

原位电离小型便携式质谱法 现场快速筛查婴幼儿洗护用品中的有害物质

郭项雨¹, 张婉茹², 卜杰洵², 白桦¹, 马强¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176; 2. 北京清谱科技有限公司, 北京 100084)

摘要:采用原位电离和小型便携式质谱技术建立了婴幼儿洗护用品中有害物质的现场快速筛查方法。将婴幼儿湿巾样品所含液体滴加在三角形色谱纸基上,再滴加萃取喷雾溶剂,采用纸喷雾电离方式进行萃取和电离;牙膏、奶瓶洗涤剂 and 护臀膏等黏性样品通过金属微电极蘸取样品,插入预先注入萃取喷雾溶剂的毛细管中,采用萃取纳升喷雾电离方式进行萃取和电离。无需繁琐耗时的样品前处理过程,同时结合小型便携式质谱仪,可在 1 min 内完成样品的现场快速筛查分析,8 种目标物质的检出限在 10~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。该方法简单快速、灵敏高效,适用于婴幼儿洗护用品中有害物质的现场快速筛查。

关键词:原位电离;小型便携式质谱;快速筛查;婴幼儿洗护用品

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2021)04-0419-08

doi:10.7538/zpxb.2021.0034

Rapid on-Site Screening of Hazardous Substances in Infant Toiletries Using Ambient Ionization and Miniature Mass Spectrometry

GUO Xiang-yu¹, ZHANG Wan-ru², BU Jie-xun², BAI Hua¹, MA Qiang¹

(1. *Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;*

2. PURSPEC Technologies Inc., Beijing 100084, China)

Abstract: The development and application of ambient ionization and miniature mass spectrometry have become the current research hotspot, capable of rapid, sensitive, on-site, and real-time analysis of samples without complicated sample pretreatment. In this study, a rapid, on-site method was developed for the screening of hazardous substances in infant toiletries using ambient ionization and miniature mass spectrometry. Without time-consuming sample pretreatment, the liquid contained in baby wipes was drawn and then dropped onto a Grade 3MM triangle paper substrate. A metal mini-alligator clip was used to hold the triangular piece of paper with its tip about 1 cm in front of the inlet of a miniature mass spectrometer. Aliquots of 10 μL methanol containing 0.3% formic acid was used as spray solvent and dropped onto the paper substrate. A spray voltage of

3.0 kV was applied, and then charged droplets were emitted from the paper tip, leading to the acquisition of the MS/MS spectra in positive ion mode. Based on the observed signal-to-noise ratio (S/N) of the most intense MS/MS fragment peaks and using $S/N=3$ as a criterion, the limits of detection (LODs) of 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one and 2-methyl-4-isothiazolin-3-one were estimated to be 50 and 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Other infant toiletry samples, including toothpaste, baby bottle and dish liquid, and nappy cream, were analyzed by extraction nano-electrospray ionization (nanoESI). A borosilicate glass capillary (1.5 mm \times 0.86 mm \times 5 cm) with a pulled tip was prepared using a P-1000 micropipette puller. The samples spiked with the analytes, such as toothpaste spiked with diethylene glycol and salicylic acid, baby bottle and dish liquid spiked with atranol and lylal, and nappy cream spiked with propylparaben and butylparaben, were gently picked up using a metal wire probe, and then inserted into the pulled capillary, which had been prefilled with 10 μL of spray solvents. The capillary was placed in front of the inlet of the miniature mass spectrometer. A high voltage of 3.0 kV in positive ion mode or -2.5 kV in negative ion mode was applied via the metal wire, producing the spray for immediate nanoESI analysis. The LODs were estimated to be between 10 and 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for the eight hazardous substances. Coupling with miniature mass spectrometry, the entire analysis could be completed in less than 1 min. The simplified analytical procedures effectively solve the disadvantages of traditional analytical methods that are cumbersome and time-consuming. The proposed method is simple, rapid, sensitive, efficient, and suitable for rapid, on-site screening of hazardous substances in infant toiletries.

