



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002113091/28, 16.10.2000

(24) Дата начала действия патента: 16.10.2000

(30) Приоритет: 19.10.1999 GB 9924722.3

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2004

(45) Опубликовано: 27.03.2005 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 1088090 A, 23.04.1984. SU 1019522 A, 23.05.1983. SU 1104602 A, 23.07.1984. RU 2068599 C1, 27.10.1996. RU 2010392 C1, 30.03.1994. RU 2019887 C1, 15.09.1994. GB 1346393 A, 06.02.1974. US 5206506 A, 27.04.1993.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 20.05.2002

(86) Заявка РСТ:
GB 00/03964 (16.10.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 01/29875 (26.04.2001)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры",
пат.пов. Ю.Д. Кузнецову

(72) Автор(ы):

ДИНГ Ли (GB),
НАТТОЛЛ Джеймс Эдвард (GB)

(73) Патентообладатель(ли):

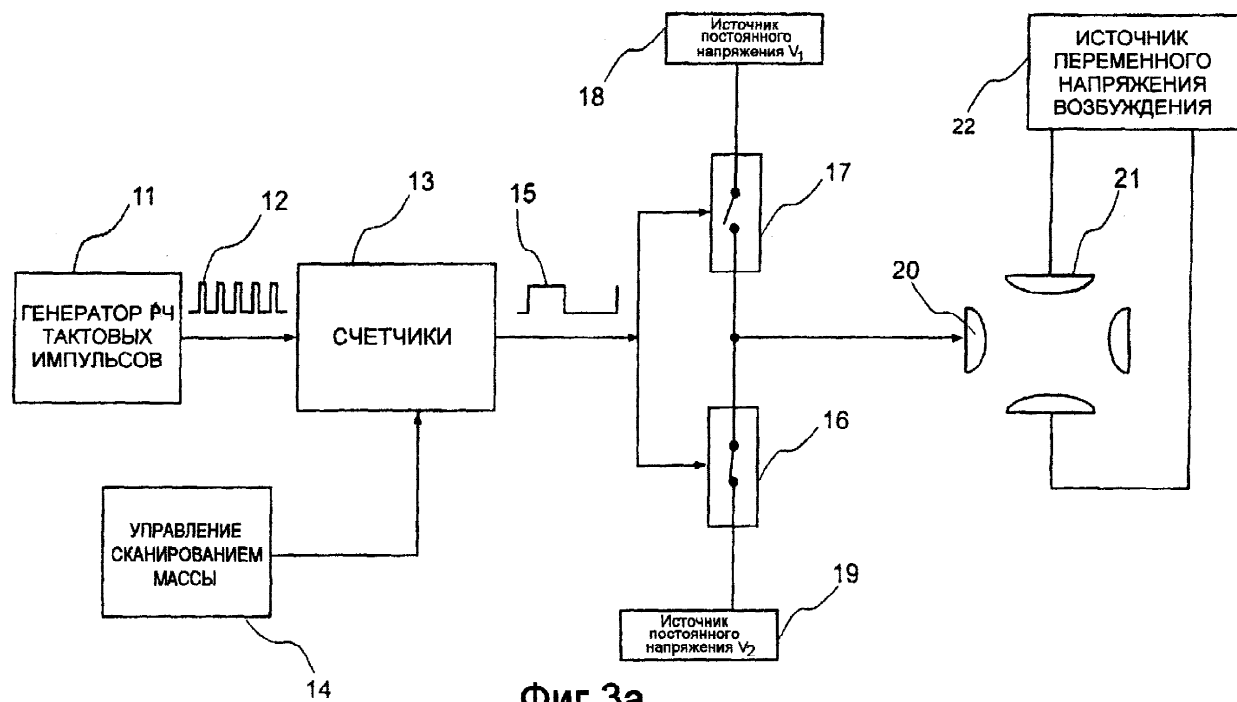
СИМАДЗУ РИСЕРЧ ЛЭБОРЕТРИ (ЮРОП) ЛТД.
(GB)

(54) СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ УСТАНОВКОЙ С КВАДРУПОЛЬНОЙ ИОННОЙ ЛОВУШКОЙ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИХ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Устройство цифрового возбуждения для квадрупольной установки, такой как квадрупольная ионная ловушка (20, 21) имеет генератор цифровых сигналов (11, 13, 14) и переключательную аппаратуру (16, 17), которая осуществляет попеременно переключение напряжения (18, 19) с высокого уровня на низкий (V_1 , V_2) и обратно для формирования напряжения в виде прямоугольной

волны. В квадрупольную установку также подается напряжение 22 дипольного возбуждения для возбуждения резонансного колебательного движения ионов. Технический результат - использование изменяющегося до времени напряжения в виде прямоугольной волны, которое подается в установку с квадрупольной ионной ловушкой для захвата ионов, селекции ионов и/или их анализа по массе. 3 н. и 27 з.п. ф-лы, 7 ил.



Фиг.3а



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2002113091/28, 16.10.2000**

(24) Effective date for property rights: **16.10.2000**

(30) Priority: **19.10.1999 GB 9924722.3**

(43) Application published: **27.01.2004**

(45) Date of publication: **27.03.2005 Bull. 9**

(85) Commencement of national phase: **20.05.2002**

(86) PCT application:
GB 00/03964 (16.10.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/29875 (26.04.2001)

Mail address:

**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. Ju.D. Kuznetsovu**

(72) Inventor(s):

**DING Li (GB),
NATTOLL Dzhejms Ehdvard (GB)**

(73) Proprietor(s):

**SIMADZU RISERCh LEhBORETRI (JuROP) LTD.
(GB)**

(54) METHODS AND DEVICE FOR CONTROLLING INSTALLATION INCORPORATING QUADRUPLER ION TRAP

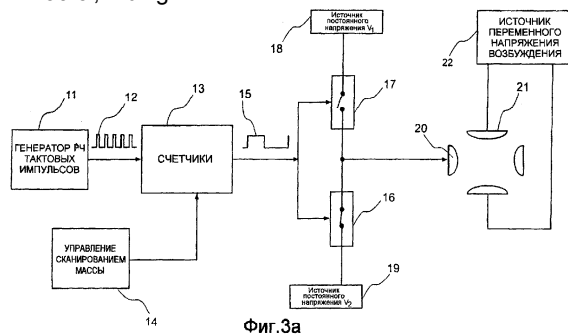
(57) Abstract:

FIELD: ion catching, selection, and/or analyzing ion mass.

SUBSTANCE: digital excitation device for quadrupole installation such as quadrupole ion trap 20, 21 has digital signal generator 11, 13, 14, and switching equipment 16, 17 that functions to alternately change over voltages 18, 19 from higher to lower level (V_1 , V_2) and vice versa for shaping voltage in the form of square wave. Dipole excitation voltage is also supplied to quadrupole installation for exciting resonant vibration motions of ions.

