

《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》 编制说明

《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全
二维气相色谱质谱法》编制组
二〇二五年六月

目 次

1 任务来源	3
2 标准制定必要性	3
3 主要工作过程	3
4 国内外相关标准的研究	5
5 标准编制的基本原则和技术路线	6
6 指南主要内容	8
7 部分参数条件的设定与优化	8
8 实际大气验证结果	8
附录 A	25
附录 B	26
附录 C	30

《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》编制说明

1 任务来源

2022 年 10 月，北京大学向中华环保联合会提交了《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》立项申请表，经专家评审，2023 年 1 月该项团体标准获得批准立项，项目信息在全国团体标准信息平台网站（<http://www.ttbz.org.cn>）予以公示。

《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》的编制依托科技部国家重点研发计划项目“大气污染源全组分谱库建立及排放清单编制”。标准编制组成员单位是在此重点研发专项相关课题参研单位的基础上，同时面向社会广泛征集、严格筛选部分其他参编单位后确定的。北京大学是本指南的技术负责单位，并承担总体编写任务，中华环保联合会负责标准的过程管理，其他参编单位有北京大学深圳研究生院、中国环境监测总站、浙江省监测中心等单位。

2 标准制定必要性

我国各大城市面临颗粒物（PM_{2.5}）与臭氧（O₃）复合污染的局势。挥发性有机物（VOCs）是颗粒物与臭氧的重要前体物，但对于挥发性较弱的中等挥发性有机物（IVOCs）和半挥发性有机物（SVOCs）的大气化学反应和归趋研究较少，这些化合物处于气-粒分配关键区域，故而对二次有机气溶胶（SOA）的模拟准确性有重要影响。

半/中等挥发性有机物（S/IVOCs）组成复杂，通常包含大量的同系物和异构体，这些化合物在常规气相色谱-质谱（GC-MS）中体现为共流出的未分辨的复杂混合物（UCMs），这使得传统的分析方法难以对其进行准确的定性和定量，未分辨化合物的定量和 SOA 估算都存在较大不确定性。

本标准针对上述短板，基于开发的热脱附-全二维气相色谱-质谱（TD-GC×GC-MS），从分子水平上（半）定量 S/IVOCs，填补了我国该技术标准的空白。全二维气相色谱技术通过将化合物在挥发性-极性二维空间中进行分离，显著提高了对复杂混合物的分辨能力，能够有效解决传统 GC-MS 中未分辨化合物的问题。通过该技术，可以更准确地识别和定量 S/IVOCs 中的各个组分，进而基于其挥发性-极性二维分布，定量评估其对 SOA 生成的贡献。

3 主要工作过程

2022 年 9 月，科技部下达国家重点研发计划项目“大气污染源全组分谱库建立及排放清单编制”各课题任务书，其中课题 3“排放源全挥发性区间有机物测量分析方法与规范”的研究内容之一为编制《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》。

2022 年 10 月，向中华环保联合会提交了《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》团标立项申请表。

2022 年 11 月中华环保联合会组织专家，召开了《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》立项评审会。

2023 年 1 月《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》获得中华环保联合会立项批准，并在全国团体标准信息平台网站公示。

2023 年 12 月，在参编单位协助下，编制组编写完成《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》第一版初稿。

2024 年 3 月，针对指南的技术路线和编制内容，征集参编单位的意见，并对反馈信息进行分析总结，进一步完善指南的结构和内容，形成第二版初稿。

2024 年 10 月，征集参编单位的意见，并对反馈信息进行分析总结，对第二版初稿进行进一步完善，形成第三版初稿。

2025 年 3 月，编制组完成指南文本初稿和编制说明。

2025 年 5 月，编制单位向中华环保联合会提交《环境大气半中等挥发性有机物测量技术规范 热脱附全二维气相色谱质谱法》申报稿。

4 国内外相关标准的研究

4.1 国外相关标准的研究

半/中等挥发性有机物的测定于上世纪 70 年代后兴起，主要使用 PUF 采样筒对气相 SVOCs 进行捕集，使用石英滤膜对颗粒相 SVOCs 进行捕集，而后使用溶剂萃取的方法进行提取，通过一维 GC-MS 进行分离和定量。但溶剂萃取法前处理程序复杂，耗费人力物力。基于热脱附管的吸附采样法将有机物吸附于填料上，再通过热脱附（TD）法进行进样分析，其重现性较好，样品分析流程简单，耦合 GC-MS 后可实现大部分 S/IVOCs 的定量测定。TD-GC-MS 一度称为 S/IVOCs 测定的经典方法，广泛应用于移动源和实际大气 S/IVOCs 的研究中。美国环境保护署（EPA）在 2014 年颁布了《通过气相色谱/质谱法（GC-MS）分析半挥发性有机化合物》（EPA Method 8270E (SW-846)）这一测量方法，但该方法只针对于固体、非饮用水、饮用水等样品中的半挥发性有机化合物测量。国际标准组织（ISO）针对室内空气质量检测制定了 ISO 16000 系列标准，其中 ISO 16000-6: 2021 给出了通过吸附管主动采样、热脱附和使用 MS 或 MS FID 的气相色谱法测定室内空气中的 VVOCs、VOCs 和 SVOCs 的方法。综上检索结果，未发现国外针对环境大气的半/中等挥发性有机物测量技术的相关标准。

4.2 国内相关标准的研究

《环境空气挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759-2015)用内壁惰性化处理的不锈钢罐采集环境空气样品，经冷阱浓缩、热解吸后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。该标准中测定的部分化合物与本标准存在重叠关系。

《环境空气和废气气相和颗粒物中多环芳烃的测定气相色谱-质谱法》(HJ 646-2013) 规定了测定环境空气和废气中 16 种多环芳烃的气相色谱-质谱法。该方法将气相和颗粒物中的多环芳烃分别收集于采样筒与玻璃（或石英）纤维滤膜/筒，采样筒和滤膜用乙醚/正己烷的混合溶剂提取，提取液经过浓缩、硅胶柱或氟罗里硅土柱等方式净化后，进行气相色谱-质谱联机（GC/MS）检测，根据保

留时间、质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。本标准中的半/中等挥发性有机物涵盖了该标准中测定的多环芳烃。

综上，国内外均未发现高效准确的环境大气半/中等挥发性有机物测量技术的相关标准。因此，通过本团体标准的制定、实施和完善有望进一步形成行业标准 and 国家标准。

5 标准编制的基本原则和技术路线

5.1 标准定位

通过本指南的制定，给出环境大气半/中等挥发性有机物的采样、仪器分析、数据处理和质量控制规范。通过使用本指南方法测定的半/中等挥发性有机物，构建完善的排放成分谱并全面准确认识环境大气全挥发性区间有机物的化学组成，改善对于二次有机气溶胶的模拟。通过本指南的制定、实施和完善有望进一步形成行业标准和国家标准。

5.2 编制原则

（1）问题导向原则

针对我国大气环境中颗粒物与臭氧复合污染的突出问题，尤其是前体物（S/IVOCs）对二次有机气溶胶生成的重要贡献，本标准旨在解决 S/IVOCs 测量技术中的关键难点，如未分辨复杂混合物（UCMs）的定性和定量问题。通过开发和应用先进的热脱附-全二维气相色谱-质谱（TD-GC×GC-MS）技术，提升对 S/IVOCs 的测量精度，为大气污染防治提供科学依据。

（2）科学合理原则

本标准的内容基于编制单位的科学研究成果和实际应用经验，结合实验室研究和现场观测数据，确保技术方法的科学性和可操作性。标准中的测量方法、仪器配置、数据处理和质量控制要求均经过严格的验证和优化，确保其在实际应用中的可靠性和准确性。

（3）技术先进原则

本标准采用全二维气相色谱-质谱（GC×GC-MS）等先进技术，突破传统气相色谱-质谱（GC-MS）在分析复杂混合物时的局限性，显著提高对 S/IVOCs 的分辨率和定量精度。同时，标准中引入的热脱附系统（TDS）和冷进样系统（CIS）等技术，确保样品处理和分析过程的高效性和准确性。

（4）可操作性和实用性原则

本标准在制定过程中充分考虑了实际应用中的可操作性和实用性，确保测量方法和技术要求能够在各级环境监测机构和实验室中顺利实施。

（5）政策相符原则

本标准的内容符合国家大气污染防治相关政策法规和标准要求，如《大气污染防治行动计划》和《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）。标准中规定的测量方法和技术要求，确保 S/IVOCs 的监测数据能够为大气污染防治政策的制定和实施提供科学支持，同时符合国家对环境监测数据的质量控制要求。

