



doi: 10.19969/j.fxcsxb.21050702

## 膜进样质谱技术及其应用

王卫国<sup>1,2</sup>, 黄卫<sup>2</sup>, 阮慧文<sup>2</sup>, 徐楚婷<sup>2</sup>, 杨俊超<sup>1</sup>, 李斌<sup>3</sup>, 李海洋<sup>2\*</sup>

(1. 国民核生化国家重点实验室, 北京 102205; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 中国科学院分离分析化学重点实验室, 大连市在线谱学分析仪器重点实验室, 辽宁 大连 116023; 3. 云南警官学院, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 膜进样质谱(MIMS)具有简单、快速和高灵敏等优点, 在现场检测中的应用日益广泛。该技术利用半透膜将目标化合物从复杂的气相、液相体系中选择性分离后进入质谱进行分析检测。由于其可在不经色谱分离和样品前处理条件下实现复杂实际样品的分析, 特别适合于现场应用。该文综述了膜进样质谱的原理和主要组成, 重点论述了膜进样-单光子软电离质谱方面的技术进展以及膜进样质谱在环境、生态学、生命科学、生物等领域的应用进展。最后, 对膜进样质谱今后的发展趋势进行了总结和展望。

**关键词:** 膜进样; 质谱; 电离源; 应用

中图分类号: O657.63; G353.11 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2022)02-0283-07

### Membrane Inlet Mass Spectrometry Techniques and Their Applications

WANG Wei-guo<sup>1,2</sup>, HUANG Wei<sup>2</sup>, RUAN Hui-wen<sup>2</sup>, XU Chu-ting<sup>2</sup>, YANG Jun-chao<sup>1</sup>,  
LI Bin<sup>3</sup>, LI Hai-yang<sup>2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China; 2. Dalian Key Laboratory for Online Analytical Instrumentation; Key Laboratory of Separation Science for Analytical Chemistry, Chinese Academy of Sciences; Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences; Dalian 116023, China;  
3. Yunnan Police College, Kunming 650223, China)

**Abstract:** Membrane inlet mass spectrometry (MIMS) utilizes a semi-permeable membrane to selectively transfer the target molecules in gas, liquid or solid mixtures into a mass spectrometer, yielding on line monitoring volatile organic compounds. It has been widely used for the continuous monitoring on line without chromatographic separation and sample pretreatment, where the inferences from the bulk of the sample matrix could be avoided. In this review, the principle and structure of MIMS instrument were introduced, including the membrane materials, ionization sources, the mass spectrometers and also interface configurations. The progresses of MIMS instruments in the laboratory were presented, especially on the combination of membrane with the single photon ionization time of flight mass spectrometry. A new membrane inlet with buffer cell for time of flight mass spectrometry was developed to increase the limit of detection. Then, the combination of helical hollow fiber membrane inlet with time of flight mass spectrometry and ion mobility spectrometry was introduced for detection trace volatile organic compounds in air and water. Moreover, the in-source stretched hollow fiber membrane inlet and in-source helical hollow fiber membrane interface were also developed for higher limit of detection and faster responding time. Recently, MIMS has been widely used in a lot of field including environmental pollutions monitoring, also the field of ecology, life sciences, microbial metabolism. In the field of environment, some methods based on MIMS were developed to measure the chlorinated and brominated-amines, aromatic pollutants in drinking water. MIMS also was used for direct analysis of the naphthenic acids in constructed wetland samples and polyaromatic

收稿日期: 2021-05-07; 修回日期: 2021-07-30

基金项目: 国家自然科学基金委重大研发计划(91961124); 国民核生化灾害防护国家重点实验室开放课题(sklnbc2018-14); 云南省刑事科学技术重点实验室开放课题(YJXK119001); 中国科学院大连化学物理研究所所创基金(DICPI201951, DICPZZBS201701)

\* 通讯作者: 李海洋, 研究员, 研究方向: 迁移谱、质谱研究, E-mail: hli@dicp.ac.cn

hydrocarbons in soil and aqueous samples. In the field of ecology, MIMS was used to investigate the abundance and concentration of aqueous nitrate, nitrite and ammonium. It also used to measure the denitrification, anammox, DNRA rates, and net  $N_2$  flux in paddy soil. In the field of life sciences, membrane inlet ion mobility spectrometry was used for on-line measurement of trace propofol in exhaled air. MIMS was used to detect the representative bacteric metabolites and classify four kinds of bacteria. In the field of microbial metabolism, MIMS was used for quantitative understanding of inorganic carbon uptake flux and carbon concentrating mechanisms in metabolically engineered cyanobacteria. MIMS was also used to study the  $CO_2$  and  $HCO_3^-$  permeabilities of isolated chloroplasts and the conversion of nitric oxide into nitrous oxide by algal photosynthesis. The new applications of membrane inlet mass spectrometry in recent years were presented, and the potential trends in future were also looked forward to, namely, 1) to develop the quantitative method based on MIMS; 2) to improve the sensitivity and portability of MIMS for field applications; 3) to extend the new application field such as the monitoring the volatile organic compounds in marine environment with MIMS.

