

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.05.027

舒木水, 贺佳欣, 淡默, 等. 便携式顶空-气相色谱质谱联用仪测定土壤中四氢噻吩. 土壤, 2021, 53(5): 1095–1100.

## 便携式顶空-气相色谱质谱联用仪测定土壤中四氢噻吩<sup>①</sup>

舒木水<sup>1</sup>, 贺佳欣<sup>2</sup>, 淡默<sup>1</sup>, 尤雅楠<sup>1</sup>, 丁玎<sup>1</sup>, 王昱<sup>1</sup>, 周芃垚<sup>1</sup>, 姚伟<sup>1</sup>, 纪晓慧<sup>1\*</sup>

(1 北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所, 北京 100054; 2 北京兴展和顺技术检测有限责任公司, 北京 102600)

**摘要:** 四氢噻吩常用作燃气的气味添加剂, 用以追踪燃气的泄露。为建立一套便携式顶空-气相色谱质谱联用法(HS-GC/MS)检测土壤中四氢噻吩的浓度, 采用正交试验对顶空进样条件(平衡温度、平衡时间和进样压力)和气相色谱质谱检测条件进行了优化。结果表明: 顶空进样的最佳条件为平衡温度 80 °C, 平衡时间 20 min, 进样压力 100 kPa; 便携式气相色谱质谱联用法(GC/MS)的升温程序为: 初始柱温 60 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 的速率升至 90 °C, 保持 4 min, 然后以 20 °C/min 的速率升至 200 °C, 保持 10 min。在最佳条件下, 方法的检出范围为 0.005 ~ 10.000 mg/kg, 不同浓度四氢噻吩的加标回收率为 82.4% ~ 98.5%, 日内和日间精密性相对标准偏差为 4.6% ~ 7.5%, 所建方法快速高效、重复性好, 可用于土壤中四氢噻吩现场快速检测。

**关键词:** 四氢噻吩; 便携式气相色谱质谱联用; 土壤; 燃气泄漏

中图分类号: O65; X833 文献标志码: A

### Determination of Tetrahydrothiophene in Soil with Portable Headspace-gas Chromatography-mass Spectrometry

SHU Mushui<sup>1</sup>, HE Jiaxin<sup>2</sup>, DAN Mo<sup>1</sup>, YOU Yanan<sup>1</sup>, DING Ding<sup>1</sup>, WANG Yu<sup>1</sup>, ZHOU Pengyao<sup>1</sup>, YAO Wei<sup>1</sup>, JI Xiaohui<sup>1\*</sup>

(1 Institute of Urban Safety and Environmental Science, Beijing Academy of Science and Technology 100054, China; 2 Beijing Xingzhanheshun Technology Testing Co., Ltd., Beijing 102600, China)

**Abstract:** Tetrahydrothiophene is commonly used as an odor additive in combustible gas to track of gas leaks. In order to develop a method by using portable headspace gas chromatography with mass spectrometry (HS-GC/MS) to determine tetrahydrothiophene in soil, orthogonal test was adopted to optimize the parameters of headspace injection, including different equilibrium temperature and time, different injection pressure and different GC/MS detection parameters. Results showed that: 1) The optimal conditions for headspace injection were equilibrium temperature 80 °C, equilibrium time 20 min, and injection pressure 100 kPa. 2) The heating procedure of the portable GC/MS as follows: the initial column temperature was 60 °C, kept for 2 min, then raised up to 90 °C at 10 °C/min, kept for 4 min, and to 200 °C at a rate of 20 °C/min, kept for 10 min. 3) Under such conditions, the detection range for this method of tetrahydrothiophene concentration was between 0.005 mg/kg and 10.000 mg/kg, recovery rate between 82.4%–98.5%, intraday and intraday precision relative standard deviation between 4.6%–7.5%. The established method is fast, efficient and repeatable, and can be used to on-site detect tetrahydrothiophene in soil.

