

热解析-GCMS方法测定大气中的羰基化合物*

李 阳 邵 敏** 陆思华

(北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京, 100871)

摘 要 本文发展了五氟化苯肼 (PFPH) 衍生化-热解析-GCMS 方法, 质谱采用 SM 扫描方式, 可实现对大气中 23 种羰基化合物的测定, 并建立了方法相应的质量控制和质量保证 (QA/QC) 程序. 采用美国环保局 TO-15 标准气体测量了这些羰基化合物衍生化采集测定的相对误差. 方法检测限为 0.01—0.25 nmol. 对大气样品采集测定的相对误差为 -7.8%—40.2%. 在 2007 年“好运北京”奥运测试赛的机动车限行前后和限行期间对大气中的羰基化合物进行实际观测, 测得的羰基化合物的总平均浓度为 $31.47 \pm 11.53 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 主要组分为 2,5-二甲基苯甲醛、乙二醛、乙醛、正癸醛和苯甲醛. 结果表明, 2007 年车辆限行期间, 大气中羰基化合物浓度水平较 2005 年观测有显著降低.

关键词 羰基化合物, PFPH 衍生化, 热解析, GC/MS

大气中的醛酮类羰基化合物 (Carbonyls) 是大气中一类非常重要的挥发性有机化合物. 环境浓度水平变化范围很大, 对于痕量的羰基化合物, 一般仪器的检测限很难实现有效测量. DNPH-HPLC 方法为羰基化合物测量的传统及标准方法^[1-5], 但该方法洗脱衍生产物需要使用有机溶剂, 对于较大的羰基化合物检测限比较高, 对一些羰基化合物的分离度较低. 气相色谱分析技术的引入降低了检测限, 提高了测量精度. 比较典型的有香港科技大学开发的 PFPH 衍生化-热解析-GCMS 方法^[6], 该方法中 GC 的使用可以更好地分离相似的羰基化合物. 该方法中 MS 采用的是全扫描 (SCAN) 模式, 可以对相似的、无法在 DNPH-HPLC 方法中达到基线分离的羰基化合物, 如丙酮、丙醛、丙烯醛进行分离, 且样品可以达到很高的采样效率. 但在某些情况下, 由于 PFPH 与不对称羰基化合物可生成异构体衍生产物, 导致同一化合物产生两个峰^[6].

本研究采用选择离子扫描 (SM) 模式, MS 只采集目标化合物的某些特征质量峰, 减少杂质离子的干扰, 检测灵敏度大大提高, 检测限进一步降低. 此外, 方法中用来定量的标准曲线为液态衍生化标准曲线, 与实际大气样品的衍生化过程不同, 因此, 讨论方法定量的误差也是非常必要的. 本研究通过 TO-15 标准气体确定方法对实际大气样品的测量误差, 并在 2007 年机动车限行前后和限行期间对大气中的羰基化合物进行了实际观测.

1 实验部分

采用涂有 PFPH 的固相吸附剂采集大气样品, 通过热解析将衍生产物从吸附剂上洗下, 最后用 GC/MS 定量检测醛酮化合物.

1.1 采样管和 DNPH 保护管的制备

采样管为耐热玻璃材料, 长 7.8 cm, 外径 1/4 英寸. 使用前在 280°C 灼烧 6h 以上去除吸附的有机物, 取约 50 mg Tenax-TA 固相吸附剂装入烧制好的玻璃采样管内, 两端用玻璃毛堵好.

PFPH 吸附大气中羰基化合物的能力很强, 制备 DNPH 管, 以吸附醛酮类物质, 保护采样管. 取适量 DNPH 溶解在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl+乙腈混合溶液中, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 与 CH_3CN 的溶液混合比例为 8:2, 将 DNPH 溶液滴加到硅胶颗粒上, 置于 80°C 下加热使溶剂挥发. 在长约 4 cm、外径 3/8 英寸的 Teflon

2008 年 12 月 19 日收稿.

* 国家自然科学基金 (No. 40575059); 国家高技术研究发展计划 (2006AA06A301) 资助.

