

真空紫外光电离分子束质谱研制及其在光解和等离子体反应活性中间产物检测中的应用

刘 鹏^{1,2}, 陈 平², 花 磊², 李海洋², 俞盛锐¹, 吴称心²

(1. 浙江师范大学杭州高等研究院, 浙江 杭州 311231;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁省质谱技术与仪器重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 化学反应中间产物的检测对于探究反应机理具有重要价值。由于中间体具有浓度低、寿命短、种类多等特点, 使其检测面临挑战。本工作开发了一种基于真空紫外(VUV)灯的光电离分子束飞行时间质谱仪, 用于高效检测活性中间产物。设计了一种反应池分子束光电离质谱接口, 通过反应池与质谱进样微孔的一体化设计, 显著缩短了活性物种的传输路径, 从而提高其提取与电离效率。同时, VUV 灯采用垂直侧照设计, 避免了光电子电离的干扰。圆柱形电极聚焦设计和电离区气压的提升(0.3 Pa)有效提高了仪器的检测灵敏度, 使甲苯的检测限达到 0.63 mg/m³。同时, 开展了碘甲烷光解实验, 成功检测到生成的碘自由基(I·), 并在等离子体辅助甲烷转化实验中成功检测到自由基(·CH₃、·OH、O·)及活性中间体(CH₃OOH), 证实了基于 VUV 灯的光电离分子束质谱技术在化学反应活性中间产物检测方面具有潜力。

关键词: 光电离质谱; 质谱进样接口; 真空紫外灯; 中间体检测

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2026)01-0009-09

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0022

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0022

VUV Photoionization Molecular Beam Mass Spectrometer and Its Application in Detection of Reactive Intermediates in Photolysis and Plasma-Assisted Reactions

LIU Peng^{1,2}, CHEN Ping², HUA Lei², LI Hai-yang², YU Sheng-rui¹, WU Chen-xin²

(1. Hangzhou Institute of Advanced Studies, Zhejiang Normal University, Hangzhou 311231, China;

2. Liaoning Key Laboratory of Mass Spectrometry Technology and Instrumentation,

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The detection of intermediate products in chemical reactions is of great significance for understanding reaction mechanisms. Due to the characteristics of intermediates, such as low concentration, short lifetime, and diverse species, their detection presents a great challenge. Molecular beam mass spectrometry (MBMS) is a technique used for detecting gas-phase reaction intermediates and free radicals. Currently, the two commonly used ion sources in laboratory-based MBMS are the threshold electron ionization (EI) source and the photoionization (PI) source. Due to the oxidation problem of the hot filament, it can only operate at low pressure (about 10⁻³ Pa), which limits the

enhancement of its sensitivity. The light source of the photoionization source can be classified into two types: synchrotron radiation sources and low-pressure inert gas discharge vacuum ultraviolet (VUV) lamps. Synchrotron radiation sources offer high energy resolution and tunable photon energy, but their application range is limited due to their high cost. In this work, a novel photoionization molecular beam time-of-flight mass spectrometer (TOF MS) based on a VUV lamp was developed for the efficient detection of active intermediates in chemical reactions. To enhance detection efficiency, a molecular beam photoionization mass spectrometry interface for the reaction chamber was designed. By integrating the reaction chamber with the sample inlet micropore of the mass spectrometer, the transport path of active intermediates was significantly shortened, which was beneficial for efficient extraction and ionization of reactive species. Moreover, the VUV light source was designed with vertical side illumination, which effectively avoided interference from photoelectron ionization, thereby ensuring more accurate measurements. Additionally, the cylindrical electrode focusing design and the increased ionization chamber pressure (0.3 Pa) greatly improved the sensitivity of the mass spectrometer. The standard curve and quantitative information of toluene showed a good linear relationship. The coefficient of determination (R^2) was 0.998 4, and the limit of detection of toluene was determined to be 0.63 mg/m³. To demonstrate the analytical capability of the instrument for active intermediates, a methyl iodide photolysis experiment and plasma-assisted methane conversion experiment were conducted. The iodine radical (I•) was successfully detected in the photolysis reaction, and various free radicals and active intermediates formed during the plasma-assisted methane conversion reaction were also successfully identified. By detecting free radicals ($\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{OH}$, O•), active intermediates (CH_3OOH), and products (CO, HCHO, CH_3OH , CO_2 , HCOOH), the reaction mechanism of methane-oxygen plasma reactions was clarified, with the gas decomposition mechanism identified as the primary reaction pathway. These experimental results fully demonstrate the great potential of the VUV photoionization molecular beam time-of-flight mass spectrometer for detecting active intermediates in chemical reactions, especially in the study of complex reaction mechanisms, and highlight its significant application value.

