



(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 015 982.0**
(22) Anmeldetag: **04.05.2016**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **11.07.2024**

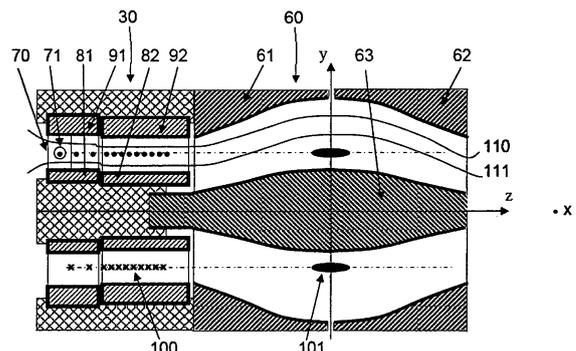
(51) Int Cl.: **H01J 49/40 (2006.01)**
H01J 49/04 (2006.01)

Innerhalb von neun 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).

(30) Unionspriorität: 1507653.2 05.05.2015 GB	(72) Erfinder: Makarov, Alexander A., 28199 Bremen, DE
(62) Teilung aus: 10 2016 005 506.5	(56) Ermittelte Stand der Technik: DE 10 2012 013 038 A1 US 2013 / 0 068 942 A1 US 5 886 346 A
(73) Patentinhaber: Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH, 28199 Bremen, DE	
(74) Vertreter: Stellbrink & Partner Patentanwälte mbB, 80538 München, DE	

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Injektion von Ionen in eine elektrostatische Ionenfalle**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Injizieren von Ionen in eine elektrostatische Falle, umfassend: Erzeugen von Ionen in einer Ionenquelle; Transportieren von Ionen von der Ionenquelle zu einem Ionenspeicher prozessabwärts von der Ionenquelle; Freisetzen von Ionen aus dem Ionenspeicher in einen Spiralbahnlonenleiter prozessabwärts vom Ionenspeicher; und Beschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter als ein Impuls in eine elektrostatische Falle, wobei das Beschleunigen der Ionen in die elektrostatische Falle im Wesentlichen orthogonal zur Richtung des Freisetzens der Ionen aus dem Ionenspeicher und im Wesentlichen parallel zu einer Richtung der Massentrennung, z, in der elektrostatischen Falle stattfindet. Ebenfalls eine für das Verfahren geeignete Vorrichtung.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet der Massenspektrometrie. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Injektion von Ionen in eine elektrostatische Ionenfalle (EST). Die Erfindung stellt sowohl Verfahren als auch eine Vorrichtung bereit, die eine solche Ioneninjektion betreffen.

Hintergrund

[0002] Eine elektrostatische Ionenfalle, hier einfach als elektrostatische Falle (EST) bezeichnet, bedient sich eines elektrostatischen Felds, um Ionen zu fangen. Beispiele für ESTs sind die Kingdon-Falle, die Knight-Falle und der kommerzielle Orbitrap(TM)-Massenanalysator. Weitere Beispiele für ESTs sind zahlreiche Arten von elektrostatischen Reflektronenfallen, einschließlich derjenigen von planarer Geometrie, oder ESTs, die eine „Rennstrecken“-Konfiguration aufweisen, bei der Ionen mehrere Male um einen Kreis herum abgelenkt werden. ESTs werden immer häufiger in der Massenspektrometrie als hochauflösende, genaue Massen-(HRAM)-Analysatoren eingesetzt, wie der dramatische Anstieg von Instrumentarien basierend auf dem Orbitrap-Massenanalysator belegt. Schwingungen der in der EST gefangenen Ionen werden detektiert und die Schwingungsfrequenzen und/oder die Masse-zu-Ladungsverhältnisse (m/z) der Ionen werden bestimmt, zum Beispiel mittels einer Fourier-Transformation.

[0003] Eine besondere Herausforderung im Zusammenhang mit ESTs ist die effektive Injektion von Ionen in die EST. Der Orbitrap-Massenanalysator verwendet eine gerade oder gebogene lineare Nur-HF-Falle (wobei letztere als C-Falle bezeichnet wird) als Ionen Speichervorrichtung, aus der Ionen in die EST injiziert werden, wie in US 6 872 938 B2 beschrieben. Die lineare Falle dient der gepulsten Injektion von Ionen in die EST und ist unter Verwendung eines Schaltkreises wie in US 7 498 571 B2 beschrieben ausgeführt. Der axiale oder radiale Auswurf von Ionen aus der linearen Falle sind möglich, wobei der radiale Auswurf in der Praxis tendenziell eine bessere Ortsfokussierung der Ionen in die EST bietet. In US 7 425 699 B2 wird eine Ausführungsform von Ioneninjektion beschrieben, die einen sogenannten Liner prozessabwärts von einer gepulsten Ionenfalle aufweist, der zum Energieheben verwendet wird, aber nicht als ein Ionenleiter funktioniert, da er innen über kein Feld verfügt. Darüber hinaus erzeugt der Liner keine Flugzeitfokussierung oder Bündelung von Ionen.

[0004] In US 8 796 619 B1 ist ein Ioneninjektionssystem für eine Orbital-Trapping-EST beschrieben, bei dem Ionen von einer Ionen Speichervorrichtung

über eine gepulste Ionenextraktionslinse freigesetzt werden. Es besteht jedoch keine zeitliche Trennung zwischen der Freisetzung der Ionen aus der Ionen Speichervorrichtung und dem Anlegen des Extraktionsspannungsimpulses und das System erzeugt keine zeitliche Kompression der Ionen nach der Injektion.

[0005] Es wurden andere Verfahren der Ioneninjektion zur Verwendung mit einer EST vorgeschlagen, wie z.B. Injektion aus einem orthogonalen Beschleuniger (US 6 888 130 B1), Injektion aus einer 3D-Ionenfalle (US 8 901 491 B2), Injektion aus einer gasgefüllten linearen Falle mit einer nachfolgenden orthogonalen Beschleunigung aus einem HF-Ionenleiter (WO 2011 086 430 A1) und Injektion mittels eines Kingdon-Ionenleiters, der sich in einer Bohrung in der Wand einer Kingdon-Ionenfalle befindet (US 8 907 271 B2).

[0006] Ein weiterer vorgeschlagener Ansatz besteht darin, eine kontinuierliche Ioneninjektion in die EST mit nachfolgender Erregung bereitzustellen, wie in WO 2008 063 497 A2 und WO 2012 092 457 A1 beschrieben.

[0007] Weitere in Betracht gezogene Ansätze könnten den massenabhängigen Auswurf aus einer Ionenfalle, wie in WO 2007 027 764 A2 und in US 7 582 864 B2 beschrieben, umfassen, bei dem eine unsymmetrische lineare Falle mit axialem Auswurf mit einem orthogonalen Beschleuniger kombiniert werden könnte.

[0008] US 2013 0068 942 A1 offenbart ein Massenspektrometer, umfassend eine Ionenquelle, einen gasförmigen Hochfrequenz-Ionenleiter, der so angeordnet ist, dass er mindestens einen Teil der von der Ionenquelle erzeugten Ionen aufnimmt, und einen gepulsten Konverter mit mindestens einer an ein Hochfrequenzsignal angeschlossenen Elektrode. Der gepulste Konverter steht in Verbindung mit dem gasförmigen Ionenleiter. Ferner umfasst das Massenspektrometer einen elektrostatischen Analysator, der ein zweidimensionales elektrostatisches Feld in einer X-Y-Ebene bildet, wobei sich das Feld im Wesentlichen in einer dritten, lokal orthogonalen und allgemein gekrümmten Z-Richtung erstreckt und isochrone Ionenschwingungen in der X-Y-Ebene ermöglicht, sowie Mittel zum gepulsten Ausstoßen von Ionen aus dem Konverter in den elektrostatischen Analysator in Form von Ionenpaketen, die im Wesentlichen in der Z-Richtung gestreckt sind. Der gepulste Ionenwandler erstreckt sich im Wesentlichen in der allgemein gekrümmten Z-Richtung und ist parallel zu dem gestreckten elektrostatischen Analysator ausgerichtet. Der gepulste Wandler weist im Wesentlichen Vakuumbedingungen auf, die mit den Vakuumbedingungen im elektrostatischen Analysator vergleichbar sind.

[0009] Es ist anzumerken, dass alle Verfahren, die direkten Auswurf aus einer gasgefüllten Falle in eine EST verwenden, dazu neigen, unter Fragmentierung von großen Molekülonen (z. B. Proteinen) während der Ionenextraktion aus der Falle zu leiden. Darüber hinaus besteht ein Bedarf, effektives Differentialpumpen in einem kleinen Raum bereitzustellen, um einen Gasübertrag an die EST zu verhindern.

[0010] Es ist deshalb wünschenswert, diese Nachteile beim Injizieren von Ionen in eine EST zu vermeiden.

Zusammenfassung

[0011] Nach einem Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Injizieren von Ionen in eine elektrostatische Falle bereitgestellt, umfassend:

Erzeugen von Ionen in einer Ionenquelle;

Transportieren der Ionen von der Ionenquelle zu einem Ionenspeicher prozessabwärts von der Ionenquelle;

Freisetzen von Ionen aus dem Ionenspeicher in einen Spiralbahnlonenleiter prozessabwärts vom Ionenspeicher; und

nachdem alle Ionen mit einem m/z von Interesse in den Ionenspeicher eingetreten sind, Beschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter in eine elektrostatische Falle, wobei das Beschleunigen der Ionen in die elektrostatische Falle im Wesentlichen orthogonal zur Richtung des Freisetzens der Ionen aus dem Ionenspeicher und im Wesentlichen parallel zu einer Richtung der Massentrennung, z, in der elektrostatischen Falle stattfindet wobei die Ionen aus dem Ionenleiter durch Anlegen eines Gleichspannungspulses zur Erzeugung eines axialen Feldgradienten im Ionenleiter beschleunigt werden, wobei eine Energiezunahme der Ionen von ihrer ursprünglichen Position innerhalb des Ionenleiters, wenn das Gleichstromfeld zuerst angelegt wird, abhängt.

[0012] Nach dem Freisetzen der Ionen in den Ionenleiter bleiben die Ionen für einen Zeitraum im Ionenleiter, bis die Ionen aus dem Ionenleiter heraus in die EST hinein beschleunigt werden, d. h. es gibt eine Verzögerung zwischen dem Freisetzen der Ionen aus dem Ionenspeicher in den Ionenleiter und der Beschleunigung der Ionen aus dem Ionenleiter. Die Ionen werden zur Massenanalyse aus dem Ionenleiter in die elektrostatische Falle beschleunigt. Vorzugsweise ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ionen beim Austritt der Ionen aus dem Ionenleiter im Wesentlichen höher als die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ionen beim Austritt aus dem Ionenspeicher. Die durchschnittliche Ionengeschwindigkeit der Ionen am Ausgang aus dem Ionenleiter ist

vorzugsweise mindestens 1,5 Mal höher, oder mindestens 2 Mal höher, oder mindestens 5 Mal höher, oder mindestens 10 Mal höher als die durchschnittliche Ionengeschwindigkeit beim Austritt aus dem Ionenspeicher.

