

文章编号:1674-2974(2009)02-0075-05

## 易制毒化学品快速检测新技术\*

沈成银, 李建权, 王鸿梅, 韩海燕, 徐国华, 郑培超, 王玉杰, 李 虎, 储焰南<sup>†</sup>

(中科院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室; 中科院环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031)

**摘要:**在自行研制的质子转移反应质谱(Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, PTR-MS)装置上以丁酮、乙醚等几种常见易制毒化学品为例给出检测结果. 发现各自对应唯一的质子化离子峰, 谱峰识别简单; 分析其他易制毒化学品质子亲和势, 说明 PTR-MS 可以对大部分易制毒化学品检测; 对浓度为  $54 \pm 3$  nmol/L 的甲苯标准气体检测结果为  $51 \pm 0.5$  nmol/L, 绝对量检测准确; 通过分析经铂丝催化后的本底信号得到 PTR-MS 对易制毒化学品的检测限, 其中对甲苯检测下限可达  $5.0 \times 10^{-2} (\pm 50\%)$  nmol/L. 结果表明, PTR-MS 可选择合适的漂移管约化场  $E/N$ , 实现对痕量易制毒化学品快速筛选和准确识别.

**关键词:**质子转移反应质谱; 易制毒化学品; 实时; 化学电离

**中图分类号:** O657

**文献标识码:** A

## Real-time Measurements of the Drug Precursor Chemicals with Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry

SHEN Cheng-yin, LI Jian-quan, WANG Hong-mei, HAN Hai-yan,

XU Guo-hua, ZHENG Pei-chao, WANG Yu-jie, LI Hu, CHU Yan-nan<sup>†</sup>

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

**Abstract:** Rapid detection of drug precursor chemicals is very important in the control of the lawless synthesis and bargaining for drug. In this paper, our homemade Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) was introduced and applied to the detection of drug precursor chemicals. Their mass spectra, such as 2-butanone and ethyl ether, were given. The single protonated ion spectrum was obtained for them. The proton affinities of the drug precursor chemicals listed in the article has proved that most chemicals can be measured with PTR-MS. The measurement result from PTR-MS is fit to the concentration of standard gas of toluene. The limit of detections (LODs) for the drug precursor chemicals was analyzed through the background signals, which were determined with the catalytic converter. Toluene can be detected at a concentration of  $5.0 \times 10^{-2} (\pm 50\%)$  nmol/L for the vapor. PTR-MS can be applied to scan the suspected drug precursor chemicals rapidly and to identify them exactly by changing the reduced field across the drift tube.

**Key words:** Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS); drug precursor chemicals; real time; chemical ionization

易制毒化学品是指规定管制的可用于制造麻醉 药品和精神药物的化学原料及配剂. 近年来, 随着国

\* 收稿日期: 2008-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20577049, 20707025); 中国科学院仪器研制资助项目(Y2005015); 安徽省“十一五”科技攻关项目(06012085B); 安徽省优秀青年科技基金项目(06045098)

作者简介: 沈成银(1983-), 男, 安徽庐江人, 中科院安徽光学精密机械研究所博士

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: ychu@aiofm.ac.cn

际间冰毒、摇头丸等合成毒品滥用问题的蔓延,我国易制毒化学品犯罪也日趋严重.为全面加强对易制毒化学品的管理,我国在2005年8月26日第455号国务院令中发布了《易制毒化学品管理条例》.而管理过程中的关键性任务就是对疑似易制毒化学品进行准确快速检测.因此,快速检测易制毒化学品对于遏制易制毒化学品的非法交易和毒品非法生产具有十分重要的意义;对于社会的安定和谐具有重要的意义.