EFFECT: enlarged functional capabilities.

30 cl, 7 dwg



Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к квадрупольной масс-спектрометрии. В частности, изобретение относится к способам и устройству для управления установкой с квадрупольной ионной ловушкой, таким как установка с продольной или трехмерной осесимметричной квадрупольной ионной ловушкой. Изобретение также относится к квадрупольным установкам, где используются и куда включены указанные способы и устройство.

Уровень техники

Оригинальная идея использования квадрупольного масс-спектрографа и квадрупольной ионной ловушки для анализа по массе впервые была раскрыта W.Paul и H.Steinwedel в патенте США № 2939952. В общем случае, в масс-спектрометрии на основе квадрупольных ионных ловушек используются две различные конструкции электродов, а именно: продольная конструкция квадрупольной ионной ловушки и трехмерная осесимметричная конструкция квадрупольной ионной ловушки, которые показаны на фигурах 1a и 1b, соответственно. На фиг.1a показано, что продольная конструкция квадрупольной ионной ловушки включает пару x-электродов 1, пару y-электродов 2, пластину для входа ионов 3 и пластину для выхода ионов 4. Обе пластины 3, 4 могут быть использованы для создания потенциального барьера, предотвращающего утечку ионов. На фиг.1b показано, что конструкция квадрупольной ионной ловушки включает кольцевой электрод 1 и торцевые электроды-заглушки 2, 3, причем в торцевом электроде-заглушке 2 имеется центральное отверстие 4. Чтобы эти конструкции выполняли функцию масс-спектрометров, необходимо подать на электроды периодически изменяющееся напряжение в функции времени. В патенте США №2939952 раскрыт способ формирования синусоидального высокочастотного напряжения в сочетании с постоянным напряжением для получения указанного периодического напряжения. С приложением указанного напряжения возникает квадрупольное электрическое поле, приводящее ионы в движение. Была разработана теория движения ионов на основе решения уравнения Матье (Mathieu). Эта теория широко использовалась другими исследователями в более поздних разработках для квадрупольной масс-спектрометрии и вошла в книгу E.March, R.J.Hughs "Quadrupole Storage Mass Spectrometry" Wiley-Interscience Publication, где синусоидальное высокочастотное напряжение обыкновенно называют радиочастотным (РЧ) напряжением.

В 1980-е годы масс-спектрометрия на основе ионных ловушек достигла значительных технических успехов. К их числу относится работа в неустойчивом режиме с избирательностью по массе, раскрытом в патенте США №4540884, и использование избирательного по массе резонансного выброса, раскрытого в патенте США №4736101, которые дают значительное улучшение рабочих характеристик квадрупольной ионной ловушки, позволяя выполнять быстрый и с высоким разрешением анализ по массе, а также тандемный анализ по массе.

Позднее были также разработаны другие методы анализа, такие как анализ на основе преобразования Фурье для экранирующего тока, раскрытый в патенте США № 5625186. Эти разработки получили широкое распространение в масс-спектрометрии, а также при совместном использовании масс-спектрометрии с другим широко применяемым оборудованием.

Поскольку эта технология в своей основе базируется на движении ионов в наложенных РЧ и постоянных квадрупольных электрических полях, или в некоторых случаях в чистом РЧ электрическом поле, во всех применениях необходимо иметь РЧ источник питания для подачи в квадрупольные установки РЧ напряжения. Обычно РЧ источник питания включает в себя электрическую схему возбуждения и резонансную цепь, которая в качестве нагрузки имеет квадрупольную ионную оптическую установку. Резонансная частота этой цепи обычно постоянна, либо имеет небольшое количество фиксированных значений. Для обеспечения сканирования массы или селекции массы необходимо иметь возможность линейно увеличивать и уменьшать выходное напряжение источника РЧ питания в точном соответствии с требуемой схемой, причем амплитуда РЧ напряжения должна быть

пропорциональна отношению массы к заряду при фиксированной частоте РЧ напряжения. Для качественного анализа по массе необходимо высокое РЧ напряжение. Кроме того, иногда необходимо корректировать нежелательный сдвиг точки резонанса цепи, вызванный изменением выходного напряжения. Указанные факторы привели к увеличению

стоимости и усложнению аппаратуры.

В статье U.P.Schlunegger и др. "Frequency Scan for the Analysis of High Mass Ions Generated by Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization in a Paul Trap", Rapid Commun. Mass. Spectrom., 13, 1792-1796 (1999) раскрыто использование техники частотного сканирования вместо техники сканирования напряжением для расширения диапазона сканирования массы в квадрупольной ионной ловушке спектрометра с ионной ловушкой типа MALDI. Описанный способ, в частности, подходит для захвата и анализа ионов биомолекул, имеющих высокое отношение массы к заряду. Для обеспечения синусоидального напряжения переменной частоты был использован генератор сигналов специальной формы и усилитель мощности. Выходное напряжение ограничивается энергопотреблением усилителя, в основе которого лежит аналоговая схема и который должен работать в линейном режиме. Следовательно, когда для захвата ионов требуется более высокое РЧ напряжение, трудно снизить энергопотребление, а значит, уменьшить размеры и стоимость производства аппаратуры, имеющей такую конфигурацию.

В действительности, как установлено W.Paul и др. в их оригинальной работе, для управления квадрупольной ионной ловушкой или квадрупольным масс-спектрометром нет необходимости использовать синусоидальное РЧ напряжение. В работе E.P.Sheretov др. "Basis of the theory of quadrupole mass spectrometers during pulse feeding" Zh.V.I Terent'ev, Tech. Fiz. (1972) 42(5) 953-962, раскрыты некоторые подробности поведения ионов в квадрупольном масс-спектрометре при приложении импульсов напряжения. В GB 1346393 раскрыты способы управления квадрупольным фильтром масс с помощью напряжения в виде прямоугольной или трапецеидальной волны. Однако реальное преимущество, которое дает управление с использованием сигнала прямоугольной формы, связано с цифровым частотным сканированием и управлением синхронизацией. Этого не было в известном уровне техники. Пока для квадрупольной ионной ловушки еще не предложен конкретный способ с управлением сигналами прямоугольной формы, обеспечивающий высокие рабочие характеристики масс-спектрометров MS и MSⁿ.

В способе согласно данному изобретению используется изменяющееся во времени напряжение в виде прямоугольной волны, которое подается в установку с квадрупольной ионной ловушкой для захвата ионов, селекции ионов и/или их анализа по массе.

