

被动采样器设计方法及应用效果研究^{*}

清华大学 杜正健[☆] 莫金汉[△] 李欣笑 徐秋健

摘要 介绍了被动采样器的工作原理,指出最常使用的简化模型在指导采样器设计上的局限性。以被动采样器暴露量测试误差最小为优化目标,结合被动采样器传质模型,提出了被动采样器反问题优化设计方法。依据该方法研发的被动采样器 THPDS 性能优良,与现有众多商业采样器相比有一定优势。总结了徽章式、管式轴向和管式径向 3 种被动采样器的结构特点。分析了环境因素对被动采样器性能的影响。

关键词 被动采样器 挥发性有机化合物 反问题优化 吸附量 采样速率 不确定度

Design methods and application of passive samplers

By Du Zhengjian[★], Mo Jinhhan, Li Xinxiao and Xu Qiujian

Abstract Presents the principle of passive samplers. Points out the limitations of the simplified model commonly used to guide the design of passive samplers. Combined with the model covering the mass transfer process, establishes an inverse problem optimization method for passive sampler design for minimizing the error of exposure measurement. Based on the design method, develops a passive sampler (THPDS) with satisfactory performance, whose uncertainty of field test is smaller than most existing commercial samplers. Summarizes the characteristics of badge-, tube-axial-, and tube-radial-type samplers, and analyses the effects of the environmental factors on the performance of passive samplers.

Keywords passive sampler, volatile organic compound (VOC), inverse problem optimization, adsorption amount, sampling rate, uncertainty

★ Tsinghua University, Beijing, China

①

0 引言

近年来,人们对室内挥发性有机化合物(VOC)的关注度持续增加,原因为:1)由于室内空气流动缓慢、新风供应不足,加上装修装饰材料及新型材料在室内的大量使用等原因,室内 VOC 的浓度普遍高于室外环境^[1-3];2)多数 VOC 对人体健康存在负面效应,长期接触低浓度 VOC(比如苯系物)可能引起哮喘、癌症、白血病等疾病^[1,4];3)人们约 90%的时间在室内度过^[5-6]。已有研究表明,室内是人体对污染物暴露的主要场所,约 70%的暴露风险来自室内。所以,对室内 VOC 进行检测,进而控制,尤为重要。

另外,随着我国快速的工业化和城镇化,室内外环境已发生了显著变化,数亿人口受到影响^[7]。但是现阶段,反映我国室内 VOC 污染特性的测试(数据)很少,主要原因是缺少经济适用和准确可靠

的采样方法^[8-9]。因此,根据我国实际情况,发展经济适用且准确可靠的检测方法十分必要。

由于环境温度和通风等因素的改变,环境中的 VOC 种类和浓度时常发生时间和空间上的变化。被动采样器基于分子自由扩散采集空气样品,可持续工作几小时甚至几天,获取污染物的时间加权平均浓度,能准确地反映人体的暴露水平^[10],因而备受人们关注。而主动采样需要电力支撑,不适合长时间采样,难以给出有效的暴露信息。此外,被动采样器由于具有轻便、体积小,采样无噪声、无需人员看管且价格低廉等优点,在大范围和个体采样中已越来越受欢迎^[11-12]。

①[☆] 杜正健,男,1989年1月生,在读硕士研究生

[△] 莫金汉(通信作者)

100084 清华大学建筑学院建筑技术科学系

(010) 62779994

E-mail: mojinhhan@tsinghua.edu.cn

收稿日期:2013-09-06

一次修回:2013-09-18

二次修回:2013-11-07

^{*} 国家自然科学基金资助项目(编号:51136002,51006057),国家“十二五”科技支撑计划项目(编号:2012BAJ02B07)

