

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2019.02.009

香味荧光笔挥发物的质谱分析及安全性研究

张亚婷^{1,2}, 储晨晨³, 邹雪^{1*}, 董成如³, 刘斌³, 葛军³, 陆燕¹, 储焰南¹

(1 中国科学院合肥物质科学研究院医学物理与技术中心医学物理与技术安徽省重点实验室,

安徽 合肥 230031;

2 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;

3 合肥市第五十中学东校, 安徽 合肥 230031)

摘要: 香味荧光笔在中小學生中应用很普遍, 但尚不确定香味荧光笔是否有毒。为此, 首次开展国产香味荧光笔挥发物检测实验研究。采用固相微萃取-气相色谱-质谱 (SPME-GC-MS) 分析方法, 对整支荧光笔及各拆解部件逐个进行挥发物检测, 结果表明荧光笔气味来自笔内墨水; 在带香味的四种品牌迷你型荧光笔中, 共计检测出了 15 种挥发物, 各品牌均含有高毒物质丙烯腈以及禁止人为添加物质乙苯。利用质子转移反应质谱在线监测方法, 测量了荧光笔书写时纸张上方不同高度处的丙烯腈浓度, 结果表明只要与纸张保持 20 cm 以上距离, 可以有效降低有毒成分对使用者的侵害。

关键词: 香味荧光笔; 挥发物; 有毒气体; 质谱分析

中图分类号: O657.6

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2019)02-0136-08

Mass Spectrometry Analysis and Safety for Volatile Organic Compounds from Scented Highlighter

ZHANG Yating^{1,2}, CHU Chenchen³, ZOU Xue^{1*}, DONG Chengru³, LIU Bin³,

GE Jun³, LU Yan¹, CHU Yannan¹

(1 Anhui Province Key Laboratory of Medical Physics and Technology, Center of Medical Physics and Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2 University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3 East Campus of Hefei No.50 Middle School, Hefei 230031, China)

Abstract: Scented highlighter is widely used by primary and secondary students, but it is not certain that whether scented highlighter has toxicity. Therefore the first mass spectrometry analysis for the volatiles

基金项目: Supported by National Natural Science Foundation of China(国家自然科学基金, 21477132)

作者简介: 张亚婷 (1993 -), 女, 汉族, 安徽淮北人, 硕士研究生, 主要从事质谱分析方面的研究。

E-mail: yatzhang@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 储焰南 (1965 -), 男, 汉族, 安徽安庆人, 博士生导师, 主要从事医用 / 环境光谱质谱方面的研究。

E-mail: ychu@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2018-03-12; **修改日期:** 2018-04-08

* **通信联系人.** E-mail: xzou@cmt.ac.cn

from the domestic scented highlighter was carried out. The volatiles emitted from the whole highlighter and each disassembled components were detected using solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry (SPME-GC-MS). The experimental results showed that the highlighter odor arises from the ink inside. In four brands of mini highlighters, 15 kinds of volatile compounds were detected. Among them, high toxic acrylonitrile and banned additive ethylbenzene occurred in all brands. Using proton transfer reaction mass spectrometry online monitoring method, during highlighter wrote on the paper, the concentrations of acrylonitrile diffused to different height positions above the paper were determined. It is suggested that, as long as the distance from the paper is more than 20 cm, the infringement caused by inhaling poisonous odor can be effectively reduced.

Key words: scented highlighter; volatiles; toxic gas; mass spectrometry analysis

1 引言

荧光笔是近年新出现的一种记号笔, 通过覆盖彩色墨水但不遮挡文字等信息来做记号, 让学习或阅读者醒目了然, 是中小学生常用的文具用品。中国是制笔大国, 其中荧光笔产量约占全球总产量的 85%, 2016 年我国荧光笔产量已达到数亿支^[1]。为了应对竞争和抢占青少年文具市场, 制笔厂家还别出心裁地推出了各种香味荧光笔, 带有香味的荧光笔格外受到中小学生的青睐, 应用更为普遍^[2-3]。

