(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102224562 B
(45)授权公告日 2016.02.10

(21)申请号 200980137070.9
(22)申请日 2009.09.11
(30)优先权数据
0817433.6 2008.09.23 GB
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.03.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2009/061822 2009.09.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/034630 EN 2010.04.01
(73)专利权人 塞莫费雪科学(不来梅)有限公司
地址 德国不来梅
(72)发明人 亚历山大·马卡洛夫
爱德华德·丹尼索瓦
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 谢攀 王忠忠
(51)Int.Cl.
H01J 49/04(2006.01)
(56)对比文件
US 2001/0054685 A1,2001.12.27,
US 2002/0175278 A1,2002.11.28,
US 2001/0054685 A1,2001.12.27,
US 2002/0175278 A1,2002.11.28,
CN 1922711 A,2007.02.28,
CN 1585081 A,2005.02.23,
审查员 马泽宇

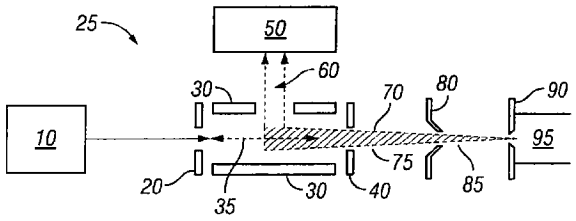
权利要求书3页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

用于冷却离子的离子阱

(57)摘要

在此提供了一种改变离子的动能的方法,该方法包括:将离子俘获在一个离子阱的一个俘获区域中;并且引导一个气体束穿过该俘获区域,从而由此改变这些被俘获的离子的动能。在此还提供了一种分离离子的方法,该方法包括:使离子沿一个离子阱的俘获区域的一个第一轴线进入该俘获区域;沿该第一轴线引导一个气体束并且在该第一轴线的方向上施加一个电势从而引起这些离子基于它们的离子迁移率而分离。在此还提供了用于实现这些方法的一种离子阱以及一个质谱仪。



CN 102224562 B

1. 一种改变离子的动能的方法，该方法包括：

将离子俘获在一个离子阱的一个俘获区域中；并且

引导一个气体束穿过该俘获区域，从而由此改变这些被俘获离子的动能，而没有大量地解离这些被俘获离子，

其中该气体束基本上沿一个单一的方向传播，并且该气体束的所有粒子具有一个运动矢量，该运动矢量具有一个主要分量，该主要分量在所有这些粒子上是相同的，并且其中在不在该气体束上的该离子阱中提供其本身太低以致不能将离子存储在该离子阱中的压力，其中不在该气体束上的该离子阱中的所述压力小于 $1x10^{-4}$ 毫巴。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中该俘获区域定义了一个第一轴线并且沿所述第一轴线引导该气体束，该方法进一步包括：

沿一个第二轴线从该离子阱射出被俘获离子，该第二轴线与该第一轴线不同。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其中该第二轴线与该第一轴线是正交的。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的方法，其中该离子阱沿该第一轴线伸长，该第一轴线被安排为与该气体束穿过该俘获区域的方向基本上是共线的。

5. 如权利要求 3 所述的方法，包括基本上沿该第一轴线将离子注入该离子阱中。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中该引导一种气体的步骤包括形成一个气体射流。

7. 如权利要求 1 所述的方法，该方法是一种存储并冷却这些离子的方法。

8. 如权利要求 2 所述的方法，进一步包括：

在一个气体入口处接收该气体；并且

其中该离子阱内的压力显著地小于来自该离子阱的气体入口的另一侧上的压力。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中该离子阱包括沿该第一轴线安排的一个差压泵送狭缝，该方法进一步包括：

在该差压泵送狭缝的一侧上产生一个第一压力区域，该狭缝更接近于该气体入口；并且

在该差压泵送狭缝的另一侧上产生一个第二压力区域，该第二压力低于该第一压力。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中该差压泵送狭缝是使用一个截取锥来形成的。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中该截取锥被定位在该气体入口与以下位置之间，该位置标识气体流经该气体入口所产生的马赫盘。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其中不在该束上的该离子阱中的压力是 $1x10^{-4}$ 毫巴或更小。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其中穿过该俘获区域施加一个电位梯度，从而引起这些离子基于它们的迁移率而分离。

14. 如权利要求 1 所述的方法，进一步包括：

使这些离子在被俘获之前穿过一个入口狭缝进入该离子阱；并且

将一个电位施加到该入口狭缝上从而引起这些离子基于它们的迁移率而分离。

15. 如权利要求 1 所述的方法，其中俘获所接收的离子的步骤使用了一组四极杆。

16. 如权利要求 2 所述的方法，其中该俘获区域包括一个环行路径，该环行路径包括该第一轴线。

17. 如权利要求 1 所述的方法，进一步包括对该气体束的密度进行调整。

18. 一种用于改变离子的动能的离子阱，该离子阱包括：

一种电极安排；

一种泵送安排；以及

一个控制器，该控制器被安排为控制该电极安排以将所接收的离子俘获在一个俘获区域内、并且被安排为控制该泵送安排以使一个气体束被引导穿过该俘获区域，从而由此改变这些被俘获离子的动能，而没有大量地解离这些被俘获的离子，

其中该气体束基本上沿一个单一的方向传播，并且该气体束的所有粒子具有一个运动矢量，该运动矢量具有一个主要分量，该主要分量在所有这些粒子上是相同的，并且其中该控制器被进一步安排为控制该泵送安排，这样使得在不在该气体束上的该离子阱内提供其本身太低以致于不能将离子存储在该离子阱内的压力，其中不在该气体束上的该离子阱中的所述压力小于 $1x10^{-4}$ 毫巴。

19. 如权利要求 18 所述的离子阱，进一步包括：

一个入口狭缝，该入口狭缝被安排为接收离子。

20. 如权利要求 18 或权利要求 19 所述的离子阱，其中该俘获区域包括一个第一轴线，并且其中该控制器被进一步配置为控制该电极安排以沿一个第二轴线从该离子阱射出被俘获的离子，该第二轴线与该第一轴线不同。

