

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1078-2019

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

**Stationary source emission—Determination of 8 organosulfur compounds
including methanethiol—Bag sampling and preconcentration/gas
chromatography mass spectrometry**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-31 发布

2020-06-30 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.....	7
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	9
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（规范性附录） 目标化合物的检出限及测定下限.....	10
附录 B（资料性附录） 目标化合物的保留时间和特征离子.....	11
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中含硫有机化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中甲硫醇等8种含硫有机化合物的气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、泉州市环境监测站、上海市普陀区环境监测站、上海市奉贤区环境监测站、上海市金山区环境监测站和上海博优测试技术有限公司。

本标准生态环境部2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

警告：实验中所使用标准品均为易挥发的有毒化学品，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行，操作时应按规定配戴防护器具，避免吸入呼吸道。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中甲硫醇等8种含硫有机化合物的气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法。

本标准适用于固定污染源废气中甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、二硫化碳、乙硫醚、二甲二硫、噻吩共8种含硫有机化合物的测定。

当取样量为50.0 ml时，本标准测定的含硫有机化合物的方法检出限为0.01~0.02 mg/m³，测定下限为0.04~0.08 mg/m³，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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法

HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

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

4 干扰和消除

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

5 试剂和材料

5.1 标准气：甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、甲乙硫醚、二硫化碳、乙硫醚、二甲二硫、噻吩

的浓度为 2 $\mu\text{mol/mol}$ 。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，保存期参见标准气证书的相关说明。

注：标准气浓度仅供参考，在满足方法性能参数前提下可按需购买其他浓度标准气。

5.2 标准使用气：使用气体稀释仪（6.7）将标准气（5.1）用氮气（5.8）稀释至 20 nmol/mol，保存在罐（6.6）中，现配现用。

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

5.4 内标标准使用气：使用气体稀释仪（6.7）将内标标准气（5.3）用氮气（5.8）稀释至浓度为 100 nmol/mol，保存在罐（6.6）中，可保存 20 d。

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

5.6 4-溴氟苯标准使用气：使用气体稀释仪（6.7）将 4-溴氟苯标准气（5.5）用氮气（5.8）稀释至浓度为 100 nmol/mol，保存在罐（6.6）中，可保存 20 d。

5.7 高纯氦气：纯度 \geq 99.999%。

5.8 高纯氮气：纯度 \geq 99.999%。

5.9 液氮。

6 仪器和设备

6.1 采样装置：气袋采样装置的要求执行 HJ 732 的相关规定。

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

6.3 毛细管色谱柱：60 m \times 0.32 mm \times 1.04 μm （100%二甲基聚硅氧烷固定液），或其他等效毛细管色谱柱。

6.4 气体冷阱浓缩仪：具有自动定量取样及自动添加标准气体、内标的功能。应具有三级冷阱，能引入液氮最低冷却到-180 $^{\circ}\text{C}$ ，完成三段式捕集并去除 H₂O 及 CO₂ 等干扰。浓缩仪内部管路、与气相色谱-质谱联用仪连接管路均使用惰性化材质，并能在 50~150 $^{\circ}\text{C}$ 范围加热。

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

6.6 罐：内壁惰性化处理的不锈钢罐，容积 6 L 或其他大容积罐用于存放标准使用气，容积 0.45 L 或其他小容积罐用于存放样品。罐的耐压值 $>$ 241 kPa。

6.7 气体稀释仪：具备对罐加压稀释功能，稀释倍数可达 1000 倍，内部管路使用惰性化材质。

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

6.9 气袋：容积至少为 1L 的氟聚合物或其他等效材质气袋，带有惰性材质的密封阀或密封垫。

6.10 真空压力表：精度要求 \leq 7 kPa，压力范围：-101~202 kPa。

- 6.11 气密进样针：10 ml，带可拆卸侧孔针头和圆孔针头。
- 6.12 气路接头：用于串联罐（6.6）与气袋（6.9），宜选用惰性化材质，连接管路尽可能短。
- 6.13 堵头：可用不锈钢螺帽和隔垫组装或购买商业化产品。
- 6.14 液氮罐：不锈钢材质，容积为 100~200 L。
- 6.15 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

7.1.1 样品采集

固定污染源废气采样位置与采样点、采样频次和采样时间的确定、排气参数的测定和采样操作执行 HJ/T 397、GB/T 16157 和 HJ 732 的相关规定。采样时，应按规定开启加热采样管电源，气袋须用样品气清洗至少 3 次，再使用采样装置（6.1）采集样品气。