**Key words:** membrane inlet; mass spectrometry; ionization source; application

膜进样质谱(Membrane inlet mass spectrometry, MIMS)利用半透膜将目标化合物从液相或气相体系中进行高效分离,在无需色谱分离条件下实现复杂样品的质谱分析。它利用半透膜或选择性膜作为分离手段,消除了水中酸、碱、金属离子、悬浮物等的干扰,可实现水中痕量挥发性有机污染物的直接测定<sup>[1-4]</sup>。随着全球范围内环境污染问题日益加剧,膜进样质谱在大气、水体中挥发性有机污染物等领域的应用日益广泛,为环境污染评估和治理提供了重要的科学依据<sup>[5-7]</sup>。

目前,众多商品化现场检测质谱均采用了膜进样技术。例如 Inficon 公司的 HAPSITE 便携气质联用仪、Hiden 公司的 HPR-40 质谱仪、Kore 公司的 MS-200 质谱仪、Bruker 公司的 MM1 及 MM2 车载质谱仪、普度大学的 Mini10 质谱仪、禾信公司的膜进样飞行时间质谱等<sup>[5]</sup>。中国科学院大连化学物理研究所长期从事膜进样质谱的相关研究,围绕膜进样技术与光电离飞行时间质谱、离子迁移谱联用开展了大量研究。本文在简要介绍膜进样质谱原理、结构和组成基础上,详细论述了膜进样质谱的相关技术创新和应用进展,最后对今后的潜在发展趋势进行了总结与展望。

## 1 膜进样质谱简介

膜进样质谱从组成上分为膜进样接口、离子源和质谱检测器。早期的膜进样质谱采用聚二甲基硅氧烷膜、电子碰撞电离源和四极杆质谱。近年来,围绕膜进样质谱发展了许多新型膜材料、新型离子源(特别是大气压离子源)和质谱检测器。因而,膜进样质谱性能得到了显著提升,应用领域也不断拓展。

### 1.1 膜渗透分离和工作原理

样品分子通过半透膜的过程涉及 3 个步骤:①样品分子在膜外侧表面被选择性吸附;②吸附在膜表面的样品分子在半透膜中扩散渗透;③样品分子到达膜内侧表面后脱附,进入质谱分析检测。样品分子在膜中的扩散速率符合菲克扩散定律<sup>[8]</sup>。膜扩散达到稳态平衡时,待测样品的渗透速率  $I_{ss}$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 如公式(1)所示。

$$I_{ss} \propto \frac{A \times D \times S \times P_s}{L} \quad (1)$$

其中,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) 表示半透膜的面积,  $D$  表示样品的扩散系数 ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $S$  表示样品在半透膜中的溶解

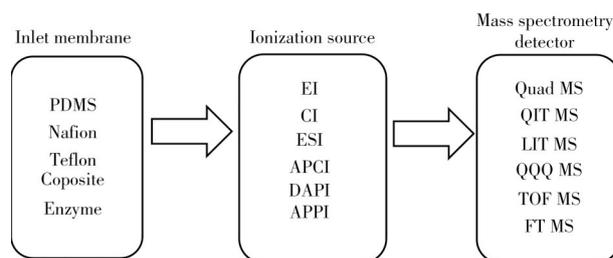


图 1 膜进样质谱的主要组成:半透膜、电离源和质谱检测器<sup>[2]</sup>

Fig. 1 Schematic representing the MIMS from samples into a semi-permeable membrane, followed by the ionization source and mass spectrometry detector<sup>[2]</sup>

度( $\text{mol}\cdot\text{Torr}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ),  $P_s(\text{Torr})$ 表示样品的分压,  $L(\text{cm})$ 表示半透膜的厚度。渗透速率和响应时间是表征半透膜性能的两个关键参数。渗透速率直接决定检测灵敏度, 而响应时间则决定了时间分辨和分析通量。响应时间通常定义为样品信号强度从10%增加到90%所用的时间。其与渗透速率的平方成正比, 与扩散系数成反比, 其表达式如公式(2)所示。

$$t_{10-90\%} \propto \frac{L^2}{D} \quad (2)$$

## 1.2 半透膜的分类

常用的半透膜材料主要包括: 聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚四氟乙烯膜(Teflon)、全氟磺酸膜(Nafion)、复合膜(Composite)、酶修饰的PDMS膜(Enzyme)等。其中, 30~300  $\mu\text{m}$ 的PDMS膜是目前应用最广泛的膜进样材料, 它被用于大气、水、土壤等环境中挥发性有机化合物(VOCs)的检测。根据膜材料的结构分类, 又可分为平板膜和管状膜。张琳等<sup>[9]</sup>详细论述了聚合物膜、液体膜、亲和膜、沸石膜的特点及应用领域。