（6）客观公正原则

本标准的编制过程严格按照《标准化工作导则》（GB/T 1.1-2020）的要求进行，确保编制过程的透明性和公正性。

5.3 编制工作的技术路线

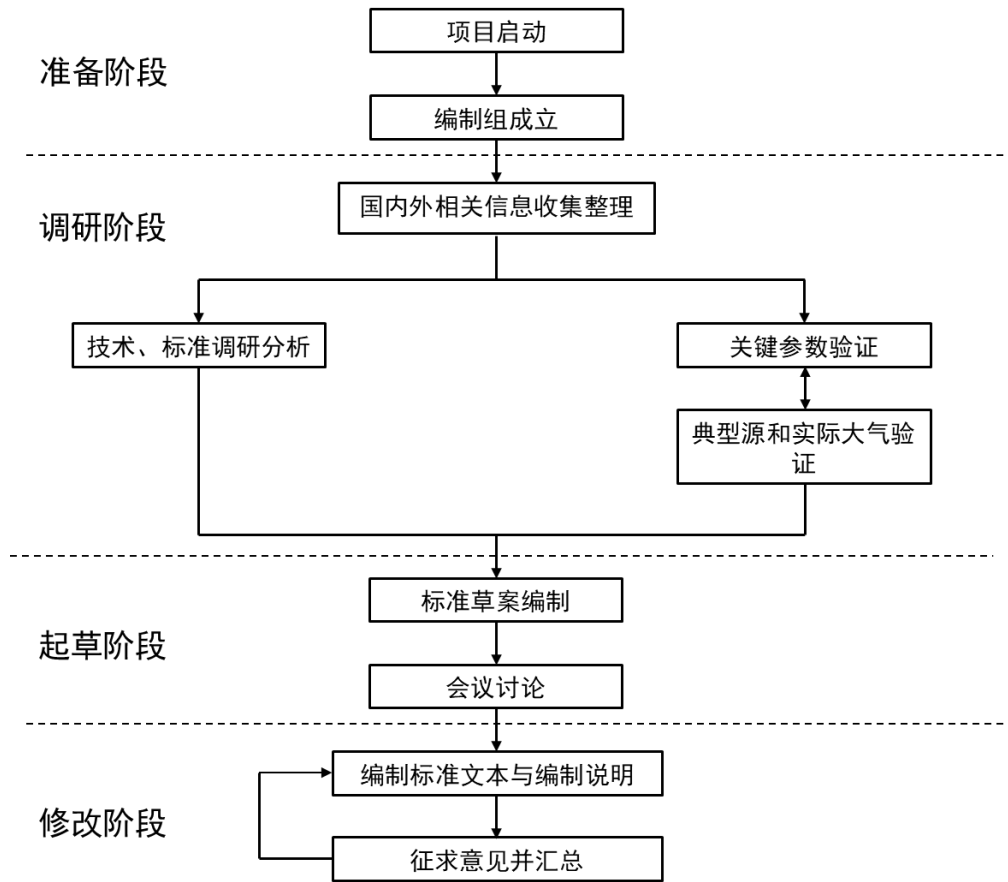


图 5.1 技术路线图

6 指南

6.1 适用范围

本文件规定了测量环境大气半/中等挥发性有机物的热脱附全二维气相色谱质谱法中，采样、仪器分析、数据处理过程的技术要求和质量控制。

本文件适用于测量环境大气半/中等挥发性有机物的热脱附全二维气相色谱质谱法中，采样系统、仪器分析系统和数据处理系统的应用。

6.2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其

中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 93 环境空气颗粒物（PM₁₀ 和 PM_{2.5}）采样器技术要求及检测方法

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 583 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法

HJ 691 环境空气 半挥发性有机物采样技术导则

6.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

6.3.1

中等挥发性有机物 intermediate-volatility organic compounds

饱和蒸汽浓度在 $10^{2.5} - 10^{6.5} \mu\text{g m}^{-3}$ 之间的有机物统称，其挥发性区间大致相当于 C₁₂ – C₂₂ 正构烷烃。

6.3.2

半挥发性有机物 semi-volatile organic compounds

饱和蒸汽浓度在 $10^{-0.5} - 10^{2.5} \mu\text{g m}^{-3}$ 之间的有机物统称，其挥发性区间大致相当于 C₂₃ – C₃₂ 正构烷烃。

6.3.3

冷进样系统 cooled injection system

通过制冷（如液氮或电子制冷）将热脱附后的化合物低温聚焦在色谱柱前端的捕集阱，随后再迅速升温脱附形成窄带进样的系统。

6.3.4

热调制解调器 thermo modulator

通过周期性升温/冷却（调制）将一维色谱柱流出的馏分切割、聚焦并脉冲式注入二维色谱柱实现正交分离的器件。

6.3.5

老化 thermal conditioning

在载气气流（如 N₂/He）中将热脱附管程序升温加热至老化温度，使得吸附在填料上的有机物或者与本体键合不稳定的填料分子在高温下解离出来并脱离热吸附管，从而使得填料重新暴露出干净且热稳定的表面用于样品吸附采集。

6.4 测量系统与方法

6.4.1 系统组成

大气半/中等挥发性有机物测量系统由采样系统、仪器分析系统和数据处理系统组成。其中：

1) 采样系统由进样系统、颗粒物采集系统、气体采集系统、气路控制系统、数据采集系统和散热系统组成。颗粒物采集系统由采样膜组成，气体采集系统由吸附管组成。

2) 仪器分析系统由热脱附系统、全二维气相色谱和质谱三部分组成。热脱附系统由热脱附装置、传输线和冷进样系统组成，全二维气相色谱由两维色谱柱和调制解调器组成，质谱由真空系统、离子源、质量检测器和数据采集装置组成。

3) 数据处理系统由积分数据处理单元组成。

6.4.2 系统功能

大气半/中等挥发性有机物采样系统

大气半/中等挥发性有机物采样系统是实现颗粒态和气态半/中等挥发性有机物同步采集的装置，具有记录采样流量、环境温度和湿度、采样时长等功能，能分别通过石英膜、装填有吸附剂的吸附管分别采集颗粒态和气态组分。采样系统可通过远程控制，在无人值守的情况下自动进行、停止或切换流路采样并记录流量、环境温度和湿度、采样时长等。采样系统设计串联/并联易改装流路。并联流路可实现不间断采集的需求，也可设定采用时间程序固定采集确定时段的样品，串联流路可用于检漏或脱附管的穿透测定。

仪器分析系统

大气半/中等挥发性有机物仪器分析系统是热脱附系统与全二维气相色谱-

质谱的耦合系统，能够对环境复杂半/中等挥发性有机物样品进行分离检测。其中热脱附系统能够对捕集于石英膜或吸附剂的有机物进行热脱附，经冷进样系统后导入气相色谱柱。两维气相色谱柱能够对组分进行分离后，随后将其导入质谱电离并检测。

数据处理系统

大气半/中等挥发性有机物数据处理系统主要由积分处理单元组成。积分处理单元是对色谱-质谱数据进行定性定量分析的单元，能够结合色谱、质谱信息进行非靶向和靶向数据分析。

6.4.3 测量方法

环境大气半/中等挥发性有机物测量方法如下：

- 1) 将环境大气样品引入采样管路后采用双通道模式进行样品采集，颗粒态采样通道使用石英膜捕集颗粒态组分，气态采样通道中，气体组分经过特氟龙膜后被吸附管采集。系统采用微机记录采样流量、环境温度和湿度、采样时长等，通过积分自动导出采样体积；
- 2) 样品随后放入热脱附系统的托盘进行热解吸后经冷进样系统后导入全二维气相色谱-质谱系统，被两维气相色谱柱分离后进入质谱电离并被检测。其中气相样品直接被吸附管采样，可直接放入托盘；颗粒相样品用金属铈切成小片后，根据样品污染程度在空管中放入一定数量的小片然后直接上机分析；
- 3) 样品分析结束后通过数据处理系统对色谱-质谱数据进行靶向和非靶向解析，通过色谱的两维保留时间与质谱图进行非靶向和靶向数据的定性定量分析。得到的各有机物质量数据除于该时段采样体积即可换算为该时段该化合物在实际大气中的质量浓度。

6.5 技术要求

6.5.1 采样要求

环境适应性要求

大气半/中等挥发性有机物采样系统应能够在以下条件中正常工作：

- 1) 使用环境：室外环境；
- 2) 工作温度：-15 °C – 45 °C；
- 3) 相对湿度：≤ 85%；
- 4) 大气压：60 kPa – 106 kPa；
- 5) 海拔高度：能够在小于或等于 4000 m 海拔下正常工作；
- 6) 供电电压：AC 220 ± 22 V，50 ± 1 Hz；
- 7) 振动：振动幅度 1 mm，振动频率 5 Hz– 150 Hz。

安全要求

大气半/中等挥发性有机物采样系统应设置集成化电源箱，并设有漏电保护装置。

性能要求

进样系统

采样不锈钢管需要进行硅烷化惰性处理，采样切割器的性能参数指标应满足 HJ 93、HJ 691 的要求。石英膜后各接头和管路均采用特氟龙（聚四氟乙烯）材质。

颗粒物采集系统

颗粒物采集系统需配适石英膜，除钢托内衬外材质均为全特氟龙。

气体采集系统

气体采集系统配适填充有固体吸附剂的吸附管，建议内填不少于 200mg 的 2,6-二苯吡喃多孔聚合物 Tenax-TA（60–80 目）吸附剂（或其他等效吸附剂），除吸附管外材质均为全特氟龙。

气路控制系统

气路控制模块应满足不同采样流量下的流量波动与流量校准要求,见 HJ 691。并保证气路流量计对水汽应耐受,或配备除水系统。

散热系统

散热系统应使样品采集装置温度与室外温度接近,整体温度偏差在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内。

数据采集系统

数据采集系统应满足以下要求:

- 1) 能够记录采样温度、湿度、采样时间和其他必要气象参数,具体参见 HJ 194;
- 2) 具有能够实时储存、记录和整理数据的接口;
- 3) 具有能够与远程设备、终端建立连接,实现远程控制和监控及数据传输的接口。

安装要求

大气半/中等挥发性有机物采样系统的安装位置与周围环境要求参见 HJ 691。采样系统采用螺纹旋紧或卡扣紧固的接口固定,同时系统结构应有足够的强度和刚度。

6.5.2 仪器分析要求

热脱附要求

热脱附应满足以下要求:

- 1) 具有程序升温的热脱附系统 (Thermal Desorption System, TDS) 单元,热解吸温度应保证使有机物尽可能完全脱附,建议不低于 280°C ,同时温度不宜过高而导致填料的快速流失;
- 2) 具有冷进样系统 (CIS),为了减少水汽凝结、进入分离体系,建议冷阱温度设置在零上,衬管充填 Tenax-TA、石英棉或其他等效吸附剂;
- 3) CIS 具有分流/不分流进样口和快速升温功能,在保证最高温度高于热脱附过程中最高温度的情况下,使用尽可能高的升温速率;

