

ICS 13.040.20  
Z 15  
备案号:59941—2018

# DB31

## 上海市地方标准

DB31/T 1089—2018

---

### 环境空气有机硫在线监测技术规范

Technical specification of online monitoring system of organic sulfur for  
ambient air quality

2018-05-21 发布

2018-08-01 实施

---

上海市质量技术监督局 发布



## 目 次

前言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 方法原理 .....	1
5 技术要求 .....	2
6 性能指标 .....	3
7 检测方法 .....	4
8 质量控制与质量保证 .....	6
附录 A (规范性附录) 监测目标污染物 .....	8
附录 B (资料性附录) 标准色谱图 .....	9



## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由上海市环境保护局提出并组织实施。

本标准由上海市环境保护局归口。

本标准起草单位：上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站、上海市计量测试技术研究院。

本标准主要起草人：高松、高宗江、林长青、伏晴艳、刘红、陈曦、童虢、丁臻敏、施禅臻、修光利。



# 环境空气有机硫在线监测技术规范

## 1 范围

本标准规定了环境空气及厂界有机硫在线监测的系统构成、技术要求、性能指标和质量控制与质量保证等。

本标准适用于环境空气及厂界中甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、乙硫醚和二甲二硫醚 6 种有机硫进行在线监测。

工业区边界中有机硫在线监测可参考本标准执行。

本标准中每种有机硫化化合物的方法检出限均为 0.5 nmol/mol。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

HJ 654 环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**有机硫 organic sulfur**

含有碳硫键的有机化合物。包括甲硫醇在内的 6 个目标污染物(详见附录 A)。

### 3.2

**在线监测系统 online monitoring system**

主要由采样装置、分析仪器、校准设备、数据采集和传输设备等部分组成。

### 3.3

**厂界 boundary**

生产企业的法定边界。若无法定边界,则指实际占地边界。

### 3.4

**工业区边界 boundary of the industry zone**

由多个工业企业集中组成的、专门用于工业发展地块的法定边界或实际占地边界。

## 4 方法原理

在线采集气体样品,低温冷却富集,热脱附后进入气相色谱分离,通过与标准物质色谱图和保留时间比较,进行物种定性;通过硫化物选择性检测器进行浓度测量。结果用体积比浓度 nmol/mol 表达。

有机硫在线监测系统组成见图 1,主要构成单元为一台带有自动采样装置的气相色谱仪、一套校准设备、一台控制气相色谱仪的工控机和一套主导数据传输的数采系统(标准色谱图参见附录 B)。

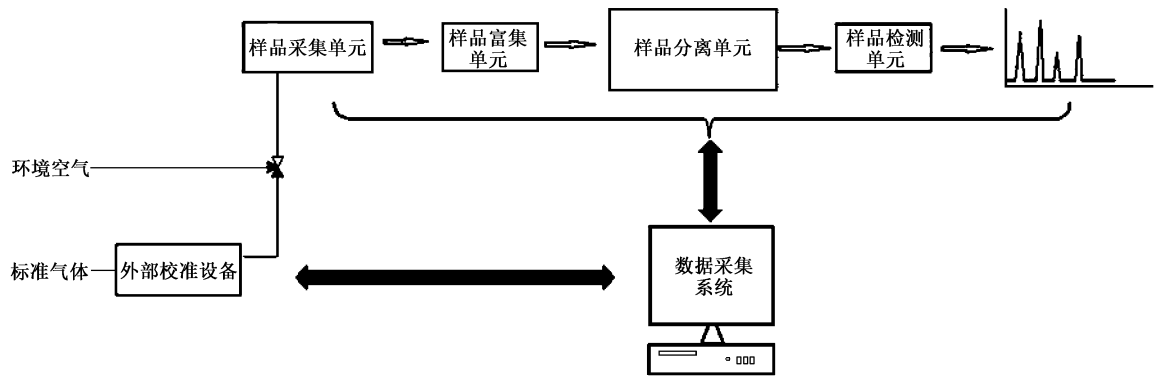


图 1 有机硫在线监测系统组成

## 5 技术要求

### 5.1 分析周期

有效采样时间不低于 50% 分析周期, 单个分析循环时间(分析周期)应小于或等于 30 min。

### 5.2 采样系统

采样系统在满足 HJ 654 的基础上, 需满足以下要求:

- a) 采样管单独设置(不加热)。
- b) 采样量可准确计量, 并可调节。
- c) 采样总管应是玻璃等材质; 采样支管应选择 PTFE 材质管路, 外径为 0.635 cm 的管路短于 0.5 m, 其余部分均使用外径为 0.317 5 cm 的管路, 且控制在 2 m 以内; 如果材质是不锈钢, 内壁应惰性化处理, 避免对有机硫测定产生影响。

### 5.3 分析系统(气相色谱)

#### 5.3.1 工作环境

工作温度: 18 °C ~ 35 °C; 工作湿度: 20% ~ 85%; 电源: 220 × (1 ± 10%) VAC / 50 Hz。

#### 5.3.2 富集模块

填充有对有机硫具有吸附能力的填料, 要求吸附过程温度低于 -10 °C。

#### 5.3.3 色谱柱

具有良好的柱效及分离效果(推荐使用预分离柱和分析柱)。

#### 5.3.4 柱温箱

不管是恒温阶段还是程序升温阶段都要有良好的重复性, 确保保留时间的稳定, 另外由最高柱温降至初始柱温所需时间不能超过 10 min。

#### 5.3.5 检测器

采用硫化物选择性检测器, 对有机硫具有良好的响应, 且在目标化合物保留时间内不存在干扰物



质;若配备 FPD 检测器,需具有自动点火装置及自动灭火检测功能。

### 5.3.6 载气流量控制

能根据温度和压力的变化对载气流量进行精确控制,保证分析物质保留时间稳定。

## 5.4 数据采集和信息化系统

仪器应具有谱图显示功能,并将仪器关键状态参数(柱前压、氢气流量、空气流量、冷阱温度和除水管温度等)、谱图和分析数据等信息自动定时上传至数据采集系统。

## 5.5 辅助系统

5.5.1 载气:氦气、氢气或氮气,纯度不小于 99.999%。

5.5.2 如果采用氢气作为载气,仪器内部应有自动报警与氢气自动切断装置。

5.5.3 动态校准仪内部所有金属管路以及接头处应惰性化处理(包括流量控制器内部管路)。考虑到校准的准确性、可靠性、高效性,动态校准仪应具备质量流量控制器的流量校准以及序列设置功能,实现不同配气浓度的时间设置与自动化切换。

5.5.4 动态校准仪的技术性能指标见表 1。

表 1 多点动态气体校准仪技术性能指标

设备名称	性能指标	技术要求
多点动态气体校准仪	稀释比率	应包括 1/50~1/500 这段范围
	流量计多点 <sup>a</sup> 准确度	±1%
	渗透室温度准确度	±0.1℃
	工作环境	0℃~40℃
<sup>a</sup> 流量计多点包括 10% C.S.、30% C.S.、50% C.S.、70% C.S.、90% C.S.。		

## 5.6 标准气

浓度为 1 μmol/mol,应包括甲硫醇在内 6 个目标污染物(详见附录 A)。高压钢瓶保存,钢瓶压力不低于 1.0 MPa,应至少可保存半年(或参加标气证书的其他说明)。

## 6 性能指标

### 6.1 方法检出限(MDL)

有机硫的方法检出限:≤0.5 nmol/mol。

### 6.2 空白

空白中 6 种有机硫响应值:≤MDL。

### 6.3 校准曲线

标气浓度≤5 nmol/mol 时,要求相邻浓度点响应变化率:≥0.8;

