



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105470096 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201610023503. X

(22) 申请日 2016. 01. 14

(71) 申请人 苏州倍优精密仪器有限公司

地址 215101 江苏省苏州市吴中区木渎镇珠江南路 999 号 3 幢 A315 室

(72) 发明人 许华磊 翟雁冰 徐伟

(74) 专利代理机构 北京欣永瑞知识产权代理事务所 (普通合伙) 11450

代理人 张庆敏 常旭

(51) Int. Cl.

H01J 49/10(2006. 01)

H01J 49/02(2006. 01)

H01J 49/26(2006. 01)

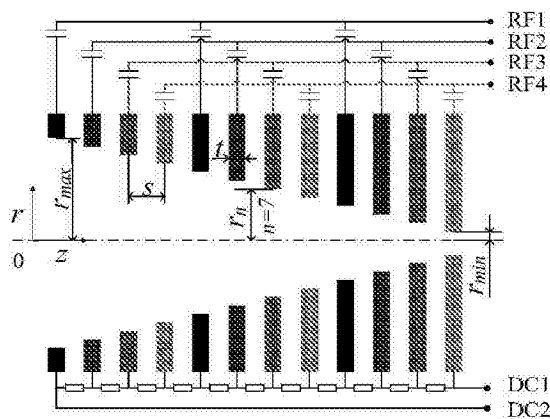
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种离子漏斗和质谱检测系统

(57) 摘要

本发明提供一种离子漏斗和质谱检测系统, 该离子漏斗包括 M 个外径相同且同轴等间距排列的环形电极, 内径从第 1 环形电极至第 M 环形电极依次减小, 离子漏斗还包括: 第一直流电源和第二直流电源, 第一射频电源至第 N 射频电源; 第一直流电源和第二直流电源分别连接至第一环形电极和第 M 环形电极, 并通过分压电阻将 M 个电极串联起来; 第一射频电源并联第 1、第 1+N、第 1+2N……环形电极; 第二射频电源并联第 2、第 2+N、第 2+2N……环形电极; ……; 第 N-1 射频电源并联第 N-1、第 N-1+N、第 N-1+2N……环形电极; 第 N 射频电源并联第 N、第 N+N、第 N+2N……环形电极。本发明提高了离子的传输效率, 尤其是提高了小质量数离子的传输效率。



1. 一种离子漏斗,包括M个外径相同且同轴等间距排列的环形电极,内径从第1环形电极至第M环形电极依次减小,其特征在于,所述离子漏斗还包括:

第一直流电源和第二直流电源,第一射频电源至第N射频电源;

所述第一直流电源和所述第二直流电源分别连接至所述第一环形电极和所述第M环形电极,并通过分压电阻将M个环形电极串联起来;

第一射频电源并联第1、第1+N、第1+2N……环形电极;

第二射频电源并联第2、第2+N、第2+2N……环形电极;

……;

第N-1射频电源并联第N-1、第N-1+N、第N-1+2N……环形电极;

第N射频电源并联第N、第N+N、第N+2N……环形电极;

其中所述第一射频电源至所述第N射频电源具有相同周期,且任意相邻的射频电源的信号具有固定的相位差, $1 < N < M$ 。

2. 根据权利要求1所述的离子漏斗,其特征在于,所述第N射频电源的信号落后所述第N-1射频电源的信号 $2\pi/N$ 的相位差。

3. 根据权利要求1所述的离子漏斗,其特征在于,所述第一射频电源至第N射频电源通过电容并联至相应的环形电极。

4. 根据权利要求1所述的离子漏斗,其特征在于,所述第一射频电源至第N射频电源的信号为方波、正弦波或三角波。

5. 根据权利要求1所述的离子漏斗,其特征在于,M取值范围为大于4。

6. 根据权利要求1所述的离子漏斗,其特征在于,环形电极的厚度范围为0.1毫米至2毫米,相邻环形电极的间距范围为0.5毫米至4毫米。

7. 根据权利要求1所述的离子漏斗,其特征在于,所述第一直流电源的电压值范围为:0至500V,所述第二直流电源的电压值范围为0至500V。

8. 根据权利要求1所述的离子漏斗,其特征在于,所述环形电极采用但不限于PCB钢网加工。

9. 一种质谱检测系统,包括离子源、质量分析器和检测器,其特征在于,还包括权利要求1-8中任意一项所述的离子漏斗;

