

北京大气中 CFC-11 的浓度观测与变化趋势

修天阳^{1,2}, 王跃思^{1*}, 孙扬¹, 徐新¹, 刘广仁¹

(1. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:近几年大气中 CFC 的浓度在人类活动的影响下发生了迅速变化, 考虑到 CFC 浓度变化对平流层臭氧和全球变暖的影响, 采用两步深冷冻浓缩自动进样系统, 配以气相色谱/质谱联机对北京大气中的 CFC-11 进行了连续观测. 结果表明, 1999 ~ 2003 年 CFC-11 的浓度季节变化均呈单峰形态, 峰值出现在 7 ~ 8 月, 月平均浓度最高值为 $1149.5 \pm 531.9 \times 10^{-12}$ (体积分数); 谷值出现在春季的 3 ~ 5 月份, 月平均浓度最低值为 $487.5 \pm 131.5 \times 10^{-12}$ (体积分数); 北京大气中 CFC-11 年平均浓度在观测时间段内呈先上升后下降的趋势, 其中 1995 ~ 1998 年增长较快, 平均增长率为 17.9%, 1999 年后呈缓慢下降趋势, 平均下降率为 10.7%, 平均浓度是 Mauna Loa 全球基准观测站观测到大气本底 CFC-11 浓度的 3 ~ 5 倍.

关键词:氟利昂-11; 气相色谱/质谱; 日变化; 季变化; 趋势

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)01-0001-06

Trends and Variation of CFC-11 in the Atmosphere of Beijing

XIU Tian-yang^{1,2}, WANG Yue-si¹, SUN Yang¹, XU Xin¹, LIU Guang-Ren¹

(1. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In recent years, concentration of CFC in the atmosphere has undergone rapid changes especially in association with human activities. For the influence of CFC on climate changes and environment changes, the concentration of atmospheric CFC-11 in Beijing is continuously observed and analyzed by a gas chromatography-mass spectrometry. The seasonal variation concentration and trends of CFC-11 are reported. The results show that the seasonal variation of CFC-11 was basically similar from 1999 to 2003. There was one peak value in the seasonal variation of CFC-11 in 1999 ~ 2003. The highest monthly average concentration of CFC-11 was $1149.5 \pm 531.9 \times 10^{-12}$ ($V \cdot V^{-1}$) in summer and the lowest monthly average concentration of CFC-11 was $487.5 \pm 131.5 \times 10^{-12}$ ($V \cdot V^{-1}$) in spring. The annual average concentration of CFC-11 was increasing in Beijing atmosphere from 1995 to 1998, and the average increasing ratio was 17.9%. The annual average concentration of CFC-11 was slowly decreasing from 1999, and the average decreasing ratio was 10.7%. The average concentration of CFC-11 in the atmosphere of Beijing was 3 ~ 5 times of the average concentration of CFC-11 in the atmosphere of Mauna Loa Station of U.S.A.

Key words: CFC-11; GC/MS; diurnal variation; seasonal variation; trends

大气中的氯氟烃(CFC)主要来源于人为过程. 2 种主要的氟利昂制品氟利昂-11 和氟利昂-12 具有易压缩液化、蒸发潜热大的物理特性; 同时具有热稳定性和化学稳定性好、毒性低、不易燃等特点^[1], 因此是冰箱、空调理想的制冷剂, 以及泡沫塑料的发泡剂, 同时还被广泛用作气溶胶产品的驱雾剂, 有时还是气溶胶产品配方中的溶剂^[2]. 根据中国科学院大气物理研究所大气化学实验室(作者所在单位)与国家地质实验测试中心合作研究表明, 燃煤过程释放一定量的 CFC-12 和 CFC-11^[3]. 非人为排放的 CFC, 据报道, 火山喷发可以释放出 CFC^[4], 但同人为源相比可以忽略.

氯氟烃在大气中相当稳定, 在对流层中几乎没有汇, 因此导致它们在大气中的浓度急剧上升^[5]. CFC 不仅可以破坏平流层臭氧^[6], 导致过量紫外线(UV)照射到地球表面, 直接威胁人类健康并给生

物圈带来许多危害^[7]. 同时, CFC 作为温室气体导致温室效应的加强, 又可引起地表温度上升^[8]. 根据《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》(以下简称《议定书》)及其调整和修正, 发达国家要在 1994 年淘汰哈龙(Halon), 在 1996 年淘汰 CFC; 而发展中国家要在 1999 年 7 月 1 日将 CFC 和哈龙的生产与消费冻结在 1995 ~ 1997 年的平均水平上, 2010 年全部淘汰^[9]. 为满足最基本需求, 在逐步淘汰受控物质生产和消费的同时, 仍允许发达国家和发展中国家限量生产受控物质或其它替代物^[10].

