

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 459 602 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:

09.02.2000 Patentblatt 2000/06

(51) Int. Cl.⁷: **H01J 49/42**, H01J 49/10

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(21) Anmeldenummer: **91250128.5**

(22) Anmeldetag: **08.05.1991**

(54) **Massenspektrometrischer Hochfrequenz-Quadrupol-Käfig mit überlagerten Multipolfeldern**

Mass spectrometric high-frequency quadrupole cage with superposed multipole fields

Cage quadrupolaire haute fréquence pour spectrométrie de masse avec champs multipolaires
superposés

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE DE FR GB NL

(30) Priorität: **29.05.1990 DE 4017264**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

04.12.1991 Patentblatt 1991/49

(73) Patentinhaber:

**Bruker Daltonik GmbH
28359 Bremen (DE)**

(72) Erfinder: **Franzen, Jochen, Dr.**

W-2800 Bremen 33 (DE)

(74) Vertreter:

**Goddar, Heinz J., Dr. et al
FORRESTER & BOEHMERT
Franz-Joseph-Strasse 38
80801 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 336 990 EP-A- 0 383 961

- **INTERNATIONAL JOURNAL OF MASS
SPECTROMETRY AND ION PHYSICS, Bd. 2,
1969, Amsterdam,NL;Seiten 45 - 59;
P.H.DAWSON et al.: "Non-linear resonances in
quadrupole mass spectrometers due to
imperfect fields I. The quadrupole ion trap"**

EP 0 459 602 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Ionenkäfig-Massenspektrometer nach der Einleitung des Patentanspruches 1.

[0002] Aus der DE-PS 944 900 ist ein Massenspektrometer bekannt, bei dem die Elektroden so angeordnet sind, daß die Oberflächen der Ringelektrode und der Endkappenelektroden ein einteiliges Drehhyperboloid bzw. ein zweiteiliges Drehhyperboloid bilden, wobei die Endkappenelektroden leitend miteinander verbunden sind und zwischen der Ringelektrode und den Endkappenelektroden eine zeitlich veränderliche Spannung angelegt ist. Wenn zwischen der Ringelektrode und den Endkappenelektroden ein Potential $U + V \sin(\omega t)$ erzeugt wird, bleiben Ionen, deren spezifische Ladung e/m in einem bestimmten Bereich liegt, zwischen den Elektroden, während die anderen auf die Elektroden auf-
 10 treffen. Die Überlagerung von Gleich- und Hochfrequenzfeld bei derartigen Massenspektrometern wird Quadrupol-Speicherfeld genannt. Die Ionenbewegung bildet hierbei in guter Näherung eine räumliche Überlagerung zweier unabhängiger harmonische Oszillatoren. In dem hierdurch gebildeten Ionenkäfig oszillieren die Kräfte des Speicherfeldes, welches auf die Ionen wirkt. Dabei erfüllt die über die halbe sogenannte Säkularperiode integrierte Kraft näherungsweise die Bedingung eines harmonischen Oszillators, so daß ein solches System auch pseudoharmonischer Oszillator genannt wird. Zwei derartige pseudoharmonische Oszillatorsysteme bilden den vorgenannten Ionenkäfig, der auch als Quistor oder Ionenfalle bezeichnet wird (zur Terminologie: Dawson, "Quadrupole Mass Spectrometry", Elsevier, Amsterdam, 1976; Mahrs/Hughes "Quadrupole Storage Mass Spectrometry", John Wiley & Sons, New York, 1989). Die beiden pseudoharmonischen Oszillatorsysteme des Quistors bestehen dabei aus einem zylindersymmetrischen System, welches unabhängig von der Koordinate in Richtung der Zylinderachse (z-Achse) dasselbe Verhalten zeigt,
 20 und einem Ebenensystem, dessen Verhalten unabhängig vom Abstand r von der Zylinderachse ist.

[0003] In beiden pseudoharmonischen Oszillatorsystemen, also in r - und z -Richtung, schwingen die Ionen mit sogenannten "Säkularfrequenzen", die voneinander vollständig unabhängig sind. Die Säkularfrequenzen können nach bekannten Formeln bestimmt werden. Da die Säkularfrequenzen in r - und in z -Richtung und die Speicherfrequenz nur in seltenen Situationen einen gemeinsamen Teiler haben, werden die Bewegungsbilder der Ionen in der Regel sehr
 25 kompliziert.

[0004] Ein Ionenkäfig kann als Massenspektrometer benutzt werden. Das bekannte Grundprinzip der Massenspektrometrie besteht darin, die Anteil der Ionen mit verschiedenen Massen relativ zueinander festzustellen. Dazu wendet man sogenannte Scan-Verfahren an, die die Messung der verschiedenen Ionensorten durch Variation von Meß- und Filterbedingungen zeitlich nacheinander durchführen. Für den Ionenkäfig sind verschiedene Scanverfahren bekannt.

[0005] An dieser Stelle ist jedoch nur das Verfahren der massenselektiven Ejektion der Ionen aus dem Käfig interessant. Dazu werden die Ionen aufeinanderfolgender Massen zeitlich aufeinanderfolgend aus dem Käfig ejiziert und einem Nachweissystem zugeführt, so daß die Meßsignale der Ionen in bekannter Weise zu einem Massenspektrum verarbeitet werden können.