Сущность изобретения

Согласно одному аспекту изобретения предлагается способ для управления установкой с квадрупольной ионной ловушкой, включающий: создание цифрового сигнала; использование цифрового сигнала для управления набором переключателей с целью инициирования периодического переключения переключателей между уровнем высокого напряжения и уровнем низкого напряжения для формирования изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны; подачу изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны в установку с квадрупольной ионной ловушкой для захвата ионов в заданном диапазоне отношения массы к заряду; изменение цифрового сигнала с целью изменения заданного диапазона отношения массы к заряду ионов, которые могут быть захвачены установкой с квадрупольной ионной ловушкой; и дополнительную подачу в установку с квадрупольной ионной ловушкой изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения для инициирования в установке избирательного по массе резонансного колебательного движения ионов.

Согласно другому аспекту изобретения предлагается устройство для управления установкой с квадрупольной ионной ловушкой; средство для создания цифрового сигнала; набор переключателей, выполненный с возможностью управления цифровым сигналом с целью инициирования периодического переключения переключателей между уровнем высокого напряжения и уровнем низкого напряжения для формирования изменяющегося во

времени напряжения в виде прямоугольной волны, которое при использовании подается в установку с квадрупольной ионной ловушкой для захвата ионов в заранее установленном диапазоне отношения массы к заряду; средство для изменения цифрового сигнала с целью изменения заранее установленного диапазона отношения массы к заряду ионов, которые
 5 могут быть захвачены установкой с квадрупольной ионной ловушкой; и средство для подачи в установку с квадрупольной ионной ловушкой изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения для инициирования в установке избирательного по массе резонансного колебательного движения ионов.

Указанная установка с квадрупольной ионной ловушкой может представлять собой
 10 систему захвата ионов в виде продольного квадрупольного масс-спектрометра, либо в виде трехмерной осесимметричной квадрупольной ионной ловушки, либо любой другой конструкции ионной ловушки, которая может быть использована для создания квадрупольного электрического поля для накопления ионов и/или анализа их по массе.

Краткое описание чертежей

15 Далее только в качестве примеров описываются варианты изобретения со ссылками на сопроводительные чертежи, на которых:

фиг.1а - известный вариант продольной конструкции квадрупольной ионной ловушки;

фиг.1b - известная трехмерная осесимметричная конструкция для квадрупольного захвата ионов;

20 фиг.2 - изменяющееся во времени напряжение в виде прямоугольной волны согласно изобретению;

фиг.3а - блок-схема, демонстрирующая один вариант устройства управления согласно изобретению для использования в квадрупольной ионной ловушке;

фиг.3b - блок-схема, демонстрирующая другой вариант устройства управления согласно
 25 изобретению для использования в квадрупольной ионной ловушке;

фиг.4 - характеристики движения ионов в квадрупольной ионной ловушке, управляемой различными напряжениями в виде прямоугольной волны;

фиг.5 - устойчивая область (показана в заштрихованном виде) на графике зависимости a от q для движения ионов только в направлении z .

30 Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Напряжение в виде прямоугольной волны, показанное на фиг.2, имеет ширину импульса w_1 при уровне высокого напряжения V_1 и ширину импульса w_2 при уровне низкого напряжения V_2 . В данном примере напряжение в виде прямоугольной волны имеет постоянное смещение U , задаваемое уравнением:

$$35 \quad U = (w_1 V_1 + w_2 V_2) / (w_1 + w_2) \quad (1)$$

и частоту повторения f , задаваемую выражением:

$$40 \quad f = (w_1 + w_2)^{-1} \quad (2)$$

На фиг.3а показан пример устройства управления для формирования напряжения в виде прямоугольной волны согласно фиг.2. Устройство управления включает в себя тактовый генератор 11 для формирования высокочастотного, высокоточного тактового сигнала 12. Счетный блок 13 содержит несколько счетчиков и выходной логический элемент, который устанавливается или сбрасывается в соответствии с предварительно установленным результатом счета в каждом счетчике. Количество счетчиков зависит от сложности необходимой конфигурации прямоугольной волны. В демонстрируемом примере
 45 используется два счетчика, которые устанавливают и сбрасывают выходной логический элемент в соответствии с заранее установленным числом отсчетов N_{w1} , N_{w2} , определяющими значение ширины w_1 , w_2 в конфигурации прямоугольной волны. Блок 14 управления сканированием массы, который устанавливает число отсчетов N_{w1} , N_{w2} ,
 50 запрограммирован для управления выходной цифровой конфигурацией и ее изменением во время сканирования массы, то есть, сканирования отношения массы ионов к их заряду.

Затем цифровой сигнал 15, имеющий требуемую конфигурацию импульсов, подается в переключательную схему, содержащую переключатель 16 и переключатель 17.

Переключатели 16 и 17 обычно представляют собой биполярные или полевые транзисторы. Между счетным блоком 13 и переключателями 16, 17 может понадобиться схема согласования для компенсации возможной разности потенциалов между переключателями и обеспечения работы переключателей с требуемой скоростью.

- 5 Переключатель 16 соединен с источником 19 (V_2) постоянного напряжения низкого уровня, а переключатель 17 соединен с источником 18 (V_1) постоянного напряжения высокого уровня. Когда переключатели 16 и 17 попеременно открываются и закрываются в соответствии с цифровым сигналом 15 управления, на квадрупольное устройство будут подаваться напряжения V_1 , V_2 высокого и низкого уровня, формирующие напряжения
- 10 управления в виде прямоугольной волны.

На фиг.3b показан еще один пример устройства управления для формирования напряжения в виде прямоугольной волны. Эта конфигурация отличается от конфигурации на фиг.3a использованием прямого цифрового синтезатора (ПЦС) 25 и

- 15 ПЦС 25 создает периодический сигнал определенной частоты, предварительно устанавливаемой блоком 24 управления массой с достаточно высокой точностью. Благодаря использованию быстродействующего компаратора 26, пороговые значения которого устанавливаются блоком управления массой для регулирования коэффициента заполнения, цифровой сигнал 15 формируется с высокой точностью и затем используется
- 20 для регулирования тока переключателя вышеописанным способом.

Для того, чтобы приложить дополнительное электрическое поле дипольного возбуждения, используется также источник 22 переменного напряжения возбуждения. Форма переменного напряжения дипольного возбуждения может быть самой разной, к

25 примеру, это может быть гармонический синусоидальный сигнал, широкополосный многочастотный сигнал, либо сигнал в виде прямоугольной волны.

