

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202212050

www.dxhx.pku.edu.cn

教学质谱仪的设计、构造及其在实验教学中的应用

苏海峰¹, 邓顺柳^{1,*}, 李云凯¹, 吴迪¹, 林志敏², 黄晓圳², 梁曼玉², 卢文和², 邱源², 郑兰荪¹

¹ 厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

² 中元汇吉生物技术股份有限公司, 重庆 400039

摘要: 介绍了教学质谱仪的设计理念及仪器基本构造。教学质谱仪按模块化设计, 由进样系统、离子源、质量分析器、检测器、真空系统、控制系统, 以及计算机系统等部分组成, 适合学生自主搭建与调试。以“教学质谱仪的搭建、调试与应用”实验为例, 介绍教学质谱仪在实验教学中的应用。通过自主搭建和调试质谱仪器, 不仅可以深化学生对质谱仪器原理和构造、质谱分析方法的认识, 提升实践能力和知识综合应用能力, 更重要的是打破了学生对科学仪器的神秘感, 激发了学生的学习兴趣与好奇心, 对培养学生的实践能力和创新意识具有重要影响。

关键词: 教学质谱仪; 模块化; 组装; 调试; 应用

中图分类号: G64; O6

Design and Construction of a Teaching Mass Spectrometer and Its Application in Experimental Teaching

Haifeng Su¹, Shunliu Deng^{1,*}, Yunkai Li¹, Di Wu¹, Zhimin Lin², Xiaozhen Huang², Manyu Liang², Wenhe Lu², Yuan Qiu², Lansun Zheng¹

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

² Zybion Inc., Chongqing 400039, China.

Abstract: The design concept and basic structure of a teaching mass spectrometer are introduced. The mass spectrometer is modular and comprises a sample input system, an ion source, a mass analyzer, a detector, a vacuum system, a control system, and a computer system. Therefore, students can independently assemble and adjust the mass spectrometer. Considering the “Construction, debugging, and application of a teaching mass spectrometer” experiment as an example, the application of the teaching mass spectrometer in experimental teaching is introduced. By independently assembling the instrument, students should become intimately familiar with mass spectrometers. In addition, students should gain a thorough understanding of mass spectrometry and instrument structure, thereby improving their practical skills and knowledge.

Key Words: Teaching mass spectrometer; Modularity; Construction; Debugging; Application

化学是一门实践性很强的学科。高校化学实验教学是理论和实践相结合、培养学生创新能力和实践能力的重要途径, 然而传统化学实验教学存在的诸多问题已难以适应当前高等院校对人才培养的需要^[1]。主要体现在以下几个方面: 第一, 教学内容陈旧。目前高校的化学本科实验教学大多是验

收稿: 2022-12-18; 录用: 2023-01-16; 网络发表: 2023-02-15

*通讯作者, Email: sldeng@xmu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金重大仪器研制项目(21827801); 基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20222108)

证性的实验, 尽管设计巧妙, 但实验内容不能很好地反映学科与技术发展的趋势。第二, 教学模式单一。传统实验教学大多采用教师讲授, 学生“照方抓药”的教学模式, 难以激发学生学习兴趣, 不利于学生创新能力和创新意识的培养。第三, 分析仪器配备不足。我国仅少数高校本科教学实验室能够配备质谱仪、拉曼光谱仪、X射线衍射仪等常见分析仪器, 这些仪器基本都是从国外进口, 价格昂贵, 学生缺乏动手操作这些分析仪器的机会。同时, 这些商品化的分析仪器往往都是“黑箱子”模式, 仪器的设计和功能并没有考虑教学的需求, 极大地限制了学生对仪器内部构造和原理的深入学习, 导致学生毕业后不能很好地适应实际工作或科研的需求。

让学生自主搭建和调试看起来高不可攀的分析仪器, 进而掌握仪器的工作原理及应用, 不仅能激发学生的学习积极性, 也是培养学生动手能力和创造力最直接和有效的途径。厦门大学化学化工学院自主研发仪器的历史悠久, 在国内高校久负盛名, 这也是厦门大学化学化工学院始终恪守“自强不息、止于至善”的校训, 形成的“敢为先、重细节、合为贵”的学科文化的体现^[2]。近年来, 厦门大学化学化工学院将教学理念融入到仪器研发之中, 以科研带动教学内容更新, 开发出了一系列成本低、运行稳定、仪器内部结构可视化、可自主拆装和调试的教学型仪器, 如教学质谱仪、教学型多功能拉曼光谱仪等^[3,4], 服务于本科实验教学与人才培养, 彰显了化学学科的科研优势与特色, 也实现了科研成果反哺本科教学。

本文以教学质谱仪为例, 介绍了仪器的设计理念及仪器基本构造, 并对其在高校化学实验教学中的应用进行了介绍, 以期在教学仪器的研发以及高校化学实验教学改革提供新的思路。

1 教学质谱仪设计理念

质谱仪是物质定性和定量分析不可或缺的重要分析仪器, 质谱分析具有分析速度快、化学特异性强、样品用量少的特点, 在化学、生命、材料、食品安全、环境监测、医疗卫生及国际反恐等领域具有不可替代的作用和举足轻重的地位^[5-7]。厦门大学化学化工学院早在20世纪80年代就开始了质谱仪器的研发^[8-10], 近年来, 我们以实验教学实际需求为导向, 按照以下设计理念不断开拓和创新教学用质谱仪的研发:

