

高灵敏 VOCs 在线真空紫外单光子电离 飞行时间质谱仪的研制

霍 蕾¹, 高 伟^{1,2}, 苏海波¹, 谭国斌¹, 麦泽彬¹, 黄正旭^{1,2}

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广东 广州 510632;

2. 广东省大气污染在线解析系统工程技术研究中心, 广东 广州 510632)

摘要:研制了一种高灵敏度在线膜进样真空紫外电离源飞行时间质谱仪(MI-SPI-TOF MS)用于检测低浓度挥发性有机物(VOCs)。仪器包括真空系统、膜进样接口、真空紫外单光子电离源、垂直加速反射式飞行时间质量分析器和数据采集系统等。该仪器使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜作为大气压下直接进样的接口,膜的选择透过性能直接、快速地富集大气中 VOCs,可实现快速在线进样检测。真空紫外单光子灯作为电离源,能将电离能低于 10.6 eV 的 VOCs 电离,形成分子离子峰。结果表明,该仪器的分辨率优于 750 FWHM,对苯、甲苯、二甲苯和氯苯的检测限达 10^{-12} mol/mol 级别,检测速度达秒级,可用于低浓度 VOCs 的实时在线检测。

关键词:真空紫外单光子电离;软电离;飞行时间质谱仪;挥发性有机物;在线检测

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2018)02-0171-09

doi:10.7538/zpxb.2017.0066

Development of High Sensitive Online Vacuum Ultraviolet Single-Photon Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for VOCs

HUO Lei¹, GAO Wei^{1,2}, SU Hai-bo¹, TAN Guo-bin¹,

MAI Ze-bin¹, HUANG Zheng-xu^{1,2}

(1. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment, Jinan University,

Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Provincial Engineering Research Center

for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Guangzhou 510632, China)

Abstract: In recent years, PM_{2.5} pollutions have occurred in most parts of China, attracting more and more attention. According to the literatures, volatile organic compounds (VOCs) are certain important precursors of secondary organic aerosols (SOA). For the requirement of detecting VOCs at low level, a highly sensitive membrane inlet

收稿日期:2017-04-06;修回日期:2017-06-28

基金项目:国家重点研发计划(2016YFC0201002);广州市产学研协同创新重大专项(2016201604030010);广东省科技计划(2016B030303004);“广东特支计划”科技青年拔尖人才项目(2015TQ01X149);广东省国际合作项目(2014A050503013);广州市科技项目(201604010094)资助

作者简介:霍 蕾(1992—),女(汉族),广西人,硕士研究生,环境工程专业。E-mail: huolei9001@163.com

通信作者:高 伟(1982—),男(汉族),河北人,副研究员,从事环境类质谱仪器的研发及应用。E-mail: w. gao@hxmass.com

网络出版时间:2018-02-11;网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180210.1313.008.html>

vacuum ultraviolet single photon ionization time-of-flight mass spectrometer (MI-SPI-TOF MS) was developed, which included a vacuum system, a membrane sampling inlet interface, a vacuum ultraviolet single photon ionization source, a orthogonal acceleration reflection time-of-flight mass analyzer, and a data acquisition system. The polydimethylsiloxane (PDMS) membrane was used as an interface for sample directly-injection at atmospheric pressure. It could realize enrichment of VOCs quickly from the atmosphere. A vacuum ultraviolet lamp was used as the ion source. Single photon ionization with vacuum ultraviolet light was a particularly soft ionization technique. VOCs with ionization energy less than photon energy (10.6 eV) could be ionized into molecular ions. It was nearly fragmentation free compared with electron ionization, and very suitable for qualitative analysis. The mass analyzer included repeller, double pulsed acceleration region, field-free drift tube, reflector and ion detector. The vacuum system achieved the pressure of 3×10^{-5} Pa measured by a gauge. The size of the instrument was $(64 \times 64 \times 55)$ cm³ and the weight was 77 kg. The performances of the instrument were tested by standard gas mixture of benzene, toluene, xylene and chlorobenzene, and PAMS standard gas sample. The mass resolution was higher than 750 FWHM and the mass accuracy was 10^{-5} . The limits of detection (LODs) of benzene, toluene, xylene and chlorobenzene could achieve 10^{-12} mol/mol level for several seconds rapid measurement. The linear ranges covered 3 orders of magnitude from 50×10^{-12} to 500×10^{-9} mol/mol. 19 of the 25 kinds of sample with different m/z were detected in the PAMS standard gas, and R values of detected samples were better than 0.99 in the concentrations range from 1×10^{-9} to 200×10^{-9} mol/mol except *N*-dodecane. The instrument was applied for testing the air quality inside the laboratory, and 21 kinds of VOCs with different m/z were detected, whose concentrations were below 10^{-6} mol/mol level after preliminary quantitative analysis. The average concentrations of toluene and xylene were 111×10^{-12} mol/mol and 42×10^{-12} mol/mol respectively, lower than the national standard of air quality. Overall, MI-SPI-TOF MS was suitable for various applications, such as on-site monitoring of trace VOCs, industrial process analysis and research of environmental sciences.

