

# 离子阀技术在垂直引入式飞行时间质谱仪中的应用

闫书雄<sup>1,2</sup>, 朱 辉<sup>3</sup>, 莫 婷<sup>4</sup>, 高 伟<sup>1,2</sup>, 黄正旭<sup>1,2</sup>

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广东 广州 510632;

2. 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广东 广州 510632;

3. 昆山禾信质谱技术有限公司, 江苏 昆山 215311;

4. 广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

**摘要:**垂直引入式飞行时间质谱仪(O-TOF MS)是以脉冲的工作方式对样品进行检测,对于离子源产生的连续离子流利用率极低。为了使 O-TOF MS 更好地匹配离子源,在自制的大气压接口垂直引入式飞行时间质谱仪(API-O-TOF MS)的基础上开发了离子阀技术,将原本连续进入推斥区的离子流调制为与推斥脉冲同步的离子团,提高推斥占空比,进而提高离子利用率。通过进一步研究富集原理以及分析富集参数的影响,确定了离子富集的最佳参数。以 PPG-1000 为实验对象,在同条件下,离子信号强度普遍提升 1 个数量级以上。该结果表明,离子阀技术在 O-TOF MS 中的应用可有效提高仪器的离子利用率。

**关键词:**垂直引入式飞行时间质谱仪(O-TOF MS);离子利用率;离子阀;占空比

**中图分类号:** O657.63      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1004-2997(2017)03-0294-08

**doi:** 10.7538/zpxb.2016.0083

## Application of Ion Valve Technology in an Orthogonal-Injection TOF Mass Spectrometer

YAN Shu-xiong<sup>1,2</sup>, ZHU Hui<sup>3</sup>, MO Ting<sup>4</sup>, GAO Wei<sup>1,2</sup>, HUANG Zheng-xu<sup>1,2</sup>

(1. *Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environmental, Ji'nan University,*

*Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Provincial Engineering Research Center  
for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Guangzhou 510632, China;*

*3. Kunshan Hexin Mass Spectrometry CO., LTD., Kunshan 215311, China;*

*4. Guangzhou Hexin Analytical Instrument CO., LTD., Guangzhou 510530, China)*

**Abstract:** It is known that continuous ion beams generated by normal ion sources cannot be detected completely by an orthogonal-injection time of flight mass spectrometer (O-TOF MS). A duty cycle is defined as by the ratio of the ions accelerated by a TOF pusher to continuous ion beams introduced to the pusher. Typically, the duty cycle of

收稿日期:2016-05-31;修回日期:2016-10-07

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ170067);广东省工程中心建设项目(2015B0903029)资助

作者简介:闫书雄(1991—),男(汉族),河南人,硕士研究生,环境科学专业。E-mail: yanshxvip@163.com

通信作者:黄正旭(1982—),男(汉族),福建人,副研究员,从事飞行时间质谱仪器开发研究。

E-mail: huangzhengxu@jnu.edu.cn

网络出版时间:2017-04-13;网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20170413.0933.014.html>

the O-TOF MS is between 5% to 20% depending on the instrument geometry and the  $m/z$  value of the ion, because most of the ions are lost while they pass through the pusher during the period among the acceleration pulses of the pusher. To solve the low duty cycle problem, a new technique has been put forward to improve the duty cycle of an O-TOF MS to some degree. The core of the technique relies on an ion valve placed on the skimmer2, or the end-cap of the RF quadrupole, that has the function to transmit or stop the ion beam. By using the ion valve technology, the RF quadrupole is turned into an ion trap, which ejects ions axially into the TOF synchronously with the TOF pusher. A delay between the ejection timing of the RF quadrupole and the push timing of the O-TOF MS leads to the mass synchronization. The ions can be detected with a duty cycle of near 100% in a certain mass range and a much higher sensitivity can be realized. It is noted that the synchronous mode is only suitable for the circumstances where recording the complete mass spectrum is not necessary but a higher sensitivity is expected for a certain mass range. The limitation of a mass range is caused by the spatial spread which occurs during the flight from skimmer2 to the pusher, because the lower  $m/z$  ions would move faster than the higher  $m/z$  ions in the same acceleration DC field if ions obtained the same kinetic energy. Our future effort will be try to improve a duty cycle in a larger mass range. Here, we presented the simulation results for several ion valve configurations and their comparison with experimental measurements. The experiment results showed that the application of an optimized ion valve could improve the peak intensities of some masses more than an order of magnitude. The ion valve technology could be a promising synchronous technique for O-TOF MS.