** 通讯联系人, Tel: 10-62757973, E-mail: msha@pku.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

管中填入约 100mg 涂有 DNPH 的硅胶颗粒, 用玻璃毛将硅胶两端封堵, 制成 DNPH 保护管。

1.2 用 PFPH 敷涂固相吸附剂 Tenax-TA

色谱纯五氟化苯肼 (PFPH, 百灵威化学公司) 呈棕褐色、内含有有机杂质, 需经提取纯处理。提纯时将 500mg PFPH 溶于 5mL $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中, 加入 1—2mL 二氯甲烷吸收底部褐色不溶性粘稠物, 重复操作三次后用 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 中和溶液中的酸, 析出白色晶体即提纯后的 PFPH。

本研究中采用 Lam 条件实验得到的优化条件敷涂 Tenax-TA 采样管, 具体操作如下: 在 50mL 圆底烧瓶中装入 100mg 提纯的 PFPH, 将烧瓶置于 30℃ 水浴中; 烧瓶玻璃塞两端分别与高纯氮气和制备好的 Tenax-TA 采样管相连, 氮气管连接烧瓶进气口, 从玻璃套管取出的 Tenax-TA 采样管连接烧瓶出气口, 通过毛细管限制氮气流量, 用皂膜流量计校准, 调节氮气流量并稳定在 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右, 敷涂 $6\text{—}7\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 。

Tenax-TA 采样管敷涂完成后, 在其两端套好 DNPH 保护管, 放入带密封盖的玻璃套管中, 用氮气赶走玻璃管内空气, 管口用 Teflon 带和封口膜密封。为了降低储存环境的影响, 采样管为采样前一天夜间制备, 同一批采样管制备过程及储存都处于相同环境下平行操作。

1.3 样品采集

采样装置主要包括 PFPH 衍生化的 Tenax-TA 采样管、KI 除臭氧管及真空采样泵。采样过程中臭氧的存在会对大气中羰基化合物的测定带来干扰^[8], 因此需要在采样过程中加入臭氧去除装置。

每个样品采集开始和结束时使用皂膜流量计记录流量, 确保流量在 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右, 采样时间为 2.5—3h, 采样体积约为 18L。采样时, 空白采样管置于大气采样管旁边, 不进行抽气采样。采集完样品的采样管也在其两端套好 DNPH 保护管, 放入带密封盖的玻璃套管中, 管口用 Teflon 带和封口膜密封保存。

1.4 GC/MS 分析

样品采集后在实验室中常温下放置 1d, 确保 PFPH 与羰基化合物的衍生产率最高^[6], 然后用 GC/MS (美国 Agilent GC/MS, 6890/5973N) 定量分析。

本方法利用 GC 进样口直接对吸附样品进行热解析, 进样口的初始温度设为 100℃, 进样时迅速打开进样口更换采样管, 随后将进样口升温至 250℃, 用时 5.3 min。PFPH 和羰基化合物衍生物从进样口聚焦到 GC 柱顶端, 载气将解析后的衍生产物直接带入色谱柱进行分离, 进样口温度一直保持在 250℃。

气相色谱分析柱为非极性 DB-5MS 毛细管柱 ($30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$)。气相色谱采用优化的升温程序, 使样品达到最佳的分离效果。初始炉温设置为 35℃, 保持 4min, 以 $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 210℃, 接着以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 280℃, 保持 5min, 溶剂延迟为 15.30min, 全程运行时间 45.17min。载气为高纯氮气, 流速为 $1.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。色谱与质谱接口温度为 290℃。质谱检测器的电离方式为 EI 离子源温度 230℃, 离子扫描采用选择离子扫描 (SM) 的方式。

