

基于方差分析的质谱性能影响因素量化研究

李宝强, 张众垚, 孔景临, 杨 柳, 李翠萍

(防化研究院, 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205)

摘要: 基于质谱的现场、实时、准确、快速检测技术研究大多集中于电离技术和分析检测方法, 而关于质谱技术实际应用中影响灵敏度、重复性和一致性等性能指标的因素量化分析研究较少。通过气相色谱-电子轰击电离-质谱法对化学毒剂模拟剂甲基膦酸二甲酯(DMMP)进行 240 组条件实验, 采用方差分析法量化色谱进样口温度、色谱-质谱接口传输线温度和离子源温度等因素的影响程度。单因素方差分析结果表明, 进样口温度影响最显著、离子源温度次之、传输线温度影响较弱; 多因素方差分析结果表明, 进样口温度和离子源温度交互效应对信号强度影响显著。基于量化分析结果优化相关影响因素参数, 对 6 个不同浓度的 DMMP 进行线性定量和检测重复性实验, 优化参数后的信号强度提高近 10 倍, 线性定量范围可覆盖 1~50 mg/L, 在 20~50 mg/L 浓度范围内的相对标准偏差(RSD)低于 5%。因此, 影响因素的方差分析量化研究可为提高质谱仪检测性能提供数据支持。

关键词: 质谱性能; 多因素方差分析; 量化分析

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2020)05-0435-08

doi: 10.7538/zpxb.2019.0082

Quantitative Research of Mass Spectrometry Performance Factors Based on Analysis of Variance

LI Bao-qiang, ZHANG Zhong-yao, KONG Jing-lin, YANG Liu, LI Cui-ping

(State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian,

Institute of Chemical Defense of the Academy of Military Science of PLA, Beijing 102205, China)

Abstract: The in-situ, real time, accurate and rapid detection based on mass spectrometry mostly focus on ionization technology and analytical method. However, the quantitative research of mass spectrometry performance factors that affect sensitivity, repeatability and constancy in the application is rather little. 240 groups of condition experiments for dimethyl methylphosphonate (DMMP) were conducted with gas chromatography-electron ionization-mass spectrometry (GC-EI-MS), and the analysis of variance (ANOVA) method was used to quantitative the influence extent of the inlet temperature of gas chromatography, the transmission line temperature between GC and MS, and the

收稿日期: 2019-07-02; 修回日期: 2019-08-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0809301)资助

作者简介: 李宝强(1986—), 男(汉族), 河北石家庄人, 博士研究生, 从事信息感知与侦检分析。

E-mail: libaoqiang0512012@163.com

通信作者: 李翠萍(1966—), 女(汉族), 山西五寨人, 高级工程师, 从事质谱仪及信号处理研究。E-mail: cuipingli86@126.com

网络出版时间: 2019-11-12; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20191111.1546.010.html>

ion source temperature. The results of single factor ANOVA showed that the average F -ratio and p -value were 59.56 and 3.2×10^{-4} , 23.94 and 0.027, 68.12 and 0.022 ($F_{0.05}(3,8)=4.07$, $F_{0.05}(4,10)=3.48$ and the threshold of p -value is 0.05) for inlet temperature, transmission line temperature and ion source temperature, respectively. So through comparing the F -ratio and p -value, it could be included that inlet temperature was the most significant factor that affect the performance of MS, and ion source temperature was less, and transmission line temperature was least. The results of multi-factor ANOVA showed that F -ratio and p -value were 854.25 and 0, 112.79 and 0, 71.26 and 0 ($F_{0.05}(3,160)=2.60$, $F_{0.05}(9,160)=1.88$ and the threshold of p -value is 0.05) for inlet temperature, ion source temperature, the interaction between inlet and ion source temperature, respectively. So it could be further testified that the inlet temperature and ion source temperature were the significant factors. Experiments of linear quantify and repeatability based on the optimized factors was conducted with six different concentrations of DMMP. The results showed that linear quantify of GC-MS could cover 1-50 mg/L using the optimized factors, comparing with 10-50 mg/L of linear quantify without optimization. The average relative standard deviation (RSD) for DMMP with six different concentrations was about 20%, yet, RSD better than 5% could be achieved with 20-50 mg/L when using optimized factors. However, RSD without optimization was about 27%. The quantitative analysis of factors can provide data support for the enhancement of performance of mass spectrometry, especially for the sensitivity, linear quantify and repeatability.

