## (19)中华人民共和国国家知识产权局



# (12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 109585257 A (43)申请公布日 2019.04.05

- (21)申请号 201811150739.5
- (22)申请日 2018.09.29
- (30)优先权数据

1715777.7 2017.09.29 GB

- (71)申请人 株式会社岛津制作所 地址 日本京都府
- (72)发明人 R•吉尔斯 M•C•吉尔
- (74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事 务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇

(51)Int.Cl. *H01J 49/42*(2006.01)

#### (54)发明名称

离子阱和质量分析设备

(57)摘要

CN 109585257

离子阱和质量分析设备包括具有沿轴线连 续定位的多个区段的分段电极结构,各区段包括 围绕轴线配置的多个电极。第一电压以径向约束 模式操作,属于各区段的电极被供给AC电压波形 以提供用于将离子径向约束在该区段内的约束 电场。第二电压以俘获模式操作,属于这些区段 的电极被供给不同的DC电压以提供具有轴向变 化分布的俘获电场用于将离子推向并将离子俘 获在多个区段中的目标片段中。第一子集的区段 位于第一腔室内。第二子集的区段位于第二腔室 内,目标区段是第二子集的区段之一。气体泵将 气体从第二腔室泵出,以提供与第一腔室相比低 的气体压力。气流限制部位于第一和第二腔室之 间,允许离子从第一向第二腔室传递,限制从第 权利要求书2页 说明书20页 附图16页



1.一种离子阱,具有:

分段电极结构,其具有沿着轴线连续定位的多个区段,其中所述分段电极结构的各区 段包括围绕所述轴线配置的多个电极;

第一电压供应,其被配置为以径向约束模式操作,在所述径向约束模式中,属于各区段 的至少一些电极被供给有至少一个AC电压波形,以提供用于将离子径向约束在该区段内的 约束电场;

第二电压供应,其被配置为以俘获模式操作,在所述俘获模式中,属于所述区段的至少 一些电极被供给不同的DC电压,以提供具有轴向变化的分布的俘获电场,所述俘获电场用 于将离子推向并将离子俘获在多个区段中的目标区段中;

第一腔室,其被配置为从离子源接收离子,其中所述区段的第一子集位于所述第一腔 室内;

第二腔室,其被配置为从所述第一腔室接收离子,其中所述区段的第二子集位于所述 第二腔室内,以及其中所述目标区段是所述区段的第二子集中的一个区段;

气体泵,其被配置为将气体从所述第二腔室泵送出,以向所述第二腔室提供与所述第 一腔室相比更低的气体压力;以及

气体流动限制部,其位于所述第一腔室和所述第二腔室之间,其中所述气体流动限制 部被配置为允许离子从所述第一腔室传递到所述第二腔室,同时限制从所述第一腔室向所 述第二腔室的气体流动。

2.根据权利要求1所述的离子阱,其中,所述气体流动限制部包括所述第一腔室和所述 第二腔室之间的壁,在所述壁中形成至少一个孔以允许离子从所述第一腔室传递到所述第 二腔室同时限制气体从所述第一腔室流向所述第二腔室,其中所述气体流动限制部的所述 壁中的所述至少一个孔容纳所述多个区段中的一个或多个区段。

3.根据权利要求1或2所述的离子阱,其中,所述第二腔室中的所述目标区段和所述第 一腔室中的最后一个区段之间的距离为12rot以下,其中rot是所述目标区段的内切半径,并 且该距离是从所述目标区段的中心至所述第一腔室中的最后一个区段的中心起沿着所述 轴线测量的。

4.根据前述权利要求中任一项所述的离子阱,其中,所述离子阱被配置为在所述离子 阱在使用中的情况下在所述第一腔室中的预定位置处提供预定的第一压力,并且在所述第 二腔室中的预定位置处提供预定的第二压力,其中所述第一压力是所述第二压力的10倍以 上大。

5.根据前述权利要求中任一项所述的离子阱,其中,所述离子阱被配置为在所述离子 阱在使用中的情况下在所述第一腔室中的预定位置处提供预定的第一压力,并且在所述第 二腔室中的预定位置处提供预定的第二压力,其中所述第一压力为5×10<sup>-3</sup>mbar~5×10<sup>-2</sup>mbar并且所述第二压力为1×10<sup>-5</sup>mbar~5×10<sup>-4</sup>mbar。

6.根据前述权利要求中任一项所述的离子阱,其中,各区段中的所述多个电极包括在 所述轴线的方向上延伸并且被布置为形成多极离子导向器的多个长形电极。

7.根据前述权利要求中任一项所述的离子阱,其中,所述第二电压供应被配置为以所 述俘获模式操作,使得存在至少一些如下的相邻区段对:在施加至该对的第一区段中的至 少一个电极的DC电压和施加至该对的第二区段中的至少一个电极的DC电压之间存在2V以

下的DC偏移。

8.根据前述权利要求中任一项所述的离子阱,其中,所述第二电压供应被配置为以热 化模式操作,在所述热化模式中,属于所述区段的至少一些电极被供应有不同的DC电压,以 提供具有轴向变化的分布的热化电场,所述热化电场用于将离子俘获在位于所述第二腔室 内的所述目标区段中,同时防止更多的离子进入所述目标区段。

9.根据前述权利要求中任一项所述的离子阱,其中,所述第二电压供应被配置为以预 俘获模式操作,在所述预俘获模式中,属于所述区段的至少一些电极被供应有不同的DC电 压,以提供具有轴向变化的分布的预俘获电场,所述预俘获电场用于将离子推向并将离子 俘获在位于所述第一腔室内的预俘获区段中。

10.根据权利要求9所述的离子阱,其中,所述第二电压供应被配置为以预热化模式操作,在所述预热化模式中,属于所述区段的至少一些电极被供应有不同的DC电压,以提供具有轴向变化的分布的预热化电场,所述预热化电场用于将离子俘获在位于所述第一腔室内的所述预俘获区段中、同时防止更多的离子进入所述预俘获区段,从而允许通过与气体粒子碰撞来热化俘获在所述预俘获区段中的离子。

11.根据权利要求9或10并且还根据权利要求9所述的离子阱,其中,所述第二电压供应被配置为在以热化模式操作的同时以所述预俘获模式和/或预热化模式操作。

12.根据前述权利要求中任一项所述的离子阱,其中,所述离子阱还包括第三电压供应,所述第三电压供应被配置为以引出模式操作,在所述引出模式中,将一个或多个引出电压供给至所述目标区段的一个或多个电极以及/或者一个或多个引出电极。

13.根据权利要求12所述的离子阱,其中,所述第一电压供应被配置为以引出模式操作,在所述引出模式中,暂停或停止在所述径向约束模式中供给至所述目标区段的电极的AC电压波形,以允许从所述目标区段中引出离子,其中所述离子阱被配置为重复地进行引出循环,所述引出循环包括:

所述第二电压供应在第一预定时间段内以所述俘获模式操作,以使离子向着所述目标 区段移动并将离子俘获在所述目标区段中;以及

所述第一电压供应和所述第三电压供应以所述第一电压供应和所述第三电压供应的 引出模式操作,以将离子从所述目标区段引出到所述离子阱外。

14.一种质量分析设备,具有:

离子源;

根据前述权利要求中任一项所述的离子阱,其中所述离子阱的所述第一腔室被配置为 从所述离子源接收离子;以及

质量分析器,用于分析从所述离子阱的所述目标区段引出的离子。

15.根据权利要求14所述的质量分析设备,其中,所述离子源被配置为提供所述离子阱的所述第一腔室所要接收的连续离子流。

### 离子阱和质量分析设备

#### 技术领域

[0001] 本发明涉及离子阱,优选为与飞行时间质量分析器一同使用的线性离子阱。

#### 背景技术

[0002] 线性离子阱飞行时间("LIT-TOF")质谱仪是用于分析离子的已知装置。

[0003] 通常,在LIT-TOF仪器中,离子被俘获在线性离子阱("LIT")中,被冷却然后通过施加引出电压而被引出。引出电压使离子向着飞行时间("TOF")分析器加速。TOF分析器能够对最初俘获在LIT中的离子进行质量分析。

[0004] 本发明人已观察到,如果LIT-TOF仪器的LIT中的缓冲气体的压力过高,则由于在从LIT引出来自缓冲气体原子/分子的离子期间这些离子发生散射,可能会损害仪器的性能。此外,如果LIT中的压力高,则TOF分析器中的压力可能受损,并且/或者可能需要TOF分析器的附加泵浦(pumping)。LIT中的高压还可能导致离子碎裂、TOF分辨率、传输和峰形状裂化。在施加引出电压以从LIT引出离子时,高压还可能导致电气击穿,由此限制可以施加的引出电压的大小。而这将降低可实现的最大分辨率。

[0005] 另一方面,如果在LIT中压力降低,则离子与背景气体达到热平衡所用的时间变长,结果从LIT引出后续离子束之间的时间必须相应地延长。换句话说,扫描速率变低,并且 这将导致质谱仪的性能下降,特别是动态范围、质量准确度、灵敏度和(例如,在分析物的分 子构成随时间快速改变时)用以跟踪动态事件的能力下降。

[0006] US2010/072362A1描述了用于接收离子源所供给的样品离子的分段线性离子阱。 向分段装置施加俘获电压,以最初将离子俘获到一组两个或更多个相邻区段中,随后将这 些离子俘获在分段装置中的比该一组区段短的区域中。俘获电压对于沿着装置的长度提供 均匀的俘获场也可以是有效的。离子阱包括多个电极。US2010/072362A1所教导的离子俘获 方法使用分段线性四极离子阱。