## 1.3 离子源

膜进样质谱的离子源主要包括电子碰撞电离源(EI)、化学电离源(CI)、电喷雾电离源(ESI)、大气压化学电离源(APCI)、大气压光电离源(APPI)以及试剂分子辅助光电离源(DAPI)。EI源属于硬电离源, 利用灯丝产生电子, 再经电场加速获得高能量(通常为70 eV), 产生的高能电子与目标物进行碰撞电离。其优点是电离截面大, 且具有完善的标准谱图库; 缺点是由于产生大量碎片, 复杂体系的解析困难。CI利用EI或PI等产生反应试剂离子, 再利用反应试剂离子与待测样品进行离子-分子反应实现样品的电离。CI的优点是可获得分子离子信息、无碎片, 通过改变反应试剂离子可以调控反应产物。ESI利用高压电场和气流场将溶液中的样品分子转变为气相离子, 进而进行质谱分析。ESI是一种软电离, 特别适用于分析蛋白、多肽类等生物分子。APCI、APPI适用于低极性化合物的电离。

## 1.4 质谱检测器

质谱检测器包括四极杆质谱、离子阱质谱、飞行时间质谱、三重四极杆质谱和傅里叶变换质谱等。其中, 四极杆质谱、离子阱质谱具有体积小、便携等优点, 适合于现场应用; 其缺点是分辨率低, 质量范围窄。飞行时间质谱具有分辨率高、全谱分析等优点。傅里叶变换质谱是一种具有超高分辨率和质量准确度的质谱, 由于超导体存在, 它必须在液氮的温度和超高真空的真空系统下工作, 对环境的要求非常高。

## 1.5 膜进样接口

图2给出了文献报道的各种膜进样接口示意图<sup>[7]</sup>。多数膜进样接口在大气压条件下工作, 其优点是便于更换和清洗。部分膜进样接口在真空环境下工作, 其目的是提高进样量以改善检测灵敏度。

# 2 膜进样技术进展

## 2.1 基于缓冲腔的平面膜进样光电离质谱

传统膜进样质谱采用EI电离源, 会产生大量碎片, 导致谱图解析困难。膜进样技术和单光子软电离质谱相结合在复杂样品分析时更具优势。侯可勇等<sup>[10]</sup>设计了膜进样-单光子电离飞行时间质谱(TOF MS), 并发展了大气中VOCs的检测方法。另外, 设计了缓冲腔膜进样接口以提升响应时间。图3给出了传统膜进样接口和缓冲腔膜进样接口的结构示意图, PDMS膜的厚度和面积分别为0.125 mm、80 mm<sup>2</sup>。缓冲腔的设计将苯系物的响应时间由100 s减小到6 s, 同时将VOCs的检测灵敏度提高约2个量级, 对苯的检出限达到25 ppb。电离源采用低气压氦放电灯, 利用单光子软电离方式成功避免了碎片离子的产生。

