2026 年 4 月 色 谱 Vol.44 No.4
April 2026 Chinese Journal of Chromatography 453~466

研究论文 DOI: 10.3724/SP.J.1123.2025.07009

热脱附-气流调制全二维气相色谱-飞行时间质谱测定环境大气中中等挥发性有机物

汪 睿[1,2], 李英杰[1*], 王佳华[1], 马长文[2*], 蒋家奎[3]

(1. 生态环境部城市大气复合污染成因与防治重点实验室, 上海市环境科学研究院, 上海 200233;
2. 上海第二工业大学, 上海 201209; 3. 思聚仪器仪表(上海)有限公司, 上海 200233)

摘要:环境大气中中等挥发性有机物(IVOCs)组成复杂;因受传统一维气相色谱柱分离能力限制,大部分 IVOCs 以未分离的色谱峰从色谱柱流出洗脱,因此无法将 IVOCs 准确识别和定量,制约了对其准确溯源。针对以上问题,本研究基于热脱附-气流调制全二维气相色谱-飞行时间质谱(TD-FM GC×GC-TOF MS)技术,通过优化气流调制周期的填充时间和吹扫时间,建立了一种高效分离和定量环境大气中 IVOCs 的分析方法。以 ZB-5HT(20 m×0.18 mm×0.18 μm)为一维色谱柱、BP-50(5 m×0.25 mm×0.20 μm)为二维色谱柱分离 IVOCs,设置填充时间 2 870 ms、吹扫时间 130 ms。在优化的分析条件下,69 个定量目标物在 1~20 ng/管范围内呈现良好的线性关系,相关系数为 0.922 3~0.998 4 等;方法检出限为 0.010 7~0.410 1 ng/m^3;目标物在 1 ng/管加标水平下的回收率为 80.4%~136.0%,在 1、3 和 10 ng/管的相对标准偏差分别为 4.5%~33.9%、3.2%~19.9%、3.5%~18.6%。利用该方法测定上海城区环境大气中 IVOCs 的质量浓度和组成分布,结果显示,总 IVOCs 质量浓度在 8.6~61.1 μg/m^3,样品中检测到可识别有机物 853 个,对总 IVOCs 质量浓度贡献可高达 96.2%,且新识别的芳香烃、Cl-IVOCs、O-IVOCs 等有机物与常规监测目标物表现出不同排放来源特征。因此,该方法不仅为测定环境大气复杂 IVOCs 提供了一种可靠的技术手段,也为大气中 IVOCs 的精准溯源提供了数据支撑,还可应用于其他环境介质中 IVOCs 的测定,为多介质中 IVOCs 污染特征研究提供有力的技术支持。

关键词:热脱附;气流调制;全二维气相色谱;飞行时间质谱;中等挥发性有机物;环境大气

中图分类号:O658 **文献标识码**:A

Determination of atmospheric intermediate volatility organic compounds with thermal desorption-flow modulator comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry

WANG Rui[1,2], LI Yingjie[1*], WANG Jiahua[1], MA Changwen[2*], JIANG Jiakui[3]

(*1. Key Laboratory of Formation and Prevention of Urban Air Pollution Complex, Ministry of Ecology and Environment, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 3. Schauenburg Analytics Solutions (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200233, China*)

Abstract: Atmospheric intermediate volatile organic compounds (IVOCs) are complex mixtures. Due to the limited separation and identification capabilities of one-dimensional gas chromatography (^{1}D-GC), a large portion of atmospheric IVOCs—which often elute as unresolved or complex peaks—are categorized as an unspeciated complex mixture (UCM). This constrains the accurate apportionment of atmospheric IVOCs. To address this problem, an alternative analytical method has been developed utilizing thermal desorption-flow modulation comprehensive two-dimensional gas

收稿日期:2025-07-11

* **通信联系人**.E-mail:liyj@saes.sh.cn(李英杰);E-mail:cwma@sspu.edu.cn(马长文).

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC3703504);上海市自然科学基金(22ZR1453200).

Foundation item: National Key Research and Development Program of China (No. 2022YFC3703504); Natural Science Foundation of Shanghai (No. 22ZR1453200).

chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry (TD-FM GC×GC-TOF MS) to measure atmospheric IVOCs. Analytical optimization focused on fill and flush time within a 3-second modulation period, with optimal values determined as 2 870 ms and 130 ms, respectively, to maximize separation efficiency and signal response. Compounds were separated on a ZB-5HT column (20 m×0.18 mm×0.18 μm) as the first dimension, with a BP-50 column (5 m×0.25 mm×0.20 μm) serving as the second dimension. Helium was employed as the carrier gas with column pressures maintained at 254.4 kPa (first dimension) and 202.1 kPa (second dimension). The following temperature program was used: 50 ℃ for 10 min, then increased to 300 ℃ at 10 ℃/min, with the final temperature held for 20 min. The MS was operated in electron impact (EI, 70 eV) ionization mode. Both the ion source and transfer line temperatures were set at 300 ℃. MS signals were recorded in full scan mode with a scan range of *m/z* 40 to *m/z* 800. During thermal desorption, the desorption temperature was set at 320 ℃, and the cold trap temperature was maintained at −10 ℃ to capture desorbed targets. The secondary desorption flow rate was set at 16 mL/min. Under these optimized conditions, the method demonstrated acceptable linearity, with correlation coefficients ranging from 0.922 3 to 0.998 4, for 69 selected targets spanning 1 to 20 ng/tube, with method detection limits (spiked at 1 ng/tube) between 0.010 7 and 0.410 1 ng/m^3, with recoveries ranging from 80.4% to 136.0%. Relative standard deviation values among replicate samples (n=7) spiked at 1 ng/tube, 3 ng/tube, and 10 ng/tube levels were around 4.5%–33.9%, 3.2%–19.9% and 3.5%–18.6%, respectively. Application of the method to atmospheric IVOC samples collected from an urban site of Shanghai, revealed total IVOCs mass concentrations of 8.6–61.1 μg/m^3. Of these, mass concentrations of 853 individual species identified by the present method comprised 96.2% of total IVOCs. Consequently, the newly developed method improved the identification rate for UCM. Importantly, the newly speciated aromatics, chlorinated IVOCs, and oxygenated IVOCs exhibited different emission sources distinct from those routinely monitored compounds. Therefore, this study established a reliable method for determining atmospheric IVOCs, offering strong data support for precise source apportionment of complex IVOCs in the atmosphere. Additionally, this method can be used to monitor IVOCs across various environmental metrics, thereby providing essential data to support the management and control of these compounds.

Keywords: thermal desorption; flow modulation; comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC); time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS); intermediate volatility organic compounds (IVOCs); ambient atmosphere

中等挥发性有机物(IVOCs)是指有效饱和质量浓度为 10^3~10^6 μg/m^3 的一类化合物[1]。排放进入环境大气后,IVOCs 可被高效地氧化生成二次有机气溶胶(SOA)[2],被视为 $PM_{2.5}$ 的重要前体物。因此,准确识别环境大气中 IVOCs 的污染特征,可为制定相关管控措施提供基础数据支撑。然而,环境大气中 IVOCs 的组分非常复杂,尤其随着碳原子数的增加,IVOCs 种类呈指数增长态势[3]。通常,IVOCs 采用一维气相色谱-质谱(GC-MS)方法进行测定,因受单个色谱柱分离能力的限制,IVOCs 组分很难被完全分离[4,5]。目前,仅有一小部分 IVOCs,如烷烃(alkanes)、多环芳烃(PAHs)、邻苯

引用本文:汪睿,李英杰,王佳华,马长文,蒋家奎. 热脱附-气流调制全二维气相色谱-飞行时间质谱测定环境大气中中等挥发性有机物. 色谱,2026,44(4):453-466.

WANG Rui, LI Yingjie, WANG Jiahua, MA Changwen, JIANG Jiakui. Determination of atmospheric intermediate volatility organic compounds with thermal desorption-flow modulator comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2026, 44(4): 453-466.

