

**ASPEC**  
advancing science  
华质泰科

**DART<sup>®</sup>**

在环境分析检测  
领域的应用

ASPC

advancing science

华质泰科

## 前言

继“大气十条”、“水十条”之后,2016年5月28日,国务院印发了《土壤污染防治行动计划》,简称“土十条”。与大气污染和水污染相比,土壤污染具有隐蔽性,滞后性,更艰巨性等特点。“土十条”的落地,是国家对污染治理和改善生态环境的重大举措。

目前,如何实现对大气、水、土壤的快速检测,成为配合国家治理环境污染的不可或缺的一部分。针对大气、水体、土壤监测常见的化学分析方法是可见分光光度法、气相色谱方法、气质联用法、液相色谱法、液质联用法等。但是这些方法都需要繁琐耗时的前处理方法,包括吸附-热解析法、固相萃取法、固相微萃取法,从来没有一种方法能够不经前处理,实现气体、固体、液体三相的快速、实时、准确检测。

实时直接分析(DART<sup>®</sup>)为新型原位电离技术,是继LC-MS电喷雾离子化(ESI)及大气压化学电离(APCI)之后,又一具有革命性的当代质谱离子化新技术,能够满足实验室对样品高通量分析的要求和对现场、无损、快速、低碳、原位、直接分析的需求。该技术由美国的Robert Cody博士和Jim Laramee博士于2002年发明,于2005年由JEOL和IonSense公司商品化并获得当年匹兹堡仪器博览会撰稿人金奖和美国R&D 100创新大奖。相比于现行通用的LC-MS技术,DART<sup>®</sup>-MS联用技术更广谱,可选择性使用简单的样品制备或无需预处理。简言

之,DART<sup>®</sup>解决了以往质谱技术对样品前处理的过度依赖,大大提高了检测速度,几秒可轻松完成测试。不仅如此,它还将检测对象拓展到气体、液体或固体,真正意义上实现了实时、直接分析。

近年来,DART<sup>®</sup>-MS联用技术在水体中紫外吸收物、除草剂、爆炸危险物、细菌以及菌类代谢物等方面的应用越来越广泛。也有研究人员开始尝试将此联用技术应用于检测钷、砷等。另外,DART<sup>®</sup>-MS在大气中气溶胶分析、人体呼出气体分析、多环芳烃、土壤中菌体代谢物、爆炸物残留、烃类、污染物等方向的研究中取得了突破性成果。

除此之外,DART<sup>®</sup>自2005年商品化以来也已经其他行业如包括顶尖制药企业、政府实验室、大学、研究院及生物技术公司等700多家实验室广泛应用,并依此发表高端学术论文400多篇。本文集摘选编译了其中涉及关于大气、水体、土壤、爆炸物等环境分析领域的部分摘要,以飨读者。由于编译者水平有限,不妥与错误之处在所难免,敬请批评指正!

华质泰科生物技术(北京)有限公司

编译

2016年9月

# DART<sup>®</sup>

实时直接分析  
绿色检测科技

**ASPEC**  
advancing science

## 实时直接分析 - 质谱系统



▶ 3 秒钟实现原位分析，无需  
样品制备，绿色、广谱、无损



DART<sup>®</sup> SVP 高通量、全  
自动实时直接分析系统

### 产品介绍

DART<sup>®</sup> OS 可升级  
实时直接分析系统

ID CUBE<sup>™</sup> 快插卡  
实时直接分析系统

DART<sup>®</sup> QS 全自动实时直接分析



# DART<sup>®</sup>: 质谱的梦想!



- 快速 - 几秒钟定性和定量分析
- 简便 - 几乎无需样品处理和制备
- 灵敏 - 亚 pg 级检出下限
- 高效 - 全自动、高通量、操作简易
- 无损 - 原位、非接触、直接分析
- 广谱 - 可检测液、气、固态样品
- 绿色 - 无溶剂、色谱柱、试剂瓶等消耗
- 药品安全检测及打假与控制
- 药物研发、中药及天然产物分析鉴定
- 食品、饮料、农产品及水产品安全检查
- 司法理化检验与防伪鉴定
- 包装材料、塑料和纤维制品的毒性成份
- 沥青、混凝土、玻璃等表面的化合物
- 生产线及现场反应或污染物监测

## DART<sup>®</sup> 升级您的现代质谱

SCIEX

JEOL

Thermo  
SCIENTIFIC



Agilent Technologies

Waters



岛津  
SHIMADZU  
Excellence in Science

## 目录

- P06** 01 搅拌棒吸附萃取技术和实时直接质谱法测定水中有机紫外吸收剂
- P07** 02 同位素稀释搅拌棒吸附萃取结合实时直接分析 (DART)-离子阱质谱法定量分析水样中磷酸酯类物质
- P08** 03 实时直接分析 (DART) 质谱法快速筛选水生环境中鞣酮
- 04 利用实时直接分析质谱法对废水中的高极性三甲基磷进行快速定量分析
- P09** 05 丹亚磺酸衍生, 薄层色谱荧光检测法快速灵敏测定饮用水中的丙烯酰胺
- 06 太空任务中利用电热蒸发实时直接分析质谱法分析水中污染物
- P10** 07 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列吸附预富集-HPLC 法检测环境水样中三嗪类除草剂
- 08 采用高效薄层色谱法和实时直接飞行时间质谱分析法 (DART-TOF-MS) 对偶氮染料的氧化和超声降解进行快速分析
- P11** 09 利用实时直接分析技术定量化学战剂
- 10 采用实时直接分析 (DART) 质谱检测爆炸物
- P12** 11 运用 AccuTOF™-DART® 对痕量爆炸物进行筛检: 深入验证性研究
- 12 使用乙腈和空气作为试剂, 大气压离子 / 分子反应选择性检测硝基芳香类炸药
- P13** 13 吸附剂涂覆丝网和实时直接质谱分析法快速采样和特性分析无烟火药
- P14** 14 固相微萃取—实时直接进样—傅立叶变换离子回旋共振质谱法灵敏快速地分析饮料中 15 种邻苯二甲酸酯类增塑剂

- P15** 15 薄膜固相微萃取 - 实时直接分析质谱测定尿液中的可卡因和美沙酮
- P16** 17 利用碳纳米管掺杂的聚合物整体柱, 在线串接管内固相微萃取和实时质谱分析技术快速测定水中三嗪类除草剂
- P17** 18 采用实时直接分析飞行时间质谱测定代谢组学指纹图谱辨别来自有机和常规培育的西红柿和辣椒
- P18** 20 实时直接分析串联质谱检测烟草烟雾中的标志物尼古丁
- P19** 22 用于低蒸汽压化学颗粒物 / 气溶胶收集和分析的采样器
- P20** 24 运用实时直接分析质谱鉴别附生于植物的蓝藻(念珠藻)
- P21** 26 管内固相微萃取技术的研究进展
- P22** 28 红外激光烧蚀亚稳诱导化学电离进行小分子原位质谱成像
- 19 基于金属 - 有机骨架材料 MIL-101 (Cr) 的固相萃取技术结合实时直接分析质谱对三嗪类除草剂进行快速分析
- 21 实时直接质谱分析表征难溶多环芳香化合物
- 23 谱图准确度在 DART-AccuTOF-MS 质谱解析有机炸药 TNT 中的应用
- 25 采用实时直接分析质谱 (DART-MS) 分析离子液体
- 27 利用 DART 质谱分析法准确检测来源于海洋真菌中的卤化代谢物
- 29 矮盾藻衣属地衣代谢产物的原位实时直接分析质谱研究: 菌胞素丝氨酸的热化学检测
- P23** 30 高效液相色谱结合实时直接分析质谱: 梯度洗脱的研究与复杂基质对信号强度的影响
- P24** 31 DART-MS 和固相微萃取技术检测尿液中“浴盐”合成物卡西酮及其代谢物
- P25** 32 实时直接分析飞行时间质谱检测不同饮料基质中  $\gamma$ - 羟基丁酸
- P26** 33 实时直接分析质谱法 (DART-MS) 检测痕量钡
- P27** 34 DART-TOF/MS 快速检测硝化甘油和中定剂 II
- P28** 35 直接进样质谱法检测土壤中的痕量炸药
- P29** 36 喷注实时直接离子化技术用于石油分析研究
- P30** 37 实时直接分析质谱法 (DART-MS) 半定量分析土壤中污染物
- P31** 38 应用实时直接分析质谱法对亚微米颗粒有机质进行实时原位化学表征
- P32** 39 运用实时直接分析质谱法检测有机金属化合物
- 40 烷氧基自由基在二甲基丁二酸两个结构异构体的多相反应中的作用
- 41 水及气溶胶所处相对羟基自由基引发的固态和液态琥珀酸气溶胶的多相氧化反应中的作用
- 42 运用实时直接分析质谱研究亚微米有机气溶胶的实时原位化学表征: 气溶胶粒径大小和挥发性影响
- 43 实时直接分析质谱法 (DART-MS) 在研究气体-界面多相反应中的应用: 关注于臭氧和多环芳烃
- 44 DART 技术在烃类沉积物划分中的应用
- 45 封闭实时直接分析离子源在在线分析人体呼吸中的应用

*Determination of Organic UV Filters in Water by Stir Bar Sorptive Extraction and Direct Analysis in Real-Time Mass Spectrometry*

## 搅拌棒吸附萃取技术和实时直接质谱法测定水中有机紫外吸收剂

作者：Haunschmidt, M.; Klampfl, C. W.; Buchberger, W.; and Hertsens, R.

文献来源：  
*Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(1): 269--275. May 2010.

关键词：防晒剂，水质分析，DART 质谱

01

**摘要：**建立了检测环境水体中有机紫外吸收剂的实时直接分析质谱法（DART-MS）。为了论证本方法的适用性，选择了7种不同的有机紫外吸收剂作为实验对象，分别为二苯甲酮-3（BP-3）、乙基己基二甲基对氨基苯甲酸（OD-PABA）、4-叔丁基-4'-甲氧基二苯甲酰甲烷（BM-DBM）、甲基水杨醇（HMS）、水杨酸-2-乙基己基酯（EHS）、氰双苯丙烯酸辛酯（OC）和3-(4-甲基亚苄基)樟脑（4-MBC）。首先，用甲醇溶解标准物质用于优化DART-MS的参数。由于有机紫外吸收剂在环境水体中的浓度较低，因此使用搅拌棒吸附萃取技术对其进行预富集。DART-MS允许直接、简单、快速地半定量分析富集在聚二甲基硅氧烷涂覆的搅拌棒表面的分析物。优化后

方法的标准曲线相关系数  $R > 0.959$ ，相对标准偏差在5%（4-MBC）-30%（BM-DBM）之间，所有待测物检出限均低于40 ng/L。最后，以当地主要休闲场所附近的湖泊水样作为样品，测定结果用热解吸气相色谱质谱法（TD-GC-MS）进行比对确认。实验结果表明这两种方法检测湖泊水中的紫外吸收剂的水平相当。



*Quantitative Analysis of Phosphoric Acid Esters in Aqueous Samples by Isotope Dilution Stir-Bar Sorptive Extraction Combined with Direct Analysis in Real Time (DART)-Orbitrap Mass Spectrometry*

## 同位素稀释搅拌棒吸附萃取结合实时直接分析 (DART)—离子阱质谱法定量分析水样中磷酸酯类物质

作者: Bridoux, M. C.; Malandain, H.; Leprince, F.; Progenta, F.; and Machuron-Mandarda, X.

文献来源:

*Analytica Chimica Acta*, 869:1--10. April 2015.

