

质子转移反应飞行时间质谱仪的研制

谢春光¹, 张计杨¹, 杨彤², 黄玉梁², 谢曙光¹,
朱辉¹, 孙靖轩¹, 程平^{1,2}

(1. 上海海珊智能仪器有限公司, 上海 200444; 2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 本文介绍了一款自制的高性能质子转移反应飞行时间质谱仪 (proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer, PTR-TOF MS), 该系统主要由空心阴极放电离子源、质子转移反应管、高效离子传输区及高性能飞行时间质量分析器等组成。为减少离子在传输过程中的损失, 提高系统的性能, 保证各级真空稳定, 采用四级差分真空设计, 其中第一级为质子转移反应管、第二级为射频四极杆离子传输区、第三级为直流四极杆离子传输区、第四级为飞行时间质量分析器。根据质子转移反应试剂离子的质子亲和势大小, 该系统可分析绝大多数挥发性有机物, 同时排除空气组分的干扰。实验测试表明, 系统分辨率 (全高半峰宽, full width half maximum, FWHM) 优于 2 069 (甲苯), 检出限为 0.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 线性范围为 4 个数量级, 线性相关系数 (R^2) 为 0.991。该系统可为环境监测、工业过程及生物医药等领域提供一种新的实时在线快速分析 VOCs 的方法, 加速国内 PTR-TOF MS 技术的发展, 缩小与国际先进水平的差距。

关键词: 质子转移反应; 空心阴极放电; 飞行时间质谱; 挥发性有机物 (VOCs)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)01-0078-10

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0039

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0039

Development of High-performance Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer

XIE Chun-guang¹, ZHANG Ji-yang¹, YANG Tong², HUANG Yu-liang², XIE Shu-guang¹,
ZHU Hui¹, SUN Jing-xuan¹, CHENG Ping^{1,2}

(1. Shanghai Haishan Intelligent Instrument Co., Ltd., Shanghai 200444, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: This paper introduced a homemade high-performance proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF MS), which can be used for real-time online analysis and monitoring of complex organic gas mixtures. Proton transfer reaction ionization is one of the typical methods of "soft" ionization techniques, which generally takes water and hydronium ions as parent ions, and the objects which have higher proton affinity than water can be ionized. By integrating an orthogonal-injection reflectron time-of-flight mass analyzer and a micro-channel plate detector, the instrument's resolution and sensitivity are significantly enhanced, with the characteristics of high sensitivity, a wide mass detection range, a low detection limit, a wide linear range and little sample pretreatment. The system is mainly composed of hollow cathode discharge ion source, proton transfer reaction tube,

high efficiency ion transport region and high-performance time-of-flight mass analyzer. To reduce ion loss during transmission, improve system performance and ensure the stability of vacuum at all levels, the system adopts a four-stages of differential vacuum design, with the first stage being the proton transfer reaction tube, the second stage being the radio frequency quadrupole ion transport region, the third stage being the direct current quadrupole ion transport region, and the fourth stage being the time-of-flight mass analyzer. Based on the proton affinity of the reaction reagent ions, the system can analyze the majority of VOCs while excluding interference from air components. Experimental tests showed that the system's resolution (full width half maximum, FWHM) is better than 2 069 (for toluene), with the detection limit of $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a linear range of 4 orders of magnitude, and a linear correlation coefficient (R^2) of 0.991. The development of this system provides a new method for online rapid analysis of VOCs in environmental monitoring, industrial processes, and biomedicine, accelerating the technical development of PTR-TOFMS domestically and narrowing the gap with the international advanced level.

Key words: proton transfer reaction; hollow cathode discharge; time-of-flight mass spectrometry (TOF MS); volatile organic compounds (VOCs)

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 高浓度存在时会对人类健康和环境空气质量造成严重危害^[1-3]。长期暴露于 VOCs 中可能导致癌症、畸形和突变^[4-5], 从而危及生命安全。此外, VOCs 还是细颗粒物 (PM_{2.5}) 及臭氧 (O₃) 等二次污染物的重要前驱物^[6-9], 可引起雾霾、光化学烟雾等环境问题。环境中的 VOCs 通常分为自然来源 (土壤微生物、植被、生物质燃烧和闪电等)^[10-13] 和人为来源 (驾驶汽车、粉刷房屋、烹饪、燃烧、修剪草坪、甚至呼吸等)^[11,14-16]。大气中的 VOCs 来源比较复杂, 既可以由污染源直接排放到大气中, 也可以在生产操作过程中产生, 因此, 大量 VOCs 以不规则和无组织的形式排放。为了减少污染物的排放, 有必要对整个过程进行全面的检查和分析, 因而需要可靠的实时在线监测设备。

准确测量大气中的 VOCs 化学组成和浓度水平对研究其来源和大气化学反应至关重要。传统的 VOCs 检测方法包括传感器、光谱法、色谱法和质谱法。尽管这些方法在特定领域仍然发挥着重要作用^[17-19], 但无法满足当前环境监测领域对可追溯性分析的需求, 另外, 还存在无法同时监测多种物质、检出限差、耗时费力等缺点。质子转移反应质谱 (proton transfer reaction mass spectrometer, PTR-MS) 是一种在线检测痕量 VOCs 的技术, 由于其高灵敏度、低检出限、无需标定可直接定量分析、响应时间短及无需样品

前处理等优点, 已广泛应用于环境监测^[20]、工业过程^[21]、生物医药^[22]及食品安全^[23]等领域。

本文将系统性介绍一款自主研制的高性能质子转移反应飞行时间质谱仪 (PTR-TOF MS), 详细描述仪器的组成和结构, 并通过实际测试确定该系统的分辨率、检出限及线性动态范围等性能指标。