**Key words:** Tetrahydrothiophene; Portable gas chromatography mass spectrometry; Soil; Combustible gas leakage

人们生产生活中一旦发生燃气泄漏,很可能引起爆炸和火灾,造成人员伤亡和财产损失,而常见的燃气无色无味,即使泄漏也无法引起人们的关注。因此,往燃气中加入气味添加剂作为燃气泄漏警告剂成了国际惯例,根据气味添加剂的气味来判断燃气是否泄露<sup>[1]</sup>。四氢噻吩因其特殊的臭味和极低的嗅觉阈值而被用作燃气的气味添加剂<sup>[2]</sup>,如天然气、石油气体和

生物气体等<sup>[3-4]</sup>。燃气的输送管道埋于地下,管道一旦泄漏,随燃气泄漏的四氢噻吩会被土壤吸附<sup>[5]</sup>,对土壤中四氢噻吩浓度的快速精确测量不仅能追踪燃气的泄露源,同时还能了解四氢噻吩对土壤的影响。

目前对于四氢噻吩的研究主要集中在空气中四氢噻吩的检测<sup>[6]</sup>,而对土壤中四氢噻吩的检测方法研究相对较少。土壤中挥发性有机物(VOCs)的前处

①基金项目:北京市劳动保护科学研究所2021年改革与发展项目(k120-5)和国家重点研发计划项目(2019YFE0194500)资助。

\* 通讯作者(jixiaohui@bmlp.com)

作者简介:舒木水(1985—),男,江西上饶人,硕士,高级工程师,主要从事环境科学研究。E-mail: sms@bmlp.com

理方法主要有超声萃取法、固相萃取法<sup>[7]</sup>、吹扫捕集法<sup>[8]</sup>、顶空法<sup>[9-10]</sup>、固相微萃取法<sup>[11]</sup>和热解析法等。萃取法使用大量有机溶剂且处理过程复杂费时,处理过程中有机物的回收率和精密度相对偏低;目前有机物的固相萃取头种类较少,对目标组分的选择性不高;吹扫捕集法仪器容易受到土壤样品的污染,且处理过程会引入部分有机溶剂;顶空法(HS)操作简单、回收率和精密度高,可以实现连续快速检测。土壤中有有机物的分析方法主要有气相色谱法(GC)<sup>[12]</sup>、高效液相色谱法(HPLC)<sup>[13]</sup>和气相色谱质谱联用法(GC/MS)<sup>[14-15]</sup>。GC/MS 法因其灵敏度高、兼顾定性定量特点而被广泛应用于痕量有机物的检测,其中便携式 GC/MS 因其便携性、快速准确定性定量而被广泛应用于快速检测,如事故检测、安全排查等。土壤中 VOCs 的含量极低,一般在 ng/g 级别<sup>[16]</sup>,而被四氢噻吩污染的土壤中四氢噻吩的浓度又会很高,常规方法中对土壤中高浓度有机物都需要进行稀释,实验过程复杂,费时费力,且容易污染仪器。基于此,本文拟建立一套便携式顶空-气相色谱质谱联用仪(HS-GC/MS)测定土壤中四氢噻吩浓度的方法,快速检测现场土壤中四氢噻吩浓度,且测定范围要宽,避免土壤在采集运输储存过程中的有机物损失。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器、试剂及材料

仪器:便携式 GC/MS(Hapsite Smart,美国 Inficon 公司),配备顶空进样器(美国 Inficon 公司),毛细管色谱柱(Rtx-1 15.0 m×0.25 mm×1.0 μm),电子天平(精确至 0.000 01 g,德国 Sartorius 公司),往复式振荡器,微量进样针(1、5、10 μl, SEG 公司)。

试剂:甲醇(HPLC 级,美国 Honeywell 公司),甲醇中 35 种 VOCs 标准溶液,氯化钠(分析纯,国药集团),磷酸(优级纯,国药集团),甲醇中四氢噻吩标准溶液(1 000 mg/L,河南标准物质研究中心),甲醇中氘代甲苯(2.5 mg/ml,美国 Accustandard 公司),石英砂(25~50 目,国药集团),基体改进剂(将 180 g 氯化钠加入到 500 ml 经色谱鉴定无干扰峰的超纯水中,加几滴磷酸调节 pH≤2)。

