(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 104067372 B
(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380006081.X

(22)申请日 2013.01.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104067372 A

(43)申请公布日 2014.09.24

(30)优先权数据
1201403.1 2012.01.27 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.07.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/051102 2013.01.22

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/110587 EN 2013.08.01

(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 D·格林菲尔德 A·马卡洛夫

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 姬利永

(51)Int.Cl.
H01J 49/40(2006.01)

(56)对比文件
CN 101523548 A,2009.09.02,
CN 101421818 A,2009.04.29,
CN 102131563 A,2011.07.20,
SU 1725289 A1,1992.04.07,
US 2011168880 A1,2011.07.14,

审查员 叶颖惠

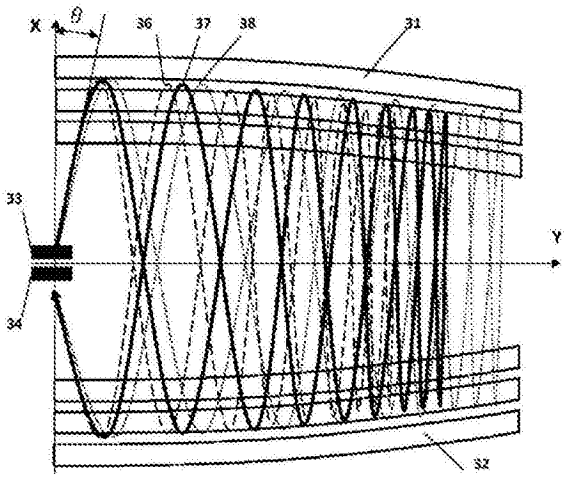
权利要求书6页 说明书32页 附图17页

(54)发明名称

多反射质谱仪

(57)摘要

本发明提供一种多反射质谱仪，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离。典型地，随着这些反射镜在该漂移方向上延伸远离一个离子注射器，这些反射镜沿它们的长度的至少一部分在该X方向上变得更靠近到一起。在使用中，离子是多次从一个相对的反射镜被反射到另一个反射镜，同时沿该漂移方向漂移，以便在该质谱仪内遵循一条大体上之字形路径。离子沿该漂移方向的运动受到一个电场抵制，该电场是由这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分彼此相距的该不恒定距离造成，该电场导致这些离子反转它们的方向。



CN 104067372 B

1.一种多反射质谱仪，包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向Y伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y方向正交且该X方向和Y方向限定X-Y平面，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离。

2.如权利要求1所述的多反射质谱仪，进一步包括一个离子注射器，该离子注射器在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处，随着这些伸长的离子光学反射镜在该漂移方向上延伸远离该离子注射器，这些伸长的离子光学反射镜沿它们的长度的至少一部分在该X方向上更靠近到一起。

3.如权利要求1或权利要求2所述的多反射质谱仪，其中这些相对的反射镜在该漂移方向上大体上线性地伸长并且并不平行于彼此。

4.如权利要求1或权利要求2所述的多反射质谱仪，其中至少一个反射镜沿它在该漂移方向上的长度的至少一部分朝向另一个反射镜弯曲。

5.如权利要求1或权利要求2所述的多反射质谱仪，其中这两个反射镜被弯曲成遵循一个抛物线形状，以便随着它们在该漂移方向上延伸而朝向彼此弯曲。

6.如权利要求1所述的多反射质谱仪，进一步包括一个或多个补偿电极，该一个或多个补偿电极在这些反射镜之间的空间中或该空间附近沿该漂移方向的至少一部分延伸。

7.如权利要求6所述的多反射质谱仪，包括一对相对的补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的一个空间的一侧。

8.如权利要求7所述的多反射质谱仪，其中这些补偿电极中的每一个具有一个表面，该表面基本上平行于X-Y平面并且在该X-Y平面中具有一个多项式轮廓，这样使得所述表面在这些反射镜的一端或两端附近的区域中比在位于这些末端之间的中心区域中朝向每个反射镜延伸了一个更大的距离。

9.如权利要求7所述的多反射质谱仪，其中这些补偿电极中的每一个具有一个表面，该表面基本上平行于X-Y平面并且在该X-Y平面中具有一个多项式轮廓，这样使得所述表面在这些反射镜的一端或两端附近的这些区域中比在位于这些末端之间的中心区域中朝向每个反射镜延伸了一个更小距离。

10.如权利要求6所述的多反射质谱仪，其中这些补偿电极包括多个管道或隔室，该多个管道或隔室至少部分地位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间之中。

11.如权利要求6至10中任一项所述的多反射质谱仪，其中该一个或多个补偿电极在使用中被电偏置，以便在这些相对的反射镜之间延伸的该空间的至少一部分中产生一个电位偏移，该电位偏移随着沿该漂移长度的距离变化。

12.如权利要求6至10中任一项所述的多反射质谱仪，其中该一个或多个补偿电极在使用中被电偏置，以便补偿由这些相对的反射镜所产生的飞行时间像差中的至少一些。

13.如权利要求6至10中任一项所述的多反射质谱仪，其中该一个或多个补偿电极在使用中被电偏置，以便补偿由这些相对的反射镜所产生的在该漂移方向上的一个飞行时间迁移，并且以便使该多反射质谱仪的一个总飞行时间迁移基本上独立于该X-Y平面中的一个初始离子射束轨迹线倾斜角度的变化。

14.如权利要求2所述的多反射质谱仪，进一步包括位于邻近该离子注射器的一个区域中的一个检测器。

15.如权利要求1-2,6-10,14中任一项所述的多反射质谱仪,进一步包括一个或多个透镜或光阑,该一个或多个透镜或光阑位于在这些反射镜之间的空间中,以便影响离子在该质谱仪内的相位空间体积。

16.如权利要求1,6-10中任一项所述的多反射质谱仪,其中在使用中,一个离子注射器在该X-Y平面中以一个第一倾斜角度将离子从这些反射镜的一端注射到在这些反射镜之间的空间中,这样使得离子沿该漂移方向漂移远离该离子注射器的同时从一个相对的反射镜多次被反射到另一个相对的反射镜,以便在该质谱仪内遵循一条大体上之字形路径。

17.如权利要求16所述的多反射质谱仪,其中该离子注射器进一步包括一个射束偏转器,并且其中该离子注射器被安排成在使用中在该X-Y平面中以一个第二倾斜角度喷射离子,以便进入到该射束偏转器中;该射束偏转器被安排成在使用中使这些离子在该X-Y平面中偏转一个第三倾斜角度,以便在该X-Y平面中以该第一倾斜角度进入到在这些反射镜之间的该空间中;该第二倾斜角度和该第三倾斜角度是相等的。

18.如权利要求16所述的多反射质谱仪,其中离子沿该漂移方向的运动受到一个电场抵制,该电场是由这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分彼此相距的不恒定距离造成。

19.如权利要求18所述的多反射质谱仪,其中所述电场致使这些离子反转它们的方向并且往回朝向该离子注射器行进。

20.如权利要求19所述的多反射质谱仪,其中这些离子中的至少一些撞击在位于邻近该离子注射器的一个区域中的一个检测器上。

21.如权利要求20所述的多反射质谱仪,其中该检测器具有一个检测表面,该检测表面被安排成平行于该漂移方向Y。

22.一种根据权利要求1-2,6-10,14,17-21中任一项所述的多反射质谱仪,其中这两个反射镜被实现为一对印刷电路板,这对印刷电路板被安排成使它们的印刷表面彼此平行并且面向彼此。

23.一种根据权利要求6至10,17-21中任一项所述的多反射质谱仪,其中这些补偿电极被实现为一对印刷电路板,这对印刷电路板被安排成使它们的印刷表面彼此平行并且面向彼此。

24.一种根据权利要求1-2,6-10,14,17-21中任一项所述的多反射质谱仪,包括一个离子注射器,该离子注射器包括以下各项中的一项或多项:正交加速器;存储多极;线性离子阱;外存储阱。

25.一种多反射飞行时间质谱仪,包括如以上权利要求中任一项所述的多反射质谱仪。

26.一种静电阱质谱仪,包括两个或更多个如权利要求1至24中任一项所述的多反射质谱仪。

27.如权利要求26所述的静电阱质谱仪,包括两个多反射质谱仪,这两个多反射质谱仪是围绕一条X轴线对称地端对端安排,这样使得它们对应的漂移方向是共线的,这些多反射质谱仪从而限定一个体积,在使用中,离子在该体积内在该漂移方向和一个离子飞行方向两者上具有等时性质地遵循一条闭合路径。

28.一种复合质谱仪,包括两个或更多个如权利要求1至24中任一项所述的多反射质谱仪,这些多反射质谱仪被对准成使得每个质谱仪的X-Y平面是平行的并任选地在一个垂直

方向Z上彼此错开，该复合质谱仪进一步包括用以将离子从一个多反射质谱仪引导到另一个多反射质谱仪的离子光学装置。

29.一种分析系统，包括根据权利要求25或28所述的一个质谱仪，和位于该质谱仪上游的包括一个离子陷获装置的一个离子注射器，以及位于该质谱仪下游的一个脉冲离子门栅、一个高能碰撞室和一个飞行时间分析器。

30.一种分析系统，包括根据权利要求25或28所述的一个质谱仪，和位于该质谱仪上游的包括一个离子陷获装置的一个离子注射器，以及位于该质谱仪下游的一个脉冲离子门栅和一个高能碰撞室，该高能碰撞室被配置成使得在使用中将离子从该碰撞室引导回到该离子陷获装置之中。

31.一种质谱方法，包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向Y伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y方向正交且该X方向和Y方向限定X-Y平面，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

32.如权利要求31所述的质谱方法，其中该多反射质谱仪进一步包括一个或多个电偏置的补偿电极，这些电偏置的补偿电极沿该漂移方向的至少一部分延伸，每个电极位于在这些反射镜之间的空间中或该空间附近。

33.一种质谱方法，包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪的一个离子注射区域中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向Y伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并且在两者之间具有一个空间，该X方向与Y方向正交且该X方向和Y方向限定X-Y平面，这样使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；其特征在于，在这些离子转向处的等位表面之间在+/-X方向上的距离并非沿整个漂移长度基本上恒定的；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

34.如权利要求33所述的质谱方法，其中随着离子前进远离该离子注射区域，沿X方向的运动的幅值沿该漂移长度的至少一部分减小。

35.如权利要求33至34中任一项所述的质谱方法，其中该多反射质谱仪进一步包括一个或多个补偿电极，该一个或多个补偿电极沿该漂移长度的至少一部分延伸，每个电极位于在这些反射镜之间的该空间中或该空间附近，这些补偿电极在使用中被电偏置成使得这些反射镜之间的离子振荡的周期沿整个漂移长度是基本上恒定的。

36.如权利要求31至34中任一项所述的质谱方法，其中离子在该漂移方向上从这些相对的离子光学反射镜的一端被注射到该多反射质谱仪中，并且随着这些离子光学反射镜在该漂移方向上延伸远离离子注射的位置，这些离子光学反射镜沿它们的长度的至少一部分在该X方向上更靠近到一起。

37.如权利要求36所述的质谱方法，其中这些离子在沿该漂移长度穿过之后转向，并且沿该漂移长度往回朝向该离子注射的位置前进。

38.如权利要求31至34,37中任一项所述的质谱方法，其中多于一个检测器用于在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后检测这些离子中的至少一些。

39.如权利要求31至34,37中任一项所述的质谱方法,其中多个后续的质量分析级MS^n使用所述质谱仪来进行。

40.如权利要求31至34,37中任一项所述的质谱方法,其中这些相对的反射镜在该漂移方向上大体上线性地伸长并且并不平行于彼此。

41.如权利要求31至34,37中任一项所述的质谱方法,其中至少一个反射镜沿它在该漂移方向上的长度的至少一部分朝向另一个反射镜弯曲。

42.如权利要求31至34,37中任一项所述的质谱方法,其中两个反射镜被弯曲成遵循一个抛物线形状,以便随着它们在该漂移方向上延伸而朝向彼此弯曲。

43.如当从属于权利要求32时权利要求36所述的质谱方法,其中该一个或多个补偿电极包括一对补偿电极,每个电极位于在这些反射镜之间的该空间的一侧,并且其中这些补偿电极中的每一个具有一个表面,该表面在X-Y平面中具有一个多项式轮廓,以使得所述表面在这些反射镜的一端或两端附近的区域中比在这些末端之间的中心区域中朝向每个反射镜延伸了一个更大的距离。

44.如当从属于权利要求32时权利要求36所述的质谱方法,其中该一个或多个补偿电极包括一对补偿电极,每个电极位于在这些反射镜之间的该空间的一侧,并且其中这些补偿电极中的每一个具有一个表面,该表面在X-Y平面中具有一个多项式轮廓,以使得所述表面在这些反射镜的一端或两端附近的这些区域中比在这些末端之间的中心区域中朝向每个反射镜延伸了一个更小的距离。

45.如当从属于权利要求32时权利要求36所述的质谱方法,其中该一个或多个补偿电极包括多个管道或隔室,该多个管道或隔室至少部分地位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间之中。

46.如当从属于权利要求32时权利要求36所述的质谱方法,其中该一个或多个补偿电极被电偏置,以便在这些相对的反射镜之间延伸的该空间的至少一部分中产生一个电位偏移,该电位偏移随着沿该漂移长度的距离变化。

47.如当从属于权利要求32时权利要求36所述的质谱方法,其中该一个或多个补偿电极被电偏置,以便补偿由这些相对的反射镜所产生的飞行时间像差中的至少一些。

48.如当从属于权利要求32时权利要求36所述的质谱方法,其中该一个或多个补偿电极被电偏置,以便补偿由这些相对的反射镜所产生的在该漂移方向上的一个飞行时间迁移,并且以便使该多反射质谱仪的一个总飞行时间迁移基本上独立于该X-Y平面中的一个初始离子射束轨迹线倾斜角度的变化。

49.如权利要求32,37中任一项所述的质谱方法,其中该多反射质谱仪进一步包括沿该漂移长度的一个第一部分延伸的一个或多个另外的补偿电极,每个电极位于在这些反射镜之间延伸的该空间的一侧并且被电偏置,并且其中这些离子在这些相对的反射镜之间振荡,同时在该Y方向上沿该漂移长度的该第一部分中的至少一些前进,然后转向并且往回朝向该离子注射的位置前进。

50.如权利要求31至34,37中任一项所述的质谱方法,其中该质谱仪进一步包括一个或多个透反射镜或光阑,该一个或多个透反射镜或光阑位于在这些反射镜之间的空间中,以便影响离子在该质谱仪内的相位空间体积。

51.如权利要求31至34,37中任一项所述的质谱方法,其中这些离子中的至少一些撞击

在位于邻近该离子注射器的一个区域中的一个检测器上。

52.如权利要求51所述的质谱方法，其中该检测器具有一个检测表面，该检测表面被安排成平行于该漂移方向Y。

53.一种离子光学装置，包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向Y伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在这些反射镜之间具有一个空间，该X方向与Y方向正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离。

54.如权利要求53所述的离子光学装置，其中在使用中，离子在这些离子光学反射镜之间被反射，同时沿该漂移方向前进一个距离，这些离子多次反射，并且其中在这些反射镜之间的所述距离随着这些离子沿该漂移方向的至少部分的位置而变化。

55.如权利要求53或54所述的离子光学装置，进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间中或该空间附近，这些补偿电极被配置并且在使用中被电偏置，以便在在这些反射镜之间延伸的该空间的至少一部分中产生一个电位偏移，该电位偏移：(i)随着沿该漂移长度的距离变化；和/或(ii)随着沿该漂移长度的距离而在该X方向上具有一个不同的延伸范围。

56.一种多反射质谱仪，包括：两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向Y伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在这些反射镜之间具有一个空间，该X方向与Y正交；以及在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处的一个离子注射器，该离子注射器被安排成使得在使用中该离子注射器注射离子，以使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；其特征在于，在这些离子转向处的等位表面之间在+/-X方向上的距离并非沿整个漂移长度基本上恒定的。

57.如权利要求56所述的多反射质谱仪，其中随着离子前进远离该离子注射器，沿X方向的运动的幅值沿该漂移长度的至少一部分减小。

58.如权利要求57所述的多反射质谱仪，其中这些离子沿该漂移长度穿过之后转向，并且沿该漂移长度往回朝向该离子注射器前进。

59.如权利要求56至58中任一项所述的多反射质谱仪，进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极位于在这些反射镜之间延伸的该空间中或该空间附近，这些补偿电极在使用中被电偏置，以使得这些反射镜之间的离子振荡的周期是沿整个漂移长度基本上恒定的。

60.一种多反射质谱仪，包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向Y伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在这些反射镜之间具有一个空间，该X方向与Y方向正交，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离；并且进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极在该Y方向上沿该漂移长度的实质性部分伸长并且位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间的一侧，该多反射质谱仪进一步包括在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处的一个离子注射器，该离子注射器被安排成使得在使用中该离子注射器注射离子，以使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；这些补偿电极在使用中被电偏置成使得总离子飞行时间基本上独立于所行进的该漂移长度。

61.一种质谱方法，包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪的一个注射区域中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向Y伸长，

每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在这些反射镜之间具有一个空间，该X方向与Y方向正交，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离，这样使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；该多反射质谱仪进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极在该Y方向上沿该漂移长度的实质性部分伸长并且位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间的一侧，这些补偿电极在使用中被电偏置成使得总离子飞行时间基本上独立于所行进的该漂移长度；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

62.一种质谱方法，包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向Y伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y方向正交，通过使这些离子在每个反射镜内转向，多次使这些离子从一个反射镜大体上与该漂移方向正交地反射到另一个反射镜，同时这些离子沿该漂移方向Y前进，其特征在于，在这些离子沿该漂移方向的运动的至少部分过程中，在这些离子转向处的多个相继点之间在该X方向上的距离随Y单调地改变；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

多反射质谱仪

发明领域

[0001] 本发明涉及质谱法领域，具体来说，涉及利用用于延伸离子飞行路径的多反射技术的高质量分辨率飞行时间质谱法和静电阱质谱法。

[0002] 发明背景

[0003] 利用多反射来延伸质谱仪内离子的飞行路径的各种安排是已知的。飞行路径延伸是增加飞行时间(TOF)质谱仪内离子的飞行时间间隔或增加静电阱(EST)质谱仪内离子的陷获时间所希望的。在两种情况下，区分离子之间小的质量差的能力由此得以改进。

[0004] 一种具有两个平行的相对的反射镜的安排是由纳扎连科(Nazarenko)等人在专利SU1725289中描述。这些反射镜在一个漂移方向上伸长，并且离子遵循一个之字形飞行路径，从而在这些反射镜之间反射并同时沿这些反射镜在该漂移方向上的延伸的长度相对缓慢地漂移。每个反射镜是由平行棒电极构成。所达到的反射循环数量和质量分辨率能够通过更改离子注射角度来调整。该设计有利地是简单的，因为仅需要产生两个反射镜结构并使它们彼此对准。然而，这个系统缺乏防止该漂移方向上的射束发散的任何装置。由于这些所注射离子的初始角度扩展，在多次反射之后，射束宽度可能超过检测器的宽度，从而因灵敏度的丧失使得离子飞行时间的任何进一步增加变得不切实际。如果已经历了不同数量反射的离子的轨迹线重叠，由此使得仅检测已经历了给定数量振荡的离子是不可能的，那么离子射束发散是尤其不利的。因此，该设计具有一个有限的角度接受能力和/或有限的最大反射数量。此外，离子反射镜并不提供与折叠路径的平面上的初始离子射束扩展有关的飞行时间聚焦，从而导致对宽的初始射束角度发散的飞行时间分辨率的降级。

[0005] 在GB专利2080021中，沃尔尼克(Wollnik)描述了平行相对无栅离子反射镜的各种安排。描述了一个线性安排中的两排反射镜，以及两个相对的反射镜环。这些反射镜中的一些可以倾斜以便进行射束注射。每个反射镜是旋转对称的并被设计成产生空间聚焦特性，以便控制每次反射时的射束发散，从而能以低的射束损耗获得一条更长的飞行路径。然而，由于这些安排是由要求彼此精确对准的多个高公差反射镜组成，这些安排的制造是复杂的。离子穿过分析器一次时的反射数量是由反射镜的数量来确定并且无法更改。

[0006] 苏(Su)在《质谱法与离子法国际期刊》，88(1989)21-28中描述了一种在一个漂移方向上伸长的有栅平行板反射镜安排。这些相对离子反射器被安排成彼此平行，并且在到达一个检测器之前，离子遵循一条之字形飞行路径进行多次反射。该系统不具有用于控制漂移方向上的射束发散的装置，并且这与减少每次反射时的离子通量的有栅反射镜的使用一起限制了有效反射数量并因此限制了飞行路径长度。

[0007] 维兰特奇科夫(Verentchikov)在WO2005/001878和GB2403063中描述了位于两个平行的伸长的相对的反射镜之间的无场区域内的周期性地间隔开的透镜的使用。这些透镜的目的是控制每次反射之后在漂移方向上的射束发散，由此使得能在由纳扎连科等人和苏所描述的这些伸长反射镜结构上有利地获得一条更长的飞行路径。为了进一步增加路径长度，提出了将一个偏转器放置在反射镜结构的远离离子注射器的远端，这样使得离子可以偏转返回穿过该反射镜结构，从而使得飞行路径长度加倍。然而，以此方式使用偏转器易于

引入射束像差，这些射束像差最终将会限制可获得的最大分辨能力。在该安排中，反射数量是由这些透反射镜的位置来设置，并且不可能通过更改离子注射角度来改变反射数量并由此改变飞行路径长度。由于要求多个透反射镜精确对准，该构造也是复杂的。此外，已知多个透镜和该末端偏转器会引入多个射束像差，并且最终，这对可使用的注射装置的类型造成限制并减小分析器的总接受能力。另外，射束保持紧密聚焦在整个路径上，从而使得该射束更易受空间电荷效应影响。

[0008] 马卡洛夫(Makarov)等人在WO2009/081143中描述了针对一个多反射伸长式TOF反射镜分析器引起漂移方向上的射束聚焦的方法。在此，一个第一无栅伸长反射镜是与一组单独无栅反射镜相对的，该组单独无栅反射镜在一个垂直方向上伸长、沿平行于该第一伸长反射镜的漂移方向并排地设置。这些单独反射镜提供在该漂移方向上的射束聚焦。同样，在此安排中，装置内的射束振荡数量是由单独反射镜的数量来设置并且无法通过更改射束注射角度来调整。虽然没有沃尔尼克和维兰特奇科夫的安排复杂，然而，这种构造比纳扎连科等人以及苏的安排复杂。

[0009] 戈里科夫(Golikov)在WO2009001909中描述了被安排成彼此平行的两个非对称的相对的反射镜。在此安排中，这些反射镜并非是旋转地对称的，同时它们并不在一个漂移方向上延伸，并且因为离子轨迹线在不同振荡时在空间上重叠并且无法分离，质量分析器典型地具有一个窄的质量范围。提出使用镜像电流检测。

[0010] 由维兰特奇科夫和亚沃(Yavor)在WO2010/008386中提供了用于在一个包括多个平行的伸长的相对的反射镜的系统中提供漂移方向上的射线聚焦的另一提议。在此安排中，通过沿着这些伸长反射镜结构在设定间距处周期性地调制一个或两个反射镜内的电场，将周期性透引入到一个或两个相对的反射镜之中。同样，在此构造中，因为射束必须与一个或两个反射镜内的这些调制器件(modulation)精确地对准，射束振荡的数量无法通过改变射束注射角度来更改。每个反射镜在构造上比由纳扎连科等人所提出的简单平面反射镜稍微复杂。

[0011] 由里斯托夫(Ristroph)等人在US2011/0168880中提出了一种某种程度上相关的方法。相对伸长离子反射镜包括多个反射镜单元室(unit cell)，每个反射镜单元室具有弯曲截面以便提供漂移方向上的聚焦并且部分地或完全地补偿与漂移方向有关的一个二阶飞行时间像差。与其他安排的共同之处在于，因为射束必须与这些单元室精确地对准，射束振荡的数量无法通过改变射束注射角度来更改。同样，这种反射镜构造比纳扎连科等人所提出的反射镜构造复杂。

[0012] 通过使用周期性结构来维持一个窄射束中的离子处于漂移方向上的所有安排必然经受离子之间的空间电荷排斥效应。

[0013] 由苏达科夫(Sudakov)在WO2008/047891中提出了用于通过使得离子沿着漂移长度返回来使飞行路径长度加倍并同时在漂移方向上引发射束会聚两者的一种替代装置。在此安排中，两个平行无栅反射镜进一步包括一个第三反射镜，该第三反射镜被定向成垂直于这些相对的反射镜并位于这些相对的反射镜的远离离子注射器的远端处。这些离子被允许在它们从该离子注射器前进穿过分析器时在漂移方向上发散，但是第三离子反射镜将这种发散复原，并在该第三反射镜中的反射之后，这些离子在回到离子注射器的附近时再次在漂移方向上会聚。这有利地允许离子射束在贯穿其穿过该分析器的行程的大部分的空间

中展开，从而减少空间电荷相互作用，以及避免为了离子聚焦而沿这些反射镜或在这些反射镜之间使用多个周期性结构。第三反射镜还在漂移方向上引起与初始离子能量有关的空间聚焦。由于没有单独透镜或反射镜格，反射的数量可以是由注射角度来设置。然而，第三反射镜必须被建造到两个相对的伸长的反射镜的结构中，并使这些伸长的反射镜有效分段，即，这些伸长的反射镜不再是连续的，并且第三反射镜也不再是连续的。这具有因这些分段之间的间隙中的电场的逐步改变而对这些离子产生不连续的返回力的不利影响。这是尤其重要的，因为这些分段出现在漂移方向上的转点附近，在该转点处，离子射束宽度处于其最大值。这可导致在一个单个振荡过程中在多于一个分段内反射的离子的不受控制的离子散射和不同飞行时间。

