A cta Scientiae Circum stantiae

#### 刘兴隆,曾立民,陆思华,等. 2009 大气中挥发性有机物在线监测系统 [J].环境科学学报, 29(12): 2471-2477

Liu X L, Zeng L M, Lu S H, *et al.* 2009 On linemonitoring system for volatile organic compounds in the atmosphere [J]. A cta Scientiae Circum stantiae 29(12): 2471 - 2477

# 大气中挥发性有机物在线监测系统

# 刘兴隆,曾立民,陆思华\*,于雪娜

北京大学环境科学与工程学院,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100871 收稿日期: 2009-02-26 修回日期: 2009-07-22 录用日期: 2009-10-27

摘要:一种新型的监测大气中挥发性有机物(包括含氧挥发性有机物)的在线监测系统被研制,即将超低温冷阱捕集-热解析装置与气相色谱-质谱仪联用.其分析方法是大气样品经除水、除 0<sub>3</sub>后以 60 mL m in<sup>-1</sup>的流速通过温度为 – 150℃的超低温冷阱捕集 5m in,然后样品在 110℃下 解析后进入 GC-FD MS系统进行分析,时间分辨率为 1h 系统使用混和标气进行标定.目标化合物定量曲线的 R<sup>2</sup>值为 0 9137~0 99%,相对 标准偏差(RSD)均小于 10%.将系统与相关商业化的 VOC在线监测仪器进行比对,对于相同目标化合物进行分析,其相关系数 r在 0 7412~ 0 9620之间.

关键词:挥发性有机化合物;低温捕集;在线监测;气相色谱-质谱仪

文章编号: 0253-2468 (2009) 12-2471-07 中图分类号: X511 文献标识码: A

# Online monitoring system for volatile organic compounds in the atmosphere

LU Xingbng, ZENG Lin in, IU Sihua, YU Xuena

State Joint Key Laboratory of Environmental Sinulation and Pollution Control. College of Environmental Sciences and Engineering Peking University, Beijing 100871

Received 26 Feb ruary 2009; received in revised form 22 July 2009 accepted 27 October 2009

A bstract A new online monitoring system for atmospheric volatile organic compounds including oxygenated volatile organic compounds was developed with a combination of cryo-trapping-thermal desorption and GG-F D M S (Gas chrom abgraphy-Flame Ionization Detector/Mass Spectrom etty). Water and ozone were removed to avoid interference Ambient airwas collected with an air flow rate of 60 mL min<sup>-1</sup> at - 150°C for 5 minutes then the sample was desorbed by heating to 110°C and the volatile organic compounds were detected by GC-FD MS. The time resolution is 1 h. The system was calibrated with multi-component standards The calibration results indicated good regression results for target compounds with  $R^2 = 0.9137 \sim 0.9998$  and relative standard deviation (RSD%) below 10%. The new ly developed system showed a similar variation of VOC species concentrations to those currently used in commercial online in struments, and the correlation coefficients (r) ranged between 0.7412 and 0.9620

Keywords VOCs, cryo-trapping on line monitoring GC-FDMS

### 1 引言 (Introduction)

大气中挥发性有机物在对流层光化学氧化循 环中起到关键作用,是城市和区域大气化学反应的 重要前体物,对二次有机气溶胶的形成起到重要作 用,直接或间接地控制光氧化剂的生成速度和效 率,对大气氧化潜势有重要影响.其特点是浓度低、 活性强,在大气环境领域具有重要的研究意义 (A k inson, 2000, Legreid *et al*, 2007, 唐孝炎等,

### 2006).

挥发性有机物的监测主要有离线分析和在线 监测等方法 (Apreaa et al, 2008, Ryana et al, 1998 Lindinger et al, 1998, Whalley et al, 2004, 李晓 华等, 2006, 王跃思等, 2005), 离线的分析方法主要 有吸附剂采样-高效液相色谱分析技术、罐采样--气 相色谱 质谱联用分析技术等. 离线的分析方法可 多点同时采样,进行挥发性有机物区域分布规律的 研究,但时间分辨率低, 人为因素影响较大, 采样过

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863)项目 (Na 2006AA 06A 301)

Supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (No. 2006AA 06A 301)

作者简介: 刘兴隆 (1984—), 男, E-mail xinglong liu0305@ 163. com; \* 通讯作者 (责任作者), Tel 010-62756333, E-mail khu & pku edu on **Biography** LIU Xing long (1984—), male, E-mail xing long liu0305@ 163. com; \* **Corresponding author**, Tel 010-62756333, E-mail khu & pku edu on edu on