Key words: photoionization mass spectrometry; inlet interface of mass spectrometry; vacuum ultraviolet lamp; intermediate detection

活性中间产物的检测在催化^[1]、燃烧^[2]、电化学^[3-4]、药物研发与制药^[5]、生命科学与生物学研究^[6]和环境监测^[7]等领域具有重要意义。然而,这些活性中间产物具有反应活性高、寿命短、丰度低等特点,使其检测面临着较大挑战。常用于气相反应中间体和自由基检测的技术包括分子束质谱(MBMS)^[8-10]和红外光谱(IR)^[11-12]。其中,MBMS是一种高灵敏检测技术,它结合了分子束取样和质谱技术,能够对反应物种(包括自由基和活泼的反应中间体)进行实时检测和分析。该技术适用于复杂气相系统的分析,尤其是催化过程^[13-14]、放电过程^[9]和燃烧过程^[15-16]中气相反应中间体的检测。

目前,实验室中MBMS常用的离子源为阈

值电子电离源(EI)^[17-18]和光电离源(PI)。EI源具有结构简单、体积小、安装方便的特点,在MBMS发展初期被广泛应用。Horn等^[17]利用阈值电子电离-分子束质谱技术结合新型催化壁式反应器研究高温催化反应,将该装置用于在线检测 CH_4 在Pt催化剂上部分氧化反应产生的气相瞬态中间体,成功捕获到甲基自由基($\bullet\text{CH}_3$)。EI通过热灯丝产生电子,但由于灯丝易氧化,仅能在较低气压(约 10^{-3} Pa)下工作,导致电离区分子数密度较低,限制了仪器灵敏度的提升。

MBMS光电离源常用的光源可分为同步辐射光源^[10]和低压惰性气体放电真空紫外(VUV)灯^[19]。同步辐射源性能稳定,能够产生光子能量可调的准连续光束;通过测量质谱和光电离效率

谱,能够有效区分复杂反应中的同分异构体。Luo等^[13]采用在线同步辐射真空紫外光电离质谱(SVUV-PIMS)技术,研究了甲烷氧化偶联^[20]与乙烷氧化脱氢反应;在甲烷氧化偶联反应中,首次原位实时捕获到催化剂表面活化生成的甲基自由基;在乙烷氧化脱氢反应过程中,成功检测到乙基自由基和甲基自由基,并构建了这两类反应的气相反应网络。此外,该技术还实现了丙烷氧化脱氢反应中 $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 自由基^[21]、甲醇制烯烃反应中甲醛^[14]及合成气制烯烃反应中乙烯酮中间体^[22]的检测。Chen等^[10]利用MBMS和可调节VUV同步辐射加速器光电离技术,研究苯甲醛氧化过程中产生的中间产物,成功检测到甲醛、1,4-苯二醇、呋喃、过氧化氢和烯酮等29种物质,并建立了涉及多物种、多反应的动力学模型。然而,SVUV-PIMS仪器结构复杂、体积庞大、使用成本高,全球仅有中国合肥国家同步辐射实验室(NSRL)^[23]、美国劳伦斯伯克利国家实验室(ALS)^[24]、阿贡国家实验室的高级光源(APS)^[25]以及韩国浦项科技大学的浦项加速器实验室^[26]等少数机构拥有同步辐射光源,因此其应用范围受到限制。

低压惰性气体放电灯具有体积小、功耗低、安装与使用便捷的优点,常见类型包括氙灯、氩灯和氙灯^[27]等。低压氩灯释放的光子能量为10.6 eV(占比20%)和10.0 eV(占比80%),略高于大部分挥发性有机物的电离能,可产生高达 10^{12} 光子/s的光子通量。结合分子束采样技术,基于VUV灯的光电离质谱,能够针对性地捕获并检测化学反应过程中的活性中间体。Bao等^[19]采用VUV灯光电离分子束质谱技术,检测到甲烷无氧催化转化制乙烯、芳烃和氢气过程中产生的甲基自由基,并鉴定出 m/z 28(乙烯)、40(丙炔)、42(丙烯)、78(苯)、92(甲苯)和128(萘)等产物,证实了该反应为自由基反应过程。但该仪器的电离位置气压较低($<10^{-3}$ Pa),限制了其检测灵敏度。Li等^[28]提出一种基于VUV灯的高气压光电离飞行时间质谱(TOF MS),通过提高电离源内气压、增加分子数密度,进而提升检测灵敏度。然而,目前尚未见关于分子束质谱光电离源的研究报道。

本研究拟自主研发一种基于VUV灯的光电离分子束飞行时间质谱仪。首先,设计反应池分子束进样接口光电离源,反应池与质谱进样微孔

采用一体化结构设计,VUV光出射方向与分子束方向垂直,以避免光电子电离带来的干扰。其次,在取样微孔和截取锥(skimmer)之间引入圆柱形电极对离子进行聚焦,提高离子传输到下一级的传输效率,并提升电离位置气压,以提高仪器的检测灵敏度。最后,开展碘甲烷光解和等离子体辅助甲烷转化中间体检测实验。

1 实验部分

1.1 仪器装置

实验室自制的光电离分子束飞行时间质谱仪的结构示意图示于图1。仪器由反应池分子束进样接口与光电离源、静电透镜系统和垂直加速反射式飞行时间质量分析器组成。反应池为底部带有100 μm 微孔(Nozzle)的介质阻挡放电石英反应管,外部套有一圈长度为10 cm的不锈钢网。石英管里面嵌套1根孔径更小的石英反应管,其内部插有铜丝,且底部封闭。铜丝和不锈钢网作为放电电极,分别连接高压电源与地,放电发生在电极与石英反应管之间的气体中。实验气体通过质量流量控制器通入2根石英反应管的夹层中。等离子体由CTP-2000 K型等离子体发生器(南京苏曼等离子体科技有限公司产品)驱动,其射频电压频率为10 kHz,输入功率为5 W。圆柱形电极放置于反应池微孔与截取锥之间,距离为14.5 mm;该圆柱形电极内径8 mm,侧壁开有孔径6 mm的通孔。VUV灯与离子通路垂直放置,通过圆柱形电极侧壁小孔照射至圆柱形电极内,所使用的VUV灯为10.6 eV氩灯(Cathodeon Ltd., UK)。考虑到射频冷却存在碰撞干扰和质量歧视,仪器的离子传输系统采用静电透镜设计,可有效避免上述问题。离子在圆柱形电极内部发生电离后,在电场和气流作用下进入截取锥,经静电透镜整形后进入垂直加速反射式飞行时间质量分析器,最终被微通道板探测器检测。电离区工作气压为0.3 Pa,静电透镜区气压约为 2×10^{-3} Pa,垂直加速反射式飞行时间质量分析器的工作气压约为 2.4×10^{-4} Pa。本仪器静电透镜与飞行时间质量分析器的结构同文献^[28]相似,为提高质量分辨率,将飞行时间质量分析器的长度优化至700 mm,在 m/z 42处的质量分辨率可达4 266。