Key words: mass spectrometry performance; multi-factor analysis of variance; quantitative analysis

随着质谱小型化^[1]和敞开式大气压电离技术^[2-4]的不断发展,基于质谱的现场、实时、准确、广谱、快速检测已成为分析仪器领域的研究热点。从技术原理和应用领域来看,基于“气相色谱+EI 电离+四极杆或离子阱质量分析器”原理的质谱仪(如 Hapsite GC-MS)已广泛应用于环境污染监测、化学事故应急救援以及军事领域;基于电喷雾、等离子体和激光敞开式电离技术的小型质谱仪在食品安全、毒品和爆炸物检测、生命科学、临床医学等领域也逐渐拓展应用。但小型质谱仪的实际应用依然存在几个问题:1) 灵敏度较实验室质谱仪低。灵敏度是评价仪器综合性能的关键指标,受多种因素影响,在仪器硬件方面,如样品现场预处理单元、电离源、离子光学部件、质量分析器、真空系统、探测器等部件性能;在仪器参数方面,如载气种类和流速、电离源电压和温度、离子光学部件电压和温度、射频电压和频率、真空度以及各接口部件的温度等参数。2) 小型质谱仪在复杂环境下

使用时,特别是敞开式电离源,受多种因素影响,如样品非均匀分布、环境温度湿度变化、放电气体流速和温度、施加电压大小、大气压到真空条件下的离子传输等,存在定性和定量重复性、一致性较差等问题^[5]。然而,在研究多因素影响仪器性能的过程中,通常只是从定性角度进行分析,这会带来两方面问题:一方面,影响因素判断受人员知识和经验的限制;另一方面,不能给出特定因素影响仪器性能的程度。因此,有必要开展影响因素的量化分析研究。

方差分析^[6-7]是通过分析实验数据,检验方差相同的多个正态总体的均值是否相等,用于判断各因素对实验指标的影响是否显著,是鉴别各有关因素对实验结果影响的有效方法。曹蕴宁等^[8]通过大量的条件实验,研究了气相色谱-热转换-同位素比值质谱法测定单体氢同位素稳定性的影响因素;王立琦等^[9]通过多因素方差分析研究了溶剂种类与用量、样品来源、基质种类、固相萃取柱类型等因素对 LC-ESI-MS

测定猪组织中 β -兴奋剂残留的基质效应;林凌等^[10]研究了基于试验方差分析的血氧测量波长选择方法,以提高血氧饱和度光谱测量的精度和可靠性;Navare^[11]利用方差分析研究了氦气温度、流速、出口网格电压等因素影响直接实时电离(DART)检测灵敏度的问题;Gurdak等^[12]开展了跨实验室间的解吸电喷雾电离-质谱(DESI-MS)检测技术的重复性和不变性研究,测试样品位置、喷雾流的稳定性、喷雾冲蚀口形状、样品台的移动等影响信号强度重复性的因素,分析溶剂组成、污染程度等影响 DESI 过程的因素,并研究了不同电喷雾溶剂组成对不同质量区域峰信号强度的影响。

本工作拟采用气相色谱-电子轰击电离-质谱(GC-EI-MS)法对典型的有机磷毒剂的模拟剂甲基磷酸二甲酯(DMMP)进行检测,通过大量的条件实验,如调整色谱进样口温度、色谱-质谱接口传输线温度和离子源温度等影响仪器检测性能的因素获得实验数据,采用方差分析法进行量化研究,确定各因素的影响显著程度;基于量化分析结果优化影响因素参数,对不同浓度的 DMMP 进行线性定量和重复性检测实验,希望为提高质谱仪现场快速检测灵敏度、线性定量和重复性等研究提供数据支持。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Agilent 7820A 色谱仪:美国 Agilent 公司产品;M7-80 质谱仪:北京普析通用仪器有限责任公司产品。

1.2 试剂和样品

甲基磷酸二甲酯(DMMP)(纯度 $\geq 98\%$): Adamas-beta 公司产品;乙醇(分析纯):北京化工厂产品;氦气(纯度 $\geq 99.999\%$):北京氦普北分气体工业有限公司产品。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:DB-5MS 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);进样量1 μ L;分流进样:分流比 20 : 1,分流流量 24 mL/min;载气(He)流速 1.2 mL/min,恒流模式;升温程序:起始温度 50 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 升至150 $^{\circ}$ C,保持 2 min;进样口温度 70、120、

