



(12) **Patentschrift**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2013 005 348.9**
 (86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2013/069155**
 (87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2014/074822**
 (86) PCT-Anmeldetag: **08.11.2013**
 (87) PCT-Veröffentlichungstag: **15.05.2014**
 (43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
 in deutscher Übersetzung: **16.07.2015**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **28.07.2022**

(51) Int Cl.: **H01J 49/26 (2006.01)**
H01J 49/40 (2006.01)

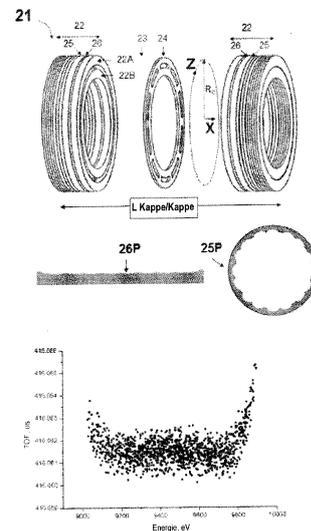
Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz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

(30) Unionspriorität: 61/724,504 09.11.2012 US	(72) Erfinder: Verenchikov, Anatoly N., St. Petersburg, RU																		
(73) Patentinhaber: LECO CORPORATION, St. Joseph, Mich., US	(56) Ermittelte Stand der Technik:																		
(74) Vertreter: COHAUSZ & FLORACK Patent- und Rechtsanwälte Partnerschaftsgesellschaft mbB, 40211 Düsseldorf, DE	<table border="0"> <tr><td>GB</td><td>2 403 063</td><td>A</td></tr> <tr><td>US</td><td>5 017 780</td><td>A</td></tr> <tr><td>US</td><td>4 072 862</td><td>A</td></tr> <tr><td>WO</td><td>91/ 03 071</td><td>A1</td></tr> <tr><td>WO</td><td>2007/ 044 696</td><td>A1</td></tr> <tr><td>WO</td><td>2011/ 135 477</td><td>A1</td></tr> </table>	GB	2 403 063	A	US	5 017 780	A	US	4 072 862	A	WO	91/ 03 071	A1	WO	2007/ 044 696	A1	WO	2011/ 135 477	A1
GB	2 403 063	A																	
US	5 017 780	A																	
US	4 072 862	A																	
WO	91/ 03 071	A1																	
WO	2007/ 044 696	A1																	
WO	2011/ 135 477	A1																	

(54) Bezeichnung: **Zylindrisches mehrfach reflektierendes Flugzeitmassenspektrometer**

(57) Hauptanspruch: Mehrfach reflektierendes Flugzeitmassenspektrometer (11), umfassend:
 eine gepulste Quelle (15), umfassend eine gepulste Ionenquelle oder einen gepulsten Konverter,
 mindestens zwei parallele elektrostatische Ionenspiegel (22), umfassend einen dazwischen beabstandeten feldfreien Raum (23), wobei jeder der Ionenspiegel (22) mindestens eine Spiegelelektrode mit Anziehungspotenzial aufweist, und wobei jeder der Ionenspiegel (22) einen inneren Ringelektrodensatz (22B) und
 einen Satz äußerer Ringelektroden (22A) zum Bilden eines zylindrischen Volumens zwischen dem Satz äußerer Ringelektroden und der inneren Ringelektrode umfasst, und wobei ferner ein mittlerer Radius (R_c) des zylindrischen Volumens größer als ein Sechstel der Distanz zwischen den äußeren Grenzen des Ionenspiegels (22) ist, wobei der innere Ringelektrodensatz (22B) und/oder der Satz äußerer Ringelektroden (22A) oder der feldfreie Raum eine Ringelektrode (25, 26) zur radialen Ionenablenkung aufweist; und wobei noch weiter einer der Ionenspiegel eine Hilfelektrode (25P) zum Begrenzen der Ionendivergenz in der tangentialen Richtung aufweist;
 wobei die Hilfelektrode (25P) eine räumlich modulierte Oberfläche aufweist,
 die sich in eine tangentiale Richtung erstreckt und eine wellige Oberfläche aufweist; und
 wobei die gepulste Quelle (15) zum Erzeugen von Ionen-

paketen mit dem Phasenraum in der tangentialen Richtung von weniger als $1 \text{ mm}^* \text{ Grad}$ eingerichtet ist.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die Erfindung betrifft allgemein das Gebiet der massenspektroskopischen Analyse und befasst sich insbesondere mit der Verbesserung der Empfindlichkeit und Auflösung von mehrfach reflektierenden Flugzeitmassenspektrometern.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Flugzeitmassenspektrometer (TOF MS) sind in der analytischen Chemie zur Identifizierung und quantitativen Analyse verschiedener Gemische weitverbreitet. Empfindlichkeit und Auflösung einer derartigen Analyse sind von großer praktischer Bedeutung. Zur Erhöhung der Auflösung von TOF MS offenbart US 4 072 862 A, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen wird, einen Ionenspiegel zur Verbesserung der Flugzeitfokussierung in Bezug auf die Ionenenergie. Um ein TOF MS für kontinuierliche Ionenstrahlen zu verwenden, offenbart die WO 9103071 A1, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen wird, ein Schema der orthogonalen gepulsten Beschleunigung (OA). Da die Auflösung von TOF MS mit der Flugbahn zunimmt, wurden Multipass-Flugzeitmassenspektrometer (M-TOF MS) umfassend mehrfach reflektierende (multi-reflecting) (MR-TOF) und Multiturn- (Mehrgang) (MT-TOF) -Massenspektrometern vorgeschlagen. SU 1725289 A1, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen wird, stellt ein MR-TOF MS mit gefalteter (folded) Bahn unter Verwendung von zweidimensionalen gitterlosen und planaren Ionenspiegeln vor. Die GB 2403063 A und die US 5 017 780 A, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen werden, offenbaren einen Satz periodischer Linsen für die räumliche Eingrenzung von Ionenpaketen innerhalb des zweidimensionalen MR-TOF. Die WO 2007044696 A1, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen wird, schlägt ein Schema mit doppelter orthogonaler Injektion zur Verbesserung der OA-Effizienz vor. Trotzdem bleibt der Duty Cycle des OA-MR-TOF unter 1 %.

[0003] In der mitanhängigen Anmeldung PCT-Anmeldung Nr. PCT/IB2010/051617 bzw. WO/2010/119408 A1, die hierin durch Bezugnahme eingeschlossen wird, wird ein Verfahren zur Analyse einer Fluidprobe mit organischen Mikroobjekten offenbart, bei dem eine Vorrichtung zur Konzentrierung der Mikroobjekte vorgesehen ist und die der Übertragung der Mikroobjekt zu einer anderen Vorrichtung dient. Die Ionenstrahleingrenzung (ion beam confinement) ist in der tangentialen Richtung nicht wesentlich. Darüber hinaus offenbart die Druckschrift WO 2011/135477 A1 ein mehrfach reflektierendes Flugzeitmassenspektrometer, umfassend eine gepulste Quelle, umfassend eine gepulste

Ionenquelle oder einen gepulsten Konverter, mindestens zwei parallele elektrostatische Ionenspiegel, umfassend einen dazwischen beabstandeten feldfreien Raum, wobei jeder der Ionenspiegel einen inneren Ringelektrodensatz und einen Satz äußerer Ringelektroden zum Bilden eines zylindrischen Volumens zwischen dem Satz äußerer Ringelektroden und der inneren Ringelektrode umfasst.