7.1.2 样品保存

气袋样品在常温下避光保存，应在采样后 12 h 内分析完毕，如不分析甲硫醇、乙硫醇时，样品可在 18 h 内完成测定。否则，应用气路接头（6.12）将样品导入预先清洗并抽至真空的罐（6.6）中，于 7 d 内分析完毕。

7.2 试样的制备

7.2.1 试样的加热

在样品分析之前须观察样品气袋内壁，如有液滴凝结现象，则应将气袋放入烘箱中加热至液滴凝结现象消除，然后迅速分析。如无液滴凝结现象，则可将气袋（6.9）或罐（6.6）直接连接在自动进样器（6.5）上分析。

注：使用烘箱对气袋加热时，应设置合适加热温度(不宜超过 50℃)，避免采样袋受热变形。

7.2.2 试样的稀释

当气样中含硫有机化合物的浓度超过标准曲线线性范围时，需要对样品进行稀释。当稀释倍数不超过 3 时，可对罐（6.6）加氮气（5.8）进行稀释。须使用真空压力表（6.10）测定罐内压力，并按公式（1）计算稀释倍数。当稀释倍数超过 3 时，可用气密进样针（6.11）配合堵头（6.13）在预先清洗并抽至真空的罐中注入适量样品，再充氮气加压到 101 kPa，并按公式（2）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。

$$D = \frac{V_a}{V_b} \quad (2)$$

式中: D ——稀释倍数, 无量纲;

V_a ——罐的体积, ml;

V_b ——注入罐中样品量, ml。

注: 实验室可采取其他等效的稀释方法。

7.3 空白试样的制备

7.3.1 全程序空白样品

取样品采集同批次的一个气袋, 在实验室内用氮气注满带到采样现场但不进行样品采集, 按照样品保存 (7.1.2) 相同步骤对全程序空白样品进行保存并运回实验室。

7.3.2 实验室空白样品

取样品采集同批次的一个气袋, 在实验室内用氮气注满。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 冷阱浓缩仪参考条件

室温下, 取样体积 50.0 ml (可根据实际情况进行调整)。

一级冷阱 (空管): 捕集温度: -30°C ; 捕集流速: 80 ml/min; 解析温度: 10°C ; 阀温: 120°C ; 烘烤温度: 150°C ; 烘烤时间: 10 min。

二级冷阱 (TENAX 管): 捕集温度: -80°C , 转移预热温度: -60°C ; 捕集流速: 10 ml/min; 解析温度: 10°C ; 阀温: 120°C ; 烘烤温度: 190°C ; 烘烤时间: 10 min。

三级冷阱 (硅烷化不锈钢毛细管): 聚焦温度: -170°C ; 解析时间: 2 min; 解析温度: $50\sim 70^{\circ}\text{C}$; 烘烤时间: 3 min。

传输线温度: 100°C 。

注: 以上条件是前二级冷阱同时引入液氮 (5.9) 低温富集。如采用分段低温富集, 当一级冷阱为玻璃珠时, 捕集温度建议调至 -170°C , 二级冷阱捕集温度可调至 -30°C 或以下。不同型号仪器的最佳工作条件不同, 应按照仪器使用说明书进行操作。

8.1.2 气相色谱参考分析条件

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

进样口温度: 100°C 。

溶剂延迟时间: 2.7 min。

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

分流比：20:1。

注：可在起始温度为室温条件下程序升温完成含硫有机化合物的分离。

8.1.3 质谱参考分析条件

接口温度：250℃；

离子源温度：230℃；

离子化能量：70eV；

扫描方式：全扫描（SCAN）；

扫描范围：35~300 amu。

注：不同型号仪器的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作。如满足定性要求，亦可以使用选择离子扫描方式（SIM）。

8.1.4 仪器性能检查

在分析样品前，需要检查 GC/MS 仪器性能。将 4-溴氟苯标准使用气（5.6）经冷阱浓缩仪进样 50.0 ml。得到的 BFB 关键离子丰度必须符合表 1 中的标准。

表 1 4-溴氟苯（BFB）的关键离子丰度标准

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

8.2 校准

8.2.1 标准使用气体配制

将标准气（5.1）稀释 100 倍：将标准气（5.1）的钢瓶及氮气（5.8）钢瓶与气体稀释仪（6.7）连接，设定稀释倍数，打开钢瓶阀门，调节两种气体的流速，待标准气体和氮气流速稳定后放空 10 min 以上，让管路中的活性点饱和，再取预先清洗并抽至真空的 6 L 罐（6.6）连在气体稀释仪（6.7）上，打开罐阀门开始配制。待罐压达到预设值（一般为 172 kPa）后，关闭罐阀门及钢瓶气阀门。