自 1973 年 Palmes 等人^[13]成功发展了可定量分析 NO₂ 的被动采样技术以来,人们设计和研制了多种不同的被动采样器,如 Perkin Elmer^[14], 3M 3500^[15], SKC^[16], Radiello^[17]等。此外,被动采样器的应用范围也不断拓展,最初仅适合空气采样,现已成功应用于水环境、土壤环境和气溶胶的采样分析。但需指出的是,本文主要关注适用于室内空气中 VOC 采样分析的被动采样器。图 1 列出了 40 年来已发展的重要被动采样器。根据被动采样器阻挡层的不同,现有被动采样器可分为两类:扩散式采样器和渗透式采样器。扩散式采样器阻挡层为一层较厚的多孔材料,而渗透式采样器阻挡层为一层较薄的渗透膜。它们的作用均是减少采样器内部气体流动受外部环境因素的干扰。

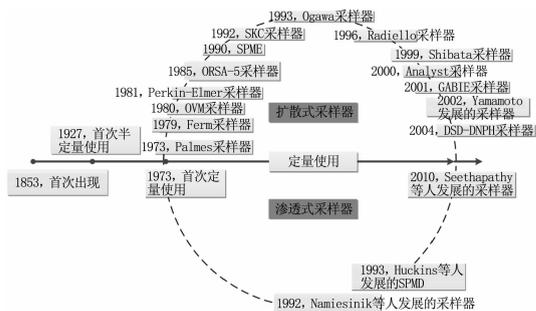


图 1 40 年来已发展的重要被动采样器

研究发现,现有被动采样器检测 VOC 的性能依然不够稳定,表现在被动采样器测试不确定度波动较大^[16,18]。Plaisance 等人实验证实采样速率 SR(sampling rate)是影响不确定度的主要因素,采样速率的变化可导致 80% 以上的测试不确定

度^[18]。同时发现,Perkin Elmer 扩散管对苯的采样速率存在高达 300% 的偏差^[19-21]。因此,继续提高被动采样器测试的准确性和稳定性十分重要。欲实现此目标,关键是科学设计采样器使之在不同测试环境下的采样速率保持稳定^[11,18,22-23]。基于此目标,本文回顾了被动采样器的工作原理和几何结构,以及环境因素对采样器性能的影响;并以被动采样器暴露量测试误差最小为反问题优化目标,结合被动采样器的结构特性建立了传质模型,提出了一种新的被动采样器设计方法。

1 被动采样器的工作原理和设计方法

根据 Gorecki 等人的定义,被动采样器是基于分析物在采样器内外化学势差作用下,以自由扩散(穿过扩散层或渗透膜)的方式,从环境中富集分析物的仪器^[24]。早在 1973 年,Palmes 等人根据菲克第一扩散定律就对采样器内分析物的传质过程进行了描述,假定吸附剂为绝对的汇,即污染物在吸附剂表面的浓度为 0,建立了一个简单的稳态传质模型,得到采样速率 $SR=DA/L$,其中 D 为空气中污染物扩散系数, A 为扩散面积, L 为扩散距离^[13]。而后,Gorecki 等人总结了扩散式采样器和渗透式采样器的工作原理^[24],见表 1,同样假定吸附剂的效率为 100%,得到了污染物浓度、采样速率与采样器结构和采样时间等的关系。此模型形式简单,采样速率与扩散(渗透)面积成正比,与扩散(渗透)距离成反比,对被动采样器结构设计,尤其对控制采样速率大小具有一定的指导意义。截至目前,许多研究采用了这一模型^[25-26]。

表 1 扩散式被动采样器与渗透式被动采样器的工作原理

	扩散式被动采样器	渗透式被动采样器
采样器内 VOC 质量传输速率(菲克定律)	$U = \frac{DA}{L}(C_a - C) = \frac{DA}{L}C_a$	$U = \frac{SA}{L_M}(C_{ma} - C_{ms}) = \frac{SA}{L_M}C_{ma}$
吸附剂在暴露时间 t 内富集的 VOC 质量	$M = Ut = \frac{DA}{L}C_a t$	$M = Ut = \frac{SA}{L_M}C_{ma} t = \frac{SA}{L_M}KC_a t$
采样速率	$SR = \frac{DA}{L}$	$SR = \frac{SAK}{L_M}$
暴露时间 t 内 VOC 的时均浓度	$C_a = \frac{M}{SRt}$	