早在 2011 年, 我国就颁布了《QB/T 4166-2011 荧光记号笔用墨水》行业标准, 对墨水的黏度、表面张力、书写性能、发光性能、透过性能、干燥性能、外观等性能作出了规定; 2015 年更新的《QB/T 2778-2015 荧光笔》行业标准, 除了对荧光笔的书写、发光、透过、干燥、耐温、力学、外观性能给出了具体要求以外, 还规定了荧光笔的墨水、笔杆/笔套涂层中可迁移元素含量应符合国家标准《GB 21027-2007 学生用品的安全通用要求》: 设置了锑、砷、钡、镉、铬、铅、汞、硒等 8 种元素的最大限量; 在《HJ 572-2010 环境标志产品技术要求文具》国家环境保护标准中, 明确文具产品中禁止人为添加苯系物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)、乙二醇醚及其脂类、邻苯二甲酸脂类等物质。这些行业或者国家标准, 均没有对香味成份进行规定, 但对迁移元素和有害物质进行了控制, 以避免对未成年学生身体造成侵害, 以及对学生的正常发育、智力开发产生影响。

尽管我国行业或国家标准对荧光笔的质量提出了要求, 但是人们并不了解荧光笔的成份信息^[4-5]。在国内, 或缺少报纸网站上的常识性宣传提醒^[6], 或缺少数据的检测技术介绍科普文章报道^[7], 或仅对中性笔墨水、修正液、铅笔、橡皮四种香味文具液态与固态样品物质进行检测^[8]。到目前为止, 国内还没有见到关于香味荧光笔挥发物的检测研究报告。国际上, 关于荧光笔挥发气味成份研究也很少报道, 其中美国加利福尼亚大学环境研究与儿童健康中心科研人员测量了包括荧光笔在内的四种记号笔的挥发物释放速率^[9], 发现永久记号笔、白板笔中挥发物释放率是荧光笔、水洗笔的 400 多倍, 其中, 醇类是释放最多的物质, 一些可能影响健康的释放物也被鉴别出来。Bartsch 等^[10]在荧光笔中检测到乙酸、柠檬烯和醇类物质的存在。

本文采用固相微萃取-气相色谱-质谱(Solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)分析方法^[11-12], 对整支荧光笔及其拆解部件挥发物质分别检测, 弄清了荧光笔气味来源部件, 了解气味组成成份; 对气味中的高毒性物质, 通过质子转移反应质谱(Proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS)在线测量, 获取荧光笔书写时扩散至空间的浓度分布, 评判对使用者

的影响,并对荧光笔的使用、生产和监管给出一些建议。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂和样品

75 μm CAR/PDMS 固相微萃取 (SPME) 纤维及支架 (美国 Supelco 公司); TSQ QUANTUM XLS 型气相色谱质谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); 自制 PTR-MS 仪器 (Ion Sniffer 2020Q)^[13]; 超声波清洗器型号 DL-108A (上海之信仪器有限公司); 电热鼓风干燥箱型号 101-0A (南京永兴干燥设备厂)。

酒精从国药集团化学试剂有限公司购买。

在专卖店和超市购买四个厂家生产的带有香味的荧光笔,分别记为品牌 A、品牌 B、品牌 C、品牌 D。每种品牌至少购买 2 支,以便整体和拆解实验检测使用。

2.2 实验方法

2.2.1 气相色谱质谱

将整个荧光笔或者拆解后各部件在不同空烧杯内密封,使用固相微萃取 (SPME) 装置对各烧杯内顶空气体萃取,将吸附有待测物的萃取头插入色谱仪进样口,待测物经高温解吸后进入色谱柱被分离,在电子轰击离子源作用下被电离,然后进入质谱检测,获得每种物质的质谱图和总离子流随时间变化的色谱图。

色谱柱型号为 TR-WAXMS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),传输线温度 200 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$,离子源为电子轰击电离源 (Electron impaction source, EI),电离能量 70 eV;进样口温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,分流进样,分流比为 10:1;载气为氦气 (纯度 >99.999%),流速为 1 mL/min;全扫描模式,扫描范围 m/z 为 45~300;升温时初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。色谱数据通过 Xcalibur(Thermo) 软件获得,使用 NIST 数据库对质谱图定性分析。