- (1) 简化仪器构造, 降低仪器成本, 满足普通院校的实验教学需求;
- (2) 仪器内部结构可视化, 方便质谱原理教学;
- (3) 主要部件采用模块化设计, 便于学生自主拆卸与组装;
- (4) 参数调节采用全手动设计, 方便学生自主调节并考察各参数对仪器性能的影响;
- (5) 设计保护电路, 防止学生误操作和损坏仪器, 确保教学过程中仪器的稳定运行。

2020年, 新一代教学型电子轰击-飞行时间质谱仪研制成功, 并在厦门大学化学化工学院中心科学实验班进行了教学实践, 取得了良好的教学效果。

2 教学质谱仪基本构造

图1为教学质谱仪构造示意图, 由进样系统、离子源、质量分析器、检测器、真空系统、控制系统, 以及计算机系统等部分组成, 其中离子源、质量分析器和检测器是教学质谱仪的核心部分, 离子源为电子轰击电离源(Electron Impact, EI), 质量分析器为飞行时间质量分析器(Time-of-Flight Mass Analyzer, TOF), 检测器为微通道板(Microchannel Plates, MCP)。

图2为电子轰击-飞行时间教学质谱仪三维设计图(不含计算机系统), 其中1为进样系统, 2为电子轰击离子源, 3为飞行时间质量分析器, 4为检测器, 5为真空泵, 6为控制系统。

2.1 进样系统

图3为进样系统的三维设计图和实物图。教学质谱仪采用脉冲电磁阀结合毛细管进样。电磁阀的功能是在进样后及时切断进气, 保证仪器的真空度能快速恢复, 达到质量分析器的工作要求。毛细管则选用内径65 μm 、长度90 mm的不锈钢管, 避免进样过程低沸点样品发生爆沸。教学质谱仪的进

样系统主要适合气体或易挥发液体化合物的定性分析。为了保证更好地气化样品，同时加速样品切换过程的残留去除，可以采用加热电阻丝对毛细管进行加热。

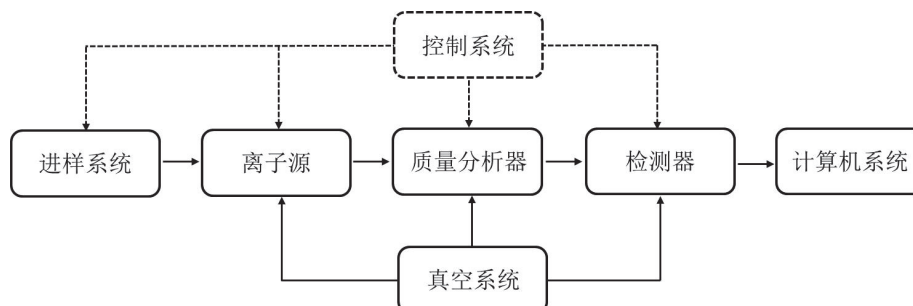


图1 教学质谱仪构造示意图

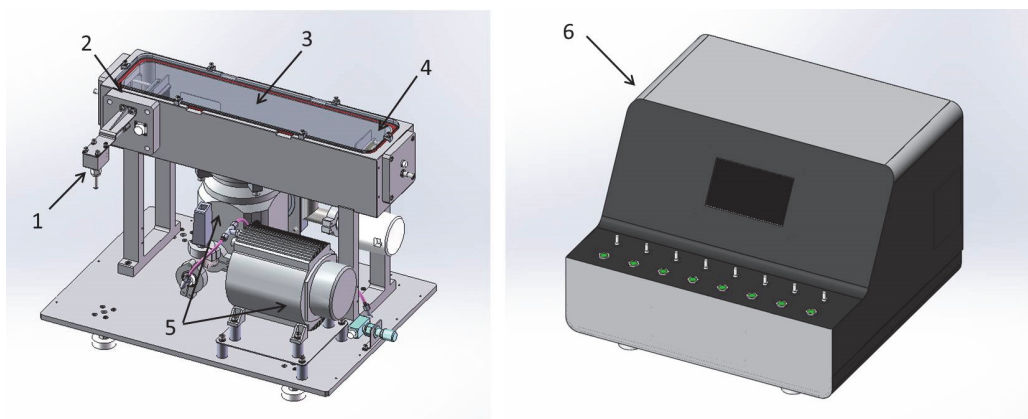


图2 电子轰击-飞行时间教学质谱仪三维设计图(不含计算机系统)

1-进样系统；2-电子轰击离子源；3-飞行时间质量分析器；4-检测器；5-真空泵；6-控制系统

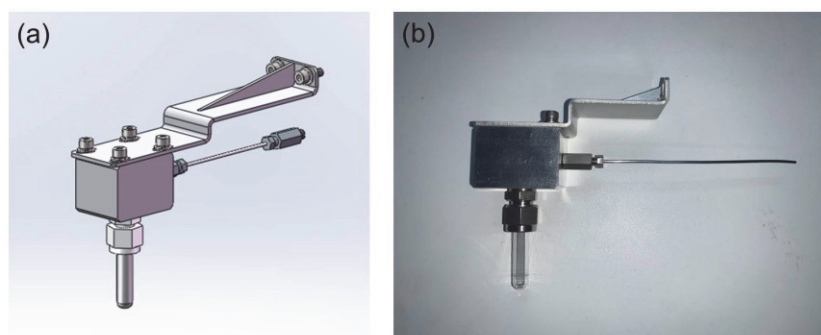


图3 进样系统的三维设计图(a)和实物图(b)

