

离子阱质谱计的研究现状及其进展

李 燕¹, 梁汉东^{1,2,*}, 韦 妙¹, 李 良¹

(1. 中国矿业大学(北京), 煤炭资源部国家重点实验室, 北京 100083;
2. 北京离子探针中心, 北京 100037)

摘要: 离子阱质量分析器中离子的运动在数学上可用二阶线性微分方程——Mathieu 方程的解来描述, 利用离子在 Mathieu 方程解的稳定性图中所具有的特性, 可实现离子的质谱扫描。离子阱质谱计的小型化主要集中在对离子阱质谱计各组成部分(离子源、质量分析器、离子检测、真空系统)的小型化上。随着科技的不断发展, 离子阱质谱计体积的小型化, 分析对象的不断扩大, 仪器性能上实现大质量范围、高分辨率和高灵敏度, 以及成本的有效降低等, 将是离子阱质谱计相关研究的主要趋势。

关键词: 离子阱质谱计; 质量分析器; 小型化; 综述

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)03-249-08

Introduction to Ion Trap Mass Spectrometer

LI Yan¹, LIANG Han-dong^{1,2,*}, WEI Miao¹, LI Liang¹

(1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safety Mining,
China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;
2. Beijing Shrimp, Beijing 100037, China)

Abstract: Recently, increasing interest in mass spectrometry is focused on miniature instrumentation, especially on the development of miniature ion trap mass spectrometer. The motion of the ions can be expressed by Mathieu Equation and its stability diagram. The mass spectrum of the analyzed ions can be achieved by scanning the amplitude of the RF voltage. The miniaturization of the ion trap mass spectrometer mainly focuses on the miniaturization of components, including ion fountain, mass analyzer, ion detector and vacuum system. With the development of science and technology, the main studies focus on miniaturization, wider applications, higher resolution and wider mass range, rapid analyzing and lower cost.

Key words: ion trap mass spectrometry; mass analyzers; miniaturization review

离子阱质谱计是目前较成熟、应用较广泛的小型质谱计之一。在气相色谱-质谱(GC/MS)和液相色谱-质谱(LC/MS)联用仪器中, 离子阱是最常用的质量分析器之一。离子阱质谱计属于动态质谱, 与四极杆质谱计有很多相似之处,

如果将四极杆质量分析器的两端加上适当的电场将其封上, 则四极杆内的离子将受 x, y, z 三个方向电场力的共同作用, 使得离子能够在这三个力的共同作用下比较长时间的呆在稳定区域内, 就象一个电场势阱, 这样的器件被称为离子

收稿日期: 2006-02-21; 修回日期: 2006-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 50274070)和“十一五”国家科技支撑计划重大项目资助

作者简介: 李 燕(1983 年~), 女(汉), 山西晋中人, 硕士研究生, 从事质谱仪器研究。E-mail: Liyan0354@163.com

* 通讯作者: 梁汉东(1959 年~), 男(汉), 山东东平人, 教授、博士生导师, 从事质谱仪器研究。E-mail: HDL6688@sina.com

阱。在很多时候都认为四极杆质量分析器与离子阱的区别是前者是二维的,而后者是三维的。离子阱具有很多优点,如结构简单,性价比高;灵敏度高,较四极质量分析器高 10~1 000 倍;质量范围大(商品仪器已达 6 000)等。这些优点使得离子阱质谱计在物理学、分析化学、医学、环境科学、生命科学等领域中获得了广泛的应用。

离子阱质谱计的发展起步于 20 世纪 50 年代。1979 年制造的世界第一台离子阱装置如图 1 所示,离子阱固定在一个不锈钢管的上端,下端是电子倍增离子检测器。该离子阱由一个环电极和两个端盖电极组成,电极之间以绝缘体隔开。两个端盖极是等电位的,端盖极上有小孔,以便进入样品和排出离子。离子阱作为有机质谱的质量分析器则是 80 年代中期以后的事。由于发展离子阱并将其应用于原子物理, W. Paul, H. Dehmelt 和 N. Ramsey 荣获了 1989 年的诺贝尔物理奖。近十几年来,人们对离子阱的研究都是以他们所做的工作为基础的。W. Paul 和 H. Stenwedel 还提出了关于电动力学四极场装置的基础理论,研究结果表明,离子阱中的离子受三维四极场的作用,其稳定状态可以在稳定性图中进行分析。