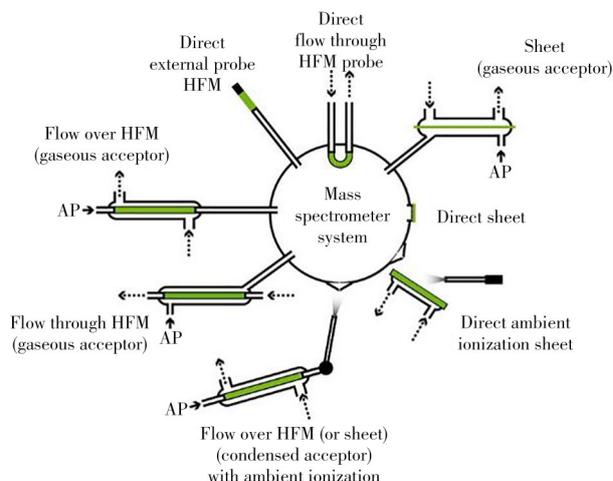


图2 文献报道的各种MIMS的膜进样接口<sup>[7]</sup>

Fig. 2 Membrane injection interfaces of MIMS from literatures<sup>[7]</sup>

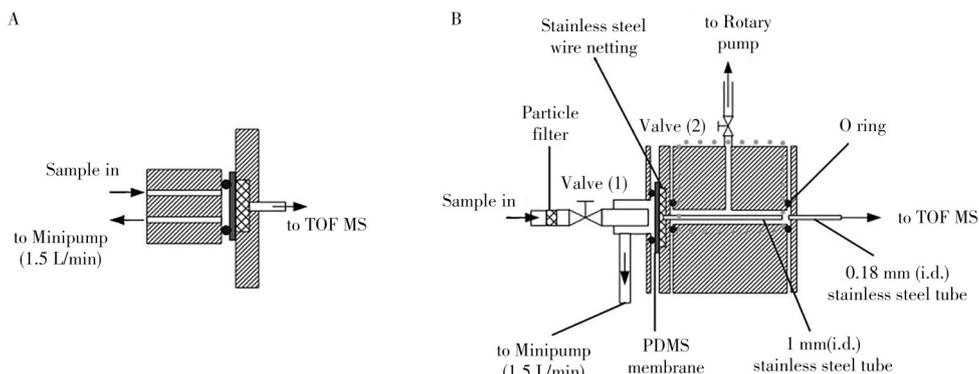


图3 传统膜进样接口(A)和新型缓冲腔膜进样接口(B)结构图<sup>[10]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of the traditional membrane inlet(A) and the new buffer cell based membrane inlet(B)<sup>[10]</sup>

## 2.2 螺旋管状膜进样光电离质谱

膜进样质谱的灵敏度与半透膜的面积密切相关。刘巍等<sup>[11]</sup>设计了一种新型螺旋管状膜固相萃取进样装置,有效增加了管状膜的长度,并与便携式单光子电离-飞行时间质谱仪(SPI-TOF MS)联用,用于空气中痕量苯系物的现场快速检测。膜进样接口使用了中空PDMS管状膜,其内径为0.64 mm,外径为1.19 mm,壁厚为275  $\mu\text{m}$ 。管状膜以螺旋结构缠绕于膜支撑槽上,总长为150 cm。在14 min内即可完成苯、甲苯和二甲苯的检测,定量限分别低于33.3、67.8、93.6  $\text{pg}/\text{m}^3$ ,线性相关系数均大于0.99。重复测试8次,3种化合物检测结果的相对标准偏差分别为3.0%、1.7%和2.4%。

梁茜茜、杜永斋等<sup>[12-13]</sup>将螺旋膜进样装置与化学电离离子迁移谱相结合,开展了水中氯代烃、二噁烷等有害化合物的实时监测研究,所用管状PDMS膜的内径为1.47 mm,壁厚为0.23 mm。对四氯乙烯、三氯乙烯的检测限( $S/N=3$ )分别为49  $\mu\text{g}/\text{L}$ 和51  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

## 2.3 源内螺旋膜进样光电离飞行时间质谱

电离源内拉伸膜进样:为保障飞行时间质谱的真空度,便携式质谱的单光子电离源的气压通常控制在 $10^{-3}$  Pa。这限制了样品的进样量,影响最终的检测灵敏度。因此,李海洋等<sup>[14-15]</sup>设计了二级差分真空飞行时间质谱,将电离源内的气压增至1 Pa。通过将管状膜进样装置置于电离源内部,使样品通过管状膜后直接在电离区内电离。图5给出了电离源内拉伸膜进样接口的原理示意图,所用PDMS管状膜的内径、外径和厚度分别为0.94 mm、0.51 mm和215  $\mu\text{m}$ 。样品的透过率与膜厚度密切相关。为了提高样品的透过率,将原先2 cm的管状膜拉伸到8 cm,相应的管状膜厚度由215  $\mu\text{m}$ 减小到90  $\mu\text{m}$ 。该方法使甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚(ETBE)、苯、甲苯和对二甲苯的检测灵敏度提高了近2倍,响应时间减小了14.7%~60.2%。

电离源内螺旋膜进样:为了提高VUV光的利用效率、产生更多的产物离子,研究人员设计了电离源内螺旋膜进样接口和四级差分的飞行时间质谱<sup>[16]</sup>。如图6所示,内径为0.51 mm、厚度为0.215 mm的管状PDMS膜缠绕在推斥电极和传输电极之间的四根圆形柱上。进样时电离区的气压可以提高到28 Pa,与电离源气压1 Pa时相比进样量提高了28倍<sup>[14]</sup>。响应时间减小到1.3 min。该装置对苯、乙基叔丁基醚、苯胺、二甲苯和一氯苯的检出限分别达到0.014、0.143、0.556、0.036、0.025  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

