



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 44 736 B4** 2007.06.06

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 44 736.5**  
 (22) Anmeldetag: **25.09.2002**  
 (43) Offenlegungstag: **04.09.2003**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **06.06.2007**

(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).

(30) Unionspriorität:  
**2002-033307 12.02.2002 JP**

(73) Patentinhaber:  
**Hitachi High-Technologies Corp., Tokyo, JP**

(74) Vertreter:  
**Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München**

(72) Erfinder:  
**Yoshinari, Kiyomi, Tokio/Tokyo, JP; Kato, Yoshiaki, Tokio/Tokyo, JP; Mimura, Tadao, Tokio/Tokyo, JP; Tomioka, Masaru, Tokio/Tokyo, JP**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**DE 40 17 264 A1**

**US 57 14 755**

**US 56 93 941**

**US 55 69 917**

**US 54 68 958**

**US 52 91 017**

**EP 08 63 537 A1**

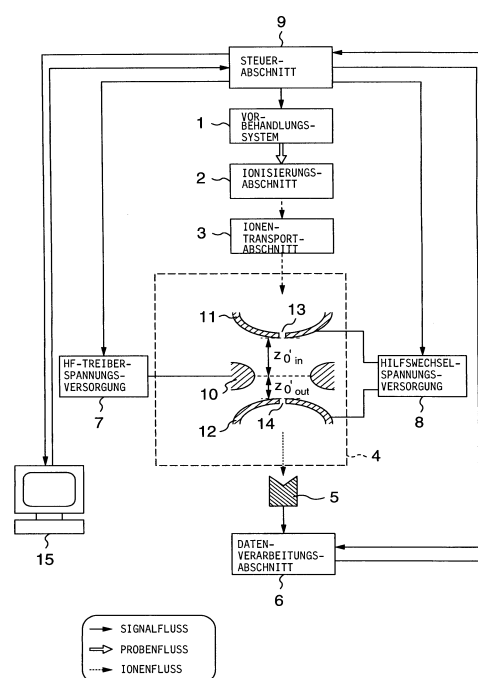
**SPLENDRE, M.; u.a.: A new ejection method employing an asymmetric trapping field to improve**

**the mass scanning performance of an electrodynamic ion trap. In: International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 190/191, 1999, S. 129-143;**

**GILL, L.A.; u.a.: In situ optimization of the electrode geometry of the quadrupole ion trap. In: International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 188, 1999, S. 87-93;**

(54) Bezeichnung: **Massenanalysator mit Ionenfalle**

(57) Hauptanspruch: Massenanalysator mit einer Ionenfalle (4), die eine Ringelektrode (10) und zwei auf entgegengesetzten Seiten der Ringelektrode (10) angeordnete Endkappenelektroden (11, 12) aufweist, wobei die Verteilung eines im Interelektrodenraum erzeugten hochfrequenten elektrischen Feldes asymmetrisch zu einer den Mittelpunkt der Ringelektrode (10) enthaltenden und zu ihrer Mittelachse (17) senkrechten Bezugsebene (18) oder einer die inneren Scheitelpunkte der Ringelektrode (10) enthaltenden Bezugsebene (18) ist, wobei die Absolutwerte der an die Endkappenelektroden (11, 12) angelegten Spannungen gleich sind und wobei die Endkappenelektroden (11, 12) asymmetrisch zu der Bezugsebene (18) gestaltet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Endkappenelektroden (11, 12) jeweils nahe dem Scheitel ihrer einander zugewandten konvexen Flächen zentrale Öffnungen (13, 14) aufweisen, die verschieden groß sind.



**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Massenanalysator mit Ionenfalle, bei dem ein elektrisches HF-Feld in einem Interelektrodenraum erzeugt wird, um alle in einer Probe enthaltenen Ionenspezies einmal stabil einzufangen, Zielionen als Gegenstand der Massentrennung in Resonanz zu versetzen und die Zielionen aus dem Interelektrodenraum zu emittieren, um damit eine Massentrennung auszuführen.

**[0002]** Bei einem herkömmlichen Massenanalysator mit Ionenfalle wird ein elektrisches Feld symmetrisch auf den Seiten eines Ioneneinlasses und -auslasses erzeugt, um die Schwingung der Ionen in der Z-Richtung gleichmäßig zu halten.

**[0003]** Zum Beispiel sind gemäß dem US-Patent Nr. 5,693,941 A zwei Endkappenelektroden so angeordnet, dass sie asymmetrisch in Bezug auf den Mittelpunkt einer Ringelektrode sind, jedoch wird eine zwischen die zwei Endkappenelektroden gelegte Spannung so eingestellt, dass in einem Interelektrodenraum ein elektrisches Feld symmetrisch auf den Seiten des Ioneneinlasses und des -auslasses erzeugt wird. Da die an die zwei Endkappenelektroden angelegten Spannungen selbst entsprechend der Positionsymmetrie der zwei Endkappenelektroden asymmetrisch gemacht sind, wird das interne elektrische Feld symmetrisch. Im Ergebnis ist die Anzahl der Ionen, die durch eine Öffnung in der Endkappenelektrode auf der Seite, auf der ein Detektor angeordnet ist, laufen, erhöht, ohne dass eine Änderung des Verhaltens der Ionen im Vergleich mit einer herkömmlichen symmetrischen Ionenfalle auftritt, um dadurch eine Verbesserung der Empfindlichkeit zu erzielen.

**[0004]** Beim herkömmlichen Massenanalysator mit Ionenfalle besteht das folgende Problem. Es kann nämlich ein Massenverschiebungseffekt dahingehend auftreten, dass die Position eines Massepeaks gegenüber einer Position versetzt ist, die eine korrekte Ionenmassenzahl anzeigt.

**[0005]** Aus der Patentschrift US 5 693 941 A ist ein Massenanalysator mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 1 der vorliegenden Erfindung bekannt.

**[0006]** Weitere Massenspektrometer mit Ionenfallen sind in den Patentschriften US 5 714 755 A und US 5 291 017 A sowie in M. Splendore et al., "A new ion ejection method employing an asymmetric trapping field to improve the mass scanning performance of an electrodynamic ion trap", Int. J. of Mass Spectrometry, Vol. 190/191 (1999), S. 129–143, beschrieben. Die Leistungsfähigkeit von Ionenfallen wird in L. A. Gill et

al., "In situ optimization of the electrode geometry of the quadrupole ion trap", Int. J. of Mass Spectrometry, Vol. 188 (1999), S. 87–93, untersucht. Ferner werden weitere Ionenfallen in den Schriften US 5 468 958 A, EP 0 863 537 A1, DE 40 17 264 A1 und US 5 569 917 A beschrieben.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0007]** Es ist eine Aufgabe der Erfindung, einen Massenanalysator mit Ionenfalle zu schaffen, der auf stabile Weise eine hoch empfindliche und hoch genaue Massenanalyse ausführen kann.

**[0008]** Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, dass der Massenanalysator mit Ionenfalle über eine Einrichtung verfügt, durch die ein elektrisches HF-Feld, das asymmetrisch in Bezug auf den Mittelpunkt einer Ringelektrode ist, im Inneren einer Ionenfalle erzeugt wird, um Ionen schnell in Resonanz zu versetzen und zu verstärken, um sie dadurch innerhalb kurzer Zeit aus der Ionenfalle zu emittieren.

**[0009]** Die obigen und andere Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung deutlich.

**[0010]** Andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung der Ausführungsformen der Erfindung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen ersichtlich.

## KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0011]** [Fig. 1](#) ist ein schematisches Diagramm, das die Gesamtkonfiguration eines Massenanalysators mit Ionenfalle gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung zeigt;

**[0012]** [Fig. 2](#) ist eine Schnittansicht jeweiliger Elektroden in einer Ionenfalle;

**[0013]** [Fig. 3](#) ist ein Kurvenbild eines stabilen Bereichs von Werten  $a$  und  $q$ , die die Stabilität von Ionenbahnen in der Ionenfalle bestimmen;

**[0014]** [Fig. 4](#) ist eine Ansicht zum Erläutern eines Beispiels einer tatsächlichen Ionenfalle;

**[0015]** [Fig. 5](#) ist eine Ansicht eines Beispiels einer Äquipotenzialkarte in einem RZ-Koordinatensystem für den Fall, dass das Potenzial jeder der Endkappenelektroden in der Ionenfalle  $\Phi_0 = 0$  ist, unter der Annahme, dass das Potenzial der Ringelektrode als Einheitspotenzial den Wert  $\Phi_0 = 1$  hat;

**[0016]** [Fig. 6](#) ist ein Kurvenbild zum Erläutern eines Beispiels des elektrischen Felds in der z-Richtung bei  $r = 0$  für den Fall, dass das Potenzial jeder der Endkappenelektroden in der Ionenfalle  $\Phi_0 = 0$  ist, unter

der Annahme, dass das Potenzial der Ringelektrode als Einheitspotenzial den Wert  $\Phi_0 = 1$  hat;

[0017] [Fig. 7](#) ist ein Kurvenbild zum Erläutern eines Beispiels des elektrischen Felds in der z-Richtung bei  $r = 0$  für den II, dass das Potenzial jeder der Endkappenelektroden in der Ionenfalle  $\Phi_0 = 0$  ist, unter der Annahme, dass das Potenzial der Ringelektrode als Einheitspotenzial den Wert  $\Phi_0 = 1$  hat;

[0018] [Fig. 8](#) ist ein Kurvenbild zum Erläutern eines Beispiels einer numerischen Analyse von Ionenbahnen für den Fall, dass Ionen, die in einem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden eingefangen sind, resonant aus dem Raum zum Einfangen von Ionen emittiert werden;

[0019] [Fig. 9](#) ist eine Ansicht zum Erläutern eines Beispiels der Formen der Ionenfallenelektroden bei der Ausführungsform der Erfindung;

[0020] [Fig. 10](#) ist ein Kurvenbild zum Erläutern eines Beispiels eines Ergebnisses numerischer Analyse der Verteilung des internen elektrischen Potentials, wie es im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden erzeugt wird, für den Fall, dass die Elektroden so geformt sind, dass die Verteilung des elektrischen Felds asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene ist;

[0021] [Fig. 11](#) ist ein Kurvenbild zum Erläutern eines Beispiels eines Ergebnisses numerischer Analyse der Verteilung des internen elektrischen Potentials, wie es im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden erzeugt wird, für den Fall, dass die Elektroden so geformt sind, dass die Verteilung des elektrischen Felds asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene ist;

[0022] [Fig. 12](#) ist ein Kurvenbild zum Erläutern eines Beispiels eines Ergebnisses numerischer Analyse der Verteilung des internen elektrischen Potentials, wie es im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden erzeugt wird, für den Fall, dass die Elektroden so geformt sind, dass die Verteilung des elektrischen Felds asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene ist;

[0023] [Fig. 13](#) ist ein Kurvenbild zum Erläutern eines Beispiels eines Ergebnisses numerischer Analyse von Ionenbahnen für den Fall, dass Ionen, die im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden eingefangen sind, resonant aus dem Raum emittiert werden;

[0024] [Fig. 14](#) ist eine Ansicht zum Erläutern einer zweiten Ausführungsform der Erfindung;

[0025] [Fig. 15](#) ist eine Ansicht zum Erläutern einer dritten Ausführungsform der Erfindung;

[0026] [Fig. 16](#) ist eine Ansicht zum Erläutern einer vierten Ausführungsform der Erfindung;

[0027] [Fig. 17](#) ist eine Ansicht zum Erläutern einer fünften Ausführungsform der Erfindung;

[0028] [Fig. 18](#) ist eine Ansicht zum Erläutern der fünften Ausführungsform der Erfindung;

[0029] [Fig. 19](#) ist eine Ansicht zum Erläutern der fünften Ausführungsform der Erfindung;

[0030] [Fig. 20](#) ist eine Ansicht zum Erläutern einer sechsten Ausführungsform der Erfindung;

[0031] [Fig. 21](#) ist eine Ansicht zum Erläutern einer siebten Ausführungsform der Erfindung;

[0032] [Fig. 22](#) ist eine Ansicht zum Erläutern der siebten Ausführungsform der Erfindung;

[0033] [Fig. 23](#) ist eine Ansicht zum Erläutern einer achten Ausführungsform der Erfindung;

[0034] [Fig. 24](#) ist eine Ansicht zum Erläutern der achten Ausführungsform der Erfindung;

[0035] [Fig. 25](#) ist eine Ansicht zum Erläutern der achten Ausführungsform der Erfindung; und

[0036] [Fig. 26](#) ist eine Ansicht zum Erläutern einer neunten Ausführungsform der Erfindung.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0037] Nachfolgend werden Ausführungsformen der Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben.

[0038] Wie es in der [Fig. 2](#) dargestellt ist, besteht eine Ionenfalle, die einen Massenanalyseabschnitt in einem Massenanalysator mit Ionenfalle bildet, theoretisch aus einer Ringelektrode **10** und zwei Endkappenelektroden **11** und **12**, die in entgegengesetzten Richtungen so angeordnet sind, dass sie die Ringelektrode **10** einbetten. Die Ringelektrode **10** verfügt über eine hyperbolische Oberfläche. Die zwei Endkappenelektroden **11** und **12** verfügen über hyperbolische Oberflächen, die verschieden von der der Ringelektrode **10** sind. Zwischen den Elektroden werden eine Gleichspannung  $U$  und eine hochfrequente Spannung  $V_{RF} \cos \Omega t$  angelegt, um im Raum zwischen den Elektroden ein elektrisches Quadrupolfeld zu erzeugen. Nachfolgend werden die Ringelektrode **10** und die zwei Endkappenelektroden **11** und **12** gattungsmäßig als Ionenfallenelektroden bezeichnet. Die in diesem Fall im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden erzeugte Potenzialverteilung ist durch die folgende Gleichung gegeben:

Verteilung des Quadrupolpotenzials:

$$\Phi_4 = \varphi_0(r^2 - 2z^2)/r_0^2 \quad (1)$$

wobei  $\varphi_0$  als  $U + V_{RF} \cos \Omega t$  definiert ist,  $r_0$  der Innendurchmesser der Ringelektrode ist,  $z_0$  der Abstand vom Mittelpunkt **16** der Ringelektrode zu jeder Endkappenelektrode ist und  $(r, z)$  Koordinaten eines Punkts in einem Koordinatensystem mit dem Mittelpunkt **16** der Ringelektrode als Ursprung sind.

