

(19)



(11)

EP 3 292 561 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.05.2024 Patentblatt 2024/18

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
H01J 49/00 ^(2006.01) **H01J 49/42** ^(2006.01)
H01J 49/02 ^(2006.01) **H01J 49/38** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16710230.0**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
H01J 49/38; H01J 49/0031; H01J 49/425;
H01J 49/426; H01J 49/027

(22) Anmeldetag: **17.03.2016**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/055842

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/177503 (10.11.2016 Gazette 2016/45)

(54) **VERFAHREN ZUR MASSENSPEKTROMETRISCHEN UNTERSUCHUNG EINES GASES UND MASSENSPEKTROMETER**

METHOD FOR EXAMINING A GAS BY MASS SPECTROMETRY AND MASS SPECTROMETER

PROCÉDÉ D'ANALYSE D'UN GAZ PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE ET SPECTROMÈTRE DE MASSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE 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

- **GORUS, Andreas**
73457 Essingen (DE)
- **DERPMANN, Valerie**
73431 Aalen (DE)

(30) Priorität: **04.05.2015 DE 102015208188**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.2018 Patentblatt 2018/11

(73) Patentinhaber: **Leybold GmbH**
50968 Köln (DE)

(74) Vertreter: **dompatent von Kreisler Selting Werner -**
Partnerschaft von Patent- und Rechtsanwälten
mbB
Deichmannhaus am Dom
Bahnhofsvorplatz 1
50667 Köln (DE)

(72) Erfinder:

- **ALIMAN, Michel**
73447 Oberkochen (DE)
- **LAUE, Alexander**
89522 Heidenheim (DE)
- **CHUNG, Hin Yiu Anthony**
89075 Ulm (DE)
- **FEDOSENKO, Gennady**
73433 Aalen (DE)
- **REUTER, Rüdiger**
73430 Aalen (DE)
- **GORKHOVER, Leonid**
89075 Ulm (DE)
- **ANTONI, Martin**
73431 Aalen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 2 372 747	EP-A1- 2 372 747
WO-A1-2015/003819	WO-A1-2015/003819
WO-A1-2015/003819	DE-A1- 19 501 823
US-A- 4 761 545	US-A- 4 761 545
US-A- 4 761 545	US-A- 4 945 234
US-A- 4 945 234	US-A1- 2005 009 172
US-A1- 2005 009 172	US-B2- 8 431 886
US-B2- 8 431 886	

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 3 292 561 B1

- Michael Schmidt ET AL: "Using a Fourier-transform quadrupole ion trap operating with advanced ion excitation methods for high performance mass analysis of organic hydrocarbons", 64th ASMS Conference 2014, 31. Dezember 2014 (2014-12-31), Seite 1, XP055276790, Baltimore (USA) Gefunden im Internet:
URL: http://www.emt.uni-wuppertal.de/fileadmin/Abteilung/MESS/templatefiles2014/pdf/PosterASMS2014_schmidt_final.pdf [gefunden am 2016-05-31]
- SONI M ET AL: "BROAD-BAND FOURIER TRANSFORM QUADRUPOLE ION TRAP MASS SPECTROMETRY", ANALYTICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 68, Nr. 19, 1. Oktober 1996 (1996-10-01), Seiten 3314-3320, XP000634974, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/AC960577S
- MANISH H. SONI ET AL: "Selective Injection and Isolation of Ions in Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry Using Notched Waveforms Created Using the Inverse Fourier Transform", ANALYTICAL CHEMISTRY, Bd. 66, Nr. 15, 1. August 1994 (1994-08-01), Seiten 2488-2496, XP055277120, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/ac00087a013
- Michael Schmidt ET AL: "Using a Fourier-transform quadrupole ion trap operating with advanced ion excitation methods for high performance mass analysis of organic hydrocarbons", 62th ASMS Conference 2014, 19. Juni 2014 (2014-06-19), Seite 1, XP055276790, Baltimore (USA) Gefunden im Internet:
URL: http://www.emt.uni-wuppertal.de/fileadmin/Abteilung/MESS/templatefiles2014/pdf/PosterASMS2014_schmidt_final.pdf [gefunden am 2016-05-31]
- MANISH H. SONI ET AL: "Selective Injection and Isolation of Ions in Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry Using Notched Waveforms Created Using the Inverse Fourier Transform", ANALYTICAL CHEMISTRY, Bd. 66, Nr. 15, 1. August 1994 (1994-08-01), Seiten 2488-2496, XP055277120, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/ac00087a013
- SONI M ET AL: "BROAD-BAND FOURIER TRANSFORM QUADRUPOLE ION TRAP MASS SPECTROMETRY", ANALYTICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 68, Nr. 19, 1. Oktober 1996 (1996-10-01), Seiten 3314-3320, XP000634974, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/AC960577S
- Michael Schmidt ET AL: "Using a Fourier-transform quadrupole ion trap operating with advanced ion excitation methods for high performance mass analysis of organic hydrocarbons", 64th ASMS Conference 2014, 31. Dezember 2014 (2014-12-31), page 1, XP055276790, Baltimore (USA) Retrieved from the Internet:
URL: http://www.emt.uni-wuppertal.de/fileadmin/Abteilung/MESS/templatefiles2014/pdf/PosterASMS2014_schmidt_final.pdf [retrieved on 2016-05-31]
- SONI M ET AL: "BROAD-BAND FOURIER TRANSFORM QUADRUPOLE ION TRAP MASS SPECTROMETRY", ANALYTICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 68, no. 19, 1 October 1996 (1996-10-01), pages 3314-3320, XP000634974, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/AC960577S
- MANISH H. SONI ET AL: "Selective Injection and Isolation of Ions in Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry Using Notched Waveforms Created Using the Inverse Fourier Transform", ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 66, no. 15, 1 August 1994 (1994-08-01), pages 2488-2496, XP055277120, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/ac00087a013

BeschreibungHintergrund der Erfindung

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung eines Gases, unter anderem umfassend:
 Ionisieren des Gases zum Erzeugen von Ionen, sowie Speichern, Anregen und Detektieren zumindest eines Teils der erzeugten Ionen in einer FT("Fouriertransformations")-Ionenfalle, insbesondere einer elektrischen FT-Ionenfalle. Die Erfindung betrifft auch ein Massenspektrometer, unter anderem umfassend:
- 10 eine FT-Ionenfalle, sowie eine Anregungseinrichtung zur Speicherung, Anregung und Detektion von Ionen in der FT-Ionenfalle.
- [0002]** Ionen-Speicherung, -Separation und -Detektion sind die Hauptfunktionen von herkömmlichen Massenspektrometern, die im Allgemeinen in unterschiedlichen Baugruppen untergebracht werden. Dies hat zur Folge, dass typischerweise aufwändige Schnittstellen zwischen den Baugruppen eingesetzt werden müssen, was einerseits eine kompakte und effiziente Lösung und andererseits eine schnelle Manipulation der Ionenpopulationen erschwert. Mit dem Transfer von Ionen durch die Schnittstellen kommt es zudem zu Signalverlusten, was die Leistung und Empfindlichkeit von Massenspektrometern herabsetzt. In einer elektrischen oder ggf. einer magnetischen Fourier-Transformations-Ionenfalle (kurz: FT-Ionenfalle) können hingegen viele Funktionen (z.B. Ionenerzeugung, - Speicherung und -Detektion) "in situ" in derselben Ionenfalle und sehr kompakt vereint werden.
- 20 **[0003]** In einer solchen FT-Ionenfalle können Ionen bzw. ionisierte Gasbestandteile rückwirkungs- und unterbrechungsfrei gemessen und gemäß ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis nachgewiesen bzw. detektiert werden, wie dies beispielsweise in dem Artikel: "A novel electric ion resonance cell design with high signal-to-noise ratio and low distortion for Fourier transform mass spectrometry", von M. Aliman und A. Glasmachers, Journal of The American Society for Mass Spectrometry; Vol. 10, No. 10, Oktober 1999 beschrieben ist.
- 25 **[0004]** Ein Beispiel für ein Massenspektrometer mit einer elektrischen FT-Ionenfalle ist in der DE 10 2013 208 959 A beschrieben. Die FT-Ionenfalle weist eine Ringelektrode sowie zwei weitere Elektroden (Deckelektroden) auf. Die in der FT-Ionenfalle gespeicherten Ionen werden in situ angeregt und die Detektion der angeregten Ionen erfolgt durch Aufnehmen und Auswerten von Spiegelladungen, welche die gespeicherten Ionen auf die Deckelektroden der FT-Ionenfalle induzieren. Zur Spiegelladungsmessung werden die in der FT-Ionenfalle gespeicherten Ionen in situ breitbandig angeregt (stimuliert) und schwingen abhängig vom Masse-Ladungs-Verhältnis mit charakteristischen Resonanzfrequenzen in der Ionenfalle. Dieses Vorgehen unterscheidet sich grundlegend von den herkömmlichen destruktiven Detektionsmethoden, bei denen die Ionen nach der Messung nicht mehr zur Verfügung stehen.
- 30 **[0005]** Aus der WO 2015/003819 A1 ist es bekannt, bei einer FT-ICR("Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance")-Falle durch eine IFT-Anregung in Form einer so genannten SWIFT("Storage Wave-Form Inverse Fourier Transform")-Anregung einzelne Ionenpopulationen aus der Ionenfalle zu entfernen bzw. diese zu unterdrücken, wenn deren Teilchenanzahl bei einem vorgegebenen Masse-zu-Ladungsverhältnis einen vorgegebenen Schwellwert überschreitet. Auf diese Weise können große Ionenpopulationen aus der Ionenfalle entfernt werden, so dass bestimmte Untermengen von Ionenpopulationen genauer gemessen werden können.
- 35 **[0006]** US 4 761 545 beschreibt eine Ionenfalle, bei der mittels einer angepassten Anregung ein maßgeschneiderter Ausstoß bestimmter Ionenbänder oder -bereiche bewirkt wird, wobei die verbleibenden Ionen in der Zelle zurückgehalten werden.
- 40 **[0007]** SONI M. et al., "Broad-Band Fourier Transform Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry", Analytical Chemistry, American Chemical Society, Bd. 68, Nr. 19, 1. Oktober 1996, Seiten 3314-3320 beschreibt eine Vorrichtung zur zerstörungsfreien Detektion von Ionen.

Aufgabe der Erfindung

- 45 **[0008]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung eines Gases sowie ein zugehöriges Massenspektrometer derart weiterzubilden, dass die Leistungsfähigkeit der massenspektrometrischen Untersuchung erhöht wird.
- 50

Gegenstand der Erfindung

- [0009]** Diese Aufgabe wird gemäß einem ersten Aspekt gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1.
- 55 **[0010]** Das Verändern der Phasenlage und/oder der Schwingungs-Amplitude der Ionen in der FT-Ionenfalle kann insbesondere während des erneuten Anregens der Ionen in der FT-Ionenfalle durch eine IFT-Anregung, speziell durch eine SWIFT-Anregung, erfolgen.
- [0011]** Mit Hilfe des hier beschriebenen Verfahrens können Störfrequenzen eindeutig identifiziert und optional aus

den interessierenden Bereichen der Ionen-Resonanzfrequenzen eliminiert werden. Hierbei wird ausgenutzt, dass nur die in der FT-Ionenfalle gespeicherten Ionen auf die IFT-Anregung bzw. auf die Veränderung der Ionen-Resonanzfrequenzen reagieren. Die übrigen im Frequenz-Spektrum vorhandenen Frequenzkomponenten, die sich auf diese Weise überhaupt nicht beeinflussen lassen, können als Störfrequenzen identifiziert werden. Die als Störfrequenzen erkannten

Masse-zu-Ladungsverhältnisse können aus dem Massenspektrum, welches dem Frequenz-Spektrum entspricht, herausgefiltert bzw. eliminiert werden.

[0012] Bei der IFT-Anregung können die Phasenlage und/oder die Schwingungs-Amplitude der interessierenden Ionen quasi beliebig beeinflusst werden, wobei darauf geachtet werden sollte, dass hierbei die Ionen nicht aus der FT-Ionenfalle entfernt werden. Beispielsweise kann die Amplitude und/oder die Phasenlage der in der FT-Ionenfalle gespeicherten Ionen derart verändert werden, dass sich die Höhe der zugehörigen Linien im Massenspektrum bzw. im Frequenz-Spektrum verändert, während die Linien der Störfrequenzen sich bei einer solchen Einwirkung nicht verändern.

[0013] Bei einer Weiterbildung umfasst das Verändern der Ionen-Resonanzfrequenzen das Verändern einer Speicherspannung und/oder einer Speicherfrequenz der FT-Ionenfalle. Wie weiter oben erwähnt, werden zur Messung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses der Ionen diese durch ein Anregungssignal (Stimulus) zu Schwingungen angeregt, deren Resonanzfrequenzen abhängig von den Ionenmassen und den Ladungen der Ionen sind, wobei die Ionen-Resonanzfrequenzen typischerweise im Frequenzbereich in Größenordnungen von kHz bis MHz, z.B. von ca. 1 kHz bis zu 200 kHz, liegen. Bei vorgegebenem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ist eine jeweilige Ionen-Resonanzfrequenz direkt proportional zur hochfrequenten Speicherspannung V_{RF} und invers proportional zum Quadrat der Speicherfrequenz f_{RF} des hochfrequenten Wechselfeldes, so dass dieses Verhalten genutzt werden kann, um die Ionen-Resonanzfrequenzen zu verschieben (im Folgenden auch als Frequenz-SHIFT bezeichnet).

[0014] Beispielsweise können durch Erhöhung der hochfrequenten Speicherspannung V_{RF} die Ionen-Resonanzfrequenzen erhöht und umgekehrt durch Verkleinerung der hochfrequenten Speicherspannung V_{RF} die Ionen-Resonanzfrequenzen verkleinert werden. Dazu invers verhalten sich die Ionen-Resonanzfrequenzen bei einer Variation der Speicherfrequenz f_{RF} .

[0015] Gemäß einer Weiterbildung umfasst das Verfahren, dass bei dem Erzeugen und Speichern der Ionen in der FT-Ionenfalle und/oder dem Anregen der Ionen (unmittelbar) vor dem Detektieren der Ionen in der FT-Ionenfalle mindestens eine selektive, vom Masse-zu-Ladungsverhältnis bzw. von den Ionen-Resonanzfrequenzen der Ionen abhängige IFT("Inverse Fouriertransformations")-Anregung, insbesondere eine SWIFT("Storage Wave Form Inverse Fourier Transform")-Anregung, erfolgt.

[0016] Gemäß dieser Weiterbildung wird vorgeschlagen, in derselben FT-Ionenfalle während der Erzeugung und Speicherung der Ionen und/oder unmittelbar vor der Detektion der Ionen bzw. der in der FT-Ionenfalle erzeugten Ionen-signale eine selektive Ionen-Anregung (im Folgenden auch: Stimulation), beispielsweise eine breitband-selektive Ionen-Stimulation durchzuführen. Eine solche Stimulation erfolgt typischer Weise mittels einer leistungsfähigen IFT-Anregung, insbesondere mittels einer SWIFT-Anregung, die es ermöglicht, die Leistungsfähigkeit des Massenspektrometers, in das die FT-Ionenfalle integriert ist, deutlich zu erhöhen. Auf diese Weise können auch komplexe Ionen-Manipulationen durchgeführt werden, welche grundlegend neue Leistungsmerkmale der FT-Ionenfalle ermöglichen, wie nachfolgend im Einzelnen beschrieben wird. Unter einer breitband-selektiven Stimulation wird eine Anregung in einem großen Ionenresonanzfrequenzband verstanden. Für eine solche breitband-selektive Anregung kann beispielsweise gelten: $(m/z)_{MAX} / (m/z)_{MIN} > 5$, ggf. > 10 , wobei $(m/z)_{MAX}$ das maximale Masse-zu-Ladungsverhältnis der IFT-Anregung und $(m/z)_{MIN}$ das minimale Masse-zu-Ladungsverhältnis der IFT-Anregung bezeichnen. Es versteht sich, dass auch IFT-Anregungen mit einem kleineren Ionenresonanzfrequenzband möglich sind.

[0017] Bei einer Variante wird während des Erzeugens der Ionen in der FT-Ionenfalle und/oder während des Speicherns der Ionen in der FT-Ionenfalle mindestens eine IFT-Anregung zum Selektieren von in der FT-Ionenfalle zu speichernden Ionen durchgeführt. Insbesondere in einer elektrischen FT-Ionenfalle können unerwünschte, nicht in der FT-Ionenfalle zu speichernde Ionen, die in einem vorgegebenen Intervall des Masse-zu-Ladungsverhältnisses liegen (wobei das Intervall mehrere nicht zusammenhängende Teilintervalle aufweisen kann) mittels einer fortlaufenden SWIFT-Anregung schon während der Ionisierung bzw. während des Speichervorgangs übermäßig angeregt werden, so dass diese Ionen bzw. Ladungsträger an die umliegenden Elektroden der FT-Ionenfalle verloren gehen und nur die zu speichernden Ionen mit den gewünschten Masse-zu-Ladungsverhältnissen in der FT-Ionenfalle verbleiben und dort gespeichert werden.

