

纳米镍-铁去除四氯乙烯的影响因素

刘 菲¹, 黄园英², 崔卫华¹

(1. 中国地质大学 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘 要: 氯代烃是地下水中最常检出的有机污染物之一, 传统的处理方法需要很长时间与大量经费。本文利用批实验的研究方法以四氯乙烯(PCE)为目标污染物, 研究纳米镍-铁在去除 PCE 过程中的影响因素。实验结果表明, 暴露后的纳米镍-铁脱氯速率比不暴露时速率降低约 4 倍; 反应温度是影响反应速率的重要因素之一, 每升高 10 °C, 反应速率常数 k_{SA} 提高 2~3 倍; 在一定范围内, 镍/铁质量比越高, 越利于脱氯反应的快速进行, 镍/铁的质量比为 8% 左右时, 对氯代烃脱氯速率最快; 反应液中的溶解氧不利于纳米颗粒对氯代烃的降解。

关键词: 四氯乙烯(PCE); 纳米镍-铁; 反应速率; 脱氯反应

中图分类号: X52; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0563-05

Factors affecting the dechlorination of perchloroethylene by nano Ni/Fe

LIU Fei¹, HUANG Yuan-ying² and CUI Wei-hua¹

(1. Beijing Key Laboratory of Water Resources & Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. National Test Center of Geosciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Chlorinated hydrocarbons are widely detected in groundwater, but the conventional methods for their removal are not economical both in time and in cost. This paper deals with the factors affecting the removal of PCE by nano Ni/Fe. The data shows that the reaction rate of the unexposed nano Ni/Fe is 4 times larger than the exposed one. Temperature is one of the important affecting factors. The reaction rate constant will increase by 2~3 times with the elevation of temperature by 10 °C. Under certain conditions, the larger the percentage of Ni on the iron, the faster the dechlorination reaction. Nevertheless, 8% is the best amount for dechlorination. Dissolved oxygen in solution is not helpful to the removal of chlorinated hydrocarbons.

Key words: perchloroethylene(PCE); nano Ni/Fe; reaction rate; dechlorination

取自城市浅层地下的水样中, 大约有 28.6% 含有氯仿(CF), 四氯乙烯(PCE)和三氯乙烯(TCE)的最高浓度分别高达 6000 和 200 $\mu\text{g/L}$ (Lien *et al.*, 2000)。由于它们具难降解性和毒性, 许多卤代有机溶剂作为优先控制的污染物。1979 年美国 EPA 公布的 129 种环境优先控制污染物中, 有机卤代烃及其衍生物占 60 多种; 欧共体公布的“黑名单”上, 排在首位的是氯代烃和可以在环境中形成氯代烃的化合物(Squillace *et al.*, 1999)。我国北方某城市地下水调查表明, TCE 超标率和检出浓度都最高, 其次是 PCE, TCE 最高浓度约 1000 $\mu\text{g/L}$, 高出 USEPA 的 200 倍, 超标率为 44.44%。

用金属进行非生物还原脱氯近来引起广泛关注。在许多情况下, 用金属颗粒进行还原脱氯, 是解决氯代有机物问题的

一种有效途径。理论计算表明, 当颗粒的粒径小于 1 μm 时, 在多孔介质中, 重力对胶体颗粒的运动和沉积影响很小, 布朗运动(热运动)起主导作用(Yao *et al.*, 1971), 因此不需建立反应格栅, 纳米金属颗粒可直接注射到受污染的土壤-沉积层和含水层用于氯代烃的就地处理(Lien *et al.*, 2001), 也有用纳米铁去除重金属(Ponder *et al.*, 2000)和氮转化(如 NO_3^-) (Choe *et al.*, 2000)的报道。

1 主要仪器、化学试剂及分析方法

1.1 主要仪器

主要仪器有美国惠普 HP_6890 气相色谱仪带有 HP_7694

收稿日期: 2005-07-27; 修订日期: 2005-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372109); 国家科学技术部项目(2002BA906A28_1B)

作者简介: 刘 菲(1969-), 女, 副教授, 水文学与水资源专业, 研究方向: 地下水污染控制与环境监测, E_mail: feiliu@cugb.edu.cn, 电话: 010-82320920。

