

在线检测挥发性有机物的 质子转移反应飞行时间质谱仪的研制

伍小梅¹, 彭真², 董俊国¹, 高伟³, 黄正旭³, 程平¹, 周振³

(1. 上海大学环境化学与工程学院, 上海 200444; 2. 昆山禾信质谱技术有限公司, 江苏 昆山 215133;

3. 暨南大学环境安全与污染控制研究所, 广东 广州 510632)

摘要: 基于质子转移离子源和飞行时间质谱分析器技术, 自主设计和开发了质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOF MS)。该仪器主要由空心阴极放电区、质子转移反应管、离子传输区及飞行时间质量分析检测器 4 部分组成。为了增加离子的传输效率, 提高仪器的性能, 整个仪器的真空系统采用三级真空设计, 分别对应于质子转移反应管、离子传输区和飞行时间质量分析器。离子在离子传输区的运动轨迹通过 Simion 程序进行了模拟和优化。采用不同浓度的甲苯标准气体对仪器的整体性能进行测试, 该仪器的线性动态范围可达 3 个数量级, 检测限可达 5×10^{-10} (甲苯) (S/N=6), 分辨率优于 4 500。

关键词: 质子转移反应; 空心阴极放电; 挥发性有机物; 飞行时间质量分析仪

中图分类号: O 657. 63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2015)01-0001-07

doi: 10. 7538/zpxb. youxian. 2014. 0051

Development of Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer for On-line Detection of Volatile Organic Compounds

WU Xiao-mei¹, PENG Zhen², DONG Jun-guo¹,

GAO Wei³, HUANG Zheng-xu³, CHENG Ping¹, ZHOU Zhen³

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Kunshan Hexin Mass Spectrometry Co, Ltd., Kunshan 215133, China;

3. Institute of Environment Safety and Pollution Control, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Based on the proton transfer ion source and time-of-flight mass spectrometry, the proton transfer reaction mass spectrometer was developed. It mainly consists of hollow-cathode discharge, proton transfer flow tube, ion transmission area and time-of-flight mass analyzer. To increase the ion transfer ratio for high instrument performance, three stages vacuum system was adopted for proton transfer flow tube, ion transmission area and time-of-flight mass analyzer respectively. Furthermore, the ion trajectory among ion transmission area was also simulated and optimized by Simion program. Preliminary experiments for the instrument performance test by toluenes standard samples

收稿日期: 2014-02-28; 修回日期: 2014-05-09

基金项目: 国家重大仪器设备开发专项(YQ170067)资助

作者简介: 伍小梅(1990—), 女(汉族), 江西九江人, 硕士研究生, 环境工程专业。E-mail: shirley_5@126.com

通信作者: 程平(1974—), 男(汉族), 安徽利辛人, 研究员, 从事质谱仪器研制与应用研究。E-mail: pingcheng@shu.edu.cn

网络出版时间: 2014-08-20; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0051.html>

shows that the linear dynamic rang can cover three orders, the limit of detection reaches at least 5×10^{-10} , and the resolution is better than 4 500.

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

按世界卫生组织的定义,沸点为 $50 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$,室温下的饱和蒸气压超过 133.32 Pa ,在常温下以蒸气形式存在于空气中的一类有机物为挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)。VOCs 广泛存在于大气环境中,其主要成分是烃类、卤代烃、氧烃和氮烃,多数 VOCs 有恶臭气味,且具有致癌致畸性,严重威胁室内外空气质量及人体健康^[1-2]。

目前,主要采用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术^[3]对痕量挥发性有机物进行定性定量分析,该方法具有高灵敏度和高可靠性,但是需要对样品进行预处理、费时费力、易引起交叉污染,且电子轰击电离易产生碎片,使分析质谱峰更复杂^[4]。质子转移反应质谱(proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS)是近十几年新兴的一种在线检测痕量 VOCs 的技术,以灵敏度高、无需定标、响应时间短、无需样品处理等优点迅速引起了广泛关注^[5-7],已发展成为对痕量气体实时在线检测的有效方法。

