

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. Online monitoring system for volatile organic compounds in the atmosphere [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 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 O₃后以 60 mL·min⁻¹的流速通过温度为 -150℃ 的超低温冷阱捕集 5min,然后样品在 110℃ 下解析后进入 GC-FID/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 R² 值为 0.9137 ~ 0.9998, 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

LIU Xinglong, ZENG Limin, LU Sihua*, YU Xuena

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

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

Abstract: 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 GC-FID/MS (Gas chromatography-Flame Ionization Detector/Mass Spectrometry). Water and ozone were removed to avoid interference. Ambient air was collected with an air flow rate of 60 mL·min⁻¹ at -150℃ for 5 minutes, then the sample was desorbed by heating to 110℃ and the volatile organic compounds were detected by GC-FID/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 R² = 0.9137 ~ 0.9998 and relative standard deviation (RSD%) below 10% . The newly developed system showed a similar variation of VOC species concentrations to those currently used in commercial online instruments, and the correlation coefficients (r) ranged between 0.7412 and 0.9620.

Keywords: VOCs; cryo-trapping; online monitoring; GC-FID/MS

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(Atkinson, 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(Aprea 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(No. 2006AA06A301)

Supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (No. 2006AA06A301)

作者简介:刘兴隆(1984—),男,E-mail:xinglongliu0305@163.com; * 通讯作者(责任作者),Tel: 010-62756333, E-mail:lshua@pku.edu.cn

Biography: LIU Xinglong(1984—), male, E-mail:xinglongliu0305@163.com; * Corresponding author, Tel: 010-62756333, E-mail:lshua@pku.edu.cn

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;且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)

2.1 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)。

2.2 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 - FID/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。

2.3 系统构成与操作原理

2.3.1 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 FID 作为检测器的称之为 line1,

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、Na₂SO₃ 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 → 采样泵 → 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。

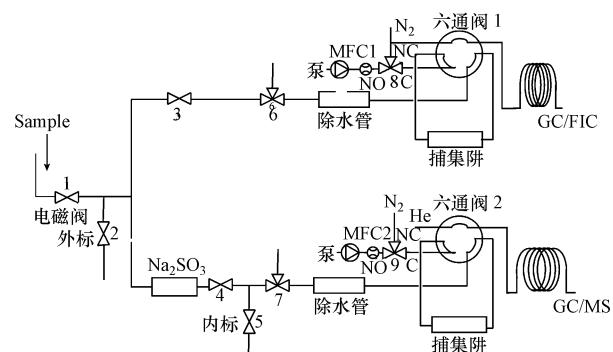


图 1 仪器的气路结构图

Fig. 1 Flow diagram of the instrument

2.3.2 O₃去除装置 O₃能与大气中的一些 VOCs 发生氧化反应,对分析结果造成影响。本系统采用 Na₂SO₃去除样品中的 O₃。大气以 60mL·min⁻¹ 的流速通过装有粉末状 Na₂SO₃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 120min,然后密封于玻璃瓶中备用。

2.3.3 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 30cm 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。

2.3.4 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 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、时间为 5min。

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。

2.3.5 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 Visual Basic 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)

3.1 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 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,采样体积均为 300mL 的情况下对 1ppb (V/V) 的 56 种 VOCs 标准气体进行分析,实验表明在流速为 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、冷冻捕集 5min,采样体积为 300mL 的条件下,色谱图和质谱的 TIC 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 $5 \sim 500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 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°C ,满足捕集目标化合物的要求,由此可见,采样时 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 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°C 至 -70°C 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 VOCs 标准气体,结果表明,除水管温度高于 -30°C 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°C 高于 -70°C 除水时,以 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速采集 56 种 VOCs 标准气体,捕集 5min,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°C 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。

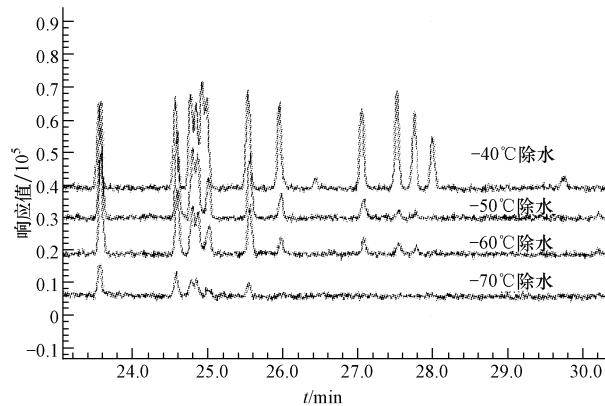


图 2 除水温度对 C9 ~ C10 化合物响应的影响

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°C 至 120°C 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°C 时的解析效果最好。

3.3 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

0.25 mm 内径的去活石英空毛细管不适合作为本实验的捕集阱;0.32 mm 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.

3.4 工作曲线的建立与仪器性能评估

将浓度为 0.5 ppb (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.