**[0039]** Theoretisch gilt für  $r_0$  und  $z_0$  die Beziehung  $z_0 = r_0/\sqrt{2}$ . Die Stabilität der Bahnen von Ionen, die im durch die Gleichung (1) angegebene Potenzialverteilung erzeugten elektrischen Feld eingefangen sind, wird auf Grundlage der Vorrichtunggröße (dem Innendurchmesser  $r_0$  der Ringelektrode), der zwischen die Elektroden gelegten Gleichspannung  $U$ , der Amplitude  $V_{RF}$  und der Winkelfrequenz  $\Omega$  der zwischen die Elektroden gelegten Hochfrequenzspannung sowie darüber hinaus durch Werte  $a$  und  $q$  bestimmt, die durch das Masse-Ladung-Verhältnis  $m/Z$  der Ionen vorgegeben sind (Gleichung (2)).

$$a = 8eU/(mr_0^2\Omega^2), \quad q = 4eV/(mr_0^2\Omega^2) \quad (2)$$

wobei  $Z$  die Anzahl der Ladungen der Ionen ist,  $m$  die Masse ist und  $e$  die Elementarladung ist.

**[0040]** Die [Fig. 3](#) ist ein Kurvenbild eines stabilen Bereichs, das den Bereich von  $(a, q)$  zeigt, der im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden für stabile Bahnen sorgt. Allgemein gesagt, schwingen, da nur die Hochfrequenzspannung  $V_{RF} \cos \Omega t$  (HF-Treiber-spannung) an die Ringelektrode angelegt wird, alle Ionen, die Punkten auf einer geraden Linie  $a = 0$  im stabilen Bereich entsprechen, stabil im Interelektrodenraum, und sie sind in diesem eingefangen. In diesem Fall sind die Ionen im Bereich von  $q = 0$  bis  $q = 0,908$  auf der Achse  $a$  in der Reihenfolge abnehmender Werte des Masse-Ladung-Verhältnisses  $m/z$  entsprechend der Gleichung (2) auf Grundlage der Differenz am Punkt  $(0, q)$  im stabilen Bereich ([Fig. 3](#)) entsprechend dem Masse-Ladung-Verhältnis angeordnet. Demgemäß werden bei einem Massenspektrometer mit Ionenfalle alle Ionenspezies mit Werten des Masse-Ladung-Verhältnisses ( $m/z$ ) innerhalb eines bestimmten Bereichs einmal stabil eingefangen, jedoch schwingen die Ionen dabei mit verschiedenen Frequenzen entsprechend den Werten des Masse-Ladung-Verhältnisses ( $m/z$ ). Dieser Punkt wird wie folgt ausgenutzt. Es wird nämlich im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden ein elektrisches Hilfswechselspannungsfeld spezieller Frequenz überlagert, um dadurch Ionen, die mit dem elektrischen Hilfswechselsfeld in Resonanz stehen, aus dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden zu emittieren, um dadurch eine Massentrennung auszuführen.

**[0041]** Wie es in der [Fig. 4](#) dargestellt ist, können bei einer tatsächlichen Ionenfalle ein Ioneneinlass **13**, der eine Öffnung zum Einspeisen von Probenionen in den Raum zwischen den Ionenfallenelektroden ist, und ein Ionenauslass **14**, der eine Öffnung zum Ausstoßen von Ionen aus dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden ist, in den Endkappenelektroden **11** bzw. **12** vorhanden sein, oder der Abstand zwischen den Endkappenelektroden kann so ausgewählt und ausgebildet werden, dass er größer als der theoretische Abstand ( $2z_0 = \sqrt{2}r_0$ ) ist. D. h., dass sich eine echte Ionenfalle von einer idealen Ionenfalle hinsichtlich ihrer Form und Anordnung unterscheidet. Demgemäß werden im Raum zwischen den tatsächlichen Ionenfallenelektroden neben dem elektrischen Quadrupolfeld elektrische Mehrpolfelder kaum erzeugt. Typischerweise sind  $2n$ -Pol-Potenzialverteilungen  $\Phi_{2n}$  ( $n = 3$  bis  $6$ ) speziell durch die folgenden Gleichungen gegeben:

$n = 3$  Hexapol-Potenzialverteilung

$$\Phi_6 = C_3(z^3 - 3zr^2/2) \quad (3)$$

$n = 4$  Oktupol-Potenzialverteilung

$$\Phi_8 = C_4(z^4 - 3z^2r^2 + 3r^4/8) \quad (4)$$

$n = 5$  Dekapol-Potenzialverteilung

$$\Phi_{10} = C_5(z^5 - 5z^3r^2 + 15zr^4/8) \quad (5)$$

$n = 6$  Dodekapol-Potenzialverteilung

$$\Phi_{12} = C_6(z^6 - 15z^4r^2/2 + 45z^2r^4/8 - 5r^6/16) \quad (6)$$

wobei der Ursprung des  $rz$ -Koordinatensystems der Mittelpunkt **16** der Ringelektrode ist, wie es in der [Fig. 4](#) dargestellt ist, und  $C_n$  ein Koeffizient in jedem Term ist.

**[0042]** Wenn die Gleichungen (3) bis (6) in den Richtungen  $r$  und  $z$  differenziert werden, werden elektrische Multipolfelder in den Richtungen  $r$  und  $z$  berechnet. Im Allgemeinen verfügt, wie es in der [Fig. 4](#) dargestellt ist, eine Endkappenelektrode **11** über einen Ioneneinlass **13**, und die andere Endkappenelektrode **12** verfügt über einen Ionenauslass **14**. Wenn die Verteilung des internen elektrischen Felds auf den Seiten des Ioneneinlasses und des Auslasses in Bezug auf die Bezugsebene **18** symmetrisch ist, die den Mittelpunkt **16** der Ringelektrode enthält und rechtwinklig zur Rotationssymmetrieachse der Ringelektrode **10** verläuft, werden ein elektrisches Oktupolfeld, ein elektrisches Dodekapolfeld, ..., ein elektrisches  $m$ -Polfeld, ..., bei  $n = 4, 6, \dots, 2m, \dots$  (geradzahlige Terme) kaum erzeugt, jedoch werden ein elektrisches Hexapolfeld, ein elektrisches Dekapolfeld, ..., ein elektrisches  $(2m + 1)$ -Polfeld, ... bei  $n = 3, 5, \dots, 2m + 1, \dots$  (ungeradzahlige Terme) geringfügig erzeugt. Wenn die Elektroden symmetrisch in Bezug

auf die Bezugsebene **18** geformt sind, wie es in der [Fig. 4](#) dargestellt ist, werden die Potenzialverteilung und die elektrischen Felder, wie sie im Interelektrodenraum erzeugt werden, durch numerische Analyseverfahren berechnet. Übrigens werden die Potenzialverteilung und die elektrischen Felder unter der Annahme berechnet, dass das Potenzial der Endkappenelektroden  $\varphi_0 = 0$  ist, während das Potenzial der Elektrode **10**  $\varphi_0 = 1$  als Einheitspotenzial dann ist, wenn der Ioneneinlass **13** und der Ionenauslass **14** beide einen Öffnungsdurchmesser von  $\Phi = 2,8$  mm aufweisen und die Abstände vom Mittelpunkt **16** der Ringelektrode zu den Endkappenelektroden **11** und **12** beide  $z_0' = 6,75$  mm sind, wie es in der [Fig. 5](#) dargestellt ist. Die [Fig. 5](#) zeigt eine Ansicht der so erhaltenen Äquipotenzialkarte im rz-Koordinatensystem. Die [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) zeigen die erhaltenen elektrischen Felder in der Richtung z bei  $r = 0$ . Wie es in der [Fig. 6](#) dargestellt ist, fällt ein Punkt, an dem das elektrische Gesamtfeld Null ist, im Wesentlichen mit dem Mittelpunkt **16** der Ringelektrode ( $z = 0$ ) zusammen, so dass das elektrische Gesamtfeld symmetrische Verteilung in Bezug auf den Mittelpunkt **16** der Ringelektrode **16** aufweist. Es ist auch ersichtlich, dass das Verhältnis der Intensität des elektrischen Quadrupolfelds zur Intensität des elektrischen Gesamtfelds hoch ist und dass das elektrische Hexapolfeld das elektrische Dekapolfeld mit  $n = 3$  und  $5$  (ungeradzahlige Terme) geringfügig erzeugt werden, wohingegen das elektrische Oktupolfeld und das elektrische Dodekapolfeld intensiv sind, worauf aus der Differenz zwischen dem elektrischen Gesamtfeld und dem elektrischen Quadrupolfeld geschlossen wird, d. h., worauf aus anderen elektrischen Mehrpolfeldern ([Fig. 7](#)) als dem elektrischen Quadrupolfeld geschlossen wird.

**[0043]** Wenn dagegen die Verteilung des internen elektrischen Felds asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** ist, die den Mittelpunkt **16** der Ringelektrode enthält und rechtwinklig zur Mittelachse **17** derselben verläuft, nimmt die Intensität der elektrischen Hexapol- und Dekapolfelder mit  $n = 3$  und  $5$  (ungeradzahlige Terme) im Vergleich zu den symmetrischen Verteilungen elektrischer Felder, wie in den [Fig. 5](#), [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) dargestellt, zu. Die [Fig. 10](#), [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) zeigen Ergebnisse der intern erzeugten Potenzialverteilung sowie elektrischer Felder, wie sie durch numerische Analyse berechnet wurden, wenn die Elektroden so geformt sind, dass die Verteilung des internen elektrischen Felds asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** ist. Übrigens werden die Potenzialverteilung und die elektrischen Felder auf Grund der Annahme berechnet, dass das Potenzial jeder der Endkappenelektroden  $\varphi_0 = 0$  ist, wohingegen das Potenzial der Ringelektrode  $\varphi_0 = 1$  als Einheitspotenzial gilt, für den Fall, dass der Durchmesser des Ioneneinlasses **13** und der Durchmesser des Ionenauslasses **14**  $\Phi_{in} = 1,8$  mm bzw.  $\Phi_{out} = 1,3$  mm sind und die Abstände vom Mittel-

punkt **16** der Ringelektrode zu den Endkappenelektroden **11** und **12**  $z_0'_{in} = 6,75$  mm bzw.  $z_0'_{out} = 5,75$  mm sind, wie es in der [Fig. 10](#) dargestellt ist. Die [Fig. 10](#) zeigt die erhaltene Äquipotenzialkarte im rz-Koordinatensystem. Die [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) zeigen die erhaltenen elektrischen Felder in der Richtung z bei  $r = 0$ . Wie es in der [Fig. 11](#) dargestellt ist, fällt der Punkt, an dem das elektrische Gesamtfeld Null ist, nicht mit dem Mittelpunkt **16** der Ringelektrode ( $z = 0$ ) zusammen, so dass das elektrische Gesamtfeld eine asymmetrische Verteilung in Bezug auf den Mittelpunkt **16** der Ringelektrode hat. Aus der [Fig. 12](#) ist es auch erkennbar, dass elektrische Hexapol- und Dekapolfelder mit  $n = 3$  und  $5$  (ungeradzahlige Terme) sowie elektrische Oktupol- und Dodecafelder als andere elektrische Mehrpolfelder als dem elektrischen Quadrupolfeld erzeugt werden. Bei einem normalen Massenanalysator mit Ionenfalle wird ein elektrisches Feld erzeugt, das auf den Seiten des Ioneneinlasses und des -auslasses symmetrisch ist, um die Schwingung von Ionen in der Richtung z gleichmäßig zu halten.

**[0044]** Im Allgemeinen stoßen, da im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden ein neutrales Gas, wie Heliumgas, vorhanden ist, im Raum eingefangene Ionen wiederholt mit dem neutralen Gas zusammen. Strukturmäßig instabile Ionen werden durch den Zusammenstoß mit dem neutralen Gas dissoziiert. Die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation von Ionen aufgrund von Zusammenstößen mit dem Heliumgas nimmt zu, da die Ionen mit dem elektrischen Hilfswechselfeld in Resonanz stehen, das überlagernd an den Raum zwischen den Ionenfallenelektroden angelegt wird, um dadurch die Ionenschwingung zu verstärken, d. h. unmittelbar vor dem resonanten Emittieren der Ionen aus dem Raum. Wenn der Punkt (a, q) eines Ionenfragments mit kleinerer Massenzahl als seines Elternions dabei einem Punkt außerhalb des in der [Fig. 3](#) dargestellten stabilen Bereichs entspricht, wird das Ion zum Zeitpunkt der Dissoziation aus dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden emittiert, und es wird als Ion einer Masse gezählt, die zu diesem Zeitpunkt zu emittieren ist. Da Ionen in ähnlicher Weise resonant schwingen, besteht die Möglichkeit, dass durch Ionenkollision mit dem neutralen Gas erzielte Energie die Ionenbindungsenergie überschreitet, d. h., dass Ionen im Wesentlichen auf einmal dissoziieren können, wenn sie leicht dissoziieren können. Bei dieser Gelegenheit besteht die Möglichkeit, dass ein Masseverschiebungseffekt auftritt, so dass die Position eines Massepeaks gegenüber einer Position, die die korrekte Ionenmassezahl anzeigt, zur Seite niedriger Massenzahlen verschoben ist. Der Massenverschiebungseffekt muss vermieden werden, da die Möglichkeit besteht, dass dieser Effekt zu einem Erkennungsfehler beim Analyseergebnis führt.

