



(11)

EP 3 035 366 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.08.2019 Patentblatt 2019/35

(51) Int Cl.:
H01J 49/02 ^(2006.01) **H01J 49/38** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15196455.8**

(22) Anmeldetag: **26.11.2015**

(54) **FT-ICR MASSENSPEKTROMETER MIT ICR-MESSZELLE MIT EINEM DUPLEXER**

FT-ICR MASS SPECTROMETER WITH ICR MEASURING CELL WITH A DUPLEXER

SPECTROMETRE DE MASSE FT-ICR COMPRENANT UNE CELLULE DE MESURE ICR AYANT
UN DUPLEXEUR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **18.12.2014 DE 102014226498**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.06.2016 Patentblatt 2016/25

(73) Patentinhaber: **Bruker BioSpin AG
8117 Fällanden (CH)**

(72) Erfinder:

- **Roeck, Walter**
8051 Zürich (CH)
- **Gosteli, Christoph Martin**
8304 Wallisellen (CH)
- **Schwilch, Arthur**
8610 Uster (CH)

(74) Vertreter: **Kohler Schmid Möbus Patentanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Gropiusplatz 10
70563 Stuttgart (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

- **T. CHEN ET AL: "Note: Optimized circuit for
excitation and detection with one pair of
electrodes for improved Fourier transform ion
cyclotron resonance mass spectrometry",
REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS., Bd. 85,
Nr. 6, 17. Juni 2014 (2014-06-17), Seite 066107,
XP055264448, US ISSN: 0034-6748, DOI:
10.1063/1.4883179**

- **GROSSHANS P B ET AL: "LINEAR EXCITATION
AND DETECTION IN FOURIER TRANSFORM ION
CYCLOTRON RESONANCE MASS
SPECTROMETRY", INTERNATIONAL JOURNAL
OF MASS SPECTROMETRY AND ION
PROCESSES, ELSEVIER SCIENTIFIC
PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, Bd. 139, 24.
November 1994 (1994-11-24), Seiten 169-189,
XP000502721, ISSN: 0168-1176**
- **HENDRICKSON C L ET AL: "Simplified
application of quadrupolar excitation in Fourier
transform ion cyclotron resonance mass
spectrometry", JOURNAL OF THE AMERICAN
SOCIETY FOR MASS SPECTROMETRY,
ELSEVIER SCIENCE INC, US, Bd. 6, Nr. 5, 1. Mai
1995 (1995-05-01), Seiten 448-452, XP004851875,
ISSN: 1044-0305, DOI:
10.1016/1044-0305(95)00054-H**
- **Anonymous: "Relais - Wikipedia", , 8. Dezember
2014 (2014-12-08), XP055266546, Gefunden im
Internet:
URL:<https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Relais&oldid=136577324> [gefunden am
2016-04-19]**
- **"Panasonic PhotoMOS
(AQY221❍❍M)", , 22. November
2012 (2012-11-22), XP055266577, Gefunden im
Internet:
URL:[http://www.distrelec.de/Web/Downloads/
42/42/ds_x615_en_aqy221__m.pdf?mime=appli
cation/pdf](http://www.distrelec.de/Web/Downloads/42/42/ds_x615_en_aqy221__m.pdf?mime=application/pdf) [gefunden am 2016-04-19]**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 035 366 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine ICR-Messzelle mit einem Duplexer mit einer oder mehreren Halbleiterkomponenten zum Einsatz in einer Apparatur für FT-ICR-(= Fourier Transform - Ion Cyclotron Resonance) Massenspektrometrie mit einem, vorzugsweise supraleitenden, Magneten zur Erzeugung eines Magnetfeldes in Richtung einer z-Achse, wobei der Duplexer Bestandteil einer Sende- und Empfangsvorrichtung einer FT-ICR-Massenspektrometrie Apparatur ist, welche einerseits während einer Ionen-Anregungsphase die Spannung des Senders über den Senderpfad des Duplexers an mindestens eine Elektrode der ICR-Messzelle überträgt, einen Vorverstärker durch antiparallel geschaltete Dioden und einer Serie-Impedanz zur Strombegrenzung vor Überspannung schützt und andererseits während einer Ionen-Detektionsphase ein Ionen-Empfangssignal, nämlich die aus der influenzierten Ladung folgende Spannung derselben Elektrode über einen Empfangspfad zum Vorverstärker überträgt.

[0002] Eine solche Anordnung ist bekannt aus Chen, T.; Kaiser, N. K.; Beu, S. C.; Hendrickson, C. L. and Marshall, A. G., Excitation and Detection with the Same Electrodes for Improved FT-ICR MS Performance, Proc. 60th ASMS Conf. on Mass Spectrometry & Allied Topics, Vancouver, Canada, May 20-24, 2012 (= Referenz [2]), Chen, T.; Kaiser, N. K.; Beu, S. C., Blakney G. T., Quinn J. P., McIntosh, D. G., Hendrickson, C. L. and Marshall, A. G., Improving Radial and Axial Uniformity of the Excitation Electric Field in a Closed Dynamically Harmonized FT-ICR Cell, 61st Amer. Soc. Mass Spectrometry Conf., Minneapolis, MN, June 9-13, 2013 (= Referenz [3])

oder aus

Grosshans, P. B.; Chen, R.; Limbach, P. A. and Marshall, A. G., Linear excitation and detection in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry 139, 169-189, 1994 (= Referenz [10]).

Einführung

[0003] Die Fourier-Transform-Ionencyklotronresonanz (FT-ICR) ist ein technisches Verfahren für hochauflösende Massenspektrometrie.

[0004] Übliche Zellen für FT-ICR-Massenspektrometrie sind unterteilt in kubische und zylindrische Sektionen: Ein paar gegenüberliegende Elektroden für die Ionen-Anregung und ein anderes Paar um 90 Grad versetzt für die Detektion, wie exemplarisch in Fig. 2 (beziehungsweise Fig. 3a) dargestellt. Eine Weiterentwicklung versucht diese bisherige Anordnung zu verbessern, indem alle Elektroden für die Ionen-Detektion verwendet werden, konkret indem das bisher nur für die Anregung verwendete Elektrodenpaar auch für die Detektion zur Anwendung kommt.

[0005] Durch Addition der Signale aller vier Elektroden mit jeweils alternierender Phase (0 Grad, 180 Grad), wird eine höhere Frequenzauflösung erreicht (eigentlich wird damit eine höhere Frequenz erreicht, bei der FT-ICR Massenspektrometrie entspricht dies einer höheren Massenauflösung). Diese Detektionsart ist bekannt unter dem Begriff Harmonisches-Detektionsverfahren (Fig. 3b) (siehe Referenz [9]).

[0006] Mit einer solchen Anordnung kann jedoch auch eine bessere Empfindlichkeit (höheres Signal- zu Rauschverhältnis) durch phasenrichtige Addition der Signale erreicht werden, weil während der gesamten Kreisbahn (Zyklotron) ein Ionen-Empfangssignal detektiert werden kann. Dabei werden jeweils die Signale zweier benachbarter Elektroden addiert und die Signale der anderen beiden Elektroden subtrahiert (Fig. 3c) (siehe Referenz [8]).

[0007] Ein prinzipielles Schema dieser bekannten Anordnung der Elektrodenpaare ist in Fig. 4a dargestellt. Ein räumlich gegenüberliegendes Elektrodenpaar (20 und 21) einer ICR-Messzelle (01), mit dazugehörigen Vorverstärkern (04b und 04d), wird nur für die Detektion benutzt, während das zweite Elektrodenpaar (40 und 41), über die Duplexer (08a und 08b), entweder mit den Vorverstärkern (04a und 04c) oder den Sendern (03a und 03b, hier als zwei einzelne Sender dargestellt, in der Praxis wird jedoch oft ein einzelner Sender mit einem 0/180Grad Splitter eingesetzt) für die Ionen-Anregung verbunden ist. Aus dieser Anordnung ergeben sich für verschiedene Anwendungen vier frei kombinierbare Empfangspfade und zwei Senderpfade.

[0008] Ein einzelner Pfad, mit einer für Anregung und Detektion gemeinsamen Elektrode (11), ist in den Figuren 4b und 4c für den Anregungs- und Detektionsfall abgebildet. Ein einzelner Duplexer aus Fig. 4a (08a oder 08b) besteht im Wesentlichen aus zwei Schaltpfaden S1 und S2 (Figuren 4b und 4c, 42 und 43). Während der Ionen-Anregungsphase ist S1 (42) geschlossen beziehungsweise leitend und S2 (43) geöffnet beziehungsweise sperrend und während der Ionen-Detektionsphase umgekehrt.

[0009] S1 überträgt im geschlossenen Zustand die Ionen-Anregungsspannung an die gemeinsame Elektrode und gewährleistet im sperrenden Zustand, dass das detektierte Ionen-Empfangssignal nicht gedämpft wird. S2 schützt im sperrenden Zustand den nachfolgenden Vorverstärker vor der hohen Ionen-Anregungsspannung und überträgt im leitenden Zustand das Ionen-Empfangssignal.

Anwendungsanforderungen

[0010] Das Ziel einer solchen Anordnung ist das Erreichen eines möglichst großen Signal- zu Rauschverhältnisses, und/oder einer möglichst großen Frequenzauflösung, möglichst ohne Beeinträchtigung oder Einschränkung irgendwelcher weiteren Systemeigenschaften. Hier sind die wichtigsten Punkte aufgeführt, die seitens der Anwendung erfüllt werden müssen:

1. Um eine größere Frequenzauflösung zu erreichen (Harmonisches-Detektionsverfahren, Fig. 3b), muss mindestens ein Elektrodenpaar für Senden und Empfang ausgelegt sein und die Ionen-Empfangssignale müssen geeignet kombiniert werden.