材料:20 ml 顶空瓶(美国 Agilent 公司),并配有硅胶垫及压盖。高纯氮气(纯度>99.999%,诚为信气体有限公司);与便携式 GC/MS 配套使用的定量环(Loop 环,美国 Inficon 公司)和吸附管(Tenax 管,美国 Inficon 公司)。

## 1.2 气相色谱质谱条件优化

1.2.1 气相色谱条件优化 参考标准方法<sup>[17]</sup>的色谱分析条件,对分离度和峰形影响最大的色谱参数为程序升温,因此对标准方法的程序升温条件进行优化,在其他条件不变的基础上设置不同的程序升温,以考察程序升温对分离度和目标峰面积的影响,具体升温条件如表 1 所示。

表 1 色谱柱的程序升温条件

升温程序	速率 (°C/min)	温度 (°C)	保持时间 (min)	运行时间 (min)
1		40	2	45.58
		90	4	
		200	15	
2		50	2	45.33
		90	4	
		200	15	
3		60	2	29.50
		90	4	
		200	15	
4		70	2	28.50
		90	4	
		200	15	

1.2.2 质谱条件优化 为了获取土壤中 VOCs 的全面信息,质谱常采用全扫描模式(full scan),但对于特定目标组分可采用特征离子扫描方式(SIM)以提高仪器的灵敏度。随着与污染源间隔距离不同,待测土壤中四氢噻吩的浓度分布范围较广,需要方法有较宽的浓度检测范围。影响方法浓度检测范围的因素主要有进样方式和扫描方式,便携式 GC/MS 的进样方式包括 Loop 环法(定量环)、Tenax 浓缩管法和 Tri-bed 浓缩管法,本文试验了 Loop 环法和 Tenax 管法结合 full scan 和 SIM 扫描方式,具体组合如表 2 所示,以测试的浓度检测范围为检测指标。

表 2 进样方式和扫描方式优化

序号	进样方式	扫描方式
1	Loop 环	full scan
2	Tenax 吸附管	full scan
3	Loop 环	SIM
4	Tenax 吸附管	SIM

## 1.3 样品制备

1.3.1 加标样品的制备 1) Loop 环法:文献[10]指出用石英砂作为校准样基质与新鲜土壤效果类似,且杂峰更少,干扰更小,更适合用于标准样品制备。

本试验采用石英砂制备加标样品,将 20~50 目的石英砂于 600 °C 高温烘烤 4 h,冷却后称取 2 g 石英砂于顶空瓶中,加入 10 ml 基体改进剂,然后依次加入一定体积的四氢噻吩标准原液和 1.0  $\mu\text{l}$  氘代甲苯标准原液(作为内标),立即密封顶空瓶,此即为四氢噻吩加标样品,具体浓度根据加标量计算。将配制好的加标样品在振荡器上以 500 次/min 的频率振荡 10 min,待测。

2)Tenax 管法:用甲醇将四氢噻吩标准溶液稀释为 50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的标准使用液,将氘代甲苯内标溶液稀释为 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的内标使用液,其余操作同 Loop 环法。

**1.3.2 实际样品的制备** 准确称重 2 g(精确至 0.01 g)待分析土壤,加入 10 ml 基体改进剂和 1.0  $\mu\text{l}$  氘代甲苯内标使用液,立即密封顶空瓶。然后将样品在振荡器上以 500 次/min 的频率振荡 10 min,待测。低浓度样品的内标使用液浓度为 2 500  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,高浓度样品的内标使用液浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

