

# 用于低浓度卤代烃及多卤代烃标准气体研制的分析测试方法优化及应用

黄伟<sup>1,2</sup>, 杨静<sup>1,2</sup>, 杜健<sup>1,2</sup>, 王帅斌<sup>1,2</sup>, 樊强<sup>1,2</sup>, 高冰<sup>1,2</sup>, 封跃鹏<sup>1,2</sup>

1. 生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所, 北京 100029

2. 国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室, 北京 100029

**摘要:** 卤代烃作为环境空气质量改善、气候变化应对、臭氧层保护等领域的共同研究对象, 是大气光化学监测、含卤温室气体监测等监测体系中的重要指标项目。开展卤代烃标准气体配套研究, 可为碳污协同监测提供必要的技术支持。然而, 在低浓度卤代烃及部分多卤代烃标准气体的研制过程中, 传统的外标法进样+气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)检测的分析测试方法难以满足标准气体精确定量的要求, 而气相色谱-质谱(GC-MS)因信号波动相对较大, 在采用外标法进样时难以获得稳定的测量结果。此外, 标准气体因需要逐瓶定值, 且存在在线混合时不易在短时间内混匀等问题, 在内标法方面存在一定的制约。针对这一问题, 通过改进GC-MS进样装置, 建立了采用内标法进样且无需混匀步骤的标准气体分析测试方法。经两类气体标准样品检验, 该方法有效避免了仪器信号波动、压力变化带来的干扰, 分析测试结果的稳定性得到明显改善。利用该方法对全氟化碳混合标准气体的关键参数进行了考察, 得到了满意的实验结果, 表明改进后的分析测试方法可为低浓度卤代烃及多卤代烃标准气体研制提供技术借鉴和参考。

**关键词:** 卤代烃; 标准气体; 内标法

中图分类号: X830.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6002(2026)01-0106-09

DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2026.01.09

## Optimization and Application of Measurement for the Development of Low-Concentration Halogenated Hydrocarbons and Polyhalogenated Hydrocarbons Standard Gas

HUANG Wei<sup>1,2</sup>, YANG Jing<sup>1,2</sup>, DU Jian<sup>1,2</sup>, WANG Shuaibin<sup>1,2</sup>, FAN Qiang<sup>1,2</sup>, GAO Bing<sup>1,2</sup>, FENG Yuepeng<sup>1,2</sup>

1. Institute of Environmental Reference Materials of Environmental Development Center of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China

2. State Environment Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials, Beijing 100029, China

**Abstract:** As common study subjects in areas including ambient air quality improvement, climate change response, and ozone layer protection etc., halogenated hydrocarbons are considered to be one of the key indicators in monitoring systems such as atmospheric photochemical monitoring and halogenated greenhouse gases detection. Research on corresponding standard gases can provide essential technical support for the synergistic monitoring of greenhouse gases and air pollutants. However, during the development of standard gases for low-concentration halogenated hydrocarbons or certain polyhalogenated hydrocarbons, traditional measurement with external standard method using GC-FID is hard to meet the requirements for precise quantification. GC-MS due to its relatively high signal fluctuation, also fails to obtain stable measurement results when using external standard method. Moreover, since standard gases require individual bottle certification and face challenges such as inhomogeneity during online mixing over short periods, their application in internal standard-based quantification is also constrained. To address these issues, an optimized GC-MS sampling device was developed, establishing an internal standard-based analytical method that eliminates the need for a mixing step. Validation with two types of gas standard reference materials demonstrated that this method can effectively avoid interference from instrument signal fluctuations and pressure variations, significantly improving the stability of analytical results. Using this method, key parameters of perfluorocarbon mixed standard gases were investigated, yielding satisfactory experimental results. This indicates that the optimized analytical approach can serve as a valuable reference for the development of standard

收稿日期: 2024-06-26; 修订日期: 2024-09-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF0606401)

第一作者简介: 黄伟(1986—), 男, 博士, 高级工程师, huang.wei@ierm.com.cn。

通讯作者: 高冰, gbing315@163.com。

gases for low-concentration halogenated hydrocarbons and polyhalogenated hydrocarbons.

**Keywords:** halogenated hydrocarbons; standard gas; internal standard method

随着国家“双碳”目标的提出,臭氧(O<sub>3</sub>)、挥发性有机物(VOCs)等大气污染物与温室气体协同监测的重要性不断凸显<sup>[1-5]</sup>。卤代烃作为影响环境空气质量改善、气候变化应对、臭氧层保护等工作的重要化合物,逐渐成为大气光化学监测、含卤温室气体监测等监测体系中的重要项目<sup>[6-7]</sup>。监测需求的增长对卤代烃标准气体的配套支撑提出了更高要求。现阶段,已取得国家标准编号的气体标准样品及标准物质的量值普遍为 μmol/mol 级,相对扩展不确定度多在 5% 以内,在一定程度上满足了碳污协同监测的需求,但对低浓度卤代烃和部分多卤代烃监测的配套支撑还有待加强<sup>[8-12]</sup>。

