

谨以此文庆贺张玉奎院士七十华诞

DOI: 10.3724/SP.J.1123.2011.00901

一种基于离子迁移谱的气相色谱检测器及其应用

程沙沙^{1,2}, 陈 创^{1,2}, 王卫国¹, 杜永斋^{1,2}, 韩丰磊^{1,2},
李 林¹, 周庆华^{1,2}, 张 骧³, 李海洋^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 海军大连舰艇学院, 辽宁 大连 116018)

摘要:离子迁移谱作为气相色谱的检测器,兼有色谱的高分离能力和离子迁移谱的高灵敏度,有利于实现复杂混合物的实时在线监测。基于在色谱、离子迁移谱方面的研究基础,本实验室搭建了一套以离子迁移谱为检测器的气相色谱仪,分别对检测器的温度、总电压、尾吹气流速等参数进行了系统优化,并用于碘甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳和二溴甲烷4种卤代烃化合物的检测。实验结果表明,参数优化后的离子迁移谱检测器对碘甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳和二溴甲烷的检出限可分别达到2、0.02、1和0.1 ng,线性范围有两个数量级。离子迁移谱与气相色谱联用,其二维的分离能力可以为复杂混合物的准确定性提供更多的信息,还可以实现不同化合物的选择性检测。
关键词:气相色谱;离子迁移谱;卤代烃化合物;迁移时间

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2011)09-0901-07

A novel gas chromatography detector based on ion mobility spectrometry technology and its application

CHENG Shasha^{1,2}, CHEN Chuang^{1,2}, WANG Weiguo¹, DU Yongzhai^{1,2}, HAN Fenglei^{1,2},
LI Lin¹, ZHOU Qinghua^{1,2}, ZHANG Xiang³, LI Haiyang^{1*}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Dalian Naval Academy, Dalian 116018, China)

Abstract: Ion mobility spectrometry (IMS) is an attractive detector of gas chromatography (GC) due to its high sensitivity, short response time, and comparatively low cost. The hyphenated GC-IMS instrument can simultaneously provide high separation ability of GC and high sensitivity of IMS. In this paper, one setup of a GC-IMS instrument is introduced. The parameters of IMS as the GC detector were evaluated and studied with respect to the resolution and sensitivity including temperature, total voltage and drift gas flow rate. Under the optimal conditions, GC-IMS was used to detect iodomethane, 1,2-dichloroethane, tetrachloromethane and dibromomethane and the detection limits were 2, 0.02, 1 and 0.1 ng, respectively. And the linear ranges of two orders of magnitude were achieved. As the detector of gas chromatography, IMS can provide more information for compound identification because of its second dimensional separation and can realize selective detection of different compounds.

Key words: gas chromatography (GC); ion mobility spectrometry (IMS); halogenated hydrocarbon compounds; drift time

气相色谱(GC)是一种高效的分离分析技术,已经广泛应用于石油化工、环境分析、食品分析和医药分析等领域^[1-5]。气相色谱检测器是气相色谱仪的

一个重要组成部分,用来感应载气中组分变化并将其转变成电信号。常用的气相色谱检测器主要包括氢火焰离子化检测器(FID)、热导检测器(TCD)、电

* 通讯联系人:李海洋,博士生导师,研究员,主要从事快速检测新方法新技术研究。Tel: (0411)84379510, E-mail: hli@dicp.ac.cn.
基金项目:国家高技术研究发展计划("863"计划)项目(No. 2011AA060602)、国家自然科学基金项目(No. 11004190, No. 20877074)和大连市科技计划项目(No. 2010J21DW028).
收稿日期:2011-07-26

子捕获检测器(ECD)、光离子化检测器以及火焰光度检测器等^[6]。随着科学技术的发展和环境检测的需求,一些新型的检测器不断涌现^[7]。

离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)是 20 世纪 70 年代初出现的一种气相分离技术,主要通过气相离子迁移率来表征各种不同的化学物质,以实现对各种化学物质分析检测的目的^[8]。在弱电场($E/N < 2$ Td, N 为尾吹气气体的分子数密度, $1 \text{ Td} = 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$)范围内,离子的运动速度正比于电场强度,即 $v = KE$, 这里 v 为离子的迁移速率, E 为电场强度, K 为离子迁移率。其数值主要取决于离子的结构、质量、电荷数等因数。详细介绍请参考文献^[8]。IMS 由于灵敏度高,检测速度快,结构简单,易于便携等优点,已广泛应用于爆炸物^[9]、毒品^[10,11]以及环境污染物^[12]的快速检测中。

