

用于与全二维气相色谱联用的高通量飞行时间质谱仪的研制

吴曼曼^{1,2} 岑延相² 杨丽华³ 乔佳² 高伟^{*1}

¹(暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632)

²(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530) ³(北京东西分析仪器有限公司, 北京 102308)

摘 要 研制了可与全二维气相色谱联用的高通量飞行时间质谱仪, 并进行了性能水平测试。设计采用新型高灵敏度电子轰击源及具有垂直引入、双推斥脉冲、二级反射式结构的飞行时间质量分析器, 结合高于 20 kHz 的推斥频率, 可获得质量范围 1 ~ 1000 amu, 质量分辨 > 1000 (m/z 219, ADC 采集卡), 检出限低于 1 pg, 线性动态范围超过 4 个数量级, 同时最快可达 400 谱/s 的高采集速度, 完全满足全二维气相色谱与飞行时间质谱联用的检测要求。与一款完全国产化的全二维气相色谱仪联用, 实现对石油、香精、环境等多个领域复杂样品的分析, 获得令人满意的检测结果, 显示了此质谱仪器与全二维气相色谱联用的适用性及其在复杂样品体系全组分分析中的应用潜力。

关键词 飞行时间质谱; 高通量; 电子轰击源; 全二维气相色谱

1 引 言

全二维气相色谱 (Comprehensive two-dimensional gas chromatography, GC×GC) 是 20 世纪 90 年代逐渐发展起来的一种多维色谱技术^[1], 它是用一个调制器将含有不同固定相又相互独立的两根色谱柱串联起来, 从第一根柱流出的每个组分都要经过调制器聚焦, 再脉冲进样到第二根柱继续分离, 从而实现不同沸点和不同极性组分的正交分离^[2]。与常规的一维 (单柱) GC 相比, GC×GC 具有峰容量大、分辨率高、灵敏度高、族分离、瓦片效应等特点^[3], 对复杂样品的全组分分析及简单样品的快速分析具有极强的优势。GC×GC 分离过程中, 由于第二根柱的分离必须在脉冲周期内完成, 速度非常快, 因此要求检测器的响应速度非常快。传统的四极杆质谱扫描速度较慢, 不能满足快速分析需求, 而飞行时间质谱 (Time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS) 理论上每秒能产生大于 100 帧的全谱图, 在高速采集的同时完整地保留质谱数据, 能够大幅度提高色谱分辨及定性能力, 是 GC×GC 最理想的检测器^[4,5]。

随着 GC×GC-TOF-MS 联用技术的不断发展和完善, 其应用领域也在不断拓展, 目前在石化、烟草、香精、环境、食品、药品等复杂体系分析领域都得到了广泛应用。在石化领域, 采用 GC×GC-TOF-MS 对典型原油样品进行分析, 解析了谱图中的链烷烃、单环烷烃、双环烷烃、单金刚烷、双金刚烷、三环萜烷类、甾烷类、藿烷类及单环芳烃、双环芳烃和三环芳烃等生物标记物, 并对与常规 GC-MS 测定结果进行比较, 表明 GC×GC-TOF-MS 在原油样品定性定量分析中具有较大的优势^[6~9]。Mullins 等^[10]将可视近红外光谱井下流体分析技术与 GC×GC-TOF-MS 结合, 对井下烃类流体进行原位分析, 用于解释油藏烃类流体的非均质性分布特征, 解决了储层复杂性表征等问题。再如在烟草领域, Groger 等^[11]采用基于峰的自动归类法, 对烟草总粒相物样品和抽吸依赖的不同化合物进行归类, 以产生不同卷烟的指纹图谱, 并结合方差分析和偏最小二乘法判别分析等方法进行特征选择, 用来对卷烟进行指纹剖析; 郑晓云等^[12]利用固相微萃取法作为香味成分的萃取方法, 对薄荷型卷烟的核心香味成分进行了定性分析, TOF-MS 谱图库检索结合全二维特有的包含结构信息的二维谱图, 通过族分离和结构谱图鉴定, 共鉴定了 187 种挥发性成分, 其中对香气有贡献的成分 118 种。另外, 文献中还报道了利用 GC×GC-TOF-MS 技术分析烟叶中组成、香精中复杂成分^[13,14]、环境中 PCBs^[15,16]、药物中有效成分^[17]等。