所述离子源连接所述离子漏斗的入口,所述质量分析器一端连接所述离子漏斗的出口,另一端连接所述检测器。

一种离子漏斗和质谱检测系统

技术领域

[0001] 本发明涉及质谱分析领域,具体地说,涉及一种离子漏斗和质谱检测系统。

背景技术

[0002] 质谱分析在环境检测、临床分析、有机合成、药物研发、蛋白质和代谢组学等领域具有极其广泛的应用。质谱分析的原理是通过测定样品离子的质荷比信息来进行样品的质量分析和结构鉴定。

[0003] 质谱分析系统通常包括离子源、质量分析器和检测器。样品分子首先在离子源被离子化,然后离子化的样品被传输至质量分析器,经过质量分析后通过检测器进行信号检测。离子化的样品在到达质量分析器前需要经过较长的传输路径,并且在此期间气压条件会从大气压环境变化到真空环境。因此,在这一过程中大量离子会由于与中性气体发生碰撞等原因而损失掉,最终到达质量分析器的离子量就很少。

[0004] 为了解决该问题,现有技术引入了离子漏斗。离子漏斗设置在离子源至质量分析器的传输路径上,由一系列外径一致、内径逐渐缩小的环形电极等间距排列组成,在相邻的环形电极上加反相的正弦射频电压,可形成一个有效的电场,并在径向上将离子束缚,离子借由电势梯度有效地聚焦并向下一级传输。使用离子漏斗能够保持较高的离子传输效率,减少离子损失。

[0005] 然而,目前离子漏斗相邻两电极之间所加的相位差为180度的正弦电压信号,使得离子漏斗在接近出口逐渐聚焦离子的同时,漏斗中轴线上的电势逐渐变小,但不会变为零,导致小质量数的离子不能稳定地通过离子漏斗并传输到下一级,形成了所谓的“低质量歧视”效应。

[0006] 在诸如元素质谱分析等应用领域,分析的目标分子的质量数通常很小(100以下),在这种情况下使用传统的离子漏斗势必会对离子的传输效率造成损失,从而直接降低质谱仪器的检测灵敏度,使其对于低丰度物质的分析造成极大的局限。基于此,在进一步提高离子漏斗传输效率的同时,如何减小“低质量歧视”效应,实现小质量数离子的高效传输成为离子漏斗发展的重要方向。

发明内容

[0007] 为了克服上述技术问题,本发明提供了一种离子漏斗,提高了离子的传输效率,尤其是提高了小质量数离子的传输效率。

[0008] 为了实现上述目的,本发明提供了一种离子漏斗,包括M个外径相同且同轴等间距排列的环形电极,内径从第1环形电极至第M环形电极依次减小,所述离子漏斗还包括:

[0009] 第一直流电源和第二直流电源,第一射频电源至第N射频电源;

[0010] 所述第一直流电源和所述第二直流电源分别连接至所述第一环形电极和所述第M环形电极,并通过分压电阻将M个环形电极串联起来;

[0011] 第一射频电源并联第1、第1+N、第1+2N……环形电极;