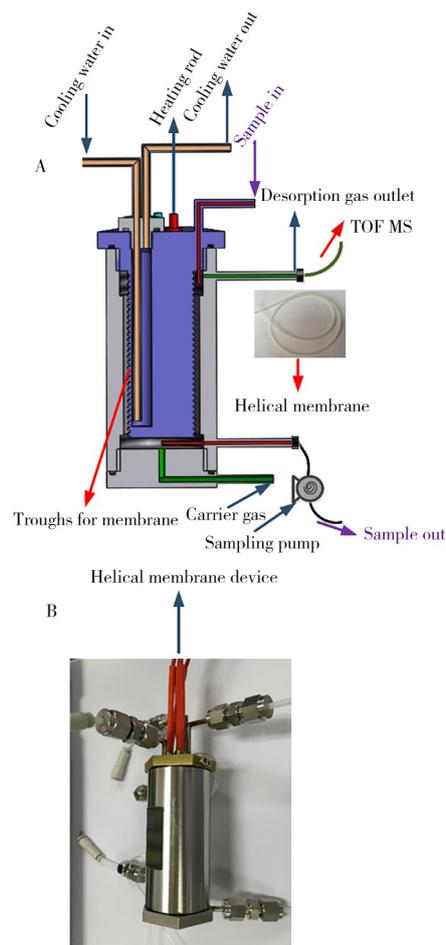
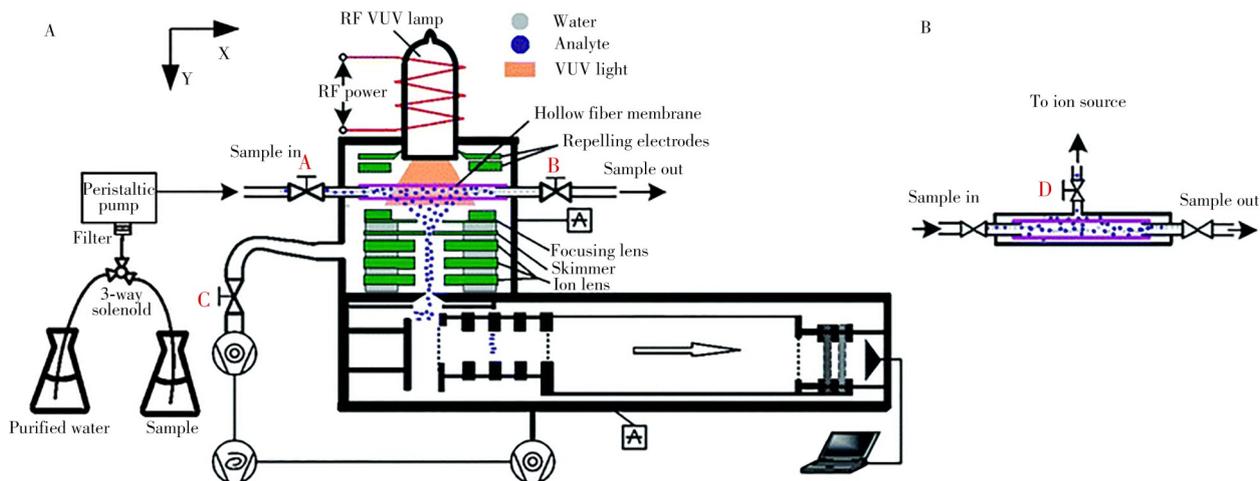
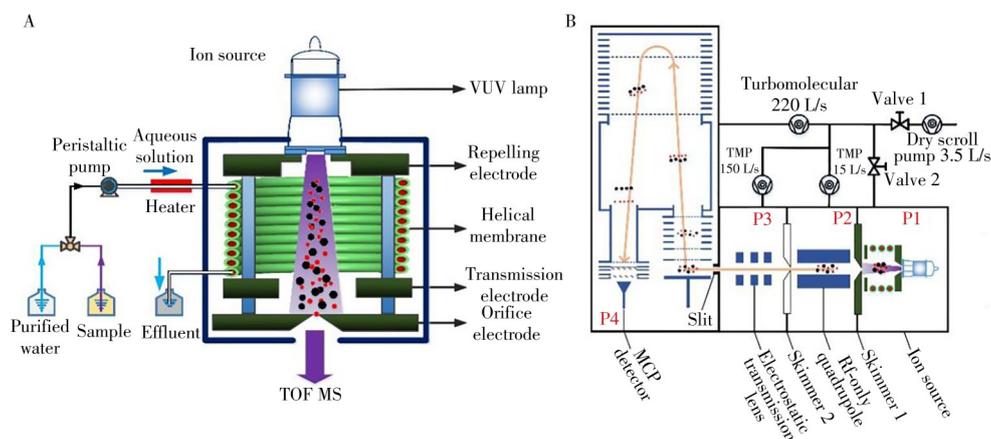


图4 螺旋管状膜固相萃取进样装置的原理设计图(A)与实物图(B)<sup>[11]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram(A) and real photos(B) of the helical hollow fiber membrane solid-phase extraction device<sup>[11]</sup>

图5 电离源内拉伸膜进样质谱(A)和进样接口结构图(B)<sup>[14]</sup>Fig. 5 Schematic diagram of mass spectrometry with the in-source stretched hollow fiber membrane inlet(A) and sampling inlet port(B)<sup>[14]</sup>图6 电离源内螺旋膜进样接口(A)和单光子电离-四级差分的飞行时间质谱结构图(B)<sup>[16]</sup>Fig. 6 Schematic diagram of the in-source helical hollow fiber membrane single photon ionization (SPI) source(A) and the SPI and four-stage differential pumping TOF MS(B)<sup>[16]</sup>