170、220 $^{\circ}$ C。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)电离源;全扫描模式 m/z 50 $\sim$ 150;传输线温度:50、100、150、200、250 $^{\circ}$ C;离子源温度:100、150、200、250 $^{\circ}$ C。

1.4 实验方法

配制 1 g/L 的 DMMP 溶液,通过稀释得到 1、2、5、10、20、50 mg/L 的 DMMP 溶液。

选择 1 g/L 的 DMMP 溶液用于研究灵敏度影响因素,分别设定进样口温度、传输线温度和离子源温度 3 个影响信号强度的因素,共 80(4 $\times$ 5 $\times$ 4)种组合;按 1.3 节条件进行分析,记录总离子流色谱峰(TIC)信号强度,每个实验重复 3 次,共计 240 次。

选择 1、2、5、10、20、50 mg/L 的 DMMP 溶液开展线性定量分析和重复性实验,每个浓度点重复检测 5 次,共计 60 次。

单因素方差分析和多因素方差分析的计算通过 MATLAB(R2017b,64 位)实现。

2 结果与讨论

根据文献[6],方差分析有下述假定:1) 在不同影响因素条件下,TIC 峰强度数据服从正态分布 $N(\mu_i, \sigma^2)$, $i=1,2,3\cdots,n$,且各总体的方差相同,但 μ_i, σ^2 均为未知参数;2) 在某一确定条件下,得到 TIC 峰强样本数据 X_{ij} , $j=1,2,3$,在因素的每一个水平下进行独立实验,结果是随机变量;3) 要求假设检验 H 同方差的多个正态分布的均值相等。实验中 DMMP 的总离子流色谱图和质谱图示于图 1。

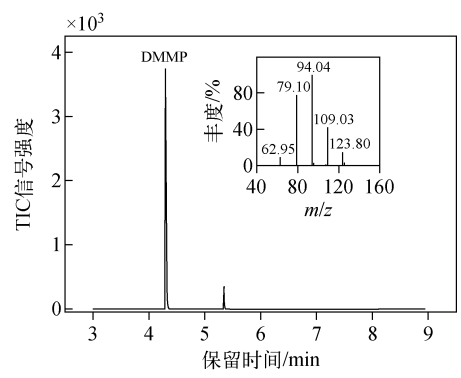


图 1 DMMP 总离子流色谱图和质谱图
Fig. 1 Total ion chromatogram and mass spectrum of DMMP

2.1 单因素方差分析

2.1.1 进样口温度因素方差分析 进样口温度因素影响灵敏度的方差分析计算,以传输线温度 150 ℃,离子源温度 150 ℃,进样口温度从 70 ℃升至 220 ℃获得的实验数据为例,计算结

果列于表 1。可见,因 $F_{0.05}(3,8)=4.07<20.73$,且 p 值为 0.000 4,小于阈值($\alpha=0.05$),故在水平 0.05 下拒绝假设检验 H ,即认为在此条件下,进样口温度因素对质谱灵敏度有显著影响。

表 1 进样口温度因素方差分析示例
Table 1 Example of analysis of variance of inlet temperature

方差来源	平方和	自由度	均方	F 比值	p 值
Sources of variance	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F-ratio	p-value
进样口温度	906740400.9	3	302246800.3	20.73	0.0004
误差	116624698.7	8	14578087.33		
总和	1023365100	11			

根据上述计算过程,在不同的离子源温度(100、150、200、250 ℃)和传输线温度(50、100、150、200、250 ℃)组合情况下,进样口温度因素的方差分析计算结果示于图 2。

2.1.2 传输线温度因素方差分析 传输线温度因素影响灵敏度的方差分析计算,以进样口温度 70 ℃,离子源温度 100 ℃,传输线温度从 50 ℃升至 250 ℃获得的实验数据为例,计算结果列于表 2。可见,因 $F_{0.05}(4,10)=3.48<6.558$,且 p 值为 0.007 4,小于阈值($\alpha=0.05$),故在水平 0.05 下拒绝假设检验 H ,即认为在此条件下,传输线温度因素对质谱灵敏度有影响。

