

文章编号: 0254-5357(2012)01-0064-07

新型常压热解离化学电离装置的研制及应用

欧阳永中¹, 韩京¹, 鲍廷义², 贾滨¹, 李超¹, 汪志成^{2*}

(1. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 江西 南昌 330013;
2. 东华理工大学机械与电子工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 为了克服常压热解离化学电离装置(TDCI)热源控制不稳定、背景干扰较大、实验重现性相对较差等问题。文章在前期研究的基础上, 分别对仪器各组成部件进行优化和改进, 研制出能够根据待测物的热稳定性、极性、挥发性、熔点等性质, 能够对仪器的温度、加热时间、加速电压等仪器参数连续、精确可调的新型常压热解离电离源实验装置, 并进行了优化和表征。与原研制的 TDCI 实验装置相比, 新型 TDCI 电离装置的高压调节和温度控制的连续性和精确度以及热源稳定性得到了极大的提高。高压调节的最小刻度从原来的 1 V 减小到 0.1 V, 温度控制系统的调控精确由原来的 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 减小到 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。采用新型 TDCI-MS 技术, 在常压和无需样品预处理的条件下, 实现了实际样品可乐中痕量兴奋剂可卡因和牛奶中弱极性物质三聚氰胺的快速检测, 单个样品检测时间都小于 30 s, 检出限低, 可卡因和三聚氰胺的最低检出限分别为 $1.12 \times 10^{-12} \text{ g/mL}$ 和 $2.62 \times 10^{-11} \text{ g/mL}$, 重现性好, 相对标准偏差(RSD)为 4.61% ~ 9.80%, 优于原 TDCI 电离装置的检测结果, 完全满足实际样品的检测需要。由于其具有独立稳定的加热装置, 与表面解吸常压电离源相比, 本仪器装置更适于难挥发性化合物的快速分析。

关键词: 新型常压热解离化学电离源; 装置研制; 复杂基体样品; 难挥发性物质

中图分类号: O657.63; O622 文献标识码: A

Development and Application of New Thermal Dissociation Atmospheric Chemical Ionization for Rapid Mass Spectrometric Analysis under Ambient Conditions

OUYANG Yong-zhong¹, HAN Jing¹, BAO Ting-yi², JIA Bin¹, LI Chao¹, WANG Zhi-cheng^{2*}

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China;
2. Mechanical and Electronic Engineering Institute, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: In order to overcome the disadvantages of the thermal dissociation atmospheric chemical ionization source (TDCI), such as unstable thermal control, large background interferences and poor replications, an improved TDCI source has been developed in our lab for rapid chemical ionization of ambient analytes in complex matrices. Based on previous research, the operating parameters of the new TDCI source, such as the temperature of the heated capillary, heating time and capillary voltage, can be controlled automatically according to the chemical properties of the analytes such as thermal stability, polarity, volatility and melting point. In comparison with the

收稿日期: 2011-12-20; 接受日期: 2012-01-01
基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ170067)
作者简介: 欧阳永中, 副教授, 主要从事新型质谱离子源技术的机理研究。E-mail: ouyang7492@163.com。
通讯作者: 汪志成, 副教授, 主要从事通信与智能仪器的研制。E-mail: wzc_1982@126.com。

original TDCI technique, the stability of the heat source, accuracy and continuity of the voltage and temperature control of the TDCI developed in this study were improved greatly, in which the minimum scale values of the voltage and temperature control have been reduced to 0.1 V and $\pm 1^{\circ}\text{C}$, from 1 V and $\pm 5^{\circ}\text{C}$, respectively. The performance of the new developed TDCI was evaluated by coupling the TDCI source to a commercial LTQ-XL mass spectrometer. Under ambient conditions without any sample pretreatment, trace amounts of a wide variety of compounds in different complex matrices, including Cocaine in cola and Melamine in milk, have been successfully detected with the improved TDCI-MS by choosing ionic liquids. The results show that the new TDCI ionization technique has a lower detection limit and better duplication than those from the original TDCI analysis. The average time for each single sample analysis was less than 30 s, the relative standard deviations of the method were in the range of 4.61% to 9.80% and the detection limits for Cocaine and Melamine were estimated to be 1.12×10^{-12} g/mL and 2.62×10^{-11} g/mL, respectively. Compared to desorption atmospheric pressure chemical ionization, the new TDCI is more suitable for non volatile compound analysis, due to its stable high voltage heating device.