目前, GC×GC-TOF-MS 联用的应用报道越来越多, 其优越性正逐步得到认可, 可以预期, GC×GC-

2016-07-21 收稿; 2016-09-21 接受

本文系国家 863 计划 (No. 2014AA06A501)、广州市珠江科技新星专项 (No. 201610010149) 资助

* E-mail: gwmxmu@shu.edu.cn

TOF-MS 联用仪器将会在复杂体系的分离分析中发挥越来越重要的作用。但作为一项新技术,GC×GC-TOF-MS 联用仪器目前普及率并不高,市场上成熟的商品仪器相对较少,且全部依靠进口,价格十分昂贵,主要品牌有 LECO(Pegasus 4D)、Zoex(GC×GC×HiResTOF-MS)等;近年,国内也开始有团队研究该技术,如天瑞公司 2015 年发布的 GC×GC-TOF-MS 仪器(iTOF-MS-2G),但是气相色谱及调制器等核心部件仍采用国外产品。开发并推广具有完全国内自主知识产权的 GC×GC-TOF-MS 仪器对国内科学仪器的发展和质谱国产化具有重要意义。

本研究组与国内知名色谱厂家合作开发了 GC×GC-TOF-MS 联用仪器,实现气相色谱、调制器、飞行时间质谱等核心部分全部国产化,且性能达到国际同类仪器水平。本研究研发了一款具有高灵敏度、高分辨率和高采集速率的垂直引入反射式飞行时间质谱仪,并与全二维气相色谱仪联用,应用实例展示了此仪器与全二维气相色谱联用的适用性及联用系统在石油化工等领域复杂样品体系全组分分析中应用潜力。

2 仪器结构

基于与全二维气相色谱仪联用带来的基质杂、组分多的复杂样品检测需求,本研究设计开发的飞行时间质谱仪要求比常规飞行时间质谱仪具有更高的真空度、更高的灵敏度、更快的数据采集速度以及更严格的离子选择能力。本研究研制的飞行时间质谱仪主要由气质接口、电子轰击离子源(Electron impact ion source, EI)及离子传输系统、质量分析器、真空系统、高速采集系统等部分组成,结构示意图如图 1 所示。仪器整体结构紧凑,尺寸为 38 cm(L)×50 cm(W)×52 cm(H),通过气质接口实现与全二维气相色谱系统的全尺寸无缝对接。

2.1 真空系统

质谱仪采用两级差分真空设计,两级真空腔之间通过一个 5 mm×7 mm 的小孔连接,结构如图 2 所示。真空系统包括隔膜泵、分子泵、真空规以及真空连接管路等部分。离子源真空腔为第一级真空,由一台抽速为 260 L/s 的分子涡轮泵(Pfeiffer 公司, Hipace 300)保证进样时真空度优于 5×10^{-3} Pa;质量分析器所在真空腔为第二级真空,由抽速为 67 L/s 的分子涡轮泵(Pfeiffer 公司, Hipace 80)提供优于 1×10^{-4} Pa 的高真空。

2.2 气相色谱-质谱接口

气相色谱-质谱接口由传输线、加热器、温度传感器、保温套、毛细管柱接头等部分组成,起到连接气相色谱与质谱的作用。传输线的一端全部伸入色谱柱温箱与第二维色谱柱连接,色谱柱穿过传输线直接伸到电离室进样口,使得样品流出柱后立即进入离子源电离;整个传输线持续加热,以保证流出物不发生冷凝,接口温度最高可达到 350℃。

