

热脱附-GC/MS 快速测定大气细颗粒物中 支链烷烃和烷基环己烷

董 瑞, 沈秀娥, 张 琳, 王小菊, 刘保献, 鹿海峰, 张大伟

(1. 北京市环境保护监测中心, 北京 100048;
2. 大气颗粒物监测技术北京市重点实验室, 北京 100048)

摘要:建立了直接进样-热脱附-GC/MS法快速测定大气细颗粒物中7种支链烷烃和烷基环己烷类有机示踪物。为提高方法的选择性和灵敏度等指标,优化了脱附温度和时间、冷阱填料和捕集温度。采用了高、低浓度工作曲线,线性范围分别为0.25~50 ng和0.025~0.5 ng,相关系数均在0.990以上,空白加标回收率在86.2%~110%之间,实际样品加标回收率在97.1%~113%之间。当采样体积为24 m³时,各目标化合物的检出限在0.004~0.020 ng/m³之间,低于加速溶剂萃取法的检出限。利用本方法测定了北京城区采暖季和非采暖季PM_{2.5}的实际样品,结果表明,在采暖季和非采暖季样品中,各目标物均有检出,支链烷烃含量比烷基环己烷类化合物高2个数量级,采暖季的支链烷烃和烷基环己烷类化合物的含量均明显高于非采暖季。本方法无需复杂的前处理和有机溶剂,操作简便快捷,在颗粒物中非极性化合物的快速检测方面具有很大的应用价值。

关键词:热脱附-气相色谱-质谱法;细颗粒物(PM_{2.5});支链烷烃;烷基环己烷;有机示踪物

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2018)04-0433-09

doi:10.7538/zpxb.2017.0138

Determination of Branched Alkane and Alkylcyclohexane in Atmospheric Fine Particulate Matter Using Rapid Direct Thermal Desorption-GC/MS

DONG Rui, SHEN Xiu-e, ZHANG Lin, WANG Xiao-ju,

LIU Bao-xian, LU Hai-feng, ZHANG Da-wei

(1. Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China;

2. Beijing Key Laboratory of Airborne Particulate Matter Monitoring Technology, Beijing 100048, China)

Abstract: The organic molecular tracers such as branched alkane and alkylcyclohexane in PM_{2.5} were determined using direct thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). In order to improve selectivity and sensitivity of method,

收稿日期:2017-08-04;修回日期:2017-11-14

基金项目:北京市优秀人才培养资助青年骨干个人项目“北京城区大气PM_{2.5}中化石燃料示踪物的污染特征及来源分析”(2016000021733G167)资助

作者简介:董 瑞(1990—),女(汉族),河南焦作人,技术员,从事环境监测工作。E-mail: dr0315@sina.com

通信作者:刘保献(1983—),男(汉族),山东济宁人,高级工程师,从事环境监测工作。E-mail: liubaoxian28@163.com

网络出版时间:2018-03-23;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180323.1651.004.html>

various parameters such as desorption temperature, desorption time, cooling trap packing, and cooling temperature were studied. Results showed that the correlation coefficients of organic molecular tracers in the range of 0.25-50 ng and 0.025-0.5 ng are all above 0.990. The recoveries of the target compounds in blank quartz filters and actual particulate matter samples are 86.2%-110% and 97.1%-113%, respectively. Besides, the limits of detection (LODs) of the target compounds are 0.004-0.020 ng/m³ with the sampling volume of 24 m³, which is much lower compared with accelerated solvent extraction method, because of no solvent extraciton and less target compounds loss. The actual samples of PM_{2.5} collected in heating season and non heating season in Beijing were determined using this method. The results showed that the target compounds are all detected, and the total concentrations of branched alkane and alkylcyclohexane in heating season are significantly higher than that in the non heating season. Besides, the concentration of branched alkane is two orders of magnitude higher than alkylcyclohexane both in heating season and non heating season. This method is simple and fast, and has great application value in the rapid detection of non polar compounds in particulate matter without complicated pretreatment and organic solvent.