### 3 膜进样质谱技术应用进展

#### 3.1 环境污染物检测方面

氯氨、溴氨等被广泛应用于自来水的消毒，其分解产生的副产物会对人体和环境产生潜在危害。Hu等<sup>[17]</sup>利用厚度为0.127 mm的平板PDMS膜，结合EI电离四极杆质谱实现了水中 $\text{NH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{NHCl}_2$ 、 $\text{NH}_2\text{Br}$ 、 $\text{NHBr}_2$ 和 $\text{NHBrCl}$ 的高灵敏检测，其检测灵敏度分别达到0.034、0.034、0.10、0.12、0.36 mg/L。加拿大应用环境实验室利用膜进样质谱检测了油沙处理厂附近水中的环烷酸，利用厚度为170  $\mu\text{m}$ 、长为2 cm的中空管状PDMS膜将样品的分析时间缩短至小于15 min<sup>[18]</sup>；还利用膜进样质谱直接分析了土壤和水中的多环芳烃<sup>[19-20]</sup>。Zimmerman等<sup>[21]</sup>研发了一种多光子电离膜进样质谱，以PDMS螺旋管状膜作为芳烃的富集和释放材料，利用飞行时间质谱对多光子电离产物进行分析。在膜富集时间为1 min条件下，对萘、苊、芴、菲、芘的灵敏度可达到5.6、6.4、5.4、14.0、46.8 ng/L；如果将富集时间延长至5 min，可将灵敏度进一步提高2~5倍。微囊藻毒素是一类具有生物活性、分布最广泛的肝毒素。它对水体环境和人群健康有危害，会强烈抑制蛋白磷酸酶的活性，同时还是强烈的肝脏肿瘤促进剂，因此已成为全球关注的重大环境问题之一。Duncan等<sup>[22]</sup>基于膜进样质谱实现了2-甲基-3-甲氧基-4-苯丁酸的在线测定，并建立了定量分析水中微囊藻总量的方法。

#### 3.2 生态学领域

$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NH}_4^+$ 是陆地生态系统营养循环的关键物种。植物和微生物会从土壤环境中吸收这些有

机氮化合物, 将其转化为生物大分子。因此,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的浓度信息将为研究氮循环过程提供重要依据。Eschenbach等<sup>[23-24]</sup>利用硅橡胶膜进样质谱进行了水中活性氮的测定, 对亚硝酸盐和硝酸盐的灵敏度可达到 $7\ \mu\text{mol/L}$ , 相对标准偏差小于1%。通过将 $\text{NO}_3^-$ 转化为 $\text{N}_2\text{O}$ 而非 $\text{NO}$ , 成功克服了因 $\text{NO}$ 与膜表面的强相互作用导致的长清洗时间, 提高了分析通量。李进芳等<sup>[25]</sup>建立了膜进样质谱测定稻田硝态氮转化方法, 并研究了5种典型水稻土的4种氮转化速率。郑文静等<sup>[26]</sup>利用膜进样质谱分析仪, 建立了连续走航高频率测定海水中 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$ 和 $\text{CO}_2$ 等多种气体的分析方法。海洋沉积物中的异化硝酸盐还原过程对于海洋氮循环起着至关重要的作用。谢成军等<sup>[27]</sup>利用膜进样质谱结合 $^{15}\text{N}$ 标记技术研究了沙滩沉积物中的异化硝酸盐还原过程。结果表明, 厌氧反硝化是硝酸盐异化还原主要的贡献者, 其比例接近70%。而厌氧铵氧化的贡献仅为1%。在 $\text{N}_2$ 产生过程中, 主要贡献者是反硝化, 厌氧铵氧化的贡献仅为2%。

### 3.3 生命科学领域

基于色谱的多重惰性气体消除技术是检测肺栓塞或急性肺衰竭的常用方法, 但其检测时间长, 时效性差。Gerber等<sup>[28]</sup>基于膜进样质谱发展了准实时肺分流测量的新方法。而Borden等<sup>[29]</sup>利用膜进样质谱开展了鲑鱼组织中脂肪酸的直接定量研究, 对脂肪酸的灵敏度达到 $\text{ng/L}$ 量级。Zhou等<sup>[30]</sup>利用平板膜进样离子迁移谱实现了痕量丙泊酚的测定, 检测灵敏度达到 $1\ \mu\text{g/L}$ 。另外, 设计了一种富集-解析膜进样结构, 利用PDMS膜的富集能力, 在富集时间为0.5、1、2、3 min时的灵敏度达到17、8、3、2  $\text{ng/L}$ <sup>[31]</sup>。王姜等<sup>[32]</sup>自主搭建了膜萃取电喷雾电离质谱(MEESI-MS), 利用膜萃取的抗干扰能力, 将大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、肺炎克雷伯氏菌和铜绿假单胞菌4种细菌的质谱检测、细菌分类时间缩短至5 min, 为临床诊断提供了一种快速分析方法。

