



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104254903 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201380021654.6

(22)申请日 2013.04.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104254903 A

(43)申请公布日 2014.12.31

(30)优先权数据

61/638,722 2012.04.26 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/038388 2013.04.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/163530 EN 2013.10.31

(73)专利权人 莱克公司

地址 美国密执安州

(72)发明人 A·N·维尔恩驰寇韦

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宋海宁

(51)Int.Cl.

H01J 49/14(2006.01)

H01J 49/04(2006.01)

(56)对比文件

W0 2012/024468 A2,2012.02.23,

JP 特开2010-244903 A,2010.10.28,说明书【0018】-【0027】段,附图1.

US 4039828 A,1977.08.02,

JP 特开2004-247162 A,2004.09.02,

JP 特开2005-259482 A,2005.09.22,说明书【0014】-【0017】段,附图1.

W0 2011/107836 A1,2011.09.09,说明书第24页第1-2段.

审查员 孙金岭

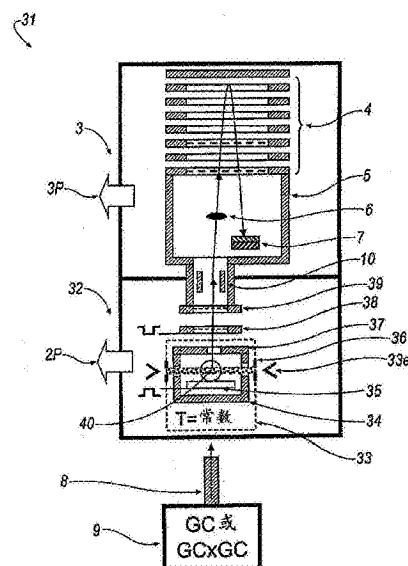
权利要求书2页 说明书7页 附图7页

(54)发明名称

具有快速响应的电子轰击离子源

(57)摘要

采用总开口面积小于 30mm^2 的封闭电子轰击离子源用于飞行时间质谱仪中的直接和脉冲提取,以便增强对真空系统的油和烟雾的化学噪声的灵敏度和免疫力。为了与双级GCxGC分离兼容,源可以包含被导热材料的等温罩包围的惰性衬里。源内表面可以减小至低于 100mm^2 。在让样本和载气进入源中之前,载气的一部分可以被向下泵送。冷却的表面可以用来在分析时凝结烟雾。



1. 一种质谱分析方法,包括:

利用二维气相色谱法分离被分析物的混合物,以产生在时间上窄的GC峰;

把被分析物流和载气流引入封闭电子轰击离子源,以形成被分析物离子,其中所述封闭电子轰击离子源包括出口小孔;

通过把出口小孔的面积限制在 0.1 和 1cm^2 之间,维持所述封闭电子轰击离子源中被分析物分子的富集浓度;

在所述封闭电子轰击离子源的电子束中累积所述被分析物离子;

沿着所述电子束限定所述被分析物离子;

去除在所述封闭电子轰击离子源中形成的缓慢二次电子;以及

把离子包从所述封闭电子轰击离子源直接脉冲提取到飞行时间质谱仪中,所述飞行时间质谱仪定义离子飞行时间,其中脉冲提取定义脉冲周期并且所述脉冲周期比所述离子飞行时间短。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述封闭电子轰击离子源包括具有位于其附近的等温罩的内衬,该方法还包括:

维持所述封闭电子轰击离子源的温度基本均匀。

3. 如权利要求1所述的方法,其中封闭电子轰击离子源还包括具有一定面积的内表面,并且其中该内表面的面积与出口小孔的面积之比在 10 和 100 之间。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述封闭电子轰击离子源包括其中布置有珀耳帖(Peltier)设备的源真空室,该方法包括:

利用被珀耳帖设备冷却的表面凝结源真空室中的蒸汽和烟雾。

5. 如权利要求1所述的方法,还包括:

在所述封闭电子轰击离子源的前面把载气的一部分向下泵送。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述封闭电子轰击离子源还包括:

从所述封闭电子轰击离子源的侧面并且沿着电子束的方向静电地排斥被分析物离子。

7. 一种色谱-质谱仪,包括:

反射飞行时间分析器,具有离子镜、自由飞行区域以及检测器;

封闭电子轰击离子源,包括出口小孔,其中所述出口小孔的累积面积在 0.1cm^2 和 1cm^2 之间,其中所述封闭电子轰击离子源包括连续的电子束、连接到脉冲式电压源的排斥器、内衬、具有一个或多个正偏置缝隙以便沿着束束限定离子并且除去缓慢二次电子的发射器、以及连接到脉冲式电压源的提取器,并且其中所述离子镜与所述检测器平行对准并且所述封闭电子轰击离子源以小角度倾斜;以及

偏转器,用于以大约等于源倾斜角的角度转向离子包。

8. 如权利要求7所述的色谱-质谱仪,其中所述出口小孔的累积面积小于 100mm^2 。

9. 如权利要求7所述的色谱-质谱仪,其中所述出口小孔的累积面积小于 50mm^2 。

10. 如权利要求7所述的色谱-质谱仪,其中所述出口小孔的累积面积小于 20mm^2 。

11. 如权利要求7所述的色谱-质谱仪,其中所述封闭电子轰击离子源还包括:

内部化学惰性衬里和导热材料的等温罩。

12. 如权利要求7所述的色谱-质谱仪,其中所述封闭电子轰击离子源具有限定一定面积的内表面,并且其中该内表面的面积与出口小孔的面积之比在 10 和 100 之间。

13. 如权利要求7所述的色谱-质谱仪,还包括:

真空室;及

冷却设备,布置成冷却真空室的表面,以便凝结真空室中的蒸汽和烟雾。

14. 如权利要求13所述的色谱-质谱仪,其中冷却设备是珀耳帖设备。

15. 如权利要求7所述的色谱-质谱仪,还包括:

分离器,设置在所述封闭电子轰击离子源的入口处;

样本输送传输线,与所述分离器隔开一定距离,该距离足以使进入所述封闭电子轰击离子源的载气流减小至少5倍。

16. 如权利要求15所述的色谱-质谱仪,其中过量的载气被主涡轮泵的差分端口向下泵送,该主涡轮泵把所述反射飞行时间分析器向下泵送。

17. 如权利要求7所述的色谱-质谱仪,还包括:

用于沿离子化室的侧面并且沿电子束的方向排斥离子的离子排斥装置。

18. 如权利要求17所述的色谱-质谱仪,其中所述封闭电子轰击离子源包括内衬,离子排斥装置包括把离子室与内衬隔开的陶瓷隔离体并且定义排斥器的静电偏置和推性低偏置。