Key words: ambient ionization; miniature mass spectrometry; rapid screening; infant toiletries

婴幼儿洗护用品是婴幼儿成长发育过程中必不可少的日常护理产品,对保障婴幼儿健康成长发挥着重要作用。近年来,随着我国二胎政策的放开和人们生活水平的提高,婴幼儿洗护用品的市场需求量和销售额逐年增长^[1-2],其质量安全问题也受到广大消费者的关注。由于婴幼儿皮肤娇嫩敏感、抵抗力弱,婴幼儿洗护用品中含有的潜在化学有害物质会驻留于皮肤表面,甚至透过皮肤进入体内,引发过敏反应,进而对婴幼儿身心健康造成伤害。

婴幼儿洗护用品包括湿巾、牙膏、奶瓶清洗剂、护臀膏等众多产品类型,国内外相关法律法规已对可能涉及的化学有害物质进行了规定。例如,欧盟化妆品法规中规定:驻留型化妆品中禁止使用甲基异噻唑啉酮,婴幼儿臀部区域护理用品中禁止使用对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯^[3];欧盟手洗餐具用洗涤剂生态标签标准^[4]:将苝黑醛和新铃兰醛列为禁用物质;

我国《牙膏用原料规范》^[5]中规定:婴幼儿牙膏中不得添加二甘醇和水杨酸。

目前,婴幼儿洗护用品检测方法主要包括高效液相色谱法^[6]、高效液相色谱-质谱法^[7-8]、气相色谱法^[9-10]、气相色谱-质谱法^[11-13]、超高效液相色谱-质谱法^[14-15]等。这些方法具有准确、稳定、灵敏等优点,但通常需要复杂繁琐的样品前处理过程,存在检测周期长、时间成本高、有机试剂消耗量大等问题,同时需要依靠大型仪器设备,机动性差,无法满足现场快速检测的迫切需求。近年来,解吸电喷雾电离^[16]、实时直接分析^[17]、低温等离子体^[18]等原位电离技术的兴起促进了快速质谱分析的发展,无需复杂的样品前处理过程,极大简化了分析流程。其中,纸喷雾电离是将样品加载到三角形纸基表面,滴加喷雾溶剂后,通过高压电驱动完成目标物质的萃取、迁移和电离,适用于固体或液体样品

的实时分析;萃取纳升喷雾电离是将样品加载到玻璃毛细管中,在毛细管内完成目标物质的萃取和电离,适用于黏性半固体或液体样品的实时分析。纸喷雾电离和萃取纳升喷雾电离均无需样品前处理,操作简便、检测成本低、分析速度快,已经成功应用于食品^[20]、消费品^[21-22]、毒品^[23]、生物样本^[24]等不同类型样品的快速分析。同时,小型便携式质谱仪等现场检测设备的开发与应用逐渐成熟,原位电离与小型便携式质谱联用技术受到分析工作者的关注^[19]。

本研究拟采用纸喷雾电离和萃取纳升喷雾电离技术结合小型便携式质谱仪,建立婴幼儿洗护用品中化学有害物质的现场快速检测方法,希望为婴幼儿洗护用品质量安全监管执法提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

P-1000 型微电极拉制仪、硼硅酸盐玻璃毛细管(1.5 mm×0.86 mm×10 cm);美国 Sutter Instrument 公司产品;ESW-M15P 型电极夹持器;美国 Warner Instruments 公司产品;Mini β 小型质谱分析系统(55 cm×24 cm×31 cm、质量20 kg、功率 \leq 100 W);北京清谱科技有限公司产品。

1.2 材料与试剂

甲基氯异噻唑啉酮、甲基异噻唑啉酮、新铃兰醛、二甘醇、水杨酸、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯标准品;德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品;苔黑醛标准品;美国 Sigma 公司产品;所有标准品纯度均 \geq 97%。各标准品用甲醇配

制成浓度1 g/L的标准储备液,使用时根据需要用甲醇稀释。甲醇、无水乙醇、乙腈、二氯甲烷、异丙醇、乙酸铵和甲酸:均为色谱纯,美国 Fisher 公司产品;Grade 1、Grade 17、Grade 3MM 和 Grade 31ET 型色谱纸;美国 Whatman 公司产品;婴幼儿洗护用品:购自当地市场和电商平台。

