

小型化离子阱质谱仪在毒品快速采集与分析中的应用

富庆, 尤晓明, 金洁

(公安部第三研究所, 上海 200031)

摘要:本研究设计并搭建了一台尺寸与行李箱相当, 质量仅 30 kg 的小型化离子阱质谱仪。由于毒品的饱和蒸汽压较低, 该仪器以热解吸和载气载带的方式实现毒品样品的进样, 以 10.6 eV 低压氦灯为电离源, 以矩形离子阱作为质量分析器对毒品样品进行检测。通过串联质谱 (MS/MS) 分析, 同时用母离子和碎片离子对毒品进行定性, 提高了毒品检测的准确性。本研究共测试了 8 种毒品样品, 包括 4 种麻醉药品和 4 种精神类药品。它们的特征离子均为质子化的准分子离子 $[M+H]^+$, 分析时间为 2 min, 检出限可达 pg 量级, MS/MS 分析可卡因等毒品可同时得到样品的准分子离子和特征碎片离子信息。该小型化离子阱质谱仪不仅体积小、质量轻, 而且灵敏度高、分析速度快、检测准确性高, 有望成为未来毒品现场快速检测的有力工具。

关键词:快速检测; 小型化离子阱质谱仪; 毒品; 矩形离子阱; 串联质谱

中图分类号: O657.63; TP29

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2019)03-0259-09

doi: 10.7538/zpxb.2018.0095

Application of Portable Ion Trap Mass Spectrometer in Rapid Detection and Analysis of Illegal Drugs

FU Qing, YOU Xiao-ming, JIN Jie

(The Third Research Institute of Ministry of Public Security, Shanghai 200031, China)

Abstract: The spread of narcotics has become one of the most serious problems of modern society, and a lot of studies were focused on the on-site inspection methods of illegal drugs. A high sensitivity, effective and less time-consuming, accurate and easy-to-operate method to detect illegal drugs for on-site operation was developed in the study. A miniaturized rectilinear ion trap mass spectrometer (RITMS) was designed and constructed, which was the equivalent size as a suitcase and weight less than 30 kg. As the characteristics of low saturation steam and high gasification temperature of the drugs, this miniaturized RITMS sample the drug samples by thermal desorber and gas carrier.

收稿日期: 2018-07-19; **修回日期:** 2018-09-27

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFC0800909) 资助

作者简介: 富庆 (1981—), 男 (汉族), 上海人, 硕士研究生, 缉毒自动化专业。E-mail: 21537951@qq.com

通信作者: 尤晓明 (1964—), 男 (汉族), 上海人, 研究员, 主要从事光谱及相关技术在禁毒反恐中的应用。

E-mail: 13621644868@139.com

网络出版时间: 2019-04-16; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20190415.1641.004.html>

And it was composed by a low pressure krypton lamp in 10.6 eV energy as a ionization source, a discontinuous atmospheric pressure interface (DAPI) and a rectilinear ion trap as a mass analyzer. The accuracy of the drug detection was improved by using tandem mass spectrometry through which the qualitative analysis of drugs was carried out using both parent ions and characteristic fragment ions. And the parameters of the instrument were optimized, including the desorber temperature, the flow rate of carrier gas, the time sequence of analysis and cooling, and the voltage of electron multiplier and some others. The results show that 8 different common illegal drugs were detected, including 4 narcotic and 4 psychotropic drugs. Their characteristic ions were all protonated quasi-molecular ions $[M+H]^+$, and the analysis time was 2 min. The limits of detection (LODs) of the drugs were at picogram level. And the quasi molecular ions and characteristic fragment ions of cocaine could be gotten from MS/MS analysis at the same time. The precision of the detection was controlled at about 20% at picogram sample volume. Compared to mass spectrometer for laboratory use and the on-site inspection instruments in use, the miniaturized RITMS has many advantages. Because of the thermal desorption sampler, the ambient ionization source and discontinuous atmospheric pressure interface, it can be used for drug detection without complex pretreatment of samples. And its small volume, light weight, high sensitivity, and fast analysis speed all make it obviously superior for on-site use. And the accuracy of drug detection is greatly improved through the inherent tandem MS capability. It is expected to become a powerful weapon for rapid on-site detection of illegal drugs in the future.