[0013] Sobald sich die Ionen in der elektrostatischen Falle (EST) befinden, versteht es sich, dass ein Massenspektrometrierfahren mittels Massenanalyse der Ionen in der elektrostatischen Falle durchgeführt werden kann, zum Beispiel um ein Massenspektrum zu erzeugen. Das Verfahren umfasst somit: Erzeugen von Ionen in einer Ionenquelle; Transportieren der Ionen von der Ionenquelle zu einem Ionenspeicher prozessabwärts von der Ionenquelle; Freisetzen der Ionen aus dem Ionenspeicher in einen Ionenleiter prozessabwärts vom Ionenspeicher; Beschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter in eine EST; und Analysieren der Masse der Ionen in der EST.

[0014] Die Erfindung bietet ebenfalls eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens.

[0015] In einem weiteren Aspekt bietet die Erfindung eine Vorrichtung zum Injizieren von Ionen in eine elektrostatische Falle, umfassend:

Ionenquelle zum Erzeugen von Ionen;

Ionenspeicher prozessabwärts von der Ionenquelle zum Aufnehmen von Ionen, die in der Ionenquelle erzeugt worden sind; und

Ionenleiter prozessabwärts vom Ionenspeicher zum Aufnehmen von Ionen, die vom Ionenspeicher freigesetzt worden sind, und zum Beschleunigen der empfangenen Ionen in eine elektrostatische Falle prozessabwärts vom Ionenleiter;

einen Pulsgeber zum Beschleunigen der Ionen, der dafür konfiguriert ist, im Ionenleiter einen Spannungspuls zur Erhöhung der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Ionen am Ausgang des Ionenleiters im Vergleich zur durchschnittlichen Geschwindigkeit der Ionen am Eingang zum Ionenleiter bereitzustellen,

wobei, nachdem alle Ionen mit einem m/z von Interesse in den Ionenspeicher eingetreten sind, das Beschleunigen der Ionen in die elektrostatische Falle im Wesentlichen orthogonal zur Richtung des Freisetzens der Ionen aus dem Ionenspeicher und im Wesentlichen parallel zu einer Richtung der Massentrennung, z, in der elektrostatischen Falle stattfindet,

die so konfiguriert ist, dass die Ionen aus dem Ionenleiter durch Anlegen eines Gleichspannungspulses zur Erzeugung eines axialen Feldgradienten im Ionenleiter beschleunigt werden, wobei eine Energiezunahme der Ionen von ihrer ursprünglichen Position innerhalb des Ionenlei-

ters, wenn das Gleichstromfeld zuerst angelegt wird, abhängt.

[0016] Der Ionenleiter kann ein Spiralbahn-Ionenleiter sein.

[0017] Der Ionenleiter verfügt vorzugsweise über einen Pulsgeber, der dazu konfiguriert ist, im Ionenleiter einen Spannungspuls zur Erhöhung der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Ionen am Ausgang des Ionenleiters gegenüber der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Ionen am Eingang zum Ionenleiter bereitzustellen. Der Ionenspeicher ist vorzugsweise dafür konfiguriert, die Ionen langsam in den Ionenleiter freizusetzen. Vorzugsweise besteht eine Verzögerung zwischen dem Freisetzen der Ionen in den spiralförmigen Ionenleiter und dem Bereitstellen des Spannungspulses für den spiralförmigen Ionenleiter zum Beschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter in die EST.

[0018] Der Ionenleiter kann über einen Pulsgeber verfügen, der dazu konfiguriert ist, im Ionenleiter einen Spannungspuls zur Erhöhung der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Ionen am Ausgang des Ionenleiters gegenüber der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Ionen am Eingang zum Ionenleiter bereitzustellen. Der Ionenspeicher ist vorzugsweise dafür konfiguriert, die Ionen langsam in den Ionenleiter freizusetzen. Vorzugsweise besteht eine Verzögerung zwischen dem Freisetzen der Ionen in den Ionenleiter und dem Bereitstellen des Spannungspulses für den spiralförmigen Ionenleiter zum Beschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter in die EST.

[0019] In einem weiteren Aspekt bietet die Erfindung ein Massenspektrometer zur Massenanalyse von Ionen, das eine Vorrichtung zum Injizieren von Ionen und eine elektrostatische Falle zum Aufnehmen der aus dem Ionenleiter heraus beschleunigten Ionen und zur Massenanalyse der Ionen umfasst.

[0020] Die EST ist vorzugsweise eine orbitale EST, wie z. B. ein Orbitrap-Massenanalysator.

[0021] Zahlreiche bevorzugte Merkmale der Erfindung werden in den beigefügten Ansprüchen beschrieben.

[0022] Weitere Merkmale werden nun beschrieben, einschließlich bevorzugter Ausführungsformen zur Realisierung der Erfindung.

[0023] Die Erfindung vermeidet die Fragmentierung von großen Molekularionen während der Ionenextraktion aus einer gasgefüllten Falle in eine EST und das Problem des Gasübertrags, und bietet gleichzeitig die notwendigen Injektionsbedingungen (z. B. fokussierte, kohärente Ionenpakete) für eine

Hochleistungsanalyse in einer EST. Die geringere Fragmentierung von Molekularionen wird einer sanfteren Extraktion aus dem gasgefüllten Speicher in einen evakuierten Ionenleiter zugeschrieben, die die Ionen bündelt und die Ionen durch eine zeitverzögerte gepulste Beschleunigung nach dem Freisetzen der Ionen in den Ionenleiter aus dem Ionenspeicher in eine EST fokussiert. Die Erfindung kann unter Verwendung von im Allgemeinen langsamerer Elektronik und kleineren Spannungspulsen als im früheren Stand der Technik realisiert werden. Es wird eine vereinfachte Differentialpumpanordnung ermöglicht, da die Geometrie zwischen der Injektionsvorrichtung und der EST nicht mehr so eng ist wie im früheren Stand der Technik.

[0024] Die elektrostatische Falle kann eine der vorstehend beschriebenen ESTs sein, z. B. eine orbitale EST oder eine Reflektron-EST (einschließlich solcher mit Planarspiegel) oder Rennstrecken-EST, aber ist insbesondere eine elektrostatische Orbitalfalle, wie z. B. eine Kingdon-Falle, Orbitrap-Massenanalysator, oder eine hier beschriebene EST. Eine orbitale EST ist eine EST, in der Ionen in Richtung einer Längsachse z der EST schwingen (d. h. eine Vorwärts- und Rückwärtsbewegung ausführen), während sie gleichzeitig einer orbitalen Bewegung (typischerweise um die Längsachse z kreisend) vorzugsweise um eine oder mehrere Innenelektroden der EST (wie zum Beispiel im Orbitrap-Massenanalysator) unterliegen oder während sie gleichzeitig einer radialen Bewegung in einer Lücke zwischen zwei oder mehreren Innenelektroden der EST (wie zum Beispiel in einer Cassini-Falle) unterliegen. Die Ionen trennen sich in Richtung der Längsachse z je nach ihrem m/z , da ihre longitudinale Schwingungsfrequenz (d. h. entlang von z) von ihrem m/z abhängt. Die EST umfasst eine oder mehrere Detektionselektroden zum Detektieren der Ionenschwingungen innerhalb der EST. Orbitale ESTs können eine einzige Innenelektrode (z. B. spindelförmig wie in einem Orbitrap-Massenanalysator) umfassen oder können mehrere Innenelektroden (z. B. wie in US 7 994 473 B2 (Köster) beschrieben) umfassen. Die EST kann eine Falle sein, wie in US 7 994 473 B2 und in C. Köster, Int. J. Mass Spectrom. Band 287, Seiten 114-118, 2009 (als Cassini-Falle bezeichnet) beschrieben. Weitere Merkmale der Erfindung werden anhand von Beispielen einer orbitalen EST, insbesondere eines Orbitrap-Massenanalysators, veranschaulicht werden, aber es versteht sich von selbst, dass die Erfindung nicht auf solche Beispiele beschränkt ist. Die Erfindung ist jedoch insbesondere bei der Injektion von Ionen in eine orbitale EST anwendbar, wie zum Beispiel einen Orbitrap-Massenanalysator, Kingdon-Falle oder Cassini-Falle.

[0025] Die Ionen werden in einer Ionenquelle nach dem Stand der Technik erzeugt. Die Art der Ionen-

quelle ist nicht besonders eingeschränkt und geeigneterweise kann jede bekannte Quelle für Massenspektrometrie verwendet werden. Die Ionenquelle kann eine kontinuierliche oder gepulste Ionenquelle sein. Insbesondere kann die Ionenquelle eine Atmosphärendruckionenquelle (API) sein. Die Ionenquelle kann zum Beispiel eine Elektrosprayionenquelle oder eine MALDI-Ionenquelle sein. Die Ionen können sekundäre in einer SIMS-Ionenquelle erzeugte Ionen sein. Die erzeugten Ionen weisen im Allgemeinen einen Bereich von m/z -Werten auf, wie sie in die EST zur Massenanalyse zu injizieren sind.

[0026] Die Ionen können direkt von der Ionenquelle in den Ionenspeicher transportiert werden, oder besonders bevorzugt können die Ionen prozessaufwärts von der Ionenquelle über mindestens eine Ionenoptikvorrichtung, die prozessaufwärts vom Ionenspeicher angeordnet ist (d. h. zwischen der Ionenquelle und dem Ionenspeicher angeordnet ist) transportiert werden. Beispiele für verschiedene Konfigurationen einer prozessaufwärts angeordneten Ionenoptikvorrichtung können die folgenden Anordnungen umfassen. In bestimmten Ausführungsformen können die in der Ionenquelle erzeugten Ionen von mindestens einem Ionenleiter, der prozessaufwärts zwischen der Ionenquelle und dem Ionenspeicher angeordnet ist, zum Ionenspeicher transportiert werden. Der mindestens eine prozessaufwärts angeordnete Ionenleiter kann mindestens einen Multipol-Ionenleiter und/oder mindestens einen Stacked-Ring-Ionenleiter (SRIG) umfassen. Zum Beispiel kann ein SRIG Ionen aus der Ionenquelle einfangen und die Ionen zu einem oder mehreren Multipol-Ionenleitern transportieren, die wiederum die Ionen zum Ionenspeicher transportieren. Alternativ kann ein Multipol-Ionenleiter (z. B. Quadrupol-, Hexapol- oder Oktapol-Leiter) Ionen aus der Ionenquelle einfangen und die Ionen zu einem oder mehreren weiteren Multipol-Ionenleitern transportieren, die wiederum die Ionen zum Ionenspeicher transportieren.

