

附件 9

《环境空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷 和六氟化硫的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》

编制说明

《环境空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测
定 气相色谱-质谱法》

标准编制组

二〇二三年十二月

项目名称：环境空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟
化硫的测定 气相色谱-质谱法

项目统一编号：2013-24

承担单位：江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：杨丽莉、王美飞、胡恩宇、吴丽娟、董 铮
戴 维、尹明明、杨 超

环境标准研究所技术管理负责人：曹 宇、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 次

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	2
2.1	目标化合物的确定.....	2
2.2	三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的理化性质和来源.....	3
2.3	三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的危害.....	6
2.4	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	8
3.1	主要国家、地区及国际组织和国内相关分析方法研究.....	8
3.2	文献资料研究.....	9
3.3	本方法与国内外方法的关系.....	14
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	14
4.1	标准制订的基本原则.....	14
4.2	标准制订的技术路线.....	15
5	方法研究报告.....	17
5.1	方法研究的目标.....	17
5.2	方法原理.....	17
5.3	试剂和材料.....	17
5.4	仪器和设备.....	18
5.5	样品.....	19
5.6	分析步骤.....	27
5.7	结果计算与表示.....	56
5.8	质量保证和质量控制.....	57
5.9	注意事项.....	58
6	方法比对.....	58
7	方法验证.....	58
7.1	方法验证方案.....	58
7.2	方法验证过程.....	62
8	与开题报告的差异说明.....	63
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	64
10	标准实施建议.....	64
11	参考文献.....	64
	附件一 方法验证报告.....	67

《环境空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定 气相色谱-质谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

《空气和废气 三氟甲烷、全氟化碳和六氟乙烷的测定 气相色谱-质谱法》标准制订项目列入 2013 年度原环境保护部国家环境保护标准制修订计划（环办函〔2013〕154 号）。本项目承担单位为江苏省南京环境监测中心（原南京市环境监测中心站），项目统一编号为 2013-24。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

南京市环境监测中心站接到标准制订任务后，成立了标准编制组，完成了任务书和合同书的填报。根据原环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求，编制组开展了国内外相关文献的收集与整理，并在此基础上确定了方法的技术路线和主要研究内容。对方法主要研究内容中涉及的样品前处理方法、干扰实验、仪器条件优化、方法学研究等方面进行了研究和探讨。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2013 年 10 月~2014 年 1 月，根据相关规定，编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有的关于三氟甲烷、全氟化碳和六氟乙烷的分析方法、研究进展以及存在问题进行调研，在整理借鉴的基础上进行归纳和总结，对方法中涉及的样品采集、前处理方法、各个分析环节的选择等主要内容进行了初步的研究和探讨，确定了方法的技术路线和主要研究内容。

1.2.3 编写开题论证报告

2014 年 1 月~2 月，编制组根据拟定的技术路线，开展了样品采集、保存、环境空气和固定污染源废气不同的处理条件、干扰和消除以及色谱分离条件、定量测定最佳条件优化等相关实验研究，并在此基础上编写了开题论证报告及标准草案。

1.2.4 召开开题论证会

2014 年 2 月 19 日由原环保部科技标准司组织专家召开了开题论证会，进一步明确了技术路线、标准编写的内容和方法验证方案，专家委员会听取了编制组的汇报，经过质询、讨论，专家委员会通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：

（1）将标准名称更改为“空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的

测定 气相色谱-质谱法”；

(2) 进一步研究环境空气中的富集和分离方法；

(3) 方法准确度用有证标准物质，实际样品的精密度选用典型污染源废气；

(4) 进一步增加国内外文献调研内容；

(5) 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。

会后，编制组根据意见进一步完善了技术路线和验证方案。

1.2.5 召开专家技术研讨会

2018年5月29日根据前期各种实验结果在北京组织专家对关键技术问题和方法验证具体方案进行了研讨，形成以下意见：1. 建议采用外标法定量；2. 方法验证方案基本可行，用实际样品加标进行精密度和准确度验证，通过实验室间验证实验结果确定质量控制与质量保证指标；3. 补充完善国内外文献调研情况；4. 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)、《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565—2010)的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

1.2.6 方法验证工作

标准编制组按照任务计划书的要求，以及开题论证会和专家技术研讨会的意见，结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)，研究、建立本标准的实验方案，并进行验证试验。2021年4月至10月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，统一派发了标准气体和实际样品。2021年10月至11月，标准编制组进行了各实验室数据的汇总和数据的数理分析工作，形成了《空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定 气相色谱-质谱法》方法验证报告，并同时编制完成方法征求意见稿和编制说明。

1.2.7 召开征求意见稿技术审查会

2023年5月26日，生态环境部生态环境监测司组织召开征求意见稿技术审查会视频会议，专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：1. 标准名称修改为“环境空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定 气相色谱-质谱法”；2. 编制说明中进一步补充完善环境本底浓度、污染源及相关监测方法的调研情况，补充除二氧化碳小柱的吸附效果说明；3. 标准文本中完善试剂和材料、质量控制和质量保证等相关内容的表述；删除附录B，将相关内容移至正文；4. 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)和《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565—2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制订的必要性分析

2.1 目标化合物的确定

本标准原名称为《空气和废气 三氟甲烷、全氟化碳和六氟乙烷的测定 气相色谱-质

谱法》，开题论证会时，专家组结合《京都议定书》内容，建议目标化合物增加六氟化硫，为跟三氟甲烷、六氟乙烷命名保持一致，建议将全氟化碳改为四氟甲烷。因此，本标准的目标化合物为三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫。

2.2 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的理化性质和来源

三氟甲烷：英文名称 Trifluoromethane，化学式 CHF_3 ，别名 R23、氟利昂 23、F-23、HFC-23，商品名称有 Freon 23、Genetron 23 等。熔点 $-160\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $-155\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $-84\text{ }^\circ\text{C}$ 。三氟甲烷是一种消耗臭氧层物质二氟一氯甲烷（HCFC-22）生产过程中的副产品，在其他应用中的使用量有限。

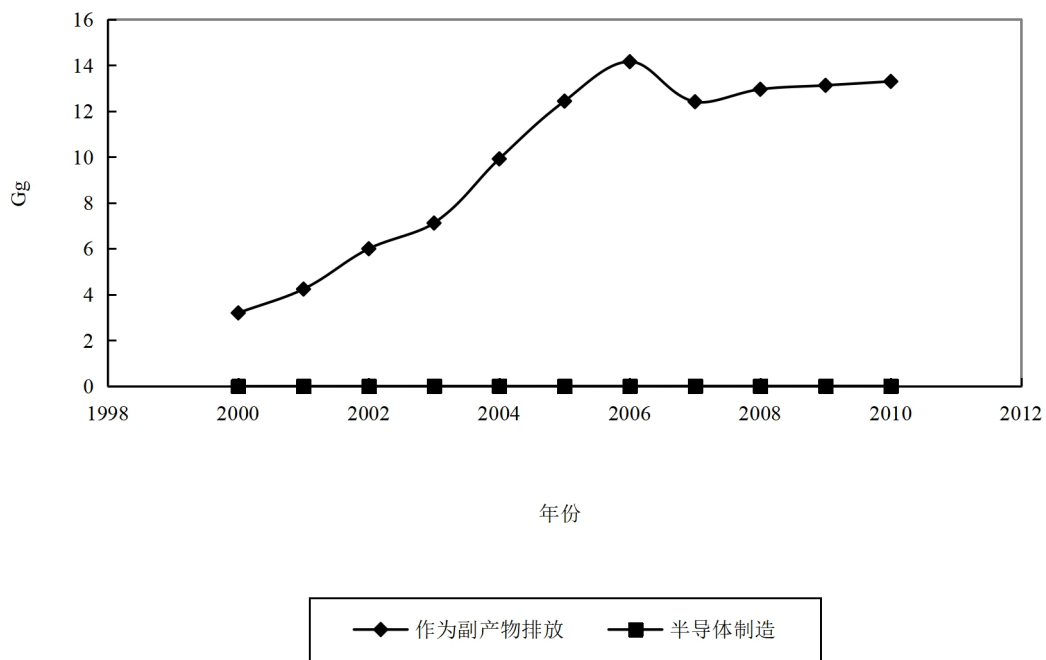
四氟甲烷：英文名称 Carbon Tetrafluoride，化学式 CF_4 ，别名 R14、氟利昂 14、PFC-14，商品名称有 Freon 14 等。熔点 $-183.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $-128.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。是目前微电子工业中用量最大的等离子蚀刻气体，其高纯气配高纯氧气的混合气，可广泛用于硅、二氧化硅、氮化硅、磷硅玻璃及钨等薄膜材料的蚀刻，在电子器件表面清洗、太阳能电池的生产、激光技术、气相绝缘、泄漏检验剂、印刷电路生产中的去污剂等方面也大量使用。另外作为一款超低温制冷剂，主要应用于要求温度非常低的深冷设备中（包括科研制冷、医用制冷等），同时也是超低温配合冷媒的重要组分。

六氟乙烷：英文名称 Hexafluoroethane，化学式 C_2F_6 ，别名 R116、氟利昂 116、FC-116、PFC-116，商品名称有 ReFlube 116、Freon 116 等。熔点 $-100.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $-78.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。也是用量较大的电子蚀刻气体，还因其无毒无臭、高稳定性而被广泛应用在半导体制造过程中，作为干法蚀刻剂，可用于集成电路中的等离子蚀刻，化学气相沉积（CVD，Chemical Vapor Deposition）后腔体的清洗剂。另外的工业排放主要在霍尔电解法生产铝的过程中产生。

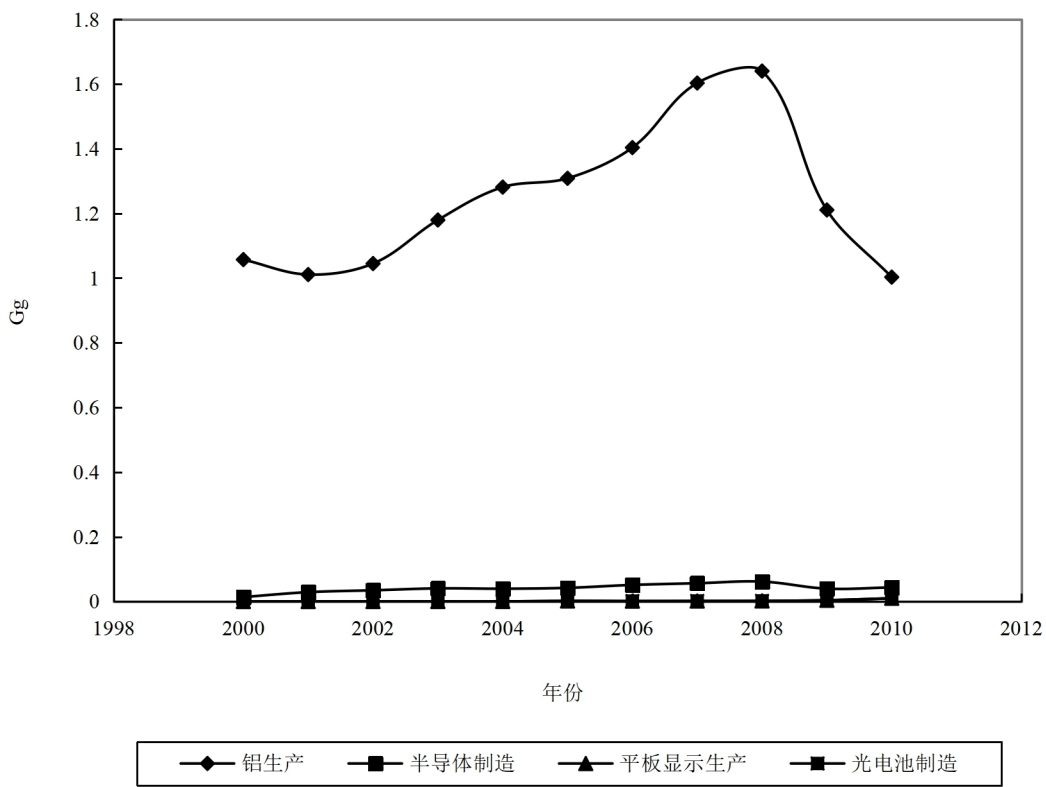
六氟化硫：英文名称 Sulfur hexafluoride，化学式 SF_6 。熔点 $-62\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点 $-51\text{ }^\circ\text{C}$ 。具有良好的电气绝缘性能及优异的消除电弧的能力，在电力变压器、绝缘断路器、GIS（气体绝缘封闭开关设备）等电气设备，以及 6.6 kV 到 1000 kV 的超高压设备中都有应用。其耐电强度为同一压力下氮气的 2.5 倍，击穿电压是空气的 2.5 倍，灭弧能力是空气的 100 倍，是一种优于空气和油之间的优异超高压绝缘介质材料。铸造车间采用六氟化硫作为保护气来防止高温融化态的镁被氧化。

EDGAR（Emissions Database for Global Atmospheric Research，全球大气研究排放数据库）统计了 2000~2010 年间各国排放的温室气体的数据^[1]。数据显示，我国的排放量是全球最大的。2000~2010 年间，我国三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫在各生产过程中的排放量详见图 1。2023 年，EDGAR 更新了世界各国温室气体（ CO_2 、 N_2O 、 CH_4 及含氟气体）排放数据，其中含氟气体包括氢氟碳化物、全氟碳化物及六氟化硫。自 1970 年至 2022 年，我国含氟气体排放情况见图 2。

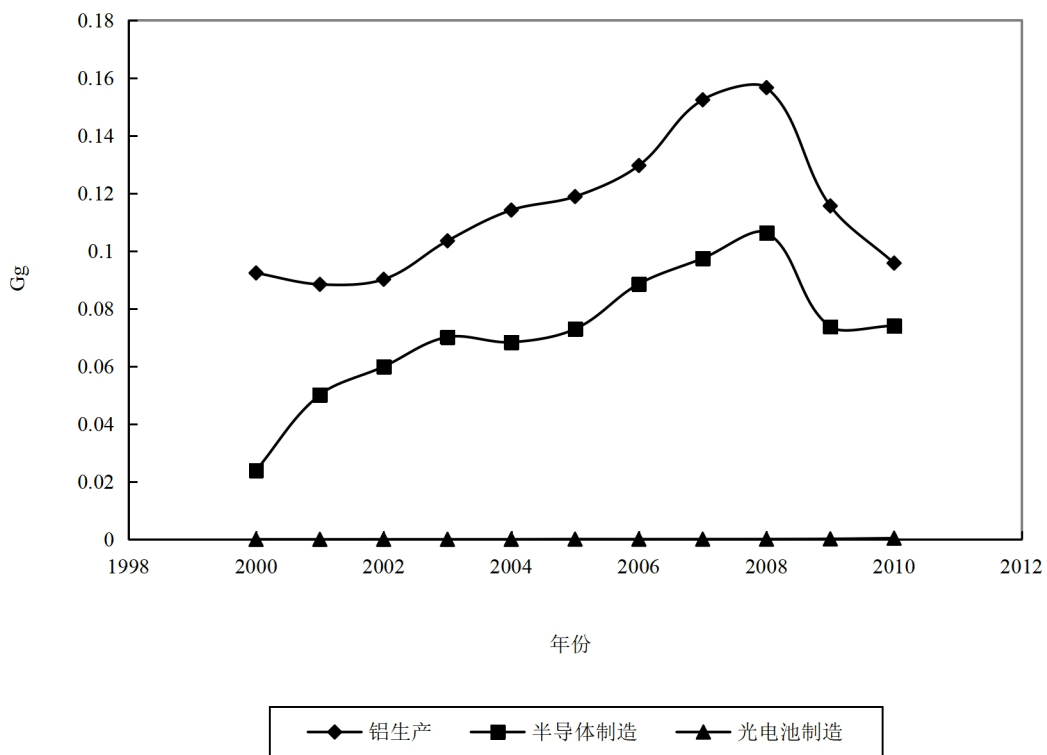
中国CHF₃排放量年变化



中国CF₄排放量年变化



中国C₂F₆排放量年变化



中国SF₆排放量年变化

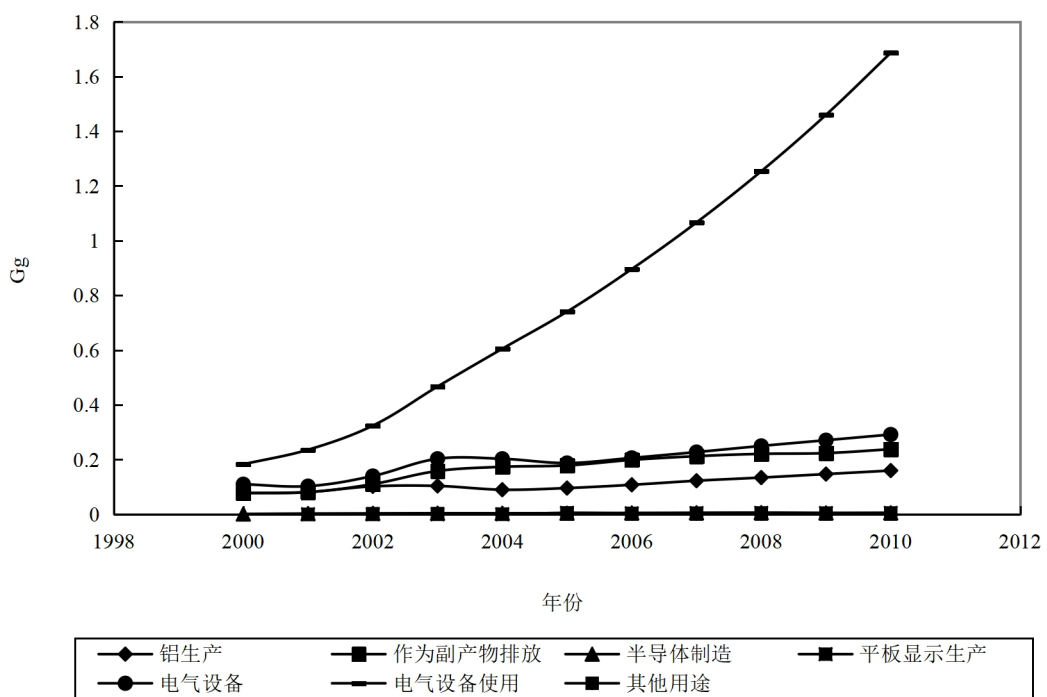


图1 2000~2010十年间，我国三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫在各生产过程中的排放量

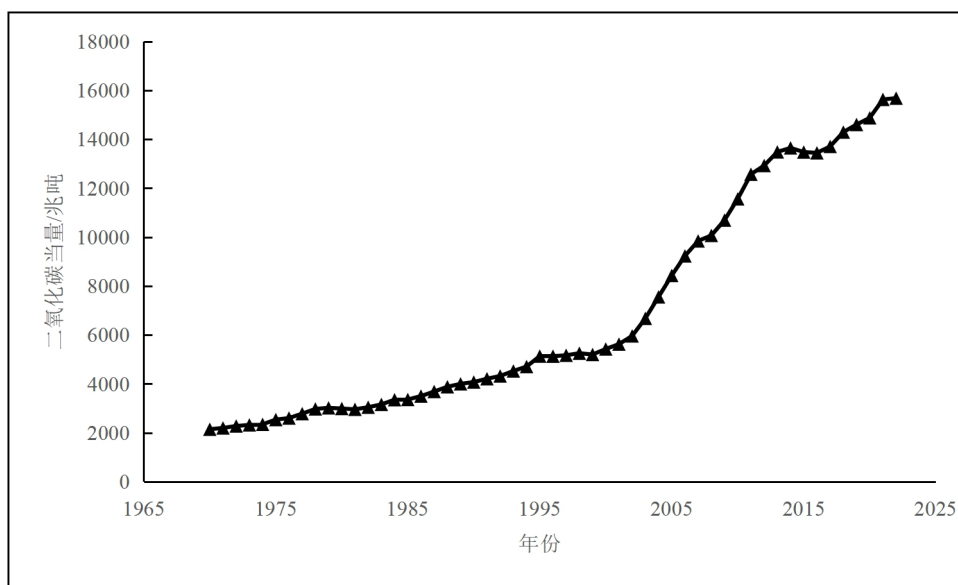


图2 1970年~2022年，我国含氟气体排放量变化趋势

我国是当前全世界最大的 HCFC-22 生产国，三氟甲烷 HFC-23 是 HCFC-22 生产中的副产物，虽然是作为副产物无意识排放，在其他生产过程中的排放极其有限，但排放量不容忽视。尽管从 2006 年开始实施清洁发展机制（CDM）焚烧 HFC-23 项目，使得 HFC-23 的实际排放量得到大幅削减，但是随着 HCFC-22 生产量的增加，HFC-23 排放量依然呈上升态势，据估算，2010 年 HFC-23 的实际排放量为 9×10^3 t，折合 1.1×10^8 t CO₂ 当量，到 2020 年，产生量达到 2.0×10^4 t，折合 2.3×10^8 t CO₂ 当量。四氟甲烷和六氟乙烷的排放量/消耗量最多的工业过程为铝生产和半导体制造生产过程；六氟化硫在电气设备使用过程中的消耗量最大。

2.3 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的危害

三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫都是非 CO₂ 类含氟温室气体。1997 年 12 月，联合国在日本京都召开了由 150 个国家代表的防止全球气候变暖会议，并签订了防止全球气候变暖的条约《京都议定书》。条约要求各国，特别是工业化国家要实现减少温室气体排放的承诺。条约明确界定了除 CO₂ 外的其他 5 种（类）温室气体，即甲烷（CH₄）、氧化亚氮（N₂O）、氢氟碳化物（HFCs）、全氟化碳（PFCs）、六氟化硫（SF₆）。2011 年德班谈判时，关于《京都议定书》第二承诺期的内容中，又增加了三氟化氮（NF₃）。至此，在《联合国气候变化框架公约》（UNFCCC）下总共有 6 种非 CO₂ 温室气体，可分为三大类：CH₄、N₂O、含氟气体。其中，CH₄ 和 N₂O 是自然界中本来就存在的成分，由于人类活动而增加，而含氟气体则完全是人类活动的产物。

由于全球变暖 and 环境污染所带来的双重压力，世界各国都纷纷开始关注非 CO₂ 温室气体排放状况。北欧地区（丹麦、芬兰、法罗群岛、冰岛、挪威、瑞典和奥兰群岛）于 2012

年3月签署了针对短寿命气候因子的萨瓦巴尔群岛宣言,并于2012年12月26日发布了《北
欧工作小组针对短寿命气候因子的行动》报告,主要针对CH₄、黑碳和部分含氟气体,认为
尽早实施对这些气体的减排措施,可在短期内(20~30年)有利于实现减缓全球变暖。

为了便于衡量这些非CO₂温室气体的全球变暖效应,政府间气候变化专门委员会(IPCC)
评估报告中引入CO₂当量概念。气体的CO₂当量是通过该气体的吨数乘以其全球变暖潜势
后得出,可把不同温室气体的增温效应标准化。全球变暖潜能值(GWP, Global Warming
Potential)是定义温室气体相对强度的一种方法,潜能值越高,对温室效应的贡献就越大,
显示该温室气体一段时期内的平均强度,CO₂的潜能值被定义为1,潜能值与该气体的吸收
频谱和大气寿命有关,从数十年到数百年不等,不同研究报道的各温室气体全球变暖潜能值
(GWP)数据见表1。随着氟氯烃全球逐步淘汰进程的加速,以及氢氟碳化物作为消耗臭氧
层物质替代品用量的加大,人类排放的非CO₂温室气体带来的效应也进一步得到关注。

表 1 全球变暖潜能值

温室气体类型	大气寿命	全球变暖潜能值 (GWP)		
		20 年	100 年	500 年
甲烷 CH ₄	12 年	72	25	7.6
一氧化二氮 N ₂ O	114 年	289	298	153
碳氟化合物 HFC-134a	14 年	3830	1430	435
四氟甲烷 CF ₄	50000 年	5210	7390	18200
六氟乙烷 C ₂ F ₆	10000 年	—	5700	—
六氟化硫 SF ₆	3200 年	16300	22800	32600
三氟甲烷 CHF ₃	—	—	12400	—

2.4 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

目前我国和其他国家均未有含氟温室气体相关的生态环境质量标准和污染物排放标准。但是对于全球气候变暖以及温室气体排放方面的研究和履约报告一直被关注。2014年《京都议定书》附件一缔约方在第一个承诺期内的报告显示，除氢氟碳化物以外，所有温室气体排放量均在1990~2012年期间有所下降。全氟化碳排放总量下降了79%，六氟化硫下降了62.2%，一氧化二氮下降了25.3%，甲烷下降了19.6%，二氧化碳下降了8.7%，氢氟碳化物的排放量则上升了175.8%，主要原因是将氢氟碳化物用作《蒙特利尔议定书》下受控消耗臭氧层物质的替代品的情况增加，1990年氢氟碳化物的排放占温室气体排放总量的0.6%，到2012年已占到总量的1.7%左右。

我国于2002年正式批准签署了《京都议定书》，2016年10月15日，《〈关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书〉基加利修正案》在卢旺达基加利通过，包括第二组的三氟甲烷(HFC-23)在内的18种氢氟碳化物(HFCs)被纳入《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》管控范围，2021年6月17日，我国提交《〈关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书〉基加利修正案》的接受书，该修正案于2021年9月15日起对我国生效，消减氢氟碳化物成为我国的履约任务。生态环境部办公厅于2021年9月14日发布《关于控制副产三氟甲烷排放的通知》(环办大气函〔2021〕432号)，进一步明确HFC-23履约要求。因此有必要建立切实可行的分析方法标准，以掌握氢氟碳化物污染源排放浓度、排放量及其环境空气中的浓度变化等，为我国履约提供技术支撑。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织和国内相关分析方法研究

检索国际标准化组织(ISO)、美国环境保护署(EPA)、欧盟标准化委员会(EN)、日本工业标准(JIS)等相关资料，国外尚无固定污染源废气和环境空气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫分析方法标准。国内只有在职业卫生防护方面的标准《工作场所空气有毒物质测定 第51部分 六氟化硫》(GBZ/T 300.51-2017)，方法是直接进样1 ml，热导检测器检测，检出限为1630 mg/m³。

涉及产品中含量的国内标准目前有《气态制冷剂 10 种卤代烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 1195—2021), 该标准中目标物包含三氟甲烷, 测定方法是从盛装制冷剂的钢瓶中 将样品转移至气袋中, 再用微量注射器抽取20 μl 到密封的顶空瓶中, 利用顶空装置自动进 样, GC/MS测定, 检出限0.09%, 主要应用于气态制冷剂中含量测定。《六氟化硫气体中空 气、四氟化碳、六氟乙烷和八氟丙烷的测定 气相色谱法》(DL/T 920—2019), 采用直接 进样法, 用热导和氢火焰检测器检测, 适用于六氟化硫气体中的杂质测定。

3.2 文献资料研究

国内外文献研究表明, 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫在大气中的浓度非常 低, 一般处于几ppt至几十ppt, 现有检测仪器直接进样测定都无法达到这样的灵敏度, 需要 将样品进行富集浓缩。近年来低温冷冻富集聚焦进样技术已广泛应用于环境空气中痕量 VOCs的检测分析, 检测灵敏度可达ppt级别, 现行对于常见VOC的检测标准HJ 759就是采用 这种技术, 文献报道的空气中消耗臭氧层物质(ODS)、含氟温室化合物的检测也大多采用 这种技术。

国内外文献主要利用预浓缩技术研究大气中含氟温室气体的浓度水平及变化趋势, 如英 国东安格利亚大学的D.E. Oram^[2~4]等(1995年~1998年)采用高氯酸镁柱除水、液氮冷冻研 究了背景大气中三氟甲烷的增长情况; 日本国立环境研究所的Y. Yokouchi^[5]等(2006年)采 用冷冻预浓缩/毛细管气相色谱质谱法对波照间岛大气中包括三氟甲烷在内的氢氟碳化物进 行了亚洲范围内第一次高频次的监测, 并分析了中国相关化合物的排放对其大气的影 响; 英国东英吉利大学的David R. Worton^[6]等用冷冻预浓缩技术对极地冰盖上雪冰界面空气中的 四氟甲烷和六氟乙烷进行了测定, 并分析了四氟甲烷和六氟乙烷的浓度变化趋势; 昆明理工 大学的周圆^[7](2010年)采用大气预浓缩仪对昆明市大气中包括三氟甲烷、四氟甲烷及六氟 化硫在内的温室气体进行了分析; 美国加利福尼亚大学斯克里普斯海洋研究所的Benjamin R. Miller^[8]等(2008年)设计了一套在线冷冻预浓缩系统Medusa, 该系统采用双冷阱双柱对大 气中包括三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷及六氟化硫在内的痕量卤代烃、碳氢化合物及含硫 化合物进行预浓缩, 并用气相色谱质谱法测定。为了解决四氟甲烷的强挥发性问题, Medusa 系统采用双柱分离模式, 四氟甲烷通过一根预柱单独测定。自Medusa系统研发出来后, 全 球一些大气本底观测站基本都有配备, 并且用于大气中温室气体的实时观测, 如美国加利福 尼亚大学斯克里普斯海洋研究所的J. Mühle等^[9](2010年)利用分布于南北半球的七套Medusa 系统测定了全球大气中含四氟甲烷和六氟乙烷在内的全氟化合物的浓度水平, 并分析了其变 化; 韩国首尔大学的Jooil Kim等^[10](2010年)以及Shanlan Li等^[11](2011年)分别利用Medusa 系统测定了济州岛区域大气中含三氟甲烷、四氟甲烷和六氟化硫在内的卤代化合物, 并分析 了由中国排放的上述化合物对该区域的贡献; 中国气象科学研究院的姚波^[12]等于2011年2月 在北京上甸子区域大气本底站开展了HFCs和PFCs观测, 并与爱尔兰Mace Head站、美国 Trinidad Head站同期监测结果做了比较; 中国气象科学研究院的Gen Zhang^[13]等于2011年1月 至2012年12月期间, 对中国5个大气背景点的卤代化合物进行了监测。还有部分研究使用热 导检测器(TCD)、电子捕获检测器(ECD)、傅里叶变换光谱法等检测技术, 如我国台湾国 立中央大学的Chang-Feng Ou Yang等^[14](2009年)用气相色谱法结合TCD检测技术评估半导

体工厂中的三氟化氮、四氟甲烷、八氟丙烷、六氟化硫、六氟乙烷等全氟化合物的迁移效率；中国气象科学研究院的An, X. Q^[15]等于2012年在上甸子区域大气本底观测站利用气相色谱-ECD检测技术测定了大气中含六氟化硫在内的卤代气体，并分析了大气中卤代化合物含量随着季节的变化和季风变化的关系及其源特征；美国纽约大学化学系的Jeremy J. Harrison^[16]等（2012年）利用ACE-FTS法（Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer）首次对平流层与对流层中三氟甲烷的含量进行了遥感监测。

国外文献中对这类化合物的检测及应用的范围较广，涉及材料、水文、传感器、环境暴露等多个领域，如德国卡尔斯鲁厄应用技术大学的M. Terekhov等^[17]（2005年）利用核磁共振技术研究了SF₆在不同交联程度的EPDM橡胶中的释放；美国地质调查局的Busenberg, E.等^[18]（2010年）建立了一种气相色谱结合ECD检测的方法，将六氟化硫等作为水文示踪气注入水、含水土层或钻井泥浆等介质中，通过测定六氟化硫等的变化来反映环境中相关物质的迁移；英国剑桥大学化学系的Imogen A. Riddell等（2011年）^[19]利用核磁共振技术研究了SF₆在MOF材料中的释放行为；Jeremy J. Harrison^[20]（2013年）利用高分辨傅里叶红外光谱仪研究了在合成大气环境中，不同温度、压力对三氟甲烷的红外信号强度的影响；南非西北大学的D.J. Branken等^[21]（2013年）采用气相色谱-热导检测器（TCD）-脉冲放电氦离子化检测器（PDHID）双通道检测技术研究了膜分离技术对NF₃/CF₄的选择性；ABB（瑞士）公司的A. Kramer^[22]（2013年）利用高精度密度传感器研究了不同温度以及N₂和CF₄对SF₆信号的干扰及校准；挪威纳斯克电子光学公司的Peter Geiser等^[23]（2016年）利用量子级联激光器-波长调制光谱（QCL-WMS）在CH₄、N₂O、H₂O等干扰气存在下，对CF₄进行检测；德国鲁尔大学地理系的M. Brüne等^[24]（2016年）利用非分散红外气体传感器监测了SF₆在地铁站内暴露后的迁移和衰减。

国内研究文献相对国外较少，有气体纯度的测定、工作场所、固定污染源废气等高浓度含氟温室气体的测定等研究报道，如路家兵等^[25]建立了氦离子化气相色谱测定纯氙气中六氟乙烷含量的分析方法；韦桂欢等^[26]用色谱-质谱联用法测定三氟化氮中痕量六氟化硫；宋新魁等^[27]用气相色谱法结合热导检测器（TCD）测定了空气中的六氟化硫；叶伟红等^[28]用气质联用法测定了固定污染源废气中的三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫；王美飞等^[29]研究了固定污染源废气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的采样和测定方法。

综上，含氟温室气体化合物测定方法主要是气相色谱法，所用检测手段包括ECD、TCD、质谱检测（MS）或TCD-PDHID双通道检测等，此外还有一些用于特殊用途的检测方法，如傅里叶变换红外光谱法、核磁共振法、气体传感器法等。在冷冻预浓缩气相色谱质谱联用方法研究文献中，相关化合物的检出限并不非常明确，David R. Worton^[6]等报道的四氟甲烷检出限为0.005 ppt、六氟乙烷检出限为0.001 ppt；周圆^[7]报道的三氟甲烷检出限为25.08 ppt，四氟甲烷检出限为0.19 ppb，六氟化硫检出限为6.00 ppt。

国内外相关文献方法汇总见表2。从文献看，环境空气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫相关研究主要来自AGAGE（Advanced Global Atmospheric Gases Experiment，改进的全球大气实验网）全球大气背景站点，均采用Medusa系统在线监测消耗臭氧层物质和温室气体，用与大气背景点环境空气浓度接近的标准气体，以“标准气体-环境空气-标准

气体-环境空气”交替分析^[30]，外标法单点计算。

文献报道的环境空气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的本底浓度水平见表 3。

表 2 国内外相关文献方法汇总

序号	前处理方式	定量方法	检测方式	仪器条件	化合物种类	检出限	参考文献
1	1. 冷阱浓缩; 2. 通氦气除杂	外标法	GC-MS	GC: Agilent 6890; MS: Agilent 5973 色谱柱: 60 m×0.53 mm, 氧化铝 PLOT	四氟甲烷	0.005ppt	[6]
					六氟乙烷	0.001ppt	
2	1. 冷阱浓缩; 2. 通氦气除杂	外标法	GC-MS	GC: Agilent 6890; MS: Agilent 5973 色谱柱: CP-PoraBOND Q	三氟甲烷	/	[8]
					四氟甲烷	/	
					六氟乙烷	/	
					六氟化硫	/	
3	直接进样	外标法	GC-TCD	GC: Agilent 6890; 4 种填充柱: 5A 分子筛(60/80 目, 长 2 m); 13X 分子筛 (100/120 目, 长 1.8 m), 硅胶(100/120 目, 长 2 m); Porapak Q (80/100 目, 长 2 m)	四氟甲烷	/	[12]
					六氟乙烷	/	
					六氟化硫	/	
4	直接进样	外标法	ACE-FTS	/	三氟甲烷	/	[15]
5	1. 冷阱浓缩; 2. 通氦气除杂	外标法	GC-ECD	2.4 m×0.32 mm, 填充 60-80 目涂布 1% SP-1000 的 Carbopack B	六氟化硫	0.5 pptv	[17]
6	/	比较峰面积大小	¹ H-NMR, ¹⁹ F-NMR	/	六氟化硫	/	[18]
7	/	/	FTIR	/	三氟甲烷	/	[19]
8	直接进样	外标法	GC-TCD-PDHID	GC: Agilent 7890A GC-TCD; Valco D-3 PDHID from VICI	四氟甲烷	TCD: 10 nmol PDHID: 10 pmol	[20]
9	/	外标法	高精度密度传感器	/	六氟化硫	/	[21]

序号	前处理方式	定量方法	检测方式	仪器条件	化合物种类	检出限	参考文献
10	/	外标法	量子级联激光器(QCL)-波长调制光谱(WMS)	/	四氟甲烷	长程: 20 ppb; 短程: < 10ppb	[22]
11	/	外标法	非分散红外传感器	/	六氟化硫	0.2 ppm	[23]
12	直接进样	外标法		GC: FTV2700 氦离子化; 色谱柱: 5 m×6 mm, 填充 100-120 目 Porapak QS 高分子小球	六氟乙烷	/	[24]
13	直接进样	SIM 模式		GC-MS: QP5000 色谱柱: Pora PLOT-Q, 30 m×0.32 mm×5 μm	六氟化硫	/	[25]
14	直接进样	外标法	GC-TCD	GC: 岛津 GC-14A, TCD 检测器 色谱柱: 2×4 mm, 填充 5A 分子筛	六氟化硫	145	[26]
15	直接进样	SIM 模式, 外标法		GC-MS: Agilent 7890A-5975C 色谱柱: CP-Pora PLOT-Q, 27.5 m×0.32 mm×10 μm	三氟甲烷	0.06 mg/m ³	[27]
					四氟甲烷	0.15 mg/m ³	
					六氟乙烷	0.21 mg/m ³	
					六氟化硫	0.71 mg/m ³	
16	直接进样	SCAN 模式, 外标法		GC-MS: Agilent 7890A-7000B 色谱柱: CP-SillicaPLOT, 60 m×0.32 mm×4 μm	三氟甲烷	0.12 mg/m ³	[28]
		SIM 模式, 外标法			四氟甲烷	0.19 mg/m ³	
					六氟乙烷	0.10 mg/m ³	
					六氟化硫	0.08 mg/m ³	
					三氟甲烷	2.8 μg/m ³	
					四氟甲烷	3.4 μg/m ³	
					六氟乙烷	1.7 μg/m ³	
六氟化硫	3.1 μg/m ³						

