度加标样品、环境空气加标样品和无组织排放监控点空气加标样品精密度测试原始数据见附表 1-4-1 至附表 1-4-5，其中实验室编号 1 为上海市环境监测中心、2 为天津市生态环境监测中心、3 为江苏省环境监测中心、4 为广东省广州生态环境监测中心站、5 为山东省

青岛生态环境监测中心、6 为谱尼测试集团股份有限公司、7 为华测检测认证集团北京有限公司。

附表 1-4-1 低浓度加标样品精密度测试数据汇总表

化合物名称	实验室号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 S（nmol/mol）	相对标准偏差（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	5.35	5.18	5.25	5.15	5.03	5.25	5.20	0.11	2.1
	2	5.53	5.30	5.42	5.62	5.51	5.54	5.49	0.11	2.0
	3	5.15	5.09	5.16	5.16	5.18	5.02	5.13	0.06	1.2
	4	4.92	4.97	4.88	4.84	4.84	4.93	4.90	0.05	1.1
	5	5.19	4.89	5.32	4.58	5.06	5.30	5.06	0.28	5.6
	6	4.12	3.45	3.63	3.56	3.90	3.89	3.76	0.25	6.7
	7	3.19	3.39	3.43	3.29	3.39	3.34	3.34	0.09	2.6
羰基硫	1	0.55	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.01	1.5
	2	0.50	0.51	0.52	0.55	0.52	0.53	0.52	0.02	3.4
	3	0.40	0.39	0.41	0.38	0.39	0.37	0.39	0.01	3.5
	4	0.55	0.51	0.52	0.51	0.52	0.51	0.52	0.02	3.0
	5	0.54	0.51	0.52	0.52	0.48	0.49	0.51	0.02	4.4
	6	0.57	0.55	0.54	0.57	0.57	0.57	0.56	0.01	2.1
	7	0.55	0.57	0.58	0.53	0.56	0.54	0.55	0.02	3.5
甲硫醇	1	2.75	2.60	2.73	2.68	2.58	2.75	2.68	0.08	2.8
	2	2.77	2.72	2.74	2.87	2.79	2.83	2.79	0.06	2.1
	3	3.39	3.34	3.36	3.35	3.39	3.33	3.36	0.03	0.8
	4	2.26	2.29	2.27	2.28	2.34	2.35	2.30	0.04	1.6
	5	2.31	2.21	2.10	2.10	2.07	2.23	2.17	0.09	4.3
	6	2.57	2.54	2.43	2.61	2.57	2.64	2.56	0.07	2.8

	7	2.25	2.31	2.43	2.24	2.39	2.27	2.31	0.08	3.3
乙硫醇	1	2.75	2.60	2.73	2.68	2.58	2.75	2.68	0.08	2.8
	2	2.70	2.66	2.73	2.77	2.71	2.80	2.73	0.05	1.8
	3	2.82	2.74	2.78	2.76	2.75	2.75	2.77	0.03	1.1
	4	2.25	2.24	2.25	2.22	2.30	2.30	2.26	0.03	1.5
	5	2.01	1.91	2.02	2.20	2.09	2.06	2.05	0.10	4.7
	6	2.19	2.15	2.03	2.19	2.21	2.22	2.17	0.07	3.3
	7	1.83	1.81	1.97	1.78	1.94	1.80	1.85	0.08	4.3
甲硫醚	1	0.63	0.55	0.58	0.58	0.55	0.58	0.58	0.03	5.1
	2	0.44	0.44	0.43	0.47	0.46	0.44	0.44	0.01	3.2
	3	0.52	0.49	0.51	0.47	0.49	0.49	0.50	0.02	3.5
	4	0.57	0.55	0.54	0.51	0.53	0.53	0.54	0.02	3.8
	5	0.50	0.41	0.49	0.52	0.49	0.50	0.48	0.04	7.9
	6	0.46	0.45	0.45	0.44	0.46	0.46	0.45	0.01	2.0
	7	0.52	0.54	0.56	0.51	0.54	0.52	0.53	0.02	3.5
二硫化碳	1	0.55	0.53	0.53	0.53	0.53	0.58	0.54	0.02	3.8
	2	0.48	0.47	0.48	0.50	0.49	0.50	0.49	0.01	2.6
	3	0.54	0.50	0.52	0.51	0.51	0.52	0.52	0.01	2.7
	4	0.55	0.52	0.52	0.51	0.52	0.51	0.52	0.01	2.8
	5	0.54	0.54	0.53	0.51	0.51	0.54	0.53	0.02	3.0
	6	0.61	0.61	0.58	0.62	0.57	0.59	0.60	0.02	3.3
	7	0.57	0.59	0.61	0.57	0.68	0.60	0.60	0.04	6.7
甲乙硫醚	1	0.60	0.58	0.60	0.60	0.58	0.60	0.59	0.01	1.7
	2	0.51	0.51	0.50	0.52	0.50	0.52	0.51	0.01	1.8
	3	0.52	0.50	0.50	0.50	0.48	0.50	0.50	0.01	2.8
	4	0.62	0.57	0.58	0.58	0.57	0.58	0.58	0.02	3.2

	5	0.46	0.40	0.41	0.42	0.34	0.37	0.40	0.04	10.5
	6	0.44	0.45	0.44	0.43	0.43	0.46	0.44	0.01	2.1
	7	0.50	0.52	0.53	0.50	0.53	0.51	0.51	0.01	2.7
噻吩	1	0.43	0.38	0.40	0.38	0.38	0.40	0.40	0.02	5.0
	2	0.47	0.45	0.47	0.48	0.47	0.47	0.47	0.01	2.6
	3	0.51	0.48	0.49	0.48	0.49	0.50	0.49	0.01	2.0
	4	0.52	0.50	0.50	0.48	0.50	0.53	0.51	0.02	3.5
	5	0.54	0.50	0.49	0.47	0.47	0.45	0.49	0.03	6.4
	6	0.49	0.49	0.48	0.49	0.50	0.50	0.49	0.01	1.5
	7	0.53	0.54	0.55	0.51	0.54	0.53	0.53	0.01	2.2
乙硫醚	1	0.60	0.60	0.60	0.63	0.58	0.60	0.60	0.02	2.7
	2	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.49	0.00	0.7
	3	0.51	0.49	0.49	0.49	0.48	0.50	0.49	0.01	2.1
	4	0.65	0.61	0.60	0.59	0.61	0.59	0.61	0.02	3.7
	5	0.40	0.34	0.41	0.36	0.40	0.40	0.39	0.03	7.1
	6	0.45	0.52	0.53	0.49	0.49	0.48	0.49	0.03	5.6
	7	0.44	0.46	0.46	0.44	0.48	0.45	0.45	0.01	3.1
二甲二硫	1	0.60	0.55	0.55	0.55	0.55	0.58	0.56	0.02	3.8
	2	0.52	0.51	0.51	0.52	0.53	0.51	0.52	0.01	1.2
	3	0.50	0.47	0.48	0.46	0.48	0.48	0.48	0.01	2.4
	4	0.66	0.62	0.61	0.58	0.59	0.58	0.61	0.03	5.1
	5	0.37	0.36	0.35	0.42	0.32	0.52	0.39	0.07	17.8
	6	0.43	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42	0.41	0.01	2.4
	7	0.50	0.51	0.52	0.49	0.54	0.50	0.51	0.02	3.3
苯乙烯	1	0.68	0.65	0.68	0.68	0.68	0.68	0.68	0.01	1.8
	2	0.52	0.51	0.50	0.52	0.51	0.51	0.51	0.00	0.9

	3	0.76	0.73	0.75	0.72	0.77	0.77	0.75	0.02	2.4
	4	0.66	0.64	0.63	0.60	0.61	0.60	0.62	0.02	3.9
	5	0.41	0.43	0.44	0.43	0.46	0.49	0.44	0.03	6.2
	6	0.40	0.43	0.43	0.40	0.41	0.41	0.41	0.02	3.6
	7	0.55	0.56	0.58	0.53	0.60	0.55	0.56	0.02	4.4

附表 1-4-2 中浓度加标样品精密度测试数据汇总表

化合物名称	实验室号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 S（nmol/mol）	相对标准偏差（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	20.1	19.8	20.1	20.7	19.4	17.9	19.7	0.96	4.9
	2	15.3	15.7	16.2	16.6	16.6	17.0	16.2	0.61	3.7
	3	18.8	18.5	19.3	18.7	19.1	18.7	18.9	0.27	1.4
	4	20.0	20.4	21.2	21.6	22.8	24.3	21.7	1.60	7.4
	5	19.8	20.1	19.7	19.5	19.8	19.7	19.8	0.18	0.9
	6	21.3	20.5	20.7	20.8	20.5	19.7	20.6	0.55	2.7
	7	15.3	14.6	15.8	15.2	16.4	16.6	15.66	0.75	4.8
羰基硫	1	2.03	1.98	2.03	2.03	1.93	1.75	1.96	0.11	5.6
	2	1.62	1.65	1.68	1.72	1.75	1.74	1.69	0.05	3.1
	3	1.74	1.68	1.74	1.68	1.63	1.56	1.67	0.07	4.1
	4	1.98	2.01	1.92	1.95	1.93	2.03	1.97	0.04	2.2
	5	1.98	2.03	2.03	2.10	2.10	2.06	2.05	0.05	2.2
	6	2.13	2.06	2.07	2.02	2.13	2.03	2.07	0.05	2.2
	7	2.20	2.09	2.27	2.08	2.16	2.16	2.16	0.07	3.2
甲硫醇	1	10.3	10.2	10.6	10.7	10.0	9.23	10.2	0.53	5.2
	2	8.05	8.07	8.40	8.54	8.59	8.71	8.39	0.28	3.3