[0004] Die mehrfach reflektierenden TOF-Systeme vom Stand der Technik, Obiges zusammenfassend, verbessern die Auflösung, begrenzen aber den Duty Cycle von gepulsten Convertern. Daher besteht ein Bedarf zur Verbesserung der Empfindlichkeit und der Auflösung von MR-TOF.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die Erfindung ist definiert durch das mehrfach reflektierende Flugzeitmassenspektrometer nach Anspruch 1 und dem Verfahren zur Massenspektrometrie nach Anspruch 8. Der Erfinder hat erkannt, dass die Kombination von Duty Cycle und Auflösung von mit parallelen Ionenspiegeln gebauten MR-TOF durch Kombinieren mehrerer Verbesserungsschritte beträchtlich (etwa um das Zehnfache) verbessert werden kann:

- (i) Verwenden einer zylindrischen Topologie des Analysators, hergestellt durch Wickeln (wrapping) eines planaren Analysators zu einem Zylinder, der die verfügbare Länge in einer sogenannten Drift-(Z-)Richtung, die hierin auch als tangential Richtung bezeichnet wird, beträchtlich verlängert,
- (ii) Reduzieren von Wirkungen der Analysatorkrümmung durch Verwenden eines ausreichend großen Verhältnisses (wenigstens ein Sechstel) des Zylinderkrümmungsradius zur Distanz zwischen Ionenspiegelkappen (cap-to-cap distance),
- (iii) Aufrechterhalten eines ausreichend kleinen Neigungswinkels (4 Grad für Auflösung über 100.000) der mittleren Ionenflugbahn zur X-Richtung (Richtung der Reflexionen),
- (iv) beträchtliches Reduzieren von Wirkungen der Analysatorkrümmung durch Verwenden wenigstens einer Ringelektrode zur radialen Ablenkung und Einstellen dieser Ablenkung derart, dass Ionenpakete an der Achse der Ionenspiegel verzögert werden,
- (v) Begrenzen der Ionenpaketbreite in der radialen (Y-) Richtung und Verlängern von Ionenpaketen in der tangentialen (Z-) Richtung, um Y-bezogene Aberrationen zu reduzieren, während der Duty Cycle gepulster Quellen und die Raumladungsaufnahme des Analysators verbessert wird,

(vi) Bereitstellen mehrerer Maßnahmen und Mittel zum Reduzieren der Ionenstrahldivergenz in der tangentialen (Z-) Richtung, während eine Z-Länge von Ionenpaketen von 10 - 20 mm beibehalten wird,

(vii) Begrenzen der Ionenpaketdivergenz in der Z-Richtung innerhalb des Analysators entweder durch einen Satz von periodischen Schlitzen oder vorzugsweise durch eine schwache periodische Linse, wobei die Brennweite wenigstens zweimal so groß wie die Kappe/Kappe-Distanz ist; derartige Linsen können entweder durch schwache Z-Modulation des Ionenspiegelfelds oder durch einen Satz periodischer Linsen innerhalb des Drift-Raums hergestellt werden.

[0006] Der Erfinder erkennt auch, dass im Gegensatz zu früheren, planaren, MR-TOF eine bedeutende Verschiebung auftritt, in der Analysatoraberrationen dominant werden. Die Erfindung schlägt mehrere Verbesserungen von Ionenspiegeleigenschaften vor, die sich speziell für Ionenpakete eignen, die in der Y-Richtung schmal sind.

[0007] Die beträchtliche Verlängerung der Driftlänge innerhalb eines zylindrischen TOF-Analysators erlaubt den Aufbau eines umfassenden Tandem-TOF-Spektrometers innerhalb eines einzelnen Analysators, wobei zwei TOF-Spektrometer Abschnitte des zylindrischen MR-TOF nutzen. Um das differentielle Pumpsystem zu vereinfachen, wird eine oberflächeninduzierte Dissoziation (SID) eingesetzt. Im Folgenden werden nun verschiedene Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung nur zu Veranschaulichungszwecken und in Bezug auf die Begleitzeichnungen beispielhaft beschrieben, in denen:

Fig. 1 ein planares mehrfach reflektierendes Flugzeitmassenspektrometer (des Stands der Technik) abbildet,

Fig. 2 eine Ausgestaltung eines zylindrischen MR-TOF zeigt,

Fig. 3 eine Ausgestaltung mit einem gekippten orthogonalen Beschleuniger, gefolgt von Ionenpaketlenkung, zeigt, wobei in der abgebildeten Ausgestaltung der Beschleuniger tangential ausgerichtet ist,

Fig. 4 eine Ausgestaltung eines Ionenspiegels für eine Energiefokussierung hoher Ordnung zeigt,

Fig. 5 ein mechanisches Konzept einer Ausgestaltung des zylindrischen MR-TOF darstellt,

Fig. 6 ein Diagramm einer Ausgestaltung eines Tandem-Massenspektrometers auf Basis von zwei beispielhaften TOF-Stufen innerhalb eines einzelnen zylindrischen MR-TOF zeigt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0008] Mit Bezug auf **Fig. 1** wird ein planares mehrfach reflektierendes Flugzeitmassenspektrometer 11 gezeigt, das zwei parallele gitterlose Ionenspiegel 12, die durch einen feldfreien Raum 13 und einen Satz periodischer Linsen 14 in dem genannten feldfreien Raum getrennt sind, eine gepulste Ionenquelle 15 und einen Detektor 16 aufweist. Jeder Spiegel 12 umfasst wenigstens vier Plattenelektroden mit rechteckigem Fenster, wobei eine davon (Spiegellinse 12L genannt) auf ein beschleunigendes Potenzial eingestellt ist derart, dass eine Flugzeit-Fokussierung mit zumindest dritter Ordnung in Bezug auf Energiestreuung und mit mindestens zweiter Ordnung in Bezug auf kleine Abweichungen in Raum-, Winkel- und Energiestreungen von Ionenpaketen einschließlich Kreuz-Terme (cross terms) ermöglicht wird.

[0009] In Betrieb erzeugt die Ionenquelle 15 Ionenpakete 17 und emittiert sie bei einem Neigungswinkel α (relativ zur X-Achse) mit einer Winkel-Ionenstreuung $\Delta\alpha$. Ionen erfahren zwischen den Spiegeln 12 mehrfache Reflexionen, während sie langsam in der Drift-Z-Richtung driften, sodass sie Zickzack-Flugbahnen zum Detektor 16 hin bilden. Die Ionenpakete werden trotz Winkel- und Energiestreuung von dem Satz periodischer Linsen 14 eingegrenzt. Um für einen kleinen Neigungswinkel zu sorgen, wird die gepulste Ionenquelle gekippt und die Ionenpakete werden dann an der Quelle vorbei gelenkt. Die Ionenpakete 17 werden in der Y-Richtung verlängert, um den Duty Cycle der gepulsten Quelle zu verbessern. Wenn die Pakete in der Z-Richtung verlängert würden, würde das eine lange Drift-Dimension und eine unangemessene Größe des planaren Analysators zum Erreichen der Auflösung in der Größenordnung von 100.000 erfordern.

[0010] In dem im Handel erhältlichen Instrument Citius von der LECO Corp weist das planare MR-TOF eine Vakuumkammer mit 600 mm langer und 250 mm breiter Kammer auf. Eine Auflösung von 50.000 wird bei einer gefalteten Flugbahn von 16 m und Ionenpaketen von einer Y-Größe von 6 mm erreicht. Kurze Ionenpakete und eine lange Flugbahn begrenzen den Duty Cycle auf unter 0,5 %.

Zylindrischer HRT-Analysator

[0011] Zur Verbesserung von Auflösung und Empfindlichkeit eines MR-TOF wird der Analysator in einer Ausgestaltung zu einem Zylinder gewickelt und Ionenpakete werden längs der Drift-Richtung ausgerichtet. Andere Analysatorverbesserungen und -konfigurationen können wie unten besprochen vorgesehen werden.