[0007] 图1是实现US2010/072362A1的原理的线性离子阱101和施加至线性离子阱101的 电极的DC(直流)电压分布100的简化图。

[0008] 在该示例中,图1中所示的线性离子阱101具有全部具有相同的径向尺寸的七个区段。共用RF电压和个体DC供应连接至各区段。向这些区段应用DC电压分布100以将离子俘获在中央区段中。离子阱填充有均匀压力的缓冲气体。在t=0(未示出)处,将具有一系列m/z值的离子集合从左侧引入、即引入到区段1中。随后离子流入所有区段;在3ms之后,如利用附图标记111所示,离子束已经散开并延伸穿过中央的5个电极。到7ms时,离子已经失去一些能量,并且如利用附图标记112所示,离子束的离子正聚集在中央(目标)区段中。在10ms处,如利用附图标记113所示,离子束的大部分离子已聚集在目标区段中。在某个时间之后,所有离子都将与填充阱的缓冲气体达到热平衡。这允许高效地将离子俘获到线性离子阱中。在目标区段有必要处于比可用于将离子高效地俘获到单个区段阱中的压力低的压力时,本发明特别有用。通过使用例如五个区段来形成延伸区域,与单个区段阱相比,能够使目标阱中的压力降低5倍。可以采用更多数量的区段来以更低的压力获得高效的离子俘获。

[0009] 本发明人已发现,使用如在US2010/072362A1中所述的俘获方法构建的LIT-TOF仪器对于制备具有所需特性的离子云以实现良好的TOF分辨率是有效的。

[0010] 然而,本发明人在US2010/072362A1的俘获方法中观察到的一个问题如下:需要使用相对较大的LIT-TOF用相对较长的时间来在安全的操作压力下俘获并冷却离子。

[0011] 为了说明这点,注意到,为了LIT-TOF仪器使用的目的,本发明人已发现目标引出 阱中的压力~1×10<sup>-4</sup>mbar足够低,即发明人发现在引出到相对较短的飞行路径的TOF的情 况下以更低压力操作没有实质优点(尽管对于其它类型的分析器可能是有利的)。通过实现 US2010/072362A1的俘获方法,假定区段的内切半径为ro=2.5mm且长度为8ro,发明人已估 计出必须采用~20个区段来在1×10<sup>-4</sup>mbar的操作压力处实现高效俘获。因而,对于典型的 2.5mm的ro,LIT-TOF的总长度将为400mm。这是一个相当长的长度,使得仪器设计不方便且 昂贵。此外,已发现离子冷却所用的时间相对长,从而仅可以实现相对较慢的扫描速率。通 常,使用图1所示的方法,所需的目标压力越低,冷却时间将越长,从而遵循线性关系。注意, 如果在冷却过程完成之前引出离子,则发明人将预料导致TOF分析器中的分辨率和传输的 损失。

[0012] US6545268教导了通过所谓的"动态俘获"然后通过碰撞冷却的方法来将离子俘获 在线性阱中的替代方法。

[0013] 图2是实现US6545268的原理的线性离子阱202的简化图。

[0014] US6545268的方法提供了用以制备适合于TOF分析的离子脉冲的简单方法(例如, 参见第6栏第51~53行)。参考图2,从外部源201使离子以脉冲形式进入具有缓冲气体压力 的线性离子阱202。外部离子源例如可以是填充有离子210的多极。通过向孔203施加如下的 DC电压,最初防止了离子210进入线性离子阱202,其中如在图2(a)中利用附图标记205表示 的DC电压分布所示,该DC电压处于比施加到多极201的DC电压更高的DC电压。在稍后的某个 时间,如在图2(b)中利用附图标记206表示的DC电压分布所示,使施加到孔203的电压低于 施加到多极201的电压。多极201中的一些离子传递到线性离子阱202中。离子将传递到202 中并且从孔204反射,这是因为由于施加至孔204的电压而产生的电位仍高于施加至202的 电压。在任何离子有时间返回穿过孔203传递之前,如在图2(c)中利用附图标记207表示的 DC电压分布所示,施加到203的电压升高以防止离子逸出。离子由此被俘获在线性离子阱 202中,并且在孔203和204之间来回反射。在更长时间之后,离子与202内包含的缓冲气体发 生碰撞。离子阱202内的缓冲气体的压力将确定所俘获离子与缓冲气体达到热平衡所需的 时间长度。压力越低,离子失去能量并与缓冲气体达到热平衡所需的时间越长。

[0015] US6545268存在与以上参考US2010/072362A1所述的问题相似的问题,尽管这些问题更加严重并且存在质量歧视(mass discrimination)的附加问题。特别地,(就US2010/072362A1而言)在将离子俘获在线性离子阱202内之后需要相对较长的时间来冷却这些离子。由于具有较低m/z值的离子与具有较高m/z的离子相比具有更高的速度、并且与具有较高m/z的离子相比更快地进入孔204并从孔204反射回来,因此产生质量歧视。因而,可以以这种方式有效地俘获到的最高和最低m/z离子的比由线性离子阱202的长度和准许离子进入线性离子阱202的能量来限定。在实际情况中,图2所示的设备的这种长度和能量组合有可能将该比限制在约~3:例如,如果所俘获的最低m/z离子是m/z 50,则可以俘获的最高m/z离子可能是m/z 150。可以通过改变将低电压施加到孔203的时间来改变可以俘获的范围,

但线性离子阱202的各填充将俘获表现出与利用线性离子阱可以俘获的最大质量范围(例如,可以实现10倍以上的质量范围)相比低得多的质量范围的离子。

[0016] 有鉴于以上考虑,本发明人认为可能期望设计如下的离子阱、优选为线性离子阱, 该离子阱能够高效地俘获离子、同时快速地冷却这些离子以与线性离子阱内包含的缓冲气 体处于热平衡状态,同时目标区段中所存在的气体压力通常小于5×10<sup>-4</sup>mbar、并且更优选 小于2×10<sup>-4</sup>mbar。

[0017] 本发明是有鉴于以上考虑而设计的。

#### 发明内容

[0018] 本发明的第一方面可以提供:

[0019] 一种离子阱,具有:

[0020] 分段电极结构,其具有沿着轴线连续定位的多个区段,其中所述分段电极结构的 各区段包括围绕所述轴线配置的多个电极;

[0021] 第一电压供应,其被配置为以径向约束模式操作,在所述径向约束模式中,属于各 区段的至少一些电极被供给至少一个AC电压波形,以提供用于将离子径向约束在该区段内 的约束电场;

[0022] 第二电压供应,其被配置为以俘获模式操作,在所述俘获模式中,属于所述区段的 至少一些电极被供给不同的DC电压,以提供具有轴向变化的分布的俘获电场,所述俘获电场用于将离子推向并将离子俘获在多个区段中的目标区段中;

[0023] 第一腔室,其被配置为从离子源接收离子,其中所述区段的第一子集位于所述第 一腔室内;

[0024] 第二腔室,其被配置为从所述第一腔室接收离子,其中所述区段的第二子集位于 所述第二腔室内,以及其中所述目标区段是所述第二子集的区段中的一个区段;

[0025] 气体泵,其被配置为将气体从所述第二腔室泵送出,以向所述第二腔室提供与所述第一腔室相比更低的气体压力;以及

[0026] 气体流动限制部,其位于所述第一腔室和所述第二腔室之间,其中所述气体流动限制部被配置为允许离子从所述第一腔室传递到所述第二腔室,同时限制从所述第一腔室向所述第二腔室的气体流动。

[0027] 以这种方式,在离子向着相对较低的压力环境(第二腔室)中的目标区段移动时通过相对较高压力环境(第一腔室)中的第一子集的区段,可以使离子朝向热平衡发展("热化")并且优选被冷却,例如使得随后可以从相对较低压力环境中的目标区段引出离子,由此避免通常与从相对较高压力环境引出离子相关联的问题。

[0028] 轴线可以是线性轴线,在这种情况下,离子阱可被称为线性离子阱。然而,在一些情况下轴线可以弯曲。

[0029] 气体流动限制部可以包括在第一腔室和第二腔室之间的壁,在该壁中形成至少一 个孔(优选为单个孔),以允许离子从第一腔室传递到第二腔室同时限制气体从第一腔室向 第二腔室流动。

[0030] 气体流动限制部的壁中的至少一个孔可以容纳多个区段中的一个或多个区段。以 这种方式,可以在离子穿过气体流动限制部的孔时径向约束这些离子。

[0031] 气体流动限制部的壁中的孔所容纳的一个或多个区段为简洁起见可被称为"气体 流动限制区段"。

[0032] 该/各气体流动限制区段优选具有比完全位于第一或第二腔室中的区段的内切半径小的内切半径(注意,参见例如图3(a),气体流动限制区段可以部分地位于第一腔室或第 二腔室中)。

[0033] 对于离子阱中的围绕该离子阱的轴线配置的电极相对于该离子阱的轴线等距间 隔开的区段(这通常适用于多极离子导向器),术语"内切半径"(可被称为r<sub>0</sub>)可被定义为包 含在该区段的电极内的与离子阱的轴线垂直的圆的半径,并且被调整大小以在不会与该区 段的任何电极相交的情况下接触该区段的相对电极。