本研究将报道自主研发的质子转移反应飞行时间质谱(PTR-TOF MS)仪器的基本结构,并考察该仪器的分辨率、质量精度、检测限及线性动态范围。

1 质子转移质谱技术

1.1 PTR-MS 仪器的国内外发展情况

20 世纪 80 年代初,Lindinger 研究组结合化学电离思想和流动管模型技术发展了 PTR-MS 技术^[8]。该技术是通过分析初始反应离子(通常为 H_3O^+)与进入漂移管的待测挥发性有机物 M 发生质子转移反应后,试剂离子与待测物的变化量来进行挥发性有机物的实时、定量分析的一种新型分析技术。PTR-MS 已有多年的研究和应用历史,从 1998 年 Innsbruck 卖出第一台商业仪器,到目前为止,已有两百多台 PTR-MS 被应用于世界各地^[9]。

PTR-MS 发展至今,已先后实现了与四极杆、离子阱和飞行时间质量分析器的结合使用。

PTR-QMS 具有灵敏度高、成本低等优点。相对于 PTR-QMS 而言,PTR-TOF MS 具有高质量分辨率且扫描时间短,可测量离子的精确质量,从而区分同质异位素^[10]。PTR-TOF MS 8000 型仪器的质量分辨率高达 $m/\Delta m = 8\ 000$,Jordan 等^[13]利用 PTR-TOF MS 清楚地分开了 m/z 43.018 4 的质子化乙烯酮和 m/z 43.058 4 的化合物丙烯的 2 个峰。中科院安徽光机所储焰南研究组^[11-12]建立的 PTR-Q-MS 成功地实现了爆炸物三过氧化三丙酮(TATP)的快速准确、高灵敏定量检测,检测限达 $5 \times 10^{-10} \text{ mol/L} (\pm 50\%)$ 。

PTR-MS 应用广泛:在环境科学领域,可通过定量检测大气中痕量 VOCs 了解室内空气质量^[14];在食品科学领域,可通过快速在线分析食品顶端挥发物中的 VOCs 实现对食品质量的监控;在生理医疗领域,可通过检测人体呼出的 VOCs 了解人体的新陈代谢状况^[15-18];除此之外,还能测试爆炸物、化学战争试剂,实现对药品的检测和违法物质分析^[13]。

1.2 PTR-MS 仪器的定量分析原理

PTR-MS 采用化学电离源(CI)技术,对于检测大气中绝大多数的痕量 VOCs, H_3O^+ 是最合适的初始反应离子。因为大多数 VOCs(除了 CH_4 和 C_2H_2 等少数有机物)的质子亲和势(在 $7 \sim 9 \text{ eV}$ 之间)大于 H_2O 的质子亲和势(7.22 eV),而空气主要成分(N_2 、 O_2 、 CO_2 等)的质子亲和势小于 H_2O ,即 H_3O^+ 可与大多数 VOCs 发生质子转移反应,而不与空气主要成分发生质子转移反应^[19]。

PTR-MS 主要由放电区、质子反应区、质量分析器 3 部分组成。水蒸气经空心阴极放电产生 H_2O^+ 、 O^+ 、 H_2^+ 、 OH^+ 等一系列离子,这些离子与水分子继续发生反应生成 H_3O^+ ,其纯度可达 99.5% 以上, H_3O^+ 在气流和电场作用下进入质子反应管,与待检测物发生质子转移反应,示于式(1):



其中, K 为质子转移反应速率常数, VOCs 为待测挥发性有机物。

漂移管中待测物离子浓度 $[\text{VOCH}^+]$ 随时间的变化关系为:

$$\frac{D[\text{VOCH}^+]}{dt} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times K \quad (2)$$

经进一步推算得出, 待测漂移管内痕量挥发性有机物 M 的浓度为:

$$[\text{VOCs}] = \frac{1}{\tau \kappa t} \times \frac{I_{\text{VOCH}^+}}{I_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (3)$$

其中, t 为离子反应时间(即离子在质子转移管中漂移的时间); I_{VOCH^+} 和 $I_{\text{H}_3\text{O}^+}$ 分别为质谱仪

探测到的 VOCH^+ 和 H_3O^+ 的离子强度; τ 是仪器对 VOCH^+ 的响应因子。PTR-MS 所测 VOCs 的分压浓度是待测气体进入漂移管前(即大气中)的浓度, 从而实现对 VOCs 浓度的绝对量测量, 无需定标。