近几年大气中 CFC 的浓度在人类活动的影响下发生了迅速变化^[11]. 考虑到 CFC 浓度变化对全

收稿日期: 2004-03-26; 修订日期: 2004-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(40222202); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-01)

作者简介: 修天阳(1979 ~), 女, 硕士研究生, 主要从事大气物理与大气环境的理论与观测分析研究.

* 通讯联系人

球气候的影响,特别是对平流层臭氧和全球变暖的影响还有许多不清楚的科学问题,因此对 CFC 在全球范围的连续观测一直很受重视.美国、澳大利亚、韩国、日本、冰岛、挪威等国家都建立了大气本底监测站,对 CFC 进行长期连续监测.目前最普遍的做法是使用真空钢瓶从多个站点采集样品气,带回实验室分析^[12].分析方法主要有运用色质联机(GC/MS)或者 GC/ECD 检测分析^[13,14].中国是 CFC 生产和使用大国,其排放量和淘汰使用 CFC 的速度受到全球各国的关注.目前国内对 CFC 的分析检测方法主要是采用气相色谱(ECD 检测器)、钢瓶采样、直接进样的方法^[15,16],但对大气本底 CFC 浓度或城市区域 CFC 浓度的长期连续监测,至今未见报道.本文介绍了两步冷冻浓缩进样系统^[17](Cryo-Concentration System CCS)结合气相色谱/质谱(GC/MS)分析检测大气中 CFC 的方法,并对最近几年观测到的北京大气中 CFC-11 的浓度变化趋势进行了初步分析.

1 仪器与方法

1.1 仪器与配件

CCS 进样系统与气相色谱 HP5890 和质谱系统(HP5972 安捷伦公司生产)共同组成 CCS-GC/MS-CFC 分离检测系统.组成 CCS 系统所用的配件包括两通和三通电磁阀(荷兰 VERSA 公司)、六通阀(美国 VICI 公司)和除水管和抽气泵(美国杜邦公司和 GAST 公司).所有压力和流量调节阀以及管线连接件均为美国 Swegalok 公司产品.

1.2 样品采集与分析检测系统

实验采样点设在北京中国科学院大气物理研究所 325 m 气象塔的第 3 层,采样口距离地面的高度为 32 m,离中心实验室 50 m,无油压力/真空泵通过一根外径 6.2 mm(内径 4 mm)的 Teflon 管将样品送入实验室.

日变化观测采样使用自制累积采样器自动采集,选择典型天气(晴天,风力 < 3 级)或特殊天气情况(如重度污染日或雨雪天气),每 2h 采集一个样品分析^[17~19];季节变化观测的采样方式为每周 4 下午 14:00 点采集样品 2 瓶,分析结果作为周平均浓度.北京地区下午 14:00 一般情况下大气混合层较高,上下混合较好,所采集的样品和自由对流层的状况接近,每次同时采集两个样品,以避免局地偶然小气候的影响,采样用的钢瓶容积为 1 000 cm³(美国 Entech 公司),采样泵为无油隔膜式采样泵,无任何

有机物释放.通过加大浓缩进样量,CCS-GC/MS 系统可以分析出大气中几十种超低浓度的 CFC. CCS 使气相色谱进样量从 1 ~ 5 cm³ 增加到 500 ~ 1 000 cm³,从而将 GC/MS 的检测限从 10⁻⁶ 降到 10⁻¹² 量级^[17]. CCS-GC/MS 系统对 CFC-11 的最低检测限为 8 ng/m³,检测精密密度误差为 1.2%(分析测定中采用相对标准偏差来表示精密密度.即用相同的方法,同一实验材料,在相同的条件下获得的一系列结果之间的一致程度.所用样气为美国国家标准物质中心 NIST 认可、Scott 公司生产的混合标气, CFC-11 浓度为 99.4 × 10⁻⁹(体积分数),7 次平行进样测得 CFC-11 相对标准偏差为 1.2%).

