



论文

大气有机物热脱附-全二维气相色谱-火焰离子化分析方法

王瑛^①, 徐晓斌^{①*}, 毛婷^①, 张康平^{①②}, 程红兵^①, 印丽媛^{①③}^① 中国气象科学研究院大气成分研究所, 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081^② 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083^③ 中国地质大学(北京)海洋学院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: xuxb@cma.cma.gov.cn

收稿日期: 2011-01-28; 接受日期: 2011-09-24; 网络版发布日期: 2011-12-30

doi: 10.1360/032011-80

摘要 全二维气相色谱(GC×GC)是 20 世纪 90 年代发展起来的具有高分辨率、高灵敏度、高峰容量等优势的分離技术, 在我国将其用于大气挥发性有机物(VOCs)研究方面才刚刚起步. 本文将 GC×GC 与氢火焰离子化检测器(FID)联用, 构建了用于测量大气有机物的热脱附-全二维气相色谱-氢火焰离子化分析系统(TD-GC×GC-FID). 采用 HP-5MS 和 HP-INNOWAX 色谱柱, 建立了 C₅~C₁₅ 大气有机物分析方法, 实现了一次分析过程同时分离非甲烷烃(NMHCs)、含氧挥发性有机物(OVOCs)和卤代烃等多种组分. 利用标准物质和四级杆质谱(qMS)进行定性, 外标法结合 FID 质量校正因子定量. 目标物在 GC×GC 谱图中第一和第二维保留时间变化分别小于 0.6 s 和 0.02 s, 峰体积平均相对标准偏差为 14.3%, 其中烷烃和芳香烃为 4.5%. 标准曲线 r^2 均值大于 0.99, 平均检出限为 6.04 ng, 平均回收率为 111%. 利用该方法检测到 2010 年 1 月北京市区大气中 400 多种有机物(信噪比大于 50), 鉴定了其中的 103 种物质, 包括烷烃、烯烃、芳香烃、卤代烃、醛、酮、酯、醇和醚等. 所测定有机物平均总浓度为 51.3×10^{-9} V/V, 其中 OVOCs 约占 51%, 芳香烃约占 30%, 烷烃约占 15%, 卤代烃和烯烃分别占 3% 和 1%. 平均浓度最高的前 3 个组分是乙醇(9.84×10^{-9} V/V)、丙酮(6.72×10^{-9} V/V)和甲苯(3.48×10^{-9} V/V).

关键词全二维气相色谱
大气
非甲烷烃
挥发性有机物
分析方法

1 引言

大气挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是重要的气态污染物, 包括烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃及其含氧、氮、硫、卤素的衍生物等^[1]. VOCs 能参与光化学反应生成臭氧(O₃)和过氧乙酰硝酸酯(PAN)等氧化性很强的污染物^[2, 3], 引起光化学烟雾, 还能生成二次有机气溶胶(SOA), 间接影响地球表面

辐射平衡, 进而影响气候^[4, 5]. 一些有毒 VOCs 可直接危害人体健康和生态环境^[6]. VOCs 组成是研究大气光化学反应机理^[7, 8]、有机物来源^[9, 10]、大气化学模式^[11, 12]、大气污染物控制^[13]等问题的重要数据. 但 VOCs 种类繁多, 物理、化学性质差别大, 浓度范围跨度大, 给分离和检测带来极大挑战. 目前 VOCs 测量主要采用一维气相色谱(GC)作为分离手段, 但一维 GC 受限于单根色谱柱的分离能力, 分析复杂样品

时色谱峰重叠问题严重^[14], 直接影响定性定量的准确性, 而且一次分析过程很难完成 VOCs 的全分析. 目前 VOCs 观测数据多集中在 C₁₀ 以内的非甲烷烃 (non-methane hydrocarbons, NMHCs)^[15~20]等, 较高碳数的 VOCs^[21]以及含氧挥发性有机物(OVOCs)^[22, 23]和卤代烃^[24, 25]等物种往往需要针对性的分析方法.

全二维气相色谱(comprehensive two dimensional gas chromatography, GC×GC)是 20 世纪 90 年代发展起来的一种具有高分辨率、高灵敏度、高峰容量等优势的分选技术, 通过两根分离机理不同的色谱柱的正交分离, 有效解决了一维 GC 分析复杂样品时的色谱峰重叠问题, 是气相色谱技术的一次突破性进展^[26~29]. 近年来, 国内外石油^[30~33]、食品^[34, 35]、环境^[36~38]和医药^[39, 41]等领域纷纷尝试利用 GC×GC 解决分析难题. 在 VOCs 测量方面, Lewis 等用 GC×GC 从欧洲城市空气中检测到 500 多种 VOCs, 其中包括 100 多种多取代的单环芳烃^[42]. Xu 等利用 GC×GC 从特里克岛大气中检测到 600 多种 VOCs^[43]. 国内还未见此类研究报告. 本研究将 GC×GC 与大气样品热脱附技术和 FID 联用, 建立了我国首套用于大气 VOCs 分析的热脱附-全二维气相色谱-火焰离子化检测系统(TD-GC×GC-FID), 并已用于北京大气芳香烃测量^[44]. 在此基础上, 通过对色谱柱系统的进一步选择搭配和分析参数优化, 建立了大气 C₅~C₁₅ 有机物的同步分析方法, 实现了 NMHCs、OVOCs 和卤代烃等多种 VOCs 在一次分析过程中同时分离. 本文以北京市大气 VOCs 分析为例, 详细介绍该分析系统和分析方法.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

实验用仪器设备主要包括气相色谱/质谱仪(6890N/5973i, 配 FID 检测器, 美国 Agilent 公司)、自动进样器及热脱附仪(Ultra/Unity, 英国 Markes 公司)、液氮冷喷式 GC×GC 调制器(KT2004, 美国 Zoex 公司)、液氮罐(XL-45, 马来西亚 Taylor-Wharton 公司)等. 样品采集采用不锈钢罐(Silonite, 3.2 L, 美国 Entech 公司)、样品吸附管(Tenax TA/Carbograph 1TD, 英国 Markes 公司)、臭氧吸附管(自制, 90 mm × 5 mm i.d. 不锈钢管, 填充 2 g 经 200 °C 处理后的分析纯无水亚硫酸钠). 采样罐采用清罐仪(NT3100, 美国 Entech 公司)清洗. 高浓度标准气采用稀释配气仪

(NT4600, 美国 Entech 公司)稀释到所需浓度. 色谱系统控制和数据采集由色谱工作站(Agilent MSD ChemStation D.01.02)完成, GC×GC 色谱图制作和处理由 GC Image 软件(v1.8b6, 美国 Zoex 公司)完成.

色谱图定性定量采用苯标准气(1×10⁻⁶ V/V, 美国 Scott Specialty Gases 公司)、含 56 种挥发性烃类的混合标气(60/100×10⁻⁹ C, 美国 Scott Specialty Gases 公司)以及 TO-15 混合标准气(1×10⁻⁶ V/V, 美国 Linde Spectra Environmental Gases 公司). 此外, 色谱峰鉴定还使用了分析纯的 C₆~C₁₅ 正构烷烃、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、丙酮、乙酸乙酯等(北京中关村试剂商店). 实验中采用的工作气体为高纯氮气、高纯氦气、高纯氢气、合成空气(纯度 99.999%, 北京诚为信气体工业公司).