离子阱的发展可以分为四个阶段,如图 2 所示。第一阶段(质量挑选检测), W. Paul 和 H. Steinwedel 教授首先提出了质量分析的方法。该方法的原理是捕获离子阱中一定质量范围内的离子,并对其进行检测和测量;第二阶段(质量挑选贮存),从 20 世纪 60 年代末到 80 年代初, P. H. Dawson, N. R. Whetten, John F. J. Todd 和 Raymond E. March 是这一领域的杰出科学家。当时离子扫描的方法,也是通过产生一定范围的离子质量进行的。但是要对四极贮存

电场进行控制,确保每次只有单个质量离子进入离子阱。然后,进入离子阱中的单个质量的离子被从阱中喷出,通过外部电子倍增器进行检测。以上过程反复进行直到产生完整的质谱图;第三阶段(质量挑选喷射),该阶段开始于 1979 年,主要由 George Stafford 和其它一些早期的科学家进行研究。近年来,离子阱的小型化取得了令人瞩目的成果。普度(Purdue)大学 Cooks 教授研究组的工作尤为突出,发展出来的圆柱型离子阱^[2]和矩形离子阱等,不但克服了离子阱难以加工的缺点,而且进一步降低了成本,简化了操作,显著减轻了重量,缩小了体积,甚至可做成质量传感器(mass sensor),有望在现场环境监测、国防、刑侦、安检、工业过程控制等领域发挥作用。

1 离子阱质量分析器的基本原理^[3-5]

离子阱质量分析器中,由于初始条件和边界条件的限制,离子的运动轨迹十分复杂。在环电极上接入变化的射频电压,此时处于阱中具有合适的 m/z 离子将在环中指定的轨道上稳定旋转,若增加该电压,则较重离子转至指定稳定轨道,而轻些的离子将偏出轨道并与环电极发生碰撞。当一组由电离源(化学电离源或电子轰击源)产生的离子由上端小孔进入阱中后,射频电压开始扫描,陷入阱中离子的轨道则会依次发生变化而从底端离开环电极腔,从而被检测器检测。离子的运动在数学上可用二阶线性微分方程——Mathieu 方程的解来描述。下面讨论 Mathieu 方程的推导过程和离子阱质量分析器的基本工作原理,并简单介绍多级串联离子阱 MS^n 分析的原理。



图 1 世界上研制出的第一台离子阱质量分析器^[1]

Fig. 1 The first research quadrupole ion trap analyzer in the world^[1]

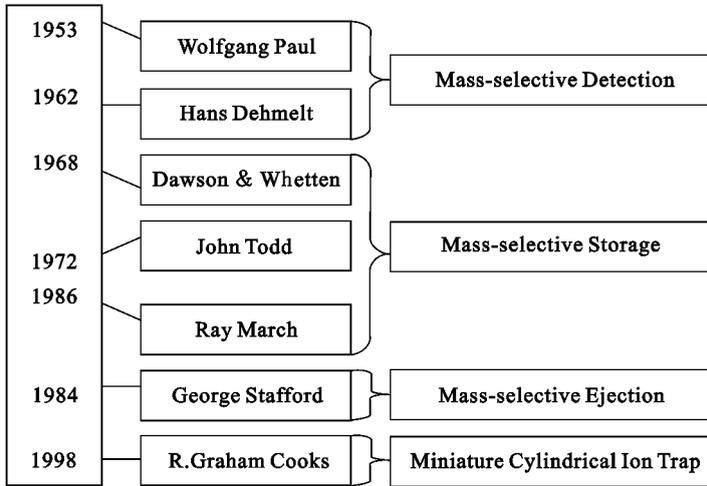


图 2 离子阱技术的四个发展阶段

Fig. 2 Four ages of ion trap technology

1.1 离子阱质量分析器中 Mathieu 方程的推导

离子在离子阱中的运动可用 Mathieu 方程的解来描述,首先介绍离子阱中 Mathieu 方程的推导过程。

设四级场在直角坐标系中的电场强度

$$E + E_0(\lambda x + \sigma y + \gamma z) \tag{1}$$

其中 x, y, z 是直角坐标系的单位矢量; λ, σ, γ 是三个坐标轴方向的权重系数; E_0 是与位置无关而与时间有关的电场强度分量。

根据 Laplace 方程 $\nabla^2 \Phi = 0$ (2)

