

气相色谱-质谱法测定环境空气中 7种挥发性脂肪酸

高博^{1*}, 郭海萍^{1,2}, 赵伟¹, 于晓巍¹, 耿卓^{1,3}, 沈浩^{1,3},
王丽¹, 刘明¹, 陈来国¹, 尹文华¹, 余乐洵², 胡国成¹

(1. 生态环境部华南环境科学研究所 国家环境保护城市生态环境模拟与保护重点实验室, 广东 广州 510535;
2. 广东第二师范学院 生物与食品工程学院, 广东 广州 510310; 3. 新疆大学 化学化工学院,
新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:挥发性脂肪酸(VFAs)是典型的恶臭物质, 其在环境空气中处于痕量水平。该文建立了同时测定环境空气中乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、丙烯酸、异戊酸和正戊酸7种挥发性脂肪酸(VFAs)的气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法。环境空气样品采用浸渍硅胶管采集, 以超纯水提取, 经甲基叔丁基醚萃取并浓缩定容后, GC-MS测定, 内标法定量。结果显示, 7种VFAs在各自的浓度范围内线性关系良好($r^2 \geq 0.995$), 检出限为0.11~4.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 加标回收率为62.3%~110%, 相对标准偏差为2.2%~12%。该方法简便、准确、灵敏, 适用于环境空气中VFAs的测定。

关键词:环境空气; 挥发性脂肪酸; 气相色谱-质谱法(GC-MS); 恶臭

中图分类号: O657.71; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)09-1108-06

Determination of Seven Volatile Fatty Acids in Ambient Air by Gas Chromatography - Mass Spectrometry

GAO Bo^{1*}, GUO Hai-ping^{1,2}, ZHAO Wei¹, YU Xiao-wei¹, GENG Zhuo^{1,3}, SHEN Hao^{1,3},
WANG Li¹, LIU Ming¹, CHEN Lai-guo¹, YIN Wen-hua¹, YU Le-huan², HU Guo-cheng¹

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Environment & Ecology, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China; 2. College of Biological and Food Engineering, Guangdong University of Education, Guangzhou 510310, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Volatile fatty acids(VFAs) are typical malodorous substances, which are at trace levels in the ambient air. A method of gas chromatography - mass spectrometry(GC - MS) was established for the simultaneous determination of seven VFAs i. e. acetic acid, propanoic acid, isobutyric acid, butyric acid, acrylic acid, isovaleric acid and valeric acid in ambient air. Ambient air samples were firstly collected with impregnated silica gel tube, then ultrasonically extracted with ultrapure water, finally partitioned with methyl tert - butyl ether, concentrated and set to a certain volume. The target compounds were determined by GC - MS, and quantified by internal standard method. Results showed that the calibration curves for seven VFAs were linear($r^2 \geq 0.995$) in their respective concentration ranges with the detection limits of 0.11 - 4.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The recoveries were in the range of 62.3% - 110% with relative standard deviations of 2.2% - 12%. The method is simple, accurate and sensitive, and is suitable for the determination of VFAs in ambient air.

Key words: ambient air; volatile fatty acids; gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS); odor

恶臭是所有能损害人类生活环境且使人产生不愉快感觉的气体^[1]。含2~5个碳原子碳链的羧酸,

收稿日期: 2019-03-29; 修回日期: 2019-05-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41773127); 广州市科技计划项目(201707010378); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-zx703-201903-037)

* 通讯作者: 高博, 博士, 副研究员, 研究方向: 环境有机物质的分析表征、来源解析及风险评估, E-mail: gaobo@scies.org

包括乙酸、丙酸、丙烯酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸等，其共同特点是具有较强的挥发性，因此也称为挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFAs)^[2]。VFAs属于典型的恶臭物质，广泛存在于垃圾填埋、石油化工、油脂加工等与人类生产生活相关的污染源^[3-5]。但我国现行的《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-1993)^[6]并无VFAs的控制限值。相比之下，发达国家(如日本和韩国等)早已将丙酸、正丁酸、异戊酸、正戊酸纳入控制指标。近年来，我国的地方标准如《化学工业挥发性有机物排放标准》(江苏地方标准DB32/3151-2016)^[7]和《恶臭(异味)污染物排放标准》(上海地方标准DB31/1025-2016)^[8]已将丙烯酸列入控制指标。因此，VFAs未来有可能在修订《恶臭污染物排放标准》时被列入控制指标。因此，建立快速、灵敏、易用的VFAs分析方法具有重要的实际意义。

