

真空紫外单光子电离质谱技术的研究进展及其在挥发性有机物在线分析中的应用

孙万启 张勇 方双喜*
(中国气象局气象探测中心, 北京 100081)

摘 要 真空紫外单光子电离质谱(VUV-SPI-MS)具有广谱软电离、碎片峰少、基质干扰小、灵敏度高、响应时间短等优点,适用于混合挥发性有机物的实时在线分析。本文介绍了 VUV-SPI-MS 的工作原理和结构组成,概括了其在进样系统、电离源、质量分析器等方面的研究进展,综述了其在大气成分观测及大气化学反应研究、环境监测、食品检测等领域中的在线分析应用研究进展,并对未来的发展方向和发展趋势进行了展望。

关键词 真空紫外单光子电离质谱; 挥发性有机物; 在线分析; 评述

1 引言

挥发性有机物(VOCs)是指常温(20℃)常压下饱和蒸气压大于 133.3 Pa、沸点介于 50℃~260℃的一类气态有机化合物(世界卫生组织定义),包括各种烃类、醇醚类、酯类、醛酮类、酸类等^[1]。该类物质具有损害人体健康^[2]、引起光化学反应^[3]、形成大气中细粒子(PM_{2.5})^[4]和近地面臭氧^[5]等危害,美、欧、中、日等国家或组织均对其制定了严格的排放标准^[6]。目前,对 VOCs 的检测多采用离线分析技术,如气相色谱法(GC)^[7]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[8]等。但是,离线分析技术的一个主要缺点是样品中的一些活性物种容易在复杂的前处理和耗时的分析过程中变性,因此,一些在线分析技术近年来逐渐受到重视。

VOCs 的在线分析技术包括在线 GC、光谱、离子迁移谱和质谱等技术。在线 GC 技术已经比较成熟,检测灵敏度可达 10^{-12} (V/V)^[9],与实验室 GC 灵敏度相当,但其分离过程仍耗时较长,一般需要几分钟到 1 h,所以不能在线分析高活性的 VOCs 物种。在线光谱技术主要包括傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术和可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术。其中,FTIR 被美国环保局确定为烟气中 VOCs 在线检测的标准方法,但其灵敏度仅为 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ (V/V)^[10],且具有成本高、体积大、计算耗时长、对操作人员专业知识要求高等缺点,难以广泛应用。TDLAS 的灵敏度为 $10^{-10} \sim 10^{-7}$ (V/V),高于 FTIR 技术^[10],应用较为广泛,但由于其存在可调谐波段种类少、温控精度要求高、激光器的性能不理想等问题^[11],难以对复杂 VOCs 进行全面检测。在线离子迁移谱(IMS)技术在安全领域应用较多,灵敏度为 10^{-11} (V/V)量级^[10],不过因其瞬时分辨率较低,特异性差,可测物种有限^[12],所以在其它领域应用较少。在线质谱技术主要包括质子转移反应质谱(PTR-MS)技术和真空紫外单光子电离质谱(VUV-SPI-MS)技术。PTR-MS 灵敏度很高,为 10^{-12} (V/V)量级^[13],其商业化的时间较短,在各领域的应用正逐步展开^[13~16],但其检测还不能在理想的几十秒内完成^[17],难以对瞬变场合的 VOCs 进行在线监控。VUV-SPI-MS 是近年来国际上研究较多的一种高灵敏、高时间分辨率的质谱技术^[18~20],其灵敏度为 10^{-14} (V/V)量级^[21],时间分辨率一般在 10 s 以内^[22],均优于上述几种 VOCs 在线分析技术。该类质谱所采用的电离技术为真空紫外单光子电离(一种“软电离”)技术,具有广谱性、碎片峰少、基质干扰小等优点,适合于混合 VOCs 的实时在线分析^[22,23]。