有关 CCS-GC/MS 的系统构成及分析实验条件,中国科学院大气物理研究所大气化学实验室已有文章发表^[18,19],本文不再赘述.

2 结果与讨论

2.1 CFC-11 的日变化

利用 CCS-GC/MS 系统,对北京大气中的 CFC-11 日变化进行了观测研究.本文给出了典型天气和特殊天气 CFC-11 浓度日变化形式.采样日期分别为:2003-08-09(晴天);2002-12-03(重度污染日).

北京典型天气(晴天,风力 < 3 级) CFC-11 浓度的日变化形式如图 1 所示,基本呈现夜晚浓度高,白天浓度低的变化形式,但整体变化趋势较为平缓.在排放源变化相对稳定的情况下,影响城市大气微量化学成分浓度变化的因素主要为气象条件变化引起的扩散和大气光化学作用^[20],而 CFC-11 在对流层中化学性质稳定,在近地层大气中一般不参与光化学反应,所以它的浓度变化一般仅由扩散作用决定^[5].扩散作用主要取决于气象条件特别是大气层结稳定性和大气混合层高度的变化^[21].因此,引起 CFC-11 日变化浓度夜间高、白天低的主要原因是夜间大气边界层较稳定,混合层高度低,不利于其扩散;而白天气温较高,对流强烈,地面源通过湍流输送,易于 CFC-11 扩散.北京地区对流强烈时间段往往出现在每天气温较高的 12:00 ~ 14:00 左右,由图 1 看出, CFC-11 在 2003 年 8 月 9 日的 12:00 点浓度达到一天的最低值.上午 8:00 左右, CFC-11 浓度出现的小幅度抬升可能与上午交通高峰有关,因为夏季机动车空调也会释放出 CFC-11,而且汽车尾气中也含有一定量的 CFC-11. CFC-11 当日的日平均浓度为 623.2 ± 74.2 × 10⁻¹²(体积分数).

重度污染日 CFC-11 浓度日变化形式一般如图

2 所示.2002 年 12 月 3 日空气质量为 5 级,是 2002 年的第 10 个空气污染 5 级天.基本天气状况是 12 月 2 日夜间接有雾,12 月 3 日白天多云,风速小于 3 m/s,气温 - 2℃~5℃.从图 2 中可以看出 CFC-11 在白天浓度和夜晚浓度相比较,其中 CFC-11 的瞬时最高浓度达到 1390.2×10^{-12} (体积分数),日平均浓度为 $732.7 \pm 396.1 \times 10^{-12}$ (体积分数).当日 CFC-11 浓度高的主要原因为大气对流较弱,大气混合层较低,不利于污染物扩散,CFC-11 在近地层累积造成.

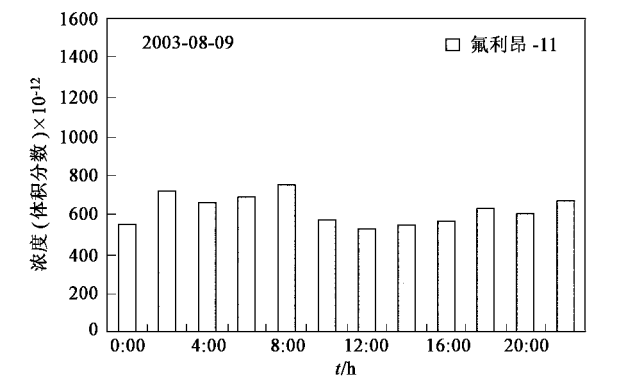


图 1 北京大气中 CFC-11 浓度日变化 (2003-8-9)
Fig. 1 Diurnal Variation of CFC-11 (2003-8-9)

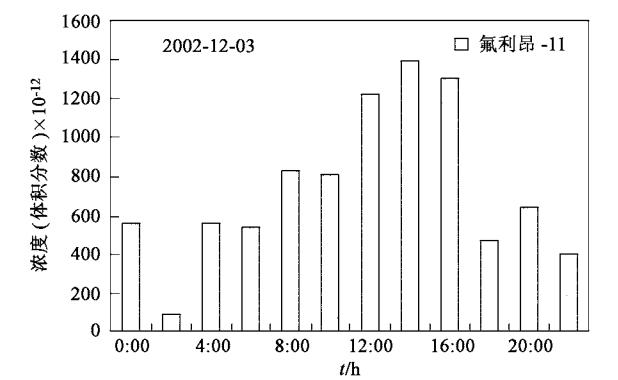


图 2 北京大气中 CFC-11 浓度日变化 (2002-12-3)
Fig. 2 Diurnal variation of CFC-11 (2002-12-3)