4) 配备自动进样装置;

全二维气相色谱要求

全二维气相色谱应满足以下要求:

- 1) 具有两根串联的极性不同的色谱柱, 建议使用一维非极性/弱极性色谱柱+二维中等极性/极性色谱柱体系(NP体系), 常见色谱柱选择见附录A;
- 2) 具有程序升温的柱温箱, 或配有二维柱专用柱温箱;
- 3) 普通升温方法升温速率通常在 $3-5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 色谱柱最高温建议不低于 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 同时温度不宜过高而导致填料的快速流失;
- 4) 选用液氮或电子制冷, 具有热调制解调器, 热喷加热模块温度为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 推荐调制周期为 6 s ;

质谱要求

质谱应满足以下要求:

- 1) 具有稳定的接口、真空控制系统、离子源、检测器和数据采集系统;
- 2) 气相色谱和质谱接口的温度建议不低于 280°C ;
- 3) 选用电子轰击(EI)做离子源, 便于和质谱数据库进行比对, 推荐能量为 70 eV ;
- 4) 扫描模式为全扫(SCAN)模式, 推荐质谱数据扫描范围为 $33-500\text{ amu}$ 。

6.5.3 数据分析要求

数据分析应满足以下要求:

- 1) 配备 ChromaTOF/GC Image/ChromSpace, 或是其他具备谱图预处理与积分处理功能的软件, 以及 NIST (National Institute of Standards and Technology) 谱库 17 以上版本;
- 2) 全色谱图段化合物解析基于“四步定性法”: 第一步为利用已有标样, 将标样两维保留时间和质谱图与样品位置基本相近的化合物进行比对。第二步为根据标准品及其同系物的色谱和质谱行为规律, 通过各类化合物在 70 eV 下的断键生成的特征离子碎片, 以及该特征离子随着取代基延长的质谱变化规律定性标准

品的同系物。第三步为将各个峰的质谱图与 NIST 谱库进行正反向对比，筛选出质谱图反向匹配率大于 700，保留指数偏差小于 100 的化合物作为精确识别的化合物。第四步为对于 NIST 谱库中无法鉴定的物种，若难于通过普通提取离子方法进行鉴别，则根据质谱碎片直接进行有机物类别的划分；

3) 化合物的定量基于（内）外标校准曲线法。对于标准物质，根据定量离子峰体积建立线性方程进行计算；对于（非靶向）半定量物质，使用标准物质中保留时间位置接近且含有相同官能团的标样化合物做替代物，根据替代物的总离子流体积建立线性方程进行计算。

4) 对于所识别出的化合物，根据以下公式实现实际大气浓度的计算：

$$c_i = \frac{R_i - I_i}{S_i \times V}$$

其中， c_i 为实际大气中化合物 i 的浓度(ng/m^3)， R_i 为化合物 i 在质谱中的响应值， I_i 和 S_i 分别为化合物 i 定量所选用对应化合物校准曲线的截距和斜率， V 为对应采样时段的采样体积(m^3)。

6.6 质量控制与质量保证

6.6.1 采样的质量控制和质量保证

采样的质量控制和质量保证主要包括采样流量的校准、采样介质的准备以及样品的采集、保存：

- 1) 采样器气密性良好，定期测试系统气密性；
- 2) 采样器使用前后需进行流量校准，具体要求见 HJ 691；
- 3) 定期采集平行样品进行对比，平行样品采集数量见 HJ 691，平行样品偏差在 $\pm 10\%$ 以内；
- 4) 采样前后采集现场空白，现场空白应在定量环节予以扣除；
- 5) 采样管需要在使用前用老化仪完成填料的老化。老化温度应高于样品解吸温度的 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上，但不能过高而导致填料快速流失。老化为逆采样气流方向，时长为 $1\text{ h} - 2\text{ h}$ ，老化完成后应缓慢降至室温，每批老化样品中需随机抽检 1 根测试老化效果。石英膜应于 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 5.5 h ，老化后的采样管和灼烧后的石英膜储存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中；

6) 采样管填料压降位于正常范围, 填料未失效, 定期测试吸附管压降;

7) 采样时间的选择应根据采样流量与采样效率决定。对于不同填料的吸附管, 在保证足够采样量的同时应控制采样时长避免吸附管的穿透。必要时可串联两根吸附管进行采样, 具体串联采样要求见 HJ 583。

6.6.2 仪器分析的质量控制和质量保证

热脱附

热脱附的质量控制和质量保证主要包括热脱附系统的清理、活化:

- 1) 热脱附系统需要定期使用二氯甲烷清洗后用氮气吹干;
- 2) 铜传输线应定期更换;
- 3) 冷进样系统处的 Tenax TA 衬管使用前需活化至不出杂峰, 而后每 60 – 100 个样品需对衬管进行更换或清洗;
- 4) 当捕集阱过载或样品污染严重时, 需要加热活化。

全二维气相色谱-质谱

全二维气相色谱-质谱的 QA/QC 主要包括标定的方式与系统的维护:

- 1) 全二维气相色谱-质谱系统可使用外标法或内标法实现定量, 一般使用内标物定期检查仪器状态的变化, 若内标物偏差超过 10%, 则需要重新标定;
- 2) 标样选择应具有代表性和适用性, 标样中所含化合物应尽可能涵盖环境大气中半/中等挥发性有机物的化学类别和挥发性范围, 确保能够覆盖实际样品中可能存在的化合物, 此外标样应当与热脱附-气相色谱质谱联用的分析方法兼容, 标样所含化合物示例见附录 B;
- 3) 标样浓度梯度应覆盖仪器的线性响应范围并与实际大气样品中化合物的浓度范围相匹配, 确保在不同浓度下的定量准确性, 建议设置至少 5 个浓度梯度, 标准曲线各物质回归系数 R^2 应不小于 0.95;
- 4) 在标准曲线的基础上, 应定期进行加标回收率、精密度和仪器检出限的计算, 使用不同浓度的标样进行至少 2 – 3 次平行进样, 计算所得的化合物回收率应在 80% – 120% 之间, 相对标准偏差不高于 10%, 各物质的质量检出限换算为实际大气浓度不应过高;
- 5) 标样进样推荐使用填料进样法, 将一定量的标样注射于热吸附管填料, 使用氮气顺气流方向吹溶剂 10 min 后上机分析。如未吹走溶剂将影响低沸点化

合物的峰形；

6) 色谱-质谱联用系统在热脱附系统维护、质谱关机、断电或重启等情况下需要重新标定；

7) 当判断色谱柱有污染情况时，需在升温程序中色谱柱最高柱温以上 20°C（低于色谱柱最高使用温度）下烘烤色谱柱直至去除杂峰；

8) 当二维色谱柱分离效果较差时需要更换二维色谱柱；

9) 质谱部分定期进行维护，灯丝将耗尽时及时停机更换；

10) 整机检测自动进样器、TDS、CIS、热喷加热模块、灯丝、检测器和真空泵的使用寿命和功能状态，并自动记录机时；

11) 对强极性物质（如酸类、硝基胺类物质）的检测，必要时可在热脱附时进行原位衍生化，如在热脱附时选用饱和有衍生剂（如 N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺）的氦气作为载气。

6.6.3 数据分析的质量控制和质量保证

数据分析的质量控制和质量保证主要包括定性中的参数要求、定量中的响应值转换：

1) 进行全色谱图段化合物解析时，筛选出质谱图反向匹配率大于 700，保留指数偏差小于 100 的化合物作为精确识别的化合物；

2) 对于半定量的化合物，若该化合物能够精确识别，则在标准化合物中选择含有相同官能团的，且保留时间最接近的化合物作为替代物；若无法精确识别化合物，则选择标准物质中保留时间位置接近且的化合物做替代物；

2) 对于半定量的化合物，若产生共流出现象，需要根据下式进行总离子流的换算：

$$\text{TIC}_{\text{sample, deduced}} = \frac{R_{\text{quantifier, sample}}}{R_{\text{quantifier, NIST}}/\text{TIC}_{\text{NIST}}}$$

其中 $R_{\text{quantifier, sample}}$ 是该物质所测得的特征离子峰强度， $R_{\text{quantifier, NIST}}/\text{TIC}_{\text{NIST}}$ 是 NIST 谱库中该物质特征离子峰强度在总离子流中的占比。将换算后得到的总离子流代入标准曲线进行定量；

3) 在定性、定量时需要扣除 Tenax-TA 填料和柱流失；

7 部分参数条件的设定与优化

将装配 Tenax-TA 填料的热脱附管需要在使用前用老化仪完成填料的老化。使用 TC2 老化仪(Tube Conditioner, 品牌 Gerstel)在 290 °C 的氮气气流(0.5 L/min)下进行老化 2 h, 选择的老化温度高于热脱附温度(280 °C)而低于 Tenax TA 最高耐受温度(320 °C – 350 °C)。所得典型的仪器空白和老化脱附管后的样品空白的调制色谱图如图 7.1 所示, 除柱流失外, 无明显杂峰。