2. Um das Signal- zu Rauschverhältnis während der Ionen-Detektionsphase zu maximieren, muss S2 (43, Vorverstärkerschutz während der Ionen-Anregungsphase, Figuren 4b und 4c), ein möglichst ideales Leitverhalten haben. Zusätzlich muss eine eventuell vorhandene elektrische Kapazität vom Empfangspfad (12) gegen die Schaltungsmasse (13) minimiert und ein eventuell vorhandener Parallelwiderstand gegen die Schaltungsmasse maximiert werden.

3. Um den Schutz des Vorverstärkers während der Ionen-Anregungsphase sicherzustellen, muss S2 eine genügend große Sperrdämpfung und Spannungsfestigkeit haben.

4. Um das Signal- zu Rauschverhältnis während der Ionen-Detektionsphase zu maximieren, muss S1 (42, Übertragung der Ionen-Anregungsspannung auf die gemeinsame Elektrode (11), (Figuren 4b und 4c), eine möglichst ideale Sperrdämpfung haben.

5. Der Widerstand von S1 (Figuren 4b und 4c) bildet im leitenden Zustand mit der ICR-Zellenkapazität (Fig. 5, Detail 51) einen Tiefpass und muss demzufolge niederohmig sein um den Frequenzgang der Ionen-Anregungsspannung nicht zu beeinflussen.

6. Der Duplexer mit seinen Schaltspfaden S1 und S2 muss genügend schnell zwischen seinen beiden Grundzuständen wechseln können, damit die Funktionalität eines Umschalters zwischen Anregung und Detektion gewährleistet ist.

Anforderungen an die Realisierung

[0011] Nachfolgend die wichtigsten Punkte, die bei einer konkreten Implementation zu erfüllen sind:

1. Das Hauptproblem der Realisierung liegt in der hochohmigen Quellenimpedanz der ICR-Zelle, welche nach einem Vorverstärker mit minimaler äquivalenter Rauschstromquelle verlangt. Der Duplexer darf dieses hochohmige System nicht störend belasten (Fig. 5).

2. Wenn der Vorverstärkerschutz durch einen geschalteten Pfad S2 (Figuren 4b und 4c) realisiert wird, muss unter allen Umständen die Betätigung des Schalters sichergestellt werden um den Vorverstärker vor der Ionen-Anregungsspannung zu schützen.

3. Um die verbesserten Eigenschaften einer ICR-Messzelle mit einem gemeinsamen Elektrodenpaar für Ionen-Anregung und Detektion nutzen zu können, ist es vorteilhaft, dass der nachgeschaltete Vorverstärker ein an die Quellenimpedanz der Zelle angepasstes, möglichst rauscharmes Verhalten hat. Für dieses Verhalten wird in der Literatur oft der Begriff "Rauschanpassung" verwendet.

Stand der Technik Gesamtanordnung

[0012] Die in Referenz [1] publizierte elektronische Schaltung beschreibt sehr detailliert den aktuellen Stand der Vorverstärkertechnik für FT-ICR-Massenspektrometrie so wie er heute oft eingesetzt wird, jedoch ohne einen Duplexer. Aus dieser Arbeit geht klar hervor, welche Parameter für ein Vorverstärker-Design wesentlich sind. Es wird detailliert hergeleitet, dass für ein maximales Signal- zu Rauschverhältnis die gesamte Eingangskapazität (51), bestehend aus der Elektrodenkapazität, der Zuleitungskapazität zum Vorverstärker, der Eingangskapazität des Vorverstärkers sowie weiteren parasitären Kapazitäten, minimiert werden muss, der gesamte Parallelwiderstand (52), welcher wiederum aus dem Eingangswiderstand des Vorverstärkers, dem Ableitwiderstand für Elektroden DC-Potentiale und weiteren paral-

lenden Verlusten besteht, jedoch maximiert werden muss.

[0013] Mit einer solchen Anordnung erreicht man von einem einzelnen Elektrodenpaar zweifellos das mit heutigen Technologien bestmögliche Signal- zu Rauschverhältnis (abgesehen von einem denkbaren kryogenen Vorverstärker, mit welchem das Rauschen noch weiter reduziert werden könnte). Dieses System kann jedoch nur für die Ionen-Detektion eingesetzt werden, da das andere Elektrodenpaar für die Ionen-Anregung benötigt wird, was demzufolge gewisse Anwendungen, wie zum Beispiel das Harmonische-Detektionsverfahren und/oder weitere Empfindlichkeitssteigerung mittels phasenrichtiger Kombination der Empfangssignale, ausschließt (siehe Referenz [8]).

[0014] Fig. 2 zeigt diesen bisherigen Stand der Technik gemäß Referenz [4]. Dieser generelle Aufbau einer konventionellen ICR-Zelle, wie sie mehrheitlich in kommerziell angebotenen FT-ICR-Massenspektrometrie Apparaturen eingesetzt wird, beinhaltet zwei Elektroden (22 und 23) zur Ionen-Anregung und zwei Elektroden (20 und 21) zur Ionen-Detektion. Die Ionen-Anregungsspannung kommt von zwei Sendern (03a und 03b, hier als zwei einzelne Sender dargestellt, in der Praxis wird jedoch oft ein einzelner Sender mit einem 0/180 Grad Splitter eingesetzt) und das detektierte Ionen-Empfangssignal wird von zwei Vorverstärkern (04a und 04b, hier als zwei Vorverstärker dargestellt, üblicherweise als ein einzelner Vorverstärker mit differenziellem Eingang realisiert) möglichst rauscharm verstärkt.

[0015] Bei einer ICR-Messzelle mit einem gemeinsamen Elektrodenpaar für Ionen-Anregung und Detektion, kommt zur Minimierung der gesamten Eingangskapazität und der Maximierung des gesamten Parallelwiderstandes, noch der Vorverstärkerschutz dazu. Es finden sich kaum publizierte Artikel in welchen dieses Thema aufgegriffen wird. Nachfolgend sind die Merkmale der in Referenz [2] und [3] (Fig. 6) veröffentlichten Schaltung dargestellt. Dabei wird unterschieden zwischen der Umsetzung für die Schaltpfade S1 und S2 (Figuren 4b und 4c, 42 und 43).

a) **S1:** Allen bekannten Umsetzungen des beschriebenen Prinzips in den Figuren 4b und 4c ist gemeinsam, dass für S1 (42) ein antiparalleles Diodenpaar (Fig. 6, Detail 05) eingesetzt wird.

Die Ionen-Anregungsspannung ist um ein mehrfaches größer als die Dioden-Flussspannung und jede Halbwelle kann die Dioden nahezu ohne Verluste passieren.

Dem gegenüber ist das detektierte Ionen-Empfangssignal um ein mehrfaches kleiner als die Dioden-Flussspannung und die Dioden wirken wie ein sperrender Schalter auf das Signal.

b) **S2:** Um den Vorverstärker vor der Ionen-Anregungsspannung zu schützen, wird ein Spannungsteiler eingesetzt, bestehend aus einem Blindwiderstand in Serie zum Vorverstärkereingang (in der publizierten Variante ist das eine Serienskapazität, siehe Fig. 6, Detail 60) und mehreren antiparallelen Diodenpaare (Fig. 6, Detail 06 aus Referenz [2]) parallel zum Vorverstärkereingang. Die Diodenpaare begrenzen dabei die maximal am Vorverstärkereingang anliegende Wechsellspannung während der Phase der Ionen-Anregung. Der Strom in der Anordnung wird dabei von der Dimensionierung der Serienskapazität bestimmt (Zahlenbeispiel mit folgenden Annahmen: 200m/z Masse-zu-Ladung-Verhältnis, 21 Tesla Magnet, Frequenz der Ionen-Anregungsspannung ungefähr 1.6 MHz mit einer Spitzenspannung von 200 V. Bei einer Serienskapazität von 1 nF fließt ein Spitzenstrom von nahezu 2 A in der Serienskapazität, beziehungsweise ungefähr 1 A pro Diode). Die Strombegrenzung durch eine Kapazität hat den Vorteil, dass der Blindwiderstand einer Kapazität, im Vergleich zu einem gleich großen realen Widerstand, nicht rauscht. Je nach Wahl dieser Kapazität hat diese Anordnung folgende Eigenschaften:

a. Das maximal erzielbare Signal- zu Rauschverhältnis während der Ionen-Detektionsphase ist stark beeinflusst durch einen weiteren Spannungsteiler, bestehend aus der Serienskapazität (60), den parasitären Kapazitäten der Diodenpaare (Zahlenbeispiel: $4 \times C_{D@0V}$ von ungefähr 1.5 pF ergibt 6 pF) und der parasitären Eingangskapazität (Zahlenbeispiel: C_i ungefähr 10 pF) des Vorverstärkers (zusammengefasst C_p in 61).

