

新型光电离离子迁移谱及其应用

王卫国¹, 陈创¹, 程沙沙^{1,2}, 彭丽英^{1,2}, 周庆华^{1,2}, 李海洋¹

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 离子迁移谱被广泛应用于爆炸物、毒品等现场检测。离子源是离子迁移谱的核心部件,它与离子迁移谱最终的灵敏度和选择性密切相关。近年来,以光电离技术为代表的非放射电离源成为研究热点。本文介绍基于VUV灯的新型光电离源,重点综述近年来试剂分子辅助电离正离子源、负离子源的进展,分析这些新型光电离离子迁移谱在环境污染、爆炸物等检测的应用。

关键词 试剂分子辅助光电离源;离子迁移谱;反应试剂离子;爆炸物

中图分类号 O657.63

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.23.010

Novel Photoionization Sources for Ion Mobility Spectrometry and Their Applications

WANG Weiguo¹, CHEN Chuang¹, CHENG Shasha^{1,2}, PENG Liying^{1,2}, ZHOU Qinghua^{1,2}, LI Haiyang¹

1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Ion mobility spectrometry is widely used for field detection of explosives and illegal drugs due to its satisfactory features. Ionization source is the key part of ion mobility spectrometry, which is directly related to the sensitivity and selectivity. Recently, non-irradiation ionization sources, represented by photon ionization source, have become a hot field. This paper introduces various ionization sources based on VUV lamp, especially dopant-assisted positive and negative ionization sources developed in our laboratory and their applications in detection of environmental pollution and typical explosives.

Keywords dopant-assisted photoionization source; ion mobility spectrometry; reagent ion; explosive

离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)具有响应速度快(秒级)、灵敏度高(pg量级)、体积小、携带方便、操作简便等优点^[1-3],适合于机场、码头、车站、大型集会场所的安全检测及反恐等。离子迁移谱利用不同气相离子在均匀电场中迁移率的差异来实现不同物质分析检测^[4,5]。在弱电场(电场强度与气体分子浓度比 $E/N < 2$ Td, $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$)下,离子运动的速度正比于电场强度, $v = KE$, 其中, v 为离子的迁移速度, E 为电场强度, K 为离子迁移率; N 为缓冲气体分子浓度。在弱电场的范围内 K 为常数,其计算公式^[4]为

$$K = \frac{3ze}{16N} \times \left(\frac{2\pi}{\mu k T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \times \frac{1+\alpha}{\Omega_0 T_{\text{eff}}} \quad (1)$$

式中, z 为离子电荷数; e 为电子电荷; k 为 Boltzmann 常数; μ 为漂移气体分子质量和离子质量的约化质量; T_{eff} 表示离子的有效温度; α 为修正因子; Ω_0 为碰撞截面。

由于不同离子具有特定的迁移率,当迁移区长度为 L 时,迁移率为 K 的离子出峰时间 t_d 为

$$t_d = \frac{L}{KE} = \frac{L^2}{KV} \quad (2)$$

式中, E 、 V 分别为迁移区电场强度和电压。不同化合物的出峰时间 t_d 不同,扫描信号强度与时间的关系就会得到不同化合物的谱图。

图1为漂移管式离子迁移管的结构示意,主要包括电离

收稿日期:2014-06-04;修回日期:2014-06-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21077101,21177124);国家重大科技仪器设备开发专项(2011YQ05006903);国民核生化灾害防护国家重点实验室基础研究项目(SKLNBC0305)

作者简介:王卫国,副研究员,研究方向为离子迁移谱开发及应用,电子信箱:wwg1978@dicp.ac.cn;李海洋(通信作者),研究员,研究方向为高端过程分析仪器和在线监测技术,电子信箱:hli@dicp.ac.cn

引用格式:王卫国,陈创,程沙沙,等.新型光电离离子迁移谱及其应用[J].科技导报,2014,32(23):67-73.

源、反应区、离子门、迁移区、栅网以及法拉第盘。电离源是离子迁移谱的核心部件,目标化合物在电离区内与反应试剂离子通过电荷转移反应、复合反应、吸附解离反应等过程形成目标化合物离子。而电离源的特征和电离机制决定了仪器的电离选择性和样品检测范围,而离子源的电离效率决定了仪器检测目标分析物的检测灵敏度^[6]。

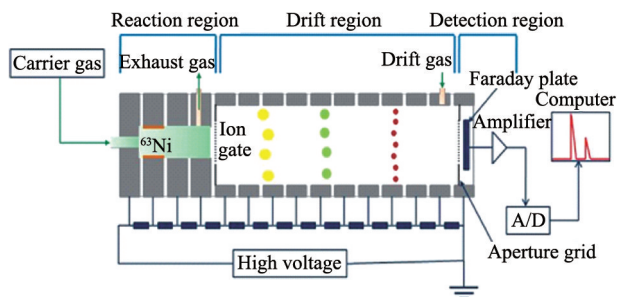


图1 离子迁移管结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of typical ion mobility tube