Key words: new thermal dissociation atmospheric chemical ionization source; device development; complex matrix; nonvolatile compounds

现代社会经济和科学技术的发展对质谱这一广泛使用的分析测试技术提出了新的挑战。与传统质谱分析方法不同的是,原位、实时、在线、非破坏、高通量、高灵敏度、高选择性、低耗损的质谱分析方法已经成为现代分析科学中的主要目标。复杂基体样品快速质谱分析技术的研究^[1-6],包括相关理论、装置、技术与方法,是近年来国际质谱分析领域的研究前沿和热点之一。经过近 7 年的发展,国内外已经出现了电喷雾解吸电离 (DESI)^[1]、实时在线分析 (DART)^[2]、低温等离子体探针 (LTP)^[3]、常压辉光放电解离 (APGDI)^[4]、表面解吸常压大气化学电离源 (DAPCI)^[5, 7-10]、电喷雾萃取电离源 (EESI)^[11-18]等技术,能够在常温常压和无需样品预处理条件下对复杂基体样品直接电离的质谱学研究。为了获得弱极性和非极性化合物的质谱检测信息,陈焕文课题组研制出了常压热解离化学电离源质谱技术^[19],在常压和无需样品预处理的条件下,成功地实现了对色氨酸等难挥发和非极性物质苯的定性定量分析。但是,由于常压热解离化学电离源装置存在热源控制不稳定、背景干扰较大、实验重现性相对较差等问题,导致检测结果的相对偏差较大,检出限也不是很理想。

本文在前期研究^[19]的基础上,通过对仪器各组成部件及耦合关键技术的优化设计,研制出能够根据待测物的热稳定性、极性、挥发性等,对仪器的温度、加热时间、加速电压等仪器参数进行连续、精确可调的热解电离源的改进装置。该装置通过缩小高压调节和温度控制系统的最小刻度,以此来提高高压调节和温度控制的连续性和精确度,增强热源的稳定性和样品受热的均匀性;利用程序自动优化

TDCI 离子源与质谱仪离子传输管入口的距离、高度等,可以自动获得有利于待测物离子产生的最佳实验参数,提高待测物离子的信号强度。将新研制的 TDCI 源耦合到 LTQ-XL 线性离子阱质谱仪上,构建了新型的常压热解离电离源质谱技术 (TDCI-MS) 研究平台,选择 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子作为离子液体,在常压和无需样品预处理的条件下,实现了饮料中痕量兴奋剂可卡因和牛奶中弱极性物质三聚氰胺的快速检测,所检测样品的检出限和相对标准偏差均比原 TDCI 装置分析结果低。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

新型常压热解离化学电离源装置(实验室自行研制); LTQ-XL 型线性离子阱质谱仪 (美国 Finnigan 公司),配有 Xcalibur 数据处理系统。

质谱条件:正离子检测模式;质量数扫描范围 m/z 50 ~ m/z 600;毛细管温度 200 $^{\circ}\text{C}$;毛细管电压 44 V;透镜电压 60 V;其他条件由 LTQ-MS 系统自动优化。检测可卡因和三聚氰胺的 TDCI 源优化条件为:样品承载台上的偏置电压均为 4.0 kV;样品台表面与质谱入口的距离:检测可卡因和三聚氰胺均为 1 cm;样品台表面与质谱入口的高度都为 0.5 cm(见图 1)。HV1 和 HV2 分别为装配在椅形绝缘台的椅背和椅面两块高压电极板,可分别施加 0~6 kV 直流高压,产生的高压电场能够对样品放置区形成的样品离子起到加能加速的作用,以便样品离子进入质谱得以检测。