2.2 离子源

离子源是使样品电离形成带电离子的装置。根据被分析物质的特性及分析要求的差异，常见的电离方法^[5]有电子轰击(Electron Impact, EI)、化学电离(Chemical Ionization, CI)、电喷雾电离(Electro Spray Ionization, ESI)、场电离(Field Ionization, FI)、快原子轰击(Fast Atom Bombardment, FAB)、基质辅助激光解析电离(Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)和大气压化学电离(APCI)等。

教学质谱仪采用应用最为广泛,原理也较为简单的EI电离源(图4),其基本工作原理是:在离子源内,金属钨丝被加热至2000 °C,电子从发热的灯丝表面逃逸后在电场的作用下朝阳极方向加速运动形成高能电子束,当气态样品分子与高能电子发生碰撞,分子受激失去电离电位较低的价电子形成分子离子 $[M]^+$,并部分裂解形成各种碎片离子。不同质荷比的离子在排斥电压和电离室电压的共同作用下离开电离室,并通过狭缝压缩成窄带离子束,进入质量分析器的脉冲加速区。

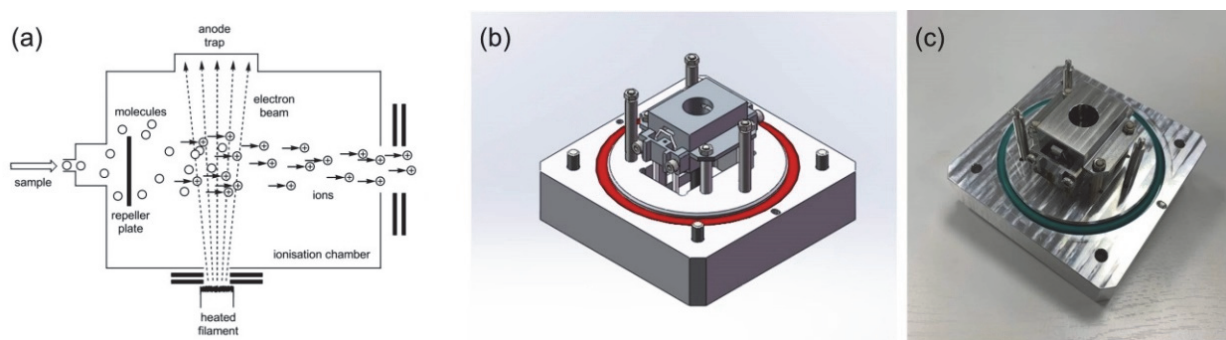


图4 电子轰击(EI)电离源

(a) 原理图^[5]; (b) 三维设计图; (c) 实物图

2.3 质量分析器

质量分析器是利用不同方法将离子源电离产生的离子按质荷比(m/z)进行分离的装置。常见的质量分析器有^[5,11]: 扇形磁场(Magnetic Sector)质量分析器、离子回旋共振(Ion Cyclotron Resonance, ICR)质量分析器、四极杆(Quadrupole)质量分析器、离子阱(Ion Trap)质量分析器、轨道阱(Orbitrap)质量分析器和飞行时间(Time-of-Flight, TOF)质量分析器等。

教学质谱仪采用结构和原理最为简单的直线型飞行时间质量分析器,分析器实物采用全透明观察窗设计,内部结构完全可视化,离子在分析器内的无场区飞行距离(L)为0.43 m(图5)。TOF质量分析器基本工作原理是^[5]: 电离源产生的离子在双脉冲(包括引出脉冲和加速脉冲)电压作用下加速进入到分析器的无场区,根据所施加的脉冲电压值(U),离子所获得的动能为 $E = zeU$,由 $E = \frac{1}{2}mv^2$

可计算得到离子的飞行速度 $v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}}$ (其中 z 为离子的电荷数, m 为离子的质量),不同质量数的离

子运动速度不同。经过一段距离为 L 的无场飞行,离子到达检测器的时间 $t = \frac{L}{v} = \sqrt{\frac{m}{2zeU}}L$,不同质量的离子因到达检测器的时间不同得以分离并检测。通过离子到达时间 t 即可计算得到离子的质荷比 $m/z = \frac{2eU}{L^2}t^2$ 。实际工作中由于存在各种脉冲及采集卡延时,需要对分析器进行校准以得到离子的质量数。分析器内同时设置偏转电极,偏转电极用于对抗离子引入加速区的垂直方向运动动能,保证离子束能有效到达检测器区域。

2.4 检测器

检测器用于探测和放大质量分析器中分离开的离子的信号。常见的检测器有^[5]: 法拉第筒(Faraday Cup)、打拿极电子倍增器(Discrete Dynode Electron Multipliers)、通道电子倍增器(Channel Electron Multipliers)和微通道板(Microchannel Plates, MCP)。