2.2 CFC-11 的季变化

利用 CCS- GC/ MS 系统,分析每周采集的 2 个平行样品,获得周平均浓度值.将周平均浓度值再平均获得月平均浓度.以月平均浓度为基准的 CFC-11 的 1999~2003 年季节变化与 1999~2003 年月平均温度变化的曲线比较如图 3~图 8 所示.

年平均浓度为月平均浓度的平均值,年度最大差值=月平均浓度最大值-月平均浓度最低值.由图 3~图 8 及表 1 可以看出 1999~2003 年 CFC-11

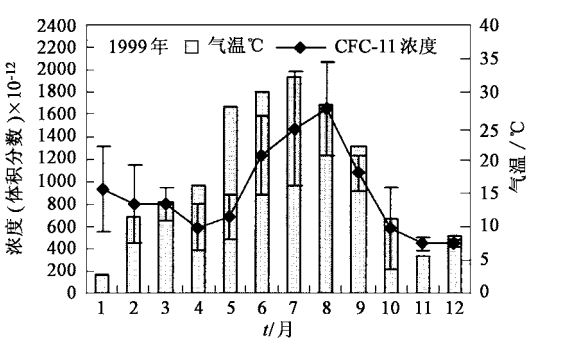


图 3 1999 年北京大气中 CFC-11 季节变化
Fig. 3 Seasonal variation of CFC-11 in Beijing (1999)

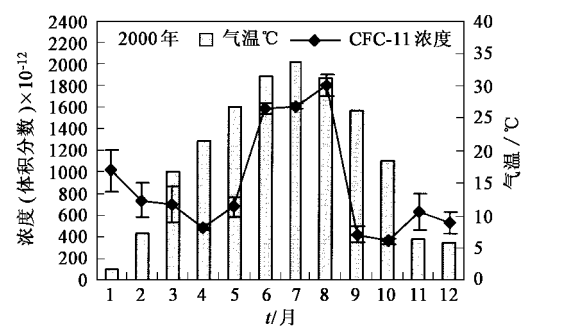


图 4 2000 年北京大气中 CFC-11 季节变化
Fig. 4 Seasonal variation of CFC-11 in Beijing (2000)

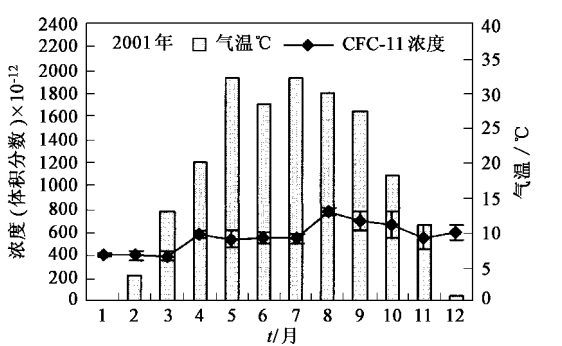


图 5 2001 年北京大气中 CFC-11 季节变化
Fig. 5 Seasonal variation of CFC-11 in Beijing (2001)

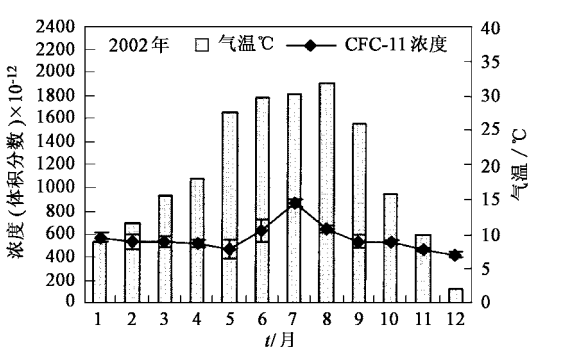


图 6 2002 年北京大气中 CFC-11 季节变化
Fig. 6 Seasonal variation of CFC-11 in Beijing (2002)

