

质子提取反应质谱测定 OH^- 离子和酮类、酸类有机物间反应速率常数

潘 月¹, 张强领², 邹 雪², 沈成银², 储焰南^{2,3}

(1. 巢湖学院电子工程学院, 安徽 合肥 238024; 2. 中国科学院合肥物质科学研究院健康与医学技术研究所, 医学物理与技术安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230031; 3. 中国科学院合肥肿瘤医院, 安徽 合肥 230000)

摘要: 近年来, 一种新的质子提取反应质谱(proton extraction reaction mass spectrometry, PER-MS)技术被提出, 其使用 OH^- 作为母体离子检测 VOCs, 相对于传统质子转移反应质谱(proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS)技术扩大了可检测范围, 但由于缺乏 OH^- 和 VOCs 之间的反应速率常数数据, 限制了其自定量测量的能力。本研究建立了一种可测量 OH^- 和 VOCs 之间反应速率常数的方法, 在漂移管温度为 308 K 的环境中, 对 OH^- 和 7 种 VOCs(丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、甲酸和乙酸)之间的反应速率常数进行测定, 其中, 丙酮、2-丁酮和甲酸的测量结果与文献理论计算/测量数据一致, 证明了该方法的可靠性。本研究丰富了 OH^- 和 VOCs 之间的反应速率常数数据库, 提高了 PER-MS 技术的自定量测量能力。

关键词: 质子提取反应质谱(PER-MS); 反应速率常数; 自定量测量; OH^-

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2025)03-0286-06

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0140 CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0140

Measuring the Rate Constants of Reactions Between OH^- and Ketone/Acids by Proton Extraction Reaction Mass Spectrometry

PAN Yue¹, ZHANG Qiang-ling², ZOU Xue², SHEN Cheng-yin², CHU Yan-nan^{2,3}

(1. School of Electronic Engineering, Chaohu University, Hefei 238024, China;

2. Anhui Province Key Laboratory of Medical Physics and Technology, Institute of Health & Medical Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3. Hefei Cancer Hospital, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230000, China)

Abstract: Due to its characteristics of short response time (1-10 s), low limit of detection (LOD) (10^{-12} (I/I)), and self-quantitative measurement, proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) has become a powerful technique for real-time trace detection of volatile organic compounds (VOCs). Different from traditional VOCs detection technology, PTR-MS is termed as self-quantitative detection, can provide empirical concentration of the analytes without calibration, which makes it more advantageous in the quantitative detection of multi-component VOCs. Self-quantitative measurement detects the concentration of VOCs by calculating the reaction rate constants of ion-molecule reactions, there is no need for prior calibration unless exceptionally high measurement

accuracy is desired. In 2014, our research team developed a new method of proton-extraction-reaction mass spectrometry (PER-MS) with OH⁻ anion as the reagent ions, which can be applied for the detection of VOCs and even inorganic compounds. Due to the lack of reaction rate constant data of OH⁻ and VOCs, the ability for self-quantitative measurements is limited. Therefore, in order to expand the data on the reaction rate constants of OH⁻ and VOCs and promote the self-quantitative measurement ability of PER-MS technique, a new method of proton extraction reaction mass spectrometry (PER-MS) was developed for measuring reaction rate constants of OH⁻ and VOCs. The reaction rate constants were calculated based on the reaction kinetic equations after detecting the signal intensity of product ions and reactive ions by PER-MS and measuring the number density of VOCs and the reaction time. In this work, the pressure in the ion detection system was 7.4×10^{-5} Pa, the pressure in the drift tube was 200 Pa, and the temperature of drift tube was kept at 308 K. Acetonitrile was used as a reference to measure the reaction rate constants of acetone with OH⁻. The measured results are agreement with the data reported in the literature. The reaction rate constants of seven VOCs (acetone, 2-butanone, 2-pentanone, 2-hexanone, 2-heptanone, formic acid and acetic acid) reacting with OH⁻ ion were measured by the proposed method. The results enrich the contents of the reaction rate constants between OH⁻ and VOCs, and improve the capability of self-quantitative detection for PER-MS, and also provide a useful reference for the research of ion-molecular reactions.

