

气溶胶粒子相有机物在线检测的空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置研制

李艳文^{1,2}, 鲍 珣², 丁月婷², 梁 渠², 张强领², 陆 燕², 夏 磊²,
刘亚伟², 邹 雪², 黄超群², 沈成银², 储焰南²

(1. 安徽大学, 安徽 合肥 230039;

2. 中国科学院合肥物质科学研究院健康与医学技术研究所, 医学物理与技术安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 针对气溶胶粒子相有机物的在线检测分析, 设计加工了一套空气动力学透镜进样系统。该进样系统主要由 1 个用于气相有机物去除的气相剥蚀模块、1 个用于颗粒聚焦富集的空气动力学透镜模块和 1 个用于粒子相有机物提取的热解吸模块组成。气相剥蚀模块的气相有机物去除率可达 98.89%, 295~375 nm 粒径范围内颗粒物的透过率为 75.16%~91.15%。模拟结果表明, 在所设计的空气动力学透镜中, 0.36~6.0 μm 粒径范围内颗粒物的透过率可达 90% 以上。将本研究设计的进样系统与实验室自制的质子转移反应质谱仪联用, 研制了 1 套空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置, 并通过模拟气溶胶样品(α -萜烯和臭氧反应的产物)的检测, 证实了该装置可实现亚微米至几微米级粒子相上有机物的在线检测。

关键词: 气溶胶粒子相有机物; 空气动力学透镜; 质子转移反应质谱(PTR-MS); 实时检测

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2024)05-0624-07

doi: 10.7538/zpxb.2024.0019

Development of an Aerodynamic Lens-Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Apparatus for Online Detection of Organic Compounds in Aerosol Particles

LI Yan-wen^{1,2}, BAO Xun², DING Yue-ting², LIANG Qu², ZHANG Qiang-ling², LU Yan², XIA Lei²,
LIU Ya-wei², ZOU Xue², HUANG Chao-qun², SHEN Cheng-yin², CHU Yan-nan²

(1. Anhui University, Hefei 230039, China; 2. Anhui Province Key Laboratory of Medical Physics and Technology,
Institute of Health and Medical Technology, Hefei Institutes of Physical Science,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Atmospheric organic aerosols consist of both gas-phase organic compounds and particle-phase organic compounds. The components of aerosol particles (solid or liquid droplets) can undergo exchange or chemical reactions with gas-phase components, influencing atmospheric physical and chemical processes and potentially impacting atmospheric environment, climate, and human health. Methods for detecting organic compounds in aerosol particle phase are classified into offline and online detection. Offline detection methods involve collecting aerosol samples for analysis using

chromatography-mass spectrometry, which is time-consuming and limited sensitivity. Online detection methods involve enriching aerosols through aerodynamic lens and then detecting them using laser ablation or electron impact ionization techniques. However, these methods usually generate a large number of ion fragments, making mass spectrum analysis difficult. Therefore, it is necessary to develop an online detection method for aerosol particle-phase organic compounds with soft ionization and high sampling efficiency. In the present work, a set of aerodynamic lens sampling systems was designed and developed for online detection and analysis of organic compounds in aerosol particle phase. This sampling system consists of a gas-phase stripping module for removing gas-phase organic compounds, an aerodynamic lens module for particle focusing and enrichment, and a thermal desorption module for extracting particle-phase organic compounds. The efficiency of gas-phase organic compound removal and the particle transmission rate of the gas-phase stripping module were firstly investigated. The results showed that gas-phase stripping module achieves a removal efficiency of 98.89% for gas-phase organic compounds, and the particle transmission rate ranges from 75.16% to 91.15% for particles with the diameters between 295 and 375 nm. Subsequently, the effectiveness of the aerodynamic lens was studied through theoretical simulations. The simulation results indicated that the transmission rate of particles in the diameters of 0.36-6.0 μm is above 90% in the designed aerodynamic lens. Finally, The designed aerodynamic lens sampling system with a homemade proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS) was integrated to develop an aerodynamic lens-PTR-MS device. This device was tested by detecting simulated aerosol samples containing reaction products of α -pinene and ozone. The mass spectrometry results demonstrated that the intensity changes of the examined ten ions are closely related to the presence of α -pinene, confirming that the device can achieve online detection of organic compounds in aerosols ranging from submicron to several micrometers.