图 7.1 典型仪器空白（黑）和老化空白（红）的调制色谱图。

由于采样过程中气流可能发生扰动或的当流量过大时热脱附管发生穿透现象, 发生穿透后, S/IVOCs 的定量将会出现较大不确定性, 故而设计了正压穿透实验和负压穿透实验用于排除穿透效应对吸附管吸附效能的干扰。本研究采用的 Tenax-TA 吸附管最大采样流速为 0.5 L/min。为了测试热脱附管的穿透体积, 配备浓度为 2 µg/mL 的混合标样, 标样涵盖 C8 - C32 的正构烷烃以及部分苯系物和多环芳烃等。随后将两根热脱附管进行串联后, 向第一根吸附管注射 5 µL 混合标样。以 0.1、0.3、0.5 L/min 流速的零气吹扫 5min, 6h, 12h, 18h, 24h, 36h, 48h 和 72h, 然后将两根热脱附管分别进到气相色谱中进行检测, 探讨不同吹扫时间下分析物的穿透情况。结果表明, 不同流速和不同吹扫时长下, 第一根热脱附管测到的各标样浓度 RSD 值均在 10% 以内, 除 72 h 外没有呈现出随时间/吹扫流速增加样品浓度下降的趋势, 第二根热脱附管也均为测到标样的信号。因此在后续实验中我们均采用 0.5 L/min 的流速来采集实际样品, 以保证在较短的时间

内获得较高的响应，提高采样的时间分辨率。在 0.5 L/min 的流速下，72h 发生穿透，所以在城市点采样时常采用 6 h–24 h 为采样时长，而在背景点采样时多采用 24 h–48 h 为采样时长。对于其他更大流速的吸附管采样，可根据实际情况相应调整采样时长/体积。

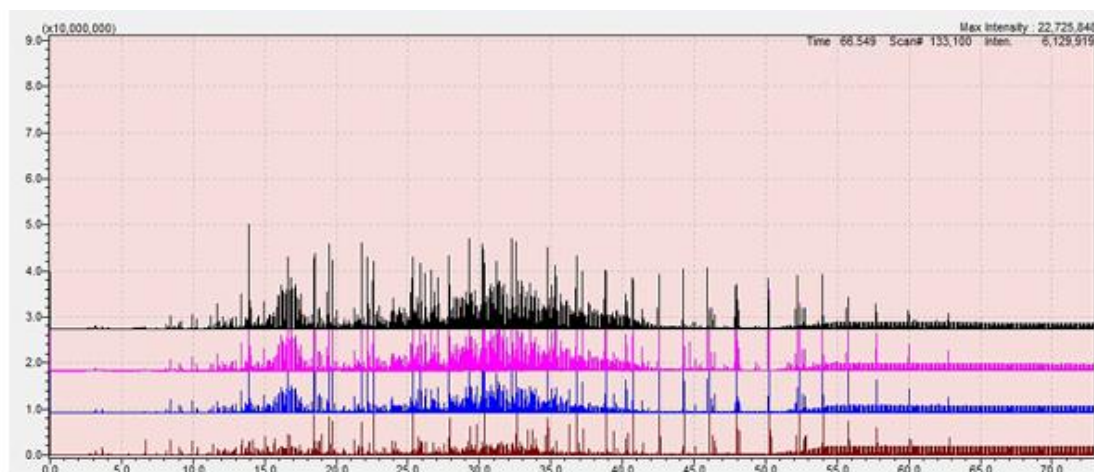


图 7.2 采样后吹扫热吸附管 6 h（黑），24 h（红），48 h（蓝），72 h（棕）后的信号强度。

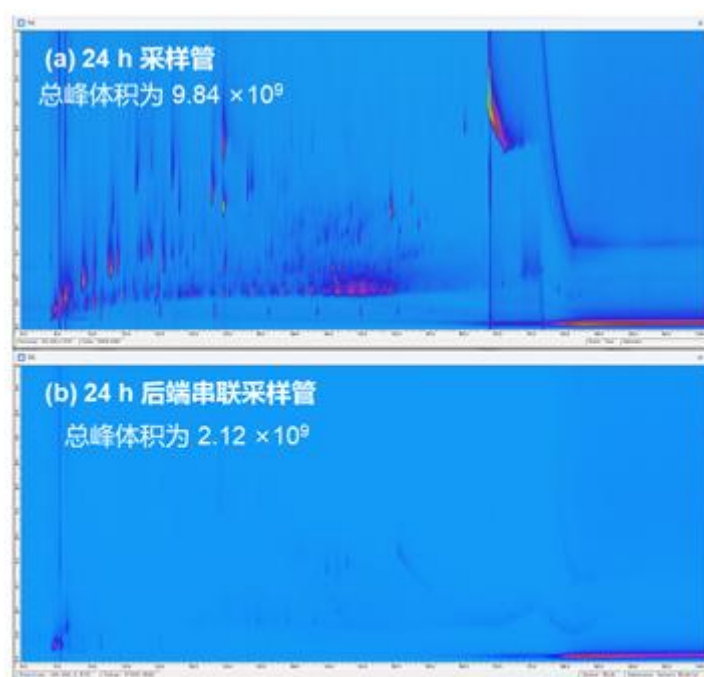


图 7.3 以 0.5 L/min 串联采样的热脱附管采样 24 h 用于表征负压采样下的穿透情况，图中（a）为采样管经分析得到的全二维气相色谱图，（b）为串联其后用于检验穿透情况采样管经分析得到的全二维气相色谱图。

本研究使用图 7.4 所示的采样仪器和热脱附仪串联全二维气相色谱和三重四级杆质谱仪的结构用于大气中气相/颗粒相半/中等挥发性有机物的分析。

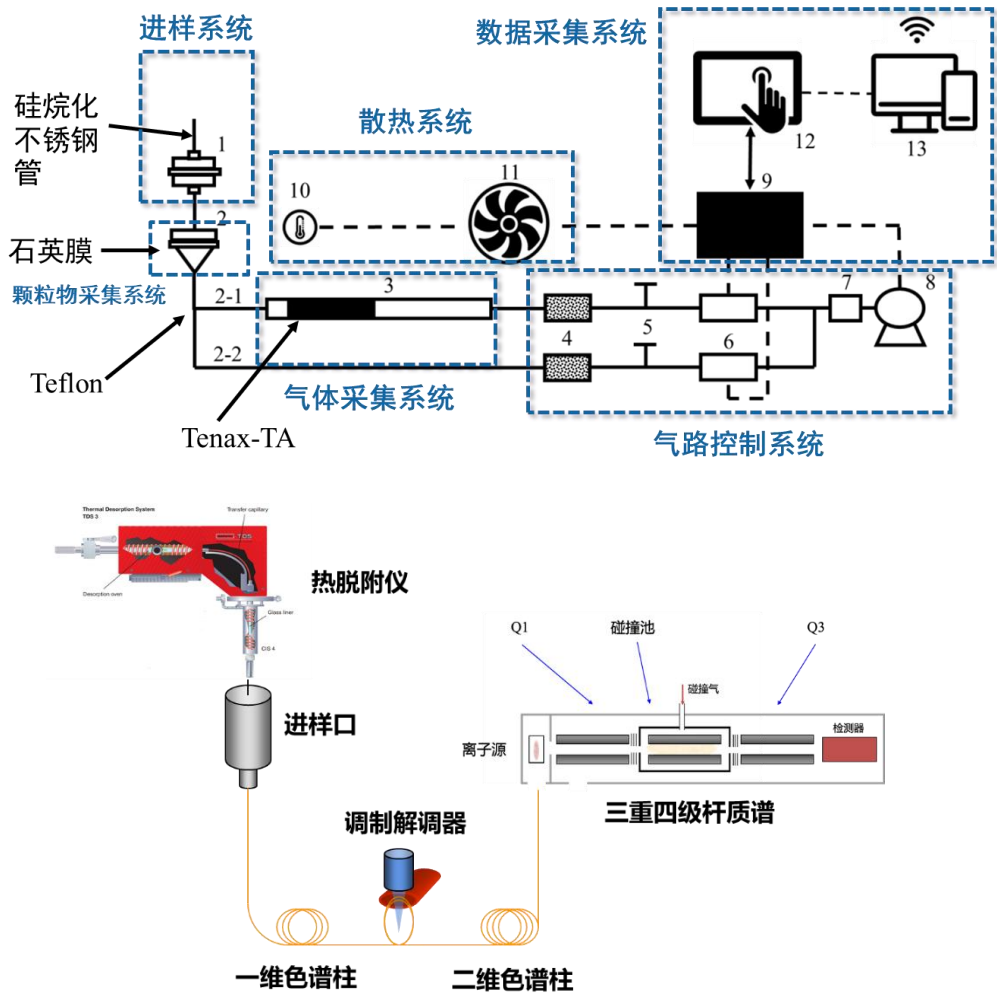


图 7.4 本文使用采样仪器（上）和分析仪器（下）结构图

以聚硅氧烷为基础框架的色谱填料普遍能耐受更高的色谱柱温度，但是对强极性化合物如羧酸的保留性较差，容易出现色谱峰拖尾现象。而聚乙二醇为填料的色谱柱对极性化合物有较强的保留能力，因而能够区分极性相差较小的同分异构体。但是聚乙二醇本身在高温下不稳定，因而此类色谱柱的最高耐受温度通常在 250℃ 左右。由于要分析半/中等挥发性有机物，为了保证良好的分离检测效果，色谱柱最高温度需设定在 280℃ 以上，因而主要考量了非极性+中等极性柱组合（NP 体系）和中等极性+非极性柱组合（PN 体系）两种方式。由于环境大气往往含有许多含氧极性化合物，且为了依据碳数来估算化合物沸点，并以此建立参数化模型，建议使用 NP 体系分析环境大气样品；但对烷烃、烯烃及环烷烃的良

好分离效果的 PN 体系可能更适用于烃类化合物的单独定量，尤其适用于含氧化合物较少的样品。

在以下的分析条件下，对附录 B 使用的标样进行了测试，测试流程为将标准品加入热脱附管后在室温下沿采样气流方向以 0.5 L/min 流速的氮气吹扫热脱附管 5 分钟，尽量去除样品中的溶剂同时依靠填料吸附标准品，减少进样前低沸点化合物的损失。对于三组混标我们配置了梯度浓度的系列标样，并对低、中、高浓度标样进行了连续五针的重复进样。测试结果见附录 C。对于大多数化合物，标准品 R^2 大于 0.95， $RSD(n=5)$ 在 10% 以内，满足基本定量需求。以信噪比 (S/N) 的 3 倍计算仪器检出限。结果表明，混标中各物质质量检出限为 0.01 – 0.2 ng，换算为实际大气质量浓度的检出限在 0.01 – 0.1 ng m⁻³ 之间。

