

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 4 月 18 日 (18.04.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/072148 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01J 49/42 (2006.01) *H01J 49/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/109355
- (22) 国际申请日: 2018 年 10 月 8 日 (08.10.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710931490.0 2017年10月9日 (09.10.2017) CN
201710930910.3 2017年10月9日 (09.10.2017) CN
- (71) 申请人: 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。北京清谱科技有限公司 (PURSPEC TECHNOLOGIES (CHINA) INC., LTD) [CN/CN]; 中国北京市海淀区双清路30号学研大厦B座1005室, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 欧阳证 (OUYANG, Zheng); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。刘新玮 (LIU, Xinwei); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。王骁 (WANG, Xiao); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。周晓煜 (ZHOU, Xiaoyu); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。卜杰洵 (BU, Jiexun); 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。
- (74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼301室, Beijing 100084 (CN)。

(54) Title: MASS SPECTROMETER FOR GAS PRESSURE CONTROL AND ION DISSOCIATION

(54) 发明名称: 实现气压控制和离子解离的质谱仪

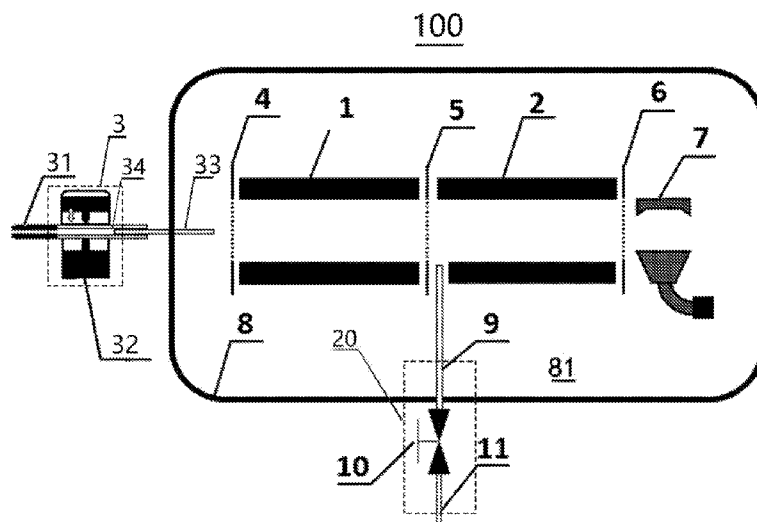


图 3

(57) Abstract: Provided is a mass spectrometer (100) for gas pressure control and ion dissociation, comprising: a vacuum chamber (81) having an inlet, wherein a trapping region (21) and a collision region (22) are arranged in the vacuum chamber (81); a first electrode (4) arranged at a front end of a first linear ion trap (1); a second electrode (6) arranged at a rear end of a second linear ion trap (2); a third electrode (5) arranged between the first linear ion trap (1) and the second linear ion trap (2); a vacuuming device (12) for evacuating the vacuum chamber (81); an ion detector (7) for mass analysis of ions in the ion channel; and a gas pressure adjusting device (20) for

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

adjusting the pressure in the vacuum chamber (81). Ion dissociation during transport is achieved by loading different voltages to the first linear ion trap (1) and the second linear ion trap (2).

(57) 摘要: 一种实现气压控制和离子解离的质谱仪(100), 包括: 具有进样口的真空腔(81), 真空腔(81)内具有囚禁区域(21)和碰撞区域(22)的离子通道, 第一线性离子阱(1)的前端设有第一电极(4), 第二线性离子阱(2)的后端设有第二电极(6), 第一线性离子阱(1)和第二线性离子阱(2)之间设有第三电极(5); 对真空腔(81)进行抽真空的抽真空装置(12); 对离子通道内的离子进行质量分析的离子检测器(7); 用于调节真空腔(81)内气压大小的气压调节装置(20); 对所述第一线性离子阱(1)和所述第二线性离子阱(2)加载不同的电压实现在传输过程中的离子解离。

实现气压控制和离子解离的质谱仪

技术领域

本发明涉及质谱仪器分析技术领域，特别涉及一种实现气压控制和离子解离的质谱仪。

5

背景技术

质谱仪是一种分析带电粒子质荷比信息的仪器，以离子源、质量分析器和离子检测器为核心。而串联质谱分析是质谱仪的一种有效的化学分析方法，对于测定分子结构、检测未知生物分子、复杂混合物样品中确定特定化学物质等起着重要的作用；串联质谱分析的基本过程是通过对分析样品离子施加能量使离子内能增加，通过能量的激发作用使离子内部化学键发生断裂，得到不同质荷比碎片离子的质谱图，通过对碎片离子的分析，推测待测样品分子结构、物质组成等，为质谱仪器自顶向下的分析方法提供了一种有效的途径，所以串联质谱分析在质谱仪器的应用过程中起到了至关重要的作用。

实现串联质谱分析常用的技术手段包括：电子转移诱导裂解（Electron Transfer Dissociation, ETD）、碰撞诱导解离（Collision Induced Dissociation, CID）、表面碰撞诱导解离（Surface Induced Dissociation, SID）、红外多光子解离（Infrared Multiphoton Dissociation, IRMPD）、紫外光解离（Ultraviolet Photodissociation, UVPD）等几种有效的离子解离方法，电子转移诱导裂解是待分析样品正离子与有机化合物负离子发生电子转移反应，进而实现待分析样品正离子有效裂解，属于通过化学激发的方法来实现离子的裂解；碰撞诱导解离和表面碰撞诱导解离是待分析离子与中性物质发生碰撞，碰撞的过程中离子的动能转化为内能，当内能的增加达到一定程度后，就会发生离子解离，两种方法的不同点在于碰撞诱导解离是通过离子与中性气体原子或分子发生多次碰撞实现的，而表面碰撞诱导解离是离子与固体表面发生单次碰撞实现的，通过单次碰撞就可以较大的增加离子内能，有效的实现离子解离；红外多光子解离（Infrared Multiphoton Dissociation, IRMPD）和紫外光解离（Ultraviolet Photodissociation, UVPD）属于光激发的方式实现离子的解离，不同点在于红外光子能量较低，需要吸收多个红外光子才能实现解离，而紫外光单光子的能量较高，单一光子就可以实现离子的解离，得到不同碎片离子的信息；由于不同的方法所施加的能量大小以及所施加能量方式的不同，其对应相同样品离子所产生的碎片离子信息也就不同，根据不同的应用特点和不同的待分析物离子，合理选择不同的激发裂解方式，会得到更多的待分析样品的信息，所以上述裂解方式没有优劣之分，根据其不同的特点，选择合适的应用领域。

质谱仪器中最为常见的离子裂解方式是碰撞诱导解离(CID)，该方式由于设计方法简

单,可集成化程度高等优点,被广泛的应用于三重四级杆质谱仪和四级杆-飞行时间质谱仪中,在上述类型质谱仪器中设计用于发生碰撞诱导解离的碰撞反应池,在碰撞反应池中通入与待分析样品离子发生碰撞的中性气体,通过控制气体流速使碰撞反应池内产生合适的气压,在加速电场的作用下使样品离子与中性气体分子发生碰撞产生碎片离子,经过碰撞反应池的离子进入下一级质量分析器中进行质谱分析,通过上述过程就得到了经过碰撞诱导解离后的质谱图,完成了对某种物质的串级质谱分析过程。

质谱仪根据其质量分析器的不同,分为多种不同类型,同时每种质量分析器又有不同的特点;现在比较常用的质量分析器有四级杆质量分析器(Quadrupole Analysers)、三维离子阱质量分析器(3D Ion Trap Analysers)、线性离子阱质量分析器(Linear Ion Trap Analysers)、静电场离子阱质量分析器(Orbitrap Analysers)、飞行时间质量分析器(TOF Analysers)、傅里叶变换离子回旋共振质量分析器(FTICR Analysers)等多种类型。

现在很多质谱仪会组合多种质量分析器,利用不同质量分析器的分析优势,可以进一步的提高组合型质谱仪器的分析性能,比较常见的多种质量分析器的组合型质谱仪有三重四级质谱仪,该质谱仪采用三级串联结构的四级杆质量分析器,每级质量分析器都有不同的功能,组合起来的质谱仪可以实现很多复杂的分析模式,为分析复杂的生物样品、带分析样品的定量等应用提供了很多高效的分析模式;另外一种比较常用的组合型质谱仪是四级杆质量分析器加飞行时间质量分析器质谱仪,该质谱仪可以通过四级杆质量分析器选择特定质荷比的离子,被选择的离子经过串级质谱分析后进入飞行时间质量分析器进行高分辨质谱分析,该过程是定性分析样品成分的一种常用的分析手段。

本专利介绍的质谱仪采用非连续大气压进样接口(Discontinuous Atmospheric Pressure Interface 简称 DAPI),利用该接口将质谱仪真空腔与常压离子源相连接,分析样品的过程中,首先控制非连续进样口打开,将待分析样品离子和空气分子在短时间内引入质谱仪真空腔中,进样过程结束后控制该接口关闭;由于打开进样接口后有大量空气分子进入真空腔,真空腔内部气压会迅速升高,在质谱仪抽真空系统的作用下,真空腔的气压会逐渐降低,该过程为非连续进样质谱仪进样和气压变化情况;采用非连续进样方式的质谱仪可以降低对真空抽气系统抽气速度的要求,在不进行样品分析的时候,真空腔内保持较高真空度,没有外部气体进入,抽真空系统可以运行在较低功耗状态下,在进行样品分析的过程中,非连续进样接口打开较短时间,保证待分析样品离子的引入,关闭进样接口后在抽真空系统的作用下,真空腔内的气压逐渐下降。通过这种方式所设计的质谱仪,其所需要的抽真空系统的抽速很小,同时大部分时间运行在较低功耗状态下,所以该接口方式在小型化便携式质谱仪上有其突出的优势。

由于打开进样接口后有大量空气分子进入真空腔,真空腔内部气压会迅速升高,关闭进样口后,在质谱仪抽真空系统的作用下,真空腔的气压又会逐渐降低,而本文中质谱仪

采用串联双线性离子阱结构，其中某些质谱仪扫描模式需要在离子阱间进行多次的离子传输，而不同气压下离子的传输效率有很大差别，同时需要在离子传输的过程中实现离子的碰撞诱导解离，而在真空腔内气压逐渐降低的过程中，上述离子操控模式将无法实现。

5 发明内容

本发明旨在至少在一定程度上解决上述技术问题之一。

为此，本发明提出一种实现气压控制和离子解离的质谱仪，该实现气压控制和离子解离的质谱仪可以通过控制离子阱内部局部气压或控制整个真空腔内部气压，提高了离子的轴向传输效率，同时在进行串联质谱分析的过程中，使离子阱内部气压相对稳定。该实现气压控制和离子解离的质谱仪还可以通过对第一线性离子阱和所述第二线性离子阱加载不同的电压就可以实现离子的轴向传输，离子在传输过程中与气体碰撞解离，解离过程简单且易于实现。

根据本发明实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪，包括：腔体结构，该腔体结构限定出具有进样口的真空腔，所述真空腔内设有串联的第一线性离子阱和第二线性离子阱，所述第一线性离子阱和所述第二线性离子阱形成有相互连通的离子通道，该离子通道包括位于两侧的囚禁区域和位于中部的碰撞区域，该离子通道的进口端与所述进样口相对设置，所述第一线性离子阱的前端设有第一电极，所述第二线性离子阱的后端设有第二电极，在所述第一线性离子阱和所述第二线性离子阱之间设有第三电极；抽真空装置，所述抽真空装置设于腔体结构上对所述真空腔进行抽真空；离子检测器，所述离子检测器设于所述真空腔内对离子通道内的离子进行质量分析；气压调节装置，所述气压调节装置设于所述腔体结构上用于调节所述真空腔内气压；对所述第一线性离子阱和所述第二线性离子阱加载不同的电压，从而在第一线性离子阱和第二线性离子阱之间形成电压差驱动离子沿着离子通道轴向传输，在轴向传输过程中向所述碰撞区域通入气体，使得离子与气体发生碰撞而碎裂。