[0014] 鉴于以上所述，做出了本发明。

[0015] 发明概述

[0016] 根据本发明的一个方面，提供了一种多反射质谱仪，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离。

[0017] 根据本发明的另一方面，提供了一种多反射质谱仪，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上向彼此倾斜。

[0018] 根据本发明的另一方面，提供了一种多反射质谱仪，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上朝向彼此会聚。

[0019] 本发明进一步提供了一种质谱方法，该方法包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

[0020] 本发明进一步提供了一种质谱方法，该方法包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上向彼此倾斜；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

[0021] 本发明进一步提供了一种质谱方法，该方法包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上朝向彼此会聚；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

[0022] 优选地，使用本发明的多个质谱方法进一步包括：在漂移方向上从这些相对离子

光学反射镜的一端将离子注射到该多反射质谱仪中，并且随着这些离子光学反射镜在该漂移方向延伸远离离子注射的位置，这些离子光学反射镜沿它们的长度的至少一部分在该X方向上更靠近到一起。

[0023] 在此为了方便，该漂移方向应被称为Y方向，这些相对的反射镜被设置成在应被称为X方向的方向上彼此相距一个距离，该X方向是与该Y方向正交，这个距离在该Y方向上的不同位置处变化，如上所述。离子飞行路径一般占据在该X方向和该Y方向上延伸的一个空间体积，这些离子是在这些相对的反射镜之间反射并且同时沿该漂移方向Y前进。由于这些反射镜在垂直Z方向上一般具有较小尺寸，由该离子飞行路径所占据的该空间体积是一个略微变形的矩形平行六面体，其中一个最小尺寸优选地在该Z方向上。在此为了方便描述，离子在+X方向和+Y方向上以初始速度分量被注射到该质谱仪中，初始地朝向位于一个+X方向上的一个第一离子光学反射镜并在一个+Y方向上沿漂移长度前进。在该Z方向的平均速度分量优选地为零。

[0024] 这些离子光学反射镜彼此相对。使多个反射镜相对意味着，这些反射镜被定向成使得被引导到一个第一反射镜中的离子朝向一个第二反射镜被反射出该第一反射镜，并且进入该第二反射镜的离子朝向该第一反射镜被反射出该第二反射镜。因此，这些相对的反射镜具有多个电场分量，这些电场分量一般定向在相反方向上并且面向彼此。

[0025] 该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜主要在一个方向上伸长。该伸长可为线性的(即，笔直的)，或该伸长可为非线性的(例如，弯曲的或包括一系列小梯级以便近似一条曲线)，如将进一步描述。每个反射镜的伸长形状可以是相同的或其可以是不同的。优选地，每个反射镜的伸长形状是相同的。优选地，这些反射镜是一对对称的反射镜。在伸长为线性的情况下，在本发明的一些实施例中，这些反射镜并非彼此平行。在伸长为非线性的情况下，在本发明的一些实施例中，至少一个反射镜沿它在该漂移方向上的长度的至少一部分朝向另一个反射镜弯曲。

[0026] 这些反射镜可以是任何已知类型的伸长的离子反射镜。在其中一个或两个伸长的反射镜被弯曲的多个实施例中，已知伸长的离子反射镜的基本设计可以被适配成产生所要求的弯曲反射镜。这些反射镜可以是有栅的或者这些反射镜可以是无栅的。优选地，这些反射镜是无栅的。

[0027] 如在此所描述，使这两个反射镜彼此对准，这样使得它们位于X-Y平面并且这样使得这两个反射镜的伸长尺寸大体上位于该漂移方向Y上。这些反射镜在该X方向上间隔开并且彼此相对。然而，在一些实施例中，因为这些反射镜之间的距离或间隙被安排成随着漂移距离、即随着Y变化，这两个反射镜的伸长尺寸将不会精确地位于该Y方向上，并且由于这个原因，这些反射镜被描述为大体上沿该漂移方向Y伸长。在这些实施例中，至少一个反射镜的伸长尺寸将针对其长度的至少一部分与该Y方向成一个角度。优选地，这两个反射镜的伸长尺寸将针对其长度的至少一部分与该Y方向成一个角度。

[0028] 在此，在说明书和权利要求书两者中，这些相对的离子光学反射镜之间在该X方向上的距离是指：位于离子在这些反射镜内在沿该漂移长度Y的一个给定位置处的平均转点之间的距离。这些反射镜(它们之间具有一个无场区域(如果情况是这样的))之间的有效距离L的一个精确定义是：该无场区域中的平均离子速度与两个相继的转点之间的时间流逝的乘积。离子在一个反射镜内的一个平均转点在此是指：具有平均动能和平均初始角发散

特性的离子在该反射镜内在+/-X方向上所达到的最大距离，即，此类离子在向回行进以离开该反射镜之前在该X方向上转向时所在的点。在该+/-X方向上具有一个给定动能的离子在该反射镜内的一个等位表面处转向。此类点在一个特定反射镜的沿漂移方向的所有位置处的轨迹限定该反射镜的转点，并且在下文中，该轨迹被称作一个平均反射表面。因此，这些相对离子光学反射镜之间的距离上的变化由这些反射镜的这些相对的平均反射表面之间的距离上的变化限定。在说明书和权利要求书两者中，对这些相对的离子光学反射镜之间的距离的引用意图是指：这些反射镜的这些相对的平均反射表面之间的距离，正如刚才所限定。在本发明中，就在这些离子在沿这些反射镜的伸长长度的任何点处进入这些相对的反射镜中的每一个之前，它们拥有它们在该+/-X方向上的原始动能。因此，这些相对离子光学反射镜之间的距离还可以被限定为相对等位面(这些标称离子(那些具有平均动能和平均初始角入射的离子)在这些相对等位面处在该X方向上转向)之间的距离，所述等位表面沿这些反射镜的伸长长度延伸。

[0029] 在本发明中，这些反射镜本身的机械构造在表面检查下可能表现为随着Y在X上维持相距一个恒定距离，同时这些平均反射表面可能实际上随着Y在X上相距不同距离。例如，这些相对离子光学反射镜中的一个或多个可以由布置在一个绝缘绕线模(如一个印刷电路板)上的多个导电轨迹线(track)形成，并且一个这种反射镜的绕线模可以被安排成沿整个漂移长度与一个相对的反射镜相距一个恒定距离，同时布置在该绕线模上的这些导电轨迹线可能并不是与该相对的反射镜中的多个电极相距一个恒定距离。即使两个反射镜的多个电极被安排成沿整个漂移长度相距一个恒定距离，不同电极可以沿该漂移长度在一个或两个反射镜内被偏置成具有不同电位，从而导致这些反射镜的这些相对平均反射表面之间的距离沿该漂移长度变化。因此，这些相对离子光学反射镜之间在该X方向上的距离沿这些反射镜在该漂移方向上的长度的至少一部分变化。

[0030] 优选地，这些相对离子光学反射镜之间在该X方向上的距离上的变化随着漂移距离平滑地变化。在本发明的一些实施例中，这些相对离子光学反射镜之间在该X方向上的距离上的变化随着漂移距离线性地变化。在本发明的一些实施例中，这些相对离子光学反射镜之间在该X方向上的距离上的变化随着漂移距离非线性地变化。

[0031] 在本发明的一些实施例中，这些相对的反射镜大体上在该漂移方向上线性地伸长并且并不平行于彼此(即，它们沿它们的整个长度向彼此倾斜)，并且在此类实施例中，这些相对离子光学反射镜之间在该X方向上的距离上的变化随着漂移距离线性地变化。在一个优选实施例中，这两个反射镜在一端处进一步与彼此间隔开，该端处于邻近一个离子注射器的一个区域中，即，随着这些伸长的离子光学反射镜在该漂移方向上延伸远离该离子注射器，这些伸长的离子光学反射镜沿它们的长度的至少一部分在该X方向上更靠近到一起。在本发明的一些实施例中，至少一个反射镜并优选地每个反射镜在该漂移方向上沿其长度的至少一部分朝向或者远离另一个反射镜弯曲，并且在此类实施例中，这些相对离子光学反射镜之间在该X方向上的距离上的变化随着移距离非线性地变化。在一个优选实施例中，两个反射镜被成形以便产生一个弯曲反射表面，该反射表面遵循一个抛物线形状，以便随着这两个反射镜在该漂移方向上延伸远离一个离子注射器的位置而朝向彼此弯曲。在此类实施例中，这两个反射镜因此在处于邻近一个离子注射器的一个区域中的一端处与彼此间隔得更远。本发明的一些实施例提供以下优点：通过使用非平行反射镜来实现一个延伸飞

行路径长度以及离子在该漂移(Y)方向上的空间聚焦两者。此类实施例有利地并不需要另外部件进行以下两项:通过使得离子转向并沿该漂移长度往回朝向一个离子注射器前进(即,在-Y方向上行进),来使该漂移长度加倍;以及在这些离子返回到该离子注射器附近时,引起这些离子沿该Y方向的空间聚焦——仅需要利用两个相对的反射镜。在一个实施例中,随着这些相对的反射镜伸长远离该光谱仪邻近一个离子注射器的一端,这些相对的反射镜以抛物线轮廓朝向彼此弯曲,因为这种特定几何结构进一步有利地使这些离子独立于它们的初始漂移速度而花费相同时间返回到它们的注射点,该实施例产生了另一个优点。

[0032] 这两个伸长离子光学反射镜可以是彼此类似的或它们可以不同。例如,一个反射镜可以包括一个栅极,而另一个可以不包括栅极;一个反射镜可以包括一个弯曲部分,而另一个可以是笔直的。优选地,两个反射镜是无栅的且彼此类似的。最优选地,这些反射镜是无栅的且对称的。

[0033] 优选地,一个离子注射器在X-Y平面中与相对于X轴线以成一个倾斜角度地从这些反射镜的一端将离子注射到这些反射镜之间的空间中,以使得离子从一个相对的反射镜被多次反射到另一个相对的反射镜,同时沿该漂移方向漂移远离该离子注射器,以便在该质谱仪内遵循一条大体上之字形路径。离子沿该漂移方向的运动受到由于这些反射镜彼此间沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分彼此相距的非恒定距离而造成的一个电场分量抵制,并且所述电场分量导致这些离子反转它们的方向并且往回朝向该离子注射器行进。在返回到该离子注射器附近之前,这些离子可能在这些反射镜之间经历整数数量或非整数数量的完整振荡。优选地,随着这些离子沿该漂移方向移动远离该注射器,离子射束与该X轴线的倾斜角度通过在这些反射镜中的每次反射而减小。优选地,这将继续,直至该倾斜角度在方向上反转并且这些离子沿该漂移方向往回朝向该注射器返回。

[0034] 优选地,本发明的各实施例进一步包括一个检测器,该检测器位于邻近该离子注射器的一个区域之中。优选地,该离子注射器被安排成具有与该漂移方向Y平行的一个检测表面,即,该检测表面与Y轴平行。

[0035] 该多反射质谱仪可以形成一个多反射飞行时间质谱仪的全部或部分。在本发明的此类实施例中,优选地,位于邻近该离子注射器的一个区域中的该离子检测器被安排成具有与该漂移方向Y平行的一个检测表面,即,该检测表面与该Y轴平行。优选地,该离子检测器被安排成使得如上所述地已经横越该质谱仪、沿该漂移方向来回移动的离子撞击在该离子检测表面上并被检测到。在撞击在一个检测器上之前,这些离子可能在这些反射镜之间经历整数数量或非整数数量的完整振荡。这些离子优选地在该漂移方向上仅经历一次振荡,以便这些离子并不遵循相同路径多于一次,这样使得不存在不同m/z的离子的重叠,由此允许完整质量范围分析。然而,如果离子的一个减小质量范围是希望的或可接受的,在该漂移方向上的多于一次振荡可以在离子的注射时间与离子的检测时间之间进行,从而进一步增加飞行路径长度。

[0036] 另外的检测器可以位于具有或不具有另外的离子射束偏转器的多反射质谱仪内。另外的离子射束偏转器可以用于使离子偏转到一个或多个另外的检测器上,或者可替代地,另外的检测器可以包括如光阑或栅极等多个部分透射表面,以便检测到一个离子射束的一部分,同时允许一个剩余部分继续行进。另外的检测器可以用于射束监测,以便例如,检测离子在该谱仪内的空间位置,或者测量穿过该谱仪的离子数量。因此,多于一个检测器

可以用于在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测到这些离子中的至少一些。

[0037] 该多反射质谱仪可以形成一个多反射静电阱质谱仪的全部或部分，如将进一步描述。在本发明的此类实施例中，位于邻近离子注射器的一个区域中的检测器优选地包括一个或多个电极，该一个或多个电极被安排成在离子射束经过时靠近该离子射束，但被定位成使得并不拦截该离子射束，这些检测电极被连接到一个敏感放大器上，从而使得能够测量这些检测电极中感应出的镜像电流。

[0038] 有利的是，本发明的各实施例可以被构造成在这些相对离子光学反射镜之间的区域中不包括任何另外的透镜或光阑。然而，另外的透镜或光阑可以与本发明一起使用，以便影响离子在该质谱仪内的相位空间体积，并且各实施例被构想成在这些反射镜之间的空间中包括一个或多个透镜和光阑。

[0039] 优选地，该多反射质谱仪进一步包括多个补偿电极，这些补偿电极在这些反射镜之间的空间中或邻近该空间沿该漂移方向的至少一部分延伸。多个补偿电极允许提供另外优点，尤其是在一些实施例中，允许提供减少多个飞行时间像差的优点。

[0040] 在本发明的一些实施例中，多个补偿电极是与大体上沿该漂移方向伸长的相对离子光学反射镜一起使用，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离。在本发明的其他实施例中，多个补偿电极是与大体上沿该漂移方向伸长的相对的离子光学反射镜一起使用，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜被维持沿它们在该漂移方向上的长度在该X方向上彼此相距一个恒定距离。在这两种情况之下，优选地，这些补偿电极形成多个电场分量，这些电场分量沿在该漂移方向上的离子光学反射镜长度的至少一部分抵制沿该+Y方向的离子运动。这些电场分量优选地在这些离子沿该漂移方向移动时对这些离子提供或促成一个返回力。

[0041] 该一个或多个补偿电极相对于该多反射质谱仪的这些反射镜可以具有任何形状和尺寸。在多个优选实施例中，该一个或多个补偿电极包括平行于该X-Y平面、面向该离子射束的多个延伸表面，这些电极在+/-Z上与该离子射束飞行路径错开，即，该一个或多个电极各自优选地具有基本上平行于该X-Y平面的一个表面，并且在存在两个此类电极的情况下，这些电极优选地位于在这些相对的反射镜之间延伸的一个空间的两侧。在另一个优选实施例中，该一个或多个补偿电极在该Y方向上沿该漂移长度的大部分伸长，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间的一侧。在此实施例中，优选地，该一个或多个补偿电极在该Y方向上沿该漂移长度的大部分伸长，该大部分是以下各项中的一项或多项：该漂移长度的1/10、1/5、1/4、1/3、1/2、3/4。优选地，该一个或多个补偿电极包括两个补偿电极，这两个补偿电极在该Y方向上沿该漂移长度的实质性部分伸长，该实质性部分是以下各项中的一项或多项：该漂移长度的1/10、1/5、1/4、1/3、1/2、3/4；一个电极在该+Z方向上与该离子射束飞行路径错开，另一个电极在该-Z方向上与该离子射束飞行路径错开，因此，这两个电极是位于在这些相对的反射镜之间延伸的一个空间的两侧。然而，预期了其他几何结构。优选地，这些补偿电极在使用中被电偏置，以使得离子的总飞行时间基本上独立于这些离子的入射角度。由于这些离子所行进的总漂移长度是取决于这些离子的入射角度，离子的总飞行时间基本上独立于所行进的漂移长度。

[0042] 多个补偿电极可以被偏置成具有一个电位。在使用了一对补偿电极的情况下，该对中的每个电极可以具有施加到其上的相同电位，或这两个电极可以具有所施加的不同电位。优选地，在存在两个电极的情况下，这些电极对称地位于在这些相对的反射镜之间延伸的一个空间的两侧，并且这些电极都被电偏置成具有基本上相等的电位。

[0043] 在一些实施例中，一对或多对补偿电极可以使得该对中的每个电极被偏置成具有相同电位，并且该电位相对于在此称作分析器参考电位的电位可以是零伏特。典型地，该分析器参考电位将是接地电位，但应了解，该分析器在电位上可以任意升高，即，整个分析器在电位上可以相对于接地电位上浮或下浮。如在此所使用，零电位或零伏特用于指示相对于该分析器参考电位的一个零电位差，并且术语非零电位用于指示相对于该分析器参考电位的一个非零的电位差。典型地，该分析器参考电位被施加到例如像用于终止多个反射镜的多个电极的屏蔽物上，并且如在此所定义，该分析器参考电位是在缺少除了包括这些反射镜的那些电极之外的所有其他电极的情况下，这些相对的离子光学反射镜之间的漂移空间中的电位。

[0044] 在多个优选实施例中，提供了两对或更多对相对补偿电极。在此类实施例中，其中每个电极被电偏置成具有零伏特的一些对补偿电极被进一步称为偏置补偿电极，并且具有施加的非零电位的其他对补偿电极被进一步称为偏置的补偿电极。优选地，在这些偏置的补偿电极中的每一个具有在该X-Y平面中具有一个多项式轮廓的一个表面的情况下，这些未偏置的补偿电极具有与这些偏置的补偿电极形状互补的表面，将进一步描述它们的实例。典型地，这些偏置补偿电极终止来自多个偏置的补偿电极的场。在一个优选实施例中，至少一对补偿电极的多个表面具有在该X-Y平面中的一个抛物线轮廓，以使得所述表面在这些反射镜的一端或两端附近的区域中比在这些末端之间的中心区域中朝向每个反射镜延伸了一个更大距离。在另一优选实施例中，至少一对补偿电极具有多个表面，这些表面在该X-Y平面中具有一个多项式轮廓、更优选地在该X-Y平面中具有一个抛物线轮廓，以使得所述表面在这些反射镜的一端或两端附近的区域中比在这些末端之间的中心区域中朝向每个反射镜延伸了一个更小距离。在此类实施例中，优选地，该(这些)对补偿电极沿该漂移方向Y从邻近位于这些伸长的反射镜的一端处的一个离子注射器的一个区域延伸，并且这些补偿电极在该漂移方向上的长度基本上与这些伸长的反射镜相同，并且位于这些反射镜之间的一个空间的两侧。在多个替代实施例中，正如刚才所描述的这些补偿电极表面可以由多个离散电极构成。

[0045] 在其他实施例中，多个补偿电极可以部分地或完全地位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间内，这些补偿电极包括一组分离的管道或隔室。优选地，这些管道或隔室在该X-Y平面上定中心并沿该漂移长度定位，这样使得离子穿过这些管道或隔室且不会撞击在这些管道或隔室上。这些管道或隔室优选地沿该漂移长度在不同位置处具有不同长度，和/或随着它们沿该漂移长度的位置而被施加有不同电位。

[0046] 优选地，在本发明的所有实施例中，这些补偿电极并不包括离子光学反射镜，离子射束在这些离子光学反射镜中在该漂移方向上遇到一个位垒，该位垒至少与这些离子的动能一样大。然而，如已陈述并将进一步描述，它们优选地形成多个电场分量，这些电场分量沿这些离子光学反射镜在该漂移方向上的长度的至少一部分抵制沿该+Y方向的离子运动。

[0047] 优选地，该一个或多个补偿电极在使用中被电偏置，以便补偿由这些相对的反射

镜所产生的飞行时间像差中的至少一些。在存在多于一个补偿电极的情况下，这些补偿电极可以被偏置成具有相同电位，或者它们可以被偏置成具有不同电位。在存在多于一个补偿电极的情况下，这些补偿电极中的一个或多个可以被偏置成具有一个非零电位，同时其他补偿电极可以保持处于可能是零电位的另一电位。在使用中，一些补偿电极可以用于限制其他补偿电极的电场的空间延伸范围的目的。优选地，在存在一个第一对相对补偿电极(该第一对相对补偿电极被间隔在该多反射质谱仪的这些反射镜之间的射束飞行路径的两侧)的情况下，该第一对补偿电极将被偏置成具有相同的非零电位，并且，该多反射质谱仪进一步优选地包括另外两对补偿电极，这两对补偿电极在+/-X方向上位于该第一对补偿电极的两侧，这些另外对补偿电极保持处于零电位，即，是未偏置的补偿电极。在另一个优选实施例中，利用了三对补偿电极，其中一个第一对未偏置的补偿电极保持处于零电位，并且在+/-X方向上位于这些补偿电极的两侧，另外两对偏置的补偿电极保持处于一个非零电位。在一些实施例中，一个或多个补偿电极可以包括涂布有一种电阻材料的一个板，该板具有在该Y方向上在该板的不同末端处施加到其上的不同电位，由此形成具有以下一个表面的一个电极：该表面具有在其上随着该漂移方向Y变化的电位。因此，多个电偏置的补偿电极可以不只保持处于单一电位。优选地，该一个或多个补偿电极在使用中被电偏置，以便补偿由这些相对的反射镜所产生的该漂移方向上的一个飞行时间迁移，并且以便使该系统的总飞行时间迁移基本上独立于该X-Y平面中的一个初始离子射束轨迹线倾斜角度，如将进一步地描述。被施加到多个补偿电极上的这些电位可以保持恒定，或可以随时间变化。优选地，在离子传播穿过该多反射质谱仪的同时，被施加到这些补偿电极上的这些电位随时间保持恒定。被施加到这些补偿电极上的电偏压可以是这样以使得导致经过如此偏置的一个补偿电极附近的离子减速或加速，这些补偿电极的形状相应地不同，将进一步描述这些形状的实例。

[0048] 如在此所描述，术语“宽度”在应用于多个补偿电极时是指：这些偏置的补偿电极在+/-X方向上的物理尺寸。

[0049] 优选地，这些补偿电极如此被构造并且在使用中被偏置，以便形成一个或多个区域，在该一个或多个区域中形成该Y方向上的一个电场分量，该电场分量抵制这些离子沿+Y漂移方向的运动。因此，这些补偿电极导致这些离子在它们沿在该+Y方向上的漂移长度前进时失去在该漂移方向上的速度，并且这些补偿电极的构造和这些补偿电极的偏置被安排成导致这些离子在到达这些反射镜的末端之前在该漂移方向上转向并往回朝向离子注射区域返回。有利的是，这在不使这些相对的反射镜分段并且无需引入一个第三反射镜的情况下实现。优选地，使得这些离子在该离子注射器的安排有适合检测表面的区域中进行空间聚焦，如就本发明的其他实施例所描述。优选地，在该Y方向上的电场形成随着在该漂移放方向上的距离线性地抵制离子的运动的一个力(一个二次相反电位)，如将进一步地描述。

[0050] 优选地，使用本发明的质谱方法进一步包括：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括多个补偿电极，这些补偿电极在这些反射镜之间的空间中或邻近该空间沿该漂移方向的至少一部分延伸。优选地，这些离子在该漂移方向上从位于这些相对的反射镜的一端处的一个离子注射器被注射，并且在一些实施例中，离子通过撞击在位于该离子注射器附近(例如，邻近该该离子注射器)的一个区域中的一个检测器上而被检测到。

在其他实施例中，离子通过镜像电流检测装置来检测，如上所述。有待用于本发明的方法中的质谱仪可以进一步包括具有如上所述细节的多个部件。

[0051] 本发明进一步提供一种离子光学安排，该离子光学安排包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交，其特征在于，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距离。在使用中，离子是在这些离子光学反射镜之间被反射，同时在多次反射之间沿该漂移方向前进一个距离，这些离子多次反射，并且所述距离随着这些离子沿该漂移方向的至少一部分的位置而变化。该离子光学安排可以进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间中或邻近该空间，这些补偿电极被安排并在使用中被电偏置，以便在X-Y平面中产生一个电位偏移，该电位偏移：(i)沿该漂移长度的至少一部分随着沿该漂移长度的距离变化；和/或(ii)沿该漂移长度的至少一部分随着沿该漂移长度的距离而在该X方向上具有一个不同的延伸范围。

[0052] 在将进一步描述的一些优选实施例中，离子射束速度被改变，其方式为校正由非平行相对离子光学反射镜所导致的所有飞行时间像差。在此类实施例中发现：由这些反射镜之间沿该漂移长度的一个变化距离造成的振荡周期的改变是完全通过由这些电偏置补偿电极所造成的振荡周期的改变来补偿，在此情况下，在这些相对离子光学反射镜之间在沿该漂移长度的所有位置处的每次振荡时，离子经受一个基本上相等的振荡时间，即使这些反射镜之间的距离沿该漂移长度改变。在本发明的其他优选实施例中，这些电偏置的补偿电极基本上校正振荡周期，这样使得由非平行相对离子光学反射镜所导致的飞行时间像差基本上被补偿，并且仅在某一数量的振荡之后，这些离子到达检测平面。应当了解，对于这些实施例，在缺少这些电偏置补偿电极的情况下，这些相对离子光学反射镜之间的离子振荡周期将不是基本上恒定的，但将随着这些离子沿该漂移长度的多个部分行进(在该过程中，这些相对的反射镜更靠近到一起)而减小。