注: U 为 VOC 质量传输速率,mg/s; D 为 VOC 在扩散层中的扩散系数, m^2/s ; A 为扩散面积, m^2 ; L 为扩散距离,m; C_a 为空气中 VOC 的质量浓度,mg/m³; C 为吸附剂表面的 VOC 质量浓度,mg/m³,此处取 0; S 为渗透膜的 VOC 渗透系数, m^2/s ; L_M 为膜厚度,m; M 为吸附剂在暴露时间 t 内富集的 VOC 质量,mg; C_{ma} 为渗透膜外表面 VOC 的质量浓度,mg/m³; C_{ms} 为渗透膜内表面 VOC 的质量浓度,mg/m³; SR 为采样速率,m³/s; K 为 VOC 在渗透膜与空气中的分配系数。

然而,实际采样过程中上述假设不成立。首先,采样时,采样器阻挡层与空气的界面存在仅允许 VOC 分子纯扩散的浓度边界层。同时,该模型忽略了污染物在吸附剂内的传质阻力,非理

想吸附剂使得吸附剂表面的 VOC 浓度不为零,采样速率将随时间变化,当环境浓度波动较大时,采样器甚至发生反向扩散。总之,该模型所得采样速率为理想采样速率;实验证明其与实际

采样速率有明显差别,利用其进行计算,将低估污染物浓度^[27]。由此可见,现有仅考虑阻挡层(扩散层或渗透膜)内传质过程的被动采样器的工作原理不能很好地预测采样器的性能,利用其指导采样器设计将产生偏差。

基于此,李欣笑发展了一种反问题设计方法,以被动采样器暴露量测试误差最小为优化目标,结合被动采样器的传质模型,指导被动采样器设计^[28]。该方法优先考虑对被动采样器测试不确定度贡献较大的因素:环境浓度的波动、分析仪器检测下限以及环境风速变化。以被动采样器测量暴露量误差最小的反问题对应的正问题可描述如下:设环境中 VOC 污染浓度为 $C_a(t)$,则采样 T_s 时间,被动采样器的吸附量 M 为

$$M = \int_0^{T_s} C_a(t) SR(t) dt \quad (1)$$

式中 M 为被动采样器的吸附量,mg; $SR(t)$ 为被动采样器采样速率, m^3/s 。

$$\text{令平均采样速率 } SR^* = \frac{\int_0^{T_s} SR(t) C_a(t) dt}{\int_0^{T_s} C_a(t) dt}, \text{代}$$

入式(1),则有

$$M = SR^* \int_0^{T_s} C_a(t) dt \quad (2)$$

当 $C_a(t) = C_c$ (C_c 为常数)时,代入式(2)有

$$SR_c^* = \frac{M_c}{C_c T_s} \quad (3)$$

式中 SR_c^* 为标定采样速率; M_c 为标准工况下(浓度、风速恒定)的吸附量,mg。

一般地, SR_c^* 利用暴露实验在浓度恒定的工况下确定,即 $SR^* = SR_c^*$ 。由此带来的暴露量测量相对偏差 R_a 定义为

$$R_a = \frac{\left| \frac{M}{SR^*} - \int_0^{T_s} C_a(t) dt \right|}{\int_0^{T_s} C_a(t) dt} = \frac{|M - M_c|}{M_c} \quad (4)$$

式(4)反映被动采样器实际吸附量与利用标准工况下(浓度、风速恒定)标定采样速率计算的吸附量的相对偏差,即环境浓度波动引起的测量偏差。

由风速变化带来的偏差 $\epsilon(v)$ 定义为

$$\epsilon(v) = \max\left(\frac{M_{v=\max}}{M_c} - 1, 1 - \frac{M_{v=\min}}{M_c}\right) \quad (5)$$