[0018] Bei dieser Variante werden die Ionen in der FT-Ionenfalle erzeugt, d.h. das zu untersuchende Gas wird im ladungsneutralen Zustand in die FT-Ionenfalle eingeleitet. Die Ionisierung in der FT-Ionenfalle kann beispielsweise wie in der eingangs zitierten WO 2015/003819 A1 beschrieben durchgeführt werden, d.h. es können Ionen und/oder metastabile Teilchen eines Ionisierungsgases und/oder Elektronen in die FT-Ionenfalle eingebracht werden, welche das zu untersuchende Gas bzw. Gasgemisch in der FT-Ionenfalle ionisieren. Es versteht sich, dass es grundsätzlich auch möglich ist, die Ionen außerhalb der FT-Ionenfalle zu ionisieren und der FT-Ionenfalle das zu untersuchende Gas in Form von Gas-Ionen zuzuführen. Auch in diesem Fall kann während des Speicherns der Ionen in der FT-Ionenfalle eine Selektion von zu speichernden bzw. von in der FT-Ionenfalle zu akkumulierenden Ionen erfolgen.

[0019] Bei einer Weiterbildung dieser Variante werden nur Ionen zum Speichern bzw. zum Akkumulieren selektiert,

deren Masse-zu-Ladungsverhältnis außerhalb eines Intervalls der Masse-zu-Ladungsverhältnisse einer Hauptgaskomponente des zu untersuchenden Gases liegt. Unter einer Hauptgaskomponente wird im Sinne dieser Anmeldung ein Gasbestandteil verstanden, dessen Volumen-Anteil bei mehr als 50 Vol-%, in vielen Anwendungen mehr als 90 Vol-% des zu untersuchenden Gases liegt. Bei der Hauptgaskomponente handelt es sich typischer Weise nur um einen einzigen Gasbestandteil, z.B. um N_2 oder um H_2 , d.h. um einen einzigen Stoff, dem in der Regel nur ein Masse-zu-Ladungsverhältnis im Massenspektrum entspricht. Gegebenenfalls kann die Hauptgaskomponente, deren Volumen-Anteil bei mehr als 50 Vol-%, ggf. bei mehr als 90 Vol-% liegt, auch aus mehreren Gasbestandteilen zusammengesetzt sein. In diesem Fall weist jeder der Gasbestandteile der Hauptgaskomponente mehr als 20 Vol-% oder ggf. mehr als 30 Vol-% des zu untersuchenden Gases auf.

[0020] In vielen Applikationen ist der Nachweis von Gasspuren bzw. Gaskomponenten mit sehr geringen Partialdrücken bzw. Konzentrationen in einer Gasmatrix eines zu untersuchenden Gases, beispielsweise eines Prozessgases, mit hohem Gesamtdruck erforderlich. Das Verhältnis von diesen Partialdrücken zum Gesamtdruck liegt beispielsweise in Größenordnungen von ppm Volumen (10^{-6} ppmV) bis pptV (10^{-12}) pro Volumen. Durch die weiter oben beschriebene SWIFT-Anregung kann die Hauptgaskomponente bzw. die Hauptgaskomponenten des zu untersuchenden Gases gefiltert werden, so dass nur die Ionen der interessierenden Gasspuren bzw. Gaskomponenten in der FT-Ionenfalle für die nachfolgende Detektion akkumulierend gespeichert werden. Auf diese Weise wird schon in der Ionisationszeit der zu messenden Gasspuren-Ionen dafür gesorgt, dass die FT-Ionenfalle von den Ladungsträgern der Hauptgaskomponenten nicht überflutet wird. Dadurch kann in der nachfolgenden Messung eine Dynamik D von mehr als acht oder ggf. von mehr als neun Größenordnungen ($D > 10^8$ oder 10^9) erreicht werden. Zusätzlich nimmt die Empfindlichkeit (absolute Konzentration) der FT-Ionenfalle und dementsprechend das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR("Signal-to-Noise Ratio") mit der Akkumulationszeit zu. Dadurch kann die Nachweisgrenze für einzelne Gaskomponenten bis zu einer Größenordnung von 10^{-16} mbar oder weniger betragen. Die für diesen Nachweis notwendige Dynamik der (elektrischen) FT-Ionenfalle liegt über der Leistungsfähigkeit von konventionellen Restgasmassenspektrometern.

[0021] Bei einer weiteren Variante werden zwischen einer ersten Anregungsfrequenz und einer zweiten Anregungsfrequenz der Anregungsgrad und/oder die Phasenlage der IFT-Anregung variiert, wobei sowohl die erste Anregungsfrequenz als auch die zweite Anregungsfrequenz um nicht mehr als 10 %, bevorzugt um nicht mehr als 5 %, insbesondere um nicht mehr als 1 % von einer vorgegebenen Anregungsfrequenz abweichen. Der Anregungsgrad bezeichnet die Amplitude der IFT-Anregung bezogen auf eine vorgegebene maximale Amplitude und wird typischer Weise in Prozenten angegeben.

[0022] Beim Nachweis von Ionen in der (elektrischen) FT-Ionenfalle wird vorausgesetzt, dass das hochfrequente Wechselfeld E allein auf die Ionen wirkt. Dies trifft praktisch zu, solange in der FT-Ionenfalle nur eine begrenzte Menge von Ladungsträgern gleichen Vorzeichens vorhanden ist. Die Gesamtzahl an Ladungsträgern wird als "Raumladung" oder "Ionenwolke" bezeichnet. Das über die Laplace-Gleichung beschreibbare und aus dem hochfrequenten Wechselfeld E abgeleitete Potential ϕ ($E = -\text{grad}(\phi)$) wird durch die Raumladung beeinflusst. Diese Beeinflussung des Speicherpotentials durch die Raumladung in einem gegebenen Volumen innerhalb der FT-Ionenfalle ist umso größer, je größer die Raumladungsdichte ρ in diesem Volumen und je schwächer die aus dem hochfrequenten Wechselfeld herrührende mittlere Rückstellkraft im zugehörigen Teilvolumen ist. Es folgt aus der Laplace-Gleichung (1) für das hochfrequente Wechselfeld:

$$\text{div}(\text{grad}(\phi)) = \Delta\phi = -\rho/\epsilon_0 \quad (1),$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und ϕ das zum Wechselfeld E zugehörige hochfrequente Wechselpotential bezeichnen (s.o.).

[0023] Insbesondere bei der Anregung von unterschiedlichen Ionensorten, die nahe beieinanderliegende Ionen-Resonanzfrequenzen aufweisen, kann sich durch das synchrone Schwingen der Ionenpakete ergeben, dass streckenweise große Raumladungsdichten in "raumladungsanfälligen" Bereichen in der FT-Ionenfalle entstehen, wodurch ganze Ionenpakete in ihren Resonanzfrequenzen stark gestört werden können oder gar nicht mehr speicherbar sind. Dadurch kann sich eine große Streuung in den gemessenen Ionen-Resonanzfrequenzen ergeben, was eine signifikant geringere Massenauflösung zur Folge hat.

[0024] Es erweist sich daher als vorteilhaft, wenn die Ladungsträgerpakete bzw. Ionen(-Populationen) mit benachbarten Ionen-Resonanzfrequenzen nicht gleichzeitig dieselbe Bewegungsbahn (Orbit) durchfliegen. Durch geeignete orbitale (von Orbit abgeleitet), phasenversetzte IFT-Anregungen der Ionen (z.B. geringfügiges orbitales Auseinanderziehen der Ionenpakete durch geeignete SWIFT-Anregung) kann erreicht werden, dass sich überwiegend eine ausreichend geringe Raumladungsdichte während der Messung bzw. Detektion ergibt. Alternativ oder zusätzlich kann eine Veränderung des Anregungsgrades bzw. der Amplitude der SWIFT-Anregung erfolgen, die ebenfalls dazu führen kann, dass sich die Interaktion zwischen benachbarten Ionenpopulationen stark verringert bzw. die es ermöglicht, dass diese sich auf unterschiedlichen Bewegungsbahnen bzw. Orbits bewegen.

[0025] Die Variation der Phasenlage und/oder des Anregungsgrades der SWIFT-Anregung erfolgt hierbei in einem zusammenhängenden Intervall zwischen einer ersten Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},1}$ und einer zweiten Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},2}$ ($f_{\text{ion},1} < f_{\text{ion},2}$), wobei beide vergleichsweise dicht beieinanderliegen, d.h. sowohl die erste als auch die zweite (Ionen-)Anregungsfrequenz weichen von einer vorgegebenen Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},a}$ um nicht mehr als 10 % bzw. 5%, insbesondere um nicht mehr als 1 % nach unten oder nach oben ab, d.h. es gilt: $f_{\text{ion},1} \geq 0,9 f_{\text{ion},a}$ und $f_{\text{ion},2} \leq 1,1 f_{\text{ion},a}$ bzw. entsprechend $f_{\text{ion},1} \geq 0,95 f_{\text{ion},a}$ und $f_{\text{ion},2} \leq 1,05 f_{\text{ion},a}$ bzw. $f_{\text{ion},1} \geq 0,99 f_{\text{ion},a}$ und $f_{\text{ion},2} \leq 1,01 f_{\text{ion},a}$. Die vorgegebene Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},a}$ entspricht typischer Weise dem Masse-zu-Ladungsverhältnis der interessierenden Ionen bzw. Ionenpopulation. Durch die weiter oben beschriebene Variation der Phasenlage und/oder des Anregungsgrades können innerhalb dieses Intervalls vorhandene Ionenpopulationen auf unterschiedliche Orbits gebracht werden, wodurch sich die Massenauflösung bei der Untersuchung der interessierenden Ionenpopulation(en) erhöht.

[0026] Bei einer weiteren Variante variieren zwischen der ersten Anregungsfrequenz und der zweiten Anregungsfrequenz die Phasenlage und/oder der Anregungsgrad in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz stufenweise. Die Frequenzbreite der Stufen kann insbesondere gleich groß gewählt werden, d.h. das Intervall zwischen der ersten und der zweiten Anregungsfrequenz wird in gleich große Teilintervalle bzw. Stufen aufgeteilt, zwischen denen die Phasenlage und/oder der Anregungsgrad verändert werden können. Es versteht sich aber, dass die Frequenzbreite der Teilintervalle nicht zwingend gleich groß gewählt werden muss. Idealer Weise erfolgt beim Übergang zwischen jeweils zwei benachbarten Teilintervallen jeweils eine Veränderung des Anregungsgrads und/oder der Phasenlage, um die den benachbarten Teilintervallen zugeordneten Ionen auf unterschiedliche Orbits zu lenken.

[0027] Bei einer Weiterbildung nehmen zwischen der ersten Anregungsfrequenz und der zweiten Anregungsfrequenz der Anregungsgrad und/oder die Phasenlage in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz entweder stufenweise zu oder stufenweise ab. Auf diese Weise können die benachbarten Teilintervallen zugeordneten Ionen auf besonders einfache Weise auf unterschiedliche Orbits verteilt werden. Die Zunahme bzw. die Abnahme des Anregungsgrads und/oder der Phasenlage zwischen benachbarten Stufen bzw. Teilintervallen kann jeweils gleich groß sein, es ist aber auch möglich, die Zunahme bzw. die Abnahme des Anregungsgrads zwischen benachbarten Teilintervallen jeweils unterschiedlich zu wählen bzw. zu variieren.

[0028] Die Anregung der Ionenpakete bzw. der Ionen mit benachbartem Masse-zu-Ladungsverhältnis erfolgt durch kurzzeitiges Einwirken auf die Ionenpakete mittels eines kurzzeitigen Anregungsimpulses in dem entsprechenden Ionenresonanzband. Werden die Ionen in den unterschiedlichen Ionenresonanzbändern mit unterschiedlichen Amplituden und Phasen angeregt, so ist es möglich, die Interaktion zwischen den Ionenpaketen entweder stark zu minimieren, wie dies weiter oben dargestellt ist, oder absichtlich zu verstärken. Auch eine solche absichtliche Verstärkung der Interaktionen zwischen den Ionenpopulationen kann sich unter bestimmten Umständen als vorteilhaft erweisen. In jedem Fall kann durch die oben beschriebene SWIFT-Anregung ein adaptiver Einfluss auf die Interaktionen zwischen Ionenpopulationen erfolgen.

[0029] Bei einer weiteren Variante werden dieselben Ionen in der FT-Ionenfalle durch IFT-Anregungen mehrmals (ggf. breitband-)selektiv angeregt, wobei nach einer jeweiligen IFT-Anregung eine Detektion der Ionen durchgeführt wird. Bei der Detektion nach einer jeweiligen IFT-Anregung wird die Anzahl der angeregten Ionen (bzw. der Partialdruck des angeregten Gasbestandteils) ermittelt. Durch eine Mittelwertbildung über die bei den Detektionen jeweils ermittelte Anzahl der Ionen kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) der interessierenden, angeregten Ionen signifikant erhöht werden, ohne dass die übrigen Ionen durch die Anregung beeinflusst werden. Besonders bei sehr geringen Partialdrücken (z.B. im pptV-Bereich oder darunter) von interessierenden Gasspuren bzw. Gasbestandteilen ist ein zusätzlicher SNR-Gewinn von $10 \cdot \log_{10}(N)$ in dB möglich und vorteilhaft (N beschreibt die Anzahl der mehrfachen IFT-Anregungen derselben Ionenpopulation). Hier wird vorausgesetzt, dass die Ionen über die gesamte Messdauer hinweg stabil speicherbar sind und ihre charakteristischen, chemischen Eigenschaften beibehalten.

[0030] Bei einer Weiterbildung liegt zwischen zwei zeitlich unmittelbar aufeinander folgenden IFT-Anregungen ein Zeitintervall, das größer ist als eine mittlere freie Flugzeit der Ionen in der FT-Ionenfalle. Die mittlere freie Flugzeit t_M ist mit der mittleren freien Weglänge L_M durch die mittlere Geschwindigkeit v_{nn} verknüpft, wobei gilt: $t_M = L_M / v_{nn}$. Die mittlere freie Flugzeit t_M liegt typischer Weise bei mehr als ca. einer Millisekunde (>1 ms). Die IFT-Anregungen, insbesondere die SWIFT-Anregungen, werden erst wiederholt, wenn die Ionen ein Vielfaches der mittleren freien Flugzeit zurückgelegt haben, z.B. mehr als $3 \times t_M$, mehr als $5 \times t_M$ oder mehr als $10 \times t_M$.

[0031] Nach der Ionisierung kann es durch Stöße zwischen den neutralen Gasteilen sowie den ionisierten Gasteilchen zu chemischen Reaktionen wie z.B. Ladungstransfer oder "Protonierung" kommen, welche die ursprüngliche Ionenpopulation verändern. In vielen Applikationen ist es von Interesse, die chemischen Zwischenprodukte eines solchen Vorganges in Erfahrung zu bringen.

[0032] Bei einer Variante erfolgt daher beim Detektieren der Ionen eine massenspektrometrische Untersuchung eines Ionensignals nur in einem zeitlich verschiebbaren Messzeitintervall. Nach der IFT-Anregung, insbesondere nach der SWIFT-Anregung, kann mittels eines geeignet gewählten verschiebbaren, kurzen Messzeitintervalls, welches nachfolgend auch als FFT-Zeitfenster bezeichnet wird, das zeitveränderliche Massenspektrum errechnet und dargestellt werden. Das zeitlich verschiebbare Messzeitintervall kann eine Zeitdauer in der Größenordnung von beispielsweise mehreren

Millisekunden, bevorzugt von 10 ms oder weniger, besonders bevorzugt von 5 ms oder weniger aufweisen. Durch stufenloses oder diskretes Verschieben des FFT-Zeitfensters ergibt sich eine zeitliche Darstellung des chemischen Verhaltens der in der Gasmatrix bzw. in dem zu untersuchenden Gas eingebetteten Ionenpopulation.

[0033] Zur Analyse von komplexen Analyten, die aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Molekülen bestehen, deren Molekülmassen teils weit, teils nahe zusammenliegen, wird ein großer Massenbereich und eine sehr hohe Massenauf-
 5 lösung benötigt. Um dieser Anforderung zu genügen, werden in der Regel unterschiedliche Massenanalyse-Methoden miteinander kombiniert, z.B. zwei Masseanalyse-Methoden (sog. MS/MS) oder allgemeiner n Masseanalyse-Methoden (sog. MSⁿ). Typischerweise werden Quadrupol-Massenspektrometer oder herkömmliche Ionenfallen zur Filterung oder
 10 Fragmentierung im interessierenden Massenbereich eingesetzt, und anschließend der ausgewählte Massenbereich mit einem anderen hochauflösenden Massenanalysator (z.B. Fourier Transform basierten, Orts- oder Laufzeit-basierten Verfahren) feiner analysiert um eine Übersteuerung der Analysatoren (siehe Raumladungsproblematik) zu verhindern und die spätere Analyse zu vereinfachen.