[0053] 因此，本发明进一步提供一种质谱方法，该质谱方法包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪的一个注射区域中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交，这样使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；该光谱仪进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间中或邻近该空间，这些补偿电极在使用中被电偏置，以使得这些反射镜之间的离子振荡的周期是沿整个漂移长度基本上恒定的；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

[0054] 本发明进一步提供一种多反射质谱仪，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交，并且进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间中或邻近该空间，该光谱仪进一步包括在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处的一个离子注射器，该离子注射器被安排成使得在使用中该离子注射器注射离子，以使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；这些补偿电极在使用中被电偏置，以使得在

这些反射镜之间的离子振荡的周期是沿整个漂移长度基本上恒定的。

[0055] 本发明又进一步提供一种多反射质谱仪，该多反射质谱仪包括：两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交；以及在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处的一个离子注射器，该离子注射器被安排成使得在使用中该离子注射器注射离子，以使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；其特征在于，在这些反射镜之间的离子振荡的幅值并非沿整个漂移长度基本上恒定的。优选地，随着离子前进远离该离子注射器，该幅值沿该漂移长度的至少一部分减小。优选地，这些离子在沿该漂移长度穿过之后转向，并且沿该漂移长度往回朝向该离子注射器前进。本发明又进一步提供一种多反射质谱仪，该多反射质谱仪包括：两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交；以及在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处的一个离子注射器，该离子注射器被安排成使得在使用中该离子注射器注射离子，以使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；其特征在于，这些离子转向处的等位表面之间在+/-X方向上的距离并非沿整个漂移长度基本上恒定的。

[0056] 本发明进一步提供一种质谱方法，该质谱方法包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，通过使这些离子在每个反射镜内转向，多次使这些离子从一个反射镜大体上与该漂移方向正交地反射到另一个反射镜，同时在这些离子沿该漂移方向Y前进，其特征在于，在这些离子沿该漂移方向的运动的至少部分过程中，在这些离子转向处的多个相继的点之间在该X方向上的距离随Y单调地改变；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

[0057] 如已描述，优选地，一个或多个补偿电极如此被构造并且在使用中被偏置，以便形成一个或多个区域，在该一个或多个区域中形成该Y方向上的一个电场分量，该电场分量抵制这些离子沿该+Y漂移方向的运动。如在此所描述的多个补偿电极在与两个相对离子光学反射镜一起使用时可以用于提供本发明的这些优点中的至少一些，这些反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交，这些反射镜彼此相距一个恒定距离，即，沿这些反射镜在该漂移方向上的整个长度在它们之间具有一个相等间隙，这些相对的反射镜的平均反射表面沿整个漂移长度彼此相距一个恒定距离。在此类实施例中，这些相对的反射镜可以是笔直的，并且被安排成彼此平行，例如，在这些反射镜在该X方向上彼此相距一个恒定距离的情况下。在其他实施例中，这些反射镜可以是弯曲的，但被安排成在它们之间具有一个相等间隙，即，它们可以被弯曲以便形成相对的扇形形状，其中这些扇形之间具有一个恒定间隙。在其他实施例中，这些反射镜可以形成更复杂的形状，但是这些反射镜具有互补形状，并且它们之间的间隙保持恒定。这些补偿电极优选地沿该漂移方向的至少一部分延伸，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间中或邻近该空间，这些补偿电极被成形并且在使用中被电偏置，以便在在这些反射镜之间延伸的该空间的至少一部分中产生一个电位偏移，

该电位偏移:(i)随着沿该漂移长度的距离变化;和/或(ii)随着沿该漂移长度的距离而在该X方向上具有一个不同的延伸范围。在这些实施例中,被如此构造(即,被成形并安排在空间中)并且在使用中被偏置的这些补偿电极形成一个或多个区域,在该一个或多个区域中形成该Y方向上的一个电场分量,该电场分量抵制这些离子沿该+Y漂移方向的运动。在这些离子从一个离子光学反射镜被重复反射到另一个离子光学反射镜并且同时沿该漂移长度前进时,这些离子在每个反射镜内转向。在这些离子沿该漂移方向的运动的至少一部分过程中,在这些离子转向处的后续点之间在该Y方向上的距离随Y单调地改变,并且这些反射镜之间的离子振荡的周期并非沿整个漂移长度基本上恒定的。这些电偏置的补偿电极导致该X方向(至少)上的离子速度沿该漂移长度的至少一部分改变,并且因此,这些反射镜之间的离子振荡的周期随着该漂移长度的该至少一部分而改变。在此类实施例中,两个反射镜沿该漂移方向伸长,并且被安排成在该X方向上相距一个相等距离。在一些实施例中,两个反射镜沿该漂移方向非线性地伸长,并且在其他实施例中,两个反射镜沿该漂移方向线性地伸长。优选地,为了易于制造,两个反射镜沿该漂移方向线性地伸长,即,两个反射镜是笔直的。在本发明的多个实施例中,随着离子前进远离该离子注射器,离子振荡的周期沿该漂移长度的至少一部分减小。优选地,这些离子在沿该漂移长度穿过之后转向,并且沿该漂移长度往回朝向该离子注射器前进。在本发明的多个实施例中,多个补偿电极用于在离子射束穿过一个补偿电极附近、或更优选地在一对补偿电极之间穿过时,更改离子射束速度并且因此更改这些离子振荡周期。因此,这些补偿电极导致这些离子失去在该漂移方向上的速度,并且这些补偿电极的构造和这些补偿电极的偏置被安排成优选地导致这些离子在到达这些反射镜的末端之前在该漂移方向上转向并往回朝向离子注射区域返回。有利的是,这在不使这些相对的反射镜分段并且无需引入一个第三反射镜的情况下实现。优选地,使得这些离子在该离子注射器的安排有适合检测表面的区域中进行空间聚焦,如先前就本发明的其他实施例所描述。优选地,在该Y方向上的电场形成随着在该漂移放方向上的距离线性地抵制离子的运动的一个力(一个二次相反电位),如将进一步地描述。

[0058] 因此,本发明的多个实施例进一步提供一种多反射质谱仪,该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜,每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长,每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间,该X方向与Y正交;该质谱仪进一步包括一个或多个补偿电极,每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间中或邻近该空间;该光谱仪进一步包括在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处的一个离子注射器,该离子注射器被安排成使得在使用中该离子注射器注射离子,以使得这些离子在这些离子光学反射镜之间振荡,从而多次从一个反射镜大体上与该漂移方向正交地反射到另一个反射镜,使这些离子在每个反射镜内转向,同时这些离子沿该漂移方向Y前进;其特征在于,这些补偿电极在使用中被电偏置,以使得在这些离子沿该漂移方向的运动的至少一部分过程中,在这些离子转向处的后续点之间在该Y方向上的距离随Y单调地改变。另外,本发明的多个实施例还提供一种多反射质谱仪,该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜,每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长,每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间,该X方向与Y正交,进一步包括一个或多个补偿电极,每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间中或邻近该空间,这些补偿电极在使用中被电偏置;该质谱仪进一步包括在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处的

一个离子注射器，该离子注射器被安排成使得在使用中该离子注射器注射离子，以使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进；其特征在于，这些反射镜之间的离子振荡的周期并非沿整个漂移长度基本上恒定的。本发明的多个实施例还提供一种多反射质谱仪，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交；该质谱仪进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间中或邻近该空间；这些补偿电极被构造并且在使用中电偏置，以便在这些反射镜之间延伸的该空间的至少一部分中产生一个电位偏移，该电位偏移：(i)随着沿该漂移长度的距离变化；和/或(ii)随着沿该漂移长度的距离而在该X方向上具有一个不同的延伸范围。

[0059] 本发明进一步提供一种质谱方法，该质谱方法包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，该质谱仪进一步包括一个或多个电偏置补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间中或邻近该空间；通过使这些离子在每个反射镜内转向，多次使这些离子从一个反射镜大体上与该漂移方向正交地反射到另一个反射镜，同时这些离子沿该漂移方向Y前进，其特征在于，这些补偿电极在在这些反射镜之间延伸的该空间的至少一部分中产生一个电位偏移，该电位偏移：(i)随着沿该漂移长度的距离变化；和/或(ii)随着沿该漂移长度的距离而在该X方向上具有一个不同的延伸范围；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。本发明进一步提供一种质谱方法，该质谱方法包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对，该X方向与Y正交，该质谱仪进一步包括一个或多个电偏置补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间中或邻近该空间；通过使这些离子在每个反射镜内转向，多次使这些离子从一个反射镜大体上与该漂移方向正交地反射到另一反射镜，同时这些离子沿该漂移方向Y前进，其特征在于，在这些离子沿该漂移方向的运动的至少一部分过程中，在这些离子转向处的多个后续点之间在该Y方向上的距离随Y单调地改变；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。本发明又进一步提供一种质谱方法，该质谱方法包括以下步骤：将离子注射到一个多反射质谱仪中，该多反射质谱仪包括两个离子光学反射镜，每个反射镜大体上沿一个漂移方向(Y)伸长，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交，进一步包括一个或多个补偿电极，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的该空间中或邻近该空间；施加电偏置到这些反射镜和这些补偿电极上；将这些离子从在该漂移方向上位于这些离子光学反射镜的一端处的一个离子注射器射出，以使得这些离子在这些相对的反射镜之间振荡，同时在该Y方向上沿一个漂移长度前进，其特征在于，这些反射镜之间的离子振荡的周期并非沿整个漂移长度基本上恒定的；并且在这些离子穿过该质谱仪过程中或之后，检测这些离子中的至少一些。

[0060] 如上所述，在一些优选实施例中，这些离子光学反射镜被安排成使得这些相对的反射镜的平均反射表面沿该漂移长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距一个恒定距

离。可替代地，在其他实施例中，这些离子光学反射镜被安排成使得这些相对的反射镜的平均反射表面沿整个漂移长度在该X方向上维持彼此相距一个恒定距离，并且该质谱仪进一步包括多个电偏置的补偿电极(如先前所描述)。最优选地，这些离子光学反射镜被安排成使得这些相对的反射镜的平均反射表面沿该漂移长度的至少一部分在该X方向上并非彼此相距了一个恒定距离，并且该质谱仪进一步包括多个电偏置的补偿电极(如先前所描述)，在此情况下，更优选地，这些补偿电极被电偏置，这样使得这些反射镜之间的离子振荡的周期是沿整个漂移长度基本上恒定的。

[0061] 在一些优选实施例中，相对离子光学反射镜之间的空间在X-Z平面中、在该漂移长度的每端处是末端开放的，无论这些相对的反射镜的平均反射表面沿该漂移长度的至少一部分在该X方向上是否彼此相距一个恒定距离，或者这些离子光学反射镜被安排在何处以使得这些相对的反射镜的这些平均反射表面沿整个漂移长度在该X方向上维持彼此相距一个恒定距离。在该X-Z平面中末端开放意味着，这些反射镜不是由完全或基本上横跨这些反射镜之间的间隙的X-Z平面中的电极界定。

[0062] 本发明的多反射质谱仪的多个实施例可以形成一个多反射静电阱质谱仪的全部或部分。一个优选静电阱质谱仪包括两个多反射质谱仪，这两个多反射质谱仪围绕一条X轴线对称地被安排成端对端，这样使得它们对应的漂移方向是共线的，这些多反射质谱仪由此限定一个体积，在使用中，离子在该体积内在漂移方向和离子飞行方向两者上具有等时性质地遵循一条闭合路径。

[0063] 本发明的多反射质谱仪可以形成一个多反射飞行时间质谱仪的全部或部分。

[0064] 一个复合质谱仪可以形成为包括两个或更多个多反射质谱仪，这些多反射质谱仪被对准成使得每个质谱仪的X-Y平面平行并且任选地在一个垂直方向Z上彼此错开，该复合质谱仪进一步包括用以将离子从一个多反射质谱仪引导到另一个多反射质谱仪的离子光学装置。在一个复合质谱仪的一个这种实施例中，一组多反射质谱仪在Z方向上堆叠在彼此上，并且离子借助于偏转装置(如静电电极偏转器)从该堆叠中的一个第一多反射质谱仪穿到该堆叠中的另一个多反射质谱仪，从而提供一个飞行路径延伸的复合质谱仪，在该质谱仪中，离子并不遵循相同路径一次以上，从而在不存在离子重叠的情况下，允许完整质量范围TOF分析。在一个复合质谱仪的另一个这种实施例中，一组多反射质谱仪各自被安排成位于相同X-Y平面中，并且离子借助于偏转装置(如静电电极偏转器)从一个第一多反射质谱仪穿到另一个多反射质谱仪，从而提供一个飞行路径延伸的复合质谱仪，在该质谱仪中，离子并不遵循相同路径一次以上，从而在不存在离子重叠的情况下，允许完整质量范围TOF分析。多反射质谱仪的其他安排被构想成其中这些光谱仪中的一些位于相同X-Y平面中，并且其他光谱仪在该垂直Z方向上错开，其中离子光学装置被安排成使得离子从一个光谱仪通过到另一个光谱仪，从而提供一个飞行路径延伸的复合质谱仪，在该质谱仪中，离子并不遵循相同路径一次以上。优选地，在一些光谱仪在Z方向上堆叠的情况下，所述光谱仪具有更改取向的漂移方向，以便避免在漂移方向上需要偏转装置。

[0065] 可替代地，本发明的多个实施例可以与另一种射束偏转装置一起使用，该射束偏转装置被安排成使得离子转向并且使它们往回穿过该多反射质谱仪或复合质谱仪一次或多次，由此使飞行路径长度倍增，但要以质量范围为代价。

[0066] 可以使用本发明来提供用于MS/M的分析系统，这些分析系统包括一个多反射质谱

仪，和位于该质谱仪上游的包括一个离子陷获装置的一个离子注射器，以及位于该质谱仪下游的一个脉冲离子门栅、一个高能碰撞室和一个飞行时间分析器。此外，通过构造该碰撞室以使得从该碰撞室出来的离子被往回引导到该离子陷获装置中，同一分析器可以用于分析的两个阶段或分析的多个这样的阶段，由此提供MS^n的能力。

[0067] 本发明提供了一种多反射质谱仪和质谱方法，包括沿一个漂移方向伸长的多个相对的反射镜以及提供抵制沿该漂移方向的离子运动的一个返回力的装置。在本发明中，该返回力沿该漂移方向的一部分、最优选地沿基本上整个漂移方向平滑地分布，从而减少或消除尤其在该漂移方向上的转点附近的不受控离子散射，在该转点处，离子射束宽度处于其最大值。在一些实施例中，这个平滑返回力是通过使用这些反射镜中所存在的多个连续、不分段电极结构来提供，这些反射镜沿该漂移长度的至少一部分、优选地沿该漂移长度的大部分向彼此倾斜或弯曲。在其他实施例中，该返回力是通过由多个电偏置的补偿电极所产生的多个电场分量来提供。在特别优选的实施例中，该返回力是通过以下两种方式来提供：使离子光学反射镜相对从而在一端处向彼此倾斜或弯曲，以及使用偏置的补偿电极。值得注意的是，该返回力并非通过在该漂移方向上的至少与该离子射束动能一样大的一个位垒提供。

[0068] 在仅具有两个相对的伸长的反射镜的系统中，通过例如在该X-Z平面中在该漂移长度的末端处的一个或多个电极或通过倾斜这些反射镜实现一个返回力将必然引入取决于初始离子射束注射角度的多个飞行时间像差，因为返回力装置附近的电场无法简单地由以下两项的总和来表示：一项是用于漂移方向上的场(Ey)，并且一项是用于横向于该漂移方向的场(Ex)。在本发明中，此类像差的实质性最小化是通过使用多个补偿电极来提供，从而产生此类实施例的另一个优点。

[0069] 本发明的一些实施例的飞行时间像差可以被认为如下：与一对相对的离子光学反射镜有关，这对相对的离子光学反射镜在它们沿一个漂移方向Y的长度上伸长，并且沿它们长度的至少一部分在该X方向上逐渐地倾斜成更靠近到一起。进入反射镜系统的一个初始离子脉冲将包括在X-Y平面中具有一个注射角度范围的离子。与具有一个更低Y速度的一组离子相比，具有一个更大Y速度的一组离子在这些反射镜之间的每次振荡时将会沿该漂移长度前进得稍远。这两组离子将在这些反射镜之间具有一个不同的振荡时间，因为这些反射镜随着漂移长度而向彼此倾斜了一个不同的量。在多个优选实施例中，这些反射镜在远离离子注射装置的一个远端更靠近到一起。在这些反射镜的具有反射镜倾斜的部分内的每次振荡时，具有更高Y速度的离子与具有更低Y速度的离子相比将会遇到以下一对反射镜，这对反射镜在它们之间具有稍小的间隙。这可以通过使用一个或多个补偿电极来补偿。为了说明这种情况，一对补偿电极将被认为是(作为一个非限制性实例)：邻近在这些反射镜之间的空间沿该漂移长度延伸，包括在X-Y平面中、面向离子射束的多个延伸表面，每个电极位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间的一侧。使两个电极适当地电偏置了例如一个正电位将会在这些反射镜之间提供一个空间区域，在该空间区域中，正离子将会以较低的速度前进。如果这些偏置的补偿电极被安排成使得在它们之间的空间区域在该X方向上的延伸范围随着Y变化，那么具有不同Y速度的离子在这些反射镜之间的振荡时间上的差异可以得到补偿。可以构想出用于使得在该X方向上的空间区域随着Y变化的各种装置，包括：(a)使用多个偏置的补偿电极，这些偏置的补偿电极被成形以使得它们随着Y在+/-X方向上

延伸一个不同的量(即,随着它们在Y上延伸,它们呈现在X上的一个变化的宽度),或者(b)使用随着Y在Z上彼此间隔一个不同的量的多个补偿电极。可替代地,速度减小的量可以通过以下方式而随着Y变化:使用例如恒定宽度的补偿电极,每个恒定宽度补偿电极被偏置成具有一个电压,该电压沿这些电极的长度随着Y变化,并且同样,具有不同Y速度的离子在这些反射镜之间的振荡时间上的差异可以由此得到补偿。当然,还可以使用这些装置的一个组合,并且还可找到其他方法,包括例如使用沿该漂移长度间隔开的具有不同电偏置的另外电极。这些补偿电极(它们的实例将进一步详细描述)至少部分地补偿与X-Y平面中的射束注射角度扩展相关的飞行时间像差。优选地,这些补偿电极补偿与该X-Y平面中的射束注射角度扩展相关的飞行时间像差到达一阶,并且更优选地到达二阶或更高阶。

[0070] 有利的是,本发明的多个方面允许通过改变离子注射角度来更改这些反射镜结构内的离子振荡的次数,并且由此更改总飞行路径长度。在一些优选实施例中,这些补偿电极的偏置是可改变的,以便针对不同数量的振荡来保持飞行时间像差校正,如将进一步地描述。

[0071] 在本发明的多个实施例中,离子射束随着该射束朝向这些反射镜远离离子注射器的远端前进而在该漂移方向上缓慢地发散,仅借助于由这些相对的反射镜本身和/或(在存在时)由这些补偿电极产生的作用在 Y方向上的一个电场的分量而被反射,并且在到达该离子注射器的附近,该射束再次缓慢地会聚。因此,在这条飞行路径的大部分过程中,该离子射束在空间中扩展开至一定程度,并且由此有利地减小空间电荷相互作用。

[0072] 飞行时间聚焦还由本发明的一些实施例的非平行反射镜安排连同合适地成形的补偿电极一起提供,如先前所述;与注射角度扩展有关的飞行时间聚焦是由本发明的非平行反射镜安排以及相应地成形的补偿电极来提供。与X方向上的能量扩展有关的飞行时间聚焦还由这些离子反射反射镜的特殊构造来提供,这些离子镜的特殊构造大体上从现有技术已知并在以下更完全地描述。由于在X方向和Y方向两者上的飞行时间聚焦,在这些反射镜之间在X方向上的指定数量的振荡之后,这些离子到达离子注射器附近的、Y方向上的相同坐标。因此,在不使用另外聚焦元件的情况下,实现检测器上的空间聚焦,并且该质谱仪构造大大地简化。这些反射镜结构可以是连续的,即,未分段的,并且这消除了与这些分段之间的间隙中的(尤其是在漂移方向上的转点附近,在该转点处,离子射束宽度处于其最大值)电场的逐步改变相关联的离子束散射。它还实现了这些反射镜的简单得多的机械和电气构造,从而提供一个不太复杂的分析器。仅仅要求两个反射镜。此外,在本发明的一些实施例中,由于非平行相对的反射镜结构而造成的飞行时间像差在很大程度上可以通过使用补偿电极来消除,从而使得能在合适放置的检测器处实现高质量分辨能力。因此,与现有技术多反射质量分析器相关联的许多问题由本发明解决。

[0073] 在本发明的另一方面,提供了一种与一个轴线成一个第一角度+θ地将离子注射到飞行时间光谱仪或静电阱中的方法,该方法包括以下步骤:相对于所述轴线以一个第二角度从一个存储多极径向地喷射一个基本上平行的离子射束;并且通过使这些离子经过一个静电偏转器来使这些离子偏转一个第三角度,这样使得这些离子随后行进到该飞行时间光谱仪或静电阱之中,该第二倾斜角度与该第三倾斜角度近似相等。本发明进一步提供了一种用于与一条轴线成一个第一角度+θ地将离子注射到飞行时间光谱仪或静电阱中的离子注射器设备,该离子注射器设备包括:一个存储多极,该存储多极被安排成在使用中,相对

于所述轴线以一个第二角度径向地喷射离子;以及一个静电偏转器,该静电偏转器用以接收所述离子并且在使用中是这些离子偏转一个第三角度,这样使得这些离子与一个轴线成该第一角度+θ地进入该飞行时间光谱仪或静电阱之中,该第二倾斜角度与该第三倾斜角度近似相等。因此,该第二角度和该第三角度是近似+θ/2。优选地,该飞行时间光谱仪是一个质谱仪。该偏转器通过任何已知手段来实现,例如,该偏转器可以包括一对相对的电极。优选地,这对相对的电极包括彼此保持一个恒定距离的电极。这对电极可以是笔直的,或者它们可以是弯曲的;优选地,这对电极包括笔直电极。优选地,这对电极被偏置成具有一组双极电位。

[0074] 这些离子从该存储多极以一个基本上平行的离子射束被喷射,并且因此,由于存储多极倾斜角度+θ/2,从该存储多极的一端喷射出的第一组离子比同时从该存储多极的另一端喷射出的第二组离子在更靠近该光谱仪或阱处出来,并且因此,如果在该存储多极与该光谱仪或阱之间并未实现偏转装置,该第一组离子将在该第二组离子之前到达该飞行时间质谱仪或阱。该静电偏转器补偿所述飞行时间差,并且同时使离子射束倾斜加倍。为了说明飞行时间补偿,首先假定离子射束包括正离子,并且该第一组离子经过该偏转器的第一区域并且该第二组离子经过该偏转器的第二区域而基本上不在该偏转器内部重叠。为了使这些正离子偏转,该第一区域中的电位平均来说比该第二区域中的电位更正,这是例如通过以下方式来实现:将一个更正电压施加到更靠近该第一区域的一个第一偏转电极上,和将一个正性较低的电压施加到更靠近该第二区域的一个第二偏转电极上。平均电位差必须具有两个作用:(i)它产生所希望的偏转电场,并且(ii)由于全能量守恒定律,它使第一组离子比第二组离子更缓慢地前进穿过该偏转器,即,飞行时间效应。这个飞行时间效应使得从偏转器出来的两组离子同时到达飞行时间谱仪或静电阱。相同原理适用于包括负离子的射束,在该情况下,静电偏转器电位将反向。

附图说明

[0075] 图1A和图1B是包括沿一个漂移长度线性地伸长的两个平行离子光学反射镜的一个多反射质谱仪的示意图,示出了现有技术分析器,图1A处于X-Y平面,图1B处于X-Z平面。

[0076] 图2是包括两个相对的反射镜的一个现有技术多反射质谱仪的示意图,这两个相对的反射镜包括多个分段的反射镜电极以及在一个正交取向上的一个第三分段的电极反射镜。

[0077] 图3是为本发明的一个实施例的一个多反射质谱仪的示意图,该多反射质谱仪包括沿一个漂移长度抛物线式地伸长的相对的离子光学反射镜。

[0078] 图4是包括本发明的两个优选离子反射镜的一个多反射质谱仪的X-Z平面中的截面连同离子射线和电位曲线的示意图。

[0079] 图5是针对图4中示出的类型的反射镜计算出的相对射束能量ε绘出的振荡时间T的曲线图。

[0080] 图6A是为本发明的一个实施例的一个多反射质谱仪的示意图,该多反射质谱仪包括沿一个漂移长度抛物线式地伸长的相对的离子光学反射镜,并且进一步包括抛物线形状的补偿电极,这些补偿电极中的一些被偏置成具有一个正电压。图6B是穿过图6A的光谱仪的一个截面的示意图。图6C和6D示出了带有非对称形状的反射镜的类似实施例。

[0081] 图7A和7B是为本发明的实施例的多反射质谱仪的示意图，该多反射质谱仪包括沿一个漂移长度线性地伸长并且被安排成与彼此成一个倾斜角度的相对的离子光学反射镜，该多反射质谱仪进一步包括具有凹(图7A)抛物线形状和凸(图7B)抛物线形状的补偿电极。图7C是为本发明的一个实施例的另一个多反射质谱仪的示意图，该多反射质谱仪包括沿一个漂移长度线性地伸长并且被安排成彼此平行的相对的离子光学反射镜，该多反射质谱仪进一步包括多个抛物线式补偿电极。