目前对于疑似易制毒化学品的准确识别只能根据它们显色反应进行.显色反应识别方法需要多种化学试剂及多步测试观察才能获得结果.这些步骤耗时费力,难以实现快速识别.而对于疑似易制毒化学品的快速有效的筛选方法还没有相关报告.本文介绍的质子转移反应质谱(Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, PTR-MS)是近年来新兴的一种痕量物质快速检测技术之一.它与选择离子流动管质谱(Selected-Ion Flow Tube Mass Spectrometry, SIFT-MS)类似<sup>[1-4]</sup>,是利用软电离来实现对待测物离子化,相比普通的电子轰击质谱技术碎片离子少,质谱分析简单;利用质谱技术<sup>[5-6]</sup>,物质识别更具体;它检测速度快(秒量级),检测限低( $\sim 10^{-13}$  mol/L),能够满足快速、定量检测,已广泛应用于环境<sup>[7-9]</sup>、医学<sup>[10]</sup>和食品<sup>[11-12]</sup>等领域.

PTR-MS应用于以上三大领域的研究较多<sup>[13-14]</sup>,但对关系到公共安全领域的易制毒化学品方面的应用却未见相关报告.文中简要介绍了自行研制的质子转移反应质谱(PTR-MS)装置的结构和原理;给出了质子转移反应质谱(PTR-MS)对几种易制毒化学品在线检测的结果,并对结果进行了详细分析;对于部分不易购得而未给出实验结果的易制毒化学品,文中讨论了它们的质子亲和势,为检测的可能性提供理论依据.

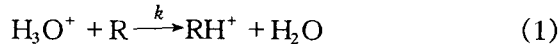
## 1 实验部分

### 1.1 仪器与原理

自行研制的PTR-MS装置如图1所示.主要由3个部分组成:离子源、漂移管以及离子探测系统.

空心阴极放电离子源经过一系列的离子分子反应产生了高浓度的母体离子 $H_3O^+$ ,进入漂移管.因为 $H_2O$ 的质子亲和势(Proton Affinity, PA)比洁净空气中的 $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ 和Ar等的质子亲和势高,因而 $H_3O^+$ 不与洁净空气中的这些物质发生反应<sup>[14]</sup>,

所以质子亲和势高于 $H_2O$ 的待测物(以下用R代替)能以空气为载体进入漂移管与 $H_3O^+$ 发生如下质子转移反应<sup>[15]</sup>:



其中 $k$ 为反应速率常数.

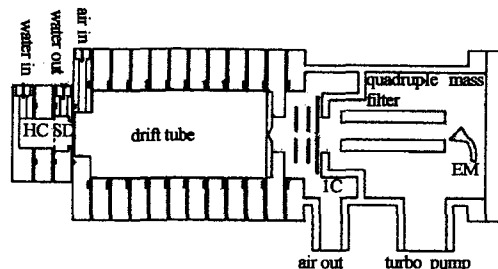


图1 质子转移反应质谱(PTR-MS)装置示意图  
Fig. 1 Schematic representation of the PTR-MS apparatus  
(a) HC, hollow cathode; (b) SD, source drift region;  
(c) IC, Intermediate chamber; (d) EM, Electron multiplier.

在痕量分析的情况下,反应前后高浓度的 $H_3O^+$ 离子并不会因为上述反应而明显下降.因此根据简单推理即可得到漂移管末端的产物离子 $[RH^+]$ 浓度为:

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0(1 - e^{-k[R]t}) \approx [H_3O^+]k[R]t \quad (2)$$

其中 $[H_3O^+]_0$ 是没有加入待测物时 $H_3O^+$ 的浓度; $[H_3O^+]$ 是加入待测物后 $H_3O^+$ 的浓度; $[R]$ 是痕量物质在漂移管中的浓度; $t$ 是 $H_3O^+$ 离子在漂移管中的迁移时间.

$RH^+$ 以及 $H_3O^+$ 离子在合适的漂移管约化场( $E/N$ ,单位:Td,  $1Td = 1Townsend = 10^{-17} V cm^2$ ;  $E$ :电场; $N$ :气体数密度)作用下漂移,穿过漂移管末端离子取样孔进入过渡腔,在过渡腔的离子透镜作用下穿过质谱腔前端的离子取样孔进入四极杆质谱进行质量分析即可从计算机上得到质谱探测到的离子计数率.