**Key words:** orthogonal-injection time of flight mass spectrometer (O-TOF MS); ion utilization; ion valve; duty cycle

垂直引入式飞行时间质谱仪(O-TOF MS)以高分辨、高质量精度以及易与多种离子源联用等优点,广泛应用于环境科学、医药学、矿物分析等领域<sup>[1-5]</sup>。O-TOF MS是以脉冲的方式截取进入推斥区的离子<sup>[3]</sup>,将其垂直加速并最终检测的,因此对于连续离子源产生的离子利用率低,影响仪器的灵敏度,导致一些痕量物质无法有效检出<sup>[6]</sup>。

O-TOF MS使用常规离子推斥方式时,占空比较低,通常为5%~20%<sup>[3-6]</sup>。对于以TOF作为检测器的串联质谱,通常利用前级四极杆或离子阱截断原本连续的离子流,将离子调制为与TOF同步的离子团。Chernushevich等<sup>[6]</sup>采取在碰撞室贮留离子并与推斥脉冲同频率释放的方式提高占空比,但得到的质量范围很小;随后,Hashimoto等<sup>[3]</sup>利用离子阱对离子的筛选功能先后分时释放大质荷比和小质荷比离子,使它们同时到达推斥区,以增大质量范

围,但调制过程复杂且难以控制;Loboda等<sup>[5]</sup>借鉴Hashimoto的做法在碰撞室后加了小离子阱,调制不同质荷比的离子同步到达推斥区,获得了较大的质量范围,但实际应用同样有限。

本工作将在自制的大气压接口垂直引入式飞行时间质谱仪(API-O-TOF MS)的基础上<sup>[7-8]</sup>,针对推斥区离子利用率不高的问题,在传输区增加离子阀技术,希望能有效地提高推斥占空比、改善仪器灵敏度,并在此基础上对富集原理和规律做研究总结。

## 1 仪器结构与原理

自制的飞行时间质谱仪主要由离子源、传输调制系统和质量分析器构成,仪器整体结构示意图于图1。

离子源产生的样品离子经不锈钢毛细管进入分子离子反应装置(molecule ion reactor, MIR)<sup>[9-10]</sup>,在MIR高频电场的作用下与背景

气体碰撞并逐渐汇聚到中轴线上,通过 Skimmer1 传输至射频四极杆(radio frequency quadrupole, RFQ)<sup>[11-12]</sup>;离子在 RFQ 射频场中进一步碰撞冷却,动能趋于零,再经过加有直流电的 Skimmer2 进入直流四极杆(direct current quadrupole, DCQ)<sup>[13]</sup>,经 DCQ 及离子光学系统(LENSE)<sup>[14]</sup>调制为扁平的离子束,进入质量分析器;在排斥脉冲的作用下,离子经加速区进入无场飞行区,并在反射区发生反射再次进入无场飞行区,最终到达微通道板(micro-channel plate, MCP)产生检测信号。

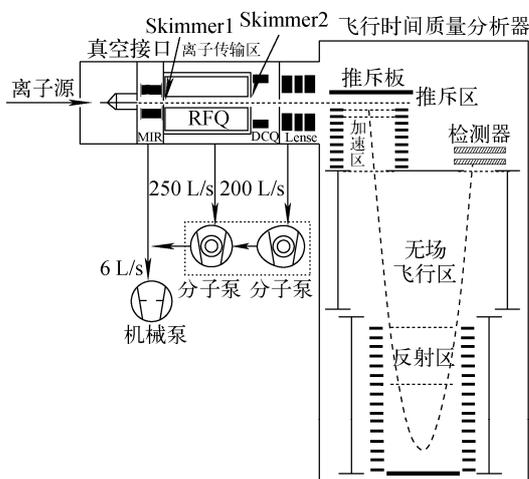


图1 API-O-TOF MS 结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of API-O-TOF MS