1.3 实验步骤

纸喷雾电离:将 Grade 3MM 型色谱纸剪成三角形纸基(底边宽 0.5 cm,高 0.75 cm,顶角 30°)用于纸喷雾电离。湿巾通常所含液体量不低于基材的 1.7 倍,可采用移液枪直接吸取湿巾中所含的液体进行分析。用移液器枪头垂直按压并吸取少量液体,滴至三角形纸基上,再滴加 10 μ L 含 0.3%甲酸的甲醇溶液。纸基底部通过金属夹连接至小型便携式质谱仪的高压电源,放置于质谱仪进样口前端 1 cm 处,施加 3.0 kV 电压,萃取溶剂对样品进行萃取,并在三角形纸基尖端形成电喷雾,采用小型便携式质谱仪进行信号检测。

萃取纳升喷雾电离:针对牙膏、奶瓶清洗剂和护臀膏等黏性半固体样品,预先拉制硼硅酸盐玻璃毛细管(1.5 mm×0.86 mm×5 cm,尖端 10 μ m),并注入 10 μ L 萃取喷雾溶剂,采用金属微电极直接蘸取少量样品,插入萃取喷雾溶剂中。将金属微电极末端与小型便携式质谱仪的高压电源连接,置于质谱仪进样口前端 1 cm 处,施加高压,样品在毛细管内完成萃取并在其尖端形成电喷雾,采用小型便携式质谱仪进行信号检测。

婴幼儿洗护用品中有害物质现场快速筛查实验流程图示于图 1。

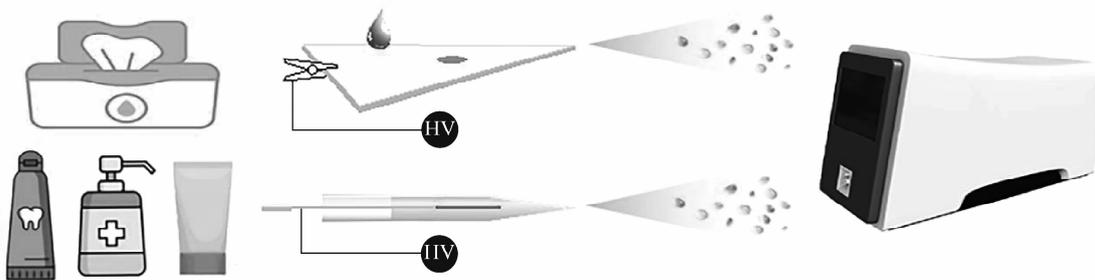


图 1 婴幼儿洗护用品中有害物质现场快速筛查实验流程图

Fig. 1 Analytical workflow for rapid on-site screening of hazardous substances in infant toiletries

1.4 小型便携式质谱分析条件

喷雾电压:正离子模式 3.0 kV,负离子模式-2.5 kV;进样时间 20 ms;碰撞气为空气,

碰撞时间 150 ms。8 种目标化合物的离子化模式、母离子和子离子列于表 1。

表 1 8 种目标化合物的小型便携式质谱分析参数
Table 1 Instrumental parameters of the miniature mass spectrometer for the analysis of the eight target compounds

化合物 Compound	离子化模式 Ionization mode	母离子 Precursor ion (m/z)	子离子 Product ion (m/z)
甲基氯异噻唑啉酮	正	150[M+H] ⁺	115,135
甲基异噻唑啉酮	正	116[M+H] ⁺	99,71
苔黑醛	负	151[M-H] ⁻	123
新铃兰醛	正	211[M+H] ⁺	175,193
二甘醇	正	124[M+NH ₄] ⁺	107,89
水杨酸	负	137[M-H] ⁻	93
对羟基苯甲酸丙酯	负	179[M-H] ⁻	137,93
对羟基苯甲酸丁酯	负	193[M-H] ⁻	137,93

