

螺旋膜固相萃取便携式 SPI-TOF MS 检测空气中苯系物

刘巍^{1,2}, 齐雅晨³, 蒋吉春^{1,2}, 李金旭¹, 周丽娟³,
花磊¹, 侯可勇¹, 李海洋¹

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 中国科学院分离分析化学重点实验室, 辽宁 大连 116023;

2. 中国科学院大学, 北京 100039; 3. 吉林大学仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130026)

摘要:室内装修造成的苯系物污染严重影响居民的生命健康。本研究设计了一种新型螺旋管状膜固相萃取进样装置, 并与便携式单光子电离-飞行时间质谱仪(SPI-TOF MS)联用, 用于空气中痕量苯系物的现场快速检测。螺旋的结构设计可以有效地增加管状膜的长度, 在 14 min 内即可完成苯、甲苯和二甲苯的检测, 灵敏度分别提高了 32.1、71.8 和 129.9 倍, 线性相关系数(R^2)均大于 0.990 0, 定量限(LOQ)分别低于 33.3、67.8 和 93.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 能够满足国家规定的室内空气苯、甲苯和二甲苯的排放限值。重复测试 8 次, 三者的相对标准偏差(RSD)分别为 3%、1.7% 和 2.4%。该便携式质谱仪体积仅为 $(29 \times 40 \times 31) \text{ cm}^3$, 质量为 27 kg, 有望用于室内空气低浓度苯系物的现场多点快速检测。

关键词:螺旋管状膜固相萃取进样; 单光子电离; 便携式飞行时间质谱仪; 苯系物; 现场检测

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2018)02-0141-08

doi: 10.7538/zpxb.2017.0016

Helical Membrane Solid-Phase Extraction Inlet Coupled to a Portable Single Photon Ionization TOF MS for Detection of Benzene Series in Air

LIU Wei^{1,2}, QI Ya-chen³, JIANG Ji-chun^{1,2}, LI Jin-xu¹, ZHOU Li-juan³,
HUA Lei¹, HOU Ke-yong¹, LI Hai-yang¹

(1. Key Laboratory of Separation Science for Analytical Chemistry, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Instrument Science and Electrical Engineering College of Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: Benzene series emitted from indoor decorating materials seriously affect people's health. In this study, an innovative helical membrane solid-phase extraction

收稿日期: 2017-01-20; 修回日期: 2017-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(21375129); 863 专项(2014AA06A507)资助

作者简介: 刘巍(1989—), 男(汉族), 河南信阳人, 博士研究生, 分析化学专业。E-mail: 879266614@qq.com

通信作者: 李海洋(1964—), 男(汉族), 河南安阳人, 研究员, 从事质谱、迁移谱等检测技术及应用研究。E-mail: hli@dicp.ac.cn

网络出版时间: 2018-01-22; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180119.1746.020.html>

inlet was designed and coupled to a portable single photon ionization-time of flight mass spectrometry (SPI-TOF MS) for in situ and rapid detection of trace benzene series in air. A hollow fiber membrane (HFM) was applied to adsorb the benzene series, and the membrane material was polydimethylsiloxane (PDMS). In the membrane extraction device, the length of the HFM was prominently increased with the helical structural design of the HFM. The installation length of the HFM was as long as 150 cm, but the volume of the membrane extraction device was only $(3.14 \times 484 \times 92) \text{ mm}^3$. The problem with traditional membrane inlet that had a small membrane area was solved. The operating parameters of the membrane extraction device were optimized, which mainly targeted for the sampling flow rate, desorption temperature and enrichment time. As a result, the optimal sampling flow rate was found to be 600 mL/min, the optimal desorption temperature was 180 °C and the enrichment time was selected as 5 min. Under the optimal conditions, compared with the direct capillary sampling, the detection sensitivity of the benzene, toluene and xylene were enhanced 32.1, 71.8 and 129.9 folds within 14 min analytical period, respectively. The concentration range of 69.6-3 482.1, 82.1-4 107.1 and 94.6-4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of the benzene, toluene and xylene standard gas were tested for quantitative analysis. As a result, the linear correlation coefficient (R^2) of the three target compounds were all greater than 0.990 0. Based on the standard curves and the signal-to-noise (S/N) ratios, the limits of quantitation (LOQs, S/N=10) of the benzene, toluene and xylene were calculated as 33.3, 67.8 and 93.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, which were much lower than the legal limit of BTX in room air. In addition, 3 482.1, 4 107.1 and 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ standard samples for benzene, toluene and xylene were tested by this system for 8 cycles while the thermal desorption processes of each cycle were tracked. The relative standard deviation (RSDs) of eight individual analytical periods for the BTX were 3%, 1.7% and 2.4%, respectively, showed good repeatability. Finally, the whole system was used for analyzing laboratory air, and characteristic peaks of toluene, xylene, acetone, butanone and ethyl tert butyl ether (ETBE), et al were recognized in the mass spectrum. Based on the standard curves, the concentration of the toluene and xylene were calculated as 73.6 and 100.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The size of the portable SPI-TOF MS was only $(29 \times 40 \times 31) \text{ cm}^3$ with a weight of 27 kg, which was prospectively applied for in situ and multipoint rapid detection of trace benzene series in indoor air.

