



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 197 51 401 B4 2007.03.01**

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **197 51 401.4**  
 (22) Anmeldetag: **20.11.1997**  
 (43) Offenlegungstag: **02.06.1999**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **01.03.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01J 49/42 (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. 2 Patentkostengesetz).

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

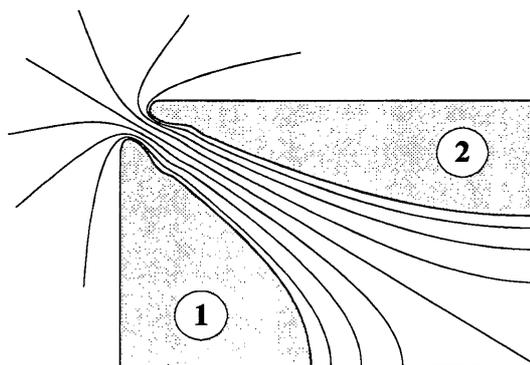
(72) Erfinder:  
**Franzen, Jochen, 28359 Bremen, DE; Kasten, Arne, 76139 Karlsruhe, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**DE 43 16 738 C1**  
**DE 40 17 264 C2**  
**DE 9 44 900 B**  
**DE 689 13 290 T2**  
**US 56 50 617 A**  
**US 56 25 186 A**  
**US 29 39 952 A**  
**EP 03 83 961 A1**  
**EP 03 21 819 A2**  
**EP 01 13 207 A2**  
**Alheit et al.: "Higher order non-linear resonances in a Paul trap". Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Proc. 154, (1996), 155-169;**  
**Wang et al.: "The nonlinear ion trap. Part 3. Multipole components in three types of practical ion trap." Int. J. Mass. Spectrom. and Ion Proc. 132 (1994), 155-172;**

(54) Bezeichnung: **Quadrupol-Hochfrequenz-Ionenfallen für Massenspektrometer**

(57) Hauptanspruch: Hochfrequenz-Ionenfalle für ein Massenspektrometer, mit einer rotationssymmetrischen Ringelektrode (1) und zwei rotationssymmetrischen Endkappenelektroden (2), die derart angeordnet sind, dass

- zwischen der Ringelektrode (1) und den beiden Endkappenelektroden (2) je ein Spalt mit einem Spaltrand ausgebildet ist, wobei die Elektrodenoberflächen, die den Innenraum der Hochfrequenz-Ionenfalle bilden, derart ausgeformt sind, dass sie den unendlich ausgedehnten Äquipotentialflächen für die Erzeugung eines Quadrupolfeldes mit Überlagerung je eines schwachen Hexapol- und Oktupolfeldes oder für die Erzeugung eines reinen Quadrupolfeldes folgen,
- die Ringelektrode (1) und die Endkappenelektroden (2) am Spaltrand abgerundet sind und
- der Spaltabstand zwischen der Ringelektrode (1) und den Endkappenelektroden (2) am Spaltrand um 5% bis 40% gegenüber dem idealtypischen Verlauf der Äquipotentialflächen verengt ist, wobei die Verengung durch eine wellenförmige oder gerade Fortsetzung der hyperbelähnlichen Rotationsformen von Ringelektrode (1) und Endkappenelektroden (2) zum Spaltrand ausgeführt ist.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Quadrupol-Hochfrequenz-Ionenfallen, die in einem Massenspektrometer sowohl als Speicherelemente wie auch als Massenseparatoren für die Messung des Massenspektrums der gespeicherten Ionen eingesetzt werden. Insbesondere betrifft die Erfindung Ionenfallen, die ein reines Quadrupolfeld ohne Überlagerungen mit höheren Multipolen oder aber ein Quadrupolfeld mit Überlagerung eines oder mehrerer höherer Multipolfelder genau definierter Stärke, aber keine anderen, insbesondere keine höheren Multipolfelder, zeigen sollen.

**[0002]** Die Begrenzung der Ring- und Endkappenelektroden auf endliche Größe induziert Anteile höherer Multipolfelder im Inneren der Ionenfalle, die negative Einflüsse auf das Speicher- und Scanverhalten zeigen können. Die Erfindung besteht darin, die Entstehung anderer höherer Multipolfelder als der gewünschten stark zu unterdrücken, indem die Elektroden im Randbereich enger zueinanderkommen, als es denjenigen Elektrodenformen entspricht, die den Äquipotentialflächen der gewünschten Feldmischung unendlicher Ausdehnung exakt nachgeformt werden. Eine besonders starke Unterdrückung höherer Multipolfeldern kann durch eine wellenförmige Verengung im Randbereich zwischen den Elektroden erzielt werden.

**Stand der Technik**

**[0003]** Die Theorie und die vielfältigen Anwendungen der Hochfrequenz-Quadrupol-Ionenfallen als einfache Massenspektrometer, als Tandem-Massenspektrometer für MS/MS-Untersuchungen, als Reaktionsgefäße und Meßinstrumente für Ionen-Molekül-Reaktionen, als Werkzeug für die selektierende Speicherung von Ionen mit einheitlichem Massen-zu-Ladungs-Verhältnis, und für die Fragmentierung von Ionen für Untersuchungen ihrer Struktur sind aus folgendem Standardwerk bekannt: "Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry" Volume I, II and III, herausgegeben von R. E. March und John F. J. Todd, CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokio, 1995.