色谱柱：一维色谱柱：岛津 SH-Rtx-5 MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm；二维色谱柱: BPX-50, 2.7 m × 0.10 mm × 0.10 μm。

热脱附条件：热脱附仪：不分流模式，流速 50 mL/min。升温程序：30°C_60°C/min_280°C (5 min)。传输线：300°C。冷阱：选用装填 Tenax-TA 填料衬管，初始温度 20°C。色谱柱流速 1.0 mL/min，分流比 15: 1。待热脱附仪加热脱附完成恢复到室温后，以 20°C_12°C/s_320°C (10 min) 升温程序升温进样。

全二维色谱仪：色谱柱流速 1.0 mL/min，升温程序为 50°C(5 min)_5°C/min_250°C(5 min)_10°C/min_300°C (20 min)，用时 73 min。调制解调周期 6 s，热喷持续时间：350 ms，热喷温度：400°C。

质谱仪：离子源温度：230°C，传输线温度：320°C，扫描模式：Q3scan，扫描范围：m/z 33-500，扫描频率：33Hz。

由于标准品是通过将标准品用微量注射器注射到热脱附管中的方式进样，为了获得更好的重现性，通常会选择在标准品中添加氘代内标的方式来消除进样误差。但是在我们的测量系统中采用内标法，采集的实际样品在进样前也需要将内标注入热脱附管中，这样会引入内标添加的进样误差，使得样品之间的可比性变差。增加每次样品中添加内标物的体积（5 微升）虽然能减小进样误差对结果造成的影响，但是向样品中添加内标，内标物的溶剂将溶解吸附在 Tenax TA 上的样品，在解吸过程中大量溶剂会将部分有机物，尤其是挥发性有机物从分流出口带走，进一步降低样品的重现性。而减少内标物体积（1 微升）会放大进样误差

的影响。因此，本实验采用了外标法进行定量，虽然外标法标准曲线的拟合不如内标法精准，但是样品之间因为没有内标定量的干扰，彼此相对浓度的变化更加真实。对于本研究使用的半定量方法，采用保留时间与结构相近的化合物，将标样的定量结果与半定量结果进行了比较，通过计算得到这样的半定量方法的总不确定度为 27%。

8 实际大气验证结果

为了验证方法的普适性，并针对特殊样品进行进一步优化改进，我们将方法应用在了环境大气样品的分析中。

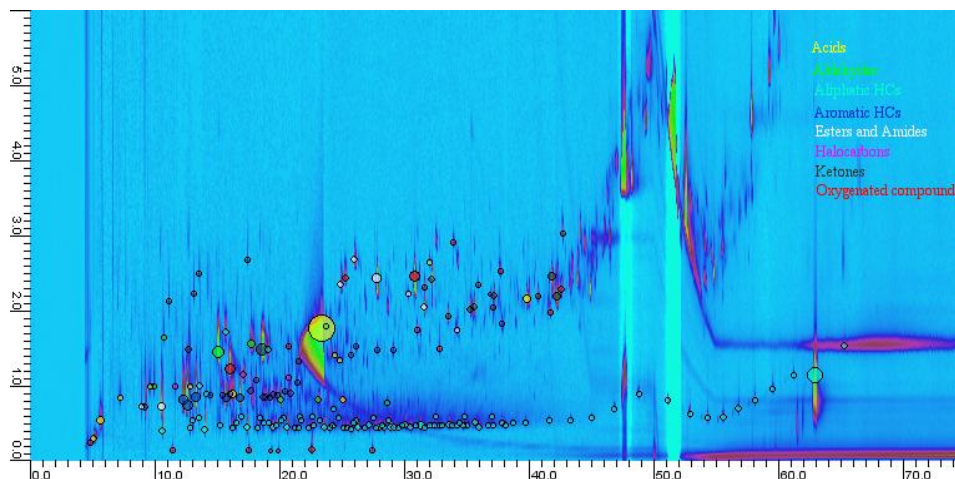


图 8.1 北京秋季环境大气气相样品的全二维色谱图

图 8.1 为北京秋季（2020 年 10~11 月）环境大气气相样品的二维谱图。基于 TD-GC*GC-MS，识别了 198 种物质，包括多类含氧化合物(酸、醛、酮、醇、硅氧烷等)、芳烃(单环和多环芳烃)、烷烃(正构烷烃、支链烷烃和环烷烃)、烯烃和含卤化合物等。基于外标法实现对其中 112 种物质的定量，其余半定量。未分辨化合物(Unresolved Complex Mixture, UCM)的比例从过去一维 GC-MS 测量的 90+%(Lyu et al., 2019a; Lyu et al., 2019b; Zhao et al., 2014)下降到 6%。测得总浓度均值达 $7.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($4.79\sim 19.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)，其中 S/IVOCs 浓度达 $3.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($1.55\sim 6.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。本研究所得测量值与 Xu 等(Xu et al., 2020a)在伦敦市中心的测量值($2.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$)相近，显著高于 Chan 等(Chan et al., 2016)在美国科罗拉多洛基山脉所测值($0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)和 Xu 等(Xu et al., 2020a; Xu et al., 2020b)在伦敦市郊公园所测值($0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)，但显著低于 Zhao 等(Zhao et al., 2014)在美国帕萨迪纳市测得的值($6.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。

具体测得的各类化合物如表 7.1 所示，秋季烷烃(30%)、含氧化合物(36.3%)以及芳烃(29.2%)占比相近，卤代烃(2.6%)和烯烃(1.5%)的占比较少。而到了春季，含氧化合物占比达到了 57.3%，烷烃和芳烃占比分别下降到 21.4%和 18.1%。此数据的差异说明 GCxGC-MS 方法可以更好的区分化合物种类，观察到氧化条件差异时化合物占比的变化。但是挖掘数据别后变化的规律需要更多、更细致的数据进行分析。烷烃中异构烷烃(18.7%)的浓度占据主导，其次是正构烷烃(8.9%)和环状烷烃(2.4%)。秋季含氧化合物中醛(12.4%)、酮(11.1%)、酸(4.7%)和酚(3.6%)占比更高，到了春季醛、酮占比进一步升高到 28.0%和 14.6%。说明

醛酮是气相氧化过程中最先生成的氧化产物，而醛酮化合物的进一步氧化可能与 SOA 的生成直接相关。芳烃中单环芳烃的占比是多环芳烃占比 10 倍以上。这一比例与机动车源比例更为接近，高于餐饮源和工业源中的比例，说明芳烃的主要来源很可能是机动车源。

表 8.1 北京环境大气（2020 秋和 2021 春）气相样品中有机物质量浓度与占比

Group set	Class	Number of compounds	Fall 2020		Spring 2021	
			Conc. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentage (%)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentage (%)
Acids	acids	23	0.48	4.7	0.16	3.7
Alcohols	alcohols	11	0.15	1.5	0.03	0.6
Aldehydes	aldehydes	23	1.27	12.4	1.23	28.0
Ketones	ketones	52	1.13	11.1	0.64	14.6
Esters and amides	amides	4	0.03	0.3	0.01	0.3
	esters	39	0.13	1.3	0.09	2.1
Aliphatic hydrocarbons	alkenes	5	0.15	1.5	0.04	1.0
	alkanes	93	3.05	30.0	0.94	21.4
Aromatic hydrocarbons	aromatics	47	2.87	28.2	0.74	16.8
	PAHs	29	0.11	1.0	0.06	1.3
Halocarbons	halocarbons	10	0.27	2.6	0.08	1.9
Oxygenated compounds	ethers	6	0.01	0.1	0.01	0.1
	phenols	11	0.37	3.6	0.29	6.6
	siloxanes	18	0.15	1.5	0.07	1.6
Total		371	10.16	100.00	4.38	100.00

附录 A

常用的部分色谱柱示例

热脱附全二维气相色谱质谱法测定环境大气半/中等挥发性有机物中，常用的部分一维色谱柱和二维色谱柱示例见表 A.1。

表 A.1 常用的部分一维色谱柱和二维色谱柱示例

色谱柱极性	填料
一维色谱柱	
非极性	100% 聚甲基硅氧烷
弱极性	95%聚甲基硅氧烷/ 5% 聚苯基硅氧烷
中等极性	6%聚氰丙基苯基硅氧烷/94%聚甲基硅氧烷
中等极性	14%聚氰丙基苯基硅氧烷/ 86%聚甲基硅氧烷
极性	100%聚乙二醇(PEG)
二维色谱柱	
非极性	100% 聚甲基硅氧烷
中等极性	50%聚甲基硅氧烷/50%聚苯基硅氧烷
极性	100%聚乙二醇(PEG)