1 PTR-TOF MS 系统的结构设计

自制的高性能质子转移反应飞行时间质谱仪的结构示于图 1, 由质子转移反应电离源、漂移管、离子传输射频四极杆、直流四极杆、飞行时间质量分析器及多级真空系统等 6 个部分组成。该系统采用四级差分真空设计, 分别为漂移区、射频四极杆、直流四极杆及飞行时间质量分析器。

1.1 空心阴极放电区及漂移管

质子转移反应电离源由空心阴极放电区、源漂移区及漂移管组成, 结构示于图 2。空心阴极放电区由 3 个不锈钢电极组成, 在放电区的电极上施加一定的高压并产生辉光放电, 对进入放电区域的水蒸气进行离子化产生 H_3O^+ 、 O^+ 、 H^+ 、 H_2^+ 、 OH^+ 、 H_2O^+ 等离子。这些离子随后进入源漂移区 (source drift, SD), 通过与其中的 H_2O 继续发生质子转移及电荷转移等一系列化学反应, 最终只生成 H_3O^+ 离子^[24]。

H_3O^+ 离子经过小孔进入漂移管, 在漂移管内

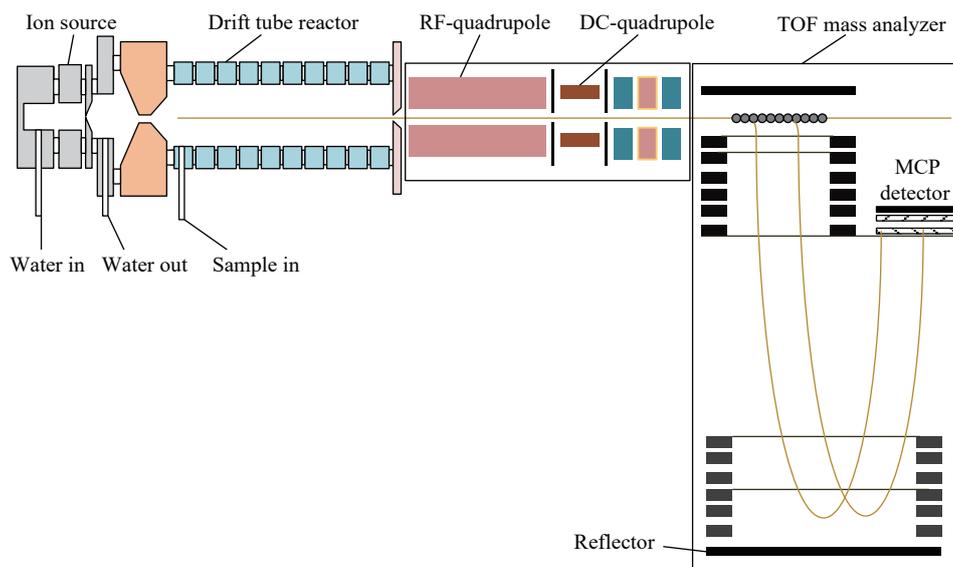


图1 质子转移反应飞行时间质谱仪结构示意图

Fig. 1 Schematic of proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer

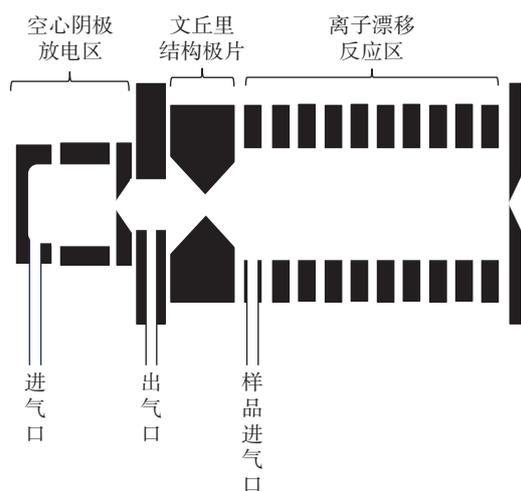


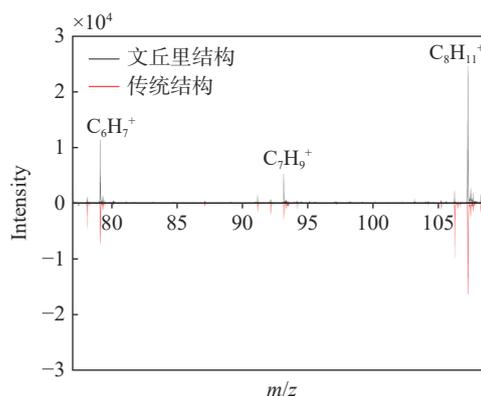
图2 质子转移反应电离源结构示意图

Fig. 2 Schematic of proton transfer reaction ion source

与待测气体进行质子转移反应。漂移管由多个不锈钢环(厚度 8 mm、内径 30 mm), 聚醚醚酮(PEEK)绝缘垫片(厚度 2 mm、内径 32 mm)及 1 个锥形电极(内径 2 mm)组成。相邻不锈钢环之间装有阻值相同的电阻, 当在漂移管上施加一定电压时, 会在漂移管内形成均匀的电场。待测 VOCs 通过流量控制器从漂移管上游进入, 在漂移管内与 H_3O^+ 通过质子转移反应使 VOCs 质子化, 形成相应的质子化分子离子。

传统的质子转移反应质谱中, 进样气体倒吸或扩散进入放电区域会导致杂质离子增多和非

质子转移反应发生, 使质谱图复杂化, 降低测量准确性。为解决这一问题, 本研究在离子源的 SD 区采用文丘里原理^[25]的设计。文丘里结构可以增大气体流速, 从而减少进样气体因自由扩散或倒吸进入离子源的量。本实验中, 文丘里结构由源漂移区和右侧的锥形电极组成(图 2), 通过实验对比, 成功解决了进样气体倒吸或自由扩散的问题, 简化了质谱图, 提高了定量准确性, 示于图 3。