**[0004]** Die Elektrodenform für die Erzeugung eines „idealen“ Quadrupolfeldes wurde erstmals von Wolfgang Paul und Helmut Steinwedel in DE 944 900 B und US 2 939 952 beschrieben. Danach müssen die Ring- und Endkappenelektroden im Inneren der Ionenfalle jeweils eine rotationssymmetrische Oberflächenform mit zweiblättrig hyperbolischem Achsenlängsschnitt besitzen, wobei die Hyperbeln für Ring und Endkappen einer Hyperbelfamilie mit gleichen Asymptoten angehören müssen, und die Asymptoten einen Winkel  $\tan(\alpha) = \sqrt{2}$  zur Achsenrichtung haben.

**[0005]** Ein reines Quadrupolfeld ohne Anteile höhe-

rer Multipolfelder wird aber durch diese Anordnung nur dann erzeugt, wenn die Elektroden bis ins Unendliche reichen, was aus praktischen Gründen nicht zu verwirklichen ist. Jede Beschneidung der Elektrodenform auf endliche Größe, die aus mechanischen Gründen, aber auch aus Gründen endlicher elektrischer Kapazität der Elektrodenstruktur erforderlich ist, bringt eine Verzerrung des Quadrupolfeldes mit sich, die mathematisch einer Überlagerung mit schwachen Multipolfeldern höherer Ordnung entspricht.

**[0006]** Die Überlagerung des Hochfrequenz-Quadrupolfeldes mit höheren Multipolfeldern hat starke, zum Teil sogar dramatisch starke Wirkungen auf die gespeicherten Ionen, selbst wenn die Multipolfelder relativ schwach sind. Die Schwingungen der gespeicherten Ionen werden normalerweise durch ein Dämpfungsgas abgebremst, so daß sie sich im Zentrum der Ionenfalle sammeln. Die Wirkung der höheren Multipolfelder macht sich aber nur bemerkbar, wenn sich die Ionen nicht nur im Zentrum des Quadrupolfeldes, sondern durch die Amplitude ihrer Sekularschwingungen auch zeitweise in den nichtzentralen Gebieten der Ionenfalle befinden. Letzteres ist selbst in einer Ionenfalle mit Dämpfungsgas der Fall, wenn (a) die Ionen von außerhalb in die Ionenfalle eingeführt oder außerhalb des Zentrums der Ionenfalle in dieser erzeugt werden, wenn (b) die Ionen durch elektrische Zusatzfelder in ihrer Sekularschwingung angeregt werden (beispielsweise bei der stoßinduzierten Fragmentierung der Ionen) und wenn (c) die Ionen zur Analyse massenselektiv aus der Ionenfalle ausgeworfen werden.

**[0007]** Eine experimentelle Untersuchung (Alheit et al., „Higher order non-linear resonances in a Paul trap“, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. 154, (1996), 155–169) zeigt eindrucksvoll, wie durch zahlreiche, in regelmäßigen Mustern des Mathieu'schen Stabilitätsdiagramms auftretende nichtlineare Resonanzen, die durch extrem schwache höhere Multipolfelder erzeugt werden, bestimmte Ionen aus einer an sich idealen, aber räumlich begrenzten Ionenfalle in kürzester Zeit ausgeworfen werden, wenn sie nicht durch ein Dämpfungsgas im Zentrum gesammelt werden. Nichtlineare Resonanzen entstehen, wenn sich die Obertöne der Ionenschwingungen, die sich durch die nichtlinearen (inharmonischen) rücktreibenden Kräfte einstellen, mit den Frequenzen der sogenannten Mathieu'schen Seitenbänder zusammentreffen. Dadurch wird es den betroffenen Ionen möglich, Energie aus dem Speicherfeld aufzunehmen und so ihre Schwingungamplitude fortlaufend zunehmend zu erhöhen (siehe das oben zitierte Standardwerk, Kapitel 3 über nichtlineare Ionenfallen).

**[0008]** Eine theoretische Untersuchung (Wang et al., „The nonlinear ion trap. Part 3. Multipole components in three types of practical ion trap“, Int. J. Mass

Spectrom. and Ion Proc. 132, (1994), 155–172) zeigt, wie sich die endliche Ausdehnung der Elektroden einer Quadrupol-Hochfrequenz-Ionenfalle auf die Feldverteilung in der Ionenfalle auswirkt, und zwar insbesondere auf höhere Multipolfelder. In dem Artikel wird weiterhin gezeigt, dass durch eine Variation des Winkels der Hyperbelasymptoten und des Abstandes der Endkappenelektroden höhere Multipolfelder erzeugt werden können, die die Wirkung der Randfelder bedingt kompensieren.

**[0009]** In US 5,650,617 A legt Mordehai eine Quadrupol-Hochfrequenz-Ionenfalle offen, die eine erhöhte Effizienz beim Füllen mit außerhalb der Ionenfalle erzeugten Ionen aufweist. Während des Füllens der Ionenfalle wird eine Elektrode mit abstoßendem Potential beaufschlagt, wodurch innerhalb der Ionenfalle ein reflektierendes Randfeld erzeugt wird, das Ionen wirksam in der Ionenfalle hält.

