

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023073101

CSTR:32061.14.hjhx.2023073101

郝岩岩, 徐瑞欣, 孔蒙迪, 等. 城市大气中等挥发性有机物采样分析及外场观测研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 109-120.

HAO Yanyan, XU Ruixin, KONG Mengdi, et al. Research progress on sampling analysis and field observation of intermediate volatility organic compounds in the urban atmosphere[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 109-120.

## 城市大气中等挥发性有机物采样分析及外场观测研究进展\*

郝岩岩<sup>1,2</sup> 徐瑞欣<sup>1,2</sup> \*\* 孔蒙迪<sup>1,2</sup> 张瑞芹<sup>1,2</sup>

(1. 郑州大学生态与环境学院, 郑州, 450001; 2. 郑州大学环境科学研究院, 郑州, 450001)

**摘要** 中等挥发性有机物 (IVOCs) 是大气中的重要有机污染物之一. 与大气中挥发性有机物 (VOCs) 和颗粒物等污染物的采样分析研究相比, 目前针对 IVOCs 的研究相对薄弱. 因此, IVOCs 的深入研究对于大气治理具有重要意义. 详细介绍了城市大气环境中 IVOCs 采样与分析技术和外场观测等, 重点详述了 IVOCs 定量方法的研究进展. 研究发现, 采样分析技术的选择取决于大气中 IVOCs 的化学结构、传输性及其反应性质. 与质谱结合的在线采样技术提供高分辨率、实时监测的测量结果, 有助于分析 IVOCs 的组成分布及浓度特征. 与一维色谱技术相比, 二维色谱技术的高灵敏度和强选择性大大提高了大气中有机物在色谱上的分离度. IVOCs 采样分析技术的深化能够提高 IVOCs 定性定量的准确度, 并大幅提高城市大气中 IVOCs 的研究效率和水平. 从研究区域及测量物质方面来看, 城市大气 IVOCs 的外场观测研究仍受到测量技术的限制, 深入探究 IVOCs 物质组分及其定量方法是未来研究的重点方向.

**关键词** 城市大气, 中等挥发性有机物, 采样分析技术, 外场观测, 定量方法.

**中图分类号** X-1; O6 **文献标识码** A

### Research progress on sampling analysis and field observation of intermediate volatility organic compounds in the urban atmosphere

HAO Yanyan<sup>1,2</sup> XU Ruixin<sup>1,2</sup> \*\* KONG Mengdi<sup>1,2</sup> ZHANG Ruiqin<sup>1,2</sup>

(1. College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001, China; 2. Institute of Environmental Science, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001, China)

**Abstract** Intermediate volatility organic compounds (IVOCs) are one of the important organic pollutants in the atmosphere. The current research on the sampling and analysis of IVOCs is relatively limited, compared to other atmospheric pollutants, such as volatile organic compounds (VOCs) and particulate matter. This study provides a detailed overview of sampling and analysis techniques, as well as field observation, of IVOCs in the urban atmospheric environment, with a particular focus on the advancements in quantitative methods of IVOCs. The selection of sampling and analysis techniques depends on the chemical structure, transport and reactivity of IVOCs in the atmosphere. The online sampling techniques coupled with mass spectrometry provide high-resolution, and real-time monitoring results, facilitating the analysis of composition distribution and concentration characteristics of IVOCs. Compared to one-dimensional chromatography, two-dimensional chromatography significantly enhances the separation of atmospheric organic compounds on the chromatogram, due to their higher sensitivity and stronger selectivity. In-depth

2023年7月31日收稿(Received: July 31, 2023).

\* 郑州市 PM<sub>2.5</sub> 与 O<sub>3</sub> 协同控制监测项目 (20220347A) 资助.

Supported by Zhengzhou PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub> Collaborative Control and Monitoring Project (20220347A).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: rxxu@zzu.edu.cn

research on IVOC sampling and analysis techniques can improve the accuracy of their qualitative and quantitative analysis, thereby greatly enhancing the efficiency and level of research on IVOCs in the urban atmosphere. In terms of the research areas and substances measured, field observations of urban atmospheric IVOCs are still limited by the measurement techniques. The in-depth investigation on the substance components of IVOCs and their quantitative methods is a key direction for future research.

**Keywords** urban atmosphere, IVOCs, sampling and analysis technique, field observation, quantitative methods.

随着全球城市工业化、现代化模式的加速形成,以有机物为主的大气污染仍然十分严重<sup>[1]</sup>.根据有机物挥发性可将其划分为挥发性有机物(VOCs)、中等挥发性有机物(IVOCs)、半挥发性有机物(SVOCs)和低/极低挥发性有机物(L/ELVOCs)<sup>[2]</sup>.Robinson和Xu等<sup>[3-4]</sup>将IVOCs定义为在298 K下,有效饱和蒸汽压浓度在 $10^4$ — $10^7$   $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间、挥发性范围对应 $\text{C}_{12}$ 到 $\text{C}_{22}$ 之间的正构烷烃的一类化合物.IVOCs在气相和颗粒相中均有分布,大多数存在于气相中<sup>[5]</sup>.IVOCs作为二次有机气溶胶(SOA)重要的前体物之一,其来源十分广泛,既可以由天然源(如植物排放<sup>[6]</sup>)和人为源(如机动车排放<sup>[7-8]</sup>、燃煤排放<sup>[9]</sup>、餐饮<sup>[10]</sup>、工业和住宅挥发性化学品<sup>[11]</sup>等)直接排放,也可以由天然源和人为源排放的VOCs氧化而生成<sup>[12]</sup>.

由于大气中的IVOCs组分十分复杂,且常规气相色谱质谱联用仪(GC-MS)分离能力不足,因此仅可以识别小部分示踪化合物,如正构烷烃、多环芳烃(PAHs)、烷基环己烷等<sup>[13-14]</sup>.90%的IVOCs为未解析的复杂混合物(UCM),主要包括共洗脱的烃类(支链烷烃和环烷烃)及其他组分,其中支链烷烃占UCM的30%<sup>[13]</sup>.烷烃类同分异构体的数量随化合物中碳原子数的增多呈指数增加<sup>[15]</sup>, $\text{C}_9$ 以上大分子有机物的准确鉴别与定量是一维色谱检测技术面临的巨大挑战<sup>[16]</sup>.非靶标筛检是一种以高分辨质谱为基础,在不需要预先设定具体目标的情况下实现对样品信息全面解析的新方法.该方法可以用于一维和全二维色谱技术(GC×GC)的分析过程,有助于识别出未知或尚未引起关注的IVOCs化合物<sup>[17]</sup>.

测量技术和大气有机物的研究进程关系十分紧密.近年来有研究汇总了关于IVOCs的主要测量技术(包括离线和在线)及其发展情况<sup>[18-19]</sup>.然而,最新的分析测量技术尚未纳入其研究,如二维非靶标筛检技术已针对低挥发性有机物开展高效分析使用<sup>[17]</sup>.本文对城市大气中IVOCs的最新采样及分析方法、外场观测特征的新发现及IVOCs定量方法进行了综述.

## 1 大气中IVOCs采样及分析方法(Sampling and analysis methods of IVOCs in the atmosphere)

可靠的IVOCs测量技术是准确分析其组成和浓度动态变化的重要条件.离线收集分析技术时间分辨率低,难以精准、快速地测量出环境大气中IVOCs的浓度水平和组成分布特征.随着技术的不断发展,在线测量技术凸显出更大的优势.在线测量技术不仅节省时间和人力成本,而且时间分辨率高,能实时反映大气中有机物组分的变化,减少天气、人为等外界因素的干扰.表1对近年来国内外城市大气中IVOCs常见的采样方式和分析仪器等进行了汇总.其中,颗粒相IVOCs的采集方式主要包括不同流量的采样器或分级采样器,气相IVOCs则多通过装有多孔有机聚合物(Tenax TA)的热脱附(TD)管进行采集.TD与一维、二维气相色谱质谱联用技术(TD-GC-MS、TD-GC×GC-MS)在IVOCs分析中应用广泛.本章将浅析大气中IVOCs的测量和化学分析技术发展,主要探讨离线和在线测量及其相应分析技术的优势与局限性.