	3	9.49	9.64	9.84	9.79	9.98	9.82	9.76	0.17	1.8
	4	9.65	9.58	9.49	9.72	9.57	9.99	9.67	0.18	1.8
	5	10.4	10.7	10.6	11.0	10.6	10.3	10.6	0.26	2.5
	6	11.0	10.8	10.8	10.8	11.0	10.6	10.8	0.16	1.5
	7	8.92	8.80	9.67	9.65	9.56	9.70	9.39	0.41	4.4
乙硫醇	1	9.63	9.65	9.83	10.0	9.43	8.70	9.54	0.45	4.8
	2	8.12	8.29	8.42	8.60	8.65	8.78	8.48	0.25	2.9
	3	9.95	9.95	10.09	9.87	9.98	9.99	9.97	0.07	0.7
	4	9.50	9.35	9.45	9.73	9.56	10.0	9.60	0.23	2.4
	5	9.77	9.81	9.67	10.0	10.1	9.44	9.81	0.24	2.5
	6	11.0	10.8	10.9	10.8	10.8	10.6	10.8	0.12	1.1
	7	7.57	7.36	8.12	7.64	8.06	8.12	7.81	0.33	4.2
甲硫醚	1	1.85	1.80	1.78	1.83	1.73	1.58	1.76	0.10	5.6
	2	1.63	1.64	1.63	1.67	1.69	1.70	1.66	0.03	1.8
	3	1.99	1.98	2.02	1.98	1.96	1.97	1.98	0.02	1.0
	4	1.85	1.92	1.83	1.88	1.82	1.95	1.88	0.05	2.8
	5	1.99	2.09	2.03	2.10	2.10	1.92	2.04	0.07	3.5
	6	1.83	1.87	1.83	1.83	1.85	1.86	1.85	0.02	0.9
	7	2.21	2.17	2.30	2.16	2.25	2.25	2.22	0.06	2.5
二硫化碳	1	2.10	2.03	2.08	2.10	1.98	1.83	2.02	0.10	5.2
	2	1.63	1.63	1.68	1.70	1.72	1.74	1.68	0.05	2.8
	3	2.02	2.02	2.04	1.99	2.01	2.05	2.02	0.02	1.1
	4	1.98	2.00	1.92	1.96	1.91	2.01	1.96	0.04	2.1
	5	2.01	2.01	2.00	2.07	1.99	2.01	2.02	0.03	1.4
	6	2.15	2.13	2.16	2.12	2.13	2.06	2.12	0.04	1.7
	7	2.21	2.16	2.30	2.13	2.20	2.18	2.20	0.06	2.7

甲乙硫醚	1	1.55	1.58	1.63	1.65	1.58	1.40	1.57	0.09	5.7
	2	1.66	1.63	1.70	1.70	1.72	1.74	1.69	0.04	2.3
	3	1.97	1.98	1.99	1.96	1.97	1.95	1.97	0.01	0.7
	4	1.70	1.79	1.73	1.77	1.75	1.85	1.77	0.05	2.9
	5	1.74	1.83	1.81	1.89	1.85	1.92	1.84	0.06	3.4
	6	1.87	1.94	1.90	1.90	1.84	1.89	1.89	0.04	1.9
	7	2.19	2.14	2.27	2.17	2.29	2.20	2.21	0.06	2.6
噻吩	1	1.93	1.88	1.90	1.95	1.83	1.68	1.86	0.10	5.3
	2	1.64	1.64	1.66	1.70	1.70	1.72	1.68	0.03	2.0
	3	2.00	1.99	1.99	1.97	1.98	1.98	1.99	0.01	0.5
	4	1.91	1.95	1.83	1.96	1.87	1.99	1.92	0.06	3.1
	5	1.87	1.86	1.85	1.91	1.94	1.93	1.89	0.04	2.0
	6	1.95	1.93	1.95	1.94	1.93	1.97	1.94	0.01	0.6
	7	2.17	2.13	2.29	2.14	2.22	2.21	2.19	0.06	2.8
乙硫醚	1	1.58	1.43	1.58	1.65	1.63	1.38	1.54	0.11	7.2
	2	1.59	1.60	1.65	1.66	1.67	1.69	1.64	0.04	2.3
	3	1.99	1.95	2.00	1.96	1.97	1.99	1.98	0.02	1.0
	4	1.64	1.70	1.65	1.70	1.64	1.77	1.68	0.05	3.0
	5	1.66	1.67	1.65	1.77	1.63	1.75	1.69	0.06	3.4
	6	2.15	2.34	2.36	2.25	2.40	2.35	2.31	0.09	3.9
	7	2.18	2.06	2.23	2.13	2.16	2.19	2.16	0.06	2.8
二甲二硫	1	1.83	1.80	1.85	1.93	1.83	1.65	1.82	0.09	5.1
	2	1.57	1.60	1.64	1.66	1.66	1.67	1.63	0.04	2.3
	3	2.05	2.05	2.04	2.01	2.01	2.05	2.04	0.02	0.9
	4	1.51	1.54	1.47	1.51	1.46	1.55	1.51	0.04	2.4
	5	2.15	1.83	2.13	1.90	1.90	1.94	1.98	0.13	6.7

	6	1.62	1.66	1.61	1.60	1.60	1.64	1.62	0.02	1.4
	7	2.11	1.94	2.14	2.00	2.04	2.14	2.06	0.08	4.0
苯乙烯	1	1.63	1.63	1.63	1.73	1.70	1.53	1.64	0.07	4.2
	2	1.56	1.57	1.59	1.62	1.65	1.66	1.61	0.04	2.7
	3	2.00	2.01	2.05	2.03	2.05	2.07	2.03	0.03	1.3
	4	1.48	1.51	1.51	1.59	1.50	1.61	1.53	0.05	3.5
	5	1.74	1.93	1.85	1.76	1.77	1.94	1.83	0.09	4.7
	6	1.89	1.92	1.86	1.84	1.84	1.89	1.87	0.03	1.7
	7	2.25	2.21	2.32	2.24	2.30	2.29	2.27	0.04	1.9

附表 1-4-3 高浓度加标样品精密度测试数据汇总表

化合物名称	实验室号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 S（nmol/mol）	相对标准偏差（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	92.8	92.3	94.2	89.7	96.2	83.8	91.5	4.34	4.7
	2	61.6	66.8	69.6	70.4	72.4	72.6	68.9	4.16	6.0
	3	77.9	78.8	78.5	81.1	79.3	78.5	79.0	1.14	1.4
	4	71.6	77.9	79.4	83.3	84.5	88.2	80.8	5.83	7.2
	5	74.2	73.6	75.0	79.1	77.9	79.8	76.6	2.68	3.5
	6	84.7	86.8	87.8	89.9	90.4	87.7	87.9	2.07	2.4
	7	74.6	77.0	80.7	79.5	77.0	80.9	78.3	2.50	3.2
羰基硫	1	8.40	8.33	8.35	8.00	8.53	8.72	8.39	0.24	2.9
	2	7.39	7.45	7.56	7.53	7.68	7.67	7.55	0.12	1.6
	3	7.78	7.79	7.70	7.62	7.59	7.52	7.67	0.11	1.4
	4	6.90	7.65	7.71	7.98	7.92	8.29	7.74	0.47	6.1
	5	7.17	7.01	6.91	7.39	7.00	7.21	7.12	0.17	2.4

	6	7.73	7.72	7.78	7.77	7.85	8.30	7.86	0.22	2.8
	7	7.86	7.79	8.15	7.99	7.78	8.04	7.93	0.15	1.9
甲硫醇	1	46.0	45.4	45.6	43.9	47.0	42.5	45.1	1.61	3.6
	2	36.5	37.4	38.0	37.9	38.8	38.7	37.9	0.85	2.2
	3	39.8	41.3	41.3	42.0	40.4	40.3	40.9	0.80	2.0
	4	40.6	41.0	39.9	40.6	41.5	44.6	41.4	1.67	4.0
	5	45.5	44.8	45.3	47.6	47.7	48.0	46.5	1.43	3.1
	6	41.3	41.8	42.0	42.4	42.8	45.2	42.6	1.36	3.2
	7	41.0	41.5	43.3	42.5	41.4	43.0	42.1	0.97	2.3
乙硫醇	1	44.0	43.8	43.7	41.9	45.0	42.4	43.5	1.13	2.6
	2	36.4	37.2	37.6	37.5	38.3	38.3	37.6	0.72	1.9
	3	40.0	40.2	40.5	41.5	40.6	41.0	40.6	0.54	1.3
	4	45.6	46.2	45.6	45.1	45.7	47.1	45.9	0.69	1.5
	5	46.5	46.6	46.7	48.2	47.0	46.8	46.9	0.62	1.3
	6	42.6	42.9	43.6	44.6	45.2	45.9	44.1	1.31	3.0
	7	38.1	39.1	40.5	38.8	39.6	40.7	39.5	0.98	2.5
甲硫醚	1	8.08	7.98	7.98	7.60	8.15	8.71	8.08	0.36	4.5
	2	7.46	7.42	7.49	7.53	7.61	7.51	7.50	0.07	0.9
	3	7.85	7.77	7.81	7.85	7.64	7.69	7.77	0.09	1.1
	4	8.07	8.14	7.99	8.12	8.10	8.48	8.15	0.17	2.1
	5	9.18	8.78	9.77	9.49	9.08	9.23	9.25	0.34	3.7
	6	7.89	7.85	7.94	8.00	8.02	8.29	8.00	0.16	2.0
	7	8.34	8.29	8.58	8.63	8.56	8.54	8.49	0.14	1.7
二硫化碳	1	8.48	8.35	8.40	8.10	8.68	8.57	8.43	0.20	2.4
	2	7.57	7.57	7.70	7.66	7.80	7.71	7.67	0.09	1.2
	3	8.18	7.97	8.12	8.14	8.01	8.03	8.08	0.08	1.0

	4	7.60	7.68	7.60	7.61	7.54	7.70	7.62	0.06	0.8
	5	7.39	7.41	7.40	7.52	7.50	7.58	7.47	0.08	1.0
	6	8.24	8.09	8.12	8.30	8.33	8.85	8.32	0.28	3.3
	7	7.80	8.95	9.40	9.55	8.71	8.51	8.82	0.64	7.2
甲乙硫醚	1	7.90	7.78	7.75	7.43	7.93	8.77	7.93	0.45	5.7
	2	7.54	7.54	7.63	7.61	7.76	7.74	7.64	0.09	1.2
	3	7.40	7.66	7.80	7.86	7.78	7.71	7.70	0.16	2.1
	4	8.12	8.21	8.27	8.27	8.16	8.55	8.26	0.15	1.8
	5	9.29	8.89	8.82	9.50	9.26	9.39	9.19	0.27	3.0
	6	8.29	8.37	8.38	8.51	8.51	8.45	8.42	0.09	1.0
	7	8.67	8.62	8.89	8.65	8.66	9.03	8.75	0.17	1.9
噻吩	1	8.28	8.15	8.15	7.78	8.35	8.61	8.22	0.27	3.3
	2	7.48	7.53	7.70	7.66	7.73	7.69	7.63	0.10	1.3
	3	7.94	7.93	7.94	8.00	7.92	7.93	7.95	0.03	0.4
	4	8.18	8.21	8.08	8.11	8.06	8.39	8.17	0.12	1.5
	5	8.41	8.23	8.35	8.59	8.52	8.70	8.47	0.17	2.0
	6	7.98	8.00	7.99	8.05	8.09	8.33	8.07	0.13	1.6
	7	8.28	8.34	8.62	8.35	8.22	8.37	8.36	0.14	1.6
乙硫醚	1	8.08	7.90	7.85	7.55	8.00	8.63	8.00	0.36	4.5
	2	7.58	7.55	7.73	7.63	7.78	7.71	7.67	0.09	1.2
	3	7.85	7.81	7.82	7.84	7.88	7.92	7.85	0.04	0.5
	4	8.42	8.54	8.55	8.54	8.39	9.01	8.58	0.22	2.6
	5	9.30	9.33	9.46	9.77	9.40	9.82	9.51	0.23	2.4
	6	10.3	10.4	10.4	10.4	10.4	10.2	10.3	0.10	0.9
	7	8.92	9.02	9.11	9.16	9.24	9.15	9.10	0.11	1.2
二甲二硫	1	8.38	8.25	8.28	7.93	8.43	8.37	8.27	0.18	2.2

