环境空气监测用氮中甲烷气体标准物质质量评估

王 翀[1],吕怡兵[2],杨 婧[2],谭 铃[3],吴 海[4],丁萌萌[5],杨 静[6],王德发[4],李和通[1],马焕敏[7]

1. 河南省郑州生态环境监测中心,河南 郑州 450007
2. 中国环境监测总站,国家环境保护环境监测质量控制重点实验室,北京 100012
3. 重庆市生态环境监测中心,重庆 401147
4. 中国计量科学研究院,北京 100029
5. 北京市生态环境监测中心,北京 100048
6. 生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所,国家环境保护污染物计量和标准样品研究重点实验室,北京 100029
7. 中节能数智(北京)环境技术研究院有限公司,北京 100070

摘 要:为了解和掌握当前环境空气非甲烷总烃监测所使用的氮中甲烷气体标准物质的质量状况,通过对全国范围内开展环境空气非甲烷总烃监测的实验室中的 99 家进行使用情况调查,发现共涉及 35 家制造商。选择其中使用占比较高的 10 家,另外再随机选取 6 家,通过匿名采购等方式获取 31 瓶氮中甲烷气体标准物质。经两家测试单位分别测试后,采用归一化偏差(E_n)法和相对偏差法两种方法评价所选标准物质的量值准确性和监测适用性,同时依照相关国家计量技术规范评估其证书完整性和规范性。结果显示,两种方法的评价结果一致。16 家制造商中,14 家的 27 瓶气体标准物质定值准确,2 家的 4 瓶气体标准物质定值不准确;9 家证书相对完整、规范,其余 7 家普遍存在缺少标准物质唯一标识等问题,部分制造商甚至存在涉嫌冒用证书、证书中的定值浓度超出认定范围等问题。鉴于氮中甲烷气体标准物质是保障非甲烷总烃监测结果准确性、可比性和可溯源性的重要基础,且制造商数量众多,建议使用者加强标准物质质量评估工作,并审查其所附证书的规范性。

关键词:环境空气监测;非甲烷总烃;气体标准物质;质量评估
中图分类号:X830.5 **文献标志码**:A **文章编号**:1002-6002(2024)04-0030-07
DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2024.04.04

Quality Assessment of CH_4/N_2 Gas Reference Materials for Ambient Air Monitoring

WANG Chong[1], LYU Yibing[2], YANG Jing[2], TAN Ling[3], WU Hai[4], DING Mengmeng[5], YANG Jing[6], WANG Defa[4], LI Hetong[1], MA Huanmin[7]

1. Zhengzhou Ecological Environment Monitoring Center, Zhengzhou 450007, China
2. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China
3. Chongqing Ecological and Environmental Monitoring Center, Chongqing 401147, China
4. National Institute of Metrology, China, Beijing 100029, China
5. Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China
6. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollutant Metrology and Reference Materials, Institute for Environmental Reference Materials of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China
7. CECEP Digital Intelligence (Beijing) Research Academy of Environmental Technology Co., Ltd., Beijing 100070, China

Abstract: In order to understand and grasp the quality status of methane (CH_4/N_2) gas reference materials in nitrogen used for monitoring of non methane total hydrocarbons in ambient air, a survey was conducted on the use of 99 laboratories that have carried out monitoring of non methane total hydrocarbons in ambient air in China, and a total of 35 manufacturers were found to be involved. 10 manufacturers with high usage were selected, and 6 manufacturers were randomly selected to obtain 31 bottles of methane gas reference materials through anonymous procurement. After being tested separately by two testing institutions, normalized deviation (E_n) value method and relative deviation were used to evaluate the accuracy of their quantity values and applicability of monitoring. Meanwhile, the integrity and standardization of their certificates were evaluated according to relevant

收稿日期:2023-06-19;**修订日期**:2023-08-31
第一作者简介:王 翀(1985-),男,河南南阳人,学士,工程师。
通讯作者:谭 铃

national standards. The results showed that the evaluation results of the two methods were consistent. Among the 16 manufacturers,14 manufacturers had accurate values of 27 bottles of sampled gas reference materials, and 2 manufacturers had inaccurate values of 4 bottles. The certificates of 9 manufacturers were relatively complete and standardized, and the other 7 manufacturers had problems such as lack of unique identification of reference materials, and some manufacturers even had problems such as suspected fraudulent use of certificates and fixed concentrations in certificates beyond the identification range. Given that CH_4/N_2 gas reference materials are an important basis for the accuracy, comparability and traceability of non methane total hydrocarbon monitoring results, and that there are a large number of manufacturers, it is recommended that users strengthen the quality assessment of gas reference materials and review the prescriptibility of their accompanying certificates.

