



(10) **DE 10 2007 048 618 B4** 2011.12.22

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 048 618.0**

(22) Anmeldetag: **10.10.2007**

(43) Offenlegungstag: **23.04.2009**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **22.12.2011**

(51) Int Cl.: **H01J 49/40 (2006.01)**  
**G01N 27/62 (2006.01)**

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

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

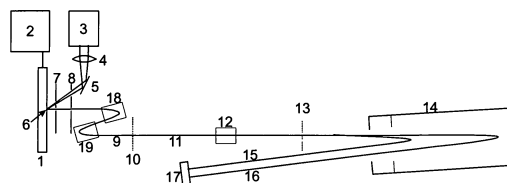
(72) Erfinder:  
**Holle, Armin, 28832, Achim, DE**

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

<b>DE</b>	<b>101 50 559</b>	<b>C2</b>
<b>DE</b>	<b>198 56 014</b>	<b>C2</b>
<b>GB</b>	<b>2 344 454</b>	<b>B</b>
<b>GB</b>	<b>2 390 935</b>	<b>A</b>
<b>US</b>	<b>6 300 627</b>	<b>B1</b>
<b>US</b>	<b>5 202 563</b>	<b>A</b>
<b>US</b>	<b>6 013 913</b>	<b>A</b>

(54) Bezeichnung: **Gereinigte Tochterionenspektren aus MALDI-Ionisierung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Aufnahme von Tochterionenspektren in einem Flugzeitmassenspektrometer mit einer Ionenquelle zur Erzeugung eines Ionenstrahls mit metastabilen Ionen mittels Ionisierung durch matrixunterstützte Laserdesorption, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenstrahl zwischen der Ionenquelle und einem Elternionenselektor (10) mindestens einen elektrischen Reflektor (18, 19; 20, 22; 38, 39) durchläuft und dass durch ein einstellbares Schaltzeitfenster des Elternionenselektors (10) Elternionen selektiert werden, die eine ausgewählte Masse und eine ausgewählte kinetische Energie aufweisen, dass die selektierten Elternionen und aus deren Zerfall entstandene Tochterionen in einer Nachbeschleunigungseinheit (12) beschleunigt werden, und dass die Tochterionen einen weiteren elektrischen Reflektor (14) durchlaufen und in einem Detektor (17) nachgewiesen werden, wobei nicht zerfallene Elternionen vor dem weiteren elektrischen Reflektor (14) in einem weiteren Ionenselektor (13) ausgeblendet werden.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf die Erzeugung von Tochterionenspektren von Analytsubstanzen, die mit matrixunterstützter Laserdesorption ionisiert werden.

**[0002]** Die Erfindung besteht darin, durch Reflektion des Ionenstrahles in mindestens einem Reflektor vor dem Elternionenselektor alle Ionen auszublenden, die eine falsche kinetische Energie besitzen, so dass vom Elternionenselektor nur noch solche Ionen durchgelassen werden, die sowohl die Masse der Elternionen wie auch deren kinetische Energie haben, wobei Elternionen mit streuenden Anfangsenergien sogar besser zeitlich auf den Elternionenselektor fokussiert werden. Durch diese Maßnahme wird auch das Massenaufklärungsvermögen im Tochterionenspektrum erhöht, so dass durch verbesserte Massenaufklärung und verbessertes Verhältnis des Signals zum Rauschen eine bessere Empfindlichkeit erreicht wird, obwohl weit weniger Ionen zur Analyse in das Tochterionenspektrum gelangen.

## Stand der Technik

**[0003]** Für die Ionisierung von Analytionen durch matrixunterstützte Laserdesorption werden die Proben, die überwiegend aus Matrixsubstanz mit wenigen eingelagerten Analytmolekülen bestehen, mit kurzen Lichtpulsen eines UV-Lasers beschossen, wobei durch jeden Laserlichtpuls eine Plasmawolke entsteht. Bei mäßig starker Stärke der Laserlichtpulse entstehen dabei praktisch nur Molekülionen der Analytsubstanzen, daher können mehrere Sorten von Analytsubstanzen gleichzeitig in der Probe vorhanden sein, also Mischungsanalysen vorgenommen werden. Ganz überwiegend entstehen aber auch Komplex-Ionen aus ab- und umgebauten Matrixsubstanzen. Die Bildung der Analyt- und Matrix-Ionen im lasererzeugten Plasma ist sehr kompliziert und nicht in allen Aspekten aufgeklärt. Obwohl die Matrixsubstanzen Molekülgewichte haben, die nur zwischen etwa 150 bis 300 atomaren Masseneinheiten (u) liegen, existieren im Plasma zahlreiche Ionen, die im Wesentlichen aus Matrixmolekülbruchstücken zusammengesetzt sind, mit so verschiedenen Massen, dass sie im Bereich bis zu etwa 1000 u jede Massenzahl im Massenspektrum mehrfach mit Ionen verschiedener Zusammensetzungen besetzen.

**[0004]** Im Allgemeinen werden mit diesem Verfahren der Ionisierung durch matrixunterstützte Laserdesorption große Biomoleküle untersucht, besonders große Biopolymere wie vorzugsweise Proteine oder aus ihnen durch enzymatischen Verdau gewonnene Peptide, die oberhalb von 1000 u gut auswertbare Massenspektren ergeben. Auch ihre Konjugate mit Zuckern (Glycopeptide) oder Fetten (Lipopeptide) können so untersucht werden. Durch die Aufnahme

der Massenspektren von Tochterionen, die durch gewollte Fragmentierungen der Analytionen gewonnen werden, lassen sich die Proteinsequenzen, aber auch die Strukturen der Konjugate aufklären. In besonderen MALDI-Flugzeitmassenspektrometern lassen sich dabei zwei voneinander verschiedene Arten von Fragmentierungen zur Erzeugung der Tochterionen durchführen, die besonders bei Proteinen und Peptiden zu verschiedenartigen Fragmentierungsmustern führen. Die beiden Arten von Fragmentierungen werden ISD („in-source decay“) und PSD („post source decomposition“) genannt.

**[0005]** Für die Aufnahme von Tochterionenspektren durch PSD wird die Laserlichtstärke erhöht. Dadurch werden viele instabile Analytionen erzeugt, die nach ihrer Beschleunigung im Massenspektrometer mit charakteristischen Halbwertszeiten zerfallen und so Tochterionen bilden (auch Fragmentionen genannt). Die instabilen Ionen, die in den Flugstrecken der Massenspektrometer zerfallen, werden als „metastabile“ Ionen bezeichnet. Die Erhöhung der Laserlichtstärke erhöht aber nicht nur die Anzahl der metastabilen Ionen, sondern auch die Anzahl und Größe der Komplex-Ionen, die nun auch Massen bis zu 3000 u und darüber besitzen können. Die Aufnahme der PSD-Tochterionenspektren wird heute in besonders dazu konstruierten Flugzeitmassenspektrometern vorgenommen, wie im Einzelnen in der Patentschrift DE 198 56 014 C2 beschrieben ist (C. Köster et al., entsprechend GB 2 344 454 B und US 6,300,627 B1).

