环 境 化 学
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY
第 41 卷第 8 期 2022 年 8 月
Vol. 41, No. 8 August 2022

李明珠, 叶童, 袁懋, 等. 电子制冷预浓缩-GC/MS 测定环境空气中 ODS 及其他受控卤代烃[J]. 环境化学, 2022, 41(8): 2788-2792.
LI Mingzhu, YE Tong, YUAN Mao, et al. Determination of ODS and other controlled halogenated hydrocarbons in ambient air by electronic refrigeration preconcentration-GC/MS[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (8): 2788-2792.

电子制冷预浓缩-GC/MS 测定环境空气中 ODS 及其他受控卤代烃*

李明珠[1] 叶 童[1] 袁 懋[1] 赵瑞峰[1] 张 兵[2] 亓恒振[3] 谭 丽[1]**

（1. 中国环境监测总站，北京，100012；2. 玛珂思仪器（上海）有限公司，上海，200233；3. 山东省淄博生态环境监测中心，淄博，255022）

摘 要 建立电子制冷预浓缩-气相色谱/质谱法（GC/MS）测定空气中 33 种消耗臭氧层物质（ODS）及其他受控卤代烃的测定方法. 测试了不同聚焦冷阱、预处理条件、不同色谱柱分离效果的条件实验，最终获得了最佳的冷阱配置方案及实验条件. 结果表明，33 种 ODS 及其他受控卤代烃校准曲线相关系数均在 0.99 以上；精密度范围为 0.5%—6.2%，加标回收率范围在 91.2%—102%；进样体积为 800 mL 时，各目标化合物的检出限范围为 0.07—0.57 pmol·mol^{-1}，定量下限范围为 0.28—2.28 pmol·mol^{-1}，本方法可满足环境空气中 33 种 ODS 及其他受控卤代烃的分析需求.

关键词 消耗臭氧层物质，温室气体，卤代烃，电子制冷预浓缩，气相色谱/质谱法，环境空气.

Determination of ODS and other controlled halogenated hydrocarbons in ambient air by electronic refrigeration preconcentration-GC/MS

LI Mingzhu[1] *YE Tong*[1] *YUAN Mao*[1] *ZHAO Ruifeng*[1] *ZHANG Bing*[2] *QI Hengzhen*[3] *TAN Li*[1]**

（1. China National Environmental Monitoring Centre(CNEMC), Beijing, 100012, China；2. Markes Instruments (Shanghai) Co., Ltd, Beijing, 200233, China；3. Zibo Eco-Environment Monitoring Centre of Shandong Province, Zibo, 255022, China）

Abstract A method for the determination of 33 ozone-depleting substances (ODS) and other controlled halogenated hydrocarbons in air was established by using electronic refrigeration preconcentration-gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).The experiments include the optimization of focusing cold traps and pretreatment conditions，the comparison and conditioning experiments of the separation effects of different chromatographic columns. The optimal cold trap configuration scheme and experimental conditions were obtained, and the applicability of the method was investigated through the measurement of actual samples. The results of experiment showed that the correlation coefficients of calibration curves were above 0.99; their precisions were 0.5%—6.2%; When the injection volume was 800 mL, the method detection limits ranged from 0.07 pmol·mol^{-1} to 0.57 pmol·mol^{-1}, and the lower limit of quantification was in the range of 0.28—2.28 pmol·mol^{-1}. Through the analysis of actual samples of ambient air, it is suitable to analyse 33 ODS and other controlled halogenated hydrocarbons in ambient air.

Keywords ozone-depleting substances，greenhouse gases，halogenated，electronic refrigeration preconcentration，GC/MS，ambient air..