根据本发明实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪，通过在腔体结构上设置用于调节真空腔内气压的气压调节装置，使得真空腔内气压维持在一定范围内，提高离子的轴向传输效率；通过向第一线性离子阱和所述第二线性离子阱加载不同的电压，从而在第一线性离子阱和第二线性离子阱之间形成电压差驱动离子沿着离子通道轴向传输，并通过导气装置向所述碰撞区域通入气体，从而实现离子的诱导解离，该实现气压控制和离子解离的质谱仪结构相对简单，解离方便且易于实现。

另外，根据本发明实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪，还可以具有如下附加的技术特征：

根据本发明的一个实施例，所述气压调节装置用于调节所述第二线性离子阱内的气压。

根据本发明的一个实施例，所述气压调节装置包括：第一管路，所述第一管路的一端伸入所述第二线性离子阱内；第二管路，所述第二管路与所述第一管路的另一端连接形成进气通路；脉冲控制阀，所述脉冲控制阀用于导通或断开所述进气通路。

5 根据本发明的一个实施例，所述气压调节装置通过脉冲进气方式调节所述第二线性离子阱内的气压。

根据本发明的一个实施例，所述第二管路的长度为 50 毫米的不锈钢管，该不锈钢管内径为 0.01 英寸。

10 根据本发明的一个实施例，所述气压调节装置通过连续进气方式调节所述第二线性离子阱内的气压。

根据本发明的一个实施例，所述第二管路的长度为 250 毫米的不锈钢管，管内径为 0.005 英寸。

15 根据本发明的一个实施例，所述气压调节装置包括：第三管路，所述第三管路的出口端伸入所述真空腔内；缓冲气路，所述缓冲气路与所述第三管路的进口端连通以形成进气通路；第一可控阀，所述第一可控阀设于第三管路与缓冲气路的连接处；第二可控阀，所述第二可控阀设于所述缓冲气路的进口端。

20 根据本发明的一个实施例，所述气压调节装置调节所述真空腔内的气压的步骤如下：关闭进样口，打开第一可控阀，第二可控阀处于关闭状态，持续时间 T1，使得缓冲气路的气体进入真空腔内；打开进样口，将待分析样品离子引入第一线性离子阱内；关闭进样口，持续时间 T2；打开第二可控阀，持续时间 T3，离子轴向传输至第二线性离子阱内并对离子进行串联质谱分析；关闭第一可控阀，持续时间 T4 后，关闭第二可控阀；持续时间 T5，进行质量分析，得到质谱图。

25 根据本发明的一个实施例，所述进样口设有非连续进样组件，该非连续进样组件包括：入口不锈钢金属管和出口不锈钢金属管，所述入口不锈钢金属管和所述出口不锈钢金属管通过绝缘橡胶管连接，所述绝缘橡胶管上设有夹管阀。

根据本发明的一个实施例，所述气压调节装置向所述第二线性离子阱内部填充的气体为空气、氮气、氦气和氙气的其中之一。

根据本发明的一个实施例，所述第一线性离子阱的电压大于所述第二线性离子阱的电压的情况，离子从第一线性离子阱向第二线性离子阱方向轴向传输。

30 根据本发明的一个实施例，所述第一线性离子阱的电压小于所述第二线性离子阱的电压的情况，离子从第二线性离子阱向第一线性离子阱方向轴向传输。

根据本发明的一个实施例，在第一传输时间段内，所述第一线性离子阱的电压大于所

述第二线性离子阱的电压，此时，离子在离子通道内正向轴向传输；在第二传输时间段内，所述第一线性离子阱的电压小于所述第二线性离子阱的电压，此时，离子在离子通道内反向轴向传输。

根据本发明的一个实施例，该实现气压控制和离子解离的质谱仪的离子解离过程包括如下步骤：S100：对第一电极、第二电极、第一线性离子阱、第二线性离子阱和第三电极施加电压；S200：将离子导入并囚禁于第一线性离子阱内，对处于第一线性离子阱囚禁区域内的离子进行质谱分析；S300：控制第一线性离子阱的电压大于第二线性离子阱的电压，离子轴向传输进入第二线性离子阱内，且在传输过程中向碰撞区域通入气体使得离子在碰撞区域内与气体发生碰撞产生碎片离子；S400：停止通气，对处于第二线性离子阱囚禁区域内的离子进行质谱分析；S500：调整第一线性离子阱和第二线性离子阱的电压，使得第一线性离子阱的电压小于第二线性离子阱的电压，将处于第二线性离子阱内的离子轴向传输进入第一线性离子阱内，且在传输过程中向碰撞区域通入气体，使得离子在碰撞区域内与气体发生碰撞产生碎片离子；S600：停止通气，对处于第一线性离子阱囚禁区域内的离子进行质谱分析；重复循环步骤 S100-S600 多次，从而实现对离子进行多级碎裂和多级质谱分析。

根据本发明的一个实施例，步骤 S200 还进一步包括：筛选出一种质荷比的离子进入所述第一线性离子阱内。

根据本发明的一个实施例，步骤 S300 还进一步包括：筛选出另一种质荷比的离子进入所述第二线性离子阱内。

根据本发明的一个实施例，步骤 S500 还进一步包括：筛选出另一种质荷比的离子进入所述第一线性离子阱内。

本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本发明的实践了解到。

附图说明

本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

图 1 为气压与平均分子自由程之间的关系曲线；

图 2 是离子传输效率与气压之间的关系曲线；

图 3 是根据本发明一个实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪的结构示意图；

图 4 是对第二线性离子阱不进气、脉冲进气、连续进气三种情况下，真空腔内气压变化情况；

图 5 为不进气、脉冲进气、连续进气三种情况下，进样口关闭后，离子传输效率与时间的关系；

图 6 是根据本发明另一个实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪的结构示意图；

图 7 是根据本发明另一个实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪的工作流程图；

5 图 8 是根据本发明另一个实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪的气压与时间的关系图；

图 9 是根据本发明另一个实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪的气压与时间的关系图；

图 10 为本发明一些实施例中的实现气压控制和离子解离的质谱仪的结构示意图；

10 图 11a 为第一和第二线性离子阱间电压差为 20V 时，利血平离子的碰撞诱导解离程度图；

图 11b 为第一和第二线性离子阱间电压差为 30V 时，利血平离子的碰撞诱导解离程度图；

15 图 11c 为第一和第二线性离子阱间电压差为 40V 时，利血平离子的碰撞诱导解离程度图；

图 12 为从其中一个线性离子阱内筛选出一种质荷比离子轴向传输至另一个线性离子阱中，且发生离子裂解的示意图；

图 13a 为质荷比 527 的离子轴向传输到第二线性离子阱中解离后得到的质谱图；

20 图 13b 为质荷比 365（527 离子的碎片离子）的离子轴向传输到第一线性离子阱中解离后得到的质谱图；

图 13c 为质荷比 275（365 离子的碎片离子）的离子轴向传输到第二线性离子阱中解离后得到的质谱图；

图 14 根据本发明一些实施例中实现气压控制和离子解离的质谱仪的离子解离的流程图。

25

附图标记：

实现气压控制和离子解离的质谱仪 100；

第一线性离子阱 1；第二线性离子阱 2；囚禁区域 21；碰撞区域 22；

非连续进样组件 3；出口不锈钢金属管 31；夹管阀 32；入口不锈钢金属管 33；绝缘橡胶管 34；

30

第一电极 4；第三电极 5；第二电极 6；

离子检测器 7；腔体结构 8；真空腔 81；

气压调节装置 20;

第一管路 9; 脉冲控制阀 10; 第二管路 11;

抽真空装置 12; 第三管路 13; 缓冲气路 14; 第一可控阀 15; 第二可控阀 17。

5 具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例, 所述实施例的示例在附图中示出, 其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的, 旨在用于解释本发明, 而不能理解为对本发明的限制。

质谱仪为检测和分析样品离子质荷比信息的一种仪器设备, 相关技术中的质谱仪在对样品离子进行分析时, 会出现离子传输效率低问题, 从而影响实验效果。

为此, 发明人对影响离子传输效率的因素作了深入研究, 其中, 图 1 为串联双线性离子阱的质谱仪中气压与平均分子自由程之间的关系图, 该质谱仪具有相互串联的第一线性离子阱和第二线性离子阱, 待分析样品离子先被引入第一线性离子阱内, 再轴向传输至第二线性离子阱内, 参照图 1 所示, 在气压在 1×10^{-3} Torr 时, 所对应的平均分子自由程是 54 毫米; 由于离子在第一线性离子阱中轴向传输时具有较大的动能, 在第二线性离子阱中囚禁传输过来的离子时, 需要在射频电场和直流电场的作用下, 使得离子与空气中的中性分子发生碰撞, 从而降低离子动能, 使第二线性离子阱能将离子囚禁在第二线性离子阱轴心附近的位置, 完成后续串级质谱分析等离子操作。当第二线性离子阱内气压低于 1×10^{-3} Torr 时, 第二线性离子阱内的平均分子自由程将大于 54 毫米, 也就是离子需要运动 54 毫米以上的距离才能发生一次碰撞, 使离子的动能降低, 而在这个过程中大部分离子还没有发生碰撞就已经离开第二线性离子阱的稳定区, 从而无法对离子进行有效地质谱分析等工作。

此外, 发明人对离子传输效率与真空腔内的气压关系进行了实验, 实验过程大致如下, 打开非连续进样组件, 将待分析样品囚禁在第一线性离子阱中, 接着通过轴向选择性传输将离子由第一线性离子阱传输到第二线性离子阱中, 在真空腔内气压下降过程的不同气压点进行离子轴向传输, 质谱分析第二线性离子阱内的离子强度信号值。从图 2 中可以得出, 在真空腔内气压高于 1×10^{-2} Torr 时, 离子的轴向传输效率较低, 在真空腔内气压低于 1×10^{-3} Torr 时离子的传输效率也较低。针对上述问题, 发明人设计出一种可以调节真空腔气压的质谱仪。

下面参照图 3 至图 14 描述根据本发明实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪 100。如图 3 和图 6 所示, 该实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 大体可以包括: 腔体结构 8、气压调节装置 20 和抽真空装置 12。

该腔体结构 8 限定出具有进样口的真空腔 81, 真空腔 81 内设有串联的第一线性离子

阱 1 和第二线性离子阱 2，第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 形成有相互连通的离子通道，该离子通道的进口端与进样口相对设置，第一线性离子阱 1 的前端设有第一电极 4，第二线性离子阱 2 的后端设有第二电极 6，在第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 之间设有第三电极 5。气压调节装置 20 设于腔体结构 8 上用于调节真空腔 81 内气压大小。抽真空装置 12 设于腔体结构 8 上对真空腔 81 进行抽真空，离子检测器 7 设于真空腔 81 内对离子通道内的离子进行质量分析。其中，进样口为非连续进样接口，即待分析样品离子通过进样口间断性地传送至离子通道内。抽真空装置 12 具有相互串联连接的分子泵和隔膜泵，实现对真空腔 81 抽真空。

该实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 采用串联双线性离子阱结构，实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 的工作过程大致如下，通过进样口连接真空腔 81 与外部常压环境，控制进样口来引入待分析样品离子，进入真空腔 81 中的样品离子会囚禁在第一线性离子阱 1 中，通过轴向选择性传输依次将离子传输到第二线性离子阱 2 中做串级质谱分析。

样品离子从离子通道流出后，通过离子检测器 7 将不同质荷比离子信号放大，实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 控制系统将该信号采集到计算机中，得到待分析样品质谱图。其中，第一电极 4、第二电极 6 和第三电极 5 可以为直流电极。

可以理解的是，实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 进样阶段，由于进样口与外界大气压相通，真空腔 81 内的气压会上升，当进样口关闭，在抽真空装置 12 的作用下，真空腔 81 内的气压会逐渐降低，样品离子导入第一线性离子阱 1 之后，将会在第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 完成离子囚禁、离子冷却、离子轴向传输、串级质谱分析等一系列的离子操作。

在离子囚禁、离子冷却、离子轴向传输和串级质谱分析整个过程中，可以通过气压调节装置调节真空腔 81 内的气压使得真空腔 81 内的气压保持在稳定范围，例如，在真空腔 81 内气压低于预设值（例如 1×10^{-3} Torr）时，对真空腔 81 进行加压，在真空腔 81 内气压高于预设值（例如 1×10^{-2} Torr）时，对真空腔 81 进行减压，由此，保证真空腔 81 气压维持在一定的气压范围内，提高离子的传输效率。