及 $E = -\nabla \Phi$ (3)

得 $\nabla E = 0$ (4)

将(1)式代入(4)式得

$$\lambda + \sigma + \gamma = 0 \tag{5}$$

上式的两组解为:

$$(a) \begin{cases} \lambda = \sigma \\ \gamma = -2\sigma \end{cases} \quad (b) \begin{cases} \lambda = -\sigma \\ \gamma = 0 \end{cases}$$

对(1)式积分得电位 Φ 的表达式:

$$\Phi = -\frac{1}{2} E_0 (\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) \tag{6}$$

求解(6)式的第(a)组解可得到离子阱质量分析器的电势分布,第(b)组解可得到四极质量分析器的电势分布,本文仅讨论离子阱质量分析器的有关内容。

将(a)式代入(6)式得离子阱质量分析器的电势:

$$\Phi = -\frac{1}{2} E_0 \lambda (x^2 + y^2 - 2z^2) \tag{7}$$

将圆柱坐标系: $x^2 + y^2 = r^2$ 代入上式得:

$$\Phi = \frac{\Phi_0 (r^2 - 2z^2)}{2r_0^2} \tag{8}$$

式中 Φ_0 为两对电极之间的电位; r, z 为圆柱坐标系之坐标; $2r_0$ 为离子阱的内径。

式(8)即为离子阱质量分析器中电场的分布。

取 $\Phi_0 = U + V \cos \Omega t$

$$\text{则 } \Phi = \frac{(U + V \cos \Omega t)(r^2 - 2z^2)}{2r_0^2}$$

在离子阱中单电荷离子运动方程为:

$$\begin{cases} m\ddot{r} - e(-\frac{\partial \Phi}{\partial r}) = 0 \\ F_r = m\ddot{r} = eE_r \\ F_z = m\ddot{z} = eE_z \Rightarrow m\ddot{z} - e(-\frac{\partial \Phi}{\partial z}) = 0 \\ F_y = m\ddot{y} = eE_y \\ m\ddot{y} - e(-\frac{\partial \Phi}{\partial y}) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m\ddot{r} + (e/mr_0^2)(U + V \cos \Omega t)r = 0 \\ m\ddot{z} - 2(e/mr_0^2)(U + V \cos \Omega t)z = 0 \\ m\ddot{y} = 0 \end{cases} \tag{9}$$

其中, m 为离子的质量; e 为离子所带的电荷量; U, V 分别为电极上所接入射频信号的直流分量和交流分量; r_0 为离子阱中心到极杆的最小距离。

令 $\xi = \frac{\Omega}{2} t$

$$\frac{du}{dt} = \frac{dud\xi}{d\xi dt} = (\frac{1}{4} \Omega) \frac{du}{d\xi}$$

$$\frac{d(du/dt)}{dt} = \frac{d((\frac{1}{2} \Omega) \frac{du}{d\xi})}{d\xi} \frac{d\xi}{dt} = (\frac{1}{16} \Omega^2) \frac{d^2 u}{d\xi^2} \tag{10}$$

将(10)式代入方程组(9)式中,得

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u + 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \tag{11}$$

$$\text{式中 } u=r, z; a_z = -2a_r = -\frac{16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \tag{12}$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \tag{13}$$

式(11)即为 Mathieu 方程,求解此方程即可得到离子在离子阱质量分析器中的运动轨迹。

1.2 离子运动轨迹与稳定性图

离子在离子阱中的运动有稳定和不安定两种情况。在 Mathieu 方程解的稳定性区域图中,有若干相互交叉的曲线,称为等 β 线。离子的稳定区处于 $\beta_r, \beta_z = 0$ 到 $\beta_r, \beta_z = 1$ 的区域,此区域以外是不稳定区,如图 3 所示。处于稳定区之外的离子,由于在 r 方向或 z 方向的运动幅度过大,会与环电极或端盖极相碰撞,从而消亡。