关键词: SBSE, 磷酸酯类物质

02

**摘要:** 一种新的联用技术, 即搅拌棒吸附萃取 (SBSE) 和同位素稀释实时直接分析 (DART) Orbitrap™ 质谱法 (OT-MS), 被提出用来从水样中提取分析磷酸烷基酯 (3- (TNBP), 2- (HDBP), 和单磷酸丁酯 (H<sub>2</sub>MBP))。首先, 使用以 24 μL 的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为萃取涂层的 Twister™ 进行磷酸酯的 SBSE 萃取。SBSE 优化萃取 pH, 相比 (PDMS 体积 / 水相体积), 搅拌转速, 提取时间和温度。然后, 通过把 Twister™ 放置在一个位于 DART 和 Orbitrap™ 之间开放式玻璃管的中间来实现 SBSE 和 DART /Orbitrap-MS 的联用。利用市售的和合成的烷基磷酸酯标准物质来考察磷酸酯在 DART-MS 上的响应。烷基磷酸三酯 (TnBP) 的正离子全扫描光谱的特征离子是其质子化产物  $[M + H]^+$ , 主要的碎片离子来源于在碰撞诱导解离 (CID) 过程中失去不同数量烷基链碎片离子。负电离模式产生丰富的 HDnBP 和

H<sub>2</sub>MnBP 的  $[M - H]^-$  离子。有 PDMS 涂层的 Twisters™ 成功提取了水中磷酸酯类 (3, 2 和单酯) 物质, 这证实了分析物以中性形式存在于水溶液中。结果表明, 在 0.1 - 750 ng/mL 的浓度范围内, SBSE/DART/Orbitrap-MS 中目标物的浓度和相对峰面积之间有良好的线性关系。通过测定加标水样中分析物的 RSD 来评估这种 SBSE/DART/Orbitrap-MS 方法的重现性。通过使用各自的氘代内标, TnBP, HDnBP 和 H<sub>2</sub>MnBP 的 RSDs 依次是 4%, 3% 和 3% (n = 5)。利用地下水样 (UWS) 和河水样品 (RWS), 通过基质匹配校准标准来研究基质效应。通过加入全氘代的内标, 对基质效应进行了有效补偿。这一新的 SBSE/DART/Orbitrap-MS 方法的应用对于现场采样 / 监测而言应该是很值值的, 因为其避免了从采样点到实验室间大量水样的运输。

*Rapid Screening of Testosterone in the Aquatic Environment Using Direct Analysis in Real-Time (DART) Mass Spectrometry*

### 实时直接分析 (DART) 质谱法快速筛选水生环境中睾酮

作者: Lei, Y. T.; Lu, Y.; Zhang, T. C.; Qi, Y.; and Lu, Y. F.

文献来源:

*Environmental Earth Sciences*, 75(12):1--7. June 2016.

关键词: 类固醇激素, 环境电离, 环境分析, 废水处理

03

*Rapid Quantification of Highly Polar Trimethyl Phosphate in Wastewater via Direct Analysis in Real-Time Mass Spectrometry*

### 利用实时直接分析质谱法对废水中的高极性三甲基磷进行快速定量分析

作者: Wang, X.; Liu, J.; Liu, C. C.; Zhang, J.; Shao, B.; Liu, L.; and Zhang, N.

文献来源:

*Journal of Chromatography A*, 1333(5):134--137. 2014.

关键词: 有机磷化合物, 串联质谱, DART, 农药, 城市污水

04

advancing science

**摘要:** 在无需经过任何样品进行前处理的条件下, 首次使用实时直接分析质谱方法 (DART-MS) 成功检测了水环境中的睾酮 (TES)。添加 2 h 后, 在水中检测到睾酮及其脱水产物。系统性考察了仪器参数, 并针对目标分析物进行了优化。废水原液样品中的睾酮检出限是 2.5 ng, 睾酮标准溶液中的检出限是 500 pg。整个分析时间在 1 min 之内。同时考察了用丙酮羟胺对睾酮进行衍生并引入氨气作为掺杂气体两种方式对检测灵敏度和信号强度的增强能力。两种方法都将睾酮的信号强度提高了两倍。这项研究的结果表明 DART-MS 可以检测复杂基质中存的睾酮, 并可在不经过任何预处理的前提下, 快速、直接对水生环境中低于纳克浓度范围的纯睾酮物质进行筛选。

**摘要:** 磷酸三甲酯 (TMP) 在工业化学工艺中使用广泛。由于较高的极性和挥发性, 使其在环境样品中的定量方法没有得到很好的发展。目前, TMP 在环境中的污染状况仍然没有被定量分析。这项研究通过实时直接分析电离源与带有多种反应探测 (MRM) 的三重四级质谱仪相串联 (DART-MS/MS), 对 TMP 的水平进行量化考察。对 DART 的参数进行了优化以达到对 TMP 的最大灵敏度。对实际水样进行了直接分析, 并应用同位素标记内标 (ISTD) 方法进行定量分析。方法线性范围在 0.05-100 mg/mL 的范围内, 定量限 (LOQ) 为 50 pg/mL 时, 该方法具有较好的线性关系 ( $R > 0.998$ )。在北京的两座城市污水处理厂的流入和流出水以及一条河流水中, 精确的检测出 TMP。在加标的实际水样中, TMP 的回收率在 88.0%-107.6%。结果表明, TMP 已经在水环境中存在, DART-MS/MS 可以用于监测水环境中 TMP 的污染状况和迁移过程。

*Rapid and Sensitive Determination of Acrylamide in Drinking Water by Planar Chromatography and Fluorescence Detection after Derivatization with Dansulfinic Acid*

## 丹亚磺酸衍生，薄层色谱荧光检测法 快速灵敏测定饮用水中的丙烯酰胺

作者：Alexander, A.; and Gertrud, M.

文献来源：

*Journal of Separation Science*, 31(1):71--77. 2008.

关键词：丙烯酰胺，衍生化，饮用水，HPLC-FLD

05

**摘要：**基于一种新颖的衍生化方法，本研究建立了一种新的测定饮用水中超痕量级别丙烯酰胺 (AA) 的薄层色谱测定方法。固相萃取之后，水提取物过量负载在高性能薄层色谱法 (HPTLC) 硅胶板上与丹亚磺酸进行原位衍生。色谱板在乙酸乙酯中展开，荧光产物在 366/>400 nm 处进行测定。使用高效薄层色谱法 - 电喷雾质谱法 (HPTLC-ESI/MS)，高效薄层色谱实时直接分析质谱法 (HPTLC-DART-TOF/MS) 和 NMR 对测定结果进行验证。常规的 HPTLC 荧光检测 (FLD) 法已被验证能够用来进行加标饮用水检测。在 0.1-0.4  $\mu\text{g/L}$  的范围内线性相关系数  $r > 0.9918$ 。LOD 为 0.025  $\mu\text{g/L}$  并且实验证实加标样品可检测浓度降至 0.05  $\mu\text{g/L}$  ( $S/N=6$ )，符合欧盟饮用水中含量限值 0.1  $\mu\text{g/L}$  (世界卫生组织 (WHO) 及美国环境保护署 (EPA) 的要求为 0.5  $\mu\text{g/L}$ )。批次内精密度和平均隔次精密度 (RSD,  $n=3$ , 三个浓度水平) 的分别是 11.0% 和 4.8%。通过内标法获得的平均加标回收率 (0.1, 0.2 和 0.3  $\mu\text{g/L}$ ) 为 96%。本方法与液相色谱 - 质谱方法比较, 显示了相似的检测结果, 证明了该方法的准确性。

*Electro-Thermal Vaporization Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry for Water Contaminant Analysis during Space Missions*

## 太空任务中利用电热蒸发 实时直接分析质谱法分析水中污染物

作者：Dwivedi, P.; Gazda, D. B.; Keelor, J. D.; Limero, T. F.; Wallace, W. T.; Macatangay, A. V.; and Fernández, F. M.

文献来源：

*Analytical Chemistry*, 85(20):9898--9906. 2013.

关键词：微量元素，海水

06

**摘要：**本研究发展了实时直接分析质谱法 (DART-MS)，并报道了针对国际空间站水样中低分子量 ( $\sim 30-100$  Da) 污染物开发的第一个原型汽化器。设计制造一种程序升温的电热汽化器 (ETV) 作为 DART-MSV 的取样接口，并对其性能进行了评价。在进行水样分析时，ETV 实现人工介入最小化，最大程度增加分析灵敏度和样品通量。针对以下 4 个方面对正负离子模式下，集成的 DART-ETV-MS 系统进行了评价：(1) 确定整合了 ETV 的 DART 系统的实验参数，以作为飞行时间质谱的进样和离子化平台；(2) 识别被分析物反应离子；(3) 确定目标分析物分析方法的检出限和线性范围；(4) 确定当使用手动进样时，测量方法的重现性。氮气用作 DART 的工作气体，以乙酸乙酯、丙酮、乙醛、乙醇、乙二醇、二甲基硅烷二醇、甲醛、异丙醇、甲醇、丁酮、二甲基砷、丙二醇和三甲基硅醇为本研究的目标分析物。

advancing science

*Use of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays as the Adsorbents for Preconcentration of Triazine Herbicides in Environmental Water Samples Prior to Determination Using High Performance Liquid Chromatograph*

## TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列吸附预富集 -HPLC 法检测环境水样中三嗪类除草剂

作者：Zhou, Q.; and Fang, Z.

文献来源：

*Analytical Methods*, 7(7):3277--3282. 2015.

关键词：固相微萃取，三嗪类除草剂

07

**摘要：**三嗪类除草剂是一类有效的除草剂，广泛应用于全世界，但是该物质的残留物对环境和人类健康具有很强的危害。因此，急需发展一个高速、灵敏的方法监测环境中的三嗪类除草剂的残留量。本方法建立了一个简单、灵敏和可信的方法检测水样中的四种三嗪类除草剂，包括阿特拉津、扑草净、扑灭津和西玛津。采用阳极氧化法合成有序的二氧化钛纳米管阵列，然后将其用作固相微萃取吸附剂富集三嗪类除草剂，最后用 HPLC 法分析检测。实验结果表明，TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对三嗪类除草剂具有较好吸附性，而且本方法的 LOD 在 0.19–0.50 mg/L 之间，具有令人满意的灵敏度。通过分析 4 个实际水样对方法进行确证，加标回收率在 84.3–101.9% 之间。所有的结果证明，本方法是一种有效的分析手段，也有望用于类似污染物的分析检测工作。

*The Use of HPTLC and Direct Analysis in Real Time-Of-Flight Mass Spectrometry (DART-TOF-MS) for Rapid Analysis of Degradation by Oxidation and Sonication of an Azo Dye*

## 采用高效薄层色谱法和实时直接飞行时间质谱分析法 (DART-TOF-MS) 对偶氮染料的氧化和超声降解进行快速分析

作者：Djelal, H.; Corne'e, C.; Tartivel, R.; Lavastre, O.; and Abdeltif, A.

文献来源：

*Arabian Journal of Chemistry*, June 2013.

关键词：HPTLC，DART-TOF-MS，偶氮染料，MRSS

08

**摘要：**高级氧化工艺对难降解化合物的去除是十分有效的，比如偶氮染料。然而，在他们的降解过程中所产生的中间体有可能比母体化合物的毒性更大。提高对降解途径的认识可能更有助于我们优化工艺过程。基于这一目标，我们考虑将高效薄层色谱法和实时直接飞行时间质谱分析法 (DART-TOF-MS) 应用于实际当中，并对超声氧化偶氮染料进行分析，选用甲基红钠 (MRSS) 作为模型化合物。初始和最终的紫外 - 可见光谱表明最大吸收峰有一个明显的消失现象，但紫外 - 可见光谱在副产物的鉴定方面有一定的局限性，无法进行副产品的识别。采用高效薄层色谱法可确定甲基红钠的降解，同时也证实了其降解的主要原因是发生了氧化作用，并且考虑到实验的条件，超声效果似乎可以忽略不计。通过 DART-TOF-MS 对 MRSS 的分析表明，其特征峰出现在  $m/z = 279.137$ ，氧化后的 MRSS 可以检测到三个主要的峰，分别是  $m/z = 139.002$ ， $m/z = 223.073$  和  $m/z = 279.137$ 。其中  $m/z = 139.002$  的相对丰度在氧化后明显升高，这一结果表明很大比例 MRSS 已发生碎裂。MRSS 的荷质比为 270.078。未来，高效薄层色谱法和实时直接飞行时间质谱分析法的结合在确定氧化反应产物的研究中将具有十分重大的意义。



*Quantitation of Chemical Warfare Agents  
Using the Direct Analysis  
in Real Time (DART) Technique*

## 利用实时直接分析技术 定量化学战剂

作者：Nilles, J. M.; Connell, T. R.; and Durst, H. D.