Ein kleiner Wert der Serienskapazität bedeutet einen hohen Blindwiderstand und reduziert somit die notwendige Stromtragfähigkeit der Dioden parallel zum Vorverstärkereingang (Ionen-Anregungsphase), teilt aber das detektierte Ionen-Signal stark hinunter und verschlechtert damit das mit der Anordnung erzielbare Signal- zu Rauschverhältnis (Ionen-Detektionsphase).

b. Bei einem großen Wert der Serienskapazität (60) hat der entstehende Spannungsteiler praktisch keinen Einfluss auf das maximal erzielbare Signal- zu Rauschverhältnis. Dafür fließt während der Ionen-Anregungsphase ein viel größerer Strom durch die Diodenpaare (06). Für einen sicheren Betrieb müssen Dioden gewählt werden, welche für einen höheren Strom ausgelegt sind oder der höhere Strom muss auf noch mehr Diodenpaare verteilt werden. Dioden mit einer größeren Stromtragfähigkeit besitzen eine größere Chip-Fläche und damit eine größere parasitäre Kapazität (Niederfrequenz Dioden Kleinsignalmodell in Fig. 7, Detail 73). Gleichzeitig wird auch der parasitäre Dioden Parallelwiderstand (70) kleiner. Beides hat zur Folge, dass das maximal erzielbare Signal- zu Rauschverhältnis reduziert wird.

Eine Verteilung des höheren Stromes auf mehr Diodenpaare (siehe Referenz [2]) hat den gleichen Effekt, da die gesamte Chip-Fläche aller Dioden größer wird.

[0016] Ein weiteres Merkmal der in Referenz [2] und [3] publizierten Schaltung, ist der Ableitwiderstand (Fig. 6, Detail

10) von der für Anregung und Detektion gemeinsamen Elektrode (11) gegen Schaltungsmasse (13). Der Ableitwiderstand leitet mögliche elektrische Ladungen von der Elektrode ab und generiert das DC-Bezugspotential für die ICR-Messzelle und ist mit Vorteil für das Signal- zu Rauschverhältnis möglichst hochohmig gewählt.

[0017] Referenz [10] offenbart ein FT-ICR Massenspektrometer gemäß dem Obergriff des Anspruchs 1.

Aufgabe der Erfindung

[0018] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Duplexer für die ICR-Messzelle eines FT-ICR-Massenspektrometers bereitzustellen, in der mindestens eine Elektrode sowohl zur Ionen-Anregung und danach zur Ionen-Detektion eingesetzt werden kann, wobei der dafür verwendete Duplexer den Schutz des Vorverstärkers vor der Anregungsspannung sicherstellt und das Signal- zu Rauschverhältnis nicht signifikant beeinträchtigt.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0019] Die Erfindung ist durch die Ansprüche definiert.

[0020] Obige Aufgabe wird auf ebenso einfache wie wirkungsvolle Weise dadurch gelöst, dass im Empfangspfad mindestens ein aktiver serieller Schalter als Teil des Duplexers eingesetzt ist, welcher in Serie zum Eingang des Vorverstärkers liegt, durch eine Steuerelektronik aktivierbar ist, zwei aktivierbare Zustände mit jeweils unterschiedlichen Serie-Impedanzen aufweist, und welcher das Ionen-Empfangssignal im Empfangsfall durch seine niederohmige Serie-Impedanz über den Empfangspfad möglichst verlustfrei auf den Vorverstärker führt und im Senderfall durch seine hochohmige Serie-Impedanz und die antiparallelen Dioden den Vorverstärker schützt.

[0021] Der verwendete Duplexer kann mit einer oder mehreren Halbleiterkomponenten ausgestattet sein und ist zum Einsatz in einer Apparatur für FT-ICR Massenspektrometrie bestimmt. Diese weist vorzugsweise einen supraleitenden Magneten zur Erzeugung eines Magnetfeldes in Richtung einer z-Achse auf.

[0022] Der Duplexer ist als Bestandteil einer Sende- und Empfangsvorrichtung einer FT-ICR-Massenspektrometrie Apparatur anzusehen, welche einerseits während der Ionen-Anregungsphase die Spannung des Senders an mindestens eine Elektrode der ICR-Messzelle überträgt, den Vorverstärker durch antiparallel geschaltete Dioden und einer Serie-Impedanz zur Strombegrenzung vor Überspannung schützt und andererseits während der Ionen-Detektionsphase das Ionen-Empfangssignal, nämlich die aus der influenzierten Ladung folgende Spannung derselben Elektrode über den Empfangspfad des Duplexers zum Vorverstärker überträgt.

Der Duplexer ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass im Empfangspfad mindestens ein aktiver serieller Schalter mit zwei schaltbaren Zuständen, mit jeweils unterschiedlichen Serie-Impedanzen eingesetzt wird.

[0023] Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung weist die Serie-Impedanz des aktiven seriellen Schalters einen niederohmigen Realteil von weniger als 30 Ohm während der Ionen-Detektionsphase und eine hochohmige Impedanz von mehr als 1 Kilo-Ohm während der Ionen-Anregungsphase auf.

[0024] Weitere Ausführungsformen zeichnen sich dadurch aus, dass während der Ionen-Detektionsphase der aktive serielle Schalter eine Kapazität von kleiner als 1.5 pF vom Empfangspfad gegen Schaltungsmasse und gegen die Steuerelektronik und/oder eine Impedanz von mehr als 1 Giga-Ohm vom Empfangspfad gegen Schaltungsmasse und gegen die Steuerelektronik aufweist.

[0025] Vorteilhaft sind auch Ausführungsformen, bei welchen als aktiver serieller Schalter im Empfangspfad ein optisch steuerbarer Schalter eingesetzt ist.

[0026] Alternativ oder ergänzend kann bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung der aktive serielle Schalter ohne Ansteuerung eine hochohmige Impedanz aufweisen.

[0027] Besonders bevorzugt sind Ausführungsformen der erfindungsgemäßen ICR-Messzelle, bei welchen zum Schutz des Vorverstärkers im Empfangspfad ein aktiver serieller Schalter in Kombination mit nachfolgend einem oder mehreren Diodenpaaren und/oder Diodenpaare mit weniger als 0.2 pF pro Diode und/oder Diodenpaare, welche Parallelwiderstände im Bereich von mehr als 4 Giga-Ohm pro Diode aufweisen, eingesetzt sind.

[0028] Vorteilhaft sind auch Ausführungsformen, bei denen für eine Übertragung der Ionen-Anregungsspannung auf die ICR-Messzelle Diodenpaare eingesetzt sind, die weniger als 0.2 pF pro Diode und/oder Parallelwiderstände im Bereich von mehr als 4 Giga-Ohm pro Diode aufweisen.

[0029] Der Duplexer besteht vorzugsweise aus einem gegen Schaltungsmasse kapazitätsarmen und hochohmigen (C_{iso} typisch 0.8 pF und R_{iso} größer 1 Giga-Ohm), insbesondere optischen aktiven seriellen Schalter, zum Beispiel ausgeführt durch ein PhotoMOS-Relais (Ausführungsvariante eines Solid-State Relais, siehe Referenz [5]). Denkbar ist auch eine Ausführung als MEMS (siehe Referenz [6]) oder MOEMS (siehe Referenz [7]), mit einem nachfolgenden antiparallelen Diodenpaar am Vorverstärkereingang und mit einem antiparallelen Diodenpaar zur Übertragung der Ionen-Anregungsspannung.

[0030] Während der Ionen-Anregungsphase sperrt der aktive serielle Schalter und kann in erster Näherung als eine elektrische Impedanz, bestehend aus einem elektrischen Widerstand (ungefähr 100 Megaohm) und einer dem Wider-

stand parallel geschaltete Kapazität (ungefähr 35 pF) betrachtet werden. Da die Vorverstärkereingangsimpedanz auch einen hochohmigen Charakter hat, ist das antiparallele Diodenpaar am Eingang nötig um die am Vorverstärkereingang entstehende Spannung auf die Dioden-Flussspannung zu begrenzen. Durch den sperrenden beziehungsweise hochohmigen aktiven seriellen Schalter wird jedoch der Strom durch die Dioden massiv begrenzt

[0031] Ein Zahlenbeispiel mit folgenden Annahmen: 200m/z Masse-zu-Ladung-Verhältnis, 21 Tesla Magnet, Frequenz der Ionen-Anregungsspannung ungefähr 1.6MHz mit einer Spitzenspannung von 200V. Durch eine einzelne Diode fließt ein Spitzenstrom von ungefähr 70mA.

[0032] Während der Ionen-Detektionsphase leitet der aktive serielle Schalter und das Signal kommt ungehindert bis zum Vorverstärkereingang. Im leitenden Zustand sollte der Seriewiderstand klein sein (unter 30 Ohm), so dass sein thermisches Rauschen die Gesamtperformance nicht störend beeinflusst und somit einiges unter dem Rauschen des Vorverstärkers ist.

[0033] Der aktive serielle Schalter ist selbstsperrend während der Ionen-Anregungsphase und muss aktiv betätigt werden für die Ionen-Detektion. Der aktive serielle Schalter zeichnet sich in dieser besonderen Ausführung dadurch aus, dass seine Aktivierung mit Hilfe einer optischen Übertragung des Kontrollsignals erfolgt. So werden die Einflüsse der das Signal- zu Rauschverhältnis belastenden parasitären Kapazität (C_{iso} typisch 0.8 pF) und des parasitären Widerstandes (R_{iso} größer 1 Giga-Ohm), vom Empfangspfad zur Steuerelektronik bzw. Schaltungsmasse, wie sie sonst für jeden Halbleiterschalter mit mehr als zwei Toren bestehen, auf ein Minimum reduziert.

[0034] Erst der Vorteil eines aktiven seriellen Schalters mit zwei unterschiedlichen Widerstandszuständen für Ionen-Anregung und Ionen-Detektion, ermöglicht auch den Einsatz von Diodenpaaren mit einer sehr kleinen (weniger als 0.2 pF pro Diode) parasitären Parallelkapazität (Fig. 7, 73, einzelne Diode) und einem parasitären Parallelwiderstand (70, einzelne Diode) im Bereich von mehr als 4 Giga-Ohm pro Diode. Typischerweise eignen sich GaAs-PIN Dioden dafür.