[0027] Die Ionen können prozessaufwärts vom Ionenspeicher einer Trennung nach einer oder mehreren physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. Masse, m/z , Ionenbeweglichkeit, usw.) unterzogen werden. Die Ionen können vor dem Eintreten in den Ionenspeicher einer oder mehreren Stufen einer Massenanalyse unterzogen werden. Die folgenden Ausführungsformen könnten verwendet werden, so dass Ionen aus einer vorhergehenden Stufe der Massenanalyse oder Filterung dem Massenspeicher zugeführt werden. Ein Massenfilter kann prozessaufwärts vom Ionenspeicher (d. h. zwischen der Ionenquelle und dem Ionenspeicher angeordnet) bereitgestellt werden, so dass die Ionen nach ihrer Masse gefiltert werden können, d. h. in ihrem m/z -Bereich beschränkt werden können, bevor sie im Ionenspeicher gespeichert werden. So können nur ausge-

wählte Ionen von Interesse eintreten und im Ionenspeicher gespeichert werden. Der Massenfilter kann ein Quadrupol-Massenfilter oder eine massenauflösende Ionenfalle nach dem Stand der Technik sein. Darüber hinaus oder alternativ können die Ionen einer Trennung in einem Ionenbeweglichkeitstrenner (IMS) unterzogen werden, der prozessaufwärts vom Ionenspeicher angeordnet ist. Der IMS kann prozessaufwärts oder prozessabwärts vom Massenfilter, soweit vorhanden, angeordnet sein. Eine Kollisionszelle kann prozessaufwärts vom Ionenspeicher angeordnet sein, um MS²-Verfahren möglich zu machen.

[0028] Der Ionenspeicher kann jede geeignete Ionenspeichervorrichtung sein. Der Ionenspeicher kann eine lineare oder 3D-Ionenfalle sein. Die Ionenfalle kann eine Multipol-, insbesondere Quadrupol-Ionenfalle sein, d. h. eine lineare Quadrupol (2D)-Ionenfalle oder 3D-Quadrupol-Ionenfalle. Der Ionenspeicher kann mit einer Vielzahl von parallelen, in einer axialen Richtung vom Ionenspeicher beabstandeten Ringelektroden ausgeführt sein, z. B. mit angelegter Hochfrequenz. Der Ionenspeicher kann eine Ionenfalle, z. B. wie vorstehend beschrieben, sein, die eine Nur-HF-Ionenfalle ist. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Ionenspeicher eine HF-Ionenfalle, insbesondere eine lineare HF-Ionenfalle.

[0029] In einigen Ausführungsformen kann der Ionenspeicher als eine Kollisionszelle zur Fragmentierung der Ionen, die in den Ionenspeicher eintreten, ausgeführt sein. Die Ionenfragmente können anschließend in den Ionenleiter zum nachfolgenden Auswurf in die EST freigesetzt werden.

[0030] Die Ionen werden vorzugsweise im Ionenspeicher gespeichert, bis sie in den Ionenleiter freigesetzt werden müssen. Die Verweilzeit der Ionen im Ionenspeicher liegt typischerweise im Bereich von 500 Mikrosekunden bis 10 Millisekunden. Der Ionenspeicher enthält vorzugsweise ein Gas, um das Speichern der Ionen zu unterstützen. Geeignete Gase können Stickstoff, Argon oder Helium sein, wobei die Auswahl des Gases von der Art der zu speichernden Ionen nach dem Stand der Technik abhängt. Die Ionen werden vorzugsweise im Ionenspeicher durch Kollisionen mit dem Gas gekühlt, d. h. um ihre Energie zu senken. Die Ionen werden vorzugsweise im Ionenspeicher für einen Zeitraum gespeichert, der ausreichend ist, um eine Kühlung der Ionen auf die gewünschte Gradzahl zu erlauben. Vorzugsweise liegt der Druck im gasgefüllten Ionenspeicher im Bereich von ca. 5×10^{-4} mbar bis ca. 1×10^{-2} mbar, besonders bevorzugt von ca. 1×10^{-3} mbar bis ca. 1×10^{-2} mbar, und am meisten bevorzugt von 1×10^{-3} mbar bis 5×10^{-3} mbar.

[0031] Die Ionen werden vorzugsweise langsam aus dem Ionenspeicher in den Ionenleiter freigesetzt, zum Beispiel mit Energien von weniger als 1V. Die Ionen werden vorzugsweise über Hunderte von Mikrosekunden freigesetzt. Die Ionen werden vorzugsweise so freigesetzt, dass die Zeit für das Entleeren aller Ionen aus dem Ionenspeicher mindestens 10 Mikrosekunden, oder mindestens 20 Mikrosekunden, oder mindestens 50 Mikrosekunden beträgt, aber vorzugsweise weniger als 1000 Mikrosekunden, oder weniger als 500 Mikrosekunden, oder weniger als 200 Mikrosekunden oder weniger als 100 Mikrosekunden beträgt. Zum Beispiel kann die Zeit für das Entleeren des Ionenspeichers im Bereich von 10 bis 1000 Mikrosekunden liegen, oder von 10 bis 500 Mikrosekunden, oder von 10 bis 200 Mikrosekunden, oder von 10 bis 100 Mikrosekunden, oder von 20 bis 1000 Mikrosekunden, oder von 20 bis 500 Mikrosekunden, oder von 20 bis 200 Mikrosekunden, oder von 20 bis 100 Mikrosekunden, oder von 50 bis 1000 Mikrosekunden, oder von 50 bis 500 Mikrosekunden, oder von 50 bis 200 Mikrosekunden, oder von 50 bis 100 Mikrosekunden, oder von 100 bis 1000 Mikrosekunden, oder von 100 bis 500 Mikrosekunden, oder von 100 bis 200 Mikrosekunden. Ein bevorzugter Zeitbereich für das Freisetzen von Ionen liegt zwischen 10 bis 100 Mikrosekunden.

[0032] Vorzugsweise werden zeitabhängige Spannungen am Ionenspeicher angelegt, um die Ionen in den Ionenleiter freizusetzen. Die Ionen werden vorzugsweise aus dem Ionenspeicher durch Anlegen eines axialen elektrischen Gleichstromfeldgradienten innerhalb des Ionenspeichers, z. B. im Bereich von 0,1-10V/m, freigesetzt, d. h. in axialer Richtung des Ionenspeichers. Der axiale Feldgradient wird vorzugsweise über einen vorstehend beschriebenen Zeitraum zum Entleeren der Ionen aus dem Ionenspeicher angelegt, d. h. eine Gleichspannung wird als ein Puls über den geeigneten Zeitraum hinweg angelegt. Das axiale Gleichstromfeld wird im Allgemeinen mittels Elektroden bereitgestellt und kann nach dem Stand der Technik bereitgestellt werden, z. B. mittels einer oder mehrerer Hilfselektroden (z. B. extern, aber neben dem Ionenspeicher liegend) oder, indem der Ionenleiters mit segmentierten (HF-) Elektroden ausgeführt und Gleichspannung an die Segmente angelegt wird, z. B. mittels eines Widerstandsteilers.

[0033] Wie beschrieben werden die Ionen langsam aus dem Ionenspeicher in einen Ionenleiter zum Beschleunigen der Ionen in die EST freigesetzt. Der Ionenleiter ist vorzugsweise unmittelbar prozessabwärts vom Ionenspeicher angeordnet, um den Abstand zwischen ihnen möglichst gering zu halten. Der Ionenleiter ist vorzugsweise gasfrei, im Gegensatz zum vorzugsweise gasgefüllten Ionenspeicher. Gasfrei bedeutet, dass dem Ionenleiter nicht absichtlich eine Gasquelle zugeführt wird. Der Druck im

Ionenleiter ist daher niedriger als im vorausgehenden Ionenspeicher. Der Druck im Ionenleiter liegt vorzugsweise bei maximal 10^{-3} mbar, typischerweise im Bereich von 10^{-5} - 10^{-3} mbar. Der Ionenleiter ist vorzugsweise ein nicht einfangender Ionenleiter, d. h. vorzugsweise werden die Ionen im Ionenleiter nicht axial beschränkt, sondern nur radial beschränkt, so dass der Ionenleiter ein Einfachdurchgang-Ionenleiter in axialer Richtung (d. h. ohne Reflexion der Ionen in axialer Richtung) ist.

[0034] Dementsprechend ist die Verweilzeit der Ionen im Ionenleiter typischerweise erheblich kürzer als die Verweilzeit der Ionen im vorausgehenden Ionenspeicher. Die Verweilzeit der Ionen im Ionenleiter liegt typischerweise im Bereich von 10 Mikrosekunden bis 1000 Mikrosekunden.

[0035] Im Allgemeinen ist der Ionenleiter eine Ionenoptikvorrichtung zum Transportieren der Ionen in einer Richtung, während er ihre Bewegung in mindestens einer anderen Richtung beschränkt. Der Ionenleiter kann ein HF-Ionenleiter oder elektrostatischer Ionenleiter sein. Der Ionenleiter kann zum Beispiel ein linearer Multipol-Ionenleiter oder ein Stacked-Ring-Ionenleiter sein, vorzugsweise ein HF-Multipol- oder Stacked-Ring-Ionenleiter und besonders bevorzugt ein linearer HF-Multipol-Ionenleiter. Der Multipol-Ionenleiter kann zum Beispiel ein Quadrupol-, Hexapol- oder Oktapol-Ionenleiter sein. Der Ionenleiter in einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann ein spiral- oder schneckenförmiger Ionenleiter (hier als spiralförmiger Ionenleiter bezeichnet) sein, wobei die Ionen auf einer Spiralbahn um die Ionenleiterachse geführt werden, während sie sich durch den Leiter bewegen (in entweder konstantem oder variablem Abstand von der Leiterachse). Somit befinden sich die Ionen im spiralförmigen Ionenleiter sowohl in Axial- als auch in Drehbewegung. Der spiralförmige Ionenleiter kann ein Multiturn-Leiter mit elektrostatischem Sektor, z. B. gebildet aus mindestens einem Paar von koaxialen Elektroden, sein. Im Fall des spiralförmigen Ionenleiters kann es notwendig sein, Ionen aus dem Ionenspeicher in den Ionenleiter in einem Zeitraum von weniger als 100 Mikrosekunden freizusetzen. Es wird bevorzugt, dass die Ionen axial aus dem Ionenleiter herausbeschleunigt werden. Eine derartige axiale Beschleunigung aus dem Ionenleiter kann in eine Richtung erfolgen, die orthogonal oder parallel zur Richtung der Massentrennung, z. in der EST ist, oder kann in einem Winkel zwischen orthogonal und parallel erfolgen, wie nachstehend ausführlicher beschrieben.

