

新型电子电离源线型离子阱-飞行时间杂化串联质谱研究进展

江宗耀^{1,2}, 潘鑫渊^{1,2}, 贾 滨^{2,3},
徐国宾^{2,3}, 周 振¹, 杨芑原^{2,3}

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 教育部创新科学仪器工程中心, 上海 200433;
3. 复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要:本研究介绍了一种新型电子电离源线型离子阱-飞行时间杂化串联质谱仪, 该仪器结合了线型离子阱质谱和飞行时间质谱的优点, 具有较强的定性分析能力。选用全氟三丁胺(PFTBA)、四氯化碳和丙酮为测试样品对开发的仪器样机进行性能测试, 包括对 PFTBA 碎片离子的离子分离(ISO)和碰撞诱导解离(CID)实验, 以及样品同位素离子间的分离实验。测试结果表明, 该仪器基本实现了离子碎裂、离子储存和串联质谱分析等功能, 能够进行高精度母离子选择。本研究所开发的 EI LIT-TOF 质谱, 在易挥发类有机化合物的结构和化学性质等研究中具有特殊的应用前景。

关键词:电子电离源; 线型离子阱; 飞行时间分析器

中图分类号: O 657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2013)04-0193-09

doi: 10.7538/zpxb.2013.34.04.0193

Development of a Novel Electron Source Linear Ion Trap/Time-of-Flight Hybrid Tandem Mass Spectrometer

JIANG Zong-yao^{1,2}, PAN Xin-yuan^{1,2}, JIA Bin^{2,3},
XU Guo-bin^{2,3}, ZHOU Zhen¹, YANG Peng-yuan^{2,3}

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
2. Novel Scientific Instrument Engineering Centre (MOE), Fudan University, Shanghai 200433, China;
3. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: This work introduces a novel electron source linear ion trap/time-of-flight hybrid tandem mass spectrometer. The system combine advantages of linear ion trap (LIT) and time-of-flight (TOF) mass spectrometry and it feathers good qualitative abilities. Standard sample of PFTBA, carbon tetrachloride and acetone is used to test the performances. The basic functions including ion trapping, isolation, collision induced dissociation (CID) and LIT-TOF interface has been proved to be excellent. Ion isolation and CID experiment of PFTBA fragment ion are demonstrated. Precise isotope ions isolation experiments shows

收稿日期: 2013-04-09; 修回日期: 2013-05-13

基金项目: 863 项目(2012AA020202)TOF 的模块化; NSFC 仪器专项(20627003)LIT-TOF; NSFC《国家重大科学仪器设备开发专项》(21227805)资助

作者简介: 江宗耀(1986~), 男(汉族), 安徽人, 硕士研究生, 化学工程与工艺专业。E-mail: hfjzy1986@163.com

通信作者: 杨芑原(1949~), 男(汉族), 上海人, 教授, 从事生物质谱技术研究。E-mail: PYYang@fudan.edu.cn

the good selectivity performance of LIT. The EI LIT-TOF established in our laboratory can be applied to the fields of study the structure and chemical characters of volatile organic compounds (VOCs).

Key words: electron ionization (EI) source; linear ion trap (LIT); time of flight (TOF) analyzer

迄今为止,离子阱已有将近 60 年的发展历史,其出色的多级串联(MS^n)能力已使其成为各种高端质谱中必不可少的部件。最早的离子阱诞生于 1953 年,由 Paul 和 Steinwedel 发表在德国自然科学杂志(Naturforsch)上,Paul 也因此获得 1989 年的诺贝尔物理学奖。目前,离子阱主要包括传统的 3D 离子阱^[1-4]和线型离子阱(LIT)^[5-10]。其中,3D 离子阱质谱仪具有结构简单、成本低廉、灵敏度高等优点,能够在小型的台式或便携式仪器中完成串联质谱、离子反应监测等定性、定量操作,在环境分析、食品安全、医药卫生等领域中发挥着重要作用。传统 3D 离子阱也存在不足之处,例如:分辨力与扫描速度存在矛盾、定量线性范围稍窄(约 10^5)、离子贮存数量受限制、以及在串联质谱分析中存在的离子“1/3”效应等。二维线型离子阱最早是由 Senko、Syka 等人实现的,并制造出了商品仪器 LTQ。此外,美国 Sciex 公司发明了基于三重四极杆仪器的 Q-trap 线型离子阱^[11],该仪器具有 MS^3 功能,能够为结构鉴定和定性分析提供丰富的信息。

飞行时间(TOF)质量分析器^[12-21]早在 1955 年就商品化了,随着近代物理学、电子学、计算机、真空和机械加工等技术的进步,TOF-MS 无论在性能上还是功能上都取得了显著的进步。尤其值得注意的是,由于基质辅助激光解吸离子化技术(MALDI)和电喷雾电离技术(ESI)的出现,使“古老”的飞行时间质谱仪得到了新生。因其分析速度快、灵敏度高和质量范围宽等特点,TOF-MS 被广泛地应用于多肽、核酸、多糖等生物大分子的分子质量测定、药物筛选、蛋白质序列测定以及高分子化合物的分子质量分布和氨基末端分析等。