Key words: direct thermal desorption-GC/MS; fine particulate matter (PM_{2.5}); branched alkane; alkylcyclohexane; organic molecular tracer

目前,我国城市大气污染已经由燃煤型污染转化为燃煤型和机动车尾气型共存的复合污染,细颗粒物(PM_{2.5})是大气复合污染的关键污染物^[1]。有研究表明,有机物已成为大气细颗粒物中最主要的组分之一^[2]。大气颗粒物中有机物的种类丰富、来源广泛,其分子组成具有很强的源特征性,是源示踪物的最佳候选者^[3-4]。例如,烷烃类化合物(正构烷烃、支链烷烃和烷基环己烷类化合物等)是地质体中具有特征性的生物标志化合物,作为沉积有机质母体的主要来源、成熟度和沉积环境等指标,能直接指示生物输入^[5],其重要特点是化合物骨架具有继承性,因此可以传递生物前体的组成信息,追溯生物来源^[6]。起初,烷烃类生物标志物应用于有机地球化学研究领域,对于阐明石油的形成与演化、环境变化与生物活动的关系具有重要意义^[7]。大气细颗粒物中正构烷烃的组成和分布等信息可以指示污染物的来源,区分燃煤排放和机动车排放^[8-11]。支链烷烃主要来源于植物蜡和细菌蜡,可以指示褐煤蜡、烟煤和石油。烷基环己烷的分布与演化特征与正构烷烃相似,被认为与正构烷烃具有相同的来源^[12]。因受限于现有的分析方法,关于大气颗粒物中支链烷烃和烷基环己烷的相关报道较少。

烷烃类化合物的分析方法主要为气相色谱-质谱法(GC/MS)。大气细颗粒物常用的前处理方法主要包括加速溶剂萃取法、超声提取法^[13-16]和手动索氏提取法^[17-18]等。此类方法存在提取时间长、过程繁琐、容易引入分析误差、样品利用率低等缺点^[19]。而热脱附法具有无需使用有机溶剂、操作简单、样品利用率高等优点^[20],现已应用于大气颗粒物中多环芳烃等烃类有机物^[21-22]以及半挥发性有机物^[23]的分析中。此外,热脱附结合气相色谱-质谱法已被用于大气颗粒物中痕量半挥发有机物的测定^[24],但还未见将该方法应用于大气颗粒物中支链烷烃和烷基环己烷的分析报道。

本研究拟采用直接进样-热脱附-GC/MS法测定大气细颗粒物中支链烷烃和烷基环己烷类化合物,通过优化热脱附温度、冷阱捕集温度和脱附时间等实验条件,确定方法的检出限、精密度、准确度及回收率等指标,同时结合实际样品测定,验证方法的适用性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890B/5977A 气相色谱-质谱仪, DB-5 ms 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 美国

Agilent公司产品;多功能自动进样器:德国 Gerstel 公司产品,带有热脱附(TDU)和冷进样(CIS)系统;玻璃热脱附管:德国 Gerstel 公司产品,使用前用二氯甲烷-正己烷溶液(1:1, V/V)超声清洗 10 min,晾干,550 °C 高温灼烧 4 h;TH-16A 型四通道 PM2.5 采样器(采样流量 16.7 L/min):武汉天虹公司产品;石英滤膜(滤膜直径 47 mm):美国 Whatman 公司产品。

降姥烷、2-甲基十九烷、3-甲基十九烷的单标:挪威 CHIRON AS 公司产品;十二烷基环己烷、十五烷基环己烷、十九烷基环己烷的单标:日本 TCI 公司产品;角鲨烷和内标六甲基苯:德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品。

1.2 样品采集与处理

使用前,将石英滤膜于 550 °C 烘烤 4 h,去除有机物质后,存放于干燥器中。采样时,以 16.7 L/min 的流速采集 24 h,采集后的滤膜使用铝箔纸包裹,避光低温保存,待分析。

样品分析时,将滤膜放在室温中,使用正方形裁刀(1 cm × 1 cm)在石英滤膜上裁取

1 cm² 样品膜,折叠后装入玻璃热脱附管,加入 2 ng 六甲基苯作为内标,放入热脱附进样盘中,待测。

1.3 实验条件

1.3.1 热脱附(TDU)条件 采用溶剂排空模式,初始温度 30 °C,保持 1 min,以 200 °C/min 升至 280 °C,保持 5 min;传输线温度 300 °C。