传统离子迁移谱常用放射性的⁶³Ni电离源^[6-8],鉴于放射性源的辐射对人体和环境的潜在危害,各国加大了其使用的

限制。因此,非放射性电离源成为研究热点。目前,研究比较多的非放射性电离源包括光电离源(single photon ionization, SPI)^[9,10]、电晕放电电离源(corona discharge, CD)^[11-13]、电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI)^[14-16]以及低温等离子电离源(low-temperature plasma, LTP)^[17,18]等。其中, SPI是一种软电离技术,具有碎片离子少、谱图简单等优势,适合在线检测。SPI中采用样品分子吸收一个光子的能量、失去一个电子形成离子的电离方式,可对大量不同种类的脂肪族和芳香族物质进行无分子离子碎片或极少分子离子碎片的快速综合在线监控。近年来,基于真空紫外(vacuum ultraviolet, VUV)灯发展一种负离子模式下的负离子电离源,它利用VUV光照射金属表面或电离能低于光子能量的分子产生光电子,光电子再与电负性气体氧气等反应形成负离子试剂离子。下面论述正、负离子模式下两类电离源及其应用。

1 正离子模式下的光电离源

1.1 单光子电离源

商品化紫外灯提供的光子能量在10.6 eV,而大多有机物的电离势通常在7~10 eV之间,如图2所示^[19,20]。

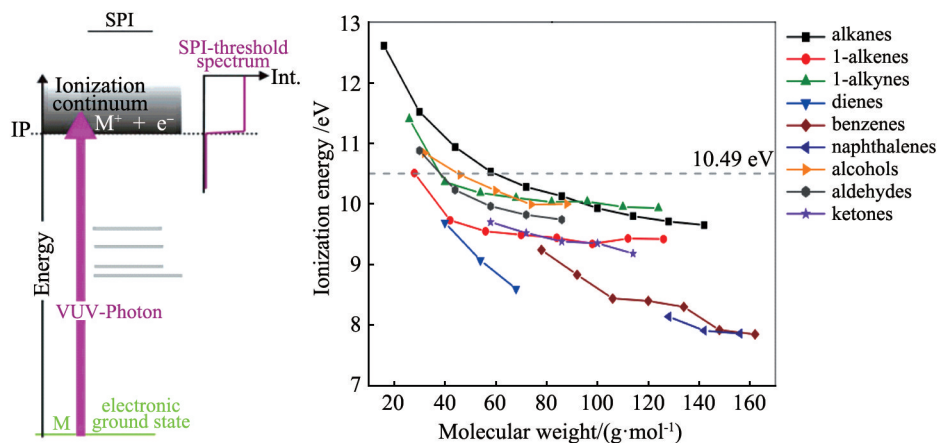


图2 光电离电离机制示意及常见挥发性有机物电离能的分布

Fig. 2 Schematic representation of SPI ionization process and IEs of some organic compounds as a function of the molecular weight

可见,光电离可以实现用来对绝大多数有机物进行电离,其电离原理为



式中, $h\nu$ 表示光子的能量, A 表示中性样品分子, A^+ 表示失去一个电子的分子离子。

Bairn等^[21]和Leasure等^[22]最早将光电离技术用作离子迁移谱的电离。光电离离子迁移谱早期的研究主要集中在正离子模式检测电离能小于紫外光光子能量的环境污染物,如芳烃、醇、甲基叔丁基醚等不饱和化合物^[21-26],Sielemann等^[27,28]使用10.6 eV的Kr灯对浓度在 1×10^{-6} ~ 100×10^{-6} 体积分浓度的醇类进行了连续检测。另外,Bödeker等^[29]和Maddala等^[30]将光

电离离子迁移谱和多毛细管柱(MCC)相结合用于人体或其他生物体中多种代谢物(如酮类、醇类)的连续检测当中。而Tabrizchi等^[31]发展了一种改进设计的适合与LC联用的大气压光电离源,如图3所示,通过一个帘电极将电离区隔离成掺杂剂区和溶剂区,从而避免了溶剂对掺杂剂电离的影响,提高了电离效率和检测灵敏度。

1.2 试剂分子辅助光电离源

单光子电离的不足包括无法电离电离能高于光子能量的化合物。另外,单光子电离时对于低于光子能量的化合物实现全部电离,这样复杂样品都会在迁移谱中出峰,而迁移谱的低分辨会引起误报。中国科学院大连化学物理研究所