[0082] 图8是与图7A和图7B中描绘的质谱仪相关的标准化飞行时间偏移对比转点的标准化坐标的曲线图。

[0083] 图9是为本发明的一个实施例的一个多反射质谱仪的示意图，该多反射质谱仪包括沿一个漂移长度线性地伸长并且被安排成与彼此成一个倾斜角度的相对的离子光学反射镜，该多反射质谱仪进一步包括多个补偿电极。

[0084] 图10示出了与具有最佳飞行时间像差的图9中描绘的实施例相关的主要特性函数。

[0085] 图11A是根据本发明的类似于图9中描绘的多反射质谱仪的一个多反射质谱仪的示意透视图，该多反射质谱仪进一步包括离子注射和检测装置。图11B是图11A的光谱仪的进入端的示意图。图11C和图11D示出了图11A和图11B中示出的实施例的数字模拟的结果。

[0086] 图12A和图12B是图11A的多反射质谱仪的示意截面图，示出了用于离子的注射和检测的两个不同装置，其中离子注射器和离子检测器位于该光谱仪的X-Y平面之外。

[0087] 图13是示出了本发明的呈一个静电阱形式的一个实施例的示意图。

[0088] 图14是示出了包括四个本发明的多反射质谱仪的一个复合质谱仪的一个实施例的示意图，这四个多反射质谱仪被对准成使得每个质谱仪的X-Y平面平行并在垂直方向Z上彼此错开。

[0089] 图15示意性地描绘了一个分析系统，该分析系统包括一个本发明的质谱仪，和位于该质谱仪上游的包括一个离子陷获装置的一个离子注射器，以及位于该质谱仪下游的一个脉冲离子门栅、一个高能碰撞室和一个飞行时间分析器。

[0090] 图16示意性地描绘了一个多反射质谱仪，它是本发明的另一个实施例，包括五对补偿电极并且可以用于以增加的重复速率进行质量分析。

[0091] 图17是本发明的一个多反射质谱仪的示意图，该多反射质谱仪进一步包括一个脉冲离子门栅和一个碎裂室，在其中选择离子、碎裂离子并且将碎片离子被往回引导到该多反射质谱仪中并随后被检测到。可以执行碎裂的多个阶段以便实现MS^n。

[0092] 图18是本发明的一个多反射质谱仪的示意图，示出了该光谱仪内的多条替代飞行路径。

[0093] 图19是本发明的一个多反射质谱仪的另一个实例的示意图，示出了该光谱仪内的多条替代飞行路径。

[0094] 详细说明

[0095] 现将借助以下实例和附图来描述本发明的各实施例。

[0096] 图1A和图1B是包括沿一个漂移长度线性地伸长的多个平行的离子光学反射镜的一个多反射质谱仪的多个示意图，示出了现有技术分析器。图1A在X-Y平面中示出该分析器，并且图1B在X-Z平面中示出该同一分析器。相对离子光学反射镜11、12是沿一个漂移方

向Y伸长并且被安排成彼此平行。在该X-Y平面中，离子与轴线X具有角度θ地并且具有角发散δθ地从离子注射器13被注射。因此，描绘了三条离子飞行路径16、17、18。这些离子行进到反射镜11中并且转向以前进离开反射镜11并且朝向反射镜12前进，届时，它们在反射镜12中被反射并且往回行进到反射镜11，从而遵循一条之字形离子飞行路径，在该漂移方向Y上相对缓慢地漂移。在反射镜11、12中多次反射之后，这些离子到达一个检测器14(这些离子撞击在该检测器上)并被检测到。在一些现有技术分析器中，离子注射器和检测器位于这些反射镜所界定的体积之外。图1B是图1A的多反射质谱仪的截面(即，在X-Z平面中)的示意图，但是为了清楚起见，省略了离子飞行路径16、17、18、离子注射器13以及检测器14。离子飞行路径16、17、18示出了在该漂移方向上不存在聚焦的情况下，离子射束在其沿该漂移长度前进时的扩展。如先前所述，已经提出了用于控制沿该漂移长度的射束发散的各种解决方案，包括在这些反射镜之间提供多个透镜、在这些反射镜结构本身中提供多次周期性调制器件、以及提供多个分离反射镜。然而，有利的是，允许这些离子在它们沿该漂移长度行进时扩展开，以便减少空间电荷相互作用，只要它们可以在必须完全被检测到的地方进行一定程度的会聚。

[0097] 图2是一个现有技术多反射质谱仪的示意图。苏达科夫在WO2008/047891中提出了一种具有两个平行无栅反射镜21、22的安排，该安排进一步包括一个第三反射镜23，该第三反射镜被定向成垂直于这些相对的反射镜并且位于这些相对的反射镜的远离离子注射器的远端处。离子沿飞行路径24进入，并且在沿漂移长度行进之后，通过在该第三反射镜23中的反射而沿该漂移长度返回，并同时在该漂移方向引起射束会聚。离子沿飞行路径25出来。离子反射镜23有效地被建造到两个相对的反射镜21、22的末端之中，并且由此在所有三个反射镜中形成多个分段26。因此，这三个反射镜的构造是复杂的。施加到这三个反射镜上的电位必须被分配到不同分段。所存在的分段越多，结构就变得越复杂，但是电场可以更平滑地分布在这些离子在其中行进的区域之中。然而，这些分段的存在将会在邻近位于这些分段之间的间隙的这些区域中引发更高电场。这些反射镜的构造越简单，这些场将具有的幅度就越大。此类电场倾向于产生离子散射，如在先前所述。在Y方向上具有更高速度的离子沿该Y方向更深地进入到第三反射镜23中，如关于图1A由离子飞行路径16、17、18所示。因此，在注射时具有不同Y速度的离子因它们前进到反射镜23中不同距离处，而将越过不同数量的分段。因此，不同离子将会经受不同的散射力和不同量的散射力，从而产生离子射束像差。

[0098] 本发明的一个目标是：提供其中产生一个平滑返回力的一种伸长相对离子反射镜结构。图3是为本发明的一个实施例的一个多反射质谱仪的示意图，该多反射质谱仪包括相对离子光学反射镜31、32，这些相对离子光学反射镜沿一个漂移长度Y伸长并且具有在远离离子注射器33的远端朝向彼此会聚的抛物线的形状。注射器33可以是本领域中已知的一种常规离子注射器，它的实例将在稍后给出。离子由加速电压V来加速，并且在X-Y平面中以一个角度θ地并且具有一个角发散δθ地从离子注射器33被注射到多反射质谱仪中，其方式与关于图1所述的方式相同。因此，在图3中代表性地示出三条离子飞行路径36、37、38。如已描述，离子从一个相对的反射镜31被多次反射到另一相对的反射镜32，同时沿该漂移方向漂移远离离子注射器33，以便在该质谱仪内遵循一条大体上之字形路径。离子沿该漂移方向的运动受到一个电场抵制，该电场是由反射镜31、32彼此沿它们在该漂移方向上的长度相

距的非恒定距离造成，并且所述电场导致这些离子使它们的方向反向并且往回朝向离子注射器33行进。离子检测器34位于离子注射器33附近并且拦截这些离子。由于角发散δθ的扩展，这些离子路径36、37、38随着它们从离子注射器前进而沿漂移长度扩展开，如先前关于图1A所述，但是在返回到离子注射器33附近时，这些离子路径36、37、38有利地再次会聚并且可以方便地由检测器34的被定向成与X轴正交的离子敏感表面检测到。

[0099] 图3的包括相对离子光学反射镜31、32的实施例是本发明的一个实例，其中利用了两个反射镜的抛物线式伸长。如已指出，在本发明的多个实施例中，伸长可以是线性的(即，这些反射镜是笔直的，可能被定位成朝向彼此成一个角度)，或该伸长可以是非线性的(即，包括多个弯曲反射镜)，每个反射镜的伸长形状可以是相同的，或它可以是不同的，并且伸长弯曲的任何方向可以是相同的或可以是不同的。这些反射镜可以沿整个漂移长度、或仅沿该漂移长度的一部分(例如，仅在这些反射镜的漂移长度的远离注射器端的一个远端处)变得更靠近到一起。

[0100] 当在反射镜31和32中进行一对反射之后，倾斜角改变了值$\Delta\theta=2\times\Omega(Y)$，其中$\Omega=L'(Y)$是这些反射镜在它们之间具有有效距离L(Y)情况下的会聚角。这个角度改变等同于在有效返回电位$\Phi_m(Y)=2V[L(0)-L(Y)]/L(0)$下在$2\times L(0)$飞行距离上的倾斜角度改变。抛物线式伸长$L(Y)=L(0)-AY^2$(其中A是正系数)产生返回电位的二次分布，在该返回电位下，这些离子有利地独立于它们在Y方向上的初始漂移速度而花费相同时间返回到它们的注射点Y=0上。反射镜会聚角Ω(Y)有利地是小的，并且不会影响反射镜31、31在X方向上的等时性质，如将关于图4和图5进一步所述。图3是本发明的一个实施例的实例，其中通过使用多个非平行反射镜来实现一个延伸的飞行路径长度和离子在该漂移(Y)方向上的的空间聚焦两者。此实施例有利地不需要另外的部件来实现使漂移长度加倍以及引发空间聚焦两者——仅利用两个相对的反射镜。使用多个相对离子光学反射镜(大体上沿该漂移方向Y伸长，这样使得这些反射镜沿它们在该漂移方向上的长度的至少一部分彼此相距一个非恒定距离)已经产生了这些有利性质，并且这些性质通过其中例如这些反射镜线性地伸长的替代实施例来实现。在此特定实施例中，随着这些相对的反射镜伸长远离光谱仪邻近一个离子注射器的一端，这些相对的反射镜以抛物线轮廓朝向彼此弯曲，并且这个特定几何结构进一步有利地导致这些离子独立于它们的初始漂移速度而花费相同时间返回到它们的注射点。

[0101] 图4是本发明的包括两个优选离子反射镜41、42的一个多反射质谱仪、连同离子射线43、44、45、46以及电位分布曲线49的示意图。在X-Z平面中示出反射镜41、42的截面。每个反射镜包括多个电极，并且电极尺寸、位置以及所施加的电压经过优化，这样使得离子在这些反射镜之间的振荡时间T基本上独立于区间$\varepsilon_0+/-(\Delta\varepsilon/2)$中的离子能量ε，其中$\varepsilon_0=qV$是由加速电压V和离子电荷q限定的参考能量。在不失去本发明对正离子和负离子两者的适应性的一般性的情况下，在下文中假定离子电荷为正。电位分布曲线49示出：每个反射镜具有一个加速区域，以在第一次反射之后实现X-Z平面中的离子轨迹线从平行(43,44)到点(45,46)的空间聚焦，并在第二次反射之后，实现离子轨迹线从点到平行的空间聚焦，从而提供在该X-Z平面中的离子运动稳定性。离子在每次反射时经历反射镜的加速电位区域两次：在进入该反射镜时经历一次，并且在离开该反射镜时经历一次。如从现有技术已知，此类型的空间聚焦还有助于消除与Z方向上的位置和角扩展有关的一些飞行时间像差。

[0102] 如从现有技术已知，此设计的反射镜可以针对具有能量扩展 $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0>10\%$ 的离子产生高度等时的振荡时间周期。图5是针对图4中示出的类型的反射镜计算出的相对射束能量ε绘出的振荡时间T的曲线图。可以看出，针对2000eV+/-100eV的离子获得高度等时的振荡时间周期。如图4中所示的那些离子反射镜的无栅离子反射镜可以如US7,385,187或WO2009/081143中所述地使用多个扁平电极来实现，这些扁平电极可以通过众所周知的技术(如线材腐蚀、电化蚀刻、射流加工、电铸等等)来制造。它们也可以被实现在印刷电路板上。

[0103] 图6A是为本发明的一个实施例的多反射质谱仪的示意图，该多反射质谱仪包括沿一个漂移长度抛物线地伸长的多个相对的离子光学反射镜，进一步包括多个补偿电极。作为一个更具技术性的实现方式，可用圆弧来近似表示抛物线形状(该圆弧随后可以在车床上形成)。多个补偿电极允许提供另外优点，尤其是提供减少飞行时间像差的优点。图6A的实施例类似于图3的实施例，并且类似考虑也适用于从注射器63到检测器64的一般离子运动，这些离子在反射镜61、62之间经历多次振荡60。三对补偿电极(65-1、65-2作为一对，66-1、66-2作为另一对，并且67-1、67-2作为又一对)包括在X-Y平面中的面向离子射束的延伸表面，这些电极在+/-Z上与离子射束飞行路径错开，即，每个补偿电极65-1、66-1、67-1、65-2、66-2、67-2具有基本上平行于X-Y平面的一个表面，该表面位于在这些相对的反射镜之间延伸的一个空间的一侧，如图6B中所示。图6B是示出穿过图6A的质谱仪的一个截面的示意图。在使用中，这些补偿电极65被电偏置，两个电极具有在正离子情况下所施加的电压偏移 $U(Y)>0$，以及在负离子情况下所施加的电压偏移 $U(Y)<0$。在下文中，如果并未另外陈述，则针对此实施例和其他实施例采用正离子的情况。在一些实施例中，电压偏移U(Y)是Y的函数，即，补偿板的电位沿漂移长度变化，但在此实施例中，电压偏移是恒定的。这些电极66、67未被偏置并且具有零电压偏移。在此实例中，这些补偿电极65、66、67具有一个复杂形状，该复杂形状随着Y在X方向上延伸一个变化的量，偏置的电极65在该X方向上的宽度是由函数S(Y)表示。未偏置电极66和67的形状与偏置的电极65的形状互补。在一些实施例中，这些补偿电极在X方向上的延伸范围是沿漂移长度恒定的一个宽度，但在此实施例中，该宽度沿该漂移长度随着位置而变化。函数S(Y)和U(Y)经过选择，以最小化最重要的飞行时间像差，如将进一步地描述。

[0104] 在使用中，电偏置的补偿电极65在它们的对称平面 $Z=0$ 中产生电位分布u(X,Y)，该电位分布在图6B中以示意电位曲线69示出。电位分布69因未偏置的电极66和67的使用而在空间上受到限制。返回电场 $E_y=-\partial u/\partial Y$ 与这些反射镜之间的有效距离L(0)上的平均有效电位分布 $\Phi_{ce}(Y)=L(0)^{-1}\int u(X,Y)dX\approx U(Y)S(Y)$ 引起相同的轨迹线倾斜角度改变。如果补偿电极之间在Z方向上的分离足够小，则最后一个近似等式成立。在如图6A和图6B中所示的实施例中，这些补偿电极的形状是抛物线的，这样使得 $S=B\ Y^2$，其中B是一个正常数，并且电压偏移是常数 $U=$ 常数 $\sim V\sin^2\theta<<V$，其中V是加速电压。(加速电压是相对于分析器参考电位的。)因此，该组补偿电极也对有效返回电位产生一个二次贡献，该二次贡献由于以相同符号加至这些抛物线式反射镜的二次贡献而在漂移方向上维持等时性质。在这些偏置的补偿电极上具有恒定电压偏移的实施例中，返回电场 E_y 仅在这些补偿电极的边缘附近基本是非零的，这些边缘并不平行于漂移轴线Y，并且因此，每次离子轨迹线与这些边缘相交时，这些离子轨迹线都会经历折射。

[0105] 图6A中的实施例的飞行时间像差是由两个因素造成：反射镜会聚，以及离子在补偿电极之间行进时的时延。当相加时，这两个因素给出作为漂移坐标的函数的振荡时间T(Y)＝T(0)×[L(Y)+S(Y)U/2V]/L(0)。在有效的返回电位的分量方面，T(Y)-T(0)＝T(0)[Φ_{ce}(Y)-Φ_m(Y)]/2V。相应地，限定反射镜61、62和补偿电极65、66、67的抛物线形状的系数A和B优选地以某些比例来选择，以使返回力的分量等于Φ_{ce}(Y)＝Φ_m(Y)，这样使得每振荡的时间T(Y)有利地是沿整个漂移长度恒定的，并且由此消除了与初始角度扩展有关的飞行时间像差。因此，由于反射镜会聚而造成的远离注射点的位置处的振荡时间的减少通过以下方式得到完全补偿：使离子在行进穿过位于具有增加电位的补偿电极之间的区域时减速。在此实施例中，有效电位的两个分量对返回力做出相等贡献，该返回力驱动离子射束返回该注射点。

[0106] 图6A和图6B中的实施例可以通过引入有效返回电位分量的多项式表示$\Phi_m=(V\sin^2\theta)\varphi_m$和$\Phi_{ce}=(V\sin^2\theta)\varphi_{ce}$来概括，其中$\varphi_m=m_1y+m_2y^2$和$\varphi_{ce}=c_0+c_1y+c_2y^2+c_3y^3+c_4y^4$是无量纲的标准化漂移坐标$y=Y/Y_0^*$的无量纲函数，并且$Y_0^*$是具有平均加速电压V和平均注射角度θ的离子的指定漂移穿透深度。因此，通过定义，系数的总和$m_1+m_2+c_1+c_2+c_3+c_4$等于1。考虑到以下离子，该离子达到其在漂移方向上的转点Y＝Y_0，该转点是该离子的注射角度θ+Δθ的函数，该注射角度是由条件$\varphi_m(y_0)+\varphi_{ce}(y_0)-c_0=\sin^2(\theta+\Delta\theta)/sin^2\theta$限定，其中$y_0=Y_0/Y_0^*$是标准化转点坐标。此离子回到注射点Y＝0所花费的返回时间与积分成比例：

[0107] $$\tau(y_0)=\frac{2}{\pi}\int_0^{y_0}\frac{dy}{\sqrt{[\varphi_m(y_0)+\varphi_{ce}(y_0)]-[\varphi_m(y)+\varphi_{ce}(y)]}}$$

[0108] 同时，具有给定标准化转点坐标y_0的一个离子在反射镜之间的一个指定数量振荡之后撞击检测器的平面X＝0时的飞行时间偏移与积分成比例：

[0109] $$\sigma(y_0)=\frac{2}{\pi}\int_0^{y_0}\frac{\varphi_{ce}(y)-\varphi_m(y)}{\sqrt{[\varphi_m(y_0)+\varphi_{ce}(y_0)]-[\varphi_m(y)+\varphi_{ce}(y)]}}dy。$$

[0110] 因此，函数σ(y_0)与σ(1)的偏差确定与注射角度有关的飞行时间像差。

[0111] 系数m和c的值有待根据以下条件得出：(1)积分σ在y_0＝1附近是基本恒定的(不一定为零)，这对应于慢飞行时间对区间θ±δθ/2中的注射角度的相关性；以及(2)积分τ具有趋于零(vanishing)的导数τ′(1)以便确保这些离子在检测器上的至少一阶空间聚焦。图6A中示意性地表示的具有抛物线式反射镜和抛物线式补偿电极的实施例对应于如表1中的第一列中的系数m和c的值。由于有效返回电位是二次的，τ(y_0)≡1，并且离子射束理想地在空间上聚焦到检测器上。同时，σ(y_0)≡0，这对应于对与注射角度有关的飞行时间像差的完全补偿。为了反射镜制造可行性，替代实施例可以折衷这些理想性质。仅包括沿漂移方向伸长并以小的会聚角度Ω朝向彼此倾斜的笔直反射镜的一个优选实施例是一种特定情况，笔直反射镜比弯曲反射镜(或甚至是圆弧)更容易制造。具有笔直反射镜的实施例的特征在于：有效返回力的Φ_m分量的线性相关性，由此，系数m_1＞0并且m_2＝0。弯曲反射镜可以是非对称

的，例如像图6C和图6D中所示，其中一个反射镜62是笔直的(图6C)，或者两个反射镜在相同方向上弯曲(图6D)。然而，在两种情况下，这些反射镜之间在远端处的分离小于这些反射镜之间在接近注射器63和检测器64的末端处的分离。这些实例仅是可以用于本发明的可能反射镜安排中的一些。

[0112] 图7A是为本发明的一个实施例的一个多反射质谱仪的示意图，该多反射质谱仪包括沿一个漂移长度伸长并以小的角度Ω朝向彼此倾斜的、相对的笔直的离子光学反射镜71、72。系数m和c如表1中的第二列中所呈现。因为$m_1=-c_1$，并且Φ是漂移坐标的二次函数(除了得自c_0的不重要的常数之外)，总有效返回电位$\Phi=\Phi_m+\Phi_{ce}$的线性部分为零。因此，源自注射器73的离子射束70的准确空间聚焦发生在检测器74上。系数c_0的值可以是大于$\pi^2/64$的任意正值，以便使得正偏置的(在带正电荷的离子的情况下)补偿电极75的宽度函数S(Y)严格地沿漂移长度为正。偏置的补偿电极75的最窄部分位于与离子的注射点相距距离$(\pi/8)\times Y_0^*$处。两对未偏置的补偿电极76和77使得它们的形状与电极75的形状互补，并且用于终止来自偏置的补偿电极75的电场。

[0113]

		实施例			
		图 6A	图 7A	图 7B	图 9
反射镜	形状	抛物线式	笔直	笔直	笔直
	m_1	0	π/4	π/4	1.211
	m_2	1/2	0	0	0
补偿电极	形状	凹抛物线	凹抛物线	凸抛物线	4 阶多项式
	电压偏移（对于正离子而言）	U > 0	U > 0	U < 0	U < 0
	c_0	0	$>\pi^2/64$	$<\pi/4-1$	0
	c_1	0	-π/4	-π/4	-4.111
	c_2	1/2	1	1	5.260
	c_3	0	0	0	-1.217
	c_4	0	0	0	-0.143

[0114] 表1

[0115] 图7B是与图7A中所示多反射质谱仪类似的一个多反射质谱仪的示意图，其中相似部件具有相似标识符，但这些偏置的补偿电极75上具有负偏移U<0(在带正电荷的离子的情况下)。系数$c_0<\pi/4-1$的选择沿整个漂移长度使无量纲函数$\varphi_{ce}(y)<0$，这样使得电极宽度S(Y)严格地为正。在此实施例中，偏置的补偿电极75具有凸抛物线形状，其最宽部分位于与离子的注射点相距距离$(\pi/8)\times Y_0^*$处。

[0116] 反射镜会聚角度的值通过公式$\Omega = m_1 L(0)\sin^2\theta/2Y_0^*$来表示，其中系数$m_1=\pi/4$。在反射镜之间有效距离L(0)可与漂移距离$Y_0^*$相比较并且注射角度$\theta=50$mrad的情况下，反射镜会聚角度可以被估计为$\Omega\approx 1\text{mrad}<<\theta$。因此，图7A和图7B、图9、图11A、图11B、图13以及图15示出了反射镜会聚角度以及其他特征(不按比例)。

[0117] 图7C是与图7A中所示多反射质谱仪类似的一个多反射质谱仪的示意图，其中相似部件具有相似标识符，但具有零会聚角度，即，$\Omega=0$。这是一个质谱仪的一个示例，该质谱仪包括大体上沿一个漂移方向(Y)伸长的两个相对离子光学反射镜，每个反射镜在一个X方向上与另一个反射镜相对并且在两者之间具有一个空间，该X方向与Y正交，这些反射镜沿它们在该漂移方向上的整个长度在该X方向上彼此相距一个恒定距离。在此实施例中，相对的反射镜是笔直的，并且被安排成彼此平行。类似于已关于图6A描述的那些电极的多个补偿电极沿该漂移长度、邻近这些反射镜之间的空间延伸，每个电极具有基本上平行于X-Y平面的一个表面，并且位于在这些相对的反射镜之间延伸的空间的一侧，这些补偿电极在使用中被安排并偏置，以便产生随着沿该漂移长度的距离在该X方向上具有一个不同延伸范围的电位偏移。对于此实施例，系数$c_2=1$，并且其他系数m和c趋于零。偏置的补偿电极产生总有效返回电位$\Phi(Y)=\Phi_{ce}(Y)$的一个二次分布，因此，源自注射器73的离子射束70的准确空间聚焦发生在检测器74上。系数c_0的值可以是一个任意正值。类似于76和77的另外两对未偏置的补偿电极使得它们的形状与偏置的补偿电极75的形状互补，以用于终止来自偏置的补偿电极75的电场。在此实施例中，补偿电极被电偏置，以便实现该漂移方向上的等时离子反射；然而，与注射角度有关的飞行时间像差并未得到补偿。

[0118] 以类似方式，可以形成与图7B所示多反射质谱仪类似的一个多反射质谱仪，但再次具有零会聚角度，即，$\Omega=0$。在此实施例中，偏置的补偿电极具有凹抛物线形状，其中施加负偏移$U<0$以实现该漂移方向上的等时离子反射。

[0119] 图6A和图7A至图7C的实施例拥有在检测器上的理想空间聚焦，这意味着$\tau(y_0)=$常数，并且因此，漂移方向上的返回时间完全地独立于注射角度。然而，图7A和图7B中具有线性伸长的反射镜的实施例仅提供对飞行时间像差的一阶补偿。图8示出了标准化飞行时间偏移$\sigma(y_0)$对比与图7A和图7B中的实施例相同的转点的标准化坐标。此函数在点$y_0=1$上的最小值(其中$\sigma=0.5$并且$\sigma'=0$)仅实现对与注射角度θ有关的飞行时间像差的一阶补偿，同时第二导数$\sigma''(1)>0$，这使飞行时间扩展与$\delta\theta^2$成比例。