[0034] Aus dem oben beschriebenen Vorgehen wird ersichtlich, dass die zugrunde gelegte FT-Ionenfalle sowohl als Fragmentierungs- oder Filterungseinrichtung, wie auch als hochauflösender Massenanalysator sehr gut geeignet ist.
 15 Dabei erweist sich als vorteilhaft, durch IFT- bzw. SWIFT-Anregung nur die interessierenden Massenbereiche schnell umzuschalten und mit den oben beschriebenen Maßnahmen die Massenauflösung deutlich zu erhöhen.

[0035] Wie weiter oben beschrieben wurde, werden in FT-Massenspektrometern die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von Ionen durch Fourier-Transformation anhand ihrer charakteristischen Schwingungen bzw. Ionen-Resonanzfrequen-
 20 zen rückwirkungsfrei gemessen. Die hierbei auftretenden Spiegelladungsströme betragen in der Regel nur wenige fA (10⁻¹⁵ A). Die Ionen-Resonanzfrequenzen liegen typischer Weise in der Größenordnung von kHz bis MHz, z.B. von ca. 1 kHz bis zu 200 kHz, und können daher von parasitären Störfrequenzen überlagert werden, die sogenannte "Phantom-Massen" generieren können. Die systematischen, d.h. die dem Messsystem bekannten Störfrequenzen können zwar mittels geeigneter Maßnahmen beseitigt werden, doch parasitäre, meist dem Messsystem unbekannte, externe Stör-
 25 frequenzen, können zu einer Fehlinterpretation der Massenspektren führen.

[0036] Bei einer weiteren Variante umfasst das Verfahren: Bestimmen einer Start-Phasenlage einer Bahnkurve von Ionen einer vorgegebenen Ionen-Resonanzfrequenz (unmittelbar) nach einer IFT-Anregung anhand eines bei der De-
 30 tektion aufgenommenen zeitabhängigen Ionensignals. Zur Bestimmung der Start-Phasenlage der Bahnbewegung von Ionen bzw. von einer Ionensorte bei der vorgegebenen Ionen-Resonanzfrequenz kann nach der Anregung das zeitab-
 hängige Ionensignal $u_{ion}(t)$ in einem ausreichend langen Messzeitfenster T_0 aufgenommen, um einen Diskretisierungs-
 fehler zu vermeiden, und die Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} der Ionen können mittels Fourier-Analyse gewonnen wer-
 den, wobei gilt: $T_0 \gg 1/f_{ion}$, bzw. $T_0 = N_0 \times 1/f_{ion}$, und N_0 ganzzahlig $\gg 1$. Das Messzeitfenster T_0 beträgt typischer
 Weise weniger als ca. 1/10 bzw. 1/50 der gesamten Mess- bzw. Detektionsdauer, so dass die Amplitude \hat{u}_{ion} der
 Einhüllenden des (oszillierenden) Ionensignals $u_{ion}(t)$ in dem Messzeitfenster T_0 näherungsweise konstant bleibt.

[0037] Die Start-Phasenlage α_0 der Bahnbewegung zu Beginn der Messung bzw. des Messzeitintervalls kann in
 35 diesem Fall gemäß folgender Formel bestimmt werden:

$$\text{Aus } \frac{1}{2} \cos(\alpha_0) = \left[\frac{1}{T_0 \cdot \hat{u}_{ion}} \int_0^{T_0} u_{ion}(t) * \cos(2\pi f_{ion} * t + \varphi) dt \right] \text{ folgt:}$$

$$\alpha_0 = \cos^{-1} \left(2 * \frac{1}{T_0 \cdot \hat{u}_{ion}} \int_0^{T_0} u_{ion}(t) * \cos(2\pi f_{ion} * t + \varphi) dt \right), \quad (2)$$

wobei φ eine Startphase der IFT-Anregung der Ionen bei der Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} darstellt und wobei \hat{u}_{ion} das
 45 Maximum des Absolut-Werts der Amplitude bzw. der Einhüllenden des (oszillierenden) Ionensignals $u_{ion}(t)$ zu Beginn
 der Messung ($t=0$) bezeichnet. Der in (2) in eckigen Klammern angegebene Ausdruck weist nur dann einen maximalen
 Betrag auf, wenn die Startphase φ der IFT-Anregung mit der Start-Phasenlage α_0 der Bahnbewegung bis auf $k\pi$
 übereinstimmt ($\varphi = \alpha_0 + k\pi$, k ganzzahlig). Der Wert des Ausdrucks in eckigen Klammern entspricht in diesem Fall $\frac{1}{2}$
 50 $\cos(\alpha_0)$. Für eine Startphase $\varphi=0^\circ$ der IFT-Anregung ist folgerichtig der Wert des Ausdrucks in eckigen Klammern
 ungefähr $+\frac{1}{2}$ und für eine Startphase $\varphi=180^\circ$ der IFT-Anregung ist der Wert des Ausdrucks in den eckigen Klammern
 ungefähr $-\frac{1}{2}$. Wie weiter oben beschrieben wurde, kann die Startphase φ bei einer massenabhängigen phasenversetzten
 orbitalen IFT-Anregung in Abhängigkeit von der Ionen-Resonanzfrequenz variiert werden. Auf diese Weise können
 Ionenpakete im Massenspektrum entsprechend unterschiedlich gekennzeichnet werden. Ist die Startphase φ der IFT-
 Anregung nicht bekannt, kann diese und somit die Start-Phasenlage α_0 der Bahnbewegung durch eine Maximierung
 55 des Betrages des in eckigen Klammern angegebenen Ausdrucks bestimmt werden.

[0038] Bei einer Weiterbildung umfasst das Verfahren zusätzlich: Bestimmen einer Ladungspolarität der Ionen anhand
 der Start-Phasenlage der Bahnkurve der Ionen nach der IFT-Anregung. In einer elektrischen FT-Ionenfalle können
 sowohl positiv als auch negativ geladene Ionensorten gleichzeitig gefangen werden. Durch Auswertung der Start-Pha-

senlage α_0 der Ionenbewegung bzw. der Bahnkurve der Ionen nach der IFT-Anregung (beispielsweise einer SWIFT-Anregung), genauer gesagt durch die Auswertung des Ausdrucks $\frac{1}{2} \cos(\alpha_0)$, kann die Polarität der Ionen nachgewiesen werden: Werden die Ionen durch eine gleichmäßige Breitbandanregung stimuliert, bewegen sich unmittelbar nach der Anregung beispielsweise die positiv geladenen Ionen auf eine der Elektroden zu, während die negativ geladenen Ionen sich von dieser wegbewegen. Alle Ionen werden unabhängig von ihrer Polarität nach der Anregung detektiert. Wird für jede Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} einer zugehörigen Ionensorte die nachfolgende Formel

$$\text{Polarität} = \text{sign} \left[\frac{1}{T_0 \cdot \hat{u}_{ion}} \int_0^{T_0} u_{ion}(t) * \cos(2\pi f_{ion} * t + \varphi) dt \right] \quad (3)$$

angewendet, die sich unmittelbar aus Formel (2) ergibt, kann die Polarität (+ bzw. -) der zugehörigen Ionensorte bestimmt werden.

[0039] Ist die Ladungspolarität der Ionen bekannt, können beispielsweise durch eine SWIFT-(ggf. breitband-)selektive Anregung Ionenpopulationen in Abhängigkeit von ihrer Polarität unterschiedlich angeregt werden; dies erfolgt, indem in Abhängigkeit von der Ladungspolarität unterschiedliche Anregungstransienten an den Messelektroden angelegt werden. Es versteht sich, dass das oben beschriebene Vorgehen nicht auf die Elektrodengeometrie der zugrunde liegenden FT-Ionenfalle beschränkt ist, d.h. dieses Verfahren kann bei Mess-Elektroden mit unterschiedlichen Elektroden-Geometrien angewendet werden, beispielsweise bei Mess-Elektroden in Form von Mess-Spitzen in den Endkappen oder Form von toroidalen Messkappen einer toroidalen Ionenfalle, etc.

[0040] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Massenspektrometer gemäß Anspruch 14.

[0041] Bei einer Weiterbildung des Massenspektrometers ist die Anregungseinrichtung ausgebildet, während der Speicherung und/oder während der Anregung von Ionen mindestens eine selektive, vom Masse-zu-Ladungsverhältnis der Ionen abhängige IFT-Anregung, insbesondere eine SWIFT-Anregung, zu erzeugen. Das hier beschriebene Massenspektrometer eignet sich insbesondere dazu, die weiter oben beschriebenen Verfahren durchzuführen.

[0042] Es hat sich als günstig erwiesen, wenn die FT-Ionenfalle als elektrische FT-Ionenfalle ausgebildet ist, d.h. es handelt sich bei dem Massenspektrometer um einen elektrischen Ionenresonanz-Massenanalysator, bei dem die Ionen durch ein hochfrequentes Wechselfeld dynamisch gespeichert werden.

[0043] Bei einer Weiterbildung ist das Massenspektrometer zur Ionisierung eines zu untersuchenden Gases in der FT-Ionenfalle ausgebildet, wobei die Auswerteeinrichtung bevorzugt ausgebildet ist, während der Ionisierung (und während der Speicherung) eine IFT-Anregung, insbesondere eine SWIFT-Anregung, zu erzeugen. Das Massenspektrometer kann zu diesem Zweck eine Einrichtung zur Zuführung von Elektronen und/oder eines Ionisierungsgases in die FT-Ionenfalle aufweisen. Wie weiter oben im Zusammenhang mit dem Verfahren beschrieben wurde, kann auf diese Weise bereits während der Ionisierung eine Selektion von Ionen vorgenommen werden, die in der FT-Ionenfalle (akkumulierend) gespeichert werden sollen, wodurch die Dynamik bzw. die Empfindlichkeit der FT-Ionenfalle gesteigert werden kann.

[0044] Bei einer weiteren Ausführungsform ist die Anregungseinrichtung ausgebildet, zwischen einer ersten Anregungsfrequenz und einer zweiten Anregungsfrequenz den Anregungsgrad (bzw. die Amplitude) und/oder die Phasenlage der IFT-Anregung zu variieren, wobei bevorzugt sowohl die erste Anregungsfrequenz als auch die zweite Anregungsfrequenz um nicht mehr als 10 %, besonders bevorzugt um nicht mehr als 5 %, insbesondere um nicht mehr als 1 %, von einer vorgegebenen Anregungsfrequenz abweichen. Wie weiter oben beschrieben wurde, kann bei dieser Ausführungsform die Massenauflösung erhöht werden, indem gezielt Ionen bzw. Ionenpopulationen mit dicht beieinander liegenden Masse-zu-Ladungsverhältnissen geeignet orbital angeregt werden, so dass diese nicht dieselben Bahnkurven durchlaufen.

[0045] Bei einer Weiterbildung dieser Ausführungsform ist die Anregungseinrichtung ausgebildet, zwischen der ersten Anregungsfrequenz und der zweiten Anregungsfrequenz die Phasenlage und/oder den Anregungsgrad in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz stufenweise zu variieren, wobei bevorzugt zwischen der ersten Anregungsfrequenz und der zweiten Anregungsfrequenz der Anregungsgrad und/oder die Phasenlage in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz entweder stufenweise zunehmen oder stufenweise abnehmen. Durch die stufenweise, insbesondere stetig zunehmende oder stetig abnehmende Veränderung des Anregungsgrads bzw. der Phasenlage kann eine ausreichende Beabstandung der Orbits, eine geringe lokale Raumladungsdichte während der Messung und somit eine höhere Massenauflösung erreicht werden.

[0046] Bei einer weiteren Ausführungsform umfasst das Massenspektrometer einen Detektor, welcher ausgebildet ist, nach dem IFT-Anregen eine Phasenlage einer Bahnkurve von Ionen mit einer vorgegebenen Ionen-Resonanzfrequenz anhand eines bei der Detektion der Ionen aufgenommenen zeitabhängigen Ionensignals zu bestimmen, wobei der Detektor bevorzugt ausgebildet ist, anhand der Phasenlage eine Ladungspolarität der detektierten Ionen zu bestimmen. Wie weiter oben beschrieben wurde, kann durch eine Auswertung der Phasenlage der Ionenbewegung nach der IFT-Anregung die Ladungspolarität der Ionen nachgewiesen werden.

[0047] Bei einer weiteren Ausführungsform ist die FT-Ionenfalle als FT-ICR-Ionenfalle oder als Orbitrap ausgebildet.

Massenspektrometrie mittels einer Fourier-Transformation kann zur Durchführung schneller Messungen grundsätzlich mit unterschiedlichen Typen von FT-Ionenfallen durchgeführt werden, wobei die Kombination mit der so genannten Ionenzyklotronresonanz-Falle (FT-ICR-Ionenfalle) am gebräuchlichsten ist. In der FT-ICR-Falle, die als magnetische oder elektrische ICR-Falle ausgebildet sein kann, wird mittels Zyklotronresonanzanregung Massenspektrometrie be-

trieben. Die so genannte Orbitrap weist eine zentrale, spindelförmige Elektrode auf, um die herum die Ionen durch die elektrische Anziehung auf Kreisbahnen gehalten werden, wobei durch eine dezentrale Injektion der Ionen eine Schwingung entlang der Achse der Zentralelektrode erzeugt wird, die in den Detektorplatten Signale erzeugt, die ähnlich wie bei der FT-ICR-Falle (durch FT) nachgewiesen werden können. Es versteht sich, dass das Massenspektrometer auch in Kombination mit anderen Typen von FT-Ionenfallen betrieben werden kann, d.h. mit Ionenfallen, bei denen ein durch die gespeicherten Ionen auf Mess-Elektroden generierter Induktionsstrom zeitabhängig detektiert und verstärkt wird.

[0048] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen, anhand der Figuren der Zeichnung, die erfindungswesentliche Einzelheiten zeigen, und aus den Ansprüchen. Die einzelnen Merkmale können je einzeln für sich oder zu mehreren in beliebiger Kombination verwirklicht sein.

Zeichnung

[0049] Ausführungsbeispiele sind in der schematischen Zeichnung dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung erläutert. Es zeigt

- Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Massenspektrometers mit einer elektrischen FT-ICR-Ionenfalle,
- Fig. 2 eine schematische Darstellung eines von der Ionen-Resonanzfrequenz abhängigen Anregungsgrads bei einer SWIFT-Anregung,
- Fig. 3 eine schematische Darstellung eines Zeitablaufs bei einer Messung zur Aufnahme eines Massenspektrums mit Hilfe des Massenspektrometers von Fig. 1,
- Fig. 4 schematische Darstellungen von drei Massenspektren eines Gases mit einer Hauptgaskomponente,
- Fig. 5a,b schematische Darstellungen des Frequenz-Spektrums sowie des Zeitverlaufs einer (breitband-)selektiven SWIFT-Anregung,
- Fig. 6a-c eine schematische Darstellung des Frequenz-Spektrums bei einer gleichmäßigen SWIFT-Anregung bzw. bei einer im Anregungsgrad und in der Phasenlage frequenzabhängig variierenden SWIFT-Anregung (Fig. 6a) sowie der zugehörigen Bahnkurven der angeregten Ionen (Fig. 6b,c),
- Fig. 7 eine schematische Darstellung des Zeitverlaufs einer mehrfachen (breitband-)selektiven SWIFT-Anregung und einer nachfolgenden Detektion,
- Fig. 8 eine schematische Darstellung eines detektierten Ionensignals mit einem zeitlich verschiebbaren Messzeitintervall,
- Fig. 9 eine schematische Darstellung von zwei bei unterschiedlichen Speicherspannungen aufgenommenen Frequenz-Spektren, sowie
- Fig. 10a-d schematische Darstellungen der Frequenz-Spektren von in der FT-ICR-Ionenfalle gespeicherten positiv geladenen Ionen (Fig. 10a), negativ geladenen Ionen (Fig. 10b) sowie von allen in der FT-ICR-Ionenfalle gespeicherten Ionen (Fig. 10c und Fig. 10d).

[0050] In der folgenden Beschreibung der Zeichnungen werden für gleiche bzw. funktionsgleiche Bauteile identische Bezugszeichen verwendet.

[0051] In Fig. 1 ist schematisch ein Massenspektrometer 1 gezeigt, welches eine elektrische FT-ICR-Ionenfalle 2 aufweist. Die FT-ICR-Falle 2 weist eine Ringelektrode 3 auf, an der eine hochfrequente Wechselspannung V_{RF} angelegt wird, die beispielsweise eine Frequenz f_{RF} in der Größenordnung von kHz bis MHz, z.B. 1 MHz, und eine Amplitude V_{RF} von mehreren hundert Volt aufweisen kann. Die hochfrequente Wechselspannung V_{RF} erzeugt in der FT-ICR-Falle 2 ein hochfrequentes Wechselfeld, in dem Ionen 4a, 4b eines zu untersuchenden Gases 4 dynamisch gespeichert werden.