由此，根据本发明实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪 100，通过在腔体结构 8 上设置用于调节真空腔 81 内气压的气压调节装置 20，使得真空腔 81 内气压维持在一定范围内，提高离子的轴向传输效率。

在本发明的一些实施例中，气压调节装置 20 用于调节第二线性离子阱 2 内的气压。具体地，气压调节装置 20 的一端可以伸入第三电极 5 与第二线性离子阱 2 的前端所形成的间隙，利用电极之间的空隙可以很好的保证气体进入第二线性离子阱 2 内部，使第二线性离子阱 2 内部气压升高，气压调节装置 20 控制少量进气，使真空腔 81 其他位置的气压保持

相对稳定，利于后面气压降低来进行质谱分析操作，可以提高离子传输效率。同时少量进气不会使抽真空装置 12 的负载大幅度增加，有利于节省抽真空装置 12 的整体功耗。参照图 4，无论对第二线性离子阱 2 进行脉冲进气或连续进气模式，真空腔 81 内的气压变化幅度都不大。

5 一些可选实施例中，如图 3 所示，气压调节装置 20 包括：第一管路 9 和第二管路 11。第一管路 9 的一端伸入真空腔 81 内与第二线性离子阱 2 内部连通。第二管路 11 与第一管路 9 的另一端连接，第二管路 11 设有脉冲控制阀 10。换言之，气压调节装置 20 的第一管路 9 与第二线性离子阱 2 连通，脉冲控制阀 10 可以控制是否进气以及进气的方式，气压调节装置 20 还可以包括气压阀，气压阀可以控制进气量从而达到调节第二线性离子阱 2 内部
10 气压的目的。其中，脉冲控制阀 10 通过实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 的控制系统的外触发信号进行控制，该信号可以与实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 的时序控制信号同步。

图 5 为第二线性离子阱 2 不进气、脉冲进气和连续进气三种模式的离子信号强度与进样时间的关系图，从图 5 中可以看到，在进样口关闭 550 毫秒之后，若不向第二线性离子阱 2 进气，离子强度将迅速降低，即离子传输效率降低，只有少量的离子能囚禁在第二线性离子阱 2 中。向第二线性离子阱 2 脉冲进气或连续进气均可以提高离子信号强度。
15

具体地，向第二线性离子阱 2 脉冲进气的情况，第二管路 11 可以由内径为 0.01 英寸，长度为 50 毫米的不锈钢管构成。当进样口关闭 550 毫秒之后向第二线性离子阱 2 内通入缓冲气体，离子传输结束后，关闭脉冲控制阀 10 停止进气，将第二线性离子阱 2 囚禁的离子
20 做质谱分析，得到离子强度信号。

向第二线性离子阱 2 连续进气的情况，第二管路 11 可以由内径为 0.005 英寸，长度为 250 毫米的不锈钢管构成。需要说明的是，采用连续进气的控制模式，不需要额外的控制信号，在实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 开始分析操作时一直小量通入缓冲气体，在分析程序结束时关闭进气，连续通入的气体会使第二线性离子阱 2 内局部气压较高，提
25 高了离子的传输效率。

如图 4 所示，当采用脉冲进气或连续进气的方式时，可以提高第二线性离子阱 2 内的局部气压，保证离子有较高的传输效率。但是由于少量进气，并不会使得真空腔 81 内的气压升高明显，从而不会影响后续的质谱分析过程。

在本发明另一些实施例中，气压调节装置 20 直接调节真空腔 81 内的气压，如图 6 所示，该气压调节装置 20 包括：第三管路 13、缓冲气路 14、第一可控阀 15 和第二可控阀 17，第三管路 13 的出口端伸入真空腔 81 内。缓冲气路 14 与第三管路 13 的进口端连通以形成进气通路。第一可控阀 15 设于第三管路 13 与缓冲气路 14 的连接处。第二可控阀 17 设于缓冲气路 14 的进口端。也就是说，通过第一控阀控制第三管路的通断，通过第二控阀
30

控制缓冲气路 14 的通断，其中，缓冲气路 14 可以与气瓶或大气压直接相通。其中，进样口为非连续进样接口，即待分析样品离子通过进样口间断性地传送至离子通道内。

可以理解的是，进样口打开时，真空腔 81 内的气压将会迅速上升，进样口关闭时，真空腔 81 内的气压又会降低，为了保证良好的离子传输效率，可以通过气压调节装置 20 使得真空腔 81 气压维持在某一固定值，其中，在只对一种离子进行传输及质谱分析时，真空腔 81 内的气压可以具有一段稳定气压，如图 8 所示，该稳定气压段的气压值为 4.9×10^{-3} Torr；需要多种离子进行传输及质谱分析时，真空腔 81 内的气压可以具有两段以上的稳定气压，如图 9 所示，两个稳定气压段的气压值大致相同。

稳定气压段的气压值可以通过改变缓冲气路 14 的内径和长度来进行调节，例如，在缓冲气路 14 长度一定的情况，可以通过增大缓冲气路 14 的内径以提高单位时间内的进气量，从而提高稳定气压段的气压值，或者通过减小缓冲气路 14 的内径以减小单位时间内的进气量，从而减小稳定气压段的气压值。此外，为了避免真空腔 81 内的气压上升太快，缓冲气路 14 的长度要尽量长，内径尽量小，从而可以使得气体缓缓地进入真空腔 81 内，避免真空腔 81 内的气压迅速上升。

该气压调节装置 20 调节真空腔 81 内的气压步骤大致如下：S100：关闭进样口，打开第一可控阀 15，第二可控阀 17 处于关闭状态，持续时间 T1，使得缓冲气路的气体进入真空腔 81 内；S200：打开进样口，将待分析样品离子引入第一线性离子阱 1 内；S300：关闭进样口，持续时间 T2；S400：打开第二可控阀，持续时间 T3，将第一线性离子阱 1 内的离子轴向传输至第二线性离子阱 2 内并对第二线性离子阱 2 的离子进行串级质谱分析；S500：关闭第一可控阀，持续时间 T4 后，关闭第二可控阀；S600：持续时间 T5，进行质量分析，得到质谱图。需要说明的是，在步骤 S100-S600 整个过程中，抽真空装置 12 始终对腔体结构 8 进行抽真空，由此，可以使得气压调节装置 20 停止向真空腔 81 内进气时，真空腔 81 内的气压可以迅速降低，以满足质谱分析的需要。

具体地，在进样口开启之前，即向离子通道内导入离子之前，先将第一可控阀 15 打开，从而使得留存于缓冲气路 14 内的气体进入真空腔 81 内，以提高真空腔 81 内的气压，并持续时间 T1；接着打开进样口，将待分析样品离子引入第一线性离子阱 1 内，由于真空腔 81 内的气压值较高，可以提高第一线性离子阱 1 内离子的囚禁效率；接着关闭进样口，将离子囚禁于第一线性离子阱内 T2 时间；然后打开第二可控阀 17 并持续时间 T3，此时，气瓶或大气中的气体通过缓冲气路 14 和第三管路 13 缓慢进入真空腔 81 内，并使得真空腔 81 内的气压值稳定在某一固定值，从而提高离子从第一线性离子阱 1 向第二线性离子阱 2 轴向传送的效率，在该阶段内，可以对处于第二线性离子阱 2 内的离子进行串级质谱分析；然后关闭第一可控阀 15，持续时间 T4 后，关闭第二可控阀 17，在该阶段内，停止向真空

腔 81 内充气，可以迅速降低真空腔 81 内的气压，并使得气瓶或大气中的气体再次留存于缓冲气路 14 中以供下次使用。

一些具体实施例中，如图 3 和图 6 所示，进样口设有非连续进样组件 3，该非连续进样组件 3 包括：入口不锈钢金属管 33 和出口不锈钢金属管 31，入口不锈钢金属管 33 和出口
5 不锈钢金属管 31 通过绝缘橡胶管 34 连接，绝缘橡胶管 34 上设有夹管阀 32。由于绝缘橡胶管 34 质软，夹管阀 32 可以控制绝缘橡胶管 34 的导通和闭合，也就是说，可以通过夹管阀 32 来控制进样口的连通或闭合，另外，也可通过夹管阀 32 控制绝缘橡胶管 34 的导通时间长短来精确控制进样口的进样量，从而节约样品。

另一些具体实施例中，气压调节装置 20 向第二线性离子阱 2 内部填充的气体可以为空气、氮气、氦气和氩气的其中之一。也就是说，与第二管路 11 相连的气体输送装置内可以
10 存放空气、氮气、氦气和氩气等气体，当然，气体输送装置也可以存放上述两种或多种气体的混合气体，填充气体易得，且方便获取。

相关技术中的质谱仪设有碰撞反应池用于碰撞诱导解离样品离子，在碰撞反应池中通入待分析样品离子发生碰撞的中性气体，通过控制气体流速使碰撞反应池内产生合适的气压，在加速电场的作用下使样品离子与中性气体分子发生碰撞产生碎片离子，经过碰撞反
15 应池的离子进入下一级质量分析器中进行质谱分析。上述质谱仪需要设计特定的碰撞池才能进行诱导解离，使得质谱仪的结构复杂，且不方便对样品离子进行多级碎裂和多级质谱分析。

下面参照图 10 描述根据本发明实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪 100，该实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 大体可以包括：第一线性离子阱 1、第二线性离子阱 2、
20 第一电极 4、第二电极 5、第三电极 6 和离子检测器 7。其中，离子检测器 7 可以对囚禁于第一线性离子阱 1 内的离子进行质谱分析，离子检测器用于放大与检测离子信号。

如图 10 所示，第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 串联且间隔设置，构设出沿轴向方向延伸的离子通道，该离子通道包括位于两侧的囚禁区域 21 和位于中部的碰撞区域 22。
25 换言之，第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 位于同一轴向方向上且间隔预定距离，离子进入离子通道内之后，可以囚禁于第一线性离子阱 1 内，也可以囚禁于第二线性离子阱 2 内，从而可以实现从不同区域对离子进行质谱分析。

第一电极 4 设于第一线性离子阱 1 的一端。第二电极 5 设于第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 之间。第三电极 6 设于第二线性离子阱 2 的另一端。在第一、第二和第三电
30 极 6，第一和第二线性离子阱 2 通上直流电压之后，第一电极 4、第二电极 5 和第一线性离子阱 1 可以构成一个用于囚禁离子的囚禁区域，第二电极 5、第三电极 6 和第二线性离子阱 2 可以构成另一用于囚禁离子的囚禁区域，从而可以实现从不同区域对离子进行质谱分

析。

对第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 加载不同的电压，从而在第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 之间形成电压差驱动离子沿着离子通道轴向传输，向碰撞区域通入气体，离子与气体发生碰撞而碎裂。也就是说，当第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 存在电压差时，位于第一线性离子阱 1 或位于第二线性离子阱 2 内的离子可以获得动能，并在第一线性离子阱 1 或位于第二线性离子阱 2 射频电压的作用下，使得离子可以从第一线性离子阱 1 轴向传输至第二线性离子阱 2 内或者从第二线性离子阱 2 轴向传输至第一线性离子阱 1 内，在轴向传输的过程中，离子与气体发生碰撞，而碰撞诱导解离所产生的碎片离子。

需要说明的是，线性离子阱可以使得离子获得更大的动能并沿离子通道的轴向方向运动，从而高效地与气体发生碰撞解离，诱导出更多的碎片离子。

其中，离子轴向传输方向与电动势的方向相同，例如，第一线性离子阱 1 的电压大于第二线性离子阱 2 的电压，离子从第一线性离子阱 1 向第二线性离子阱 2 方向轴向传输；第一线性离子阱 1 的电压小于第二线性离子阱 2 的电压，离子从第二线性离子阱 2 向第一线性离子阱 1 方向轴向传输。因此，实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 在进行离子解离过程中，可以改变第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 之间的电动势方向，从而改变离子在离子通道内的轴向传输方向。