2.3 电子轰击源及离子传输系统

仪器配套研制新型高灵敏度电子轰击源及传输系统结构如图 3 所示,主要包括灯丝、推斥极、电离室、引出极、聚焦极、出射极、透镜等部分。

灯丝采用直径 0.2 mm 铼钨合金材料,并配有结构对称的两组可供切换。灯丝受热发射的电子通

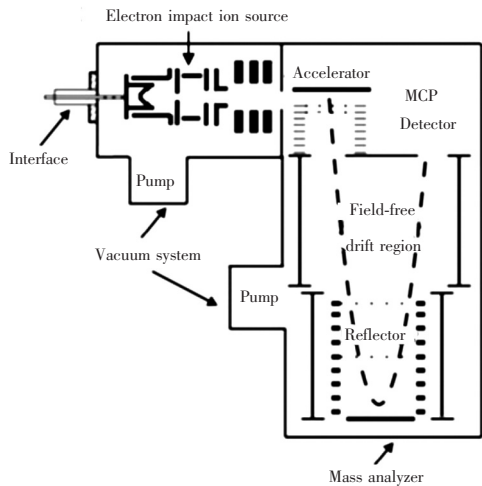


图 1 高通量电子轰击源飞行时间质谱仪结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of high acquisition electron impact ion source-time-of-flight mass spectrometer (EI-TOF-MS)

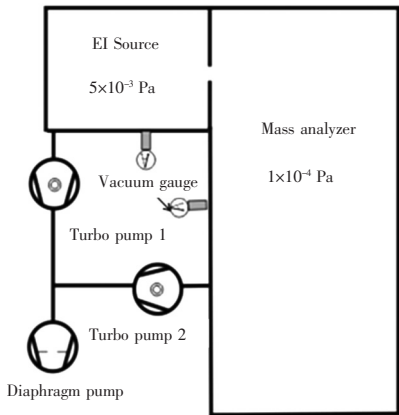


图 2 飞行时间质谱仪真空系统结构示意图
Fig. 2 Schematic diagram of vacuum system of TOF-MS

过直径 3 mm 的小孔进入电离室,并被电场加速,最后被接收阱接收,发射电流由反馈电路控制可调,最大可达 1.5 mA。电子的能量由灯丝与接收阱的相对电势差决定,设计为 10 ~ 100 eV 可调。

离子传输采用连续引出的方式,避免二次分子离子反应。离子源设计采用具有内圆锥面的推斥极,可以有效提高推斥效率,并降低离子束的分散程度。聚焦极筒上分布有直径 0.5 mm 的网孔,使聚焦极筒呈栅网状,及时抽走未电离的载气及中性分子,有效提高离子引出极后端的真空度,降低化学噪声干扰,进而提高离子的传输效率。此外,使用 Simion 3D 软件模拟优化,确定离子传输结构各电极的机械尺寸和电压参数,引出极、聚焦极、出射极的开孔直径分别为 3, 5 和 4 mm。模拟结果见图 3,经过传输系统最后一组透镜后,离子可以聚焦成与脉冲推斥板平行的高度仅为 1 mm 的扁平束并穿过高度为 2 mm 的狭缝,垂直进入质量分析器,可有效提高离子的传输效率及分辨率。

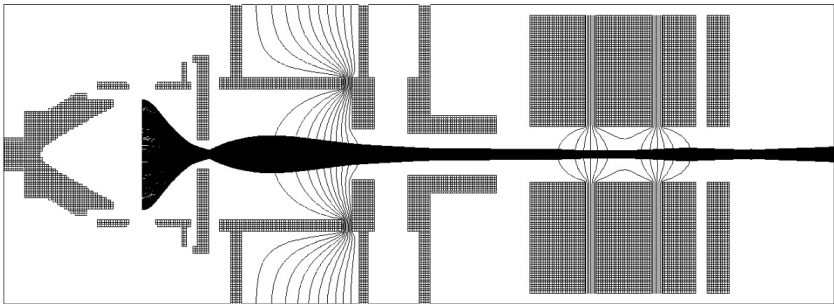


图 3 电子轰击源及离子传输系统的结构示意图
Fig. 3 Schematic diagram of EI source of TOF-MS

2.4 质量分析器

本研究组对飞行时间质量分析器的设计原理已有多篇文献[18 ~ 20]报道,这里不再赘述,只对仪器采用的质量分析器结构尺寸进行简单介绍。

质量分析器结构如图 1 中模块 3 所示,采用垂直引入、双推斥脉冲、二级有网反射的结构,有效降低离子初始能量分散和空间分散,进而提高质量分辨率。质量分析器由推斥区、加速区、无场飞行区、反射区及检测器组成,全长 342 mm,不同区域之间用金属栅网隔开,区间内电场通过一系列极片均匀分压实现,检测器采用两块直径为 50 mm 的微通道板(北方夜视)叠加而成。结合 MATLAB 模拟和实际微调,得到各区域的尺寸及电压参数(表 1)。值得提出的是,仪器的实际分辨率不仅与分析器的理论参数设计有关,实际开发中,电源精度、机械加工与装配精度等都是重要的影响因素。