**[0010]** In US 5,625,186 A legen Frankevich et al. eine Quadrupol-Hochfrequenz-Ionenfallen offen, in der Ionen eingespeichert und zu charakteristischen Bewegungen angeregt werden, die abhängig vom Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der gespeicherten Ionen sind. Die Bewegungen der Ionen induzierten Spiegelströme, die einer Messelektrode detektiert werden.

**[0011]** Aus US 5,650,617 A und US 6,525,186 A und schematische Abbildungen von Quadrupol-Hochfrequenz-Ionenfallen bekannt, bei denen die Elektrodengeometrie von einer Hyperbelform abweicht und sich der Abstand zwischen der Ringelektrode und den Endkappenelektroden gegenüber dem idealtypischen Verlauf der Äquipotentialflächen verengt. Allerdings sind diese Verengungen in den jeweiligen Beschreibungen nicht erwähnt und es wird keine konkrete technische Lehre angegeben, dass oder wie durch eine solche Verengung eine vorteilhafte Beeinflussung der Feldverteilung in der Ionenfalle erreicht werden kann.

**[0012]** In DE 43 24 224 C1 legen Franzen et al. eine Quadrupol-Hochfrequenz-Ionenfalle offen, die aus mehr als den normalerweise benutzten drei Elektroden, nämlich einer Ringelektrode und zwei Endkappenelektroden, aufgebaut ist. Dabei werden die Elektroden elektrisch so beschaltet, dass wahlweise höhere Multipolfelder ein- und ausgeschaltet werden können. Die Elektrodengeometrie entspricht im Gegensatz zu den Abbildungen in US 5,650,617 A und US 6,525,186 A den hyperbolisch geformten Ring- und Endkappenelektroden einer ideal geformten Paul-Falle, die aber in rotationssymmetrische Teilelektroden aufgeteilt ist.

**[0013]** Die Wirkung der höheren Multipolfelder kann in bezug auf die Eignung der Ionenfalle als Massenspektrometer förderlich, aber auch höchst hinderlich

sein. Den stärksten Einfluß haben die höheren Multipolfelder auf die verschiedenen Arten des massenselektiven Ionenauswurfs. Sie können das Massenaufhebungsvermögen der Spektrenaufnahme (durch ein sogenanntes Scanverfahren) bei gleicher Scangeschwindigkeit in dramatischer Weise verbessern oder verschlechtern. Sie können sogar einzelne Ionenarten mit bestimmten dielektrischen Eigenschaften gegenüber anderen Ionen gleicher Masse-zu-Ladungsverhältnisse verzögert oder beschleunigt auswerfen und dem Detektor zuführen. Der Mechanismus dieser sogenannten Massenverschiebungen (mass shifts, siehe Kapitel 4 des oben zitierten Standardwerks) ist bis heute nicht aufgeklärt. Damit wird aber ein falsches Verhältnis von Masse zu Ladung vorgespiegelt, und das Massenspektrometer verliert seine bestimmungsgemäße Funktion als Meßgerät für das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der Ionen.

**[0014]** Die Erzeugung von Quadrupolfeldern mit einer gewünschten Überlagerung bestimmter Multipolfelder gerader Ordnung zahlen, die für das Verfahren des „massenselektiven Instabilitätsscans“ nach EP 0 113 207 A2 besonders günstig sind, ist aus EP 0 321 819 A2 bekannt und beruht auf einer besonderen Formgebung der Elektroden. Die willkürliche Überlagerung mit schwachen Hexapol- und Oktupolfeldern möglichst ohne höhere Multipolfelder, wie sie für das Scanverfahren des „nichtlinearen Resonanzauswurfs“ nach EP 0 383 961 A1 gebraucht werden, ist in DE 40 17 264 C2 beschrieben und beruht ebenfalls auf einer besonderen Formgebung der Elektroden.

#### Nachteile bisheriger Verfahren

**[0015]** Die Elektrodenoberflächen für ein reines Quadrupolfeld nach DE 944 900 B und diejenigen für Überlagerung mit reinen Oktupol- und Hexapolfeldern nach DE 40 17 264 C2 und jeweils als endliche Ausschnitte von berechneten Äquipotentialflächen der gewünschten Felder geformt, wobei der Berechnung zugrunde liegt, daß die Äquipotentialflächen bis ins Unendliche reichen. Wie aber bereits oben angemerkt, bringt die Begrenzung der Elektroden auf eine praktisch brauchbare Größe bereits eine unerwünschte Überlagerung mit höheren Multipolfeldern mit sich, die sich in vielen Fällen schädlich auf das verwendete Scanverfahren auswirkt.