空气中VFAs的采样方法主要包括(浸渍)硅胶吸附法^[9]、多孔材料吸附法^[10]、碱性吸收液吸收法^[11]和碱性滤膜吸收法^[12]，提取主要采用热解吸和溶剂解析法，检测主要为气相色谱法(GC)^[10,13-14]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[15-16]和离子色谱法(IC)^[17-18]。根据分析目的的不同，研究者选择不同的采样、提取和检测搭配方式。然而，这些方法通常存在目标物单一、操作繁琐、检出限高、成本高等问题。此外，丙烯酸相对于其他VFAs性质更活泼且易聚合，因此有关环境空气中丙烯酸的测定，特别是包括丙烯酸在内的多种VFAs分析鲜见文献报道。本文在国内外研究基础上，从简便性、灵敏性、目标物多样性等角度综合考虑，选定浸渍硅胶管采样、超纯水提取、有机溶剂萃取、气相色谱-质谱检测作为建立方法的基本思路，并重点对比优化目标物提取和萃取环节的实验条件，建立了同时测定环境空气中7种VFAs的气相色谱-质谱分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂

QP2010 Ultra 气相色谱-质谱仪(日本岛津仪器有限公司); TH-110B 型空气采样器(武汉市天虹仪表有限责任公司); SB-25-12DT 超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司); JA5003 型电子天平(上海良平仪器仪表有限公司); N-EVAPTM112 氮吹仪气体分流器(美国 Organomation 公司); ZWY-110X30 型水浴恒温振荡器(上海智城分析仪器制造有限公司); 精密 pH 试纸(德国 Merck 公司)。

乙酸(C₂)、丙酸(C₃)、异丁酸(*i*C₄)、正丁酸(*n*C₄)、丙烯酸(C₃₌)、异戊酸(*i*C₅)、正戊酸(*n*C₅)均购自美国 Sigma-Aldrich 公司。正戊酸-D₉(D₉-*n*C₅)购自剑桥同位素(CIL)实验室。不含目标物的纯水;市售商品化浸渍硅胶管(规格为长 15 cm、外径 6 mm、内径 4 mm)，前段 450 mg，后段 150 mg，两段浸渍硅胶之间和两端用硅烷化的玻璃棉塞紧，装填后两端融封;甲基叔丁基醚、丙酮、正己烷、甲醇、二氯甲烷、乙醚(HPLC 级，德国 CNW 科技公司);氯化钠、浓硫酸(分析纯，广州化学试剂公司)。

1.2 标准溶液的配制

以甲基叔丁基醚作溶剂，配制 10.0 g/L 乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、丙烯酸、异戊酸、正戊酸和正戊酸-D₉ 内标物的标准贮备液，于 4 °C 下避光储存。准确移取适量 D₉-*n*C₅ 和各 VFAs 的标准贮备液，用甲基叔丁基醚分别配制成 200 mg/L 的内标使用液和 100 mg/L 的各 VFAs 中间液。用 VFAs 中间液配制成乙酸 24.0 mg/L、丙酸和丙烯酸 9.60 mg/L、丁酸和戊酸 2.40 mg/L 的标准使用液。

1.3 仪器分析条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱: DB-FFAP(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细管色谱柱;进样口温度: 250 °C;程序升温: 初始 50 °C(恒温 2 min)，以 8 °C/min 升至 150 °C，然后以 20 °C/min 升至 195 °C(恒温 5 min);载气: 氮气;流量: 1.5 mL/min;进样量: 1.0 μL;进样方式: 不分流进样。

1.3.2 质谱条件 电离方式: EI 源;离子化能量: 70 eV;离子源温度: 230 °C;扫描方式: 选择离子扫描(SIM);扫描离子质荷比范围: 30~100。扫描参数见表 1。