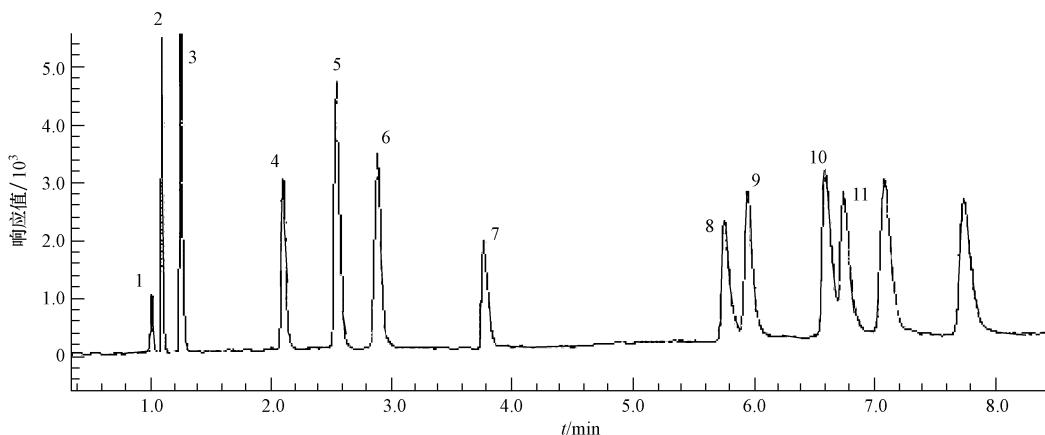


图 3 混合标气的 FID 色谱图

Fig. 3 Chromatogram of a multi-component gas sample

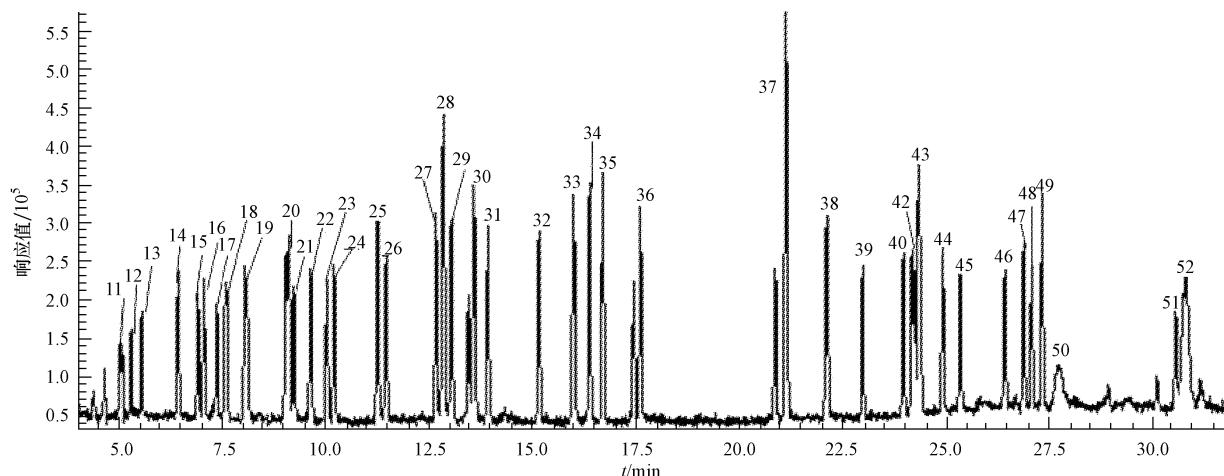


图 4 混合标气的 MS 总离子流图

Fig. 4 Total ion mass spectrum

建立工作曲线: 将初始浓度为 1 ppm (V/V) 的 VOC 混合标气分别稀释为 0.5、1、2、5、10 ppb (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 ~ 10 ppb (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 Evaluation of the calibration curve

峰号	化合物名称	相对分子量	特征离子(m/z)	R^2	RSD($n=10$)	峰号	化合物名称	相对分子量	特征离子(m/z)	R^2	RSD($n=10$)
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T0-15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。