由于卤代烃自身的结构特性, nmol/mol 级或更低浓度级卤代烃标准气体以及部分 μmol/mol 级多卤代烃标准气体的精确测量还存在一定的技术难点。不同于环境大气样品监测,标准气体研制和生产过程有其自身特点,对分析测试方法精度的要求往往高于监测方法标准中的规定。传统的 VOCs 类标准气体分析测试往往采用外标法进样+气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)检测的方式<sup>[13-15]</sup>,难以满足低浓度标准气体精确定量的要求,而气相色谱-质谱(GC-MS)由于稳定性不足等问题,往往不是标准气体研制中的首选分析测试方法。这在一定程度上限制了低浓度标准气体的配套研究。

本研究针对低浓度卤代烃和部分多卤代烃标准气体在精确测量方面存在的难以使用 GC-FID 准确定量、GC-MS 信号波动相对较大的问题,通过改进气体进样装置,开展基于内标法进样+GC-MS 检测的标准气体分析测试方法研究,以期利用 GC-MS 快速、准确测量此类标准气体提供可操

作的解决方案。

## 1 分析测试方法优化

### 1.1 优化思路与过程

由于标准气体研制和生产的特殊性,行业内往往采用外标法进样+GC-FID 检测的方式开展量值评定或性能考察,主要原因包括:

1) FID 信号比较稳定,而 MS 信号波动相对较大。采用外标法进样时,MS 的稳定性难以满足标准气体定值的要求。

2) 对于标准气体,内标法定值存在一定制约。一方面,不同于标准溶液,标准气体需要逐瓶定值而非抽样定值,故无法采用向气瓶内添加内标的方式制样;另一方面,在线加内标的方式无法保证气体在短时间内混合均匀,由此造成的误差不能满足标准气体定值的要求。

然而,由于部分卤代烃及多卤代烃的分子结构中含氢原子(H)较少,其 FID 信号虽然足够稳定,但灵敏度却很难满足 nmol/mol 级卤代烃标准气体及部分 μmol/mol 级多卤代烃(如全氟化碳等)标准气体的精确测量要求。针对这一问题,结合外标法进样方式下的气体样品运动轨迹,本研究考虑通过改变进样方式避开混匀步骤,以实现标准气体和内标气体互不干扰地先后进入色谱柱。本研究按照图 1 的设计思路对 GC-MS 的进样系统进行了改装。改装后的进样示意图如图 2 所示,即通过增加一个定量环并将两个六通阀串联的方式,使载气推着样品气和内标气依次进入色谱柱,省略了二者的混合过程,且整个分析测试过程所需时间与外标法并无差别。

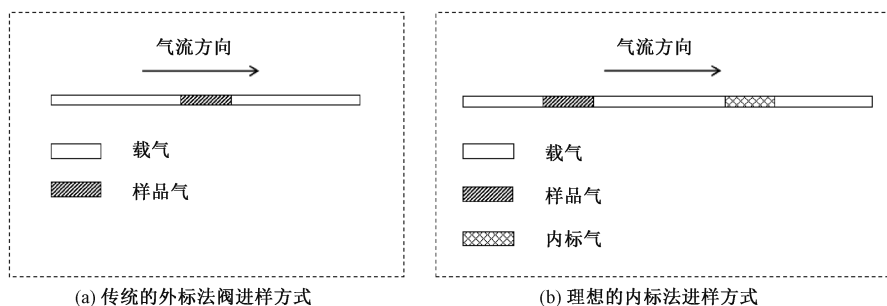


图 1 两种进样方式对比

Fig. 1 Comparison of two injection methods

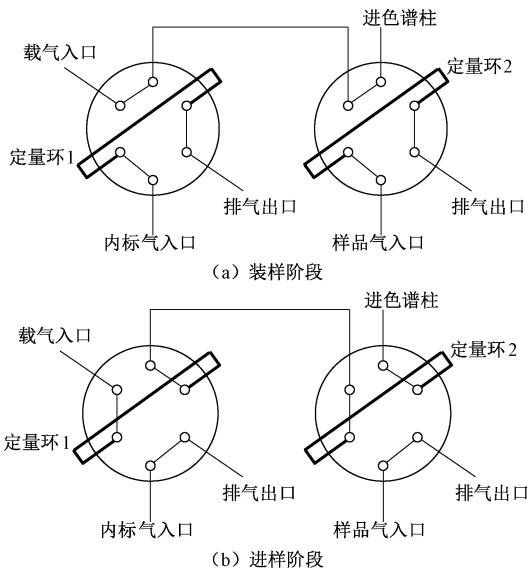


图2 改进的内标法进样系统示意图

Fig. 2 The schematic diagram of improved sampling system for internal standard method