Key words: helical membrane solid-phase extraction inlet; single photon ionization; portable time of flight mass spectrometry; benzene series; field test

新型的装饰和建筑材料给室内空气造成了严重的污染,尤其是新装修的住宅,给居民健康带来了不容忽视的影响^[1]。苯系物是室内空气中污染物中普遍存在的一类^[2-3],具有致癌性,是《室内空气质量标准》中优先控制的一类,其中规定苯、甲苯和二甲苯的排放限值分别为 110、200 和 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。对于空气中 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 量级的苯系物,一般使用离线分析方法检测,如 GC/MS^[4],

GC-FID^[5]等。但这些方法需要对低浓度苯系物进行提取、纯化、浓缩等一系列复杂的预处理过程,费时费力,不能及时反映室内空气中污染物水平,无法满足广大民众快速了解自身居住环境安全性的需求。因此,有待发展一种能够现场快速检测空气中苯系物的分析方法。

便携式质谱仪体积小、质量轻,适用于现场检测^[6-7]。但由于体积的限制,便携式 TOF MS

的真空泵抽速有限,导致电离区气压不能过高,限制了便携式 TOF MS 的进样量。另外,为了提高便携性省去了高效的多级差分离子传输系统,使得灵敏度无法满足室内空气中苯系物的检测需求。单光子电离(SPI)属于软电离方式,是质谱电离源之一,具有无碎片离子,定性、定量准确等特点,在分析化学和环境分析领域应用广泛^[8-10]。膜进样是近年来发展的一种快速富集技术,其响应速度快,与质谱相结合可以显著提高质谱的灵敏度^[11-13]。膜进样质谱的灵敏度与膜面积成正比^[14-15],但膜面积会受便携式质谱电离源体积的限制,导致富集倍数有限^[16]。目前,用于有机物分析较为成功的膜材料为聚二甲基硅氧烷(PDMS),空气中的 N₂ 和 O₂ 无法透过膜,苯系物却可以很容易透过,适合空气中苯系物的萃取检测^[17-18]。固相萃取技术的富集效率高,常用的 Tenax 系列吸附剂的富集倍数可达上千倍^[19-20],能够满足便携式质谱的灵敏度需求。但由于其检测周期长、预处理装置复杂且体积偏大,不适合与便携式质谱结合。因此,研究一种富集倍数能够满足室内空气苯系物检测需求、分析速度快且结构简单便携的预处理装置尤为必要。

本研究拟设计一种螺旋管状膜固相萃取进

样装置,并与便携式 SPI-TOF MS 结合,用于空气中苯系物的原位快速检测。并通过考察采样流速、解吸温度以及富集时间等参数对灵敏度的影响,评估系统的稳定性与定性、定量能力,并应用于实验室内空气的现场检测。

1 实验部分

1.1 装置与仪器

螺旋管状膜固相萃取进样便携式 SPI-TOF MS 系统的原理图示于图 1, 包括螺旋管状膜固相萃取进样装置和自制的便携式单光子电离-反射式飞行时间质谱仪 (SPI-TOF MS)。