离子在 u (r 或 z) 方向上运动的圆频率

$$\omega_{u,n} = +\left(n + \frac{1}{2}\beta_u\right)\Omega \quad 0 \leq n < \infty \tag{14}$$

$$\omega_{u,n} = -\left(n + \frac{1}{2}\beta_u\right)\Omega \quad -\infty < n \leq 0 \tag{15}$$

由上面两式可知,离子运动的圆频率 ω 的数值取决于 β, Ω 和 n 。

当 $n=0$ 时, $\omega_{u,n}$ 成为 $\omega_{u,0}$, 称为基频。当 n

不为零时, $\omega_{u,n}$ 的数值升高,但其幅度下降很快,因而有实际意义的仅至 $n = \pm 1, \pm 2$ 为止,而 $\omega_{u,0}$ 是最重要的。

β_r 和 β_z 分别表示离子在 r 方向或 z 方向的角频率,则有:

$$\omega_{u,0} = \frac{1}{2}\beta_u\Omega \quad u=r, z \tag{16}$$

因此 β_u (β_r, β_z) 是描述离子运动的重要参数。

图 3 中从左到右的曲线是从 0 到 1 的等 β_z 线;从上到下的曲线是从 0 到 1 的等 β_r 线, $\beta_z = 1$ 的线与 q_z 轴相交于 $q_z = 0.908$ 处。

1.3 离子阱质谱的实现原理

从图 3 及式(13)很容易理解离子阱进行质量扫描的原理。

设直流电压 $U=0$, 采用固定 Ω 的射频(典型数值为 1.1 MHz 或 0.88 MHz), 当逐渐增加 V 时, 由式(13)可知, 离子的 q_z 会随之增加, 而一旦到达 $q_z = 0.908$ 则进入不稳定区, 即 z 方向是不稳定的, 由端盖极上的小孔排出。因此当 V 逐渐增高时(如从 0 逐渐升至 7 500 V), 质荷比从小到大的离子逐次排出而被记录, 因而得到质谱图, 其工作原理图如图 4 所示。

离子阱如其名称, 可以贮存离子。当不加直流电压时, $q_z < 0.908$ 的离子均贮存于离子阱内。通过调节 V 值, 也可以贮存质荷比范围很窄的离子。如使 $q_z = 0.78$, 这个数值是稳定区上部顶端在 q_z 上投影的数值, 然后加一负的直流电压到环电极上, 于是工作点则从 $a_z = 0, q_z = 0.78$ 的点垂直上升。通过调节 U 值, 可使工作点正好在稳定性图上部顶端 ($\beta_z = 1$ 与 $\beta_r = 0$ 的交点) 之下, 此时仅一很窄 m/z 范围的离子贮存于离子阱中。

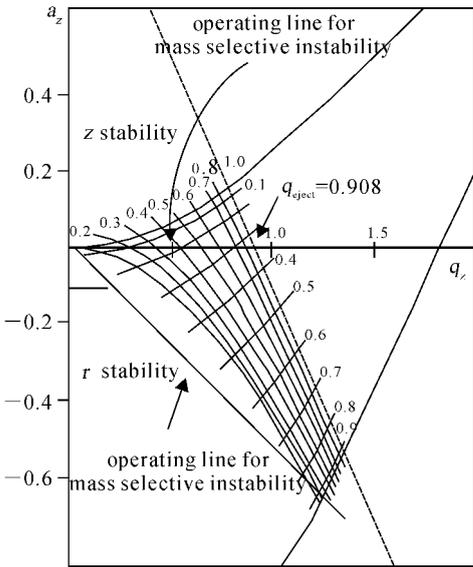


图 3 离子阱的稳定性图^[3,8]

Fig. 3 The Mathieu stability diagram for the quadrupole ion trap^[3,8]

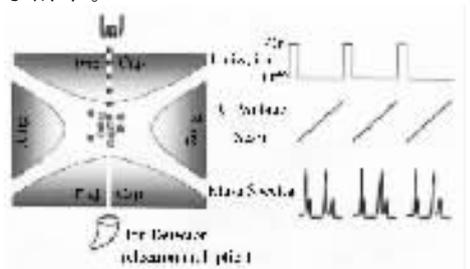


图 4 离子阱工作原理图^[1]

Fig. 4 The working principle diagram of the quadrupole ion trap^[1]