Key words: vacuum ultraviolet single photon ionization; soft ionization; time-of-flight mass spectrometer (TOF MS); volatile organic compounds (VOCs); on-line analysis

挥发性有机物(VOCs)一般指饱和蒸汽压较高(20 ℃下大于或等于 0.01 kPa)、沸点较低、分子质量小、常温下易挥发的有机化合物。这些有机化合物的碳原子数多在 15 以下,普遍存在于空气中且浓度较低,体积浓度在 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ mol/mol 级别^[1]。一般来源于石化、有机化工、合成材料、化学药品原药制造、塑料产品制造、装备制造涂装、通信设备计算机及其他电子设备制造、包装印刷等行业。

近年来,我国部分地区出现严重的大气细

颗粒物(PM_{2.5})污染。除了直接来自工业、交通和城市面源的一次排放外,还包括人类活动或者天然源直接排放的前体物在大气中经过一系列的氧化、吸附、凝结等过程后,产生的二次颗粒气溶胶^[2]。VOCs 就是臭氧和二次有机颗粒物的重要前体物之一,在大气化学反应过程中扮演着极其重要的角色。大气 VOCs 包含多种有毒有害的挥发性物质,如苯系物、卤代烃等^[3],会引发皮肤过敏、头痛等症状,威胁人体健康^[4]。2012 年出台的我国首部综合性大气污染防治规划《重点区域大气污染防治“十二

五”规划》中,首次明确提出要控制挥发性有机污染物。但 VOCs 的控制尚处于起步阶段,现有力度难以满足人民群众对改善环境空气质量的迫切要求。

目前,已发展了多种 VOCs 实时在线分析技术,按原理可分为传感器技术、光谱技术、色谱技术和质谱技术等。其中,质谱技术包括气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术和单质谱技术。在商品化仪器中,大多数是 GC/MS^[5](如,美国 Inficon 公司的 HAPSITE 便携 GC/MS、美国 Torion 公司的 GUARDION-7 GC/MS、中国杭州聚光的 Mars-400 GC/MS),其分析周期一般大于 30 min,耗时较长,且受技术原理的限制,对高质量数物质的检测、特定源的识别和未知物的判定均具有一定的局限性。单质谱仪则可实现 VOCs 的在线检测,如奥地利 ION-ICON 公司的 PTR-QMS 300 系列仪器、德国 Bruker 公司的 MM1 车载质谱仪和 MM2 小型车载质谱仪、英国 Kore 公司的 MS-200 飞行时间质谱仪,以及美国普渡大学研制的 Mini10、Mini11 微型手持质谱仪等。