[0035] Die oben beschriebene erfindungsgemäße Lösung eröffnet neue Möglichkeiten um Systeme mit besserer Performance für FT-ICR-Massenspektrometrie Apparaturen zu realisieren.

a) Speziell für ICR-Zellen mit vier Elektroden und mehr ist diese erfindungsgemäße Lösung vorteilhaft um mit zwei Elektrodenpaaren durch eine geeignete Addition der Ionen-Signale aller Elektroden das Signal- zu Rauschverhältnis weiter zu verbessern. Zusätzlich ist bei ICR-Zellen mit zwei Elektrodenpaaren eine Quadraturdetektion möglich, mit welcher die Spektren von positiven und negativen Ionen separiert werden können (siehe Referenz [8]).

b) Weiter bringt diese erfindungsgemäße Lösung Vorteile beim Harmonischen-Detektionsverfahren zur Steigerung der Frequenzauflösung je nach Art der Kombination der Ionen-Signale kann entweder die das Signal- zu Rauschverhältnis oder die Frequenzauflösung gesteigert werden (siehe Referenzen [8] und [9]).

c) Diese erfindungsgemäße Lösung ist, zusammen mit dem Vorverstärker, außerhalb und auch innerhalb des Vakuums, in unmittelbarer Nähe einer ICR-Zellen Elektrode, einsetzbar. Der Einsatz innerhalb des Vakuums ist besonders interessant, weil auf diese Weise die parasitäre Kapazität der Vakuum-Signaldurchführung (ungefähr 6 pF), durch Weglassung derselben, weiter optimiert und damit das Signal- zu Rauschverhältnis gesteigert werden kann.

d) Diese erfindungsgemäße Lösung ist bei Raumtemperatur und auch bei kryogenen Bedingungen unterhalb von 100K einsetzbar.

[0036] Natürlich sind weitere nicht beschriebene Variationen möglich, welche durch den Fachmann realisiert werden können.

[0037] Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung und der Zeichnung. Ebenso können die vorstehend genannten und die noch weiter ausgeführten Merkmale erfindungsgemäß jeweils einzeln für sich oder zu mehreren in beliebigen Kombinationen Verwendung finden. Die gezeigten und beschriebenen Ausführungsformen sind nicht als abschließende Aufzählung zu verstehen, sondern haben vielmehr beispielhaften Charakter für die Schilderung der Erfindung, wie in den Ansprüchen definiert.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung und Zeichnung

[0038] Die Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung;

Fig. 2 eine prinzipielle schematische Übersicht einer FT-ICR-Massenspektrometrie Apparatur mit für Anregung

und Detektion getrennten Elektroden nach dem Stand der Technik;

Fig. 3a-c eine vergleichende Prinzip Darstellung des konventionellen Detektionsverfahren mit dem Harmonischen-Detektionsverfahren nach dem Stand der Technik;

Fig. 4a-c eine prinzipielle schematische Übersicht einer FT-ICR-Massenspektrometrie Apparatur mit für Anregung und Detektion gemeinsamen Elektroden nach dem Stand der Technik;

Fig. 5 ein vereinfachtes elektrisches Ersatzschaltbild eines Elektrodenpaares einer ICR-Zelle nach dem Stand der Technik;

Fig. 6 eine schematische Übersicht einer FT-ICR-Massenspektrometrie Apparatur mit für Anregung und Detektion gemeinsamen Elektroden, wie sie in [2] und [3] publiziert wurde nach dem Stand der Technik; und

Fig. 7 ein Niederfrequenz Kleinsignalmodell einer einzelnen Diode nach dem Stand der Technik.

[0039] Figur 1 veranschaulicht eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Duplexers 08 mit der ICR-Messzelle 01 für eine FT-ICR-Massenspektrometrie Apparatur, wobei der Duplexer als Bestandteil einer Sende- und Empfangsvorrichtung 09 anzuschauen ist. Diese Ausführungsform des Duplexers ist weiter durch die Verwendung eines Photo-MOS-Relais als aktiver serieller Schalter 07 in Serie zum Vorverstärker gekennzeichnet, der den Vorverstärker, zusammen mit den antiparallelen Diodenpaar 06 vor der Ionen-Anregungsspannung schützt und dessen Aktivierung mit Hilfe einer Steuerelektronik 02 erfolgt.

Bezugszeichenliste:

ICR-Messzelle	01
Stuerelektronik	02
Verstärker für die Ionen-Anregungsspannung	03
Vorverstärker für das detektierte Ionen-Empfangssignal	04
Antiparalleles Diodenpaar für die Übertragung der Ionen-Anregungsspannung	05
Antiparalleles Diodenpaar zur Spannungsbegrenzung	06
Aktiver serieller Schalter	07
Duplexer	08
Sende-Empfangsvorrichtung	09
Ableitwiderstand für Elektroden DC Potential	10
Einzelne Elektrode einer ICR-Zelle	11
Empfangspfad	12
Schaltungsmasse	13
Senderpfad	14
Z-Achse, axial zur ICR-Messzelle	15
Ionen-Detektionselektrode 90 Grad	20
Ionen-Detektionselektrode 270 Grad	21
Ionen-Anregungselektrode 0 Grad	22
Ionen-Anregungselektrode 180 Grad	23
Ionen-Anregungsquelle	30
Differenzverstärker	31
Summierer	32
Ionen-Anregungs-/Detektionselektrode 0 Grad	40

(fortgesetzt)

	Ionen-Anregungs-/Detektionselektrode 180 Grad	41
5	S1: Schaltpfad für Ionen-Anregungsspannung	42
	S2: Schaltpfad für das detektierte Ionen-Empfangssignal	43
	Stromquelle im ICR-Zellen Ersatzschaltbild	50
10	Parallelschaltung aus der ICR-Zellenkapazität, Vorverstärkereingangskapazität und parasitären Kapazitäten auf dem Empfangspfad	51
	Parallelschaltung aus Ableitwiderstand für Elektroden DC Potential, Vorverstärker Eingangswiderstand (z.B. durch Speisungszuführung) und parasitären Widerständen auf dem Empfangspfad	52
	Seriekapazität	60
15	Parasitäre Parallelkapazität bestehend aus der Dioden-Kapazität und der Vorverstärkereingangskapazität	61
	Parallelwiderstand einer einzelnen Diode verursacht durch Leck Ströme	70
	Bahnwiderstand einer einzelnen Diode	71
20	Differentieller Widerstand einer einzelnen Diode	72
	Parallelkapazität einer einzelnen Diode	73

Referenzliste

[0040]

[1] Mathur, R.; Knepper, R. W.; O'Connor, P. B., A Low-Noise, Wideband Preamplifier for a Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, December 2007, Volume 18, Issue 12, pp 2233-2241.

[2] Chen, T.; Kaiser, N. K.; Beu, S. C.; Hendrickson, C. L. and Marshall, A. G., Excitation and Detection with the Same Electrodes for Improved FT-ICR MS Performance, Proc. 60th ASMS Conf. on Mass Spectrometry & Allied Topics, Vancouver, Canada, May 20-24, 2012.

[3] Chen, T.; Kaiser, N. K.; Beu, S. C.; Blakney G. T., Quinn J. P., McIntosh, D. G., Hendrickson, C. L. and Marshall, A. G., Improving Radial and Axial Uniformity of the Excitation Electric Field in a Closed Dynamically Harmonized FT-ICR Cell, 61st Amer. Soc. Mass Spectrometry Conf., Minneapolis, MN, June 9-13, 2013.

[4] Dunnivant, F. M., Fourier Transform Ion Cyclotron - Mass Spectrometry, URL http://people.whitman.edu/~dunnivm/C_MS_Ebook/CH5/5_5_6.html, abgerufen am 24. Juni 2014.

[5] Wikipedia, Relaytypes, Abschnitt Solid-state relay, URL <http://en.wikipedia.org/wiki/Relay>, abgerufen am 7. Juli 2014.

[6] Wikipedia, Microelectromechanical Systems, URL http://en.wikipedia.org/wiki/Microelectromechanical_systems, abgerufen am 17 Juli 2014.

[7] Wikipedia, Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems, URL http://en.wikipedia.org/wiki/Micro-Opto-Electro-Mechanical_Systems, abgerufen am 17 Juli 2014.