**[0016]** Dabei treten Multipolfelder meßbarer Größe bis zu sehr hohen Ordnungen mit wechselnden Vorzeichen auf, d. h., die höheren Felder werden teils zum Quadrupolfeld addiert, zum Teil subtrahiert. Dadurch steigen die rücktreibenden Pseudokräfte, die für die Sekularschwingungen der Ionen verantwortlich sind, nicht mehr einfach linear mit dem Abstand zum Zentrum an, sondern haben einen sehr komplizierten Verlauf. Die Folge davon ist, daß man eine komplizierte, nicht mehr überschaubare Abhängigkeit der sekularen Schwingungsfrequenz von der

Schwingungsamplitude bekommt, die letztendlich das Auflösungsvermögen des ionenauswerfenden Scanverfahrens bestimmt.

**[0017]** Durch einfache mathematische Simulationsverfahren in Computern kann man im Prinzip eine Optimierung der Oktopol- und Hexapolfelder für verschiedene Scanverfahren vornehmen. Diese Simulationen stimmen aber in grober Weise nicht mehr mit experimentellen Ergebnissen überein, wenn sich durch die Begrenzung der Elektroden höhere Multipolfelder in schwachen, aber nicht einflußlosen Maßen einstellen. Eine exakte Simulation mit Feldern durch real begrenzte Elektroden ist sehr schwierig.

**[0018]** Aber es sind nicht nur die mathematischen Simulationen behindert, sondern es treten auch in den Ionenfallen viele, zum Teil unerwünschte Effekte auf. Diese betreffen – neben den oben bereits genannten Nachteilen – insbesondere auch die Fähigkeit gleichmäßiger Einspeicherung von Ionen während der Ionisierung, oder der Einspeicherung von Tochterionen während der Fragmentierung.

#### Aufgabenstellung

#### Aufgabe der Erfindung

**[0019]** Es ist die Aufgabe der Erfindung, eine Form der Elektroden für eine endlich große Quadrupol-Hochfrequenz-Ionenfalle zu finden, die das gewünschte reine Quadrupolfeld oder die gewünschte Überlagerung eines Quadrupolfeldes mit bestimmten höheren Multipolfeldern definierter Stärke mit möglichst geringen Anteilen anderer Multipolfelder höherer Ordnung liefert.

#### Erfindungsgedanke

**[0020]** Im allgemeinen kann man in einer Ionenfalle eine beliebige Mischung von Quadrupol- und höheren Multipolfeldern dadurch erzeugen, daß man die Äquipotentialflächen der Feldmischung berechnet, und die umschließenden Oberflächen der metallisch leitenden Elektroden diesen Äquipotentialflächen exakt nachbildet. Es ist dazu allerdings erforderlich, die Elektroden sehr weit ins Unendliche zu verfolgen, um die sonst unvermeidlichen Randstörungen zu vermeiden.

**[0021]** Die Äquipotentialflächen im Inneren einer auf endliche Größe beschnittenen Ionenfalle laufen bereits vor Erreichen der Elektrodenränder beträchtlich auseinander. Sie verdichten sich im Oberflächenbereich der Elektrodenkanten (siehe [Fig. 2](#)), und verdünnen sich in der Mitte zwischen den Elektroden. Im Raum jenseits der Ränder streben sie extrem auseinander und füllen den geometrisch zur Verfügung stehenden Raum außerhalb der metallisch leitenden Strukturen. Die Verteilung der Äquipotentiallinien im

Spalt am Rand der Elektroden ist damit beträchtlich verschieden von der Verteilung, die sie bei unbegrenzter Fortführung der Elektrodenform haben würden ([Fig. 1](#)). Von dieser Verteilung hängt aber die Überlagerung des Ionenfallens mit den schwachen höheren Multipolfeldern ab. Die genaue Form des Auseinanderlaufens hängt darüberhinaus auch noch von der geometrischen Potentialverteilung außerhalb der Ionenfalle ab, die wiederum auf die geometrische Ausbildung der mechanischen Halterung und des Umfeldes der Elektroden zurückgeht.

**[0022]** Es ist der Grundgedanke der Erfindung, diesen Einfluß der Begrenzung der Elektroden dadurch zu vermindern, daß das Bündel der Äquipotentialflächen am Rande der Elektroden durch eine Verengung des Spaltes zwischen den Elektroden leicht eingeschnürt wird, im wesentlichen, um ein vorschnelles Auseinanderlaufen zu verhindern. Im Inneren des Spaltes, wo in geringer Entfernung von den Rändern der Elektroden keine Verengung mehr herrscht, läuft das eingeschnürte Bündel der Äquipotentialflächen auf das Zentrum der Ionenfalle zu wieder etwas auseinander, und nimmt damit in etwa die Form und Verteilung an, die es bei unendlich ausgebreiteten Elektroden haben würde. Die Art und das Maß der Verengung sind im Patentanspruch 1 und weiteren nebengeordneten Patentansprüchen ausgeführt.

**[0023]** Die Korrektur ist nicht exakt, kann aber die Ausbildung unerwünschter höherer Multipolfelder im Inneren der Ionenfalle um mehr als eine Zehnerpotenz unterdrücken. Eine leichte Überkorrektur kann dabei insbesondere Ausbildung und Einfluß negativ überlagerter Multipolfelder der geraden Ordnungen 6 bis 10 (Dodecapole bis Ikosipole) verringern. Höhere Multipole mit ungeraden Ordnungen entstehen solange nicht, wie die Ionenfalle symmetrisch zur Ringmittelebene aufgebaut ist, doch spielen hier Fertigungstoleranzen eine außerordentlich große Rolle.