2 结果和讨论

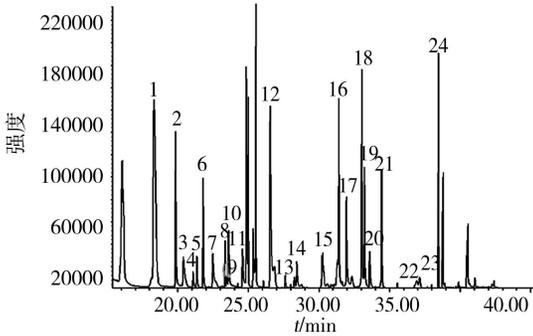
2.1 羰基化合物的定性识别和分离

采用选择离子扫描方式 (SM), MS 分析中普遍存在离子相对丰度大于 10% 的离子碎片, 包括 m/z 为 117, 155, 182 和 183 的碎片, 可能为 $[\text{C}_5\text{F}_3]^+$, $[\text{C}_5\text{F}_5]^+$, $[\text{C}_5\text{F}_5\text{NH}]^+$ 和 $[\text{C}_5\text{F}_5\text{NH}_2]^+$, 用于区别于其它物质; 化合物的分子离子丰度也较高, 为鉴定未知物存在的依据。图 1 为分离羰基化合物的色谱图。大气中普遍存在的羰基化合物衍生物能被 GC 很好地分离, 并且可使丙酮、丙醛、丙烯醛这三种分子量近似的物质达到基线分离。本方法还可以较好地分离高碳的醛类化合物及芳香醛化合物。对单羰基化合物的分离较好, 响应强; 对乙二醛及甲基乙二醛分离相对较差, 且与同数量级含量的单羰基化合物相比响应低很多。

2.2 标准曲线、相对标准偏差、检测限及采样背景

本研究的定量方法为内标校正曲线法, 内标化合物采用氘代二十四烷 ($\text{C}_{24}\text{D}_{50}$)。把醛酮化合物的标准混合储备液配置成 6 个级别, 各级别总羰基化合物的含量处于 1—30ng 范围内, 在每个浓度级

别溶液中同时分别加入其 10 倍量的 PFPH 溶液; 标准溶液衍生 1d 后用微量进样针分别取 5 μ l 各级别衍生标液注入灼烧过的 Tenax-TA 空白采样管中并使标液与 Tenax-TA 颗粒混合均匀; 密封保存 12h 后, 以标准样品与内标化合物的相对响应为纵坐标, 相对物质的量为横坐标建立多点校准工作曲线, 标准工作曲线的 R^2 及斜率见表 1, 可见大部分物种的 R^2 大于 0.99, 个别物种如甲基乙二醛 R^2 低于 0.98, 原因可能为仪器本身对它的响应偏低.



1. 乙醛; 2. 丙酮; 3. 丙醛; 4. 丙烯醛; 5. 2-丁酮;
6. 异丁醛; 7. 正丁醛; 8. 异戊醛; 9. 3-戊酮;
10. 2-戊酮; 11. 正戊醛; 12. 正己醛; 13. 2-糠醛;
14. 正庚醛; 15. 正辛醛; 16. 苯甲醛; 17. 正壬醛;
18. 间,邻-甲苯甲醛; 19. 对-甲苯甲醛; 20. 正癸醛;
21. 2,5-二甲基苯甲醛; 22. 乙二醛; 23. 甲基乙二醛;
24. 氘代二十四烷内标

图 1 液态衍生化标准样品色谱图

Fig 1 Chromatogram of liquid derivatization standard sample

相对标准偏差为对同一浓度级别标样重复进样 5 次以上测得, 采用标准曲线中间区域的浓度级别测定, 以更接近大气样品的实际分析情况. 如表 1, 除甲基乙二醛以外, 其它目标化合物的 RSD 均在 10% 以内, 说明在样品分析期间仪器运行情况稳定, 对各目标化合物测量的重现性较好.

表 1 工作曲线斜率、 R^2 、相对标准偏差、方法检测限及采样空白

Table 1 Slope, R^2 , relative standard deviation, method detection limit and sample blank