**[0006]** In [Abb. 1](#) ist ein solches MALDI-Flugzeitmassenspektrometer für die Aufnahme von Tochterionenspektren schematisch dargestellt. Ein UV-Pulslaser (3) sendet einen Laserlichtpuls durch eine fokussierende Linse (4) und einen Ablenkspiegel (5) auf die Probe (6), die sich eingetrocknet auf einem Probenträger (1) befindet. Ein wenig Material der Probe verdampft schlagartig und bildet eine Plasmawolke. Die Ionen der Plasmawolke werden durch Beschleunigungspotentiale an den Beschleunigungsblenden (7) und (8) zu einem Ionenstrahl (9) geformt, wobei die Ionen für die Aufnahme von Tochterionenspektren durch mäßige Beschleunigungsspannungen eine relativ niedrige Energie von beispielsweise nur sechs Kiloelektronenvolt erlangen. Durch eine gegenüber dem Laserlichtblitz verzögert eingeschalteten Beschleunigung wird eine zeitliche Fokussierung der Ionen an der Stelle des Elternionenselektors (10) eingestellt. Dieser Elternionenselektor ist ein bipolares Schaltgitter, das nur Ionen in einem einstellbaren Schaltzeitfenster geradeaus durchlässt und so für die weitere analytische Untersuchung zur Verfügung stellt. Mit diesem Elternionenselektor werden also die Elternionen, deren Tochterionen gemessen werden sollen, ausgewählt. Sind metastabile Elternionen bereits zwischen der Beschleunigungsblende (8) und dem Elternionenselektor (10) zerfallen, so können die hier bereits gebildeten Tochterionen ebenfalls den El-

ternionenselektor passieren, da sie ja die gleiche Geschwindigkeit wie die unzerfallenen Elternionen besitzen und somit gleichzeitig mit ihnen am Elternionenselektor ankommen.

**[0007]** Die unzerfallenen Elternionen und die aus zerfallenen Elternionen entstandenen Tochterionen fliegen jetzt weiter zu einer Nachbeschleunigungseinheit (12), in der sie mit etwa 20 Kilovolt nachbeschleunigt werden. Die Tochterionen besitzen vor der Nachbeschleunigung nur einen Bruchteil der Energie der Elternionen, der ihrem Massenbruchteil im Verhältnis zum Elternion entspricht. Durch die Nachbeschleunigung erhalten die Tochterionen jetzt eine Energie, die zwischen 20 und 26 Kiloelektronenvolt beträgt und für eine Energie- und damit Massenanalyse im Reflektor (14) besonders günstig ist. Die Energieanalyse wird wiederum als Flugzeitanalyse am Detektor (17) durchgeführt, weil die leichteren, wenn auch energieärmeren Ionen schneller sind und außerdem längs des kürzeren Strahles (15) den Detektor schneller erreichen als die energiereicheren, aber langsameren Ionen längs des tiefer in den Reflektor (14) eintauchenden Strahles (16).

**[0008]** Damit diejenigen Tochterionen, die sich aus Zerfallen der nachbeschleunigten, bisher nicht zerfallenen Elternionen ergeben, nicht den Reflektor (14) erreichen können, ist in den Ionenweg zwischen Nachbeschleunigungseinheit (12) und Reflektor (14) noch ein weiterer Ionenselektor (13) zur Unterdrückung der Elternionen und ihrer gleich schnell fliegenden Tochterionen eingebaut. Dieser Elternionenunterdrücker ist nicht nur zur Unterdrückung der schon nach der Nachbeschleunigung entstandenen Tochterionen notwendig, sondern auch zur Unterdrückung eines kontinuierlichen Untergrundes, der sich aus den Tochterionen solcher Elternionen ergeben würde, die auf unbestimmten Potential im Reflektor zerfallen.

**[0009]** In diesem modernen PSD-Verfahren für die Aufnahme von Tochterionenspektren ist also eine Auswahl der Elternionen notwendig, deren Tochterionenspektren aufzunehmen sind. Die Auswahl der Elternionen, die durch das Schaltgitter des Elternionenselektors (12) vorgenommen wird, lässt in dem geschalteten Zeitfenster aber nicht nur die Elternionen durch, sondern auch eine größere Anzahl der außerordentlich häufigen Komplex-Ionen oder der aus ihnen entstandenen Fragmentionen, sofern die Komplex-Ionen nur die richtige Masse besitzen und daher im richtigen Zeitfenster am Elternionenselektor erscheinen. Diese aus diesen Komplex-Ionen entstandenen Fragmentionen führen zu einem Untergrund, der durch eine Erhöhung des Rauschens die Empfindlichkeit herabsetzt.

**[0010]** Sind in den Komplex-Ionen größere stabile Molekülteile enthalten, beispielsweise solche Analy-

tionen des Analytgemisches, die gar nicht ausgewählt werden sollen, so können Geistersignale entstehen. So wurde beispielsweise beobachtet, dass im Tochterionenspektrum auch die Molekülionen andersartiger, nicht als Elternionen ausgewählter Analytionen aus der Probe auftraten. Diese Molekülionen konnten nur durch eine Komplexierung mit Matrixbruchstücken eine Masse erlangt haben, die der der ausgewählten Elternionen gleich war. Auf diese Weise passierten sie den Elternionenselektor, zerfielen irgendwann wieder in Analytion und angelagerten Komplex aus Matrixbruchstücken, und wurden im Tochterionenspektrum gemessen. Es muss hier immer wieder betont werden, dass diese Geistersignale auch gemessen werden, wenn die Komplex-Ionen bereits nach voller Beschleunigung, aber noch weit vor dem Elternionenselektor zerfielen.

**[0011]** Es erscheint möglich, dass ein großer Teil der Analytionen in einer Weise gebildet wird, die zwischenzeitlich einen solchen Komplexzustand umfasst. Es ist durchaus möglich, dass sich ein Matrixkomplex-Ion an ein neutrales Analytmolekül anlagert, ein Proton auf das Analytmolekül überträgt, und sich nach einer Umlagerungs- und Stabilisierungszeit wieder abspaltet. Es kann dabei auch weitere Energie in das Analytmolekül übertragen werden, so dass dieses dann metastabil wird und später weiter zerfallen kann. Über die Lebenszeit dieser Komplexe ist nichts bekannt. Wenn ein solches Komplex-Ion aus einem nicht gewünschten Analytion und angehängten Matrixmolekülbruchstücken gerade die Masse des auszuwählenden Elternions hat und die Beschleunigung in der Ionenquelle übersteht, so wird es im Elternionenselektor mit ausgewählt, und kann bei Zerfall zu Geistersignalen führen. Der Zerfall erfolgt dabei höchstwahrscheinlich bereits weit vor dem Elternionenselektor.

**[0012]** Zerfallen andererseits die Komplex-Ionen bereits in der Beschleunigungsstrecke, so entstehen Ionen mit undefinierter Geschwindigkeit. Diese Ionen machen einen großen Anteil des undefinierten, verschmierten Untergrundes in jedem MALDI-Massenspektrum aus. Ein Teil dieser Ionen gelangt genau dann zum Elternionenselektor, wenn dieser für die Auswahl der Elternionen geöffnet ist. Die Ionen bilden dann, ob sie nun weiter zerfallen oder nicht, einen mehr oder weniger kontinuierlich über alle Massen des Massenspektrums verschmierten Untergrund in den Tochterionenspektren.

**[0013]** Zerfallen die Komplex-Ionen, die ein Analytmolekül enthalten, vor der Beschleunigung, also in der Verzögerungsphase vor Einschalten der Beschleunigung, in ein Analytmolekül und den anhängenden Rest, so können diese Analytionen ganz normal zur Analyse beitragen. Sie gleichen in Masse und Ladung den originär im Plasma erzeugten Ionen. Da-

bei können ebenfalls viele metastabile Anlytionen entstehen.