Key words: rapid detection; miniaturized ion trap mass spectrometer; illegal drugs; rectilinear ion trap; tandem mass spectrometry

毒品犯罪及毒品泛滥已构成全球性威胁,有学者研究全球性的毒品犯罪活动后认为,人类社会正在经历一场席卷全球的“第三次世界大战”^[1]。毒品泛滥对我国社会、经济和公共卫生事业的发展构成了严重威胁,我国一直致力于对毒品合成、走私及使用的打击^[2-3]。截至2014年底,全国累计登记吸毒人员295.5万名,全国共破获毒品犯罪案件14.59万起,抓获毒品犯罪嫌疑人16.89万名,缴获各类毒品合计68.95 t^[4]。打击毒品犯罪活动离不开毒品检测技术的支持,常规方法有化学检验法、色谱法、色谱-质谱联用法以及免疫学检测法等^[5-10],这些方法虽然能够满足毒品定性、定量的要求,但同时也存在一定的缺陷。如,需要对样品进行复杂的预处理,耗时较长;需要大量昂贵的仪器,检测成本较高。因此,这些传统的毒品分析方法只适合于实验室,难以应用于现场快速检测。就我国目前严峻的禁毒形势而言,毒品案件侦破中急需体积小、质量轻、快速、准

确、操作简便的现场检测,鉴定毒品的取证设备和技术。

离子阱质谱技术的发展起步于20世纪50年代,先后经历了质量挑选检测、质量挑选贮存、质量挑选喷射和离子阱的小型化四个主要阶段^[11-14]。尽管离子阱的质量分辨率比飞行时间质量分析器(TOF)差,但其具有灵敏度高、分析速度快、对真空要求较低、控制简单、极易实现时间串联等特点,使其在小型化方面的优势明显^[14-18],适合现场检测或在线分析。目前,离子阱质谱在现场环境监测、国防、刑侦、安检、工业过程控制等领域均发挥着重要作用^[19-23]。

离子阱的小型化主要从缩小离子阱的尺寸和简化结构两方面入手^[18]。目前,圆柱形四极离子阱(CIT)和矩形离子阱(RIT)在小型离子阱质谱仪中较常见。相比于CIT,RIT的离子捕获效率和离子存储容量显著提高,因此具有更高的灵敏度、更大的质量分析范围和更好的

分辨率。常见的 RIT 质谱仪的质量分析范围为 m/z 80~450,质量分辨率为 1.5 u。

本研究自行设计与搭建小型化离子阱质谱仪,该仪器的尺寸与行李箱相当,质量仅30 kg。将该仪器用于检测 8 种毒品,希望为毒品的现场分析提供新途径。

1 实验部分

1.1 小型化离子阱质谱仪介绍

1.1.1 结构 小型化离子阱质谱仪的结构主要包括热解吸进样器、大气压下光致电离(DAPP)电离源、非连续大气压接口(DAPI)、矩形离子阱质量分析器、正负离子探测器和真空泵组 6 个部分,其结构和实物示于图 1。本研究研制的小型化离子阱质谱仪以氪灯作为 DAPP 电离源,光子能量为 10.6 eV,光强度为 10^{11} photo/s。DAPI 只有在接收特定的脉冲信号时才能打开,使样品离子进入质谱系统。相比于连续进样,DAPI 脉冲进样能够有效地减少质谱真空系统的进气量,在相同的目标真空度下,减小了真空泵组的抽气量,因此可以使用低抽速小型真空泵组实现仪器的小型化。RIT 质量分析器由 2 个射频高压电极、2 个共振激发电极和 2 个端盖电极构成,其电极之间的距离分别为 8、10、43.2 mm。离子阱质谱仪工作时,通过在 2 个射频高压电极上施加射频电压构成 1 个四极电场,将离子储存在阱里;然后,通过扫描射频电压的幅值将不同质荷比的离子弹出阱外进行检测。

正负离子探测器是1个带有转换打拿极的

电子倍增器(Model 397, Detector Technology, Inc., Palmer, MA),可以检测正、负离子。真空泵组由 1 个抽速为 80 L/s 的分子泵(Pfeiffer HiPace 80, Pfeiffer Vacuum Inc., Nashua, NH)和 1 个抽速为 15 L/min 的膜片泵(前级泵)(Pfeiffer MVP 015-2, Pfeiffer Vacuum Inc., Nashua, NH)构成。质谱仪腔体内的真空度由微皮拉尼与冷阴极复合真空规(MKS972, MKS Instruments, Inc., Wilmington, MA)测量。

1.1.2 工作流程及样品分析过程电压时序

小型化离子阱质谱仪的工作流程示于图 2a。该仪器的整个工作过程主要包括参数设置、信号转换、电气控制及数据采集、处理与反馈 4 个部分,各个部分之间的顺畅配合是仪器正常工作的保障。