国内也有很多优秀的团队致力于质谱仪及其相关设备的研制工作,并已取得了诸多成果,例如:矩形离子阱质谱仪(RIT-MS)^[22-25]、电喷雾离子化矩形离子阱质谱仪(ESI-RIT-MS)^[26-28]、光电离矩形离子阱质谱仪

(PI-RIT-MS)^[29]、电子电离-飞行时间质谱仪(EI-TOF-MS)^[30]和便携式离子阱质谱仪器^[31]等。本研究所采用的模块化的质谱组件是复旦大学生物质谱仪器技术实验室长期研制并积累的质谱仪器核心技术。近 5 年来,该实验室已经形成拥有多种离子源、离子传输、射频电源、电/门透镜电源、辅助系统监测、低/中/高速数据采集、信号处理、高压脉冲、高压扫描等组件的模块化的质谱开发平台。模块化的质谱组件可以显著提高新仪器研制时的样机搭建速度。通常,新样机获取初步信号仅需 10~20 周,再经 10~20 周的时间便可完成样机调试,达到设计所需的分析性能,从而可以节省较多时间和精力,用于获得更好的仪器体积、功耗、软件性能、成本等工程指标。

本研究将电子电离(EI)源^[30, 32-33]、LIT 和 TOF 结合,研发一种能够进行串联分析,又同时具有中高分辨能力的,以定性为主的新型杂化串联质谱——EI LIT-TOF-MS。LIT-TOF^[33-35]杂化串联的工作方式已在某些高端仪器中有所应用,如岛津的 MALDI QIT-TOF,美国 Syagen 的 3D Trap-TOF 车载 GC/MS,以及复旦大学先前研制的 ESI LIT-TOF 等。本工作将 EI 源与 LIT 和 TOF 模块的全功能组合,并选用全氟三丁胺(PFTBA)、四氯化碳和丙酮等为标准样品对仪器的离子碎裂、离子储存、串联质谱分析和高精度母离子选择等功能进行考察。

1 仪器研制

本工作采用了复旦大学研制的多款模块化质谱组件,示于图 1。LIT-TOF 使用了 822 系列飞行时间质谱模块中的 822M 分析器,最高能产生 7 000 FWHM 的分辨力,即在 1 200 u 时仍然能够提供双电荷峰 10% 峰谷完全分开的同位素分辨,其低质量数 28 u(氮气)处的最大分辨力 4 000,能够提供至少 0.02 u 的 10% 峰谷分离;822M 分析器的长度为 500 mm,可以以任意角度安装(本工作采用了水平安装);TOF 信号

由高速数据采集卡(DSA22, 8bit 1Gsp/s)记录。线型离子阱分析器采用了“125-8”四极离子传输组件,包括射频源(2 000 V_{pp}, 1.2 MHz, GRFG 驱动)、四极杆传输部件(8 mm)、ECD 辅助射频发生器等。其中,离子阱工作参数采用 SC16 离

子阱质谱系统控制器进行管理。LIT-TOF 整机控制采用 USB 2.0 总线与计算机通讯,采用以 Labview 为基础的 GMSL(graphical mass spectrometry library)提供基本的虚拟仪器模块(VI)对整机进行控制。

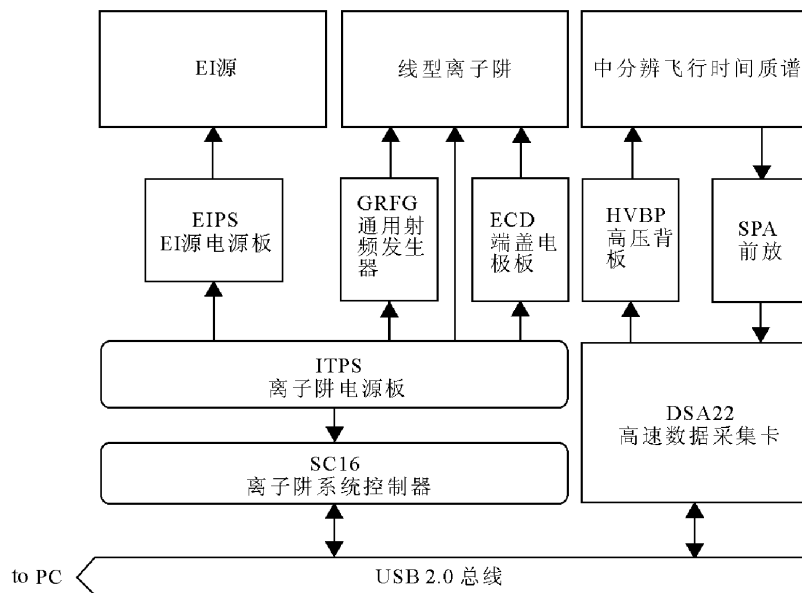


图 1 构成 EI LIT-TOF 的模块化质谱组件拓扑连接图

Fig. 1 The topology connection diagram of mass spectrometry modules

本仪器主要由进样口、离子源、电子透镜、离子阱、飞行时间质量分析器和检测器等组成,其内部结构示于图 2。样品分子在真空产生的气压差作用下,由内径 50 μm , 长度 20 cm 的石英毛细管导入 EI 源电离室。经 EI 电离后,样品离子及其碎片引入 LIT 部分,可以进行高精度的质量选择和串联操作。通过离子阱后的离子则被引入飞行时间质量分析器,检测信号,并得到谱图。