Key words: proton extraction reaction mass spectrometry (PER-MS); reaction rate constants; self-quantitative detection; OH⁻

目前, 气相挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 的常规检测技术需要进行校准才能完成定量分析^[1-3], 如, 气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 和单光子电离质谱 (single photon ionization mass spectrometer, SPI-MS)。在这种情况下, 若待测物成分复杂, 则很难全部校准; 若检测未知成分, 则无法提前校准。

质子转移反应质谱 (proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS) 是一种在线监测 VOCs 的技术, 由于响应时间短 (秒量级)、检测限低 (10^{-12} (V/V) 量级) 和可自定量检测的特点^[4-5], 已广泛应用于环境监测、生命科学、食品检验、公共安全等领域^[6-10]。该技术可在无需校准的情况下提供分析物的经验浓度 (自定量测量), 使其在多组分 VOCs 的定量检测中更具优势。

自定量测量是通过离子/分子反应的动力学方程来获得 VOCs 的经验浓度, 在不需要特别高测量精度的情况下, 定量检测时不需要预先校准^[11]。当待测 VOCs 与母离子的反应速率常数已知时, 结合计算公式 (1), 利用测量的峰高 ($I_{(M-H)^+}$ 和 I_{OH^+})、反应时间 (t)、相对透射率 ($\tau_{(M-H)^+}$)、漂移管内温度 (T) 和压力 (P) 等参数可获得 VOCs 浓度:

$$[VOCs] \times 10^{-12} (V/V) = \frac{1}{6.02 \times 10^{14}} \frac{I_{(M-H)^+}}{I_{OH^+}} \frac{RT}{P k t \tau_{(M-H)^+}} \quad (1)$$

自 20 世纪 90 年代以来, 提供 H₃O⁺ 作为母体离子的传统 PTR-MS 已发展了几十年^[12]。因此, 有着丰富的 H₃O⁺ 与 VOCs 之间的反应速率常数数据^[13]。通过查询反应速率常数, 并结合实验中测量的其他参数, 可以实现自定量测量。

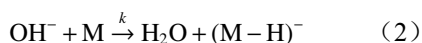
以 H₃O⁺ 为母体离子的传统 PTR-MS 只能检测质子亲和势 (proton affinity, PA) 高于 H₂O 的 VOCs^[14]。为扩大检测范围, 更好地检测特定 VOCs, 研究者尝试利用 O₂⁺、NO⁺ 和 NH₄⁺ 等作为母体离子^[15-17]。2014 年, 中国科学院合肥物质科学研究院团队开发了一种以 OH⁻ 为母体离子的质子提取反应质谱 (proton extraction reaction mass spectrometry, PER-MS) 技术, 可用于 VOCs 甚至无机化合物的检测^[18], 并且将 PTR-MS 和 PER-MS 的功能相结合, 开发了双极性质子转移反应质谱 (dipolar proton transfer reaction mass spectrometry, DP-PTR-MS)。在 DP-PTR-MS 中, OH⁻ 可以与 H₃O⁺ 协同检测 VOCs, 提高了定性能力^[19-20]。然而, OH⁻ 与 H₃O⁺ 离子不同, 关于 OH⁻ 和 VOCs 之间的反应速率常数数据相对匮乏, 这给 PER-MS 自定量测量带来一定困难。

本研究使用比较法在 PER-MS 装置上(漂移管温度维持在 308 K)测量 OH 和 VOCs 之间发生质子提取反应的速率常数。以丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、甲酸和乙酸等 7 种 VOCs 为例,测定它们与 OH⁻ 的反应速率常数,并与文献数据进行对比,验证该方法的可靠性。