1.2 常压热解离电离技术电离原理

常压热解离电离技术 (Thermal Dissociation

Atmospheric Chemical Ionization, TDCI)^[19], 是一种通过加热离子型化合物而获得高浓度试剂离子, 使之与样品接触而使样品中待测物分子离子化的装置和技术(见图1)。在加热过程中, 离子化合物试剂被热解而产生大量的试剂离子。例如, 加热溴化1-丁基-3-甲基咪唑溶液的过程中会产生大量的1-丁基-3-甲基咪唑阳离子, 同时样品受热分子也被试剂离子带动逸出。在样品承载台与其上方的微小空间里, 加热产生的高浓度试剂离子 M^+ 以及由试剂离子电离产生的质子化水合氢离子 H_3O^+ 分别与样品中的待测物分子发生碰撞, 并分别进行电荷与质子的交换以及能量的传递, 而使样品中的待测物分子离子化。待测物离子在高压电场的作用下, 加速进入质谱仪的离子光学系而被引入质量分析器中, 从而被检测分析。

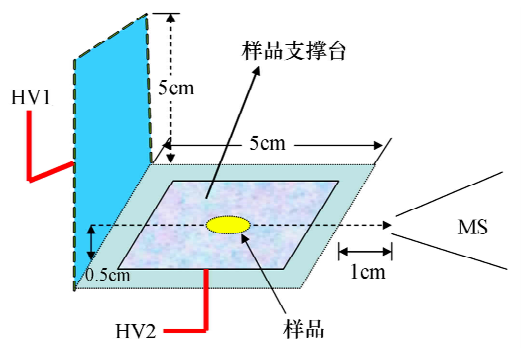


图1 TDCI工作原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the TDCI setup

1.3 标准溶液及主要试剂

可卡因(Fluka Co Buchs, 瑞士); 甲醇: 色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司。使用时将可卡因配制成 1×10^{-3} g/mL 溶液备用。

可乐(市售)。

牛奶样品: 2008年9月5日发生三聚氰胺事件时在当地购买、存储至今, 实验时没有经过任何预处理(现在市场上很难找到类似样品)。

三聚氰胺(分析纯, 天津博迪化工有限公司): 使用时将三聚氰胺配制成 1×10^{-3} g/mL 溶液备用。离子液体参照文献[20]自行合成。实验用水均为二次离子水。

1.4 可卡因和三聚氰胺样品制备

取0.1 g 可卡因溶于100 mL 水作为母液(10^{-3} g/mL), 经逐级稀释得到 $10^{-8} \sim 10^{-12}$ g/mL 可卡因水溶液备用; 取0.1 g 三聚氰胺溶于100 mL 水作为母

液(10^{-3} g/mL), 经逐级稀释得到 $10^{-8} \sim 10^{-12}$ g/mL 三聚氰胺的甲醇溶液备用。将离子液体配制成 10^{-6} g/mL 溶液备用。

2 结果与讨论

2.1 新型常压热解电离源实验装置的研制

根据 TDCI 离子源的结构设计可知, TDCI 离子源装置主要由高压控制系统、可加热样品承载系统、温度控制系统和多维调节系统四部分组成^[19]。为提高待测样品检测的准确性和稳定性, 克服由于操作系统的热源控制不稳定、样品易受到交叉污染、背景干扰较大、实验重现性相对较差等实际问题。本研究在前期研究的基础上, 分别对仪器4个独立的组成部件进行优化和改进, 并对这4个部件进行系统的整合, 研制出能够根据待测物的不同特性(如热稳定性、极性、挥发性、熔点等), 对仪器的温度、加热时间、加速电压等仪器参数连续、精确可调的新型常压热解电离源实验装置(如图1)。