此外，结合图 11a-2c，在离子传输过程中，第一线性离子阱 1 与第二线性离子阱 2 的电压差大小与离子解离程度成正比，其中，图 11a 中第一线性离子阱 1 与第二线性离子阱 2 的电压差为 20V，质荷比为 609 的离子被解离出一种质荷比为 397 的离子；图 11b 中第一线性离子阱 1 与第二线性离子阱 2 的电压差为 30V，质荷比为 609 的离子被解离出较多质荷比为 397 和 174 的离子；图 11c 中第一线性离子阱 1 与第二线性离子阱 2 的电压差为 40V，质荷比为 609 的离子被解离出大量、多种碎片离子质荷比为 397 和 174 及其他小碎片的离子。即第一线性离子阱 1 与第二线性离子阱 2 的电压差越大，离子可以获得动能越大，与气体碰撞的越激烈，离子解离程度越高；电压差越小，离子可以获得动能越小，与气体碰撞的越弱，离子解离程度越低。因此，实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 在进行离子激发过程中，可以改变第一线性离子阱 1 与第二线性离子阱 2 的电压差大小以提高或降低离子的解离程度。

简言之，根据本发明实施例的实现气压控制和离子解离的质谱仪 100，通过向第一线性离子阱 1 和所述第二线性离子阱 2 加载不同的电压，从而在第一线性离子阱 1 和第二线性离子阱 2 之间形成电压差驱动离子沿着离子通道轴向传输，并通过第一管路 9 向所述碰撞区域通入气体，从而实现离子的诱导解离，该实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 结

构相对简单，解离方便且易于实现。

在本发明的一些实施例中，在第一传输时间段内，第一线性离子阱 1 的电压大于第二线性离子阱 2 的电压，此时，离子在离子通道内正向轴向传输；在第二传输时间段内，第一线性离子阱 1 的电压小于第二线性离子阱 2 的电压，此时，离子在离子通道内反向轴向传输。即离子在离子通道内可以双向轴向传输，每次经过碰撞区域，进行一次碎裂，从而实现对离子进行充分解离。在第一传输时间段之前、第一传输时间段和第二传输时间段期间和第二传输时间段之后的时间为离子冷却和质谱分析等时间。

在本发明一个具体实施例中，参照图 14 所示，该实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 的离子解离过程包括如下步骤：S100：对第一电极、第二电极、第一线性离子阱、第二线性离子阱和第三电极施加电压；S200：将离子导入并囚禁于第一线性离子阱内，对处于第一线性离子阱囚禁区域内的离子进行质谱分析；S300：控制第一线性离子阱的电压大于第二线性离子阱的电压，离子轴向传输进入第二线性离子阱内，且在传输过程中向碰撞区域通入气体使得离子在碰撞区域内与气体发生碰撞产生碎片离子；S400：停止通气，对处于第二线性离子阱囚禁区域内的离子进行质谱分析；S500：调整第一线性离子阱和第二线性离子阱的电压，使得第一线性离子阱的电压小于第二线性离子阱的电压，离子轴向传输进入第一线性离子阱内，且在传输过程中向碰撞区域通入气体，使得离子在碰撞区域内与气体发生碰撞产生碎片离子；S600：停止通气，对处于第一线性离子阱囚禁区域内的离子进行质谱分析；重复循环步骤 S100-S600 多次，从而实现对离子进行多级碎裂和多级质谱分析。

可选实施例中，步骤 S200 还进一步包括：筛选出一种质荷比的离子进入所述第一线性离子阱内。即从中质荷比的离子中选择其中一种离子进入第一线性离子阱内进行质谱分析。如图 13a 示意出选择了质荷比为 527 的离子进入第一线性离子阱内进行质谱分析。质荷比为 527 的离子在碰撞区域内被解离成质荷比为 275 和 365 的离子。

可选实施例中，步骤 S300 还进一步包括：筛选出另一种质荷比的离子进入第二线性离子阱内。如图 13b 示意出选择了质荷比为 365 的离子进入第二线性离子阱内进行质谱分析。质荷比为 365 的离子在碰撞区域内被解离成质荷比为 275 和 347 的离子。

可选实施例中，步骤 S500 还进一步包括：筛选出另一种质荷比的离子进入所述第一线性离子阱内。如图 13c 示意出选择了质荷比为 275 的离子进入第一线性离子阱内进行质谱分析。质荷比为 275 的离子在碰撞区域内被解离成质荷比为 185 的离子。

图 13a-图 13c 说明了在实现气压控制和离子解离的质谱仪进行离子激发解离过程中，通过改变第一线性离子阱和第二线性离子阱之间的电动势方向，可以改变离子在离子通道内的轴向传输方向，且对于每次进入碰撞区域进行解离的离子质荷比可以进行选择，从而

满足不同质谱分析的需要。

此外，实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 还可以包括第一管路 9，在离子传输过程中，通过第一管路 9 向碰撞区域 22 输送气体，其中输送的气体可以为空气、氮气、氩气和氦气的其中之一，离子与这些中性分子碰撞，诱导解离出碎片离子。

5 对于实现气压控制和离子解离的质谱仪 100 的其他构成以及操作属于本领域普通技术人员所理解并容易获得的，在此不再进行赘述。

10 在本发明的描述中，需要理解的是，术语“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

15 在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

1. 一种实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，包括：

腔体结构，该腔体结构限定出具有进样口的真空腔，所述真空腔内设有串联的第一线性离子阱和第二线性离子阱，所述第一线性离子阱和所述第二线性离子阱形成有相互连通的离子通道，该离子通道包括位于两侧的囚禁区域和位于中部的碰撞区域，该离子通道的进口端与所述进样口相对设置，所述第一线性离子阱的前端设有第一电极，所述第二线性离子阱的后端设有第二电极，在所述第一线性离子阱和所述第二线性离子阱之间设有第三电极；

抽真空装置，所述抽真空装置设于腔体结构上对所述真空腔进行抽真空；

离子检测器，所述离子检测器设于所述真空腔内对离子通道内的离子进行质量分析；

气压调节装置，所述气压调节装置设于所述腔体结构上用于调节所述真空腔内气压大小；

所述第一线性离子阱和所述第二线性离子阱加载不同的电压，从而在第一线性离子阱和第二线性离子阱之间形成电压差驱动离子沿着离子通道轴向传输，在轴向传输过程中向所述碰撞区域通入气体，使得离子与气体发生碰撞而碎裂。

2. 根据权利要求 1 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述气压调节装置用于调节所述第二线性离子阱内的气压。

3. 根据权利要求 2 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述气压调节装置包括：

第一管路，所述第一管路的一端伸入所述第二线性离子阱内；

第二管路，所述第二管路与所述第一管路的另一端连接形成进气通路；

脉冲控制阀，所述脉冲控制阀用于导通或断开所述进气通路。

4. 根据权利要求 3 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述气压调节装置通过脉冲进气方式调节所述第二线性离子阱内的气压。

5. 根据权利要求 3 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述气压调节装置通过连续进气方式调节所述第二线性离子阱内的气压。

6. 根据权利要求 1 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述气压调节装置包括：

第三管路，所述第三管路的出口端伸入所述真空腔内；

缓冲气路，所述缓冲气路与所述第三管路的进口端连通以形成进气通路；

第一可控阀，所述第一可控阀设于第三管路与缓冲气路的连接处；

第二可控阀，所述第二可控阀设于所述缓冲气路的进口端。

7. 根据权利要求 6 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述气压调节装置调节所述真空腔内的气压的步骤如下：

关闭进样口，打开第一可控阀，第二可控阀处于关闭状态，持续时间 T1，使得缓冲气路的气体进入真空腔内；

5 打开进样口，将待分析样品离子引入第一线性离子阱内；

关闭进样口，持续时间 T2；

打开第二可控阀，持续时间 T3，离子轴向传输至第二线性离子阱内；

并对传输到第二线性离子阱的离子进行串联质谱分析；

关闭第一可控阀，持续时间 T4 后，关闭第二可控阀；

10 持续时间 T5，进行质量分析，得到质谱图。

8. 根据权利要求 1-7 任一项中的所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述进样口设有非连续进样组件，该非连续进样组件包括：入口不锈钢金属管和出口不锈钢金属管，所述入口不锈钢金属管和所述出口不锈钢金属管通过绝缘橡胶管连接，所述绝缘橡胶管上设有夹管阀。

15 9. 根据权利要求 1-7 中任一项中所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述气压调节装置向所述第二线性离子阱内部填充的气体为空气、氮气、氦气和氩气的其中之一。

10. 根据权利要求 1 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述第一线性离子阱的电压大于所述第二线性离子阱的电压的情况，离子从第一线性离子阱向第二
20 线性离子阱方向轴向传输。

11. 根据权利要求 1 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，所述第一线性离子阱的电压小于所述第二线性离子阱的电压的情况，离子从第二线性离子阱向第一线性离子阱方向轴向传输。

12. 根据权利要求 1 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，在第一传输时间段内，所述第一线性离子阱的电压大于所述第二线性离子阱的电压，此时，离子在
25 离子通道内正向轴向传输；在第二传输时间段内，所述第一线性离子阱的电压小于所述第二线性离子阱的电压，此时，离子在离子通道内反向轴向传输。

13. 根据权利要求 12 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，该实现气压控制和离子解离的质谱仪的离子解离过程包括如下步骤：

30 S100：对第一电极、第二电极、第一线性离子阱、第二线性离子阱和第三电极施加电压；

S200：将离子导入并囚禁于第一线性离子阱内，对处于第一线性离子阱囚禁区域内的

离子进行质谱分析；

S300：控制第一线性离子阱的电压大于第二线性离子阱的电压，离子轴向传输进入第二线性离子阱内，且在传输过程中向碰撞区域通入气体使得离子在碰撞区域内与气体发生碰撞产生碎片离子；

5 S400：停止通气，对处于第二线性离子阱囚禁区域内的离子进行质谱分析；

S500：调整第一线性离子阱和第二线性离子阱的电压，使得第一线性离子阱的电压小于第二线性离子阱的电压，第二线性离子阱内离子轴向传输进入第一线性离子阱内，且在传输过程中向碰撞区域通入气体，使得离子在碰撞区域内与气体发生碰撞产生碎片离子；

S600：停止通气，对处于第一线性离子阱囚禁区域内的离子进行质谱分析；

10 重复循环步骤 S100-S600 多次，从而实现对离子进行多级碎裂和的多级质谱分析。

14. 根据权利要求 13 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，步骤 S200 还进一步包括：筛选出一种质荷比的离子进入所述第一线性离子阱内。

15. 根据权利要求 13 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，步骤 S300 还进一步包括：筛选出另一种质荷比的离子进入所述第二线性离子阱内。

15 16. 根据权利要求 13 所述的实现气压控制和离子解离的质谱仪，其特征在于，步骤 S500 还进一步包括：筛选出另一种质荷比的离子进入所述第一线性离子阱内。