[0034] 对于离子阱中的围绕该离子阱的轴线配置的电极相对于该离子阱的轴线不是等 距间隔开的区段(例如,由于电极相对于离子阱的轴线在与轴线垂直的第一方向上比在与 轴线垂直的第二方向上进一步间隔开,例如其中第一方向和第二方向可以彼此垂直),术语 "内切半径"(其可被称为ro)可被定义为从轴线起直到该区段中的各电极为止的最短距离 的几何平均值(即,根据从轴线起直到该区段中的各电极为止的最短可测量距离所计算出 的几何平均值)。

[0035] 第一腔室可以包括被配置为从离子源接收离子的离子入口。

[0036] 第一腔室可以包括被配置为从第一腔室气体供应接收气体(优选为惰性气体)的 气体入口。可选地,第一腔室可被配置为例如经由离子入口从离子源接收气体。

[0037] 第二腔室可以具有被配置为连接至气体泵以允许气体泵将气体从第二腔室泵送出的泵入口。第二腔室可以具有被配置为从第二腔室气体供应接收气体(优选为惰性气体)的气体入口。可选地(或附加地),第二腔室可被配置成例如经由气体流动限制区段从第一腔室接收气体。

[0038] 在离子阱在使用中的情况下,离子阱可被配置为(例如通过适当地设置一个或多 个气体泵以及/或者一个或多个气体供应)以在第一腔室中提供预定的第一压力并且在第 二腔室中提供预定的第二压力。

[0039] 如技术人员将理解的那样,第一腔室和第二腔室中的压力通常将针对位置而略微改变,因此在离子阱在使用中的情况下,离子阱可被配置为在第一腔室中的预定位置处提供预定的第一压力并且在第二腔室中的预定位置处提供预定的第二压力。

[0040] 可以使用压力计来测量第一腔室和/或第二腔室中的预定位置处的压力。然而,可以使用标准气体传导率计算来推断第一腔室和/或第二腔室中的预定位置处的压力。例如,可以使用压力计来测量第二腔室中的预定位置处的压力,其中使用标准气体传导率计算来推断第一腔室中的预定位置处的压力。商业软件可用于进行计算,例如用于获得图7所示的压力。这种软件的示例是COMSOL Multiphysics(R)。

[0041] 第一腔室中的预定位置和/或第二腔室中的预定位置优选在轴线上。第一腔室中的预定位置可以在位于第一腔室中的区段(例如,(如以下定义的)预俘获区段)内的轴线上。第二腔室中的预定位置可以在位于第二腔室中的区段(例如,目标区段)内的轴线上。可以使用诸如COMSOL Multiphysics(R)等的软件来确保在要俘获离子的区域(诸如预俘获段或目标区段等)中压力梯度不会过大。

[0042] 为了完整起见,注意到,使用气体泵并通过适当地设计气体流动限制部和离子阱

的其它元件来在第一腔室和第二腔室中实现期望的预定压力将完全在技术人员的能力范 围内。

[0043] 例如,可以通过适当地配置气体流动限制部、第一腔室气体供应(在存在的情况下)、第一腔室中的气体入口(在存在的情况下)和第一腔室中的离子入口(在存在的情况下)来实现第一压力。

[0044] 例如,可以通过适当地配置气体泵、气体流动限制部、第二腔室气体供应(在存在的情况下)和第二腔室中的气体入口(在存在的情况下)来实现第二压力。

[0045] 优选地,第一压力是第二压力的10倍以上(或者甚至100倍以上)大,即因而在第一 腔室和第二腔室之间存在大的压降。

[0046] 优选地,第一压力为 $1 \times 10^{-3}$ mbar以上,更优选为 $5 \times 10^{-3}$ mbar以上。第一压力可以为 $1 \times 10^{-1}$ mbar以下,更优选为 $5 \times 10^{-2}$ mbar以下。

[0047] 优选地,第二压力小于1×10<sup>-3</sup>,更优选小于5×10<sup>-4</sup>mbar并且更优选小于2×10<sup>-4</sup>mbar。第二压力可以为1×10<sup>-5</sup>mbar以上。

[0048] 第一腔室可被配置为(例如,从离子源和/或第一腔室气体供应)接收惰性气体、例如氩。第二腔室可被配置为(例如,从第一腔室和/或第二腔室气体供应)接收惰性气体、例如氩。

[0049] 第一腔室可被配置为例如通过冷却设备的操作来(例如,从离子源和/或第一腔室 气体供应)接收已冷却到低于室温的气体。第二腔室可被配置为例如通过冷却设备的操作 来(例如,从第一腔室和/或第二腔室气体供应)接收已冷却到低于室温的气体。冷却第一腔 室和/或第二腔室所接收的气体应该提供增强的性能,但会增加复杂性和成本,并且本发明 人已发现,即使第一腔室和第二腔室所接收的气体没有冷却,也可以使用本发明获得性能 改进。

[0050] 优选地,一些(优选所有)区段具有1~10的长度(L)/内切半径(r<sub>0</sub>)比(L/r<sub>0</sub>)。并非 所有区段都需要相同(L/r<sub>0</sub>)。可以相对于轴线(区段的电极围绕该轴线配置)测量长度。

[0051] 除气体流动限制区段中的任何区段之外的区段的内切半径ro可以在0.5mm~10mm 的范围内。

[0052] 任何气体流动限制区段的内切半径r<sub>0</sub>可以在0.25mm~5mm的范围内(优选为其它 区段其中之一的一半或小于其一半,但其它比也是可以的)。

[0053] 在至少一个(优选为各)区段中的多个电极可以包括在轴线方向上延伸并且被布置为形成多极离子导向器的多个长形电极。被布置为形成多极离子导向器的长形电极可以 采用杆(例如,双曲杆)的形式。如本领域技术人员将理解,其它杆形式也是可以的。

[0054] 第一电压供应可被配置为以径向约束模式操作,在该径向约束模式中,被布置为 形成多极离子导向器的各区段中的长形电极被供给至少一个AC电压波形以提供约束场。至 少一个AC电压波形可以是RF电压波形。用于向多极离子导向器的长形电极供给至少一个AC 电压波形以提供用于径向约束离子的电场的技术是公知的。通常,这些技术涉及将相同AC 电压波形的不同相位供给至多极离子导向器的不同电极。

[0055] 气体流动限制区段中的多个电极可以包括在轴线的方向上延伸并且被布置为形成多极离子导向器的多个长形电极。气体流动限制区段的相邻对的长形电极之间的空间可以由在轴线的方向上延伸的长形电气绝缘构件填充,例如使得长形电极和长形绝缘构件形

成围绕轴线周向延伸以限制气体从气体流动限制区段径向向外流动的管。长形绝缘构件可以有助于使气体流动限制区段的电极彼此电气绝缘。气体流动限制区段可以包括包围电极 (并且在绝缘构件存在的情况下包围绝缘构件)以限制从气体流动限制区段径向向外的气 体流动的电气绝缘管或壳体。

[0056] 优选地,第二腔室中的目标区段和第一腔室中的最后一个区段之间的距离为40rot 以下,更优选为20rot以下,更优选为12rot以下,更优选为9rot以下,更优选为6rot以下,其中 rot是目标区段的内切半径,并且该距离是沿着轴线例如从目标区段的中心起直到第一腔室 中的最后一个区段的中心为止所测量的。以这种方式,离子可以以最小的能量变化从第一 腔室中的最后一个区段转移到目标区段。第一腔室中的最后一个区段可被定义为完全位于 第一腔室中的离第二腔室最近的区段(注意,例如,参见例如图3,可能存在部分位于而不是 完全位于第一腔室内的气体流动限制部中的区段)。第一腔室中的最后一个区段可以是以 下提到的预俘获区段。

[0057] 第一电压供应可以被配置为以引出模式操作,在该引出模式中,暂停或停止在径向约束模式中供给至目标区段的电极的AC电压波形以允许从目标区段引出离子。在引出模式中,供给至除目标区段以外的区段的电极的AC电压波形可以以与径向约束模式中相同的方式继续。

[0058] 离子阱可以包括第三电压供应,该第三电压供应被配置为以引出模式操作,在该 引出模式中,将一个或多个引出电压供给至目标区段的一个或多个电极以及/或者一个或 多个引出电极,优选地同时第一电压供应正在以引出模式工作,以将位于目标区段中的离 子从离子阱中例如向着质量分析器引出。

[0059] 为了避免产生任何疑惑,第一电压供应、第二电压供应和第三电压供应可以是单独的单元或是彼此一体的。第一电压供应、第二电压供应和第三电压供应中的任意一个可以包括多个个体供应。

[0060] 同样,为了避免产生任何疑惑,可以利用第一电压供应和第二电压供应向各区段的相同电极分别供给AC电压和DC电压。可选地,第一电压供应可以被配置为将AC电压供给 至各区段中的第一子集的电极,其中第二电压供应被配置为将DC电压供给至各区段中的第 二子集的电极。

[0061] 第二电压供应可被配置为以俘获模式操作,使得存在如下的至少一些对的相邻区段:在施加到该对的第一区段中的至少一个电极的DC电压和施加到该对的第二区段中的至少一个电极的DC电压之间存在小的DC偏移。在该上下文中小的DC偏移优选为2V以下,更优选为1V以下,更优选为0.5V以下,更优选为0.25V以下,并且可以为0.05V以上。

[0062] 以这种方式,即通过在俘获模式中在至少一些对的相邻区段之间具有小的DC偏移,俘获电场可以在离子不会获得极大动能的情况下将离子推向目标区段(增加的动能可能需要额外的时间来使离子恢复到热平衡状态)。注意,一些对的相邻区段可以在俘获模式中具有大的DC偏移,例如以提供阻止离开离子阱的下游端的势垒。