В случае, когда квадрупольная установка выполнена в виде трехмерной квадрупольной ионной ловушки, напряжение управления в виде прямоугольной волны подается на кольцевой электрод 20, а торцевые электроды-заглушки могут быть подсоединены к

30 источнику 22 напряжения возбуждения, который может также обеспечивать общее постоянное напряжение смещения для обоих торцевых электродов-заглушек относительно кольцевого электрода. Для создания прямоугольного импульса для возбуждения движения ионов источник напряжения возбуждения может быть выполнен в виде переключательных схем, управляемых цифровыми сигналами, находящимися в заранее установленной взаимосвязи с основным цифровым сигналом 15.

- 35 В простейшем случае, когда прямоугольная форма напряжения имеет квадратную форму (то есть, $V_1 = -V_2 = V$, $w_1/w_2 = 1$), источник 19 постоянного напряжения может быть настроен на то же самое напряжение, что и источник 18 постоянного напряжения, но с противоположной полярностью. В альтернативном варианте используют только один источник 18 постоянного напряжения, а переключатель 16 просто заземляют. В этом
- 40 случае результирующее смещение постоянного напряжения можно исключить путем подачи постоянного напряжения $V_1/2$ смещения на оба торцевых электрода, либо путем обеспечения емкостной связи выходного напряжения с кольцевым электродом 20, чтобы исключить постоянное смещение.

- В случае, когда квадрупольная установка выполнена в виде продольной квадрупольной
- 45 ионной ловушки, напряжение управления в виде прямоугольной волны подается на первую пару расположенных по диагонали друг против друга электродов, а каждая другая пара диагонально расположенных друг против друга электродов управляется аналогичной переключательной схемой. Переключения для второй пары расположенных по диагонали электродов обычно выполняют синхронизированно и в противофазе с переключением
- 50 первой пары для создания симметричного квадрупольного поля. Однако, если временные интервалы этих переключений намеренно настроены по-разному, то наряду с квадрупольным полем управления создается и накладывается электрическое поле дипольного возбуждения.

Управляемое напряжением в виде прямоугольной волны движение ионов в квадрупольной ионной ловушке не может быть описано уравнением Маттье, которое является фундаментальным уравнением для описанных ранее теорий квадрупольной масс-спектрометрии.

Однако движение ионов в квадрупольном поле, формируемом изменяющимся во времени напряжением в виде прямоугольной волны, может быть описано с использованием уравнения Ньютона на разных временных интервалах. В каждом интервале электрическое поле постоянно, так что решение такого уравнения может быть получено без труда.

Ниже кратко описан пример теоретического вывода уравнения движения ионов.

В данном примере сигнал прямоугольной формы, показанный на фиг.2, подается в стандартную квадрупольную ионную ловушку ($r_0 = \sqrt{2z_0}$).

Предположим для примера, что сигнал не имеет постоянного смещения, так что $V_1 = -V_2 = V$, и предположим также, что $w_1/w_2 = 1$. Это означает, что напряжение, попеременно принимающее постоянные значения $\pm V$, будет подаваться на кольцевой электрод ионной ловушки в течение каждого полупериода. Следовательно, движение ионов в направлении z подчиняется следующему дифференциальному уравнению: (Движение в направлении r может быть описано аналогичным способом, причем эти два движения являются независимыми)

$$\ddot{z} = \pm \frac{2eV}{r_0^2 m} z \quad (3)$$

Точное решение может быть получено как для положительного полупериода:

$$z = Ce^{\lambda t} + De^{-\lambda t} \quad (4a)$$

так и для отрицательного полупериода:

$$z = G \cos(\lambda t) + H \sin(\lambda t) \quad (4b)$$

где C, D, G, H можно вывести из состояния в начале полупериода, а

$$\lambda = \left(\frac{q_z}{2} \right)^{1/2} \Omega$$

Здесь $\Omega = 2\pi f$ представляет частоту повторения прямоугольной волны, а q_z определяется так же, как и для известной квадрупольной ионной ловушки с РЧ возбуждением для облегчения сравнения двух типов движения, то есть

$$q_z = \frac{4eV}{m\Omega^2 r_0^2} \quad (5)$$

Траектория иона может быть вычислена путем попеременного использования передаточной матрицы двухфазного пространства:

$$\begin{bmatrix} z_{n+1} \\ \dot{z}_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ch(\lambda\pi/\Omega) & sh(\lambda\pi/\Omega)/\lambda \\ sh(\lambda\pi/\Omega)/\lambda & ch(\lambda\pi/\Omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_n \\ \dot{z}_n \end{bmatrix} \quad (6a)$$

для положительного полупериода и

$$\begin{bmatrix} z_{n+1} \\ \dot{z}_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\lambda\pi/\Omega) & \sin(\lambda\pi/\Omega)/\lambda \\ -\sin(\lambda\pi/\Omega)/\lambda & \cos(\lambda\pi/\Omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_n \\ \dot{z}_n \end{bmatrix} \quad (6b)$$

для отрицательного полупериода.

Кривые, показанные на фиг.4, представляют положение ионов в функции времени для движения в z -направлении, причем эти результаты получены на основе вычисления вышеуказанных матриц. Кривые, отмеченные ссылочными номерами 1, 2, 3 на фиг.4, относятся к $q_z = 0,15, 0,3$ и $0,6$, соответственно, причем ясно, что эти значения лежат в диапазоне связного (или устойчивого) движения ионов.

Если напряжение в виде прямоугольной волны имеет постоянное смещение, то параметр a_z можно также определить, используя уравнение Маттье, например,

$\alpha_z = -\frac{8eU}{m\Omega^2 r_0^2}$. На фиг.5 изображена диаграмма устойчивости а-q для случая $w_1/w_2=1$, где

заштрихованные области определяют значения a_z и q_z , для которых движение ионов является устойчивым. Из диаграммы видно, что при приложении напряжения в виде

прямоугольной волны ионы могут быть разделены на ионы, находящиеся в устойчивом движении, и ионы, находящиеся в неустойчивом движении, что дает возможность ионам, удовлетворяющим определенному критерию, накапливаться внутри ионной ловушки.

В GB 1346393 и статье того же автора раскрыт способ выбора ширины полосы частот для области устойчивости путем изменения коэффициента заполнения прямоугольной волны и выполнения сканирования массы путем сканирования амплитуды напряжения в виде прямоугольной волны. Однако существует альтернативный, более предпочтительный способ избирательного сканирования массы.

