

热电离飞行时间质谱仪性能评价

谢胜凯, 谭靖, 刘桂方, 范增伟, 崔建勇, 董晨, 郭冬发

(核工业北京地质研究院分析测试研究所, 北京 100029)

摘要:本工作介绍了实验室自制的热电离飞行时间质谱仪(TI-TOF-MS)的基本结构、仪器运行参数和性能特点等。离子源产生的离子在排斥电压作用下进入聚焦透镜,然后进入垂直引入反射式的飞行时间质量分析器,最后到达检测器。信号通过数据采集卡处理后传输给计算机,采用编写的LabVIEW软件采集信号和处理数据。结果表明:仪器可测量的质量范围为 m/z 6~320,在 m/z 208位置的质量分辨率可达2 000,2 h质量稳定性为 7.76×10^{-5} ,测量 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 同位素比值的精密度分别为0.85%、0.27%和0.55%。该仪器在研究热电离离子源电离行为、同位素比值测定和多原子离子信号监测等方面具有广泛的应用前景。

关键词:热电离离子源;飞行时间质谱;同位素比值

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2015)05-0460-07

doi:10.7538/zpxb.2015.36.05.0460

Performance Evaluation for Thermal Ionization Time of Flight Mass Spectrometer

XIE Sheng-kai, TAN Jing, LIU Gui-fang, FAN Zeng-wei,
CUI Jian-yong, DONG Chen, GUO Dong-fa

(Analytical Laboratory Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) is one of the oldest mass spectrometric techniques, mostly applied in the precise and accurate measurement of isotopic ratios for different elements. Time of flight mass spectrometry (TOF-MS) has an unlimited mass range and an ability to rapidly obtain mass spectra relevant for the fast analysis of transient signals. By combining thermal ionization source with time-of-flight mass spectrometer, a thermal ionization time of flight mass spectrometer (TI-TOF-MS) was self-established. The performance of this instrument and the potential applications were evaluated. Samples were dropped on the metal rhenium, single or triple filament structure was used depend on the analysis element. Ions, produced by ionizing the elements loaded on the filament, pass through the ion focus lens and transport to the

收稿日期:2015-01-13;修回日期:2015-05-05

作者简介:谢胜凯(1988—),男(汉族),湖南人,助理工程师,从事质谱仪器研制和分析。E-mail: shuiyang88@163.com

通信作者:郭冬发(1965—),男(汉族),江西人,研究员级高级工程师,博士生导师,从事核地质分析测试技术研究。

E-mail: guodongfa@263.net

time-of-flight mass analyzer for detection. The analysis performance of TI-TOF-MS was comprehensively tested. The instrument has the ability to detect all the elements from m/z 6 to m/z 320, which covers all the elements can be ionized by the thermal ionization source. The resolution of instrument can reach 2 000 at m/z 208. The mass stability of instrument is test in 2 h is 7.76×10^{-5} for ^{208}Pb . The precision acquired for $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios are 0.85%, 0.27% and 0.55%, respectively, which depend on the calculate method. During the thermal ionization process of uranium, the signal of $^{238}\text{U}^+$ 、 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ and $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ were measured on the spectrum. The instrument can also record the change of different kinds of ions. Compare to the commercial instrument, the home made TI-TOF-MS has a large step to grow up. But this instrument is capable for studying the thermal ionization process of different elements, monitoring the purities in the samples, and rapidly detecting the isotope ratio at a low cost. The future work should focus on the improvement of stability and the application on the TI-TOF-MS.

Key words: thermal ionization; time-of-flight mass spectrometer; isotopic ratios

热电离离子源是最早应用于质谱仪的离子源之一,它具有电离效率高、能量色散小等特点。常见的热电离质谱仪采用磁场分析器,离子源为单带或三带结构,在高温的作用下,样品在金属带表面蒸发和原子化,随后与炽热的金属离子发生碰撞而电离。热电离质谱(TIMS)是一种能够获得高稳定性和高精确定性的同位素比值分析方法,可用于铀、铅、铷、锶、钐、钕等元素的同位素比值测量。热电离质谱法在地质学、地球化学、核工业和环境示踪研究等领域具有广泛的应用^[1-3],而且同位素稀释-热电离质谱法是国际仲裁方法之一。