**[0045]** Als Erstes wird eine erste Ausführungsform

der Erfindung beschrieben. Die [Fig. 1](#) ist ein schematisches Diagramm, das die Gesamtkonfiguration eines Massenanalysators mit Ionenfalle gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung zeigt. Ein Probenmisch, das Gegenstand einer Massenanalyse ist, wird durch ein Präparationssystem **1**, wie durch Gaschromatografie oder Flüssigkeitschromatografie in Komponenten aufgeteilt und dann durch einen Ionisierungsabschnitt **2** ionisiert. Ein Massenanalyseabschnitt mit Ionenfalle besteht aus einer Ringelektrode **10** und zwei Endkappenelektroden **11** und **12**, die einander entgegengesetzt so angeordnet sind, dass sie die Ringelektrode **10** einbetten. In einem Interelektrodenraum wird durch eine HF-Treiberspannung  $V_{RF} \cos \Omega t$ , die der Ringelektrode **10** durch eine HF-Treiberspannungsquelle **7** zugeführt wird, ein hochfrequentes elektrisches Feld zum Einfangen von Ionen erzeugt. Durch den Ionisierungsabschnitt **2** erzeugte Ionen laufen über einen Ionentransportabschnitt **3** durch einen Ioneneinlass **13** der Endkappenelektrode **11**, und sie treten in den Interelektrodenraum zwischen der Ringelektrode **10** und den Endkappenelektroden **11** und **12** ein. Nachdem die Ionen einmal durch das hochfrequente elektrische Feld stabil eingefangen wurden, werden Ionen mit verschiedenen Masse-Ladung-Verhältnissen aufeinanderfolgend hinsichtlich der Masse getrennt (Massenscannenanalyse). Dabei legt eine Hilfswechselspannungsquelle **8** eine Hilfswechselspannung mit einer einzelnen Frequenz zwischen die Endkappenelektroden **11** und **12**, um ein elektrisches Hilfswechselfeld zu erzeugen, um dadurch Resonanz einer speziellen Ionenspezies anzuregen, um die spezielle Ionenspezies zur Massentrennung aus dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden auszustoßen. Allgemein können, da die Hilfswechselspannung mit konstanter Frequenz angelegt wird, die Masse-Ladung-Verhältnisse von Ionen als Ziel der Massentrennung sukzessive dadurch emittiert werden, dass die Amplitude  $V_{RF}$  der HF-Treiberspannung  $V_{RF} \cos \Omega t$  auf Grundlage der Beziehung gemäß der Gleichung (2) durchgescannt wird. Unter den Ionen, die auf diese Weise aus dem Interelektrodenraum emittiert werden, werden durch den Ionenauslass **14** der Endkappenelektrode **12** laufende Ionen durch einen Detektor **5** erfasst, und sie werden durch einen Datenverarbeitungsabschnitt **6** verarbeitet. Diese Reihe von Massenanalysierschritten: [Ionisierung der Probe, Transport und Einlass von Probenionenstrahlen in den Massenanalysierabschnitt mit Ionenfalle, Einstellen der Amplitude der HF-Treiberspannung beim Eintreten von Probenionen, Ausstoßen überflüssiger Ionen aus dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden, Dissoziation von Elternionen (im Fall einer Tandemanalyse), Durchscannen der Amplitude der HF-Treiberspannung (Durchscannen des Masse-Ladung-Verhältnisses der einer Masseanalyse zu unterziehenden Ionen) sowie Einstellung, Erfassung und Datenverarbeitung der Amplitude der Hilfswechselspannung und der Art und des Timings derselben]

wird als Fenster durch einen Steuerabschnitt **9** gesteuert.

**[0046]** Im Wesentlichen verfügt, wie es in den [Fig. 5](#), [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) dargestellt ist, das im Raum zwischen den Endkappenelektroden zum Einfangen von Ionen erzeugte hochfrequente elektrische Feld symmetrische Verteilung auf den Seiten des Ioneneinlasses und des Auslasses in Bezug auf eine Bezugsebene **18**, die den Mittelpunkt **16** der Ringelektrode **10** enthält und rechtwinklig zur Mittelachse **17** derselben verläuft. Die [Fig. 18](#) zeigt Ergebnisse einer numerischen Analyse von Ionenbahnen, wenn das elektrische Feld für den Ioneneinfang symmetrische Verteilung aufweist, wie es in den [Fig. 5](#) bis [Fig. 7](#) dargestellt ist, und wenn im Interelektrodenraum eingefangene Ionen aus diesem zum Zeitpunkt resonant emittiert werden, wenn ferner  $+v_0 \cos \omega t$  und  $-v_0 \cos \omega t$  an die Endkappenelektroden **11** bzw. **12** angelegt werden, wie es in der [Fig. 4](#) dargestellt ist, um ein elektrisches Hilfswechselfeld zu erzeugen, das dem elektrischen Feld der Ionenfalle überlagert ist. Aus der [Fig. 8](#) ist es erkennbar, dass die Schwingungsamplitude  $A$  der Ionen allmählich entsprechend der verstrichenen Zeit  $t$  zunimmt und dass Ionen schließlich aus dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden emittiert werden, wenn ihre Schwingungsamplitude die Position der Endkappenelektroden erreicht. Wenn die Schwingungsamplitude  $A$  der Ionen zunimmt, nimmt die Schwingungsenergie der Ionen zu, und es nimmt auch die Wahrscheinlichkeit zu, dass Ionen durch Kollision mit dem neutralen Gas, wie dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden, dissoziieren. Wenn dabei der Schwellenwert der Schwingungsamplitude  $A$ , der als Schwingungsenergie zum Erleichtern der Dissoziation von Ionen den Wert  $A_t$  aufweist, besteht hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass Ionen in einer Zeitperiode  $T_d$  dissoziieren, in der sich die Schwingung mit einer Amplitude über dem Schwellenwert  $A_t$  wiederholt. Demgemäß besteht hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Massenverschiebung auftritt, da Ionen früher als zum Zeitpunkt emittiert werden, zu dem Ionen angemessenerweise von Natur aus emittiert werden.

**[0047]** Bei dieser Ausführungsform sind, wie es in der [Fig. 9](#) dargestellt ist, die Elektroden asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** geformt, die den Ringelektrode-Mittelpunkt **16** (der der Mittelpunkt der Ringelektrode **10** ist) enthält und rechtwinklig zur Mittelachse **17** der Ionenfallenelektroden verläuft, so dass das im Interelektrodenraum erzeugte elektrische Feld auf den Seiten des Ioneneinlasses und des Auslasses eine asymmetrische Verteilung in Bezug auf die Bezugsebene **18** aufweist. Zum Beispiel werden, wie es in der [Fig. 9](#) dargestellt ist, die Form und die Anordnung der Endkappenelektroden **11** und **12** so ausgewählt, dass der Durchmesser  $\Phi_{in}$  des Ioneneinlasses **13** in der Endkappenelektrode **11** größer als der Durchmesser  $\Phi_{out}$  des Ionenauslasses **14** in

der Endkappenelektrode **12** ist ( $\Phi_{in} > \Phi_{out}$ ), und so, dass der Abstand  $z'_{0in}$  vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zur Endkappenelektrode **11** auf der Ioneneinlassseite größer als der Abstand  $z'_{0out}$  vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zur Endkappenelektrode **12** auf der Ionenauslassseite ist ( $z'_{0in} > z'_{0out}$ ). Als Beispiel für diese Ausführungsform werden die Potenzialverteilung und elektrische Felder durch numerische Analyse für den Fall berechnet, dass die Durchmesser des Ioneneinlasses und des Auslasses **13** bzw. **14**  $\Phi_{in} = 1,8$  mm bzw.  $\Phi_{out} = 1,3$  mm betragen und dass die Abstände vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zu den Endkappenelektroden **11** und **12**  $z'_{0in} = 6,75$  mm bzw.  $z'_{0out} = 5,75$  mm betragen, wie es in der [Fig. 10](#) dargestellt ist, wobei angenommen ist, dass das Potenzial jeder der Endkappenelektroden  $\phi_0 = 0$  ist, wohingegen das Potenzial der Ringelektrode  $\phi_0 = 1$  als Einheitspotenzial gilt. Die [Fig. 10](#) zeigt die erhaltene Äquipotenzialkarte im  $rz$ -Koordinatensystem. Die [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#) zeigen die erhaltenen elektrischen Felder in der Richtung  $z$  für  $r = 0$ . Wie es in der [Fig. 11](#) dargestellt ist, fällt der Punkt, an dem das elektrische Gesamtfeld Null ist, nicht mit dem Ringelektrode-Mittelpunkt **16** ( $z = 0$ ) zusammen, so dass das elektrische Gesamtfeld eine asymmetrische Verteilung in Bezug auf den Ringelektrode-Mittelpunkt **16** aufweist. Aus der [Fig. 12](#) ist es auch erkennbar, dass elektrische Hexapol- und Dekapolfelder mit  $n = 3$  und  $5$  (ungeradzahlige Terme) sowie elektrische Oktupol- und Dodekapolfelder als andere elektrische Mehrpolfelder als das elektrische Quadrupolfeld erzeugt werden. Die [Fig. 13](#) zeigt Ergebnisse einer numerischen Analyse von Ionenbahnen, wenn das erzeugte elektrische Feld zum Ioneneinfang eine asymmetrische Verteilung aufweist, wie oben beschrieben, und wenn im Interelektrodenraum eingefangene Ionen zum Zeitpunkt des weiteren Anlegens von  $+v_d \cos \omega t$  und  $-v_d \cos \omega t$  an die Endkappenelektroden **11** bzw. **12** resonant aus dem Interelektrodenraum emittiert werden, wie es in der [Fig. 9](#) dargestellt ist, um ein elektrisches Hilfswechselfeld zu erzeugen, das dem hochfrequenten elektrischen Feld der Ionenfalle überlagert ist. Aus der [Fig. 13](#) ist es erkennbar, dass die Schwingungsamplitude  $A$  von Ionen schnell entsprechend der verstrichenen Zeit  $t$  ansteigt und dass Ionen aus dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden innerhalb kurzer Zeit emittiert werden, nachdem eine resonante Verstärkung der Schwingungsamplitude der Ionen begann. Wenn der Schwellenwert der Schwingungsamplitude  $A$ , der als Schwingungsenergie zum Erleichtern der Dissoziation von Ionen dient, dabei den Wert  $A_t$  aufweist, ist die Zeitperiode  $T_d$  sehr kurz, innerhalb der sich die Schwingung mit einer Amplitude über dem Schwellenwert  $A_t$  wiederholt. Auf diese Weise ist das asymmetrische elektrische Feld bei der schnellen Destabilisierung von Ionen effektiv. Demgemäß wird in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit gering, dass Ionen dissoziiert werden, so dass die Wahrscheinlichkeit niedrig wird, dass eine Massenverschiebung durch

eine Ionenemission hervorgerufen wird, die früher als der natürliche Zeitpunkt für die Emission der Ionen liegt. D. h., dass gemäß dieser Ausführungsform verhindert werden kann, dass Ionen dissoziieren, die eine so leicht zerstörbare Struktur aufweisen, dass sie leicht dissoziieren, so dass unabhängig von der Strukturstabilität von Ionen eine Massenverschiebung vermieden werden kann. Im Ergebnis ist zu erwarten, dass eine hoch genaue Analyse stabil ausgeführt werden kann. Ferner kann bei dieser Ausführungsform, da die Größe des Ioneneinlasses so ausgewählt wird, dass sie größer als die Größe des Ionenauslasses ist, die Menge der Ionen, die in den Raum zwischen den Ionenfallenelektroden strömen, erhöht werden kann, so dass eine Verbesserung der Empfindlichkeit erwartet werden kann.

**[0048]** Nachfolgend wird eine zweite Ausführungsform der Erfindung unter Bezugnahme auf die [Fig. 14](#) beschrieben. Bei dieser Ausführungsform ist die Öffnungsgröße  $\Phi_{in}$  des Ioneneinlasses **13** in der Endkappenelektrode **11** so ausgewählt, dass sie größer als die Öffnungsgröße  $\Phi_{out}$  des Ionenauslasses **14** in der Endkappenelektrode **12** ist ( $\Phi_{in} > \Phi_{out}$ ), um dadurch im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden ein asymmetrisches elektrisches Feld zu erzeugen. Dabei kann das asymmetrische elektrische Feld durch einen einfachen Vorgang des Änderns der Öffnungsgrößen der Endkappenelektroden erzeugt werden, ohne dass verschiedene Änderungen der Formen der Elektroden ausgeführt werden. Außerdem kann bei dieser Ausführungsform die Menge der Ionen, die in den Raum zwischen den Ionenfallenelektroden eingespeist werden, wegen  $\Phi_{in} > \Phi_{out}$  erhöht werden. Demgemäß kann auch eine Verbesserung der Empfindlichkeit erwartet werden.

**[0049]** Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die [Fig. 15](#) eine dritte Ausführungsform der Erfindung beschrieben. Bei dieser Ausführungsform ist der Abstand  $z'_{0in}$  vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zur Endkappenelektrode **11** so ausgewählt, dass er vom Abstand  $z'_{0out}$  vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zur Endkappenelektrode **12** verschieden ist ( $z'_{0in} \neq z'_{0out}$ ), um dadurch im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden ein asymmetrisches elektrisches Feld zu erzeugen. Dabei kann dieses asymmetrische elektrische Feld durch einen einfachen Vorgang des Änderns der Abstände vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zu den Endkappenelektroden erzeugt werden, ohne dass verschiedene Änderungen an den Formen der Elektroden vorzunehmen wären. Außerdem besteht, da die Einstellung der Abstände vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zu den Endkappenelektroden **11** und **12** gemäß ( $z'_{0in} \neq z'_{0out}$ ) sehr effizient ist, wenn es um das Erzeugen eines asymmetrischen elektrischen Felds geht, hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass Ionen selbst dann schnell destabilisiert werden, wenn die Abstände vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zu den Endkappenelektroden **11** und **12** geringfü-

gig verschieden voneinander sind.

**[0050]** Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die [Fig. 16](#) eine vierte Ausführungsform der Erfindung beschrieben. Bei dieser Ausführungsform wird als Bezugsebene **18** für die Symmetrie/Asymmetrie des elektrischen Ioneneinfangfelds eine Ebene verwendet, die mindestens drei Spitzenpunkte auf der konvexen Oberfläche der Ringelektrode enthält, damit das Zentrum eines Kreises, der durch Schnittpunkte zwischen der Ebene der konvexen Fläche der Ringelektrode gebildet ist, als Ringelektrode-Mittelpunkt **16** in der Bezugsebene **18** eingestellt werden kann. D. h., dass, wie es in der [Fig. 16](#) dargestellt ist, selbst dann, wenn die Ringelektrode **10** wegen einer Beschränkung der Anordnung keine rotationssymmetrische Form aufweist, der Ringelektrode-Mittelpunkt **16** und die Bezugsebene **18** praktisch gemäß dieser Ausführungsform eingestellt werden können. D. h., dass gemäß dieser Ausführungsform ein asymmetrisches elektrisches Feld im Interelektrodenraum auf Grundlage des geeigneten Mittelpunkts **16** und der geeigneten Bezugsebene **18** selbst dann erzeugt werden kann, wenn die Ringelektrode **10** keine rotationssymmetrische Form aufweist.