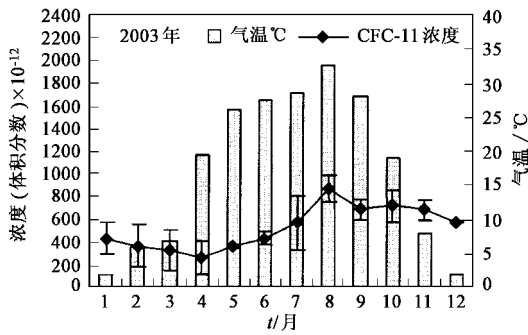


图 7 2003 年北京大气中 CFC-11 季节变化

Fig. 7 Seasonal variation of CFC-11 in Beijing (2003)

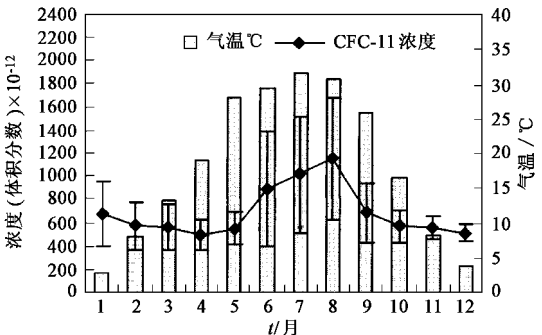


图 8 1999 ~ 2003 年北京大气中 CFC-11 平均季节变化

Fig. 8 Average seasonal variation of CFC-11 (1999 ~ 2003)

表 1 1999 ~ 2003 年北京大气中 CFC-11 的年平均浓度及年度最大差值/ 10^{-12} 体积分数

Table 1 Annual average concentration of CFC-11 in Beijing(1999 ~ 2003)/ 10^{-12} 体积分数

年份	1999	2000	2001	2002	2003
年平均浓度	892.7 ± 393.3	880.5 ± 502.2	561.5 ± 119.7	556.7 ± 116.8	526.5 ± 188.1
年度最大差值	1204.1	1433.3	387.1	449.9	610.4

的浓度季节变化基本一致,呈单峰形态,峰值出现在每年的夏季,2000 年 CFC-11 季节变化幅度最大,年度最大差值为 1433.3×10^{-12} (体积分数),2001 年季节变化幅度最小,年度最大差值为 387.1×10^{-12} (体积分数).当温度升高时,CFC-11 的浓度也随之升高,1999 ~ 2003 年温度的最高值出现在 7 月或 8 月,CFC-11 的浓度的最高值也出现在 7 月或 8 月.主要有 2 方面原因:①夏季气温高,城市制冷设备使用率大大增加,造成 CFC-11 释放到大气中的量增加,且高温利于 CFC-11 的挥发;②CFC-11 在工业生产和生活中用作制冷剂、发泡剂和气雾剂大量挥发排放到环境中,随着温度的升高,“贮存”在环境中的 CFC-11 会逐渐解吸、挥发,使春夏季节的 CFC-11 浓度上升趋势加强,并使夏季 CFC-11 的浓度达到最高.从图 3 ~ 图 8 可以看出,秋季大气中 CFC-11 浓度普遍下降,11 ~ 12 月的浓度较低,但进入 1 月浓度有一个小幅度的升高,这可能与北京冬季供暖燃煤排放 CFC-11 有关.据国家地质实验测试中心报道,北京地区生活燃煤过程中存在一定数量的 CFC-12 和 CFC-11 的释放,且产生的 CFC-11 含量已大大超过环境标准^[22].目前冬季北京大部分地区还主要是燃煤供暖,所以在冬季供暖期间 CFC-11 的浓度仍然较高,因此,春季的 3 ~ 5 月份 CFC-11 浓度出现的低值与当地源排放降低也直接相关.

2.3 CFC-11 的变化趋势

应用 CCS-GC/MS 系统从 1995 年开始对北京大气中的 CFC-11 进行了长期连续检测.图 8 为

CFC-11 在 1995 ~ 2003 年(1997 年数据缺测)的年平均浓度变化规律图.