* 国家重点研发计划项目 (2019YFC0214503) 资助.
Supported by National Key Research and Development Project（2019YFC0214503）.
** 通信联系人 **Corresponding author**，E-mail：tanli@cnemc.cn

为减少对臭氧层的破坏, 控制消耗臭氧层物质(简称 ODS)及其他受控卤代烃的生产和消耗至关重要. 为此国际间先后通过了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》及其相关修正案, 定期开展科学评估, 我国作为成员国之一, 积极承担国际履约责任和义务, 在消减 ODS 及其他受控卤代烃方面作出较多努力[1]. 目前, 在我国除特殊用途外已禁止生产和消费 ODS, 但因 ODS 及其他受控卤代烃具有较长的大气寿命, 部分可长达数万年, 大气浓度存在滞后性, 致使现今大气环境中仍可观测到相关物质[2]. 因此我国亟需开展以实际观测数据为基础的减排成效评估, 通过大气浓度观测数据说明我国在履约工作方面作出的努力.

ODS 及其他受控卤代烃在大气中含量较低, 体积浓度大多数为 10^{-12} 数量级, 对方法的检出限、精度等要求较高, 全球背景浓度水平较为稳定, 不同城市浓度水平差异较大[3]. 目前美国、欧盟及日本等发达国家开展 ODS 及其他受控卤代烃的长期观测, 监测点位多为人类活动较少的背景点位, 所用观测设备以在线观测为主, 主流设备为美国 AGAGE 自制的 medusa/GC-MS、美国 GML 自制 CATS-GC/ECD 和 HATs/GC-MS、欧盟 SOGE 在线 GC/MS、日本自制的低温预浓缩-GC/MS, 目前国际上所用的多为自制设备, 方法的普及难度较大[4−8]. 中国在该方面的研究起步相对较晚, 仅有较少的科研机构和高校开展了部分 ODS 及其他受控卤代烃观测和研究, 采用的主流方法是基于环境空气中 VOCs 分析方法开发的罐采样-预浓缩-GC-MS/ECD[3, 9−12]. 国内已有研究中方法检出限过高, 导致样品无法检出, 前处理需要大量的液氮制冷, 气相色谱的柱箱初始温度较低(-50℃), 种种原因导致开展相关监测工作的难度增大[9,12]. 环境空气中 ODS 及其他受控卤代烃的浓度较低、沸点较低, 前处理装置的富集效率是该监测技术的关键环节[13], 本文着重对前处理部分开展优化研究, 采用电子制冷预浓缩系统-GC/MS 方法对环境空气中 33 种 ODS 及其他受控卤代烃开展监测, 无需液氮制冷, 操作方法简单, 检测成本低, 监测目标物更多, 检出限更低, 分辨率、精密度、准确度均可满足环境大气浓度监测需求.

1　实验部分(Experimental section)

1.1　试剂与仪器

33 种 ODS 及受控卤代烃气体混合标气: 浓度为 1 μmol·mol^{-1}(购自美国 Linde SPECTRA Environmental Gases 公司), 氮气平衡, 组分名称见表 1. 高压钢瓶保存, 钢瓶压力不低于 1.0 Mpa; 氦气: ≥99.999%; 高纯氮气: ≥99.999%. 标准使用气: 2、200、400、500 pmol·mol^{-1} 和 1 nmol·mol^{-1}, 使用全自动动态稀释仪逐级稀释配制.

