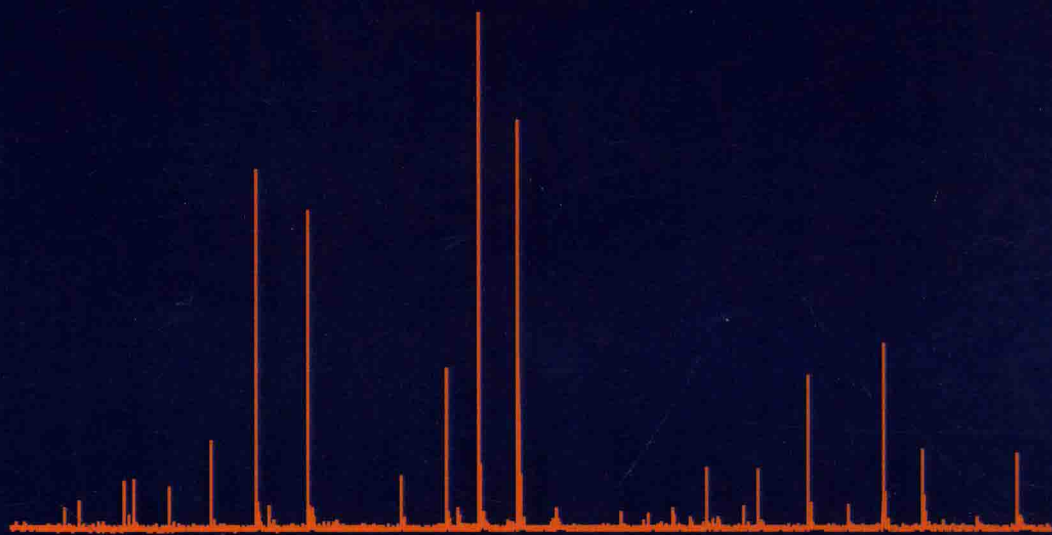


原位电离质谱 技术与应用

于 湛 编著



原位电离质谱技术与应用

于 湛 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

原位电离技术是当前质谱理论与应用研究的热点之一。原位电离质谱技术无需样品制备,在常温常压条件下可对样品进行直接分析,是质谱分析领域的一次重大变革。原位电离质谱技术具有选择性强、易于实现自动化与智能化的特点,目前已迅速渗透至各个行业,在食品安全、药品质量控制、生物分析、材料分析以及安全反恐等领域获得应用,正在改变质谱分析的现状,引领新一代分析检测技术的开发和应用。

本书系统介绍多种原位电离技术的原理、装置结构特点以及典型应用,可供从事质谱操作与研究、离子源开发的专业人士,相关专业高校教师、高年级本科生、研究生以及从事相关内容研究的技术人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

原位电离质谱技术与应用/于湛编著. —北京:科学出版社,2017.9
ISBN 978-7-03-054189-5

I. ①原… II. ①于… III. ①质谱法 IV. ①O657.63

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第203489号

责任编辑:刘 冉 / 责任校对:张小霞
责任印制:张 伟 / 封面设计:北京图阅盛世

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2018年1月第二次印刷 印张:11 3/4

字数:230 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

质谱技术在最近十几年间得到飞速发展,新名词、新技术、新理论纷至沓来,令人目不暇接。在各种新技术中,以解吸电喷雾电离(DESI)技术、实时直接分析(DART)为代表的原位电离质谱技术从无到有,已成为质谱研究的热点。与电子电离(EI)、化学电离(CI)、电喷雾电离(ESI)、基质辅助激光解吸电离(MALDI)等常规电离技术不同,原位电离技术无需样品制备,在常温常压条件下可对样品进行直接分析获得其质量信息。“微量”、“快速”、“灵敏”、“无损”、“原位”是原位电离技术的共同特点。

随着生活节奏的加快以及人们对于空气质量与食品安全等问题的关注,传统分析方法在对食品、药品、生物制品、农产品、材料等复杂样品进行分析检测时表现出越来越多的弊端。庞杂的样本基数、烦琐的样本前处理、复杂的实验设计、多变的数据分析以及许多不确定的人为因素成为瓶颈,限制了分析效率并制约了分析速度。原位电离质谱技术可高效而灵敏地对各种复杂样品进行直接分析,是质谱分析的一次重大变革,目前已在各个行业内迅速渗透,引领着新一代分析检测技术的开发和应用。