2 真空紫外单光子电离原理与仪器构造

2.1 电离原理

真空紫外单光子电离是一种域电离,其物理原理如反应(1)和(2)所示^[24]。在较低能量下,目标分

2018-10-25 收稿; 2019-04-12 接受

本文系国家重点研发计划项目(No. 2017YFC0209700)和国家自然科学基金项目(NO. 41705134)资助

* E-mail: fangsx@cma.gov.cn

3.1 进样系统

目前,应用于 VUV-SPI-MS 的进样方式主要有直接进样、膜进样、激光解吸进样、热解吸进样及色谱进样等。直接进样方式较简单,文献报道较多。Sun 等^[22]用一根直径 3.2 mm 的不锈钢管和一个流量调节阀组合实现直接进样,简单实用。Ferge^[29]和 Dorfner^[30]等用一根外面包覆不锈钢管的熔融石英毛细管实现直接进样。毛细管的一端插入至电离源的中心,为电离区提供样品;另一端连接至管道取样装置,从工厂排气管道实时取样^[31]。膜进样方式能有效提高仪器的灵敏度。Hou 等^[32,33]最先在 VUV-SPI-MS 上使用该技术,使仪器的灵敏度提高了 10 ~ 20 倍。该膜进样装置由 50 μm 厚的聚二甲基硅氧烷膜和内部压力 10^{-2} Pa 的缓冲腔组成,通过对膜前入口和缓冲腔出口处的气流进行控制,以达到调节目标物质富集倍数的目的。Tonokura 等^[34]也研制了类似的膜进样装置,测试结果表明,使用该装置后,VUV-SPI-MS 对苯和氯苯的检测限降低了一个数量级。激光解吸和热解吸进样方式可使仪器具备检测低蒸气压 VOCs(如炸药类物质)的能力。Ehlert 等^[35]报道了一种激光解吸装置——激光探针,此探针由激光源、激光纤维和传输毛细管组成。其工作过程是:激光源释放出 2 ~ 6 mJ 的激光,激光经激光纤维传输至探针顶端对样品进行解吸,解吸后的气体样品经毛细管输送至电离源。Schramm 等^[25,26]将热解吸进样方式引入了 VUV-SPI-MS,工作过程是先将样品放置在擦板上,然后置入热脱附进样器内,解吸后的气体样品经毛细管输送至电离源内。有学者将 GC^[29,36]或二维 GC^[37~40]与 VUV-SPI-MS 耦合,用于复杂 VOCs 的检测,此时,GC 可视为是一种带分离功能的复杂进样系统。综上所述,VUV-SPI-MS 的进样技术正由单一功能向多功能一体化方向发展,以满足不同浓度、不同性质和不同场景的 VOCs 的进样需求。

3.2 电离源

目前,应用于 VUV-SPI-MS 的电离源主要有灯基真空紫外光源、激光致真空紫外光源和同步辐射真空紫外光源等,前两者的应用最为普遍。

灯基真空紫外光源指的是稀有气体真空紫外灯,它是产生真空紫外光的常用手段之一^[41,42],其性能的优劣直接影响目标分子的电离效率。传统的真空紫外灯光强较弱,在 VUV-SPI-MS 上难以应用。有学者使用空心阴极放电灯作为 VUV-SPI-MS 的电离源^[43,44],其所采用的辉光放电方式容易因电极烧蚀而产生杂质气体,从而使发射光谱变差且不稳定,所以不能广泛应用。微波放电、射频放电和电子束激发真空紫外灯光强强,是 VUV-SPI-MS 比较理想的电离源:如 Kuribayashi 等^[45]发展的微波放电 H_2/He 灯(10.2 eV),其光子流量达到了 1×10^{14} 个/s; Sun^[22]和 Shu^[46]等开发的射频放电 Kr 灯(10.03 eV),光子流量达到了 5×10^{14} 个/s; Muhlberger 等^[41]改进的电子束激发 Kr 灯,光子流量达到了 3×10^{17} 个/s(8.4 eV)。也有学者使用商业化的直流放电 Kr 灯(10.6 eV)作为 VUV-SPI-MS 的电离源^[20],该类紫外灯虽然体积较小,造价较低,但光子流量不高(1×10^{11} 个/s),难以满足 VUV-SPI-MS 对电离源的要求。因此,提高光通量和稳定性、降低成本,是未来灯基真空紫外光源的发展方向。

激光致真空紫外光源也是产生真空紫外光的常用手段,此类装置于 1997 年开始应用于 VUV-SPI-MS^[47],基于此,研究者开发了很多相关的分析方法和技术^[48]。典型的激光光源为 Nd:YAG 激光器,对 Xe 激发产生中心频率 118 nm(10.49 eV)的真空紫外光,可以电离大部分 VOCs 物种。关于激光致真空紫外光源的详细介绍见专门的综述^[49]。

同步辐射也用于产生真空紫外光,该类装置产生的紫外光波长连续可调(如美国伯克利国家实验室的高分辨率单色同步辐射装置所产紫外光能量的可调范围为 8 ~ 30 eV)^[50]。其作为 VUV-SPI-MS 的

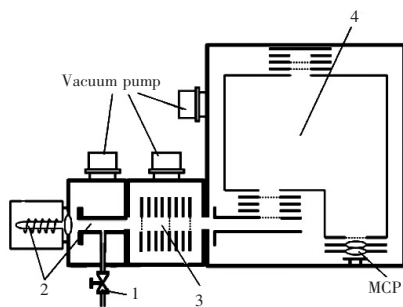


图 2 真空紫外单光子电离飞行时间质谱仪的结构示意图^[22]

1. 进样系统; 2. 电离系统; 3. 离子迁移系统; 4. 检测系统 (MCP: 微通道板)

Fig. 2 Schematic of vacuum ultraviolet single-photon ionization time-of-flight mass spectrometer^[22]:

1. sampling system; 2. ionization system; 3. ion migration system; 4. detection system (MCP: microchannel plate)

