

一种用于高场非对称波形离子迁移谱系统的新型敞开式化学离子源

刘坤¹ 唐飞^{2,*} 王晓浩² 魏学业¹ 熊继军³

(¹北京交通大学电子信息工程学院, 北京 100044; ²清华大学精密仪器与机械学系, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084; ³中北大学电子与计算机科学技术学院, 太原 030051)

摘要: 根据高场非对称波形离子迁移谱(FAIMS)系统的要求, 本文提出了一种新型敞开式直流电晕放电化学离子源. 该离子源主要由内线电极、外筒电极和牵引电极组成, 内、外电极半径分别是 0.08、2 mm. 筒壁电极上开有对称的 4 个槽, 用于通入样品和牵引离子. 质谱实验结果表明, 该离子源能够在敞开环境下很好地离子化丙酮、乙醇、苯胺、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲基磷酸二甲酯(DMMP)、乙酸乙酯、甲酸、乙酸、苯酚等正、负电性物质. 静电计测试实验结果说明该离子源能够稳定地产生离子电流. 通过分析不同时刻的谱图发现, 在不同时间点上产生的主要离子相同, 具有很好的稳定性. 利用感应耦合等离子体(ICP)工艺在硅片上加工了该离子源, 从而验证了该结构可以由微机电系统(MEMS)加工技术实现. 该离子源具有体积小、结构简单、无辐射、工作稳定等特点, 不仅可以满足 FAIMS 系统的要求, 还可用于敞开式质谱、微型质谱仪、离子迁移谱(IMS)等仪器.

关键词: 质谱; 敞开式; FAIMS; 电晕放电; 离子源; MEMS

中图分类号: O646; O649

Novel Chemical Ion Source for a High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometer Used under Ambient Conditions

LIU Kun¹ TANG Fei^{2,*} WANG Xiao-Hao² WEI Xue-Ye¹ XIONG Ji-Jun³

(¹School of Electronics and Information Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China; ²State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instruments and Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China; ³School of Electronics and Computer Science and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, P. R. China)

Abstract: To satisfy the requirements for a high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer (FAIMS), a novel ambient direct current corona discharge chemical ion source is put forward. It consists of an inner line electrode, an outer cylinder electrode, and a traction electrode. The inner and outer electrode radii are 0.08 and 2 mm, respectively. There are four slots in the cylinder electrode for injection of samples and traction of ions. The mass spectrum experiment results show that chemicals, such as acetone, ethanol, aniline, *N,N*-dimethyl formamide, dimethyl methylphosphonate (DMMP), ethyl acetate, formic acid, acetic acid, and phenol, can be ionized well. Electrometer experiments show that the ion source can produce a stable ion current. By analysis of the mass spectra, we found that the main ions were same at different time indicating that the ion source is stable. The ion source was fabricated on a silicon substrate by inductively coupled plasma (ICP) etching, which demonstrates that the structure is compatible with micro-electro-mechanical systems (MEMS) technics. The ion source is small, has a simple structure, is non-radiative, stable etc. It satisfies the requirements for FAIMS and can also be used in an ambient mass spectrometer (MS), micro MS, and ion mobility spectrometer (IMS).

Received: April 17, 2009; Revised: May 20, 2009; Published on Web: June 15, 2009.

*Corresponding author. Email: tangf@mail.tsinghua.edu.cn; Tel: +86-10-62796216.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (60706030, 20827007), National High Technology Research and Development Plan of China (2007AA04Z337), and State Key Laboratory Fund, China (9140C12040506060C12).

国家自然科学基金(60706030)、国家自然科学基金仪器专项(20827007)、国家高技术研究发展计划(863)(2007AA04Z337)及国家重点实验室基金(9140C12040506060C12)资助项目

Key Words: Mass spectrum; Ambient; FAIMS; Corona discharge; Ion source; MEMS

随着社会的发展,人们对环境质量的要求越来越高,对环境的快速现场监测与评价已成为重要的研究领域.同时,工业生产过程的监控,毒品、爆炸物的现场快速检测,生化武器预警等也越来越受到重视.许多国家的研究机构都在加速研究高灵敏度环境监测手段,各种探测仪器相继出现.但这些设备存在体积大、操作复杂、不便于实时监测与报警、检测种类少等问题,应用受到了限制.近年来出现的高场非对称波形离子迁移谱仪(FAIMS),具有体积小、重量轻、功耗低、在大气环境下工作、灵敏度高、分析时间短等优点,可用于大气、有毒气体、水有机污染物、爆炸物、化学战剂等的快速检测,在环境监测、公共安全等领域都有着广泛的应用前景.

FAIMS 主要利用高电场下离子的迁移率会随电场强度的变化而不同的特性来分离检测不同种类的化学物质.目前主要研究单位有美国的新墨西哥州立大学^[1-6]、西北太平洋国家实验室^[7],以及加拿大国家研究院^[8-11].为了减小 FAIMS 系统的体积,实现手持式检测,新墨西哥州立大学引入了 MEMS(微机电系统)技术.但至今未出现 MEMS 工艺一体化加工的 FAIMS 系统.主要原因是目前所采用的离子源无法用 MEMS 实现.国外的 FAIMS 研究主要采用放射性 ⁶³Ni 离子源、电喷雾离子源、针-板式电晕放电离子源和紫外灯离子源.这些离子源各有特点,但均难以由 MEMS 工艺实现.设计一种能够满足 FAIMS 系统工作要求且可由 MEMS 工艺实现的离子源非常有意义.本文从 FAIMS 的工作原理入手,分析了 FAIMS 系统对离子源的要求,并结合成熟的 MEMS 工艺,提出了一种适用于 FAIMS 系统且可与 MEMS 工艺兼容的敞开式直流电晕放电化学离子源.

