



(10) **DE 10 2009 007 265 B4** 2011.07.28

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 007 265.9**  
(22) Anmeldetag: **03.02.2009**  
(43) Offenlegungstag: **16.09.2010**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **28.07.2011**

(51) Int Cl.: **H01J 49/10 (2006.01)**  
**H01J 49/06 (2006.01)**  
**H01J 49/16 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Bruker Daltonik GmbH, 28359, Bremen, DE**

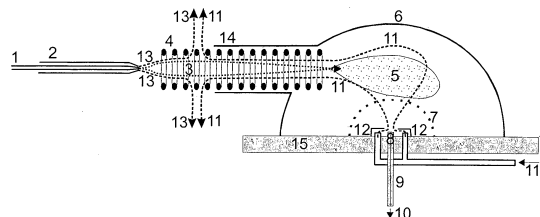
(72) Erfinder:  
**Nikolaev, Evgenij, Moskau, RU; Franzen, Jochen,  
28357, Bremen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

<b>DE</b>	<b>10 2004 053064</b>	<b>B4</b>
<b>US</b>	<b>73 35 877</b>	<b>B1</b>
<b>US</b>	<b>2008/01 42 698</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>2009/0 42 328</b>	<b>A2</b>

(54) Bezeichnung: **Tröpfchen- und Ionenführung in einer Elektrosprüh-Ionenquelle**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Analyt-Ionen in einer Elektrosprüh-Ionenquelle, in der eine Flüssigkeit mit gelösten Analytmolekülen in einem Umgebungsgas zu geladenen Tröpfchen versprüht wird, dadurch gekennzeichnet, dass die geladenen Tröpfchen in einem Pseudopotential, das durch eine Wechselspannung im Audiofrequenzbereich an Elektroden einer Führungseinrichtung erzeugt wird, axial fokussiert werden.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf die Erzeugung von Ionen in einer Elektrosprüh-Ionenquelle in Umgebungsgas und auf die Einführung der Ionen in eine Einlasskapillare eines im Hochvakuum arbeitenden Ionenanalysators.

**[0002]** Die Erfindung besteht darin, die geladenen Sprühtröpfchen in einer Pseudopotentialverteilung, die durch Audiofrequenzen an den Elektroden einer Führungseinrichtung erzeugt wird, axial fokussiert zu führen. Durch axial gerichtete elektrische Felder und durch das axiale Strömungsprofil eines Trocknungsgases in der Führungseinrichtung kann die Drift der verschiedenen großen Tröpfchen in Längsrichtung der Führungseinrichtung so gelenkt werden, dass alle Tröpfchen die Führungseinrichtung mit etwa gleicher Größe verlassen und kurz nach Verlassen endgültig eintrocknen, wodurch die Bildung der Ionen in einem relativ kleinen Raumbereich stattfindet. Aus diesem kleinen Raumbereich werden die Analyt-Ionen durch elektrostatische Potentiale zur Eingangsöffnung der Einlasskapillare geführt, wobei sehr leichte Ionen, insbesondere Protonen und Wasser-Protonen-Komplexe durch ein Mobilitätsfilter ausgefiltert werden können.

### Stand der Technik

**[0003]** Die Erzeugung von Ionen schwerer Analytmoleküle mit Molekulargewichten von einigen Hundert bis zu vielen Tausend atomaren Masseneinheiten in einer Elektrosprüh-Ionenquelle ist weithin bekannt. Die Möglichkeit, sehr große Moleküle, die nicht thermisch verdampfbar sind, zu ionisieren, ist außerordentlich bedeutsam; für die Entwicklung der Elektrosprüh-Ionenquelle gegen Ende der 80er Jahre wurde John Bennett Fenn im Jahr 2002 mit einem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

**[0004]** An eine spitz ausgezogene Sprühkapillare, die Sprühflüssigkeit mit gelösten Analytmolekülen enthält, wird eine hohe Spannung von einigen Kilovolt angelegt, die um die Spitze herum ein extrem starkes elektrisches Feld erzeugt. Dadurch wird die Sprühflüssigkeit in der offenen Spitze an ihrer Oberfläche polarisiert und stark aufgeladen; durch die elektrische Zugkraft entsteht an der Flüssigkeitsoberfläche ein sogenannter Taylor-Konus, aus dessen Spitze durch das elektrische Ziehfeld ein feiner Strahl von Flüssigkeit herausgezogen wird. Dieser Strahl ist durch seine hohe Oberflächenladung, die der Oberflächenspannung entgegensteht, in sich instabil: er zerfällt durch Einschnürungen in winzig kleine, hoch geladene Tröpfchen mit Durchmessern in der Größenordnung von einem Mikrometer. Tröpfchen mit einem Millimeter Durchmesser tragen etwa 50 000 Elementarladungen. Der Zerfall in Tröpfchen kann durch einen scharfen Strahl eines Sprühgases, der

um die Spitze der Kapillare herum durch eine konzentrisch angeordnete Sprühgaskapillare eingeblasen wird, unterstützt werden, wodurch der Tröpfchenstrahl etwas konzentrierter geführt wird, die Tröpfchen aber mit einer größeren Streuung der Durchmesser entstehen.

**[0005]** Die Tröpfchen dampfen anschließend in einem heißen Trocknungsgas ein, wobei nur neutrale Lösungsmittelmoleküle abdampfen. Dabei wird die Ladungsdichte auf der Oberfläche immer größer. Wenn die Dichte der Ladungen auf der Oberfläche so groß wird, dass die Coulombsche Abstoßung die Kraft der zusammenhaltenden Oberflächenspannung übersteigt („Rayleigh-Limit“), treten Abspaltungen kleinerer Tröpfchen auf. Die instabile Oberfläche führt zu zufälligen Schwingungsbewegungen der Flüssigkeit an der Oberfläche, und über diese zufälligen Bewegungen zu Abschnürungen kleinerer Tröpfchen, wodurch für beide Tröpfchen die Ladung des Rayleigh-Limits wieder unterschritten wird. Die abgespaltenen kleineren Tröpfchen sind in Bezug auf ihre Masse sehr viel stärker geladen, schon weil die gesamte Ladungsmenge  $q$  eines Tröpfchens am Rayleigh-Limit proportional zur Wurzel aus der dritten Potenz des Durchmessers  $d$  ist. So können beispielsweise abgespaltene Tröpfchen nur zwei Prozent der Masse, aber fünfzehn Prozent der Ladungen mitnehmen. Die entstehenden Tröpfchen, sowohl die großen wie auch die kleinen, haben jedoch ein Verhältnis von Masse zu Ladung oberhalb des Rayleigh-Limits und können daher weiter abdampfen.

**[0006]** Verschieden große Tröpfchen mit Ladungsdichten am jeweiligen Rayleigh-Limit haben verschiedenen große Mobilitäten, wenn sie von elektrischen Feldern durch Gas gezogen werden. Die Mobilität ist proportional zu  $d^{-0.5}$ , nimmt also für kleiner werdende Tröpfchen zu.

**[0007]** Alle Tröpfchen, große wie kleine, verdampfen immer weiter, wobei kleine Tröpfchen aufgrund ihrer immer kleiner werdenden Koordinationszahl der Oberflächenmoleküle und des damit größer werdenden Dampfdrucks immer schneller verdampfen, bis dann die Abspaltungs- und Verdampfungsprozesse relativ rasch in einem völligen Eintrocknen eines Tröpfchens enden und nur noch überwiegend vielfach geladene Ionen der im Tröpfchen enthaltenen Analytmoleküle übrig bleiben. Diese Analyt-Ionen sind in der Regel nur noch mit einer etwas stärker gebundenen Hülle aus ein bis zwei molekularen Schichten von Solvatmolekülen umgeben, meist Wassermolekülen.

**[0008]** Es ist nun das Ziel, möglichst viele dieser Analyt-Ionen zusammen mit heißem Trocknungsgas in die Einlassöffnung einer Einlasskapillare eines im Vakuum arbeitenden Ionenanalysators einzusaugen, beispielsweise eines Massenspektrometers oder Ionen-

nenmobilitätsspektrometers. Die Analytionen verlieren ihre Solvathülle auf ihrem Weg durch die Einlasskapillare in das Vakuumsystem, wobei die Aufheizung durch das Trocknungsgas und der abnehmende Druck längs der Einlasskapillare helfen. Im Ionenanalysator werden die Analytionen der gewünschten Art von Analyse unterzogen. Es können auch mehrere Einlasskapillaren gebündelt werden, um die Analytionen ins Vakuum zu bringen, dieses Bündel von Einlasskapillaren soll hier mit eingeschlossen sein, wenn der Begriff „Einlasskapillare“ verwendet wird.