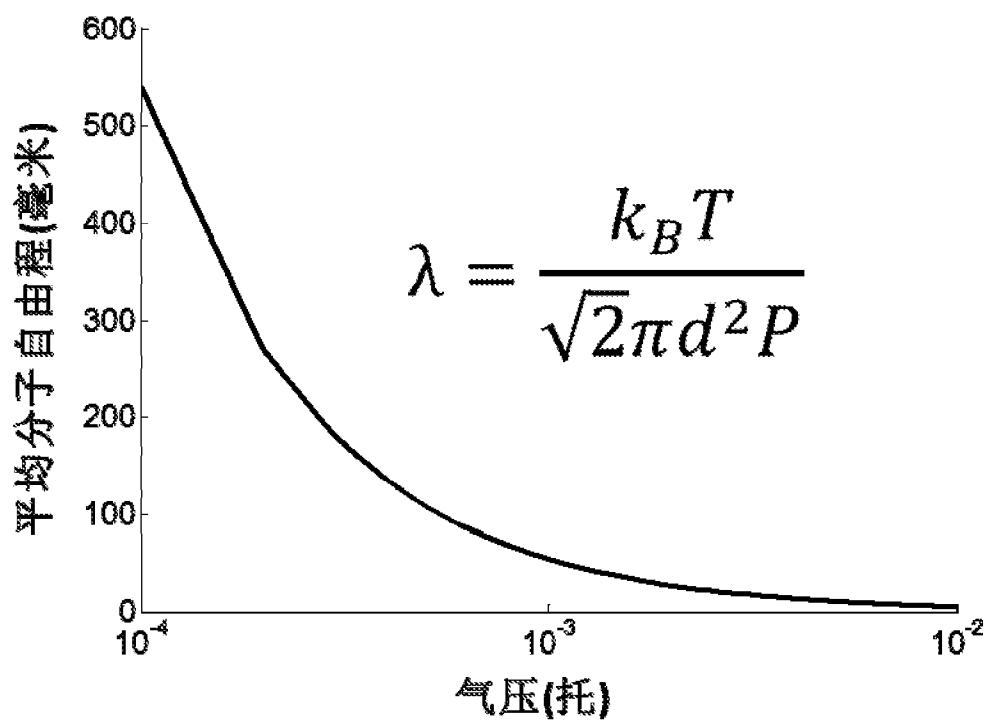


图 1

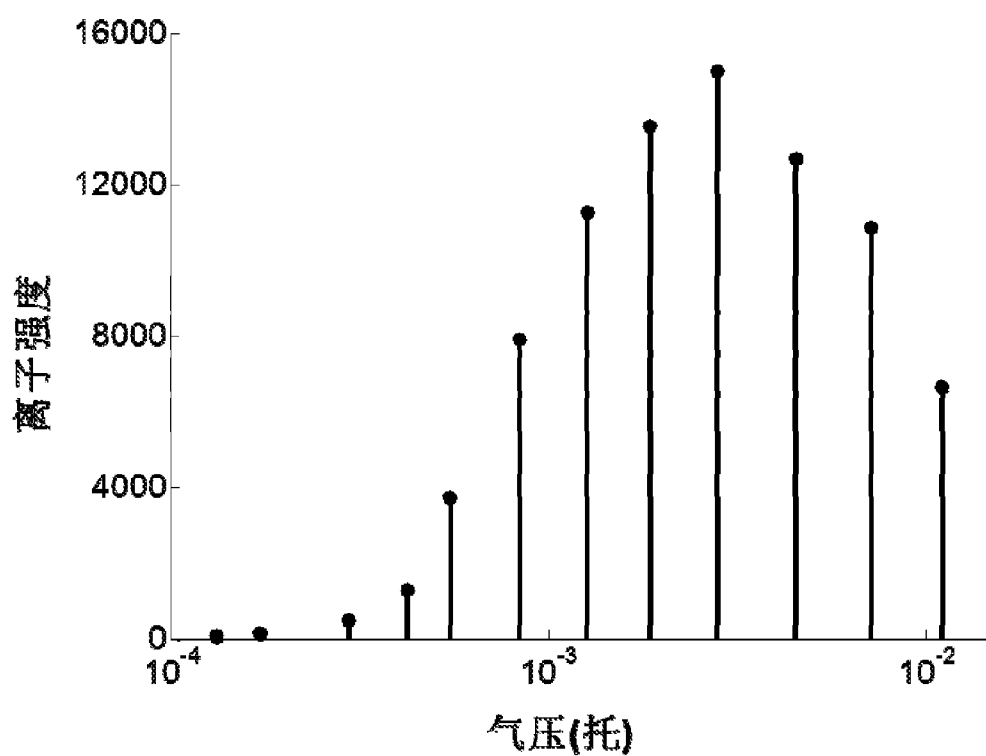


图 2

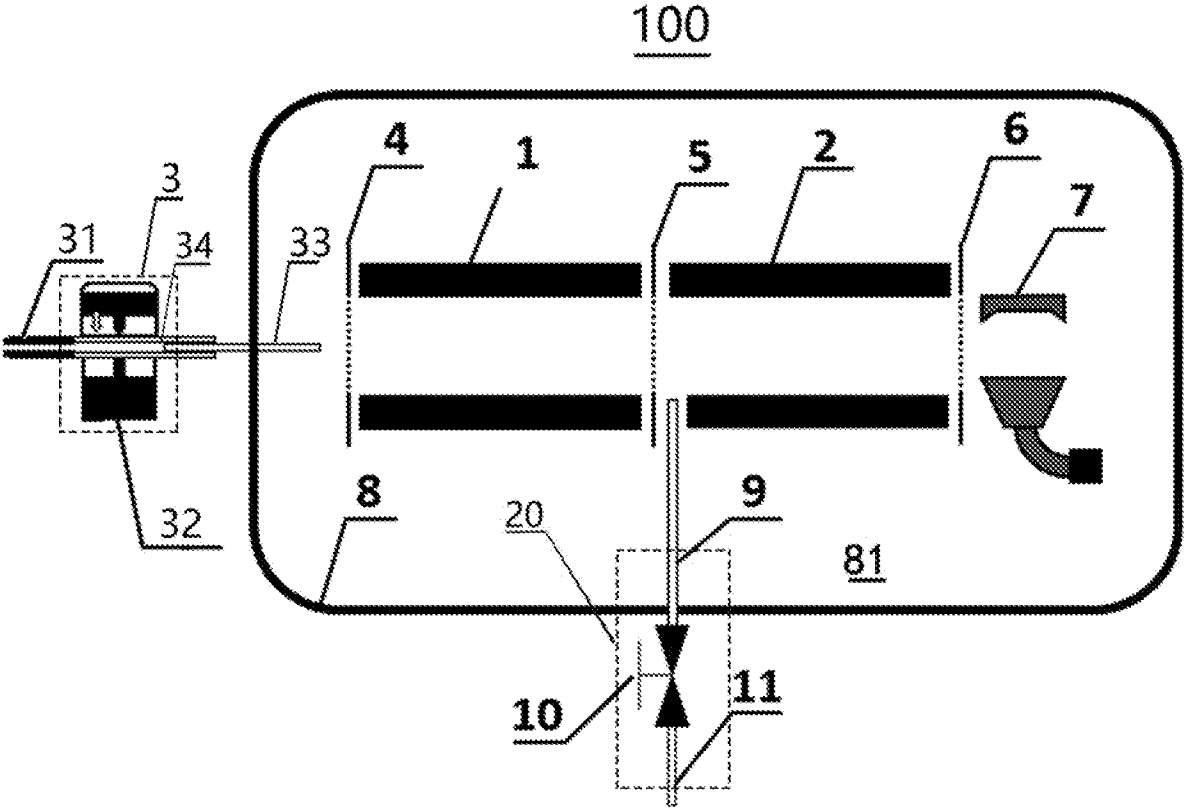


图 3

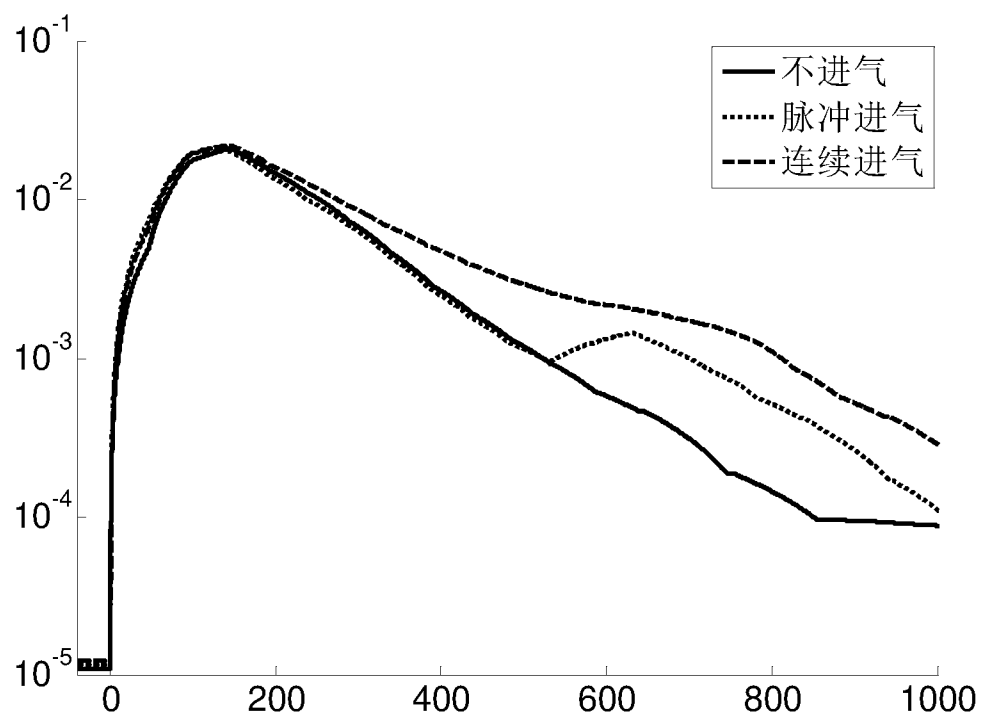


图 4

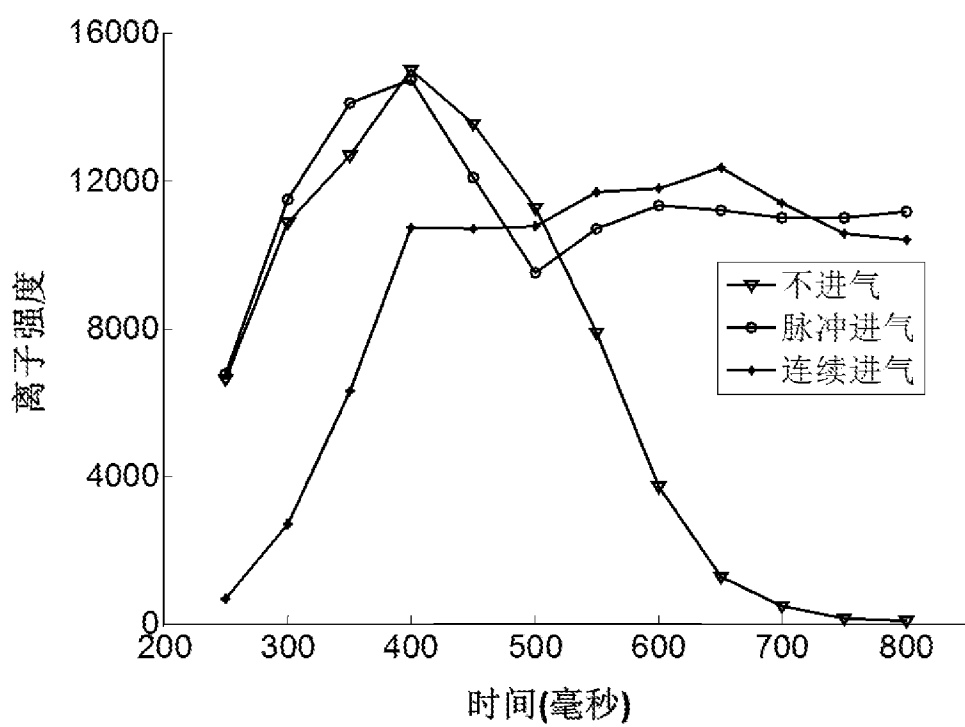


图 5

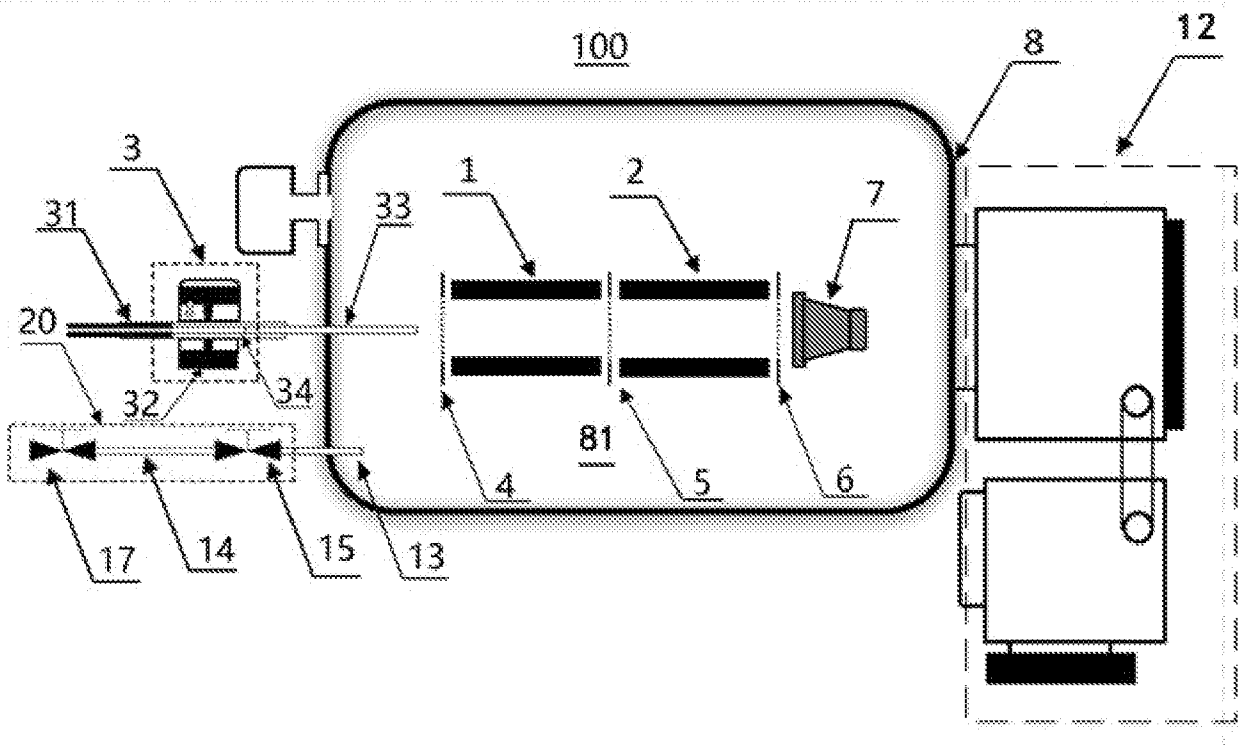


图 6

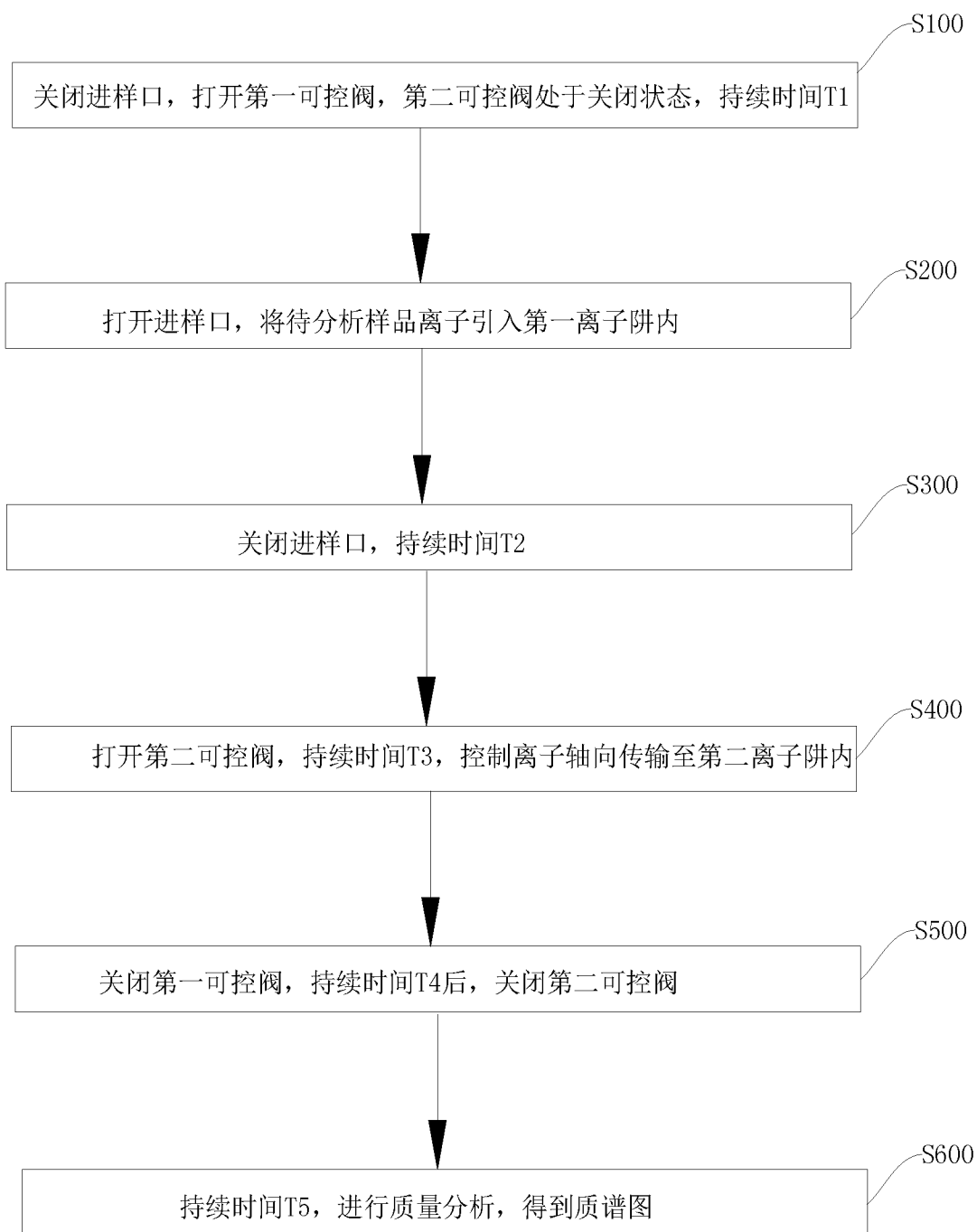


图 7

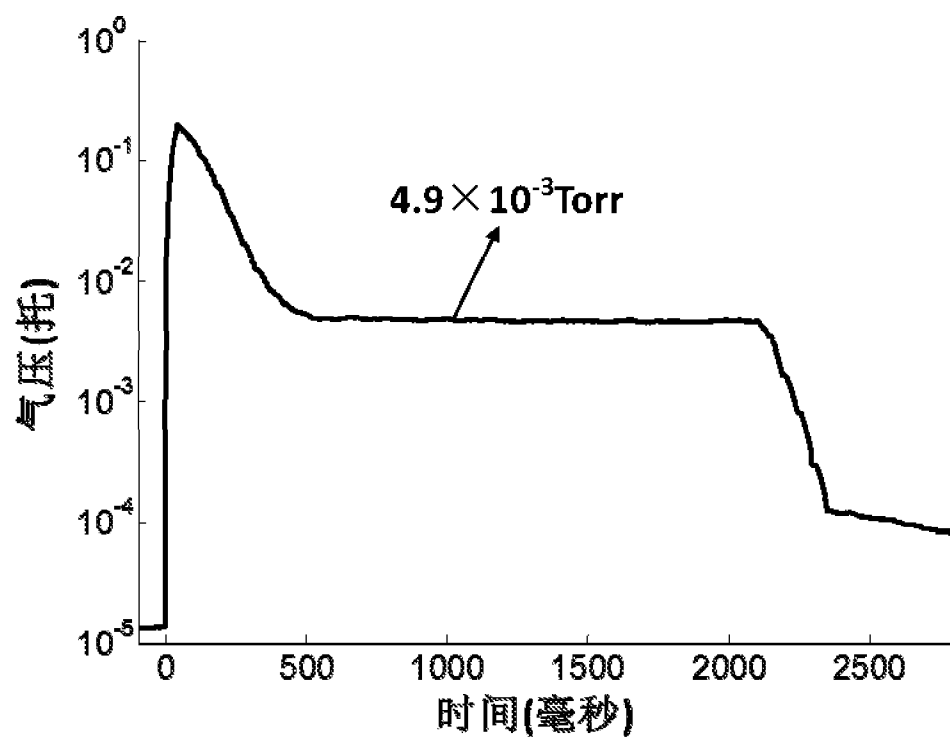


图 8

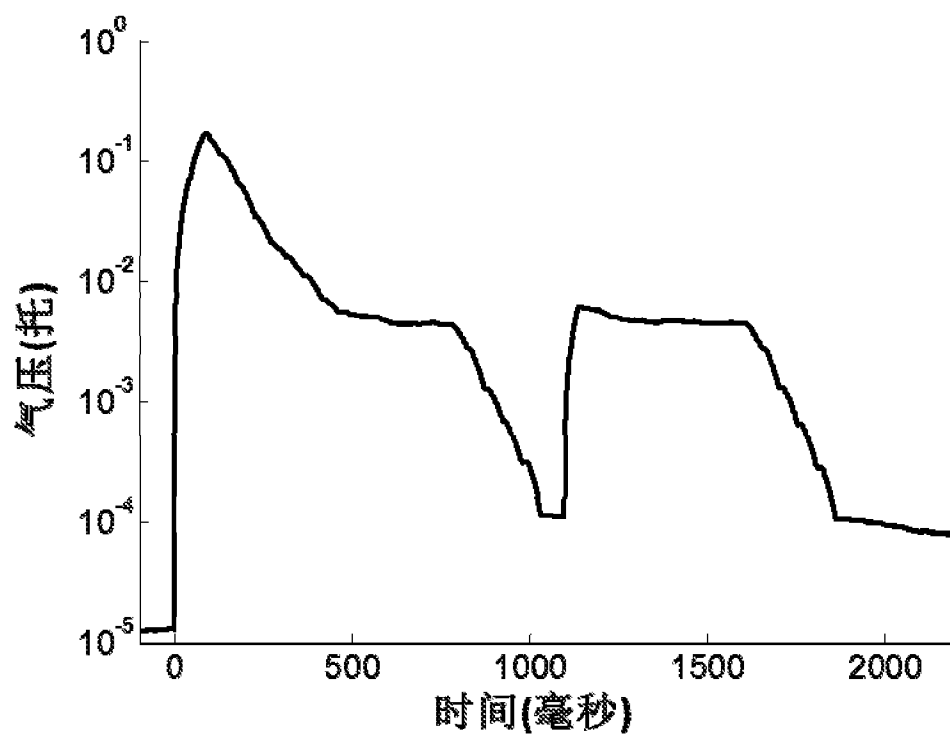


图 9

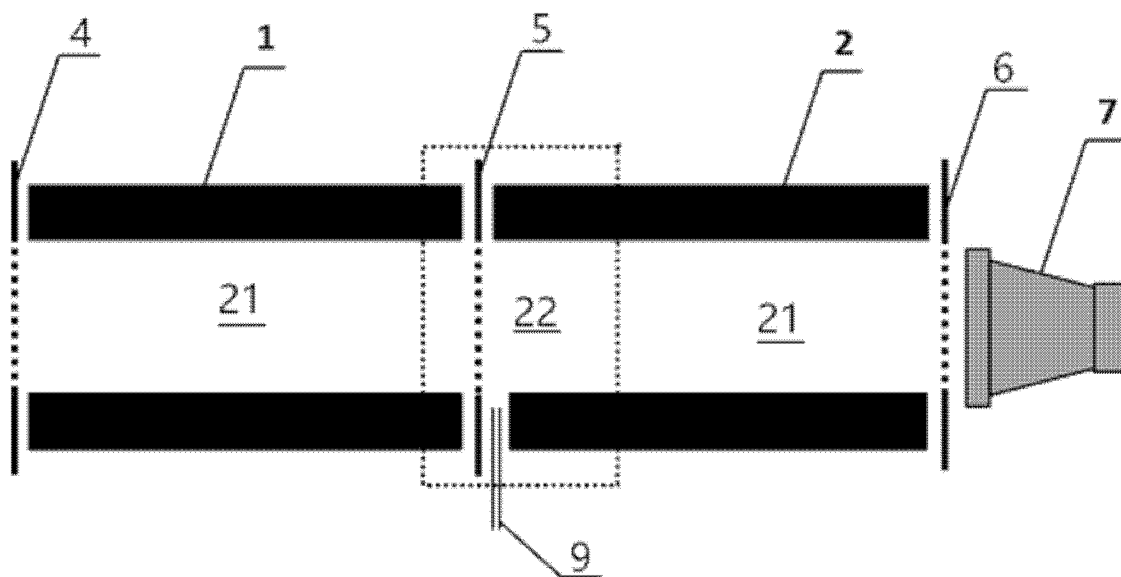


图 10

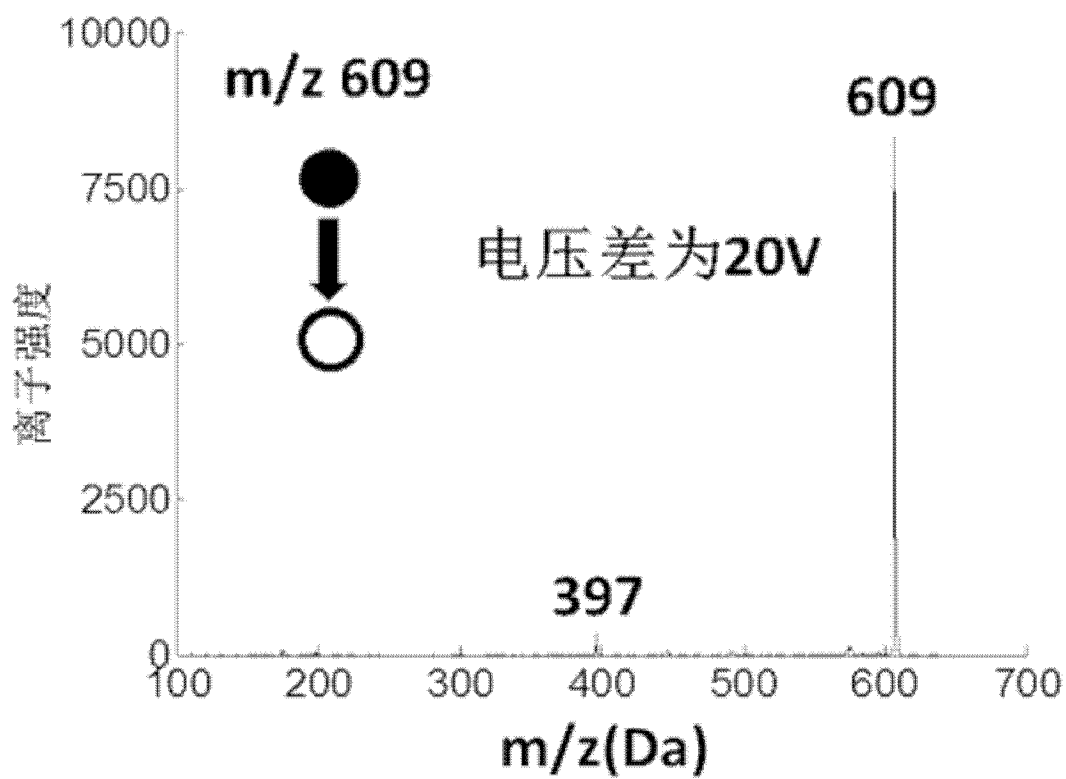


图 11a

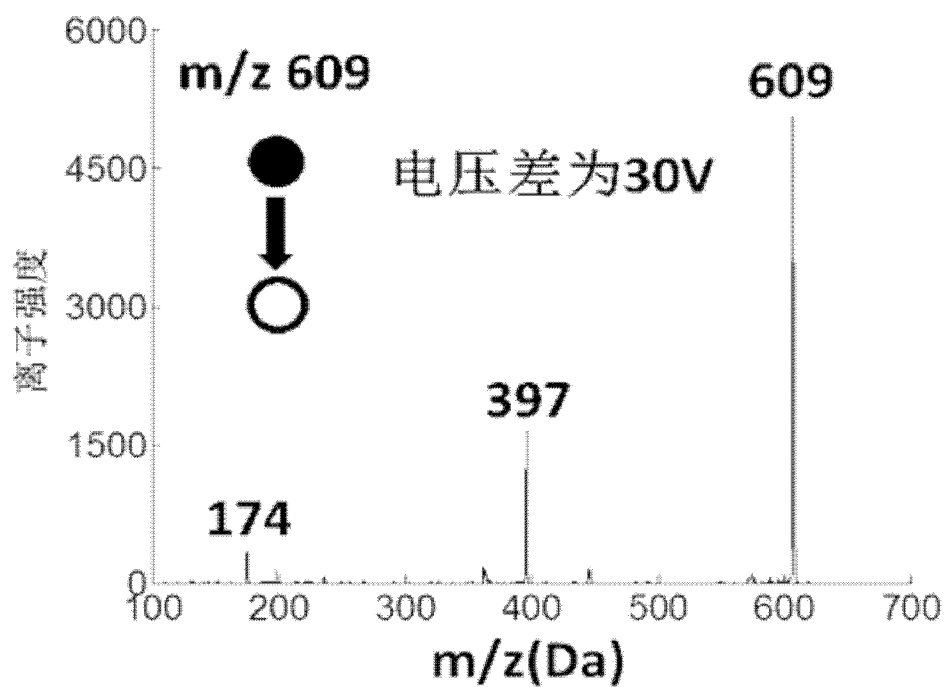


图 11b

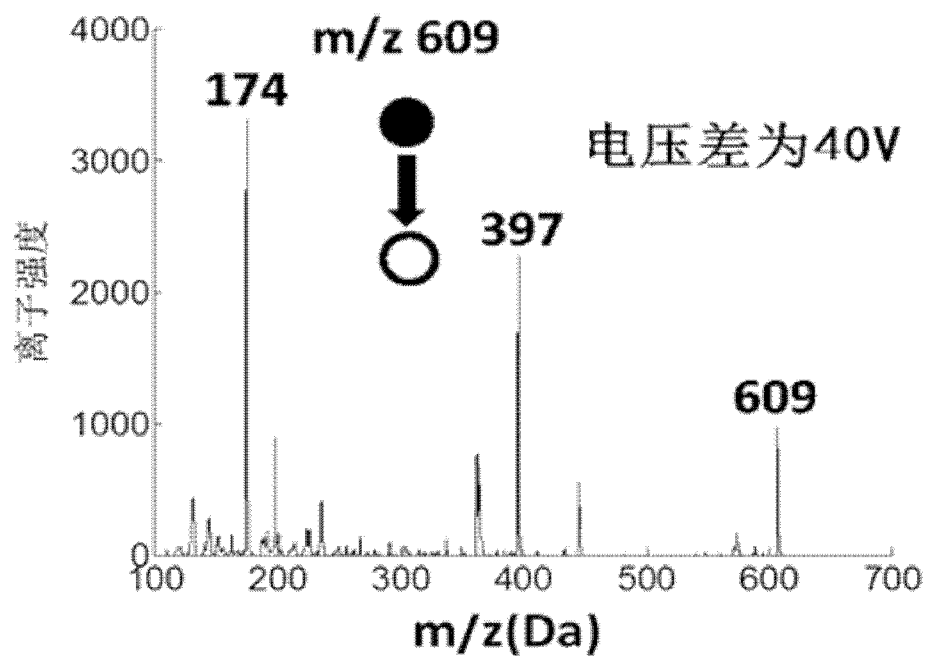


图 11c

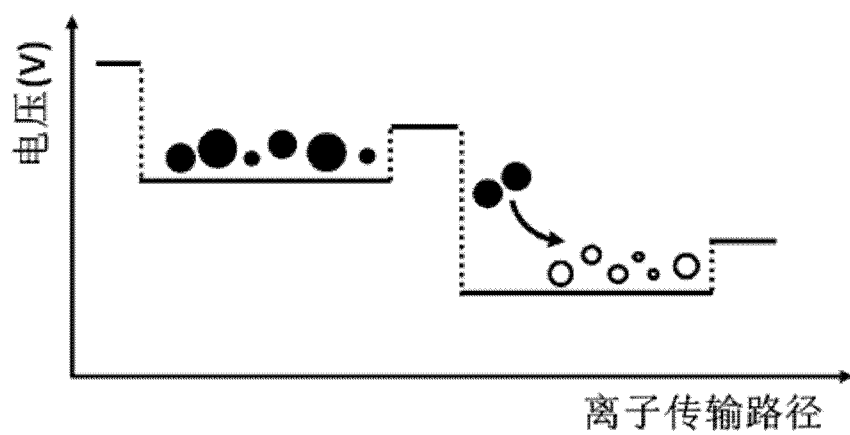


图 12

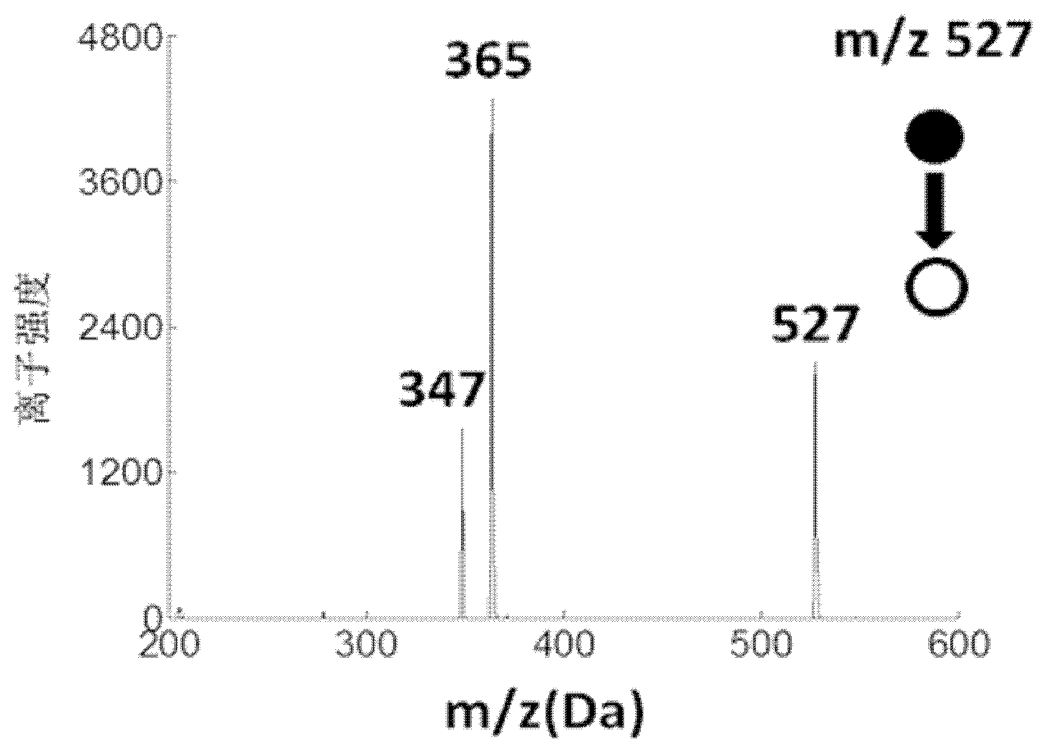


图 13a

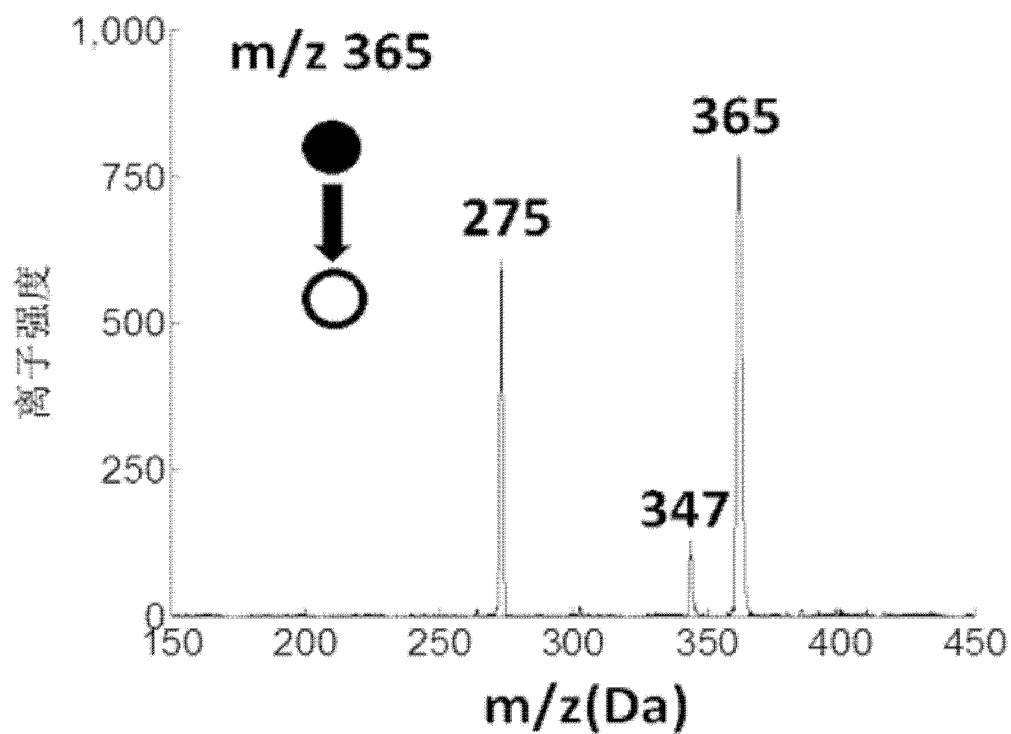


图 13b

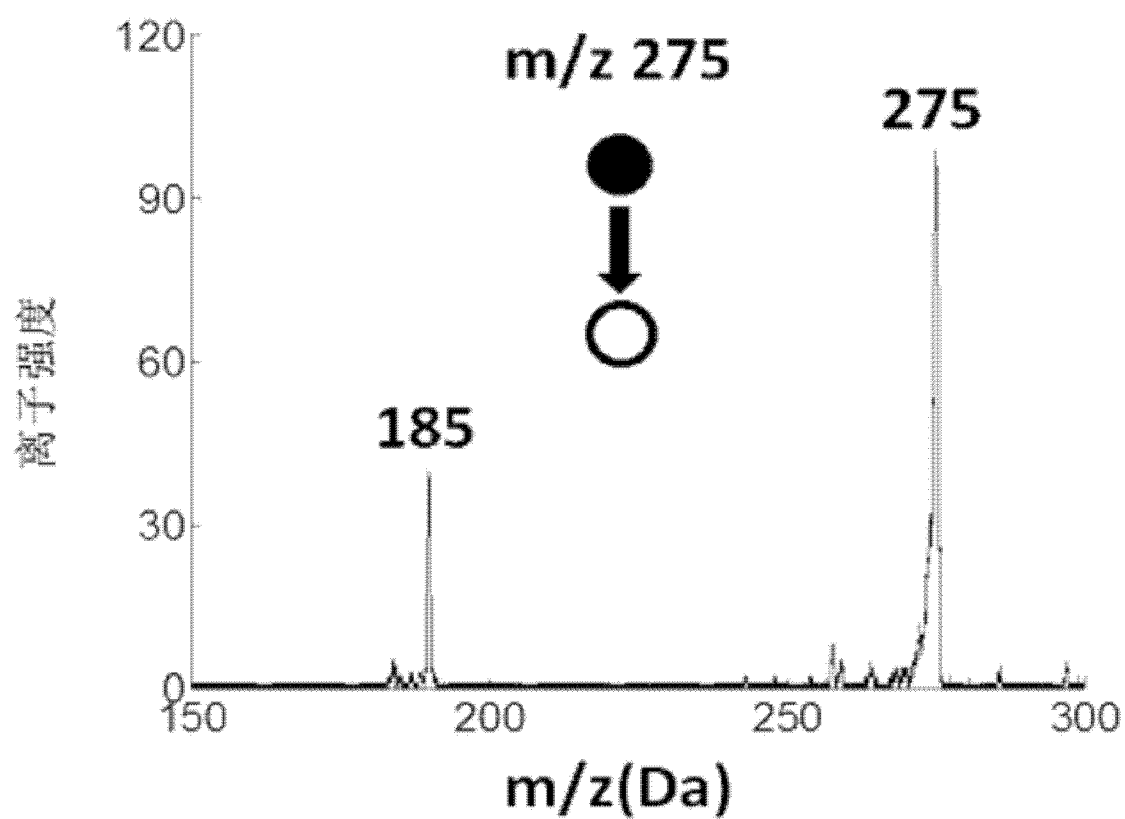


图 13c

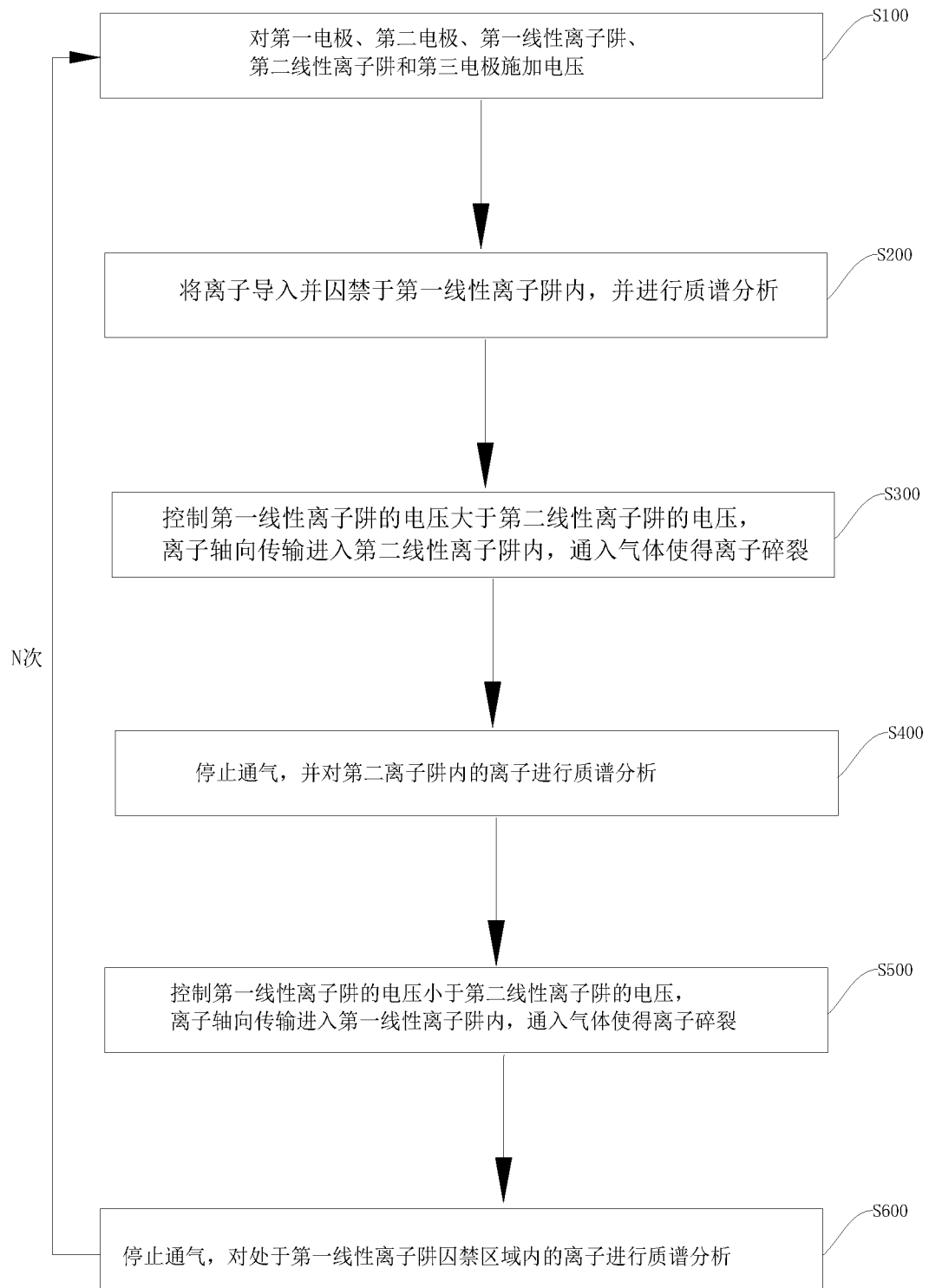


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/109355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J 49/42(2006.01)i; H01J 49/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, EPODOC, WPI, CNKI: 质谱仪, 真空, 离子, 阱, 腔, 空气, 气压, 碰撞, 解离, 电压, 调节, 轴向, 传输, mass, spectrometer, cavity, ion+, dissociation, impact+, trap?, air, pressure, vacuum+, adjust+, axial, transmission