[0052] Aus dem hochfrequenten Wechselfeld (E-Feld) resultiert eine mittlere Rückstellkraft, die auf die Ionen 4a, 4b umso stärker wirkt, je weiter die Ionen 4a, 4b von der Mitte bzw. vom Zentrum der FT-ICR-Ionenfalle 2 entfernt sind.

[0053] Zur Messung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z) der Ionen 4a, 4b werden diese durch ein Anregungssignal S1, S2 (Stimulus) zu Schwingungen angeregt, deren Frequenz f_{ion} abhängig von der Ionenmasse und der Ionenladung ist und typischerweise im Frequenzbereich in Größenordnungen von kHz bis MHz, z.B. von ca. 1 kHz bis zu 200 kHz liegt. Das jeweilige Anregungssignal S1, S2 wird von einer zweiten und dritten Anregungseinheit 5b, 5c erzeugt, die zusammen mit einer ersten Anregungseinheit 5a, die der Erzeugung der hochfrequenten Speicherspannung V_{RF} mit der vorgegebenen Speicherfrequenz f_{RF} dient, eine Anregungseinrichtung 5 bildet. Die Anregungseinrichtung 5 weist auch eine Synchronisationseinrichtung 5d auf, welche die drei Anregungseinheiten 5a-c zeitlich synchronisiert. Jeder Anregungseinheit 5a-c ist ein Verstärker nachgeschaltet, die ebenfalls als Teil der Anregungseinrichtung 5 sind.

[0054] Für eine rückwirkungsfreie, nicht-destruktive Detektion (d.h. die Ionen 4a, 4b sind nach der Detektion noch

vorhanden) werden die Schwingungssignale der Ionen 4a, 4b in Form von induzierten Spiegelladungen an den Mess-Elektroden 6a, 6b abgegriffen, wie dies beispielsweise in der eingangs zitierten DE 10 2013 208 959 A beschrieben ist.

[0055] Wie dort im Einzelnen beschrieben ist, sind die jeweiligen Mess-Elektroden 6a, 6b über jeweils einen Filter 7a, 7b an jeweils einen rauscharmen Ladungsverstärker 8a, 8b angeschlossen. Die Ladungsverstärker 8a, 8b erfassen und verstärken einerseits die Ionensignale von den beiden Mess-Elektroden 6a, 6b und halten andererseits die Mess-Elektroden 6a, 6b für die Speicherfrequenz f_{RF} auf virtuellem Massepotential. Aus den von den Ladungsverstärkern 8a, 8b gelieferten Signalen wird durch Differenzbildung ein Ionensignal $u_{ion}(t)$ erzeugt, dessen zeitlicher Verlauf in Fig. 1 rechts unten dargestellt ist. Das Ionensignal $u_{ion}(t)$ wird einem Detektor 9 zugeführt, der im gezeigten Beispiel einen Analog-Digital-Wandler 9a sowie ein Spektrometer 9b zur schnellen Fourier-Analyse (FFT) aufweist, um ein Massenspektrum zu erzeugen, welches in Fig. 1 rechts oben dargestellt ist. Der Detektor 9 bzw. das Spektrometer 9b erzeugt hierbei zunächst ein Frequenz-Spektrum der charakteristischen Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} der in der FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeicherten Ionen 4a, 4b, welches aufgrund der Abhängigkeit der Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} von der Masse und Ladung der jeweiligen Ionen 4a, 4b in ein Massenspektrum umgerechnet wird. In dem Massenspektrum wird die Anzahl der detektierten Teilchen bzw. Ladungen in Abhängigkeit vom Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z dargestellt.

[0056] Die elektrische FT-ICR-Falle 2 ermöglicht somit eine direkte Detektion bzw. die direkte Aufnahme eines Massenspektrums, wodurch eine schnelle Gasanalyse ermöglicht wird. Die schnelle Aufnahme eines Massenspektrums mit Hilfe der Fourier-Spektrometrie kann jedoch nicht nur bei der oben beschriebenen elektrischen FT-ICR-Falle 10, sondern auch bei Abwandlungen des in Fig. 1 gezeigten Fallentyps, beispielsweise bei einer so genannten Orbitrap, erfolgen.

[0057] Wie weiter oben beschrieben wurde, weisen alle Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 eine zu ihrem Masse-Ladungsverhältnis (m/z) proportionale Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} auf, mit der die gespeicherten Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 schwingen. Werden die Ionen 4a, 4b mit ihrer jeweiligen Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} angeregt, so können sie auf diese Weise entweder gezielt angeregt werden oder durch eine Resonanzüberhöhung aus der FT-ICR-Ionenfalle 2 geworfen werden. Es können somit Ionen 4a, 4b mit bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnissen m/z selektiv angeregt oder deren Speicherung in der FT-ICR-Ionenfalle 2 verhindert/unterdrückt werden.

[0058] Die Verallgemeinerung dieses Prinzips führt zu einem oder mehreren Bereichen ("Fenstern") im Ionen-Resonanzfrequenzbereich, in dem Ionen 4a, 4b, deren Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} innerhalb des jeweiligen Fensters liegt, gezielt angeregt oder unterdrückt werden können. Die Rücktransformation dieser Bereiche über eine Inverse Fourier-Transformation liefert das für die so genannte IFT-Anregung notwendige Zeitsignal. Werden diese Zeitverläufe vorab berechnet, wird dies als SWIFT-Anregung 10 bezeichnet. Ein Beispiel für eine SWIFT-Anregung 10 mit einem breitbandig selektiven Anregungs-Spektrum ist in Fig. 2 dargestellt, wobei die Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} auf die Speicherfrequenz f_{RF} bezogen sind. Das gewünschte selektive Anregungs-Spektrum hängt von den Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} und somit vom Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) der Ionen 4a, 4b ab. Die zugehörige diskrete SWIFT-Zeitfunktion (in Fig. 2 nicht gezeigt) wird zum Zeitpunkt der SWIFT-Anregung ausgegeben, um das gewünschte in Fig. 2 gezeigte Anregungs-Spektrum zu erhalten.

[0059] Für die SWIFT-Anregung 10 können die Mess-Elektroden 6a, 6b verwendet werden. Durch die SWIFT-Anregung 10 können die Ionen 4a, 4b in Richtung der Mess-Elektroden 6a, 6b so ausgelenkt werden, dass sowohl während der Ionenerzeugung und Ionen-Speicherung, als auch unmittelbar vor der Detektion der Ionensignale $u_{ion}(t)$ bestimmte Ionen 4a, 4b einerseits entweder gespeichert oder nicht gespeichert werden, andererseits praktisch stufenlos angeregt oder überhaupt nicht angeregt werden.

[0060] Durch die SWIFT-Anregung ergeben sich daher mehrere Möglichkeiten zur Realisierung von neuen Leistungsmerkmalen des Massenspektrometers 1. Voraussetzung bei allen Messaufgaben ist, dass die Anregungszeit der Ionen 4a, 4b innerhalb der FT-ICR-Ionenfalle 2 wesentlich kürzer als die mittlere freie Flugzeit bzw. die mittlere freie Weglänge der interessierenden Moleküle bzw. Ionen 4a, 4b ist. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, optimierte SWIFT-Algorithmen zu nutzen, wie diese beispielsweise in dem Artikel "Stored Waveform Inverse Fourier Transform Axial Excitation/Ejection for Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry" von S. Guan und A.G. Marshall, Anal. Chem. 1993, Seiten 1288-1294 oder in der US 4,945,234 dargestellt sind. Optimierte SWIFT-Algorithmen generieren einerseits eine möglichst kurze SWIFT-Signal-Ausgabe und verhindern andererseits eine Übersteuerung der an den Mess-Elektroden 6a, 6b angeschlossenen rauscharmen Ladungsverstärker 8a, 8b. Eine SWIFT-Anregung 10 kann unmittelbar vor der Detektion der Ionen 4a, 4b, d.h. vor der Aufnahme des (normierten) Ionensignals erfolgen, wie dies in Fig. 3 dargestellt ist, in der lediglich die Einhüllende des (normierten) Ionensignals $u_{ion}(t)$ gezeigt ist. Eine SWIFT-Anregung 10 kann aber auch bereits während des Erzeugens und Speicherns der Ionen 4a, 4b erfolgen, wie dies ebenfalls in dem Zeitablauf von Fig. 3 angedeutet ist. In diesem Fall dient die SWIFT-Anregung 10 zum Selektieren von in der FT-ICR-Ionenfalle 2 zu speichernden Ionen 4a, 4b.

[0061] Für die Erzeugung der Ionen 4a, 4b durch die Ionisierung des Gases 4 bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Entweder die Ionen 4a, 4b werden innerhalb der FT-ICR-Ionenfalle 2 erzeugt oder das Gas 4 wird der FT-ICR-Ionenfalle 2 in ladungsneutraler Form zugeführt und die Ionisierung erfolgt in der FT-ICR-Ionenfalle 2. Eine solche Ionisierung in der FT-ICR-Ionenfalle 2 kann beispielsweise auf die in der eingangs zitierten WO 2015/003819 A1 beschriebene Weise durchgeführt werden.

[0062] Erfolgt die Ionisierung in der elektrischen FT-ICR-Ionenfalle 2, kann schon während der Ionisierung des Gases 4 eine fortlaufende SWIFT-Anregung erfolgen (vgl. Fig. 3), wodurch unerwünschte Gaskomponenten übermäßig angeregt werden; dadurch gehen die Ladungsträger der unerwünschten Gaskomponenten an den umliegenden Elektroden 3, 6a, 6b verloren, und nur die interessierenden Ladungsträger bzw. Ionen 4a, 4b werden zur Messung akkumulierend in der FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeichert; dadurch wird in der Ionisationszeit der zu detektierenden Ionen 4a, 4b dafür gesorgt, dass die FT-ICR-Ionenfalle 2 von den unerwünschten Ladungsträgern nicht überflutet wird. Die zu analysierenden bzw. zu detektierenden Ionen 4a, 4b werden unmittelbar nach der Ionisierung oder nach dem Transfer in die FT-ICR-Ionenfalle 2 in der FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeichert und akkumuliert.

[0063] Eine solche Selektion bei bzw. vor der Speicherung ist günstig, da in vielen Applikationen der Nachweis von Gasspuren bzw. Gaskomponenten mit sehr geringen Partialdrücken bzw. Konzentrationen in einer Gasmatrix bzw. einem Gas 4 mit hohem Gesamtdruck erforderlich ist. Ein Beispiel für ein Massenspektrum eines solchen Gases ist in Fig. 4 unten dargestellt. Sollen Gasspuren mit sehr geringen Partialdrücken detektiert werden, deren Massenspektrum in Fig. 4 rechts oben dargestellt ist, kann es sich bei den unerwünschten Gaskomponenten, die nicht in der FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeichert werden sollen, um eine Hauptgaskomponente 11 des zu untersuchenden Gases 2 handeln. Unter einer Hauptgaskomponente 11 wird im Sinne dieser Anmeldung ein Gasbestandteil verstanden, dessen Volumen-Anteil bei mehr als 50 Vol-%, in vielen Anwendungen mehr als 90 Vol-% des zu untersuchenden Gases 2 liegt.

[0064] Bei dem in Fig. 4 gezeigten Beispiel weist die Hauptgaskomponente 11 zwei Ionenpopulationen mit unterschiedlichem Masse-zu-Ladungsverhältnis $(m/z)_1$ bzw. $(m/z)_2$ auf, deren Volumen-Anteil bei jeweils mehr als 30 Vol-% des zu untersuchenden Gases 2 liegt, so dass der Volumen-Anteil der Hauptgaskomponente 11 insgesamt bei mehr als 50 Vol-% des zu untersuchenden Gases 2 liegt. Das von dem Massenspektrometer 1 aufgenommene Massenspektrum des Gases 4 ohne eine massenselektive SWIFT-Anregung ist in Fig. 4 links oben dargestellt. In dem dort dargestellten Massenspektrum sind nur die Ionenpopulationen der Hauptgaskomponente 11, beispielsweise eines Majoritätstränergases, zu erkennen, nicht aber die eigentlich interessierenden Gasspuren, deren Masse-zu-Ladungsverhältnis außerhalb eines in Fig. 4 dargestellten Intervalls I liegen, in dem die Masse-zu-Ladungsverhältnisse $(m/z)_1$ bzw. $(m/z)_2$ der Hauptgaskomponente 11 enthalten sind.

[0065] Durch die breitband-selektive SWIFT-Anregung 10 kann eine selektive Filterung derjenigen Masse-zu-Ladungsverhältnisse m/z erfolgen, die innerhalb des Intervalls I liegen oder es kann eine gezielte Filterung des ersten Masse-zu-Ladungsverhältnisses $(m/z)_1$ und des zweiten Masse-zu-Ladungsverhältnisses $(m/z)_2$ der Hauptgaskomponente 11 erfolgen. Auf diese Weise werden nur diejenigen Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeichert, deren Masse-zu-Ladungsverhältnisse m/z außerhalb des Intervalls I liegen, so dass diese mit hoher Genauigkeit nachgewiesen werden können, wie anhand des Massenspektrums in Fig. 4 rechts oben zu erkennen ist.

[0066] Das Verhältnis der Partialdrücke der interessierenden Gasbestandteile zum Gesamtdruck kann beispielsweise in Größenordnungen von ppm Volumen (10^{-6} ppmV) bis pptV (10^{-12}) liegen. Dabei kann die Nachweisgrenze für einzelne Gaskomponenten bis zu Größenordnung 10^{-16} mbar betragen. Auf diese Weise eine Dynamik D von mehr als acht Größenordnungen ($D > 10^8$) erreicht werden. Zusätzlich nimmt die Empfindlichkeit (absolute Konzentration) der Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 und dementsprechend das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR mit der Akkumulationszeit während des Speicherns zu.

[0067] Bei einer elektrischen FT-ICR-Ionenfalle 2 wird das hochfrequente Wechselfeld (E-Feld) durch die Raumladung, genauer gesagt durch die Raumladungsdichte, in der FT-ICR-Ionenfalle 2 beeinflusst, d.h. es existiert eine Rückwirkung der in der FT-ICR-Ionenfalle 2 vorhandenen Ladungen bzw. Ionen 4a, 4b auf das hochfrequente Wechselfeld, welches zur Speicherung der Ionen 4a, 4b dient. Die Beeinflussung des Wechselfeldes E ist umso größer, je größer die Raumladungsdichte im jeweiligen Teilvolumen der FT-ICR-Ionenfalle 2 und je schwächer die aus dem hochfrequenten Wechselfeld E herrührende mittlere Rückstellkraft im zugehörigen Teilvolumen ist.

[0068] Insbesondere bei der Anregung von Ionen 4a, 4b mit unterschiedlichen, aber nahe zusammenliegenden Ionen-Resonanzfrequenzen bzw. Masse-zu-Ladungsverhältnissen können streckenweise große Raumladungsdichten in Bereichen der FT-ICR-Ionenfalle 2 entstehen, die für das Auftreten von großen Raumladungsdichten besonders anfällig sind. Durch die große Raumladungsdichte können ganze Ionenpakete in ihren Ionen-Resonanzfrequenzen stark gestört werden, was eine signifikante Reduzierung der Messauflösung zur Folge hat.

[0069] Die lokale Raumladung in der FT-ICR-Ionenfalle kann verringert werden, wenn Ionen 4a, 4b mit nahe beieinanderliegenden Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} nicht gleichzeitig dieselbe Bewegungsbahn (bzw. dasselbe Orbit) durchlaufen. Dies kann erreicht werden, indem zwischen einer ersten Ionen-Anregungsfrequenz f_{ion1} und einer zweiten Ionen-Anregungsfrequenz f_{ion2} der Anregungsgrad A der SWIFT-Anregung 10 frequenzabhängig bzw. in Abhängigkeit von der Masse bzw. dem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z der Ionen 4a, 4b variiert wird, wie dies in Fig. 5a dargestellt ist. Fig. 5b zeigt das zugehörige zeitabhängige Anregungssignal (S1 bzw. S2) der SWIFT-Anregung.

[0070] Bei dem in Fig. 5a,b gezeigten Beispiel variiert der Anregungsgrad A der SWIFT-Anregung stufenweise in Abhängigkeit von der Ionen-Anregungsfrequenz f_{ion} , wobei der Anregungsgrad A über das gesamte Intervall zwischen der ersten Ionen-Anregungsfrequenz f_{ion1} und der zweiten Ionen-Anregungsfrequenz f_{ion2} um nicht mehr als ca. 20 % des maximalen Anregungsgrads A (d.h. der maximalen Amplitude der SWIFT-Anregung 10) variiert. Im gezeigten Beispiel

nimmt der Anregungsgrad A von der ersten Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion}1}$ zur zweiten Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion}2}$ stufenweise zu, wobei die Stufenhöhe zwischen benachbarten Stufen des Anregungsgrades A gleich groß ist. Es versteht sich, dass der Anregungsgrad A von der ersten Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion}1}$ zur zweiten, größeren Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion}2}$ alternativ auch abnehmen kann. Auch die Stufenhöhe, d.h. die Differenz zwischen den Anregungsgraden benachbarter Stufen der SWIFT-Anregung 10 ist nicht notwendiger Weise konstant, sondern kann von Stufe zu Stufe variieren. Eine kontinuierliche stufenlose Variation des Anregungsgrades A zwischen der ersten Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion}1}$ und der zweiten Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion}2}$ ist dabei grundsätzlich ebenfalls denkbar.