**[0009]** Die Analytionen sind überwiegend vielfach geladen, wobei die Anzahl der Ladungen für Ionen einer Substanz stark streut und der Mittelwert der Anzahl der Ladungen in etwa proportional mit der Masse der Analytionen zunimmt. Die ladungsbezogenen Massen  $m/z$  ( $m$  = Masse;  $z$  = Anzahl der überschüssigen Elementarladungen des Ions) bilden für schwere Ionen eine breite Verteilung von etwa  $m/z = 700$  atomare Masseneinheiten bis etwa  $m/z = 1600$  atomare Masseneinheiten mit einem Maximum bei etwa  $m/z = 1200$  atomare Masseneinheiten. So sind die schweren Moleküle von Albumin ( $m = 66$  ku) im Mittel 50-fach geladen, während leichte Moleküle mit Molekulargewichten unterhalb von  $m = 1$  ku vorwiegend einfach geladen sind. Die Verteilung der Ladungen kann durch die Zusammensetzung des Lösungsmittels, Prozesse des Sprühens und des Führens der Ionen durch Gase beeinflusst werden.

**[0010]** Da die Tröpfchen des Sprühstrahls aus der Sprühkapillare alle sehr stark aufgeladen sind, beispielsweise mit 50 000 Elementarladungen pro Tröpfchen, stoßen sie sich gegenseitig stark ab. Dadurch weitet sich der Sprühnebel mit den im elektrischen Feld beschleunigten Sprühtröpfchen sofort nach Bildung der Tröpfchen stark trompetenförmig auf, zumindest dann, wenn kein Sprühgas appliziert wird. Der Raumbereich, in dem sich nach Verdampfen der Flüssigkeit aus den Tröpfchen die Analytionen befinden, ist dadurch weit auseinandergezogen. Dieser Raumbereich werde im Folgenden mit „Ionenbildungsraum“ bezeichnet. Es ist schwierig, aus einem großen Raumbereich viele Analytionen in die Einlasskapillare zu ziehen.

**[0011]** Durch ein scharf zugeführtes Sprühgas, das auf bis zu etwa  $150^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt sein kann, kann das Aufweiten des Sprühnebels vermindert werden; allerdings werden die Sprühtröpfchen zusätzlich beschleunigt. Es entsteht ein in Längsrichtung weit ausgedehnter Ionenbildungsraum mäßiger Breite, in dem aber die Wolke der sich bildenden Analytionen von vielen schnellen, unverdampften Tröpfchen durchflogen wird. Da von der Einlasskapillare möglichst keine Tröpfchen eingesaugt werden dürfen, besteht ein zusätzliches Problem darin, die Tröpfchen vom Eingang der Einlasskapillare fernzuhalten. Dieses Problem hat zur Entwicklung der orthogonal

zur Einlasskapillare angeordneten Sprüheinrichtungen mit scharf eingeblasenem Sprühgas geführt, das die größeren Tröpfchen weit an der Einlasskapillare vorbei in eine Abfallöffnung schießt. Damit sind aber die Analytmoleküle in den größeren Tröpfchen für die Analysen verloren; die prinzipielle Empfindlichkeit des Verfahrens somit herabgesetzt.

**[0012]** Die bei Anwendung von Sprühgas in dem in Längsrichtung weit ausgedehnten Ionenbildungsraum mäßiger Breite entstehenden Analytionen werden senkrecht dazu herausgezogen und der Einlasskapillare zugeführt. Das gelingt aber nur für einen kleinen Teil der Analytionen, da nur Analytionen aus einem Teilstück der Länge und der Breite dieses Ionenbildungsraums die Einlasskapillare erreichen. Es können mehr Analytionen herausgezogen werden, wenn der Ionenbildungsraum in axialer Richtung besser fokussiert werden kann. Das kann dadurch erreicht werden, dass um das heiße Sprühgas herum noch ein mit etwa  $300^{\circ}\text{C}$  „superheißes“ Hüllgas eingebblasen wird. Es findet dann eine „thermische Fokussierung“ der Tröpfchen statt; die Ausnutzung der Analytionen ist besser und die Empfindlichkeit des Verfahrens ist größer.

**[0013]** Die internationale Patentanmeldung WO 2009/042328 A2 offenbart eine Elektrosprüh-Ionenquelle, die in einer Vakuumstufe arbeitet. Die darin entstehenden Ionen können daher hinsichtlich des Drucks übergangslos einem nachfolgenden Massenanalysator zugeführt werden.

#### Aufgabe der Erfindung

**[0014]** Es ist die Aufgabe der Erfindung, den Ionenbildungsraum, also den Raumbereich, in dem die Analytionen einer Elektrosprüh-Ionenquelle durch vollständiges Eintrocknen der Sprühtröpfchen entstehen, kleiner als mit dem bisherigem Stand der Technik erreichbar und durch vollständige Verdampfung aller Tröpfchen möglichst auch frei von restlichen Tröpfchen zu halten, und einen möglichst großen Teil der Analytionen aus diesem Raumbereich dem Ein-saugkegel an der Einlassöffnung der Einlasskapillare zuzuführen.

#### Kurze Beschreibung der Erfindung

**[0015]** Die Erfindung besteht erstens darin, die Sprühtröpfchen durch Pseudopotentiale einer Führungseinrichtung in axialer Richtung fokussiert dem Ionenbildungsraum zuzuführen, um diesen in seiner radialen Ausdehnung zu beschränken. Die Führungseinrichtung kann als Multipol-Stabsystem, aber auch als Blendenstapel oder dergleichen aufgebaut sein, gleicht also einem Hochfrequenz-Führungssystem für Ionen in Hoch- und Feinvakua, das aber für geladene Partikel größerer Masse bei sehr viel höherem Druck, hier bis zu Atmosphärendruck, und bei

sehr viel niedrigeren Frequenzen, hier bei Audiofrequenzen, arbeitet. Die Führungseinrichtung für die Tröpfchen werde im Folgenden auch als „Tröpfchenführung“ bezeichnet.

**[0016]** Die Erfindung enthält zweitens die weitere Idee, Frequenz und Amplitude der Wechselfeldung so einzustellen, dass sich die schwereren Tröpfchen mit kleinerem  $m/z$ , die sich weiter entfernt von der Achse anordnen als leichte Tröpfchen, zwangsweise einer starken Schüttelbewegung durch das elektrische Wechselfeld ausgesetzt sind und so schneller verdunsten, aber auch durch die damit einhergehende Verformung schneller in kleinere Tröpfchen zerfallen. Das Verdampfen der Tröpfchen in der Tröpfchenführung kann durch Infrarotlicht unterstützt werden. Sehr schnelle, außergewöhnlich schwere Tröpfchen, die beispielsweise durch das Sprühgas beschleunigt wurden, können auch durch schrägen Einschuss in die Tröpfchenführung oder durch einen geeignet geformten Prallkörper im Eingang der Tröpfchenführung zum Zerplatzen gebracht werden.

**[0017]** Die Erfindung besteht drittens darin, die verschiedenen Mobilitäten der verschiedenen großen Sprühtröpfchen auszunutzen, um das vollständige Eintrocknen der Tröpfchen in einem auch in axialer Ausdehnung kleinem Ionenbildungsraum stattfinden zu lassen. Das kann erreicht werden, indem größere Tröpfchen mit geringerer Mobilität länger in der Tröpfchenführung zurückgehalten werden als kleinere. Die Mobilität von Tröpfchen am Rayleigh-Limit ist umgekehrt proportional zur Wurzel aus dem Durchmesser, und damit für größere Tröpfchen geringer als für kleine Tröpfchen. Die länger in der Tröpfchenführung zurückgehaltenen Tröpfchen haben damit längere Zeit zum Verdampfen. Dazu ist ein elektrisches Axialfeld in der Tröpfchenführung zu erzeugen, das in Verbindung mit Strömungsrichtung und Strömungsstärke eines Trocknungsgases in der Tröpfchenführung die Tröpfchen so antreibt, dass kleine Tröpfchen schneller durch die Tröpfchenführung geführt werden, größere Tröpfchen dagegen langsamer oder gar nicht. Das endgültige Eindampfen der Sprühtröpfchen darf erst nach Verlassen der Tröpfchenführung erfolgen, damit die Analytione nicht von den Elektroden der Tröpfchenführung bis zum Anstoßen angezogen und entladen werden können.