分辨率和灵敏度是飞行时间质谱仪两项重要的性能参数,本实验自制的仪器已达到较高分辨率<sup>[7]</sup>,但灵敏度仍有待提升。占空比是限制飞行时间质谱仪灵敏度的主要因素<sup>[3]</sup>,连续进样的离子流中绝大多数离子都直接穿过排斥区,并未被有效地排斥加速。对于某个离子,可根据质荷比  $m/z$  计算其在加速区的排斥占空比为:

$$\text{Duty Cycle} = \frac{l}{\sqrt{\frac{E_K}{2(m/z)}}} \times f \quad (1)$$

式中,  $l$  代表排斥区开孔的有效长度,  $z$  为离子所带电荷数,  $m$  为离子质量,  $f$  为排斥脉冲频率,  $E_K$  为进入 TOF 的离子动能。代入 API-O-TOF MS 的参数,可计算出对于  $m/z$  100~1 000 的离子,单一离子的排斥效率在 16%~53% 之间,且质荷比越低的离子排斥占空比越低。

## 2 改进方案与实验部分

### 2.1 传输区电场的改进

对 API-O-TOF MS 的传输区进行改进,改进后的装置示意图示于图 2。使用离子阱的离子门技术<sup>[3, 5, 15-16]</sup>,当 Skimmer2 脉冲处于高电平时,连续的离子流被截断并于四极杆与出口电极之间富集,示于图 2a;低电平时,离子放出,TOF 排斥脉冲经一定延时后工作,将放出的离子团垂直引入加速区并得以检测,示于图 2b。

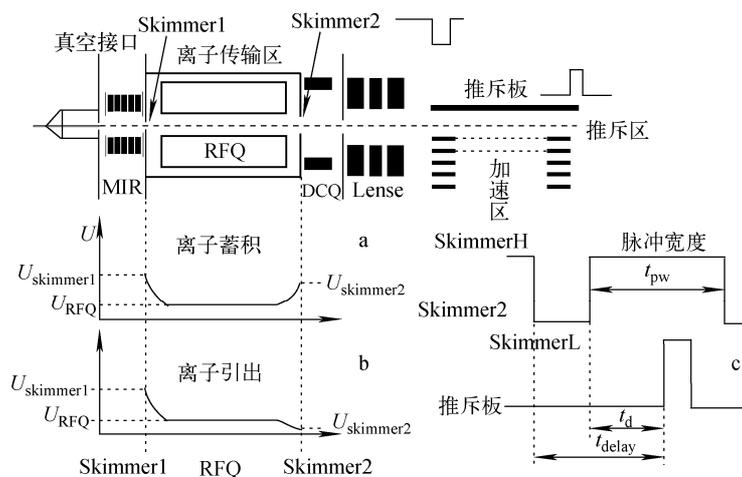


图2 改进后,离子蓄积(a)和离子引出(b)状态下四极杆轴心位置的直流电压分布图以及离子阀工作时序图(c)

Fig.2 Schematic of improved transmission region, plots of potential vs coordinate in storage (a) and release (b) mode and timing diagram (c) of gating voltages and TOF pulses

保持原有机械结构不变,将 RFQ 出口电极 Skimmer2 上的直流电压改为脉冲电压,该脉冲与 TOF 推斥脉冲同步,如图 2c。该技术可使 TOF 很好的适用于连续的离子源,从而极大地提高 TOF 的占空比及仪器的灵敏度。