[0120] 然而，可以折衷理想空间聚焦以便实现对飞行时间像差的更好补偿，也就是使积分$\sigma(y_0)$在$y_0=1$附近、甚至在线性伸长的反射镜的情况下尽可能地恒定。图9中的实施例包括在漂移方向上伸长并且朝向彼此倾斜的两个笔直的离子反射镜71、72；离子注射器73；离子检测器74；以及三对复杂形状的补偿电极95、96、97。表1中的第四列中所给出的系数c_{0-4}定义沿着整个漂移长度为负的四阶多项式φ_{ce}，如图10中所示。偏置的补偿电极95和96的宽度的总和与$-\varphi_{ce}$成比例，并且这些电极被负偏置(在带正电荷的离子的情况下)。因此，图9中所描绘的实施例包括分离成两部分95和96的偏置的补偿电极，这两部分位于反射镜71和72附近，这有利地为离子注射器73、离子检测器74、以及可以置于反射镜71与72之间的其他元件留下更多空间。在一些实施例中，补偿电极95和96的单独宽度可以彼此不同，或在图9中的实施例中可以是相等的。这些电极95、96的最宽部分位于与离子注射点相距距离约

4.75×Y_m处。补偿电极97具有它们的形状与电极95、96的形状互补，并且未被偏置。

[0121] 图10示出了图9中所示实施例中的有效返回电位的无量纲分量。$\varphi_m(y)$的分布(迹线1)是标准化漂移坐标的线性函数，它对应于笔直的倾斜的离子反射镜的动作。φ_s的分布(迹线2)沿整个漂移长度为负，并且可以通过图9中所示的负偏置补偿电极95、96来实现。图11中的迹线3是随着y的所述分量的总和$\varphi_m+\varphi_s$。值得注意的是，有效返回电位在漂移方向上使得离子加速，同时这些离子行进整个漂移长度的约开始三分之一，并且直到那时开始减速。有效返回电位分布与迹线3成比例，并且确保返回时间对漂移方向上的标准化转点坐标并因此对注射角度的一阶独立性。这对应于如迹线4所示函数$\tau(y_0)$的趋于零的一阶导数$\tau'(1)=0$。应当注意，返回时间对注射角度的准确独立性并非必要。要满足的条件是，将离子射束聚焦到检测器的一部分上，这个部分小于注射点与离子射束在图9中的反射镜71中的第一次反射之后回到平面X=0的点之间的距离。这个长度被估计为$L(0)\sin\theta$，并且因此，空间聚焦的非理想性对注射角度θ施加下限，并相应地，对反射数量施加上限。最终，针对图9的实施例中相当有利的相对注射角度扩展$\delta\theta/\theta=20\%$而言，反射数量不应超过62。最大振荡数量可以随着相对注射角度扩展的减小而增加。折中的向检测器上的空间聚焦允许对图9中的实施例中的飞行时间像差的更好补偿。图10中的迹线5和6示出了揭露区间$0.9\leqslant y_0\leqslant 1.1$中的宽平台部分的函数$\sigma(y_0)$，该平台部分针对至少$\delta\theta/\theta=20\%$相对注射角度扩展对飞行时间像差提供了实际上完整的补偿。

[0122] 漂移长度Y_m^*和注射角度θ应被选择成在离子漂移回到它们的原点Y=0之前限定一个指定的完整振荡数量$K=\pi\tau(1)\,Y_m^*/(2L(0)\tan\theta)$(每个完整振荡包括在相对的反射镜中的两次反射)。针对图6A、图7A、图7B中描绘的实施例，系数$\tau(1)=1$；并且针对图9的实施例(其对应于图10中的迹线4的最小值)，$\tau(1)=0.783$。完整振荡的数量K优选地是一个整数。为了增加K并因此增加总有效飞行长度，应使参考入射角度θ尽可能小，并且应使漂移长度Y_m应当尽可能大。θ的值实际上受初始离子射束角度扩展$\delta\vartheta$限制，以便保持比率$\delta\theta/\theta$足够小(例如，小于20％)，并且要求关于第一半反射和第二半反射的离子轨迹线之间的最小分离$L(0)\sin\theta$在物理上容纳离子源和检测器。漂移长度Y_m实际上受真空腔室尺寸限制，真空腔室尺寸优选地在X方向和Y方向两者上都小于1m，以便减小真空腔室和泵送部件的成本。

[0123] 图11A和图11B描绘了用于图9中所示实施例的优选注射和检测方法。图11B仅示出图11A的实施例的进入区域。图11A和图11B中的实施例包括图9中的实施例的元件，包括反射镜71、72以及多对补偿电极95、96、97。相似元件具有相似标识符。此实施例进一步包括RF存储多极111、偏转器114以及离子检测器117。离子在图11B的平面中从离子导件113(图11A中未示出)进入存储多极111并存储在其中，同时在与多极111内包含的浴气体(优选氮)的碰撞时失去它们的过多能量(变得热化)。在积累了足够数量的离子之后，关闭RF，如在WO2008/081334中所描述，并且对该存储多极的所有或一些电极施加一个双极引出电压，以朝反射镜72喷射离子112。例如，电极111-1是正脉冲的和/或电极111-2是负脉冲的。一经喷射，这些离子就由加速电压V(优选在范围5kV至30kV的范围中)加速。

[0124] 可替代地，正交离子加速器可以用于将离子射束注射到质谱仪中，如在美国专利US5117107(吉尔奥斯(Guilhaus)和道森(Dawson)，1992)中所描述。

[0125] 离子束112经历反射镜72中的一次额外反射(即，反射镜71、72之间经历非整数数

量的完整振荡)，这有利地允许更多空间用于存储多极111。一个透镜系统(未示出)可以用于使该存储多极的发射与质谱仪的接收配合。一个光阑115优选地使离子射束在注射到质谱仪之前并在检测之前成形。由于与漂移方向上的初始离子扩展有关的低飞行时间像差，从长度较长的存储多极111引出离子是可能的，这有利地减少空间电荷效应。

[0126] 存储多极111的长轴位于质谱仪的平面中，但可以不与漂移轴线Y平行，并优选地与此轴线构成角度θ/2。在从存储多极111喷射之后，并且一经加速，基本上平行的离子射束就进入偏转器114，该偏转器使得轨迹线114又转动了角度θ/2，以便构成指定注射角度θ(优选地是10mrad至50mrad)。偏转器114可以由已知装置实现，这些已知装置例如一对平行电极114-1和114-2，如图11B所示，这些电极被偏置成具有双极电压，该双极电压具有在光谱仪电位的两侧相等地偏置的电位。这个注射方案有利地补偿源自存储多级111的不同部分的离子之间的飞行时间差。在从存储多极喷射过程中，离子112-1比具有相同质量和电荷的离子112-2更靠近反射镜72地出来，并且因此，离子112-1在两组离子都进入偏转器114之前在离子112-2前面传播。在该偏转器内，离子112-1由正偏置电极114-1的电场来减速。相反，离子112-2在负偏置电极114-2附近进入偏转器114，并且因此，更快速地行进穿过该偏转器。因此，两组离子基本上同时进入反射镜72。这种离子注射方案可以用于现有技术质谱仪，尤其适于伸长的相对的反射镜安排。这种离子注射方案并不取决于反射镜倾斜角度Ω，也不取决于补偿电极的存在，并且因此，该方案可以用于本发明的平行反射镜安排和现有技术的那些反射镜安排。

[0127] 随着离子射束接近反射镜71、72的远端，射束在X-Y平面中的倾斜角度逐渐变小，直至它的符号在转点处(未示出)改变，并且该离子射束开始它朝向检测器117的返回路径。离子射束在Y方向上的宽度在该转点附近达到其最大值，并且经历了不同数量的振荡的离子的轨迹线重叠，从而有助于均衡空间电荷效应。离子116在反射镜71和72之间的指定整数数量的完整振荡之后回到检测器117。如果有必要，光阑115可以用于限制射束在Y上的尺寸。检测器117的敏感表面优选地在漂移方向上、平行于漂移轴线Y伸长。微通道板或微球板以及次级电子倍增器可以用于检测。另外，以一种已知方式，可在检测之前实施后加速(优选地以5kV至15kV)以获得对高质量离子的更好检测效率。

[0128] 补偿电极95、96包括两个平行电极，这两个电极在+/-Z方向上(离子运动的平面的上方和下方)与X-Y平面错开。补偿电极95、96设有电压偏移U(优选地具有数量级$V\sin^2\theta$)并且它们所具有的形状由具有系数$c_0 \ldots c_4$的四阶多项式来限定，如关于图9中的实施例所描述。补偿电极95、96、97可以被实现为由电介质支撑的激光切割金属板，或具有适当成形电极的印刷电路板(PCB)。多于一个电压可以用于后一种情况。优选地，补偿电极95-1、96-1、97-1与补偿电极95-2、96-2、97-2分开了离子射束在其在这些补偿电极之间穿过时的最大Z高度的若干倍，例如，这些补偿电极是分开了20mm，并且在Z尺寸上的最大射束高度是0.7mm。这减小了由这些补偿电极在该射束高度上产生的电场上的变化。

[0129] 图11A和图11B中的实施例进行数值模拟。质量/电荷比率m/z＝200a.m.u.的离子累积在存储多极111中，并沿10mm的轴向长度存储。一经热化，这些离子在电场$E_0 \approx 1500V/mm$下与多极轴线正交地被引出，并且由加速电压V＝5kV加速。一经加速，这些离子就以注射角度扩展$\delta\theta \approx 0.01rad$进入反射镜72，这种扩展完全是由在存储多极中的初始热学速度扩展造成。主要或平均轨迹线在转向以往回朝向位于离子注射器的区域中的检测器行进之前

在漂移方向上行进$Y_0^* = 0.6m$，在此过程中，在相对的反射镜之间进行了K＝25次完整振荡。漂移方向上的离子射束宽度是从初始宽度约10mm增加到在转点附近的多达约75mm，由此显著减小该射束中的空间电荷密度。在向后朝向检测器117偏移过程中，该离子射束几乎被压缩到其初始宽度。

[0130] 最佳注射角度是$\theta = \mathrm{atan}(\pi\,\tau(1)\,Y_0^*/2KL(0)) \approx 2.64$度，其中L(0)≈0.64m是相对的反射镜之间在离子注射器附近的距离。此角度的一半由存储多极111的倾斜造成，并且另一半是由偏转器112的偏转造成。有效飞行长度是约(2K+1)L(0)≈32.6m(包括一次额外反射，如图11B中所示)，在近似T_{total}＝470μs过程中，该有效飞行长度由具有质量/电荷比率m/z＝200a.m.u.的离子覆盖。具有不同质量电荷比率的离子的飞行时间分离发生在飞行长度过程中；并且来自检测器的信号随着时间携带关于所分析的离子的质谱的信息。

[0131] 对于如上参数，最佳反射镜倾斜角度是$\Omega = m_1\ [L(0)/2Y_0^*]\tan^2\theta = 0.0787$度，其中$m_1$＝1.211，这与表1的列4一致。这种倾斜角度对应于在漂移区域的远端处进行了量$\Delta L = L(Y_0^*) - L(0) = \Omega Y_0^* \approx 0.88\,mm$的反射镜会聚；并在缺少补偿电极的情况下，注射角度分离了δθ/θ≈20％的两个轨迹线之间的相对飞行时间差可以被估计为(δθ/θ)×ΔL/L(0)≈3×10^{-4}，其中相应的分辨能力限制到值$0.5/3\times10^{-4}$≈1600。

[0132] 偏置的补偿电极95和96的总宽度与本发明一致被选择为一个四阶多项式S(y)＝W[$c_1y+c_2y^2+c_3y^3+c_4y^4$]，其中W＝0.18m，$y = Y/Y_0^*$，并且系数c如表1的列4所示。偏置的补偿电极95和96上的最佳电压偏移是U＝-$L_0V\tan^2\theta$/W＝-37.8V。在存在偏置的补偿电极的情况下，振荡的周期不是沿漂移长度恒定的，但在近似18.495μs与18.465μs之间变化。然而，这些补偿电极的适当选择出的特征曲线使得一阶飞行时间像差$\partial T_k/\partial\theta$在如图11C所示地完成了所有K＝25次振荡之后趋于零(T_k在此是第K次振荡之后颗粒到达平面X＝0的时间)。也可以使得更高阶像差变得足够小。

[0133] 计算与三个初始坐标和三个初始速度分量有关的三阶像差的完整组以便评估质谱仪的分辨能力。具有相同质量和电荷的离子在撞击检测器117时的飞行时间扩展δT是由三个主要因素造成，这些主要原因的模拟值作为引出场E_0的函数单独地呈现在图11D中。迹线1示出转向时间扩展，该转向时间扩展与多极中所存储离子的热学速度扩展成比例，并且与E_0成反比。迹线2示出反射镜像差的贡献，该贡献与振荡的数量成比例，并且随离子射束中的能量扩展线性地增长，该能量扩展又与E_0成比例。迹线3示出与注射角度扩展和沿存储多极的位置扩展有关(独立于E_0)的飞行时间像差的贡献，并且该贡献在本发明中被最小化。被定义为所述贡献的平方和的平方根总飞行时间扩展δT由迹线4示出。作为E_0的函数，总飞行时间扩展在引出场的最佳值E_0≈1500V/mm下具有最小值δT_{min}≈1.3ns。因此，质谱仪的分辨能力可以被估计为$T_{total}/2\delta T_{min}$≈180000。因此，这些偏置的补偿电极使光谱仪的质量分辨能力增加了约100倍。

[0134] 存储多极111和检测器117两者都可以与反射镜的对称平面(Z＝0)分离，并且使用已知偏转装置将离子引导进和引导出这个平面。图12A和图12B是图11A和图11B的实施例的离子注射和检测的替代变体，相似标识符指示相似元件。这些离子注射装置(包括RF存储多极111和偏转器114)产生相对于分析器的X-Y平面倾斜的离子束122。包括被偏置成具有一

个双极电压的两个电极124-1和124-2的偏转器124在该平面中被定位在质谱仪的下游，并使这些离子122朝向反射镜71偏转。在偏转时引入了已知飞行时间像差。事实上，离子121-1比离子122-2经历一个更长路径，并且在正偏置的偏转电极124-1附近进一步被减速。因此，离子122-1相对于离子122-2以某一时延进入反射镜71；并且所注射离子角度扩展使得情况更加复杂。然而，这些反射镜71、72的一个有利性质是：使得离子射束在每次反射之后从平行聚焦到点(在X-Z平面中)，并且在如图4所示包括两次反射的每次完整振荡之后，将坐标Z和速度分量$\dot{Z}$的符号改变成相反符号。

[0135] 图12A示出了在反射镜71、72之间进行奇数数量的完整振荡的情况下的注射/检测方法。Z和$\dot{Z}$的值在返回到偏转器124时是与在注射过程中的那些值相反的，并且偏转器124对构成该束的每个粒子引入相反的飞行时间迁移。因此，从存储多极111喷射的具有相同质量和电荷的所有离子也基本上同时到达检测器117。

[0136] 图12B示出了在反射镜71、72之间进行偶数数量的完整振荡的情况下的注射/检测安排。额外偏转器125被引入到质谱仪的X-Y平面中、位于偏转器124附近。偏转器125优选地与偏转器124相同，但是它的电极被偏置成处于相反极性，以便使离子轨迹线123在X-Z平面中以与注射角度相等但相反的角度倾斜。完整振荡的数量是偶数的情况下，Z和$\dot{Z}$的值在返回到偏转器125时与在注射时在偏转器124中时基本相同，这样使得偏转器125补偿由偏转器124所引入的飞行时间像差。偏转器124和125彼此越靠近，像差补偿就越好。可替代地，如果仅使用单个偏转器，离子射束朝向偏转器117的倾斜是借助偏转器124来实现，但是其中，在将所关注质量范围的所有离子注射并使它们首次穿过偏转器124不久之后，将电极124-1和124-1的电压偏置切换成相反极性。图12A和图12B中的注射/检测变体有利地允许更多空间用于RF存储多极111和检测器117，这并不受包括反射镜71、72的电极限制。

[0137] 图12A和图12B示出了如何可以将注射和检测有利地安排在由质谱仪所占据的X-Y平面之外。这些和其他安排可以用于以+X倾斜角度和- X倾斜角度两者将射束引导到本发明的多反射质谱仪中。离子可能以+X倾斜角度和- X倾斜角度两者被注射到本发明的质谱仪的所有实施例中，以便基本上同时地前进穿过该质谱仪，从而有利地使光谱仪的吞吐量加倍。这种方法还可以用于现有技术的多反射质谱仪。

[0138] 本发明的各实施例(如图12A和图12B中示意性地描绘的那些)可以与一种后续离子处理装置一起使用。替代前进到检测器117，离子可以从(第一)多反射质谱仪被引出或偏转离开该多反射质谱仪并且前进到一个碎裂室中，例如，在此在碎裂后，离子可以被引导到另一个质谱仪，或沿相同或不同离子路径回到该第一多反射质谱仪之中。图17是这后一种安排的一个实例并将进一步被描述。

[0139] 图13是示出呈一个静电阱形式的本发明的一个优选实施例的示意图。该静电阱包括构成两个质谱仪130-1和130-2的两个多反射质谱仪，，每个质谱仪类似于已经关于图9描述的质谱仪，并且相似部件被给予相似标识符。在替代实施例中，质谱仪130-1和130-2可以是不同的，但各自具有基本上相等的注射角度θ。质谱仪130-1和130-2优选地如图13中所示是相同的，并且这些质谱仪是围绕X轴线对称地被安排成端对端，这样使得它们对应的漂移方向是共线的，这些多反射质谱仪从而限定一个体积，在使用中，离子在该体积内在漂移方向和离子飞行方向两者上具有等时性质地遵循一条闭合路径。该静电阱包括四个离子光学

反射镜71、72以及两组补偿电极95、96、97。包括存储多极111和补偿偏转器114的离子注射器借助于偏转器124将一个离子脉冲注射到该静电阱中，优选地如关于图12A所描述。偏转器124位于质谱仪的对称平面之中。可替代地，该离子射束在分析器130-1和130-2的平面中被注射，同时包括反射镜72的电极被偏置成具有零压偏移，并且反射镜72在所关注质量范围中的所有离子被注射之后被接通。

[0140] 双极电压最初被施加到构成偏转器124的这对电极上，在使最高质量离子偏转到对称平面中之后并在最轻质量离子在反射镜71-1与72-1之间进行了指定数量的振荡并且返回到偏转器124之前断开。离子射束前进至质谱仪130-2并且在反射镜71-2与72-2之间进行了指定(优选奇数)数量的振荡之后回到质谱仪130-1。因此，这些离子轨迹线在空间上是闭合的，并且这些离子被允许在不对偏转器124施加双极电压的同时在质谱仪130-1、130-2之间重复振荡。一个单极电压偏移也可以在离子运动过程中被施加到电极124，以便使离子射束聚焦并且维持其稳定性。

[0141] 四对条形电极131、132用于读出每次离子穿过反射镜之间时的感应电流信号。每对中的这些电极在Z方向上对称地分离，并且可以位于补偿电极97的平面中或更靠近离子射束。电极对131被连接到一个差分放大器(未示出)的直接输入端上，并且电极对132被连接到该差分放大器的反向输入端上，从而提供差分感应电流信号，该差分感应电流信号有利地减小噪声。为了获得质谱，感应电流信号使用傅里叶变换算法或专用梳状采样算法以已知方式来处理，如由J·B·格林伍德(J.B.Greenwood)等人在《科学仪器评论(Rev.Sci.Instr.)》82,043103(2011)中所描述。

[0142] 在一段时间之后，一个双极电压可以被施加到这些电极124上以使离子转向，这样使得它们从静电阱转移出来并撞击在一个检测器117(可以是例如一个微通道板或微球板、或一个次级电子倍增器)上。任一种检测方法或者两种检测方法(来自电极131、132的感应电流信号以及通过离子撞击在检测器117上产生的离子信号)可有利地用于同一批次的离子。

[0143] 本发明的多反射质谱仪可以有利地被安排为形成一个复合质谱仪。图14是示出穿过复合质谱仪的一个实施例的截面的示意图，该复合质谱仪包括四个本发明的多反射质谱仪，这四个多反射质谱仪被对准成使得每个质谱仪的X-Y平面平行并在垂直方向Z上彼此错开。每个多反射质谱仪的类型与关于图9所描述的类型类似，并且相似部件具有相似标识符。成对的笔直的反射镜71、72在与附图平面正交的一个漂移方向Y上伸长，并以一个角度Ω(未示出)会聚，这样使得反射镜最靠近的末端是远离存储多极111和离子检测器117的远端。反射镜71-1、72-1以及71-3、72-3在Y的正方向上伸长，同时反射镜71-2、72-2以及71-4、72-4在Y的负方向上伸长。因此，以角度θ从一个质谱仪出来的离子可以在X-Y平面中没有偏转地进入下一个质谱仪。每个质谱仪还包括为清楚起见并未示出的一组补偿电极。

[0144] 离子141从RF存储多极111被射出，并且飞行时间像差通过偏转器114来校正，如关于图11的实施例所描述。离子141在平行偏转器板142-1之间穿过，这些平行偏转器板被供应有一个双极电压，以便使离子平行于X-Y平面地并在该X-Y平面中具有一个适当离子注射角度θ地偏转到一个第一多反射质谱仪之中。这些离子从一个反射镜71-1被反射到一个第二反射镜72-1，并沿漂移长度在+Y方向上前进并返回，如关于图9的实施例所描述。一旦在该第一质谱仪中进行了多次振荡，这些离子就穿过成对平行板电极143-1和142-2，这些平

行板电极两者都被供应有双极电压，以便使得这些离子朝向该第二谱仪偏转并在X-Y平面中具有一个适当注射角度地进入反射镜71-2。这些离子在反射镜71-2和72-2之间进行多次振荡，同时在一个漂移方向上朝向Y的负值漂移并返回。这些离子是以相似方式从一个多反射质谱仪穿过达到下一个多反射质谱仪，从而从最后一个光谱仪出来以撞击在检测器117上。有利的是，在此实施例中，可以在多个光谱仪之间共享这些反射镜电极和补偿电极。在替代实施例中，也可以在多个光谱仪之间共享补偿电极。

[0145] 每个质谱仪中的反射镜71和72之间的完整振荡的数量优选地是奇数，这样使得在通过一对偏转器143和142从一个质谱仪到另一个质谱仪的两个顺序过渡之间，每个离子的坐标Z和速度分量$\dot{Z}$将它们的符号变成相反的。因此，一个过渡所引入的飞行时间像差基本上在下一过渡的进程中得到补偿。

[0146] 应当了解，能够以这种方式将不同数量的多反射质谱仪堆叠在彼此之上。还可以构想替代安排，其中本发明的一些或所有多反射质谱仪位于同一X-Y平面中，其中离子光学装置将离子射束从一个光谱仪引导到另一个光谱仪。所有此类复合质谱仪都具有在仅使得体积适度增加的情况下使飞行路径长度延伸的优点。

[0147] 图15示意性地描绘了一个分析系统，该分析系统包括一个本发明的质谱仪，和位于该质谱仪上游的包括RF存储多极111、射束偏转器114、124的一个离子注射器，以及位于质谱仪下游的一个脉冲离子门栅152、一个高能碰撞室153、一个飞行时间分析器155，以及离子检测器156。在此实施例中，如关于图9所描述的一个多反射质谱仪用于串联质谱法(MS/MS)，例如，如由萨托(Satoh)等人在《美国质谱学会会志(J.Am.Soc.Mass Spectrom)》，2007,18,1318中所描述。与图9中的部件相似的部件已被给予相似标识符。该实施例包括：离子存储多极111，其与质谱仪的平面在与附图平面正交的方向上有位移，如关于图12A所描述；以及多个校正偏转器114，这些校正偏转器如关于图11A、图11B所描述地操作，其中相似部件具有相似标识符。在该多反射质谱仪的反射镜71、72之间进行了一个指定数量的振荡之后，质量分离的离子束151离开该质谱仪并且进入脉冲离子门栅152，该脉冲离子门栅持续开放一个短的时间间隔以便选择一个窄的(优选一种单一的同位素)质量范围。所选离子(前体离子)在与充气高能碰撞解离室153中的中性气体(优选氦)的分子进行的多次碰撞中碎裂。这些碎片离子154在包括多个等时离子反射镜(优选无栅的)的次级飞行时间分析器155和离子检测器156中被分析。初级质量分析器的改进空间电荷容量使得有可能选择足够数量的前体离子来被碎裂并进一步被分析，即使在单同位素质量选择模式下也有可能。也可以根据本发明来实现下游质谱仪155，或离子可以被重新引导回到同一初级质谱仪以分析多个碎片，如下所述。

[0148] 可调整飞行长度的选择有利地允许更高重复速率的质量分析，但要以质量分辨能力为代价。然而，在本发明的质谱仪中，在不违反先前针对像差补偿所设置的条件的情况下，无法通过简单调整补偿电极偏置电压和/或注射角度来改变振荡的数量K。然而，如果像差补偿方面的一些损失是可接受的，可以通过所述装置在有限范围上改变振荡数量。基于实质性像差补偿所必须的主要几何结构参数$\tan\theta = \pi\tau(1)\,Y_0^*/2KL(0)$和$\Omega = m_1\,[L(0)/2Y_0^*]\tan^2\theta$之间的相关性，振荡数量K在所保留的有效反射镜分离L(0)和倾斜Ω下必然使得注射角度θ和平均漂移长度Y_0^*按照以下比例进行改变：$\tan\theta_1/\tan\theta_0 = K_1/K_0$和$Y_1^*/Y_0^* = (K_1/K_0)^2$。按