#### 1.4 顶空进样条件优化

影响顶空法进样的主要条件包括顶空平衡温度、顶空平衡时间,以及顶空进样压力。本文设计正交试验来优化各条件,采用 3 因素 3 水平的  $L_9(3^3)$  正交表进行试验<sup>[18]</sup>,各次试验具体条件如表 3 所示,在相同的色谱质谱分析条件下,四氢噻吩响应峰面积越大,方案越优。

表 3 顶空进样条件正交试验

试验序号	平衡温度(°C)	平衡时间(min)	进样压力(kPa)
1	60	10	80
2	60	20	100
3	60	30	120
4	70	10	120
5	70	20	80
6	70	30	100
7	80	10	100
8	80	20	120
9	80	30	80

## 2 结果与讨论

### 2.1 气相色谱质谱条件优化

**2.1.1 气相色谱条件优化** 不同升温程序对四氢噻吩响应值和保留时间的影响如图 1 所示。从图 1 中可以看出,升温程序 3 和升温程序 4 的响应峰面积大于升温程序 1 和升温程序 2,且总分析时间更短。考虑到温度过高会影响四氢噻吩与土壤中其他共存

物的分离效果,因此,气相色谱的优化升温程序为 60 °C 保留 2 min,以 10 °C/min 到 90 °C,保持 4 min 后以 20 °C/min 到 200 °C,保留 13 min。在此条件下考察四氢噻吩与土壤中常见有机物的分离情况如图 2 所示,从图 2 中可以看出,四氢噻吩的总离子流色谱图(TIC)及选择离子流色谱图(EIC)均与干扰物质有很好的分离。

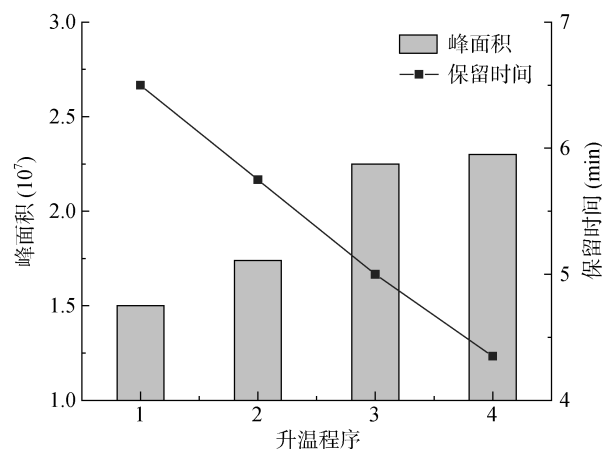


图 1 不同升温程序对四氢噻吩响应峰面积影响

**2.1.2 质谱条件优化** 不同扫描方式和进样方式对四氢噻吩的浓度检出范围如表 4 所示。从表 4 中可以看出,full scan 扫描方式的检测上限相对 SIM 扫描方式更高,但是检出限 full scan 方式比 SIM 方式高很多,同时 SIM 方式由于仅采集目标离子,对于物质的定性信息有所缺失<sup>[19]</sup>。Loop 环法测定浓度范围宽同时检出限高, Tenax 管法检出限和检测上限均更低。土壤中有机物含量一般为  $\mu\text{g}/\text{kg}$  级别,故 Loop 环法采用 SIM 扫描方式不会因丢失组分信息而产生误检出。为简化实验操作过程,确定当四氢噻吩浓度水平低于 0.250 mg/kg 时采用 Tenax 管法结合 full scan 方式,当四氢噻吩浓度高于 0.250 mg/kg 时采用 Loop 环法结合 SIM 方式,两种方法结合的浓度测定范围为 0.005~10.000 mg/kg,既有较低的检出限,又有较宽的测试范围,一般的样品均无需稀释。

### 2.2 顶空进样条件优化

根据 9 次正交试验的结果,计算各因素的影响大小,绘制均值主效应图,如图 3 所示。从主效应图可以看出,各因素对四氢噻吩峰面积影响大小的顺序为:平衡温度>平衡时间>进样压力。

**2.2.1 平衡温度** 不同平衡温度对四氢噻吩测试的影响如图 3A 所示,顶空进样的原理是在一定的温度条件下顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发,产生蒸气压,在气液固三相达到热力学动