注: 以苯、甲苯、二甲苯为例

图3 文丘里结构与传统结构的质谱图

Fig. 3 Mass spectra of Venturi structure and traditional structure

1.2 高效离子传输区设计

离子传输系统, 即离子源与高真空分析器

之间的接口,如射频四极杆^[26]或离子漏斗^[27],其不仅可以提高离子的聚焦和传输效率,同时还保证了分析器的真空度。该系统主要由1个冷却聚焦射频四极杆、1个直流四极杆、Skimmer 1电极、Skimmer 2电极和1个引出孔电极(output orifice)组成,示于图4。

根据设计需求,通过SIMION 8.1离子光学模拟软件对四极杆尺寸进行模拟仿真。通过LUA脚本语言编写程序对四极杆进行精确建模,并设置了离子碰撞模型、射频频率、射频峰峰值等参数,从而实现对离子在四极杆内运动轨迹的模拟仿真。最终优化得出射频频率1.75 MHz,射频峰

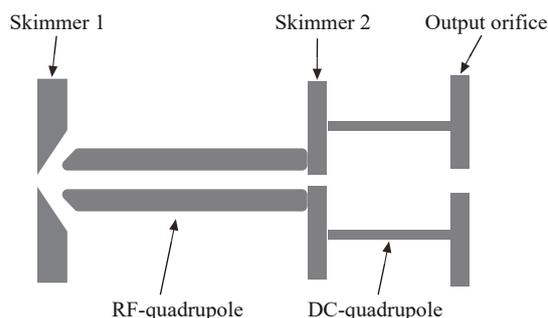


图4 四极杆传输系统结构图

Fig. 4 Schematic of quadrupole system

峰值 $260 V_{p-p}$ 。模拟得到的离子运动轨迹及四极场示于图5。

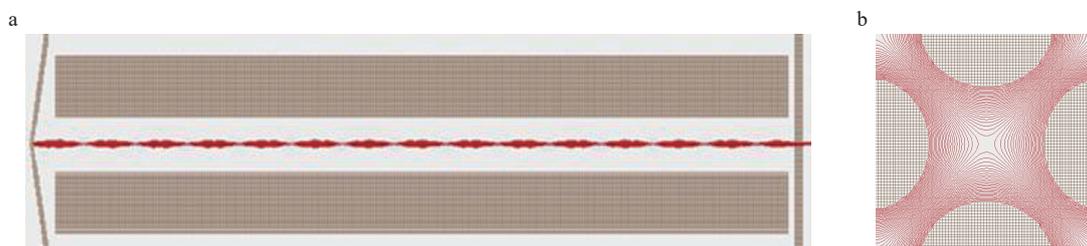


图5 离子在四极杆中的运动轨迹图(a)和四极场等势线(b)

Fig. 5 Trajectory of ions in quadrupole (a) and equipotential lines of the quadrupole field (b)

通过仿真模拟及实验测试,高效离子传输系统的电压参数列于表1。

表1 离子传输系统电压参数

Table 1 Voltage parameters of ion transfer system

参数 Parameter	数值 Value
Skimmer 1 电极电压/V	25
RF频率/MHz	1.75
RF幅值电压/V	260
偏置电压电压/V	18
Skimmer 2 电极电压/V	-2
直流四极杆电压/V	13、13/13、13
静电单透镜电压/V	-100

1.3 高性能飞行时间质谱仪

高性能 PTR-TOF MS 采用自制的垂直反射式飞行时间质量分析器。垂直引入反射式飞行时间质量分析器由调制区、加速区、无场飞行区、反射区和检测器组成,示于图6a,其离子模拟仿真图示于图6b。反射式结构有效增加了离子的飞行路径,从而延长了离子的总飞行时间,显著提高了飞行时间质谱的分辨率。工作原理为离子由脉冲推斥电压引出调制区,经过加速区

加速后进入无场飞行区,随后在通过反射区后,再次通过无场飞行区,最终到达检测器。

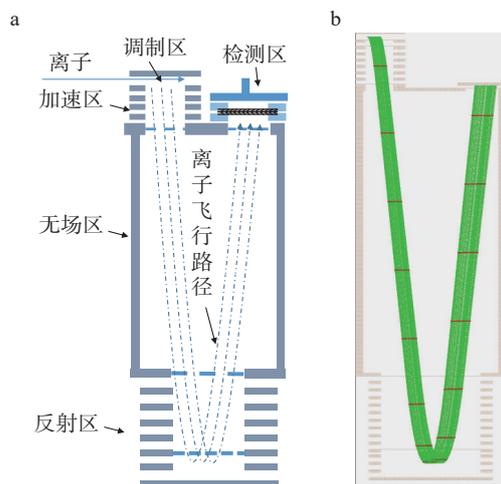


图6 垂直引入反射式飞行时间质量分析器结构示意图(a)和模拟仿真图(b)

Fig. 6 Structure (a) and simulation diagram (b) of the orthogonal injection reflectron time-of-flight mass analyzer

由于分析器采用的是有网结构,因此,栅网的选型直接影响仪器的性能。理论上,栅网的线

径和间距越小,电场的均匀性就越好,从而显著降低了电场的渗透。然而,在实验中发现,栅网过密会导致大量的离子损失,影响仪器的灵敏度。经多次试验,采用线径 0.05 mm、间距 0.458 mm 的栅网可以显著提高仪器的性能。商用栅网结构示于图 7,相比于传统的纯手工缠绕栅网,其更容易保证均匀性和平整性。