[8] Schweikhard, L.; Drader, J. J.; Shi, S.D.-H.; Hendrickson, C. L. and Marshall, A. G., Quadrature Detection for the Separation of the Signals of Positive and Negative Ions in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, AIP Conf. Proc. 606, 647-651, 2002

[9] Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L., Fourier transform ion cyclotron resonance detection: principles and experimental configurations, International Journal of Mass Spectrometry 215, 59-75, 2002

[10] Grosshans, P. B.; Chen, R.; Limbach, P. A. and Marshall, A. G., Linear excitation and detection in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry 139, 169-189, 1994

5

Patentansprüche

1. FT-ICR - Massenspektrometer, das eine ICR-Messzelle (01) und eine Sende-Empfangsvorrichtung (09) aufweist, welche einen Duplexer (08) mit einer oder mehreren Halbleiterkomponenten (05, 06, 07) umfasst, mit einem, vorzugsweise supraleitenden, Magneten zur Erzeugung eines Ionen auf Zyklotronbahnen haltenden Magnetfeldes in Richtung einer zur ICR-Messzelle (01) axialen z-Achse (15), wobei der Duplexer (08) während einer Ionen-Anregungsphase die Spannung eines Senders (03) über einen Senderpfad (14) des Duplexers (08) an mindestens eine Elektrode (11) der ICR-Messzelle (01) überträgt, einen Vorverstärker (04) durch antiparallel geschaltete Dioden (06) vor Überspannung schützt und andererseits während einer Ionen-Detektionsphase ein Ionen-Empfangssignal, nämlich die aus der influenzierten Ladung folgende Spannung derselben Elektrode (11) über einen Empfangspfad (12) des Duplexers (08) zum Vorverstärker (04) überträgt, wobei im Empfangspfad (12) mindestens ein aktiver serieller Schalter (07) als Teil des Duplexers (08) eingesetzt ist, welcher in Serie zum Eingang des Vorverstärkers (04) liegt, durch eine Steuerelektronik (02) aktivierbar ist, zwei aktivierbare Zustände mit jeweils unterschiedlichen Serie-Impedanzen aufweist, von denen eine hochohmiger, die andere niederohmiger ist, und welcher das Ionen-Empfangssignal in der Ionen-Detektionsphase durch seine niederohmige Serie-Impedanz über den Empfangspfad (12) verlustarm bzw. möglichst verlustfrei auf den Vorverstärker (04) führt und in der Ionen-Anregungsphase durch seine hochohmige Serie-Impedanz und durch die antiparallelen Dioden (06) den Vorverstärker (04) schützt, **dadurch gekennzeichnet,**
dass die ICR-Messzelle zylindersymmetrisch ist,
dass als aktiver serieller Schalter (07) im Empfangspfad (12) ein optisch steuerbarer Schalter eingesetzt ist, und **dass** der aktive serielle Schalter (07) durch seine Implementierung im Duplexer (08) auch ohne Ansteuerung eine hochohmige Impedanz aufweist.
2. Massenspektrometer nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Serie-Impedanz des optisch steuerbaren aktiven seriellen Schalters (07) einen niederohmigen Realteil von weniger als 30 Ohm während der Ionen-Detektionsphase und eine hochohmige Impedanz von mehr als 1 Kilo-Ohm während der Ionen-Anregungsphase aufweist.
3. Massenspektrometer nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der optisch steuerbare aktive serielle Schalter (07) während der Ionen-Detektionsphase eine Kapazität von kleiner als 1.5 pF vom Empfangspfad (12) gegen Schaltungsmasse (13) und gegen die Steuerelektronik (02) und/oder eine Impedanz von mehr als 1 Giga-Ohm vom Empfangspfad (12) gegen Schaltungsmasse (13) und gegen die Steuerelektronik (02) aufweist.
4. Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Schutz des Vorverstärkers (04) im Empfangspfad (12) der aktive serielle Schalter (07) in Kombination mit nachfolgend einem oder mehreren die Eingangsspannung des Vorverstärkers (04) begrenzenden Diodenpaaren (06) oder Diodenpaare (06) mit weniger als 0.2 pF pro Diode und/oder Diodenpaare (06), welche Parallelwiderstände im Bereich von mehr als 4 Giga-Ohm pro Diode aufweisen, eingesetzt ist.
5. Massenspektrometer nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Diodenpaar (06) direkt am Eingang des Vorverstärkers (04) GaAs-PIN Dioden zum Vorverstärkerschutz eingesetzt sind.
6. Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Diodenpaare (05) als Teil des Duplexers (08) für die Übertragung der Ionen-Anregungsspannung auf die ICR-Messzelle (01) über den Senderpfad (14) als Schalter eingesetzt sind, wobei die Diodenpaare (05) weniger als 0.2 pF pro Diode und/oder Parallelwiderstände im Bereich von mehr als 4 Giga-Ohm pro Diode aufweisen.
7. Massenspektrometer nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Diodenpaar (05) für die Übertragung der Ionen-Anregungsspannung auf die ICR-Messzellen-Elektroden GaAs-PIN Dioden eingesetzt sind.
8. Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwei oder mehr Elektroden einer ICR-Messzelle (01) mit je einem Duplexer (08) mit einem aktiven seriellen Schalter (07) ausgestattet

sind.

9. Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Duplexer (08) sich in der Nähe einer Elektrode innerhalb eines Vakuums der ICR-Messzelle (01) befindet.

10. Verfahren zum Betrieb eines FT-ICR-Massenspektrometers nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Duplexer (08) zusammen mit dem Vorverstärker (04) bei Raumtemperatur oder bei kryogenen Temperaturen unterhalb 100K betrieben wird.

Claims

1. FT-ICR mass spectrometer comprising an ICR measuring cell (01) and a transmission and receiving device (09) comprising a duplexer (08) with one or a plurality of semiconductor components (05, 06, 07), comprising a preferably superconducting magnet for generating a magnetic field, which keeps the ions on cyclotron orbits, in the direction of a z axis (15) axial to the ICR measuring cell (01), wherein the duplexer (08) transmits the voltage of a transmitter (03) during an ion excitation phase via a transmitter path (14) of the duplexer (08) to at least one electrode (11) of the ICR cell (01), protects a preamplifier (04) from overvoltage by antiparallel diodes (06) and also transmits an ion receiving signal, namely the voltage of the same electrode (11) following from the influenced charge, via a receive path (12) of the duplexer (08) to the preamplifier (04) during an ion detection phase,

wherein

at least one active serial switch (07) is inserted in the receive path (12) as part of the duplexer (08), which is in series with the input of the preamplifier (04), can be activated by a control electronics unit (02), comprises two activatable states with different series impedances in each case, of which one is a high-resistance state and the other a low-resistance state, and which transmits the ion receiving signal in the ion detection phase through its low-resistance series impedance via the receive path (12) with little loss or if possible without loss to the preamplifier (04) and in the ion excitation phase protects the preamplifier (04) through its high-resistance series impedance and through the anti-parallel diodes (06),

characterized

in that the ICR measuring cell is cylinder symmetrical,

in that an optically controllable switch is used as active serial switch (07) in the receive path (12),

and in that the active serial switch (07) has a high-resistance impedance even without being controlled due to its implementation in the duplexer (08).

2. Mass spectrometer according to claim 1, **characterized in that** the series impedance of the optically controllable active serial switch (07) has a low-resistance real part of less than 30 ohms during the ion detection phase and a high-resistance impedance of more than 1 kilo ohm during the ion excitation phase.

3. Mass spectrometer according to claim 1 or 2, **characterized in that** the optically controllable active serial switch (07) has a capacitance of less than 1.5 pF from the receive path (12) to circuit ground (13) and to the control electronics unit (02) and/or an impedance of more than 1 gigohms from the receive path (12) to circuit ground and to the control electronics unit (02) during the ion detection phase.

4. Mass spectrometer according to any one of the preceding claims, **characterized in that**, for the protection of the preamplifier (04), the active serial switch (07) is inserted in the receive path (12) in combination with one or more downstream diode pair(s) (06) limiting the input voltage of the preamplifier (04) and having less than 0.2 pF per diode and/or diode pairs (06) comprising parallel resistances in the range of more than 4 gigohms per diode.

5. Mass spectrometer according to claim 4, **characterized in that** GaAs PIN diodes are inserted as the diode pair (06) directly at the input of the preamplifier (04) for preamplifier protection.

6. Mass spectrometer according to any one of the preceding claims, **characterized in that** diode pairs (05) are inserted as part of the duplexer (08) for transmitting the ion excitation voltage to the ICR measuring cell (01) via the transmitter path (14) as a switch, wherein the diode pairs (05) comprise less than 0.2 pF per diode and/or parallel resistances in the range of more than 4 gigohms per diode.

7. Mass spectrometer according to claim 6, **characterized in that** GaAs PIN diodes are used as diode pair (05) for the transmission of the ion excitation voltage to the ICR measuring cell electrodes.

8. Mass spectrometer according to any one of the preceding claims, **characterized in that** two or more electrodes of an ICR measuring cell (01) are each provided with a duplexer (08) with an active serial switch (07).
9. Mass spectrometer according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the duplexer (08) is located in the vicinity of an electrode within a vacuum of the ICR measuring cell (01).
10. Method for operating an FT-ICR mass spectrometer according to any one of the preceding claims, wherein the duplexer (08) is operated together with the preamplifier (04) at room temperature or at cryogenic temperatures of below 100K.