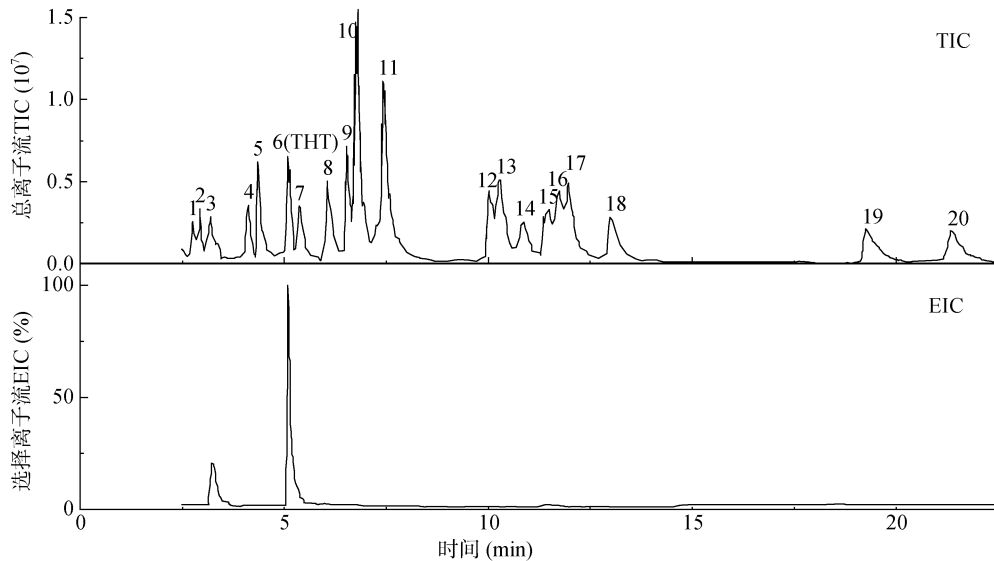


图 2 四氢噻吩与干扰物质的总离子流色谱图(TIC)和选择离子流色谱图(EIC)

表 4 不同进样方式和扫描方式的检出限和检测上限

序号	进样方式	扫描方式	检出限(mg/kg)	检测上限(mg/kg)
1	Loop 环法	full scan	0.500	15.000
2	Loop 环法	SIM	0.200	10.000
3	Tenax 管法	full scan	0.005	0.250
4	Tenax 管法	SIM	0.002	0.100

态平衡<sup>[20]</sup>, 最终分析的是顶空气体中待测物含量。随着温度的升高四氢噻吩在气相中浓度占比增大, 但是限于便携式顶空进样器的平衡温度最高只能到 80 °C, 而且温度越高, 进入仪器的水汽会越多, 影响检测结果的同时会造成仪器损坏, 故平衡温度选定为 80 °C。

**2.2.2 平衡时间** 从平衡时间的影响曲线(图 3B)可以看出, 随着平衡时间的延长, 四氢噻吩的响应值越高, 但当超过 20 min 后, 响应值趋于稳定, 并没有明显提高。当样品放入顶空进样器后, 样品内部的

温度随着时间推移越来越接近顶空进样器的温度, 当到达设定温度且样品在气固液三相间分布稳定后, 气相中的浓度并不会随着时间的延长而再增加, 为了节约时间, 平衡时间选定为 20 min。

**2.2.3 进样压力** 进样压力对试验结果的影响程度远小于平衡温度和平衡时间, 随着进样压力增加响应值稍有增加, 但是增加幅度很小(图 3C), 而且过大的进样压力对系统密封性要求更加严格, 综合考虑选择进样压力为 100 kPa。

### 2.3 方法评价

**2.3.1 线性方程及线性范围** 本试验在 Loop 环法中, 按照 1.3.1 步骤配制浓度为 0、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00 mg/kg 的四氢噻吩标准系列, 由低浓度到高浓度依次分析, 以四氢噻吩浓度为横坐标, 四氢噻吩定量离子(60 amu)的峰面积与内标物定量离子(98 amu)的峰面积比值为纵坐标, 进行线性回归; 在