对于样品检测,从点样到最终获得质谱图,需要经过以下 4 个阶段:离子引入(ion introduction,即进样阶段)、离子碰撞冷却(cooling)、离子扫描检测(scan)和离子阱清空(zero)。各个阶段中 DAPI 和质量分析器(即矩形离子阱)上所施加的电压及所需时间示于图 2b,可以看出,单个样品的质谱分析时间在 500 ms 以内。

1.2 实验样品

本研究选择 8 种毒品进行检测,其基本信息列于表 1。其中,可卡因、海洛因、吗啡和可待因属于麻醉药品;亚甲基二氧吡咯戊酮(MDPV)、[1-(5-氟戊基)-1H-吡啶-3-基]-1-萘基甲酮(AM-2201)、甲基苯丙胺(俗称冰毒)和氯胺酮(俗称 K 粉)属于精神类药品。

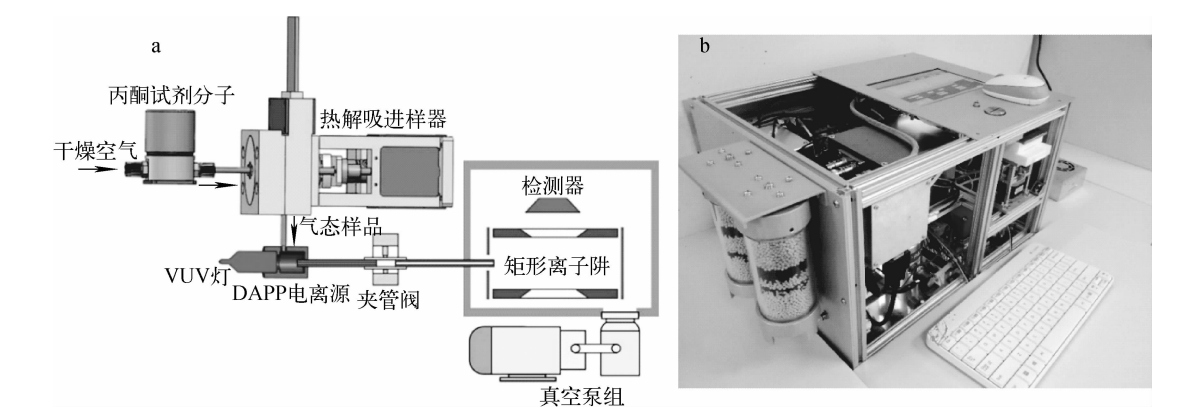


图 1 小型化离子阱质谱仪的结构图(a)和实物图(b)

Fig. 1 Schematic diagram (a) and image (b) of the portable rectilinear ion trap mass spectrometer

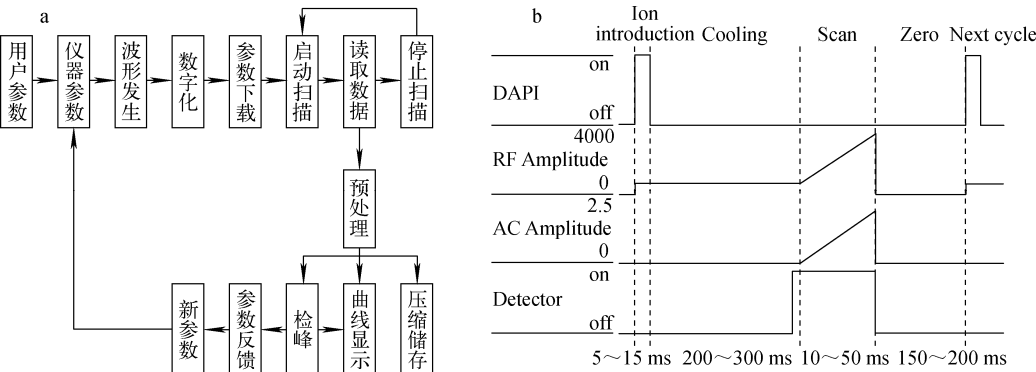
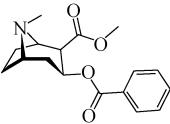
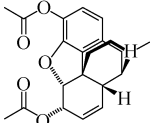
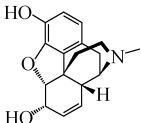
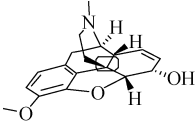
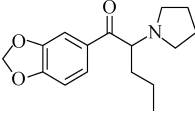
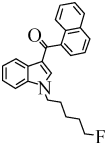
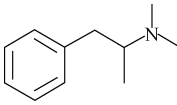
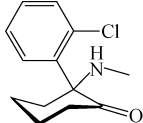