21. 如权利要求 20 所述的离子阱，其中该第二轴线与该第一轴线是正交的。

22. 如权利要求 18 所述的离子阱，其中该控制器被进一步安排为控制该泵送安排从而形成一个气体射流。

23. 如权利要求 20 所述的离子阱，其中该控制器被进一步安排为控制该泵送安排，这样使得该离子阱内的压力显著地小于该气体入口外侧的压力。

24. 如权利要求 23 所述的离子阱，进一步包括：

沿该第一轴线安排的一个差压泵迭狭缝；并且

其中该控制器被进一步安排为控制该泵送安排从而在更靠近该气体入口的该差压泵送狭缝的一侧上产生一个第一压力区域、并且从而在该差压泵送狭缝的另一侧上产生一个第二压力区域，该第二压力低于该第一压力。

25. 如权利要求 24 所述的离子阱，其中该差压泵送狭缝是使用一个截取锥来形成的。

26. 如权利要求 25 所述的离子阱，其中该截取锥被定位在该气体入口与以下位置之间，该位置标识气体流经该气体入口所产生的马赫盘。

27. 如权利要求 18 所述的离子阱，其中该控制器被进一步安排为控制该泵送安排，这样使得不在该束上的该离子阱内的压力是 $1x10^{-4}$ 毫巴或更小。

28. 如权利要求 26 所述的离子阱，其中该入口狭缝被安排为接收一个电位，从而引起这些离子的离子迁移率分离。

29. 如权利要求 18 所述的离子阱，其中该电极安排包括一组四极杆。

30. 如权利要求 20 所述的离子阱，其中该电极安排被配置在包括该第一轴线的一个环行路径中，并且其中该控制器被进一步安排为控制该电极安排，这样使得该俘获区域包括该环行路径。

31. 一种用于改变离子的动能的离子阱，该离子阱包括：

用于将所接收的离子俘获在该离子阱的一个俘获区域中的装置；以及

用于引导一个气体束穿过该俘获区域的装置，从而由此改变这些被俘获离子的动能，而没有大量地解离这些被俘获离子，

其中该气体束基本上沿一个单一的方向传播，并且该气体束的所有粒子具有一个运动矢量，该运动矢量具有一个主要分量，该主要分量在所有这些粒子上是相同的，并且其中在不在该气体束上的该离子阱中提供其本身太低以致不能将离子存储在该离子阱中的压力，其中不在该气体束上的该离子阱中的所述压力小于 $1x10^{-4}$ 毫巴。

32. 一种质谱仪，包括：

如权利要求 18 至 31 中任何一项所述的离子阱；以及

一个质量分析仪，该质量分析仪被安排为从该离子阱接收冷却的离子。

33. 根据权利要求 32 所述的质谱仪，其中该质量分析仪包括以下各项之一：一个轨道阱类型质量分析仪；一个飞行时间质量分析仪。

34. 根据权利要求 33 所述的质谱仪，其中所述飞行时间质量分析仪包括多向转动或多反射配置中的至少一种。

35. 一种分离离子的方法，该方法包括：使离子沿一个离子阱的一个俘获区域的一个第一轴线进入该俘获区域；沿该第一轴线引导一个气体束并且在该第一轴线的方向上施加一个电位从而引起这些离子基于它们的离子迁移率而分离，其中该气体束基本上沿一个单一的方向传播，并且该气体束的所有粒子具有一个运动矢量，该运动矢量具有一个主要分量，该主要分量在所有这些粒子上是相同的，并且其中在不在该气体束上的该离子阱中提供其本身太低以致不能将离子存储在该离子阱中的压力，其中不在该气体束上的该离子阱中的所述压力小于 $1x10^{-4}$ 毫巴。

36. 一种离子迁移率分离装置，该装置包括：一个离子阱，该离子阱具有一个俘获区域，该俘获区域包括一个第一轴线；用于引导一个气体束沿该第一轴线穿过该俘获区域的装置；以及用于在该第一轴线的方向上施加一个电场的装置，其中该气体束基本上沿一个单一的方向传播，并且该气体束的所有粒子具有一个运动矢量，该运动矢量具有一个主要分量，该主要分量在所有这些粒子上是相同的，并且其中在不在该气体束上的该离子阱中提供其本身太低以致不能将离子存储在该离子阱中的压力，其中不在该气体束上的该离子阱中的所述压力小于 $1x10^{-4}$ 毫巴。

用于冷却离子的离子阱

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于改变离子的动能的离子阱以及一种改变离子阱中离子的动能的方法，优选地涉及冷却这些离子。

[0002] 发明背景

[0003] 对于高分辨率质谱仪而言，用于分析的离子具有低发射度是令人希望的，因为这提高了分辨率和灵敏度。离子束发射度部分地是由其温度决定的。一般地，离子是通过与气体的碰撞而冷却的。然而，由于质量分析仪在高真空下进行运行，在质量分析仪外面冷却这些离子是令人希望的。

[0004] 现有的解决方案具有以下两种不同的策略。一种第一策略是在该质量分析仪的外部在一个阱中冷却这些离子，该阱包含一种适合用于冷却这些离子的气体，例如，如美国6,674,071中所示出的。然而，在此类装置中，由于该气体被有效地保持在该阱中，与其俘获的物质处于热平衡，所以这些离子仅能被冷却到该气体的温度，该气体的温度受限于该阱的离子光学的温度。这对该冷却的离子束的最小可实现发射度构成了限制。

[0005] 而且，当该阱用于将这些冷却的离子注入质谱仪中时，出现了其他问题。将这些离子加速穿过该气体可能引起这些离子的碎裂并且在射出这些离子之前移除该气体显著地限制运行的速度。如果使用电场来加速这些离子，如典型的做法，尽管所有离子被加速到恒定的能量，它们的速度仍将取决于它们的质量。因此，在这类情况中从阱到分析仪的路径长度必须被减少到最小以减少该分析仪外面的飞行时间质量分离。这将防止气体残留进入该分析仪中变成了一个严重的问题。这个问题典型地是以增加成本和复杂性及降低性能为代价，通过避免阱与分析仪之间的直达以及通过使用小的狭缝来缓解的。同样，这进一步增加了路径长度，由此恶化了任何外部的质量分离问题。