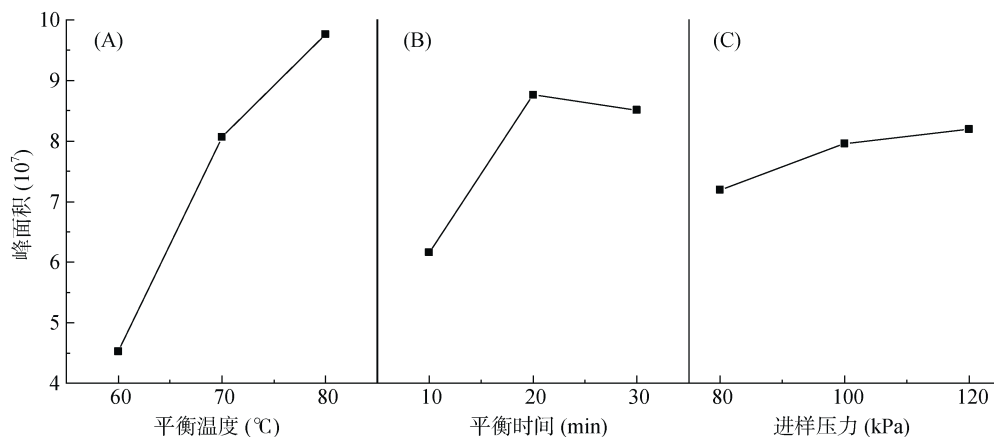


图 3 顶空进样条件正交试验均值主效应图

Tenax 管法中,按照 1.3.1 步骤配制浓度为 0、0.012、0.025、0.050、0.125、0.250 mg/kg 的标准系列,其余操作同 Loop 环法。试验得到 Loop 环法和 Tenax 法的标准曲线和线性范围如表 5 所示,可见其线性相关系数均为 0.999,优于标准方法<sup>[17]</sup>要求的 0.990。

**2.3.2 检出限和精密度** 参照标准 HJ168—2010<sup>[21]</sup>连续分析 7 个接近检出限的样品,计算 7 次结果的标准偏差  $S$ ,按  $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S$  (其中  $t_{(6,0.99)}=3.143$ ) 计算检出限(MDL),方法的检出限为 0.005 mg/kg,与标准方法<sup>[17]</sup>中有机物检出限相当,具体结果见表 5 所示。Loop 环法和 Tenax 管法分别按照 1.3.1 过程配制 12 个浓度为 1.0 mg/kg 和 0.10 mg/kg 的四氢噻吩加标样品,日内和日间分别平行测定 6 次加标样,结果如表 5 所示,日内精密度和日间精密度的 RSD 均小于 10%,说明该方法精密度良好,满足标准要求<sup>[22]</sup>,与文献中顶空法测定水中和土壤中挥发性有机物的精密度相当<sup>[23-24]</sup>。

**2.3.3 加标回收率** 本试验在 Loop 环法和 Tenax 管法中分别选取低、中、高 3 个浓度四氢噻吩按照 1.3.1 过程进行加标,每个浓度测试 3 个加标样,测定不同浓度四氢噻吩的加标回收率。Loop 环法和 Tenax 管法的平均加标回收率分别为 92.9% 和 87.8%,在 85%~115%,符合有机样品的分析要求<sup>[21]</sup>,具体结果见表 5。

## 2.4 实际样品测定

采用本研究的 Tenax 管法测定 2 个新鲜土壤样品

中四氢噻吩浓度,土壤样品 S1 属污染土,来自某天然气管道上方黄沙土,样品中检测出四氢噻吩浓度为 0.110 mg/kg,土壤样品 S2 来自某小区花园,样品中四氢噻吩未检出。土壤样品 S1 的总离子流色谱图(TIC)和选择离子流色谱图(EIC)如图 4 所示。由此,本方法可以用来分析不同土壤样品中四氢噻吩浓度。