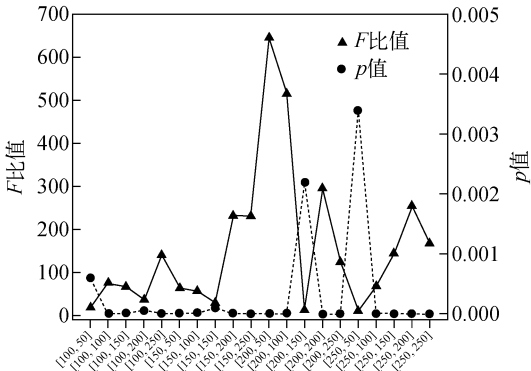


图 2 不同条件组合下的
进样口温度因素方差分析结果
Fig.2 Results of ANOVA of inlet temperature
with different conditional combination

表 2 传输线温度因素方差分析示例
Table 2 Example of analysis of variance of transmission line temperature

方差来源	平方和	自由度	均方	F 比值	p 值
Sources of variance	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F-ratio	p-value
传输线温度	47954076.09	4	11988519.02	6.56	0.0074
误差	18279526.07	10	1827952.607		
总和	66233602.16	14			

同样,在不同的进样口温度(70、120、170、220 ℃)和离子源温度(100、150、200、250 ℃)组合情况下,传输线温度因素的方差分析计算结果示于图 3。

2.1.3 离子源温度因素方差分析 离子源温度因素影响灵敏度的方差分析计算,以进样口

温度 120 ℃,传输线温度 100 ℃时,离子源温度从 100 ℃升至 250 ℃获得的实验数据为例,离子源温度因素方差分析结果列于表 3。可见,因 $F_{0.05}(3,8)=4.07<54.04$,且 p 值为 1.18×10^{-5} ,远小于阈值($\alpha=0.05$),故在水平 0.05 下拒绝假设检验 H ,即认为在此条件下,离子源

温度因素对质谱灵敏度有显著影响。

同样,在不同的进样口温度(70、120、170、220 ℃)和传输线温度(50、100、150、200、250 ℃)组合情况下,离子源温度因素的方差分析计算结果示于图 4。

根据方差分析理论,当 F 比值大于该条件下的拒绝域($F_{0.05}(4,10)=3.48$ 或 $F_{0.05}(3,8)=4.07$),且 p 值小于设定阈值($\alpha=0.05$)时,实验因素对质谱灵敏度影响显著。从图 2~4 中的单因素方差分析结果可以看出,进样口温度、传输线温度和离子源温度都在一定条件下对质谱检测灵敏度有影响,其 F 比值和 p 值的均值列于表 4。

表 3 离子源温度因素方差分析示例

Table 3 Example of analysis of variance of ion source temperature

方差来源	平方和	自由度	均方	F 比值	p 值
Sources of variance	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F -ratio	p -value
离子源温度	55252228.43	3	18417409.48	54.04	1.18×10^{-5}
误差	2726687.913	8	340835.9891		
总和	57978916.34	11			

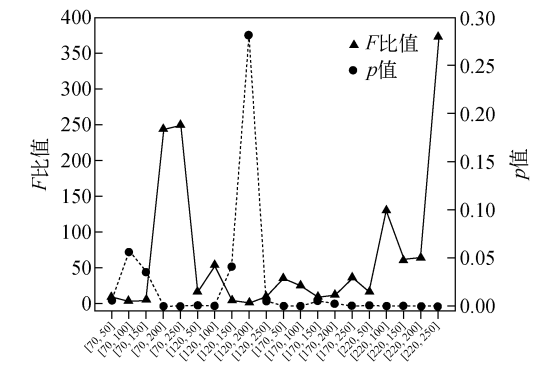


图 4 不同条件组合下的离子源温度因素方差分析结果

Fig. 4 Results of ANOVA of ion source temperature with different conditional combination

从表 4 可知,进样口温度因素的 F 比值均值最大且 p 值均值最小,分别为 159.56 和 0.000 32;传输线温度因素的 F 比值均值最小且 p 值均值最大,分别为 23.94 和 0.027 29;离子源温度因素介于两者之间。这表明,对于仪器检测灵敏度,进样口温度影响最显著,离子源