1 FAIMS 工作原理

在低电场条件下,离子的迁移率与电场强度无关.但当电场强度增大到一定值(约 11000 V·cm⁻¹)后,离子的迁移率 K 就会以一种非线性的方式随电场强度变化.高电场条件下,离子的迁移率 K 与电场强度的关系为^[2]

$$K=K_0 \times [1 + \alpha_1(E/N)^2 + \alpha_2(E/N)^4 + \dots] \quad (1)$$

其中, K_0 为离子在低电场中的迁移率, α 为离子迁移率系数, E 为电场强度, N 为气体密度.令

$$\alpha(E) = [\alpha_1(E/N)^2 + \alpha_2(E/N)^4 + \dots]$$

则(1)式简化为:

$$K=K_0[1+\alpha(E)] \quad (2)$$

当 $\alpha(E) > 0$ 时, K 会随 E 的增大而增大;当 $\alpha(E) < 0$ 时, K 会随 E 的增大而减小;当 $\alpha(E) = 0$ 时, K 基本不变.若把一高频高压不对称脉冲 $U_d(t)$ 施加在迁移区电极上,极板间就会产生交替变化的电场,当有气流携带离子通过时,离子受到该电场力的作用在极板间沿电场方向发生振动,同时由于气流的影响,离子将在极板间做锯齿状前进,如图 1 所示.若在加高频高压脉冲的同时,迁移区电极板上再加一直流电压 $U_c(t)$,称为补偿电压,并使补偿电压产生的电场对离子产生的作用力与离子净位移方向相反.由于不同离子的净位移不同,因此在不同的补偿电压下,只有某一特定的离子能克服净位移,沿迁移区电极中线运动,通过迁移区,到达检测电极被检测到.而其它离子则会碰撞到迁移区极板上,无法通过,从而实现离子的检测^[2].

FAIMS 系统就是基于以上原理设计的,主要由离子源、迁移区以及检测电极组成的,如图 2 所示.待检气体进入系统后,首先被离子源电离,生成的离子在载气的作用下进入迁移区.电压发生器产生高场非对称波电压以及补偿电压.对应于一个补偿电压仅有一种离子可以通过迁移区.在偏转电极的作用下,离子被检测电极接收.信号经放大后,送入处理器.这样通过选择不同的补偿电压就可以检测出气体中含有的化学物质.

FAIMS 的工作原理决定了其离子源必须满足:可在环境大气压下稳定工作、离子碎片少、水合团簇少、无辐射、电磁干扰小等要求.

2 离子化方法选择

能够在大气环境下稳定工作的离子化方法主要有放射性离子化、紫外灯离子化、激光解析离子化以及电晕放电离子化.⁶³Ni 等放射性离子源在 FAIMS 研究初期得到了较为广泛的应用,它具有简单、稳定、无噪声且无需外电源的特点,但是由于具有放射性,在应用中受到了诸多限制^[12].紫外灯离子源和激光解析离子源的价格昂贵,难以微型化且无法与 MEMS 工艺兼容.电晕放电是一种可在大气环境下产生的气体放电现象,常发生在极不对称电场下.基于 FAIMS 系统的要求,本文采用电晕放电化学电离

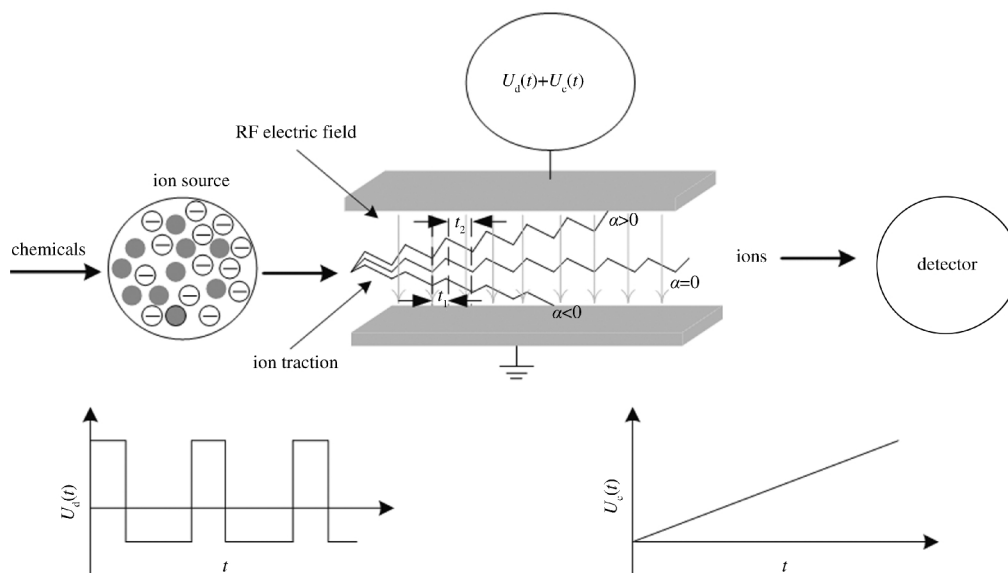


图1 FAIMS 工作原理示意图

Fig.1 Scheme of FAIMS

U : applied voltage, α : mobility of the ion

的方法。

在电晕放电中,一般来说,电极的几何构型起着重要作用.电场的均匀性把主要的电离过程局限于局部电场很高的电极附近,特别是发生在曲率半径很小的电极附近的薄层中,气体的发光也只发生在这个区域里,这个区域称为电离区域,也称为电晕层或起晕层.在这个区域之外,由于电场弱,不发生或很少发生电离,电流的传导依靠正离子和负离子或电子的迁移运动.由于电晕放电时的电场只在曲率半径小的电极附近较强,物质进入到离子源后仅在很小范围内有较高能量的电子与其发生碰撞,因而离子碎片相对较少.根据外加电压的波形,电晕放电可分为直流电晕、交流电晕、高频电晕和脉冲电晕.直流电晕由于采用直流电,不产生交变的电场,对外界形成的电磁辐射小,可减少FAIMS迁移区及离子电流检测的影响.因此,本系统采用直流电晕放电化学离子化方法.