	2	7.93	7.89	8.01	7.99	8.08	8.03	7.99	0.07	0.9
	3	7.79	7.79	7.77	7.87	7.91	7.93	7.84	0.07	0.9
	4	9.05	9.31	9.09	9.08	9.34	9.58	9.24	0.21	2.2
	5	8.28	8.20	8.18	8.74	8.67	9.52	8.60	0.51	5.9
	6	7.57	7.61	7.58	7.64	7.64	7.81	7.64	0.09	1.1
	7	7.75	7.80	7.90	7.86	7.74	7.77	7.80	0.07	0.8
苯乙烯	1	7.95	8.00	8.18	7.83	8.43	8.80	8.20	0.36	4.4
	2	7.66	7.71	7.73	7.74	7.89	7.88	7.77	0.10	1.2
	3	8.01	8.02	8.03	8.18	8.21	8.26	8.12	0.11	1.4
	4	9.08	9.49	9.16	9.38	9.35	9.93	9.40	0.30	3.2
	5	9.37	8.89	9.25	9.37	8.94	10.23	9.34	0.48	5.1
	6	9.22	9.24	9.26	9.36	9.12	9.32	9.25	0.08	0.9
	7	9.14	9.13	9.21	9.26	9.67	9.26	9.28	0.20	2.1

附表 1-4-4 环境空气加标样品精密度测试数据汇总表

化合物名称	实验室号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 *S*（nmol/mol）	相对标准偏差（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	18.6	22.3	21.5	21.9	21.3	19.1	20.8	1.54	7.4
	2	14.8	15.2	15.6	15.5	15.2	14.7	15.2	0.35	2.3
	3	9.67	9.98	10.7	9.93	10.4	10.5	10.2	0.40	3.9
	4	11.0	11.7	12.9	13.3	11.8	10.7	11.9	1.02	8.6
	5	16.7	16.3	17.4	16.9	15.7	15.1	16.4	0.82	5.0
	6	15.4	15.0	15.0	14.5	15.4	14.2	14.9	0.48	3.2
	7	15.1	14.8	13.9	14.0	14.0	13.2	14.2	0.66	4.7
羰基硫	1	2.10	2.43	2.40	2.45	2.40	2.10	2.31	0.17	7.2

	2	1.75	1.71	1.78	1.90	1.88	1.82	1.81	0.07	4.1
	3	1.90	1.80	1.80	1.78	1.50	1.50	1.71	0.17	10.0
	4	2.27	2.25	2.28	2.31	2.29	2.20	2.27	0.04	1.7
	5	2.96	2.98	2.96	2.89	2.87	2.71	2.90	0.10	3.5
	6	1.54	1.49	1.49	1.46	1.46	1.40	1.47	0.05	3.1
	7	1.84	1.92	1.88	1.89	1.94	1.91	1.89	0.03	1.7
甲硫醇	1	9.75	11.60	11.40	11.60	11.70	10.20	11.0	0.84	7.6
	2	8.79	8.82	8.99	8.83	8.73	8.61	8.79	0.13	1.4
	3	5.26	5.18	5.20	5.01	4.91	4.91	5.08	0.16	3.1
	4	8.74	7.30	7.66	7.09	6.77	6.20	7.29	0.86	11.9
	5	9.61	9.87	10.04	10.41	10.09	10.30	10.0	0.29	2.9
	6	7.13	7.01	7.08	7.06	7.28	7.00	7.09	0.10	1.5
	7	9.31	9.37	8.78	9.29	8.88	8.74	9.06	0.29	3.2
乙硫醇	1	9.08	10.60	10.50	10.30	10.60	9.25	10.1	0.70	7.0
	2	8.18	8.11	8.08	8.04	7.84	7.68	7.99	0.19	2.4
	3	5.89	5.77	5.70	5.31	5.27	5.20	5.52	0.30	5.4
	4	8.39	7.03	7.51	6.98	7.03	6.23	7.20	0.72	9.9
	5	6.74	7.10	7.39	7.29	7.15	6.96	7.11	0.23	3.3
	6	7.54	7.72	7.72	7.61	7.86	7.68	7.69	0.11	1.4
	7	6.84	6.89	6.28	6.51	6.52	6.19	6.54	0.28	4.3
甲硫醚	1	1.90	2.20	2.13	2.18	2.18	1.90	2.08	0.14	6.9
	2	1.67	1.69	1.73	1.74	1.75	1.78	1.73	0.04	2.3
	3	1.91	1.92	1.98	1.94	1.95	2.05	1.96	0.05	2.6
	4	2.10	2.07	2.04	2.10	2.02	1.93	2.04	0.06	3.1
	5	1.85	1.83	1.87	1.92	1.87	1.68	1.84	0.08	4.6
	6	1.31	1.32	1.30	1.31	1.35	1.30	1.32	0.02	1.4

	7	1.71	1.80	1.71	1.76	1.83	1.81	1.77	0.05	3.0
二硫化碳	1	2.03	2.45	2.35	2.40	2.45	2.10	2.30	0.18	8.0
	2	2.10	2.13	2.16	2.18	2.22	2.24	2.17	0.05	2.4
	3	2.23	2.25	2.30	2.25	2.26	2.35	2.27	0.04	1.9
	4	2.10	2.13	2.10	2.15	2.12	2.03	2.11	0.04	2.0
	5	1.94	1.98	1.92	2.00	1.99	2.02	1.98	0.04	2.0
	6	1.90	1.88	2.29	2.06	2.35	2.11	2.10	0.19	9.3
	7	1.73	1.91	1.93	1.87	1.93	1.90	1.88	0.08	4.1
甲乙硫醚	1	2.23	2.18	2.30	2.05	2.10	2.15	2.17	0.09	4.1
	2	1.69	1.74	1.74	1.75	1.77	1.82	1.75	0.04	2.3
	3	2.31	2.24	2.40	2.32	2.27	2.36	2.32	0.06	2.5
	4	1.99	2.06	1.93	2.01	1.94	1.86	1.97	0.07	3.6
	5	1.93	1.85	1.82	1.82	1.89	1.79	1.85	0.05	2.8
	6	1.35	1.38	1.37	1.34	1.41	1.38	1.37	0.02	1.8
	7	1.65	1.72	1.60	1.70	1.68	1.69	1.67	0.04	2.5
噻吩	1	1.75	2.10	2.05	2.08	2.08	1.73	1.97	0.18	8.9
	2	1.91	1.94	1.97	1.98	1.98	2.02	1.97	0.04	1.9
	3	1.92	1.84	1.88	1.91	1.84	1.89	1.88	0.03	1.7
	4	1.97	2.00	1.91	1.77	1.93	1.82	1.90	0.09	4.7
	5	1.99	1.94	2.00	2.00	2.03	2.03	2.00	0.03	1.7
	6	1.36	1.37	1.36	1.36	1.42	1.40	1.38	0.03	1.9
	7	1.73	1.77	1.72	1.75	1.78	1.76	1.75	0.02	1.2
乙硫醚	1	1.78	1.98	1.98	1.95	2.15	1.90	1.96	0.12	6.2
	2	1.64	1.64	1.67	1.71	1.69	1.69	1.67	0.03	1.7
	3	1.79	1.82	1.84	1.79	1.80	1.86	1.82	0.03	1.7
	4	2.12	2.12	2.06	2.09	2.05	1.97	2.07	0.06	2.7

	5	1.47	1.56	1.53	1.59	1.54	1.59	1.55	0.05	3.1
	6	1.56	1.65	1.66	1.57	1.68	1.59	1.62	0.05	3.2
	7	1.52	1.56	1.47	1.55	1.53	1.54	1.53	0.03	2.1
二甲二硫	1	1.88	2.20	2.18	2.18	2.28	1.95	2.11	0.16	7.5
	2	1.51	1.46	1.49	1.49	1.46	1.48	1.48	0.02	1.5
	3	2.06	2.05	2.09	2.08	2.13	2.18	2.10	0.05	2.3
	4	2.53	2.40	2.43	2.27	2.27	2.12	2.34	0.15	6.2
	5	2.34	2.11	2.40	2.38	2.40	2.02	2.28	0.17	7.3
	6	1.58	1.61	1.61	1.58	1.66	1.59	1.61	0.03	1.9
	7	1.21	1.25	1.20	1.25	1.24	1.28	1.24	0.03	2.4
苯乙烯	1	1.70	1.85	1.88	1.85	2.15	2.03	1.91	0.16	8.3
	2	1.97	2.05	2.09	2.10	2.05	2.05	2.05	0.04	2.1
	3	2.37	2.33	2.41	2.42	2.33	2.43	2.38	0.05	1.9
	4	3.23	3.29	3.22	3.28	3.10	2.93	3.18	0.14	4.3
	5	1.89	1.91	1.97	2.03	2.18	2.00	2.00	0.10	5.2
	6	1.34	1.42	1.40	1.33	1.39	1.36	1.37	0.04	2.6
	7	1.74	1.73	1.67	1.77	1.67	1.75	1.72	0.04	2.5

附表 1-4-5 无组织排放监控点空气加标样品精密度测试数据汇总表

化合物名称	实验室号	测试结果（nmol/mol）						平均值（nmol/mol）	标准偏差 S（nmol/mol）	相对标准偏差（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	96.2	100	99.7	103	91.7	89.2	96.6	5.31	5.5
	2	64.2	68.2	71.0	69.2	66.2	64.1	67.2	2.78	4.1
	3	61.6	67.6	61.3	62.4	65.3	70.4	64.8	3.66	5.7
	4	64.4	60.5	69.5	71.7	84.9	87.0	73.0	10.8	14.8