1.3.2 冷进样(CIS)条件 采用玻璃毛衬管,不分流进样;冷冻温度 -60 °C,以 12 °C/s 升至 300 °C,保持 5 min。

1.3.3 色谱条件 进样口温度 290 °C,溶剂排空模式进样;程序升温:初始温度 50 °C,保持 10 min,以 6 °C/min 升至 300 °C,保持 40 min;柱流速 0.8 mL/min。

1.3.4 质谱条件 EI 离子化方式,电离能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,传输线温度 300 °C,溶剂延迟 5 min。采用全离子扫描(SCAN)和选择离子扫描(SIM)模式同时进行数据采集,目标化合物、内标化合物的保留时间、定量及定性离子列于表 1。

表 1 目标化合物的保留时间,定性及定量离子

Table 1 Retention time, qualitative and quantitative ions of target compounds

化合物 Compounds	分子式 Molecular formulas	分子质量 Molecular weights	保留时间 Retention time/min	定量离子 Quantative ions(m/z)	定性离子 Qualitative ions(m/z)
降姥烷 Norpristane (W1)	C ₁₈ H ₃₈	254	31.526	85	99
十二烷基环己烷 Dodecylcyclohexane (W2)	C ₁₈ H ₃₆	252	35.410	83	82
2-甲基十九烷 2-Methylnonadecane (W3)	C ₂₀ H ₄₂	282	37.013	85	99
3-甲基十九烷 3-Methylnonadecane (W4)	C ₂₀ H ₄₂	282	37.130	85	99
十五烷基环己烷 Pentadecylcyclohexane (W5)	C ₂₁ H ₄₂	294	40.414	82	83
十九烷基环己烷 Nonadecylcyclohexane (W6)	C ₂₅ H ₅₀	350	45.928	82	83
角鲨烷 Squalane (W7)	C ₃₀ H ₆₂	422	46.703	85	99
六甲基苯 Hexamethylbenzene (IS)	C ₁₂ H ₁₈	162	27.724	147	162

2 结果与讨论

2.1 热脱附实验条件的优化

2.1.1 脱附温度的选择 支链烷烃和烷基环己烷类化合物是结构不对称的有机示踪物,分子质量较大、沸点较高。本研究所选择的 7 种目标化合物的沸点在 126~420 °C 之间,为提高不同沸点化合物的脱附效率,优先考察了 280、

300 °C 时目标化合物的脱附效率,结果示于图 1。可见,这 7 种目标化合物在 280 °C 时的脱附效率均略高于 300 °C。因此,选择脱附温度为 280 °C。

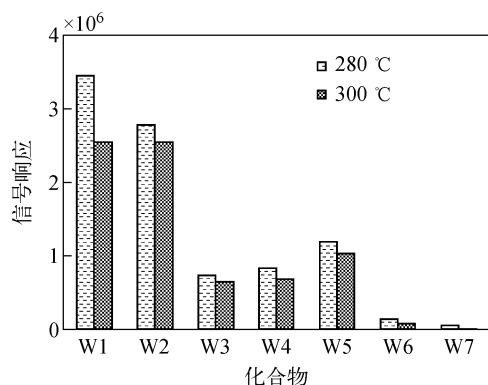
2.1.2 冷阱填料和温度的选择 通过在程序升温进样口的冷阱安装不同衬管,可实现不同目标物的捕集。目前,市售的衬管主要有活性

炭、tenax 和玻璃毛 3 种填料。活性炭填料不适用于分子质量较大的化合物；Tenax 衬管主要靠吸附作用捕集目标物；玻璃毛衬管主要通过冷冻捕集目标物。实验发现，目标化合物在 Tenax 衬管上的脱附效率偏低，而采用玻璃

毛衬管时，大分子质量化合物的响应有所提高。因此，本实验选用玻璃毛衬管，通过低温冷冻捕集目标物。

冷阱温度是影响化合物捕集效率的重要因素。本实验考察了 -150 、 -120 、 -90 、 -60 、 -30 $^{\circ}\text{C}$ 不同冷阱温度下目标物的捕集效率，结果示于图 2。对于 W3、W4、W5、W6、W7 这 5 种化合物，当冷阱温度为 -30 $^{\circ}\text{C}$ 时，捕集效率最好；对于 W1 和 W2 化合物，当冷阱温度为 -60 $^{\circ}\text{C}$ 时，捕集效率最好。同时考虑沸点相对较低的内标物和其他组分，选择冷阱温度为 -60 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.3 脱附时间的选择 保持脱附温度、冷阱温度和脱附流量等条件不变，考察脱附时间为 3、5、8 min 时的脱附效率，结果示于图 3。可见，对于沸点相对较低的目标化合物(W1)，脱附 3 min 即可达到较高的脱附效率；对于沸点相对较高的目标化合物(W6、W7)，脱附效率随着脱附时间的增加而提高；对于沸点居中的目标化合物(W2、W3、W4、W5)，脱附时间为 5 min 时脱附效率最高。综合考虑，选择脱附时间为 5 min。