Keywords: ambient air monitoring; non methane total hydrocarbon; gas reference materials; quality assessment

2019 年,生态环境部生态环境监测司印发《2019 年地级及以上城市环境空气挥发性有机物监测方案》,要求全国 337 个地级及以上城市均要开展环境空气非甲烷总烃和挥发性有机物组分指标监测工作,并在技术要点、质控措施等方面进行了详细部署,说明国家正在积极推进环境空气挥发性有机物监测体系和能力建设[1]。监测数据是环境管理的重要支撑,环境空气非甲烷总烃监测数据的准确性直接关系着臭氧污染防治工作能否精准、高效开展。当前,环境空气非甲烷总烃监测普遍采用的方法为气相色谱法,其测定原理是将气体样品直接注入配备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪,分别在总烃柱和甲烷柱上测定总烃和甲烷的含量,两者之差即为非甲烷总烃含量[2]。该方法具有灵敏度高、快速等优点[3]。其中,气相色谱法测定非甲烷总烃的校准曲线是通过分析经逐级稀释的甲烷气体标准物质来建立的。标准物质是对测量数据可比性与一致性起着重要作用的计量标准,是分析检测工作的重要组成部分和物质保障[4]。氮中甲烷气体标准物质的量值准确性会直接影响非甲烷总烃测定结果,因此,为保证标准物质量值准确、可靠,需开展量值比对,确保其作为计量标准的一致性[5]。

为了解不同来源的氮中甲烷气体标准物质的质量状况,本研究对全国范围内开展环境空气非甲烷总烃监测的机构中的 99 家进行了气体标准物质使用情况调查,调查内容包括气体标准物质的品牌、规格、浓度等。调查结果显示,相关机构所用气体标准物质共涉及 35 家制造商。选择目前监测机构使用占比较高的 10 家,另外再随机选取 6 家,匿名采购每家制造商 2 个不同批次的氮中甲烷气体标准物质,交由两家测试单位进行测试,研究其量值准确性,并对其所附证书的完整性和规范性进行评价。

1　评估内容

1.1　技术路线

简要技术路线见图 1。

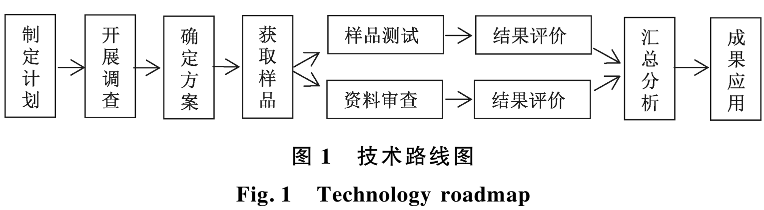

图 1　技术路线图

Fig. 1　Technology roadmap

1.2　测试方法及质控措施

为保障研究结果的代表性,采购气体标准物质时,选择环境空气监测常用浓度(8 ~ 16 μmol/mol),气瓶规格选择常用的 8 L 容积。同时,基于客观性、公正性考量,用英文字母 A ~ P 分别代表 16 家制造商,对 2 个批次(J 制造商仅购得 1 个批次)共 31 瓶气体标准物质进行盲样编码,去除原有制造商信息后,贴上重新编码的测试专用标签。待测气体标准物质样品基本信息见表 1。

两家测试单位(名称以英文字母 X 和 Y 代替)采用气相色谱-氢火焰离子化检测器法(GC-FID)和光腔衰荡光谱法(CRDS),分别对每家制造商其中 1 个批次的待测气体标准物质的量值准确性进行测量。按照“参考标准—样品—参考标准—样品”的顺序,每个样品重复分析 2~3 次,取平均值作为测量结果。