19. 如权利要求17所述的色谱-质谱仪,其中所述封闭电子轰击离子源包括内衬和发射器并且所述离子排斥装置是由布置在发射器和内衬之间的正偏置缝隙定义的。

具有快速响应的电子轰击离子源

技术领域

[0001] 本公开内容涉及用于提高在例如飞行时间质谱仪和快速二维气相色谱法中使用的电子轰击离子源的灵敏度和响应速度的质谱分析领域。

背景技术

[0002] 电子轰击 (EI) 离子化被用于环境分析和工艺控制。感兴趣的样本从被分析的介质 (像食物、土壤或水) 当中提取出来。提取物会包含在丰富化学基质中的感兴趣的杂质。提取物可以在单维或二维气相色谱法 (GC或GCxGC) 中按时间分离。GC载气, 通常是氦, 可以把样本输送到EI源中, 用于被电子束离子化。电子能量可以保持在70eV或大约70eV, 以便获得标准碎片谱。该谱可以被提交, 用于与用于化合物识别的标准EI谱库进行比较。许多应用会要求以高灵敏度 (至少低于1pg并且优选地在1fg水平) 并且利用超痕量和丰富化学基质之间的高动态范围 (至少1E+5并且期望地在1E+8) 对超痕量 (ultra-trace) 进行分析。对于改进的化合物识别, 利用二维色谱法 (GCxGC) 分离化合物以在时间上分离各个化合物并且, 相应地, 以共流出化合物与化学噪声的最小干扰提取各个化合物的EI频谱会是优选的。对于可靠的化合物识别并且对于提高的信号与化学噪声之比, 以高解析力获得数据也会是优选的。

[0003] 由于GC并且尤其是GCxGC分离提供短色谱峰 (在GCxGC的情况下低于50ms), 因此使用飞行时间质谱仪 (TOF MS) 用于全景 (全质量范围) 频谱的快速获取会是优选地。

[0004] 具有EI源的一种商用TOF MS采用所谓的开放EI源, 具有到TOF MS中的脉冲式轴向注入, 例如, LECO的Pegasus™。开放源在电子束中累积离子并且把离子包直接喷射到反射TOF MS中。开放源具有快速时间响应, 这允许系统在GCxGC分析中的使用。但是, 开放源易受化学噪声 (诸如相关真空室中残留的油) 的影响, 在GC-MS模式下, 这会把检测限值限制到1pg, 并且在GCxGC中是大约0.1pg。

[0005] 另一种类型采用连续的所谓“封闭”EI源, 之后是到反射TOFMS中的正交加速, 例如, LECO的TruTOF和Pegasus HRT™以及Waters的GCT™。源可以对化学噪声提供更大的免疫力, 但是公知其具有慢的响应, 这会限制其对GCxGC的应用。而且, 由于在EI源和正交加速之间传输接口内的空间损耗, 这种系统会产生大约100倍的离子损耗。利用碰撞四极子降低离子损耗的尝试会导致EI频谱的变形以及与库谱的不良匹配。

[0006] 因此, 商用GC-TOF和GCxGC-TOF的检测限值看起来被限制在大约0.1-1pg的水平。

[0007] 因此, 对于飞行时间质谱仪, 还存在提高灵敏度、对化学噪声的免疫力以及电子轰击离子源的响应时间的空间。

发明内容

[0008] 组合的EI源参数可以通过以下一个或多个特征来改进:

[0009] 利用后续的脉冲式直接提取在“封闭”EI源中布置通过电子束的离子累积。与采用“开放”EI源几何结构的脉冲式EI源相比, 这可以提供几乎100倍的化学噪声水平减小;

[0010] 通过使源等温来改进“封闭”EI源的响应时间,优选地是在利用具有低表面吸附属性的材料衬里的同时利用由导热材料组成的等温罩;这与前面的离子源不同,在前面的离子源中,这种源的低吸附材料具有低导热性并且因此通常具有会造成延长样本吸附的冷点;

[0011] 通过减小离子化室的尺寸以便减小吸附表面(优选地低于 100mm^2),从而改进“封闭”EI源的响应时间;这与已知的具有从 500mm^2 至 1000mm^2 变化范围的内表面的封闭源不同;

[0012] 通过在真空室中并且紧挨着在封闭EI离子源的入口处布置5-10倍分子分离器来改进离子源动态范围和频谱质量,优选地是加热到源温度并且由涡轮泵的差分端口泵送。这与现有技术的用作远程位于大气中的独立设备的分子分离器不同;及

[0013] 沿电子束布置静电阳性插头,由此在离子存储区域中聚集离子,同时一般性地除去缓慢的二次电子;及

[0014] 把源倾斜并且把离子包转向离子轨迹倾斜的一半角度,并且这种方式提高仪器的分辨率。

[0015] 如下所述,以上特征可以在平衡多个限制时彼此帮助并且由此针对超灵敏和可靠分析改进GCxGC-TOF的参数。

附图说明

[0016] 现在将仅仅作为例子并且参考以下附图描述各种实现方式,其中:

[0017] 图1绘出了具有到TOF MS中的轴向脉冲式注入的“开放”EI源;

[0018] 图2绘出了具有正交加速TOF MS的封闭EI源;

[0019] 图3示出了脉冲式“封闭”EI源的实现方式;

[0020] 图4在组装格式下示出了等温的封闭且脉冲式离子源的实现方式;

[0021] 图5在分解格式下示出了等温的封闭且脉冲式离子源的实现方式;

[0022] 图6示出了用于“封闭”EI源的等温情况的实现以及分子分离器的实现方式;及

[0023] 图7示出了用于在“封闭”EI源前面的分子分离器的差分泵送的实现方式。

具体实施方式

[0024] 参考图1,示出了具有脉冲式EI离子源的TOF MS 11并且采用轴向注入方案并且包括与反射TOF MS 3同轴对准的“开放”且脉冲式离子源12。离子源12包括被网格—推盘13、接地网格15、拉网格16、加速网格17以及电子发射器14—覆盖的并联电极。如所绘出的,源12被涡轮泵2P泵送。在一个实现方式中,反射TOF频谱仪3包括离子镜4(单或双级)、覆盖无场空间5的电极,以及检测器7。源12和检测器以小角度倾斜,以清除倾斜的离子路径并且补偿由离子包宽度造成的像差。

[0025] 在操作中,被分析的样本(被分析物)的蒸汽可以在单或双级气相色谱仪9中按时间分离,并且当它们进入在电极13和15之间定义的离子化空间时经由加热的传输线8。在一个实现方式中,涡轮泵2P可以按照 $1\text{mL}/\text{min}$ (毫升/分钟)的标准氢流量把气压维持在中等 $1\text{E}-5\text{Torr}$ (托)。来自电子发射器14(例如,以 70eV 操作)的连续的电子束撞击样本,由此在离子化空间中产生被分析物的离子。电子束可以生成势阱,以吸引电子并相应地俘获它们。然后,周期性电脉冲可以施加到盘13和16,盘13和16又会阻碍电子束的穿过并且加速作为离

子包6注入TOF MS 3的离子。因此,离子在反射镜4中反射并且反射到检测器7上。

[0026] 上述系统可以被认为是用于GCxGC分析的标准技术,因为“开放”源不使快速(20–50ms宽)GC轮廓变形。与作为替代的“封闭”EI源相比,开放EI源可以由于其健壮性(因为它具有由于低得多的被分析物浓度而造成的更低表面污染)以及相当的灵敏度(较低的离子化效率由源中的离子存储来补偿)而被使用。另一方面,当信号包括较高的化学本底时,诸如来自真空泵的油等,“开放”源会处于不利地位。