附 录 B
标准化合物示例

环境大气半/中等挥发性有机物测定选用的部分标准化合物示例见表 B.1，样品英文命名为 NIST Chemistry WebBook 库中英文名。

表 B. 1 环境大气半/中等挥发性有机物测定选用的部分标准化合物示例

化合物英文名	化合物中文名	类别	CAS 号
Benzoic acid	苯甲酸	酸	65-85-0
Heptanoic acid	庚酸	酸	111-14-8
Phthalic anhydride	邻苯二甲酸酐	酸	85-44-9
Undecanoic acid	十一酸	酸	112-37-8
Octanal	辛醛	醛	124-13-0
Nonanal	壬醛	醛	124-19-6
Decanal	癸醛	醛	112-31-2
Citral	柠檬醛	醛	5392-40-5
Dodecanal	十二醛	醛	112-54-9
Benzyl alcohol	苯甲醇	醇	100-51-6
1-Hexanol, 2-ethyl-	2-乙基-1-己醇	醇	104-76-7
Phenylethyl Alcohol	苯乙醇	醇	60-12-8
1-Dodecanol	十二醇	醇	112-53-8
Linalool	芳樟醇	醇	78-70-6
Citronellol	香茅醇	醇	106-22-9
Caprolactam	己内酰胺	酰胺	105-60-2
Hexadecanamide	十六酰胺	酰胺	629-54-9
Acetic acid, hexyl ester	乙酸己酯	酯	142-92-7
Acetic acid, phenylmethyl ester	乙酸苄酯	酯	140-11-4
Benzeneacetic acid, ethyl ester	苯乙酸乙酯	酯	101-97-3
Acetic acid, 2-phenylethyl ester	乙酸苯乙酯	酯	103-45-7
Linalyl acetate	乙酸芳樟酯	酯	115-95-7
Dimethyl phthalate	邻苯二甲酸二甲酯	酯	131-11-3
Diethyl Phthalate	邻苯二甲酸二乙酯	酯	84-66-2
Benzyl Benzoate	苯甲酸苄酯	酯	120-51-4
Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	酯	84-74-2

Benzyl butyl phthalate	邻苯二甲酸丁 苄酯	酯	85-68-7
Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	己二酸二(2-乙 基己基)酯	酯	103-23-1
化合物英文名	化合物中文名	类别	CAS 号
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	邻苯二甲酸二 (2-乙基己基)酯	酯	117-81-7
Di-N-octyl phthalate	邻苯二甲酸二 正辛酯	酯	117-84-0
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	6-甲基-5-庚烯 -2-酮	酮	110-93-0
Acetophenone	苯乙酮	酮	98-86-2
Isophorone	异佛尔酮	酮	78-59-1
Camphor	樟脑	酮	76-22-2
Quinoline	喹啉	酮	91-22-5
C10	正癸烷	烷烃	124-18-5
C11	正十一烷	烷烃	1120-21-4
C12	正十二烷	烷烃	112-40-3
C13	正十三烷	烷烃	629-50-5
C14	正十四烷	烷烃	629-59-4
C15	正十五烷	烷烃	629-62-9
C16	正十六烷	烷烃	544-76-3
C17	正十七烷	烷烃	629-78-7
C18	正十八烷	烷烃	593-45-3
C19	正十九烷	烷烃	629-92-5
C20	正二十烷	烷烃	112-95-8
C21	正二十一烷	烷烃	629-94-7
C22	正二十二烷	烷烃	629-97-0
C23	正二十三烷	烷烃	638-67-5
C24	正二十四烷	烷烃	646-31-1
C25	正二十五烷	烷烃	629-99-2
C26	正二十六烷	烷烃	630-01-3
C27	正二十七烷	烷烃	593-49-7
C28	正二十八烷	烷烃	630-02-4
C29	正二十九烷	烷烃	630-03-5
C30	正三十烷	烷烃	638-68-6
C31	正三十一烷	烷烃	630-04-6
C32	正三十二烷	烷烃	544-85-4
Cyclohexane, octyl-	辛基环己烷	烷烃	1795-15-9
3-Carene	3-蒎烯	烯烃	13466-78-9
1-Propanamine, N-nitroso-N-propyl-	N-亚硝基-N-丙 基丙胺	含氮有 机物	621-64-7

Benzene, nitro-	硝基苯	含氮有机物	98-95-3
Indole	吲哚	含氮有机物	120-72-9
化合物英文名	化合物中文名	类别	CAS 号
Carbazole	咔唑	含氮有机物	86-74-8
Benzonitrile	苯甲腈	含氮有机物	100-47-0
Naphthalene	萘	多环芳烃	91-20-3
Naphthalene, 2-methyl-	2-甲基萘	多环芳烃	91-57-6
Acenaphthylene	茈烯	多环芳烃	208-96-8
Acenaphthene	茈	多环芳烃	83-32-9
Fluorene	芴	多环芳烃	86-73-7
Azobenzene	偶氮苯	多环芳烃	103-33-3
Phenanthrene	菲	多环芳烃	85-01-8
Anthracene	蒽	多环芳烃	120-12-7
Fluoranthene	荧蒽	多环芳烃	206-44-0
Pyrene	芘	多环芳烃	129-00-0
Benz[a]anthracene	苯并[a]蒽	多环芳烃	56-55-3
Chrysene	蒎	多环芳烃	218-01-9
Benzo[b]fluoranthene	苯并[b]荧蒽	多环芳烃	205-99-2
Benzo[k]fluoranthene	苯并[k]荧蒽	多环芳烃	207-08-9
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	茚并[1,2,3-cd]芘	多环芳烃	193-39-5
Benzo[ghi]perylene	苯并[ghi]花	多环芳烃	191-24-2
Phenol	苯酚	酚	108-95-2
Phenol, 2-methyl-	2-甲基苯酚	酚	95-48-7
Phenol, 3-methyl-	3-甲基苯酚	酚	108-39-4

Phenol, 2,6-dimethyl-	2,6-二甲基苯酚	酚	576-26-1
Resorcinol	间苯二酚	酚	108-46-3
1-Naphthalenol	1-萘酚	酚	90-15-3
2-Naphthalenol	2-萘酚	酚	135-19-3
化合物英文名	化合物中文名	类别	CAS 号
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	VCPs	6846-50-0

附 录 C

标准化合物测试结果

表 C.1 环境大气半/中等挥发性有机物测定选用的部分标准化合物测试结果示例

化合物	一维保	二维保	斜率	截距	R²	线性范围	RSD%(n=5)				
	留时间 (min)	留时间 (s)					4ng	20ng	40ng	60ng	200ng
acids											
Benzoic acid	28.8	1.17	250343	-6847795	0.971	4-200ng	n.d.	n.d.	28.9%	n.d.	4.3%
Heptanoic acid	33.0	1.05	2131	-3755	0.805	4-200ng	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Phthalic anhydride	33.2	2.58	231389	22202135	0.981	4-200ng	n.d.	n.d.	6.3%	n.d.	36.0%
Undecanoic acid	59.8	1.14	812	5935	0.970	4-200ng	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
aldehydes											
Hexanal	9.9	0.84	428427	9717187	0.972	4-200ng	n.d.	n.d.	2.5%	n.d.	3.3%
Heptanal	14.3	0.84	465836	8589705	0.961	4-200ng	13.7%	n.d.	1.0%	n.d.	3.3%
Benzaldehyde	16.8	1.68	440370	13599045	0.968	4-200ng	24.4%	n.d.	1.9%	n.d.	4.4%
Octanal	19.3	0.84	559030	6559260	0.992	4-200ng	2.6%	n.d.	5.2%	n.d.	3.3%
Nonanal	24.5	0.81	281558	13319080	0.977	4-200ng	5.1%	n.d.	1.5%	n.d.	2.4%
Decanal	29.5	0.78	338030	15966783	0.975	4-200ng	0.8%	n.d.	1.8%	n.d.	2.5%
Citral	32.2	1.05	338504	4634663	0.988	4-200ng	n.d.	n.d.	4.0%	n.d.	1.8%
Dodecanal	38.4	0.48	829420	7367850	0.980	4-200ng	4.9%	n.d.	1.4%	n.d.	5.8%
alkanols											
1-Butanol	6.3	0.54	173641	18107050	0.973	4-200ng	n.d.	n.d.	2.1%	n.d.	6.2%

化合物	一维保	二维保	斜率	截距	R ²	线性范围	RSD%(n=5)				
	留时间 (min)	留时间 (s)					4ng	20ng	40ng	60ng	200ng
1-Butanol, 3-methyl-	7.9	0.66	539780	8579677	0.996	4-200ng	18.1%	n.d.	1.5%	n.d.	5.1%
1-Hexanol	13.1	0.81	448439	3807097	0.991	4-200ng	n.d.	n.d.	6.7%	n.d.	3.9%
Benzyl alcohol	20.8	1.62	464912	8209089	0.979	4-200ng	n.d.	n.d.	4.3%	n.d.	1.9%
1-Hexanol, 2-ethyl-	21.1	0.72	34496	27524926	0.963	4-200ng	7.2%	n.d.	24.9%	n.d.	3.8%
Phenylethyl Alcohol	24.7	1.62	502037	20235693	0.973	4-200ng	n.d.	n.d.	5.1%	n.d.	1.6%
1-Dodecanol	41.2	0.72	1030789	2210803	0.996	4-200ng	67.7%	n.d.	1.9%	n.d.	2.5%
alkenols											
Linalool	24.5	0.75	46187	5109924	0.979	4-200ng	n.d.	n.d.	15.2%	n.d.	6.8%
Citronellol	30.7	0.81	552899	4042779	0.989	4-200ng	16.5%	n.d.	3.5%	n.d.	3.8%
amides											
Caprolactam	30.9	2.79	495849	14426984	0.958	4-200ng	n.d.	n.d.	22.7%	n.d.	4.8%
Hexadecanamide	96.8	2.16	83503	-646915	0.961	4-200ng	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
aromatics											
Toluene	9.2	0.75	443121	4846746	0.998	4-100ng	5.7%	5.2%	n.d.	4.1%	n.d.
Ethylbenzene	13.0	0.87	415866	9506163	0.996	4-100ng	6.6%	3.2%	n.d.	6.1%	n.d.
Benzene, 1,3-dimethyl-	13.3	0.84	702273	21421131	0.973	4-100ng	4.7%	2.5%	n.d.	5.7%	n.d.
Styrene	14.1	1.02	472665	8554263	0.999	4-100ng	n.d.	5.9%	n.d.	7.5%	n.d.
o-Xylene	14.3	0.93	395014	12307653	0.975	4-100ng	4.6%	2.5%	n.d.	3.9%	n.d.
Benzene, (1-methylethyl)-	15.8	0.84	635195	8419191	0.986	4-100ng	4.2%	1.7%	n.d.	2.1%	n.d.