注: W1. 降姥鲛烷; W2. 十二烷基环己烷; W3. 2-甲基十九烷;
W4. 3-甲基十九烷; W5. 十五烷基环己烷;
W6. 十九烷基环己烷; W7. 角鲨烷(以下图注同)

图 1 脱附温度对目标化合物脱附效率的影响

Fig. 1 Effect of desorption temperature on the desorption efficiency of target compounds

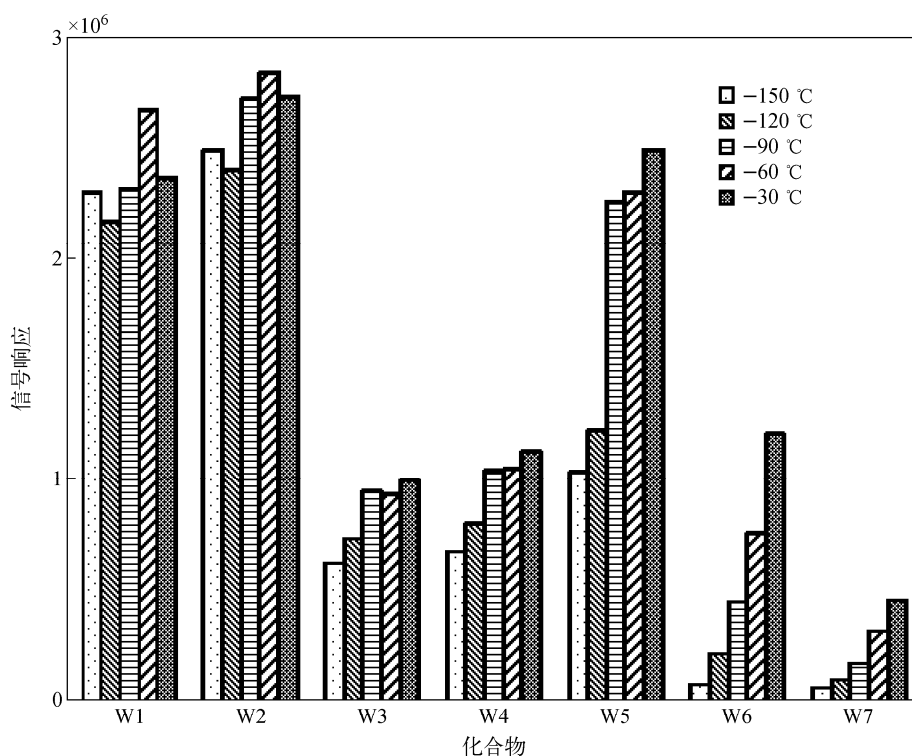


图 2 冷阱温度对目标化合物捕集效率的影响

Fig. 2 Effect of cooling trap temperature on the collecting efficiency of target compounds

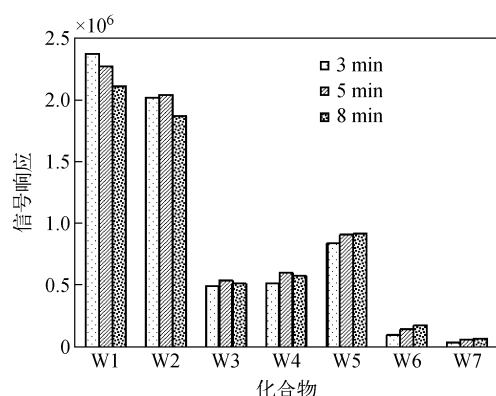


图3 脱附时间对目标化合物脱附效率的影响

Fig. 3 Effect of desorption time on the desorption efficiency of target compounds