2.2 样品采集

采样点位于北京市海淀区中国气象局科技大楼楼顶(东经 116°24', 北纬 39°56', 距地约 50 m), 周围主要为办公区和居民区, 西邻中关村南大街和国家图书馆, 南邻北京动物园和五塔寺. 采样罐在采样前用高纯氮气清洗并抽真空至 10 mTorr. 为了减少臭氧对样品中活性有机物的影响, 同时阻挡大气颗粒物进入, 采样时将臭氧吸附管连接到罐口, 然后打开采样罐阀门, 充填致密的臭氧吸附管具有一定的限流作用, 外界空气在罐内外的压差下缓缓吸入罐内, 每次采样持续约 0.5 h, 采样结束后拧紧采样罐阀门.

2.3 TD-GC×GC-FID 分析系统

大气 TD-GC×GC-FID 分析系统硬件的核心组成部分主要包括: 热脱附仪(TD)、全二维调制器、调制管(脱活熔融石英毛细管)、两根色谱柱和检测器等(见图 1). 其中, 调制器通过对调制管的温度进行准确地周期性调制, 对第二根色谱柱产生脉冲式进样, 从而完成 GC×GC 分离的关键步骤. 分析过程开始时, 热脱附仪首先对吸附管内的样品进行解吸附、聚焦后快速进样; 然后样品进入第一维色谱柱(较长的低极性柱)进行分离, 从第一维色谱柱馏出的每个组分, 在进入调制器管路时, 都被冷喷气周期性地冷冻聚焦, 再被热喷气迅速升温释放进入第二维色谱柱(较短的极性柱)进行快速分离, 即从第一维柱馏出的每个组分都被调制器切割成若干份再依次进入第二维柱进行二次快

速分离;最后进入检测器。这样获得的原始色谱图是由很多个经第二维柱快速分离得到的色谱图首尾相连而成,在处理时借助程序对每个周期加以区分,然后再重新组合得到 GC×GC 色谱图。

2.4 实验条件

将吸附管连接至不锈钢采样罐口,用质量流量计控制 50 mL/min 的流量,从采样罐中抽取 900 mL 空气样品预富集至吸附管中。所使用的吸附管提前在高纯 He 气吹洗下加热活化,并作空白检验。在高纯氦气的吹扫下,预富集好样品的吸附管在热脱附仪中以 300 ℃解吸 8 min,脱附下来的物质被载气带入冷阱(-10 ℃)聚焦后迅速升温(> 40 ℃/s)至 300 ℃并保持 3 min,样品随载气经传输线(200 ℃)进入 GC×GC 分离。GC×GC 具体条件如表 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 定性分析方法

FID 灵敏度高,死体积小,响应快(仅 1 ms),线

性范围宽,但不能提供物质的结构信息,需要借助标准物质或其他信息来定性。GC×GC 对数据采集频率要求较高(不低于 50 Hz),通常需要用价格相对昂贵的 TOFMS 定性。在四极杆质谱(qMS)与 GC×GC 联用定性的方法研究中,有报道采用选择离子扫描(SIM)或缩小离子扫描范围的方式提高 qMS 的谱图获取频率^[45, 46]。本文通过对比相同分析条件下的一维 GC-MS 和 GC×GC-MS 谱图检索结果,以标准物质为参照,根据目标化合物之间的相对位置,完成相同条件下 GC×GC-FID 谱图的初次定性,然后直接使用初次定性确定的目标物的二维保留时间对样品的 GC×GC-FID 谱图进行鉴定。FID 和 qMS 的结合使用,使两种检测器可以互相补充,充分发挥各自的优势。图 2 比较了一个空气样品的 GC-FID 部分放大图和对应的以相同色谱柱为第一维柱得到的 GC×GC-FID 谱图,在一维 GC 中,苯(1)和 3 个烷烃类成分(2~4)重叠在一起很难区分,而 GC×GC 则能够将这 4 个物质分离,特别是苯与 3 个烷烃在第二维保留时间上有明显差异,第二维分离度分别为 2.7, 3.3 和 4.3。同样,在一维 GC 中共馏出的 2,2,4-三甲基戊烷(6)和 2-戊酮

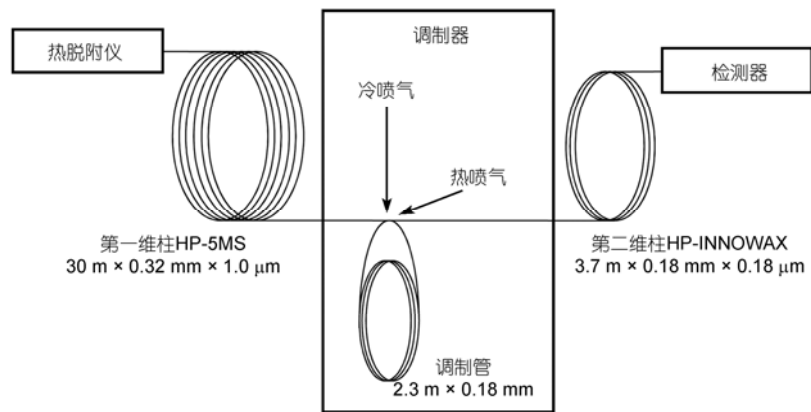


图 1 TD-GC×GC-FID 分析系统主要部件连接示意图

表 1 GC×GC 分析条件

第一维色谱柱	HP-5 MS, 30 m × 0.32 mm i.d. × 1.0 μm film, Agilent
第二维色谱柱	HP-INNOWAX, 3.7 m × 0.18 mm i.d. × 0.18 μm film, Agilent
第一维柱升温程序	35 ℃ 保持 5 min, 3 ℃/min 升至 230 ℃
第二维柱升温程序	35 ℃ 保持 10 min, 5 ℃/min 升至 240 ℃, 保持 19 min
载气	氦气, 恒定柱头压: 28.6 psi (35 ℃时载气流速为 1.5 mL/min)
调制器管路	脱活熔融石英毛细管, 2.3 m × 0.18 mm i.d., Agilent
调制周期	6 s (每周期喷热气 0.3 s, 喷冷气 5.7 s), 延迟 0.07 min
FID 检测器	250 ℃, 氢气 30 mL/min, 空气 350 mL/min, 尾吹气 30 mL/min, 采集频率 100 Hz
MS 检测器	离子源温度 230 ℃, 电子轰击(EI)电离能 70 eV, 全扫描范围 <i>m/z</i> 35~350 u

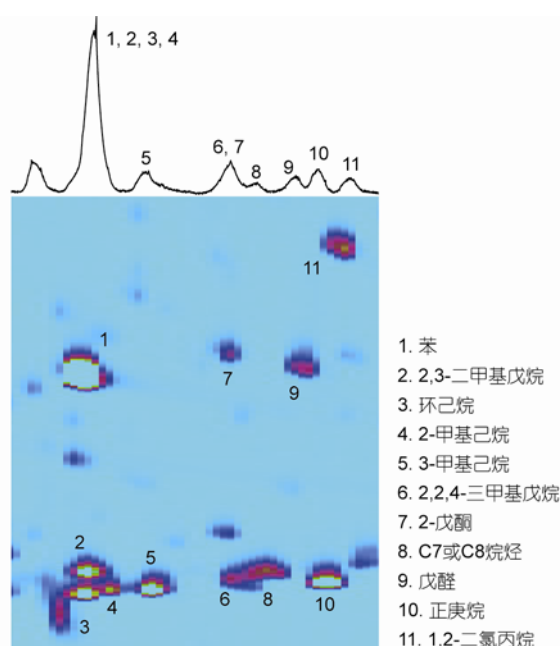


图2 GCxGC-FID 和 GC-FID 部分放大图

(7)也因为极性的差异在 GCxGC 第二维柱的分离度达到 8.5. 可见 GCxGC 充分利用了化合物在不同性质色谱柱上的分离差异, 大大减少了色谱峰重叠, 特别是不同类型的组分由于极性差异在第二维方向上通常能够较好地分离.