**[0018]** Die Erfindung bietet viertens die Möglichkeit, störende leichte Ionen, insbesondere Lösungsmittelkomplexe, auszufiltern, um sie nicht mit in die Einlasskapillare gelangen zu lassen. Der Ionenbildungsraum muss sich wie üblich im elektrischen Anziehungsfeld der Einlasskapillare befinden. Das Anziehungsfeld kann beispielsweise durch Anordnungen von Elektroden so geformt werden, dass alle Ionen durch das Umgebungsgas zur Eingangsöffnung der Kapillare migrieren. Dabei kann ein bipolares Gitter mit niederfrequenter Wechselfeldung zwischenge-

schaltet werden, das als Mobilitätsfilter wirkt und die sehr mobilen, leichten Ionen ausfiltert. Das Ausfiltern betrifft insbesondere die freien Protonen, aber auch Protonen-Wasser-Komplexe und andere protonierte Moleküle oder Molekülkomplexe der Sprühflüssigkeit, deren Eintritt in die Einlasskapillare vermieden werden soll.

#### Kurze Beschreibung der Abbildungen

**[0019]** Die [Abb. 1](#) zeigt schematisch eine Elektrosprüh-Ionenquelle nach dieser Erfindung mit einer Sprührichtung, die orthogonal zur Richtung der Einlasskapillare ausgerichtet ist. Aus der Sprühkapillare (1) wird ein Strahl (3) feiner Tröpfchen gezogen, unterstützt durch einen Strahl (13) eines Sprühgases aus der Sprühgaskapillare (2). Die Tröpfchen werden durch eine Tröpfchenführung (4), die hier als Ringblendenstapel ausgeführt ist, gegen einen Strom (11) heißen Trocknungsgases in Richtung zum Ionenbildungsraum (5) geführt. Durch Gleichspannungen an den hemisphärischen Elektroden (6) und (7) und an der Einlasskapillare (8) driften die Analytione durch das Trocknungsgas (11) zum Eingang (8) der Einlasskapillare, wo sie zusammen mit einem Teil des sauberem, heißen Trocknungsgas (11) eingesaugt und als Ionenstrahl (10) dem Ionenanalysator zugeführt werden. Das bis etwa 300°C heiße Trocknungsgas (11) wird durch eine Abdeckblende (12) um die Einlasskapillare (8) herum dem geschlossenen Raum der gasdichten, hemisphärischen Elektrode (6) der Ionenquelle zugeführt, von wo der nicht durch die Einlasskapillare (8) abgesaugte Anteil durch das Rohr (14) abfließt. Die Elektrodenanordnung (7) ist als hemisphärisches bipolares Gitter ausgeführt, so dass durch Anlegen einer geeigneten Wechselfeldung leichte Ionen aufgrund ihrer hohen Mobilität ausgefiltert und daran gehindert werden, die Eingangskapillare (8) zu erreichen.

**[0020]** In [Abb. 2](#) ist eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrosprüh-Ionenquelle dargestellt. Die Ionenquelle ist zur der in [Abb. 1](#) ähnlich, arbeitet aber mit Nanosprühen ohne Sprühgas, nimmt den sich schnell ausweitenden Sprühnebel durch eine trichterförmige Tröpfchenführung (16) auf und formt daraus den Sprühstrahl (3). Die Sprühkapillare (1) sprüht hier, anders als in [Abb. 1](#), in Richtung auf die Einlasskapillare (8).

**[0021]** [Abb. 3](#) gibt eine weitere Ausführungsform einer Ionenquelle nach dieser Erfindung wieder, hier mit zwei Elektrosprüh-Anordnungen mit zwei Sprühkapillaren (1) und (1a), die zwei Sprühnebelstrahlen (3) und (3a) erzeugen, die von zwei trichterförmigen Tröpfchenführungen (16) und (16a) aufgenommen werden. Beide Elektrosprüh-Anordnungen können sowohl synchron wie auch abwechselnd so betrieben werden, dass sie Analytione im Ionenbildungsraum (5) erzeugen.

**[0022]** [Abb. 4](#) zeigt in einer anfänglich trichterförmigen Tröpfchenführung (**16**) einen kegelförmigen Prallkörper (**17**), der größere Tröpfchen, die nicht mit dem Sprühgasstrom ausweichen können, auf seiner Mantelfläche zerplatzen lässt.

**[0023]** [Abb. 5](#) stellt ein halbkugelförmiges bipolares Drahtgitter dar, dessen Gitterdrähte (**21 bis 26** usw.) isoliert auf einer ringförmigen Grundplatte (**20**) montiert sind. Ein solches Gitter kann durch eine alternierende Beschickung der Gitterdrähte mit den beiden Phasen einer Wechselspannung zum Ausfiltern leichter Ionen verwendet werden.

#### Beste Ausführungsformen

**[0024]** Eine erste Ausführungsform einer Elektro-sprüh-Ionenquelle nach dieser Erfindung ist schematisch in [Abb. 1](#) gezeigt. Die in [Abb. 1](#) gewählte Anordnung der Sprührichtung orthogonal zur Einlasskapillare oder davon nur geringfügig abweichende Anordnungen werden in vielen kommerziellen Geräten verwendet, um unverdampfte Tröpfchen von der Einlasskapillare fernzuhalten. Wie weiter unten ausgeführt wird, ist jedoch die orthogonale Anordnung bei Anwendung dieser Erfindung nicht mehr unbedingt erforderlich.

**[0025]** Es gibt mehrere Arten von Elektro-sprühen: das normale Elektro-sprühen mit Tröpfchendurchmessern von etwa einem Mikrometer („Mikrosprühen“ mit einem Verbrauch von einigen Mikrolitern pro Minute) und das „Nanosprühen“ mit Tröpfchendurchmessern von etwa 100 Nanometern und einem Verbrauch von einigen Nanolitern pro Minute. Die beiden Arten von Elektro-sprühen unterscheiden sich durch verschiedene Innendurchmesser der Öffnungen an den Spitzen der Sprühkapillaren. Beide Arten können mit und ohne konzentrisch eingeblasenes Sprühgas betrieben werden, wobei das Sprühgas kalt oder auch beheizt verwendet werden kann. Es werde hier anhand der [Abb. 1](#) zunächst ein Mikrosprühen mit einem allerdings nicht sehr scharf eingeblasenen Sprühgas (**13**) betrachtet, wobei das Sprühgas (**13**) nur dafür sorgen soll, dass der Tröpfchenstrahl (**3**) so lange zusammengehalten wird, bis er in der Tröpfchenführung (**4**) einer erfindungsgemäßen Fokussierung durch das Pseudopotential unterworfen ist.

**[0026]** An der Sprühkapillare (**1**) liegt hier wie üblich eine Sprühspannung von einigen Kilovolt an, wodurch um die Spitze der Sprühkapillare (**1**) herum ein sehr hohes elektrisches Feld entsteht. Die Sprühspannung wird hier gegenüber den Elektroden der Tröpfchenführung (**4**) angelegt. Die Flüssigkeitsoberfläche wird dabei polarisiert und zu einem Taylor-Konus verformt. Aus der Spitze des Taylor-Konus wird kontinuierlich ein feiner Flüssigkeitsstrahl herausgezogen, der aber nach einigen Hundert Mikrometern zu feinen Tröpfchen zerfällt, weil die Oberflächen-

spannung der Flüssigkeit, die den Strahl zusammenhält, durch die abstoßende Wirkung der Oberflächenladungen aufgehoben wird. Das konzentrisch eingeblasene Sprühgas (**13**) unterstützt den Zerfall des oberflächlich geladenen Flüssigkeitsstrahls in geladene Tröpfchen. Es entsteht, zunächst zusammengehalten durch das Sprühgas (**13**), ein etwas aufgeweiteter Strahl (**3**) von Sprühtröpfchen, der aber sofort nach Eintritt in die Tröpfchenführung (**4**) der erfindungsgemäßen axialen Fokussierung unterliegt, die den Tröpfchenstrahl (**3**) trotz der Abstoßung der Tröpfchen untereinander in einer fadenförmigen Nebelwolke zusammenhält.

**[0027]** Die Tröpfchen unterliegen einer anfänglich starken Beschleunigung im elektrischen Feld der Sprühspannung. Dieser Beschleunigung folgt ein Abbremsen der Tröpfchen im Umgebungsgas, also im langsam eingeblasenen Sprühgas (**13**) aus der Sprühgaskapillare (**2**) und spätestens im entgegenströmenden Trocknungsgas (**11**) in der Tröpfchenführung (**4**). Erfolgt die Abbremsung nicht rasch genug, so kann durch eine zusätzliche Ringblende (nicht dargestellt) vor der Tröpfchenführung (**4**) ein abbremsendes elektrisches Gegenfeld erzeugt werden. Es kann auch das axiale elektrische Feld im Eingangsbereich der Tröpfchenführung (**4**) bremsend ausgerichtet sein.