表 5 方法的参数

序号	项目	Loop 环法	Tenax 管法
1	线性方程	$Y=0.9762x+0.1557$	$Y=6.3198x+0.0005$
2	线性相关系数	0.999	0.999
3	线性范围(mg/kg)	0.200 ~ 10.000	0.005 ~ 0.250
4	检出限(mg/kg)	0.200	0.005
5	日内精密度(RSD)	4.6%	6.3%
6	日间精密度(RSD)	6.8%	7.5%
7	回收率(加标量 0.020 mg/kg)	—	82.4%
8	回收率(加标量 0.100 mg/kg)	—	88.7%
9	回收率(加标量 0.200 mg/kg)	—	92.4%
10	回收率(加标量 1.000 mg/kg)	86.5%	—
11	回收率(加标量 2.000 mg/kg)	98.5%	—
12	回收率(加标量 10.000 mg/kg)	93.7%	—

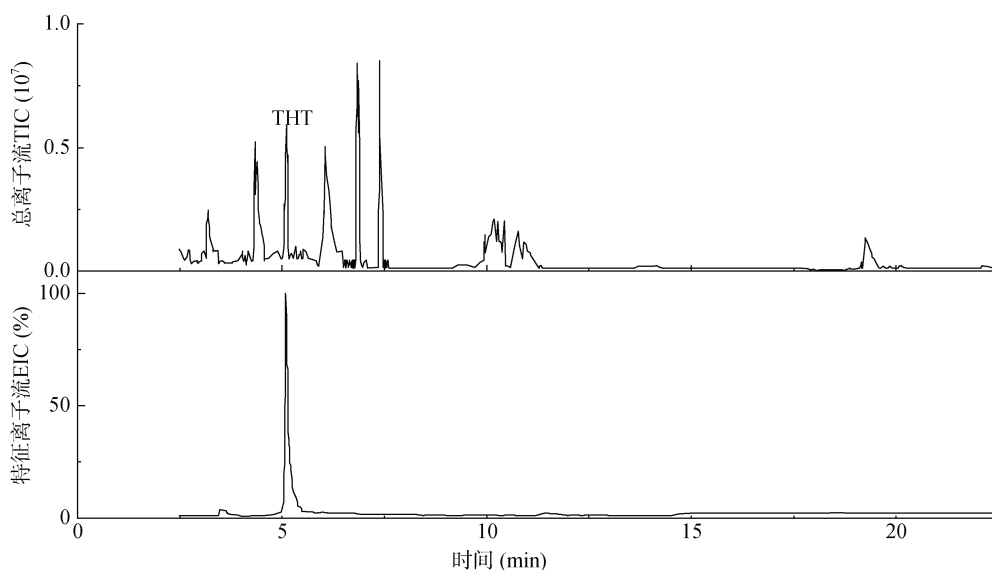


图 4 土壤样品 S1 的总离子流色谱图(TIC)和选择离子流色谱图(EIC)

### 3 结论

本文建立了一种便携式顶空气相色谱质谱法检测土壤中四氢噻吩的方法,优化顶空条件为:加热平衡温度 80 °C,加热平衡时间 20 min,取样针温度 80 °C,传输线温度 80 °C,顶空进样 100 kPa;程序升温条件为:60 °C保留 2 min,以 10 °C/min 到 90 °C,保持 4 min 后以 20 °C/min 到 200 °C,保留 15 min;当土壤中四氢噻吩浓度低于 0.250 mg/kg 时采用 Tenax 管法浓缩 full scan 扫描方式,浓度高于 0.250 mg/kg 时采用 Loop 环法结合 SIM 扫描方式进行分析。该方法前处理简单、快速高效、精密度和回收率高,可用于现场分析,避免样品运输及保存过程的损失,可用于快速检测现场土壤中四氢噻吩浓度,检测结果可为燃气泄漏追踪溯源提供参考。

