

膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs

花磊^{1,2}, 吴庆浩^{1,2}, 侯可勇^{1*}, 崔华鹏^{1,2}, 陈平^{1,2}, 赵无垚^{1,2}, 谢园园^{1,2}, 李海洋^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:介绍了自行研制的膜进样-单光子电离/化学电离-飞行时间质谱仪. 光子能量为 10.6 eV 的真空紫外灯作为单光子电离的光源, 同时利用光电子电离产生 O_2^+ 试剂离子, 用于待测物分子的化学电离, 通过调节电离区的电场条件可在 2 s 之内实现 2 种电离模式的快速切换. 水中挥发性有机物 (VOCs) 以 50 μm 的硅橡胶膜进行快速富集, 膜后加入吹扫气加快样品脱附, 吹扫气体还可抑制质谱分析器中油气本底, 提高信噪比. SPI 模式下, 甲基叔丁基醚的检出限达到 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (10 s 分析时间); SPI-CI 模式下, 三氯甲烷检出限达到 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (10 s 分析时间). 该仪器已成功应用于模拟加油站附近地下水中的甲基叔丁基醚和饮用水消毒副产物中的挥发性有机物的快速检测. 结果表明该仪器在水中挥发性有机物在线检测方面有着广阔的应用前景.

关键词: 飞行时间质谱; 膜进样; 单光子电离; 化学电离; 挥发性有机物; 在线检测

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)12-3628-07

Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water

HUA Lei^{1,2}, WU Qing-hao^{1,2}, HOU Ke-yong¹, CUI Hua-peng^{1,2}, CHEN Ping^{1,2}, ZHAO Wu-duo^{1,2}, XIE Yuan-yuan^{1,2}, LI Hai-yang¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A home-made membrane inlet-single photon ionization/chemical ionization-time-of-flight mass spectrometer has been described. A vacuum ultraviolet (VUV) lamp with photon energy of 10.6 eV was used as the light source for single photon ionization (SPI). Chemical ionization (CI) was achieved through ion-molecule reactions with O_2^+ reactant ions generated by photoelectron ionization. The two ionization modes could be rapidly switched by adjusting electric field in the ionization region within 2 s. Membrane inlet system used for rapid enrichment of volatile organic compounds (VOCs) in water was constructed by using a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane with a thickness of 50 μm . A purge gas was added to accelerate desorption of analytes from the membrane surface. The purge gas could also help to prevent the pump oil back-streaming into the ionization region from the analyzer chamber and improve the signal to noise ratio (S/N). Achieved detection limits were 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for methyl tert-butyl ether (MTBE) in SPI mode and 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for chloroform in SPI-CI mode within 10 s analysis time, respectively. The instrument has been successfully applied to the rapid analysis of MTBE in simulated underground water nearby petrol station and VOCs in disinfected drinking water. The results indicate that the instrument has a great application prospect for online analysis of VOCs in water.

Key words: time-of-flight mass spectrometer; membrane inlet; single photon ionization; chemical ionization; volatile organic compounds; online analysis

工农业的快速发展导致废液排放迅速增加, 人类赖以生存的水体面临严重的污染. 废液中的挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 大多具有毒性、刺激性和致癌性, 对人类的健康损害严重. 环境水体大量样品的检测, 需要快速、实时的在线分析方法. 质谱灵敏度高、检测速度快、普适性好、定性、定量准确, 在环境样品的快速、在线分析中获得广泛认可^[1-5].

传统的有机物质谱中采用 70 eV 的电子轰击电离源 (electron ionization, EI), 会使有机物分子产生

大量的碎片离子, 在分析复杂混合物时谱峰重叠严重, 识谱困难, 往往需要气相色谱 (gas chromatography, GC) 的预分离, 不利于样品的快速、在线分析^[6-9]. 真空紫外光 (vacuum ultraviolet, VUV) 能够使电离能 (ionization energy, IE) 低于其光子能量的有机物分子发生单光子电离 (single

收稿日期: 2011-05-25; 修订日期: 2011-07-12

基金项目: 中国科学院仪器装备计划项目 (YZ200907, KZCX2-YW-JS402); 辽宁省博士启动基金项目 (Y034090105)