## 2.2 实验方案

采用聚丙二醇 (PPG-1000) 标准品作为验证样品,评估离子阀相关参数,如延迟时间、富集时间、阈值电压等对占空比的影响,研究其相关性及其规律。

实验所需的 PPG-1000 标准品及甲醇均购自阿拉丁工业公司。将标准品配制成浓度为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L 的 PPG-1000 甲醇溶液,通过 ESI 离子源以  $5 \mu\text{L}/\text{min}$  流速进样。

## 3 结果和讨论

### 3.1 质量窗口

根据电学、力学及运动学原理,建立离子运动模型,其离子团变化示意图示于图 3。根据能量守恒定律及牛顿运动定律可知, $m/z$  不同的离子在相同电场的作用下加速度不同,且  $m/z$  越小的离子加速度越大,速度越快;随着离子的运动,不同  $m/z$  的离子在水平方向的速度差不断增大、位置分散也不断增大,到达推斥区的时间不再同步,这就导致推斥时出现质量歧视。

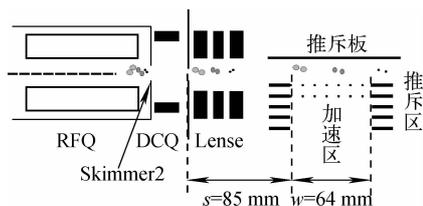


图 3 离子团变化示意图

Fig. 3 Scheme illustrating ion motion after leaving Skimmer2

**3.1.1 窗口位置** 推斥区的质量歧视带来对离子的不完全推斥,进而造成谱图出现质量窗口的现象。根据改进原理可知,Skimmer2 下降沿到推斥脉冲上升沿的时间  $t_{\text{delay}}$  决定了质量窗口的位置。由运动学原理可求出:

$$t_{\text{delay}} = a \left( \sqrt{\frac{m}{z}} \right) \quad (2)$$

其中,  $a$  为仅由传输区物理尺寸及电场电压决

定的常数,  $m$  为相对原子质量,代入仪器参数可求得  $a = 1.906 \times 10^{-6}$ 。

通过公式(2)可以确定不同质荷比离子所需的延迟时间,从而更好的优化富集参数。

$t_{\text{delay}}$  理论推导值与实验数据的对比示于图 4,二曲线特征相似,基本吻合。

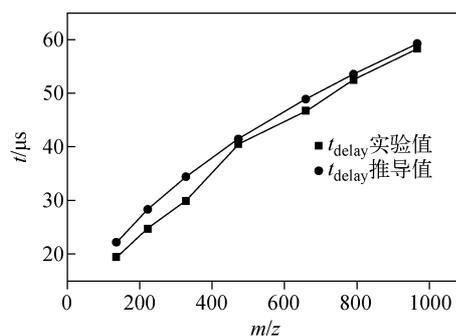


图 4 不同质荷比离子的  $t_{\text{delay}}$  关系曲线

Fig. 4 Relation curve of  $t_{\text{delay}}$  with different  $m/z$

**3.1.2 窗口范围** 结合自制的 API-O-TOF MS 具体尺寸,可推算出对质荷比为  $(m/z)_{\text{ref}}$  的离子做最优富集的质量窗口的近似范围。将有效推斥口长度  $l$  近似为推斥区的开口宽度,即  $l = w = 64 \text{ mm}$ ,将 Skimmer2 到推斥区长度  $s = 85 \text{ mm}$  的保守场近似为电势差  $U$  的匀强电场,则质量窗口大小可以简化为一个简单的追击问题确定出来。以  $(m/z)_{\text{ref}}$  的离子到达推斥口中心为临界时间  $t$ ,计算此时推斥口两端的离子质荷比,运动方程组为:

$$\begin{cases} \left( \sqrt{\frac{2U}{(m/z)_{\text{ref}}}} \right) \times \frac{t}{2} = s + \frac{w}{2} \\ \left( \sqrt{\frac{2U}{(m/z)_{\text{min}}}} \cdot \sqrt{\frac{2U}{(m/z)_{\text{ref}}}} \right) \times \frac{t}{2} = \frac{w}{2} \\ \left( \sqrt{\frac{2U}{(m/z)_{\text{ref}}}} \cdot \sqrt{\frac{2U}{(m/z)_{\text{max}}}} \right) \times \frac{t}{2} = \frac{w}{2} \end{cases} \quad (3)$$