IMS 作为 GC 的检测器具有很大的潜力^[13]。一方面它的高灵敏度可以为 GC 提供高灵敏度的检测;另一方面 IMS 自身的分离能力可以为 GC 提供二维的分离检测,为复杂混合物的准确鉴定提供更多的信息;同时,IMS 的二维分离能力可以实现 GC 可调的选择性检测;最后,IMS 可以在正、负两种模式下工作,可根据分析物选择不同的检测模式,有利于复杂样品的痕量分析和二维分离检测。近年来,利用离子迁移谱作为气相色谱的检测器受到越来越多的关注。Hill 等^[14,15]对 IMS 结构进行了一系列的改进,以更好地和 GC 相结合。例如,IMS 采用单向气流的模式以保持迁移区的清洁和减少分析物在检测器中的停留时间;减小电离区的体积以利于 GC 分离度的维持;在电离区和离子门之间进样等。他们将⁶³Ni 源的离子迁移谱作为气相色谱检测器对空气中的氯代烃类和芳香烃类化合物进行测定,在正离子模式下可实现质子亲和势比 H_2O 高的化合物的检测;负离子模式下可实现电子亲和势比 O_2 高的化合物的检测,氯乙烯的检出限可达 2 ppbv。Eice-man 等^[16]利用 GC-IMS 对 16 种卤代烃类化合物进行定性定量分析,对四氯乙烷、五氯乙烷的检出限最低可达 10 pg。而多毛细管柱(multicapillary columns, MCC)技术的出现,可以有效地缩短 GC 分离时间和增加柱容量,而且在气流方面和 IMS 更匹配,进一步促进了 GC-IMS 技术的发展。Baumbach 等^[17,18]成功地将 MCC 和紫外检测(UV)-IMS 技术相结合,对环境中的丙酮、2-丁酮和二乙基酮和 BTX(苯、甲苯和二甲苯)等挥发性易电离化合物进行分离检测,并对 3 种酮类化合物进行定量测定,在两个数量级内具有很好的线性关系,检出限可达 3.0

$\mu\text{g/L}$;他们还将 MCC-UV-IMS 技术和固相微萃取(SPME)预处理技术相结合,用于地表水和地下水中的 BTEX(苯、甲苯、乙基苯和二甲苯)、氯代烯烃和氯代苯等污染物的在线检测,检出限可达 $\mu\text{g/L}$ ^[19]。

基于本实验室多年来对色谱、离子迁移谱的研究基础,搭建了一套 GC-IMS 装置,并考察了毛细管位置、迁移管总电压、尾吹气气流和迁移管温度等检测器条件对卤代烃测定 GC 分辨率的维持和信号响应的影响,优化 GC-IMS 检测条件,并将其应用于卤代烃化合物的检测。在优化条件下对碘甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳和二溴甲烷 4 种卤代烃化合物进行定性定量分析,得到满意的检测结果。IMS 作为一种 GC 检测器,还可以实现碘甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳和二溴甲烷的同时检测以及氯代烃化合物的选择性检测。

1 实验部分

1.1 仪器、装置和试剂

实验室搭建的仪器装置原理图如图 1 所示,其中 GC 部分由 SRI-8600C 气相色谱仪和 SE-30 石英毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)组成。色谱的检测器为自制的离子迁移谱,主要由反应区、电离源、离子门、迁移区和法拉第盘检测器组成,详细参数如表 1 所示。复杂混合物经过 GC 分离后,以单个组分的形式进入到 IMS 反应区,与⁶³Ni 电离产生的试剂离子反应形成产物离子;产物离子在离子门脉冲作用进入 IMS 迁移区,进行二维的分离;分离后的离子最终到达法拉第盘被检测。

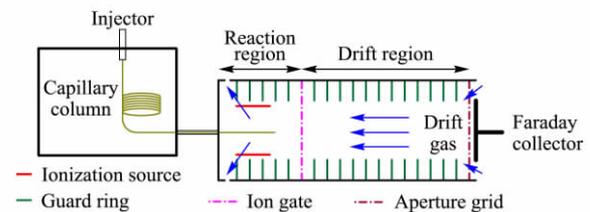


图 1 基于 IMS 技术的 GC 检测器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a GC detector based on ion mobility spectrometry technology

所用试剂正己烷、碘甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳和二溴甲烷均为分析纯。

1.2 溶液的配制

以正己烷为溶剂,配制所需的碘甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳和二溴甲烷的测量溶液。其中毛细管位置优化部分所用的溶液是 1000 mg/L 的 1,2-二氯乙烷溶液;用于对检测器性能参数优化的标准

表 1 GC-IMS 中 IMS 的工作参数
Table 1 Parameters of IMS in the GC-IMS

Parameter	Value
IMS mode	negative
Source	^{63}Ni
Reaction region length	49 mm
Drift region length	63 mm
Shutter pulse	200 μs
Drift gas	air