2.2.2 质子转移反应质谱

PTR-MS 装置可以对空气中痕量挥发性有机物 (Volatile organic compounds, VOCs) 进行快速定量检测^[13-14],该装置主要由离子源、漂移管、过渡腔和质谱探测系统构成。待测物中质子亲和势大于 H_2O 的 VOCs 可以与离子源中 H_2O 放电产生的初始反应离子 H_3O^+ 在漂移管内发生质子转移反应,待测 VOCs 被质子化后产生的 VOCsH^+ 在电场作用下进入质谱探测系统,从而得到离子强度和质荷比信息;根据反应离子和待测离子信号强度、离子反应时间,及反应速率常数即可计算出待测物浓度^[15]。PTR-MS 采用多离子监测模式,监测离子分别为 $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ (m/z 为 21) 和 $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}^+$ (m/z 为 54),驻留时间分别为 0.5 s(m/z 为 21) 和 1 s(m/z 为 54)。

3 结果和讨论

3.1 香味荧光笔挥发气味来源研究

3.1.1 笔盖打开前后气味检测

将 A 品牌笔盖打开前后的荧光笔分别放入烧杯并密封 10 min,SPME 纤维老化 30 min 后进行 10 s 烧杯中气体采集,SPME 解吸时间为 30 s,以同样条件下空烧杯内气体作为对照组,利用 GC-MS 进行检测,获得不戴笔盖荧光笔、戴笔盖荧光笔和空烧杯内挥发物成分色谱如图 1 所示。其中保留时间 1.91, 3.22, 6.34, 10.64 min 所对应的峰为空烧杯的背景峰,通过比较发现戴笔盖荧光笔与空烧杯的检测结果相同,表明荧光笔笔盖、外壳本身不会释放气体物质;但是,一旦打开笔盖,明显多出了乙醇和丙烯腈两种物质,

其中, 丙烯腈属于高毒物质^[16]。该实验也表明, 戴上笔盖能有效阻止荧光笔气味的散发。

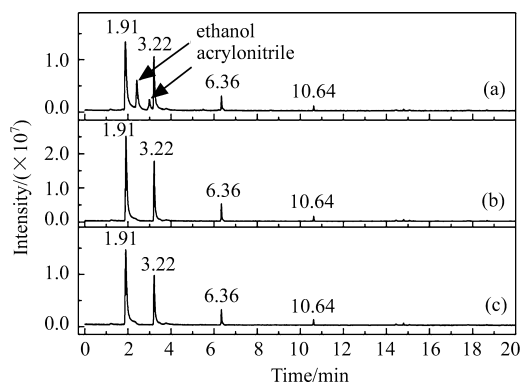


图 1 笔盖荧光笔的挥发性气体检测色谱图。(a) 不戴笔盖荧光笔; (b) 戴笔盖荧光笔; (c) 空烧杯

Fig.1 Chromatograms of volatile gases from highlighter. (a) Highlighter without cap; (b) highlighter with cap; (c) empty beaker

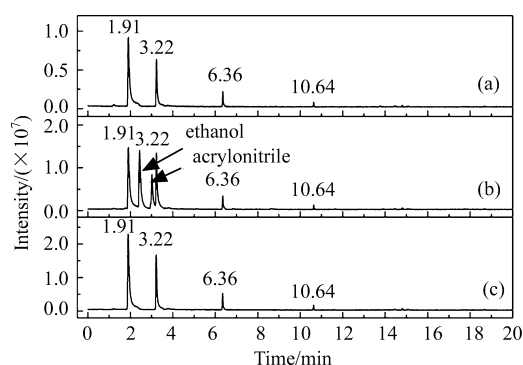


图 2 笔头在烧杯内的气体检测色谱图。(a) 不含墨水笔头; (b) 含墨水笔头; (c) 空烧杯

Fig.2 Chromatograms of volatiles from nib. (a) Nib without ink; (b) nib with ink; (c) empty beaker

3.1.2 气味来源探究

考虑到丙烯腈是合成纤维、合成橡胶和合成树脂的重要单体, 为了探究开盖荧光笔挥发高毒物质丙烯腈的来源, 对该型号的荧光笔进行拆解, 采用 3.1.1 节的方法, 对荧光笔的笔头、含墨海绵、海绵中的墨水分别进行气相色谱质谱检测分析。