Key words: organic compounds in aerosol particle; aerodynamic lens; proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS); real-time detection

大气气溶胶是指悬浮在气体介质中的固体或液体颗粒所组成的气态分散系统,由气相和粒子相组成,粒子相的空气动力学当量直径一般小于 10 μm ,其化学成分较为复杂,包含有机物和无机物^[1-3]。其中,有机物包括含氮有机物、含硫有机物、水溶性有机物、类腐殖质以及一些其他有机物^[4]。值得一提的是,气溶胶中的一些有机物,如多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)等对人体有极大的危害^[5-9]。

传统的气溶胶粒子相有机物检测流程如下:先将气溶胶粒子相经滤膜或者碰撞器采样收集制成样品,然后用试剂萃取或加热解吸出样品中有机物,最后将分离出的有机物进行色谱-质谱检测^[10-11]。借助色谱-质谱,上述方法在定性定量方面具有优势,但较长的采样时间可能会造成一些挥发性较强或者活性较强的粒子相有机物种类和浓度发生改变,对后续检测结果的准确性造成不利影响^[12]。此外,色谱-质谱的检测过程耗

时长,很难获得大气化学研究中所需的高时间分辨的大气监测数据。例如,二次有机气溶胶的形成通常发生在几分钟到几小时的时间尺度上,并伴随众多氧化产物的变化,高时间分辨的监测数据对气溶胶粒子相有机物的演化过程研究有重要意义^[13]。因此,需要发展气溶胶粒子相有机物的在线检测方法。

近年来,研究者们发展了多种粒子相有机物的在线检测方法,其中代表性的有空气动力学透镜电子电离质谱和电喷雾萃取电离质谱^[14-16]。空气动力学透镜电子电离质谱的检测流程如下:空气动力学透镜(aerodynamic lens, ADL)对气溶胶颗粒物进行收集,收集后的颗粒物经电阻加热高温气化其中的有机物,气化的有机物进入电子电离质谱检测^[14-15]。空气动力学透镜电子电离质谱能够在线分析气溶胶粒子相的化学组成,但由于使用电子电离源,产物离子中的碎片峰较多,对后续的定性分析造成一定影响。电喷雾萃

取电离质谱的检测流程如下:电喷雾形成的试剂离子与气溶胶颗粒物发生碰撞,气溶胶颗粒物中的待测物被萃取到带电试剂液滴中,继而发生去溶剂作用,从而获得离子化的待测物,并进入飞行时间质谱或离子阱质谱检测^[16-18]。电喷雾萃取电离质谱具有良好的在线检测能力和灵敏度^[13,19],但该技术只能同时检测气溶胶样品中的气相和粒子相有机物,难以获得粒子相有机物的单独检测结果^[20]。因此,有必要发展一种软电离、进样效率高的气溶胶粒子相有机物在线检测方法。

本实验室长期从事质子转移反应质谱(proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS)新技术、新方法的研究,以及相关装置的研制^[21-24]。PTR-MS是一种基于质子转移反应软电离的在线检测技术,可实现气相有机物的实时在线分析,但无法直接检测粒子相有机物^[25]。有研究表明,空气动力学透镜可以实现颗粒物的高效富集进样^[26-28]。因此,本研究将设计一套适用于 PTR-MS 的空气动力学透镜进样系统,并与实验室自制的 PTR-MS 仪器联用,研制一套空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置,同时考察空气动力学透镜进样系统中关键部件气相剥蚀模块和空气动力学透镜模块的性能,并采用该装置在线检测模拟气溶胶样品(α -蒎烯和臭氧反应的产物)。