二甲酸酯类(PAEs)等[6],被 GC-MS 识别和定量,超过 70% 的组分以共洗脱方式从色谱柱流出[7,8],研究者把这部分称为未识别组分(UCM)[7-9]。UCM 一般采用正构烷烃的响应因子与 UCM 的总离子流色谱峰面积(TIC)比值进行半定量估算[7,8],但因为不能识别具体组分,难以对 UCM 精准溯源[8]。全二维气相色谱技术(GC×GC)通过调制器连接两个极性不同的色谱柱,经一维色谱柱分离的组分在二维色谱柱上进一步分离,提高了复杂混合物的分离效果[10]。调制器作为连接两个色谱柱的核心部件,具有对一维色谱柱分离的目标物进行捕获、聚集和释放进入二维色谱柱的功能[11]。根据调制原理不同,调制器分为热调制和气流调制两种模式[12]。热调制通过低温聚集和高温解吸实现目标物的捕集和释放[13]。根据低温聚集温度不同,可实现>C_3(−40~20 ℃)[14]和>C_7(−20~10 ℃)[12]有机物的分析。与热调制技术不同,气流调制技术利用周期性的气流将一维色谱柱流出的目标物吹扫进入二维色谱柱,实现目标物在调制器内捕集和释放[13]。Duhamel 等[15]比较了气流调制与热调制技术对稠油样品中有机物组分的识别效果,发现气流调制器对>C_{14}的组分有着更窄的峰宽与更高的峰值容量。

随着二维分离技术优势凸显,全二维气相色谱-质谱(GC×GC-MS)技术已广泛应用于测定污水[16-18]、土壤[19,20]、空气[21-23]等环境介质的有机物。对不同介质中的目标物,主要采用溶剂萃取法进行浓缩预处理,再使用 GC×GC-MS 进行分析[16,24,25]。然而,溶剂萃取法操作步骤烦琐、费时费力,且易引入人为误差、造成样品潜在污染[26]。不同于溶剂萃取,热脱附(TD)是一种气体萃取技术,即在一定的气流下加热吸附剂解吸目标物,具有操作简单、省时省力、不易引入杂质干扰等优点[27]。目前,已有少数研究利用 TD 联合 GC×GC-MS(TD-GC×GC-MS)分析了家庭烹饪和重型柴油车排放的 IVOCs 以及环境大气中 IVOCs 的组成特征[28-30],将可识别 IVOCs 组分相对于一维 GC 技术(5%~20%)提高至 85% 以上[7,8]。但是,上述研究主要以使用热调制全二维 GC 技术为主,新兴的 TD-气流调制 GC×GC-MS 相关研究鲜有报道。本研究在优化气流调制器运行参数的基础上,建立了基于 TD-气流调制 GC×GC-MS 测定环境大气中 IVOCs 的方法,并将建立的方法用于测定上海城区环境大气中 IVOCs 的组成分布情况。

1　实验部分

1.1　仪器、试剂与材料

ATD650 热脱附仪(美国 PerkinElmer 公司),Trace 1310 气相色谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),全二维气流调制器(Insight)(英国 SepSolve Analytical 公司),BenchTOF Evolve 飞行时间质谱仪、空不锈钢 TD 采样管、便携式采样泵(Acti-VOC)和 TC-20™ 不锈钢热脱附管老化仪(英国 Markes 公司),质量流量计(Sensidyne)(美国 Gilian 公司)。

69 个 IVOCs 标准样品购自 Sigma-Aldrich 公司(上海)与 AccuStandard 公司,6 个同位素内标溶液包括正十二烷-d_{26}(C_{12}-d_{26})、正十五烷-d_{32}(C_{15}-d_{32})、正十九烷-d_{40}(C_{19}-d_{40})、萘-d_8(Nap-d_8)、苊-d_{10}(Ace-d_{10})、菲-d_{10}(Phe-d_{10})以及己烷溶剂(HPLC 级)购自 Sigma-Aldrich 公司(上海),具体见表 1。

吸附剂 Glassbeads(212~300 μm)、Carbopack C(60/80 目)、CarbopackB(60/80 目)和 TD 管内金属网、玻璃纤维购自 Sigma-Aldrich 公司(上海);高纯氮气(99.999%)和高纯氦气(99.999%)购自林德工业气体有限公司(上海)。

1.2　实验方法

1.2.1　标准溶液的配制

分别取一定量的不同标准溶液混合于己烷溶剂中,经己烷逐级稀释,得到质量浓度分别为 1、3、5、10、15 和 20 mg/L 的系列混合标准溶液;将 6 个内标溶液混合于己烷溶剂,经己烷逐级稀释后,得到质量浓度为 4.5 mg/L 的内标混合溶液。

1.2.2　吸附管的老化与保存

TD 管内吸附剂在实验室内装填完成,详细信息可查阅文献[31]。新填装完成的 TD 管需使用老化仪老化,在 350 ℃下以 100 mL/min 的高纯氦气吹扫 5 h(初次使用)或 1 h(再次使用)。老化后的 TD 管两端分别用黄铜盖密封,以铝箔纸包覆,于 4 ℃冰箱保存备用。

1.2.3　实验室样品准备

先在 TD 管中加入 1.0 μL 系列混合标准溶液,再加入 1.0 μL 4.5 mg/L 的内标混合溶液,以 50 mL/min 的流速用高纯氮气吹扫 5 min,除去溶剂。

1.2.4　样品采集

在上海城区上海市环境科学研究院楼顶采集环境大气样品。该采样点距离地面约 30 m。采样

表 1 IVOCs 标准样品规格及来源

Table 1 Standard sample specifications and suppliers of atmospheric intermediate volatile organic compounds (IVOCs)

Standard sample	Solvent	Mass concentration	Supplier
n-Alkanes SM	dichloromethane	500 μg/mL	Sigma-Aldrich
i-Alkanes Std.	dichloromethane	2000 μg/mL	Sigma-Aldrich
Alkyl cycloalkanes Std.	isooctane	1000 μg/mL	AccuStandard
Alkenes Std.	dichloromethane	1000 μg/mL	Sigma-Aldrich
PAHs SM	benzene-dichloromethane (1∶1)	2000 μg/mL	Sigma-Aldrich
Alkyl naphthalenes Std.	benzene-dichloromethane (1∶1)	1000 μg/mL	Sigma-Aldrich
Tetralines Std.	benzene-dichloromethane (1∶1)	1000 μg/mL	Sigma-Aldrich
Nitro-PAHs Std.	chloroform	100 μg/mL	Sigma-Aldrich
SRAs Std.	chloroform	2000 μg/mL	Sigma-Aldrich
Cl-IVOCs SM	dichloromethane	2000 μg/mL	AccuStandard
O-IVOCs Std.	dichloromethane	2000 μg/mL	Sigma-Aldrich
PAHs IS	acetonitrile	2000 μg/mL	Sigma-Aldrich
C_{12}-d_{26}	/	0.864 g/mL	Sigma-Aldrich
C_{15}-d_{32}	/	0.883 g/mL	Sigma-Aldrich
C_{19}-d_{40}	/	0.904 g/mL	Sigma-Aldrich
Hexane	/	HPLC, purity≥99.7%	Sigma-Aldrich

n-Alkanes SM: *n*-alkanes standard mixture; SM: standard mixture; *i*-Alkanes: iso-alkanes; Std.: standard; PAHs SM: polycyclic aromatic hydrocarbons standard mixture; SRAs: single ring aromatics; Cl-IVOCs SM: chlorinated intermediate volatile organic compounds standard mixture; O-IVOCs: oxygenated intermediate volatile organic compounds; PAHs IS: internal standard of polycyclic aromatic hydrocarbons; C_{12}-d_{26}: dodecane-d_{26}; C_{15}-d_{32}: pentadecane-d_{32}; C_{19}-d_{40}: nonadecane-d_{40}; HPLC: high performance liquid chromatography grade.

时间为 2022 年 10 月 10 日~16 日,每日分 4 个采样时段,分别为 6∶30~9∶00、9∶00~16∶30、16∶30~19∶00 和 19∶00~次日 6∶30。采样时,IVOCs(气态+颗粒态)由 TD 管连接一个便携式采样泵进行采集。在采样开始前和结束后,使用质量流量计对采样泵的实际采样流速进行校准。

1.3 分析条件

1.3.1 气流调制条件

基于气流调制技术的全二维气相色谱调制器主要由不锈钢材质的七通接口连通而成。各接口分别连接切换阀(switching valve)、一维色谱柱(^{1}D column)、样品环(sample loop)、二维色谱柱(^{2}D column)、放空柱(bleed line)。

如图 1 所示,经一维色谱柱分离的目标物由高纯氮气运载填充至样品环中,填充一定时间后,利用高纯氮气对填充在样品环中的目标物进行反向吹扫,以确保样品环内目标物全部由高纯氮气载入二维色谱柱。填充时间与吹扫时间的加和为气流调制的一个调制周期,调制周期默认设置为 3 s。放空柱用于保持气流调制系统的压力平衡[32]。本研究中设置气流调制填充时间为 2 870 ms,吹扫时间为 130 ms。