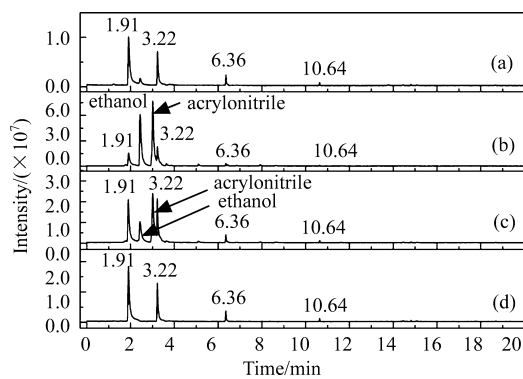


图 3 海绵在烧杯内的气体检测色谱图。(a) 不含墨海绵; (b) 墨水; (c) 含墨海绵; (d) 空烧杯

Fig.3 Chromatograms of volatiles from sponge. (a) Sponge without ink; (b) ink; (c) sponge with ink; (d) empty beaker

对不含墨水笔头、含墨笔头和空烧杯内挥发气体进行检测, 结果如图 2 所示。实验结果表明在含墨笔头中也检测到了乙醇和丙烯腈。为了考察这两种物质是否来自笔头材料本身的释放, 将该笔头进行酒精浸泡和超声清洗, 使用干燥箱将笔头烘干后检测, 在清洗过的笔头中并没有检测到乙醇和丙烯腈。因此, 可以推断 A 品牌香味荧光笔挥发的主要物质乙醇和丙烯腈很可能来自浸润笔头的墨水。

对该荧光笔内不含墨海绵、墨水、含墨海绵和空烧杯内的挥发气体进行检测的色谱图如图 3 所示, 可以看出, 墨水、含墨海绵都挥发出了乙醇和丙烯腈; 为了排除这两种物质来自海绵材料本身释放的可能性, 将该含墨海绵进行酒精浸泡和超声清洗且烘干后检测, 在清洗后的干净海绵中乙醇和丙烯腈明显减少。因此, 本实验证明了 A 品牌香味荧光笔挥发出的主要物质乙醇和丙烯腈是来自笔内的墨水。

3.2 四个品牌荧光笔气味成分分析

迷你型荧光笔携带方便, 且外观设计多种多样 (如小鸡蛋、药丸、糖果等形状), 深受中小學生喜欢,

表 1 四种品牌迷你型荧光笔挥发气味成分及特性

Table 1 Volatile odor components and characteristics for four brands of mini highlighters

标号	出峰时间 (min)	品牌 A 5 个峰面积	品牌 B 7 个峰面积	品牌 C 9 个峰面积	品牌 D 10 个峰面积	分子式	物质名称 (用途)	毒性	气味特征
1	1.70	—	9814468	—	—	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	草酸异己基戊酯		类水果香气
2	1.72	—	—	28647881	87421518	C ₃ H ₆ O	丙酮 (溶剂)	中毒	微香气
3	2.19	—	10443891	193791845	193791845	C ₄ H ₁₀ O	叔丁醇 (溶剂)	中毒	类樟脑气味
4	2.43	643537441	—	—	—	C ₂ H ₆ O	乙醇 (溶剂)	中毒	酒气味
5	3.01	1031720483	709363078	3406146	1335482	C ₃ H ₃ N	丙烯腈 (合成原料)	高毒	桃仁气味
6	5.10	26386480	19099976	3420416	1195309	C ₈ H ₁₀	乙苯 (合成原料 / 文具禁用)	中毒	芳香气味
7	6.83	—	3999751	—	—	C ₉ H ₁₂	丙基苯 (溶剂与印染)	低毒	
8	6.84	24808480	—	22129830	37274390	C ₄ H ₄ N ₂	吡嗪 (食用香精)		类吡啶气味
9	7.92	31121265	4644426	—	—	C ₈ H ₈	苯乙烯 (光亮剂)	中毒	芳香气味
10	11.10	—	—	—	19889462	C ₆ H ₁₂ O	反-3-己烯醇		强烈新鲜 叶草香
11	11.19	—	—	10233953	25491097	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	醋酸异辛酯 (光亮助剂)	中毒	水果香味
12	12.20	—	—	41430773	1038413	C ₁₀ H ₁₄	1,2,4,5-四甲苯 (合成原料)	中毒	类樟脑 气味
13	13.77	—	3679567	255684702	106148209	C ₈ H ₁₈ O	2-乙基己醇 (香料 / 溶剂)	中毒	淡淡花香
14	15.15	—	—	—	36509951	C ₁₀ H ₁₈ O	芳樟醇 (香精)		类柠檬 香味
15	16.83	—	—	6028054	—	C ₂ H ₆ O ₂	二甲基过氧化物		