[0012] Eine Ausgestaltung eines zylindrischen HRT 21, Bezug nehmend auf **Fig. 2**, umfasst zwei parallele und koaxiale Ionenspiegel 22, die durch einen feldfreien Raum 23, einen Satz periodischer Linsen oder einen Satz periodischer Schlitze 24 getrennt sind. Wie abgebildet, kann jeder Spiegel 22 zwei koaxiale Elektrodensätze 22A und 22B aufweisen. In einer Ausgestaltung weist jeder Elektrodensatz 22A und 22B jeweils wenigstens drei Ringelektroden mit verschiedenen Potenzialen auf, die am Spiegeleingang eine beschleunigende Linse bilden, um eine Flugzeit-Fokussierung mit mindestens dritter Ordnung in Bezug auf Energiestreuung und mit mindestens zweiter Ordnung in Bezug auf kleine Abweichungen in Raum-, Winkel- und Energiestreuerungen von Ionenpaketen einschließlich Kreuz-Terme zu ermöglichen. Des Weiteren weist in einer Ausgestaltung wenigstens einer der Elektrodensätze 22A oder 22B eine zusätzliche Ringelektrode 25 zur radialen Ionenablenkung auf. In einer weiteren Ausgestaltung können radial ablenkende Ringelektroden 26 in freien Raum, aber in unmittelbarer Nähe zu dem Ionenspiegel gesetzt werden. Erfindungsgemäß wird anstelle der Verwendung periodischer Linsen oder Schlitze 24 wenigstens ein Ionenspiegel in der tangentialen Richtung räumlich moduliert, durch Ausbilden einer welligen Oberfläche an einer der Spiegelelektroden 22P oder durch Einführen einer periodisch strukturierten Hilfelektrode 25P.

[0013] Verglichen mit planaren Analysatoren 11 vom Stand der Technik, verlängert der zylindrische Analysator 21 die kreisförmige Z-Richtung mithilfe kompakter Analysatoreinhausung. Um in einer Anordnung zusätzliche Aberrationen im Zusammenhang mit zylindrischer Geometrie zu vermeiden, sollte der Radius R_c des zylindrischen Feldvolumens größer als ein Sechstel der Kappe/Kappe-Distanz L sein und der Ionenneigungswinkel α zur X-Achse sollte kleiner als 3 Grad sein, um eine Aberrationsbegrenzung der Auflösung über 100.000 bereitzustellen. In der Darstellung wird die Relation zwischen dem maximalen Winkel und dem Verhältnis R/L gezeigt. Um die zylindrischen Aberrationen zu reduzieren, kann der Ablenkungswinkel des Weiteren eingestellt werden, um eine Ionenreflektion präzise nahe der Achse der Ionenspiegel bereitzustellen, was von der grafischen Darstellung veranschaulicht wird, die die maximal erreichbare Auflösung gegenüber dem Ablenkungswinkel für einen speziellen zylindrischen Analysator mit $L = 600$ mm und $R_c = 110$ mm für Ionenpakete mit Anfangsstreuerungen $dY = \text{mm}$, $dZ = \text{mm}$, $a = \text{mrad}$, $da = \text{mrad}$, $dK = \text{eV}$ zeigt.

Verbesserte Ionenspiegel für zylindrische HRT

[0014] Um eine Aberrationsgrenze von mindestens 100.000 aufrecht zu erhalten, erfüllt die bevorzugte Geometrie von Ionenspiegeln die folgenden Bedingungen:

- jeder Spiegel umfasst wenigstens vier (4) Elektrodenpaare, wobei jedes Paar koaxial ausgerichteten Ringen, einem äußeren und einem inneren, entspricht, die durch einen Spalt zwischen den Elektroden getrennt sind,
- wenigstens eine Spiegel(linsen)elektrode ist auf dem Anziehungspotenzial relativ zum feldfreien Raum, das wenigstens höher als die mittlere Ionenenergie pro Ladung ist,
- die Länge der genannten Spiegellinsenelektrode verglichen mit dem Spalt G zwischen Elektroden ist wenigstens zweimal so groß.

[0015] Das Verhältnis des Spalts G zwischen Elektroden zur Kappe/Kappe-Distanz L beträgt zwischen 0,025 und 0,05. In einer Ausgestaltung ist das G/L -Verhältnis 0,0382. Die von dem G/L -Verhältnis abhängige optimale Größe von Elektroden und ihren Potenzialen wird unten beschrieben.

[0016] Zylindrische Spiegel können die folgenden Aberrationseigenschaften besitzen:

[0017] Räumliche und chromatische Fokussierung:

$$(y|\beta) = (y|\delta) = 0; (y|\beta\beta) = (y|\beta\delta) = (y|\delta\delta) = 0$$

$$(\beta|y) = (\beta|\delta) = 0; (\beta|yy) = (\beta|y\delta) = (\beta|\delta\delta) = 0$$

[0018] Flugzeit-Fokussierung erster Ordnung

$$(T|y) = (T|\beta) = (T|\delta) = 0$$

[0019] Flugzeit-Fokussierung zweiter Ordnung, einschließlich Kreuz-Terme

$$(T|\beta\beta) = (T|\beta\delta) = (T|\delta\delta) = (T|yy) = (T|y\beta) = (T|y\delta) \sim 0$$

[0020] Und Zeit-pro-Energie-Fokussierung fünfter Ordnung

$$(T|\delta) = (T|\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta\delta) = (T|\delta\delta\delta\delta\delta) = 0$$

[0021] Der zylindrische Spiegel mit geometrischen Parametern planarer Spiegel könnte durch Abstimmen von Potenzialen auf die gleiche Leistung gebracht werden.

Ionenquellen für zylindrische HRT

[0022] Die hierin offenbarten Anordnungen sind auf verschiedene intrinsisch gepulste Ionenquellen, wie MALDI, DE MALDI, SIMS, LD oder EI mit gepulster Extraktion, anwendbar.

[0023] Verschiedene kontinuierliche oder quasi-kontinuierliche Quellen können verwendet werden, wenn ein gepulster Konverter, wie etwa ein orthogo-

naler gepulster Beschleuniger (OA) oder eine Hochfrequenzfalle mit Ionenakkumulierung und gepulstem Ausstoß (Fallenkonverter) verwendet werden. Die Gruppe der orthogonalen Beschleuniger (OA) kann derartige Konverter umfassen wie: ein Paar gepulster Elektroden mit einem gitterbedeckten Fenster in einer Elektrode davon, einen gitterlosen OA, der Platten mit Schlitzen verwendet, eine Durchgangs-HF-Ionenführung mit gepulster orthogonaler Extraktion und eine elektrostatische Ionenführung mit gepulster orthogonaler Extraktion zusammen. Die Gruppe der Fallen-Konverter umfasst: eine HF-Ionenführung mit einem axialen Potenzialtopf und mit Extraktion mit gepulster Spannung; und eine lineare Ionenfalle mit radialem Pulsausstoß. In einer Ausgestaltung weist jeder gepulster Konverter ferner eine vorgeschaltete Gas-HF-Ionenführung (RFG), wie etwa einen HF-Ionentrichter, einen HF-Ionen-Mehrpole, vorzugsweise mit einem axialen Feldgradienten, einen HF-Ionenkanal; und eine HF-Anordnung von Ionen-Mehrpole oder Ionenkanälen auf. Vorzugsweise weist die genannte Gas-HF-Ionenführung ein Mittel für die Ionenakkumulierung und die gepulste Extraktion eines Ionenbündels auf, wobei die genannte Extraktion mit den OA-Impulsen synchronisiert ist. Die Variierung der Ionenakkumulationszeit ermöglicht die Einstellung der Signalintensität, wodurch der dynamische Bereich des MR-TOF verbessert wird.

[0024] Um den kleinen Neigungswinkel α (1 bis 3 Grad) der Ionenflugbahn in dem MR-TOF-Analysator zu berücksichtigen, sollten spezielle Maßnahmen ergriffen werden, um (a) den Neigungswinkel anzuordnen, ohne die Ionenpakete-Zeitfront zu kippen, und (b) räumliche Interferenzen der Ionenquelle oder des Konverters mit den Ionenpaketen nach der ersten Reflexion durch den Ionenspiegel zu vermeiden. In einem Verfahren wird die Ionenquelle oder der Konverter aus der X-Z-Symmetrieachse des Analysators verlagert und die Ionenpakete werden von wenigstens einem gepulsten Deflektor auf die genannte X-Z-Symmetrieachse zurückgeführt. Bei einem anderen Verfahren wird die parallele Emissionsquelle (wie etwa MALDI, SIMS, Ionenfalle mit radialem Ausstoß) im Winkel $\alpha/2$ gekippt und dann werden die Ionenpakete im Winkel $\alpha/2$ vorwärts gelenkt, um den Ionenneigungswinkel α zu der Achse X anzuordnen. Das Verfahren ermöglicht eine Ionenpaket-Anfangsneigung, die gleich dem Neigungswinkel der Ionenflugbahn innerhalb des Analysators ist.