## 1.2 优化效果评估

消耗臭氧层物质 (ODS) 是现阶段环境监测中监测需求较大的一类项目<sup>[16-17]</sup>, 其化学结构决定了大多数 ODS 对 FID 的响应偏低, 在 nmol/mol 级浓度水平下难以准确定量; 而对于四氟甲烷 ( $\text{CF}_4$ )、六氟乙烷 ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) 等全氟化合物, 100  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  左右的浓度水平已难以在 FID 上准确测量。因此, 本研究用 nmol/mol 级氮气中 ODS 及其代替物 (氢氟碳化物, HFCs) 混合标准气体和

$\mu\text{mol}/\text{mol}$  级氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体, 考察分析测试方法的优化效果。内标物选择遵循以下原则: 内标物的物化性质与待测组分相似, 且相互之间不发生化学反应; 内标物与待测组分的色谱峰完全分离, 或特征离子完全不同; 内标物的浓度水平与待测组分相近。因此, 选择浓度约为 200 nmol/mol 的氮气中  $\text{C}_2\text{F}_6$  标准气体和浓度约为 30  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  的氮气中三氟甲烷 ( $\text{CF}_3\text{H}$ ) 标准气体作为内标气, 考察分析测试方法优化效果。

采用称量法制备浓度约为 100 nmol/mol 的氮气中 ODS 及其代替物混合标准气体和浓度约为 30  $\mu\text{mol}/\text{mol}$  的氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体, 以及浓度与之匹配的内标气。对于多级稀释过程产生的高浓度中间气, 均通过 GC-FID 法进行了量值一致性检验。利用优化后的内标法进样+GC-MS 检测的方法对制备的标准气体开展分析测试, 以连续 6 次测量结果的相对标准偏差 (RSD) 来评价分析方法的重复性以及优化效果。其中, 用待测组分峰面积的 RSD 表征常规外标法进样的测量重复性, 用待测组分峰面积与内标物峰面积的比值的 RSD 表征改进后的内标法进样的测量重复性。同时, 通过长序列进样考察分析测试方法达到稳定状态所需的时间。样品信息、仪器条件如表 1 所示, 典型色谱图分别如图 3、图 4 所示, 方法比对结果如图 5 所示。在当前分析条件下, 内标物与待测组分的色谱峰实现了完全分离, 二者不存在相互干扰的情况。

表1 样品信息及仪器条件

Table 1 Sample information and instrument configuration

参数	氮气中 ODS 及其代替物混合标准气体	氮气中 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 混合标准气体
样品组分	CFC11、CFC12、CFC113、CFC114、CFC115、 HCFC22、HCFC141b、HCFC142b、HFC23、HFC32、 HFC125、HFC134a、HFC143a、HFC152a、 $\text{CCl}_4$	$\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$
样品浓度	约 100 nmol/mol	约 30 $\mu\text{mol}/\text{mol}$
内标物	$\text{C}_2\text{F}_6$ (约 200 nmol/mol)	$\text{CF}_3\text{H}$ (约 30 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )
仪器型号	GC: 安捷伦 7890A; MS: 安捷伦 5975C	GC: 安捷伦 7890B; MS: 安捷伦 5977A
色谱柱	安捷伦 GS-GasPro (60 m×0.32 mm)	安捷伦 GS-GasPro (60 m×0.32 mm)
载气	高纯氮气	高纯氮气
升温程序	初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ , 以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ , 保持 8 min	初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ , 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$
定量环体积	样品气: 2 mL; 内标气: 1 mL	样品气: 2 mL; 内标气: 2 mL
分流比	10 : 1	100 : 1
扫描离子质荷比	51、65、69、81、83、85、101、117、135	51、69、119