1.4 级联离子阱 MSⁿ 的分析原理

单一的离子阱可实现多级串联质谱 MSⁿ。串联质谱分为两种:空间串联和时间串联,如图 5 所示。以前的串联质谱是“空间上”的串联,是由几个质量分析器串联而成,因而价格成倍增加。现在用离子阱是“时间上”的串联质谱,因而价格是最底的。

串联离子阱质谱的基本思想是用一级质谱选出要研究的离子,使其进入碰撞区与惰性气体碰撞,经过碰撞诱导解离(CID)产生的产物由二级质谱进行分析。串联质谱可以获得子离子谱、母离子谱、恒定中性丢失谱及作多反应监测等。

串联质谱的主要优点是大大提高了离子间的特异性,这在异构体的区分、生物大分子序列,以及复杂混合物的分析中,是非常有用的。串联质谱实验在很大程度上消除了化学噪声的影响。

串联离子阱质谱计的一个独特的优点,是对复杂化合物的结构具有很强的解析能力。串联离子阱质谱计首先将混合物碎裂,然后对碎片离子进行分离和分析,最后得到有关混合物中复杂分子的结构信息。图 6 为一到六级串联离子阱质谱计对石竹酸的分析图,说明了对单体糖损失的显著控制。

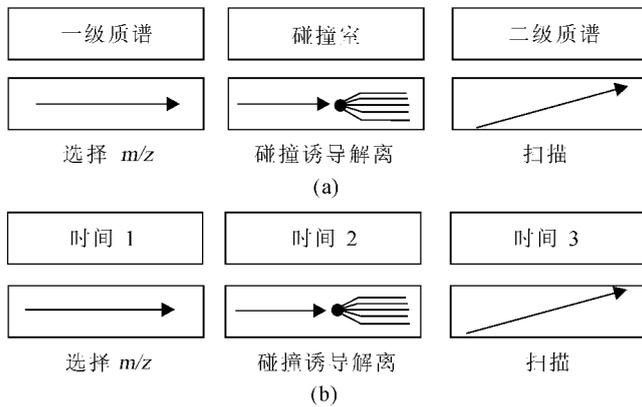


图 5 实现 MSⁿ 的空间分离(a)和时间分离(b)模式

Fig. 5 The mode of separation in the space(a) and time(b) of MSⁿ

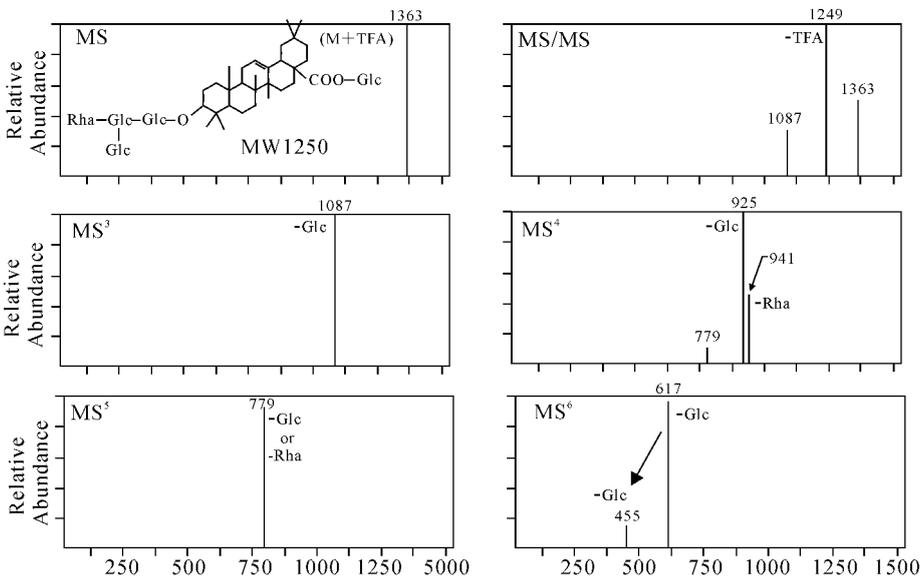


图 6 MS-MS⁶ 串联离子阱质谱计对石竹酸的分析图^[5]

Fig. 6 Sequential MS⁶ analysis of an oleanolic acid glycoconjugate^[5]