[0071] Zusätzlich oder alternativ zur Variation des Anregungsgrades A bzw. der Amplitude der SWIFT-Anregung 10 kann auch eine Variation der Phasenlage φ der SWIFT-Anregung 10 erfolgen, wie dies in Fig. 6a dargestellt ist. Im gezeigten Beispiel wird die Phasenlage φ ebenfalls stufenweise geändert, und zwar jeweils um einen Wert von 45° , wobei die Phasenlage φ der SWIFT-Anregung 10 beim in Fig. 6a gezeigten Beispiel mit zunehmenden Ionen-Anregungsfrequenzen f_{ion} stufenweise zunimmt. Es versteht sich, dass eine stufenweise Abnahme der Phasenlage φ der SWIFT-Anregung 10 ebenfalls möglich ist und dass die Differenz zwischen den Phasenlagen φ benachbarter Stufen von 45° abweichen und insbesondere von Stufe zu Stufe variieren kann. Es versteht sich ebenfalls, dass die stufenweise Zunahme bzw. Abnahme der Phasenlage φ nur Modulo 360° definiert ist, d.h. im gezeigten Beispiel wird nach acht Stufen wieder eine Phasenlage φ von 0° erreicht. Die Phasenlage φ entspricht hierbei einer zeitlichen Verschiebung bzw. Verzögerung der SWIFT-Anregung, wobei die Phasenlage φ auf eine vorgegebene Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},a}$ bezogen ist.

[0072] Die vorgegebene Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},a}$ kann beispielsweise der Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} bzw. dem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z einer zu analysierenden Ionenpopulation entsprechen. Die vorgegebene Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},a}$ kann aber auch in einem Intervall zwischen zwei Ionen-Anregungsfrequenzen $f_{\text{ion}1}$, $f_{\text{ion}2}$ bzw. zwei zugehörigen Ionen-Resonanzfrequenzen liegen, deren Masse-zu-Ladungsverhältnisse m/z dicht beieinander liegen. Die erste (kleinere) Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion}1}$ kann beispielsweise um nicht mehr als 10 %, bevorzugt um nicht mehr als 5 %, insbesondere um nicht mehr als 1 % von der vorgegebenen Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},a}$ abweichen. Gleiches gilt für die zweite, größere Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion}2}$. Bei dem in Fig. 6a gezeigten Beispiel beträgt das Verhältnis $f_{\text{ion}1}/f_{\text{ion},a}$ ungefähr 0,999 (Abweichung: 0,1 %), während das Verhältnis $f_{\text{ion}2}/f_{\text{ion},a}$ bei ungefähr 1,009 liegt (Abweichung: 0,9 %), d.h. beide Ionen-Anregungsfrequenzen $f_{\text{ion}1}$, $f_{\text{ion}2}$ liegen innerhalb des weiter oben beschriebenen Wertebereichs von weniger als 1 % Abweichung.

[0073] Fig. 6b zeigt die Bewegungsbahn B der Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 bei einer gleichmäßigen SWIFT-Anregung, d.h. einer SWIFT-Anregung mit konstantem Anregungsgrad A (in Fig. 6a gestrichelt dargestellt), die zudem synchron bzw. phasenstarr erfolgt. In Fig. 6b bezeichnet der Wert z die Auslenkung der Ionen 4a, 4b in z -Richtung, d.h. zu den Mess-Elektroden 6a, 6b in der FT-ICR-Ionenfalle 2, wobei z_0 die maximale Auslenkung bezeichnet. Der Wert T bezeichnet die Periodendauer der Schwingung der Ionen 4a, 4b mit der vorgegebenen Ionen-Anregungsfrequenz $f_{\text{ion},a}$. In Fig. 6b ist deutlich zu erkennen, dass die Bewegungsbahnen B der Ionen 4a, 4b sich überlagern, so dass eine hohe Raumladungsdichte entsteht.

[0074] Fig. 6c zeigt die Bewegungsbahnen B der Ionen 4a, 4b bei der in Fig. 6a dargestellten orbitalen SWIFT-Anregung 10 mit unterschiedlichem Anregungsgrad A , bei der zusätzlich auch die Phasenlage φ wie in Fig. 6a dargestellt variiert wurde, am Beispiel von zehn Ionenpaketen bzw. Ionenpopulationen mit benachbarten Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} bzw. mit benachbarten Masse-zu-Ladungsverhältnissen m/z . In Fig. 6c ist deutlich zu erkennen, dass die Bahnkurven B der zehn Ionenpakete durch die SWIFT-Anregung 10 räumlich separiert werden, wodurch die lokale Raumladungsdichte in der FT-ICR-Ionenfalle 2 reduziert und dadurch die Massenauflösung erhöht wird. Die Ionen 4a, 4b durchlaufen typischer Weise die (periodischen) Bewegungsbahnen B mehr als ca. 100 Mal - 1000 Mal, bevor die Messung bzw. Detektion erfolgt. Auf diese Weise ist nur ein sehr geringer Druck in der FT-ICR-Ionenfalle 2 erforderlich, um die Messung bzw. Detektion durchzuführen.

[0075] Fig. 7 zeigt eine weitere Anwendung einer SWIFT-Anregung 10, bei welcher dieselben Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 durch zwei (breitband-selektive SWIFT-Anregungen 10 nacheinander angeregt und jeweils nachfolgend detektiert werden. Bei der Detektion nach einer jeweiligen SWIFT-Anregung 10 wird die Anzahl der angeregten Ionen 4a, 4b (bzw. der Partialdruck des angeregten Gasbestandteils) ermittelt. Durch eine Mittelwertbildung über die bei den Detektionen jeweils ermittelte Anzahl der Ionen 4a, 4b kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) der interessierenden, angeregten Ionen 4a, 4b signifikant erhöht werden, ohne dass die übrigen Ionen durch die Anregung beeinflusst werden.

[0076] Voraussetzung für eine solche mehrfache Detektion ist es, dass zwischen zwei zeitlich unmittelbar aufeinander folgenden IFT-Anregungen 10 ein Zeitintervall τ liegt, das größer ist als eine mittlere freie Flugzeit t_M der Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2, d.h. es gilt $\tau > t_{\text{M}}$, wobei typischer Weise t_M bei mehr als ca. einer Millisekunde (>1 ms) liegt. Die SWIFT-Anregungen werden erst wiederholt, wenn die Ionen 4a, 4b ein Vielfaches der mittleren freien Flugzeit t_M zurückgelegt haben, z.B. mehr als $3 \times t_M$, mehr als $5 \times t_M$ oder mehr als $10 \times t_M$.

[0077] Fig. 8 zeigt ein zeitabhängiges Ionensignal $u_{\text{ion}}(t)$ nach einer SWIFT-Anregung 10 sowie ein gestrichelt dargestelltes, zeitlich verschiebbares Messzeitintervall 12 (FFT-Zeitfenster), welches eine Zeitdauer t_i in der Größenordnung

von beispielsweise mehreren Millisekunden, bevorzugt von 10 ms oder weniger, besonders bevorzugt von 5 ms oder weniger aufweist. Durch ein stufenloses oder diskretes Verschieben des Messzeitintervalls 12 kann eine zeitaufgelöste Darstellung des chemischen Verhaltens der in der Gasmatrix bzw. der in dem zu untersuchenden Gas eingebetteten Ionenpopulation erfolgen. Die massenspektrometrische Untersuchung wird in diesem Fall nur anhand der Werte des Ionsignals $u_{ion}(t)$ während des Messzeitintervalls 12 vorgenommen, d.h. nur in dem Messzeitintervall 12 erfolgt eine Auswertung. Dies ist insbesondere günstig, wenn während der Detektion der Ionen 4a, 4b chemische Reaktionen wie z.B. Ladungstransfer oder "Protonierung" erfolgen, welche die ursprünglich vorhandene Ionenpopulation während des Detektionszeitraums verändern. Durch die Auswertung nur in dem Messzeitintervall 12 kann beispielsweise eine Reaktion wie der Übergang von H_2O^+ zu H_3O^+ praktisch in Echtzeit beobachtet werden, d.h. es können auch Zwischenprodukte von chemischen Reaktionen detektiert werden. Insbesondere kann auf diese Weise überprüft werden, ob die selektierten, in der FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeicherten Ionen 4a, 4b tatsächlich derjenigen Ionenpopulation entspricht, die für die chemische Reaktion vorgesehen ist. Gegebenenfalls kann die Selektion bzw. der Selektionsprozess der Ionen 4a, 4b, die in der FT-ICR-Ionenfalle 2 akkumuliert werden sollen, geeignet angepasst werden.

[0078] Bei der Aufnahme von Massenspektren mittels des Massenspektrometers 1 kann es vorkommen, dass parasitäre Störfrequenzen f_R auftreten, die zu Linien in dem aufgenommenen Massenspektrum führen, die nicht durch die in der FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeicherten Ionen 4a, 4b erzeugt werden. Derartige Störfrequenzen f_R können zu einer Fehlinterpretation des Massenspektrums führen.

[0079] Um Störfrequenzen f_R im Massenspektrum zu identifizieren und ggf. zu eliminieren, wird ein Verfahren angewendet, welches nachfolgend beschrieben wird: In einem ersten Schritt werden die Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 mittels einer SWIFT-Anregung angeregt und nachfolgend detektiert, um ein erstes Frequenz-Spektrum 13a der Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} aufzunehmen (in Fig. 9 gestrichelt dargestellt). In einem zweiten Schritt werden die Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} der Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 verändert und in einem dritten Schritt werden die Ionen 4a, 4b erneut mittels einer SWIFT-Anregung 10 angeregt und nachfolgend detektiert, wobei ein zweites Frequenz-Spektrum 13b aufgenommen wird, welches in Fig. 9 mit durchgezogenen Linien dargestellt ist.

[0080] Beim Vergleich der beiden in Fig. 9 gezeigten Frequenz-Spektren 13a, 13b ist deutlich erkennbar, dass das erste und zweite Frequenz-Spektrum 13a, 13b Linien aufweisen, deren Frequenzen sich bei der Veränderung der Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} in der FT-ICR-Ionenfalle 2 praktisch nicht verschoben haben, so dass deren Lage in beiden Frequenz-Spektren 13a, 13b praktisch übereinstimmt. Diese Linien können als Störfrequenzen f_R identifiziert bzw. bestimmt werden. Diejenigen Linien in den beiden Frequenz-Spektren 13a, 13b, die sich durch die Veränderung der Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} systematisch verschieben lassen, können hingegen den in der FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeicherten Ionen 4a, 4b zugeordnet werden, d.h. es handelt sich um Linien bei "echten" Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} .

[0081] Wie in Fig. 9 angedeutet ist, wurde zum Verändern der Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} die Speicherspannung V_{RF} der FT-ICR-Ionenfalle 2 von einem ersten Wert V_{rf1} auf einen zweiten Wert V_{rf2} geändert. Da bei vorgegebenem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z die Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} direkt proportional zur Speicherspannung V_{RF} ist, können durch das Verändern der Speicherspannung V_{RF} die Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} verschoben werden. Da bei gegebenem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z die Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} umgekehrt proportional zum Quadrat der Speicherfrequenz f_{RF} ist, kann eine Veränderung der Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} alternativ oder zusätzlich auch durch eine Veränderung der Speicherfrequenz f_{RF} erfolgen.

[0082] Alternativ oder zusätzlich zu einer Veränderung der Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} kann in dem zweiten Schritt eine Veränderung der Phasenlage φ und/oder der Schwingungs-Amplitude z/z_0 der Bahnkurven B der Ionen 4a, 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 beispielsweise mittels einer massenabhängigen SWIFT-Anregung 10 erfolgen, wie sie beispielhaft in Fig. 6a-c dargestellt ist. Bei einer solchen SWIFT-Anregung verändern sich die Bahnkurven der Ionen 4a, 4b, was sich beispielsweise durch eine Veränderung der Höhen der Linien des zweiten Frequenz-Spektrums 13b im Vergleich zum ersten Frequenz-Spektrum 13a bemerkbar macht. Auf die Störfrequenzen f_R hat die SWIFT-Anregung 10 hingegen praktisch keinen Einfluss, so dass die Störfrequenzen f_R auch bei dieser Variante durch einen Vergleich der beiden Frequenz-Spektren 13a, 13b detektiert bzw. identifiziert werden können.

[0083] Eine weitere Anwendung einer SWIFT-Anregung 10 besteht in der Bestimmung der Ladungspolaritäten (pos. / neg.) der in der elektrischen FT-ICR-Ionenfalle 2 gespeicherten Ionen 4a, 4b. Für die Bestimmung bzw. Identifikation der positiv geladenen Ionen 4a bzw. der negativ geladenen Ionen 4b in der FT-ICR-Ionenfalle 2 wird zunächst eine Phasenlage α_0 der Bahnbewegung B zu Beginn der Detektion, d.h. unmittelbar nach der SWIFT-Anregung 10, bei einer vorgegebenen Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} gemäß der weiter oben angegebenen Formel (2) ermittelt, die nachfolgend nochmals wiedergegeben wird:

$$\frac{1}{2} \cos(\alpha_0) = \left[\frac{1}{T_0 \cdot \dot{u}_{ion}} \int_0^{T_0} u_{ion}(t) * \cos(2\pi f_{ion} * t + \varphi) dt \right] \quad \text{folgt:}$$

$$\alpha_0 = \cos^{-1} \left(2 * \frac{1}{T_0 * \hat{u}_{ion}} \int_0^{T_0} u_{ion}(t) * \cos(2\pi f_{ion} * t + \varphi) dt \right) \quad (2)$$

wobei φ eine Startphase der SWIFT-Anregung 10 der Ionen 4a, 4b bei der Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} darstellt, \hat{u}_{ion} das Maximum des Absolut-Werts des Ionensignals $u_{ion}(t)$ zu Beginn der Messung bezeichnet, und wobei gilt: $T_0 \gg 1/f_{ion}$ bzw. $T_0 = N_0 \times 1/f_{ion}$ und N_0 ganzzahlig $\gg 1$. Der Wert der Amplitude bzw. der Einhüllenden des oszillierenden Ionensignals \hat{u}_{ion} verändert sich während des Messzeitintervalls T_0 typischer Weise nur geringfügig, d.h. die Dauer des Messintervalls T_0 ist deutlich kleiner als die mittlere freie Flugzeit der Ionen.

[0084] In der elektrischen FT-ICR-Ionenfalle 2 können sowohl positiv geladene Ionen 4a als auch negativ geladene Ionen 4b gleichzeitig gefangen werden. Alle Ionen 4a, 4b werden unabhängig von ihrer Ladungspolarität nach der SWIFT-Anregung 10 detektiert, wodurch sich beispielsweise ein Frequenz-Spektrum ergeben kann, welches in Fig. 10c dargestellt ist. Das in Fig. 10c gezeigte Frequenz-Spektrum aller in der FT-ICR-Ionenfalle gespeicherten Ionen 4a, 4b stellt eine Überlagerung des Frequenz-Spektrums der positiv geladenen Ionen 4a, welches in Fig. 10a dargestellt ist, und des Frequenz-Spektrums der negativ geladenen Ionen 4b, welches in Fig. 10b dargestellt ist.

[0085] Durch Auswertung der Phasenlage α_0 der Ionenbewegung bzw. der Bahnkurve B der Ionen 4a, 4b nach der SWIFT-Anregung kann die Ladungspolarität der Ionen 4a, 4b nachgewiesen werden: Werden die Ionen 4a, 4b durch eine gleichmäßige Breitbandanregung stimuliert, bewegen sich unmittelbar nach der SWIFT-Anregung 10 beispielsweise die positiv geladenen Ionen 4a auf die erste Mess-Elektrode 6a zu, während die negativ geladenen Ionen 4b sich von dieser wegbewegen.

[0086] Wird für jede Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} , welche einer Linie in Fig. 10c gezeigten Frequenz-Spektrum entspricht, beispielsweise die folgende Formel

$$\text{Polarität} = \text{sign} \left[\frac{1}{T_0 * \hat{u}_{ion}} \int_0^{T_0} u_{ion}(t) * \cos(2\pi f_{ion} * t + \varphi) dt \right] \quad (3)$$

angewendet, können die positiven Ionen 4a beispielsweise anhand eines positiven Vorzeichens ($\alpha_0 = 0^\circ$, Polarität +1) und die negativen Ionen 4b anhand eines negativen Vorzeichens ($\alpha_0 = 180^\circ$, Polarität -1) identifiziert werden. Die positiven Ionen 4a bzw. die negativen Ionen 4b können auf diese Weise im Frequenz-Spektrum aller Ionen 4a, 4b identifiziert werden, wie dies in Fig. 10d dargestellt ist.