实验结果表明: 在较长时间内, 改进的内标法进样方式的稳定性明显优于传统的标准气体进样方式, 在仪器信号波动较大的情况下仍能

得到较为满意的实验结果; 而当重复测量时间足够长、测量次数足够多、仪器状态足够稳定时, 两种方法的重复性数据无明显差异。这说

明利用传统的标准气体分析方法进行 GC-MS 分析时,需耗费较多时间等待仪器状态趋于稳定,增加了分析测试的时间成本。因此,改进的分

析测试方法有效避免了仪器信号波动、压力变化带来的干扰,分析测试结果的稳定性和仪器稳定耗时明显改善。

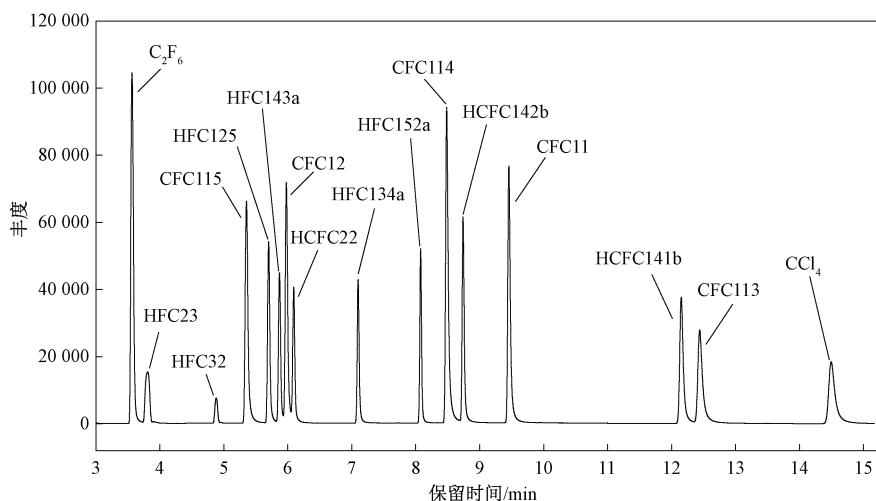


图 3 氮气中 ODS 及其代替物混合标准气体与内标气的典型色谱图

Fig. 3 Typical chromatogram of mixed reference gas containing ODS and their substitutes introduced with internal standard gas

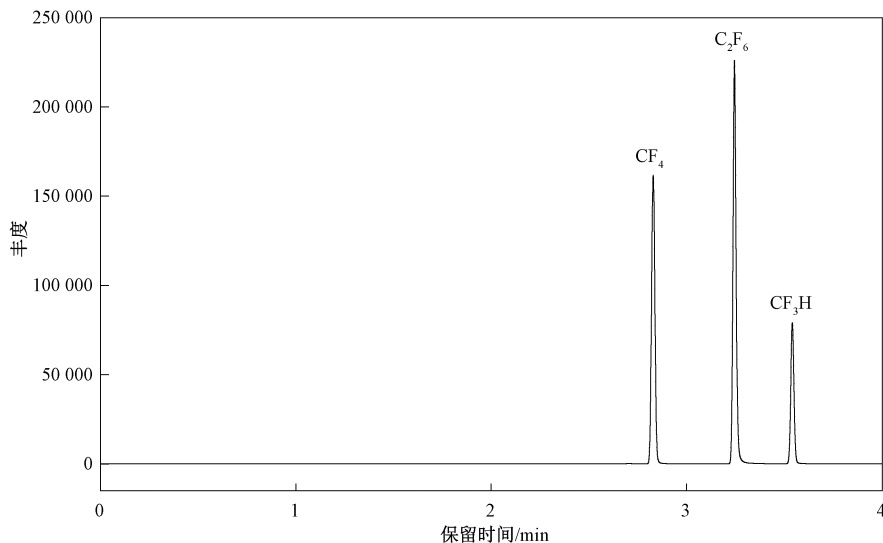


图 4 氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体与内标气的典型色谱图

Fig. 4 Typical chromatogram of mixed reference gas containing  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  in nitrogen introduced with internal standard gas

## 2 方法应用

将优化后的分析测试方法应用于  $30 \mu\text{mol/mol}$  氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体研制,从气瓶吸附情况、制备一致性、均匀性等方面考察标气性能。该流程涉及的分析测试环节均采用优化后的内标

法,以 A—B—A 的标定方式测量,即按基准气体/内标气—待考察标气/内标气—基准气体/内标气的进样顺序对待考察标气进行标定,并按如下公式计算待考察标气中目标组分的物质的量浓度:

$$C_r = f \times \frac{A_r \times C_{is}}{A_{is}} \quad (1)$$

式中: $C_r$  为待考察标气中目标组分的物质的量浓

度; $f$ 为基于前后2次基准气体测量计算出的相对校正因子的均值; $A_i$ 为待考察标气中目标组分的

峰面积; $C_{is}$ 为内标气中内标物的物质的量浓度; $A_{is}$ 为内标气中内标物的峰面积。

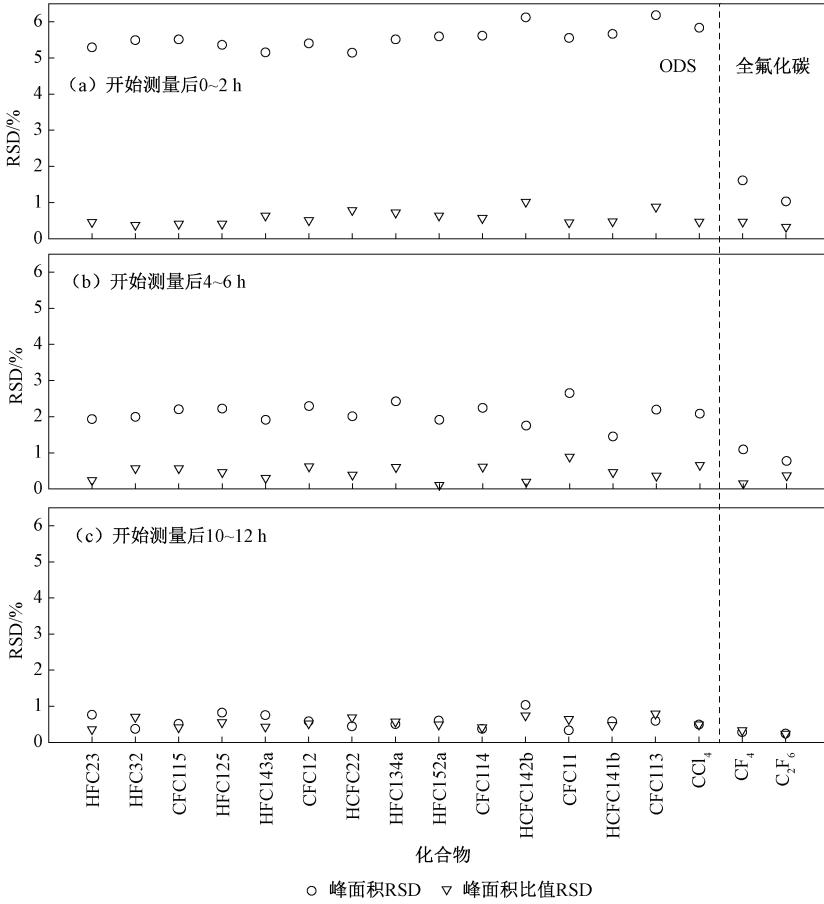


图5 内标法与外标法的分析方法重复性对比

Fig. 5 Comparison of repeatability for internal and external standard methods

$$f = \frac{f_1 + f_2}{2} \quad (2)$$

式中: $f$ 为基于前后2次基准气体测量计算出的相对校正因子的均值; $f_1$ 为基于第1次基准气体测量计算出的相对校正因子; $f_2$ 为基于第2次基准气体测量计算出的相对校正因子。

$$f_i = \frac{A_{is}}{A_s} \times \frac{C_s}{C_{is}} \quad (3)$$

式中: $f_i$ 为基于第*i*次基准气体测量计算出的相对校正因子; $A_{is}$ 为内标气中内标物的峰面积; $A_s$ 为基准气体中目标组分的峰面积; $C_s$ 为基准气体中目标组分的物质的量浓度; $C_{is}$ 为内标气中内标物的物质的量浓度。

## 2.1 气瓶吸附情况

高压气瓶的质量、内壁光洁度、内壁钝化处理技术不同,其对气体组分的吸附、解吸作用也就不

尽相同<sup>[18-20]</sup>。为保证标准气体量值的准确性,需要通过气瓶吸附实验选择合适的高压气瓶。根据前期研究经验,考察了抚顺某科技有限公司生产的P类气瓶对目标组分的吸附解吸作用。通过气瓶填充装置将母瓶中的高压气体缓慢转移至子瓶中,并水平放置48 h以上。利用已建立的分析方法,以母瓶为基准测定子瓶中待测组分的浓度,通过比较子母瓶的浓度差异来判断气瓶内壁对目标组分的吸附情况。气瓶吸附实验结果如表2所示,计算得到的相对偏差的绝对值不超过分析方法重复性最优实验结果( $CF_4$ 为0.15%, $C_2F_6$ 为0.23%,取图5三组数据中的最小值),因此气瓶内壁对目标组分的吸附可以忽略不计。

## 2.2 制备一致性

对制备的30  $\mu\text{mol/mol}$   $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 混合标准气体进行一致性考察,即制备3~5瓶浓度相似

的标准气体,从中随机挑选一瓶作为基准对其他各瓶进行标定,通过标定值与制备值的相对偏差判定标准气体的制备一致性。标准气体制备一致性实验结果如表 3 所示。由表 3 可见,计

算得到的相对偏差的绝对值均不超过分析方法重复性最优实验结果( $\text{CF}_4$  为 0.15%, $\text{C}_2\text{F}_6$  为 0.23%)的 2 倍,满足标准样品及标准物质研制相关要求。

表 2 氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体气瓶吸附实验结果  
Table 2 Results of cylinder adsorption test for  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  mixed reference gas in nitrogen

组分	母瓶制备值/ ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	子瓶 1		子瓶 2	
		标定值/( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	相对偏差/%	标定值/( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	相对偏差/%
$\text{CF}_4$	30.48	30.49	0.03	30.52	0.13
$\text{C}_2\text{F}_6$	30.97	30.95	-0.06	30.96	-0.03

表 3 氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体制备一致性实验结果  
Table 3 Results of preparation uniformity test for  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  mixed reference gas in nitrogen