Хотя движение, показанное на фиг.4, имеет сложный характер, на каждой кривой можно ясно видеть основную частоту колебаний. Дополнительное теоретическое исследование на основе теории, изложенной в вышеупомянутой статье Sheretov и др., показывает, что для малых значений q_z угловая частота ω_z колебаний для случая квадратной волны может быть выражена следующим образом:

$$\omega_z = \frac{\Omega}{2\pi} \arccos \left[\cos \left(\sqrt{\frac{q_z}{2}} \pi \right) \cos \left(\sqrt{\frac{q_z}{2}} \pi \right) \right] \quad (7)$$

Для малых значений q_z это выражение может быть упрощено:

$$\omega_z = 0,45345 q_z \Omega \quad (8)$$

Эта частота относится к так называемой собственной частоте движения ионов. Колебание на этой частоте является результатом совокупного воздействия электрического поля, создаваемого прямоугольной волной, а эта частота является функцией отношения массы к заряду и частоты повторения напряжения управления в виде прямоугольной волны. Таким образом, в настоящем изобретении используется дополнительное напряжение дипольного возбуждения для того, чтобы вызвать резонансное колебание ионов, имеющих выбранное отношение массы к заряду, на собственной частоте ω_z .

В точке или в окрестности точки резонанса эти ионы могут избирательно возбуждаться и даже выбрасываться из ионной ловушки, так что появляется возможность их обнаружения с помощью внешнего детектора. Резонансное возбуждение также увеличивает кинетическую энергию выбранных ионов и может запустить определенные химические реакции, либо навести экранирующий ток для определения с помощью преобразования Фурье.

Далее на примере, в котором используется известная трехмерная квадрупольная ионная ловушка с отверстиями на одной или обеих торцевых заглушках, описывается один вариант реализации явления резонанса. Переменное напряжение возбуждения может представлять собой синусоидальное напряжение одной частоты, либо напряжение в виде прямоугольной волны, либо сигнал, содержащий многочастотные составляющие. Когда это напряжение подводится к двум торцевым электродам-заглушкам и одна из его частотных составляющих ω_0 достигает значения ω_z , то в направлении z возбуждаются резонансные колебания ионов. Амплитуда резонансных колебаний ионов будет возрастать, пока ионы не достигнут торцевых электродов, либо не вылетят через отверстия в них. Поскольку собственная частота ω_z является функцией отношения массы к заряду, частоты повторения f и значений напряжения, определяющих напряжение в виде прямоугольной волны, сканирование масс с использованием требуемого резонансного способа может быть реализовано множеством различных путей:

1. Фиксация частоты f повторения прямоугольного сигнала управления и сканирование частоты ω_0 возбуждения, например от 0 до πf .

2. Использование цифрового делителя частоты, чтобы частота возбуждения ω_0 была

пропорциональна f , в результате чего фиксируется значение q_z и сканирование частоты f повторения. Частоту f повторения можно изменять, увеличивая или уменьшая значения N_{w1} и N_{w2} , если для формирования цифрового сигнала управления используется метод цифрового счета.

3. Фиксация частоты ω_0 возбуждения и сканирование частоты f повторения напряжения управления в виде прямоугольной волны. Из приведенных выше уравнений (8) и (5) видно, что

$$\frac{m}{e} = \frac{1,814V}{r_0^2 \omega_0} \Omega^{-1} \omega_{w1} + \omega_{w2}$$

что указывает на возможность фактически линейного сканирования массы путем линейного увеличения значения периода прямоугольной волны.

Хотя вышеописанный вывод относится к симметричному напряжению в виде прямоугольной волны, где постоянное смещение равно нулю, очевидно, что сигналы с конечным постоянным смещением и другие последовательности прямоугольных сигналов также не выходят за рамки объема изобретения. Должно быть ясно, что при практической реализации переключательные схемы, используемые для формирования напряжения в виде прямоугольной волны, будут иметь ограниченную скорость переключения и ограничение по току. Таким образом, прямоугольный сигнал может иметь малое время нарастания и малое время спада. Несмотря на то, что значения напряжений в прямоугольном сигнале возбуждения во время сканирования массы фиксировались, можно получить другие диапазоны сканирования массы, используя различные значения напряжения. Применение напряжения в виде прямоугольной волны для управления движения ионов в сочетании с широкополосным возбуждением, где частотный диапазон определяется уравнениями (7) или (8), также не выходит за рамки объема изобретения.

В случае широкополосного возбуждения может быть использован генератор широкополосных сигналов, раскрытый в патентах США №5134286 и №4761545.

Обычно квадрупольная масс-спектрометрия, где для управления используется напряжение в виде прямоугольной волны, имеет следующие преимущества по сравнению с современной квадрупольной масс-спектрометрией с РЧ управлением.

Напряжение в виде прямоугольной волны может быть сформировано путем использования переключательной схемы, где нет LC резонатора, и поэтому его частоту, или частоту повторения прямоугольной волны, можно легко изменять. Практический диапазон может лежать в пределах от 10 кГц до 10 МГц. Из характеристик движения ионов в квадрупольном электрическом поле вытекает, что диапазон сканирования массы становится шире при изменении частоты, чем при изменении напряжения в определенных рациональных пределах (например, высоковольтный разряд).

Прямоугольный сигнал может быть задан с использованием большего количества параметров, чем в случае использования синусоидального сигнала, например, амплитуды, частоты повторения, количества переходов в каждом цикле и интервалов между ними. Эти параметры обеспечивают больше возможностей для накопления и манипулирования ионами. Например, прямоугольную конфигурацию волны можно легко изменять периодически или на время, в течение которого ионы от внешнего источника ионов могут быть введены в квадрупольное устройство.

Переключательная схема, используемая для формирования напряжения в виде прямоугольной волны, потребляет меньшую мощность, чем не настраиваемая аналоговая схема, используемая для формирования РЧ напряжения управления. Это приводит к снижению технических требований к энергопотреблению соответствующей электронной аппаратуры.

В настоящее время имеется огромное количество современных цифровых переключательных устройств, способных формировать прямоугольный сигнал с высокой точностью и при низких затратах. Несмотря на то, что миниатюрный или "однокристальный" квадрупольный масс-спектрометр или ионная ловушка находятся в стадии разработки,

потребуется также схема управления с высокой степенью интеграции. Использование полностью цифрового сигнала управления для задания напряжения в виде прямоугольной волны может упростить схемы и минимизировать размеры и стоимость прибора, а также общие затраты на аппаратуру.

5

Формула изобретения

1. Способ управления установкой с квадрупольной ионной ловушкой, включающий создание цифрового сигнала, использование цифрового сигнала для управления набором переключателей с целью инициирования переменного переключения переключателей между уровнем высокого напряжения и уровнем низкого напряжения для формирования изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны, подачу изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны в установку с квадрупольной ионной ловушкой для улавливания ионов в заранее установленном диапазоне отношения массы к заряду, изменение цифрового сигнала для изменения заранее установленного диапазона отношения массы к заряду ионов, которые может уловить установка с квадрупольной ионной ловушкой, и дополнительную подачу в установку с квадрупольной ионной ловушкой изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения для инициирования избирательного по массе резонансного колебательного движения ионов в установке.