作者简介: 花磊 (1984~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为新型质谱电离源和质谱联用技术. E-mail: lhua@diep.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: houky@diep.ac.cn; hli@diep.ac.cn

photon ionization, SPI), 主要产生待测物的分子离子, 几乎没有碎片离子, 与质谱技术的结合特别适合于环境中 VOCs 的快速检测和在线分析^[10-13]. 但是目前常用的 VUV 灯光子能量为 10.6 eV, 对于电离能高于光子能量的一些常见的有机物分子则无能为力, 如甲烷(CH_4 , IE = 12.61 eV)、乙腈(CH_3CN , IE = 12.20 eV)、三氯甲烷(CHCl_3 , IE = 11.37 eV)等^[14], 从而限制了 SPI 可检测物质的种类. 将 SPI 软电离与 EI 硬电离相结合可大大扩宽可检测物种的范围. Muhlberger 等^[15] 据此设计了一种 SPI-EI 组合离子源, 可同时获得待测物的 SPI 和 EI 谱图, 拓宽了仪器的应用范围. 但是传统的 EI 源中加热的灯丝需要离子源工作在较高的真空度条件下, 这就限制了待测样品的进样量, 影响了仪器灵敏度的提高. 为此, Gamez^[16] 和 Wu^[17] 等利用 VUV 光子照射在金属电极表面产生的光电子, 通过电场加速光电子实现了光电子电离(photoelectron ionization, PEI), 研制出 SPI-PEI 组合离子源, 避免传统 EI 电离源的缺陷. 本研究中使用光子能量为 10.6 eV 的氦气放电 VUV 灯作为 SPI 的光源, 同时利用光电子去轰击试剂气体, 产生大量的试剂离子, 在较高的电离源气压下通过离子-分子反应使待测物分子电离, 从而得到待测物的化学电离(chemical ionization, CI) 质谱图, 实现了 SPI 与 CI 这 2 种软电离相结合的组合离子源设计.

膜进样是近几年发展起来的样品快速富集技术, 其结构简单, 允许液体样品直接进样, 无需复杂的样品前处理过程, 而且使用超薄的 PDMS 膜(50 μm), 其响应时间短, 能够满足在线分析的要求^[18, 19]. 样品透过膜的过程为溶解-扩散-脱附, 其透过率与样品在膜中的溶解度有关^[20]. 硅橡胶(聚甲基硅氧烷, PDMS) 是最常用的膜材料^[21, 22]. 根据相似相容原理, VOCs 在膜中的溶解度要远大于水、氮气、氧气等组分, 因此通过膜的渗透蒸发很容易实现将 VOCs 从液相中萃取并富集至质谱的高真空系统. 膜进样系统体积小、结构简单、分析速度快, 易于实现和各种高灵敏度检测器(如质谱等)的直接连接, 膜进样质谱已被广泛应用于环境中 VOCs 的在线分析^[23-26].

为了满足环境样品在线分析的需要, 本研究中采用新型的 SPI-CI 组合离子源和带有尾吹气的膜进样装置, 自行研制了一台垂直加速飞行时间质谱仪(TOF-MS). 本研究对组合离子源和膜进样系统的性能进行了系统的考察, 并将该装置成功应用于

水中多种 VOCs 的快速检测.

1 材料与amp;方法

1.1 试剂

实验中所使用的甲苯、甲基叔丁基醚、三氯甲烷均为分析纯(天津科密欧化学试剂有限公司), 实验用水为纯净水(杭州娃哈哈集团). 用微量进样器分别取 11.5 μL 的甲苯(~ 10 mg)、13.5 μL 的甲基叔丁基醚(~ 10 mg)和 6.7 μL 的三氯甲烷(~ 10 mg), 分别加入到 4 支不同的 1 L 容量瓶中, 然后用纯净水稀释到刻度, 分别得到浓度均为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲苯、甲基叔丁基醚和三氯甲烷溶液. 将这些 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液作为母液, 其余所需浓度的样品溶液通过逐级稀释的方法制得. 配置好的溶液在室温下静置 12 h 后进行分析.

1.2 TOF-MS 装置

实验室自行研制的膜进样-单光子电离/化学电离-飞行时间质谱仪^[27]的原理结构示于图 1. 仪器主要包括 3 个部分: 膜进样系统、SPI-CI 组合离子源和垂直加速质量分析器. 液体样品中的 VOCs 通过膜的萃取和富集后, 由一路尾吹气载带直接进入电离区内. 样品分子在电离区内经 SPI 或 CI 电离, 产生的离子在离子引出电极上所加 Y 方向电场的作用下, 通过 Sampler 上的小孔进入脉冲排斥区. 脉冲排斥区内的离子在 X 方向上的瞬时脉冲电场和加速区电场的作用下获得相同的能量, 经过一段无场飞行区后到达离子探测器, 不同质荷比(m/z)的离子由于飞行速度的不同而被分离. 离子信号经微通道板(MCP)放大后由数据采集卡(Ametec Inc, 9353)记录. 飞行区长度为 550 mm, 仪器分辨率达到 900($m/z = 78$). 文中所有的质谱图都是仪器在 50 kHz 的脉冲频率下, 连续采集 10 s 所得.