[0036] Nach einer Zeitverzögerung, sobald die erforderlichen Ionen (d. h. die für das Injizieren in die EST erforderlichen Ionen) begonnen haben, aus dem Ionenspeicher in den Ionenleiter einzutreten, extrahiert eine vorzugsweise gepulste Beschleunigung

gung der Ionen diese in die EST. Die Zeitverzögerung liegt typischerweise im Bereich von 10 Mikrosekunden bis Hunderten von Mikrosekunden (zum Beispiel bis zu 1000, oder bis zu 900, oder bis zu 800, oder bis zu 700, oder bis zu 600, oder bis zu 500, oder bis zu 400, oder bis zu 300, oder bis zu 200, oder bis zu 100 Mikrosekunden). Diese Zeitverzögerung sollte lang genug sein, um es den Ionen zu erlauben, den Ionen Speicher vollständig zu verlassen, aber dennoch kurz genug, um Ionenverluste aufgrund des Erreichens des Ausgangs aus dem Ionenleiter zu vermeiden. Vorzugsweise sollte die Zeitverzögerung nicht 90% der Flugzeit durch den Ionenleiter für die Ionen mit dem niedrigsten m/z von Interesse überschreiten. Typischerweise ist diese Flugzeit für den Leiter nach **Fig. 2** im Vergleich kürzer als für den Leiter nach **Fig. 1**. Am unteren Ende ist die Verzögerung durch die Geschwindigkeit der Ionenextraktion aus dem Ionen Speicher begrenzt, die von der elektrischen Extraktionsfeldstärke reguliert wird. Diese Stärke (und damit die Extraktionsgeschwindigkeit) ist durch unerwünschte Fragmentierung der Ionen, während sie durch das Gas innerhalb des Ionen Speichers gezogen werden, beschränkt. Somit werden die Ionen in gepulster Weise aus dem Ionenleiter (hin zur EST) extrahiert oder ausgeworfen. Zu diesem Zweck wird vorzugsweise ein axialer elektrischer Gleichstromfeldgradient, vorzugsweise im Bereich von $10^3 - 10^4$ V/m, innerhalb des Ionenleiters angelegt, so dass die Energiezunahme der Ionen von ihren ursprünglichen Positionen innerhalb des Leiters (d. h. ihren Positionen innerhalb des Leiters, wenn das Gleichstromfeld zuerst angelegt wird) abhängig ist. Auf diese Weise werden die Ionen aus dem Ionenleiter hin zur EST als ein Puls herausbeschleunigt, und für Ionen jedes gegebenen m/z -Verhältnisses ist das Paket solcher Ionen am Ausgang des Ionenleiters im Wesentlichen kürzer (zeitlich oder räumlich) als am Eingang des Leiters. Darüber hinaus ist die durchschnittliche Ionengeschwindigkeit der Ionen am Ausgang aus dem Ionenleiter im Wesentlichen höher als die durchschnittliche Ionengeschwindigkeit am Eingang zum Ionenleiter. Der Begriff „Geschwindigkeit“ wird hier im Sinne seiner allgemeinen Bedeutung verwendet, das heißt er bedeutet Geschwindigkeit oder absolute Geschwindigkeit, sofern nicht eine Bewegungsrichtung angezeigt ist. Dementsprechend bedeutet der Begriff „durchschnittliche Ionengeschwindigkeit“ die durchschnittliche Ionengeschwindigkeit oder absolute Geschwindigkeit. Vorzugsweise ist die durchschnittliche Ionengeschwindigkeit der Ionen am Ausgang aus dem Ionenleiter mindestens 1,5 Mal höher, oder mindestens 2 Mal höher, oder mindestens 5 Mal höher, oder mindestens 10 Mal höher als die durchschnittliche Ionengeschwindigkeit am Eingang zum Ionenleiter. Wichtig ist, dass die Dauer jedes Ionenpakets (d. h. von jedem m/z) beim Eintritt des Pakets in die EST im Wesentlichen kürzer ist als wenn das Ionenpaket in den Ionenleiter eintritt.

[0037] Vorzugsweise wird das (oder jedes) HF-Feld zur gleichen Zeit, wie der axiale Gleichstromfeldgradient angelegt wird, abgeschaltet. Der axiale Gleichstromfeldgradient wird vorzugsweise als ein Puls (d. h. durch Anlegen eines Gleichspannungspulses) aus einem Pulsgeber angelegt. Der Pulsgeber kann jede geeignete pulsierende Elektronik nach dem Stand der Technik umfassen, wie z. B. MOSFET-Transistoren. Die Anstiegszeit des axialen Gleichstromfeldgradienten liegt vorzugsweise im Bereich von 10-1000 Nanosekunden. Das Gleichstromfeld im Ionenleiter wird im Allgemeinen mittels Elektroden, d. h. vorzugsweise mit dem Pulsgeber verbunden, bereitgestellt. Der axiale Gleichstromfeldgradient wird im Allgemeinen vom Pulsgeber mittels einer oder mehrere Hilfselektroden (z. B. extern, aber neben dem Ionenleiter liegend) bereitgestellt oder, indem der Ionenleiters mit segmentierten (HF-) Elektroden ausgeführt und Gleichspannung an die Segmente angelegt wird, z. B. mittels eines Widerstandteilers nach dem Stand der Technik. Die Ionen werden vorzugsweise aus dem Ionenleiter mit Energien im Bereich von 1% bis 30% der Ionenendenergie in der EST herausbeschleunigt. Höhere Energien sind möglich, aber vorzugsweise zu vermeiden, um Ionenverluste möglichst gering zu halten. Zum Beispiel, falls die Endenergie der Ionen in der EST im Bereich von 2 bis 4 kV liegt, was typisch für einen Orbitrap-Massenanalysator ist, dann werden die Ionen vorzugsweise aus dem Ionenleiter mit Energien im Bereich von bis zu ca. 1200 V (oder bis zu ca. 1000 V) herausbeschleunigt, z. B. 1 V bis 1200 V oder 1 V bis 1000 V, eher typischerweise 50 bis 1200 V oder 100 bis 1000 V, besonders bevorzugt 200 bis 1000 V, am meisten bevorzugt 500 bis 1000 V, vor dem Erreichen der Endenergie in der EST.

[0038] Vorzugsweise ist die Energiestreuung der vom Ionenleiter beschleunigten Ionen erheblich kleiner als die Endenergie der Ionen innerhalb der EST. Besonders bevorzugt beträgt die Energiestreuung der Ionen nicht mehr als 10-30%, z. B. nicht mehr als 10% oder nicht mehr als 20%, oder nicht $< \text{sic} >$ als 30% der Endenergie der Ionen innerhalb der EST.

[0039] Der Ionenleiter beschleunigt die Ionen hin zur EST und fokussiert die Ionen an der gewünschten Stelle, z. B. am Eingang zur EST oder innerhalb der EST. Vorzugsweise ist der tatsächliche Ort der minimalen Flugzeitverteilung der Ionen (d. h. der Brennpunkt) so eingestellt, dass er innerhalb der EST liegt. Zusätzliche Ionenoptik, wie zum Beispiel eine Ionenlinse, kann prozessabwärts vom Ionenleiter eingesetzt werden, um die Position des Brennpunkts der Ionen einzustellen.

[0040] Im Ionenleiter bewegen sich die Ionen vorzugsweise mit einer Anfangsgeschwindigkeit in z-Richtung (d. h. vor der Beschleunigung), die im Wesentlichen kleiner als die Geschwindigkeit in z-

Richtung während der Ionendetektion in der EST ist, bis die Ionen eine gepulste Beschleunigung hin zur EST erfahren. In einer Ausführungsform ist die Ionenleiterachse x (d. h. in ihrer axialen Richtung) im Wesentlichen orthogonal zur Richtung der Massentrennung, z , in der EST (hier auch als die Längsrichtung oder Achse der EST bezeichnet) ausgerichtet, und ein Beispiel dieser Form verwendet einen linearen HF-Ionenleiter. In einer anderen Ausführungsform ist die Ionenleiterachse im Wesentlichen parallel zur Richtung der Massentrennung, z , in der EST ausgerichtet, und ein Beispiel dieser anderen Form verwendet einen spiralförmigen Ionenleiter. In beiden Fällen bleibt die Anfangsgeschwindigkeit in z -Richtung vor der Beschleunigung relativ klein in Bezug auf die Endgesamtschwindigkeit.

[0041] Die Freisetzung von Ionen aus dem Ionenspeicher erfolgt vorzugsweise in einer im Wesentlichen zur Richtung z orthogonalen Richtung. Die Extraktion der Ionen aus dem Ionenleiter zur EST kann auf viele bevorzugte Arten realisiert werden. Vorzugsweise wird die (gepulste) Beschleunigung aus dem Ionenleiter angewandt:

a) in derselben Richtung wie die Freisetzung der Ionen aus dem Ionenspeicher, die ebenfalls im Wesentlichen orthogonal zu z ist (z. B. wobei der Ionenleiter ein linearer HF-Leiter ist); oder

b) im Wesentlichen orthogonal zur Richtung der Ionenfreisetzung aus dem Ionenspeicher und im Wesentlichen parallel zu z .

[0042] In den Ausführungsformen mit spiralförmigem Ionenleiter kann es eine Potenzialstufe innerhalb des Ionenleiters geben, die die Geschwindigkeit der Ionen in z -Richtung der EST reduziert, vorzugsweise ohne ihre Drehbewegung zu beeinträchtigen. Vorzugsweise ist die Stufe (d. h. Ganghöhe) der Helix innerhalb des Ionenleiters verringert, um im Bereich des 1- bis 2-Fachen des Strahldurchmessers zu liegen. Der spiralförmige Ionenleiter ist vorzugsweise mit seiner Achse in derselben Richtung (d. h. parallel) und vorzugsweise coaxial mit der Richtung der Massentrennung, d. h. der z -Achse, der EST angeordnet. Die Ionen müssen aus dem spiralförmigen Ionenleiter in einem festen Radius in axialer Richtung (d. h. vorzugsweise in der z -Richtung der EST) herausbeschleunigt werden. Das heißt, die Ionen können aus dem spiralförmigen Ionenleiter in einem festen Radius relativ zur Ionenleiterachse, die vorzugsweise auch in der Richtung oder Achse z ist, herausbeschleunigt werden. Die Ionen werden aus dem spiralförmigen Ionenleiter vorzugsweise durch Anlegen eines Gleichstrompulses, um einen axialen Feldgradienten wie vorstehend beschrieben zu erzeugen, herausbeschleunigt. Die gepulste Beschleunigung der Ionen aus dem spiralförmigen Ionenleiter ist vorzugsweise im Wesentlichen orthogonal zur Extraktionsrichtung aus dem

Ionenspeicher und parallel zu z . Der Gleichstrompuls beschleunigt die Ionen vorzugsweise zur Mitte der EST, wobei die Ionen zu einem kürzeren Paket gebündelt werden, d. h. Ionen jeden m/z -Verhältnisses werden zu einem kürzeren Paket gebündelt werden. Nach dem Herausbeschleunigen aller erforderlichen Ionen aus dem spiralförmigen Ionenleiter kann ein weiterer axialer Gleichstromfeldgradient an den Ionenleiter angelegt werden (vorzugsweise ein anderer als, besonders bevorzugt ein höherer Gradient als der erste axiale Gleichstromfeldgradient), der bestehen bleibt, während die Ionen in der EST detektiert werden, d. h. während der Dauer der Detektion der Ionen in der EST. Das weitere axiale Gleichstromfeld wird vorzugsweise so gewählt, dass Störungen des idealen elektrischen Felds innerhalb der EST (d. h. im Raum der Ionenbewegung) möglichst gering gehalten werden. Aus dieser Weise werden die Ionen gezwungen, weiterhin harmonisch entlang von z innerhalb der EST zu schwingen (oder zumindest werden Abweichungen von einer harmonischen Bewegung dadurch minimiert, so dass Ionenschwingungen innerhalb der EST in Richtung z möglichst harmonisch bleiben).