瓶号	组分	制备值/( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	标定值/( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )	相对偏差/%
1102#(基准)	$\text{CF}_4$	30.16	—	—
	$\text{C}_2\text{F}_6$	30.92	—	—
1146#	$\text{CF}_4$	30.46	30.38	-0.26
	$\text{C}_2\text{F}_6$	31.23	31.15	-0.26
1162#	$\text{CF}_4$	30.04	30.05	0.03
	$\text{C}_2\text{F}_6$	30.80	30.79	-0.03
1119#	$\text{CF}_4$	30.05	30.09	0.13
	$\text{C}_2\text{F}_6$	30.81	30.82	0.03

注:“—”表示不涉及。

## 2.3 均匀性

### 2.3.1 混匀实验

对制备完成的标准气体的混匀状态进行考察:将充装后的气瓶水平放置 48 h 后,置于滚瓶机上滚动 30 min,采用已建立的分析方法进行测

量;测量完成后,再次滚瓶 30 min 并测量,重复 2 次;最后,通过 3 次测量结果的差异判定标准气体是否混匀。混匀实验结果如表 4 所示。表 4 显示,3 次测量结果无明显差异,表明标准气体在第 1 次滚动后就已经混匀。

表 4 氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体混匀实验结果  
Table 4 Results of mixing test for  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  mixed reference gas in nitrogen

瓶号	组分	第 1 次混匀	第 2 次混匀	第 3 次混匀
1146#	$\text{CF}_4$	30.38	30.47	30.42
	$\text{C}_2\text{F}_6$	31.15	31.24	31.17
1162#	$\text{CF}_4$	30.05	30.07	30.04
	$\text{C}_2\text{F}_6$	30.79	30.82	30.77

### 2.3.2 均匀性检验

由于标准气体通常单瓶制备和定值,每瓶标准气体即为单一批次标准气体,所以无需考察瓶间均匀性。为保证标准气体在不同使用压力下的量值准确可靠,需考察标准气体量值随瓶内气体压力的变化情况,并对标准气体的瓶内均匀性进行评价<sup>[21]</sup>。标准气体瓶内均匀性检验方法:制备填充压力为 10 MPa 以上的目标浓度标准气体,在 1~10 MPa 之间选择 5 个以上压力点进行泄压操作,并在每个压力点重复测量 3 次标准气体的量值。标准气体瓶内均匀

性的评定方法参照瓶间均匀性评定中的单因素方差分析方法,同时根据评价结果确定最小使用压力。

氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体的均匀性检验结果如表 5~表 8 所示。由表 5~表 8 可见,当最低使用压力为 1 MPa 时, $F$  值计算结果均小于  $F_{0.05}(m-1, N-m)$ ,且不均匀性引起的不确定度均不超过分析方法重复性最优实验结果( $\text{CF}_4$  为 0.15%, $\text{C}_2\text{F}_6$  为 0.23%)。因此,氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体在 1~10 MPa 压力范围内均匀性良好,最低使用压力为 1 MPa。

表5 氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体均匀性检验结果 ( $\text{CF}_4$ , 样品1)Table 5 Results of homogeneity test for  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  mixed reference gas in nitrogen ( $\text{CF}_4$ , sample 1)

瓶内压力/MPa	分析值/( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )				$F_{\text{计算}}$	不均匀性引起的 不确定度/%
	第1次测量	第2次测量	第3次测量	平均值		
10	29.99	30.03	29.96	29.99	1.99	0.12
8	29.96	30.04	30.04	30.02		
6	30.08	30.08	30.11	30.09		
4	30.10	30.22	30.03	30.12		
2	30.06	30.08	30.16	30.10		
1	30.20	30.09	30.01	30.10		

注:  $F_{0.95}(5,12) = 3.11$ ,  $F_{\text{计算}} < F_{0.95}(5,12)$ 。表6 氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体均匀性检验结果 ( $\text{C}_2\text{F}_6$ , 样品1)Table 6 Results of homogeneity test for  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  mixed reference gas in nitrogen ( $\text{C}_2\text{F}_6$ , sample 1)

瓶内压力/MPa	分析值/( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )				$F_{\text{计算}}$	不均匀性引起的 不确定度/%
	第1次测量	第2次测量	第3次测量	平均值		
10	30.71	30.84	30.73	30.76	2.82	0.18
8	30.69	30.84	30.84	30.79		
6	30.91	30.93	30.93	30.92		
4	31.00	30.97	30.77	30.91		
2	30.87	30.88	30.93	30.90		
1	30.92	30.89	30.88	30.89		

注:  $F_{0.95}(5,12) = 3.11$ ,  $F_{\text{计算}} < F_{0.95}(5,12)$ 。表7 氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体均匀性检验结果 ( $\text{CF}_4$ , 样品2)Table 7 Results of homogeneity test for  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  mixed reference gas in nitrogen ( $\text{CF}_4$ , sample 2)