1 实验部分

空气动力学透镜进样系统包括用于去除颗粒物的颗粒物剥蚀模块、用于去除气相有机物的气相剥蚀模块、用于颗粒物聚焦富集的空气动力学透镜模块、用于粒子相有机物提取的热解吸模块4部分,示意图示于图1。

颗粒物剥蚀模块(02FA06A,美国派克公司产品)由多层滤纸和石英玻璃外壳组成,可以有效阻滞颗粒物。自行研制的气相剥蚀模块由1个两端锥形、中间圆形的金属外壳以及内置的多孔蜂窝状活性炭组成,可以有效吸附气相有机物,且保持颗粒物的高效透过。空气动力学透镜模块主要由1片限流小孔透镜(置于动力学透镜入口处)、5片内径逐渐缩小的透镜(置于动力学透镜内部)和1段不锈钢管道(置于动力学透镜出口处)3部分构成,其中,5片内径逐渐缩小的透镜用于颗粒物聚焦,出口处的不锈钢管道用于

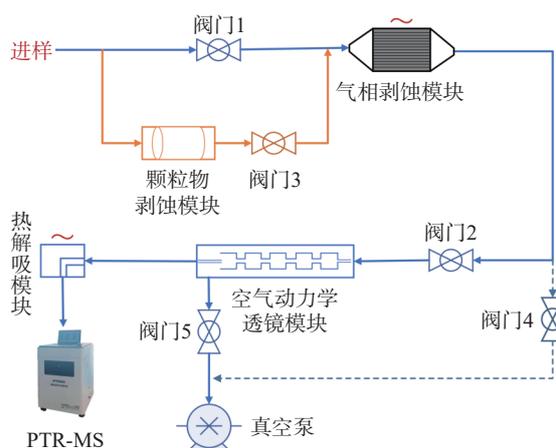


图1 空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the aerodynamic lens-proton transfer reaction mass spectrometry apparatus

收集富集后的颗粒流。热解吸模块是一段直角形状通道,聚焦后的颗粒束打到直角转弯处,颗粒物表面的有机物被转弯处的加热单元热解吸出来。

将上述空气动力学透镜进样系统与实验室自制的 PTR-MS 仪器联用,发展了可用于粒子相有机物在线检测的空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置。该装置有3种工作模式:1)颗粒物检测模式,对应图1中蓝色实线部分。检测流程为气溶胶样品经阀门1进入气相剥蚀模块去除样品中气相有机物,其余颗粒物进入空气动力学透镜被逐步聚焦为细颗粒束,在动力学透镜出口处,多余的载气被真空泵抽走,实现了载气中颗粒物浓度的富集,聚焦富集后的颗粒物进入热解吸模块加热析出有机物,然后进入 PTR-MS 检测,得到质荷比和信号强度信息,从而实现粒子相有机物的在线检测。2)背景获取模式,对应图1中橙色实线部分。检测流程为气溶胶样品先经过颗粒物剥蚀模块去除样品中的颗粒相,后续检测流程与颗粒物检测模式相同,从而获得同时去除样品中颗粒相和气相有机物的质谱信息,即背景信息。3)气相剥蚀模块的活化模式,对应图1中的蓝色虚线。气相剥蚀模块内置多孔活性炭,当活性炭吸附达到饱和时,气相有机物去除效率降低,通过高温活化来恢复其性能,加热后的废气通过阀门4排出。