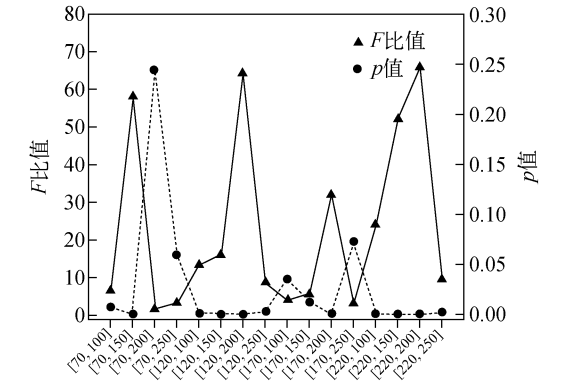


图 3 不同条件组合下的传输线温度因素方差分析结果

Fig. 3 Results of ANOVA of transmission line temperature with different conditional combination

温度影响次之,传输线温度影响较小。但是,由于灵敏度是多因素共同作用的结果,在分析了影响灵敏度的单个因素作用后,还需要进行多因素方差分析,以实现多种因素交互作用下的影响程度量化分析,并进一步验证单因素方差分析的结果。

表 4 单因素方差分析 F 比值和 p 值的平均值

Table 4 Average values of F -ratio and p -value of single factor ANOVA

影响因素	F 比值均值	p 值均值
Influence factors	Mean of F -ratio	Mean of p -value
进样口温度	159.56	0.00032
传输线温度	23.94	0.02729
离子源温度	68.12	0.02173

2.2 多因素方差分析

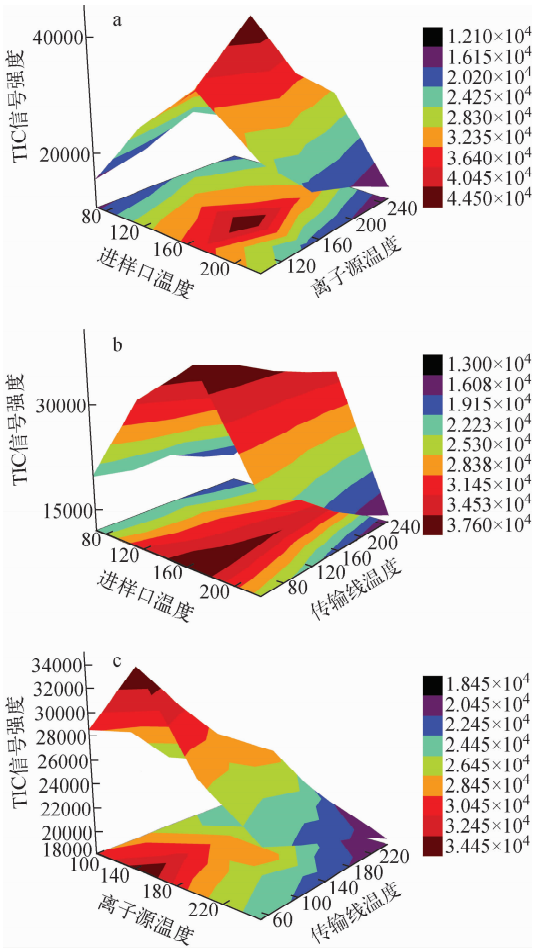
对 240 组实验数据进行多因素方差分析,结果列于表 5。

表 5 实验数据多因素方差分析结果
Table 5 Results of multi-factors ANOVA of experimental data

方差来源	平方和	自由度	均方	F 比值	p 值
Sources of variance	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F-ratio	p-value
A	1.437×10^9	4	3.593×10^8	78.32	0.000
B	1.552×10^9	3	5.175×10^8	112.79	0.000
C	1.175×10^{10}	3	3.919×10^9	854.25	0.000
A×B	3.989×10^8	12	3.324×10^7	7.25	1.668×10^{-10}
A×C	2.904×10^8	12	2.420×10^7	5.28	1.849×10^{-7}
B×C	2.942×10^9	9	3.269×10^8	71.26	0.000
A×B×C	7.335×10^8	36	2.037×10^7	4.44	3.085×10^{-11}
误差	7.341×10^8	160	4.588×10^6		
总和	1.984×10^{10}	239			