常见的热电离质谱仪有英国 Isotopx 公司的 Phoenix 和美国 Thermo 公司的 Triton,两种仪器都采用单磁场分析器和多检测器的模式。热电离质谱仪能够同时检测不同质量数的离子,如 ^{234}U 、 ^{235}U 和 ^{238}U , ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb ,甚至能同时检测质量相对差达 17% 的 ^6Li 和 ^7Li 。目前,热电离质谱法在提高各元素的电离效率和数据的准确性等方面开展了较多的方法研究,如添加不同发射剂^[4]、改进电离带结构^[5]、选择多原子离子测量方式^[6]等。在测量 Li 同位素比值时,除了直接测定 ^6Li 和 ^7Li 外,还可采用测量多原子离子 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7^+$ 、 $\text{LiNaB}_4\text{O}_7^+$ 或 Li_2F^+ ^[7]。中科院地质所的李朝峰等^[8]开发了 Sr 和 Nd 同时测定的方法,通过一次点样将 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 的比值同

时测量出来,这样大大减少了传统热电离质谱的工作量。但是,目前这些新方法开发中存在的一个问题是用传统 TIMS 同时监测 Li^+ 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7^+$ 或者测定 Sr^+ 和 Nd^+ 两种同位素时,需要同时监测质荷比相差较大的两种离子,这需以磁场扫描的方式进行,很不方便且有诸多限制。

飞行时间质谱具有同时快速监测不同质量数离子的能力。David 等^[9-10]利用飞行时间质谱的全谱检测能力来研究热电离腔离子源的电离特性、电离效率等。他们设计的热电离腔飞行时间质谱仪具有 750~850 的分辨率,其同位素比值测量精度小于 1.0%。20 世纪 90 年代,厦门大学开展了辉光放电飞行时间质谱的相关研究,研制了辉光放电飞行时间质谱、激光溅射飞行时间质谱等仪器,并且开展了相关的应用研究^[11-13]。周振等^[14-15]在飞行时间质谱离子源、仪器结构和环境示踪等方面的研究取得了较多成果。

为了解决不同质量数离子同时监测的问题,本工作拟将热电离离子源和飞行时间质谱技术相结合,搭建热电离飞行时间质谱系统,并对其性能和应用前景进行评价。

1 实验部分

1.1 仪器结构

自制的热电离飞行时间质谱仪(TI-TOF-

MS)装置结构示于图1,主要包括热电离离子源、离子传输系统、飞行时间质量分析器和信号采集及处理系统。仪器真空系统由两台机械泵和一台分子泵维持,分子泵抽速为210 L/s,仪器分析室真空度小于 5×10^{-4} Pa。仪器的飞行时间质量分析器采用垂直引入反射式结构^[16-17]。

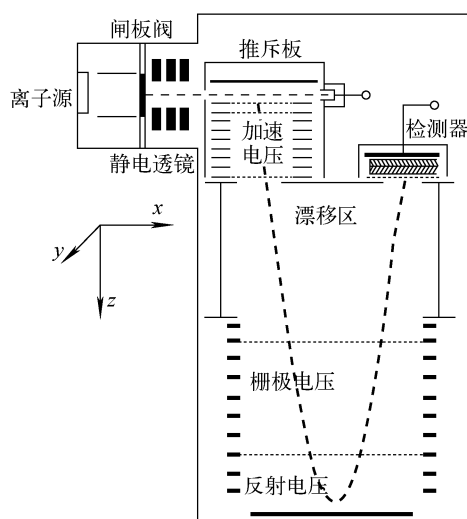


图1 热电离飞行时间质谱仪的结构示意图
Fig.1 Structure of thermal ionization time-of-flight mass spectrometer

样品腔与离子传输系统通过一个气动闸板阀相连,当需要换样时,关闭气动闸板阀,对样品腔进行放气;待样品腔气压与大气压平衡后,取下样品架,重新装好样品后,通过前级机械泵抽取真空;真空度小于1 Pa后,打开闸板阀,待真空度达到分析要求后,即可进行样品的测量。

1.2 热电离离子源

热电离离子源的结构相对成熟,主要有单带、双带和三带等不同的结构。实验过程中,根据测定不同元素同位素的要求选择合适的样品带结构。常见的碱金属元素电离电位较低,通常采用单带的结构,即将样品直接涂于带上,逐渐加热升温,使被测元素蒸发电离。铅的电离过程中,通过添加发射剂可以降低电离温度、提高电离效率。对于电离能较高的元素采用三带的结构进行电离,三带热电离离子源结构示于图2,其结构与Phoenix仪器热电离离子源一致。

