

(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
2016 年 9 月 15 日 (15.09.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/141733 A1

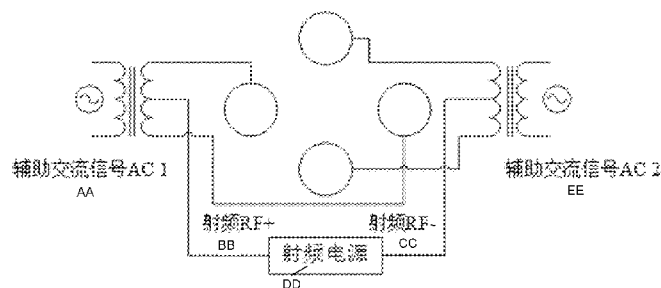
- (51) 国际专利分类号:
H01J 49/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/095259
- (22) 国际申请日: 2015 年 11 月 23 日 (23.11.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510099378.6 2015 年 3 月 6 日 (06.03.2015) CN
- (71) 申请人: 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN];
中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。
- (72) 发明人: 党乾坤 (DANG, Qiankun); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 谢小东 (XIE, Xiaodong); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 徐福兴 (XU, Fuxing); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 陈银娟 (CHEN, Yinjuan); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。 丁传凡 (DING, Chuanfan); 中国上海市杨浦区邯郸路 220 号, Shanghai 200433 (CN)。

- (74) 代理人: 上海华工专利事务所 (普通合伙)
(SHANGHAI HUAGONG PATENT AGENCY); 中国上海市浦东新区高科西路 551 号 A703 室, Shanghai 200126 (CN)。
- (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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)。

[见续页]

(54) Title: ION EXCITATION METHOD IN LINEAR ION TRAP

(54) 发明名称: 一种线性离子阱中激发离子的方法



AA AUXILIARY ALTERNATING CURRENT SIGNAL AC 1
BB RADIO FREQUENCY RF+
CC RADIO FREQUENCY RF-
DD RF POWER SUPPLY
EE AUXILIARY ALTERNATING CURRENT SIGNAL AC 2

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of mass analysis instruments. Disclosed is an ion excitation method in a linear ion trap. The method comprises: in a linear ion trap, and at an ion collision-induced dissociation stage, simultaneously applying an auxiliary excitation signal in radial X and Y directions thereof; increasing the kinetic energy of ions in the two directions, thereby increasing collisions with a center gas to cause dissociation; and converting the kinetic energy to internal energy to achieve tandem mass spectrometry analysis. The kinetic energy in the X and Y directions of the ion is increased, and compared to a conventional dissociation method in which ions are primarily excited in one direction, more kinetic energy is converted to internal energy, thus improving dissociation efficiency, shortening reaction time, and addressing a low mass cutoff effect in the ion trap.

(57) 摘要: 一种在线性离子阱中激发离子的方法, 属于质量分析仪器的技术领域。在线性离子阱中, 在离子碰撞诱导解离阶段, 在其径向 X 和 Y 方向同时施加辅助激发信号, 提高离子两个方向的动能, 进一步与中心气体碰撞而发生解离, 将动能转换为内能, 以实现串联质谱分析。离子 X 方向和 Y 方向的动能都得到增强, 较传统的离子主要在一个方向激发的解离方式, 有更多动能转换为内能, 从而可以提高解离效率, 缩短反应时间, 改善离子阱中低质量截止效应。



WO 2016/141733 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种线性离子阱中激发离子的方法

技术领域

本发明属于质量分析仪器技术领域，具体涉及一种在线性离子阱中激发离子的方法。

背景技术

质谱仪已被广泛应用于生物学，食品安全，制药工业，环境监测和国土安全等领域。它具有优异的对化学物质进行定性和定量的能力。串联质谱是分析化合物结构和确定化合物种类的核心手段。在质谱中，有一系列的串联质谱方法，如红外多光子解离，电子转移解离，电子捕获解离，质子转移解离和碰撞诱导解离等。其中碰撞诱导解离由于容易实施，且产物容易预测等优势，应用最为广泛。

线性离子阱是一种重要的质谱装置，既可以存储离子，也可以对离子进行质量分析。它可以单独作为质量分析器，也可以与其它质量分析器，如飞行时间，四极杆等串联使用，实现更为复杂的功能。作为质量分析器，它具有结构简单，体积小，可在较低真空度下工作，单一阱中即可实现串联质谱功能等优势。与其它质量分析串联时，可用来选择离子，累积离子提高灵敏度，进行分子离子反应等。

离子阱中碰撞诱导解离过程一般分为以下几步：第一，隔离母离子，通过反傅里叶变换波形或者正反扫描或者稳定图顶点隔离等手段将感兴趣的离子选择出来。第二，碰撞诱导解离阶段，一般通过施加一与离子久期频率匹配的辅助交流电压（即 AC），使离子振动幅度增大，而接近电极边缘，从而从射频（即 RF）场吸收更多能量，动能增大，在与中性气体分子碰撞过程中，不断将动能转换为内能，实现解离。

在碰撞诱导解离阶段，离子必须有足够的动能才能与气体碰撞解离，离子所能达到的最大动能由其 q 值决定，线性离子阱中 q 的关系式如下：

$$q = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2}$$

其中， q 是与射频 RF 电压幅值成正比的关系式，其中 V 是射频 RF 电压信号的零峰值， m 和 e 分别是离子的质量和电荷数， r_0 是场半径， Ω 是射频电压信号的圆频率。