3 离子源设计与制作

极不对称的电极结构是形成稳定电晕放电的重要条件.常见的极不对称场有针-板结构、线-线结构和线-筒结构.针-板结构的电晕离子源在IMS(离子迁移谱)中得到了较多的应用^[13-21],但线-线结构和线-筒结构均未见在离子源方面有报道.由于线-线结构的阴极和阳极的曲率半径都很小,放电时会形成双极电晕.双极电晕是指两电极附近的电场都比中间区域强得多,正电晕与负电晕可以同时出现,正负离子会同时存在^[22].这不利于FAIMS系统的检测分析.而线-筒结构由于两电极的曲率半径不同,不会发生双极电晕现象.可根据施加电压的极性不同而分别生成需要的正负离子.现在成熟的MEMS工艺仍局限在二维结构,难以加工出光滑的圆锥状针尖.而线-筒结构为二维结构,可由DRIE(深反应离子刻蚀)或ICP(感应耦合等离子体刻蚀)工艺实现.因此,本文在线-筒结构的基础上进行了改进,设计了如图3所示的离子源.

为验证该离子源的工作效果,设计并制作了如图3所示的装置.该装置主要由内电极、外电极和牵引电极组成.电晕放电发生在内外电极之间.内电极是一根表面光滑的不锈钢圆柱,半径为0.08 mm,外电极是一个中空紫铜圆柱,内半径为2 mm.为了能通入化学物质以及牵引出离子,在外电极上开了4个宽度为2 mm的槽.电极在机械加工后进行化学抛光,使其表面光滑.为了使离子加速运动,减小

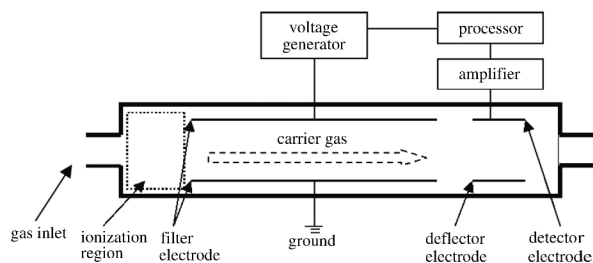


图2 FAIMS 系统结构示意图

Fig.2 Structural diagram of FAIMS

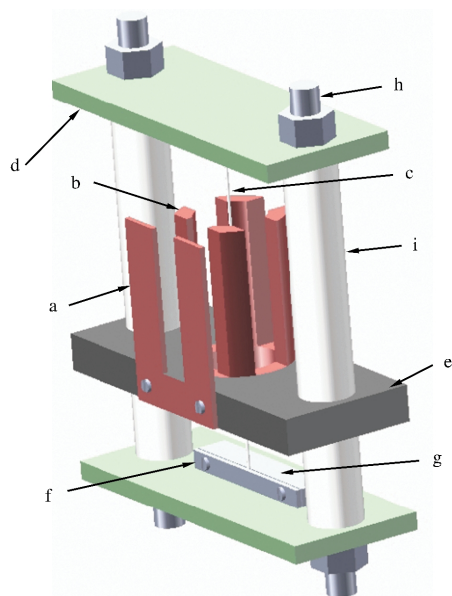


图 3 离子源三维结构示意图

Fig.3 3D structure scheme of the ion source

(a) traction electrode, (b) outer electrode, (c) inner electrode, (d) epoxy resin board, (e) bakelite board, (f) pressure plate, (g) retaining plate, (h) screw, (i) sleeve gasket

离子在空气中的损耗,在与外电极相隔 1 mm 处,设置了一个牵引电极,其上开有 1.8 mm 的槽用于离子加速通过。

内外电极的同轴度是能否获得稳定电晕放电的一个关键因素.本设计中采用了如图 3 所示的装配方法来保证内外电极具有较高的同轴度.装配系统主要由电木板、环氧树脂板、螺杆、隔套、支撑板以及压板组成.这些材料随温度和湿度的变化发生的机械形变的量很小,因而可以保证系统有较高的重复精度.图 3 中的电木板和两块环氧树脂板通过两根螺杆和多个隔套连接起来,螺杆与它们过盈配合.这样可以确定它们三者的相对位置.电木板上有一个与外电极过盈配合的孔,用于固定外电极.由于内电极的半径仅有 0.08 mm,很难在板上打出一个与之过盈配合的孔,因此采取了金属板夹持的方法,如图 3 所示,在支撑板上通过线切割加工出一个深度为 0.11 mm 的槽,用于放置内电极,并由压板压紧,从而固定内电极.支撑板由 4 个螺钉与环氧树脂板相连接,其位置由内电极的位置确定.牵引电极通过螺钉固定在电木板上.通过精密加工和装配,可以保证内外电极的同轴度在 0.05 mm 以下,从而保证了电晕放电的稳定性和一致性。