表1 国内外城市大气IVOCs采样分析技术总结

Table 1 A summary of the sampling and analysis techniques of IVOCs in domestic and international cities

采样地点 Sampling location	IVOCs组分 IVOC components	采样方式 Sampling method	分析仪器 Analysis instrument	参考文献 Ref
三亚城市近海站点	PAHs、正构烷烃、藿烷	PM <sub>2.5</sub> 采样器	TD-GC-MS、	[20]

续表 1

采样地点 Sampling location	IVOCs组分 IVOC components	采样方式 Sampling method	分析仪器 Analysis instrument	参考文献 Ref
广州城市站点	邻苯二甲酸酯(PAEs)、PAHs、 有机磷酸酯(OPE)	微孔均匀沉积的多级碰撞 采样器(MOUDI)	GC-MS	[21]
	C <sub>13</sub> 、C <sub>14</sub> 正构烷烃及异构体	—	质子转移-飞行时间质谱 (PTR-ToF-MS)	[22]
	PAHs	聚四氟乙烯(PTFE)过滤 器、Tenax TD管	GC-MS	[23]
	正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>22</sub> )、PAHs、 支链烷烃(C <sub>19</sub> 、C <sub>20</sub> )	Tenax TD管	GC-MS	[14]
广州城市及保定农 村站点	正构烷烃(C <sub>8</sub> —C <sub>20</sub> )	—	PTR-ToF-MS	[22]
深圳、北京城市站 点	含氧挥发性有机物(OVOCs)、 非甲烷总烃(NMHCs)	—	质子转移反应质谱(PTR-MS)在线分析	[24]
上海城市站点	正构烷烃(C <sub>9</sub> —C <sub>18</sub> )、PAHs、苯同系物	Tenax TD管、玻璃管	热脱附气相色谱三重四级杆串联 质谱(TD-GC-QqQ-MS/MS)	[25]
	Primary IVOCs(正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>22</sub> )、 支链烷烃)	Tenax TD管	TD-GC-MS	[26]
	Primary IVOCs(正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>22</sub> )、 支链烷烃(C <sub>19</sub> 、C <sub>20</sub> )、PAEs)	Tenax TD管	TD-GC-MS	[27]
上海市近海站点(洋 山港)	Primary IVOCs(正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>21</sub> )、 PAHs)	Tenax TD管	热脱附气相色谱-飞行时间质谱 (TD-GC-ToF-MS)	[28]
上海隧道站点	Primary IVOCs(正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>22</sub> )、 PAHs)	Tenax TD管	TD-GC-MS	[29]
南京郊区站点	正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>17</sub> )、PAHs	石英滤膜、聚氨酯泡沫 (PUF)/树脂(XAD)-4/PUF	GC-MS	[30]
鄂州城市及郊区站 点	PAHs	PUF被动采样器	GC-MS	[31]
保定城市及郊区站 点	Primary IVOCs(正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>22</sub> )、 支链烷烃、PAHs)	Tenax TD管	TD-GC-MS	[32]
	PAHs	大流量采样器	GC-MS	[33]
	PAHs	大流量采样器	傅立叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR MS) GC×GC-ToF-MS	[17]
北京城市站点	Total IVOCs(正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>36</sub> )、 支链烷烃(C <sub>20</sub> 、C <sub>19</sub> )、PAHs、PAEs、 含羧酸和醇)	—	气相色谱质谱仪/氢火焰离子化 检测器(GC-MS/FID) TD-GC-MS	[34]
	厦门市城市站点	PAHs	大流量PUF采样器	GC-MS
帕萨迪纳城市站点	Primary IVOCs(正构烷烃(C <sub>12</sub> —C <sub>21</sub> ))	Tenax TD管	TD-GC-MS	[13]
伦敦市交通站点	Total IVOCs(烷烃(C <sub>10</sub> —C <sub>36</sub> )、 单环芳香烃)	PTFE膜、 Tenax TD管	全二维气相色谱飞行时间质谱 联用(GC×GC-ToF-MS)	[36]
伊斯坦布尔交通站 点	正构烷烃(C <sub>14</sub> —C <sub>39</sub> )、PAHs	大流量采样器	TD-GC-MS	[37]
斯洛文尼亚	PAHs、硝基多环芳烃(NPAHs)	大流量采样器	TD-GC-MS	[38]
旧金山	烷酸、烷烃(C <sub>21</sub> —C <sub>34</sub> )、醇、PAEs	半挥发性热解析气溶胶气相色谱(SV-TAG)在线分析	—	[39]

## 1.1 样品采集

### 1.1.1 离线采样

大气中气相和颗粒相中的 IVOCs 采样方式不同,其采样分析方法最早在 1952 年由 Waller 等<sup>[40]</sup>提出.通常采集 IVOCs 气体样品的方法有:苏玛罐、Tedlar 袋和 TD 管.每种方法都有其特点和局限性.前两种方法操作方便,但在采样过程中 IVOCs 的总组分会产生较大误差.例如,罐采样结束后,IVOCs 中的挥发性较低的物质可能会残留在罐壁或罐底,导致分析不完全. Tedlar 袋采样存在气体渗透出袋的现象,且光照条件下,袋内气体会发生反应导致化合物性质的改变.两种方式在采样过程中均存在一定的误差,现阶段采样过程中使用相对较少<sup>[41]</sup>. TD 管采用对样品种类具有选择性吸附的吸附剂,与前两种采样方法相比测量稳定,且采集的样品组分更为全面. TD 管可分为不锈钢与玻璃材质,内部配备的吸附剂可根据目标物的含碳原子数进行选择.目前有使用单一吸附剂进行采样<sup>[32]</sup>,也有使用复合型吸

附剂(即多种吸附剂联用)<sup>[42]</sup>对目标物进行捕集,该吸附剂根据吸附性从吸附管进样口由弱到强的顺序进行装填.其中,Tenax TA 是适合目标 IVOCs 的一种典型吸附剂,它具有较好的稳定性与疏水性,并且对 C<sub>12</sub>—C<sub>26</sub> 范围内的化合物具有良好的亲和性.二乙烯基苯聚合物(HayeSep-Q)也是一种常用吸附剂,与硼硅玻璃管配套使用,常用于定量大气中 C<sub>8</sub>—C<sub>15</sub> 的 VOCs 和 IVOCs<sup>[43]</sup>.实际采样时,采用复合型吸附剂对 IVOCs 进行捕集的方式占大多数.Dobson 等<sup>[42]</sup>比较了“三明治”结构的吸附剂和单一型吸附剂的捕集效率,结论表明在气粒两相的测量过程中应用复合型吸附剂的吸附效果要优于单一型吸附剂.PUF 也是采集气相 IVOCs 的一种常用吸附材料.尽管其应用广泛且经济,但预处理耗时且耗费大量溶剂<sup>[44]</sup>,且较难吸附挥发性大的化合物.因此,PUF 方法逐渐被更优质的采样技术所代替.

大气颗粒相 IVOCs 作为采集目标物时,通常采用膜采样器如 MOUDI<sup>[19]</sup>、大流量采样器<sup>[18]</sup>等.采样膜能够耐高温、吸附量大,且空白值低.根据实验目的,可以选择不同材质类型的膜,如 PTFE 膜、石英膜、特氟龙(Teflon)膜等.用于分析样品质量时,可以选用聚四氟乙烯膜;需要对样品进行元素碳和总碳的分析时,可以相应选择可耐高温的石英膜;Teflon 膜捕集效率高,适用于测量低质量浓度的目标物质<sup>[45]</sup>.然而,石英膜采样时颗粒物中的部分半挥发性有机物在高温下容易挥发,可能造成颗粒物的采集损失;同时,样品也可能吸附空气中的易挥发性物质,导致膜的质量增大而引入误差<sup>[46]</sup>.为保证样品质量,膜在使用前必须经过高温烘干以去除其中的有机物质,并在采样结束后尽快放入冰箱冷冻保存.