离子在阱中的运动，可以看做是在一个势阱中运动，其动能不能超过势阱的深度。

由于在理想四极场中，离子在 x 和 y 方向的运动互不影响，因此只需每个方向的动能不超过势阱的深度即可。对于 $q < 0.4$ ，阱深的近似表达式为：

$$D_x = D_y = \frac{qV}{4}$$

实现碰撞诱导解离，q 的取值必须适合，如果太小，离子将得不到足够的动能，不能实现解离；如果太大，由于低质量截止效应，更多的碎片离子检测不到。低质量截止效应是指对于 q 值大于 0.908 的离子，处于离子阱稳定图区域之外，运动处于不稳定状态，不能被存储。一般情况下 q 值选取在 0.2 至 0.4 之间，在保证解离充分情况下，q 值越小越好。

解决低质量截止的方法主要有两种。第一就是尽可能的降低 q 值，如非专利文献 1 报道了通过加热缓冲气体，使离子初始内能增加，而降低 q 值得方法。第二，离子碰撞解离又可分为离子激发和离子解离两个过程，可使离子激发在较高 q 值进行，然后迅速降低 q 值，从而使离子解离在较低 q 值发生，如非专利文献 2 报道了脉冲 q 值解离方法（PQD）。

目前，线性离子阱中的传统碰撞诱导解离方法，仅在阱的一对电极上施加辅助激发信号，因为理想四极场中两个方向运动互不影响，主要引起离子在 x 或者 y 方向激发。如果能使离子在两个方向上同时激发，相较单向激发，离子的平均动能和最大动能都得到提高，从而可以降低 q 值。

非专利文献 1: Racine A.H., Payne A. H., Remes P. M., Glish G. L. Thermally assisted collision-induced dissociation in a quadrupole ion trap mass spectrometer. Anal. Chem. 78, 4609–4614 (2006)

非专利文献 2: Schwartz, J.C., Syka, J.E.P., Quarmby, S.T. Proceedings of the 53rd ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics; San Antonio, TX, June 5 – 9 (2005)。

发明内容

本发明的目的在于提供一种能够提高离子的平均动能和最大动能的在线性离子阱中激发离子的方法。

本发明提供在线性离子阱中激发离子的方法，是使线性离子阱中离子同时在 x 和 y 方向激发，从而提高离子平均动能和最大动能。具体实现方式，是在 x 和 y 两对电极上

以偶极的方式分别施加一辅助交流电压，即相对的一对电极上所施加的交流信号的相位相差 180 度；或者，在 x 和 y 两对电极上以单极的方式分别施加一辅助交流电压，即仅在单个电极上施加交流信号。

线性离子阱中，传统离子激发方式主要引起离子在单一坐标方向上幅度增大。在纯四极场中，离子幅度与平均动能有如下关系：

$$E_r = \frac{m\Omega}{8} r_i^2 v_{21}^2(0, q) + \frac{m}{2\gamma_1^2} v_{22}^2(0, q)$$

其中， m 是离子质量， Ω 是射频圆频率， r_i 是最大离子运动半径， $\frac{1}{\gamma_1}$ 最可几离子热速度， $v_{21}^2(0, q)$ 和 $v_{22}^2(0, q)$ 仅与射频场有关的项。离子动能主要由第一项决定，可见动能与运动半径的平方是正比关系。又

$$r_i^2 = x_i^2 + y_i^2$$

故当两个方向幅度都增大时，离子会不再沿着 $x=0$ 或 $y=0$ 运动，而是 xy 平面与坐标轴有一定夹角的运动，半径会更大而增加离子的平均动能。

另外，在 xy 平面，离子运动的势阱深度关系式如下：

$$D_{xy} = D(1 + \tan^2 \theta)$$

$$\theta = \begin{cases} \phi & 0 \leq \phi \leq 45^\circ \\ 90^\circ - \phi & 45^\circ \leq \phi \leq 90^\circ \end{cases}$$

其中 D 是在单一方向 x 或 y 方向的势阱深度， ϕ 为离子位置与原点的连线与 x 轴的夹角（小于 90 度）。

可见，沿着一定夹角运动，势阱更深，所能达到的动能也更大。

此外 x 和 y 方向运动同时激发，离子处于较高动能的时间更长。因为单一方向激发动能随时间变化近似呈现正弦波的变化，所以在一个周期内，有部分时间短动能位于最低值附近，而同时激发时，即使 x 方向动能处于最低值，y 方向动能可以处于较高值，从而提高平均动能。

本发明实现离子两个方向同时激发的方式，也可在 x 和 y 两对电极上以单极的方式分别施加一辅助交流电压，即仅在单个电极上施加交流信号。

本发明中，所施加的辅助交流信号可以是具有单一频率的交流信号，如正弦波，矩

形波，三角波。

本发明中，所施加的辅助交流信号可以是包含多种频率叠加的交流信号，如噪声信号，反傅里叶变换的信号。

本发明中，x 和 y 电极上所施加的两个交流信号，可以类型完全相同，如都是正弦波。对于相同类型的信号，其幅度可以不同，其频率可以不同，其相位差可以从 0 到 360 度变化，但不包括 90 度。

本发明中，x 和 y 电极上所施加的两个交流信号，可以类型完全不相同，如 x 电极上是正弦波，y 电极上是包含多个频率的正弦波。

本发明中，同时在 x 和 y 电极上施加交流信号的阶段，为离子发生解离的阶段。

本发明中，线性离子阱包括作为离子阱使用的四极杆，包括双曲面线性离子阱，包括矩形离子阱，包括三角离子阱，包括其它各种形状或结构的线性离子阱。

本发明的优点在于可以使离子在 x 和 y 两个坐标方向运动都得到激发，而相较仅在一个方向激发，离子获得更高的动能，与气体碰撞过程中有更多动能转换为内能，从而更加容易发生解离。进一步可以降低所需的 q 值，观察到更多的碎片离子，改善低质量截止问题。同时，与现有单向激发条件相同时，可以加快解离速率，缩短解离时间，提高碎裂效率和碰撞诱导解离效率。