[0006] 在这种策略的一种实现方式中，以脉冲方式引入气体是已知的。在离子冷却之后的分析期间这有助于减少气体负载。这种情况的更老的实例包括：J.Carlin与 B.S.Freiser，Anal.Chem.55(1983)，571；B.Emary，R.E.Kaiser，H.I.Kenttamaa 与 R.G.Cooks，J.Am.Soc.Mass Spectrom.1(1990)308；以及 R.C.Beavis and B.T.Chait，Chem.Phys.Lett.181(1991)479。

[0007] 这种技术的其他的、更近期的实例包括：GB-2439107；以及 D.Papanastasiou，O.Belgacem，M.Sudakov 以及 E.Raptakis，Rev.Sci.Instrum.79(2008)055103。然而，在这种技术与静态运行之间不存在任何根本性的差别。在这两种技术中，气体以一种高扩散的方式进入离子阱。

[0008] 第二策略是引导离子束穿过一个气体射流。例如，美国5,373,156说明了一种用于使用轻气体（如氢或氮）来冷却非常重的离子（300,000至2百万Da）的方法，该轻气体在形成期间被绝热地冷却并且被作为一个射流来引导。该气体射流还引起这些离子在质量分析仪的上游立即减速，由此避免潜在的碎裂或质量分离问题。然而，此类装置与俘获不兼容，因为它们被设计为允许这些冷却的离子被立即注入该质量分析仪中。另外，气体残留仍是此类装置的一个问题。

[0009] 气体射流已经被用于离子的碰撞诱导解离 (CID)。在美国 4,328,420 中，披露了一种质谱仪，该质谱仪具有三个四极区段，其中中间区段作为一个碰撞池来起作用，其中一个气体射流以一种正交的方式截断该离子束。在美国 2004/0119015 与美国 2007/0085000 中披露了用于 CID 的类似的安排，包括具有一个离子阱的安排，其中一个气体射流进入一个碰撞池并且以一种正交的方式截断离子轨道。此类离子阱额外地采用该阱中浴气的巨大的压力用于存储这些离子，由此显著地增加到该系统的气体负载上。

[0010] 发明概述

[0011] 针对这种背景，本发明提供了一种改变离子的动能的方法，该方法包括 :将离子俘获在一个离子阱的一个俘获区域中 ;并且引导一个气体束穿过该俘获区域，从而由此改变这些被俘获离子的动能。

[0012] 在另一方面，本发明提供了一种分离离子的方法，该方法包括 :使离子沿一个离子阱的一个俘获区域的一个第一轴线进入该俘获区域 ;沿该第一轴线引导一个气体束并且在该第一轴线的方向上施加一个电位从而引起这些离子基于它们的离子迁移率而分离。

[0013] 优选地，该气体是一种冷却气体，这样使得将这些被俘获离子冷却。该方法优选地包括将这些离子存储在该俘获区域中，即，持续一段时间直到想要从该阱中射出这些离子为止。更优选地，这些被俘获离子基本上未被该气体束解离。这就是说，这些离子中的小部分可能被该束解离，例如非故意地，但是这些离子中的大多数未被该束解离。最优选地，将这些被俘获离子冷却，但基本上未被该气体束解离。

[0014] 由此可以将存储在该阱中的离子冷却到低的温度，并且从该阱中射出进入一个质量分析仪中或质量分析之前的另一个装置中。这提供了显著的灵活度，因为对于不同类型的质量分析仪（包括例如脉冲质量分析仪）由此可以将此类离子进行优化。与气体射流冷却的现有技术方法相比，它可以与一个离子束一起使用（该离子束在该仪器的真空环境中经历了处理），并且当它们被引入该仪器中时不仅仅用于离子束。

[0015] 一个气体束的所有粒子可以被认为具有一个运动矢量，该运动矢量具有一个主要分量，该主要分量在所有这些粒子上是相同的，这样使得这些气体粒子具有低发散性。其结果是，在该阱体积内气体的分布是不均匀的。有利地，本发明允许在离子阱中的有效率的俘获及存储离子，其中浴气压力比正常值要减少很多，因为已经发现由于该束的区域内该气体与这些离子之间足够的碰撞，引导的气体束的使用提供了良好的离子存储和冷却能力。以此方式，本发明的离子阱能够在比正常用于离子阱（它要求使用大的浴气压力）更低的压力下运行（即，不在该气体束上）。因此，本发明能够使质谱仪系统的剩余部分上的气体负载相应地减小。因此，本发明优选地在离子阱中的压力下运行（即，不在该束上），该压力本身可能太低以致不能将离子存储在该阱中，尤其是不能俘获、存储并冷却离子。例如，尽管使用浴气离子阱中典型的压力可能是大约 $1x\ 10^{-3}$ 毫巴，根据本发明的离子阱中的压力可以是小于 $1x\ 10^{-4}$ 毫巴。优选地，离子阱中的压力是大约 $1x\ 10^{-4}$ 毫巴或更小，更优选地小于 $1x\ 10^{-4}$ 毫巴，仍更优选地大约 $5x\ 10^{-5}$ 毫巴或更小，例如，在 $1x\ 10^{-5}$ 毫巴的范围内。在一个优选实施方案中，该方法进一步包括在该阱处接收离子。

[0016] 优选地，该俘获区域包括一个第一轴线。该第一轴线优选地是俘获区域的一个长轴，即，该俘获区域的长度或最长尺寸的方向上的一个轴。这些被俘获离子优选地沿该第一轴线重复地横跨该俘获区域。该第一轴线可以是直的或弯曲的或者是直线区段与曲线区段