本书是作者根据多年从事质谱研究工作经验结合国内外在原位电离技术上最新研究成果编写而成。全书共分七章,分别从原位电离技术概述、基于固液萃取的原位电离技术、基于低温等离子体的原位电离技术、基于激光剥蚀解吸的两步原位电离技术、基于热/机械解吸的两步原位电离技术、基于超声解吸的原位电离技术、其他原位电离技术等方面系统地介绍了多种原位电离技术的原理、装置结构特点以及典型应用。本书可供从事质谱操作与研究、离子源开发的专业人士,相关专业高校教师、高年级本科生、研究生以及从事相关内容研究的技术人员学习参考。

在本书编写过程中,参考了国内外有关同行专家的科研成果与文献资料,在此表示感谢。由于原位电离技术仍处在高速发展期,以及作者水平有限、时间仓促,书中疏漏与不妥之处在所难免,敬请各位专家与读者批评指正,以利于今后改进提高。

于 湛

2017年6月

缩 略 语 表

AIMS	ambient ionization mass spectrometry	原位电离质谱
APC/CI	atmospheric pressure chemi/chemical ionization	大气压化学反应/化学电离
APCI	atmospheric pressure chemical ionization	大气压化学电离
APTDI	atmospheric pressure thermal desorption/ionization	大气压热解吸电离
AP-TD/SI	atmospheric pressure thermal desorption/secondary ionization	大气压热解吸二次电离
ASAP	atmospheric solids analysis probe	大气压固体分析探针
ATOFMS	aerosol time-of-flight mass spectrometer	气溶胶飞行时间质谱仪
BADCI	beta electron-assisted direct chemical ionization	β 电子辅助直接化学电离
²⁵² Cf-PD	californium plasma desorption	锔-252 等离子体解吸
CI	chemical ionization	化学电离
CID	collision induced dissociation	碰撞诱导解离
DAPCI	desorption atmospheric-pressure chemical ionization	解吸大气压化学电离
DAPPI	desorption atmospheric-pressure photo-ionization	解吸大气压光电离
DART	direct analysis in real time	实时直接分析
DBD	dielectric barrier discharge	介质阻挡放电
DBDI	dielectric barrier discharge ionization	介质阻挡放电电离
DCBI	desorption corona beam ionization	解吸电晕束电离
DESI	desorption electrospray ionization	解吸电喷雾电离
DeSSI	desorption sonic spray ionization	解吸超声喷雾电离
DI	desorption ionization	解吸电离
DSP	direct sampling probe	直接采样探针
EASI	easy ambient sonic spray ionization	原位超声喷雾电离
EESI	extractive electrospray ionization	萃取电喷雾电离
EI	electron ionization	电子电离
ELDI	electrospray-assisted laser desorption/ionization	电喷雾辅助激光解吸电离
ESI	electrospray ionization	电喷雾电离
ETD	electron transfer dissociation	电子转移解离
FAPA	flowing atmospheric pressure afterglow	流动大气压余辉
FD	field desorption	场解吸
FD-ESI	fused droplet electrospray ionization	融合液滴电喷雾电离
FTICR MS	Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer	傅里叶变换离子回旋共振质谱仪

GHB	γ -hydroxybutyric acid	γ -羟基丁酸
HAPGDI	helium atmospheric pressure glow-discharge ionization	大气压氦气辉光放电电离
II	inlet ionization	入口电离
LAESI	laser ablation electrospray ionization	激光剥蚀电喷雾电离
LAST	laser ablation sample transfer	激光剥蚀样品转移
LD-APCI	laser desorption atmospheric pressure chemical ionization	激光解吸大气压化学电离
LDI	laser desorption ionization	激光解吸电离
LESA	liquid-extraction surface analysis	液滴萃取表面分析
LIAD	laser-induced acoustic desorption	激光诱导超声波解吸
LSI	laserspray ionization	激光喷雾电离
LSII	laserspray inlet ionization	激光喷雾入口电离
LT-ESI	low temperature electrospray ionization	低温液体电喷雾电离
LTP	low-temperature plasma probe	低温等离子体探针
MAII	matrix-assisted inlet ionization	基质辅助入口电离
MALDI	matrix-assisted laser desorption/ionization	基质辅助激光解吸电离
MSI	mass spectrometry imaging	质谱成像
MS ⁿ	tandem mass spectrometry	串联质谱
ND-EESI	neutral desorption extractive electrospray ionization	中性解吸萃取电喷雾电离
PADI	plasma-assisted desorption ionization	等离子体辅助解吸电离
PESI	probe electrospray ionization	探针电喷雾电离
PY-MS	pyrolysis mass spectrometry	热解质谱法
QWBA	quantitative whole body autoradiography	全身定量放射性自显影
RADIO	radio-frequency acoustic desorption and ionization	射频声波解吸电离
REIMS	rapid evaporative ionization mass spectrometry	快速蒸发电离质谱
SAII	solvent assisted inlet ionization	溶剂辅助入口电离
SAWN	surface acoustic wave nebulization	表面声波雾化
SESI	secondary electrospray ionization	二次电喷雾电离
SI	spray ionization	喷雾电离
SIMS	secondary ion mass spectrometry	二次离子质谱
SPAMS	single-particle aerosol mass spectrometry	单颗粒气溶胶质谱
SRM	selected reaction monitoring	选择反应监控
SSI	sonic spray ionization	超声喷雾电离
SSP	surface sampling probe	表面采样探针
TD/APCI	thermal desorption atmospheric pressure chemical ionization	热解吸大气压化学电离
TDPIIAPCI	thermal desorption Penning ionization-induced atmospheric pressure chemical ionization	热解吸彭宁电离诱发大气压化学电离
TMEM	transient microenvironment mechanism	瞬时微环境机理