4 实验与分析

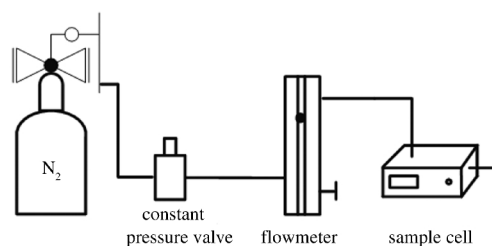


图 4 离子源进样系统

Fig.4 Injection system of the ion source

4.1 质谱实验

对离子源进行了质谱实验测试.实验所采用的进样系统如图 4 所示,主要由压缩气瓶、稳压阀、流量计和样品池组成。

由于饱和蒸汽压随温度升高而增加,因此通过调节样品池中温控系统的温度,同时配合调节载气的流速,可以达到调节样品浓度的目的。

图 5 是进行正电离模式质谱实验的电路图.离子源工作在环境大气压下,离子的平均自由程非常小,离子在运动过程中碰撞频繁,为了尽量减小离子损失,需要让离子加速进入质谱仪.考虑到正离子模式下,质谱仪采集锥上的电压为 80 V,因此外电极和牵引电极上的电压分别被设定为 200 和 150 V.当化学物质被载气(N_2)带入离子源后,将高压直流电源打开,当电压升高至 4000 V 左右时,电晕放电开始发生,化学物质被电离.电离生成的离子在电场力的作用下飞出外电极并被牵引电极加速后进入质谱仪。

离子化过程与经典的 APCI(atmospheric pressure

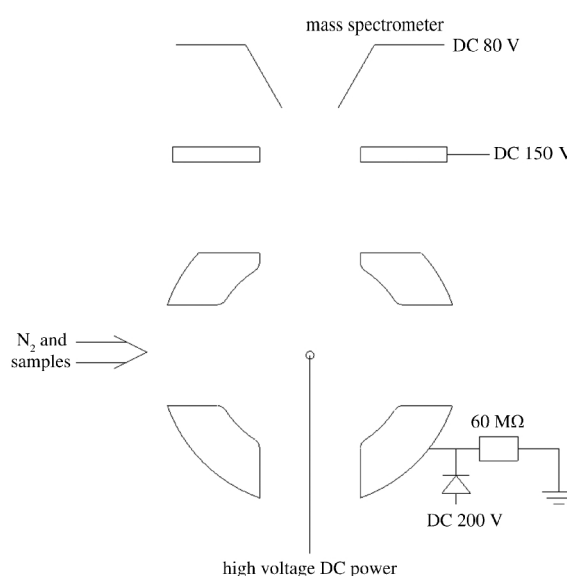


图 5 质谱实验电路图

Fig.5 Electric sketch of the MS experiment

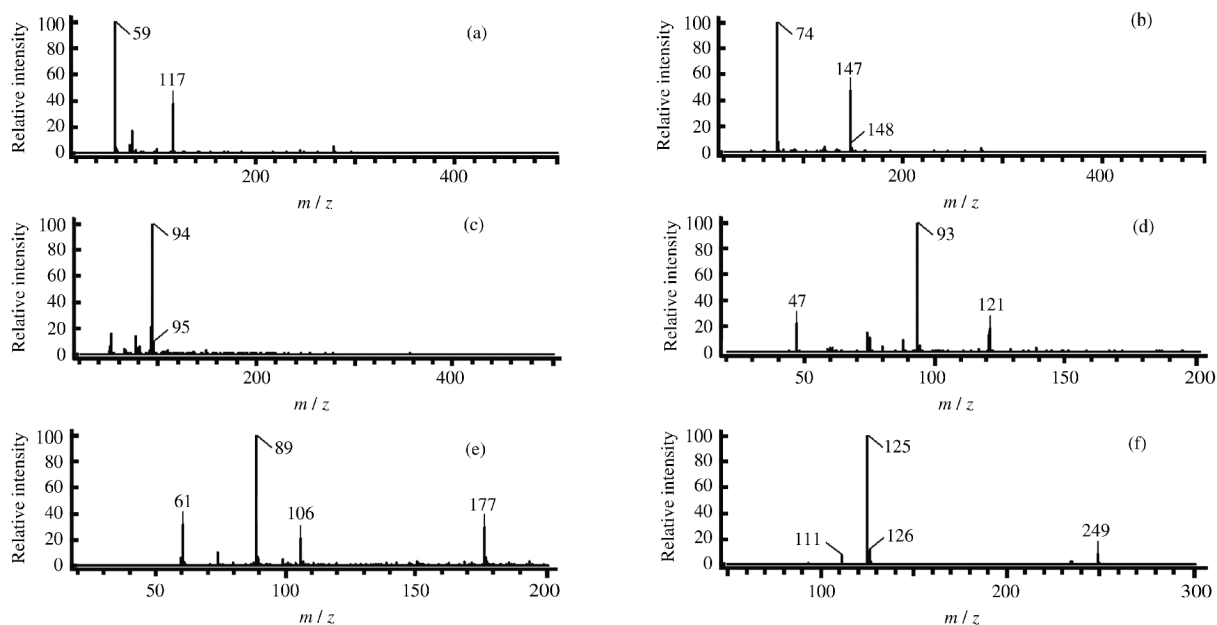


图 6 正电离模式下的实验质谱图

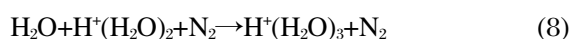
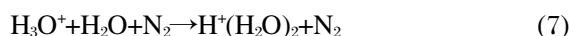
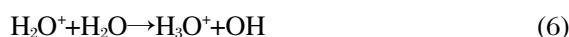
Fig.6 Mass spectrogram in positive mode

(a) acetone, (b) N,N -dimethyl formamide, (c) aniline, (d) ethanol, (e) ethyl acetate, (f) DMMP

chemical ionization)离子源类似. 内电极周围的载气(N_2)在高电场的作用下首先被电离形成初始离子^[23].