3.2 定量分析方法

采用 TO-15 混合标准气外标法进行定量分析. 用高纯氮气将 TO-15 标准气(1000×10^{-9} V/V)稀释至 20×10^{-9} V/V, 分别富集 30、60、120、240、480、720 mL. 在相同实验条件下分析, 以 6 个不同进样量与相应的峰体积做线性回归, 建立标准工作曲线, 线性回归方程和拟合系数(r^2)见表 2. 大气样品的进样量在外标曲线的线性响应范围之内. 目标化合物标准曲线 r^2 的平均值大于 0.99.

表 2 给出了对 TO-15 标气进行 7 次平行测量的结果, 可以看出, 目标化合物的第一和第二维保留时间(RT1, RT2)相对标准偏差(RSD)分别低于 0.5%和 3.7%, 相对平均偏差分别为 0.6 s 和 0.02 s. 相比一维 GC-MS 分析方法的保留时间相对平均偏差 2.5 s^[47], GCxGC 表现出更好的定性稳定性. 目标化合物的峰体积 RSD 平均 14.3%, 烷烃和芳香烃的峰体积 RSD 最小, 全部低于 11%(平均 4.5%). 大部分卤代烃的峰体积 RSD 在 20%以内(平均 13.6%). OVOCs 的峰体积

RSD 较高, 平均值为 24.9%, 推断与这类组分更易受到采样、放置时间和前处理过程影响有关. 在本方法中, 影响定量稳定性的因素还可能有仪器稳定性、吸附管空白、热脱附仪冷阱空白、样品预富集过程等引入的取样体积误差等, 因此所得到的峰体积 RSD 是上述各环节随机波动对分析精度的综合影响.

配置 1×10^{-9} V/V 的 TO-15 标准气, 重复分析 7 次, 将 7 次分析值标准偏差的 3 倍定义为方法的检出限(见表 2). 其中乙醇的检出限最低, 1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯的检出限最高, 平均检出限为 6.04 ng. 不同类型化合物的平均检出限为烷烃 4.23 ng、芳香烃 5.17 ng、含氧有机物 3.41 ng、卤代烃 7.80 ng.

预富集两份 3 L 的高纯氮气, 其中一份加入 20×10^{-9} V/V 的 TO-15 标准气 200 mL, 在相同实验条件下分析, 用加标样品中目标组分的测定质量减去未加标样品中该组分的测定质量, 再除以实际加入的该组分的质量, 计算得到各目标化合物的加标回收率(见表 2), 除顺-1,2-二氯乙烯和氯仿外, 其他化合物的回收率在 77%~140%, 平均回收率为 111%.

将未富集样品的空白吸附管在分析条件下进行空白检测(见表 2), 四氯化碳的空白值最高, 为 8.52 ng, 其次是苯(3.28 ng)、甲苯(1.67 ng)和丁酮(1.45 ng), 其余化合物的空白均低于 1.0 ng.

在定量分析中, 对缺少已知浓度标准物质的目标化合物, 采用了基于标准物质(正庚烷)的 FID 相对质量校正因子(f_m)^[48]进行定量. 对于既缺少标准物质又缺少 f_m 数据的目标化合物, 先计算其总有效碳数, 再根据公式 $f_{m(i,s)} = (\sum C_{\text{有效}(s)} \times Mw_i) / (\sum C_{\text{有效}(i)} \times Mw_s)$ 计算该化合物的 f_m 值(式中的 i 和 s 分别代表目标化合物和基准物质)^[49,50]. 受检测器条件等因素的影响, f_m 实测值及有效碳数近似计算值均有一定的误差, 通常在 25%以内^[51]. 本文利用 f_m 进行定量的化合物主要是 NMHCs 和 OVOCs. 为了估算 f_m 的定量误差, 对 TO-15 标气中的 NMHCs 和 OVOCs 用 f_m 定量, 与标准浓度比较, NMHCs 的计算相对误差为 -13%~19%. OVOCs 中除乙醇、甲基叔丁基醚和丙烯醛外, 其余化合物的相对误差为 -20%~18%. 由此推断所使用的 f_m 对 NMHCs 和大部分 OVOCs 的定量误差为 $\pm 20\%$, 该误差范围在痕量 VOCs 观测中是可接受的.