目 录

前言

缩略语表

第 1 章 原位电离技术概述.....	1
1.1 原位电离技术分类.....	1
1.2 原位电离技术应用范围.....	5
参考文献.....	7
第 2 章 基于固液萃取的原位电离技术.....	16
2.1 解吸电喷雾电离 (DESI)	16
2.1.1 DESI 工作原理与构造	16
2.1.2 DESI-MS 应用	20
2.2 原位超声喷雾电离 (EASI)	26
2.2.1 EASI 工作原理与构造	26
2.2.2 EASI-MS 应用	30
2.3 液滴萃取表面分析 (LESA)	33
2.3.1 LESA 技术简介	33
2.3.2 LESA-MS 应用	35
2.4 其他基于固液萃取的原位电离技术	37
参考文献.....	39
第 3 章 基于低温等离子体的原位电离技术.....	46
3.1 实时直接分析 (DART)	46
3.1.1 DART 技术简介	46
3.1.2 DART 装置	47
3.1.3 DART 电离原理	48
3.1.4 DART-MS 应用	52
3.2 介质阻挡放电电离 (DBDI)	57
3.2.1 DBDI 技术简介	57
3.2.2 DBDI 电离原理	58

3.2.3 DBDI 装置	60
3.2.4 DBDI-MS 应用	65
3.3 其他基于低温等离子体的原位电离技术	67
参考文献	68
第 4 章 基于激光剥蚀解吸的两步原位电离技术	76
4.1 激光剥蚀解吸原理	76
4.1.1 激光与质谱分析	76
4.1.2 激光剥蚀与基质	79
4.2 基于激光剥蚀解吸的两步原位电离方法简介	82
4.3 基于激光剥蚀解吸的两步原位电离装置特点	84
4.3.1 电喷雾辅助激光解吸电离 (ELDI)	84
4.3.2 激光剥蚀电喷雾电离 (LAESI)	85
4.3.3 激光解吸大气压化学电离 (LD-APCI)	88
4.3.4 激光剥蚀样品转移 (LAST)	88
4.4 基于激光剥蚀解吸的两步原位电离质谱技术应用	89
参考文献	96
第 5 章 基于热/机械解吸的两步原位电离技术	101
5.1 探针电喷雾电离 (PESI)	101
5.1.1 PESI 工作原理与构造	101
5.1.2 PESI-MS 应用	110
5.2 二次电喷雾电离 (SESI)	115
5.2.1 EESI 工作原理与构造	116
5.2.2 EESI-MS/ND-EESI-MS 应用	120
5.3 热解吸两步原位电离技术	123
5.3.1 热解吸原理	123
5.3.2 热解吸两步原位电离技术特点	125
5.3.3 热解吸两步原位电离质谱技术应用	127
参考文献	128
第 6 章 基于超声解吸的原位电离技术	134
6.1 表面声波雾化 (SAWN)	134
6.1.1 SAWN 工作原理与构造	134
6.1.2 SAWN-MS 应用	138

6.2 激光诱导超声波解吸 (LIAD)	139
6.2.1 LIAD 工作原理	139
6.2.2 影响 LIAD 解吸的因素	142
6.2.3 LIAD-MS 应用	144
6.3 射频声波解吸电离 (RADIO)	148
参考文献	150
第 7 章 其他原位电离技术	154
7.1 入口电离 (II)	154
7.1.1 II 工作原理与构造	154
7.1.2 II-MS 应用	160
7.2 单颗粒气溶胶质谱 (SPAMS)	161
7.2.1 SPAMS 工作原理与构造	161
7.2.2 SPAMS 应用	164
7.3 快速蒸发电离质谱 (REIMS)	167
7.3.1 REIMS 工作原理与构造	167
7.3.2 REIMS 应用	169
参考文献	170