TDCI 的偏置电压可通过高压自动控制系统实现输出高压的连续调节。为了确保高压调节的连续性和准确性, 本研究提高了连续调节的精度, 把调节最小刻度从原来的1 V减小到0.1 V, 调节量程不变(调节量程0~10 kV, 调节精度0.1 V)。同理, 为了保持样品受热的均匀性和热源的稳定性, 温度控制系统的调控精确由原来的 $\pm 5^\circ\text{C}$ 减小到 $\pm 1^\circ\text{C}$, 高压和温度控制系统都由高亮LED数字显示装置(显示精度可达0.5%)进行监测和控制。样品承载台的位置可通过三维调节架, 根据不同的电离模式和离子液体的物理化学特性, 利用程序自动优化确定 TDCI 离子源与质谱仪离子传输管入口的距离、高度等实现精确调节, 使离子源与质谱仪入口的高度和距离达到最佳位置。由此, 能够更好地保持离子源各个参数的稳定性, 在原实验装置的基础上提高了装置的稳定性, 降低了操作难度, 为能更好地分析样品提供了良好的技术平台。在此基础上, 本研究对 TDCI 离子源的4个组成部分进行集成, 将系统集成的 TDCI 源通过优化调节离子源部分与 LTQ-XL 串联耦合后的实验参数, 使待测物离子信号达到最佳的情况下, 耦合到 LTQ-XL 质谱仪上, 从而构建了新型常压热解电离源质谱技术(TDCI-MS)研究平台(如图1所示)。

2.2 新型常压热解电离源性能的优化及表征

前期研究表明, 在一定范围内, TDCI 源中偏置电压和温度的升高有利于高浓度试剂离子产生, 能

有效提高离子化效率。对于 TDCI 电离源,在正离子检测模式下,一般偏置电压设置为 3.5 ~ 4 kV,温度为 120 ~ 170℃时,试剂离子(1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑)的信号最强。温度的高低主要决定于待测物熔点的高低,检测可卡因和三聚氰胺样品的装置温度控制在 170℃左右信号最强。

图 2 为离子液体 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑在电压 4.0 kV 和加热温度 150℃下的信号强度随离子源位置变化而改变的情况。实验结果表明,在正离子检测模式下,离子源在距离质谱入口处一个比较狭窄的区域信号有良好的响应。从图 2 可以看出,在实验条件下,离子源离质谱入口大约在高度为 0.2 cm,距离为 0.5 ~ 1.0 cm 处信号强度有明显的提升,响应良好。

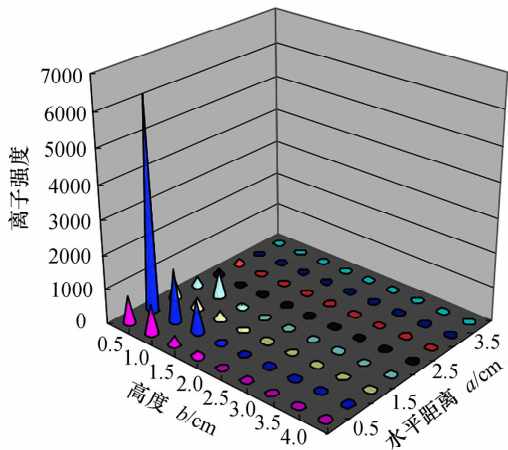


图 2 TDCI 离子源相对质谱口空间位置对信号强度的影响
Fig. 2 Effect of operated parameters of TDCI on the signal intensity

2.3 新型常压热解电离质谱技术的应用

在上述实验条件优化的基础上,本研究以加热溴化 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑溶液产生的 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑阳离子液体作为电离试剂,利用改进的 TDCI - LTQ - MS 在常压和无需样品预处理的条件下,分别对可乐中痕量兴奋剂(可卡因)和牛奶中的三聚氰胺进行分析。

基于电喷雾电离(ESI)原理的电离源,如 EESI、DESI 等只能对极性化合物进行电离,基于常压化学大气压电离技术(APCI)的离子源,如 DAPCI、DART 等适合弱极性和非极性物质的分析。而本文研究的新型 TDCI 离子源适合于极性、弱极性和非极性物质的快速检测。前期研究表明,TDCI 能快速地实现极性(沙丁胺醇)和非极性物质(苯、萘)的检测,本