表 1　标准曲线及线性相关系数

Table 1　Standard curve and linear correlation coefficient

序号	代码/化学式	化学名称	CAS号	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	高浓度系列相关系数	低浓度系列相关系数
1	PFC-116	六氟乙烷	76-16-4	69	119	0.999	0.999
2	SF_6	六氟化硫	2551-62-4	127	89, 108	0.997	0.999
3	CFC-13	一氯三氟甲烷	75-72-9	69	85	0.999	0.999
4	HFC-23	三氟甲烷	75-46-7	51	69	0.999	0.999
5	H-1301	一溴三氟甲烷	75-63-8	69	129	0.999	0.999
6	HFC-32	二氟甲烷	75-10-5	51	33	0.999	0.999
7	PFC-218	八氟丙烷	76-19-7	169	119, 69	0.999	0.999
8	CFC-115	一氯五氟乙烷	76-15-3	85	119, 69	0.999	0.999
9	HFC-125	五氟乙烷	354-33-6	101	51, 69	0.999	0.999
10	HFC-143a	1,1,1-三氟乙烷	420-46-2	65	69	0.999	0.999
11	CFC-12	二氯二氟甲烷	75-71-8	85	87, 101	0.999	0.999
12	HCFC-22	一氯二氟甲烷	75-45-6	51	67, 31	0.999	0.999
13	HFC-134a	1,1,1,2-四氟乙烷	811-97-2	69	83, 33	0.999	0.999
14	CH_3Cl	一氯甲烷	74-87-3	50	52	0.999	0.999
15	H-1211	一溴一氯二氟甲烷	353-59-3	85	87, 129	0.999	0.999
16	HFC-152a	1,1-二氟乙烷	75-37-6	51	65, 45	0.999	0.999
17	HFC-227ea	七氟丙烷	431-89-0	151	69, 82	0.999	0.999
18	CFC-114	1,2-二氯-1,1,2,2,-四氟乙烷	76-14-2	135	85, 87	0.999	0.999
19	MBr	一溴甲烷	74-83-9	94	96	0.995	0.993
20	HCFC-142b	1-氯-1,1-二氟乙烷	75-68-3	65	85, 45	0.999	0.999
21	CFC-11	三氯一氟甲烷	75-69-4	101	103, 66	0.999	0.999
22	HFC-245fa	1,1,1,3,3-五氟丙烷	460-73-1	115	69, 64	0.999	0.999
23	CH_2Cl_2	二氯甲烷	75-09-2	49	84	0.999	0.999
24	HCFC-141b	1,1-二氯-1-氟乙烷	1717-00-6	81	83, 45	0.999	0.999
25	HCFC-123	2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷	306-83-2	83	85	0.999	0.998
26	CFC-113	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	76-13-1	101	151, 103	0.999	0.999
27	H-2402	1,2-二溴四氟乙烷	124-73-2	179	181	0.999	0.999

续表 1

序号	代码/化学式	化学名称	CAS号	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	高浓度系列相关系数	低浓度系列相关系数
28	$CHCl_3$	三氯甲烷	67-66-3	83	85, 47	0.999	0.999
29	CTC	四氯化碳	56-23-5	117	119, 121	0.999	0.998
30	TCE	三氯乙烯	79-01-6	130	132, 95	0.999	0.999
31	HFC-365mfc	1,1,1,3,3-五氟丁烷	406-58-6	65	133	0.999	0.999
32	TCA	1,1,1-三氯乙烷(甲基氯仿)	71-55-6	97	99	0.999	0.998
33	PCE	四氯乙烯	127-18-4	166	164, 129	0.999	0.998

电子制冷自动进样/预浓缩系统: CIA Advantage-xr 罐自动进样器(英国 Markes International)、UNITY-xr 预浓缩仪和 Kori-xr 除水装置(英国 Markes International); 8890 GC/5977B MS 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent); 内壁和阀体经惰性化处理的不锈钢采样罐(美国 Entech 3.2 L 和 6 L); 清罐仪(美国 Entech 3100D); 高精度稀释仪(美国 Entech 4700).

1.2 仪器条件

色谱条件 进样口温度 120 ℃; 前进样口不分流进样; 色谱柱 GS-GASPRO(60 m×320 μm, Agilent), 柱流量 1.5 mL·min^{-1}; 柱箱温度: 初始温度 35 ℃, 保持 10 min, 以 10 ℃·min^{-1} 升温至 120 ℃, 保持 10 min, 以 5 ℃·min^{-1} 升温至 230 ℃, 保持 2 min.

质谱条件 离子源类型为 EI 电子轰击电离方式, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230 ℃; 四极杆温度 150 ℃; 传输线温度 250 ℃; 采集方式为选择离子扫描(SIM 离子见表 1), 溶剂延迟时间 7.5 min.