螺旋管状膜固相萃取进样装置主要由膜支撑腔体、密封接头和密封腔体组成,体积仅为 $(3.14 \times 484 \times 92) \text{ mm}^3$ 。中空的管状膜(聚二甲基硅氧烷,内径 0.64 mm,外径 1.19 mm,壁厚 275 μm)以螺旋的方式缠绕于膜支撑腔体的管状膜槽上,总缠绕长度 150 cm。螺旋安装的方式巧妙地增加了膜面积,并减小了装置的体积,解决了传统膜进样中膜面积小的问题。膜两端安装于内径 0.8 mm,外径 1.6 mm 的不锈钢管上(图 1 中的样品入口与样品出口)。安装前,将管状膜在正己烷中浸泡约 10 min,使管状膜内径膨胀,将不锈钢管插入管状膜内,待

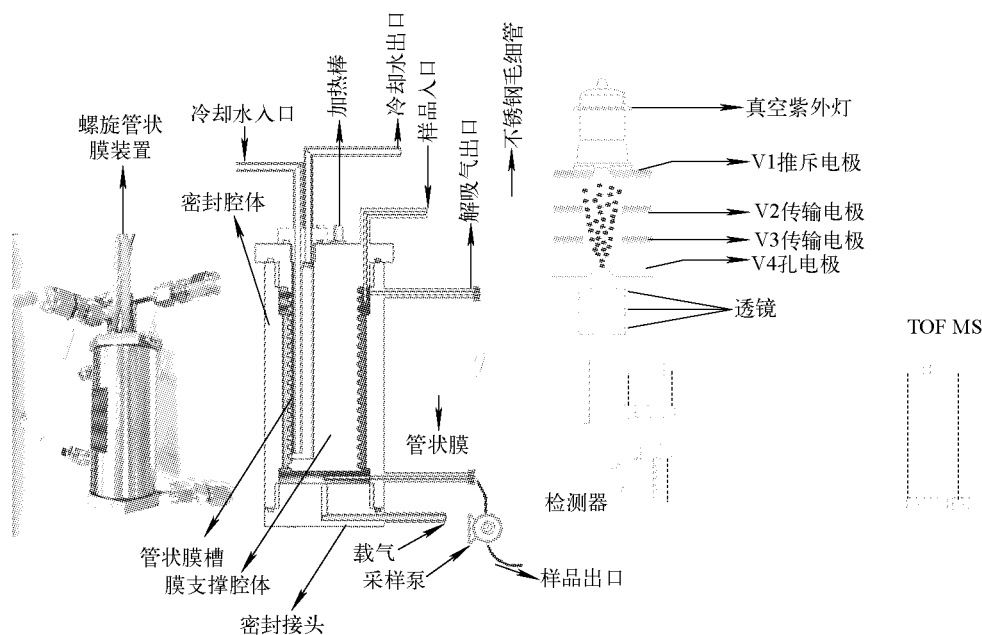


图 1 螺旋管状膜固相萃取进样-便携式 SPI-TOF MS 原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the helical HFM solid-phase extraction inlet portable SPI-TOF MS system