[0087] Beim oben beschriebenen Beispiel wurde davon ausgegangen, dass die SWIFT-Anregung 10 mit einer Startphase $\varphi = 0$ durchgeführt wird. Wie weiter oben beschrieben wurde, kann die Startphase φ bei einer massenabhängigen phasenversetzten orbitalen SWIFT-Anregung 10 aber auch in Abhängigkeit von der Ionen-Resonanzfrequenz f_{ion} variiert werden. Auf diese Weise können Ionenpakete im Frequenz-Spektrum bzw. im Massenspektrum entsprechend unterschiedlich gekennzeichnet werden.

[0088] Ist die Ladungspolarität (pos. / neg. bzw. + / -) der Ionen 4a, 4b bekannt, können beispielsweise durch eine SWIFT-(breitband-)selektive Anregung 10 Ionenpopulationen in Abhängigkeit von ihrer Ladungspolarität unterschiedlich angeregt werden. Dies kann erfolgen, indem in Abhängigkeit von der Ladungspolarität bei den jeweils zugehörigen Ionen-Resonanzfrequenzen f_{ion} unterschiedliche Anregungstransienten an den Mess-Elektroden 6a, 6b angelegt werden. Es versteht sich, dass das oben beschriebene Vorgehen nicht auf die in Elektrodengeometrie der in Fig. 1 gezeigten FT-ICR-Ionenfalle beschränkt ist, d.h. dieses Verfahren kann bei Mess-Elektroden mit unterschiedlichen Elektroden-Geometrien angewendet werden, beispielsweise bei Mess-Elektroden in Form von Mess-Spitzen in den Endkappen oder Form von toroidalen Messkappen einer toroidalen Ionenfalle, etc.

[0089] Zusammenfassend können auf die weiter oben beschriebene Weise die Leistungsmerkmale eines Massenspektrometers 1 mit einer FT-Ionenfalle 2 deutlich gesteigert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur massenspektrometrischen Untersuchung eines Gases (4), umfassend:

Ionisieren des Gases (4) zum Erzeugen von Ionen (4a, 4b), Speichern, Anregen und Detektieren zumindest eines Teils der erzeugten Ionen (4a, 4b) in einer Fourier-Transformations(FT)-Ionenfalle (2), umfassend:

Anregen der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) und Aufnehmen eines ersten Frequenz-Spektrums (13a), Verändern der Phasenlage (φ) und/oder der Schwingungs-Amplitude (z/z_0) der Ionen (4a, 4b) in der FT-

Ionenfalle (2) und/oder Verändern der Ionen-Resonanzfrequenzen (f_{ion}) der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2), Erneutes Anregen der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) und Aufnehmen eines zweiten Frequenz-Spektrums (13b), sowie Detektieren von Störfrequenzen (f_R) in der FT-Ionenfalle (2) durch Vergleichen des ersten und des zweiten aufgenommenen Frequenz-Spektrums (13a, 13b) als Frequenzkomponenten, die nicht auf das Verändern der Phasenlage und/oder der Schwingungs-Amplitude und/oder der Ionen-Resonanzfrequenz der Ionen reagieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erzeugen und Speichern der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) und/oder das Anregen der Ionen (4a, 4b) vor dem Detektieren der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) mindestens eine selektive, vom Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) der Ionen (4a, 4b) abhängige IFT-Anregung, insbesondere eine SWIFT-Anregung (10), umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem während des Erzeugens der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) und während des Speicherns der Ionen in der FT-Ionenfalle (2) mindestens eine IFT-Anregung (10) zum Selektieren von in der FT-Ionenfalle (2) zu speichernden Ionen (4a, 4b) durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem nur Ionen (4a, 4b) zum Speichern selektiert werden, deren Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) außerhalb eines Intervalls (I) der Masse-zu-Ladungsverhältnisse $((m/z)_1, (m/z)_2)$ einer Hauptgaskomponente (11) des Gases (4) liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem zwischen einer ersten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}1}$) und einer zweiten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}2}$) der Anregungsgrad (A) und/oder die Phasenlage (φ) der IFT-Anregung (10) variiert werden, wobei sowohl die erste Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}1}$) als auch die zweite Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}2}$) um nicht mehr als 10 %, bevorzugt um nicht mehr als 5 %, insbesondere um nicht mehr als 1 % von einer vorgegebenen Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion},a}$) abweichen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem zwischen der ersten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}1}$) und der zweiten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}2}$) die Phasenlage (φ) und/oder der Anregungsgrad (A) in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz (f_{ion}) stufenweise variieren.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem zwischen der ersten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}1}$) und der zweiten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}2}$) der Anregungsgrad (A) und/oder die Phasenlage (φ) in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz (f_{ion}) entweder stufenweise zunehmen oder stufenweise abnehmen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, bei dem dieselben Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) durch IFT-Anregungen (10) mehrmals selektiv angeregt werden, wobei nach einer jeweiligen IFT-Anregung (10) eine Detektion der Ionen (4a, 4b) durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem zwischen zwei zeitlich unmittelbar aufeinander folgenden IFT-Anregungen (10) ein Zeitintervall (τ) liegt, das größer ist als eine mittlere freie Flugzeit (t_M) der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2).
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, bei dem beim Detektieren der Ionen (4a, 4b) eine massenspektrometrische Untersuchung eines Ionensignals ($u_{\text{ion}}(t)$) nur in einem zeitlich verschiebbaren Messzeitintervall (12) erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem das Verändern der Ionen-Resonanzfrequenzen (f_{ion}) das Verändern einer Speicherspannung (V_{RF}) und/oder einer Speicherfrequenz (f_{RF}) der FT-Ionenfalle (2) umfasst.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, weiter umfassend: Bestimmen einer Start-Phasenlage (α_0) einer Bahnkurve (B) von Ionen (4a, 4b) bei einer vorgegebenen Ionen-Resonanzfrequenz (f_{ion}) nach einer IFT-Anregung (10) anhand eines bei der Detektion der Ionen (4a, 4b) aufgenommenen zeitabhängigen Ionensignals ($u_{\text{ion}}(t)$).
13. Verfahren nach Anspruch 12, weiter umfassend: Bestimmen einer Ladungspolarität der Ionen (4a, 4b) anhand der Start-Phasenlage (α_0) der Ionen (4a, 4b) nach der IFT-Anregung (10).
14. Massenspektrometer (1), umfassend:

eine Fourier-Transformations(FT)-Ionenfalle (2),
eine Anregungseinrichtung (5) zur Speicherung, Anregung und Detektion von Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2),
wobei

die Anregungseinrichtung (5) ausgebildet ist, eine Phasenlage (φ) und/oder eine Schwingungs-Amplitude (z/z_0) der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) und/oder Ionen-Resonanzfrequenzen (f_{ion}) der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) zu verändern, wobei das Massenspektrometer (1) zusätzlich einen Detektor (9) aufweist, der ausgebildet ist, anhand eines Vergleichs eines ersten, vor dem Verändern der Phasenlage (φ) und/oder der Schwingungs-Amplitude (z/z_0) und/oder der Ionen-Resonanzfrequenzen (f_{ion}) aufgenommenen Frequenz-Spektrums (13a) mit einem zweiten, nach dem Verändern der Phasenlage (φ) und/oder der Schwingungs-Amplitude (z/z_0) und/oder der Ionen-Resonanzfrequenzen (f_{ion}) der Ionen (4a, 4b) in der FT-Ionenfalle (2) aufgenommenen Frequenz-Spektrums (13b) Störfrequenzen (f_R) in der FT-Ionenfalle (2) als Frequenzkomponenten zu detektieren, die nicht auf das Verändern der Phasenlage und/oder der Schwingungs-Amplitude und/oder der Ionen-Resonanzfrequenz der Ionen reagieren.

15. Massenspektrometer nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Anregungseinrichtung (5) ausgebildet ist, während der Speicherung und/oder während der Anregung von Ionen (4a, 4b) mindestens eine selektive, vom Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) der Ionen (4a, 4b) abhängige IFT-Anregung, insbesondere eine SWIFT-Anregung (10), zu erzeugen.

16. Massenspektrometer nach Anspruch 15, welches zur Ionisierung eines zu untersuchenden Gases (4) in der FT-Ionenfalle (2) ausgebildet ist, wobei die Anregungseinrichtung (5) bevorzugt ausgebildet ist, während der Ionisierung eine IFT-Anregung, insbesondere eine SWIFT-Anregung (10), zu erzeugen.

17. Massenspektrometer nach Anspruch 15 oder 16, bei welchem die Anregungseinrichtung (5) ausgebildet ist, zwischen einer ersten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}1}$) und einer zweiten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}2}$) den Anregungsgrad (A) und/oder die Phasenlage (φ) der IFT-Anregung zu variieren, wobei bevorzugt sowohl die erste Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}1}$) als auch die zweite Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}2}$) um nicht mehr als 10 %, besonders bevorzugt um nicht mehr als 5 %, insbesondere um nicht mehr als 1 % von einer vorgegebenen Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion},a}$) abweichen.

18. Massenspektrometer nach Anspruch 17, bei welchem die Anregungseinrichtung (5) ausgebildet ist, zwischen der ersten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}1}$) und der zweiten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}2}$) die Phasenlage (φ) und/oder den Anregungsgrad (A) in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz (f_{ion}) stufenweise zu variieren, wobei bevorzugt zwischen der ersten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}1}$) und der zweiten Anregungsfrequenz ($f_{\text{ion}2}$) der Anregungsgrad (A) und/oder die Phasenlage (φ) in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz (f_{ion}) entweder stufenweise zunehmen oder stufenweise abnehmen.

19. Massenspektrometer nach einem der Ansprüche 15 bis 18, weiter umfassend:
einen Detektor (9), welcher ausgebildet ist, nach dem IFT-Anregen eine Start-Phasenlage (α_0) einer Bahnkurve (B) von Ionen (4a, 4b) mit einer vorgegebenen Ionen-Resonanzfrequenz (f_{ion}) anhand eines bei der Detektion der Ionen (4a, 4b) aufgenommenen zeitabhängigen Ionensignals ($u_{\text{ion}}(t)$) zu bestimmen, wobei der Detektor (9) bevorzugt ausgebildet ist, anhand der Start-Phasenlage (α_0) eine Ladungspolarität (pos., neg.) der detektierten Ionen (4a, 4b) zu bestimmen.

20. Massenspektrometer nach einem der Ansprüche 14 bis 19, bei dem die FT-Ionenfalle (2) als FT-ICR-Ionenfalle oder als Orbitrap ausgebildet ist.

Claims

1. Method for a mass-spectrometric analysis of a gas (4) comprising the steps of:

ionizing the gas (4) to generate ions (4a, 4b),
storing, exciting and detecting at least a part of the generated ions (4a, 4b) in a Fourier transformation (FT) ion trap (2), comprising the steps of:

exciting the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2) and recording a first frequency spectrum (13a),
changing the phasing (φ) and/or the oscillation amplitude (z/z_0) of the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2)

and/or changing the ion resonance frequencies (f_{ion}) of the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2),
 re-exciting the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2) and
 recording a second frequency spectrum (13b), as well as
 detecting disturbance frequencies (f_R) in the FT ion trap (2) by comparing the first and the second recorded
 frequency spectrum (13a, 13b) as frequency components which do not react to the change of the phase
 and/or the oscillation amplitude and/or the ion resonance frequency of the ions.

2. Method according to claim 1, **characterized in that** generating and storing the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2) and/or exciting the ions (4a, 4b) before detecting the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2) comprises at least one selective IFT excitation dependent on the mass-to-charge ratio (m/z) of the ions (4a, 4b), in particular a SWIFT excitation (10).
3. Method according to claim 2, wherein during the generation of the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2) and during the storing of the ions in the FT ion trap (2) at least one IFT excitation is performed to select ions (4a, 4b) to be stored in the FT ion trap (2).
4. Method according to claim 3, wherein only ions (4a, 4b) are selected for storing, the mass-to-charge ratio (m/z) of which is outside an interval (I) of the mass-to-charge ratios ($(m/z)_1$, $(m/z)_2$) of a main gas component (11) of the gas (4).
5. Method according to one of claims 2 to 4, wherein between a first excitation frequency ($f_{\text{ion}1}$) and a second excitation frequency ($f_{\text{ion}2}$), the excitation level (A) and/or the phase (φ) of the IFT excitation (10) are varied, wherein both the first excitation frequency ($f_{\text{ion}1}$) and the second excitation frequency ($f_{\text{ion}2}$) deviate from a preset excitation frequency ($f_{\text{ion}a}$) by no more than 10%, preferably no more than 5%, in particular no more than 1%.
6. Method according to claim 5, wherein between the first excitation frequency ($f_{\text{ion}1}$) and the second excitation frequency ($f_{\text{ion}2}$), the phase (φ) and/or the excitation level (A) vary gradually in dependence on the excitation frequency (f_{ion}).
7. Method according to claim 6, wherein between the first excitation frequency ($f_{\text{ion}1}$) and the second excitation frequency ($f_{\text{ion}2}$), the excitation level (A) and/or the phase (φ) either increase gradually or decrease gradually in dependence on the excitation frequency (f_{ion}).
8. Method according to one of claims 2 to 7, wherein the same ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2) are selectively excited several times by IFT excitations (10), wherein a detection of the ions (4a, 4b) is performed after a respective IFT excitation (10).
9. Method according to claim 8, wherein a time interval (τ) exists between two temporally immediately successive IFT excitations (10), which is greater than a average time of flight (t_M) of the ions (a, 4b) in the FT-ion traps (2).
10. Method according to one of claims 2 to 9, wherein during the detection of the ions (4a, 4b), a mass-spectrometric analysis of an ion signal ($u_{\text{ion}}(t)$) is performed only in a time shifting measurement time interval (12).
11. Method according to one of claims 1 to 10, wherein changing the ion resonance frequencies (f_{ion}) comprises changing a storage voltage (V_{RF}) and/or a storage voltage (f_{RF}) of the FT ion trap (2).
12. Method according to one of the preceding claims, further comprising the step of:
 determining an initial phase (α_0) of a trajectory (B) of ions (4a, 4b) at a preset ion resonance frequency (f_{ion}) after an IFT excitation (10), based on a time-dependent ion signal ($u_{\text{ion}}(t)$) recorded during detection of the ions (4a, 4b).
13. Method according to claim 12, further comprising the step of: determining a charge polarity of the ions (4a, 4b) based on the initial phase (α_0) of the ions (4a, 4b) after the IFT excitation (10).
14. Mass spectrometer (1) comprising:
 a Fourier transformation (FT) ion trap (2),
 an excitation device (5) for storing, exciting and detecting ions (4a, 4b) in the ion trap (2),
 wherein
 the excitation device (5) is configured to change a phase (φ) and/or an oscillation amplitude (z/z_0) of the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2) and/or changing the ion resonance frequencies (f_{ion}) of the ions (4a, 4b) in the FT

ion trap (2), wherein the mass spectrometer (1) additionally comprises a detector (9) configured to detect, based on a comparison of a first frequency spectrum (13a) recorded before changing the phase (φ) and/or an oscillation amplitude (z/z_0) and/or the ion resonance frequencies (f_{ion}) and a second frequency spectrum (13b) recorded after changing the phase (φ) and/or an oscillation amplitude (z/z_0) and/or the ion resonance frequencies (f_{ion}) of the ions (4a, 4b) in the FT ion trap (2), disturbance frequencies (f_R) in the FT ion trap (2) as frequency components which do not react to the change of the phasing and/or the oscillation amplitude and/or the ion resonance frequency of the ions.

15. Mass spectrometer according to claim 14, **characterized in that** the excitation device (5) is configured to generate, during the storage and/or during the excitation of ions (4a, 4b) at least one selective IFT excitation dependent on the mass-to-charge ratio (m/z) of the ions (4a, 4b), in particular a SWIFT excitation (10).

16. Mass spectrometer according to claim 15, which is configured for ionizing a gas (4) to be analyzed in the FT ion trap (2), wherein the excitation device (5) is preferably configured to generate an IFT excitation, in particular a SWIFT excitation (10), during ionization.

17. Mass spectrometer according to claim 15 or 16, wherein the excitation device (5) is configured to vary, between a first excitation frequency (f_{ion1}) and a second excitation frequency (f_{ion2}), the excitation level (A) and/or the phase (φ) of the IFT excitation (10), wherein preferably both the first excitation frequency (f_{ion1}) and the second excitation frequency (f_{ion2}) deviate from a preset excitation frequency ($f_{ion a}$) by no more than 10%, preferably no more than 5%, in particular no more than 1%.

18. Mass spectrometer according to claim 17, wherein the excitation device (5) is configured to gradually vary, between the first excitation frequency (f_{ion1}) and the second excitation frequency (f_{ion2}), the phase (φ) and/or the excitation level (A) in dependence on the excitation frequency (f_{ion}), wherein preferably between the first excitation frequency (f_{ion1}) and the second excitation frequency (f_{ion2}), the excitation level (A) and/or the phase (φ) either increase gradually or decrease gradually in dependence on the excitation frequency (f_{ion}).