[0025] Ein spezielles Verfahren, mit Bezug auf **Fig. 3**, eignet sich für OA-gepulste Konverter 48, die Ionen mit dem Neigungswinkel $90-\beta$ relativ zu dem ankommenden kontinuierlichen Ionenstrahl emittieren. Der Winkel β wird von Beschleunigungsspannungen in einem kontinuierlichen Ionenstrahl U_z und bei gepulster Beschleunigung U_x definiert: $\beta =$

$(U_z/U_x)^{1/2}$. Bei diesem Verfahren wird der OA 48 im Winkel γ (relativ zur Z-Achse) umgekehrt gekippt und die Ionenpakete werden dann, nach wenigstens einer Ionenreflexion innerhalb des Analysators, im Winkel γ umgekehrt gelenkt, wobei der Winkel $\gamma = (\beta - \alpha)/2$ ist. Die Neigung und die Lenkung kompensieren wechselseitig die Drehung der Zeitfront. Eine größere Ionenverschiebung des OA stellt mehr Raum für den OA bereit.

Divergenz von Ionenpaketen

[0026] In einer Ausgestaltung könnten Ionenpakete durch einen Satz periodischer Schlitze oder durch räumlich modulierte (aber im Verhältnis zur Zeit statische) elektrische Felder von Ionenspiegeln entlang der Hauptflugbahn eingegrenzt werden. Um eine Auflösung auf dem Niveau über 100.000 zu erhalten, wird noch bevorzugt, diese Mittel zur räumlichen Fokussierung nur für die Kompensation mechanischer Unvollkommenheiten und elektrischer und magnetischer Streufelder zu behalten und nicht für die starke Fokussierung von Ionenpaketen. Simulationen deuten darauf hin, dass sowohl räumlich modulierte Felder als auch die periodischen Linsen eine Brennweite haben sollten, die wenigstens zweimal so lang wie die Kappe/Kappe-Distanz des HRT ist. Andererseits deutet die Analyse von mehreren praktischen gepulsten Quellen und Konvertern an, dass die Ionenpakete mit einer niedrigen Winkeldivergenz unter 1 mrad ausgebildet werden könnten, was die Verwendung von MR-TOF-Analysatoren mit schwacher räumlicher Fokussierung in der tangentialen Z-Richtung erlaubt. Für mehrere Ionenquellen ist die geschätzte Emittanz in zwei Querrichtungen $\theta_1 \text{ mm}^2 \text{ eV}$:

- Für DE MALDI-Quelle $\theta < 1 \text{ mm}^2 \text{ eV}$ für $M/z < 100 \text{ kDa}$ bei $< 200 \text{ m/s}$ Radialgeschwindigkeit;
- Für OA-Konverter nach der HF-Führung: $\theta < 0,1 \text{ mm}^2 \text{ eV}$ bei thermischer Ionenenergie in RFQ;
- Für gepulste HF-Falle: $\theta < 0,01 \text{ mm}^2 \text{ eV}$ für $M/z < 2 \text{ kDa}$ bei thermischer Ionenenergie.

[0027] Die überraschend kleine Emittanz erscheint bedingt durch die kleine Quergröße der anfänglich gebildeten Ionenpakete unter 0,1 mm. Im Fall von radialsymmetrischen Ionenquellen kann die maximale Emittanz von $1 \text{ mm}^2 \text{ eV}$ in eine Winkel-Raum-Divergenz kleiner als $D < 20 \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ durch Beschleunigung der Ionenpakete auf 10 keV Energie umgewandelt werden. Diese Divergenz kann durch ein Linsensystem ordnungsgemäß auf weniger als $2 \text{ mm} \cdot 10 \text{ mrad}$ Divergenz in der ZY-Ebene rückgebildet werden, die von Ionenspiegeln toleriert wird, und auf weniger als $20 \text{ mm} \cdot 1 \text{ mrad}$ in der XZ-Ebene, was durch den elektrostatischen MR-TOF-Analysator ohne Ionenverluste und ohne zusätzliche

starke Refokussierung in der Z-Richtung übertragen werden könnte.

Besonderes Beispiel für ein zylindrisches HRT Massenspektrometer

[0028] Bezug nehmend auf **Fig. 4** wird ein besonderes Beispiel für ein zylindrisches HRT mit den im Analysatorschema bezeichneten Größen und Spannungen gezeigt. Wie abgebildet, ist der Analysator mit einem gekippten orthogonalen Beschleuniger gekoppelt.

[0029] In **Fig. 5** wird eine Ausgestaltung eines zylindrischen HRT-Analysators 61 abgebildet, der Scheibenelektroden (lathe plate electrodes) 62, präzise Keramik-Abstandshalter 63, Erdungsstäbe 64 für die axiale Elektrodenausrichtung, Spannstäbe 65, Basisflansch 66, Abstandsbolzen oder Flugzeitröhren 67 mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten und zylindrische nichtrostende Vakuumkammer 68 verwendet. Der Stapel der Ionenspiegel Elektroden wird von Abstandshaltern 62 präzise beabstandet, von den Erdungsstäben 63 (zum Beispiel aus Vespel für Vakuumverträglichkeit hergestellt) axial ausgerichtet und von den Stäben 65 festgespannt, um die Spiegelanordnung 62A zu bilden. Die Spiegelanordnungen 62A werden über thermisch stabile Präzisionslängen-Abstandsbolzen 67 auf den Basisflansch 66 gesetzt, wodurch eine Analysatoranordnung 61A gebildet wird. Die Vakuumkammer 68 ist oben auf der Analysatoranordnung angebracht. In einer besonderen Ausgestaltung ist ein orthogonaler Beschleuniger 69 an der Analysatoranordnung angebracht (zur exakten relativen Positionierung), während die vorgeschaltete Ionoptik (IOS) ein Mittel zur Ionenstrahllenkung aufweist, um unter Ausgleichen möglicher mechanischer Ausrichtungsfehler zwischen der IOS und dem OA eine ausgerichtete Einführung des kontinuierlichen Ionenstrahls in den OA 69 zu gewährleisten. In einer weiteren besonderen Ausgestaltung wird ein Ionenfallengepulster Konverter 70 außerhalb der Vakuumkammer 68 positioniert und Ionenpakete werden über einen gepulsten Abschnitt des Ionenspiegels 62P eingeführt.

Tandems

[0030] Das zylindrische HRT (CHRT) verbessert die Tandem-Massenspektrometrie in mancherlei Hinsicht in derartigen Kombinationen, wie etwa Tandem mit verschiedenen Typen von MS1 und CHRT als MS2 (MS-CMRT), Ionenmobilitätsspektrometer mit CHRT (IMS-CMRT), umfassendes TOF-TOF für die parallele MS-MS-Analyse (CTT), MS CTT und IMS CTT. Die meisten Tandem-Massenspektrometer setzen zwischen zwei MS-Stufen eine Ionenfragmentierung voraus. Die Fragmentierung kann Fragmentierungsverfahren vom Stand der Technik, wie

kollisionsinduzierte Dissoziation (CID), oberflächeninduzierte Dissoziation (SID), photoinduzierte Dissoziation (PID), Elektronentransfer-Dissoziation (ETD), Elektroneneinfang-Dissoziation (ECD) und Fragmentierung durch erregte Rydberg-Atome oder Ozon, einsetzen. Es wird erwartet, dass diese Tandems mit Voraus-Probentrennungen, wie Flüssigkeitschromatographie (LC), Gaschromatographie (GC), Elektrophorese (CE), wie auch mit Tandemchromatographischen Trennungen wie LC-CE und GCxGC, kompatibel sind.