表 1 7 种 VFAs 及内标的扫描参数
Table 1 Scan parameters of 7 VFAs and internal standard

No.	Compound	Qualitative ions (m/z)	Retention time (min)
1	Acetic acid (乙酸)	43, 45*, 60	9.80
2	Propanoic acid (丙酸)	45, 74*	11.15
3	Isobutyric acid (异丁酸)	41, 43*, 73	11.58
4	Butyric acid (正丁酸)	60*, 73	12.50
5	Acrylic acid (丙烯酸)	55, 72*	12.69
6	Isovaleric acid (异戊酸)	43, 45, 60*, 87	13.09
7	Valeric acid (正戊酸)	60*, 73	14.08
8	D ₉ -Valeric acid (正戊酸-D ₉)	45, 63*, 77	13.91

* quantitation ion

1.4 样品的采集与保存

将采样管连接空气采样器, 以 1 L/min 流量采集 1 h。采样结束后, 立即用 PTFE 帽(或内衬 PTFE 膜的橡皮帽)封闭采样管两端, 并用铝箔纸包好, 放入聚乙烯密封袋中, 带回实验室并于清洁容器中室温保存。

1.5 样品前处理

将采样管前段浸渍硅胶倒入样品瓶中, 加入 5 mL 超纯水, 于常温下超声提取 20 min, 转移 3 mL 提取液至另一样品瓶中, 加入 1.2 g 氯化钠使溶液饱和。再用 0.5 mol/L 硫酸调至 pH < 4.0, 加入 6 mL 甲基叔丁基醚萃取 2 次, 每次 3 mL。合并萃取液于浓缩瓶中, 氮吹浓缩至 1.0 mL 以下, 再用甲基叔丁基醚定容至 1.0 mL, 加入 10 μ L 内标使用液后, 供气相色谱-质谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

合适的色谱柱可以获得良好的分离效果, 减少干扰, 提高仪器分析的灵敏度。在使用非衍生化法测定 VFAs 的文献报道中, 大都使用 FFAP 或 WAX 为固定相的毛细管柱^[9,16,19-25,28-30], 且使用 FFAP 柱的更多^[9,16,20-21,23-24], 而这 2 种类型的柱子均为强极性柱, 其中 WAX 柱的固定相为聚乙二醇(PEG), 适用于分析醇类、芳香族类、酚类精油、香精香料等, 尤其适用于香料的成分分析; FFAP 柱的固定相为硝基对苯二酸改性的 PEG, 专为分析挥发性脂肪酸和酚类而设计, 适用于分析酸类、醇类、醛类、酮类、腈类、食品、调味品和香精香料等。本研究对比了 DB-WAX (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)、DB-FFAP (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m) 和 DB-FFAP (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) 3 种毛细管柱的分离效果。结果发现, 3 种柱子均能实现 VFAs 的基线分离。相比之下, DB-FFAP (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) 柱分离度最好, 峰形最佳, 背景干扰最小, 因此选择该柱分离 7 种 VFAs。优化后的 VFAs 标准色谱图见图 1。

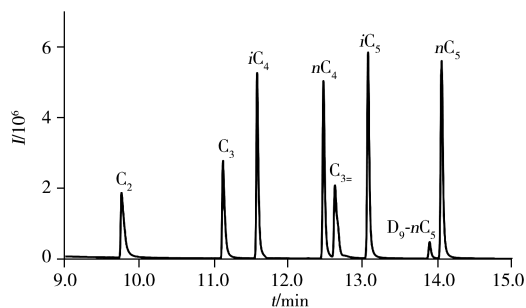


图 1 VFAs 标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of VFAs standard solution

2.2 提取方式与时间的选择

提取方式和时间是影响 VFAs 回收率的两大重要因素。以超纯水为提取溶剂, 对比超声和水浴振荡分别提取 10、20、30、40 min 的回收率, 操作过程中均放入冰袋使水温维持在室温。结果显示, 不同提取时间下 VFAs 的提取效率差别明显。在超声超过 20 min 或者振荡超过 30 min 后, VFAs 的回收率均不再随着提取时间的延长而增加(图 2)。由于超声达到最佳提取效率的时间短于振荡, 且 VFAs 的回收率总体高于振荡, 因此本研究选择超声 20 min 作为提取条件。