式中 $M_{v=\max}$ 为最大风速下采样器吸附量; $M_{v=\min}$ 为最小风速下采样器吸附量。

分析方法的检测下限 MDL(method detection limit)是指仪器分析方法能定量检出的物质的最小量。分析方法检测下限带来的误差 $\epsilon(MDL)$ 定义为

$$\epsilon(MDL) = \frac{MDL}{M_c} \quad (6)$$

因此,将被动采样过程引起的误差和分析仪器精密度引起误差合成为反问题的控制目标误差函数 ϵ :

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon(MDL)^2 + R_a^2 + \epsilon(v)^2} \quad (7)$$

以管式径向被动采样器为例,运用该反问题思路优化设计采样器。采样器传质过程如图 2 所示,

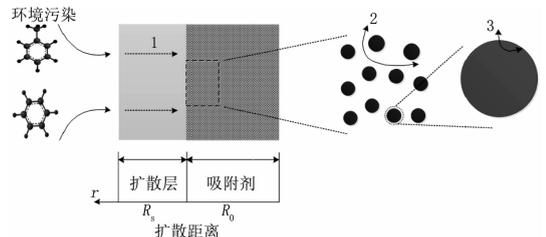


图2 管式径向被动采样器传质过程示意图

假定被动采样器置于 VOC 浓度为 $C_a(t)$ 的环境中,污染物分子先扩散穿过扩散层到达吸附剂表面,后自由扩散进入多孔的吸附剂层而被吸附。其控制方程包括:

扩散层扩散传质

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) \quad t > 0, R_0 < r < R_s \quad (8)$$

式中 D_a 为空气中 VOC 的扩散系数, m^2/s ; r 为距离轴线的距离,m; R_0 为吸附剂半径,m; R_s 为采样器半径,m。

吸附剂内扩散传质

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_a}{\partial r} \right) - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad t > 0, 0 < r < R_0 \quad (9)$$

式中 D_s 为吸附剂层中 VOC 的扩散系数, m^2/s ; ϵ 为吸附剂孔隙率; C_s 为吸附剂表面 VOC 质量浓度, mg/m^3 。

吸附剂内吸附平衡

$$C_s = K C_a \quad (10)$$

式中 K 为 VOC 在吸附剂表面与空气中的分配系数。

边界条件

$$\frac{\partial C_s}{\partial r} = 0 \quad t > 0, r = 0 \quad (11)$$

初始条件

$$C_s(r, 0) = 0 \quad t = 0 \quad (12)$$

对该传质模型进行空间有限离散,再结合边界条件和初始条件可数值求解。结果输出为采样器扩散层和吸附剂层内 VOC 随时间和空间变化的浓度值。结合反问题优化目标,可得到不同采样情形下采样器的误差值。在全局空间搜索满足小误差的采样器的关键参数(D_s, K 等),即可有效指导采样器设计。模拟结果见文献[28]。

基于此思路,笔者研发了一种新型被动采样器 THPDS,见图 3。扩散壳为 30 mm 长不锈钢颗粒烧结而成的多孔圆柱,孔隙率为 37%~38%,外径 10 mm,厚度 3 mm;VOC 分子沿圆柱半径方向扩

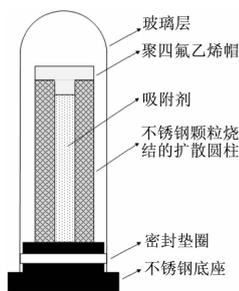


图3 THPDS 被动采样器结构



a 3M 3500采样器(徽章式)



b Perkin Elmer采样器(管式轴向)



c Radiello采样器(管式径向)