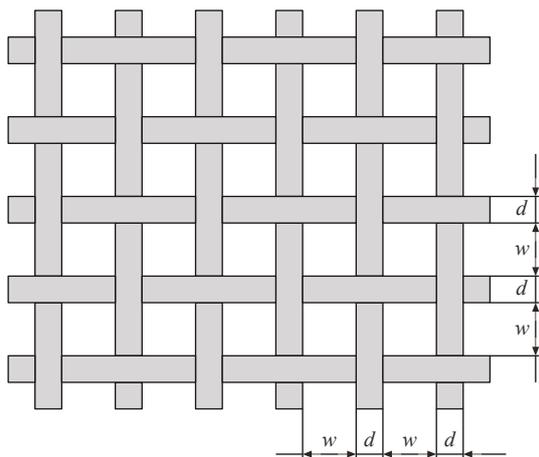


图 7 栅网结构示意图

Fig. 7 Diagram of grid structure

通过仿真模拟及实验测试,得出的自制高性能飞行时间质量分析器的电压参数列于表 2。

表 2 飞行时间质量分析器电压参数

Table 2 Voltage parameters of the time-of-flight mass analyzer

参数 Parameter	数值 Value
正脉冲电压/V	600
负脉冲电压/V	-600
排斥频率/kHz	35
加速电压/V	-2500
一级反射电压/V	-165
二级反射电压/V	580
检测器电压/V	-2750

1.4 系统差分真空设计

气体从常压状态下进入仪器,从进样到电离、再到聚焦传输,最后到达分析器而被检测并获得信号,整个过程的压力差近 7 个数量级,单一真空系统无法满足要求,因而需要采用差分真空技术^[28]。差分真空系统原理示于图 8, P 表示各差分腔体内的压力,共有四级差分腔体, S_i ($i=0, 1, 2, \dots, n$) 表示各级对应的泵抽速, U_i ($i=0,$

$1, 2, \dots, n$) 表示各小孔的流导。根据流量守恒定律,可求出第 i 级方程式^[29]:

$$S_i x P_i = U_i (P_{i-1} - P_i) - U_{i+1} (P_i - P_{i+1}) \quad (1)$$

对于四级差分真空系统,根据式(1)可知:

$$U_1 (P_0 - P_1) = S_1 P_1 + U_2 (P_1 - P_2) \quad (2)$$

$$U_2 (P_1 - P_2) = S_2 P_2 + U_3 (P_2 - P_3) \quad (3)$$

$$U_3 (P_2 - P_3) = S_3 P_3 + U_4 (P_3 - P_4) \quad (4)$$

$$U_4 (P_3 - P_4) = S_4 P_4 \quad (5)$$

由式(5)得出:

$$P_4 = U_4 \times P_3 / (U_4 + S_4) \quad (6)$$

将式(6)代入式(2)~(5),可得:

$$P_i = \lambda_i \times P_{i-1} \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (7)$$

其中,

$$\lambda_i = U_i / (U_i + S_i + U_{i+1} - \lambda_{i+1} \times C_{i+1}) \quad (8)$$

在实际差分系统计算时,只要知道 P_0 、各级真空泵的有效抽速 S 和各级小孔的流导 U , 就可根据式(7)、(8)计算出各级差分真空腔体内的压强。

本系统四级真空度由 1 个抽速为 4.2 L/s 前级泵 (nXDS15I, Edwards) 和 1 个多抽口分子泵 (SplitFlow 310, Pfeiffer Vacuum) 来维持。漂移管的真空由前级泵维持,并由 1 个皮拉尼真空计 (TPR280, Pfeiffer Vacuum) 监控真空度。20、200、250 L/s 多抽口分子泵的 3 个接口分别对应第二、三、四级真空,并维持其设置的真空度。其中,第二级真空度由皮拉尼真空计测量,第三、四级分别由 2 个全量程真空计 (PKR251, Pfeiffer Vacuum) 测量。

在空气进样量 75 mL/min, 试剂气体进样量 1 mL/min 时,通过对系统性能进行优化,最终得到各级真空腔的工作压强为:离子源漂移管 500 Pa, 射频四极杆 5 Pa, 直流四极杆 5×10^{-3} Pa, 分析器 4×10^{-4} Pa。