[0031] Ein Aspekt des Betriebs von Tandems ist die Fähigkeit, am gepulsten Konverter eine schnelle (100 - 200 kHz) Puls Codierung anzulegen. Das Verfahren schnell codierter Impulse umfasst die Erzeugung einer wiederholbaren Intervallreihe mit eindeutigen Zeitintervallen zwischen jedem Impuls. So erhaltene verschränkte Spektren (von verschiedenen Starts) werden dann auf der Basis der Kenntnisse von den Intervallen decodiert. Das Verfahren eignet sich besonders für Tandems, wobei reguläre Spektren (mit individuellem Start) viel spärlicher (weniger mit Peaks besiedelt) sind. Dann kann die Decodierung schwache Serien bei sehr geringer Intensität entsprechend etwa 5 - 8 Ionen rückgewinnen. Der zylindrische Analysator verbessert die Decodierungseffizienz, da die Zahl der Impulse pro Flugzeit im Analysator proportional zur Duty Cycle Verstärkung abfällt, verglichen mit dem planaren MR-TOF etwa um das Zehnfache. Dies verlangsamt aber nicht die Frequenz der Startimpulse, da die Duty Cycle Verstärkung hauptsächlich aufgrund einer schnelleren Flugzeit gewonnen wird, die aufgrund geringerer Analysatoraberrationen möglich wird.

[0032] Zylindrisches HRT bahnt den Weg für eine neue Vorrichtung - ein in einem einzelnen Analysator gebautes umfassendes TOF-TOF- (CTT) -Massenspektrometer. Eine Ausgestaltung des CTT 71, mit Bezug auf **Fig. 6**, weist eine Ionenfalle 72, einen zylindrischen mehrfach reflektierenden Analysator 73 mit einem Satz periodischer Linsen 74, einer reflektierenden Endlinse 75, einem zeitgesteuerten (timed) Ionenauswahl-Gate (TSG) 76, einer Zelle für oberflächeninduzierte Dissoziation (SID) 77, in den Analysator 73 eingesetzt, und einen Ionendetektor 78. Wahlweise weist das CTT-Spektrometer ferner einen Voraus-Massenseparator 79 (wie ein analytisches Quadrupol), eine zweite Fragmentierungszelle 80 zwischen dem Massenseparator 79 und der Falle 72 und einen Hilfsdetektor 78A auf.

[0033] Im Betrieb empfängt die Ionenfalle 72 einen kontinuierlichen Strom von Ionen, fängt sie ein und pulst sie mit der erwarteten Periode von 1 - 2 ms, die für das Dämpfen der Ionen in der Falle ausreicht, in den zylindrischen Analysator aus. Die Falle kann eine axial oder radial ausstoßende Ionenfalle sein. In

einer Ausgestaltung werden Ionen über einen gepulsten Abschnitt in einem Ionenspiegel injiziert. Sobald Ionen vom gegenüberliegenden Spiegel zurückprallen, wird die Spannung des gepulsten Abschnitts wieder in das normale TOF-System zurückversetzt. Ionen werden mit einem kleinen Neigungswinkel (wie etwa ein Grad) injiziert, der mit der dichten Beabstandung (pitch) (10 mm) der periodischen Linse 74 übereinstimmt. Bei einem zentralen Durchmesser von 220 mm ist der Umfang der periodischen Linse 690 mm. Etwa 50 Reflexionen nach dem Ioneneintritt wird eine Endlinse 75 gesetzt, die die Ionenbewegung durch Lenken der Ionenpakete für ein Grad ständig umkehrt. Ionenpakete treten durch den Analysator wieder durch die gleichen 50 Linsen hindurch und erreichen ein zeitgesteuertes Gate 76, gefolgt von einer Zelle für oberflächeninduzierte Dissoziation (SID) 77. Das zeitgesteuerte Gate 76 und die Zelle 77 können um den Raum einen Pitch-Abstand voneinander getrennt sein, um eine weitere Ionenreflexion zwischen den Bausteinen zu erlauben.

[0034] Angesichts der unten beschriebenen Bestimmungen über die periodische verschränkte zeitgesteuerte Ionenauswahl prallt ein Paket von Mutterionen (parent ions) mit mäßiger Ionenenergie zwischen 10 und 100 eV auf den Detektor und erzeugt auf diese Weise Fragment-Ionen aus aufprallenden Mutterionen. Nach einer Verzögerung wird ein gepulstes Spannungssignal an die Zelle angelegt, um ein kurzes Ionenpaket von Sekundärionen (secondary ions) zu extrahieren. Entweder wird die SID-Zelle um das genannte eine Grad gekippt oder ein zusätzlicher Lenkimpuls wird an der Zelle vorbei angelegt, um die Sekundärionen durch denselben mehrfach reflektierenden Analysator hindurch und zum Detektor 78 hin zu leiten. Die Sekundärionen werden während des Flugs zwischen der SID-Zelle 77 und dem Detektor 78 innerhalb desselben CHRT-Analysators zeitlich getrennt. Die Zahl der Reflexionen könnte je nach der gewünschten Auflösung in der zweiten MS-Stufe gewählt werden.

[0035] Lassen Sie uns deutlichheitshalber einmal einen Fall mit einzelner Spiegelreflexion innerhalb der MS2-Stufe wählen, von dem erwartet wird, dass er eine Auflösung zwischen 1.000 und 3.000 ergibt. In dieser Anordnung ist die Flugbahn innerhalb der zweiten Stufe 100-mal kleiner als in der ersten Stufe der Vorläufer- bzw. Muttertrennung. Daher könnte man für jedes Mutterionen (parent ion) bei jedem einzelnen Impuls der Konverter-Ionenfalle 72 nicht überlappende Fragment-Spektren gewinnen. Das Verfahren schließt Ionenverluste der Vorläuferionenauswahl aus, die in konventionellen MS-MS-Methoden vorhanden sind, allerdings bei niedriger Zeitauflösung ($R=100$) der Vorläuferionenauswahl.

[0036] Beim allgemeinsten Betriebsverfahren wird die Auflösung der Vorläuferauswahl durch periodisch angelegte Impulse am TSG 75 verbessert, und wobei das Gitter (grid) von TSG-Impulsen um einen Bruchteil der TSG-Periode zwischen Spektrenerfassungen verschoben wird. Derartiges Überlappen (interleaving) bzw. Verschachteln von TSG-Impulsen verbessert die Auflösung der Vorläuferionenauswahl zulasten eines proportionalen Empfindlichkeitsverlustes. Verglichen mit sequentiellen Vorläuferauswahlverfahren, verbessert das beschriebene Verfahren der parallelen Analyse die Empfindlichkeit trotzdem um das 100-fache - Empfindlichkeitsverstärkung paralleler Analyse genannt. Verglichen mit CTT-Verfahren vom Stand der Technik innerhalb planarer MR-TOF verbessert das zylindrische MR-TOF die Empfindlichkeitsverstärkung proportional zur Ionenbahn im ersten TOF, d.h. etwa um das 3- bis 5-fache bei gleicher Analysatorgröße. Das hier vorgeschlagene Verfahren der Kombination von zwei MS-Stufen innerhalb eines Analysators reduziert insbesondere die Kosten des CTT.

[0037] Dieselbe Vorrichtung 71, wieder mit Bezug auf Fig. 6, kann ohne Rekonfiguration der Hardware in einer anderen Ausführung von MS-MS-MS eingesetzt werden. Bei dieser Ausführung werden Mutterionen im ersten MS 79, vorzugsweise einem analytischen Quadrupol, sequentiell ausgewählt und werden dann in der Fragmentierungszelle 80, vorzugsweise entweder einer CID- oder einer ETD-Zelle, der Fragmentierung unterzogen. Fragmentionen der ersten Generation (Tochterionen) werden dann von der Falle 72 zu gepulsten Ionenpaketen konvertiert. Die Tochterionen werden dann der oben beschriebenen Analyse im parallelen MS-MS-Betrieb unterzogen, um auf parallele Weise Spektren von Enkelionen (grand-daughter ions) zu erzeugen. Aufgrund der hohen Trennschärfe der dreifachen MS-MS-Analyse wird erwartet, dass das erste MS mit einem breiten Übertragungsfenster von 10 bis 20 amu betrieben werden kann, was die Ionenverluste bei der Vorläuferionenauswahl minimiert, während das CTT entweder mit TSG 75 oder bei niedrigem TSG-Verschränkungsfaktor (TSG-Überlappungsfaktor) betrieben werden könnte. Zusätzlich zur hohen Trennschärfe und Sicherheit der MS3-Analyse kann das Verfahren zusätzliche Informationen über die Zusammensetzung von Analytmolekülen ergeben.