**[0014]** Metastabile Ionen derselben Sorte haben keine einheitliche Halbwertszeit. Ihre Halbwertszeit hängt vielmehr von der Menge der inneren Energie ab, die sie im Plasma oder in Komplexierungsprozessen aufgenommen haben. Es ist nicht bekannt, ob auch die Art des Zerfalls, also das Muster der Fragmentierung der Bindungen zwischen den einzelnen Molekülteilen, von der Menge der inneren Energie abhängt. Es ist lediglich bekannt, dass die spontane Fragmentierung der Proteinionen im Zeitbereich kleiner als  $10^{-8}$  Sekunden (ISD) ein auffallend anderes Fragmentierungsmuster aufweist als die Fragmentierung der metastabilen Ionen (PSD) im Zeitbereich über  $10^{-5}$  Sekunden. Die spontane Fragmentierung (ISD) wird der so genannten „elektroneninduzierten“ Fragmentierungsart zugeordnet, die langsame Fragmentierung (PSD) der „ergodischen“ Fragmentierung, die im Prinzip eine innere Gleichverteilung der Energie auf die einzelnen Schwingungszustände voraussetzt. Ob es einen Zwischenzustand mit gemischten Fragmentierungsmustern gibt, ist nicht bekannt.

**[0015]** Auch die Abhängigkeit der Halbwertszeit des Zerfalls metastabiler Ionen von ihrer Masse und inneren Struktur ist nicht bekannt. Es gibt aber einige Indizien dafür, dass metastabile Komplex-Ionen sehr kurze Halbwertszeiten haben und sehr früh zerfallen, ganz überwiegend vor Erreichen des Elternionenselektors.

**[0016]** Wie oben schon erwähnt, gibt es eine zweite Art der Fragmentierung, die für eine Aufnahme von Tochterionenspektren ausgenutzt werden kann. Sie spielt jedoch für diese Erfindung keine Rolle. Sie beruht darauf, dass im Laserplasma die Ionen auch spontan fragmentiert werden. Wird eine Probe, die nur eine Analytsubstanz geeigneter Konzentration enthält, mit einem Laserlichtpuls hoher Stärke bestrahlt, so bilden sich innerhalb einer Zeit von weniger als  $10^{-8}$  Sekunden Fragmentionen der Analytsubstanz. Durch die verzögert einsetzende Beschleunigung werden diese Fragmentionen erst nach ihrer Bildung beschleunigt und können so in einem normal aufgenommenen Massenspektrum gemessen werden. Diese Art der Tochterionenbildung wird ISD genannt („in source decomposition“).

**[0017]** Unter dem Begriff „Masse“ werde hier immer die „ladungsbezogene Masse“  $m/z$  verstanden, die allein in der Massenspektrometrie eine Rolle spielt, und nicht einfach die „physikalische Masse“  $m$ . Die dimensionslose Zahl  $z$  gibt die Anzahl der Elementarladungen des Ions an, also die Anzahl der überschüssigen und nach außen als Ionenladung wirksamen Elektronen oder Protonen des Ions. Ausnahmslos kann in allen Massenspektrometern immer nur

die ladungsbezogene Masse  $m/z$  gemessen werden, nicht die physikalische Masse  $m$  selbst. Die ladungsbezogene Masse ist der Massenbruchteil pro Elementarladung des Ions. Unter „leichten“ oder „schweren“ Ionen werden hier sinngemäß immer Ionen mit geringer oder hoher ladungsbezogener Masse  $m/z$  verstanden. Auch der Begriff „Massenspektrum“ bezieht sich grundsätzlich immer auf die ladungsbezogenen Massen  $m/z$ .

**[0018]** Die Patentschrift US 5,202,563 sowie die Patentanmeldung GB 2 390 935 A offenbaren jeweils Flugzeitmassenspektrometer, in denen eine Kollisionskammer zur Fragmentierung von Elternionen in Tochterionen vorhanden ist. Die Betriebsweise der Flugzeitmassenspektrometer beinhaltet demnach eine forcierte Fragmentierung der Elternionen durch kollisionsinduzierten Zerfall, nicht jedoch die Erzeugung von Tochterionen mittels Zerfalls metastabiler Elternionen.

#### Aufgabe der Erfindung

**[0019]** Es ist die Aufgabe der Erfindung, Tochterionenspektren zu erzeugen, die weitgehend frei von Untergrund sind.

#### Kurze Beschreibung der Erfindung

**[0020]** Die Erfindung besteht darin, durch mindestens eine Reflektion des Ionenstrahles in einem elektrischen Reflektor vor dem Elternionenselektor alle Ionen auszublenden, die nicht die korrekte kinetische Energie besitzen, so dass vom Elternionenselektor nur noch solche Ionen durchgelassen werden, die sowohl die Masse der Elternionen wie auch deren kinetische Energie haben. Dabei soll die ursprüngliche Richtung des Strahles beibehalten werden, gegebenenfalls durch zusätzliche Ablenk Kondensatoren. Dadurch werden alle Ionen ausgefiltert, die schnell zerfallen, darunter weitgehend alle Fragmente der Komplex-Ionen. Es werden weiterhin alle Ionen ausgefiltert, die bereits in der Beschleunigungsstrecke zerfallen sind und nicht die volle Beschleunigung erhalten haben. Das Massenspektrum der Tochterionen hat dadurch sehr viel weniger undefinierten Untergrund und ist praktisch frei von Geistersignalen.

**[0021]** Bei richtiger Dimensionierung der Reflektion wird insbesondere auch die zeitliche Fokussierung der Ionen jeweils einer Masse gegenüber der Grundfokussierung durch die verzögert einsetzende Beschleunigung nochmals verbessert. Es wird dadurch ein schärferes Beschneiden der Elternionen im Elternionenselektor als bisher möglich.

**[0022]** Durch diese Maßnahme wird überraschend auch das Massenauflösungsvermögen im Tochterionenspektrum erhöht. Es kann vermutet werden, dass die später zerfallenden Ionen im Mittel eine geringe

re innere Energie besitzen und so einen geringeren Rückstoß bei den Zerfällen erhalten („kinetic energy release“). Durch diese verbesserte Massenauflösung und das verbesserte Verhältnis des Signals zum Rauschen wird eine bessere Empfindlichkeit erreicht, obwohl weit weniger Ionen zur Analyse im Tochterionenspektrum gelangen als ohne diese Reflektion. Die verbesserte Massenauflösung führt auch sehr vorteilhaft zu einer genaueren Bestimmung der Masse der Tochterionen.

**[0023]** Eine Doppelreflektion kann durch zwei zur Flugbahn der Ionen schief gestellte elektrische Ionen-Reflektoren erreicht werden, die dann, wie in den [Abb. 2](#) und [Abb. 4](#) zu sehen, einen seitlichen Versatz des Ionenstrahles bewirken. Durch Ablenkeinheiten vor und nach diesen beiden Reflektoren kann, wie in [Abb. 5](#) gezeigt, auch erreicht werden, dass der Ionenstrahl keinen seitlichen Versatz erleidet, so dass eine solche Einheit in Flugzeitmassenspektrometer bisheriger Bauart eingesetzt werden kann. Es können aber auch, wie in den [Abb. 3](#) und [Abb. 6](#) dargestellt, zwei durchgängige Reflektoren für einen Durchschuss in Reihe verwendet werden, bei denen jedoch die reflektierenden elektrischen Felder schnell und zeitgenau ein- und ausgeschaltet werden müssen. Mit zwei Ablenkkondensatoren und einem Reflektor kann, wie in [Abb. 7](#) zu sehen, ebenfalls eine erfindungsgemäße Verbesserung der Tochterionenspektren ohne Strahlversatz erreicht werden, hier ist aber eine zusätzliche Zylinderlinse erforderlich, um die Strahldivergenz zu beseitigen. Die Einheiten, die keinen Versatz des Ionenstrahls bewirken, können auch mechanisch aus dem Ionenweg herausgefahren werden, wenn mit dem Flugzeitmassenspektrometer normale Massenspektren der Molekülionen aufgenommen werden sollen.