2 结果与讨论

2.1 基于纸喷雾电离和小型便携式质谱的现场快速筛查

基于纸喷雾电离和小型便携式质谱的现场快速筛查主要应用于湿巾产品。湿巾中添加甲基氯异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮作为广谱高效的防腐剂,稳定性强、成本低廉,但对婴幼儿皮肤和粘膜具有一定的刺激性,已被欧盟化妆品法规明确管控。选取经测定不含甲基氯异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮的婴幼儿湿巾作为空白样品,添加不同浓度的甲基氯异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮制备阳性样品,分别考察不同种类的纸基(Grade 1、Grade 17、Grade 3MM 和 Grade 31ET)和萃取喷雾溶剂(甲醇、含 0.3%甲酸的甲醇溶液、乙醇、乙腈、异丙醇和二氯甲烷)。结果表明,选择 Grade 3MM 纸基时,2 种物质的质谱信号响应最强。在此基础上优化了萃取喷雾溶剂,当以含 0.3%甲酸的甲醇溶液作为萃取喷雾溶剂时,目标物的质谱信号响应最强。因此,最终选取 Grade 3MM 色谱纸和含 0.3%甲酸的甲醇溶液作为实施纸喷雾电离所需的纸基和萃取喷雾溶剂。通过对甲基氯异噻唑啉酮准分子离子 m/z 150 进行碰撞诱导解离,

得到二级质谱图,其中丰度最高的碎片离子为 m/z 115,推测是由于失去 Cl 生成的。对甲基异噻唑啉酮准分子离子 m/z 116 进行碰撞诱导解离,得到丰度最高的碎片离子 m/z 99,可能是由于失去 OH 生成的。甲基氯异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮的二级质谱图示于图 2。选取 2 种物质丰度最高的碎片离子峰,以信噪比(S/N)为 3 估算方法的检出限,测得甲基氯异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮的检出限分别为 50 和 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2 基于萃取纳升喷雾电离和小型便携式质谱的现场快速筛查

2.2.1 牙膏样品 增溶剂和防腐剂是牙膏中常见的添加剂,而二甘醇和水杨酸因其低毒性和刺激性而被禁用于 3 岁以下儿童牙膏中。实验选取经测定不含二甘醇和水杨酸的婴幼儿牙膏样品,通过添加二甘醇和水杨酸制备阳性样品,分别以甲醇、无水乙醇、乙腈、异丙醇和二氯甲烷作为萃取喷雾溶剂,考察其对二甘醇质谱信号响应强度的影响。结果表明,甲醇作为萃取喷雾溶剂时,二甘醇的质谱响应强度最高。在此基础上,配制了含有 10 mmol/L 乙酸铵的甲醇溶液作为萃取喷雾溶剂,二甘醇的信号响应显著增强。这可能是由于乙酸铵的存在可在

喷雾中形成大量的 NH_4^+ , 这些离子易与二甘醇形成特征离子加合物 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ m/z 124, 从而提高检测灵敏度^[25]。选择 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 作为母离子进行碰撞诱导解离, 得到的主要碎片离子为 m/z 107 和 89, 分别是中性丢失 NH_3 和 H_2O 后获得的。本实验同样考察了甲醇、无水乙醇、乙腈、异丙醇和二氯甲烷作为萃取喷雾溶剂时, 对水杨酸信号响应的影 响。结果表明, 以乙腈为萃取喷雾溶剂时, 水杨酸的质谱信号

响应最强。因此, 牙膏中水杨酸检测的最佳萃取喷雾溶剂为乙腈, 在负离子模式下可获得信号较强的准分子离子峰 $[\text{M}-\text{H}]^-$ m/z 137, 对其进行碰撞诱导解离, 经中性丢失 CO_2 , 得到二级碎片离子 m/z 93。二甘醇和水杨酸的二级质谱图示于图 3。实验选择二甘醇和水杨酸的二级质谱图中最强的碎片离子峰, 以 3 倍信噪比估算方法的检出限, 测得其检出限分别为 10 和 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