[0038] Dieselbe Vorrichtung 71, wieder mit Bezug auf Fig. 6, kann ohne Rekonfiguration von Hardware in noch einer weiteren Ausführung eines sequentiellen MS-MS-Tandems eingesetzt werden. Bei dieser Ausführung werden Mutterionen im ersten Quadrupol-MS 79 ausgewählt, in der Zelle 80 fragmentiert und dann innerhalb des C-HRT-Analysators analysiert. Die rückseitige Linse 77 wird ausgeschaltet und Ionen treffen nach einem einzelnen Durchlauf

durch den Analysator auf den Hilfsdetektor 78A auf. Das Verfahren ermöglicht es, eine Fragmentanalyse hoher Auflösung im Bereich von 100.000 zu gewinnen, allerdings zulasten von Ionenverlusten bei der Vorläuferionentrennung.

[0039] Dieselbe Vorrichtung 71, wieder mit Bezug auf **Fig. 6**, kann in einer vierten Ausführung der sequentiellen MS-MS-Analyse mit hoher Auflösung in beiden MS-Stufen eingesetzt werden. Bei einer derartigen Ausführung werden Mutterionen im CHRT getrennt, vom TSG 75 ausgewählt, prallen auf SID-Zelle 77 auf und werden dann zum Hilfsdetektor 78A hin gelenkt, um für eine höhere Auflösung einen langen Ionendurchlauf für Sekundärionen durch den gesamten CHRT-Analysator zu erlauben. Die Ausführung kann durch eine weitere MS-Stufe im Voraus-Quadrupol ergänzt werden.

[0040] Die Erfindung beansprucht die neue Vorrichtung für die Mehrfachmodus-MS-MS-Analyse.

Patentansprüche

1. Mehrfach reflektierendes Flugzeitmassenspektrometer (11), umfassend:
eine gepulste Quelle (15), umfassend eine gepulste Ionenquelle oder einen gepulsten Konverter, mindestens zwei parallele elektrostatische Ionenspiegel (22), umfassend einen dazwischen beabstandeten feldfreien Raum (23), wobei jeder der Ionenspiegel (22) mindestens eine Spiegelelektrode mit Anziehungspotenzial aufweist, und wobei jeder der Ionenspiegel (22) einen inneren Ringelektrodenatz (22B) und einen Satz äußerer Ringelektroden (22A) zum Bilden eines zylindrischen Volumens zwischen dem Satz äußerer Ringelektroden und der inneren Ringelektrode umfasst, und wobei ferner ein mittlerer Radius (R_c) des zylindrischen Volumens größer als ein Sechstel der Distanz zwischen den äußeren Grenzen des Ionenspiegels (22) ist, wobei der innere Ringelektrodenatz (22B) und/oder der Satz äußerer Ringelektroden (22A) oder der feldfreie Raum eine Ringelektrode (25, 26) zur radialen Ionenablenkung aufweist; und wobei noch weiter einer der Ionenspiegel eine Hilfselektrode (25P) zum Begrenzen der Ionendivergenz in der tangentialen Richtung aufweist; wobei die Hilfselektrode (25P) eine räumlich modulierte Oberfläche aufweist, die sich in eine tangentiale Richtung erstreckt und eine wellige Oberfläche aufweist; und wobei die gepulste Quelle (15) zum Erzeugen von Ionenpaketen mit dem Phasenraum in der tangentialen Richtung von weniger als 1 mm° Grad eingrichtet ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei die Höhe der mindestens einen Spiegelelektrode mit Anzie-

hungspotenzial mindestens zweimal so groß wie ein Spalt zwischen dem Satz äußerer Ringelektroden (22A) und dem inneren Ringelektrodenatz (22B) ist.

3. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die gepulste Quelle (15) einen orthogonalen gepulsten Konverter umfasst, der aus der Gruppe ausgewählt ist umfassend: (i) einen orthogonalen gepulsten Beschleuniger (OA), (ii) einen gitterlosen orthogonalen gepulsten Beschleuniger, (iii) eine Hochfrequenz-Ionenführung mit gepulster orthogonaler Extraktion, (iv) eine elektrostatische Ionenführung mit gepulster orthogonaler Extraktion und (v) einen beliebigen der obigen Beschleuniger, dem eine vorgeschaltete Hochfrequenz-Ionenführung vorangestellt ist.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die gepulste Quelle (15) relativ zur Z-Achse gekippt ist und ein zusätzlicher Deflektor Ionenpakete nach mindestens einer Ionenreflexion innerhalb des Ionenspiegels mit demselben Winkel lenkt.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, ferner umfassend Mittel zur Ionenpaket-Refokussierung nach der Ionenquelle, um die Winkeldivergenz von Ionenpaketen nach der Ionenquelle auf unter 3 mrad zu reduzieren.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, ferner umfassend mindestens eine(n) aus der folgenden Gruppe: (i) eine SID-Zelle, (ii) ein zeitgesteuertes Ionenauswahlgate, (iii) eine rückseitige Lenkungslinse, (iv) einen Hilfsdetektor.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, ferner umfassend einen vorgeschalteten ersten Massen- oder Ionenmobilitätsseparator und eine Fragmentierungszelle.

8. Verfahren zur Massenspektrometrie, umfassend:
Erzeugen, durch eine gepulste Quelle (15), umfassend eine gepulste Ionenquelle oder einen gepulsten Konverter, von Ionenpaketen mit einem Phasenraum in der tangentialen Richtung von weniger als 1 mm° Grad,
Bereitstellen mehrerer Reflexionen von Ionenpaketen zwischen elektrostatischen Feldern von zwei parallelen elektrostatischen Ionenspiegeln (22), die durch einen feldfreien Raum (23) voneinander beabstandet sind, wobei jeder der elektrostatischen Ionenspiegel (22) einen inneren Ringelektrodenatz (22B) und einen Satz äußerer Ringelektroden (22A) aufweist, wobei jeder der Ionenspiegel (22) mindestens eine Spiegelelektrode mit Anziehungspotenzial aufweist,
Bereitstellen reflektierender Felder innerhalb eines Spalts zwischen dem Satz äußerer Ringelektroden

(22A) und dem inneren Ringelektrodensatz (22B), wobei die reflektierenden Felder eine zweidimensionale Struktur einer zylindrischen Symmetrie umfassen, und

wobei ein mittlerer Radius (R_c) des zylindrischen Volumens der reflektierenden Felder größer als ein Viertel des Abstands zwischen Außengrenzen der genannten reflektierenden Felder ist;

Bereitstellen einer radialen Ionenablenkung durch eine zusätzliche Ringelektrode (25), wobei der innere Ringelektrodensatz (22B) und/oder der Satz äußerer Ringelektroden (22A) die Ringelektrode (25) aufweist, oder durch eine im feldfreien Raum (23) angeordnete Ringelektrode (26); und

Begrenzen der Ionendivergenz in der tangentialen Richtung durch Modulieren einer Oberfläche von mindestens einer der Ringelektroden der Ionenspiegel, um eine wellige Oberfläche zu definieren.