因为探测到的离子计数率正比于漂移管末端的离子浓度,所以式(2)可用式(3)代替:

$$i(RH^+) = i(H_3O^+)k[R]t \quad (3)$$

从而得到<sup>[16]</sup>:

$$[R] = \frac{i(RH^+)}{i(H_3O^+)kt} \quad (4)$$

其中 $i(H_3O^+)$ 是母体离子 $H_3O^+$ 的计数率; $i(RH^+)$ 是产物离子的计数率,由四极质谱检测到;迁移时间 $t$ 可以测得,也可以由公式简单计算得

到<sup>[17]</sup>;反应速率常数可查得,对大多数反应通常取  $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ . 从而可以很方便地对被测物 R 的绝对浓度进行测量.

## 1.2 试剂

实验中所用丁酮、乙醚均为国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯试剂,氮中甲苯标准气体 ( $54 \pm 3 \text{ nmol/L}$ ) 由上海五钢气体有限责任公司生产.

## 1.3 实验方法

实验中 PTR-MS 是大气压进样,所以钢瓶中高压甲苯标准气体经减压阀和质量流量计以  $50 \text{ sccm}$  通过三通接头分流采样  $6 \text{ sccm}$  被检测,多余气体排放至室外. 对于实验中所测其他样气,均通过取其液体样品顶空微量蒸汽注入三角烧瓶稀释获得. 为获得仪器本底信号,铂丝催化装置被接入进样管路用来去除空气中的有机物(如图 2). 三通阀控制气体流向,若经过催化转换器(催化温度  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ),气体中的有机物将被去除;若不经催化转换器则直接进样检测. 质谱扫描和数据采集由计算机控制,质量扫描范围为  $0 \sim 300$ . 质谱腔体由  $600 \text{ L/s}$  的分子泵维持真空,典型真空压力为  $10^{-4} \text{ Pa}$ .

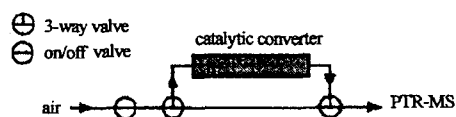


图 2 铂丝催化装置示意图

Fig. 2 Schematic representation of the catalytic converter

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测可行性讨论

国务院发布的《易制毒化学品管理条例》中规定受管制的易制毒化学品分为三类. 丁酮(相对分子量:72)和丙酮(相对分子量:58)同属于第三类易制毒化学品. 它们的常规检测方法相同:根据其于 2,4-二硝基苯肼等发生亲和反应生成复合物的原理加入水和 2,4-二硝基苯肼-浓硫酸溶液观察桔黄色沉淀. 图 3 中给出了丁酮的 PTR-MS 谱图. 为了便于比较,虚线右边的谱图被放大. 其中图 3(a)为没有加入丁酮样品时空气本底的检测谱图.  $m/z = 59$  处存在谱峰,应该是空气中的少量丙酮( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )与  $\text{H}_3\text{O}^+$  发生了质子转移反应生成的  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}]^+$ . 图 3(b)为加入丁酮后的检测谱图,  $m/z = 73$  处谱峰明显,应该是  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}]^+$  离子,由  $\text{H}_3\text{O}^+$  与丁酮

( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )之间的质子转移反应产生.