	5	98.3	102	102.8	99.3	105	102	102	2.55	2.5
	6	58.4	67.2	66.1	69.3	85.0	75.1	70.2	9.04	12.9
	7	63.3	69.2	69.4	69.6	69.9	70.6	68.7	2.69	3.9
羰基硫	1	9.15	9.40	9.15	9.55	8.55	8.28	9.01	0.50	5.5
	2	8.86	8.91	8.96	8.78	8.66	8.39	8.76	0.21	2.4
	3	7.63	7.93	6.87	6.65	6.89	7.23	7.20	0.49	6.8
	4	8.50	7.55	7.49	7.37	7.41	7.38	7.62	0.44	5.8
	5	12.6	12.7	12.7	12.6	12.5	11.9	12.5	0.29	2.4
	6	5.53	5.93	5.91	6.02	7.45	6.35	6.20	0.67	10.8
	7	8.14	8.07	7.95	7.97	7.94	7.81	7.98	0.11	1.4
甲硫醇	1	47.9	49.9	48.8	50.1	45.0	44.4	47.7	2.45	5.1
	2	40.7	41.8	41.7	40.8	40.4	38.5	40.7	1.20	2.9
	3	43.7	46.5	42.3	42.7	45.0	48.4	44.8	2.32	5.2
	4	31.5	34.2	33.6	33.3	33.9	32.0	33.1	1.09	3.3
	5	47.3	48.7	50.3	48.0	51.7	49.8	49.3	1.61	3.3
	6	30.7	32.0	33.8	34.4	38.1	36.3	34.2	2.72	7.9
	7	44.3	43.0	42.5	44.3	42.3	42.5	43.1	0.95	2.2
乙硫醇	1	45.5	47.3	46.3	47.9	42.8	41.9	45.3	2.43	5.4
	2	40.6	41.1	40.9	40.1	39.5	37.5	39.9	1.34	3.4
	3	35.3	38.0	34.1	34.0	35.5	38.1	35.8	1.82	5.1
	4	35.8	36.3	35.9	38.2	39.4	37.3	37.2	1.43	3.9
	5	38.4	39.4	38.3	37.1	38.8	37.7	38.3	0.83	2.2
	6	31.7	33.3	35.2	35.6	38.6	37.8	35.4	2.61	7.4
	7	32.6	33.3	34.6	33.5	32.3	33.0	33.2	0.79	2.4
甲硫醚	1	8.93	9.03	8.78	9.03	8.05	7.88	8.62	0.52	6.0
	2	8.69	8.63	8.70	8.51	8.38	7.98	8.48	0.28	3.3

	3	9.03	9.49	8.47	8.36	8.69	9.33	8.89	0.46	5.2
	4	8.47	8.61	8.48	8.16	8.27	8.10	8.35	0.20	2.4
	5	8.88	9.10	9.09	8.92	8.98	9.08	9.01	0.10	1.1
	6	5.94	6.05	6.47	6.50	6.97	6.87	6.47	0.42	6.4
	7	8.36	8.29	8.45	8.16	8.06	8.05	8.23	0.17	2.0
二硫化碳	1	9.28	9.53	9.28	9.55	8.55	8.30	9.08	0.53	5.8
	2	8.68	8.76	8.79	8.70	8.66	8.47	8.68	0.11	1.3
	3	10.4	10.8	10.0	9.7	10.1	10.7	10.3	0.45	4.4
	4	8.44	7.56	7.48	7.38	7.36	7.32	7.59	0.43	5.6
	5	7.23	7.60	7.59	7.54	7.65	7.29	7.48	0.18	2.4
	6	6.80	5.47	8.94	9.50	8.60	5.43	7.46	1.80	24.1
	7	8.13	8.12	8.15	7.85	7.73	7.83	7.97	0.19	2.3
甲乙硫醚	1	9.25	9.10	9.33	9.45	8.45	8.63	9.04	0.40	4.5
	2	8.59	8.58	8.52	8.39	8.22	7.85	8.36	0.29	3.4
	3	8.66	9.17	8.29	8.06	8.45	9.07	8.62	0.44	5.1
	4	8.66	8.65	8.54	8.23	8.25	8.21	8.42	0.22	2.6
	5	9.10	9.10	9.03	9.30	9.19	8.66	9.06	0.22	2.4
	6	6.29	6.42	6.80	6.82	7.25	7.28	6.81	0.41	6.0
	7	8.54	8.39	8.47	8.30	8.10	8.11	8.32	0.18	2.2
噻吩	1	9.03	9.20	8.93	9.15	8.20	8.10	8.77	0.49	5.6
	2	9.14	9.11	9.05	8.83	8.65	8.30	8.85	0.33	3.7
	3	8.91	9.41	8.56	8.50	8.85	9.39	8.94	0.39	4.4
	4	8.44	8.18	7.84	7.95	7.71	7.83	7.99	0.27	3.4
	5	8.27	8.49	8.64	8.57	8.75	8.42	8.52	0.17	2.0
	6	6.12	6.24	6.49	6.59	7.05	6.97	6.58	0.38	5.7
	7	8.11	7.99	7.92	7.90	7.78	7.92	7.94	0.11	1.4

乙硫醚	1	8.93	9.00	8.73	8.95	8.08	7.83	8.59	0.50	5.9
	2	8.67	8.62	8.50	8.41	8.28	7.88	8.39	0.29	3.4
	3	8.47	8.94	8.14	8.10	8.30	8.97	8.49	0.39	4.5
	4	8.90	8.91	8.83	8.56	8.51	8.39	8.68	0.22	2.6
	5	9.30	9.73	9.37	9.28	9.55	9.02	9.38	0.24	2.6
	6	7.43	7.67	8.06	8.17	8.87	8.72	8.15	0.57	6.9
	7	8.31	8.15	7.99	8.10	7.90	7.96	8.07	0.15	1.8
二甲二硫	1	8.85	9.03	8.88	9.03	8.30	8.15	8.71	0.38	4.4
	2	8.24	8.48	8.48	8.34	8.31	7.87	8.29	0.23	2.7
	3	8.66	9.12	8.20	7.98	8.36	8.87	8.53	0.43	5.0
	4	9.20	9.11	9.01	8.82	8.80	8.95	8.98	0.16	1.8
	5	8.18	8.08	8.58	8.24	7.81	8.08	8.16	0.25	3.1
	6	6.03	6.21	6.56	6.61	6.96	7.03	6.57	0.40	6.0
	7	6.16	6.13	5.94	5.95	5.84	5.81	5.97	0.14	2.4
苯乙烯	1	8.00	8.25	8.20	8.20	8.13	7.83	8.10	0.16	2.0
	2	9.96	9.79	9.68	9.45	9.27	8.81	9.49	0.41	4.4
	3	9.76	10.40	9.65	9.56	9.89	10.5	9.96	0.40	4.1
	4	8.35	9.32	9.24	8.98	8.71	8.53	8.86	0.39	4.4
	5	9.24	9.70	9.77	9.96	9.82	9.52	9.67	0.26	2.6
	6	7.01	7.18	7.64	7.71	8.58	8.19	7.72	0.59	7.7
	7	8.51	8.58	8.36	8.02	8.47	8.33	8.38	0.20	2.4

1.5 加标回收测试数据

7 家验证实验室对低、中、高浓度加标样品、环境空气加标样品和无组织排放监控点空气加标样品回收率测试原始数据见附表 1-5-1 至附表 1-5-5，其中实验室编号 1 为上海市环境监测中心、2 为天津市生态环境监测中心、3 为江苏省环境监测中心、4 为广东省广州生态环境监测中心站、5 为山东省青岛生态环境监测中心、6 为谱尼测试集团股份有限公司、7 为华测检测认证集团北京有限公司。

附表 1-5-1 低浓度加标样品回收率测试数据汇总表

化合物名称	实验室号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
硫化氢	1	107	104	105	103	101	105	104
	2	111	106	108	112	110	111	110
	3	103	102	103	103	104	100	103
	4	99.2	100	98.4	97.6	97.6	99.4	98.7
	5	104	97.8	106	91.5	101	106	101
	6	82.4	68.9	72.6	71.3	78.1	77.9	75.2
	7	63.8	67.8	68.5	65.9	67.9	66.8	66.8
羰基硫	1	110	106	106	106	106	106	107
	2	101	102	104	110	104	107	105
	3	80.8	78.8	81.3	76.8	77.4	74.0	78.2
	4	100	92.7	94.5	92.7	94.5	92.7	94.5
	5	108	102	103	104	95.0	98.3	102
	6	114	110	109	114	114	113	112
	7	109	115	116	107	112	108	111
甲硫醇	1	110	104	109	107	103	110	107
	2	111	109	110	115	112	113	112
	3	98.1	96.1	96.7	96.3	97.9	95.5	96.8
	4	100	101	100	101	104	104	102
	5	92.2	88.5	84.0	83.9	82.9	89.4	86.8
	6	103	102	97.2	105	103	105	102
	7	90.1	92.3	97.0	89.5	95.4	90.7	92.5
乙硫醇	1	112	108	109	109	107	111	109
	2	108	106	109	111	108	112	109
	3	113	110	111	111	110	110	111
	4	102	102	102	101	105	105	103
	5	80.3	76.5	80.8	88.0	83.5	82.2	81.9
	6	87.5	86.0	81.2	87.7	88.6	88.8	86.6
	7	73.1	72.3	78.6	71.3	77.6	71.8	74.1
甲硫醚	1	126	110	116	116	110	116	116
	2	87.2	87.4	86.0	93.4	91.3	88.4	88.9