[0027] 开放源的检测限值(LOD)看起来不受离子信号强度的限制,但是,由于具有10–100pg/秒的典型通量的标准真空系统的化学本底,经由任何介质都将聚集成分。为了实现毫微微克LOD,可以期望采用无油真空泵送系统或者采用“封闭”源几何结构。

[0028] 参考图2,绘出了具有“封闭”离子源的EI-TOF MS 21并且提供了与反射TOF MS 3结合的连续电子轰击离子源22,其中TOF MS 3配备使用脉冲式电极28和29的正交加速器。如所绘出的,封闭源22包括封闭式离子化室23、电子发射器24、排斥器(repeller) 25,以及提取器26。离子化室23具有用于来自GC 9的传输线8的密封适配的端口30。在一个实现方式中,源后面可以跟着传输离子光学系统27,通常由静电透镜和转向板(未示出)组成。离子源区域22和TOF MS分析器3可以被涡轮泵2P和3P泵送。

[0029] 在操作中,被分析的样本(被分析物)的蒸汽被引入离子化室23。由发射器24(例如,在70eV操作)生成的连续电子束撞击样本,由此产生被分析物的离子。排斥器25和提取器26的弱静电场可以用来持续地从室23提取出离子。离子光学器件27用来把连续的离子束输送到板28和29之间的区域中。然后,电脉冲可以周期性地施加到板28和29,板28和29又可以阻挡连续离子束的穿过并且加速已经填充加速器空间的离子。离子包6在与连续离子束的方向正交的方向被提取出来。因此,离子包变得被离子镜4反射并反射到检测器7上。

[0030] 当连续离子束的发散可以利用离子光学器件27来调节时,连续离子源和正交加速TOF MS可以用来提供TOF MS分析器的更高质量分辨率。由于传输离子光学器件27中的空间离子损耗(实验估计为因数10)并且由于有限的占空因数(通常在中等m/z范围是大约10%),封闭源的高得多的离子化效率的优点会部分地丢失。总体上说,离子包的强度对于仪器11和21都是相当的。

[0031] 封闭源可能不适合GCxGC分析,因为它会由于封闭离子源的缓慢泵送而导致慢响应时间。GC轮廓的扩散会由于(a)“封闭”源的合理大的体积以及(b)“封闭”源的不均匀的加热,这会产生冷点,由此在源壁上引起延长的被分析物吸附。“封闭”源几何结构会更好地适于超痕量分析,因为源在该源内集中被分析物,由此源会以100至1000的因数增强被分析物信号相对于源室、橡胶密封和泵送系统的化学本底信号的比率。因而,如果期望固定封闭离子源的反应时间并且除去超过“封闭”离子源的离子损耗,则“封闭”源会更好地适于超痕量GCxGC-TOF分析。

[0032] 现在参考图3,示出了用于脉冲式轴向注入到反射TOF MS 3中的脉冲式“封闭”离子源32的实现。如所绘出的,脉冲式“封闭”源32可以包括等温包络33、离子化室34(或源)、脉冲式排斥器35、具有正偏置缝隙36的电子发射器33e、出口小孔37、处于TOF MS 3的加速电势的脉冲式加速电极38和连续加速电极39。在实施例,源室34可以具有用于来自GCxGC单元9的传输线8的密封入口40并且反射TOF MS 3包括离子镜4、屏蔽的漂移空间5以及检测器7。在一个实现方式中,离子镜4和检测器7可以并联对准,并且具有加速电极35、37、38和

39的离子源室34可以离子轨迹6的半角倾斜。在一个实现方式中,在离子完全加速之后,离子包6的轨迹倾斜可以由偏转器10转向另一半角。TOF MS和离子源区域可以由涡轮泵2P和3P泵送。在一个实现方式中,TOF MS的无场区域5可以浮动,而离子化室34接地。在实施例中,加速电极37、38和39可以被细网格覆盖。在实施例中,使用无网格加速离子光学器件。如所绘出的,等温罩33可以实现为在离子化室34的一个或多个壁(例如,所有的壁)以及小孔37上提供处于或者在250-300C之间的均匀温度,以便在与封闭源的多种商用实现相比时约束冷点并且减少吸附时间。为了布置低吸附时间,在一个实现方式中,源可以包括导热材料(例如,铝)的罩子以及低吸附材料(像不锈钢或镍)的内衬。

[0033] 在操作中,GCxGC可以分离1mL/min载气(通常是氦)中的被分析物。经密封端口40,被分析物通过传输线8在载流中提供到离子化室34中。如所绘出的,其后来自发射器33e的连续电子束离子化被分析物分子并且在电子束的静电阱中存储这样形成的离子。在一个实现方式中,正偏置缝隙36传输电子束、沿着该束排斥离子,并且帮助除去在源中和相对的发射器上形成的缓慢二次电子。周期性施加到排斥器35和提取器38的脉冲把离子包提取到TOF MS 3中,进行质量分析。离子包传输到通常具有宽空间和角度接受的TOF MS中,由此在无离子损耗的情况下把离子包传输到检测器。优选地,偏转器7可以既用于离子朝检测器的转向又用于氦离子的脉冲式偏转。优选地,电极35上的推脉冲在离子飞行到偏转器7期间继续保持开启,以避免偏转器7打开状态期间氦离子从源的任何泄漏。

[0034] 现在将提供利用数值例子的脉冲式封闭源中的处理过程。应当认识到,虽然在这里使用并讨论具体的值,但是,除非它们在权利要求中具体地列举,否则权利要求不应当局限于这种值。例如,并且在其它可能性当中,以下例子中的出口小孔标识为具有3mm的直径。但是,在一种实现方式中,出口小孔可以在3和10mm之间,而在另一种实现中是在7和10mm之间。在一种实施例中,其中(i)封闭式离子化室34具有10mm的直径和长度,即, $V=1\text{cm}^3$ 的总体积和 $S=5\text{cm}^2$ 的总壁面积,以及(ii)出口小孔具有3mm的直径并且开口面积 $A=0.1\text{cm}^2$ 。以1mL/min的氦流量,在300C通过 0.1cm^2 的有效泵送速度是5L/s(升/秒),并且估计的气压是对应于平均自由路径4cm(即,存在有效的自由分子区域)的2m Torr。被分析物泵送速度是大约0.5-1L/s(与氦相比,考虑大得多的分子重量),与涡轮泵的泵送速度相比,这个速度非常小(即,存在被分析物的大量集中)。同时,泵送系统的化学本底从真空室壁泄漏,并且利用密封O环使其在真空室和离子化室之间平衡。因而,被分析物与源化学本底之比在封闭源中大大提高了。本发明人推测,与开放源相比,被分析物集中因数在100和1000之间,在一个实现方式中,即使考虑集中的氦离子的更大空间电荷效应,与泵送系统的化学本底相比,这也至少造成相对离子化效率的按比例增强,并且有可能相对于开放源增强被分析物的离子化效率 V_s 。优选地,脉冲之间的离子累积时间在50和100 μs 之间变化,而门打开5-10 μs 。