空气中的水在电场作用下与初始离子反应生成水合团簇离子^[23-25].



如果离子化区域中仍有多余的水分子, 反应(8)则可继续发生, 从而生成更多水合离子 $H^+(H_2O)_n$. 这个反应过程是离子源离子化的核心反应. 产生的水合离子 $H^+(H_2O)_n$ 与化学物质进行质子化反应, 使化学物质成为离子. 由于反应(6)–(8)的存在, 使质子转移成为最主要的电离过程^[23,26,27].

为了验证离子源的工作性能是否满足 FAIMS 系统要求, 进行了多种样品的反复实验. 部分正电性物质的实验结果如图 6 所示. 实验时载气流速为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 室温, 样品为分析纯, 未做前处理, 质谱仪为日本电子公司生产的 JMS100. 从实验结果看, 得到的离子峰比较单一, 主要为 $[M+H]^+$ 和它的二聚物 $[M+M+H]^+$, 符合 FAIMS 系统的要求.

负电离模式下的电离机理与正模式类似, 只是在此种情况下, 物质是失去质子. 实验装置与正模式

一致, 仅将施加的电压变成负电压. 部分负电性物质的实验结果如图 7 所示. 实验时载气流速为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 室温, 样品为分析纯, 未做前处理. 从实验结果看, 得到的离子峰比较单一, 实验得到的主要离子为 $[M-H]^-$ 和它的二聚物 $[M+M-H]^-$, 可满足 FAIMS 系统的要求.

由于在开放环境下进行实验, 所以难免有外界

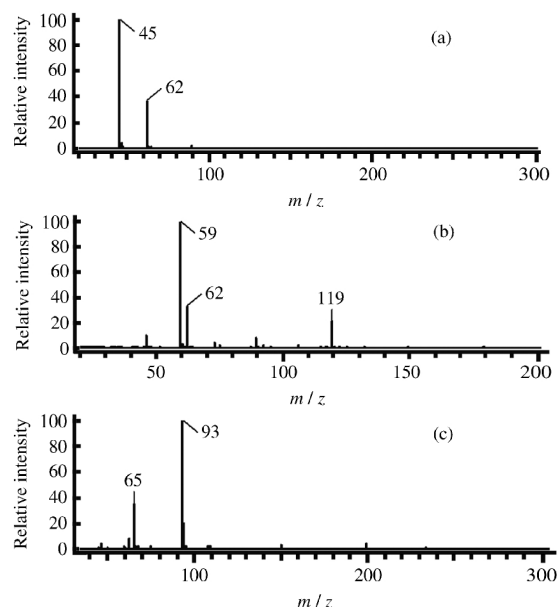


图 7 负离子模式下的实验质谱图

Fig.7 Mass spectrogram in negative mode

(a) formic acid, (b) acetic acid, (c) phenol

表 1 质谱实验数据分析

Table 1 Analysis of MS experimental data

Chemicals	$m/z(I)$	Assignment
acetone	59(100%)	[M+H] ⁺
	117(37%)	[M+M+H] ⁺
N,N-dimethyl formamide	74(100%)	[M+H] ⁺
	147(47%)	[M+M+H] ⁺
aniline	94(100%)	[M+H] ⁺
ethanol	47(22%)	[M+H] ⁺
	93(100%)	[M+M+H] ⁺
ethyl acetate	61(32%)	[M+H-CO] ⁺
	89(100%)	[M+H] ⁺
	106(20%)	[M+H+NH ₃] ⁺
DMMP	177(29%)	[M+M+H] ⁺
	125(100%)	[M+H] ⁺
	249(7%)	[M+M+H] ⁺
formic acid	45(100%)	[M-H] ⁻
	62(42%)	[NO ₃] ⁻
acetic acid	59(100%)	[M-H] ⁻
	62(33%)	[NO ₃] ⁻
	119(21%)	[M+M-H] ⁻
phenol	65(35%)	[M-H-CO] ⁻
	93(100%)	[M-H] ⁻

I is relative intensity of the produce ions.
M denotes the corresponding chemicals.

杂质离子峰的存在,但这些离子不处于主导地位,不影响对物质的分析.实验结果分析详见表 1.

4.2 稳定性测试

工作稳定性是离子源的一个重要参数指标.由于质谱仪内部会有离子的损失,难以直观地反映出离子源产生的离子电流的大小以及稳定度,因此,设计了静电计和法拉第杯的实验,对离子源产生的离子电流进行测量.

正电离模式下的稳定性测试实验电路如图 8 所示.实验中的法拉第杯为紫铜材料,具有良好的导电

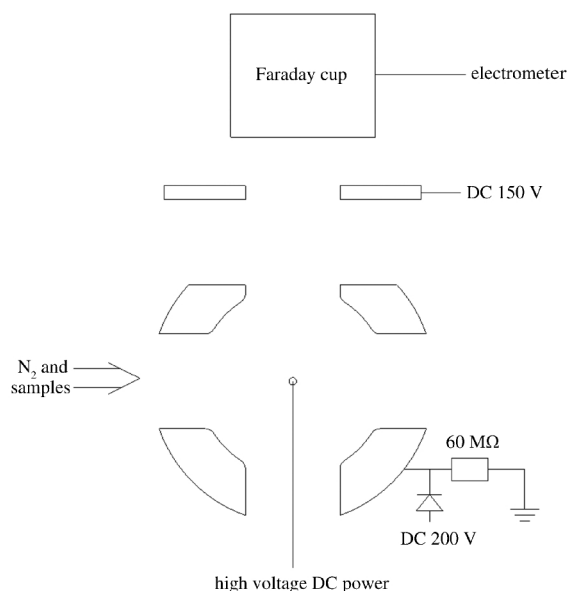


图 8 静电计测试实验电路
Fig.8 The circuit of electrometer experiment

性,用于收集离子源产生的离子.