2.5 高速采集与控制系统

如上文所述,色谱第二维柱的分离速度非常快,色谱峰宽小于 0.1 s,这要求质谱数据采集和处理速度不低于 100 帧/s。采用自行研制的电控系统,获得 20 kHz 的超快推斥脉冲频率;自主开发数据采集处理软件,配套 500 MHz SPS 的 ADC 高速采集卡(Agilent, U5309A),使得系统的采样速度最快可达到 400 帧/s,满足 GC×GC-TOF-MS 联用的高速采集需求。

表 1 飞行时间质量分析器的主要实验参数
Table 1 Experimental parameters of TOF mass analyzer

Parameter	Dimension (mm)	Voltage (V)
脉冲区 Pulse region	11	±450
加速区 Acceleration region	30	-1600
无场飞行区 Field free drift region	221	0
反射区 Reflection region	80	+480
微通道板 Microchannel plate (MCP)	Φ50 (2 pcs)	-850

3 结果与讨论

3.1 质量分辨率

采用研制的飞行时间质谱仪,采集调谐液全氟三丁胺(PFTBA)的质谱图,推斥频率 10 kHz,采集速度为 1 帧/s,谱图如图 4 所示。根据半峰宽(FWHM)计算得到 m/z 219 位置的质量分辨率为 1000。随

着离子飞行时间延长,获得的质量分辨率会更高。另外 PFTBA 质谱图的离子丰度比例与 NIST 标准谱图的匹配度较好,满足标准谱图检索的要求。

3.2 质量范围

飞行时间质谱仪器的质量检测范围与分析器的尺寸、加速电压、推斥脉冲频率及数据采集卡等因素有关。实验分别以氢气、十溴联苯醚样品(1 ng/μL)为例,对 TOF-MS 仪器的质量检测范围进行测试,采集速度为 1 帧/秒,推斥频率 10 kHz,所得质谱图如图 5 所示。结果表明,仪器的质量检测范围为 1 ~ 1000 amu,完全满足 EI 源的检测要求。

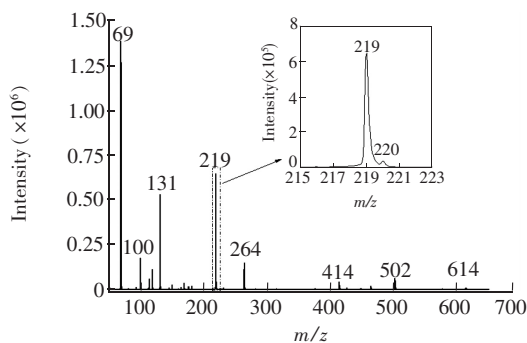
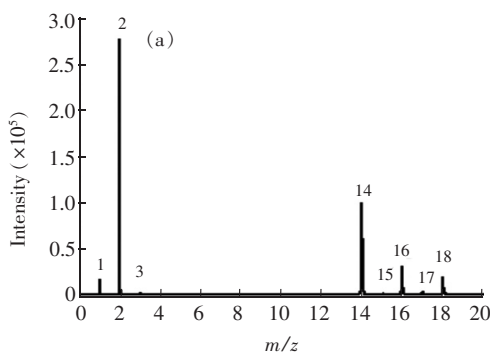


图 4 全氟三丁胺质谱图
Fig.4 Mass spectrum of the perfluorotributylamine (PFTBA)

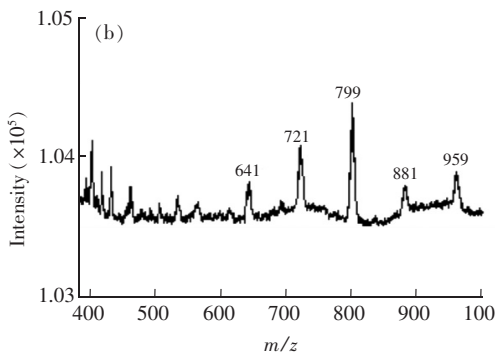


图 5 (a)氢气质谱图;(b)十溴联苯醚质谱图
Fig.5 Mass spectra of (a) H₂ and (b) decabromodiphenyl ether (DBDE)