EI 源 LIT-TOF 具有比较高的自动化水平,其开机过程中,TOF 高压、主射频、离子源、检测器等易损部件均通过高真空自动锁定,即使溶剂突入(in rush)也可以根据高真空规的信号自动关闭保护(VETO)整个过程小于 100 ms。而分子泵等基础部件由粗真空规信号控制,即使机械泵泄漏也会自动关闭分子泵以及其后的高压系统。开机后主射频通过 RF tuner. vi 自动调谐,并测试线性范围;TOF 的门限由 Auto TH. vi 自动调谐在 6σ 处,均衡噪音和信号比例,使仪器获得较高的质量分辨和检测灵敏度。

在仪器测试过程中,线型离子阱的串联参数

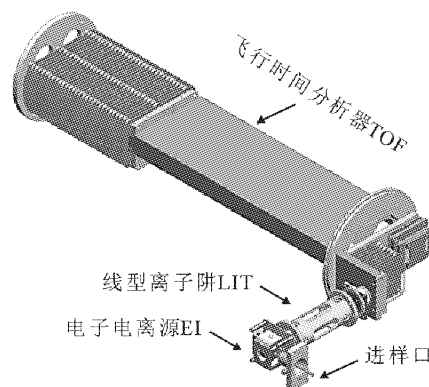


图 2 配有 EI 源的 LIT-TOF 质谱内部结构示意图

Fig. 2 The structural illustration of EI LIT-TOF

完全由手动控制(离子阱虚拟机, ITVM library),以方便了解并熟悉其参数特性,且在仪器开发过程中,可以方便的采用自动控制的虚拟仪器模块替代。研究所使用的 ITVM 中采用了较精确的数学模型,可将不同 q 值的离子阱操作转换为四极杆射频控制信息(ITMZ to QMZ),其 q 值和 β 值可通过迭代算法和表项差值算法进行

转换,精度为 0.1%。同时 ITVM 使用了 ISO. adj、CID. adj、SCAN. adj、QMZ. cal、acf2acInt. cal 等手动经验微调参数(采用了表项差值算法),其中 QMZ. cal 采用了多段直线拟合算法,用以纠正 DAC、运放、射频反馈等带来的信号边界失真和非线性放大畸变。整个 LIT 射频控制和 TOF 高压电源恒温在 60 °C (± 0.1 °C),用以隔绝外界温度对仪器质量数的影响。

EI 源 LIT-TOF 具有 3 种模式:1) TOF 模式为连续离子流模式,从离子源出来的离子仅仅通过四极杆进行碰撞冷却,然后直接进入飞行时间分析器;2) Chop 模式(端盖电极工作在开关状态)为准离子阱调试模式,离子注入到离子阱中并被离子阱捕获,但不进行任何离子阱的操作,仅捕捉一定时间后释放进入 TOF;3) LIT-TOF 模式,以宽频频率扫描,对感兴趣的离子进行隔离,然后以辅助射频使其裂解,再送入 TOF 检测。该仪器除了能通过石英毛细管将气态样品直接引入 EI 源进行独立的 EI-MS 分析工作外,在后续工作中还可以作为检测器与气相色谱(GC)联用。通常在 GC/MS 流程中,90% 的时间为全谱监视扫描(TOF 模式),当发生有趣信号并被分析软件捕获便会触发串联扫描(LIT-TOF 模式)得到更多的串联信息。上述工作模式间关系及分析流程示于图 3。

2 实验部分

2.1 气体小分子的 EI-MS 质谱检测

样品一级质谱图反应了样品的基本信息,一级质谱能够正常工作是质谱仪进行多级串联分析和母离子选择的基础。气体分析对质谱仪在小质量数范围的检测能力有较高的需求,因此本研究首先对该仪器在小质量数范围内工作状态进