化合物	一维保	二维保	斜率	截距	R ²	线性范围	RSD%(n=5)				
	留时间 (min)	留时间 (s)					4ng	20ng	40ng	60ng	200ng
Benzene, propyl-	17.4	0.84	478544	9944618	0.972	4-100ng	3.2%	1.9%	n.d.	4.0%	n.d.
esters											
n-Propyl acetate	7.4	0.6	358155	11228820	0.977	4-200ng	3.3%	n.d.	2.7%	n.d.	16.3%
sec-Butyl acetate	8.8	0.63	556400	5542265	0.991	4-200ng	5.3%	n.d.	4.9%	n.d.	5.1%
Butanoic acid, ethyl ester	10.2	0.72	462753	7566755	0.980	4-200ng	5.7%	n.d.	2.5%	n.d.	3.7%
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	13.5	0.75	614255	8680932	0.978	4-200ng	3.4%	n.d.	5.3%	n.d.	2.4%
Acetic acid, hexyl ester	19.3	0.72	477741	3406899	0.989	4-200ng	15.0%	n.d.	5.8%	n.d.	2.6%
Acetic acid, phenylmethyl ester	27.1	1.47	610322	6465680	0.995	4-200ng	10.5%	n.d.	4.2%	n.d.	2.9%
Benzeneacetic acid, ethyl ester	30.9	1.41	265875	15735816	0.986	4-200ng	2.3%	n.d.	5.7%	n.d.	3.5%
Acetic acid, 2-phenylethyl ester	31.4	1.38	647480	8130532	0.980	4-200ng	5.3%	n.d.	2.9%	n.d.	2.0%
Linalyl acetate	32.0	0.72	198923	6751661	0.980	4-200ng	12.8%	n.d.	7.7%	n.d.	5.9%
Dimethyl phthalate	39.6	1.95	350836	3614714	0.989	4-100ng	2.9%	2.8%	n.d.	4.2%	n.d.
Diethyl Phthalate	45.1	1.68	371204	1488632	0.980	4-100ng	7.8%	3.2%	n.d.	2.4%	n.d.
Benzyl Benzoate	51.5	2.01	830246	6059710	0.990	4-200ng	3.8%	n.d.	1.8%	n.d.	2.5%
Dibutyl phthalate	57.7	1.5	328509	15297024	0.975	4-100ng	6.6%	1.3%	n.d.	1.7%	n.d.
Benzyl butyl phthalate	68.9	2.4	459157	8652860	0.975	4-100ng	7.8%	3.0%	n.d.	5.9%	n.d.
Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	70.6	1.14	649694	4949450	0.986	4-200ng	6.3%	n.d.	3.9%	n.d.	3.7%
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	74.6	2.28	731246	6634275	0.991	4-100ng	16.7%	3.0%	n.d.	5.3%	n.d.
Di-N-octyl phthalate	80.0	1.44	919796	3612301	0.986	4-100ng	18.1%	3.0%	n.d.	5.0%	n.d.
ketones											

化合物	一维保	二维保	斜率	截距	R ²	线性范围	RSD%(n=5)				
	留时间 (min)	留时间 (s)					4ng	20ng	40ng	60ng	200ng
Cyclohexanone	13.5	1.59	707182	5939017	0.997	4-200ng	1.9%	n.d.	5.6%	n.d.	3.2%
3-Heptanone	13.7	0.81	286135	9024371	0.978	4-200ng	32.1%	n.d.	1.9%	n.d.	3.1%
2-Heptanone	13.9	0.87	292003	35369085	0.965	4-200ng	22.3%	n.d.	5.0%	n.d.	6.4%
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	18.4	0.96	458266	11114987	0.972	4-200ng	6.5%	n.d.	2.6%	n.d.	2.2%
Acetophenone	22.2	1.68	591155	15979443	0.987	4-200ng	12.9%	n.d.	2.1%	n.d.	4.8%
Isophorone	25.0	1.32	487756	6832225	0.975	4-100ng	2.2%	0.9%	n.d.	8.6%	n.d.
Camphor	26.4	1.23	195385	22259055	0.955	4-200ng	n.d.	n.d.	4.6%	n.d.	4.8%
Quinoline	30.6	2.01	637795	8612696	0.988	4-200ng	5.1%	n.d.	5.4%	n.d.	2.4%
alkanes and alkenes											
C7	7.4	0.33	146035	3133309	0.986	4-100ng	20.3%	30.7%	n.d.	96.3%	n.d.
C8	10.7	0.39	784938	4737945	0.990	4-100ng	7.7%	2.8%	n.d.	5.5%	n.d.
C9	15.2	0.39	292422	18633044	0.978	4-100ng	7.6%	2.5%	n.d.	1.8%	n.d.
C10	20.2	0.42	598582	9039032	0.976	4-100ng	6.1%	2.9%	n.d.	2.1%	n.d.
C11	25.3	0.42	257733	17282643	0.967	4-100ng	2.3%	2.1%	n.d.	4.1%	n.d.
C12	30.1	0.42	511216	9518454	0.975	4-100ng	2.8%	1.4%	n.d.	2.2%	n.d.
C13	34.6	0.42	609010	10636341	0.980	4-100ng	0.8%	1.2%	n.d.	1.7%	n.d.
C14	38.9	0.42	483085	11803587	0.986	4-100ng	0.8%	1.2%	n.d.	2.1%	n.d.
C15	42.9	0.45	577509	24698431	0.987	4-100ng	3.8%	0.4%	n.d.	3.6%	n.d.
C16	46.7	0.45	539434	27472675	0.991	4-100ng	1.6%	0.9%	n.d.	4.1%	n.d.
C17	50.3	0.45	863756	17858175	0.978	4-100ng	2.4%	1.7%	n.d.	4.9%	n.d.

化合物	一维保	二维保	斜率	截距	R ²	线性范围	RSD%(n=5)				
	留时间 (min)	留时间 (s)					4ng	20ng	40ng	60ng	200ng
C18	53.8	0.48	409603	25656993	0.974	4-100ng	3.0%	1.7%	n.d.	3.7%	n.d.
C19	57.0	0.48	424592	19678887	0.974	4-100ng	1.3%	1.5%	n.d.	2.9%	n.d.
C20	60.1	0.51	587255	8079682	0.989	4-100ng	2.2%	1.6%	n.d.	9.5%	n.d.
C21	63.1	0.51	738093	10204776	0.979	4-100ng	3.0%	0.9%	n.d.	4.8%	n.d.
C22	66.0	0.54	703648	11095092	0.976	4-100ng	2.6%	0.8%	n.d.	5.6%	n.d.
C23	68.9	0.57	530361	19584994	0.971	4-100ng	3.8%	1.1%	n.d.	2.7%	n.d.
C24	71.3	0.72	852644	15234240	0.992	4-100ng	4.5%	1.5%	n.d.	5.4%	n.d.
C25	74.2	0.93	907839	15516191	0.983	4-100ng	9.1%	1.2%	n.d.	4.8%	n.d.
C26	77.1	0.78	1090682	9247177	0.992	4-100ng	15.1%	2.8%	n.d.	4.1%	n.d.
C27	80.2	0.63	909060	11372911	0.995	4-100ng	10.3%	1.3%	n.d.	3.4%	n.d.
C28	83.3	0.78	1030031	5203146	0.990	4-100ng	9.4%	0.9%	n.d.	5.4%	n.d.
C29	86.4	0.93	1253914	-1134576	0.973	4-100ng	10.3%	1.8%	n.d.	3.5%	n.d.
C30	89.5	1.17	1420611	-8453663	0.994	4-100ng	11.1%	4.1%	n.d.	4.9%	n.d.
C31	92.6	1.41	1304834	-2319492	0.994	4-100ng	7.2%	3.4%	n.d.	5.7%	n.d.
C32	95.7	1.74	1379389	-12026336	0.993	4-100ng	3.9%	5.3%	n.d.	5.8%	n.d.
Cyclohexane, octyl-	40.9	0.54	357541	16843976	0.991	4-200ng	3.7%	n.d.	0.6%	n.d.	2.5%
3-Carene	21.4	0.66	218769	10384090	0.987	4-200ng	1.3%	n.d.	3.7%	n.d.	3.0%
N-compounds											
1-Propanamine, N-nitroso-N-propyl-	22.5	1.26	326597	10974780	0.996	4-100ng	4.9%	1.1%	n.d.	11.4%	n.d.
Benzene, nitro-	23.1	1.8	362708	6222925	0.984	4-100ng	n.d.	1.0%	n.d.	5.5%	n.d.