离子引出及传输系统是质谱仪器设计的一个重要部件,传输效率的高低直接影响信号强度的大小和测量的精度。与传统磁质谱相比,自制的TI-TOF-MS仪器离子源中无需引入高压来增大电离后离子的能量。仪器设计中,在离子源的中间带上引入一个推斥电压,电压范围为0~20 V,将离子推斥出金属带,之后是静电透镜对离子束进行聚焦,以降低进入飞行时间质量分析器后离子的能量色散和位置色散。

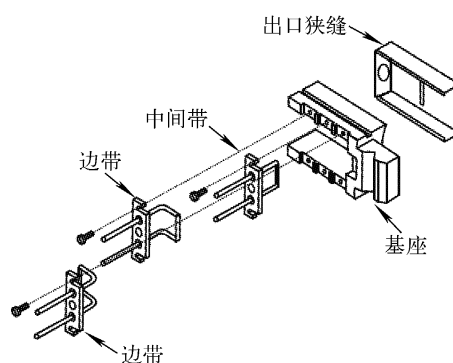


图2 三带热电离离子源结构示意图
Fig.2 Structure of triple filament thermal ionization ion source

1.3 飞行时间质量分析器

飞行时间质量分析器的设计理论已经十分成熟,仪器采用离子垂直引入、双推斥脉冲场和二级有网反射镜的设计^[15,17]。本实验采用了广州禾信公司生产的飞行时间质量分析器^[18-19]。离子进入质量分析器后,经推斥板电压(最大值为 $\pm 1\ 000$ V)推斥后与原来离子运动方向垂直,经过加速电压(最大值为3 000 V)加速后进入无场飞行区。推斥脉冲的频率为12 kHz,离子经推斥后在加速电场中加速,经过一个无场漂移区后在反射电压作用下重新回到无场漂移区,最终到达检测器。加速区长0.04 m,无场漂移区长0.36 m,反射区长0.14 m,离子在飞行时间质量分析器中飞行距离约为1.04 m。

1.4 检测与数据采集系统

信号采集系统由一个法拉第板和一个微通道板检测器组成,离子源产生的离子流信号强度通过法拉第板监测,而经过飞行时间质量分析器后的离子到达微通道板检测器。信号经放

大后由双通道的模拟数字变换器(analog-digital converter, ADC)数据采集卡进行采集^[20],其处理能力为8 M/s,能够分辨最短为10 ns的信号。采集后的数据经数据传输线与计算机相连,通过编写的LabVIEW软件对测量的数据进行采集及处理。

2 结果与讨论

2.1 仪器性能优化

铅是难电离易挥发的元素,可以采用加磷酸-硅胶作为固定剂和发射剂来降低铅的实际电离温度。因此,本实验通过测量铅同位素的方法对仪器进行优化调节。

将涂好的样品装入样品腔,待真空度达到要求后开始测量。按照建立的升温程序缓慢升高灯丝电流,使灯丝温度达到铅电离的温度;调节各电压参数,如TOF-MS的正负脉冲电压、加速电压ACCE、栅极电压Grid和反射电压B-Plate,优化仪器灵敏度和分辨率,测量时仪器的主要工作参数列于表1。待信号强度较高且稳定后开始测量。

2.2 仪器性能指标

2.2.1 质量范围 飞行时间质谱的质量范围由排斥脉冲频率、排斥电压、加速电压等参数决定,因TI-TOF-MS仪器主要关注无机金属离子及其多原子离子氧化物的形成情况,实际使用的质量范围较窄,所以TI-TOF-MS可测量

的质量范围为 m/z 6~320,包含了Li到U氧化物离子的质量范围,能够满足热电离质谱对仪器质量范围的要求。

表1 测量时仪器的工作参数

Table 1 Experiment parameters of TI-TOF-MS

参数	数值	参数	数值
真空度	5×10^{-4} Pa	加速电压	-2700 V
排斥频率	12000 Hz	反射电压	654 V
排斥电压	18.7 V	栅极电压	275 V
透镜电压1	-13.5 V	脉冲电压+	950 V
透镜电压2	-15.4 V	脉冲电压-	-950 V
出口电压	-6.31 V	公共电压	41.42 V