9. Verfahren nach Anspruch 8, ferner umfassend:

Beschleunigen der Ionenpakete über ein Potenzial über 10 kV; und

Refokussieren der Ionenpakete nach der Ionenquelle, um die Winkeldivergenz von Ionenpaketen nach der Ionenquelle auf unter 3 mrad zu reduzieren.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, ferner umfassend:

paralleles Erhalten von Tandem-Massenspektren durch Auswählen von einem der folgenden Teilschritte:

(i) Auftreffen von Ionen bei einem Energiebereich von 10 bis 100 eV auf eine Oberfläche, um Fragment-Ionen zu bilden, und gepulstes Extrahieren der Fragment-Ionen in dasselbe elektrostatische Feld von zylindrischen Ionenspiegeln für die Flugzeitanalyse;

(ii) Zeitauswahl von Vorläuferionen durch verschachtelte Folgen periodischer Impulse mit Erfassung separater Fragmentspektren pro einzelner Zeitverschiebung von periodischen Auswahlimpulsen; und

(iii) Lenken von Ionenpaketen zur Umkehrung einer Drift-Richtung.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, ferner umfassend:

einen Schritt einer vorgeschalteten Massen- oder Ionenmobilitätstrennung gefolgt von einem Ionenfragmentierungsschritt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die genannten Schritte kombiniert werden, um wenigstens die folgenden Typen von Tandem-Massenspektrenanalyse zu implementieren: (i) sequentielle MS-MS-Analyse mit vorgeschalteter Massentrennung und Fragmentanalyse hoher Auflösung in den zylindrischen Feldern, (ii) MS zur dritten Ana-

lyse mit sequentieller vorgeschalteter Vorläufertrennung und nachfolgender paralleler MS-MS-Analyse in zylindrischen Feldern und (iii) sequentielle MS-MS-Analyse hoher Auflösung - beide innerhalb zylindrischer Felder und mit Ionendurchgang durch den Großteil des zylindrischen Feldumfangs bereitgestellt.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

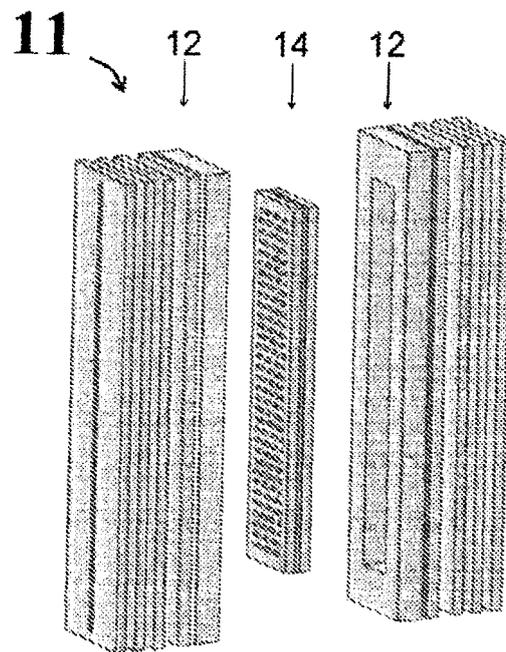
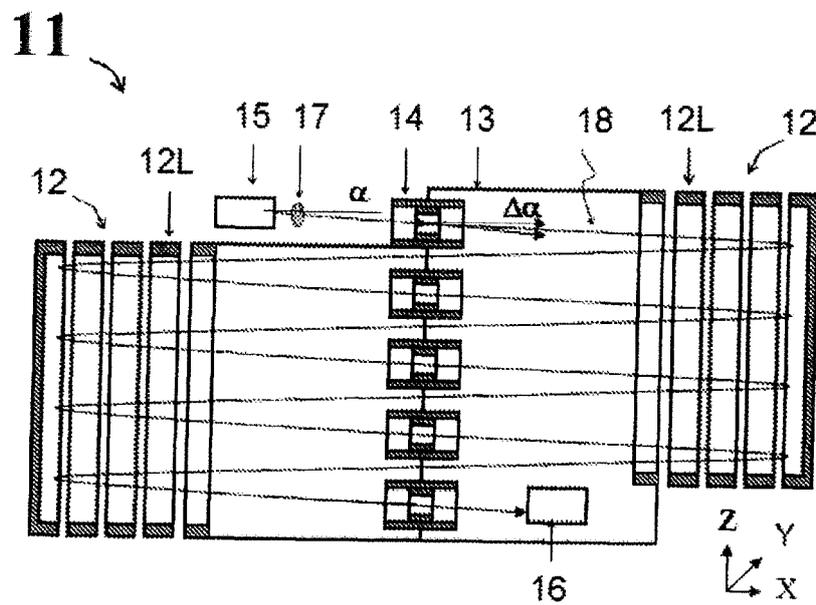


Fig.1 (Stand der Technik)