表 3 文献报道的环境空气中目标化合物本底浓度水平

序号	监测位置	监测时期	化合物	浓度水平 (ppt)	参考文献
1	格陵兰岛、南极伯克纳岛	2001 年 (格陵兰岛) 2003 年 (伯克纳岛)	四氟甲烷	34±1	[6]
			六氟乙烷	<0.3	
2	昆明市、安宁市、曲靖市	2010 年 1 月~2010 年 2 月	六氟化硫	<定量限	[7]
			四氟甲烷	未检出	
			三氟甲烷	未检出~28.45ppt	
3	格陵兰岛、南极	工业化前 (~1910 年)	四氟甲烷	34.66±0.16	[9]
			六氟乙烷	0.1±0.02	
			四氟甲烷	34.90±0.04	
4	上甸子	2011 年 2 月	三氟甲烷	24.54	[13]
			四氟甲烷	79.14	
			六氟乙烷	4.26	
5	瓦里关、上甸子、临安、龙 凤山、香格里拉 (5 个站点平均)	2011 年 1 月~2012 年 12 月	三氟甲烷	25.45±0.10	[14]
			六氟乙烷	4.32±0.03	
			六氟化硫	7.67±0.03	
6	上甸子	2008 年~2010 年	六氟化硫	7.42±1.26~8.38±1.74	[15]

3.3 本方法与国内外方法的关系

本方法采用气相色谱-质谱法对三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫进行分析，由于没有国内外标准方法可以比对参考，本标准在编制过程中参考国内外文献，固定污染源废气采用直接进样方式、环境空气和无组织排放监控点空气采用冷冻预浓缩进样方式，优化色谱分离条件，用气相色谱-质谱法检测。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

(1) 按照《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规〔2020〕4号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)制订本标准，确保制订后的标准重点突出、内容准确、数据真实、通俗易懂、方法可操作性强。

(2) 确保本方法的检出限满足相关生态环境标准和环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)要求进行方法检出限和测定下限的测定。目前还没有污染物排放标准和生态环境质量标准涉及本标准的目标物，本标准的方法检出限尽量达到文献报道的环境空气中目标化合物的浓度水平。

(3) 确保本方法准确可靠，各项方法特性指标满足要求。

通过实验室内以及实验室间对实际样品和实际样品加标样的测定分析，确保本方法准确

可靠，精密度、正确度等方法特性指标满足要求。

(4) 确保本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准结合气质联用技术的发展现状以及环境空气挥发性有机物的浓缩设备情况，确保制订的测定方法简单易行，对于污染源高浓度废气采用直接进样方式，对于环境空气和无组织排放监控点空气采取预浓缩方式进行，能适应我国生态环境监测工作现状，满足环境管理发展需要，并满足实验室仪器设备和技术能力的要求，具有广泛的适用性。

4.2 标准制订的技术路线

本项目是新制订标准，结合我国仪器设备现状和标准制修订要求，建立大气预浓缩进样-气相色谱质谱法以及固定污染源废气直接进样-气相色谱质谱法。

编制组查阅国内外相关标准及文献资料，开展实验室内研究，优化各种检测条件，确保本方法从样品采样、保存、前处理和测定过程所采用的试剂和仪器普遍易得、操作简便，最终形成方法验证方案，通过 6 家实验室进行验证，统计确定检出限、测定下限、精密度、正确度等技术特性指标及质量保证和质量控制内容，形成先进性、适用性、可操作性和实用性强的标准方法。本标准制订的技术路线图见图 3。

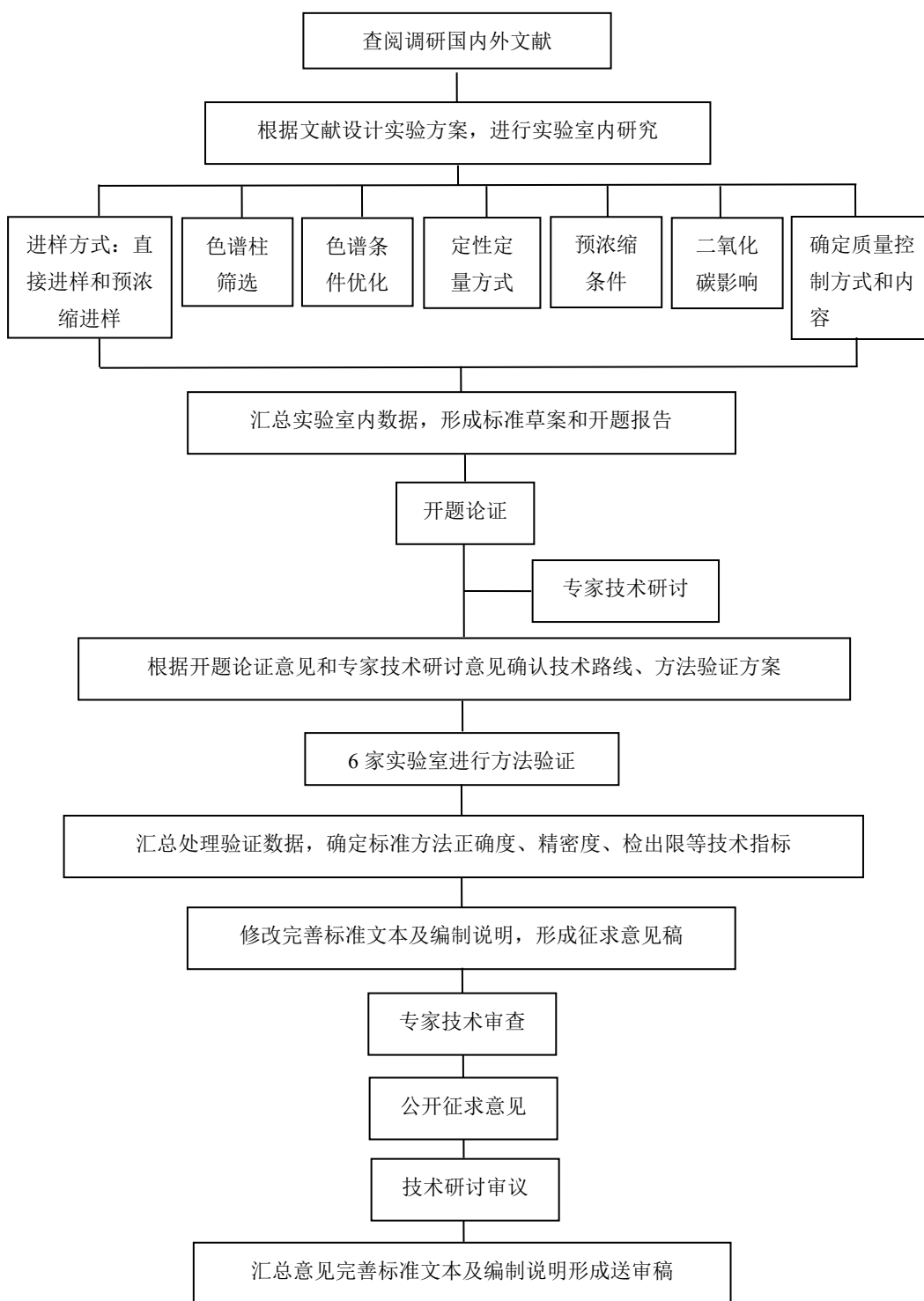


图 3 本标准制订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 研究建立环境空气和无组织排放监控点空气中三氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的预浓缩-气相色谱质谱测定方法，并通过实际样品验证适用性。

(2) 研究建立固定污染源废气中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的直接进样-气相色谱质谱测定方法。

(3) 由于目前没有污染物排放标准和生态环境质量标准限值，根据文献研究调查的检出浓度值研究确定分析测定条件，6家方法验证结果统计确定方法检出限，确保本标准方法检出限能满足要求，同时规范操作步骤以保证方法的精密度和正确度。标准内容包含详细的适用对象、详细操作步骤和注意事项、方法检出限、精密度、正确度的规定以及质量保证质量控制的要求等。

5.2 方法原理

环境空气和无组织排放监控点空气样品中的三氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫用气袋或惰性化内壁的不锈钢罐采集，经冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和质谱图比较定性，外标法定量。

固定污染源废气中的三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫用气袋采集，直接取样品进入气相色谱分离，质谱检测器检测。通过与标准物质保留时间和质谱图比较定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

标准研究过程中的主要试剂有标准气体、除 CO₂ 小柱、高纯氮气、高纯氦气等。具体为：

5.3.1 标准气 1：混合标气，含三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫 4 种目标物，浓度为 1.00 μmol/mol，平衡气为氮气。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，可保存 1 a（或参见标气证书的相关说明）。可根据实际工作需要，购买合适浓度的有证标准气体。

5.3.2 标准气 2：混合标气，含三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫 4 种目标物，浓度为 50.0 μmol/mol，平衡气为氮气。高压钢瓶保存，钢瓶压力不低于 1.0 MPa，可保存 1 a（或参见标气证书的相关说明）。可根据实际工作需要，购买合适浓度的有证标准气体。

5.3.3 标准使用气 I：使用气体稀释装置（5.4.10），用高纯氮气（5.3.6）将标准气 1（5.3.1）稀释至 1.0 nmol/mol，也可根据实际情况作相应调整。如气体稀释装置（5.4.10）的稀释倍数有限，可采用多级稀释方式获得标准使用气。标准使用气可常温保存 30 d。

5.3.4 标准使用气 II 系列：使用气体稀释装置（5.4.10），用高纯氮气（5.3.6）将标准气 2（5.3.2）配制成标准使用气 II 系列，浓度分别为 0.25 μmol/mol、1.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol、10.0 μmol/mol 和 25.0 μmol/mol（可根据实际样品情况调整）。标准使用气可常温保存 30 d。

5.3.5 氦气：纯度 ≥ 99.999%。

5.3.6 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

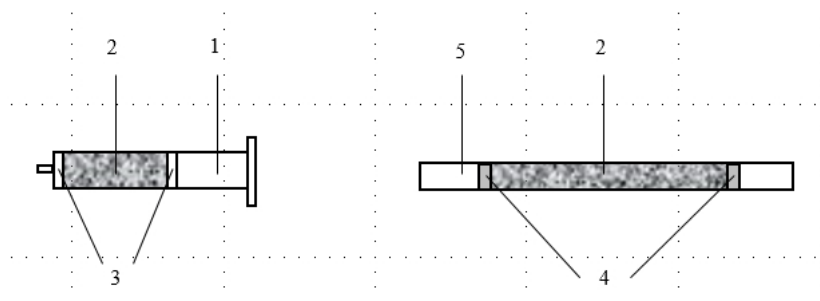
5.3.7 钠石灰：医用，带失效指示性颜色，使用前研磨过筛（10目 \sim 20目，即1.7 mm \sim 0.83 mm），于干燥器中保存。

5.3.8 除CO₂小柱：填充粒状钠石灰（5.3.7）约2 g。装填方法：在SPE空柱管或长约25 cm外径1/4英寸（6.35 mm）透明聚四氟乙烯管中填充钠石灰（5.3.7）约2 g。SPE空柱管两端用尺寸匹配的筛板封堵，聚四氟乙烯管两端用适量脱脂棉封堵。也可购买市售商品化小柱。

当空气样品通过该小柱时，空气中的CO₂和少量水分能被其中的CaO和NaOH吸收，目标化合物则可以穿透至采样气袋或不锈钢罐中。

理论上，100 g钠石灰可吸收26 L CO₂。2 g钠石灰填充量可至少满足环境空气或污染源样品一次采样除CO₂需求。钠石灰有2/3变色时，建议更换除CO₂小柱。

除CO₂小柱示意图见图4。



1——SPE空柱管；2——钠石灰；3——SPE空柱管配套筛板；4——脱脂棉；5——聚四氟乙烯管。

图4 除CO₂小柱示意图

5.4 仪器和设备

污染源样品的采集选择常用的固定污染源气态污染物采样设备，采样设备符合GB/T 16157性能要求，样品采集在聚氟乙烯气袋或铝塑复合膜气袋中，真空气体采样箱符合HJ 732性能要求。无组织排放监控点空气和环境空气的采集选择气袋或不锈钢罐，不锈钢罐要求与HJ 759保持一致，其他配套设备性能也按HJ 759执行；分析仪器为气相色谱-质谱联用仪，具体要求如下：

5.4.1 真空气体采样箱：由进气管、真空箱、阀门和抽气泵等部分组成，样品经过的管路材质应不与被测组分发生反应，应符合HJ 732相关要求。

5.4.2 采样罐：不锈钢罐，惰性化内壁。容积 ≥ 1 L，耐压值 > 241 kPa。不得吸附目标化合物或析出干扰物质。

5.4.3 气袋：聚氟乙烯气袋或铝塑复合膜气袋，容积 ≥ 1 L，或根据需要选择合适的容积。气袋使用前应检查是否存在目标化合物的干扰。

5.4.4 流量控制器：与采样罐（5.4.2）配套使用。

5.4.5 校准流量计：准确度等级为0.5级，测量范围为0.5 ml/min \sim 10.0 ml/min或10

ml/min~200 ml/min。

5.4.6 气相色谱-质谱联用仪：气相色谱具有电子流量控制器，具分流/不分流进样口，柱温箱具程序升温功能。质谱部分具 70 eV 电子轰击电离源（EI），具有手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

5.4.7 色谱柱：硅胶键合多孔层壁涂毛细管柱，60 m（柱长）× 0.32 mm（内径）× 4 μm（膜厚），或其它等效毛细管色谱柱。

5.4.8 气体浓缩仪：至少具有二级冷阱，具除水和自动定量取样及自动添加标准使用气功能。所有管路和管件的内壁均经过惰性化处理。

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

5.4.10 气体稀释装置：具有动态稀释或静态稀释功能，稀释倍数不低于 100 倍；管路均经惰性化处理，不得吸附目标化合物或析出干扰物质。

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

5.4.12 玻璃注射器：10 ml，20 ml，50 ml，100 ml，或根据需要选择其他规格。

5.4.13 气密性注射器：1 ml。

5.4.14 一般实验室常用仪器设备。

5.5 样品

5.5.1 采样前准备

本标准检测的目标化合物属于挥发性有机物，使用不锈钢罐采样基本内容参照 HJ 759 进行规定。

使用罐清洗装置（5.4.9）对采样罐（5.4.2）进行清洗，清洗过程可按罐清洗装置说明书进行操作。清洗过程中可对采样罐进行加湿处理。必要时可对采样罐进行 50℃~80℃ 加温清洗，至少清洗 3 个循环。采样罐（5.4.2）清洗后的抽查结果应满足质控采样罐空白检查的相关要求。

采样罐（5.4.2）清洗后，将压力抽至真空（<10 Pa），用密封帽密封，待用。

每清洗 20 只采样罐（5.4.2）应至少取一只罐注入高纯氮气分析，确定清洗过程是否清洁。采集过高浓度样品的采样罐在清洗后，在下次使用前均应进行本底检查，目标化合物浓度应低于方法检出限。

除 CO₂ 小柱（5.3.8）的连接：当使用采样罐（5.4.2）瞬时采样时，在采样罐（5.4.2）进气口连接小柱，恒定流量采样时，在流量控制器（5.4.4）进气口连接小柱。当使用真空气体采样箱（5.4.1）采样时，将除 CO₂ 小柱（5.3.8）连接到真空气体采样箱（5.4.1）进气管上。应保证连接的密闭性，使样品全部从小柱中通过进入采样罐或气袋中。

恒定流量采样前，应用标准流量计（5.4.5）检查流量。将除 CO₂ 小柱（5.3.8）连接在标准流量计（5.4.5）前端，调节流量控制器（5.4.4）至所需流量。

5.5.2 样品采集

5.5.2.1 环境空气和无组织排气监控点空气样品采集

环境空气和无组织排放监控点空气样品采集布点按照 HJ 194、HJ 664 和 HJ/T 55 中相关

规定执行。若用采样罐（5.4.2）采样，采样前应检查和记录采样罐（5.4.2）压力。样品采集可采用瞬时采样和恒定流量采样两种方式。

瞬时采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（5.4.2）带至采样点，安装除 CO₂ 小柱（5.3.8）后，打开采样罐阀门，开始采样。约 30 s~60 s 后，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（5.4.2）压力等参数。具体按 HJ/T 194、HJ 664 和 HJ/T 55 相关要求执行。

恒定流量采样：将清洗后并抽成真空的采样罐（5.4.2）带至采样点，在流量控制器（5.4.4）前端连接除 CO₂ 小柱（5.3.8），后端连接采样罐（5.4.2），打开采样罐阀门，开始采样并计时。完成采样后，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（5.4.2）压力等参数。

不同规格采样罐设定不同采样时间时对应的流量见表 4。

表 4 不同规格采样罐设定不同采样时间时对应的流量（单位：ml/min）

采样罐规格	采样时间				
	1 h	8 h	12 h	24 h	7 d
1 L	13.2~14.9	1.6~1.9	1.1~1.2	—	—
2.7 L	35.5~40.2	4.4~5.0	3.0~3.4	1.5~1.7	—
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	—
15 L	—	24.9~28.0	16.4~18.6	8.2~9.3	1.2~1.3

注：“—”表示采样流速不在标准流量计量程范围。

恒定采样流量可参见表 2 或按照公式（1）计算结果设定。

$$q_v = \frac{p_c}{p_a} \times \frac{1000 \times V}{T \times 60} \quad (1)$$

- 式中： q_v ——采样流量，ml/min；
 p_c ——采样后罐内绝对压力，kPa；
 p_a ——采样时大气压，kPa；
 1000——L 转换为 ml 的单位换算倍数；
 V ——采样罐容积，L；
 T ——采样时间，h；
 60——h 转换为 min 的换算倍数。

环境空气和无组织排放监控点空气样品也可用气袋采集。将除 CO₂ 小柱（5.3.8）连接到真空气体采样箱（5.4.1）进气口上，再按照 HJ 732 连接气袋进行采样。采样结束后，密封采样袋。

5.5.2.2 固定污染源废气样品采集

固定污染源废气采样按照 GB/T 16157 和 HJ 732 执行。将除 CO₂ 小柱 (5.3.8) 连接到真空气体采样箱 (5.4.1) 进气口上, 再按照 HJ 732 连接气袋进行采样。采样结束后, 密封采样袋, 记录、打印废气参数。

5.5.3 样品保存

用于气体样品中挥发性有机物直接采集的采样容器主要有玻璃针筒、真空瓶、不锈钢罐等和由高分子材料制成的气体袋, 如: 聚酯袋、聚四氟乙烯袋和铝箔加固的塑性气体袋等。不管使用哪种材质的采样容器, 由于空气中大量存在的水分、O₂、CO₂ 等成分, 加上不同挥发性有机物的理化性质不同, 都存在着空气样品中目标物在容器中被吸附、渗透或分解的可能, 不同保存条件下可能会出现样品组成发生变化或者浓度损失的问题, 保存条件和保存期限与化合物的种类、样品特性以及采样容器密切相关, 如 HJ 38、HJ 604、HJ 759 等标准中就分别规定了玻璃针筒采样、气袋、不锈钢罐采样后不同的保存时间。

综合考虑现场样品采集的便捷性、分析检测取样的可操作性, 编制组选择了玻璃注射器、聚氟乙烯气袋、铝塑复合膜采气袋及不锈钢罐作为本标准采集样品的容器, 试验这些采样容器采集样品的保存条件和保存期限。对于固定源废气拟定直接进样测定, 选择直接进样较为便利的玻璃针筒和不同材质的气袋, 考虑到环境空气和无组织排放监控点空气中目标化合物的浓度很低, 选择预浓缩方式测定, 采用不锈钢罐作为采样容器。

5.5.3.1 废气样品的保存

室温条件下, 用高纯氮气分别充满玻璃注射器、聚氟乙烯气袋、铝塑复合膜采气袋, 加入标准使用气, 使得其中的目标物浓度约为 10 μmol/mol, 直接进样测定, 考察目标物在各种采样容器中的保存效果和不同保存时间目标物的损失情况, 在玻璃注射器中的保存情况见图 5、图 6, 在聚氟乙烯气袋中的保存情况见图 7、图 8, 在铝塑复合膜采气袋中的保存情况见图 9。

由图 5 可以看出, 目标化合物在玻璃注射器中的保存时间明显比气袋中的保存时间短, 在玻璃注射器中, 三氟甲烷的浓度衰减较其他化合物更为明显。放置 8 h 之后, 各目标化合物的浓度衰减都大于 20%, 分析其原因可能是因为玻璃注射器的气密性较差, 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫较一般 VOC 挥发性更强, 可能穿透逃逸。另外, 由于玻璃表面裸露的硅羟基具有很高的活性, 可能会吸附目标化合物, 极性较大的三氟甲烷更明显。编制组对玻璃注射器内壁进行硅烷化处理后的保存实验见图 5, 显示保存效果有改善, 在 12 h 能控制衰减 20% 左右, 但明显对实际工作意义不大。在实际监测工作中, 从样品采集、运输到完成实验室分析, 很难在 8 h~12 h 内完成, 对很多距离远的监测点来说, 保存样品有效性的成本太高, 因此, 不推荐玻璃注射器作为采样、保存容器。

在聚氟乙烯气袋中, 4 种目标化合物的保存时间均较长, 7 天内浓度衰减均在 10% 以内。试验中还比较了两个不同厂家 (ESS 公司和 Supelco 公司) 生产的聚氟乙烯气袋, 结果没有明显区别。

与聚氟乙烯气袋相比, 目标化合物在铝塑复合膜采样袋中显得更稳定, 8 d 内浓度几乎

没有变化，甚至 6 个月后，三氟甲烷、四氟甲烷和六氟乙烷的浓度还能保持在 85%左右，六氟化硫的浓度还能保持在 75%左右。这可能是因为铝塑复合膜采样袋不具透光性，对目标化合物起到了很好的保护作用。

考虑到实际污染源样品大多是有一定含湿量的废气，编制组进行了实际废气样品加标后的保存试验。实际废气采自某有机氟化工企业燃烧废气，处理工艺为燃烧后水洗，废气温度为 23 °C~25 °C，含湿量为 4.4%~4.7%。向气袋内转入 1 L 实际含湿废气，再加入标准气，添加浓度约为 0.1 μmol/mol，在室温下保存，不同时间进样测定，分别在聚氟乙烯气袋和铝塑复合膜采样袋内进行保存试验。结果表明，目标化合物在两种材质气袋里的保存情况与没有湿度的标准气保存情况相似，在室温下放置均可保存至少 40 d，湿度对目标化合物保存不造成影响。详见图 10 和图 11。因此，聚氟乙烯气袋或铝塑复合膜采样袋适合作为目标化合物的保存容器，在常温条件下，样品即可保存至少 30 d 以上，进样前无需进行回温加热。

本标准在后续研究中发现有些有机氟化物燃烧处理废气中含高浓度的 CO₂，对目标化合物尤其是六氟化硫的峰形和保留时间影响很大，本实验用除 CO₂ 小柱连接气袋，将样品导出后再进样，以去除 CO₂ 的干扰。关于 CO₂ 干扰内容详见 5.6.1.4。

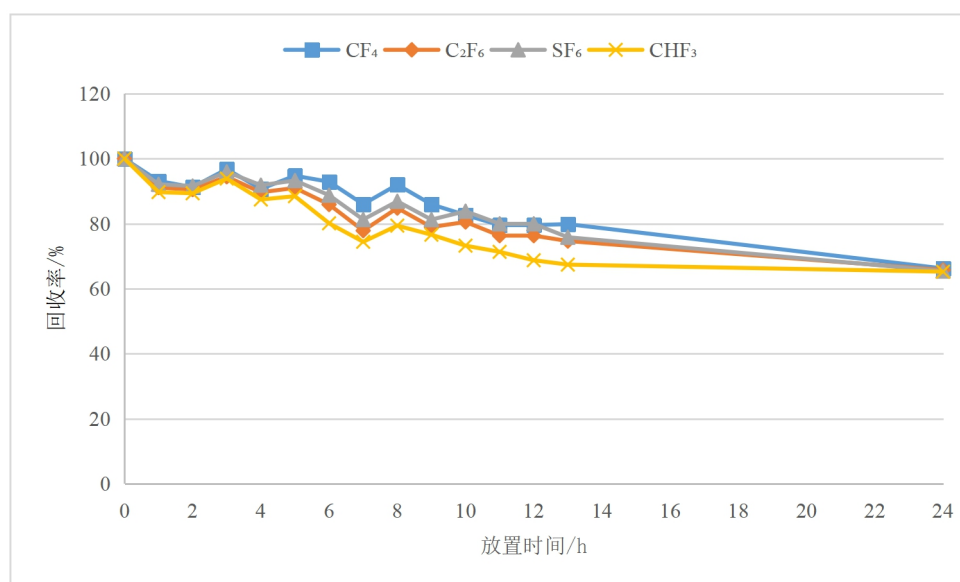


图 5 目标化合物在普通玻璃注射器中的保存效果（平衡气为氮气）

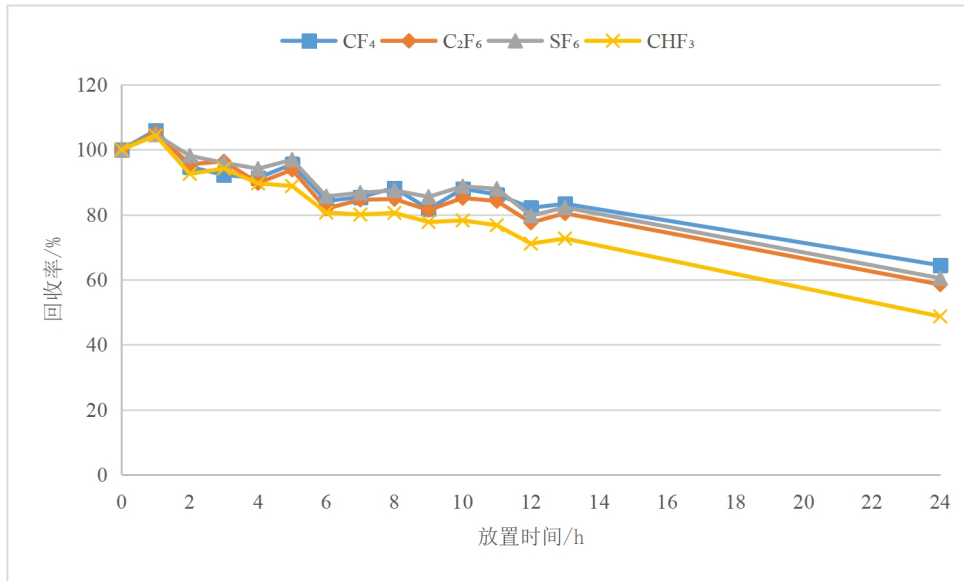


图 6 目标化合物在内壁硅烷化玻璃注射器中的保存效果（平衡气为氮气）

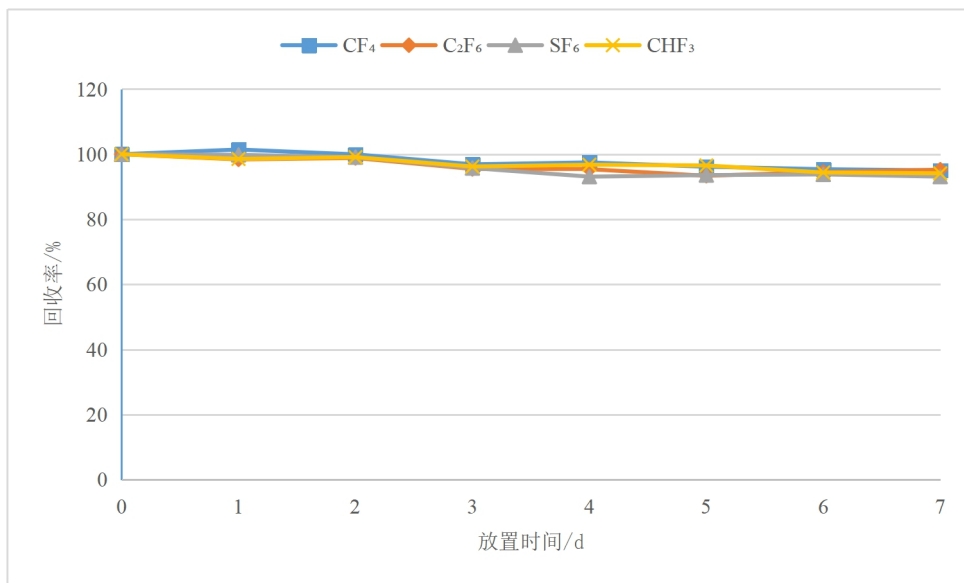


图 7 目标化合物在 ESS 气袋中的保存效果（平衡气为氮气）

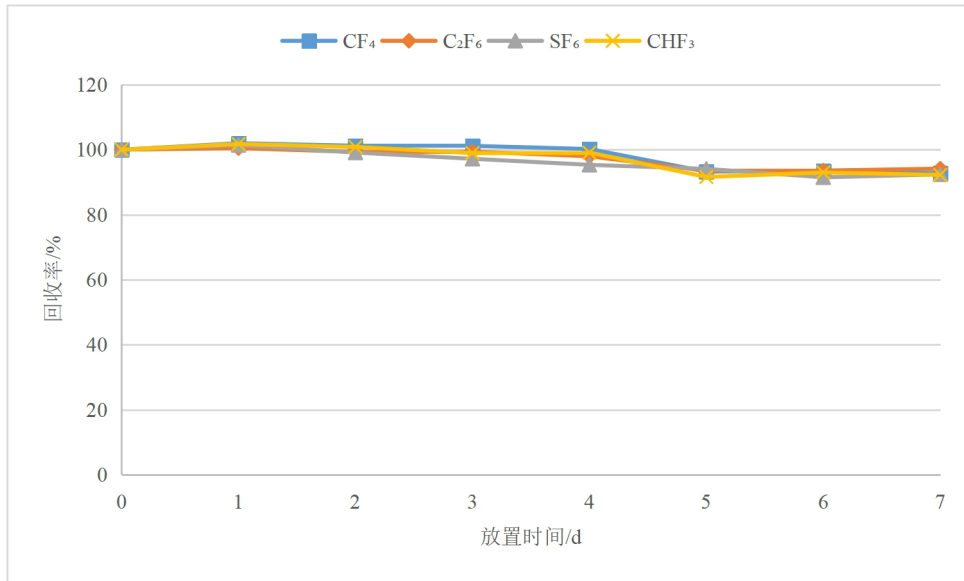


图 8 目标化合物在 Supelco 气袋中的保存效果（平衡气为氮气）

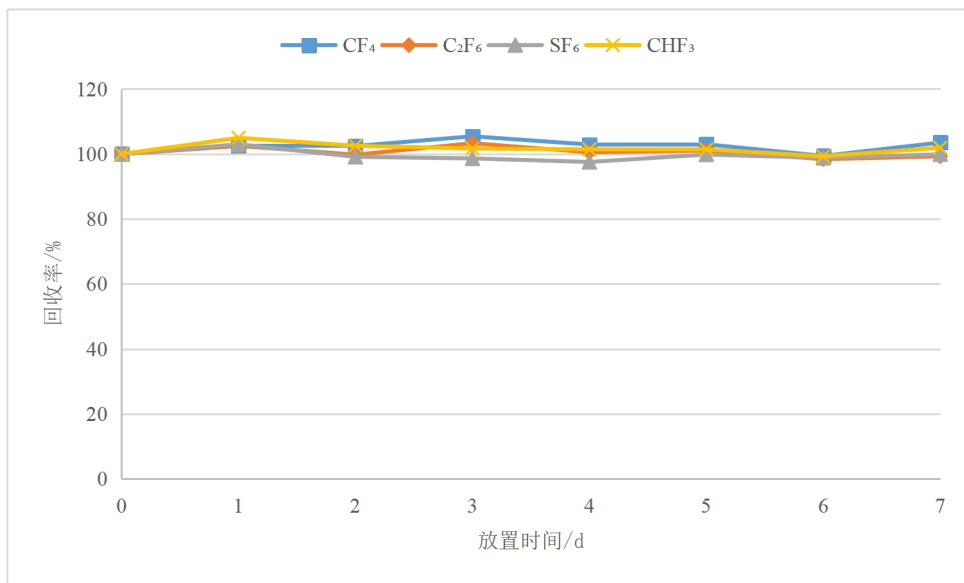


图 9 目标化合物在铝塑复合膜气袋中的保存效果（平衡气为氮气）

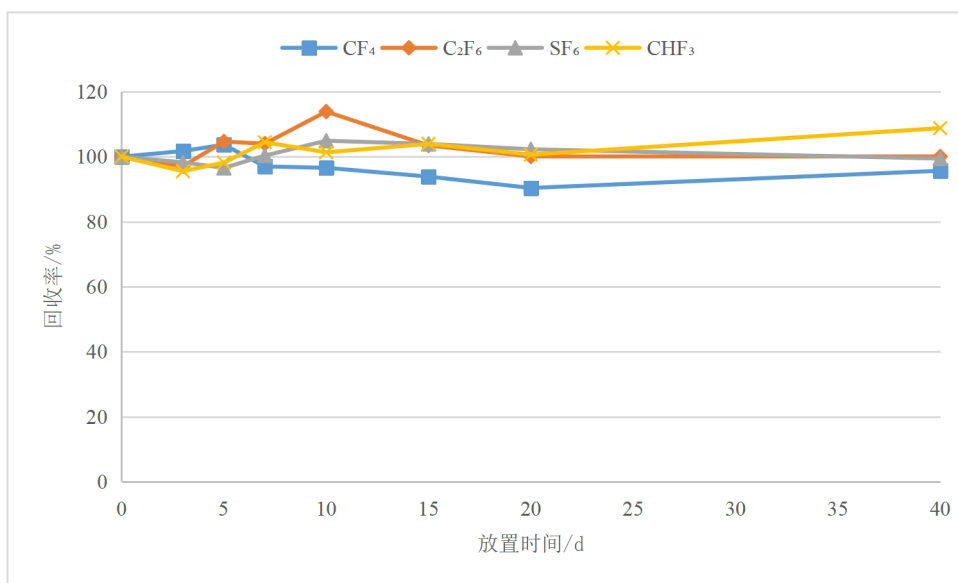


图 10 目标化合物在铝塑复合膜气袋中的保存效果（平衡气为实际含湿废气）

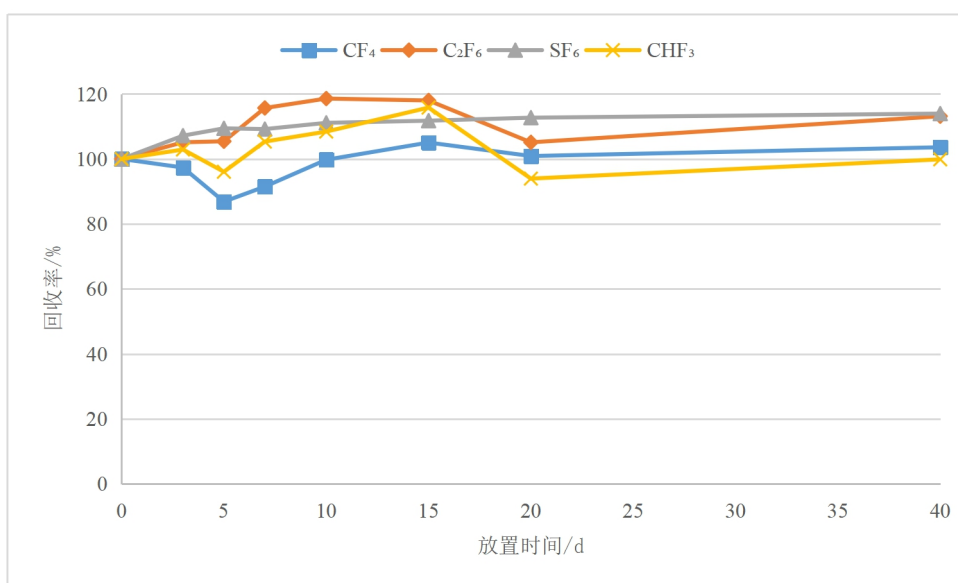


图 11 目标化合物在聚氟乙烯气袋中的保存效果（平衡气为实际含湿废气）

5.5.3.2 环境空气样品的保存

(1) 标准物质在不锈钢罐中的保存

用气体稀释装置（5.4.10）将标准使用气稀释至浓度为 1 nmol/mol，一份加湿配制，一份不加湿配制，在常温下，进行为期 30 d 的保存试验，每隔 5 d 进样分析，获得采样罐内目标化合物浓度随时间的变化关系。结果表明在 30 d 内，4 种目标化合物在加湿和不加湿状态下的浓度衰减均在 20% 以内，加湿条件下变化略大，但均能在不锈钢罐中保存至少 30 d；在 30 d 内，湿度对标准物质的保存影响不大，可直接不加湿配制标气使用，详见图 12、图

13. 姚波^[31]等通过存储实验表明, 活性最高的三氟甲烷在不锈钢罐中可至少保存 112 d。因此规定稀释后的标气至少可以保存 30 d。

(2) 实际样品在不锈钢罐中的保存

考虑到很多文献研究表明采用预浓缩系统分析挥发性化合物时, 湿度和空气中其他物质可能对某些化合物的保存和分析有一定影响, 编制组在梅雨季用不锈钢罐采集实际空气样品(相对湿度 93%), 再加入标准气体, 使得目标化合物浓度约为 1 nmol/mol, 在常温下, 进行为期 30 d 的保存期试验, 每隔 5 d 进样分析, 保存效果见图 14。结果表明在 30 d 内, 4 种目标化合物的浓度衰减在 12% 以内, 说明和标气保存效果相似, 目标化合物在不锈钢罐中可保存至少 30 d。在实验过程中, 编制组发现空气中的 CO₂ 对目标化合物尤其是六氟化硫的峰形和保留时间影响很大, 本实验在进样时用除 CO₂ 小柱连接采样罐和自动进样器, 以去除 CO₂ 的干扰。关于 CO₂ 干扰内容详见 5.6.1.4。