离线采样可以很大程度地捕集大气中有机物信息.但在采样过程中,该方法需要的样品量较大,通常耗费较多的人力和资源,且时间分辨率低、对应的预处理过程复杂.尽管苏玛罐、Tedlar 袋等采样方法减少了复杂的前处理步骤,但对 IVOCs 组分分析具有一定局限性,因此当前使用率较低.目前,Tenax TA 是适合目标 IVOCs 的一种优质吸附剂,配备该吸附剂的 TD 管与 GC-MS 分析仪器联用的技术广泛应用于我国 IVOCs 的测量研究.

### 1.1.2 在线采样

国内外研究者致力于开展关于气粒两相 IVOCs 在线测量的研究.美国学者 Williams 等<sup>[47]</sup>在加州大学使用首个可连续运转的热解析气溶胶气相色谱(TAG-GC-MS-FID),成功以小时分辨率测定出大气中颗粒相有机物.随后,Zhao 等<sup>[48]</sup>在此基础上针对大气中 IVOCs 的监测问题研发出 SV-TAG 技术.SV-TAG 技术与 GC-MS 耦合,通过扩散管和旁路的切换达到样品采集的目的,最终实现对复杂大气气溶胶的演化及机理的研究.随后,该团队又构建了一种二维(GC×GC)TAG,与一维 TAG 相比,显著提高了化合物的分离程度.TAG 及 SV-TAG 的发展对大气中 IVOCs 等物质的在线自动化采集起到了巨大作用,不仅省去了离线样品复杂的采集过程,而且减少了人工操作带来的误差.

PTR-MS 也是一种较为常用的 IVOCs 在线监测方法,被广泛应用于外场监测<sup>[22]</sup>.该技术具有低检测限、高灵敏度、高时间分辨率的特点,能够较好地避免长时间离线采样及后续分析过程中反应及挥发带来的误差.PTR-MS 可结合收集-TD 元件,在采集颗粒物组分的同时分析气相组分,通过程序升温并伴随氮气吹扫热解吸颗粒相组分,最后获得气相和颗粒相有机物的浓度水平<sup>[49]</sup>.由于测量技术的限制,单环及多环环烷烃在以往的研究中没有得到很好的表征.近年来,Chen 等<sup>[50]</sup>基于 PTR-ToF-MS 建立了环烷烃高时间分辨率在线测量方法,测定了中国南部城市地区环境空气中机动车源排放的 C<sub>10</sub>—C<sub>20</sub> 单环和双环环烷烃.研究表明环烷烃与烷烃的浓度比可作为识别环烷烃来源的指标,有助于加深对烷烃类物质在大气环境中重要性的认识.另外,Eichler 等<sup>[51]</sup>将在线气溶胶化学分析进样口(CHARON)和 PTR-ToF-MS 进行耦合,通过柠檬烯与臭氧反应,测定了气相和颗粒相中含氧有机物的浓度水平,从而验证了该仪器装置分析大气中有机物的能力.

针对离线采样缺乏高时间分辨率监测数据的问题,李杰等<sup>[52]</sup>基于 TD-GC-MS 系统,研发了一种在线采集分析系统.该系统能够高效收集并分析 IVOCs 的浓度水平和日变化特征,并且该方法的结果也具有很好的重现性.Lu 等<sup>[53]</sup>采用两个交替的吸附冷阱对样品进行在线采集和分析,同时在采样器前端安装石英滤膜筛除颗粒相的 IVOCs.该方法不仅可用于持续监测大气中的示踪 IVOCs,如正构烷烃、PAHs 等,而且能测定出 UCM 和总 IVOCs 浓度,为 SOA 形成、源解析等相关研究提供了丰富可参考的实时浓度数据.

在线实时监测分析技术作为我国城市大气中 IVOCs 的重要分析手段之一, 不仅有利于分析实时数据的变化趋势, 而且对了解大气中 SOA 生成机制和对其进行模型分析具有重大意义, 为制定大气污染物排放标准提供一定技术支撑, 但准确识别 IVOCs 同分异构体的难题仍未解决。

## 1.2 化学分析

### 1.2.1 预处理

针对不同的样品采集方法, 预处理的方法也不尽相同。传统的预处理方法主要有两种, 包括溶剂萃取法(SE)和高温处理 TD 管法。SE 法对收集的物质进行提取, 以便 GC-MS 等分析仪器对其分离和检测。但该方法主要针对特定的物质进行预处理, 具有较强的选择性<sup>[54]</sup>; 并在处理过程中易造成样品污染、易损失部分物质组分、有机溶剂使用量大且耗时。TD 管法是将收集到的物质进行高温蒸发处理, 连接配套 GC-MS 或 GC×GC-MS 等分析仪器测量 IVOCs<sup>[55]</sup>, 该技术操作简单, 只需要对化合物程序升温后即可进行分析; 整个过程无需使用溶剂从而消除了溶剂峰的影响, 其灵敏度高出溶剂萃取法一个数量级以上。在使用 TD 技术时, 需注意目标物和吸附剂均要具备一定的热稳定性, 否则在高温下会产生分解<sup>[41]</sup>。总而言之, TD 与 GC-MS 分析仪器联用技术不仅省时省力且避免了使用溶剂的干扰, 广泛应用于城市大气 IVOCs 外场测量<sup>[13, 14, 26, 34, 56]</sup>。

### 1.2.2 GC-MS 与 GC×GC-MS 分析

传统的一维色谱技术包括气相色谱(GC)、液相色谱(LC)、离子色谱及色谱与质谱联用技术。GC-MS 操作较为简单且普及率高, 能够有效提供化合物挥发性分布特征数据, 适用于烃类及部分含氧化合物的分析。IVOCs 的化学组成十分复杂, 如长链烷烃具有数百种异构体。虽然 GC-MS 的精度和时间分辨率有所提高, 一维分析仪器仍存在分离不足、色谱峰重叠和峰容量不足的问题, 目前仅能分离出大气中 IVOCs 的一小部分(15% 左右)<sup>[57-58]</sup>。因此, 仍需要具有高时间分辨率的设备来满足城市外场观测的需求。

GC×GC 技术于 20 世纪 90 年代开始发展。该技术将两个具有不同分离机制、相互独立的色谱柱串联起来, 同时测定不同极性的化合物, 测量范围涵盖了 VOCs-IVOCs-SVOCs 的全挥发性区间, 具有高灵敏度、高时间分辨率、强结构鉴定能力的特点<sup>[59-60]</sup>。与 TD-GC-MS 分析方法相比, GC×GC-MS 在物质鉴定能力上明显优于传统方法。尽管 TD-GC-MS 对非极性化合物的测量较好, 但由于分离能力和柱容量限制, 只能获取一小部分有机物的分子结构, 大量化合物(>80%)仍属于 UCM 范畴<sup>[10]</sup>。GC×GC 技术将一维未充分分离的组分通过二维色谱柱进一步分离, 达到了正交式分离的效果, 因此一定程度上解决了一维气相色谱未解决的问题<sup>[57]</sup>。