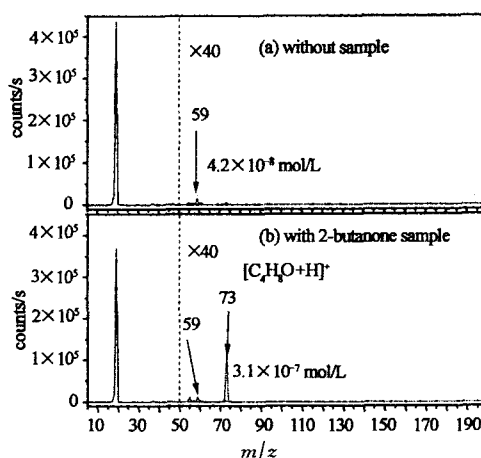


图 3 丁酮 PTR-MS 谱图

Fig. 3 The spectrum of 2-butanone

图 4 为管制范围内的第二类易制毒化学品乙醚(相对分子量:74)被加入 PTR-MS 得到的质谱图.  $m/z = 75$  处出现了明显的离子峰,应该是  $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}]^+$  离子,由  $\text{H}_3\text{O}^+$  与乙醚( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ )之间的质子转移反应产生. 乙醚常规检测方法是:根据其在水中不溶解分层,加酸后溶解分层的原理,先加水后加浓硫酸震荡,观察分层的液体变得清澈透明.

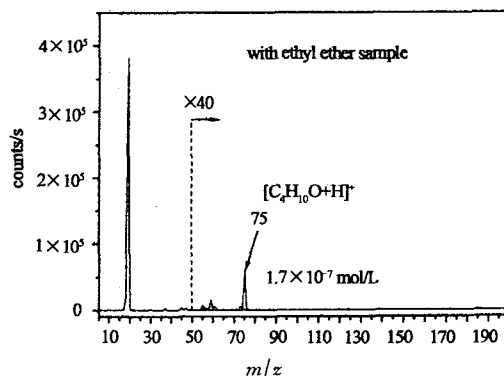


图 4 乙醚 PTR-MS 谱图

Fig. 4 The spectrum of ethyl ether

甲苯也作为第三类易制毒化学品纳入管制范围. 常规检测方法是:根据硫酸甲醛溶液显色反应先滴加 95% 乙醇,再滴加甲醛-浓硫酸溶液,观察有浅黄色变成深红色渣状物出现. 图 5 为  $\text{N}_2$  中甲苯标准气体 ( $54 \pm 3 \text{ nmol/L}$ ) 的 PTR-MS 检测谱图,  $m/z = 93$  处出现了明显的谱峰,应该是  $[\text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}]^+$  离子,由  $\text{H}_3\text{O}^+$  与甲苯( $\text{C}_7\text{H}_8$ )之间的质子转移反应产生.