2. Способ по п.1, в котором этап создания цифрового сигнала включает формирование тактовых импульсов, подсчет тактовых импульсов, и инициирование переключения, когда подсчитанное количество тактовых импульсов достигнет соответствующих заранее установленных значений.

3. Способ по п.1, в котором частоту повторения и коэффициент заполнения изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны регулируют сочетанием прямого цифрового синтезатора и компаратора.

4. Способ по любому из пп.1-3, включающий фиксацию одного из параметров: частоты повторения изменяющейся во времени прямоугольной волны или частоты возбуждения изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения, и сканирование другого из параметров: частоты возбуждения изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения или частоты повторения изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны, для изменения отношения массы к заряду ионов, участвующих в резонансном колебательном движении.

5. Способ по любому из пп.1-3, при котором частота повторения изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны и частота возбуждения изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения находятся в фиксированном соотношении, причем способ включает в себя сканирование частоты повторения и частоты возбуждения в заранее установленном диапазоне, для инициирования при этом резонансного колебательного движения ионов, имеющих разные отношения массы к заряду.

6. Способ по любому из пп.1-5, при котором изменяющееся во времени напряжение в виде прямоугольной волны представляет собой напряжение в виде квадратной волны переменной частоты.

7. Способ по любому из пп.1-5, при котором изменяющееся во времени напряжение в виде прямоугольной волны имеет постоянное смещение.

8. Способ по любому из пп.1-7, при котором установка с квадрупольной ионной ловушкой представляет собой установку с ионной ловушкой, выполненную с возможностью формирования трехмерного квадрупольного электрического поля.

9. Способ по любому из пп.1-7, при котором установка с квадрупольной ионной ловушкой представляет собой установку с ионной ловушкой, выполненную с возможностью формирования трехмерного квадрупольного электрического поля и множество электрических полей более высоких порядков.

10. Способ по любому из пп.1-7, при котором установка с квадрупольной ионной

ловушкой представляет собой установку с продольной квадрупольной ионной ловушкой.

11. Способ по любому из пп.1-10, при котором резонансное колебательное движение способно вызвать избирательный выброс ионов из установки с квадрупольной ионной ловушкой для их обнаружения внешним детектором.

5 12. Способ по любому из пп.1-10, при котором резонансное колебательное движение способно увеличить кинетическую энергию ионов, захватываемых установкой с квадрупольной ионной ловушкой.

13. Способ по любому из пп.1-12, при котором изменяющееся во времени напряжение дипольного возбуждения имеет многочастотные составляющие и способно возбуждать
10 ионы в диапазоне масс и наводить экранирующий ток для обнаружения экранирующего тока.

14. Способ по любому из пп.1-13, при котором изменяющееся во времени напряжение дипольного возбуждения имеет прямоугольную форму и формируется управляющими переключателями.

15 15. Способ по п.5, при котором фиксированное соотношение является соотношением, в котором частота возбуждения пропорциональна частоте повторения, и которое обеспечивают делителем частоты.

16. Устройство для управления установкой с квадрупольной ионной ловушкой, включающее средство для создания цифрового сигнала, набор переключателей,
20 выполненных с возможностью управления цифровым сигналом, вызывающим переключение переключателей попеременно между уровнем высокого напряжения и уровнем низкого напряжения для формирования изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны, которое подается при использовании в установку с квадрупольной ионной ловушкой для улавливания ионов в заранее установленном
25 диапазоне отношения массы к заряду, средство для изменения цифрового сигнала для изменения заранее установленного диапазона отношения массы к заряду ионов, которые может уловить установка с квадрупольной ионной ловушкой, и средство для подачи в установку с квадрупольной ионной ловушкой изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения для инициирования избирательного по массе резонансного
30 колебательного движения ионов в приборе.

17. Устройство по п.16, в котором средство для создания цифрового сигнала включает в себя средство для формирования тактовых импульсов, средство для подсчета тактовых импульсов и средство для инициирования переключения, когда подсчитанное количество тактовых импульсов достигнет соответствующих заранее установленных значений.

35 18. Устройство по п.16, в котором частота повторения и коэффициент заполнения изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны регулируются средством управления, включающим в себя прямой цифровой синтезатор и компаратор.

19. Устройство по любому из пп.16-18, включающее в себя средство для фиксации одного из параметров: частоты повторения изменяющегося во времени напряжения в виде
40 прямоугольной волны или частоты возбуждения изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения, и сканирование другого из параметров: частоты возбуждения изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения или частоты повторения изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны для изменения отношения массы к заряду ионов, участвующих в резонансном колебательном движении.

45 20. Устройство по любому из пп.16-18, в котором частота повторения изменяющегося во времени напряжения в виде прямоугольной волны и частота возбуждения изменяющегося во времени напряжения дипольного возбуждения находятся в фиксированном соотношении, причем устройство включает в себя средство для сканирования частоты повторения и напряжения возбуждения в заранее установленном диапазоне для
50 инициирования резонансного колебательного движения ионов, имеющих разные отношения массы к заряду.

21. Устройство по любому из пп.16-20, в котором изменяющееся во времени напряжение в виде прямоугольной волны представляет собой напряжение в виде квадратной волны

переменной частоты.

22. Устройство по любому из пп.16-20, в котором изменяющееся во времени напряжение в виде прямоугольной волны имеет постоянное смещение.

5 23. Устройство по любому из пп.16-22, в котором резонансное колебательное движение способно вызвать избирательный выброс ионов из установки с квадрупольной ионной ловушкой для их обнаружения внешним детектором.

24. Устройство по любому из пп.16-22, в котором резонансное колебательное движение способно увеличить кинетическую энергию ионов, захватываемых установкой с квадрупольной ионной ловушкой.

10 25. Устройство по любому из пп.16-22, в котором изменяющееся во времени напряжение дипольного возбуждения имеет многочастотные составляющие и способно возбуждать ионы в диапазоне масс и наводить экранирующий ток для обнаружения экранирующего тока.

15 26. Устройство по любому из пп.16-25, в котором изменяющееся во времени напряжение дипольного возбуждения имеет прямоугольную форму и формируется также управляющими переключателями.

27. Устройство по п.20, включающее в себя делитель частоты для установления фиксированного соотношения путем поддержания фиксированным пропорционального соотношения между частотой возбуждения и частотой повторения.

20 28. Установка с квадрупольной ионной ловушкой, включающая в себя устройство по любому из пп.16-27.

29. Установка с квадрупольной ионной ловушкой по п.28, являющаяся установкой с трехмерной осесимметричной квадрупольной ионной ловушкой.