#### Kurze Beschreibung der Abbildungen

**[0024]** [Abb. 1](#) zeigt das Schema eines MALDI-Flugzeitmassenspektrometers für die Aufnahme von Tochterionenspektren nach dem Stande der Technik. Auf einer Probenträgerplatte (1) befinden sich eingetrocknete Portionen von Proben, die durch eine Bewegungseinheit (2) nacheinander mechanisch in den Fokus des UV-Lasers (3) eingeschoben werden können. Ein UV-Pulslaser (3) sendet einen Laserlichtpuls durch eine fokussierende Linse (4) und einen Ablenkspiegel (5) auf eine Probe (6). Die Ionen, die sich im Desorptionsplasma bilden, werden durch Potentiale an den Beschleunigungsblenden (7) und (8) zu einem Ionenstrahl (9) geformt. Der Elternionenselektor (10) lässt nur die ausgewählten Analyt-Ionen, die „Elternionen“ genannt werden, und die gleich schnell fliegenden Zerfallsprodukte dieser Elternionen durch. Die Elternionen und die aus zerfallenen Elternionen entstandenen Tochterionen werden in einer Nachbeschleunigungseinheit (12) mit etwa 20 Kilovolt nachbeschleunigt und durch Reflektion im

Ionenreflektor (14) nach Massen analysiert. Ein weiterer Ionen-selektor (13) unterdrückt die Elternionen und ihre nach der Nachbeschleunigung gebildeten Tochterionen, damit ihre weiteren, besonders auch im Reflektor gebildeten Zerfallsprodukte nicht einen kontinuierlichen Untergrund bilden.

**[0025]** [Abb. 2](#) zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, in der zwei Reflektoren (18) und (19) zwischen der Beschleunigungsblende (8) und dem Elternionenselektor (10) den Ionenstrahl so ablenken, dass im Wesentlichen nur noch nicht zerfallene Elternionen den Elternionenselektor erreichen können, allerdings mit einem seitlichen Versatz des Ionenstrahls (11) gegenüber dem Ionenstrahl nach Beschleunigung.

**[0026]** [Abb. 3](#) zeigt eine Ausführungsform, bei der zwei Reflektoren, die beidseitig durch Gitter abgeschlossen sind, für den Erfindungszweck verwendet werden. Die elektrischen Felder in den beiden Reflektoren (20) und (22) sind zunächst ausgeschaltet, bis die ausgewählten Elternionen den Ort (21) zwischen den beiden Reflektoren erreicht haben. Dann werden die elektrischen Felder eingeschaltet; die Ionen werden dann im Reflektor (22) reflektiert und in den Reflektor (20) zurückgeschickt. Hier werden sie ebenfalls reflektiert und fliegen wieder in Richtung Elternionenselektor (10). Durchlaufen sie jetzt wieder den Ort (21), so werden die elektrischen Reflektionsfelder wieder ausgeschaltet und die Ionen können den Elternionenselektor (10) erreichen.

**[0027]** [Abb. 4](#) zeigt den Flugweg der Ionen aus [Abb. 2](#) durch die Reflektoren (38) und (39) in mehr Detail, wobei der UV-Laser (32) mit Laserlichtstrahl (33) jetzt vereinfacht gezeichnet ist. Der Ionenstrahl (40) ist gegenüber dem Ionenstrahl (37) versetzt.

**[0028]** [Abb. 5](#) zeigt eine Anordnung mit zwei Reflektoren (38) und (39), in der durch zusätzliche Ablenkkondensatoren (43) und (44) erreicht wird, dass der Ionenstrahl (40) gegenüber dem Ionenstrahl (37) nicht mehr versetzt ist. Diese Doppelreflektionseinheit kann in Flugzeitmassenspektrometer bisheriger Bauart eingebaut werden.

**[0029]** [Abb. 6](#) zeigt den Ionenweg in den beiden schaltbaren Reflektoren (39) und (38), die den Reflektoren (20) und (22) der [Abb. 3](#) entsprechen, in mehr Detail. Es ist schematisch die Umkehrung der Ionen in beiden Reflektoren gezeichnet, obwohl die Ionen an sich genau auf dem gleichen Wege zurückfliegen. Die elektrischen Felder werden ein- und ausgeschaltet, wenn die Elternionen jeweils den Ort (45) in Richtung auf den Elternionenselektor (41) durchlaufen.

**[0030]** [Abb. 7](#) zeigt eine Anordnung aus zwei Ablenkkondensatoren (43) und (44) und einem Reflektor

tor (39), der ebenfalls eine gute zeitliche Fokussierung von Ionen einer Masse ergibt. Hier muss der divergente Ionenstrahl jedoch durch eine Zylinderlinse (45) wieder zu einem feinen Strahl fokussiert werden.

#### Beste Ausführungsformen

**[0031]** In [Abb. 1](#) ist zunächst das Schema eines MALDI-Flugzeitmassenspektrometers für die Aufnahme von Tochterionenspektren nach dem Stand der Technik gezeigt. Auf einer Probenträgerplatte (1) befinden sich eingetrocknete Portionen von Proben, die durch eine Bewegungseinheit (2) nacheinander in den Fokus des UV-Lasers (3) eingeschoben werden können. Die Proben bestehen aus feinen Kriställchen aus Matrixmaterial, in denen die Analytmoleküle eingelagert sind. Das Verhältnis von Analytmolekülen zu Matrixmolekülen sollte höchstens 1:10000 betragen. Ein UV-Puls laser (3) sendet einen Laserlichtpuls von etwa 0,1 bis 10 Nanosekunden Dauer durch eine fokussierende Linse (4) und einen Ablenspiegel (5) auf eine Probe (6). Ein wenig Material der Probe verdampft schlagartig und bildet eine Plasmawolke. Die Ionen, die sich in der Plasmawolke gebildet haben, werden durch Beschleunigungspotentiale an den Beschleunigungsblenden (7) und (8) zu einem Ionenstrahl (9) geformt, wobei die Ionen für eine Aufnahme von Tochterionenspektren relativ niedrige kinetische Energien von beispielsweise nur sechs Kiloelektronenvolt erhalten. Durch eine gegenüber dem Laserlichtblitz verzögert eingeschalteten Beschleunigung tritt eine zeitliche Fokussierung der Ionen ein, deren Fokusslänge einstellbar ist. Die zeitliche Fokussierung tritt für Ionen aller Massen etwa an der gleichen Stelle ein, wobei die Flugzeit bis zu dieser Stelle von der Masse der Ionen abhängt. Die Fokussierung wird im Allgemeinen so eingestellt, dass die Ionen der Plasmawolke ihre zeitliche Fokussierung an der Stelle des Elternionenselektors (10) erleben. Dieser Elternionenselektor ist ein bipolares Schaltgitter, das nur Ionen in einem einstellbaren Schaltzeitfenster geradeaus durchlässt und so für die weitere analytische Untersuchung zur Verfügung stellt. Mit diesem Elternionenselektor werden also die Elternionen, deren Tochterionen gemessen werden sollen, ausgewählt. Sind metastabile Elternionen bereits zwischen der Beschleunigungsblende (8) und dem Elternionenselektor (10) zerfallen, so können die hier bereits gebildeten Tochterionen ebenfalls den Elternionenselektor passieren, da sie ja die gleiche Geschwindigkeit wie die unzerfallenen Elternionen besitzen und somit gleichzeitig mit ihnen am Elternionenselektor ankommen.