- [0012] 第二射频电源并联第2、第2+N、第2+2N……环形电极；
- [0013] ……；
- [0014] 第N-1射频电源并联第N-1、第N-1+N、第N-1+2N……环形电极；
- [0015] 第N射频电源并联第N、第N+N、第N+2N……环形电极；
- [0016] 其中所述第一射频电源至所述第N射频电源具有相同周期，且任意相邻的射频电源的信号具有固定的相位差， $1 < N < M$ 。
- [0017] 在一种可选的实施方式中，所述第N射频电源的信号落后所述第N-1射频电源的信号 $2\pi/N$ 的相位差。
- [0018] 在一种可选的实施方式中，所述第一射频电源至第N射频电源通过电容并联至相应的环形电极。
- [0019] 在一种可选的实施方式中，所述第一射频电源至第N射频电源的信号为方波、正弦波或三角波等。
- [0020] 在一种可选的实施方式中，M取值范围为大于4。
- [0021] 在一种可选的实施方式中，环形电极的厚度范围为0.1毫米至2毫米，相邻环形电极的间距范围为0.5毫米至4毫米。
- [0022] 在一种可选的实施方式中，所述第一直流电源的电压值范围为：0至500V，所述第二直流电源的电压值范围为0至500V。
- [0023] 在一种可选的实施方式中，所述环形电极采用但不限于PCB钢网加工。
- [0024] 本发明还提供了一种质谱检测系统，包括离子源、质量分析器和检测器，还包括如前所述的离子漏斗；
- [0025] 所述离子源连接所述离子漏斗的入口，所述质量分析器一端连接所述离子漏斗的出口，另一端连接所述检测器。
- [0026] 本发明实施例所述的离子漏斗和质谱检测系统，该离子漏斗包括M个外径相同且同轴等间距排列的环形电极，内径从第1环形电极至第M环形电极依次减小，所述离子漏斗还包括：第一直流电源和第二直流电源，第一射频电源至第N射频电源；所述第一直流电源和所述第二直流电源分别连接所述第一环形电极和所述第M环形电极，每两个相邻的环形电极间设置分压电阻。其中第一射频电源并联第1、第1+N、第1+2N……环形电极，第二射频电源并联第2、第2+N、第2+2N……环形电极，……，第N-1射频电源并联第N-1、第N-1+N、第N-1+2N……环形电极，第N射频电源并联第N、第N+N、第N+2N……环形电极。该离子漏斗和使用该离子漏斗的质谱检测系统不但提高了大质量数物质的传输效率，而且减小了离子漏斗的“低质量歧视”效应，极大的降低了小质量数物质在传输过程的损失率。

附图说明

- [0027] 图1为本发明实施例提供的离子漏斗的结构图；
- [0028] 图2为四个射频电源的电压周期变化图；
- [0029] 图3为质荷比为800时的仿真对比图，图中左侧为本发明实施例的新型离子漏斗的通过情况，右侧为传统离子漏斗的通过情况；
- [0030] 图4为质荷比为200时的仿真对比图，图中左侧为本发明实施例的新型离子漏斗的通过情况，右侧为传统离子漏斗的通过情况；

[0031] 图5为质荷比为50时的仿真对比图,图中左侧为本发明实施例的新型离子漏斗的通过情况,右侧为传统离子漏斗的通过情况;

[0032] 图6为质荷比为20时的仿真对比图,图中左侧为本发明实施例的新型离子漏斗的通过情况,右侧为传统离子漏斗的通过情况;

[0033] 图7为传输效率对比图;

[0034] 图8为本发明实施例提供的质谱检测系统与使用传统离子漏斗的质谱检测系统的质谱比较图。

具体实施方式

[0035] 下面参考附图来说明本发明的实施例。在本发明的一个附图或一种实施方式中描述的元素和特征可以与一个或多个其他附图或实施方式中示出的元素和特征相结合。应当注意,为了清楚的目的,附图和说明中省略了与本发明无关的、本领域普通技术人员已知的部件或处理的表示和描述。

[0036] 下面结合附图对本发明做进一步描述。

[0037] 本发明实施例提供了一种离子漏斗,包括M个外径相同且同轴等间距排列的环形电极,内径从第1环形电极至第M环形电极依次减小,该离子漏斗还包括:第一直流电源和第二直流电源,以及第一射频电源至第N射频电源。