1 实验部分

1.1 实验装置

中国科学院合肥物质科学研究院开发的 PER-MS 结构示意图示于图 1,其由离子源、漂移管、过渡腔和离子检测系统 4 部分组成。由空心阴极离子源的水蒸气放电产生高浓度 OH⁻。在电场力引导下,OH⁻ 进入漂移管,与分析物(M)发生质子提取反应,示于式(2),其中 k 为反应速率常数。产物离子(M-H)⁻ 在离子检测系统中被检测,以谱图的形式呈现离子的质荷比和离子强度。



实验中,通过离子源的水蒸气流速为 1.4 mL/min,漂移管压强为 200 Pa,漂移管温度通过加热保温装置保持在 308 K。漂移管的 E/N 设置为 66.2 Td(1 Td=10⁻¹⁷ V·cm²),其中, E 为漂移管内的电场, N 为漂移管中的气体数密度。离子检测系统压强为 7.4×10⁻⁵ Pa。

1.2 实验原理

本实验的进样方法示于图 1 左侧。分析物 M 的饱和蒸气通过注射泵以恒定速率引入聚四

氟乙烯(PTFE)管中。在管道中,饱和蒸气与高纯氮气混合,氮气流量由浮子流量计控制。混合气体通过长度约 20 cm 的毛细管进入漂移管,毛细管温度保持在 333 K,以防止气体在管壁上冷凝。饱和蒸气和高纯氮气的流速均可观察和调节。通常,在 PER-MS 检测时,待测有机物浓度很低,所以产物离子的数密度(M-H)⁻ (以[(M-H)]表示)远小于反应离子 OH⁻ 的初始数密度(以[OH]₀表示),根据反应动力学方程,[(M-H)]可以表示为:

$$[(\text{M}-\text{H})^-] = [\text{OH}^-]_0 [1 - \exp(-k[\text{M}]t)] \approx [\text{OH}^-]_0 [\text{M}]kt \quad (3)$$

同样,由于待测物浓度很低,反应离子的数密度在反应前后变化很小,可认为是 1 个常数,即[OH]₀≈[OH],所以反应速率常数为:

$$k = \frac{[(\text{M}-\text{H})^-]}{[\text{OH}^-]} \frac{1}{[\text{M}]t} \quad (4)$$

式中, t 是反应时间,可以用离子 OH⁻ 的迁移率和 E/N 值计算; $[\text{M}]$ 是分析物 M 的数密度。式(3)、(4)常用于常规 PTR-MS 的定量测量^[21],只是反应离子和产物离子有所区别。

尽管离子的数密度与检测到的离子强度成正比,但 PER-MS 对于不同离子的检测效率不同:

$$\frac{[(\text{M}-\text{H})^-]}{[\text{OH}^-]} \tau_{(\text{M}-\text{H})^-} = \frac{I_{(\text{M}-\text{H})^-}}{I_{\text{OH}^-}} \quad (5)$$

式中, $I_{(\text{M}-\text{H})^-}$ 、 I_{OH^-} 分别是测量得到的 (M-H)⁻ 和 OH⁻ 的离子强度, $\tau_{(\text{M}-\text{H})^-}$ 是产物离子 (M-H)⁻ 的相对透过率,可表示为式(6):

