

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

环境空气 硫化氢等 10 种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法

Ambient air—Determination of 10 sulfur compounds including sulfuretted hydrogen—Collected in canisters and analyzed by preconcentration/gas chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	6
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制	7
12 注意事项	8
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限	10
附录 B（资料性附录）方法准确度	11
附录 C（资料性附录）恒定采样流量	15
附录 D（资料性附录）目标化合物在色谱柱 2 上的参考色谱图	15

前 言

为了贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气和无组织排放监控点空气中含硫化合物的测定方法，制定本标准。

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

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B~附录 D 为资料性附录。

本标准是对《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）的修订。

《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）首次发布于 1993 年，起草单位为沈阳环境科学研究所，本次为第一次修订。本次修订的主要内容如下：

——标准名称修改为《环境空气 硫化氢等 10 种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/气相色谱法》；

——扩展了测定的目标化合物数量，增加了羰基硫、乙硫醇、二硫化碳、甲乙硫醚、噻吩和乙硫醚；

——修改了适用范围，增加了无组织排放监控点空气，删除了恶臭污染源排气；

——增加了规范性引用文件；

——增加了采样罐采样技术要求，删除了采气瓶和采气袋采样内容；

——增加了气体预浓缩仪的样品浓缩进样方式，删除了液氧制冷的样品浓缩和解吸进样方式；

——完善了方法性能指标内容；

——增加了质量保证和质量控制要求。

自本标准实施之日起，原国家环境保护总局 1993 年 9 月 18 日批准发布的《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）在相应的国家生态环境标准实施中停止执行。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市生态环境监测中心。

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

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 硫化氢等 10 种含硫化合物的测定 罐采样-预浓缩/

气相色谱法

警告：实验中使用的标准物质为易挥发的有毒有害化学品，应在通风橱内使用，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

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

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

当取样体积为 400 ml 时，目标化合物的方法检出限为 $0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

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

3 方法原理

用全惰性化处理的真空采样罐采集空气样品，经浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用火焰光度检测器（FPD）检测，通过保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

高浓度的其他种类挥发性有机物或其他含硫有机化合物影响目标化合物的测定时，可通过减少取样量、稀释样品或使用其他高选择性检测器进行分析。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

5.1 含硫化合物混合标准气体：羰基硫、二甲二硫、二硫化碳摩尔分数均为 $0.5 \mu\text{mol}/\text{mol}$ ，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数均为 $1 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 。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。

5.2 标准使用气 I：羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数均为 5.0 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数均为 10.0 nmol/mol。将采样罐（6.1）连接至气体稀释装置（6.3），用氮气（5.4）将标准气体（5.1）稀释 100 倍制得，至少稳定 30 min 后使用，可保存 7 d。

5.3 标准使用气 II：羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数均为 1.0 nmol/mol，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、噻吩、乙硫醚摩尔分数均为 2.0 nmol/mol。将采样罐（6.1）至气体稀释装置（6.3），用氮气（5.4）将标准气体（5.1）稀释 500 倍制得，至少稳定 30 min 后使用，可保存 2 d。

5.4 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.5 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.6 助燃气：压缩空气，经硅胶除湿和脱烃管除烃，或者 5Å 分子筛净化。

5.7 液氮。

6 仪器和设备

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

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

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

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

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

6.6 气相色谱仪：可程序升温，配备具有疏滤光片的 FPD。

6.7 色谱柱

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

6.7.2 色谱柱 2：石英毛细管柱，柱长 60 m，内径 0.25 mm，膜厚 1.4 μm （固定相为 6% 氰丙基苯基和 94% 聚二甲基硅氧烷），或其他等效色谱柱。

6.8 流量控制器：与采样罐（6.1）配套使用，其内部部件或接头均经过惰性化处理。

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

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

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

6.12 氢气发生器：具备脱水功能，内部密封圈应使用不含硫的硅胶垫。

6.13 空气压缩机：无油空气压缩机，排气压力大于 0.4 MPa。

7 样品

7.1 采样前准备

7.1.1 采样罐清洗和准备

使用采样罐清洗装置（6.2）对采样罐（6.1）进行清洗，清洗过程可按采样罐清洗装置说明书进行。清洗温度为 50 °C~80 °C，至少清洗 3 个循环，以降低罐体对含硫化合物的吸附。采样罐（6.1）清洁度抽查结果应满足 11.1.1 要求。