自动顶空进样器和 HP_0601 化学工作站, 电子捕获检测器 (ECD), 火焰离子化检测器 (FID), HP_5 弹性石英毛细管色谱柱 (长 30 m, 内径 0.25 mm, 液膜厚度为 0.25 μm , 含 5% 苯基甲基聚硅氧烷固定相的通用柱), HP_PLOT/Al₂O₃ 毛细管色谱柱 (长 50 m, 内径 0.53 mm, 液膜厚度 15.0 μm), JB_2 型恒温磁力搅拌器 (上海雷磁仪器厂新泾分厂), pHS_3C 型 pH 计 (上海雷磁仪器厂), CS101 A 型干燥箱 (中国重庆), 金坛市新一佳仪器厂制造的水浴恒温振荡器。

1.2 主要化学试剂

含有 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 三氯甲烷 (CHCl₃)、24.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 四氯化碳 (CCl₄)、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 三氯乙烯 (C₂H₂Cl₂)、49.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 四氯乙烯 (C₂H₂Cl₂)、104 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 三溴甲烷 (CHBr₃) 5 种氯代烃的甲醇混合标准溶液 (中国环境监测总站标准物质研究所提供); 二氯乙烯单标为 0.93 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (国家标准物质中心提供); 氯乙烯单标 (Chemistry Service, PA, USA)。C₂H₆ (121.38 $\mu\text{g}/\text{L}$)、C₂H₄ (115.65 $\mu\text{g}/\text{L}$)、C₂H₂ (109.08 $\mu\text{g}/\text{L}$) 和氮气的混合标准气体 1; C₂H₆ (37.875 mg/L)、C₂H₄ (69.484 mg/L)、C₂H₂ (11.016 mg/L) 和氮气混合标准气体 2; CH₄ (20.262 mg/L) 和氮气混合标准气体 3 (北京市华元气体公司提供)。甲醇、乙醇、四氯乙烯、四氯化碳、三氯甲烷和二氯甲

烷分析纯 (天津化学试剂厂生产); FeCl₃·6H₂O、NaBH₄、NiCl₂·CuCl₂ 浓盐酸分析纯 (北京化学试剂公司生产)。

1.3 分析方法

氯代烃的测试方法。HP_6890 部分: 进样口温度 160 $^{\circ}\text{C}$, 色谱柱柱流量 1.0 mL/min, 炉温 70 $^{\circ}\text{C}$, 保留时间 10 min; 检测器温度 (ECD) 300 $^{\circ}\text{C}$ (黄君礼, 1987; Hardy *et al.*, 1996)。顶空部分: 瓶区 50 $^{\circ}\text{C}$, Loop 60 $^{\circ}\text{C}$, 传输线 70 $^{\circ}\text{C}$, 瓶平衡时间 10 min, 注射时间 1.00 min, 振摇时间 5 min, 载气流量 30 mL/min (刘菲等, 2000)。

非氯代烃的测试方法。进样口温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 色谱柱柱流量 5.3 mL/min, 炉温 100 $^{\circ}\text{C}$, 保留时间 10 min, 检测器温度 (FID) 160 $^{\circ}\text{C}$, 载气为氮气 (99.999%)。用干净微量进样器从批实验反应瓶中准确抽取 100 μL 气样, 直接手动进样。

各组分的检出限计算方法: 仪器信/噪比为 3 时所对应的浓度作为实验浓度, 配制 7 个该浓度的样品, 用校准曲线进行定量, 并计算其标准偏差, 取标准偏差的 3 倍作为方法检出限 (刘永刚等, 2002), 数据见表 1。所有卤代烃组分检出限都小于 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$, 低于美国 EPA 饮用水的有关标准, 可以满足研究的需要。

表 1 氯代烃和非氯代烃的检出限
Table 1 Detection limit of chlorinated and non chlorinated hydrocarbons

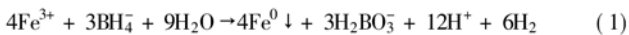
组分	氯代烃							非氯代烃			
	DCM	TCM	CT	TCE	PCE	DCE	VC	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CH ₄
检出限	0.083	0.076	0.022	0.041	0.021	0.083	0.096	0.48	0.48	2.40	0.85