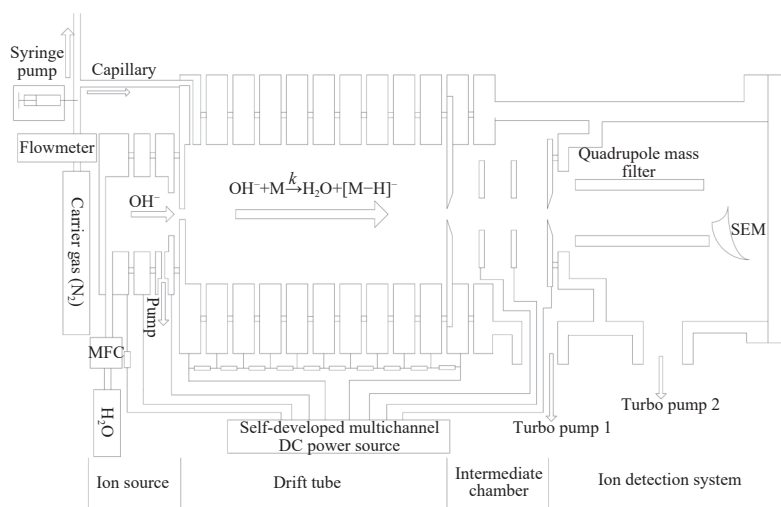


图 1 PER-MS 的结构示意图^[19]

Fig. 1 Schematic view of PER-MS instrument^[19]

$$\tau_{(M-H)^-} = \frac{\Delta I_{(M-H)^-}}{\Delta I_{(OH)^-}} \quad (6)$$

因此, 通过式(4)、(5), 反应速率常数可以表示为:

$$k = \frac{I_{(M-H)^-}}{I_{OH^-}} \frac{1}{\tau_{(M-H)^-} [M] t} \quad (7)$$

若想通过式(7)计算反应速率常数, 需获取反应时间 t 、产物离子相对透过率 $\tau_{(M-H)^-}$ 等参数信息, 涉及的计算相对复杂。为简化计算过程, 本文采用比较法测定 OH⁻和 VOCs 发生质子提取反应的速率常数。

1.3 实验方法

选择2支1 mL注射器(甲和乙)。使用注射器甲提取大约0.1 mL液体纯样M, 从注射器乙的后端注射到注射器乙中, 以防止注射器乙的针头被液体M污染。然后, 将注射器乙静置半小时, 使管中充满M的饱和蒸气。将注射器乙放置在注射泵上, 并以固定速率将M的饱和蒸气推入PTFE管中, 与载气(具有恒定流速的高纯度氮气)混合并稀释, 混合气体由毛细管进入漂移管。

M的数密度可表示为:

$$[M] = \frac{P_M v_M}{P v} \quad (8)$$

式中, P_M 是M在实验温度下的饱和蒸气压, v_M 是M饱和蒸气的进样流速, P 是PTFE管道中的压强, v 是通过PTFE管道的总流速(氮气流速和 v_M 的总和)。

当检测到M时, 母体离子的强度用 I_{OH^-M} 表示。母体离子在检测参照物R时的强度用 I_{OH^-R} 表示。通过实验可以测得R和M的离子强度和数密度。M的进样流速是R进样流速的 n 倍。实验过程中, 保持高纯氮气流速和PTFE管道中压力不变, 式(9)可以简化为式(10):

$$\frac{k_{M+OH^-}}{k_{R+OH^-}} = \frac{\frac{I_{(M-H)^-}}{I_{OH^-M}} \frac{1}{\tau_{(M-H)^-} [M] t}}{\frac{I_{(R-H)^-}}{I_{OH^-R}} \frac{1}{\tau_{(R-H)^-} [R] t}} = \frac{\frac{I_{(M-H)^-}}{I_{OH^-M} \tau_{(M-H)^-}} \frac{P v}{P_M v_M}}{\frac{I_{(R-H)^-}}{I_{OH^-R} \tau_{(R-H)^-}} \frac{P v}{P_R v_R}} \quad (9)$$

$$\frac{k_{M+OH^-}}{k_{R+OH^-}} = \frac{\frac{I_{(M-H)^-}}{I_{OH^-M} \tau_{(M-H)^-}} P_R}{\frac{I_{(R-H)^-}}{I_{OH^-R} \tau_{(R-H)^-}} P_M n} \quad (10)$$

1.4 试剂和装置

丙酮: 上海振企化学试剂有限公司产品; 2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、甲酸和乙酸: 上