采样罐（6.1）清洗后，将压力抽至真空（ $<10\text{ Pa}$ ），用密封帽密封，待用。清洗后的采样罐（6.1）应在 30 d 内使用，否则应重新清洗。

7.1.2 过滤器和流量控制器检查

采样前，将过滤器（6.9）或过滤器（6.9）与流量控制器（6.8）组合连接至抽成真空的采样罐（6.1），检查采样流量是否达到预设值，确认过滤器（6.9）未堵塞、流量控制器（6.8）流量正常后方可使用。其中流量控制器（6.8）流量参见附录 C 设置。

7.2 样品的采集

环境空气和无组织排放监控点空气样品点位布设和采样应符合 GB 14554、HJ 905、HJ 194 和 HJ/T 55 中的相关规定执行。样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样 2 种方式。采样前应检查和记录采样罐（6.1）压力。

瞬时采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（6.1）带至采样点，安装过滤器（6.9）后，打开采样罐（6.1）阀门，开始采样。约 30 s~60 s 后，待罐内压力与采样点大气压一致，完成采样，关闭阀门，用密封帽密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐（6.1）压力等参数。

恒定流量采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（6.1）带至采样点，安装流量控制器（6.8）和过滤器（6.9）后，打开采样罐（6.1）阀门，开始恒流采样，在设定的恒定流量所对应的采样时间达到后，关闭阀门，用密封帽密封。记录采样时间、地点、温度、湿度、大气压和采样罐（6.1）压力等参数。

注：如使用自动采样器采样，自动采样器应具备颗粒物过滤、流量控制、压力测试和流量校准等功能，相关技术要求不低于 6.8~6.11 对应装置的要求，可提前预设采样模式和采样启停时间。

7.3 样品保存

样品在常温下保存，采样后尽快分析。当测定硫化氢、甲硫醇和乙硫醇时，应在 24 h 内完成测定，测定其他目标化合物时，可在 7 d 内完成测定。

7.4 样品制备

实际样品在分析前，使用压力真空表（6.11）测定罐内压力。若罐内压力满足浓缩仪自动进样器（6.5）取样要求，则样品无须制备，可直接进样。否则需注入氮气（5.4）加压（一般加至约 85 kPa），并按式（1）计算稀释倍数。

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

式中： D ——稀释倍数，无量纲；

X_a ——稀释前的罐压力，kPa；

Y_a ——稀释后的罐压力，kPa。

7.5 空白制备

7.5.1 实验室空白

将氮气（5.4）注入预先清洗好并抽至真空的采样罐（6.1），加压至约 85 kPa 后，关闭采样罐阀门，用密封帽密封，制备成实验室空白。

7.5.2 运输空白

采样前，按 7.5.1 制备空白样品，并带至采样现场，与同批次样品一起运回实验室。

8 分析步骤

8.1 气体预浓缩仪参考条件

8.1.1 液氮制冷型浓缩仪参考条件

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

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

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

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

8.1.2 电制冷型浓缩仪参考条件

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

除水冷阱：捕集温度：-30 °C；烘烤温度：300 °C；

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

8.2 气相色谱仪参考条件

进样口温度：140 °C；载气：氮气；柱流量：1.2 ml/min（恒流模式）；程序升温：35 °C 保持 10.0 min，以 20 °C/min 升至 120 °C，保持 4.0 min，以 25 °C/min 升至 220 °C，保持 2.5 min。检测器温度：220 °C；燃烧气流量：50 ml/min，助燃气流量：60 ml/min。

8.3 校准

8.3.1 校准曲线的建立

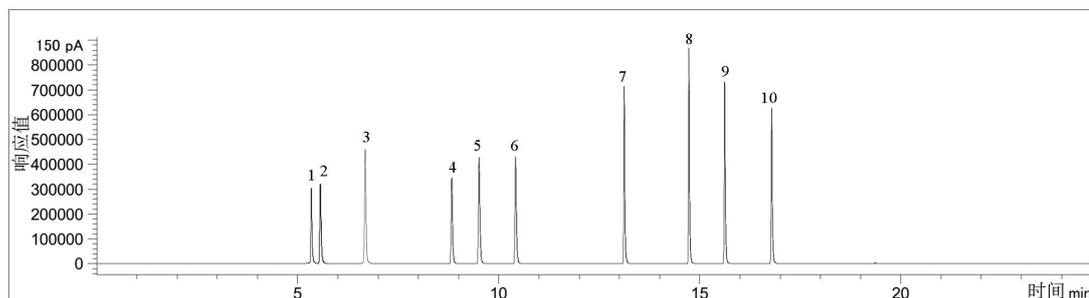
分别抽取 400 ml、200 ml、100 ml 标准使用气 I（5.2）和 200 ml、100 ml、50 ml 标准使用气 II（5.3），配制校准系列（校准曲线浓度以 400 ml 进样体积计，此为参考浓度，可根据实际样品情况作相应调整）。按照仪器参考条件，依次从高浓度到低浓度进行测定。在此浓度范围内，含硫化合物摩尔分数对数与其色谱峰面积对数成正比。以目标化合物摩尔分数（nmol/mol）的对数为横坐标，以其对应峰面积的对数为纵坐标，建立校准曲线。