[0038] 其中,第一直流电源和第二直流电源分别连接第一环形电极和第M环形电极,每两个相邻环形电极间串联阻值相同的分压电阻。通过分压电阻将M个环形电极串联起来,使每个环形电极上加上相应的直流电压,相邻环形电极间形成梯度变化的电势差,从而使进入其中的离子沿着电场方向向前传输。分压电阻的阻值范围可控制在0.1兆欧至10兆欧。

[0039] 第一射频电源并联第1、第1+N、第1+2N……环形电极;第二射频电源并联第2、第2+N、第2+2N……环形电极;……第N-1射频电源并联第N-1、第N-1+N、第N-1+2N……环形电极;第N射频电源并联第N、第N+N、第N+2N……环形电极。

[0040] 其中第一射频电源至第N射频电源具有相同周期,且任意相邻的射频电源的信号具有固定的相位差,该相位差可以为0至 π 的任意值, $N>1$ 且 $N<M$,以 $1<N<M/3$ 为佳。

[0041] 第一射频电源至第N射频电源通过电容连接至相应的环形电极。

[0042] 第一射频电源至第N射频电源的信号为方波、或者正弦波、方波等。

[0043] 离子漏斗中的环形电极的数量M大于4;优选 $100>M>4$ 。

[0044] 环形电极的厚度范围在0.1毫米至2毫米,相邻环形电极的间距范围是0.5毫米至4毫米。

[0045] 第一直流电源的电压值范围是0至500V,第二直流电源的电压值范围是0至500V。

[0046] 在一种具体的实施方式中,如图1所示,提供了一种离子漏斗,该离子漏斗有十二个环形电极。第一环形电极、第二环形电极、……第十二环形电极由左至右依次排列。

[0047] 该离子漏斗的环形电极采用但不限于印制电路板(Printed Circuit Board,PCB)钢网工艺加工。该方式工艺简单,降低成本,提升了加工效率。此外还可采用如机械切割等其他加工方式。

[0048] 第一直流电源DC1和第二直流电源DC2分别连接至第一环形电极至第十二环形电极,且通过分压电阻将M个电极串联起来,分压电阻的电阻值为1兆欧。

[0049] 第一射频电源RF1、第二射频电源RF2、第三射频电源RF3、第四射频电源RF4通过电容并联至环形电极。具体的,第一射频电源RF1分别连接第一环形电极、第五环形电极、第九环形电极。第二射频电源RF2分别连接第二环形电极、第六环形电极、第十环形电极。第三射频电源RF3分别连接第三环形电极、第七环形电极、第十一环形电极。第四射频电源RF4分别连接第四环形电极、第八环形电极、第十二环形电极。这样十二个环形电极被分为三组,每组的环形电极与一个射频电源连接。

[0050] RF1至RF4具有相同的周期。

[0051] 其中,环形电极的厚度为 t ,相邻两个环形电极的间距为 s ,位于离子漏斗入口的第一环形电极的内径最大,其内半径记为 r_{\max} ,位于离子漏斗出口的第十二环形电极的内径最小,其内半径记为 r_{\min} 。第 n 个环形电极的内半径记为 r_n ,如 $n=7$ 时,表示第7个环形电极。

[0052] 其中 t 的取值范围是0.1毫米至2毫米,优选为0.3毫米。 s 的取值范围是0.5毫米至4毫米,优选为1.2毫米。 r_{\max} 的取值范围是0.5毫米至50毫米,优选为10.6毫米。 r_{\min} 的取值范围是0.5毫米至50毫米,优选为5毫米。

[0053] RF1至RF4这四个射频电源的电压随周期的变化情况如图2所示。RF2比RF1延迟 $2\pi/4$ 个相位,体现在周期上是延迟了 $T/4$ 个周期, T 为射频电源的周期。在 t_1 时刻,RF1进入高电平;经过 $T/4$ 后在 t_2 时刻,RF2进入高电平;再经过 $T/4$ 后,在 t_3 时刻,RF3进入高电平;再经过 $T/4$ 后,在 t_4 时刻,RF4进入高电平。