瓶内压力/MPa	分析值/( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )				$F_{\text{计算}}$	不均匀性引起的 不确定度/%
	第1次测量	第2次测量	第3次测量	平均值		
10	29.95	30.17	30.08	30.07	1.21	0.09
8	30.11	30.21	30.12	30.15		
6	30.13	30.05	30.33	30.17		
4	30.11	29.98	30.19	30.10		
2	30.24	30.19	30.12	30.18		
1	30.15	30.23	30.34	30.24		

注:  $F_{0.95}(5,12) = 3.11$ ,  $F_{\text{计算}} < F_{0.95}(5,12)$ 。表8 氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体均匀性检验结果 ( $\text{C}_2\text{F}_6$ , 样品2)Table 8 Results of homogeneity test for  $\text{CF}_4$  and  $\text{C}_2\text{F}_6$  mixed reference gas in nitrogen ( $\text{C}_2\text{F}_6$ , sample 2)

瓶内压力/MPa	分析值/( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )				$F_{\text{计算}}$	不均匀性引起的 不确定度/%
	第1次测量	第2次测量	第3次测量	平均值		
10	30.76	30.95	30.83	30.85	1.16	0.07
8	30.83	30.97	30.91	30.90		
6	30.90	30.84	31.08	30.94		
4	30.77	30.74	30.94	30.82		
2	30.99	30.90	30.84	30.91		
1	30.88	30.99	31.07	30.98		

注:  $F_{0.95}(5,12) = 3.11$ ,  $F_{\text{计算}} < F_{0.95}(5,12)$ 。

### 3 结论

本研究通过改进进样装置,建立了适用于低浓度卤代烃及多卤代烃标准气体研制的基于内标法进样+GC-MS检测的分析测试方法。利用制备的氮气中 ODS 及其代替物混合标准气体(约 100 nmol/mol)和氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体(30

$\mu\text{mol}/\text{mol}$ ),对新方法的效果进行了检验。结果表明,优化后的方法能够有效避免仪器信号波动和压力反复变化带来的干扰,从而在短时间内获得稳定、可靠的标准气体分析测试数据,分析测试结果的稳定性和仪器稳定耗时明显改善。通过对氮气中  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  混合标准气体的各项关键参数进行考察发现,利用该方法得到的评价结果满足标准气体研制要求,可为后续低浓度卤代烃及多

卤代烃标准气体研制提供技术借鉴和参考。此外,该方法的稳定性主要体现在标准气体研制过程中的分析测试环节,对实际环境样品测量的适用性还有待考察。因此,后续研究应重点关注该方法在大气环境监测中的适用性,以期通过进一步的条件优化实现对环境样品的精准、稳定测量,为持续改善监测数据质量提供技术支撑。