的一种组合。因此，优选地，该离子阱是沿该第一轴线延长的（即，在延长方向上比与其正交的方向上是更长的）。这就是说，该阱优选地是一个延长阱，具有一个与该束的方向基本上共线安排的长轴。在此类实施方案中，优选地，将这些离子从该阱中以与该气体束方向不同的方向进行射出，即，以一个角度（优选地正交）。更优选地，基本上沿该第一轴线引导该气体束。这意味着该束的发散是优选地这样使得该束的至少一部分包围该第一轴线的至少一部分。因此，沿该第一轴线引导这些气体粒子的运动矢量的主要分量。最优选地，该离子阱是一个线性离子阱，沿该第一轴线延长。因此，这些被俘获离子在一个相当长的相互作用长度上与该气体束进行相互作用。进一步优选地，将有待俘获入该俘获区域中的离子基本上沿该第一轴线注入该阱中。在一个优选的实施方案类型中，将该气体束基本上沿该第一轴线，但是在与基本上沿该第一轴线注入该阱内的离子相反的方向上进行引导。在另一个优选实施方案类型中，将该气体束基本上沿该第一轴线，在与基本上沿该第一轴线将这些离子注入该阱内相同的方向进行引导。优选地将被俘获离子沿一个第二轴线从该离子阱中射出，其中该第二轴线与该第一轴线不同。因此，在优选的实施方案中，可以将这些离子沿与它们进入该阱所沿着的轴不同的轴从该离子阱中射出。以此方式，因为它们加速穿过该气体，离子碎裂的风险被有利地缓解了。由于该气体是沿该第一轴线，通过沿该第二轴线射出这些离子来引导的，这些离子未沿该气体束被加速，而是在该气体束以外被加速。更优选地，该第二轴线基本上与该第一轴线正交，当将这些离子加速时，将这些离子在该气体束内行进的路径长度减少到最小。优选地，在该第二轴线的方向上行进的气体束的比例显著地小于在该第一轴线的方向上行进的气体束的比例。有利地，沿该第二轴线该气体的流速是基本上为零。因此，优选地该阱是一个低压力阱。更优选地，用一种用于改变这些离子的动能的气体（即，浴气）将该阱进行非均匀地施加压力。

[0017] 在一个优选的实施方案中，引导气体束的步骤包括形成一个气体射流。气体射流是一个具有一个单一的优选运动方向的气体流，该气体流被喷射入一种周围介质中。优选地，该方法还包括在一个气体入口或喷嘴处接收该气体。在这种情况中，该离子阱内的压力可以显著地小于该气体入口外面的压力。当通过超声膨胀进入该离子阱时，这引起该气体被绝热地冷却。可任选地，该离子阱内气体的温度显著地小于所接收的离子的温度。可任选地，该离子阱内气体的温度显著地小于该离子阱的温度。这些离子被俘获或存储在该俘获区域中时可以将该气体束连续地引导穿过该俘获区域，或者可以将该气体束间歇地引导穿过该俘获区域，例如，通过脉冲该气体束。可以将该气体束引导穿过该俘获区域持续将这些离子俘获或存储在该俘获区域中的全部时间或小于该全部时间。

[0018] 在一个优选实施方案中，进入该俘获区域的气体束的一部分在与一个壁碰撞之前离开该离子阱。可任选地，该气体束的这个部分是至少 10％，但是按照逐渐增加的优选的次序，它可以是至少 20％、至少 30％、至少 50％、至少 75％、或至少 90％。

[0019] 可任选地，该离子阱包括沿该第一轴线安排的一个差压泵送狭缝。然后，该方法可以进一步包括：在更接近该气体入口的该差压泵送狭缝的一侧上产生一个第一压力区域；并且在该差压泵送狭缝的另一侧上产生一个第二压力区域，该第二压力低于该第一压力。

[0020] 优选地，该差压泵送狭缝是使用一个截取锥来形成的。有利地，该截取锥被定位在气体入口与以下位置之间，该位置被识别用于流动穿过该气体入口的气体的马赫盘。等效地，该截取锥被这样定位从而使得在无喷射的条件下对流动穿过该气体入口的气体进行

采样。有利地，该入口狭缝被安排为接收一个电位以引起这些离子的离子迁移率分离。有益地，该离子阱被这样安排从而使得沿该离子阱的第一轴线发生这种离子迁移率分离。更通常地，在不同的实施方案中，本发明的方法优选地包括穿过该俘获区域施加一个电位梯度以引起这些离子基于它们的迁移率而分离。更优选地在此类实施方案中，该方法包括沿该第一轴线引导该气体束并且在该第一轴线的方向上施加一个电位梯度，以引起这些离子基于它们的离子迁移率沿该第一轴线进行分离。有益地，该离子阱被这样安排从而使得沿该离子阱的第一轴线发生这些离子的离子迁移率分离，即，沿这个轴线发生空间分离。优选地，这些分离的离子是沿一个第二轴线从该阱中射出的，该第二轴线与该第一轴线不同并且更优选地不与其共线，例如，该第二轴线与该第一轴线正交。优选地，在该第一轴线的方向上施加一个电位梯度以产生与来自该气体束的力反作用的一个电的力，这样使得具有特定的离子迁移率的离子将会在这个电位梯度上在一个特定的点处平衡，即当这两个力彼此补偿时，即这样使得可以实现空间中离子迁移率分离。如果该电位梯度被改变或被扫描，可以实现离子的离子迁移率依赖的提取（扫描）。美国 5,847,386 传授了具有一个轴向电场的离子阱，但是未在其中披露引导穿过该阱的气体束的用途。

[0021] 能够以很多不同的配置来俘获这些离子。在一个优选实施方案中，俘获所接收的离子的步骤使用一组四极杆。可替代地，将所接收的离子俘获入离子阱中的步骤包括引导这些离子沿一个环行路径行进，该环行路径包括该第一轴线。例如，可以使用电极的一种赛道安排来提供该环行路径。

[0022] 在本发明的一个第二方面，提供了用于改变离子的动能的一个离子阱。该离子阱包括：一个电极安排；一个泵送安排；以及一个控制器，该控制器被安排为控制该电极安排以将所接收的离子俘获在一个俘获区域内，并且安排为控制该泵送安排以引起将一个气体束引导穿过该俘获区域，从而由此改变这些被俘获离子的动能。优选地，该气体是一种冷却气体，从而被安排用于冷却这些离子。