19. Mass spectrometer according to one of claims 15 to 18, further comprising:
a detector (9) configured to determine an initial phase (α_0) of a trajectory (B) of ions (4a, 4b) at a preset ion resonance frequency (f_{ion}) after an IFT excitation (10), based on a time-dependent ion signal ($u_{ion}(t)$) recorded during detection of the ions (4a, 4b), wherein the detector (9) is preferably configured to determine a charge polarity (pos., neg.) of the detected ions (4a, 4b) based on the initial phasing (α_0).

20. Mass spectrometer according to one of claims 14 to 19, wherein the FT ion trap (2) is configured as a FT-ICR ion trap or an orbitrap.

Revendications

1. Procédé d'analyse d'un gaz (4) par spectrométrie de masse, comprenant les étapes consistant à :

ioniser le gaz (4) afin de produire des ions (4a, 4b),
stocker, exciter et détecter au moins une partie des ions (4a, 4b) produits dans un piège à ions à transformée de Fourier (FT) (2), comprenant les étapes consistant à :

exciter les ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2) et enregistrer un premier spectre de fréquences (13a),
modifier la phase (φ) et/ou l'amplitude des oscillations (z/z_0) des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2)
et/ou modifier les fréquences de résonance ionique (f_{ion}) des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2),
exciter à nouveau les ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2), et
enregistrer un deuxième spectre de fréquences (13b), et
détecter, sous la forme de composantes de fréquence qui ne réagissent pas à la modification de la phase
et/ou de l'amplitude des oscillations et/ou de la fréquence de résonance ionique des ions, des fréquences
parasites (f_R) dans le piège à ions FT (2) en comparant les premier et deuxième spectres de fréquences
(13a, 13b) enregistrés.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la production et le stockage des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2) et/ou l'excitation des ions (4a, 4b) avant la détection des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT

(2) comprennent au moins une excitation à transformée de Fourier inverse (IFT) sélective, dépendante du rapport masse/charge (m/z) des ions (4a, 4b), en particulier une excitation à transformée de Fourier inverse d'une forme d'onde prédéfinie (SWIFT) (10).

- 5 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel au moins une excitation à IFT (10), permettant de sélectionner des ions (4a, 4b) à stocker dans le piège à ions FT (2), est mise en oeuvre pendant la production des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2) et pendant le stockage des ions dans le piège à ions FT (2).
- 10 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel seuls des ions (4a, 4b) dont le rapport masse/charge (m/z) se situe en dehors d'un intervalle (1) des rapports masse/charge ($(m/z)_1$, $(m/z)_2$) d'un composant gazeux principal (11) du gaz (4) sont sélectionnés pour le stockage.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, dans lequel on fait varier le degré d'excitation (A) et/ou la phase (φ) de l'excitation à IFT (10) entre une première fréquence d'excitation (f_{ion1}) et une deuxième fréquence d'excitation (f_{ion2}), où tant la première fréquence d'excitation (f_{ion1}) que la deuxième fréquence d'excitation (f_{ion2}) ne s'écartent pas d'une fréquence d'excitation prédéfinie ($f_{ion,a}$) de plus de 10 %, de préférence de plus de 5 %, de manière particulièrement préférée de plus de 1 %.
- 20 6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la phase (φ) et/ou le degré d'excitation (A) varie(nt) progressivement entre la première fréquence d'excitation (f_{ion1}) et la deuxième fréquence d'excitation (f_{ion2}) en fonction de la fréquence d'excitation (f_{ion}).
- 25 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le degré d'excitation (A) et/ou la phase (φ) augmente(nt) progressivement ou diminue(nt) progressivement entre la première fréquence d'excitation (f_{ion1}) et la deuxième fréquence d'excitation (f_{ion2}) en fonction de la fréquence d'excitation (f_{ion}).
- 30 8. Procédé selon l'une des revendications 2 à 7, dans lequel les mêmes ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2) sont excités de manière sélective plusieurs fois par des excitations à IFT (10), une détection des ions (4a, 4b) étant réalisée après chaque excitation à IFT (10).
- 35 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel il existe entre deux excitations à IFT (10) immédiatement consécutives dans le temps un intervalle de temps (T) supérieur à un temps de vol libre moyen (t_M) des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2).
- 40 10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, dans lequel, lors de la détection des ions (4a, 4b), un examen par spectrométrie de masse d'un signal ionique ($u_{ion}(t)$) n'a lieu que dans un intervalle de temps de mesure (12) pouvant être décalé dans le temps.
- 45 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la modification des fréquences de résonance ionique (f_{ion}) comprend la modification d'une tension de stockage (V_{RF}) et/ou d'une fréquence de stockage (f_{RF}) du piège à ions FT (2).
- 50 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre les étapes consistant à :
déterminer une phase de départ (α_0) d'une trajectoire (B) d'ions (4a, 4b) à une fréquence de résonance ionique (f_{ion}) prédéfinie après une excitation à IFT (10) au moyen d'un signal ionique dépendant du temps ($u_{ion}(t)$) enregistré lors de la détection des ions (4a, 4b).
13. Procédé selon la revendication 12, comprenant en outre une étape consistant à :
déterminer une polarité de charge des ions (4a, 4b) à l'aide de la phase de départ (α_0) des ions (4a, 4b) après l'excitation à IFT (10).
14. Spectromètre de masse (1), comprenant :
un piège à ions à transformée de Fourier (FT) (2),
un dispositif d'excitation (5) permettant de stocker, exciter et détecter des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2), dans lequel
le dispositif d'excitation (5) est conçu pour modifier une phase (φ) et/ou une amplitude des oscillations (z/z_0) des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2) et/ou des fréquences de résonance ionique (f_{ion}) des ions (4a, 4b)

dans le piège à ions FT (2), dans lequel le spectromètre de masse (1) présente en outre un détecteur (9) conçu pour détecter, sous forme de composantes de fréquence qui ne réagissent pas à la modification de la phase (φ) et/ou de l'amplitude des oscillations (z/z_0) et/ou de la fréquence de résonance ionique (f_{ion}) des ions, des fréquences parasites (f_p) dans le piège à ions FT (2) au moyen d'une comparaison entre un premier spectre de fréquences (13a) enregistré avant la modification de la phase (φ) et/ou de l'amplitude des oscillations (z/z_0) et/ou des fréquences de résonance ionique (f_{ion}) et un deuxième spectre de fréquences (13b) enregistré après la modification de la phase (φ) et/ou de l'amplitude des oscillations (z/z_0) et/ou des fréquences de résonance ionique (f_{ion}) des ions (4a, 4b) dans le piège à ions FT (2).

15. Spectromètre de masse selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** le dispositif d'excitation (5) est conçu pour générer au moins une excitation à IFT sélective, dépendante du rapport masse/charge (m/z) des ions (4a, 4b), en particulier une excitation à SWIFT (10), pendant le stockage et/ou pendant l'excitation des ions (4a, 4b).

16. Spectromètre de masse selon la revendication 15, conçu pour ioniser un gaz (4) à analyser dans le piège à ions FT (2), dans lequel le dispositif d'excitation (5) est de préférence conçu pour générer une excitation à IFT, en particulier une excitation à SWIFT (10), pendant l'ionisation.

17. Spectromètre de masse selon la revendication 15 ou 16, dans lequel le dispositif d'excitation (5) est conçu pour faire varier le degré d'excitation (A) et/ou la phase (φ) de l'excitation à IFT entre une première fréquence d'excitation (f_{ion1}) et une deuxième fréquence d'excitation (f_{ion2}), et dans lequel de préférence tant la première fréquence d'excitation (f_{ion1}) que la deuxième fréquence d'excitation (f_{ion2}) ne s'écartent pas d'une fréquence d'excitation ($f_{ion,a}$) prédéfinie de plus de 10 %, de manière particulièrement préférée de plus de 5 %, et en particulier de plus de 1 %.

18. Spectromètre de masse selon la revendication 17, dans lequel le dispositif d'excitation (5) est conçu pour faire varier progressivement la phase (φ) et/ou le degré d'excitation (A) entre la première fréquence d'excitation (f_{ion1}) et la deuxième fréquence d'excitation (f_{ion2}) en fonction de la fréquence d'excitation (f_{ion}), dans lequel de préférence le degré d'excitation (A) et/ou la phase (φ) augmente(nt) ou diminue(nt) progressivement entre la première fréquence d'excitation (f_{ion1}) et la deuxième fréquence d'excitation (f_{ion2}) en fonction de la fréquence d'excitation (f_{ion}).

19. Spectromètre de masse selon l'une des revendications 15 à 18, comprenant en outre : un détecteur (9) conçu pour déterminer, après l'excitation à IFT, une phase de départ (α_0) d'une trajectoire (B) d'ions (4a, 4b) présentant une fréquence de résonance ionique (f_{ion}) prédéfinie, au moyen d'un signal ionique dépendant du temps ($u_{ion}(t)$) enregistré lors de la détection des ions (4a, 4b), où le détecteur (9) est de préférence conçu pour déterminer, à l'aide de la phase de départ (α_0), une polarité de charge (pos., neg.) des ions (4a, 4b) détectés.

20. Spectromètre de masse selon l'une des revendications 14 à 19, dans lequel le piège à ions FT (2) est réalisé sous la forme d'un piège à ions à résonance cyclotronique ionique et transformée de Fourier FT-ICR ou d'un piège orbital.