### 3.4 微生物代谢工程领域

过去三十亿年间, 光合作用将大气中30%~35%的二氧化碳降低到0.04%。因此, 测量生物代谢过程中不同通道的碳的浓度变化规律将为光化学机理的认识提供重要依据。Douchi等<sup>[33]</sup>利用膜进样质谱研究了代谢工程蓝藻的光化学反应过程, 发现低光强条件下的碳聚过程受限于能量高低; 而乙醇的形成通道对碳聚过程无影响。膜进样质谱为今后的碳代谢研究提供了新的工具。Tolletier等<sup>[34]</sup>利用膜进样质谱研究了无机碳在叶绿体包膜中的渗透速率, 对不同植物叶绿体包膜的研究结果表明,  $\text{CO}_2$ 的渗透速率为 $2.3 \sim 8 \times 10^{-4}\ \text{m/s}$ ; 而 $\text{NaHCO}_3$ 的渗透速率约为 $1 \times 10^{-8}\ \text{m/s}$ 。虽然 $\text{N}_2\text{O}$ 的浓度比 $\text{CO}_2$ 低3个量级, 对温室效应的贡献却达到6%。Burlacot等<sup>[35]</sup>利用膜进样质谱实时研究了莱茵衣藻的无菌培养过程中光化学反应链中 $\text{N}_2\text{O}$ 的产生过程, 发现flavodiiron蛋白在适当光强下可将 $\text{NO}$ 还原为 $\text{N}_2\text{O}$ 。

## 4 结论与展望

膜进样质谱在无需色谱分离条件下可实现复杂实际样品的检测, 在环境监测、生态学、生命科学、微生物工程等领域的应用日益广泛。膜进样技术与单光子软电离结合进一步提升了复杂样品的检测能力。今后潜在的发展方向集中在以下3方面: ①膜进样质谱定量方法研究: 在各种应用过程中均需测定目标物的浓度, 系统研究样品组成、膜进样质谱运行参数等对定量准确性的影响规律, 建立膜进样质谱的准确定量方法。②膜进样质谱性能的提升: 开发渗透性能更好的膜富集材料, 进一步提升膜进样质谱的灵敏度、响应时间以及微型化和便携性等。③新应用领域方面: 保护海洋生态环境是我国建设海洋强国的重要组成部分。然而在开发利用海洋资源过程中, 海洋生态环境的污染也日益加重, 利用膜进样质谱对海洋环境中污染物进行检测和评估是一个潜在的研究方向。

#### 参考文献:

- [1] Adrien B, Yonghua L B, Gilles P. *Plant Physiol.*, **2020**, 183: 451-454.
- [2] Krogh E T, Gill C G. *J. Mass Spectrom.*, **2014**, 49: 1205-1213.
- [3] Li B Q, Li C P, Zhang Z Y, Kong J L, Zhang L. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (李宝强, 李翠萍, 张众焱, 孔景临, 张琳. 质谱学报), **2018**, 39(6): 715-721.
- [4] Long X W, Zhao J P, Song C L, Sun X T, Wang W J, Yan F X, Ling D P, Chen N. *Ship Sci. Technol.* (龙希伟, 赵加鹏, 宋春丽, 孙喜堂, 王文锦, 严奉轩, 凌大鹏, 陈宁. 舰船科学技术), **2017**, 39(8): 100-103.