电离源适合光电离、光解离物理过程的研究^[51,52],但也有学者将其用于有机物热解过程产气的研究^[53~55]。但该类装置体积过于庞大,世界上仅个别实验室拥有,无法广泛应用。

除了光源的种类和性能外,电离器(电离源辅助部件)的结构和电离助剂(待测物中加入的能提高电离效率的物质)的掺入也会影响电离效率。如Zhu等^[56]设计了一种新型电离器,其由内表面覆以光亮铝箔的两个圆盘电极组成,圆盘中间是电离区,紫外光在电离区内多次反射以增加对目标分子的电离效率,使此电离器的电离效率是未采用此电离器结构的电离器的4倍。Shu等^[57]发现在气体样品中加入适量 CH_2Cl_2 可使目标分析物的信号强度增加近百倍,且电离过程不受分析物电离能的限制。Yang等^[21]使这一信号强度增益提高到千倍以上。由此可见,结构设计合理的电离器和恰当选取的电离助剂都能有效提高目标分子的电离效率。

3.3 质量分析器

目前,应用于VUV-SPI-MS的质量分析器主要有飞行时间质谱仪(TOFMS)、四极杆质谱仪(QMS)、离子阱质谱仪(ITMS)等。TOFMS是获取谱图速度最快的质量分析器,每秒可得上千张全谱图,此特点正符合在线分析技术对时间分辨率的要求。TOFMS的应用最广,与灯基^[22,27,41,45,58~61]、激光致^[62~64]、同步辐射^[52]3种真空紫外电离源的匹配应用均有报道,且以前两者居多。QMS能够通过电场的调节进行质量扫描或质量选择,定量分析性能好^[27]。与灯基真空紫外电离源的匹配应用^[28,43]表明,其可以对典型的VOCs进行定量分析。ITMS体积小,能够串联形成级联质谱,在定性分析方面具有优势。Schramm等^[25,26]将ITMS-ITMS级联质谱与灯基真空紫外电离源进行匹配,利用“噪声过滤场”和“碰撞诱导解离”技术实现了目标物质的定性分析。Kuribayashi等^[45]将ITMS-TOFMS级联质谱与灯基真空紫外电离源进行匹配,利用ITMS和TOFMS各自的优势实现了目标物质的定性定量检测。每种质量分析器都各有优缺点,针对不同用途,选用的质量分析器也不同,如要进行VOCs实时在线检测,需要很高的时间分辨率和质谱分辨率,可选用TOF或ITMS-TOFMS;如对分辨要求不高,定量分析要求高,可选用QMS;如追求仪器的小型化和便携性,可选用ITMS。

4 在线分析应用

近年来,VUV-SPI-MS用于VOCs在线分析方面的研究报道逐渐增多,研究对象包括大气及烟雾箱中的VOCs、燃烧和热解烟气中的VOCs、食物烘焙烟气中的VOCs及其它来源的VOCs。

4.1 大气及烟雾箱中VOCs的在线分析

大气中VOCs的浓度通常小于 10^{-9} (V/V),属于痕量级;烟雾箱在模拟真实大气状况下运行,其内VOCs的浓度也为痕量级。对该浓度的VOCs进行在线分析的难度很高。Sun等^[22]用VUV-SPI-MS对大气中的苯、甲苯、二甲苯/乙苯和 C_3 -苯的衍生物等VOCs物种进行了实时在线检测,展示了其浓度随时间变化的特征(图3)。Yang^[65]和Zhang^[66]等分别用VUV-SPI-MS对烟雾箱内不同甲氧基苯酚类物质(燃烧示踪物)与 NO_3 自由基的大气化学反应过程进行了监控,鉴别了反应产物,计算了反应速率。Ma等^[67]用VUV-SPI-MS对烟雾箱内二次有机气溶胶形成过程中气相物种种类和浓度进行了在线分析,揭示了汽车尾气中二次有机气溶胶的形成机理。以上研究结果表明,该类仪器具备对大气及烟雾箱中痕量级VOCs的在线分析能力,可用于大气成分观测和大气化学反应研究。

4.2 燃烧和热解烟气中VOCs的在线分析

目前,对燃烧和热解烟气在线分析的文献报道主要分为4个方面:(1)发动机燃烧。Tonokura等^[34]用VUV-SPI-MS对摩托车尾气中若干气相物种进行了认证,对其中苯浓度的变化进行了实时监控。Muhlberger等^[41,62]用VUV-SPI-MS对汽车尾气中的NO和摩托车尾气中的三苯进行了在线分析。Yamamoto等^[68]用VUV-SPI-MS对汽油车、柴油车尾气进行动态监控,分析了在运行和空转两种条件下尾气中VOCs的浓度特征。Adam等^[59]用VUV-SPI-MS研究了小汽车、四冲程摩托车、二冲程摩托车和涡轮增压厢式货车4种交通工具尾气中典型VOCs的浓度在负载、加速、催化剂活性变化或发动机失火等状态下的动态变化。(2)烟草燃烧和热解。Adam等^[69]用VUV-SPI-MS对烟草燃烧和热解烟气中的VOCs进行了在线分析,展示了其浓度在逐口抽吸过程中的实时变化情况(图4),分析了主气流、侧气流