飞行时间质谱(ToF-MS)的采集频率极高, 大大增强了 GC×GC 的定性能力<sup>[61]</sup>。GC×GC-ToF-MS 达到了二维色谱系统和高响应质谱的完美配合, 使用性能远超 GC-MS, 灵敏度较一维 GC 提升几十到几百倍, 分离的色谱峰更纯净从而降低了背景干扰, 显著提高了质谱峰分析的可靠性<sup>[62]</sup>。Kallio 等<sup>[63]</sup>使用 GC×GC-ToF-MS 分析了芬兰某针叶林大气气溶胶中的五十多种 IVOCs, 如醛酮类、醇类和酸类等, 其中一部分有机物为首次测定出。Liang 等<sup>[64]</sup>利用 TD-GC×GC-ToF-MS 研究了小型商用压缩点火(CI)柴油发动机产生的气相和颗粒相物质, 讨论了柴油催化器(DOC)对柴油发动机产生 SVOCs 的影响。结果表明, 高负荷下的 DOC 对气相 SVOCs 的抑制效果比对颗粒相 SVOCs 更为显著。乔林等<sup>[65]</sup>利用 GC×GC-ToF-MS 结合高分辨率质谱的 FT-ICR MS, 在大气复杂的物质种类中建立了一种综合、系统的有机物非靶标筛检分析方法, 该方法能更全面地测量出 IVOCs 的种类和浓度。

全二维气相色谱质谱联用技术一定程度上解决了 UCM 不易被分辨的难题, 极大增强了谱峰分析的准确度<sup>[62]</sup>, 但由于其价格高昂, 维护成本较高, 在城市大气检测的使用方面存在一定阻碍, 目前尚未普及。

### 1.2.3 其他分析技术

除了联用分析技术, 独立质谱技术在城市大气 IVOCs 分析方面的应用也十分广泛。其基本原理是通过化合物原子、分子或分子碎片的质量差对化合物成分进行分离和测定, 主要包括 PTR-MS、化学离子化质谱(CIMS)等。近年来, 质谱分析技术基于自身原理不断革新, 极大推动了气粒相有机物的研究进程。PTR-MS 主要应用于气相 IVOCs 的分析, 利用母离子  $H_3O^+$  与分子发生的质子转移反应, 生成

质子化离子, 可被质谱系统快速测量到<sup>[66]</sup>. 为了实现颗粒相 IVOCs 的分析监测, Holzinger 等<sup>[67]</sup> 将 PTR-MS 与 TD 相结合组成 TD-PTR-MS, 该技术不仅无需样品预处理且不受空气中的常规组分干扰, 还能获得 IVOCs 总浓度与挥发性的程度等信息.

CIMS 技术利用母离子与待分析物质发生化学电离反应, 使其离子化从而实现高选择测量. 该技术能够定性定量地表征物质组成, 并具备一定的信息分析能力<sup>[68]</sup>. 和传统的测量技术相比, CIMS 技术具有高分辨率、低检测限、快速响应的特点, 因此近几年来多用于测量大气中的自由基<sup>[69]</sup>. 然而, CIMS 技术难以测定化合物的同分异构体且校准过程复杂, 该技术主要适用于氧化程度高及多功能官能团的化合物. 不断改善的 CIMS 进样系统对大气中气溶胶的反应机理及其复杂转化过程研究起到非常重要的作用. 高分辨率的 ToF-CIMS 与一种惰性撞击器进样系统(MOVI)相结合能实现对气相和颗粒相有机物的分子组成测定, 机理和之前的 TD-PTR-MS 极为相似, 并且该联用系统一定程度上能估算出化合物的相对挥发性<sup>[70]</sup>. 另外, ToF-CIMS 和大气常压接口(API)联用后具备高分辨率和较高的测量精度, 可以直接测量到大气中的小离子成分<sup>[71]</sup>. CIMS 和一种新型过滤式进样系统(FIGAERO)联用, 通过特定进样口使用 Teflon 膜对颗粒相进行采集, 并在热氮气流的环境中使部分颗粒物挥发, 同时实现了对气相有机物的实时分析<sup>[72]</sup>. Lopez-hilfiker 等<sup>[73]</sup> 利用该技术实现了 IVOCs 颗粒相有机物及痕量气体的实时交替采集, 从而获得 IVOCs 气粒分配信息, 打破了颗粒物与气态有机物分开测量的常规.

## 2 IVOCs 外场观测及定量(Field observation and quantification of IVOCs)

### 2.1 城市大气 IVOCs 外场观测

研究者采用多种技术对国内外典型城市大气中 IVOCs 外场观测组分进行了分析, 并比较了不同研究物质的占比情况, 结果如图 1 所示. 图 1a 指 5 个代表城市均采用 TD-GC-MS 技术分析大气 IVOCs 的结果. 数据表明, 不同城市中的 IVOCs 组分占比十分相似, 其中未识别出的 UCM 占比最大, 其次是支链烷烃和正构烷烃, 而 PAHs 的占比最小. 图 1b 指两个代表城市分别采用在线测量分析仪(左)和 TD-GC-MS(右)对 IVOCs 进行分析, 两者均指出正构烷烃的占比大于 PAHs, 而 UCM 中物质的识别和鉴定仍然是一个挑战. 图 1a 和图 1b 均体现 IVOCs 组分占比存在差异, 原因可能由多种因素综合决定, 如本地源排放、区域运输、气象条件等.

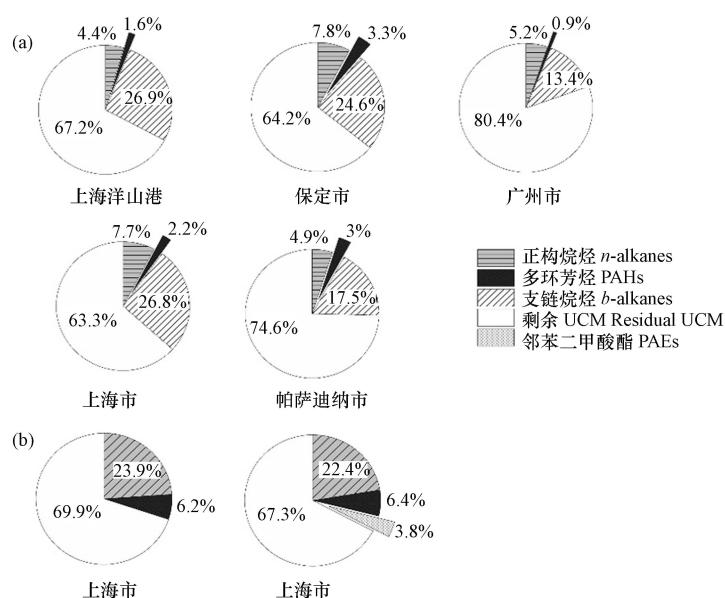


图 1 国内外城市大气 IVOCs 化学组分占比分布<sup>[28, 32, 14, 26, 13, 53, 27]</sup>

a. 5 个代表城市均采用 TD-GC-MS 技术; b. 两个代表城市分别采用在线测量分析仪(左)和 TD-GC-MS(右)

Fig.1 The distribution of IVOCs chemical components in the urban atmosphere in domestic and international cities<sup>[28, 32, 14, 26, 13, 53, 27]</sup>

由于地理环境及产业分布等因素的影响, 不同地区及不同季节的大气污染排放源存在显著差异. 城市 IVOCs 来源大多与化石燃料相关的一次源排放(如燃油交通工具)相关<sup>[7, 74-75]</sup>. Zhao 等<sup>[13]</sup> 采用装