注:A 表示传输线温度,B 表示离子源温度,C 表示进样口温度

从表 5 可以看出,在考虑 3 种因素交互作用时,进样口温度、离子源温度和传输线温度的 F 比值分别为 854.25、112.79、78.32,三者的 p 值均为 0(F 比值的拒绝域分别为 $F_{0.05}(4,160)=2.37$ 或 $F_{0.05}(3,160)=2.60$);分析三者之间两两组合的影响,其中,进样口温度与离子源温度组合(即 $B\times C$)的 F 比值最大且 p 值最小,分别为 71.26 和 0,而传输线温度与进样口温度组合(即 $A\times B$)和传输线温度与离子源温度组合(即 $A\times C$)的 F 值分别为 7.25 和 5.28, p 值分别为 1.668×10^{-10} 和 1.849×10^{-7} (F 比值的拒绝域分别为 $F_{0.05}(12,160)=1.75$ 或 $F_{0.05}(9,160)=1.88$);三因素共同作用(即 $A\times B\times C$)的 F 比值最小为 4.44, p 值为 3.085×10^{-11} (F 比值的拒绝域为 $F_{0.05}(36,160)\approx1.425$)。此外,TIC 信号强度随进样口温度、传输线温度和离子源温度变化的表面拟合分布示于图 5。可以看出,TIC 信号强度随进样口温度、离子源温度的改变而变化较大,随着传输线温度的改变而变化较小,这与多因素方差分析的结论是一致的。因此,通过多因素方差量化分析可以进一步证明,无论是单因素作用还是双因素共同作用,进样口温度和离子源温度均会对仪器检测灵敏度产生显著影响;传输线温度及其与其他温度因素的组合也影响仪器检测灵敏度,但比进样口温度和离子源温度的影响程度小。



注:a. 进样口温度和离子源温度;b. 进样口温度和传输线温度;c. 离子源温度和传输线温度

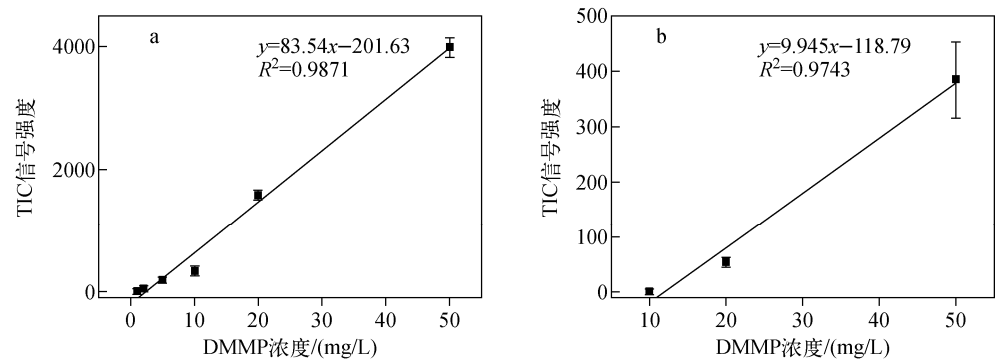
图 5 TIC 信号强度随温度的变化分布图
Fig. 5 Distribution of TIC intensity with the change of temperature

2.3 仪器性能优化

基于上述各因素对质谱检测灵敏度影响的方差分析进行量化研究,优化调整进样口温度220℃、传输线温度200℃和离子源温度200℃等仪器参数,对1、2、5、10、20、50 mg/L的DMMP溶液进行定量分析;并与进样口温度70℃、传输线温度100℃和离子源温度100℃的定量分析进行对比,实验结果示于图6。

从图6a可知,采用优化的温度参数时,仪器的线性定量范围覆盖1~50 mg/L,相对标准

偏差(RSD)平均值约20%,在20~50 mg/L时,RSD约为4.1%;从图6b可知,当使用未优化的参数时,仪器的线性定量范围仅覆盖10~50 mg/L,RSD平均值约为27%,在20~50 mg/L时,RSD约为15.4%;且优化参数条件下的TIC信号强度与使用未优化参数相比提高了近10倍。因此,优化仪器温度参数能够提高仪器检测灵敏度,扩大线性定量范围,特别是低浓度范围1~5 mg/L的定量性能,同时还可提高检测分析的重复性。



注:a. 进样口温度220℃,离子源温度200℃,传输线温度200℃;
b. 进样口温度70℃,离子源温度100℃,传输线温度100℃

图6 DMMP的TIC信号强度与浓度关系图
Fig.6 TIC intensity with the different concentrations of DMMP