[0035] 经过GCxGC的色谱峰的典型时间宽度是大约30-50ms,因而目标是达到将提供大约10ms量级的响应时间的源参数。让我们利用同一个数值例子分析“封闭”源内被分析物集中和排空的过程。考虑自由分子区域,被分析物的排空速度是 $s=A*v/4$,其中 v 是在300摄氏度等于100m/s的被分析物热速度,即, $S=1000\text{cm}^3/\text{s}$ 。于是,排空时间常数为 $\tau=V/s=1\text{ms}$ 。考虑源的指数级清空,被分析物集中的瞬间尖峰将在 $t=\ln(1E+4)*\tau\sim 10\tau=10\text{ms}$ 中减小4个数量级。因而,对于低挥发性化合物,“封闭”源的大约1秒量级的延长响应时间不是由气体动态排空,而是由源壁上的吸附过程造成的。再次考虑自由分子区域,并且考虑角度各向同

性蒸发,在所考虑的例子中,被分析物分子与源壁碰撞的平均次数可以估计为 $N=A/S\sim 50$ 。让我们使用蒸发时间为 $\tau_A=1/f*\exp(W/kT)$ 的简单估计,其中振动时间 $1/f\sim 1E-13$ 秒。结果在下表中给出。

[0036]

平均吸收时间, 秒					EI源响应时间, 秒				
T, C	W=0.6eV	W=0.8eV	W=1eV	W=1.2eV	T, C	W=0.6eV	W=0.8eV	W=1eV	W=1.2eV
23	1E-03	3E+00	8E+03	2E+07	23	7E-02	2E+02	4E+05	1E+09
50	2E-04	3E-01	3E+02	4E+05	50	1E-02	1E+01	2E+04	2E+07
100	1E-05	6E-03	3E+00	1E+03	100	6E-04	3E-01	1E+02	7E+04
150	1E-06	3E-04	7E-02	2E+01	150	6E-05	2E-02	4E+00	8E+02
200	2E-07	3E-05	4E-03	5E-01	200	1E-05	1E-03	2E-01	3E+01
210	2E-07	2E-05	2E-03	3E-01	210	8E-06	1E-03	1E-01	1E+01
220	1E-07	1E-05	1E-03	2E-01	220	6E-06	7E-04	7E-02	8E+00
230	9E-08	9E-06	9E-04	9E-02	230	5E-06	5E-04	5E-02	5E+00
240	7E-08	7E-06	6E-04	5E-02	240	4E-06	3E-04	3E-02	3E+00
250	6E-08	5E-06	4E-04	3E-02	250	3E-06	2E-04	2E-02	2E+00
260	4E-08	3E-06	3E-04	2E-02	260	2E-06	2E-04	1E-02	1E+00
270	3E-08	2E-06	2E-04	1E-02	270	2E-06	1E-04	8E-03	6E-01
280	3E-08	2E-06	1E-04	7E-03	280	1E-06	9E-05	6E-03	4E-01
290	2E-08	1E-06	8E-05	5E-03	290	1E-06	7E-05	4E-03	2E-01
300	2E-08	1E-06	6E-05	3E-03	300	9E-07	5E-05	3E-03	2E-01

[0037] 对于具有 $W=1eV$ 的“粘性”化合物,如果一般而言把离子化室均匀加热到 $250^{\circ}C$,则源响应时间可以保留在 $20ms$ 。但是,如果在 $50^{\circ}C$ 或者大约 $50^{\circ}C$ 更低将有冷点,则响应时间升高至 2 秒。因而,保持低响应时间可以如下来控制:(a)使用EI源的均匀加热,(b)使用具有更低吸附能量的内表面材料,及(3)最小化源的内表面面积。

[0038] 关于源的内表面,虽然源中的被分析物浓度可以至少部分地由出口小孔A的面积来控制(浓度与被分析物质量通量除以泵送速度成比例),但是被分析物与壁的碰撞次数 N 和源响应时间 $N*\tau_A$ 一般与内表面和小孔表面之比成比例 $N\sim S/A$ 。因此,在恒定的小孔尺寸,源尺寸的减小减少响应时间,而不从本质上降级被分析物浓度。在实施例中,源尺寸要减小至大约 $5mm$ 。

[0039] 现在参考图4和图5,分别以组装格式和分解格式示出了等温的封闭且脉冲式离子源41的实现。在一个实现方式中,源41包括:脉冲式提取器43、等温罩48、电子发射器51e、一对正偏置缝隙51、排斥器52、底部衬里53、基底54(53和54)、一个或多个支架57、陶瓷隔离体58、保持器59以及真空安装法兰60。

[0040] 在一个实现方式中,并且如所示出的,脉冲式提取器43可以被网格覆盖。

[0041] 在一个实现方式中,内衬44由低吸附材料(例如,不锈钢)制成,并且定义电子缝隙46、传输线入口47和小孔45。在一个实现方式中,内衬44可以被网格覆盖。

[0042] 继续参考图4和图5,等温罩48可以包括导热材料,诸如像铝、铜、镍或银。其它材料也可以使用并且实施方式不应当由此受限。此外,等温罩48可以包括传输端口50和小孔49,以暴露具有电子发射器51的内衬44。

[0043] 如所绘出的,两个电子发射器51e可以在源41的相对侧上提供。但是,应当认识到,可以使用单个电子发射器并且本公开内容不应当局限于附图中所绘出的内容。

[0044] 在一个实现方式中,基底54包括导热材料并且包括加热器55和热电偶(未示出),并且在其中定义通风孔56,以改进排斥器52下面的被分析物排空。

[0045] 在一个实现方式中,支架57设置在基底54和真空安装法兰60之间并且定义用于隔离陶瓷隔离体58、排斥器52的至少一部分以及保持器59的体积。在一个实现方式中,支架57是固定的、管状的并且包括具有一般低导热性的材料(例如,不锈钢管)。

[0046] 在一个实现方式中,提供源真空室(未示出)并且由低吸附和非多孔材料(比如不锈钢)制成。在一个实现方式中,真空室可以加热到大约100℃,以防止被分析物分子在真空室壁上的累积。在一个实现方式中,源由可以包括过滤器(例如,油过滤器)的涡轮泵泵送。在一个实现方式中,冷表面(未示出,例如珀耳帖冷却器)在真空室中引入,以便在操作期间吸附油和烟雾并且在各个分析过程之间将其释放。

[0047] 在操作中,等温罩48高效快速地从导电基底54和发射器51传输热量(例如,辐射热量)并且使由内衬44、底部衬里53和排斥器52构成的离子化室的温度均衡,由此防止从内衬和排斥器的辐射热损耗。从内衬44顶表面的冷却可以通过罩子48的宽上环和衬里44的上环之间的有效传热来补偿。作者的实验研究显示,这种离子源可以在小于10度的梯度内被均匀加热。基本上同时,基底54和罩子48的导热材料不暴露给被分析物,因为源的内表面是由相对惰性的衬里44和53以及由排斥器52形成的。示例源证明两个要求都可以达到:(a) 源的均匀温度,及(b) 离子化室内材料的低吸附。

[0048] 在一个实现方式中,封闭源的响应时间可以通过小型化来增强。在一个实施例中,把源尺寸减小到大约5mm看起来产生几个优点。其中,(a) 整体表面积作为室尺寸的平方减小;(b) 辐射热损耗与外表面成比例地减少;(c) 壁的导热性提高。在一个实施例中,以上所述可以允许没有热罩的源。在这种实现方式中,整个室可以包括低吸附材料,诸如不锈钢等。