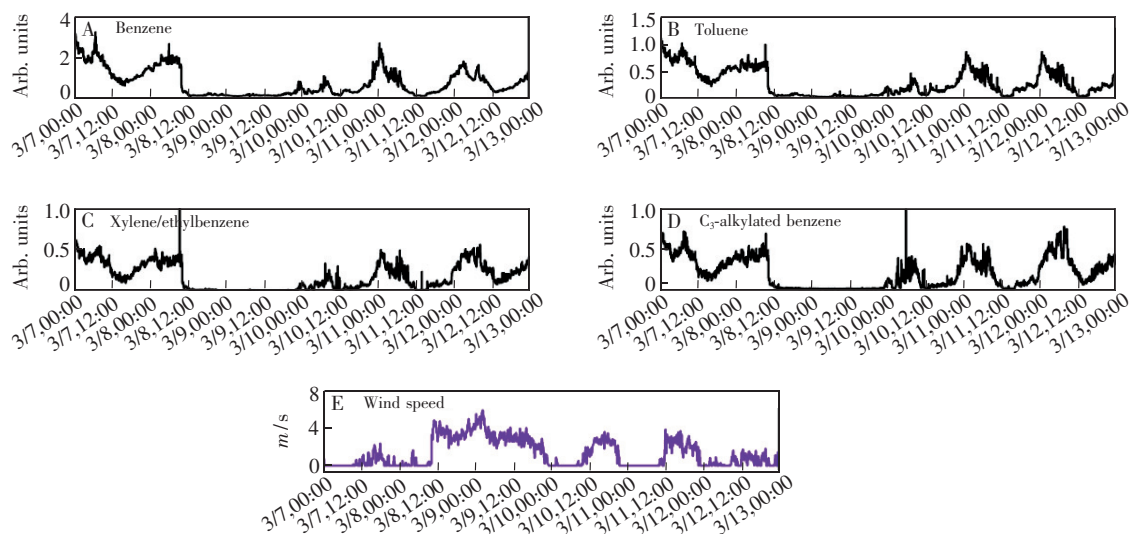


图3 真空紫外单光子电离质谱在线分析室外空气^[22]: 苯(A)、甲苯(B)、二甲苯/乙苯(C)、三甲苯衍生物(D)的浓度变化以及风速(E)变化

Fig. 3 On-line analysis of outdoor air by a vacuum ultraviolet single-photon ionization mass spectrometer^[22]: concentration variations of benzene (A), toluene (B), xylene/ethylbenzene (C) and C₃-alkylated benzene derivatives (D), and speed variations of wind (E)

中 VOCs 组分的异同^[70,71],建立了基于 VUV-SPI-MS 谱图的区分烟草类型的方法模型^[72]。文献[73, 74]也用 VUV-SPI-MS 对烟草燃烧和热解烟气进行了在线分析,研究在闷烧-抽吸往复过程中 VOCs 的形成特征和机理。(3)燃料燃烧和热解。Ferge 等^[29]将 GC 与 VUV-SPI-MS 耦合对木头燃烧过程中的气相组分进行在线分析,研究了其与颗粒相组分形成之间的关系。Weng 等^[53]用 VUV-SPI-MS 对松木低压热解过程中的气相组分进行了在线分析,讨论了不同热解产物的形成特征。也有研究者针对烟煤^[54]、稻壳和稻秆^[55]做了类似工作。(4)垃圾焚烧。Fujimori 等^[75]用 VUV-SPI-MS 对市政焚烧炉烟气中的低氯苯(二噁英标志物)进行在线分析,研究了其形成与颗粒相中金属氧化物之间的关系。文献[76,77]分别开发了基于 VUV-SPI-MS 的在线分析方法,用于市政焚烧炉烟气中低氯苯的长期连续监测。以上文献中所使用的 VUV-SPI-MS 的灵敏度为 $10^{-12} \sim 10^{-6}$ (V/V),时间分辨率 <100 s^[29,53~55,69~77],具备对燃烧和热解烟气中 VOCs 的在线分析能力,该类仪器可作为移动/固定污染源在线监控的有效工具。文献[76,77]的研究表明,该类仪器已经基本具备了工业化应用的能力,可在环境监测领域发挥重要作用。

4.3 食物烘焙烟气中 VOCs 的在线分析

关于食物烘焙烟气中 VOCs 在线分析的文献报道也逐渐增多。赵婉等^[78]用 VUV-SPI-MS 对茉莉花烘焙烟气进行在线分析,了解其香气成分及浓度随时间变化的特征。Dorfner 等^[30]用 VUV-SPI-MS 对咖啡豆烘焙烟气进行在线分析,认证了多种随时间逐步出现的 VOCs 物种。Schramm 等^[25]做了类似工作,推测了烘焙中两种不同的化学反应通道。Hertz-Schunemann 等^[79]用 VUV-SPI-MS 对烘焙时咖啡豆内部气体进行实时取样分析,研究了其香味及非香味类 VOCs 的形成过程和影响因素。以上研究结果表明, VUV-SPI-MS 能够对烘焙烟气中香味及非香味类 VOCs 进行动态监控,监控结果可作为指导食品烘焙工艺改进的重要参考。