附图说明

图 1：以四极杆作为线性离子阱的模型，本发明以偶极方式实施的辅助电压信号施加图。

图 2：本发明具体实施例 1 的实施电路示意图，其中三角电极离子阱作为线性离子阱。

图 3a：为实施例 1，10 个质荷比 556 的离子在 20ms 内传统单向激发下的离子运动轨迹模拟图。

图 3b：为实施例 1，10 个质荷比 556 的离子在 20ms 内本发明的双向激发下的离子运动轨迹模拟图。

图 4a：为实施例 1，质荷比 556 的离子在传统单向激发下的离子 x 方向运动轨迹随时间变化模拟图。

图 4b：为实施例 1，质荷比 556 的离子在本发明的双向激发下的离子 y 方向运动轨迹随时间变化模拟图。

图 5a：为实施例 1，质荷比 556 的离子在传统单向激发下的离子径向动能 E_r 随时间

变化模拟图。

图 5b: 为实施例 1, 质荷比 556 的离子在本发明的双向激发下的离子径向动能 E_r 随时间变化模拟图。

图 6: 为实施例 1 的仪器平台结构示意图。

图 7a: 为实施例 1, 在传统单向激发 (1 代表) 和本发明的双向激发 (2 代表) 两种情况下, 脑啡肽样品的碎片离子 a_4/b_4 的比值随 q 值的变化关系图。

图 7b: 为实施例 1, 在传统单向激发和本发明的双向激发两种情况下, 脑啡肽样品的碎裂效率随 q 值的变化关系图。

图 8a: 为实施例 1, 在激发幅度为 200mV, 激发时间为 20ms, 获得相同能量沉积 (碎片离子 a_4/b_4 为 3), 单向激发下, 脑啡肽样品的串级质谱图。

图 8b: 为实施例 1, 在激发幅度为 200mV, 激发时间为 20ms, 获得相同能量沉积 (碎片离子 a_4/b_4 为 3), 双向激发下, 脑啡肽样品的串级质谱图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明, 以更好的了解本发明。

本技术方案通过在线性离子阱 x 和 y 两个方向施加辅助激发信号, 使离子阱中的离子在两个方向运动都得到激发, 从而与传统的单方向激发方式对比在相同条件下离子获得更高的动能, 进一步激发的离子与气体分子碰撞而沉积更多的内能。图 1 为该发明实施方案之一, 以偶极方式施加辅助激发电压信号的结构示意图。图中四级杆作为线性离子阱的模型, 但该发明适用于所有线性离子阱。射频 RF 电源输出两路相位相反的射频 RF 信号, 两路信号分别通过耦合线圈耦合一个辅助交流信号 AC, 然后分别施加到一对相对的电极上。在每对电极的两个电极上, 射频 RF 信号完全相同, 辅助激发信号 AC 相位相差 180 度。此即为偶极施加方式。如果仅在每对电极中的一个电极上施加辅助交流信号 AC, 则为单极施加方式。两种方式都可实施本发明。耦合的辅助交流信号 AC 可以是各种类型的单一频率的交流信号, 如正弦波信号, 三角波信号, 方波信号等, 也可以是多种频率叠加的交流信号, 如噪音信号, 反傅里叶变换信号等。耦合到两对电极上的两路辅助交流信号 AC1 和 AC2, 可以是相同类型的交流信号, 如都是正弦波信号, 也可以是不同类型的交流信号, 如 AC1 是正弦波, AC2 是方波。其中, 如果是单一频率的相同类型的交流信号, 如单一正弦波信号, AC1 和 AC2 可以完全相同, 包括幅度、频率、相位皆相同, 也可以幅度、频率和相位三者有一不同, 也可以三者有两不同, 也可以三

者皆不同。如是单一频率的方波信号，两路信号的占空比可以相同也可以不同。

具体实施例 1，电压信号施加示意图如图 2。该方案的离子阱选择三角形电极的线性离子阱，以偶极方式施加同一辅助正弦波交流信号 AC 至离子阱的两对电极。测控系统输出的辅助交流信号 AC，先分成两路，一路直接与射频 RF 信号耦合施加到一对电极上，另一路通过可控制的信号开关再与射频 RF 信号耦合施加到另一对电极。该信号开关可以控制该路辅助交流信号在不同时序阶段内输出与不输出。实际实验过程中，串级质谱包括三个重要阶段，离子隔离，离子碰撞诱导解离阶段，离子扫描阶段，仅在离子碰撞诱导解离阶段打开开关，输出辅助交流信号，其它阶段开关关闭。如果是传统的激发解离方法，则开关始终关闭，无辅助交流信号输出。

图 3-图 5 是对该实施例 1 中实施方案进行理论模拟的结果。具体模拟条件为质荷比为 556 的离子的 $q=0.25$ ，激发信号幅度为 100 mV，碰撞气为氦气，气压为 0.08 mTorr，温度为 300 K。

图 3 显示的是该发明的双向激发与传统的单向激发两种情况下，激发信号频率分别调节至最优值，即离子动能最大，其他条件完全相同，离子在 X 和 Y 方向偏离的位移随时间变化关系对比图。可见该发明的方案可以使离子在两个方向同时得到明显的激发。