预浓缩系统条件 聚焦冷阱型号为“U-T5O3F10-2S”, 样品捕集温度-30 ℃, 解析温度 300 ℃, 解析时间 5 min; Kori 除水冷阱初始温度为-30 ℃, 净化温度 300 ℃; 进样方式: 质量流量控制器, 进样体积 800 mL, 进样流速 100 mL·min^{-1}; 传输线温度为 120 ℃.

2 结果与讨论

2.1 前处理条件

2.1.1 冷阱填料的选择

为了更好的满足测试需求, 考察了市售的“U-T5O3F10-2S”(简称 T5)、“U-T16GHG-2S”(简称 T16)、“U-T17O3P-2S”(简称 T17)的 3 种聚焦冷阱, 装填配比不同的石墨化碳和碳分子筛. 配制浓度为 1 nmol·mol^{-1} 混合标准气体, 进样体积分别为 10、20、40、100、200、400、600、800、1000 mL. 实验表明, 当进样量在 1000 mL 时, 3 种冷阱个别目标物均有穿透现象, 因此最大进样体积选择 800 mL. 不同的捕集阱对沸点较低的物质捕集效果略有不同, 使用 T5 和 T17 冷阱的捕集效果相当, 个别化合物的线性相关系数略有差异, 而 T16 捕集阱在进样体积过大时低沸点化合物会出现穿透现象, 综合考虑峰型、捕集效率和响应程度等方面, 最终选择 T5 冷阱作为本研究的捕集冷阱.

2.1.2 传输线温度

考察整个热脱附系统的流路温度对样品响应的影响, 测试温度分别为 50、100、120、150 ℃, 本文关注的目标物沸点较低, 化合物响应值基本不随温度的升高而变化. 考虑到在开展实际样品测试时, 环境空气中的 VOCs 化合物浓度较高, 为了避免高沸点 VOCs 解析后在流路残留, 且保证目标物被完全转移, 故选择 120 ℃ 作为传输线温度.

2.1.3 进样流量

预浓缩系统中冷阱填料的长度为 60 mm, 为了保证吸附效率, 通常建议的进样流量不高于 100 mL·min^{-1}, 考虑到样品进样的体积较大, 为避免低沸点化合物的冷阱穿透, 并缩短进样时间. 对本研究的目标物而言, 在进样体积为 800 mL 时, 考察了进样流量为 20、50、80、100 mL·min^{-1} 时各化合物的响应值, 由数据结果可知各目标物的响应值变化均在±10% 范围内, 为能在最短时间内达到进样体积要求, 选择进样流量为 100 mL·min^{-1}.

2.1.4 冷阱低温温度

为比较不同冷阱温度对化合物吸附效率的影响, 配制浓度为 1 nmol·mol^{-1} 混合标准气体, 进样体积 800 mL, 冷阱低温温度分别为−30、−20、−10、0 ℃. 由响应值变化可知, 大多数化合物不随温度变化, 对于沸点较低的 PFC-116、SF_6、HFC-23、HFC-32、CFC-115 随着吸附温度的升高响应值变低, 这是由于冷阱温度过高时, 低沸点化合物捕集效率降低所致, 因此选择冷阱低温温度为−30 ℃.

2.1.5 解析温度和时间

配制浓度为 1 nmol·mol^{-1} 混合标准气体, 进样体积 800 mL, 考察解析温度分别为 150、200、250、300、350 ℃ 时各化合物的响应值. 随着解析温度的升高各化合物的响应值基本没有变化, 所有目标物均可从冷阱中释放, 但考虑到实际测试的环境空气基质较为复杂, 存在较多高沸点物质, 因此选择解析温度应至少为 300 ℃, 在该温度下可保证目标物进入气相色谱-质谱中分析, 也可最大限度的减少环境样品中高沸点化合物的残留.

考察冷阱在高温解析时的持续时间分别为 1、2、3、5 min 时各化合物的解析效率, 各目标物的响应值不随解析时间变化, 本研究选择解析时间为 5 min.