在本实验中通入的化学物质为丙酮,载气流速为 100 mL·min⁻¹,高压直流电为 4000 V.静电计为 Keithley 237(美国吉时利公司).静电计每隔 0.5 s 采样一次,共采样 100 次.平均电流为 6.8798 nA,结果如图 9(a)所示.在负电离模式实验中,通入的化学物质为乙酸,载气流速为 100 mL·min⁻¹,高压直流电为-4000 V.静电计每隔 0.5 s 采样一次,共采样 100 次.平均电流为-19.545 nA,结果如图 9(b)所示.从测试结果来看,离子源的稳定性较好.可以连续稳定地提供离子.

静电计实验测试了离子源产生的离子流的稳定性,但无法验证产生的离子种类的稳定性.如果离子

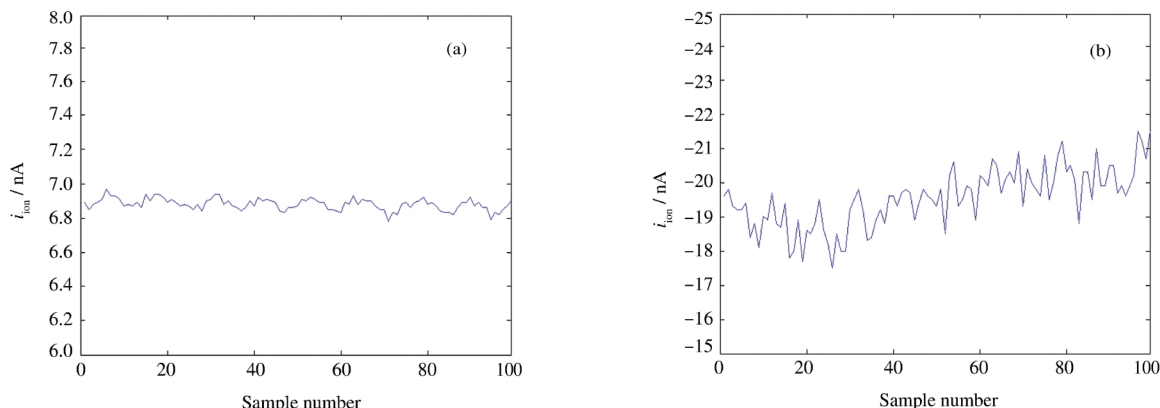


图 9 离子电流曲线图
Fig.9 The curve of ion current
(a) positive mode, (b) negative mode

源在不同时刻产生了不同的离子碎片, 则会影响 FAIMS 系统的分辨率. 为了验证其工作性能, 利用

质谱仪对产生的离子进行长时间采样, 如图 10 所示. 通过对不同时刻的质谱图进行分析, 发现在不同

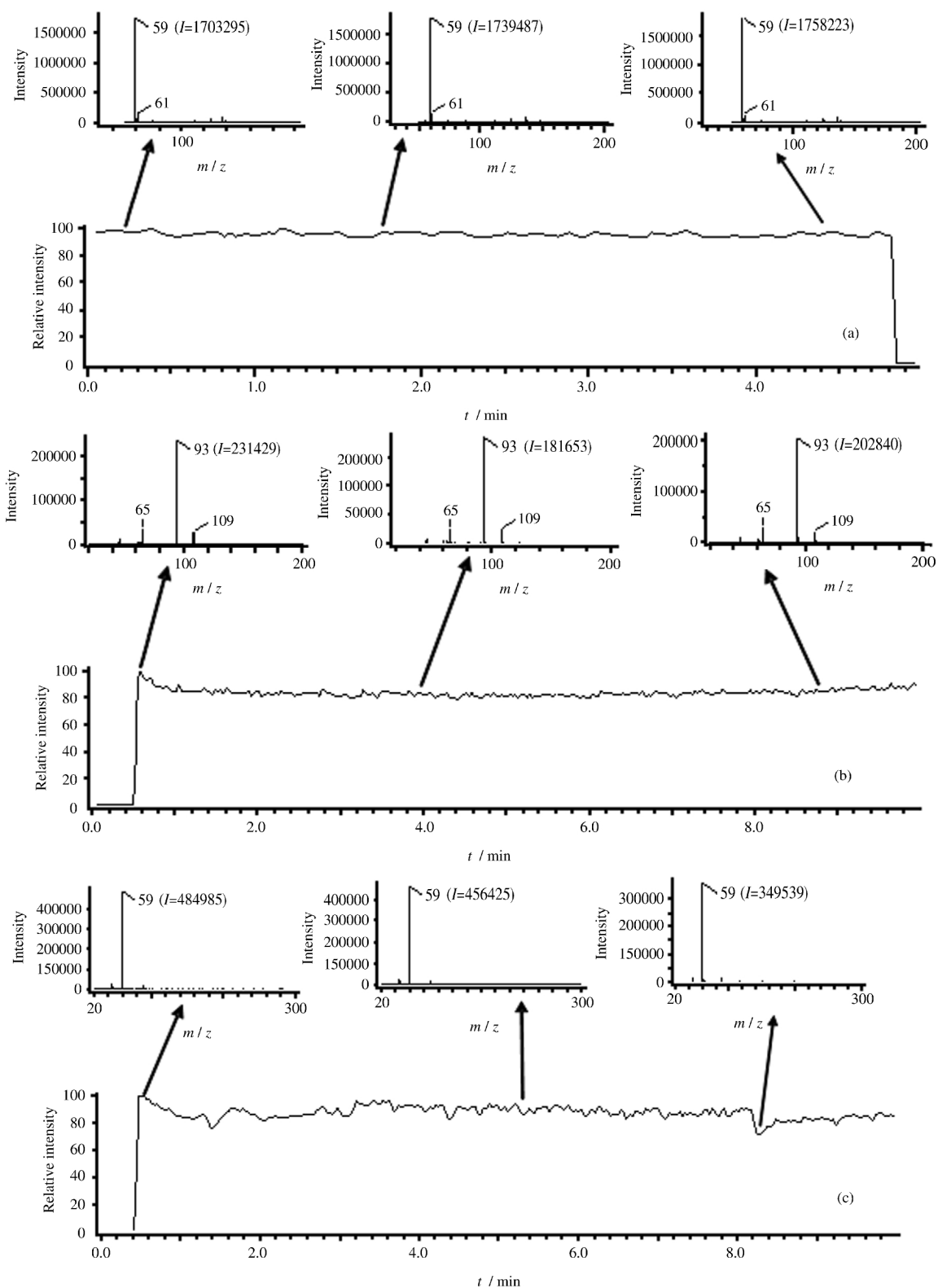


图 10 不同时刻的电离质谱图