**[0032]** Die unzerfallenen Elternionen und die aus zerfallenen Elternionen entstandenen Tochterionen fliegen jetzt weiter zu einer Nachbeschleunigungseinheit (12), in der sie mit etwa 20 Kilovolt nachbeschleunigt werden. Die Tochterionen besitzen vor der Nachbeschleunigung nur einen solchen Bruchteil

der sechs Kiloelektronenvolt Energie, der ihrem Massenbruchteil im Verhältnis zum Elternion entspricht. Durch die Nachbeschleunigung erhalten die Tochterionen jetzt eine Energie, die zwischen 20 und 26 Kiloelektronenvolt beträgt. Die leichten Ionen sind wiederum die schnellsten, obwohl sie etwas weniger kinetische Energie besitzen. Die Massenanalyse kann also wiederum als Flugzeitanalyse am Detektor (17) durchgeführt werden.

**[0033]** Damit diejenigen Tochterionen, die sich aus Zerfällen der nachbeschleunigten Elternionen ergeben, nicht den Reflektor (14) erreichen können, ist in den Ionenweg zwischen Nachbeschleunigungseinheit (12) und Reflektor (14) noch ein weiterer Ionen-selektor (13) zur Unterdrückung der Elternionen und ihrer gleich schnell fliegenden Tochterionen eingebaut. Dieser Elternionenunterdrücker ist nicht nur zur Unterdrückung der schon nach der Nachbeschleunigung entstandenen Tochterionen notwendig, sondern auch zur Unterdrückung eines kontinuierlichen Untergrundes, der sich aus solchen Ionen ergeben würde, die im Reflektor zerfallen.

**[0034]** Dieses Massenspektrometer nach dem Stand der Technik lässt aber alle Ionen für eine Messung im Tochterionenspektrum zu, die im richtigen Zeitfenster am Elternionenselektor ankommen. Das sind sehr viele Ionen, auch viele unerwünschte Ionen, wie beispielsweise alle zerfallenen und nicht zerfallenen Komplex-Ionen der gleichen Masse wie die Elternionen, oder viele Ionen, die in der Beschleunigungsstrecke zerfallen so durch den Elternionenselektor hindurchhuschen können. Diese nicht erwünschten Ionen versehen das Tochterionenspektrum mit einem hohen Untergrund an nicht definierten Ionen und senken auf diese Weise die Nachweisempfindlichkeit.

**[0035]** Es ist daher die Grundidee der Erfindung, diese nicht zu den Tochterionen gehörenden Ionen möglichst vollständig auszublenden, damit sie nicht den Elternionenselektor erreichen können, dabei aber eine gute zeitliche Fokussierung von Ionen jeweils einer Masse zu erhalten. Das kann erfindungsgemäß durch eine Energiefilterung der Ionen in mindestens einem Reflektor geschehen, mit gleichzeitiger Energiefokussierung für Ionen einer Masse. Es können dann nur Ionen mit ausgewählter Masse und zugehöriger Energie zum Elternionenselektor gelangen. Der Reflektor wird vorzugsweise als Doppelreflektor ausgebildet, aber auch Anordnungen mit nur einem Reflektor oder mit mehr als zwei Reflektoren sind möglich. Für den Doppelreflektor gibt es mehrere günstige Anordnungen.

**[0036]** Eine erste Anordnung mit einem Doppelreflektor ist in den [Abb. 2](#) und [Abb. 4](#) wiedergegeben, wobei hier besonders auf die vergrößerte [Abb. 4](#) des Bereiches um den Doppelreflektor herum eingegangen wird. Zwei schräg gestellte Ionenreflektoren (38)

und (39) können in ihrem Inneren durch Potentiale an weit geöffneten Ringblenden ein homogenes elektrisches Reflektionsfeld erzeugen, in dem die eindringenden Ionen zunächst bis zum Stillstand abgebremst und dann rückwärts wieder hinaus beschleunigt werden. Eingangsseitig ist jeder der beiden Reflektoren mit einem sehr durchlässigen Gitter verschlossen, um möglichst wenige Ionen durch Stöße an den Gitterdrähten auszufiltern, aber dennoch im Inneren das Feld zu homogenisieren. Der durch Beschleunigung an den Blenden (35) und (36) erzeugte Ionenstrahl (37) wird in den beiden Reflektoren (38) und (39) hin und zurück reflektiert. Elternionen verlassen die Doppelreflektion als Ionenstrahl (40) in der gleichen Richtung, mit der sie in die Reflektoren eingetreten sind. Der Ionenstrahl (40) ist allerdings gegenüber dem Ionenstrahl (37) seitlich versetzt, so dass diese Doppelreflektion ein besonders konstruiertes Flugzeitmassenspektrometer braucht, das diesen Versatz berücksichtigt.

**[0037]** Alle Ionen, die nicht die volle Energie der Beschleunigung besitzen, durchlaufen die beiden Reflektoren auf anderen Bahnen, von denen in [Abb. 4](#) eine Bahn (46) gestrichelt eingezeichnet ist. Diese Ionen prallen auf eine Blende, die zu dem Elternionenselektor (41) gehört. Zu diesen ausgeschiedenen Ionen gehören praktisch alle Komplex-Ionen, da diese mit sehr kurzer Halbwertszeit zerfallen. Zu den ausgeschiedenen Ionen gehören auch alle Ionen, die in der Beschleunigungsstrecke zwischen der Probenträgerplatte (30) und der Beschleunigungsblende (36) zerfallen und daher nicht die volle Beschleunigungsenergie erlangen. Zu den ausgeschiedenen Ionen gehören aber auch alle Tochterionen, die sich auf dem Pfad (37) oder in den Reflektoren gebildet haben. Dieser Verlust an Tochterionen wird aber wettgemacht durch ein wesentlich sauberes Tochterionenspektrum, das durch ein verbessertes Verhältnis von Tochterionensignalen zu Untergrundrauschen dennoch eine höhere Nachweisempfindlichkeit bietet. Durch das Fehlen von Geistersignalen ist die Interpretation des Tochterionenspektrums außerordentlich erleichtert. Es werden jetzt nur noch die Tochterionen im Massenspektrum erscheinen, die sich auf den Ionenstrecken (40, 9) und (42, 11) bis zur Nachbeschleunigungseinheit (12) bilden.

**[0038]** Die auszuscheidenden Ionen geringerer Energie können auch durch weitere Blenden, die auf dem Ionenweg eingebaut sind, ausgeblendet werden. So können beispielsweise die Eingangsgitter durch feste Platten ersetzt werden, die nur je eine Eingangsöffnung und eine Ausgangsöffnung für die Ionen richtiger Energie besitzen.

**[0039]** Der Versatz des Ionenstrahls ist leicht nachteilig, wenn eine solche Doppelreflektion in ein bestehendes MALDI-Flugzeitmassenspektrometer ohne größere Änderungen der Konstruktion eingebaut

werden soll. Daher gibt die [Abb. 5](#) eine zweiten Ausführungsform wieder, die diesen Strahlversatz nicht zeigt. Dabei werden durch zwei Ablenkkondensatoren (43) und (44), die hier gekrümmt ausgeführt sind, vor und nach den beiden Reflektoren (38) und (39) die Ionenwege so korrigiert, dass kein Strahlversatz mehr vorhanden ist. Diese Anordnung hat den weiteren Vorteil, dass durch die zusätzlichen Ablenkkondensatoren (43) und (44) die Energiefilterung noch schärfer wird. Jeder der beiden Ablenkkondensatoren (43) und (44) wirkt bereits als Energiefilter.