溶液为 1 000 mg/L 碘甲烷, 500 mg/L 1,2-二氯乙烷, 1 000 mg/L 四氯化碳和 500 mg/L 二溴甲烷的混合溶液; 标准曲线测定部分所用储备液中 4 种卤代烃的质量浓度均为 1 000 mg/L。

1.3 色谱分离条件

除特殊说明外, 所采用的色谱分离条件如下: 柱温 50 $^{\circ}\text{C}$; 载气为高纯氮气, 3.2 mL/min; 进样器温度 120 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式为分流进样, 分流比 1:9; 进样量 1 μL ; 传输线温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 IMS 检测器测量条件考察

首先对 IMS 作为 GC 检测器的运行参数进行了优化, 系统考察了毛细管插入位置、迁移管总电压、IMS 尾吹气流速和迁移管温度等实验参数对 GC 分辨率和信号响应的影响。

2.1.1 毛细管插入位置的优化

在室温、尾吹气流速 400 mL/min、迁移管总电压 4 900 V 的条件下, 以 1 000 mg/L 的 1,2-二氯乙烷溶液(进入 IMS 中的 1,2-二氯乙烷的量为 100 ng)为分析物, 分别将毛细管插入离子迁移管中 27 mm、30 mm、33 mm、36 mm 处, 考察毛细管柱插入位置对信号响应的影响, 结果如图 2 所示。

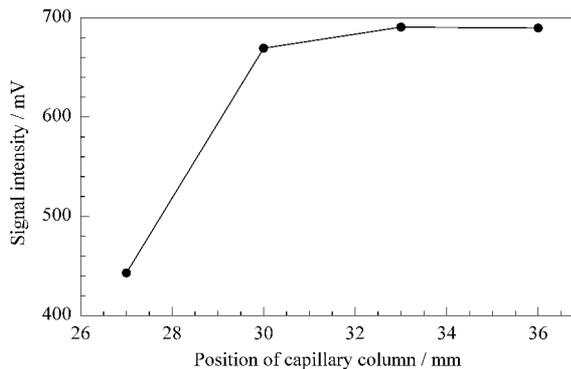


图 2 毛细管插入离子迁移管中的位置对 1,2-二氯乙烷信号强度的影响

Fig. 2 Effect of capillary column position in the IMS tube on the signal intensity of 1,2-dichloroethane

从图 2 可以看出, 毛细管插入迁移管中 27 mm (此时毛细管末端与 IMS 电离源末端持平) 时, 1,2-二氯乙烷的响应最低; 从 30 mm 增加到 33 mm 时, 信号强度稍有增加; 从 33 mm 增加到 36 mm 时, 信号强度基本不变。原因可能是当毛细管末端和电离源末端持平时, 毛细管流出组分在尾吹气的作用下很快地经过电离区, 没有足够的时间和反应离子作用形成产物离子; 增加毛细管插入深度, 有利于增加分析物在反应区的停留时间, 使分析物和反应离子充分反应形成产物离子。因此, 为了得到较高的灵敏度和信噪比, 选择毛细管插入深度为 33 mm。

2.1.2 迁移管总电压的影响

在室温、尾吹气流速 400 mL/min、毛细管插入迁移管深度 33 mm 条件下, 考察迁移管总电压对碘甲烷、1,2-二氯甲烷、四氯化碳和二溴甲烷 4 种卤代烃化合物 GC-IMS 测定的影响(见图 3), 所测样品中碘甲烷和四氯化碳的质量浓度为 1 000 mg/L(分流后的质量进样量为 100 ng), 1,2-二氯乙烷和二溴