离子阱质谱计还出现在质谱联用技术中,如气相色谱-质谱(GC/MS)、液相色谱-质谱(LC/MS)及毛细管电泳-质谱(CZE/MS)等。它吸取了各种技术的特长,弥补了彼此间的不足,并及时利用各有关学科及技术的最新成就,是极具生命力的一个分析领域。另外,离子阱与其它类型质量分析器的串联,如与扇形磁质谱的串联(BE_qQ)、与飞行时间质谱计的串联(Q-TOF)也是 MS/MS 仪器研究的重点。

2 离子阱质谱计的研究进展

近年来,随着航天科技的发展,在离子阱质谱计的研制中,人们将越来越多的注意力集中在离子阱仪器的小型化上。离子阱质谱计的小型化,主要集中在对离子阱质谱计各组成部分(离子源、质量分析器、离子检测、真空系统)的小型化上。因此,下面将就离子阱质谱计各组成部分的研究进行介绍。

2.1 离子源的研究

在早期的离子阱质谱研究中,涉及的样品一般为无机物,检测目的包括测定原子量、同位素丰度、确定元素组成等。针对这些要求,需要采用的离子源主要包括电感耦合等离子体(ICP)、微波等离子体炬(MPT)和其他微波诱导等离子体(MIP)、电弧、火花、辉光放电等,几乎能够用于原子发射光谱的激发源都可用。

目前离子阱质谱计的检测对象主要是有机物和生命活性物质,需要用到一些比较特殊(相对于 AES 激发源)的电离源。这些电离源包括:

电子轰击电离(EI)、化学电离(CI)、场电离(FI)、解吸电离(DI)、快原子轰击(FAB)、电喷雾电离(ESI)等,如表 1 所示。除 EI 外,每种电离源都能够同时得到大量的正离子和负离子,而且分子离子的种类跟离子化过程中的媒介(medium)或基体(matrix)有关。比如,CI 能够产生 $(M+H)^+$ 、 $(M+NH_4)^+$ 、 $(M+Ag)^+$ 、 $(M+Cl)^-$ 等离子作为分子离子,也能够产生类似的碎片离子。借助激光和基体辅助,DI 能够对沉积在某个表面的难挥发、热不稳定的固体化合物进行瞬间离子化,得到比较完整的分子离子。ESI 的出现解决了生物大分子的进样问题,给质谱法在生命科学领域的应用,尤其是大分子生命活性物质,如蛋白质、DNA 等的测定提供了非常便捷有效的手段,其作用也因其创立者获得 2002 年的诺贝尔化学奖而分外受到世人瞩目。

2.2 离子阱质量分析器的研究

离子阱能够被用作质量分析器,是因为人们能够对离子阱电场中运动离子的稳定性进行有效的控制。与傅立叶变换-离子回旋共振质量分析器(FT-ICR)和飞行时间质量分析器(TOF)相比,离子阱质量分析器的分辨率和质量准确度不是很高。但就小型离子阱质量分析器而言,它具有很多优点。首先,小型离子阱质量分析器的灵敏度较高,适合对环境中的痕量物质进行检测;其次,与其它类型的小型质量分析器相比,离子阱质量分析器能够承受较高的压力(0.1 Pa);离子阱最主要的优点是能够方便地进行多级串联质谱 MSⁿ 测量。

表 1 离子阱质谱计研究中的几种离子源

Table 1 Some kinds of ion sources in the research of ion trap spectrometer

名称	简称	类型	离子化试剂	应用年代
电子轰击离子化(Electron Bomb Ionization)	EI	气相	高能电子	1920
化学电离(Chemical Ionization)	CI	气相	试剂离子	1965
场电离(Field Ionization)	FI	气相	高电势电极	1970
场解吸(Field Desorption)	FD	解吸	高电势电极	1969
快原子轰击(Fast Atom Bombardment)	FAB	解吸	高能电子	1981
激光解吸(Laser Desorption)	LD	解吸	激光束	1978
电流体效应离子化(离子喷雾)(Electrohydrodynamic Ionization)	EH	解吸附	高场	1978
热喷雾离子化(Thermospray Ionization)	ES		荷电微粒能量	1985