注: DCM—二氯甲烷, TCM—三氯甲烷, CT—四氯化碳, TCE—三氯乙烯, PCE—四氯乙烯, DCE—二氯乙烯, VC—氯乙烯。

2 金属纳米颗粒的制备

2.1 纳米铁

用量筒量取适量 1.0 mol/L FeCl₃·6H₂O (含体积分数 30% 的无水乙醇) 于锥形瓶, 在密闭系统中, 用高纯氮气充气 2 h。在 22 $^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 磁力搅拌器搅拌条件下, 将 1.6 mol/L NaBH₄ 水溶液缓慢加入到等体积 1.0 mol/L FeCl₃·6H₂O 溶液中, 待所有 NaBH₄ 溶液加完后, 再继续反应 5 min, 便可制得纳米铁颗粒。Fe³⁺ 被还原并生成沉淀, 反应方程式为:



2.2 纳米双金属

将式 (1) 制得的纳米铁分别用去氧水和乙醇各洗 3 次后, 再加入一定量的 NiCl₂ 乙醇溶液, 通过还原沉淀法得到纳米镍-铁双金属。

3 表面分析

3.1 比表面积分析

通过氮气吸附法测定 20~60 nm 纳米颗粒的 BET 比表

面积 (Autosorb_1 型比表面与孔隙度分析仪, 美国) 为 52.61 m²/g。比表面积数据由中国地质大学 (北京) 分析化学实验室提供。

3.2 扫描电子显微镜

将新鲜制得的纳米颗粒送至中国科学院化学所电镜室通过扫描电镜 (S_4300F 型, 日本) 观察其微形貌, 图 1 为纳米铁和纳米镍-铁 (镍/铁质量比为 2%) 放大 3 万倍时扫描电镜谱图 (SEM), 显示纳米颗粒平均直径范围为 20~60 nm, 纳米铁微形貌为光滑“纤维状”, 而纳米镍-铁以“颗粒状”形式存在。

4 影响脱氯速率因素探讨

4.1 氧气对纳米颗粒性能的影响

将 0.4 g 新鲜合成烘干的纳米镍-铁平铺于称量纸上成一薄层, 使其暴露空气中, 16 h 后装入一反应瓶中, 此时并未观察到其表面颜色变化, 仍为黑色; 另一瓶中装有的 0.4 g 纳米镍-铁烘干后迅速压盖, 未与空气接触, 容积为 120 mL 的反应瓶中装有 50 mL 起始浓度为 20 mg/L 的 PCE 反应液, 实

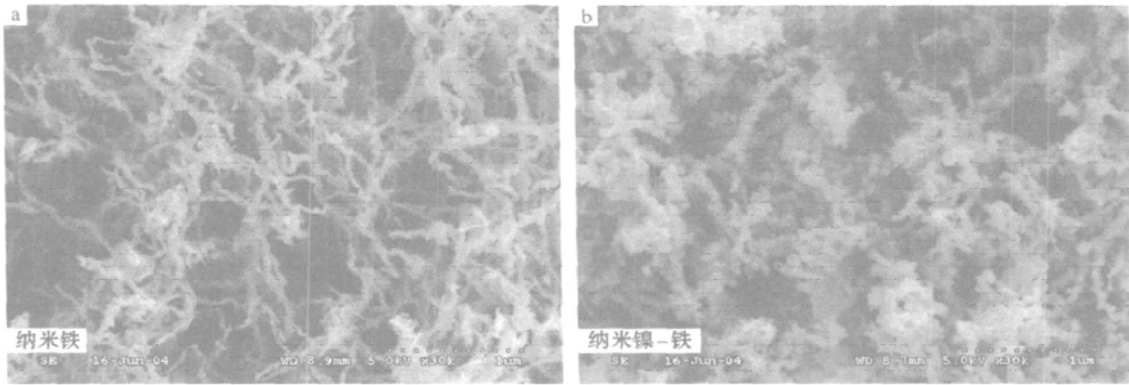


图 1 纳米铁和纳米镍-铁的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of nano_iron and nano_Ni/Fe