目标化合物的响应值可以作为仪器灵敏度大小的度量, 目标化合物每单位进样量的响应值越高, 灵敏度越高^[47]. 为了比较 GCxGC 与 GC 的灵敏度差别,

表2 标气中主要目标化合物的第一、二维保留时间、峰体积、线性回归方程、检出限、回收率和空白值

化合物名称	RT1(min)		RT2(s)		峰体积*		线性回归方程		检出限 (ng)	回收率 (%)	空白 (ng)
	均值	RSD (%)	均值	RSD (%)	均值	RSD (%)	$y = ax + b$	r^2			
正己烷	10.90	0.0	0.43	2.2	5.48E+07	5.7	$y = 8E+06x + 2E + 06$	0.9885	3.68	125	0.85
环己烷	13.90	0.0	0.64	1.5	5.57E+07	7.0	$y = 8E+06x - 121474$	0.9971	4.32	126	0.12
正庚烷	15.40	0.0	0.60	1.5	6.76E+07	4.1	$y = 9E+06x + 4E+06$	0.9941	4.69	105	0.35
苯	13.80	0.0	1.43	0.7	6.54E+07	10.4	$y = 8E+06x + 1E+07$	0.9687	4.24	114	3.28
甲苯	19.70	0.0	1.72	0.7	7.22E+07	3.1	$y = 9E+06x + 3E+06$	0.9955	4.47	103	1.67
乙苯	25.83	0.2	1.86	1.3	8.13E+07	2.5	$y = 1E+07x + 1E+06$	0.9924	4.83	127	0.42
邻二甲苯	28.00	0.0	2.12	3.0	8.32E+07	2.3	$y = 1E+07x + 290197$	0.9907	4.91	131	0.71
间,对二甲苯	26.37	0.2	1.91	2.7	1.65E+08	2.2	$y = 2E+07x + 1E+06$	0.9924	5.00	140	0.98
苯乙烯	27.80	0.0	2.68	2.4	8.00E+07	3.6	$y = 9E+06x - 757107$	0.9913	4.82	131	0.39
1,3,5-三甲苯	32.90	0.0	2.10	2.9	9.39E+07	4.7	$y = 1E+07x - 5E+06$	0.9866	6.19	120	0.16
1,2,4-三甲苯	34.70	0.0	2.22	3.7	9.57E+07	5.3	$y = 1E+07x - 4E+06$	0.9887	6.55	113	0.79
4-乙基甲苯	32.60	0.0	2.00	3.2	9.08E+07	3.4	$y = 1E+07x - 4E+06$	0.9881	5.54	132	0.32
二氯甲烷	9.00	0.0	1.59	0.5	9.00E+06	25.4	$y = 934695x - 671765$	0.9865	5.79	92	0.01
氯仿	11.70	0.0	2.24	0.2	6.61E+06	10.8	$y = 924744x - 147745$	0.9934	6.39	147	-
四氯化碳	13.90	0.0	1.05	1.0	3.38E+06	7.2	$y = 550042x + 708949$	0.9886	9.05	77	8.52
二氯溴甲烷	16.00	0.0	3.47	0.5	7.07E+06	5.1	$y = 1E+06x - 26977$	0.9961	8.12	107	-
氯二溴甲烷	21.50	0.0	4.60	0.3	7.31E+06	6.0	$y = 2E+06x - 84215$	0.9943	10.38	102	-
溴仿	27.61	0.1	5.56	1.3	7.69E+06	7.5	$y = 964433x + 186948$	0.9898	11.98	91	-
1,1-二氯乙烯	8.69	0.4	0.60	1.2	2.15E+07	38.6	$y = 2E+06x - 3E+06$	0.9756	4.56	127	-
氟利昂-113	8.80	0.0	0.41	1.8	1.71E+07	12.1	$y = 3E+06x - 3E+06$	0.9972	11.17	95	-
反-1,2-二氯乙烯	9.83	0.5	1.05	0.8	1.99E+07	19.3	$y = 2E+06x - 1E+06$	0.9864	5.21	114	-
顺-1,2-二氯乙烯	11.34	0.5	1.96	0.5	2.02E+07	10.9	$y = 3E+06x - 465073$	0.9951	4.90	173	-
1,2-二氯乙烷	13.10	0.0	2.67	0.4	1.97E+07	7.4	$y = 3E+06x + 13886$	0.9989	5.03	113	0.08
1,1,1-三氯乙烷	13.00	0.0	1.09	1.0	1.69E+07	13.1	$y = 3E+06x - 350325$	0.9967	7.12	131	-
三氯乙烯	15.70	0.0	1.58	0.4	2.00E+07	5.6	$y = 3E+06x - 160980$	0.9937	7.18	117	-
1,1,2-三氯乙烷	19.77	0.2	4.33	0.5	1.98E+07	2.7	$y = 3E+06x + 166676$	0.9928	6.21	104	-
1,2-二溴乙烷	22.30	0.0	3.78	0.6	1.73E+07	7.7	$y = 1E+06x + 110531$	0.9934	8.04	120	-
四氯乙烯	22.50	0.0	1.44	1.3	2.25E+07	2.9	$y = 3E+06x + 487996$	0.9938	7.54	109	0.23
1,1,2,2-四氯乙烷	29.00	0.0	5.95	1.1	2.11E+07	3.9	$y = 2E+06x + 175754$	0.9868	8.20	94	-
1,2-二氯丙烷	15.60	0.0	2.05	0.4	2.81E+07	3.9	$y = 4E+06x + 150726$	0.9952	5.60	111	0.15
顺-1,3-二氯丙烯	17.80	0.0	2.72	0.4	1.82E+07	32.9	$y = 3E+06x + 254370$	0.9971	5.48	94	0.20
反-1,3-二氯丙烯	19.30	0.0	3.48	0.4	1.64E+07	46.9	$y = 3E+06x + 289954$	0.9986	5.58	80	-
1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	48.91	0.1	2.34	2.0	3.85E+07	18.8	$y = 3E+06x - 3E+06$	0.9929	18.96	104	0.12
氯苯	24.96	0.2	2.68	1.3	6.16E+07	2.8	$y = 7E+06x + 644634$	0.9934	5.30	111	0.31
1,3-二氯苯	35.70	0.0	3.15	2.5	6.39E+07	3.1	$y = 6E+06x - 3E+06$	0.9840	8.06	122	0.05
1,4-二氯苯	36.10	0.0	3.35	2.5	7.17E+07	5.4	$y = 5E+06x - 2E+06$	0.9855	7.63	107	0.63
1,2-二氯苯	37.71	0.1	3.60	1.7	6.28E+07	2.9	$y = 6E+06x - 3E+06$	0.9819	8.48	119	0.02
1,2,4-三氯苯	46.81	0.1	3.55	2.0	5.58E+07	8.9	$y = 3E+06x - 3E+06$	0.9905	13.34	108	0.36
苕基氯	36.10	0.0	4.15	2.0	3.66E+07	55.4	$y = 5E+06x - 2E+06$	0.9891	5.25	108	-
乙醇	7.30	0.0	1.81	0.4	2.08E+07	33.3	$y = 795726x + 2E+06$	0.9367	0.35	78	-
异丙醇	8.00	0.0	1.62	1.8	2.05E+07	9.8	$y = 1E+06x + 1E+06$	0.9878	3.58	91	-
四氢呋喃	12.20	0.0	1.05	0.5	2.76E+07	7.1	$y = 4E+06x - 437929$	0.9951	3.26	125	0.26
1,4-二恶烷	16.00	0.0	2.24	0.4	1.59E+07	23.5	$y = 2E+06x + 518234$	0.9911	4.66	90	0.49
甲基叔丁基醚	9.90	0.0	0.52	1.5	1.97E+07	54.8	$y = 4E+06x + 1E+06$	0.9933	5.87	114	-
丙烯醛	7.90	0.0	1.09	1.8	2.50E+07	31.7	$y = 2E+06x + 2E+06$	0.9960	1.15	86	-
丙酮	8.00	0.0	0.93	1.2	2.29E+07	15.6	$y = 1E+06x + 8E+06$	0.9745	1.15	84	-
丁酮	10.80	0.0	1.29	0.7	2.61E+07	9.8	$y = 3E+06x + 3E+06$	0.9983	3.17	124	1.45
2-己酮	20.60	0.0	1.86	1.0	4.38E+07	24.9	$y = 6E+06x + 1E+06$	0.9940	3.79	97	0.30
甲基异丁基酮	17.70	0.0	1.56	0.8	4.46E+07	19.5	$y = 6E+06x + 2E+06$	0.9943	4.00	102	0.03
乙酸乙酯	11.40	0.0	1.15	0.8	2.02E+07	38.5	$y = 3E+06x + 644406$	0.9939	4.21	118	0.19
乙酸乙烯酯	10.30	0.0	1.21	0.9	3.16E+07	15.6	$y = 5E+06x + 71518$	0.9971	4.84	96	-
甲基丙烯酸甲酯	16.00	0.0	1.63	0.6	3.02E+07	39.9	$y = 5E+06x + 1E+06$	0.9961	4.34	105	0.31

注: *进样体积为 300 mL, 浓度 20×10^{-9} V/V.