4.4 其它在线分析应用

Li 等^[80]用 VUV-SPI-MS 对人体细胞 HeLa 和 293T 在不同浓度的药物作用下产生的二甲基硫醚进行在线分析,间接了解了细胞对该药物的代谢情况;并对 4 种癌细胞和 1 种正常细胞呼出的 VOCs 进行了在线分析,基于分析结果建立了癌细胞和正常细胞的区分模型^[81]。Schramm 等^[25]用 VUV-SPI-MS 对炸药和军事毒剂进行高灵敏检测,且对军事毒剂 DMMP 的热解吸过程进行了在线分析。李庆运等^[82]用 VUV-SPI-MS 对甲醇制烯烃的催化过程进行监控,以实时了解催化剂活性的变化情况。以上研究结

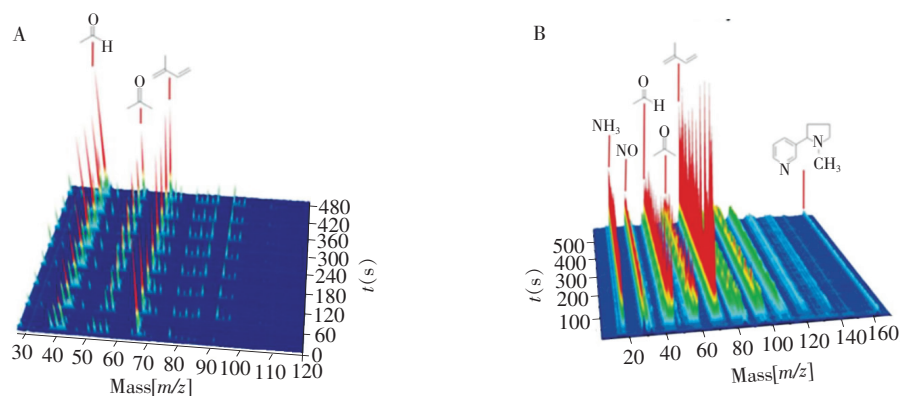


图 4 在线分析香烟烟气的三维图(ISO 条件下的全抽吸周期)^[69]: (A) 主流烟气的检测; (B) 侧气流烟气的检测

Fig. 4 Three dimensional representation of an on-line cigarette measurement (full smoking cycle, ISO conditions)^[69]: (A) mainstream smoke measurement; (B) side-stream smoke measurement

果表明,VUV-SPI-MS 具有在生命科学、军事及安全 and 催化工程等领域应用的潜力。

5 展望

VUV-SPI-MS 适合各类混和 VOCs 的在线分析,应用广泛。但目前该技术还基本停留在实验室阶段,实际应用仍有很多问题有待解决,在未来的研究中需要进行以下工作:(1)改进进样系统,使其满足各相(包括液、气或固)各场景 VOCs 的进样要求;(2)加强高光强电离源的研制,进行电离源长期运行稳定性、可靠性的研究,进行电离源与不同质量分析器的最佳匹配研究,进一步提高仪器的性能;(3)开展与其它分析技术耦合的系统研究,拓展 VUV-SPI-MS 的应用领域。