表 1 校准曲线浓度点

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

8.3.2 色谱图

在本标准仪器参考条件下，目标化合物的色谱图见图 1。



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

图 1 目标化合物参考色谱图（色谱柱 1，羰基硫、二硫化碳和二甲二硫摩尔分数为 5.00 nmol/mol，其余目标化合物摩尔分数为 10.0 nmol/mol）

8.4 样品测定

样品分析前，使用压力真空表（6.11）测定罐内压力，若罐内压力变化大于 0.7 kPa，样品应重新采集。

将制备好的样品（7.4）连接到浓缩仪自动进样器（6.5）上，取 400 ml 样品分析，按照仪器参考条件（8.1 和 8.2）进行测定。

注：若样品浓度太高，在减少取样体积后测定浓度仍然超过校准曲线浓度范围时，应使用气体稀释装置（6.3）稀释后分析。

8.5 空白样品的测定

按照与样品测定相同的操作步骤进行实验室空白（7.5.1）和运输空白（7.5.2）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间定性。当样品基质复杂或目标化合物有干扰时，应采用另外一支极性不同的色谱柱 2 辅助定性或选择质谱定性。色谱柱 2 中目标化合物出峰顺序见附录 D。

9.2 定量分析

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

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

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

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

M ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

D ——稀释倍数，无量纲；

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

9.3 结果表示

测定结果小数点位数与方法检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

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

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

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

方法精密度数据参见附录 B 中表 B.1。

10.2 正确度

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

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

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

方法正确度数据参见附录 B 中表 B.2。

11 质量保证和质量控制

11.1 样品采集的质量保证和质量控制

11.1.1 采样罐清洁度检验

每清洗 10 个或每批次 (少于 10 个样品/批) 采样罐 (6.1), 应至少抽取 1 充入氮气 (5.4), 静置 24 h 后测定。测定的目标化合物浓度应低于方法检出限, 否则应查找原因, 并重新清洗至合格为止。

11.1.2 采样罐气密性检查

每 10 个或每批次（少于 10 个样品/批）采样罐（6.1），应至少抽取 1 个检查气密性。抽真空（ $<10\text{ Pa}$ ）并静置数天后，罐内压力变化应 $\leq 0.7\text{ kPa/d}$ 。对检查不合格的采样罐应查找漏气原因或更换采样罐采样。

每个采样罐（6.1）每年至少进行 1 次气密性检查。

11.1.3 采样罐惰性化检查

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

使用气体稀释装置（6.3），用氮气（5.4）将标准气体（5.1）稀释至羰基硫、二硫化碳、二甲二硫摩尔分数为 2.5 nmol/mol ，其余目标化合物摩尔分数为 5.00 nmol/mol 。放置至少 24 h 后检测，测定结果的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内。否则需重新清洗后重复上述惰性化检查，若仍不合格应更换采样罐。

每个采样罐（6.1）每 3 a 至少进行 1 次罐惰性化检查。

11.1.4 流量控制器的校准

应定期使用气体流量计（6.10）对流量控制器（6.8）进行流量校准。

11.2 空白

11.2.1 实验室空白

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

11.2.2 运输空白

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

11.3 校准曲线

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

11.4 平行样品的测定

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

11.5 连续校准

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

12 注意事项

12.1 用于采集环境空气的采样罐不宜与用于采集无组织排放监控点空气的采样罐混用。

- 12.2 采样时，应记录环境空气或无组织排放监控点空气中相对湿度。当相对湿度大于 80%时，硫化氢、甲硫醇、乙硫醇的测定误差会增加。
- 12.3 监测过程中，所有和样品接触的阀体、管线和接头均须惰性化处理，不得与目标化合物发生反应、吸附目标化合物或析出干扰物质；气流路均使用不含硫的密封件。
- 12.4 分析较高浓度样品后，如发现分析系统有残留，应进行系统清洗，去除污染物残留。
- 12.5 每年应对气体稀释装置进行至少 1 次性能核查，核查内容包括但不限于流量、压力。
- 12.6 流量控制器及过滤器应定期进行清洗。