在超市购买四个厂家生产的四个品牌、形状不同、颜色相同的迷你型荧光笔，打开笔盖均有香味，因荧光笔体型较小，不易拆解，为了方便检测，参照 3.1.2 节中的办法，均取出笔头置于玻璃瓶并密封 30 min，使用 SPME 纤维进行 180 s 的瓶中气体采集，解吸 30 s 后进入 GC-MS 检测。

图 4 是四种品牌荧光笔挥发气体成分的色谱图。图 4(a)~4(b) 分别对应品牌图中一个数字标号代表一

种物质, 相同的标号对应同一物质。图 4(e) 为空瓶色谱图, 图中标记为对应时间处的背景峰。由图可知, 品牌 A 和 B 挥发最多物质是丙烯腈 (标号 5), 该物质有桃仁气味; 品牌 C 和 D 挥发物质主要是叔丁醇 (标号 3)、2-乙基己醇 (标号 13), 前者有类樟脑气味、后者能发出淡淡花香^[17]。

此外, 在四种品牌迷你型荧光笔中, 还检测到了浓度较低的挥发成份, 共计测到挥发物质 15 种, 各自的色谱出峰时间、离子强度峰面积、分子式、物质名称、毒性与气味特征^[17], 均列于表 1。

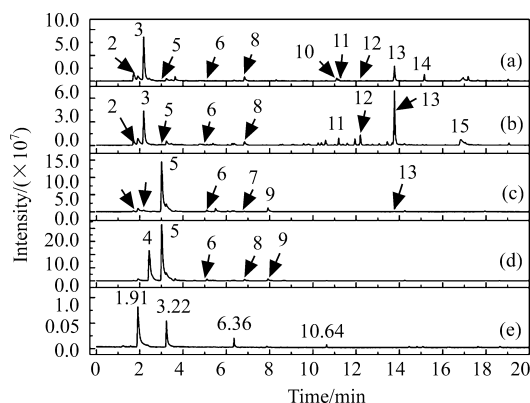


图 4 四种品牌荧光笔挥发成分的色谱图。(a) 品牌 D; (b) 品牌 C; (c) 品牌 B; (d) 品牌 A; (e) 空瓶

Fig.4 Chromatograms of volatiles for four brands of mini highlighters. (a) Brand D; (b) brand C; (c) brand B; (d) brand A; (e) empty bottle

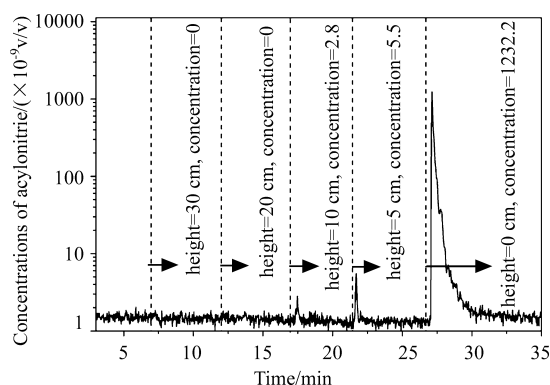


图 5 荧光笔画亮线时纸张上方不同高度处丙烯腈浓度

Fig.5 Concentrations of acrylonitrile at different heights above the paper during drawing a line with the highlighter

A、B、C、D 品牌荧光笔中分别有 5 种、7 种、9 种、10 种挥发物, 四个品牌荧光笔均释放丙烯腈和乙苯。高毒性的丙烯腈在四种品牌国产荧光笔中的检出率为 100%, 根据美国加利福尼亚大学的报道^[9], 他们在 19 支记号笔 (包括荧光笔、水彩笔、香味记号笔、纺织用记号笔) 的 2 支里测出了丙烯腈。乙苯有芳香气味, 虽然属于中等毒性物质, 但已被《HJ 572-2010 环境标志产品技术要求文具》国家环境保护标准列为禁止人为添加物, 难以置信的是, 乙苯在四种品牌国产荧光笔中的检出率为 100%。