文献来源：

*Analytical Chemistry*, 81 (16):6744--6749. 2009.

关键词：Omega-Amidase, NIT2

09

**摘要：**实时直接分析技术（DART）是一种结合质谱技术用于快速分析存在于气体、液体、固体表面的化合物的离子源。因为不需要蒸汽压、不需要样品制备、并且可对原始样品无损检测，在化学武器检测领域这是一种独特的技术。虽然 DART 已成功作为第一线的检测仪器，但其定量可靠性和可重复性仍在被质疑。在此，我们说明了利用 DART-MS 定量神经毒剂的 GA, GB, 和 VX 以及糜烂性毒剂 HD 所获得的标准曲线的线性， $R^2 = 0.99$  或更高。根据各自的检查标准，回收率误差小于 3%。结果显示 DART 仪器响应值呈线性，大约可跨越 3 个数量级。此外，这项研究表明，绘制一条高质量的标准曲线每个点 3 个平行是足够的，从而减少了数据收集时间并且可提供更快的结果。

*Explosives Detection Using  
Direct Analysis in  
Real Time (DART) Mass Spectrometry*

## 采用实时直接分析（DART）质谱 检测爆炸物

作者：Nilles, J. M.; Connell, T. R.; Stokes, S. T.; and Durs, H. D.

文献来源：

*Propellants Explosive Pyrotechnics*, 35(5): 446--451. October 2010.

关键词：热灵敏度分析, HMX, PETN

10

**摘要：**由于恐怖分子和犯罪分子对爆炸物的使用越来越频繁，我们急需一种可以在现场快速分析这些高能化合物的仪器检测方法。实时直接分析技术（DART）是一种很有前途的仪器技术，适用于无需进行前处理或只进行很少前处理的样品的表面分析。所以，实时直接分析离子化技术被应用于对固体基质或液体基质中爆炸物的检测评估。本研究选定 15 种常用的爆炸物作为研究对象，并选择 5 种代表广泛物理性质（如成分、孔隙率、表面形貌、热导率以及电导率）的表面。此外所选定的这些表面都很容易在日常环境中找到。检测所有 75 种化合物 - 表面组合得到了一个清晰的、易于识别的、有质谱特征的目标物分析结果。在这些物质表面同时对 5 种爆炸物进行了检测。最后对常见流体中的痕量爆炸物的快速检测进行了探讨。

*Screening for Trace Explosives by  
AccuTOF™-DART®:  
An In-depth Validation Study*

### 运用 AccuTOF™-DART® 对痕量爆照物进行筛检：深入验证性研究

作者：Siscoa, E.; Dakeb, J.; and Bridge, C.

文献来源：  
Forensic Science International, 2321-3:160--168. October 2013.

关键词：原位质谱，痕量检测

*Atmospheric Pressure Ion/Molecule Reactions for the  
Selective Detection of Nitroaromatic Explosives  
Using Acetonitrile and Air as Reagents*

### 使用乙腈和空气作为试剂，大气压离子 / 分子 反应选择性检测硝基芳香类炸药

作者：Song, Y.; and Cooks, R. G.

文献来源：  
Rapid Communications in MASS Spectrometry, 20(20):3130--3138.  
October 2006.

关键词：硝基芳香类炸药，乙腈



**摘要：**原位离子化质谱在许多领域被作为一种实用的快速分析技术而使用。对法医学而言，许多类型样本的分析，包括毒品、爆炸物、墨水、染料和乳液，已被证明可以使用这种技术。本文侧重于一种原位离子化质谱，即实时直接分析质谱（DART-MS 或 DART），和它作为痕量爆炸物的检测分析工具的可行性。为了评估可行性，本文完成了一个验证研究，研究的重点在于痕量硝基和过氧化物爆炸物的分析。本文研究和讨论的课题，包括方法的优化、重现性、灵敏度、搜索库的建立，混合物的辨别，盲样分析。同时还探讨了这种技术与其他类似的筛选技术相比的优缺点。

**摘要：**利用乙腈蒸汽和空气作为试剂，进行大气压离子 / 分子反应，选择性检测硝基芳香化合物。从乙腈产生的反应离子  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  和  $\text{CN}^-$ ，从空气中的氧产生的反应离子  $\text{O}^-$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{OOH}^-$ ，在大气压化学电离（APCI）和解吸常压化学电离（DAPCI）中分别进行气相和凝聚相硝基芳烃的反应。均相和多相反应都导致了相同的阴离子加合物的形成。这些加合物在碰撞激活下有着特征性的分裂方式，这使得这两种试剂特别是对于硝基芳烃的选择性检测更具有价值，包括爆炸物作为复杂混合物的组成部分。互补信息可从两种试剂中获得，因为它们不同的化学物质有助于分析物的鉴定。对于环境中被吸附在表面的硝基炸药，DAPCI 被证明是一个有用的检测方法。

*A Method for Rapid Sampling and Characterization of Smokeless Powder Using Sorbent-Coated Wire Mesh and Direct Analysis in Real Time - Mass Spectrometry (DART-MS)*

## 吸附剂涂覆丝网和实时直接质谱分析法 快速采样和特性分析无烟火药

作者：Li, F.; Tice, J.; Musselman, B. D.; and Hall, A.B.

文献来源：  
Science & Justice, June 2016.

关键词：炸药，无烟粉，实时直接分析质谱，动态顶空浓度

13

**摘要：**恐怖分子和罪犯往往利用简易爆炸装置 (IEDs) 造成公众恐慌和破坏，急迫需要快速的侦查信息。然而，许多法医实验室采用耗时的 GC-MS 和 LC-MS 技术导致的工作积压，妨碍了及时获得样品的分析信息。实时直接分析 - 质谱法 (DART-MS) 是一个很有前途的分析技术，该方法通过对能量材料进行快速痕量分析可以有效解决这个法医科学领域的挑战。因此，我们设计了一个新的定性分析方法，利用新型吸附剂涂覆丝网和动态顶空浓缩来产生富含化学特征 (CAS) 的信息，从而利用 DART-MS 追踪无烟火药中的能量材料。相比于棉签和真空方式，吸附剂涂覆丝网有效提高了痕量能物质的捕获效率。使用 Hodgdon Lil' 枪中的无烟火药用来优化动态顶空参数。将该方法与传统的 GC-MS 方法进

行对比，并且使用 NIST RM 8107 无烟火药标准参考物质对该方法进行验证。添加剂和含能材料，特别是硝酸甘油，被 Carbo-pack X 金属丝网快速有效的捕捉，随后被 DART-MS 检测与鉴定。与 GC-MS 相比，这种方法提供了相似测定结果，同时显著减少分析时间。所有可以被 GC-MS 方法检测的目标化合物都可以使用 DART-MS 方法检测，同时检测时间小于 1 min。此外，DART-MS 的优势在于，它还可以检测那些不能被 GC-MS 检测的目标物。这种结合样品采集技术和 DART-MS 的快速与高效的检测方式，展示了一种极具吸引力的、可行的、可替代传统技术的新检测方式。

*Combination of Solid-Phase Micro-Extraction and Direct Analysis in Real Time-Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for Sensitive and Rapid Analysis of 15 Phthalate Plasticizers in Beverages*

## 固相微萃取—实时直接进样—傅立叶变换离子回旋共振质谱法灵敏快速地分析饮料中 15 种邻苯二甲酸酯类增塑剂

作者：Wu, M.; Wang, Y.; Dong, G.; Musselman, B. D.; Liu, C. C.; and Guo, Y.

文献来源：  
Chinese Journal of Chemistry, 33(2):213--219. 2015.

关键词：固相微萃取，DART，傅立叶变换离子回旋共振质谱，邻苯二甲酸

14

**摘要：**本文开发了一种饮料中邻苯二甲酸酯增塑剂的快速识别和定量的方法。选择的 15 种邻苯二甲酸酯类增塑剂涵盖所有美国消费品安全改进法案（CPSIA），欧盟立法和中国国家标准（GB）中关注的邻苯二甲酸酯。通过将固相微萃取（SPME）技术和直接分析质谱（DART-MS）分析方法相结合，可以在很短的时间内对邻苯二甲酸盐进行定性和定量测定，检测水平到 ng/mL 级。傅立叶变换离子回旋共振质谱（FT-ICR-MS）具有的超高分辨率和精确质量测量能力，可以使测定过程中来自样品基质的干扰最小化，从而在评价复杂基质中的

邻苯二甲酸盐时避免了大量的样品处理和准备工作。本方法定量限估算为 0.3~5.0 ng/mL，低于欧盟法规规定的在食品，饮料，食品包装和玩具中的最大残留限量（MRL）（0.3-30 ng/mL）。在食品安全领域，快速、易用的 SPME-DART-FT-ICR-MS 方法为饮料和水样中邻苯二甲酸盐的快速检测和筛选提供了一个相对高通量和有力分析的途径。



*Determination of Cocaine and Methadone in Urine Samples by Thin-Film Solid-Phase Microextraction and Direct Analysis in Real Time (DART) Coupled with Tandem Mass Spectrometry*

### 薄膜固相微萃取 - 实时直接分析质谱 测定尿液中的可卡因和美沙酮

作者：Rodriguez-Lafuente, A.; Mirnaghi, F. S.; and Pawliszyn, J.

文献来源：

*Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(30):9723--9727, December 2013.

关键词：美沙酮，可卡因，禁毒，串联质谱法，固相微萃取

**摘要：**本研究评价了薄膜固相微萃取技术（SPME）作为实时直接分析质谱法（DART）的样品前处理步骤时，检测尿液中的可卡因和美沙酮的可行性。结果表明，薄膜固相微萃取提高了这些化合物的检出限：可卡因和美沙酮在人体尿液中的浓度都为 0.5 ng/mL 的情况下，信噪比分别为 5 和 13。薄膜固相微萃取技术还能有效的净化样品，使离子源避免被尿液中残留的盐污染。提取的时间为 10 min，分析时间相对较短，结合 96 孔摇床和实时直接分析技术，在处理大量样品时优势较明显。

*Solid Phase Microextraction (SPME)-Transmission Mode (TM) Pushes down Detection Limits in Direct Analysis in Real Time (DART)*

### 固相微萃取（SPME）—传输模块（TM） 降低实时直接分析（DART）检测限

作者：Gómez-Ríos, G. A.; and Pawliszyn, J.

文献来源：

*Chemical Communications*, 50(85):12937--12940, 2014.

关键词：离子交换，恒温，固定床

**摘要：**一种新的固相微萃取装置被研发并应用于从复杂基质中快速无溶剂提取和富集小分子的研究中。该设备可作为一种传输模块基板应用于 DART 离子源，使 DART 的单次分析时间小于 3 min，检测限低于 pg/mL 水平，同时检测重现性 RSD 低于 5%。

15

16

*Online Coupling of In-Tube Solid-Phase Microextraction with Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry for Rapid Determination of Triazine Herbicides in Water Using Carbon-Nanotubes-Incorporated Polymer Monolith*

### 利用碳纳米管掺杂的聚合物整体柱，在线串接管内固相微萃取和实时质谱分析技术快速测定水中三嗪类除草剂

作者：Wang, X.; Li, X.; Li, Z.; Zhang, Y.; Bai, Y.; and Liu H.