程复杂,难以满足对大气化学变化过程研究的需要 (Hassoun et al, 1999, Sinha et al, 2005);在线的监 测方法主要有在线气相色谱技术和质子转移质谱 技术等,共同的特点是时间分辨率高,避免了样品 保存等带来的干扰. 在线监测技术中也存在各种误 差来源,需要对监测的过程实施严格的质量控制与 质量保证:日因大气中挥发性有机物组成复杂,化 学性质差异大,一些在线监测的方法所能分析的物 种有限,例如质子转移质谱仅限于测量质子亲合力 比水大的物质 (金顺平等, 2007).

针对上述问题,本研究自主研制了超低温冷冻 空管捕集技术,将其与气质联用仪联用,建立了一 套大气中 VOCs/OVOCs快速在线测量的系统:并在 运行过程中通过程序设定进行自动标定,实验结果 表明,该系统可长时间稳定运行,准确性好,灵敏度 高,可用于城市和区域大气挥发性有机化合物的监 测和研究。

2 实验部分(Experimental)

21 仪器与配件

本研究所用冷冻捕集系统为自行设计超低温 冷阱,热解析系统为自制电加热系统;分析仪器为 岛津 QP- 2010S GC-FID MS联用分析仪; 所用配件 为六通阀 (美国 VICI公司), 两通、三通电磁阀, 质 量流量计及其控制器(七星华创).

22 开发的总体思路

本研究采用去活石英空毛细管低温冷冻捕集 大气中的 VOCs/OVOCs 加热解析后用 GC-FD/ MS联用分析仪分析检测. 该方法灵敏度高. 适用于 野外观测. 实现方式为: 环境大气通过采样系统进 入浓缩系统,在低温条件下,挥发性有机化合物在 去活石英空毛细管中被冷冻捕集. 然后快速加热解 析,进入分析系统,经双色谱柱分离后 C2~ C4 低碳 化合物被 FID 检测器检测和 C5~C10高碳化合物 被 MS检测器检测.

仪器气路系统全部采用 Teflon 管和 Teflon 接 头,并最大程度地缩短样品气流和解析气流的输送 管路,以防止活性以及亲水物质在系统管路上的吸 附带来的影响.

23 系统构成与操作原理

231 气路结构 图1为仪器的气路结构图. 该系 统中,一个采样泵可实现双气路同时采样 (Hopkins et al, 2003), 其中 FD 作为检测器的称之为 linel,

MS作为检测器的称之为 line2 采样时大气先经过 一个装有 Teflon 膜的过滤器, 除去空气中的颗粒物, 之后气体流程为:阀 1 → 阀 3 N a₂ SO3 管 → 阀 4 6 7 除水管→六通阀 1、2上连接的捕集阱→阀 8、9→ 质量流量计 1,2<sup>--</sup>采样泵<sup>--</sup>排空;分析时气路流程 为: 六通电磁阀转换后. 样品从捕集阱进入色谱柱. 然后进入检测器分析 采样流量使用质量流量计控 制,以保证每次采样的流量和体积稳定,





O<sub>3</sub>能与大气中的一些 VOCs 232 O<sub>3</sub>去除装置 发生氧化反应,对分析结果造成影响,本系统采用  $Na_2SO_3$ 去除样品中的 O<sub>3</sub> 大气以 60mL•min<sup>-1</sup>的流 速通过装有粉末状 Na SO3的 U型玻璃管后进入捕 集分析系统. Na₂SO3在使用前通高纯氮气在 200℃ 加热老化 120m in 然后密封于玻璃瓶中备用.

233 冷冻捕集、热解析系统 冷冻捕集预浓缩系 统采用超低温冷阱冷冻捕集。冷阱内部温度可达 - 150℃,可对目标化合物实现完全捕集;并建立了 空管冷冻浓缩技术,使用一段内径 0 32mm、长 30m 的去活石英空毛细管作为捕集阱,有效地解决了较 高碳数 (C4~C10) VOCs物种特别是极性较强的 OVOCs物种吸附、化学干扰等问题. 热解析系统由 电源、控制芯片和多条加热炉丝组成;自制炉丝置 于冷阱腔体内部,捕集阱从炉丝中间穿过,加热炉 丝温度由一个控制芯片来控制.每根炉丝都可单独 控制其加热温度,以达到除水、解析样品等要求;炉 丝加热可使捕集阱温度在 1~ 2s内由 - 150℃迅速 升温并恒定维持在所需温度(例如 110℃),以保证 目标化合物瞬间热解析随载气进入 GC MS系统进 行分析,达到较好的分析效果.