PTR-MS 的工作条件为:反应管气体压强 132 Pa,反应管电压 500 V,反应管温度 100 ℃。

2 结果与讨论

2.1 气相剥蚀模块的性能考察

自行研制的气相剥蚀模块内部由圆柱形蜂窝状多孔活性炭构成,用来高效吸附气相有机物,且保持颗粒物的高效透过。因此,气相有机物去除效率和颗粒物透过效率是气相剥蚀模块的2项重要性能指标。首先,以气溶胶制备实验常用的 α -蒎烯为例,考察气相有机物的去除效率。利用自制的PTR-MS仪器监测 α -蒎烯的特征离子 m/z 137,考察 α -蒎烯通过气相剥蚀模块前后特征离子信号强度的变化,取切换检测模式信号稳定30 s后60 s内的平均信号强度计算气相有机物的去除效率,结果示于图2。可见,0~120 s是 α -蒎烯经铂丝催化后获得的仪器背景信号,铂丝催化是一种常用的气相有机物去除模块,内置铂丝在高温条件下可将挥发性有机物(VOCs)催化为 CO_2 和 H_2O ^[29];150~300 s是 α -蒎烯经气相剥蚀模块后的结果;330~452 s是 α -蒎烯直接进样检测的结果。对比发现, α -蒎烯在经过气相剥蚀模块后,其平均信号强度(1 579)明显低于直接进样时的平均信号强度(25 369),表明气相剥蚀模块可去除气相有机物,去除效率达到98.89%。

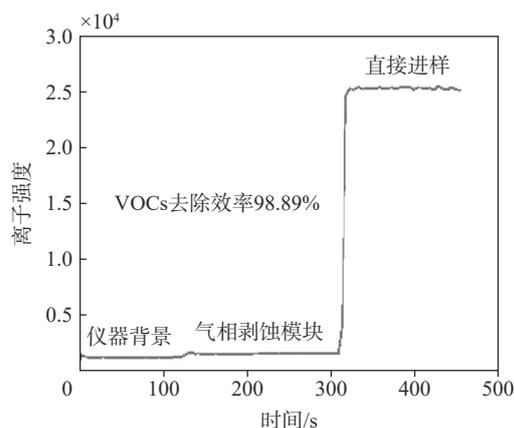


图2 不同检测状态下 α -蒎烯的监测结果

Fig. 2 Monitoring result of α -pinene under different detection states

为了考察颗粒物透过率,试验了 α -蒎烯和臭氧在烟雾腔中反应制备气溶胶样品。首先将样品直接接入DMA粒子计数器(CPC3776,美国TSI公司产品)获得不同粒径下颗粒物的计数,然后将样品通过气相剥蚀模块后进入DMA粒子计数器检测,获得不同粒径颗粒物的透过率,

结果示于图3。可以看出,颗粒物在295~375 nm粒径范围内的透过率为75.16%~91.15%。

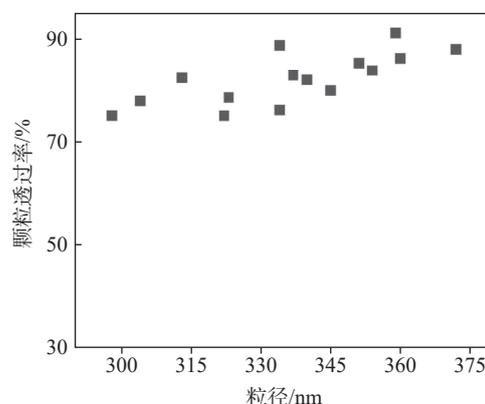


图3 不同粒径颗粒物的透过率

Fig. 3 Transmission efficiency of particles with different diameters

2.2 空气动力学透镜模块的模拟研究

空气动力学透镜中颗粒的运动轨迹用工程制图软件Solidworks 2018中的Flow simulation模块来模拟。模拟条件如下:透镜中的气体是可压缩的理想气体;颗粒物之间的相互作用以及颗粒物的布朗作用力忽略不计;颗粒流对气体流动状态的影响忽略不计;透镜入口边界条件是6 058 Pa,出口质量流速为 2.5×10^{-5} kg/s。空气动力学透镜的结构参数列于表1。以粒径 $2 \mu\text{m}$ 和 $8 \mu\text{m}$ 颗粒物为例,其在空气动力学透镜中的运动状态及透过率示于图4。可以看出,粒径 $2 \mu\text{m}$ 颗粒物经多级透镜聚焦后,颗粒流被逐步压缩