教学质谱仪以MCP为检测器(图6),MCP由许多排列在一起的微通道构成,微通道内壁涂有二次电子发射材料。在MCP两端加以-1~-2 kV的直流高电压,正离子经过加速后高速撞击到微通道板表面产生大量的二次电子,这些二次电子在微通道中进一步撞击管壁后产生更多的电子。如此往复,形成电子的雪崩效应,输入的信号得以放大最终转化为电流,从而提高信号检测效率。

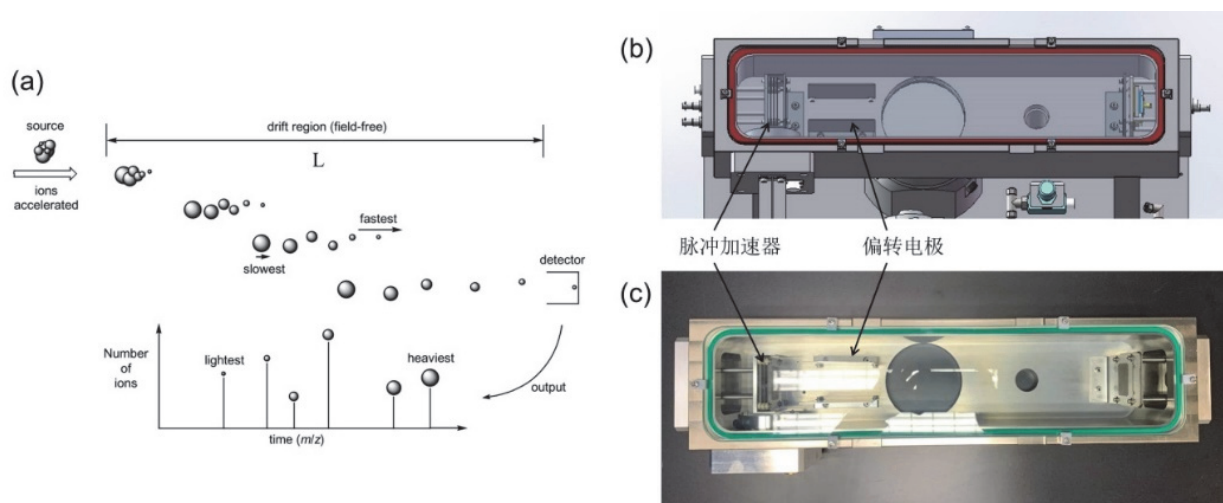


图5 飞行时间(Time-of-Flight, TOF)质量分析器

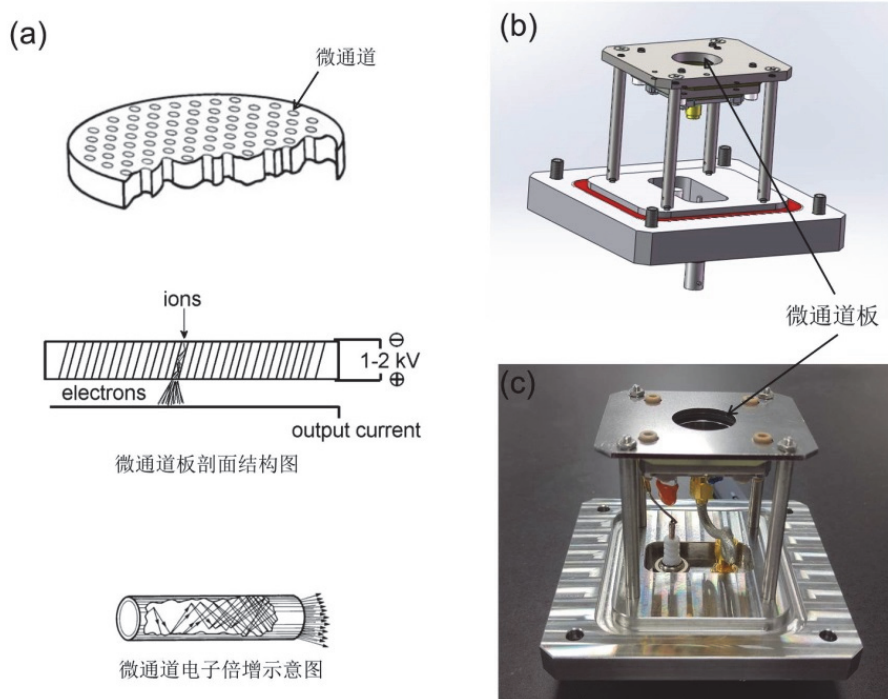
(a) 原理图^[5]; (b) 三维设计图; (c) 实物图

图6 微通道板(MCP)检测器

(a) 结构示意图^[5]; (b) 三维设计图; (c) 实物图

2.5 真空系统

教学质谱仪的离子源、质量分析器和检测器都必须在真空条件下工作：EI电离源需要在真空条件下才能将样品分子(或原子)离子化；为了使离子能够安全地通过TOF质量分析器的无场区并最终到达检测器，离子在飞行管里自由飞行时不能与其他气体分子发生碰撞，因此质谱仪需要在一定的真空环境下运行。教学质谱仪TOF质量分析器中离子的飞行距离为0.43 m，根据分子平均自由程计算公式 $\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P}$ (其中 λ 为分子平均自由程， k_B 为玻尔兹曼常数， d 为分子有效直径， P 为气体压强)，