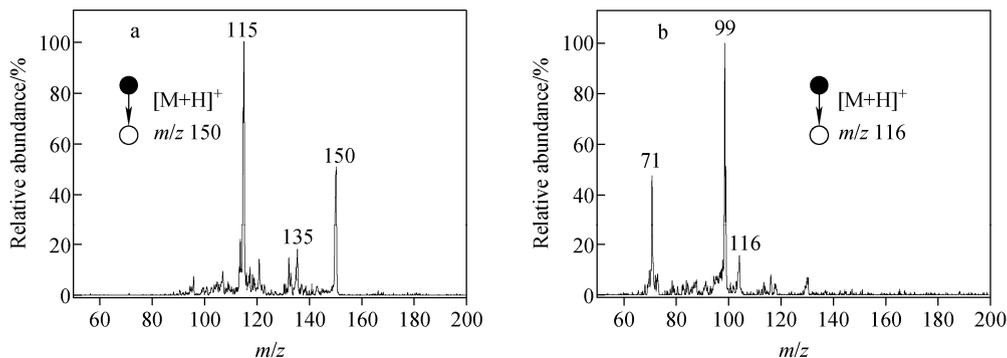


图 2 甲基氯异噻唑啉酮(a)和甲基异噻唑啉酮(b)的二级质谱图

Fig. 2 MS/MS spectra of 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (a) and 2-methyl-4-isothiazolin-3-one (b)

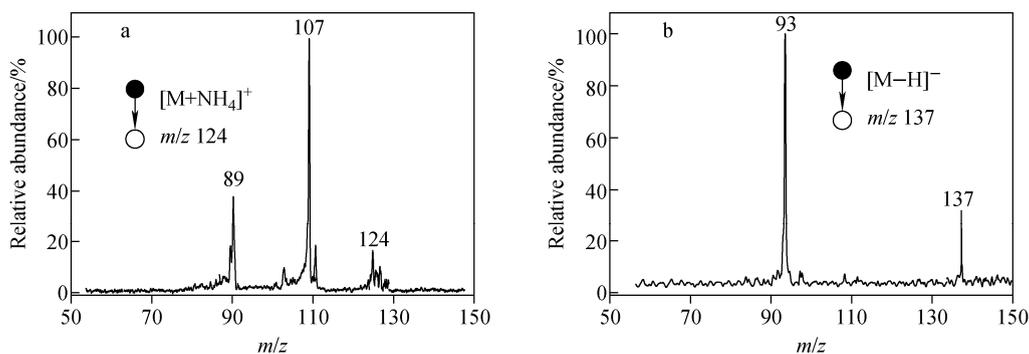


图 3 二甘醇(a)和水杨酸(b)的二级质谱图

Fig. 3 MS/MS spectra of diethylene glycol (a) and salicylic acid (b)

2.2.2 奶瓶清洗剂和护臀膏样品 香料香精和防腐剂的婴幼儿洗护用品中使用较为广泛的添加剂, 苔黑醛和新铃兰醛因其致敏性而被列为奶瓶清洗剂中禁用香料。对羟基苯甲酸酯是一类广谱高效的防腐剂, 其中对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯因其低毒性而被禁用于婴幼儿护臀膏中。实验选取婴幼儿奶瓶清洗剂和护臀膏空白样品, 分别添加苔黑醛、新铃兰醛、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯得

到相应的阳性样品, 比较甲醇、无水乙醇、乙腈、异丙醇、二氯甲烷等作为萃取喷雾溶剂时, 4 种目标物的质谱响应强度。结果表明, 以甲醇作为萃取喷雾溶剂, 4 种物质的质谱信号响应最强。对 4 种目标化合物的准分子离子进行碰撞诱导解离, 得到的二级质谱图示于图 4。在苔黑醛的二级质谱图中, m/z 123 为基峰, 其可能来自母离子 m/z 151 中性丢失 CO ; 新铃兰醛的二级碎片离子包括 m/z 193 和 175, 推测由