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107799381 A (TSINGHUA UNIVERSITY ET AL.) 13 March 2018 (2018-03-13) claims 1-9, description, paragraphs [0036]-[0053], and figures 1-5	1-15
PX	CN 107799384 A (TSINGHUA UNIVERSITY ET AL.) 13 March 2018 (2018-03-13) claims 1-11, description, paragraphs [0042]-[0065], and figures 1-9	1-15
Y	CN 106062919 A (PURDUE RESEARCH FOUNDATION ET AL.) 26 October 2016 (2016-10-26) description, paragraphs [0074]-[0075] and [0088]-[0090], and figures 2A and 3A	1-15
Y	US 2003160169 A1 (BABA, T. ET AL.) 28 August 2003 (2003-08-28) description, paragraphs [0047]-[0071], and figures 9-11	1-15
A	JP 2007188882 A (VARIAN INC.) 26 July 2007 (2007-07-26) entire document	1-15
A	CN 103700566 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 02 April 2014 (2014-04-02) entire document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 December 2018

Date of mailing of the international search report

14 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/109355

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107799381	A	13 March 2018	None			
CN	107799384	A	13 March 2018	None			
CN	106062919	A	26 October 2016	EP	3033763	A1	22 June 2016
				CN	106062919	B	04 May 2018
				WO	2015023480	A1	19 February 2015
				CN	108597980	A	28 September 2018
				JP	6272620	B2	31 January 2018