文献来源：

*Analytical Chemistry*, 86 (10): 4739--4747. 2014.

关键词：纳米硅量子点，太阳能电池，量子尺寸效应



**摘要：**本研究首次实现在线串接管内固相微萃取 (IT-SPME) 与实时直接分析质谱 (DART-MS) 技术，并用于湖水和橙汁中三嗪类除草剂的分析。我们将单壁碳纳米管 (SWNTs) 掺入含有甲基丙烯酸 (MAA) 和乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EDMA) 的聚合物整体柱，来形成一种新的聚合 (甲基丙烯酸 - 乙二醇二甲基丙烯酸酯共单壁碳纳米管) (poly (MAA-EDMA-SWNT)) 整体柱，随后用利用 IT-SPME 从水样中富集六种三嗪类除草剂。应用 IT-SPME 和 DART-MS 的在线组合，从整体柱中解吸出的分析物用 DART 直接进行电离，然后进行质谱检测，从而实现了快速测定。与常规的 DART-MS 方法比较，因为在实验中使用了 IT-SPME 处理和同位素内标物，这

种在线 IT-SPME-DART-MS 方法具有更佳的灵敏度和重现性。使用该方法同时测定了六种三嗪类除草剂，具有良好的线性关系 ( $R^2 > 0.998$ )。这六种除草剂的定量限 (信噪比  $S/N=10$ ) 低至 0.06 - 0.46 ng/mL。该方法已应用于测定湖水和橙汁中的三嗪类除草剂，表现出令人满意的回收率 (85% - 106%) 和重现性 (相对标准偏差  $RSD = 3.1\% - 10.9\%$ )。

*Metabolomic Fingerprinting Employing DART-TOFMS for Authentication of Tomatoes and Peppers from Organic and Conventional Farming*

## 采用实时直接分析飞行时间质谱测定代谢组学指纹图谱辨别来自有机和常规培育的西红柿和辣椒

作者 : Food Additives & Contaminants: Part A, 29(9):1335--1346. 2012.

文献来源 :

Chinese Journal of Analysis Laboratory, 12:112--115. 2013.

关键词 : 真实性, 化学计量学, 统计分析, 可追溯性, 营养

**摘要:** 随着人们对有机食品需求的增长, 辨别其真假的实用性检测工具的需求也日渐增强。近来, 由于可以反映各种外部因素的影响, 代谢组学指纹 / 模型成为全面表征植物中小分子的一种热门选择。在一项为期两年的试验中, 使用实时直接分析飞行时间质谱 (DART-TOFMS) 技术, 对有机和常规农作物进行了分类研究。使用这种新方法对在特定条件下生长的 40 份番茄和 24 份辣椒样品进行分析。随后将质谱数据经线性判别分析后再进行主成分分析, 以计算统计学模型。结果显示, 相比于负离子模式, 有机和常规农作物样品在正离子模式下可获得更好的区分度。在这种情况下, 通过线性判别分析, 对番茄样品的识别能力达到 97.5%, 辣椒样品的识别能力达到 100%, 对两种样品的预测能力都超过到 80%。结果表明, 生产年份对代谢指纹的影响较培育类型 (有机培育和常规农耕) 更明显。总而言之, DART-TOFMS 是一种快速筛选样品的有效手段。建立全面 (多试样) 长期数据库可能会进一步提高分类模型的准确度。

*Solid-Phase Extraction with the Metal-Organic Framework MIL-101(Cr) Combined with Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry for the Fast Analysis of Triazine Herbicides*

## 基于金属 - 有机骨架材料 MIL-101 (Cr) 的固相萃取技术结合实时直接分析质谱对三嗪类除草剂进行快速分析

作者 : Li, X.; Xing, J.; Chang, C.; Wang, X.; Bai, Y.; Yan, X.; and Liu, H.

文献来源 :

Journal of Separation Science, 37(12): 1489--1495. June 2014.

关键词 : DART-MS, 快速分析, 金属有机框架, 三嗪除草剂, 固相萃取

**摘要:** MIL-101 (Cr) 是一种优良的金属有机框架, 具有高比表面积和纳米孔洞, 这些特性使其在固相萃取技术方面很有前途。本研究中, 我们使用了 MIL-101 (Cr) 作为固相萃取的填料, 并结合实时直接分析质谱 (DART-MS) 对三嗪类除草剂进行快速检测分析。系统优化了实验参数, 包括 DART 气体温度、一维平台的移动速度、溶剂脱附量、MIL-101 (Cr) 提取时间、洗脱液体积和盐的浓度, 该方法可以同时五种除草剂进行检测。检出限为 0.1-0.2 ng/mL, 定量限为 0.5-1 ng/mL, 线性范围覆盖了两个以上的数量级。此外, 该方法已被应用于湖泊水样品的检测分析, 加标回收率范围在 85%-110%。这些结果表明, 基于金属 - 有机骨架材料的固相萃取技术是一种十分有效的 DART-MS 分析的样品制备方法, 可以应用到更多的环境样品的分析中。

*Detection of Nicotine as an Indicator of Tobacco Smoke by Direct Analysis in Real Time (DART) Tandem Mass Spectrometry*

### 实时直接分析串联质谱 检测烟草烟雾中的标志物尼古丁

作者：Ákos Kuki, Nagy, L.; Nagy, T.; Zsuga, M.; and Kéki, S.

文献来源：

*Atmospheric Environment*, 100:74--77. January 2015.

关键词：实时串联质谱，烟草烟雾，尼古丁，二手烟，三手烟

20

**摘要：**吸烟者衣服上残余的烟草烟雾污染（三手烟，THS）可用实时直接分析质谱来检测。DART-MS 可以灵敏并选择性地分析烟草烟雾污染的指示物尼古丁。同时进行串联质谱 (MS / MS) 实验来证实尼古丁的鉴别。由吸烟者的手指传送到其他物体的三手烟也可通过 DART 质谱检测。DART-MS/MS 被用于监测实验室的空气中的二手烟 (SHS)，以尼古丁为指示物。据我们所知，这是 DART-MS 和 DART-MS/MS 应用于检测三手烟和监测二手烟的第一份报告。

*Routine Analysis and Characterization of Highly Insoluble Polycyclic Aromatic Compounds by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART)*

### 实时直接质谱分析 表征难溶多环芳香化合物

作者：Domin, M. A.; Steinberg, B. D.; Quimby, J. M.; Smith, N. J.; Greene A. K.; and Scott, L. T.

文献来源：

*The Analyst*, 135(4):700--704. April 2010.

关键词：多环芳香化合物，DART

21

**摘要：**直接实时分析 (DART) 首次用于难溶多环芳香族化合物的快速分析。在无溶剂条件下直接分析这些难溶化合物，由于不需要特殊的前处理或仪器设置，在分析复杂样品时，DART 是一种功能强大的高通量分析手段。

*Sampler for Collection and Analysis of  
Low Vapor Pressure Chemical (LVPC)  
Particulates/Aerosols*

## 用于低蒸汽压化学颗粒物 / 气溶胶 收集和采样的采样器

作者 : Ewing, K. J.; Gibson, J.; Sanghera, J.; and Miklos, F.

文献来源 :

*Analytical Chemistry*, 58(20):9508--9513, 2013.

关键词 : 微量元素

*Atmospheric Pressure Ion/Molecule Reactions for the  
Selective Detection of Nitroaromatic Explosives  
Using Acetonitrile and Air as Reagents*

## 谱图准确度在 DART-AccuTOF-MS 质谱 解析有机炸药 TNT 中的应用

作者 : Liu, Z.; Xu, J.; Li, B.; Zhou, H.; Sun, Y.; Li, W.; and Mei, H

文献来源 :

*Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 12:112--115, 2013.

关键词 : TNT, DART-TOFMS, 谱图准确度, 质谱解析

**摘要:** 低蒸汽压力的化学物质的检测 (LVPCs), 如各种环境基质中以及 LVPC 气溶胶中农药和其他有毒 / 有害物质检测, 对于目前的气相检测器来说是一个巨大的挑战。我们在此介绍一种新的采样装置, 它采用涂了一种粘性聚硅氧烷涂料的不锈钢表面, 从表面收集雾化的 LVPCs。使用模拟的 LVPCs 农药—吸附在硅胶上的甲基膦酸二甲酯 (DMMP/SG), 并采用实时直接分析 - 圆柱形离子阱质谱 (DART-CITMS) 进行分析。

**摘要:** 在一台实时直接分析飞行时间 (DART-TOFMS) 联用质谱上对硝基化合物炸药 TNT 进行质谱解析。结果表明, 即使在高质量精度的质谱上也不能获得化合物唯一的分子式。借助 MassWorks 的校正同位素峰型匹配的谱图准确度, 改善了高分辨飞行时间质谱对目标化合物分子式识别的准确度, 提高了定性的准确性, 为高分辨质谱解析未知化合物提供了参考。

22

23



*Application of Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART-MS) for Identification of an Epiphytic Cyanobacterium, Nostoc Sp.*

### 运用实时直接分析质谱 鉴别附生于植物的蓝藻（念珠藻）

作者：Singha, S.; and Verma, S. K.

文献来源：

*Analytical Letters*, 45(17):2562--2568. 2012.

关键词：化学指纹，蓝藻，DART-MS

24

**摘要：**蓝藻是一种种类繁多的细菌，如果仅靠形态学特征对其进行鉴定经常会得到一些错误的结果。因此，本研究报导了一种新型的基于 DART 技术对微生物进行鉴别的方法。实时直接分析质谱法基于不同蓝藻品种含有特征性的化学化合物，被用作鉴别从叶面分离的蓝藻。分析得到的化学指纹图谱，发现谱图中的信号峰和之前报道的念珠藻中化合物产生的谱峰相同。

*Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART-MS) of Ionic Liquids*

### 采用实时直接分析质谱（DART-MS） 分析离子液体

作者：Mazzotta, M. G.; Pace, R. B.; Wallgren, B. N.; Morton III, S. A.; Miller, K. M.; and Smith, D. L.

文献来源：

*Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 24(10):1616--1619. October 2013.

关键词：实时直接分析（DART），离子液体，定性

25

**摘要：**实时直接分析质谱（DART-MS）用于分析离子液体 (ILs)，包括含咪唑或磷等阳离子与不同类型的无机和有机阴离子的组合。使用不溶于有机溶剂的玻璃棒将离子液体直接引入电离区域进行检测。使用线性离子阱质谱仪分别在正、负离子模式下采集离子液体信号。正离子模式下谱图中的主要峰为离子液体的阳离子和阳离子团簇。一些个别的阴离子没有在质谱的负离子模式下检测到；然而，相邻离子簇之间的质量差异与一个完整的离子液体和阴离子的质量之和相等，可以通过减去已知的阳离子质量进行验证。离子簇形成的程度和强度依赖于离子液体本身的性质和 DART 的气流温度。

*Recent Advances of  
In-Tube Solid-Phase  
Microextraction*

## 管内固相微萃取技术的 研究进展

作者：Moliner-Martinez, Y.; Herráez-Hernández, R.;  
Verdú-Andrés, J.; Molins-Legua, C.; and Campíns-Falcó, P.

文献来源：

Trac Trends in Analytical Chemistry, 71:205--213. 2015.