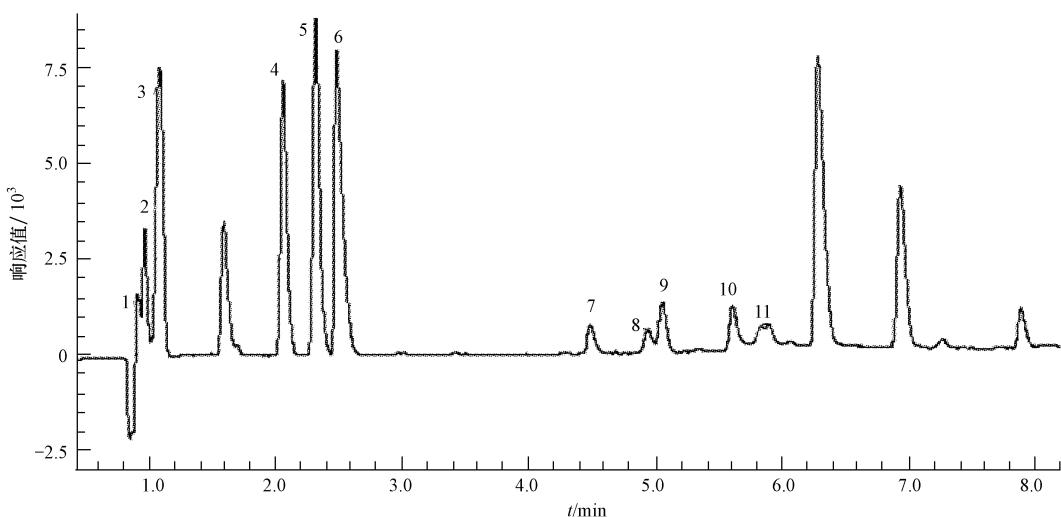


图 5 环境大气样品的色谱图

Fig. 5 Chromatogram of ambient atmosphere

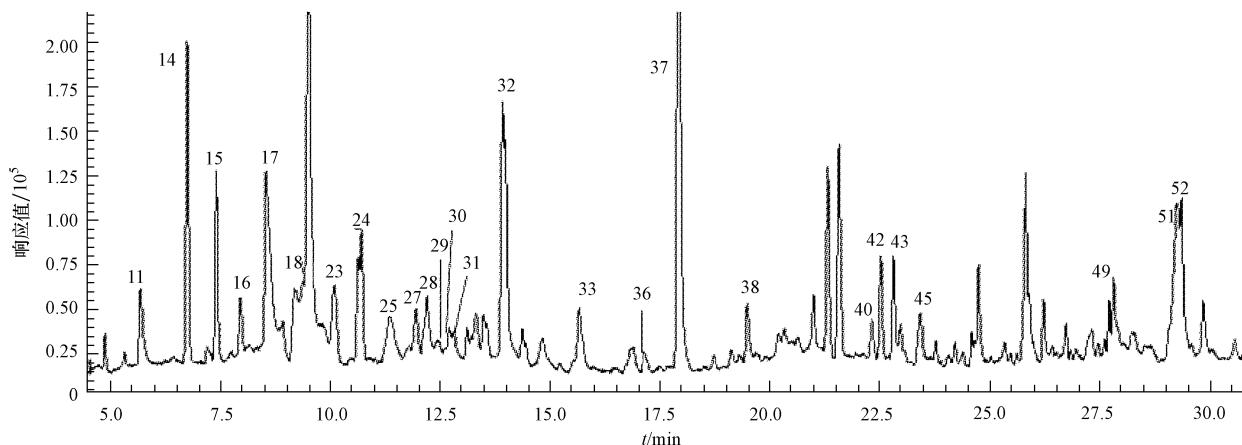


图 6 环境大气样品的 MS 总离子流图
Fig. 6 Total ion chromatogram of ambient atmosphere

3.6 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	GC955	Canister	PTR-MS
乙炔		$r = 0.9217$	
丙烷	$r = 0.8368$		
丙烯	$r = 0.9442$	$r = 0.7412$	
正丁烷	$r = 0.9189$	$r = 0.962$	
异丁烷	$r = 0.9132$	$r = 0.8333$	
1-丁烯	$r = 0.8175$		
正戊烷	$r = 0.8926$	$r = 0.953$	
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	$r = 0.742$	$r = 0.9454$	
环己烷	$r = 0.8245$		
正庚烷	$r = 0.8976$		
苯	$r = 0.9385$		$r = 0.8389$
甲苯	$r = 0.8879$		$r = 0.7707$

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—), 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):

- Atkinson R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 34: 2063—2101
Aprea E, Biasioli F, Carlin S, et al. 2008. Monitoring benzene formation from benzoate in model systems by proton transfer reaction-mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 275: 117—121
Hassoun S, Pilling M J, Bartle K D. 1999. A catalogue of urban hydrocarbons for the city of Leeds: atmospheric monitoring of volatile

- organic compounds by thermal 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 oxygenated volatile organic compounds (O-VOCs) [J]. Journal Environment Monitor, 5: 8—13
- 金顺平, 李建权, 韩海燕. 2007. PTR-MS 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 online monitoring of atmospheric volatile organic compounds [J]. Environmental Science and Technology, 30 (6): 96—100 (in Chinese)
- Legreid G, Lööv J B, Staehelin J. 2007. Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zürich (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
- Li X H, Lu S H, Shao M. 2006. Methods for measurement of oxygenated volatile organic compounds in the atmosphere [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 42 (4): 548—554 (in Chinese)
- Lindner W, Hansel A, Jordan A. 1998. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research [J]. International Journal of Mass Spectrometry 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 S N, Kulkarni P K, Desai N M, et al. 2005. Gas chromatographic mass spectroscopic determination of benzene in indoor air during the use of biomass 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. Atmospheric 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. Measurement method research on trace volatile organic compounds in atmosphere [J]. Environmental Science, 26(4): 18—23 (in Chinese)
- Whalley L K, Lewis A C, McQuaid 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]. Journal Environment Monitor, 6: 234—241