由于 PTR-MS 对其他易制毒化学品有着相同的检测原理,在此没有一一列出检测谱图的必要性. 表 1 给出了已知的部分易制毒化学品质子亲和势,

根据其与水质子亲和势( $PA = 691.0 \text{ kJ/mol}$ )的比较可以推断是否可以利用质子转移反应质谱对其进行检测。

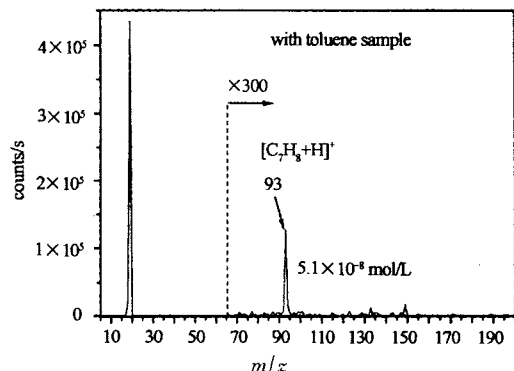


图5 甲苯 PTR-MS 谱图  
Fig. 5 The spectrum of toluene

从表1中可以看出,数据库中可查得质子亲和势的易制毒化学品中除盐酸外,其他的质子亲和势均比水高,均可以被 PTR-MS 检测.对于其他未能直接查得质子亲和势的易制毒化学品也可以根据其所属类别等方法推测其质子亲和势是否高于水.例如:3,4-亚硝基二氧苯基-2-丙酮属酮类,酮类有机物的质子亲和势均比  $PA(\text{水})$  大.甲酸( $PA = 742.0 \text{ kJ/mol}$ )、乙酸( $PA = 783.7 \text{ kJ/mol}$ )、丙酸( $PA = 797.2 \text{ kJ/mol}$ )、苯( $PA = 750.4 \text{ kJ/mol}$ )、苯甲酸( $PA = 821.1 \text{ kJ/mol}$ )和邻氨基苯甲酸( $PA = 901.5 \text{ kJ/mol}$ )的质子亲和势均大于水,所以推测 N-乙酰邻氨基苯甲酸、苯乙酸等的质子亲和势也高于水.量子化学计算得到的表1中苯乙酸的质子亲和势验证了上述推测.另外 G. Lange 等人<sup>[18]</sup>研究了异黄樟素(Isosafrole)与  $\text{NH}_4^+$  的化学电离反应(CI),从文中可以知道异黄樟素的质子亲和势要比  $\text{NH}_3$  高,而  $\text{NH}_3$  的质子亲和势为  $853.6 \text{ kJ/mol}$ ,比水的质子亲和势高,所以异黄樟素也可以被检测.易制毒化学品几乎都是有机物,而一般来说,有机物分子(除  $\text{CH}_4$  等少数有机物外)的质子亲和势都比水的高<sup>[14]</sup>,都可以被 PTR-MS 检测.易制毒化学品中虽有几种常温下为晶体,蒸汽压可能较低,但加温进样方式仍然可以满足 PTR-MS 气体进样检测的要求。

值得一提的是,在 PTR-MS 中,对于大多数分子,漂移管内  $E/N$  一般取  $100 \sim 140 \text{ Td}$  即可以获得最好的电离效果,从而对应其  $\text{RH}^+$  离子峰,克服了碎片离子峰的干扰,谱峰识别相对简单.但四级质谱无法区分荷质比相同或相近物质的缺陷仍然存在.在 PTR-MS 中, $E/N$  过低容易生成水团簇离子,过

高易生成碎片离子.通过改变漂移管内  $E/N$  来观察不同分子在反应中生成的团簇离子和碎片离子特征<sup>[14]</sup>又是 PTR-MS 克服常规条件下定性分析缺陷的有效方法之一.在实际应用时,PTR-MS 中  $E/N$  设在常规条件下用于快速筛选,对于疑似易制毒化学品再通过改变  $E/N$  给出准确判断,避免阳性结果的出现。

表1 易制毒化学品质子亲和势(PA)和 PTR-MS 检测限  
Tab.1 Proton affinities of some drug precursor chemicals and their LOD of PTR-MS

易制毒化学品名称	相对分子量	PA/ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	本底信号/ ( $\text{counts}\cdot\text{s}^{-1}$ )	LOD <sub>s</sub> ( $S/N=2$ ) ( $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1-苯基-2-丙酮 <sup>①</sup>	134	842.6	4.6	0.10
3,4-亚硝基二氧苯基-2-丙酮	178	>691.0	3.2	0.09
胡椒醛	150	>691.0	5.8	0.12
异黄樟素	162	>853.6	5.2	0.11
N-乙酰邻氨基苯甲酸	179	>691.0	2.6	0.10
邻氨基苯甲酸 <sup>①</sup>	137	901.5	2.4	0.08
麦角酸	268	>691.0	1.5	0.06
麦角胺	581	>691.0	—	—
麦角新碱	325	>691.0	—	—
麻黄素	165	>691.0	2.2	0.07
苯乙酸 <sup>②</sup>	136	838.2	3.6	0.09
醋酸酐 <sup>[19]</sup>	99	827.6	5.6	0.11
三氯甲烷	118/120/ 122/124	<691.0	—	—
乙醚 <sup>①</sup>	74	828.4	6.0	0.12
哌啶 <sup>①</sup>	85	954.0	4.5	0.10
甲苯 <sup>①</sup>	92	784.0	1.2	0.05
丙酮 <sup>①</sup>	58	812.0	56.0	0.36
丁酮 <sup>①</sup>	72	827.3	16.7	0.20
高锰酸钾	158	<691.0	—	—
硫酸 <sup>①</sup>	98	699.4	24.0	0.24
盐酸 <sup>①</sup>	36/38	556.9	—	—

①NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release. ②

Calculated in gaussian 03 procedure package using the density functional theory (DFT) - based method at the B3LYP/6-31+G(d) level.