正己烷挥发后,管状膜与不锈钢管之间形成密封。膜支撑腔体内设有加热棒和感温元件,用以控制膜温度,在膜支撑腔体的冷却水槽中通入冷却水可以对膜进行快速降温。

SPI-TOF MS 主要由电离源、静电离子透镜组和垂直引入反射式飞行时间质量分析器构成,仪器尺寸($29 \times 40 \times 31$) cm^3 ,质量 27 kg。便携式飞行时间质谱仪的结构在文献[21]中已有详细描述,这里仅对不同的部分进行简要介绍。电离源包括真空紫外灯和电离区。真空紫外灯安装于电离区上方,放电气体为 Kr,所发出的光子能量为 10.0 eV 和 10.6 eV。电离区由 4 个不锈钢圆环电极组成,即排斥电极 V1(内径 4 mm,外径 16 mm,厚度 3 mm),传输电极 V2 和 V3(内径 8 mm,外径 16 mm,厚度 3 mm)以及孔电极 V4(孔径 0.5 mm,厚度 2 mm)。正常工作时,V1、V2、V3 和 V4 分别加载 26、24、21 和 11 V 的直流电压。待测样品经由内径 $127 \mu\text{m}$,长度 30 cm 的不锈钢毛细管进入电离区,进样过程中电离区气压维持在 25 Pa 左右。样品分子吸收真空紫外光光子软电离得到分子离子,离子经静电离子透镜整形后进入飞行时间质量分析器,最终打在微通道板(MCP)检测器上而被检测,由 TDC 采集卡记录离子信号。

1.2 样品

BTX 混合标准气体(浓度为 3 482.1、4 107.1 和 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、高纯氮气(99.9993%)和干燥空气:大连大特气体有限公司产品;低浓度样品是由以上 BTX 标准气体通过在线稀释获得,即:使用 2 个质量流量控制器(MFC)分别控制 BTX 标准气流速与 N_2 流速,之后混合

两路气体,将混合后的气体作为新的样品气进行检测。

1.3 分析方法

仪器分析过程分为吸附,热解吸,降温三步。

吸附:设置管状膜温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,关闭载气与解吸气出口,控制采样泵的流速为 600 mL/min ,样品气由样品入口引入,流经膜时,目标物吸附于膜表面,连续进样 5 min。

热解吸:吸附结束后,关闭样品入口与样品出口,打开解吸气出口与载气端,设置管状膜温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,载气(干燥空气)流速为 10 mL/min 。管状膜在 3 min 内升至 180 $^{\circ}\text{C}$,高温下,管状膜内气压升高,而进样时膜的另外一侧是质谱负压,膜两侧的压力差驱使被吸附的分析物穿透膜,在吹扫气体的辅助下进入后端质谱,随后采集质谱信号(累积 50 s)。采集完成,由样品入口通入 600 mL/min 的干燥空气,将膜中残留的有机物清除,清除过程持续 1 min。

降温:待残留清除完毕,由冷却水入口通入自来水,膜温度在 4 min 内降至 25 $^{\circ}\text{C}$,降温完成后,由冷却水出口通入空气,将膜支撑腔体中的水排出,即完成分析。

2 结果与讨论

2.1 螺旋管状膜固相萃取条件优化

对 3 482.1、4 107.1 和 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 BTX 标准样品进行测试,优化采样流速、解吸温度和富集时间 3 个实验条件。

2.1.1 采样流速 控制采样流速分别为 100、200、300、400、500、600 和 700 mL/min ,实验结果示于图 2a。随着采样流速的增大,信号强

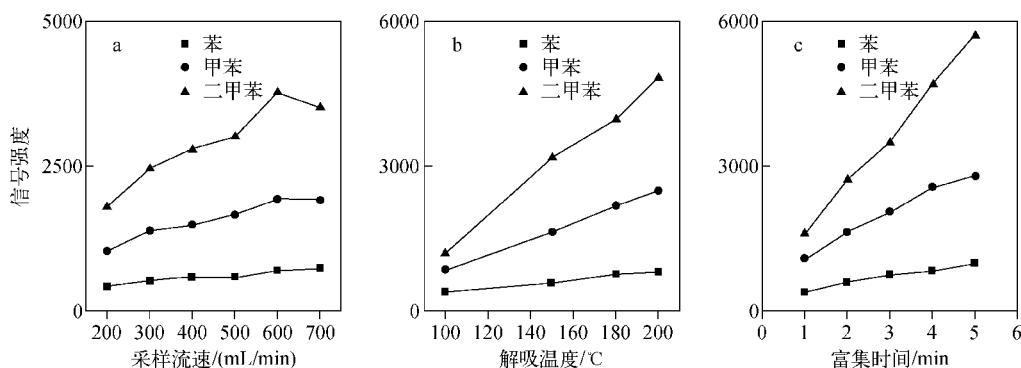


图 2 螺旋管状膜固相萃取进样条件优化

Fig. 2 Optimization of the helical HFM solid-phase extraction system

度逐渐增强。推测原因是由于采样流速增大,单位时间内流经膜表面的样品量也随之增大,管状膜吸附的样品总量增多,使信号强度上升。然而,在实验过程中发现,若流速过大,会对管状膜造成冲击而使其褶皱,最终堵塞流路。由于流速由 600 mL/min 增大到 700 mL/min 时,信号强度提高不明显,因此选择采样流速 600 mL/min。