快速分离与检测实验室通过添加试剂分子,首先得到试剂分子离子,再利用试剂分子离子的质子亲和势能避免许多低质子亲和势能的分子电离,从而减少误报。

图4(a)、图4(b)为利用25 μg/mL丙酮作为试剂分子的离子迁移谱图和质谱图^[32]。试剂离子强度达到1000 mV,质谱检测到质荷比为117的强谱峰,它归结于丙酮二聚体结合一个H⁺后的团簇离子[(CH₃OCH₃)₂]H⁺。利用该电离源,实现了对新型过氧化物TATP的高灵敏检测,结果见图4(c)。在样品量为5 ng时,信号强度为24.7 mV,仪器噪音为1.92 mV。按照信噪比S/N=3来计算,仪器对TATP的检测限达到1.2 ng。而在5~100 ng范围内,TATP检测具有良好的线性,线性相关系数R²达到0.994。

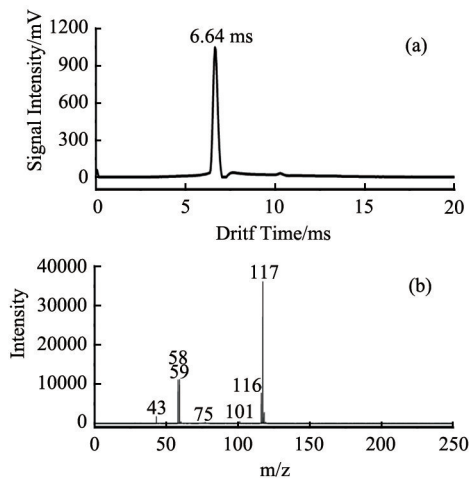


图4 丙酮-辅助光电离正离子模式丙酮离子迁移谱图(a)和质谱图(b)及 TATP 响应曲线(c)

Fig. 4 Acetone-assisted positive photoionization ion mobility spectra (a) and mass spectra (b) of reactant ions with acetone as dopant and linear response curve for TATP (c)

2 基于光电子发射的负离子源

基于光电效应的光电发射离子源作为一种可用于负离子模式的光电离技术日益受到人们的关注。光电发射电离源主要利用光电效应产生的光电子或光电子和空气成分反应形成的反应试剂离子和分析物分子反应形成产物离子。Walls等^[33]设计了以脉冲激光作光源的光电发射离子迁移谱,并研究了其在痕量氯代烃化合物检测中的应用。但是激光光源的体积庞大、价格昂贵,很难用于便携式现场检测仪器。Begley等^[34]发展了一种以氙灯或低压汞灯照射金箔发生光电效应的光电发射电离源的离子迁移谱,并对它在空气中痕量丙甲酰丙酮检测中的影响因素进行了研究。中国科学院大连化学物理研究所快速分离与检测实验室的Chen等^[35]则利用真空紫外灯照射金属栅网(图5),实现了光电发射电离和单光子电离相结合的双极电离技术,并将这种双极电离源成功用于无机小分子、爆炸物和苯系物BTX的高灵敏度检测。实验结果表明,相同量的铵油炸药(ANFO)、太恩(PETN)在真空紫外光照射电离UVRI-IMS中的响应信号强度要明显高于在⁶³Ni-IMS中的响应信号强度,结果如图6^[35]所

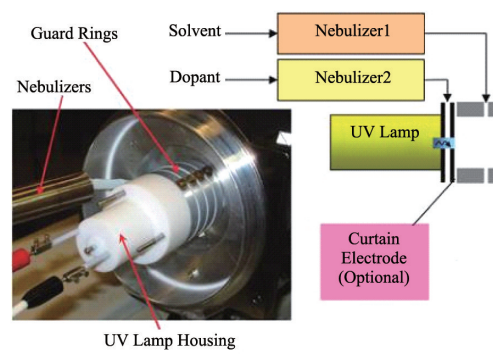
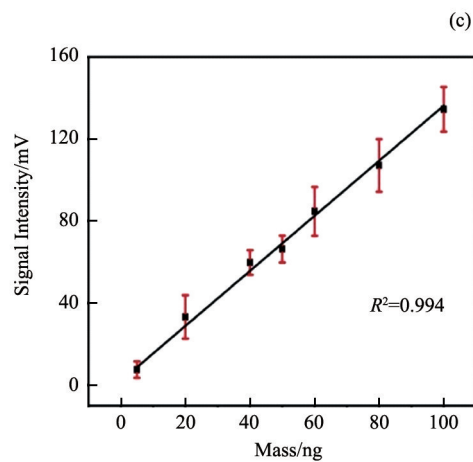


图3 改进设计的APPI电离源的实物图和结构示意图

Fig. 3 Image and block diagram of the new design for the APPI source



示。如图6(a)所示,1 ng的ANFO在UVRI-IMS中的信号强度大约为59 mV,大约为其在⁶³Ni-IMS中信号强度的2倍。图6(b)给出了UVRI和⁶³Ni对PETN检测结构的对比,在UVRI-IMS中的信号强度大约为70 mV,在⁶³Ni-IMS中信号强度的仅仅为15 mV;UVRI高了4倍多。