解方程可得,质量窗口范围为  $(78.5\% \sim 134.5\%) \times (m/z)_{\text{ref}}$ 。根据计算出的质量窗口范围可知,在对目标离子的最优富集中,质量窗口范围仅与目标离子的  $(m/z)_{\text{ref}}$  有关,且  $(m/z)_{\text{ref}}$  越大,质量窗口越宽。

浓度为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L 的 PPG-1000 甲醇溶液,以  $5 \mu\text{L}/\text{min}$  流速进样,在 1 s 内累积得到的质谱图示于图 5。图 5a 为普通模式下谱图,RFQ 上加带 35 V 直流偏置的射频电压,

Skimmer2 加 31 V 直流, 排斥板以 10 kHz 频率排斥, 得到的离子信号强度低, 无质量歧视。图 5b 为针对  $m/z$  326 离子优化富集得到的谱图, RFQ 上直流偏置不变, Skimmer2 加 10 kHz 脉冲, 脉宽 89  $\mu$ s, 高电位 39 V, 低电位 31 V, 谱图呈现出质量窗口的特点, 以信噪比 (S/N) 大于 3 作为有效信号, 检测范围约为  $m/z$  177~441, 窗口宽度 263。图 5c 为针对  $m/z$  790 离子优化富集得到的谱图, Skimmer2 加 10 kHz 脉冲, 脉宽 79  $\mu$ s, 高电位 37.5 V, 低电位 31 V, 质量窗口范围  $m/z$  495~1 054, 窗口宽度 582。实验得出的窗口宽度比值与  $m/z$  326 与 790 比值近似相等, 符合推导出的规律。质量窗口范围与推导出的范围基本一致, 仅窗口左侧范围较推导公式偏小, 这可能与离子阀的电场有关。

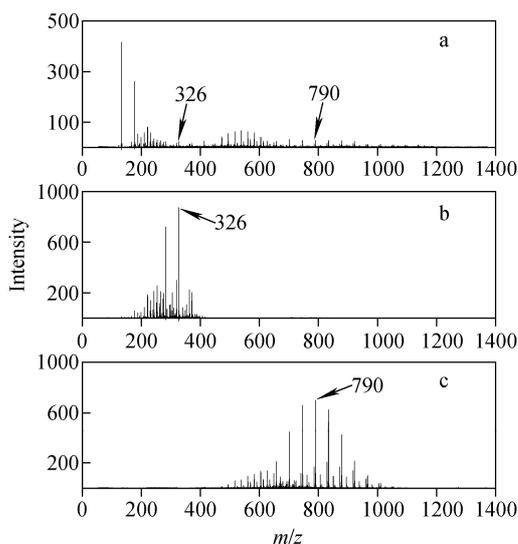


图 5 普通模式 (a),  $m/z$  326 (b) 和  $m/z$  790 (c) 离子优化富集得到的质谱图  
Fig. 5 Mass spectrum of normal mode (a), synchronous mode optimized for  $m/z$  326 (b) and  $m/z$  790 (c)

离子阀附近的电场示于图 6。富集模式下, 离子阀打开时, 离子的动能与离子到 Skimmer2 的距离直接相关<sup>[6]</sup>, 越靠近 Skimmer2 的位置电势差  $\Delta U_{\text{Sk}2}$  越大, 离子获得的初始动能越大, 导致了即使是相同  $m/z$  的离子初速度也不同, 从而在飞行过程中产生了显著的位置分散。当位于 Skimmer2 位置的离子 A 穿过排斥