2 PTR-TOF MS 结构设计

自行研制的 PTR-TOF MS 仪器整机示意图和实物图示于图 1。整个仪器分为空心阴极放电离子源、质子转移反应管、离子传输区和飞行时间质量分析检测器 4 个部分。

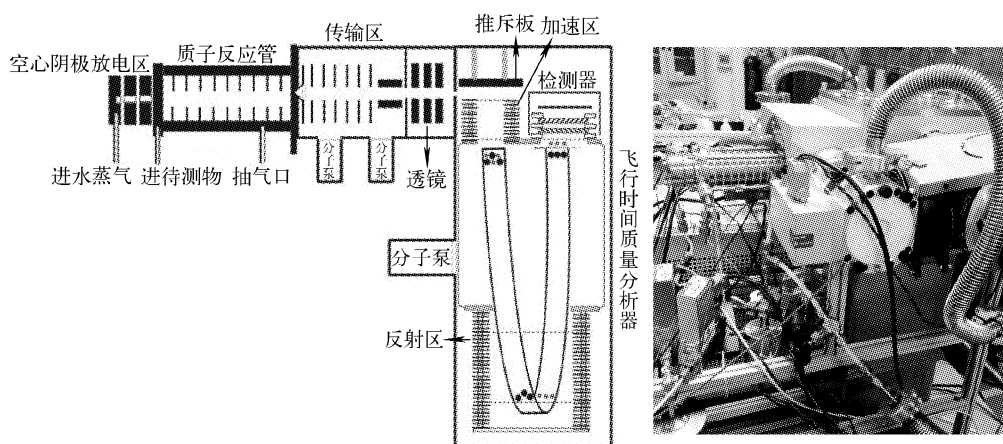


图 1 PTR-TOF MS 结构示意图和实物图

Fig. 1 Schematic and photograph of PTR-TOF MS

2.1 空心阴极放电区

辉光放电是等离子体放电中最常用的一种, 其放电性能稳定, 而空心阴极放电是一种特殊的辉光放电。相比普通的辉光放电, 它具有工作气压高、所需维持电压低、离子来回振荡的次数多、电离效率相对较高等优势。

本实验采用自制的双阴极空心阴极放电, 其结构示于图 2。电极 1 和 3 导通且加正电压, 电极 2 加负电压, 通过调节电压 U_1 使其增大至火电压, 此时电极 1、3 和电极 2 之间由非自持放电转换到自持放电, 进入辉光放电区, 这样电极 1 和电极 3 都与电极 2 形成辉光放电, 粒子在两电场中来回振荡, 多次电离后通过电极 3 与 4 间的电场排斥到质子反应管。电压 U_1 通常维持在几百伏, 放电电流为 mA 级。

2.2 质子转移反应管

质子反应管是离子与待测物发生质子转移

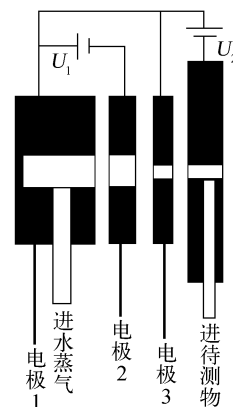


图 2 双空心阴极放电结构

Fig. 2 The structure of two hollow cathode discharge

反应的场所, 实验所使用的质子反应管总长 100 mm, 由 10 个被绝缘环间隔的金属环电极排列而成, 金属环电极内径 30 mm、厚 8 mm,

绝缘环厚 2 mm。

在质子反应管中, H_3O^+ 虽然不与空气中的主要成分发生质子转移反应,但在第 3 体的催化作用下与 H_2O 发生反应生成水簇离子,水簇离子的质子亲和势高于某些 VOCs 的质子亲和势,故生成的水簇离子 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \geq 1$) 可与 VOCs 发生反应,使质谱图复杂化且影响定量测定结果。此时,可提高质子反应管的离子动能,使离子间产生碰撞诱导解离,从而抑制水簇离子 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 的产生,离子动能可通过改变漂移管内电场和气体数密度的比值 (E/N) 来调节^[14]。 E/N 的单位是 Townsend ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$)。当 E/N 值太低时,可延长质子反应管中质子反应时间,且离子间碰撞不会产生碎片离子,但是会减小离子动能,不能有效阻止水簇离子的形成;相反,当 E/N 值太高时,容易引起质子反应管腔体放电,且易产生碎片离子。