3.3 仪器检出限与线性动态范围

采用 GC 4000A 一维常规气相色谱(北京东西分析仪器有限公司)进样,检测 TOF-MS 的检出限、线性动态范围等参数。质谱采集速度设置为 1 帧/s,推斥频率为 10 kHz,检测器电压为-1700 V。实验采用质量浓度分别为 1, 10, 100, 1000 和 10000 pg/μL 的八氟萘-异辛烷标准溶液作为待测样品,由低到高浓度依次进样检测,进样体积为 1 μL 不分流。检测结果如图 6 所示。从图 6a 可见,1 pg 八氟萘特征离子流曲线(m/z 272)峰值信噪比大于 30:1;从图 6b 可见,在 1 ~ 10000 pg/μL 浓度范围内,浓度-峰面积线性拟合相关系数达到 0.9992。表明仪器的检测下限远低于 1 pg,线性动态范围超过 4 个数量级,满足全二维气相色谱的样品检测需要。

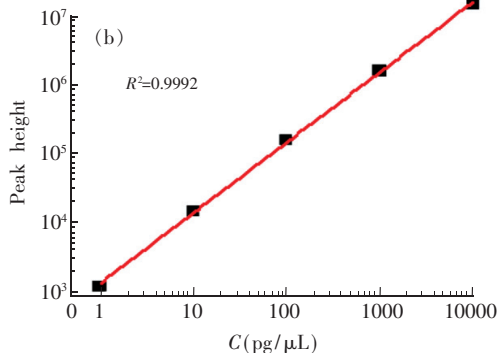
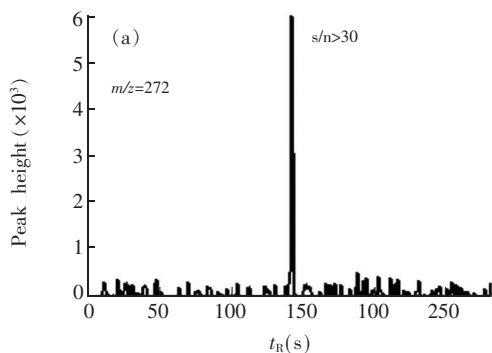


图 6 (a)1 pg 八氟萘(m/z=272)离子流图;(b)1 ~ 10000 pg/μL 八氟萘线性拟合曲线
Fig.6 (a) Ion current curve of octafluoronaphthalene (OFN) (m/z=272); (b) Linear fitting curve of OFN (1-10000 pg/μL)

需要指出的是,系统还可通过采用全二维气相色谱进样、提高质谱推斥频率、加大 MCP 电压等方式进一步降低检测下限,满足复杂样品中痕量成分分析的要求。

3.4 柴油样品的全二维气相色谱-飞行时间质谱联用分析实验

将本研究开发的飞行时间质谱仪与国产全二维气相色谱仪(北京东西分析仪器有限公司)联用。以成分复杂的柴油为例,开展全二维气相色谱-飞行时间质谱联用分离分析检测。柴油样品不进行前处理,直接进样 0.1 μL,采集速度 100 帧/s,调制周期 8 s,检测总离子流 3D 图如图 7 所示。全二维气相色谱-飞行时间质谱联用可以分离超过 1500 种组分,并有超过 1000 种组分的匹配度超过 80%,一次性实现全组分分析;部分组分的定性结果见表 2;而在相同实验条件下,一维气相色谱-四极杆质谱联用只能分离出约 200 种组分,峰重叠严重。实验结果表明,GC×GC-TOF-MS 联用仪器具有更强大的分离能力,适用于复杂样品体系的定性与定量分析。