验结果见图 2。从图 2 可知,暴露空气 16 h 后的样品对 PCE 脱氯速率明显慢于未暴露空气的样品。未暴露空气的纳米镍-铁降解 PCE 回归方程为 $\ln(C/C_0) = -0.5324t$, 相关系数 $R^2 = 0.7330$ ($n = 6, R = -0.8561$), 反应速率常数 $k = -0.5324$, 半衰期 $t_{1/2} = \ln 2/k$ 。

为了便于比较不同反应系统来评价反应介质的性能,通过 Pa 对反应速率和半衰期进行标准化得到 k_{SA} 和 $t_{50,N}$ 。Pa 为比表面积常数, $Pa = \text{介质比表面积} \times \text{介质质量} / \text{溶液体积}$ 。反应速率常数 $k_{SA} = 1.265 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 半衰期 $t_{50,N} = 0.55 \text{ h}$ 。暴露空气的纳米镍-铁降解 PCE 回归方程为 $\ln(C/C_0) = -0.1271t$, 相关系数 $R^2 = 0.7700$ ($n = 6, R = -0.8775$), 反应速率常数 $k_{SA} = 0.302 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 半衰期 $t_{50,N} = 2.30 \text{ h}$ 。未暴露空气的纳米镍-铁降解 PCE 时的脱氯速率比暴露空气的快 4.2 倍, 原因是纳米镍-铁表面反应活性较大, 暴露空气后的纳米镍-铁表面部分被空气中的氧气氧化生成了一层保护膜, 不利于零价铁失去电子。图 3 为纳米镍-铁的 X 射线光电子谱图(简称 XPS)。图中有两个峰, 左边峰为镍, 右边峰为氧化铁, a 线为未暴露空气的镍-铁, b 线为反应后的镍-铁, c 线为反应后暴露空气后的镍-铁。暴露后氧

化铁的峰明显比暴露前强度大, 因而可知铁的表面暴露后氧化程度更高了。

4.2 温度影响

温度对反应速率的影响复杂, 对于大多数反应来说, 反应速率随反应温度的升高而增加, 这是由于溶液温度升高增加了反应物之间的碰撞几率, 更重要的是增加了活化分子或活化离子的数目, 所以提高了反应速度。反应速率常数与温度的关系可用 Arrhenius 方程来表示:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{2}$$

其中 k 为反应速率常数, T 为绝对温度, E_a 为反应的活化能, R 为气体常数。由(2)式积分得:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \tag{3}$$

(3) 式中 k_{T_1} 及 k_{T_2} 分别代表温度 T_1 及 T_2 时的反应速率常数。由上式得:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \right] \tag{4}$$

若 T_2 为常温, 将常温下平衡常数、温度视为常数项 $A =$

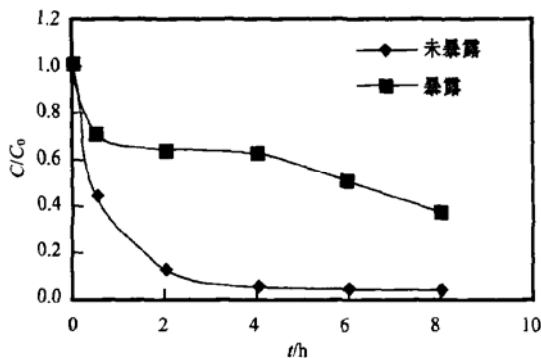


图 2 纳米镍-铁降解 PCE 时 $C/C_0 - t$ 变化曲线
Fig. 2 Degradation of PCE by nano_Ni/Fe($C/C_0 - t$)