## 2.2 准确性和检测限讨论

以甲苯为例,考察 PTR-MS 准确性.对上述甲苯标气多次检测得到的平均浓度为  $51 \pm 0.5 \text{ nmol/L}$ ,说明 PTR-MS 绝对量测量准确.关于 PTR-MS 在其他浓度的准确性和线性范围研究先前已做报道<sup>[20]</sup>.

为考察 PTR-MS 对易制毒化学品的检测限(LOD),我们需要得到各待测物对应其  $\text{RH}^+$  质量数处的本底平均信号(MeanSignal).实验中,铂丝催化装置被接入进样管路用来去除空气中有机物(如图2),从而获得仪器本底信号.结合质谱扫描的驻留时间( $\text{dwelltime} = 30 \text{ s}$ ),统计噪音(NS)即可由下式计算得到<sup>[21]</sup>:

$$NS = \frac{\text{MeanSignal}(\text{cps})}{\sqrt{\text{MeanSignal}(\text{cps}) \times \text{dwelltime}(\text{s})}} \quad (5)$$

当信噪比取2时,将2NS代入式(4)计算得到 PTR-

MS对各易制毒化学品的检测限(见表1)。由于现用的质谱扫描范围(0~300)的限制, $m/z$ 大于300的物质目前无法检测。

### 3 结论

基于软电离反应原理的PTR-MS技术是一种有效的痕量物质分析方法,它克服了传统电离质谱中高能电子轰击易产生许多碎片离子的缺陷,使谱图分析简单化;同时利用不同条件下团簇离子和碎片离子特征,可在一定程度上对同分异构体等分子定性分析;另外作为一种新兴的痕量检测技术,它还具有检测速度快,检测限低,能够满足定量检测等多方面优点。以几种常见易制毒化学品为例给出PTR-MS检测结果,发现易制毒化学品在合适条件下各自对应其质子化离子峰,谱峰识别简单;从质子亲和势来分析对其他易制毒化学品检测的可行性,从结果可知大多易制毒化学品均可用PTR-MS检测。以甲苯标气为例,说明了PTR-MS定量检测准确。根据易制毒化学品的质子化离子处的噪音水平和母体峰的强度等参数,计算得到自行研制的PTR-MS的直接进样检测限,其中对甲苯可达 $5.0 \times 10^{-2} (\pm 50\%)$  nmol/L。本文提出将PTR-MS应用于易制毒化学品检测,为易制毒化学品的快速筛选和准确检测提供了一种较为理想的工具,拓宽了PTR-MS的研究领域。