[0043] Sobald die Ionenpopulation den Ionenspeicher verlassen hat (und in den Ionenleiter eingetreten ist), führt der am Ionenleiter zur Beschleunigung der Ionen aus dem Leiter angelegte Spannungspuls dazu, dass die Ionen zu Paketen gebündelt (fokussiert) werden, die ausreichend schmal in z -Richtung der EST sind, wenn sie eine oder mehrere Detektionselektroden der EST passieren, um die Kohärenz der Ionenpakete während der Detektion in der EST aufrechtzuerhalten (und Phasenverschiebung zu verringern). In Bezug auf jedes m/z werden die Ionen vorzugsweise fokussiert, um ein Ionenpaket zu bilden. Der axiale Gleichstromfeldpuls kann eine lineare Potenzialverteilung im Ionenleiter oder eine Potenzialverteilung höherer Ordnung (z. B. quadratische Potenzialverteilung) bereitstellen. Im Fall einer linearen Potenzialverteilung findet ein optimales Bündeln der Ionen von der Mitte des Ionenleiters zu jedem gewünschten Punkt prozessabwärts vom Leiter im Allgemeinen statt, falls die Flugzeit der Ionen zu diesem Punkt vom Ausgang des Leiters ($x=x_0$) im Wesentlichen gleich der Flugzeit der Ionen von der Ionenstrahlmitte (x_c) zu x_0 ist. Im Allgemeinen kann die Potenzialverteilung im Leiter gegeben sein durch $U=C*(x-x_0)^n$, wobei C eine Konstante und x die Position entlang der Ionenleiterachse ist (wobei x_0 der Ausgang des Leiters ist) und n eine ganze Zahl ist. Der Fall einer linearen Potenzialverteilung entspricht $n=1$. Wenn $n>1$ ist, ergibt sich eine relativ kürzere Flugzeit nach x_0 und, wenn $n<1$ ist, ergibt sich eine relativ längere TOF (= Time-Of-Flight - Flugzeit) nach x_0 .

[0044] Ein Gasübertrag aus dem Ionenspeicher in die EST kann vermieden oder verringert werden,

indem vor der EST ein kleiner Knick im Ionenstrahl vorgesehen wird, wodurch er vom Gasstrahl getrennt wird.

[0045] Es ist zu sehen, dass vor der Injektion in eine EST, die die Ionentrennung entlang der Richtung z (gemäß dem m/z der Ionen) misst, die Ionen aus einer Speichervorrichtung in einen Ionenleiter freigesetzt werden, in dem sich die Ionen mit einer niedrigen Geschwindigkeit in Richtung z bewegen, bevor sie eine gepulste Beschleunigung erfahren, die sie in die elektrostatische Falle als ein kurzes Ionenpaket in Richtung z injiziert.

[0046] Nach der Injektion der Ionen in die EST durch die Beschleunigung aus dem Ionenleiter schwingen die Ionen in der EST und die EST detektiert die Ionenbewegung entlang der Richtung z und misst das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) basierend auf der Ionenbewegung entlang der Richtung z.

Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 zeigt schematisch eine Vorrichtung, in der ein linearer HF-Ionenleiter zum Injizieren der Ionen in eine EST eingesetzt wird.

Fig. 2 zeigt schematisch eine Ausführungsform der Erfindung, in der eine spiralförmige Vorrichtung zum Injizieren der Ionen in eine EST eingesetzt wird.

Fig. 3 zeigt schematisch eine Querschnittsansicht des Ionenleiters in der Ausführungsform nach **Fig. 2**, wenn man in Richtung des in **Fig. 2** gezeigten Pfeils A mit Sichtverbindung zur EST blickt.

Fig. 4 zeigt schematisch die Potenzialverteilung in der Ausführungsform nach **Fig. 3** entlang der Achse z, die sich über den Leiter 30 und die EST 60 erstreckt.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0047] Um ein detaillierteres Verständnis der Erfindung zu ermöglichen, werden nun zahlreiche Ausführungsformen beispielhaft und unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnung beschrieben.

[0048] In einer ersten Ausführungsform werden Ionen vorzugsweise in einer gasgefüllten linearen Falle gespeichert und diese Ionen anschließend als ein langsamer Strom in einen HF- oder elektrostatischen Ionenleiter vorzugsweise orthogonal zur Richtung z der Ionendispersierung in der EST (d. h. der Richtung, entlang von der die Ionen gemäß dem m/z in der EST getrennt werden) freigesetzt. Sobald die Ionenpopulation die Falle verlassen hat, wird am Leiter ein elektrischer Puls angelegt, so dass die Ionen zu Paketen gebündelt werden, die ausreichend

schmal in Richtung z sind, wenn sie die Detektionselektrode(n) der EST passieren.

[0049] In Bezug auf **Fig. 1** wird schematisch eine Vorrichtung mit linearer Ionenspeicher-/Ionenleitergeometrie gezeigt. Die Ionen werden aus einer Ionenquelle oder früheren Stufe der Massenanalyse 10 in eine Ionenspeichervorrichtung 20 eingebracht, die vorzugsweise eine lineare Nur-HF-Ionenfalle ist. Diese Falle ist mit Gas wie z. B. Stickstoff oder Argon mit einem Druck vorzugsweise von 1×10^{-3} bis 5×10^{-3} mbar gefüllt. Sobald die erforderliche Ionenpopulation in Falle 20 gespeichert ist, werden die Ionen langsam in einen linearen Nur-HF-Ionenleiter 30 freigesetzt, typischerweise in einem Zeitrahmen von Hunderten von Mikrosekunden, unter Verwendung eines axialen Feldgradienten innerhalb der Falle 20. Die Ionen werden vorzugsweise langsam aus der Falle 20 in den linearen Leiter 30 mit Energien von weniger als 1 V freigesetzt.

[0050] Sobald sich alle Ionen mit einem m/z von Interesse im linearen Leiter 30 befinden, d. h. nach einer Zeitverzögerung im Anschluss an ihre langsame Freisetzung aus dem Ionenspeicher, wird das HF-Feld im Leiter 30 vorzugsweise abgeschaltet und ein Pulsgeber (nicht abgebildet) sorgt dafür, dass ein axialer elektrischer Feldpuls an den Leiter angelegt wird, um die Ionen aus dem Leiter 30 in die EST 60 auszupulsen, wobei sich die Energie der Ionen je nach ihrer ursprünglichen Position innerhalb des Leiters erhöht. Somit ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ionen beim Austritt der Ionen aus dem Ionenleiter im Wesentlichen höher als die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ionen bei ihrem Eintritt in den Ionenleiter. Ein axialer elektrischer Gleichstromfeldgradient kann mittels externer Hilfselektroden, d. h. außerhalb des Leiters, erzeugt werden, die z. B. in einem Winkel zur Ionenleiterachse angeordnet oder in der Richtung der Ionenleiterachse segmentiert sein können, oder indem der lineare HF-Leiter 30 so angeordnet wird, dass er Multipol-Elektroden aufweist, die mehrere Segmente umfassen. Der Spannungspuls aus dem Pulsgeber könnte allen Segmenten der Elektroden über einen kapazitiven oder kapazitiven/Widerstandsteiler nach dem Stand der Technik zugeführt werden. In der gezeigten Vorrichtung stellen segmentierte Hilfselektroden 32 den axialen Feldgradienten bereit.

[0051] Der axiale elektrische Feldgradient sorgt für das Fokussieren der Ionen auf den Eingang einer EST 60 vom orbitalen Typ, wie z. B. einem Orbitrap-Massenspektrometer. Wichtig ist, dass die Dauer des Ionenpakets (d. h. von jedem Paket von einem besonderen m/z) für Ionen desselben m/z, die ein entsprechendes Ionenpaket bilden, im Wesentlichen kürzer ist, als wenn das Ionenpaket in den Ionenleiter nach der Freisetzung aus dem Ionenspeicher eintritt. Die räumliche Divergenz der Ionen in radialer Rich-

tion wird durch die eine Linse umfassende Ionenoptik 40 kompensiert. Die Ioneneinjektion wird schließlich durch den Einsatz eines Ionendeflektors 50 ermöglicht, so dass die Ionen ihren orbitalen Flug 65 innerhalb der EST um die zentrale Elektrode 63 beginnen, während sie in Richtung z, die senkrecht zur Ebene der Seite ist, vor- und zurückschwingen. Die Ionen dispersieren gemäß ihrem m/z entlang der Richtung z, da Ionen von unterschiedlichem m/z unterschiedliche Schwingungsfrequenzen in Richtung z haben.

[0052] Aus **Fig. 1** ist ersichtlich, dass die Freisetzung der Ionen aus der Ionenfalle 20 in einer Richtung x orthogonal zur Richtung z erfolgt und die gepulste Extraktion der Ionen aus dem Ionenleiter 30 in die EST 60 in derselben Richtung x wie die Freisetzung der Ionen aus der Ionenfalle 20, d. h. orthogonal zu z, erfolgt.

[0053] Gasübertrag aus der Ionenfalle 20 zur EST 60 durch direkte Sichtverbindung kann vermieden werden, indem durch die Ionenoptik 40 ein leichter Knick im Ionenstrahl eingebracht wird, wodurch der Ionenstrahl vom Gasstrahl getrennt wird. Darüber hinaus können der Ionenleiter 30 und die Ionenoptik 40 in Bereichen untergebracht werden, die einem Differentialpumpen unterliegen.

[0054] Im Fall einer linearen Potenzialverteilung im Ionenleiter 30 zur Beschleunigung der Ionen findet ein optimales Bündeln von der Mitte des Leiters zu jedem gewünschten Punkt prozessabwärts statt, falls die Flugzeit (TOF) zu diesem Punkt vom Ausgang des Leiters ($x=x_0$) im Wesentlichen gleich der TOF von der Ionenstrahlmitte zu x_0 ist. Im Allgemeinen ist die Potenzialverteilung im Leiter 30 gegeben durch $U=C*(x-x_0)^n$, wobei C eine Konstante ist, x die axiale Position im Ionenleiter ist und n eine ganze Zahl ist. Der Fall eines linearen Potentials entspricht $n=1$. Wenn $n>1$ wäre, ergäbe sich eine relativ kürzere TOF nach x_0 und, wenn $n<1$ wäre, ergäbe sich eine relativ längere TOF.

[0055] Durch Bereitstellen einer Beschleunigung in der Optik 40 kann der tatsächliche Ort der minimalen Flugzeitverteilung (d. h. der Brennpunkt) so eingestellt werden, dass er innerhalb der EST 60 liegt. Im Allgemeinen sollte die in den Leiter 30 eingebrachte Energiestreuung erheblich kleiner sein als die Endenergie der Ionen innerhalb der EST, vorzugsweise nicht mehr als 10-30% der Endenergie betragen. In der Praxis ist der Ionenleiter 30 typischerweise 0,05 bis 0,2 m lang für eine EST mit einer axialen Amplitude der Ionenschwingungen während der Detektion von 5-10 mm.