**[0024]** Eine besonders gute Korrektur kann durch eine wellenförmige, zum Inneren der Ionenfalle hin auslaufende Verengung erzielt werden.

#### Ausführungsbeispiel

#### Beschreibung der Bilder

**[0025]** [Fig. 1](#) zeigt einen Querschnitt durch die Äquipotentialflächen eines Viertels einer Ionenfalle. Diese „idealtypischen“ Äquipotentialflächen sind für unendliche Ausdehnung berechnet. Gestrichelt sind virtuelle Ring- (1) und Endkappenelektroden (2) eingezeichnet.

**[0026]** [Fig. 2](#) zeigt einen Querschnitt durch ein Viertel einer Ionenfalle mit idealisierten Ring- und Endfallenelektroden (ohne äußere Halterungsstruktur), die einem Ausschnitt der idealtypischen Äquipotentialflä-

chen nachgeformt sind. Die Äquipotentialflächen laufen im Spaltbereich, verglichen mit ihrem idealtypischen Verlauf nach [Fig. 1](#), sichtbar auseinander, außerhalb der Ionenfalle füllen sie gleichmäßig den gesamten zur Verfügung stehenden Raum. Es sind hier außerhalb dieser idealisierten Ionenfalle keine begrenzenden Metallflächen eingezeichnet, wie sie in realen Ionenfallen zu finden wären.

**[0027]** [Fig. 3](#) zeigt, wie die Äquipotentialflächen durch eine wulstförmige Verengung mit wellenartigem Auslauf im Inneren der Ionenfalle wieder an den idealtypischen Verlauf nach [Fig. 1](#) angenähert werden können, so daß eine Überlagerung des Feldes im Inneren der Ionenfalle mit höheren Multipolfeldern sehr gering bleibt. Durch die Verformung des Randes wird auch der Einfluß der äußeren Halterungsstruktur auf das Innenfeld stark verringert.

#### Besonders günstige Ausführungsformen

**[0028]** Die Erfindung hat den Zweck, die Ausbildung von anderen als der gewünschten Mischung von Multipolfeldern im Inneren der Ionenfalle zu vermeiden. Es kann dabei durchaus, wie schon aus den eingangs zitierten Patenten hervorgeht, eine Überlagerung eines Quadrupolfeldes mit Hexapol- und Oktopolfeldern, manchmal sogar von noch höheren Multipolfeldern, gewünscht sein.

**[0029]** Das Hexapolfeld besitzt eine nichtlineare Resonanz überragender Stärke für die Schwingungen der Ionen in Achsenrichtung der Ionenfalle bei genau einem Drittel der Frequenz der angelegten Hochfrequenzspannung. Diese nichtlineare Resonanz läßt sich hervorragend für einen sehr schnellen, massenpräzisen Auswurf der Ionen nutzen. Die Zunahme der Schwingungsamplitude der Ionen in Achsenrichtung folgt dabei einer hyperbolischen Funktion in der Nähe des mathematischen Pols der Funktion. Das führt zu einem rasanten Auswurf der Ionen und damit zu einem hervorragenden Massenauflösungsvermögen selbst bei sehr schnellen Scanverfahren. Schnelle Scanverfahren bedeuten mehr Spektren von mehr Proben pro Zeiteinheit, sie bilden einen wichtigen Faktor für die Wirtschaftlichkeit des Massenspektrometers. Schnelle Scanverfahren sind aber auch wichtig, um mit immer besserem Trennvermögen vorgeschalteter chromatographischer oder elektrophoretischer Separationsverfahren für Substanzgemische Schritt halten zu können.

**[0030]** Das Oktopolfeld andererseits besitzt eine dämpfende Wirkung auf jede Art eines resonanten Auswurfs, weil es eine relativ starke Verschiebung der Schwingungsfrequenz eines Ions mit Zunahme seiner Schwingungsamplitude erzeugt. Damit fällt das Ion aus der Resonanz, sobald seine Schwingungsamplitude steigt. Diese Dämpfung von Resonanzen wirkt bei allen resonanten Störungen, bei-

spielsweise bei Brummstörungen auf der Quadrupol-Hochfrequenz, bei dipolaren Anregungen durch Anregungsfrequenzen quer über die Endkappenelektroden, und bei allen Arten von nichtlinearen Resonanzen. Ein nicht zu schwaches Oktopolfeld würgt sogar die Wirkung seiner eigenen nichtlinearen Resonanz in Achsenrichtung der Ionenfalle bei einem Viertel der Quadrupol-Hochfrequenz ab. Damit ist das Oktopolfeld außerordentlich heilsam für die gute und sichere Speicherung von Ionen.