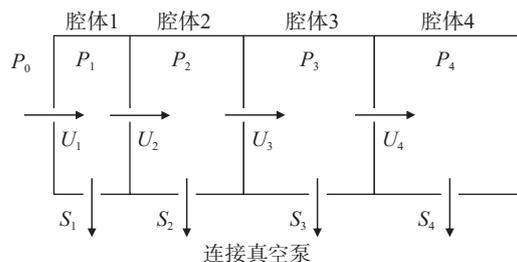


图 8 差分真空原理图

Fig. 8 Schematic of differential vacuum system

2 实验部分

2.1 装置及样品

实验装置示意图示于图9, 主要包含动态稀

释仪、标准样品气体、质量流量控制器(MFC)、电子压力控制器(EPC)及连接管路等; 动态稀释仪: 上海海珊智能仪器有限公司产品。

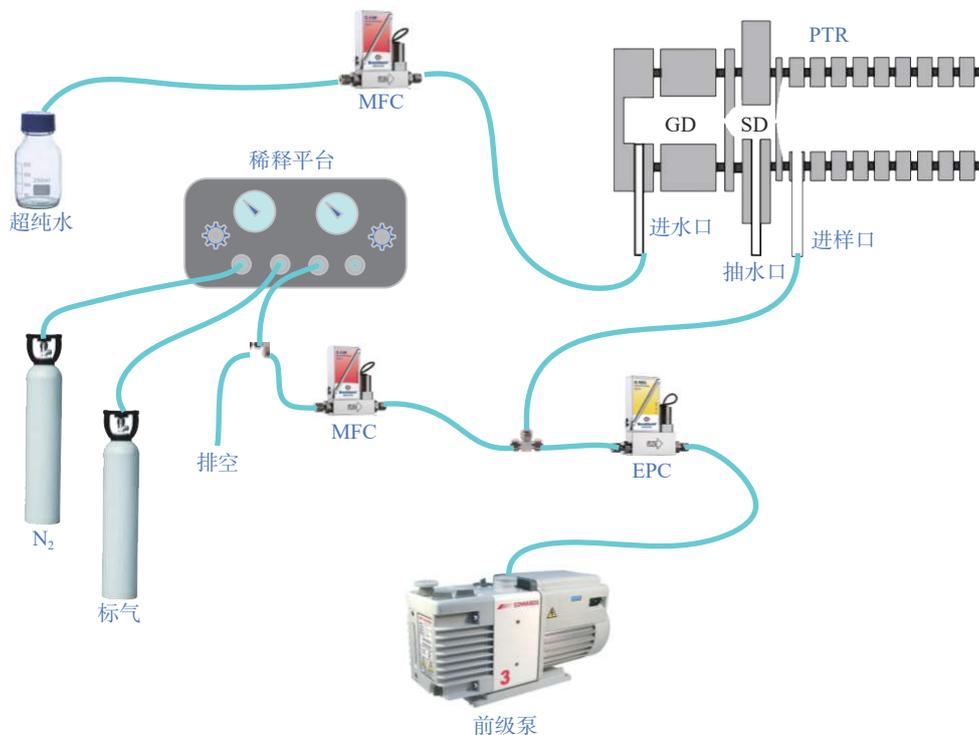


图9 实验装置示意图

Fig. 9 Schematic diagram of experimental apparatus

甲苯标准气体(3.76 mg/m^3)、 N_2 (纯度99.999%); 上海纬创标准气体分析技术有限公司产品。

2.2 实验方法

将稀释气体 N_2 和标准样品气体接入动态稀释仪, 得到7组不同浓度的甲苯气体样品, 分别为 3.76 、 11.28 、 26.32 、 37.6 、 48.88 、 60.16 、 $75.2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。随后, 样品依次通过质量流量控制器进入离子源进行离子化。

2.3 实验条件

进样流速 75 mL/min , 试剂气体流速 1 mL/min , 放电电流 3 mA , 漂移管压强 500 Pa , 漂移管温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

通过动态稀释仪配制 $26.32 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 甲苯气体, 经系统检测, 得到甲苯质子化分子离子峰信号, 计算得到的分辨率为 2069 。

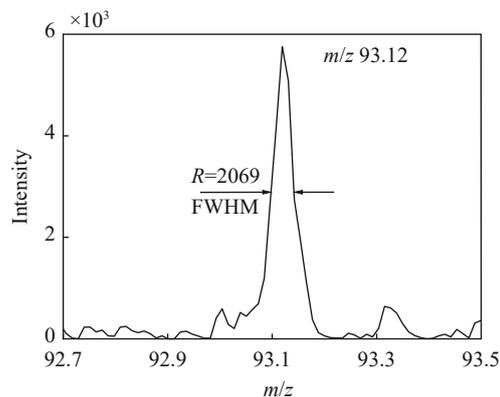


图10 高性能 PTR-TOF MS 的分辨率质谱图

Fig. 10 Mass spectrum of high-performance PTR-TOF MS

3 结果与讨论

3.1 仪器分辨率

单秒采集信号所得的甲苯质谱图(采用模数转换数据采集卡(ADC)而非时间数字转换(TDC))示于图10。分辨率是指系统对相邻质荷比物质的分辨能力, 其计算公式为 $R=M/\Delta M$ 。

3.2 检出限

检出限是评估分析仪器性能的关键参数之一, 是指能够区分样品信号与背景噪声的最低浓

度。在实验分析中,通常用信噪比确定检出限,即有效信号至少需要达到噪声强度的3倍,以确保所测信号来自被测物质而非随机噪声,一般以样品信号强度与本底噪声标准偏差(standard deviation, SD)的比值来描述。由图10、11计算出本仪器噪声平均值为26,信噪比为222,通过3倍信噪比计算可得本系统对甲苯的检出限为 $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

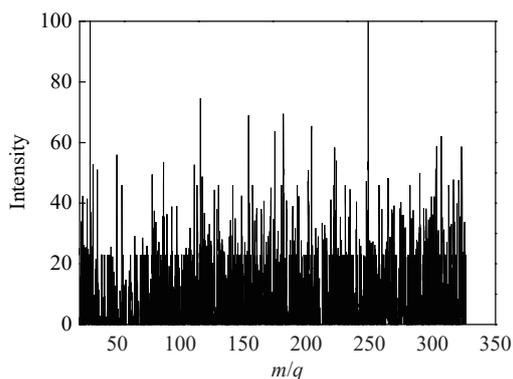


图11 高性能质子转移反应质谱的基线噪声
Fig. 11 Baseline noise of the high-performance PTR-TOF MS

3.3 线性范围

通过动态稀释仪获取一系列不同浓度的甲苯气体标准样品,用于校准和评估 PTR-TOF MS 系统的性能。通过分析测得的甲苯信号数据,得到甲苯浓度梯度曲线及线性拟合曲线,示于图12a、12b,可知线性相关系数(R^2)为0.991,表明相关性良好。由于动态稀释仪的稀释范围有限,甲苯浓度最低只能稀释至 $3.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。测试数据显示,仪器的线性范围为4个数量级,示于图12c、12d。

3.4 TO-15 成分检测

配制一定浓度的 TO-15 标准样品,在上述仪器最优条件下,通入 $752 \mu\text{g}/\text{m}^3$ TO-15,得到的质谱图示于图13。

3.5 国内外 PTR-TOF MS 性能对比

本文详细介绍了自主研发的高性能 PTR-TOF MS 技术的细节与实验结果,采用先进的高速 ADC 数据采集卡(非 TDC 采集卡)以实现数据的快速获取,其数据采集频率高达 35 kHz,