[0056] Bei einem herkömmlichen Orbitrap-Massenanalysator mit zwei Detektionselektroden liegt der bevorzugte Ort des Brennpunkts für die Ionen in der

Nähe der Mitte der EST. Falls die Ionen durch Injektion an der Koordinate $z=h$ (typischerweise die axiale Amplitude der Ionenschwingungen während der Detektion) angeregt werden, wie in US 7 714 283 B2 beschreiben, besteht eine zusätzliche effektive Bahnlänge ΔL gegeben ungefähr durch

$$\Delta L = h \frac{\pi \omega_\phi}{2 \omega}$$

wobei ω_ϕ die Winkelgeschwindigkeit der Drehung ist und ω die Winkelgeschwindigkeit der axialen Schwingungen. Wo mehrere Detektionselektroden verwendet werden, wie zum Beispiel in **Fig. 5-7** des in US 7 714 283 B2 dargestellt, sollte die in den Leiter 30 eingebrachte Energiestreuung ausreichend gering sein, um ein Einschränken der TOF der Ionen auf dem Weg zur EST auf einem Niveau im Wesentlichen unterhalb der TOF entlang der Länge jeder dieser Elektroden zu erlauben (in der Praxis <5-20%). Diese Bedingung ist für die Kohärenz der Ionenpakete notwendig und ihre Verletzung wird zu einem Verlust der Sensitivität und in einigen Fällen der Auflösung führen (da sie den Einfluss des natürlichen Signalabfalls auf die Phasenverschiebung der Pakete erhöht).

[0057] **Fig. 2** zeigt eine bevorzugte Ausführungsform eines spiralförmigen Bewegungstyps der Ioneneinjektion, wobei der Ionenleiter 30 in diesem Fall ein elektrostatischer Multiturn-Sektor ist, der sich außerhalb der EST 60 befindet. **Fig. 3** zeigt schematisch eine Querschnittsansicht des Ionenleiters der Ausführungsform nach **Fig. 2** mit Blick in die Richtung von Pfeil A. Im Allgemeinen sind denselben oder ähnlichen Komponenten in den **Fig. 2** und **3** dieselben Zahlen wie in **Fig. 1** zugewiesen. In Bezug sowohl auf **Fig. 2** als auch auf **Fig. 3** umfasst der Leiter 30 ein Paar von koaxialen Elektrodensets 80 und 90 im Allgemeinen von zylindrischer Form. Wie in **Fig. 3** dargestellt, enthält jedes der Elektrodensets mindestens zwei Elektroden, 81/82 bzw. 91/92. Die mindestens zwei Elektroden, 81/82 und 91/92, eines jeden Elektrodensets sind axial voneinander beabstandet. In einigen anderen Ausführungsformen können mehr als ein Paar von koaxialen Elektrodensets verwendet werden. In einigen anderen Ausführungsformen können mehr als zwei Elektroden in jedem Elektrodenset verwendet werden. Der Leiter 30 umfasst ebenfalls eine Eintrittseinheit 70, durch die die Ionen in den Leiter 30 eintreten. Die Eintrittseinheit 70 liegt an der Stelle eines aus der äußeren kreisförmigen Elektrode 91 genommenen Sektors und erlaubt es dem Ionenstrahl, in den Raum zwischen den Elektroden 81 und 91 des Elektrodensets über eine Eintrittsöffnung 71 in der Einheit 70 einzutreten. Einheit 70 kann so angeordnet sein, dass sie ein Feld aufrechterhaltende Elemente an ihrer Seite

hat, um Potenzialstörungen innerhalb des Raums zwischen den Elektrodensets zu reduzieren.

[0058] Die Ionen werden aus der Ionenfalle 20 in derselben Weise wie in **Fig. 1** freigesetzt, obwohl es in dieser Ausführungsform aufgrund der hohen Ionenenergie in der Vorrichtung 30 vorzuziehen ist, den Auswurf der Ionen aus der Falle 20 in weniger als 100 Mikrosekunden abzuschließen. Während die Ionen in den Raum zwischen den Elektrodensets in einem kleinen Winkel zur Achse z eintreten, beginnen sie, sich entlang einer Schrauben- oder Spiralbahn drehend um das mittlere Elektrodenset 80 mit einer Stufe zu bewegen, die sie am Ende ihrer ersten Drehung von der Seite der Eintrittseinheit 70 entfernt. Während sich die Ionen weiter von der Einheit 70 wegbewegen, vorzugsweise um das ungefähr 1-2-Fache des Abstands zwischen den Elektroden 81 und 91, werden sie einer zwischen den ersten und zweiten Elektroden 81 und 82 des inneren Elektrodensets 80 und zwischen den ersten und zweiten Elektroden 91 und 92 des äußeren Elektrodensets 90 gebildeten Potenzialstufe unterworfen, so dass sich ihre Geschwindigkeit in Richtung z ohne Beeinträchtigung der Drehbewegung der Ionen verlangsamt. Das ist ähnlich wie die in Bezug auf **Fig. 3** des US 5 886 346 A beschriebene Stufe. Das erlaubt eine enorme Reduzierung der Stufe oder Ganghöhe der Ionenstrahlhelix, vorzugsweise herunter auf das 1-2-Fache des Ionenstrahldurchmessers, und das Speichern von vielen Mikrosekunden Tastverhältnis innerhalb nur weniger Millimeter entlang Richtung z . Das wird in **Fig. 3** durch Ionenbahnen 100 dargestellt, bei denen die dicken Punkte Ionen darstellen, die aus der Ebene der Zeichnung fliegen, und Kreuze Ionen darstellen, die in die Ebene der Zeichnung fliegen.

[0059] Der Ausgang des Leiters mit elektrostatischen Sektor 30 ist mit der EST 60 verbunden, die in diesem Fall vorzugsweise ein Orbitrap-Massenanalysator, wie gezeigt, ist, mit zwei äußeren Detektionselektroden 61, 62 und einer mittleren spindelförmigen Elektrode 63. Typische, repräsentative, während des Injizieren von Ionen in der EST vorhandene Äquipotenziale werden durch die Linien 110 und 111 nach **Fig. 3** und durch Linie 120 nach **Fig. 4** dargestellt. Aus den **Fig. 2** und **3** ist ersichtlich, dass die Freisetzung von Ionen aus der Ionenfalle 20 in der bevorzugten Ausführungsform in einer Richtung x orthogonal zur Richtung z erfolgt und die gepulste Extraktion der Ionen aus dem Ionenleiter 30 zur EST 60 in der Richtung z , d. h. orthogonal zur Richtung, in der die Ionen aus der Ionenfalle 20 freigesetzt wurden, erfolgt.

[0060] Ionen werden in die EST 60 aus dem Leiter mit elektrostatischem Sektor 30 nicht in die Fallmitte entlang eines immer enger werdenden Radius injiziert, wie in US 5 886 346 A beschrieben, sondern

eher in einem festen Radius und nur in der axialen Richtung z (der Richtung der Massentrennung). Das wird durch Anlegen eines Spannungspulses auf die ersten Elektroden 81 und 91 jeden Elektrodensets nach **Fig. 3** (z. B. einer kapazitiv gekoppelten Spannung aus einem externen Pulsgeber) erreicht, so dass die Potenzialverteilung von 121 zu 122, wie in **Fig. 4** dargestellt, wechselt. Während die Ionen beginnen, sich hin zur Mitte der EST (gezeigt durch die Position der Achse y) zu bewegen, wird jedes m/z in ein kürzeres Paket 101 gebündelt. Wenn die Ionen am Ende ihrer ersten Schwingung zu den zweiten Elektroden 82 und 92 zurückkehren, wird die Spannung an beiden Elektroden 82 und 92 geändert, so dass sich die Potenzialverteilung erneut auf 123 nach **Fig. 4** ändert (z. B. erneut durch Anlegen eines Spannungspulses, aber in diesem Fall einer gleichspannungsgekoppelten Spannung, da sie während der gesamten Dauer der Ionendetektion in der EST 60 hoch (ein)geschaltet sein muss). Da die Zeit für die Rückkehr der Ionen zum Leiter 30 stark von m/z abhängt, kann eine Verzögerung des Schaltens des Potentials auf 123 dazu verwendet werden, den in der EST einzufangenden Massenbereich festzulegen, zum Beispiel im einfachsten Fall, wo das maximale m/z zum minimalen im Größenbereich von ungefähr 10 ist (d. h. die schwersten m/z nähern sich der Fallmitte, während die leichtesten m/z bereits in die Richtung hin zum Leiter 30 zurückkehren). Dieser Massenbereich kann erheblich ausgeweitet werden, indem synchronisierte zeitabhängige Spannungen an den ersten Elektroden 81/91 und zweiten Elektroden 82/92 verwendet werden, so dass es einige wenige Prozent Spannungsänderung während der Injektion Ionen mit leichterem m/z (die die Lücke zwischen jenen ersten und zweiten Elektroden zuerst erreichen) erlauben, eine geringere Erhöhung der Geschwindigkeit in der z -Richtung zu erfahren als Ionen mit einem schweren m/z . Die Endspannungen an den Elektroden 82 und 92 werden so gewählt, dass Störungen des idealen Felds im Bereich der Ionenbewegung in der EST durch die Potenzialverteilung 123 möglichst gering gehalten werden. Deshalb werden die Ionen gezwungen, weiter in der Richtung z innerhalb der EST vor- und zurückzuschwingen (während sie um die mittlere Elektrode 63 kreisen), bis die Ionendetektion beendet wurde, wobei das Bündeln in Pakete die Kohärenz der axialen Schwingungen entlang z verstärkt. So werden Abweichungen der Ionenschwingungen von einer harmonischen Schwingung minimiert, d. h. Ionenschwingungen in der axialen Richtung z bleiben möglichst harmonisch.

[0061] Es versteht sich, dass an den vorstehenden Ausführungsformen der Erfindung Änderungen vorgenommen werden können, die jedoch immer noch in den Geltungsbereich der Erfindung fallen. Jedes in der Spezifikation offengelegte Merkmal kann, sofern nicht anders angegeben, durch alternative Merkmale

ersetzt werden, die dem gleichen, gleichwertigen oder ähnlichen Zweck dienen. Somit stellt, sofern nicht anders angegeben, jedes offengelegte Merkmal ein Beispiel einer generischen Reihe von gleichwertigen oder ähnlichen Merkmalen dar.

[0062] Die Verwendung von einem und allen hier bereitgestellten Beispielen, oder von beispielhafter Sprache („beispielsweise“, „wie z. B.“, „zum Beispiel“ und dergleichen) soll lediglich der besseren Veranschaulichung der Erfindung dienen und stellt keine Einschränkung in Bezug auf den Geltungsbereich der Erfindung dar, sofern nichts anderes beansprucht wird. Keine sprachliche Formulierung in der Spezifikation soll so ausgelegt werden, dass sie irgendein nicht beanspruchtes Element als wesentlich für die Praxis der Erfindung anzeigt.

[0063] Im Sinne ihrer Verwendung in diesem Dokument, einschließlich der Ansprüche, sind Singularformen von Begriffen in diesem Schriftstück so auszulegen, dass sie auch die Pluralform und umgekehrt umfassen, sofern der Kontext nicht etwas anderes nahelegt. Zum Beispiel, sofern der Kontext nicht etwas anderes nahelegt, bedeutet ein Singularbezug in diesem Schriftstück, einschließlich in den Ansprüchen, wie z.B. „ein“ oder „eine“, „ein/eine/eines oder mehrere“.

[0064] In der gesamten Beschreibung und den Ansprüchen dieser Spezifikation bedeuten die Worte „umfassen“, „einschließlich“, „aufweisend“ und „enthalten“ und die Varianten der Worte, zum Beispiel „umfassend“ und „umfasst“ usw., „einschließlich, ohne darauf beschränkt zu sein“, und sollen andere Komponenten nicht ausschließen (und schließen sie nicht aus).