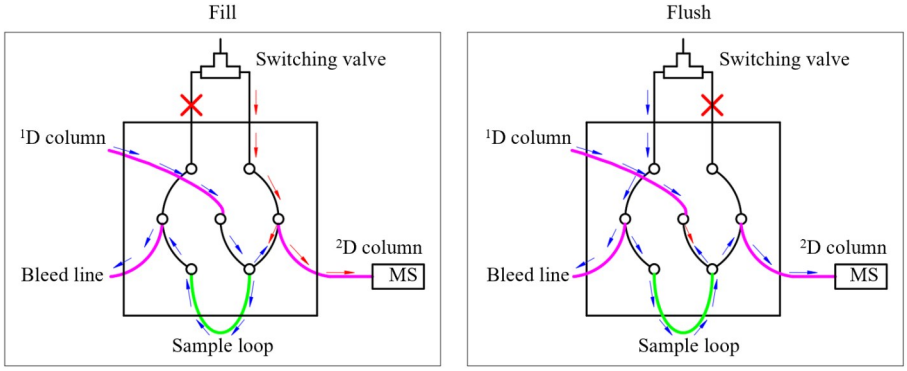


图 1 气流调制器工作示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of the working mechanism of the flow modulator

1.3.2　热脱附条件

在热脱附前,使用高纯氦气以 60 mL/min 的流速在室温下吹扫 TD 样品管 1 min,以去除样品中的水分和氧气。随后,以高纯氦气为载气,在 320 ℃下以 60 mL/min 的流速进行首次热脱附(20 min),释放的目标物在冷阱管(−10 ℃)内富集。热脱附完成后,冷阱管快速升至 320 ℃,在 16 mL/min 的流速下进行二次热脱附(10 min)。二次热脱附的目标物经由传输管线传输至气相色谱柱前端,传输线温度设置为 300 ℃。

1.3.3　气相色谱-质谱条件

色谱条件　一维色谱柱 ZB-5HT(20 m×0.18 mm×0.18 μm,美国 Phenomenex 公司);二维色谱柱 BP-50(5 m×0.25 mm×0.20 μm,中国 Nano-Chrom 公司)。载气:高纯氦气;恒压模式:一维色谱柱压力 254.4 kPa,二维色谱柱压力 202.1 kPa;升温程序:初始温度 50 ℃,保持 10 min,然后以 10 ℃/min 升至 300 ℃,保持 20 min。

质谱条件　电子轰击源(EI);电离电压:70 eV;离子源温度:300 ℃;传输线温度:300 ℃。全扫描模式:*m/z* 40~800。

1.4　定量计算

采用内标法进行定量计算,各化合物的内标信息见表 2。

将总 IVOCs 分为可识别组分和 UCM 两部分,可识别组分进一步分为定量和半定量两类目标物。定量可识别组分(表 2)指采用商用标准样品制备的校正曲线进行定量的化合物;半定量可识别组分(表 3)为采用与其保留时间相近且结构类似目标物的校正曲线进行定量的化合物[29]。因受到标准样品可获取性限制,半定量可识别组分数据质控指标参考相应的定量目标物。

表 2　定量可识别 IVOCs 的名称、缩写、定量离子、保留时间和参考用内标物

Table 2　Compounds, abbreviations, quantitative ions (QI), retention times (RT), and reference internal standards (IS)

No.	Compound	Abbreviation	QI (*m/z*)	RT Ⅰ/s	RT Ⅱ/s	IS
	Alkanes					
	n-Alkanes					
1	*n*-dodecane	C_{12}	57	1008.6	1.14	C_{12}-d_{26}
2	*n*-tridecane	C_{13}	57	1113.0	1.07	C_{12}-d_{26}
3	*n*-tetradecane	C_{14}	57	1203.0	1.13	C_{15}-d_{32}
4	*n*-pentadecane	C_{15}	57	1284.0	1.20	C_{15}-d_{32}
5	*n*-hexadecane	C_{16}	57	1360.2	1.30	C_{15}-d_{32}
6	*n*-heptadecane	C_{17}	57	1431.6	1.44	C_{19}-d_{40}
7	*n*-octadecane	C_{18}	57	1503.6	1.55	C_{19}-d_{40}
8	*n*-nonadecane	C_{19}	57	1570.2	1.68	C_{19}-d_{40}
9	*n*-eicosane	C_{20}	57	1630.2	1.79	C_{19}-d_{40}
10	*n*-heneicosane	C_{21}	57	1689.6	1.93	C_{19}-d_{40}
11	*n*-docosane	C_{22}	57	1747.2	2.02	C_{19}-d_{40}
	i-Alkanes					
12	pristane		57	1437.0	1.24	C_{19}-d_{40}
13	phytane		57	1506.6	1.40	C_{19}-d_{40}
	Alkyl cycloalkanes					
14	hexylcyclohexane	C_6CH	83	1047.6	1.35	C_{12}-d_{26}
15	octylcyclohexane	C_6CO	83	1242.0	1.48	C_{15}-d_{32}
16	nonylcyclohexane	C_6CN	83	1327.2	1.62	C_{15}-d_{32}
	Alkenes					
17	1-dodecene		55	996.0	1.11	C_{12}-d_{26}
18	1-tridecene		55	1101.6	1.11	C_{12}-d_{26}
19	1-cetene		55	1430.4	1.41	C_{19}-d_{40}
20	1-octadecene		55	1497.6	1.67	C_{19}-d_{40}
	Aromatics					
	PAHs					
21	naphthalene	Nap	128	990.0	0.94	Nap-d_8

表 2 （续）
Table 2 （Continued）

No.	Compound	Abbreviation	QI（*m/z*）	RT Ⅰ/s	RT Ⅱ/s	IS
22	acenaphthylene	Acp	152	1253.4	1.30	Ace-d_{10}
23	acenaphthene	Ace	153	1282.8	1.14	Ace-d_{10}
24	fluorene	Flu	166	1362.0	1.32	Ace-d_{10}
25	phenanthrene	Phe	178	1506.0	2.34	Phe-d_{10}
26	anthracene	Ant	178	1512.0	2.18	Phe-d_{10}
27	fluoranthene	Fluo	202	1686.0	0.17	Phe-d_{10}
28	pyrene	Pyr	202	1717.2	0.64	Phe-d_{10}
	Alkyl naphthalenes					
29	2-methylnaphthalene	2-MN	142	1113.0	0.53	Nap-d_8
30	1-methylnaphthalene	1-MN	142	1130.4	0.59	Nap-d_8
31	1,3-dimethylnaphthalene	1,3-DMN	156	1225.2	0.58	Ace-d_{10}
32	1,6-dimethylnaphthalene	1,6-DMN	156	1225.2	0.57	Ace-d_{10}
33	1,4-dimethylnaphthalene	1,4-DMN	156	1242.0	0.63	Ace-d_{10}
34	2,3-dimethylnaphthalene	2,3-DMN	141	1254.0	0.77	Ace-d_{10}
35	1,2-dimethylnaphthalene	1,2-DMN	156	1241.4	0.63	Ace-d_{10}
	nitro-PAHs					
36	1-nitronaphthalene	1-N-Nap	127	1380.0	2.13	Ace-d_{10}
37	2-nitronaphthalene	2-N-Nap	127	1410.0	2.35	Phe-d_{10}
	Tetralines					
38	1-methyltetralin	1-MT	131	1035.6	2.91	Nap-d_8
39	1,4-methylteralin	1,4-DMT	145	1098.0	2.66	Nap-d_8
40	2,7-methylteralin	2,7-DMT	118	1098.6	2.66	Nap-d_8
41	2,6-methylteralin	2,6-DMT	118	1131.0	2.71	Nap-d_8
42	1,1,6-methylteralin	1,1,6-TMT	159	1166.4	2.58	Ace-d_{10}
43	1,5,8-methylteralin	1,5,8-TMT	159	1269.0	2.96	Ace-d_{10}
44	2,5,8-methylteralin	2,5,8-TMT	159	1269.0	2.95	Ace-d_{10}
45	2,2,5,7-methylteralin	2,2,5,7-TMT	132	1257.0	2.60	Ace-d_{10}
	SRAs					
46	octylbenzene	C_8-AB	91	1268.4	2.09	Ace-d_{10}
47	decylbenzene	C_{10}-AB	92	1422.6	2.37	Phe-d_{10}
48	undecylbenzene	C_{11}-AB	92	1497.0	2.43	Phe-d_{10}
49	dodecylbenzene	C_{12}-AB	92	1563.0	2.59	Phe-d_{10}
50	tridecylbenzene	C_{13}-AB	92	1629.0	2.67	Phe-d_{10}
51	tetradecylbenzene	C_{14}-AB	92	1689.6	2.81	Phe-d_{10}
52	benzothiazole	BTH	134	1061.4	1.03	Nap-d_8
53	biphenyl		154	1194.6	0.66	Ace-d_{10}
54	1-phenylnaphthalene	1-phenylNAP	204	1557.6	1.98	Phe-d_{10}
	Cl-IVOCs					
55	hexachlorobutadiene	HCBD	225	1026.6	2.12	C_{12}-d_{26}
56	1,2,4-trichlorobenzene	1,2,4-triCB	180	984.6	0.26	C_{12}-d_{26}
57	1,2,3-trichlorobenzene	1,2,3-triCB	180	1024.2	0.31	C_{12}-d_{26}
58	2,4,5-trichlorotoluene	2,4,5-triCB	159	1109.4	2.99	C_{12}-d_{26}
59	1,2,3,4-tetrachlorobenzene	1,2,3,4-tetraCB	216	1141.8	0.14	C_{12}-d_{26}
60	1,2,3,5-tetrachlorobenzene	1,2,3,5-tetraCB	216	1141.8	0.14	C_{12}-d_{26}
61	1,2,4,5-tetrachlorobenzene	1,2,4,5-tetraCB	216	1189.8	0.41	C_{15}-d_{32}
62	pentachlorobenzene	PCB	284	1308.0	0.57	C_{15}-d_{32}