表1 空气动力学透镜结构尺寸

Table 1 Dimensions of the aerodynamic lens structure

结构 Structure	尺寸 Dimension/mm
D_{r1}	2.00
L_{r1}	64.80
D_{r2}	2.05
L_{r2}	67.00
D_{r3}	1.96
L_{r3}	69.70
D_{r4}	1.86
L_{r4}	73.10
D_{r5}	1.74
L_{r5}	1.58
D_{r6}	85.10
L_{r6}	1.29

注: D_r 表示透镜孔径, L_r 表示圆柱通道长度

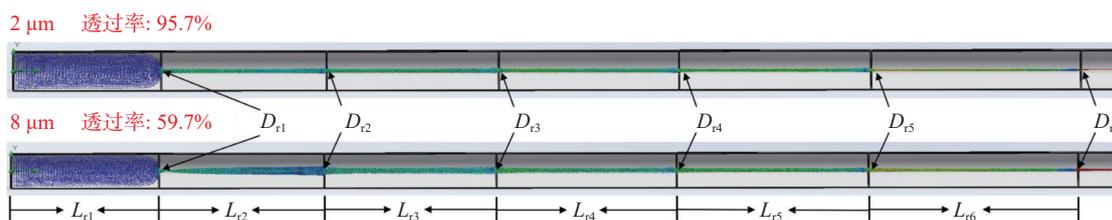


图4 空气动力学透镜中, 粒径 $2\ \mu\text{m}$ 和 $8\ \mu\text{m}$ 颗粒物的运动状态及其透过率
Fig. 4 Motion states and transmission efficiency of particles with diameters of $2\ \mu\text{m}$ and $8\ \mu\text{m}$ in the aerodynamic lens

成1条细线, 透过率可达95.7%; 粒径 $8\ \mu\text{m}$ 颗粒物受自身较强惯性力的影响会脱离气流运动, 相比于粒径 $2\ \mu\text{m}$ 颗粒物, 透镜内周期性变化的聚焦流场对其影响较弱, 导致易损失于透镜中, 透过率仅有59.7%。

在同样的模拟条件下, 考察了不同粒径颗粒物的透过率, 结果示于图5。可以看出, 本研究发展的动力学透镜对粒径 $0.36\sim 6.0\ \mu\text{m}$ 颗粒物的透过率在90%以上, 可以满足亚微米到几微米级气溶胶粒子相有机物的分析。

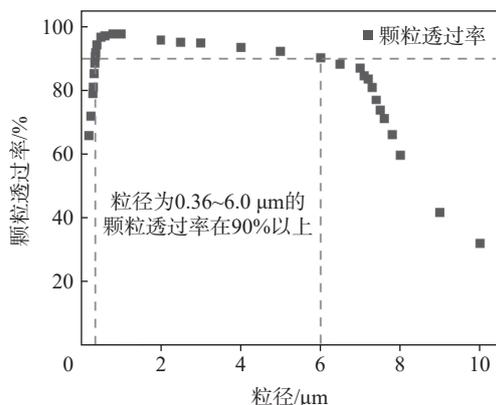


图5 空气动力学透镜中, 不同粒径颗粒物的模拟透过率

Fig. 5 Simulated transmission efficiency of particles with different diameters in the aerodynamic lens

2.3 空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置检测气溶胶样品

向 $1000\ \text{L}$ 特氟龙烟雾箱中通入 $5\ \mu\text{L}$ α -蒎烯和 $200\ \mu\text{L}$ 臭氧, 生成气溶胶样品。将配制的气溶胶样品通入空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置进行检测, 测得的质谱全谱图(已扣除实验室空气背景)示于图6, 可见, m/z 107、109、115、125、139、141、151、153、167、181等物质的信号较强。为进一步验证上述离子是否来源于配制的气溶胶样品, 对这10种离子进行多离子检测,

结果示于图7。

在图7中, 从3 min时通入 α -蒎烯开始制备气溶胶样品, 19 min时停止通入。可以看出, 除 m/z 181外, 另外9种离子的强度均在3 min附近开始上升,