[0063] 第二电压供应可以被配置为以热化模式操作,在该热化模式中,属于区段的至少 一些电极被供给不同的DC电压以提供具有轴向变化的分布的热化电场,该热化电场用于将 离子俘获在位于第二腔室内的目标区段中同时防止更多的离子进入目标区段,例如以允许 例如在从目标区段引出俘获在目标区段中的离子之前,通过与气体粒子碰撞来实现这些离

子的热化。

[0064] 以这种方式,离子在由俘获电场移动到目标区段中时获得的任何能量例如在这些离子从目标区段被引出之前,可以被热化/冷却。

[0065] 俘获在目标区段中的离子优选通过与气体粒子的碰撞来冷却,在这种情况下,热 化模式可被称为"冷却模式"并且热化电场可被称为"冷却电场"(注意,任何热化/冷却通常 将通过与气体粒子的碰撞而不是通过电场本身来进行-如以下所述,"冷却"和"热化"在用 于描述"电场"时被简单地用作用以将电场与本文所述的其它电场区分开的标记)。

[0066] 第二电压供应可被配置为以预俘获模式操作,其中在该预俘获模式中,属于区段的至少一些电极被供给不同的DC电压以提供具有轴向变化的分布的预俘获电场,该预俘获电场用于例如在利用俘获电场将离子推向并俘获在位于第二腔室内的目标区段中之前,将这些离子推向并俘获在位于第一腔室内的预俘获区段中。

[0067] 在预俘获区段和目标区段之间优选存在5个以下的区段,在预俘获区段和目标区段之间更优选存在4个以下的区段,在预俘获区段和目标区段之间更优选存在3个以下的区段,在预俘获区段和目标区段之间更优选存在2个以下的区段,在预俘获区段和目标区段之间更优选存在1个区段。这有助于允许离子以最小的能量变化从预俘获区段转移到目标区段。

[0068] 以这种方式,离子在被推向并俘获在位于第二腔室内的目标区段中之前,可被"预 俘获"在位于第一腔室内的预俘获区段中。

[0069] 位于第一腔室内的预俘获区段优选为第一腔室中的最后一个区段,其中第一腔室中的最后一个区段可被定义为完全位于第一腔室中的离第二腔室最近的区段(注意,例如,参见例如图3,可能存在部分位于而不是完全位于第一腔室内的气体流动限制部中的区段)。换句话说,预俘获段优选是第一腔室中的离第二腔室最近的区段。

[0070] (在俘获模式中产生的)俘获电场可以包括位于预俘获区段的上游侧(即,比预俘获区段更靠近离子源)的势垒,参见例如在图13中利用附图标记1360表示的DC电压分布中示出的势垒1360a,该势垒用于在第二电压供应正以俘获模式操作时,防止尚未被俘获在预俘获区段中的来自离子源的离子移动到目标区段中。

[0071] 第二电压供应可被配置为以预俘获模式操作,使得存在如下的至少一些对的相邻 区段:在施加到该对的第一区段中的至少一个电极的DC电压和施加到该对的第二区段中的 至少一个电极的DC电压之间存在小的DC偏移。在该上下文中小的DC偏移优选为2V以下,更 优选为1V以下,并且可以为0.05V以上。

[0072] 以这种方式,即通过在预俘获模式中在至少一些对的相邻区段之间具有小的DC偏移,可以在不会获得极大动能的情况下将离子推向预俘获区段(这需要热化,这将延长冷却时间并降低扫描速率)。注意,一些对的相邻区段可以在预俘获模式中具有大的DC偏移,例如以提供阻止离子从第一腔室进入第二腔室的势垒。

[0073] 在其它实施例中,例如,由于如果在预俘获区段中压力足够高、则预俘获区段中的 热化可能足够快而无需避免向进入预俘获区段的离子赋予极大动能,因此在预俘获模式中 在相邻区段之间可以存在更大的DC偏移。因此(与在预俘获模式中相比)在俘获模式中在相 邻段之间具有小的DC偏移被认为更有用,这是因为在俘获模式中,由于第二腔室中的相对 较低的压力,因此获得动能的离子可能需要更长时间来热化。

[0074] 第二电压供应可被配置为以预热化模式操作,在该预热化模式中,属于区段的至 少一些电极被供给不同的DC电压以提供具有轴向变化的分布的预热化电场,该预热化电场 用于将离子俘获在位于第一腔室内的预俘获区段中同时防止更多的离子进入预俘获区段, 例如以允许俘获在预俘获区段中的离子例如在通过由俘获电场被推向并俘获在位于第二 腔室中的目标区段中之前,通过与气体粒子碰撞而被热化。预热化电场的轴向变化的分布 可以包括阻止更多的离子进入预俘获区段的势垒。注意,被阻止进入预俘获区段的更多的 离子无需丢失,而是可以存储或俘获在上游区段中、例如在势垒的前方。

[0075] 俘获在预俘获段中的离子优选通过与气体粒子的碰撞来冷却,在这种情况下,预 热化模式可被称为"预冷却模式"并且预热化电场可被称为"预冷却电场"(注意,任何热化/ 冷却都将通过与气体粒子碰撞而不是通过电场本身进行)。

[0076] 第二电压供应可以被配置为在以热化模式操作的同时以预俘获模式操作,这是因为可以定义用作"预俘获"电场和"热化"电场这两者、由此允许与"热化"同时进行"预俘获"的DC电压分布,例如参见在图13中利用附图标记1361表示的DC电压分布。

[0077] 第二电压供应可以被配置为在以热化模式操作的同时以预热化模式操作,这是因为可以定义用作"预热化"电场和"热化"电场这两者、由此允许与"热化"同时进行"预热化"的DC电压分布,例如参见在图13中利用附图标记1341表示的DC电压分布。

[0078] 为了避免产生任何疑惑,在与电场结合使用诸如"俘获"、"预俘获"、"热化"、"冷却"、"预热化"或"预冷却"等的形容词时,该形容词的使用仅仅是为了向正在描述的电场提供标签,以使得能够将该电场与本文所述的其它电场区分开。

[0079] 所述离子阱优选被配置为重复地进行引出循环,该引出循环包括:

[0080] 第二电压供应在第一预定时间段内以俘获模式操作,以使离子向着目标区段移动 并将离子俘获在目标区段中;以及

[0081] 第一电压供应和第三电压供应以引出模式操作,以将离子从目标区段引出到离子 阱外、例如向着质量分析器。

[0082] 为了避免产生任何疑惑,可以在第二电压供应正以俘获模式操作期间、或者在引出循环的某些其它部分期间,发起/进行从目标区段引出离子。

[0083] 该引出周期优选包括:

[0084] 第二电压供应在第二预定时间段内以预俘获模式操作;以及/或者

[0085] 第二电压供应在第三预定时间段内与热化模式操作。

[0086] 更优选地,引出循环包括:

[0087] 第二电压供应在第二预定时间段内以预俘获模式操作;以及

[0088] 第二电压供应在第三预定时间段内与热化模式操作。

[0089] 引出周期还可以包括:

[0090] 第二电压供应在第四时间段内以预热化模式操作。

[0091] 为了避免产生任何疑惑,第一时间段、第二时间段、第三时间段和第四时间段(在存在的情况下)无需连续发生,而是可以彼此重叠并且可以按任何顺序进行。

[0092] 例如,如上所述,预俘获模式和预热化模式可以与热化模式同时进行(尽管优选彼此不同时)。因此,第二预定时间段和/或第四预定时间段可以与第三预定时间段重叠(并且优选地完全落在第三预定时间段内)。

[0093] 第一时间段例如可以为0.1ms~100ms以上。

[0094] 第一时间段可以为0.25ms~10ms。

[0095] 第二时间段例如可以为0.1ms~100ms以上。

[0096] 第二时间段可以为0.25ms~10ms。

[0097] 第三时间段例如可以为0.5ms~10ms以上。

[0098] 第三时间段可以为1ms~3ms。

[0099] 第四时间段例如可以为0.5ms~10ms以上。

[0100] 第四时间段可以为1ms~3ms。

[0101] 离子处理装置可以包括引出电极,该引出电极被配置为在将至少一个引出电压供 给至该引出电极时,从位于第二腔室中的目标区段引出离子。

[0102] 在第二方面中,本发明提供一种质量分析设备,具有:

[0103] 离子源;

[0104] 根据本发明的第一方面所述的离子阱,其中所述离子阱的所述第一腔室被配置为 从所述离子源接收离子;以及

[0105] 质量分析器,用于分析从所述离子阱的所述目标区段引出的离子。

[0106] 离子源可被配置为提供离子阱的第一腔室要接收的连续离子流。离子源例如可以 包括碰撞室、预过滤器、质量过滤器、离子迁移率过滤器、微分迁移率过滤器、多极装置、离 子漏斗或其它合适的离子处理设备。

[0107] 质量分析器例如可以是飞行时间质量分析器、质量分离器、以质量选择模式操作的线性离子阱("LIT")、静电离子阱或傅立叶变换质谱仪。

[0108] 如果质量分析器是飞行时间质量分析器、并且离子阱是线性离子阱,则该设备可 被称为线性离子阱飞行时间质谱仪("LIT-TOF")。

[0109] 离子阱和/或质量分析设备可以包括控制单元,该控制单元被配置为控制离子阱和/或质量分析设备以进行如本文所述的操作。

[0110] 在第三方面中,本发明提供了操作根据本发明的第一方面所述的离子阱或根据本 发明的第二方面所述的质量分析设备的方法。

[0111] 该方法可以包括实现或以其它方式对应于结合本发明的任何以上方面描述的任何设备特征的任何方法步骤。

[0112] 本发明还包括所述的方面和可选/优选特征的任何组合,除非这种组合是明显不允许的或明确应避免的。

#### 附图说明

[0113] 以下参考附图来论述这些提议的示例,其中:

[0114] 图1是实现US2010/072362A1的原理的线性离子阱的简化图。

[0115] 图2是实现US6545268的原理的线性离子阱的简化图。

[0116] 图3(a)示出根据本发明的示例线性离子阱。

[0117] 图3(b)以截面示出图3(a)的线性离子阱的长形电极。

[0118] 图3(c)以截面示出图3(a)的线性离子阱的长形电极。

[0119] 图3(d)以截面示出图3(a)的线性离子阱的气体流动限制区段。

[0120] 图4示出用作图3的线性离子阱中的目标区段的示例目标区段。

[0121] 图5示出根据本发明的另一示例线性离子阱501。

[0122] 图6示出根据本发明的另一示例线性离子阱501。

[0123] 图7示出根据本发明的示例性质量分析设备和相应的轴向压力分布。

[0124] 图8示出图7的质量分析设备、以及在用于从实验工作1和2获得结果的不同操作模式中分别施加到质量分析设备的区段的DC电压的例示。

[0125] 图9(a)~9(c)示出来自实验工作1的结果。

[0126] 图10(a)~10(b)示出来自实验工作2的结果。

[0127] 图11示出图7的质量分析设备、以及在用于从实验工作3获得结果的不同操作模式中分别施加到质量分析设备的区段的DC电压的例示。

[0128] 图12(a)~12(b)示出来自实验工作3的结果。

[0129] 图13示出可用于与冷却步骤同时进行预俘获和预冷却的一系列替代DC电压分布。

#### 具体实施方式

[0130] 本发明人注意到,如果在线性离子阱的区段之间使用区段之间的非常低的电位偏移来转移离子,则这些离子在转移过程期间无需重新获得大量能量。结果,离子可以进入具有低平均能量的低压区域,因而与传统方法相比,可以实质上更高效地俘获这些离子并使这些离子更快地再冷却成热能。首先进行模拟,然后构建样机。

[0131] 为了促进离子在线性离子阱区段之间的快速转移,本发明人已发现,优选将线性离子阱区段的长度维持为短,并且通常小于8ro、优选为6ro并且最优选为4ro,其中ro是区段的内切半径。这允许离子快速地从一个区段转移到另一区段并且不会向离子引入大量动能。因而,可以通过施加小的DC偏移(通常小于1V并且优选小于0.5V并且优选小于0.25V)来使离子可以在区段之间移动。

[0132] 在本文所述的示例中,说明分段线性离子阱,其中:分段线性离子阱的至少一个区段位于高压的第一腔室中,并且包括目标区段的至少一个区段位于低压的第二腔室中。高压的第一腔室可被视为位于低压的第二腔室的"上游"并且可以具有用于接收来自离子源的离子的离子入口端。低压腔室和高压腔室可以具有位于这两者之间的气体流动限制部,以限制气体在这两者之间的流动。气体流动限制部因为其优选具有足够小的流体传导率以在低压腔室和高压腔室之间实现所需的压力差,因此在本文也可被称为传导限制部。在以下的附录中可以找到作为众所周知的特性的流体传导率的概述。

[0133] 气体流动限制部可以包括与分段线性离子阱的其它区段相比具有减小的ro的至 少一个离子阱区段。气体流动限制部优选对在低压腔室和高电压腔室之间建立期望压力差 是有效的。气体流动限制部可以形成在腔室壁内,使得从高压区域向低压区域传递的气体 必须通过气体流动限制部。气体流动限制部可被形成为使得电极和绝缘支撑结构体一起形 成管,其中气体流动限制部是第一腔室和第二腔室之间的流体连通的唯一部件。高压的第 一腔室优选具有恒定的气体供应,并且优选低压的第二腔室可以与泵(优选为涡轮分子泵) 连通。

[0134] 使第一腔室中的最后一个区段(例如,预俘获区段)和低压的第二腔室中的目标区段之间的距离(和区段数量)最小、以允许更快的离子转移并使赋予给离子的能量维持为最

低限度,这可能是更有利的。

[0135] 可以设置高压的第一腔室中的高电压,以在短的冷却时间内高效地俘获并冷却离子。

[0136] 这里,冷却时间可以指离子获得热能或接近热能的时间。热能具体意味着离子与 缓冲气体实质上达到/建立热平衡并由此共享共同的温度。更具体地,一组或一束离子整体 的均方根 (RMS) 能量为~3KT/2,其中T是缓冲气体温度并且K是玻尔兹曼常数。在室温下,KT 的值为0.025eV。

[0137] 在如本文例示的离子阱中,根据离子的质量和碰撞截面以及气体压力,低压的第 二腔室中的冷却时间可以在几毫秒下至几分之一毫秒、并且通常为20ms~0.25ms的范围 内。

[0138] 在本文公开的一个操作模式中,离子可以穿过高压的第一腔室,穿过气体流动限制部,并且被直接俘获在低压区域中的目标区段中。在该操作模式中,第一腔室中的压力优选足够高以冷却离子并且在穿过高压的第一腔室的输送期间维持离子实质上冷却。

[0139] 在本文公开的另一操作模式中,可以将离子预俘获在高压的第一腔室中的预俘获 区段中,允许使这些离子冷却,然后通过施加小的电位DC偏移(以促使来自高压的第一腔室 的离子穿过传导限制部)来使这些离子从高压的第一腔室输送至低压的第二腔室,然后将 这些离子再次俘获在低压的第二腔室中的目标区段内。然后离子可以在被引出到TOF分析 器之前在第二腔室中快速地再次冷却。

[0140] 使用小DC偏移和在分段线性离子阱内靠近低压的第二腔室存在高压的第一腔室, 这两者组合允许结合高效率和快速冷却时间来在低压离子阱中高效地俘获离子,其中量1/ (P•t)低于现有技术装置中的可能值,其中P=俘获并引出离子所来自的区域的压力并且t =冷却时间。该装置也可以为紧凑型并且与现有装置相比具有较少的区段。

[0141] 图3(a)示出根据本发明的示例性线性离子阱301。

[0142] 线性离子阱301具有多个区段(在该示例中为八个区段)沿着线性轴线350连续定位的分段电极结构,其中该分段电极结构的各区段包括围绕轴线配置的多个电极。因此,离子阱301可被称为分段线性离子阱。

[0143] 第一腔室303包括第一子集302的区段(在该示例中为五个区段)。第二腔室324包括第二子集312的区段(在该示例中为两个区段)。

[0144] 可以使用用于将气体从第二腔室324泵送出的气体泵(未示出),以向第二腔室324 提供比第一腔室303低的压力。可以提供用于将缓冲气体供应到第二腔室324的气体供应 (未示出),例如以在第二腔室324中实现期望压力(在这方面单独利用气体泵可能更难实 现)。

[0145] 第一腔室303部分地由腔室壁306限定。第二腔室324部分地由腔室壁307限定。

[0146] 在该示例中,线性离子阱301的各区段包括沿轴线350的方向延伸并且被布置为形成四极离子导向器的四个长形电极。长形电极优选为杆,这些杆在从截面观看时具有双曲面,但也可以具有如图3(b)所示的圆形截面320或如图3(c)所示的方形截面322。其它电极形状是可以的并且是本领域内已知的。

[0147] 例如,第一子集302和第二子集312中的区段的r<sub>0</sub>(内切半径)可以为2.5mm(可以根据目标质量范围而使用更小和更大的值,等等)。

[0148] 第二腔室324中的第二子集312的区段包括多个区段中的目标区段304。

[0149] 分段离子阱301还具有位于第一腔室303和第二腔室324之间的气体流动限制部 305。

[0150] 在该示例中,气体流动限制部305包括位于第一腔室303和第二腔室324之间的壁 327,其中在壁327中形成单个孔以使得离子能够从第一腔室303传递到第二腔室324,同时 限制从第一腔室303向第二腔室324的气体流动。

[0151] 在该示例中,气体流动限制部305的壁327中的孔容纳多个区段中的区段370,其中 该区段370为了简洁起见在本文中将被称为气体流动限制区段370。

[0152] 如图3(a)所示,气体流动限制区段370的内切半径小于其它区段的内切半径ro,在这种情况下为第一子集302和第二子集312中的区段的ro的一半。

[0153] 气体流动限制区段370在图3(d)中以截面示出,并且由沿轴线350的方向延伸并且 被布置成形成四极离子导向器的四个电极372、373、374、375形成。在该示例中,电极372~ 375在从截面观看时具有双曲面,从而在气体流动限制区段370在使用中时在电极之间的空 间376中限定双曲电位。

[0154] 气体流动限制区段370的电极372~375中的相邻对之间的空间由沿轴线350的方向延伸的绝缘杆378填充,使得气体流动限制区段370的长形电极372~375和绝缘杆378形成围绕轴线350周向延伸以限制从气体流动限制区段370径向向外的气体流动的管。电极372~375和绝缘杆378进一步被绝缘管379包围,以进一步限制从气体流动限制区段370的内部径向向外的气体流动。

[0155] 以这种方式,气体流动限制部能够限制从第一腔室303向第二腔室324的气体流动。可以使用气体传导率来参数化表示气体流动限制部所提供的气体流动限制的程度,这将在以下的附录中更详细地论述。