附 录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

当取样体积为 400 ml 时，目标化合物的方法检出限和测定下限见表 A。

表 A 方法检出限和测定下限

序号	目标化合物	CAS 号	分子式	检出限 (nmol/mol)	检出限 (μg/m ³)	测定下限 (μg/m ³)
1	硫化氢	7783-06-4	H ₂ S	0.08	0.2	0.8
2	羰基硫	463-58-1	COS	0.03	0.09	0.36
3	甲硫醇	74-93-1	CH ₄ S	0.05	0.2	0.8
4	乙硫醇	75-08-1	C ₂ H ₆ S	0.08	0.3	1.2
5	甲硫醚	75-18-3	C ₂ H ₆ S	0.06	0.2	0.8
6	二硫化碳	75-15-0	CS ₂	0.04	0.2	0.8
7	甲乙硫醚	624-89-5	C ₃ H ₈ S	0.06	0.3	1.2
8	噻吩	110-02-1	C ₄ H ₄ S	0.04	0.2	0.8
9	乙硫醚	352-93-2	C ₄ H ₁₀ S	0.06	0.3	1.2
10	二甲二硫	624-92-0	C ₂ H ₆ S ₂	0.04	0.2	0.8

附 录 B
(资料性附录)
方法准确度

表 B.1 给出了方法精密度、重复性和再现性指标。表 B.2 给出了方法正确度指标。

表 B.1 方法精密度、重复性和再现性

化合物名称	样品类型	加标浓度 (nmol/mol)	测定均值 (nmol/mol)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
硫化氢	空白	0.50	0.46	2.3~11	8.5	0.1	0.2
		2.00	1.86	0.47~4.7	7.7	0.2	0.6
		8.00	7.54	1.2~6.5	12	1.1	4.0
	环境空气	2.00	1.61	1.0~5.1	30	0.2	2.1
	无组织排放 监控点空气	2.00	/	0.40~3.7	/	/	/
		8.00	/	2.9~7.8	/	/	/
羰基硫	空白	0.25	0.26	1.9~3.6	11	0.05	0.21
		1.00	0.97	0~3.7	4.2	0.14	0.33
		4.00	4.00	0.34~2.6	3.7	0.52	1.20
	环境空气	1.00	1.13	0.76~8.6	22	0.32	1.89
	无组织排放 监控点空气	1.00	/	0.58~1.0	/	/	/
		4.00	/	0.65~4.7	/	/	/
甲硫醇	空白	0.50	0.50	0.93~5.7	9.9	0.1	0.4
		2.00	2.01	0.86~5.0	8.2	0.4	1.3
		8.00	8.37	0.47~3.9	11	1.8	5.7
	环境空气	2.00	1.65	0.55~15	23	0.6	3.0
	无组织排放 监控点空气	2.00	/	0.52~1.5	/	/	/
		8.00	/	2.0~5.9	/	/	/
乙硫醇	空白	0.50	0.49	2.3~3.9	12	0.1	0.5
		2.00	1.93	0.86~4.5	3.2	0.4	0.6
		8.00	7.53	0.39~8.8	6.0	2.3	4.1
	环境空气	2.00	1.55	1.1~9.6	23	0.4	2.8
	无组织排放 监控点空气	2.00	/	1.2~1.8	/	/	/
		8.00	/	1.7~5.7	/	/	/
甲硫醚	空白	0.50	0.52	1.1~3.5	9.1	0.1	0.4
		2.00	1.93	0.50~2.4	4.7	0.2	0.7
		8.00	7.77	0.23~4.3	4.9	1.2	3.2
	环境空气	2.00	2.00	1.2~5.9	9.2	0.4	1.5
	无组织排放 监控点空气	2.00	/	0.66~1.0	/	/	/
		8.00	/	0.23~1.5	/	/	/
二硫化碳	空白	0.25	0.27	1.5~3.1	13	0.1	0.3