**[0051]** Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die [Fig. 17](#), [Fig. 18](#) und [Fig. 19](#) eine fünfte Ausführungsform der Erfindung beschrieben. Bei dieser Ausführungsform können die Ringelektrode **10** und die Endkappenelektroden **11** und **12** symmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** rechtwinklig zur Mittelachse **17** der Ionenfallenelektroden geformt sein. D. h., dass die Bohrungsgröße  $\Phi_{in}$  des Ioneneinlasses **13** in der Endkappenelektrode **11** sowie die Bohrungsgröße  $\Phi_{out}$  des Ionenauslasses **14** in der Endkappenelektrode **12** der Beziehung  $\Phi_{in} = \Phi_{out}$  genügen können und die Abstände  $z_{0'in}$  und  $z_{0'out}$  vom Ringelektrode-Mittelpunkt **16** zu den Endkappenelektroden **11** und **12** der Beziehung  $z_{0'in} = z_{0'out}$  genügen können. Übrigens wird bei dieser Ausführungsform, wie es in der [Fig. 17](#) dargestellt ist, zusätzlich zur hochfrequenten Spannung  $V_{RF} \cos \Omega t$ , die an die Ringelektrode angelegt wird, eine niederfrequente Gleichspannung  $\Delta V$  von einer Gleichspannungsquelle **19** zwischen die zwei Endkappenelektroden **11** und **12** gelegt, um dadurch ein hochfrequentes elektrisches Einfangfeld zu erzeugen, das asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** ist. Die [Fig. 18](#) und [Fig. 19](#) sind schematische Kurvenbilder, die die Potenzialverteilungen auf der Achse  $r = 0$  für die Fälle einer Mikro-Gleichspannung  $\Delta V > 0$  und  $\Delta V < 0$  gemäß dieser Ausführungsform zeigen. Es ist erkennbar, dass der Punkt, an dem das elektrische Feld in der Richtung  $z$  null ist, gegenüber der Position des Ringelektrode-Mittelpunkts **16** versetzt ist, wenn die niedrige Gleichspannung  $\Delta V$  zwischen den zwei Endkappenelektroden **11** und **12** liegt. D. h., dass auch bei dieser Ausführungsform ein asymmetrisches elektrisches Feld in Bezug auf die Bezugsebene **18** erzeugt

werden kann. Außerdem kann gemäß dieser Ausführungsform das asymmetrische elektrische Feld leicht dadurch erzeugt werden, dass nur eine Spannungssteuerung ausgeführt wird, ohne dass die Formen der Elektroden absichtlich asymmetrisch gemacht werden.

**[0052]** Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die [Fig. 20](#) eine sechste Ausführungsform der Erfindung beschrieben. Bei dieser Ausführungsform wird die Frequenz  $\omega/2n$  der zwischen die zwei Endkappenelektroden **11** und **12** gelegten Hilfswechselspannung  $V_0 \cos \omega t$ , um im Interelektrodenraum eingefangene Ionen resonant zu emittieren, auf den Wert  $(\omega/2\pi$  bis  $\Omega/6\pi)$  eingestellt, der  $1/3$  der Höhe der Frequenz  $\Omega/2\pi$  der an die Ringelektrode angelegten hochfrequenten Spannung  $V_{RF} \cos \Omega t$  entspricht oder nahezu entspricht. In diesem Fall entspricht der Resonanzpunkt dem Punkt  $\beta_z = 2/3$  im stabilen Bereich in der [Fig. 3](#). D. h., dass sich Ionen, die beginnen, in Resonanz zu gelangen, dem Punkt  $\beta_z = 2/3$  im stabilen Bereich ([Fig. 3](#)) annähern. Am Punkt  $\beta_z = 2/3$  wird die Schwingung der im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden eingefangenen Ionen durch ein elektrisches Hexapolfeld schnell verstärkt, um destabilisiert zu werden. Dies wird allgemein als nichtlinearer Resonanzeffekt aufgrund eines elektrischen Hexapolfelds bezeichnet. Bei der Erfindung ist die Komponente des elektrischen Hexapolfelds intensiver als normal, da das im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden erzeugte hochfrequente elektrische Einfangfeld asymmetrisch ist. Demgemäß wird davon ausgegangen, dass die Auswirkung des nichtlinearen Resonanzeffekts aufgrund des elektrischen Hexapolfelds bei der Erfindung hoch im Vergleich zu einer normalen Ionenfalle wird. Die [Fig. 20](#) zeigt Ergebnisse einer numerischen Analyse von Ionenbahnen, wenn das in Bezug auf die Bezugsebene **18** asymmetrische elektrische Ioneneinfangfeld ([Fig. 10](#), [Fig. 11](#) und [Fig. 12](#)) durch dieselbe asymmetrische Elektrodenform ([Fig. 9](#)) wie bei der ersten Ausführungsform der Erfindung erzeugt wird und wenn  $+v_0 \cos(\Omega t/3)$  und  $-v_0 \cos(\Omega t/3)$  an die Endkappenelektroden **11** bzw. **12** angelegt werden. Es ist auch in diesem Fall ersichtlich, dass Ionenschwingungen schnell verstärkt werden und dass derartige Ionen aus dem Raum zwischen den Ionenfallenelektroden emittiert werden. Demgemäß kann gemäß dieser Ausführungsform eine Massenverschiebung durch dissoziierbare Ionen vermieden werden, da Ionen noch schneller resonant emittiert werden können.

**[0053]** Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die [Fig. 21](#) und [Fig. 22](#) eine siebte Ausführungsform der Erfindung beschrieben. Die [Fig. 21](#) ist eine schematische Ansicht, die die Gesamtkonfiguration des Massenanalysators mit Ionenfalle gemäß dieser Ausführungsform zeigt. Bei dieser Ausführungsform sind die Ionenfallenelektroden symmetrisch auf dieselbe Wei-



se wie bei der in der [Fig. 17](#) dargestellten fünften Ausführungsform geformt, und die Gleichspannungsversorgung **19** legt eine niedrige Gleichspannung  $\Delta V$  zwischen die zwei Endkappenelektroden **11** und **12**, um ein asymmetrisches elektrisches Ioneneinfangfeld zu erzeugen. Außerdem ist bei dieser Ausführungsform ferner eine Funktion zum Erzeugen eines symmetrischen elektrischen Einfangfelds im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden vorhanden. D. h., dass auf Grundlage dessen, ob die Mikrogleichspannung  $\Delta V$  angelegt wird ( $\Delta V \neq 0$ ) oder nicht, ( $\Delta V = 0$ ) kontrolliert wird, ob das erzeugte hochfrequente elektrische Einfangfeld symmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** ist oder nicht.

**[0054]** In der Ionenfalle, in der ein elektrisches Ioneneinfangfeld erzeugt wird, das symmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** ist, wie es in den [Fig. 4](#), [Fig. 5](#), [Fig. 6](#) und [Fig. 7](#) dargestellt ist, werden Ionenschwingungen allmählich resonant verstärkt, wie es in der [Fig. 8](#) dargestellt ist. Ein derartiger Effekt ist bei einer Tandemmassenanalyse (MS/MS-Analyse) sehr wirkungsvoll, bei der Zielionen durch Zusammenstoß mit neutralem Gas dissoziiert werden, damit die dissoziierten Ionen massenanalysiert werden, da die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes von Ionen mit dem neutralen Gas hoch wird. Wenn keine Tandemmassenanalyse verwendet wird, ist es jedoch erforderlich, im Interelektrodenraum ein asymmetrisches elektrisches Feld zu erzeugen, um dadurch Ionen resonant schnell zu emittieren, wie es in der [Fig. 13](#) dargestellt ist, um das Auftreten einer Massenverschiebung zu vermeiden, die durch eine Dissoziation strukturmäßig dissoziierbarer Ionen hervorgerufen wird. Bei dieser Ausführungsform wird daher der Wert der niedrigen Gleichspannung  $\Delta V$  auf Grundlage eines Massenanalysemodus eingestellt, der über den Benutzereingabeabschnitt **15** eingegeben wird, um dadurch die Symmetrie/Asymmetrie des im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden erzeugten elektrischen Ioneneinfangfelds zu kontrollieren. D. h., dass, wie es in der [Fig. 22](#) dargestellt ist, die ein Steuerflussdiagramm ist, der Wert der niedrigen Gleichspannung durch den Steuerabschnitt **9** auf Grundlage des Massenanalysemodus kontrolliert wird, der über den Benutzereingabeabschnitt **15** eingegeben wird, wobei  $\Delta V \neq 0$  für normale MS-Analyse ausgewählt wird und  $\Delta V = 0$  für Tandemmassenanalyse ausgewählt wird. Demgemäß kann gemäß dieser Ausführungsform bei Tandemmassenanalyse eine hoch empfindliche Analyse aufgrund hoch effizienter Dissoziation von Ionen erfolgen, da ein elektrisches Einfangfeld, das symmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** ist, erzeugt wird, so dass die Ionenschwingung allmählich verstärkt wird. Bei normaler MS-Analyse kann eine Massenverschiebung vermieden werden, um die Genauigkeit der Massenanalyse zu verbessern, da ein elektrisches Fallenfeld, das asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** ist, erzeugt wird, so dass Ionen schnell resonant ver-

stärkt und emittiert werden.

**[0055]** Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die [Fig. 23](#), [Fig. 24](#) und [Fig. 25](#) eine achte Ausführungsform der Erfindung beschrieben. Auch bei dieser Ausführungsform ist eine Umschaltfunktion auf dieselbe Weise wie bei der siebten Ausführungsform vorhanden, um den Wert der zwischen die zwei Endkappenelektroden **11** und **12** gelegten niedrigen Gleichspannung  $\Delta V$  zu kontrollieren, um dadurch festzulegen, ob das im Interelektrodenraum erzeugte elektrische Ionenfallenefeld symmetrisch oder asymmetrisch auf die Bezugsebene **18** ist. Das Umschalten wird jedoch auf Grundlage dessen festgelegt, ob Strukturisomere analysiert werden oder nicht. Strukturisomere sind Ionen mit derselben Massenzahl aber verschiedenen Strukturen. Strukturisomere weisen häufig voneinander verschiedene Strukturstabilitäten auf, so dass die Strukturisomere verschiedene Dissoziierbarkeit zeigen. Wenn derartige Ionen das Ziel normaler MS-Analyse sind, ist es erforderlich, die Ionen mit im Wesentlichen demselben Timing resonant zu emittieren, damit sie als dieselbe Masse beobachtet werden können. Wenn die Bewegung von Ionen allmählich resonant verstärkt wird, wie es in der [Fig. 8](#) dargestellt ist, wird ein dissoziierbares Isomer durch Zusammenstöße mit neutralem Gas dissoziiert, so dass die dissoziierbaren Ionen früher als die anderen isomeren Ionen emittiert werden. Im Ergebnis weisen Ionen, für die erwartet wird, dass sie von Natur aus einen Peak am selben Massenzahlenpunkt aufweisen, Massenpeaks an verschiedenen Punkten auf ([Fig. 24](#)). Dabei besteht die Befürchtung, dass Ionen mit derselben Massenzahl fehlerhaft als Ionen mit verschiedenen Massenzahlen beurteilt werden können. Daher wird, wenn Strukturisomere normaler MS-Analyse unterzogen werden, die niedrige Gleichspannung auf  $\Delta V \neq 0$  eingestellt, um dafür zu sorgen, dass das im Interelektrodenraum erzeugte elektrische Einfangfeld asymmetrisch ist, um dadurch Ionen schnell resonant zu emittieren, wie es in der [Fig. 13](#) dargestellt ist, um eine Massenverschiebung zu vermeiden ([Fig. 25](#)).

**[0056]** Andererseits wird, wenn strukturisomere Ionen auf solche Weise zu trennen/analysieren sind, dass die Ionen mit Strukturisomerie in strukturmäßig dissoziierbare Ionen und strukturmäßig nicht dissoziierbare Ionen eingeteilt werden, nachdem nur die Ionen mit Strukturisomerie im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden eingefangen (isoliert) wurden, die Mikrogleichspannung auf  $\Delta V = 0$  eingestellt, um dafür zu sorgen, dass das im Interelektrodenraum erzeugte hochfrequente elektrische Einfangfeld symmetrisch ist, um dadurch die Ionen mit Strukturisomerie allmählich zu verstärken, wie es in der [Fig. 8](#) dargestellt ist, um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, dass die Ionen mit dem neutralen Gas zusammenstoßen. Dabei können die isomeren Ionen durch Dissoziation getrennt werden ([Fig. 24](#)). D. h., dass, wie

es in der [Fig. 23](#) dargestellt ist, die ein Steuerungsflussdiagramm ist, der Wert der niedrigen Gleichspannung durch den Steuerabschnitt **9** auf Grundlage des über den Benutzereingabeabschnitt **15** eingegebenen Modus zur Massenanalyse von Isomeren so gesteuert wird, dass für normale MS-Analyse  $\Delta V \neq 0$  ausgewählt wird und für Interisomer-Trennungsanalyse  $\Delta V = 0$  ausgewählt wird. Demgemäß kann gemäß dieser Ausführungsform Interisomer-Trennanalyse, die für einen Massenanalysator im Allgemeinen tabu ist, vermieden werden, und sie kann umgekehrt zur isomeren Trennung verwendet werden. Es ist erkennbar, dass die Möglichkeiten einer Strukturanalyse mit diesem Massenanalysator erweitert werden können.