表1 待测样品基本信息

Table 1 Basic information of sample to be tested

编号	标称值/(μmol/mol)	相对扩展不确定度/%	包含因子	编号	标称值/(μmol/mol)	相对扩展不确定度/%	包含因子
A-1	10.1	1.5	2	I-1	10	2	2
A-2	16	1.5	2	I-2	10.1	2	2
B-1	10	2	2	J-1	11.3	3	2
B-2	16.43	2	2	K-1	10.2	2	2
C-1	11.3	5	2	K-2	10.1	2	2
C-2	11	5	2	L-1	9.9	2	2
D-1	9.82	2	2	L-2	9.9	2	2
D-2	10.11	2	2	M-1	10.1	2	2
E-1	10	1	2	M-2	10	2	2
E-2	7.98	2	2	N-1	10.02	2	2
F-1	9.83	1	2	N-2	10.02	2	2
F-2	9.88	1	2	O-1	10.1	2	3
G-1	10.1	2	2	O-2	9.98	2	3
G-2	10.6	2	2	P-1	10	1	2
H-1	10	2	2	P-2	10	1	2
H-2	9.99	2	2				

两家测试单位在开展测试前,首先分别对系统零点进行了空白测试,并保证目标组分未检出。然后进行系统稳定性测试,即连续3 d每天分别通入不同浓度的有证气体标准物质6次,确保每天通入的不同浓度气体标准物质的6次测定结果的相对标准偏差均小于1%。随后使用有证气体标准物质测试结果的标准偏差,评定测试系统重复性引入的测量不确定度。此外,为避免可能出现的仪器漂移的影响,测试分2 d进行。

1.3 两家实验室等效性测试

为确保两家测试单位的测试结果等效、一致,在开展测试前,由两家测试单位采用称量法制备3瓶氮中甲烷气体标准物质(编号为X1、Y1、Y2),作为测量参考标准开展等效比对测试。称量法是目前国内用于制备气体标准物质的基准方法之一,其特性量值可溯源至国际单位制的基本单位[6]。比对结果见表2。

表2 测量参考标准比对结果

Table 2 Measurement reference standard comparison results

参考标准	被测标准物质编号	标称值/(μmol/mol)	测定值/(μmol/mol)	偏差/%
X1	Y1	9.644	9.656	0.10
	Y2	11.03	11.06	0.30
Y1	Y2	11.03	11.08	0.45
	X1	9.979	10.01	0.31

注:气体标准物质X1为X测试单位制备,气体标准物质Y1和Y2为Y测试单位制备。

比对结果表明,3瓶测量参考标准中,任意两瓶的标称值在0.05 μmol/mol(相当于标称值的0.5%)误差范围内等效、一致,可分别用于开展测试比对。

1.4 测试结果评价依据及方法

依据相关技术规范[7],采用归一化偏差(E_n)法评价测试结果。在计量比对特别是量值比对中,E_n值是进行一致性判别的首选因子[8],在标准物质量值准确度评价方面有很好的适用性。E_n[公式(1)]的绝对值不超过1,即认为测试结果合格。若某制造商2个批次样品均合格,则认为该制造商生产的气体标准物质量值准确。

$$E_n = \frac{X_{rm} - X_{meas}}{\sqrt{U_{rm}^2 + U_{meas}^2}} \tag{1}$$

式中:X_{rm}为待测气体标准物质的标称值,μmol/mol;X_{meas}为测试单位的测量值,μmol/mol;U_{rm}为待测气体标准物质标称值的扩展不确定度,μmol/mol;U_{meas}为测试单位测量值的扩展不确定度,μmol/mol。U_{rm}和U_{meas}的置信水平为95%,即包含因子$k=2$。对于部分扩展不确定度的包含因子为3的待测气体标准物质,统一换算为$k=2$时对应的扩展不确定度。

1.5 技术资料评价依据及内容

《标准物质证书和标签要求》(JJF 1186—

2018)规定了各类由国务院计量行政主管部门批准定级的标准物质证书和标签的编写要求[9],因此,参照该规范对16家制造商的气体标准物质所附证书中的标准物质唯一标识(标准物质编号、批次等)、名称、特性量及不确定度、计量溯源性、定值测量方法、运输和贮存条件、有效期、使用说明等强制性且与使用密切相关的内容进行检查。