### 参考文献

- [1] SMITH D, WANG T S, SPANEL P, *et al.* The increase of breath ammonia induced by niacin ingestion quantified by selected ion flow tube mass spectrometry[J]. *Physiological Measurement*, 2006, 27(6): 437-444.
- [2] 程平, 储焰南, 张为俊, 等. 选择离子流动管质谱对汽车尾气成分的分析[J]. *分析化学*, 2004, 32(1): 113-118.  
CHENG P, CHU Y N, ZHANG W J, *et al.* Analysis of exhaust gas from a car using selected ion flow tube mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32(1): 113-118. (In Chinese)
- [3] 程平, 张为俊, 储焰南, 等. 用选择离子流动管质谱测定汽油和柴油蒸汽成分[J]. *分析化学*, 2003, 31(5): 548-551.  
CHENG P, ZHANG W J, CHU Y N, *et al.* Analysis of petrol and diesel vapor using selective ion flow tube/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(5): 548-551. (In Chinese)
- [4] WANG T S. A study of the reactions of  $H_3O^+$ ,  $NO^+$  and  $O_2^+$  ions with nine alkoxy alcohols[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(4): 747-752.
- [5] 魏万之, 胡妍波, 夏建军, 等. 气相色谱-质谱联用法分析卷烟烟气中15种多环芳烃[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2005, 32(2): 76-80.  
WEI W Z, HU Y B, XIA J J, *et al.* Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarette smoke with GC/MS[J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2005, 32(2): 76-80. (In Chinese)
- [6] 杨家红, 甘峰, 梁逸曾, 等. 数据库和人工智能在质谱检索中的应用[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2001, 28(1): 37-42.  
YANG J H, GAN F, LIANG Y Z, *et al.* Application of database and artificial intelligence to spectrum resolution[J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2001, 28(1): 37-42. (In Chinese)
- [7] HANSEL A, WISTHALER A. A method for real-time detection of PAN, PPN and MPAN in ambient air[J]. *Geophysical Research Letters*, 2000, 27(6): 895-898.
- [8] TANI A, KATO S, KAJII Y, *et al.* A proton transfer reaction mass spectrometry based system for determining plant uptake of volatile organic compounds[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(8): 1736-1746.
- [9] WISTHALER A, SKROM-TEJSEN P, FANG L, *et al.* PTR-MS assessment of photocatalytic and sorption-based purification of recirculated cabin air during simulated 7-h flights with high passenger density[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 229-234.
- [10] TAUCHER J, HANSEL A, JORDAN A, *et al.* Analysis of compounds in human breath after ingestion of garlic using proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44(12): 3778-3782.
- [11] GRANITTO P M, BIASIOLI F, APREA E, *et al.* Rapid and non-destructive identification of strawberry cultivars by direct PTR-MS headspace analysis and data mining techniques[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2007, 121(2): 379-385.
- [12] VAN RUTH S M, DINGS L, APREA E, *et al.* Comparison of volatile flavour profiles of kidney beans and soybeans by GC-MS and PTR-MS[J]. *Food Science and Technology Research*, 2005, 11(1): 63-70.
- [13] 金顺平, 李建权, 韩海燕, 等. 质子转移反应质谱在线检测痕量挥发性有机物[J]. *化学进展*, 2007, 19(6): 996-1006.  
JIN S P, LI J Q, HAN H Y, *et al.* Proton transfer reaction mass spectrometry for online detection of trace volatile organic compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(6): 996-1006. (In Chinese)
- [14] LINDINGER W, HANSEL A, JORDAN A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS)-medical applications, food control and environmental research[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1998, 173(3): 191-241.
- [15] LINDINGER W, HANSEL A, JORDAN A. Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels[J]. *Chemical Society Reviews*, 1998, 27(5): 347-354.
- [16] DE GOUW J, WARNEKE C, KARL T, *et al.* Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 223(1/3): 365-382.
- [17] WARNEKE C, KUCZYNSKI J, HANSEL A, *et al.* Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS): Propanol in human breath[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1996, 154(1/2): 61-70.
- [18] LANGE G, SCHULTZE W. Some aspects of isobutane and ammonia chemical ionization for the analysis of volatile esters and phenylpropanoids occurring in essential oils[J]. *Organic Mass Spectrometry*, 1992, 27: 481-488.
- [19] KRESNAWAHUESA O, GORTE R J, WHITE D. Characterization of acylating intermediates formed on H-ZSM-5[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2004, 208: 175-185.
- [20] 李建权, 沈成银, 王鸿梅, 等. 质子转移反应质谱的建立与性能研究[J]. *分析化学*, 2008, 36(1): 132-136.  
LI J Q, SHEN C Y, WANG H M, *et al.* Development and validation of proton transfer reaction mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(1): 132-136. (In Chinese)
- [21] DEBOIS D, GIULIANI A, LAPREVOTE O. Fragmentation induced in atmospheric pressure photoionization of peptides[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2006, 41(12): 1554-1560.