1.3 SPI-CI 组合离子源

离子源中使用发射光子能量为 10.6 eV 的低压放电氦灯作为 VUV 光源. 在离子源腔体内, 沿 VUV 光的出射方向(Y 方向)依次设置灯头电极、电子发射电极和离子引出电极, 如图 1 所示. VUV 光穿过电子发射电极中心的 $\Phi 3$ mm 小孔, 直至 Sampler 表面, 有效电离光程为 36 mm. 试剂气体通过长度 1 m、内径 250 μm 的石英毛细管进入灯头电极和电子发射电极之间区域, 而经过膜富集后的 VOCs 样品气体则被引入电子发射电极、离子引出电极和 Sampler 之间的区域实现电离.

通过改变灯头电极和电子发射电极之间的电

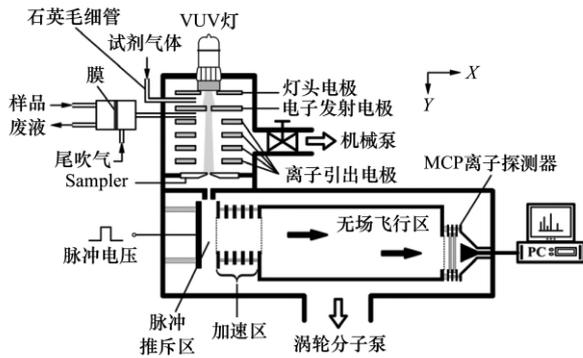


图1 膜进样-单光子电离/化学电离-飞行时间质谱仪结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the membrane inlet-single photon ionization/chemical ionization-time-of-flight mass spectrometer

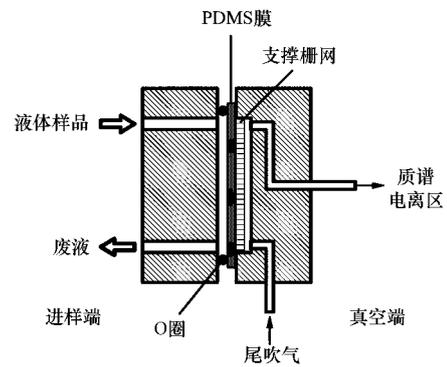


图2 膜进样装置结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the membrane inlet system

压离子源可以分别在 SPI 和 SPI-CI 这 2 种模式下工作. 在 SPI 模式下, 灯头电极和电子发射电极之间加上 $4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场, VUV 光子照射在电子发射电极表面所产生的光电子获得的能量不足以产生 PEI, 样品分子主要由 SPI 电离产生分子离子. 在 SPI-CI 模式下, 灯头电极和电子发射电极之间加上 $200 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场, 光电子在加速电场的加速下能够获得足够的能量, 通过 PEI 将试剂气体分子电离, 产生的试剂离子经电子发射电极上的小孔传输至离子引出电极区域, 与样品分子之间发生离子-分子反应, 通过化学电离的方式使样品分子电离. 实验中使用高纯氧气为试剂气体, 产生的试剂离子为 O_2^+ . 离子源能在 2 s 之内实现 SPI 和 SPI-CI 这 2 种电离模式的快速切换. 离子源内气压维持在 30 Pa.

1.4 膜进样装置

膜进样装置的结构示意图如图 2 所示. 液体样品由蠕动泵引入并流经膜的表面, 样品中的 VOCs 溶解在膜的进样端表面, 在膜两侧气压差的推动下, VOCs 从膜的进样端扩散到真空端, 并在真空端表面脱附汽化. 实验中为了加快 VOCs 在膜表面的脱附, 使用内径为 $250 \mu\text{m}$ 石英毛细管向膜的真空端表面通入高纯氮气, 经富集后的 VOCs 样品分子在氮气的载带下进入到质谱电离区中. 实验中选用 $50 \mu\text{m}$ 的硅橡胶 (PDMS) 膜, 膜的有效使用面积为 78.5 mm^2 . 由于膜层薄, 在接口处的气压差容易使膜产生变形和破裂, 因此安装时使用 O 型圈紧压在膜的边缘, 并在膜的真空端以不锈钢栅网作为刚性支撑.