第 1 章 原位电离技术概述

原位电离质谱 (ambient ionization mass spectrometry) 技术是指能够在大气压条件下, 无需或只需极少的样品预处理, 对样品中分析物进行快速直接电离及质量分析的质谱技术。在原位电离质谱技术中处于核心地位的是原位电离源技术。

2004 年, 美国普渡大学 (Purdue University) 的 Cooks 研究组开发了解吸电喷雾电离 (desorption electrospray ionization, DESI) 技术^[1], 随后在国际上掀起了基于直接离子化技术的快速质谱分析研究热潮, 为原位电离质谱技术的产生与发展揭开了序幕。除了 DESI, 早期的原位电离技术还包括日本电子公司 (JEOL) 的专利技术——实时直接分析 (direct analysis in real time, DART)^[2], 台湾谢建台研究组提出的电喷雾辅助激光解吸电离 (electrospray-assisted laser desorption/ionization, ELDI)^[3] 以及美国橡树岭国家实验室 (Oak Ridge National Laboratory) Van Berkel 研究组提出的针对薄层色谱板直接采样的表面采样探针 (surface sampling probe, SSP)^[4] 等。这类技术的主要特点, 就是首先通过常压电离装置输出初级电荷/能量 (如带电液滴、激发态试剂离子、激光等), 并通过传输通道使其作用于待测样品 (可以是气体、液体、固体), 从而通过能量和电荷的交换将待测样品中的待测物质电离, 然后引入质谱进行检测。以 DESI、DART 等为代表的新型电离源属于“软电离源”, 具有电离能量低、电离效率高、解吸能力强、主要生成分子离子以及无需样品预处理的特点, 特别适合于各种复杂基质样品如食品、药品、环境物质、生命体的无损分析以及快速定性、定量筛查。

1.1 原位电离技术分类

自从 2004 年 DESI 首次报道以来, 人们已经逐渐了解并意识到原位电离技术与传统电离方法存在着较大的不同。随着越来越多的原位电离技术的提出, 人们对于原位电离技术的定义也越来越清晰。起初, 原位电离技术是指那些无需通过样品处理过程即可在质谱仪外非真空条件下将分析物离子化的电离技术^[5]。而现在人们普遍认为, 符合以下几条原则的电离技术才可以被称为原位电离技术^[6]:

- (1) 分析物的离子化过程发生在大气压条件下;
- (2) 无需样品制备过程, 可直接分析样品表面的化学物质;
- (3) 可适配于多种类型的质谱仪, 而无需对质谱仪的内部构造进行修改或

调整;

(4) 电离条件温和, 很少产生碎片离子。

根据上述定义, 原位电离技术必须具备样品表面的直接分析能力, 据此可将原位电离技术与另一个极易混淆的定义——直接电离 (direct ionization) 技术相区别。例如在某些文献中, 纸喷雾电离 (paperspray ionization, PSI)^[7]、萃取电喷雾电离 (extractive electrospray ionization, EESI)^[8, 9]与融合液滴电喷雾电离 (fused droplet electrospray ionization, FD-ESI)^[10]也被归为原位电离方法, 但是事实上这些方法属于直接电离技术而非原位电离技术范畴, 主要根据是这些方法并不具备样品表面直接分析能力。纸喷雾是一种基于电喷雾的电离方法, 生物流体 (血液等) 在纸上干燥后所形成印迹在添加溶剂后重新形成溶液, 并在施加直流高压后形成电喷雾喷出^[11]。在后续研究中, 纸喷雾电离技术已经拓展至“组织喷雾电离” (tissue-spray ionization)^[12]与“叶片喷雾电离” (leaf-spray ionization)^[13]。EESI 与 FD-ESI 这两种技术都是在电喷雾过程中引入连续的液液萃取过程, 从而增加了分析物离子化过程中对盐的耐受性, 降低了复杂样品中痕量分析物 (如牛奶中三聚氰胺^[9]) 的检测限。PSI、EESI、FD-ESI 以及其他类似的电离方法均不需要特殊的样品制备过程, 实现了对分析物的直接电离与直接分析, 但是由于这些方法无法实现对样品表面化学物质的直接分析, 因此无法归类为原位电离技术。