图4 不同类型被动采样器

采样器结构与采样器性能密切相联,它不仅限定了采样速率,也在一定程度上影响了采样器吸附剂的选择以及分析物的脱附方式。表2总结了目前常用采样器的结构,包括采样器采用的阻挡层、吸附剂及脱附方式。徽章式采样器因其采样后可作为萃取容器,故脱附方式一般为萃取,吸附剂最常采用活性炭,其次为硅胶和分子筛等;而管式轴向和管式径向采样器一般适合热脱附,吸附剂则包

括 Tenax TA、石墨化炭黑和分子筛等。总之,受青睐的吸附剂一般空白值低、吸附容量大、稳定性好,而且与相应的脱附方式相适应^[32-33]。Ras 等人总结了热脱附和萃取的优缺点^[34],简而言之,热脱附的优点是无需试剂、检测下限低、脱附率高,但分析设备昂贵;萃取解析的优点是样品可重复分析,适合热不稳定的分析物,但缺点也十分明显,包括灵敏性较差、脱附率低和试剂存在干扰。

2 被动采样器的几何结构

目前,被动采样器根据其几何结构和分子扩散路径,可分为以下三类。

1) 徽章式采样器:形似纽扣,扩散面积较大,扩散半径较小,因而采样速率较大,但受环境风速影响也较明显。开口处一般放置扩散层或渗透膜。吸附剂既可选择适合萃取解析的活性炭^[29-30],又可选择适合热解析的 Carbopack X 等^[16,31]。此外,某些采样器的壳体还可以作为分析时的萃取容器。3M 3500 是典型的徽章式采样器,见图 4a。

2) 管式轴向采样器:采样管一端或两端开口,扩散面积最小,扩散半径较大,因此采样速率一般最小。一般地,可通过调节长径比,减小环境因素的影响^[22]。目前,Perkin Elmer 管使用最多,见图 4b。

3) 管式径向采样器:轴心对称设计,分子沿采样器半径方向自由扩散,拥有较大的扩散面积和较小的扩散半径,因而采样速率一般最大。采样器既可填充适合热解析的吸附剂,又可填充适合萃取解析的吸附剂^[17]。如图 4c 所示,Radiello 是目前使用最多的管式径向采样器。

表2 被动采样器的类型、阻挡层、吸附剂及脱附方式

被动采样器	类型	阻挡层	吸附剂	脱附方式
3M 3500 ^[35-37]	徽章式	聚丙烯渗透膜	活性炭	CS ₂ 萃取或体积比 2:1 丙酮和 CS ₂ 萃取
3M 3520 ^[38]	徽章式	聚丙烯渗透膜	活性炭	CS ₂ 萃取或体积比 2:1 丙酮和 CS ₂ 萃取
SKC 575 ^[29-30]	徽章式	有微小扩散通道的塑料壳	活性炭, Anasorb 747	CS ₂ 萃取
SKC Ultra ^[16,31]	徽章式	有微小扩散通道的塑料壳	Tenax TA, Carbopack X, Carbograph 5 等	热脱附
Radiello ^[26,39]	管式径向	多孔性聚乙烯膜(圆柱)	Carbopack X, Carbograph 4, Carbotrap 等 活性炭	热脱附 CS ₂ 萃取
ORSA-5 ^[36,40]	管式轴向	静止空气层	活性炭	CS ₂ 萃取
Perkin Elmer tube ^[19,41-42]	管式轴向	静止空气层	Tenax TA, Tenax GR, Carbopack B, Carbopack X, Chromosorb 106 等	热脱附
GABIE ^[37,43]	徽章式	聚氨酯泡沫塑料	活性炭	CS ₂ 萃取
Analyst ^[44]	徽章式	中心开孔的特氟龙隔板和不锈钢网	活性炭	苯甲醇萃取
THPDS ^[8]	管式轴向	不锈钢烧结的扩散圆柱	憎水性二氧化硅分子筛等	热脱附