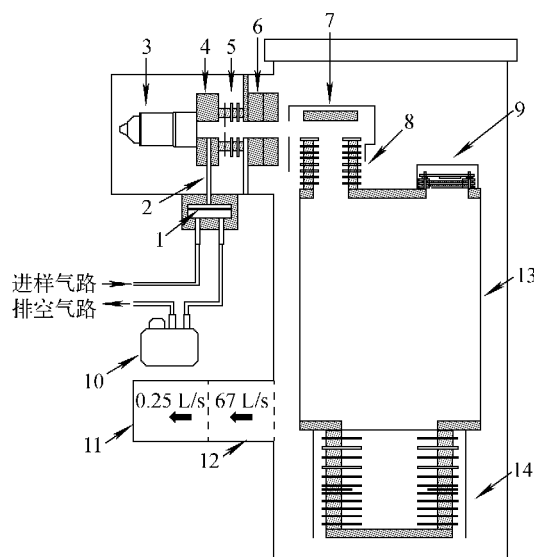
与电子轰击离子源(EI)相比,单光子源(SPI)电离 VOCs 产生的碎片离子少、噪声低、谱图简单,可实现 VOCs 快速在线分析^[6]。目前,单光子电离技术与多种质量分析器联用(SPI-MS)技术已经成功地应用于汽油和柴油组分分析^[7]、抽吸卷烟烟气主流成分分析^[8-9]、咖啡烘焙过程咖啡因等物质的监测^[10]、水中 VOCs 检测^[11]、植物排放 VOCs 的研究^[12]和汽车尾气分析^[13]等研究中。飞行时间质谱仪(TOF MS)具有灵敏度佳、分辨率高、分析速度快和质量检测上限只受检测器影响等优点,配合真空紫外单光子软电离源,已成为当下环境样品在线检测领域最具发展前景的质谱仪器之一。

本工作结合膜进样(MI)技术、真空紫外单光子电离技术和飞行时间技术,拟研制一款高灵敏检测仪,用于在线检测 VOCs。

1 实验装置

膜进样真空紫外电离源飞行时间质谱仪示意图示于图 1。该仪器由膜进样接口、真空紫外灯电离源、垂直引入反射式飞行时间质量分

析器、数据采集系统、真空系统和电控系统组成,内部布局设计紧凑。其中,膜进样接口主要由聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜构成;真空紫外单光子灯作为电离源;垂直加速反射式飞行时间质量分析器采用双场加速和二级反射设计,可提高仪器的分辨率;采用 67 L/s 分子泵和 0.25 L/s 机械泵(均为德国 Pfeiffer 公司产品)使仪器腔体内真空度优于 3×10^{-5} Pa;采用高速的单通道累加数据采集卡(美国 Agilent 公司产品);硬件控制系统及数据采集系统相关的软件由自带的工控机控制。



注:1. PDMS膜;2. 进样管;3. 真空紫外灯;4. 电离室;
5. 离子传输区;6. 单透镜;7. 离子推斥极;
8. 离子加速区;9. 离子检测器;10. 微型真空泵;
11. 机械泵;12. 分子泵;13. 无场漂移区;14. 离子反射区

图1 膜进样真空紫外电离源
飞行时间质谱仪示意图

Fig. 1 Apparatus schematic of MI-SPI-TOF MS

1.1 膜进样接口

膜进样接口由 PDMS 膜、特氟龙密封环和不锈钢网组成,示于图 2。膜厚 0.05 mm,裁为直径 20 mm 的圆形。为防止薄膜在压强差的作用下变形、破裂,使用特氟龙密封环夹持并衬以不锈钢网作为支撑^[14]。根据相似相溶原理,当气体或液体样品流经膜表面时,有机成分便溶解在膜内,形成浓度梯度。样品在进样装置内外气压差的作用下渗透进入真空侧,于是在膜的高真空侧,样品得以富集。应用这一技术,

无需前处理,可在大气压下直接进样,利用PDMS膜的选择透过性,实现挥发性有机物的快速分离与富集,满足实时在线检测的需要。

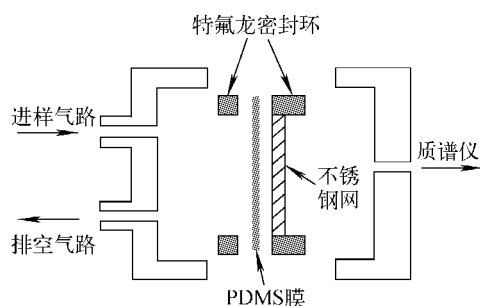


图2 膜进样接口结构示意图

Fig. 2 Structure of the membrane sampling inlet system

1.2 真空紫外单光子电离源

真空紫外单光子电离源由真空紫外单光子灯、电离室、三级小孔极片及单透镜等组成^[11],示于图3。真空紫外单光子灯横向照射,光束方向与离子传输方向一致。有机物样品分子通过进样管被引入电离室,在真空紫外单光子灯的照射下发生单光子电离产生离子。离子在电离室与小孔极片形成的单向电场作用下,向透镜方向传输,并依次经过G1、G2和G3三级小孔极片及单透镜,到达飞行时间质量分析器内的排斥区。