1.2 分子束采样与电离质谱接口结构设计

VUV光照射金属电极时会产生光电子,该

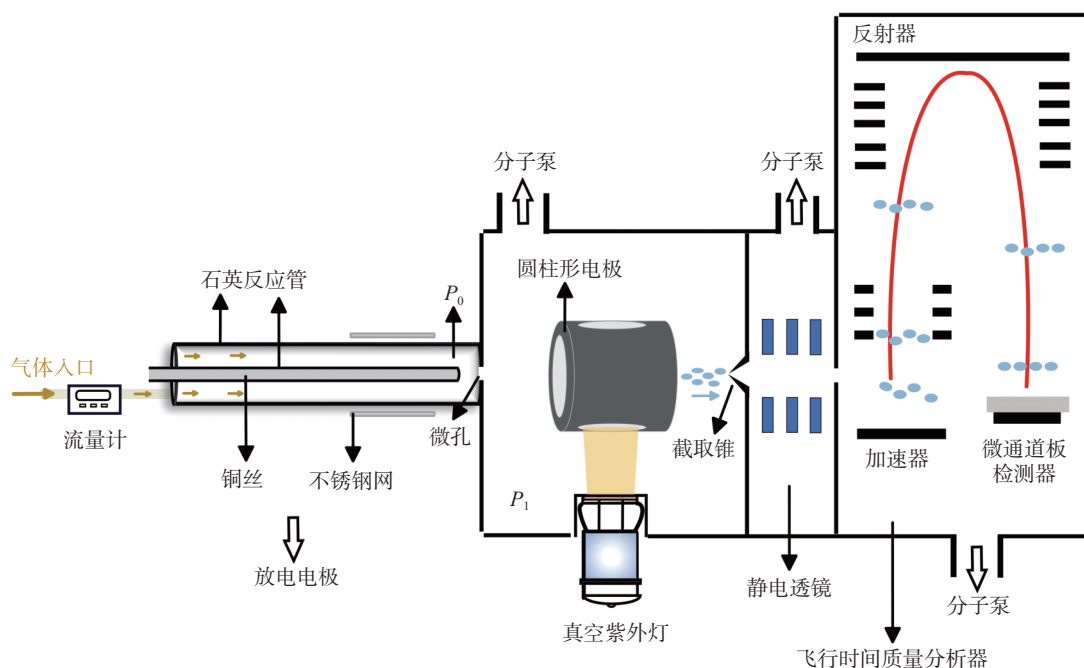


图1 基于VUV灯的光电离分子束质谱结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the photoionization MBMS system based on VUV lamp

光子经加速后可电离目标分子并产生碎片离子,进而干扰活性中间产物的检测。例如,同轴式结构VUV光会照射到截取锥上,通过光电效应产生光电子^[29]而干扰测量。为避免光电子电离的干扰,本研究提出采用VUV光束侧照,使光束与分子束呈交叉垂直方式。针对光程变短对灵敏度不利的影响,将VUV光照射在分子束马赫盘内部,且尽量靠近取样微孔,以保证在无碰撞条件下尽快将活性中间产物电离为稳态离子,同时有效提高检测灵敏度。综上,分子束真空设计和VUV光电离位置是仪器设计的关键问题。

分子束采样技术通过自由射流膨胀提取活性物种,膨胀过程中形成的放射状激波称为桶状激波(barrel shocks),而垂直于气流中心轴线的激波则称为马赫盘(Mach disk)。激波是具有平均自由程量级厚度的一种高密度梯度区域,由于分子在激波中碰撞频繁,因此在无激波结构的静音区(zone of silence)采样活性物种可获得最佳效果,此时分子碰撞可忽略。马赫盘与喷嘴出口的距离(x_m)与喷嘴直径(D)的比值可用式(1)表示,其中 P_0 、 P_1 分别为喷嘴前端和后端的压强。本实验中,喷嘴直径为0.1 mm,电离源内气压为0.3 Pa(即 $P_1=0.3$ Pa),假设石英反应管内气压为大气压(即 $P_0=10^5$ Pa),由式(1)可得马赫盘与喷嘴出口的距离为38.5 mm。因此,若要实现静

音区采样,仅需使截取锥与喷嘴的间距小于38.5 mm。本仪器设计中,喷嘴与截取锥1的距离为14.5 mm,电离位置位于喷嘴和截取锥1之间的圆柱形电极内,该设计可实现对活性中间产物的高效取样。

$$\frac{x_m}{D} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{P_0}{P_1}} \quad (1)$$