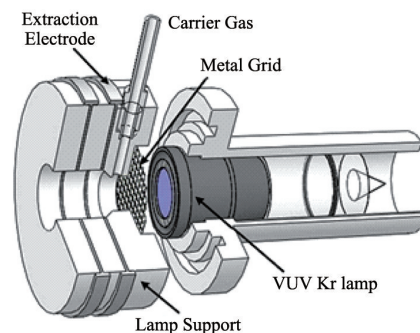


图5 Chen等开发的光电发射电离源结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the photoemissive ionization source developed by Chen et al

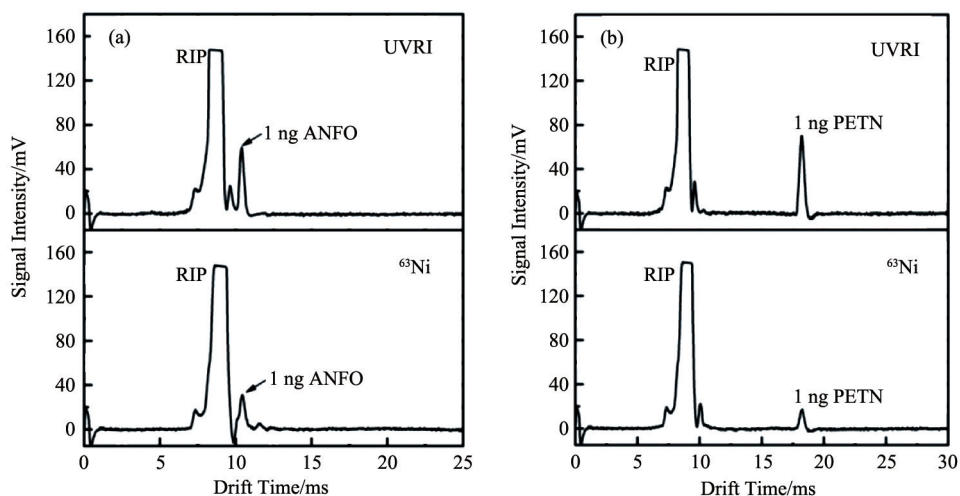


图6 1 ng ANFO和1 ng PETN在新型非放射性离子源UVRI-IMS和⁶³Ni-IMS中的响应信号

Fig. 6 Ion mobility spectra of 1 ng ANFO and 1 ng PETN obtained by UVRI-IMS and ⁶³Ni-IMS

3 试剂分子辅助光电离源

在对之前开发的紫外辐射光电离源的进一步研究发现其中的反应试剂离子强度在每次开机时的前10 min都会出现快速的衰减(图7^[36]),如图7(a)所示,前10 min强度衰减约20%,之后强度继续缓慢衰减。除了单次运行时的衰减,不同次开机时的初始强度也出现衰减。反应试剂离子的不稳定会影响产物离子强度的不稳定,影响待测物的准确定量分析。因此推测造成这一衰减的原因可能是紫外辐射光电离源中电子发射电极金属栅网的氧化或者污染造成了发射电

子浓度的下降。为了实现电离源的稳定性,利用试剂分子替代金属产生电子,通过控制试剂分子浓度实现电离源的长期稳定性。对试剂分子种类和浓度进行优化后,选择 20×10^{-6} 体积单位的丙酮作为试剂分子,成功研制了试剂分子辅助光电离源(DANP),克服了负离子模式下光电离源不稳定的缺点。图7(b)展示的是掺杂剂辅助光电离源在负离子模式下两次连续运行反应试剂离子强度的监测谱图,从图中可以看出掺杂剂辅助光电离源可以获得很好的稳定性,3小时内的相对标准偏差为0.5%。

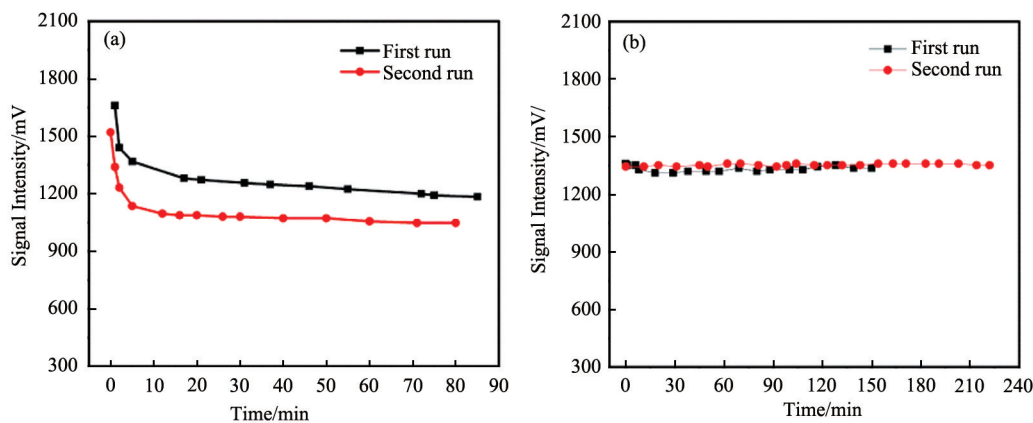


图7 UVRI-IMS(a)和DANP-IMS(b)中反应试剂离子强度随运行时间的变化

Fig. 7 Intensity of reactant ions vs time for vacuum ultraviolet radiation induced negative ionization source (a), and dopant-assisted negative photoionization (b)