照此指定比例的注射角度的改变可以借助于偏转器161电气地实现，该偏转器通过各种已知装置来实现并且在图16中由两个平行电极示意性地呈现，该偏转器在使用中被电偏置成具有一个双极电压，以便使离子在反射镜71和72之间的一个指定数量的反射之前和之后偏转相等角度 $\Delta\theta=\theta_0-\theta_1$。然而，在所有上述实施例中，按照指定比例的平行漂移长度的改变无法仅通过电气装置来实现，因为这些补偿电极的形状必须在漂移方向上缩放。在本发明的所有实施例中，具有分割几何结构的补偿电极(如图16中所示)可以用于此目的。图16中的离子光学元件(也在图9中示出)具有相似标识符。多对偏置的补偿电极95、96被分割成两个分段，每个分段(相应地为95-1、95-2以及96-1、96-2)在它们之间具有一个隔离间隙。电极95-1和96-1的形状相应地类似于整个电极95、96的形状，但是在方向Y上成比例 Y_1^*/Y_0^* 地缩放，并且可能在正交方向X上以相同或不同比例缩放。在高质量分辨模式下，补偿电极95-1、95-2相等地被偏置并且补偿电极96-1、96-2也相等地被偏置，以便形成基本上与由非分割偏置的补偿电极所产生的电位类似的电位。在低分辨模式下，仅电极95-1和96-1被偏置，而电极95-2和96-2保持与未偏置补偿电极97处于相同电位。与高质量分辨模式下的情况相比，缩小的离子路径162包括更少的在反射镜71与72之间的振荡。检测器161还可以将离子射束从一个离子源(未示出)引导到一个离子检测器(未示出)，从而绕过这些反射镜(如以虚线163示出)，并且这种模式可以用于自我诊断。

[0149] 以上所呈现的所有实施例还可以用于以所谓的 MS^n 模式进行质量分析的多个阶段，其中由一个离子门栅安排选择、碎裂一种前体，并且随后任选地再次选择所关注碎片，并且重复该过程。一个实例在图17中示出，其中由偏转器124使离子从它们的路径偏转到通向减速器装置170、仅RF碰撞室171以及通向注射装置111的返回路径172的路径。MS^n 模式下的操作遵循美国专利7,829,842中描述的方案。能量扩展的减速和减少能以一种脉冲方式来实现，如在美国专利7,858,929中描述。多次注射可增加到碰撞室中，例如像在美国专利申请2009166528中描述。通向注射装置的返回路径然后可以包括一个Y形接头172，如在美国专利7,829,850或美国专利7,952,070中描述。

[0150] 先前已经关于图12A和图12B描述了以相反的注射角度穿过光谱仪的两个不同飞行路径的使用。除了这些路径之外，还可使用在Z方向上彼此错开的不同离子射束路径。图18是本发明的一个多反射质谱仪的示意图，示出了光谱仪内的多个替代飞行路径。图18的光谱仪部件可与图12A和图12B中描绘的光谱仪部件类似，并且相似部件具有相似标识符。在图18中，注射和检测可以是例如，如图12A中所描绘，并且可以使用多个注射器和检测器。平行注射路径181-1、181-2、181-3将离子引导到光谱仪之中，届时沿不同离子注射路径被引导的离子可以由偏转器(未示出)偏转，以便遵循路径185-1、185-2、185-3。在相对离子光学反射镜71、72之间的多次反射之后，离子可以在不同平行喷射路径187-1、187-2、187-3上被喷射到不同检测器(未示出)。

[0151] 图19示出了类似于图9中的质谱仪的一个多通道质谱仪的另一个实施例，并且相似部件具有相似标识符。被示出为191-1、191-3以及191-3的多于一个注射离子射束具有不同偏移地沿漂移方向进入该质谱仪，这些离子射束基本上平行于彼此。一旦在反射镜71与72之间进行了相同数量的振荡，所述离子射束从该光谱仪出来，如以箭头192-1、192-2以及192-3相应地示出。出来的离子射束并不重叠并且基本上平行于彼此，并且可以被引导到不同检测器(未示出)。

[0152] 在图18和图19的实施例中，不同检测器可以彼此类似，或更优选地，它们可以具有不同动态范围能力。不同离子射束可以被引导到不同检测器，这样使得强离子射束到达可以在不过载的情况下检测出它们的适合的检测器。交错的检测时间促使一个检测器的输出调节另一检测器的增益。光阑或其他装置可以用于确保仅已经经历期望数量反射的离子离开光谱仪并到达检测器。位于不同检测器的路径中的不同尺寸的光阑可以用于限制离子射束的延伸范围。

[0153] 本发明的多反射质谱仪是保持图像的，并且可以用于同时以独立于离子穿过该光谱仪的飞行时间的速度进行成像或图像光栅化。

[0154] 在本发明的所有实施例中，可以使用各种已知的离子注射器，如正交加速器、线性离子阱、线性离子阱和正交加速器的组合、外存储阱(例如像WO2008/081334中所描述)。

[0155] 此外，以上呈现出的所有实施例不仅可以实现为超高分辨率TOF仪器，而且可以实现为低成本的中等性能分析器。例如，如果离子能量并且因此所施加的电压并不超过几千伏特，整个反射镜和/或补偿电极组件可以实现为一对印刷电路板(PCB)，这对PCB被安排成具有它们的印刷表面彼此平行并且面向彼此，优选地平坦的，并且由FR4玻璃填充环氧树脂或陶瓷制成，由金属间隔件来间隔开并用榫钉对准。PCB可以被胶合或以其他方式粘附到更有弹性的材料(金属、玻璃、陶瓷、聚合物)上，从而使得系统更为刚性。优选地，每个PCB上的电极是由激光切割槽限定，这些激光切割槽提供足够隔离以防击穿，同时并不显著地暴露内部的电介质。电连接是经由后表面来实现，该后表面并不面向离子射束并且还可以整合电阻式分压器或者整个电源。

[0156] 为了实际的实现方案，应当最小化反射镜在漂移方向Y上的伸长，以便减少设计的复杂性和成本。这可以通过已知手段来实现，例如，通过使用模仿无限伸长反射镜的电位分布的末端电极(优选地位于与最靠近的离子轨迹线相距反射镜在Z方向上的高度的至少2至3倍的距离处)或末端PCB来补偿边缘场。在前者情况下，电极可以使用与反射镜电极相同的电压，并且可以实现为具有适当形状并附接到这些反射镜电极上的平板。

[0157] 如在此，包括在权利要求书中所使用，除非上下文另外指出，否则在此术语的单数形式应理解为包括复数形式，并且反之亦然。例如，除非上下文另外指出，否则在此，包括在权利要求书中的单数引用，如“一个”或“一种”表示“一个或多个”。

[0158] 贯穿本说明书的描述和权利要求，词语“包括(comprise)”、“包含(including)”、具有(having)以及“含有(contain)”及这些词语的变体(例如，“包括(comprising)”和“包括(comprises)”等等)表示“包括但不限于”，并且并非旨在(并且并不)排除其他部件。

[0159] 应当了解，可以做出本发明的上述实施例的变体，同时仍然落在本发明的范围之内。除非另外说明，否则本说明书中披露的每个特征可以由用于相同、等同或类似目的的替代特征代替。因此，除非另外说明，否则所披露的每个特征仅是一般系列的等同或类似特征的一个实例。

[0160] 使用在此提供的任何以及所有实例、或示例性语言(“举例来说”、“如”、“例如”以及相似语言)仅旨在更好地说明本发明并且并不表示对本发明的范围进行限制，除非另外要求。本说明书中的语言不应被理解为是在指示：任何未提出权利要求的元件对本发明的实践是至关重要的。

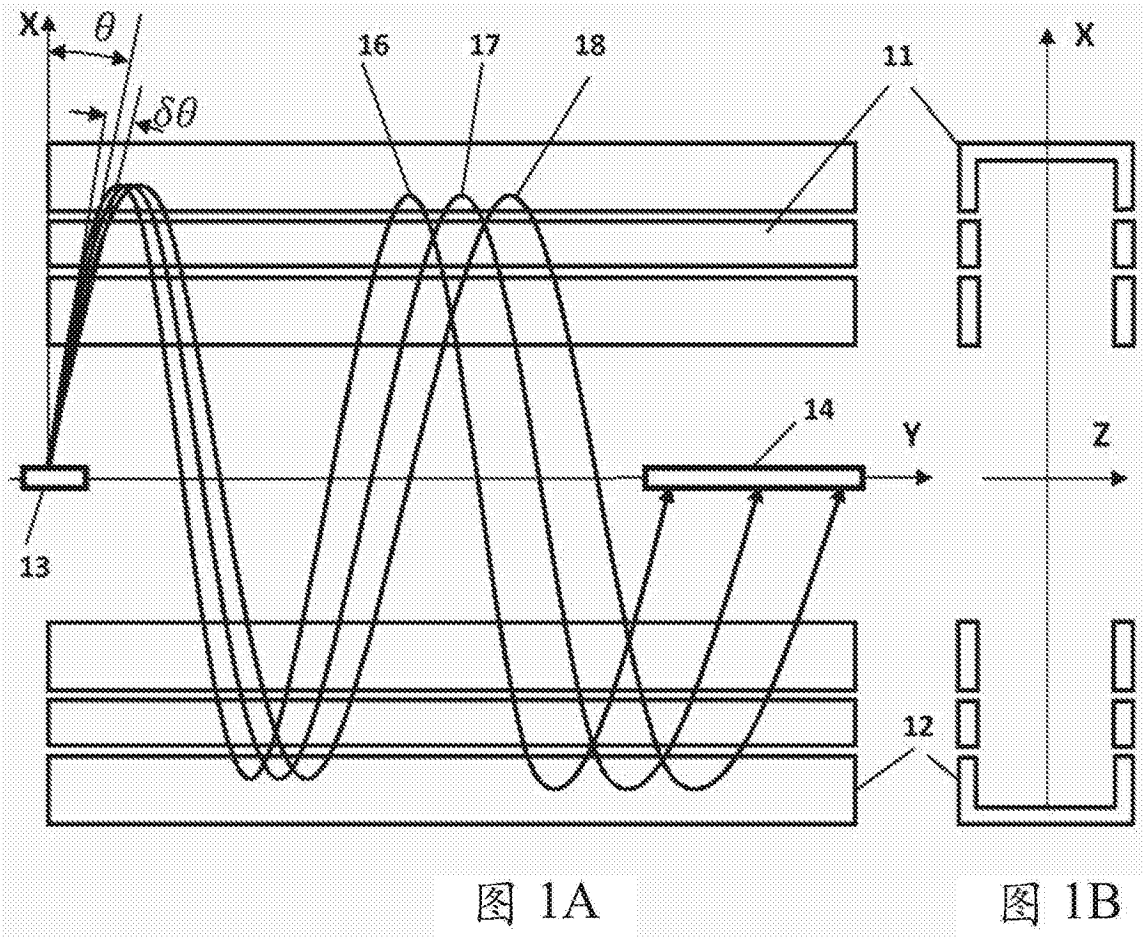


图 1A 图 1B

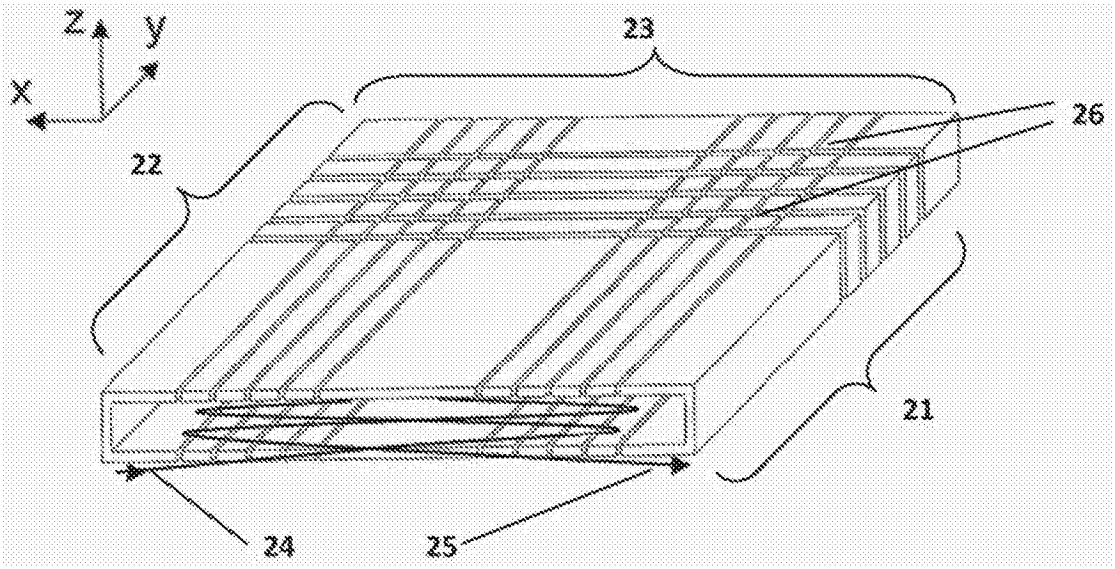


图2

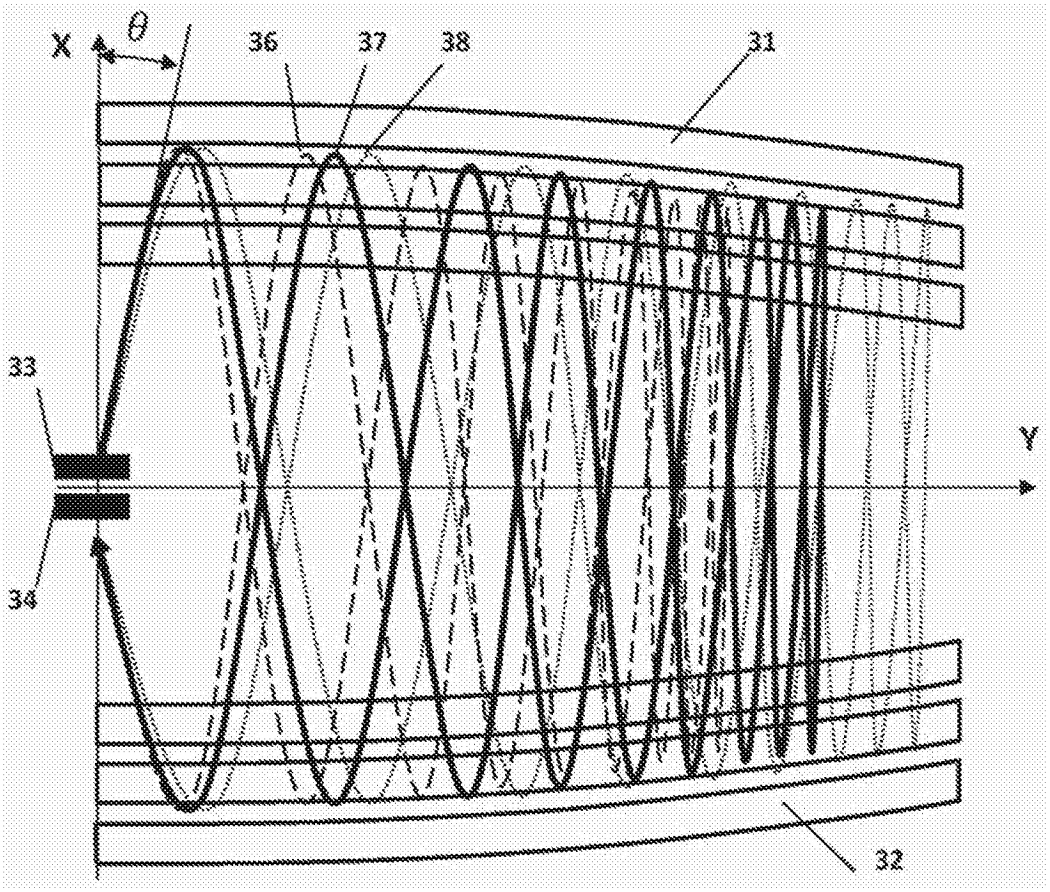


图3

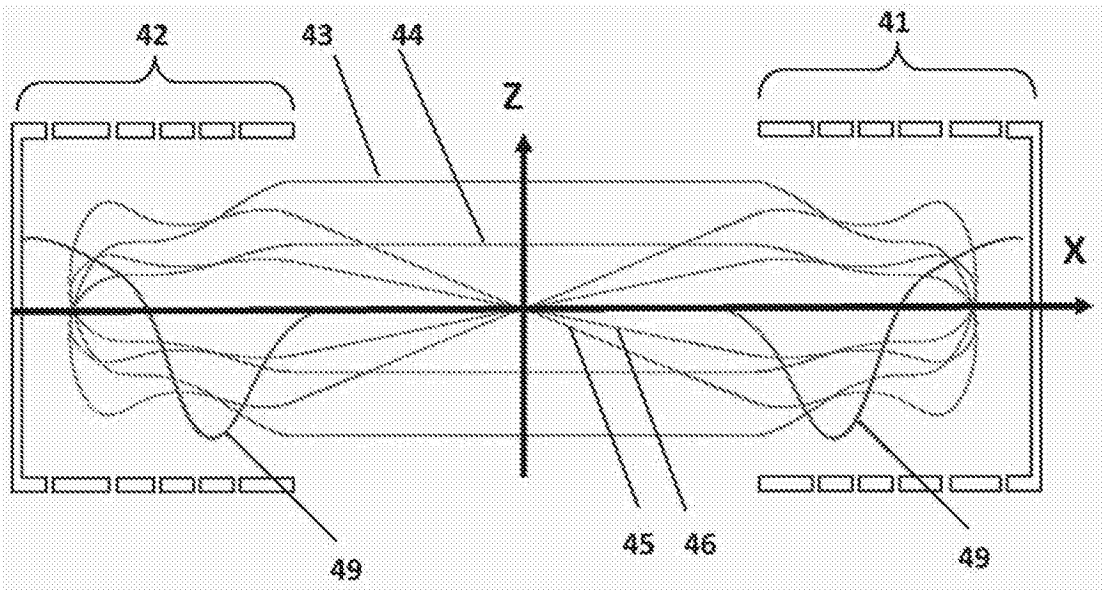


图4

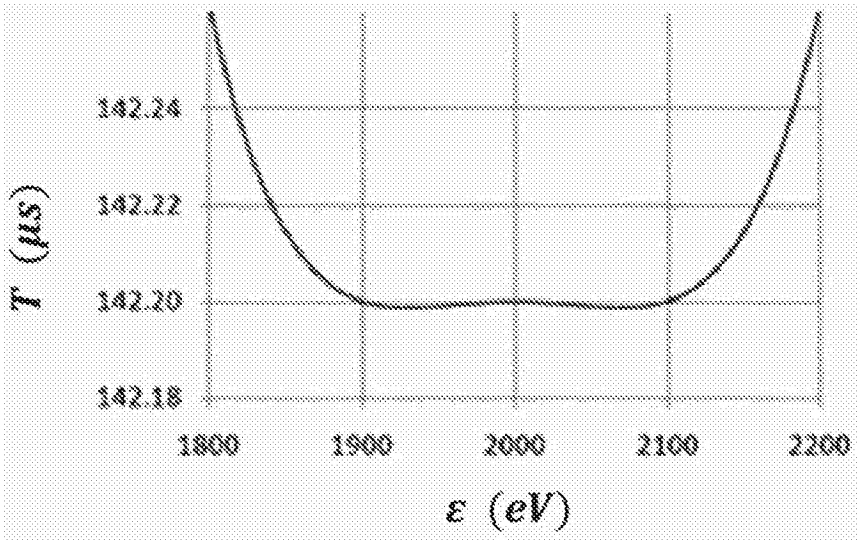

142.24
142.22
142.20
142.18
T (μs)
1800
1900
2000
2100
2200
ε (eV)