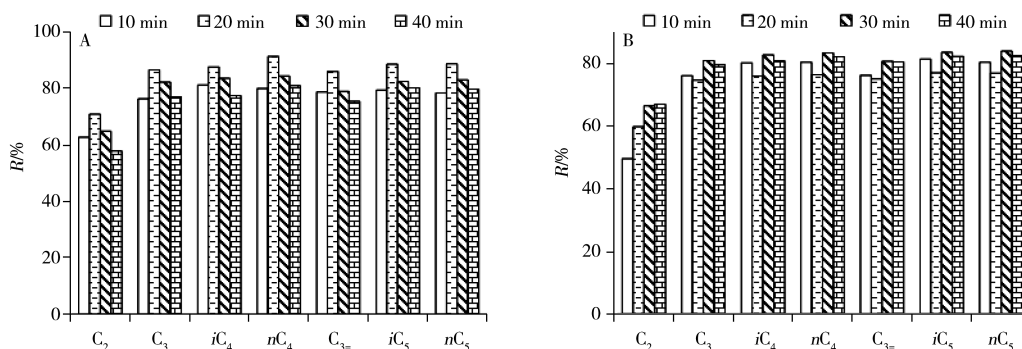


图2 不同提取方式和时间下各VFAs的回收率

Fig. 2 Recoveries of VFAs using different extraction methods and time

A: ultrasonic extraction(超声提取); B: oscillation extraction(振荡提取)

2.3 萃取条件的确定

2.3.1 萃取剂的选择 实验首先考察了单一溶剂(二氯甲烷、正己烷、甲基叔丁基醚、乙醚、乙酸乙酯)的萃取效率。结果表明,乙酸乙酯中残留的乙酸对测定结果干扰较大;二氯甲烷对丁酸和戊酸的萃取效果较好,回收率为82.3%~86.5%,但对乙酸、丙酸和丙烯酸的萃取效率较低,其中乙酸回收率仅16.4%,丙酸和丙烯酸为54.6%和53.6%。正己烷对各VFAs的萃取效率均较低,其中乙酸和丙酸的回收率接近于0。乙醚与甲基叔丁基醚对各VFAs的萃取效率相近,其中乙酸的萃取效率均达到80%,其他羧酸的萃取效率均在90%以上,但乙醚属于管制类溶剂,难以获得且价格昂贵。因此选择甲基叔丁基醚为最佳萃取剂。

在单一萃取剂的研究结果基础之上,再对混合溶剂的萃取效率进行考察。考察了甲醇和丙酮2种极性相对更大的溶剂与上述单一溶剂混合时的萃取效率。将甲醇和丙酮分别与上述单一溶剂(二氯甲烷、正己烷、甲基叔丁基醚)按照9:1、4:1、1:1、1:4、1:9的比例混合,考察各混合溶剂的萃取效率。结果表明,甲醇-甲基叔丁基醚(1:9)和丙酮-甲基叔丁基醚(1:9)分别在各自组别中具有最高的萃取效率,但均不及纯甲基叔丁基醚的萃取效率。因此,本研究最终选择纯甲基叔丁基醚为萃取剂。

2.3.2 萃取剂体积的选择 水溶液与萃取剂的体积比对VFAs回收率有重要影响,实验考察了水溶液和萃取剂体积比分别为1:1、1:2、1:3和1:4时的萃取效率。结果显示,当水溶液:萃取剂由1:1增加至1:2时,萃取效率显著升高,此后再增加有机相的比例,萃取效率无明显变化。因此实验选择水溶液:萃取剂为1:2的比例进行萃取。

2.3.3 萃取次数的选择 萃取次数对VFAs的回收率也有直接影响。在水和萃取剂体积比为1:2条件下,分别萃取1、2、3次,对比VFAs的回收率。结果显示,萃取2次时,VFAs回收率明显优于萃取1次;萃取3次的回收率与萃取2次时无明显差别。因此,本研究选择萃取次数为2次。