[0006] Die massenselektive Ejektion kann, wie bisher bekannt, auf drei verschiedene Weisen erfolgen. Erstens kann man die Ionen dadurch ejizieren, daß man die Speicherbedingungen im Ionenkäfig so ändert, daß die Ionen Masse für Masse über den Rand des Stabilitätsbereiches hinausgeraten, instabil werden, und den Ionenkäfig verlassen (Massenselektiver Instabilitäts-Scan", US-PS 4 540 884). Zweitens kann man die Säkularfrequenz aufeinanderfolgender Ionenmassen durch eine äußerlich anzulegende Hochfrequenz-Spannung so anregen, daß sie in Resonanz Bewegungs-Energie aufnehmen und so den Käfig verlassen ("Massenselektiver Resonanz-Scan durch Anregungs-Frequenz", US-
 40 PS 4 736 101). Und drittens kann man die Ionen in eine geräte-eigene nichtlineare Resonanz-Bedingung hineinführen, in der sie Bewegungs-Energie aufnehmen und den Käfig verlassen ("Massenselektiver Scan durch nichtlineare Geräte-Resonanz", US-PS 4 882 484 oder EP-A-0 336 990).

[0007] Bei allen Anwendungen des Ionenkäfigs als Massenspektrometer ist es wünschenswert, daß der Ejektionsprozeß von nichtspezifischen Ionen möglichst schnell erfolgt.

[0008] Aus der US-PS 4 882 484 ist bereits ein Massenspektrometer der gattungsgemäßen Art bekannt, bei dem die nichtlinearen Resonanzen eines dem Quadrupolfeld überlagerten Oktupolfeldes zur Beschleunigung des Erstellens des Massenspektrums verwendet werden. Ein allgemein gültiger Hinweis auf die Struktur und Form der Multipolfeldüberlagerung des Quadrupolfeldes ist dieser Druckschrift nicht zu entnehmen.

[0009] Das gattungsgemäße Ionenkäfig-Massenspektrometer kann nicht nur zur Identifizierung von einzeln zugeführten Substanzen anhand ihrer Primärspektren verwendet werden, sondern kann auch durch Tandem-Massenspektrometrie, wobei Tochterionenspektren erzeugt werden, zur Identifizierung von Gemischkomponenten herangezogen werden. Dabei wird zunächst eine Ionensorte, die Eltern-Ionen, ausgewählt; alle anderen Ionensorten werden aus dem Käfig entfernt. Dann wird das Eltern-Ion durch Kollision mit einem dafür in den Käfig eingeführten Gas fragmentiert. Dazu muß das Eltern-Ion beschleunigt werden, um die Kollisionsenergie über den Schwellenwert für das Fragmentieren zu erhöhen. Am einfachsten ist es, Ionenoszillation in z -Richtung durch eine Wechsellspannung zwischen den Endkappenelektroden anzuregen, die in Resonanz mit der entsprechenden Säkularfrequenz ist.
 55

[0010] Allerdings ist die Anregung bei den bekannten Quadrupol-Käfigen kritisch. Im Quadrupolfeld wächst die Amplitude der Säkularbewegung linear mit der Zeit, und schließlich werden die Ionen mit den Endkappenelektroden zusam-

menstoßen. Es ist eine Feinabstimmung zwischen einer niedrigen Anregungsspannung und einer hohen Kollisionsgasdichte erforderlich, wobei die Ausbeute von etwa 30 bis 50 % an Tochterionen erreicht werden kann; der Rest der Eltern-Ionen geht verloren.

[0011] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das gattungsgemäße Massenspektrometer dahingehend weiterzubilden, daß unter Beibehaltung einer beschleunigten Erstellung des Massenspektrums Ionenverluste Weitergehend verhindert werden können.

[0012] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe bei einem Ionenkäfig-Massenspektrometer der gattungsgemäßen Art alternativ durch die im Kennzeichen der Patentansprüche 1 oder 2 aufgeführten Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche 3 und 4.

[0013] Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß es gelingt, bei einer Multipolüberlagerung in mathematisch exakter Beschreibung nach der Erfindung, die zeitliche Verschmierung des Ejektionvorganges zu verschärfen, wodurch das Erstellen des Massenspektrums beschleunigt wird. Weiterhin werden Ionenverluste reduziert und die Ausbeute an Tochterionen verbessert. Die Überlagerung z-unsymmetrischer Multipolfelder verschärft die Ejektion durch die dann auftretenden nichtlinearen Resonanzeffekte.

[0014] Die Oberflächenform der Elektroden wird bei der Erfindung so gewählt, daß sich der Effekt der gewünschten Multipolfeldüberlagerung ergibt. Die genauen Abmessungen der Elektroden werden durch die relative Stärke A_3 des Sextupolfeldes bzw. die relative Stärke A_4 des Oktupolfeldes in bezug auf die Stärke A_2 des Quadrupolfeldes festgelegt. Die Stärken des Sextupolfeldes bzw. des Oktupolfeldes in bezug auf das Quadrupolfeld können zwischen annähernd 0 % und 20 % liegen, wobei es vorteilhaft ist, wenn der Anteil der überlagerten Felder zwischen 0,5 % und 4,5 % beträgt; besonders bevorzugt liegt der Anteil zwischen 1 % und 3 %.