关键词：丙烯酰胺，毛细管液相色谱，  
碳纳米管，DART-MS

**摘要：**由于具有小型化、自动化以及减少溶剂消耗等特点，管内固相微萃取（SPME）被认为是开发绿色萃取技术的理想技术。SPME 技术已应用于分析环境、生物和食品样品，众多的研究成果也展示了 SPME 的优势。然而，为了使管内 SPME 技术更加完善，仍需要努力克服种种限制，如萃取效率低、选择性差和机械稳定性弱。为了实现这些目标，目前对管内 SPME 的研究主要关注于以下两个方面：（1）与管内 SPME 技术与新型色谱方法的结合，如微型液相色谱；（2）新的萃取相的制备。

本文综述了近年来管内 SPME 与不同的色谱系统结合应用的主要情况。此外，我们还对制备新型管内 SPME 萃取相的研究进展做了简要概述，突出介绍其在主要领域的应用。

*Utilizing DART Mass Spectrometry to  
Pinpoint Halogenated Metabolites  
from a Marine Invertebrate-Derived Fungus*

## 利用 DART 质谱分析法准确检测 来源于海洋真菌中的卤化代谢物

作者：Watts, K. R.; Loveridge, S. T.; Tenney, K.; Media, J.;  
Valeriotte, F. A.; and Crews, P.

文献来源：

Journal of Organic Chemistry, 76(15):6201--6208. 2011.

关键词：亚胺离子，环加成，啞啞基吡咯烷

**摘要：**异戊烯基吡啶生物碱是一种多种种群真菌的次生代谢物，代表了一个重要的生物合成类物质。在本研究中，我们鉴定了一种新的来自无脊椎动物 *Malbranchea graminicola* 的卤代异戊二烯基吡啶生物碱。使用实时直接分析质谱（DART），这些化合物首次从生长在琼脂平板上的真菌菌丝中被发现而无需任何有机萃取。随后，这种代谢物被从人工海水液体培养基中分离出来。这两种被命名为 (-)-spiromalbramide 和 (+)-isomalbramide B 的新型氯化代谢物提供了关于 malbramide 化合物家族新的见解。需要特别注意的是，两个新的溴化类似物，(+)-malbramide C 和 (+)-isomalbramide C，可以通过含有溴酸盐的生长培养基来富集。

26

27

*Small Molecule Ambient Mass Spectrometry Imaging by Infrared Laser Ablation Metastable-Induced Chemical Ionization*

## 红外激光烧蚀亚稳诱导 化学电离进行小分子原位质谱成像

作者 : Galhena, A. S.; Harris, G. A.; Nyadong, L.; Murray, K. K.; and Fernández, F. M.

文献来源 :

*Analytical Chemistry*, 82 (6): 2178--2181. 2010.

关键词 : NMR, 代谢物, 生物液体

28

**摘要:** 本研究介绍的是一种新型的原位离子化技术称为红外激光烧蚀亚稳态诱导化学电离 (IR-LAMICI)。IR-LAMICI 集成了红外激光烧蚀和开放质谱离子源——实时直接分析离子化技术 (DART) 的亚稳态诱导化学电离技术。IR-LAMICI 源中离子产生是一个两步过程。首先, 红外激光脉冲冲击在样品表面, 烧蚀样品表面物质。第二, 一部分烧蚀的表面物质与活性亚稳态气流发生气相分子离子反应, 从而在正离子模式或负离子模式下产生质子化或去质子化分子离子。红外激光烧蚀与亚稳态诱导化学电离的成功结合可用于构建常压等离子体空间分辨的小分子成像质谱平台。评估了 IR-LAMICI 在药物片剂成像, 假冒药物筛查和天然藻类组织表面探测的分析能力。化学成像的分辨率是由每个激光脉冲产生的坑的大小决定, 而不是由亚稳态气体喷流的大小决定。IR-LAMICI 源对活性药物成分 (对乙酰氨基酚) 的检出限为低皮克级。此外, 三维计算流体动力学模拟表明 IR-LAMICI 离子源的改进是可能的。

*Analysis of the Cyanolichen Lichina Pygmaea Metabolites Using in Situ DART-MS: from Detection to Thermochemistry of Mycosporine Serinol*

## 矮盾藻衣属地衣代谢产物的原位实时直接分析 质谱研究: 菌胞素丝氨酸的热化学检测

作者 : Pogam, P. L.; Legouin, B.; Lamer, A. C. L.; Boustie, J.; and Rondeau, D.

文献来源 :

*Journal of Mass Spectrometry*, 50(3):45--462. March 2015.

关键词 : DART-MS, 原位分析, 地衣代谢物, 热化学

29

**摘要:** 本文采用实时直接分析 - 高分辨质谱 (DART-HRMS) 对矮盾藻衣属地衣中的化合物进行检测。该研究的目的是建立一个新的原位检测方法, 采用实时直接分析离子源结合飞行时间质谱对地衣的次生代谢产物组成进行测定。采用 DART 电离源对三种样品进行分析, 即完整的菌体、菌体压碎得到的粉末, 粉末的水提液。与分析水提物得到的信息相比, 粉碎的地衣的原位分析得到了更广泛的信息, 包括已有文献报道过的主要极性代谢物以及一些潜在的未知代谢物。检测到的次生代谢物之一菌胞素丝氨酸, 通过 DART 离子源引入气相前会发生脱水反应。考虑到 DART 电离过程的热转移, 通过采用 TOF 分析建立这种水分子丢失的 Arrhenius 曲线从而得到相关的热力学变量。相应活化焓的最低值可以用来建立一些有关地衣代谢产物可能作用的假设。

*High-Performance Liquid Chromatography Coupled to Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry: Investigations on Gradient Elution and Influence of Complex Matrices on Signal Intensities*

## 高效液相色谱结合实时直接分析质谱： 梯度洗脱的研究与复杂基质对信号强度的影响

作者：Beißmanna, S.; Buchberger, W.; Hertsensb, R.;  
and Klampfl, C. W.

文献来源：  
Journal of Chromatography A, 1218(31):5180--5186. August 2011.

关键词：实时直接分析，HPLC，联用



30

**摘要：**经过研究，实时直接分析（DART）飞行时间质谱（TOF-MS）适合作为梯度洗脱高效液相色谱（HPLC）的检测器。研究观察到信号强度对洗脱液中有有机溶剂含量的强依赖性。通过柱后补偿，向高效液相色谱流出液中加入异丙醇，极大的增强了对早期洗脱化合物的检出限。采用这种方法对羟苯甲酸酯测试混合液的检出限范围为 7-27 $\mu\text{g/L}$ ，药品检测的检出限范围为 15-87  $\mu\text{g/L}$ 。进一步研究对比了 DART 与其他几种广泛使用的大气压电离方法在分析基质复杂样品时产生的信号抑制现象。为了探讨这个问题，以环境和废水样品的提取物作为模型基质，随后向其中添加在个人护理产品中常见的六种物质以及六种药物，添加水平在 100-500  $\mu\text{g/L}$  之间，对应原样中 100-500  $\mu\text{g/L}$  之间的浓度水平。对于大部分电离抑制小于 11% 的分析物，与大气压化

学电离（APCI）和大气压光电离（APPI）相比，DART 电离方法显示了相似甚至略高的离子化表现（多瑙河水提取物）；对于更具挑战性的基质——污水厂出水提取物，DART 提供了更好的结果，9/12 的样品的离子抑制率小于 11%，而 APCI 方法的数值为 20% 到 >90%。电喷雾电离（ESI）相比 DART 更易受到电离抑制的影响，对于多瑙河水的数值为 26%-80%，而对污水厂出水所有分析物的抑制程度 >50%。

*Detection of "Bath Salt" Synthetic Cathinones and Metabolites in Urine via DART-MS and Solid Phase Microextraction*

### DART-MS 和固相微萃取技术检测尿液中“浴盐”合成物卡西酮及其代谢物

作者：LaPointe, J.; Musselman, B.; O' Neill, T.; and Shepard, J. R.

文献来源：

Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 26(1):159--165. January 2015.

关键词：实时直接分析，质谱，尿液分析，固相微萃取

31

**摘要：**研究建立了实时直接分析质谱（DART-MS）表征和半定量分析尿液中合成物卡西酮及其代谢物的快速、灵敏的方法。无需进行任何样品处理，DART-MS 即可直接检测亚临床水平的三种卡西酮和三种代谢物。因为不需要对分析物进行萃取和衍生，该方法在数秒内产生谱图；并且，质谱仪器高质量精度，使得分析过程不需要冗长的色谱分离。使用固相微萃取增强了 DART-MS 对药物和代谢物的检测能力，直接检测信号强度平均提高了一个数量级，同时给出了较为干净的谱图，而没有尿样中常出现的大量的分子离子峰。

*Detection of Gamma-Hydroxybutyric Acid in Various Drink Matrices via AccuTOF-DART*

### 实时直接分析飞行时间质谱检测不同饮料基质中 $\gamma$ -羟基丁酸

作者：Mark J. B. S.; and Robert R. S. M. S.

文献来源：

Journal of Forensic Sciences, 54(2):370--375. March 2009.

关键词：饮料，分析方法，丁酸，检测

32

**摘要：**基于直接实时分析（DART, IonSense Inc., Saugus, MA）离子源结合精确质量飞行时间质谱（AccuTOF）技术，建立了一种新型的饮料基质中 $\gamma$ -羟基丁酸的筛查方法，并与传统检测方法进行了验证以及比较。DART 离子源在大气压环境下对样品进行分析，样品无需前处理或只需简单处理。在 50 份饮料样品中加入 1, 2, 3, 和 4 mg/mL 水平的 $\gamma$ -羟基丁酸标准品，用 AccuTOF-DART 仪器分析。不同添加水平的 $\gamma$ -羟基丁酸在所有样品中均被检出，样品测试准确度达 100%。向 50 份样品中的 25 份添加 1 mg/mL 的 $\gamma$ -羟基丁酸，采用熟知的 $\gamma$ -羟基丁酸颜色试验 3# 进行测试，仅有 2 个样品被检出含有 $\gamma$ -羟基丁酸，准确率仅 8%。本实验中新方法的建立将快速消除 $\gamma$ -羟基丁酸的阴性样品，可以使检测者着重于筛选出的阳性样品。



*Detection of Trace Palladium by  
Direct Analysis in  
Real Time Mass Spectrometry (DART-MS)*

### 实时直接分析质谱法 (DART-MS) 检测痕量钯

作者: Zhang, Q.; Bethke, J.; and Patek, M.

文献来源:

International Journal of Mass Spectrometry, 374:39--43. December 2014.

关键词: 金属分析, 钯, DART, 质谱

33

**摘要:** 建立了实时直接分析质谱法 (DART-MS) 检测钯的方法。方法用于检测和半定量复合样品中的钯, 这些复合样品在早期药物开发合成时用了钯。含有钯的样品与螯合剂 4- 甲基呱嗪 -1- 甲酰连二硫酸钠混合后生成钯螯合物, 可被 DART-MS 检测。采用钯的同位素用于定性确证。基于  $m/z$  456, 457, 459 和 461 四个最大丰度的同位素峰提取的离子电流的峰面积进行半定量分析。LOD 为  $1.2 \mu\text{M}$  (120 ppb)。采用 DART 离子源, 可实现每个样品 18 s 的快速、低残留分析。实验还研究了不同溶剂和螯合剂, 结果表明用挥发性和非挥发性溶剂都可得到满意信号。

*Rapid Detection of  
Nitroglycerin and Centralite II in Propellant by  
DART-TOF/MS*

### DART-TOF/MS 快速检测硝化甘油和中定剂 II

作者: Xiao-Bao, L. V.; Zhang, Q. H.; Dai, W.; Zhang, Y. R.;  
and Zhu, Z. L.

文献来源:

Chinese Journal of Forensic Sciences, 2013.