研究选择可卡因和三聚氰胺作为研究对象,是为了进一步证明,新型 TDCI 技术不仅能电离极性化合物,而且还具有电离难挥发性的弱极性物质的优势。

图 3(a)为在正离子模式下水溶液中可卡因(浓度为 10⁻⁹ g/mL)的 TDCI - MS 和质子化分子离子峰[M + H]⁺的 MS/MS 标准质谱图。其中,m/z 304 为可卡因的质子化分子离子峰[M + H]⁺,母离子峰 m/z 139 是作为试剂离子的离子液体 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑的母离子峰。为了避免实验的假阳性,选择分子离子峰 m/z 304 进行二级质谱研究,丢失 C₇H₆O₂,得到可卡因的主要特征离子 m/z 182,此结果与可卡因的 ESI - MS/MS 一致^[11],进一步证明了 TDCI 电离源的可靠性。将 TDCI - MS 方式应用于实际样品可乐中痕量可卡因(浓度为 10⁻¹⁰ g/mL)的快速检测,所得谱图与可卡因的标准谱图一致(图 3b)。

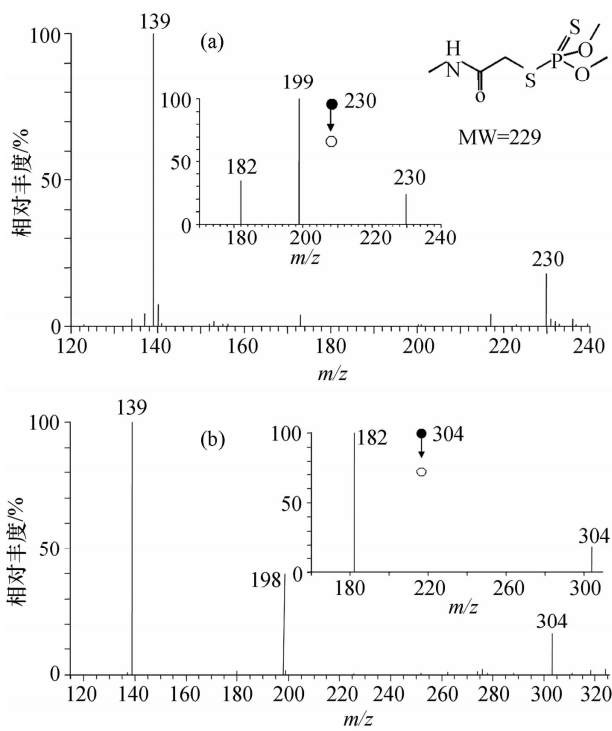


图 3 (a) 标准样品可卡因的 TDCI - MS 和 MS/MS 质谱图;
(b) 可乐中可卡因的 TDCI - MS/MS 一级和二级质谱图
Fig. 3 (a) TDCI-MS and MS/MS spectra of Cocaine;
(b) TDCI - MS/MS spectra of Cocaine in Coca

图 4(a)为在正离子模式下,标准样品三聚氰胺(浓度为 10⁻⁹ g/mL)的 TDCI - MS 和质子化分子离子峰[M + H]⁺的二级串联质谱图。其中,m/z 127 为三聚氰胺的质子化分子离子峰[M + H]⁺,为了避免实验中的假阳性,选择母离子峰 m/z 127 分子离

子峰进行串联质谱研究,主要得到特征离子 m/z 85,为母离子 m/z 127 丢失 NH_2CN 所致,此检测结果与文献[8]的结果吻合。图 4(b)为实际样品牛奶中的三聚氰胺的一级和质子化分子离子峰 m/z 127 质谱图,此结果与标准三聚氰胺质谱图一致。而且,采用 TDCI-MS/MS 方法检测三聚氰胺时所获得的谱图较为干净,说明在实验中基质对实验的干扰影响较小,进一步保证了实验的准确性。