	3	104	98.6	102.2	94.8	98.1	97.6	99.3
	4	106	102	100	94.4	98.1	98.1	100
	5	99.1	82.0	97.8	104	98.0	99.2	97
	6	91.8	90.3	90.2	87.7	92.2	92.6	91
	7	103	108	111	101	107	103	106
二硫化碳	1	110	106	106	106	106	116	108
	2	95.7	93.9	95.5	100.6	97.7	99.2	97.1
	3	108	100	104	102	102	103	103
	4	98.2	92.9	92.9	91.1	92.9	91.1	93
	5	108	107	107	101	102	108	105
	6	123	122	117	124	114	119	120
	7	115	118	121	114	136	120	121
甲乙硫醚	1	120	116	120	120	116	120	119
	2	101	101	100	104	100	104	102
	3	105	100	100	99.2	96.3	100	100
	4	105	96.6	98.3	98.3	96.6	98.3	98.9
	5	92.7	80.8	81.1	84.4	68.3	74.0	80.2
	6	87.5	89.3	87.5	86.3	86.6	91.2	88.1
	7	100	104	106	100	106	103	103
噻吩	1	86.0	76.0	80.0	76.0	76.0	80.0	79.0
	2	93.2	89.0	94.2	96.1	94.5	94.4	93.6
	3	102	96.5	97.5	97.0	98.1	100	98.4
	4	96.3	92.6	92.6	88.9	92.6	98.1	93.5
	5	108	100	97.9	93.2	93.7	91.0	97.3
	6	97.3	97.3	95.5	98.7	99.3	99.1	97.9
	7	106	108	109	102	107	106	106
乙硫醚	1	120	120	120	126	116	120	120
	2	98.8	98.5	97.7	98.1	97.5	99.2	98.3
	3	103	98.5	97.8	98.2	96.6	100	98.9
	4	97.0	91.0	89.6	88.1	91.0	88.1	90.8
	5	80.0	68.1	81.2	72.6	80.6	80.5	77.2
	6	90.6	104	106	98.2	97.7	96.4	98.8
	7	88.4	91.0	91.4	87.6	95.4	89.6	90.6
二甲二硫	1	120	110	110	110	110	116	113
	2	104	102	102	104	105	103	103
	3	99.1	94.7	95.0	91.9	95.3	95.6	95.3
	4	112	105	103	98.3	100	98.3	103
	5	74.0	72.4	70.4	83.7	64.2	103.2	78.0
	6	86.1	80.5	82.4	81.5	84.2	83.1	83.0
	7	99.4	102	104	98.6	107	100	102
苯乙烯	1	136	130	136	136	136	136	135
	2	103	102	101	103	102	102	102

	3	124	119	122	117	125	126	122
	4	93.0	90.1	88.7	84.5	85.9	84.5	87.8
	5	82.8	86.7	88.1	85.6	92.5	98.1	89.0
	6	79.3	87.0	85.9	80.5	81.8	82.7	82.9
	7	109	113	116	106	120	109	112

附表 1-5-2 中浓度加标样品回收率测试数据汇总表

化合物名称	实验室号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
硫化氢	1	101	99	101	104	97.0	89.5	98.3
	2	76.7	78.7	81.0	83.1	83.0	84.8	81.2
	3	94.0	92.6	96.3	93.7	95.4	93.6	94.3
	4	100	102	106	108	114	122	109
	5	98.8	100.3	98.4	97.7	99.1	98.3	98.8
	6	107	103	104	104	102	98.4	103
	7	76.6	73.1	79.2	75.9	81.8	83.0	78.3
羰基硫	1	102	99	102	102	97	87.5	97.9
	2	81.2	82.3	83.9	86.1	87.6	87.1	84.7
	3	85.0	83.8	86.8	84.1	81.4	78.0	83.2
	4	99.0	101	96.0	97.5	96.5	102	98.5
	5	99.1	101	102	105	105	103	103
	6	106	103	104	101	107	102	104
	7	110	105	113	104	108	108	108
甲硫醇	1	103	102	106	107	100	92	102
	2	80.5	80.7	84.0	85.4	85.9	87.1	83.9
	3	95.0	96.4	98.4	97.9	99.8	98.2	97.6
	4	96.5	95.8	94.9	97.2	95.7	99.9	96.7
	5	104	107	106	110	106	103	106
	6	110	108	108	108	110	106	108
	7	89.2	88.0	96.7	96.5	95.6	97.0	93.8
乙硫醇	1	96.3	96.5	98.3	100	94.3	87.0	95.4
	2	81.2	82.9	84.2	86.0	86.5	87.8	84.8
	3	99.5	99.5	101	98.7	99.8	99.9	100
	4	95.0	93.5	94.5	97.3	95.6	100	96.0
	5	97.7	98.1	96.7	100	101	94.4	98.1
	6	110	108	109	108	108	106	108
	7	75.7	73.6	81.2	76.4	80.6	81.2	78.1
甲硫醚	1	92.5	90.0	89.0	91.5	86.5	79.0	88.1
	2	81.7	82.2	81.7	83.3	84.4	85.1	83.1
	3	99.2	99.2	101	99.1	98.1	98.5	99.1
	4	92.5	96.0	91.5	94.0	91.0	97.5	93.8

	5	99.3	104	101	105	105	96.1	102
	6	91.7	93.4	91.7	91.5	92.7	93.1	92.4
	7	111	108	115	108	113	112	111
二硫化碳	1	105	102	104	105	99.0	91.5	101
	2	81.6	81.4	84.0	84.8	86.1	87.1	84.2
	3	101	101	102	99	101	102	101
	4	99.0	100	96.0	98.0	95.5	101	98.2
	5	100	101	100	104	99.4	101	101
	6	108	106	108	106	106	103	106
	7	111	108	115	107	110	109	110
甲乙硫醚	1	77.5	79.0	81.5	82.5	79.0	70.0	78.3
	2	83.0	81.5	84.9	85.0	85.9	87.0	84.6
	3	98.3	99.1	99.4	97.9	98.3	97.6	98.4
	4	85.0	89.5	86.5	88.5	87.5	92.5	88.3
	5	87.2	91.4	90.4	94.5	92.4	96.0	92.0
	6	93.6	97.1	95.0	95.2	91.8	94.3	94.5
	7	109	107	113	109	114	110	110
噻吩	1	96.5	94.0	95.0	97.5	91.5	84.0	93.1
	2	82.0	82.2	82.8	84.8	85.2	85.8	83.8
	3	99.2	99.3	99.5	98.5	99.2	99.2	99.2
	4	95.5	97.5	91.5	98.0	93.5	99.5	95.9
	5	93.7	92.8	92.5	95.6	96.8	96.5	94.6
	6	97.3	96.7	97.4	97.0	96.7	98.3	97.2
	7	108	106	115	107	111	110	110
乙硫醚	1	79.0	71.5	79.0	82.5	81.5	69.0	77.1
	2	79.5	80.0	82.7	82.9	83.3	84.3	82.1
	3	98.1	97.6	99.9	98.1	98.3	99.6	98.6
	4	82.0	85.0	82.5	85.0	82.0	88.5	84.2
	5	82.8	83.5	82.3	88.4	81.3	87.4	84.3
	6	108	117	118	113	120	117	115
	7	109	103	111	106	108	110	108
二甲二硫	1	91.5	90.0	92.5	96.5	91.5	82.5	90.8
	2	78.7	79.9	82.1	82.8	83.0	83.3	81.6
	3	101	103	102	101	101	103	102
	4	75.5	77.0	73.5	75.5	73.0	77.5	75.3
	5	107	91.7	107	95.0	94.9	96.9	98.8
	6	81.0	82.9	80.4	80.2	79.9	81.8	81.0
	7	106	97.1	107	100	102	107	103
苯乙烯	1	81.5	81.5	81.5	86.5	85.0	76.5	82.1
	2	77.9	78.4	79.3	81.2	82.6	83.1	80.4
	3	102	100	102	101	102	103	102
	4	74.0	75.5	75.5	79.5	75.0	80.5	76.7

	5	87.0	96.3	92.7	88.0	88.5	96.8	91.6
	6	94.6	95.9	92.9	92.0	92.1	94.7	93.7
	7	113	110	116	112	115	115	114

附表 1-5-3 高浓度加标样品回收率测试数据汇总表

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6	
硫化氢	1	116	115	118	112	120	105	114
	2	77.0	83.5	87.0	88.0	90.5	90.8	86.1
	3	97.3	98.5	98.1	101.4	99.1	98.1	98.8
	4	89.5	97.4	99.3	104	106	110	101
	5	92.7	92.0	93.8	98.8	97.4	99.8	95.7
	6	106	109	110	112	113	110	110
	7	93	96	101	99	96	101	97.8
羰基硫	1	105	104	104	100	107	109	105
	2	92.4	93.1	94.6	94.1	96.0	95.9	94.3
	3	97.2	97.4	96.3	95.2	94.8	94.0	95.8
	4	86.3	95.6	96.4	99.8	99.0	104	96.8
	5	89.6	87.6	86.4	92.4	87.5	90.2	88.9
	6	96.6	96.5	97.3	97.2	98.1	104	98.2
	7	98.2	97.4	102	100	97.3	100	99.2
甲硫醇	1	115	114	114	110	118	106	113
	2	91.3	93.5	95.0	94.9	96.9	96.7	94.7
	3	99.6	103	103	105	101	101	102
	4	102	103	100	102	104	112	103
	5	114	112	113	119	119	120	116
	6	103	104	105	106	107	113	106
	7	102	104	108	106	103	108	105
乙硫醇	1	110	110	109	105	113	106	109
	2	91.0	93.0	94.1	93.7	95.8	95.8	93.9
	3	100.0	101	101	104	102	103	102
	4	114	116	114	113	114	118	115
	5	116	116	117	120	117	117	117
	6	107	107	109	111	113	115	110
	7	95.3	97.7	101.0	97.0	99.1	102.0	98.7
甲硫醚	1	101	99.8	99.8	95.0	102	109	101
	2	93.2	92.7	93.6	94.1	95.2	93.8	93.8
	3	98.1	97.2	97.7	98.2	95.5	96.1	97.1
	4	101	102	99.9	102	101	106	102
	5	115	110	122	119	114	115	116
	6	98.6	98.2	99.2	100	100	104	100

	7	104	104	107	108	107	107	106
二硫化碳	1	106	104	105	101	109	107	105
	2	94.6	94.7	96.2	95.7	97.5	96.3	95.8
	3	102	100	102	102	100	100	101
	4	95.0	96.0	95.0	95.1	94.3	96.3	95.3
	5	92.4	92.6	92.5	94.0	93.8	94.7	93.3
	6	103	101	101	104	104	111	104
	7	98	112	117	119	109	106	110
甲乙硫醚	1	98.8	97.3	96.9	92.9	99.1	110	99.1
	2	94.3	94.2	95.4	95.1	97.0	96.8	95.5
	3	92.5	95.7	97.4	98.3	97.2	96.3	96.2
	4	102	103	103	103	102	107	103
	5	116	111	110	119	116	117	115
	6	104	105	105	106	106	106	105
	7	108	108	111	108	108	113	109
噻吩	1	104	102	102	97	104	108	103
	2	93.5	94.1	96.2	95.8	96.6	96.2	95.4
	3	99.2	99.2	99.3	100	99.1	99.1	99.3
	4	102	103	101	101	101	105	102
	5	105	103	104	107	107	109	106
	6	100	100	100	101	101	104	101
	7	104	104	108	104	103	105	105
乙硫醚	1	101	98.8	98.1	94.4	100	108	100
	2	94.8	94.4	96.6	95.4	97.3	96.4	95.8
	3	98.1	97.7	97.8	98.0	98.5	99.0	98.2
	4	105	107	107	107	105	113	107
	5	116	117	118	122	117	123	119
	6	128	130	129	130	130	127	129
	7	112	113	114	114	115	114	114
二甲二硫	1	105	103	104	99.1	105	105	103
	2	99.2	98.6	100.2	99.9	101.0	100.4	100
	3	97.3	97.4	97.1	98.4	98.9	99.1	98.0
	4	113	116	114	114	117	120	116
	5	103	103	102	109	108	119	107
	6	94.7	95.1	94.8	95.6	95.5	97.6	95.5
	7	96.8	97.5	98.8	98.3	96.8	97.1	97.6
苯乙烯	1	99.4	100	102	98	105	110	102
	2	95.8	96.4	96.6	96.8	98.7	98.6	97.1
	3	100	100	100	102	103	103	101
	4	114	119	115	117	117	124	117
	5	117	111	116	117	112	128	117
	6	115	115	116	117	114	117	116