[0023] 优选地，该俘获区域包括一个第一轴线。该控制器优选地被进一步配置为控制该电极安排以将所俘获的离子沿一个第二轴线从该离子阱中射出，该第二轴线与该第一轴线不同。可任选地，该第二轴线与该第一轴线正交。

[0024] 在一个优选实施方案中，该控制器被进一步安排为控制该泵送安排从而形成一个气体射流。可任选地，该控制器被进一步安排为控制该泵送安排这样使得该离子阱内的压力显著地小于来自该离子阱的气体入口的另一侧上的压力。

[0025] 在一些实施方案中，离子阱还可以包括：沿该第一轴线安排的一个差压泵送狭缝。在这种情况中，该控制器可以被进一步安排为控制该泵送安排从而在更接近该气体入口的该差压泵送狭缝的侧面上产生一个第一压力区域，并且从而在该差压泵送狭缝的另一侧上产生一个第二压力区域。有利地，该第二压力低于该第一压力。

[0026] 可任选地，该差压泵送狭缝是使用一个截取锥来形成的。优选地，该截取锥被定位在气体入口与以下位置之间，该位置被识别用于流动穿过该气体入口的气体的马赫盘。等效地，该截取锥被这样定位从而使得在无喷射的条件下对流动穿过该气体入口的气体进行采样。有利地，该方法进一步包括：使这些离子在被俘获之前通过一个入口狭缝进入该离子阱；并且将一个电位施加到该入口狭缝上从而引起这些离子的离子迁移率分离。有益地，沿该离子阱的第一轴线实现了该离子迁移率分离。

[0027] 在一个实施方案中，该电极安排包括一组四极杆。在一个可替代的实施方案中，该电极安排被配置在包括该第一轴线的一个环行路径内，并且其中该控制器被进一步安排为控制该电极安排这样使得这些离子被引导沿该环行路径来行进。

[0028] 在本发明的另一方面中，提供了一个用于改变离子的动能的离子阱，该离子阱包括：用于将所接收的离子俘获在该离子阱的一个俘获区域内的装置；以及用于引导一个气体束穿过该俘获区域的装置，以便由此冷却这些被俘获离子。优选地，该气体是一种冷却气体，以便被安排用于冷却这些离子。

[0029] 在本发明的另一个方面，提供了一个质谱仪，该质谱仪包括如上所述的一个离子阱以及一个质量分析仪，该质量分析仪被安排为从该离子阱接收冷却的离子。该质谱仪还优选地包括一个离子源，该离子源被安排为产生离子。可任选地，该离子阱可以是一个第一离子阱并且一个第二离子阱可以被提供，定位在该离子源与该第一离子阱之间。在这种情况中，该第二离子阱有利地是充满气体的。在优选实施方案中，该质量分析仪包括以下各项之一：一个轨道阱类型质量分析仪；一个飞行时间质量分析仪；或包括多向转动或多反射配置中的至少一种的一个飞行时间质量分析仪。

[0030] 在本发明的又另一方面，提供了一个离子迁移率分离装置，该装置包括：一个离子阱，该离子阱具有一个俘获区域，该俘获区域包括一个第一轴线；用于引导一个气体束沿该第一轴线穿过该俘获区域的装置；以及用于在该第一轴线的方向上施加一个电场的装置。该装置优选地进一步包括用于使离子沿该第一轴线（更优选地在与该气体束相反的方向上）进入该俘获区域的装置。

[0031] 在优选实施方案中，该离子阱被定位在用于产生有待俘获的离子的离子源与用于引导气体束穿过该俘获区域的装置中间，其中该离子阱、离子源以及用于引导该气体束穿过该俘获区域的装置以一种基本上线性（即，直线）的配置进行安排。在此类实施方案中，该离子源以及用于引导该气体束穿过该俘获区域的装置进一步优选地基本上位于该俘获区域的第一轴线上。

[0032] 在一些实施方案中，该方法可以进一步包括对该气体束或射流进行调整。优选地，及时地对该气体束的密度进行调整。有利地，当俘获区域内的气体束的密度在一个预定的最大水平以下时，将离子射出。

[0033] 此类调整优选地是通过一个脉冲阀来实现的，从而产生穿过该俘获区域行进的一系列的气柱。例如，当传送这些气柱时，这可以允许将冷却离子以及在多个柱之间在间隔时间期间将这些离子进行提取。在提取过程期间，这可以进一步减小离子与气体之间的任何相互作用。在一个实施方案中，另一个阀门被定位在所提取的离子沿其行进的路径中。将这个阀门开放以仅允许离子朝向该分析仪来行进。这减小了来自该俘获区域以及该分析仪外面的其他区域的该分析仪上的气体负载，并且可以避免使用差分泵，节省了复杂性和成本。这种脉冲阀可以包括例如一种压电的或电磁的安排，并且能够以一种脉冲方式或以一种谐波振荡方式来运行，与将来自俘获区域的离子注入该分析仪中相同步。

[0034] 附图简要说明

[0035] 本发明可以通过多种不同的方式来进行实践，现在将仅通过举例的方式并参考附图对多种这些方式予以说明，其中：

[0036] 图 1 示出了根据本发明的一种方法及质谱仪的一个第一且优选的实施方案；

[0037] 图 2 示出了根据本发明的一种方法及质谱仪的一个第二实施方案；并且

[0038] 图 3 示出了根据本发明的一种方法及质谱仪的一个第三实施方案。

[0039] 优选实施方案的具体说明

[0040] 首先参见图 1，示出了根据本发明的一种质谱仪的一个第一实施方案。将这些离子从一个离子源 10 穿过一个第一狭缝 20 引入到一个离子阱 25 中，该离子阱是由杆 30 的一个延伸的组来定义的，这些杆优选地是四极的。这些杆 30 定义了一个纵轴 35，该纵轴的边界为该第一狭缝 20 以及一个第二狭缝 40。在与该纵轴垂直的方向上在该离子阱附近提供了质量分析仪 50。将一个外部气体管线 95 连接到喷嘴 90 上，并且该喷嘴附近的截取锥 80 定义了一个差压泵送狭缝。