表2 空白加标石英滤膜在给定条件下的热脱附效率

Table 2 Thermol desorption efficiency of spiked blank quartz filter under the selected conditions

化合物 Compounds	第1次热脱附 First time of thermal desorption	第2次热脱附 Second time of thermal desorption	残留百分比 Percentage of residues/%	第3次热脱附 Third time of thermal desorption	残留百分比 Percentage of residues/%
W1	3897811	3546	0.091	513	0.013
W2	20846324	2103	0.010	348	0.002
W3	4441048	350	0.008	0	0.000
W4	4066169	462	0.011	0	0.000
W5	19936084	2358	0.012	329	0.002
W6	13303994	3578	0.027	415	0.003
W7	3175511	512	0.016	0	0.000

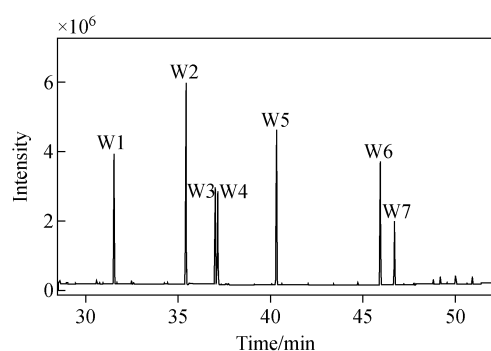


图4 7种目标物的总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatogram of target compounds

2.2 标准曲线和检出限

在空白石英滤膜上加载 10 μL 不同浓度的标准系列溶液,得到线性范围分别为 0.025 ~ 0.5 ng 和 0.25 ~ 50 ng 的低浓度和高浓度工作曲线,线性相关系数 R 均大于 0.990,线性关系

良好。7 种目标化合物的工作曲线方程和线性相关系数列于表 3。

2.1.4 方法的脱附效率 本实验考察了添加 10 ng 目标物的石英空白滤膜在热脱附 1 次、2 次和 3 次之后目标化合物的响应值,结果列于表 2。可以看出,在第 2 次热脱附时,脱附得到的目标化合物峰面积响应已经明显变小,目标化合物在膜上的残留百分比为 0.008% ~ 0.091%,均低于 0.5%,说明在该条件下单次脱附即可基本实现目标物的完全脱附。

2.1.5 标准样品谱图 在热脱附及 GC/MS 优化条件下,7 种目标化合物的总离子流图示于图 4,由图可见,各化合物峰形尖锐,分离度良好。

良好。7 种目标化合物的工作曲线方程和线性相关系数列于表 3。

依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》附录 A 中检出限的计算方法,通过连续测定 7 次低浓度空白加标样品,计算目标化合物的方法检出限。7 种目标化合物的添加量为 0.025 ng,当采样体积为 24 m^3 时,各目标化合物的方法检出限在 0.004 ~ 0.020 ng/m^3 之间,具有较好的灵敏度。

2.3 方法的精密度和准确度

在空白石英膜上加载 2.5 ng 标准样品,制备 3 个平行加标空白样品,考察热脱附-GC/MS 法测定 7 种目标化合物的加标回收率和精密度,结果列于表 4。可知,目标化合物的空白加标回收率在 86.2% ~ 110% 之间,相对标准偏差均小于 10%。

为了考察实际样品的加标回收率,使用中

表 3 方法的工作曲线及检出限

Table 3 Calibration curve and detection of limit of the method

化合物 Compounds	线性范围 0.025~0.5 ng Linear range of 0.025-0.5 ng		线性范围 0.25~50 ng Linear range of 0.25-50 ng		检出限 LODs/ (ng/m ³)
	曲线拟合方程 Calibration curves	相关系数 Correlation coefficients R ²	曲线拟合方程 Calibration curves	相关系数 Correlation coefficients (R)	
	W1	y=0.99x	0.990	y=0.62x	
W2	y=1.64x	0.998	y=1.19x	1.000	0.011
W3	y=0.62x	0.999	y=0.40x	0.998	0.014
W4	y=0.69x	0.996	y=0.45x	0.997	0.009
W5	y=1.76x	1.000	y=1.07x	0.998	0.004
W6	y=0.41x	0.990	y=0.39x	0.990	0.005
W7	y=0.20x	1.000	y=0.55x	0.990	0.005