**[0028]** Die Bildung der Tröpfchen wird hier durch den Strahl (**13**) von Sprühgas aus der konzentrisch um die Sprühkapillare (**1**) herum angeordneten Sprühgaskapillare (**2**) unterstützt. Dieses Sprühgas (**13**) kann aufgeheizt werden, um das Eintrocknen der Sprühtröpfchen zu beschleunigen. Das Sprühgas (**13**) soll hier nicht zu scharf eingeblasen werden, um die Tröpfchen nicht zu sehr zusätzlich zu beschleunigen. Das Sprühgas (**13**) soll keinesfalls die Tröpfchen durch die Tröpfchenführung (**4**) hindurchschießen, insbesondere nicht die größeren Tröpfchen, deren Beschleunigung hauptsächlich durch das Sprühgas, weniger durch die Sprühspannung erfolgt.

**[0029]** Die Tröpfchenführung (**4**) für die Sprühtröpfchen ist in [Abb. 1](#) als Ringblendenstapel ausgeführt. In diesem kann durch alternierendes Anlegen der beiden Phasen einer zweiphasigen Wechselspannung mit einer Frequenz zwischen 20 Hertz und 20 Kilohertz und einer Spannung zwischen 20 und 2000 Volt ein Pseudopotential geschaffen werden, das die abgebremsten geladenen Tröpfchen jeweils zur Achse des Ringsystems beschleunigt. Durch die Anwesenheit des Trocknungsgases (**11**) mit einer Atmosphäre Druck tritt dabei kaum ein Durchschwingen durch die Achse auf; die Tröpfchen werden stattdessen zur Achse gedrückt, wo sie dem Tröpfchenstrahl (**3**) die Form einer fadenförmigen Wolke geben, deren Durchmesser durch das Kräftegleichgewicht aus zentripetal wirkendem Pseudopotential und zen-

trifugal wirkender gegenseitiger Abstoßung bestimmt wird.

**[0030]** In Führungseinrichtungen dieser Art steigt das Pseudopotential wie auch die Feldstärke der Wechselfeldspannung von der Achse nach außen an. Ein Tröpfchen, das sich genau in der Achse befindet, sieht praktisch kein Wechselfeld, nur Tröpfchen außerhalb der Achse spüren das Wechselfeld und unterliegen hier einer erzwungenen Schwingung, die umso stärker ist, je weiter das Tröpfchen von der Achse entfernt ist.

**[0031]** Pseudopotentiale sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Massenspektrometrie aus vielen Anwendungen wie Ionenführungssystemen („ion guides“), linearen und dreidimensionalen Ionenfallen, Stoßzellen und anderen mehr bekannt. Pseudopotentiale sind keine realen Potentiale, sondern nur Hilfsmittel zum besseren Verstehen der Wirkung von inhomogenen Hochfrequenz-Wechselfeldern auf die Ionen. Pseudopotentiale beschreiben die Wirkung der über die Zeit integrierten elektrischen Kräfte der elektrischen Wechselfelder. Die Pseudopotentiale bilden innerhalb von Elektrodenanordnungen wie Multipol-Stabsystemen, Paulschen Ionenfallen oder dergleichen jeweils Pseudopotentialtöpfe aus, in die Ionen eingesperrt werden können. Im Hochvakuum schwingen die Ionen in diesen Potentialtöpfen, im Feinvakuum werden ihre Schwingungen durch Stöße mit Gasmolekülen gedämpft und sie versammeln sich im Minimum des Pseudopotentialtopfs.

**[0032]** Oberhalb von etwa zwei Kilopascal hört die Wirkung der Pseudopotentiale auf Ionen auf, weil die freie Beweglichkeit der Ionen, die für die Wirkung der Wechselfelder notwendig ist, zu stark eingeschränkt ist. Für geladene größere Partikel besteht aber eine analoge Wirkung inhomogener Wechselfelder auch für höhere Drücke, allerdings bei sehr viel niedrigeren Frequenzen, die die Partikel durch ihre Mobilität im Umgebungsgas schwingen lassen. Die freie Beweglichkeit dieser geladenen Partikel besteht hier in ihrer Mobilitätsdrift bei niedrigeren Wechselfrequenzen, mit der sie in den Wechselfeldern schwingen können. Die Wirkung elektrischer Wechselfelder im Audiofrequenzbereich auf Partikel und Tröpfchen in Druckbereichen oberhalb von zwei Kilopascal kann somit in analoger Weise durch Pseudopotentiale beschrieben werden. In einer Tröpfchenführung herrscht für die hoch geladenen Tröpfchen ein Pseudopotential, das in der Achse ein Minimum besitzt und radial nach außen ansteigt.

**[0033]** Die Stärke der zugehörigen Pseudokraft an einem Ort eines Pseudopotentials ist proportional zu  $z/m$ , das heißt, das Pseudopotential wirkt auf große Tröpfchen mit hohem  $m/z$  wesentlich schwächer ein als auf hoch geladene, kleine Tröpfchen. Für Tröpfchen am Rayleigh-Limit nimmt die ladungsbezog-

ne Masse  $m/z$  mit der Wurzel aus der dritten Potenz des Durchmessers  $d$  zu, also mit  $d^{1.5}$ . Aus diesem Grunde ordnen sich die Tröpfchen in der fadenförmig langgestreckten Wolke in einer Tröpfchenführung so an, dass sich die Tröpfchen mit kleinstem  $m/z$ , also die hoch geladenen kleinsten Tröpfchen, in der Achse einfinden, während sich die schwereren Tröpfchen mit anteilmäßig geringerer Ladung (größeres  $m/z$ ) außen anordnen. Diese Anordnung ist im Sinne der Erfindung günstig, da sich die äußeren Tröpfchen zwangsweise im Takte des dort vorhandenen Wechselfeldes bewegen müssen und so einer zusätzlichen Bewegung im Trocknungsgas ausgesetzt sind, die zu einer stärkeren Verdunstung führt.

**[0034]** Die Schüttelbewegung dieser Tröpfchen ist umso größer, je niederfrequenter die Wechselfeldspannung ist; die bevorzugte Verdunstung größerer Tröpfchen kann also in gewissen Umfang durch Wahl der Frequenz gesteuert werden. Durch die Wahl der Spannung kann der Durchmesser der Wolke und durch die Wahl der Frequenz die Amplitude der Schüttelbewegung eingestellt werden. Die beiden Parameter sind aber nicht unabhängig voneinander: eine höhere Frequenz muss durch eine quadratisch proportional höhere Spannung kompensiert werden, wenn der Durchmesser der Wolke gleich bleiben soll.

**[0035]** Die Verdunstung der Tröpfchen kann auch durch eine Infrarotstrahlung unterstützt werden, die axial von hinten in die Tröpfchenführung (4) eingestrahlt wird (in [Abb. 1](#) nicht dargestellt). Diese Infrarotstrahlung, beispielsweise aus Infrarotlasern oder Infrarotlaserdioden, kann bevorzugt sogar ein Querschnittsprofil erhalten, das so gestaltet ist, dass die außen befindlichen Tröpfchen stärker bestrahlt werden als die achsennahen Tröpfchen. Die Frequenz der Infrarotstrahlung kann auf das Lösungsmittel abgestimmt sein, um eine hohe Absorption zu erreichen.

**[0036]** Das Schütteln der Tröpfchen in den außeraxialen Bereichen der Tröpfchenführung (4) führt aber nicht nur zu schnellerem Verdampfen, sondern auch zu starken Verformungen der Tröpfchen; diese wiederum führen durch die Störung der Kugelsymmetrie (Punktsymmetrie) zur Bildung sich abstoßender Ladungszentren in den Tröpfchen und damit zu Instabilitäten und schnellen Spaltungen.

**[0037]** Die Führung oder Speicherung geladener Partikel in inhomogenen Wechselfeldern mit Audiofrequenzen bei Atmosphärendruck ist seit 50 Jahren bekannt und wird in vielen Fachgebieten angewandt, beispielsweise zur Bestimmung der Größe von Aerosol- oder Staubpartikeln.

**[0038]** Statt des Ringblendenstapels (4) in [Abb. 1](#) kann aber auch jede andere als Ionenführungssystem bekannte Anordnung von Elektroden verwen-

det werden, also Multipol-Stabsysteme, Doppel- oder Mehrfach-Wendeln oder Stapel von Lochblenden mit gleichen oder auch verschiedenen Formen der Löcher. Die verschiedenen Arten der Ionenführungssysteme sind dem massenspektrometrischen Fachmann bekannt. Für die verschiedenen Arten der Führungssysteme ist auch jeweils bekannt, wie sich im Inneren der Führungssysteme axiale elektrische Felder installieren lassen, die auch in Tröpfchenführungen mit Vorteil eingesetzt werden können.