**[0031]** Das Hexapolfeld erzeugt ebenfalls eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz mit wachsender Amplitude, aber nur in zweiter Ordnung. Diese Verschiebung ist der Verschiebung durch das Oktopolfeld entgegengerichtet und hebt diese, allerdings nur in schwachem Maße, wieder auf. Bei einer Kombination aus einem relativ starken Hexapolfeld mit einem schwächeren Oktopolfeld ergibt sich so ein ausgezeichnetes Scanverfahren nach der Methode des nichtlinearen Ionenauswurfs. Da jedoch die Wirkung aller nichtlinearen Resonanzen im Zentrum der Ionenfalle verschwindet, ist das Anschieben der Ionen durch eine dipolare Anregung der Ionenschwingungen durch eine Wechselfeldspannung zwischen den Endkappen notwendig, wie in DE 689 13 290 T2 beschrieben.

**[0032]** Die Erzeugung eines relativ starken Hexapolfeldes ist bereits durch außerordentlich geringe Formänderungen der Elektroden möglich. Die Elektrodenformen für die Überlagerung mit reinen Oktopol- und Hexapolfeldern sind in DE 40 17 264 C2 beschrieben, wobei dieses Patent die Elektrodenoberflächen durch solche Äquipotentialflächen beschreibt, die bei einer Ausdehnung des Feldes bis ins Unendliche gegeben sind. Bei einer Begrenzung der Elektroden auf eine praktisch herstellbare und benutzbare Form treten daher die oben beschriebenen Probleme mit der Erzeugung anderer höherer Multipolfelder auf.

**[0033]** Es müssen die Ionen aber nicht unbedingt durch eine nichtlineare Resonanz des Hexapolfeldes ausgeworfen werden. Durch nichtlineare Resonanzen höherer ungerader Multipolfelder können bei gleicher maximaler Hochfrequenzspannung höhere Massenbereiche genutzt werden. Wie in DE 43 16 738 C1 beschrieben, kann auch eine Überlagerung des quadrupolaren Hochfrequenzfeldes mit einem ebenfalls quadrupolaren Wechselfeld niedrigerer Frequenz vorteilhaft zum Auswurf der Ionen benutzt werden. Dieses quadrupolare Wechselfeld kann allein mit elektrischen Mitteln erzeugt werden, es braucht dazu keine Formänderung der Elektroden. Hier kann das Hexapolfeld völlig entfallen, allerdings ist auch in diesem Fall ein Oktopolfeld günstig, wenn auch nicht erforderlich.

**[0034]** Wie kann man nun die Erzeugung der höhe-

ren Multipolfelder bei einer Begrenzung der Elektroden vermeiden?

**[0035]** Die Multipolfelder werden durch Randstörungen des Feldes erzeugt. Das Bündel der Äquipotentialflächen läuft bereits im Inneren des Spaltbereiches zwischen den Elektroden auseinander, wie in [Fig. 2](#) sichtbar, im Gegensatz zum Bündel der idealtypischen Äquipotentialflächen einer unendlich ausgedehnten Anordnung nach [Fig. 1](#).

**[0036]** Normalerweise sind die Elektroden an den Kanten der Begrenzung nicht eckig geformt, sondern abgerundet. Diese Abrundung der Elektrodenkanten ist notwendig, um elektrische Entladungen im verstärkten Feld vor eckigen Kanten (Spitzenentladungen) zu vermeiden. Die Gefahr der Entladungen wird durch das Vorhandensein von Dämpfungsgasen mit Drücken zwischen  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  Millibar noch erhöht. Diese Abrundungen verstärken aber das Auseinanderlaufen der Äquipotentialflächen.

**[0037]** Dem Auseinanderlaufen der Äquipotentialflächen kann durch eine Verengung des Spaltbereichs in relativ einfacher Weise zumindest teilweise entgegengewirkt werden.

**[0038]** Recht günstig zur Vermeidung der höheren Multipolfelder ist bereits eine einfache Verengung des Spaltes durch je zwei gegenüberliegende, abgerundete Wülste im direkten Randbereich. Das Bündel der Äquipotentialflächen wird dabei zwischen den Wülsten im Bereich des Austritts aus der Ionenfalle zusammengedrückt. Hierbei ist das Zusammendrücken direkt an der Oberfläche der Wülste stärker als in der Mitte zwischen den Wülsten. Das Bündel der Äquipotentialflächen läuft dann zum Zentrum der Ionenfalle hin wieder auseinander, wobei besonders die im direkten Oberflächenbereich der Wülste stark eingeschnürten Bündelteile entlastet werden. Dadurch wird im Inneren der Ionenfalle eine Verteilung der Äquipotentialflächen erzeugt, die dem einer idealen, unendlich ausgedehnten Anordnung wesentlich besser entspricht als bei einer einfachen, wulstlosen Begrenzung der Elektroden.

**[0039]** Optimale Verhältnisse werden bei Verengungen durch je zwei abgerundete, gegenüberstehende Wülste gefunden, deren Dicke zusammengenommen etwa 15% des Spaltabstandes ausmacht. Die optimale Verengung hängt aber von vielen Parametern ab und kann im Bereich von etwa 5 bis 40% variieren. Die Wülste können beispielsweise ein halbrundes Profil haben, eine etwas flachere Ausführung zum Inneren der Ionenfalle hin ist jedoch günstiger. Die optimale Ausformung der Wülste hängt besonders auch vom Verlauf der Äquipotentialflächen im Bereich außerhalb der Ionenfalle ab; so kann es günstig sein, die Wülste unsymmetrisch dick zu machen.