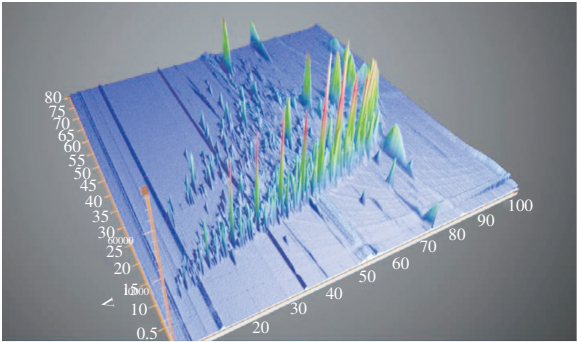


图 7 GC×GC-TOF-MS 联用分析柴油样品总离子流 3D 图
Fig. 7 Total ion current 3D chart of diesel oil by GC×GC-TOF-MS

表 2 GC×GC-TOF-MS 联用分析柴油样品部分组分定性列表

序号 Peak No.	一维时间 One-dimensional time (min)	二维时间 Two-dimensional time (s)	化合物 Compounds	分子量 Molecular weight	分子式 Molecular formula
1	20.66	6.16	Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-	128	C ₉ H ₂₀
2	28.41	1.87	Benzene, (1-methylethyl)-	120	C ₉ H ₁₂
3	28.41	8.02	Decane, 2,5,9-trimethyl-	184	C ₁₃ H ₂₈
4	28.57	1.20	Decane	142	C ₁₀ H ₂₂
5	30.42	1.15	2,2-Dimethyl-propyl 2,2-dimethyl-propanesulfinyl sulfone	254	C ₁₀ H ₂₂ O ₃ S ₂
6	33.12	1.22	Heptane, 2-bromo-	178	C ₇ H ₁₅ Br
7	33.45	1.23	1-Hexene, 3,5,5-trimethyl-	126	C ₉ H ₁₈
8	33.45	1.92	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 4-methylene-1-(1-methyl-ethyl)-	134	C ₁₀ H ₁₄
9	33.62	1.92	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	134	C ₁₀ H ₁₄
10	34.30	1.25	Nonane, 3,7-dimethyl-	156	C ₁₁ H ₂₄
11	34.46	1.97	Benzeneacetaldehyde, .alpha.-methyl-	134	C ₉ H ₁₀ O
12	35.3	1.95	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	134	C ₁₀ H ₁₄
13	36.48	1.26	Pentane, 2,2,3,4-tetramethyl-	128	C ₉ H ₂₀
14	36.65	1.31	Undecane	156	C ₁₁ H ₂₄
15	36.82	1.26	Decane, 2,5,9-trimethyl-	184	C ₁₃ H ₂₈
16	37.32	2.57	Decane, 6-ethyl-2-methyl-	184	C ₁₃ H ₂₈
17	37.66	2.14	1,3,8-p-Menthatriene	134	C ₁₀ H ₁₄
18	38.00	1.26	2,2,7,7-Tetramethyloctane	170	C ₁₂ H ₂₆
19	38.84	1.28	Decane, 2,5,9-trimethyl-	184	C ₁₃ H ₂₈
20	38.84	2.11	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	134	C ₁₀ H ₁₄
21	39.68	1.50	Vinylcyclohexyl ether	126	C ₈ H ₁₄ O
22	39.85	1.48	5,10-Dioxatricyclo[7.1.0.0(4,6)]decane	140	C ₈ H ₁₂ O ₂
23	40.52	1.98	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	148	C ₁₁ H ₁₆
24	40.69	2.0	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	148	C ₁₁ H ₁₆
25	40.86	1.31	Hexane, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	142	C ₁₀ H ₂₂
26	41.03	1.33	Octane, 3,4,5,6-tetramethyl-	170	C ₁₂ H ₂₆
27	41.20	1.97	Hexane, 2-phenyl-3-propyl-	204	C ₁₅ H ₂₄
28	41.36	1.29	Octane, 3,3-dimethyl-	142	C ₁₀ H ₂₂

续表 2(Continued to Table 2)