利用DANP电离源离子迁移谱实现了对典型爆炸物的高灵敏检测。3种爆炸物ANFO、TNT和DINA在DANP-IMS中的响应信号强度与其之间的关系如图8^[36]所示,插入图为线性响应范围图。ANFO的响应范围为0.02~10 ng,而线性范围为0.05~10 ng,根据信号和噪音比 $S/N=3$ 计算得到的检测限

可达10 pg。TNT的响应范围为0.2~100 ng,而线性范围为0.2~20 ng,根据 $S/N=3$ 计算得到的检测限可达80 pg。ANFO的响应范围为0.2~100 ng,而线性范围为0.2~20 ng,根据 $S/N=3$ 计算得到的检测限可达100 pg。

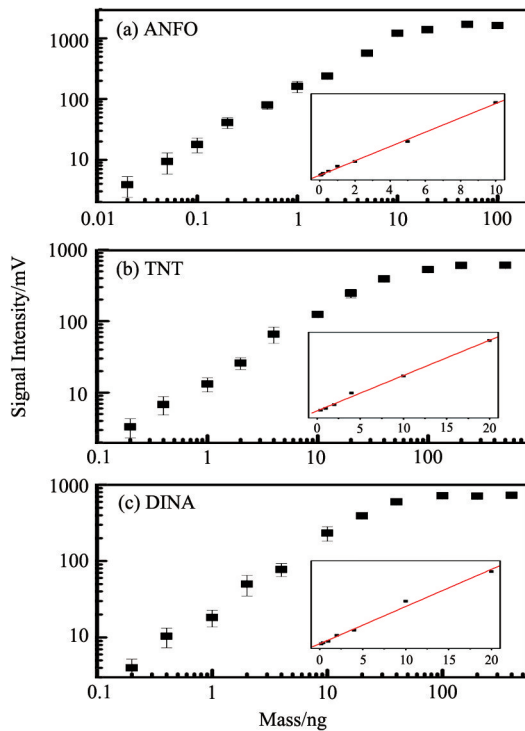


图8 ANFO、TNT和DINA的在DANP-IMS中响应曲线和线性响应范围

Fig. 8 Response curve (lg/lg) and linear calibration curve (inset plot) for ANFO, TNT and DINA with 20 ppm acetone as the dopant in DANP ion mobility spectrometry

4 试剂离子快速切换负电离子源

电离源中产生的反应试剂离子的性质至关重要,不仅和分析物产物离子的形成紧密相关,而且会影响离子迁移谱的检测性能,如选择性、灵敏度等。不同的反应试剂离子通常会导致不同的电离通道,从而形成具有不同约化迁移率的分析物产物离子。例如,人们常常把氯代烃添加到 ^{63}Ni 离子迁移谱中,将反应试剂离子 O_2^- 转化为 Cl^- ,利用 Cl^- 的高电子亲和势,避免了许多电子亲和势处于 O_2^- 和 Cl^- 之间的分子的电离,从而有效提高了多种爆炸物检测的电离选择性和灵敏度^[37-39]。因此,如何实现不同试剂离子之间的快速切换,获取更多目标物的信息值得进行研究。

快速分离与检测实验室通过简单地改变气流方向实现了 O_2^- 和 CO_3^- 试剂离子的快速切换,并成功用于爆炸物的检测和识别^[39]。图9^[40]为DANP-IMS双向气流模式和单向气流模式下的反应试剂离子的离子迁移谱谱图,两种气流模式下反应区的丙酮浓度保持一致。与双向气流条件下的谱图相比较,单向气流条件下的反应试剂离子谱图中折合迁移率为 $2.44\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的峰强度下降,而折合迁移率为 $2.31\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的离子成为主要的反应试剂离子。

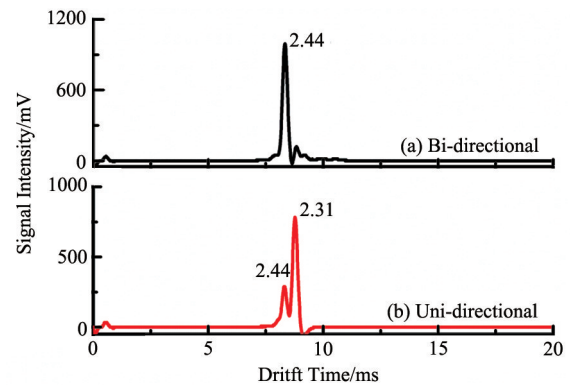


图9 双向气流(a)和单向气流模式(b)下,DANP-IMS中的反应试剂离子谱图

Fig. 9 Spectra of reactant ions in DANP-IMS bidirectional (a) and unidirectional mode (b)