**[0040]** Besonders störend wirkt es sich aus, wenn die restlichen höheren Multipolfelder der Ordnungen 4 bis 10 (oder noch höher) negative Vorzeichen besitzen, wie sie bei unverengten Spalten auftreten. Durch dickere Wülste an der Ringelektrode und dünneren an den Endkappen kann dieser Tendenz so entgegengewirkt werden, daß die verbleibende Reste der höheren Multipole positive Vorzeichen bekommen.

**[0041]** Noch besser als einfache Wülste ist allerdings ein Randbereich in Form einer zum Inneren der Ionenfalle hin auslaufenden Welle. Der äußere Wulst geht dabei zunächst in einen leichten Graben über, der erst dann abgerundet in die idealtypische Form unendlich ausgedehnter Äquipotentialflächen übergeht, wie in [Fig. 3](#) gezeigt. Die Wellenlänge sollte dabei in der Größenordnung des Spaltabstands liegen. Diese Wellenform im Randbereich kann (besonders bei engen Spaltabständen) auch über mehrere sich fortlaufend zum Inneren hin abschwächenden Wellenzyklen fortgeführt werden; das entspricht genau dem reziproken Vorgang einer Apodisierung des Lichtstrahles an den Rändern eines optischen Spaltes zur Vermeidung der wellenförmigen Ränder der Beugungsbilder. Am inneren Ende des Wellenbereiches herrscht dann eine Verteilung der Äquipotentialflächen über den Spalt hinweg, die nach Dichte und Richtung in sehr guter Näherung der einer unendlich ausgedehnten Feldverteilung entspricht. Damit ist im Inneren der Ionenfalle die Wirkung der Randstörung praktisch ausgeschaltet.

**[0042]** Die Welle kann in einer einfacheren Ausführungsform durch einen mittleren Verlauf der Verengung nachgebildet werden. Dieser hat eine kontinuierliche Verengung zum Rande hin zur Folge. Eine besonders einfache Ausführungsform dieser Art von Verengung ist es, wenn der hyperbolische Verlauf der Elektrodenoberflächen zum Spaltrand hin sehr einfach in eine gerade Form übergeht. Diese Form kann mit sehr guten Fertigungstoleranzen reproduzierbar hergestellt und auch geprüft werden, wohingegen die reproduzierbare Herstellung und Prüfung eines wellenförmigen Spaltabschlusses eine außerordentliche Geschicklichkeit und mechanische Präzision erfordert.

**[0043]** Die Herstelltoleranzen für die Innenoberfläche einer Ionenfalle dürfen maximal etwa 3 Mikrometer für eine Falle mit einem Ringdurchmesser von etwa 2 Zentimetern betragen, wenn reproduzierbar arbeitende Ionenfallen hergestellt werden sollen.

**[0044]** Die Optimierung der Elektrodenformen ist nicht einfach, da die optimale Form auch besonders von der Außenform der Ionenfalle, sogar von den dort vorhandenen Dielektrika abhängt. Mit den oben angegebenen Grundprinzipien wird es aber dem erfahrenen Fachmann gelingen, auch ohne besondere

Berechnungen, sozusagen nach Gefühl, das Auftreten höherer Multipole weitgehend zu unterdrücken.

**[0045]** Im Außenraum gehen meist die Endkappenelektroden jeweils in einen Flansch über, der die Äquipotentialflächen stärker zur Ringelektrode drängt. Dieser Tendenz kann durch eine unsymmetrisch geformte Welle begegnet werden, die auf der Ringelektrode einen Wulst von etwa +9% des Spaltabstandes, eine Wellental von -3% des Spaltabstands, und einen Abschlußwulst von +1% des Spaltabstands aufweist. Auf der Endkappe sind die entsprechenden Maße +6%, -2% und +0,6%.

**[0046]** Für genauere Arbeiten mag es erforderlich sein, die Potentialverteilung im Inneren der Ionenfalle durch ein Optimierungsprogramm sehr genau zu berechnen und mit der Idealverteilung zu vergleichen. Für diesen Vergleich genügt es, den idealen und realen Potentialverlauf in der Rotationsachse (gewöhnlich z-Achse genannt) zu vergleichen, da dieser Potentialverlauf allein alle Potentialverteilungen der näheren Umgebung beschreibt und definiert. Ein solches Programm für die Potentialberechnung kann beispielsweise auf der Methode der finiten Elemente beruhen.

**[0047]** Eine experimentelle Optimierung der Formen ist schwierig, zumal es einfacher Meßparameter für einen Erfolg mangelt.