标气浓度>5 nmol/mol 时,各浓度点基于校准曲线的计算浓度相对理论浓度的偏差应在±10%以内。

校准曲线可分为两段,各段应同时满足上述要求,且定量时根据样气浓度,能自动切换所用校准曲线。

#### 6.4 分离度

任意两峰之间的分离度: $\geq 1.5$ 。

#### 6.5 24 h 零点漂移

6种有机硫的24 h零点漂移: $\pm 0.5$  nmol/mol。

#### 6.6 稳定性

6种有机硫的测量稳定性应在 $\pm 5\%$ 以内。

#### 6.7 重复性

6种有机硫所得测量结果的相对标准偏差: $\leq 5\%$ 。

#### 6.8 相对示值误差

6种有机硫连续3次测量浓度平均值与理论浓度偏差: $\pm 10\%$ 。

#### 6.9 高浓度残留

6种有机硫相对20 nmol/mol的残留量 $< MDL$ 。

#### 6.10 抗干扰能力

针对TO15和PAMs标气,6种有机硫的定量保留时间范围内无干扰峰出现。

针对PAMs和有机硫混合标气、TO15和有机硫混合标气,有机硫目标组分的相邻峰与目标组分峰的分离度 $> 1.5$ 。

#### 6.11 响应时间

响应时间: $\leq 0.5$  h。

#### 6.12 温度适应性

仪器的使用温度应在 $18\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,超过温度范围情况下,通标响应浓度对比 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境温度下响应浓度的相对偏差不应超过 $\pm 10\%$ 。

#### 6.13 湿度适应性

相对湿度为 $50\%$ 的标准气响应浓度相对于理论浓度的相对偏差应不超过 $\pm 30\%$ 。

### 7 检测方法

#### 7.1 检出限

根据HJ 168测定。

#### 7.2 空白

待仪器稳定后,通入零空气,测试6种有机硫的响应值。

### 7.3 校准曲线

通入不同浓度有机硫标准气,以有机硫浓度为横坐标,以其对应的峰面积或峰高为纵坐标,绘制有机硫的校准曲线。在 0 nmol/mol~5 nmol/mol 和大于 5 nmol/mol 两种浓度范围,校准序列均至少包含 5 个浓度点。

对于浓度小于等于 5 nmol/mol 的标准气,根据式(1)计算相邻浓度点响应变化率:

$$k_i = \frac{Res_{.i+1}/Res_{.i}}{c_{i+1}/c_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$k_i$  ——相邻浓度点响应变化率( $i = 1, 2, 3\dots$ ), %;

$Res_{.i}, Res_{.i+1}$  ——校准曲线第  $i$  点和  $i+1$  点的响应值,无量纲;

$c_i, c_{i+1}$  ——校准曲线第  $i$  和  $i+1$  点的理论浓度,单位为纳摩尔每摩尔(nmol/mol)。

对于浓度大于 5 nmol/mol 的标准气,将用于构建校准曲线的浓度点的响应值(峰面积或者峰高),代入校准曲线拟合方程,得到计算浓度,计算各浓度点的计算浓度与理论浓度的偏差。

### 7.4 分离度

通入 10 nmol/mol 有机硫标准气体,通过式(2)计算各相邻峰之间的分离度。

$$R = \frac{2(RT_2 - RT_1)}{W_1 + W_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$RT_2$  ——相邻两峰中后一峰的保留时间;

$RT_1$  ——相邻两峰中前一峰的保留时间;

$W_1, W_2$  ——此相邻两峰的峰宽。

### 7.5 24 h 零点漂移

待测仪器运行稳定后,通入零气进行分析,待读数稳定后,记录连续 3 次测量浓度;待测分析仪器连续运行 24 h(期间不允许任何维护和校准)后重复上述操作。按式(3)计算 24 h 零点漂移  $ZD$ 。

$$ZD = \bar{Z} - \bar{Z}' \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$ZD$  ——24 h 零点漂移,单位为纳摩尔每摩尔(nmol/mol);

$\bar{Z}$  ——连续三次零气测定结果平均值,单位为纳摩尔每摩尔(nmol/mol);

$\bar{Z}'$  ——24 h 后连续三次零气测定结果平均值,单位为纳摩尔每摩尔(nmol/mol)。

### 7.6 稳定性

通入 80% 量程浓度的有机硫标准气体,待仪器稳定后,记录连续 3 次响应,24 h 后再次通入相同浓度标气记录连续 3 次响应。记录所有目标组分 24 h 后的连续 3 次测量结果平均值与初始连续 3 次测量结果平均值之间的绝对偏差,将此绝对偏差除以 6 次测量结果的平均值计算相对偏差。