**[0039]** In der als Ringblendenstapel ausgeführten Tröpfchenführung (4) der [Abb. 1](#) kann ein axiales elektrisches Feld besonders einfach eingerichtet werden, indem der Wechsellspannung jeweils von Ringblende zu Ringblende ansteigende Gleichspannungsanteile zugemischt werden. Durch ein solches axiales elektrisches Feld ist es möglich, die Tröpfchen in gewünschter Weise durch das entgegenströmende Trocknungsgas (11) zum Ausgang der Tröpfchenführung (4) kurz vor dem Ionenbildungsraum (5) zu führen. Das axiale Feld muss nicht konstant sein; es kann an den Ringblenden leicht ein beliebiges Potential- und Feldprofil erzeugt werden. Die Potentialdifferenzen dafür sind im Allgemeinen nicht groß, sie betragen selten mehr als einige wenige Volt.

**[0040]** Der Ringblendenstapel kann aber auch ganz anders als oben beschrieben mit den erwünschten Spannungen versorgt werden. Dazu wird ein Ringblendenstapel mit einer ungeraden Anzahl von Blenden verwendet. Es wird nun eine nur einphasige Wechsellspannung verwendet, die an alle Blenden mit geraden Zählnummern einer Durchnummerierung angelegt wird, also an die zweite, vierte Blende und so weiter. An die Blenden mit ungeraden Zählnummern einschließlich der ersten und letzten Blende liegen dagegen nur Gleichspannungspotentiale. Für das axiale elektrische Feld werden nur die Gleichspannungspotentiale an den ungeraden Blenden verändert. Dadurch ergibt sich eine sehr einfache elektrische Versorgung ohne den Zwang zu einer Überlagerung von Gleich- und Wechsellspannungen. Außerdem wird die Sprühspannung an der Spitze der Sprühelektrode wenig durch die Wechsellspannung der Tröpfchenführung beeinflusst, da die erste Ringblende auf Gleichspannung liegt.

**[0041]** Das axiale elektrische Feld dient dazu, die Tröpfchen durch das Gas in der Tröpfchenführung (4) zu treiben, wobei sich das Gas selbst in Gleich- oder Gegenrichtung bewegen kann. In [Abb. 1](#) ist im vorderen Teil der Tröpfchenführung (4) die Strömung des Sprühgases (13) gleichgerichtet, im hinteren Teil der Tröpfchenführung (4) dagegen eine Strömung des Trocknungsgases (11) in Gegenrichtung vorhanden. Die Geschwindigkeit der Tröpfchen, die nach anfänglicher Abbremsung vom elektrischen Feld durch das Trocknungsgas (11) gezogen werden, hängt von ihrer Mobilität ab. Die Mobilität ist in guter Näherung

proportional zum Verhältnis von Querschnitt zu Ladung; für Tröpfchen in der Nähe des Rayleigh-Limits ist die Mobilität proportional zu  $d^{-0,5}$ , ist also für größere Tröpfchen kleiner als für kleinere. Mit einer Strömung des Trocknungsgases (11) in Gegenrichtung lässt sich für große Tröpfchen mit einem nur schwachen elektrischen Ziehfeld in Richtung auf den Ausgang der Tröpfchenführung (4) erreichen, dass sie praktisch ortsfest festgehalten werden können, bis sie soweit verdampft sind, dass ihre Mobilität durch Abnahme der Masse und damit Abnahme des Querschnitts genügend angestiegen ist. Fällt die Stärke des Ziehfeldes auch noch zum Ausgang der Tröpfchenführung (4) hin ab, so kann erreicht werden, dass die Tröpfchen, die die Tröpfchenführung (4) verlassen, alle etwa die gleiche Größe haben.

**[0042]** Es kann auch durch die Form des Führungsrohres (14) für das Trocknungsgas eingerichtet werden, dass die Strömung des Trocknungsgases (11) zum Eingang der Tröpfchenführung (11) hin abnimmt, beispielsweise dadurch, dass sich das Führungsrohr (14) wie in [Abb. 1](#) nicht über die gesamte Tröpfchenführung (4) erstreckt. Durch einen Gradienten der Strömungsstärke des Trocknungsgases (11) lassen sich größere Tröpfchen wegen ihrer geringeren Mobilität in diesem Bereich festhalten, bis sie genügend eingedampft sind, daher eine höhere Mobilität gewonnen haben und vom elektrischen Axialfeld in den Bereich stärkerer Gegenströmung des Trocknungsgases (11) gezogen werden können.

**[0043]** Die Tröpfchen verdampfen umso schneller, je kleiner sie werden, da mit der Abnahme der Koordinationszahl der Oberflächenmoleküle ihr Dampfdruck zunimmt. Der letzte Akt des Eindampfens geht daher recht schnell. Dieser Akt des vollständigen Eindampfens soll nicht in der Tröpfchenführung (4) erfolgen, da sonst die entstehenden Ionen aufgrund ihrer hohen Mobilität, die vielfach größer ist als die der Tröpfchen, zu den Elektroden der Tröpfchenführung (4) gezogen und dort entladen werden. Die Tröpfchen können aber durch richtige Einstellung aller Parameter so geführt werden, dass sie die Tröpfchenführung (4) vor dem vollständigen Eindampfen verlassen. Außerdem muss eine elektrische Ziehspannung die Tröpfchen vom Ende der Tröpfchenführung (4) rasch in den Ionenbildungsraum (5) hineinziehen. Die elektrische Ziehspannung am Ende der Tröpfchenführung (4) ergibt sich aus den Differenzen zwischen den Potentialen der Elektroden der Tröpfchenführung (4) und den Potentialen an den hier halbkuugelig dargestellten Elektroden (6) und (7). Das endgültige Eindampfen der Tröpfchen unter Bildung der Analytionen soll im Ionenbildungsraum (5) erfolgen.

**[0044]** Die Analytionen, die im Ionenbildungsraum (5) entstehen, müssen nun zum Eingang (8) der Einlasskapillare (9) geführt werden. Diese Führung beruht allein auf einer Mobilitätsdrift, auch „Migration“

genannt, in geeignet geformten elektrischen Gleichspannungsfeldern durch das umgebende Trocknungsgas (11). Das Trocknungsgas (11) hat hier nur geringe Strömungsgeschwindigkeit.

**[0045]** Der Eingang (8) der Einlasskapillare (9) in [Abb. 1](#) ist für gewöhnlich mit einer Metallkappe ummantelt und liegt auf einem die Analytione anziehenden Potential. Die Analytione aus dem Ionenbildungsraum (5) werden durch die Potentiale an den beiden hier halbkugelig dargestellten Elektroden (6) und (7) und das Potential am Eingang (8) der Einlasskapillare (9) veranlasst, durch das sich relativ langsam bewegende Trocknungsgas (11) hindurch auf den Eingang (8) der (9) hin zu migrieren. Die halbkugelig geformte Elektrodenanordnung (7) ist dabei als Gitter ausgebildet, durch das die Ionen weitgehend ungestört hindurchtreten können, zumal wenn die Feldstärke auf der Seite der Einlasskapillare (9) etwas stärker gehalten wird ist als auf der abgewandten Seite, so dass sich ein Durchgriff des elektrischen Feldes ergibt. Der Potentialunterschied zwischen den beiden Elektrodenanordnungen (6) und (7) braucht nicht groß zu sein, es genügen hier einige Volt.

**[0046]** In der Nähe der Eingangsöffnung (8) der Einlasskapillare (9) steigt wegen der Abdeckblende (12) die Strömungsgeschwindigkeit des Trocknungsgases (11) an. Damit die Ionen durch diese stärkere Gegenströmung migrieren können, müssen hier Feldstärke des anziehenden Feldes und Strömungsprofil auf einander abgestimmt werden. Die Ausbildung der elektrischen Felder und des Strömungsprofils des Trocknungsgases (11) vor dem Eingang (8) der Einlasskapillare (9) ist dem Fachmann von vielen kommerziellen Gerätetypen her bekannt. Kurz vor der Eingangsöffnung (8) der Einlasskapillare (9) geraten die Analytione dann in den Ansaugkegel des eingesaugten Trocknungsgases und werden von dieser Strömung mitgerissen.

**[0047]** Im Ionenbildungsraum (5) werden aber nicht nur Analytione gebildet, sondern es werden auch sehr viele überschüssige Ladungen aus den Tröpfchen frei, die in der Regel Komplex-Ionen mit den Lösungsmittelmolekülen bilden. Im Falle positiver Analytione sind das zumeist Wasser-Protonen-Komplexe, aber auch Komplexe der Protonen mit anderen Lösungsmittelmolekülen. Diese Komplex-Ionen sollen nicht mit in die Einlasskapillare (9) eingesaugt werden, da ihre Raumladung den Transport der Analytione stört. Die Raumladung ist schon allein wegen der hohen Anzahl von Komplex-Ionen sehr hoch. Die Komplex-Ionen haben meist relativ kleine Massen unter 100 atomaren Masseneinheiten und eine viel höhere Mobilität als die Analytione.