2 评估结果

2.1 测试结果及量值评价

综合考虑两家测试单位使用的参考标准自身的扩展不确定度、测试设备极限漂移和信号转换偏差等引入的不确定度,按照2%保守评估两家测试单位测量值的相对扩展不确定度,按照公式(1)计算 E_n 值,测试及评价结果见表3。

结果显示,16家制造商生产的31瓶气体标准物质中,14家的27瓶气体标准物质定值准确,其余2家的4瓶标准物质定值结果存疑,定值存疑的气体标准物质占总评估瓶数的13%。

杨婧等[10]对12家制造商生产的72瓶CO、SO_2、NO标准气体(3种各24瓶)进行了质量评估,采用 E_n 值评价其定值准确性,结果显示,12家制造商中,7家全部合格,5家存在部分组分定值不准确的问题,其中CO占比4%、SO_2 占比13%、NO占比21%,即CO整体定值较为准确,气体性质相对不稳定的 SO_2 和NO量值不准的比例较大。高裕雯等[11]对6个品牌共12个批次的臭氧前体有机物混合标准气体进行了量值比对研究,采用 E_n 值评价其量值准确性,结果显示,4个品牌的8个批次标准气体的量值一致性较好,2个品牌的4个批次标准气体存在5~22种组分量值偏离的问题,定值存疑的气体标准物质占总评估批次数的33%。综上,已有研究表明,组分越活泼的气体标准物质,定值存疑的比例越高。本文研究的氮中甲烷气体标准物质的组分虽不活泼,但定值存疑比例并不低,因此,监测机构应谨慎选择此类气体标准物质。

表3　测试及评价结果

Table 3　Sample detected and assessment results

样品编号	测定值/(μmol/mol)	$\lvert E_n \rvert$	$\lvert E_n \rvert$ 值评价结果	|偏倚度|/%	偏倚度评价结果
A-1	10.105	0.02	合格	0.05	合格
A-2	16.22	0.55	合格	1.37	合格
B-1	9.962	0.13	合格	0.38	合格
B-2	16.48	0.11	合格	0.30	合格
C-1	11.23	0.12	合格	0.62	合格
C-2	11.053	0.09	合格	0.48	合格
D-1	9.95	0.46	合格	1.32	合格
D-2	10.175	0.23	合格	0.64	合格
E-1	10.055	0.24	合格	0.55	合格
E-2	7.97	0.06	合格	0.13	合格
F-1	9.840	0.05	合格	0.10	合格
F-2	10.01	0.57	合格	1.32	合格
G-1	10.060	0.14	合格	0.40	合格
G-2	10.68	0.27	合格	0.75	合格
H-1	9.916	0.30	合格	0.84	合格
H-2	9.99	0.00	合格	0.00	合格
I-1	11.43	4.71	不合格	14.30	不合格
I-2	11.410	4.30	不合格	12.97	不合格
J-1	11.11	0.46	合格	1.68	合格
K-1	10.19	0.05	合格	0.10	合格
K-2	10.025	0.26	合格	0.74	合格
L-1	9.94	0.16	合格	0.40	合格
L-2	9.887	0.05	合格	0.13	合格
M-1	10.19	0.31	合格	0.89	合格
M-2	9.911	0.32	合格	0.89	合格
N-1	9.58	1.57	不合格	4.39	不合格
N-2	9.576	1.60	不合格	4.43	不合格
O-1	10.008	0.38	合格	0.91	合格
O-2	9.98	0.02	合格	0.00	合格
P-1	10.09	0.40	合格	0.90	合格
P-2	9.931	0.31	合格	0.69	合格

制造商也应进一步查找原因，提高技术能力和质量管理水平，以保证产品质量。本次测试涉及的气体标准物质均采用称量法制备。该方法被广泛应用于气体标准物质制备，影响其制备精度和量值准确性的关键环节为原料气体质量称量。因此，制造商可通过进一步提高称量系统的精度和准确度，来保证定值结果的可靠性。此外，通过对环境温度的良好控制以及对气瓶充装等制备操作流程的优化，可以减小随机效应对称量准确性的影响[12-13]。