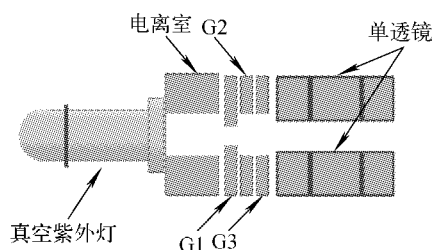


图3 真空紫外单光子电离源结构示意图

Fig. 3 Structure of the SPI source

电离室和三级极片材质均为不锈钢。优化后,电离室长8 mm,孔径5 mm,电压20 V;三级小孔极片厚度均为0.5 mm,中心孔径分别为1、5、5 mm,电压分别为-82、20、-85 V,透镜上、下级电压均为-80 V。

真空紫外单光子电离源发射单光子能量

10.6 eV,光强约 10^{12} 光子数/秒,光斑直径1.0 mm,发散角约 5° 。由于大多数VOCs的电离能小于10.6 eV,故所用真空紫外灯能够满足大部分VOCs电离的需求。空气中的几种主要成分,如 N_2 、 O_2 、 H_2O 等气体的电离能均大于10.6 eV。因此,使用真空紫外灯电离源可得到背景干扰小、简洁清晰的质谱图。

1.3 飞行时间质量分析器

质量分析器采用垂直加速反射式结构设计,包括排斥区、离子加速区、无场漂移区、离子反射区及离子检测器。电离产生的正离子被电极引入排斥区后,被离子排斥极上施加的脉冲排斥到离子加速区,在加速电压的作用下,通过无场漂移区飞向离子反射区,经反射区电场反射后,通过V型微通道板(micro channel plate, MCP)结构的离子检测器得以检测。MCP产生的电压信号通过模数转换器(analog-digital converter, ADC)转化为数字信号,这些数据被自行开发的计算机软件采集并存储。双场加速和双场反射的设计实现了离子的二阶空间聚焦,提高了飞行时间质谱仪的分辨率。仪器尺寸和电压参数已通过Simion软件模拟,并在实际调试过程中优化,其详细的设计原理、仪器尺寸和电压参数请参见文献[15]。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DSG-1000自动化配气仪:广州禾信仪器股份有限公司产品;苯、甲苯、二甲苯和氯苯标准混合气体(浓度均为 5×10^{-6} mol/mol),载气(99.999%高纯 N_2):广州粤佳气体有限公司产品;PAMS标准混合气体(浓度为 10^{-6} mol/mol):大连大特气体有限公司产品。

2.2 样品配制

利用配气仪分别将苯、甲苯、二甲苯和氯苯标准混合气体、PAMS标准混合气体与载气按一定比例混合,配制所需的不同浓度混合气体作为样品,其浓度列于表1。为保证样品检测不受环境影响,控制配气仪的输出气体流量为提供进样推动力的微型真空泵流量的2倍,多余气体直接排空。配气仪输出的气体总流量控制为3.5 L/min。将稀释后的样品依次进样检测,进样流量为1.6 L/min。

表 1 气体样品稀释浓度

Table 1 Diluted concentrations of gas samples

序号 No.	苯系物稀释浓度 Diluted concentrations of benzene homologues/ (10^{-9} mol/mol)	PAMS 气体稀释浓度 Diluted concentrations of PAMS gases/ (10^{-9} mol/mol)
1	1000	1000
2	500	500
3	250	200
4	100	100
5	50	50
6	25	20
7	10	10
8	5	5
9	2.5	2
10	1	1
11	0.5	—
12	0.25	—
13	0.1	—
14	0.05	—

3 结果与讨论

3.1 仪器分辨率与检出限

对浓度为 50×10^{-12} mol/mol 的苯、甲苯、二甲苯和氯苯的标准混合气体样品进行检测, 20 s 累加采集信号所得的质谱图示于图 4。4 种苯系物的分辨率均达到 750 FWHM 以上, 其中, 苯的信号峰分辨率($R=m/\Delta m$, 半峰分辨率)达到