Revendications

1. Spectromètre de masse FT-ICR qui présente une cellule de mesure ICR (01) et un dispositif émetteur-récepteur (09) qui comprend un duplexeur (08) avec un ou plusieurs composants semi-conducteurs (05, 06, 07), avec un aimant, de préférence supraconducteur, pour générer un champ magnétique contenant des ions sur des orbites cyclotroniques dans la direction d'un axe z (15) axial à la cellule de mesure ICR (01), dans lequel le duplexeur (08), pendant une phase d'excitation d'ions, transmet la tension d'un émetteur (03) par un trajet d'émission (14) du duplexeur (08) à au moins une électrode (11) de la cellule de mesure ICR (01), protège un préamplificateur (04) contre une surtension par des diodes (06) montées en antiparallèle et, d'autre part, pendant une phase de détection d'ions, transmet un signal de réception d'ions, à savoir la tension de ladite électrode (11) résultant de la charge influencée, au préamplificateur (04) par un trajet de réception (12) du duplexeur (08), dans lequel au moins un commutateur série actif (07) est utilisé dans le trajet de réception (12) en tant que partie du duplexeur (08), lequel commutateur est placé en série avec l'entrée du préamplificateur (04), peut être activé par une électronique de commande (02), présente deux états activables ayant chacun des impédances série différentes, l'une étant de valeur ohmique plus haute et l'autre de valeur ohmique plus basse, et qui, dans la phase de détection d'ions, conduit le signal de réception d'ions à faible perte ou le plus possible sans perte au préamplificateur (04) par son impédance série à basse valeur ohmique via le trajet de réception (12), et, dans la phase d'excitation d'ions, protège le préamplificateur (04) par son impédance série à haute valeur ohmique et par les diodes antiparallèles (06),
- caractérisé en ce que** la cellule de mesure ICR présente une symétrie cylindrique,
- qu'un** commutateur commandable optiquement est utilisé comme commutateur série actif (07) dans le trajet de réception (12),
- et que**, par son implémentation dans le duplexeur (08), le commutateur série actif (07) présente une impédance à haute valeur ohmique même en l'absence d'activation.
2. Spectromètre de masse selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'impédance série du commutateur série actif commandable optiquement (07) présente une partie réelle à basse valeur ohmique inférieure à 30 ohms pendant la phase de détection d'ions et une impédance à haute valeur ohmique supérieure à 1 kilohm pendant la phase d'excitation d'ions.
3. Spectromètre de masse selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le commutateur série actif commandable optiquement (07) présente pendant la phase de détection d'ions une capacité inférieure à 1,5 pF du trajet de réception (12) par rapport à la masse de circuit (13) et par rapport à l'électronique de commande (02) et/ou une impédance supérieure à 1 gigaohm du trajet de réception (12) par rapport à la masse de circuit (13) et par rapport à l'électronique de commande (02).
4. Spectromètre de masse selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, pour protéger le préamplificateur (04) dans le trajet de réception (12), le commutateur série actif (07) est utilisé en combinaison avec à la suite une ou plusieurs paires de diodes (06) qui limitent la tension d'entrée du préamplificateur (04) ou paires de diodes (06) ayant moins de 0,2 pF par diode et/ou paires de diodes (06) qui présentent des résistances parallèles dans la plage de plus de 4 gigaohms par diode.
5. Spectromètre de masse selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** des diodes PIN GaAs sont utilisées comme paire de diodes (06) directement à l'entrée du préamplificateur (04) pour la protection du préamplificateur.
6. Spectromètre de masse selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** des paires de diodes (05) faisant partie du duplexeur (08) sont utilisées comme commutateurs pour la transmission de la tension d'exci-

tation d'ions à la cellule de mesure ICR (01) par le trajet d'émission (14), les paires de diodes (05) présentant moins de 0,2 pF par diode et/ou des résistances parallèles dans la plage de plus de 4 gigaohms par diode.

- 5 7. Spectromètre de masse selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** des diodes PIN GaAs sont utilisées comme paire de diodes (05) pour la transmission de la tension d'excitation d'ions aux électrodes de cellule de mesure ICR.
- 10 8. Spectromètre de masse selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** deux ou plusieurs électrodes d'une cellule de mesure ICR (01) sont équipées chacune d'un duplexeur (08) avec un commutateur série actif (07).
- 15 9. Spectromètre de masse selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le duplexeur (08) est situé à proximité d'une électrode à l'intérieur d'un vide de la cellule de mesure ICR (01).
- 20 10. Procédé de fonctionnement d'un spectromètre de masse FT-ICR selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le duplexeur (08) est utilisé avec le préamplificateur (04) à température ambiante ou à des températures cryogéniques inférieures à 100 K.