3 环境因素对被动采样器性能的影响

虽然被动采样器已经广泛应用于环境检测,但其在环境变化下的可靠性依然受到质疑。因为以上理论模型均未考虑环境因素对采样器关键参数(D_a , D_s , K 等)的影响,而实际上温度会影响分析物的扩散系数和渗透系数,湿度则对亲水性吸附剂或渗透膜的性能影响较大,而浓度对分

析物在渗透膜中的溶解性和扩散能力有影响。比较发现,即使同一采样器在不同环境下对苯的采样速率偏差亦可高达 300%^[21],这说明仅通过模型预测采样器性能可能导致较大误差。因此,被动采样器的性能必须经主动采样器在暴露舱或现场比对方可。表 3 总结了环境因素对采样器性能的影响。

表3 环境因素对采样器性能的影响

	扩散式被动采样器	渗透式被动采样器
温度、压力	扩散系数是温度与压力的函数,即 $D = f(T^{1.5}, p^{-1})$, 所以 $SR = f(T^{1.5}, p^{-1})$, 并且温度影响吸附剂平衡吸附量 ^[22]	温度影响渗透系数(服从阿仑尼乌斯方程),从而影响采样速率 ^[45]
湿度	对憎水性吸附剂影响小,对亲水性吸附剂影响大;湿度过大,采样器内产生结露,采样速率减小 ^[22]	对憎水性膜影响小,对亲水性膜影响大 ^[23,45]
浓度	影响较小 ^[26,37]	浓度影响分析物在渗透膜中的溶解性和扩散能力 ^[23]
风速	风速影响采样器外浓度边界层厚度和对流传质系数;一般地,风速的影响取决于采样器结构,对管式和徽章式采样器影响较大 ^[22,46]	

表 4 总结了常见被动采样器的采样速率及其主要的环境影响因素。一般地,采样速率是采样器几何结构、VOC 特性、吸附剂特性以及环境因素等的函数。由表 4 可见,不同被动采样器的采样速率存在明显差别,管式径向的 Radiello 采样速率最大,其中苯的采样

速率可达 80 mL/min^[39];徽章式采样器的采样速率次之,管式轴向的 PE 管的采样速率最小,一般在 1 mL/min 以下^[20,47]。THPDS 采样器由于污染物分子经扩散壳传输存在较大的阻力,其采样速率亦较小,其中苯系物采样速率约为 1~5 mL/min^[8]。

表4 被动采样器采样速率及其主要环境影响因素

采样器	采样速率	主要环境影响因素
3M 3500 ^[35-37]	苯约 35 mL/min, 甲苯 30 mL/min, 二甲苯 27 mL/min	风速、湿度
SKC 575 ^[29]	暴露 7.5 min 至 12 h, 苯约 16 mL/min 暴露 7.5 min 至 12 h, 苯乙烯约 13 mL/min	风速、湿度
SKC Ultra ^[31]	丁二烯约 15 mL/min, 苯约 16 mL/min	风速、暴露时间、湿度
Radiello ^[26,39]	采样器(热脱附): BTEX 的采样速率为 20~30 mL/min 之间 采样器(萃取): 苯的采样速率达 80 mL/min	温度、风速
Perkin Elmer tube ^[20,37,48]	苯、甲苯和二甲苯约 0.4 mL/min	暴露时间、风速
Analyst ^[44,49]	苯约 9 mL/min, 甲苯约 8 mL/min, 二甲苯约 7 mL/min	风速
GABIE ^[37,50]	苯约 42 mL/min, 甲苯约 38 mL/min, 乙苯约 34 mL/min, 间二甲苯约 33 mL/min 等	暴露时间、风速
THPDS ^[8]	暴露 24 h, 苯约 3 mL/min, 甲苯约 5 mL/min, 间对二甲苯约 2 mL/min, 邻二甲苯约 1 mL/min	温度