2.1.2 解吸温度 对解吸温度 100、150、180 和 200 °C 进行测试,结果示于图 2b。信号强度随解吸温度的升高而逐渐增强。挥发性有机物在 PDMS 膜中的传递是基于溶解-扩散原理,随着膜表面温度的不断升高,膜两侧的压力差增大,化合物在膜中的扩散性逐渐增强,使样品透过膜所需的时间变短,因此单位时间内会有更多的样品进入电离区,即样品的分子数密度提高,仪器灵敏度提高。苯、甲苯和二甲苯的沸点分别为 80、110 和 138 °C,温度过低则灵敏度较差,且沸点高的物质记忆效应严重,温度过高会增加升温 and 降温时间,导致实验周期增长。综合考虑,选择解吸温度为 180 °C。

2.1.3 富集时间 信号强度随富集时间的变化情况示于图 2c。在 1~5 min 之间,随着富集时间的增加,膜富集目标物的总量增加。为保证仪器的灵敏度,但又不使检测周期过长,选择富集时间 5 min。

需要指出的是,在条件优化过程中,由于采样流速、解吸温度和富集时间等条件的改变,引起电离区气压在 25~27 Pa 之间变化,气压的变化较小,对灵敏度的影响可以忽略。因此,灵敏度的提高均是由于样品浓度的提高,导致电离区样品分子数密度增加。

2.2 管状膜固相萃取进样与直接进样信号强度对比

用管状膜固相萃取以 600 mL/min 的采样流速对 3 482.1、4 107.1 和 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 BTX 标准样品富集 5 min,在 180 °C 下解吸,检测结果示于图 3a,毛细管直接进样的检测结果乘以 30 倍后示于图 3b。相比于毛细管直接进样,膜富集后,苯、甲苯和二甲苯的信号强度分别提高了 32.1、71.8 和 129.9 倍。而且质谱图中得到的均为 3 种目标物的分子离子峰 M^+ ,说明了本实验使用的 VUV-SPI 电离源的软电离特性。

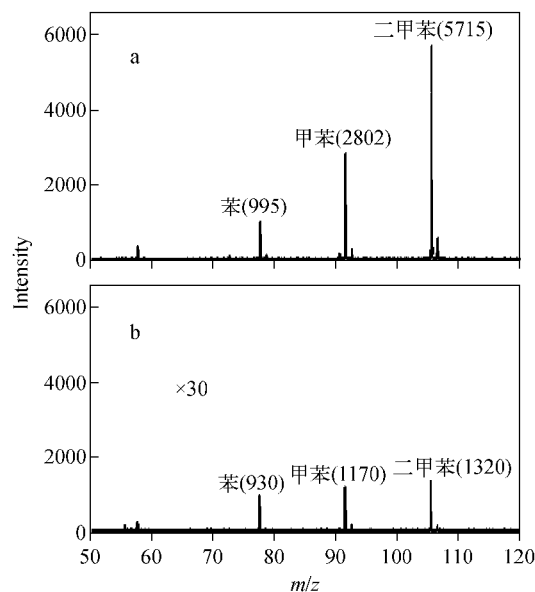


图 3 螺旋管状膜固相萃取进样(a)和毛细管直接进样(b)检测 3 482.1、4 107.1 和 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ BTX 的质谱图

Fig. 3 Typical mass spectra of 3 482.1, 4 107.1 and 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ BTX obtained by the helical HFM system (a) and direct inlet (b)

2.3 性能

2.3.1 重复性 使用螺旋管状膜固相萃取进样对 3 482.1、4 107.1 和 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 BTX 混合标准气体连续检测 8 次,期间跟踪吸附-热解吸-降温过程,每张谱图累计 10 s,结果示于图 4。苯、甲苯和二甲苯 8 个周期信号强度的相对标准偏差分别为 3%、1.7% 和 2.4%。