有 Tenax TA 的 TD 管在美国帕萨迪纳市进行大气采样, 并利用 TD-GC-MS 分析定量 IVOCs 的总浓度为  $(6.3 \pm 1.9) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . 工作日与周末 IVOCs 测量对比结果显示浓度相差不大, 表明除道路上机动车以外, 仍有石油相关来源对 IVOCs 排放做出重大贡献. 王攀攀等<sup>[28]</sup>对上海洋山港(近海区域)大气 IVOCs 的观测浓度为  $(5.1 \pm 0.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 其组成特征更加接近于柴油车尾气, 这和洋山港的地理位置远离陆地, 周边多为港口作业机械、运输车辆及周边海域的船舶的环境特点相相应. Zhang 等<sup>[34]</sup>利用 TD-GC-MS 对北京市大气中 80 种 S/IVOCs 进行测定, 结果表明, 随着物质分子质量的增加, 颗粒相浓度升高, 气相浓度降低. 根据碳优势指数(CPI)和主峰碳( $C_{\text{max}}$ )判断出机动车尾气排放是最重要的碳源. Flores 等<sup>[37]</sup>在伊斯坦布尔市交通站点对大气中的细颗粒物( $\text{PM}_{2.5}$ )与  $\text{Dp} > 2.5 \mu\text{m}$  的颗粒物进行采样, 结果表明 IVOCs 中约 90% 的 PAHs 和正构烷烃来源于  $\text{PM}_{2.5}$ , 且柴油车辆尾气和船舶排放是主要污染源. Xu 等<sup>[36]</sup>利用 GC×GC-ToF-MS 鉴别和定量了伦敦市某交通站点大气中气相和颗粒相中的有机物, 其中包括  $\text{C}_{13}$ — $\text{C}_{36}$  正构烷烃和支链烷烃、 $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{25}$  单环烷烃、 $\text{C}_{13}$ — $\text{C}_{27}$  双环烷烃和  $\text{C}_{10}$ — $\text{C}_{24}$  单环芳烃等. 城市大气中观测到的 S/IVOCs 与柴油车尾气 S/IVOCs 排放特征具有相似性, 因此判断柴油车尾气为该交通站点主要污染源.

除交通源以外, 生物质燃烧、餐饮排放等也是城市 IVOCs 的重要来源. Zhu 等<sup>[76]</sup>通过 TD-GC-MS 分析对比了不同生物质材料的焚烧过程, 结果表明生物质焚烧是长链烷烃、PAHs 和含氧中等挥发性有机物(O-IVOCs)的重要来源. Feng 等<sup>[32]</sup>运用正交矩阵因子分析模型(PMF)对保定市大气中 IVOCs 污染来源进行分析, 确定生物质燃烧和燃煤是 IVOCs 的重要来源. Song 等<sup>[10]</sup>为了阐明餐饮油烟的排放特点, 采用非靶标筛检二维气相色谱-四极杆质谱仪(GC×GC-qMS)技术结合热解吸系统分析识别了 166 种气相和 349 种颗粒相化合物, 降低了 UCM 的占比. 研究结果表明 IVOCs 占总样品质量浓度的 20.5% 和排放率的 81.4%, 强调了 IVOCs 测量在城市餐饮排放中的重要性.

## 2.2 GC-MS 与 GC×GC-MS 定量方法

大气中 IVOCs 浓度水平的定量分析精度主要依赖于测量和分析技术的维度. 近年来, 一维 GC 在定量方法上不断更新. 早在 1997 年, Fraser 等<sup>[77]</sup>通过 GC-MS 对  $\text{C}_2$ — $\text{C}_{36}$  范围的有机物分别进行定量. 该方法的原理是基于离子流色谱柱中化合物的峰来实现定量: 使用响应因子将单个有机物的离子总数与注入的标准品, 即 1-苯基十二烷的离子总数相关联, 从而将相对离子总量转换为化合物质量浓度. 该方法的优势在于, 如果色谱峰未完全分离, 同样可以对化合物进行定量, 但其定量结果不具有准确性. 为了提高定量的精度, 2014 年 Zhao 等<sup>[13]</sup>提出了关于 IVOCs 的一种半定量分析方法, 即将每个 IVOCs 样品的总离子流(TIC)色谱图按照正构烷烃( $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{21}$ )的保留时间划分为固定区间, 用  $\text{B}_n$  ( $n$  等于 12—21)表示. 每个区间编号  $n$  和正构烷烃碳数相照应. 再以各个区间中的正构烷烃  $\text{C}_n$  为中心, 以相邻两个正构烷烃的中点为界限, IVOCs 色谱图如图 2 所示. IVOCs 总质量( $m_{\text{IVOCs}}$ )根据目标化合物的响应值进行估算, 即为每个区间  $\text{B}_n$  中的 IVOCs 质量之和. 由于  $m/z$  57 是正构烷烃的定性离子且在 IVOCs 的整个保留时间中均有体现, 因此估算过程中选用  $m/z$  57 作为定性离子, 由公式(1)进行确定:

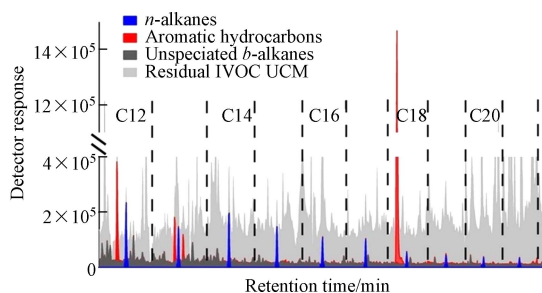


图 2 典型 IVOCs 样品色谱图<sup>[13]</sup>

Fig.2 The chromatogram of a typical sample of IVOCs<sup>[13]</sup>

$$m_{\text{IVOCs}} = \frac{\text{TA}_{\text{TIC}, \text{B}_n}}{\text{RF}_{\text{正构烷烃}, \text{C}_n}} = \frac{\text{TA}_{m/z57, \text{B}_n}}{\text{RF}_{\text{正构烷烃}, \text{C}_n}} \times \frac{1}{f_{m/z57, \text{TIC}, \text{B}_n}} \quad (1)$$

其中,  $\text{TA}_{\text{TIC}, \text{B}_n}$  为区间  $\text{B}_n$  的色谱图积分面积;  $\text{RF}_{\text{n-alkane}, \text{C}_n}$  为  $\text{B}_n$  区间内正构烷烃  $\text{C}_n$  的响应因子;

$TA_{m/z57, Bn}$  为  $m/z$  57 在  $Bn$  区间中的积分面积;  $f_{m/z57, TIC_{Bn}}$  为  $m/z$  为 57 的离子碎片丰度与  $Bn$  区间总丰度的比例。

该方法的建立对国内外定量研究起到了一定的指导和参考作用<sup>[32, 34, 26, 38, 78-80]</sup>, 同时也促进了大气 IVOCs 的定量分析研究进程。实际上, 存在于大气中的许多分子(如羰基、羧酸和酯等)可以断裂形成  $[C_4H_9]^+$  或  $[C_3H_5O]^+$ 。这些离子可能会导致  $m/z$  57 定量离子峰的形成, 该方法的假设忽略了这些离子的存在, 可能会导致对支链烷烃质量的高估和 UCM 的低估。再加上公式计算过程中存在仪器校准和仪器参数等不确定的问题, 可能会导致估算的 IVOCs 质量浓度偏高或偏低。大气中的 PAEs 对 SOA 生成方面发挥了重要作用<sup>[81-82]</sup>, 因此 Ren 等<sup>[27]</sup> 将 4 种 PAEs 加入定量行列中, 使得改良后结果更为精准。随着定量方法的不断改进, 利用正构烷烃响应因子确定的 IVOCs UCM 中更多物质被解析, 从而提高了总 IVOCs 的测定精度。武姿辰等<sup>[83]</sup> 利用气相色谱-四极杆飞行时间质谱仪(GC-QToF-MS)技术实现了大气中有机物的非靶标筛检测量。将其与高分辨质谱数据库和 NIST 质谱数据库进行比对, 共鉴定出 139 种典型污染物。对其半定量分析后发现, 仅分析确定数量的目标化合物将会低估 IVOCs 中 UCM 带来的环境风险。