利用相同浓度相同体积进样量的 TO-15 标准气体分别在 GC×GC 与 GC 方法下进行分析, 目标化合物在 GC×GC-FID 谱图中的峰体积分约是 GC-FID 谱图中峰面积积分的 7~14 倍, 表明 GC×GC 比 GC 具有更高的灵敏度。

此外, 采样时使用的除臭氧管可能对某些 VOCs 产生影响。配制 10×10^{-9} V/V 的 TO-15 标准气, 分别富集 5 对相同体积的通过和不通过除臭氧管的标气, 在相同条件下分析, 利用双样本 t-检验评估除臭氧管对目标化合物响应值的影响(显著性水平 0.05)。统计分析表明, 除臭氧管对 NMHCs 和大部分卤代烃无显著影响, 卤代烃中 1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯、1,2-二氯苯和 1,2,4-三氯苯受除臭氧管显著影响(响应值平均降低 26%), 除臭氧管对大部分 OVOCs(甲基叔丁基醚除外)有显著影响, 使用除臭氧管后 OVOCs 响应值平均降低 61%。表明亚硫酸钠填充的除臭氧管对 NMHCs 和大部分卤代烃的测量不会造成明显影响, 但很可能会造成 OVOCs 的测量值偏低。在实际采样中, 除臭氧管的影响还可能因其使用状况(制备和处理后因使用和放置等导致不同程度的吸湿和氧化)和采样天气条件(温度、湿度等)的不同而不同。因此, 准确测量反应活性较高的 OVOCs, 不仅需要将其分离和检测, 还需要找到更好的既能去除臭氧又不影响其测定的采样方法。

3.3 北京市大气案例研究

对采自 2010 年 1 月 5 日、8 日、12 日、19 日和 26 日早 7:00、午 12:00 和晚 17:00 的 15 个北京大气样品进行了 GC×GC 分析, 用 30 m 和 3.7 m 的两根色谱柱, 在 70 min 内检出信噪比大于 50 的色谱峰 400 多个。图 3 显示的是其中一个样品的 GC×GC-FID 谱图, 图中横坐标为第一维保留时间, 纵坐标为第二维保留时间。化合物在水平方向按沸点由低到高的顺序排列, 在垂直方向按极性从小到大的顺序分离。同系物随含碳数的增加从左至右依次排列。不同类型的化合物在谱图的不同区域分布, 即 GC×GC 的“族分离”特性。烷烃极性较小, 在第二维柱上总是最早出峰, 因此分布在谱图的下方(A 区), 沿水平方向排列成一条斜线, 正构烷烃($C_5 \sim C_{15}$)基本等间隔分布。烯烃出峰位置与烷烃基本相同或稍高一点。 C_5 以内的轻烃组分由于沸点和极性均较低, 即使在室温下也能很快穿过第一和第二维柱, 在目前的柱系统和分析条件下还很难分离。芳香烃的极性比烷烃和烯烃都高, 第二维方向上的出峰位置也较高(B 区)。相同碳数的芳香烃排列成一条斜线, 并且随碳数的增加斜线位置向右平移, 呈瓦片状分布, 即“瓦片效应(tile effect)”^[32, 44]。多环芳烃(PAHs)的出峰位置比单环芳香烃更高(C 区), 在谱图上也呈瓦片状排列。醛、酮类成分(用方框标出)的第二维保留时间与芳香烃比较

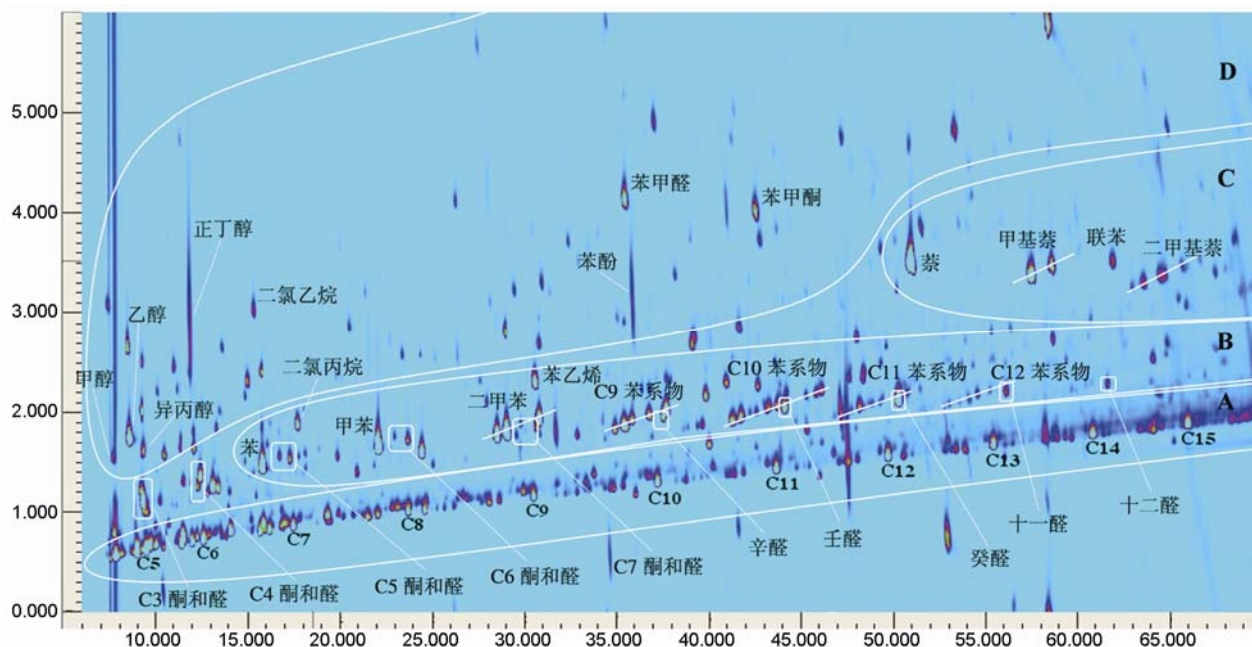


图3 北京大气 GC×GC-FID 谱图(化合物分布区域: A 烷烃和烯烃; B 芳香烃、醛和酮; C 多环芳烃; D 含氧有机物和卤代烃)

接近, 第一维保留时间与多两个碳的正构烷烃大致相同. 醇类和卤代烃位于谱图的上方(D 区). 由于族分离特性和瓦片效应在定性中起到重要的提示作用, GC×GC 谱图的定性比一维 GC 更加简单和准确. 本文给出的二维保留时间可为低极性和极性色谱柱搭

配的 GC×GC 系统提供定性参考.

对谱图中的 103 个组分进行了定性和定量, 包括 25 种烷烃、8 种烯烃、30 种芳香烃、6 种卤代烃和 34 种含氧有机物, 表 3 列出了它们的二维保留时间、平均浓度和定量使用的 f_m 及含碳数. 表中化合物的总浓