羰基化合物	曲线斜率	R^2	RSD ($n=5$) /%	方法检出限 / nmol	采样空白 / nmol
乙醛	0.1540	0.992	7.6	0.077	0.243
丙醛	0.1510	0.992	1.5	0.007	0.041
异丁醛	0.2590	0.995	2.0	0.039	BDL
正丁醛	0.1960	0.995	1.1	0.010	BDL
异戊醛	0.0907	0.994	3.7	0.073	BDL
正戊醛	0.0343	0.989	2.3	0.034	BDL
正己醛	0.2380	0.994	7.1	0.011	0.012
正庚醛	0.0206	0.991	2.8	0.070	0.011
正辛醛	0.0373	0.990	2.7	0.044	BDL
正壬醛	0.0351	0.991	2.5	0.119	BDL
正癸醛	0.0350	0.994	5.1	0.049	BDL
苯甲醛	0.4810	0.998	2.1	0.018	0.047
间,邻-甲苯甲醛	0.2510	0.994	2.9	0.073	BDL
对-甲苯甲醛	0.3210	0.993	1.5	0.033	BDL
2,5-二甲基苯甲醛	0.1770	0.992	3.1	0.050	0.052
丙烯醛	0.0389	0.989	1.6	0.062	BDL
2-糠醛	0.0626	0.995	2.9	0.037	BDL
乙二醛	0.0096	0.994	8.9	0.105	BDL
甲基乙二醛	0.0095	0.978	13.5	0.246	BDL
丙酮	0.1340	0.986	6.6	0.099	0.313
2-丁酮	0.0206	0.993	1.4	0.026	BDL
3-戊酮	0.0227	0.997	3.3	0.013	BDL
2-戊酮	0.0885	0.992	2.5	0.051	BDL

注: BDL: 低于检测限.

检测限 (MDL) 的计算参考 EPA TO-15 方法中规定: 在接近期望检测限浓度下重复进样 7 次, 计算 7 个样品的标准偏差, 按统计置信度系数 3.14 (99% 置信度) 计算各化合物的方法检测限 (EPA TO-15)。各物种的检测限见表 1, 可以看出检测限随物种的不同而有所差异, 在选择离子模式 (SM) 下, 物种的方法检测限在 0.01—0.25 nmol 之间, 对应于空气中的浓度为 0.02—0.98 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 可以满足大气中痕量羰基化合物测量分析的条件, 部分组分如乙二醛、甲基乙二醛等检测限偏高, 可能与这些组分的仪器响应程度、衍生化反应效率有关。

羰基化合物的采样背景值为测量空白采样管的结果。如表 1 可见, 大多数羰基化合物的采样空白值都在检测限以下, 乙醛和丙酮的空白值较高, 可能由于它们在背景大气中的含量比较高, 相应地在采样管上的吸附也较多。

2.3 方法准确性

至今为止, 国内外对羰基化合物的研究还相对较少, 本研究通过测定稀释的美国环保局 TO-15 标准气体, 初步确定部分羰基化合物的采样效率。由于没有可以直接分析测试的适当浓度的标准样品, 计算中所得各浓度水平的误差主要来自稀释过程产生的误差。

标准样品测定前加入内标化合物, GC/MS 测定之后, 以稀释气体理论计算值与内标含量的比值为横坐标, 响应比为纵坐标, 建立气态标准工作曲线, 同羰基化合物液态标准工作曲线进行对比。乙醛在大气中的浓度较高, 其液态标准曲线 ($y = 0.1542x$) 和气态标准曲线 ($y = 0.144x$) 浓度范围类似, 两种工作曲线符合程度很好。

对于其它在大气中浓度较低的羰基化合物, 测得浓度平均值对于稀释气体理论计算浓度的相对误差及测量的相对标准偏差如表 2 所示。羰基化合物测量的相对误差为 -40.2% — -7.8%, 相对标准偏差为 5.2% — 26.3%。TO-15 标准气体中所含有的羰基化合物种类有限, 衍生化方法可测定的其它羰基化合物无法通过此方法获得采样效率, 今后的研究将继续关注这些化合物采样效率的确定。

表 2 PFPH 衍生化方法的相对误差及相对标准偏差

Table 2 Relative error and RSD of the PFPH derivatization method

羰基化合物	计算浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	测定平均浓度 / $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	相对误差 / %	RSD / %
乙醛	6.829	6.225	-8.4	20.9
丙醛	1.210	0.854	-29.3	5.2
丙烯醛	2.478	1.482	-40.2	15.5
正戊醛	1.776	1.636	-7.8	6.1
丙酮	1.594	1.167	-26.7	26.3
3-戊酮	2.367	1.853	-21.82	1.02
2-戊酮	2.417	1.797	-25.6	23.3