[0054] 本发明实施例的离子漏斗,其电信号由两部分组成。多个射频电源的电压信号形成的电势场将离子化的样品束缚在离子漏斗中,不易扩散丢失。直流电源的电压信号形成梯度电场,使得离子化的样品在特定方向上稳定传输聚焦。

[0055] 本发明实施例中的离子漏斗的射频电路采用0到 π 的任意相位差的信号驱动,不但提高了大质量数物质的传输效率,而且减小了离子漏斗的“低质量歧视”效应,极大的降低了小质量数物质在传输过程的损失率。

[0056] 本发明实施例的离子漏斗对真空气压和电压幅度的依赖性降低,在高气压真空区域,较低的射频电压条件即可实现离子的高效率传输,易于满足微型质谱分析系统的离子传输需求,提高检测灵敏度。

[0057] 可以利用离子轨迹仿真软件(比如simion软件)对本发明实施例提供的离子漏斗的特性进行模拟分析。设置离子漏斗的环形电极数为23,电极厚度 t 为0.5毫米,相邻环形电极之间的间距 s 为1.2毫米,离子漏斗入口的环形电极的内直径为10.4毫米,离子漏斗出口的环形电极的内直径为2毫米,射频电压幅度10-150V、频率为500kHz、占空比75%,直流电压梯度10V/cm,模拟离子漏斗的气压环境为133Pa。其中射频电源共有4路,直流电源共2路。在上述参数条件下,仿真研究了从大质量数到小质量数不同的离子化的样品在传统离子漏斗及本发明实施例所提供的新型离子漏斗分别作用下的传输效果,参见图3、图4、图5和图6。

[0058] 图3、图4、图5和图6分别为质荷比为800、200、50、20时的仿真比对图,图中左侧为本发明实施例的新型离子漏斗的通过情况,右侧为传统离子漏斗的通过情况。

[0059] 如图3和图4所示,较大质量数的离子化的样品(质荷比分别为800,200)在传统离子漏斗中的运动轨迹比较靠近电极边沿,而在本发明实施例所提供的离子漏斗中则在进入后不久即聚焦为粒子束向前传输。

[0060] 如图5和图6所示,小质量数的离子化的样品(质荷比分别为50,20)在传统离子漏斗传输过程中有很多会达到环形电极上而丢失,在本发明实施例所提供的离子漏斗中则无此现象。

[0061] 该仿真实验表明,本发明实施例的离子漏斗不仅比传统的离子漏斗具有更好的离子聚焦效果和更高的离子传输效率,而且最有重大意义的是,对于小质量离子具有极好的聚焦效果和很高的传输效率。

[0062] 针对小质量数的离子化的样品,分别对比研究了本发明实施例所提供的离子漏斗与传统离子漏斗在小质量数离子传输效率方面的特性。如图7所示,对于两类离子漏斗,在一定的质荷比范围内,离子的质量数越小,漏斗的传输效率越低,即表现出“低质量歧视”效应。但本发明实施例所提供的新型离子漏斗对所有离子,尤其是低质量数离子的传输效率远远高于传统离子漏斗。比如,对于质荷比=5的离子,传统离子漏斗的传输效率低于10%,而本发明实施例所提供的漏斗则仍有高达70%以上的传输率。

[0063] 本发明实施例还提供了一种质谱检测系统,该系统包括离子源,质量分析器,检测器,离子漏斗和真空系统。其中真空系统由真空腔体和用于维持其真空环境的真空泵组成。质量分析器、检测器和离子漏斗位于真空腔体内,离子源根据选用类型的不同(真空离子源或大气压离子源)可将其放置于真空腔体内或大气压条件下。离子源连接离子漏斗的入口,质量分析器一端连接离子漏斗的出口,另一端连接检测器。