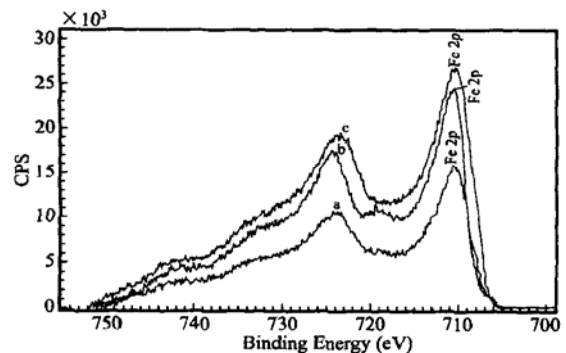


图 3 纳米镍-铁表面的 XPS 图
Fig. 3 XPS of nano_Ni/Fe

$k_T = \frac{1}{T_2} \ln \frac{C_0}{C}$, (3)式又可以写成:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303R T} \quad (5)$$

由(5)式可知 $\lg k$ 与 $\frac{1}{T}$ 成反比关系,表明随着温度升高,反应速率常数增大。改变反应温度,考察纳米镍-铁双金属对PCE脱氯效果的变化情况,实验结果见图4。从图4可看出,随着反应温度升高,反应速率也随之增大。在反应进行6h,30℃时,去除率达91%,而10℃和20℃的去除率分别为37%和51%。由表2可以看出,随着反应温度升高, k_{SA} 逐渐增大,温度每升高10℃, k_{SA} 增加2~3倍,这符合通常溶液温度对反应速率影响的关系。通常当反应活化能小于20 kJ/mol时,反应速率受扩散控制。如用金属铁对活化能接近于零的四氯化碳还原脱氯时,当温度4~35℃内反应速率 k 并不受影响,表明反应速率受扩散控制(Matheson *et al.*, 1994)。温度对降解速率都有影响,且影响大小取决于该氯代烃的反应活化能。

4.3 镍/铁质量比

对于双金属体系,通常起催化作用的金属(如Pd、Ni)与作为电子供体的金属(如Fe、Zn)质量比在一定范围内,氯代烃的脱氯效率随催化剂比率增加而提高。但其催化作用的金属和基底金属之间的质量比并不能无限地增加,有一最佳值。通过改变镍/铁质量比,在脱氯反应的条件不变的情况下,考察5种不同催化剂比率时纳米镍-铁对PCE脱氯的影响。为

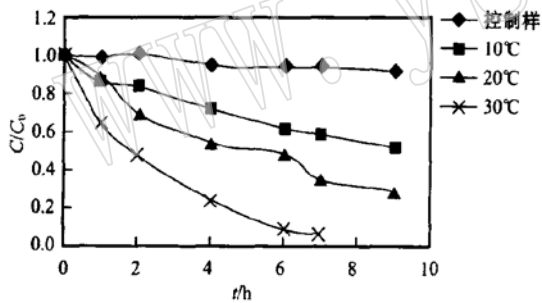


图4 不同温度纳米镍-铁双金属降解PCE C/C_0-t 变化曲线
Fig. 4 Degradation of PCE at different temperatures

表2 不同温度纳米镍-铁双金属对PCE进行脱氯的反应数据

Table 2 Data of PCE degradation at different temperatures

温度/℃	投加量/g	$k_{SA}/mL \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	$t_{50,N}/h$
10	0.40	0.177	3.92
20	0.40	0.325	2.13
30	0.40	0.917	0.76

使结果更加明显,分别将不同质量比镍-铁双金属对PCE脱氯时 C/C_0 随时间变化关系做图5a和b。

从图5a可以看出,当镍/铁质量比由2%升高至8%时,PCE浓度下降趋势较快。而由图5b得知,当镍/铁质量比由8%升高至38%时,PCE浓度下降不但没有加快反而变慢。综上所述,随着纳米镍/铁质量比增加,脱氯速率增大,但当镍/铁质量比超过某一个最佳值时,脱氯速率又会降低。在铁表面镀上适量还原电位更高的第2种金属,可增强基底金属的活性,提高基底金属参加还原反应的速度和选择性。镍/铁质量比提高将有利于提高镍-铁构成的原电池数目,但是当质量比超过一定量时,由于镍在整个降解过程中只是作为催化剂,并不直接参与氯代烃的脱氯过程,所以过多的镍覆盖在铁表面会大大降低铁和氯代烃的接触面积,从而降低了铁的反应活性。