[0156] 可以使用用于将缓冲气体供应到第一腔室303的气体供应(未示出)经由第一腔室 303中的缓冲气体入口(未示出)来建立第一腔室303的压力。

[0157] 第一腔室303可以具有从离子源(未示出)引入离子所穿过的离子入口308。(例如, 代替具有单独的缓冲气体入口)该入口308可以可选地用于将气体引入到部分308中。

[0158] 在图3(d)所示的气体流动限制区段370中,绝缘杆378和绝缘管379的组合有助于 准确地定位电极372~375以在空间376中创建准确电位。可以使用类似的方法或者使用本 领域技术人员已知的方法来形成分段线性离子阱301的其它区段。由于使其它区段限制径 向气体流动可能没有特别的优势,因此可以从这些其它区段中省略绝缘杆(实际上,绝缘杆 对于可能期望在这些杆的内部和气体泵/气体供应之间具有良好的气体传导率的其它区段 可能是不利的)。

[0159] 在使用中,气体流动限制部305结合用于供应第一腔室303的缓冲气体源、用于供应第二腔室324的缓冲气体源和用于将气体从第二腔室324泵送出的气体泵可以用来在第一腔室303和第二腔室324之间实现期望压力差。要注意,可以仅通过仔细控制用于将气体从第二腔室324泵送出的气体泵来实现期望压力差。

[0160] 从高压区域向低压区域传递的气体分子穿过气体流动限制部305的气体流动限制 区段370。由于气体流动限制区段370由形成在壁327中的孔容纳,因此第一腔室303和第二 腔室324之间的气体传导率显著减小。

[0161] 由于第一腔室303与第二腔室324相比处于更高的压力,因此位于第一腔室303中的第一子集302的区段可被视为相对于位于第二腔室324中的第二子集312的区段在上游侧。

[0162] 第一电压供应(未示出)可被配置为以径向约束模式操作,其中在该径向约束模式中,向属于各区段的电极供应AC电压波形以提供用于将离子径向约束在该区段内的约束电场。

[0163] 如上所述,在该示例中,各区段的四个电极被布置成形成作为一种多极离子导向器的四极离子导向器。如本领域中已知的,可以通过将相同AC(通常为RF)电压波形的不同相位施加到多极离子导向器的电极来获得用于将离子径向约束在多极离子导向器内的约束电场,其中将AC电压波形的第一相位施加到奇数电极并且将AC电压波形的第二相位(相移了180°)施加到偶数电极,其中电极是按照围绕离子阱的轴线(其中多级离子导向器的电极围绕该轴线配置)的上升数字顺序编号的。

[0164] 因而,在第一电压供应的径向约束模式中,分段离子阱的所有区段都可以具有对 将离子约束在径向方向上有效的施加AC(通常为RF)电压。用于使用RF电压波形来实现径向 约束的技术在本领域中是公知的,因此无需在这里更详细地描述。但注意,如果气体流动限 制区段370与第一子集302和第二子集312中的区段相比具有减小的ro,则可能需要适当地 缩放施加到该区段的电极的AC电压波形。

[0165] 在该示例中,第二电压供应(未示出)被配置为采用以下模式操作:

[0166] •预俘获模式,其中向属于这些区段的至少一些电极供应不同的DC电压,以提供 具有轴向改变的分布的预俘获电场,该预俘获电场在将离子推向位于第二腔室中的目标区 段304并俘获在该目标区段304中之前,将这些离子推向位于第一腔室内的预俘获区段326 并俘获在该预俘获区段326中;

[0167] • 俘获模式,其中向属于这些区段的至少一些电极供应DC电压,以提供具有轴向 变化的分布的俘获电场,该俘获电场用于将离子推向多个区段中的目标区段304并将离子 俘获在该目标区段304中。

[0168] 如图3(a)所示,在完全位于第一腔室303中的区段中,预俘获区段326离气体流动限制区段305最近。

[0169] 在图3(a)中利用附图标记340表示预俘获模式的DC电压、即在预俘获模式中分别 施加到区段的DC电压。

[0170] 在图3(a)中利用附图标记360表示俘获模式的DC电压、即在俘获模式中分别施加 到区段的DC电压。

[0171] 第二电压供应可被配置为重复地进行引出循环,其中第二电压供应:

[0172] 以预俘获模式操作预定时间段;以及

[0173] 以俘获模式操作另一预定时间段。

[0174] 为了避免产生任何疑惑,第一电压供应和第二电压供应可以是单独的组件,或者可以形成一体电压供应的一部分。

[0175] 在第二电压供应以预俘获模式操作的情况下,离子可以从上游侧装置实质上连续 地进入离子入口308,以利用第一腔室303内的相对高压气体热化并且优选冷却,同时利用 附图标记340所示的预俘获模式的DC电压从离子输入308向着预俘获区段326移动。利用附

图标记340表示的预俘获模式的DC电压进一步用于将离子俘获在预俘获区段326中,在该预 俘获区段326中,离子可以经历进一步的热化并且优选冷却,直到第二电压供应切换为俘获 模式为止。

[0176] 利用附图标记340表示的预俘获模式的DC电压优选被定义为使得在第一腔室303 中在施加到分段离子阱的至少一些相邻区段的DC电压之间仅存在小的电位偏移,从而确保 在离子通过在第一腔室303中的区段之间传递而向着预俘获区段移动时,离子不会获得极 大能量。

[0177] 利用附图标记360表示的俘获模式的DC电压用于使离子向着目标区段304移动并 将离子约束在目标区段304中。

[0178] 这里,要注意,利用附图标记340表示的预俘获模式的DC电压优选地被定义为使得 在目标区段304的任意侧上存在势垒,使得与热化模式同时进行预俘获模式,其中在该热化 模式中,可以通过与气体粒子碰撞来热化(优选冷却)俘获在目标区段中的离子。这样,在先 前循环期间移动到目标区段中的一组离子可以在目标区段中被热化/冷却,然后从目标区 段中引出,同时正在将新的一组离子"预俘获"在预俘获区段326中。

[0179] 在替代实施例(未示出)中,第二电压供应可被配置为仅在俘获模式下操作,例如 使得使用利用附图标记360表示的俘获模式的DC电压,离子连续地累积在目标区段304中。 在这样的实施例中,可以从目标区段304周期性地引出离子。然而,由于可以在目标区段304 中的离子的热化/引出期间进行预俘获(和预热化,参见以下),因此通常优先使第二电压供 应在电压分布之间(例如,在利用340、360表示的分布之间)交替。

[0180] 图4示出用作图3的离子阱301中的目标区段的示例目标区段400。

[0181] 示例目标区段400被配置为从离子阱301将位于目标区段400中的离子引出至例如 诸如TOF分析器等的质量分析器。

[0182] 如图4所示,目标区段400具有四个双曲电极410、402、404和406。

[0183] 四个电极中的一个电极410被配置为引出电极,并且在该电极410内形成有狭缝开口414。

[0184] 在第一电压供应以上述的径向约束模式操作的情况下,可以将两个AC电压波形中的第一个AC电压波形施加到电极406和402,而可以将两个AC电压波形中的第二个AC电压波形(具有相反极性,即相移了180°)施加到电极404和410。

[0185] 第一电压供应可被配置为以引出模式操作,其中在该引出模式中,供应至引出区段304、400的电极的AC电压波形在预定相位处暂停(或以其它方式停止)以允许从目标区段304、400引出离子。在引出模式中,属于除引出区段304、400以外的各区段的电极优选继续被供给AC电压波形,以提供用于将离子径向约束在区段内的约束电场。

[0186] 第三电压供应(其可以是第一和/或第二电压供应的一部分或者与第一和/或第二 电压供应分开)可被配置为将一个或多个引出电压施加到目标区段的电极和/或一个或多 个(附加的)引出电极以经由狭缝开口414引出离子。例如,参考US2010/0072362A1的图10来 说明示例引出方案。技术人员可以容易地设想替代方案。

[0187] 注意,引出电压的极性通常将取决于所分析的离子的极性。

[0188] 第一电压供应、第二电压供应和第三电压供应(如上所述可以彼此分开或者是一体单元的一部分)优选地由共用控制单元控制。

[0189] 在图4中还示出采用引出透镜元件412的形式的引出电极,其中可以存在该引出电极以将离子加速到更高能量并且有助于所引出的离子束的聚集。还可以存在采用另外的透镜元件形式的另外的引出电极。电极元件410、402、404和406可以通过螺钉(例如通过各个电极402、404、406、410中的俘获孔408)固定到绝缘环或壳体401。使用这种和其它构造方法可以实现高精度。

[0190] 可以通过以下对从目标区段引出的离子进行质量分析。

[0191] 1) 共振抛射扫描

[0192] 2) TOF分析器

[0193] 3)静电分析器

[0194] 所有这些方法都受益于离子在短时间内被俘获和冷却。

[0195] 图5示出根据本发明的另一示例线性离子阱501。

[0196] 在可能的情况下,向图5中的与图3所示的特征相对应的特征赋予了相同的附图标记。

[0197] 与图3的离子阱301相似,图5的离子阱501具有:第一腔室503,其包括第一子集502 的区段;第二腔室524,其包括第二子集512的区段;以及气体流动限制部505,包括容纳在壁 527中的气体流动限制区段570。

[0198] 在该示例中,第一腔室503部分地由对于容纳在分子流动条件下流动的气体有效的第一管506限定,并且气体流动限制区段570由第一管506的端部处的壁容纳。