234 仪器分析流程 采样:采样分为两个阶段. 首先是通过程序控制打开电磁阀和采样泵。line2路 捕集柱通入内标;然后 line1气路电磁阀打开,双气 路同时采样,大气通过采样管路进入捕集阱,目标 化合物被冷冻捕集.

热解析、分析:采样结束后,两个六通电磁阀 1、 2转换,加热解析装置启动,捕集柱中的目标化合物 随载气进入分析系统,分析系统开始分析.

加热反吹:为保证在自动连续采样过程中的除 水效率及消除复杂组分的"记忆"效应,在下一个采 样过程开始前,系统会自动加热反吹,加热反吹的 流量为 150 mL•m in<sup>-1</sup>、时间为 5m in

日校准:通过程序设置,系统每日可自动进行 1 ~ 2次校准,以保证仪器良好的运行状态和分析数 据的准确性.

235 采样分析程序 为方便对仪器进行控制,编 写了计算机控制的采样分析程序,计算机通过置于 内部的数据采集卡与所需控制的部件相连,进行控 制和数据传输.采样分析程序使用 V isualB asic语言 编写,界面友好,操作简单,可根据不同的环境条件 来选择适合的测量参数,如采样时间、加热时间、分 析时间和加热反吹时间;通过数据采集卡可以记录 每个样品的采样量,便于后期处理数据的准确性和 一致性;并可调整日校准的时间.

3 结果 (Results)

#### 31 实验条件选择

3 1.1 采样流速、采样量确定 为对目标化合物进 行有效地捕集,兼顾提高时间分辨率,通过质量流 量计控制采样流速分别为: 20,40,60,80,100 mL•m n<sup>-1</sup>,采样体积均为 300mL的情况下对 1ppb (*V/V*)的 56种 VOC s标准气体进行分析,实验表明 在流速为 60mL•m n<sup>-1</sup>、冷冻捕集 5m in 采样体积为 300mL的条件下,色谱图和质谱的 TC 图出峰效果 较好,各化合物不仅响应高,且分离效果较好.

3 1.2 采样流速对冷阱温度的影响 将高纯氮气 在质量流量计控制下通过冷阱,测定在不同流速下 冷阱各个位置的温度.选取冷阱腔体的中点为测温 点,测定冷阱在 5~500mL•min<sup>-1</sup>范围内该点的温 度,结果表明,在此流速范围内冷阱内部温度低于 - 150℃,满足捕集目标化合物的要求,由此可见,采 样时 60mL•min<sup>-1</sup>的气体流速对冷阱内部温度基本 没有影响.

3 2 除水温度调试、解析温度的选择

3 2 1 除水温度选择 大气中的水分不仅会对目

标化合物的分析造成影响,而且会造成捕集阱冰 堵.本实验采用低温冷冻除水.为有效去除采样过 程中大气中的水分,并保证对高碳目标化合物的捕 集不造成影响,将除水管温度在 - 10℃至 - 70℃之 间进行除水效率测试,在其他条件相同的情况下冷 冻捕集 1ppb(V/V)的 56种 VOC s标准气体,结果表 明.除水管温度高干 - 30℃时在样品捕集过程中会 发生捕集阱冰堵现象,且随温度的降低冰堵出现的 时间逐渐延后,但均不能达到所需的采样量;以低 于 - 30℃高于 - 70℃除水时,以 60m L• m in<sup>-1</sup>流速采 集 56种 VOCs标准气体、捕集 5m in 由实验结果可 知 C9 C10化合物的响应有显著差异,图 2为使用 不同温度除水时对高碳化合物结果的影响,可以看 出随着除水温度的降低。高碳化合物的响应也随之 减小:测试结果表明除水管温度为 - 40℃时既能有 效去除样品中的水分.又能保证对高碳目标化合物 不造成损失.





Fig 2 Relative abundance of C9 ~ C10 compounds at different dehydration temperatures

3 2 2 解析温度的选择 为保证捕集阱捕集到的 目标化合物能够完全进入分析系统,我们将解析温 度在 70℃至 120℃之间进行测试,在其他条件相同 的情况下分析 1ppb(*V*/*V*)的 56种 VOCs标准气体, 解析温度为 110℃时的解析效果最好.