表 2 （续）
Table 2 （Continued）

No.	Compound	Abbreviation	QI (*m/z*)	RT Ⅰ/s	RT Ⅱ/s	IS
63	hexachlorobenzene	HCB	250	1452.0	1.07	C_{19}-d_{40}
64	octachlorostyrene	OCS	308	1668.6	1.03	C_{19}-d_{40}
	O-IVOCs					
65	dibenzofuran	DBF	168	1308.6	1.18	C_{15}-d_{32}
66	diphenyl sulfone	DPS	125	1605.0	0.34	C_{19}-d_{40}
67	xanthone	XT	196	1563.0	2.81	C_{19}-d_{40}
68	benzophenone	BP	105	1398.0	1.63	C_{15}-d_{32}
69	2,6-diphenylphenol	2,6-DPP	246	1563.0	2.60	C_{19}-d_{40}

RT Ⅰ: retention time of the 1st dimensional chromatography; RT Ⅱ: retention time of the 2nd dimensional chromatography.

表 3　IVOCs 半定量估算的参考物种
Table 3　Reference species for semi-quantitative estimation of IVOCs

Bin	Group	Semiquantitative compound	Bin	Group	Semiquantitative compound	Bin	Group	Semiquantitative compound
B_{12}	alkanes	C_{12}	B_{16}	alkanes	C_{16}	B_{20}	alkanes	C_{20}
	alkenes	C_{12}		alkenes	C_{16}		alkenes	C_{20}
	aromatics	Nap		aromatics	Flu		aromatics	C_{12}-AB
	Cl-IVOCs	HCBD		Cl-IVOCs	PCB		Cl-IVOCs	OCS
	O-IVOCs	C_{12}		O-IVOCs	C_{16}		O-IVOCs	C_{20}
B_{13}	alkanes	C_{13}	B_{17}	alkanes	C_{17}	B_{21}	alkanes	C_{21}
	alkenes	C_{13}		alkenes	C_{17}		alkenes	C_{21}
	aromatics	2-MN		aromatics	C_{10}-AB		aromatics	Fluo
	Cl-IVOCs	2,4,5-triCB		Cl-IVOCs	HCB		Cl-IVOCs	OCS
	O-IVOCs	C_{13}		O-IVOCs	C_{17}		O-IVOCs	C_{21}
B_{14}	alkanes	C_{14}	B_{18}	alkanes	C_{18}	B_{22}	alkanes	C_{22}
	alkenes	C_{14}		alkenes	C_{18}		alkenes	C_{22}
	aromatics	1,3-DMNap		aromatics	Phe		aromatics	Fluo
	Cl-IVOCs	1,2,3,4-tetraCB		Cl-IVOCs	HCB		Cl-IVOCs	OCS
	O-IVOCs	C_{14}		O-IVOCs	C_{18}		O-IVOCs	C_{22}
B_{15}	alkanes	C_{15}	B_{19}	alkanes	C_{19}			
	alkenes	C_{15}		alkenes	C_{19}			
	aromatics	Ace		aromatics	C_{12}-AB			
	Cl-IVOCs	PCB		Cl-IVOCs	OCS			
	O-IVOCs	C_{15}		O-IVOCs	C_{19}			

UCM 的定量参考文献[29,33]:将样品的 TIC 图根据正构烷烃的保留时间分成 n 个区间(B_n),n 与分布在该区间内的正构烷烃碳原子数相同。半定量可识别组分采用分布在同一区间内的同系物响应因子进行定量,UCM 则采用分布在同一区间内正构烷烃的响应因子进行定量。具体如下:

$$t_{n,\text{binstart}} = t_n - \frac{t_n - t_{n-1}}{2};\ t_{n,\text{binend}} = t_n + \frac{t_{n+1} - t_n}{2} \quad (1)$$

$$M_{\text{semi-quantified}} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\frac{\text{TA}_{\text{TIC},m,\text{B}(j)}}{\text{RF}_{\text{TIC},j\text{-homolog}}} \quad (2)$$

$$M_{\text{UCM}} = \sum_{i}^{n}\frac{\text{TA}_{\text{TIC,UCM,B}(n)}}{\text{RF}_{\text{TIC},n\text{-alkane}}} \quad (3)$$

$$M_{\text{total}} = M_{\text{quantified}} + M_{\text{semi-quantified}} + M_{\text{UCM}} \quad (4)$$

式中:M_{total}、$M_{\text{quantified}}$、$M_{\text{semi-quantified}}$ 和 M_{UCM} 分别为 IVOCs 的总质量、定量可识别 IVOCs 质量、半定量可识别 IVOCs 质量和 UCM 质量;$t_{n,\text{binstart}}$ 和 $t_{n,\text{binend}}$ 分别表示区间 B_n 的起始和结束时间;t_n、t_{n-1} 和 t_{n+1} 分别为含有 n、$n-1$ 和 $n+1$ 碳原子正构烷烃的保留时间;$\text{TA}_{\text{TIC},m,\text{B}(j)}$ 和 $\text{TA}_{\text{TIC,UCM,B}(n)}$ 分别为 B_n 区间可识别半定量目标物和 UCM 的 TIC 峰面积;$\text{RF}_{\text{TIC},j\text{-homolog}}$ 为 B_n 区间用于半定量目标物 j 组分的

响应因子；$RF_{TIC,n\text{-alkane}}$ 为 B_n 区间用于半定量 UCM 的正构烷烃的响应因子。

为去除样品在准备、采集和储存过程中可能引入的污染误差，采样期间，将空白 TD 管带至采样现场，连接到采样泵上但不进行采样，随后立即将 TD 管拆卸，带回实验室分析。本研究中所有目标物质量浓度均扣除了背景值。

2 结果与讨论

2.1 气流调制器运行参数优化

气流调制周期为填充时间和吹扫时间的总和，是气流调制的关键。在固定的调制周期内，填充时间和吹扫时间的设定值会影响目标物的分离和响应效果[34]。因此，本研究比较了不同时间参数组合（填充时间/吹扫时间：2 850 ms/150 ms、2 870 ms/130 ms、2 885 ms/115 ms、2 900 ms/100 ms、2 920 ms/80 ms）对 11 个正构烷烃（C_{12}~C_{22}）、2 个支链烷烃（姥鲛烷（pristane）和植烷（phytane））、3 个烷基环烷烃（C_6CH、C_6CO 和 C_6CN）等代表性化合物在 5 ng 水平下的色谱图效果和色谱峰面积响应的影响。结果如图 2 所示，目标物峰的拖尾现象随着吹扫时间的减少得到明显改善。然而，过短的吹扫时间（<130 ms）会导致峰面积明显降低。值得注意的是，当吹扫时间为 130 ms（对应填充时间 2 870 ms）时，目标化合物的峰形改善效果达到最佳，同时色谱峰响应最强。因此，本研究在后续分析中，均采用填充时间 2 870 ms 与吹扫时间 130 ms 的参数组合。