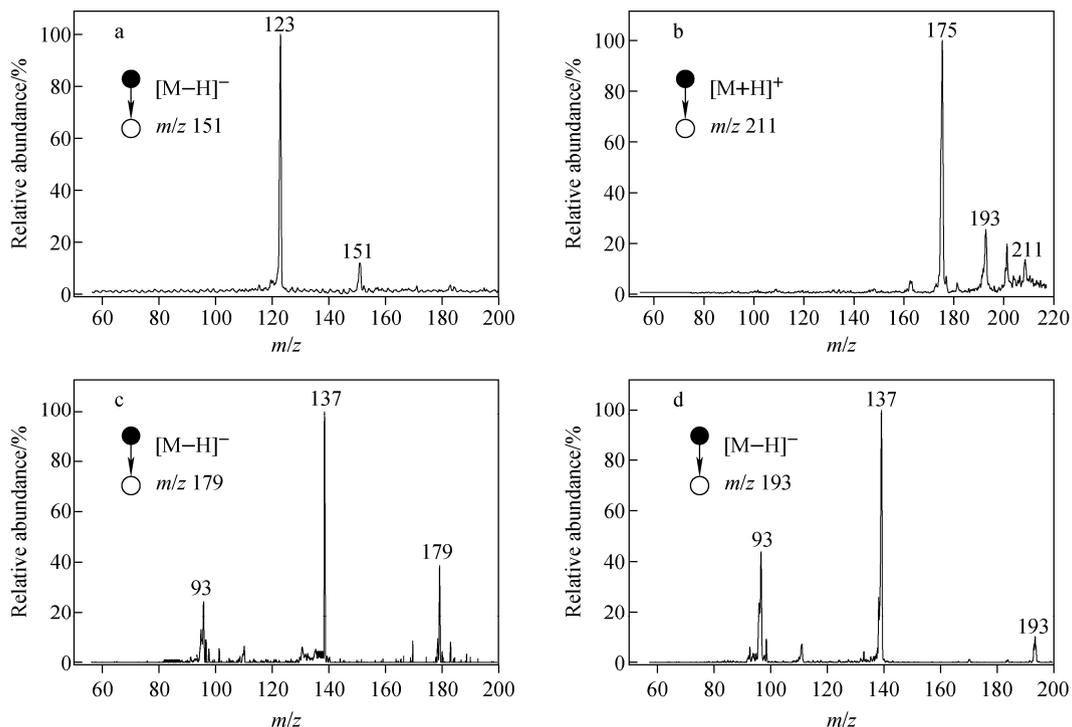


图4 苔黑醛(a)、新铃兰醛(b)、对羟基苯甲酸丙酯(c)和对羟基苯甲酸丁酯(d)的二级质谱图

Fig. 4 MS/MS spectra of atranol (a), lyral (b), propylparaben (c) and butylparaben (d)

母离子 m/z 211 依次丢失 2 分子 H_2O 所致;对羟基苯甲酸丙酯的碎片离子分别为 m/z 137 和 93,对应母离子 m/z 179 分别丢失 C_3H_6 和 CO_2 基团;对羟基苯甲酸丁酯的母离子 m/z 193 分别丢失 C_4H_8 和 CO_2 ,得到碎片离子 m/z 137 和 93。选取苔黑醛、新铃兰醛、对羟基苯甲酸丙酯和对羟基苯甲酸丁酯的二级质谱图中丰度最高的碎片离子峰,以信噪比为 3 估算的检出限分别为 20、20、50 和 10 $\mu g/kg$ 。

2.3 实际样品检测

应用本方法检测了 20 件购自本地市场和电商平台的婴幼儿洗护用品,包括 5 件湿巾样品、6 件牙膏样品、5 件奶瓶清洗剂样品和 4 件护臀膏样品。经筛查检测,所测样品中均未检出上述有害物质。

3 结论

本研究采用纸喷雾电离和萃取纳升喷雾电离 2 种原位电离方式,结合小型便携式质谱技术,建立了湿巾、牙膏、奶瓶清洗剂、护臀膏等婴幼儿洗护用品中甲基异噻唑啉酮等 8 种有害物质的现场快速筛查方法。该方法简便高效,可

在 1 min 内完成样品的快速筛查,有效解决了传统检测方法操作繁琐、耗时冗长的弊端,具有良好的应用前景和实用价值。

参考文献:

- [1] 杨驰,高天宝,孙梦晗,朱紫轩,张安琪,吴曾云,唐胜男. 婴童护肤产品市场洞察和产品分析[J]. 中国洗涤用品工业,2020(6):84-90.
YANG Chi, GAO Tianbao, SUN Menghan, ZHU Zixuan, ZHANG Anqi, WU Zengyun, TANG Shengnan. Infant skincare products market insight and product analysis[J]. China Cleaning Industry, 2020(6): 84-90(in Chinese).
- [2] 张咪,王金平,仲倩蕊. 婴童洗护产品的发展现状[J]. 中国洗涤用品工业,2020(6):129-133.
ZHANG Mi, WANG Jinping, ZHONG Qianrui. Present development situation of baby care products[J]. China Cleaning Industry, 2020(6): 129-133(in Chinese).
- [3] REGULATION (EC) No 1223/2009 of the european parliament and of the council of 30 November 2009 on cosmetic products[S]. 2009.
- [4] COMMISSION DECISION (EU) 2017/1214 of 23 June 2017 establishing the EU Ecolabel crite-

- ria for hand dishwashing detergents[S]. 2017.
- [5] GB 22115—2008. 牙膏用原料规范[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [6] 潘剑婷,姚帮本,丁燕. 高效液相色谱法测定湿巾中噻唑啉酮类防腐剂[J]. 安徽化工,2017,43(5):110-114.
- PAN Jianting, YAO Bangben, DING Yan. Determination of thiazolinones in the wet wipes by HPLC[J]. Anhui Chemical Industry, 2017, 43(5): 110-114(in Chinese).
- [7] 王瑾,任洁芳,张东雷,周敏,李祖光,张慧敏. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定儿童彩泥类造型玩具中3种异噻唑啉酮类防腐剂[J]. 分析测试学报,2019,38(11):1 384-1 388.
- WANG Jin, REN Jiefang, ZHANG Donglei, ZHOU Min, LI Zuguang, ZHANG Huimin. Determination of three isothiazolinone preservatives in children's color clay modeling toys by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(11): 1 384-1 388(in Chinese).
- [8] 芦春梅,张晓燕,赵庆松,胡婷婷. 高效液相色谱-串联质谱法测定蛋糕中四种尼泊金酯类防腐剂[J]. 食品工业,2013,34(7):203-205.
- LU Chunmei, ZHANG Xiaoyan, ZHAO Qingsong, HU Tingting. Determination of four nipagin esters in cookies by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. The Food Industry, 2013, 34(7): 203-205(in Chinese).
- [9] 李莉,李硕,李祥胜,黑真真,曹进. 气相色谱法测定化妆品中乙二醇和二甘醇[J]. 香料香精化妆品,2019(1):42-46.
- LI Li, LI Shuo, LI Xiangsheng, HEI Zhenzhen, CAO Jin. Determination of ethylene glycol and diethylene glycol in cosmetics by gas chromatography[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2019(1): 42-46(in Chinese).
- [10] 孙建文,彭志妮. 气相色谱法测定牙膏中二甘醇的含量[J]. 理化检验-化学分册,2009,45(4):446-447.
- SUN Jianwen, PENG Zhini. GC Determination of diethylene glycol in toothpaste[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis), 2009, 45(4): 446-447(in Chinese).
- [11] 朱映浩,刘波,黄为红. 牙膏中4种水杨酸酯同时测定的气相色谱-质谱法[J]. 职业与健康,2018,34(2):175-178,181.
- ZHU Yinghao, LIU Bo, HUANG Weihong. Simultaneous determination of 4 kinds of salicylic acid esters in toothpaste by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Occupation and Health, 2018, 34(2): 175-178, 181(in Chinese).
- [12] 徐振东,谢鑫陟,石建华,顾娟红,潘葵,余雯静,陈军,朱振华. 气相色谱-质谱法测定化妆品中苔黑醛和氯化苔黑醛[J]. 香料香精化妆品,2015(4):43-46.
- XU Zhendong, XIE Xinshi, SHI Jianhua, GU Juanhong, PAN Kui, YU Wenjing, CHEN Jun, ZHU Zhenhua. Determination of atranol and chloroatranol in cosmetics by GC-MS[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2015(4): 43-46(in Chinese).
- [13] 易路瑶,杨婷婷,李杰,刘绪平,吉伟佳,占翌领,章红. GC-MS/MS测定化妆品中致敏香料新铃兰醛[J]. 分析仪器,2020(3):55-59.
- YI Luyao, YANG Tingting, LI Jie, LIU Xuping, JI Weijia, ZHAN Yiling, ZHANG Hong. Determination of the content of sensitizing spice lylal I and II in cosmetics by GC-MS/MS[J]. Analytical Instrumentation, 2020(3): 55-59(in Chinese).
- [14] 吴刚,赵珊红,吴俭俭,董锁拽,郭方龙,王力君,叶庆富. 基于超高效液相色谱-串联质谱法的纺织品中7种尼泊金酯类防腐剂的测定[J]. 纺织学报,2012,33(1):96-101.
- WU Gang, ZHAO Shanhong, WU Jianjian, DONG Suozhuai, GUO Fanglong, WANG Lijun, YE Qingfu. Determination of 7 nipagin esters in textiles by ultrahigh performance liquid chromatography in combination with mass spectrometry[J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(1): 96-101(in Chinese).
- [15] 姚帮本,包磊,韩枫,郭佳佳. 超高效液相色谱-串联质谱法测定湿巾中5种异噻唑啉酮类防腐剂[J]. 化学分析计量,2018,27(2):9-13.
- YAO Bangben, BAO Lei, HAN Feng, GUO Jiajia. Determination of 5 isothiazolinone preservatives in wet wipes by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(2): 9-13(in Chinese).
- [16] TAKÁTS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, COOKS R G. Mass spectrometry sampling under