上述结果表明, 30 d 内环境空气中目标化合物在不锈钢罐中稳定性好。因此本标准确定不锈钢罐采样后 30 d 内分析测定。

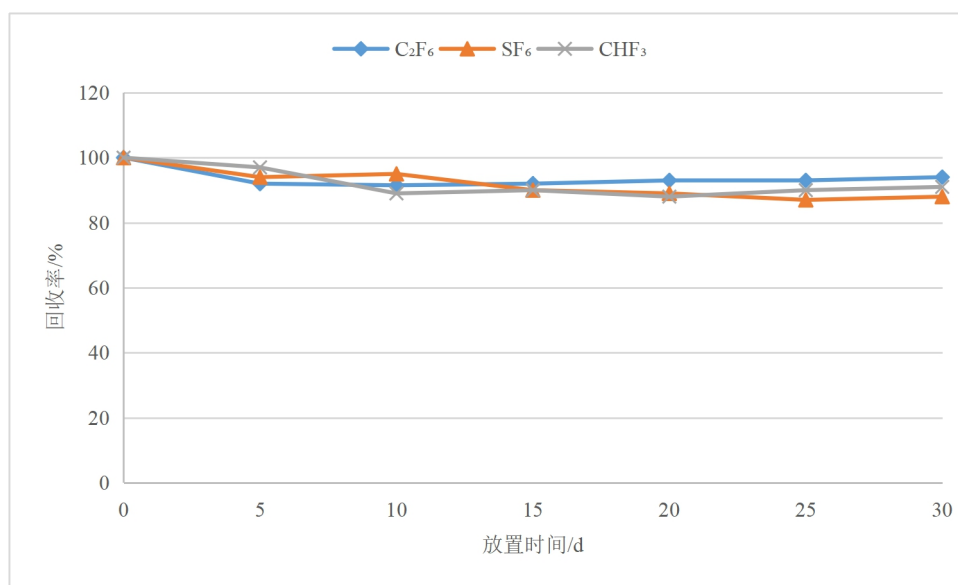


图 12 目标化合物在不锈钢罐中的保存效果 (平衡气为干燥氮气)

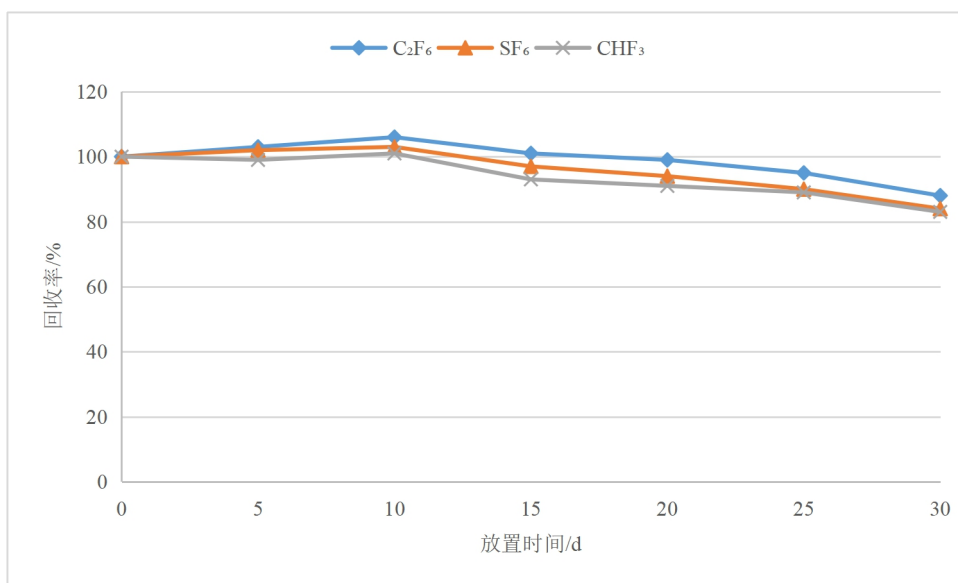


图 13 目标化合物在不锈钢罐中的保存效果（平衡气为加湿氮气）

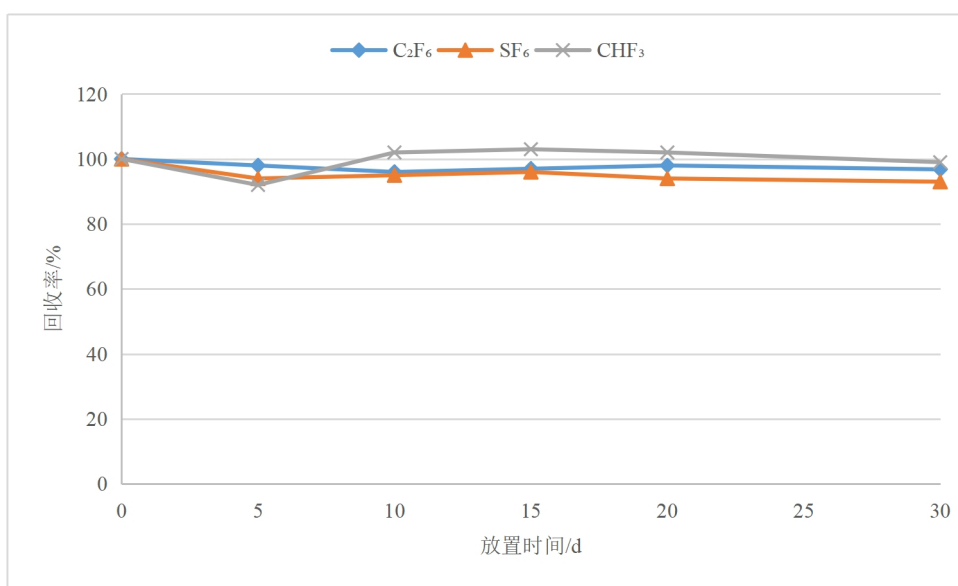


图 14 目标化合物在不锈钢罐中的保存效果（平衡气为实际潮湿空气）

5.5.3.3 空白样制备

(1) 实验室空白

将高纯氮气注入预先清洗好的采样罐（5.4.2）或气袋（5.4.3）中，制备实验室空白，采样罐压力推荐为 85 kPa。

(2) 运输空白

采样前，按照（1）制备空白样品，密封后带至现场，与同批次采集后的样品一起送回实验室分析测定。

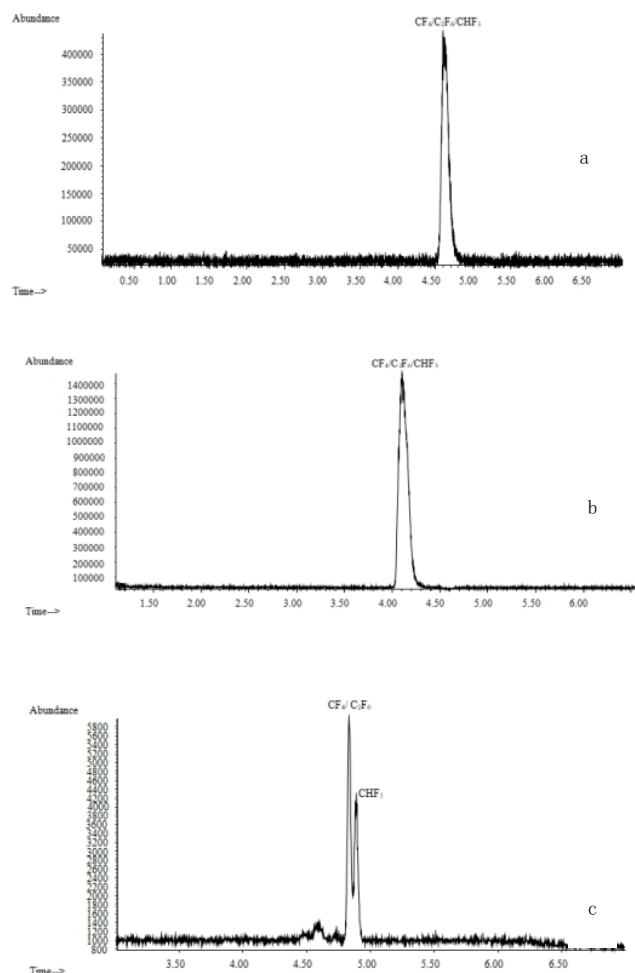
5.6 分析步骤

5.6.1 仪器参考条件

5.6.1.1 色谱柱的选择

本标准测定的4个化合物，四氟甲烷和六氟乙烷是全氟碳化物，都是对称性好、极性弱的化合物，三氟甲烷相比较而言有一定极性，六氟化硫和其他三个化合物性质差别较大，在选择色谱柱时最大的难度在于四氟甲烷和六氟乙烷的分离。加上四氟甲烷和六氟乙烷在质谱离子源电离时碎片离子非常简单，两种化合物的基峰离子都是69，其他碎片很少，丰度也很低，在无法达到色谱分离的情况下，不可能通过质谱提取特征离子的方式分别定性定量，因此，首先要选择合适的色谱柱将四氟甲烷和六氟乙烷分离。

首先试验了目前测定挥发性有机物常用的DB-VRX毛细管色谱柱（60 m × 0.25 mm × 1.4 μm），对柱温40 °C~60 °C和柱压13.5 psi~17.0 psi进行正交优化试验（见图15），结果显示，无论如何改变色谱条件，在这种类型色谱柱上，四氟甲烷和六氟乙烷完全无法分开。

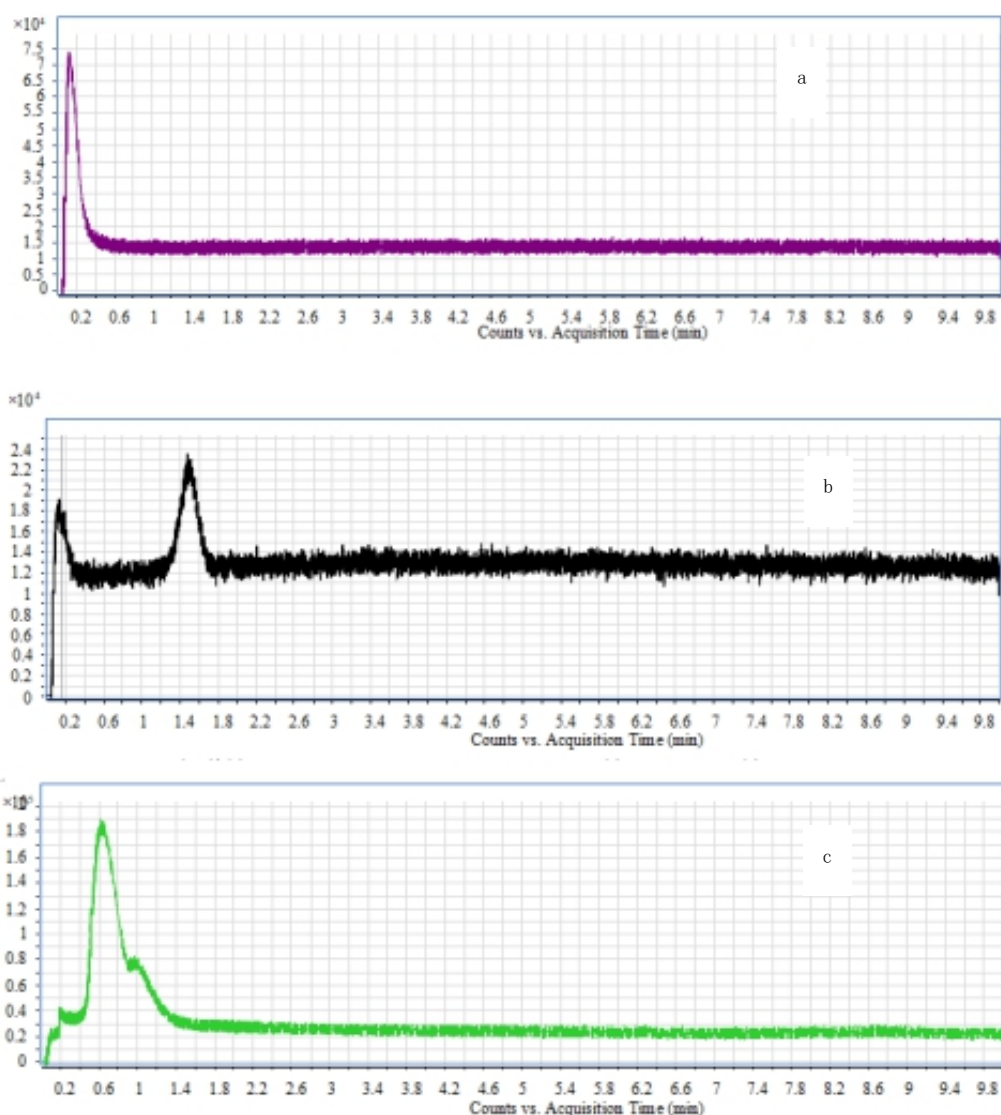


a——柱温45 °C保持1min，以5 °C/min升至150 °C，柱压17.0 psi；b——柱温40 °C，柱压13.5 psi；c——柱温40 °C，柱压16.5 psi。

图15 CHF_3 、 CF_4 和 C_2F_6 在色谱柱DB-VRX上的分离情况

DB-VRX 色谱柱属壁涂开管型毛细管柱，对低沸点物质保留作用小，对一些永久气体不能分离。而气固色谱柱利用热力学原理对于永久气体、结构简单的小分子低沸点气体化合物的分离较有优势，商品化 PLOT 毛细管柱（多孔层壁涂 Porous Layer Open Tube 毛细管柱）属于这种类型，内填充不同类型的固定相，用于不同小分子化合物的分离，常用的固定相有氧化铝、二乙烯基苯多孔聚合物、碳分子筛或碳黑、分子筛、多孔硅胶等。

标准编制组相继尝试了二乙烯基苯多孔聚合物、碳分子筛、多孔硅胶型 PLOT 柱进行分离试验，商品型号分别是 GS-Gas Pro 柱（60 m × 0.32 mm）、GS-Carbon PLOT 柱（30 m × 0.32 mm）、Pora PLOT U 柱（25 m × 0.25 mm）和 CP-Silica PLOT 柱（60 m × 0.32 mm × 4 μm）等，分别在不同柱温及柱压条件下试验，相应谱图见图 16~图 19。

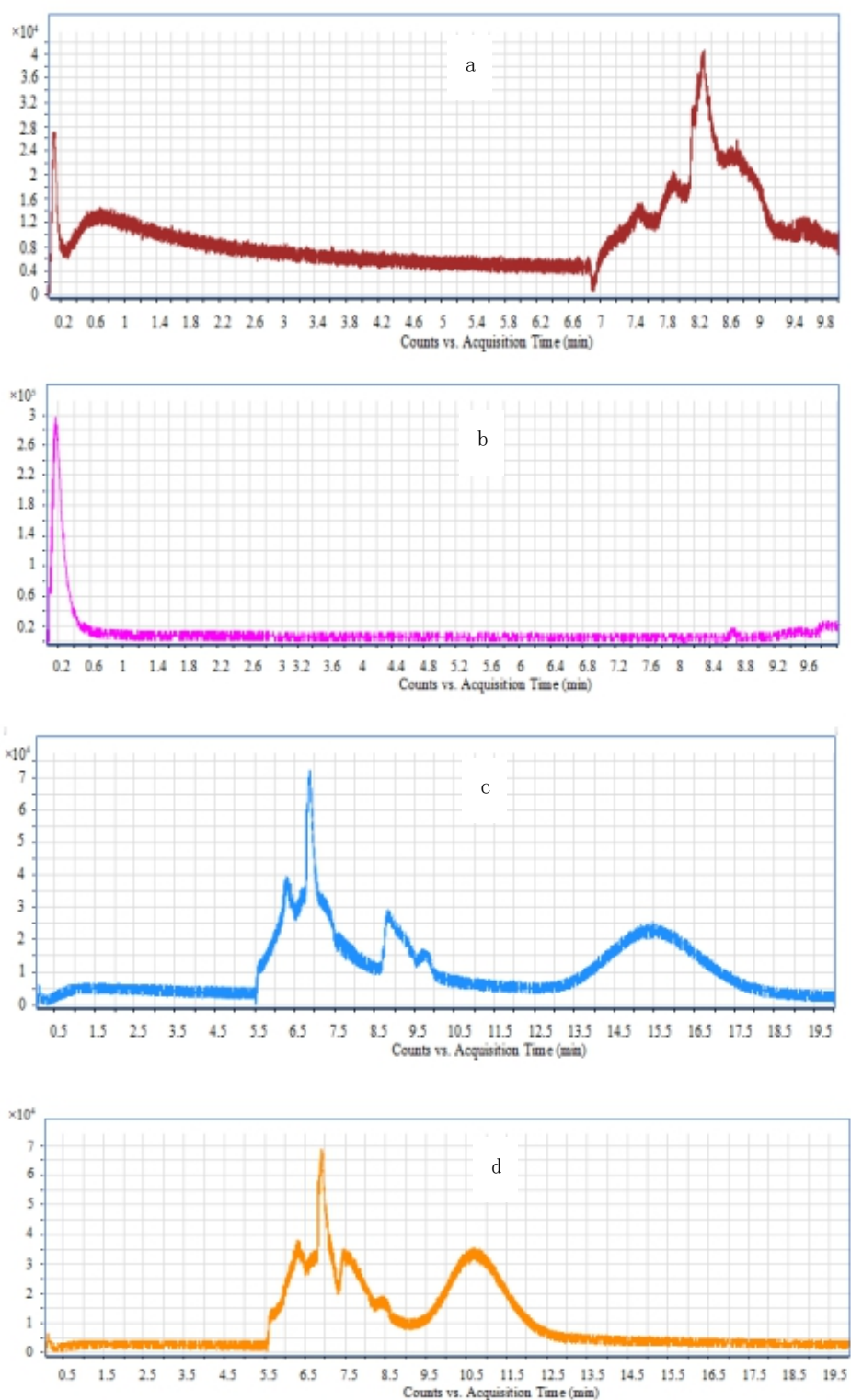


a——柱温 60 °C，柱压 4.5 psi； b——柱温 60 °C，柱压 9.5 psi； c——柱温 60 °C，柱压 13.0 psi。

图 16 CHF₃、CF₄ 和 C₂F₆ 在色谱柱 GS-Gas Pro 上的分离情况

在 GS-Gas Pro 柱和 GS-Carbon PLOT 柱上，即使改变柱压等条件，目标化合物也不能

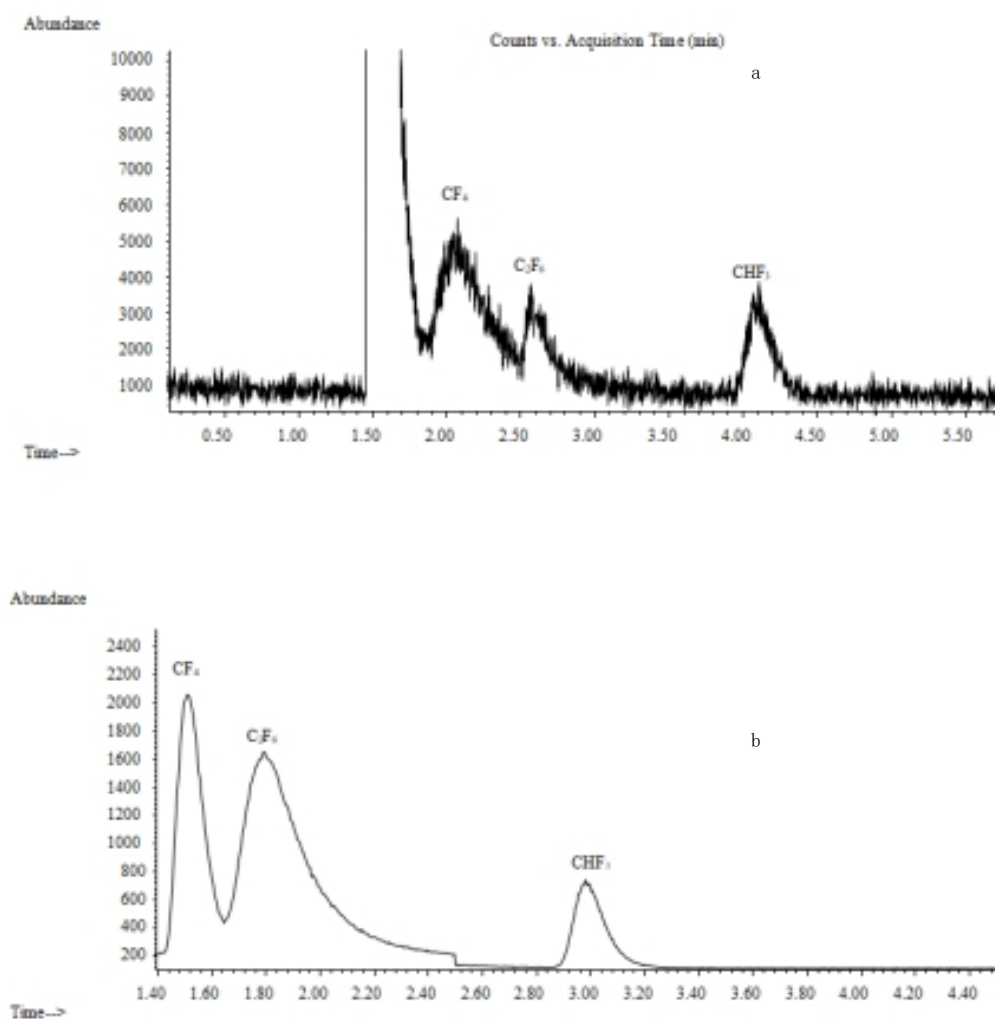
得到有效分离，尤其是对三氟甲烷具有极强的保留，峰形严重展宽，都不适用。



a——柱温 60 °C，柱压 1.0 psi；b——柱温 90 °C，柱压 1.0 psi；c——柱温 60 °C，柱压 10.0 psi；d——柱温 80 °C，柱压 10.0 psi。

图 17 CHF_3 、 CF_4 和 C_2F_6 在色谱柱 GS-Carbon PLOT 上的分离情况

在 Pora PLOT U 毛细管柱（25 m × 0.25 mm，二乙烯基苯-乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物）上，四氟甲烷和六氟乙烷分离度得到明显改善，但尚未达到基线分离，且峰型较宽，改变条件后改善不明显，见图 18。在 CP-Silica PLOT 柱上，4 种目标化合物分离较为理想，且峰型尖锐对称，见图 19，最终确定选择 CP-Silica PLOT 作为本标准的分离色谱柱，后续进一步进行色谱条件的优化。



a——柱温 40 °C，柱压 16.7 psi；b——柱温 50 °C，柱压 10.7 psi。

图 18 CHF_3 、 CF_4 和 C_2F_6 在色谱柱 Pora PLOT U 上的分离情况

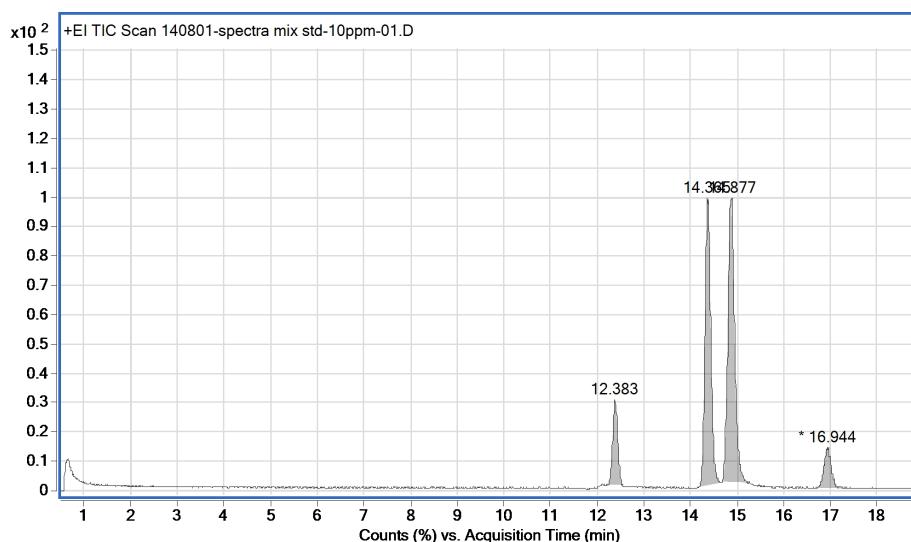


图 19 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 和 SF_6 在色谱柱 CP-Silica PLOT 的分离情况

5.6.1.2 色谱分离条件的优化

选定色谱柱后，考虑在不影响分离度的前提下，缩短分析时间，提高工作效率。由于 PLOT 柱的特性，为了附着固定相颗粒，一般采用 0.32 mm 以上的柱径尺寸，柱内填充固定相，阻力较大，通过调节柱压来控制柱内流速。通过考察不同柱温和柱压条件下目标化合物的保留时间和分离情况来确定最佳色谱条件，结果如图 20 所示。由图可知，提高柱压比升高柱温更显著缩短保留时间，但柱压高、流速快会将柱内颗粒带入离子源，造成离子源污染，也会影响质谱部分的真空度，继而影响灵敏度。在保证目标化合物良好分离度的前提下，最终选择柱温 70 °C，柱压 138 kPa（20 psi）作为本标准推荐的色谱条件。

结合上述条件实验结果，本标准推荐的色谱条件如下：

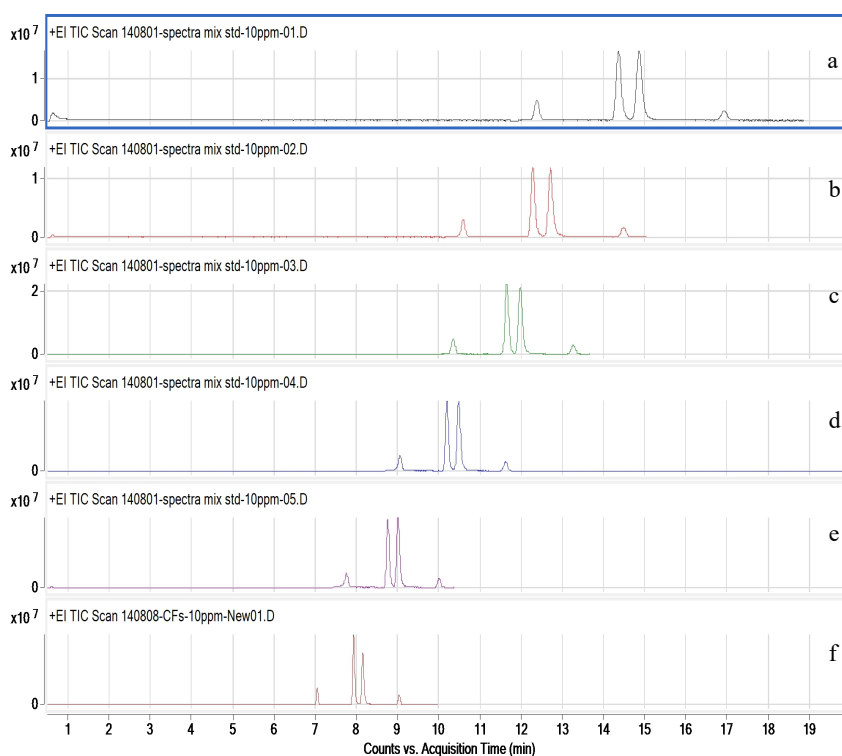
色谱柱：CP Silica PLOT，60 m（柱长）×0.32 mm（内径）×4 μm（膜厚）。

柱温：70 °C。

载气：氦气；柱流量（恒压模式），柱压 138 kPa（20 psi）。

进样口温度：250 °C，分流进样，分流比 10:1。

此外，毛细管 PLOT 柱由于壁涂键合颗粒固定相，结合度并不牢，如果直接接入离子源容易造成细颗粒进入而造成污染，需要在柱尾连接 1~2 m 的空柱，两段柱子可以用石英三通连接，应注意连接的气密性，可以通过质谱调谐或日常质谱真空度监控检查。



a——柱温 60 °C，柱压 14.5 psi； b——柱温 120 °C，柱压 14.5 psi； c——柱温 70 °C，柱压 14.5 psi； d——柱温 70 °C，柱压 20 psi； e——柱温 70 °C，柱压 25 psi； f——柱温 70 °C，柱压 30 psi。

图 20 柱温和柱压对分离情况的影响

5.6.1.3 预浓缩仪条件

低温冷冻预浓缩已经较为广泛地应用于空气中痕量挥发性有机物的富集，在冷富集的同时通过调节冷冻温度去除空气中的水、CO₂、N₂、O₂等常量物质的干扰，一般采用多级冷阱的方式实现。冷冻方式一般有液氮制冷型和电子制冷型两大类，本标准的目标化合物属于沸点极低的一类挥发性有机物（最低达-128 °C），使用非液氮制冷型（最低到-30 °C）无法保证捕集效果，试验结果显示对于四氟甲烷、六氟乙烷、三氟甲烷基本无法保留，因此电子制冷不适用于本标准，后续实验均采用液氮制冷型预浓缩设备进行。

市场调研显示，目前液氮制冷预浓缩仪至少有 3 种模式，其预浓缩方式有所不同。第一种先经过 Nafion 膜除水（以下简称 N 型），再进入一级冷阱冷冻富集，经二级冷阱聚焦后热解吸进样。第二种为冷阱除水模式（Cold Trap Dehydration，以下简称 CTD 型），采用三级冷阱方式，一级冷阱（M1）为空阱，主要作用是冷冻除水，使用温度约-10 °C，二级冷阱（M2）有吸附材料，最低可在-180 °C工作，主要作用是富集目标化合物，三级冷阱（M3）是空阱，主要作用是冷冻聚焦。第三种为捕集微吹扫模式（Microscale Purge & Trap，以下简称 MPT 型），也有三级冷阱，一级冷阱填有玻璃微珠或玻璃珠加 Tenax 混合填料，主要作用是冷冻除水，二级冷阱和三级冷阱作用与 CTD 型相同。

（1）冷阱温度设置

由于各目标化合物的沸点差异较大，冷阱温度的设置对目标化合物的捕集至关重要。编

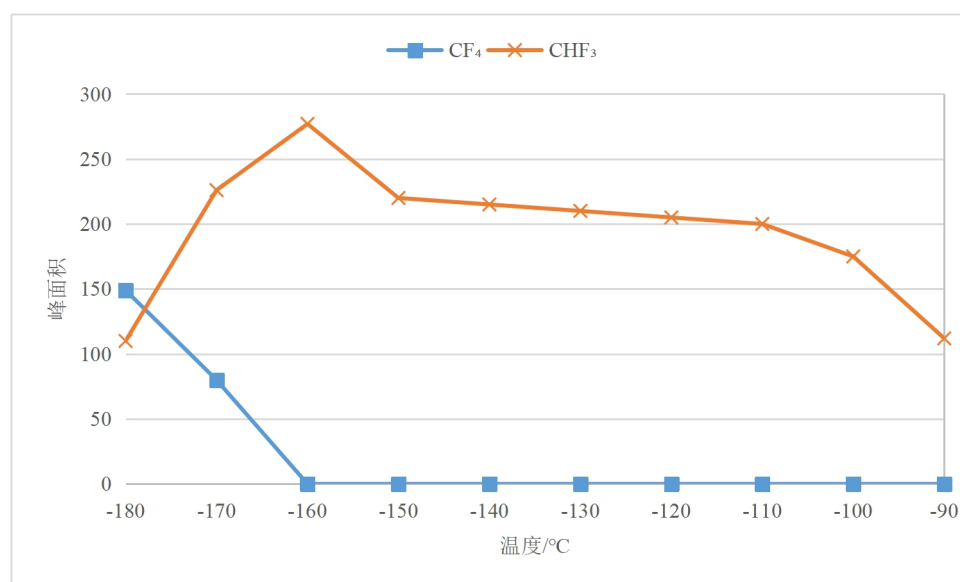
制组对 3 种类型预浓缩仪的冷阱温度分别进行了优化。

N 型：目前市场有一定占有率，编制组主要试验确定了一级冷阱（吸附冷阱）的富集条件，分别设置冷阱温度为 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，考察冷阱温度对目标化合物响应的影响，结果如图 21 所示。

图中结果表明，四氟甲烷在冷阱温度低于 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时依然不能很好地被保留，六氟乙烷和六氟化硫要低于 $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才能被冷阱保留，而三氟甲烷只要低于 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就能被有效吸附保留。冷阱温度为 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，对三氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的保留可达到最佳，当温度继续下降时，由于降温和保持需要的时间更长，而且波动性较大，响应值有所波动甚至下降。为了解决四氟甲烷的保留问题继续降低温度，结果显示降温有一定效果，响应会增加，但是由于四氟甲烷分子对称性好，吸附剂加冷阱依然无法解决其不能稳定吸附的问题，特别是进样体积不一样、吸附时间不一样带来的损失都是非线性的，无法做到稳定效率的保留，随着液氮制冷将近达到极限，再降低冷阱温度无实际意义，因此，在 N 型空气预浓缩设备上无法对四氟甲烷进行有效检测，最终选择冷阱温度为 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

针对冷阱热解吸温度，周圆^[7]设置为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而 Benjamin R. Miller^[8]等则设置为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。编制组比较了这两个温度下目标化合物的响应，结果显示并无明显差异，因为本标准涉及的目标物沸点极低，稍加温即可解吸出来，考虑到升高温度有助于样品中其他非目标高沸点化合物的解吸，最终设置加热温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

因此，对于 N 型预浓缩仪，预浓缩时设置冷阱温度为 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，热解吸时温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，不适于四氟甲烷的定量检测。



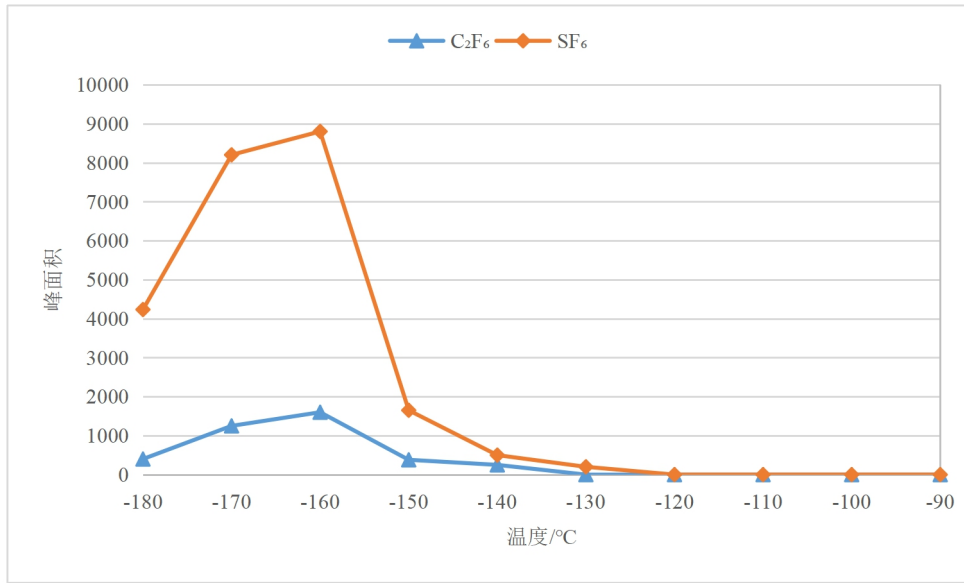
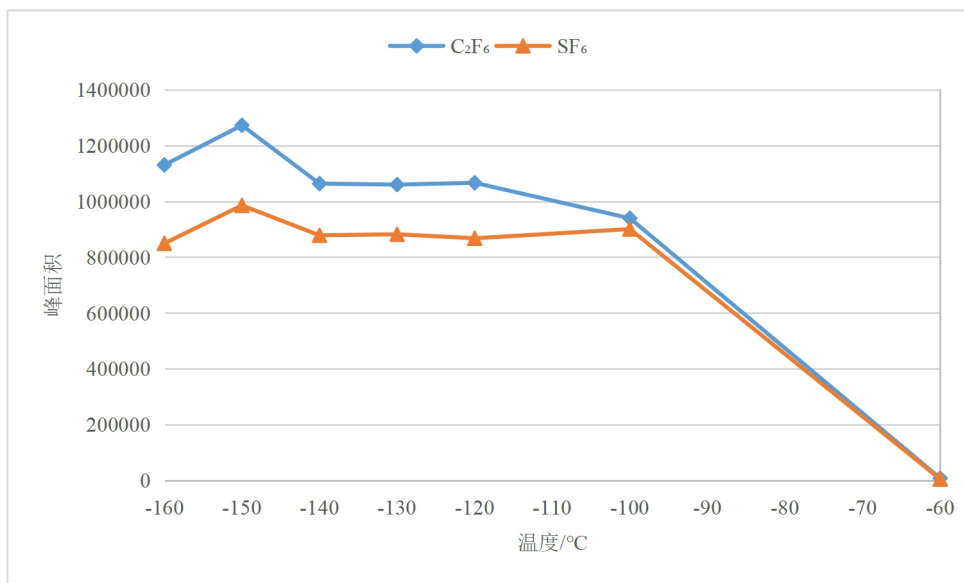


图 21 N 型预浓缩仪吸附冷阱温度对目标化合物响应的影响

CTD型：目前市场占有率较高，编制组实验室后期配置的和多家验证单位均为此类型设备。M1为空阱，主要通过冷冻的方式保留部分目标组分，同时除去样品中大量的常规气体和水分，分析一般常见VOCs化合物时默认温度为-40 °C，本标准目标化合物沸点都极低，不会像常规VOCs一样能保留在M1中，因此主要起关键保留作用的是M2，所以在本标准中M1的作用主要是除水和常规气体，选择常用的-40 °C或仪器推荐温度即可。

M2的核心部件是Tenax吸附材料，大部分挥发性有机物在低温下都可被Tenax吸附。M3也是空阱，主要作用是冷聚焦，可获得更尖锐的色谱峰，本部分温度设置一般与M2同步。编制组主要考察不同M2温度设置的影响情况。

编制组分别设置M2温度为-60 °C、-100 °C、-120 °C、-130 °C、-140 °C、-150 °C、-160 °C。结果如图 22 所示。



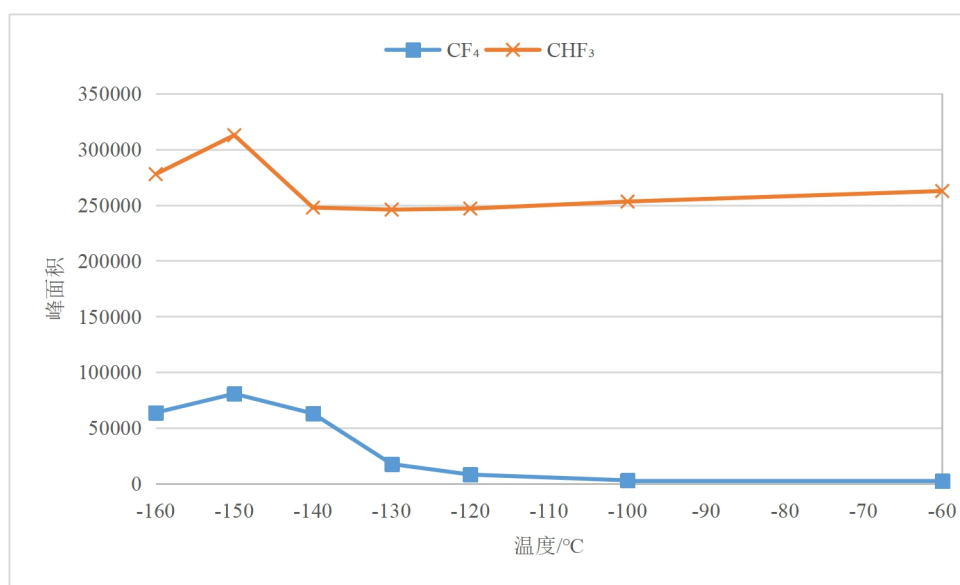


图 22 CTD 型预浓缩仪 M2 冷阱温度对目标化合物响应的影响

从图 21 可看出，随着 M2 温度降低，各目标化合物的响应都有不同程度的增加。其中，四氟甲烷因其沸点低，在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上基本不能被 M2 捕集，至少降至 $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才有可能被捕集；六氟乙烷在 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间响应趋于稳定，随着温度再下降，响应略有上升；六氟化硫在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间响应出现平台；三氟甲烷在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间的响应基本持平，随着温度再下降，响应略有上升。考虑到 4 种目标物同时监测，将 M2 温度设置为 $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。M3 由于是空阱，无任何吸附材料捕集目标物，只靠低温冷冻限制目标物逃逸，结合 M2 温度设置，将 M3 温度设置为 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