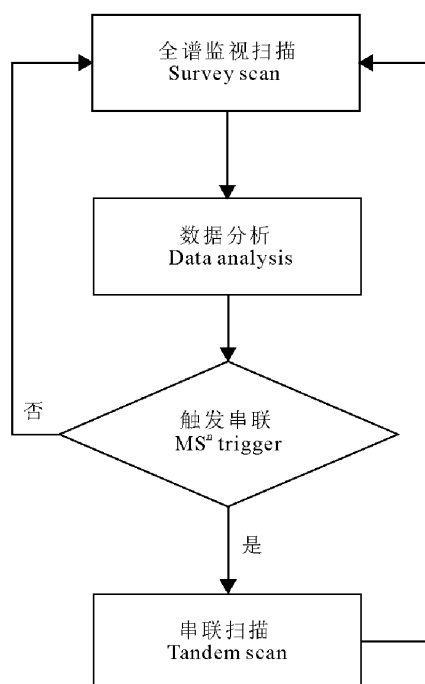
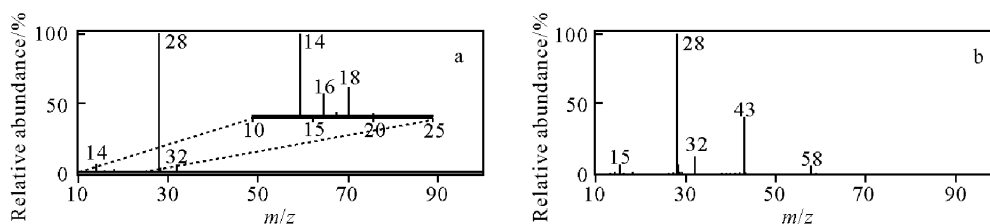


图 3 典型的串联质谱分析流程

Fig. 3 The typical flow chart of tandem mass analysis

行了考察。实验选用丙酮为测试样品进行 EI LIT-TOF-MS 分析,记录了未进样时,空气背景的 EI-MS 一级谱图,示于图 4a。可以在其中观察到 N_2 及其碎片的信号 m/z 28、14, O_2 及其碎片的信号 m/z 32、16, 以及空气中 H_2O 的信号 m/z 18。当采用毛细管将丙酮气体引入 EI 源后,可以记录得到丙酮的 EI-MS 谱图,示于图 4b。因有空气的混入,所以谱图与 NIST 库所查询到的标准谱图略有差别,其中 m/z 28、32 等是来自空气背景的信号,而 m/z 43、58 和 15 等是丙酮的 EI 碎片离子的信号,且丰度比与 NIST 库中标准谱图基本一致。



注:a. 空气背景 EI-MS 一级谱图;b. 存在空气背景的丙酮 EI-MS 一级谱图

图 4 丙酮样品的 EI LIT-TOF-MS 检测

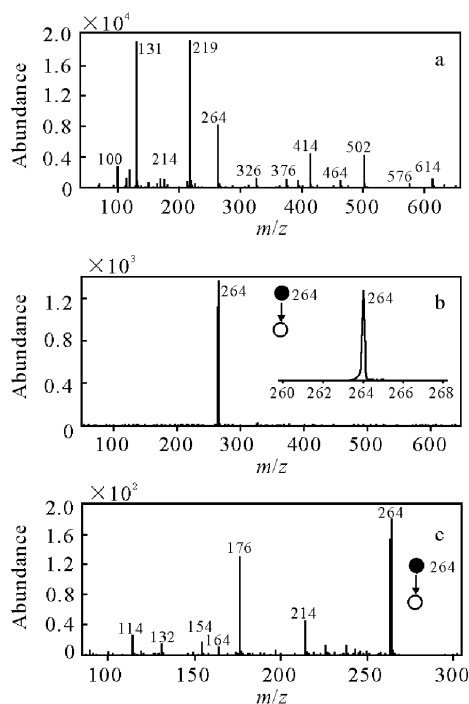
Fig. 4 The EI LIT-TOF-MS detection of acetone

2.2 线型离子阱中母离子选择与碎裂实验

本研究采用全氟三丁胺(PFTBA)标准样品对 LIT-TOF 串联质谱仪的工作性能进行测试。实验通过软件设定 EI 源发射能量为 60 eV,发射电流为 100 μ A,仪器设置为 Chop(开关)模式下工作,记录得到 PFTBA 样品的 EI-MS 谱图,示于图 5a。实验结果显示,该装置所记录到的 PFTBA 标品的碎片离子信号,如 m/z 131、214、219、264、326、376、414、464、502、576、614 等,与标准的 PFTBA 的 EI-MS 信号基本一致。开启 LIT-TOF 串联工作模式,对 PFTBA 的碎片离子进行母离子选择和碎裂实验。通过软件设置离子分离模式(ISO)的 q 值为 0.7,辅助射频设定为 SWIFT 混频模式,质量选择窗口设置为 5 u,对 PFTBA 的碎片离子 m/z 264 进行捕获,得到谱图示于图 5b。调高辅助射频强度至 500 mVpp,对选出的碎片离子 m/z 264 进行激发,使之与背景气体发生碰撞诱导解离(CID),并将产生的碎片离子引入 TOF 进行质量分析。实验记录得到母离子 m/z 264 的碎片离子 m/z 114、132、154、164、176、214 等的质谱信号,所得谱图示于图 5c。实验结果表明,本研究所研制的配有 EI 源的 LIT-TOF 串联质谱仪,能够顺利地实现母离子选择和 CID 功能,具有良好的串联质谱分析能力。