图5

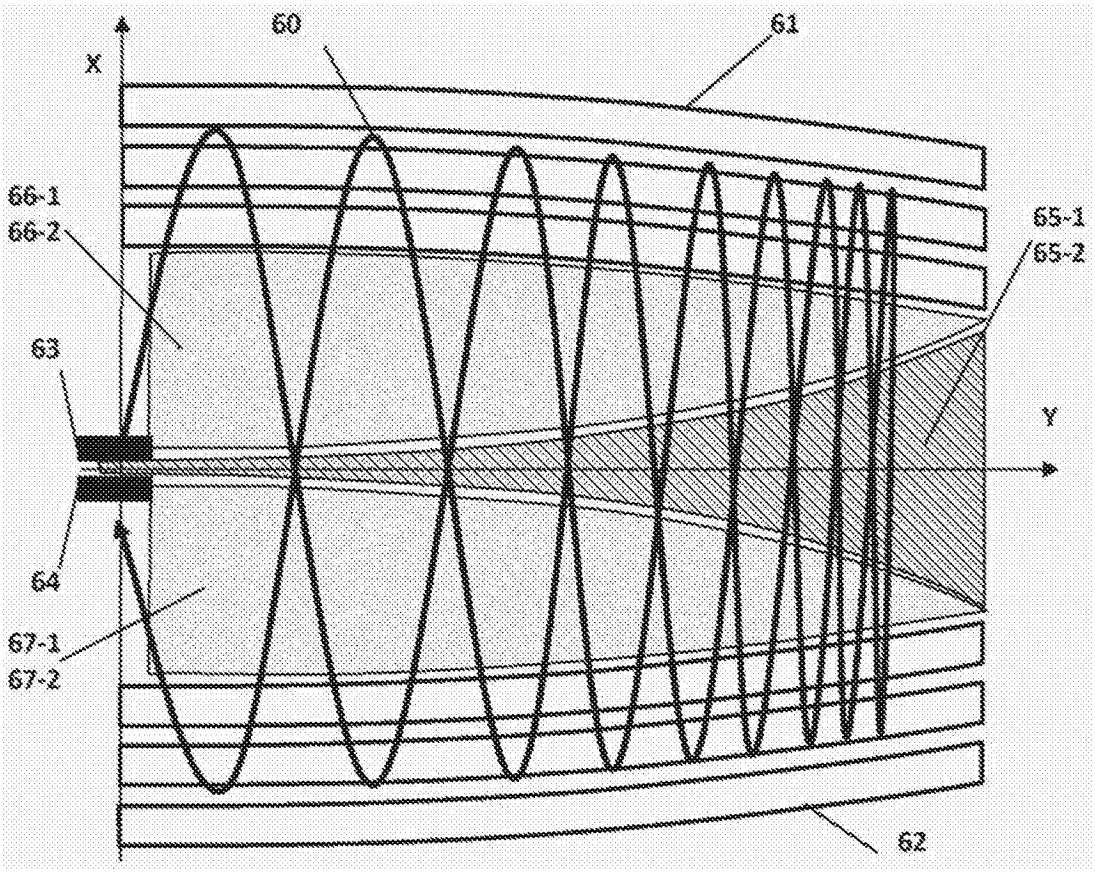

X
60
61
66-1
66-2
65-1
65-2
63
Y
64
67-1
67-2
62

图6A

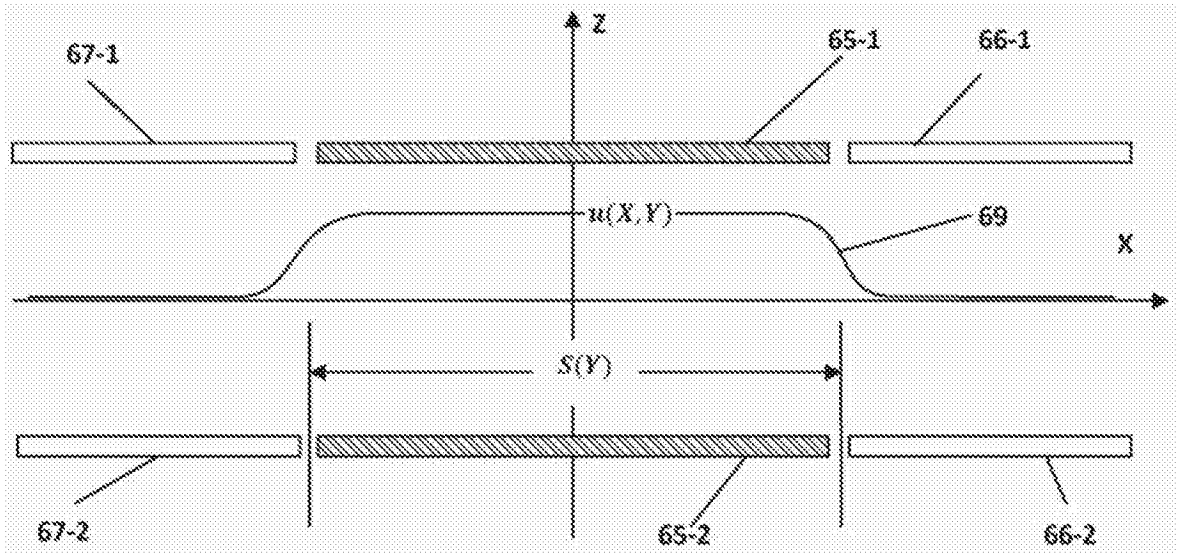


图6B

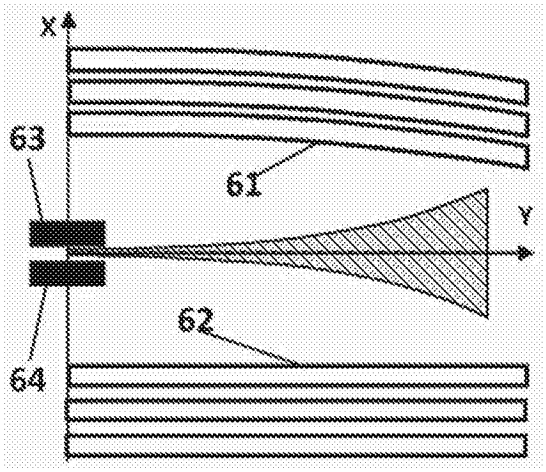


图6C

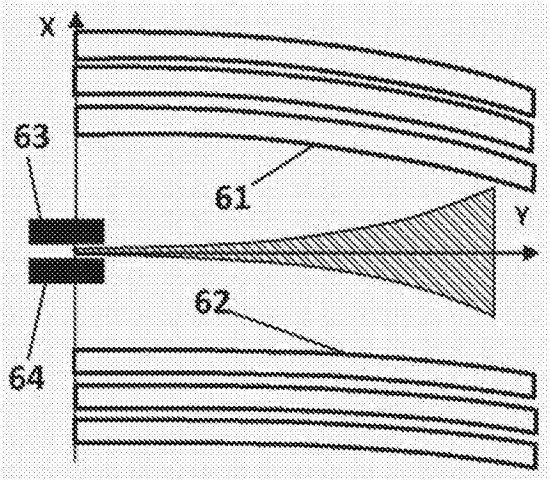


图6D

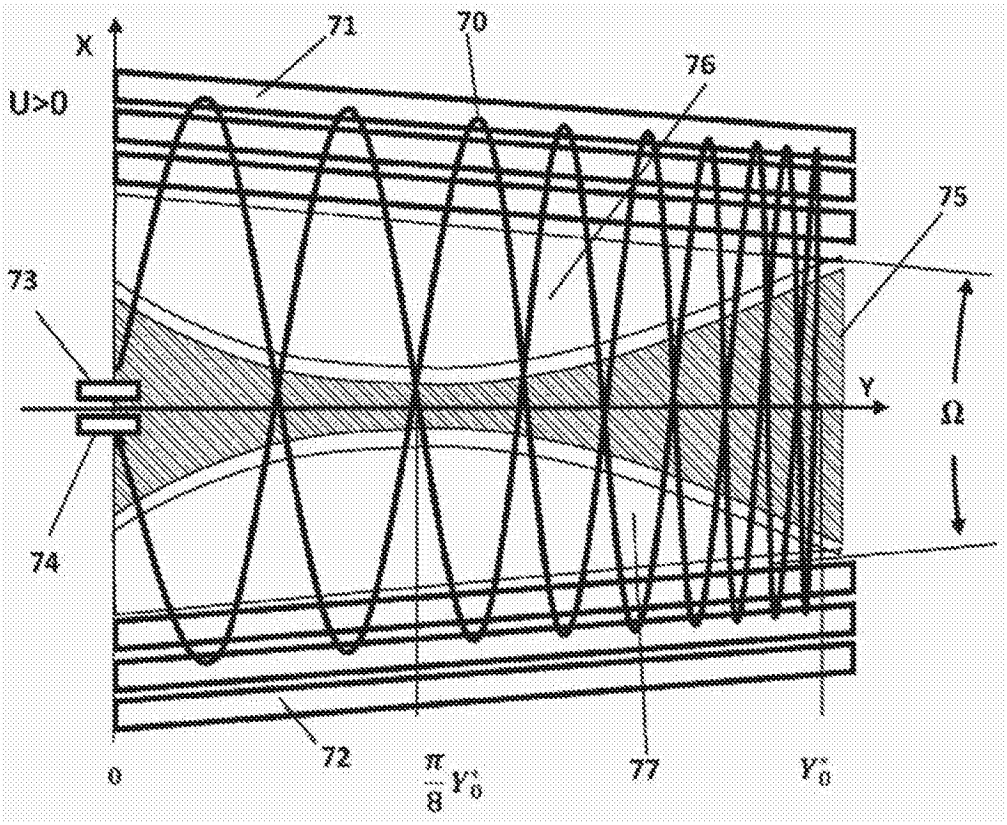


图7A

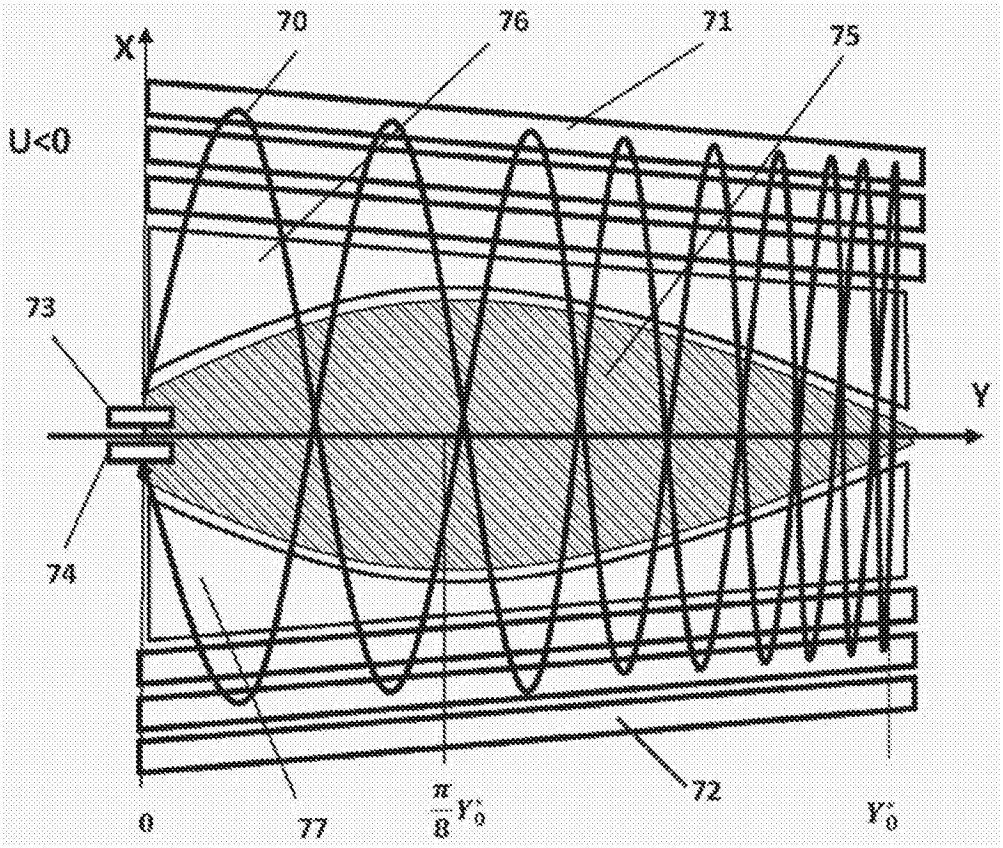


图7B

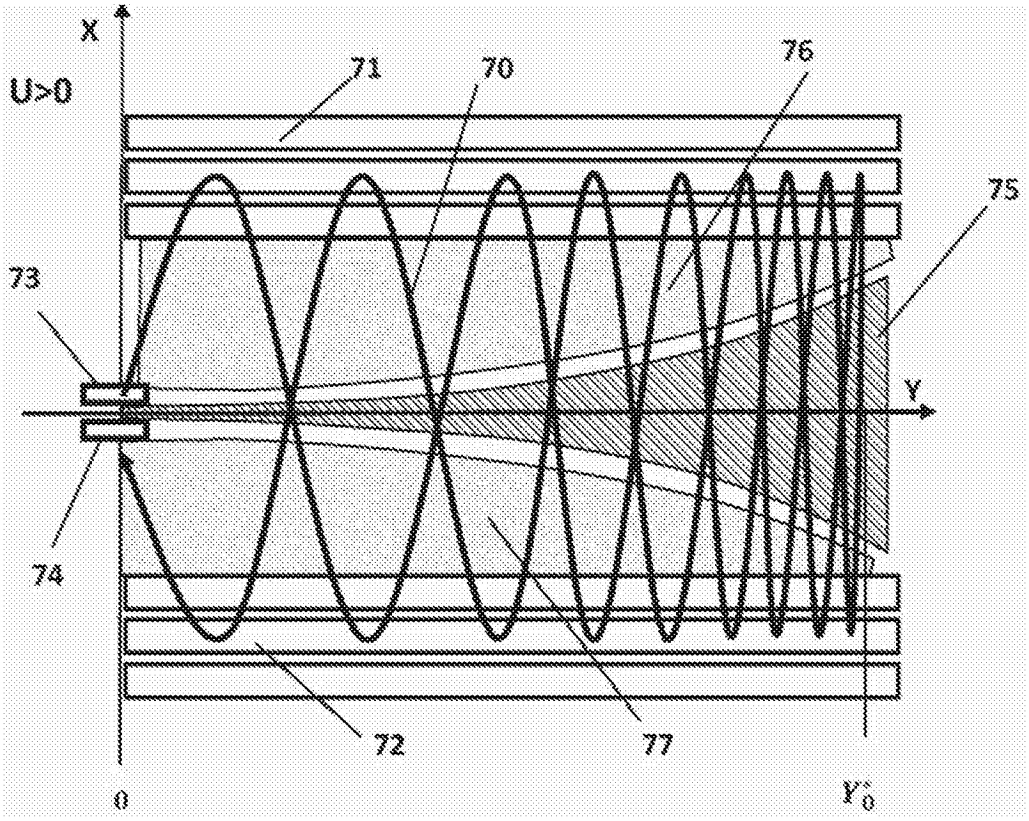

X
U>0
71
70
76
75
73
Y
74
72
77
0
Y_0

图7C

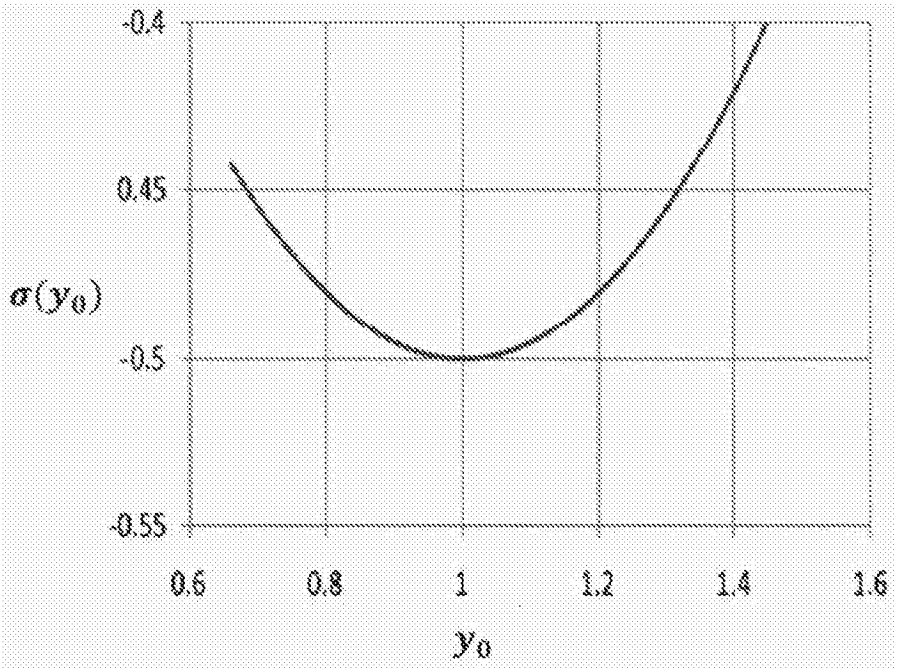

-0.4
0.45
$\sigma(y_0)$
-0.5
-0.55
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
y_0

图8

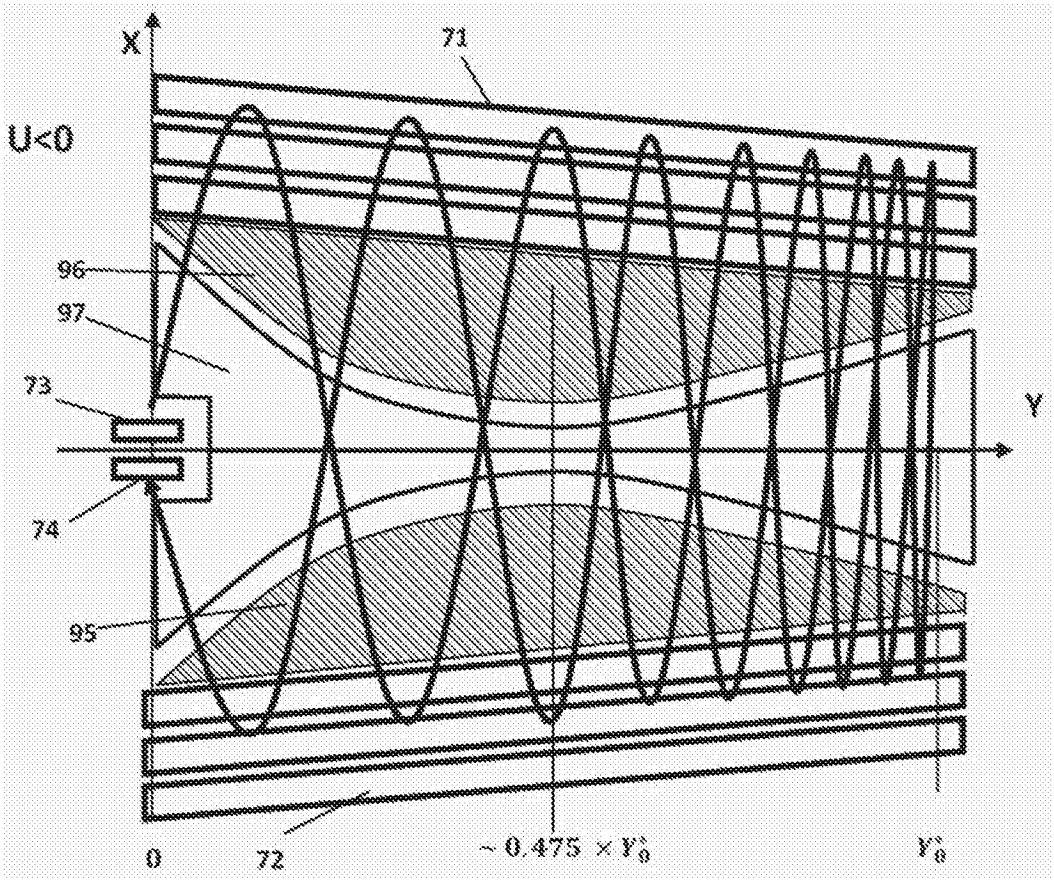


图9

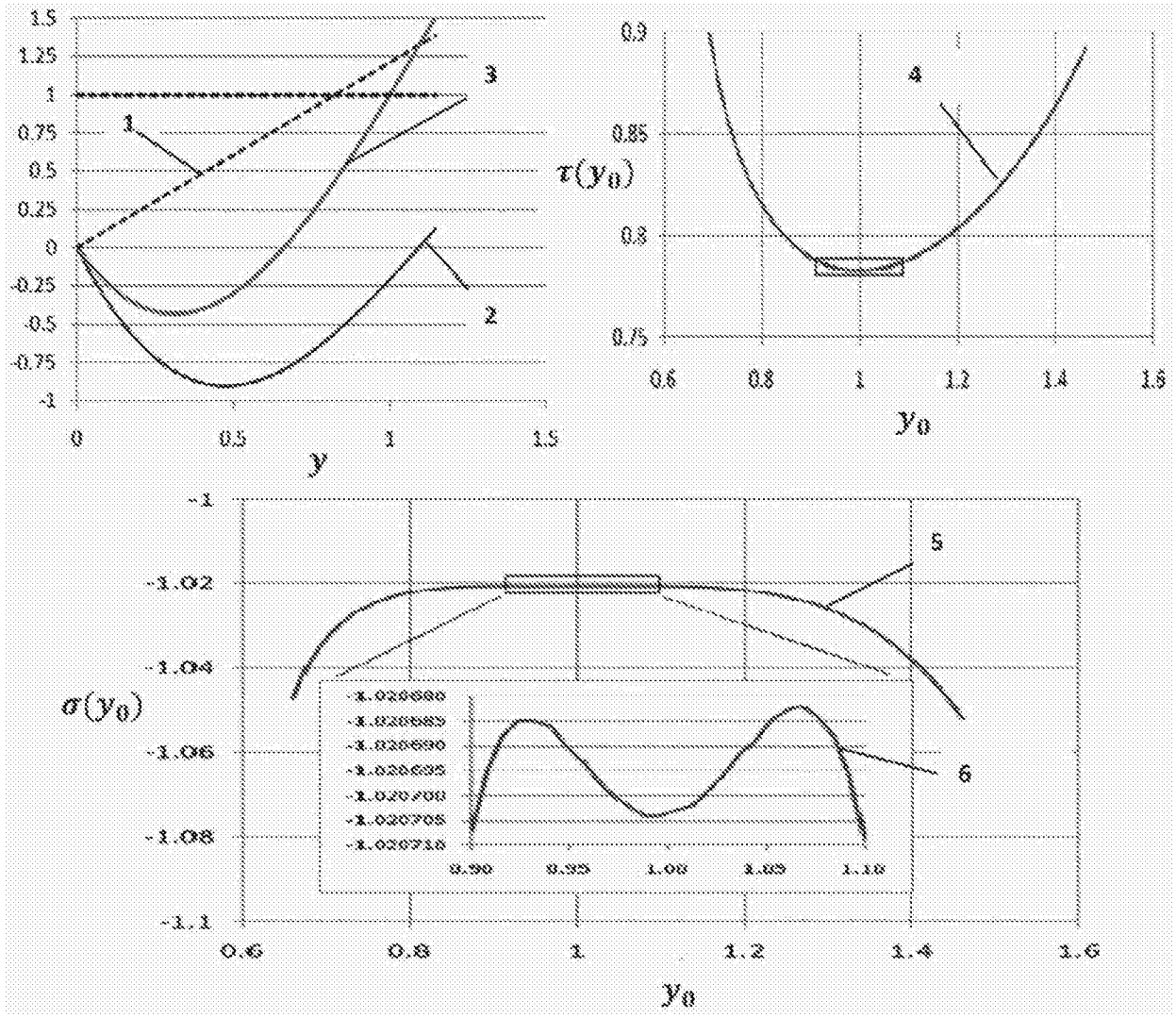

1.5
1.25
1
0.75
0.5
0.25
0
-0.25
-0.5
-0.75
-1
0
0.5
1
1.5
y
1
2
3
0.9
0.85
0.8
0.75
$\tau(y_0)$
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
y_0
4
-1
-1.02
-1.04
-1.06
-1.08
-1.1
$\sigma(y_0)$
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
y_0
5
6

图10

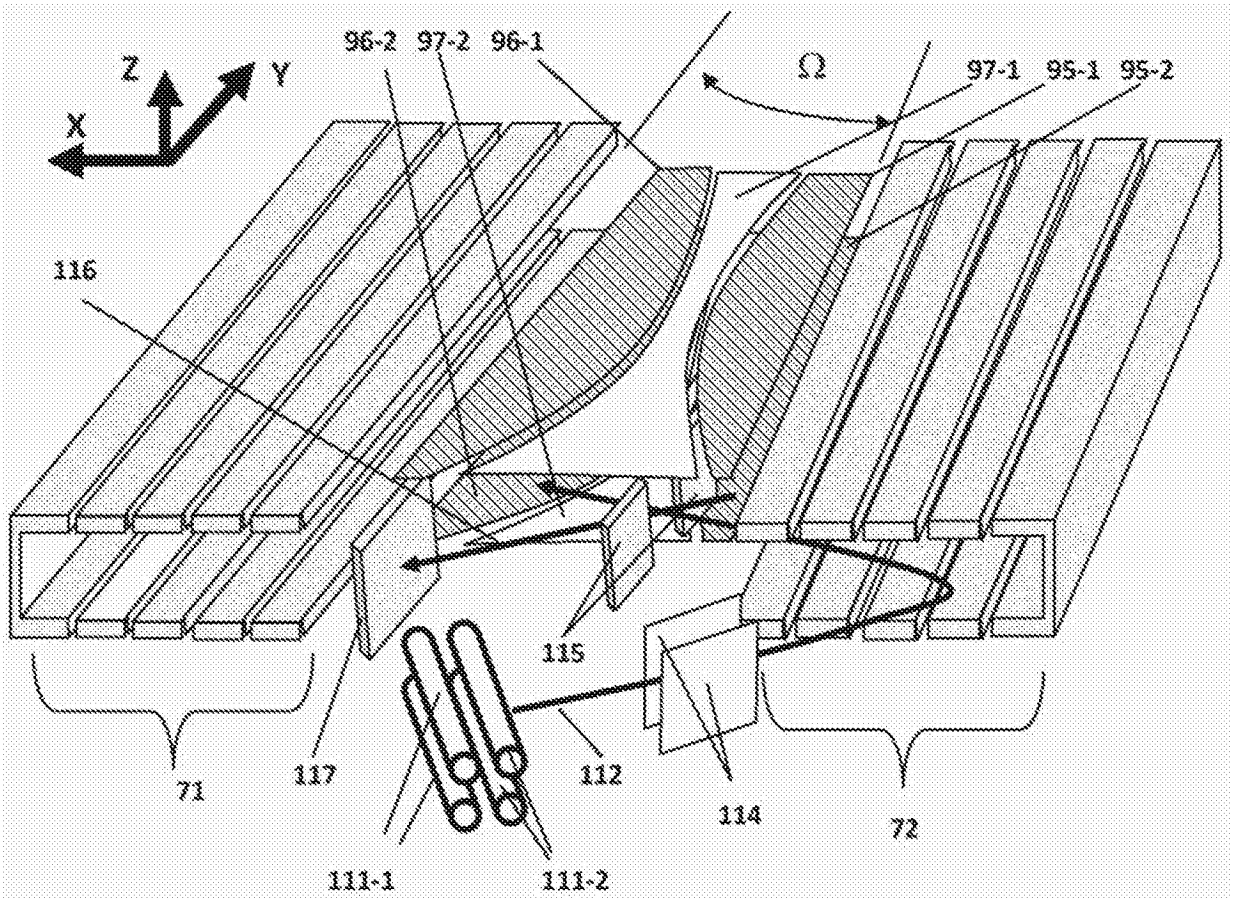


图11A

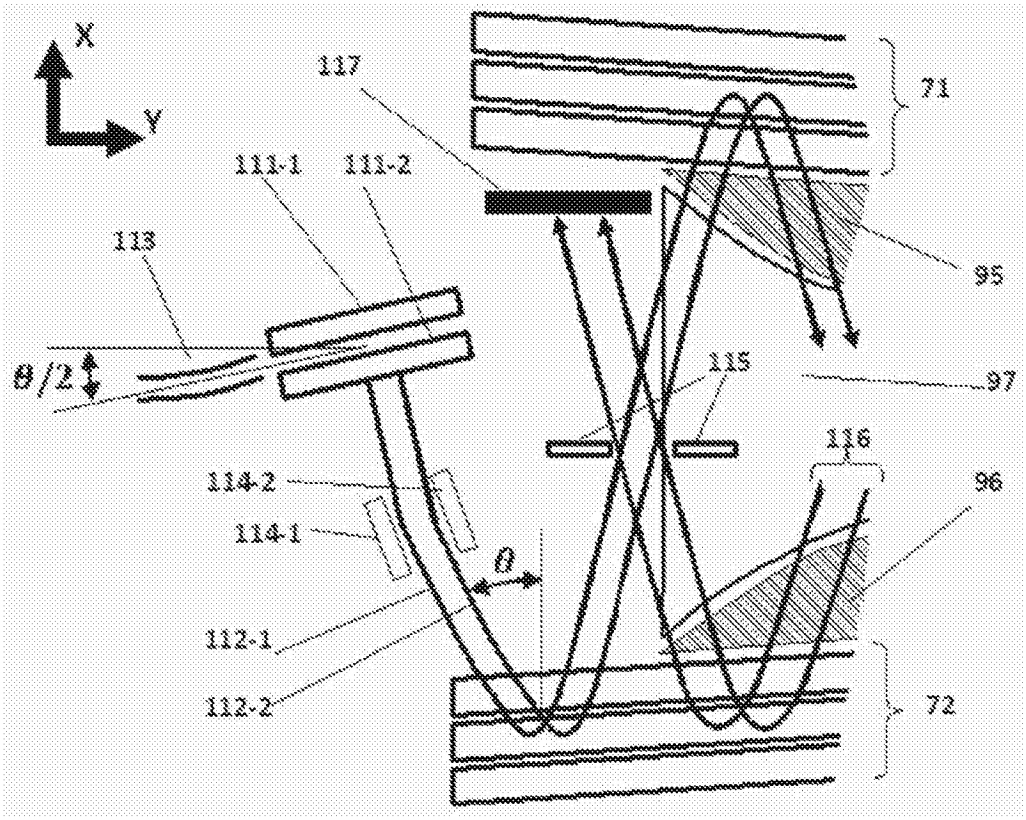

X
Y
117
71
111-1
111-2
113
95
θ/2
115
97
116
114-2
96
114-1
θ
112-1
112-2
72

图11B

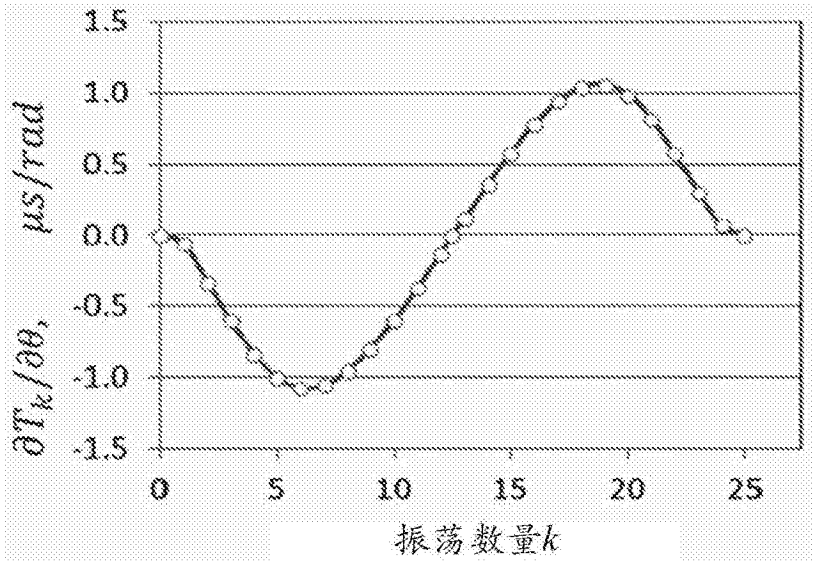

1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
$\partial T_k/\partial\theta$, μs/rad
0
5
10
15
20
25
振荡数量k