[0015] Nach den erfindungsgemäß angegebenen Formeln können die Elektroden leicht so ausgeformt werden, daß man mathematisch exakte Überlagerungen des Quadrupolfeldes mit vorgegebenen Beiträgen des Oktupolfeldes bzw. des Sextupolfeldes erhält. Die Abweichungen durch die überlagerten Felder machen sich dabei hauptsächlich in den Außenbereichen des Spektrometerraumes bemerkbar, während im Bereich des Zentrums ein nahezu exaktes Quadrupolfeld vorliegt.

[0016] Im folgenden ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die schematische Zeichnung im einzelnen erläutert. Dabei zeigt:

- Fig. 1 den Längsschnitt durch Elektrodenanordnung eines Massenspektrometers gemäß der vorliegenden Erfindung, wobei ein Oktupolfeld als Multipolfeld höherer Ordnung einem Basis-Quadrupolfeld überlagert ist,
- Fig. 2 einen Längsschnitt durch die Elektrodenanordnung, wobei ein Sextupolfeld überlagert ist, und
- Fig. 3 einen Längsschnitt durch die Elektrodenanordnung, wobei sowohl ein Oktupol- als auch ein Sextupolfeld überlagert sind.

[0017] Figur 1 zeigt die Anordnung zweier Endkappenelektroden 1, 2, die jeweils in einem Abstand z_0 von der Äquatorebene 4 angeordnet sind. Das beschreibende Koordinatensystem ist so gewählt, daß die Äquatorebene 4 mit der Koordinatenebene $z = 0$ zusammenfällt. Zwischen den Endkappenelektroden 1, 2 befindet sich eine Ringelektrode 3 derart, daß die gesamte Anordnung der Elektroden 1, 2, 3 axialsymmetrisch ist, wobei die Symmetrieachse mit der z-Achse des Koordinatensystems übereinstimmt. Der Abstand der Ringelektrode 3 vom Mittelpunkt $z = 0$ in der Äquatorebene 4 wird mit r_0 bezeichnet. Die Elektrodenanordnung ist so gewählt, daß

$$r_0/z_0 = \sqrt{1.8}$$

ist. Das durch die Elektrodenform erzeugte Oktupolfeld hat eine Stärke A_4/A_2 von 2 %, gemessen in der Äquatorebene 4 an der Ringelektrode 3. Durch das überlagerte Feld werden nichtlineare Kräfte sowohl in z-Richtung als auch in Abhängigkeit von r , dem Abstand von der z-Achse, erzeugt. Dadurch werden die Säkularfrequenzen von den Säkularamplituden abhängig und nehmen entweder zu oder ab. In beiden Fällen jedoch wird eine Resonanzkatastrophe der Säkularamplitude verhindert. Durch das Oktupolfeld verschiebt sich die anwachsende Säkularschwingung in der Frequenz und in der Phase und erreicht eine maximale Amplitude, wenn die Phasenverschiebung 90° beträgt, danach nimmt die Amplitude wieder ab. Daher übt das Oktupolfeld wie alle anderen "geradzahligen" Multipolfelder eine überraschend positive Wirkung aus. Nahezu alle Ionenverluste durch Resonanzeffekte werden verhindert, was auch immer die Resonanz verursacht haben mag.

[0018] Normalerweise störende Resonanzen können sein

- (1) Resonanzen zwischen den Endkappenelektroden 1, 2, die durch eine Anregungsfrequenz hervorgerufen werden,
- (2) nichtlineare Resonanzen aus Überlagerungen von gegenüber der Speicherfrequenz verschobenen Frequenzen oder hervorgerufen durch Multipolfelder, die durch ungenaue Anordnung der Elektroden erzeugt werden oder

auch durch Oberflächenladungen auf den Elektroden.

[0019] Eine Ausnahme bildet lediglich die sogenannte Oktupol-Summenresonanz, bei der das Ion sowohl in r-Richtung als auch in z-Richtung Energie aufnimmt.

5 **[0020]** Mit der Elektrodenanordnung aus Figur 1 gelingt es auch, die Nachteile des Standes der Technik bezüglich der Erzeugung von Tochterionen zu vermeiden. Wenn dem Basis-Quadrupolfeld ein Oktupolfeld überlagert ist, kann die Anregungsspannung so gewählt werden, daß die Eltern-Ionen niemals die Endkappenelektroden 1, 2 erreichen. Damit sind Ausbeuten an Tochterionen in der Größenordnung von 80 bis 100 % der Eltern-Ionen möglich.

10 **[0021]** Ein Oktupolfeld, das die Resonanzreaktionen von Ionen normalerweise blockiert, kann dennoch positive Auswirkungen auf die Resonanzreaktion während eines Scan-Vorganges haben. Wenn die Säkularfrequenz die äußere Anregungsfrequenz erreicht, werden wegen der Kopplung von Säkularfrequenz und Säkularamplitude die Effekte aus der Zunahme der Abtastfrequenz und der Abnahme der Amplitude, kompensiert, wodurch das Ion aus dem Massenspektrometer ausgestoßen wird.