2.2 色谱柱的选择

本研究采用了卤代烃分析常用的色谱柱 GS-GASPRO(60 m×320 μm, Agilent)和 PoraBOND Q(50 m×320 μm×5 μm,

Agilent) 两种色谱柱考察峰分离及峰型, 其色谱图如图 1 所示. 由谱图可知, 当使用 GS-GASPRO 色谱柱时各目标物分离效果较好, 基线平稳, 峰型较好, 可通过选择定量离子达到完全分离.

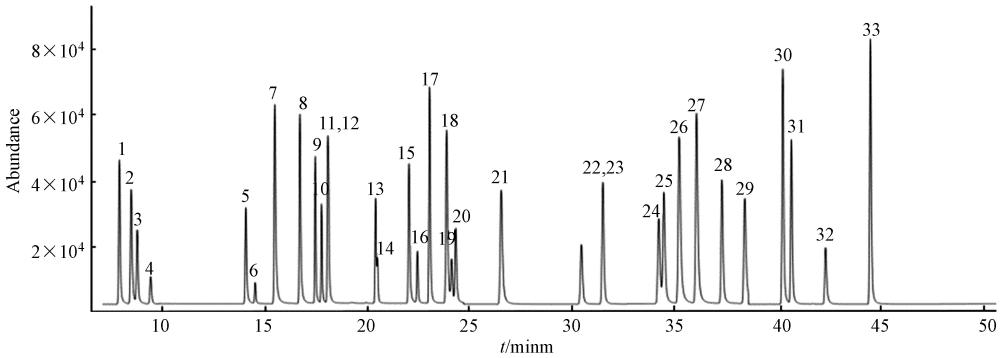

图 1　色谱柱为 GS-GASPRO(60 m×320 μm, Agilent)色谱图

Fig.1　The chromatographic column GS-GASPRO (60 m×320 μm, Agilent) chromatogram

2.3　线性范围与回归方程

在优化后的实验条件下, 对标准气体的浓度系列进行测定, 以各目标物浓度为横坐标, 以该目标物定量离子的峰面积为纵坐标. 因环境空气中目标物的浓度范围跨度相差较大, 本方法为满足定量监测需求, 设置高、低两种浓度系列, 低浓度系列采用 400 pmol·mol^{-1} 标准气体, 进样体积分别为 10、20、40、100、200、400、600、800 mL, 配制的浓度系列分别为 5、10、20、50、100、200、300、400 pmol·mol^{-1}. 高浓度系列采用 1 nmol·mol^{-1} 标准气体, 进样体积分别为 10、20、40、100、200、400、600、800 mL, 配制的浓度系列分别为 12.5、25、50、125、250、500、750、1000 pmol·mol^{-1}, 计算标准曲线及线性相关系数, 如表 1 所示, 线性相关良好(>0.99), 满足定量分析需求.

2.4　精密度与准确度

在优化后的实验条件下, 分别配制浓度为 200、500、1000 pmol·mol^{-1} 的混合标准气体以及空白样品加标 200、500、1000 pmol·mol^{-1} 的混合标准气体, 分别连续进样 6 次, 计算实验室内精密度在 0.5%—6.2%, 加标回收率在 91.2%—102%, 具有较好的精密度和准确度, 如表 2 所示.