表 3 北京市大气有机物 GC×GC-FID 谱图定性与定量

编号	化合物	RT1 (min)	RT2 (s)	平均浓度 (10 ⁻⁹ V/V)	f_m^*	含碳数	编号	化合物	RT1 (min)	RT2 (s)	平均浓度 (10 ⁻⁹ V/V)	f_m^*	含碳数
烷烃													
1	异戊烷	7.8	0.55	0.39	0.95 ^{a)}	5	14	甲基环己烷	20.7	0.95	0.03	0.99 ^{a)}	7
2	正戊烷	9.4	0.61	0.79	0.96 ^{a)}	5	15	2,3,4-三甲基戊烷	21.5	0.93	0.10	1.01 ^{a)}	8
3	2-甲基戊烷	10.0	0.66	0.13	0.95 ^{a)}	6	16	2-甲基庚烷	22.0	0.95	0.19	1.03 ^{a)}	8
4	2,2-二甲基丁烷	11.4	0.66	0.53	0.96 ^{a)}	6	17	3-甲基庚烷	23.1	1.04	0.14	0.99 ^{a)}	8
5	3-甲基戊烷	11.9	0.68	0.31	0.96 ^{a)}	6	18	正辛烷	24.9	1.06	0.90	1.03 ^{a)}	8
6	正己烷	12.2	0.74	0.28	—	6	19	正壬烷	30.5	1.14	0.42	1.02 ^{a)}	9
7	甲基环戊烷	14.5	0.96	0.01	0.99 ^{a)}	6	20	正癸烷	37.2	1.28	0.35	0.99 ^{b)}	10
8	环己烷	15.2	0.80	0.26	—	7	21	正十一烷	43.7	1.41	0.95	0.99 ^{b)}	11
9	2,3-二甲基戊烷	15.8	0.86	0.03	0.97 ^{a)}	6	22	正十二烷	49.7	1.56	0.44	0.99 ^{b)}	12
10	2-甲基己烷	15.9	0.80	0.14	0.98 ^{a)}	7	23	正十三烷	55.5	1.68	0.21	0.99 ^{b)}	13
11	3-甲基己烷	16.1	0.80	0.21	0.98 ^{a)}	7	24	正十四烷	60.8	1.81	0.25	0.99 ^{b)}	14
12	正庚烷	16.8	0.85	0.18	—	7	25	正十五烷	65.8	1.92	0.24	0.99 ^{b)}	15
13	2,2,4-三甲基戊烷	17.0	0.87	0.11	1.00 ^{a)}	8							
烯烃													
26	4-甲基-1-戊烯	11.4	0.77	0.04	0.99 ^{b)}	6	30	α -蒎烯	33.8	1.37	0.06	0.96 ^{b)}	10
27	2-甲基-1-戊烯	12.8	0.76	0.13	0.99 ^{b)}	6	31	蒎烯	35.0	1.47	0.03	0.96 ^{b)}	10
28	反-2-己烯	13.2	0.79	0.06	0.99 ^{b)}	6	32	β -蒎烯	36.9	1.55	0.02	0.96 ^{b)}	10
29	顺-2-己烯	13.5	0.79	0.06	0.99 ^{b)}	6	33	柠檬烯	38.9	1.58	0.02	0.97 ^{b)}	10
芳香烃													
34	苯	15.8	1.43	2.46	—	6	49	萘	51.0	3.48	1.33	0.89 ^{b)}	10
35	甲苯	22.0	1.64	3.48	—	7	50	2-甲基萘	57.6	3.45	0.82	0.90 ^{b)}	11
36	乙苯	28.5	1.74	1.15	—	8	51	1-甲基萘	58.7	3.56	0.33	0.90 ^{b)}	11
37	间/对-二甲苯	29.0	1.78	1.80	—	8	52	联苯	61.9	3.67	0.07	0.90 ^{b)}	12
38	苯乙烯	30.5	2.28	0.69	—	8	53	乙基萘	62.9	3.40	0.03	0.91 ^{b)}	12
39	邻-二甲苯	30.8	1.91	0.75	—	8	54	1,7-二甲基萘	63.4	3.45	0.05	0.91 ^{b)}	12
40	异丙苯	32.9	1.76	0.06	1.03 ^{a)}	9	55	1,6-二甲基萘	64.4	3.53	0.07	0.91 ^{b)}	12
41	丙苯	34.9	1.82	0.14	0.99 ^{a)}	9	56	芴	65.1	1.70	0.05	0.89 ^{b)}	13
42	4-乙基甲苯	35.4	1.85	0.57	—	9	57	1,2-二甲基萘	65.6	3.61	0.06	0.91 ^{b)}	12
43	1,3,5-三甲苯	35.8	1.92	0.17	—	9	58	4-甲基联苯	66.5	3.67	0.02	0.90 ^{b)}	13
44	1,2,4-三甲苯	37.7	1.99	0.74	—	9	59	2,3,6-三甲基萘	67.0	3.17	0.01	0.91 ^{b)}	13
45	1-甲基-3-异丙基苯	39.6	1.87	0.04	0.94 ^{b)}	10	60	1,6,7-三甲基萘	68.1	3.23	0.02	0.91 ^{b)}	13
46	2,3-二氢茚	39.8	2.14	0.12	0.92 ^{b)}	9	61	1,4,6-三甲基萘	68.6	3.36	0.03	0.91 ^{b)}	13
47	四甲基苯	46.1	2.21	0.08	0.94 ^{b)}	10	62	1,4,5-三甲基萘	69.0	3.37	0.04	0.91 ^{b)}	13
48	C11 苯	48.4	2.40	0.06	0.94 ^{b)}	11	63	二甲基联苯	69.8	3.45	0.02		14
卤代烃													
64	顺-1,2-二氯乙烯	13.6	2.64	0.22	—	2	67	四氯乙烯	25.0	1.46	0.10	—	2
65	1,2-二氯乙烷	15.3	2.99	0.54	—	2	68	氯苯	27.6	2.31	0.05	—	6
66	三氯乙烯	17.3	1.52	0.36	—	2	69	1,4-二氯苯	39.2	2.74	0.35	—	6
含氧有机物													
70	甲醇	7.7	1.56	0.96	4.35 ^{a)}	1	87	辛醛	36.8	1.95	0.13	1.20 ^{a)}	8
71	乙醇	8.6	1.70	9.84	—	2	88	壬醛	43.7	2.05	0.26	1.81 ^{b)}	9

表 3(续)

编号	化合物	RT1 (min)	RT2 (s)	平均浓度 (10 ⁻⁹ V/V)	f_m^*	含碳数	编号	化合物	RT1 (min)	RT2 (s)	平均浓度 (10 ⁻⁹ V/V)	f_m^*	含碳数
72	异丙醇	9.3	1.66	0.71	2.03 ^{a)}	3	89	癸醛	50.3	2.11	0.57	1.25 ^{a)}	10
73	4-甲基-1-戊醇	36.4	2.24	0.09	1.33 ^{a)}	6	90	十一醛	56.2	2.24	0.09	1.19 ^{b)}	11
74	苯酚	35.9	2.99	0.40	1.40 ^{b)}	6	91	十二醛	61.6	2.36	0.08	1.17 ^{b)}	12
75	四氢呋喃	15.4	1.15	0.08	1.30 ^{b)}	4	92	十三醛	66.7	2.44	0.06	1.15 ^{b)}	13
76	1,4-二恶烷	16.2	1.88	0.13	—	4	93	丙酮	9.3	1.08	6.72	1.54 ^{a)}	3
77	甲基叔丁基醚	11.4	0.79	0.30	1.54 ^{b)}	5	94	丁酮	12.4	1.35	0.81	1.50 ^{a)}	4
78	二苯并呋喃	65.5	0.82	0.01	1.07 ^{b)}	12	95	2-戊酮	16.7	1.54	0.08	1.24 ^{b)}	5
79	丙醛	9.5	0.99	0.17	—	3	96	2-己酮	23.0	1.75	0.06	1.15 ^{b)}	6
80	丙烯醛	9.2	1.20	1.15	—	3	97	甲基异丁基酮	18.1	2.01	0.13	1.17 ^{b)}	6
81	丁醛	12.3	1.25	0.12	1.61 ^{a)}	4	98	2-庚酮	29.8	1.89	0.07	1.50 ^{b)}	7
82	异丁烯醛	11.5	1.29	0.13	1.69 ^{b)}	4	99	3-庚酮	29.5	1.78	0.04	—	7
83	戊醛	17.7	1.55	0.03	1.25 ^{b)}	5	100	苯乙酮	42.5	4.03	0.20	—	8
84	己醛	23.7	1.72	0.15	1.23 ^{b)}	6	101	乙酸乙酯	13.1	1.22	1.09	1.40 ^{a)}	4
85	庚醛	30.8	1.79	0.04	—	7	102	甲基丙烯酸甲酯	18.1	1.57	0.04	1.19 ^{b)}	5
86	苯甲醛	35.4	4.13	0.84	—	7	103	乙酸丁酯	24.4	1.58	0.81	—	6