截至目前, 人们已经开发出了许多原位电离方法, 虽然这些方法所依据的原理不同, 但是它们中的大多数都可以看做是电喷雾电离 (electrospray ionization, ESI)、基质辅助激光解吸电离 (matrix-assisted laser desorption/ionization, MALDI)、大气压化学电离 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) 等传统电离方法在直接分析领域的拓展与改进, 因此最初有人将原位电离方法分为基于 ESI 技术、基于 APCI 技术以及基于其他技术三类^[14]。随着时代发展和技术进步, 各种不同类型的原位电离方法层出不穷, 人们对于离子产生的原因也有了更深入的认识, 因此对于原位电离方法的分类也更加细化。总体来说, 原位电离技术可分为两类: 一步原位电离技术与两步原位电离技术 (图 1.1)。

美国学者 F. M. Fernández 教授总结了文献中出现的原位电离方法的技术特点与电离产生机制, 将各种原位电离方法主要分为以下六类^[6, 15]:

- (1) 基于固液萃取的原位电离技术;
- (2) 基于低温等离子体的原位电离技术;
- (3) 基于热/机械解吸的两步原位电离技术;
- (4) 基于激光剥蚀解吸的两步原位电离技术;
- (5) 基于超声解吸的原位电离技术;
- (6) 其他原位电离技术。

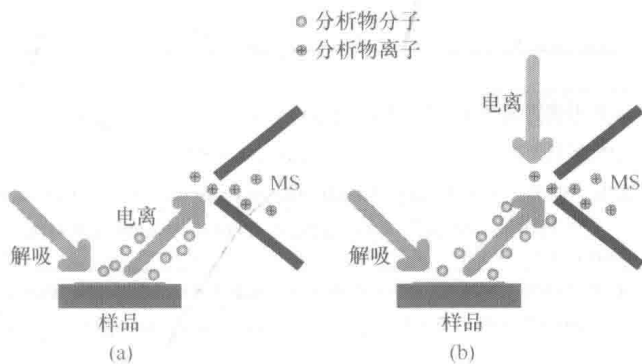


图 1.1 原位电离技术示意图

(a) 一步原位电离技术；(b) 两步原位电离技术。(a) 与 (b) 中解吸指喷雾、超声波、激光、热等作用于样品，促使分析物从其表面逸出；(a) 中分析物电离与解吸同时（或近似同时）发生；(b) 中一个离子源（电喷雾、等离子体、化学电离等）所产生的离子可以同解吸的分析物分子发生分子-离子反应，从而产生分析物离子

本书在体例上遵从这种分类方式，将在后续章节中分别介绍上述六类中的代表性原位电离方法。各种原位电离方法的名称、英文首字母缩写以及首次报道文献出处见表 1.1。

通过比较表 1.1 中各种原位电离技术，我们可以看出原位电离技术的命名是比较混乱的。例如某些原位电离方法是基于相同原理的，只是在实验条件（如激

表 1.1 常见的原位电离方法列表

分类	缩写	名称	首次报道
1. 基于固液萃取的原位电离技术	DESI	解吸电喷雾电离（desorption electrospray ionization）	[1]
	EASI	原位超声喷雾电离（easy ambient sonic spray ionization）	[16]
	LESA	液滴萃取表面分析（liquid-extraction surface analysis）	[17]
	LMJ-SSP	液滴微连接表面采样探针（liquid microjunction-surface sampling probe）	[4]
	DAPPI	解吸大气压光电离（desorption atmospheric-pressure photo-ionization）	[18]
2. 基于低温等离子体的原位电离技术	DART	实时直接分析（direct analysis in real time）	[19]
	DBDI	介质阻挡放电电离（dielectric barrier discharge ionization）	[20]
	LTP	低温等离子体探针（low-temperature plasma probe）	[21]
	ASAP	大气压固体分析探针（atmospheric solids analysis probe）	[22]
	DCBI	解吸电晕束电离（desorption corona beam ionization）	[23]
	DAPCI	表面解吸化学电离（desorption atmospheric-pressure chemical ionization）	[24]
	FAPA	流动大气压余辉（flowing atmospheric-pressure afterglow）	[25]
	PADI	等离子体辅助解吸电离（plasma-assisted desorption ionization）	[26]
	APTDI	大气压热解吸电离（atmospheric pressure thermal desorption/ionization）	[27]
	HAPGDI	大气压氦气辉光放电电离（helium atmospheric pressure glow-discharge ionization）	[28]
	Ambient MHCD	原位微空心阴极放电电离（ambient microhollow cathode discharge ionization）	[29]