[0064] 质量分析器具体可以是四级杆。

[0065] 离子漏斗的结构及功能如前所述,此处不再赘述。

[0066] 样品在离子源中被离子化,离子化的样品经过离子漏斗进入质量分析器,经过质量分析器的分析后通过检测器进行信号的检测。

[0067] 将本发明实施例提供的质谱检测系统进行实际的实验测试,该实验测试中的离子漏斗的各项参数与前文仿真实验的参数一致,并与使用传统离子漏斗的质谱检测系统进行性能比较。其中用于产生离子化的样品的离子源为电喷雾离子源(ESI),质量分析器为四极杆,所用的样品为聚醚多元醇(PPG)。

[0068] 测试的结果如图8所示,左侧为本发明实施例提供的质谱检测系统得出的质谱图,右侧为使用传统离子漏斗的质谱图。横轴为质荷比(m/z),纵轴为相对强度(relative intensity)。由图8可知,本发明实施例具有更明显的相对强度。根据实际测算,本发明实施例的离子漏斗在传统离子漏斗的基础上能提高40%的传输效率,大大提高了质谱仪器的分析灵敏度。

[0069] 虽然已经详细说明了本发明及其优点,但是应当理解在不超出由所附的权利要求所限定的本发明的精神和范围的情况下可以进行各种改变、替代和变换。而且,本申请的范围不仅限于说明书所描述的过程、设备、手段、方法和步骤的具体实施例。本领域内的普通技术人员从本发明的公开内容将容易理解,根据本发明可以使用执行与在此所述的相应实施例基本相同的功能或者获得与其基本相同的结果的、现有和将来要被开发的过程、设备、手段、方法或者步骤。因此,所附的权利要求旨在在它们的范围内包括这样的过程、设备、手段、方法或者步骤。