2.4 方法验证

2.4.1 采样效率 为了检验采样管的采样效率,处理后按照“1.4”步骤采集环境空气和无组织废气样品各一组,按照“1.5”方法对样品前、后两段浸渍硅胶进行处理后测定。结果表明,后段硅胶中所有目标物的含量均低于前段目标物的5%,说明采样管前段能够充分富集空气中的目标物。

2.4.2 线性范围与检出限 配制系列标准溶液,其中乙酸的质量浓度分别为0.30、1.20、3.00、6.00、12.0、24.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,丙酸与丙烯酸的质量浓度分别为0.12、0.48、1.20、2.40、4.80、9.60 $\mu\text{g}/\text{mL}$,丁酸与戊酸的质量浓度分别为0.03、0.12、0.30、0.60、1.20、2.40 $\mu\text{g}/\text{mL}$,在优化条件下测定,结果显示,7种VFAs在各自的质量浓度范围内均呈现良好的线性关系,相关系数(r^2)不小于0.995(表2)。

表 2 7 种 VFAs 的分析特征量
Table 2 Analytical parameters of 7 VFAs

Analyte	Linear equation	r^2	Added($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Recovery(%)	RSD ($n=6, \%$)	Detection limit($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Quantitative limit($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
C_2	$Y=1.743X+0.070$	0.999 3	16.7, 83.3, 600	65.5, 78.9, 62.3	10, 2.4, 3.5	4.78	19.1
C_3	$Y=3.223X+0.034$	0.999 5	4.17, 33.3, 240	71.3, 97.7, 93.7	6.2, 2.2, 3.2	0.87	3.48
$i\text{C}_4$	$Y=1.021X+0.005$	0.999 9	0.50, 8.33, 60.0	81.4, 85.0, 82.8	9.7, 3.1, 2.7	0.12	0.48
$n\text{C}_4$	$Y=1.127X+0.012$	0.999 5	0.92, 8.33, 60.0	71.5, 84.8, 81.9	7.3, 3.5, 2.8	0.18	0.72
$\text{C}_{3=}$	$Y=2.480X+0.062$	0.997 3	2.50, 33.3, 240	89.8, 110, 108	7.3, 4.7, 3.0	0.30	1.20
$i\text{C}_5$	$Y=0.934X+0.019$	0.999 5	0.42, 8.33, 60.0	79.0, 80.7, 86.8	12, 3.0, 3.0	0.11	0.44
$n\text{C}_5$	$Y=0.977X+0.011$	0.999 5	0.67, 8.33, 60.0	91.3, 79.5, 86.7	7.4, 3.6, 3.0	0.17	0.68

X: peak area of VFAs/peak area of $\text{D}_9\text{-nC}_5$; Y: concentration of VFAs/concentration of $\text{D}_9\text{-nC}_5$

根据 HJ168-2010 规定计算方法检出限(MDL)^[26], 得 7 种 VFAs 的 MDL 为 0.11~4.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 定量下限为 0.44~19.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (表 2), 本方法的检出限低于文献方法^[9,27-30]。虽然乙酸、丙酸的检出限比 Suzuki 等^[31]以及 Willing 等^[32]的方法稍高, 但其余 VFAs 检出限均更低, 且给出了更多种 VFAs 的检出限。

2.4.3 方法的回收率与精密度 对空白基质样品进行低、中、高 3 个浓度水平的加标实验, 每个浓度平行分析 6 次。结果显示, 7 种 VFAs 的回收率为 62.3%~110%, 相对标准偏差(RSD)为 2.2%~12% (表 2)。

2.5 实际空气样品的测定

应用本方法对某楼顶与某小区内垃圾站采集的空气样品进行测试(图 3)。样品的采集参照国家标准方法^[33-34]的相关规定进行。结果表明, 垃圾站样品中 VFAs 浓度明显高于楼顶样品, 楼顶样品检出乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸和正戊酸, 含量分别为 13.6、1.73、0.51、0.81、0.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。垃圾站样品检出乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸和正戊酸, 含量分别为 27.3、14.7、0.58、1.52、0.21、0.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