**[0048]** Die hohe Mobilität der Komplex-Ionen kann dazu ausgenutzt werden, diese Ionen auszufiltern. Wird die halbkugelige Gitterelektrode (7) als bipola-

res Gitter ausgeführt, wie in [Abb. 4](#) dargestellt, und werden die Gitterdrähte (21–26 usw.) dieses bipolaren Gitters (7) alternierend mit den beiden Phasen einer niederfrequenten Wechselspannung belegt, so können Ionen hoher Mobilität dieses Gitter nicht mehr passieren. Kommen diese Ionen hoher Mobilität in die Nähe der Gitterdrähte, so beginnen sie im Takte der niederfrequenten Wechselspannung so weit hin und her zu migrieren, dass sie an die Gitterdrähte stoßen und entladen werden. Große Analytione hingegen haben im niederfrequenten Wechselfeld des Gitters wegen ihrer geringeren Mobilität eine so kleine Bewegungsamplitude ihrer Mobilitätsdrift, dass sie bis auf geringe Verluste durch das Gitter hindurchdriften können.

**[0049]** Das bipolare Gitter in [Abb. 4](#) kann beispielsweise aus 0,2 Millimeter dünnen, voneinander isolierten Stahldrähten (21 bis 26 usw.) in paralleler Anordnung mit etwa einem Millimeter Abstand auf einer ringförmigen Grundplatte (20) gefertigt sein. Die Stahldrähte bilden jeweils Halbkreise verschiedener Radien und formen insgesamt die Halbkugel (7) der [Abb. 1](#) und [Abb. 2](#). Die Frequenzen liegen bevorzugt zwischen etwa 20 und 5000 Hertz, die Spannungen bevorzugt zwischen 2 und 200 Volt.

**[0050]** Das bis etwa 300°C heiße, sehr saubere Trocknungsgas (11) wird durch die Abdeckblende (12) um die Einlassöffnung (8) der Einlasskapillare (9) herum dem abgeschlossenen Raum innerhalb der dicht geschlossenen Außenelektrode (6) zugeführt. Da das Trocknungsgas (11) durch die dichte Außenelektrode (6) von der Außenwelt abgeschnitten ist, kann es nur durch das Führungsrohr (14) entweichen. Im Rohr (14), das mindestens einen Teil der Tröpfchenführung (4) umschließt, dient das Trocknungsgas (11) als Gegenströmung für das Festhalten großer Tröpfchen bis zu deren weitgehender Verdampfung. Als Trocknungsgas wird meist Stickstoff verwendet.

**[0051]** Das heiße, saubere Trocknungsgas (11) dient auch weiteren Zwecken: Indem ein Teil dieses Gases von der Einlasskapillare (9) aufgesaugt wird, dient es als Trocknungsgas für die Entfernung der Solvathülle der Analytione in der Einlasskapillare (9). Außerdem dient es als Schutzgas für die Einlasskapillare (9), indem die Abdeckblende (12) die Strömung des Trocknungsgases (11) vor der Einlasskapillare (9) so konzentriert, dass keine Verunreinigungen wie Lösungsmittelmoleküle vom Verdampfen der Tröpfchen zur Eingangsöffnung (8) der Einlasskapillare (9) diffundieren können.

**[0052]** Die Anordnung der Elektrospüh-Ionenquelle nach [Abb. 1](#) kann möglicherweise noch nicht alle Analytmoleküle als Ionen zur Einlasskapillare (9) bringen. So können sehr große Tröpfchen im Sprühgasstrahl so stark beschleunigt werden, dass sie un-



gebremst durch die Tröpfchenführung (4) fliegen. Die Verwendung eines Sprühgasstrahls (13) führt häufig dazu, Tröpfchen sehr ungleicher Durchmesser zu erzeugen.

**[0053]** Sehr schnelle, außergewöhnlich schwere Tröpfchen, die so durch das Sprühgas beschleunigt wurden, können aber durch schrägen Einschuss des Sprühstrahls in die Tröpfchenführung oder durch einen Prallkörper im Eingang der Tröpfchenführung zum Zerplatzen gebracht werden. Der Prallkörper kann beispielsweise die Form einer Prallplatte, eines Zeppelins oder eines spitz zulaufenden Kegels haben, der vom Sprühgas umflossen wird. In [Abb. 3](#) ist ein kegelförmiger Prallkörper (17) im Trichter (16) einer trichterförmig beginnenden Tröpfchenführung gezeigt. Das umfließende Sprühgas nimmt dabei die kleineren, wenig inerten Tröpfchen mit auf den Umweg, diese kommen somit nicht mit dem Prallkörper in Berührung; die größeren Tröpfchen hingegen prallen auf die schrägen Seitenflächen auf und zerplatzen dort. Der Prallkörper (17) kann aus einem hydrophoben Material bestehen, beispielsweise aus Polytetrafluorethen (PTFE). Durch den ständigen Aufprall von Tröpfchen wird der Prallkörper von selbst gereinigt. Der hintere Teil des Prallkörpers kann auch mit einem offenen Prallzylinder umgeben sein (nicht gezeigt), dessen Innenoberfläche für die abprallenden Spritztröpfchen eine weitere Prallfläche bietet, die sie auch in axialer Richtung weiter abbremst.

**[0054]** In [Abb. 2](#) ist eine weitere Ausführungsform der Erfindung gezeigt, die jedoch die Kapillare (1) für ein Nanosprühen ohne Sprühgas verwendet. Da im Sprühnebel des Nanosprühens die Tröpfchen sehr rasch abgebremst werden, ist diese Art der Tröpfchenerzeugung für die Anwendung dieser Erfindung besonders geeignet. Der Tröpfchenstrahl (3) bildet hier einen sich sehr schnell aufweitenden Nebel, der aber bei Nanosprühen aus sehr kleinen Tröpfchen mit recht einheitlicher Größe besteht. Die Durchmesser der Tröpfchen liegen in der Größenordnung von nur Hundert bis zu einigen Hundert Nanometern. Die Tröpfchen des Nebels haben nur recht moderate Geschwindigkeiten, die sich aus ihrer Mobilität im Ziehfeld des Nanosprühens ergeben. Da das Ziehfeld von der Kapillarenspitze weg in seiner Stärke sehr schnell abnimmt, nimmt auch ihre Geschwindigkeit sehr schnell ab, da sie aufgrund ihrer geringen Größe recht schnell im umgebenden Gas abgebremst werden. Die Tröpfchen des Nebels werden hier von einer Tröpfchenführung (4) aufgenommen, deren Eingang als Trichter (16) ausgebildet ist. Dieser trichterförmige Teil der Tröpfchenführung überführt die Tröpfchen des Nebels durch das hier weitgehend stehende Umgebungsgas in den Teil konstanten Querschnitts der Tröpfchenführung (4). Hier können die Tröpfchen mit größenabhängiger Geschwindigkeit durch ein axiales elektrisches Feld gegen den Strom (11) des Trocknungsgases geführt werden, bis

sie als sehr kleine Tröpfchen, die kurz vor dem endgültigen Verdampfen stehen, die Tröpfchenführung (4) in Richtung auf den Ionenbildungsraum (5) verlassen, angezogen vom Potential der Gitterelektrode (7). Nach Verlassen der Tröpfchenführung (4) streben die Tröpfchen des Tröpfchenstrahls (3) sofort wieder auseinander. Sobald die Tröpfchen endgültig eingetrocknet sind, migrieren die meist hoch geladenen Analytionen, die eine viel höhere Mobilität als die Tröpfchen haben, durch das Gitter (7) auf die Eingangsöffnung (8) der Einlasskapillare (9) zu.

**[0055]** Die orthogonale Anordnung von Sprühkapillare (1) und Einlasskapillare (9) ist genau dann nicht mehr erforderlich, wenn die Tröpfchen im Ionenbildungsraum (5) praktisch restlos verdampfen. Da die Nanosprüh-Einrichtung der [Abb. 2](#) dieses restlose Verdampfen weitgehend gewährleistet, kann hier eine koaxiale Anordnung von Sprühkapillare (1) und Einlasskapillare (9) ohne Nachteile gewählt werden. Diese Anordnung stellt allerdings ein Extrem dar; sie kann nur gewählt werden, wenn mit einiger Sicherheit keine Tröpfchen unverdampft zurückbleiben und keine Tröpfchen mit hoher Geschwindigkeit durch die Tröpfchenführung fliegen. Die Achsen von Sprühkapillare (1) und Einlasskapillare (9) können deshalb auch für die Anordnung der [Abb. 2](#) bevorzugt mit einem parallelen Versatz angeordnet sein, so dass restliche Tröpfchen nicht direkt auf die Einlasskapillare (9) zu fliegen. Die Sprühkapillare (1) kann aber auch, abweichend von [Abb. 2](#), unter jedem Winkel zwischen null und neunzig Grad zur Einlasskapillare angeordnet sein. In bevorzugten Ausbildungen zielt die Sprühkapillare (1) nicht genau auf die Eingangsöffnung der Einlasskapillare (9).