表 4 方法的加标回收率和相对标准偏差

Table 4 Recovery and relative standard deviation of the method

化合物 Compounds	空白加标回收率 ¹⁾ Recoveries of spiked blank samples/%	相对标准 偏差 RSD/%	实际样品含量 Contents of actual samples/ng	实际样品加标回收率 ²⁾ Recoveries of spiked actual samples/%
W1	92.1	4.3	0.680	98.5
W2	98.9	4.0	0.430	107
W3	93.2	2.5	6.16	97.1
W4	94.9	6.5	7.46	108
W5	99.4	4.0	0.190	102
W6	110	2.1	1.32	113
W7	86.2	2.7	0.320	102

注:1) 空白加标回收率的加标量为 2.5 ng;2) 实际样品加标回收率的加标量为 1 ng

流量采样器(16.7 L/min)和石英滤膜采集样品,在同一张 PM2.5 滤膜上,用裁刀裁取大小相同的 4 块滤膜,1 块用于测定实际样品浓度,其余 3 块分别添加 1 ng 标准样品。测定结果表明,实际样品的加标回收率较高,在 97.1%~113%之间,说明实际样品的基体干扰对本方法的影响不大。

2.4 与加速溶剂萃取法的比较

本实验对比了热脱附法和加速溶剂萃取法的前处理效果,结果列于表 5。两种前处理方法精密度和回收率无明显差别,但由于热脱附法直接进样,没有溶剂萃取的过程,减少了目标物的损失,其检出限明显低于加速溶剂萃取法。

2.5 实际样品的测定

为考察本方法的适用性,分别于 2016 年

10 月份(非采暖季)和 12 月份(采暖季)在北京市城区一点位开展为期 6 天的样品采集和分析,结果列于表 6。可以看出,非采暖季 PM2.5 中支链烷烃总量为 101 ng/m³,烷基环己烷总量为 0.920 ng/m³;采暖季 PM2.5 中支链烷烃总量为 138 ng/m³,烷基环己烷总量为 3.12 ng/m³。在同一个样品中,支链烷烃类化合物的含量明显高于烷基环己烷类化合物,而且采暖季 PM2.5 中支链烷烃类和烷基环己烷类化合物的含量明显高于非采暖季。此外,在采暖季和非采暖季样品中,各目标化合物均有检出。可见,即使使用中流量采样器,本方法的检出限和测量范围也能够较好地满足实际样品的测定要求。

表 5 热脱附法和加速溶剂萃取法的比较

Table 5 Comparison of thermal desorption method and accelerated solvent extracton method

化合物 Compounds	检出限 LODs/(ng/m ³)		精密度 RSD Precision RSD/%		空白加标回收率 Recoveries of spiked blank samples/%	
	加速溶剂萃取法 Accelerated solvent extraction	热脱附法 Thermal desorption	加速溶剂萃取法 Accelerated solvent extraction/ 25 μg/L	热脱附法 Thermal desorption/ 2.5 ng	加速溶剂萃取法 Accelerated solvent extraction/ 250 μg/L	热脱附法 Thermal desorption/ 2.5 ng
W1	0.085	0.020	2.6	5.0	105	92.1
W2	0.052	0.011	1.7	3.0	94.3	98.9
W3	0.048	0.014	1.5	1.2	103	93.2
W4	0.064	0.009	1.9	5.9	112	94.9
W5	0.082	0.004	2.6	3.8	117	99.4
W6	0.082	0.005	2.5	5.8	123	110
W7	0.141	0.005	4.1	2.8	118	86.2

表 6 北京市城区非采暖季和采暖季 PM_{2.5} 中目标物的含量Table 6 Contents of target compounds in PM_{2.5} during non heating season and heating season of Beijing

化合物 Compounds	PM _{2.5} 中目标物的含量 Contents of target compounds in PM _{2.5} /(ng/m ³)	
	非采暖季 Non heating season	采暖季 Heating season
W1	1.29	0.780
W2	0.340	0.570
W3	45.6	61.9
W4	52.6	71.3
W5	0.130	1.06
W6	0.440	1.49
W7	1.43	4.40
支链烷烃总量(W1+W3+W4+W7)	101	138
烷烃环己烷总量(W2+W+W6)	0.920	3.12