Wu 等^[16]也发现垃圾站空气中 VFAs 含量明显高于楼顶环境空气, 所不同的是其报道的垃圾站空气中异戊酸和正戊酸较高, 而本研究中垃圾站空气中乙酸、丙酸、正丁酸和正戊酸较高。这种差异可能与垃圾站的垃圾成分不同有关。本研究测得的 VFAs 含量略高于 Suzuki 等^[31]和 Nolte 等^[35]报道的结果。

3 结论

建立了同时测定环境空气中 7 种 VFAs 的气相色谱-质谱分析方法。确定以超纯水超声提取 20 min 为 VFAs 的最佳提取方式, 甲基叔丁基醚为最佳萃取剂, 萃取剂体积为水溶液的 2 倍为最佳萃取比例。该方法操作简单, 检出限、回收率、精密度等技术指标均较好, 填补了目前环境空气中丙烯酸分析方法研究空白, 可用于恶臭物质检测排查, 也可对相关环境管理提供依据。

参考文献:

- [1] Ji S M. *Chongqing Environ. Sci.* (纪树满. 重庆环境科学), **1999**, 21(2): 27-28, 41.
[2] Wang K, Yin J, Shen D, Li N. *Bioresour. Technol.*, **2014**, 161(6): 395-401.

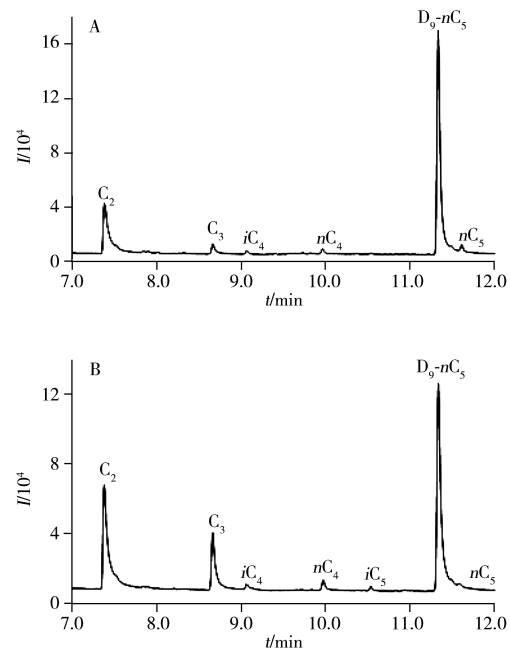


图 3 实际空气样品结果
Fig. 3 The results of field air samples
a. rooftop samples; b. dumpster samples