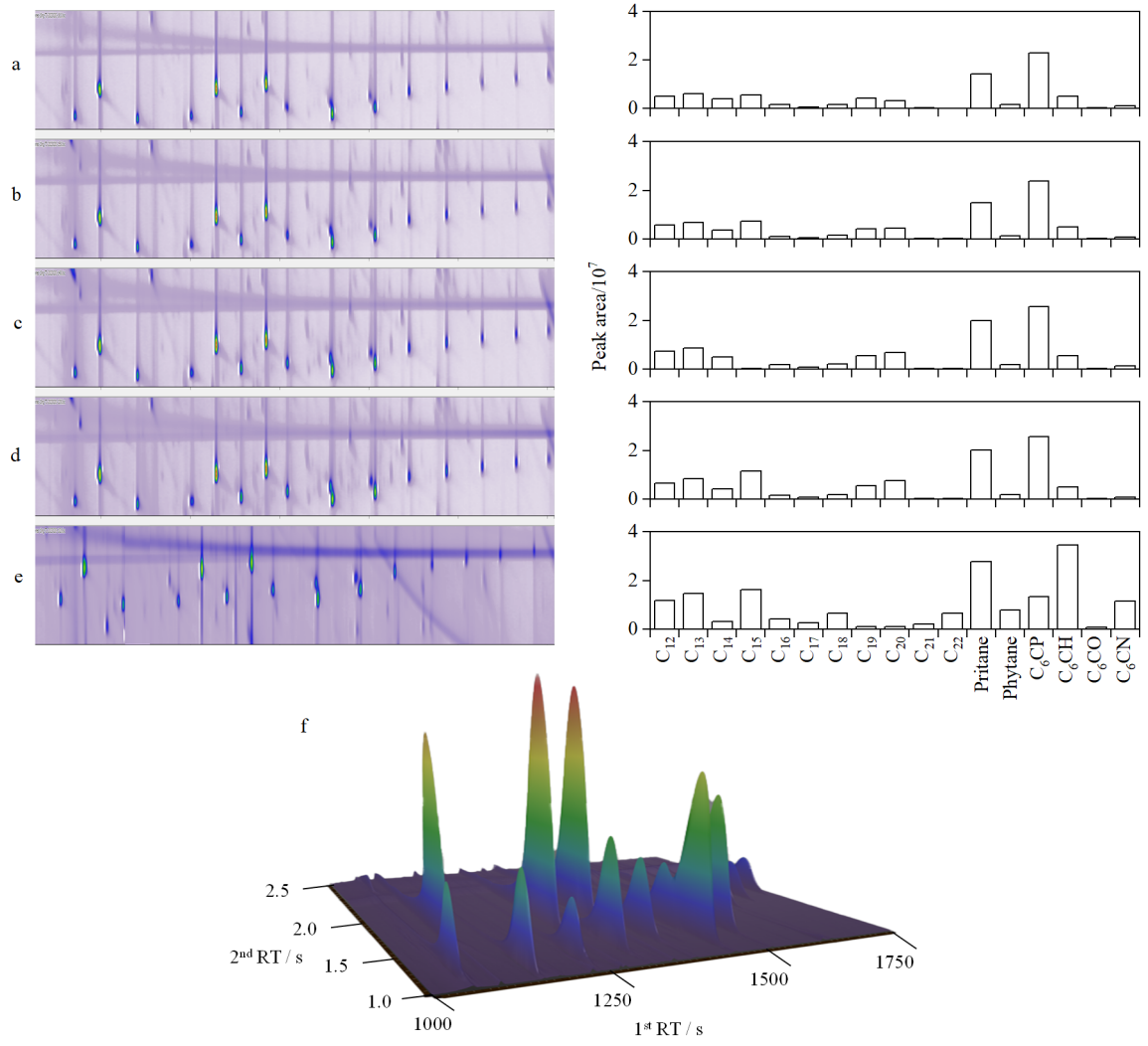


图 2 不同吹扫时间下目标物的二维气相色谱图、色谱峰面积及典型样品的三维色谱图

Fig. 2 GC×GC chromatograms and peak areas of target compounds with different flush time, and a ^{3}D chromatogram of a typical sample

a. 80 ms; b. 100 ms; c. 110 ms; d. 130 ms; e. 150ms; f. ^{3}D chromatogram.

2.2　方法验证

2.2.1　线性范围和检出限

采用本方法对 69 个目标物的系列混合标准溶液进行测定,分别以目标物的添加量为横坐标、目标物与对应内标物的峰面积比值为纵坐标绘制校正曲线。如表 4 所示,目标物在添加量为 1~20 ng/管范围内具有较好的线性关系,相关系数(r^2)为 0.922 3~0.998 4。

表 4　69个目标物的回收率、精密度、相关系数和方法检出限

Table 4　Recoveries (REs), relative standard deviations (RSDs), correlation coefficients (r^2) and method detection limits (MDLs) of the 69 targets

Compound	1 ng (n=7)		3 ng (n=7)		10 ng (n=7)		r^2	MDL/(ng/m^3)
	RE/%	RSD/%	RE/%	RSD/%	RE/%	RSD/%		
C_{12}	83.2	25.0	93.0	15.9	82.3	10.0	0.9922	0.0970
C_{13}	89.2	32.1	83.1	12.8	84.1	12.8	0.9757	0.1554
C_{14}	102.8	21.7	99.3	16.5	108.8	12.8	0.9944	0.1131
C_{15}	112.2	20.7	112.0	12.8	117.1	5.0	0.9811	0.2212
C_{16}	115.3	28.2	117.8	14.8	119.2	8.2	0.9875	0.2267
C_{17}	94.9	21.2	99.9	16.6	96.8	17.3	0.9953	0.1332
C_{18}	96.7	17.7	105.1	4.3	100.1	9.9	0.9625	0.2047
C_{19}	82.8	21.5	83.7	16.8	87.8	12.8	0.9710	0.0557
C_{20}	102.5	31.8	107.7	6.4	82.7	13.8	0.9904	0.0552
C_{21}	91.1	24.3	95.1	3.2	87.3	4.5	0.9638	0.1902
C_{22}	102.4	27.9	106.3	6.2	105.8	11.5	0.9648	0.1503
Pristane	99.0	23.5	98.7	16.2	101.3	11.2	0.9909	0.3315
Phytane	118.1	16.9	116.1	17.8	121.0	9.2	0.9668	0.1302
C_6CH	81.0	16.1	72.8	19.4	88.5	14.1	0.9981	0.1621
C_6CO	119.0	23.7	118.0	11.2	120.0	11.7	0.9984	0.2291
C_6CN	89.8	14.9	93.1	16.5	104.8	12.2	0.9965	0.1383
1-Dodecene	105.0	15.9	105.8	19.3	112.4	8.9	0.9918	0.0411
1-Tridecene	112.8	29.1	112.1	16.0	116.8	7.1	0.9840	0.1262
1-Cetene	103.3	22.0	103.1	16.6	98.7	10.7	0.9379	0.0566
1-Octadecene	102.4	16.9	111.6	16.4	106.0	11.7	0.9880	0.2222
Nap	113.7	15.2	121.8	17.7	113.1	12.9	0.9752	0.0955
Acp	97.6	23.1	98.2	5.4	101.1	12.9	0.9752	0.1522
Ace	104.5	33.3	103.2	13.8	109.9	3.5	0.9691	0.1448
Flu	108.6	27.9	111.1	7.3	115.5	12.2	0.9821	0.0314
Phe	100.1	13.2	107.2	7.7	107.0	8.0	0.9957	0.0892
Ant	85.9	15.6	89.2	19.1	88.5	9.4	0.9806	0.2564
Fluo	83.1	27.8	87.3	17.0	80.0	8.3	0.9831	0.2188
Pyr	111.8	15.7	110.9	18.3	106.4	5.7	0.9343	0.4101
2-MNap	80.4	4.5	84.2	11.0	92.5	10.4	0.9835	0.0429
1-MNap	102.0	13.5	110.2	15.9	110.5	11.8	0.9872	0.1513
1,3-DMNap	126.2	26.5	123.3	16.8	129.6	7.0	0.9223	0.3185
1,6-DMNap	117.5	26.4	120.1	12.0	117.7	11.9	0.9224	0.3152
1,4-DMNap	129.2	15.8	121.3	16.8	128.7	9.9	0.9316	0.1138
2,3-DMNap	136.0	23.8	119.2	17.1	126.7	12.3	0.9701	0.1133
1,2-DMNap	91.6	23.6	88.0	15.1	88.2	15.2	0.9709	0.1930
1-MT	85.0	33.9	79.5	12.7	87.8	11.9	0.9941	0.3576
1,4-DMT	91.4	29.2	89.3	12.2	93.6	7.3	0.9777	0.2772
2,7-DMT	90.2	26.2	92.9	14.2	99.0	18.6	0.9742	0.3480
2,6-DMT	94.4	24.2	98.6	19.9	91.3	4.5	0.9932	0.1677
1,1,6-TMT	106.5	27.7	106.4	15.2	106.2	7.0	0.9551	0.0600