- [6] Department of Social Science and Technology Statistics, National Bureau of Statistics. Time use patterns in China[R]. Beijing:China Statistics Press, 2010
- [7] Zhang Y P, Mo J H, Weschler C J. Reducing health risks from indoor exposures in rapidly developing urban China[J]. Environmental Health Perspectives, 2013, 121(7): 751-755
- [8] Du Z J, Mo J H, Zhang Y P, et al. Evaluation of a new passive sampler using hydrophobic zeolites as adsorbents for exposure measurement of indoor BTX [J]. Analytical Methods, 2013, 5(14): 3463-3472
- [9] Sarigiannis D A, Karakitsios S P, Gotti A, et al. Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk[J]. Environment International, 2011, 37(4): 743-765
- [10] Namiesnik J, Zabiegala B, Kot-Wasik A, et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 381(2): 279-301
- [11] Kot-Wasik A, Zabiegala B, Urbanowicz M, et al. Advances in passive sampling in environmental studies[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 602(2): 141-163
- [12] Zabiegala B, Kot-Wasik A, Urbanowicz M, et al. Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 396(1): 273-296
- [13] Palmes E D, Gunnison A F. Personal monitoring device for gaseous contaminants [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1973, 34(2): 78-81
- [14] Martin N A, Duckworth P, Henderson M H, et al. Measurements of environmental 1, 3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carbo-pack X[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(6): 1069-1077
- [15] Mukerjee S, Smith L A, Norris G A, et al. Field method comparison between passive air samplers and continuous monitors for VOCs and NO₂ in El Paso, Texas[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2004, 54(3): 307-319
- [16] Strandberg B, Sunesson A L, Sundgren M, et al. Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1, 3-butadiene and benzene levels in air[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(40): 7686-7695
- [17] Cocheo C, Boaretto C, Pagani D, et al. Field evaluation of thermal and chemical desorption BTEX radial diffusive sampler radiello (R) compared with active (pumped) samplers for ambient air measurements [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2009, 11(2): 297-306
- [18] Plaisance H, Leonardis T, Gerboles M. Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(10): 2555-2568
- [19] Cao X L, Hewitt C N. Evaluation of Tenax-Gr adsorbent for the passive sampling of volatile organic-compounds at low concentrations [J]. Atmospheric Environment Part A—General Topics, 1993, 27(12): 1865-1872
- [20] Brown R H. Environmental use of diffusive samplers: evaluation of reliable diffusive uptake rates for benzene, toluene and xylene [J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 115-116
- [21] Tolnai B, Gelencser A, Hlavay J. Theoretical approach to non-constant uptake rates for tube-type diffusive samplers[J]. Talanta, 2001, 54(4): 703-713
- [22] Brown R H. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 2(1): 1-9
- [23] Seethapathy S, Gorecki T, Li X J. Passive sampling in environmental analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1184 (1/2): 234-253
- [24] Gorecki T, Namiesnik J. Passive sampling[J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(4): 276-291
- [25] Ballach J, Greuter B, Schultz E, et al. Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions [J]. Science of the Total Environment, 1999, 244: 203-217
- [26] Pennequin-Cardinal A, Plaisance H, Locoge N, et al. Performances of the Radiello(R) diffusive sampler for BTEX measurements; influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(14): 2535-2544
- [27] Walgraeve C, Demeestere K, Dewulf J, et al. Uptake rate behavior of tube-type passive samplers for volatile organic compounds under controlled atmospheric conditions [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(32): 5872-5879
- [28] 李欣笑. 被动采样器测量 VOC 暴露量的性能优化及评价研究[D]. 北京: 清华大学, 2012
- [29] SKC. SKC 575-001 Passive sampler benzene validation summary validation to NIOSH protocol [R], 1990
- [30] SKC. SKC 575-002 Passive sampler styrene method summary (50 ppm PEL) validation to NIOSH protocol[R], 1995
- [31] Strandberg B, Sunesson A L, Olsson K, et al. Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1, 3-butadiene and benzene