20

25

30

35

40

45

50

55

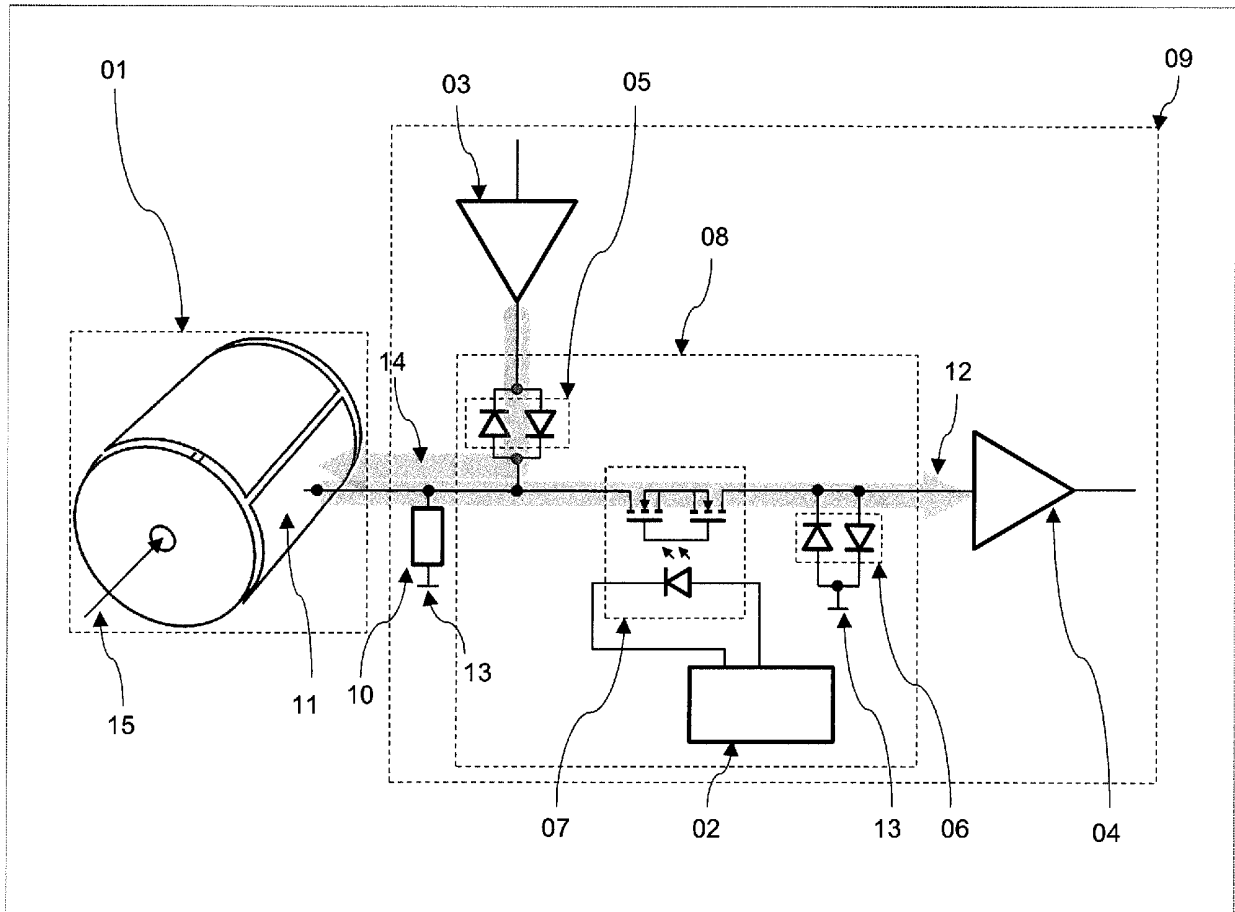


Fig. 1

Stand der Technik

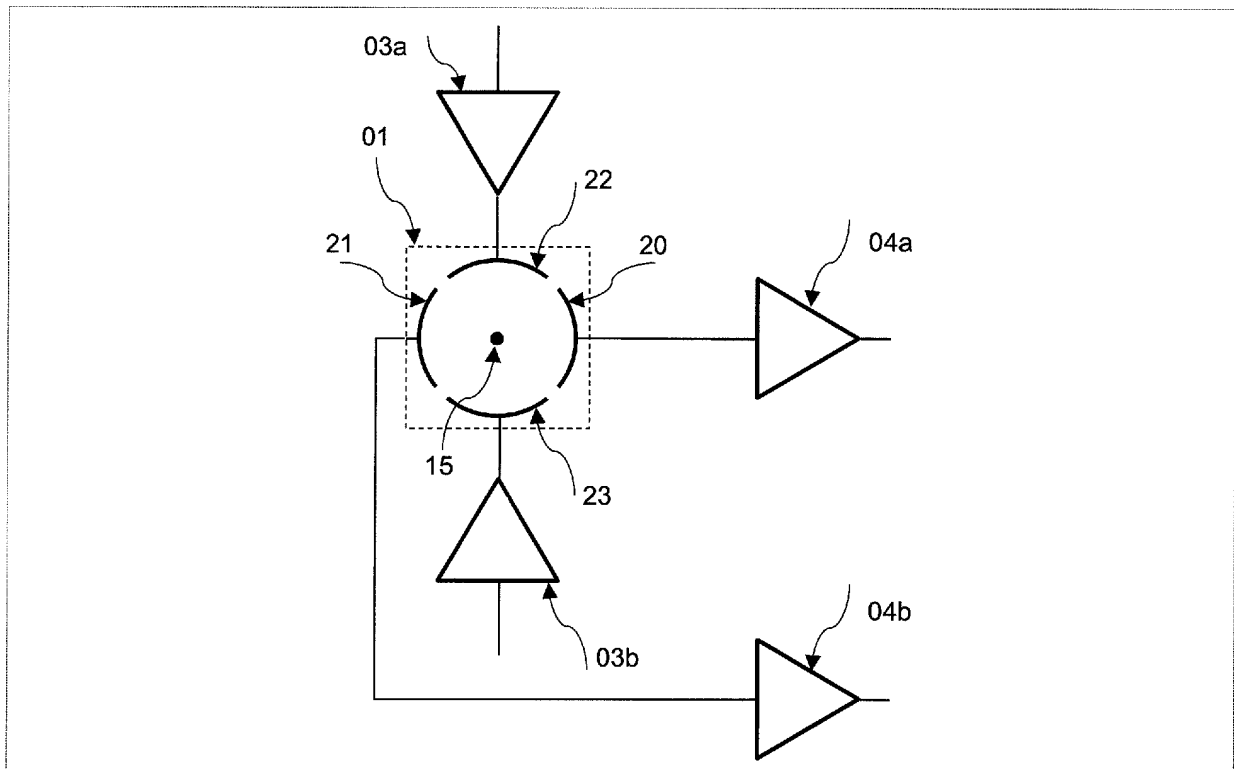


Fig. 2

Stand der Technik

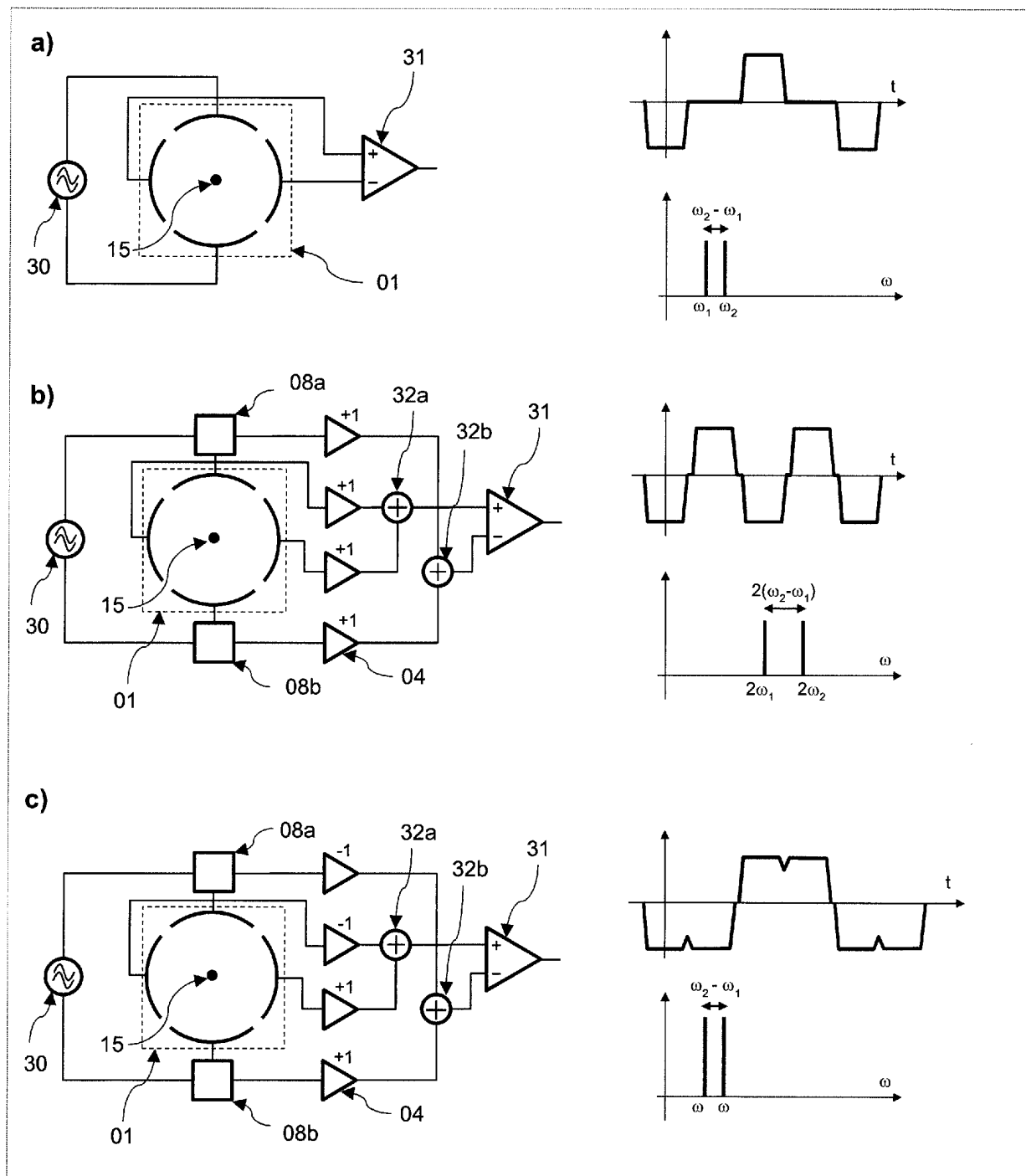


Fig. 3

Stand der Technik

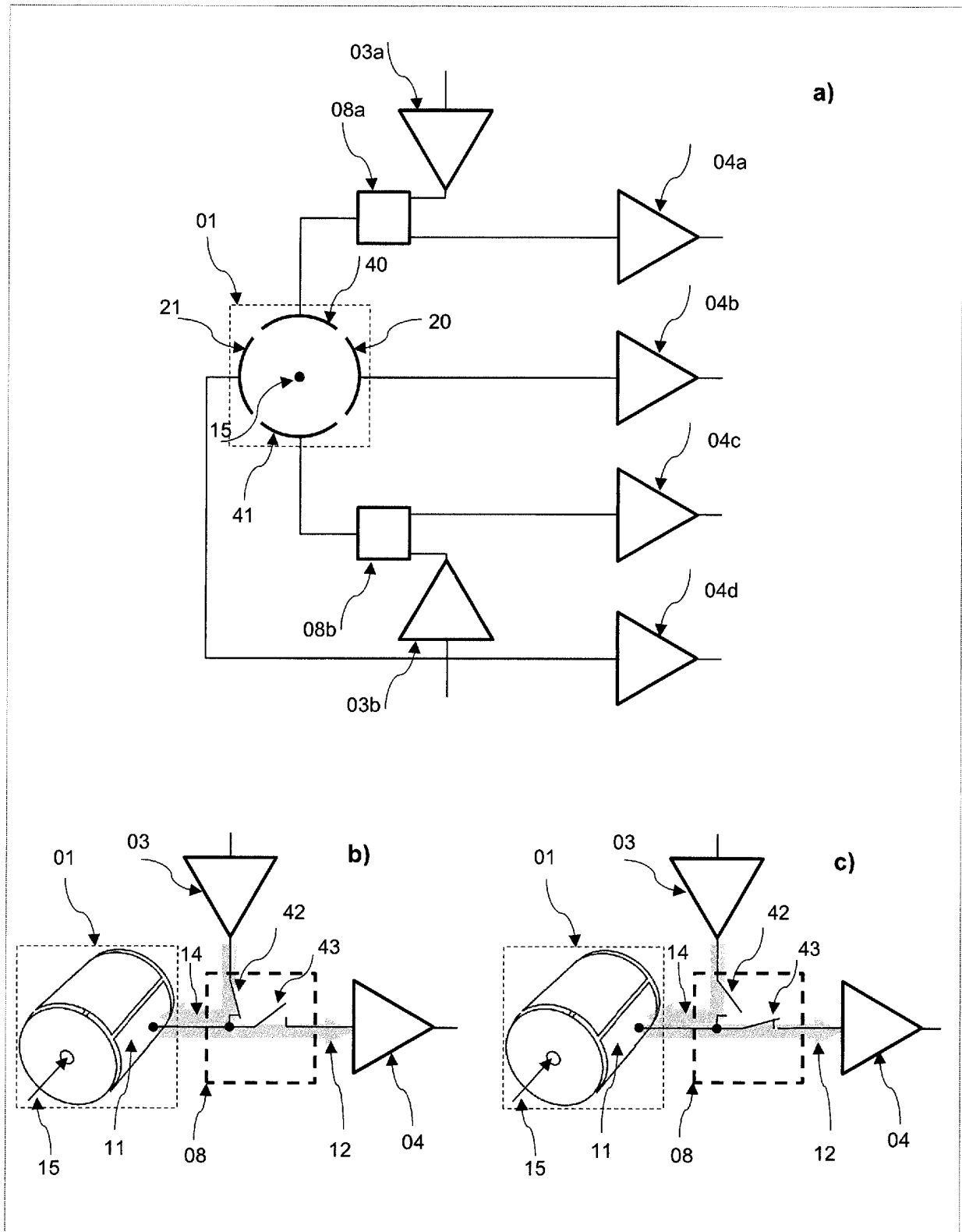


Fig. 4

Stand der Technik

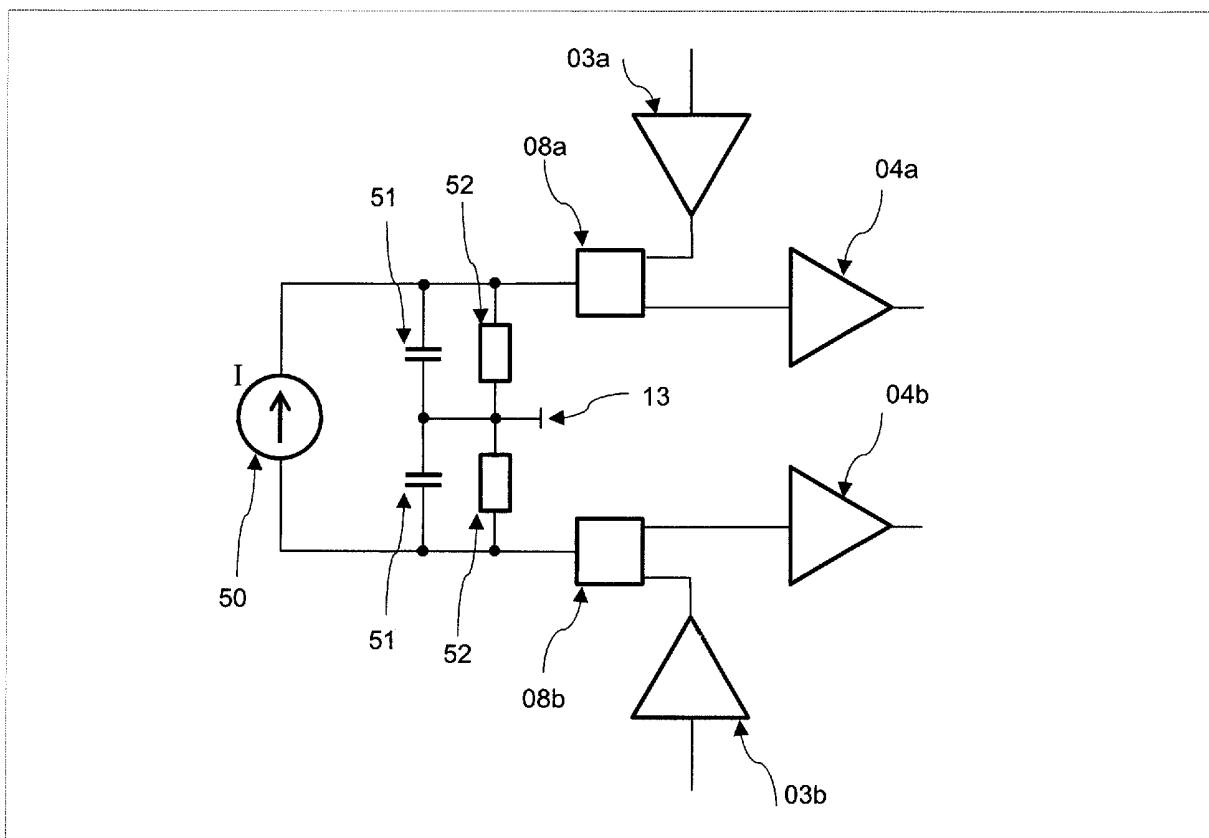


Fig. 5

Stand der Technik

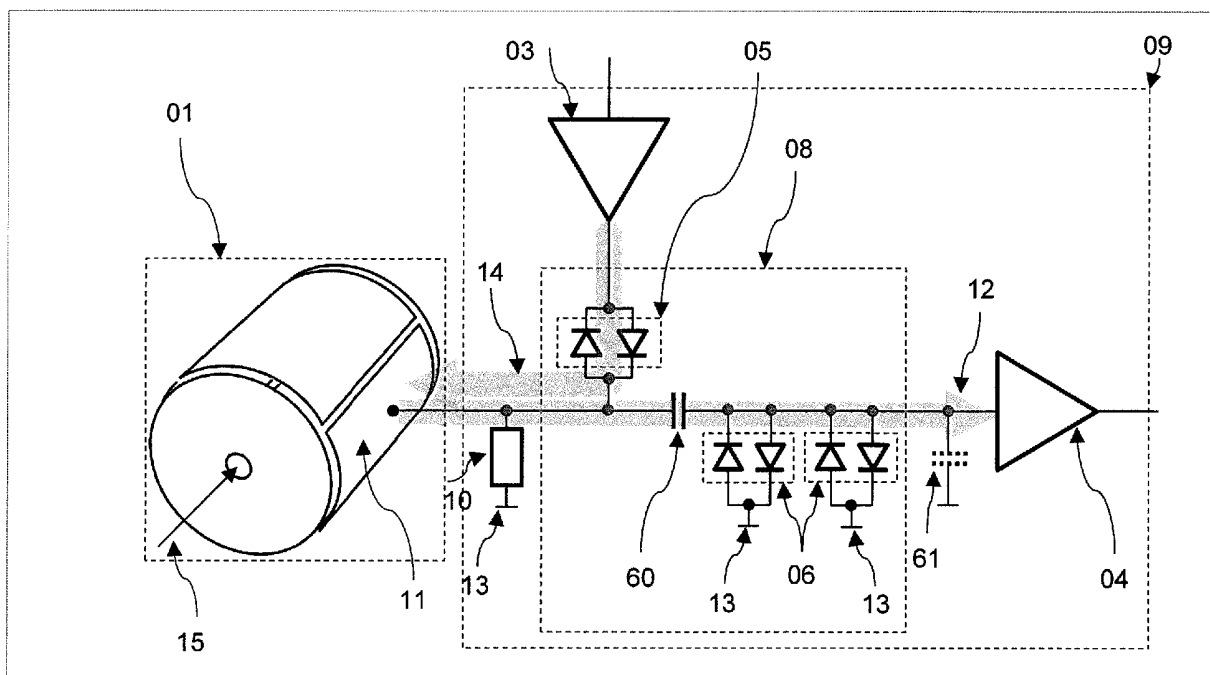


Fig. 6

Stand der Technik

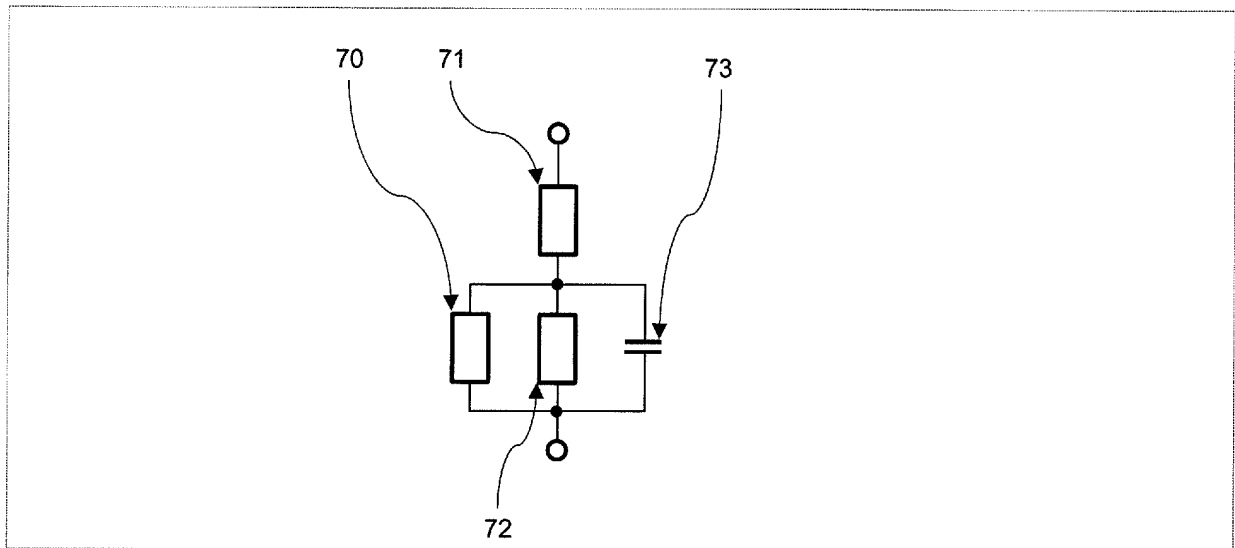


Fig. 7

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **CHEN, T. ; KAISER, N. K. ; BEU, S. C. ; HENDRICKSON, C. L. ; MARSHALL, A. G.** Excitation and Detection with the Same Electrodes for Improved FT-ICR MS Performance. *Proc. 60th ASMS Conf. on Mass Spectrometry & Allied Topics*, 20. Mai 2012 [0002] [0040]
- **CHEN, T. ; KAISER, N. K. ; BEU, S. C. ; BLAKNEY G. T. ; QUINN J. P. ; MCLINTOSH, D. G. ; HENDRICKSON, C. L. ; MARSHALL, A. G.** Improving Radial and Axial Uniformity of the Excitation Electric Field in a Closed Dynamically Harmonized FT-ICR Cell. *61st Amer. Soc. Mass Spectrometry Conf.*, 09. Juni 2013 [0002] [0040]
- **GROSSHANS, P. B. ; CHEN, R. ; LIMBACH, P. A. ; MARSHALL, A. G.** Linear excitation and detection in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 1994, vol. 139, 169-189 [0002] [0040]