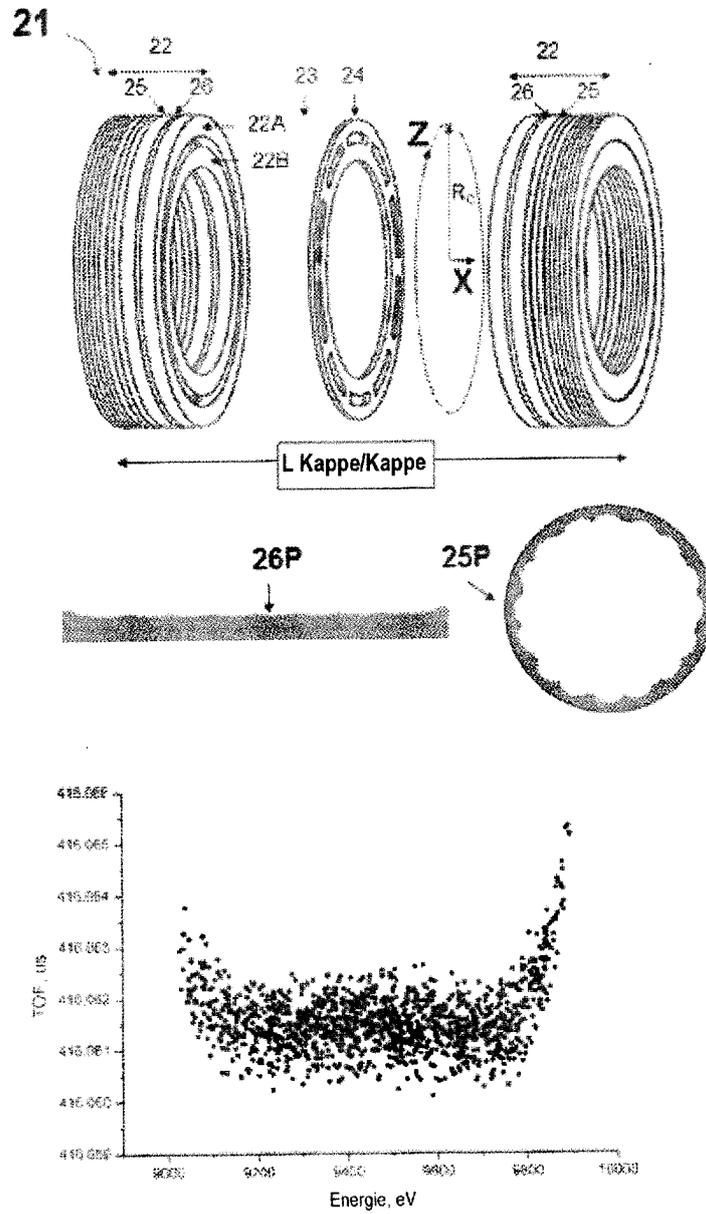


Fig.2

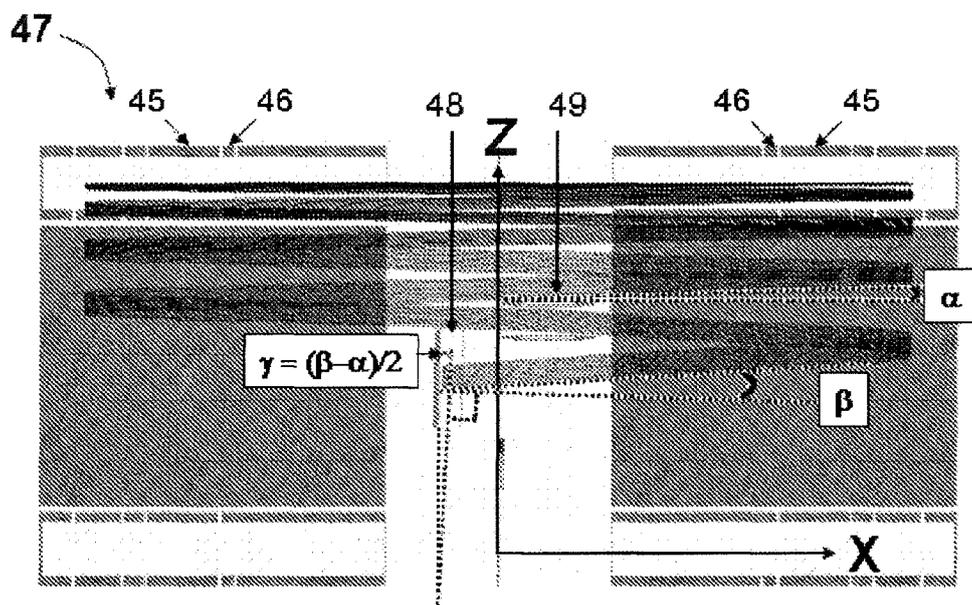


Fig.3

3-Spannungs-Spiegel
 5. Ordnung $T|K5=0$; niedriger $T|YYK$

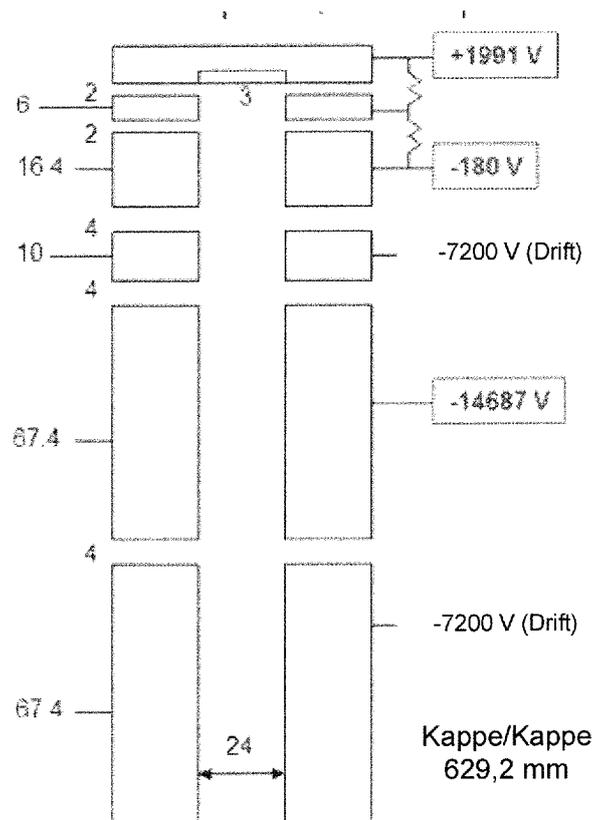


Fig.4

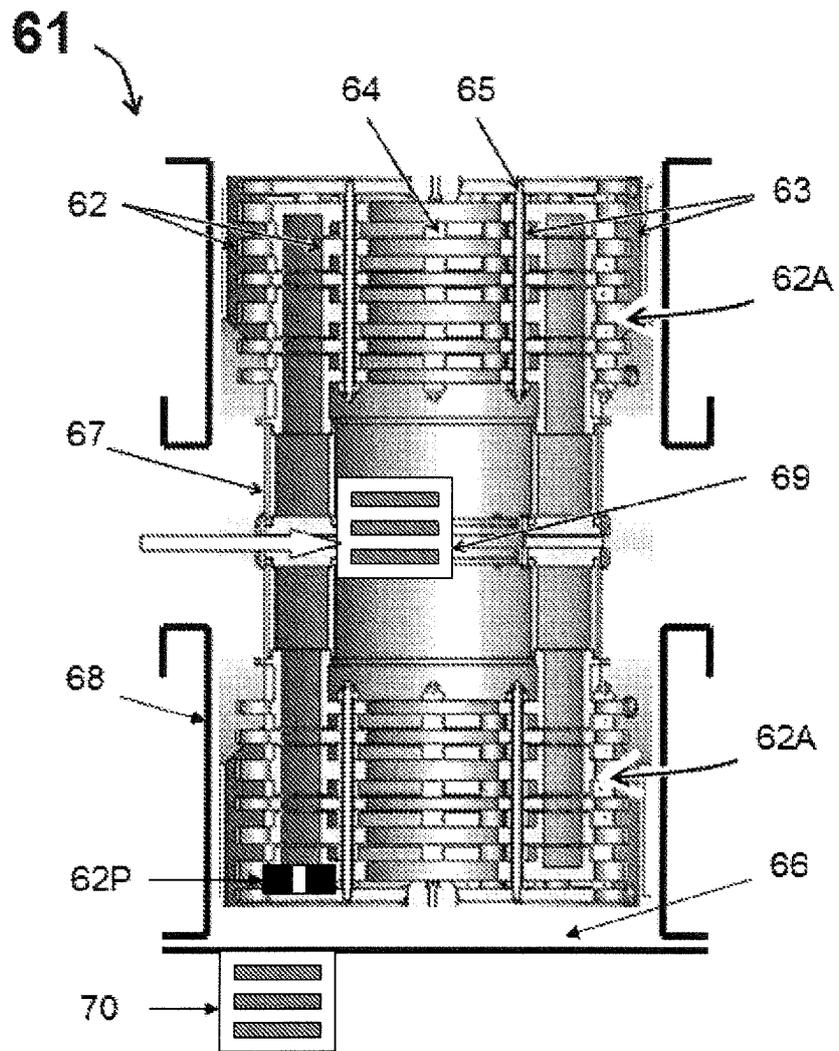


Fig.5

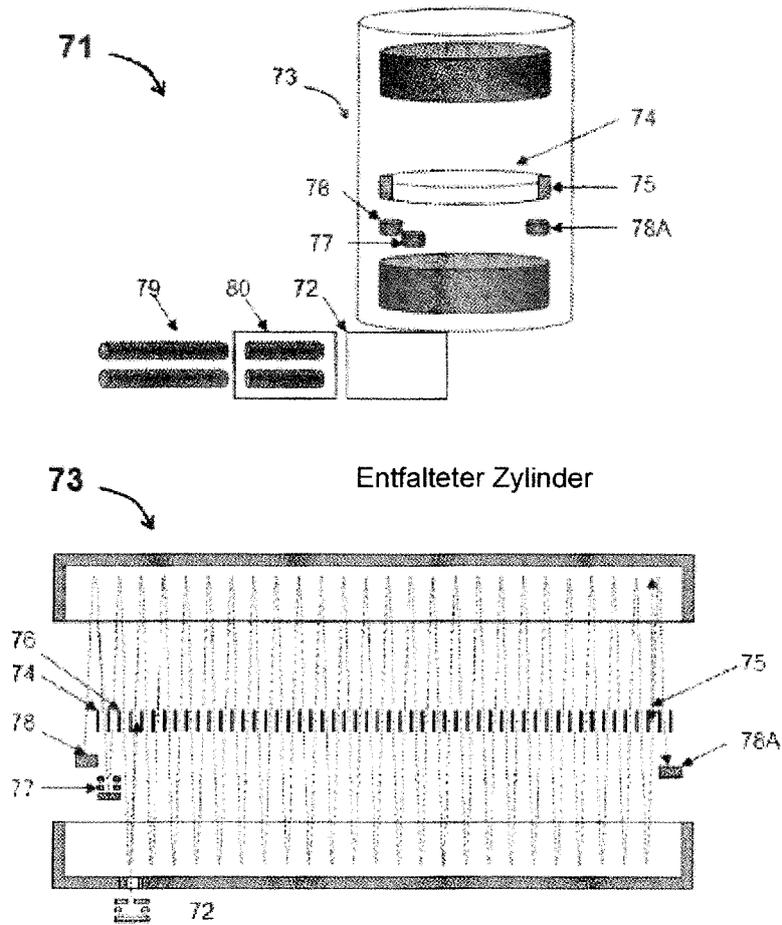


Fig.6