25 30. Установка с квадрупольной ионной ловушкой по п.28, являющаяся установкой с продольной квадрупольной ионной ловушкой.

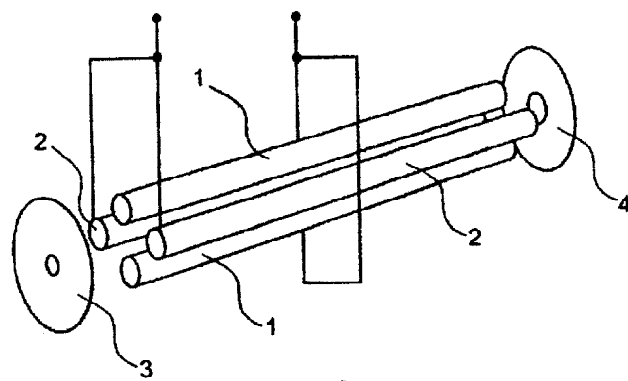
30

35

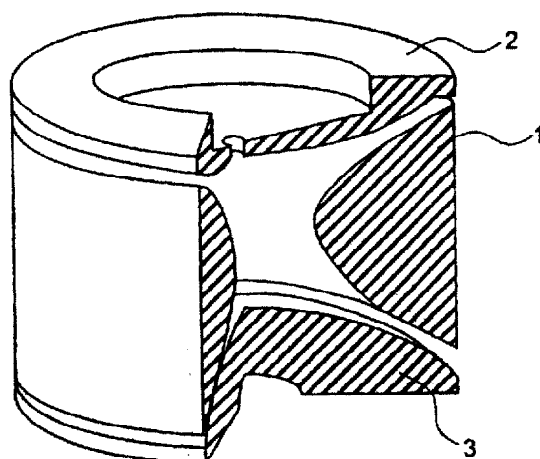
40

45