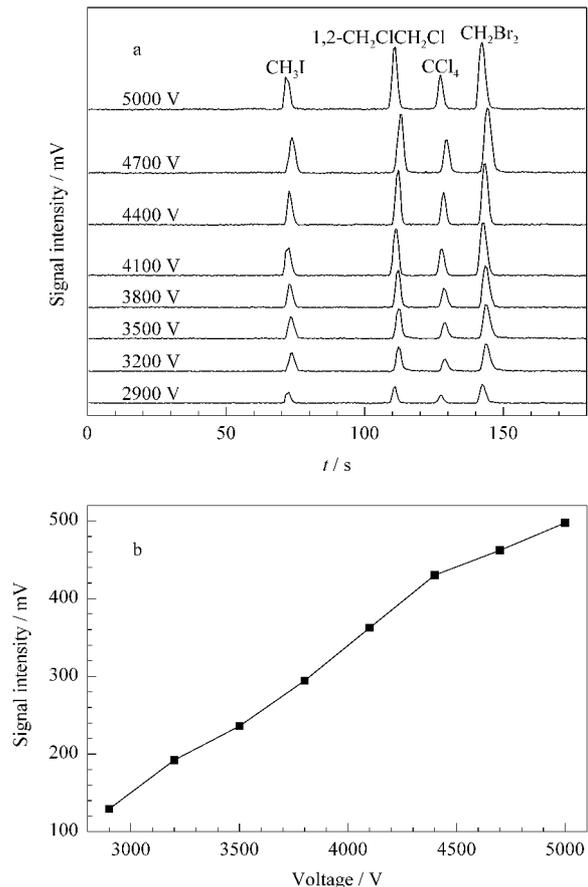


图 3 迁移管总电压对 4 种卤代烃化合物测定的影响

Fig. 3 Effect of the total voltage on the IMS tube on the determination of 4 halogenated hydrocarbon compounds

a. GC chromatograms under different total voltages on the IMS tube; b. signal intensity of 1,2- $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ versus the total voltage on the IMS tube.

甲烷的质量浓度为 500 mg/L(分流后的质量进样量为 50 ng)。从图 3a 可以看出,迁移管总电压的变化对 GC-IMS 的分辨率无明显影响。但是随着迁移管总电压从 2 900 V 增高到 5 000 V, 4 种卤代烃化合物的信号响应随之增高。图 3b 是以 1,2-二氯乙烷在 GC-IMS 中的响应对迁移管总电压作图的结果, 从中可以看出, 信号强度随迁移管总电压近似呈线性增加。原因是随着迁移管总电压的增加, 离子在迁移管中的运动速度加快, 在相同的离子门脉冲时间内, 通过离子门进入迁移区的离子数增多, 导致信号强度增大。但是, 离子运动速度的加快也会降低不同离子在迁移管中的分离能力, 不利于 IMS 作为 GC 检测器选择性检测的实现。同时, 迁移区电压过高, 对电源稳定性和迁移管绝缘性的要求也会增加。综合考虑后, 我们选择 3 800 V 作为迁移管总电压对 4 种卤代烃进行检测, 这样既能保持较好的信号响应, 又能保持卤代烃化合物在 IMS 中的分离度。

2.1.3 尾吹气流速的选择

在室温、毛细管插入迁移管深度 33 mm、迁移区总电压 3 800 V 条件下, 以 2.1.2 节中的 4 种卤代烃混合物为分析物, 考察 IMS 尾吹气流速对 GC-IMS 分辨率和信号响应的影响, 结果见图 4。可以看出, 尾吹气流速为 400 mL/min 时, 测量效果最好。尾吹气流速低于 400 mL/min 时, 随着尾吹气流速的降低, GC-IMS 色谱图出现峰形展宽, 峰强度降低, 分离度降低的现象, 不利于混合物的分离检测。当尾吹气流速高于 400 mL/min 时, 随着尾吹气流速的增大, 虽然对 GC 分离度的保持不产生影响, 但 4 种卤代烃化合物的信号响应则逐渐降低。

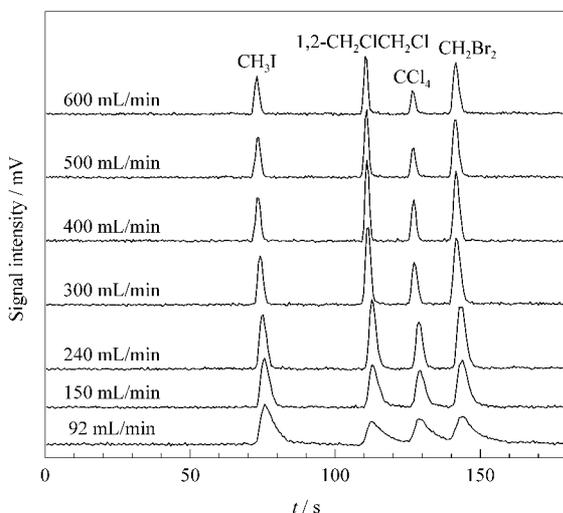


图 4 尾吹气流速对 4 种卤代烃化合物测定的影响
Fig. 4 Effect of drift gas flow rate on the determination of 4 halogenated hydrocarbon compounds

这主要是因为尾吹气流速过低时, 中性分析物不能很快地流出电离区, 在电离区停留时间过长, 造成峰展宽和分离度降低; 流速过高时, 一方面会对分析物起到稀释的作用, 另一方面会使分析物很快地被吹过电离区, 不能充分地电离, 造成信号强度的降低。因此, 实验中我们选择在尾吹气流速 400 mL/min 下对 4 种卤代烃化合物进行测定。