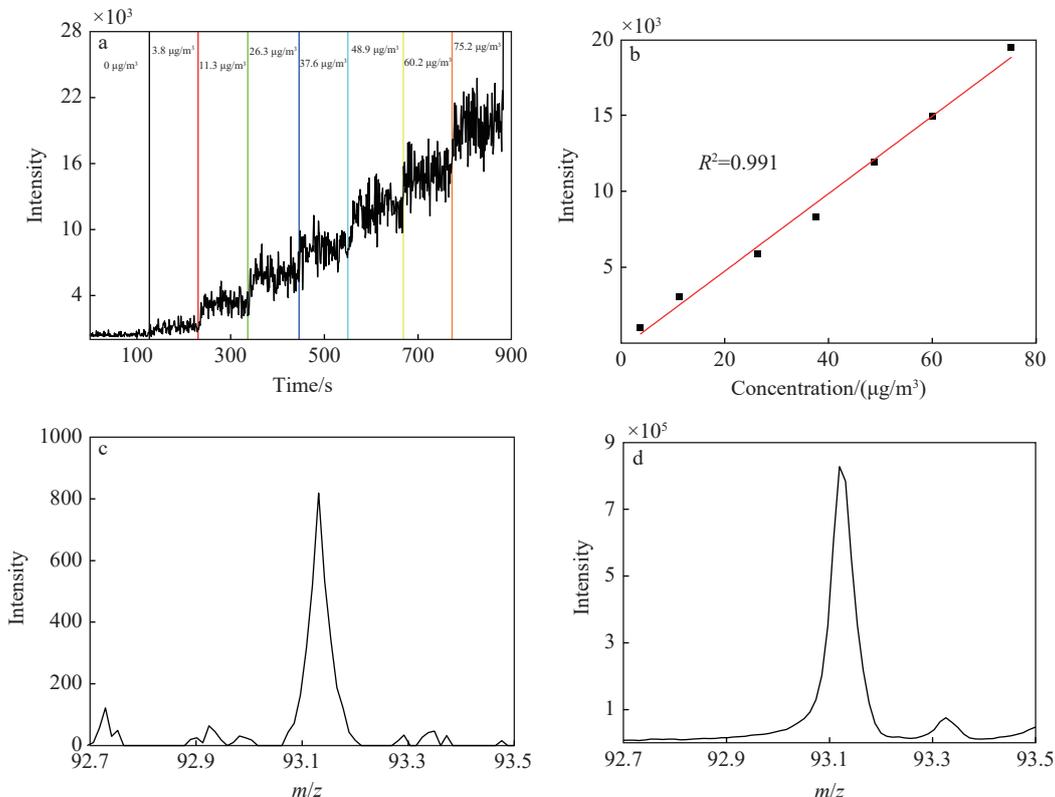
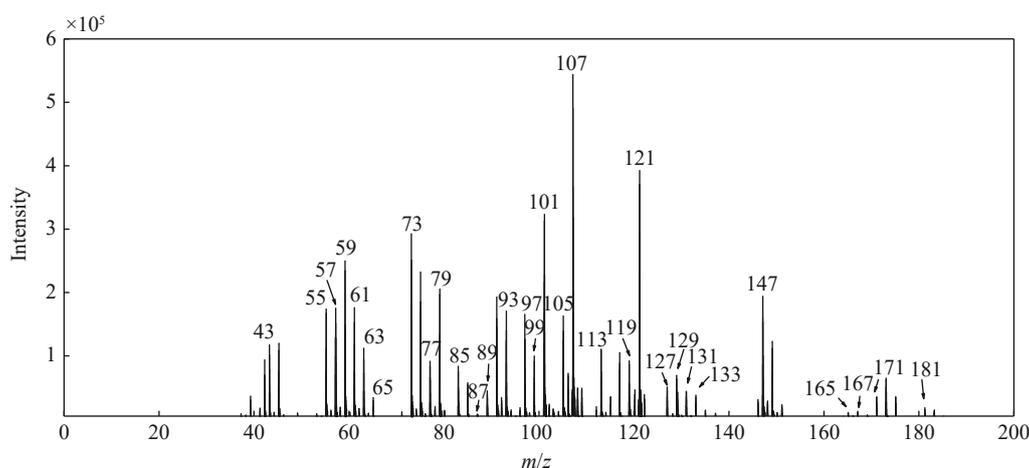


图12 甲苯浓度与信号强度的梯度图(a)和线性关系(b), $3.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (c)和 $3.76 \text{mg}/\text{m}^3$ (d)甲苯质谱图
Fig. 12 Gradient plot (a) and linear curve (b) of toluene concentration versus signal intensity, mass spectra of $3.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (c) and $3.76 \text{mg}/\text{m}^3$ (d) toluene



注: 43. 丙烯; 55. 1,3-丁二烯; 57. 丙烯醛; 59. 丙酮; 61. 异丙醇; 63. 一氯乙烯; 65. 一氯乙烷; 73. 2-丁酮/四氢呋喃; 77. 二硫化碳; 79. 苯; 85. 二氯甲烷/环己烷; 87. 乙酸乙烯酯/正己烷; 89. 乙酸乙酯/1,4-二恶烷/甲基叔丁基醚; 93. 甲苯; 97. 1,1-二氯乙烯/反式-1,2-二氯乙烯; 99. 1,2-二氯乙烷/1,1-二氯乙烷; 101. 2-己酮/4-甲基-2-戊酮/甲基丙烯酸甲酯; 105. 苯乙烯; 107. 乙苯/二甲苯; 113. 氯苯/1,2-二氯丙烷; 119. 氯仿; 121. 4-乙基甲苯/三甲苯; 127. 氯代甲苯; 129. 萘; 131. 三氯乙烯; 133. 1,1,1-三氯乙烷/1,1,2-三氯乙烷; 147. 1,3-二氯苯/1,4-二氯苯; 165. 四氯乙烯; 167. 四氯乙烷; 171. 氟利昂 114; 181. 1,2,4-三氯苯