**[0040]** Es sind viele Abwandlungen dieser Ausführungsform möglich. So können die hier gekrümmten Ablenkkondensatoren (43) und (44) auch als gerade Ablenkkondensatoren ausgeführt sein. Die Ablenkkondensatoren (43) und (44) können auch noch stärker gekrümmt sein, wodurch die Reflektoren (38) und (39) noch schräger angeordnet werden. Die Ablenkkondensatoren brauchen auch nicht symmetrisch angeordnet zu sein, sondern es kann ein Ablenkkondensator den Ionenstrahl stärker ablenken als der andere. Im Grenzfall ist es auch möglich, nur einen einzigen Ablenkkondensator vor oder nach den beiden Reflektoren zu verwenden und die beiden Reflektoren so anzuordnen, dass kein Versatz des Ionenstrahls eintritt. Eine symmetrische Anordnung der Ablenkkondensatoren hat den Vorteil, dass die im ersten Ablenkkondensator erzeugte Strahldivergenz für Ionen gleicher Masse aber verschiedener Anfangsenergien im zweiten Ablenkkondensator wieder beseitigt wird.

**[0041]** Diese zweite Ausführungsform, die keinen Strahlversatz zeigt, kann besonders gut in MALDI-Flugzeitmassenspektrometer bestehender Konstruktion eingebaut werden. Sie wird nur mit Gleichspannungen betrieben, die nicht geschaltet werden müssen. Der Ionenstrahl führt alle unzerfallenen Molekülionen der Masse nacheinander zum Elternionenselektor. Es wird allein der Elternionenselektor (41) zeitlich geschaltet, abgesehen von der Nachbeschleunigungseinheit (12) und der Einheit zur Elternionenunterdrückung (13), die je nach Betriebsweise ebenfalls geschaltet werden müssen.

**[0042]** Eine dritte Ausführungsform verwendet zwei Reflektoren in Reihe, wie in den [Abb. 3](#) und [Abb. 6](#) dargestellt. Die beiden Reflektoren (38) und (39) sind hier an beiden Enden mit sehr transparenten Gittern verschlossen, so dass sie von Ionen praktisch ungestört durchflogen werden können, wenn im Inneren keine elektrischen Felder eingeschaltet sind. Sollen diese Reflektoren als Energiefilter eingesetzt werden, so müssen sie zeitlich in einem programmierten Rhythmus geschaltet werden. Der leichte Versatz des Ionenstrahls, der in der [Abb. 6](#) gezeichnet ist, dient nur dem besseren Verständnis der Ionenflugbahn, die hin und her führt. In realiter wird versucht,

die Ionen genau auf ihrer bisherigen Flugbahn zurück zu reflektieren.

**[0043]** Eine günstige Betriebsweise besteht darin, zunächst ab Laserlichtpuls den Reflektor (38) eingeschaltet zu lassen, so dass alle Ionen in Richtung Ionenquelle reflektiert werden und den Elternionenselektor gar nicht erreichen können. Erreichen die ausgewählten Elternionen dann nach erster Reflektion den Ort (45) zwischen den beiden Reflektoren, so wird das elektrische Feld im Reflektor (39) eingeschaltet, so dass nunmehr die Elternionen auch im Reflektor (39) reflektiert werden können. Erreichen nun die Elternionen nach zweiter Reflektion wiederum den Ort (45) zwischen den beiden Reflektoren, so wird das elektrische Feld im Reflektor (38) ausgeschaltet, so dass jetzt die Elternionen den Elternionenselektor (41) erreichen können. Durch diesen Betrieb werden alle Ionen mit geringerer Energie ausgefiltert. Nur die unzerfallenen Elternionen und die zwischen dem Ort (45) bis zum Elternionenselektor (41) entstandenen Tochterionen werden jetzt durchgelassen. Alle anderen Ionen werden ausgefiltert. Diese Einheit aus zwei Reflektoren in Reihe kann auch leicht in bestehende MALDI-Flugzeitmassenspektrometer eingebaut werden.

**[0044]** Für diese Ausführungsform mit zwei Reflektoren in Reihe gibt es mehrere andere Konstruktions- und Betriebsformen. So ist es möglich, beide Reflektoren erst dann einzuschalten, wenn die Elternionen den Ort (45) das erste Mal passieren, und beide wieder abzuschalten, wenn sie den Ort (45) das dritte Mal passieren. Die beiden äußeren Gitter an den Reflektoren können auch durch Platten mit zentralen Öffnungen ersetzt werden. Werden an die zentralen Öffnungen noch kleine Rohrstücke angesetzt, so ist die verzerrende Wirkung auf das homogene Feld im Inneren noch geringer. Die beiden Reflektoren können im Grenzfall völlig aneinander gerückt werden, mit nur noch einem Gitter zwischen den beiden Reflektionsfeldern. Letztendlich kann auch diese Gitter weggelassen werden, wodurch aber die beiden homogenen elektrischen Reflektionsfelder durch einen in etwa parabolisch-sattelartigen Potentialtopf ersetzt werden.

**[0045]** Eine vierte Ausführungsform hat nur einen Reflektor (39) und zwei Ablenk Kondensatoren (43) und (44), wie in [Abb. 7](#) wiedergegeben. Sie kann ebenfalls so dimensioniert werden, dass eine gute zeitliche Fokussierung aller Ionen jeweils einer Masse unabhängig von ihrer Anfangsenergie am Elternionenselektor (41) erreicht wird. Da jedoch die beiden Ablenk Kondensatoren (43) und (44) hier vom Ionenstrahl (37, 40) in gleicher Ablenkungsrichtung durchlaufen werden, werden Ionen verschiedener Anfangsenergie nach Durchlaufen einen divergenten Ionenstrahl bilden, wobei der Austrittswinkel von der Anfangsenergie abhängig ist. Diese Strahldivergenz

kann aber vor oder nach dem Elternionenselektor durch eine Zylinderlinse (45) wieder zu einem feinen Strahl fokussiert werden.

**[0046]** Alle Einrichtungen dieser Art, die keinen Versatz des Ionenstrahls erzeugen, können zur Aufnahme normaler Molekülmassenspektren auch aus dem Ionenweg herausbewegt werden. Es treten dann keine Ionenverluste beim Durchlaufen der Gitter auf. Auch die Einheiten (12) zur Nachbeschleunigung der Ionen und (13) zur Unterdrückung der restlichen Elternionen können aus dem Ionenweg bewegt werden. Alle diese Einheiten werden nur für die Aufnahme von Tochterionenspektren benötigt und nur für diesen Zweck in den Ionenweg eingefahren.

**[0047]** Für die Aufnahme von Tochterionenspektren kann im Prinzip eine einzige Ionensorte als Elternionen dienen. Nun bestehen aber alle organischen Materialien aus einem Gemisch der Isotopen ihrer Elemente; bilden also im Massenspektrum so genannte Isotopengruppen, die mehrere aufeinander folgende Massen belegen. Werden durch den Elternionenselektor nur diejenigen Ionen herausgefiltert, die nur aus den Hauptisotopen der Elemente, also aus  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  oder  $^{32}\text{S}$  bestehen, so erscheint auch im Tochterionenspektrum jeweils nur ein Signal für jede Tochterionenart. Es ist jedoch üblich geworden, die ganze Isotopengruppe im Elternionenselektor auszuwählen, damit in den Tochterionenspektren auch jeweils die Isotopengruppen sichtbar werden. Die Sichtbarkeit der Isotopengruppen in den Tochterionenspektren erhöht das Vertrauen in die richtige Identifizierung.