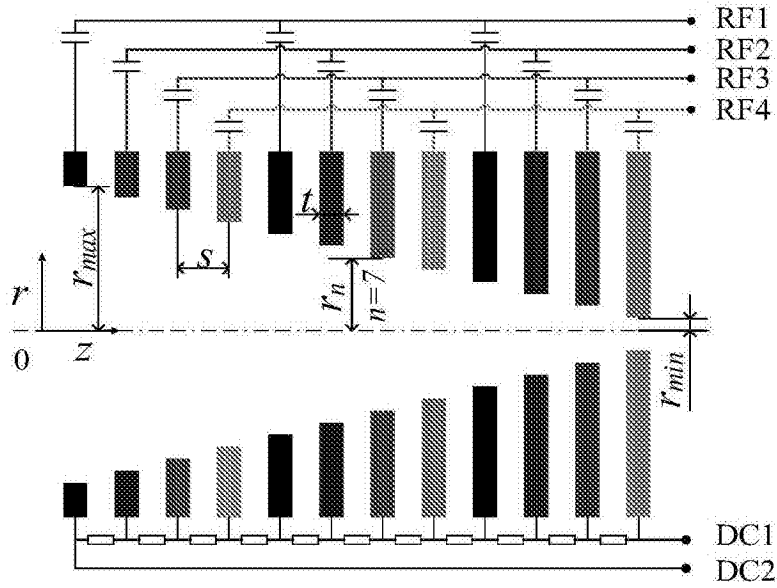


图1

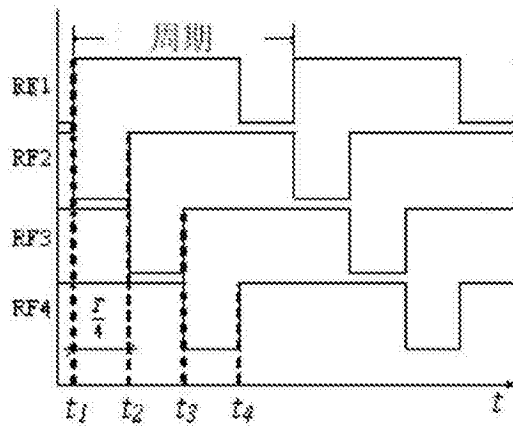


图2

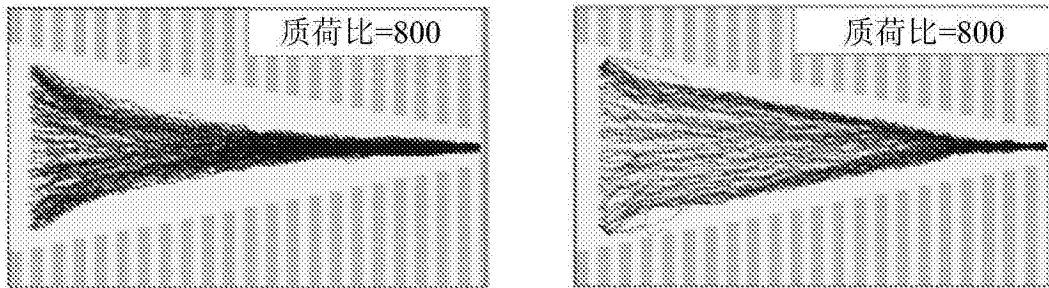


图3

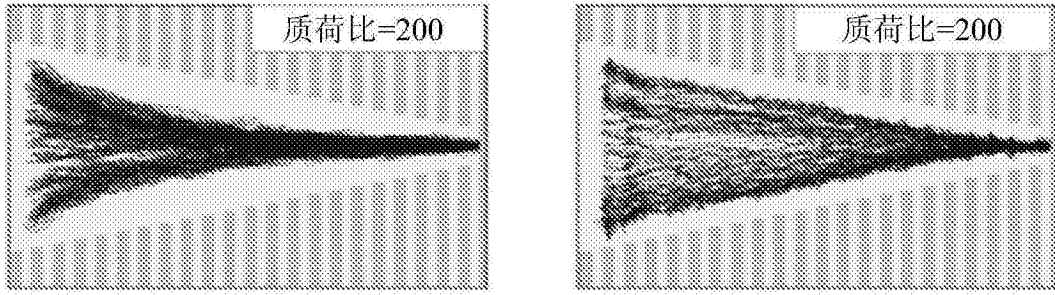


图4