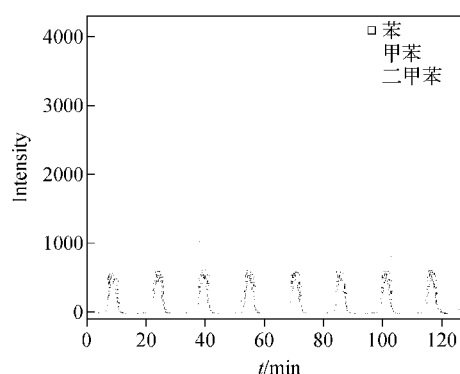


图 4 螺旋管状膜固相萃取进样对 3 482.1、4 107.1 和 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ BTX 连续检测 8 次的解吸曲线

Fig. 4 Stability diagram of 3 482.1, 4 107.1 and 4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ BTX with the helical HFM solid-phase extraction inlet by eight cycles

每次清除残留后,仪器对3种目标物的响应均能回到最初吸附时的基线水平,说明系统记忆效应不明显。

2.3.2 定量标准曲线 使用螺旋管状膜固相萃取进样对浓度为 69.6~3 482.1、82.1~4 107.1 和 94.6~4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 BTX 标准气体检测 5 次,每次检测质谱图累计 50 s,标准曲线示于图 5,具体数据列于表 1。苯、甲苯和二甲苯分别在 69.6~3 482.1、82.1~4 107.1 和 94.6~4 732.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内得到良好的线性关系,线性相关系数 (R^2) 分别为 0.999 5、0.999 6 和 0.995 9。结合标准曲线和信噪比 (S/N) 计算检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ),苯、甲苯和二甲苯的 LODs (S/N=3) 分别为 10.0、20.3 和 28.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, LOQs (S/N=10) 分别为 33.3、67.8 和 93.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,均低于《室内空

气质量标准》中规定的限值,能够满足室内空气中苯系物的检测需求。

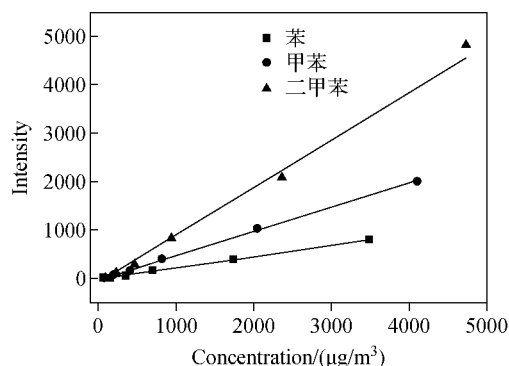


图 5 BTX 在 3 个浓度范围的标准曲线

Fig. 5 Calibration curves of the benzene, toluene and xylene in three different ranges of concentration

表 1 线性范围、相关系数、检测限和定量限

Table 1 Linearity ranges, correlation coefficients, limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs)

化合物 Compounds	线性范围 Linearity ranges/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	相关系数(R^2) Correlation coefficients	检测限 LODs/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	定量限 LOQs/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	中国国家标准 CNS/ $(\mu\text{g}/\text{m}^3)$
苯	69.6~3482.1	0.9995	10.0	33.3	110
甲苯	82.1~4107.1	0.9996	20.3	67.8	200
二甲苯	94.6~4732.1	0.9959	28.1	93.6	200

配制 174.1、205.3 和 236.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 BTX 标准气体,平行检测 7 次,计算苯、甲苯和二甲苯的回收率范围分别为 91.2%~108.6%、94.1%~106.7% 和 95.3%~106.5%,相对标准偏差分别为 3.3%、1.9% 和 2.3%。