续表

分类	缩写	名称	首次报道
3. 基于热/机械解吸的两步原位电离技术	PESI	探针电喷雾电离 (probe electrospray ionization)	[30]
	ND-EESI	中性解吸萃取电喷雾电离 (neutral desorption extractive electrospray ionization)	[31]
	BADCI	β 电子辅助直接化学电离 (beta electron-assisted direct chemical ionization)	[32]
	AP-TD/SI	大气压热解吸二次电离 (atmospheric pressure thermal desorption/secondary ionization)	[33]
	ELDI	电喷雾辅助激光解吸电离 (electrospray-assisted laser desorption/ionization)	[3]
	MALDESI	基质辅助激光解吸电喷雾电离 (matrix-assisted laser desorption/electrospray ionization)	[34]
	LAESI	激光剥蚀电喷雾电离 (laser ablation electrospray ionization)	[35]
	LADESI	激光辅助解吸电喷雾电离 (laser-assisted desorption electrospray ionization)	[36]
	LDESI	激光解吸电喷雾电离 (laser desorption electrospray ionization)	[37]
	LEMS	激光电喷雾质谱 (laser electrospray mass spectrometry)	[38]
4. 基于激光剥蚀解吸的两步原位电离技术	LD-APCI	激光解吸大气压化学电离 (laser desorption atmospheric pressure chemical ionization)	[39]
	IR-LAMICI	红外激光剥蚀亚稳诱导化学电离 (infrared laser-ablation metastable-induced chemical ionization)	[40]
	PAMLDI	等离子体辅助多波长激光解吸电离 (plasma-assisted multiwavelength laser desorption ionization)	[41]
	LAAPPI	激光剥蚀大气压光电离 (laser ablation atmospheric pressure photoionization)	[42]
	RADIO	射频声波解吸电离 (radio-frequency acoustic desorption and ionization)	[43]
	LIAD/ESI	激光诱导超声波解吸电喷雾电离 (laser-induced acoustic desorption/electrospray ionization)	[44]
5. 基于超声解吸的原位电离技术	LIAD/APCI	激光诱导超声波解吸大气压化学电离 (laser-induced acoustic desorption/atmospheric pressure chemical ionization)	[45]
	SAWN	表面声波雾化 (surface acoustic wave nebulization)	[46]
6. 其他原位电离技术	REIMS	快速蒸发电离质谱 (rapid evaporative ionization mass spectrometry)	[47]
	LDI	激光解吸电离 (laser desorption ionization)	[48]
	LSI	激光喷雾电离 (laser spray ionization)	[49]

光类型、溶液流速、是否采用辅助装置等)上有所差异,但是其命名却截然不同,这给原位电离技术的进一步研究带来了很大的困扰。可以预见,此领域仍将是未来质谱研究的热点之一,越来越多的新技术将会出现。区别一种新出现的原位电离技术为全新的还是已有技术的重新包装将是这个领域的一个恼人问题。因此,有人建议应该停止重新命名已有技术^[6]。

原位电离技术是建立在已经广为人知的 CI、ESI、MALDI 等电离方法基础上的,因此其电离机理并不是研究的重点,而将分析物自样品表面解吸附才是各种原位电离技术最根本区别之所在。目前人们大多采用激光、超声波、摩擦、热、分子碰撞、溶剂萃取等方法进行解吸附,这些解吸附方法与不同的电离方法结合即构成了五花八门的原位电离技术。在实际应用中,根据所研究对象的特点选择

最适宜的原位电离方法，可达事半功倍的效果。

1.2 原位电离技术应用范围

原位电离技术的蓬勃兴起带给人们极大的便利，实验人员可以摆脱烦琐、耗时的样品制备过程，专注于样品质谱分析。原位电离质谱技术除了具有无需样品处理、直接分析的优点之外，还具有电离条件温和、离子化效率高、适应面广的特点，在多个领域得到广泛应用。表 1.2 给出了原位电离质谱技术在环境化学、食品安全、法庭化学、爆炸物与毒品分析、质谱成像、药物分析、合成高分子化合物分析以及生物分析的部分典型应用。