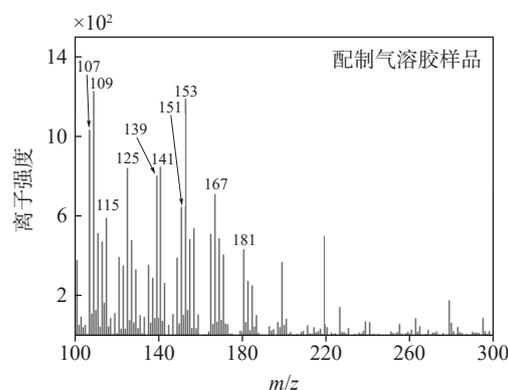


图6 颗粒物检测模式下, α -蒎烯和臭氧反应生成二次气溶胶样品的全谱图

Fig. 6 Mass spectrum of secondary aerosol samples generated from the reaction of α -pinene and ozone under particle detection mode

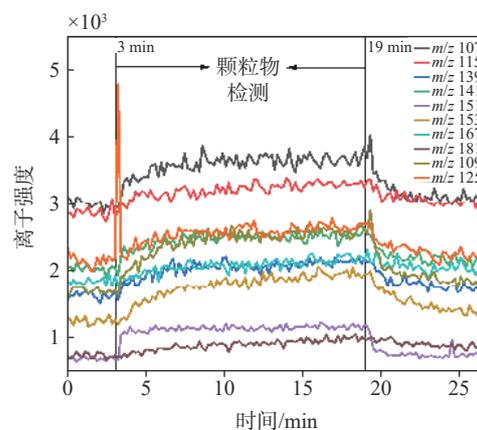


图7 颗粒物检测模式下, 配制气溶胶样品的多离子监测图

Fig. 7 Result of multi-ion monitoring configured aerosol samples under particle detection mode

19 min 附近开始下降,而 m/z 181 的上升和下降均表现出延后性,可能是由这种物质粘滞性较强引起的。上述结果表明,考察的 10 种离子信号强度变化与是否通入 α -蒎烯息息相关,验证了它们来自于配制的气溶胶样品。Jang^[30]研究表明, α -蒎烯和臭氧反应的产物主要有蒎醛酸(170)、蒎酮酸(184)、降蒎酸(172)、蒎酸(186)、2,2-二甲基环丁烷-1-羧酸-3-甲醛(156)、降蒎酮醛(154)、蒎酮醛(168)等,括号内是各物质的相对分子质量。上述产物一般存在脱去 H_2O 、脱去 CO_2 、同时脱去 H_2O 和 CO_2 等 3 种碎裂模式。因此,本研究测得的 m/z 125 离子可能来自于质子化的蒎酮醛脱去 CO_2 ; m/z 139 离子可能来自于质子化的 2,2-二甲基环丁烷-1-羧酸-3-甲醛脱去 H_2O ; m/z 151、153、167 离子可能分别来自于质子化的蒎酮醛、蒎醛酸、蒎酮酸脱去 H_2O 。综上,本工作研制的空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置可实现气溶胶颗粒中有机物的在线检测。

3 结论

本文研制了一套空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置,空气动力学透镜进样系统主要由气相剥蚀模块、空气动力学透镜模块和热解吸模块组成。气相剥蚀模块研究结果表明:该模块能够有效去除气溶胶中的气相有机物,并且对亚微米级颗粒物具有良好的透过率。空气动力学透镜模块实验结果表明:该模块对粒径 $0.36\sim 6.0\ \mu\text{m}$ 颗粒物的透过率可达 90% 以上,能够实现亚微米到几微米级气溶胶粒子相的浓缩进样。最后,将空气动力学透镜-质子转移反应质谱装置用于模拟气溶胶样品(α -蒎烯和臭氧反应的产物)的验证实验,实现了气溶胶粒子相有机物的在线检测。该装置可为大气化学研究中气溶胶粒子相有机物的在线检测提供重要工具。