编制组实验室配备的预浓缩仪为 CTD 型，在多次试验后发现，M2 温度设置为 $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，四氟甲烷的响应不稳定，有时可被捕捉，有时会穿透。若 M2 设置成 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更低温度，四氟甲烷虽然能大部分情况能够出峰，但是响应呈现不可控的波动，校准系列也显示出无规律的非线性，实际无法复现准确定量；另外，在这种条件下，由于要保持更低温度，液氮不停补充，在环境温度湿度较大时，仪器内部结霜非常严重，在加热解吸时，产生大量冷凝水会渗入控制电路板，造成电路板失控或者损坏，冷阱内部的密封组件长时间在低温下工作更容易变形或碎裂，导致液氮泄漏，液氮消耗量加大，但温度并不能稳定控制。综合考虑以上因素，针对 CTD 型预浓缩仪，因为在目前可选温度范围内都无法使得四氟甲烷得到有效保留，编制组最终将 M2 温度调整为 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷响应较为稳定。因此，CTD 型预浓缩仪也不适合四氟甲烷的定量检测。

MPT 型：M1 填充玻璃微珠或玻璃珠加 Tenax 混合填料，主要作用是除水和富集目标物，按照默认值 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 设置。M2 填充 Tenax，低温下辅助捕集吸附目标物。M3 是空阱，主要作用是冷聚焦，可获得更尖锐的色谱峰，一般推荐设置为 $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

验证单位进行方法验证时对 MPT 型预浓缩设备的仪器温度条件进行了优化，主要是 M1 和 M2 的温度。验证单位日常分析 PAMS 化合物使用的 M2 温度为 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，试验发现需要将 M2 温度降低才能保留住本标准测定的目标化合物，因此考察了不同 M2 温度的保留情况。比较 M2 温度设置 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时目标化合物的响应，结果如图

23. 随着 M2 温度下降，目标化合物响应增加，当 M1 温度低于-80 °C时，各化合物响应趋于稳定，在试验过程中发现四氟甲烷也呈现波动不稳定吸附情况，基本不成线性，MPT 型预浓缩方式也不适合四氟甲烷的定量检测。因此，MPT 型预浓缩仪的条件最终确定为：M1：-150 °C，M2：-100 °C，M3：-180 °C。

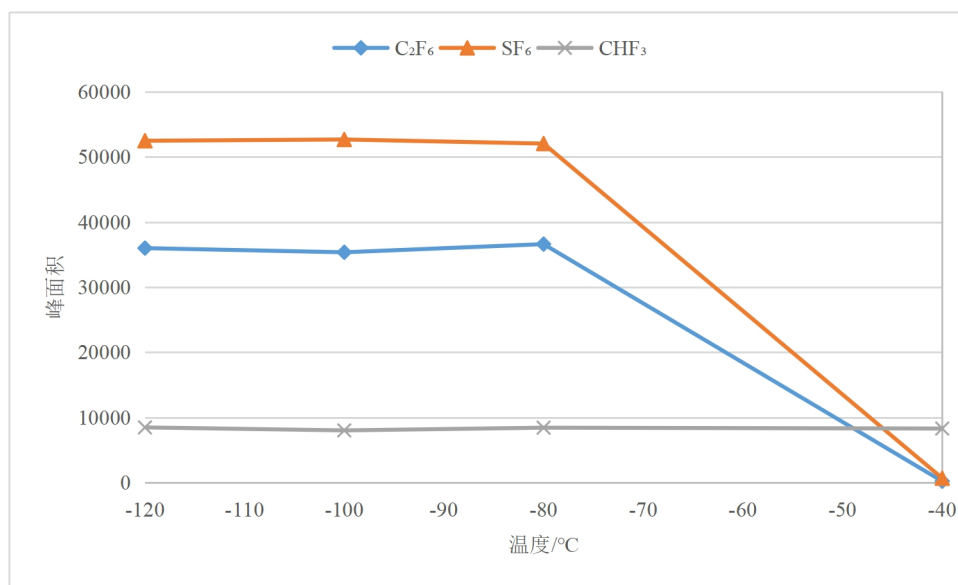


图 23 MPT 型预浓缩仪 M2 冷阱温度对目标化合物响应的影响

本编制说明中后续给出的是 CTD 型预浓缩装置条件试验的结果。

(2) 转移体积、流量、时间条件

一般来说设置合适的 M1 至 M2 转移条件，可确保待测样品既能全部转移，同时又保证待测样品不被穿透。试验过程中发现，样品从采样罐进入冷阱的流量以及进样体积对目标物的响应稳定性有较大影响，由于本标准涉及的目标化合物的沸点低，Tenax 填料对目标化合物的吸附力即使在低温下也不足以保证吸附效率，目标物一边被吸附一边又随气流脱附流失（穿透）^[6]。因此，加大进样流量或者减少进样体积，可以在一定程度上缩短样品从采样罐进入冷阱的时间，从而尽可能减少目标化合物穿透。但流量过大可能导致目标化合物从冷阱逃逸，过小则使得目标化合物在冷阱的停留时间延长，也会导致穿透，而进样体积过小不仅不能保证进样精度，还影响方法灵敏度。因此，有必要在体积、流量与时间三者之间找到合适的平衡点。

M1 为空阱，本标准中 M1 的作用主要是除水和常规气体，选择常用的-40 °C。编制组考察了不同转移体积对目标化合物的影响。编制组试验了 M1 至 M2 的转移体积与流量对目标化合物响应的影响，结果表明，在转移流量不变的情况下，转移体积下降反而使得响应下降，观察实际进样过程，发现转移体积下降并不能缩短时间，相反，转移体积小，流量控制很不稳，此步骤耗费的时间更长，反而可能导致低沸点目标物的损失。考虑到目标化合物的最高沸点为-62 °C，在 M1 的温度控制为-40 °C 时，目标化合物不会在 M1 停留，因此，编制组将 M1 至 M2 的转移体积设置为 0，即省略转移步骤，此条件下各目标物的响应确有增加，且响

应稳定。

编制组考察了样品进样流量对目标化合物响应的影响，结果如图 24 所示。从图中可以看出，随着流量加大，四氟甲烷的响应很低，有响应时趋势是先增加后下降；六氟乙烷和六氟化硫的响应在 30 ml/min~50 ml/min 之间相对稳定，60 ml/min 以后出现下降趋势；三氟甲烷的响应随流量增加而下降，在 40 ml/min~50 ml/min 时相对稳定。综合考虑，选择样品捕集流量 50 ml/min。

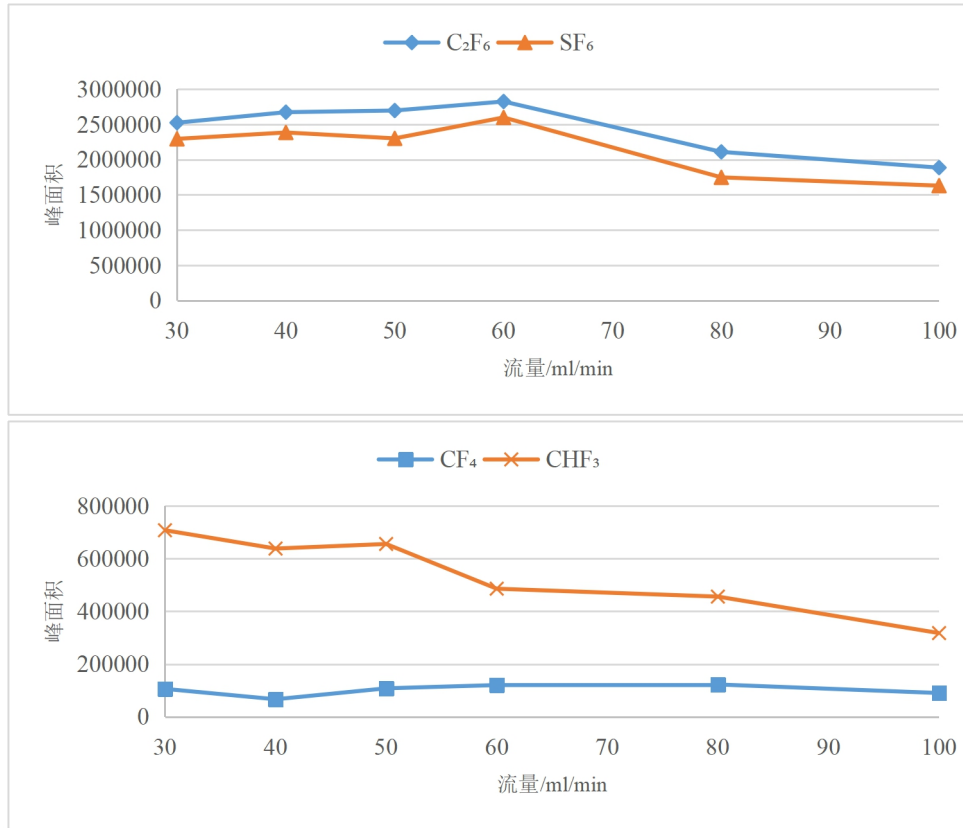


图 24 进样流量对目标化合物响应的影响

综上，各类型预浓缩仪优化后的参数见表 5。由于每个型号或批号的浓缩仪最佳分析条件略有差异，各实验室应根据仪器实际情况进行优化摸索，确定最佳的仪器运行参数。

表 5 不同类型液氮制冷预浓缩仪参考参数

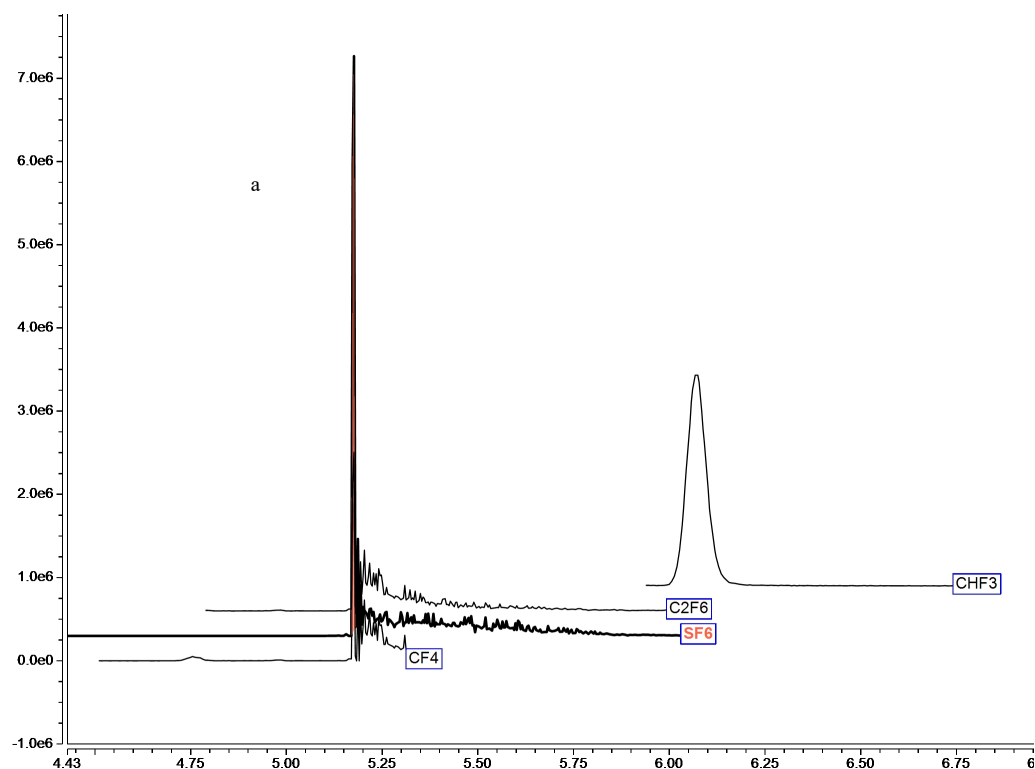
参数	N 型	CTD 型	MPT 型
温度设置	一级冷阱: -160 °C 冷聚焦: -180 °C 热解吸: 100 °C	一级冷阱: -40 °C 二级冷阱: -120 °C 三级冷阱: -180 °C	一级冷阱: -150 °C 二级冷阱: -100 °C 三级冷阱: -180 °C
时间设置	默认值	一级冷阱至二级冷阱转移时间: 0 min, 其余时	默认值

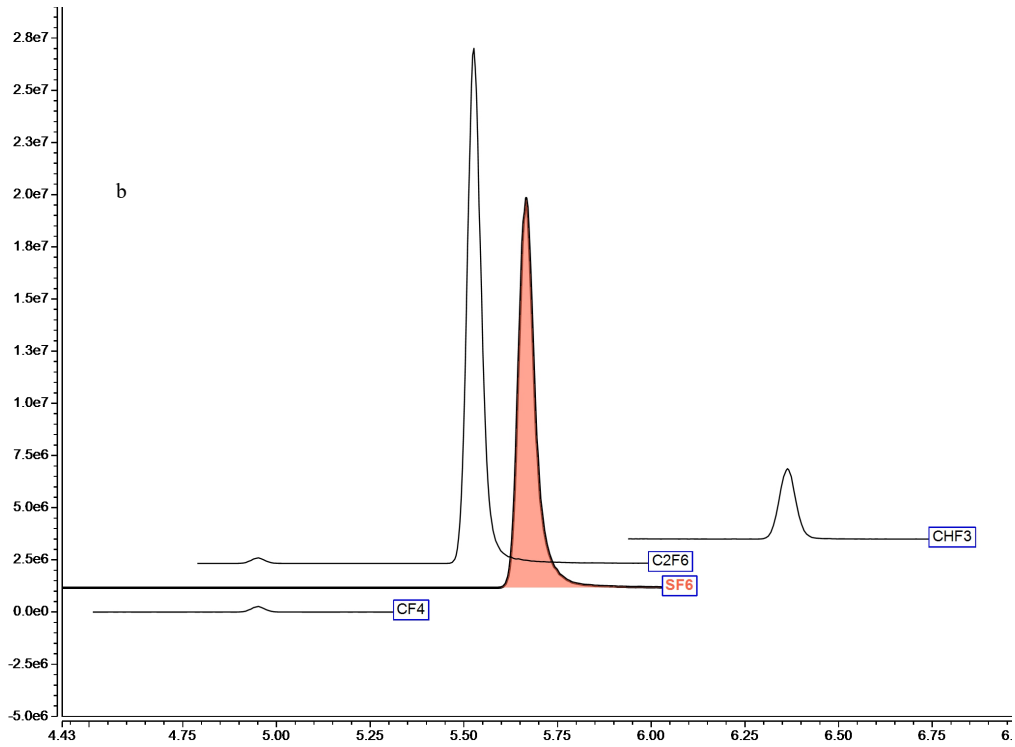
参数	N 型	CTD 型	MPT 型
		间设置默认值	
流量设置	默认值	样品导入流量: 50 ml/min	样品导入流量: 50 ml/min

5.6.1.4 水分和二氧化碳对测定的影响

本标准测定的三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫都是挥发性极强的有机化合物，弱极性，不溶于水，通过几种预浓缩仪的试验也可以看出无论哪种除水模式都可以，特别是 N 型设备（使用 Nafion 膜除水模式）并没有影响，也说明了在冷冻预浓缩富集步骤中水分影响不大，只要考虑除水方式的温度可能对设备的影响即可。

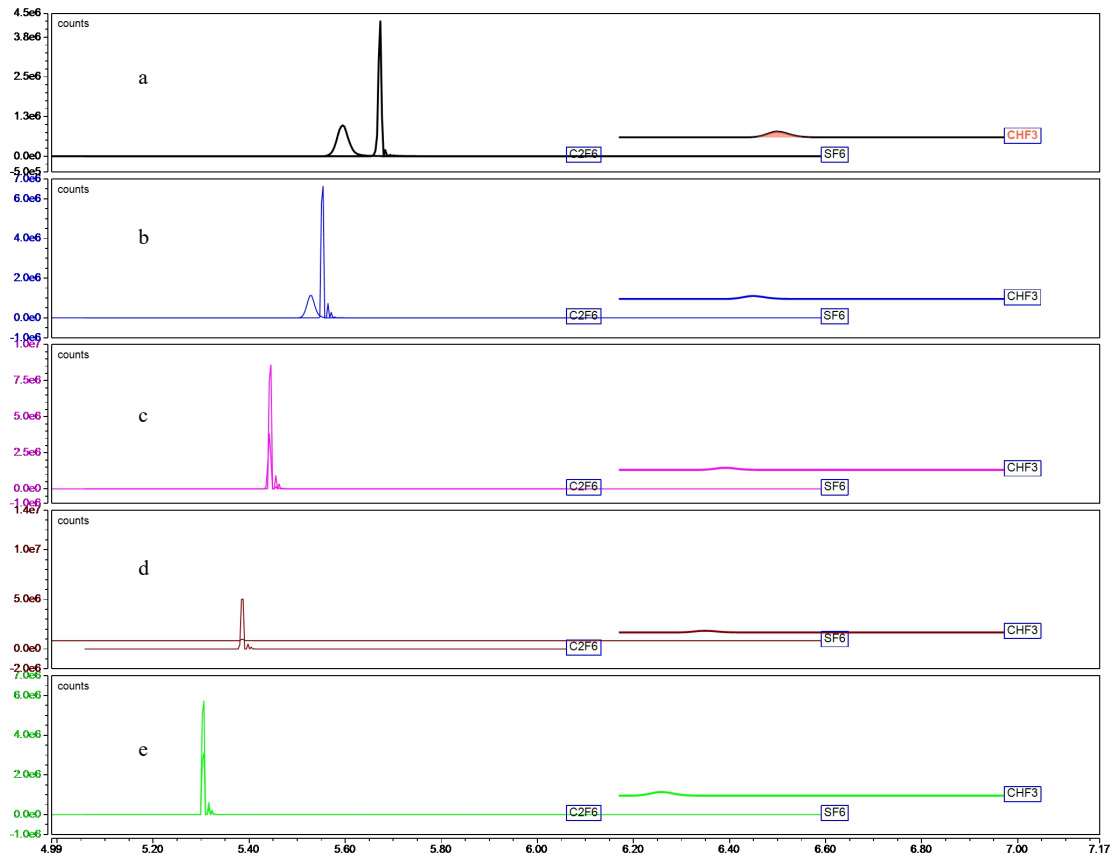
编制组前期都是用标准气体进行条件优选试验的，在确定好最佳条件后，标准曲线线性、重现性和再现性都比较好，色谱质谱行为也是稳定的，峰形对称性好，保留时间漂移不大。但在试验实际空气样品加标时出现了异常，六氟乙烷和六氟化硫的峰形明显异常，保留时间均比标准气前移（见图 25），而且进样量越大保留时间漂移越明显（见图 26）。





a——去除 CO₂ 前； b——去除 CO₂ 后。

图 25 去除 CO₂ 前后，实际空气加标总离子色谱图



进样体积：a.——50 ml； b——100 ml； c——200 ml； d——300 ml； e——400 ml。

图 26 未去除 CO₂时进样体积对保留时间的影响

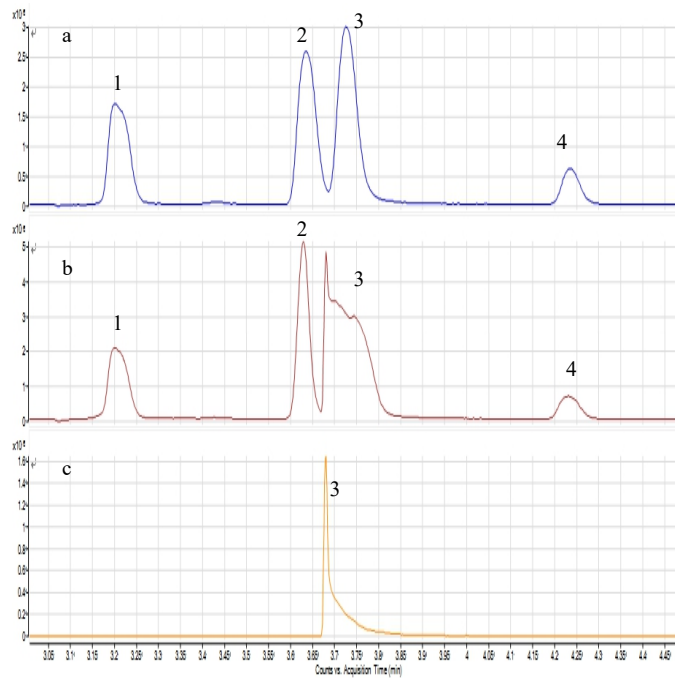
针对这一现象，编制组首先考虑的是水分的影响，实际空气样品中水分经常是 VOC 分析考虑的因素，用标气加湿进行试验，根据相对湿度计算公式（2），编制组配制了罐内相对湿度为 50%的标准气进样，多次实验结果显示，目标物保留时间、色谱峰峰形与干燥标准气保持较好的一致性，说明水分不影响保留时间和色谱峰峰形，并且预浓缩仪除水过程没有异常。另外编制组进行废气样品直接测试时也将含湿量作为实验内容之一，加湿的样品直接进样分析，稳定性也很好，说明即便有水分进入色谱柱也不会影响色谱柱的分离效果，因此上述保留时间漂移不是水分的影响。

$$V_w = D_{snt} \times RH_d \times V_c \times \frac{p_c}{p_s} \times \frac{1}{D_w} \dots\dots\dots (2)$$

- 式中：V_w——加水体积，μl；
D_{snt}——不同温度下的水密度，mg/L；
RH_d——罐内相对湿度，%；
V_c——罐体积，L；
p_c——最终罐压，kPa；
p_s——大气压力，kPa；
D_w——水密度，g/ml。

在查看各种条件后分析可能是 CO₂ 的影响，CO₂ 在空气中含量大约在 0.03%~0.04%（体积分数），沸点-78.5℃，和本标准的部分目标物沸点非常接近，本标准确定的预浓缩条件要比常用的 VOC 分析条件冷冻温度更低，大量的 CO₂ 会和目标物一起被冷冻富集进入后续的色谱系统中。编制组经过反复试验，改变扫描条件后发现谱图中显示有 CO₂ 峰，因此确定 CO₂ 随目标化合物一起被富集并进入了色谱柱。Silica PLOT 柱对部分永久气体、小分子化合物都有较好的保留效果，CO₂ 也在其分析范围内，从实验的总离子流谱图上可以看出，CO₂ 的出峰时间正好涵盖六氟乙烷和六氟化硫的出峰时间，空气中大量的 CO₂ 分子进入色谱柱后与固定相填料结合，占据了较多填料表面，造成保留能力本来就较差的六氟乙烷和六氟化硫分子与固定相填料的接触面减少，吸附交换频率下降，保留时间变短，峰形展宽，进样量越大影响越明显，因此必须在样品进入色谱前去除 CO₂。

在直接进样测定实际固定污染源废气样品时发现存在同样问题。编制组采集了苏州某氟化工企业排放的废气样品，该企业采用燃烧法处理有机废气，在废气中含有大量的 CO₂，在实际废气中加标后发现六氟化硫的峰形明显受影响，保留时间也出现前移现象，用后续的方式去除 CO₂ 后，峰形及保留时间均正常，见图 27。



1——四氟甲烷；2——六氟乙烷；3——六氟化硫；4——三氟甲烷

a——去除 CO₂ 后总离子色谱图；b——去除 CO₂ 前总离子色谱图；c——去除 CO₂ 前六氟乙烷提取离子色谱图。

图 27 CO₂ 去除前后，实际废气加标色谱图

前期预浓缩条件确定不能通过调节冷冻温度去除 CO₂，编制组考虑在采样环节去除，查阅资料发现碱性材料可以吸附 CO₂，将该材料封装成吸附柱，加在采样器具前可以有效去除空气样品中的 CO₂。通过比较碱性材料，最后选择有失效指示性颜色的钠石灰颗粒，CO₂ 去除效果比较好，变色方便观察有效性。

编制组考察了两种去除 CO₂ 的方式，一种是在进样时去除，另一种是在采样时去除。考察进样时的去除效果时，将除 CO₂ 小柱连接在采样罐和自动进样器之间，罐中的空气样品经除 CO₂ 小柱再进入预浓缩设备，通过除 CO₂ 小柱后的实际空气加标样品即使多次进样，保留时间也与标准气的保留时间一致，且峰形对称，结果表明这种方式可以将空气样品中的 CO₂ 有效去除，但需要保证在进样抽气压力较大的情况下密闭，漏气会造成进样体积误差。编制组同时考察了除 CO₂ 小柱对目标化合物是否有吸附。实验结果表明，目标化合物经过除 CO₂ 小柱后，响应没有明显下降，也未出现正负干扰情况，结果见表 6。因此，在样品进入预浓缩仪之前通过除 CO₂ 小柱，可以有效去除 CO₂ 的干扰，本标准中的目标化合物测定不受影响。

表 6 目标化合物经过除 CO₂ 小柱后的回收率 (%)

序号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
1	101	102	101
2	97.9	98.5	97.4
3	99.6	101	98.2

序号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
4	99.1	99.5	98.6
5	96.4	97.8	94.4
6	94.9	103	96.9
平均值	98.2	99.7	97.8

考察采样时的 CO₂ 去除效果时，直接将除 CO₂ 小柱加在采样器具之前，让样品通过小柱后进入采样容器，固定污染源废气直接连接在采样箱进气口，采集在气袋中的样品已经去除 CO₂，到实验室直接进样即可。

当用不锈钢罐采集环境空气样品时，如果是瞬时采样，则直接在采样罐的采样口上加装除 CO₂ 小柱，空气样品经过小柱进入罐中。如果是恒定流量采样，则需要在流量控制器前端加装除 CO₂ 小柱，应考虑小柱阻力带来的流量变化。将标准流量计与流量控制器连接并安装于不锈钢罐上，打开不锈钢罐阀门，调节流量控制器至所需采样流量。再将除 CO₂ 小柱连接于标准流量计前端，观察标准流量计的流量示数变化。编制组制备了 10 目、20 目、60 目钠石灰填充小柱进行试验，选择 2 h 和 24 h 流量控制器作为试验对象。6 L 不锈钢罐采样 2 h 对应的流量为 43.5 ml/min，连接 10 目或 20 目小柱时，流量示数均为 42.0 ml/min~42.4 ml/min；连接 60 目小柱时，流量示数为 37.0 ml/min~37.4 ml/min。6 L 不锈钢罐采样 24 h 对应的流量为 3.6 ml/min，连接 10 目、20 目或 60 目小柱时，流量示数均为 3.2 ml/min~3.5 ml/min。以上结果表明，采样流量越大，填料粒径对其影响越明显。因此，小柱内的钠石灰颗粒应控制在 10 目~20 目粒径范围，并且在流量控制器进行流量校准时，应连接除 CO₂ 小柱，以消除小柱阻力带来的流量变化。流量校准结束后，实际连接采样图见图 28。



图 28 恒定流量控制器加装除 CO₂ 小柱连接采样罐示意图

5.6.1.5 气相色谱参考分析条件

不同型号气相色谱仪的最佳工作条件不同，本标准给出仪器分析参考条件。根据前面实验情况，给出的参考条件如下：

进样口温度：250 ℃。载气：氦气。进样模式：直接进样时，设置分流进样，分流比 10:1；浓缩进样时，进样模式无需设置。柱压力（恒压模式）：138 kPa（20 psi）。柱温：恒温 70 ℃ 保持 10 min。

进样体积：固定源废气直接进样 1 ml；预浓缩进样 400 ml。

5.6.1.6 质谱参考条件

质谱条件按照常用分析条件设置。离子源：电子轰击（EI）源。离子源温度：230 °C。离子化能量：70 eV。接口温度：280 °C。四极杆温度：150 °C（或根据仪器说明）。目标化合物碎片离子最小 m/z 为 50，为避开可能存在的 CO_2 碎片离子的干扰，扫描范围从 47 u 开始。因目标化合物最大分子量为 146，因此设置扫描最大质量为 200 u，这样可以增加扫描循环次数，提高灵敏度。

数据采集模式一般为全扫描或选择离子扫描。本标准目标化合物的总离子色谱图比较简单，加上扫描区间小，经过色谱柱在给定时间内出峰的有机化合物都是小分子化合物，在编制组试验过程中由于仪器设备灵敏度的不同，实际上采用选择离子扫描模式对于提高灵敏度的效果没有其它方法显著，加上在方法验证时大多数实验室的设备采用全扫描模式已经可以满足环境空气中目标化合物的检测需求，只有一家实验室由于设备老化采用选择离子扫描模式提升灵敏度达到检测的效果。因此，可根据仪器灵敏度情况选择数据采集模式，只要达到本标准规定的检出限即可。

三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷及六氟化硫的质谱图见图 29~图 32。这 4 个目标化合物的分子量分别为 70、88、138、146，由于几个化合物分子结构简单，质谱图都比较干净，都以分子结构中丢失一个 F 原子后的碎片为基峰。根据质谱图上各质荷比的相对丰度，分别选择各自质谱图中的基峰作为定量离子，次高响应的碎片离子作为辅助定性离子。4 个目标化合物的定量离子和辅助定性离子见表 7。

表 7 目标化合物的定量离子和辅助定性离子

化合物名称	定量离子 (m/z)	辅助定性离子 (m/z)
四氟甲烷	69	50
六氟乙烷	119	69、50
六氟化硫	127	89、108
三氟甲烷	51	69、50

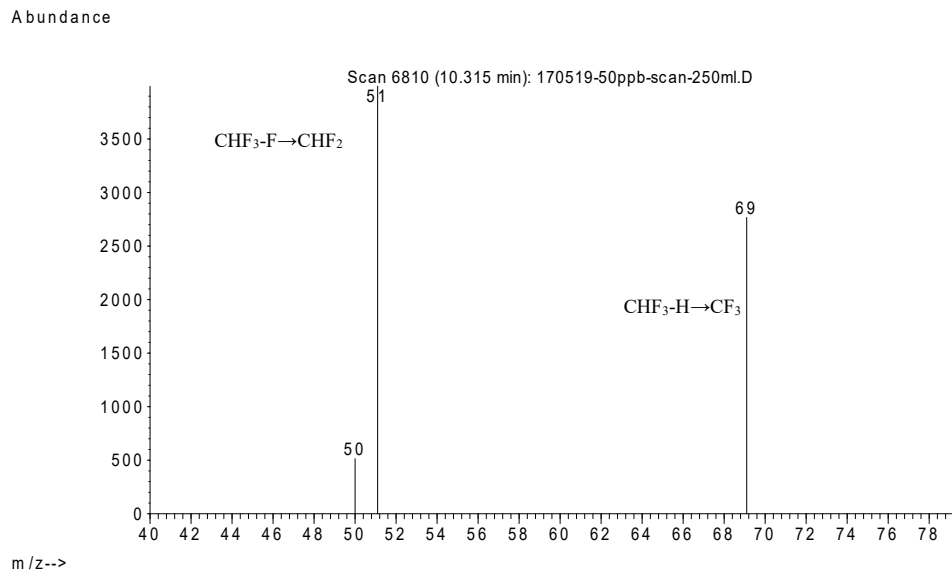


图 29 三氟甲烷标准质谱图解析

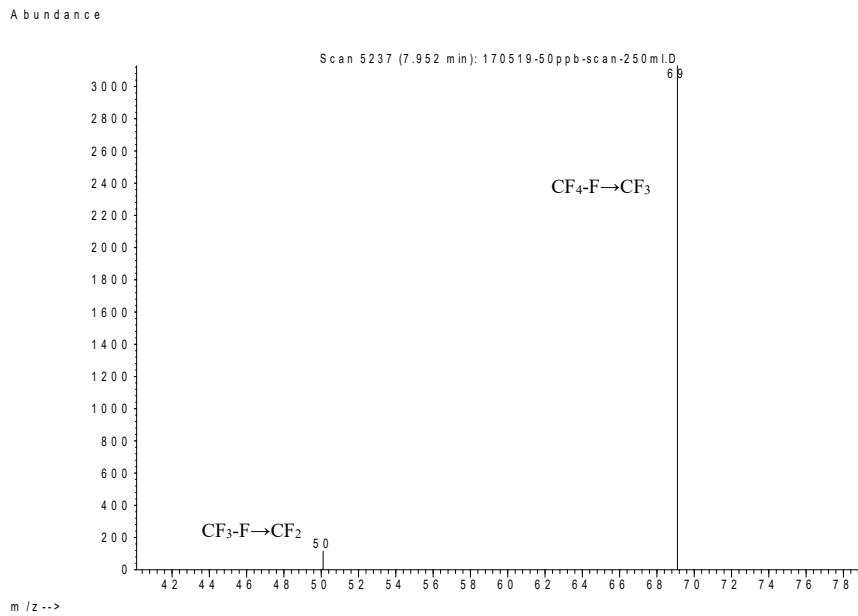


图 30 四氟甲烷标准质谱图解析

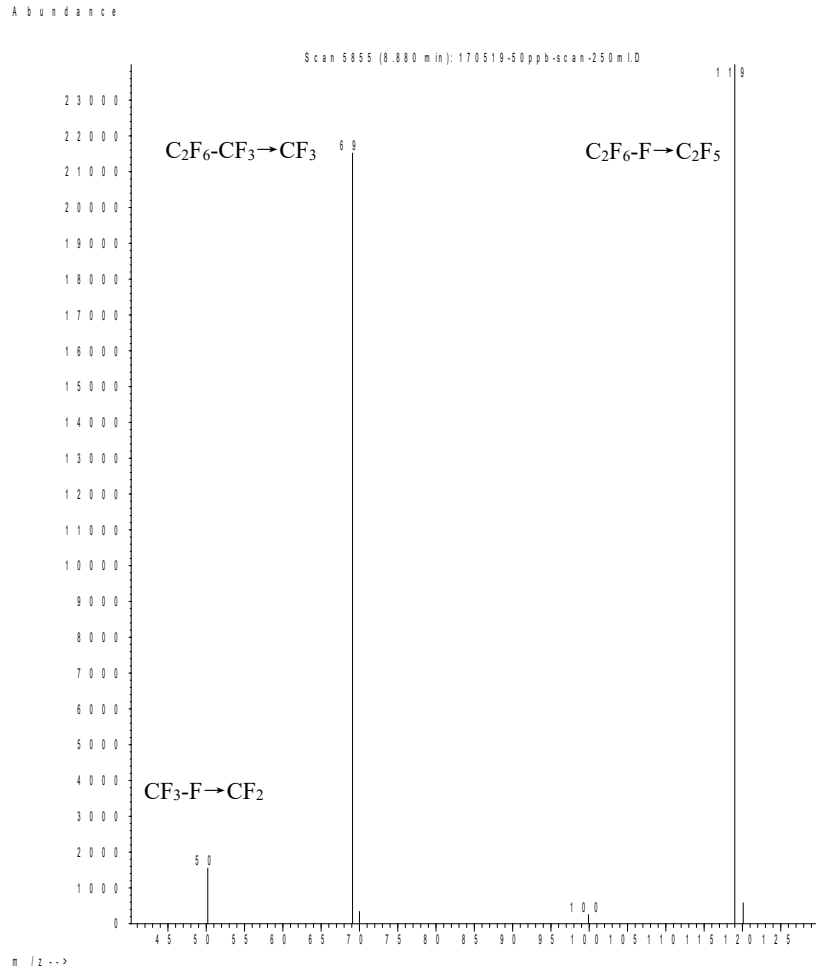


图 31 六氟乙烷标准质谱图解析

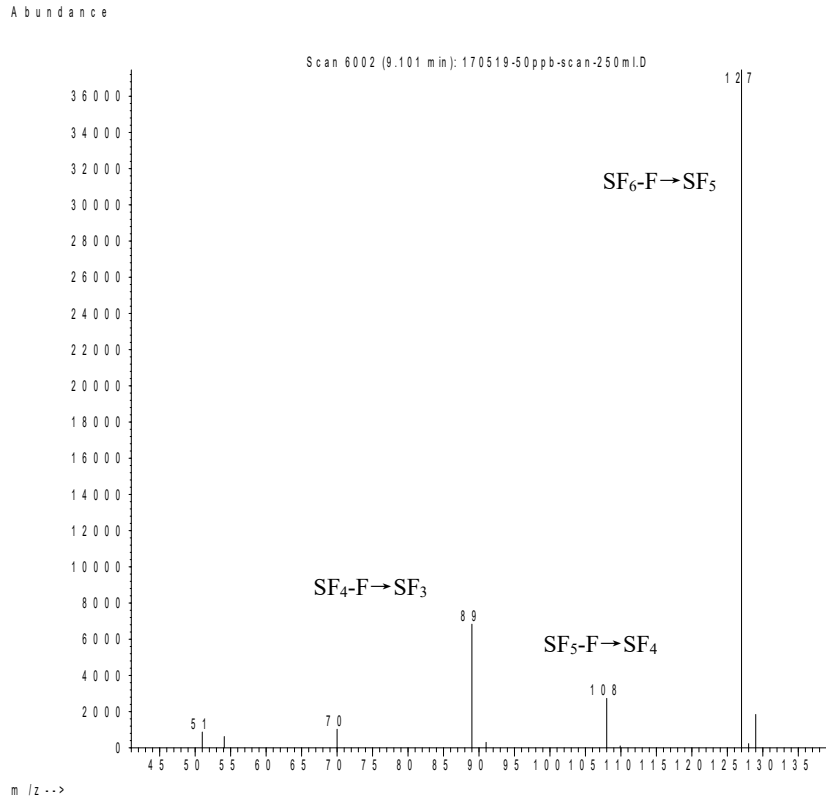
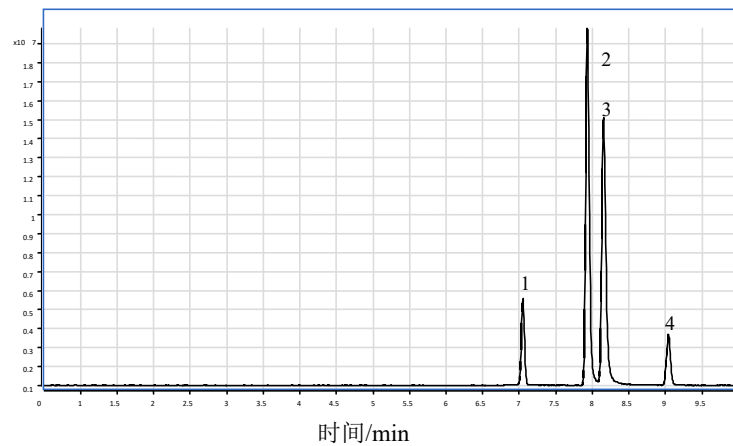