该结构设计有3个优点:1)无光电子电离干扰:侧向垂直设置的VUV灯,光束不会照射至截取锥孔电极上,避免了光电子加速轰击反应气电离产生碎片离子,降低了背景干扰;2)可高效捕获和电离活性中间产物,其可在取样孔下方光照射区域快速转化为稳定态离子,无碰撞损耗;3)电离位置气压较高,分子数密度高,提高了光电离的检测灵敏度。

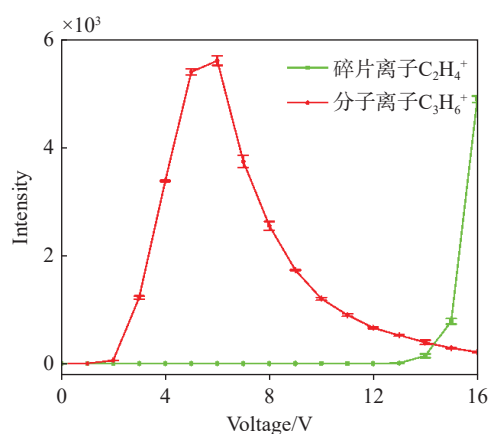
1.3 试剂与样品

411.34 mg/m³ 甲苯(背景气体为N₂):大连大特气体有限公司产品,使用质量流量计控制样品气和载气(氮气)的流量比例,将其分别稀释获得所需浓度(2.06、4.11、8.23、20.57、41.13、82.27、205.67 mg/m³ 甲苯);甲烷(99.999%)、氧气(99.999%)、6 337.05 mg/m³ 碘甲烷(背景气体为N₂):大连大特气体有限公司产品;939.29 mg/m³ 丙烯(背景气体为N₂):由中国科学院大连化学物理研究所气体库提供。

2 结果与讨论

2.1 圆柱形电极电压的聚焦效果

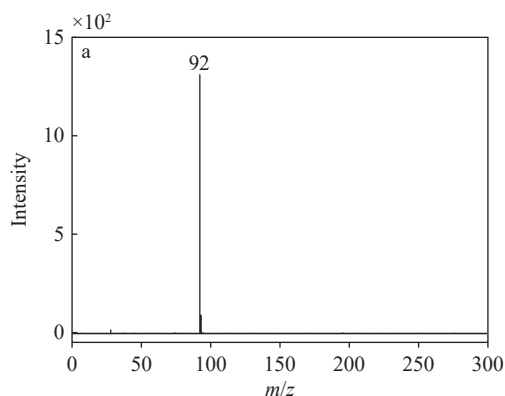
以 939.29 mg/m^3 丙烯(背景气体为 N_2)作为标准样品,研究圆柱形电极施加不同电压时,丙烯离子(C_3H_6^+)与其碎片离子(C_2H_4^+)的信号强度变化,示于图2。可见,随着圆柱形电极电压升高,丙烯分子离子信号强度先增强后减弱;当电压为 6 V 时,信号强度最强,且在电压低于 13 V 时,未检测到碎片离子;当电压升高至 13 V 时,开始出现 C_2H_4^+ 碎片离子峰,推测其原因可能为电压过高时会加速圆柱形电极发射的光电子轰击电离丙烯分子,从而产生碎片离子峰。因此,需准确控制圆柱形电极电压为 6 V ,以同时兼顾检测灵敏度和电离选择性。



注:误差棒表示3次平行测量的标准偏差

图2 圆柱形电极电压的聚焦效果

Fig. 2 Focusing effect of the cylindrical electrode voltage



2.2 灵敏度

以 411.34 mg/m^3 甲苯(背景气体为 N_2)作为母气,用于考察仪器的检测灵敏度。通过质量流量计控制样品气体与载气(氮气)的流量比例,将母气逐级稀释,得到浓度为 2.06 、 4.11 、 8.23 、 20.57 、 41.13 、 82.27 、 205.67 mg/m^3 的甲苯。实验过程中,电离区气压维持在 0.3 Pa ,每张谱图的采集时间为 30 s 。

82.27 mg/m^3 甲苯的质谱图示于图3a,主要检测到甲苯的分子离子(C_7H_8^+)。甲苯的信号强度与浓度之间的关系示于图3b。可见,甲苯校准曲线的线性关系良好,线性回归系数为 0.9984 ,动态范围为 $2.06 \sim 205.67 \text{ mg/m}^3$ 。根据公式(2),得到甲苯的检测限(LOD)为 0.63 mg/m^3 。

$$LOD = 3\sigma c / (S - B) \quad (2)$$

式中, σ 为两质谱峰之间的噪声方差值, c 为待测物浓度, S 为待测物的信号峰高度, B 为质量峰之间的噪声平均值。

2.3 碘甲烷光解反应检测

碘甲烷在 $200 \sim 270 \text{ nm}$ 波长范围的光照下会发生光解反应,生成甲基自由基($\cdot\text{CH}_3$)和碘自由基($\cdot\text{I}$)。本研究通过低压汞灯(Gp3Hg-2型笔形汞灯,上海同创电子科技有限公司产品)照射碘甲烷,以验证光电离分子束质谱检测活性自由基的能力。光解装置由JGS2型石英玻璃管构成,该石英管的一端开口并连接进样气路的针阀,另一端开有 1.5 mm 小孔。样品气为 6337.05 mg/m^3 碘甲烷(背景气体为 N_2)。