2.1.4 迁移管温度的优化

在毛细管插入迁移管深度 33 mm、迁移区总电压 3 800 V、尾吹气流速 400 mL/min 条件下, 以 2.1.2 节中的 4 种卤代烃混合物为分析物, 考察迁移管温度对 GC-IMS 测定的影响, 结果见图 5。从图 5a 可看出, IMS 温度不影响 GC-IMS 中 GC 对卤代烃化合物分离度的维持。图 5b 是 4 种卤代烃化合物 GC-IMS 响应对温度作图的结果, 可以看出, 在 60 °C 时, 1,2-二氯乙烷、四氯甲烷和二溴甲烷的响应达到最大值, 而碘甲烷在 70 °C 时响应达到最大值。

迁移管温度不仅会影响 GC-IMS 测定的信号响

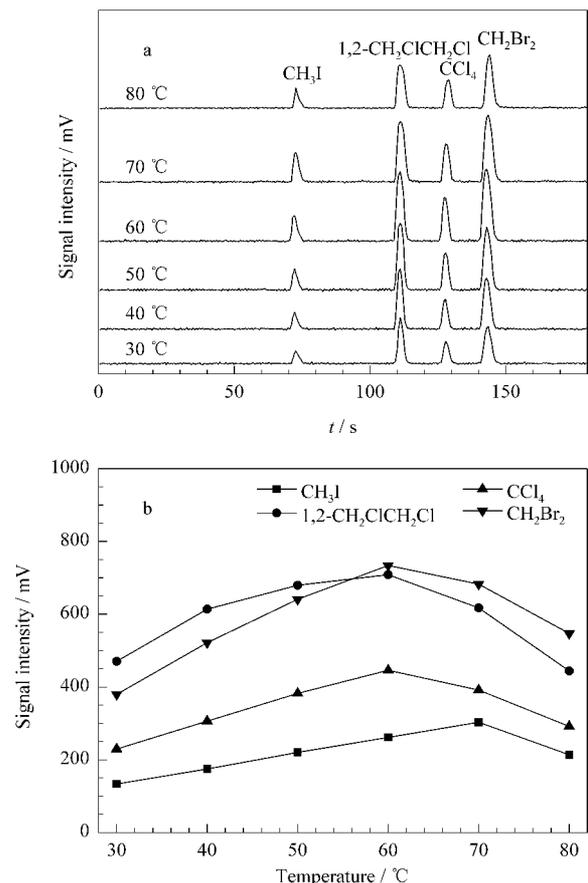


图 5 迁移管温度对 4 种卤代烃化合物测定的影响
Fig. 5 Effect of the IMS tube temperature on the determination of 4 halogenated hydrocarbon compounds

a. GC chromatograms at different IMS tube temperatures; b. signal intensity of the four halogenated hydrocarbon compounds versus the IMS tube temperature.

应,还会影响 IMS 检测中卤代烃产物离子氯、溴和碘负离子的分离度。在 40 °C 和 60 °C 时 GC-IMS 测定中 IMS 谱图的对比结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出迁移管温度为 40 °C 时,氯、溴、碘负离子的迁移时间分别为 7.56 ms、7.73 ms 和 7.80 ms,即氯负离子和溴负离子的迁移时间间隔为 0.16 ms,溴负离子和碘负离子的迁移时间间隔为 0.07 ms。在此温度下,IMS 中溴负离子和碘负离子不能有效分离,不利于 GC-IMS 选择性检测的实现。而迁移管温度 60 °C,氯、溴、碘负离子的迁移时间分别为 6.76 ms、7.04 ms 和 7.24 ms,即氯负离子和溴负离子的迁移时间间隔为 0.28 ms,溴负离子和碘负离子的迁移时间间隔为 0.20 ms。与 40 °C 的测定结果相比,氯、溴和碘负离子能够得到更有效的分离。这主要是由于在 IMS 中,绝大多数离子都以水合离子的形式存在,升高温度可以加大分子间的碰撞,促使团簇离子中结合的水分子减少,有利于不同离子的分离。

综合考虑测量体系中 4 种卤代烃的最佳响应温度,以及温度对 IMS 中氯、溴和碘负离子分离度的影响,我们选择在迁移管温度为 60 °C 时对 4 种卤代烃化合物进行测定。