33 捕集阱(柱)的选择

本实验选取了内径分别为 0 25mm、0 32mm 的 去活石英空毛细管作为捕集阱的备选材料, 通过在 相同的捕集和热解析温度下, 捕集和分析同一浓度 相同体积的标准气体, 在实验中发现, 0 25mm 内径 的捕集阱在冷冻捕集过程中易发生冰堵现象, 且对 目标化合物的捕集量不能满足实验分析的需要, 故 0 25mm 内径的去活石英空毛细管不适合作为本实验的捕集阱; 0 32mm 内径的捕集阱在捕集过程中未发生上述现象,经分析检测后,标准气体中各化合物的响应值均较好,可以作为本实验的捕集阱.

34 工作曲线的建立与仪器性能评估

将浓度为 0 5ppb(V/V)的 56种 VOCs混合标 气通入系统中进行捕集的分析, 质谱定量为选择离 子模式. 图 3、4给出了标准化合物的色谱图和质谱 总离子流图, 可以看出该系统对 VOCs响应较高, 且 各化合物峰形较好; 目标化合物均能得到很好的 分离.











Fig. 4 Total ion mass spectrum

建立工作曲线:将初始浓度为 1ppm (V/V)的 VOC混合标气分别稀释为 0.5 1,2 5 10ppb(V/V) 5个浓度水平的标气,稀释气为高纯氮气.在相同的 实验条件下每种浓度标气平行进样 3次,根据分析 结果建立工作曲线.表 1给出了部分化合物的分析 结果. 从表 1可知:在 0 5~10ppb(V/V)浓度范围内 目标化合物各物种的回归系数  $R^2$ 在 0 9137~ 0.9998之间,呈现较好的线性响应,所有化合物的 工作曲线均经过原点,相对标准偏差 (RSD)均小于 10%,达到系统实验设计要求,能够用于环境空气中 VOCs/OVOCs的连续在线监测.

表 1 标准工作曲线评价表

				Table 1	E valu at ion	of the	calibration curve				
峰号	化合物名称	相对 分子量	特征离子 (m /z)	$R^2$	$\begin{array}{c} \text{RSD} \\ (n=10) \end{array}$	峰号	化合物名称	相对 分子量	特征离子 (m /z)	$R^2$	$\begin{array}{c} \text{RSD} \\ (n=10) \end{array}$
1	乙烷	30	-	0. 9997	8 7753%	2	乙烯	28	-	0 9996	2 1820%
3	丙烷	44	-	0. 9997	1 5150%	4	丙烯	42	-	0 9997	1 6090%
5	异丁烷	58	-	0. 9997	0 9800%	6	正丁烷	58	-	0 9996	1. 4400%
7	乙炔	26	-	0. 9995	2 8950%	8	反-2-丁烯	56	-	0 9997	1 0730%
9	1-丁烯	56	-	0. 9997	1 0500%	10	顺-丁烯	56	-	0 9998	1. 7510%
11	异戊烷	72	43	0. 9998	1 5100%	12	1-戊烯	70	42/55	0 9984	3 4690%
13	正戊烷	72	43	0. 9745	2 4970%	14	反-2-戊烯	70	55	0 9995	1 9226%
15	异戊二烯	68	68	0. 9994	2 0000%	16	顺-2-戊烯	70	55	0 9994	1 8702%
17	2, 2-二甲基丁烷	86	43	0. 9986	5 2180%	18	2,3-二甲基丁烷	86	43	0 9994	3 8604%
19	2甲基戊烷	86	43	0. 9992	3 8370%	20	环戊烷	70	42	0 9993	2 6014%
21	3甲基戊烷	86	57/56	0. 9996	2 0772%	22	1-己烯	84	41	0 9993	2 1668%
23	正己烷	86	41	0. 9993	2 2382%	24	2,4—二甲基戊烷	100	43	0 9990	3 2968%
27	环己烷	84	56/84	0. 9994	2 1082%	28	2,3-二甲基戊烷	100	56	0 9991	2 2288%
29	3甲基己烷	100	43	0. 9985	4 2044%	30	苯	78	78	0 9988	2 8683%
31	2, 2, 4-三甲基戊烷	114	57	0. 9982	5 6850%	32	正庚烷	100	43	0 9971	7. 1407%
33	甲基环己烷	98	83	0. 9990	4 1938%	34	8-三甲基戊烷	114	43	0 9930	5 9587%
35	2-甲基庚烷	114	57	0. 9863	5 1660%	36	3-甲基庚烷	114	43	0 9834	4 9800%
37	甲苯	92	91	0. 9863	9 3303%	38	正辛烷	114	43	0 9841	8 7310%
39	苯乙烷	106	91	0. 9924	7.7515%	40	正壬烷	128	43	0 9877	6 9695%
42	邻 – 二甲苯	106	91	0. 9920	7. 9985%	43	苯乙烯	104	104	0 9928	7. 8869%
45	正丙基苯	119	91	0. 9793	7. 8635%	46	间-乙基甲苯	120	105	0 9737	8 0242%
47	对-乙基甲苯	120	105	0. 9737	8 0242%	48	正癸烷	132	57	0 9137	6 0430%
49	1,3,5-三甲基苯	120	105	0.9664	7. 2637%	51	1, 2, 4-三甲基苯	120	105	0 9350	6 4291%
52	1, 2, 3-三甲基苯	120	105	0. 9443	8 0241%						
	丙酮	58	43	0. 9961	3 8073%		2-甲基丙烯醛	60	41	0 9975	2 1337%
	1-丁醇	74	56	0. 9219	7. 3415%		乙腈	41	41	0 9910	6 6080%
	1,1—二氯乙烷	98	49/84	0. 9990	2 3000%		顺-1,2-二氯乙烯	96	61/96	0 9983	2 4383%
	氯仿	119	83	0. 9964	3 3510%		四氯化碳	152	117	0 9981	1. 0567%
	二氯溴甲烷	163	83	0. 9894	2 2443%						