[0199] 第二腔室524由包含第一管506的第二管507限定。设置用于将气体泵送出第二腔 室524的泵(未示出,优选为涡轮分子泵)。

[0200] 可以设置用于在第一腔室503内建立预定压力的气体供应。该压力可以为约1×10<sup>-2</sup>mbar。可以设置用于在第二腔室524内建立预定压力的附加的气体供应(尽管理论上这可以仅通过泵实现)。可以在气体流动限制部505上维持高压力梯度。

[0201] 图5所示的示例性离子阱501相对于图3所示的离子阱301的优点在于腔室503无需 具有附加的泵。这是因为,在该示例中,可以在腔室503中实现的最低压力(基础压力)由相 邻腔室524和前一腔室(在存在的情况下,未示出)的压力限定。然而,可以通过使用附加的 气体供应来使压力升高到该基础压力之上。通常,频繁地希望第一腔室503保持处于升高的 压力,结果对压力的较低限制不成问题,而省去附加的泵可以带来成本优势。

[0202] 图6示出根据本发明的另一示例线性离子阱601。

[0203] 在可能的情况下,向图6中的与图5所示的特征相对应的特征赋予了相同的附图标记。

[0204] 在图6的示例性离子阱601中,位于第一腔室中的第一子集502的区段具有三个区段,气体流动限制区段包括(具有减小的ro的)两个气体流动限制区段,并且位于第二腔室中的第二子集612的区段具有三个区段,这三个区段中的中间区段是可以与参考图4所述的区段相同的目标区段604。还示出可用于使从目标区段604引出的离子向着TOF质量分析器。

[0205] 在图6中还示出离子源690,该离子源690被配置为向离子阱601提供连续的离子供应。

[0206] 离子阱601、TOF分析器680和离子源690一起提供质量分析设备600。

[0207] 在其它实施例中,所有电极都可以是以四极形式配置的平面电极。

[0208] 在需要俘获并快速冷却离子时,本文所论述的示例离子阱可用于任何应用中。离子阱例如可以用于诸如在US9082602中所描述的TOF分析器等的TOF分析器。

[0209] 示例/优选参数/条件

[0210] 列出了示例离子阱的参数的一些优选范围。这些图是针对本发明人最有经验用作 缓冲气体的氩气给出的。然而,本发明可用于其它缓冲气体,例如氦气或氮气、或其它惰性 气体。对于不同的气体和不同的几何形状,优选的压力范围可以不同。

[0211] 第一腔室303中的压力:典型的压力范围将为5×10<sup>-2</sup>~5×10<sup>-3</sup>mbar。

[0212] 第二腔室324中的压力:典型的压力范围将为1×10<sup>-3</sup>~1×10<sup>-5</sup>mbar。

[0213] 尽管发明人已发现可以在无需冷却气体供应的情况下获得足够的冷却效果,但是 若要冷却气体供应,可以改善装置的性能。

[0214] 可以操作的最高压力将由粘性气体流动的开始来定义。

[0215] 至少一些相邻区段之间的DC偏移:优选为0.05伏~2伏。

[0216] 区段的长度/内切半径(L/r<sub>0</sub>):1~10(并非所有区段都需具有相同的L/r<sub>0</sub>)。

[0217] 除气体流动限制区段以外的区段的内切半径ro可以在范围0.5mm~10mm的内。

[0218] 气体流动限制区段的内切半径r<sub>0</sub>:0.25mm~5mm(优选为其它区段的一半或者小于 一半,但其它比例也是可能的)。

[0219] 以上列出的参数是相互关联的,因此最佳值可以根据目标应用而有所不同。

[0220] 优选值对于除气体流动限制区段以外的区段可以为 $r_0=2.5mm$ ,对于气体流动限制区段为 $r_0=1.25mm$ 。针对各区段, $L/r_0=4$ 。高压区域中的压力为 $2\times 10^{-2}mbar$ ,目标区段中的压力为 $2\times 10^{-4}mbar$ 。

[0221] 示例修改

[0222] 在以上参考图6所述的示例性离子阱601中,所述的质量分析器是单个TOF质量分析器680。然而,本发明可应用于其它类型的质量分析器并且实际上是任何类型的TOF分析器,并且尤其适用于高分辨率的飞行时间质量分析器。本发明也适用于静电分析器。

[0223] 要注意,质谱仪不是必需的,因为离子阱可用于例如其它类型的质量分析器,例如 质量分离器。

[0224] 此外,气体流动限制区段可以具有与第一腔室和第二腔室中的其它区段相同的 ro。这可以通过例如使所有区段具有ro=1.25mm、同时确保第一腔室和第二腔室之间的气体 传导率足够低以在第一腔室和第二腔室之间提供期望的压力差(例如通过使气体流动限制 区段足够长)来实现。如果由于其它原因需要制造具有大ro的区段的装置,则该选项可能是 困难的。

[0225] 实验工作

[0226] 图7示出根据本发明的(作为"LIT-TOF"的)示例质量分析设备700。

[0227] 在可能的情况下,向图7中的与图6所示的特征相对应的特征赋予相同的附图标记。

[0228] 使用图7的质量分析设备700来获得实验数据。

[0229] 离子源790是将离子供应到分段线性离子阱701的碰撞室。所有部分都包含在未示出的单个真空室中。

[0230] 图7中的标绘图752表示沿着轴线750的压力分布(如使用用于追踪并计算缓冲气体分子的统计数据的蒙特卡罗模拟方法所计算的:这种模拟是众所周知的)。可以通过气体供应来在碰撞室790中设置压力。缓冲气体可以从碰撞室790经由孔758进入具有第一子集702的区段的第一腔室。

[0231] 由于气体流动限制部705的低流体传导率,因此在具有第一子集702的区段的第一 腔室和具有第二子集712的区段的第二腔室之间的压力中可能存在显著降低。碰撞室790、 孔758、第一子集702的区段和传导限制部705安装在限定第一腔室的气密管内(未示出,但 与图5中所示的管506相对应)。第二子集712的区段对限定第二腔室的真空室开放,即使得 第二子集712的区段和腔室之间的气体传导率高,这意味着第二子集712的区段内的压力实 质上独立于第一子集702的区段的压力。真空室具有涡轮分子泵和用于在第一腔室和第二 腔室内建立压力的可控气体供应。可控气体供应可以有助于使得更容易在第二腔室中获得 期望压力,尽管在一些实施例中可以省略(例如,由于可以通过适当地配置涡轮分子泵来实 现期望压力)。

[0232] 氩气用于向碰撞室的气体供应和向真空室的气体供应这两者。在图7中还示出离 子镜782和离子检测器784。目标区段704、引出透镜电极720、离子镜782和离子检测器784一 起形成能够记录在704内俘获的离子的质谱的TOF质量分析器780。

[0233] 在该示例中,第一腔室不具有自己的气体供应,因为第一腔室中的气体压力可以 由孔758控制,但是在其它实施例中,第一腔室可以设置有自己的气体供应。

[0234] 目标区段704、引出透镜电极720、离子镜782和离子检测器784的性质都可以影响可以实现的质量分辨率。但这里关注引出时的704中的离子的离子温度。

[0235] 实验工作1

[0236] 图8示出图7的质量分析设备700、以及在用于从实验工作1和2获得结果的不同操作模式中分别施加到质量分析设备700的区段的DC电压的例示。

[0237] 在图8中利用附图标记840表示预俘获模式的DC电压、即在预俘获模式中分别施加 到区段的DC电压。

[0238] 在图8中利用附图标记860表示俘获模式的DC电压、即在俘获模式中分别施加到区段的DC电压。

[0239] 在实验工作1中,没有气体进入碰撞室750,但气体进入包含目标区段704的第二腔室。该操作模式复制了目标离子阱有效地具有6个区段的D1的现有技术。

[0240] 目标区段704被设置为7×10<sup>-4</sup>mbar(氩)的压力。

[0241] 在实验工作1中,最初将利用附图标记860表示的DC电压施加到区段。可以看出,这些DC电压用于使从碰撞室750出射的离子直接移动到目标区段704,然后将这些离子约束在目标区段704中。

[0242] 在该实验中,使用利用附图标记860表示的DC电压来在10ms的固定持续时间内俘获离子,将利用附图标记840表示的DC电压施加到区段以阻止任何更多的离子进入气体流动限制区段705和目标区段704,从而允许冷却目标区段704内的离子。

[0243] 针对离子冷却所允许的时间在0.5~20ms内改变。在图9(b)和图9(c)中分别示出 表示为可用离子电流的百分比和接收峰分辨率的接收强度。

[0244] 在图9(a)中示出在较长冷却时间获得的TOF光谱。该数据示出低于15ms的冷却时

间处的TOF分辨率的急剧下降。俘获效率始终低。因而,现有技术的操作模式局限于低俘获 效率和~66Hz或更低的扫描速率。

[0245] 实验工作2

[0246] 在实验工作2中,针对在具有第一子集702的区段的第一腔室中的适当压力分布提供进入碰撞室850的气体。传导限制区段705提供了高压力梯度,因此具有第一子集702的区段的第一腔室和第二腔室中的目标区段704之间的大的压力差至少为3个数量级。在该实验中,将附加的氩气供应到包含目标区段704的第二腔室,以在目标区段704处建立2×10<sup>-4</sup>mbar的压力。具有第一子集702的区段的第一腔室中的压力在1×10<sup>-2</sup>mbar的范围内。

[0247] 在实验工作2中,使用在图8中利用附图标记860表示的DC电压将从碰撞室750出射的离子直接转移到目标区段704。在可被称为"俘获"步骤的该时间内,利用附图标记860表示的DC电压用于俘获目标区段704内的离子。因此,施加了利用附图标记860表示的DC电压的持续时间可被称为"俘获时间"。