碘甲烷光解产物的质谱检测结果示于图4。关闭汞灯时,通入碘甲烷标气,打开VUV灯,检

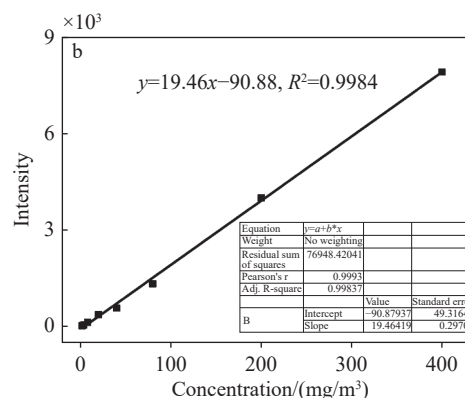
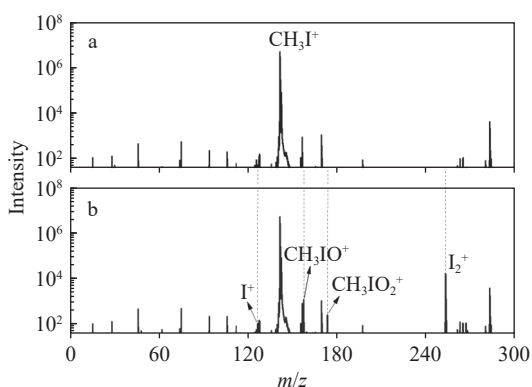


图3 浓度为 82.27 mg/m^3 甲苯的质谱图(a), 甲苯的信号强度与浓度的关系(b)

Fig. 3 Mass spectrum of 82.27 mg/m^3 toluene (a), relationship between signal intensity and concentration of toluene (b)



注: a. 关闭汞灯; b. 打开汞灯

图4 6337.05 mg/m³ 碘甲烷的光电离质谱图

Fig. 4 Photoionization mass spectra of 6337.05 mg/m³ iodomethane

测到强的 CH₃I⁺ (*m/z* 142) 信号; 打开汞灯时, 通入碘甲烷标气, 打开 VUV 灯, 除检测到强的 CH₃I⁺ 和 I₂⁺ 信号外, 还测到 I⁺、CH₃IO⁺ 和 CH₃IO₂⁺ 信号。分析实验数据可知, 光电离子束质谱可以成功检测到 CH₃I 光解产生的 I· 自由基, 其进一步反应生成 I₂。

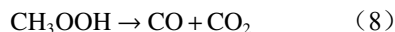
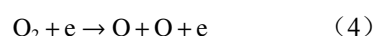
2.4 等离子体辅助甲烷转化反应中间体监测

甲烷作为一种重要的能源和化学原料, 广泛应用于农业、能源、建筑和工业等领域。近年来, 许多研究聚焦于将甲烷直接转化为高附加值化学品, 如甲醇、乙醇、乙烯、氢气、合成气、氯化甲烷、烯烃类物质等。等离子体辅助甲烷重整 (PARM) 技术凭借低温高效、副产物少、使用

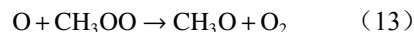
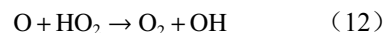
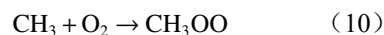
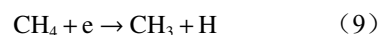
寿命长、反应条件温和、响应速度快、反应器结构紧凑及低污染等优点, 已受到广泛关注^[30]。

CH₄ 和 O₂ 等离子体反应过程有 2 种合理的反应途径^[31], 分别为气体分解机理和主自由基随机重组机理, 示于图 5。本研究通过自制的光电离分子束质谱仪, 探索 CH₄ 和 O₂ 等离子体反应机理的主要通道。实验搭建的等离子体反应池结构示于图 1, 甲烷和氧气的流量分别为 25、5 mL/min, 反应温度为常温。

气体分解机理反应式:



主自由基随机重组机理反应式:



CH₄ 和 O₂ 等离子体放电过程的质谱检测结果示于图 6a, 检测到 *m/z* 15 (·CH₃)、*m/z* 16 (O·)、*m/z* 17 (·OH)、*m/z* 28 (CO⁺)、*m/z* 30 (HCHO⁺)、