15 **[0022]** In Figur 2 ist eine Elektrodenanordnung aus Endkappenelektroden 1, 2 und Ringelektrode 3 gezeigt, bei der die Elektroden so ausgeformt sind, daß dem Basis-Quadrupolfeld ein Sextupolfeld überlagert ist. Die Dimensionierung der Elektroden stimmt ansonsten mit derjenigen aus Figur 1 überein, insbesondere ist wiederum

$$r_0/z_0 = \sqrt{1.8}.$$

20 Durch die punktierten Linien 5, 6 wird die entsprechende Elektrodenstruktur angedeutet, bei der ein reines Quadrupolfeld vorliegen würde. Es zeigt sich, daß Abweichungen nur in den Außenbereichen der Elektrodenanordnung auftreten, während sich im Inneren ein nahezu exaktes Quadrupolfeld ergibt. Durch die Überlagerung des Sextupolfeldes bleibt die Säkularfrequenz in z-Richtung im wesentlichen unverändert, während in r-Richtung eine Frequenzaufspaltung erfolgt. Das Sextupolfeld erzeugt eine starke nichtlineare Resonanz bei einer Frequenz, die bei exakt einem Drittel der Speicherfrequenz liegt. Wenn nun eine Anregungsspannung phasengerecht und mit dieser Frequenz aufgegeben wird, wird die Ionenoszillation zunächst durch die diese Anregungsspannung vergrößert, was zu einem linearen Ansteigen der Säkularamplitude führt, dann wird die Oszillation exponentiell durch die Sextupolresonanz ansteigen. Die Hexapolresonanz kann daher für ein massenselektives Ausstoßen des Ions verwendet werden. Durch das Überlagern des Sextupolfeldes wird daher der Ejektionsprozeß verschärft. Gute Ergebnisse werden dabei erreicht, wenn der Anteil A_3 des überlagernden Sextupolfeldes 2 % des Quadrupolfeldes beträgt.

30 **[0023]** In Figur 3 ist eine Elektrodenanordnung dargestellt, bei der sowohl ein überlagertes Oktupolfeld als auch ein überlagertes Sextupolfeld erzeugt worden sind, wobei der Oktupolanteil 2 % und der Sextupolanteil 6 % beträgt. Die Kombination der beiden überlagerten Felder hat zur Folge, daß die Vorteile beider Systeme in der Anordnung realisiert werden. Die Ionenverluste werden durch den Oktupol-Effekt vermindert, die nichtlineare Resonanz des Sextupolfeldes fördert den Ausstoß der Ionen und schärft den Ejektionsprozeß. Es wurde gefunden, daß die besten Ergebnisse erreicht werden, wenn der Anteil A_3 des überlagerten Sextupolfeldes doppelt so groß ist wie der Anteil A_4 des überlagerten Oktupolfeldes.

40 **[0024]** Die in der vorstehenden Beschreibung, in der Zeichnung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

BEZUGSZEICHENLISTE

[0025]

- 45
- 1 Endkappenelektrode
 - 2 Endkappenelektrode
 - 3 Ringelektrode
 - 4 Äquatorebene
 - 50 5 punktierte Linie (Quadrupolstruktur)
 - 6 punktierte Linie (Quadrupolstruktur)

Patentansprüche

- 55 1. Ionerkäfig-Massenspektrometer, auch Quistor oder Ionenfalle genannt, mit zwei Endkappenelektroden (1, 2) und einer Ringelektrode (3), die sich derart zwischen den Endkappenelektroden (1, 2) befindet, daß die gesamte Anordnung der Elektroden (1, 2, 3) axialsymmetrisch ist, wobei die Symmetrieachse die z-Achse definiert und wobei der Punkt $z = 0$ von den beiden Endkappenelektroden den gleichen Abstand hat, Spannungsversorgungen

zur Erzeugung eines ionenspeichernden HF-Quadrupolfeldes, Mitteln zur Erzeugung von Ionen der massenspektrometrisch zu untersuchenden Substanzen innerhalb oder außerhalb des Ionenkäfigs, gegebenenfalls Mitteln zur Einführung der Ionen in den Ionenkäfig und Mitteln zum Nachweis solcher Ionen, die aus dem Ionenkäfig durch eine der Endkappenelektroden entnommen werden, dadurch gekennzeichnet, daß dem exakten Quadrupol-Potential

$$P_q = (A_2/4z_0^2) * (r^2 - 2z^2) * [U - V \cos(\omega t)]$$

durch besondere Formgebung der Elektroden exakt ein Oktupol-Potential

$$P_o = (A_4/4z_0^4) * (r^4 + 8z^4/3 - 8r^2z^2) * [U - V \cos(\omega t)],$$

oder eine Linearkombination aus diesem und einem Sextupol-Potential

$$P_s = (A_3/4z_0^3) * (3r^2z - 2z^3) * [U - V \cos(\omega t)],$$

überlagert ist, mit

r = Abstand von der z-Achse,
 z = Abstand von der Ebene z = 0.
 z₀ = Abstand einer Endkappe vom Zentrum z = 0,
 A₂ = Stärke des Quadrupolfeldes,
 A₃ = Stärke des Sextupolfeldes,
 A₄ = Stärke des Oktupolfeldes,
 U = Wert der Gleichspannung,
 V = Scheitelwert der Wechselspannung,
 ω = Kreisfrequenz der Wechselspannung, und
 t = Zeit,

wobei die Oberflächenformen der Endkappenelektroden (1, 2) und der Ringelektrode (3) nach den Gleichungen