2 结果与讨论

2.1 膜进样的尾吹气流速对信号强度的影响

以 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲苯溶液作为样品进行测试,

考察膜进样尾吹气的流速对质谱信号强度的影响. 通过调节离子源腔体外接机械泵前端管路中的真空阀门, 维持电离区气压 30 Pa. 甲苯 (C_7H_8) 的电离能为 $8.83 \text{ eV}^{[14]}$, 能够直接由 SPI 电离, 离子源工作在 SPI 模式. 图 3 是在不同尾吹气流速下得到的 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲苯的 SPI 质谱图. 由图可见, 随着尾吹气流速的增大, 甲苯的分子离子峰强度逐渐降低, 这是由于尾吹气对甲苯样品分子的稀释作用增大所致. 但是并不是尾吹气流速越小越好, 因为尾吹气流速越小, 进入电离区的气体量就会越少, 从而减小了对飞行区腔体中的真空泵油分子扩散进入电离区的抑制作用, 谱图中的 m/z 112、 m/z 119 和 m/z 223 等本底噪声就会随之增大, 干扰样品的测定. 从对不同尾吹气流速下质谱信号的信噪比分析中, 发现尾吹气流速在 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右时, 甲苯质谱峰的信噪比较高, 因此最佳的尾吹气流速选择在 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 从液体样品进样到待测物的信号强度达到稳定, 仪器

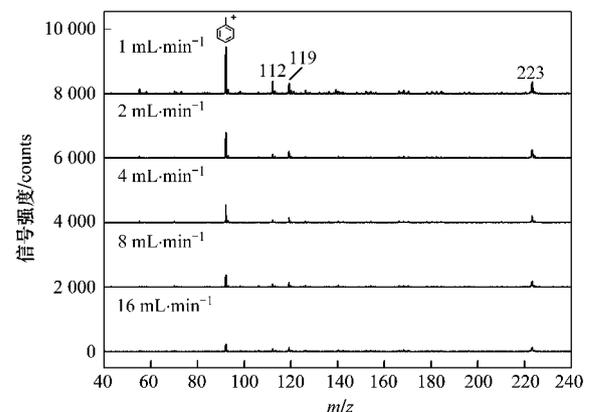


图3 不同尾吹气流速下甲苯的 SPI 质谱图

Fig. 3 Mass spectra of toluene at different flow velocities of purge gas with SPI

总的响应时间 < 10 s.

2.2 SPI-CI 组合离子源性能测试

为了测试 SPI-CI 组合离子源在不同电离模式下的性能,本实验以水中常见的挥发性有机污染物甲基叔丁基醚(methyl tert-butyl ether, MTBE)和三氯甲烷(CHCl_3)为例,配置了浓度均为 $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MTBE 和 CHCl_3 溶液进行测试. MTBE ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) 的电离能为 $9.24 \text{ eV}^{[14]}$, 可以直接由 SPI 电离, 而 CHCl_3 的电离能为 $11.37 \text{ eV}^{[14]}$, 10.6 eV 的 VUV 光不能够使其电离, 因此 MTBE 和 CHCl_3 的质谱信号分别在 SPI 模式和 SPI-CI 模式下测试, 得到的质谱图示于图 4. MTBE 的相对分子质量为 88, 其脱掉一个甲基 ($-\text{CH}_3$) 的解离能为 9.52 eV , 图 4 (a) 中得到的 MTBE 的 SPI 谱图中只有其脱掉一个甲基后的 m/z 73 的质谱峰. 将电离模式切换到 SPI-CI 模式后, 试剂气体 O_2 在 PEI 的作用下被电离, 产生大量的 O_2^+ 试剂离子, O_2^+ 在电离区中与 CHCl_3 分子间发生离子分子反应, 将 CHCl_3 分子电离, 得到 CHCl_2^+ 的碎片离子 (CHCl_2^+ 其 3 个质谱峰对应于不同丰度的 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的同位素), 如图 4 (b) 所示. SPI-CI 质谱图中出现的 $[\text{H}_2\text{O}]\text{H}^+$ 、 NO^+ 、 $[\text{H}_2\text{O}]_2\text{H}^+$ 和 $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{O}_2^+$ 等离子是由 O_2^+ 与电离区中的其它气体分子 (如 N_2 、 H_2O 和 O_2) 之间的离子分子反应所产生. 结果表明, 电离能高于光子能量 10.6 eV 的有机物分子可以通过与 O_2^+ 试剂离子的反应得到有效电离. 同时化学电离也是一种软电离方式, 与 SPI-EI 组合离子源相比, SPI-CI 离子源产生的碎片峰较少, 谱图简单, 更加有利于快速的定性和定量分析.