2.4 室内空气检测

以 600 mL/min 的采样流速对实验室内空气连续采样 5 min,并在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下热解吸,典型的质谱图示于图 6。可以看出,实验检测到甲苯和二甲苯,可能是由于实验室内使用的 BTX 标准气体挥发所致,但未检测到苯。结合上述定量标准曲线,计算得到甲苯和二甲苯的浓度分别为 73.6、100.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,均低于室内空气中苯系物规定的最高阈值。谱图中 m/z 59 的特征峰可能为丙酮+氢,因为实验室经常使用丙酮作为大气压电离源的辅助试剂,导致空气中有少量挥发; m/z 72 的特征峰可能为丁酮,该试剂也是实验室常用试剂; m/z 87 的特征峰可

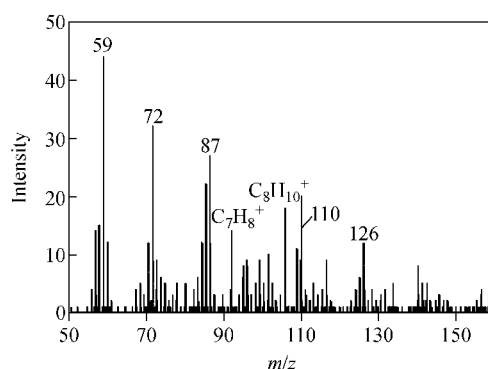


图 6 螺旋膜固相萃取 SPI-TOF MS 检测实验室空气质谱图

Fig. 6 Typical mass spectrum of laboratory air obtained by helical membrane solid-phase extraction inlet SPI-TOF MS

能为乙基叔丁基醚 (ETBE) 失去 1 个甲基, ETBE 是一种汽油添加剂,许多家用汽车汽油中含有此物质,该物质可能来源于实验室周边

停放的大量家用汽车,ETBE 的 $[M-CH_3]^+$ 离子形成的解离能为 9.24 eV,低于光子能量(10.6 eV);由于质谱没有预分离功能,并且分辨率不足, m/z 110 和 m/z 126 的特征峰难以确认具体归属。

3 结论

本研究设计了一种新型螺旋管状膜固相萃取取样装置,并与便携式 SPI-TOF MS 相结合,用于室内空气中微量苯系物的现场快速检测。相比于直接进样,该方法使苯、甲苯和二甲苯的灵敏度分别提高了 32.1、71.8 和 129.9 倍,LOQs 低至 33.3、67.8 和 93.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,均低于国家规定的室内最高阈值,分析周期为 14 min。8 次连续检测的 RSD 分别为 3%、1.7% 和 2.4%,表明仪器稳定性良好。该仪器装置简单便携,适合室内空气的移动检测,在现场快速检测中具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 吴鹏章,张逸,牟玉静,等. 光离子色谱在室内空气苯分析中的应用[J]. 环境化学,2004,23(1): 21-25.
WU Pengzhang, ZHANG Yi, MOU Yujing, et al. The application of GC-PID to benzene analysis in indoor air[J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(1): 21-25(in Chinese).
- [2] HUE J, DUPOY M, BORDY T, et al. Benzene and xylene detection by absorbance in the range of 10-100 ppb application: quality of indoor air [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 189(2): 194-198.
- [3] SINHA S N, KULKARNI P K, SHAH S H, et al. Environmental monitoring of benzene and toluene produced in indoor air due to combustion of solid biomass fuels[J]. The Science of the Total Environment, 2006, 357(11 213): 280-287.
- [4] GRUENKE L D, CRAIG J C, WESTER R C, et al. Quantitative analysis of benzene by selected ion monitoring/gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Toxicology, 1986, 10(6): 225-232.
- [5] CHIKAMOTO T, SAKODA K. Distribution of aromatic hydrocarbons in ambient air[J]. Journal of Japan Society of Air Pollution, 1977, 12(7): 389-401.
- [6] TURNER P G, DUGDALE A, YOUNG I S, et al. Portable mass spectrometry for measurement of anaesthetic agents and methane in respiratory gases[J]. The Veterinary Journal, 2008, 177(1): 36-44.
- [7] 谭国斌,麦泽彬,喻佳俊,等. 便携式飞行时间质谱仪在汽车尾气在线检测中的应用[J]. 质谱学报,2016,37(3):193-200.
TAN Guobin, MAI Zebin, YU Jiajun, et al. Application of portable time-of-flight mass spectrometer in the online detection of vehicle exhaust [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2016, 37(3): 193-200(in Chinese).
- [8] CHEN P, HOU K Y, HUA L, et al. Quasi-trapping chemical ionization source based on a commercial VUV lamp for time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(3): 1 332-1 336.
- [9] HUA L, WU Q H, HOU K Y, et al. Single photon ionization and chemical ionization combined ion source based on a vacuum ultraviolet lamp for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(13): 5 309-5 316.
- [10] JIANG J C, WANG Y, HOU K Y, et al. Photoionization-generated dibromomethane cation chemical ionization source for time-of-flight mass spectrometry and its application on sensitive detection of volatile sulfur compounds[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(10): 5 028-5 032.
- [11] 张琳,李翠萍,曹丙庆,等. 现场检测质谱膜进样技术研究进展[J]. 分析仪器, 2010,(4):1-6.
ZHANG Lin, LI Cuiping, CAO Bingqing, et al. Progress of membrane introduction techniques for field detection mass spectrometry[J]. Analytical Instrumentation, 2010, (4):1-6(in Chinese).
- [12] KETOLA R A, KOTIAHO T, CISPER M E, et al. Environmental applications of membrane introduction mass spectrometry[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2002, 37(5): 457-476.
- [13] BELL R J, SHORT R T, van AMEROM F H, et al. Calibration of an in situ membrane inlet mass spectrometer for measurements of dissolved gases and volatile organics in seawater[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(23): 8 123-8 128.