$$r_k(z) = \sqrt{(d - \sqrt{d^2 + f_k})} \text{ und} \\ r_r(z) = \sqrt{(d - \sqrt{d^2 + f_r})}$$

gegeben sind, mit den Abkürzungen

$$d = 4z^2 - (3A_3/2A_4) * z * z_0 - (A_2/2A_4) * z_0^2,$$

$$f_k = (2A_2/A_4) * z_0^2 * (z^2 - z_0^2) + (2A_3/A_4) * z_0 * (z^3 - z_0^3) - (8/3) * (z^4 - z_0^4), \text{ und}$$

$$f_r = (2A_2/A_4) * z_0^2 * (z^2 + z_0^2) + (2A_3/A_4) * z_0 * (z^3 + z_0^3) - (8/3) * (z^4 + z_0^4).$$

2. Ionenkäfig-Massenspektrometer, auch Quistor oder Ionenfalle genannt, mit zwei Endkappenelektroden (1, 2) und einer Ringelektrode (3), die sich derart zwischen den Endkappenelektroden (1, 2) befindet, daß die gesamte Anordnung der Elektroden (1, 2, 3) axialsymmetrisch ist, wobei die Symmetrieachse die z-Achse definiert und wobei der Punkt z = 0 von den beiden Endkappenelektroden den gleichen Abstand hat, Spannungsversorgungen zur Erzeugung eines ionenspeichernden HF-Quadrupolfeldes, Mitteln zur Erzeugung von Ionen der massenspektrometrisch zu untersuchenden Substanzen innerhalb oder außerhalb des Ionenkäfigs, gegebenenfalls Mitteln zur Einführung der Ionen in den Ionenkäfig und Mitteln zum Nachweis solcher Ionen, die aus dem Ionenkäfig durch eine der Endkappenelektroden entnommen werden, dadurch gekennzeichnet, daß dem exakten Quadrupol-Potential

$$P_q = (A_2/4z_0^2) * (r^2 - 2z^2) * [U - V \cos(\omega t)]$$

durch besondere Formgebung der Elektroden exakt ein Sextupol-Potential

$$P_s = (A_3/4z_0^3) * (3r^2z - 2z^3) * [U - V \cos(\omega t)],$$

überlagert ist, mit

- r = Abstand von der z-Achse,
 z = Abstand von der Ebene $z = 0$.
 z_0 = Abstand einer Endkappe vom Zentrum $z = 0$,
 A_2 = Stärke des Quadrupolfeldes,
 A_3 = Stärke des Sextupolfeldes,
 A_4 = Stärke des Oktupolfeldes,
 U = Wert der Gleichspannung,
 V = Scheitelwert der Wechselspannung,
 ω = Kreisfrequenz der Wechselspannung, und
 t = Zeit,

wobei die Oberflächenformen der Endkappenelektroden (1, 2) und der Ringelektrode (3) nach den Gleichungen

$$r_k = \sqrt{(2z^2 - 2z_0^2)g(z)} \text{ und}$$

$$r_r = \sqrt{(2z^2 - 2z_0^2)g(z)}, \text{ mit}$$

$$g(z) = (A_2 + A_3)/(A_2 + 3A_3 z/z_0),$$

gegeben sind.

3. Massenspektrometer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

$$0,002 \leq A_4/A_2 \leq 0,08, \text{ mit}$$

$$0 \leq A_3/A_2 \leq 0,16$$

gilt.

4. Massenspektrometer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß

$$0,001 \leq A_3/A_2 \leq 0,2$$

gilt.

Claims

1. An ion cage mass spectrometer, also called a quistor or ion trap, comprising two end-cap electrodes (1, 2) and an annular electrode (3) disposed between the end-cap electrodes (1, 2) so that the entire arrangement of electrodes (1, 2, 3) has axial symmetry, the axis of symmetry defining the z axis and the point $z = 0$ being equidistant from the two end-cap electrodes, voltage supplies for generating an ion-storing HF quadrupole field, means for generating ions of the substances to be investigated by mass spectrometry inside or outside the ion cage, means if required for introducing the ions into the ion cage, and means for detecting those ions taken out of the ion cage through one of the end-cap electrodes, characterised in that an octupole potential

$$P_0 = (A_4/4z_0^4) * (r^4 + 8z^4/3 - 8r^2z^2) * [U - V\cos(\omega t)],$$

or a linear combination of this and a sextupole potential

$$P_s = (A_3/4z_0^3) * (3r^2z - 2z^3) * [U - V\cos(\omega t)],$$

is exactly superimposed, by special shaping of the electrodes, on the exact quadrupole potential

$$P_q = (A_2/4z_0^2) * (r^2 - 2z^2) * [U - V\cos(\omega t)]$$

where

r = distance from the z -axis
 z = distance from the plane $z = 0$
 z_0 = distance of an end cap from the centre $z = 0$
 A_2 = strength of quadrupole field
 A_3 = strength of sextupole field
 A_4 = strength of octupole field
 U = value of DC voltage
 V = peak value of AC voltage
 ω = angular frequency of the AC voltage and
 t = time,

wherein the surface shapes of the end-cap electrodes (1, 2) and of the annular electrode (3) are determined in accordance with the equations