化合物名称	样品类型	加标浓度 (nmol/mol)	测定均值 (nmol/mol)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间相 对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	再现性限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		1.00	0.98	0.83~2.6	8.1	0.2	0.8
		4.00	4.04	0.45~3.1	4.8	0.7	2.0
	环境空气	1.00	1.08	0.93~6.2	5.0	0.3	0.6
	无组织排放	1.00	/	0.48~0.83	/	/	/
	监控点空气	4.00	/	0.84~1.8	/	/	/
甲乙硫醚	空白	0.50	0.52	0.84~2.7	8.7	0.1	0.4
		2.00	1.93	0.77~3.3	7.7	0.3	1.4
		8.00	7.79	0.44~6.6	6.2	2.1	5.0
	环境空气	2.00	1.99	1.0~5.4	10	0.5	2.0
	无组织排放	2.00	/	0.55~2.5	/	/	/
	监控点空气	8.00	/	0.55~1.4	/	/	/
噻吩	空白	0.50	0.52	1.1~2.6	8.1	0.1	0.4
		2.00	1.93	0.56~2.8	5.0	0.3	1.1
		8.00	7.83	0.39~5.5	4.1	2.0	3.8
	环境空气	2.00	2.00	0.82~5.6	5	0.6	1.3
	无组织排放	2.00	/	0.69~1.3	/	/	/
	监控点空气	8.00	/	0.22~1.4	/	/	/
乙硫醚	空白	0.50	0.52	0.79~4.0	8.6	0.1	0.5
		2.00	1.96	0.68~3.2	8.5	0.5	1.9
		8.00	7.96	0.48~12	5.0	4.4	6.0
	环境空气	2.00	2.01	0.87~4.9	16	0.6	3.6
	无组织排放	2.00	/	0.62~4.7	/	/	/
	监控点空气	8.00	/	0.77~1.5	/	/	/
二甲二硫	空白	0.25	0.26	0~2.4	12	0.1	0.4
		1.00	0.96	0~2.8	6.9	0.2	0.8
		4.00	3.86	0.47~11	4.9	2.0	2.9
	环境空气	1.00	1.00	1.6~4.5	15	0.4	1.8
	无组织排放	1.00	/	0.70~4.5	/	/	/
	监控点空气	4.00	/	0.69~2.0	/	/	/

表 B.2 方法正确度数据

化合物名称	样品类型	加标浓度 (nmol/mol)	加标回收率 P (%)	加标回收率 均值 \bar{P} (%)	加标回收率标 准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终 值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
硫化氢	空白	0.50	75.6~110	92.9	7.5	92.9±14.9
		2.00	82.8~108	92.9	7.1	92.9±14.2
		8.00	75.1~114	94.4	11.4	94.4±22.8
	环境空气	2.00	40.9~97.5	69.3	17.3	69.3±34.6
	无组织排放 监控点空气	2.00	55.2~80.0	/	/	/
		8.00	66.3~115	/	/	/
羰基硫	空白	0.25	69.6~122	105	11.1	105±22.2
		1.00	89.3~104	97.3	4.1	97.3±8.3
		4.00	94.0~107	100	3.6	100±7.2
	环境空气	1.00	63.0~113	90.5	11.0	90.5±22.0
	无组织排放 监控点	1.00	75.5~99.6	/	/	/
		4.00	87.5~124	/	/	/
甲硫醇	空白	0.50	86.8~119	100	10.5	100±21.0
		2.00	86.5~119	101	8.3	101±16.6
		8.00	91.2~135	105	11.4	105±22.8
	环境空气	2.00	39.2~103	82.6	19.2	82.6±38.4
	无组织排放 监控点空气	2.00	71.1~78.0	/	/	/
		8.00	93.3~137	/	/	/
乙硫醇	空白	0.50	68.4~123	98.9	11.3	98.9±22.6
		2.00	85.5~108	96.3	3.2	96.3±6.4
		8.00	80.6~103	94.2	5.7	94.2±11.4
	环境空气	2.00	43.0~98.5	77.7	17.9	77.7±35.8
	无组织排放 监控点空气	2.00	65.0~78.9	/	/	/
		8.00	68.6~115	/	/	/
甲硫醚	空白	0.50	91.0~119	104	9.3	104±18.6
		2.00	88.5~104	96.8	4.8	96.8±9.6
		8.00	89.5~107	97.2	5.0	97.2±10.0
	环境空气	2.00	86.0~117	98.9	7.6	98.9±15.2
	无组织排放	2.00	80.7~83.5	/	/	/