序号 Peak No.	一维时间 One-dimensional time (min)	二维时间 Two-dimensional time (s)	化合物 Compunds	分子量 Molecular weight	分子式 Molecular formula
30	41.36	2.17	Benzene, 1-ethyl-4-(1-methylethyl)-	148	C ₁₁ H ₁₆
29	41.53	2.01	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	134	C ₁₀ H ₁₄
31	41.70	1.31	Undecane, 2-methyl-	170	C ₁₂ H ₂₆
32	41.70	1.47	Nitric acid, nonyl ester	189	C ₉ H ₁₉ NO ₃
33	41.7	1.98	Benzenepropanal, . beta. -methyl-	148	C ₁₀ H ₁₂ O
34	41.87	2.00	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	148	C ₁₁ H ₁₆
35	42.04	2.08	Benzene, 1,3-diethyl-5-methyl-	148	C ₁₁ H ₁₆
36	42.21	1.33	Undecane, 3-methyl-	170	C ₁₂ H ₂₆
37	42.21	2.03	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	148	C ₁₁ H ₁₆
38	42.37	1.48	Cyclooctane, (1-methylpropyl)-	168	C ₁₂ H ₂₄
39	42.37	2.04	Benzene, (1,2-dimethylpropyl)-	148	C ₁₁ H ₁₆
1531	114.91	2.96	11,12-Dihydroxyseychellane	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂
1529	114.91	3.51	1,3-Bis-t-butylperoxy-phthalan	296	C ₁₆ H ₂₄ O ₅
1530	115.07	1.31	1-Iodo-2-methylundecane	296	C ₁₂ H ₂₅ I
1532	115.24	3.02	2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	233	C ₉ H ₁₆ BrNO
1533	115.24	3.59	11,12-Dihydroxyseychellane	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂
1534	115.41	3.08	1,7-Dimethyl-4-(1-methylethyl)cyclodecane	210	C ₁₅ H ₃₀
1535	115.41	3.67	1,2,3-Propatriol, 1-indol-4-yl(ether)	207	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃
1536	115.58	3.02	Octadecanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	312	C ₁₉ H ₃₆ O ₃

4 结 论

研制了一款用于与全二维气相色谱联用的高灵敏度、高分辨率、高采集速度的电子轰击源垂直引入式飞行时间质谱仪,采集速度最快可达 400 帧/s,质量范围 1 ~ 1000 amu,质量分辨>1000(*m/z* 219,ADC 采集卡),检出限低于 1 pg,线性动态范围超过 4 个数量级,同时最快可达 400 谱/s 的高采集速度,完全满足 GC×GC-TOF-MS 联用的检测要求。与一款全国产化的全二维气相色谱仪成功联用,对复杂的柴油样品进行分析,获得了理想的检测结果。随着应用领域的拓展,GC×GC-TOF-MS 联用系统必将成为解决未知复杂体系分析难题的一种强有力工具,具有广泛的应用前景。

References

1 Liu Z, Phillips J B. *J. Chromatogr. Sci.*, **1991**, 29: 227–231

2 Marriott P J, Shellie R, Cornwell C. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 936: 1–22

3 RUAN Chun-Hai, YE Fen, KONG Hong-Wei, LU Xin, XU Guo-Wang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2002**, 30(5): 548–551

阮春海, 叶 芬, 孔宏伟, 路 鑫, 许国旺. *分析化学*, **2002**, 30(5): 548–551

4 Santos F J, Galceran M T. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1000: 125–151

5 Shellie R, Luigui M. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 970: 225–234

6 WANG Hui-Tong, WENG Na, ZHANG Shui-Chang, CHEN Jian-Ping, WEI Cai-Yun. *J. Chinese Mass Spectrom. Soc.*, **2010**, 31(1): 18–27

王汇彤, 翁 娜, 张水昌, 陈建平, 魏彩云. *质谱学报*, **2010**, 31(1): 18–27

7 WANG Hui-Tong, WENG Na, ZHANG Shui-Chang, ZHU Guang-You, WEI Cai-Yun. *Science China: Earth Science*, **2011**, 41(11): 1586–1595

王汇彤, 翁 娜, 张水昌, 朱光有, 魏彩云. *中国科学: 地球科学*, **2011**, 41(11): 1586–1595

8 JIANG Qi-Gui, WANG Qiang, MA Yuan-Yuan, SONG Xiao-Ying, ZHANG Zhi-Rong, ZHANG Mei-Zhen. *Petroleum Geology and Experiment*, **2009**, 31(6): 627–633