海精纯试剂有限公司产品; 环戊酮、环己酮: 国药集团上海化学试剂有限责任公司产品; 高纯氮气(99.999%): 南京特种气体有限公司产品。

通过将2种实验室水净化系统(KNTR-I-10和Micropure UF)结合来生产用于产生水蒸气的高纯水; LSP01-1A微量注射泵: 保定朗格恒流泵有限公司产品。

2 结果与讨论

2.1 丙酮与 OH⁻ 反应速率常数的测量

为减少偶然误差, 增加实验的准确性, 以5组流速将待测物M和参照物R分别送入进样口进行检测, 每组检测重复3~4次, 即对应5组 $\frac{P_R I_{(M-H)^-}}{I_{OH^-} \tau_{(M-H)^-}}$ (用 y 表示) 和 $\frac{P_M I_{(R-H)^-}}{I_{OH^-} \tau_{(R-H)^-}}$ (用 x 表示)。以 y 为因变量, x 为自变量, 采用线性回归对数据构建模型。

由式(10)可知, 该线性拟合方程的斜率为 $\frac{k_{M+OH^-}}{k_{R+OH^-}} n$ 。

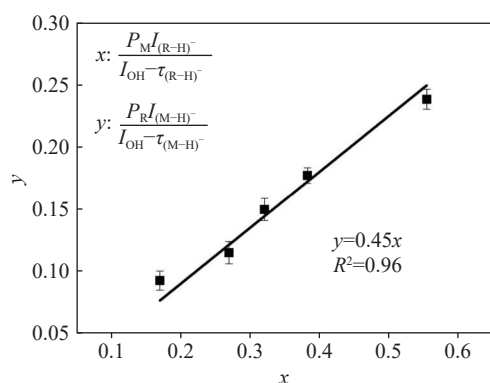
为证明该方法的有效性, 首先选择乙腈(乙腈与OH⁻离子的反应速率常数为 $4.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$) 作为参照物, 测量OH⁻与丙酮的反应速率常数, 并与文献^[22]对比。实验过程中, 实验室环境温度为290.15 K, 该温度下, 丙酮的饱和蒸气压为21.498 kPa, 乙腈的饱和蒸气压为8.068 kPa(数据来自 <http://webbook.nist.gov>)。以0.05、0.1、0.15、0.2和0.25 mL/h流速将丙酮注入PTFE管中, 相应的乙腈流速分别为0.1、0.2、0.3、0.4和0.5 mL/h, 高纯氮气流速始终保持0.6 L/min。5组实验的线性拟合结果示于图2。

根据图2中线性拟合的斜率值0.45, 可以计算出丙酮与OH⁻之间的反应速率常数为 $3.96 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$, 与文献^[22] ($3.7 \pm 0.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$) 一致, 表明该方法能够准确测量OH⁻与被分析物M之间的反应速率常数。

2.2 VOCs 与 OH⁻ 反应速率常数的测量

利用相同的装置和方法测定OH⁻与2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、甲酸和乙酸的反应速率常数, 每组流速测量均至少独立进行3次实验, 结果列于表1。本研究测量结果与文献^[22-23]报道一致。

将测量结果应用于PER-MS技术, 可以实时自定量测量待测物浓度, 避免了定标过程, 提高了该方法的定量测量能力。



注: 分析物 M 为丙酮; 参照物 R 为乙腈

图 2 $\frac{P_R I_{OH^- \tau(M-H)}^-}{I_{OH^- \tau(M-H)}^-}$ 对 $\frac{P_M I_{OH^- \tau(R-H)}^-}{I_{OH^- \tau(R-H)}^-}$ 的线性拟合图

Fig. 2 Plot of $\frac{P_R I_{OH^- \tau(M-H)}^-}{I_{OH^- \tau(M-H)}^-}$ vs. $\frac{P_M I_{OH^- \tau(R-H)}^-}{I_{OH^- \tau(R-H)}^-}$