8.2.2 内标标准使用气体配制

内标标准使用气浓度为 100 nmol/mol。将内标标准气（5.3）按 8.2.1 步骤配制。

8.2.3 校准系列的测定

分别抽取 50.0 ml、100 ml、300 ml、500 ml、700 ml 标准使用气（5.2），每个加入 50.0 ml

内标标准使用气（5.4），目标化合物浓度分别为 20 nmol/mol、40 nmol/mol、120 nmol/mol、200 nmol/mol、280 nmol/mol 的标准气体系列（此为参考浓度）。按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行测定。

8.2.4 平均相对响应因子的计算

标准系列第 i 点目标化合物的相对响应因子（ RRF_i ），按照公式（3）进行计算。

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{\varphi_{IS}}{\varphi_i} \quad (3)$$

式中： RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子，无量纲；

A_i ——标准系列中第 i 点目标化合物定量离子峰面积；

A_{IS} ——标准系列中第 i 点与目标化合物相对应内标定量离子峰面积；

φ_{IS} ——内标化合物的摩尔分数，nmol/mol；

φ_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的摩尔分数，nmol/mol。

目标物的平均相对响应因子，按照公式（4）计算：

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_i^n RRF_i}{n} \quad (4)$$

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

RRF_i ——标准系列中第 i 点目标化合物的相对响应因子，无量纲；

n ——标准系列点数。

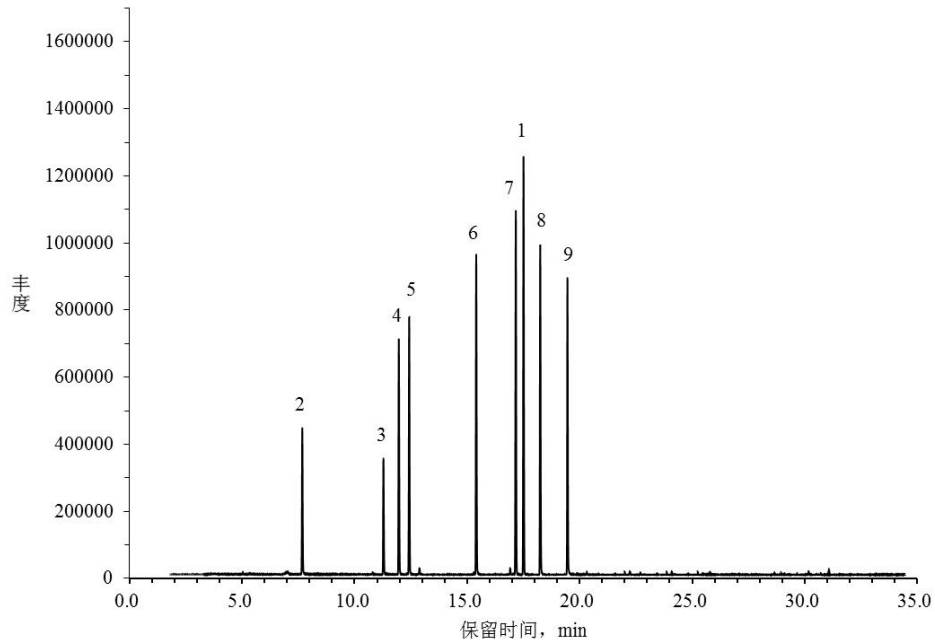
用相对响应因子计算时，标准系列目标化合物相对响应因子的相对标准偏差（RSD）应小于等于 30%。

8.2.5 用最小二乘法建立校准曲线

以目标化合物和相对应内标的响应值比为纵坐标，浓度比为横坐标，用最小二乘法建立线性校准曲线，其相关系数需大于等于 0.990。

8.2.6 总离子流图（TIC）

目标化合物总离子流图如图 1 所示，目标物的保留时间和特征离子见附录 B。



1-1,4-二氟苯 (IS)、2-甲硫醇、3-乙硫醇、4-甲硫醚、5-二硫化碳、6-甲乙硫醚、7-噻吩、8-乙硫醚、9-二甲二硫。

图 1 总离子流图

8.3 试样测定

将气袋 (6.9) 或罐 (6.6) 连接至自动进样器 (6.5), 取 50.0 ml 样品分析, 同时加入 50.0 ml 内标标准使用气 (5.4), 按照仪器参考条件 (8.1) 进行测定。