3 结论

本研究采用直接进样-热脱附-GC/MS 法测定大气 PM_{2.5} 中支链烷烃和烷基环己烷类有机示踪物。通过优化实验条件,确定了最佳的脱附温度、冷阱捕集温度和脱附时间等参数。7 种有机示踪物的检出限在 0.004~0.020 ng/m³ 之间,空白加标回收率在 86.2%~110% 之间,相对标准偏差均小于 10%,实际样品加标回收率在 97.1%~113% 之间,具有较高的回收率。测定了北京城区采暖季和非采暖季 PM_{2.5} 样品中的目标物,各目标化合物均有检出,方法的

检出限可以满足实际样品中痕量组分的分析要求;大气细颗粒物中支链烷烃类化合物的含量明显高于烷基环己烷类化合物;采暖季 PM_{2.5} 中支链烷烃类和烷基环己烷类化合物的含量明显高于非采暖季。

参考文献:

- [1] 胡敏,何凌燕,黄晓峰,等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制[M]. 北京:科学出版社,2009.
- [2] HE K, YANG F, MA Y, et al. The characteristics of PM_{2.5}, in Beijing, China [J]. Atmos-

- pheric Environment, 2001, 35 (29): 4 959-4 970.
- [3] CASS G R. Organic molecular tracers for particulate air pollution sources[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 1998, 17(6): 356-366.
- [4] LINGYAN H E, MIN H U, HUANG X, et al. Determination of organic molecular tracers in PM_{2.5} in the atmosphere of Beijing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(1): 23-29.
- [5] 管红香, 陈多福, 吴能友. 墨西哥湾深水大陆坡区冷泉碳酸岩石中的环烷烃及单环芳烃的特征与来源[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2010, 30(3): 113-118.
- GUAN Hongxiang, CHEN Duofu, WU Nengyou. Distribution and origin of cycloalkane and monocyclic aromatic in seep-carbonates from lower slopes of gulf of Mexico [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2010, 30(3): 113-118 (in Chinese).
- [6] 周树青, 黄海平, 林畅松, 等. 生物标志化合物、早期生命和古环境[J]. 地质论评, 2007, 53(3): 389-396.
- ZHOU Shuqing, HUANG Haiping, LIN Changsong, et al. Biomarker, earlier life and the concurrent environment [J]. Geological Review, 2007, 53(3): 389-396 (in Chinese).
- [7] 吴征. 广西百色盆地湖相有机质中单环烷烃分布特征及其地化意义浅析[J]. 矿物岩石, 1993, 13(3): 95-99.
- WU Zheng. The distribution characteristics of monocyclic alkanes in organic matter of lacustrine facies from basic basin in Guangxi and their geochemical significance [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1993, 13(3): 95-99 (in Chinese).
- [8] 周家斌, 王铁冠, 黄云碧, 等. 北京地区大气颗粒物中正构烷烃的粒径分布及污染源示踪研究[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2004, 28(5): 121-125.
- ZHOU Jiabin, WANG Tieguan, HUANG Yunbi, et al. Tracing study on pollutants and size distribution of *n*-alkanes in airborne particles in Beijing area [J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2004, 28(5): 121-125 (in Chinese).
- [9] 马海丽, 李骁, 钱枫, 等. 北京市大气颗粒物中正构烷烃污染特征的研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(3): 50-54.
- MA Haili, LI Yao, QIAN Feng, et al. Pollution characteristics of *n*-alkane in aerosol particles of Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(3): 50-54 (in Chinese).
- [10] BI X H, SHENG G Y, PENG P A, et al. Distribution of particulate- and vapor-phase *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(2): 289-298.
- [11] 姚利, 李杏茹, 郭雪清, 等. 2007年春节期间北京大气细粒子中正构烷烃的污染特征[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 589-593.
- YAO Li, LI Xingru, GUO Xueqing, et al. Pollution characteristics of *n*-alkanes in atmospheric fine particles during spring festival of 2007 in Beijing [J]. Environmental Science, 2009, 30(2): 589-593 (in Chinese).
- [12] 张枝焕, 陶树, 叶必雄, 等. 土壤和沉积物中烃类污染物的主要来源于识别标志[J]. 土壤通报, 2004, 35(6): 793-798.
- ZHANG Zhihuan, TAO Shu, YE Bixiong, et al. Pollution sources and identification of hydrocarbons in soil and sediment using molecular markers [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(6): 793-798 (in Chinese).
- [13] OROS D R, SIMONEIT B R T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter [J]. Fuel, 2000, 79(5): 515-536.
- [14] 唐小玲, 倪金龙. 广州大气气溶胶总悬浮颗粒物(TSP)中的有机示踪化合物[J]. 环境化学, 2012, 31(2): 226-234.
- TANG Xiaoling, NI Jinlong. Determination of organic molecular tracers in total suspended particle (TSP) in the atmosphere of Guangzhou [J]. Environmental Chemistry, 2012, 31(2): 226-234 (in Chinese).
- [15] 何凌燕, 胡敏, 黄晓锋, 等. 北京大气气溶胶PM_{2.5}中的有机示踪化合物[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 23-29.
- HE Lingyan, HU Min, HUANG Xiaofeng, et al. Determination of organic molecular tracers in PM_{2.5} in the atmosphere of Beijing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(1): 23-29 (in Chinese).
- [16] 方冬青, 蔡天骐, 张阳, 等. 我国机动车和燃油锅炉颗粒有机物排放特征[J]. 化学工业与工程,