纳米镍-铁双金属对PCE脱氯回归方程为:

$$\ln(C/C_0) = -0.3863 t, R^2 = 0.9323, t_{50,N} = 0.76 \text{ h} \quad (\text{Ni/Fe 质量比为 } 2\%);$$

$$\ln(C/C_0) = -1.357 t, R^2 = 0.9964, t_{50,N} = 0.21 \text{ h} \quad (\text{Ni/Fe 质量比为 } 6\%);$$

$$\ln(C/C_0) = -1.766 t, R^2 = 0.9046, t_{50,N} = 0.17 \text{ h} \quad (\text{Ni/Fe 质量比为 } 8\%);$$

$$\ln(C/C_0) = -0.6697 t, R^2 = 0.9262, t_{50,N} = 0.44 \text{ h} \quad (\text{Ni/Fe 质量比为 } 18\%);$$

$$\ln(C/C_0) = -0.2582 t, R^2 = 0.9421, t_{50,N} = 1.13 \text{ h} \quad (\text{Ni/Fe 质量比为 } 38\%).$$

Ni/Fe质量比为6%体系PCE脱氯速率比2%体系快3.5倍,8%体系PCE脱氯速率比6%体系加快了1.3倍,比2%

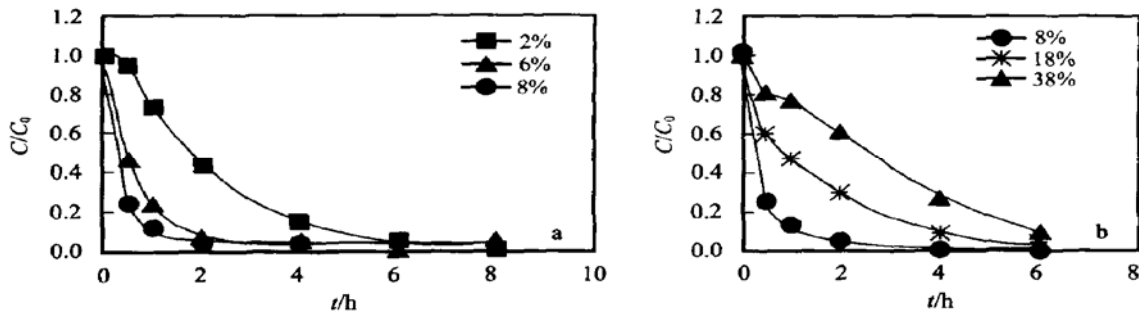


图5 不同质量比纳米镍-铁降解PCE与时间关系曲线
Fig. 5 Degradation of PCE by nano-Ni/Fe with different amounts of Ni

体系加快了4.6倍,18%体系PCE脱氯速率比8%体系降低2.6倍,38%体系PCE脱氯速率比8%体系降低6.8倍。由此可知,当镍/铁质量比约为8%时PCE脱氯速率最快。

4.4 溶解氧

溶解氧(Dissolve Oxygen,简称为DO)是水质的一个重要参数,纯净水中DO浓度都比较高。在上述实验中,纳米镍-铁双金属对氯代烃具有很好的脱氯作用时,所用的去离子水都是预先充了数小时高纯氮气,即水中DO含量非常少。纳米镍-铁是否具有耐氧化的能力,将为开发纳米技术在实际工程中的应用提供至关重要的依据。

为了测试DO对反应速率的影响,预先将一反应液所用的去离子水在空气中曝气1h,测得DO含量为8.28 mg/L;另一反应瓶中所装的去离子水预先通高纯氮气(99.999%)4h,DO<0.5 mg/L,其他条件不变。模拟污染物PCE起始浓度为20 mg/L,参加反应的纳米镍-铁0.45 g,反应液体积为50 mL,实验结果见图6。由图6可知,控制样浓度变化范围为80%~100%,由于氯代烃的挥发可能引起浓度误差,但仍能满足实验要求。与DO<0.5 mg/L体系相比,DO含量高时将会降低纳米镍-铁对PCE脱氯的反应活性,不利于PCE脱氯。当DO存在时,根据方程式,零价铁将被快速氧化腐蚀: $2\text{Fe}^0 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$, O_2 将进一步把 Fe^{2+} 氧化形成氢氧化铁(铁锈)沉淀,覆盖在金属的表面,这将阻碍金属铁与氯代烃的脱氯反应。两者的回归方程为:DO<0.5 mg/L时, $\ln(C/C_0) = -0.1234t$, $R^2 = 0.9822$, $t_{50\%} = 2.66$ h;DO=8.28 mg/L时, $\ln(C/C_0) = -0.0666t$, $R^2 = 0.9633$, $t_{50\%} = 4.93$ h。前者PCE脱氯速率比后者快1.9倍。