注: 1. 峰号: 与图 3.4.5.6对应的色谱峰流出顺序号; 2 最后 9个化合物为 TO-15标气中化合物, 不在图 3.4中.

3 5 环境大气样品的测定

系统捕集环境大气样品进行分析,图 5.6为质 谱全扫描方式下环境大气的色谱图和总离子流图,

与混合标气的谱图比较可看出,系统可以较好地捕 集、分析环境大气样品,可以保证实验数据的准 确性.



图 5 环境大气样品的色谱图

Fig 5 Chromatogram of ambient atmosphere

2475



图 6 环境大气样品的 MS总离子流图

Fig 6 Total ion chromatogram of ambient atmosphere

## 36 与相关仪器的现场比对

为进一步验证仪器性能,将在线监测系统与荷 兰 synspec公司生产的商用在线气相色谱仪 Syntech Spectras GC955系列 611/811 VOCs分析仪、奥地利 因斯布鲁克大学 Lindinger等研制的 PTR-MS以及 离线的 罐采样-预浓缩-GC-MS/FID 分析方法于 2008年 11月在广东开平环境观测站进行了现场比 对,表 2为部分化合物 4种分析方法测得数据的比 对结果,从表 2可以看出,对于同一物种, VOCs在线 监测系统与其他 3种分析方法的测量结果有较好的 相关性,相关系数 r在 0 7412~0 9620之间.且 4 种分析方法所测得化合物浓度变化趋势有较强的 一致性.

表 2	比对结果评价表
-----	---------

Table 2 Evaluation of intercomparison results							
化合物	GC 955	Canister	PTR-M S				
乙炔		r= 0 9217					
丙烷	<i>r</i> = 0 8368						
丙烯	<i>r</i> = 0 9442	r= 0 7412					
正丁烷	<i>r</i> = 0 9189	r= 0 962					
异丁烷	<i>r</i> = 0 9132	r= 0 8333					
1-丁烯	r= 0 8175						
正戊烷	<i>r</i> = 0 8926	r= 0 953					
异戊烷	r= 0 8635	r= 0 7451					
2-甲基戊烷		r= 0 9086					
3-甲基戊烷		r= 0 7889					
正己烷	<i>r</i> = 0 742	r= 0 9454					
环己烷	r= 0 8245						
正庚烷	<i>r</i> = 0 8976						
苯	r= 0 9385		<i>r</i> = 0. 8389				
甲苯	r= 0 8879		<i>r</i> = 0. 7707				

4 结论 (Conclusions)

1)本系统采用自行开发的自动采样、进样装 置,样品采集后直接进入空管冷冻捕集热解析系 统,避免了容器采样引起的吸附和发生反应等对样 品分析的影响,同时有效地解决了极性较强化合物 尤其是 OVOCs的吸附以及吸附剂的化学干扰问题, 保证了痕量挥发性有机物的采样的准确性.自主设 计开发了低温冷冻捕集和热解析系统,使用超低温 冷阱致冷,取代了以往仪器中使用的液氮等低温制 冷剂,降低了仪器使用成本,使得该系统更适用于 野外观测以及环境监测站.且系统全部采用模块化 设计,利于使用、维护和推广.