2.2 实际大气中羰基化合物样品的采集

2007年 8月“好运北京”奥运测试赛的机动车限行前后和限行期间采用 PFPH 衍生化-热解析-GC/MS 方法对大气中的羰基化合物进行实际观测, 采样观测日期为 2007年 8月 16日—21日, 其中 17日—20日为车辆单双号限行日, 采样点设置于北大理科楼顶。定量分析了大气中 23种羰基化合物, 包括 11种单醛、4种芳香醛、2种不饱和醛、2种二醛类、4种酮类。

北京大学位于海淀中关村, 机动车排放是主要的局地源, 按单双号控制机动车期间, 每天的机动车源减少接近至一半。图 2 为 2007年 8月测定的部分羰基化合物与 2005年 8月北京观测结果的比较, 2007年限行期间的测量浓度水平明显低于 2005年。机动车源排放的大量减少可能为限行期间羰基化合物浓度较低的主要原因。并且在限行观测期间, 风速较大, 大气扩散条件非常好, 也对限行期间羰基化合物的减少有较大贡献。另外, 本研究采样时间为全天 24h, 而羰基化合物的夜间浓度一般较低, 也可能是本研究测得羰基化合物浓度较低的一个原因。

本研究测得羰基化合物的总平均浓度为 $31.47 \pm 11.53 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占北京大学观测点大气中总 VOCs 的 25%。各羰基化合物的测量均值、标准偏差及最大、最小值见表 3。其中浓度水平居于前列的是 2, 5-

二甲基苯甲醛、乙二醛、乙醛、正癸醛和苯甲醛, 平均浓度分别为 $7.02\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $5.24\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $3.35\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $3.19\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.16\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

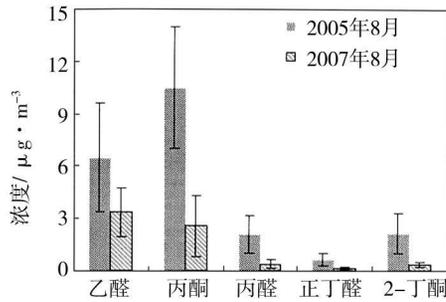


图 2 2007年 8月与 2005年 8月北京大气中部分羰基化合物测定结果的比较

Fig 2 Comparison of some carbonyls in the atmosphere during August 2007 and August 2005, Beijing

表 3 北京 2007年观测期间羰基化合物平均浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 3 Average concentrations of carbonyls during the observation in 2007 in Beijing ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

羰基化合物	均值	标准偏差	最大值	最小值	羰基化合物	均值	标准偏差	最大值	最小值
乙醛	3.35	1.40	6.06	1.08	间,邻-甲苯甲醛	BDL			
丙醛	0.40	0.24	1.00	0.05	对-甲苯甲醛	BDL			
异丁醛	0.21	0.06	0.32	0.12	2,5-二甲基苯甲醛	7.02	3.84	14.63	1.04
正丁醛	0.15	0.06	0.24	0.03	丙烯醛	0.30	0.09	0.50	0.21
异戊醛	BDL				2-糠醛	0.24	0.04	0.28	0.20
正戊醛	0.28	0.07	0.49	0.18	乙二醛	5.24	4.13	13.73	0.28
正己醛	0.12	0.04	0.25	0.04	甲基乙二醛	2.56	1.18	4.39	0.97
正庚醛	0.75	0.19	1.12	0.47	丙酮	2.56	0.76	7.52	0.55
正辛醛	0.94	0.37	1.73	0.31	2-丁酮	0.35	0.12	0.82	0.21
正壬醛	2.73	0.93	4.47	1.34	3-戊酮	0.28	0.04	0.70	0.11
正癸醛	3.19	1.02	5.36	1.60	2-戊酮	BDL			
苯甲醛	3.16	1.99	7.50	0.69					

注: BDL: 低于检测限.