**[0048]** Die Auswahl der ganzen Isotopengruppe durch den Elternionenselektor erhöht die Rate der ebenfalls durchgelassenen unerwünschten Ionen. Gerade in diesem Falle bewirkt ein Verfahren oder ein Gerät nach dieser Erfindung eine starke Verbesserung des analytischen Verfahrens, sowohl in Hinsicht auf eine leichtere Interpretierbarkeit der Tochterionenspektren durch das Entfernen der Geistersignale, wie auch im Hinblick auf eine verbesserte Massenbestimmung für die Tochterionen durch das verbesserte Massenaufklärungsvermögen, wie auch für eine verbesserte Nachweiskraft durch ein verbessertes Verhältnis von Signal zu Rauschen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufnahme von Tochterionenspektren in einem Flugzeitmassenspektrometer mit einer Ionenquelle zur Erzeugung eines Ionenstrahls mit metastabilen Ionen mittels Ionisierung durch matrixunterstützte Laserdesorption, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Ionenstrahl zwischen der Ionenquelle und einem Elternionenselektor (10) mindestens einen elektrischen Reflektor (18, 19; 20, 22; 38, 39) durchläuft und dass durch ein einstellbares



Schaltzeitfenster des Elternionenselektors (10) Elternionen selektiert werden, die eine ausgewählte Masse und eine ausgewählte kinetische Energie aufweisen, dass die selektierten Elternionen und aus deren Zerfall entstandene Tochterionen in einer Nachbeschleunigungseinheit (12) beschleunigt werden, und dass die Tochterionen einen weiteren elektrischen Reflektor (14) durchlaufen und in einem Detektor (17) nachgewiesen werden, wobei nicht zerfallene Elternionen vor dem weiteren elektrischen Reflektor (14) in einem weiteren Ionenselektor (13) ausgeblendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenstrahl zwischen der Ionenquelle und dem Elternionenselektor (10) zwei Reflektoren (18, 19; 38, 39) durchläuft, die schräg zur ursprünglichen Richtung des Ionenstrahls nach der Ionenquelle angeordnet sind, so dass die selektierten Elternionen nach dem Elternionenselektor (10) im Wesentlichen wieder in die ursprüngliche Richtung gelenkt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenstrahl zwischen der Ionenquelle und dem Elternionenselektor (10) zusätzlich mindestens einen Ablenk Kondensator (43, 44) vor oder hinter den beiden Reflektoren (38, 39) durchläuft, und dass die Reflektoren (38, 39) und die Ablenk Kondensatoren (43, 44) so angeordnet werden, dass die Flugrichtung der selektierten Elternionen keinen seitlichen Versatz zum Ionenstrahl nach der Ionenquelle aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenstrahl zwischen der Ionenquelle und dem Elternionenselektor (10) zwei Reflektoren (20, 22; 38, 39) in Reihe durchläuft, wobei eine zeitliche Schaltung der elektrischen Felder im Inneren der Reflektoren (20, 22; 38, 39) bewirkt, dass nur die Ionen der ausgewählten Masse und ausgewählten kinetischen Energie zum Elternionenselektor (10) gelangen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenstrahl einen Reflektor (39) und zwei Ablenk Kondensatoren (43, 44) durchläuft, und dass der Reflektor (39) und die Ablenk Kondensatoren (43, 44) so angeordnet werden, dass die Flugrichtung der selektierten Elternionen keinen seitlichen Versatz zum Ionenstrahl nach der Ionenquelle aufweist.

6. Flugzeitmassenspektrometer mit einer Ionenquelle zur Erzeugung von metastabilen Ionen mittels matrixunterstützter Laserdesorption, mit einer Beschleunigungseinheit (7, 8) in der Ionenquelle zur Bildung eines Ionenstrahls mit metastabilen Ionen, einem Elternionenselektor (10), einer Nachbeschleunigungseinheit (12) zur Beschleunigung der selek-

tierten Elternionen und aus deren Zerfall entstandener Tochterionen, einem Reflektor (14), einem Detektor (17) zum Nachweis der den Reflektor (14) durchlaufenden Tochterionen und einem im Ionenweg vor dem Reflektor (14) angeordneten weiteren Ionenselektor (13) zum Ausblenden nicht zerfallener nachbeschleunigter selektierter Elternionen, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen der Beschleunigungseinheit (7, 8) und dem Elternionenselektor (10) mindestens zwei weitere elektrische Reflektoren (18, 19; 20, 22; 38, 39) oder ein weiterer elektrischer Reflektor (39) mit mehreren Ablenk Kondensatoren (43, 44) für die Ionen befinden, wobei die mindestens zwei weiteren Reflektoren (18, 19; 20, 22; 38, 39) bzw. der weitere Reflektor (39) mit den mehreren Ablenk Kondensatoren (43, 44) so angeordnet sind, dass die Flugrichtung von selektierten Elternionen nach dem Elternionenselektor (10) der ursprünglichen Richtung des Ionenstrahls nach der Ionenquelle entspricht.

7. Flugzeitmassenspektrometer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwei zum aus der Ionenquelle kommenden Ionenstrahl schräg gestellte elektrische Reflektoren (18, 19; 38, 39) ohne weitere Ablenk Kondensatoren vorhanden sind, wobei die Reflektoren (18, 19; 38, 39) so angeordnet sind, dass die Flugrichtung von selektierten Elternionen nach dem Elternionenselektor (10) der ursprünglichen Richtung des Ionenstrahls nach der Ionenquelle entspricht, wenn auch mit einem seitlichen Versatz.

8. Flugzeitmassenspektrometer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwei zum aus der Ionenquelle kommenden Ionenstrahl schräg gestellte elektrische Reflektoren (38, 39) und zwei weitere Ablenk Kondensatoren (43, 44) vorhanden sind, wobei Reflektoren (38, 39) und Ablenk Kondensatoren (43, 44) so angeordnet sind, dass die Flugrichtung von selektierten Elternionen nach dem Elternionenselektor (10) der ursprünglichen Richtung des Ionenstrahls nach der Ionenquelle entspricht, ohne einen seitlichen Versatz aufzuweisen.

9. Flugzeitmassenspektrometer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Ionenquelle und Elternionenselektor (10) zwei Reflektoren (20, 22; 38, 39) in Reihe angeordnet sind, wobei die Reflektoren (20, 22; 38, 39) vorne und hinten so abgeschlossen sind, dass sie vom Ionenstrahl praktisch ungehindert durchlaufen werden können, und dass eine elektrische Spannungsversorgung vorhanden ist, die die Spannungen für die elektrischen Felder im Inneren der Reflektoren (20, 22; 38, 39) zeitlich genau schalten kann.