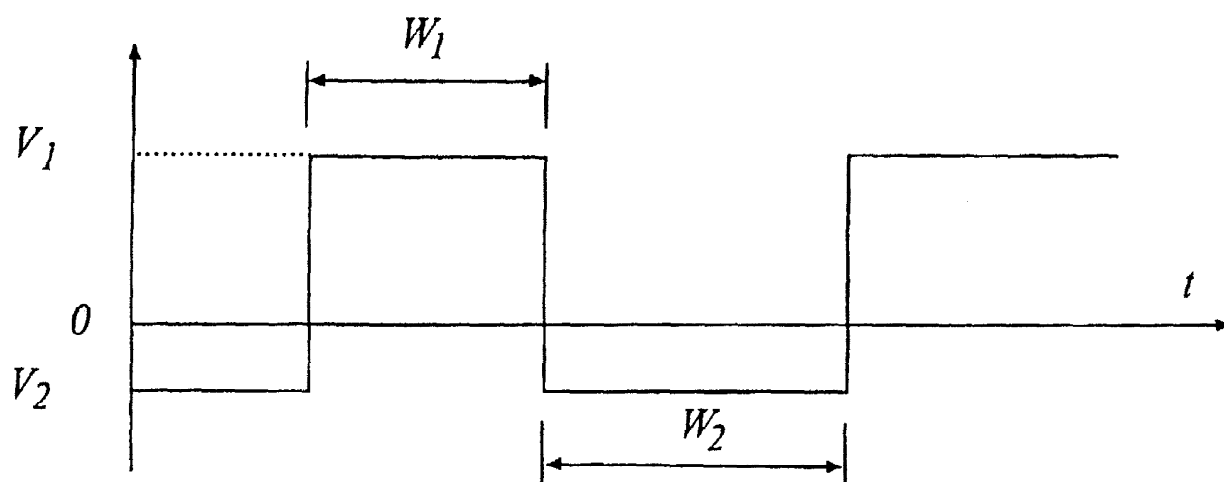
50



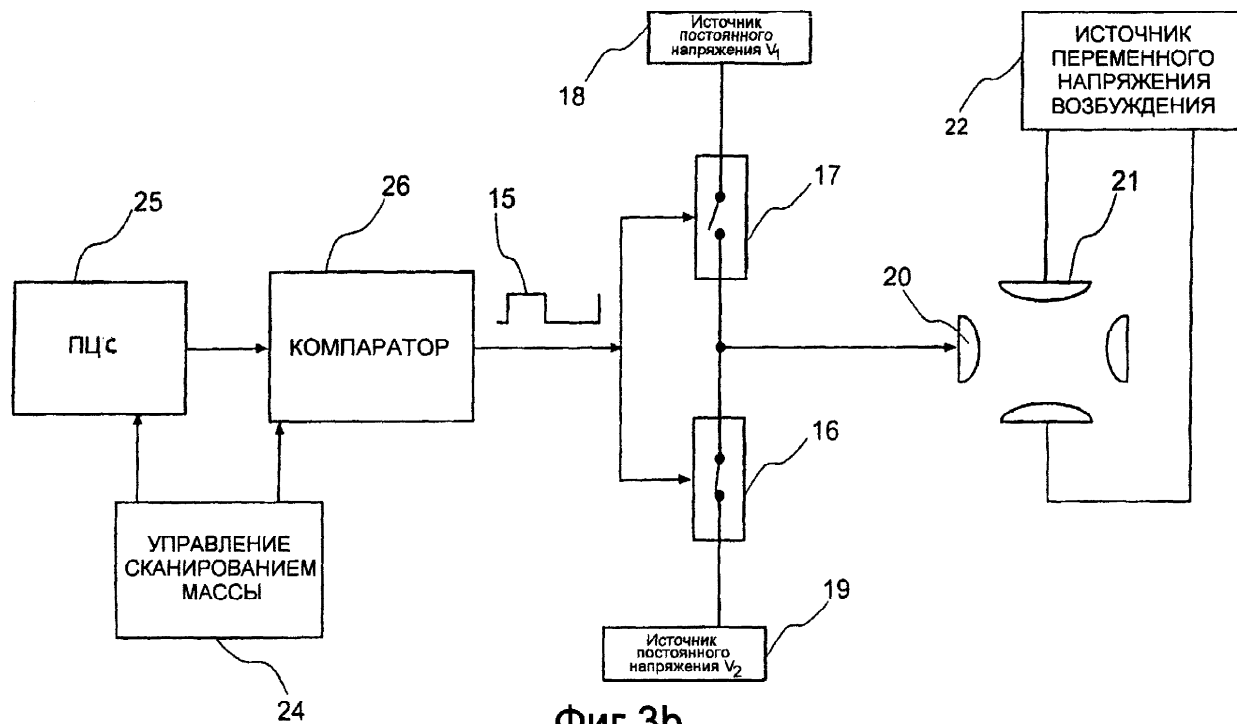
Фиг.1а



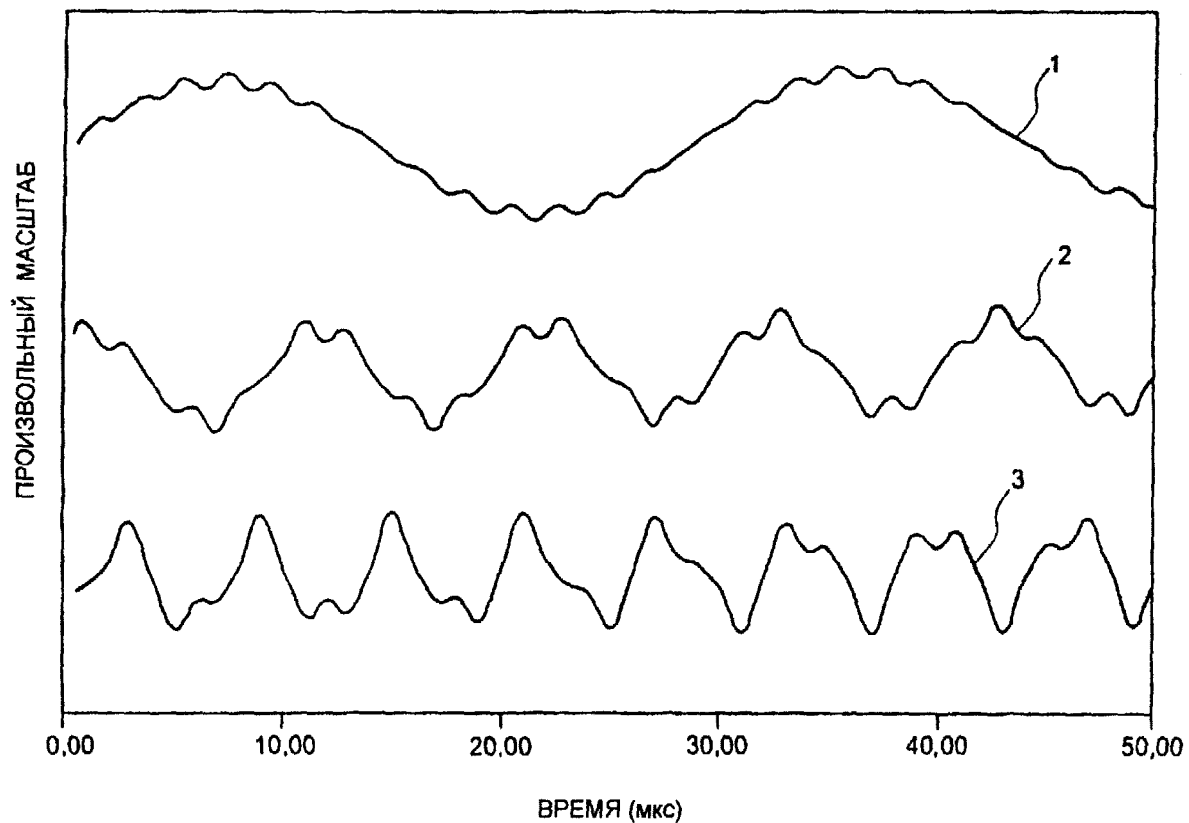
Фиг.1б



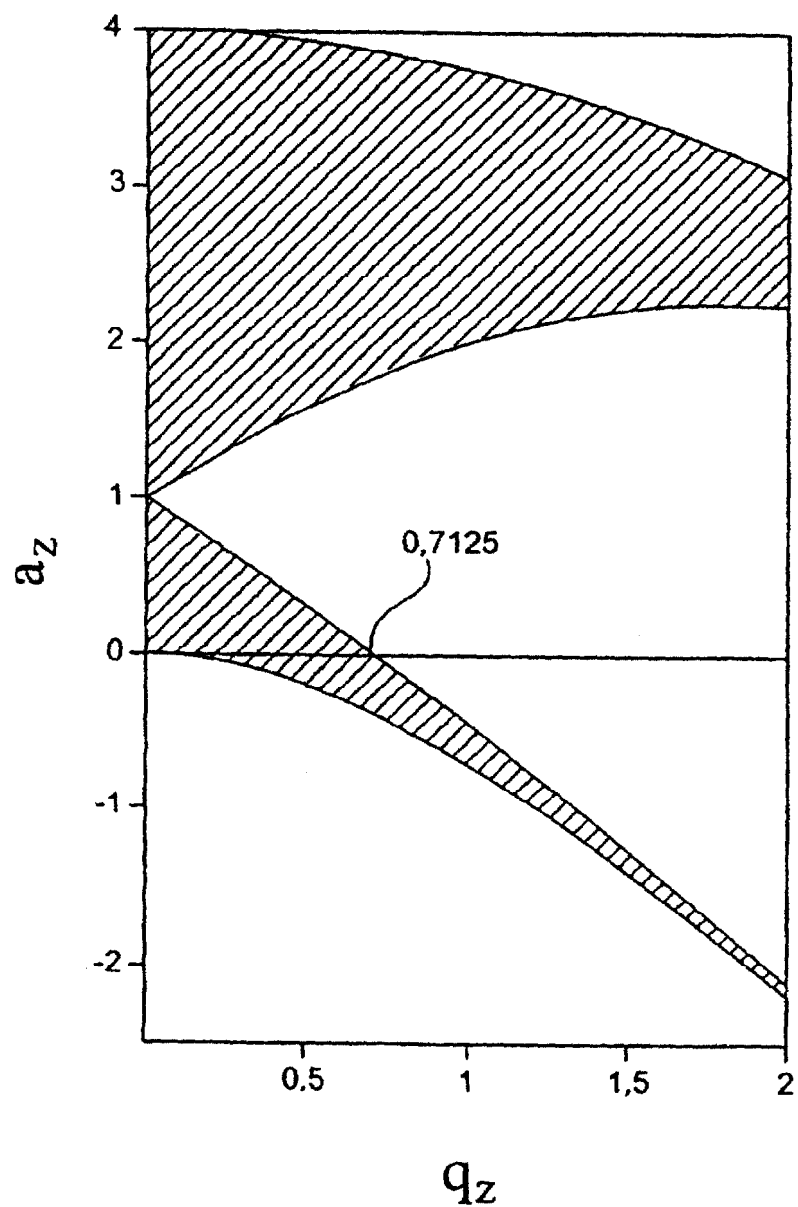
Фиг.2



Фиг.3б



Фиг.4



Фиг.5