[0248] 在离子累积在目标区段704中的"俘获"时间之后,施加利用附图标记840表示的DC 电压。这些DC电压对于防止更多的离子进入目标区段704并且同时允许已被俘获在目标区 段704内的离子向着与气体的热平衡发展是有效的。施加利用附图标记840表示的DC电压的 时间可被称为"冷却"时间。最后阶段是在向着离子镜的正交方向上引出离子。在该阶段,获 得样品离子的质谱。

[0249] 在实验工作2中,"俘获"时间为0.4ms,并且"冷却"时间按小增量在0.5ms和15ms之间改变。"俘获时间"和"冷却时间"的总和在下文中被称为"循环时间"。"循环时间"表示连续谱的收集之间的最小时间。"循环时间"的倒数在下文中被称为"扫描速率"。

[0250] 改变"冷却"时间以获得图10所示的数据。

[0251] 图10(a)示出相对于循环时间所标绘的接收俘获效率,并且图10(b)示出所接收到的质量分辨率vs循环时间。

[0252] 图10所示的实验工作2的结果与如图9所示通过实验工作1表示的现有技术性能相比展现了本发明的性能增强。这些实验中的接收分辨率是在将离子从目标区段704引出到TOF分析器中时目标区段704中的离子云温度的度量。俘获效率的依赖性是在离子进入目标区段704时离子温度的度量。俘获效率相对于冷却的依赖性是在将离子从目标区段704引出到TOF分析器中时离子云的轴向或径向大小的度量。

[0253] 在这种操作模式中,离子经由离子导向器的高压区域转移。

[0254] 具有目标区段704的第二腔室中的压力比实验工作1中的相应压力低了3.5倍。在 较低压力下操作提供了如前面所述的优点。同时,俘获效率从2%提高到50%,并且最小循 环时间从15ms (66Hz) 缩短为5ms (200Hz)。这与现有技术的装置相比代表了实质的改进。

[0255] 实验工作3

[0256] 参考图11来说明实验工作3。

[0257] 图11示出图7的质量分析设备700、以及在用于从实验工作3获得结果的不同操作 模式中分别施加到质量分析设备700的区段的DC电压的例示。

[0258] 在该实验工作中,除了使用在图11中利用附图标记1140表示的DC电压使从碰撞室 750出射的离子首先转移到第一子集702的区段中的预俘获区段726("预俘获"步骤)以外, 所有条件都与实验工作2的条件相同。因此,施加在图11中利用附图标记1140表示的DC电压

的持续时间可被称为"预俘获"时间。

[0259] 随后,施加在图11中利用附图标记1141表示的DC电压。应用DC分布1021的持续时间可被称为"预冷却"时间。

[0260] 接着,通过施加在图11中利用附图标记1160表示的DC电压来使离子从第一子集702的区段转移到目标区段704。施加利用附图标记1160表示的DC电压的持续时间可被称为 "俘获"时间。

[0261] 接着,施加利用附图标记1161表示的DC电压,以提供供离子在目标区段704中冷却的一些时间(因为离子被转移到目标区段704中的同时将获得一些动能)。施加利用附图标记1161表示的DC电压的持续时间可被称为"冷却"时间。

[0262] 在"冷却"时间结束时,通过施加引出电压来在从目标区段704向着TOF分析器的正 交方向上引出离子。

[0263] 在本实验中,"预俘获"时间被设置为0.5ms,"预冷却"时间被设置为2ms,"俘获"时间被设置为2ms,并且"冷却"时间在0.5ms和15ms之间改变。在图12中示出如此得到的数据。 [0264] 注意,为了图12的目的,将如图12所示的"循环时间"定义为"冷却时间"+"俘获时间"。如以下参考图13所论述的,由于预俘获步骤和预冷却步骤可以与冷却步骤同时执行,因此这是理论上可实现的最佳"循环时间",只要"预俘获时间"+"预冷却时间"保持短于"冷却时间"即可。

[0265] 图12(a)示出相对于循环时间所标绘的俘获效率,并且图12(b)示出相对于循环时间所标绘的接收质量分辨率。这些数据表明,通过在预俘获模式下操作,可以进一步缩短循环时间而不存在实质的性能损害。在3ms的循环时间(333Hz的扫描速率)下,质量分辨率可以维持为22k,并且俘获效率在333Hz的扫描速率下仅显示从最大值80%到65%的小的减小。

[0266] 图13示出可用于与冷却步骤同时进行预俘获和预冷却的一系列可选的DC电压分布。

[0267] 在图13中,利用附图标记1361表示的DC电压用于同时进行上述的"预俘获"和"冷却"步骤。

[0268] 在图13中,利用附图标记1341表示的DC电压用于同时进行上述的"预冷却"和"冷却"步骤。

[0269] 在图13中,利用附图标记1360表示的DC电压用于进行上述的俘获步骤。注意,利用 附图标记1360表示的DC电压还在"预俘获"区段的上游提供势垒1360a,使得仅"预俘获"离 子被转移到目标区段中。

[0270] 在一些实施例中可以省略"预冷却"步骤(利用附图标记1341表示的DC电压),即DC 电压从利用附图标记1361表示的分布切换为利用附图标记1360表示的分布。

[0271] 在用在本说明书和权利要求书中的情况下,术语"包括(comprises)"和"包括 (comprising)"、"包含(including)"及其变形意味着包括了所指定的特征、步骤或整体。这 些术语不应被解释为排除存在其它的特征、步骤或整体的可能性。

[0272] 在前述说明中、或者在所附权利要求书中、或者在附图中以特定形式、或者从用于进行所公开的功能的部件或者用于获得所公开的结果的方法或处理方面进行描述的特征可以适当地以单独形式或者采用这些特征的组合的形式用于实现不同形式的本发明。

[0273] 尽管已经结合以上所述的典型实施例说明了本发明,但在给出本公开内容的情况下,本领域技术人员将显而易见许多等同的修改和变形。因此,以上所述的本发明的典型实施例应被视为例示性而非限制性的。可以在没有背离本发明的精神和范围的情况下对所述的实施例进行各种改变。

[0274] 为了避免产生任何疑问,这里所提供的任何理论说明均是为了提高读者的理解而 提供的。本发明人并不希望受到这些理论说明中的任何理论说明所束缚。

[0275] 以上所涉及的所有参考文献均通过引用包含于此。

[0276] 附录-流体传导率的说明

[0277] 在带电粒子装置中经常采用被称为分子流动状态的、背景气体分子的平均自由程 约为系统尺寸(或长于系统尺寸)的压力状态。在这样的压力下,可以使用简单的理论确定 气体流动特性。可以将两个相邻压力区域之间的压力差定义为两个区域之间的流体传导率 C的关系:流体传导率是通常以m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>或Ls<sup>-1</sup>给出的以体积/单位时间为单位的两个区域之间 的泵送速度的度量。较大的流体传导率导致两个体积之间的流动较大。为了在两个体积之 间维持较大的压力差(假设存在一些气体的净流量进入两个区域其中之一,例如从管道进 入气体源),应该使流体传导率较小。为了减小两个体积之间的压力差,应当使流体传导率 较大,而所有其它条件相同。因此,为了维持较大的压力差,需要流体传导减小的区域。

[0278] 在所涉及的流体是气体时,流体传导率可以被称为气体传导率。

[0279] 根据理论(参见"A Users Guide to Vacuum Technology, Third Edition, J.F.O' Hanlon, Wiley, New York"第32-34页)众所周知, 对于分子流动状态的第一近似, 通过以下 给出板中的孔口的传导率Chole:

 $[0280] \qquad C_{hole} = \frac{v}{4}A = \frac{v}{4}\pi r_{hole}^{2}$ 

[0281] 其中:v是气体的平均速度,A是孔的面积,并且rhole是孔的半径。因而,对于板中的 孔,可以通过改变孔洞的面积或半径来改变传导率。对于长的圆管,该流体传导率Ctube变为:

 $[0282] \qquad C_{tubs} = \frac{\pi}{12} v \frac{d_{tubs}^{3}}{l} = \frac{\pi}{12} v \frac{(2r_{tubs})^{3}}{l}$ 

[0283] 其中:v是气体的平均速度,d<sub>tube</sub>是管的直径,r<sub>tube</sub>是管的半径,并且1是管的长度。 [0284] 对于第一近似,图3所示的气体流动限制部305可被近似为管(更好的近似也是可 以的,但是该近似用于证明操作原理:读者可以在期望的情况下例如通过计算机模拟将理 论扩展到结构的气体流动特性的更准确描述)。如果期望使气体流动限制部305的传导率等 于板中的圆孔口的传导率,则可以将C<sub>hole</sub>和C<sub>tube</sub>设置成彼此相等,从而给出将满足标准的一 系列管几何形状(直径和长度)。

[0285] 还可以容易地看出,增加图3所示的气体流动限制部305的长度使得能够在保持相同的传导率的同时实现更大直径的"管",即可以增加电极到电极间隔,因而可以在第一腔室303和第二腔室324之间维持期望的压力差。注意,由于流体传导率与直径的立方成比例并且仅与长度成反比,因此特别是大直径很快变得不切实际,因为将需要非常长的管长度来在保持相同的气体传导率的同时补偿大的管直径。



图1







图2(b)



图2(c)





图3(c)



图3 (d)



图4









图8



图9 (a)



图9(b)



图9(c)



图10 (a)



图10(b)







图12 (a)



图12(b)



图13