关键词: DART-TOF / MS, 硝酸甘油,  
中定剂 II, 快速检测

34

**摘要:** 为了开发一种有效的快速检测推进剂中硝化甘油和中定剂 II 方法, 根据质谱信号准确的质量特征, 采用实时直接进样飞行时间质谱 (DART-TOF/MS) 方式, 通过正负离子模式下, 精确质量数与特征质量图谱, 实现考察硝化甘油和中定剂 II 的快速鉴别检测。硝化甘油的最低检出限为  $0.044 \text{ mg/L}$ , 中定剂 II 的最低检出限为  $0.0032 \text{ mg/L}$ , 且分析时间小于 1 min。结果表明, DART-TOF/MS 是一种有效并且迅速的检验方法, 不需要任何前处理或分离过程, 同时对样品形态也没限制, 在实际案例中发挥了重要作用。

*Direct Mass Spectrometric Detection of Trace Explosives in Soil Samples*

### 直接进样质谱法 检测土壤中的痕量炸药

作者: Ma, L.; Xin, B.; and Chen, Y.

文献来源:  
Analyst, 137(7):1730--1736. 2012.

关键词: 土壤, 质谱, 爆炸

**摘要:** 土壤中爆炸物的检测在公共安全系统和环境科学中有重要意义。在本文的工作中, 建立了一个灵敏度为 ppb 级的检测方法, 可直接检测复杂土壤样品中的半挥发性爆炸物, RDX 和 TNT。该方法采用热取样技术和一个安装有黄铜圆柱电极的直流大气压辉光放电离子源处理样品, 不需要样品的前处理步骤, 如土壤萃取 (约 10 h)。该方法的优点是操作简单, 灵敏度高, 速度快, 目前已经被应用到工厂和爆竹燃放地周边土壤的检测。对土壤中三硝基六氢-1,3,5-三嗪的检测中, 每个样品进样 5 min, 温度是 170 °C, 检出限是 0.5 ppb (S/N=3)。该方法也可延伸到其它挥发性分析物的分析。

*Spray Injection Direct Analysis in Real Time (DART) Ionization for Petroleum Analysis*

### 喷注实时直接离子化技术 用于石油分析研究

作者: Ren, L.; Han, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Meng, X.; and Shi, Q.

文献来源:  
Energy Fuels, 30 (6):4486--4493. 2016.

关键词: DART, 石油

**摘要:** 正、负离子实时直接分析离子源 (DART) 串接傅里叶变换离子回旋共振质谱 (FT-ICR MS) 方法已经被用于原油及其馏分的特征研究中。溶解在甲苯中的原油样品被直接注入到喷针中, 产生一个连续的、长期稳定的离子流进入 FT-ICR MS 进行分析, 该方法可获得具有更广泛的动态响应范围和高信噪比的质量谱图。对负离子电喷雾离子源 (ESI (-)) 和负离子 DART 离子源在原油分析中的能力进行比较。DART 可以离子化所有可以被 ESI 离子化的物质, 此外 DART 对环烷酸表现出高选择性, 使其可以对地总酸值 (TAN) 石油中的环烷酸进行定性。此方法适用于分析石油馏分中的环烷酸含量, 甚至是高沸点馏分。石油中的硫化物更倾向于被氧化为硫氧化物, 而正离子模式的 DART 对其表现出较高的选择性, 表明 DART 或可被用于定性分析石油中硫化物的分子特征。

35

36

*Semi-Quantitative Analysis of Contaminants in  
Soils by Direct Analysis in  
Real Time (DART) Mass Spectrometry*

## 实时直接分析质谱法 (DART-MS) 半定量分析土壤中污染物

作者: Grange, A. H.

文献来源:

*Rapid Communications in Mass spectrometry*, 27(2):  
305--318. January 2013.

关键词: 抗氧化活性, 海洋生物技术, 酚类化合物

ASPEC  
advancing science

37

**摘要:** 原理: 被污染地点的清理是美国环境保护署 (EPA) 的一项目标。建立一个针对半挥发性、极性有机污染物的简单、高通量、廉价、选择性的检测方法, 将为众多有毒废物堆场、棕色地带及其他污染场所的治理监测与清洁注册工作提供更好的空间解决方式。

方法: 自动进样 / 实时直接分析 (DART) / 飞行时间 (TOF) 质谱仪, 安装或不安装 Vapur 真空系统, 被用于分析加标土壤样品中 0.01-33% 水平的阿司匹林, 二苯胺, 和五氯苯酚。将三个被水浸润的棉签插入湿润土壤样品中, 旋转取样, 空气干燥 2 到 3 小时, 随后直接分析。为了避免样品过载, 分别使用低敏和高敏仪器条件分析高浓度与低浓度目标物。采用模拟二维 (2D) 绘图和修复阈实验来对 DART-TOFMS 的可行的取样策略进行效果验证。

结果: 本方法可对 10 倍样品浓度差异的分析物进行检测。标本的数据在氦气温度 150°C 和 250°C, 样本运输速度分别为 1.45 cm/s 和 0.5 cm/s 时, 30 个样品棉签的数据采集时间为 0.9 min 和 3 min。开启 Vapur 系统时, 对不同的分析物和不同的浓度水平, 平均相对标准偏差 (RSD) (n=3) 在 16% 到 40% 之间。关闭 Vapur 系统可有效避免样品过载, 但是会导致更高的 RSD 和偶尔的锥孔堵塞现象。

结论: 针对土壤中半挥发性、极性有机物, 本研究开发了一种具有高选择性与高灵敏度的半定量分析方法, 该方法快速, 简便, 坚固耐用, 且价格相对低廉。该技术为定位可能对人类和生态健康产生风险的污染场地内高污染地区提供了更好的空间解决方法, 该文章发表于 2012 年, 是在美国公共领域的政府工作。

*Real Time in Situ Chemical Characterization of Submicrometer Organic Particles Using Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry*

### 应用实时直接分析质谱法 对亚微米颗粒有机质进行实时原位化学表征

作者：Nah, T.; Chan, M. N.; Leone, S. R.; and Wilson, K. R.

文献来源：

*Analytical Chemistry*, 85(4):2087--2095. 2013.

关键词：气溶胶，DART-MS

38

**摘要：**实时直接分析质谱法（DART-MS）被用来在大气压力下对纳米级大小的有机气溶胶粒子的表面化学组成进行实时分析。通过在质谱仪离子源与大气压力入口之间引入一个粒子流，气溶胶将暴露于含有一定量亚稳态氮原子或氮分子的热的氮气流或氮气流中。在这种结构下，有机物的分子颗粒将会被解吸、电离，并且在分子离子碎片减少的情况下依然可以被检测到以便对化合物成分进行识别。气溶胶粒子的检测包括烷烃、烯烃、酸、酯、醇、醛和氨基酸。DART-MS 扫描产生的离子信号表示的是气溶胶表面积，而不是体积，这表明 DART-MS 是衡量粒子界面化学组成的一个可行的技术。关于油酸，对退出电离区域的气溶胶流的粒度测量表明，探测深度取决于解吸温度。对于一个直径为 185 nm 的粒子来说，探测深度约为 5 nm，此时 DART 加热器喷出的氮气流温度为 500 °C。对亚油酸颗粒与臭氧的反应结果进行测量，能够表明该技术具有识别产品和量化异构反应速率的能力。

*Ambient Mass Spectrometric Detection of Organometallic Compounds Using Direct Analysis in Real Time*

### 运用实时直接分析质谱法 检测有机金属化合物

作者：Borges, D. L.; Sturgeon, R. E.; Welz, B.; Curtius, A. J.; and Mester, Z.

文献来源：

*Analytical Chemistry*, 81(23):9834--9839. 2009.

关键词：有机金属化合物，DART-MS

39

**摘要：**本文介绍了运用大气压电离的实时直接分析质谱法（DART-MS）检测有机金属化合物。检测的有机金属化合物包括砷、铁、汞、铅、硒、锡，并对它们的质谱响应和碎片模式进行了考察。采集气体样品时，纯有机金属化合物或溶解在甲苯溶液中的有机金属化合物可产生较稳定的信号。对于大多数化合物，可检测到其分子离子或质子化分子，对于四取代的化合物，以其缺失取代基团的物质占主导。以有机金属化合物为目标化合物对 DART 源操作参数进行系统研究，包括气体温度和电极电压。结果显示，对于多数考察的有机金属化合物，由于电极被设计用来去除 DART 载气流中的离子，对其供电时，会降低目标物质的信号强度，这一结果也表明等离子体中的带电粒子在目标分析物的离子化过程中起着重要的作用。

*The Role of Alkoxy Radicals in the Heterogeneous Reaction of Two Structural Isomers of Dimethylsuccinic Acid*

## 烷氧基自由基在二甲基丁二酸两个结构异构体的多相反应中的作用

作者：Cheng, C. T.; Chan, M. N.; and Wilson, K. R

文献来源：

Physical Chemistry Chemical Physics, 17(38):25309--25321. 2015.

关键词：有机气溶胶，同分异构体

ASPEC  
advancing science

40

**摘要：**研究有机气溶胶的化学转换过程的一个主要挑战是如何量化分子结构的变化对多相反应机制改变。本研究中，我们使用二甲基己酸(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)的两种异构体作为两个模型系统考察支链甲基的相对位置如何控制多相反应中的OH。2,2-二甲基己酸(2,2-DMSA)和2,3-二甲基己酸(2,3-DMSA)的差异仅是支链上甲基的位置不同，从而能够对碳反应的分布点影响气溶胶的化学演化的方式进行更深入的观察。实验发现羟基与2,3-二甲基己酸的多相反应(羟基反应摄取系数,  $G = 0.99 \pm 0.16$ )比2,2-二甲基己酸( $G = 0.41 \pm 0.07$ )快2倍，这归因于初始的OH提取反应产生的叔烷基具有较好的稳定性。虽然两种同分异构体在反应中平均气溶胶氧化态(OSC)和碳原子数(NC)的变化是类似的，但是在潜在的反应产物的分子量分布观察中发现了显著的差异。OH与2,3-二甲基己酸同分异构体反应的两个主要反应产物：通过分子间夺氢而产生的新的醇官能团(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)

和通过碳-碳(C-C)键断裂形成的C<sub>5</sub>化合物。这两种反应产物均是由叔烷氧基的形成和之后的反应所产生。相比，用2,2-二甲基己酸异构体与OH反应生成四种主要反应产品，其中大部分为C<sub>5</sub>断裂产物。两种异构体中的C-C键断裂产物数量的出现了显著的差异，因为普遍认为同分异构体分解反应倾向于发生在有叔烷基的位点。对两种异构体来说，均产生了大量的与C<sub>6</sub>酮产物相关的C<sub>6</sub>醇产物，这表明两个支链甲基的存在倾向于生成烷氧基而不是产生过氧自由基。这些结果揭示了在这些模型系统中，异构结构最终是如何控制官能化反应与碎片化反应之间的竞争过程。

*Role of Water and Phase in the Heterogeneous Oxidation of Solid and Aqueous Succinic Acid Aerosol by Hydroxyl Radicals*

## 水及气溶胶所处相对羟基自由基引发的固态和液态琥珀酸气溶胶的多相氧化反应中的作用

作者：Chan, M. N.; Zhang, H.; Goldstein, A. N.; and Wilson, K. R.

文献来源：

*Journal of Physical Chemistry C*, 118(50):28978--28992. 2014.