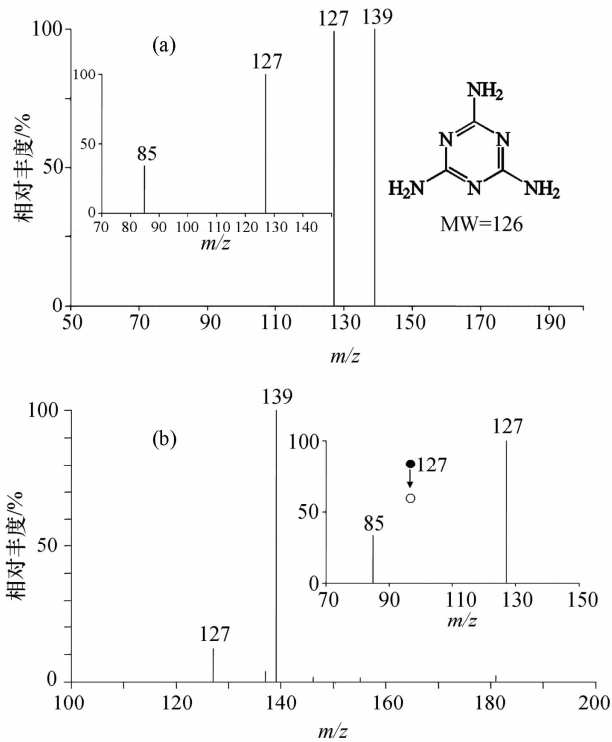


图 4 (a) 标准样品三聚氰胺的 TDCI-MS 和 MS/MS 质谱图;
(b) 牛奶中三聚氰胺的 TDCI-MS/MS 一级和二级质谱图
Fig. 4 (a) TDCI-MS and MS/MS spectra of Melamine;
(b) TDCI-MS/MS spectra of Melamine in milk

2.4 方法线性范围、检出限、精密度

取 1.0×10^{-12} g/mL、 1.0×10^{-11} g/mL、 1.0×10^{-10} g/mL、 1.0×10^{-9} g/mL、 1.0×10^{-8} g/mL 等 5 个浓度的可卡因标准溶液,在优化的条件下进行检测。选择可卡因的质子化离子 m/z 304 的二级质谱中的特征碎片离子 m/z 182 为定量测定用离子,用实验测得的二级质谱信号扣除背景后在 m/z 182 处的净响应信号强度表示,每个浓度的标准溶液测定 6 次,所得净响应信号强度的平均值及相应的相对标准偏差(括号内数据)依次为 6.31(5.6%)、11.14(7.2%)、19.89(8.7%)、34.67(4.5%)和 60.36(7.5%)。将信号强度与样品浓度分别取对数,绘制标准曲线。

图 5 实验结果表明,可卡因的浓度在 $10^{-7} \sim 10^{-12}$ g/mL 范围内,离子强度的对数(y)与浓度的对数(x)具有较好的线性关系,回归方程为 $y = 0.2443x + 3.7366$,相关系数 $R^2 = 0.9796$ 。对可卡因浓度为 10^{-11} g/mL 的标准溶液进行测定,获得净响应信号强度为 6.38 ($n = 6$),测得空白样品的 3 倍标准偏差为 0.715 ($S/N > 3, n = 18$),计算得到可卡因的检出限为 1.12×10^{-12} g/mL,该检出限能够满足基体中痕量可卡因(浓度为 10^{-10} g/mL)的检测分析,可与表面解吸常压化学电离源对可卡因的检出限(1.5×10^{-12} g/mL)相比拟^[21]。