### 参考文献 (References):

- [ 1 ] 中国环境科学学会臭氧污染控制专业委员会. 中国大气臭氧污染防治蓝皮书(2020年)[M]. 北京:科学出版社,2022:8-19.
- [ 2 ] 严刚,薛文博,雷宇,等.我国臭氧污染形势分析及防控对策建议[J]. 环境保护,2020,48(15):15-19.  
YAN Gang, XUE Wenbo, LEI Yu, et al. Situation and Control Measures of Ozone Pollution in China[J]. Environmental Protection, 2020, 48(15):15-19.
- [ 3 ] LIU Z Q, HU K, ZHANG K, et al. VOCs Sources and Roles in O<sub>3</sub> Formation in the Central Yangtze River Delta Region of China [ J ]. Atmospheric Environment, 2023, 302:119755.
- [ 4 ] 曹军,汪琦,徐政,等.我国环境空气中温室气体监测技术研究进展[J]. 环境监控与预警,2022,14(1):1-6.  
CAO Jun, WANG Qi, XU Zheng, et al. Research Progress in Monitoring Technology for Atmospheric Greenhouse Gases in China [ J ]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2022, 14(1):1-6.
- [ 5 ] 毛显强,曾桢,邢有凯,等.从理念到行动:温室气体与局地污染物减排的协同效益与协同控制研究综述[J]. 气候变化研究进展,2021,17(3):255-267.  
MAO Xianqiang, ZENG An, XING Youkai, et al. From Concept to Action: A Review of Research on Co-benefits and Co-control of Greenhouse Gases and Local Air Pollutants Reductions[J]. Climate Change Research, 2021, 17(3):255-267.
- [ 6 ] 曹梦瑶,林煜祺,章炎麟.南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学,2020,41(6):2565-2576.  
CAO Mengyao, LIN Yuqi, ZHANG Yanlin. Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn [ J ]. Environmental Science, 2020, 41(6):2565-2576.
- [ 7 ] 赵峰,陈天舒,董灿,等.泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源[J]. 环境科学,2022,43(2):723-734.  
ZHAO Feng, CHEN Tianshu, DONG Can, et al. Long-Term Trends and Sources of Atmospheric Halocarbons at Mount Taishan, Northern China [ J ]. Environmental Science, 2022, 43(2):723-734.
- [ 8 ] 高裕雯,吕怡兵,师耀龙.57种臭氧前体有机物混合标准气体量值比对研究[J]. 中国环境监测,2022,38(2):13-20.  
GAO Yuwen, LYU Yibing, SHI Yaolong. The Property Value Comparison of Gas Reference Materials of 57 Ozone Precursors [ J ]. Environmental Monitoring in China, 2022, 38(2):13-20.
- [ 9 ] LI N, DU J, YANG J, et al. Development of a Standard Reference Material Containing 22 Chlorinated Hydrocarbon Gases at 1 μmol/mol in Nitrogen [ J ]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(31):24177-24186.
- [ 10 ] 杨静,杜健,邱鹏,等.固定污染源废气监测用挥发性卤代烃标准气体制备不确定度研究[J]. 中国环境监测,2024,40(1):216-225.  
YANG Jing, DU Jian, QIU Peng, et al. Research on Preparation Uncertainty of Volatile Halogenated Hydrocarbon Reference Materials for Exhaust Gas Monitoring of Stationary Pollution Sources [ J ]. Environmental Monitoring in China, 2024, 40(1):216-225.
- [ 11 ] 国家市场监督管理总局国家标准技术审评中心. 全国标准信息公共服务平台[DB/OL]. [2024-06-01]. <https://std.samr.gov.cn/gsm/query>.
- [ 12 ] 中国计量科学研究院标准物质研究与管理中心(国家标准物质研究中心办公室). 国家标准物质资源共享平台[DB/OL]. [2024-06-01]. <https://www.ncrm.org.cn/>.
- [ 13 ] 李宁,范洁,王倩,等.环境监测用5种氯代烯烃混合气体标准样品研制[J]. 中国环境监测,2014,30(5):101-104.  
LI Ning, FAN Jie, WANG Qian, et al. Development of a Standard Reference Material Containing 5 Chlorinated Hydrocarbons for Environmental Monitoring [ J ]. Environmental Monitoring in China, 2014, 30(5):101-104.
- [ 14 ] 胡树国,李佳.利用气体微量转移技术制备低含量R12气体标准物质[J]. 化学分析计量,2012,21(5):4-7.  
HU Shuguo, LI Jia. Preparation of Low Concentration Gas Standard Mixture of R12 by a Small Amount of Gas Transfer Technique [ J ]. Chemical Analysis and

- Meterage, 2012, 21(5): 4-7.
- [15] 王倩, 杜健, 钱萌, 等. 氮气中 14 种芳香烃混合气体标准样品的研制[J]. 化学试剂, 2013, 35(12): 1 101-1 104.  
WANG Qian, DU Jian, QIAN Meng, et al. Development of Standard Gas Mixture of 14 Aromatic Hydrocarbons in Nitrogen [J]. Chemical Reagents, 2013, 35(12): 1 101-1 104.
- [16] 陈烨, 谭丽, 刘方, 等. 国外大气中消耗臭氧层物质及其替代物的监测概况与启示[J]. 中国环境监测, 2021, 37(5): 8-13.  
CHEN Ye, TAN Li, LIU Fang, et al. Overview and Enlightenment of Monitoring of Ozone Depleting Substances and Their Substitutes in the Atmosphere Aboard [J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(5): 8-13.
- [17] 马翠梅, 寿欢涛, 徐丹卉. 国际温室气体监测情况以及对我国的建议[J]. 环境保护, 2022, 50(5): 58-62.  
MA Cuimei, SHOU Huantao, XU Danhui. International Experiences of GHG Monitoring and Implications for China [J]. Environmental Protection, 2022, 50(5): 58-62.
- [18] 李宁, 倪才倩, 杜健, 等. 22 种氯代烃气体标准样品的气瓶筛选研究[J]. 化学试剂, 2013, 35(8): 730-732, 758.  
LI Ning, NI Caiqian, DU Jian, et al. Selection of Cylindres for 22 Chlorinated Hydrocarbons Gas Standard [J]. Chemical Reagents, 2013, 35(8): 730-732, 758.
- [19] 杜健, 杨静, 钱萌, 等. 环境监测用乙酸乙酯气体标准样品制备方法研究[J]. 化学试剂, 2018, 40(7): 670-672.  
DU Jian, YANG Jing, QIAN Meng, et al. Preparation Method of Ethyl Acetate Gas Standard for Environment Monitoring [J]. Chemical Reagents, 2018, 40(7): 670-672.
- [20] RHODERICK G C, CECELSKI C E, MILLER W R, et al. Stability of Gaseous Volatile Organic Compounds Contained in Gas Cylinders with Different Internal Wall Treatments [J]. Elementa: Science of the Anthropocene, 2019, 7(1): 1-22.
- [21] 全国标准样品技术委员会. 标准样品工作导则 第 3 部分: 标准样品 定值和均匀性与稳定性评估: GB/T 15000. 3—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.