3.3 书写时高毒丙烯腈空间分布检测

使用 PTR-MS 检测 A 品牌开盖荧光笔密封在空烧杯中的挥发气体, 发现明显多出 m/z 为 54 (丙烯腈) 的离子峰, 而检测到的 m/z 为 107 (乙苯) 的离子峰信号强度较低, 表明荧光笔挥发出的乙苯浓度较低不适合进行空间浓度分布的监测, 所以选择丙烯腈作为监测对象。该部分实验模拟学生使用荧光笔画亮线, 探究荧光笔书写时纸张上方丙烯腈浓度的空间分布。用 A 品牌香味荧光笔在平放纸张上画亮线, 长度约 10 cm, 同时将在线质谱仪吸气管口朝下, 分别固定在纸张上方 30, 20, 10, 5, 0 cm 处, 质谱仪吸气速度取人平均吸气流量 120 mL/min。

图 5 所示为随进样时间监测丙烯腈 (m/z 为 54) 浓度变化, 虚线处表示测量每次画亮线时气味从纸面散发到不同高度处的丙烯腈浓度: 在纸面荧光笔画线 (高度 0 cm) 处为 $1232.2 \times 10^{-9} (V/V)$, 该浓度超过了《GBZ 2.1-2007 工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分: 化学有害因素》国家职业卫生标准短时间 (15 min) 接触容许浓度 $845.3 \times 10^{-9} (V/V)$ 。不过, 由于丙烯腈挥发性强向四周扩散, 在纸面上方 5 cm 处其浓度迅速下降到 $5.5 \times 10^{-9} (V/V)$; 到 10 cm 处浓度进一步降到 $2.8 \times 10^{-9} (V/V)$; 在纸面上方 20 cm 处, 丙烯腈浓度低于在线质谱仪检测能力 ($0.1 \times 10^{-9} (V/V)$), 因此没有被检测到。根据该实验, 在使用荧光笔时, 如果坐姿适当, 即保持头部离桌面距离大于 20 cm, 可有效减少荧光笔气味如丙烯腈被吸入体内, 避免对健康造

成影响。但是, 假如教室密闭且很多人长时间同时使用荧光笔, 空气中弥漫的丙烯腈对学生危害的可能性却难以排除。

4 结 论

通过对香味荧光笔拆解部件的逐个检测分析, 发现挥发气味来自荧光笔内的墨水。在市售四个品牌迷你型荧光笔中, 一共检出了 15 种挥发成分, 多数属于中等毒性物质且有香气味; 发现四个品牌荧光笔气味均含高毒物质丙烯腈, 并且丙烯腈是其中 2 个品牌的最主要挥发物; 在四个品牌荧光笔气味中均检出了《HJ 572-2010 环境标志产品技术要求文具》国家环境保护标准禁用物质乙苯。

长时间吸入高毒性气味成分丙烯腈在世界卫生组织国际癌症研究机构公布的 2B 类致癌物清单中^[16], 能引起恶心、呕吐、头痛、疲倦和不适等症状, 本实验研究表明, 在用荧光笔书写时, 纸面上空丙烯腈浓度随高度的增加迅速下降, 因此, 头部与纸面距离保持 20 cm 以上能有效降低有毒气味对使用者的侵害; 同时, 建议中小學生不要嗅闻荧光笔头; 荧光笔不用时, 应套紧笔盖防止有毒气味挥发扩散。

最后, 也呼吁相关部门, 就荧光笔挥发性有机物制订相应的标准, 为提高荧光笔的质量保驾护航; 监管部门也应加强对市售荧光笔的抽查质检, 以维护广大中小学生的健康安全。

参考文献:

- [1] Yao Hezhong. A preliminary study on the matching technology of mark pen head and ink [J]. *China Writing Instruments*, 2017(1): 4-10(in Chinese).
姚鹤忠. 对记号笔笔头与墨水匹配技术研究的初步探讨 [J]. *中国制笔*, 2017(1): 4-10.
- [2] Chen Jianjun, Diao Chunxia, Ye Ping, et al. Investigation and analysis on the status of hygiene and safety of student supplies in Taizhou City [J]. *Chinese Rural Health Service Administration*, 2016, **36**(11): 1407-1408(in Chinese).
陈建军, 刁春霞, 叶平, 等. 泰州市学生用品卫生安全现状调查分析 [J]. *中国农村卫生事业管理*, 2016, **36**(11): 1407-1408
- [3] Wei Qinzhi, He Chunla, Cao Qingqing, et al. Investigation and analysis of pupil's health in Guangzhou influenced by fragrant-stationery [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2010, **37**(8): 1482-1484, 1487(in Chinese).
卫秦芝, 何春拉, 曹青青, 等. 香味文具对广州市小学生健康危害的初步调查 [J]. *现代预防医学*, 2010, **37**(8): 1482-1484, 1487.
- [4] Fujian Industrial Products Production License Review Technology Center. Beware of safety hazards of learning goods [J]. *Fujian Quality & Technology Supervision*, 2017(6): 51(in Chinese).
福建省工业产品生产许可证审查技术中心. 谨防学习用品安全隐患 [J]. *福建质量技术监督*, 2017(6): 51.
- [5] Chen Haibo. Be vigilant about the poisonous stationery of "fragrant" [J]. *Quality Exploration*, 2013(4): 32(in Chinese).
陈海波. 警惕飘“香”的毒文具 [J]. *质量探索*, 2013(4): 32.
- [6] Li Peng. Does fragrance stationery are poisonous [N]. *Elder Life Newspaper*, 2011-03-15(9)(in Chinese).
李 鹏. 香味文具有毒吗 [N]. *老年生活报*, 2011-03-15(9).
- [7] Yao Tingting. Determination method of volatile organic compounds in scented stationary [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, **43**(4): 125-126(in Chinese).
姚婷婷. 香味文具中挥发性有机物的检测技术 [J]. *广东化工*, 2016, **43**(4): 125-126.

- [8] He Haixia, Ma Ping, Ye Wenhai. Simultaneous determination of 37 allergens in fragrant stationery by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Chemical Enterprise Management*, 2017(22): 40-43, 80(in Chinese).
何海霞, 马萍, 叶文海. 气相色谱 - 质谱法同时测定香味文具中 37 种致敏源物质 [J]. *化工管理*, 2017(22): 40-43, 80.
- [9] Ctorina R, Tysman M, Bradman A, et al. Volatile organic compound emissions from markers used in preschools, schools, and homes [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2016, **96**(13): 1247-1263.
- [10] Bartsch J, Uhde E, Salthammer T. Analysis of odour compounds from scented consumer products using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, **904**: 98-106.
- [11] Cao Jinghao, Kang Meng, Zou Xue, et al. Characteristics and source apportionment of volatile organic compounds in Hefei Dongpu reservoir [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2017, **12**(5): 362-370(in Chinese).
曹京昊, 康萌, 邹雪, 等. 合肥董铺水库大气 VOCs 成分变化特征及源解析 [J]. *大气与环境光学学报*, 2017, **12**(5): 362-370.
- [12] Lu Y, Niu W Q, Zou X, et al. Glass bottle sampling solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry for breath analysis of drug metabolites [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, **1496**: 20-24.
- [13] Shen Chengyin, Li Jianquan, Wang Hongzhi, et al. Proton transfer reaction mass spectrometry for on-line detection of trace volatile organic compounds in breath [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, **40**(5): 773-777(in Chinese).
沈成银, 李建权, 王宏志, 等. 呼气中痕量挥发性有机物的质子转移反应质谱在线检测研究 [J]. *分析化学*, 2012, **40**(5): 773-777.
- [14] Zou X, Kang M, Li A Y, et al. 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): 3144-3148.
- [15] Li Jianquan, Shen Chengyin, Wang Hongmei, et al. Development and validation of proton transfer reaction mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008(1): 132-136(in Chinese).
李建权, 沈成银, 王鸿梅, 等. 质子转移反应质谱的建立与性能研究 [J]. *分析化学*, 2008(1): 132-136.
- [16] Caito S, Park M, Aschner M. Resistance of mouse primary microglia and astrocytes to acrylonitrile-induced oxidative stress [J]. *Neurotoxicology*, 2017, **63**: 120-125.
- [17] 北京西林布克网络科技有限公司. Chemical Book [OL]. <https://www.chemicalbook.com/ProductIndex.aspx>.