### Patentansprüche

1. Hochfrequenz-Ionenfalle für ein Massenspektrometer, mit einer rotationssymmetrischen Ringelektrode (1) und zwei rotationssymmetrischen Endkappenelektroden (2), die derart angeordnet sind, dass

- zwischen der Ringelektrode (1) und den beiden Endkappenelektroden (2) je ein Spalt mit einem Spalttrand ausgebildet ist, wobei die Elektrodenoberflächen, die den Innenraum der Hochfrequenz-Ionenfalle bilden, derart ausgeformt sind, dass sie den unendlich ausgedehnten Äquipotentialflächen für die Erzeugung eines Quadrupolfeldes mit Überlagerung je eines schwachen Hexapol- und Oktupolfeldes oder für die Erzeugung eines reinen Quadrupolfeldes folgen,
- die Ringelektrode (1) und die Endkappenelektroden (2) am Spalttrand abgerundet sind und
- der Spaltabstand zwischen der Ringelektrode (1) und den Endkappenelektroden (2) am Spalttrand um 5% bis 40% gegenüber dem idealtypischen Verlauf der Äquipotentialflächen verengt ist, wobei die Verengung durch eine wellenförmige oder gerade Fortsetzung der hyperbelähnlichen Rotationsformen von Ringelektrode (1) und Endkappenelektroden (2) zum Spalttrand ausgeführt ist.

2. Hochfrequenz-Ionenfalle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Spaltabstand am

Spalttrand um 15% gegenüber dem idealtypischen Verlauf der Äquipotentialflächen verengt ist.

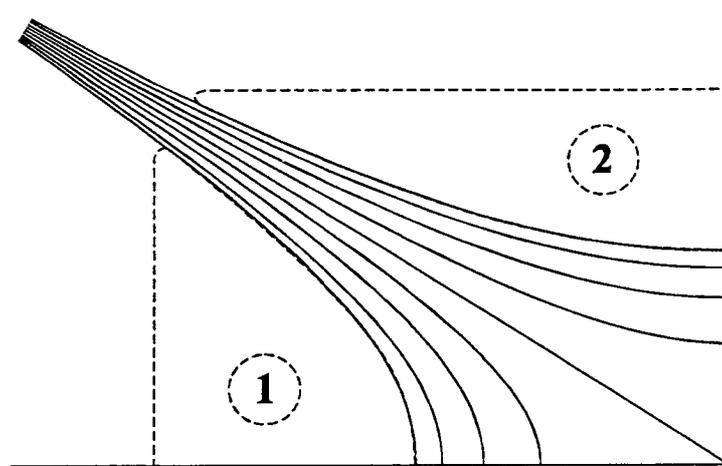
3. Hochfrequenz-Ionenfalle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass den Oberflächen der rotationssymmetrischen Elektroden (1) und (2) am Spalttrand spaltverengende abgerundete Wülste angeformt sind.

4. Hochfrequenz-Ionenfalle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wülste zum Innenraum der Ionenfalle in eine Wellenform übergehen, deren Amplitude über mehreren Wellenlängen abnimmt.

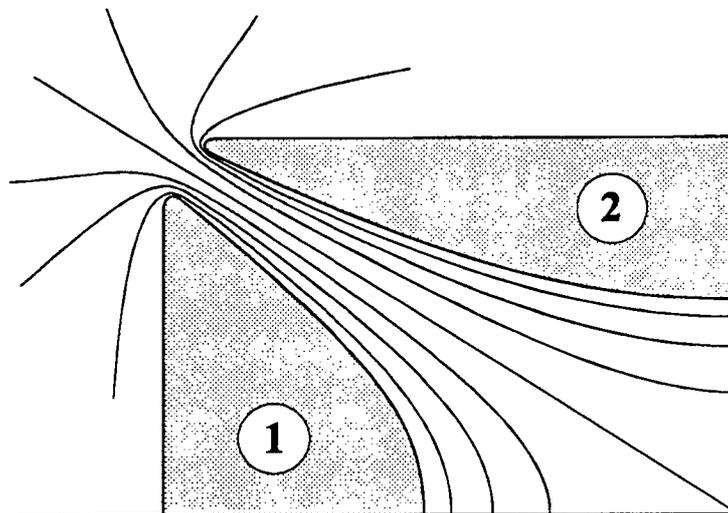
5. Hochfrequenz-Ionenfalle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Spaltabstand zwischen der Ringelektrode (1) und den Endkappenelektroden (2) unsymmetrisch verengt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

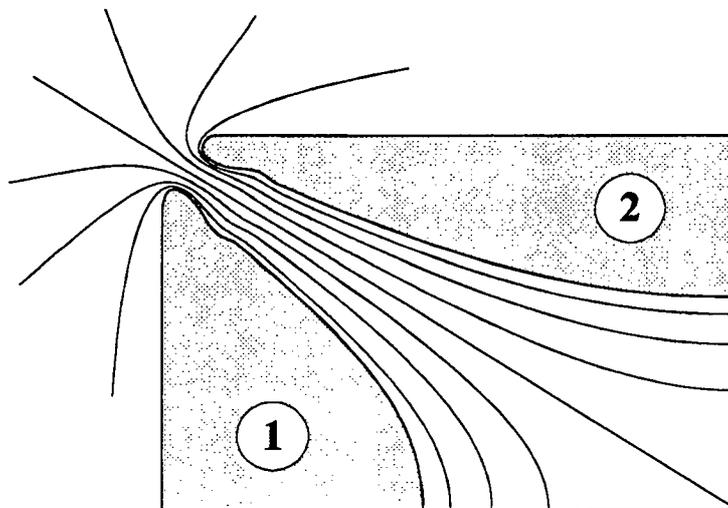
Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2



Figur 3