化合物	一维保	二维保	斜率	截距	R ²	线性范围	RSD%(n=5)				
	留时间 (min)	留时间 (s)					4ng	20ng	40ng	60ng	200ng
Indole	32.8	2.28	627410	6842884	0.998	4-200ng	10.0%	n.d.	3.7%	n.d.	2.4%
Carbazole	54.0	2.7	1063918	7272520	0.991	4-100ng	8.0%	1.1%	n.d.	3.5%	n.d.
Benzonitrile	17.7	1.89	437203	8219380	0.978	4-200ng	8.2%	n.d.	2.1%	n.d.	3.6%
PAHs											
Naphthalene	28.5	1.56	343479	19347461	0.987	4-100ng	2.2%	3.1%	n.d.	1.3%	n.d.
Naphthalene, 2-methyl-	33.6	1.44	862618	16797341	0.975	4-100ng	3.7%	3.0%	n.d.	4.6%	n.d.
Acenaphthylene	40.1	1.89	452774	7766843	0.991	4-100ng	3.7%	1.6%	n.d.	3.4%	n.d.
Acenaphthene	41.4	1.8	523720	11138693	0.986	4-100ng	0.5%	1.1%	n.d.	2.5%	n.d.
Fluorene	45.3	1.8	835221	7374597	0.992	4-100ng	0.9%	0.9%	n.d.	2.4%	n.d.
Azobenzene	46.7	1.71	376963	6555488	0.988	4-100ng	4.7%	2.3%	n.d.	3.5%	n.d.
Phenanthrene	52.5	2.19	533657	8641899	0.984	4-100ng	2.3%	2.0%	n.d.	5.6%	n.d.
Anthracene	52.8	2.16	677343	12322203	0.992	4-100ng	2.8%	2.7%	n.d.	1.8%	n.d.
Fluoranthene	61.3	2.46	702143	14392382	0.985	4-100ng	3.2%	1.3%	n.d.	3.8%	n.d.
Pyrene	62.8	2.7	759231	18389814	0.978	4-100ng	4.0%	1.4%	n.d.	3.2%	n.d.
Benz[a]anthracene	72.0	4.17	545969	13969649	0.987	4-100ng	17.2%	2.5%	n.d.	5.1%	n.d.
Chrysene	72.3	4.38	779638	20110086	0.979	4-100ng	4.9%	1.0%	n.d.	1.9%	n.d.
Benzo[b]fluoranthene	81.4	3.78	1508220	19731914	0.975	4-100ng	4.5%	3.2%	n.d.	7.3%	n.d.
Benzo[k]fluoranthene	85.5	4.89	829561	15533128	0.986	4-100ng	n.d.	0.4%	n.d.	5.6%	n.d.
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	93.6	3.45	1928464	-20525563	0.977	4-100ng	n.d.	9.0%	n.d.	24.4%	n.d.
Benzo[ghi]perylene	95.5	5.43	1197192	4235210	0.996	4-100ng	n.d.	8.0%	n.d.	16.9%	n.d.

化合物	一维保	二维保	斜率	截距	R ²	线性范围	RSD%(n=5)				
	留时间 (min)	留时间 (s)					4ng	20ng	40ng	60ng	200ng
phenols											
Phenol	18.6	1.29	181376	2256806	0.965	4-100ng	n.d.	6.7%	n.d.	6.8%	n.d.
Phenol, 2-methyl-	22.2	1.29	426215	-8029785	0.987	4-200ng	6.4%	n.d.	2.3%	n.d.	2.1%
Phenol, 3-methyl-	23.4	1.38	792593	-13245628	0.993	4-200ng	10.5%	n.d.	2.2%	n.d.	1.4%
Phenol, 2,6-dimethyl-	24.5	1.38	370168	23598090	0.984	4-200ng	5.1%	n.d.	2.4%	n.d.	6.1%
Resorcinol	32.8	1.92	480783	-4239934	0.972	4-200ng	n.d.	n.d.	1.7%	n.d.	1.9%
1-Naphthalenol	42.2	2.13	331227	9477848	0.973	4-200ng	12.3%	n.d.	1.2%	n.d.	2.5%
2-Naphthalenol	42.6	2.19	757947	11450570	0.986	4-200ng	n.d.	n.d.	1.8%	n.d.	0.8%
VCPs											
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	36.4	0.84	243154	2038616	0.979	4-200ng	3.6%	n.d.	4.6%	n.d.	5.9%

参考文献:

- Wang, M., Li, S., Zhu, R., Zhang, R., Zu, L., Wang, Y., et al., 2020. On-road tailpipe emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline, diesel and liquefied petroleum gas fueled vehicles. *Atmospheric Environment*. 223.
- Gentner, D.R., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Dallmann, T.R., Davis, L., et al., 2012. Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 109, 18318-18323.
- Zhao, Y.L., Nguyen, N.T., Presto, A.A., Hennigan, C.J., May, A.A., Robinson, A.L., 2015. Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Diesel Vehicles: Chemical Composition, Emission Factors, and Estimated Secondary Organic Aerosol Production. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11516-11526.
- Zhao, Y.L., Nguyen, N.T., Presto, A.A., Hennigan, C.J., May, A.A., Robinson, A.L., 2016. Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4554-4563.
- Liang, Z., Yu, Z., Chen, L., 2022. Quantifying the contributions of diesel fuel and lubricating oil to the SVOC emissions from a diesel engine using GC x GC-ToFMS. *Fuel*. 310.
- Alam, M.S., Zeraati-Rezaei, S., Liang, Z., Stark, C., Xu, H., MacKenzie, A.R., et al., 2018. Mapping and quantifying isomer sets of hydrocarbons ($\geq C_{12}$) in diesel exhaust, lubricating oil and diesel fuel samples using GC x GC-ToF-MS. *Atmospheric Measurement Techniques*. 11, 3047-3058.
- Alam, M.S., Zeraati-Rezaei, S., Stark, C.P., Liang, Z., Xu, H., Harrison, R.M., 2016. The characterisation of diesel exhaust particles - composition, size distribution and partitioning. *Faraday Discussions*. 189, 69-84.
- Alam, M.S., Zeraati-Rezaei, S., Xu, H., Harrison, R.M., 2019. Characterization of Gas and Particulate Phase Organic Emissions (C₉-C₃₇) from a Diesel Engine and the Effect of Abatement Devices. *Environ. Sci. Technol.* 53, 11345-11352.
- Cheng, S., Wang, G., Lang, J., Wen, W., Wang, X., Yao, S., 2016. Characterization of volatile organic compounds from different cooking emissions. *Atmospheric Environment*. 145, 299-307.
- Fullana, A., Carbonell-Barrachina, A.A., Sidhu, S., 2004a. Volatile aldehyde emissions from heated cooking oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 84, 2015-2021.
- Fullana, A., Carbonell-Barrachina, A.A., Sidhu, S., 2004b. Comparison of volatile aldehydes present in the cooking fumes of extra virgin olive, olive, and canola oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52, 5207-5214.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 4. C₁-C₂₇ organic compounds from

- cooking with seed oils. *Environ. Sci. Technol.* 36, 567-575.
- Klein, F., Platt, S.M., Farren, N.J., Detournay, A., Bruns, E.A., Bozzetti, C., et al., 2016a. Characterization of Gas-Phase Organics Using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry: Cooking Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1243-1250.
- Klein, F., Farren, N.J., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Kilic, D., Kumar, N.K., et al., 2016b. Indoor terpene emissions from cooking with herbs and pepper and their secondary organic aerosol production potential. *Scientific Reports.* 6.
- Liu, T., Wang, Z., Huang, D.D., Wang, X., Chan, C.K., 2018. Significant Production of Secondary Organic Aerosol from Emissions of Heated Cooking Oils. *Environmental Science & Technology Letters.* 5, 32-37.
- Zhao, Y., Hu, M., Slanina, S., Zhang, Y., 2007a. Chemical compositions of fine particulate organic matter emitted from Chinese cooking. *Environ. Sci. Technol.* 41, 99-105.
- Zhao, Y., Hu, M., Slanina, S., Zhang, Y., 2007b. The molecular distribution of fine particulate organic matter emitted from Western-style fast food cooking. *Atmospheric Environment.* 41, 8163-8171.
- Torkmahalleh, M.A., Gorjinezhad, S., Unluevcek, H.S., Hopke, P.K., 2017. Review of factors impacting emission/concentration of cooking generated particulate matter. *Sci. Total Environ.* 586, 1046-1056.
- Khare, P., Gentner, D.R., 2018. Considering the future of anthropogenic gas-phase organic compound emissions and the increasing influence of non-combustion sources on urban air quality. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 18, 5391-5413.
- Khare, P., Machesky, J., Soto, R., He, M., Presto, A.A., Gentner, D.R., 2020. Asphalt-related emissions are a major missing nontraditional source of secondary organic aerosol precursors. *Science advances.* 6.
- McDonald, B.C., de Gouw, J.A., Gilman, J.B., Jathar, S.H., Akherati, A., Cappa, C.D., et al., 2018. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science.* 359, 760-764.
- Lyu, R., Shi, Z., Alam, M.S., Wu, X., Liu, D., Vu, T.V., et al., 2019a. Insight into the composition of organic compounds ($\geq$ C-6) in PM_{2.5} in wintertime in Beijing, China. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 19, 10865-10881.
- Lyu, R., Shi, Z., Alam, M.S., Wu, X., Liu, D., Vu, T.V., et al., 2019b. Alkanes and aliphatic carbonyl compounds in wintertime PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment.* 202, 244-255.
- Zhao, Y., Hennigan, C.J., May, A.A., Tkacik, D.S., de Gouw, J.A., Gilman, J.B., et al., 2014. Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Large Source of Secondary Organic Aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 48, 13743-13750.
- Xu, R., Alam, M.S., Stark, C., Harrison, R.M., 2020a. Composition and emission factors of traffic- emitted intermediate volatility and semi-volatile hydrocarbons (C-10-C-36) at a street canyon and urban background sites in central London, UK. *Atmospheric Environment.* 231.
- Chan, A.W.H., Kreisberg, N.M., Hohaus, T., Campuzano-Jost, P., Zhao, Y., Day, D.A.,

- et al., 2016. Speciated measurements of semivolatile and intermediate volatility organic compounds (S/IVOCs) in a pine forest during BEACHON-RoMBAS 2011. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 16, 1187-1205.
- Xu, R.X., Alam, M.S., Stark, C., Harrison, R.M., 2020b. Behaviour of traffic emitted semi-volatile and intermediate volatility organic compounds within the urban atmosphere. *Sci. Total Environ.* 720, 11.