[0049] 在一个实现方式中,离子存储可以通过离子在侧面并沿着电子束方向的静电排斥来增强。在一种特定的实现方式中,这种排斥是通过离子室46和衬里44(例如,被陶瓷隔离体隔离)之间形成静电偏置和排斥器52的推性低偏置来布置的。在另一种特定的实现方式中,另外一组正偏置缝隙(未示出)插入发射器51和衬里44之间。如在发明人的实验中发现的,静电侧排斥同时提供从电子束区域除去缓慢电子的优点,由此增强离子存储能力并且提供“更冷的”(即,更不受激发的)离子包。

[0050] 直接提取脉冲式离子源的几个其它参数可以基于如在标题为“Time-of-flight Mass Spectrometer with accumulating Electron Impact Ion Source”的共同未决专利申请(PCT/US2011/048198)中描述的作者的实验研究来估计,该专利申请的全部内容通过引用被结合于此。例如,该共同未决的申请预期“封闭”源在电子束中累积离子持续大约600us的一段时间、发射离子包、使它们经过传输光学器件,然后通过正交加速器加速离子包进入多反射TOF MS。应当指出,与以上所讨论从源中进行直接脉冲式提取相反,所述装置使用正交加速。实验表明,尽管在传输离子光学器件中有大约10倍的离子损耗,但灵敏度被测为100ions/fg(离子/fg)。电子束存储能力以600us的脉动周期在大约100pg/秒的负荷饱和。因而,可以估计直接提取“封闭”源的灵敏度为1000ions/fg并且在单级反射TOF的30us周期有2ng/秒的饱和限值。因此,即使考虑“封闭”源与现有技术“开放”脉冲式源相比有大约100倍的更好免疫力,也可以预期检测限值更确切地由化学本底限制。

[0051] 应当认识到,封闭源中被分析物的集中会导致离子源存储能力的过早饱和。因此,脉冲源可以在高提取频率操作,类似于其全部内容通过引用被结合于此的PCT/US2011/

048198。在一种特定的方法中,脉冲周期设置成比TOF MS中的离子飞行时间更短,并且窄质量范围被通过源的脉冲式偏转器选择。预期这种方法优于由空间电荷造成的离子存储限制的任何可能效果并且预期它能够在痕量分析中提供最大灵敏度和动态范围。在另一种特定的方法中,类似于其全部内容通过引用被结合于此的W02011107836的方法,频繁的源脉冲伴随着脉冲时间的编码,使得整个质量范围频谱可以利用解码算法来恢复。与常规飞行时间仪器相比,以上方法特别适于与具有延长的飞行时间但是具有更高解析力的多反射质谱仪结合。

[0052] 此外,在实施例,中被分析物流可以被稀释,以减少进入离子化室的氦通量并且改进EI分析的整体动态范围。

[0053] 现在参考图6,与密封的样本注入布置相反,绘出了布置62,由此分子分离发生在“封闭”脉冲式源的前面。如所说明的,该布置还包括用于密封样本注入的传输线63、入口源分离器64、用于隔开的离子注入的传输线65以及对准块66。

[0054] 在操作中,在一个实施例中,传输线65具有用于GC列内部的轴向对准的内部插入物(未示出并且利用对准块66与分离器64对准(例如,全都在地电势))。在一个实施例中,传输线65和分离器64之间的距离是1-3mm的量级,而分离器小孔是1mm的量级。预期这种方案能够把氦流滴落到分离器中并且富集重的被分析物成分,即,预期涌现的氦射流中被分析物分子的空间损耗小于氦中性的空间损耗。但是,即使在缺少富集效应的时候,所推荐的方案也预期提供几个益处:(a) 源中更低的氦密度会减少在离子脉冲式提取时由于气体散射的离子;(b) 更低的氦浓度会增强离子存储能力并减少离子包发散;(c) 稍微更低的样本流可以提供进入微GC列的最大负荷(大约10ng进入GC列)与源的扩展存储限制之间的匹配;及(d) 改进的EI频谱视图(即,使这种频谱更接近标准的NIST库谱)。

[0055] 在一个实现方式中,并且如所示出的,过量的氦流可以利用泵送室67和泵68被泵送走,优选地是在涡轮泵3P的差分泵送端口。

[0056] 参考图7,在一个实现方式中,EI源真空室可以与TOF MS分析器室结合成单个真空室3。例如,在5-10倍更低的氦流(0.1-0.2mL/min),组合真空室中的气压变得小于 $1\text{E}-5\text{Torr}$,这适合具有0.5-1m短飞行路径的TOF MS。在一个实现方式中,来自GC或GCxGC 9并且经传输线8的过量氦流可以被双端口涡轮泵78的差分端口76向下泵送,而主端口77用于泵送真空室3。氦流和被分析物流的一部分在EI源72的入口经分离器74被采样。此外,单个真空室中的整个仪器放松了几个机械约束。

[0057] 虽然已经参考优选实施例描述了本发明,但是,对本领域技术人员来说,在不背离如所附权利要求中阐述的本发明范围的情况下,很显然可以对形式和细节进行各种修改。