2.2　监测适用性评价

美国国家环境保护局对其用于环境空气和污染源监测系统校准及性能审核的气体标准物质开展了气体验证计划，即通过独立分析来评估这些标准气体的定值准确度。如果待测样品的偏倚度（即测量浓度与制造商认证浓度之间的差异）超过±2.0%，美国国家环境保护局会通知制造商解决和纠正问题[14]。我国《固定污染源废气 非甲烷总烃连续监测技术规范》（HJ 1286—2023）要求，CEMS仪器量程>100 mg/m^{3}时，示值误差应在标准气体标称值的±5%以内。根据计量溯源性传递相关技术规范[15]，气体标准物质的不确定度贡献应尽量小于5%的三分之一，约为2%。因此，笔者采用待测气体标准物质的偏倚度作为非甲烷总烃监测适用性的评价指标，若某气体标准物质的偏倚度超过±2%，则判定其不适用于非甲烷总烃监测系统校准和性能审核。

由表3和图2可见：E_n的绝对值大于1的气体标准物质，其偏倚度的绝对值也均大于2%；E_n的绝对值小于1的气体标准物质，其偏倚度的绝对值也均小于2%。2009年，李春瑛等[16]对34家制造商生产的34瓶空气中甲烷标准气体开展了质量评估，结果显示：测定得到的组分含量相对于标称组分含量的相对误差在0.0%～7.5%之间；相对误差大于2%的有6瓶，占评估总数的18%；部分制造商生产的标准气体的相对误差与其申报的不确定度有较大差距。本文评估的31瓶气体标准物质中，相对误差大于2%的有4瓶，占比13%，与该研究结果相近。由此可见，对于本次测试测定的氮中甲烷气体标准物质，两种评价方法的评价结果一致，但偏倚度方法的计算过程更为简单，更具可操作性。

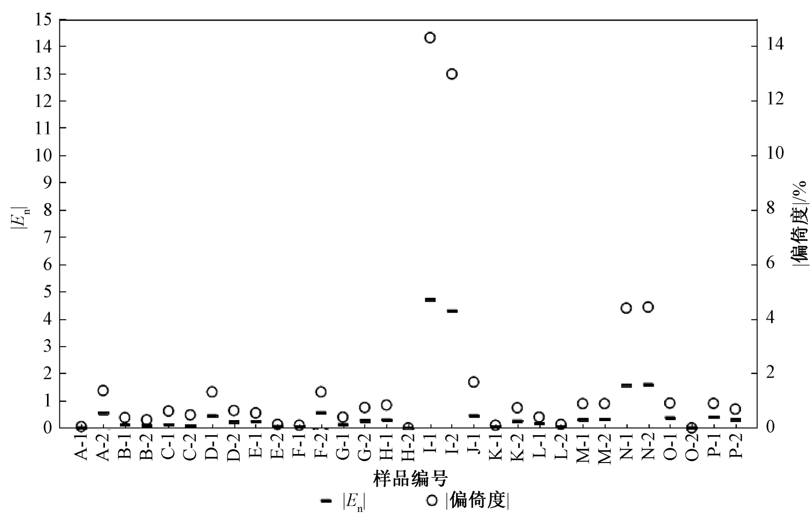

图2　E_n值与偏倚度的绝对值对比

Fig.2　Comparison of absolute value of En value and Bias degree

按照HJ 1286—2023的要求，设备日常运行使用的标准气体的标准物质证书中标注的不确定度应在±2%以内。本次测试涉及的16家制造商中，14家的证书标称的相对扩展不确定度小于2%；制造商C和制造商J标称的相对扩展不确定度分别为5%和3%，超出规范要求。在实际使用中，相对扩展不确定度较高的气体标准物质可能会在叠加进样、分析等环节引入不确定度，造成测定前后示值误差偏高，影响监测结果的准确度。由此可见，市售有证气体标准物质不一定全部适用于监测工作，应根据监测规范的要求进行筛选和验证。另外，仍有监测机构选用不确定度较大的气体标准物质，这在一定程度上表明监测机构对相关标准的要求还不够熟悉，规范选择标准物质的意识还需要进一步提高。

2.3　技术资料评价

16家制造商中,证书相对规范和完整的为9家,占比56.3%,说明当前气体标准物质证书的规范程度尚待提升。其余7家存在的问题主要为缺少标准物质唯一标识(标准物质编号、批号等)、标准物质名称、标准物质概述、计量溯源性、运输和贮存条件、页码等必要内容。另外,在"国家标准物质资源共享平台"(https://www.ncrm.org.cn)查询相关信息时发现,部分制造商还存在标准物质编号无查询结果、证书中的定值浓度超出认定浓度范围、标准物质名称不对应等疑似弄虚作假情形。证书存在的问题见表4。