Fig.10 Mass spectrograms at different time
 (a) acetone, (b) phenol, (c) acetic acid

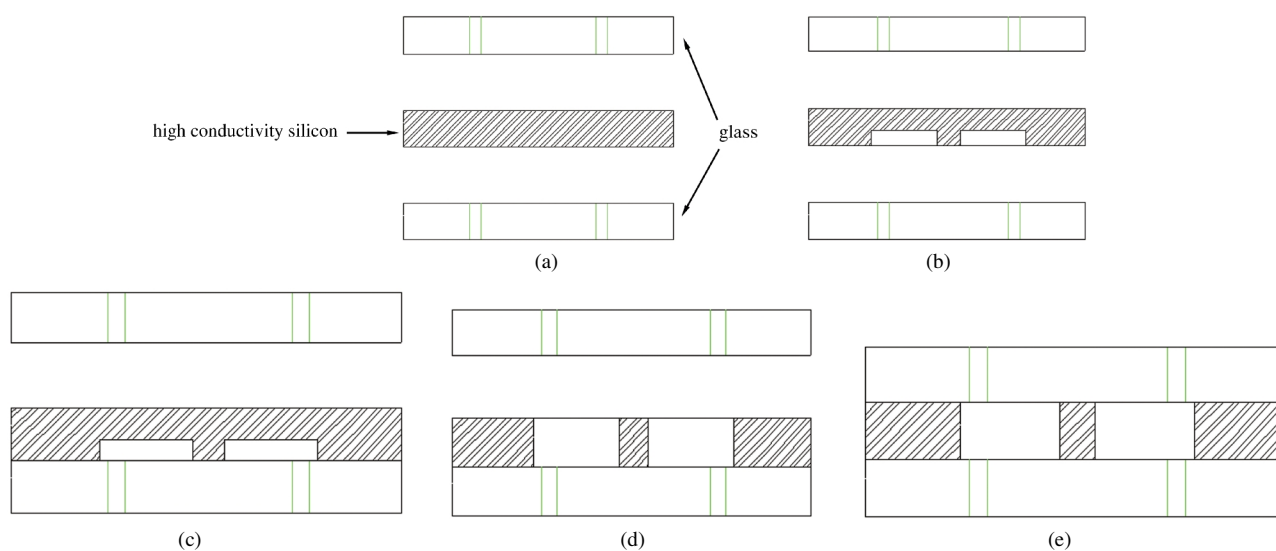


图 11 制作工艺流程图

Fig.11 Scheme of fabrication process

(a) drilling holes in the glass, (b) ICP etching from the bottom, (c) bonding with the bottom glass, (d) ICP etching from the top, (e) bonding with the top glass

时间点上的主要离子相同, 具有很好的稳定性.

5 MEMS 加工

利用 MEMS 工艺加工了上述结构的离子源, 工艺流程如图 11 所示. 第一步, 在玻璃基底上打直径为 1 mm 的孔, 用于通入气体. 第二步, 用 ICP 工艺从硅片反面进行刻蚀, 深度为 50 μm . 第三步, 进行硅-玻璃键合. 第四步, 从硅片正面再次刻蚀, 深度为 150 μm . 第五步, 将另外一片玻璃键合到硅片上. 如果将硅片先键合在玻璃, 直接由 ICP 工艺刻蚀, 那么在刻蚀到硅片底部(与玻璃交界处)时, 由于玻璃对刻蚀离子的反射作用, 会产生底部硅片被过度刻蚀的现象. 因此采用了正反两面刻蚀的方法.