图 2 小型化离子阱质谱仪的工作流程图(a)和样品分析过程电压时序图(b)

Fig. 2 Work flow chart (a) and the sequence of voltage (b) for portable ion trap mass spectrometer

表 1 本实验所选用的 8 种常见毒品的基本信息

Table 1 Basic information of 8 different drugs used in this study

种类 Classification	序号 No.	样品名称 Analyte	结构式 Structural formula	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular mass	测试浓度 Concentration/ (mg/L)
麻醉药品	a	可卡因		C ₁₇ H ₂₁ NO ₄	303.3	10
	b	海洛因		C ₂₁ H ₂₃ NO ₅	369.4	10
	c	吗啡		C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	285.4	10
	d	可待因		C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	299.4	10
精神药品	e	MDPV		C ₁₆ H ₂₁ NO ₃	275.3	50
	f	AM-2201		C ₂₄ H ₂₂ FNO	359.4	10
	g	甲基苯丙胺		C ₁₀ H ₁₅ N	149.2	10
	h	氯胺酮		C ₁₃ H ₁₆ ClNO	237.7	100

1.3 试剂与气体

毒品标样:由云南省公安厅刑侦总队提供,母液浓度为1 000 mg/L,使用时用甲醇将母液稀释至所需浓度;甲醇、丙酮:均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司产品;氦气(99.999%):大连特种气体有限公司产品;干燥空气:由压缩空气经分子筛和活性炭处理获得。

1.4 毒品样品的检测

用平头进样针吸取0.5 μL 样品溶液,将其滴在采样布(聚四氟乙烯材质的长方形织物)的特定位置,在室温下使溶剂蒸发,然后将采样布插入热解吸进样器。热解吸进样器可以提供240 $^{\circ}\text{C}$ 高温,样品在进样器内热解吸汽化,被载气携带进入电离区,电离后的气相样品离子通过DAPI接口进入矩形离子阱质谱分析器被检测,得到质谱图或串联质谱图。整个分析过程中,从样品点样到获得样品质谱图,总用时小于2 min,质谱分析时间在500 ms以内。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数优化

本实验采用控制单一变量法优化仪器参数,所用的测试样品为10 mg/L的甲基苯丙胺甲醇溶液,进样量均为0.5 μL ,结果示于图3。

2.1.1 固体样品热解吸温度及载气流量 小型化离子阱质谱的热解吸进样器由加热模块和进样器开关模块组成。其中,载气流量和热解吸温度是影响仪器稳定性和灵敏度的关键参数。实验首先对这2个参数进行优化,其结果

示于图3a、3b。在一定的热解吸温度下,如果载气的流量太小,解吸出的气态样品分子不能及时到达电离区;如果载气的流量太大,在DAPI打开前,电离后的样品离子已被载气带出电离区,最终会影响样品信号强度。因此,从图3a可以看出,样品的信号强度随载气流量的增大出现先增大后减小的趋势。在一定的载气流量下,如果热解吸温度过低,样品的解吸速率低,解吸出的气态分子不能及时到达电离区;如果热解吸温度过高,样品的解吸速率过快,导致样品分解,同样会造成样品离子的损失。从图3b也可以看出,样品的信号强度随热解吸温度的升高出现先增大后减小的趋势。总体来看,当载气流量为300 mL/min,热解吸温度为180 $^{\circ}\text{C}$ 时,小型化离子阱质谱仪具有最佳的响应信号。

2.1.2 气相离子进样及冷却时间 样品经过DAPP电离源电离后,气相样品离子需通过DAPI进入处于真空的质量分析器。而DAPI夹管阀的打开时间直接决定了腔体内气压的变化和检测器电压的加载时间,因此需要优化进样时间,其结果示于图3c。当进样时间为7 ms时,夹管阀并未开启,样品信号为零;当进样时间为8 ms时,进样阀开启,此时样品信号较弱;当进样时间为9 ms时,阀完全开启,样品信号最强;进一步延长进样时间会导致进气量过大,大量气体在离子阱质量分析器中形成反冲,使气体中携带的离子碰撞到电极而淬灭,导致样品信号下降。故本实验选择的脉冲进样时间为9 ms。