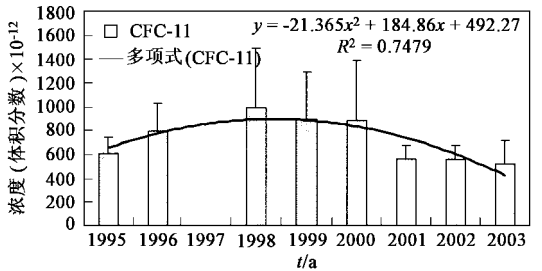


图 9 1995 ~ 2003 年北京大气中 CFC-11 浓度变化趋势

Fig. 9 Trends of CFC-11 in Beijing (1995 ~ 2003)

由图 9 可以看出,1995 ~ 2003 年北京市大气中的 CFC-11 浓度变化总体呈现先上升后下降的趋势,其中 1995 ~ 1998 年增长较快,年平均增长率为 17.9% (图 10),1998 年浓度达到最大值 $989.4 \pm 502.3 \times 10^{-12}$ (体积分数),但进入 1999 年,CFC-11

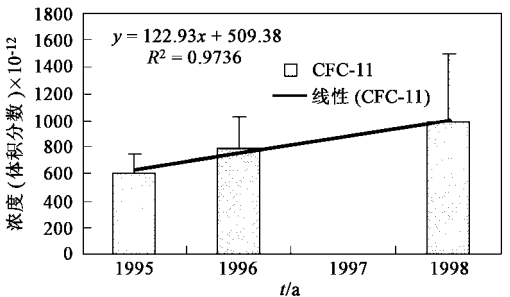


图 10 1995 ~ 1998 年 CFC-11 浓度变化趋势

Fig. 10 Trends of CFC-11 in Beijing(1995 ~ 1998)

的浓度逐年下降,年平均下降率为 10.7%,2001 ~ 2003 年浓度基本趋于稳定,平均浓度为 $547.9 \pm 141.9 \times 10^{-12}$ (体积分数) (图 11)。

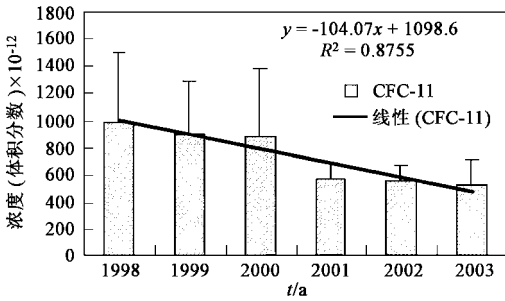


图 11 1999 ~ 2003 年 CFC-11 浓度变化趋势

Fig.11 Trends of CFC-11 in Beijing(1999 ~ 2003)

1995 ~ 1998 年北京大气中 CFC-11 的浓度上升趋势与 1999 ~ 2003 年浓度下降趋势均可以用图 9 和图 10 中的线性方程表示.根据《议定书》的规定,中国必须自 1999 年 7 月 1 日起开始限制 CFC 的生产和消费^[8],在近几年,中国政府采取了多种措施控制 CFC 的生产和消费,例如研究开发 CFC 替代物、研究改变 CFC 应用的机理、研究防止泄漏的方法和降低含 CFC 类物品的进口等等^[23].从图 9 及图 11 可以看出我国控制 CFC 的行动方案已经初见成效。

2.4 讨论

2.4.1 与全球大气本底比较

图 12 为美国夏威夷 Mauna Loa 全球基准检测站测得的 1985 ~ 2002 年大气中 CFC-11 的年平均浓度变化规律。

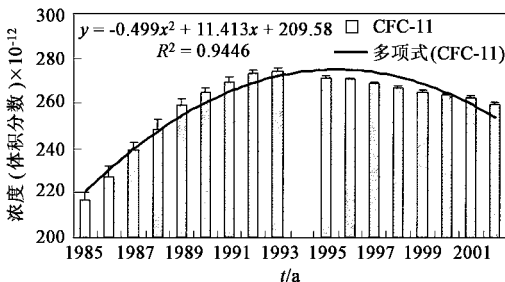


图 12 1985 ~ 2002 年大气中 CFC-11 浓度变化趋势

(美国夏威夷 Mauna Loa 全球基准检测站观测)

<http://gaw.kishou.go.jp/wdcgg.html>

Fig.12 Trends of CFC-11 (1985 ~ 2002, Mauna Loa Station of U. S. A)