为了便于现场分析, 本研究还将洁净空气用作试剂气体, 使光电子电离产生的 N_2^+ 与 O_2 反应, 最终形成 O_2^+ 试剂离子, 与使用高纯 O_2 做试剂气体时

得到近似的结果. 除了 O_2^+ 试剂离子外, NO^+ 也作为试剂气体通入组合离子源中, 产生的 NO^+ 试剂离子已成功应用于有机物的化学电离^[27]. 使用不同的试剂离子, 可以提高仪器对不同待测物的电离能力. 将 SPI 和 CI 相结合, 可有效扩大 VOCs 的检测种类, 拓宽仪器的应用领域.

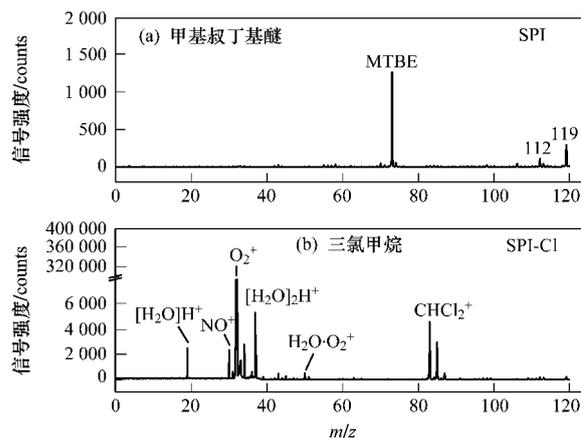


图 4 甲基叔丁基醚和三氯甲烷分别在 SPI 和 SPI-CI 模式下的质谱图

Fig. 4 Mass spectra of MTBE and chloroform in SPI and SPI-CI modes

2.3 仪器线性范围及灵敏度

分别在 SPI 和 SPI-CI 模式下测定不同浓度的 MTBE 和 CHCl_3 的信号强度, 结果示于图 5. 在 SPI 模式下, MTBE 的谱图中只有 m/z 73 的质谱峰, 因此在其浓度线性响应曲线中使用 m/z 73 的峰高作为标准; 在 SPI-CI 模式下, CHCl_3 的与 O_2^+ 的反应只产生 CHCl_2^+ 碎片离子 (SPI-CI 谱图中 m/z 83、 m/z 85 和 m/z 87 这 3 个氯的同位素峰), 其中 m/z 83 的峰强度最高, 因此在其浓度线性响应曲线中以 m/z 83 的峰高作为标准. MTBE 和 CHCl_3 在各自的浓度

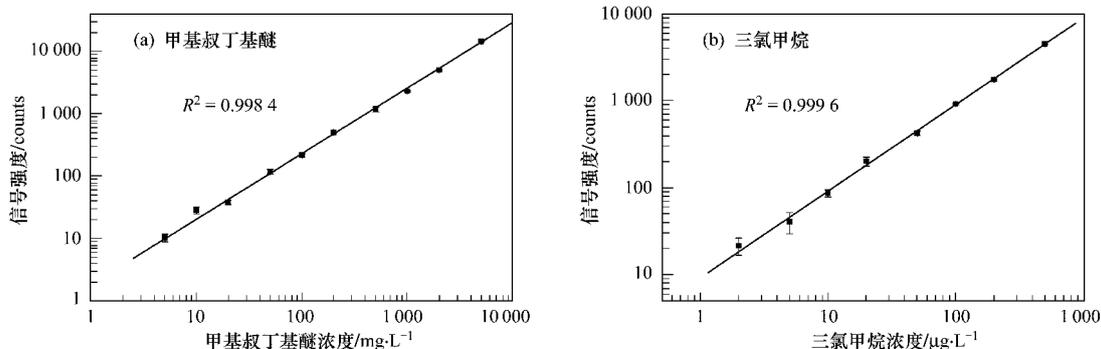


图 5 甲基叔丁基醚和三氯甲烷分别在 SPI 和 SPI-CI 模式下的浓度线性拟合曲线

Fig. 5 Linear calibration curves for MTBE and chloroform in SPI and SPI-CI modes

范围内均呈现出很好的线性. 以信噪比 (S/N) 为 3:1 计算, MTBE 在 SPI 模式下的检出限为 $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 线性范围将近 4 个数量级; CHCl_3 在 SPI-Cl 模式下的检出限为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 线性范围达到 3 个数量级.