2.3 线型离子阱中单同位素分离的优化

本研究研制的 LIT-TOF 仪器,除能进行母离子选择和串联质谱离子碎裂分析外,采用优化后的工作参数,还可以通过线型离子阱实现离子同位素间的筛选和分离。开启仪器的 LIT-TOF 串联工作模式,通过软件设置 ISO 的 q 值为 0.7,将辅助射频设定为在混频模式工作,设置质量选择窗口为 2 u 宽度。对 PFTBA 的碎片离子 m/z 502 进行捕获,然后送入 TOF 进行质量分析,得到的谱图示于图 6a,其中, m/z 503 的绝对丰度为 156。仪器可以优化通过质量选择窗口的离子质量数,在 LIT 中限制离子 m/z 502 的通过,从而实现同位素离子 m/z 502 和 m/z 503 的分离,当母离子选择设定为 m/z 502.5 时,离子 m/z 502 信号绝对丰度衰减为 628,离子被过滤掉 82%,此时,离子 m/z 503 绝对丰度为 155,通过率高达 99%,示于图 6b。可以进一步优化仪器参数,将母离子选择设定为 m/z 503,得到的谱图示于图 6c,记录到 m/z 503 的



注:a. LIT 在 Chop 模式下 PFTBA 的 EI-MS 一级质谱谱图;b. LIT 实现母离子(m/z 264)捕获时得到的二级质谱谱图;c. 在 LIT 中对母离子(m/z 264)进行碰撞诱导解离时得到的二级质谱谱图

图 5 一级 EI 碎片离子(m/z 264)的离子阱串联质谱谱图

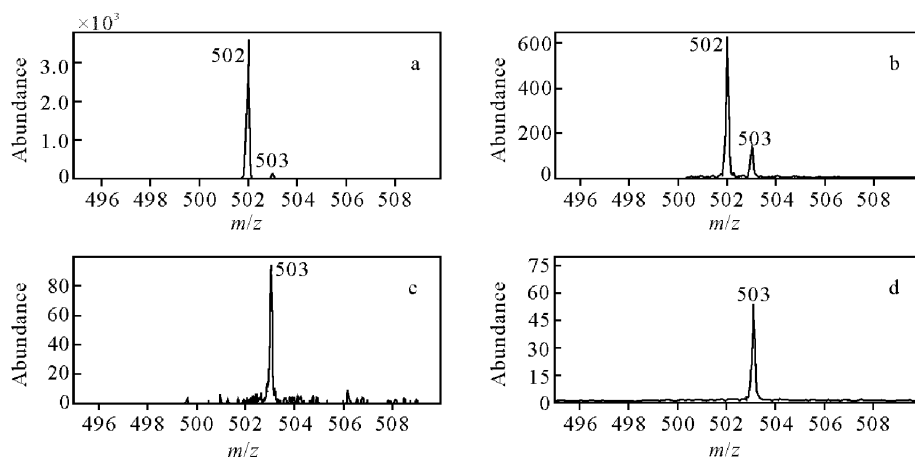
Fig. 5 The tandem MS spectra of the fragment m/z 264 ions

绝对丰度为 94,分离效率约为 40%。通过多次重复 SWIFT 激发波形,可以在 20 ms 内一次性得到 PFTBA 502 u 峰组的 503 u 同位素谱图,示于图 6d。

为了进一步对仪器的高精度的离子同位素间分离能力进行验证,实验选择 PFTBA 的 EI 碎片离子 m/z 131 及其同位素离子 m/z 132 进行同位素间的筛选和分离实验。PFTBA 的 EI-MS 一级谱图中, m/z 131 是 PFTBA 产生的小质量数离子中丰度较高的离子(图 5a);实验能够观察到其同位素离子的信号 m/z 132,示于图 7a。开启母离子选择并对参数进行设定和优化后,可以很好地将 m/z 131 和 m/z 132 单独分离出来,示于图 7a 插图。除此之外,实验选用 CCl_4 对仪器的同位素分离能力作进一步验证。自然界中 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的同位素比接近 3:1,因此, CCl_4 作为常用的有机溶剂也是非常好的验

证仪器同位素分离能力的测试样品。实验记录了 CCl_4 的 EI-MS 一级谱图, 示于图 7b。其中, m/z 117 是碎片离子 CCl_3^+ 的信号, 而 m/z 119 和 m/z 121 是其同位素离子。一级谱图结果与 NIST 库中 EI 标准谱图基本一致。同样, 在开

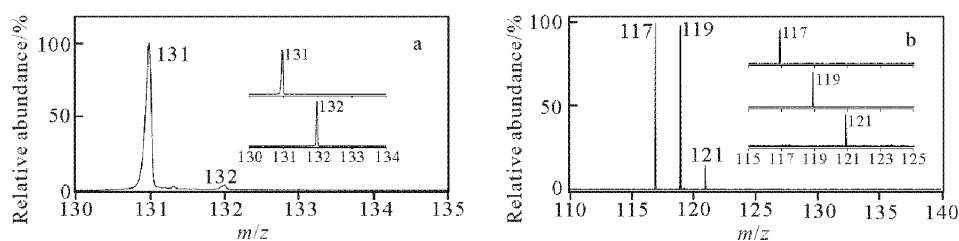
启母离子选择并对仪器参数进行设定后, 可以很好的将 m/z 117, 119 和 121 单独分离出来。实验结果表明, 本研究所研制的 LIT-TOF 仪器可以通过离子阱对同位素离子进行筛选, 具有较好的离子选择和分离能力。