表4　标准物质证书存在的问题汇总

Table 4　Summary of problems existing in standard material certificate

制造商编号	存在的问题	制造商编号	存在的问题
A	量值单位前后不一,缺少制备日期/批次号、页码	J	缺少标准物质编号、标准物质概述、预期用途、计量溯源性、运输和贮存条件、页码
B	标准物质编号无查询结果,缺少页码	K	标准物质编号对应的研制单位与证书不符
H	缺少标准物质名称、标准物质概述、批次号、计量溯源性、运输和贮存条件、页码	P	标准物质编号无查询结果
I	缺少研制机构联系方式、批次号、计量溯源性、页码,证书中的定值浓度超出认定范围且与名称不符		

3　结论与建议

氮中甲烷气体标准物质是保障非甲烷总烃监测结果准确性、溯源性及有效性的基础。通过对16家制造商生产的共计31瓶氮中甲烷气体标准物质的量值测试结果和证书规范性进行评价发现,2家制造商的4瓶气体标准物质的测试结果不合格,7家制造商的证书完整性和规范性较差。部分气体标准物质虽然量值测试结果合格,但其所附证书不规范,存在量值单位前后不一致、缺少计量溯源性声明等影响使用的问题,甚至存在定值浓度超出认定范围、疑似伪造标准物质编号等原则性问题。若将此类气体标准物质用于环境监测,尤其是监督执法类监测,将无法保证监测结果的计量溯源性,也无法保证监测结果作为管理依据的合法合规性。此外,研究还发现,并非所有市售有证气体标准物质都满足相关监测规范的要求,如本研究中的个别制造商生产的气体标准物质标称的不确定度较大,虽与方法准确度的要求相当,但不满足标准物质的不确定度贡献应小于方法不确定度的三分之一的要求。

2021年,国家市场监管总局将食品安全、生态环境等领域标准物质研制和生产机构存在的上述主要问题列入重点检查内容[17],并印发指导意见,要求引导使用单位选用具有量值溯源保证的标准物质,健全对其所使用标准物质的质量责任制度[18]。此外,中国环境监测总站也在积极推进标准物质质量核查相关指导性文件的编制工作[19]。标准物质是国家依法管理的计量器具,合法、严谨的标准物质证书是其本质性能的基本保障,也能间接反映制造商的综合水平。证书不规范的标准物质,其质量也可能是不稳定的,因此,建议环境监测机构在采购、保存和使用等环节加强注意,做好在用标准物质期间核查工作,严格核实证书中的标准物质编号、名称、有效期限及计量溯源性声明等重要信息,妥善保存相关资料,确保所使用的标准物质具有合法性和溯源性,并尽可能地对在用标准物质开展量值比对测试,以保障监测数据准确、有效。环境空气监测对数据准确性的要求较高,建议标准物质制造商严格把控原料称量、标准物质制备和定值环节,确保产品量值准确度和批次稳定性。

本研究参考标准方法中的质控要求,首次提出了采用偏倚度,即测量结果与标称值的相对偏差,作为气体标准物质监测适用性的评价指标,并发现该方法的评价结果与计量规范中常用的 E_n 值方法的评价结果一致。今后,可参考该思路,结合标准方法的相关要求,逐步建立标准物质监测适用性评价方法和指标体系,指导监测实验室开展标准物质选用、期间核查和量值比对。

参考文献(References):

[1]　生态环境部生态环境监测司.关于印发2019年地级及以上城市环境空气挥发性有机物监测方案的

通知:监测函〔2019〕11 号[A]. 2019-04-14.

[2] 环境保护部. 环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法:HJ 604—2017[S]. 北京:中国环境出版社,2017.

[3] 朱绍盛,潘大坚. 气相色谱法测定非甲烷总烃[J]. 浙江国土资源,2017(3):48-50.
ZHU Shaosheng, PAN Dajian. Determination of Non-methane Total Hydrocarbons by Gas Chromatography[J]. Zhejiang Land & Resources, 2017(3):48-50.