2.4 模拟加油站附近地下水中 MTBE 污染的检测

MTBE 具有较高的辛烷值, 是生产无铅、高辛烷值、含氧汽油的理想调合组份, 作为汽油添加剂已经在全世界范围内普遍使用^[28, 29]. 但是 MTBE 具有一定的毒性, 会刺激人体的皮肤和黏膜, 其易溶于水, 可渗入土壤, 破坏地下水水质^[30]. 1997 年 12 月, 美国国家环境保护局 (Environmental Protection Agency, EPA) 发布 EPA-822-F-97-009 公告, 建议饮用水中 MTBE 可接受的污染量为 $20 \sim 40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 传统的水中 MTBE 检测方法采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术, 如 USEPA Method 524.2, 每个样品需 150 美元, 且耗时 $20 \sim 30 \text{ min}$, 不仅成本高, 而且无法实现大量样品的在线分析. 膜进样-单光子电离/化学电离-质谱检测速度快, 能够在 10 s 内得到待测物的质谱图, 而且谱图简单、易于分析. 因此, 利用膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪对水中的 MTBE 进行了测试. 实验中, 将 1 mL 汽油滴入 2 L 纯净水中, 使汽油中易溶于水的有机物进入到水相中, 模拟加油站附近地下水的污染, 然后通过膜富集测试水中的有机物, 得到的 SPI 质谱图示于图 6. 除了 MTBE 外, 还检测到了浓度较高的苯系物汽油添加剂, 如苯 (m/z 78)、甲苯 (m/z 92)、二甲苯 (m/z 106) 等. 根据 2 种物质的浓度线性响应曲线, 可得出 1 mL 汽油可使 2 L 纯净水中 MTBE 污染的浓度达到约 $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

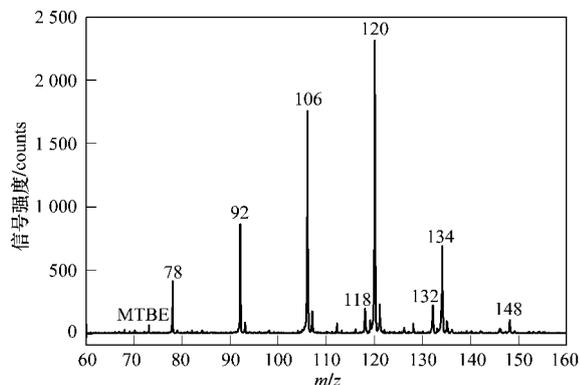


图 6 汽油中易溶于水的挥发性有机物组分的 SPI 质谱图

Fig. 6 SPI mass spectrum of high water-soluble VOCs in gasoline

2.5 饮用水消毒副产物中 VOCs 的检测

饮用水消毒是上个世纪最为有效的保障公共健康的措施之一, 为人类的健康做出了重大贡

献^[31, 32]. 但是饮用水在氯化消毒的过程中, 消毒剂会与水中的有机物发生反应, 生成三卤甲烷 (包括 CHCl_3 、 CHCl_2Br 、 CHClBr_2 和 CHBr_3) 等消毒副产物, 对人类健康构成潜在的威胁^[33, 34]. 我国《生活饮用水卫生标准》^[35] 中规定饮用水中 CHCl_3 和 CHCl_2Br 的含量均不超过 $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, CHClBr_2 和 CHBr_3 的含量均不超过 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 我国国家标准^[36] 和美国 EPA^[37, 38] 推荐的饮用水消毒副产物中 VOCs 的检测方法主要包括 GC 和 GC-MS, 样品在进入气相色谱分析之前需要经过顶空进样、吹扫捕集、液液萃取等复杂的样品前处理过程, 不利于饮用水水质的在线检测和快速筛查. 为此, 本研究将膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪用于对实验室的自来水中 VOCs 的含量进行在线检测, 测试过程无需样品的预处理, 在 10 s 之内即可完成. 实验中, 分别测试了 5 张娃哈哈纯净水的 SPI 和 SPI-Cl 质谱图, 各自平均后作为 2 种电离模式下的本底, 从自来水在 2 种电离模式下得到的质谱图中分别扣除测量娃哈哈纯净水得到的本底, 得到的质谱图如图 7 所示. 其中 SPI 模式下没有测到任何物质, 说明自来水中的电离能低于 10.6 eV 的 VOCs 含量低于仪器的检出限, SPI-Cl 模式下主要有 CHCl_2^+ 和 CHBrCl^+ 这 2 个质谱峰信号, 分别对应于 CHCl_3 和 CHCl_2Br . 根据 2 种物质的浓度线性响应曲线, 可得出所测自来水中 CHCl_3 和 CHCl_2Br 的含量分别为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 均低于标准中规定的限值.