关键词：气溶胶，氧化

ASPEC  
advancing science

41

**摘要：**本文采用气溶胶气流管式反应器对气溶胶存在相（固相或液相）对琥珀酸的多相羟基氧化的影响进行研究。采用软电离离子源——实时直接分析（DART）离子源，耦合高分辨质谱仪对气溶胶中的分子和元素转化进行监测。颗粒中气态水的含量决定气溶胶所处相，而气溶胶相的差异对反应动力学、氧化产物的分布特征、平均气溶胶碳氧化态均有显著影响。在高度浓缩的水性液滴中（约 28 M），气溶胶内琥珀酸反应速度比固相气溶胶反应快 41 倍，同时产生大量官能化反应与碎片化反应产物。这一结果也证实了，相比于固体颗粒，琥珀酸会更快速的分布于液滴表面。对于水滴，对于 OH 浓度在  $2.5 \times 10^{12}$  (分子数 /cm<sup>3</sup>) /s 的液滴，其平均气溶胶碳的氧化价态为 +2，最终产物中具有较高分子量的官能化反应产物约占 5%，较低的碳原子数（C < 4）碎片产物占气溶胶质量的 70%。剩余的 25% 是未反应的琥珀酸液态气溶胶。这一结果与固体气溶胶相反，在

同等的氧化水平下，未反应的琥珀酸是最大的气溶胶，官能化反应产物占比 < 1%，碎片产物约占气溶胶质量的 8%，导致气溶胶的平均碳氧化价态为 +0.62。基于氧化产物质量的精确测量和一个推荐的反应机理，两种状态的琥珀酸均优先与 OH 反应形成较小碳原子数的一元酸和二元酸（如：草酸）。这些结果表明，在气溶胶的氧化反应中，平均碳氧化价态的变化反映了高碳氧化价态和小碳原子数的 C-C 键断裂产物的键合和析出过程，而水在控制产物比率中起到了重要的作用。这些结果也指出了气溶胶氧化反应中更普遍存在的潜在的复杂性，化学作用可能最终取决于颗粒物与相对湿度的“暴露史”。



*Real Time in Situ Chemical Characterization of Sub-Micron Organic Aerosols Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry (DART-MS): the Effect of Aerosol Size and Volatility*

### 运用实时直接分析质谱研究亚微米有机气溶胶的实时原位化学表征：气溶胶粒径大小和挥发性影响

作者：Chan, M. N.; Nahab, T.; and Wilson, K. R.

文献来源：

*Analyst*, 138(13):3749--3757. 2013.

关键词：芳烃，CB05，MCM，臭氧，SAPRC

42

**摘要：**实时直接分析质谱（DART）是一种适用于有机气溶胶原位化学分析的大气压电离技术。通过将纳米级的气溶胶引入电离区域（离子源与质谱仪大气入口之间的一个开放空间）进行质谱分析。单组分气溶胶模型被用来检验气溶胶的大小和挥发性如何影响不同 DART 载气温度条件下的离子信号强度。结果表明，相等的气溶胶质量浓度离子信号强弱与粒子表面积有关，相比于直径大的气溶胶，较小直径的油酸气溶胶信号强度更强。相同粒径的气溶胶中，挥发性较强的丁二酸气溶胶比挥发性弱的己二酸和辛二酸信号强。通过分析气溶胶粒径，发现这些模型气溶胶被电离的径向深度在 1-10 nm 之间，电离程度取决于气溶胶的理化性质和 DART 载气温度。气溶胶的蒸发模型表明，离子信号与气溶胶粒径的变化和蒸发的气溶胶质量的总量相关，其与气相分子首先从气溶胶表面解吸出来后再发生电离的机理一致。本研究的结果可作为未来的质谱研究、电离途径分析和使用 DART 探测气溶胶深度的基础。

*Application of Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry (DART-MS) to the Study of Gas-Surface Heterogeneous Reactions: Focus on Ozone and PAHs*

### 实时直接分析质谱法（DART-MS）在研究气体-界面多相反应中的应用：关注于臭氧和多环芳烃

作者：Zhou, S.; Forbes, M. W.; and Abbatt, J. P. D.

文献来源：

*Analytical Chemistry*, 87(9):4733--4740. 2015.

关键词：DART-MS，多相反应

43

**摘要：**本研究提出了一种新颖的分析方法：将实时直接分析质谱法（DART-MS）应用于气体-界面多相反应的研究。使用经典的表面束缚的多环芳香烃与臭氧反应的反应动力学特征来对此分析方法的能力进行展现。特别是当使用氦气作为试剂气体并且将实时直接分析质谱法的加热器温度调整至 500°C 时，在阳离子模式下，可以对沉积在玻璃熔融毛细管之上的纳克级苯并 [e] 芘 (BeP) 进行分析，方法检出限为 40 pg。以 (2-ethylhexyl) 癸二酸酯为内标，通过测定经离线反应器中氧化后表面束缚 BeP 的衰变情况，来考察臭氧 - BeP 的反应动力学。结果证实此反应遵循此类多相反应主流的 Langmuir-Hinshelwood 机制。此外，大量的氧化相，浓缩相产物也已被观察到。目前的工作表明 DART-MS 技术可用来研究发生在多种界面上的多相化学反应，如在室外和室内环境发生的反应。

*Application of DART Technology in the Delineation of Hydrocarbon Impacted Sediments*

## DART 技术在烃类沉积物划分中的应用

作者: Johnson, J. A.; and Eugina, L.

文献来源:  
Ngwa, 2013.

关键词: 沉积物, 烃类, DART

44

**摘要:** 由于需要在大面积范围进行样品采取, 沉积物中烃的划分是一个困难且昂贵的过程。本文讨论了一种新的替代技术 (DART 技术), 它利用石油烃荧光的物理性质来对沉积物的中多环芳烃的存在进行划定。具体来说, 使用由固相萃取柱 (SPE) 材质制作或包被的实心棒作为 DART 的采样器。将其插入地下, 由于与 SPE 材料的高亲和力, 沉积物中的多环芳烃将被吸附到 DART 采样器上。一旦多环芳烃迁移到 DART 采样器, 它们会保留在 SPE 基质中, 并不会挥发转移。采用激光诱导荧光 (LIF) 技术对 DART 采样器进行测定分析。由此, 通过测定 DART 采样器上多环芳烃浓度随采样器长度的变化来反映出沉积物中的多环芳烃浓度的垂直剖面变化。使用 DART 采样器来测定一片与石油烃工厂毗邻的近海的污泥堆积地区的沉积物中烃类的分布。近海沉积物由黏土和污泥组成。在采用 MIP 技术取得有限成功后, 使用 DART 采样器对这一地区进行考察。相比之下, DART 采样器提供了提供一个清晰的沉积物中烃类物质分布图。此外, 对回收的采样内核中的沉积物样品的响应进行校正, 已并进行总石油烃分析。通过校准计算, 可以半定量分析整个海岸线地区在横向和纵向受到的烃类物质的影响。

*Applications of a Confined DART (Direct Analysis in Real Time) Ion Source for Online in Vivo Analysis of Human Breath*

## 封闭实时直接分析离子源在线分析人体呼吸中的应用

作者: Li, Y.

文献来源:  
*Analytical Methods*, 5(24):6933--6940. 2013.

关键词: 槟榔碱

45

**摘要:** 人类呼出的气体中包含多种挥发性代谢物, 可能会提供有关人体健康状况的信息。因此为了实现多种疾病的早期发现, 建立一种灵敏的检测方法以鉴别这些可作为生物标志物的挥发性有机化合物就显得非常重要。然而, 由于呼出气体中相关化合物的浓度过低, 基于质谱的在线诊断相当困难。实时直接分析离子源是一种新颖的大气压电离技术, 可以有效的高通量电离气体、液体和固体样品。气态样品分析的一个主要问题是由于开放的大气环境采样导致的低检测灵敏度。近来, 一种封闭实时离子源 (cDART) 被开发, 在三通管中由大气压辉光放电产生等离子体电离代替暴露环境下的离子化过程。这一技术使得气体样品的离子化效率显著增加。在本项研究中, cDART 被修改应用于在线分析呼出的气体。改造后的实时离子源的检出限在 ppb 以下。cDART 被用于口服麻醉药物的实时监测。得到了呼出气体中, 薄荷醇和苯佐卡因两种活性成分, 以及它们随时间变化的代谢物的浓度变化。结果表明, cDART 是一个功能强大的分析工具, 可为人的呼吸气体中的挥发性有机化合物提供高灵敏度和高通量分析, 具有临床诊断和治疗的应用潜力。