由图 12 可以看出, Mauna Loa 全球基准检测站观测到的 CFC-11 的年平均浓度在 1993 年以前呈

逐年上升趋势,1993 年浓度达到最大值 $274.1 \pm 1.3 \times 10^{-12}$ (体积分数),从 1993 年以后,呈现缓慢下降趋势.虽然《议定书》规定,发达国家从 1996 年 1 月 1 日起淘汰使用 CFC,但许多国家提前采取了一定措施,例如,美国从 1978 年就开始禁止 CFC 挥发剂的生产和使用;荷兰、比利时和葡萄牙等个别国家也已全面禁止生产 CFC^[10],因此 Mauna Loa 站提前观测到了 CFC-11 的下降信息.由于 Mauna Loa 观测到的 CFC-11 浓度是全球大气本底浓度,而本实验室观测的是北京城市大气中的 CFC-11 区域平均浓度,从图 9 和图 12 对照来看,北京市大气中 CFC-11 的浓度是 Mauna Loa 全球基准检测站观测到的大气本底 CFC-11 浓度的 3 ~ 5 倍,而下降趋势的出现,也比全球基准站观测到的结果晚了 5 年。

2.4.2 关于 CFC 替代物

大气中消耗臭氧层物质浓度的变化,一直备受科学界的关注.根据报道,国际《议定书》已经发挥作用,多数 CFC 的上升趋势已得到遏制,其中一些 CFC (特别是 CFC-11 和 CFC-12) 在大气中的浓度已经在下降^[24].本实验室的对 CFC-11 的长期观测研究结果说明 CFC-11 的源的确主要为人为源,相对大气本底,像北京一样的发展中国家大都市为大气 CFC 的强源。

近年来工业用作发泡剂和气雾剂的氟利昂产量已有所减少,但作为氟利昂替代物的新型卤素化合物,如目前国际上生产量最大的 CFC-11 的 2 种替代物 HCFC-123 (CF_3CHCl) 和 HCFC-141b (CH_3CFC_2),属于含氢卤代烃,分子中仍含有氯原子,虽然它们在大气中的寿命较全卤化物短,但对臭氧层仍有一定的破坏作用.分子中不含氯原子的 HFC-134a (CF_3CFH_2) 是目前最常用的一种 CFC 替代物,它在大气中与 OH 基反应会生成三氟乙酸 (TFA)^[25],TFA 易溶于水或形成气溶胶而从大气中清除,TFA 在水中累积不仅会对土壤和湿地环境产生危害,而且 TFA 也是一种已知的致癌物质.目前这些替代物的消耗量增长惊人^[26],它们在大气及环境中的浓度可能会出现快速上升^[5],因此相应的检测研究也应迅速跟上。

3 结论

(1) 本文所应用的 CCS-GC/MS 方法能够长期连续检测大气中的 CFC-11,系统稳定,数据准确可靠.CCS-GC/MS 系统对 CFC-11 的最低检测限为 $8\text{ng}/\text{m}^3$ 。

(2)晴天(2003年8月9日,风力<3级)北京大气中 CFC-11 浓度呈夜晚浓度高,白天浓度低的变化趋势,在 12:00 点左右达到一天中浓度的最低值,重度污染日(2003年12月3日,空气质量5级) CFC-11 白天的浓度与夜晚浓度相比较;1999~2003年 CFC-11 的浓度季节变化基本一致,呈单峰形态,峰值出现在每年的夏季7月或8月,春季的3~5月份 CFC-11 的浓度较低;1995~2003年北京大气中的 CFC-11 浓度变化总体呈现先上升后下降的趋势,其中1995~1998年增长较快,1997年数据缺测,进入1999年, CFC-11 的浓度逐年下降,2001~2003年浓度基本趋于稳定;北京市大气中 CFC-11 的浓度是 Mauna Loa 全球基准检测站观测到的大气本底 CFC-11 浓度的3~5倍,而下降趋势的出现,也比全球基准站观测到的结果晚了5年。

(3)本实验室的对 CFC-11 的长期观测研究结果说明 CFC-11 的源的确主要为人为源,国际《议定书》的作用十分明显。

致谢:本文得到张文研究员、温天雪博士和博士研究生王迎红等同学的帮助,在实验仪器架设中得到北京325m铁塔维护组成员帮助,一并表示感谢。

参考文献:

- [1] Singh H B. Halogens in the atmospheric environment[A]. In: H B Singh. Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere[C]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995. 216~250.
- [2] John H Seinfeld, Spyros N Pandis. ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS. U. S. A: JOHN WILEY & SONS, INC, 1997. 86~87.
- [3] Li Jiayi, Wang Junzhi, Li Hong, Rao Zhu, *et al.* The Production and Release of CFCs from Coal Combustion[J]. Acta Geologica Sinica, 2003, 77(1): 81~85.
- [4] Jordan A, Harnisch J, Borchers R, Le Guern F, Shinohara H. Volcanogenic Halocarbons[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(6): 1122~1124.
- [5] 王明星. 大气化学(第二版)[M]. 北京:气象出版社, 1999. 51~54, 128, 356~357, 360.
- [6] 戴树桂, 等. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1996. 88~89.
- [7] Crutzen P J. Ozone in the troposphere[A]. In: H. B. Singh. Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere[C]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1995. 349~393.
- [8] World Meteorological Organization. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone. Geneva: WMO, 1989, 2.
- [9] Zurer P S. Delayed CFC Phase-out in Developing Countries Raises Growing Concern[J]. C & EN, 1995, 8: 25.
- [10] 胡少锋, 张洁清. 国际保护臭氧层合作的发展与展望[J]. 环境保护, 2000, 9: 45~48.
- [11] IPCC Third Assessment Report: Climate Change[R]. New York: Cambridge University Press, 2001.
- [12] Jiyoung Kim, Sung Nam Cho, Ha Man Cho, Mr KYung Park, KYung RYul Kim, Jsmes W Elkins. Background Monitoring and Long Range Transport of Atmospheric CFC-11 and CFC-12 at KOSAN, KOREA[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2001, 70: 47~56.
- [13] P G Simmonds, S O Doherty, G Nickiess, G A Sturrock, R Swaby, P Knight, J Ricketts, G Woffendin, R Smith. Automated Gas Chromatograph/ Mass Spectrometer for Routine Atmospheric Field Measurements of the CFC Replacement Compounds, the Hydrofluorocarbons and Hydrochlorofluorocarbons[J]. American Chemical Society, 1995, 67: 717~723.
- [14] Mr Kyung Park, Ha Man Cho, Jae Cheol Nam, Jiyoung Kim, Kyung RYul Kim. A Simple Interface for a Gas Chromatography System for Air Samples in Sub Ambient Pressure[J]. Bull. Korean Chem. Soc., 2001, 22(11): 1273~1276.
- [15] 陈立民, 段杨, 乐致威, 吴立波, 潘相敏. 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.
- [16] 王少彬, 唐孝炎. 北京地区大气中卤代烃含量的初步测定[J]. 环境科学学报, 1993, 13(2): 127~134.
- [17] 王跃思, 王明星, 刘广仁, 等. 大气中痕量有机物的 GC/ MS 分析与研究[J]. 质谱学报, 1996, 17(4): 25~33.
- [18] 陈清美, 王跃思. 大气中痕量烯烃的观测和分析[J]. 中国环境科学, 2002, 22(5): 442~446.
- [19] 徐新, 王跃思, 孙扬, 刘广仁, 王迎红. 北京大气中 BTEX 的观测分析与研究[J]. 环境科学, 2004, 25(3): 14~19.
- [20] 孟燕军, 程从兰. 影响北京大气污染物变化的地面天气形势分析[J]. 气象与环境, 2001, 28(4): 42~47.
- [21] 蒋维楣, 曹文俊, 蒋瑞宾. 空气污染气象学教程[M]. 北京:气象出版社, 1993. 8~18.
- [22] 李家熙, 王军芝, 饶竹, 李红, 等. 燃煤过程中氟里昂的产生及释放[J]. 岩矿测试, 2004, 23(1): 1~5.
- [23] 徐湘波. 氟利昂与环境保护[J]. 长沙铁道学院学报, 2000, 18(1): 53~57.
- [24] Switzerland World Meteorological Organization. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 44. 1999.
- [25] 张剑波, 左澎, 冯金敏. 氟利昂替代品降解产物三氯乙酸的环境影响[J]. 环境科学进展, 1999, 7(5): 132~136.
- [26] 郝红, 熊国华, 徐蕾. 制冷剂研究现状及发展动向[J]. 化工进展, 2001, 3: 5~6.