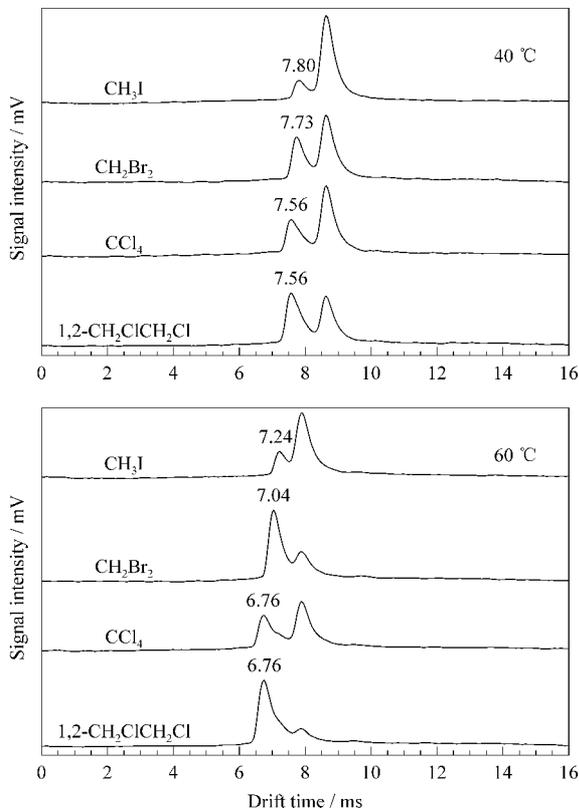


图 6 迁移管温度对 IMS 中离子分离的影响
Fig. 6 Effect of the IMS tube temperature on the ion separation in IMS

2.2 4 种卤代烃化合物的 GC-IMS 测定

2.2.1 定性测定

IMS 作为 GC 检测器在优化条件下对 4 种卤代烃化合物(碘甲烷和四氯化碳的质量浓度为 1 000 mg/L, 1,2-二氯乙烷和二溴甲烷的质量浓度为 500 mg/L)进行测定,二维分离表面图如图 7 所示。其中(73 s, 7.24 ms)处为碘甲烷形成的碘负离子的峰,(111 s, 6.76 ms)处为 1,2-二氯乙烷的峰,(128 s, 6.76 ms)处为四氯化碳产生的氯负离子的峰,而(143 s, 7.04 ms)处则是二溴甲烷产生的溴负离子的峰。从图 7 可以看出 4 种卤素化合物经过 GC 分离后,在 IMS 电离源电离产生的氯、溴和碘负离子在 IMS 中能够进行二维的分离并被检测。IMS 作为 GC 的检测器,不仅能够提供分析物的 GC 保留时间信息,还可提供分析物的 IMS 迁移时间信息。我们可根据 GC 保留时间和 IMS 迁移时间两个因素对分析物进行更准确的定性。

与常规的 FID、ECD 检测器相比,IMS 检测器本身具有一定的分离能力,可以提供更多的结构信息。FID、ECD 和 IMS 检测器的响应速度相近。ECD 检测器对电负性化合物的灵敏度最高。相比之下,IMS 检测器可以在正、负离子两种模式下工作:在负离子模式下可以实现电负性物质的检测;而在正离子模式下,则可以检测质子亲和势比 H₂O 强的化合物,如苯系物、烷烃等。另外, Baim 等^[20]比较了在干扰物存在时 IMS、FID、ECD 检测器的基线稳定性和噪声,结果显示几乎在任何条件下,IMS 检测器都优于 FID 和 ECD 检测器。

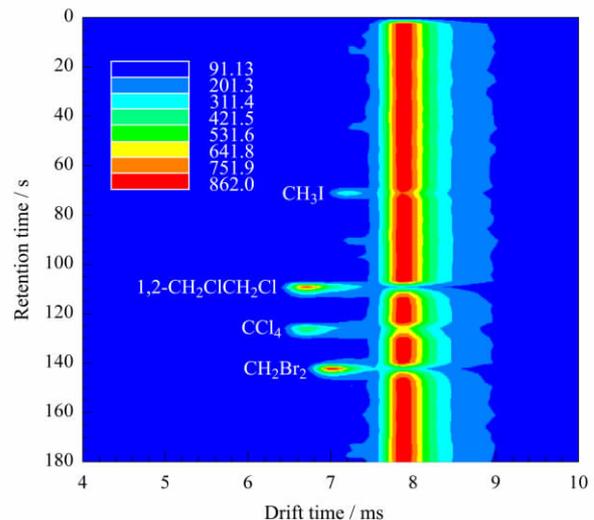


图 7 4 种卤代烃化合物的 GC-IMS 二维分离谱图
Fig. 7 GC-IMS 2D-spectra of the selected four halogenated hydrocarbon compounds