气相离子通过DAPI脉冲进入质谱真空系

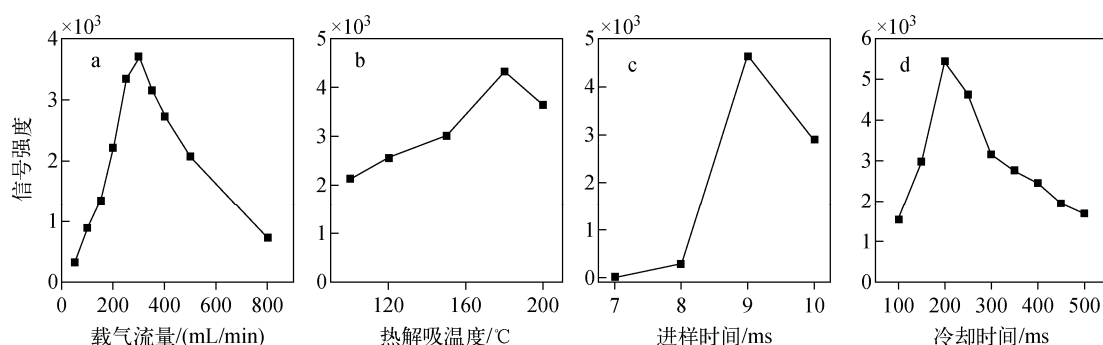


图3 仪器参数优化曲线

Fig. 3 Optimization of different parameters for the portable rectilinear ion trap mass spectrometer

统后,需要有碰撞冷却时间使离子阱质量分析器的气压下降至 0.133 Pa 以下,才能开启电子倍增器进行检测。冷却时间的长短对离子信号强度有较大的影响。当冷却时间过短,真空腔体内气压过高,气体携带进来的离子在离子阱内发生碰撞的次数少,离子能量高,在共振检出时效率低,而且气压高会导致电子倍增器噪音大,因而信号强度低。由于实验室自行研制的离子阱不是纯净的四极电场,当冷却时间过长,离子与中性分子之间的碰撞易造成离子的碎裂、损失,同样会使信号强度降低。从图 3d 可以看出,样品信号强度随冷却时间的延长出现先增大后减小的趋势,因此实验选择离子碰撞冷却时间为 200 ms。

2.1.3 电子倍增器电压 倍增器电压的大小直接决定了检测系统接收到信号的放大倍数。电子倍增器电压过低,会导致样品信号强度降低;电子倍增器电压过高,会减小检测器的使用寿命。实验中发现,倍增器电压每升高100 V,信号强度增加约 5 倍。为了保证仪器的灵敏度,同时延长检测器的使用时间,实验最终选择电子倍增器电压为 1 300 V。

2.2 样品检测

在最佳实验条件下(载气流量 300 mL/min;热解吸温度 180 °C;脉冲进样时间 9 ms;离子碰撞冷却时间 200 ms;电子倍增器电压 1 300 V)对 8 种毒品进行测定,所测样品溶剂均为甲醇,测试浓度列于表 1。所有样品从进样到获得质谱图,总用时小于 2 min。8 种毒品的特征离子均为质子化的准分子离子 $[M+H]^+$,其质谱图分别示于图 4 和图 5。

本研究同时考察了小型化离子阱质谱仪的精密度,测得甲基苯丙胺、海洛因和吗啡 3 种毒品在 6 次重复测试下的相对标准偏差(RSD)分别为 14.4%、21.4% 和 15.7%。甲基苯丙胺、可卡因和吗啡等毒品的使用浓度为 10 mg/L,加样量为 5 μ g,检出质量为 5 ng 时,根据信噪比 3:1,计算检出限在 100 pg 量级。由此可见,小型化离子阱质谱仪用于毒品检测是一种快速、灵敏、准确且稳定的方法。