参考文献:

- [1] 张剑. 不同大气污染条件下气溶胶的来源及单颗粒的老化机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [2] WANG T, LIU Y, CHENG H, WANG Z, FU H, CHEN J, ZHANG L. Significant formation of sulfate aerosols contributed by the heterogeneous drivers of dust surface[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2022, 22(20): 13 467-13 493.
- [3] SALIBA G, BELL D M, SUSKI K J, FAST J D, IMRE D, KULKARNI G, MEI F, MÜLMENSTÄDT J H, PEKOUR M, SHILLING J E, TOMLINSON J, VARBLE A C, WANG J, THORNTON J A, ZELENYUK A. Aircraft measurements of single particle size and composition reveal aerosol size and mixing state dictate their activation into cloud droplets[J]. *Environmental Science: Atmospheres*, 2023, 3(9): 1 352-1 364.
- [4] 黄众思. 大气颗粒物中碳组分的污染特征及粒径分布特征研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [5] WANG M, SHI Y, WU D, HUANG X, RAN M, FANG C, LOU X, TIAN L, LI S. Research progress on the source and pollution status of OH-PCBs in aquatic environment and their endocrine disruption mechanism[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(9): 3 075-3 089.
- [6] CHOW J C, WATSON J G, MAUDERLY J L, COSTA D L, WYZGA R E, VEDAL S, HIDY G M, ALTSHULER S L, MARRACK D, HEUSS J M, WOLFF G T, POPE C A, DOCKERY D W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2006, 56(10): 1 368-1 380.
- [7] SAMET J M, POPE C A. Epidemiologic research needs for particulate air pollution[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 2003, 66(16/17/18/19): 1 873-1 876.
- [8] SHAN Q, LI H, CHEN N, QU F, GUO J. Understanding the multiple effects of PCBs on lipid metabolism[J]. *Diabetes, Metabolic Syndrome and Obesity: Targets and Therapy*, 2020, 13: 3 691-3 702.
- [9] STADING R, GASTELUM G, CHU C, JIANG W, MOORTHY B. Molecular mechanisms of pulmonary carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): implications for human lung cancer[J]. *Seminars in Cancer Biology*, 2021, 76: 3-16.
- [10] TURPIN B J, SAXENA P, ANDREWS E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(18): 2 983-3 013.
- [11] HELLÉN H, DOMMEN J, METZGER A, GASCHO A, DUPLISSY J, TRITSCHER T, PREVOT A S H, BAL-TENSPERGER U. Using proton transfer reaction mass spectrometry for online analysis of secondary organic aerosols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7 347-7 353.
- [12] 刘志影. 空气动力学透镜进样装置的设计、仿真和评估[D]. 上海: 上海大学, 2014.
- [13] LEE C P, SURDU M, BELL D M, DOMMEN J, XIAO M, ZHOU X, BACCARINI A, GIANNOUKOS S, WEHRLE G, SCHNEIDER P A, PREVOT A S H,