表 4 （续）
Table 4 （Continued）

Compound	1 ng（n=7）		3 ng（n=7）		10 ng（n=7）		r^2	MDL/（ng/m^3）
	RE/%	RSD/%	RE/%	RSD/%	RE/%	RSD/%		
2,2,5,7-TMT	101.2	30.5	108.7	18.1	98.3	13.1	0.9319	0.2758
1,5,8-TMT	88.6	21.5	84.3	19.8	86.4	5.7	0.9908	0.2092
2,5,8-TMT	87.5	21.5	89.6	17.7	92.1	15.4	0.9908	0.2113
1-N-Nap	82.4	20.9	83.6	10.4	73.6	8.7	0.9730	0.2050
2-N-Nap	84.9	14.3	87.4	18.9	92.7	6.3	0.9955	0.0596
1-PhenylNap	95.0	26.7	99.8	17.1	97.8	6.3	0.9727	0.2759
C_8-AB	105.1	30.9	109.8	8.0	109.4	11.4	0.9806	0.2074
C_{10}-AB	84.7	11.5	83.1	14.0	90.3	14.3	0.9689	0.2497
C_{11}-AB	113.8	28.6	121.9	19.5	115.6	11.6	0.9922	0.1176
C_{12}-AB	90.5	25.1	88.1	15.3	94.7	12.2	0.9476	0.0497
C_{13}-AB	92.6	17.1	92.1	19.4	95.6	7.3	0.9886	0.1563
C_{14}-AB	100.9	15.6	101.8	18.0	107.9	15.3	0.9883	0.1482
BTH	123.3	19.9	121.1	19.6	126.3	13.0	0.9541	0.2968
Biphenyl	102.4	23.4	104.1	17.4	107.9	16.2	0.9956	0.3168
HCBD	114.0	25.7	113.0	19.5	119.4	12.8	0.9926	0.1351
1,2,4-TriCB	85.2	25.2	87.5	18.7	90.4	8.7	0.9753	0.1163
1,2,3-TriCB	99.2	14.3	102.8	12.5	98.3	12.4	0.9912	0.0378
2,4,5-TriCB	106.9	14.8	114.8	15.8	113.1	3.5	0.9505	0.0472
1,2,3,4-TetraCB	92.5	23.8	95.7	18.3	94.9	5.4	0.9635	0.1333
1,2,3,5-TetraCB	92.5	23.8	92.1	19.8	99.7	7.2	0.9634	0.1333
1,2,4,5-TetraCB	100.9	11.5	101.3	11.9	94.1	10.4	0.9222	0.0780
PCB	94.8	22.4	97.4	14.7	91.5	5.7	0.9904	0.2329
HCB	94.9	17.7	97.3	14.3	93.9	13.6	0.9976	0.1307
OCS	109.2	19.1	117.0	13.2	122.5	8.0	0.9531	0.0685
DBF	93.6	20.7	101.2	14.8	101.8	13.7	0.9217	0.2151
BP	87.4	14.0	85.8	18.4	88.0	14.9	0.9217	0.2822
DPS	97.5	30.1	97.3	18.2	88.2	13.2	0.9841	0.1239
XT	93.7	21.4	81.8	12.6	101.4	11.2	0.9886	0.0650
2,6-DPP	93.4	13.2	89.7	7.6	97.0	9.1	0.9957	0.0107

向老化后的 TD 管内添加 1 μL 1.2.1 节配制的 1 mg/L 混合标准溶液和 1 μL 4.5 mg/L 内标混合标准溶液，使目标物的添加量分别为 1 ng/管，内标物添加量为 4.5 ng/管，进行 TD-GC×GC-MS 分析。重复 7 次上述实验，计算其标准偏差，方法检出限（MDLs）为标准偏差与 3.14 的乘积，以采样体积为 2 m^3 计算[35]，69 个目标物的检出限为 0.010 7~0.410 1 ng/m^3。

2.2.2 加标回收率和精确度

向老化后的 TD 管内分别添加 1 mg/L 的混合标准溶液 1 μL 和 4.5 mg/L 内标混合标准溶液 1 μL，得到目标化合物添加量分别为 1、3 和 10 ng/管、内标物添加量为 4.5 ng/管的加标样品，进行 TD-GC×GC-MS 分析，重复 7 次。结果表明，1 ng/管添加水平下目标物的加标回收率为 80.4%~136.0%；精密度由 7 次平行分析结果的相对标准偏差（RSD）进行评价[35]，1、3 和 10 ng/管的 RSD 分别为 4.5%~33.9%、3.2%~19.9%、3.5%~18.6%。

2.3 实际样品分析

为验证本方法的适用性，利用该方法分析了在上海城区采集的环境大气样品。采样期间 IVOCs 时间序列变化如图 3a 所示，总 IVOCs 质量浓度为 8.6~61.1 μg/m^3（平均值±标准偏差：（22.2±12.8）μg/m^3），低于本采样点 2016 年冬季质量浓度（（58.5±27.0）μg/m^3），但高于 2017 年夏季质量浓度（（6.8±3.7）μg/m^3）[7]。这一差异可能受采样季节的

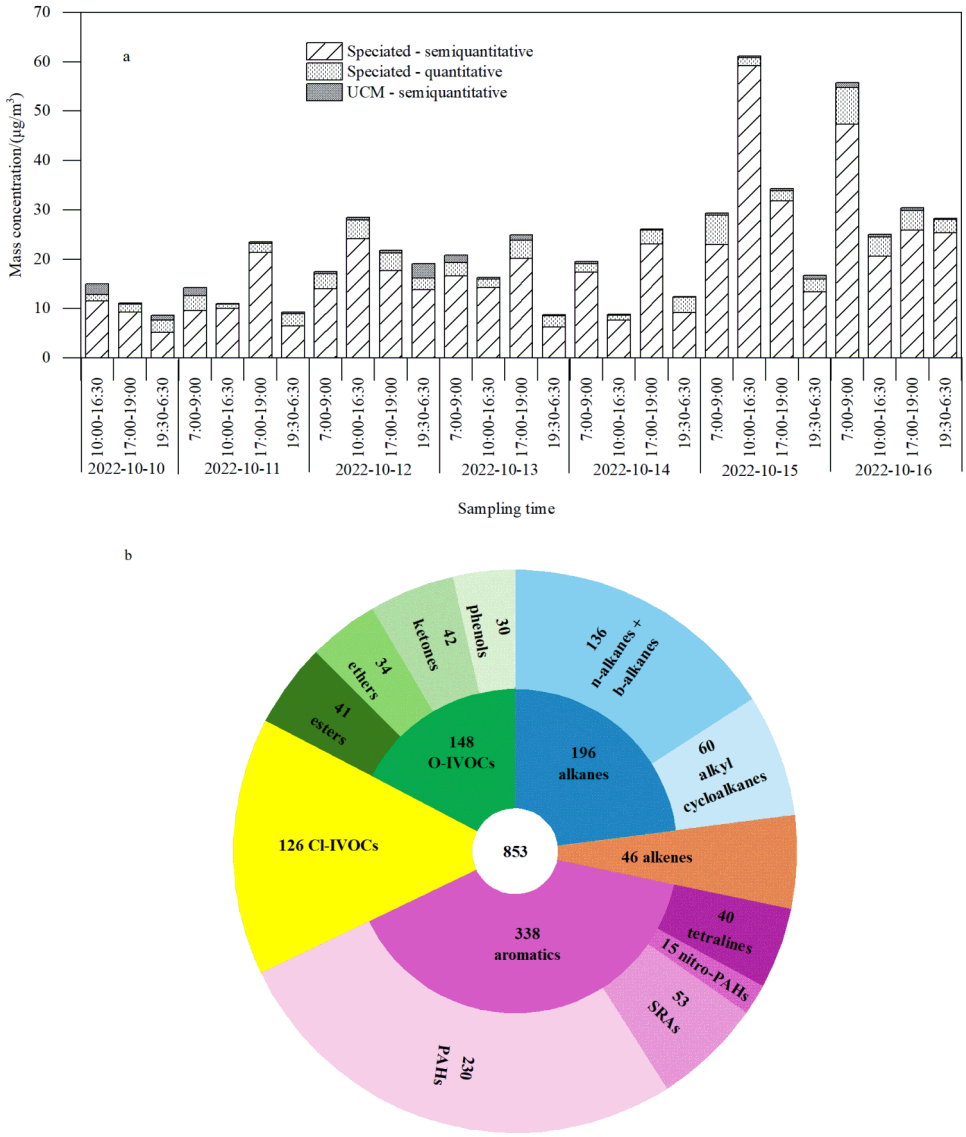


图 3　上海城区 IVOCs 污染特征

Fig. 3　Characteristics of IVOCs at the urban site of Shanghai

a. time series of IVOC concentrations during sampling period; b. composition of speciated organic compounds detected in IVOCs.