800 以上, 质量精度为 10^{-5} 。该仪器的分辨率及质量精度均可满足实际气体样品检测的需要。

苯、甲苯、二甲苯和氯苯的电离能分别为 9.24、8.83、8.44 和 9.07 eV, 在谱图中均以分子离子峰出现, 基本无碎片离子峰。苯和氯苯的信噪比(S/N)分别为 14 : 1 和 11 : 1。若以信噪比 3 : 1 计算, 2 种挥发性有机物的定性检出限分别可达 10×10^{-12} 和 13×10^{-12} mol/mol。VOCs 在大气背景检测中通常为 10^{-9} mol/mol 量级, 在污染源背景检测中通常为 10^{-6} mol/mol 量级, 故本仪器能够满足空气中 VOCs 快速检测的要求。

3.2 线性范围

在 $50 \times 10^{-12} \sim 500 \times 10^{-9}$ mol/mol 浓度范围内, 苯、甲苯、二甲苯和氯苯的线性关系良好, 相关系数(R)均大于 0.99, 示于图 5。

单质谱仪无法区分具有相同质荷比的分异构体。在 PAMS 标准混合气体样品中, 共有 58 种不同物质, 具有 25 种不同质荷比, 其中 12 种质荷比有单独对应的物质, 另外 13 种质荷比则对应多种物质。如, m/z 106 对应的物质有乙苯、对二甲苯、邻二甲苯和间二甲苯, m/z 120 对应的物质有丙苯、异丙苯、对甲乙苯、邻甲乙苯、间甲乙苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯和 1,3,5-三甲基苯。故在本研究中, 同分异构体不做讨论。

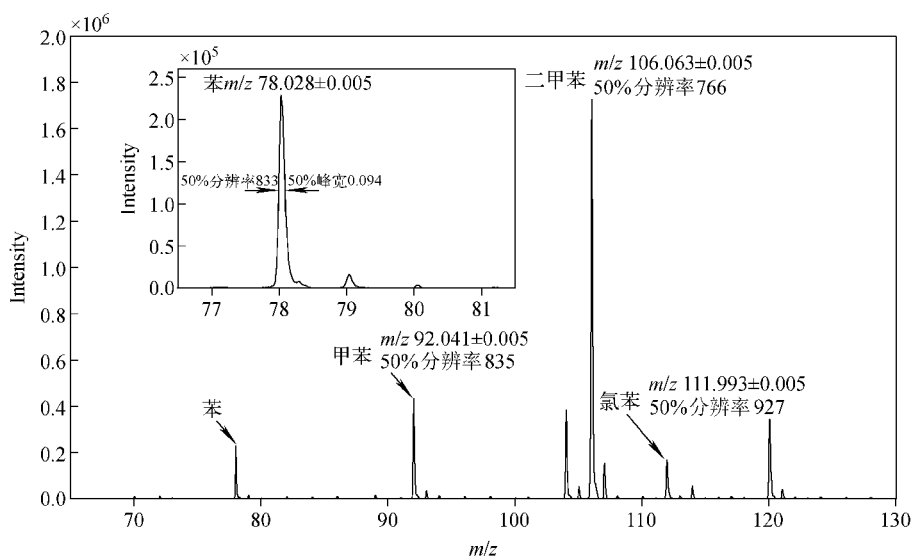


图 4 苯、甲苯、二甲苯和氯苯标准混合气体样品质谱图

Fig. 4 Mass spectra of benzene, toluene, xylene and chlorobenzene standard gas sample

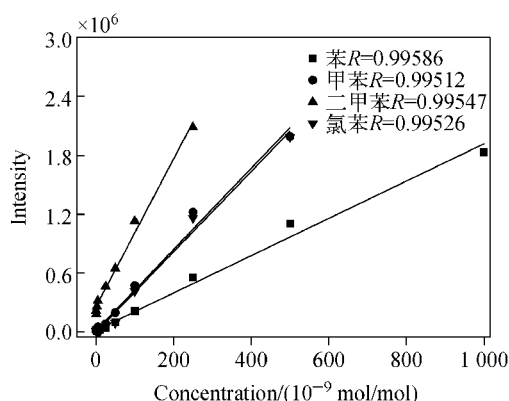


图5 苯、甲苯、二甲苯和氯苯的线性关系

Fig. 5 Linear relationships of benzene, toluene, xylene and chlorobenzene

该仪器对 PAMS 标准混合气体的检测效果较好,其中检测浓度为 1×10^{-9} mol/mol 样品的 20 s 累加采集信号的质谱图示于图 6,线性结果列于表 2。在 $1 \times 10^{-9} \sim 200 \times 10^{-9}$ mol/mol 浓度范围内,多种有机气体样品的响