### 7.7 重复性

通入 80% 量程浓度的有机硫标准气体,记录连续 6 次响应。计算连续 6 次测定值的相对标准偏差。

### 7.8 相对示值误差

通入 80% 量程浓度的有机硫标准气体,记录连续 3 次响应,计算连续 3 次测定值的平均值与理论

浓度的相对偏差。

通入 20% 量程浓度的有机硫标准气体,记录连续 3 次响应,计算连续 3 次测定值的平均值与理论浓度的相对偏差。

### 7.9 高浓度残留

各仪器通入 2 次 20 nmol/mol 的有机硫标准气体后,采集零气进行测定,查看零气测定时是否有有机硫物质残留。

### 7.10 抗干扰能力

分别通入 10 nmol/mol 的 TO15 和 PAMs 标准气体。查看各有机硫目标组分峰窗内有无干扰峰出现。

分别通入 10 nmol/mol PAMs+10 nmol/mol 有机硫标气、10 nmol/mol TO15+10 nmol/mol 有机硫标气,查看对有机硫监测是否有干扰。

### 7.11 响应时间

先进行 2 次空白分析后,通入 80% 量程浓度有机硫标准气体,记录第一次响应值;如未达到理论浓度 90%,则再次进样分析,直到分析浓度达到理论浓度的 90% 以上。从通有机硫标气开始到最后一次分析结束所经历的时间称为响应时间。

### 7.12 温度适应性

控制环境温度为 25 °C,建立 6 种有机硫的校准曲线。随后在环境温度为 18 °C、25 °C、30 °C 时通入校准曲线中间浓度点的标气各 3 次,计算不同环境温度下的实测浓度 3 次平均值与 25 °C 环境温度下实测浓度 3 次平均值的相对偏差。

### 7.13 湿度适应性

选用相对湿度为 50% 的零气作为稀释气,配制 10 nmol/mol 的有机硫标准气,仪器连续采集并分析 5 次,取后 3 次的分析结果计算浓度平均值,计算其相对于理论浓度的偏差。

## 8 质量控制与质量保证

### 8.1 量值传递

#### 8.8.1 有机硫标气

标准气体应可传递至国家一级标准;标气减压阀和连接件应选择不锈钢材质或经惰性化处理;保证标气附带的出厂证明完整。1 年内, $10 \times 10^{-6}$  标准气体的不确定度,应小于 5%。

#### 8.8.2 动态校准仪

质量流量控制器可传递至一级标准流量测量装置。

### 8.2 质量控制周期和要求

#### 8.2.1 每日质控

查看谱图,检查数据上传情况,并进行数据有效性审核。

### 8.2.2 每周质控

进行零点和标点检查,若零点高于检出限或标点偏差超出 $\pm 20\%$ ,查找原因并重新校准。

### 8.2.3 每月质控

进行精密度检查,分别通入 20%和 80%量程浓度标气至少连续 3 次,计算浓度值均应在  $4.0 \text{ nmol/mol} \pm 0.8 \text{ nmol/mol}$  之内,否则需查找原因并重新校准。

### 8.2.4 季度质控

8.2.4.1 流量校准:每三个月对采样流量进行准确度检查,若相对误差超出 $\pm 5\%$ ,查找原因并重新校准。

8.2.4.2 多点线性校准:每三个月进行一次多点校准,应满足 6.3 要求,否则需要重新校准;仪器维修或调整方法之后,应重新进行多点校准。

### 8.2.5 半年质控

每六个月进行一次检出限检查,并对动态校准仪进行质量流量的准确度检查;检出限超出  $0.5 \text{ nmol/mol}$  或质量流量的相对误差超出 $\pm 2\%$ ,应查找原因并重新校准。