图 4 进一步显示离子在 xy 平面的运动轨迹模拟图，传统的单向激发离子主要沿着 $y=0$ 直线运动，而本发明双向激发离子沿着 $x=y$ 直线运动，偏离坐标轴一定角度，使离子运动的幅度更大，而获得更高的动能。

图 5 显示的是离子的单双向离子动能随时间变化关系图，双向激发的最大动能为 32eV，而单向为 25eV，该方法提高离子动能将近 30%。

图 6-图 8 是对是实施例 1 中的实验方案进行实验验证的结果。

本实验室自行设计和加工的电喷雾离子源-三角形电极离子阱质谱仪器系统，其结构如图 6 所示。仪器由三级差分真空系统构成，离子阱所在真空腔内真空度可达 10^{-5} Torr，氦气作为冷却气，气压维持在 8×10^{-5} Torr。电喷雾离子源产生的离子通过采样板小孔，取样锥孔进入第二级真空腔，在长 200 mm 的四极离子导引杆传输作用下，进入三角形电极离子阱质量分析器。试剂：亮氨酸脑啡肽 (Leucine enkephalin, m/z 556, 吉尔生化上海有限公司)，溶剂采用甲醇：水=50:50，其中含有 0.5%的醋酸。

脑啡肽样品是研究电喷雾质谱的离子解离的标准样品，其碎片离子 a4 和 b4 的比例能反应离子沉积内能的多少，该比例越大，沉积的内能越大。图 7 和 8 中的实验条件如

下：解离时间为 20 ms，激发信号幅度为 200 mV，激发频率通过优化使其碎裂效率最大或 a4 与 b4 的比值最大。

图 7a 反映母离子脑啡肽 q 在 0.23 至 0.42 范围内，本发明的离子双向激发较传统单向激发的 a4 与 b4 的比值更高，即沉积的内能更多，而且 q 越大这种效应越明显。

图 7b 反映在较低的 q 值，本发明的双向激发的碎裂效率更高。

在相同离子内能沉积情况下，由 a4 与 b4 的比值反映，皆为 3，图 8a 为传统单向激发的质谱图，q 为 0.33，图 8b 为本发明双向激发的质谱图，q 为 0.43，可见该方法能观察到更多碎片离子。

权 利 要 求 书

1. 一种在线性离子阱中激发离子的方法，其特征在于：离子发生解离阶段，在 x 和 y 两对电极上以偶极的方式分别施加一辅助交流电压，或者，在 x 和 y 两对电极上以单极的方式分别施加一辅助交流电压，使离子在径向 X 和 Y 方向同时激发。

2. 根据权利要求 1 所述的在线性离子阱中激发离子的方法，其特征在于所施加的辅助交流信号是具有单一频率的交流信号。

3. 根据权利要求 1 所述的在线性离子阱中激发离子的方法，其特征在于所施加的辅助交流信号是包含多种频率叠加的交流信号。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的在线性离子阱中激发离子的方法，其特征在于 x 和 y 电极上所施加的两个交流信号，类型完全相同，其幅度相同或不同，其频率相同或不同，其相位差从 0 到 360 度变化，但不包括 90 度。

5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的在线性离子阱中激发离子的方法，其特征在于 x 和 y 电极上所施加的两个交流信号，类型完全不相同。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的在线性离子阱中激发离子的方法，其特征在于所述线性离子阱包括作为离子阱使用的四极杆、双曲面线性离子阱、矩形离子阱或三角离子阱。