影响[36],也与采样期间的气象条件、大气氧化性能力、局部源排放等影响有关[37]。其中,可识别 IVOCs 组分的质量浓度为(21.5±12.9) μg/m³,占总 IVOCs 质量浓度的 96.2%±4.2%。这一结果与 Song 等[38]基于热调制 TD-GC×GC-MS 分析餐饮源排放 IVOCs 可识别组分占比接近(约 95%),与 Jennerwein 等[39]基于热调制 GC×GC-MS 分析的石油中间馏分样品结果相当(95%),略低于 Huo 等[40]采用 GC×GC-TOF-MS 分析生物质及煤炭燃烧烟气中可识别 IVOCs 占比(98.5%)。总体来看,本方法与其他热调制技术识别 IVOCs 组分能力接近,相较于传统一维 GC-MS,将可识别 IVOCs 组分浓度对总 IVOCs 的贡献从 10%~30% 提升到 90% 以上,可识别 IVOCs 浓度贡献提高了约 60%[7,8,35]。

采样期间,IVOCs 整体上呈早晚双峰排放特征,在本采样地点[35]、常州[41]、印度德里[42]等城市,也观察到类似的现象,这种日变化特征与附近交通影响有关。图 3b 为本方法识别上海城区环境大气样品中的 853 个 IVOCs 组分。根据他们的碳骨架特征分为烷烃、烯烃、芳烃、Cl-IVOCs 和 O-IVOCs 5 类。根据官能团特征不同,识别的 IVOCs 被分为 12 个亚类,包括正构与支链烷烃、烷基环烷烃、烯烃、四氢化萘、硝基多环芳烃、单环芳烃、多环芳烃、Cl-IVOCs、酯类、醚类、酮类、酚类。芳烃类有机物

是可识别 IVOCs 的主要组成部分，占可识别组分总数的 39.6%。芳烃类有机物由 PAHs、SRAs、硝基多环芳烃和四氢化萘 4 类物质组成，其中识别的 PAHs 为 230 个，占芳烃类有机物的 68.0%，高于利用一维 GC-MS 在本采样点识别的 17 个 PAHs[43]，以及利用 GC-Orbitrap MS 识别的中国南海区域有机气溶胶样品中 22 个 PAHs[44]，也高于 An 等[45]使用 TD-GC×GC-MS 识别的北京市区 $PM_{2.5}$ 样品中 85 个 PAHs。识别的烷烃类有机物由正构、支链烷烃和烷基环烷烃组成，共计 196 个有机物，约占可识别组分的 23%，低于 Xu 等[28]使用 TD-GC×GC-MS 测定的伦敦市区环境空气样品中烷烃（C_{13}-C_{36}）对总识别有机物的贡献（57%）。其中，识别的正构与支链烷烃 IVOCs 共计 136 个，是烷烃的主要组成部分。这一数量远高于加拿大冬季室内样品使用一维 GC-MS 技术所检测到的烷烃数量（10 个）[46]，也多于中国南海有机气溶胶中识别的烷烃数量（26 个）[44]，但与 Wu 等[47]利用 GC×GC-MS 识别的机动车尾气中的烷烃数量（126~184）相当。识别的 148 个 O-IVOCs 组分，包括酯类、醚类、酮类与酚类 4 类有机物，其中酯类的主要组分为 PAEs，共有 41 个 PAEs 被识别。Li 等[37]于 2019 年利用一维 GC-MS 检测了本采样点的 PAEs 污染水平，仅报道了 6 个 PAEs。大气中 PAEs 的来源主要与建筑材料、消费品的释放相关，这些物质在生产和使用过程中，易通过挥发等过程释放到大气环境中[37,48]。本研究还检测识别到 126 个 Cl-IVOCs 有机物，也高于 An 等[43]使用一维 GC-MS 在本采样点识别的 7 个 Cl-IVOCs。根据文献[7,8,35,43]，采样期间检测到的芳烃、烷烃和 Cl-IVOCs 有机物，主要受到周边道路移动源、居民生活排放和上海工业园区排放输送的共同影响。

图 4a~e 比较了本方法半定量可识别及定量可识别 IVOCs 总浓度的日变化特征，具体包括烷烃、

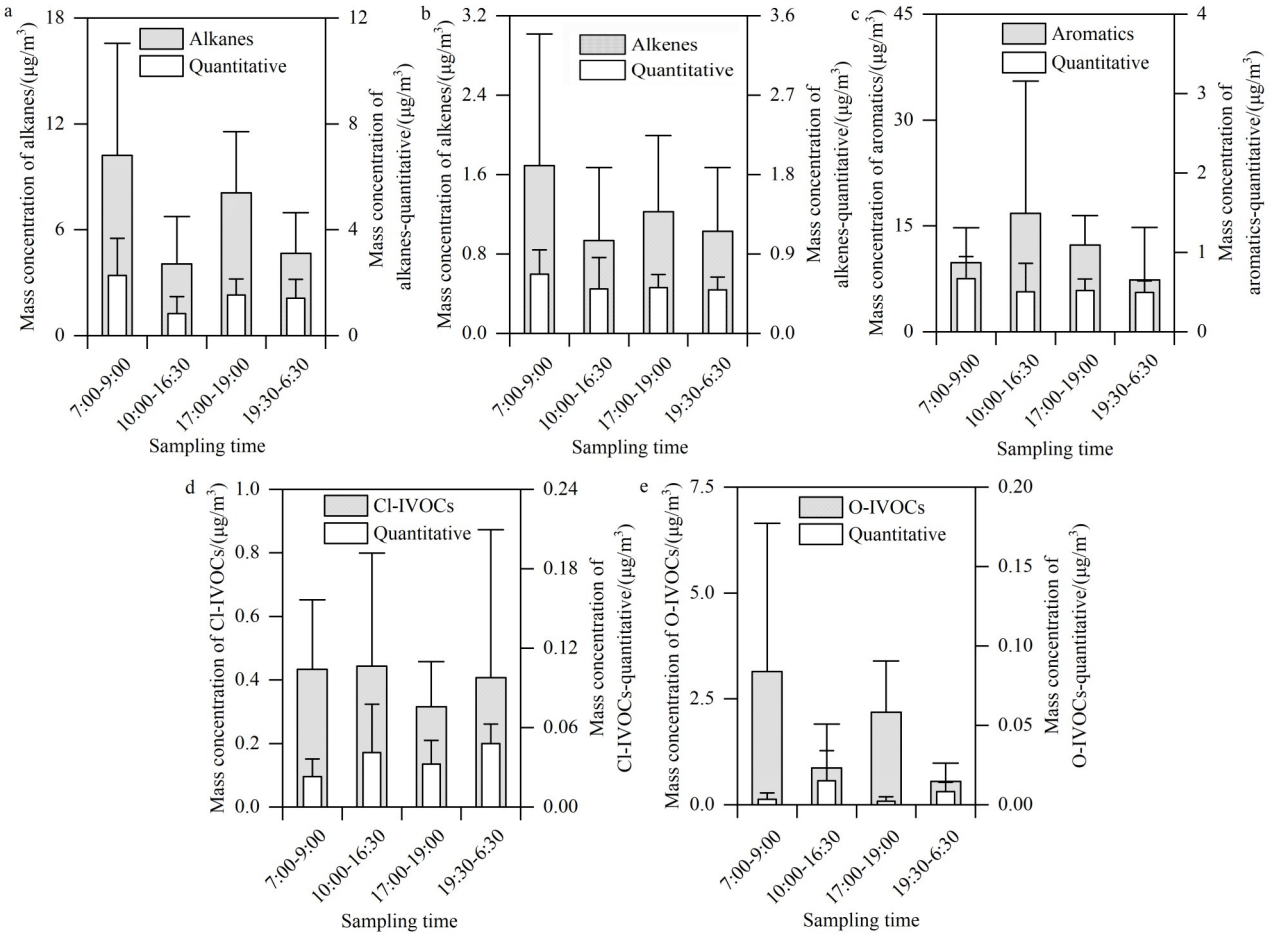


图 4 可识别定量组分和可识别组分的比较

Fig. 4 Comparison of speciated-quantitative and total speciated IVOCs

a. alkanes; b. alkenes; c. aromatics; d. Cl-IVOCs; e. O-IVOCs.