图11C

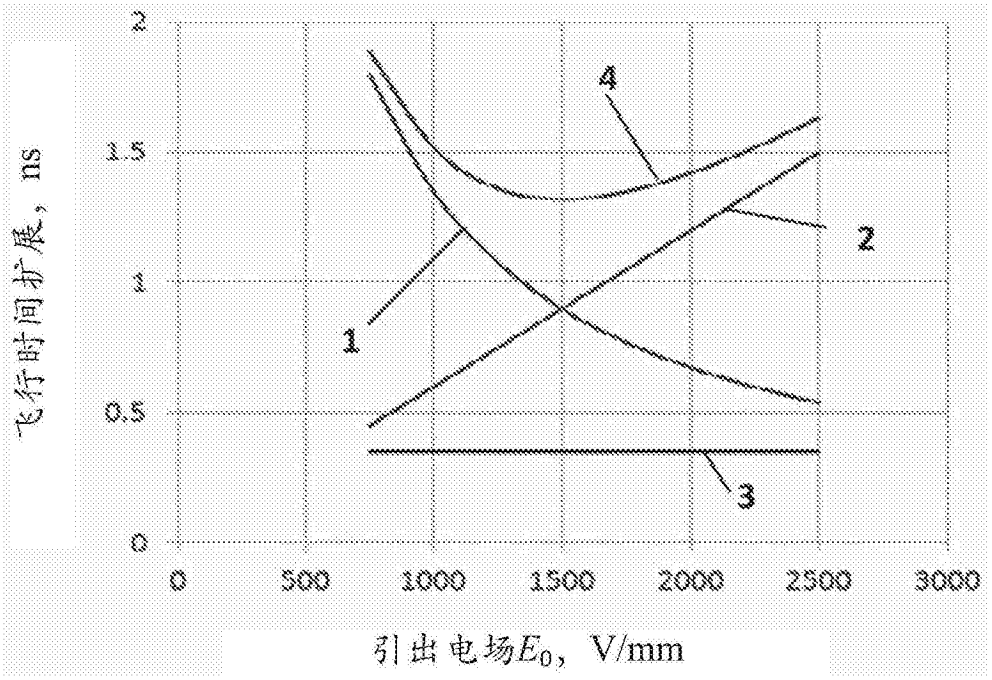

飞行时间扩展，ns
2
1.5
1
0.5
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
引出电场E_0，V/mm
1
2
3
4

图11D

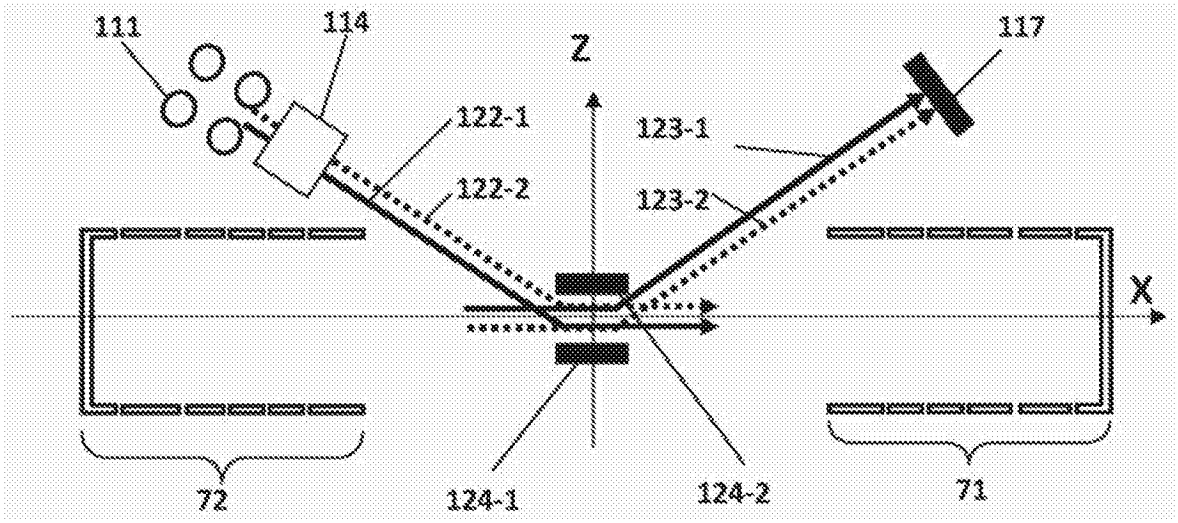

111
114
Z
117
122-1
123-1
122-2
123-2
X
72
124-1
124-2
71

图12A

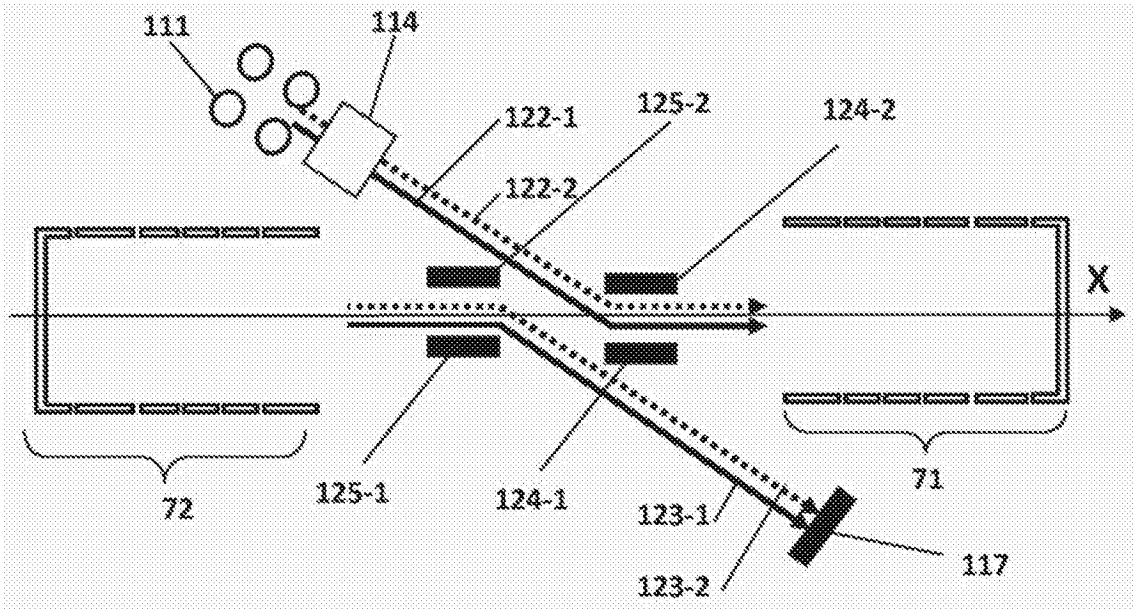

111
114
122-1
125-2
124-2
122-2
X
72
125-1
124-1
123-1
71
123-2
117

图12B

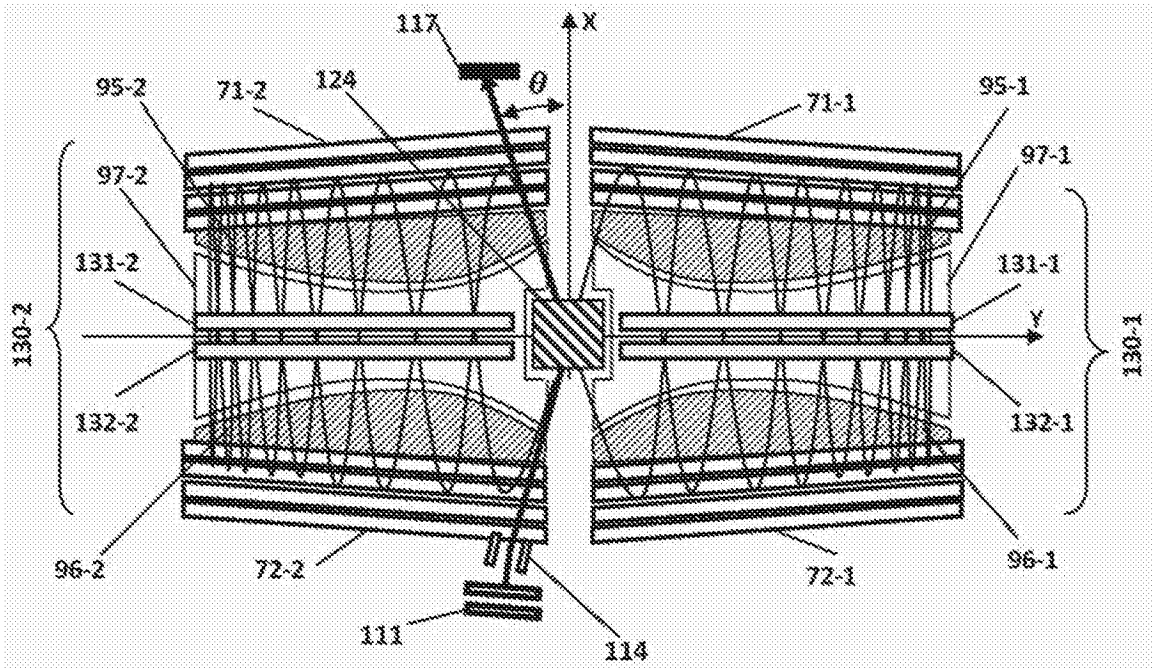

117
X
θ
95-2
71-2
124
71-1
95-1
97-2
97-1
131-2
131-1
130-2
Y
130-1
132-2
132-1
96-2
72-2
72-1
96-1
111
114

图13

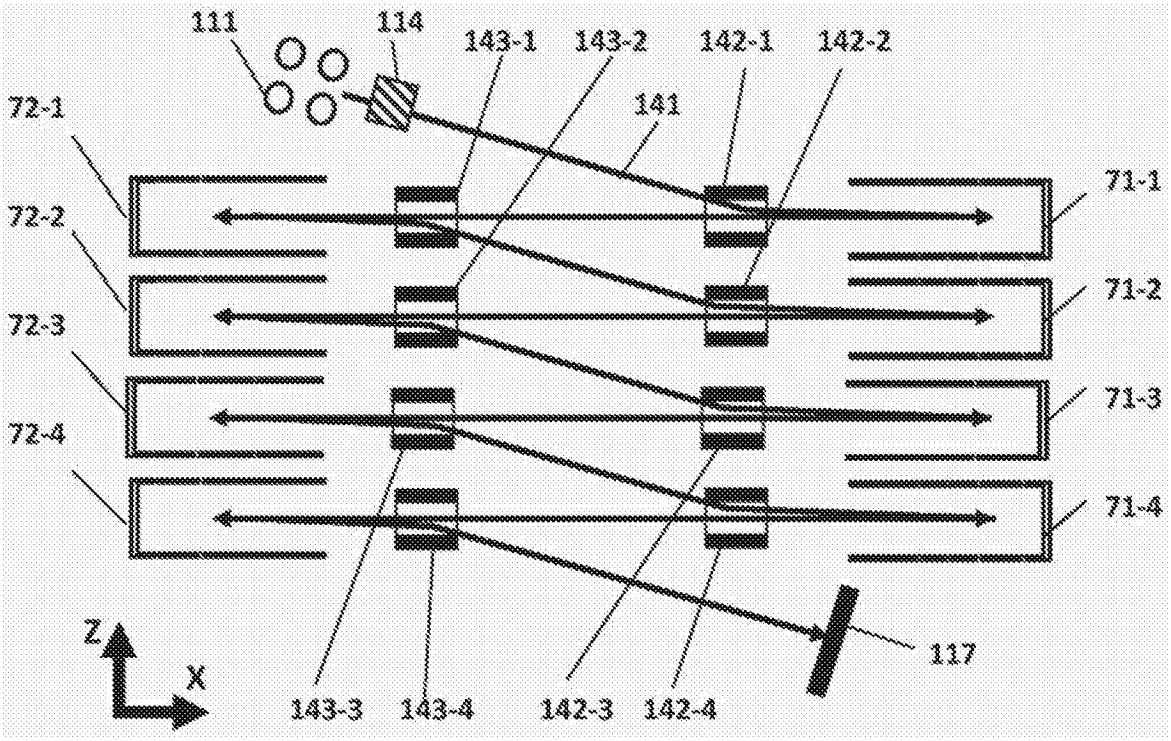

111
114
143-1
143-2
142-1
142-2
141
72-1
72-2
72-3
72-4
71-1
71-2
71-3
71-4
117
Z
X
143-3
143-4
142-3
142-4

图14

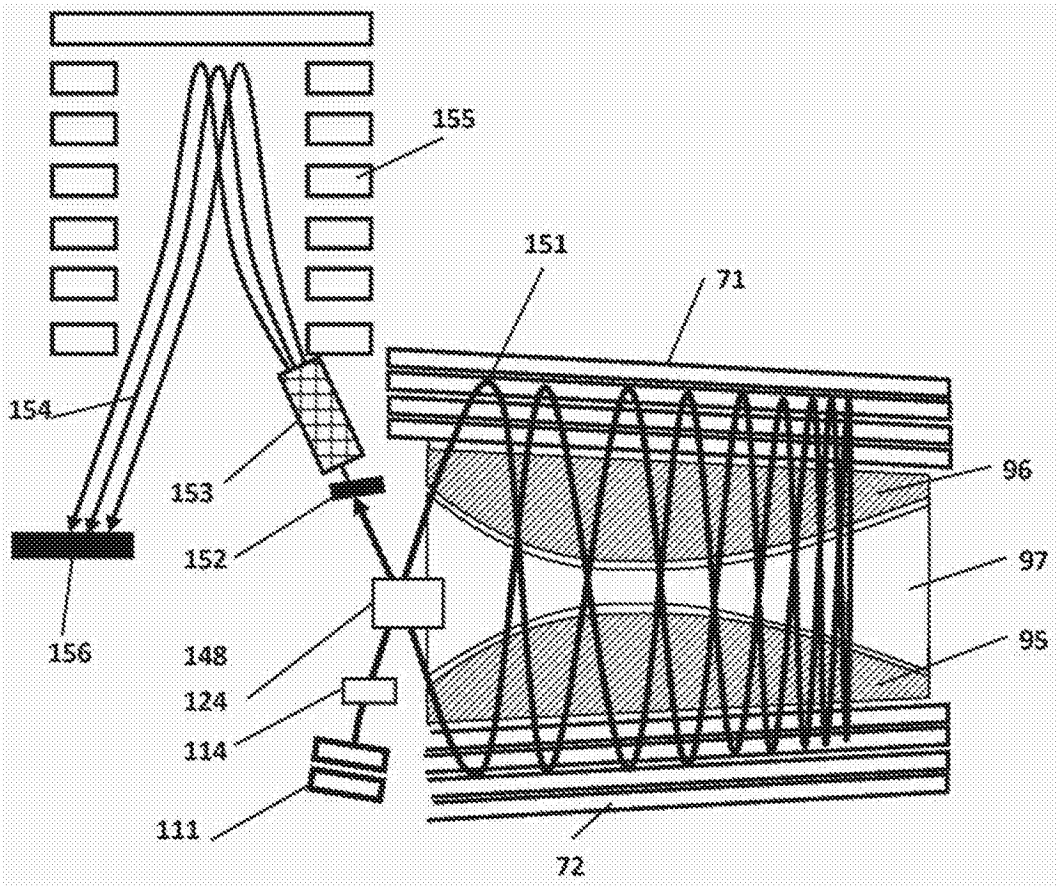


图15

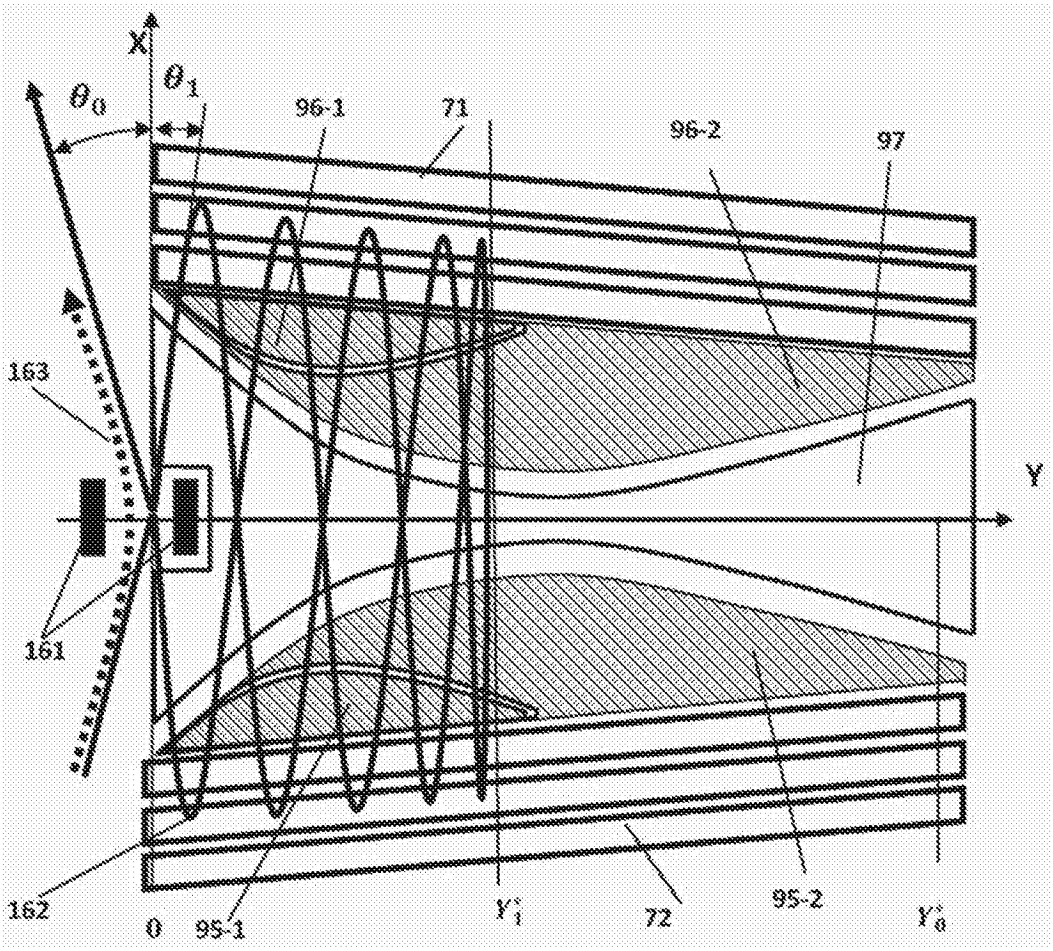

X
θ_0
θ_1
96-1
71
96-2
97
163
Y
161
162
0
95-1
Y_1'
72
95-2
Y_0'

图16

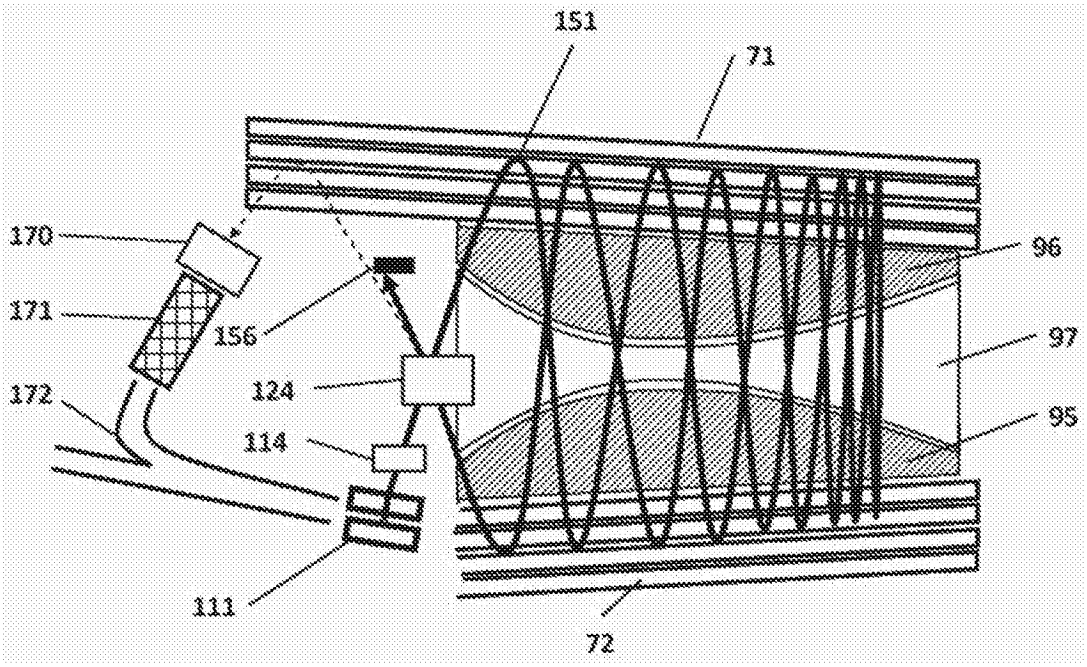

151
71
170
96
171
156
97
124
172
95
114
111
72

图17

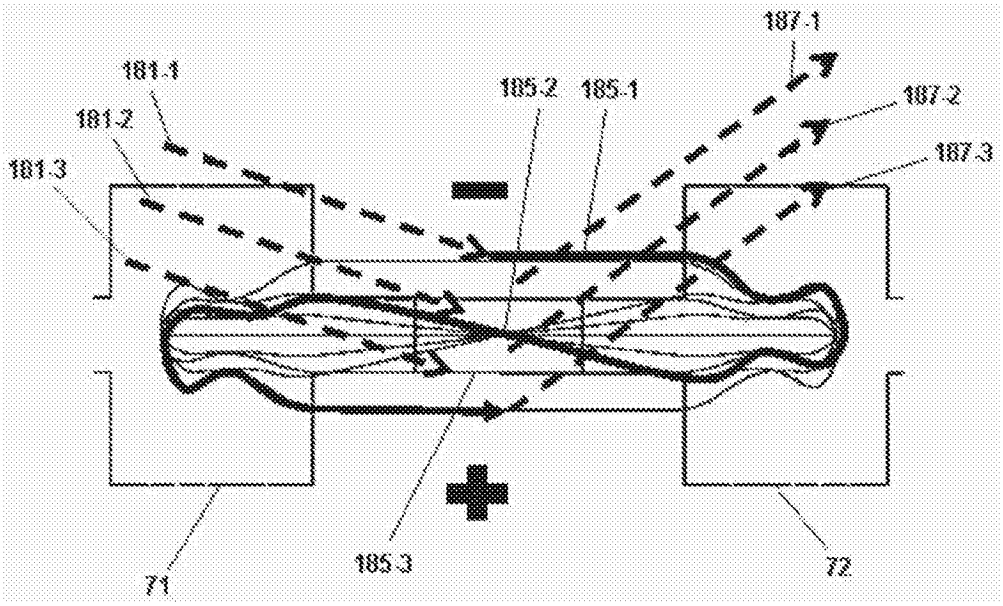

187-1
181-1
185-2
185-1
187-2
181-2
187-3
181-3
71
185-3
72

图18

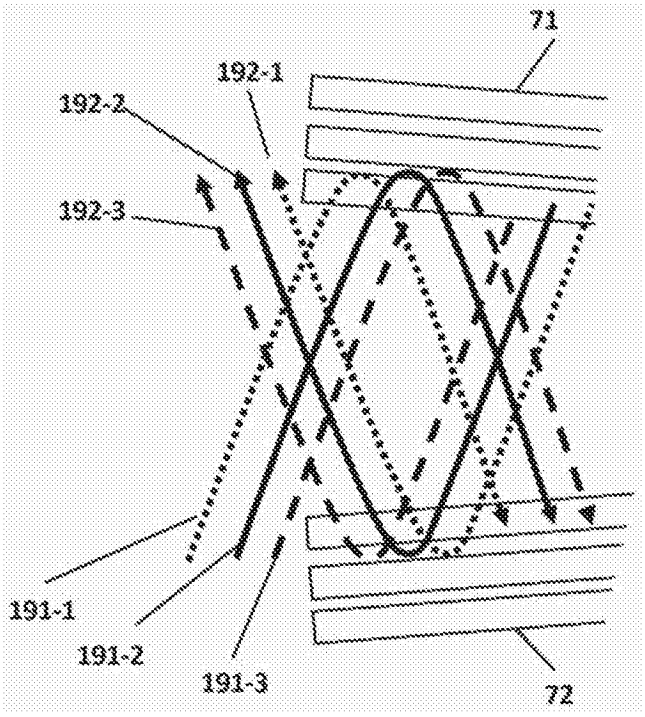

71
192-1
192-2
192-3
191-1
191-2
191-3
72

图19