- ambient conditions with desorption electrospray ionization[J]. *Science*, 2004, 306(5 695): 471-473.
- [17] CODY R B, LARAMÉE J A, DURST H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(8): 2 297-2 302.
- [18] HARPER J D, CHARIPAR N A, MULLIGAN C C, ZHANG X R, COOKS R G, OUYANG Z. Low temperature plasma probe for ambient desorption ionization[J]. *Anal Chem*, 2008, 80(23): 9 097-9 104.
- [19] 郭项雨, 黄雪梅, 翟俊峰, 白桦, 李晓旭, 马潇潇, 马强. 原位电离小型便携式质谱的研究进展[J]. *分析化学*, 2019, 47(3): 335-346.
- GUO Xiangyu, HUANG Xuemei, ZHAI Junfeng, BAI Hua, LI Xiaoxu, MA Xiaoxiao, MA Qiang. Research advances in ambient ionization and miniature mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 335-346(in Chinese).
- [20] GUO X Y, BAI H, MA X X, LI J F, REN Y, OUYANG Z, MA Q. Online coupling of an electrochemically fabricated solid-phase microextraction probe and a miniature mass spectrometer for enrichment and analysis of chemical contaminants in infant drinks [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1 098: 66-74.
- [21] GUO X Y, BAI H, LV Y G, XI G C, LI J F, MA X X, OUYANG Z, MA Q. Rapid identification of regulated organic chemical compounds in toys using ambient ionization and a miniature mass spectrometry system[J]. *Talanta*, 2018, 180: 182-192.
- [22] MA Q, BAI H, LI W T, WANG C, LI X S, COOKS R G. Direct identification of prohibited substances in cosmetics and foodstuffs using ambient ionization on a miniature mass spectrometry system[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 912: 65-73.
- [23] MA Q, BAI H, LI W T, WANG C, COOKS R G, OUYANG Z. Rapid analysis of synthetic cannabinoids using a miniature mass spectrometer with ambient ionization capability[J]. *Talanta*, 2015, 142: 190-196.
- [24] LI L F, CHEN T C, REN Y, HENDRICKS P I, COOKS R G, OUYANG Z. Mini 12, Miniature mass spectrometer for clinical and other applications-introduction and characterization[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(6): 2 909-2 916.
- [25] 丁健华, 杨水平, 刘清, 吴转璋, 陈焕文, 任玉林, 郑健, 刘清珺. 电喷雾萃取电离质谱快速测定牙膏胶体中的二甘醇[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(8): 1 533-1 537.
- DING Jianhua, YANG Shuiping, LIU Qing, WU Zhuanzhang, CHEN Huanwen, REN Yunlin, ZHENG Jian, LIU Qingjun. Rapid quantitative detection of toxic diethylene glycol in toothpaste by extractospray ionization ion trap mass spectrometry[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(8): 1 533-1 537(in Chinese).

(收稿日期:2021-03-11;修回日期:2021-03-30)