与一维 GC 相比, 二维 GC 的色谱峰重叠造成的干扰更小, 更容易对各组分进行定量。然而, 目前单个化合物的准确识别对于二维 GC 依然是不小的挑战。近年来, 研究者在色谱图中将化学结构相似的化合物根据其极性和挥发性等特征划分成不同的化合物组, 从而识别和定量低挥发性有机物。Alam 等<sup>[84]</sup> 在定量柴油、合成润滑油和柴油机废气中的 S/IVOCs 的研究中将烷烃(以及同系物)分类成具有相同碳数的同分异构体组合进行定量。鉴定的柴油废气中气相和颗粒相的化合物分别占总离子流的 85% 和 75%。王书肖等<sup>[85-86]</sup> 建立了全挥发性范围有机物排放测试系统, 集成 PTR-ToF-MS、GC×GC-ToF-MS 等多种高分辨率仪器开展气粒同步采样, 实现气相与颗粒相全挥发性范围有机物详细物质的测试。为获取更全面的 IVOCs 化学物质信息, 该团队研发了基于 GC×GC-ToF-MS 的同系物自动化聚类 and 摩尔响应因子方法, 实现了对质量占比超过 90% 的上千种 UCM 的定量解析。Ubukata 等<sup>[87]</sup> 将 GC×GC 和高分辨率质谱(HRMS)联用, 为大气中复杂混合物的非靶标筛检方法分析提供了新的可能性。该系统具备高质量分辨率并能够提供确切的质量信息, 不仅降低了基质干扰, 并且增强了精确识别大分子化合物的能力。Song 等<sup>[10]</sup> 利用非靶标筛检方法定量餐饮源排放的气相和颗粒相有机物, 涵盖了 IVOCs 中的 83 种气相和 220 种颗粒相有机物, 烟气中颗粒相有机物的 GC×GC 色谱图如图 3 所示。该研究开发的非靶标筛检的 GC×GC-MS 方法将 UCM 的定量比例从 90% 降低到 5% 以内, 突破了 SOA 关键前体物测量的技术难题。非靶标筛检方法适用于广泛有机物的研究且不需要标准品, 因此其检测成本较低。该测试系统显著提升了物质定性、定量分析的准确性。

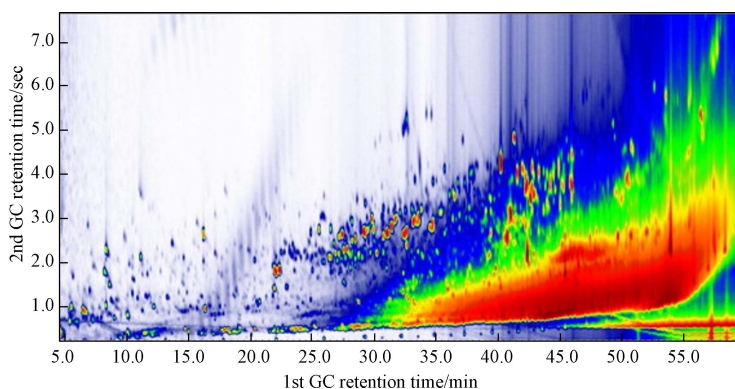


图 3 大气中餐饮源颗粒相有机物 GC×GC 色谱图<sup>[10]</sup>

Fig.3 GC×GC chromatogram of particulate organic compounds from the cooking source in the atmosphere<sup>[10]</sup>

### 3 结论与展望(Conclusion and perspective)

城市大气中 IVOCs 组分复杂, 大多数物质仍未能精确识别。离线采样与分析技术联用时, 对物质的鉴别能力极高, 能够实现对单一物质的测量。与 PTR-MS、CIMS 等质谱技术结合的在线测量分析技



术不仅灵敏度、质量分辨率和时间分辨率高,而且实现了 IVOCs 气相和颗粒相浓度的同步获取,避免了复杂的预处理过程. 研究者应将离线测量分析技术的升级改造和在线测量分析技术的研发更新作为今后的发展目标,在当前已有的离线、在线测量技术基础上进行深入分析,进一步探究 IVOCs 在城市区域乃至全球尺度的化学行为.

目前对城市 IVOCs 外场观测研究主要集中在机动车(汽油车与柴油车)及餐饮等排放源的研究上. 需要加强城市区域对气相和颗粒相 IVOCs 的其他源的外场观测,完善不同城市地区 IVOCs 的化学组成分布及浓度特征的数据. TD-GC-MS 技术分离能力不足,分析城市化学组分分布时 UCM 的占比高于 80%,因此需要结合二维色谱分析技术降低 UCM 比例及提高物质分析度. 同时测量分析技术维度的提升是实现 IVOCs 浓度的准确定量的关键. 由于一维和二维技术采用定量方法的不同,导致最终的定量结果存在一定差异. 与一维定量技术相比,二维技术不仅色谱峰重叠的干扰小,而且与非靶标筛检方法联合使用更有益于 IVOCs 组分的精准定量. 为进一步完善 IVOCs 物质定量方法和提高物质解析的完整性和准确性,研究者需要合理建立全物质测量方法,结合高精密仪器在分子水平上实现气相和颗粒相 IVOCs 的定量.

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] JI Y M, SHI Q J, LI Y X, et al. Carbenium ion-mediated oligomerization of methylglyoxal for secondary organic aerosol formation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(24): 13294-13299.
- [ 2 ] ZHANG X, SEINFELD J H. A functional group oxidation model (FGOM) for SOA formation and aging[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(12): 5907-5926.
- [ 3 ] ROBINSON A L, DONAHUE N M, SHRIVASTAVA M K, et al. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging[J]. *Science*, 2007, 315(5816): 1259-1262.
- [ 4 ] XU R X, ALAM M S, STARK C, et al. Behaviour of traffic emitted semi-volatile and intermediate volatility organic compounds within the urban atmosphere[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720: 137470.
- [ 5 ] MAY A A, PRESTO A A, HENNIGAN C J, et al. Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (2) diesel vehicles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8288-8296.
- [ 6 ] CHAN A W H, KREISBERG N M, HOHAUS T, et al. Speciated measurements of semivolatile and intermediate volatility organic compounds (S/IVOCs) in a pine forest during BEACHON-RoMBAS 2011[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(2): 1187-1205.
- [ 7 ] ZHAO Y L, NGUYEN N T, PRESTO A A, et al. Intermediate volatility organic compound emissions from on-road diesel vehicles: Chemical composition, emission factors, and estimated secondary organic aerosol production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11516-11526.
- [ 8 ] DROZD G T, ZHAO Y L, SALIBA G, et al. Detailed speciation of intermediate volatility and semivolatile organic compound emissions from gasoline vehicles: Effects of cold-starts and implications for secondary organic aerosol formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1706-1714.
- [ 9 ] CAI S Y, ZHU L, WANG S X, et al. Time-resolved intermediate-volatility and semivolatile organic compound emissions from household coal combustion in northern China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(15): 9269-9278.
- [ 10 ] SONG K, GUO S, GONG Y Z, et al. Non-target scanning of organics from cooking emissions using comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometer (GC × GC-MS)[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 151: 105601.
- [ 11 ] McDONALD B C, de GOUW J A, GILMAN J B, et al. Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions[J]. *Science*, 2018, 359(6377): 760-764.
- [ 12 ] MA P K, ZHAO Y L, ROBINSON A L, et al. Evaluating the impact of new observational constraints on P-S/IVOC emissions, multi-generation oxidation, and chamber wall losses on SOA modeling for Los Angeles, CA[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(15): 9237-9259.
- [ 13 ] ZHAO Y L, HENNIGAN C J, MAY A A, et al. Intermediate-volatility organic compounds: A large source of secondary organic aerosol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13743-13750.
- [ 14 ] FANG H, HUANG X Q, XIAO S X, et al. Intermediate-volatility organic compounds observed in a coastal megacity: Importance of non-road source emissions[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2022, 127(19): 037301.
- [ 15 ] GOLDSTEIN A H, GALBALLY I E. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(5): 1514-1521.
- [ 16 ] DUNMORE R E, HOPKINS J R, LIDSTER R T, et al. Diesel-related hydrocarbons can dominate gas phase reactive carbon in megacities[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(17): 9983-9996.