在优化条件下,对DANP-IMS中两种气流模式下两种反应试剂离子 CO_3^- 和 O_2^- 之间的切换速度和重复性进行了考察,双向气流和单向气流之间的切换通过自制的切换装置实现,两种模式各工作15 s。如图10^[40]所示,双向气流模式下以 CO_3^- 为主,单向气流模式下以 O_2^- 为主, CO_3^- 和 O_2^- 之间的切换能够在2 s内完成,而且具有很好的重复性,双向气流模式下 CO_3^- 峰强度的相对标准偏差为0.7%,单向气流模式下 O_2^- 峰强度的相对标准偏差为1.4%。

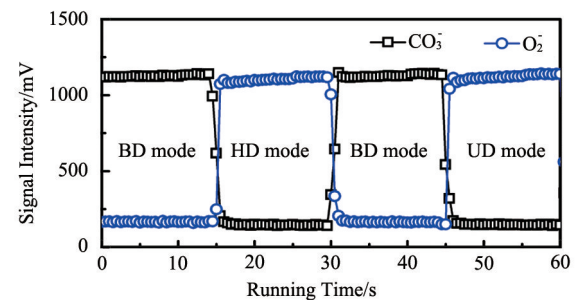


图10 CO_3^- 和 O_2^- 峰强度在双向和单向DANP-IMS切换过程中随时间的变化

Fig. 10 Time-dependent profiles of CO_3^- and O_2^- peak intensity in a periodic switching of bidirectional and unidirectional DANP-IMS

图11^[39]为反应试剂离子为 CO_3^- 和 O_2^- 时DANP-IMS中10 ng TNT的离子迁移谱谱图。TNT在双向气流模式下和 CO_3^- 反应形成折合迁移率为 $1.60\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的较宽的产物离子峰,而在单向气流模式下和 O_2^- 反应形成折合迁移率 $1.54\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的较窄的产物离子峰。图12^[40]给出了反应试剂离子为 CO_3^- 和 O_2^- 时DANP-IMS中10 ng RDX的离子迁移谱谱图。RDX在双向气流模式

下和 $\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ 反应形成的两个产物离子峰的折合迁移率分别为1.45和1.40 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,接近Crawford等^[41]报道的 $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$ 和 $\text{RDX} \cdot \text{NO}_3^-$ 的折合迁移率1.43和1.38 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$ 和 $\text{RDX} \cdot \text{NO}_3^-$ 分别由 NO_2^- 和 NO_3^- 和 RDX 分子相结合形成,其中 NO_2^- 由 $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 和 RDX 分解产生的中性 NO_2 反应形成, NO_3^- 由 $\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ 和 RDX 分解产生的中性 NO_2 反应和/或 NO_2^- 的氧化反应形成。在单向气流模式下和 $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 反应主要形成折合迁移率1.45 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的产物离子峰,归属为 $\text{RDX} \cdot \text{NO}_2^-$ 。另外还形成两个较小的折合迁移率为1.65和1.54 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的产物离子峰,根据文献^[42]、^[43]报道分别归属为 $[\text{RDX}-\text{NO}_2]^-$ 和 $[\text{RDX}-\text{H}]^-$ 。反应试剂离子不同时,TNT和 RDX 均形成不同产物离子,为这两种爆炸物在检测过程中的准确识别提供了更多的信息,有利于误报率的降低。

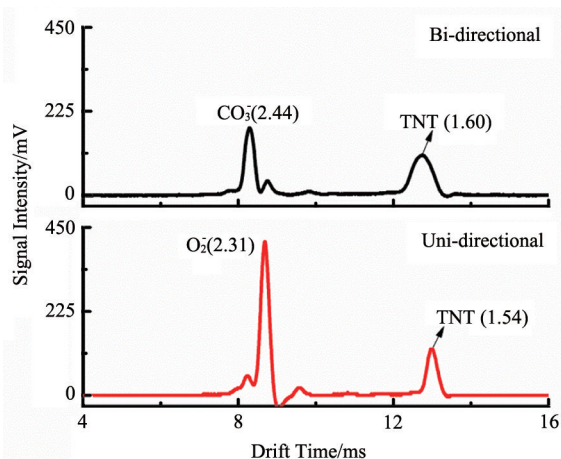


图 11 10 ng TNT 在双向气流模式和单向气流模式 DANP-IMS 中的离子迁移谱谱图

Fig. 11 Spectra for 10 ng TNT acquired with CO_3^- reactant ions in bidirectional mode and O_2^- in unidirectional mode DANP-IMS