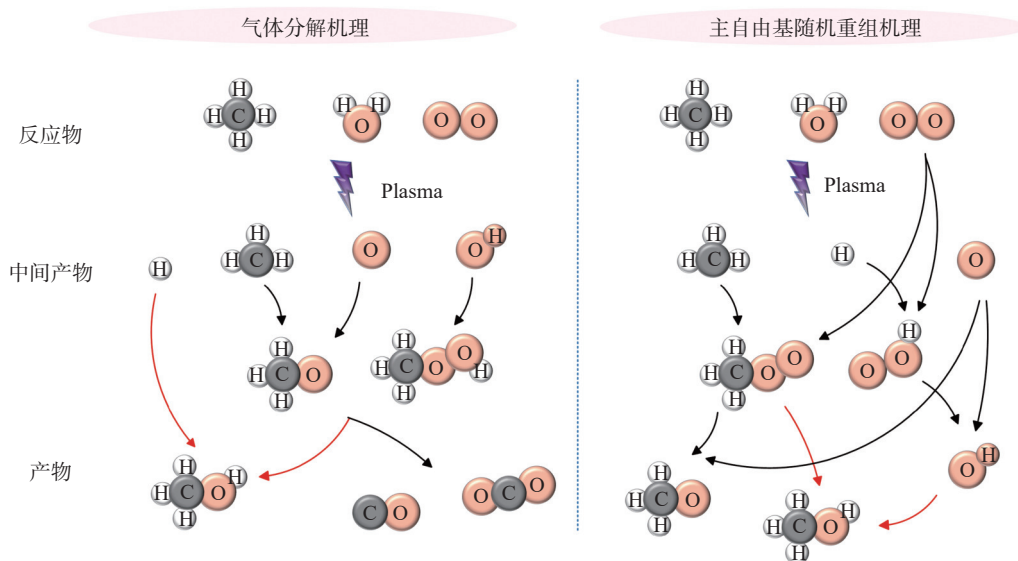


图5 CH₄ 和 O₂ 等离子体反应机理路线图

Fig. 5 Reaction mechanisms of CH₄ and O₂ plasma

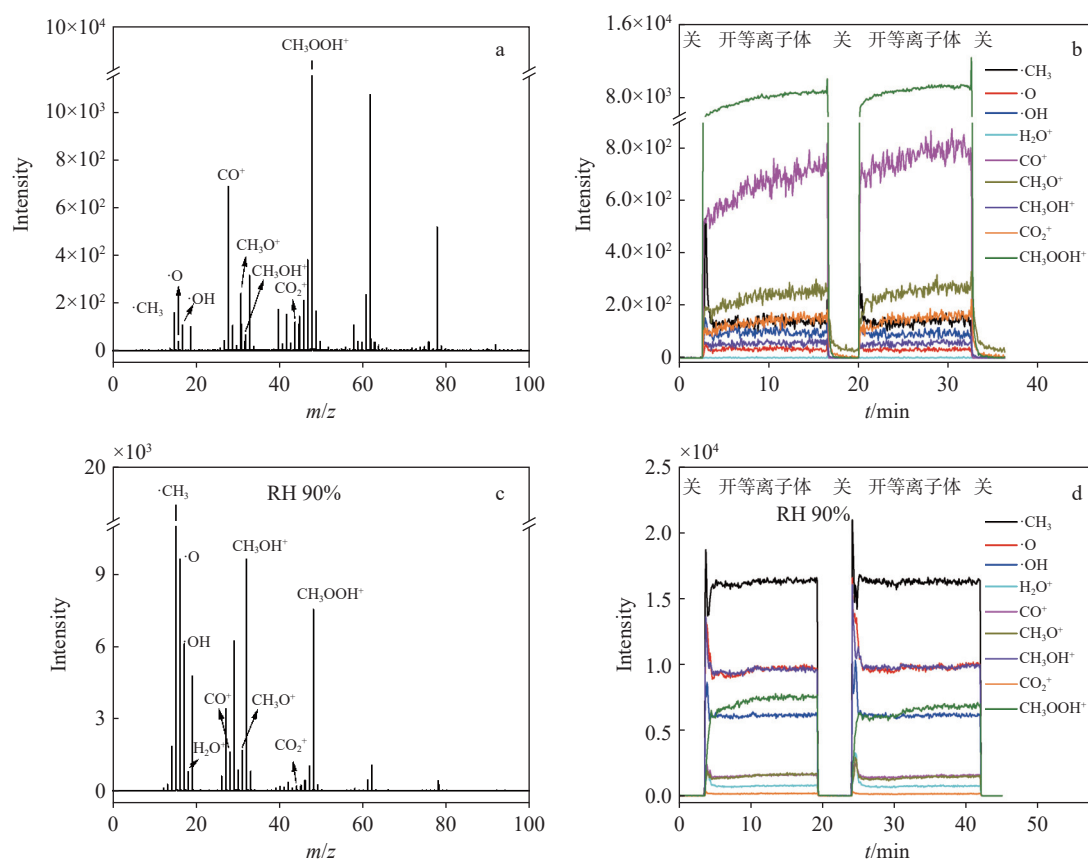


图6 CH_4 和 O_2 的质谱图(a)和连续检测谱图(b), 加湿后(相对湿度 90%) CH_4 和 O_2 的质谱图(c)和连续检测谱图(d)

Fig. 6 Mass spectrum (a) and continuous detection spectrum (b) of CH_4 and O_2 , and mass spectrum (c) and continuous detection spectrum (d) of CH_4 and O_2 after adding water (relative humidity 90%)

m/z 31(CH_3O^+)、 m/z 32(CH_3OH^+)、 m/z 33(HO_2^+)、 m/z 44(CO_2^+)、 m/z 46(HCOOH^+)、 m/z 47(CH_3OO^+)、 m/z 48(CH_3OOH^+)等离子信号。实验不仅捕获到稳定反应产物, 还检测到 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}\cdot$ 等自由基及活性中间产物 CH_3OOH 。与文献报道中光谱法^[31]和气相色谱-质谱法^[32]仅能检测到稳定反应产物(如 CO 、 HCHO 、 CH_3OH 、 CO_2 、 HCOOH 等)或少数自由基相比, 分子束质谱技术可捕获更多反应过程中产生的活性中间产物。 CH_4 和 O_2 等离子体放电反应过程中不同产物的连续监测谱图示于图 6b。加湿后(相对湿度 90%), CH_4 和 O_2 等离子体放电过程测得的质谱图和不同产物连续监测谱图分别示于图 6c 和 6d, 两者均检测到活性中间产物 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}\cdot$ 和 CH_3OOH , 以及产物 CH_3OH 、 HCOOH 、 CO 和 CO_2 等。 CH_4 和 O_2 体系加湿后生成产物种类没有发生显著变化, 但中间体和产物含量明显不同。其中, $\cdot\text{CH}_3$ 含量提升超过 100 倍, 其原因可能是 H_2O 参与该