**[0056]** In [Abb. 3](#) ist eine Elektrosprüh-Ionenquelle dargestellt, in der zwei Sprühkapillaren (1) und (1a) jeweils unter einem Winkel von 45° zur Einlasskapillare (9) stehen. Die beiden Sprühnebelstrahlen (3) und (3a) werden hier von zwei trichterförmigen Tröpfchenführungen (16) und (16a) aufgenommen, die in die Tröpfchenführungen (4) und (4a) in den beiden Führungsrohren (14) und (14a) übergehen, durchflossen von den nun geteilten Trocknungsgasströmen (11) und (11a). Jede der beiden Sprüheinrichtungen arbeitet wie die Sprüheinrichtung der [Abb. 2](#). Die beiden Sprüheinrichtungen der [Abb. 3](#) können synchron, aber auch zeitlich abwechselnd betrieben werden. In dieser Doppel-Ionenquelle können beispielsweise Analytionen und Referenzionen für die Massenskala nacheinander oder auch gleichzeitig erzeugt werden. In vielen Fällen werden zur Erhöhung der Massengenauigkeit sogenannte „Lock-in-Massen“ benutzt, die als Bezugspunkte für die genaue Massenbestimmung in den Massenspektren der Analytionen dienen. Es können aber auch Sprühflüssigkeiten mit Referenzsubstanzen für eine genauere Konzentrationsbestimmung der Analytionen verwendet werden.

**[0057]** Es werden durch diese Erfindung sogar Elektrosprüh-Ionenquellen mit mehr als zwei Sprüheinrichtungen ermöglicht. So kann beispielsweise ein Massenspektrometer mit einer Vierfach-Elektrosprüh-Ionenquelle die Eluenten von vier gleichzeitig angeschlossenen Flüssigkeitschromatographen abtasten und so gleichzeitig vier Chromatogramme mit zugehörigen Massenspektren aufnehmen.

**[0058]** Es brauchen auch Sprühkapillare (1) und Tröpfchenführung (4) in den [Abb. 1](#) bis [Abb. 3](#) nicht koaxial angeordnet zu sein. Ein Einschuss der Tröpfchen außerhalb der Achse der Tröpfchenführung (4) in den Anordnungen der [Abb. 1](#) bis [Abb. 3](#) vorteilhaft sein. Insbesondere kann auch ein schräger Einschuss gewählt werden, der zu schnelle große Tröpfchen an die Ringblenden stoßen und dort zerplatzen lässt. Dieser schräge Einschuss der Tröpfchen kann insbesondere bei Verwendung eines scharfen Strahles von Sprühgas von Vorteil sein. Die Verwendung eines Prallkörpers zum Zwecke des Zerplatzens großer Tröpfchen wurde bereits oben beschrieben.

**[0059]** Das axiale elektrische Feld, das die Tröpfchen durch die Tröpfchenführung (4) migrieren lässt, braucht nicht über die Länge der Tröpfchenführung konstant zu sein, sondern kann einen Verlauf besitzen, das die kleinen Tröpfchen dicht an der Eintrocknungsgrenze sehr schnell aus der Tröpfchenführung herausführt, so dass sie, in Verbindung mit einem äußeren Ziehfeld, erst in einem gewissen Abstand zur Tröpfchenführung endgültig eintrocknen.

**[0060]** In den [Abb. 1](#) und [Abb. 2](#) sind die Außenelektrode (6) und die Gitterelektrode (7) halbkugelig geformt, wobei die halbkugelige Außenelektrode (6) den Raum für das Trocknungsgas abschließt und die Halbkugel (7) als bipolares Gitter ausgeführt ist, durch das die Ionen hindurchdriften können. Die Halbkugelform des bipolaren Gitters (7) ist besonders günstig, da dadurch im Inneren ein Feld entsteht, das die Ionen zum Eingang (8) der Einlasskapillare (9) driften lässt. Die Außenelektrode (6) kann jedoch ganz anders geformt sein, beispielsweise die Form eines Kastens mit ebenen Wänden haben, wie beispielsweise in [Abb. 3](#) dargestellt. Es kann jede Form gewählt werden, die die Ionen zur halbkugeligen Gitterelektrode (7) wandern lässt. Nach Durchtritt durch das bipolare, halbkugelige Gitter (7) driften alle Ionen recht genau auf die Eingangsöffnung (8) der Einlasskapillare (9) zu und werden hier vom Saugkegel des in die Eingangsöffnung (8) der Einlasskapillare (9) einströmenden Trocknungsgases (11) erfasst.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Analytionen in einer Elektrosprüh-Ionenquelle, in der eine Flüssigkeit mit gelösten Analytmolekülen in einem Umgebungsgas zu geladenen Tröpfchen versprüht wird, **dadurch**

**gekennzeichnet**, dass die geladenen Tröpfchen in einem Pseudopotential, das durch eine Wechselspannung im Audiofrequenzbereich an Elektroden einer Führungseinrichtung erzeugt wird, axial fokussiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden der Führungseinrichtung als Multipol-Stabsystem, als Doppel- oder Mehrfach-Wendel, als Stapel von Lochblenden, insbesondere auch als Stapel von Lochblenden mit teilweise trichterförmigem Innenraum, ausgeführt sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Pseudopotential durch Wechselspannungen im Bereich von 20 bis 20000 Hertz mit Spannungen von 20 bis 200 Volt an den Elektroden der Führungseinrichtung erzeugt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Sprühtröpfchen in Richtung auf einen Prallkörper gesprüht werden, der sich im Eingangsbereich der Führungseinrichtung befindet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Führungseinrichtung ein axial gerichtetes elektrisches Feld aufgespannt und dass längs der Achse der Führungseinrichtung eine Gasströmung erzeugt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das axiale elektrische Feld und die Gasströmung zumindest in einem Teil der Führungseinrichtung entgegengerichtet wirken und die örtlichen Verläufe dort so eingestellt werden, dass sich dort größere Tröpfchen mit geringerer Mobilität länger aufhalten als kleinere Tröpfchen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die örtlichen Verläufe dort so eingestellt werden, dass alle Tröpfchen die Führungseinrichtung mit etwa gleichem Durchmesser verlassen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Frequenz und Amplitude der Wechselspannung an der Führungseinrichtung so eingestellt werden, dass sich größere Tröpfchen eines Tröpfchengemischs außerhalb der Achse der Führungseinrichtung anordnen, ohne an die Elektroden der Führungseinrichtung anzustoßen, so dass die größeren Tröpfchen einer Schüttelbewegung unterliegen, die sie schneller verdampfen und schneller zerfallen lässt als kleinere Tröpfchen des Tröpfchengemisches.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfchen in der Tröpfchenführung mit Infrarotlicht bestrahlt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Strahl der Tröpfchen schräg zur Achse in die Führungseinrichtung eingeschossen wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Analytionen, die beim Eintrocknen der Tröpfchen entstehen, durch elektrische Felder einer Anordnung von Elektroden durch das Umgebungsgas zur Eingangsöffnung einer Einlasskapillare, die die Analytionen einem Massenanalysator zuführen soll, driften.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Raum, in dem die Ionen entstehen, und der Eingangsöffnung der Einlasskapillare ein bipolares Gitter angeordnet wird, und dass eine Wechselspannung an diesem bipolaren Gitter so eingestellt wird, dass Ionen mit einer Mobilität oberhalb einer einstellbaren Mobilitätsschwelle beim Durchdriften des Gitters ausgefiltert werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Frequenz der Wechselspannung am bipolaren Gitter zwischen 50 und 5000 Hertz und die Amplitude zwischen 2 und 200 Volt eingestellt werden kann.

14. Elektrosprüh-Ionenquelle, die geladene Tröpfchen erzeugt, dadurch gekennzeichnet, dass eine Führungseinrichtung für die geladenen Tröpfchen vorhanden ist, die aus Elektroden besteht, an denen Wechselspannungen im Audiofrequenzbereich anliegen.

15. Elektrosprüh-Ionenquelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden der Führungseinrichtung in Form eines Multipol-Stabsystems, einer Doppel- oder Mehrfach-Wendel, eines Stapels von Lochblenden, insbesondere auch eines Stapels von Lochblenden mit teilweise trichterförmigem Innenraum, ausgeführt sind.