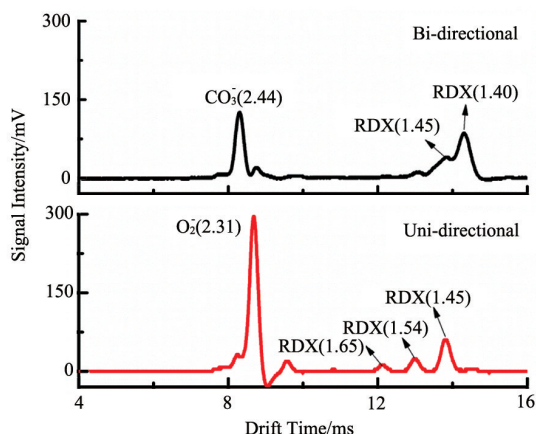


图 12 10 ng RDX 在双向气流模式和单向气流模式 DANP-IMS 中的离子迁移谱谱图

Fig. 12 Spectra for 10 ng RDX acquired with CO_3^- reactant ions in bidirectional mode and O_2^- in unidirectional mode DANP-IMS

5 结论

基于 VUV 灯的高效电离源在离子迁移谱领域具有广阔应用前景,特别是试剂分子辅助负离子源可以实现 pg 量级的爆炸物检测,通过试剂离子切换可以获得更多爆炸物的信息,从而提高识别准确性、减少误报。然而,不同试剂离子与爆炸物分子的电离机制等还需要进行深入研究。这需要设计离子迁移谱与质谱的高效接口,实现离子的高效传输。此外,希望能够简单快速地实现更多试剂离子间的切换,并根据待测目标物对试剂离子进行选择 and 切换,实现目标物的选择性识别、提高识别准确性、减少误报。

参考文献 (References)

- [1] Roscioli K M, Davis E, Siems W F, et al. Modular ion mobility spectrometer for explosives detection using corona ionization[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(15): 5965-5971.
- [2] Kanu A B, Hill H H. Identity confirmation of drugs and explosives in ion mobility spectrometry using a secondary drift gas[J]. *Talanta*, 2007, 73(4): 692-699.
- [3] Guerra-Diaz P, Gura S, Almirall J R. Dynamic planar solid phase microextraction-ion mobility spectrometry for rapid field air sampling and analysis of illicit drugs and explosives[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(7): 2826-2835.
- [4] Mäkinen M A, Anttalainen O A, Sillanpää M E. Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(23): 9594-9600.
- [5] Steiner W E, Klopsch S J, English W A, et al. Detection of a chemical warfare agent simulant in various aerosol matrixes by ion mobility time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(15): 4792-4799.
- [6] Griffin G W, Dzidic I, Carroll D I, et al. Ion mass assignments based on mobility measurements. Validity of plasma chromatographic mass mobility correlations[J]. *Analytical Chemistry*, 1973, 45(7): 1204-1209.
- [7] Karasek F W, Denney D W, De Decker E H. Plasma chromatography of normal alkanes and its relation to chemical ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1974, 46(8): 970-973.
- [8] Spangler G E, Collins C I. Reactant ions in negative ion plasma chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 1975, 47(3): 393-402.
- [9] Bairn M A, Eatherton R L, Hill H H. Ion mobility detector for gas chromatography with a direct photoionization source[J]. *Analytical Chemistry*, 1983, 55(11): 1761-1766.
- [10] Leasure C S, Fleischer M E, Anderson G K, et al. Photoionization in air with ion mobility spectrometry using a hydrogen discharge lamp[J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(11): 2142-2147.
- [11] Tabrizchi M, Khayamian T, Taj N. Design and optimization of a corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71(6): 2321-2328.
- [12] Tabrizchi M, Rouholahnejad F. Corona discharge ion mobility spectrometry at reduced pressures[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004, 75(11): 4656.
- [13] Khayamian T, Tabrizchi M, Jafari M T. Analysis of 2, 4, 6-trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1, 3, 5-trimethylene-2, 4, 6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry [J]. *Talanta*, 2003, 59(2): 327-333.
- [14] Wittmer D, Chen Y H, Luckenbill B K, et al. Electrospray ionization