表 1.2 原位电离方法典型应用列表

应用领域	原位电离技术简称	检测对象	参考文献
环境化学	AP-TD/APCI	薄层色谱 (TLC) 板上除草剂	[50]
	DAPPI	土壤中多环芳烃	[51]
	DAPPI	尿与废水中多环芳烃检测	[52]
	DART	有机紫外防晒剂	[53]
	DART	白杨木生物质热解产生碳与烟	[54]
	DART	不溶的多环芳烃	[55]
	DART	有机金属化合物	[56]
	DART	石膏板中含硫化物	[57]
	DCBI	不同来源水中杀虫剂	[58]
	DESI	生物质燃烧产生的多环芳烃	[59-61]
	LTP	大气中过氧化氢	[62]
食品安全	DAPCI	乳制品中三聚氰胺	[63]
	DAPCI	海参制品	[64]
	DAPPI	橘皮中杀菌剂	[51]
	DART	水果中杀虫剂	[65]
	DART	麦片、谷物和面粉中真菌毒素	[66]
	DART	食物包装的添加剂	[67]
	DART	奶粉中三聚氰胺与三聚氰酸	[68]
	DART	口香糖中口腔清新剂	[69]
	DESI	甜菊叶中甜味剂	[70]
	DESI	水果皮与水果提取物中化学成分	[71]
	DESI	食用油与人造黄油中甘油三酯	[72]
	EASI	植物油、黄油与猪油	[73, 74]
	ELDI	干燥牛奶中脂类与酪蛋白	[75]
	LTP	橄榄油	[76]
	PESI	牛奶、人奶与水果	[77]

续表

应用领域	原位电离技术简称	检测对象	参考文献
法庭化学	DART	尿液中可卡因及其代谢物	[78]
	EASI	笔迹	[79]
	EASI	伪钞	[80]
	ELDI	文件上笔迹	[81]
	LAESI/DESI	书籍纸张年代分析	[82]
	LTP	书法作品与印迹	[83]
	ND-EESI	牙膏中二甘醇	[84]
爆炸物与毒品分析	DAPPI	违禁药品	[85]
	DART	爆炸物	[86]
	DART	化学战剂	[87, 88]
	DBDI	爆炸物	[89]
	DESI	爆炸物	[90, 91]
	DESI	化学战剂	[92]
	LTP	爆炸物	[93, 94]
	LTP	毒品	[95]
质谱成像	DESI	人乳腺癌	[96]
	DESI	动脉斑块	[97]
	DESI	人脑瘤	[98]
	DESI	狗膀胱	[99]
	DESI	钞票墨水	[80]
	LAESI	大鼠脑切片	[100]
	LAESI	植物代谢物	[101]
	PESI	小鼠脑切片	[102]
药物分析	DART	伪造抗疟疾药物的识别	[103]
	DART	生物体药物定量	[104]
	DART	违禁药物筛选	[105]
	DESI	饲料中兽药与激素	[106]
	DESI	去蛋白血清中药物定量分析	[107]
	DESI	尿与废水中药物检测	[52]
	EASI	分子印迹聚合物中药物检测	[108]
	LESA	组织切片中药物	[17, 109]
	ELDI/MALDESI	维生素 B ₁₂ 检测	[38]
合成高分子化合物分析	DART	PVC 玩具中邻苯二甲酸酯添加剂	[110]
	DART	高压锅密封圈中添加剂	[111]
	DART	聚丙烯中稳定剂	[112]
	EASI	地板材料涂层	[113]
	DART	合成抗疟疾蚊帐中杀虫剂	[114]

续表

应用领域	原位电离技术简称	检测对象	参考文献
生物分析	DART	蚊子代谢物	[115]
	DART	卵巢癌代谢组指纹图谱	[116, 117]
	ELDI	大鼠脑组织中代谢物	[75]
	FAPA	尿与酵母提取物	[118]
	LAESI	单细胞代谢物	[119]
	LAESI	小鼠脑组织中代谢物	[120]
	LAESI	病毒转化细胞中代谢改变	[121]
	LIAD/ESI	自上而下蛋白质组学中多电荷多肽与蛋白质	[44]
	PESI	郁金香球茎中植物化学成分与糖分变化	[122]
	PESI	酶促反应实时监控	[123]

由表 1.2 可以看出, 原位电离质谱法与传统质谱法相比, 应用领域并无太大区别, 只不过应用原位电离质谱法可省却样品粉碎、溶剂提取、色谱分离等烦琐的样品处理步骤, 直接分析样品而获得质谱数据。原位电离质谱法的应用范围不止表 1.2 所列出的这些, 几乎所有可应用质谱法进行的研究都可以找到对应的原位电离质谱法。本书将在后面章节中介绍几类原位电离技术及其典型应用。