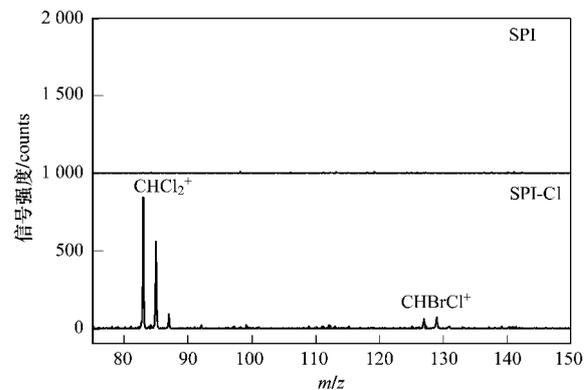


图 7 自来水消毒副产物中挥发性有机物在 SPI 和 SPI-Cl 两种模式下的质谱图

Fig. 7 SPI and SPI-Cl mass spectra of VOCs in disinfected drinking water

3 结论

水中挥发性有机物在线检测飞行时间质谱仪以

膜进样快速富集 VOCs 样品,膜进样系统使用尾吹气加速样品分子从膜表面的脱附,调节尾吹气的流速抑制离子源中本底噪声的干扰,提高质谱信号的信噪比,样品分析时间控制在 10 s 内。基于 VUV 灯将 SPI 与 CI 这 2 种软电离技术相结合,弥补了 SPI 无法电离高电离能样品的不足,扩大了可电离物质的种类。该仪器目前对水中常见的 VOCs,如 MTBE 和 CHCl_3 等物质的检出限达到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 量级,满足针对环境样品分析的高灵敏度要求。该仪器还有望直接用于大气环境中挥发性有机物的在线监测。实验表明该仪器性能稳定,分析速度快,操作方便灵活,在环境中有机污染物在线监测领域具有巨大的潜力和广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Hou K Y, Wang J D, Li H Y, *et al.* A new membrane inlet interface of a vacuum ultraviolet lamp ionization miniature mass spectrometer for on-line rapid measurement of volatile organic compounds in air [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2007 **21**(22): 3554-3560.
- [2] Syage J A, Cai S S, Li J W, *et al.* Direct sampling of chemical weapons in water by photoionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry* 2006 **78**(9): 2967-2976.
- [3] 粟永阳, 李志明, 董宏波, 等. 气溶胶直接进样电感耦合等离子体-质谱法快速测定环境气溶胶中 ^{239}Pu [J]. *分析化学*, 2010 **38**(8): 1139-1143.
- [4] 花磊, 侯可勇, 王卫国, 等. 面向对象的在线监测技术的进展及应用 [J]. *现代科学仪器* 2009 **2**: 122-129.
- [5] 梁峰, 张娜珍, 王宾, 等. 在线测量气溶胶大小和化学组分的质谱技术与应用 [J]. *质谱学报* 2005 **26**(4): 193-197.
- [6] Hanley L, Zimmermann R. Light and molecular ions: The emergence of vacuum UV single-photon ionization in MS [J]. *Analytical Chemistry* 2009 **81**(11): 4174-4182.
- [7] Muhlberger F, Streibel T, Wieser J, *et al.* Single photon ionization time-of-flight mass spectrometry with a pulsed electron beam pumped excimer VUV lamp for on-line gas analysis: setup and first results on cigarette smoke and human breath [J]. *Analytical Chemistry* 2005 **77**(22): 7408-7414.
- [8] 郝瑞霞, 梁鹏, 赵曼, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱-选择离子化法检测污水中壬基酚 [J]. *环境科学* 2006 **27**(11): 2222-2227.
- [9] 刘伟京, 张龙, 吴伟, 等. GC-MS 用于分析印染废水处理中有机污染物的降解及迁移的研究 [J]. *环境科学* 2010 **31**(4): 1008-1013.
- [10] Kuribayashi S, Yamakoshi H, Danno M, *et al.* VUV single-photon ionization ion trap time-of-flight mass spectrometer for on-line, real-time monitoring of chlorinated organic compounds in waste incineration flue gas [J]. *Analytical Chemistry* 2005 **77**(4): 1007-1012.
- [11] 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): 4456-4467.
- [12] Tong L, Shi Y J. Decomposition of 1,1-dimethyl-1-silacyclobutane on a tungsten filament—evidence of both ring C-C and ring Si-C bond cleavages [J]. *Journal of Mass Spectrometry* 2010 **45**(2): 215-222.
- [13] 侯可勇, 董灿, 李娜珍, 等. 一种新型光电离/微型正交加速飞行时间质谱仪的设计和性能测试 [J]. *分析化学*, 2006 **34**(12): 1807-1812.
- [14] National Institute of Standards and Technology (NIST) [EB/OL]. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [15] Muhlberger F, Saraji-Bozorgzad M, Gonin M, *et al.* Compact ultrafast orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer for on-line gas analysis by electron impact ionization and soft single photon ionization using an electron beam pumped rare gas excimer lamp as VUV-light source [J]. *Analytical Chemistry*, 2007 **79**(21): 8118-8124.
- [16] Gamez G, Zhu L, Schmitz T A, *et al.* Photoelectron emission as an alternative electron impact ionization source for ion trap mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2008 **80**(17): 6791-6795.
- [17] Wu Q H, Hua L, Hou K Y, *et al.* A combined single photon ionization and photoelectron ionization source for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer [J]. *International Journal of Mass Spectrometry* 2010 **295**(1-2): 60-64.
- [18] Tarkiainen V, Kotiaho T, Mattila I, *et al.* On-line monitoring of continuous beer fermentation process using automatic membrane inlet mass spectrometric system [J]. *Talanta* 2005 **65**(5): 1254-1263.
- [19] 崔华鹏, 侯可勇, 李海洋, 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.
- [20] Lapack M A, Tou J C, Enke C G. Membrane extraction mass-spectrometry for the online analysis of gas and liquid process streams [J]. *Analytical Chemistry*, 1991 **63**(15): 1631-1637.
- [21] Johnson R C, Cooks R G, Allen T M, *et al.* Membrane introduction mass spectrometry: Trends and applications [J]. *Mass Spectrometry Reviews* 2000 **19**(1): 1-37.
- [22] 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性能测试 [J]. *高等学校化学学报*, 2007 **28**(7): 1240-1245.
- [23] Lago R M, Nagem N F, Dalmázio I, *et al.* Catalytic hydrodehalogenation of aromatic halides monitored by membrane introduction mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2003 **17**(13): 1507-1510.
- [24] Boscaini E, Alexander M L, Prazeller P, *et al.* Membrane inlet proton transfer reaction mass spectrometry (MI-PTRMS) for direct measurements of VOCs in water [J]. *International Journal of Mass Spectrometry* 2004 **239**(2-3): 171-177.
- [25] 吴婧, 崔华鹏, 侯可勇, 等. 在线衍生-膜进样-VUV 电离-飞行