应和线性关系良好,除正十二烷外,其他样品的 R 值均大于 0.99。

3.3 实际样品检测

利用本实验研制的仪器检测实验室内空气中 VOCs 水平,20 s 累加采集信号质谱图示于图 7。共检测出 20 多种不同质荷比的 VOCs 物质,对其中一些物质进行初步定量,结果列于表 3。实验室空气中甲苯和二甲苯的平均浓度分别为 111×10^{-12} 和 42×10^{-12} mol/mol,均低于标准 GB/T 18883—2002 中的 49×10^{-9} 和 42×10^{-9} mol/mol。另外,实验室空气中含有实验样品挥发成分,且多台质谱仪器的真空泵同时运转,逸散出机油挥发成分。有研究表明,长期接触苯系物,不仅会刺激人体皮肤和黏膜,而且对呼吸系统、造血系统和神经系统等有慢性或急性损害^[16-17]。实验人员应遵守实验室安全守则,按操作流程开展实验,确保人身安全和科研、实验工作的顺利进行。

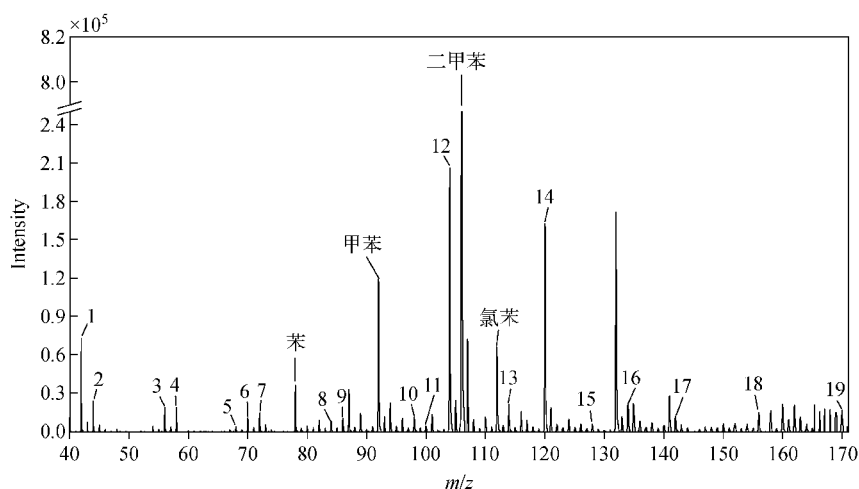


图6 PAMS 标准混合气体质谱图

Fig. 6 Mass spectrum of PAMS standard gas sample

表2 PAMS 标准混合气体稀释样品的线性关系

Table 2 Linear relationship of the diluted PAMS standard gas sample

序号 No.	质荷比 m/z	化合物 Compounds	回归方程 Regression equations	线性系数 Linear coefficients (R)
1	42	丙烯	$y=95.40x+2535$	0.9988
2	44	丙烷	$y=2.010x+1157$	0.9978
3	56	2-丁烯	$y=1231x+1492$	0.9987
4	58	丁烷	$y=17.41x+941.4$	0.9982