实验考察了 E/N 值与 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 的关系,固定其他参数,绘制的 $E/N - \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 关系曲线示于图 3。曲线图表明,随着 E/N 的升高, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 离子先升高后降低,而 H_3O^+ 离子峰面积明显增强。实验以 200 Td

为优选 E/N 值,既可减少水簇离子的产生,又能避免产物的碰撞裂解。

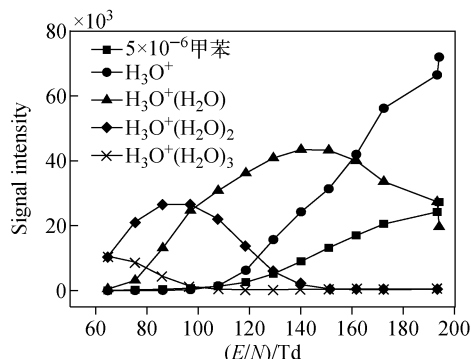


图 3 E/N 值对 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 的影响

Fig. 3 The relationship with E/N and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

2.3 传输区设计

本实验采用空心阴极放电,质子反应管由等径圆环叠加而成,两两圆环之间采用聚四氟乙烯垫片密封,且用等阻值电阻进行分压。设计中采用 Simion 软件模拟离子在质子反应管中的运行轨迹,预设气压为 199.98 Pa, E/N 值为 140 Td,工作温度为 300 K,传输离子质量数为 19,初始动能为 10 eV,模拟结果示于图 4。

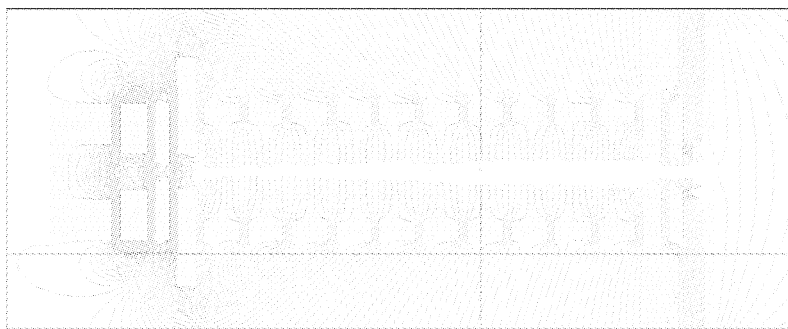


图 4 质子反应管离子传输模拟

Fig. 4 Ions transport simulation in drift region

从图 4 可以看出,离子在质子反应管中传输稳定,能很好的到达尾端,但由于质子反应管只有传输作用而无聚焦效果,且模拟时最后一极锥形孔内径为 0.3 mm,所以传输效率较低,运动方向较发散,严重制约质谱仪的分辨率。本研究采用 4 个聚焦电极,1 个静电四极杆 (DCQ) 和一维单透镜 (Lens) 组装形成传输区来聚焦离子,离子进入飞行时间质量分析器前

会有空间分散和速度分散,空间分散可以通过反射器来补偿,而反射器对速度分散无能为力。Lens 可以将离子束的速度分散转换成空间分散,有利于提高仪器分辨率。

2.4 飞行时间质量分析器

本实验使用的飞行时间质量分析器结构示于图 5,垂直引入反射式飞行时间质量分析器共分为推斥区、加速区、无场飞行区、反射区和

离子检测区 5 个部分。

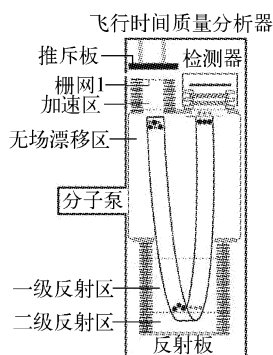


图 5 垂直引入反射式飞行时间质量分析器
Fig. 5 Orthogonal reflective time of flight mass analyzer

实验中推斥板加正脉冲、负脉冲,离子通过推斥区和加速区双场加速后,经无场飞行区匀速飞行,然后进入反射区,双场加速和反射对离子起到二阶空间聚焦的作用,最后离子反射打到检测器上。检测器采用上下两片微通道板 (micro-channel plate, MCP), MCP 的通道孔径为 $5 \mu\text{m}$,斜切角为 8° 。