仪器的真空度须低于 1.55×10^{-2} Pa离子才能安全地飞抵检测器。要达到这一真空度要求,教学质谱仪配置两级真空泵:第一级真空泵采用隔膜泵,第二级真空泵采用涡轮分子泵(油泵也能满足真空需求,但可能存在油的扩散污染问题)。

2.6 控制系统

教学质谱仪的离子源、质量分析器和检测器参数调节采用全手动设计,方便学生自主调节,掌握各参数对质谱仪器性能的影响。可调参数包括脉冲电压(包括引出脉冲和加速脉冲)、发射电流、电离能电压、电离室电压,推斥极电压、偏转电极电压和检测器电压等(图2)。

为了防止学生误操作损坏仪器,仪器设有完善的保护电路,确保教学过程仪器稳定运行。

2.7 计算机系统

计算机系统装有自行编写的EXS 800质谱数据采集软件,图7为软件界面。

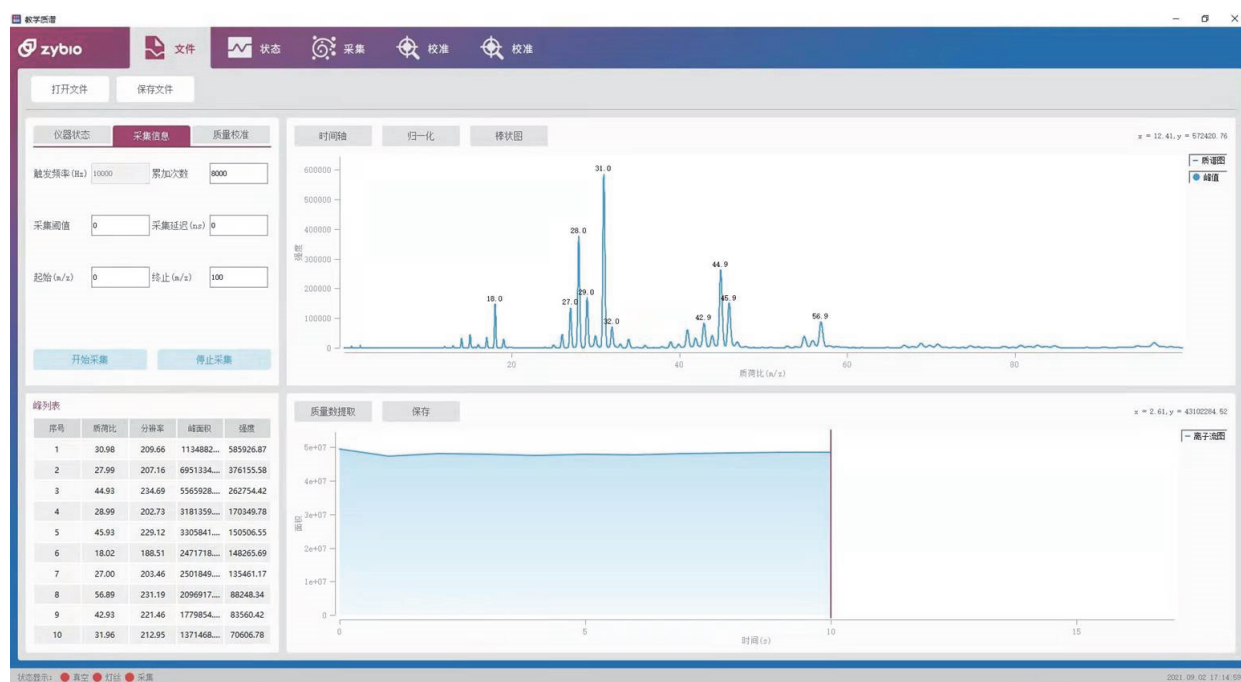


图7 EXS 800质谱数据采集软件界面

这款专门为教学设计的质谱仪能满足高校开设与质谱仪相关的组装、调试及应用等实验的需求:仪器体积小、成本低、运行稳定,性能符合实验教学需求(质量范围 > 500 Da,质量分辨 > 300);主要部件采用透明观察窗和模块化设计,便于原理讲解和学生自主拆装;参数调节为全手动设计,便于学生自主调节并掌握各参数对仪器性能的影响;仪器配备完善的保护电路,可以确保教学过程仪器稳定运行。

3 教学实践

应用这款教学质谱仪,厦门大学化学国家级实验教学示范中心率先开设了“教学质谱仪的搭建、调试及应用”实验,并在中心科学实验班进行了教学实践,取得了非常好的教学效果。现以“教学质谱仪的搭建、调试与应用”为例,介绍相关实验教学设计与教学效果。

3.1 实验目的

通过本实验,要求学生掌握质谱仪基本构造及质谱分析方法基本原理;掌握EI离子源、TOF质量分析器、MCP检测器等主要部件工作原理,并用其搭建电子轰击-飞行时间质谱仪;掌握仪器性能