10. Flugzeitmassenspektrometer nach einem der Ansprüche 7, 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bewegungseinheit vorhanden ist, die die Anordnung aus Reflektoren (18, 19; 20, 22; 38, 39) und gegebenenfalls Ablenk Kondensatoren (43,

44) aus dem Weg des Ionenstrahls herausbewegen  
kann.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

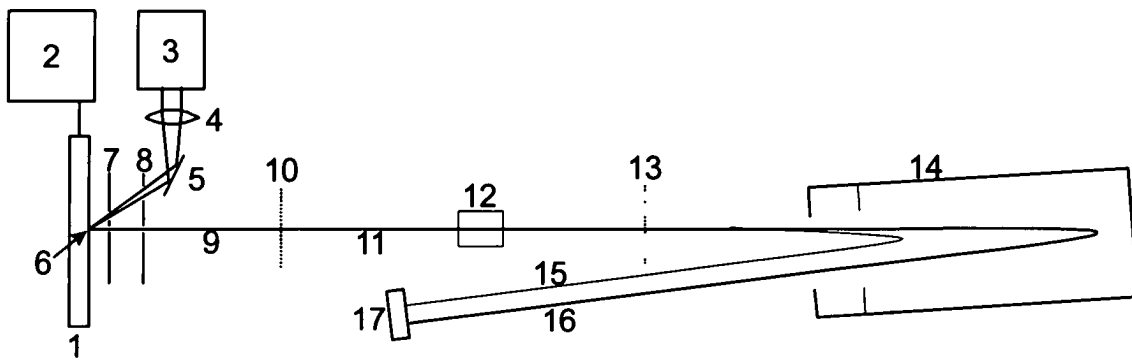


Abbildung 1 (Stand der Technik)

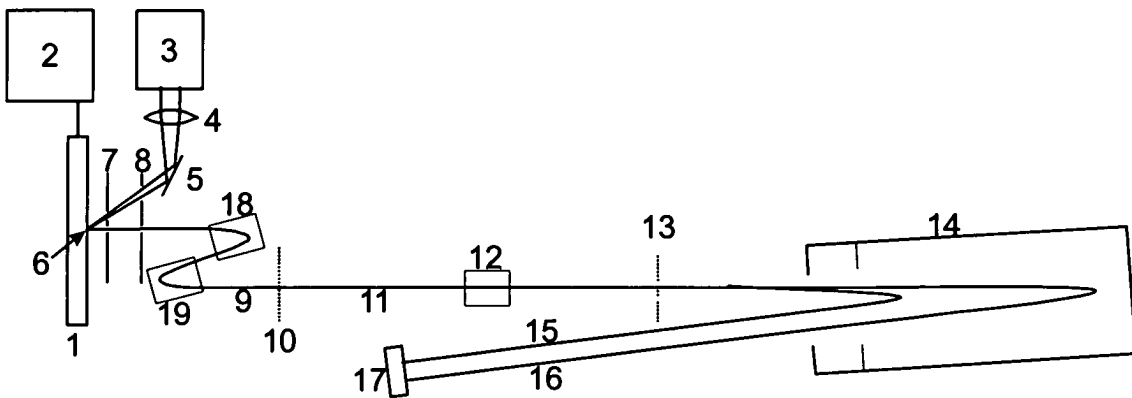


Abbildung 2

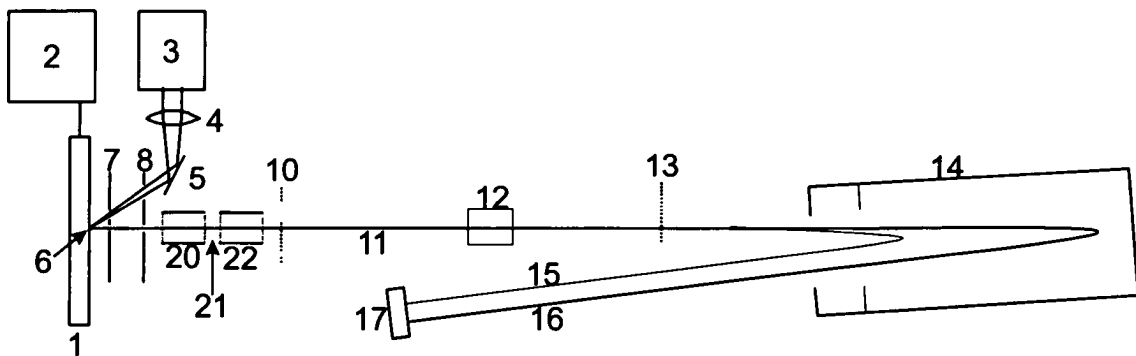


Abbildung 3

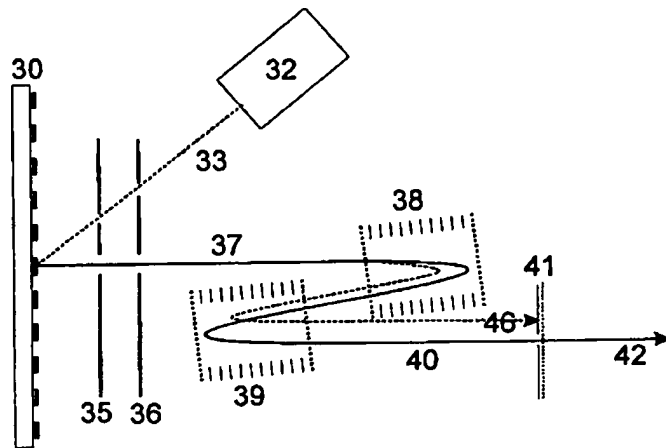


Abbildung 4

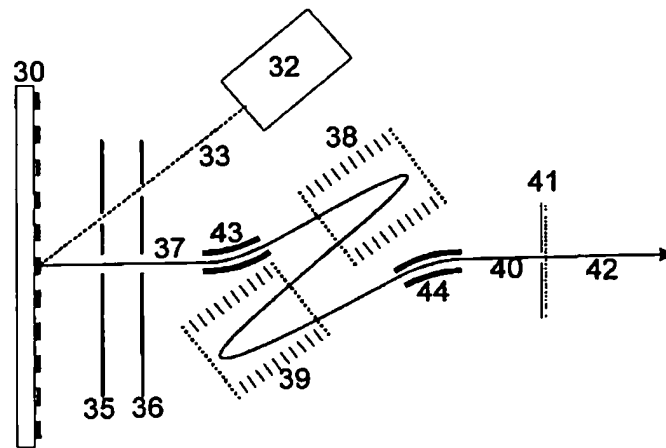


Abbildung 5

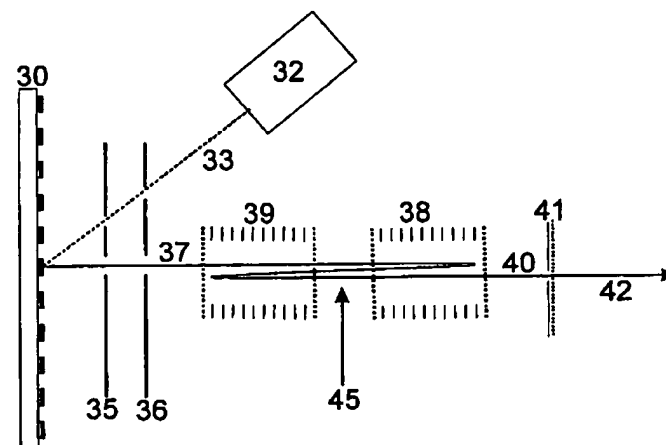


Abbildung 6

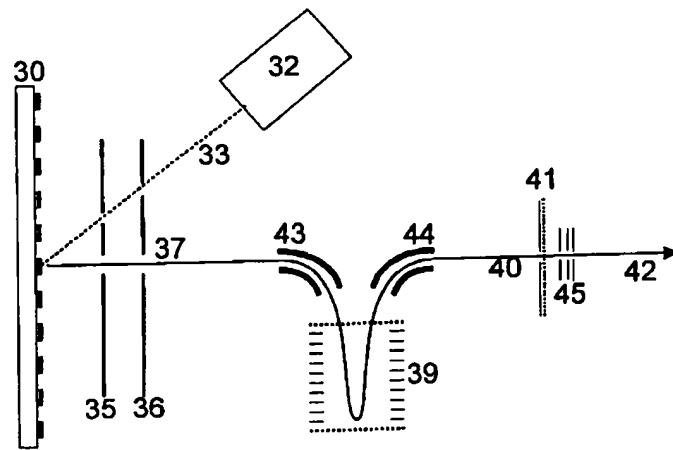


Abbildung 7