**[0057]** Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die [Fig. 26](#) eine neunte Ausführungsform der Erfindung beschrieben. Die [Fig. 26](#) ist ein schematisches Diagramm, das die Gesamtkonfiguration des Massenanalysators mit Ionenfalle gemäß dieser Ausführungsform zeigt. Bei dieser Ausführungsform ist ein Flugzeit-Massespektrometer (TOF-MS = Time of Flight Mass Spectrometer)-Analysierabschnitt **20** mit der stromabwärtigen Seite des Masseanalyseabschnitts **4** mit Ionenfalle mit einer Verteilung des elektrischen Fallfelds asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene **18** verbunden. Bei dieser Ausführungsform wird der Massenanalyseabschnitt **4** mit Ionenfalle hauptsächlich dazu verwendet, Probenionen einer Ionenquelle zu sammeln. Die durch den Massenanalysierabschnitt **4** mit Ionenfalle gesammelten Ionen durchlaufen ein optisches Transportsystem **21**, und sie gelangen in einen Beschleunigungsbereich **23** im TOF-MS-Abschnitt **20**. Eine Ionenbeschleunigungs-Spannungsversorgung **22** legt eine Beschleunigungsspannung an den Ionenbeschleunigungsbereich **23** an, um in diesem ein elektrisches Ionenbeschleunigungsfeld zu erzeugen. Nachdem die beschleunigten Ionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten entsprechend den jeweiligen Massenzahlen in einem feldfreien Flugbereich geflogen sind, wird ein elektrisches Feld in einer Richtung umgekehrt zur Bewegungsrichtung der Ionen an sie in einem Ionenreflexionsbereich **25** angelegt, in dem durch eine Ionenreflexions-Spannungsversorgung **24** ein elektrisches Reflexionsfeld erzeugt wird. Im Ergebnis fliegen die Ionen im feldfreien Flugbereich erneut in der umgekehrten Richtung. So werden die Ionen durch den Detektor **5** erfasst. Dabei werden, da die Flugzeit abhängig von der Massenzahl der Ionen variiert, Daten als Ergebnis einer Massentrennung entsprechend der Flugzeit durch den Datenverarbeitungsabschnitt **6** verarbeitet. Insbesondere ist das im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden erzeugte elektrische Einfangfeld asymmetrisch gemacht, um Ionen schnell zu emittieren, wenn durch den Massenanalysierabschnitt **4** mit Ionenfalle gesammelte Ionen austreten sind. Demgemäß kann der Fehler bei der Flugzeit aufgrund einer Differenz beim Ionenemissi-

onstiming verringert werden. Es ist auch in Betracht zu ziehen, dass mit dieser Ausführungsform eine hoch empfindliche Massenanalyse von Ionen mit hoher Massenzahl ausgeführt werden kann, die durch den Massenanalysierabschnitt **4** mit Ionenfalle alleine kaum ausgeführt werden kann. Der TOF-MS-Abschnitt **20** kann vom Reflexionstyp oder von linearem Typ sein.

**[0058]** Wie oben beschrieben, können Ionen resonant schnell emittiert werden, da das im Raum zwischen den Ionenfallenelektroden erzeugte elektrische Ionenfallenelektrodenfeld asymmetrisch in Bezug auf die Bezugsebene gemacht ist, die den Mittelpunkt der Ringelektrode enthält und rechtwinklig zur Mittelachse derselben verläuft. Demgemäß können Ergebnisse einer hoch genauen und hoch empfindlichen Massenanalyse stabil erhalten werden, während eine durch eine Strukturstabilität von Ionen hervorgerufene Massenverschiebung vermieden ist.

**[0059]** Gemäß der Erfindung ist ein Massenanalysator mit Ionenfalle geschaffen, der auf stabile Weise eine hoch empfindliche und hoch genaue Massenanalyse ausführen kann.

**[0060]** Vom Fachmann ist ferner zu beachten, dass zwar die vorstehende Beschreibung für Ausführungsformen der Erfindung erfolgte, dass diese jedoch nicht hierauf beschränkt ist, sondern dass verschiedene Änderungen und Modifizierungen vorgenommen werden können, ohne vom Grundgedanken der Erfindung und vom Schutzzumfang der beigefügten Ansprüche abzuweichen.

## Patentansprüche

1. Massenanalysator mit einer Ionenfalle (**4**), die eine Ringelektrode (**10**) und zwei auf entgegengesetzten Seiten der Ringelektrode (**10**) angeordnete Endkappenelektroden (**11**, **12**) aufweist, wobei die Verteilung eines im Interelektrodenraum erzeugten hochfrequenten elektrischen Feldes asymmetrisch zu einer den Mittelpunkt der Ringelektrode (**10**) enthaltenden und zu ihrer Mittelachse (**17**) senkrechten Bezugsebene (**18**) oder einer die inneren Scheitelpunkte der Ringelektrode (**10**) enthaltenden Bezugsebene (**18**) ist, wobei die Absolutwerte der an die Endkappenelektroden (**11**, **12**) angelegten Spannungen gleich sind und wobei die Endkappenelektroden (**11**, **12**) asymmetrisch zu der Bezugsebene (**18**) gestaltet sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Endkappenelektroden (**11**, **12**) jeweils nahe dem Scheitel ihrer einander zugewandten konvexen Flächen zentrale Öffnungen (**13**, **14**) aufweisen, die verschieden groß sind.

2. Massenanalysator nach Anspruch 1, wobei die Öffnung (**13**) auf der Ioneneinlassseite größer ist als die Öffnung (**14**) auf der Ionenauslassseite.

3. Massenanalysator nach Anspruch 1, wobei die Abstände der Bezugsebene (**18**) von den beiden Endkappenelektroden (**11**, **12**) verschieden sind.

4. Massenanalysator nach Anspruch 3, wobei die Bezugsebene (**18**) von Endkappenelektrode (**11**) auf der Ioneneinlassseite einen größeren Abstand hat als von der Endkappenelektrode (**12**) auf der Ionenauslassseite.

5. Massenanalysator nach Anspruch 1, mit einer Einrichtung (**8**) zum Erzeugen eines elektrischen Hilfswchselfelds zur Resonanzanregung der Ionen in Überlagerung mit dem im Interelektrodenraum erzeugten elektrischen Feld, wobei die Frequenz des Hilfswchselfelds etwa  $1/3$  der Frequenz des im Interelektrodenraum erzeugten elektrischen Feldes beträgt.

6. Massenanalysator nach Anspruch 1, mit einem mit der Ionenfalle (**4**) kombinierten Flugzeit-Analysierabschnitt (**20**).