References

- 1 Ayoko G A, Wang H. *The Handbook of Environmental Chemistry*. Berlin Heidelberg: Springer, **2014**: 4f: 1-39
- 2 Lee C, Choi Y J, Jung J S, Lee J S, Kim K H, Kim Y J. *Atmos. Environ.*, **2005**, 39(12): 2225-2234
- 3 JIN Wei-Qi, YANG Meng. *J. Chem. Ind. & Eng.*, **2007**, 28(3): 22-24
靳卫齐, 杨萌. 化学工业与工程技术, **2007**, 28(3): 22-24
- 4 Chen T, Jang M. *Atmos. Environ.*, **2012**, 46: 271-278
- 5 United Kingdom Photochemical Oxidants Review Group. *Ozone in the United Kingdom 1993: Third Report of the United Kingdom Photochemical Oxidants Review Group*. London: Department of the Environment, Air Quality Division, **1993**
- 6 ZHANG Guo-Ning, HAO Zheng-Ping, JIANG Mei, WANG Hai-Lin. *Environ. Sci.*, **2011**, 32(12): 3501-3508
张国宁, 郝郑平, 江梅, 王海林. 环境科学, **2011**, 32(12): 3501-3508
- 7 Xu X, Stee L L P, Williams J, Beens J, Adahchour M, Vreuls R J J, Brinkman U A T, Lelieveld J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2003**, 3(3): 665-682
- 8 Wang Y, Xu X, Yin L, Cheng H, Mao T, Zhang K, Lin W, Meng Z, Palasota J A. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1361: 229-239
- 9 De Blas M, Navazo M, Alonso L, Nieves D, Lza J. *Sci. Total Environ.*, **2011**, 409(24): 5459-5469
- 10 DU Zhen-Hui, ZHAI Ya-Qiong, LI Jin-Yi, HU Bo. *Spectrosc. Spect. Anal.*, **2009**, 29(12): 3199-3203
杜振辉, 翟雅琼, 李金义, 胡波. 光谱学与光谱分析, **2009**, 29(12): 3199-3203
- 11 LIU Jing-Yun, SUN Bao-Shen, ZHANG Hai-Feng. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2008**, 27(5): 648-653
刘景允, 孙宝盛, 张海丰. 化工进展, **2008**, 27(5): 648-653
- 12 Sulzer P, Petersson F, Agarwal B, Becker K H, Jurschik S, Mark T D, Perry D, Watts P, Mayhew C A. *Anal. Chem.*, **2012**, 84(9): 4161-4166
- 13 Trefz P, Schmidt M, Oertel P, Obermeier J, Brock B, Kamysek S, Dunkl J, Zimmermann R, Schubert J K, Miekisch W. *Anal. Chem.*, **2013**, 85(21): 10321-10329

- 14 Blake R S, Whyte C, Hughes C O, Ellis A M, Monks P S. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(13): 3841–3845
- 15 ZHAN Xue-Fang, DUAN Yi-Xiang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(10): 1611–1618
詹雪芳, 段忆翔. 分析化学, **2011**, 39(10): 1611–1618
- 16 Ellis A M, Mayhew C A. *Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry: Principles and Applications*. New York: John Wiley & Sons, **2013**: 311–330
- 17 González-Méndez R, Reich D F, Mullock S J, Corlett C A, Mayhew C A. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2015**, 385: 13–18
- 18 Schuhle U, Pallix J B, Becker C H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110(7): 2323–2324
- 19 Wu Q H, Hua L, Hou K Y, Cui H P, Chen P, Wang W G, Li J H, Li H Y. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 295(1): 60–64
- 20 Hua L, Wu Q H, Hou K Y, Cui H P, Chen P, Wang W G, Li J H, Li H Y. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(13): 5309–5316
- 21 Yang B, Zhang H X, Shu J N, Ma P K, Zhang P, Huang J Y, Li Z, Xu C. *Anal. Chem.*, **2017**, 90(2): 1301–1308
- 22 Sun W Q, Shu J N, Zhang P, Li Z, Li N N, Liang M, Yang B. *Atmos. Meas. Tech.*, **2015**, 8(11): 4637–4643
- 23 Hanley L, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2009**, 81(11): 4174–4182
- 24 Baer T. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1989**, 40(40): 637–669
- 25 Schramm E, Kurten A, Holzer J, Mitschke S, Muhlberger F, Sklorz M, Wieser J, Ulrich A, Putz M, Schulte-Ladbeck R, Schultze R, Curtius J, Borrmann S, Zimmermann R. *Anal. Chem.* **2009**, 81(11): 4456–4467
- 26 Schramm E, Holzer J, Putz M, Schulte-Ladbeck R, Schultze R, Sklorz M, Ulrich A, Wieser J, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395(6): 1795–1807
- 27 Mühlberger F, Streibel T, Wieser J, Ulrich A, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(22): 7408–7414
- 28 Mühlberger F, Wieser J, Morozov A, Ulrich A, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(7): 2218–2226
- 29 Ferge T, Maguhn J, Hafner K, Muhlberger F, Davidovic M, Warnecke R, Zimmermann R. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(6): 1393–1402
- 30 Dorfner R, Ferge T, Yeretzian C, Kettrup A, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(5): 1386–1402
- 31 Heger H J, Zimmermann R, Dorfner R, Beckmann M, Griebel H, Kettrup A, Boesl U. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(1): 46–57
- 32 Hou K Y, Wang J, Li H Y. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21(22): 3554–3560
- 33 Hou K Y, Li F L, Chen W D, Chen P, Xie Y Y, Zhao W D, Hua L, Pei K, Li H Y. *Analyst*, **2013**, 138(19): 5826–5831
- 34 Tonokura K, Kanno N, Yamamoto Y, Yamada H. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 290(1): 9–13
- 35 Ehlert S, Holzer J, Rittgen J, Putz M, Schulte-Ladbeck R, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405(22): 6979–6993
- 36 Eschner M S, Selmani I, Gröger T M, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(17): 6619–6627
- 37 Wohlfahrt S, Fischer M, Saraji-Bozorgzad M, Matuschek G, Streibel T, Post E, Denner T, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405(22): 7107–7116
- 38 Eschner M S, Welthagen W, Gröger T M, Gonin M, Fuhrer K, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, 398(3): 1435–1445
- 39 Welthagen W, Mitschke S, Mühlberger F, Zimmermann R. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1150(1-2): 54–61
- 40 Eschner M S, Selmani I, Gröger T M, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(17): 6619–6627
- 41 Muhlberger F, Wieser J, Ulrich A, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2002**, 74(15): 3790–3801
- 42 Feng X, Zhu S. *Phys. Scr.*, **2006**, 74(3): 322–325
- 43 Park H, Lee I, Choi K S, Wagatsuma K, Lee S C. *Talanta*, **2007**, 72(5): 1659–1666
- 44 El-Habachi A, Schoenbach K H. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73(7): 885–887
- 45 Kuribayashi S, Yamakoshi H, Danno M, Sakai S, Tsuruga S, Futami H, Morii S. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(4): 1007–1012
- 46 Shu X, Yang B, Meng J W, Wang Y F, Shu J N. *Spectrosc. Lett.*, **2013**, 46(3): 227–234
- 47 Lockyer N P, Vickerman J C. *Laser Chem.*, **1997**, 17(3): 139–159
- 48 Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405(22): 6901–6905
- 49 Luo Z. *Deep Ultraviolet Single-Photon Ionization Mass Spectrometry*. In *Mass Spectrometry*, London: In Tech., **2017**