2.5 差分真空设计

差分真空是为了满足各级反应和传输条件,提高传输效率和仪器灵敏度。本实验采用锥形孔作为第 1 级隔离真空器,矩形狭缝作为第 2 级真空隔离器。仪器的真空系统简单结构图示于图 6。

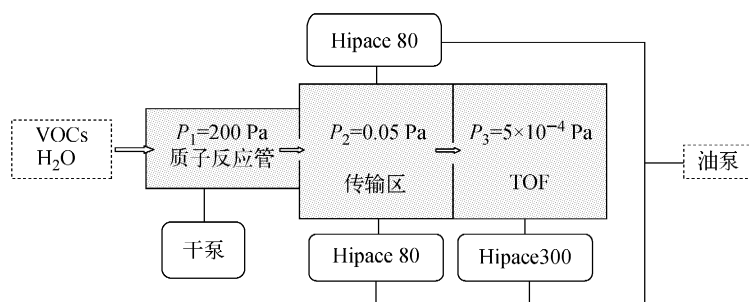


图 6 真空系统结构图
Fig. 6 Vacuum system structure

第 1 级真空为质子反应管,根据图 6 结果可知,质子反应管的 E/N 值对质子反应、图谱分析等影响较大,为了满足质子反应管的重要参数 E/N 值,选取质子反应管的气压为 200 Pa;第 2 级真空为离子传输区,根据离子的真空自由程估算公式(4)可知,在气压为 0.05 Pa 时,离子自由程为 100 mm,仪器设计传输区气压 0.05 Pa,传输真空室长度 60 mm 可满足要求;第 3 级真空为 TOF 工作区,综合考虑此区域内离子自由程以及 MCP 微通道板检测器正常工作需要,选定气压为 5×10^{-4} Pa。

$$\gamma = (5 \times 10^{-3}) / P \quad (4)$$

其中, γ 为离子自由程, P 为工作区气压。

当真空室正常工作时,其工作压力与抽气口处泵的有效抽速关系示于式(5):

$$P_g = P_j + \frac{Q_1}{S_p} \quad (5)$$

其中, P_g 为真空工作气压(Pa); P_j 为真空室极限真空; Q_1 为工艺生产过程中,真空室气体负

荷(Pa · L/ s); S_p 为抽气口处泵的有效抽速(L/S),其中 $S(\text{抽速}) = S_p \cdot U / (S_p + U)$, U 为管道流导。

气体沿管道的流动状态主要有湍流、粘滞流、粘滞-分子流、分子流。本仪器质子反应管的工作气压为 200 Pa 左右,其气体为粘滞流,传输区和质量分析器 TOF 中的气体为分子流。在粘滞流下, 20°C 空气通过小孔的流导^[20]为:

当 $0.525 \leq X \leq 1$ 时,

$$U_{n, 20^\circ\text{C}} = 766 \cdot x^{0.712} \cdot \sqrt{1 - x^{0.299}} \cdot \frac{A_0}{1 - x} \quad (6)$$

当 $0.1 \leq X \leq 0.525$ 时,

$$U_{n, 20^\circ\text{C}} = \frac{200A_0}{1 - x} \quad (7)$$

当 $X \leq 0.1$ 时, $U_{n, 20^\circ\text{C}} \approx 200A_0$ (8)

其中: $U_{n, 20^\circ\text{C}}$ 为粘滞流状态下小孔对 20°C 空气的流导(m^3/s); A_0 为小孔面积(m^2); X 为压力比($X = P_2/P_1$)。