2.2.2 标准工作曲线

配制 4 种卤代烃化合物的一系列混合标准溶液,4 种卤代烃的质量浓度均为 1、2、5、10、20、50、100、200、500 和 1 000 mg/L。对一系列混合标准溶液进行 GC-IMS 分析,以峰高对各种卤素化合物分流后的质量进样量作图,结果如图 8 所示。可以看出,1,2-二氯乙烷和二溴甲烷分别在 0.1~10 ng 和 0.2~50 ng 范围内具有良好的线性,而四氯化碳和碘甲烷在我们所测的浓度范围内还没有达到饱和,线性范围应该比图 8 中要宽。4 种卤代烃化合物的线性拟合方程以及检出限如表 2 所示,线性相关系数达 0.99 或 0.99 以上。目前,对 IMS 检测器检测卤代烃的灵敏度还可以进一步改善,下一步的工作将利用高效的单极性负离子源,利用 trap 技术对样品进行预富集、降噪等手段来提高检测灵敏度。

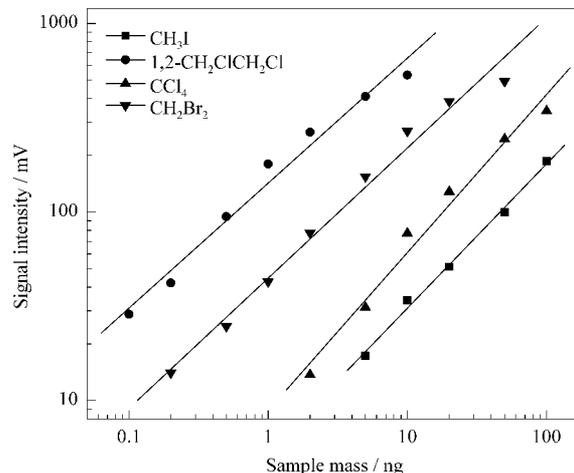


图 8 4 种卤代烃化合物的 GC-IMS 定量测定结果
Fig. 8 Quantitative detection results of the four halogenated hydrocarbon compounds using GC-IMS

表 2 4 种卤代烃化合物 GC-IMS 检测的线性方程、线性相关系数、线性范围及检出限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges and detection limits (LODs) for the four halogenated hydrocarbon compounds with GC-IMS detection

Analyte	Linear equation	<i>r</i>	Linear range/ng	LOD/ng
CH ₃ I	lg Y=0.76575lg X+0.72486	0.997	—	2
1,2-CH ₂ ClCH ₂ Cl	lg Y=0.66306lg X+2.15362	0.990	0.1—10	0.02
CCl ₄	lg Y=0.83781lg X+0.94767	0.990	—	1
CH ₂ Br ₂	lg Y=0.68992lg X+1.64999	0.993	0.2—50	0.1

Y: peak height; X: sample mass, ng. —: The linear range was not accepted in this study.

2.3 GC-IMS 对卤代烃化合物的元素选择性检测

IMS 作为 GC 的检测器,不仅能够实现二维的分离检测,还可以通过设定不同的 IMS 监测范围实现化合物的选择性检测,结果如图 9 所示。实验条件:GC 载气流速 2 mL/min,柱温采用程序升温(50 °C 保持 2 min 后,以 10 °C/min 升至 80 °C);IMS 毛细管插入 33 mm,迁移管总电压 3 600 V,尾吹气流速 400 mL/min,迁移管温度为室温。图 9a 是该条

件下 4 种卤素化合物的 IMS 谱图,可以看出,氯代化合物形成的氯负离子的迁移时间为 8.72 ms,二溴甲烷形成的溴负离子的迁移时间为 8.92 ms,碘甲烷形成的碘负离子的迁移时间为 9.02 ms。图 9b, c 是分别在 8.6~9.4 ms 和 8.3~8.6 ms 迁移时间范围内对 4 种卤素化合物进行检测的色谱图,可以看出在 8.6~9.4 ms 范围内可以同时检测 4 种卤素化合物,而在 8.3~8.6 ms 范围内则只能检测

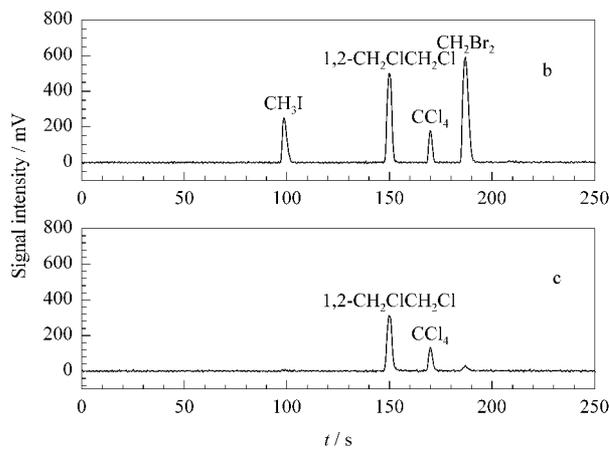
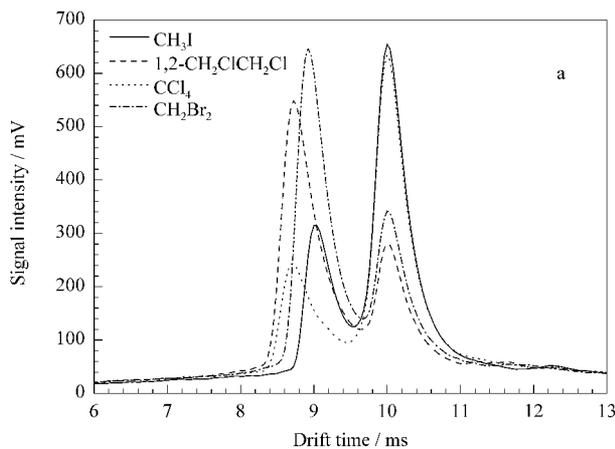