图 13 TO-15 全组分质谱图

Fig. 13 All components mass spectrum of TO-15

积分时间 1 s。在此优化的测试条件下, 甲苯检出限达到 $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 分辨率为 2 069。国内外 PTR-TOF MS 性能对比的具体结果列于表 3。由于各研发机构采用的离子传输技术路线不同, 信号采集方式及表征仪器分辨率的物质不同, 从而引起不同研发单位标定的仪器性能差

别较大。相对于国外 PTR-TOF MS, 本系统在检出限、分辨率等方面还存在一定的差距, 后续将对离子传输系统进行多级杆串联设计, 以提高离子的传输效率及聚焦, 进而改善系统检出限, 同时耦合高分辨率高性能飞行时间质谱仪, 以达到或超过国外 PTR-TOF MS 的性能指标。

表 3 国内外 PTR-TOF MS 性能对比^[22,30]

Table 3 Performance comparison of PTR-TOF MS at home and abroad

机构 Department	传输区 Transmission system	积分时间 Integral time/s	检测物质 Compound	检出限 LOD/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	分辨率 Resolution
Vocus (Vocus 2R) ^[31]	分段四极杆、透镜	1/60	二甲苯	0.038/0.004	10000(m/z 121)
Ionicon (PTR-TOF6000) ^[32]	六极杆、透镜	1/60	三氯苯	0.038/0.004	4000(m/z 181)
四川大学 ^[22]	射频四极杆、透镜	50	甲苯	0.18	2500(m/z 115)
中科院合肥物质科学研究院 ^[30]	透镜	—	乙醇	0.014	2653(m/z 124)
上海海珊智能仪器有限公司	射频四极杆、直流四极杆、透镜	1	甲苯	0.36	2069(m/z 93)

4 结论

本文介绍了一种高性能质子转移反应飞行时间质谱仪的研制。该系统主要由空心阴极放电离子源、漂移管、离子传输区和飞行时间质量分析器组成。真空系统采用四级差分真空设计, 以确保整个仪器系统的稳定运行, 同时通过模拟和实验对离子传输系统进行优化。通过对离子源、离子传输系统和分析器的结构以及关键部

件进行创新设计, 该系统表现出分辨率高、检出限低和线性范围良好的特点。实验结果表明, 该仪器的分辨率为 2 069, 线性范围达 4 个数量级, 检出限为 $0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。该系统的成功研制将为城市污染管理部门, 特别是化工园区管理部门提供准确的数据支撑, 有助于 VOCs 污染管控政策的制定, 提高管控效率, 对减少区域污染事件、提高人民健康水平具有重要的经济和社会意义。

参考文献:

- [1] LERNER J E C, KOHAJDA T, AGUILAR M E, MASSOLO L A, SÁNCHEZ E Y, PORTA A A, OPITZ P, WICHMANN G, HERBARTH O, MUELLER A. Improvement of health risk factors after reduction of VOC concentrations in industrial and urban areas[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(16): 9 676-9 688.
- [2] BADJAGBO K, SAUVÉ S, MOORE S. Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(9): 931-940.
- [3] DO D H, WALGRAEVE C, AMARE A N, BARAI K R, PARAO A E, DEMEESTERE K, van LANGENHOVE H. Airborne volatile organic compounds in urban and industrial locations in four developing countries[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 119: 330-338.
- [4] TOMATIS M, MOREIRA M T, XU H, DENG W, HE J, PARVEZ A M. Removal of VOCs from waste gases using various thermal oxidizers: a comparative study based on life cycle assessment and cost analysis in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 233: 808-818.
- [5] WU D, DING X, LI Q, SUN J, HUANG C, YAO L, WANG X, YE X, CHEN Y, HE H, CHEN J. Pollutants emitted from typical Chinese vessels: potential contributions to ozone and secondary organic aerosols[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 238: 117 862.
- [6] LIU Y, SHAO M, LU S, CHANG C, WANG J, CHEN G. Volatile organic compound (VOC) measurements in the Pearl River Delta (PRD) region, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(6): 1 531-1 545.
- [7] MAJI S, BEIG G, YADAV R. Winter VOCs and OVOCs measured with PTR-MS at an urban site of India: role of emissions, meteorology and photochemical sources[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113 651.
- [8] PACIFICO F, HARRISON S P, JONES C D, SITCH S. Isoprene emissions and climate[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(39): 6 121-6 135.
- [9] YADAV R, SAHU L K, TRIPATHI N, PAL D, BEIG G, JAAFFREY S N A. Investigation of emission characteristics of NMVOCs over urban site of western India[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 245-255.
- [10] GUENTHER A, GERON C, PIERCE T, LAMB B, HARLEY P, FALL R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12): 2 205-2 230.
- [11] ANDREAE M O, MERLET P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(4): 955-966.
- [12] GUENTHER A. The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(8): 837-844.
- [13] KESSELMEIER J, CICCIOLO P, KUHN U, STEFANI P, BIESENTHAL T, ROTTENBERGER S, WOLF A, VITULLO M, VALENTINI R, NOBRE A, KABAT P, ANDREAE M O. Volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(4): 731-739.
- [14] McDONALD J D, ZIELINSKA B, FUJITA E M, SAGEBIEL J C, CHOW J C, WATSON J G. Emissions from charbroiling and grilling of chicken and beef[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003, 53(2): 185-194.
- [15] FALL R, KARL T, HANSEL A, JORDAN A, LINDINGER W. Volatile organic compounds emitted after leaf wounding: on-line analysis by proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D13): 15 963-15 974.
- [16] BARKER M, HENGST M, SCHMID J, BUERS H J, MITTERMAIER B, KLEMP D, KOPPMANN R. Volatile organic compounds in the exhaled breath of young patients with cystic fibrosis[J]. *The European Respiratory Journal*, 2006, 27(5): 929-936.
- [17] KHOKHAR M, NAVEED S, BUTT J, ABBAS Z. Comparative analysis of atmospheric glyoxal column densities retrieved from MAX-DOAS observations in Pakistan and during MAD-CAT field campaign in Mainz, Germany[J]. *Atmosphere*, 2016, 7(5): 68.
- [18] LIAUD C, NGUYEN N T, NASREDDINE R, Le CALVÉ S. Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air[J]. *Talanta*, 2014, 127: 33-42.
- [19] SAHU L K, PAL D, YADAV R, MUNKHTUR J. Aromatic VOCs at major road junctions of a metropolis in India: measurements using TD-GC-FID and PTR-TOF-MS instruments[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2016, 16(10): 2 405-2 420.