区时, 位于 RFQ 末端的离子 B 却能落在有效排斥区内, 进而造成了质量窗口左侧范围的扩大。

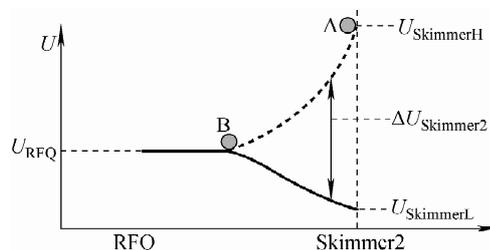


图 6 离子阀电场示意图  
Fig. 6 Schematic of electric field at ion valve

### 3.2 富集参数的影响

为了更好地应用离子阀技术, 进一步研究富集脉宽 (pulse width) 及富集阈值 (SkimmerH) 等参数对信号强度的影响。采用电子光学软件模拟 RFQ 四极杆中心轴线附近电场, 离子富集和释放时的电势示于图 7。

离子富集时, 靠近 Skimmer2 的电场形成了一个锥面, 对带电离子有切向加速度, 随着富集脉宽增大, 离子在 RFQ 中蓄积时间增长, 富集的离子数量增加, 但空间分散及动能分散加剧; 同时伴随着带电离子源源不断地涌入 RFQ 与 Skimmer2 之间的狭小区域, 空间电荷效应<sup>[17]</sup>不断增强, 离子的空间分散进一步扩大; 离子在传输区的冷却聚焦效果变差, 进入 TOF 的离子分散也不断增大。当富集脉宽过大, 富集时间过长时, 质量分析器已无法有效地补偿离子分散, 离子聚焦效果变差, 离子信号强度降低。阈值电压决定了离子阀挡板的高度, 只有阈值电压足够高才能有效地截留离子, 但过大的阈值同样会加剧离子分散。

使用浓度为  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L 的 PPG-1000 甲醇溶液, 以 5  $\mu$ L/min 流速进样, 选择  $m/z$  790 离子为实验对象, 以阈值为自变量, 优化富集脉宽、脉冲延时等其余参数, 得到不同阈值下的信号强度曲线, 示于图 8a; 脉宽作为一个周期内高电平的持续时间, 对应离子在 RFQ 中的富集时间, 同理, 得到不同脉宽下的信号强度曲线, 示于图 8b。实验结果与模拟分析结果一致, 即提高富集阈值、富集脉宽可以提升信号强度, 但参数值过大反而抑制信号强度。

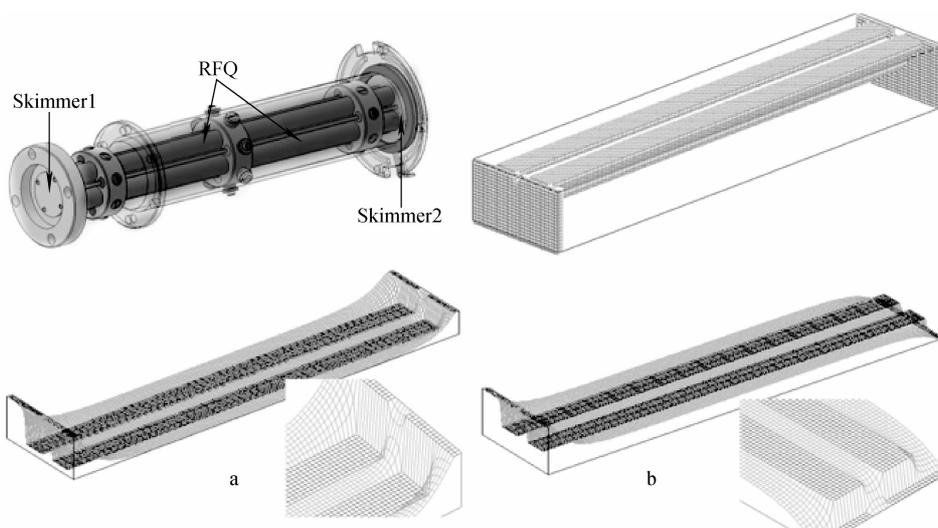


图7 离子富集装置在蓄积(a)和引出(b)离子状态下的直流电势模拟图

Fig. 7 Simulation of ion enrichment apparatus in storage (a) and release (b) mode