化合物名称	样品类型	加标浓度 (nmol/mol)	加标回收率 P (%)	加标回收率 均值 \bar{P} (%)	加标回收率标 准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	加标回收率最终 值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
	监控点空气	8.00	92.9~108	/	/	/
二硫化碳	空白	0.25	88.0~114	107	14.8	107±29.6
		1.00	85.7~109	98.4	7.9	98.4±15.9
		4.00	91.3~111	101	5.0	101±10.0
	环境空气	1.00	83.0~109	99.1	6.1	99.6±12.4
	无组织排放	1.00	100~108	/	/	/
	监控点空气	4.00	101~115	/	/	/
甲乙硫醚	空白	0.50	91.8~113	104	9.3	104±18.6
		2.00	84.0~108	96.4	7.5	96.4±15.0
		8.00	87.0~107	97.4	5.9	97.4±11.8
	环境空气	2.00	85.0~121	98.5	8.0	98.5±16.0
	无组织排放	2.00	91.5~111	/	/	/
	监控点空气	8.00	92.8~111	/	/	/
噻吩	空白	0.50	91.6~116	104	8.1	104±16.2
		2.00	89.0~105	96.4	4.7	96.4±9.4
		8.00	88.2~105	98.0	4.0	98.0±8.0
	环境空气	2.00	91.5~111	99.2	3.9	99.2±7.8
	无组织排放	2.00	95.2~103	/	/	/
	监控点空气	8.00	94.4~107	/	/	/
乙硫醚	空白	0.50	90.8~119	105	9.2	105±18.4
		2.00	86.0~113	98.2	8.4	98.2±16.8
		8.00	81.4~116	100	5.1	100±10.2
	环境空气	2.00	81.7~131	99.7	14.1	99.7±28.2
	无组织排放	2.00	85.4~105	/	/	/
	监控点空气	8.00	90.6~117	/	/	/
二甲二硫	空白	0.25	90.9~122	104	11.1	104±22.2
		1.00	84.0~107	95.7	6.4	95.7±12.8
		4.00	81.4~110	96.5	4.7	96.5±9.4
	环境空气	1.00	80.2~125	96.8	11.3	96.8±22.6
	无组织排放	1.00	59.6~86.0	/	/	/
	监控点空气	4.00	95.0~120	/	/	/

附录 C

(资料性附录)

恒定采样流量

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

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

式中：F——采样流量，ml/min；

P_c ——采样后罐内绝对压力，85 kPa；

P_a ——标准状态下大气压，101.3 kPa；

V——采样罐容积，L；

T——采样时间，h；

1000——L 转换成 ml 的单位换算系数；

60——h 转换成 min 的单位换算系数。

表 C.1 恒定采样流量对照表 (ml/min)

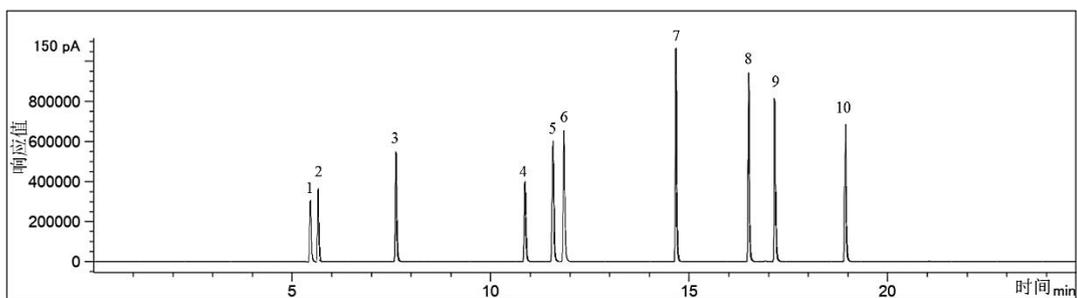
容积	采样时间			
	1 h	8 h	12 h	24 h
3 L	39.5~44.9	4.9~5.6	3.3~3.7	1.6~1.9
6 L	78.9~89.5	9.9~11.2	6.6~7.5	3.3~3.7

附录 D

(资料性附录)

目标化合物在色谱柱 2 上的参考色谱图

图 D.1 为目标化合物在色谱柱 2 上的参考色谱图。



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

图 D.1 目标化合物参考色谱图(色谱柱 2, 羰基硫、二硫化碳和二甲二硫摩尔分数为 5.00 nmol/mol, 其余目标化合物摩尔分数为 10.0 nmol/mol)