世界上第一台小型离子阱质量分析器是由 Purdue 和 Los Alamos 国家实验室共同研制出来的,为双曲面型质量分析器。现在,小型离子阱的研究已经集中在对圆柱型离子阱质量分析器上^[6]。由于柱状离子阱的电极设计简单,通常仅由两个平板端盖和一个柱状环形电极组成,因此,比双曲面离子阱更容易加工。图 7 为半径 $r_0 = 2.5 \text{ mm}$ 的小型柱状离子阱对二氯代苯分析的质谱图,分辨率为 100,测试限度为 500 ppb。

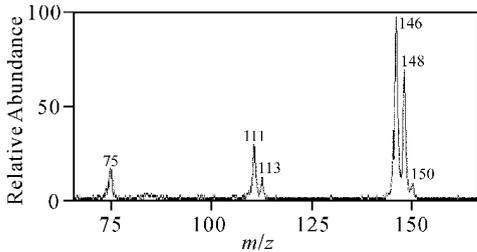


图 7 二氯代苯质谱图^[7]

(半径 $r_0 = 2.5 \text{ mm}$ 的小型柱状离子阱)

Fig. 7 Mass spectrum of *o*-dichlorobenzene recorded using a cylindrical ion trap with 2.5 mm inner radius^[7]

现在已经研制出环状电极半径 0.5、1.0、2.0 mm 的小型柱状离子阱质谱计,且使用易挥发的有机化合物作为激光电离源。通过轴向调制,半径 0.5 mm 的离子阱的质谱图峰宽可达 0.25 amu。由于扫描振动的影响,该离子阱的质量准确度被限制在 1 amu, m/z 范围为 30~400 amu。近年来,研究者已经应用电子枪来电离,且得到了峰宽为 0.2 amu 的 Xe 光谱图。由于小型柱状离子阱质量分析器的构造简单,该特点将有助于其在相似应用领域中,小型级串联离子阱质谱计的研制与开发。

2.3 检测器的研究

可用于离子阱质谱计的检测器有很多种,如电子倍增管及其阵列、离子计数器、感应电荷检测器、法拉第杯收集器等。电子倍增管是离子阱质谱计中使用比较广泛的检测器之一。单个电子倍增管基本上没有空间分辨能力,难以满足质谱学日益发展的需要。于是,人们就将电子倍增管微型化,集成为微型多通道板(MCP)检测器,并且在许多实际应用中发挥了重要作用。除了这种形式的阵列检测器外,电荷耦合器件(CCD)等在光谱学中广泛使用的检测器也在离子阱质谱计中获得了日益增多的应用。近年来,IPD (ion-to-photon)检测器由于它能够在高压下长时间稳定地工作,也引起了人们的极大重视。

法拉第杯是一种最为简单的检测器。这种检测器是将一个具有特定结构的金属片接入特定的电路中,收集落入金属片上的电子或离子,然后进行放大等处理,得到质谱信号,如图 8 所示。一般来说,这种检测器没有增益,其灵敏度非常低,限制了它的用途。但是,在某些场合,这种古老的检测器起到不可替代的作用。如印地安那(Indiana)大学 Hieftje 等制作的阵列检测器就利用了法拉第杯检测器的上述特点。

在某些特殊场合,离子阱质谱计还需要用到低温检测器。它利用在热力学温度 1 mK 左右下的低温环境中超导体的性质发展起来,具有非常高的灵敏度,非常低的噪音和良好的分辨率,而且对质量没有歧视,不同质量的离子均具有相同的检测效率。由于这种检测器需要在极端低温的环境下工作,目前该技术还处于研究阶段。

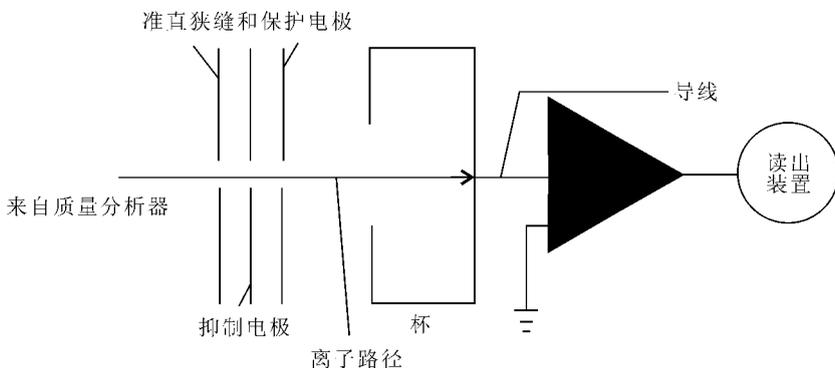


图 8 法拉第杯结构原理图^[3]