表 1 OH⁻与 VOCs 的反应速率常数

Table 1 Reaction rate constants between OH⁻ and VOCs

挥发性有机物 VOCs	反应速率常数		
	Reaction rate constant ($\times 10^{-9}$ cm ³ /mol·s)		
	测量值 Measured value	理论计算值 Theory calculation ^[23]	文献参考值 Literature value ^[22]
丙酮	3.96	3.5±0.8	3.7±0.9
2-丁酮	3.82	3.5±0.5	—
2-戊酮	3.14	—	—
2-己酮	3.90	—	—
2-庚酮	2.52	—	—
甲酸	2.07	—	2.2±0.7
乙酸	2.86	—	—

注: —表示未在文献中找到参考值

3 结论

本研究基于 PER-MS 技术建立了一种可测定 OH⁻与被分析物之间反应速率常数的方法。选择乙腈作为参照物,在漂移管温度 308 K 下,首先对丙酮的反应速率常数进行检测,所得结果为 3.96×10^{-9} cm³/mol·s,与文献报道 ($3.7 \pm 0.9 \times 10^{-9}$ cm³/mol·s)一致,证明了该方法的有效性。随后,基于本方法进一步测量了 OH⁻与另外 6 种 VOCs 的反应速率常数,其中,丙酮、2-丁酮和甲酸的测量值与文献中理论计算/测量值具有较好的一致性,另外 4 种反应速率常数通过 PER-MS 技术测量得到。本研究丰富了 OH⁻和 VOCs 之间反应速率常数数据库,利用已知的反应速率常数结合 PER-MS 技术可以实时在线检测 VOCs 浓度。同时,该测量结果和方法对离子分子反应研究具有一定的参考意义。

参考文献:

- [1] REINECKE T, LEIMINGER M, JORDAN A, WISTHALER A, MÜLLER M. Ultrahigh sensitivity PTR-MS instrument with a well-defined ion chemistry[J]. *Anal Chem*, 2023, 95(32): 11 879-11 884.
- [2] SEKIMOTO K, LI S M, YUAN B, KOSS A, COGGON M, WARNEKE C, de GOUW J. Calculation of the sensitivity of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) for organic trace gases using molecular properties[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2017, 421: 71-94.
- [3] ERNLE L, WANG N, BEKÖ G, MORRISON G, WARGOCKI P, WESCHLER C J, WILLIAMS J. Assessment of aldehyde contributions to PTR-MS m/z 69.07 in indoor air measurements[J]. *Environmental Science: Atmospheres*, 2023, 3(9): 1 286-1 295.
- [4] BAYER B, MACCANI A, JAHN J, DUERKOP M, KAPPELLER E, PLETZENAUER R, KRAUS B, STRIEDNER G, HERNANDEZ BORT J A. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) for online monitoring of glucose depletion and cell concentrations in HEK 293 gene therapy processes[J]. *Biotechnology Letters*, 2022, 44(1): 77-88.
- [5] PAPURELLO D, BOSCHETTI A, SILVESTRI S, KHOMENKO I, BIASIOLI F. Real-time monitoring of removal of trace compounds with PTR-MS: biochar experimental investigation[J]. *Renewable Energy*, 2018, 125: 344-355.
- [6] CAPOZZI V, MAKHOUL S, APREA E, ROMANO A, CAPPELLIN L, SANCHEZ JIMENA A, SPANO G, GASPERI F, SCAMPICCHIO M, BIASIOLI F. PTR-MS characterization of VOCs associated with commercial aromatic bakery yeasts of wine and beer origin[J]. *Molecules*, 2016, 21(4): 483.
- [7] ZOU X, ZHOU W, SHEN C, WANG H, LU Y, WANG H, CHU Y. Online exhaled gas measurements for radiotherapy patients by proton transfer reaction mass spectrometry[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, 160: 135-140.
- [8] XU B, LI P, MA F, WANG X, MATTHÄUS B, CHEN R, YANG Q, ZHANG W, ZHANG Q. Detection of virgin coconut oil adulteration with animal fats using quantitative cholesterol by GC×GC-TOF/MS analysis[J]. *Food Chemistry*, 2015, 178: 128-135.
- [9] ZHANG S, WANG H, ZHU M J. A sensitive GC/MS detection method for analyzing microbial metabolites short chain fatty acids in fecal and serum samples[J].