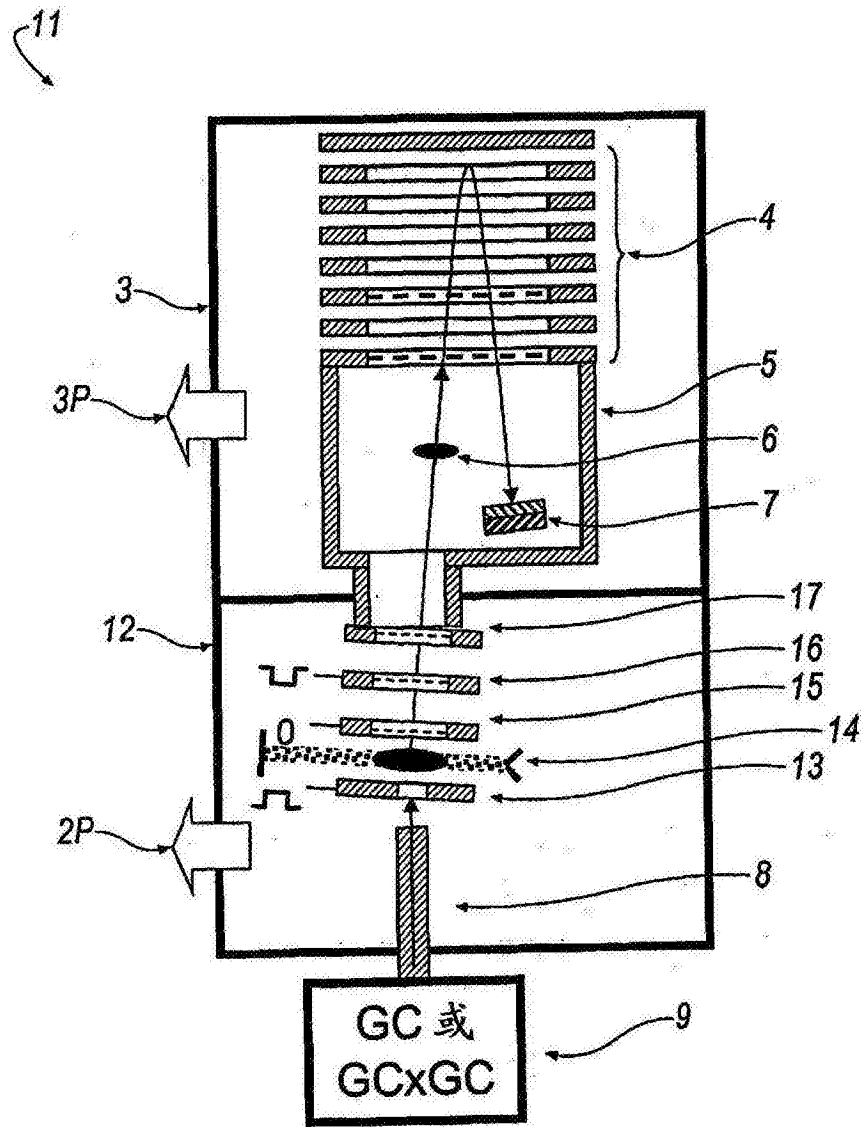


图1

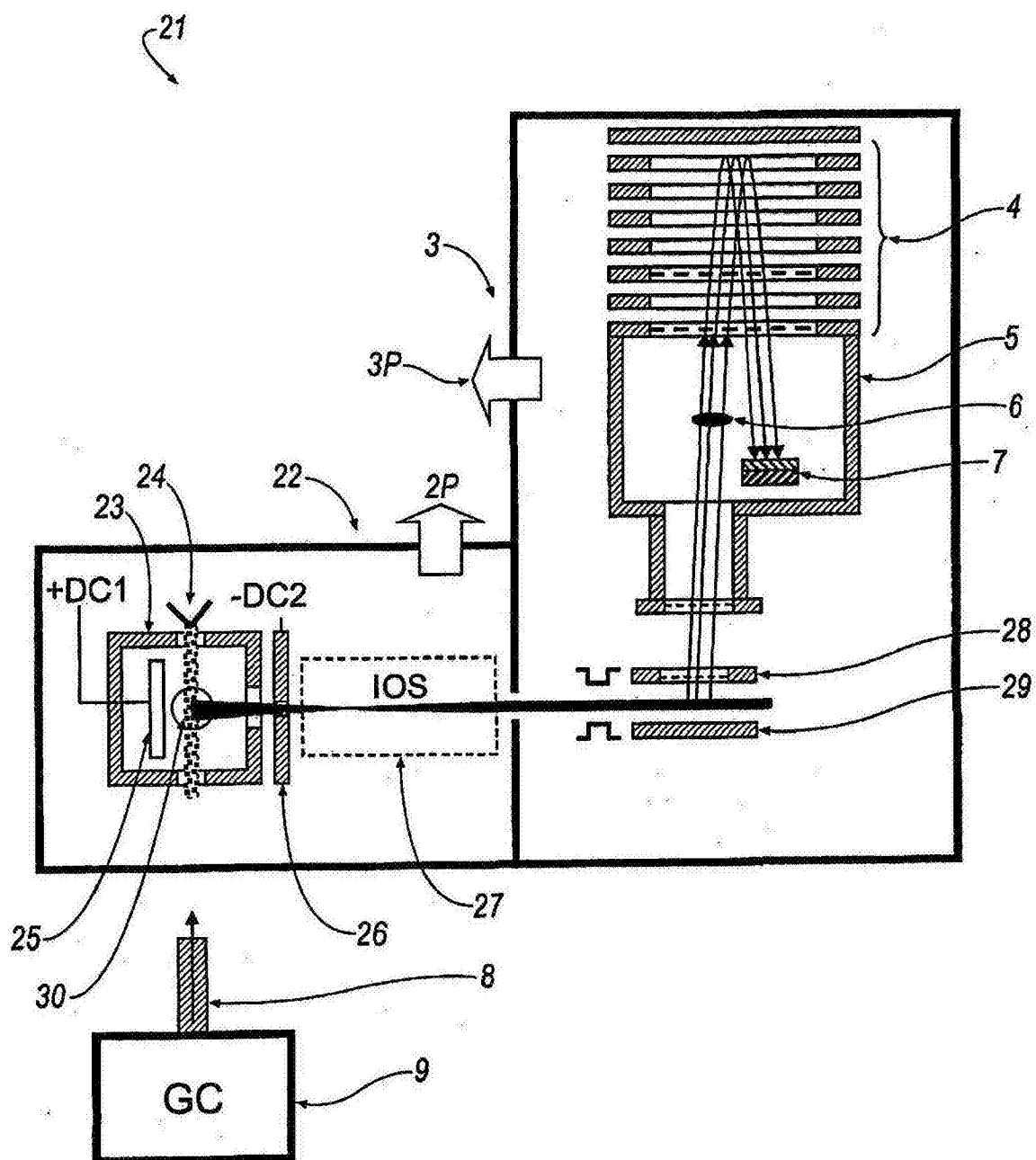


图 2