续表 2

序号 No.	质荷比 m/z	物质 Compounds	回归方程 Regression equations	线性系数 Linear coefficients (R)
5	68	异戊二烯	$y=539.4x+1058$	0.9986
6	70	戊烷、戊烯	$y=1726x+904.6$	0.9989
7	72	戊烷	$y=40.53x+597.7$	0.9990
8	84	甲基环戊烷、环己烷、1-己烯	$y=1339x-107.3$	0.9993
9	86	正己烷、甲基戊烷	$y=249.2x+400.6$	0.9987
10	98	甲基环己烷	$y=943.0x-583.8$	0.9997
11	100	正庚烷、2-甲基己烷	$y=724.9x+697.3$	0.9986
12	104	苯乙烯	$y=9719x+1671$	0.9951
13	114	甲基庚烷、正辛烷、三甲基戊烷	$y=1535x+221.6$	0.9987
14	120	丙苯、乙基甲苯、三甲基苯	$y=8333x+263.6$	0.9998
15	128	壬烷	$y=1108x-5387$	0.9989
16	134	二乙基苯	$y=675.9x+345.8$	0.9997
17	142	正癸烷	$y=1716x-23000$	0.9993
18	156	十一烷	$y=1790x-37419$	0.9916
19	170	正十二烷	$y=1058x-30057$	0.9623

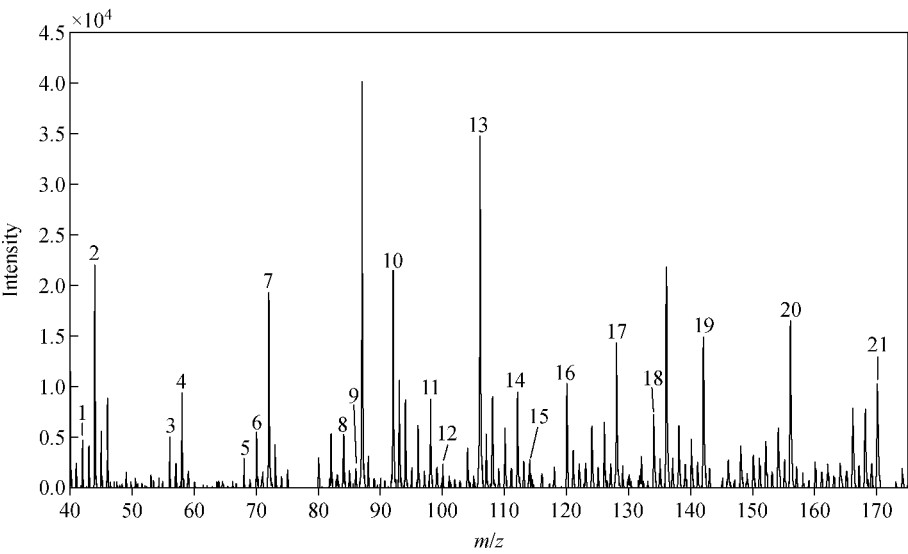


图 7 实验室内空气中 VOCs 典型质谱图
Fig. 7 Mass spectrum of the VOCs in air of laboratory

表 3 实验室内空气中 VOCs 的初步定量
Table 3 Preliminary quantitation of the VOCs in air of laboratory

序号 No.	质荷比 m/z	化合物 Compounds	平均浓度 Average concentrations/(10^{-12} mol/mol)
1	42	丙烯	1126
2	44	丙烷	15923
3	56	2-丁烯	142

续表 3

序号 No.	质荷比 <i>m/z</i>	化合物 Compounds	平均浓度 Average concentrations/(10 ⁻¹² mol/mol)
4	58	丁烷	8811
5	68	异戊二烯	168
6	70	戊烷、戊烯	131
7	72	戊烷	2711
8	84	甲基环戊烷、环己烷、1-己烯	199
9	86	正己烷、甲基戊烷	173
10	92	甲苯	111
11	98	甲基环己烷	131
12	100	正庚烷、2-甲基己烷	111
13	106	乙苯、二甲苯	42
14	112	一氯代苯	416
15	114	甲基庚烷、正辛烷、三甲基戊烷	81
16	120	丙苯、乙基甲苯、三甲基苯	61
17	128	壬烷	889
18	134	二乙基苯	508
19	142	正癸烷	1103
20	156	十一烷	1506
21	170	正十二烷	1807

4 结论

本工作研制了一种高灵敏度 VOCs 在线膜进样真空紫外电离源飞行时间质谱仪,采用 PDMS 膜为进样接口,真空紫外单光子灯为电离源。质量分辨率优于 750FWHM,稳定性良好,检测速度达秒级。该仪器可满足空气中 VOCs 快速检测的要求,可为大气污染应急和检测工业的在线检测等方面提供一种直接、快速的分析工具。

参考文献:

- [1] 邵敏,董东. 我国大气挥发性有机物污染与控制[J]. 环境保护,2013,41(5):25-28.
SHAO Min, DONG Dong. Pollution and control of atmospheric volatile organic compounds in China[J]. Environmental Protection, 2013, 41(5): 25-28(in Chinese).
- [2] 张远航,邵可声,唐孝炎,等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报:自然科学版, 1998,34(2/3):392-400.
ZHANG Yuanhang, SHAO Kesheng, TANG

Xiaoyan, et al. The study of urban photochemical smog pollution in China[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1998, 34(2/3): 392-400(in Chinese).