- [5] Tan G B, Gao W, Hong Y, Huang Z X, Li M, Dong J G, Cheng P, Fu Z, Zhou Z. *Mod. Sci. Instrum.* (谭国斌, 高伟, 洪义, 黄正旭, 李梅, 董俊国, 程平, 傅忠, 周振. 现代科学仪器), **2011**, 5(3): 59–62.
- [6] Ketola R A, Kotiaho T, Cisper M E, Allen T M. *J. Mass Spectrom.*, **2002**, 37: 457–476.
- [7] Davey N G, Krogh E T, Gill C. *Trends Anal. Chem.*, **2011**, 30: 1477–1485.
- [8] Bell R J, Short R, Van Amerom F H W, Byrne R H. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41: 8123–8128.
- [9] Zhang L, Li C P, Cao B Q, Shao C Y, Ding X Q. *Anal. Instrum.* (张琳, 李翠萍, 曹丙庆, 邵晟宇, 丁学全. 分析仪器), **2010**, 4: 1–6.
- [10] Hou K Y, Wang J D, Li H Y. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21: 3554–3560.
- [11] Liu W, Qi Y C, Jiang J C, Li J X, Zhou L J, Hua L, Hou K Y, Li H Y. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (刘巍, 齐雅晨, 蒋吉春, 李金旭, 周丽娟, 花磊, 侯可勇, 李海洋. 质谱学报), **2018**, 39(2): 141–148.
- [12] Liang X X, Chen C, Wang W G, Li H Y. *Chin. J. Chromatogr.* (梁茜茜, 陈创, 王卫国, 李海洋. 色谱), **2014**, 32(8): 837–842.
- [13] Du Y Z, Zhang W, Whitten W, Li H Y, Watson D B, Xu J. *Anal. Chem.*, **2010**, 82: 4089–4096.
- [14] Hou K Y, Li F L, Chen W D, Chen P, Xie Y Y, Zhao W D, Lei H, Pei K M, Li H Y. *Analyst*, **2013**, 138(17): 5826–5831.
- [15] Li F L, Hou K Y, Chen W D, Chen P, Zhao W D, Cui H P, Hua L, Xie Y Y, Pei K M, Li H Y. *Chin. J. Anal. Chem.* (李芳龙, 侯可勇, 陈文东, 陈平, 赵无焱, 崔华鹏, 花磊, 谢园圆, 裴克梅, 李海洋. 分析化学), **2013**, 41(1): 42–48.
- [16] Wu C X, Liu W, Jiang J C, Wang Y, Hou K Y, Li H Y. *Talanta*, **2019**, 192: 46–51.
- [17] Hu W, Lauritsen F R, Allard S. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 751: 142303.
- [18] Duncan K D, Richards L C, Monaghan J, Simair M C, Ajaero C, Peru K M, Friesen V, McMartin D W, Headley J V, Gill C G, Krogh E T. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 716: 137063.
- [19] Vandergrift G W, Monaghan J, Krogh E T, Gill C G. *Anal. Chem.*, **2019**, 91: 1587–1594.
- [20] Vandergrift G W, Krogh E T, Gill C G. *Anal. Chem.*, **2020**, 92: 15480–15488.
- [21] Gehm C, Streibel T, Ehlert S, Schulz–Bull D, Zimmerman R. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2021**, 35: e8863.
- [22] Duncan K D, Beach D G, Wright E J, Barsby T, Gill C G, Krogh E T. *Anal. Methods*, **2018**, 10: 3310.
- [23] Eschenbach W, Lewicka–Szczebak D, Stange C F, Dyckmans J, Well R. *Anal. Chem.*, **2017**, 89(11): 6076–6081.
- [24] Eschenbach W, Well R, Dyckmans J. *Anal. Chem.*, **2018**, 90(19): 11216–11218.
- [25] Li J F, Chai Y C, Chen S T, Shan J, Yan X Y. *J. Agro–Environ. Sci.* (李进芳, 柴延超, 陈顺涛, 单军, 颜晓元. 农业环境科学学报), **2019**, 38(7): 1541–1549.
- [26] Zheng W J, Han Y, Qin C, Zhang G L. *Mar. Environ. Sci.* (郑文静, 韩玉, 秦川, 张桂玲. 海洋环境科学), **2016**, 35(4): 611–617.
- [27] Xie C J, Song G D, Liu S M, Tang J Y, Zhang G L. *Acta Oceanol. Sin.* (谢成军, 宋国栋, 刘素美, 唐继尧, 张桂玲. 海洋学报), **2020**, 42(2): 22–29.
- [28] Gerber D, Vasireddy R, Varadarajan B, Hartwich V, Schär M Y, Eberle B, Vogt A. *J. Clin. Monit. Comput.*, **2019**, 33: 1033–1041.
- [29] Borden S A, Damer H N, Krogh E T, Gill C G. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2019**, 411: 291–303.
- [30] Zhou Q H, Li E Y, Wang X, Gong Y L, Hua L, Wang W G, Qu T S, Li J H, Liu Y P, Wang C S, Li H Y. *Anal. Methods*, **2014**, 6: 698–703.
- [31] Zhou Q H, Wang W G, Cang H W, Du Y Z, Han F L, Chen C, Cheng S S, Li J H, Li H Y. *Talanta*, **2012**, 98: 241–246.
- [32] Wang J, Huang L J, Xu Z J, Liu Y, Xu J J, Chen H Y. *Chin. J. Anal. Chem.* (王姜, 黄丽娟, 徐贞俊, 刘昱, 徐静娟, 陈洪渊. 分析化学), **2020**, 48(10): 1315–1324.
- [33] Douchi D, Liang F Y, Cano M, Xiong W, Wang B, Maness P C, Lindblad P, Yu J P. *Frontiers in Microbiol.*, **2019**, 10: 1356.
- [34] Tolleter D, Chochois V, Poiré R, Price G D, Badger M R. *J. Exp. Bot.*, **2017**, 68: 3915–3924.
- [35] Burlacot A, Richaud P, Gosset A, Li–Beisson Y, Peltier G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2020**, 117: 2704–2709.