$$r_k(z) = \sqrt{(d - \sqrt{(d^2 + f_k)})} \text{ and}$$

$$r_r(z) = \sqrt{(d - \sqrt{(d^2 + f_r)})}$$

with the abbreviations

$$d = 4z^2 - (3A_3/2A_4)z^2z_0 - (A_2/2A_4)z_0^2,$$

$$f_k = (2A_2/A_4)z_0^2(z^2 - z_0^2) + (2A_3/A_4)z_0^3(z^3 - z_0^3) - (8/3)(z^4 - z_0^4), \text{ and}$$

$$f_r = (2A_2/A_4)z_0^2(z^2 + z_0^2) + (2A_3/A_4)z_0^3(z^3 + z_0^3).$$

2. An ion cage mass spectrometer, also called a quistor or ion trap, comprising two end-cap electrodes (1, 2) and an annular electrode (3) disposed between the end-cap electrodes (1, 2) so that the entire arrangement of electrodes (1, 2, 3) has axial symmetry, the axis of symmetry defining the z axis and the point $z = 0$ being equidistant from the two end-cap electrodes, voltage supplies for generating an ion-storing HF quadrupole field, means for generating ions of the substances to be investigated by mass spectrometry Inside or outside the ion cage, means if required for introducing the ions into the ion cage, and means for detecting those ions taken out of the ion cage through one of the end-cap electrodes, characterised in that a sextupole potential

$$P_s = (A_3/4z_0^3)(3r^2z - 2z^3)[U - V\cos(\omega t)]$$

is exactly superimposed, by special shaping of the electrodes, on the exact quadrupole potential

$$P_q = (A_2/4z_0^2)(r^2 - 2z^2)[U - V\cos(\omega t)]$$

where

r = distance from the z -axis
 z = distance from the plane $z = 0$
 z_0 = distance of an end cap from the centre $z = 0$
 A_2 = strength of quadrupole field
 A_3 = strength of sextupole field
 A_4 = strength of octupole field
 U = value of DC voltage
 V = peak value of AC voltage
 ω = angular frequency of the AC voltage and
 t = time,

wherein the surface shapes of the end-cap electrodes (1, 2) and of the annular electrode (3) are determined in accordance with the equations

$$r_k = \sqrt{2z^2 - 2z_0^2}g(z) \text{ and}$$

$$r_r = \sqrt{(2z^2 - 2z_0^2)g(z)}, \text{ where}$$

$$g(z) = (A_2 + A_3)/(A_2 + 3A_3 z/z_0).$$

5 3. A mass spectrometer according to claim 1, characterised in that

$$0.002 \leq A_4/A_2 \leq 0.08 \text{ where}$$

$$0 \leq A_3/A_2 \leq 0.16.$$

10

4. A mass spectrometer according to claim 2, characterised in that

$$0.001 \leq A_3/A_2 \leq 0.2.$$

15 Revendications

1. Spectromètre de masse avec cage à ions, aussi appelé quistor ou piège à ions, comportant deux électrodes terminales (1, 2) et une électrode annulaire (3), qui se trouve de telle sorte entre les électrodes terminales (1, 2) que l'ensemble de l'agencement des électrodes (1, 2, 3) est symétrique par rapport à un axe, l'axe de symétrie étant l'axe des z et le point z = 0 étant à égale distance des deux électrodes terminales, comportant des alimentations en tensions destinées à produire un champ quadrupolaire haute fréquence à stockage d'ions, comportant des moyens destinés à produire des ions des substances, devant être examinées à l'aide de la spectrométrie de masse, à l'intérieur ou à l'extérieur de la cage à ions, comportant éventuellement des moyens pour introduire les ions dans la cage à ions et des moyens pour détecter des ions qui ont été enlevés de la cage à ions par l'une des électrodes terminales, caractérisé en ce que l'on superpose au potentiel quadrupolaire exact

$$P_q = (A_2 / 4z_0^2) * (r^2 - 2z^2) * [U - V \cos(\omega t)]$$

en donnant une forme particulière aux électrodes, exactement un potentiel octopolaire

30

$$P_o = (A_4 / 4z_0^4) * (r^4 + 8z^4 / 3 - 8r^2 z^2) * [U - V \cos(\omega t)],$$

ou une combinaison linéaire de celui-ci et d'un potentiel sextupolaire

35

$$P_s = (A_3 / 4z_0^3) * (3r^2 z - 2z^3) * [U - V \cos(\omega t)],$$

avec

40 r = distance à l'axe des z,
z = distance au plan z = 0,
z₀ = distance d'une extrémité au centre z = 0,
A₂ = intensité du champ quadrupolaire,
A₃ = intensité du champ sextupolaire,
A₄ = intensité du champ octopolaire,
45 U = valeur de la tension continue,
V = valeur de crête de la tension alternative,
ω = fréquence angulaire de la tension alternative, et
t = temps,

50 les formes des surfaces des électrodes terminales (1, 2) et de l'électrode annulaire (3) étant données selon les équations

$$r_k(z) = \sqrt{(d - \sqrt{(d^2 + f_k)})}$$

55

$$r_r(z) = \sqrt{(d - \sqrt{(d^2 + f_r)})}$$

avec les abréviations

$$d = 4 * z^2 - (3A_3 / 2A_4) * z * z_0 - (A_2 / 2A_4) * z_0^2,$$

$$f_k = (2A_2 / A_4) * z_0^2 * (z^2 - z_0^2) + (2A_3 / A_4) * z_0 * (z^3 - z_0^3) - (8 / 3) * (z^4 - z_0^4), \text{ et}$$

$$f_r = (2A_2 / A_4) * z_0^2 * (z^2 + z_0^2) + (2A_3 / A_4) * z_0 * (z^3 + z_0^3) - (8 / 3) * (z^4 + z_0^4).$$