				JP	2016533012	A	20 October 2016
				JP	2018060812	A	12 April 2018
				US	2016181077	A1	23 June 2016
US	2003160169	A1	28 August 2003	JP	3951741	B2	01 August 2007
				EP	1341205	A3	11 January 2006
				JP	2003249190	A	05 September 2003
				EP	1341205	A2	03 September 2003
				US	6852971	B2	08 February 2005
				JP	2007165335	A	28 June 2007
JP	2007188882	A	26 July 2007	EP	1806765	A3	30 December 2009
				EP	1806765	A2	11 July 2007
				US	7378653	B2	27 May 2008
				US	2007158550	A1	12 July 2007
CN	103700566	A	02 April 2014	CN	103700566	B	20 April 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/109355

A. 主题的分类

H01J 49/42(2006.01)i; H01J 49/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, EPODOC, WPI, CNKI; 质谱仪, 真空, 离子, 阱, 腔, 空气, 气压, 碰撞, 解离, 电压, 调节, 轴向, 传输, mass, spectrometer, cavity, ion+, dissociation, impact+, trap?, air, pressure, vacuum+, adjust+, axial, transmission

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107799381 A (清华大学 等) 2018年 3月 13日 (2018 - 03 - 13) 权利要求1-9, 说明书第[0036]-[0053]段, 附图1-5	1-15
PX	CN 107799384 A (清华大学 等) 2018年 3月 13日 (2018 - 03 - 13) 权利要求1-11, 说明书第[0042]-[0065]段, 附图1-9	1-15
Y	CN 106062919 A (普度研究基金会 等) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第[0074]-[0075]、[0088]-[0090]段, 附图2A、3A	1-15