Es folgen 15 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

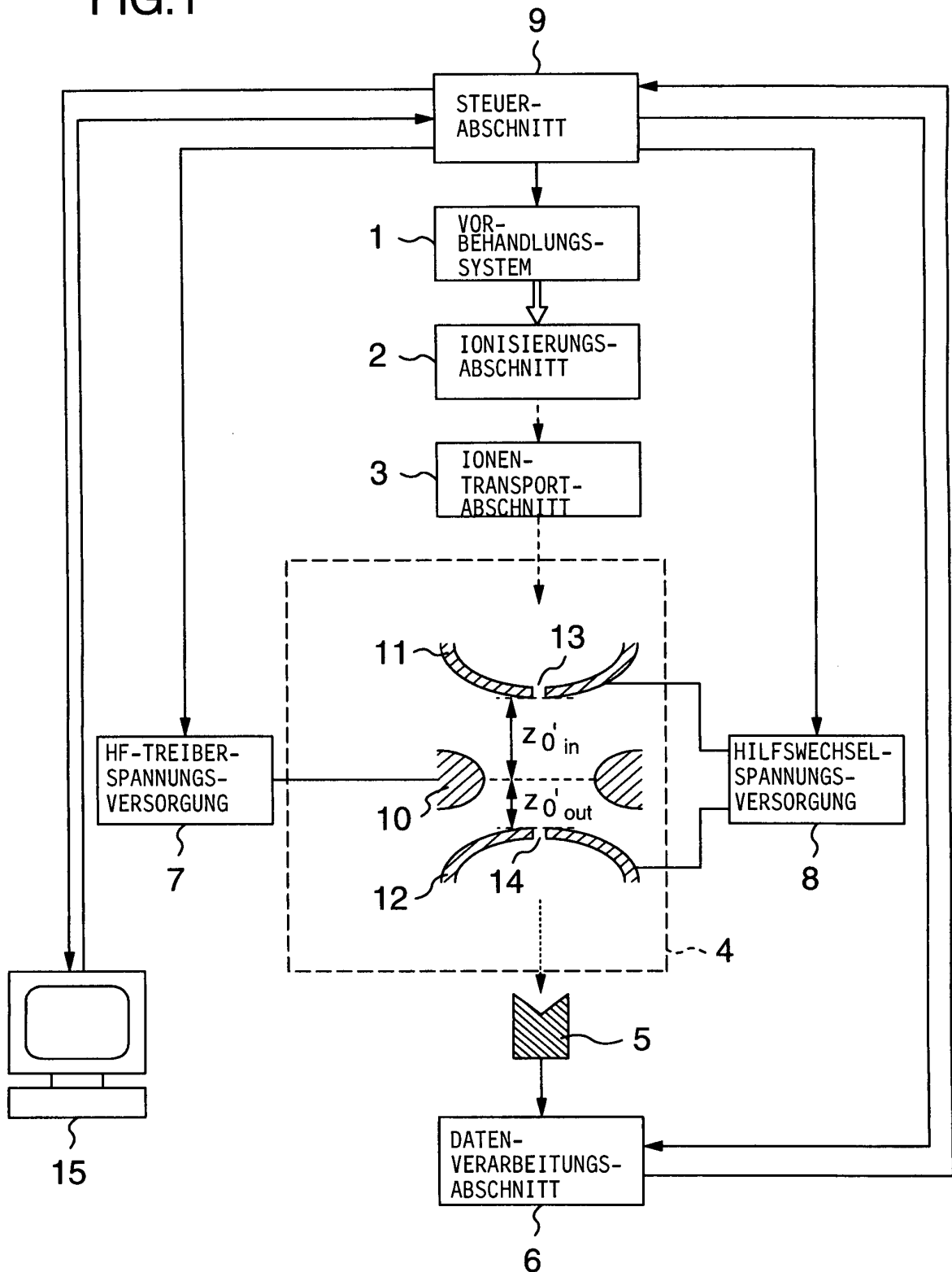


FIG.2

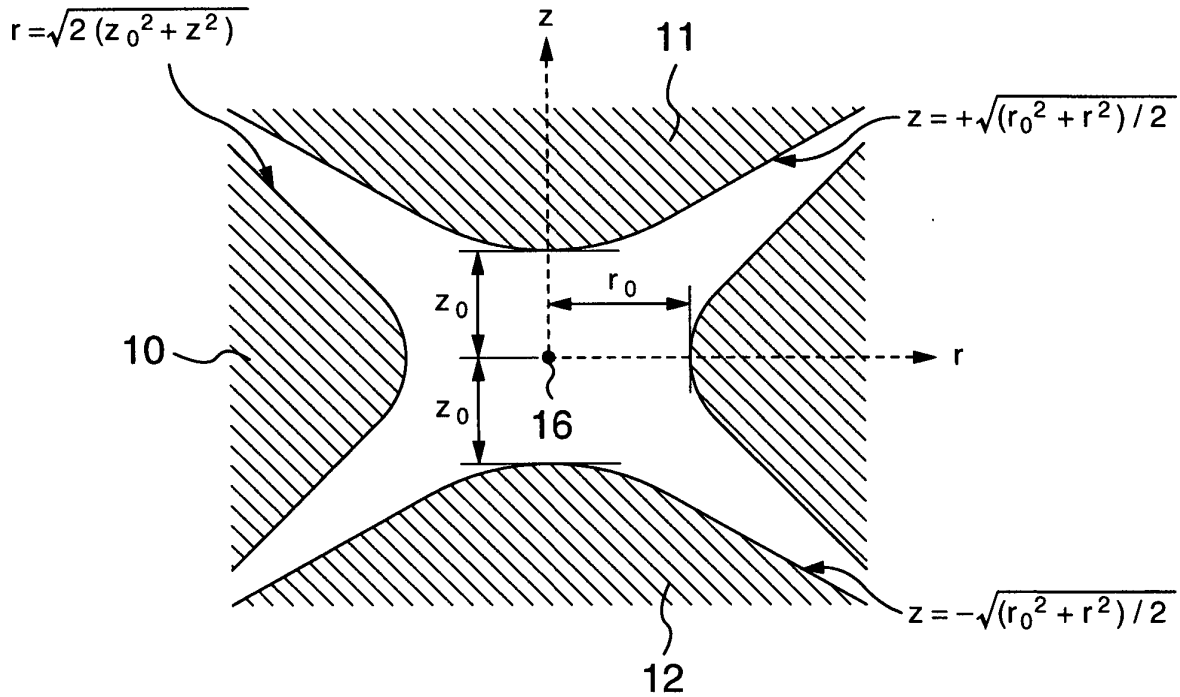


FIG.3

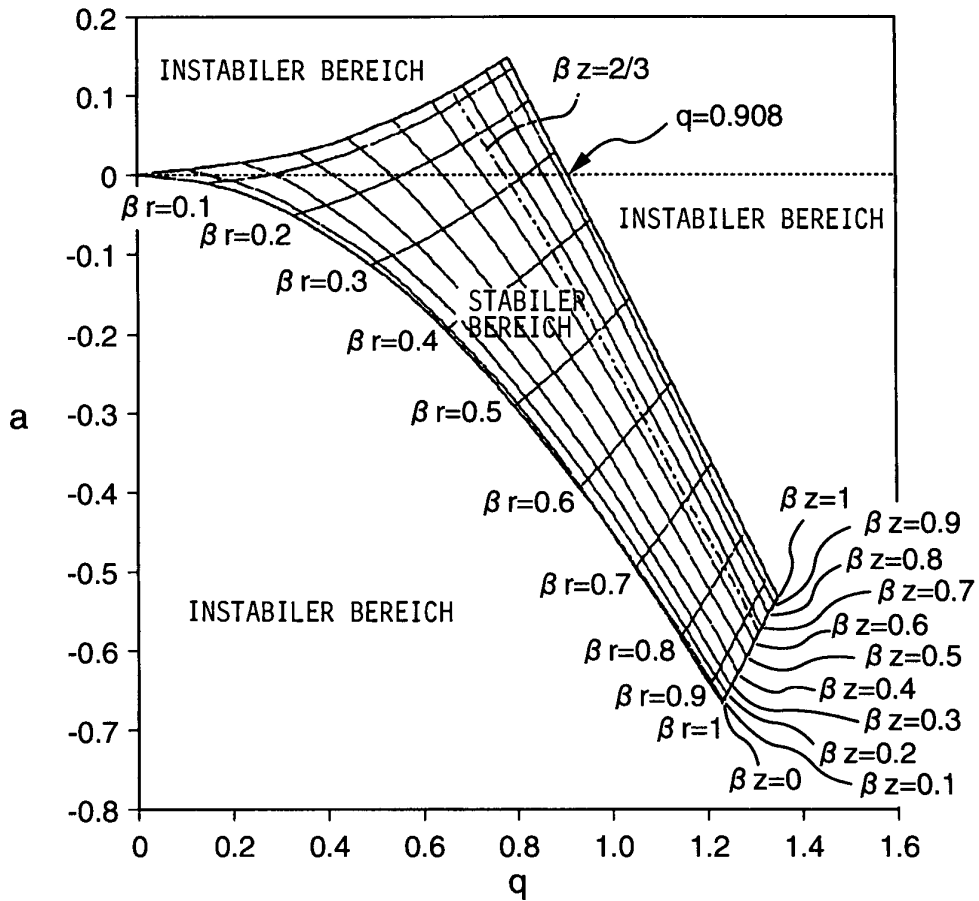


FIG.4

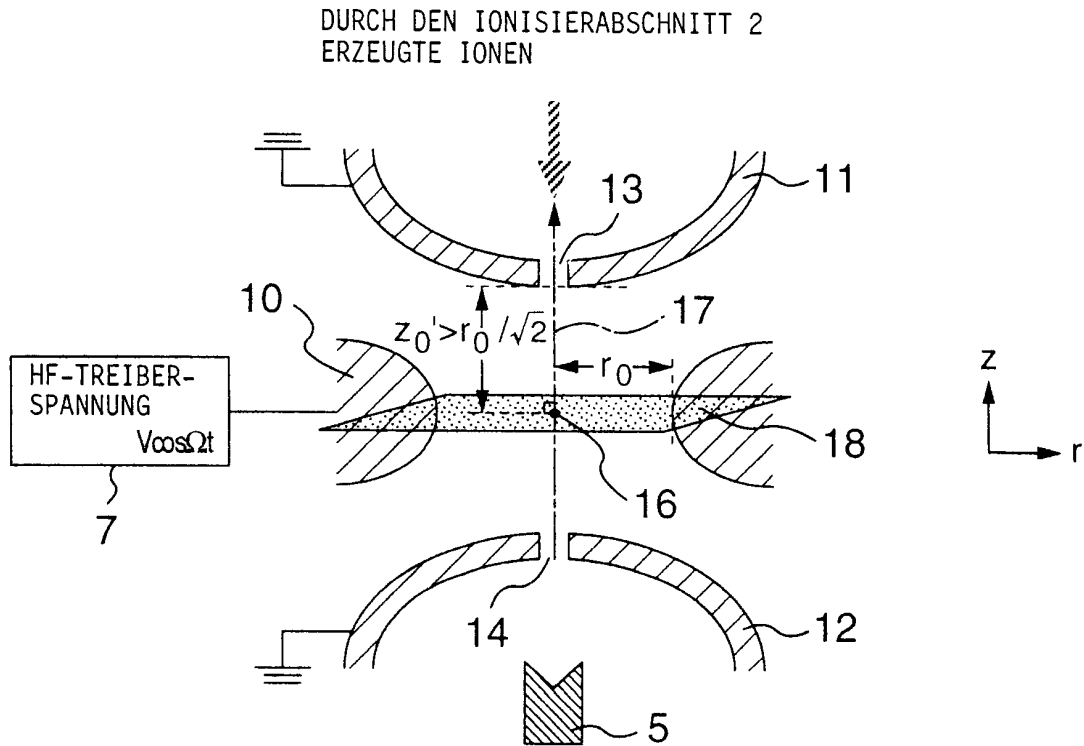


FIG.5

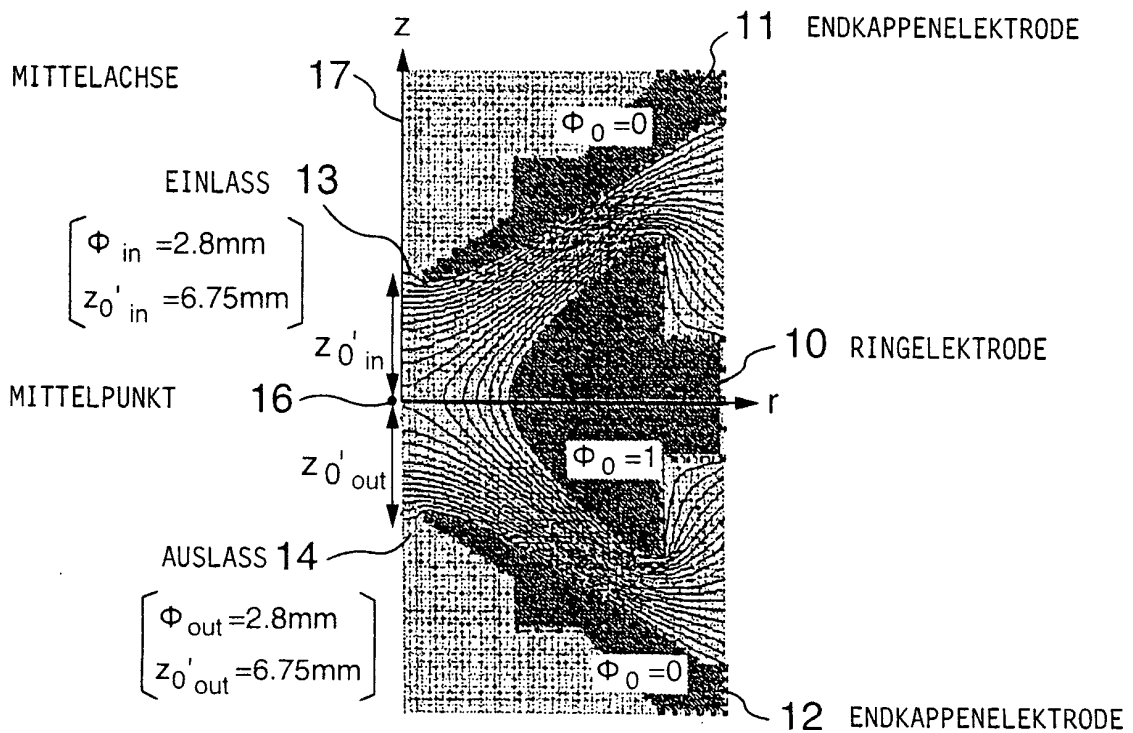


FIG.6

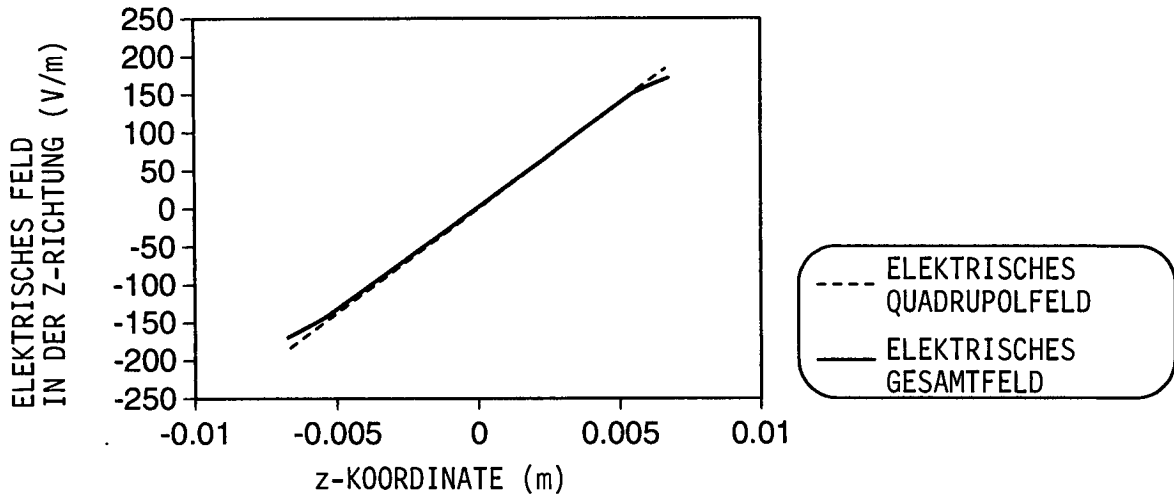


FIG.7

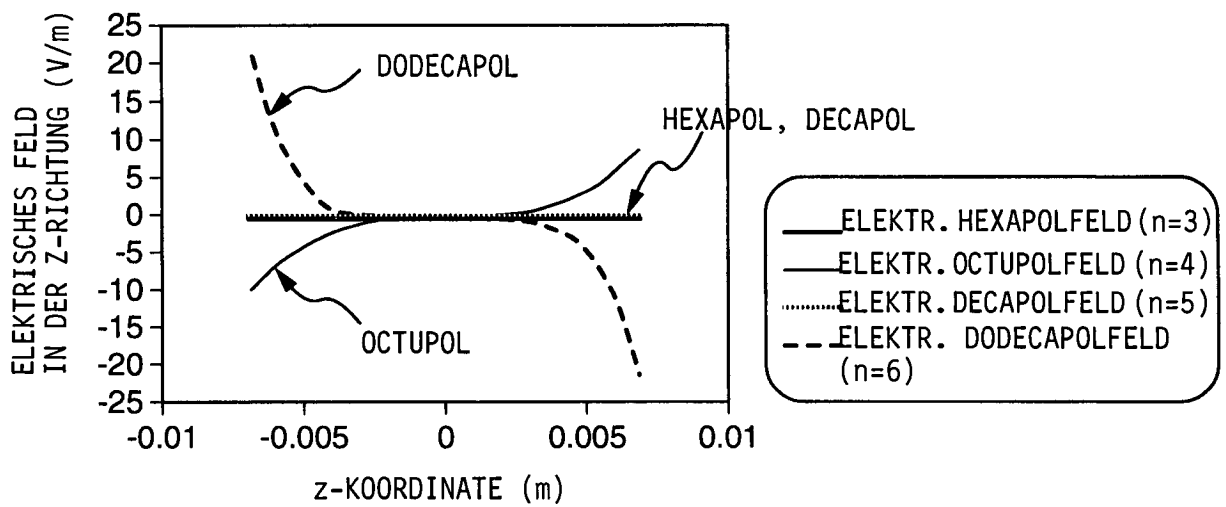
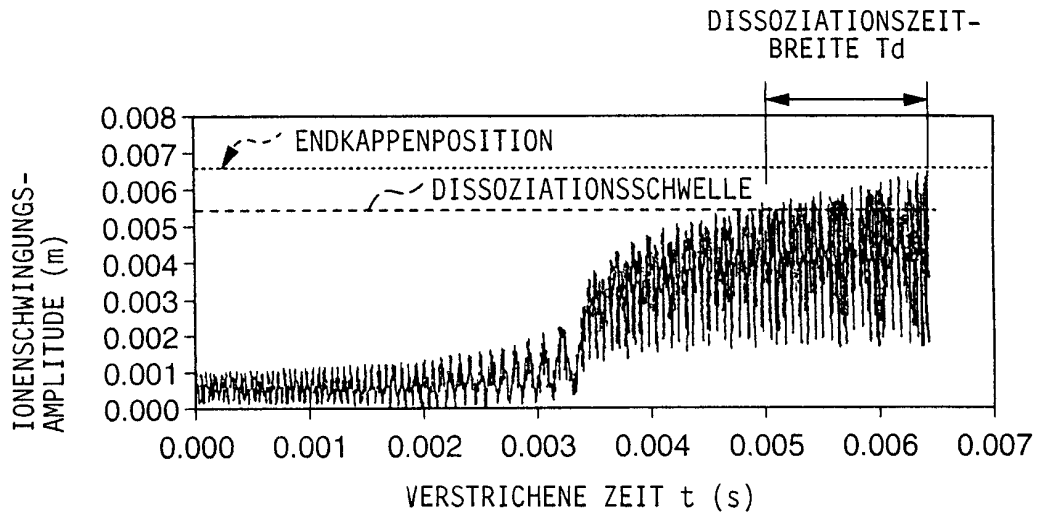


FIG.8



SIMULATIONSBEINDUNGEN: IONENMASSENZAHL 484 amu  
 FREQUENZ DER HF-SPANNUNG  $\Omega/2\pi=770$  kHz  
 HILFSWECHSELSPANNUNG  $V_d = 5$  V  
 HILFSWECHSELSPANNUNGSFREQUENZ  $\omega/2\pi=465$  kHz  
 SCANGESCHWINDIGKEIT  $V_{scan} = 240 \mu\text{s}/\text{amu}$   
 SCANSTART  $M = 465$  amu