### 8.2.6 年度质控

8.2.6.1 每年进行一次响应时间测试,如超过 0.5 h,应查找原因。

8.2.6.2 每年应进行一次空气加标实验,在采样总管中通入 40%量程浓度的标气,若回收率超出 $\pm 80\%$ ,查找原因并重新校准。

附 录 A  
(规范性附录)  
监测目标污染物

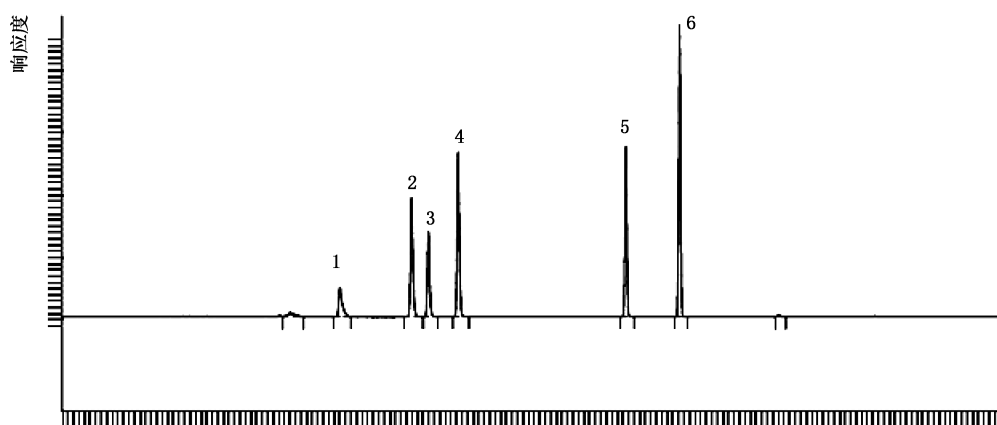
厂界有机硫在线监测目标污染物见表 A.1。

表 A.1 厂界有机硫在线监测目标污染物

序号	CAS No.	监测项目	英文名	1 nmol/mol 与 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的换算关系
1	74-93-1	甲硫醇	Methanethiol	2.15
2	75-08-1	乙硫醇	Ethyl Mercaptan	2.77
3	75-18-3	甲硫醚	Dimethyl Sulfide	2.77
4	75-15-0	二硫化碳	Methanedithione	3.40
5	352-93-2	乙硫醚	Diethyl Sulfide	4.03
6	624-92-0	二甲二硫醚	Dimethyl Disulfide	4.21

附录 B  
(资料性附录)  
标准色谱图

标准色谱图见图 B.1 和图 B.2。



说明：

1——甲硫醇；

4——二硫化碳；

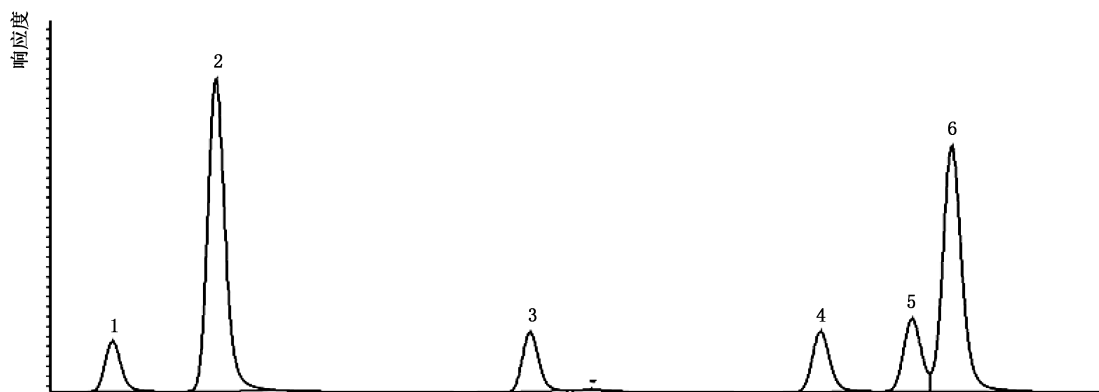
2——乙硫醇；

5——乙硫醚；

3——甲硫醚；

6——二甲二硫醚。

图 B.1 DB-1 或等效柱色谱图



说明：

1——乙硫醚；

4——乙硫醇；

2——二甲二硫醚；

5——甲硫醚；

3——甲硫醇；

6——二硫化碳。

图 B.2 双柱分析色谱图