2.3 串联质谱(MS/MS)分析

串联质谱分析能同时获得毒品的准分子离子和特征碎片离子信息,通过同时分析母离子和特征碎片离子,提高了仪器的定性准确性,降低了误检率。对于小型化离子阱质谱仪来说,

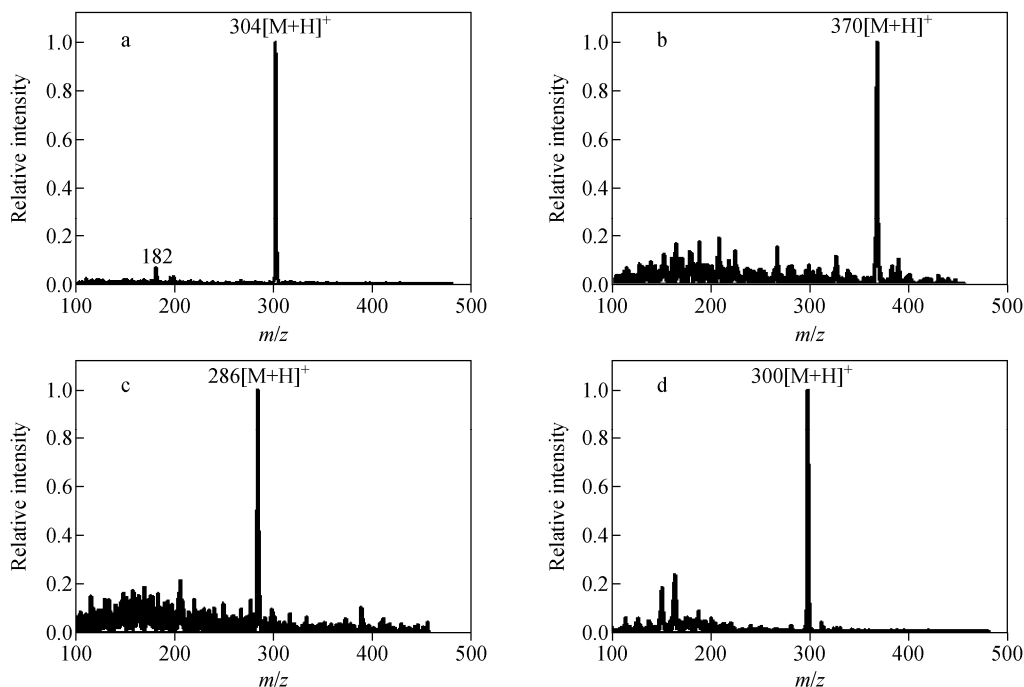


图 4 可卡因(a)、海洛因(b)、吗啡(c)和可待因(d)的质谱图

Fig. 4 Mass spectra of cocaine (a), heroin (b), morphine (c) and codeine (d)

首先需要通 SWIFT 电压选取目标化合物的母离子,然后采用共振激发 AC 电压产生离子共振激发电场,目标母离子通过共振获得能量与中性分子碰撞,母离子与中性分子碰撞发生碰

撞诱导解离,产生目标化合物的特征碎片离子。可卡因的质谱图和不同共振激发 AC 电压下的串联质谱图示于图 6。可以看出,当 AC 电压为 0.1 V 时,卡可因出现碎片离子 m/z 182,

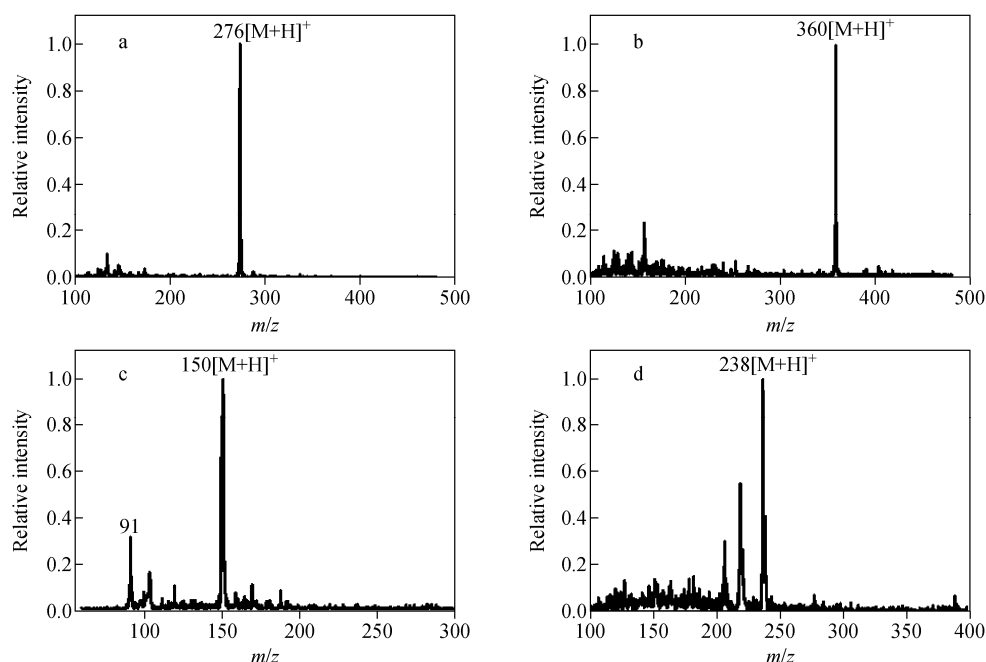


图 5 MDPV(a)、AM-2201(b)、甲基苯丙胺(c)和氯胺酮(d)的质谱图

Fig. 5 Mass spectra of MDPV (a), AM-2201 (b), methamphetamine (c) and ketamine (d)