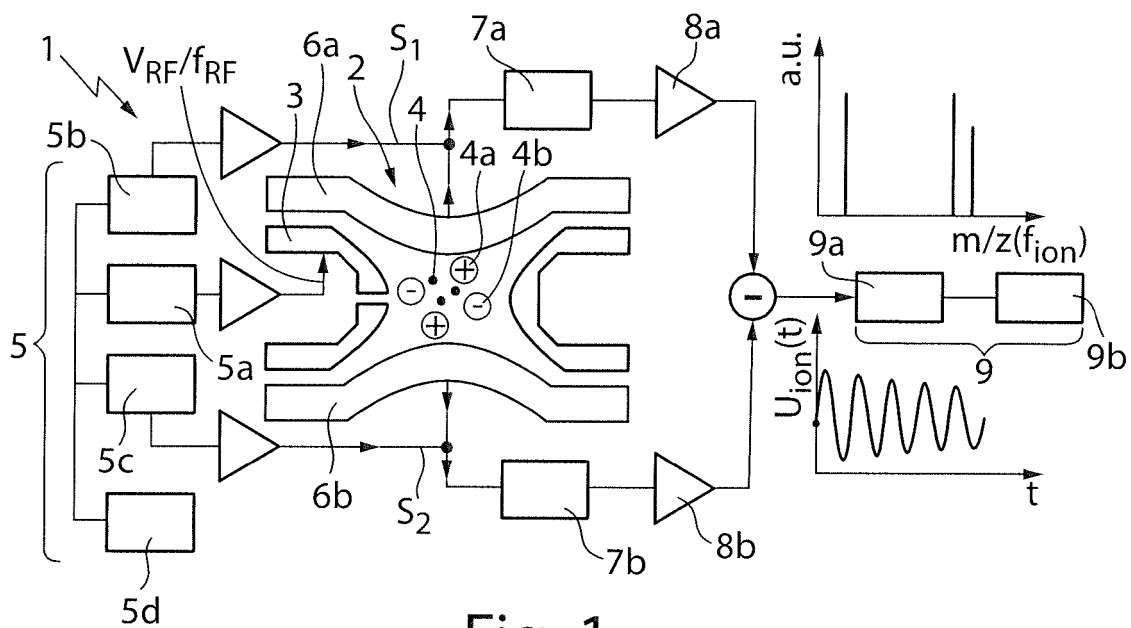


Fig. 1

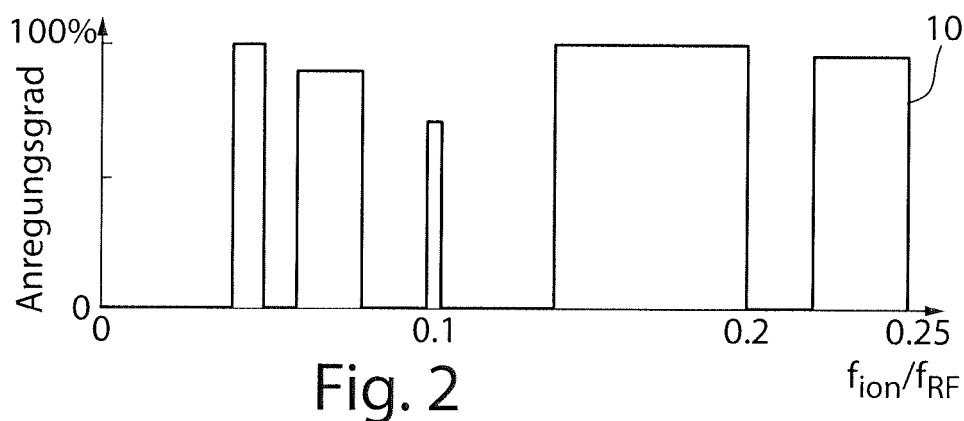


Fig. 2

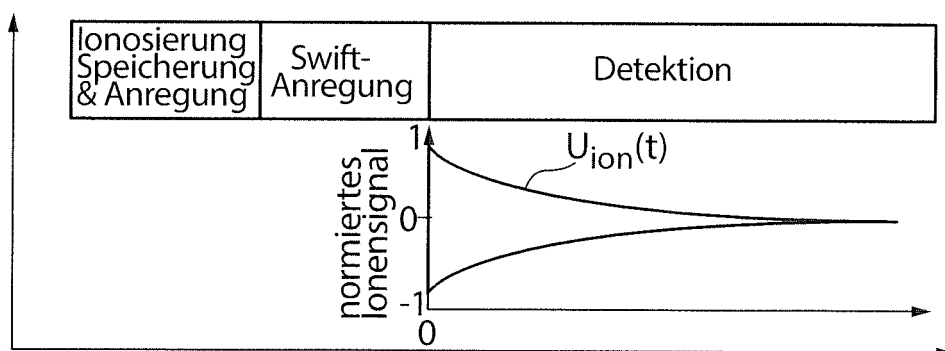


Fig. 3

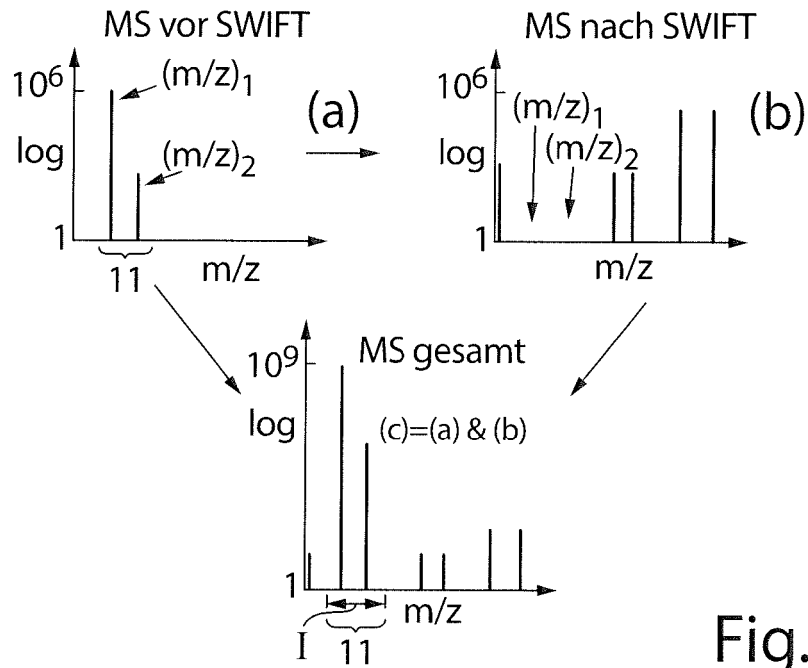


Fig. 4

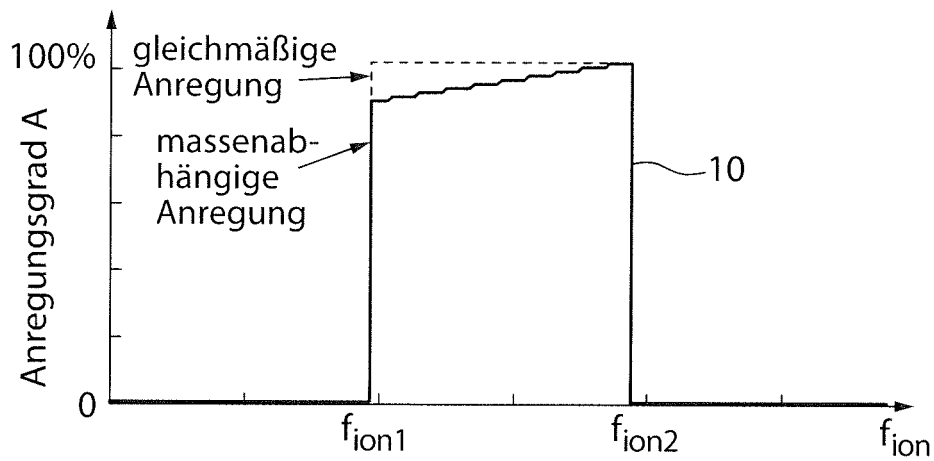


Fig. 5a

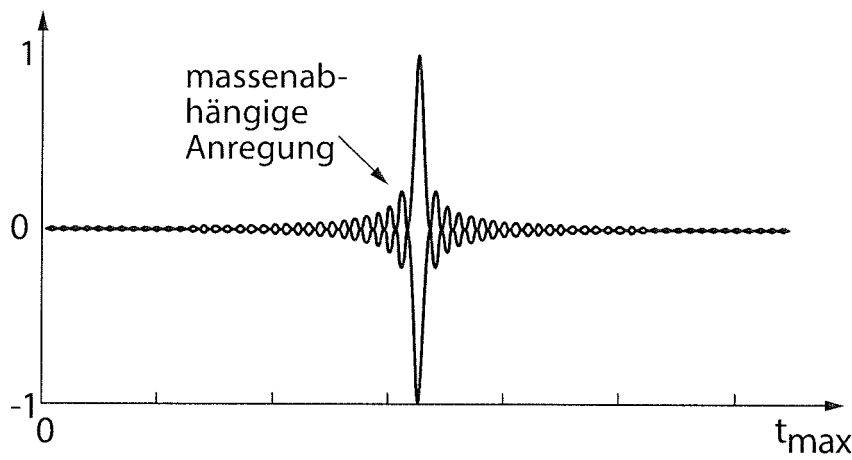
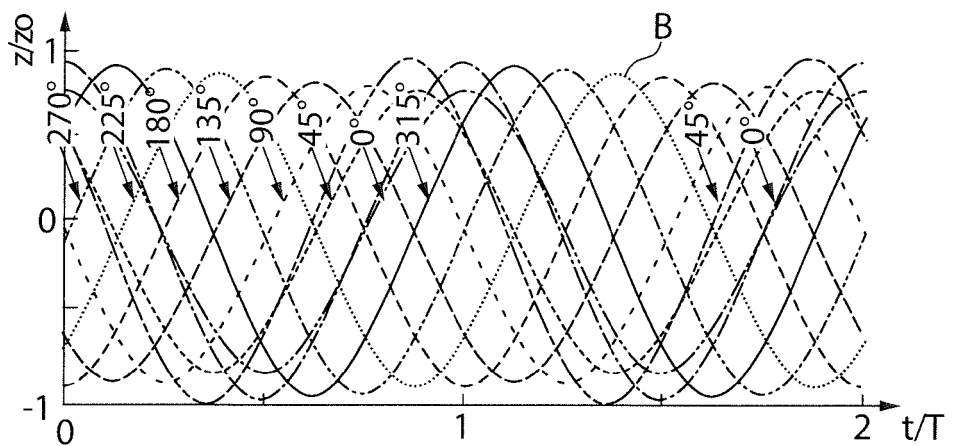
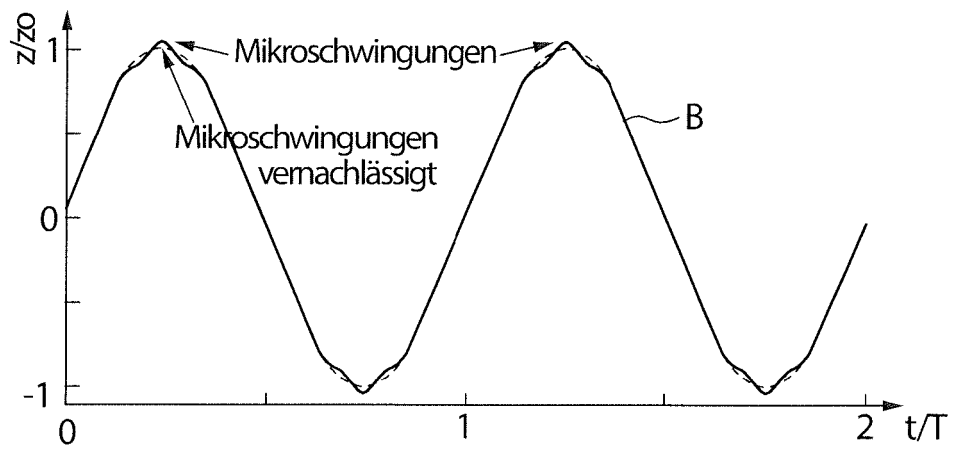
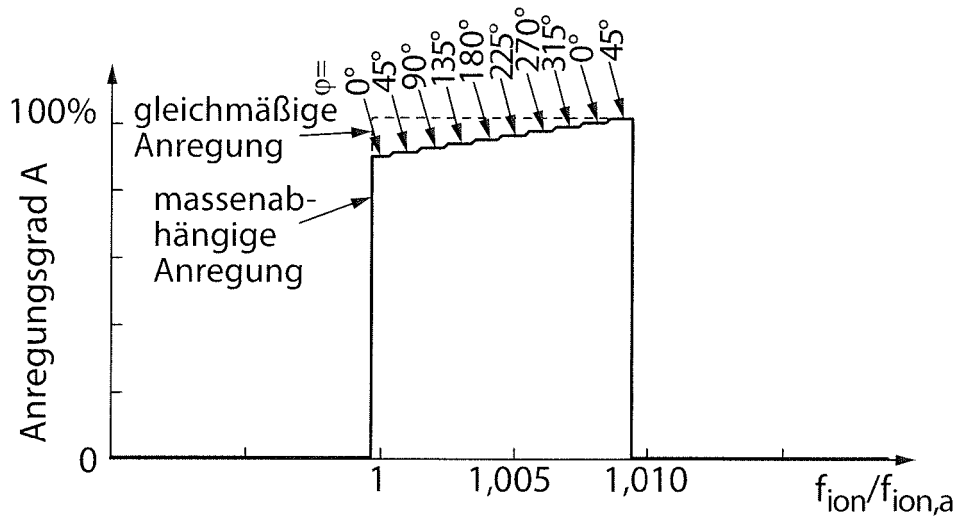
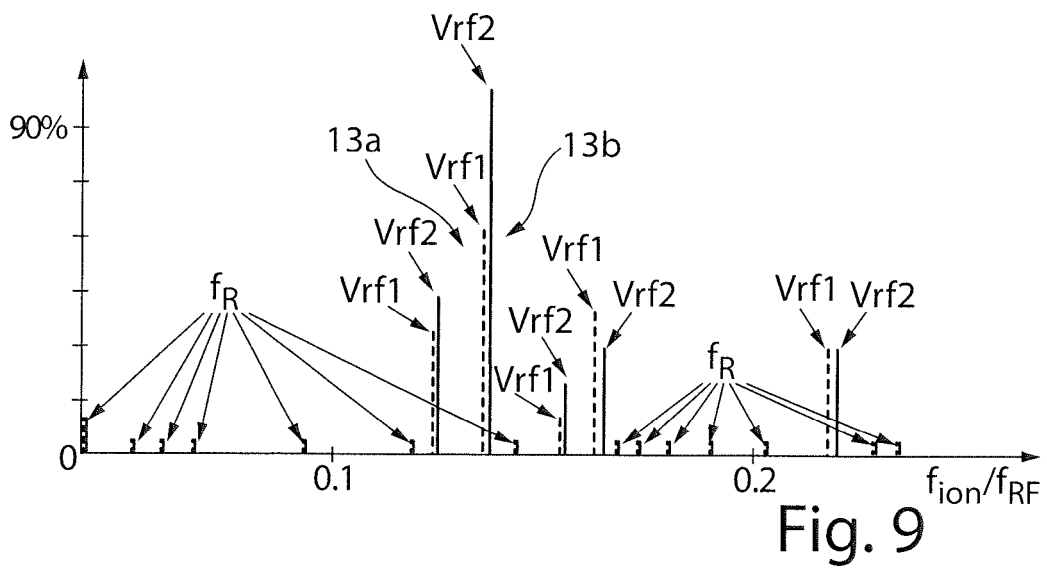
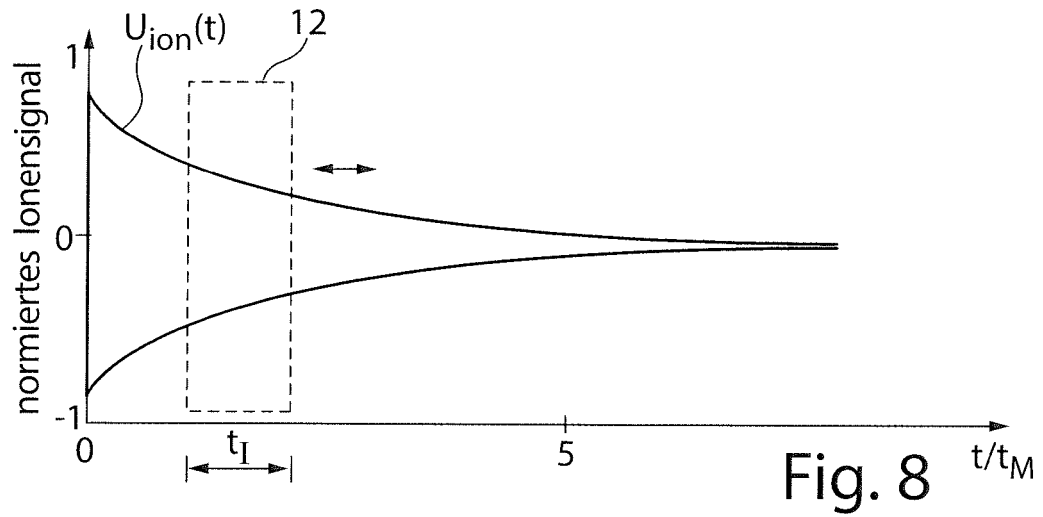
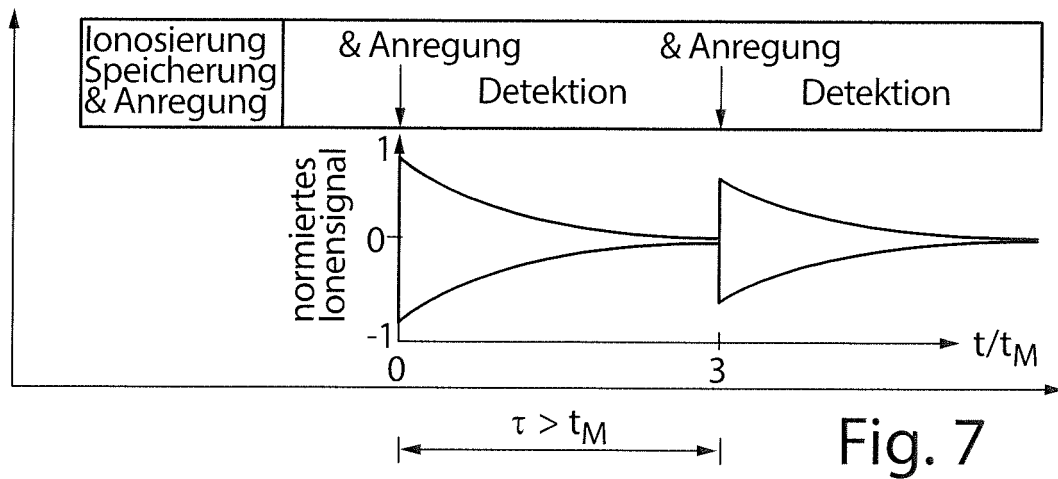
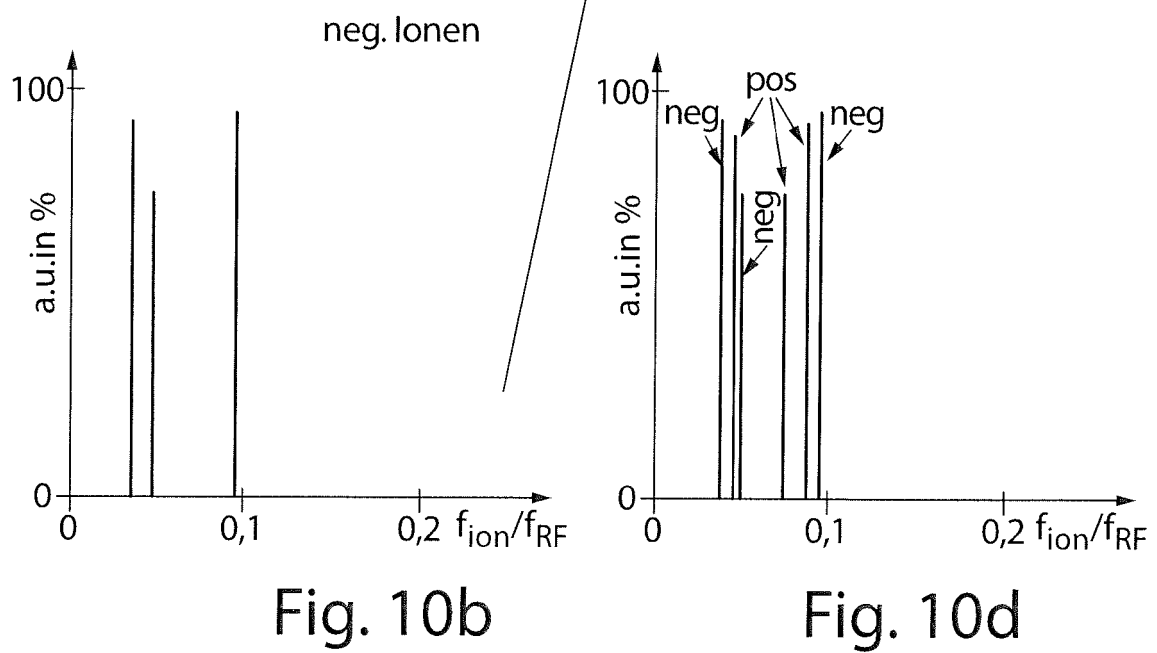
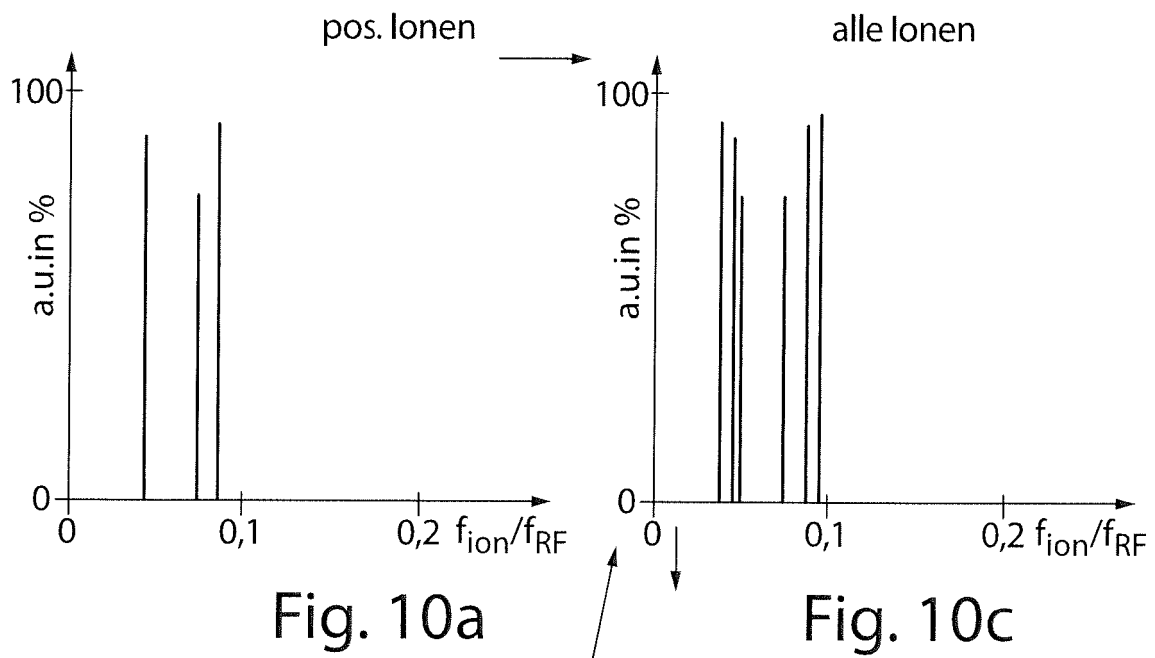


Fig. 5b







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 Patentdokumente

- DE 102013208959 A [0004] [0054]
- WO 2015003819 A1 [0005] [0018] [0061]
- US 4761545 A [0006]
- US 4945234 A [0060]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. ALIMAN ; A. GLASMACHERS.** A novel electric ion resonance cell design with high signal-to-noise ratio and low distortion for Fourier transform mass spectrometry. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, Oktober 1999, vol. 10 (10 [0003]
- Broad-Band Fourier Transform Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. **SONI M. et al.** Analytical Chemistry. American Chemical Society, 01. Oktober 1996, vol. 68, 3314-3320 [0007]
- **S. GUAN ; A.G. MARSHALL.** Stored Waveform Inverse Fourier Transform Axial Excitation/Ejection for Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1993, 1288-1294 [0060]