[0065] Alle in dieser Spezifikation beschriebenen Schritte können in jeder beliebigen Reihenfolge oder gleichzeitig ausgeführt werden, sofern nicht anderes angegeben ist oder der Kontext nicht etwas anderes erfordert.

[0066] Alle in dieser Spezifikation offengelegten Merkmale können in jeder beliebigen Kombination kombiniert werden, mit Ausnahme von Kombinationen, bei denen mindestens einige solcher Merkmale und/oder Schritte sich gegenseitig ausschließen. Insbesondere gelten die bevorzugten Merkmale der Erfindung für alle Aspekte der Erfindung und können in jeder beliebigen Kombination verwendet werden. Ebenso können in nicht wesentlichen Kombinationen beschriebene Merkmale getrennt (nicht miteinander kombiniert) verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Injizieren von Ionen in eine elektrostatische Falle (60), umfassend:

Erzeugen von Ionen in einer Ionenquelle (10);
Transportieren der Ionen von der Ionenquelle (10) zu einem Ionenspeicher (20) prozessabwärts von der Ionenquelle (10);
Freisetzen von Ionen aus dem Ionenspeicher (20) in einen Ionenleiter (30) prozessabwärts vom Ionenspeicher (20); und
nachdem alle Ionen mit einem m/z von Interesse in den Ionenleiter (30) eingetreten sind, Beschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter (30) als ein Puls in eine elektrostatische Falle (60), wobei das Beschleunigen der Ionen in die elektrostatische Falle (60) im Wesentlichen orthogonal zur Richtung des Freisetzens der Ionen aus dem Ionenspeicher (20) und im Wesentlichen parallel zu einer Richtung der Massentrennung, z, in der elektrostatischen Falle (60) stattfindet,
wobei die Ionen aus dem Ionenleiter (30) durch Anlegen eines Gleichspannungspulses zur Erzeugung eines axialen Feldgradienten im Ionenleiter (30) beschleunigt werden, wobei eine Energiezunahme der Ionen von ihrer ursprünglichen Position innerhalb des Ionenleiters (30), wenn das Gleichstromfeld erstmalig angelegt wird, abhängt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die elektrostatische Falle (60) eine elektrostatische Orbitalfalle zur Massenanalyse ist, wobei in dem Schritt des Beschleunigens der Ionen aus dem Ionenleiter (30) als ein Puls in die elektrostatische Falle (60) die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ionen beim Austritt der Ionen aus dem Ionenleiter (30) wesentlich höher ist als die durchschnittliche Geschwindigkeit der Ionen beim Austritt aus dem Ionenspeicher (20), wobei es eine Verzögerung zwischen dem Freisetzen der Ionen aus dem Ionenspeicher (20) und dem Beschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter (30) gibt, so dass für Ionen desselben m/z, die ein Ionenpaket bilden, das Ionenpaket beim Eintritt in die elektrostatische Falle (60) zeitlich oder räumlich wesentlich kürzer ist, als wenn das Ionenpaket in den Ionenleiter (30) eintritt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Anfangsgeschwindigkeit der Ionen im Ionenleiter (30) in der Richtung z vor der Beschleunigung wesentlich kleiner ist als die Geschwindigkeit der Ionen in der Richtung z während der Ionendetektion in der elektrostatischen Falle (60).

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Ionen von der Ionenquelle (10) zum Ionenspeicher (20) über mindestens eine Ionenoptikvorrichtung (40) transportiert werden.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, das weiterhin das Trennen der Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis oder der

lonenbeweglichkeit prozessaufwärts vom Ionenspeicher (20) umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Ionenspeicher (20) eine lineare oder 3D-HF-Ionenfalle ist.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Ionenspeicher (20) gasgefüllt ist, optional bis zu einem Druck von 1×10^{-3} mbar bis 5×10^{-3} mbar.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Ionen aus dem Ionenspeicher (20) hin zum Ionenleiter (30) langsam mit Energien von weniger als 1V freigesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Ionen aus dem Ionenspeicher (20) über einen Zeitraum von 10 bis 100 Mikrosekunden freigesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Ionen aus dem Ionenspeicher (20) durch Anlegen eines Gleichspannungspulses zur Erzeugung eines axialen Feldgradienten im Ionenspeicher (20) freigesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Ionenleiter (30) gasfrei ist, optional wobei der Druck maximal 10^{-3} mbar beträgt.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Energiebereich der beschleunigten Ionen bei 1% bis 30% der Endenergie der Ionen in der elektrostatischen Falle (60) liegt.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei jedes HF-Feld im Ionenleiter (30) zur gleichen Zeit, wie der axiale Gleichstromfeldgradient angelegt wird, abgeschaltet wird.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Energiestreuung der vom Ionenleiter (30) beschleunigten Ionen erheblich kleiner als die Endenergie der Ionen innerhalb der elektrostatischen Falle (60) ist, optional wobei die Energiestreuung der Ionen nicht mehr als 30% oder nicht mehr als 20% oder nicht mehr als 10% der Endenergie der Ionen innerhalb der elektrostatischen Falle (60) beträgt.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Ionenleiter (30) die Ionen am Brennpunkt innerhalb der elektrostatischen Falle (60) fokussiert und wobei die Ionen in Ionenpakete fokussiert sind, die ausreichend schmal in der z-Richtung der elektrostatischen Falle (60) sind, wenn sie eine oder mehrere Detektionselektroden (61, 62) der elektrostatischen Falle (60) passieren,

um die Kohärenz der Ionenpakete während der Detektion aufrechtzuerhalten.

16. Verfahren nach Anspruch 15, das weiterhin das Einstellen der Position des Brennpunkts mittels einer prozessabwärts vom Ionenleiter (30) angeordneten Ionenlinse umfasst.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Ionenleiter (30) ein linearer HF-Multipol-Ionenleiter oder ein Spiralbahn-Ionenleiter ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei der Ionenleiter (30) ein Spiralbahn-Ionenleiter ist, wobei sich die Ionen sowohl in Axial- als auch in Drehrichtung bewegen.

19. Verfahren nach Anspruch 18, das weiterhin das Bereitstellen einer Potenzialstufe innerhalb des Ionenleiters (30) umfasst, die die Geschwindigkeit der Ionen in der Richtung z reduziert, optional ohne ihre Drehbewegung zu beeinträchtigen, und wobei sich die Ionen in dem Ionenleiter (30) vor der Beschleunigung mit einer Anfangsgeschwindigkeit in z-Richtung bewegen, die kleiner als die Geschwindigkeit in z-Richtung während der Ionendetektion in der elektrostatischen Falle (60) ist, bis die Ionen eine gepulste Beschleunigung hin zur elektrostatischen Falle (60) erfahren.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, wobei die Ionen aus dem Ionenleiter (30) in einem festen Radius relativ zur Ionenleiterachse, die parallel zur Richtung z liegt, heraus beschleunigt werden.

21. Verfahren nach Anspruch 18 bis 20, wobei nach dem Herausbeschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter (30) mittels Anlegen eines axialen Gleichstromfeldgradienten an den Ionenleiter (30) ein weiterer axialer Gleichstromfeldgradient an den Ionenleiter (30) angelegt wird, der bestehen bleibt, während die Ionen in der elektrostatischen Falle (60) detektiert werden, wobei der weitere axiale Gleichstromfeldgradient so gewählt wird, dass Störungen eines idealen elektrischen Felds innerhalb der elektrostatischen Falle (60) möglichst gering gehalten werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei der weitere axiale Gleichstromfeldgradient so gewählt wird, dass Ionenschwingungen in der elektrostatischen Falle (60) in der Richtung z möglichst harmonisch bleiben.

23. Vorrichtung zum Injizieren von Ionen in eine elektrostatische Falle (60), umfassend: eine Ionenquelle (10) zum Erzeugen von Ionen; einen Ionenspeicher (20) prozessabwärts von der Ionenquelle (10) zum Aufnehmen von Ionen, die in

der Ionenquelle (10) erzeugt worden sind; und einen Ionenleiter (30) prozessabwärts vom Ionenspeicher (20) zum Aufnehmen von Ionen, die vom Ionenspeicher (20) freigesetzt worden sind, und zum Beschleunigen der empfangenen Ionen in eine elektrostatische Falle (60) prozessabwärts vom Ionenleiter (30); einen Pulsgeber zum Beschleunigen der Ionen, der dafür konfiguriert ist, im Ionenleiter (30) einen Spannungspuls zur Erhöhung der durchschnittlichen Geschwindigkeit der Ionen am Ausgang des Ionenleiters (30) im Vergleich zur durchschnittlichen Geschwindigkeit der Ionen am Eingang zum Ionenleiter (30) bereitzustellen, wobei, nachdem alle Ionen mit einem m/z von Interesse in den Ionenleiter (30) eingetreten sind, das Beschleunigen der Ionen in die elektrostatische Falle (60) im Wesentlichen orthogonal zur Richtung des Freisetzens der Ionen aus dem Ionenspeicher (20) und im Wesentlichen parallel zu einer Richtung der Massentrennung, z , in der elektrostatischen Falle (60) stattfindet, wobei die Vorrichtung so konfiguriert ist, dass die Ionen aus dem Ionenleiter (30) durch Anlegen eines Gleichspannungspulses zur Erzeugung eines axialen Feldgradienten im Ionenleiter (30) beschleunigt werden, wobei eine Energiezunahme der Ionen von ihrer ursprünglichen Position innerhalb des Ionenleiters (30), wenn das Gleichstromfeld erstmalig angelegt wird, abhängt.

24. Vorrichtung nach Anspruch 23, die so konfiguriert ist, dass beim Betrieb für Ionen desselben m/z , die ein Ionenpaket bilden, die Dauer des Ionenpakets beim Eintritt in die elektrostatische Falle (60) wesentlich kürzer ist, als wenn das Ionenpaket aus dem Ionenspeicher (20) in den Ionenleiter (30) eintritt.

25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 24, die so konfiguriert ist, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Ionen im Ionenleiter (30) in der Richtung z vor der Beschleunigung wesentlich kleiner ist als die Geschwindigkeit der Ionen in der Richtung z während der Ionendetektion in der elektrostatischen Falle (60).

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 25, die weiterhin mindestens eine zwischen der Ionenquelle (10) und dem Ionenspeicher (20) angeordnete Ionenoptikvorrichtung zum Transportieren der Ionen von der Ionenquelle (10) zum Ionenspeicher (20) umfasst.

27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 26, die weiterhin einen Massenfilter oder einen Ionenbeweglichkeitstrenner prozessaufwärts vom Ionenspeicher (20) umfasst.

28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 27, wobei der Ionenspeicher (20) eine lineare oder 3D-HF-Ionenfalle ist.

29. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 28, wobei der Ionenspeicher (20) gasgefüllt ist, optional bis zu einem Druck von 1×10^{-3} mbar bis 5×10^{-3} mbar.

30. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 29, wobei der Ionenspeicher (20) so konfiguriert ist, dass die Ionen aus dem Ionenspeicher (20) hin zum Ionenleiter (30) langsam mit Energien von weniger als 1V freigesetzt werden.

31. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 30, wobei der Ionenspeicher (20) so konfiguriert ist, dass die Ionen aus dem Ionenspeicher (20) über einen Zeitraum von 10 bis 100 Mikrosekunden freigesetzt werden.

32. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 31, wobei der Ionenspeicher (20) so konfiguriert ist, dass die Ionen aus dem Ionenspeicher (20) durch Anlegen eines Gleichspannungspulses zur Erzeugung eines axialen Feldgradienten im Ionenspeicher (20) freigesetzt werden.

33. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 32, wobei der Ionenleiter (30) gasfrei ist, optional wobei der Druck maximal 10^{-3} mbar beträgt.

34. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 33, die weiterhin extern vom Ionenleiter (30) angeordnete Hilfselektroden zum Anlegen eines gepulsten axialen Gleichstromfeldgradienten im Ionenleiter (30) umfasst.

35. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 33, wobei der Ionenleiter (30) mit segmentierten Elektroden (32) zum Anlegen eines gepulsten axialen Gleichstromfeldgradienten im Ionenleiter (30) konfiguriert ist.

36. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 35, die so konfiguriert ist, dass der Energiebereich der beschleunigten Ionen bei 1% bis 30% der Endenergie der Ionen in der elektrostatischen Falle (60) liegt.

37. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 36, die so konfiguriert ist, dass jedes HF-Feld im Ionenleiter (30) zur gleichen Zeit, wie der axiale Gleichstromfeldgradient angelegt wird, abgeschaltet wird.

38. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 37, die so konfiguriert ist, dass die Energiestreuung der vom Ionenleiter (30) beschleunigten Ionen erheblich kleiner als die Endenergie der

Ionen innerhalb der elektrostatischen Falle (60) ist, optional wobei die Energiestreuung der Ionen nicht mehr als 30% oder nicht mehr als 20% oder nicht mehr als 10% der Endenergie der Ionen innerhalb der elektrostatischen Falle (60) beträgt.

39. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 38, die so konfiguriert ist, dass der Ionenleiter (30) die Ionen am Brennpunkt innerhalb der elektrostatischen Falle (60) fokussiert und wobei die Ionen in Ionenpakete fokussiert sind, die ausreichend schmal in der z-Richtung der elektrostatischen Falle (60) sind, wenn sie eine oder mehrere Detektionselektroden (61, 61) der elektrostatischen Falle (60) passieren, um die Kohärenz der Ionenpakete während der Detektion aufrechtzuerhalten.

40. Vorrichtung nach Anspruch 39, die weiterhin eine prozessabwärts vom Ionenleiter (30) angeordnete Ionenlinse zum Einstellen der Position des Brennpunkts der beschleunigten Ionen umfasst.

41. Vorrichtung nach Anspruch 23, wobei der Ionenleiter dafür konfiguriert ist, innerhalb des Ionenleiters (30) eine Potenzialstufe bereitzustellen, die die Geschwindigkeit der Ionen in der Richtung z reduziert, optional ohne ihre Drehbewegung zu beeinträchtigen, und wobei sich die Ionen in dem Ionenleiter (30) vor der Beschleunigung mit einer Anfangsgeschwindigkeit in z-Richtung bewegen, die kleiner als die Geschwindigkeit in z-Richtung während der Ionendetektion in der elektrostatischen Falle (60) ist, bis die Ionen eine gepulste Beschleunigung hin zur elektrostatischen Falle (60) erfahren.

42. Vorrichtung nach Anspruch 23, die so konfiguriert ist, dass die Ionen aus dem Ionenleiter (30) in einem festen Radius relativ zur Ionenleiterachse, die parallel zur Richtung z liegt, heraus beschleunigt werden.

43. Vorrichtung nach Anspruch 23, die so konfiguriert ist, dass nach dem Herausbeschleunigen der Ionen aus dem Ionenleiter (30) mittels Anlegen eines axialen Gleichstromfeldgradienten an den Ionenleiter (30) ein weiterer axialer Gleichstromfeldgradient an den Ionenleiter (30) angelegt wird, der bestehen bleibt, während die Ionen in der elektrostatischen Falle detektiert werden, wobei der weitere axiale Gleichstromfeldgradient so gewählt wird, dass Störungen eines idealen elektrischen Felds innerhalb der elektrostatischen Falle (60) möglichst gering gehalten werden.

44. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 23 bis 43, wobei der Ionenleiter (30) ein nicht-einfangender Ionenleiter (30) ist; wobei die elektrostatische Falle (60) eine elektrostatische Orbitalfalle ist; und

wobei zwischen dem Freisetzen der Ionen aus dem Ionen Speicher (20) und dem Bereitstellen des Spannungspulses an den Ionenleiter (30) eine Verzögerung vorgesehen ist, so dass für Ionen desselben m/z, die ein Ionenpaket bilden, das Ionenpaket beim Eintritt in die elektrostatische Falle (60) zeitlich oder räumlich wesentlich kürzer ist, als wenn das Ionenpaket aus dem Ionen Speicher (20) in den Ionenleiter (30) eintritt.

45. Massenspektrometer zur Massenanalyse von Ionen, das die Vorrichtung zum Injizieren von Ionen nach einem der Ansprüche 23 bis 44 und eine elektrostatische Falle (60) zum Aufnehmen der vom Ionenleiter (30) beschleunigten Ionen sowie zu deren Massenanalyse umfasst.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

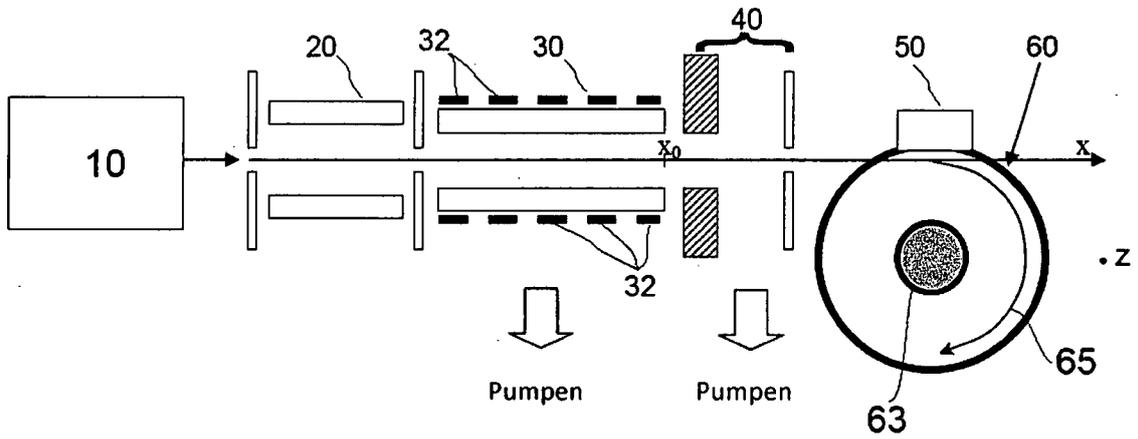


Fig. 1

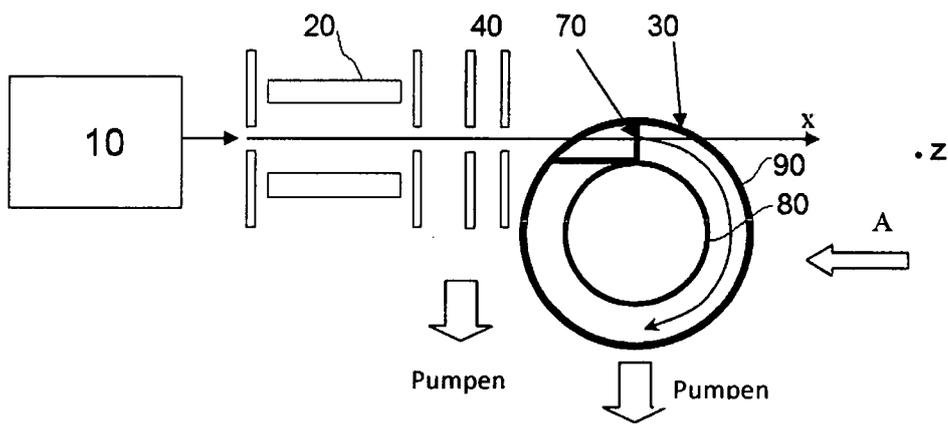


Fig. 2

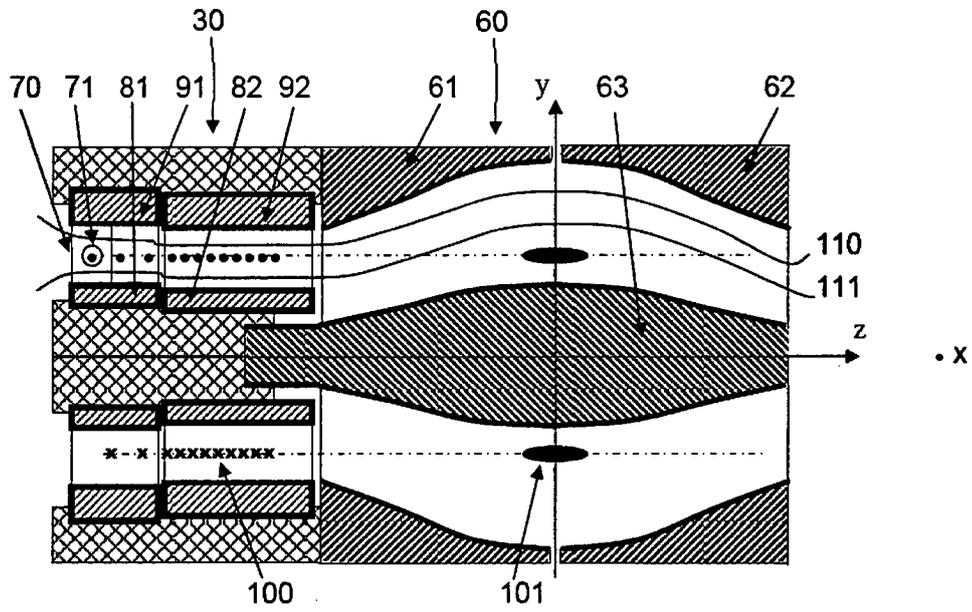


Fig. 3

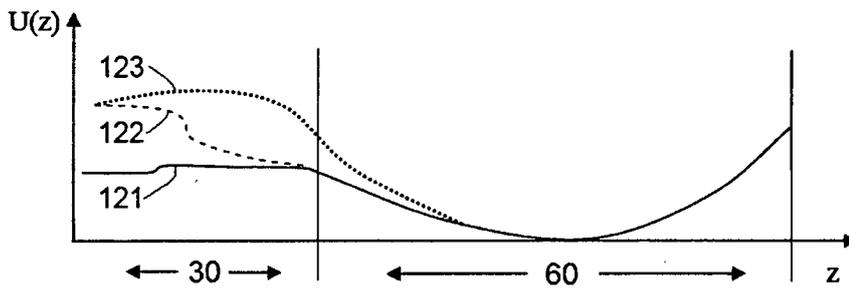


Fig. 4