参数调试方法,熟悉各参数对仪器性能的影响;应用搭建的电子轰击-飞行时间质谱仪进行实际样品测试,掌握质谱图解析方法。

3.2 实验原理

电子轰击-飞行时间教学质谱仪主要由进样系统、离子源、质量分析器、检测器、真空系统、控制系统,以及计算机系统等模块组成,其中离子源为EI电离源,质量分析器为TOF质量分析器,检测器为MCP。各模块工作原理详见第2节“教学质谱仪基本构造”。

样品分子(或原子)在电离室中离子化后形成各种质荷比(m/z)的离子,经脉冲加速电场作用形成离子束并进入TOF质量分析器,经过一段无场飞行后不同质荷比的离子分别被检测器检测,通过计算机系统的质谱数据采集软件得到相应质谱图。质谱图横坐标为离子的质荷比,纵坐标为离子的丰度或相对丰度。

通过质谱分析,根据待测化合物的分子离子峰和相关碎片峰,可推测出待测化合物的分子结构式及元素组成信息。

3.3 实验内容

(1) 主要模块的组装。

要求学生在熟悉教学质谱仪基本构造和工作原理的基础上,通过小组合作的方式,自主完成质谱仪主要模块的组装,包括EI离子源、脉冲加速器和MCP检测器。

如图8所示,用内六角扳手和开口双头扳手依次将离子源底座、电离室的peek支架柱子、屏蔽罩支架柱子、灯丝底座、灯丝、电离室等组装起来,然后用六角套筒将屏蔽罩安装到离子源上得到完整的EI离子源。

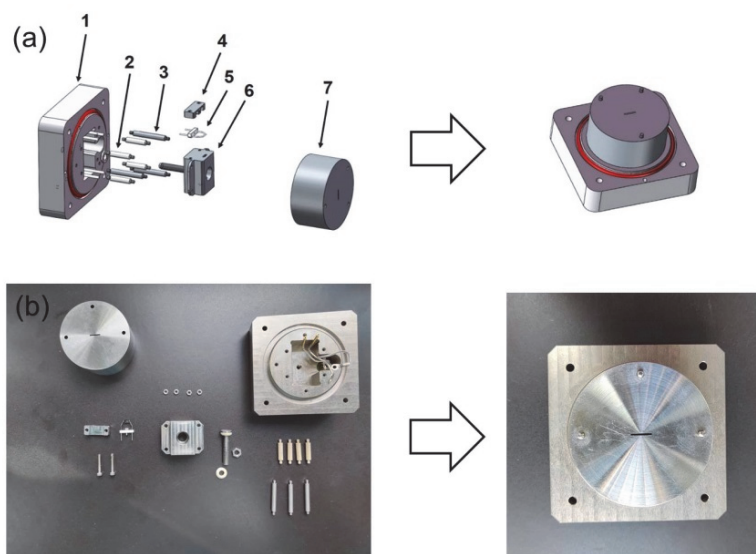


图8 EI离子源组装示意图(a)及组装实物图(b)

1-离子源底座; 2-电离室的peek支架柱子; 3-屏蔽罩支架柱子; 4-灯丝底座; 5-灯丝; 6-电离室; 7-屏蔽罩

如图9所示,用六角套筒将脉冲加速器底座、O圈、支架柱子、加速器屏蔽罩、绝缘柱子、加速脉冲电极、引出脉冲电极、接地电极、绝缘垫圈依次组装,得到完整的脉冲加速器。

如图10所示,用六角套筒将检测器底座、O圈、支架柱子、微通道板、接地电极依次组装成得到完整微通道板检测器(说明:MCP检测器为精密仪器组件,初学者需在教师指导下进行组装)。

(2) 教学质谱仪的自搭建。

根据教学质谱仪构造示意图(图1)及三维设计图(图2),通过小组合作的方式,利用组装完整的EI

离子源、脉冲加速器、MCP检测器等主要模块，完成教学质谱仪的自搭建，连接好各模块与控制系统、计算机系统的连接线(图11)。

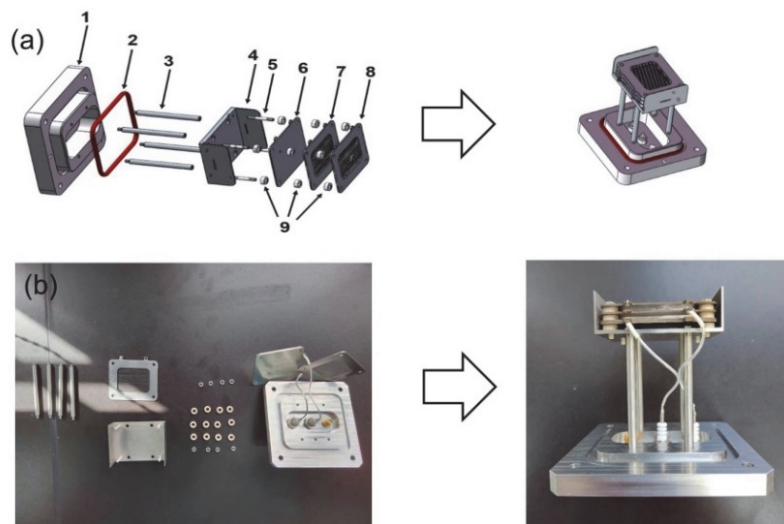


图9 脉冲加速器组装示意图(a)及组装实物图(b)