- [20] SCHRIPP T, ETIENNE S, FAUCK C, FUHRMANN F, MÄRK L, SALTHAMMER T. Application of proton-transfer-reaction-mass-spectrometry for indoor air quality research[J]. *Indoor Air*, 2014, 24(2): 178-189.
- [21] KASSEBACHER T, SULZER P, JÜRSCHIK S, HARTUNGEN E, JORDAN A, EDTBAUER A, FEIL S, HANEL G, JAKSCH S, MÄRK L, MAYHEW C A, MÄRK T D. Investigations of chemical warfare agents and toxic industrial compounds with proton-transfer-reaction mass spectrometry for a real-time threat monitoring scenario[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013, 27(2): 325-332.
- [22] 赵忠俊, 贺飞耀, 郭星, 李雯雯, 代渐雄, 付玉, 李宏, 邓辅龙, 蒲娟, 杨燕婷, 王旭, 段忆翔. 小型高性能质子转移反应飞行时间质谱仪的研制及其在呼吸气成分分析中的应用[J]. *质谱学报*, 2021, 42(3): 285-293.
ZHAO Zhongjun, HE Feiyao, GUO Xing, LI Wenwen, DAI Jianxiong, FU Yu, LI Hong, DENG Fulong, PU Juan, YANG Yanting, WANG Xu, DUAN Yixiang. Development of small sized high performance proton transfer reaction time of flight mass spectrometer (PTR-TOF MS) and its application in VOCs analysis in exhaled gas[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(3): 285-293(in Chinese).
- [23] GROSSO A L, MOROZOVA K, FERRENTINO G, BIASIOLI F, SCAMPICCHIO M. Early detection of acrolein precursors in vegetable oils by using proton transfer reaction-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2024, 270: 125-131.
- [24] 金顺平, 李建权, 韩海燕, 王鸿梅, 储焰南, 周士康. 质子转移反应质谱在线检测痕量挥发性有机物[J]. *化学进展*, 2007, 19(6): 996-1006.
JIN Shunping, LI Jianquan, HAN Haiyan, WANG Hongmei, CHU Yannan, ZHOU Shikang. Proton transfer reaction mass spectrometry for online detection of trace volatile organic compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(6): 996-1006(in Chinese).
- [25] READER-HARRIS M. In orifice plates and Venturi tubes[M]. Springer International Publishing, 2015: 77-96.
- [26] HANG W, LEWIS C, MAJIDI V. Practical considerations when using radio frequency-only quadrupole ion guide for atmospheric pressure ionization sources with time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analyst*, 2003, 128(3): 273-280.
- [27] BARBER S, BLAKE R S, WHITE I R, MONKS P S, REICH F, MULLOCK S, ELLIS A M. Increased sensitivity in proton transfer reaction mass spectrometry by incorporation of a radio frequency ion funnel[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(12): 5387-5391.
- [28] RENIER M, DRAPERI A. A differential pumping system for one of the ESRF ultra-high vacuum beamlines[J]. *Vacuum*, 1997, 48(5): 405-407.
- [29] 蒋迪奎, 李贵和, 刘泽文, 殷立新, 钱石南, 阚娅, 吴冠原. 同步辐射光刻光束线的真空系统[J]. *真空科学与技术*, 1994, 14(3): 174-178.
JIANG Dikui, LI Guihe, LIU Zewen, YIN Lixin, QIAN Shinan, KAN Ya, WU Guanyuan. The vacuum system for synchrotron radiation lithography beam line[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 1994, 14(3): 174-178(in Chinese).
- [30] 梁渠, 张亚婷, 张强领, 邹雪, 陈美玲, 王鸿梅, 黄超群, 沈成银, 储焰南. 质子转移反应飞行时间质谱的建立与性能研究[J]. *大气与环境光学学报*, 2019, 14(4): 289-295.
LIANG Qu, ZHANG Yating, ZHANG Qiangling, ZOU Xue, CHEN Meiling, WANG Hongmei, HUANG Chaoqun, SHEN Chengyin, CHU Yannan. Development and validation of proton transfer reaction time of flight mass spectrometer[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2019, 14(4): 289-295(in Chinese).
- [31] KRECHMER J, LOPEZ-HILFIKER F, KOSS A, HUTTERLI M, STOERMER C, DEMING B, KIMMEL J, WARNEKE C, HOLZINGER R, JAYNE J, WORSNOP D, FUHRER K, GONIN M, de GOUW J. Evaluation of a new reagent-ion source and focusing ion-molecule reactor for use in proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(20): 12011-12018.
- [32] SULZER P, HARTUNGEN E, HANEL G, FEIL S, WINKLER K, MUTSCHLECHNER P, HAIDACHER S, SCHOTTKOWSKY R, GUNSCH D, SEEHAUSER H, STRIEDNIG M, JÜRSCHIK S, BREIEV K, LANZA M, HERBIG J, MÄRK L, MÄRK T D, JORDAN A. A proton transfer reaction-quadrupole interface time-of-flight mass spectrometer (PTR-QiTOF): high speed due to extreme sensitivity[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 368: 1-5.

(收稿日期: 2024-03-30; 修回日期: 2024-05-13)