反应。一方面, H_2O 在等离子体放电过程中产生的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种可与甲烷直接反应生成甲基; 另一方面, H_2O 可作为保护剂。加湿后水蒸气可以吸附一些高能电子, 减少氧气在等离子体放电时产生的氧化活性物种, 改变了等离子体放电状态, 抑制了 $\cdot\text{CH}_3$ 与氧化物物种的反应。关于加湿后的详细机理还需进一步的理论研究和实验探讨。

3 结论

本研究开发了一种基于 VUV 灯的光电离分子束飞行时间质谱仪。通过反应池与质谱进样微孔的一体化设计, 缩短了活性物种的传输距离, 有利于活性物种的高效提取与电离。VUV 灯垂直侧照的结构设计有效避免了光电子电离干扰, 同时结合圆柱形电极聚焦和电离区气压的优化, 将仪器的检测限提升至 0.63 mg/m^3 (甲苯)。本实验成功检测到碘甲烷光解过程中生成的 $\text{I}\cdot$,

以及等离子体辅助甲烷转化反应中产生的 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}\cdot$ 和活性中间体 CH_3OOH 。结果表明,基于VUV灯的光电离分子束飞行时间质谱在化学反应中间体的高效捕获与检测方面具有巨大潜力。未来将进一步提高质量分辨率和检测灵敏度,提高复杂组分中活性中间产物的定性和定量分析能力,探索与光谱、核磁共振等技术联用,全面提升表征化学反应的能力。

参考文献:

- [1] 张丽丽,周健,房聪,孙晓岩.基于软电离质谱技术的金属纳米团簇合成、结构解析与催化反应机理研究的进展[J].*质谱学报*, 2024, 45(1): 69-89.
ZHANG Lili, ZHOU Jian, FANG Cong, SUN Xiaoyan. Recent advances in synthesis, structure analysis, and catalytic reaction mechanism of metal nanoclusters based on soft ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(1): 69-89(in Chinese).
- [2] WANG Z, HERBINET O, HANSEN N, BATTIN-LECLERC F. Exploring hydroperoxides in combustion: History, recent advances and perspectives[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 73: 132-181.
- [3] 张艺腾,张雪萌,闵乾昊.质谱技术在固-液界面电化学中间产物探测中的研究进展[J].*质谱学报*, 2024, 45(1): 14-30.
ZHANG Yiteng, ZHANG Xuemeng, MIN Qianhao. Recent advances in detection of electrochemical reaction intermediates at the solid-liquid interface by mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(1): 14-30(in Chinese).
- [4] 张燕燕,汪福意.基于原位液相飞行时间二次离子质谱的电化学固液界面研究[J].*质谱学报*, 2024, 45(1): 1-13.
ZHANG Yanyan, WANG Fuyi. Investigation of electrochemical solid-liquid interfaces using *in situ* liquid time-of-flight secondary ion mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(1): 1-13(in Chinese).
- [5] COMPAGNO N, LUCCHETTI N, PALMISANO A, PROFETA R, SCARSO A. Pd-catalyzed borylation in water and its application to the synthesis of active pharmaceutical ingredient (API) intermediates[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89(17): 12452-12461.
- [6] 简瑞君,瑕瑜.自由基化学-串联质谱用于脂质精细结构解析的研究进展[J].*质谱学报*, 2024, 45(1): 57-68.
JIAN Ruijun, XIA Yu. Research progress of free radical chemistry-tandem mass spectrometry for fine structure analysis of lipids[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(1): 57-68(in Chinese).
- [7] FENG C, SHE X, XIAO Y, LI Y. Direct detection of Fe(VI) water oxidation intermediates in an aqueous solution[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2023, 62(9): e202218738.
- [8] KNYAZKOV D A, DMITRIEV A M, BOLSHOVA T A, SHVARTSBERG V M, SHMAKOV A G, KOROBENICHEV O P. Structure of premixed $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames at 1-5 atm studied by molecular beam mass spectrometry and numerical simulation[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(1): 1233-1240.
- [9] CHEN H, ZHANG R, LIAO H, YANG J, HANSEN N, YANG B. Molecular beam mass spectrometry study on plasma-assisted low-temperature oxidation of ethylene [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2023, 39(4): 5477-5486.
- [10] CHEN J, YU D, LI W, CHEN W, SONG S, XIE C, YANG J, TIAN Z. Oxidation study of benzaldehyde with synchrotron photoionization and molecular beam mass spectrometry[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 220: 455-467.
- [11] HANSEN A S, BHAGDE T, QIAN Y, CAVAZOS A, HUCHMALA R M, BOYER M A, GAVIN-HANNER C F, KLIPPENSTEIN S J, McCOY A B, LESTER M I. Infrared spectroscopic signature of a hydroperoxyalkyl radical ($\cdot\text{QOOH}$)[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(1): 014301.
- [12] CAI J R, SU J H, LEE Y P. Formation reaction mechanism and infrared spectra of *anti-trans*-methacrolein oxide and its associated precursor and adduct radicals[J]. *Communications Chemistry*, 2022, 5: 26.
- [13] LUO L, YOU R, LIU Y, YANG J, ZHU Y, WEN W, PAN Y, QI F, HUANG W. Gas-phase reaction network of Li/MgO-catalyzed oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 2514-2520.
- [14] WEN W, YU S, ZHOU C, MA H, ZHOU Z, CAO C, YANG J, XU M, QI F, ZHANG G, PAN Y. Formation and fate of formaldehyde in methanol-to-hydrocarbon reaction: *in situ* synchrotron radiation photoionization mass spectrometry study[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(12): 4873-4878.
- [15] APICELLA B, TREGROSSI A, OLIANO M M, RUSSO C, CIAJOLO A. On-line fast analysis of light hydrocar-