- ion mobility spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(14): 2348-2355.
- [15] Khayamian T, Jafari M T. Design for electrospray ionization-ion mobility spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(8): 3199-3205.
- [16] Adamov A, Mauriala T, Teplov V, et al. Characterization of a high resolution drift tube ion mobility spectrometer with a multi-ion source platform[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 298(1-3): 24-29.
- [17] Harper J D, Charipar N A, Mulligan C C, et al. Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(23): 9097-9104.
- [18] Garcia-Reyes J F, Harper J D, Salazar G A, et al. Detection of explosives and related compounds by low-temperature plasma ambient ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(3): 1084-1092.
- [19] Dorfner R, Ferge T, Yeretzian C, et al. Laser mass spectrometry as on-line sensor for industrial process analysis: Process control of coffee roasting[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(5): 1386-1402.
- [20] Hanley L, Zimmermann R. Light and molecular ions: The emergence of vacuum UV single-photon ionization in MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(11): 4174-4182.
- [21] Bairn M A, Eatherton R L, Hill H H. Ion mobility detector for gas chromatography with a direct photoionization source[J]. *Analytical Chemistry*, 1983, 55(11): 1761-1766.
- [22] Leasure C S, Fleischer M E, Anderson G K, et al. Photoionization in air with ion mobility spectrometry using a hydrogen discharge lamp[J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(11): 2142-2147.
- [23] Sielemann S, Baumbach J I, Schmidt H, et al. Quantitative analysis of benzene, toluene, and m-xylene with the use of a UV-ion mobility spectrometer[J]. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 2000, 4(4): 157-169.
- [24] Sielemann S, Baumbach J I, Schmidt H, et al. Detection of alcohols using UV-ion mobility spectrometers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 431(2): 293-301.
- [25] Eiceman G A, Fleischera M E, Leasure C S. Sensing of petrochemical fuels in soils using headspace analysis with photoionization-ion mobility spectrometry[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1987, 28(4): 279-296.
- [26] Vautz W, Sielemann S, Baumbach J I. Determination of terpenes in humid ambient air using ultraviolet ion mobility spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 513(2): 393-399.
- [27] Sielemann S, Baumbach J I, Schmidt H, et al. Quantitative analysis of benzene, toluene, and m-xylene with the use of a UV-ion mobility spectrometer[J]. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 2000, 4(4): 157-169.
- [28] Sielemann S, Baumbach J I, Schmidt H, et al. Detection of alcohols using UV-ion mobility spectrometers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 431(2): 293-301.
- [29] Bödeker B, Vautz W, Baumbach J I. Peak comparison in MCC/IMS-data: Searching for potential biomarkers in human breath data[J]. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 2008, 11(1): 89-93.
- [30] Maddula S, Blank L M, Schmid A, et al. Detection of volatile metabolites of *Escherichia coli* by multi capillary column coupled ion mobility spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394(3): 791-800.
- [31] Tabrizchi M, Bahrami H. Improved design for the atmospheric pressure photoionization source[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(23): 9017-9023.
- [32] 温萌, 蒋蕾, 刘巍, 等. 丙酮-辅助光电离离子迁移谱检测 TATP 炸药的研究[J]. *质谱学报*, 2014, 待发表.
Wen Meng, Jiang Lei, Liu Wei, et al. Acetone-assisted photoionization ion transfer spectrum detection of TATP[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014, Accepted.
- [33] Walls C J, Swenson O F, Gillispie G D. Real-time monitoring of chlorinated aliphatic compounds in air using ion mobility spectrometry with photoemissive electron sources[C]//Proceedings of SPIE Volume 3534. *Environmental Monitoring and Remediation Technologies*, 1998: 290-298, doi:10.1117/12.339007.
- [34] Begley P, Corbin R, Foulger B E, et al. Photoemissive ionisation source for ion mobility detectors[J]. *Journal of Chromatography*, 1991, 588(1): 239-249.
- [35] Chen C, Dong C, Du Y, et al. Bipolar ionization source for ion mobility spectrometry based on vacuum ultraviolet radiation induced photoemission and photoionization[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(10): 4151-4157.
- [36] Cheng S S, Wang W G, Zhou Q H, et al. Fast switching of $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ reactant ions in dopant-assisted negative photoionization ion mobility spectrometry for explosives detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(5), 2687-2693.
- [37] Puton J, Nousiainen M, Sillanpää M. Ion mobility spectrometers with doped gases[J]. *Talanta*, 2008, 76(5): 978-987.
- [38] Proctor C J, Todd J F J. Alternative reagent ions for plasma chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(11): 1794-1797.
- [39] Lawrence A H, Neudorfl P. Detection of ethylene glycol dinitrate vapors by ion mobility spectrometry using chloride reagent ions[J]. *Analytical Chemistry*, 1988, 60(2): 104-109.
- [40] Cheng S S, Dou J, Wang W G, et al. Dopant-assisted negative photoionization ion mobility spectrometry for sensitive detection of explosives[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(1): 319-326.
- [41] Crawford C L, Hill H H. Comparison of reactant and analyte ions for ^{63}Ni , corona discharge, and secondary electrospray ionization sources with ion mobility-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2013, 107: 225-232.
- [42] Saravanan N P, Venugopalan S, Senthilkumar N, et al. Voltammetric determination of nitroaromatic and nitramine explosives contamination in soil[J]. *Talanta*, 2006, 69(3): 656-662.
- [43] Evans C S, Sleeman R, Luke J, et al. A rapid and efficient mass spectrometric method for the analysis of explosives[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2002, 16(19): 1883-1891.

(责任编辑 刘志远)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。