- [3] Han B, Wu J H, Wang F W, Zuo M, Feng Y C. *Chin. Environ. Sci.* (韩博, 吴建会, 王凤炜, 左明, 冯银厂. 中国环境科学), **2013**, 33(3): 416-422.
- [4] Xu Q Q, He C D, Yu M Y, Wang D, Gao J. *Chin. J. Environ. Eng.* (许青青, 何成达, 余梦宇, 王丹, 高洁. 环境工程学报), **2017**, 11(2): 867-871.
- [5] Lu P, Cheng W, Zhang X, Liu J. *Environ. Sanit. Eng.* (路鹏, 程伟, 张旭, 刘竞. 环境卫生工程), **2008**, 16(6): 9-13.
- [6] GB14554-1993. Emission Standards for Odor Pollutants. National Standards of the People's Republic of China(恶臭污染物排放标准. 中华人民共和国国家标准).
- [7] DB32/3151-2016. Emission Standard of Volatile Organic Compounds for Chemical Industry. Local Standards of Jiangsu Province(化学工业挥发性有机物排放标准. 江苏省地方标准).
- [8] DB31/1025-2016. Emission Standards for Odor Pollutants. Local Standards of Shanghai(恶臭(异味)污染物排放标准. 上海市地方标准).
- [9] Zhang J, Zhao S L. *J. Environ. Health*(张健, 赵淑岚. 环境与健康杂志), **2010**, 27(11): 1015-1016.
- [10] Chen B, Xiao S M, Wen Z R, Diao Y J. *Chin. J. Spectrosc. Lab.* (陈冰, 肖珊美, 温正如, 刁银军. 光谱实验室), **2012**, 29(2): 1249-1252.
- [11] Pan W, Diao X D. *Pollut. Control Technol.* (潘伟, 刁小冬. 污染防治技术), **2018**, 31(3): 67-69.
- [12] Possanzini M, Di Palo V, Cecinato A, Balducci C. *Anal. Lett.*, **2001**, 34(6): 957-966.
- [13] Docherty K S, Ziemann P J. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 921(2): 265-275.
- [14] Zhong W B, Song X J, Ma Y Q. *Pollut. Control Technol.* (仲维斌, 宋晓娟, 马玉琴. 污染防治技术), **2013**, (3): 73-74.
- [15] Dabek-Zlotorzynska E, Aranda-Rodriguez R, Graham L. *J. Sep. Sci.*, **2005**, 28(13): 1520-1528.
- [16] Wu T, Wang X, Li D, Sheng G, Fu J. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2008**, 88(15): 1107-1115.
- [17] Fischer K. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 465(1/2): 157-173.
- [18] Shen Y. *Northern Environ.* (沈琰. 北方环境), **2013**, 25(12): 167-169.
- [19] Fang J J, Liu H, Chen Q, Xu L J, Xu X H, Pan X H. *Ship Sci. Technol.* (方晶晶, 刘虹, 陈茜, 许林军, 徐新宏, 潘沪湘. 舰船科学技术), **2016**, 38(1): 141-144.
- [20] Li X J, Zhou C M, Wu J. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (李小娟, 周长美, 吴健. 中国卫生检验杂志), **2007**, 17(10): 1780-1781.
- [21] McGinn S M, Janzen H H. *J. Environ. Qual.*, **2003**, 32(4): 1173-1182.
- [22] Xu Y Q, Cheng Z R. *Environ. Prot. Technol.* (徐艳清, 程正荣. 环保科技), **2015**, 21(5): 58-60.
- [23] Li X J, Zhou C M, Wu J. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (李小娟, 周长美, 吴健. 中国卫生检验杂志), **2008**, 18(11): 2253-2254.
- [24] Hu E Y, Yang L L, Mu Y F, Wang M F, Wang L Y. *Phys. Test. Chem. Anal. : Chem. Anal.* (胡恩宇, 杨丽莉, 母应锋, 王美飞, 王丽原. 理化检验-化学分册), **2009**, 45(12): 1435-1439.
- [25] Ryhl-Svendsen M, Glastrup J. *Atmos. Environ.*, **2002**, 36(24): 3909-3916.
- [26] HJ168-2010. Environmental Monitoring-Technical Guidelines on Drawing and Revising Analytical Methods Standard. Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(环境监测分析方法标准制修订技术导则. 中华人民共和国环境保护标准).
- [27] Desauziers V, Avezac M, Fanlo J L. *Analisis*, **2000**, 28(2): 163-167.
- [28] Godoi A F L, Van Vaeck L, Van Grieken R. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1067(1/2): 331-336.
- [29] Meng J, Wang G, Han M, Zhai Z X, Geng J, Lu F L. *J. Instrum. Anal.* (孟洁, 王亘, 韩萌, 翟增秀, 耿静, 鲁富蕾. 分析测试学报), **2016**, 35(12): 1611-1615.
- [30] Lu M, Deng A P. *Environ. Monit. Forewarning*(陆梅, 邓爱萍. 环境监控与预警), **2012**, 4(6): 32-34.
- [31] Suzuki Y. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 353(2): 227-237.
- [32] Willig S, Lacorn M, Claus R. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1038(1/2): 11-18.
- [33] HJ/T 55-2000. Technical Guidelines for Fugitive Emission Monitoring of Air Pollutants. National Standards of the People's Republic of China(大气污染物无组织排放技术导则. 中华人民共和国环境标准).
- [34] HJ/T 194-2005. Manual Methods Ambient Air Quality Monitoring. National Standards of the People's Republic of China(环境空气质量手工监测技术规范. 中华人民共和国环境标准).
- [35] Nolte C G, Fraser M P, Cass G R. *J. Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33(4): 540-545.

(责任编辑:周启动)