- **MATHUR, R. ; KNEPPER, R. W. ; O'CONNOR, P. B.** A Low-Noise, Wideband Preamplifier for a Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, Dezember 2007, vol. 18 (12), 2233-2241 [0040]
- **DUNNIVANT, F. M.** *Fourier Transform Ion Cyclotron - Mass Spectrometry*, 24. Juni 2014, http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C_MS_Ebook/CH5/5_5_6.html [0040]
- **Wikipedia**, *Relaytypes*, Abschnitt *Solid-state relay*, 07. Juli 2014, <http://en.wikipedia.org/wiki/Relay>, abgerufen [0040]
- **Wikipedia**, *Microelectromechanical Systems*, 17. Juli 2014, http://en.wikipedia.org/wiki/Microelectromechanical_systems [0040]
- **Wikipedia**, *Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems*, 17. Juli 2014, http://en.wikipedia.org/wiki/Micro-Opto-Electro-Mechanical_Systems [0040]
- **SCHWEIKHARD, L. ; DRADER, J. J. ; SHI, S.D.-H. ; HENDRICKSON, C. L. ; MARSHALL, A. G.** Quadrature Detection for the Separation of the Signals of Positive and Negative Ions in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *AIP Conf. Proc.*, 2002, vol. 606, 647-651 [0040]
- **MARSHALL, A. G. ; HENDRICKSON, C. L.** Fourier transform ion cyclotron resonance detection: principles and experimental configurations. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2002, vol. 215, 59-75 [0040]