图 32 六氟化硫标准质谱图解析

在上述条件下，以全扫描模式采集，总离子色谱图见图 33。



1——四氟甲烷；2——六氟乙烷；3——六氟化硫；4——三氟甲烷。

图 33 目标化合物总离子色谱图

5.6.1.7 定量方式

应用质谱检测器定量，标准编制组尝试寻找合适的内标物，拟用内标法进行定量，一定程度上可消除操作条件等的变化所引起的误差。标准编制组首先试验了 HJ 759 等空气中

VOC 测定常用的 4 种内标物：一溴一氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-d₅ 和 4-溴氟苯，结果表明上述 4 种物质在 CP-Sillica PLOT 毛细管填充柱上有较强的保留，在选定的温度下不出峰。标准编制组定制了二氯甲烷-d₂、全氟甲基环己烷和六氟苯进行试验。结果显示，极性稍大的二氯甲烷-d₂ 不出峰；全氟甲基环己烷和六氟苯虽出峰（图 33、图 35），但保留时间与目标化合物保留时间相距较远，全氟甲基环己烷的保留时间为 14.96 min，六氟苯的保留时间为 20.95 min，而目标化合物在前面全部出峰，为了缩短这两种化合物的保留时间，提高了后段程序升温的最终温度，引起较为明显的基线漂移，基线抬升非常严重，这两种化合物也不适合作为内标物。编制组又试验了甲烷、丙烷、乙烯、丙烯、环氧乙烷、环氧丙烷这些分子比较小的化合物的出峰情况，若这些化合物能在合适的时间出峰，可考虑它们的同位素化合物作为内标。然而，丙烷、丙烯和环氧乙烷保留时间很长；甲烷由于分子量太小，质谱图干扰太大；乙烯和环氧乙烷的保留时间合适，但是两者与氧峰无法分离，且分子量相同，即使氘代同位素可得，也无法准确识别和定量。

综上所述，标准编制组未找到合适的内标物，国内外现有的文献所用的定量方法也都是外标法，最终本标准确定用外标法进行定量分析，在技术研讨会上得到专家认可。

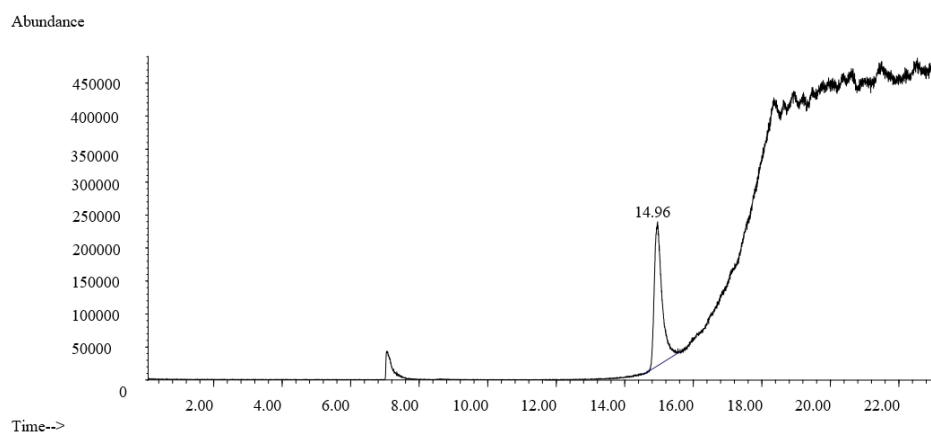


图 34 全氟甲基环己烷总离子色谱图

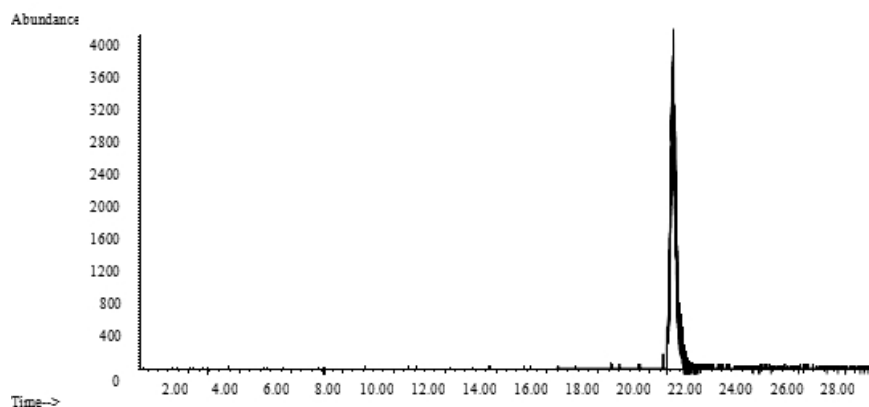


图 35 六氟苯总离子色谱图

5.6.2 校准

用与样品浓度接近的标准气体定量可获得良好的准确度，AGAGE 网大气背景站点环境空气样品浓度相对恒定，因此 AGAGE 网每个目标物只需用 1 个浓度点的标准气体，单点法定量即可满足分析要求；“标准气体-环境空气-标准气体-环境空气”交替进样可以获得更高精密度，Medusa 系统单点法定量适用于浓度范围已知且相对恒定的大气背景点环境空气中目标化合物的测定。

本标准适用范围包括环境空气、无组织排放监控点空气和污染源废气。无论是无组织排放监控点空气还是污染源废气，实际监测工作均无法事先预估其浓度，因此无法在分析前配制与实际样品浓度接近的标准气体；与大气背景点环境空气相比，各企业排放的污染源废气污染物成分存在差异，不同时段、不同工况下排放浓度不恒定，仅用 1 个浓度点的标准气体单点法计算难以实现无组织排放监控点空气和污染源废气的准确定量，因此本标准拟采用标准曲线法定量。

5.6.2.1 标准使用气体配制

环境空气中目标化合物浓度很低，需将市售标准气稀释至一定浓度才可满足测定要求。首先用气体稀释仪将标准气 1 进行一级稀释，稀释成浓度为 20.0 nmol/mol 的标准中间气，再稀释成 1.00 nmol/mol 的标准使用气。

具体操作是：将标准气 1 的钢瓶（或中间气）及高纯氮气钢瓶与气体稀释装置连接，设定稀释倍数，打开钢瓶阀门调好两种气体的流速，待流速稳定后取预先清洗好并抽至真空的采样罐连在气体稀释装置上，打开采样罐阀门开始配制。待罐压力达到预设值（一般为 35 psi）后，关闭采样罐阀门以及钢瓶气阀门。

由于样品采集时已经连接了除 CO₂ 小柱，前期试验确定本标准目标化合物对水分是稳定的，因此，标准气体配制时，不再加湿。

5.6.2.2 建立标准曲线

（1）环境空气和无组织排放监控点空气标准曲线

环境空气和无组织排放监控点空气使用不锈钢罐采样测定，标准曲线也用预浓缩方式在相同条件下绘制。

预浓缩进样标准曲线的建立有两种方式：一种是配制不同浓度的标准气体使用相同进样体积浓缩分析，这种方式的优点是每个浓度点进样体积一样，在预浓缩设备中的所有行为是一样的，系统误差较小，缺点是配制浓度跨度大的不同校准点标气可能要多级稀释，浓度越低稀释误差越大；另一种是配制浓度较高的标准使用气体，取不同体积浓缩分析，优点是同一瓶标气进样不容易出现浓度偏差，比较经济，缺点是进样体积不一样，在预浓缩时样品转移等过程实际不一致，可能带来由于吸附效率不一致造成的误差。分别使用上述两种方式，计算目标化合物的响应因子，结果见表 8。无论哪种方式四氟甲烷均无法获得较好的稳定响应，其他化合物运用两种标准曲线绘制方式得到的平均响应值的相对偏差分别为 0.8%、1.4% 和 0.5%，没有明显差异。后续试验采用的都是第二种标准曲线绘制方式，即配制一个浓度

适合的标准使用气体，通过取不同体积进样、浓缩、分析。

表 8 两种标准曲线绘制方式响应因子

化合物名称	不同浓度进样相同体积	同浓度标气进样不同体积	相对偏差 (%)
六氟乙烷	1317	1338	0.8
六氟化硫	2407	2476	1.4
三氟甲烷	288	291	0.5

标准曲线建立：分别抽取 20 ml、40 ml、80 ml、200 ml 和 400 ml 标准使用气进样，获得目标物摩尔分数分别为 0.05 nmol/mol、0.10 nmol/mol、0.20 nmol/mol、0.50 nmol/mol、1.00 nmol/mol（可根据实际样品情况调整）的标准系列。按照仪器参考条件，依次从低浓度到高浓度进行测定。以定量离子峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，建立标准曲线。线性回归方程和相关系数见表 9。

表 9 预浓缩法标准曲线

化合物	浓度 (nmol/mol)					线性回归方程	相关系数
	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00		
六氟乙烷	53007	99859	182751	419692	820744	$y = 810398x + 15877$	0.9999
六氟化硫	82785	125815	219388	501187	980107	$y = 852320x + 59365$	0.9981
三氟甲烷	11516	20312	37182	86406	166877	$y = 171611x + 1598.1$	0.9990

(2) 固定污染源废气标准曲线

固定污染源废气选择气袋采样法，直接用气密性注射器进样测定，标准曲线也按照直接进样方式建立。

标准气配制：可以手动自配也可以用稀释仪配制到不锈钢罐中。手动自配方法：分别抽取 10.0 ml、20.0 ml、50.0 ml 标准气 2 注入 100 ml 玻璃注射器中，用高纯氮气稀释至 100 ml 刻度线，得到摩尔分数为 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、25.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体；再抽取 25.0ml 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气 1 注入 100 ml 玻璃注射器中，用高纯氮气稀释至 100 ml 刻度线，得到摩尔分数为 0.25 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体。稀释仪配制方法：用稀释仪配制系列标准使用气到不锈钢罐中，每次使用前放出转到玻璃注射器中。依次用气密性注射器抽取 1.0 ml 校准系列标气（0.25 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、25.0 $\mu\text{mol/mol}$ ）在选定的条件下进样分析，以定量离子峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，建立标准曲线。实验室内线性回归方程和相关系数见表 10。根据前面研究结论，应注意配制于玻璃注射器内的标准系列应即配即用，最长不超过 8 h。

表 10 直接进样法标准曲线

浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.25	1.00	5.00	10.0	25.0	线性回归方程	相关系数
化合物名称	峰面积						
四氟甲烷	39695	158803	791153	1598510	3852478	$y = 154075x + 17010$	0.9999

浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.25	1.00	5.00	10.0	25.0	线性回归方程	相关系数
化合物名称	峰面积						
六氟乙烷	82925	328128	1685246	3382717	8368539	$y = 334932x + 6320$	0.9999
六氟化硫	90905	357045	1831993	3715885	9077386	$y = 363431x + 16338$	0.9999
三氟甲烷	20485	81807	423712	848530	2103173	$y = 84185x - 1014$	0.9999

5.6.3 样品测定

环境空气和无组织排放监控点空气样品测定：将采集好样品的不锈钢罐连接至预浓缩仪，取 400 ml（取样体积可根据试剂样品浓度作适当调整）样品按照与包标准曲线的建立相同的步骤和仪器条件进行测定。

固定源废气样品测定：直接用气密性注射器抽取气袋中样品 1.0 ml，按照与标准曲线的建立相同的步骤和仪器条件进行测定。

若样品浓度太高，在减少取样体积后，测定浓度仍然超过标准曲线浓度范围，可使用稀释装置将样品稀释后分析。

编制组用不锈钢罐采集所在单位室外环境空气进样测试，六氟乙烷、六氟化硫、三氟甲烷 6 次测定平均值分别为 0.0194 nmol/mol、0.0768 nmol/mol、0.0073 nmol/mol，6 次测定相对标准偏差分别为 1.4%、9.7%和 11.7%。结果如表 11 所示。

表 11 室外环境空气测试结果（单位：nmol/mol，n=6）

序号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
1	0.0074	0.0209	0.0769
2	0.0074	0.0180	0.0935
3	0.0074	0.0217	0.0689
4	0.0072	0.0179	0.0714
5	0.0074	0.0207	0.0789
6	0.0072	0.0173	0.0713
平均值	0.0073	0.0194	0.0768
RSD (%)	1.4	9.7	11.7

编制组用铝塑复合膜气袋采集南京某液晶屏生产企业干法刻蚀工艺尾气处理装置出口废气样品，结果显示尾气处理装置出口可检测到四氟甲烷和六氟化硫。对该样品进行 6 次重复测定，四氟甲烷浓度平均值为 2.70 $\mu\text{mol/mol}$ ，六氟化硫浓度平均值为 5.21 $\mu\text{mol/mol}$ 。6 次测定相对标准偏差分别为 4.0%和 2.7%。结果如表 12 所示。

表 12 干法刻蚀工艺尾气处理装置出口废气测试结果（单位： $\mu\text{mol/mol}$ ，n=6）

序号	四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
1	2.74	ND	5.19	ND

2	2.87	ND	5.14	ND
3	2.61	ND	5.39	ND
4	2.75	ND	5.00	ND
5	2.62	ND	5.35	ND
6	2.59	ND	5.18	ND
平均值	2.70	/	5.21	/
RSD (%)	4.0	/	2.7	/

5.6.4 空白测定

按照与样品测定相同的操作步骤进行实验室空白和运输空白的测定。

5.6.5 方法检出限和测定下限试验

由于空白试验未检出目标物，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的相关规定，连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S 。用公式： $MDL = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ (连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6, 0.99)} = 3.143$) 进行计算。其中： $t_{(n-1, 0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。HJ 168 要求至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。

5.6.5.1 预浓缩进样法

平行配制 7 份目标化合物浓度为 0.01 nmol/mol 的混合标气，各进样 400 ml，计算 7 次测定的标准偏差，得出各目标化合物的检出限。根据目标化合物在仪器上的响应，以 3 倍信噪比所对应的浓度作为仪器检出限。方法检出限、测定下限及仪器检出限结果如表 13。目标化合物的检出限和定量限分别为 0.003 nmol/mol~0.005 nmol/mol 和 0.012 nmol/mol~0.020 nmol/mol。满足 HJ 168 至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内相关要求。

表 13 预浓缩法各目标化合物的检出限和测定下限 (nmol/mol)

目标化合物	1	2	3	4	5	6	7	S	检出限	测定下限	仪器检出限
六氟乙烷	0.012	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.00094	0.003	0.012	0.002
六氟化硫	0.012	0.010	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.00089	0.003	0.012	0.002
三氟甲烷	0.012	0.010	0.011	0.010	0.009	0.008	0.012	0.00144	0.005	0.020	0.004

5.6.5.2 直接进样法

平行配制 7 份 0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 和 7 份 0.05 $\mu\text{mol/mol}$ 的混合标气，各进样 1.0 ml。0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 用于四氟甲烷和三氟甲烷的检出限测试，0.05 $\mu\text{mol/mol}$ 用于六氟乙烷和六氟化硫的检出限测试。计算 7 次测定的标准偏差，得出各目标化合物的检出限。根据目标化合物在仪器上的响应，以 3 倍信噪比所对应的浓度作为仪器检出限。方法检出限、测定下限及仪器检出限结果见表 14。满足 HJ 168 至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内相关要求。

表 14 直接进样法各目标化合物的检出限和测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)

化合物	1	2	3	4	5	6	7	S	检出限	测定下限	仪器检出限
四氟甲烷	0.136	0.111	0.106	0.128	0.118	0.106	0.091	0.0150	0.05	0.20	0.03
六氟乙烷	0.045	0.048	0.053	0.044	0.058	0.045	0.046	0.0051	0.02	0.08	0.01
六氟化硫	0.044	0.044	0.043	0.046	0.050	0.037	0.044	0.0040	0.02	0.08	0.01
三氟甲烷	0.117	0.115	0.125	0.111	0.128	0.141	0.103	0.0125	0.04	0.16	0.03

5.6.6 精密度试验

采集实际环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源废气进行精密度试验。环境空气采集自编制组所在单位室外，无组织排放监控点空气采集自南京某液晶生产企业厂界下风向 50 m 空气，固定污染源废气采集自该企业含氟废气处理设施排口。

5.6.6.1 预浓缩进样法

对实际环境空气分别加标 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol，每个加标浓度制备 6 份，分别进样 400 ml，计算 6 次重复测定的相对标准偏差。结果见表 15。实际环境空气加标 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol 时，6 次测定的 RSD 分别在 4.2%~6.0% 和 0.9%~2.0% 之间。

对无组织排放监控点空气加标 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol，每个加标浓度制备 6 份，分别进样 400 ml，计算 6 次重复测定的相对标准偏差。结果见表 16。无组织排放监控点空气加标 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol 时，6 次测定的 RSD 分别在 4.8%~5.4% 和 3.7%~11.1% 之间。

表 15 环境空气加标精密度结果

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50	
测定结果 (nmol/mol)	1	—	—	0.127	0.370	0.170	0.429	0.192	0.410
	2	—	—	0.127	0.362	0.168	0.428	0.192	0.409
	3	—	—	0.122	0.353	0.169	0.424	0.192	0.414
	4	—	—	0.113	0.351	0.157	0.422	0.173	0.402
	5	—	—	0.113	0.364	0.156	0.425	0.179	0.398

平行号		四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50
	6	—	—	0.112	0.359	0.157	0.419	0.177	0.408
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		—	—	0.119	0.360	0.163	0.425	0.184	0.407
标准偏差 S (nmol/mol)		—	—	0.00718	0.00708	0.00679	0.00373	0.00880	0.00581
相对标准偏差 RSD (%)		—	—	6.0	2.0	4.2	0.9	4.8	1.4

表 16 无组织排放监控点空气加标精密度结果

平行号		四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
测定 结果 (nmol/mol)	1	—	—	0.392	0.647	0.517	0.891	0.536	0.907
	2	—	—	0.396	0.640	0.571	0.853	0.579	0.764
	3	—	—	0.407	0.766	0.577	0.828	0.582	0.690
	4	—	—	0.389	0.775	0.577	0.876	0.586	0.731
	5	—	—	0.390	0.781	0.584	0.887	0.599	0.742
	6	—	—	0.352	0.740	0.523	0.816	0.526	0.674
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		—	—	0.388	0.725	0.558	0.859	0.568	0.751
标准偏差 S (nmol/mol)		—	—	0.0187	0.0646	0.0299	0.0314	0.0296	0.0832
相对标准偏差 RSD (%)		—	—	4.8	8.9	5.4	3.7	5.2	11.1

5.6.6.2 直接进样法

采集 2 个不同浓度的固定污染源废气，对低浓度废气加标 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ ，对高浓度废气加标 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ ，每个加标浓度制备 6 份，分别直接进样 1.0 ml，计算 6 次重复测定的相对标准偏差。结果见表 17。结果显示低浓度废气加标 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、高浓度废气加标 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 时，6 次测定的 RSD 分别在 2.4%~3.1%、2.4%~3.1%和 3.3%~5.1%之间。

表 17 固定污染源废气加标精密度结果

平行号		四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
		1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	1.12	4.51	10.4	1.14	4.67	10.8	1.43	6.20	11.8	1.20	4.70	10.9
	2	1.07	4.61	9.43	1.09	4.75	9.96	1.39	6.29	10.9	1.13	4.90	10.0
	3	1.10	4.52	10.1	1.12	4.71	10.7	1.48	6.22	11.5	1.17	4.79	11.0
	4	1.06	4.46	9.78	1.06	4.60	10.4	1.41	5.94	11.1	1.14	4.66	10.6
	5	1.04	4.43	10.6	1.08	4.61	11.2	1.38	6.00	11.8	1.15	4.69	11.4

平行号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0
6	1.12	4.25	10.5	1.12	4.44	11.1	1.40	5.88	11.6	1.19	4.46	11.5
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	1.08	4.46	10.1	1.10	4.63	10.7	1.42	6.09	11.5	1.16	4.70	10.9
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.03	0.12	0.46	0.03	0.11	0.46	0.04	0.17	0.37	0.03	0.15	0.55
相对标准偏差 RSD (%)	3.1	2.7	4.5	2.7	2.4	4.3	2.6	2.8	3.3	2.4	3.1	5.1

5.6.7 正确度试验

采集实际环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源废气进行正确度试验。环境空气采集自编制组所在单位室外，无组织排放监控点空气采集自南京某液晶生产企业厂界下风向 50 m 空气，固定污染源废气采集自该企业含氟废气处理设施排口。

5.6.7.1 预浓缩进样法

对实际环境空气分别加标 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol，每个加标浓度制备 6 份，分别进样 400 ml，计算 2 个浓度下各目标化合物的回收率。结果见表 18。实际环境空气加标 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol 时，目标化合物的回收率分别在 67.2%~92.0%和 72.0%~84.9%之间。

对无组织排放监控点空气加标 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol，每个加标浓度制备 6 份，分别进样 400 ml，计算 2 个浓度下各目标化合物的回收率。结果见表 19。无组织排放监控点空气加标 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol 时，目标化合物的回收率分别在 73.5%~86.4%和 71.9%~75.1%之间。

表 18 环境空气加标回收率结果

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50
回收率 测定结果 (%)	1	—	63.4	74.1	85.2	85.7	96.0	82.1
	2	—	65.5	72.4	84.2	85.7	95.8	81.7
	3	—	70.9	70.7	84.3	84.9	95.8	82.9
	4	—	66.7	70.2	78.3	84.3	86.5	80.4
	5	—	70.6	72.8	78.2	85.0	89.5	79.5
	6	—	66.2	71.8	78.3	83.8	88.4	81.6
回收率 P_i (%)	—	—	67.2	72.0	81.4	84.9	92.0	81.4

表 19 无组织排放监控点空气加标回收率结果

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00

平行号		四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
回收率测定结果 (%)	1	—	—	77.1	64.1	78.2	76.6	67.1	70.7
	2	—	—	78.0	63.4	89.0	72.7	75.7	76.4
	3	—	—	80.1	75.9	90.2	70.2	76.3	78.9
	4	—	—	76.4	76.9	90.2	75.1	77.1	73.1
	5	—	—	76.8	77.4	91.6	76.1	79.8	74.1
	6	—	—	69.1	73.4	79.5	69.1	65.0	77.4
回收率 P_i (%)		—	—	76.2	71.9	86.4	73.3	73.5	75.1

5.6.7.2 直接进样法

采集 2 个不同浓度的固定污染源废气，对低浓度废气加标 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ ，对高浓度废气加标 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ ，每个加标浓度制备 6 份，分别直接进样 1.0 ml，计算 3 个加标浓度下各目标化合物的回收率。结果见表 20。低浓度废气加标 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、高浓度废气加标 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 时，目标化合物回收率分别在 85.8%~116%、83.1%~94.0%和 94.7%~109%之间。

表 20 固定污染源废气加标回收率结果

平行号		四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
		1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0
回收率测定结果 (%)	1	112	90.1	104	114	93.5	108	86.5	84.5	98.5	120	94.0	109
	2	107	92.2	94.3	109	95.0	99.6	82.7	86.2	88.8	113	98.0	100
	3	110	90.8	101	112	94.2	107	91.8	84.9	95.5	117	95.7	110
	4	106	89.3	97.8	106	92.0	104	84.1	84.5	91.4	114	93.2	106
	5	104	88.5	106	108	92.2	112	86.5	80.5	97.8	115	93.7	114
	6	112	85.0	105	112	88.8	111	83.0	78.1	96.5	119	89.2	115
回收率 P_i (%)		109	89.3	101	110	92.6	107	85.8	83.1	94.7	116	94.0	109

5.7 结果计算与表示

5.7.1 目标化合物定性

根据样品中目标化合物与校准系列中目标化合物的保留时间和质谱图或特征离子(包括定量离子和辅助离子，参见表 7)，对目标化合物进行定性。

样品中目标化合物的保留时间应控制在 $t \pm 3S$ 之内，其中 t 为初始校准时各浓度级别目标化合物的保留时间均值， S 为初始校准时各浓度级别目标化合物保留时间的标准偏差。

目标化合物的定量离子和辅助离子(见表 7)应均在样品质谱图中存在，当样品中目标化合物浓度高于测定下限时，样品中辅助离子与定量离子的丰度比与标准气中丰度比的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内。

5.7.2 结果计算

根据定量离子的峰面积，用外标法计算。

样品中目标化合物质量浓度按照公式（3）计算。

$$\rho = \frac{x \times M \times D}{V_m} \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （环境空气和无组织排放监控点空气）或 mg/m^3 （固定污染源废气）；

x ——由标准曲线计算所得试样中目标化合物的摩尔分数， nmol/mol （环境空气和无组织排放监控点空气）或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ （固定污染源废气）；

M ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

D ——样品稀释倍数；

V_m ——根据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 $24.5 \text{ L}/\text{mol}$ ，标准状态下为 $22.4 \text{ L}/\text{mol}$ 。

5.7.3 结果表示

环境空气和无组织排放监控点空气测定结果与检出限保持一致，最多保留3位有效数字。固定污染源废气测定结果与检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 样品采样质量控制

（1）采样罐清洁度检查

每清洗10个或每批次（少于10个）采样罐，应至少抽取1个充入高纯氮气，静置过夜，进行罐清洗空白检查。罐清洗空白中目标物检出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。

（2）采样罐气密性检查

每10个或每批次（少于10个）采样罐，应至少抽取1个进行气密性检查。将采样罐抽真空并静置2d后，罐内压力变化应 $\leq 0.7 \text{ kPa}/\text{d}$ 。

每个采样罐每年至少进行1次气密性检查。

（3）采样罐惰性检查

每10个或每批次（少于10个）采样罐，至少抽取1个进行罐体惰性检查。

使用气体稀释装置（5.4.10），用氮气（5.3.6）将标准气体（5.3.1）稀释至 $2.0 \text{ nmol}/\text{mol}$ ，静置至少24h后检测，测定结果的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内。

每个采样罐每3a至少进行1次惰性检查。

上述质控要求与HJ 759保持一致。

（4）采样气袋清洁度检查

样品采集优先使用新气袋。如需重复使用，必须在采样前进行空白气袋测试。将使用过的气袋注入高纯氮气后密封，室温下放置一段时间，放置时间应不少于实际监测时的样品保存时间。然后按照样品测定步骤进行分析，若浓度低于方法检出限，可以继续使用气袋，

抽空气袋内气体后保存；否则，必须弃用。

5.8.2 空白控制

实验室空白：将预先清洗好并抽至真空的采样罐连在气体稀释装置上，打开高纯氮气阀门。待采样罐压力达到预设值（一般为 101 kPa）后，关闭采样罐阀门以及钢瓶气阀门。若用气袋采样，将高纯氮气注入气袋作为实验室空白。

每批样品分析前需测试实验室空白。实验室空白中目标物浓度应低于方法检出限，否则须查找原因，并采取相应措施，消除干扰或污染。

运输空白：将高纯氮气注入预先清洗好的气袋或预先清洗好并抽至真空的采样罐带至现场，与同批次采集样品后的采样罐或气袋一起送回实验室分析。

每批样品至少分析 1 个运输空白。运输空白中目标物应低于方法检出限。

5.8.3 平行样品的测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）分析 1 个平行样品，测定结果大于方法测定下限的化合物，2 次平行测定的相对偏差应在 $\pm 30\%$ 以内，否则查找原因并重新分析。

5.8.4 标准曲线及核查

标准曲线至少绘制 5 个浓度点，线性相关系数应 ≥ 0.990 ，否则应查找原因并重新绘制标准曲线。

每 24 h 分析 1 次标准曲线中间浓度点，测定结果与标准值间的相对误差应在 $\pm 30\%$ 以内，否则应重新绘制标准曲线。

5.9 注意事项

空气或废气样品采样连接除 CO_2 小柱时应注意密闭性。

钠石灰有 2/3 变色时，建议更换除 CO_2 小柱。

为防止 Silica PLOT 毛细管柱固定相颗粒进入质谱仪，可在柱尾用两通连接 1 m~2 m 石英毛细管空柱，但应保证连接的气密性，可通过质谱调谐或日常质谱真空度监控检查。

分析高浓度样品后，须增加空白分析，如发现系统有残留，应采取有效措施直至空白合格。

若色谱图出现鼓包等现象，建议升高柱温烘烤至基线平稳后再进样。

6 方法比对

目前暂无与本标准测定目标化合物相同的现行标准，暂不进行方法比对工作。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室和验证人员

选择6家有资质的实验室进行方法验证。6家参与方法验证的实验室分别为：1.江苏省环境监测中心，2.四川中测标物科技有限公司，3.中国测试技术研究院化学研究所，4.江苏省无锡环境监测中心，5.江苏省苏州环境监测中心，6.江苏康达检测技术股份有限公司。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21），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。各实验室均具备本标准测定的仪器设备，仪器设备包含应用较为广泛的各种厂家生产的仪器品牌，实验室配备的仪器设备情况见表22。

表 21 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
江苏省环境监测中心	李 媛	女	40	高级工程师	环境监测	19
	李 晨	女	29	工程师	环境科学	3
四川中测标物科技有限公司	杨嘉伟	男	40	副研究员	环境科学	3
	袁娇阳	女	32	工程师	化学工程	3
	曹文广	男	39	工程师	热能与动力工程	15
中国测试技术研究院化学研究所	李志昂	男	32	助理研究员	分析化学	7
	王成然	男	27	工程师	草学	3
江苏省无锡环境监测中心	苏晓燕	女	48	高级工程师	环境工程	27
	任 敏	女	39	工程师	应用化学	5
江苏省苏州环境监测中心	孙欣阳	男	46	高级工程师	生物化学	24
	周 慧	女	45	高级工程师	环境工程	24
	徐振秋	男	38	高级工程师	化学工程	12
江苏康达检测技术股份有限公司	高 晨	女	32	研发中心主任/ 工程师	环境工程	8
	陈海秀	女	32	工程师	食品科学与工程	5

表 22 参与方法验证的实验室使用仪器情况

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	江苏省环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	TRACE 1310/ISQ 7000	ISQ71906027	良好
		大气预浓缩仪	ENTECH 7200	SN:1658	良好
		稀释仪	ENTECH 4700	SN:0328	良好
		苏玛罐清洗仪	ENTECH 3100	SN:0312	良好
		动态稀释仪	DgD3Si	10782923	良好
2	四川中测标物科技有限公司	气相色谱-质谱联用仪	Agilent 8890-5899B	CN2111A019	良好
		稀释仪	Trace Gas Dilution-SP	2021101011	良好
		大气预浓缩仪	GCC 600H	2545-1458-5234	良好
3	中国测试技	气相色谱-质谱联用仪	Agilent 7890-5977A	CN14243101	良好

编号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
	术研究院化学研究所	大气预浓缩仪	ENTECH7200	1166	良好
		稀释仪	VOCs	2019010000700007	良好
		苏玛罐清洗仪	—	73781745	良好
4	江苏省无锡环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	TRACE GC ULTRA/DSQ	20052957/200893	良好
		气相色谱-质谱联用仪	7890B/5977C	CN17103024/US1718 R001	良好
		大气预浓缩仪	ENCETH 7200	SN:1449	良好
		稀释仪	ENCETH 4600A	Serial:1113	良好
		苏玛罐清洗仪	VC6000	700720093	良好
5	江苏省苏州环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	6890N/5975C	US10718028/US7123 5622	良好
		气相色谱-质谱联用仪	7890B/5977B	CN19463026/US1944 RS20	良好
		大气预浓缩仪	ENCETH 7100A	SN:1406	良好
		稀释仪	ENCETH 4600A	Serial:000231	良好
		苏玛罐清洗仪	ENCETH 3108D	Serial:000232	良好
6	江苏康达检测技术股份有限公司	气相色谱-质谱联用仪	GCMS-QP2020NX	O21745801693SA	良好
		气相色谱-质谱联用仪	GCMS-QP2020	O21745700671	良好
		大气预浓缩仪	ENTECH 7200	SN:1362	良好
		稀释仪	ENTECH 4700	SN:0101	良好
		苏玛罐清洗仪	ENTECH 3100	Serial:0081	良好

7.1.2 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）的规定，组织 6 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。

根据开题论证要求，采用实际样品加标方式验证精密度和正确度。用于验证的实际样品类型包括环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源废气。不同样品类型的本底浓度差异较大，对实际样品实施不同浓度加标来验证方法精密度和正确度。基于编制组对实际环境空气和固定污染源废气中各目标物浓度测定结果，结合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168—2020）对有检出样品的精密度和正确度验证要求，对环境空气样品加标 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol，对无组织排放监控点空气样品加标 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol，对固定污染源废气加标 1.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol、10.0 μmol/mol。

7.1.2.1 检出限

以高纯氮配制浓度为 0.01 nmol/mol 的加标样品作为环境空气检出限测定的浓度，进样 400 ml，平行测定 7 次，计算各目标物 7 次平行测定标准偏差和方法检出限 (nmol/mol)，再按照标准状况折算各目标物的质量浓度方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

以高纯氮配制浓度为 0.10 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的加标样品作为有固定污染源组织废气检出限测定的浓度，直接进样 1.0 ml，平行测定 7 次，计算各目标物 7 次平行测定标准偏差和方法检出限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)，再按照标准状况折算各目标物的质量浓度方法检出限 (mg/m^3)。

7.1.2.2 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。

7.1.2.3 方法精密度

(1) 环境空气加标样品

以实际环境空气样品添加 0.20 nmol/mol、0.50 nmol/mol 作为环境空气精密度试验样品进行精密度验证。

用 6 L 采样罐同时采集 7 个环境空气样品，1 罐直接进行测定，即为环境空气本底浓度。向其他罐环境空气样品中添加标准使用气，制备加标浓度为 0.20 nmol/mol 和 0.50 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 次重复测定，计算 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差。

(2) 无组织排放监控点空气加标样品

以实际无组织排放监控点空气样品添加 0.50 nmol/mol、1.00 nmol/mol 作为无组织空气精密度试验样品进行精密度验证。无组织排放监控点空气为电子蚀刻企业厂区内采集的实际样品。

用 6 L 采样罐同时采集 7 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样品本底浓度。向其他罐样品中添加标准使用气，制备加标浓度为 0.50 nmol/mol 和 1.00 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 次重复测定，计算 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差。

(3) 固定污染源废气加标样品

用 10 L 气袋采集固定污染源废气样品，分成 7 个样品，一个直接进样测定，为固定污染源废气本底样品，向其他 6 个样品气袋中添加标准使用气，制备加标浓度为 1.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的固定污染源废气加标样品进行精密度验证。直接进样 1 ml，按照本标准实验条件进行 6 次重复测定，计算 6 次重复测定的平均值、相对标准偏差。

固定污染源废气为电子蚀刻企业、有机氟化工废气排放口实际样品。

7.1.2.4 方法正确度

(1) 环境空气加标样品

以实际环境空气样品添加 0.20 nmol/mol、0.50 nmol/mol 作为环境空气正确度试验样品进行正确度验证。

用 6 L 采样罐同时采集 7 个环境空气样品，1 罐直接进行测定，即为环境空气本底浓度。

向其他罐环境空气样品中添加标准使用气，制备加标浓度为 0.20 nmol/mol 和 0.50 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 次重复测定，计算 6 次重复测定的测定值和加标回收率。

(2) 无组织排放监控点空气加标样品

以实际无组织排放监控点空气样品添加 0.50 nmol/mol、1.00 nmol/mol 作为无组织空气正确度试验样品进行正确度验证。无组织排放监控点空气为电子刻蚀企业厂区内采集的实际样品。

用 6 L 采样罐同时采集 7 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样品本底浓度。向其他罐样品中添加标准使用气，制备加标浓度为 0.50 nmol/mol 和 1.00 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 次重复测定，计算 6 次重复测定的测定值和加标回收率。

(3) 固定污染源废气加标样品

用 10 L 气袋采集固定污染源废气样品，分成 7 个样品，一个直接进样测定，为固定污染源废气本底样品，向其他 6 个样品气袋中添加标准使用气，制备加标浓度为 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的固定污染源废气加标样品进行正确度验证。直接进样 1 ml，按照本标准实验条件进行 6 次重复测定，计算 6 次重复测定的测定值和加标回收率。

固定污染源废气为电子蚀刻企业、有机氟化工废气排放口实际样品。

7.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证方案、方法验证作业指导书、标准草案、标准气体、除 CO₂ 小柱、色谱柱和验证报告格式，对参加验证的技术人员进行培训，讲解操作要点，保证方法验证工作进行顺利。

7.2.1 方法验证数据的取舍

(1) 异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。编制组在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。详细结果见附件 1《方法验证报告》。

7.2.2 方法验证结论

7.2.2.1 检出限及测定下限

6 家实验室分别对加标浓度为 0.01 nmol/mol 的高纯氮气样品和加标浓度为 0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 的高纯氮气样品按照样品分析全部步骤处理和测试。检出限结果取 6 家最大值。各目标物检出限及测定下限数据汇总如下：