FIG.9

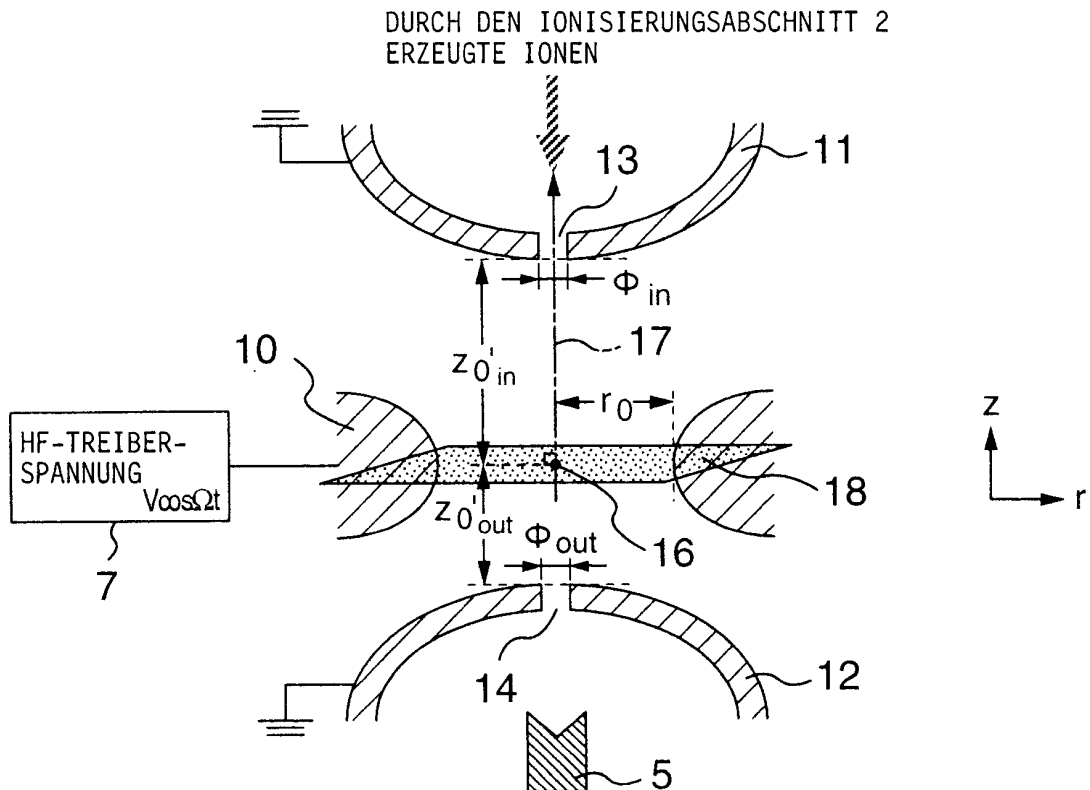




FIG.10

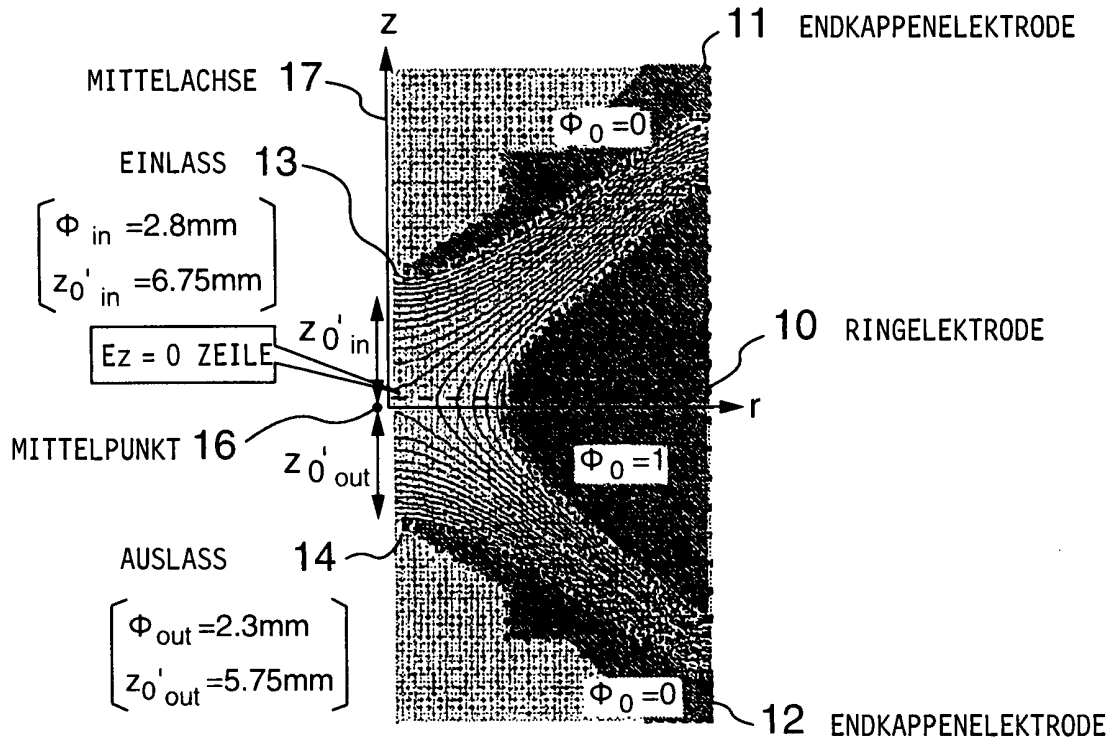


FIG.11

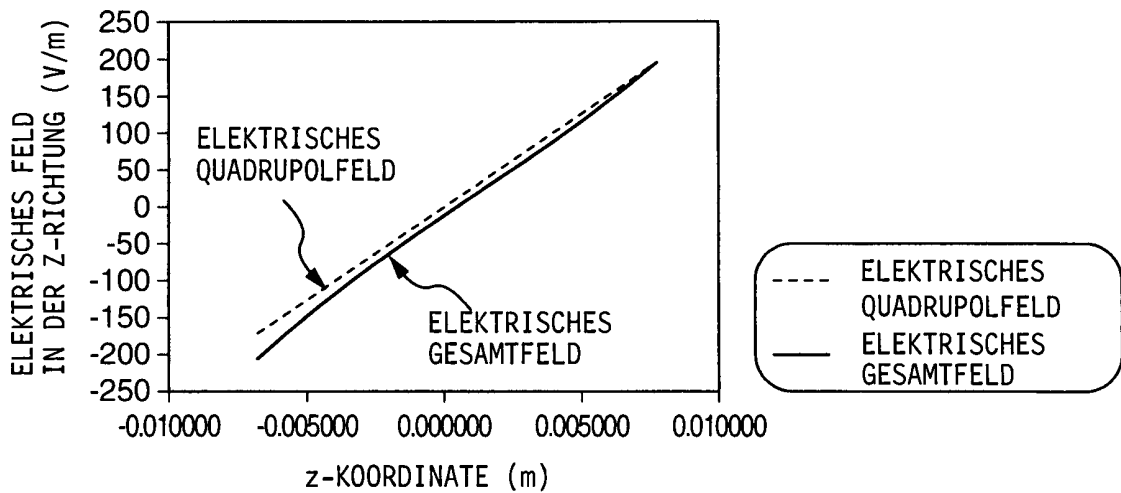


FIG.12

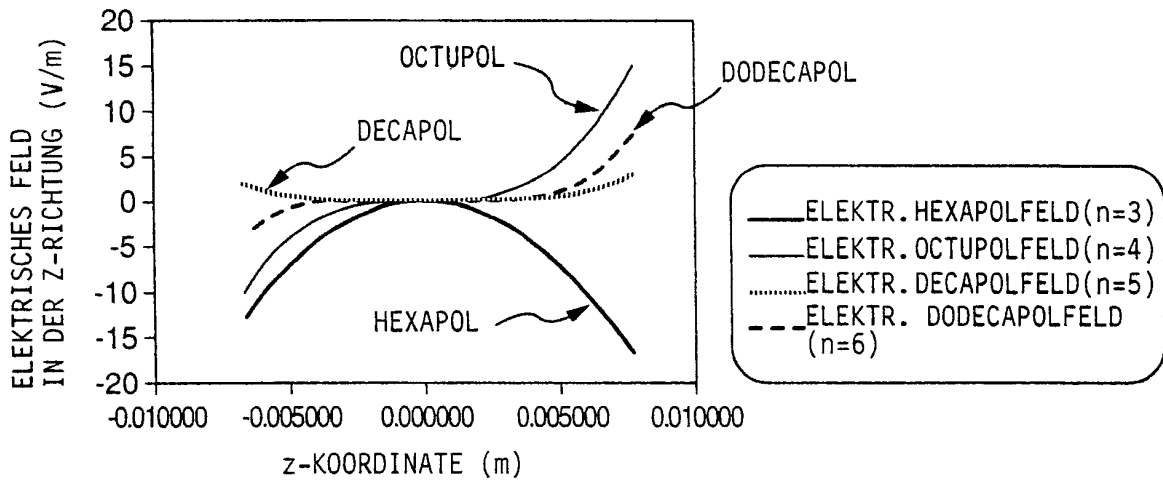
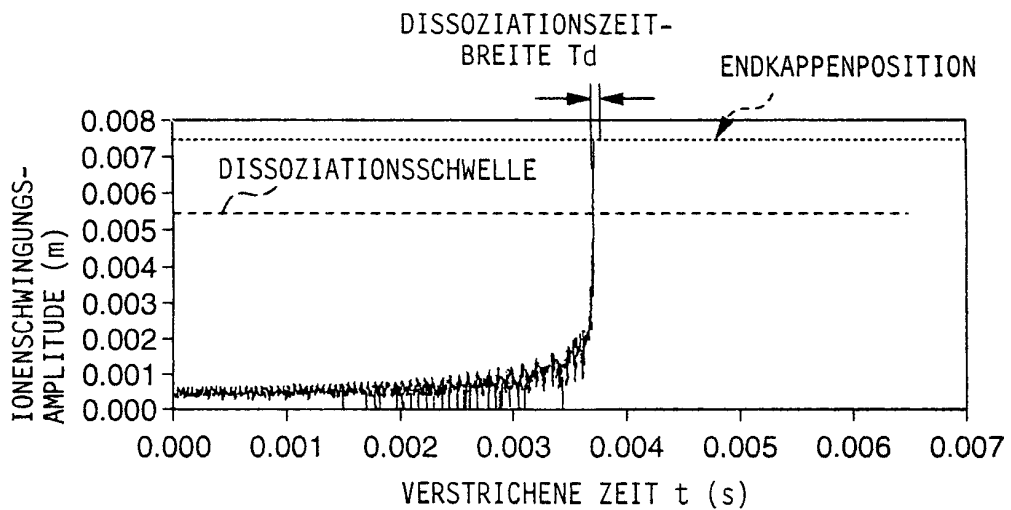


FIG.13



SIMULATIONSBEDINGUNGEN: IONENMASSENZAHL 484 amu  
 FREQUENZ DER HF-SPANNUNG  $\Omega/2\pi = 770$  kHz  
 HILFSWECHSELSPANNUNG  $V_d = 5,83$  V  
 HILFSWECHSELSPANNUNGSFREQUENZ  $\omega/2\pi = 465$  kHz  
 SCANGESCHWINDIGKEIT  $V_{scan} = 240$   $\mu$ s/amu  
 SCANSTART M = 465 amu