图 9 GC-IMS 对卤代烃化合物的选择性检测

Fig. 9 Selective detection of halogenated hydrocarbon compounds using GC-IMS

a. IMS spectra of the four halogenated hydrocarbon compounds; b, c. GC detection results of different monitoring ranges of drift time. b. drift time: 8.6—9.4 ms; c. drift time: 8.3—8.6 ms.

到 1,2-二氯乙烷和四氯化碳,碘甲烷已检测不到,二溴甲烷只有很低的信号,从而实现了氯化化合物的选择性检测。

3 结论

本文介绍了一套自主研发的离子迁移谱作为气相色谱检测器的联用装置,并用于卤代烃化合物的检测。实验结果表明,进样毛细管的插入位置、迁移管总电压、IMS 尾吹气流速以及迁移管温度都会影响到气相色谱的分辨率及灵敏度。IMS 作为 GC 的检测器,负离子模式在优化条件下可以实现卤代烃化合物的二维分离和高灵敏度检测以及准确的定性定量分析。通过选择不同的迁移时间监测范围,还可实现卤代烃化合物的选择性检测。另外,和传统的 ECD 检测器相比,IMS 以净化空气作为载气,不需要高纯的 N_2 、 H_2 、Ar 或 He,基线也不容易受到杂质的影响。

参考文献:

- [1] Xu G W, et al. Modern Practical Gas Chromatography. Beijing: Chemical Industry Press (许国旺,等. 现代实用气相色谱法. 北京:化学工业出版社), 2006
- [2] Yang H Y, et al. Application of Gas Chromatography in Petroleum Chemical Industry. Beijing: Chemical Industry Press (杨海鹰,等. 气相色谱在石油化工中的应用. 北京:化学工业出版社), 2007
- [3] Li H, Tian F L, Ren X D, et al. Chinese Journal of Chromatography (李红,田福林,任雪冬,等. 色谱), 2011, 29(6): 563
- [4] Xiong Z Q, Wang L B, Li N T, et al. Chinese Journal of Chromatography (熊中强,王利兵,李宁涛,等. 色谱), 2011, 29(3): 273
- [5] Rahim A A, Saad B, Osman H, et al. Food Chem, 2011, 126: 1412
- [6] Guan Y F, Wu D P, Duan C F. Chinese Journal of Chromatography (关亚凤,吴大朋,段春风. 色谱), 2011, 29(3): 193
- [7] Wu L J. The Detect Method of Gas Chromatography. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press (吴烈钧. 气相色谱检测方法. 2 版. 北京:化学工业出版社), 2005
- [8] Eiceman G A, Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005
- [9] Oxley J C, Smith J L, Kirschenbaum L J, et al. J Forensic Sci, 2008, 53: 690
- [10] Lai H, Corbin I, Almirall J R. Anal Bioanal Chem, 2008, 392: 105
- [11] Lu Y, O'Donnell R M, Harrington P B. Forensic Sci Int, 2009, 189: 54
- [12] Nousiainen M, Holopainen S, Puton J, et al. Talanta, 2011, 84: 738
- [13] Kanu A B, Hill H H Jr. J Chromatogr A, 2008, 1177: 12
- [14] Louis R H S, Siems W F, Hill H H. J Chromatogr, 1989, 479: 221
- [15] Simpson G, Klasmeier M, Hill H. J High Resol Chromatogr, 1996, 19: 301
- [16] Karpas Z, Wang Y F, Eiceman G A. Anal Chim Acta, 1993, 282: 19
- [17] Xie Z, Sielemann S, Schmidt H, et al. Anal Bioanal Chem, 2002, 372: 606
- [18] Maddula S, Blank L M, Schmid A, et al. Anal Bioanal Chem, 2009, 394: 791
- [19] Walenzik G, Baumbach J I, Klockow D. Anal Bioanal Chem, 2005, 382: 1842
- [20] Baim M A, Hill H H. J Chromatogr, 1984, 299: 309