Fig. 8 The structure principle diagram of Faraday Cup^[3]

2.4 真空系统的研究

离子阱质谱计的离子产生及经过系统必须处于高真空状态(离子源真空度应达 $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ Pa, 质量分析器中应达 1.3×10^{-6} Pa)。若真空度过低,则会造成离子源灯丝损坏、本底增高、副反应过多,从而使图谱复杂化、干扰离子源的调节、加速极放电等问题。一般质谱计都采用机械泵预抽真空后,再用高效率扩散泵连续地运行以保持真空。现代离子阱质谱计采用分子泵可获得更高的真空度。随着现代真空技术的不断改进和发展,尤其是其体积的不断缩小,真空系统已不再是小型离子阱质谱计研制与应用中的一个重要的限制条件。

3 研究趋势

离子阱质谱计体积的小型化,分析对象的不断扩大,仪器性能上实现大质量范围、高分辨率和高灵敏度,以及成本的有效降低等,将是离子阱质谱计相关研究的主要趋势。

参考文献:

- [1] George S. Ion Trap Mass Spectrometry: A Personal Perspective[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2002, 13: 589-596.
- [2] Tabert A M, Griep R J, Guymon A J, et al. High-Throughput Miniature Cylindrical Ion Trap Array Mass Spectrometer[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75: 5 656-5 664.
- [3] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京:科学出版社,2005: 232-236.
- [4] 高向阳. 新编仪器分析[M]. 北京:科学出版社, 2004: 275-283.
- [5] Philip S H, Wong R, Cooks R G. Ion Trap Mass Spectrometry[J]. *Encl. Appl. Phys*, 1996, 19: 289-296.
- [6] Ethan R B, Cooks R G. Miniature Mass Analyzers [J]. *Mass Spectrom*, 2000, 35: 659-671.
- [7] Raymond E M. Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry: a View at the Turn of the Century[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 200: 285-312.
- [8] Won-Wook L, Pill-Soo K, Mo Y, et al. Characteristics of Cylindrical Ion Trap[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 230: 25-31.
- [9] Harris W A, Reilly P T A, Whitten W B, et al. Transportable Real-Time Single-Particle Ion Trap Mass Spectrometer[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76: 64 102-64 108.
- [10] Griffin M T, McLuckey S A. A Linear Ion Trap for Biological Agent Detection and Identification [C]. *Proceedings of the SPIE-the International Society for Optical Engineering*, 2004, 5416: 33-41.
- [11] Patterson G E, Guymon A J, Riter L S, et al. Miniature Cylindrical Ion Trap Mass Spectrometer[J]. *Anal. Chem*, 2002, 74: 6 145-6 153.
- [12] Oleg K, Peter T A, William B W, et al. Micro Ion Trap Mass Spectrometry [J]. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 1999, 13: 50-53.
- [13] Badman E R, Johnson R C, Plass W R, et al. A Miniature Cylindrical Quadrupole Ion Trap: Simulation and Experiment[J]. *Anal. Chem*, 1998, 70: 4 896-4 901.
- [14] Leah S R, Peng Y N, Robert J N, et al. Analytical Performance of a Miniature Cylindrical Ion Trap Mass Spectrometer[J]. *Anal. Chem*, 2002, 74: 6 154-6 162.
- [15] Raymond E M. An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 1997, 32: 351-369.
- [16] Quarmby S T, Yost R A. Fundamental Studies of Ion Injection and Trapping of Electrosprayed Ions on a Quadrupole Ion Trap[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1999, 190: 81-102.
- [17] Gavin E R, Wells J M, Badman E R, et al. Performance of a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer Adapted for Ion/Ion Reaction Studies [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 222: 243-258.
- [18] Brinckerhoff W B, Cornish T J, McEntire R W, et al. The 12th ASMS Sanibel Conference on Field Portable and Miniature Mass Spectrometry [C]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 4: 22-25.