进一步通过实验的方式,得到不同  $m/z$  离子富集的最优参数(以目标离子增益最大为原则),结果列于表1。

由表1可以看出,对不同  $m/z$  离子做最优富集,信号强度普遍提升1个数量级以上。对于  $m/z$  较大的离子,应设置较小的富集脉宽( $t_{pw}$ )和较大的脉冲延时( $t_d$ );而对于  $m/z$  较小的离子,则应设置较大的富集脉宽和较小的脉冲延时。

同时由富集原理可推出,脉宽与脉冲延时应满足:

$$t_d + (T - t_{pw}) = f(m/z) = t_{delay} \quad (4)$$

其中,  $T$  为推斥脉冲的周期,  $f(m/z)$  为关于  $m/z$  的函数式,由公式(2)确定。

由3.1.1节可知,  $m/z$  越大的离子,  $t_{delay}$  越大,这与表1中的参数规律相同。通过联立公式(2)、(4),可以确定质荷比为  $m/z$  离子的最优富集参数。

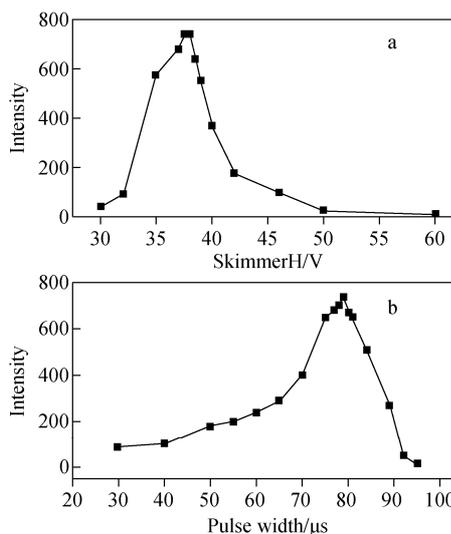


图8 针对  $m/z$  790 实验得到的信号强度与阈值电压(a)和脉冲宽度(b)的关系曲线

Fig. 8 Experiment results as a function of the skimmer2 voltage (a) and the pulse width (b)

表1 不同质荷比离子的最优富集参数表

Table 1 Best parameters of different  $m/z$

| 质荷比<br>$m/z$ | 脉冲延时<br>Pulse delay/ $\mu s$ | 脉宽<br>Pulse width/ $\mu s$ | 阈值<br>Threshold/V | 信号强度增益倍数<br>Signal strength gain |
|--------------|------------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------------|
| 157.25       | 12.4                         | 91                         | 36.4              | 23.09                            |
| 221.36       | 15.7                         | 91                         | 38.5              | 39.28                            |
| 326.49       | 18.9                         | 89                         | 39                | 46.75                            |
| 472.66       | 23.4                         | 83                         | 38                | 34.07                            |
| 657.86       | 27.7                         | 81                         | 38                | 22.19                            |
| 790.01       | 31.5                         | 79                         | 37.5              | 24.13                            |
| 966.19       | 36.3                         | 78                         | 36                | 21.66                            |

#### 4 结论

在自制的 API-O-TOF 基础上,对传输区进行了改造,在 Skimmer2 上加装离子阀,控制离子富集并与推斥脉冲同步释放,提升了推斥占空比。以信号强度最优为原则,在固定的离子阀释放电压下,对 PPG-1000 产生的离子峰优化富集,测试结果显示,离子信号强度普遍提高了 1 个数量级以上,离子利用率显著提高,这为痕量物质的测量提供了条件。受制于实验条件,本工作未讨论离子阀富集参数中 RFQ 电压以及释放电压 SkimmerL 的影响,后续将对富集增益与质量窗口范围的关系等问题做进一步的研究。