8.4 空白试验

按照与样品测定相同的操作步骤进行全程序空白 (7.3.1) 和实验室空白 (7.3.2) 的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

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

按公式 (5) 计算相对保留时间 RRT 。

$$RRT = \frac{RT_c}{RT_{IS}} \quad (5)$$

式中: RRT ——目标化合物相对保留时间, 无量纲;

RT_c ——目标化合物的保留时间, min;

RT_{IS} ——内标物的保留时间，min。

按公式（6）计算平均相对保留时间（ \overline{RRT} ）：标准系列中同一目标化合物的相对保留时间平均值。

$$\overline{RRT} = \frac{\sum_i^n RRT_i}{n} \quad (6)$$

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

RRT_i ——标准系列中第 i 点目标物的相对保留时间，无量纲；

n ——标准系列点数。

按公式（7）计算辅助定性离子和定量离子峰面积比。

$$Q = \frac{A_q}{A_t} \quad (7)$$

式中： Q ——辅助定性离子和定量离子峰面积比；

A_q ——辅助定性离子峰面积；

A_t ——定量离子峰面积。

9.2 定量分析

样品中目标物的含量（ mg/m^3 ）按照公式（8）进行计算。

$$\rho = \varphi \times \frac{M}{22.4} \times \frac{D}{1000} \quad (8)$$

式中： ρ ——样品中目标物的质量浓度， mg/m^3 ；

φ ——校准曲线计算出的目标物的摩尔分数， nmol/mol ；

M ——目标物的摩尔质量， g/mol ，见附录 B；

D ——稀释倍数，无量纲；

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

9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对浓度约为 $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.30 \text{ mg}/\text{m}^3$ 空白加标样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.5%~15%、0.6%~6.9%、0.3%~7.1%；实验室间相对标准偏差分别为 6.4%~19%、4.9%~13%、5.5%~9.3%；重现性限分别为 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.02 \sim 0.03 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.02 \sim 0.04 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.02 \sim 0.03 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.04 \sim 0.09 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.06 \sim 0.09 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。参见附录 C。

10.2 准确度

六家实验室对加标浓度约为 $0.10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $0.30 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 化工企业排放废气样

品重复进行 6 次加标回收率测定，加标回收率范围为：87.6%~107%，103%~108%，101%~109%。详见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 实验室空白

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个实验室空白，空白样品中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

11.2 全程序空白

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个全程序空白，空白样品中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

11.3 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。

11.4 连续校准

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

12 废物处理

分析过程的废物和过期的标准气体，应送有资质的单位统一处理。

13 注意事项

13.1 气相色谱-质谱联用仪内部加装微控流板等部件时，应确认加装部件是否会吸附含硫有机化合物。

13.2 分析高浓度样品后，须增加空白分析，如发现分析系统有残留，可启用气体冷阱浓缩仪的烘烤模式，去除污染物残留，然后用空白分析确认系统无残留。

13.3 对存放样品的罐应进行加温加湿清洗。清洗完毕后，将罐抽至真空（ $<10\text{ Pa}$ ），待用。每清洗 20 只罐应至少取一只罐注入氮气分析，确定清洗过程是否有效。存放高浓度样品的罐应增加清洗循环次数，清洗后应进行本底分析。

13.4 如固定污染源废气样品中含湿量较高，含硫有机化合物的回收率和保存期会受到影响，应尽快分析。

附录 A
(规范性附录)
目标化合物的检出限及测定下限

当取样量为 50.0 ml 时，全扫描模式下，目标化合物的检出限及测定下限见表 A.1。

表 A.1 目标化合物的检出限及测定下限

序号	目标化合物	CAS 号	分子式	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)
1	甲硫醇	74-93-1	CH ₄ S	0.01	0.04
2	乙硫醇	75-08-1	C ₂ H ₆ S	0.01	0.04
3	甲硫醚	75-18-3	C ₂ H ₆ S	0.01	0.04
4	二硫化碳	75-15-0	CS ₂	0.01	0.04
5	甲乙硫醚	624-89-5	C ₃ H ₈ S	0.02	0.08
6	噻吩	110-02-1	C ₄ H ₄ S	0.01	0.04
7	乙硫醚	352-93-2	C ₄ H ₁₀ S	0.01	0.04
8	二甲二硫	624-92-0	C ₂ H ₆ S ₂	0.01	0.04