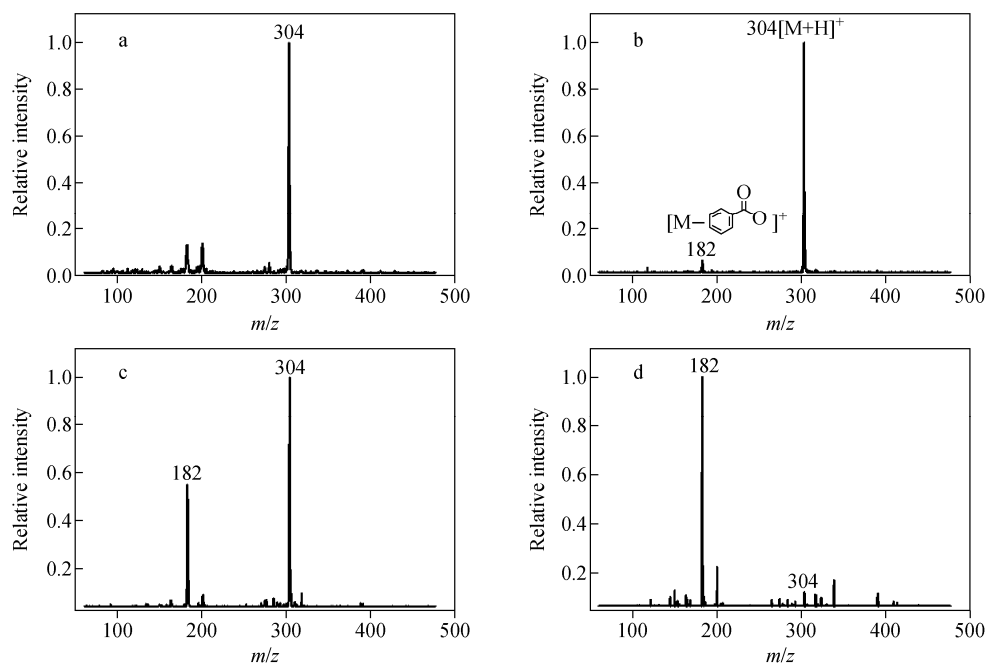


图 6 可卡因的质谱图(a)和 0.1 V(b)、0.2 V(c)、0.3 V(d) AC 电压下的串联质谱图

Fig. 6 MS (a) and MS/MS spectra of 0.1 V (b), 0.2 V (c), 0.3 V (d) of cocaine

它是由可卡因分子脱去 1 个 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}$ 基团产生的;当 AC 电压升至 0.2 V 时,可卡因的准分子离子峰强度逐渐减弱,而碎片离子峰强度不断增强;当 AC 电压为 0.3 V 时,可卡因 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 母离子几乎全部转化为碎片离子 m/z 182。

3 结论

实验室研制了配置有热解吸进样器、大气压光致电离源、非连续大气压接口和矩形离子阱质量分析器的小型化离子阱质谱仪。将该质谱仪用于毒品检测,无需复杂的样品前处理,固体和液体样品均可以直接进样;可在 2 min 内完成单个样品的分析;可以同时获得毒品的准分子离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 及特征碎片离子;对于麻醉类和精神类毒品均有较高的响应,pg 级样品多次检测的精密度在 20% 左右。该小型化离子阱质谱仪体积小、质量轻,为毒品检测提供了一种快速、灵敏、准确且稳定的方法,有望成为未来毒品现场快速检测的有力武器。

参考文献:

- [1] 郝红霞,陈新明. 我国毒品泛滥的新动向[J]. 刑事技术,2013,(1):19-23.
HAO Hongxia, CHEN Xinming. The new situation of drug abuse in China[J]. Forensic Science and Technology, 2013, (1): 19-23(in Chinese).
- [2] SUN H Q, BAO Y P, ZHOU S J, MENG S Q, LU L. The new pattern of drug abuse in China [J]. Current Opinion in Psychiatry, 2014, 27 (4): 251-255.
- [3] LU L, FANG Y, WANG X. Drug abuse in China: past, present and future[J]. Cellular and Molecular Neurobiology, 2008, 28(4): 479-490.
- [4] 国家禁毒委. 2015 中国禁毒报告[R]. 2015.
- [5] NAVAEE A, SALIMI A, TEYMOURIAN H. Graphene nanosheets modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of heroine, morphine and noscapine[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2012, 31(1): 205-211.
- [6] TAN T Y, BASHEER C, ANG M J Y, LEE H K. Electroenhanced solid-phase microextraction of methamphetamine with commercial fibers[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1 297(13): 12-16.
- [7] PATTON A L, SEELY K A, CHIMALAKON-DA K C, TRAN J P, TRASS M, MIRANDA A. Targeted metabolomic approach for assessing human synthetic cannabinoid exposure and pharmacology[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(19): 9 390-9 399.
- [8] SUNDSTROM M, PELANDER A, ANGERER V, HUTTER M, KNEISEL S, OJANPERA I. A high-sensitivity ultra-high performance liquid chromatography/high-resolution time-of-flight mass spectrometry (UHPLC-HR-TOFMS) method for screening synthetic cannabinoids and other drugs of abuse in urine[J]. Anal Bioanal Chem, 2013, 405(26): 8 463-8 474.
- [9] ARNTSON A, OFSA B, LANCASTER D, SIMON J R, MCMULLIN M, LOGAN B. Validation of a novel immunoassay for the detection of synthetic cannabinoids and metabolites in urine specimens[J]. Journal of Analytical Toxicology, 2013, 37(5): 284-290.
- [10] GUAN D, GUO L, LIU L, KONG N, KUANG H, XU C. Development of an ELISA for nitrazepam based on a monoclonal antibody[J]. Food and Agricultural Immunology, 2015, 26 (5): 611-621.
- [11] 李燕,梁汉东,韦妙,李良. 离子阱质谱计的研究现状及其进展[J]. 质谱学报,2006,27(4):249-256.
LI Yan, LIANG Handong, WEI Miao, LI Liang. Introduction to ion trap mass spectrometer[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2006, 27 (4): 249-256.
- [12] DOUGLAS D J, FRANK A J, MAO D M. Linear ion traps in mass spectrometry[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2005, 24(1): 1-29.
- [13] BRANCIA F L. Recent developments in ion-trap mass spectrometry and related technologies[J]. Expert Review of Proteomics, 2006, 3(1): 143-151.
- [14] PENG Y, AUSTIN D E. New approaches to miniaturizing ion trap mass analyzers[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(10): 1 560-1 567.
- [15] TIAN Y, HIGGS J, LI A, BARNEY B, AUSTIN D E. How far can ion trap miniaturization go? Parameter scaling and space-charge limits for very small cylindrical ion traps[J]. Journal of

- Mass Spectrometry, 2014, 49(3): 233-240.
- [16] OUYANG Z, COOKS R G. Miniature mass spectrometers[J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2009, 2(1): 187-214.
- [17] KEIL A, TALATY N, JANFELT C, NOLL R J, GAO L, OUYANG Z. Ambient mass spectrometry with a handheld mass spectrometer at high pressure[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(20): 7 734-7 739.
- [18] GAO L, SONG Q, PATTERSON G E, COOKS R G, OUYANG Z. Handheld rectilinear ion trap mass spectrometer[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(17): 5 994-6 002.
- [19] KEIL A, HERNANDEZ-SOTO H, NOLL R J, FICO M, GAO L, OUYANG Z. Monitoring of toxic compounds in air using a handheld rectilinear ion trap mass spectrometer[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(3): 734-741.
- [20] MA Q, BAI H, LI W, WANG C, COOKS R G, OUYANG Z. Rapid analysis of synthetic cannabinoids using a miniature mass spectrometer with ambient ionization capability[J]. Talanta, 2015, 142:190-196.
- [21] PIRRO V, JARMUSCH AK, VINCENTI M, COOKS R G. Direct drug analysis from oral fluid using medical swab touch spray mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 861: 47-54.
- [22] JJUNJU F P M, MAHER S, LI A, BADU-TAWIAH A K, TAYLOR S, COOKS R G. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons using desorption atmospheric pressure chemical ionization coupled to a portable mass spectrometer[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2015, 26(2): 271-280.
- [23] BAIN R M, PULLIAM C J, YAN X, MOORE K F, MUELLER T, COOKS R G. Mass spectrometry in organic synthesis: claisen-schmidt base-catalyzed condensation and hammett correlation of substituent effects[J]. Journal of Chemical Education, 2014, 91(11): 1 985-1 989.