表 2　精密度、准确度及方法检出限

Table 2　Accuracy、precision and method detection limit

序号	代码/化学式	200 pmol·mol^{-1}标气		500 pmol·mol^{-1}标气		1000 pmol·mol^{-1}标气		检出限/(pmol·mol^{-1})		
		精密度	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	本文	文献[9]	全球背景[5]
1	PFC-116	3.1%	97.0%	3.9%	94.9%	1.6%	98.1%	0.20		4.836—4.921
2	SF_6	4.1%	95.0%	4.9%	93.5%	2.6%	96.6%	0.35		9.91—10.166
3	CFC-13	3.0%	95.6%	2.7%	96.6%	1.1%	98.6%	0.21		3.273—3.312
4	HFC-23	6.0%	95.0%	3.4%	97.2%	3.4%	99.9%	0.36	21	32.26—33.403
5	H-1301	2.9%	96.7%	2.8%	97.6%	0.5%	99.4%	0.37		3.359—3.37
6	HFC-32	1.4%	95.7%	2.4%	96.9%	1.0%	100.0%	0.57	13	20.803—24.049
7	PFC-218	2.2%	95.9%	2.5%	95.6%	1.2%	99.7%	0.17		0.681—0.699
8	CFC-115	3.7%	95.6%	2.5%	97.2%	1.2%	97.7%	0.22	8	8.657—8.7
9	HFC-125	4.1%	94.6%	2.9%	93.7%	1.5%	98.7%	0.11	14	29.153—32.279
10	HFC-143a	3.6%	94.5%	2.1%	97.9%	1.6%	98.4%	0.19	13	23.946—25.423
11	CFC-12	3.6%	94.3%	3.3%	95.7%	1.4%	98.7%	0.20	5	501.469—505.609
12	HCFC-22	3.0%	94.6%	2.0%	97.8%	1.5%	98.2%	0.17	17	245.945—248.22
13	HFC-134a	3.2%	94.4%	3.3%	94.2%	1.0%	101.1%	0.53	13	106.295—111.167
14	CH_3Cl	3.0%	95.3%	2.5%	96.0%	1.1%	98.9%	0.30		529.648—561.119
15	H-1211	1.9%	94.4%	2.1%	96.1%	1.5%	99.3%	0.29		3.235—3.334
16	HFC-152a	3.1%	96.5%	2.7%	96.2%	1.2%	99.6%	0.38	9	6.922—7.627
17	HFC-227ea	3.2%	94.8%	2.2%	95.7%	1.6%	98.9%	0.15		1.609—1.741
18	CFC-114	4.6%	92.3%	1.7%	97.7%	1.1%	99.4%	0.24	7	16.274—16.308
19	HCFC-142b	4.2%	95.9%	2.8%	95.3%	1.4%	98.6%	0.17	13	22.294—22.522
20	MBr	4.9%	92.7%	3.6%	91.2%	2.5%	101.5%	0.23	4	6.363—6.604

续表 2

序号	代码/化学式	200 pmol·mol^{-1}标气		500 pmol·mol^{-1}标气		1000 pmol·mol^{-1}标气		检出限/(pmol·mol^{-1})		
		精密度	准确度	精密度	准确度	精密度	准确度	本文	文献[9]	全球背景[5]
21	CFC-11	2.8%	94.2%	3.6%	97.3%	2.2%	95.0%	0.19	6	224.183—226.431
22	CH_2Cl_2	3.4%	96.1%	2.7%	94.1%	1.7%	98.5%	0.19		31.733—42.019
23	HFC-245fa	4.7%	94.5%	3.1%	96.3%	1.7%	98.2%	0.21		3.07—3.251
24	HCFC-141b	3.6%	94.4%	2.1%	98.8%	4.2%	94.0%	0.19	14	24.272—24.522
25	HCFC-123	5.7%	97.4%	4.2%	93.5%	3.4%	95.8%	0.14		—
26	CFC-113	2.9%	93.6%	5.5%	94.0%	3.8%	95.4%	0.19	6	69.586—70.056
27	H-2402	2.3%	97.8%	4.5%	96.0%	4.0%	96.9%	0.18		0.389—0.394
28	$CHCl_3$	1.8%	95.8%	3.7%	93.5%	1.0%	99.3%	0.21		8.29—9.212
29	CTC	1.7%	99.3%	2.8%	93.2%	6.2%	93.5%	0.11	6	76.541—77.593
30	TCE	3.3%	92.4%	3.2%	95.4%	2.9%	97.8%	0.07		—
31	HFC-365mfc	4.5%	93.0%	4.7%	96.0%	2.4%	96.5%	0.20		1.152—1.171
32	TCA	0.5%	100.7%	4.1%	98.1%	4.0%	95.1%	0.54	2	1.471—1.714
33	PCE	2.5%	96.9%	3.7%	93.9%	2.0%	96.9%	0.10		0.724—1.312