附录 B
(资料性附录)

目标化合物的保留时间和特征离子

表 B.1 给出了目标化合物的出峰顺序、保留时间、目标离子、辅助离子和摩尔质量。

表 B.1 含硫有机化合物保留时间和特征离子

序号	化合物名称	保留时间 (min)	目标离子	辅助离子	摩尔质量 (g/mol)	备注
1	1,4-二氟苯	17.51	114	63、88	114	内标化合物
2	甲硫醇	7.68	47	48、45	48	目标化合物
3	乙硫醇	11.28	62	47、45	62	目标化合物
4	甲硫醚	11.96	62	47、45	62	目标化合物
5	二硫化碳	12.43	76	44	76	目标化合物
6	甲乙硫醚	15.40	61	76、48	76	目标化合物
7	噻吩	17.16	84	58、45	84	目标化合物
8	乙硫醚	18.25	75	90、61	90	目标化合物
9	二甲二硫	19.46	94	79、45	94	目标化合物

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

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

表 C.1 方法的精密度、重复性和再现性

序号	名称	加标浓度 (mg/m ³)	总平均值 (mg/m ³)	实验室内相 对标准偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差(%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
1	甲硫醇	0.05	0.06	1.2~7.5	14	0.01	0.03
		0.22	0.23	1.1~6.8	7.6	0.03	0.06
		0.32	0.33	0.7~4.9	5.7	0.03	0.06
2	乙硫醇	0.06	0.05	2.6~14	14	0.01	0.03
		0.22	0.22	0.8~6.7	13	0.02	0.09
		0.33	0.33	1.0~2.6	9.3	0.02	0.09
3	甲硫醚	0.06	0.05	1.1~12	6.4	0.01	0.02
		0.22	0.23	0.9~5.7	6.3	0.02	0.05
		0.33	0.34	0.3~7.1	7.3	0.04	0.08
4	二硫化碳	0.05	0.06	0.7~5.7	10	0.01	0.02
		0.21	0.22	0.6~6.9	4.9	0.03	0.04
		0.32	0.33	0.4~6.2	8.0	0.03	0.08
5	甲乙硫醚	0.05	0.05	0.7~15	14	0.01	0.03
		0.20	0.21	0.6~6.6	8.2	0.02	0.05
		0.30	0.32	0.4~3.3	6.0	0.03	0.06
6	噻吩	0.05	0.05	0.5~12	7.1	0.01	0.02
		0.20	0.22	0.6~5.3	7.7	0.02	0.05
		0.30	0.33	0.5~4.2	7.0	0.03	0.07
7	乙硫醚	0.06	0.06	0.8~14	17	0.01	0.03
		0.24	0.24	0.7~5.6	8.8	0.02	0.06
		0.36	0.35	0.6~3.7	8.2	0.03	0.09
8	二甲二硫	0.06	0.05	1.0~12	19	0.01	0.03
		0.22	0.19	0.8~6.6	7.8	0.02	0.05
		0.33	0.31	1.1~3.0	5.5	0.02	0.06

表 C.2 化工企业废气方法准确度

序号	化合物名称	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{p}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{p}}$ (%)
1	甲硫醇	0.11	95.9	8.0	95.9±16.0
		0.32	104	4.9	104±9.8
		0.49	107	6.0	107±12.0
2	乙硫醇	0.11	87.6	12.6	87.6±25.2
		0.33	106	7.1	106±14.2
		0.50	108	8.3	108±16.6
3	甲硫醚	0.11	107	8.7	107±17.4
		0.33	105	5.8	105±11.6
		0.50	108	7.4	108±14.8
4	二硫化碳	0.11	95.4	12.8	95.4±25.6
		0.32	103	11.0	103±22.0
		0.48	101	8.9	101±17.8
5	甲乙硫醚	0.10	102	9.2	102±18.4
		0.30	107	7.7	107±15.4
		0.45	104	8.8	104±17.6
6	噻吩	0.10	105	6.5	105±13.0
		0.30	107	6.1	107±12.2
		0.45	103	10.5	103±21.0
7	乙硫醚	0.12	96.7	8.8	96.7±17.6
		0.36	105	5.7	105±11.4
		0.54	101	7.0	101±14.0
8	二甲二硫	0.11	92.9	5.4	92.9±10.8
		0.33	108	14.0	108±28.0
		0.50	109	14.1	109±28.2