- in air[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(22): 4101–4110
- [32] Harper M. Sorbent trapping of volatile organic compounds from air[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 885 (1/2): 129–151
- [33] Dettmer K, Engewald W. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 373 (6): 490–500
- [34] Ras M R, Borull F, Marce R M. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(3): 347–361
- [35] Shields H C, Weschler C J. Analysis of ambient concentrations of organic vapors with a passive sampler[J]. *Japca-the International Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management*, 1987, 37(9): 1039–1045
- [36] Dunemann L, Begerow J, Jermann E, et al. Performance of two different types of passive samplers for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC levels in air[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 363 (4): 399–403
- [37] Oury B, Lhuillier F, Protois J C, et al. Behavior of the GABIE, 3M 3500, PerkinElmer Tenax TA, and RADIELLO 145 diffusive samplers exposed over a long time to a low concentration of VOCs[J]. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2006, 3 (10): 547–557
- [38] Chung C W, Morandi M T, Stock T H, et al. Evaluation of a passive sampler for volatile organic compounds at ppb concentrations, varying temperatures, and humidities with 24-h exposures 1. Description and characterization of exposure chamber system[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(20): 3661–3665
- [39] Cocheo V, Boaretto C, Sacco P. High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption[J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1996, 57(10): 897–904
- [40] Pfeiffer H U, Breuer L. BTX measurements with diffusive samplers in the vicinity of a cokery: comparison between ORSA-type samplers and pumped sampling [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2(5): 483–486
- [41] Brown V M, Crump D R, Gardiner D, et al. Long-term diffusive sampling of volatile organic-compounds in indoor air[J]. *Environmental Technology*, 1993, 14(8): 771–777
- [42] Martin N A, Leming E J, Henderson M H, et al. Verification of diffusive and pumped samplers for volatile organic compounds using a controlled atmosphere test facility [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(28): 3378–3385
- [43] Langlois E. GABIE and Perkin Elmer passive sampler performance under fluctuating concentration conditions [J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 2008, 52(4): 239–247
- [44] Bertoni G, Tappa R, Allegrini I. The internal consistency of the ‘analyst’ diffusive sampler—a long-term field test [J]. *Chromatographia*, 2001, 54 (9/10): 653–657
- [45] Seethapathy S, Gorecki T. Polydimethylsiloxane-based permeation passive air sampler Part II; effect of temperature and humidity on the calibration constants[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(50): 7907–7913
- [46] Plaisance H. The effect of the wind velocity on the uptake rates of various diffusive samplers [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2011, 91(14): 1341–1352
- [47] Walgraeve C, Demeestere K, Dewulf J, et al. Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: uptake rate determination and application in Flemish homes for the elderly[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(32): 5828–5836
- [48] Roche A, Thevenet R, Jacob V, et al. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(12): 1905–1912
- [49] Bertoni G, Tappa R, Allegrini I. Assessment of a new passive device for the monitoring of benzene and other volatile aromatic compounds in the atmosphere [J]. *Annali Di Chimica*, 2000, 90(3/4): 249–263
- [50] Delcourt J, Sandino J P. Performance assessment of a passive sampler in industrial atmospheres [J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2001, 74(1): 49–54
- [51] European Committee for Standardization. EN 838 Workplace atmospheres-requirements and test methods for diffusive samplers for the determination of gases and vapours[S]. Brussels, 1995
- [52] Wideqvist U, Vesely V, Johansson C, et al. Comparison of measurement methods for benzene and toluene [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37 (14): 1963–1973
- [53] Pratt G C, Bock D, Stock T H, et al. A field comparison of volatile organic compound measurements using passive organic vapor monitors and stainless steel canisters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(9): 3261–3268
- [54] Gallego E, Roca F J, Perales J F, et al. Comparative study of the adsorption performance of an active multi-sorbent bed tube (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Radiello (R) diffusive sampler for the analysis of VOCs[J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 662–672