注: a. 母离子选择 m/z 502, 质量选择窗口 2 u; b. 母离子选择 m/z 502.5, 质量选择窗口 2 u; c. 母离子选择 m/z 503, 质量选择窗口 2 u; d. 在一次 SWIFT 分离过程中使用了 4 遍频率扫描, 并累加 2 s 所获得的 503 u 单同位素母离子

图 6 不同条件下, 离子阱捕获离子 m/z 502 和 m/z 503 的二级质谱图

Fig. 6 The spectra of selected m/z 502 and its isotope m/z 503 ions under different conditions



a. PFTBA 的 EI 碎片离子 m/z 131 与其同位素离子 m/z 132 的分离实验;
b. 四氯化碳的 EI 碎片离子 m/z 117 与其同位素离子 m/z 119 和 m/z 121 的分离实验

图 7 不同样品的同位素离子分离实验

Fig. 7 Precise isotope ions isolation experiments for different samples

3 结论

本研究研制了一种新型质谱仪器——电子电离源线型离子阱/飞行时间杂化串联质谱仪, 并对仪器进行了调试。实验结果表明, 该仪器实现了离子碎裂、离子储存和串联质谱分析等功能, 并有出色的离子筛选能力。由于现有数万种样品的 EI 源标准谱图库可供检索, 该类仪器对研究易挥发类有机化合物的结构和化学性质等具有广阔的应用前景, 可应用于代谢组学、环境有机污染物研究等领域。该仪器性能基本达到了预期效果, 在国内尚属先进水平。

4 问题与改进

由于仪器初步调试, 目前还存在诸多问题, 各项性能还有优化的空间。例如, 电源的稳定性还需加强、系统的噪声还需降低等, 所以在以上实验中不可避免的出现比较严重的离子损耗。机械部分、四极杆公差、内部各电极位置和结构等方面还需改进; 另外, 还可采用更好的检测器, 使之能与仪器更好的匹配。

本研究所研制的 EI 源 LIT-TOF 样机 (2012 年版) 尚存在以下几个问题:

1) EI 源的碎片信息比较丰富, 与 MS/MS

存在功能重叠,即 MS/MS 当中的 CID 碎片信息在 EI 谱图中已经提供。如果样品纯度很高,MS/MS 与 CID 谱图是重叠的。化学电离源(CI 源)和光电离源(PI 源)能够产生以分子离子峰为主的离子,通过 CID 过程再进一步提供碎片结构信息。CI、PI 源将更适合于混合物的鉴定。PTR 和 ETD 源亦能提供类似的碎裂较少的离子化效果。

2) 直接进样技术结合上述分子离子化手段可以提供快速的混合物结构分析能力,配合抗震动的措施,可以形成车载的有效分析仪器技术。

3) 本研究使用的 EI 源得到的样品一级谱图所示信号,本身已经是碎片离子峰。而实验中所选用的样品在得到二级质谱碎片后,均未能继续碎裂,无法获得更高级的串联谱图。因此,后续工作中还需选用更合适的样品或更软的电离方式,对研制的 LIT-TOF 杂化串联仪器的 MSⁿ 能力进行深入的考证。

4) MSⁿ 技术的自动化必须能够快速的决定离子分离和碎裂过程的能量、时间,才能完成 Survey 和 MSⁿ 之间的快速切换,以满足仪器在实际应用中的需求。

5) 本实验所研制的 EI LIT-TOF 仪器是采用石英毛细管直接引入气态样品进行仪器性能验证的。该进样方式可以较方便的实现 EI LIT-TOF 和 GC 直接对接,以增强仪器的分析测试性能。

参考文献:

- [1] 朱建共,季 欧. 三维四极离子阱的设计[J]. 分析仪器, 1998,(4):22-26.
ZHU Jiangong, JI Ou. Design of a three-dimensional quadrupole ion trap[J]. Analytical Instruments, 1998, (4):22-26 (in Chinese).
- [2] 杭 伟,杨芑原,王小如,等. 脉冲离子阱的设计[J]. 质谱学报, 1993,15(1): 23-28.
HANG Wei, YANG Pengyuan, WANG Xiaoru, et al. Designation of pulsed Ion trap[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1993, 15(1): 23-28 (in Chinese).
- [3] 陈焕文,李 明,费 强,等. 小型离子阱的质量校正[J]. 分析化学, 2005,33(10):1 505-1 508.
CHEN Huanwen, LI Ming, FEI Qiang, et al. Mass calibration of miniaturized ion trap[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(10): 1 505-1 508 (in Chinese).
- [4] 陈立华,黄荣彬,朱海坤,等. 激光离子源射频离子阱质谱计的研制[J]. 分析仪器, 1997,(3): 8-11.
CHEN Lihua, HUANG Rongbin, ZHU Haikun, et al. Development of a radio-frequency ion trap mass spectrometer with external plasma source [J]. Analytical Instruments, 1997, (3): 8-11 (in Chinese).
- [5] 周春玉,施均慧,封跃鹏,等. 离子阱质谱库的建立与研究[J]. 环境科学研究, 1994,7(2):7-12.
ZHOU Chunyu, SHI Junhui, FENG Yuepeng, et al. Establishment and study of ITD mass spectral data base[J]. Research of Environmental Sciences, 1994, 7(2): 7-12 (in Chinese).
- [6] 俞建成,闻路红,李晓旭,等. 离子阱气相色谱质谱联用仪的研制和应用[J]. 仪器仪表学报, 2012,33(9):2 108-2 114.
YU Jiancheng, WEN Luhong, LI Xiaoxu, et al. Development of an ion trap based gas chromatography mass spectrometry and its application[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2012, 33(9): 2 108-2 114 (in Chinese).
- [7] 李晓旭,蒋公羽,丁 力,等. 数字化矩形离子阱质谱仪的设计及性能[J]. 分析化学, 2009,37(9):1 397-1 402.
LI Xiaoxu, JIANG Gongyu, DING Li, et al. Design and performance of digital rectilinear ion trap mass spectrometer[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(9): 1 397-1 402 (in Chinese).
- [8] 白传易,孙 琦,顾昌鑫,等. 矩形离子阱质量分析过程的数值模拟[J]. 真空, 2010,30(6): 571-576.
BAI Chuanyi, SUN Qi, GU Changxin, et al. Modeling and simulation of mass spectrum of rectangular ion trap[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2010, 30(6): 571-576 (in Chinese).
- [9] HAGER J W. A new linear ion trap mass spectrometer [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2002,16(6):512-526.
- [10] DOUGLAS D J, FRANK A J, MAO D. Linear ion traps in mass spectrometry[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2005,24(1):1-29.
- [11] 李 燕,梁汉东,韦 妙,等. 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, et al. Introduction to ion trap mass spectrometer [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27(4): 249-256 (in Chinese).
- [12] 贾韦韬, 徐国宾, 姚均, 等. 高效液相色谱检测器-高分辨飞行时间质谱仪的研制[J]. 质谱学报, 2006, 27(3): 129-134.
- JIA Weitao, XU Guobin, YAO Jun, et al. Development of TOF-MS used as the detector of HPLC[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27(3): 129-134 (in Chinese).
- [13] 杭伟, 杨华, 季欧. 一种小型反射式飞行时间质谱计[J]. 厦门大学学报, 1992, 31(5): 556-558.
- HANG Wei, YANG Hua, JI Ou. A small reflectron time of flight mass spectrometer[J]. Journal of Xiamen University(Natural Science), 1992, 31(5): 556-558 (in Chinese).
- [14] 马万云, 王世亮, 田嘉禾, 等. 一种新型微区高灵敏分析装置-溅射原子化激光共振电离飞行时间质谱计[J]. 质谱学报, 1990, 12(1): 8-15.
- MA Wanyun, WANG Shiliang, TIAN Jiahe, et al. A New spectrometer-sputter initiated resonance ionization time-of-flight mass spectrometer (SIRI-TOFMS) [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1990, 12(1): 8-15 (in Chinese).
- [15] 叶为全, 张允武, 盛六四, 等. 小型光电离反射式飞行时间质谱计[J]. 真空科学与技术学报, 1998, 18(5): 383-389.
- YE Weiquan, ZHANG Yunwu, SHENG Liusi, et al. Compact photoionization reflection time-of-flight mass spectrometer[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1998, 18(5): 383-389 (in Chinese).
- [16] 李文莹, 黄荣彬, 郑兰荪. 双电场飞行时间质谱计的质量分辨与脉冲激光离子源飞行时间质谱计的设计[J]. 质谱学报, 1989, 12(1): 16-25.
- LI Wenyin, HUANG Rongbin, ZHENG Lansun. Mass resolution of double-field time-of-flight mass spectrometer and the design of a pulsed laser probe time-of-flight mass spectrometer [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1989, 12(1): 16-15 (in Chinese).
- [17] 张树东, 许明坤, 孔祥和. 飞行时间质谱峰值的漂移[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(4): 799-802.
- ZHANG Shudong, XU Mingkun, KONG Xianghe. Deviation of mass peak position in time-of-flight mass spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(4): 799-802 (in Chinese).
- [18] 张树东, 张明霞, 王艳, 等. 飞行时间质谱峰形分析[J]. 量子电子学报, 2007, 24(4): 438-442.
- ZHANG Shudong, ZHANG Mingxia, WANG Yan, et al. Analysis of the peak profile in time-of-flight mass spectrum[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2007, 24(4): 438-442 (in Chinese).
- [19] 温丽华, 李海洋, 牛冬梅, 等. 飞行时间质谱的离子峰形模拟分析方法和应用[J]. 质谱学报, 2006, 27(1): 1-5.
- WEN Lihua, LI Haiyang, NIU Dongmei, et al. Simulation method of ionic peak profile in time-of-flight mass spectrum and its application [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27(1): 1-5 (in Chinese).
- [20] 薛坤, 窦德景, 金奇计, 等. 新式小型便携飞行时间质谱计系统[J]. 真空, 1999, (4): 17-21.
- XUE Kun, DOU Dejing, JIN Qiji, et al. Novel portable mini-TOF MS system [J]. Vacuum, 1999, (4): 17-21 (in Chinese).
- [21] 王利, 李海洋, 白吉玲, 等. 飞行时间质谱中光发射电子碰撞电离过程[J]. 化学物理学报, 1998, 11(1): 52-56.
- WANG Li, LI Haiyang, BAI Jiling, et al. Laser induced photoelectron impact ionization in time-of-flight mass spectrometer[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 1998, 11(1): 52-56 (in Chinese).
- [22] 姜杰, 费强, 金伟, 等. 小型矩形离子阱质谱仪的研制[J]. 分析化学仪器装置与实验技术, 2007, 35(9): 1387-1390.
- JIANG Jie, FEI Qiang, JIN Wei, et al. Miniature rectilinear ion trap mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(9): 1387-1390 (in Chinese).
- [23] 黄泽建, 白岗, 江游, 等. 气相色谱矩形离子阱质谱联用仪的设计与性能[J]. 分析化学仪器装置与实验技术, 2008, 36(3): 413-418.
- HUANG Zejian, BAI Gang, JIANG You, et al. Design and performance of gas chromatography-rectangular ion trap mass spectrometer [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(3): 413-418 (in Chinese).