[0041] 将一个 RF 电位施加到该离子阱 25 的这些杆 30 上，这样使得这些离子被沿着该离子阱的纵轴 35 进行引导。通过施加到第一狭缝 20 与第二狭缝 40 上的电压来轴向地限制这些离子。气体通过喷嘴 90 从外部气体管线 95 进入质谱仪进入一个第一泵送区域 85 中。由此通过使从外部气体管线 95 接收的气体超声膨胀进入泵送区域 85 中形成了一个气体射流 70。截取锥 80 被定位在距离喷嘴 90 足够远以确保气体射流 70 的低发散性。然后将该气体射流 70 引导穿过一个第二泵送区域 75 并且沿纵轴 35。

[0042] 通过与这些离子的相互作用，由此该气体射流将这些被俘离子获冷却在该离子阱 25 内。一旦已经冷却，可以将这些离子正交地沿射出轴 60 射出，进入质量分析仪 50 中用于分析。质量分析仪 50 是一个 Orbitrap™。

[0043] 以这样一种方式来选择气压、温度、泵连同该喷嘴 90 与截取锥 80 的几何参数从而使得该截取头穿透该马赫盘进入无喷射状态 (free jet)(例如，参见 Beijerinck 等人，Chem. Phys. 96(1985)153-173 以及其中的参考文献)。例如，通过用一个 200L/s 涡轮分子泵进行泵送可以使用大气条件下的氮或氩来膨胀穿过一个 50 微米直径的喷嘴进入区域 85 内。该气体喷射马赫盘被定位在距离该喷嘴 90 大约 24mm 处，且该截取锥 80 可以被定位在距离该喷嘴 90 大约 12mm 至 15mm 处。

[0044] 优选地以一种方式来选择截取锥 80 的大小和形状从而将可能使穿过该截取锥 80 的流量减少的脱体激波的形成减少到最小。例如，优选的是截取锥 80 的内径为 1mm、锐边及全角为 70 度 (内) 和 90 度 (外)。该离子阱被定位在靠近该截取锥，例如离它 10mm 至 20mm。可以使用用于常规的碰撞冷却的已知气体厚度 (近似 (1…3)ss10^{19}mol/m^2) 粗略地估计该阱中所要求的气体流量。在这些情况下，在数毫秒内发生冷却。可以通过增加气体密度来实现加速冷却，这进而通过供给外部气体管线 95 的一个气体容器中压力增加来实现。

[0045] 不同于常规的离子阱，不需要封闭该阱以产生一个局部高压；相反的是，一种更“开放的”杆的构造允许将从阱 25 到质量分析仪 50 的离子提取期间的碰撞减少到最小。

[0046] 对以上说明的这些实施方案的替代方案和改进是可能的。可以使用该气体射流分子的低温来实现所接收的离子的深度冷却。如果这些离子以与射流近似相同的速度移动，同时由 RF 场所限制，实现了这一点。

[0047] 在图 2 中展示了这个原理的一种实现方式，其中示出了根据本发明的一种质谱仪的一个第二实施方案。其中如图 1 中那样示出了相同的特征，使用了完全相同的参考号。以一种赛道的形状形成了一个离子阱 100，该离子阱包括一个第一区段 110、第二区段 120、第三区段 130 以及第四区段 140。

[0048] 将离子源 10 中产生的离子引向该离子阱 100。将施加到该离子阱 100 的区段 120 上的电位关闭，例如，持续数十毫秒，以允许离子到达。注入的离子沿离子阱 100 的圆周进行移动。气体射流 70 是穿过喷嘴 90 和截取锥 80 而产生的并且由此被导向区段 110。被俘获在离子阱 100 中的这些离子周期性地穿过该气体射流 70 并且在速度和温度两者上变得与气体分子越来越平衡。应当认识到的是引导该束穿过如在此提及的俘获区域是指引导该束穿过该俘获区域的至少一部分。例如，在图 2 中，该气体射流被引导穿过该俘获区域的该部分，该部分是区段 110。

[0049] 在多个环行之后，离子达到平衡并且准备就绪用于提取。然后，将离子阱 100 的区段 140 关闭以允许离子进入脉冲发生器 150 中。从这里将离子注入质量分析仪 50 中。因为不同 m/z 的离子具有基本上相似的速度，在从离子阱 100 传送到脉冲发生器 150 的期间质量区别被减少到最小。

[0050] 为了增加工作周期，可以采用一种替代的安排，该安排也示于图 2 中。一旦离子已经到达区段 130 内通过将一个反射电位施加到区段 140 和 120 上，并且然后逐渐地降低上述区段 130 上的电压以提供将离子绝热地俘获在区段 130 内，可以将离子留在区段 130 内它们的赛道移动中。因为区段 130 内的压力是非常低的，内部离子温度保持未被扰动。

[0051] 在这个挤压过程的末端，通过从区段 120 移除该反射电位而将离子释放到可替代的脉冲发生器 151 中。然后，将这些离子射出到替代的质量分析仪 51 中。然而，在这种安排中存在着由该挤压导致的一种能量传播的增加。

[0052] 参见图 3，示出了根据本发明的一个第三实施方案。其中如图 1 和图 2 中那样示出了相同的特征，使用了完全相同的参考号。提供了一个离子阱 200，该离子阱具有 C- 阱形式，像例如 WO 2008/081334 中所说明的，该离子阱 200 是由多个延长的电极 230 定义的，这些延长的电极的至少一些是沿它们的长轴弯曲的。这些延长的电极 230 定义了该俘获区域的一个长轴 235，因此该长轴是略微弯曲的。在与该俘获区域的长轴 235 正交的方向上在该 C- 阱 200 附近提供了一个质量分析仪 50。该 C- 阱 200（类似于图 1 的离子阱 25）对其周围是开放的，这对于正常地在比其周围环境高的压力下运行的离子阱不是典型的，该高压力是通过一个外壳以及一个碰撞气体的供应来维持的。相反，该 C- 阱 200 是在阱中低内部压力典型地为约 $1x\ 10^{-4}$ 毫巴或更小下运行的，这个压力比离子阱中正常发现的压力要小。该阱的直接环境的压力典型地是大约 $1x\ 10^{-5}$ 至 $1x\ 10^{-6}$ 毫巴。