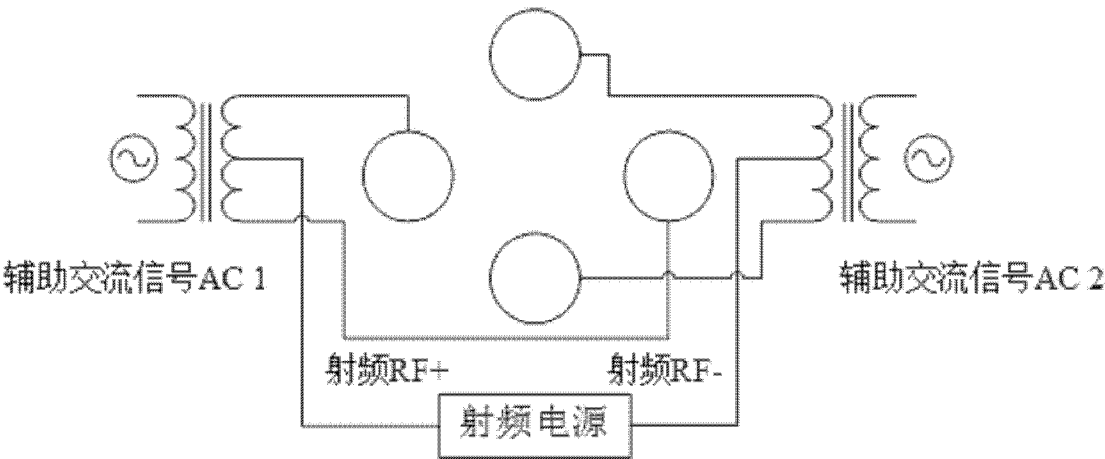


图 1

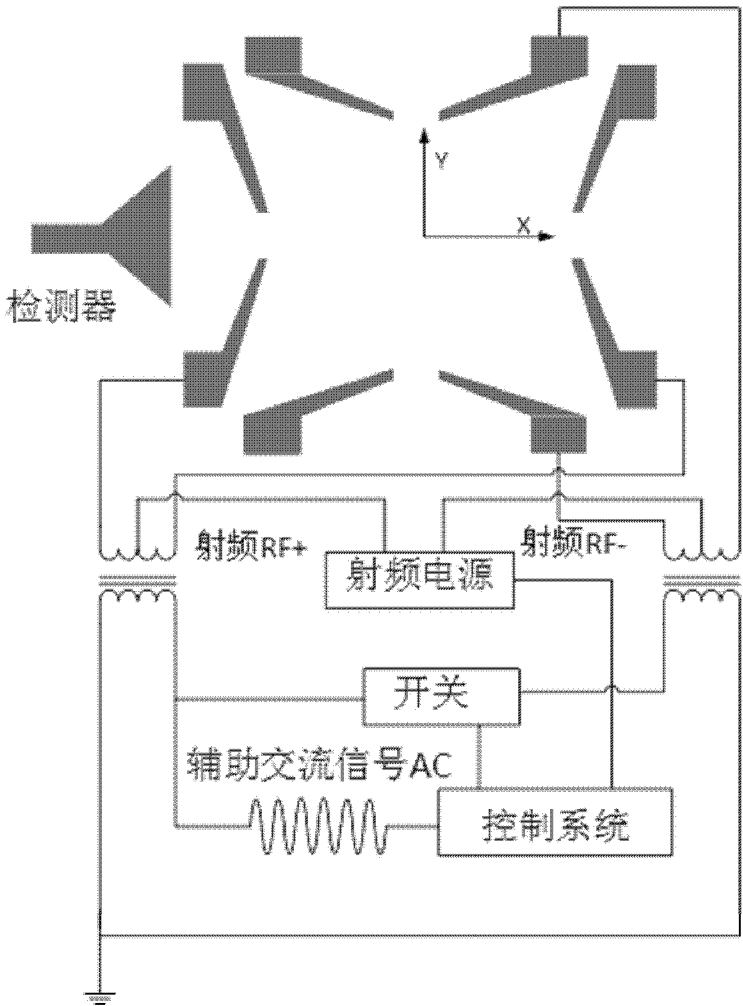


图 2

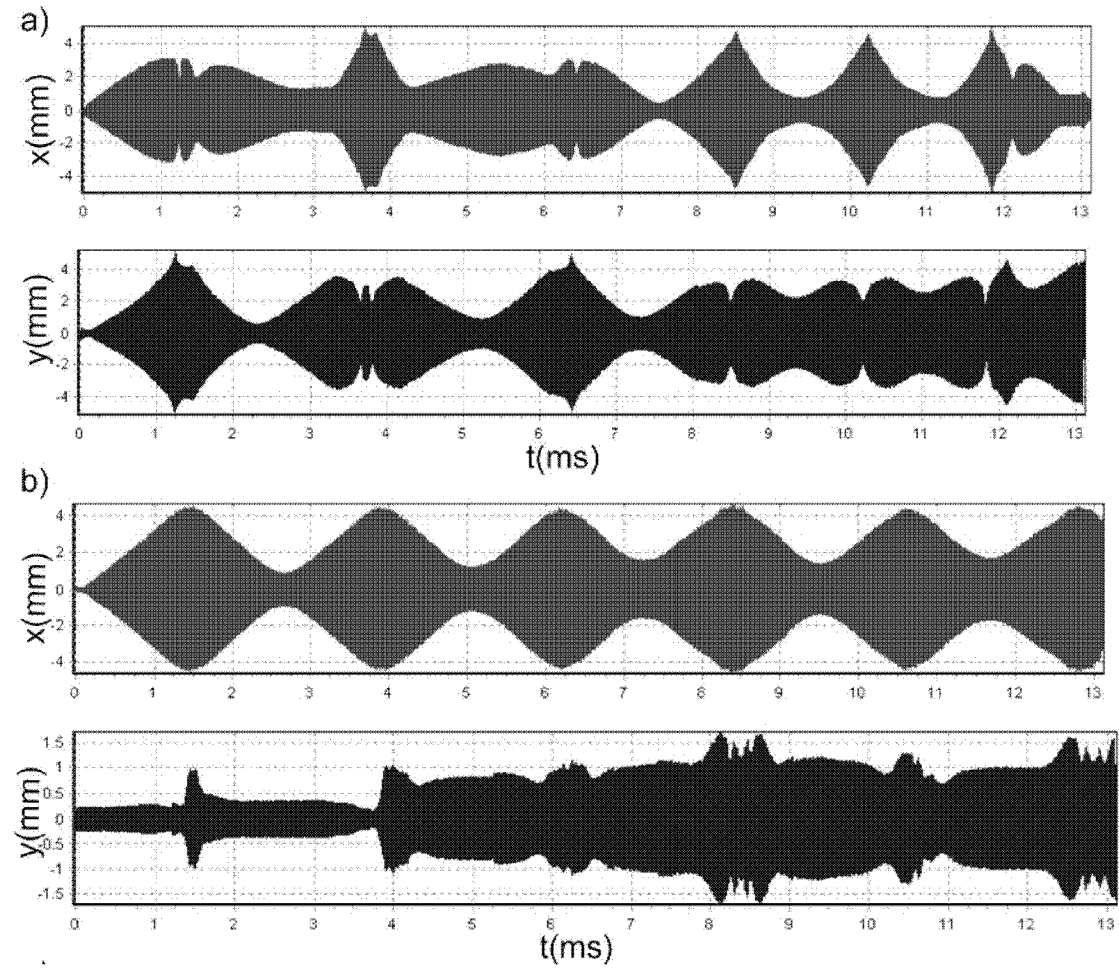


图 3

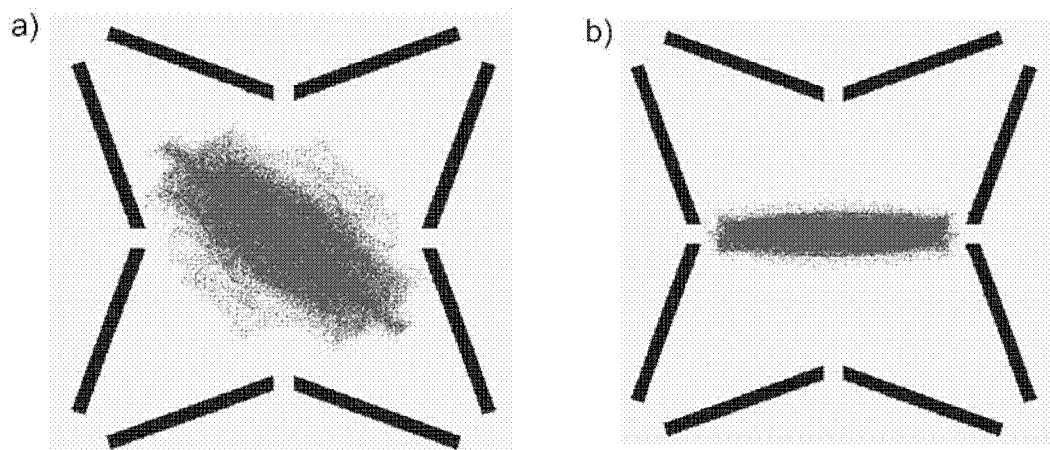


图 4

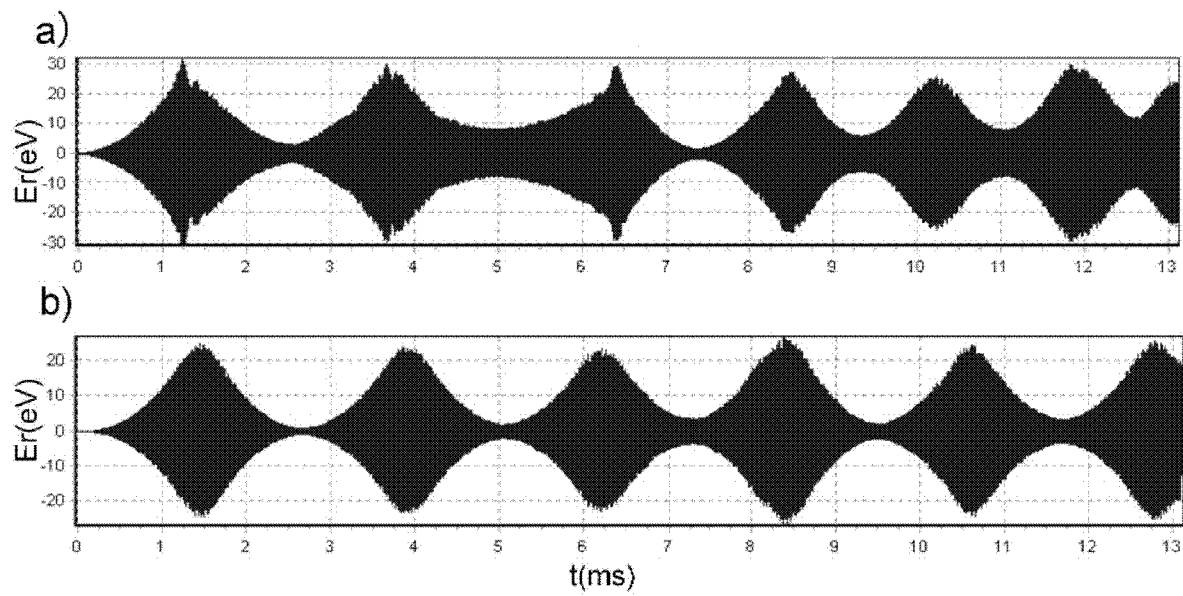


图 5

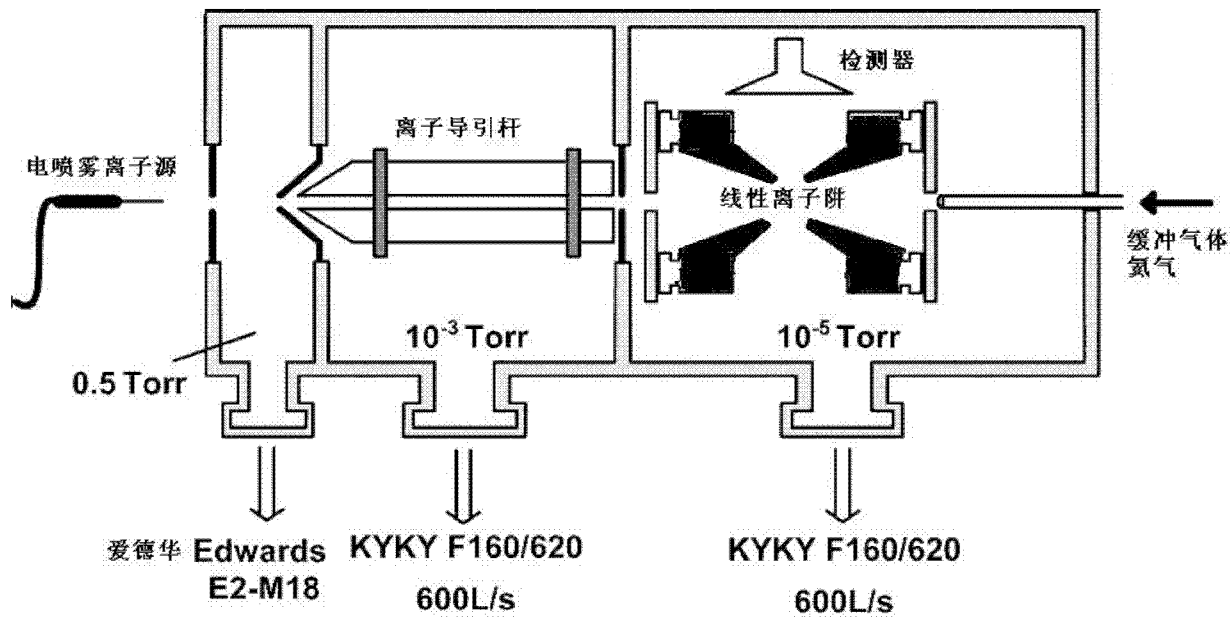


图 6

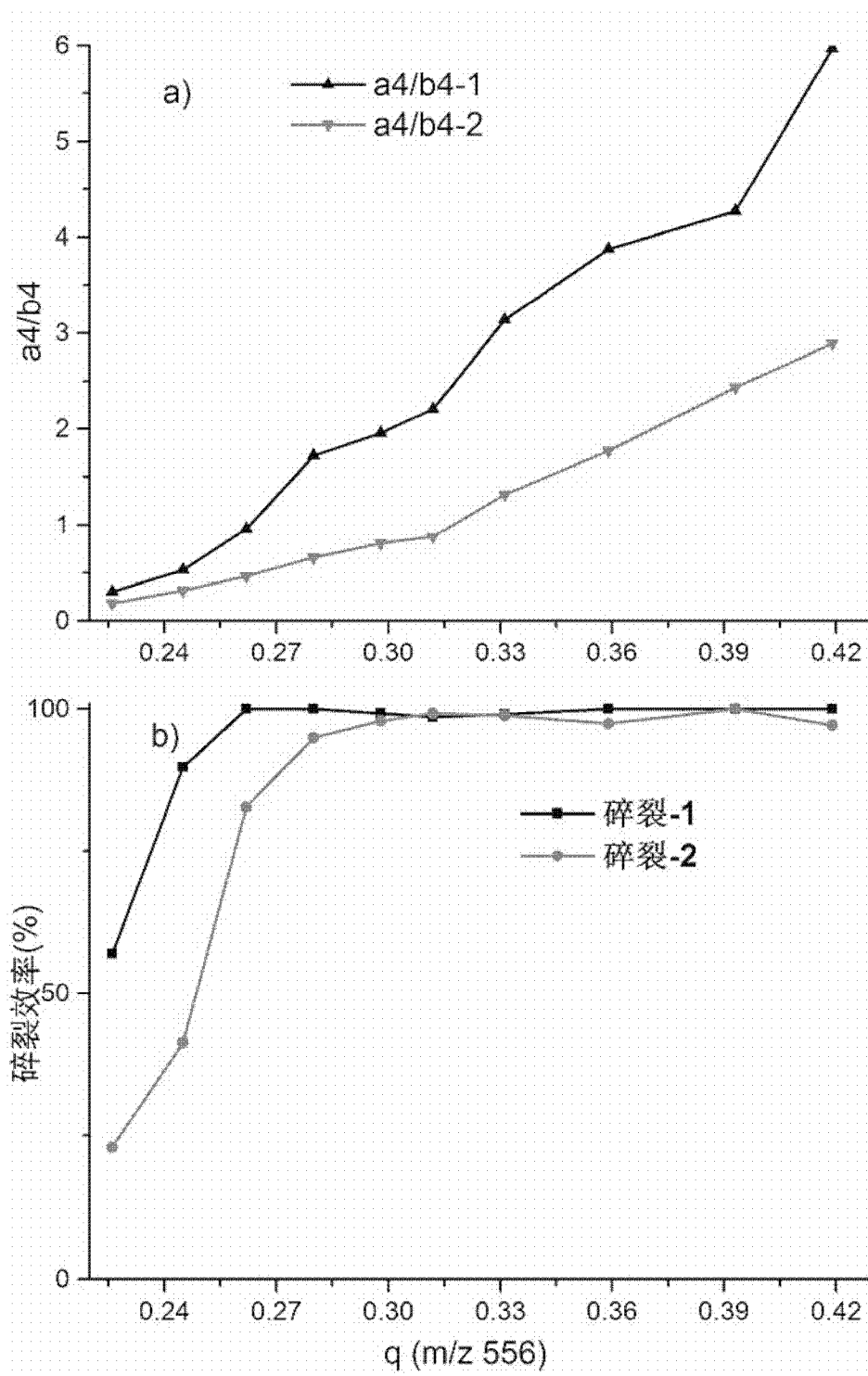


图 7

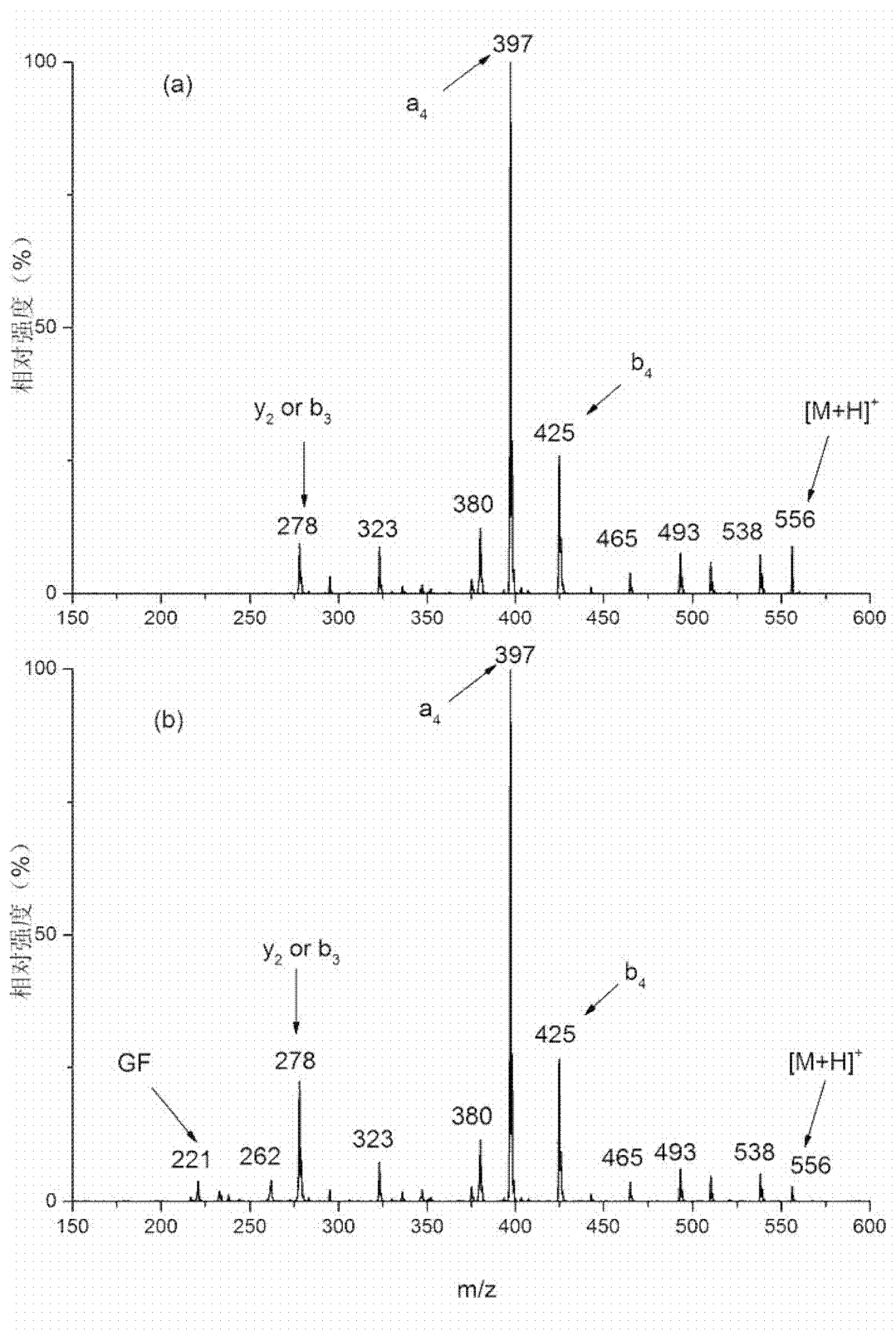


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/095259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J 49/10 (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 49/89+

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)

CPRS, CNTXT, VEN, CNKI, CNPAT: linear, ion, trap, excitation, AC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103354203 A (PURDUE RESEARCH FOUNDATION) 16 October 2013 (16.10.2013) description, paragraphs [0043]-[0086] , and figures 12 and 15	1-6