- 2015, 32(5): 44-51.
- FANG Dongqing, CAI Tianqi, ZHANG Yang, et al. Characters of airborne particular matter from vehicular exhausts and oil-powered boiler emissions[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2015, 32(5): 44-51(in Chinese).
- [17] 贺桃娥, 邵龙义, 李红, 等. 北京市西北城区大气可吸入颗粒物中饱和烃的分布特征[J]. *古地理学报*, 2004, 6(4): 485-492.
- HE Taoe, SHAO Longyi, LI Hong, et al. Distribution of saturated hydrocarbons in airborne inhalable particulates of northwestern urban district in Beijing[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2004, 6(4): 485-492(in Chinese).
- [18] 袁杨森, 刘大锰, 车瑞俊, 等. 北京夏季大气颗粒物中有机污染源的生物标志物示踪[J]. *中国科学院大学学报*, 2007, 24(5): 601-611.
- YUAN Yangsen, LIU Dameng, CHE Ruijun, et al. Source tracing of biomarkers in the organic pollutants from atmospheric particulates in Beijing city during summer[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2007, 24(5): 601-611(in Chinese).
- [19] 郝亮, 吴大朋, 关亚风. 大气颗粒物中有机物色谱分析的样品制备技术[J]. *色谱*, 2014, 32(9): 906-912.
- HAO Liang, WU Dapeng, GUAN Yafeng. Sample preparation methods for chromatographic analysis of organic components in atmospheric particulate matter[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 906-912(in Chinese).
- [20] HAYS M D, LAVRICH R J. Developments in direct thermal extraction gas chromatography-mass spectrometry of fine aerosols [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(2): 88-102.
- [21] 王欣欣, 刘庆阳, 刘艳菊, 等. 二级热脱附-气相色谱-质谱联用测定大气可吸入颗粒物中的16种多环芳烃[J]. *色谱*, 2010, 28(9): 849-853.
- WANG Xinxin, LIU Qingyang, LIU Yanju, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particle samples using two-step thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2010, 28(9): 849-853(in Chinese).
- [22] 陈冬蕾, 何凌燕, 黄晓锋, 等. 气溶胶中烃类有机物居里点热解析-GC/MS联用分析[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(7): 1122-1127.
- CHEN Donglei, HE Lingyan, HUANG Xiaofeng, et al. Analyzing hydrocarbon compounds in aerosols by CPP-GC/MS method[J]. *China Environmental Science*, 2011, 31(7): 1122-1127(in Chinese).
- [23] 孟虎, 赵景红, 段春风, 等. 热解析-气相色谱或气相色谱-质谱法分析大气可吸入颗粒物中的半挥发性有机化合物[J]. *分析化学*, 2014, 42(7): 931-936.
- MENG Hu, ZHAO Jinghong, DUAN Chunfeng, et al. Thermal desorption-gas chromatography or gas chromatography-mass spectrometry for analysis of semi-volatile compounds on atmospheric particulate matters[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(7): 931-936(in Chinese).
- [24] DING L C, KE F, WANG D K W, et al. A new direct thermal desorption-GC/MS method: organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(32): 4894-4902.