3 结论

本研究改进了引自香港科技大学的 PFH 衍生化-热解析-GC/MS方法, 质谱采用 SM 方法, 更好地分离了大气中羰基化合物的衍生产物, 降低了检测限, 与原有方法相比可测到大气中更多的羰基化合物. 建立了方法相应的 QA/QC, 检测限为 $0.01\text{--}0.25\text{ nmol}$. 工作曲线的 R^2 为 $0.978\text{--}0.998$. 相对标准偏差为 $1.1\%\text{--}13.5\%$. 通过采集稀释后的 TO-15 标准气体讨论了羰基化合物测量的准确性, 所测量的羰基化合物相对误差为 $-7.8\%\text{--}40.2\%$. 2007年车辆限行期间观测结果表明, 此间羰基化合物浓度水平较 2005年有明显下降; 研究测得总羰基化合物平均浓度为 $31.47\pm 11.53\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占观测期间北京大学观测点大气中总 VOCs 的 25% , 可见在控制车辆数量后, 羰基化合物在大气中仍然处于非常重要的地位.

参 考 文 献

- [1] Possanzini M, Dipalo V, Petricca M et al, Measurements of Lower Carbonyls in Rome Ambient Air. *Atmospheric Environment* 1996 **30**: 3757-3764
- [2] Possanzini M, Dipalo V, Cecinato A, Evaluation of Lower Carbonyls and Photochemical Oxidants by HPLC-UV and HRGC-MS. *Atmospheric Environment* 2003 **37**: 1309-1316
- [3] Ho S S H, Yu J Z, Feasibility of Collection and Analysis of Airborne Carbonyls by on-Sorbent Derivation and Thermal Desorption. *Anal*

- Chem.*, 2002, **74**: 1232—1240
- [4] Sin D W M, Wong Y C, Louie P K K, Trends of Ambient Carbonyl Compounds in the Urban Environment of Hong Kong *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 5961—5969
- [5] Villanueva-Fierro I, Popp C J, Martin R S, Biogenic Emissions and Ambient Concentrations of Hydrocarbons, Carbonyl Compounds and Organic Acids from Ponderosa Pine and Cottonwood Trees at Rural and Forested Sites in Central New Mexico *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 249—260
- [6] Ho S S H, Yu J Z, Determination of Aliphatic Carbonyls: Comparison of a Thermal Desorption/GC Method with the Standard DNPH/HPLC Method *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**: 862—870
- [7] Lam K M, Determination of Aliphatic Carbonyl Compounds by a Thermal Desorption GC/MS Method: Development and Application of a Vapor Coating Technique. Hong Kong University of Science and Technology Thesis for Master Degree, 2005
- [8] Helmig D, Ozone Removal Techniques in the Sampling of Atmospheric Volatile Organic Trace Gases *Atmospheric Environment*, 1997, **31** (21): 3635—3651
- [9] Atkinson R, Arey J, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds *Chemical Review*, 2003, **103**: 4605—4638

MEASUREMENT OF AMBIENT CARBONYLS BY THERMAL DESORPTION-GC/MS METHOD

LI Yang SHAO Min LU Sihua

(State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering,
Peking University, Beijing 100871, China)

ABSTRACT

Ambient carbonyls are important volatile organic compounds contributing to the formation of ground-level ozone. However, the roles of carbonyls in air chemistry are not well understood due to the measurement difficulties. This work improved the method of PFPH derivatization-thermal desorption followed by GC/MS analysis by using SM (selected ion monitoring) mode. 23 carbonyls in the atmosphere were measured and QA/QC procedure of this method was established. Relative errors of these carbonyls were checked by using TO-15 standard gas from U. S. Environmental Protection Agency. The method detection limits ranged between 0.01 and 0.25 nmol, the relative errors of ambient carbonyls concentrations were -7.8% — 40.2%. The ambient levels of carbonyls were measured during before and after the vehicle-limiting campaign in 2007. The average concentrations of measured carbonyls were $31.47 \pm 11.53 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. The major compounds were 2,5-dimethylbenzaldehyde, glyoxal, acetaldehyde, decanal and benzaldehyde. The results showed that the concentration levels of ambient carbonyls during the 2007 vehicle-limiting campaign had decreased significantly comparing to the levels obtained in the summer of 2005.

Keywords carbonyls, PFPH derivatization, thermal desorption, GC/MS.