PX	CN 104810235 A (UNIV FUDAN) 29 July 2015 (29.07.2015) claims 1-6, description, paragraphs [0037]-[0049]	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 03 February 2016	Date of mailing of the international search report 17 February 2016
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHAO, Ying Telephone No. (86-10) 62089521

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/095259

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103354203 A	16 October 2013	CA 2513067 C	03 July 2012
		CA 2513067 A1	29 July 2004
		AU 2003300125 A8	10 August 2004
		EP 1588399 A2	26 October 2005
		US 2004135080 A1	15 July 2004
		US 6838666 B2	04 January 2005
		EP 1588399 A4	23 January 2008
		WO 2004063702 A3	25 November 2004
		WO 2004063702 A2	29 July 2004
		AU 2003300125 A1	10 August 2004
		CN 1788327 A	14 June 2006
CN 104810235 A	29 July 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/095259

A. 主题的分类

H01J 49/10(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)

H01J49/

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))

CPRS, CNTXT, VEN, CNKI, CNPAT: 线性, 离子阱, 激发, 交流, linear, ion, trap, excitation, AC

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
X	CN 103354203 A (珀杜研究基金会) 2013年 10月 16日 (2013 - 10 - 16) 说明书第0043-0086段, 附图12, 15	1-6
PX	CN 104810235 A (复旦大学) 2015年 7月 29日 (2015 - 07 - 29) 权利要求1-6, 说明书第0037-0049段	1-6

☐ 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

2016年 2月 3日

国际检索报告邮寄日期

2016年 2月 17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(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

授权官员

赵颖

电话号码 (86-10)62089521

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/095259

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	103354203	A	2013年 10月 16日	CA	2513067	C	2012年 7月 3日
				CA	2513067	A1	2004年 7月 29日
				AU	2003300125	A8	2004年 8月 10日
				EP	1588399	A2	2005年 10月 26日
				US	2004135080	A1	2004年 7月 15日
				US	6838666	B2	2005年 1月 4日
				EP	1588399	A4	2008年 1月 23日
				WO	2004063702	A3	2004年 11月 25日
				WO	2004063702	A2	2004年 7月 29日
				AU	2003300125	A1	2004年 8月 10日
				CN	1788327	A	2006年 6月 14日
CN	104810235	A	2015年 7月 29日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)