1-脉冲加速器底座；2-O圈；3-支架柱子；4-加速器屏蔽罩；5-绝缘柱子；6-加速脉冲电极；7-引出脉冲电极；8-接地电极；9-绝缘垫圈

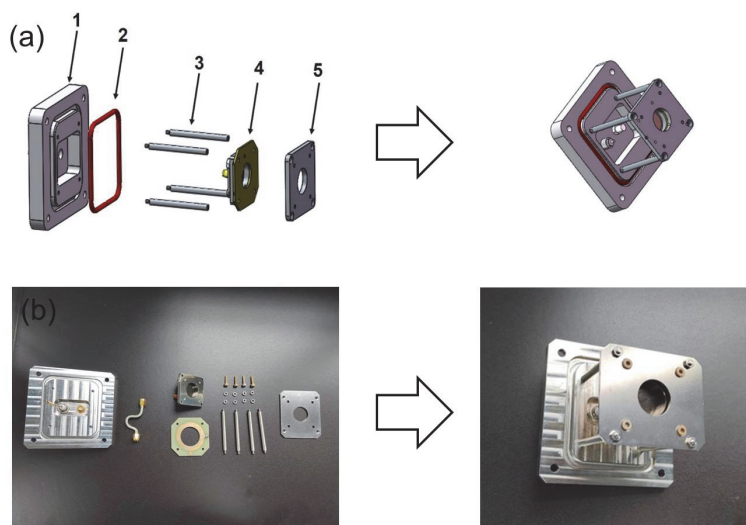


图10 微通道板检测器组装示意图(a)及组装实物图(b)

1-检测器底座；2-O圈；3-支架柱子；4-微通道板；5-接地电极

检查各模块连接线正确无误后，开启计算机系统与控制系统电源，并对仪器进行抽真空操作：打开隔膜泵，等待真空降至 1×10^3 Pa以下，开启涡轮分子泵，真空度降至 1×10^{-3} Pa以下才符合样品测试要求。

(3) 仪器性能参数的调试。

在图11的基础上，依次打开离子源供电、脉冲供电、检测器供电，进行EI离子源、TOF质量分析器及检测器各参数调节，直至出现稳定、分辨率较好的质谱峰型，观察各参数对仪器性能的影响。可调节参数包括离子源脉冲高压、发射电流、电离能电压、电离室电压，以及推斥极和偏转电极电压参数等。

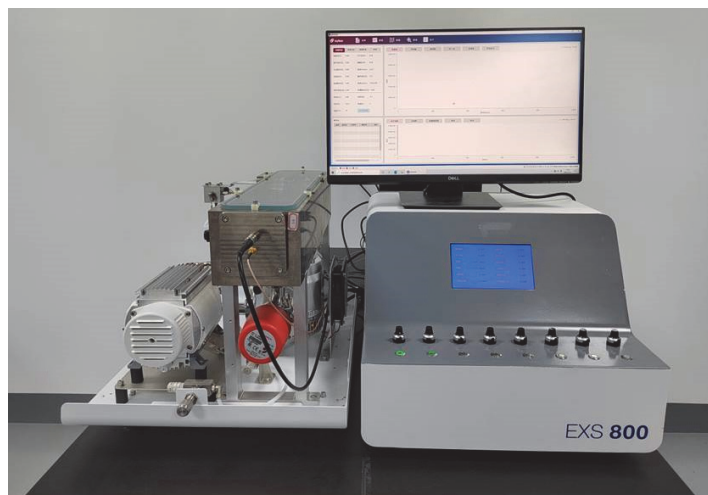


图11 教学质谱仪搭建实物图

(4) 教学质谱仪的应用及谱图解析。

已知样品测试：用移液枪在样品管中加入约50 μL 已知样品(如乙腈、无水乙醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、环己烷等)，将样品管与进样系统连接。打开进样脉冲开关，依次调节离子源脉冲高压、发射电流、电离能电压、电离室电压、排斥极电压和偏转电极电压等参数，观察谱图的变化，直至出现稳定、分辨率较好的质谱峰型，记录各参数数据，并对质谱图进行校准。根据谱图信息对各峰进行归属分析。

未知样品测试：用移液枪在样品管中加入约50 μL 的未知样品，将样品管与进样系统连接。打开脉冲进样开关，记录质谱图，根据谱图信息对各峰进行归属分析，推断未知样品为何种化合物。

实验结束后，依次关闭检测器供电、脉冲供电、EI离子源供电，然后关闭分子泵，等待分子泵的转速降至0，最后关闭隔膜泵以及电脑和电源控制箱。

3.4 实验注意事项

- (1) MCP检测器为精密仪器组件，初学者须在教师指导下进行组装。
- (2) 仪器搭建完成后须检查各模块连接线正确无误。
- (3) 需等待高真空规数值达到 1×10^{-3} Pa以下方可连接各模块电源供电。
- (4) 参数调节时可先粗调节，然后再微调，直至出线稳定、分辨较好的质谱峰型。

3.5 实验要求

- (1) 掌握EI离子源、脉冲加速器和MCP检测器的组装方法。
- (2) 掌握教学质谱仪的自搭建方法。
- (3) 掌握仪器参数包括离子源脉冲高压、发射电流、电离能电压、电离室电压，以及排斥极和偏转电极电压参数对质谱信号的影响规律。
- (4) 掌握利用质谱推测未知化合物结构的方法。