FIG.16

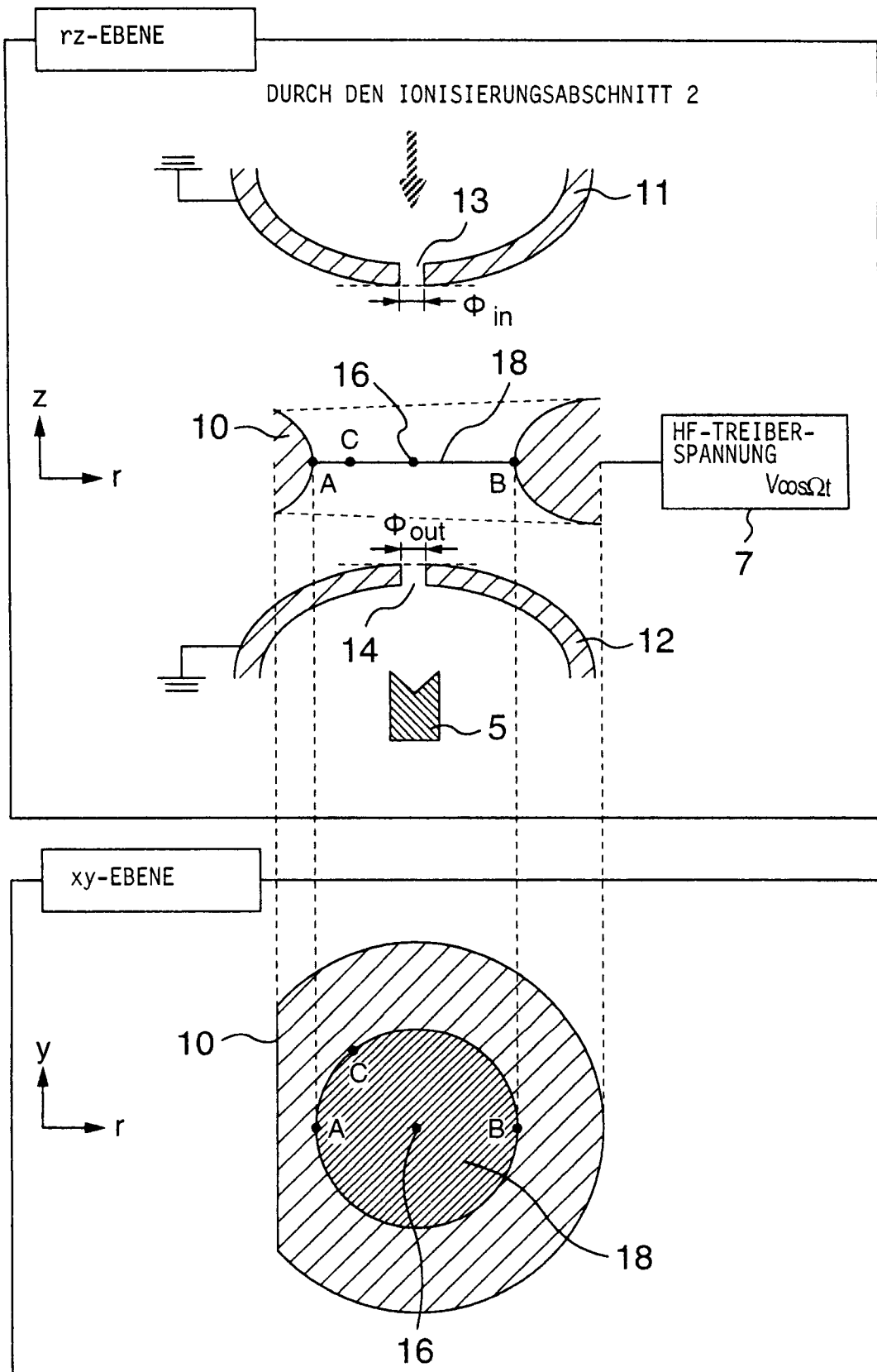


FIG.17

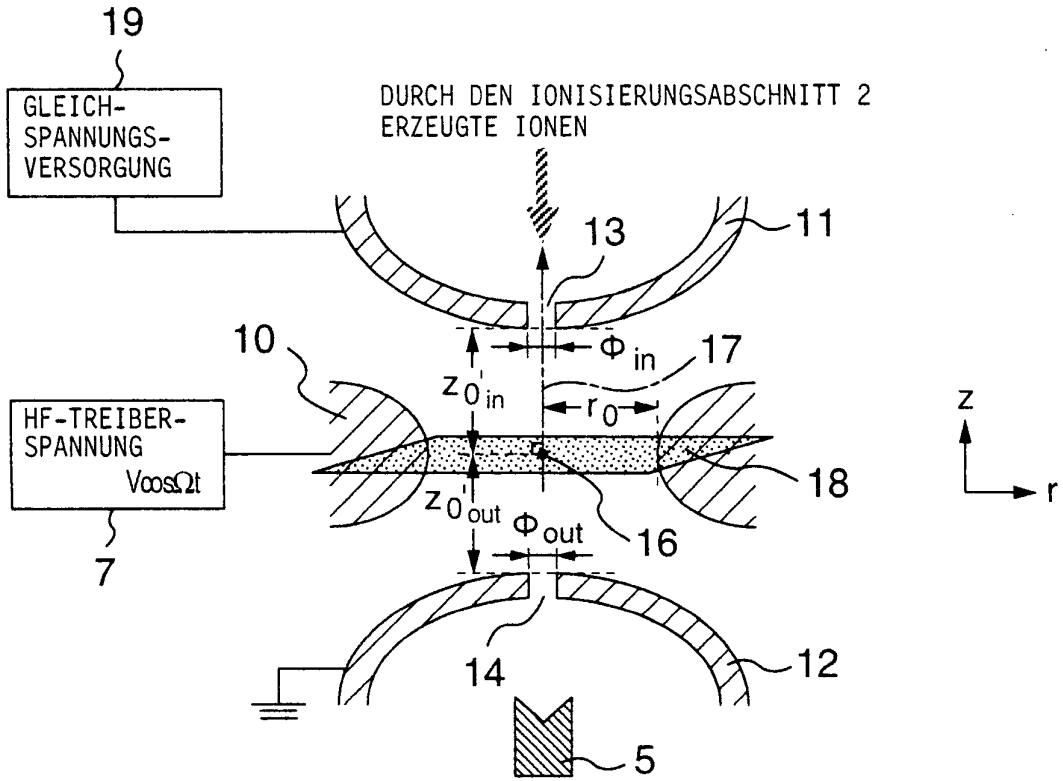


FIG.18

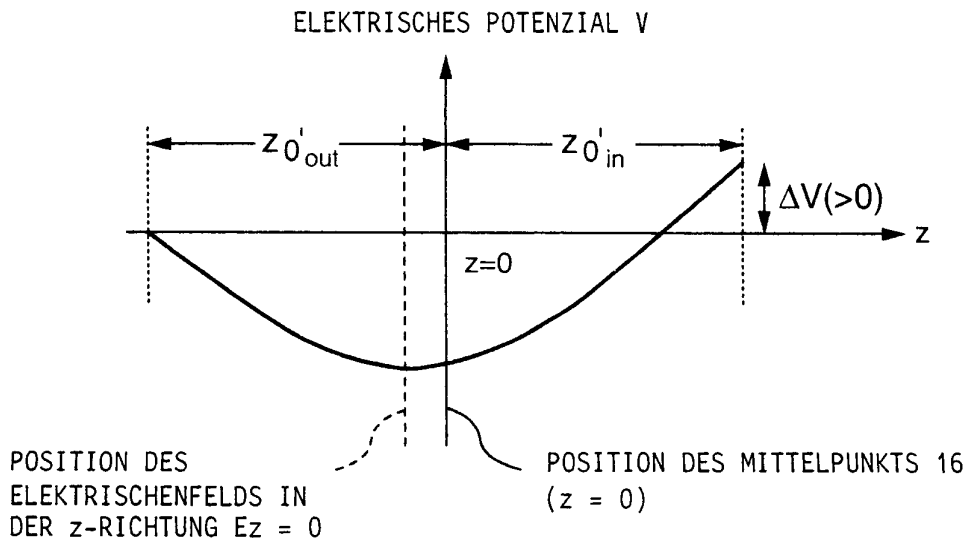


FIG.19

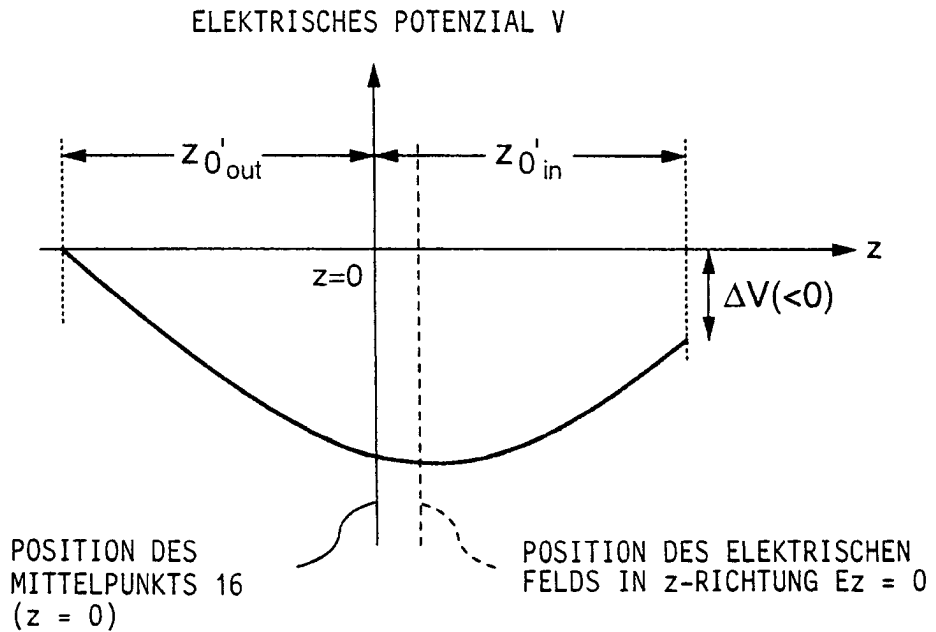
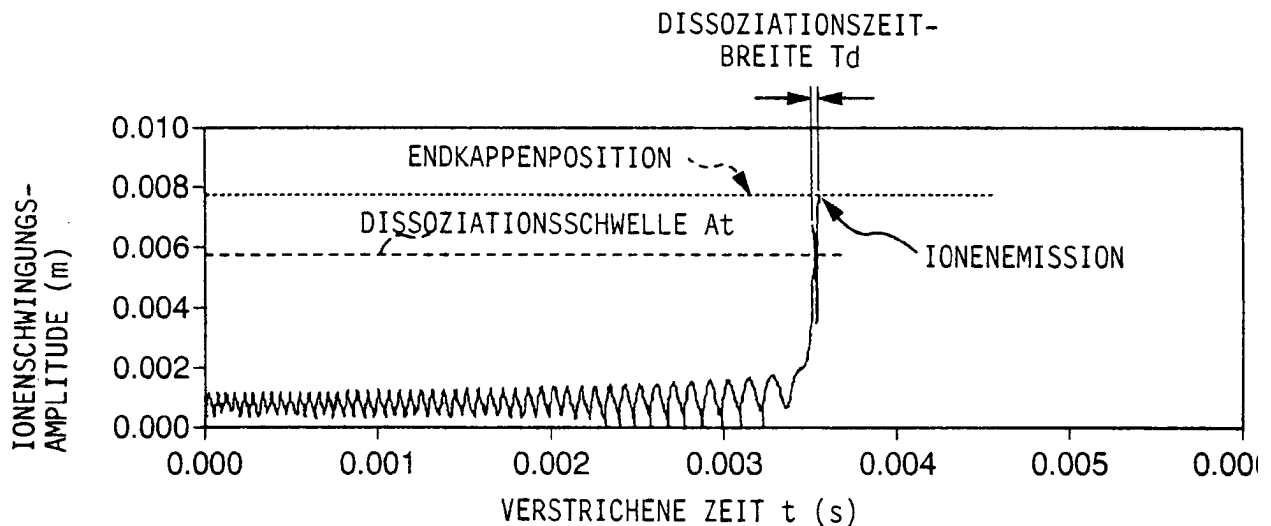


FIG.20



SIMULATIONSBEDINGUNGEN: IONENMASSEZAHLE 484 amu  
 FREQUENZ DER HF-SPANNUNG  $\Omega/2\pi = 770$  kHz  
 HILFSWECHSELSPANNUNG  $V_d = 5$  V  
 HILFSWECHSELSPANNUNGSFREQUENZ  $\omega/2\pi = 256,6$  kHz  
 SCANGESCHWINDIGKEIT  $V_{scan} = 240$   $\mu$ s/amu  
 SCANSTART  $M = 465$  amu



FIG.22

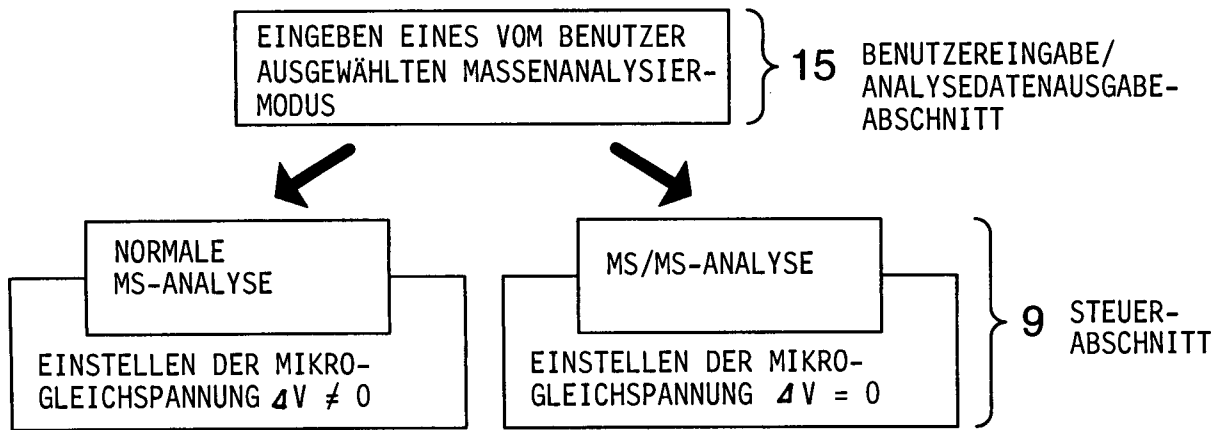


FIG.23

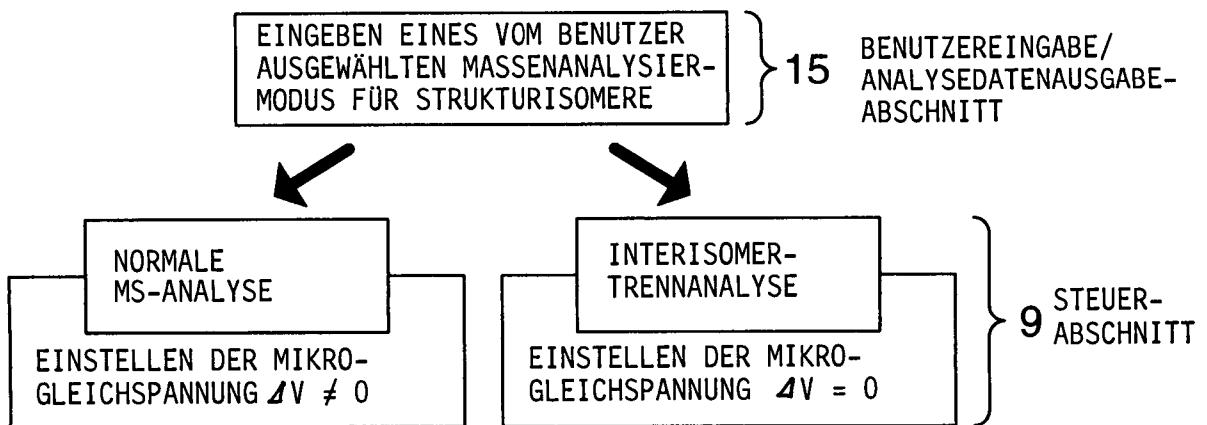




FIG.24

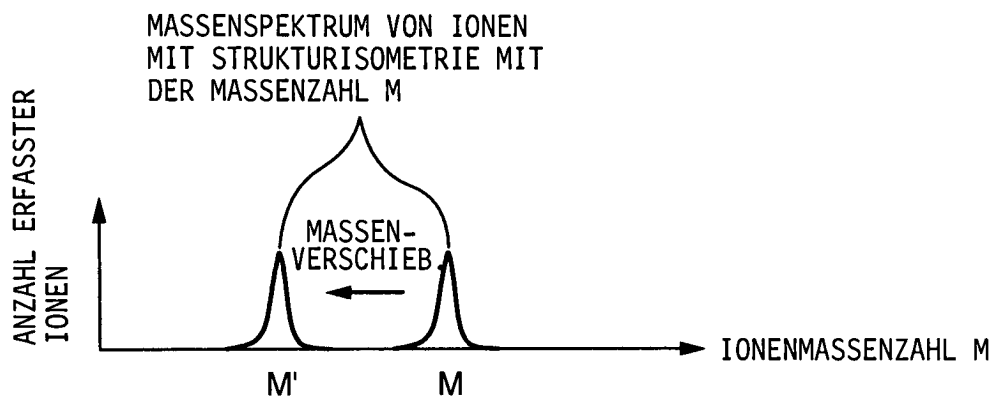


FIG.25

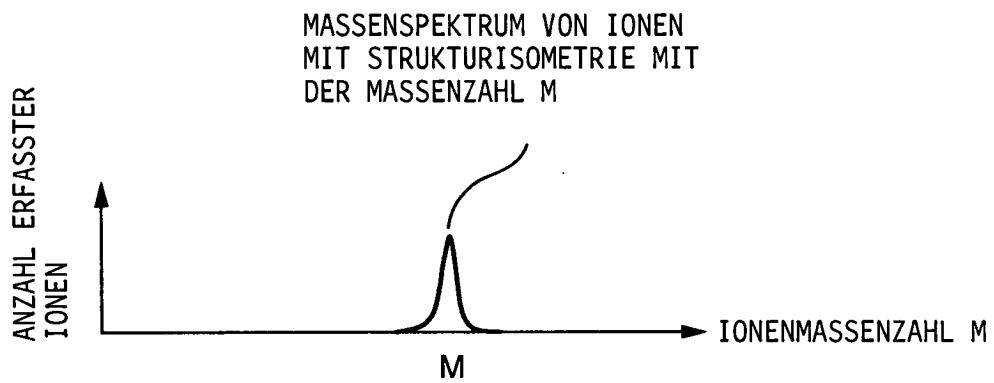


FIG.26