Y	US 2003160169 A1 (BABA, TAKASHI ET AL.) 2003年 8月 28日 (2003 - 08 - 28) 说明书第[0047]-[0071]段, 附图9-11	1-15
A	JP 2007188882 A (VARIAN INC.) 2007年 7月 26日 (2007 - 07 - 26) 全文	1-15
A	CN 103700566 A (苏州大学) 2014年 4月 2日 (2014 - 04 - 02) 全文	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 12月 24日

国际检索报告邮寄日期

2019年 1月 14日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

受权官员

王雪婷

电话号码 53961207

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/109355

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107799381	A	2018年 3月 13日	无			
CN	107799384	A	2018年 3月 13日	无			
CN	106062919	A	2016年 10月 26日	EP	3033763	A1	2016年 6月 22日
				CN	106062919	B	2018年 5月 4日
				WO	2015023480	A1	2015年 2月 19日
				CN	108597980	A	2018年 9月 28日
				JP	6272620	B2	2018年 1月 31日
				JP	2016533012	A	2016年 10月 20日
				JP	2018060812	A	2018年 4月 12日
				US	2016181077	A1	2016年 6月 23日
US	2003160169	A1	2003年 8月 28日	JP	3951741	B2	2007年 8月 1日
				EP	1341205	A3	2006年 1月 11日
				JP	2003249190	A	2003年 9月 5日
				EP	1341205	A2	2003年 9月 3日
				US	6852971	B2	2005年 2月 8日
				JP	2007165335	A	2007年 6月 28日
JP	2007188882	A	2007年 7月 26日	EP	1806765	A3	2009年 12月 30日
				EP	1806765	A2	2007年 7月 11日
				US	7378653	B2	2008年 5月 27日
				US	2007158550	A1	2007年 7月 12日
CN	103700566	A	2014年 4月 2日	CN	103700566	B	2016年 4月 20日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)