16. Elektrosprüh-Ionenquelle nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein Wechselspannungsgenerator vorhanden ist, der für die Elektroden der Führungseinrichtung eine Wechselspannung mit einer Frequenz zwischen 20 und 20000 Hertz und einer Amplitude zwischen 20 und 2000 Volt liefert.

17. Elektrosprüh-Ionenquelle nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Sprühkapillaren mit jeweils einer Führungseinrichtung vorhanden sind.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

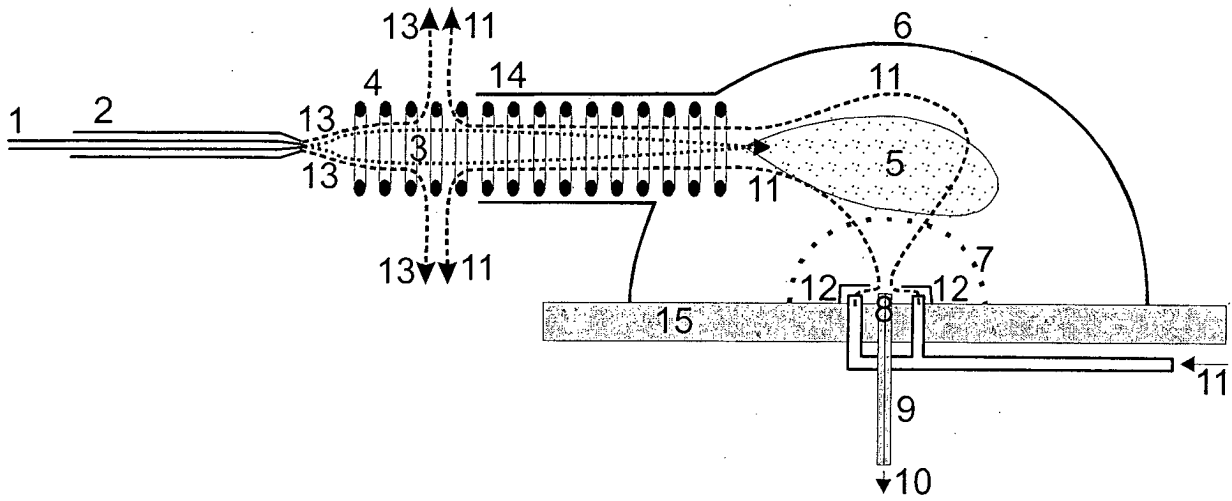


Abbildung 1

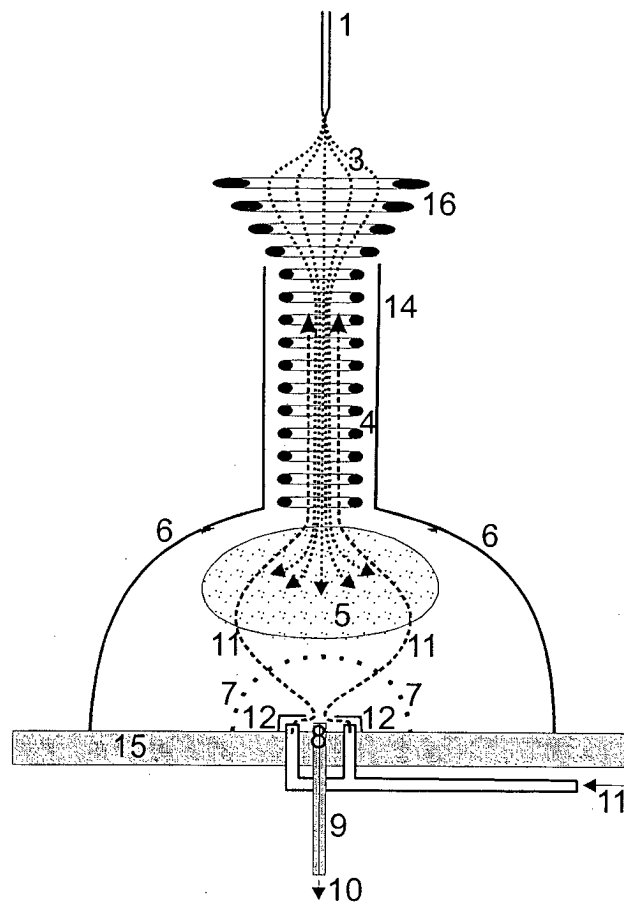


Abbildung 2

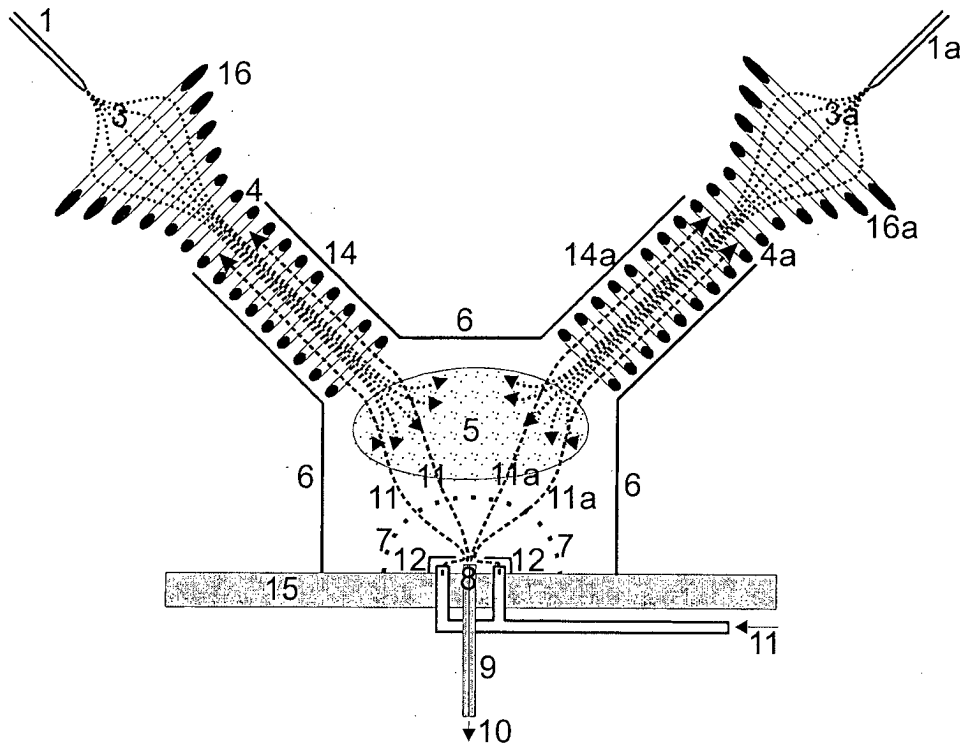


Abbildung 3

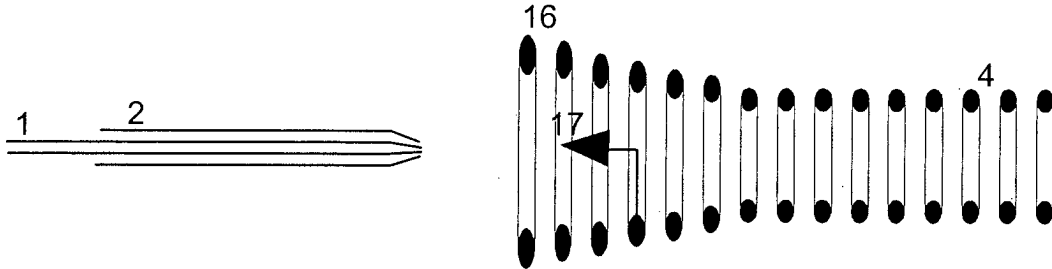


Abbildung 4

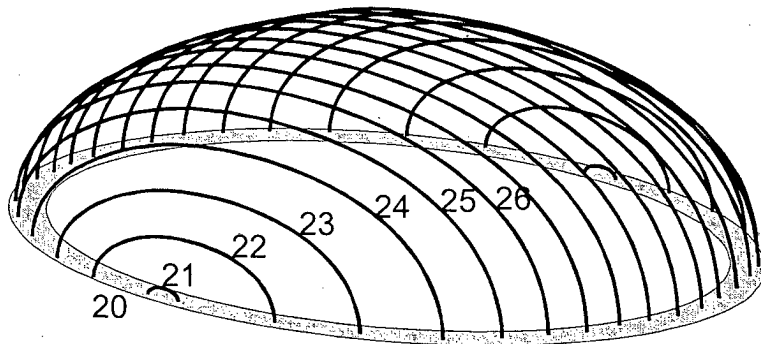


Abbildung 5