2. Spectromètre de masse avec cage à ions, aussi appelé quistor ou piège à ions, comportant deux électrodes terminales (1, 2) et une électrode annulaire (3), qui se trouve de telle sorte entre les électrodes terminales (1, 2) que l'ensemble de l'agencement des électrodes (1, 2, 3) est symétrique par rapport à un axe, l'axe de symétrie étant l'axe des z et le point z = 0 étant à égale distance des deux électrodes terminales, comportant des alimentations en tensions destinées à produire un champ quadrupolaire haute fréquence à stockage d'ions, comportant des moyens destinés à produire des ions des substances, devant être examinées à l'aide de la spectrométrie de masse, à l'intérieur ou à l'extérieur de la cage à ions, comportant éventuellement des moyens pour introduire les ions dans la cage à ions et des moyens pour détecter des ions qui ont été enlevés de la cage à ions par l'une des électrodes terminales, caractérisé en ce que l'on superpose au potentiel quadrupolaire exact

$$P_q = (A_2 / 4z_0^2) * (r^2 - 2z^2) * [U - V \cos(\omega t)]$$

en donnant une forme particulière aux électrodes, exactement un potentiel sextupolaire

$$P_s = (A_3 / 4z_0^3) * (3r^2z - 2z^3) * [U - V \cos(\omega t)],$$

avec

- r = distance à l'axe des z,
z = distance au plan z = 0,
z₀ = distance d'une extrémité au centre z = 0,
A₂ = intensité du champ quadrupolaire,
A₃ = intensité du champ sextupolaire,
A₄ = intensité du champ octopolaire,
U = valeur de la tension continue,
V = valeur de crête de la tension alternative,
ω = fréquence angulaire de la tension alternative, et
t = temps,

les formes des surfaces des électrodes terminales (1, 2) et de l'électrode annulaire (3) étant données selon les équations