- 时间质谱法测定废水中酚类化合物[J]. 质谱学报, 2010, **31**(6): 321-325.
- [26] 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.
- [27] 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): 5309-5316.
- [28] Chen S C, Chen C S, Zhan K V, *et al.* Biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by *Enterobacter* sp. NKNU02 [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2011, **186**(2-3): 1744-1750.
- [29] 王伯光, 邵敏, 张远航, 等. 珠江三角洲大气中甲基叔丁基醚的污染特征研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(7): 1614-1620.
- [30] Baumbach J I, Sielemann S, Xie Z Y, *et al.* Detection of the gasoline components methyl tert-butyl ether, benzene, toluene, and m-xylene using ion mobility spectrometers with a radioactive and UV ionization source [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, **75**(6): 1483-1490.
- [31] Centers for Disease Control and Prevention. Achievements in public health, 1900-1999: changes in the public health system [R]. *Morbidity and Mortality Weekly Report*, 1999. 1141-1147.
- [32] 楚文海, 高乃云, 赵世霞, 等. 溶解性有机氮乙酰胺氯化生成饮用水 THMs 的影响因素研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(5): 1376-1380.
- [33] 朱志良, 王静, 葛元新, 等. Fe^{3+} 和 Br^- 对饮用水氯消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响[J]. 环境科学, 2007, **28**(6): 1264-1267.
- [34] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特征与毒性[J]. 环境化学, 2011, **30**(1): 20-33.
- [35] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [36] GB/T 17130-1997, 水质挥发性卤代烃的测定顶空气相色谱法[S].
- [37] USEPA Method 551.1, Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection [S].
- [38] USEPA Method 524.2, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry [S].