3.6 思考题

- (1) 如何计算离子获取的动能？
- (2) 仪器的分辨主要取决于什么电压？
- (3) 偏转电压与哪些参数相关？它们的关系如何？
- (4) 如何提高仪器的灵敏度？

4 教学反馈与教学建议

该实验通过教学质谱仪的自主搭建，并进行仪器参数的手动调试和应用研究，极大地激发了学

生的学习兴趣和好奇心,加深了他们对质谱分析方法、质谱仪器原理及构造的理解,提高了动手能力与实践能力。更重要的是,该实验打破了学生对科学仪器的神秘感,对启迪学生的创新意识和创新思维具有重要影响。该实验在厦门大学化学化工学院2020级和2021级中心科学实验班连续进行了2年教学实践,由于具有上述教学特点和独特的教学模式,该实验开设后广受学生欢迎,学生普遍认为:该实验有利于扩展视野,加深了对质谱仪原理及内部构造的认识;教学质谱仪的模块化与可视化设计对于理解其工作原理有很大帮助;通过拆装仪器,可以更加清晰地了解质谱仪器的组成部件以及工作原理;参数手动调节设计可以更直观地感受到参数与仪器性能分辨率之间的关系等。

该实验原理简单,实验过程安全,适用于化学、化学测量学与技术等相关专业本科生。实验由小组合作完成,为保证每位学生的参与度,建议每台仪器2~3人为宜(不超过5人)。实验内容分为两部分:第一部分为教学质谱仪的搭建(约6学时),第二部分为教学质谱仪的性能参数调试及应用(约4学时),中间除仪器抽真空(约2 h)可离人外,其余实验均由学生在实验室完成。两部分实验内容可以用于模块化教学,适合不同学时的实验教学要求。该实验的拓展空间大,除本文所列实验内容外,还可根据实际教学条件,利用联用技术实现教学质谱仪应用的灵活拓展,比如将教学质谱仪应用于质谱热分析、催化反应过程监测等实验。

5 结语

我国科学仪器长期依赖进口,因价格昂贵,大部分高校配置这些仪器主要是保证科研需求,同时,这些分析仪器往往都是“黑箱子”模式,其设计和功能并没有考虑教学需求,因而在实际仪器分析实验教学过程中,往往是由教师演示仪器的操作,学生进样获得结果后加以分析。学生缺乏实际操作的机会,不了解仪器的构造、工作原理,这样的实验教学条件,显然不能很好地培养学生的实践和创新能力。从厦门大学化学化工学院研制的教学质谱仪及教学实践效果来看,让学生自主搭建并调试这些分析仪器,能极大地激发学生的学习兴趣,深化学生对仪器原理和构造的认识,更重要的是破除了学生对科学仪器的神秘感,使得仪器分析实验从“打一针”转变为“大号玩具”的拆解组装,培养了学生敢想敢做的科学创新精神。今后需要有更多的教师及工程实验技术人员参与教学型分析仪器的研发,并积极和企业开展产学研合作,降低仪器成本,使更多的分析仪器可以被设计为可供拆装的教学仪器,满足普通院校的实验教学需求。与此同时,高校也应与时俱进地设计多样化的教学内容与教学方式,真正发挥这些教学分析仪器在实验教学中的作用,切实促进高校实验教学改革。

参 考 文 献

- [1] 张树永, 张剑荣, 陈六平. 大学化学, **2016**, 31 (9), 1.
- [2] 彭淑女, 陈招斌, 李华敏, 方雪明, 杨利民, 王翊如, 任艳平. 大学化学, **2022**, 37 (10), 2112044.
- [3] 我院自制教学仪器亮相“2022年国家级实验教学示范中心主任联席会化学化工学科组会议”. [2022-11-04].
<https://chem.xmu.edu.cn/info/1273/16644.htm>
- [4] 国家级教研盛会促发展, 自研型仪器成果书亮点. [2022-11-03]. <http://ikkem.com/newsshow.php?cid=50&id=871>
- [5] Hoffmann, E.; Stroobant, V. *Mass Spectrometry Principles and Applications*, 3rd.; John Wiley & Sons Ltd.; Chichester, UK, 2007.
- [6] Su, H.-F.; Xue, L.; Li, Y.-H.; Lin, S.-C.; Wen, Y.-M.; Huang, R.-B.; Xie, S.-Y.; Zheng, L.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6122.
- [7] Chen, M.-M.; Su, H.-F.; Xie, Y.; He, L.-F.; Lin, S.-C.; Zhang, M.-L.; Wang, C.; Xie, S.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Sci. Bull.* **2018**, 63, 1351.
- [8] 李文莹, 郑兰荪, 黄荣彬, 庄马展, 丁少平, 周牧易. 厦门大学学报(自然科学版), **1990**, 29 (3), 282.
- [9] 郑兰荪, 黄荣彬, 王光国, 李文莹, 庄马展, 周牧易. 分析仪器, **1990**, No. 2, 12.
- [10] 郑兰荪, 黄荣彬, 王光国, 朱海坤, 周牧易. 实验技术与管理, **1992**, 9 (2), 7.
- [11] Makarov, A. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1156.