- [17] XU C, GAO L R, ZHENG M H, et al. Nontarget screening of polycyclic aromatic compounds in atmospheric particulate matter using ultrahigh resolution mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 109-119.
- [18] 谭鑫, 袁斌, 王超敏, 等. 环境大气中半/中等挥发性有机物 (S/IVOCs) 的测量技术进展 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4224-4236.  
TAN X, YUAN B, WANG C M, et al. Progress in measurements of semi-/intermediate-volatile organic compounds in ambient air[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(10): 4224-4236 (in Chinese).
- [19] 唐荣志, 王辉, 刘莹, 等. 大气半/中等挥发性有机物的组成及其对有机气溶胶贡献 [J]. *化学进展*, 2019, 31(1): 180-190.  
TANG R Z, WANG H, LIU Y, et al. Constituents of atmospheric semi-volatile and intermediate volatility organic compounds and their contribution to organic aerosol[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(1): 180-190 (in Chinese).
- [20] ZHANG Q, LI Z Y, WEI P, et al. Insights into the day-night sources and optical properties of coastal organic aerosols in Southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 830: 154663.
- [21] WANG S Q, HU Y J, YUAN Y F, et al. Size-resolved gas-particle partitioning characteristics of typical semi-volatile organic compounds in urban atmosphere[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 320: 121101.
- [22] WANG C M, YUAN B, WU C H, et al. Measurements of higher alkanes using NO<sup>+</sup> chemical ionization in PTR-ToF-MS: Important contributions of higher alkanes to secondary organic aerosols in China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(22): 14123-14138.
- [23] FANG H, LUO S L, HUANG X Q, et al. Ambient naphthalene and methylnaphthalenes observed at an urban site in the Pearl River Delta region: Sources and contributions to secondary organic aerosol[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 252: 118295.
- [24] HUANG X F, ZHANG B, XIA S Y, et al. Sources of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) in urban atmospheres in North and South China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114152.
- [25] XU T T, JIANG L, YANG X, et al. Design and application of a novel integrated microsampling system for simultaneous collection of gas- and particle-phase semivolatile organic compounds[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 149: 1-11.
- [26] LI Y J, REN B N, QIAO Z, et al. Characteristics of atmospheric intermediate volatility organic compounds (IVOCs) in winter and summer under different air pollution levels[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 210: 58-65.
- [27] REN B N, ZHU J P, TIAN L J, et al. An alternative semi-quantitative GC/MS method to estimate levels of airborne intermediate volatile organic compounds (IVOCs) in ambient air[J]. *Atmospheric Environment:X*, 2020, 6: 100075.
- [28] 王攀攀, 李英杰, 张帆, 等. 上海洋山港环境空气 IVOCs 的浓度、组成和 G20 期间变化特征 [J]. *地球化学*, 2018, 47(3): 313-321.  
WANG P P, LI Y J, ZHANG F, et al. Concentration, composition and variation of ambient IVOCs in Shanghai Port during the G20 summit[J]. *Geochimica*, 2018, 47(3): 313-321 (in Chinese).
- [29] TANG J Y, LI Y J, LI X L, et al. Intermediate volatile organic compounds emissions from vehicles under real world conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 788: 147795.
- [30] GOU Y F, QIN C, LIAO H, et al. Measurements, gas/particle partitioning, and sources of nonpolar organic molecular markers at a suburban site in the West Yangtze River Delta, China[J]. *Journal of Geophysical Research:Atmospheres*, 2021, 126(19): 034080.
- [31] WU D H, LIU H X, WANG Z G, et al. Atmospheric Concentrations and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in typical urban-rural fringe of wuhan-ezhou region, central China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 104(1): 96-106.
- [32] FENG X X, ZHAO J H, FENG Y L, et al. Chemical characterization, source, and SOA production of intermediate volatile organic compounds during haze episodes in North China[J]. *Atmosphere*, 2021, 12(11): 1484.
- [33] BAI X R, WEI J, REN Y Q, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons during heating season in Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2023, 123: 169-182.
- [34] ZHANG Y A, FAN J S, SONG K, et al. Secondary organic aerosol formation from semi-volatile and intermediate volatility organic compounds in the fall in Beijing[J]. *Atmosphere*, 2022, 14(1): 94.
- [35] 刘碧莲, 吴水平, 杨冰玉, 等. 大气中多环芳烃气/粒分配的不确定性分析 [J]. *环境科学*, 2011, 32(9): 2794-2799.  
LIU B L, WU S P, YANG B Y, et al. Uncertainty analysis of gas/particle partitioning of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(9): 2794-2799 (in Chinese).
- [36] XU R X, ALAM M S, STARK C, et al. Composition and emission factors of traffic- emitted intermediate volatility and semi-volatile hydrocarbons (C<sub>10</sub>-C<sub>36</sub>) at a street canyon and urban background sites in central London, UK[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 231: 117448.
- [37] FLORES R M, ÖZDEMİR H, ÜNAL A, et al. Distribution and sources of SVOCs in fine and coarse aerosols in the megacity of Istanbul[J]. *Atmospheric Research*, 2022, 271: 106100.
- [38] DRVENTIĆ I, ŠALA M, VIDOVIĆ K, et al. Direct quantification of PAHs and nitro-PAHs in atmospheric PM by thermal desorption gas chromatography with electron ionization mass spectroscopic detection[J]. *Talanta*, 2023, 251: 123761.
- [39] KRISTENSEN K, LUNDERBERG D M, LIU Y J, et al. Gas-particle partitioning of semivolatile organic compounds in a residence: Influence of particles from candles, cooking, and outdoors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(8): 3260-3269.