烯烃、芳烃、Cl-IVOCs 和 O-IVOCs。结果显示,可识别烷烃(图 4a)和烯烃(图 4b)的总浓度与定量组分均呈现典型交通源相关的早晚双峰特征,表明这两类化合物的主要来源一致。碳偏好指数(CPI)是用来识别烷烃来源的常用方法之一,通常使用一定碳数范围内奇数碳数正构烷烃的总和与在同一碳数范围内偶数碳数正构烷烃的总和之比进行计算[21,49]。CPI 值在 1~2 内表示交通排放突出的城市环境,CPI 大于 2 以上主要受生物源排放影响[21,50]。本研究 C_{12} 到 C_{22} 的 CPI 值为 0.43~1.12,进一步表明主要受化石燃料(机动车尾气)排放影响[33]。然而,可识别芳烃、Cl-IVOCs 和 O-IVOCs 的总浓度变化趋势与其对应定量组分存在明显差异(图 4c~e),这可能由于本方法新识别的这些组分与定量组分具有不同的排放来源[51-54]。这一差异进一步表明大气中有机化合物组成复杂、来源广泛,多组分识别有助于准确识别环境大气中有机物的来源。

3　结论

本研究基于 TD-气流调制 GC×GC-TOF MS 技术建立了测定环境大气总 IVOCs 的分析方法。通过优化气流调制器调制周期的吹扫时间,实现了对 IVOCs 组分的有效分离和高效识别。该方法具有回收率高、灵敏度高、重复性好等优点。将建立的方法用于测定上海城区环境大气中 IVOCs 的组成特征。结果显示,上海城区总 IVOCs 在 8.6~61.1 μg/m^3 内变化,共检测到可识别烷烃、烯烃、芳烃、Cl-IVOCs、O-IVOCs 等 853 个组分,占 IVOCs 总浓度的(96.2%±4.2%)。本研究建立的分析方法对 IVOCs 组分的识别和定量能力显著提高,可为环境大气复杂 IVOCs 的准确溯源提供数据支持,并为识别和测定其他介质 IVOCs 提供技术参考。

参考文献:

[1] Pye H O T, Seinfeld J H. Atmos Chem Phys, 2010, 10(9): 4377
[2] An Z, Li X, Shi Z, et al. J Hazard Mater Lett, 2021, 2: 100013
[3] Goldstein A H, Galbally I E. Environ Sci Technol, 2007, 41(5): 1514
[4] Zhu S, Lu X, Xing J, et al. Anal Chim Acta, 2005, 545(2): 224
[5] Zhang W Y, Chen P, Xie W X, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(6): 688
张伟亚, 陈品, 解伟欣, 等. 色谱, 2025, 43(6): 688
[6] Baalbaki R, Nassar J, Salloum S, et al. Atmos Environ, 2018, 179: 260
[7] Li Y, Ren B, Qiao Z, et al. Atmos Environ, 2019, 210: 58
[8] Zhao Y, Hennigan C J, May A A, et al. Environ Sci Technol, 2014, 48(23): 13743
[9] Wang P P, Li Y J, Zhang F, et al. Geochimica, 2018, 47(3): 313
王攀攀, 李英杰, 张帆, 等. 地球化学, 2018, 47(3): 313
[10] Byrnes N A, Wu Y, Nolvachai Y, et al. J Chromatogr A, 2023, 1708: 464369
[11] Xia D, Gao L R, Zheng M H. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(1): 91
夏丹, 高丽荣, 郑明辉. 色谱, 2017, 35(1): 91
[12] Alam M S, McGregor L A, Harrison R M. TrAC-Trends Anal Chem, 2024, 175: 117718
[13] Bruckner C A, Prazen B J, Synovec R E. Anal Chem, 1998, 70(14): 2796
[14] Bahaghighat H D, Freye C E, Synovec R E. TrAC-Trends Anal Chem, 2019, 113: 379
[15] Duhamel C, Cardinael P, Peulon-Agasse V, et al. J Chromatogr A, 2015, 1387: 95
[16] Crucello J, Sampaio N M, Junior I M, et al. J Chromatogr A, 2023, 1692: 463844
[17] Mladenov N, Dodder N G, Steinberg L, et al. Chemosphere, 2022, 286(Pt 1): 131621
[18] Murtada K, Edwards M, McGregor L, et al. Green Anal Chem, 2024, 11: 100169
[19] Tadini A M, Goranov A I, Martin-Neto L, et al. Sci Total Environ, 2022, 815: 152605
[20] Wang K, Dong F, Pan X, et al. J Chromatogr Open, 2024, 5: 100140
[21] Xu R, Alam M S, Stark C, et al. Sci Total Environ, 2020, 720: 137470
[22] Xu C, Gao L, Zheng M, et al. Environ Sci Technol, 2020, 55(1): 109
[23] Zhang X, He X, Cao Y, et al. Sci Total Environ, 2024, 912: 168950
[24] Vyviurska O, Koljancic N, Gomes A A, et al. J Chromatogr A, 2022, 1675: 463189
[25] Huang G, Wang S, Chang X, et al. Sci Total Environ, 2022, 842: 156940
[26] Gevao B, Al-Bahloul M, Zafar J, et al. Arch Environ Contam Toxicol, 2007, 53(4): 503
[27] Grandesso E, Perez Ballesta P, Kowalewski K. Talanta, 2013, 105: 101
[28] Xu R, Alam M S, Stark C, et al. Atmos Environ, 2020, 231: 117448
[29] He X, Zheng X, You Y, et al. Environ Pollut, 2022, 305: 119284
[30] Song K, Guo S, Gong Y, et al. Atmos Chem Phys, 2022, 22(15): 9827
[31] Li Y, Xian Q, Li L. J Chromatogr A, 2017, 1497: 127
[32] Krupcik J, Gorovenko R, Spanik I, et al. J Chromatogr A, 2016, 1466: 113
[33] Ren B, Zhu J, Tian L, et al. Atmos Environ X, 2020, 6: 100075
[34] Moreira de Oliveira A, Alberto Teixeira C, Wang Hantao L. Microchem J, 2022, 172: 106978

[35] Lu J, Li Y, Li J, et al. J Chromatogr A, 2022, 1677: 463299
[36] Ait-Helal W, Borbon A, Sauvage S, et al. Atmos Chem Phys, 2014, 14(19): 10439
[37] Li Y, Wang J, Ren B, et al. Atmos Environ, 2018, 178: 80
[38] Song K, Guo S, Gong Y, et al. Appl Geochem, 2023, 151: 105601
[39] Jennerwein M K, Eschner M, Gröger T, et al. Energy Fuels, 2014, 28(9): 5670
[40] Huo Y, Guo Z, Liu Y, et al. J Geophys Res Atmos, 2021, 126(23): 1
[41] Zhang Z, Man H, Qi L, et al. Sci Total Environ, 2021, 798: 149375
[42] Mandal T K, Yadav P, Kumar M, et al. Urban Clim, 2023, 49: 101545
[43] An T, Li Y, Wang R, et al. Chemosphere, 2024, 355: 141779
[44] Zhan Y, Huang R-J, Wang T, et al. ACS Earth Space Chem, 2024, 8(9): 1924
[45] An Z, Li X, Yuan Y, et al. Environ Int, 2022, 163: 107193
[46] Feng Y L, Yang C, Cao X L. Chemosphere, 2023, 328: 138567
[47] Wu Y, Liu P, Wang Y, et al. Front Environ Sci Eng, 2025, 19(5): 70
[48] Wang L X, Gao K, Li J J, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2025, 43(2): 185
王林啸, 高珂, 李建佳, 等. 色谱, 2025, 43(2): 185
[49] Simoneit B R T, Kobayashi M, Mochida M, et al. J Geophys Res Atmos, 2004, 109(D19): 1
[50] Mirante F, Alves C, Pio C, et al. Atmos Res, 2013, 132/133: 345
[51] Vermeeren P, Brinkhuis F, Hamlin T A, et al. Chem Asian J, 2020, 15(7): 1167
[52] Wei J, Fang T, Shiraiwa M. ACS Environ Au, 2022, 2(4): 336
[53] Madaj R, Sobiecka E, Kalinowska H. Int J Environ Sci Technol, 2017, 15(2): 471
[54] Kuang Y, He Y, Xu W, et al. Atmos Chem Phys, 2020, 20(2): 86548