注: *以正庚烷为基准物. a) 文献数据^[51]. b) 根据有效碳数计算

度为 51.3×10^{-9} V/V, 其中, OVOCs(包括醇、醛、酮、酯、醚和含氧杂环化合物等)在所鉴定化合物中浓度最高, 合计 26.4×10^{-9} V/V, 约占总浓度的 51%. 其次是芳香烃, 浓度合计 15.3×10^{-9} V/V, 约占总浓度的 30%. 烷烃浓度合计 7.6×10^{-9} V/V, 约占总浓度的 15%. 卤代烃和烯烃浓度分别为 1.6×10^{-9} V/V 和 0.4×10^{-9} V/V, 在总浓度所占比例较低, 分别为 3%和 1%. 平均浓度最高的前 3 个化合物分别是乙醇(9.84×10^{-9} V/V)、丙酮(6.72×10^{-9} V/V)和甲苯(3.48×10^{-9} V/V).

4 结论

GC×GC 能在一次分析过程中兼顾浓度范围和极性范围跨度大的多个物种, 为大气有机物的快速扫描式同步分析提供了较好途径. 虽然其方法开发相比一维 GC 稍复杂, 但是一旦方法建立, 系统的分离、检测能力则大大提升. 本文将 GC×GC 与热脱附仪及 FID 联用, 构建了用于测量 C₅~C₁₅ VOCs 的 TD-GC×GC-FID 分析系统和分析方法, 实现了一次分析过程(70 min)同时分离 NMHCs、OVOCs 和卤代烃等多种组分, 为大气有机物研究提供了一个新的平台.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(40475046, 40775074, 40705042)和中国气象科学研究院基本科研业务费专项资金(2008Y004, 2011Z003)资助, 特此致谢.

参考文献

- 唐孝炎, 李金龙, 栗欣, 陈旦华. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990
- Zhang BN, Kim Oanh NT. Photochemical smog pollution in the Bangkok Metropolitan Region of Thailand in relation to O₃ precursor concentrations and meteorological conditions. *Atmos Environ*, 2002, 36(26): 4211–4222
- Trainer M, Parrish DD, Goldan PD, Roberts J, Fehsenfeld FC. Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations. *Atmos Environ*, 2000, 34(12-14): 2045–2061
- Derwent RG, Jenkin ME, Utembe SR, Shallcross DE, Murrells TP, Passant NR. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Sci Total Environ*, 2010, 408(16): 3374–3381
- Kroll JH, Seinfeld JH. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos Environ*, 2008, 42(16): 3593–3624
- Chang C-T, Chen B-Y. Toxicity assessment of volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in motorcycle exhaust. *J Hazard Mater*, 2008, 153(3): 1262–1269

- 7 Jenkin ME, Saunders SM, Derwent RG, Pilling MJ. Development of a reduced speciated VOC degradation mechanism for use in ozone models. *Atmos Environ*, 2002, 36(30): 4725–4734
- 8 Derwent RG, Jenkin ME, Passant NR, Pilling MJ. Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe. *Environ Sci Policy*, 2007, 10(5): 445–453
- 9 Simon V, Luchetta L, Torres L. Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem. *Atmos Environ*, 2001, 35(Supplement 1): 115–126
- 10 Zemankova K, Brechler J. Emissions of biogenic VOC from forest ecosystems in central Europe: Estimation and comparison with anthropogenic emission inventory. *Environ Pollut*, 2010, 158(2): 462–469
- 11 Arneth A, Niinemets Ü. Induced BVOCs: How to bug our models? *Trends Plant Sci*, 2010, 15(3): 118–125
- 12 Bellasio R. Modelling traffic air pollution in road tunnels. *Atmos Environ*, 1997, 31(10): 1539–1551
- 13 Purgarth BCG. In: *Studies in Environmental Science*. Schneider T, Ed. Elsevier, 1992. vol. 50, 247–252
- 14 Zhu S, Lu X, Xing J, Zhang S, Kong H, Xu G, Wu C. Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of tobacco essential oils. *Anal Chim Acta*, 2005, 545(2): 224–231
- 15 Pollmann J, Helmig D, Hueber J, Plass-Dülmer C, Tans P. Sampling, storage, and analysis of C₂–C₇ non-methane hydrocarbons from the US National Oceanic and Atmospheric Administration Cooperative Air Sampling Network glass flasks. *J Chromatogr A*, 2008, 1188(2): 75–87
- 16 Baker AK, Beyersdorf AJ, Doeze LA, Katzenstein A, Meinardi S, Simpson IJ, Blake DR, Sherwood Rowland F. Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities. *Atmos Environ*, 2008, 42(1): 170–182
- 17 Zhang J, Wang Y, Wu F, Lin H, Wang W. Nonmethane hydrocarbon measurements at a suburban site in Changsha City, China. *Sci Total Environ*, 2009, 408(2): 312–317
- 18 Mao T, Wang YS, Xu HH, Jiang J, Wu FK, Xu XB. A study of the atmospheric VOCs of Mount Tai in June 2006. *Atmos Environ*, 2009, 43(15): 2503–2508
- 19 王伯光, 张远航, 邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOCs 的时空分布特征. *环境科学*, 2004, 25(增刊): 7–15
- 20 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征. *环境科学研究*, 2004, 17(5): 1–5
- 21 Zielinska B, Sagebiel JC, Harshfield G, Gertler AW, Pierson WR. Volatile organic compounds up to C₂₀ emitted from motor vehicles; Measurement methods. *Atmos Environ*, 1996, 30(12): 2269–2286
- 22 Legreid G, Lööv JB, Staehelin J, Hueglin C, Hill M, Buchmann B, Prevot ASH, Reimann S. Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zürich (Europe): Seasonal variation and source allocation. *Atmos Environ*, 2007, 41(38): 8409–8423
- 23 陆思华, 李晓华, 刘莹, 邵敏. 大气中挥发性含氧有机物研究进展. *环境科学与技术*, 2006, 29(10): 112–114
- 24 Dewulf J, Van Langenhove H, Huybrechts T. Developments in the analysis of volatile halogenated compounds. *TrAC Trends Anal Chem*, 2006, 25(4): 300–309
- 25 修天阳, 王跃思, 王迎红, 徐新, 孙杨, 刘广仁. 大体积样品浓缩/气相色谱-质谱法检测分析北京大气中挥发性卤代烃. *分析测试学报*, 2004, 23(增刊): 161–165
- 26 Dallüge J, Beens J, Brinkman UAT. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: A powerful and versatile analytical tool. *J Chromatogr A*, 2003, 1000(1-2): 69–108
- 27 Frysiner GS, Gaines RB, Reddy CM. GC×GC — A new analytical tool for environmental forensics. *Environ Forensics*, 2002, 3(1): 27–34
- 28 Marriott P, Shellie R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *TrAC Trends Anal Chem*, 2002, 21(9-10): 573–583
- 29 Phillips JB, Beens J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: A hyphenated method with strong coupling between the two dimensions. *J Chromatogr A*, 1999, 856(1-2): 331–347
- 30 Dutriez T, Courtiade M, Thiébaud D, Dulot H, Hennion M-C. Improved hydrocarbons analysis of heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel*, 2010, 89(9): 2338–2345
- 31 Ávila BMF, Aguiar A, Gomes AO, Azevedo DA. Characterization of extra heavy gas oil biomarkers using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Org Geochem*, 2010, 41(9): 863–866
- 32 阮春海, 叶芬, 孔宏伟, 路鑫, 许国旺. 石油样品全二维气相色谱分析的分离特性. *分析化学*, 2002, 30(5): 548–551
- 33 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 朱光有, 陈建平, 魏彩云. 全二维气相色谱/飞行时间质谱对原油芳烃分析的图谱识别. *科学通报*, 2010, 55(21): 2124–2130