[0053] 将离子基本上沿长轴 235 从一个离子源 10 通过一个八极引导件 280 以及一个第一狭缝 220 引入离子阱 200 中。将一个 RF 电位施加到该离子阱 200 的这些电极 230 上，这样使得这些离子沿该离子阱的长轴 235 进行引导。这些离子是通过施加到该第一狭缝 220 以及一个第二狭缝 240 上的电压来轴向地进行限制的。

[0054] 一个碰撞池 290 与该 C- 阱 200 的连通是在比阱 200 高的压力下运行。在其外壳内碰撞池 290 内的压力是在 $1x\ 10^{-2}$ 毫巴至 $1x\ 10^{-3}$ 毫巴的范围内。在这个实例中该碰撞池 290 与该 C- 阱 200 之间的压力差别是大约 100 倍的。来自碰撞池 290 的气体穿过该碰撞池中的一个开口（未示出）并且穿过狭缝 240 进入该 C- 阱 200。碰撞池 290 的形状及配置（例如，该碰撞池的外壳的形状以及该碰撞池内的杆或成叠的板的安排）帮助形成了该气体的一个束 270，该气体束基本上沿长轴 235 以低发散性进行行进，尽管比膨胀的气体射流更发散。因此，该俘获区域的长轴 235 的略微弯曲的特性被气体束 270 的略微发散所抵

消。通过与这些离子进行相互作用，气体束 270 将被俘获在 C- 阱 200 内的这些离子冷却。一旦冷却，可以将这些离子正交地沿射出轴 260，射出进入质量分析仪 50 中用于分析。质量分析仪 50 是一种 Orbitrap™。

[0055] 可以看到的是离子注入的方向、俘获区域的长轴以及气体束基本上是共线的（即，在一个容许的小角度内）并且从 C- 阱的射出是与长轴成一个角度的。

[0056] 来自束 270 的气体负载被驱散穿过离子进入狭缝 220 并且然后穿过 C- 阱 200 的顶部和底部。

[0057] 在一种替代的或额外的运行模式中，离子进入 C- 阱 200（可任选地在 C- 阱内的中间存储）中、沿长轴 235 从该 C- 阱射出到碰撞池 290 中、在该碰撞池 290 中被碎裂和 / 或反应、并且然后与气体束 270 一起从该碰撞池 290 被注射返回到 C- 阱 200 中。

[0058] 虽然已经说明了多个具体的实施方案，普通技术人员可以考虑不同的变更和替换。可以提供一个控制器来控制该离子阱，例如，该阱的这些杆上的电位以及该泵送安排。例如，尽管考虑了带有多个直杆 30 的四极离子阱 25，可替代地这些杆可以是弯曲的并且同样地该纵轴可以是弯曲的。同样，尽管以上使用了多个四极杆，可替代地这些四极杆可以是六极的、八极的或任何其他扩展的杆或板配置，这是普通技术人员应该知道的。类似地，尽管质量分析仪 50 是一种 Orbitrap™，普通技术人员应当理解的是类似类型的质量分析仪，如俘获式质量分析仪、或飞行时间类型的质量分析仪。一个飞行时间类型的质量分析仪可以包括多反射分析仪以及多个额外的或可替代的多向转动分析仪。所推荐的解决方案对于这些类型的分析仪而言是特别有益处，因为它们对残余气体压力是特别敏感的。对于更高质量的离子而言，这尤其是这样的。而且，当离子的初始能量传播减小时，这些分析仪的分辨率增加。

[0059] 如果喷射膨胀起作用而没有产生激波，可以将这些气体分子冷却到 10K 与 30K 之间，具有低的传播速度。在俘获这些离子期间，这种冷却将会影响这些离子并且使它们的动能和内能显著降低（尤其是在低离子数下并且因此可忽略空间电荷的作用）。这进而将会改善前述分析仪的分析参数，如分辨率、质量准确度、透射，等等。对于大分子离子（如蛋白质或 DNA）而言，在质量分析仪中在飞行期间内能的降低提供了降低亚稳的衰变的额外的优点。

[0060] 普通技术人员应当理解的是存在许多不同的方法来获得一个气体射流 70。尽管在此说明了一个外部气体管线 95，然而这可以简单地是大气。可替代地截取锥 80 可以作为狭缝 40 来起作用。以上已经在产生一个气体射流中说明了一种涡轮分子泵，但是普通技术人员应当认识的是可以可替代地使用一个旋转泵。

[0061] 在该第一实施方案的一种优选实现方式中，离子阱 25 可以与一个更常规的充满气体的离子阱相结合，该充满气体的离子阱定位在该离子源 10 与该离子阱 25 之间。这可以用于预冷却离子（即，移除初始动能的大部分）。为此，在通过离子阱 25 之后将这个额外的阱用作用于该气体射流的一个库并且然后将泵送的传导性限制到＜ 1L/s 是足够的。当然，还可以从一条专用的气体管线或先前的泵送区域 85 来递送气体。

[0062] 尽管上面已经说明了一种静态气体射流，其他形式的气体射流是可能的。在另一个实施方案中，一个气体射流由一个脉冲阀所调制，该脉冲阀被定位在喷嘴 90 附近以产生飞行穿过该俘获区域的一系列的气柱。这允许，例如，通过如上述的这些气柱来冷却离子，

但是对于有待在多个柱之间在间隔时间期间提取的离子而言，因此进一步减少了在提取过程期间离子与气体之间的任何相互作用。可以将另一个阀门定位在该提取路径上并且仅在离子提取和向分析仪运送的时间期间开放，因此减小或避免了一起使用差压泵。该脉冲阀可以是压电的或电磁的并且以脉冲方式或谐波振荡方式来运行。该阀门的切换时间或振荡的周期可以优选地在数百毫秒至数千毫秒的范围内。