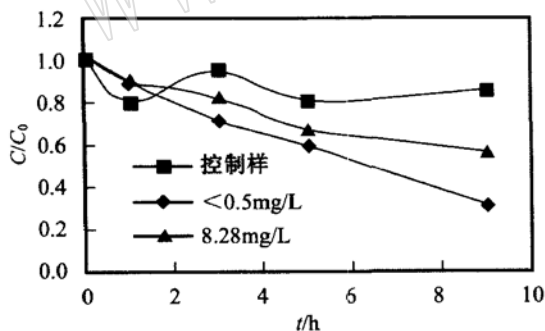


图6 溶解氧(DO)对纳米镍-铁降解PCE的影响

Fig. 6 Effect of DO on degradation of PCE using nano-Ni/Fe

5 结论与建议

通过改变反应条件,采用批实验方法探讨各反应条件对纳米颗粒降解氯代烃的影响。实验结果归纳如下:

(1) 暴露后的纳米镍-铁脱氯速率比不暴露时速率降低约4倍。

(2) 反应温度是影响反应速率的重要因素之一,温度每升高10℃,反应速率常数 k_{SA} 提高2~3倍。

(3) 在一定范围内,镍/铁质量比越高,越利于脱氯反应的快速进行,镍/铁质量比为8%左右时,对氯代烃脱氯速率最快。

(4) 反应液中的溶解氧不利于纳米颗粒对氯代烃的降解。

References

- Choe S, Chang Y Y, Hwang K Y, *et al.* 2000. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero_valent iron[J]. *Chemosphere*, 41: 1307~1311.
- Hardy L I and Gillham R W. 1996. Formation of hydrocarbons from the reduction of aqueous CO_2 by zero_valent iron[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 30(1): 57~65.
- Huang Junli. 1987. Analysis method for volatile chlorinated hydrocarbons [J]. *Development of Environment Science*, 8(1): 44 (in Chinese).
- Lien H L and Zhang W X. 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes. *Colloid Surface A: Physiochem [J]. Eng. Aspects.*, 191: 97~106.
- Lien H L. 2000. Nanoscale bimetallic particles for dehalogenation of halogenated aliphatic compounds[D]. USA: Lehigh University.
- Liu Fei and Wang Yanling. 2000. Capillary gas chromatographic determination of mononuclear aromatics in mining drainage[J]. *Earth Science*, 25(5): 529~531 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yonggang, Liu Fei, Zheng Haitao, *et al.* 2002. Determination of chlorinated hydrocarbons in Beijing groundwater by gas chromatography with a headspace sampler[J]. *Rock and Mineral Analysis*, (21)1: 55~58 (in Chinese with English abstract).
- Matheson L J and Tratnyek P G. 1994. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 2045~2053.
- Ponder S M, Darab J G and Mallouk T E. 2000. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solution using supported nanoscale zero_valent [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2564~2569.
- Squillace P J. 1999. Volatile organic compounds in untreated ambient groundwater of the United States. 1985~1995[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 33(17): 3012~3020.
- Yao K M, Habibian M T and O'Melia C R. 1971. Water and waste water filtration: Concept and application[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 5(1): 1105~1112.

附中文参考文献

- 黄君礼. 1987. 挥发性氯代烃测试方法[J]. *环境科学丛刊*, 8(1): 44.
- 刘菲, 王艳玲. 2000. 毛细管气相色谱法测定矿坑水中的苯系物[J]. *地球科学*, 25(5): 529~531.
- 刘永刚, 刘菲, 郑海涛, 等. 2002. 顶空气相色谱法测定北京市地下水中的氯代烃[J]. *岩矿测试*, 21(1): 55~58.