- [3] 张靖,邵敏,苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学研究,2004,17(5): 1-5.
ZHANG Jing, SHAO Min, SU Fang. Study on composition of ambient volatile organic compounds (VOCs) in Beijing city[J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(5): 1-5 (in Chinese).
- [4] BOEGLIN M L, WESSELS D, HENSHEL D. An investigation of the relationship between air emissions of volatile organic compounds and the incidence of cancer in Indiana counties[J]. Environmental Research, 2006, 100(2): 242-254.
- [5] BELANGER J M R, PARE J R J, TURPIN R, et al. Evaluation of microwave-assisted process technology for HAPSITE's headspace analysis of volatile organic compounds (VOCs)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1/2): 336-

- 338.
- [6] 陈平,侯可勇,花磊,等. 高分辨 SPI/TOFMS 的研制及 VOCs 分子式确定[J]. 现代科学仪器, 2011,5(5):55-58.
- CHEN Ping, HOU Keyong, HUA Lei, et al. Single photon ionization high resolution time-of-flight mass spectrometer for formula confirmation of VOCs [J]. Modern Scientific Instruments, 2011, 5(5): 55-58(in Chinese).
- [7] MITSCHKE S, WELTHAGEN W, ZIMMERMANN R. Comprehensive gas chromatography-time-flight mass spectrometry using soft and selective photoionization techniques[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(18): 6 364-6 375.
- [8] ADAM T, BAKER R R, ZIMMERMANN R. Characterization of puff-by-puff resolved cigarette mainstream smoke by single photon ionization-time-of-flight mass spectrometry and principal component analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(6): 2 055-2 061.
- [9] 谭国斌,高伟,黄正旭,等. 真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪的研制[J]. 分析化学, 2011,39(10):1 470-1 475.
- TAN Guobin, GAO Wei, HUANG Zhengxu, et al. Vacuum ultraviolet single photon ionization time-of-flight mass spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(10): 1 470-1 475(in Chinese).
- [10] SCHRAMM E, KURTEN A, HOLZER J, et al. Trace detection of organic compounds in complex sample matrixes by single photon ionization ion trap mass spectrometry: real-time detection of security-relevant compounds and online analysis of the coffee-roasting process[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(11): 4 456-4 467.
- [11] 花磊,吴庆浩,侯可勇,等. 膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs[J]. 环境科学,2011,31(12):3 628-3 634.
- HUA Lei, WU Qinghao, HOU Keyong, et al. Development of a membrane inlet-single photon ionization/chemical ionization-mass spectrometer for online analysis of VOCs in water[J]. Environmental Science, 2011, 31(12): 3 628-3 634 (in Chinese).
- [12] 高伟,谭国斌,洪义,等. 在线质谱仪检测植物排放的挥发性有机物[J]. 分析化学,2013,41(2): 258-262.
- GAO Wei, TAN Guobin, HONG Yi, et al. Determination of volatile organic compounds emissions of plants by on-line mass spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(2): 258-262(in Chinese).
- [13] 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).
- [14] GAO W, TAN G B, HONG Y, et al. Development of portable single photon ionization time-of-flight mass spectrometer combined with membrane inlet[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2013, 334(1): 8-12.
- [15] GAO W, HUANG Z X, NIAN H Q, et al. A novel gas analysis system for metallurgical materials based on time-of-flight mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, 294(2/3): 77-82.
- [16] FISHBEIN L. An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons. I. Benzene[J]. Science of the Total Environment, 1984, 40(1): 189-218.
- [17] KHAN H A. Short review: benzene's toxicity: a consolidated short review of human and animal studies[J]. Human & Experimental Toxicology, 2007, 26(9): 677-685.