当环境空气和无组织排放监控点空气进样量为 400 ml 时，六氟乙烷的方法检出限为 0.007 nmol/mol，0.05 $\mu\text{g/m}^3$ (标况)，测定下限为 0.028 nmol/mol，0.20 $\mu\text{g/m}^3$ (标况)；六氟化硫的方法检出限为 0.006 nmol/mol，0.04 $\mu\text{g/m}^3$ (标况)，测定下限为 0.024 nmol/mol，0.16 $\mu\text{g/m}^3$ (标况)；三氟甲烷的方法检出限为 0.007 nmol/mol，0.03 $\mu\text{g/m}^3$ (标况)，测定下限为

0.028 nmol/mol, 0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (标况)。

当固定污染源废气进样量为 1.0 ml 时, 四氟甲烷的方法检出限为 0.05 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 0.2 mg/m^3 (标况), 测定下限为 0.20 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 0.8 mg/m^3 (标况); 六氟乙烷的方法检出限为 0.03 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 0.2 mg/m^3 (标况), 测定下限为 0.12 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 0.8 mg/m^3 (标况); 六氟化硫的方法检出限为 0.03 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 0.2 mg/m^3 (标况), 测定下限为 0.12 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 0.8 mg/m^3 (标况); 三氟甲烷的方法检出限为 0.06 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 0.2 mg/m^3 (标况), 测定下限为 0.24 $\mu\text{mol}/\text{mol}$, 0.8 mg/m^3 (标况)。

7.2.2.2 准确度

(1) 精密度

6 家实验室对 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol 的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷环境空气实际加标样品进行 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~8.4%、2.3%~8.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 7.0%~12.2%、10.5%~14.6%; 重复性限 (r) 范围分别为 0.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 再现性限 (R) 范围分别为 0.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6 家实验室对 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol 的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷无组织排放监控点空气实际加标样品进行 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~9.6%、1.1%~13.0%; 实验室间相对标准偏差分别为 8.1%~15.3%、9.1%~12.6%; 重复性限 (r) 范围分别为 0.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 再现性限 (R) 范围分别为 0.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1.13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~2.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

6 家实验室对 1.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷固定污染源废气实际加标样品进行 6 次重复测定, 实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~9.1%、1.6%~9.9%、1.4%~6.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 14.0%~15.8%、4.9%~28.1%、5.0%~7.0%; 重复性限 (r) 范围分别为 0.5 mg/m^3 ~0.9 mg/m^3 、2.0 mg/m^3 ~6.4 mg/m^3 、3.8 mg/m^3 ~7.7 mg/m^3 ; 再现性限 (R) 范围分别为 1.3 mg/m^3 ~3.6 mg/m^3 、2.7 mg/m^3 ~28.2 mg/m^3 、6.6 mg/m^3 ~13.8 mg/m^3 。

(2) 正确度

6 家实验室对加标量为 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol 的环境空气实际样品进行 6 次重复测定, 加标回收率范围分别为 60.6%~91.7%和 67.7%~102%; 加标回收率最终值分别为 67.2% \pm 11.8%~79.7% \pm 18.4%和 83.5% \pm 26.8%~89.6% \pm 20.4%。

6 家实验室对加标量为 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气实际样品进行 6 次重复测定, 加标回收率范围分别为 62.1%~114%和 65.2%~104%; 加标回收率最终值分别为 85.0% \pm 13.8%~100% \pm 20.8%和 81.4% \pm 25.2%~92.7% \pm 16.8%。

6 家实验室对加标量为 1.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的固定污染源废气实际样品进行 6 次重复测定, 加标回收率范围分别为 72.2%~118%、71.8%~115%和 86.7%~109%; 加标回收率最终值分别为 94.8% \pm 20.4%~99.9% \pm 34.8%、86.0% \pm 19.0%~93.4% \pm 25.0%和 95.3% \pm 7.4%~98.0% \pm 12.8%。

8 与开题报告的差异说明

(1) 开题论证专家意见对于方法验证的建议“方法准确度用有证标准物质，实际样品的精密度选用典型污染源废气”，在实际工作中发现目前无有证标准气体样品，用定制的标准气体验证不能真实反映实际样品测量的正确度情况，而实际样品中不会同时含有所有目标化合物，采取实际样品加标的方式进行精密度和正确度的验证更能反映测定准确度的真实情况，这种验证技术路线在专家技术研讨会上得到认可，后续验证工作按此执行。分别对环境空气、无组织排放监控点空气、固定污染源废气选择了实际样品添加不同浓度标准物质的方式进行验证，统计汇总验证数据。

(2) 开题论证专家意见“进一步研究环境空气中的富集和分离方法”，通过各种类型预浓缩设备试验，均不能有效进行四氟甲烷的检测，因此在环境空气和无组织排放监控点空气样品检测中目标化合物不包含四氟甲烷。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2023年5月26日，生态环境部生态环境监测司组织召开征求意见稿技术审查会（视频会），专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下审查意见：

- 一、标准主标单位提供的材料齐全、内容较完整；
- 二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

专家组通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

1. 标准名称修改为“环境空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定 气相色谱-质谱法”；
2. 编制说明中进一步补充完善环境本底浓度、污染源及相关监测方法的调研情况，补充除二氧化碳小柱的吸附效果说明；
3. 标准文本中完善试剂和材料、质量控制和质量保证等相关内容的表述；删除附录 B，将相关内容移至正文；
4. 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。

会后，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，进一步完善了标准征求意见稿和编制说明。

10 标准实施建议

本标准可为我国以后出台相关生态环境标准提供技术支撑，建议根据环境空气质量管理和污染源排放管理需求采用本标准开展监测。

11 参考文献

- [1] https://edgar.jrc.ec.europa.eu/dataset_ghg60#p1.
- [2] D.E. Oram, C.E. Reeves, S.A. Penkett. Measurements of HCFC-142b and HCFC-141b in the Cape Grim air archive: 1978-1993[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1995, 22(20): 2741 - 2744.
- [3] D.E. Oram, C.E. Reeves, W .T. Sturges, et al. Recent tropospheric growth rate and distribution of HFC-134a (CF₃CH₂F) [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1996, 12(10): 1949 - 1952.
- [4] D.E. Oram, W .T. Sturges, S.A. Penkett. Growth of fluoroform (CHF₃, HFC-23) in the background atmosphere[J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1998, 25(1): 35 - 38.
- [5] Y. Yokouchi, S. Taguchi, T. Saito, et al. High frequency measurements of HFCs at a remote site in east Asia and their implications for Chinese emissions[J]. *Geophys. Res. Lett.*, VOL. 33, L21814, doi: 10.1029/2006GL026403, 2006.
- [6] Worton, D. R., Sturges, W. T., Gohar, L. K., et al. Atmospheric trends and radiative forcings of CF₄ and C₂F₆ inferred from firm air[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, (7): 2184 - 2189.
- [7] 周圆. 温室气体 CFCs、HFCs、SF₆ 和 CF₄ 的分析方法与应用研究[D]. 昆明理工大学, 2010.
- [8] Benjamin R. Miller, Ray F. Weiss, Peter K. Salameh, et al. Medusa: A Sample preconcentration and GC/MS detector system for in situ measurements of atmospheric trace halocarbons, hydrocarbons, and sulfur compounds[J]. *Anal. Chem.*, 2008, 80: 1536 - 1545.
- [9] Mühle, J., Ganesan, A. L., Miller, B. R., et al. Perfluorocarbons in the global atmosphere: tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane[J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, (11): 5145 - 5164.
- [10] Jooil Kim, Shanlan Li, Kyung - Ryul Kim, et al. Regional atmospheric emissions determined from measurements at Jeju Island, Korea: Halogenated compounds from China[J]. *Geophys. Res. Lett.*, VOL. 37, L12801, doi:10.1029/2010GL043263, 2010.
- [11] Shanlan Li, Jooil Kim, and Kyung-Ryul Kim. Emissions of halogenated compounds in East Asia determined from measurements at Jeju Island, Korea[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45: 5668 - 5675.
- [12] 姚波, 周凌晞, 李培昌, 等. 气相色谱-质谱联用法在线观测大气中的氢氟碳化物和全氟化碳[J]. *环境化学*, 2012, 31(9): 1405-1411.
- [13] Gen Zhang, Bo Yao, Martin K. Vollmer, et al. Ambient mixing ratios of atmospheric halogenated compounds at five background stations in China[J]. *Atmos. Environ.*, 2017, 160: 55 - 69.
- [14] Chang-Feng Ou Yang, Seak-Hong Kama, Chia-Hung Liu, et al. Assessment of removal efficiency of perfluorocompounds (PFCs) in a semiconductor fabrication plant by gas chromatography[J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 1273 - 1277.
- [15] An, X. Q., Zhou, L. X., Yao, B. et al. Analysis on source features of halogenated gases at Shangdianzi regional atmospheric background station[J]. *Atmos. Environ.*, 2012, 57: 91 - 100.
- [16] Harrison, J. J., C. D. Boone, A. T. Brown, et al. First remote sensing observations of trifluoromethane (HFC-23) in the upper troposphere and lower stratosphere[J]. *J. Geophys.*

Res., 117, D05308, doi:10.1029/2011JD016423.

- [17] M. Terekhov, S. Neutzler, M. Aluas, et al. NMR measurements of gaseous sulfur hexafluoride (SF_6) to probe the cross-linking of EPDM rubber[J]. *Magn. Reson. Chem.* 2005, 43: 926 - 936.
- [18] Busenberg, E., L. N. Plummer. A rapid method for the measurement of sulfur hexafluoride (SF_6), trifluoromethyl sulfur pentafluoride (SF_5CF_3), and Halon 1211 (CF_2ClBr) in hydrologic tracer studies[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 11, Q11001, doi:10.1029/2010GC003312.
- [19] Imogen A. Riddell, Maarten M. J. Smulders, Jack K. Clegg, et al. Nitschke. Encapsulation, storage and controlled release of sulfur hexafluoride from a metal-organic capsule[J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47: 457 - 459.
- [20] Jeremy J. Harrison. Infrared absorption cross sections for trifluoromethane[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2013, 130: 359 - 364.
- [21] D.J. Branken, J.P. le Roux, H.M. Krieg, et al. A dual-channel gas chromatography method for the quantitation of low and high concentrations of NF_3 and CF_4 to study membrane separation of the two compounds[J]. *J. Chromatogr. A*, 2013, 1307: 180 - 190.
- [22] A. Kramer, Th.A. Paul. High-precision density sensor for concentration monitoring of binary gas mixtures[J]. *Sensors and Actuators A*, 2013, 202: 52 - 56.
- [23] Peter Geiser, Viacheslav Avetisov, Luis Espinoza-Nava, et al. Continuous emission monitoring of tetrafluoromethane using quantum cascade lasers[J]. *Photonics*, 2016, 3, 16; doi:10.3390/photonics3020016.
- [24] M. Brüne, J. Spiegel, K. Potje-Kamloth, et al. Tracer gas experiments in subways using an integrated measuring and analysis system for sulfur hexafluoride[J]. *J. Sens. Sens. Syst.*, 2016, 5: 33 - 38.
- [25] 路家兵, 谢欣. 建立纯氩气中六氟乙烷含量的分析方法[J]. *深冷技术*, 2004, (5): 14 - 15.
- [26] 韦桂欢, 张洪彬, 原霞. 色谱-质谱联用法测定三氟化氮中痕量六氟化硫[J]. *质谱学报*, 2003, (02): 359 - 362.
- [27] 宋新魁, 关世忠. 气相色谱法测定空气中的六氟化硫[J]. *中国卫生检验杂志*, 2001, 11(3): 331 - 332.
- [28] 叶伟红, 景立新, 万婷婷, 等. 气质联用法测固定污染源中三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫[J]. *中国环境监测*, 2015, 31(2): 118 - 120.
- [29] 王美飞, 杨丽莉, 胡恩宇, 等. 直接进样-气相色谱质谱法同时测定固定污染源排气中的含氟温室气体[J]. *环境监控与预警*, 2017, 9(4): 17 - 21.
- [30] R.G Prinn, R.F. Weiss, P.J. Fraser, et al. A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105(D14): 17751 - 17792.
- [31] 姚波, 李培昌, 周凌晞, 等. 大气氢氟碳化物采样分析和质量控制方法研究[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(9): 1597 - 1601.

附件一

方法验证报告

方法名称：空气和废气 三氟甲烷、四氟甲烷、六氟乙烷和六氟化硫的测定 气相色谱-质谱法

项目承担单位：江苏省南京环境监测中心

验证单位：江苏省环境监测中心，四川中测标物科技有限公司，
中国测试技术研究院化学研究所，江苏省无锡环境监测中心，
江苏省苏州环境监测中心，江苏康达检测技术股份有限公司

项目负责人及职称：杨丽莉（研究员级高级工程师）

通讯地址及电话：南京市建邺区中和路 100 号 电话：18951651506

报告编写人及职称：王美飞（高级工程师）

报告日期：2021 年 12 月 20 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6家有资质的实验室开展方法验证,参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见表1-1、表1-2,其中实验室编号1为江苏省环境监测中心、编号2为四川中测标物科技有限公司、编号3为中国测试技术研究院化学研究所、编号4为江苏省无锡环境监测中心、编号5为江苏省苏州环境监测中心、编号6为江苏康达检测技术股份有限公司。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年限
江苏省环境监测中心	李媛	女	40	高级工程师	环境监测	19
	李晨	女	29	工程师	环境科学	3
四川中测标物科技有限公司	杨嘉伟	男	40	副研究员	环境科学	3
	袁娇阳	女	32	工程师	化学工程	3
	曹文广	男	39	工程师	热能与动力工程	15
中国测试技术研究院化学研究所	李志昂	男	32	助理研究员	分析化学	7
	王成然	男	27	工程师	草学	3
江苏省无锡环境监测中心	苏晓燕	女	48	高级工程师	环境工程	27
	任敏	女	39	工程师	应用化学	5
江苏省苏州环境监测中心	孙欣阳	男	46	高级工程师	生物化学	24
	周慧	女	45	高级工程师	环境工程	24
	徐振秋	男	38	高级工程师	化学工程	12
江苏康达检测技术股份有限公司	高晨	女	32	研发中心主任/ 工程师	环境工程	8
	陈海秀	女	32	工程师	食品科学与工程	5

表 1-2 使用仪器情况登记表

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	江苏省环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	TRACE 1310/ISQ 7000	ISQ71906027	良好
		大气预浓缩仪	ENTECH 7200	SN:1658	良好
		稀释仪	ENTECH 4700	SN:0328	良好
		稀释仪	DgD3Si	10782923	良好
		苏玛罐清洗仪	ENTECH 3100	SN:0312	良好
2	四川中测标物科技有限公司	气相色谱-质谱联用仪	Agilent 8890-5899B	CN2111A019	良好
		稀释仪	Trace Gas Dilution-SP	2021101011	良好
		浓缩仪	GCC 600H	2545-1458-5234	良好

编号	验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
3	中国测试技术研究院化学研究所	气相色谱-质谱联用仪	Agilent 7890-5977A	CN14243101	良好
		大气预浓缩仪	ENTECH7200	1166	良好
		稀释仪	VOCs	2019010000700007	良好
		苏玛罐清洗仪	—	73781745	良好
4	江苏省无锡环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	TRACE GC ULTRA/DSQ	20052957/200893	良好
		气相色谱-质谱联用仪	7890B/5977C	CN17103024/US1718 R001	良好
		大气预浓缩仪	ENCETH 7200	SN:1449	良好
		稀释仪	ENCETH 4600A	Serial:1113	良好
		苏玛罐清洗仪	VC6000	700720093	良好
5	江苏省苏州环境监测中心	气相色谱-质谱联用仪	6890N/5975C	US10718028/US7123 5622	良好
		气相色谱-质谱联用仪	7890B/5977B	CN19463026/US1944 RS20	良好
		大气预浓缩仪	ENCETH 7100A	SN:1406	良好
		稀释仪	ENCETH 4600A	Serial:000231	良好
		苏玛罐清洗仪	ENCETH 3108D	Serial:000232	良好
6	江苏康达检测技术股份有限公司	气相色谱-质谱联用仪	GCMS-QP2020NX	O21745801693SA	良好
		气相色谱-质谱联用仪	GCMS-QP2020	O21745700671	良好
		大气预浓缩仪	ENTECH 7200	SN:1362	良好
		稀释仪	ENTECH 4700	SN:0101	良好
		苏玛罐清洗仪	ENTECH 3100	Serial:0081	良好

1.2 方法标准曲线

6家实验室按照方法验证方案绘制目标化合物的标准曲线，6家实验室预浓缩进样方式三种目标化合物的标准曲线相关系数均 ≥ 0.995 ；直接进样方式标准曲线相关系数均 ≥ 0.999 。各家实验室标准系列响应数据、标准曲线方程及相关系数数据见表1-3~表1-14。

表1-3 标准曲线数据表（预浓缩进样）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

序号	化合物	浓度点 (nmol/mol)					回归方程	r 值
		0.10	0.20	0.50	1.00	2.00		
1	六氟乙烷	26924	46067	101371	198967	397590	$y = 195207x + 5826$	0.9998
2	六氟化硫	42551	71776	163242	316963	653132	$y = 321407x + 5264$	0.9996
3	三氟甲烷	6245	11891	28681	57719	123135	$y = 61485x + 1195$	0.9993

表 1-4 标准曲线数据表（直接进样）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

序号	化合物	浓度点 (μmol/mol)					回归方程	r 值
		0.50	1.00	5.00	10.0	25.0		
1	四氟甲烷	81327	158803	791153	1598510	3852478	$y = 154005x + 18209$	0.9998
2	六氟乙烷	168255	328128	1685246	3382717	8368539	$y = 334897x + 6930$	0.9999
3	六氟化硫	179253	357045	1831993	3715885	9077386	$y = 363469x + 15520$	0.9999
4	三氟甲烷	43117	81807	423712	848530	2103173	$y = 84154x + 1592$	0.9999

表 1-5 标准曲线数据表（预浓缩进样）

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

序号	化合物	浓度点 (nmol/mol)					回归方程	r 值
		0.50	1.25	2.50	5.00	10.0		
1	六氟乙烷	53347	128293	250916	626641	1210867	$y = 124113x - 23822$	0.9990
2	六氟化硫	59701	149765	282013	605662	1216530	$y = 122274x - 8022$	0.9999
3	三氟甲烷	12557	32264	64040	136469	257896	$y = 5964x + 683$	0.9996

表 1-6 标准曲线数据表（直接进样）

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

序号	化合物	浓度点 (μmol/mol)					回归方程	r 值
		0.50	1.00	5.00	10.0	25.0		
1	四氟甲烷	214758	443018	2313807	4499338	12300470	$y = 492925x - 137002$	0.9995
2	六氟乙烷	387349	853515	4402372	8673491	23680468	$y = 949924x - 284927$	0.9996
3	六氟化硫	538848	1195994	6175684	11677351	31384279	$y = 1255298x - 224546$	0.9999
4	三氟甲烷	91413	202971	1005539	1988974	5567339	$y = 223311x - 82233$	0.9992

表 1-7 标准曲线数据表（预浓缩进样）

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

序号	化合物	浓度点 (nmol/mol)					回归方程	r 值
		0.50	1.25	2.50	5.00	10.0		
1	六氟乙烷	583941	704102	1018800	1959533	3247835	$y = 289489x + 388308$	0.9962
2	六氟化硫	719808	768807	1051935	1891945	3144103	$y = 266015x + 491161$	0.9966
3	三氟甲烷	100805	108750	169713	301897	475525	$y = 41087x + 73152$	0.9954

表 1-8 标准曲线数据表（直接进样）

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

序号	化合物	浓度点 (μmol/mol)					回归方程	r 值
		0.50	1.00	5.00	10.0	25.0		
1	四氟甲烷	220763	455572	2277113	4649098	12164887	$y = 487942x - 96436$	0.9998
2	六氟乙烷	396978	837351	4358260	8872846	23321798	$y = 936496x - 215469$	0.9998
3	六氟化硫	549556	1178864	6159943	12470140	29822533	$y = 1194728x + 119962$	0.9999
4	三氟甲烷	88954	189609	1007266	2042964	5578937	$y = 224285x - 80023$	0.9994

表 1-9 标准曲线数据表（预浓缩进样）

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

序号	化合物	浓度点 (nmol/mol)					回归方程	r 值
		0.50	1.25	2.50	5.00	10.0		
1	六氟乙烷	338438	767652	1577687	3010009	5970206	$y = 592345x + 52270$	0.9999
2	六氟化硫	282045	653443	1377847	2711664	5440965	$y = 544130x - 1707$	0.9999
3	三氟甲烷	55408	121605	258548	471721	930369	$y = 91831x + 13982$	0.9997

表 1-10 标准曲线数据表（直接进样）

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

序号	化合物	浓度点 (μmol/mol)					回归方程	r 值
		0.25	0.50	1.00	5.00	25.0		
1	四氟甲	30930	55603	105020	2479148	11845362	$y = 481417x -$	0.9994

序号	化合物	浓度点 (μmol/mol)					回归方程	r 值
		0.25	0.50	1.00	5.00	25.0		
	烷						153787	
2	六氟乙烷	50668	94358	194844	4750234	22817858	$y = 927811x - 310010$	0.9994
3	六氟化硫	60741	123449	260121	6398462	29848006	$y = 1213127x - 365198$	0.9993
4	三氟甲烷	14277	23918	46359	1110690	5449708	$y = 221620x - 78298$	0.9995

表 1-11 标准曲线数据表 (预浓缩进样)

验证单位: 江苏省苏州环境监测中心

测试日期: 2021.10.8-18

序号	化合物	浓度点 (nmol/mol)					回归方程	r 值
		0.025	0.05	0.125	0.25	0.50		
1	六氟乙烷	492	865	1808	4126	8090	$y = 16157x + 6.326$	0.9991
2	六氟化硫	498	887	1875	4356	8635	$y = 17314x - 39.616$	0.9990
3	三氟甲烷	144	224	599	1069	1834	$y = 3572.4x + 95.365$	0.9958

注: 数据采集模式为选择离子扫描。

表 1-12 标准曲线数据表 (直接进样)

验证单位: 江苏省苏州环境监测中心

测试日期: 2021.10.8-18

序号	化合物	浓度点 (μmol/mol)					回归方程	r 值
		0.25	0.50	1.00	5.00	25.0		
1	四氟甲烷	31342	59564	101578	2336876	12349803	$y = 502748x - 216620$	0.9997
2	六氟乙烷	51234	102333	235453	4351007	23608219	$y = 961193x - 433928$	0.9998
3	六氟化硫	61474	132047	271575	6241150	28215342	$y = 1145630x - 290438$	0.9991
4	三氟甲烷	156505	274433	432364	1047447	5190373	$y = 201274x + 142131$	0.9994

表 1-13 标准曲线数据表 (预浓缩进样)

验证单位: 江苏康达检测技术有限公司

测试日期: 2021.10.10-20

序号	化合物	浓度点 (nmol/mol)					回归方程	r 值
		0.10	0.20	0.50	1.00	2.00		
1	六氟乙烷	27621	45683	110842	185327	386931	$y = 187248x + 8973$	0.998
2	六氟化硫	43971	70934	159841	309345	649873	$y = 319147x + 4241$	0.9992
3	三氟甲烷	7023	12345	29023	59872	123721	$y = 61646x - 454$	0.9996

表 1-14 标准曲线数据表 (直接进样)

验证单位: 江苏康达检测技术有限公司

测试日期: 2021.10.10-20

序号	化合物	浓度点 ($\mu\text{mol/mol}$)					回归方程	r 值
		0.50	1.00	5.00	10.0	25.0		
1	四氟甲烷	221484	479337	2213107	4754085	12469156	$y = 500951x - 130459$	0.9996
2	六氟乙烷	388852	836196	4358961	8847203	23591173	$y = 947618x - 260752$	0.9997
3	六氟化硫	543456	1126075	6742734	12819292	29568219	$y = 1182084x + 348659$	0.9990
4	三氟甲烷	84035	179341	1237646	2335005	5836008	$y = 234469x - 11685$	0.9998

1.3 方法检出限、测定下限测试数据

6 家实验室分别配制浓度为 0.01 nmol/mol、0.10 $\mu\text{mol/mol}$ 的以高纯氮为平衡气的样品, 分别按照预浓缩法和直接进样法测定 7 次, 计算方法检出限, 测定下限为 4 倍检出限。6 家验证结果均满足 HJ 168 至少有 50% 的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内, 同时, 至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内相关要求。

6 家实验室检出限、测定下限数据表见表 1-15~表 1-26。

表 1-15 方法检出限、测定下限测试数据表 (环境空气、无组织排放监控点空气)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2021.7.10-30

平行样品编号		六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 (nmol/mol)	1	0.0094	0.0090	0.0107
	2	0.0106	0.0106	0.0094
	3	0.0100	0.0103	0.0098
	4	0.0114	0.0102	0.0113
	5	0.0101	0.0095	0.0112
	6	0.0104	0.0097	0.0099
	7	0.0138	0.0100	0.0109
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.0108	0.0099	0.0105
标准偏差 S (nmol/mol)		0.001452	0.000542	0.000750

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
t 值	3.143	3.143	3.143
检出限 (nmol/mol)	0.005	0.002	0.002
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.03	0.01	0.01
测定下限 (nmol/mol)	0.02	0.008	0.008
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.12	0.04	0.04

表 1-16 方法检出限、测定下限测试数据表 (固定污染源废气)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2021.7.10-30

化合物		四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	0.117	0.056	0.058	0.101
	2	0.101	0.045	0.053	0.105
	3	0.109	0.051	0.058	0.100
	4	0.116	0.047	0.043	0.102
	5	0.122	0.052	0.056	0.115
	6	0.105	0.046	0.056	0.112
	7	0.120	0.056	0.059	0.127
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.113	0.051	0.055	0.109
标准偏差 S ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.008	0.0045	0.0054	0.0098
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.03	0.02	0.02	0.04
检出限 (mg/m^3) (标况)		0.12	0.12	0.13	0.13
测定下限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.12	0.08	0.08	0.16
测定下限 (mg/m^3) (标况)		0.48	0.48	0.52	0.52

表 1-17 方法检出限、测定下限测试数据表 (环境空气、无组织排放监控点空气)

验证单位: 四川中测标物科技有限公司

测试日期: 2021.9.6-20

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	
测定结果 (nmol/mol)	1	0.0123	0.0117	0.0121
	2	0.0114	0.0109	0.0101
	3	0.0101	0.0105	0.0104
	4	0.0100	0.0105	0.0100
	5	0.0098	0.0104	0.0112
	6	0.0112	0.0109	0.0125
	7	0.0096	0.0103	0.0098
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.0106	0.0107	0.0109
标准偏差 S (nmol/mol)		0.000989	0.000487	0.001089
t 值		3.143	3.143	3.143

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
检出限 (nmol/mol)	0.003	0.002	0.003
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.02	0.01	0.01
测定下限 (nmol/mol)	0.012	0.008	0.012
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.08	0.04	0.04

表 1-18 方法检出限、测定下限测试数据表 (固定污染源废气)

验证单位: 四川中测标物科技有限公司

测试日期: 2021.9.6-20

化合物		四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	0.093	0.102	0.106	0.270
	2	0.098	0.099	0.105	0.294
	3	0.100	0.102	0.101	0.251
	4	0.096	0.098	0.105	0.279
	5	0.087	0.123	0.096	0.217
	6	0.097	0.096	0.094	0.247
	7	0.081	0.100	0.107	0.272
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.093	0.103	0.102	0.262
标准偏差 S ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.0068	0.0092	0.0051	0.0251
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.03	0.02	0.02	0.04
检出限 (mg/m^3) (标况)		0.12	0.12	0.13	0.13
测定下限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.12	0.12	0.08	0.32
测定下限 (mg/m^3) (标况)		0.48	0.48	0.52	0.52

表 1-19 方法检出限、测定下限测试数据表 (环境空气、无组织排放监控点空气)

验证单位: 中国测试技术研究院化学研究所

测试日期: 2021.9.10-29

平行样品编号		六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 (nmol/mol)	1	0.0094	0.0097	0.0093
	2	0.0096	0.0094	0.0091
	3	0.0092	0.0096	0.0093
	4	0.0097	0.0091	0.0080
	5	0.0095	0.0086	0.0066
	6	0.0103	0.0094	0.0115
	7	0.0081	0.0092	0.0102
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.0094	0.0093	0.0091
标准偏差 S (nmol/mol)		0.000651	0.000372	0.001558
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (nmol/mol)		0.002	0.001	0.005

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.01	0.01	0.02
测定下限 (nmol/mol)	0.008	0.004	0.020
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.04	0.04	0.08

表 1-20 方法检出限、测定下限测试数据表 (固定污染源废气)

验证单位: 中国测试技术研究院化学研究所

测试日期: 2021.9.10-29

化合物		四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	0.106	0.109	0.100	0.250
	2	0.100	0.091	0.102	0.256
	3	0.096	0.102	0.106	0.279
	4	0.106	0.107	0.106	0.253
	5	0.091	0.098	0.093	0.236
	6	0.095	0.093	0.097	0.249
	7	0.091	0.101	0.095	0.218
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.098	0.100	0.100	0.249
标准偏差 S ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.0064	0.0067	0.0049	0.0187
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.02	0.03	0.02	0.06
检出限 (mg/m^3) (标况)		0.08	0.18	0.13	0.19
测定下限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.08	0.12	0.08	0.24
测定下限 (mg/m^3) (标况)		0.32	0.72	0.52	0.76

表 1-21 方法检出限、测定下限测试数据表 (环境空气、无组织排放监控点空气)

验证单位: 江苏省无锡环境监测中心

测试日期: 2021.9.10-30

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	
测定结果 (nmol/mol)	1	0.0121	0.0085	0.0087
	2	0.0114	0.0093	0.0126
	3	0.0133	0.0082	0.0123
	4	0.0123	0.0081	0.0089
	5	0.0124	0.0075	0.0090
	6	0.0124	0.0071	0.0096
	7	0.0108	0.0064	0.0073
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.0121	0.0079	0.0098
标准偏差 S (nmol/mol)		0.000880	0.000993	0.002104
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (nmol/mol)		0.003	0.004	0.007
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)		0.02	0.03	0.02

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定下限 (nmol/mol)	0.012	0.016	0.028
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.08	0.12	0.08

表 1-22 方法检出限、测定下限测试数据表 (固定污染源废气)

验证单位: 江苏省无锡环境监测中心

测试日期: 2021.9.10-30

化合物		四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	0.131	0.045	0.047	0.094
	2	0.107	0.048	0.049	0.093
	3	0.102	0.053	0.049	0.101
	4	0.124	0.044	0.051	0.090
	5	0.114	0.058	0.045	0.104
	6	0.103	0.045	0.039	0.111
	7	0.088	0.046	0.047	0.083
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.110	0.049	0.047	0.097
标准偏差 S ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.0145	0.0051	0.0038	0.0101
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.05	0.02	0.02	0.04
检出限 (mg/m^3) (标况)		0.20	0.12	0.13	0.13
测定下限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.20	0.08	0.08	0.16
测定下限 (mg/m^3) (标况)		0.80	0.48	0.52	0.52

表 1-23 方法检出限、测定下限测试数据表 (环境空气、无组织排放监控点空气)

验证单位: 江苏省苏州环境监测中心

测试日期: 2021.10.8-18

平行样品编号		六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 (nmol/mol)	1	0.0299	0.0277	0.0279
	2	0.0269	0.0261	0.0286
	3	0.0247	0.0256	0.0244
	4	0.0259	0.0269	0.0253
	5	0.0240	0.0239	0.0239
	6	0.0256	0.0253	0.0251
	7	0.0242	0.0242	0.0229
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.0259	0.0257	0.0254
标准偏差 S (nmol/mol)		0.002055	0.001398	0.002079
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (nmol/mol)		0.007	0.005	0.007

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.05	0.04	0.03
测定下限 (nmol/mol)	0.028	0.020	0.028
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.20	0.16	0.12

表 1-24 方法检出限、测定下限测试数据表 (固定污染源废气)

验证单位: 江苏省苏州环境监测中心

测试日期: 2021.10.8-18

化合物		四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	0.085	0.046	0.043	0.086
	2	0.080	0.047	0.042	0.088
	3	0.071	0.051	0.046	0.080
	4	0.084	0.044	0.049	0.087
	5	0.083	0.046	0.046	0.083
	6	0.083	0.047	0.042	0.082
	7	0.075	0.045	0.041	0.076
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.080	0.046	0.044	0.083
标准偏差 S ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.005	0.002	0.003	0.004
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.02	0.01	0.01	0.02
检出限 (mg/m^3) (标况)		0.08	0.06	0.07	0.06
测定下限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.08	0.04	0.04	0.08
测定下限 (mg/m^3) (标况)		0.32	0.24	0.028	0.24

表 1-25 方法检出限、测定下限测试数据表 (环境空气、无组织排放监控点空气)

验证单位: 江苏康达检测技术有限公司

测试日期: 2021.10.10-20

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	
测定结果 (nmol/mol)	1	0.0159	0.0146	0.0121
	2	0.0182	0.0145	0.0147
	3	0.0140	0.0163	0.0184
	4	0.0171	0.0116	0.0137
	5	0.0152	0.0152	0.0154
	6	0.0158	0.0162	0.0150
	7	0.0142	0.0119	0.0119
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.0158	0.0143	0.0145
标准偏差 S (nmol/mol)		0.001395	0.001756	0.002051
t 值		3.143	3.143	3.143
检出限 (nmol/mol)		0.005	0.006	0.007
检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)		0.03	0.04	0.02

平行样品编号	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定下限 (nmol/mol)	0.020	0.024	0.028
测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (标况)	0.12	0.16	0.08

表 1-26 方法检出限、测定下限测试数据表 (固定污染源废气)

验证单位: 江苏康达检测技术有限公司

测试日期: 2021.10.10-20

化合物		四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	0.089	0.100	0.107	0.101
	2	0.107	0.106	0.107	0.088
	3	0.099	0.109	0.094	0.096
	4	0.094	0.108	0.095	0.105
	5	0.096	0.105	0.107	0.105
	6	0.093	0.099	0.101	0.100
	7	0.111	0.120	0.111	0.110
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.099	0.110	0.103	0.101
标准偏差 S ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.008	0.007	0.007	0.007
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.03	0.03	0.03	0.03
检出限 (mg/m^3) (标况)		0.12	0.18	0.20	0.09
测定下限 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		0.12	0.12	0.12	0.12
测定下限 (mg/m^3) (标况)		0.48	0.72	0.80	0.36

1.4 方法精密度测试数据

环境空气统一样品加标浓度为 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol, 无组织排放监控点空气统一样品加标浓度为 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol, 固定污染源废气统一样品加标浓度为 1.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。每种类型样品平行测定 6 次, 分别计算各类型样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

6 家实验室环境空气、无组织排放监控点空气、固定污染源废气加标精密度验证数据见表 1-27~表 1-44。

表 1-27 精密度测试数据 (环境空气)

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2021.7.10-30

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50	
测定结果 (nmol/mol)	1	0.174	0.488	0.184	0.482	0.222	0.521
	2	0.174	0.469	0.182	0.475	0.214	0.498
	3	0.182	0.459	0.189	0.472	0.220	0.486
	4	0.179	0.461	0.185	0.469	0.214	0.488
	5	0.179	0.455	0.188	0.457	0.215	0.478

	6	0.189	0.452	0.193	0.449	0.223	0.473
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.179	0.464	0.187	0.467	0.218	0.491
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0055	0.0129	0.0039	0.0121	0.0042	0.0169
相对标准偏差 RSD (%)		3.1	2.8	2.1	2.6	2.0	3.5

表 1-28 精密度测试数据（无组织排放监控点空气）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
测定结果 (nmol/mol)	1	0.473	0.909	0.601	1.044	0.499	0.934
	2	0.466	0.920	0.611	1.051	0.491	0.937
	3	0.458	0.952	0.585	1.070	0.493	0.971
	4	0.464	0.946	0.596	1.072	0.495	0.968
	5	0.463	0.930	0.587	1.061	0.485	0.948
	6	0.452	0.935	0.580	1.067	0.491	0.951
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.463	0.932	0.593	1.061	0.490.492	0.952
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0070	0.0158	0.0114	0.0110	0.0046	0.0154
相对标准偏差 RSD (%)		1.6	1.7	2.0	1.1	1.0	1.7

表 1-29 精密度测试数据（固定污染源废气）

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

平行号		四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
		1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	0.984	4.51	10.4	1.01	4.67	10.8	1.30	6.20	11.8	1.06	4.70	10.9
	2	1.13	4.61	9.43	1.15	4.75	9.96	1.44	6.29	10.9	1.20	4.90	10.0
	3	1.08	4.54	10.1	1.08	4.71	10.7	1.40	6.22	11.5	1.12	4.79	11.0
	4	1.09	4.46	9.78	1.10	4.60	10.4	1.45	5.94	11.1	1.15	4.66	10.6
	5	1.07	4.43	10.6	1.09	4.61	11.2	1.42	6.00	11.8	1.13	4.69	11.4
	6	1.05	4.25	10.5	1.08	4.44	11.1	1.35	5.88	11.6	1.15	4.46	11.5
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		1.07	4.47	10.1	1.09	4.63	10.7	1.39	6.09	11.4	1.13	4.70	10.9
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.048	0.124	0.456	0.046	0.110	0.471	0.058	0.169	0.383	0.043	0.146	0.558
相对标准偏差		4.5	2.8	4.5	4.2	2.4	4.4	7.0	4.1	4.0	3.8	3.1	5.1

平行号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0
RSD (%)												

表 1-30 精密度测试数据（环境空气）

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50	
测定结果 (nmol/mol)	1	0.147	0.333	0.170	0.361	0.192	0.346
	2	0.147	0.342	0.168	0.404	0.192	0.392
	3	0.142	0.338	0.169	0.410	0.192	0.400
	4	0.143	0.370	0.157	0.429	0.173	0.410
	5	0.143	0.353	0.156	0.424	0.179	0.414
	6	0.142	0.364	0.157	0.425	0.177	0.398
平均值 \bar{x} (nmol/mol)	0.144	0.350	0.163	0.409	0.184	0.393	
标准偏差 S (nmol/mol)	0.0023	0.0151	0.0069	0.0252	0.0087	0.0248	
相对标准偏差 RSD (%)	1.6	4.3	4.3	6.2	4.7	6.3	

表 1-31 精密度测试数据（无组织排放监控点空气）

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
测定结果 (nmol/mol)	1	0.392	0.647	0.517	0.891	0.536	0.907
	2	0.407	0.640	0.577	0.853	0.582	0.764
	3	0.390	0.766	0.584	0.828	0.599	0.690
	4	0.406	0.775	0.559	0.876	0.589	0.731
	5	0.402	0.781	0.562	0.887	0.604	0.742
	6	0.378	0.740	0.543	0.816	0.565	0.674
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.396	0.725	0.557	0.859	0.579	0.751
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0110	0.0645	0.0243	0.0314	0.0252	0.0833
相对标准偏差 RSD (%)		2.8	8.9	4.4	3.7	4.4	11.1