参 考 文 献

- [1] Takáts Z, Wiseman J M, Gologan B, Cooks R G. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. *Science*, 2004, 306: 471-473.
- [2] Cody R B, Laramée J A. Atmospheric pressure ion source. US Patent 6949741.
- [3] Shiea J, Huang M-Z, Hsu H-J, Lee C-Y, Yuan C-H, Beech I, Sunner J. Electrospray-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for direct ambient analysis of solids. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19: 3701-3704.
- [4] Van Berkel G J, Sanchez A D, Quirke J M E. Thin-layer chromatography and electrospray mass spectrometry coupled using a surface sampling probe. *Analytical Chemistry*, 2002, 74: 6216-6223.
- [5] Cooks R G, Ouyang Z, Takats Z, Wiseman J M. Ambient mass spectrometry. *Science*, 2006, 311: 1566-1570.
- [6] Monge M E, Fernández F M. An introduction to ambient ionization mass spectrometry//Domin M, Cody R. *Ambient Ionization Mass Spectrometry*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2015: 1-22.
- [7] Wang H, Liu J, Cooks R G, Ouyang Z. Paper spray for direct analysis of complex mixtures using mass spectrometry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 122: 889-892.
- [8] Chen H, Venter A, Cooks R G. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation. *Chemical Communications*, 2006, 42: 2042-2044.
- [9] Zhu L, Gamez G, Chen H, Chingín K, Zenobi R. Rapid detection of melamine in untreated milk

- and wheat gluten by ultrasound-assisted extractive electrospray ionization mass spectrometry (EESI-MS). *Chemical Communications*, 2009, 45: 559-561.
- [10] Chang D-Y, Lee C-C, Shiea J. Detecting large biomolecules from high-salt solutions by fused-droplet electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2002, 74: 2465-2469.
- [11] Liu J, Wang H, Manicke N E, Lin J-M, Cooks R G, Ouyang Z. Development, characterization, and application of paper spray ionization. *Analytical Chemistry*, 2010, 82: 2463-2471.
- [12] Chan S L F, Wong M Y M, Tang H W, Che C M, Ng K M. Tissue-spray ionization mass spectrometry for raw herb analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25: 2837-2843.
- [13] Liu J, Wang H, Cooks R G, Ouyang Z. Leaf spray: Direct chemical analysis of plant material and living plants by mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2011, 83: 7608-7613.
- [14] Huang M-Z, Yuan C-H, Cheng S-C, Cho Y-T, Shiea J. Ambient ionization mass spectrometry. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010, 3: 43-65.
- [15] Harris G A, Galhena A S, Fernández F M. Ambient sampling/ionization mass spectrometry: Applications and current trends. *Analytical Chemistry*, 2011, 83: 4508-4538.
- [16] Haddad R, Sparrapan R, Eberlin M N. Desorption sonic spray ionization for (high) voltage-free ambient mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20: 2901-2905.
- [17] Kertesz V, Van Berkel G J. Fully automated liquid extraction-based surface sampling and ionization using a chip-based robotic nanoelectrospray platform. *Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 45: 252-260.
- [18] Haapala M, Pöl J, Saarela V, Arvola V, Kotiaho T, Ketola R A, Franssila S, Kauppila T J, Kostianen R. Desorption atmospheric pressure photoionization. *Analytical Chemistry*, 2007, 79: 7867-7872.
- [19] Cody R B, Laramée J A, Durst H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions. *Analytical Chemistry*, 2005, 77: 2297-2302.
- [20] Na N, Zhao M, Zhang S, Yang C, Zhang X. Development of a dielectric barrier discharge ion source for ambient mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2007, 18: 1859-1862.
- [21] Harper J D, Charipar N A, Mulligan C C, Zhang X, Cooks R G, Ouyang Z. Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization. *Analytical Chemistry*, 2008, 80: 9097-9104.
- [22] McEwen C N, McKay R G, Larsen B S. Analysis of solids, liquids, and biological tissues using solids probe introduction at atmospheric pressure on commercial LC/MS instruments. *Analytical Chemistry*, 2005, 77: 7826-7831.
- [23] Wang H, Sun W, Zhang J, Yang X, Lin T, Ding L. Desorption corona beam ionization source for mass spectrometry. *Analyst*, 2010, 135: 688-695.
- [24] Takats Z, Cotte-Rodriguez I, Talaty N, Chen H, Cooks R G. Direct, trace level detection of explosives on ambient surfaces by desorption electrospray ionization mass spectrometry. *Chemical Communications*, 2005, 41: 1950-1952.
- [25] Andrade F J, Shelley J T, Wetzell W C, Webb M R, Gamez G, Ray S J, Hieftje G M. Atmospheric pressure chemical ionization source. 1. Ionization of compounds in the gas phase. *Analytical Chemistry*, 2008, 80: 2646-2653.
- [26] Ratcliffe L V, Rutten F J M, Barrett D A, Whitmore T, Seymour D, Greenwood C,