- 50 Wang J, Yang B, Li Y Y, Tian Z Y, Zhang T C, Qi F, Nakajima K. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2007**, 263(1): 30–37
- 51 Ng C. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2000**, 200(1-3): 357–386
- 52 Dodson L G, Shen L, Savee J D, Eddingsaas N C, Welz O, Taatjes C A, Osborn D L, Sander S P, Okumura M. *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119(8): 1279–1291
- 53 Weng J, Jia L, Sun S, Wang Y, Tang X, Zhou Z, Qi F. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405(22): 7097–7105
- 54 Jia L, Weng J, Wang Y, Sun S, Zhou Z, Qi F. *Energy Fuel*, **2013**, 27(2): 694–701
- 55 SUN Shao-Bo, WENG Jun-Jie, JIA Liang-Yuan, WANG Yu, QI Fei, ZHOU Zhong-Yue. *J. Chin. Mass Spectr. Soc.*, **2013**, 34(1): 1–7
- 孙韶波, 翁俊桀, 贾良元, 王毓, 齐飞, 周忠岳. *质谱学报*, **2013**, 34(1): 1–7
- 56 Zhu Z X, Wang J, Qiu K Q, Liu C Y, Qi F, Pan Y. *Rev. Instrum.*, **2014**, 85(4): 046110.
- 57 Shu J N, Zou Y, Xu C, Li Z, Sun W Q, Yang B, Zhang H X, Zhang P, Ma P K. *Sci. Rep.*, **2016**, 6: 36820
- 58 Mühlberger F, Saraji-Bozorgzad M, Gonin M, Fuhrer K, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2007**, 79(21): 8118–8124
- 59 Adam T, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 389(6): 1941–1951
- 60 WANG Jian, HU Yong-Hua, TIAN Zhen-Feng, JIANG Ai-Bing, ZHANG Xiao-Yu, XU Ying-Bo, WANG Cheng-Hui, PAN Yang. *Chinese J. Anal. Lab.*, **2016**, 35(10): 1236–1240
- 王健, 胡永华, 田振峰, 江爱兵, 张晓宇, 徐迎波, 王程辉, 潘洋. *分析实验室*, **2016**, 35(10): 1236–1240
- 61 TAN Guo-Bin, GAO Wei, HUANG Zheng-Xu, HONG Yi, FU Zhong, DONG Jun-Guo, CHENG Ping, ZHOU Zhen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(10): 1470–1475
- 谭国斌, 高伟, 黄正旭, 洪义, 傅忠, 董俊国, 程平, 周振. *分析化学*, **2011**, 39(10): 1470–1475
- 62 Mühlberger F, Zimmermann R, Kettrup A. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(15): 3590–3604.
- 63 Mullen C, Irwin A, Pond B V, Huestis D L, Coggiola M J, Oser H. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(11): 3807–3814
- 64 Mühlberger F, Hafner K, Kaesdorf S, Ferge T, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(22): 6753–6764
- 65 Yang B, Zhang H X, Wang Y F, Zhang P, Shu, J N, Sun W Q, Ma P K. *Atmos. Environ.*, **2016**, 125: 243–251
- 66 Zhang H, Yang B, Wang Y, Shu J, Zhang P, Ma P, Li Z. *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120(8): 1213–1221
- 67 Ma P, Zhang P, Shu J, Yang B, Zhang H. *Environ. Pollut.*, **2018**, 232: 65–72
- 68 Yamamoto Y, Kambe Y, Yamada H, Tonokura K. *Anal. Sci.*, **2012**, 28(4): 385–390
- 69 Adam T, Mitschke S, Baker R R. *Beiträge zur Tabakforschung International/Contributions to Tobacco Research*, **2009**, 23(4): 203–226
- 70 Streibel T, Mitschke S, Adam T, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405(22): 7071–7082
- 71 Adam T, Baker R, Zimmermann R. *J. Agric. Food Chem.*, **2007**, 55(6): 2055–2061
- 72 Adam T, Ferge T, Mitschke S, Streibel T, Baker R, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381(2): 487–499
- 73 Busch C, Streibel T, Liu C, McAdam K G, Zimmermann R. *Bioanal. Chem.*, **2012**, 403(2): 419–430
- 74 Hertz R, Streibel T, Liu C, McAdam K, Zimmermann R. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 714: 104–113
- 75 Fujimori T, Takaoka M, Tsuruga S, Oshita K, Takeda N. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(14): 5528–5533
- 76 Tsuruga S, Suzuki T, Takatsudo Y, Seki K, Yamauchi S, Kuribayashi S, Morii S. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(10): 3684–3688
- 77 Liu W, Jiang J C, Hou K Y, Wang W G, Qi Y C, Wang Y, Xie Y Y, Hua L, Li H Y. *Talanta*, **2016**, 161: 693–699
- 78 ZHAO Wan, WEN Wu, ZHU Ya-Nan, LIU Cheng-Yuan, YANG Jiu-Chong, PAN Yang. *J. Chin. Mass Spectr. Soc.*, **2018**, 39(1): 85–92
- 赵婉, 文武, 朱亚楠, 刘成园, 杨玖重, 潘洋. *质谱学报*, **2018**, 39(1): 85–92
- 79 Hertz-Schünemann R, Streibel T, Ehlert S, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405(22): 7083–7096
- 80 Li Z, Shu J N, Yang B, Xu C, Zou Y, Sun W Q. *Pharmazie*, **2016**, 71(12): 727–732
- 81 Li Z, Shu J, Zhang P, Sun W, Yang B, Zhang H. *Cancer Biomark.*, **2016**, 16(3): 477–487
- 82 LI Qing-Yun, HUA Lei, JIANG Ji-Chun, HOU Ke-Yong, QI Ya-Chen, TIAN Di, WANG Hai-Yan, LI Hai-Yang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(10): 1531–1537
- 李庆运, 花磊, 蒋吉春, 侯可勇, 齐雅晨, 田地, 王海燕, 李海洋. *分析化学*, **2015**, 43(10): 1531–1537