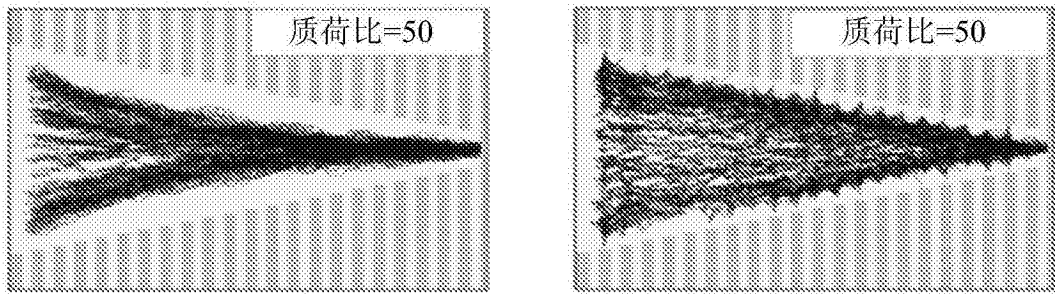


图5

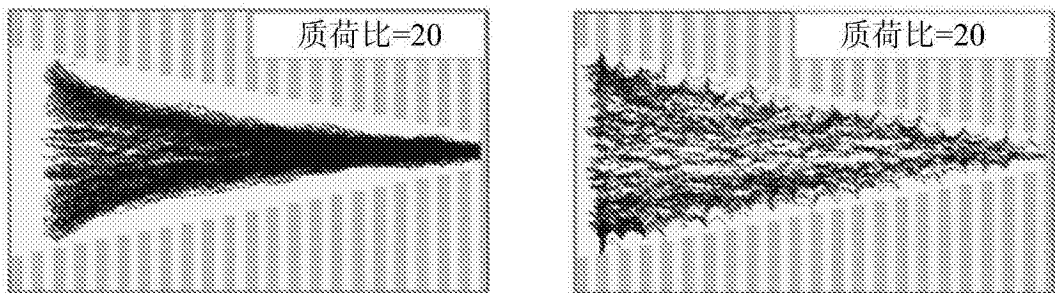


图6

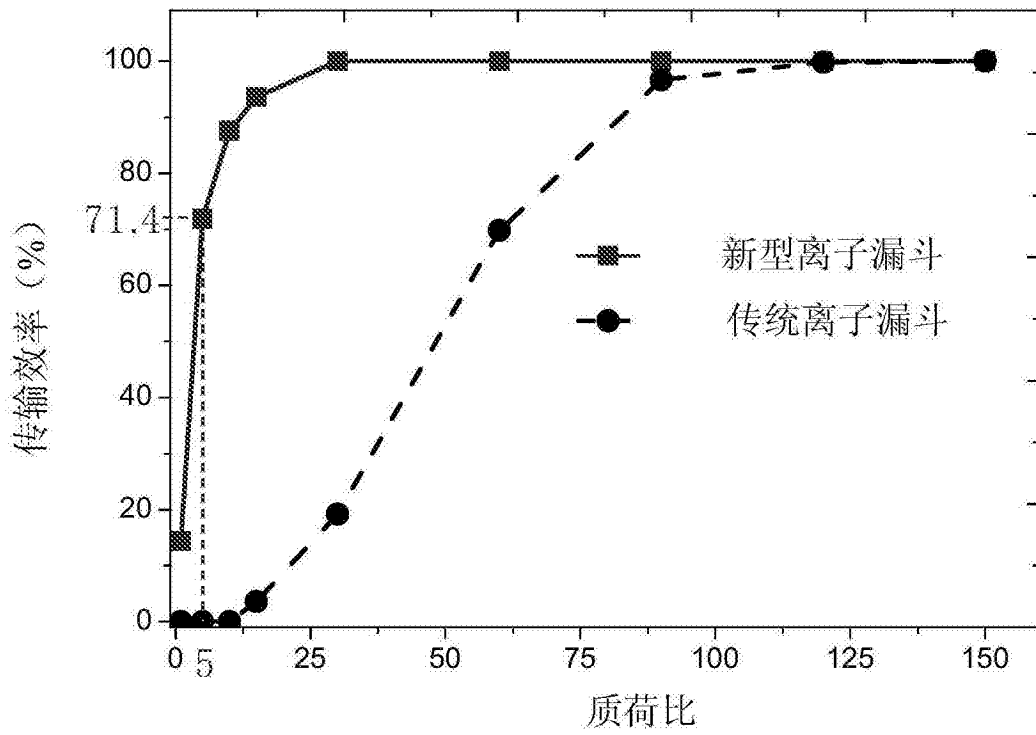


图7

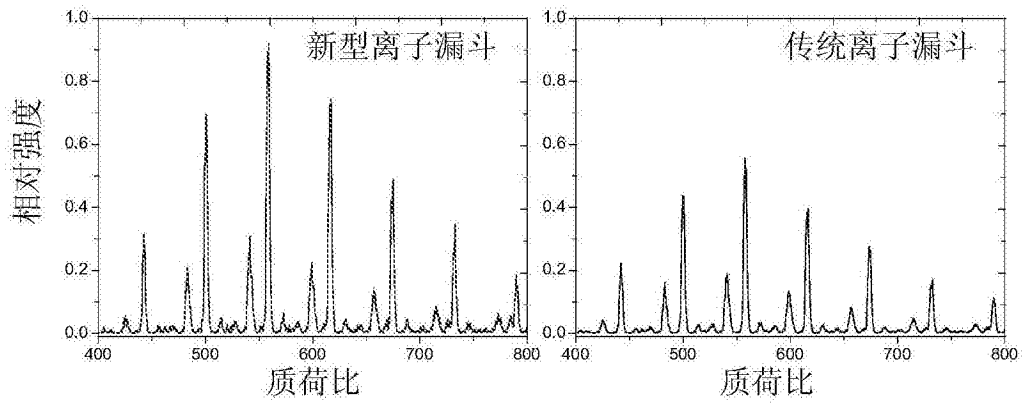


图8