根据式(6)~(8)和系统流量 $Q = P_2$, $S = U$

可以计算锥形孔内径。同理,根据分子流通过矩形薄壁窄缝的流导和系统流量公式可以计算矩形狭缝尺寸。

3 PTR-TOF MS 仪器性能表征

利用甲苯标准气体作为检测对象,对仪器的分辨率、检测限及线性范围进行表征。

3.1 分辨率

分辨率的常用表达式为: $R = M/\Delta M$ 。检测 1×10^{-8} 甲苯标准气体,甲苯特征信号峰示于图 7,计算得分辨率为 4 650。

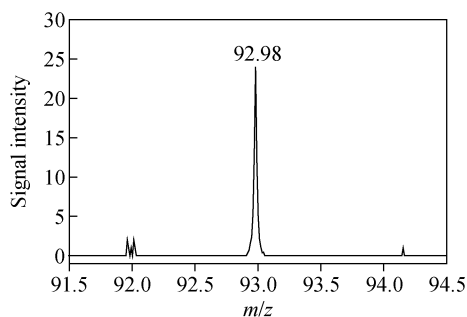


图 7 1×10^{-8} 甲苯质谱图

Fig. 7 Mass spectrum for 1×10^{-8} toluene

3.2 检测限

检测限用样品信号响应强度与本底的噪声波动标准偏差(SD)之间的比值表示。一般来说,仪器性能检测限的信噪比(S/N)超过 3 才能断定其为信号,根据图 8 可以算出本仪器对 1×10^{-9} 甲苯的检测限为: $C_{DL} = 3 \times 10^{-9}/6 = 0.5 \times 10^{-9}$ 。

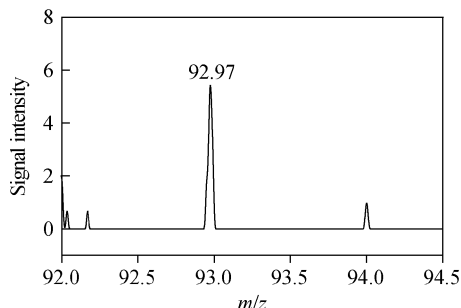


图 8 1×10^{-9} 甲苯质谱图

Fig. 8 Mass spectrum for 1×10^{-9} toluene

3.3 线性范围

实验用氮气稀释 5×10^{-6} 甲苯标准气体,

分别得到 1×10^{-6} 、 5×10^{-7} 、 1×10^{-7} 、 5×10^{-8} 、 1×10^{-8} 甲苯气体,经数据分析得到线性曲线示于图 9。

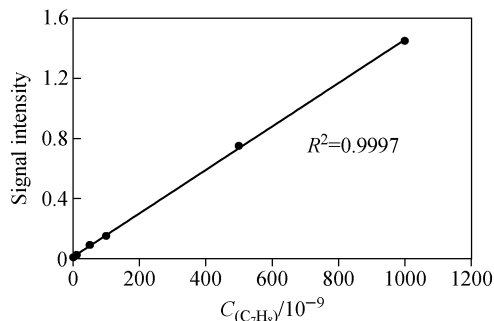


图 9 甲苯浓度与信号强度的线性范围曲线

Fig. 9 Linear range curves of toluene concentration and signal strength

从图中可以看出,相关系数 $R^2 = 0.993$,相关性良好,从而测出仪器动态范围为 3 个数量级。

4 结论

基于多年仪器研制的经验,自主设计和开发了质子转移反应飞行时间质谱仪。该仪器由空心阴极放电区、质子转移反应管、离子传输区及飞行时间质谱检测器 4 部分组成,真空系统采用 3 级真空设计,并通过 Simion 程序对离子传输轨迹进行了模拟和优化。初步测试结果表明,该仪器的线性动态范围可达 3 个数量级,检测限可达 5×10^{-10} (甲苯)(S/N=6),分辨率优于 4 500,基本满足了大气中挥发性有机污染物实时、在线监测的要求。此仪器有望在环保、食品安全、医学、工业生产等领域发挥重要的作用。

参考文献:

- [1] PEDER W, GUNNAR D N. Organic compounds in indoor air-their relevance for perceived indoor air quality[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(26): 4 407-4 417.
- [2] 刘利亚,王娅芳,周昌,等. 居室装修后甲醛的污染水平与控制措施分析[J]. 环境卫生学杂志, 2010, 2(6): 271-273.
LIU Liya, WANG Yafang, ZHOU Chang, et al. Pollution levels and control measures for maldehyde in indoor air after decoration[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2010, 2(6): 271-273(in Chinese).