表 1-32 精密度测试数据（固定污染源废气）

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号		四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
		1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	1.14	4.79	9.73	1.17	4.85	9.61	1.59	6.62	11.6	1.11	4.77	9.51
	2	1.11	4.78	9.70	1.14	4.75	9.73	1.59	6.13	11.7	1.09	4.79	9.88
	3	1.11	4.58	9.54	1.14	4.71	9.70	1.57	6.46	11.7	1.07	4.62	9.62
	4	1.05	4.58	9.46	1.09	4.60	9.52	1.51	6.09	11.4	1.07	4.44	9.64
	5	1.06	4.60	9.21	1.09	4.61	9.28	1.54	6.07	11.1	1.05	4.53	9.26
	6	1.12	4.64	9.61	1.13	4.44	9.73	1.56	5.90	11.6	1.08	4.72	9.65
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		1.10	4.66	9.54	1.13	4.66	9.60	1.56	6.21	11.5	1.08	4.64	9.59
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.03	0.09	0.19	0.03	0.14	0.17	0.03	0.27	0.22	0.02	0.13	0.20
相对标准偏差 RSD (%)		3.2	2.1	2.0	2.9	3.0	1.8	3.1	4.4	2.3	1.9	3.0	2.1

表 1-33 精密度测试数据（环境空气）

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50
测定结果 (nmol/mol)	1	0.156	0.364	0.170	0.396	0.193	0.385
	2	0.142	0.385	0.168	0.404	0.193	0.395
	3	0.147	0.338	0.149	0.407	0.192	0.395
	4	0.141	0.362	0.167	0.428	0.175	0.409
	5	0.142	0.351	0.156	0.422	0.179	0.402
	6	0.143	0.359	0.147	0.419	0.175	0.408
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.145	0.360	0.159	0.413	0.184	0.399
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0060	0.0153	0.0105	0.0123	0.0090	0.0091
相对标准偏差 RSD (%)		3.9	4.3	6.6	3.0	4.9	2.3

表 1-34 精密度测试数据（无组织排放监控点空气）

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
测定结果 (nmol/mol)	1	0.396	0.747	0.571	0.841	0.579	0.864
	2	0.403	0.840	0.523	0.833	0.586	0.764
	3	0.352	0.766	0.563	0.848	0.526	0.742
	4	0.389	0.763	0.577	0.826	0.570	0.734
	5	0.391	0.776	0.544	0.846	0.565	0.724
	6	0.383	0.742	0.554	0.823	0.568	0.714
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.386	0.772	0.549	0.836	0.599	0.757
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0179	0.0354	0.0197	0.0103	0.0252	0.0551
相对标准偏差 RSD (%)		4.6	4.6	3.5	1.2	4.4	7.3

表 1-35 精密度测试数据（固定污染源废气）

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷			
	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	0.994	4.73	9.66	1.03	4.83	9.66	1.48	6.61	11.6	0.958	4.78	9.74
	2	1.01	4.93	9.57	1.03	4.99	9.57	1.50	6.87	11.6	0.990	4.96	9.64
	3	1.01	4.67	9.40	1.05	4.78	9.35	1.53	6.61	11.4	1.00	4.77	9.29
	4	1.00	4.72	9.66	1.00	4.81	9.56	1.45	6.63	11.6	0.970	4.69	9.42
	5	0.858	4.80	9.33	0.884	4.87	9.35	1.29	6.72	11.3	0.840	4.79	9.36
	6	1.01	4.69	9.40	1.00	4.79	9.34	1.44	6.61	11.4	0.959	4.82	9.29
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	0.982	4.76	9.50	1.00	4.84	9.47	1.45	6.68	11.5	0.952	4.80	9.46	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.061	0.096	0.145	0.060	0.077	0.142	0.083	0.102	0.131	0.057	0.090	0.189	
相对标准偏差 RSD (%)	6.2	2.0	1.5	6.0	1.6	1.5	8.5	2.2	1.4	6.0	1.9	2.0	

表 1-36 精密度测试数据（环境空气）

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50	
测定结果 (nmol/mol)	1	0.154	0.421	0.171	0.534	0.169	0.530
	2	0.161	0.438	0.164	0.562	0.150	0.532
	3	0.152	0.483	0.184	0.558	0.141	0.449
	4	0.175	0.436	0.179	0.636	0.171	0.447
	5	0.151	0.461	0.202	0.508	0.169	0.443
	6	0.161	0.465	0.163	0.467	0.147	0.461
平均值 \bar{x} (nmol/mol)	0.159	0.451	0.177	0.528	0.158	0.477	
标准偏差 S (nmol/mol)	0.0090	0.0229	0.0147	0.0354	0.0133	0.0423	
相对标准偏差 RSD (%)	5.6	5.1	8.3	6.7	8.4	8.9	

表 1-37 精密度测试数据（无组织排放监控点空气）

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
测定结果 (nmol/mol)	1	0.491	0.859	0.537	0.886	0.427	0.988
	2	0.530	1.084	0.523	1.109	0.438	1.193
	3	0.443	1.123	0.517	1.153	0.373	1.014
	4	0.412	0.934	0.493	0.970	0.351	0.878
	5	0.462	0.961	0.546	0.983	0.424	0.867
	6	0.486	0.827	0.591	0.935	0.368	0.880
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.471	0.965	0.535	1.006	0.397	0.970
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0411	0.1186	0.0331	0.1034	0.0370	0.1258
相对标准偏差 RSD (%)		8.7	12.3	6.2	10.3	9.3	13.0

表 1-38 精密度测试数据（固定污染源废气）

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号		四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
		1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	1.03	4.86	10.62	1.14	5.62	10.8	1.06	5.45	10.6	0.974	4.57	10.62
	2	0.983	5.00	9.92	1.17	5.69	10.2	1.00	5.72	10.6	1.06	4.51	9.92
	3	1.11	4.99	9.51	1.19	6.12	9.70	1.01	5.89	10.2	1.06	4.11	9.61
	4	0.994	5.63	9.54	1.34	5.72	9.66	0.96	5.51	9.67	1.18	4.70	9.22
	5	0.975	5.20	9.93	1.17	5.55	10.2	1.03	5.32	10.1	0.956	4.56	9.91
	6	0.983	5.21	8.81	1.05	5.75	9.14	1.05	5.60	9.12	0.927	4.16	8.85
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		1.01	5.15	9.72	1.18	5.74	9.95	1.02	5.58	10.0	1.03	4.44	9.69
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.052	0.272	0.600	0.094	0.199	0.574	0.037	0.203	0.585	0.093	0.241	0.616
相对标准偏差 RSD (%)		5.1	5.3	6.2	8.0	3.5	5.8	3.6	3.6	5.8	9.1	5.4	6.4

表 1-39 精密度测试数据（环境空气）

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50
测定结果 (nmol/mol)	1	0.203	0.517	0.194	0.520	0.223	0.493
	2	0.190	0.547	0.192	0.553	0.187	0.557
	3	0.179	0.489	0.184	0.489	0.192	0.510
	4	0.196	0.521	0.175	0.516	0.179	0.578
	5	0.193	0.510	0.203	0.515	0.203	0.529
	6	0.197	0.475	0.186	0.478	0.203	0.527
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.193	0.510	0.189	0.512	0.198	0.532
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0081	0.0253	0.0096	0.0263	0.0154	0.0309
相对标准偏差 RSD (%)		4.2	5.0	5.1	5.1	7.8	5.8

表 1-40 精密度测试数据（无组织排放监控点空气）

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
测定结果 (nmol/mol)	1	0.404	0.981	0.448	0.935	0.582	0.977
	2	0.464	0.992	0.525	0.976	0.613	0.985
	3	0.434	0.966	0.458	0.943	0.570	1.04
	4	0.424	1.01	0.458	1.02	0.582	1.07
	5	0.443	0.979	0.509	1.00	0.583	0.989
	6	0.503	0.953	0.506	0.961	0.628	1.02
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.445	0.980	0.484	0.973	0.593	1.01
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0346	0.0199	0.0330	0.0330	0.0223	0.0366
相对标准偏差 RSD (%)		7.8	2.0	6.8	3.4	3.8	3.6

表 1-41 精密度测试数据 (固定污染源废气)

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷			
	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	0.90	4.42	9.63	0.90	4.29	9.05	1.41	6.12	10.8	0.92	4.51	9.41
	2	0.88	4.86	10.2	0.88	4.58	9.43	1.45	6.58	11.2	0.90	4.73	9.76
	3	0.87	4.82	8.84	0.82	4.53	8.41	1.33	7.15	9.90	0.82	4.74	8.86
	4	0.82	4.94	8.45	0.90	3.92	8.05	1.35	5.63	9.39	0.91	4.13	8.36
	5	0.81	4.91	8.83	0.89	3.99	8.33	1.39	5.79	9.70	0.89	4.11	8.66
	6	0.85	4.24	9.53	0.83	3.92	8.75	1.36	5.63	10.4	0.87	4.13	9.31
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	0.86	4.70	9.24	0.87	4.20	8.67	1.38	6.15	10.2	0.88	4.39	9.06	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.035	0.294	0.635	0.036	0.304	0.509	0.044	0.609	0.691	0.036	0.305	0.522	
相对标准偏差 RSD (%)	4.1	6.3	6.9	4.1	7.2	5.9	3.2	9.9	6.8	4.1	7.0	5.8	

表 1-42 精密度测试数据（环境空气）

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50
测定结果 (nmol/mol)	1	0.182	0.405	0.200	0.478	0.208	0.488
	2	0.186	0.448	0.177	0.461	0.171	0.500
	3	0.183	0.468	0.177	0.490	0.191	0.571
	4	0.178	0.467	0.188	0.482	0.181	0.559
	5	0.179	0.470	0.170	0.491	0.196	0.579
	6	0.173	0.458	0.169	0.454	0.178	0.509
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.180	0.453	0.180	0.476	0.188	0.534
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0045	0.0248	0.0119	0.0153	0.0135	0.0398
相对标准偏差 RSD (%)		2.5	5.5	6.6	3.2	7.2	7.4

表 1-43 精密度测试数据（无组织排放监控点空气）

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
测定结果 (nmol/mol)	1	0.455	0.936	0.415	0.980	0.583	0.914
	2	0.431	0.935	0.471	0.963	0.624	0.895
	3	0.508	0.939	0.518	0.982	0.606	0.927
	4	0.398	0.928	0.419	0.933	0.613	0.974
	5	0.399	0.904	0.409	0.926	0.578	0.963
	6	0.425	0.916	0.473	0.940	0.618	0.984
平均值 \bar{x} (nmol/mol)		0.436	0.926	0.451	0.954	0.604	0.943
标准偏差 S (nmol/mol)		0.0412	0.0137	0.0435	0.0243	0.0190	0.0359
相对标准偏差 RSD (%)		9.5	1.5	9.6	2.6	3.1	3.8

表 1-44 精密度测试数据 (固定污染源废气)

验证单位: 江苏康达检测技术有限公司

测试日期: 2021.10.10-20

平行号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷			
	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	0.747	4.48	10.9	0.754	4.12	9.63	1.258	5.70	11.0	0.733	4.38	10.3
	2	0.742	3.72	10.4	0.767	3.98	8.24	1.265	4.71	10.5	0.722	3.75	9.61
	3	0.733	4.02	10.7	0.798	3.67	9.59	1.206	5.15	10.8	0.733	4.09	10.2
	4	0.722	3.84	10.5	0.797	3.59	9.45	1.173	4.93	10.7	0.743	3.92	10.1
	5	0.755	4.69	10.9	0.779	4.09	9.76	1.181	5.81	11.0	0.777	4.57	10.4
	6	0.780	4.61	10.3	0.734	4.17	9.36	1.214	5.72	10.5	0.813	4.48	9.86
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	0.746	4.23	10.6	0.772	3.94	9.34	1.216	5.34	10.8	0.754	4.20	10.1	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.020	0.418	0.256	0.025	0.247	0.556	0.038	0.468	0.226	0.035	0.329	0.295	
相对标准偏差 RSD (%)	2.7	9.9	2.4	3.2	6.3	6.0	3.2	8.8	2.1	4.6	7.8	2.9	

1.5 方法正确度测试数据

环境空气统一样品加标浓度为 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol, 无组织排放监控点空气统一样品加标浓度为 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol, 固定污染源废气统一样品加标浓度为 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 。每种类型样品平行测定 6 次, 分别计算各类型样品的加标回收率。

6 家实验室环境空气、无组织排放监控点空气、固定污染源废气加标正确度验证数据见表 1-45~表 1-88。

表 1-45 环境空气样品加标 0.20 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2021.7.10-30

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (nmol/mol)	1	0.0073	0.174	0.0194	0.184	0.0768	0.222
	2	0.0073	0.174	0.0194	0.182	0.0768	0.214
	3	0.0073	0.182	0.0194	0.189	0.0768	0.220
	4	0.0073	0.179	0.0194	0.185	0.0768	0.214
	5	0.0073	0.179	0.0194	0.188	0.0768	0.215
	6	0.0073	0.189	0.0194	0.193	0.0768	0.223
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (nmol/mol)	0.0073	0.179	0.0194	0.187	0.0768	0.218	
加标量 μ (nmol/mol)	0.20		0.20		0.20		
加标回收率 P (%)	85.9		83.8		70.6		

表 1-46 环境空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0073	0.488	0.0194	0.482	0.0768	0.521
	2	0.0073	0.469	0.0194	0.475	0.0768	0.498
	3	0.0073	0.459	0.0194	0.472	0.0768	0.486
	4	0.0073	0.461	0.0194	0.469	0.0768	0.488
	5	0.0073	0.455	0.0194	0.457	0.0768	0.478
	6	0.0073	0.452	0.0194	0.449	0.0768	0.473
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (nmol/mol)		0.0073	0.464	0.0194	0.467	0.0768	0.491
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		91.3		89.5		82.8	

表 1-47 无组织排放监控点空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0061	0.473	0.0261	0.601	0.0834	0.499
	2	0.0061	0.466	0.0261	0.611	0.0834	0.491
	3	0.0061	0.458	0.0261	0.585	0.0834	0.493
	4	0.0061	0.464	0.0261	0.596	0.0834	0.495
	5	0.0061	0.463	0.0261	0.587	0.0834	0.485
	6	0.0061	0.452	0.0261	0.580	0.0834	0.491
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (nmol/mol)		0.0061	0.463	0.0261	0.593	0.0834	0.492
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		91.4		114		81.7	

表 1-48 无组织排放监控点空气样品加标 1.00 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定	1	0.0061	0.909	0.0216	1.044	0.0834	0.934

结果 (nmol/mol)	2	0.0061	0.920	0.0216	1.051	0.0834	0.937
	3	0.0061	0.952	0.0216	1.070	0.0834	0.971
	4	0.0061	0.946	0.0216	1.072	0.0834	0.968
	5	0.0061	0.930	0.0216	1.061	0.0834	0.948
	6	0.0061	0.935	0.0216	1.067	0.0834	0.951
平均值 \bar{x} 、 \bar{y} (nmol/mol)		0.0061	0.932	0.0216	1.061	0.0834	0.952
加标量 μ (nmol/mol)	1.00		1.00		1.00		
加标回收率 P (%)	92.6		104		86.9		

表 1-49 固定污染源废气样品加标 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	0.984	ND	1.01	0.565	1.30	ND	1.06
	2	ND	1.13	ND	1.15	0.565	1.44	ND	1.20
	3	ND	1.08	ND	1.08	0.565	1.40	ND	1.12
	4	ND	1.09	ND	1.10	0.565	1.45	ND	1.15
	5	ND	1.07	ND	1.09	0.565	1.42	ND	1.13
	6	ND	1.05	ND	1.08	0.565	1.35	ND	1.15
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	ND	1.07	ND	1.09	0.565	1.40	ND	1.13	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	1.00		1.00		1.00		1.00		
加标回收率 P (%)	107		109		83.5		113		

表 1-50 固定污染源废气样品加标 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	4.51	ND	4.67	1.97	6.20	ND	4.70
	2	ND	4.61	ND	4.75	1.97	6.29	ND	4.90
	3	ND	4.54	ND	4.71	1.97	6.22	ND	4.79
	4	ND	4.46	ND	4.60	1.97	5.94	ND	4.66
	5	ND	4.43	ND	4.61	1.97	6.00	ND	4.69
	6	ND	4.25	ND	4.44	1.97	5.88	ND	4.46
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	ND	4.47	ND	4.63	1.97	6.09	ND	4.70	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	5.00		5.00		5.00		5.00		
加标回收率 P (%)	89.4		92.6		82.4		94.0		

表 1-51 固定污染源废气样品加标 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2021.7.10-30

平行号		四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	10.4	ND	10.8	1.97	11.8	ND	10.9
	2	ND	9.43	ND	9.96	1.97	10.9	ND	10.0
	3	ND	10.1	ND	10.7	1.97	11.5	ND	11.0
	4	ND	9.78	ND	10.4	1.97	11.1	ND	10.6
	5	ND	10.6	ND	11.2	1.97	11.8	ND	11.4
	6	ND	10.5	ND	11.1	1.97	11.6	ND	11.5
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)		ND	10.1	ND	10.7	1.97	11.4	ND	10.9
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)		10.0		10.0		10.0		10.0	
加标回收率 P (%)		101		107		94.3		109	

表 1-52 环境空气样品加标 0.20 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0065	0.147	0.0178	0.170	0.0545	0.192
	2	0.0065	0.147	0.0178	0.168	0.0545	0.192
	3	0.0065	0.142	0.0178	0.169	0.0545	0.192
	4	0.0065	0.143	0.0178	0.157	0.0545	0.173
	5	0.0065	0.143	0.0178	0.156	0.0545	0.179
	6	0.0065	0.142	0.0178	0.157	0.0545	0.177
平均值 (nmol/mol)		0.0065	0.144	0.0178	0.163	0.0545	0.184
加标量 μ (nmol/mol)		0.20		0.20		0.20	
加标回收率 P (%)		68.8		72.6		64.8	

表 1-53 环境空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0065	0.333	0.0178	0.361	0.0545	0.346
	2	0.0065	0.342	0.0178	0.404	0.0545	0.392
	3	0.0065	0.338	0.0178	0.410	0.0545	0.400

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	4	0.0065	0.370	0.0178	0.429	0.0545	0.410
	5	0.0065	0.353	0.0178	0.424	0.0545	0.414
	6	0.0065	0.364	0.0178	0.425	0.0545	0.398
平均值 (nmol/mol)		0.0065	0.350	0.0178	0.409	0.0545	0.393
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		68.7		78.2		67.7	

表 1-54 无组织排放监控点空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0082	0.392	0.0225	0.517	0.0964	0.536
	2	0.0082	0.407	0.0225	0.577	0.0964	0.582
	3	0.0082	0.390	0.0225	0.584	0.0964	0.599
	4	0.0082	0.406	0.0225	0.559	0.0964	0.589
	5	0.0082	0.402	0.0225	0.562	0.0964	0.604
	6	0.0082	0.378	0.0225	0.543	0.0964	0.565
平均值 (nmol/mol)		0.0082	0.396	0.0225	0.557	0.0964	0.579
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		77.6		107		96.5	

表 1-55 无组织排放监控点空气样品加标 1.00 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0082	0.647	0.0225	0.891	0.0964	0.907
	2	0.0082	0.640	0.0225	0.853	0.0964	0.764
	3	0.0082	0.766	0.0225	0.828	0.0964	0.690
	4	0.0082	0.775	0.0225	0.876	0.0964	0.731
	5	0.0082	0.781	0.0225	0.887	0.0964	0.742
	6	0.0082	0.740	0.0225	0.816	0.0964	0.674
平均值 (nmol/mol)		0.0082	0.725	0.0225	0.859	0.0964	0.751
加标量 μ (nmol/mol)		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P (%)		71.7		83.7		65.5	

表 1-56 固定污染源废气样品加标 1.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 正确度测试数据

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	ND	1.14	ND	1.17	0.506	1.59	ND	1.11
	2	ND	1.11	ND	1.14	0.506	1.59	ND	1.09
	3	ND	1.11	ND	1.14	0.506	1.57	ND	1.07
	4	ND	1.05	ND	1.09	0.506	1.51	ND	1.07
	5	ND	1.06	ND	1.09	0.506	1.54	ND	1.05
	6	ND	1.12	ND	1.13	0.506	1.56	ND	1.08
平均值 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	ND	1.10	ND	1.13	0.506	1.56	ND	1.08	
加标量 μ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1.00		1.00		1.00		1.00		
加标回收率 P (%)	110		113		105		108		

表 1-57 固定污染源废气样品加标 5.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 正确度测试数据

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	ND	4.79	ND	4.85	1.92	6.62	ND	4.77
	2	ND	4.78	ND	4.75	1.92	6.13	ND	4.79
	3	ND	4.58	ND	4.71	1.92	6.46	ND	4.62
	4	ND	4.58	ND	4.60	1.92	6.09	ND	4.44
	5	ND	4.60	ND	4.61	1.92	6.07	ND	4.53
	6	ND	4.64	ND	4.44	1.92	5.90	ND	4.72
平均值($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	ND	4.66	ND	4.66	1.92	6.21	ND	4.64	
加标量 μ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	5.00		5.00		5.00		5.00		
加标回收率 P (%)	93.2		93.2		85.8		92.8		

表 1-58 固定污染源废气样品加标 10.0 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 正确度测试数据

验证单位：四川中测标物科技有限公司

测试日期：2021.9.6-20

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	ND	9.73	ND	9.61	1.92	11.6	ND	9.51
	2	ND	9.70	ND	9.73	1.92	11.7	ND	9.88
	3	ND	9.54	ND	9.70	1.92	11.7	ND	9.62
	4	ND	9.46	ND	9.52	1.92	11.4	ND	9.64
	5	ND	9.21	ND	9.28	1.92	11.1	ND	9.26
	6	ND	9.61	ND	9.73	1.92	11.6	ND	9.65
平均值 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	ND	9.54	ND	9.60	1.92	11.5	ND	9.59	
加标量 μ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	10.0		10.0		10.0		10.0		
加标回收率 P (%)	95.4		96.0		95.8		95.9		

表 1-59 环境空气样品加标 0.20 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0079	0.147	0.0167	0.170	0.0597	0.193
	2	0.0079	0.157	0.0167	0.168	0.0597	0.183
	3	0.0079	0.142	0.0167	0.149	0.0597	0.182
	4	0.0079	0.151	0.0167	0.167	0.0597	0.175
	5	0.0079	0.152	0.0167	0.156	0.0597	0.179
	6	0.0079	0.153	0.0167	0.147	0.0597	0.175
平均值 (nmol/mol)	0.0079	0.150	0.0167	0.159	0.0597	0.181	
加标量 μ (nmol/mol)	0.20		0.20		0.20		
加标回收率 P (%)	71.2		71.2		60.7		

表 1-60 环境空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0079	0.364	0.0167	0.396	0.0597	0.385
	2	0.0079	0.385	0.0167	0.404	0.0597	0.395
	3	0.0079	0.338	0.0167	0.407	0.0597	0.395
	4	0.0079	0.362	0.0167	0.398	0.0597	0.409
	5	0.0079	0.351	0.0167	0.392	0.0597	0.402

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
	6	0.0079	0.359	0.0167	0.419	0.0597	0.408
平均值 (nmol/mol)		0.0079	0.36	0.0167	0.403	0.0597	0.399
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		70.4		77.2		67.9	

表 1-61 无组织排放监控点空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0081	0.396	0.0234	0.571	0.0883	0.579
	2	0.0081	0.389	0.0234	0.521	0.0883	0.534
	3	0.0081	0.352	0.0234	0.530	0.0883	0.526
	4	0.0081	0.403	0.0234	0.513	0.0883	0.512
	5	0.0081	0.391	0.0234	0.534	0.0883	0.565
	6	0.0081	0.383	0.0234	0.519	0.0883	0.514
平均值 (nmol/mol)		0.0081	0.386	0.0234	0.531	0.0883	0.538
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		75.6		102		90.0	

表 1-62 无组织排放监控点空气样品加标 1.00 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0081	0.747	0.0234	0.875	0.0883	0.797
	2	0.0081	0.841	0.0234	0.833	0.0883	0.745
	3	0.0081	0.766	0.0234	0.868	0.0883	0.734
	4	0.0081	0.763	0.0234	0.826	0.0883	0.719
	5	0.0081	0.776	0.0234	0.846	0.0883	0.722
	6	0.0081	0.742	0.0234	0.834	0.0883	0.724
平均值 (nmol/mol)		0.0081	0.772	0.0234	0.847	0.0883	0.740
加标量 μ (nmol/mol)		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P (%)		76.4		82.4		65.2	

表 1-63 固定污染源废气样品加标 1.00 μ mol/mol 正确度测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	0.994	ND	1.03	0.479	1.48	ND	0.958
	2	ND	1.01	ND	1.03	0.479	1.50	ND	0.990
	3	ND	1.01	ND	1.05	0.479	1.53	ND	1.00
	4	ND	1.00	ND	1.00	0.479	1.45	ND	0.970
	5	ND	0.858	ND	0.884	0.479	1.29	ND	0.840
	6	ND	1.01	ND	1.00	0.479	1.44	ND	0.959
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	ND	0.982	ND	1.00	0.479	1.45	ND	0.952	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	1.00		1.00		1.00		1.00		
加标回收率 P (%)	98.2		100		97.1		95.2		

表 1-64 固定污染源废气样品加标 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	4.73	ND	4.83	2.01	6.61	ND	4.78
	2	ND	4.93	ND	4.99	2.01	6.87	ND	4.96
	3	ND	4.67	ND	4.78	2.01	6.61	ND	4.77
	4	ND	4.72	ND	4.81	2.01	6.63	ND	4.69
	5	ND	4.80	ND	4.87	2.01	6.72	ND	4.79
	6	ND	4.69	ND	4.79	2.01	6.61	ND	4.82
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	ND	4.76	ND	4.84	2.01	6.68	ND	4.80	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	5.00		5.00		5.00		5.00		
加标回收率 P (%)	95.2		96.8		93.4		96.0		

表 1-65 固定污染源废气样品加标 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：中国测试技术研究院化学研究所

测试日期：2021.9.10-29

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	9.66	ND	9.66	2.01	11.6	ND	9.74
	2	ND	9.57	ND	9.57	2.01	11.6	ND	9.64
	3	ND	9.40	ND	9.35	2.01	11.4	ND	9.29
	4	ND	9.66	ND	9.56	2.01	11.6	ND	9.42
	5	ND	9.33	ND	9.35	2.01	11.3	ND	9.36

	6	ND	9.40	ND	9.34	2.01	11.4	ND	9.29
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)		ND	9.50	ND	9.47	2.01	11.5	ND	9.46
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)		10.0		10.0		10.0		10.0	
加标回收率 P (%)		95.0		94.7		94.9		94.6	

表 1-66 环境空气样品加标 0.20 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0084	0.154	0.0183	0.171	0.0368	0.169
	2	0.0084	0.161	0.0183	0.164	0.0368	0.150
	3	0.0084	0.152	0.0183	0.184	0.0368	0.141
	4	0.0084	0.175	0.0183	0.179	0.0368	0.171
	5	0.0084	0.151	0.0183	0.202	0.0368	0.169
	6	0.0084	0.161	0.0183	0.163	0.0368	0.147
平均值 (nmol/mol)		0.0084	0.159	0.0183	0.177	0.0368	0.158
加标量 μ (nmol/mol)		0.20		0.20		0.20	
加标回收率 P (%)		75.3		79.4		60.6	

表 1-67 环境空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0084	0.421	0.0183	0.534	0.0368	0.530
	2	0.0084	0.438	0.0183	0.562	0.0368	0.532
	3	0.0084	0.483	0.0183	0.558	0.0368	0.449
	4	0.0084	0.436	0.0183	0.636	0.0368	0.447
	5	0.0084	0.461	0.0183	0.508	0.0368	0.443
	6	0.0084	0.465	0.0183	0.467	0.0368	0.461
平均值 (nmol/mol)		0.0084	0.451	0.0183	0.528	0.0368	0.477
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		88.5		102		88.0	

表 1-68 无组织排放监控点空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0103	0.491	0.0227	0.537	0.0867	0.427
	2	0.0103	0.530	0.0227	0.523	0.0867	0.438
	3	0.0103	0.443	0.0227	0.517	0.0867	0.373
	4	0.0103	0.412	0.0227	0.493	0.0867	0.351
	5	0.0103	0.462	0.0227	0.546	0.0867	0.424
	6	0.0103	0.486	0.0227	0.591	0.0867	0.368
平均值 (nmol/mol)		0.0103	0.471	0.0227	0.535	0.0867	0.397
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		92.1		102		62.1	

表 1-69 无组织监控点环境空气样品加标 1.00 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0103	0.859	0.0227	0.886	0.0867	0.988
	2	0.0103	1.084	0.0227	1.109	0.0867	1.193
	3	0.0103	1.123	0.0227	1.153	0.0867	1.014
	4	0.0103	0.934	0.0227	0.970	0.0867	0.878
	5	0.0103	0.961	0.0227	0.983	0.0867	0.867
	6	0.0103	0.827	0.0227	0.935	0.0867	0.880
平均值 (nmol/mol)		0.0103	0.965	0.0227	1.006	0.0867	0.970
加标量 μ (nmol/mol)		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P (%)		95.5		98.3		88.3	

表 1-70 固定污染源废气样品加标 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号		四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	1.03	ND	1.14	0.478	1.56	ND	0.974
	2	ND	0.983	ND	1.17	0.478	1.50	ND	1.06
	3	ND	1.11	ND	1.19	0.478	1.51	ND	1.06
	4	ND	0.994	ND	1.34	0.478	1.46	ND	1.18
	5	ND	0.975	ND	1.17	0.478	1.43	ND	0.956
	6	ND	0.983	ND	1.05	0.478	1.45	ND	0.927
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)		ND	1.01	ND	1.18	0.478	1.52	ND	1.03

加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	1.00	1.00	1.00	1.00
加标回收率 $P(\%)$	101	118	104	103

表 1-71 固定污染源废气样品加标 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	4.86	ND	5.62	1.62	6.45	ND	4.57
	2	ND	5.00	ND	5.69	1.62	6.72	ND	4.51
	3	ND	4.99	ND	6.12	1.62	6.89	ND	4.11
	4	ND	5.63	ND	5.72	1.62	6.51	ND	4.70
	5	ND	5.20	ND	5.55	1.62	6.32	ND	4.56
	6	ND	5.21	ND	5.75	1.62	6.60	ND	4.16
平均值($\mu\text{mol/mol}$)	ND	5.15	ND	5.74	1.62	6.58	ND	4.44	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	5.00		5.00		5.00		5.00		
加标回收率 $P(\%)$	103		115		99.2		88.8		

表 1-72 固定污染源废气样品加标 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2021.9.10-30

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	10.6	ND	10.8	1.62	11.6	ND	10.6
	2	ND	9.92	ND	10.2	1.62	11.6	ND	9.92
	3	ND	9.51	ND	9.70	1.62	11.2	ND	9.61
	4	ND	9.54	ND	9.66	1.62	10.7	ND	9.22
	5	ND	9.93	ND	10.2	1.62	11.1	ND	9.91
	6	ND	8.81	ND	9.14	1.62	10.1	ND	8.85
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	ND	9.72	ND	9.95	1.62	11.0	ND	9.69	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	10.0		10.0		10.0		10.0		
加标回收率 $P(\%)$	97.2		99.5		93.8		96.9		

表 1-73 环境空气样品加标 0.20 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0097	0.203	0.0185	0.194	0.0512	0.223
	2	0.0097	0.190	0.0185	0.192	0.0512	0.187
	3	0.0097	0.179	0.0185	0.184	0.0512	0.192
	4	0.0097	0.196	0.0185	0.175	0.0512	0.179
	5	0.0097	0.193	0.0185	0.203	0.0512	0.203
	6	0.0097	0.197	0.0185	0.186	0.0512	0.203
平均值 (nmol/mol)	0.0097	0.193	0.0185	0.189	0.0512	0.198	
加标量 μ (nmol/mol)	0.20		0.20		0.20		
加标回收率 P (%)	91.7		85.3		73.4		

表 1-74 环境空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0097	0.517	0.0185	0.520	0.0512	0.493
	2	0.0097	0.547	0.0185	0.553	0.0512	0.557
	3	0.0097	0.489	0.0185	0.489	0.0512	0.510
	4	0.0097	0.521	0.0185	0.516	0.0512	0.578
	5	0.0097	0.510	0.0185	0.515	0.0512	0.529
	6	0.0097	0.475	0.0185	0.478	0.0512	0.527
平均值 (nmol/mol)	0.0097	0.510	0.0185	0.512	0.0512	0.532	
加标量 μ (nmol/mol)	0.50		0.50		0.50		
加标回收率 P (%)	100		98.7		96.2		

表 1-75 无组织排放监控点空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0086	0.404	0.0206	0.448	0.0813	0.582
	2	0.0086	0.464	0.0206	0.525	0.0813	0.613
	3	0.0086	0.434	0.0206	0.458	0.0813	0.570
	4	0.0086	0.424	0.0206	0.458	0.0813	0.582
	5	0.0086	0.443	0.0206	0.509	0.0813	0.583
	6	0.0086	0.503	0.0206	0.506	0.0813	0.628
平均值 (nmol/mol)	0.0086	0.445	0.0206	0.484	0.0813	0.593	

加标量 μ (nmol/mol)	0.50	0.50	0.50
加标回收率 P (%)	87.3	92.7	102

表 1-76 无组织排放监控点空气样品加标 1.00 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0086	0.981	0.0206	0.935	0.0813	0.977
	2	0.0086	0.992	0.0206	0.976	0.0813	0.985
	3	0.0086	0.966	0.0206	0.943	0.0813	1.04
	4	0.0086	1.01	0.0206	1.02	0.0813	1.07
	5	0.0086	0.979	0.0206	1.00	0.0813	0.989
	6	0.0086	0.953	0.0206	0.961	0.0813	1.02
平均值 (nmol/mol)		0.0086	0.980	0.0206	0.973	0.0813	1.01
加标量 μ (nmol/mol)		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P (%)		97.1		95.2		92.9	

表 1-77 固定污染源废气样品加标 1.00 μ mol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号		四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (μ mol/mol)	1	ND	0.90	ND	0.90	0.404	1.41	ND	0.92
	2	ND	0.88	ND	0.88	0.404	1.45	ND	0.90
	3	ND	0.87	ND	0.82	0.404	1.33	ND	0.82
	4	ND	0.82	ND	0.90	0.404	1.35	ND	0.91
	5	ND	0.81	ND	0.89	0.404	1.39	ND	0.89
	6	ND	0.85	ND	0.83	0.404	1.36	ND	0.87
平均值 (μ mol/mol)		ND	0.855	ND	0.870	0.404	1.382	ND	0.885
加标量 μ (μ mol/mol)		1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P (%)		85.5		87.0		97.8		88.5	

表 1-78 固定污染源废气样品加标 5.00 μ mol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	4.42	ND	4.29	1.74	6.12	ND	4.51
	2	ND	4.86	ND	4.58	1.74	6.58	ND	4.73
	3	ND	4.82	ND	4.53	1.74	7.15	ND	4.74
	4	ND	4.94	ND	3.92	1.74	5.63	ND	4.13
	5	ND	4.91	ND	3.99	1.74	5.79	ND	4.11
	6	ND	4.24	ND	3.92	1.74	5.63	ND	4.13
平均值($\mu\text{mol/mol}$)	ND	4.70	ND	4.20	1.74	6.15	ND	4.39	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	5.00		5.00		5.00		5.00		
加标回收率 P (%)	94.0		84.0		88.2		87.8		

表 1-79 固定污染源废气样品加标 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	9.63	ND	9.05	1.74	10.8	ND	9.41
	2	ND	10.2	ND	9.43	1.74	11.2	ND	9.76
	3	ND	8.84	ND	8.41	1.74	9.90	ND	8.86
	4	ND	8.45	ND	8.05	1.74	9.39	ND	8.36
	5	ND	8.83	ND	8.33	1.74	9.70	ND	8.66
	6	ND	9.53	ND	8.75	1.74	10.4	ND	9.31
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	ND	9.25	ND	8.67	1.74	10.2	ND	9.06	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	10.0		10.0		10.0		10.0		
加标回收率 P (%)	92.5		86.7		102		90.6		

表 1-80 固定污染源废气 2 样品加标 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2021.10.8-18

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	11.9	19.8	ND	8.10	ND	8.55	ND	8.05
	2	11.9	19.3	ND	8.25	ND	8.70	ND	8.16
	3	11.9	19.7	ND	7.98	ND	8.57	ND	8.00
	4	11.9	18.8	ND	8.11	ND	8.60	ND	7.91

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
	5	11.9	19.2	ND	7.66	ND	8.30	ND	7.55
	6	11.9	19.1	ND	7.71	ND	8.19	ND	7.55
平均值($\mu\text{mol/mol}$)		11.9	19.3	ND	7.97	ND	8.49	ND	7.87
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)		10.0		10.0		10.0		10.0	
加标回收率 P (%)		78.2		79.7		84.9		78.7	

表 1-81 环境空气样品加标 0.20 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0091	0.182	0.0171	0.200	0.0423	0.208
	2	0.0091	0.186	0.0171	0.177	0.0423	0.171
	3	0.0091	0.183	0.0171	0.177	0.0423	0.191
	4	0.0091	0.178	0.0171	0.188	0.0423	0.181
	5	0.0091	0.179	0.0171	0.170	0.0423	0.196
	6	0.0091	0.173	0.0171	0.169	0.0423	0.178
平均值 (nmol/mol)		0.0091	0.180	0.0171	0.180	0.0423	0.188
加标量 μ (nmol/mol)		0.20		0.20		0.20	
加标回收率 P (%)		85.5		81.5		72.9	

表 1-82 环境空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0091	0.405	0.0171	0.478	0.0423	0.488
	2	0.0091	0.448	0.0171	0.461	0.0423	0.500
	3	0.0091	0.468	0.0171	0.490	0.0423	0.571
	4	0.0091	0.467	0.0171	0.482	0.0423	0.559
	5	0.0091	0.470	0.0171	0.491	0.0423	0.579
	6	0.0091	0.458	0.0171	0.454	0.0423	0.509
平均值 (nmol/mol)		0.0091	0.453	0.0171	0.476	0.0423	0.534
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		88.8		91.8		98.3	