Application of Vacuum Ultraviolet Single-photon Ionization Mass Spectrometer in Online Analysis of Volatile Organic Compounds

SUN Wan-Qi, ZHANG Yong, FANG Shuang-Xi*

(CMA Meteorological Observation Centre, Beijing 100081, China)

Abstract A vacuum ultraviolet single-photon ionization mass spectrometer, which has the merits of broad-spectrum soft ionization, low fragment peak, low matrix influence, high sensitivity, and short response time, is fit for the use of online analysis of mixed volatile organic compounds. In this review, the theory and structural composition of the single-photon ionization mass spectrometer are described, and the current research progress of sampling systems, ionization sources, and mass spectrometers are summarized. Then, a summary is provided on how online analysis has been applied to the fields of atmospheric composition observation, atmospheric chemistry research, environmental monitoring, food detection, etc. Finally, the direction and trends for future work are proposed.

Keywords Vacuum ultraviolet single-photon ionization mass spectrometry; Volatile organic compounds; Online analysis; Review

(Received 25 October 2018; accepted 12 April 2019)

This work was supported by the National Key R&D Program of China (No. 2017YFC0209700) and the National Natural Science Foundation of China (NO. 41705134).

2018 年 SCI 影响因子公布

《分析化学》(CHINESE JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY)2018 年 SCI 影响因子为 0.931。在分析化学学科中排名 74 位,总被引频次 1983。特别感谢所有来稿作者及审稿专家对《分析化学》期刊的关注与支持。

《分析化学》于 1999 年正式被 SCI 收录,也是分析化学领域唯一一本中文期刊。近年来影响因子逐年上升,但增长的速度趋于平稳。

目前,影响因子数据仍然是评定期刊及作者学术水平的重要参考依据,在正确使用和评价期刊影响因子的同时,也应该正确看待中文期刊的 SCI 统计数据。中文期刊被 SCI 收录不容易,想要快速提升也不容易。前路艰辛,我们更要迎难而上。如果把 JCR 比作一场考试,它可以作为知识掌握的判断,但也不能因此定音。面对强大的国际学术期刊出版巨头,中文期刊需要更长时间培育,需要更多国内专家学者助力,把坚定不移办好中文期刊作为长期奋斗目标,提升中文期刊的国际影响力!

《分析化学》热切期望广大作者投稿、关注和引用,共同携手办好属于中国人的国际化的中文期刊。我们再次真诚地感谢大家长期以来对《分析化学》期刊的大力支持和关注!