[0063] 如果喷射膨胀被保持稳定并且优选地伴随气体分子和离子的温度降低，这些离子将承受沿膨胀方向的一个恒定力。这个力与它们的气体动态截面和电荷状态（即，离子迁移率）成比例。如果通过向狭缝 20 施加一个电压以产生一个反作用的电的力来产生一个电位梯度，具有特定离子迁移率的离子将在这个电位斜率上的一个点处平衡，其中这两个力彼此补偿，即可以实现空间中离子迁移率分离。如果狭缝 20 上的电压被改变或被扫描，可以实现离子的迁移率依赖的提取（扫描）。这可以被用作用于离子分离的一种额外的尺寸的基础，无论是否使用一个质谱仪用于检测。例如，这种分离可以被用于从多电荷离子中分离单一电荷的离子。

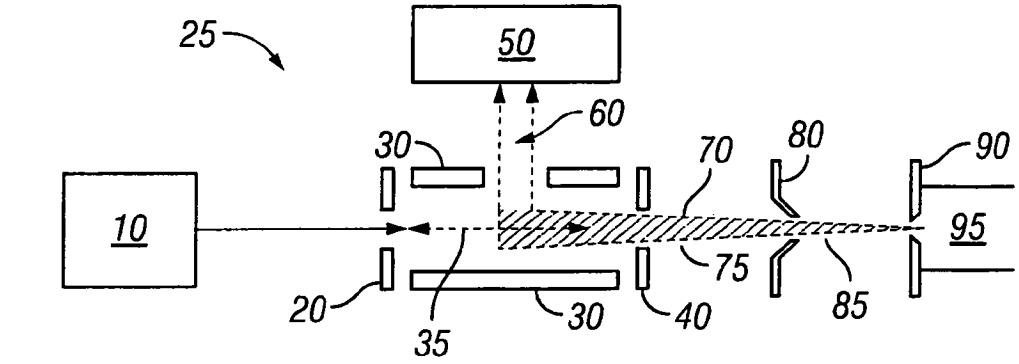

25
50
60
30
70
80
90
10
95
75
20
35
30
40
85

图 1

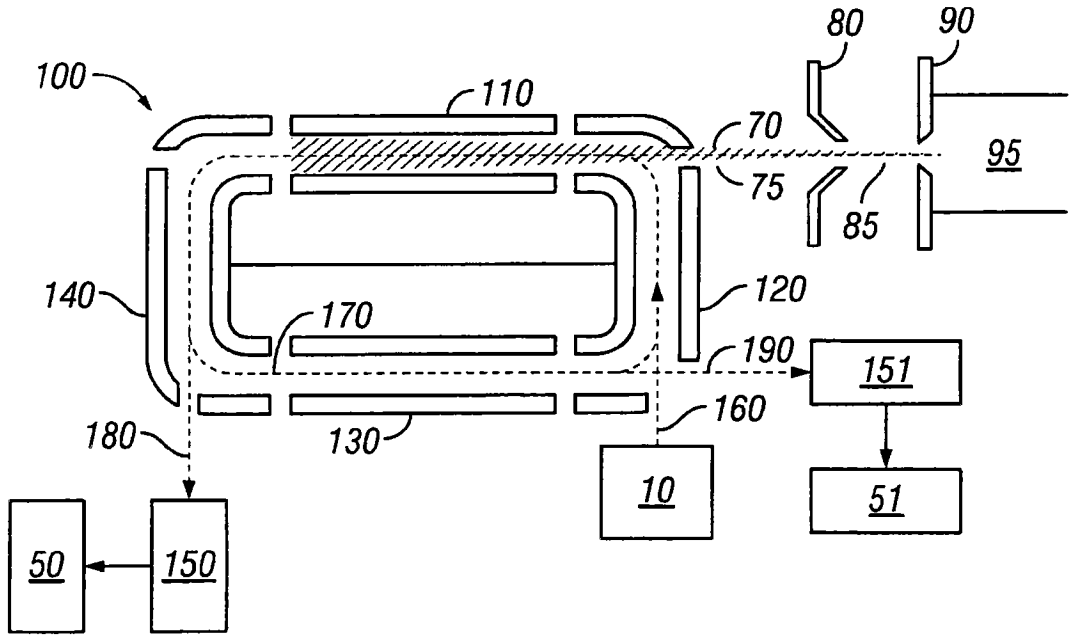

100
110
80
90
70
95
75
85
140
120
170
190
151
160
180
130
10
51
50
150

图 2

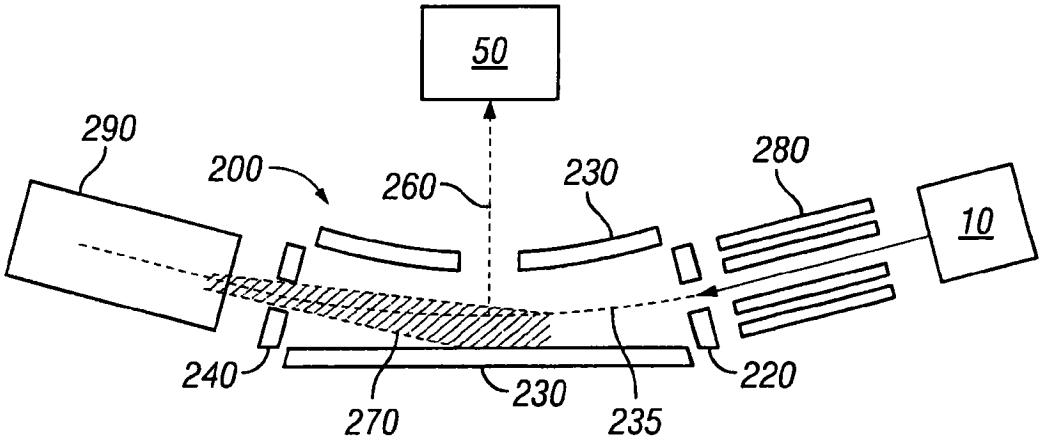


图 3