	7	114	114	115	116	121	116	116

附表 1-5-4 环境空气加标样品回收率测试数据汇总表

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						实测浓度（nmol/mol）	加标浓度（nmol/mol）	回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	93.0	112	108	110	107	95.5	0.00	20.0	104
	2	74.2	75.8	78.0	77.5	76.1	73.5	0.00	20.0	75.9
	3	40.9	42.4	46.2	42.2	44.4	45.2	1.49	20.0	43.6
	4	55.0	58.3	64.5	66.6	58.9	53.6	0.00	20.0	59.5
	5	83.3	81.7	86.9	84.5	78.7	75.7	0.00	20.0	81.8
	6	76.6	74.6	74.6	72.1	76.6	70.6	0.09	20.0	74.1
	7	72.1	70.6	66.2	66.9	66.8	62.9	0.65	20.0	67.6
羰基硫	1	95.0	112	110	113	110	95.0	0.20	2.00	106
	2	87.3	85.5	88.8	95.0	93.9	91.1	0.00	2.00	90.3
	3	95.0	90.0	90.0	89.0	75.0	75.0	0.22	2.00	85.7
	4	87.0	86.0	87.5	89.0	88.0	83.5	0.53	2.00	86.8
	5	118	119	118	115	113	106	0.60	2.00	115
	6	73.0	70.5	70.5	69.0	69.0	66.0	0.08	2.00	69.7
	7	68.0	71.6	69.6	70.1	72.6	71.2	0.48	2.00	70.5
甲硫醇	1	97.5	116	114	116	117	102	0.00	10.0	110
	2	87.9	88.2	89.9	88.3	87.3	86.1	0.00	10.0	87.9
	3	52.6	51.8	52.0	50.1	49.1	49.1	0.00	10.0	50.8
	4	87.4	73.0	76.6	70.9	67.7	62.0	0.00	10.0	72.9
	5	96.1	98.7	100	104	101	103	0.00	10.0	101
	6	71.1	69.9	70.6	70.4	72.6	69.8	0.02	10.0	70.7
	7	93.1	93.7	87.8	92.9	88.8	87.4	0.00	10.0	90.6
乙硫醇	1	90.8	106	105	103	106	92.5	0.00	10.0	101
	2	81.8	81.1	80.8	80.4	78.4	76.8	0.00	10.0	79.9
	3	52.3	51.1	50.4	46.5	46.1	45.4	0.66	10.0	48.6
	4	83.9	70.3	75.1	69.8	70.3	62.3	0.00	10.0	72.0
	5	67.3	70.9	73.8	72.8	71.4	69.5	0.01	10.0	70.9
	6	75.4	77.2	77.2	76.1	78.6	76.8	0.00	10.0	76.9
	7	68.4	68.9	62.8	65.1	65.2	61.9	0.00	10.0	65.4
甲硫醚	1	95.0	110	107	109	109	95.0	0.00	2.00	104
	2	83.6	84.6	86.6	87.0	87.5	89.0	0.00	2.00	86.4
	3	93.6	93.8	96.9	94.8	95.5	100.3	0.04	2.00	95.8
	4	105	104	102	105	101	96.5	0.00	2.00	102
	5	92.4	91.4	93.6	96.2	93.4	83.9	0.00	2.00	91.8
	6	65.5	66.0	65.0	65.5	67.5	65.0	0.00	2.00	65.8
	7	85.6	90.2	85.4	87.9	91.6	90.5	0.00	2.00	88.5
二硫化碳	1	94.0	115	110	113	115	97.5	0.15	2.00	107

	2	105	106	108	109	111	112	0.00	2.00	109
	3	111	112	115	112	113	117	0.00	2.00	114
	4	92.0	93.5	92.0	94.5	93.0	88.5	0.26	2.00	92.3
	5	90.2	92.3	89.3	93.2	92.9	94.4	0.13	2.00	92.1
	6	87.5	86.5	107	95.5	110	98.0	0.15	2.00	97.4
	7	86.3	95.3	96.3	93.3	96.5	95.0	0.00	2.00	93.8
甲乙硫醚	1	112	109	115	103	105	108	0.00	2.00	108
	2	84.7	86.9	86.9	87.7	88.6	90.8	0.00	2.00	87.6
	3	115	112	120	116	113	118	0.00	2.00	116
	4	99.5	103.0	96.5	101	97.0	93.0	0.00	2.00	98.3
	5	94.9	90.8	89.0	89.1	92.6	87.9	0.04	2.00	90.7
	6	67.5	69.0	68.5	67.0	70.5	69.0	0.00	2.00	68.6
	7	82.4	86.1	80.1	84.9	84.1	84.3	0.00	2.00	83.7
噻吩	1	87.5	105	103	104	104	86.5	0.00	2.00	98.3
	2	95.7	96.8	98.5	98.9	99.0	101	0.00	2.00	98.3
	3	94.7	90.7	92.4	93.8	90.7	93.1	0.03	2.00	92.6
	4	98.5	100	95.5	88.5	96.5	91.0	0.00	2.00	95.0
	5	99.4	96.8	100	100	102	101	0.00	2.00	100
	6	67.5	68.0	67.5	67.5	70.5	69.5	0.01	2.00	68.4
	7	86.6	88.3	86.1	87.4	88.9	88.0	0.00	2.00	87.6
乙硫醚	1	89.0	99.0	99.0	97.5	108	95.0	0.00	2.00	97.8
	2	82.1	82.2	83.4	85.6	84.4	84.5	0.00	2.00	83.7
	3	89.3	91.0	91.8	89.3	90.1	93.2	0.00	2.00	90.8
	4	106	106	103	105	103	98.5	0.00	2.00	103
	5	73.3	78.1	76.3	79.7	76.9	79.6	0.00	2.00	77.3
	6	78.0	82.5	83.0	78.5	84.0	79.5	0.00	2.00	80.9
	7	75.8	78.1	73.5	77.7	76.6	76.8	0.00	2.00	76.4
二甲二硫	1	94.0	110	109	109	114	97.5	0.00	2.00	106
	2	75.5	72.8	74.7	74.7	72.9	74.1	0.00	2.00	74.1
	3	98.5	97.8	99.9	99.5	102	104	0.09	2.00	100
	4	120	114	115	107	107	99.5	0.13	2.00	110
	5	116	105	119	118	119	100	0.02	2.00	113
	6	78.5	80.0	80.0	78.5	82.5	79.0	0.01	2.00	79.8
	7	60.7	62.5	59.9	62.7	62.0	64.1	0.00	2.00	62.0
苯乙烯	1	85.0	92.5	94.0	92.5	108	102	0.00	2.00	95.5
	2	98.7	102	104	105	103	103	0.00	2.00	103
	3	105	103	107	107	103	108	0.27	2.00	106
	4	106	109	105	108	99.0	90.5	1.12	2.00	103
	5	92.7	93.7	96.3	99.5	107.1	97.9	0.04	2.00	97.8
	6	67.0	71.0	70.0	66.5	69.5	68.0	0.00	2.00	68.7
	7	80.6	79.7	76.7	81.8	76.8	81.0	0.13	2.00	79.4

附表 1-5-5 无组织排放监控点空气加标样品回收率测试数据汇总表

化合物名称	实验室编号	回收率测试结果（%）						实测浓度（nmol/mol）	加标浓度（nmol/mol）	回收率 P（%）
		1	2	3	4	5	6			
硫化氢	1	120	125	125	129	115	112	0.00	80.0	121
	2	80.3	85.2	88.8	86.4	82.8	80.2	0.00	80.0	83.9
	3	75.1	82.7	74.8	76.2	79.8	86.1	1.49	80.0	79.1
	4	80.5	75.6	86.9	89.6	106	109	0.00	80.0	91.3
	5	58.2	62.9	63.9	59.5	67.0	63.5	51.7	80.0	62.5
	6	72.9	83.9	82.5	86.5	106.2	93.8	0.08	80.0	87.6
	7	78.6	86.0	86.3	86.5	86.8	87.8	0.39	80.0	85.3
羰基硫	1	112	115	112	117	105	101	0.18	8.00	110
	2	111	111	112	110	108	105	0.00	8.00	110
	3	92.6	96.3	83.1	80.4	83.3	87.6	0.22	8.00	87.2
	4	97.5	85.6	84.9	83.4	83.9	83.5	0.70	8.00	86.5
	5	139	140	140	139	137	130	0.99	8.00	138
	6	65.5	70.5	70.3	71.6	89.5	75.8	0.29	8.00	73.9
	7	94.2	93.4	91.9	92.1	91.7	90.1	0.60	8.00	92.2
甲硫醇	1	120	125	122	125	113	111	0.00	40.0	119
	2	102	105	104	102	101	96.3	0.00	40.0	102
	3	107	114	103	104	110	119	0.95	40.0	110
	4	78.8	85.5	84.0	83.3	84.8	80.0	0.00	40.0	82.7
	5	113	116	120	114	124	119	2.17	40.0	118
	6	76.8	80.0	84.5	86.0	95.3	90.8	0.00	40.0	85.5
	7	111	107	106	111	106	106	0.00	40.0	108
乙硫醇	1	114	118	116	120	107	105	0.00	40.0	113
	2	101	103	102	100	99	93.6	0.00	40.0	100
	3	86.6	93.2	83.5	83.3	87.1	93.5	0.66	40.0	87.9
	4	89.5	90.8	89.8	95.5	98.5	93.3	0.00	40.0	92.9
	5	96.0	98.6	95.6	92.6	97.0	94.3	0.03	40.0	95.7
	6	79.3	83.3	88.0	89.0	96.5	94.5	0.00	40.0	88.4
	7	81.4	83.2	86.4	83.7	80.8	82.5	0.00	40.0	83.0
甲硫醚	1	112	113	110	113	101	98.5	0.00	8.00	108
	2	109	108	109	106	105	100	0.00	8.00	106
	3	112	118	105	104	108	116	0.04	8.00	111
	4	106	108	106	102	103	101	0.00	8.00	104
	5	111	114	114	111	112	113	0.01	8.00	113
	6	74.3	75.6	80.9	81.3	87.1	85.9	0.00	8.00	80.8
	7	105	104	106	102	101	101	0.00	8.00	103
二硫化碳	1	114	117	114	117	105	102	0.18	8.00	111
	2	109	109	110	109	108	106	0.00	8.00	108
	3	129	134	124	120	125	134	0.05	8.00	128
	4	93.0	82.0	81.0	79.8	79.5	79.0	1.00	8.00	82.4