- [3] RICHARDSON S D. Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(12): 2 719-2 742.
- [4] 肖泽文,王燕杰,胡小刚. 气相色谱技术及其发展[J]. *大气化学*, 2012, 27(3): 85-88.
XIAO Zewen, WANG Yanjie, HU Xiaogang. Gas chromatography technology and its development[J]. *Jouranal of Atmospheric Chemistry*, 2012, 27(3): 85-88(in Chinese).
- [5] WARNEKE C, KUCZYNSKI J, HANSEL A, et al. Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS): Propanol in human breath[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1996, 154(1/2): 61-70.
- [6] HANSEL A, JORDAN A, HOLZINGER R, et al. Proton transfer reaction mass spectrometry: On-line trace gas analysis at the ppb level[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995, (149/150): 609-619.
- [7] BOSCHETTI A, BIASIOLI F, VAN O M, et al. PTR-MS real time monitoring of the emission of volatile organic compounds during postharvest aging of berryfruit[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 1999, 17(3): 143-151.
- [8] LINDINGER W, HANSEL A, JORDAN A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1998, 173(3): 191-241.
- [9] PHILIPP S, ALFONS J, LUKAS M, 等. 质子转移反应质谱仪的技术改进及其在新领域的应用[J]. *生命科学仪器*, 2011, 9(5): 23-25.
PHILIPP S, ALFONS J, LUKAS M, et al. Technical advances in proton transfer reaction-mass spectrometry and new fields of application[J]. *Life Science Instruments*, 2011, 9(5): 23-25(in Chinese).
- [10] 詹雪芳,段忆翔. 质子转移反应质谱用于痕量挥发性有机化合物的在线分析[J]. *分析化学*, 2011, 39(10): 1 611-1 618.
ZHAN Xuefang, DUAN Yixiang. Proton transfer reaction mass spectrometry are used on online detection of trace volatile organic compounds[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(10): 1 611-1 618(in Chinese).
- [11] SHEN C, LI J, HAN H, et al. Triacetone triperoxide detection using low reduced-field proton transfer reaction mass spectrometer[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 285(1/2): 100-103.
- [12] 沈成银,李建权,徐国华,等. TATP的质子转移反应的质谱研究[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(2): 274-278.
SHEN Chengyin, LI Jianqun, XU Guohua, et al. Research on proton-transfer-reaction mass spectrometer of TATP[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(2): 274-278(in Chinese).
- [13] JORDAN A, HAIDACHER S, HARTUNGEN E, et al. A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS) [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 286: 122-128.
- [14] SCHRIPP T, ETIENNE S, FAUCK C, et al. Application of proton-transfer-reaction-mass-spectrometry for indoor air quality research[J]. *Indoor Air*, 2014, 24(2): 178-189.
- [15] TAUCHER J, HANSEL A, JORDAN A, et al. Analysis of compounds in human breath after ingestion of garlic using proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44(12): 3 778-3 782.
- [16] KIRSCH F, BEAUCHAMP J, BUETTNER A. Time-dependent aroma changes in breast milk after oral intake of a pharmacological preparation containing 1, 8-cineole [J]. *Clinical Nutrition*, 2012, 31(5): 682-692.
- [17] DOYENNETTE M, De L C, DÉLÉRIS I, et al. Mechanisms explaining the role of viscosity and post-deglutitive pharyngeal residue on in vivo aroma release: A combined experimental and modeling study[J]. *Food Chemistry*, 2011, 128(2): 380-390.
- [18] SCHWOEBEL H, SCHUBERT R, SKLORZ M, et al. Phase-resolved real-time breath analysis during exercise by means of smart processing of PTR-MS data[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401(7): 2 079-2 091.
- [19] 金顺平,李建权,韩海燕,等. 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): 996-1 006.
JIN Shunping, LI Jianquan, HAN Haiyan, et al. Proton transfer reaction mass spectrometry for on-line detection of trace volatile organic compounds [J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(6): 996-1 006(in Chinese).
- [20] 达道安. 真空设计手册[M]. 北京:国防工业出版社, 2007: 98-117.