蒋启贵, 王 强, 马媛媛, 宋晓莹, 张志荣, 张美珍. *石油实验地质*, **2009**, 31(6): 627–633

- 9 LI Shui-Fu, HU Shou-Zhi, HEE Sheng, MA Jun, LIU Guo-Quan, HOU Yu-Guang. *Geological Science and Technology Information*, **2010**, 29(5): 46–50
李水福, 胡守志, 何生, 马军, 刘国权, 侯宇光. 地质科技情报, **2010**, 29(5): 46–50
- 10 Mullins O C, Ventura G T, Nelson R K, Betancourt S S, Raghuraman B, Reddy C M. *Energy Fuels*, **2008**, 22(1): 496
- 11 Groger T, Welthagen W, Mitschke S, Schaffer M, Zimmermann R. *J. Sep. Sci.*, **2008**, 31(19): 3366–3374
- 12 ZHENG Xiao-Yun, XIONG Xiao-Min, WAN Min, SHEN Xiao-Chen. *Chemical Research*, **2010**, 21(5): 76–81
郑晓云, 熊晓敏, 万敏, 沈晓晨. 化学研究, **2010**, 21(5): 76–81
- 13 Shellie R, Marriott P, Morrison P. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(6): 1336–1344
- 14 Shellie R, Marriott P, Cornwell C. *J. Sep. Sci.*, **2001**, 24(11): 823–830
- 15 Haglund P, Koryter P. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 390(7): 1815–1827
- 16 HE Xiao-Lei, YU Yong-Mei, LI Xian-Wei, LI Li. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(7): 935–940
何晓蕾, 俞勇梅, 李咸伟, 李莉. 分析化学, **2010**, 38(7): 935–940
- 17 QIU Ya-Qiong, LU Xin, XU Guo-Wang. *Chinese J. Pharm. Anal.*, **2008**, 28(3): 498–505
邱涯琼, 路鑫, 许国旺. 药物分析杂志, **2008**, 28(3): 498–505
- 18 Guo C J, Huang Z X, Gao W. *Eur. J. Mass Spectrom.*, **2007**, 13(4): 249–257
- 19 Gao W, Huang Z X, Nian H Q, Shen X J, Wang P, Li M, Cheng P, Dong J G, Xu X, Zhou Z. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 294(2-3): 77–82
- 20 TAN Guo-Bin, GAO Wei, HUANG Zheng-Xu, HONG Yi, FU Zhong, DONG Jun-Guo, CHENG Ping, ZHOU Zhen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(10): 1470–1475
谭国斌, 高伟, 黄正旭, 洪义, 傅忠, 董俊国, 程平, 周振. 分析化学, **2011**, 39(10): 1470–1475

Development of High Acquisition Speed Time-of-Flight Mass Spectrometer for Combination with Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography

WU Man-Man^{1,2}, CEN Yan-Xiang², YANG Li-Hua³, QIAO Jia², GAO Wei^{*1}

¹(Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment,
Jinan University, Guangzhou 510632, China)

²(Guangzhou Hexin Instrument CO., LTD., Guangzhou 510530, China)

³(East & West Analytical Instruments, Inc, Beijing 102308, China)

Abstract A novel time-of-flight mass spectrometer which adopted high sensitivity electron impact ionization source and orthogonal-injected two-stage-reflector mass analyzer structure was developed for the combination with comprehensive two-dimensional gas chromatography. With 20 kHz of extraction frequency, the mass detection range and mass resolution of this instrument were from 1 to 1000 amu and better than 1000 ($m/z = 219$, ADC card), respectively, with a detection limit of less than 1 pg and a linear range more than 4 orders of magnitude. Meanwhile the instrument has a high acquisition speed of 400 spectra per second, which made it satisfy for combination with comprehensive two-dimensional gas chromatography. For the moment, this mass spectrometer combined with the first domestic comprehensive two-dimensional gas chromatography was successfully used for the detection of many complicated samples in the field of petroleum, environment and essence, revealing its ability for connecting with the comprehensive two-dimensional gas chromatography and the application potential for full component analysis of complex system.

Keywords Time-of-flight mass spectrometer; High acquisition speed; Electron impact ionization source; Comprehensive two-dimensional gas chromatography

(Received 21 July 2016; accepted 21 September 2016)

This work was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2014AA06A501).