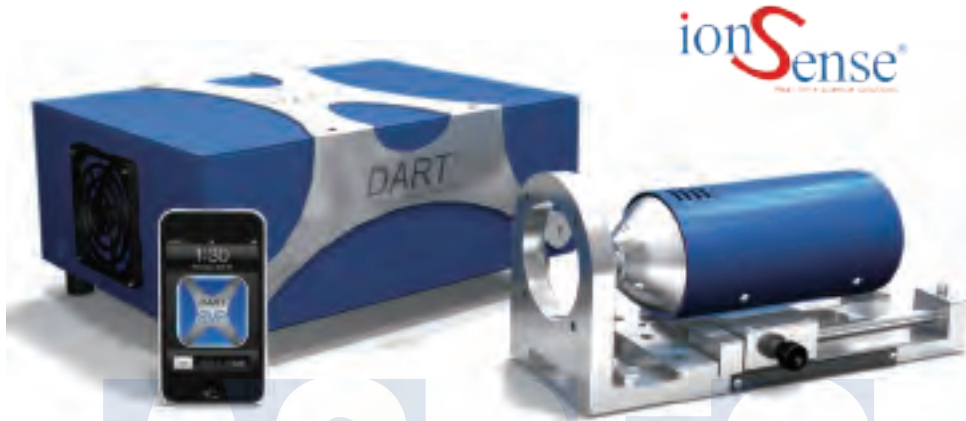


Appendix  
附录  
DART-MS PPT

华质泰科

## DART<sup>®</sup> (Direct Analysis in Real Time)

34

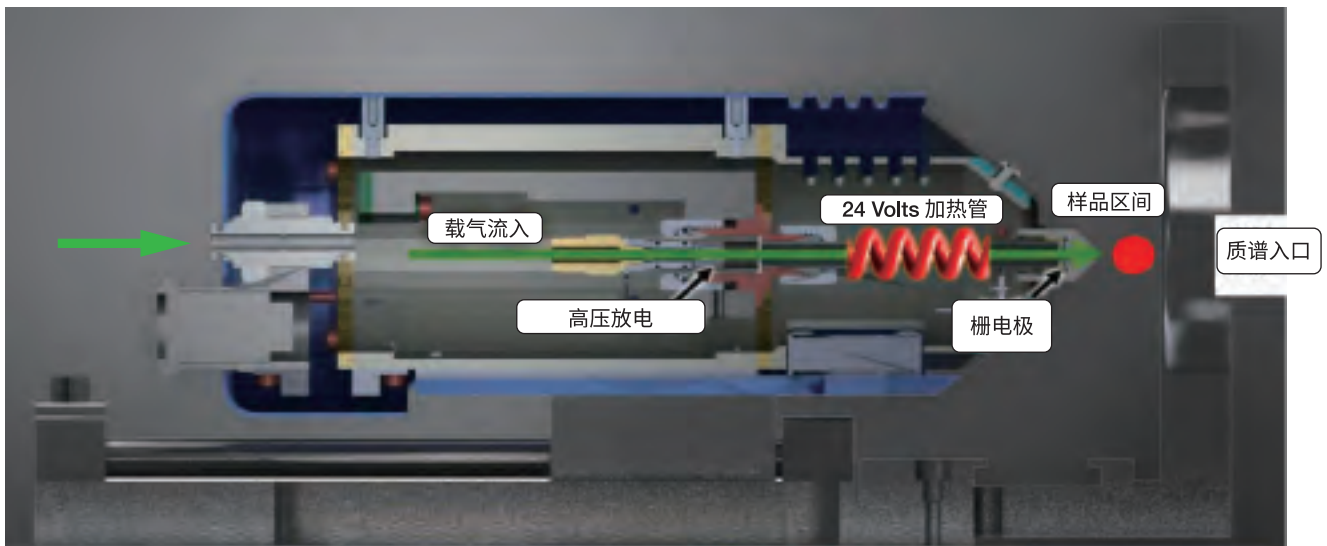


2005 年美国 Pittcon 仪器博览会撰稿人金奖  
R&D100 发明大奖

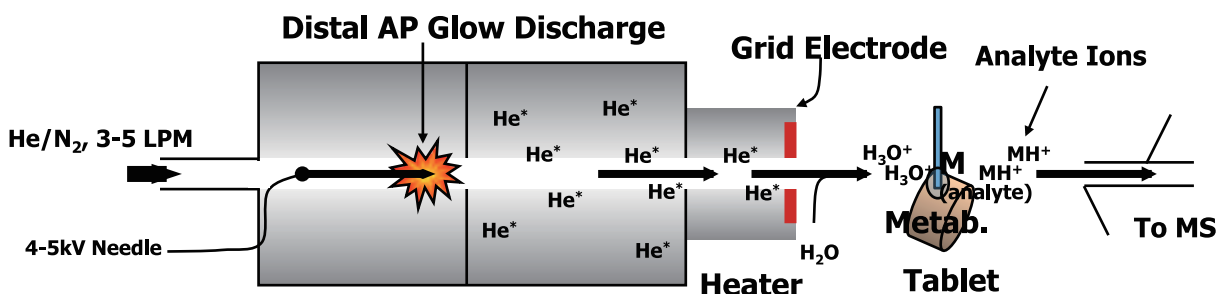
ASPEC  
advancing science

华质泰科

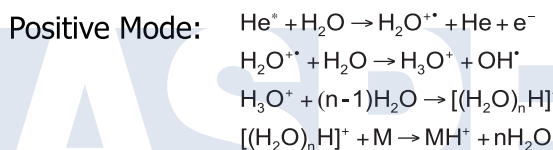
### DART<sup>®</sup> 离子源剖面图



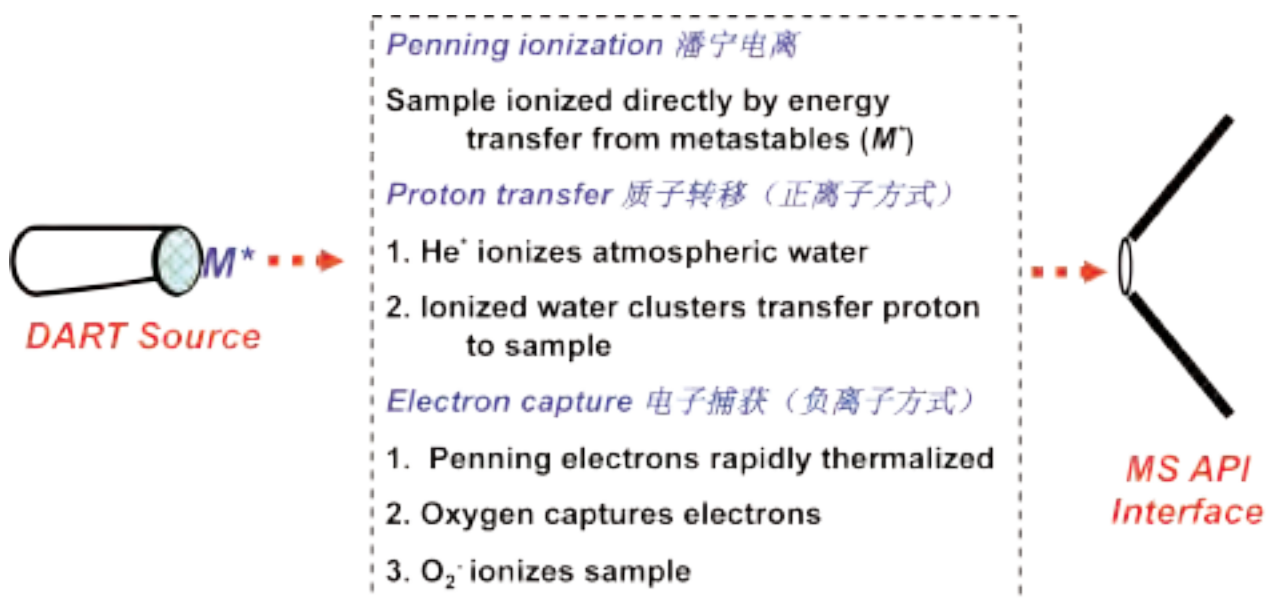
## DART® 原理图



35

Cody, R., et al., *Anal. Chem.*, 2005, 77, 2297.

## DART® Mechanism 离子化机理



## DART® Gases 常用载气

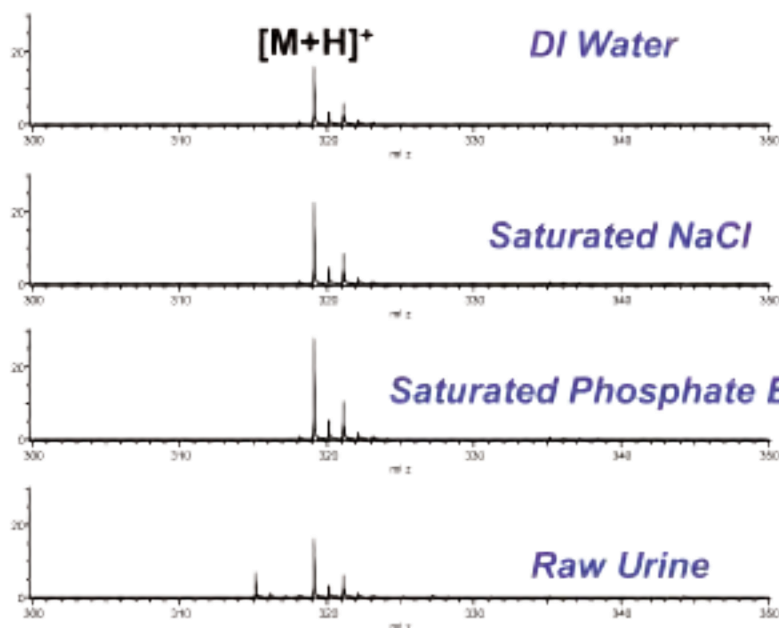
36

- He\* 19.8 eV
  - Water has an IE of 12.6 eV
- Ar\* 11.55 eV
- N<sub>2</sub>\* 8.5 eV to 11.5 eV, some higher states up to > 15 eV

ASAP  
advancing science

## Contamination Resistance 无离子抑制

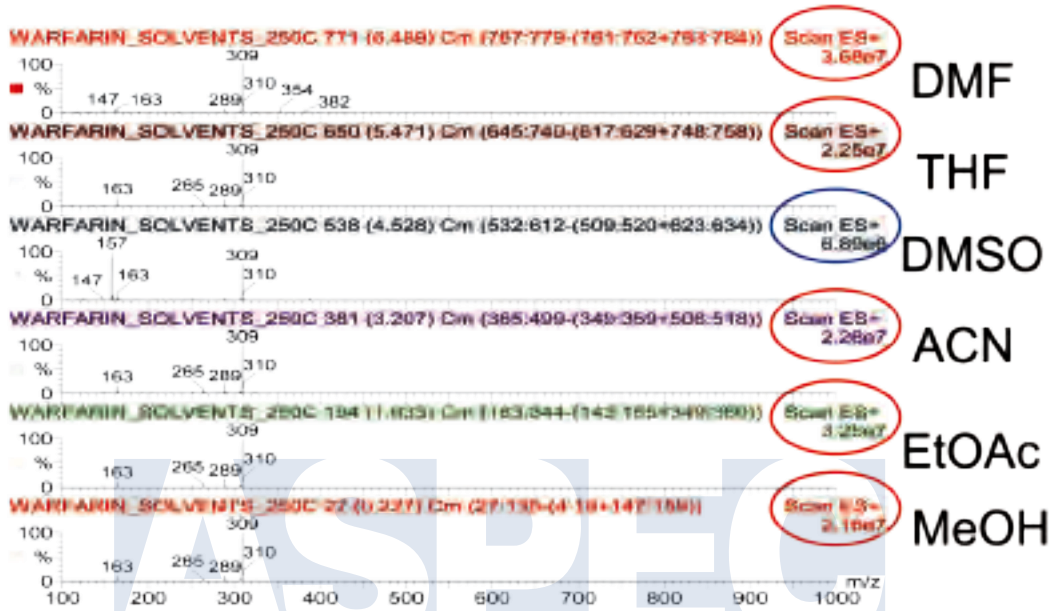
华质泰科



谱图简单  
Chlorpromazine  
[M+H]<sup>+</sup>  
无加合离子  
No alkali metal cation  
adducts  
无多电荷产生  
No multiple charging  
无明显离子抑制  
No apparent  
suppression



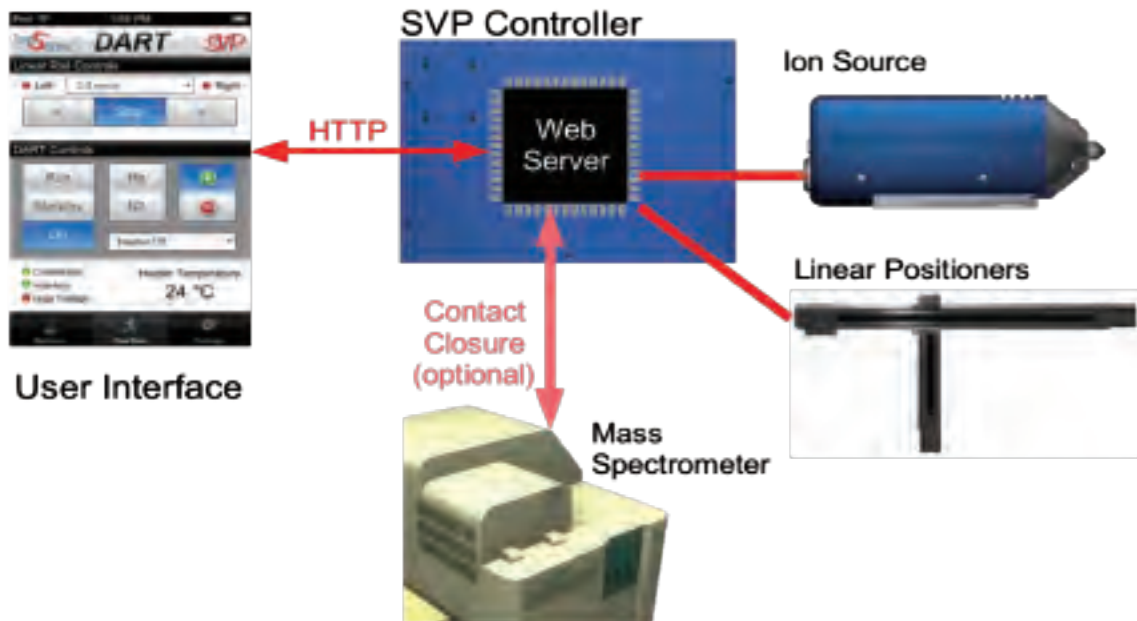
## Solvents Friendly 无溶剂效应



Regardless of solvent type, DART yields protonated molecules

37

## Information Flow 图形化控制界面



ASPEC  
advancing science

华质泰科



华质泰科生物技术(北京)有限公司  
ASPEC TECHNOLOGIES LIMITED

邮编: 100101  
电话: (010) 6439-9978  
电邮: info@aspectechnologies.com  
地址: 北京市朝阳区安立路 60 号院润枫德尚 A 座 1506 室

上海办事处

邮编: 201203  
电话: (021) 5838-5610  
地址: 上海浦东新区张江高科技园区祖冲之路 887 弄 71-72 号 206 室

关注华质泰科官方微信



关注华质泰科官网



www.aspectechnologies.com