图 12 是 MEMS 离子源的 SEM 照片. 从加工结

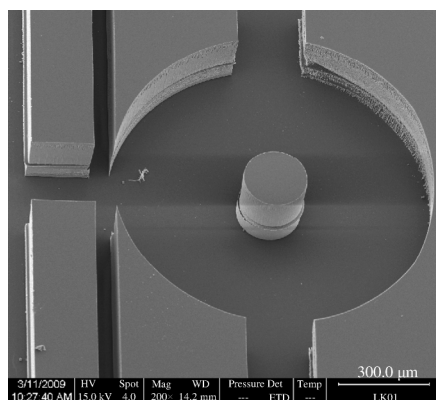


图 12 MEMS 离子源的 SEM 照片

Fig.12 SEM image of the MEMS ion source

果来看, 该结构的离子源完全可以由 MEMS 工艺实现.

6 结 论

本文提出了一种新型的用于 FAIMS 系统的直流电晕放电化学离子源. 该离子源主要由线电极、外筒电极和牵引电极组成, 质谱实验表明该离子源能够在环境大气压下工作, 可以很好地电离丙酮、乙醇、苯胺、*N,N*-二甲基甲酰胺、DMMP、乙酸乙酯、甲酸、乙酸、苯酚等正、负电性物质, 且离子碎片较少. 为了直观测试离子源产生离子电流的大小及其稳定性, 设计了静电计实验, 实验结果表明该离子源可提供稳定的离子电流. 通过对不同时刻的谱图进行分析, 发现在不同时间点上产生的主要离子相同, 具有很好的稳定性. 最后利用 ICP 工艺在硅片上加工了该离子源, 从而验证了该结构可以由 MEMS 工艺实现. 该离子源具有体积小、结构简单、无辐射、工作稳定等优点, 符合 FAIMS 系统的要求. 该离子源不仅可用于 FAIMS 系统, 也可用于敞开式质谱、微型质谱仪、IMS 等仪器.

References

- 1 Miller, R. A.; Eiceman, G. A.; Nazarov, E. G.; King, A. T. *Sens. Actu. B*, **2000**, *67*: 300
- 2 Miller, R. A.; Nazarov, E. G.; Eiceman, G. A.; King, A. T. *Sens. Actu. A*, **2001**, *91*: 301
- 3 Eiceman, G. A.; Tarassov, A.; Funk, P. A.; Hughs, S. E.; Nazarov,

- E. G.; Miller, R. A. *J. Sep. Sci.*, **2003**, **26**: 585
- 4 Eiceman, G. A.; Krylov, E. V.; Krylova, N. S. *Anal. Chem.*, **2004**, **76**: 4937
- 5 Nazarov, E. G.; Miller, R. A.; Eiceman, G. A.; Stone, J. A. *Anal. Chem.*, **2006**, **78**: 4553
- 6 Borsdorf, H.; Nazarov, E. G.; Miller, R. A. *Talanta*, **2007**, **71**: 1804
- 7 Shvartsburg, A. A.; Tang, K. Q.; Smith, R. D. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2005**, **16**: 1447
- 8 Purves, R. W.; Guevremont, R.; Day, S.; Pipich, C. W.; Matyjaszczyk, M. S. *Rev. Sci. Ins.*, **1998**, **69**: 4094
- 9 Guevremont, R.; Purves, R. W. *Rev. Sci. Ins.*, **1999**, **70**: 1370
- 10 Guevremont, R.; Purves, R. W. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2005**, **16**: 349
- 11 Barnett, D. A.; Belford, M.; Duniach, J. J.; Purves, R. W. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2007**, **18**: 1653
- 12 Tabrizchi, M.; Abedi, A. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2002**, **218**: 75
- 13 Rouholahnejad, F.; Tabrizchi, M. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 11208
- 14 Tabrizchi, M.; Abedi, A. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, **108**: 6319
- 15 Khayamian, T.; Tabrizchi, M.; Jafari, M. T. *Talanta*, **2003**, **59**: 327
- 16 Tabrizchi, M.; Rouholahnejad, F. *Rev. Sci. Ins.*, **2004**, **75**: 4656
- 17 Tabrizchi, M.; Khayamian, T.; Taj, N. *Rew. Sci. Ins.*, **2000**, **71**: 2321
- 18 Jafari, M. T.; Khayamian, T.; Shaer, V.; Zarei, N. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, **581**: 147
- 19 Tabrizchi, M.; Rouholahnejad, F. *Talanta*, **2006**, **69**: 87
- 20 Khayamian, T.; Tabrizchi, M.; Jafari, M. T. *Talanta*, **2006**, **69**: 795
- 21 Tabrizchi, M. *Anal. Chem.*, **2003**, **75**: 3101
- 22 Hu, Z. Q.; Zhen, H. S.; Shi, Y. N. Gaseous electronics. Beijing: Electronics Industry Press, 1985: 126 [胡志强, 甄汉生, 施迎难. 气体电子学. 北京: 电子工业出版社, 1985: 126]
- 23 Andrade, F. J.; Shelley, J. T.; Wetzel, W. C.; Webb, M. R.; Gamez, G.; Ray, S. J.; Hieftje, G. M. *Anal. Chem.*, **2008**, **80**: 2646
- 24 Horning, E. C.; Horning, M. G.; Carroll, D. I.; Dzidic, I.; Stillwell, R. N. *Anal. Chem.*, **1973**, **45**: 936
- 25 Dzidic, I.; Carroll, D. I.; Stillwell, R. N.; Horning, E. C. *Anal. Chem.*, **1976**, **48**: 1763
- 26 Bruins, A. P. *Mass Spectrom. Rev.*, **1991**, **10**: 53
- 27 Bruins, A. P. *Trends Anal. Chem.*, **1994**, **13**: 81