- [24] 黄泽建,熊行创,方 向. 基于矩形离子阱的台式质谱仪的设计与性能[J]. 现代科学仪器, 2008,(4):50-53.
HUANG Zejian, XIONG Xingchuang, FANG Xiang. Development and performance of a desktop mass spectrometer based on rectilinear ion trap[J]. Modern Scientific Instruments, 2008, (4): 50-53 (in Chinese).
- [25] DANIEL J, HENDRICKS P I, OUYANG Z, et al. Miniature monolithic rectilinear ion trap arrays by stereolithography on printed circuit board[J]. Microelectromechanical Systems, 2010, 19 (4): 951-960.
- [26] 范 茜,金 伟,金钦汉. ESI 离子阱质谱仪真空系统设计[J]. 真空, 2009,46(3):73-76.
FAN Qian, JIN Wei, JIN Qinhan. Design of vacuum system for ESI Ion trap mass spectrometer [J]. Vacuum, 2009, 46(3): 73-76(in Chinese).
- [27] 费 强,金 伟,姜 杰,等. 电喷雾矩形离子阱质谱仪的初步研制[J]. 现代科学仪器, 2008, (4):57-59.
FEI Qiang, JIN Wei, JIANG Jie, et al. Preliminary development of electrospray ionization rectilinear ion trap mass spectrometry [J]. Modern Scientific Instruments, 2008,(4): 57-59 (in Chinese).
- [28] 江 游,方 向,穰 瑜,等. 四极离子阱数字式共振激发控制技术的研发与应用[J]. 分析化学仪器装置与实验技术, 2008,36(5):715-718.
JIANG You, FANG Xiang, RANG Yu, et al. Development and application of digital control technology of resonant excitation for quadrupole ion trap[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(5): 715-718 (in Chinese).
- [29] 黄泽建,唐晓强,方 向. 一种光电离离子阱质谱仪技术研究[J]. 质谱学报, 2009, 30 (2): 65-69.
HUANG Zejian, TANG Xiaoqiang, FANG Xiang. Development and research of a miniature photoionization ion trap mass spectrometer [J]. 2009, 30(2): 65-69(in Chinese).
- [30] 黄 超,赵学红,张建超,等. 电子轰击源内空间电荷对其性能的影响[J]. 质谱学报, 2011,32 (2):71-76.
HUANG Chao, ZHAO Xuehong, ZHANG Jianchao, et al. Influence of the space charge in electron impact ion source on its performance [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(2): 71-76 (in Chinese).
- [31] 黄泽建,江 游,熊行创,等. 基于叠型场线性离子阱的便携式质谱仪研制与应用[J]. 质谱学报, 2011,32(2):104-107.
HUANG Zejian, JIANG You, XIONG Xingchuang, et al. Design and test of portable mass spectrometer based on step-like electrode linear ion trap[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(2): 104-107 (in Chinese).
- [32] 高 伟,黄正旭,郭长娟,等. 电子轰击源垂直加速式飞行时间质谱仪的研制[J]. 质谱学报, 2008,29(4):209-217.
GAO Wei, HUANG Zhengxu, GUO Changjuan, et al. Electron ionization and orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2008, 29 (4): 209-217(in Chinese).
- [33] 黄 超,张建超,汪 曛,等. 用于气相色谱-飞行时间质谱联用分析系统的电子轰击源及传输接口研制 [J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30 (5):524-528.
HUANG Chao, ZHANG Jianchao, WANG Yan, et al. Development of electron impact source and transmission interface for analysis system of gas chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2010, 30(5): 524-528(in Chinese).