2)通过在实验室性能测试,该系统可连续稳定 运行,仪器的时间分辨率高、灵敏度高,可用于环境 空气中 VOCs/OVOCs的连续在线监测.我们将改进 和完善仪器性能,并尽快与相关在线、离线监测仪 器进行现场比对,进一步验证仪器性能.

责任作者简介:陆思华 (1967一), 女, 高级工程师. 主要从事 大气中痕量有机化合物的研究.

#### 参考文献(References):

- A tk inson R. 2000 Atmospheric chem istry of VOCs and  $NO_x$  [J]. A tn ospheric Environment 34: 2063–2101
- A prea E, Biasioli F, Carlin S, et al. 2008 Monitoring benzene formation from benzoate in model systems by proton transfer reactionmass spectrometry [J]. In ternational Journal of M ass Spectrometry, 275: 117-121
- Hassoun S. Pilling M. J. Bartle K. D. 1999. A catabgue of uban hydrocarbons for the city of Leeds atmospheric monitoring of volatile

organic compounds by them al desorption-gas chromatography [J]. Journal Environment Monitor 1: 453-458

- Hopkins J.R., Lewis A.C., Read K.A. 2003. A two-column method for long-term monitoring of non-methane hydrocarbons (NMHCs) and oxygen ated volatile organic compounds (O-VOCs) [J]. Journal Environment Monitor 5: 8–13
- 金顺平,李建权,韩海燕. 2007 PTR-M S在线监测大气挥发性有机物研究进展[J].环境科学与技术, 30(6): 96-100
- Jin S P, Li J Q, Han H Y. 2007. Progress on PTR-MS on line monitoring of atmospheric volatile organic compounds [J]. Environmental Science and Technology, 30 (6): 96-100 (in Chinese)
- Legreid G, I<sup>⊥⊥</sup>v J B, Staehelin J 2007. Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Z rich (Europe): Seasonal variation and source allocation [J]. Atmospheric Environment 41: 8409-8423
- 李晓华, 陆思华, 邵敏. 2006.大气中含氧挥发性有机物 (OVOCs)的 测量技术 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 42(4): 548-554
- LiXH, LuSH, ShaoM. 2006 Methods form easurement of oxygenated volatile organic compounds in the atmosphere[J]. Acta Scientianum Naturalium Universitatis Pekinensis 42 (4): 548–554 (in Chinese)
- LindingerW, HanselA, Jordan A. 1998 On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrum etty (PTR-MS) medical applications food

control and environmental research [J]. International Journal of M ass Spectrum etry and Ion Processes 173: 191-241

- Ryan J V, Lemieux P M, Preston W T. 1998 Near-real-time measurement of trace volatile organic compounds from combustion processes using an on-line gas chromatograph [J]. Waste Management 18 403−410
- Sinha SN, KulkamiPK, DesaiNM, et al 2005. Gas chromatographic mass spectroscopic determination of benzene in indoor air during the use of birmass fuels in cooking time [J]. Journal of Chromatography A, 1065: 315-319
- 唐孝炎,张远航,邵敏,等. 2006 大气环境化学 (第 2版) [M].北 京:高等教育出版社 252-261
- Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. et al 2006 A tmospheric Environmental Chemistry (2nd Edition) [M]. Beijing Higher Education Press 252-261
- 王跃思, 孙扬, 徐新, 等. 2005. 大气中痕量挥发性有机物分析方法 研究 [J]. 环境科学, 26(4): 18-23
- Wang Y S, Sun Y, Xu X, et al 2005 M easurement method research on trace volatile organic compounds in atmosphere [J]. Environmental Science, 26(4): 18–23 (in Chinese)
- Whalley L K, Lew is A C, M Quaid J B, et al 2004. Two high-speed portable GC systems designed for the measurement of non-methane hydrocarbons and PAN. Results from the Jungfraujoch High Altitude Observatory [J]. JournalEnvironment Monitor, 6 234–241