2.5 方法检出限

在优化后的实验条件下，配制 2 pmol·mol^{-1} 的标准混合气体，分别连续进样 7 次，计算检出限范围为 0.07—0.57 pmol·mol^{-1}，定量下限范围为 0.28—2.28 pmol·mol^{-1}，如表 2 所示. 目前国内对本文关注的目标物研究相对较少，黄忠辉等[9] 开展了 17 种痕量卤代烃的研究，大多数目标物的检出限浓度值与全球背景浓度值在同一浓度水平. 本研究方法多数目标物的检出限浓度值低于背景浓度 1 个数量级，可以较好反应出环境空气中微小的浓度变化趋势.

3 结论(Conclusion)

本文利用电子制冷预浓缩仪-气相色谱/质谱法(GC/MS)建立了环境空气中 ODS 及其他受控卤代烃监测方法，通过对聚焦冷阱、预处理、色谱条件等优化，实现同时测定 CFC-11、CFC-12、HCFC-22、HFC-23 等 33 种较为关注的 ODS 及其他受控卤代烃的分析方法. 方法性能实验结果表明，该方法的的曲线范围为 5—1000 pmol·mol^{-1}，校准曲线相关系数在 0.99 以上；当进样体积为 800 ml 时，各目标化合物的方法检出限范围为 0.07—0.57 pmol·mol^{-1}，定量下限范围为 0.28—2.28 pmol·mol^{-1}，本检测方法可满足环境空气的分析需求.

参考文献 (References)

[1] WMO/UNEP Scientific Assessments of Ozone Depletion [DB/OL]. [2020-7-30].

[2] 任仁. 受控的消耗臭氧层物质的种类及其消耗臭氧潜能值: 为纪念《保护臭氧层维也纳公约》签订十周年而作 [J]. 大学化学, 1996, 11(1): 31-35.

[3] 孙学志, 万丹, 史烨弘, 等. 北京市CFCs和CCl_4的浓度水平与变化趋势 [J]. 环境科学研究, 2010, 23(6): 674-679.

[4] Global Monitoring Laboratory. Halocarbons & other Atmospheric Trace Species (HATS) [EB/OL.

[5] PRINN R. Advanced global atmospheric gases experiment [EB/OL]. [2020-09-23].

[6] Global Monitoring Laboratory. Halocarbon & Other Atmospheric Trace Species[EB/OL]. [2020-09-23].

[7] STORDAL F, SCHMIDBAUER N, SIMMONDS P, et al. System for Observation of halogenated Greenhouse gases in Europe (SOGE): Monitoring and modelling yielding verification and impacts of emissions [EB/OL]. [2020-09-23].

[8] FURUKAWA O, OKIMINE K, KAWASAKI-SHI K. Monitoring of ozone depleting substances in the atmosphere[R]. Japan Environmental Sanitation Center, 2008

[9] 黄忠辉, 贺辉, 聂鹏, 等. 预浓缩-GC-MSD/ECD测定环境空气中痕量卤代烃 [J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2755-2761.

[10] 陈立民, 段杨, 乐致威, 等. 大气中氯氟烃类物质浓度变化的研究 [J]. 环境科学, 1999, 20(1): 27-29.

[11] 修天阳, 王跃思, 孙扬, 等. 北京大气中CFC-11的浓度观测与变化趋势 [J]. 环境科学, 2005, 26(1): 1-6.

[12] 张芳, 王新明, 易志刚, 等. 珠三角地区大气中HCFC-22的浓度观测和变化趋势初步研究 [J]. 环境科学学报, 2006, 26(6): 987-991.

[13] 陈烨, 谭丽, 刘方, 等. 国外大气中消耗臭氧层物质及其替代物的监测概况与启示 [J]. 中国环境监测, 2021, 37(5): 8-13.