2.2.2 质量分辨率 质谱仪器的分辨率是区分不同质量数 M 和 ΔM 两种离子的能力,通常用 R 表示,飞行时间质谱中采用半峰宽的计算方法,其计算公式如下:

$$R_{\text{FWHM}} = \frac{M}{\Delta M} \quad \text{或} \quad R_{\text{FWHM}} = \frac{t}{2\Delta t}$$

式中: R_{FWHM} 为分辨率, M 为质量数, ΔM 为半峰宽质量数, t 为离子峰中心对应的飞行时间, Δt 为离子峰的半峰宽对应的时间。

TI-TOF-MS测量的是无机同位素离子,一般情况下所需的分辨率不高。测量结果表明,当处于 m/z 208位置时,仪器的质量分辨率超过2 000,详细数据列于表2。

表2 分辨率和质量稳定性

Table 2 Mass resolution and mass stability of TI-TOF-MS

时间/h	左峰质量数	右峰质量数	分辨率	峰中心质量数	质量精度/ 10^{-5}
0	207.9562	208.0573	2057	208.0068	
1	207.9720	208.0700	2123	208.0210	6.85
2	207.9755	208.0703	2194	208.0229	7.76

2.2.3 质量稳定性 质量稳定性是在较长的时间内某元素的质量峰中心偏移的程度。质量稳定性主要与电源的精度、环境温度的变化、恒比鉴别器和前置放大器的转换精度、ADC的时间测定精度以及谱峰的定标方法等有关。峰中心的确定方法是先确定半峰宽的高度,然后分别读取左右半峰高处的质量数。实验考察了在

不改变其他工作参数的条件下,²⁰⁸Pb信号在2 h内的质量稳定性,结果表明,²⁰⁸Pb的质量峰中心由208.006 8漂移至208.022 9,仪器的2 h质量稳定性为 7.76×10^{-5} ,质量稳定性较好。

2.2.4 同位素比值的测量 对测量所得的450个数据进行处理,根据结果绘制铅同位素

比值变化曲线,示于图3。从图3可以看出,铅的同位素比值 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 随时间发生波动变化,但比值大小一直稳定在平均值附近。对450个数据每10个取平均值后,计算得到 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比值的精密度分别为0.85%、0.27%和0.55%。需要注意的是,当采用不同的计算方法时,得到的同位素比值测量精度也会不同。

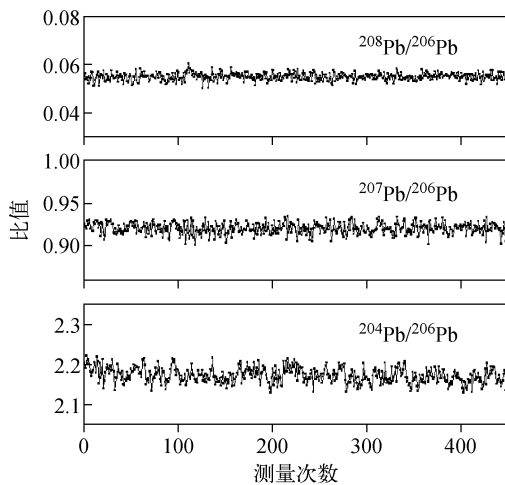


图3 铅同位素比值变化曲线

Fig. 3 Change curve of isotope ratio of lead

2.3 仪器的应用

自制的 TI-TOF-MS 主要优势在于它能够同时记录质量数相差较大的不同离子和热电离过程中各离子的产生情况;另一优势是它能够快速记录瞬时信号信息,这为研究热电离过程中离子强度变化提供了技术支持。

将 TI-TOF-MS 用于研究铀的热电离过程中各离子和多原子离子的产生情况,天然铀标准物质中铀电离时产生的铀离子 $^{238}\text{U}^+$ 和铀氧离子 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ 的信号谱图示于图4。因为 ^{235}U 和 ^{238}U 的丰度相差2个数量级,所以铀离子 $^{235}\text{U}^+$ 和铀氧离子 $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{235}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ 的信号需放大后才能看到。图4表明,在铀的热电离过程中,铀氧化物离子和铀离子可能会同时产生,并且氧化物离子的信号强度可能大于铀离子的信号强度。