	5	89.9	94.5	94.3	93.7	95.1	90.6	0.04	8.00	93.0
	6	80.3	63.6	107.0	114.0	102.8	63.1	0.38	8.00	88.5
	7	99.2	99.1	99.5	95.7	94.2	95.5	0.19	8.00	97.2
甲乙硫醚	1	116	114	117	118	106	108	0.00	8.00	113
	2	107	107	106	105	103	98.1	0.00	8.00	104
	3	107	113	102	99.3	104	112	0.11	8.00	106
	4	108	108	107	103	103	103	0.00	8.00	105
	5	114	114	113	116	115	108	0.01	8.00	113
	6	78.6	80.3	85.0	85.3	90.6	91.0	0.00	8.00	85.1
	7	107	105	106	104	101	101	0.00	8.00	104
噻吩	1	113	115	112	114	103	101	0.00	8.00	110
	2	114	114	113	110	108	104	0.00	8.00	111
	3	111	117	107	106	110	117	0.03	8.00	111
	4	106	102	98.0	99.4	96.4	97.9	0.00	8.00	100
	5	102	104	106	105	108	103	0.15	8.00	105
	6	76.3	77.8	80.9	82.1	87.9	86.9	0.02	8.00	82.0
	7	101	100	98.9	98.8	97.3	99.0	0.00	8.00	99.2
乙硫醚	1	112	113	109	112	101	97.9	0.00	8.00	107
	2	108	108	106	105	103	98.4	0.00	8.00	105
	3	105	111	101	101	103	111	0.05	8.00	105
	4	111	111	110	107	106	105	0.00	8.00	109
	5	95.0	100.4	96.0	94.8	98.3	91.6	1.69	8.00	96.0
	6	92.9	95.9	101	102	111	109	0.00	8.00	102
	7	104	102	100	101	98.8	100	0.00	8.00	101
二甲二硫	1	111	113	111	113	104	102	0.00	8.00	109
	2	103	106	106	104	104	98.4	0.00	8.00	104
	3	107	113	101	98.7	103	110	0.09	8.00	106
	4	115	114	113	110	110	112	0.00	8.00	112
	5	101	100	106	102	96	100	0.10	8.00	101
	6	75.1	77.4	81.8	82.4	86.8	87.6	0.02	8.00	81.8
	7	77.0	77.0	74.0	74.0	73.0	73.0	0.00	8.00	74.7
苯乙烯	1	100	103	103	103	102	97.9	0.00	8.00	101
	2	124	122	121	118	116	110	0.00	8.00	119
	3	119	127	117	116	120	128	0.27	8.00	121
	4	94.4	107	106	102	98.9	96.6	0.80	8.00	101
	5	115	120	121	124	122	118	0.07	8.00	120
	6	87.6	89.8	95.5	96.4	107	102	0.00	8.00	96.5
	7	104	105	103	98	104	102	0.15	8.00	103

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 7 家验证实验室本标准中目标化合物检出限和测定下限数据进行汇总，结果见附表 2-1-1。

附表 2-1-1　方法检出限、测定下限汇总表

化合物	实验室号	测试结果（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差 S（μg/m³）	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）
		1	2	3	4	5	6	7				
硫化氢	1	6.69	7.67	7.68	6.65	6.91	7.06	7.77	7.20	0.49	1.6	6.4
	2	8.40	8.04	8.23	8.53	8.37	7.19	8.65	8.20	0.49	1.6	6.4
	3	7.31	8.21	8.29	8.30	7.26	7.22	8.09	7.81	0.52	1.7	6.8
	4	7.51	8.04	8.08	8.18	7.48	7.54	8.09	7.84	0.32	1.0	4.0
	5	7.77	7.88	7.42	8.07	6.95	7.68	8.04	7.69	0.40	1.3	5.2
	6	1.93	1.90	1.59	1.46	1.31	1.24	1.91	1.62	0.30	1.0	4.0
	7	5.13	5.72	5.92	5.10	5.90	4.81	4.68	5.32	0.52	1.7	6.8
羰基硫	1	1.34	1.26	1.21	1.15	1.13	1.31	1.37	1.25	0.09	0.3	1.2
	2	1.35	1.36	1.39	1.48	1.39	1.43	1.15	1.36	0.1	0.4	1.6
	3	1.16	1.11	1.13	1.09	0.97	0.87	1.19	1.07	0.11	0.4	1.6
	4	1.16	1.11	1.13	1.09	0.97	0.87	0.79	1.02	0.14	0.5	2.0
	5	1.42	1.44	1.37	1.38	1.39	1.27	1.32	1.37	0.06	0.2	0.8
	6	0.62	0.78	0.75	0.70	0.75	0.78	0.75	0.73	0.06	0.2	0.8
	7	1.49	1.52	1.56	1.41	1.55	1.40	1.32	1.46	0.09	0.3	1.2
甲硫醇	1	1.34	1.29	1.23	1.23	1.23	1.29	1.29	1.27	0.04	0.2	0.8
	2	5.95	5.84	5.88	6.17	6.00	6.08	6.10	6.00	0.12	0.4	1.6
	3	0.45	0.52	0.46	0.43	0.49	0.52	0.49	0.48	0.04	0.2	0.8
	4	0.45	0.52	0.46	0.43	0.49	0.52	0.49	0.48	0.04	0.2	0.8
	5	4.89	4.83	4.66	4.72	4.71	4.66	4.78	4.75	0.09	0.3	1.2
	6	0.82	0.88	0.82	0.88	0.82	0.79	0.69	0.81	0.06	0.3	1.2
	7	0.72	0.70	0.78	0.75	0.87	0.79	0.84	0.78	0.06	0.2	0.8
乙硫	1	6.05	6.80	7.21	6.46	6.05	6.32	6.93	6.55	0.45	1.5	6.0

化合物	实验室号	测试结果（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差 S（μg/m³）	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）
		1	2	3	4	5	6	7				
醇	2	7.50	7.37	7.56	7.68	7.51	6.66	6.40	7.24	0.5	1.6	6.4
	3	7.82	7.86	7.93	7.95	7.5	7.56	7.29	7.70	0.25	0.8	3.2
	4	7.82	7.86	7.93	7.95	7.5	7.56	7.29	7.70	0.25	0.8	3.2
	5	6.10	5.57	5.30	5.60	6.10	5.79	5.70	5.74	0.29	1.0	4.0
	6	1.86	2.05	1.83	1.83	1.8	2.05	1.97	1.91	0.11	0.4	1.6
	7	4.76	5.13	5.38	4.79	5.43	5.00	4.55	5.00	0.33	1.1	4.4
甲硫醚	1	1.39	1.39	1.39	1.25	1.39	1.39	1.39	1.37	0.05	0.2	0.8
	2	1.21	1.21	1.19	1.29	1.27	1.50	1.11	1.26	0.12	0.4	1.6
	3	1.37	1.45	1.37	1.42	1.32	1.36	1.35	1.38	0.04	0.2	0.8
	4	1.37	1.45	1.37	1.42	1.32	1.36	1.35	1.38	0.04	0.2	0.8
	5	1.28	1.37	1.14	1.36	1.45	1.36	1.38	1.33	0.1	0.4	1.6
	6	0.50	0.58	0.61	0.55	0.64	0.61	0.58	0.58	0.05	0.2	0.8
	7	1.39	1.40	1.45	1.33	1.51	1.40	1.31	1.40	0.07	0.3	1.2
二硫化碳	1	1.63	1.70	1.70	1.43	1.70	1.39	1.70	1.61	0.14	0.5	2.0
	2	1.63	1.60	1.62	1.71	1.66	1.38	1.46	1.58	0.12	0.4	1.6
	3	1.66	1.54	1.70	1.77	1.73	1.74	1.82	1.72	0.11	0.4	1.6
	4	1.66	1.84	1.70	1.77	1.73	1.74	1.82	1.75	0.07	0.3	1.2
	5	1.83	1.84	1.82	1.81	1.72	1.73	1.83	1.80	0.05	0.2	0.8
	6	1.12	1.05	1.12	0.88	1.02	0.95	1.19	1.05	0.11	0.4	1.6
	7	2.10	1.93	2.01	1.81	2.04	1.88	1.76	1.94	0.12	0.4	1.6
甲乙硫醚	1	1.56	1.70	1.70	1.53	1.70	1.43	1.70	1.62	0.11	0.4	1.6
	2	1.72	1.72	1.71	1.77	1.70	1.77	1.45	1.69	0.11	0.4	1.6
	3	2.01	1.78	1.70	1.71	1.69	1.64	1.69	1.74	0.13	0.4	1.6
	4	2.01	1.78	1.70	1.71	1.69	1.64	1.69	1.74	0.13	0.4	1.6