### 参考文献:

- [1] International Standard. Natural gas-organic sulfur compounds used as odorants -requirements and test methods (ISO 13734:2013)[S].
- [2] 朱丽波,俞杰,徐能斌,等.预浓缩系统与 PFPD 检测器联用测定环境空气中四氢噻吩[J].中国环境监测,2006,22(3):32-35.
- [3] 中华人民共和国住房和城乡建设部.城镇燃气技术规范:GB 50494—2009[S].北京:中国建筑工业出版社,2009.
- [4] 中华人民共和国住房和城乡建设部.城镇燃气加臭技术规程(CJJ148—2010)[S].北京:中国建筑工业出版社,2010.
- [5] Xie Y S, Dan M, Song B X, et al. Advanced materials research[M]. Vol 1044—1045. 2014: 327-331.
- [6] 徐磊,耿嘉阳,苏源,等.气相色谱法测定天然气中四氢噻吩[J].化学工程师,2016,30(8):35-37.
- [7] 梁焱,陈盛,张鸣珊,等.快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中 24 种半挥发性有机物含量[J].理化检验(化学分册),2016,52(06):677-683.
- [8] 张慧,韩春媚,张倩,等.土壤中苯系物的吹扫捕集-气相色谱-质谱测定方法[J].环境科学研究,2011,24(4):428-432.
- [9] 陈虹,钟明,唐昊冶,等.直接加热-静态顶空-气相色谱/质谱法测定土壤中苯系物[J].土壤学报,2016,53(4):1074-1083.
- [10] 李保同,曾鑫年,任永林,等.顶空色谱法测定土壤中氰和氰化氢残留量[J].土壤学报,2012,49(6):1114-1119.
- [11] 宁丽荣,陈浙春,高俊阳,等.固相微萃取-气相色谱-质谱法测定油气化探土壤中 4 种苯系物[J].理化检验-化学分册,2019,55(8):963-965.
- [12] 盖梦茹.气相色谱法测定土壤中挥发性硫化物[J].化工设计通讯,2019,45(2):148,157.
- [13] 李士杏,刘五星,黄玉娟,等.高效液相色谱法测定土壤中化学武器降解产物二苯砷酸[J].土壤学报,2012,49(2):394-397.
- [14] 生弘杰,宋洋,卞永荣,等.土壤提取液中酰基高丝氨酸内酯的气相色谱-质谱检测方法优化[J].土壤学报,2015,52(1):95-103.
- [15] Li Y, Wei M L, Liu L, et al. Adsorption of toluene on various natural soils: Influences of soil properties, mechanisms, and model[J]. Science of the Total Environment, 2020, 740: 140104.
- [16] 万伟,李长秀.土壤中挥发性有机物分析方法现状与进展[J].石油炼制与化工,2019,50(5):110-118.
- [17] 中华人民共和国环境保护部.土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法:HJ 642—2013[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [18] 秦梦,郭兰萍,裴林,等.正交试验法优化中药废渣的最佳发酵工艺[J].中华中医药学刊,2020,38(12):31-34.
- [19] van Thuyne W, van Eenoo P, Delbeke F T. Implementation of gas chromatography combined with simultaneously selected ion monitoring and full scan mass spectrometry in doping analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1210(2):193-202.
- [20] Raynie D E. Is headspace sampling quantitative? LC GC North America, 2019, 37(1): 10-14.
- [21] 中华人民共和国环境保护部.环境监测分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2010[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.台式气相色谱-质谱联用仪校准规范:JJF 1164—2006[S].北京:中国计量出版社,2006.
- [23] 肖洋,王新娟,韩伟,等.顶空进样-便携式气相色谱-质谱法快速测定水中挥发性有机物[J].理化检验-化学分册,2016,52(7):825-827.
- [24] 于冀芳,周友亚,谷庆宝,等.顶空-便携式气相色谱法测定土壤中的苯系物[J].中国环境监测,2011,27(3):28-31.