当改变不同热电离参数时, TI-TOF-MS 可用于监测热电离过程中不同离子信号强度的

变化情况,如铀在不同电流条件下的原子化效率的变化情况,结果示于图5。从图5可以看出:如果希望铀离子尽可能电离,样品带电流不宜过大;而只有在大电流条件下,铀氧化物的信号强度才较大。

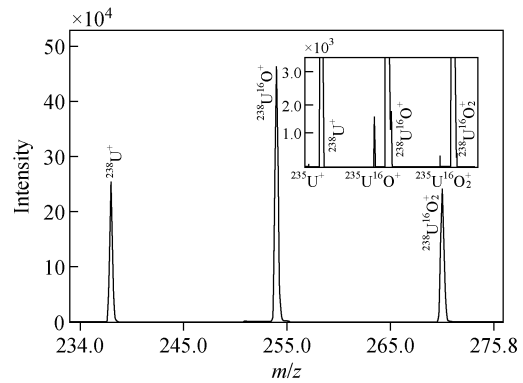
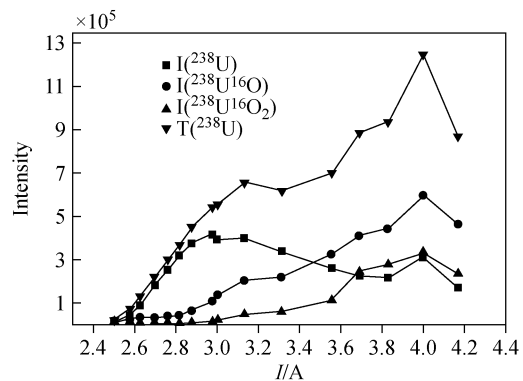


图4 铀及铀氧化物的质谱图

Fig. 4 TI-TOF-MS spectrum of uranium and oxide uranium



注:图中I为各离子的信号强度;

T为铀原子和多原子离子信号强度的总和

图5 铀的原子化效率随电流的变化曲线

Fig. 5 Relationship of the current vs uranium ionization ratio

3 结论及展望

本实验室自行研制了热电离飞行时间质谱仪,该仪器能同时检测质量范围为 m/z 6~320的离子,仪器在 m/z 208处的质量分辨率可以达到2000,2 h内质量稳定性为 7.76×10^{-5} ,测量 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 同位素比值精密度分别为0.85%、0.27%和0.55%,编写的 LabVIEW 软件能够较好地采

集和处理数据。

TI-TOF-MS 为研究热电离行为提供了一种新的方法,它能够检测热电离过程中全质量范围内不同离子产生的情况,例如,同时监测铀离子 $^{238}\text{U}^+$ 和铀氧离子 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2^+$ 的信号,也可以了解离子源中元素电离的全过程,在研究各元素的电离行为方面具有广阔的应用前景。但同时也看到,自制的 TI-TOF-MS 仪器结构简单,与传统 TIMS 仪器相比,其测量同位素比值的精度有较大差异;而与同类飞行时间质谱相比,分辨率等还有待进一步提高。后续研究工作应着重于提高仪器的稳定性和离子的传输效率。

致谢:感谢李金英、周振、林跃武、邹盛强、肖国平、石磊、李林强等同志给予的大力支持和帮助!

参考文献:

- [1] NEBEL-JACOBSEN Y, SCHERER E E, MÜNKER C, et al. Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U-Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2005, 220(1): 105-120.
- [2] 朱明燕,郭冬发,崔建勇,等. TIMS 测定铀矿石样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 的方法研究[J]. *铀矿地质*, 2009, 25(3): 184-192.
ZHU Mingyan, GUO Dongfa, CUI Jianyong, et al. Methods for the determination of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ in uranium ores by TIMS[J]. *Uranium Geology*, 2009, 25(3): 184-192(in Chinese).
- [3] KRAIEM M, MAYER K, GOUDER T, et al. Experimental investigation of the ionization mechanisms of uranium in thermal ionization mass spectrometry in the presence of carbon[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 289(2): 108-118.
- [4] 李已才,梁帮宏,陈云明,等. 碳纳米管在铀的热电离质谱测量中的应用研究[J]. *质谱学报*, 2014, 35(2): 132-137.
LI Yicai, LIANG Banghong, CHEN Yunming, et al. Application of carbon nanotubes in the measurement of uranium by TIMS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2014, 35(2): 132-137(in Chinese).
- [5] ZHAI L H, DENG H, WEI G Y, et al. A new ohmic-heating based thermal ionization cavity source for mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 305(1): 45-49.
- [6] 魏海珍,肖应凯,王庆忠,等. 不同金属带的非还原热离子发射特性[J]. *质谱学报*, 2002, 23(2): 76-84.
WEI Haizhen, XIAO Yingkai, WANG Qingzhong, et al. The characteristics of non-reductive thermal ion emission of filament made of various materials[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2002, 23(2): 76-84(in Chinese).
- [7] WEI H Z, JIANG S Y, HEMMING N G, et al. An improved procedure for separation/purification of boron from complex matrices and high-precision measurement of boron isotopes by positive thermal ionization and multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2014, 123: 151-160.
- [8] LI C F, LI X H, LI Q L, et al. Yang rapid and precise determination of Sr and Nd isotopic ratios in geological samples from the same filament loading by thermal ionization mass spectrometry employing a single-step separation scheme[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 727: 54-60.
- [9] WAYNE D M, HANG W, MCDANIEL D K, et al. A linear time-of-flight mass analyzer for thermal ionization cavity mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(7): 1 175-1 194.
- [10] WAYNE D M, HANG W, MCDANIEL D K, et al. The thermal ionization cavity (TIC) source: Elucidation of possible mechanisms for enhanced ionization efficiency[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 216(1): 41-57.
- [11] 何坚,黄如俊,李刚,等. 小型高分辨电子轰击离子源反射式飞行时间质谱仪的研制[J]. *分析化学*, 2015, 40(10): 1 616-1 621.
HE Jian, HUANG Rujun, LI Gang, et al. Development of miniature high resolution electron impaction source time-of-flight mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 40(10): 1 616-1 621(in Chinese).
- [12] 李灵锋,李卫峰,王小华,等. 双电离源(辉光放

- 电/激光溅射电离)四极杆质谱仪的研制[J]. 分析化学, 2015, 40(7): 983-988.
- LI Lingfeng, LI Weifeng, WANG Xiaohua, et al. Development of dual-source (glow discharge/laser ablation & ionization) quadrupole mass spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 40(7): 983-988(in Chinese).
- [13] 邹冬璇, 殷志斌, 张伯超, 等. 激光电离飞行时间质谱技术用于古代瓷片中元素的检测及元素成像分析[J]. 分析化学, 2015, 40(4): 498-502.
- ZOU Dongxuan, YIN Zhibin, ZHANG Bochao, et al. Elemental analysis of porcelain shards by laser ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 40(4): 498-502(in Chinese).
- [14] GUO C, HUANG Z, GAO W, et al. A home-made high-resolution orthogonal-injection time-of-flight mass spectrometer with a heated capillary inlet[J]. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(1): 013109-1-013109-6.
- [15] 谭国斌, 黄正旭, 高伟, 等. 宽离子能量检测范围垂直引入反射式飞行时间质谱仪的研制[J]. 分析化学, 2013, 41(10): 1 614-1 619.
- TAN Guobin, HUANG Zhengxu, GAO Wei, et al. Development of orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer for detection of ions with wide energies distribution[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(10), 1 614-1 619(in Chinese).
- [16] ELISEEV S. Design, construction and commissioning of an ortho-tof mass spectrometer for investigations of exotic nuclei [D]. Universit Tsbibliothek Giessen, 2004.
- [17] DODONOV A F, KOZLOVSKI V I, SOULIMENKOV I V, et al. High-resolution electrospray ionization orthogonal-injection time-of-flight mass spectrometer[J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2000, 6(6): 481-490.
- [18] GUO C, GAO W, HUANG Z, et al. Design and performance of a desktop time-of-flight mass spectrometer for analyzing metal ions[J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2012, 18(4): 349-360.
- [19] GAO W, HUANG Z, NIAN H, et al. A novel gas analysis system for metallurgical materials based on time-of-flight mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2010, 294(2): 77-82.
- [20] WANG Y, XU H, LI Q, et al. A high-efficiency real-time digital signal averager for time-of-flight mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2013, 27(10): 1 155-1 167.