- bons, PAH and radicals by molecular-beam time of flight mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130-174.
- [16] YUAN W, RUWE L, SCHWARZ S, CAO C, YANG J, DEUTSCHMANN O, KOHSE-HÖINGHAUS K, QI F. Insights into the interaction kinetics between propene and NO_x at moderate temperatures with experimental and modeling methods[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(1): 795-803.
- [17] HORN R, IHMANN K, IHMANN J, JENTOFT F C, GESKE M, TAHA A, PELZER K, SCHLÖGL R. Molecular beam mass spectrometer equipped with a catalytic wall reactor for *in situ* studies in high temperature catalysis research[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(5): 054-102.
- [18] KASPER T S, OBWALD P, KAMPHUS M, KOHSE-HÖINGHAUS K. Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry[J]. *Combustion and Flame*, 2007, 150(3): 220-231.
- [19] GUO X, FANG G, LI G, MA H, FAN H, YU L, MA C, WU X, DENG D, WEI M, TAN D, SI R, ZHANG S, LI J, SUN L, TANG Z, PAN X, BAO X. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen[J]. *Science*, 2014, 344(6184): 616-619.
- [20] LUO L, TANG X, WANG W, WANG Y, SUN S, QI F, HUANG W. Methyl radicals in oxidative coupling of methane directly confirmed by synchrotron VUV photoionization mass spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1-625.
- [21] YOU R, ZHANG X, LUO L, PAN Y, PAN H, YANG J, WU L, ZHENG X, JIN Y, HUANG W. $\text{NbO}_x/\text{CeO}_2$ -rods catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Nb-CeO₂ interaction and reaction mechanism[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 348: 189-199.
- [22] JIAO F, LI J, PAN X, XIAO J, LI H, MA H, WEI M, PAN Y, ZHOU Z, LI M, MIAO S, LI J, ZHU Y, XIAO D, HE T, YANG J, QI F, FU Q, BAO X. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [23] LIU C, QIAN B, XIAO T, LV C, LUO J, BAO J, PAN Y. Illustrating the fate of methyl radical in photocatalytic methane oxidation over Ag-ZnO by *in situ* synchrotron radiation photoionization mass spectrometry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(32): e202304352.
- [24] COOL T A, NAKAJIMA K, MOSTEFAOUI T A, QI F, McILROY A, WESTMORELAND P R, LAW M E, POISSON L, PETERKA D S, AHMED M. Selective detection of isomers with photoionization mass spectrometry for studies of hydrocarbon flame chemistry[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(16): 8356-8365.
- [25] REBUFFI L, SHI X, QIAO Z, HIGHLAND M J, FRITH M G, WOJDYLA A, GOLDBERG K A, ASSOUFID L. Real-time machine-learning-driven control system of a deformable mirror for achieving aberration-free X-ray wavefronts[J]. *Optics Express*, 2023, 31(13): 21264-21279.
- [26] KO J, KIM K J, BAIK J, LEE J, OH B H, KIM E S, SHIN S. Benchmark study and thermal-load analysis for soft X-ray beamline of Korea fourth-generation storage ring[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2023, 194: 108-113.
- [27] 吴称心, 花磊, 陈平, 蒋吉春, 李金旭, 李海洋. 基于真空紫外灯的光电离质谱在催化反应过程监测中的应用[J]. *质谱学报*, 2024, 45(1): 44-56.
- WU Chenxin, HUA Lei, CHEN Ping, JIANG Jichun, LI Jinxu, LI Haiyang. Application of vacuum ultraviolet lamp-based photoionization mass spectrometry in the monitoring of catalytic reaction processes[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2024, 45(1): 44-56 (in Chinese).
- [28] WANG Y, JIANG J, HUA L, HOU K, XIE Y, CHEN P, LIU W, LI Q, WANG S, LI H. High-pressure photon ionization source for TOFMS and its application for online breath analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(18): 9047-9055.
- [29] WU Q, HUA L, HOU K, CUI H, CHEN P, WANG W, LI J, LI H. A combined single photon ionization and photoelectron ionization source for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 295(1/2): 60-64.
- [30] ALI MOUSAVI S M, PIAVIS W, TURN S. Reforming of biogas using a non-thermal, gliding-arc, plasma in reverse vortex flow and fate of hydrogen sulfide contaminants[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 193: 378-391.
- [31] CHAUDHURY P, RAY D, VINODKUMAR T, SUBRAHMANYAM C. Catalytic DBD plasma approach for methane partial oxidation to methanol under ambient conditions[J]. *Catalysis Today*, 2019, 337: 117-125.
- [32] NOZAKI T, HATTORI A, OKAZAKI K. Partial oxidation of methane using a microscale non-equilibrium plasma reactor[J]. *Catalysis Today*, 2004, 98(4): 607-616.