- 34 Cardeal ZL, Marriott PJ. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry analysis and comparison of volatile organic compounds in Brazilian cachaça and selected spirits. *Food Chem*, 2009, 112(3): 747–755
- 35 Zhu S, Lu X, Ji K, Guo K, Li Y, Wu C, Xu G. Characterization of flavor compounds in Chinese liquor Moutai by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Anal Chim Acta*, 2007, 597(2): 340–348
- 36 Tran TC, Marriott PJ. Characterization of incense smoke by solid phase microextraction — Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). *Atmos Environ*, 2007, 41(27): 5756–5768
- 37 Marriott PJ, Haglund P, Ong RCY. A review of environmental toxicant analysis by using multidimensional gas chromatography and comprehensive GC. *Clin Chim Acta*, 2003, 328(1-2): 1–19
- 38 朱书奎, 路鑫, 邢钧, 孔宏伟, 许国旺, 吴采樱. 全二维气相色谱飞行时间质谱用于烟用香精化学组分的分析. *分析化学*, 2006, 34(2): 191–195
- 39 Song SM, Marriott P, Kotsos A, Drummer OH, Wynne P. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) for drug screening and confirmation. *Foren Sci Int*, 2004, 143(2-3): 87–101
- 40 Qiu Y, Lu X, Pang T, Zhu S, Kong H, Xu G. Study of traditional Chinese medicine volatile oils from different geographical origins by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) in combination with multivariate analysis. *J Pharm Biomed Anal*, 2007, 43(5): 1721–1727
- 41 Wu J, Lu X, Tang W, Kong H, Zhou S, Xu G. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry in the analysis of volatile oil of traditional Chinese medicines. *J Chromatogr A*, 2004, 1034(1-2): 199–205
- 42 Lewis AC, Carslaw N, Marriott PJ, Kinghorn RM, Morrison P, Lee AL, Bartle KD, Pilling MJ. A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres. *Nature*, 2000, 405(6788): 778–781
- 43 Xu X, Stee LLPv, Williams J, Beens J, Adahchour M, Vreuls RJJ, Brinkman UAT, Lelieveld J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmosph Chem Phys*, 2003, 3: 665–682
- 44 毛婷, 徐晓斌, 王瑛. 全二维气相色谱法测定北京交通干道大气中芳香烃. *环境科学*, 2009, 30(10): 37–43
- 45 Gu Q, David F, Lynen F, Rumpel K, Xu G, De Vos P, Sandra P. Analysis of bacterial fatty acids by flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography with parallel flame ionization detector/mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(26): 4448–4453
- 46 Adahchour M, Brandt M, Baier H-U, Vreuls RJJ, Batenburg AM, Brinkman UAT. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer: principles and applications. *J Chromatogr A*, 2005, 1067(1-2): 245–254
- 47 王跃思, 孙扬, 徐新, 修天阳, 王迎红. 大气中痕量挥发性有机物分析方法研究. *环境科学*, 2005, 26(4): 18–23
- 48 孙传经. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 1979
- 49 李浩春. 分析化学手册, 第 5 分册, 气相色谱分析. 北京: 化学工业出版社, 1999
- 50 汪正范. 色谱技术丛书, 色谱定性与定量. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 51 Alan RK, Elena SI, Richard AB, Victor SL. Prediction of gas chromatographic retention times and response factors using a general quantitative structure-property relationship treatment. *Anal Chem*, 1994, 66(11): 1799–1807

Analysis of atmospheric organic compounds by thermal desorption-comprehensive two-dimensional gas chromatography-flame ionization detection

WANG Ying¹, XU XiaoBin^{1*}, MAO Ting¹, ZHANG KangPing^{1,2},
CHENG HongBing¹ & YIN LiYuan^{1,3}

1 Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, China Meteorological Administration; Institute of Atmospheric Composition, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China

2 School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3 School of Ocean Sciences, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

*Corresponding author (email: xuxb@cma.cma.gov.cn)

Abstract: As a new separation technology developed in the 1990s, comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) has many advantages, such as high resolution, high sensitivity, and large peak capacity. In this work, a GC×GC system coupled with a flame ionization detector (FID) was set up for the measurement of atmospheric organic compounds. Using a thermal desorption (TD) as injector and a cold/hot jet modulator for the GC×GC modulation, the TD-GC×GC-FID system is able to separate various types of C₅–C₁₅ atmospheric organic compounds within only one chromatographic run, including non-methane hydrocarbons (NMHCs), oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) and halogenated hydrocarbons. Qualitative analysis was made using a quadrupole mass spectrometer in combination with standard gases, and quantitative analysis using external standards combining with FID mass correction factors. The mean standard deviations of the first and second dimension retention times of the target compounds are less than 0.6 s and 0.02 s, respectively. The mean relative standard deviations of the peak volumes are 4.5% for NMHC and 14.3% for all compounds. The average r^2 of the calibration curve exceeds 0.99. The average detection limit is 6.04 ng and the average recovery is around 111%. In the analysis of air samples from an urban site in Beijing January, 2010, more than 400 peaks of organic compounds was detected, of which 103 compounds have been identified including alkanes, alkenes, mono- and poly-aromatics, aldehydes, ketones, alcohols, esters, halogenated hydrocarbons, etc. The total concentration of the quantified constituents averaged 51.3×10^{-9} V/V. The proportions of OVOCs, aromatics, alkanes, halogenated hydrocarbons, and alkenes were approximately 51%, 30%, 15%, 3%, and 1%, respectively. The top 3 components was ethanol (9.84×10^{-9} V/V), acetone (6.72×10^{-9} V/V), and toluene (3.48×10^{-9} V/V). The TD-GC×GC-FID system can be used as a platform for simultaneous measurements of different groups of atmospheric organic compounds.

Keywords: comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC), atmosphere, non-methane hydrocarbons (NMHCs), volatile organic compounds (VOCs), analysis method