用上述相同的方法可以得到,三聚氰胺的浓度在 $10^{-7} \sim 10^{-11}$ g/mL,离子强度的对数(y)与浓度的对数(x)具有较好的线性关系,回归方程为 $y = 0.512x + 6.187$ 。采用不含三聚氰胺的牛奶作为基体,加稀浓度的沙丁胺醇标准溶液,以信噪比(S/N)等于 3 时三聚氰胺浓度为最低检出限,检测获得三聚氰胺的检出限(LOD)为 2.62×10^{-11} g/mL,能用于三聚氰胺的半定量分析。

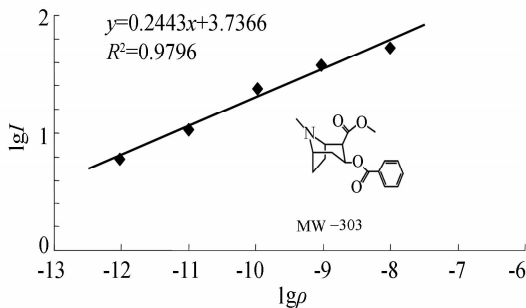


图 5 可卡因的浓度与信号强度的关系
Fig. 5 Relationship between concentration of Cocaine and the signal of selected ion

3 实际样品的检测

采用本方法对 3 种不同品牌的可乐进行检测,通过二级质谱鉴定排除假阳性,每个样品连续测定 10 次,分别得到可卡因的净响应信号强度,单个样品在 30 s 内获得检测结果。结果表明,其中 1 种可乐样品未检出可卡因,另外两种可乐的可卡因含量分别为 1.7×10^{-10} g/mL 和 3.0×10^{-10} g/mL,相对标准偏差分别为 8.1% 和 9.6%。采用同样的方法,对 3 种品牌的市售奶粉(2008 年 9 月 5 日发生三聚氰胺事件时购买、存储至今的样品)进行测定,单个样品连续测定 10 次,分别得到三聚氰胺的净响应信号强度。每个样品在 0.5 min 内即获得了检测结果。通过二级质

谱鉴定排除假阳性,所检测牛奶样品中 1 个样品未检出三聚氰胺,其余 2 个样品三聚氰胺的含量分别为 0.87×10^{-10} g/mL 和 2.0×10^{-10} g/mL。3 种奶粉中三聚氰胺的信号强度的相对标准偏差为 4.61% ~ 9.80%。

4 结语

改进的 TDCI-MS 装置对实际样品中的可卡因和难挥发性弱极性物质三聚氰胺检测结果满意。虽然相对偏差较大,但是在进行低含量物质测定时,因为方法灵敏、快捷,且仪器参数调节的连续性和精确度、热源的稳定性和样品受热的均匀性都得到大大优化。与原 TDCI 相比,本仪器装置具有分析速度快、检测限低、重现性好的特点,能够满足实际样品的检测。由于其具有独立稳定的加热装置,与表面解吸常压电离源相比^[5,8,21-25],该装置更适合难挥发性化合物的快速分析。

5 参考文献

- [1] Takats Z, Wiseman J M, Gologan B, Cooks R G. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization [J]. *Science*, 2004, 306(15):471-473.
- [2] Cody R B, Laramie J A, Durst H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(8):2297-2302.
- [3] Na N, Xia Y, Zhu Z L, Zhang X R, Cooks R G. Birch reduction of benzene in a low-temperature plasma [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(11):2017-2019.
- [4] Wang X H, Liu K, Tang F, Ming J H, Wei X Y, Abliz Z. Direct determination of trace amounts of acetic acid using a novel ambient glow discharge ion source [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2010, 21(10):1219-1222.
- [5] 陈焕文,赖劲虎,周瑜芬,邹延富,李建强,张燮,王志畅,罗明标. 表面解吸常压化学电离源的研制及应用 [J]. *分析化学*, 2007, 35(8):1233-1240.
- [6] Chen H W, Venter A, Cooks R G. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation [J]. *Chemistry Communications*, 2006, 19: 2042-2044.
- [7] Chen H W, Zheng J, Zhang X, Luo M B, Wang Z C, Qiao X L. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for direct ambient

sample analysis without toxic chemical contamination [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 42(8):1045-1056.