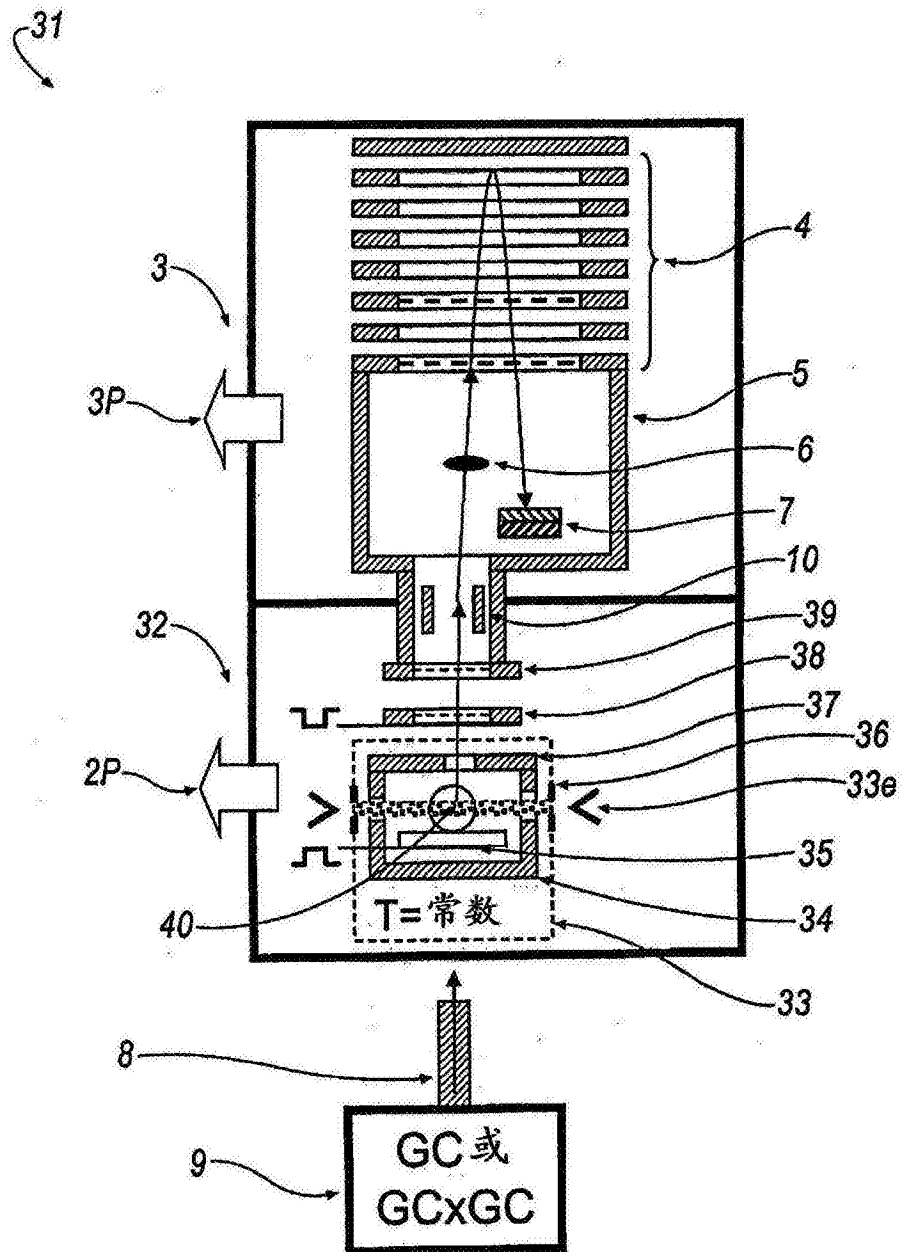


图3

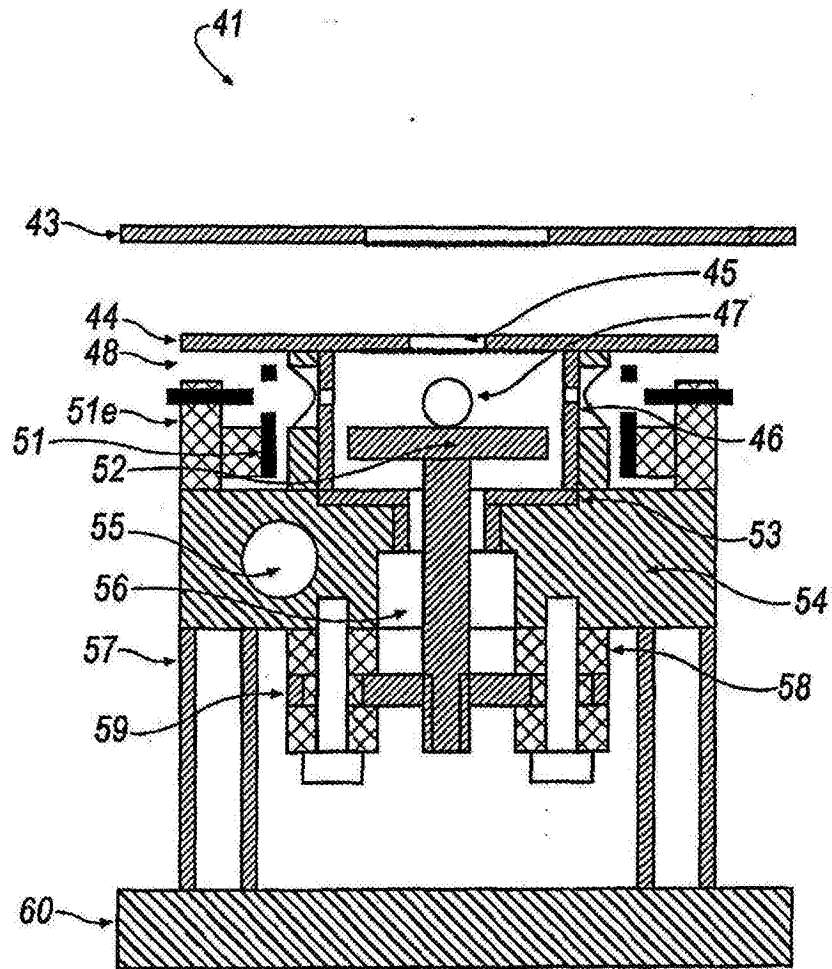


图4

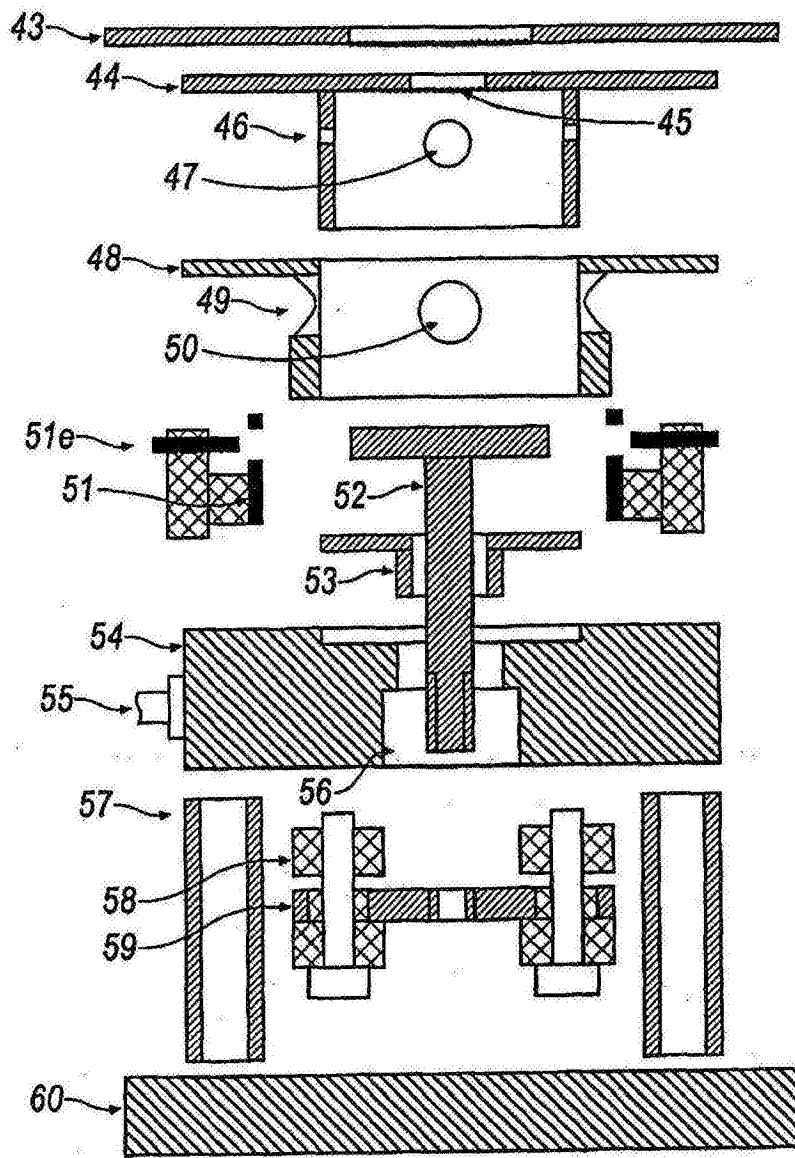