[4] 赵艳,李娜,谢艳艳,等. 标准物质及其在分析测试中的重要作用[J]. 中国标准化,2019(19):185-190.
ZHAO Yan, LI Na, XIE Yanyan, et al. Reference Material and Its Important Effect in Chemical Analysis[J]. China Standardization, 2019(19):185-190.

[5] 刘涛,樊强,王帅斌,等. 环境温室气体监测中气体标准物质比对研究[J]. 环境工程,2016,34(4):138-141.
LIU Tao, FAN Qiang, WANG Shuaibin, et al. The Comparison Study of the Values of Standard Gases in Environmental Greenhouse Gas Monitoring [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(4):138-141.

[6] 方正,潘义,江月军,等. 称量法制备气体标准物质的称量相对标准不确定度评定方法研究[J]. 中国测试,2012,38(6):5-8,12.
FANG Zheng, PAN Yi, JIANG Yuejun, et al. Study on Evaluation Methods for Weighing Relative Standard Uncertainty of Gas Reference Materials Prepared by Weighing Method[J]. China Measurement & Test, 2012,38(6):5-8,12.

[7] 全国法制计量管理计量技术委员会. 计量比对:JJF 1117—2010[S]. 北京:中国计量出版社,2010.

[8] 许航. 计量比对结果评估[J]. 计量与测试技术,2010,37(4):10-11.
XU Hang. Evaluation of Measurement Comparison Results[J]. Metrology & Measurement Technique, 2010,37(4):10-11.

[9] 中国标准物质管理委员会. 标准物质证书和标签要求:JJF 1186—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.

[10] 杨婧,吕怡兵,姜文娟,等. 环境空气气态污染物(CO、SO_2、NO)标准气体质量评估[J]. 中国环境监测,2021,37(6):178-185.
YANG Jing, LYU Yibing, JIANG Wenjuan, et. al. Standard Gas Quality Assessment of Ambient Air Gaseous Pollutants (CO, SO_2, NO) [J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(6):178-185.

[11] 高裕雯,吕怡兵,师耀龙. 57 种臭氧前体有机物混合标准气体量值比对研究[J]. 中国环境监测,2022,38(2):13-20.
GAO Yuwen, LYU Yibing, SHI Yaolong. The Property Value Comparison of Gas Referenee Materials of 57 Ozone Precursors[J]. Environmental Monitoring in China, 2022, 38(2):13-20.

[12] 魏新明,张贺,王根荣. 氮气中一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷气体标准样品的研制[J]. 低温与特气,2007,25(2):34-36.
WEI Xinming, ZHANG He, WANG Genrong. Discussion on the Preparationg of Standard Gas Mixture of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Methane and Ethane in Nitrogen[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2007, 25(2):34-36.

[13] 王德发,叶菁,王泽璋,等. 环境对气体标准物质气瓶质量称量的影响[J]. 计量科学与技术,2020(10):22-25.
WANG Defa, YE Jing, WANG Zezhang, et. al. Influence of Environment on the Weighing of Standard Gas Cylinders [J]. Metrology Science and Technology, 2020(10):22-25.

[14] U.S. Environmental Protection Agency. Quality Assurance Project Plan for the Ambient Air Protocol Gas Verification Program[R]. North Carolina: Office of Air Quality Planning and Standards, 2010.

[15] 全国标准物质计量技术委员会. 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估:JJF 1343—2022[S]. 北京:中国标准出版社,2022.

[16] 李春瑛,韩桥,张新,等. 环境监测领域一氧化碳、甲烷气体标准物质质量的评估[J]. 低温与特气,2009,27(3):29-34.
LI Chunying, HAN Qiao, ZHANG Xin, et. al. The Quality Assessment of Gas Standard Materials of Carbon Monoxide and Methane in the Field of Environmental Monitoring[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2009, 27(3):29-34.

[17] 市场监管总局办公厅. 市场监管总局办公厅关于印发《国家标准物质专项监督检查方案》的通知[A]. 2021-03-25.

[18] 市场监管总局. 市场监管总局关于加强标准物质建设和管理的指导意见[A]. 2021-12-01.

[19] 中国环境监测总站办公室. 关于印发《环境监测用标准物质/标准样品比对抽测通用技术要求(试行)》等 4 项技术要求的通知:总站办函〔2022〕888 号[A]. 2022-12-26.