3 结论

通过大量的条件实验,采用多因素方差分析量化分析了影响质谱分析检测灵敏度的进样口温度、传输线温度和离子源温度等参数,根据量化计算结果,可以有效判别进样口温度对灵敏度影响最显著,离子源温度次之,传输线温度影响较小。该结果可为其他影响因素量化研究提供借鉴,也可为进一步优化质谱参数、拓展线性定量范围以及提高检测的重复性和一致性提供数据支持。

文章针对影响质谱性能的部分温度因素进行了多因素方差分析,但在实际应用过程中,无论是实验室质谱仪还是小型质谱仪,影响性能的因素还有很多,如色谱的分流比、离子传输效率、质量分析器性能、真空性能、探测器性能等。同时,对于当前质谱技术的研究热点——敞开式大气压电离技术,其检测灵敏度、重复性和一致性等性能更是受环境、人为、实验条件等因素

的影响,而上述性能指标是决定该类电离技术能否走向实际应用的关键。此外,在仪器性能评价方面,多种因素影响一个被评价指标,且多种性能指标之间存在着一定的交互关系,如仪器灵敏度高,其响应时间会相对较短,但分辨率会相对较低,导致易产生误报等。因此,通过大量的条件实验,采用方差分析、参数估计和假设检验等数理统计方法量化分析多因素、多性能指标之间的交互作用影响规律,对于仪器研发和评价、建立新的分析方法等均具有基础性和实际意义。

参考文献:

[1] SNYDER D T, PULLIAM C J, OUYANG Z, COOKS R G. Miniature and fieldable mass spectrometers: recent advances[J]. Anal Chem, 2016, 88(1): 2-29.

[2] TAKNATS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, COOKS R G. Mass spectrometry sampling under

- ambient conditions with desorption electrospray ionization[J]. *Science*, 2004, 306(5 695): 471-473.
- [3] CODY R B, LARAMEE J A, DURST H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(8): 2 297-2 302.
- [4] SHIEA J, HUANG M Z, HSU H J, LEE C Y, YUAN C H, BEECH I, SUNNER J. Electrospray-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for direct ambient analysis of solids [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19(24): 3 701-3 704.
- [5] CHEN J, TANG F, GUO C A, ZHANG S C, ZHANG X R. Plasma-based ambient mass spectrometry: a step forward to practical applications [J]. *Analytical Methods*, 2017, (9): 4 908-4 923.
- [6] 盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 270-282.
- [7] HU D. The nature of the P value[J]. *The New England Journal of Medicine*, 2016, 375(22): 2 205-2 206.
- [8] 曹蕴宁, 刘卫国. 气相色谱-热转换-同位素比值质谱法测定单体同位素稳定性的影响因素分析[J]. *质谱学报*, 2018, 39(6): 670-678.
- CAO Yunning, LIU Weiguo. Factors affecting the stability of hydrogen isotopes measurements by gas chromatography-thermal conversion-isotope ratio mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(6): 670-678(in Chinese).
- [9] 王立琦, 曾振灵, 束建花, 王旭峰, 贺利民, 刘敏, 张高奎. 液相色谱-电喷雾串联质谱测定猪组织中 β -兴奋剂残留的基质效应[J]. *分析化学*, 2012, 40(9): 1 445-1 449.
- WANG Liqi, ZENG Zhenling, SHU Jianhua, WANG Xufeng, HE Limin, LIU Min, ZHANG Gaokui. Matrix effect in analysis of β -agonist residue in swine tissues with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(9): 1 445-1 449(in Chinese).
- [10] 林凌, 李威, 曾锐利, 刘瑞安, 李刚, 吴晓荣. 基于试验方差分析的血氧测量波长选取的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(7): 2 005-2 009.
- LIN Ling, LI Wei, ZENG Ruili, LIU Ruian, LI Gang, WU Xiaorong. Wavelength selection of the oximetry based on test analysis of variance [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(7): 2 005-2 009(in Chinese).
- [11] NAVARE A. Rapid direct analysis in real time (DART) mass spectrometric detection of juvenile hormone III and its terpene precursors[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398 (7/8): 3 005-3 013.
- [12] GURDAK E, GREEN F, RAKOWSKA P D, SEAH M P, SALTER T L, GILMORE I S. VAMAS interlaboratory study for desorption electrospray ionization mass spectrometry (DESI MS) intensity repeatability and constancy[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(19): 9 603-9 611.