- SLOWIK J G, LAMKADDAM H, WANG D, BAL-TENSPERGER U, EL HADDAD I. High-frequency gaseous and particulate chemical characterization using extractive electrospray ionization mass spectrometry (Dual-Phase-EESI-TOF)[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2022, 15(12): 3 747-3 760.
- [14] JAYNE J T, LEARD D C, ZHANG X, DAVIDOVITS P, SMITH K A, KOLB C E, WORSNOP D R. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2000, 33(1/2): 49-70.
- [15] KIM D. Aerosol mass spectrometer (AMS)-based real-time physicochemical characterization of atmospheric aerosols[J]. *Mass Spectrometry Letters*, 2022, 13(2): 27-34.
- [16] LOPEZ-HILFIKER F D, POSPISILOVA V, HUANG W, KALBERER M, MOHR C, STEFANELLI G, THORNTON J A, BAL-TENSPERGER U, PREVOT A S H, SLOWIK J G. An extractive electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer (EESI-TOF) for online measurement of atmospheric aerosol particles[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(9): 4 867-4 886.
- [17] WANG R, GRÖHN A J, ZHU L, DIETIKER R, WEGNER K, GÜNTHER D, ZENOBI R. On the mechanism of extractive electrospray ionization (EESI) in the dual-spray configuration[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(8): 2 633-2 643.
- [18] KUMBHANI S, LONGIN T, WINGEN L M, KIDD C, PERRAUD V, FINLAYSON-PITTS B J. New mechanism of extractive electrospray ionization mass spectrometry for heterogeneous solid particles[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(3): 2 055-2 062.
- [19] BROWN W L, DAY D A, STARK H, PAGONIS D, KRECHMER J E, LIU X, PRICE D J, KATZ E F, DeCARLO P F, MASOUD C G, WANG D S, HILDEBRANDT RUIZ L, ARATA C, LUNDERBERG D M, GOLDSTEIN A H, FARMER D K, VANCE M E, JIMENEZ J L. Real-time organic aerosol chemical speciation in the indoor environment using extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Indoor Air*, 2021, 31(1): 141-155.
- [20] LAW W S, WANG R, HU B, BERCHTOLD C, MEIER L, CHEN H, ZENOBI R. On the mechanism of extractive electrospray ionization[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(11): 4 494-4 500.
- [21] 沈成银, 李建权, 徐国华, 王鸿梅, 韩海燕, 郑培超, 李虎, 王玉杰, 储焰南. TATP的质子转移反应的质谱研究[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(2): 274-278.
- SHEN Chengyin, LI Jianquan, XU Guohua, WANG Hongmei, HAN Haiyan, ZHENG Peichao, LI Hu, WANG Yujie, CHU Yannan. Proton transfer reaction mass spectrometry of triacetone triperoxide[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(2): 274-278(in Chinese).
- [22] ZOU X, KANG M, LI A, SHEN C, CHU Y. Spray inlet proton transfer reaction mass spectrometry (SI-PTR-MS) for rapid and sensitive online monitoring of benzene in water[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(6): 3 144-3 148.
- [23] ZHANG Q, BAO X, LIANG Q, SUN Q, XU W, ZOU X, HUANG C, SHEN C, CHU Y. Evaluation of a new DC-ion funnel drift tube for use in proton transfer reaction mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(20): 7 174-7 180.
- [24] BAO X, ZHANG Q, LIANG Q, SUN Q, XU W, LU Y, XIA L, LIU Y, ZOU X, HUANG C, SHEN C, CHU Y. Increased sensitivity in proton transfer reaction mass spectrometry by using a novel focusing quadrupole ion funnel[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(39): 13 368-13 376.
- [25] 金顺平, 李建权, 韩海燕, 郑培超, 徐国华, 沈成银, 王鸿梅, 储焰南. PTR-MS 在线监测大气挥发性有机物研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(6): 96-100, 121.
- JIN Shunping, LI Jianquan, HAN Haiyan, ZHENG Peichao, XU Guohua, SHEN Chengyin, WANG Hongmei, CHU Yannan. Progress on PTR-MS online monitoring of atmospheric volatile organic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 30(6): 96-100, 121 (in Chinese).
- [26] WANG X, KRUIS F E, McMURRY P H. Aerodynamic focusing of nanoparticles: I. guidelines for designing aerodynamic lenses for nanoparticles[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, 39(7): 611-623.
- [27] LIU P, ZIEMANN P J, KITTELSON D B, McMURRY P H. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1995, 22(3): 314-324.
- [28] LIU P, ZIEMANN P J, KITTELSON D B, McMURRY P H. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1995, 22(3): 293-313.
- [29] 张强领. PTR-MS 多反应离子和灵敏度增强技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [30] JANG M. Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of α -pinene with ozone[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(3): 459-474.

(收稿日期: 2024-03-12; 修回日期: 2024-04-09)