#### 参考文献:

- [1] DODONOV A F, KOZLOVSKI V I, SOULIMENKOV I V, et al. High-resolution electrospray ionization orthogonal-injection time-of-flight mass spectrometer[J]. *European Mass Spectrometry*, 2000, 6(6): 481-490.
- [2] VERENTCHIKOV A N, ENS W, STANDING K G. Reflecting time-of-flight mass spectrometer with an electrospray ion source and orthogonal extraction[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(1): 126-133.
- [3] HASHIMOTO Y, HASEGAWA H, SATAKE H, et al. Duty cycle enhancement of an orthogonal acceleration TOF mass spectrometer using an axially-resonant excitation linear ion trap[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2006, 17(12): 1 669-1 674.
- [4] 黄正旭,郭长娟,陈华勇,等. 大气压基体辅助激光解析离子源发展及其应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(10): 1 910-1 916.  
HUANG Zhengxu, GUO Changjuan, CHEN Huayong, et al. The development and applications of atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(10): 1 910-1 916(in Chinese).
- [5] LOBODA A V, CHERNUSHEVICH I V. A novel ion trap that enables high duty cycle and wide  $m/z$  range on an orthogonal injection TOF mass spectrometer[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2009, 20(7): 1 342-1 348.
- [6] CHERNUSHEVICH I V. Duty cycle improvement for a quadrupole-time-of-flight mass spectrometer and its use for precursor ion scans[J]. *Eur J Mass Spectrom*, 2000, 6(6): 471-480.
- [7] 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.
- [8] 莫婷,胡帆,朱辉,等. 台式大气压离子源飞行时间质谱仪的研制及性能表征[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(3): 307-312.  
MO Ting, HU Fan, ZHU Hui, et al. Development and characterization of a desktop time-of-flight mass spectrometer with atmospheric pressure ionization[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2014, 33(3): 307-312(in Chinese).
- [9] GUO C, HUANG Z, GAO W, et al. Combining capillary with radio-frequency-only quadrupole as an interface for a home-made time-of-flight mass spectrometer[J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 13(4): 249.
- [10] TOLMACHEV A, CHERNUSHEVICH I, DODONOV A, et al. A collisional focusing ion guide for coupling an atmospheric pressure ion source to a mass spectrometer[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997, 124(1): 112-119.
- [11] SOULIMENKOV I, KOZLOVSKI V, PIKHTELEV A, et al. A new method to study the kinetics of ion decay in a radio frequency quadrupole with resonance rotational excitation[J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2002, 8(2): 99-106.
- [12] 朱辉,郭长娟,张绍飞,等. 飞行时间质谱仪四极杆射频信号放大器的研制[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(8): 927-932.  
ZHU Hui, GUO Changjuan, ZHANG Shaofei, et al. Development of a radio frequency signal amplifier for radio frequency quadrupole in time-of-flight mass spectrometer[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2011, 30(8): 927-932(in Chinese).
- [13] 伍小梅,彭真,董俊国,等. 在线检测挥发性有机物的质子转移反应飞行时间质谱仪的研制[J]. *质谱学报*, 2015, 36(1): 1-7.

- WU Xiaomei, PENG Zhen, DONG Junguo, et al. Development of proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer for on-line detection of volatile organic compounds[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36 (1): 1-7(in Chinese).
- [14] 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.
- [15] HASHIMOTO Y, HASEGAWA H, WAKI I. Dual linear ion trap/orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer with improved precursor ion selectivity[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry Rcm, 2005, 19 (11): 1 485-1 491.
- [16] WHITEHOUSE C M, GUILCICEK E, ANDRIEN B, et al. A two-dimensional ion trap API TOF mass spectrometer[C]. Proceedings of the 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando, May 3-June 4, 1998: 39.
- [17] SILVEIRA J A, RIDGEWAY M E, LAUKIEN F H, et al. Parallel accumulation for 100% duty cycle trapped ion mobility-mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2016.