图5

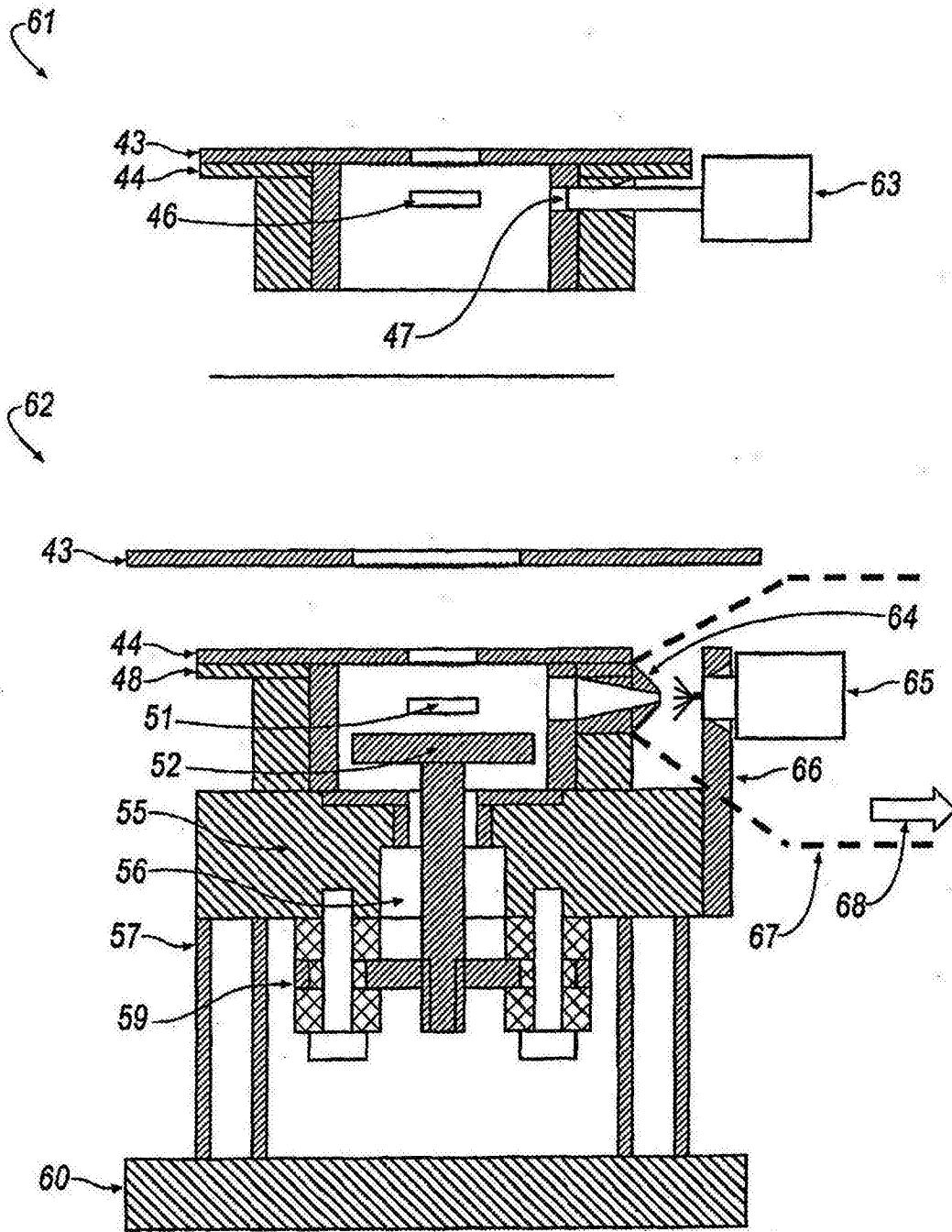


图6

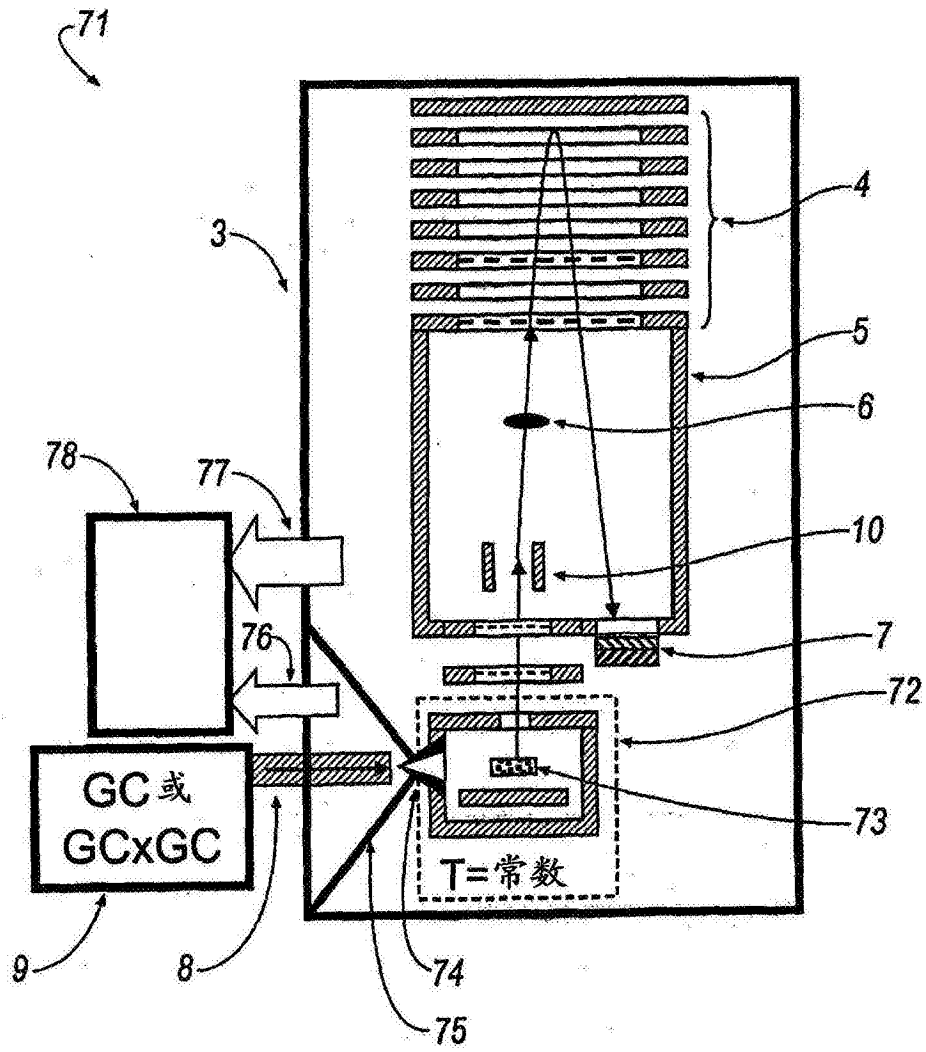


图7