- [8] 杨水平,胡斌,李建强,韩京,张燮,陈焕文,刘清,刘清珺,郑建. 表面解吸常压化学电离质谱法直接测定奶粉中三聚氰胺 [J]. *分析化学*, 2009, 37(5): 691-694.
- [9] Cotte-Rodriguez I, Hernandez-Soto H, Chen H W, Cooks R G. *In situ* trace detection of peroxide explosives by desorption electrospray ionization and desorption atmospheric pressure chemical ionization [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(5):1512-1519.
- [10] Jia B, Ouyang Y Z, Sodhi R N S, Hu B, Zhang T T, Li J Q, Chen H W. Differentiation of human kidney stones induced by melamine and uric acid using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 46(3):311-319.
- [11] Hu B, Peng X J, Yang S P, Gu H W, Chen H W, Huan Y F, Zhang T T, Qiao X L. Fast quantitative detection of cocaine in beverages using nanoextractive electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2010, 21(2):290-293.
- [12] Chen H W, Yang S P, Li M, Hu B, Li J Q, Wang J. Sensitive detection of native proteins using extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(17):3053-3056.
- [13] Chen H W, Wortmann A, Zhang W H, Zenobi R. Rapid in vivo fingerprinting of nonvolatile compounds in breath by extractive electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(4):580-583.
- [14] Law W S, Chen H W, Ding J H, Yang S P, Zhu L, Gamez G, Chingin K, Ren Y L, Zenobi R. Rapid characterization of complex viscous liquids at the molecular level [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(44):8277-8280.
- [15] Chen H W, Hu B, Hu Y, Huan Y F, Zhou Z, Qiao X L. Neutral desorption using a sealed enclosure to sample explosives on human skin for rapid detection by EESI-MS [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2009, 20(4):719-722.
- [16] Chen H W, Yang S P, Wortmann A, Zenobi R. Neutral desorption sampling of living objects for rapid analysis by extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46

- (40):7591-7594.
- [17] Chen H W, Sun Y P, Wortmann A, Gu H W, Zenobi R. Differentiation of maturity and quality of fruit using noninvasive extractive electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(4):1447-1455.
- [18] Ding J H, Gu H W, Li M, Li J Q, Chen H W. Selective detection of diethylene glycol in toothpaste products using neutral desorption reactive extractive electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(20):8632-8638.
- [19] 韩京, 李建强, 张燮, 胡斌, 罗明标, 陈焕文. 常压热解离化学电离源的研制及表征[J]. *分析化学*, 2011, 39(2):288-292.
- [20] Holbrey J D, Turner M B, Reichert W M, Rogers R D. New ionic liquids containing an appended hydroxyl functionality from the atom-efficient, one-pot reaction of 1-methylimidazole and acid with propylene oxide [J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(6):731-736.
- [21] 宋庆浩, 王姜, 胡斌, 陈焕文, 金钦汉. 表面解吸常压化学电离质谱法直接测定火锅底料中的痕量可卡因 [J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(10):1961-1964.
- [22] 梁华正, 杨水平, 郇延富, 张燮, 陈焕文, 刘清, 刘清珺, 郑健. 表面解吸化学电离质谱法快速检测蔬菜中痕量氨基甲酸酯 [J]. *应用化学*, 2009, 26(10):1222-1226.
- [23] Zhang X L, Jia B, Huang K K, Hu B, Chen R, Chen H W. Tracing origins of complex pharmaceutical preparations using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectro-metry [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(19):8060-8070.
- [24] Huang D J, Luo L P, Jiang C C, Jing H, Wang J, Zhang T T, Jiang J, Zhou Z Q, Chen H W. Sinapine detection in radish taproot using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectro-metry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(6):2148-2156.
- [25] 张燕, 沈燕, 韩超, 陈焕文, 张兴磊. 表面解吸常压化学电离质谱法直接测定宠物食品中三聚氰胺 [J]. *现代科学仪器*, 2011(5):86-90.