- [40] WALLER R E. The benzo[a]pyrene content of town air[J]. *British Journal of Cancer*, 1952, 6(1): 8-21.
- [41] RAS M R, BORRULL F, MARCÉ 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.
- [42] DOBSON R, SCHEYER A, RIZET A L, et al. Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(6): 1781-1789.
- [43] BOUVIER-BROWN N C, CARRASCO E, KARZ J, et al. A portable and inexpensive method for quantifying ambient intermediate volatility organic compounds[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 94: 126-133.
- [44] GALARNEAU E, HARNER T, SHOEB M, et al. A preliminary investigation of sorbent-impregnated filters (SIFs) as an alternative to polyurethane foam (PUF) for sampling gas-phase semivolatile organic compounds in air[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(29): 5734-5740.
- [45] CHENG Y, HE K B, DUAN F K, et al. Measurement of semivolatile carbonaceous aerosols and its implications: A review[J]. *Environment International*, 2009, 35(3): 674-681.
- [46] FANG H, LOWTHER S D, ZHU M, et al. PM<sub>2.5</sub>-bound unresolved complex mixtures (UCM) in the Pearl River Delta region: Abundance, atmospheric processes and sources[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 226: 117407.
- [47] WILLIAMS B J, GOLDSTEIN A H, KREISBERG N M, et al. An *In-situ* instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG)[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, 40(8): 627-638.
- [48] ZHAO Y L, KREISBERG N M, WORTON D R, et al. Development of an in situ thermal desorption gas chromatography instrument for quantifying atmospheric semi-volatile organic compounds[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2013, 47(3): 258-266.
- [49] ZHAO Y F, YAO K X, TENG B Y, et al. A perfluorinated covalent triazine-based framework for highly selective and water-tolerant CO<sub>2</sub> capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(12): 3684-3692.
- [50] CHEN Y B, YUAN B, WANG C M, et al. Online measurements of cycloalkanes based on NO<sup>+</sup> chemical ionization in proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry (PTR-ToF-MS)[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2022, 15(23): 6935-6947.
- [51] EICHLER P, MÜLLER M, D'ANNA B, et al. A novel inlet system for online chemical analysis of semi-volatile submicron particulate matter[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(3): 1353-1360.
- [52] 李杰. 中等挥发性有机物在线分析方法建立及应用研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.  
LI J. Development of online analysis method for intermediate volatile organic compounds[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020 (in Chinese).
- [53] LU J, LI Y J, LI J, et al. An online method for monitoring atmospheric intermediate volatile organic compounds with a thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography. A*, 2022, 1677: 463299.
- [54] KALINA J, SCHERINGER M, BORŮVKOVÁ J, et al. Passive air samplers as a tool for assessing long-term trends in atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 7047-7054.
- [55] KRÓL S, ZABIEGAŁA B, NAMIEŚNIK J. Monitoring and analytics of semivolatile organic compounds (SVOCs) in indoor air[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(6): 1751-1769.
- [56] 卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 等. 民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响[J]. *环境科学*, 2019, 40(10): 4404-4411.  
LU Y J, FENG Y L, QIAN Z, et al. Emission characteristics of IVOCs from the combustion of residential solid fuels and the impact of burning temperature[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(10): 4404-4411(in Chinese).
- [57] ALAM M S, STARK C, HARRISON R M. Using variable ionization energy time-of-flight mass spectrometry with comprehensive GC × GC to identify isomeric species[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(8): 4211-4220.
- [58] WORTON D R, DECKER M, ISAACMAN-VANWERTZ G, et al. Improved molecular level identification of organic compounds using comprehensive two-dimensional chromatography, dual ionization energies and high resolution mass spectrometry[J]. *The Analyst*, 2017, 142(13): 2395-2403.
- [59] LIU Z Y, PHILLIPS J B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1991, 29(6): 227-231.
- [60] ALAM M S, HARRISON R M. Recent advances in the application of 2-dimensional gas chromatography with soft and hard ionisation time-of-flight mass spectrometry in environmental analysis[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(7): 3968-3977.
- [61] 王珂, 王炜罡, 刘肖, 等. 中等挥发性有机物研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(10): 2960-2978.  
WANG K, WANG W G, LIU X, et al. Research progress of intermediate volatility organic compounds[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(10): 2960-2978 (in Chinese).
- [62] ZHANG W F, ZHU S K, HE S, et al. Screening of oil sources by using comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry and multivariate statistical analysis[J]. *Journal of Chromatogr A*, 2015, 1380: 162-170.
- [63] KALLIO M, JUSSILA M, RISSANEN T, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry in the identification of organic compounds in atmospheric aerosols from coniferous forest[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1125(2): 234-243.
- [64] LIANG Z R, SALEHI F, YU Z H, et al. Characterizing the gaseous and particulate SVOC emissions of a commercial light-duty

- compression ignition engine via GC × GC-ToF-MS[J]. *Fuel*, 2021, 284: 118918.
- [65] 乔林, 高丽荣, 郑明辉, 等. 利用全二维气相色谱-飞行时间质谱和傅立叶变换离子回旋共振质谱联合开展环境样品中有机污染物非靶标筛查研究. 见: 第三届全国质谱分析学术报告会. 中国化学会, 2017.190.
- [66] LINDINGER W, HANSEL A, JORDAN A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1998, 173(3): 191-241.
- [67] HOLZINGER R, WILLIAMS J, HERRMANN F, et al. Aerosol analysis using a Thermal-Desorption Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (TD-PTR-MS): A new approach to study processing of organic aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(5): 2257-2267.
- [68] LASKIN A, LASKIN J, NIZKORODOV S A. Mass spectrometric approaches for chemical characterisation of atmospheric aerosols: Critical review of the most recent advances[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 9(3): 163.
- [69] HEARD D E, PILLING M J. Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the troposphere[J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 5163-5198.
- [70] YATAVELLI R L N, LOPEZ-HILFIKER F, WARGO J D, et al. A chemical ionization high-resolution time-of-flight mass spectrometer coupled to a micro orifice volatilization impactor (MOVI-HRToF-CIMS) for analysis of gas and particle-phase organic species[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, 46(12): 1313-1327.
- [71] JOKINEN T, SIPILÄ M, JUNNINEN H, et al. Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-API-TOF[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(9): 4117-4125.
- [72] LEE B H, LOPEZ-HILFIKER F D, MOHR C, et al. An iodide-adduct high-resolution time-of-flight chemical-ionization mass spectrometer: Application to atmospheric inorganic and organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6309-6317.
- [73] LOPEZ-HILFIKER F D, MOHR C, EHN M, et al. A novel method for online analysis of gas and particle composition: Description and evaluation of a Filter Inlet for Gases and AEROSols (FIGAERO)[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 7: 983-1001.
- [74] LIM Y B, ZIEMANN P J. Effects of molecular structure on aerosol yields from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO<sub>x</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2328-2334.
- [75] LIM Y B, ZIEMANN P J. Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO<sub>x</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9229-9236.
- [76] ZHU X M, HAN Y, FENG Y L, et al. Formation and emission characteristics of intermediate volatile organic compounds (IVOCs) from the combustion of biomass and their cellulose, hemicellulose, and lignin[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 286: 119217.
- [77] FRASER M P, CASS G R, SIMONEIT B R T, et al. Air quality model evaluation data for organics. 4. C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub> non-aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(8): 2356-2367.
- [78] HUANG A Z, YIN S S, YUAN M H, et al. Characteristics, source analysis and chemical reactivity of ambient VOCs in a heavily polluted city of central China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2022, 13(4): 101390.
- [79] WANG J Z, HO S S H, MA S X, et al. Characterization of PM<sub>2.5</sub> in Guangzhou, China: Uses of organic markers for supporting source apportionment[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 550: 961-971.
- [80] ZHAO Y L, NGUYEN N T, PRESTO A A, et al. Intermediate volatility organic compound emissions from on-road gasoline vehicles and small off-road gasoline engines[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4554-4563.
- [81] MA J, CHEN L L, GUO Y, et al. Phthalate diesters in Airborne PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in a suburban area of Shanghai: Seasonal distribution and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 497/498: 467-474.
- [82] AN T C, GAO Y P, LI G Y, et al. Kinetics and mechanism of (•)OH-center mediated degradation of dimethyl phthalate in aqueous solution: Experimental and theoretical studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 641-648.
- [83] 武姿辰, 朱超飞, 李晓秀, 等. 基于 GC-QTOF/MS 的大气中有机污染物的非靶标筛查及半定量分析 [J]. *环境化学*, 2021, 40(12): 3698-3705.
- WU Z C, ZHU C F, LI X X, et al. Non-target screening and semi-quantitative analysis of organic pollutants in the atmosphere based on GC-QTOF/MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(12): 3698-3705 (in Chinese).
- [84] ALAM M S, ZERAATI-REZAEI S, LIANG Z R, et al. Mapping and quantifying isomer sets of hydrocarbons (≥ C<sub>12</sub>) in diesel exhaust, lubricating oil and diesel fuel samples using GC × GC-ToF-MS[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(5): 3047-3058.
- [85] CHANG X, ZHAO B, ZHENG H T, et al. Full-volatility emission framework corrects missing and underestimated secondary organic aerosol sources[J]. *One Earth*, 2022, 5(4): 403-412.
- [86] HUO Y Q, GUO Z H, LIU Y Z, et al. Addressing unresolved complex mixture of I/SVOCs emitted from incomplete combustion of solid fuels by nontarget analysis[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2021, 126(23): 035835.
- [87] UBUKATA M, JOBST K J, REINER E J, et al. Non-targeted analysis of electronics waste by comprehensive two-dimensional gas chromatography combined with high-resolution mass spectrometry: Using accurate mass information and mass defect analysis to explore the data[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1395: 152-159.