化合物	实验室号	测试结果（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差 S（μg/m³）	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）
		1	2	3	4	5	6	7				
	5	1.42	1.58	1.37	1.38	1.44	1.16	1.26	1.37	0.13	0.5	2.0
	6	0.61	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.71	0.75	0.07	0.3	1.2
	7	1.68	1.56	1.69	1.54	1.76	1.64	1.56	1.63	0.08	0.3	1.2
噻吩	1	1.80	1.88	1.88	1.69	1.54	1.46	1.88	1.73	0.17	0.6	2.4
	2	1.75	1.67	1.77	1.80	1.78	1.51	1.54	1.69	0.12	0.4	1.6
	3	2.02	1.91	1.81	1.83	1.82	1.84	1.68	1.84	0.10	0.4	1.6
	4	2.02	1.91	1.81	1.83	1.82	1.84	1.88	1.87	0.07	0.3	1.2
	5	2.07	2.03	1.88	1.84	1.75	1.76	1.71	1.86	0.14	0.5	2.0
	6	0.71	0.90	0.90	0.90	0.90	0.94	0.90	0.88	0.07	0.3	1.2
	7	1.87	1.92	2.09	1.85	2.06	1.91	1.71	1.91	0.13	0.5	2.0
乙硫醚	1	1.81	2.01	2.01	1.65	1.53	1.81	2.01	1.83	0.19	0.7	2.8
	2	1.99	1.98	1.97	1.97	1.96	1.64	1.70	1.89	0.15	0.5	2.0
	3	2.16	2.06	1.98	1.97	1.98	1.94	2.00	2.01	0.08	0.3	1.2
	4	2.16	2.06	1.98	1.97	1.98	1.94	2.00	2.01	0.08	0.3	1.2
	5	1.60	1.61	1.37	1.63	1.46	1.62	1.62	1.56	0.10	0.4	1.6
	6	0.76	1.09	1.05	1.05	1.01	1.05	0.97	0.99	0.11	0.4	1.6
	7	1.67	1.66	1.79	1.65	1.88	1.80	1.56	1.72	0.11	0.4	1.6
二甲二硫	1	1.89	2.10	2.10	1.72	2.14	1.77	2.10	1.98	0.18	0.6	2.4
	2	2.18	2.14	2.14	2.19	2.21	2.16	1.77	2.11	0.15	0.5	2.0
	3	2.36	2.08	1.99	2.00	1.93	2.00	2.01	2.05	0.14	0.5	2.0
	4	2.36	2.08	1.99	2.00	1.93	2.00	2.01	2.05	0.14	0.5	2.0
	5	1.56	1.56	1.52	1.48	1.76	1.35	1.77	1.57	0.15	0.5	2.0
	6	0.88	1.26	1.35	1.30	1.30	1.30	1.22	1.23	0.16	0.5	2.0
	7	1.98	2.01	2.15	1.91	2.16	2.04	1.95	2.03	0.10	0.3	1.2

化合物	实验室号	测试结果（μg/m³）							平均值（μg/m³）	标准偏差 S（μg/m³）	检出限（μg/m³）	测定下限（μg/m³）
		1	2	3	4	5	6	7				
苯乙烯	1	2.32	2.51	2.09	1.91	2.32	1.86	2.32	2.19	0.24	0.8	3.2
	2	2.40	2.36	2.35	2.40	2.36	2.37	1.98	2.32	0.15	0.5	2.0
	3	3.73	3.54	3.42	3.49	3.37	3.56	3.57	3.52	0.12	0.4	1.6
	4	3.73	3.54	3.42	3.49	3.37	3.56	3.57	3.52	0.12	0.4	1.6
	5	2.30	1.92	2.02	2.05	1.99	2.15	2.28	2.10	0.14	0.5	2.0
	6	0.74	0.98	0.98	0.98	0.93	0.98	0.93	0.93	0.08	0.3	1.2
	7	2.44	2.38	2.58	2.37	2.57	2.56	2.34	2.46	0.11	0.4	1.6

结论：通过对 7 家验证实验室对本标准中各目标物检出限数据进行汇总，当进样体积为 400 ml 时，目标物的方法检出限为 0.4 μg/m^3～1.7 μg/m^3，测定下限为 1.6 μg/m^3～6.8 μg/m^3，方法检出限均可满足《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）和《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）等恶臭污染物控制标准的限值要求。

2.2 精密度数据汇总

7 家实验室对本标准中目标化合物精密度数据进行汇总，其结果见附表 2-2-1。

附表 2-2-1　实验室间精密度验证数据汇总表

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（μg/m^3）	再现性限（μg/m^3）
硫化氢	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	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	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	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	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	氮气	0.5	0.54	2.6～6.7	7.7	0.2	0.4
		2	2.00	1.1～5.2	8.1	0.5	1.6
		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	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

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（μg/m³）	再现性限（μg/m³）
	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	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	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	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	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

结论：7 家实验室分别对 3 种浓度的空白加标样品进行精密度测定，加标浓度分别为 0.5 nmol/mol（硫化氢摩尔分数为 5 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.5 nmol/mol，其他组分摩尔分数为 0.5 nmol/mol）、2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol）和 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8 nmol/mol），实验室内相对标准偏差分别为：0.7%～17.8%、0.5%～7.4%和 0.4%～7.2%。实验室间相对标准偏差分别为：7.7%～22%、7.9%～16%和 3.4%～12%。重复性限分别为 0.1 μg/m³～0.7 μg/m³、0.4 μg/m³～3.5 μg/m³、1.6 μg/m³～15.2 μg/m³，再现性限分别为 0.4 μg/m³～3.5 μg/m³、1.5 μg/m³～10.0 μg/m³、3.3 μg/m³～34.6 μg/m³。见附表 2-2-1。

7 家实验室对环境空气加标样品进行精密度测定，加标浓度为 2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol），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 μg/m³～11.0 μg/m³，再现性限分别为 1.7 μg/m³～14.8 μg/m³。见附表 2-2-1。

7 家实验室对无组织监控点空气加标样品进行精密度测定，加标浓度为 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8 nmol/mol），实验室内相对标准偏差为 1.1%～24%，实验室间相对标准偏差为 5.1%～24%。重复性限分别为 2.7μg/m³～26.0 μg/m³，再现性限分别为 6.2 μg/m³～68.9 μg/m³。见附表 2-2-1。

2.3 正确度数据汇总

对 7 家验证实验室方法验证结果中正确度的统计，其结果如下附表 2-3-1：

附表 2-3-1　实验室间正确度测试数据汇总表

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 $\overline{P}$（%）	加标回收率标准偏差 $S_{\overline{P}}$（%）	$\overline{P}\pm 2S_{\overline{P}}$（%）
硫化氢	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	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	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	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	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	氮气	0.5	91.1～136	107	10.6	107±21.2
		2	81.4～115	100	8.1	100±16.2

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 $\overline{P}$（%）	加标回收率标准偏差 $S_{\overline{P}}$（%）	$\overline{P}\pm 2S_{\overline{P}}$（%）
		8	92.4～119	101	6.1	101±12.2
	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	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	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	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	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	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

结论：7 家实验室分别对 3 种浓度的空白加标样品进行回收率测定，加标浓度分别为 0.5 nmol/mol（硫化氢摩尔分数为 5 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.5 nmol/mol，其他组分摩尔分数为 0.5 nmol/mol）、2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol）和 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8

nmol/mol），加标回收率分别为：63.8%～136%、69.0%～122%和 77.0%～130%。加标回收率最终值分别为：94.1%±32.6%～107%±21.2%、90.4%±22.4%～100%±16.2%、96.9%±9.8%～109%±24.6%。见附表 2-3-1。

7 家实验室对环境空气加标样品进行回收率测定，加标摩尔分数为 2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol），加标回收率为 40.9%～120%，加标回收率最终值为：72.4%±37.6%～101%±18.0%。见附表 2-3-1。

7 家实验室对无组织监控点空气加标样品进行回收率测定，加标浓度为 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8 nmol/mol），加标回收率为 58.2%～140%。加标回收率最终值为 87.2%±35.2%～109%±24.6%。见附表 2-3-1。

3　方法验证结论

本标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

7 家验证实验室验证结果表明：

3.1 检出限及测定下限

通过对 7 家验证实验室对本标准中各目标物检出限数据进行汇总，当取样体积为 400 ml 时，目标物的方法检出限为 0.4 μg/m～1.7 μg/m^3，测定下限为 1.6 μg/m^3～6.8 μg/m^3，方法检出限均可满足《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）和《大气污染物综合排放标准》（DB 11/501-2017）等恶臭污染物控制标准的限值要求。

3.2 准确度

（1）精密度：

7 家实验室分别对 3 种浓度的空白加标样品进行精密度测定，加标浓度分别为 0.5 nmol/mol（硫化氢摩尔分数为 5 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.5 nmol/mol，其他组分摩尔分数为 0.5 nmol/mol）、2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol）和 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8 nmol/mol），实验室内相对标准偏差分别为：0.67%～17.8%、0.46%～7.4%和 0.35%～7.2%。实验室间相对标准偏差分别为：7.7%～22%、7.9%～16%和 3.4%～12%。重复性限分别为 0.1 μg/m^3～0.7 μg/m^3、0.4 μg/m^3～3.5 μg/m^3、1.6 μg/m^3～15.2 μg/m^3，再现性限分别为 0.4 μg/m^3～3.5 μg/m^3、1.5 μg/m^3～10.0 μg/m^3、3.3 μg/m^3～34.6 μg/m^3。见附表 2-2-1。

7 家实验室对环境空气加标样品进行精密度测定，加标浓度为 2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol），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 μg/m^3～11.0 μg/m^3，再现性限分别为 1.7 μg/m^3～14.8 μg/m^3。见附表 2-2-1。

7 家实验室对无组织监控点空气加标样品进行精密度测定，加标浓度为 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8 nmol/mol），实验室内相对标准偏差为 1.1%～24%，实验室间相对标准偏差为 5.1%～24%。重复性限分别为 2.7μg/m^3～26.0 μg/m^3，再现性限分别为 6.2 μg/m^3～68.9 μg/m^3。见附表 2-2-1。

方法具有良好的精密度。

（2）正确度：

7 家实验室分别对 3 种浓度的空白加标样品进行回收率测定，加标浓度分别为 0.5 nmol/mol（硫化氢摩尔分数为 5 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇摩尔分数为 2.5 nmol/mol，其他组分摩尔分数为 0.5 nmol/mol）、2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol）和 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8 nmol/mol），加标回收率分别为：63.8%～136%、69.0%～122%和 77.0%～130%。加标回收率最终值分别为：94.1±32.6%～107%±21.2%、90.4%±22.4%～100%±16.2%、96.9%±9.8%～109%±24.6%。见附表 2-3-1。

7 家实验室对环境空气加标样品进行回收率测定，加标浓度为 2 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 2 nmol/mol），加标回收率为 40.9%～120%，加标回收率最终值为：72.4%±37.6%～101%±18.0%。见附表 2-3-1。

7 家实验室对无组织监控点空气加标样品进行回收率测定，加标浓度为 8 nmol/mol（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，其他组分摩尔分数为 8 nmol/mol），加标回收率为 58.2%～140%。加标回收率最终值为 87.2%±35.2%～109%±24.6%。见附表 2-3-1。

本方法各项特性指标均达到预期要求。