表 1-83 无组织排放监控点空气样品加标 0.50 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0073	0.455	0.0281	0.415	0.0871	0.583
	2	0.0073	0.431	0.0281	0.471	0.0871	0.624
	3	0.0073	0.508	0.0281	0.518	0.0871	0.606
	4	0.0073	0.398	0.0281	0.419	0.0871	0.613
	5	0.0073	0.399	0.0281	0.409	0.0871	0.578
	6	0.0073	0.425	0.0281	0.473	0.0871	0.618
平均值 (nmol/mol)		0.0073	0.436	0.0281	0.451	0.0871	0.604
加标量 μ (nmol/mol)		0.50		0.50		0.50	
加标回收率 P (%)		85.7		84.6		103	

表 1-84 无组织排放监控点空气样品加标 1.00 nmol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (nmol/mol)	1	0.0073	0.936	0.0281	0.980	0.0871	0.974
	2	0.0073	0.935	0.0281	0.963	0.0871	0.995
	3	0.0073	0.939	0.0281	0.982	0.0871	0.987
	4	0.0073	0.928	0.0281	0.933	0.0871	0.974
	5	0.0073	0.904	0.0281	0.926	0.0871	0.963
	6	0.0073	0.916	0.0281	0.940	0.0871	0.984
平均值 (nmol/mol)		0.0073	0.926	0.0281	0.954	0.0871	0.980
加标量 μ (nmol/mol)		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 P (%)		91.9		92.6		89.3	

表 1-85 固定污染源废气样品加标 1.00 μ mol/mol 正确度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号		四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (μ mol/mol)	1	ND	0.747	ND	0.754	0.404	1.258	ND	0.733
	2	ND	0.742	ND	0.767	0.404	1.265	ND	0.722
	3	ND	0.733	ND	0.798	0.404	1.206	ND	0.733
	4	ND	0.722	ND	0.797	0.404	1.173	ND	0.743
	5	ND	0.755	ND	0.779	0.404	1.181	ND	0.777
	6	ND	0.780	ND	0.734	0.404	1.214	ND	0.813

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	ND	0.746	ND	0.772	0.404	1.216	ND	0.754
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	1.00		1.00		1.00		1.00	
加标回收率 $P(\%)$	74.6		72.2		81.2		75.4	

表 1-86 固定污染源废气样品加标 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	4.48	ND	4.12	1.75	5.70	ND	4.38
	2	ND	3.72	ND	3.98	1.75	4.71	ND	3.75
	3	ND	4.02	ND	3.67	1.75	5.15	ND	4.09
	4	ND	3.84	ND	3.59	1.75	4.93	ND	3.92
	5	ND	4.69	ND	4.09	1.75	5.81	ND	4.57
	6	ND	4.61	ND	4.17	1.75	5.72	ND	4.48
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	ND	4.23	ND	3.94	1.75	5.34	ND	4.20	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	5.00		5.00		5.00		5.00		
加标回收率 $P(\%)$	84.6		78.8		71.8		84.0		

表 1-87 固定污染源废气样品加标 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	ND	10.9	ND	9.63	1.75	11.0	ND	10.3
	2	ND	10.4	ND	8.24	1.75	10.5	ND	9.61
	3	ND	10.7	ND	9.59	1.75	10.8	ND	10.2
	4	ND	10.5	ND	9.45	1.75	10.7	ND	10.1
	5	ND	10.9	ND	9.76	1.75	11.0	ND	10.4
	6	ND	10.3	ND	9.36	1.75	10.5	ND	9.86
平均值($\mu\text{mol/mol}$)	ND	10.6	ND	9.34	1.75	10.8	ND	10.1	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	10.0		10.0		10.0		10.0		

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标回收率 P (%)	106		93.4		90.5		101	

表 1-88 固定污染源废气 2 样品加标 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 正确度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术有限公司

测试日期：2021.10.10-20

平行号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	11.5	19.7	ND	8.54	ND	8.23	ND	8.51
	2	11.5	19.7	ND	8.52	ND	9.12	ND	8.45
	3	11.5	19.1	ND	8.16	ND	8.77	ND	8.17
	4	11.5	18.8	ND	8.01	ND	8.64	ND	7.93
	5	11.5	19.0	ND	8.12	ND	8.78	ND	7.95
	6	11.5	18.3	ND	7.86	ND	8.44	ND	7.68
平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	11.5	19.4	ND	8.20	ND	8.66	ND	8.12	
加标量 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	10.0		10.0		10.0		10.0		
加标回收率 P (%)	76.0		82.0		86.6		81.2		

2 方法验证数据汇总

2.1 标准曲线汇总

对 6 家实验室按照方法验证方案测定目标化合物的标准曲线数据进行汇总，见表 1-89、表 1-90。

统计结果显示，6 家实验室预浓缩进样方式各目标化合物的标准曲线相关系数均 ≥ 0.995 ；直接进样方式各目标化合物的标准曲线相关系数均 ≥ 0.999 。

表 1-89 标准曲线汇总表（预浓缩进样）

实验室序号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	回归方程	r	回归方程	r	回归方程	r
1	$y = 195207x + 5826$	0.9998	$y = 321407x + 5264$	0.9996	$y = 61485x - 1195$	0.9993
2	$y = 124113x - 23822$	0.9980	$y = 122274x - 8022$	0.9998	$y = 5964x + 683$	0.9994
3	$y = 289489x + 388308$	0.9962	$y = 266015x + 491161$	0.9966	$y = 41087x + 73152$	0.9954
4	$y = 592345x + 52270$	0.9999	$y = 544130x - 1707$	0.9999	$y = 91831x + 13982$	0.9997
5 ^a	$y = 16157x + 6.326$	0.9991	$y = 17314x - 39.616$	0.9990	$y = 3572.4x + 95.365$	0.9958
6	$y = 187248x + 8973$	0.9987	$y = 319147x + 4241$	0.9992	$y = 61646x - 454$	0.9996

^a为选择离子扫描模式数据

表 1-90 标准曲线汇总表（直接进样）

实验室 序号	四氟甲烷		六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	回归方程	<i>r</i>	回归方程	<i>r</i>	回归方程	<i>r</i>	回归方程	<i>r</i>
1	$y = 154005x + 18209$	0.9998	$y = 334897x + 6930$	0.9999	$y = 363469x + 15520$	0.9999	$y = 84154x + 1592$	0.9999
2	$y = 492925x - 137002$	0.9993	$y = 949924x - 284927$	0.9994	$y = 1255298x - 224546$	0.9999	$y = 223311x - 82233$	0.999
3	$y = 487942x - 96436$	0.9998	$y = 936496x - 215469$	0.9998	$y = 1194728x + 119962$	0.9999	$y = 224285x - 80023$	0.9994
4	$y = 481417x - 153787$	0.9994	$y = 927811x - 310010$	0.9994	$y = 1213127x - 365198$	0.9993	$y = 221620x - 78298$	0.9995
5	$y = 502748x - 216620$	0.9997	$y = 961193x - 433928$	0.9998	$y = 1145630x - 290438$	0.9991	$y = 201274x + 142131$	0.9994
6	$y = 500951x - 130459$	0.9996	$y = 947618x - 260752$	0.9997	$y = 1182084x + 348659$	0.9990	$y = 234469x - 11685$	0.9998

2.2 方法检出限、测定下限汇总

平衡气方法检出限取 6 家验证实验室的最大值。

当环境空气和无组织排放监控点空气进样量为 400 ml 时，六氟乙烷的方法检出限为 0.007 nmol/mol，0.05 μg/m³（标况），测定下限为 0.028 nmol/mol，0.20 μg/m³（标况）；六氟化硫的方法检出限为 0.006 nmol/mol，0.04 μg/m³（标况），测定下限为 0.024 nmol/mol，0.16 μg/m³（标况）；三氟甲烷的方法检出限为 0.007 nmol/mol，0.03 μg/m³（标况），测定下限为 0.028 nmol/mol，0.12 μg/m³（标况）。汇总情况见表 1-91。

当固定污染源废气进样量为 1.0 ml 时，四氟甲烷的方法检出限为 0.05 μmol/mol，0.2 mg/m³（标况），测定下限为 0.20 μmol/mol，0.8 mg/m³（标况）；六氟乙烷的方法检出限为 0.03 μmol/mol，0.2 mg/m³（标况），测定下限为 0.12 μmol/mol，0.8 mg/m³（标况）；六氟化硫的方法检出限为 0.03 μmol/mol，0.2 mg/m³（标况），测定下限为 0.12 μmol/mol，0.8 mg/m³（标况）；三氟甲烷的方法检出限为 0.06 μmol/mol，0.2 mg/m³（标况），测定下限为 0.24 μmol/mol，0.8 mg/m³（标况）。汇总情况见表 1-92。

表 1-91 方法检出限、测定下限汇总表（环境空气、无组织排放监控点空气）

目标化合物	6 家验证实验室检出限（nmol/mol）						检出限		测定下限	
	1	2	3	4	5	6	nmol/mol	μg/m ³	nmol/mol	μg/m ³
六氟乙烷	0.005	0.003	0.002	0.003	0.007	0.005	0.007	0.05	0.028	0.20
六氟化硫	0.002	0.002	0.001	0.004	0.005	0.006	0.006	0.04	0.024	0.16

三氟甲烷	0.002	0.003	0.005	0.007	0.007	0.007	0.007	0.03	0.028	0.12
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	-------	------

表 1-92 方法检出限、测定下限汇总表（固定污染源废气）

目标化合物	6 家验证实验室检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)						检出限		测定下限	
	1	2	3	4	5	6	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3
四氟甲烷	0.03	0.02	0.02	0.05	0.02	0.03	0.05	0.2	0.20	0.8
六氟乙烷	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.2	0.12	0.8
六氟化硫	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.2	0.12	0.8
三氟甲烷	0.04	0.04	0.06	0.04	0.02	0.03	0.06	0.2	0.24	0.8

2.3 方法精密度汇总

6 家实验室对 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol 的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷环境空气实际加标样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.6%~8.4%和 2.3%~8.9%；实验室间相对标准偏差分别为 7.0%~12.2%和 10.5%~14.6%；重复性限 (r) 范围分别为 0.10 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.19 $\mu\text{g/m}^3$ 和 0.26 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.42 $\mu\text{g/m}^3$ ；再现性限 (R) 范围分别为 0.19 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.36 $\mu\text{g/m}^3$ 和 0.59 $\mu\text{g/m}^3$ ~1.13 $\mu\text{g/m}^3$ 。

6 家实验室对 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol 的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷无组织排放监控点空气实际加标样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~9.6%和 1.1%~13.0%；实验室间相对标准偏差分别为 8.1%~15.3%和 9.1%~12.6%；重复性限 (r) 范围分别为 0.21 $\mu\text{g/m}^3$ ~0.53 $\mu\text{g/m}^3$ 和 0.61 $\mu\text{g/m}^3$ ~1.00 $\mu\text{g/m}^3$ ；再现性限 (R) 范围分别为 0.75 $\mu\text{g/m}^3$ ~1.06 $\mu\text{g/m}^3$ 和 1.13 $\mu\text{g/m}^3$ ~2.06 $\mu\text{g/m}^3$ 。

6 家实验室对 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷固定污染源废气实际加标样品进行 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.9%~9.1%、1.6%~9.9%和 1.4%~6.9%；实验室间相对标准偏差分别为 14.0%~15.8%、4.9%~28.1%和 5.0%~7.0%；重复性限 (r) 范围分别为 0.5 mg/m^3 ~0.9 mg/m^3 、2.0 mg/m^3 ~6.4 mg/m^3 和 3.8 mg/m^3 ~7.7 mg/m^3 ；再现性限 (R) 范围分别为 1.3 mg/m^3 ~3.6 mg/m^3 、2.7 mg/m^3 ~28.2 mg/m^3 和 6.6 mg/m^3 ~13.8 mg/m^3 。

在 6 家实验室每种类型样品精密度数据中，选择每家每组 6 次数据中的最大值与最小值计算平行测定相对偏差。预浓缩法，环境空气中六氟乙烷相对偏差范围 1.7%~7.4%，六氟化硫相对偏差范围 2.9%~15.3%，三氟甲烷相对偏差范围 2.1%~10.9%；无组织排放监控点空气中六氟乙烷相对偏差范围 1.9%~15.2%，六氟化硫相对偏差范围 1.3%~13.1%，三氟甲烷相对偏差范围 1.4%~15.8%；直接进样法，固定污染源废气中四氟甲烷相对偏差范围 1.7%~11.5%，六氟乙烷相对偏差范围 1.7%~12.1%，六氟化硫相对偏差范围 1.3%~11.9%，三氟甲烷相对偏差范围 2.4%~12.0%。预浓缩法平行测定相对偏差最大值为 15.8%，直接进样法平行测定相对偏差最大值为 12.1%。

6 家实验室环境空气和无组织排放监控点空气加标精密度汇总表见表 1-93~表 1-96，固定污染源废气加标精密度汇总表见表 1-97~表 1-99，平行测定相对偏差汇总表见表 1-100~表 1-101。

表 1-93 环境空气加标浓度 0.20 nmol/mol 测试数据精密度汇总表

实验室号	六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)
1	0.179	0.0055	3.1	0.187	0.0039	2.1	0.218	0.0042	2.0
2	0.144	0.0023	1.6	0.163	0.0069	4.3	0.184	0.0087	4.7
3	0.145	0.0060	3.9	0.159	0.0105	6.6	0.184	0.0090	4.9
4	0.159	0.0090	5.6	0.177	0.0147	8.3	0.158	0.0133	8.4
5	0.193	0.0081	4.2	0.189	0.0096	5.1	0.198	0.0154	7.8
6	0.180	0.0045	2.5	0.180	0.0119	6.6	0.188	0.0135	7.2
$\bar{\bar{x}}$ (nmol/mol)	0.167			0.176			0.188		
S' (nmol/mol)	0.0203			0.0124			0.0197		
RSD' (%)	12.2			7.0			10.4		
r (nmol/mol)	0.018			0.029			0.032		
R (nmol/mol)	0.059			0.043			0.062		
r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.11			0.19			0.10		
R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.36			0.28			0.19		

表 1-94 环境空气加标浓度 0.50 nmol/mol 测试数据精密度汇总表

实验室号	六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)
1	0.464	0.0129	2.8	0.467	0.0121	2.6	0.491	0.0169	3.5
2	0.350	0.0151	4.3	0.409	0.0252	6.2	0.393	0.0248	6.3
3	0.360	0.0153	4.3	0.413	0.0123	3.0	0.399	0.0091	2.3

实验室号	六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)
4	0.451	0.0229	5.1	0.528	0.0354	6.7	0.477	0.0423	8.9
5	0.510	0.0253	5.0	0.512	0.0263	5.1	0.532	0.0309	5.8
6	0.453	0.0248	5.5	0.476	0.0153	3.2	0.534	0.0398	7.4
\bar{x} (nmol/mol)	0.431			0.468			0.471		
S' (nmol/mol)	0.0630			0.0492			0.0623		
RSD' (%)	14.6			10.5			13.2		
r (nmol/mol)	0.056			0.064			0.083		
R (nmol/mol)	0.184			0.150			0.190		
r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.35			0.42			0.26		
R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.13			0.98			0.59		

表 1-95 无组织排放监控点空气加标浓度 0.50 nmol/mol 测试数据精密度汇总表

实验室号	六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)
1	0.463	0.007	1.6	0.593	0.0114	2.0	0.492	0.0046	1.0
2	0.396	0.011	2.8	0.557	0.0243	4.4	0.579	0.0252	4.4
3	0.386	0.0179	4.6	0.549	0.0197	3.5	0.599	0.0252	4.4
4	0.471	0.0411	8.7	0.535	0.0331	6.2	0.397	0.0370	9.3
5	0.445	0.0346	7.8	0.484	0.0330	6.8	0.593	0.0223	3.8
6	0.436	0.0412	9.5	0.451	0.0435	9.6	0.604	0.0190	3.1
\bar{x} (nmol/mol)	0.433			0.528			0.544		
S' (nmol/mol)	0.0349			0.0518			0.0831		

实验室号	六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)
RSD' (%)	8.1			9.8			15.3		
r (nmol/mol)	0.081			0.082			0.068		
R (nmol/mol)	0.123			0.163			0.241		
r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.50			0.53			0.21		
R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.76			1.06			0.75		

表 1-96 无组织排放监控点空气加标浓度 1.00 nmol/mol 测试数据精密度汇总表

实验室号	六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)	\bar{x} (nmol/mol)	S (nmol/mol)	RSD (%)
1	0.932	0.0158	1.7	1.061	0.0110	1.1	0.952	0.0154	1.7
2	0.725	0.0645	8.9	0.859	0.0314	3.7	0.751	0.0833	11.1
3	0.772	0.0354	4.6	0.836	0.0103	1.2	0.757	0.0550	7.3
4	0.965	0.1186	12.3	1.006	0.1034	10.3	0.970	0.1258	13.0
5	0.980	0.0199	2.0	0.973	0.0330	3.4	1.010	0.0366	3.6
6	0.926	0.0137	1.5	0.954	0.0243	2.6	0.943	0.0359	3.8
\bar{x} (nmol/mol)	0.883			0.948			0.897		
S' (nmol/mol)	0.1074			0.0863			0.1133		
RSD' (%)	12.2			9.1			12.6		
r (nmol/mol)	0.163			0.133			0.194		
R (nmol/mol)	0.335			0.271			0.363		
r ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.00			0.87			0.61		
R ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.06			1.77			1.13		

表 1-97 固定污染源废气加标浓度 1.00 $\mu\text{mol/mol}$ 测试数据精密度汇总表

实验室号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)
1	1.07	0.048	4.5	1.09	0.046	4.2	1.39	0.058	7.0	1.13	0.043	3.8
2	1.10	0.036	3.2	1.13	0.033	2.9	1.56	0.033	3.1	1.08	0.02	1.9
3	0.98	0.061	6.2	1.00	0.060	6.0	1.45	0.083	8.5	0.95	0.057	6.0
4	1.01	0.052	5.1	1.18	0.094	8.0	1.02	0.037	3.6	1.03	0.093	9.1
5	0.86	0.035	4.1	0.87	0.036	4.1	1.38	0.044	3.2	0.88	0.036	4.1
6	0.75	0.02	2.7	0.77	0.025	3.2	1.22	0.038	3.2	0.75	0.035	4.6
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{mol/mol}$)	0.96			1.01			1.34			0.97		
S' ($\mu\text{mol/mol}$)	0.1345			0.1587			0.1909			0.1388		
RSD' (%)	14.0			15.8			14.3			14.3		
r ($\mu\text{mol/mol}$)	0.123			0.151			0.145			0.148		
R ($\mu\text{mol/mol}$)	0.393			0.465			0.551			0.411		
r (mg/m^3)	0.5			0.9			0.9			0.5		
R (mg/m^3)	1.5			2.9			3.6			1.3		

表 1-98 固定污染源废气加标浓度 5.00 $\mu\text{mol/mol}$ 测试数据精密度汇总表

实验室号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)
1	4.47	0.124	2.8	4.63	0.11	2.4	6.09	0.169	4.1	4.70	0.146	3.1
2	4.66	0.098	2.1	4.66	0.14	3.0	2.44	0.271	4.4	4.64	0.139	3.0
3	4.76	0.096	2.0	4.84	0.08	1.6	6.68	0.102	2.2	4.80	0.090	1.9
4	5.15	0.272	5.3	5.74	0.20	3.5	5.58	0.203	3.6	4.44	0.241	5.4
5	4.70	0.294	6.3	4.20	0.30	7.2	6.15	0.609	9.9	4.39	0.305	7.0
6	4.23	0.418	9.9	3.94	0.25	6.3	5.34	0.468	8.8	4.20	0.329	7.8
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{mol/mol}$)	4.66			4.67			5.38			4.53		
S' ($\mu\text{mol/mol}$)	0.3075			0.6212			1.5134			0.2238		
RSD' (%)	6.6			13.3			28.1			4.9		
r ($\mu\text{mol/mol}$)	0.695			0.550			0.986			0.634		
R ($\mu\text{mol/mol}$)	1.069			1.810			4.332			0.853		
r (mg/m^3)	2.7			3.4			6.4			2.0		
R (mg/m^3)	4.2			11.2			28.2			2.7		

表 1-99 固定污染源废气加标浓度 10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 测试数据精密度汇总表

实验室号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)	\bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	S ($\mu\text{mol/mol}$)	RSD (%)
1	10.1	0.456	4.5	10.7	0.471	4.4	11.4	0.383	4.0	10.9	0.558	5.1
2	9.54	0.190	2.0	9.60	0.173	1.8	11.5	0.220	2.3	9.59	0.203	2.1
3	9.50	0.145	1.5	9.47	0.142	1.5	11.5	0.131	1.4	9.46	0.189	2.0
4	9.72	0.600	6.2	9.95	0.574	5.8	10.1	0.585	5.8	9.69	0.616	6.4
5	9.24	0.635	6.9	8.67	0.509	5.9	10.2	0.680	6.6	9.06	0.522	5.8
6	10.6	0.256	2.4	9.34	0.556	6.0	10.8	0.226	2.1	10.1	0.295	2.9
$\bar{\bar{x}}$ ($\mu\text{mol/mol}$)	9.78			9.62			10.9			9.80		
S' ($\mu\text{mol/mol}$)	0.4911			0.6751			0.6532			0.6355		
RSD' (%)	5.0			7.0			6.0			6.5		
r ($\mu\text{mol/mol}$)	1.196			1.236			1.181			1.214		
R ($\mu\text{mol/mol}$)	1.756			2.202			2.123			2.096		
r (mg/m^3)	4.7			7.6			7.7			3.8		
R (mg/m^3)	6.9			13.6			13.8			6.6		

表 1-100 平行测定相对偏差汇总表（预浓缩法）

实验 室号	样品类型	环境空气						无组织排放监控点空气					
	加标浓度 (nmol/mol)	0.20			0.50			0.50			1.00		
	化合物名称	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
1	最小值 (nmol/mol)	0.174	0.182	0.214	0.452	0.449	0.473	0.452	0.580	0.485	0.909	1.044	0.934
	最大值 (nmol/mol)	0.189	0.193	0.223	0.488	0.482	0.521	0.473	0.611	0.499	0.952	1.072	0.971
	相对偏差 (%)	4.1	2.9	2.1	3.8	3.5	4.8	2.3	2.6	1.4	2.3	1.3	1.9
2	最小值 (nmol/mol)	0.142	0.156	0.173	0.333	0.361	0.346	0.378	0.517	0.536	0.640	0.816	0.674
	最大值 (nmol/mol)	0.147	0.170	0.192	0.370	0.429	0.414	0.407	0.584	0.604	0.781	0.891	0.907
	相对偏差 (%)	1.7	4.3	5.2	5.3	8.6	8.9	3.7	6.1	6.0	9.9	4.4	14.7
3	最小值 (nmol/mol)	0.141	0.147	0.175	0.338	0.396	0.385	0.352	0.523	0.526	0.742	0.823	0.714
	最大值 (nmol/mol)	0.156	0.170	0.193	0.385	0.428	0.409	0.403	0.577	0.586	0.840	0.848	0.864
	相对偏差 (%)	5.1	7.3	4.9	6.5	3.9	3.0	6.8	4.9	5.4	6.2	1.5	9.5
4	最小值 (nmol/mol)	0.151	0.163	0.141	0.421	0.467	0.443	0.412	0.493	0.351	0.827	0.886	0.867
	最大值 (nmol/mol)	0.175	0.202	0.171	0.483	0.636	0.532	0.530	0.591	0.438	1.123	1.153	1.193
	相对偏差 (%)	7.4	10.7	9.6	6.9	15.3	9.1	12.5	9.0	11.0	15.2	13.1	15.8
5	最小值 (nmol/mol)	0.179	0.175	0.179	0.475	0.478	0.493	0.404	0.448	0.570	0.953	0.935	0.977
	最大值 (nmol/mol)	0.203	0.203	0.223	0.547	0.553	0.578	0.503	0.525	0.628	1.01	1.02	1.07
	相对偏差 (%)	6.3	7.4	10.9	7.0	7.3	7.9	10.9	7.9	4.8	2.9	4.3	4.6
6	最小值 (nmol/mol)	0.173	0.169	0.171	0.405	0.454	0.488	0.398	0.409	0.578	0.904	0.926	0.895
	最大值 (nmol/mol)	0.186	0.200	0.208	0.470	0.491	0.579	0.508	0.518	0.624	0.939	0.982	0.984
	相对偏差 (%)	3.6	8.4	9.8	7.4	3.9	8.5	12.1	11.8	3.8	1.9	2.9	4.7
相对偏差最大值 (%)		15.8											

表 1-101 平行测定相对偏差汇总表（直接进样法）

实验 室号	样品类型	固定污染源废气											
	加标浓度 (μmol/mol)	1.00				5.00				10.0			
	化合物名称	四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷	四氟甲烷	六氟乙烷	六氟化硫	三氟甲烷
1	最小值 (μmol/mol)	0.984	1.01	1.30	1.06	4.25	4.44	5.88	4.46	9.43	9.96	10.9	10.0
	最大值 (μmol/mol)	1.13	1.15	1.45	1.20	4.61	4.75	6.29	4.90	10.6	11.2	11.8	11.5
	相对偏差 (%)	6.9	6.5	5.5	6.2	4.1	3.4	3.4	4.7	5.8	5.9	4.0	7.0
2	最小值 (μmol/mol)	1.05	1.09	1.51	1.05	4.58	4.44	5.90	4.44	9.21	9.28	11.1	9.26
	最大值 (μmol/mol)	1.14	1.17	1.59	1.11	4.79	4.85	6.62	4.79	9.73	9.73	11.7	9.88
	相对偏差 (%)	4.1	3.5	2.6	2.8	2.2	4.4	5.8	3.8	2.7	2.4	2.6	3.2
3	最小值 (μmol/mol)	0.858	0.884	1.29	0.840	4.67	4.78	6.61	4.69	9.33	9.34	11.3	9.29
	最大值 (μmol/mol)	1.01	1.05	1.53	1.00	4.93	4.99	6.87	4.96	9.66	9.66	11.6	9.74
	相对偏差 (%)	8.1	8.6	8.5	8.7	2.7	2.1	1.9	2.8	1.7	1.7	1.3	2.4
4	最小值 (μmol/mol)	0.975	1.05	0.96	0.927	4.86	5.55	5.32	4.11	8.81	9.14	9.12	8.85
	最大值 (μmol/mol)	1.11	1.34	1.06	1.18	5.63	6.12	5.89	4.70	10.6	10.8	10.6	10.6
	相对偏差 (%)	6.5	12.1	5.0	12.0	7.3	4.9	5.1	6.7	9.3	8.3	7.7	9.1
5	最小值 (μmol/mol)	0.81	0.82	1.33	0.82	4.24	3.92	5.63	4.11	8.45	8.05	9.39	8.36
	最大值 (μmol/mol)	0.90	0.90	1.45	0.92	4.94	4.58	7.15	4.74	10.2	9.43	11.2	9.76
	相对偏差 (%)	5.3	4.7	4.3	5.7	7.6	7.8	11.9	7.1	9.1	7.9	8.6	7.7
6	最小值 (μmol/mol)	0.722	0.734	1.17	0.722	3.72	3.59	4.71	3.75	10.3	8.24	10.5	9.61
	最大值 (μmol/mol)	0.780	0.798	1.27	0.813	4.69	4.17	5.81	4.57	10.9	9.76	11.0	10.4
	相对偏差 (%)	3.9	4.2	3.8	5.9	11.5	7.5	10.5	9.9	2.8	8.4	2.3	3.9
相对偏差最大值 (%)		12.1											

2.4 方法正确度汇总

6家实验室对加标量为0.20 nmol/mol和0.50 nmol/mol的环境空气实际样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为60.6%~91.7%和67.7%~102%；加标回收率最终值分别为67.2%±11.8%~79.7%±18.4%和83.5%±26.8%~89.6%±20.4%。

6家实验室对加标量为0.50 nmol/mol和1.00 nmol/mol的无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为62.1%~114%和65.2%~104%；加标回收率最终值分别为85.0%±13.8%~100%±20.8%和81.4%±25.2%~92.7%±16.8%。

6家实验室对加标量为1.00 μmol/mol、5.00 μmol/mol和10.0 μmol/mol的固定污染源废气实际样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为72.2%~118%、71.8%~115%和86.7%~109%；加标回收率最终值分别为94.8%±20.4%~99.9%±34.8%、86.0%±19.0%~93.4%±25.0%和95.2%±7.6%~98.0%±12.8%。

6家验证实验室加标样品回收率测试汇总数据见表1-102至表1-104。

表1-102 加标测试数据正确度汇总表（环境空气）

实验室号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	P (%)		P (%)		P (%)	
加标浓度 (nmol/mol)	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	0.50
1	85.9	91.3	83.8	89.5	70.6	82.8
2	68.8	68.7	72.6	78.2	64.8	67.7
3	71.2	70.4	71.2	77.2	60.7	67.9
4	75.3	88.5	79.4	102	60.6	88.0
5	91.7	100	85.3	98.7	73.4	96.2
6	85.5	88.8	81.5	91.8	72.9	98.3
\bar{P} (%)	79.7	84.6	79.0	89.6	67.2	83.5
$S_{\bar{P}}$ (%)	9.2	12.4	5.8	10.2	5.9	13.4
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	79.7±18.4	84.6±24.8	79.0±11.6	89.6±20.4	67.2±11.8	83.5±26.8

表1-103 加标测试数据正确度汇总表（无组织排放监控点空气）

实验室号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	P (%)		P (%)		P (%)	
加标浓度 (μmol/mol)	0.50	1.00	0.50	1.00	0.50	1.00
1	91.4	92.6	114	104	81.7	86.9
2	77.6	71.7	107	83.7	96.5	65.5
3	75.6	76.4	102	82.4	90.0	65.2
4	92.1	95.5	102	98.3	62.1	88.3
5	87.3	97.1	92.7	95.2	102	92.9

实验室号	六氟乙烷		六氟化硫		三氟甲烷	
	P (%)		P (%)		P (%)	
6	85.7	91.9	84.6	92.6	103	89.3
\bar{P} (%)	85.0	87.5	100	92.7	89.2	81.4
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.9	10.7	10.4	8.4	15.5	12.6
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	85.0±13.8	87.5±21.4	100±20.8	92.7±16.8	89.2±31.0	81.4±25.2

表 1-104 加标测试数据正确度汇总表 (固定污染源废气)

实验室号	四氟甲烷			六氟乙烷			六氟化硫			三氟甲烷		
	P (%)			P (%)			P (%)			P (%)		
加标浓度 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0	1.00	5.00	10.0
1	107	89.4	101	109	92.6	107	83.5	82.4	94.3	113	94.0	109
2	110	93.2	95.4	113	93.2	96.0	105	85.8	95.8	108	92.8	95.9
3	98.2	95.2	95.0	100	96.8	94.7	97.1	93.4	94.9	95.2	96.0	94.6
4	101	103	97.2	118	115	99.5	104	99.2	93.8	103	88.8	96.9
5	85.5	94.0	92.5	87.0	84.0	86.7	97.8	88.2	102	88.5	87.8	90.6
6	74.6	84.6	106	72.2	78.8	93.4	81.2	71.8	90.5	75.4	84.0	101
\bar{P} (%)	96.1	93.2	97.8	99.9	93.4	96.2	94.8	86.8	95.2	97.2	90.6	98.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	13.5	6.1	4.9	17.4	12.5	6.8	10.2	9.4	3.8	13.8	4.5	6.4
$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)	96.1±27.0	93.2±12.2	97.8±9.8	99.9±4.8	93.4±5.0	96.2±3.6	94.8±0.4	86.8±8.8	95.2±7.6	97.2±7.6	90.6±9.0	98.0±2.8

3 方法验证结论

3.1 验证数据统计情况

异常值的检验和处理按照 GB/T 6379.6-2009 标准进行。编制组在统计分析时未发现异常值，所有数据全部采用，未进行取舍。

3.2 检出限、精密度和正确度验证结果

(1) 预浓缩进样方式三种目标化合物的标准曲线相关系数均 ≥ 0.995 ；直接进样方式标准曲线相关系数均 ≥ 0.999 。

(2) 当环境空气和无组织排放监控点空气进样量为 400 ml (标准状态) 时，六氟乙烷的方法检出限为 $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；六氟化硫的方法检出限为 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；三氟甲烷的方法检出限为 $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

当固定污染源废气进样量为 1.0 ml (标准状态干烟气) 时，四氟甲烷的方法检出限为 $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.8 \text{mg}/\text{m}^3$ ；六氟乙烷的方法检出限为 $0.2 \text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.8 \text{mg}/\text{m}^3$ ；

六氟化硫的方法检出限为 0.2 mg/m^3 ，测定下限为 0.8 mg/m^3 ；三氟甲烷的方法检出限为 0.2 mg/m^3 ，测定下限为 0.8 mg/m^3 。

(3) 6家实验室对 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol 的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷环境空气实际加标样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 $1.6\% \sim 8.4\%$ 、 $2.3\% \sim 8.9\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $7.0\% \sim 12.2\%$ 、 $10.5\% \sim 14.6\%$ ；重复性限 (r) 范围分别为 $0.10 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \sim 0.19 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.26 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \sim 0.42 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ；再现性限 (R) 范围分别为 $0.19 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \sim 0.36 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.59 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \sim 1.13 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。

6家实验室对 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol 的六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷无组织排放监控点空气实际加标样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 $1.0\% \sim 9.6\%$ 、 $1.1\% \sim 13.0\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $8.1\% \sim 15.3\%$ 、 $9.1\% \sim 12.6\%$ ；重复性限 (r) 范围分别为 $0.21 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \sim 0.53 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.61 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \sim 1.00 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ；再现性限 (R) 范围分别为 $0.75 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \sim 1.06 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 、 $1.13 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \sim 2.06 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。

6家实验室对 $1.00 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 、 $5.00 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 和 $10.0 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 的四氟甲烷、六氟乙烷、六氟化硫和三氟甲烷固定污染源废气实际加标样品进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 $1.9\% \sim 9.1\%$ 、 $1.6\% \sim 9.9\%$ 、 $1.4\% \sim 6.9\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $14.0\% \sim 15.8\%$ 、 $4.9\% \sim 28.1\%$ 、 $5.0\% \sim 7.0\%$ ；重复性限 (r) 范围分别为 $0.5 \text{ mg/m}^3 \sim 0.9 \text{ mg/m}^3$ 、 $2.0 \text{ mg/m}^3 \sim 6.4 \text{ mg/m}^3$ 、 $3.8 \text{ mg/m}^3 \sim 7.7 \text{ mg/m}^3$ ；再现性限 (R) 范围分别为 $1.3 \text{ mg/m}^3 \sim 3.6 \text{ mg/m}^3$ 、 $2.7 \text{ mg/m}^3 \sim 28.2 \text{ mg/m}^3$ 、 $6.6 \text{ mg/m}^3 \sim 13.8 \text{ mg/m}^3$ 。

在6家实验室每种类型样品精密度数据中，选择每家每组6次数据中的最大值与最小值计算平行测定相对偏差。预浓缩法，环境空气中六氟乙烷相对偏差范围 $1.7\% \sim 7.4\%$ ，六氟化硫相对偏差范围 $2.9\% \sim 15.3\%$ ，三氟甲烷相对偏差范围 $2.1\% \sim 10.9\%$ ；无组织排放监控点空气中六氟乙烷相对偏差范围 $1.9\% \sim 15.2\%$ ，六氟化硫相对偏差范围 $1.3\% \sim 13.1\%$ ，三氟甲烷相对偏差范围 $1.4\% \sim 15.8\%$ ；直接进样法，固定污染源废气中四氟甲烷相对偏差范围 $1.7\% \sim 11.5\%$ ，六氟乙烷相对偏差范围 $1.7\% \sim 12.1\%$ ，六氟化硫相对偏差范围 $1.3\% \sim 11.9\%$ ，三氟甲烷相对偏差范围 $2.4\% \sim 12.0\%$ 。预浓缩法平行测定相对偏差最大值为 15.8% ，直接进样法平行测定相对偏差最大值为 12.1% 。

(4) 6家实验室对加标量为 0.20 nmol/mol 和 0.50 nmol/mol 的环境空气实际样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为 $60.6\% \sim 91.7\%$ 和 $67.7\% \sim 102\%$ ；加标回收率最终值分别为 $67.2\% \pm 11.8\% \sim 79.7\% \pm 18.4\%$ 和 $83.5\% \pm 26.8\% \sim 89.6\% \pm 20.4\%$ 。

6家实验室对加标量为 0.50 nmol/mol 和 1.00 nmol/mol 的无组织排放监控点空气实际样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为 $62.1\% \sim 114\%$ 和 $65.2\% \sim 104\%$ ；加标回收率最终值分别为 $85.0\% \pm 13.8\% \sim 100\% \pm 20.8\%$ 和 $81.4\% \pm 25.2\% \sim 92.7\% \pm 16.8\%$ 。

6家实验室对加标量为 $1.00 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 、 $5.00 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 和 $10.0 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 的固定污染源废气实际样品进行6次重复测定，加标回收率范围分别为 $72.2\% \sim 118\%$ 、 $71.8\% \sim 115\%$ 和 $86.7\% \sim 109\%$ ；加标回收率最终值分别为 $94.8\% \pm 20.4\% \sim 99.9\% \pm 34.8\%$ 、 $86.0\% \pm 19.0\% \sim 93.4\% \pm 25.0\%$ 和 $95.3\% \pm 7.4\% \sim 98.0\% \pm 12.8\%$ 。

3.3 质控指标范围

(1) 6家实验室预浓缩进样方式三种目标化合物的标准曲线相关系数均 ≥ 0.995 ；直接

进样方式标准曲线相关系数均 ≥ 0.999 。

(2) 6家实验室的环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源废气样品加标实验结果统计显示,以6次重复测定中最大和最小数据计算平行样相对偏差,均小于20%。

(3) 6家实验室的环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源废气样品加标实验结果统计显示,加标回收率均在60%~140%范围内。

(4) 6家实验室空白均低于方法检出限。

3.4 预期目标及改进意见

(1) 方法各项特性指标及质控指标均达到了预期要求。实际环境空气样品检测结果与文献报道的检出水平相当。

(2) 验证实验室在验证过程中未提出改进意见。