- [14] LAPACK M A, TOU J C, ENKE C G. Membrane mass spectrometry for the direct trace analysis of volatile organic compounds in air and water[J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(13): 1 265-1 271.
- [15] KROGH E T, GILL C G. Membrane introduction mass spectrometry (MIMS): a versatile tool for direct, real-time chemical measurements[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 49(12): 1 205-1 213.
- [16] HOU K Y, LI F L, CHEN W, et al. An in-source stretched membrane inlet for on-line analysis of VOCs in water with single photon ionization TOF MS[J]. *Analyst*, 2013, 138(19): 5 826-5 831.
- [17] 侯可勇,陈新华,董璨,等. 快速测量挥发性有机物的膜进样-飞行时间质谱仪的设计和应用[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28(7): 1 240-1 245.
HOU Keyong, CHEN Xinhua, DONG Can, et al. Design and application of membrane inlet-time-of-flight mass spectrometer for rapid analysis of volatile organic compounds[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(7): 1 240-1 245(in Chinese).
- [18] 崔华鹏,侯可勇,吴庆浩,等. 连续测量水中挥发性有机物的膜进样-单光子电离-质谱仪的研制及其应用[J]. *分析化学*, 2010, 38(5): 760-764.
CUI Huapeng, HOU Keyong, WU Qinghao, et al. Development and application of a membrane inlet-single photon ionization-mass spectrometer for on-line analysis volatile organic compounds in water[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(5): 760-764 (in Chinese).
- [19] RAEPEL C, APPENZELLER B M, MILLET M. Determination of seven pyrethroids biocides and their synergist in indoor air by thermal-desorption gas chromatography/mass spectrometry after sampling on Tenax TA (R) passive tubes[J]. *Talanta*, 2015, 131: 309-314.
- [20] GARRIDO-DELGADO R, MERCADER-TREJO F, ARCE L, et al. Enhancing sensitivity and selectivity in the determination of aldehydes in olive oil by use of a Tenax TA trap coupled to a UV-ion mobility spectrometer[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1 218(42): 7 543-7 549.
- [21] 李金旭,侯可勇,赵无垠,等. 磁增强光电子电离便携式飞行时间质谱仪的研制及其在挥发性还原态硫化物测量中的应用[J]. *分析化学*, 2015, 43(3): 444-450.
LI Jinxu, HOU Keyong, ZHAO Wuduo, et al. Magnetic field enhanced photoelectron ionization source portable TOF-MS and its application in analysis of volatile reduced sulfur compounds[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(3): 444-450(in Chinese).