$$r_k = \sqrt{(2z^2 - 2z_0^2 * g(z))} \text{ et}$$

$$r_r = \sqrt{(2z^2 - 2z_0^2 * g(z))}, \text{ avec}$$

$$g(z) = (A_2 + A_3) / (A_2 + 3 * A_3 * z / z_0).$$

3. Spectromètre de masse selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on a :

$$0,002 \leq A_4 / A_2 \leq 0,08, \text{ avec}$$

$$0 \leq A_3 / A_2 \leq 0,16.$$

4. Spectromètre de masse selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on a :

$$0,001 \leq A_3 / A_2 \leq 0,2.$$

Fig.1

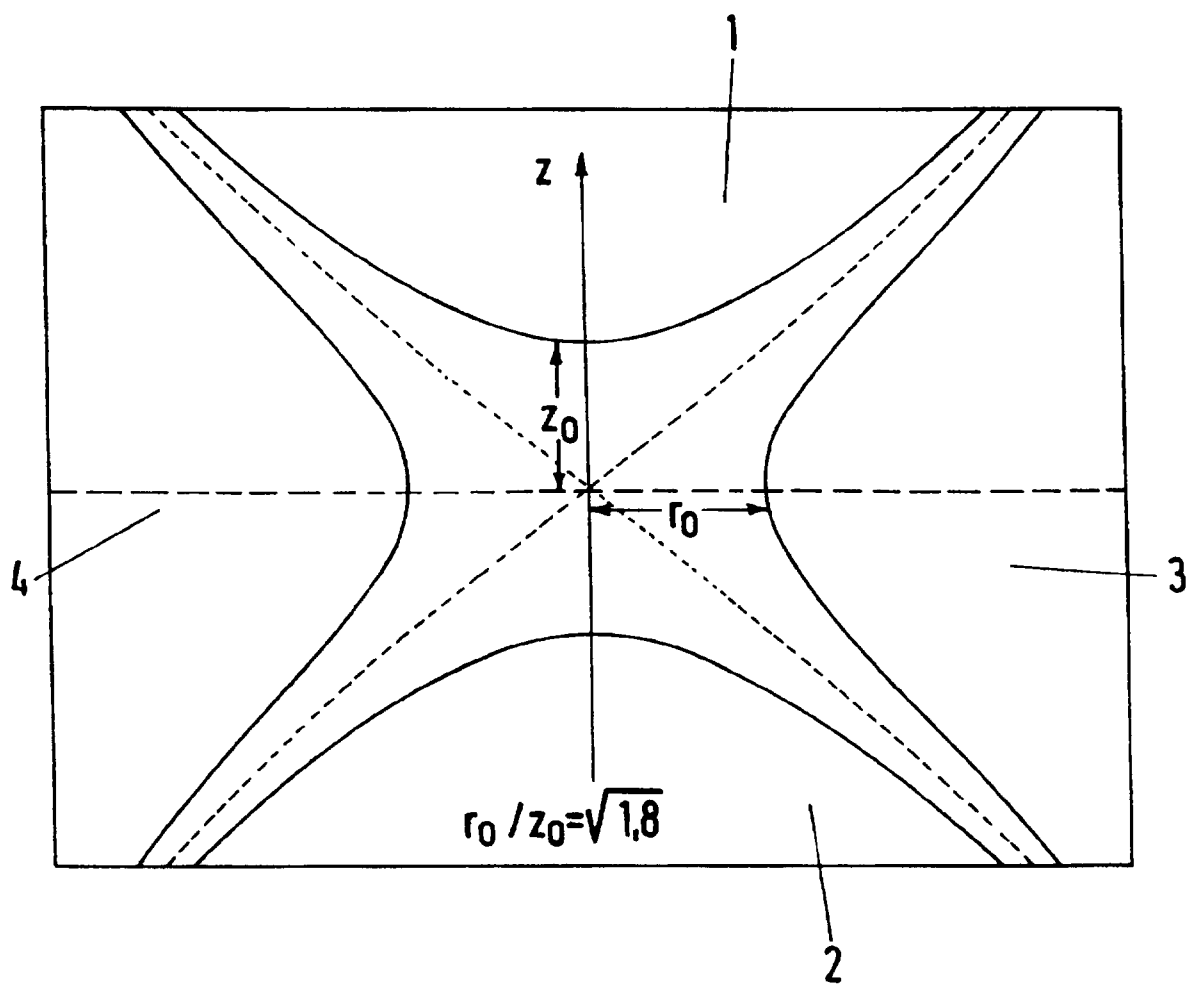


Fig.2

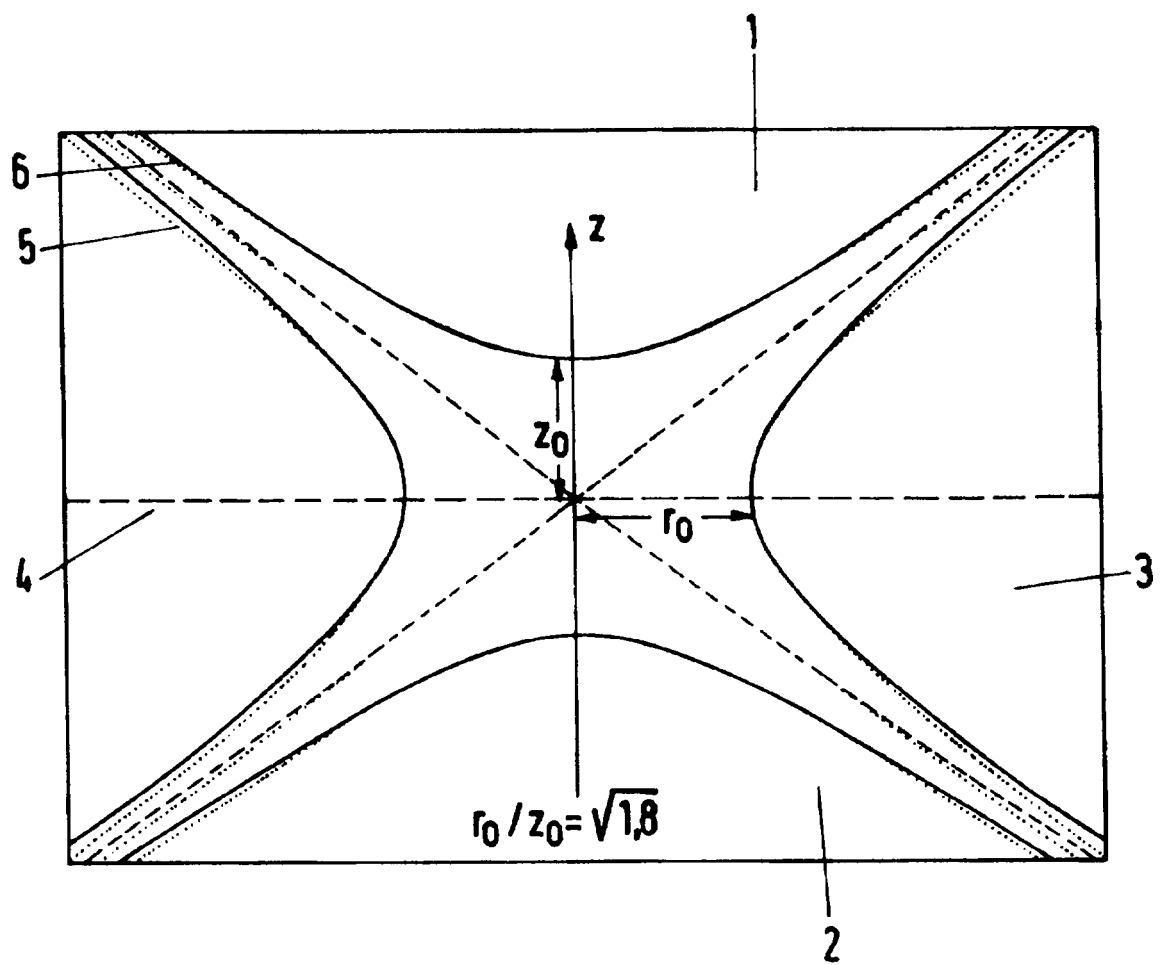


Fig.3