- [Talanta](#), 2019, 196: 249-254.
- [10] WU C, LIU W, JIANG J, WANG Y, HOU K, LI H. An in-source helical membrane inlet single photon ionization time-of-flight mass spectrometer for automatic monitoring of trace VOCs in water[J]. [Talanta](#), 2019, 192: 46-51.
- [11] TAIPALE R, RUUSKANEN T M, RINNE J, KAJOS M K, HAKOLA H, POHJA T, KULMALA M. Technical Note: quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS-measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(22): 6 681-6 698.
- [12] LINDINGER W, JORDAN A. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels[J]. [Chemical Society Reviews](#), 1998, 27(5): 347.
- [13] ZHAO J, ZHANG R. Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H₃O⁺) and volatile organic compounds[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(14): 2 177-2 185.
- [14] LUCHNER M, GUTMANN R, BAYER K, DUNKL J, HANSEL A, HERBIG J, SINGER W, STROBL F, WINKLER K, STRIEDNER G. Implementation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) for advanced bioprocess monitoring[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109(12): 3 059-3 069.
- [15] HEGEN O, SALAZAR GÓMEZ J I, SCHLÖGL R, RULAND H. The potential of NO⁺ and O₂⁺⁺ in switchable reagent ion proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2023, 42(5): 1 688-1 726.
- [16] SHEN C, LI J, WANG H, WANG Y, WANG H, HUANG C, LI H, LIU S, CHU Y. Proton transfer reaction mass spectrometer with multi-reagent ions[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(2): 263-267.
- [17] ŠPANĚL P, SPESYVYI A, SMITH D. Electrostatic switching and selection of H₃O⁺, NO⁺, and O₂⁺⁺ reagent ions for selected ion flow-drift tube mass spectrometric analyses of air and breath[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(8): 5 380-5 388.
- [18] SHEN C, NIU W, HUANG C, XIA L, LU Y, WANG S, WANG H, JIANG H, CHU Y. Proton-extraction-reaction mass spectrometry (PER-MS) for monitoring organic and inorganic compounds[J]. [International Journal of Mass Spectrometry](#), 2014, 371: 36-41.
- [19] PAN Y, ZHANG Q, ZHOU W, ZOU X, WANG H, HUANG C, SHEN C, CHU Y. Detection of ketones by a novel technology: dipolar proton transfer reaction mass spectrometry (DP-PTR-MS)[J]. [Journal of the American Society for Mass Spectrometry](#), 2017, 28(5): 873-879.
- [20] ZHANG Q, ZOU X, LIANG Q, ZHANG Y, YI M, WANG H, HUANG C, SHEN C, CHU Y. Development of dipolar proton transfer reaction mass spectrometer for real-time monitoring of volatile organic compounds in ambient air[J]. [Chinese Journal of Analytical Chemistry](#), 2018, 46(4): 471-478.
- [21] WANG Y, HAN H, SHEN C, LI J, WANG H, CHU Y. Control of solvent use in medical devices by proton transfer reaction mass spectrometry and ion molecule reaction mass spectrometry[J]. [Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis](#), 2009, 50(2): 252-256.
- [22] IKEZOE Y, ATSUKA S M, TAKEBE M, VIGGIANO A. Gas ion-molecular reaction rate-constants through 1986[M]. Tokyo, Japan: Maruzen Co. Ltd., 1987.
- [23] CUSTER T G, KATO S, FALL R, BIERBAUM V M. Negative-ion CIMS: analysis of volatile leaf wound compounds including HCN[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 223: 427-446.

(收稿日期: 2024-08-09; 修回日期: 2024-10-09)