



(10) **DE 10 2020 003 312 A1** 2021.01.14

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2020 003 312.1**

(22) Anmeldetag: **02.06.2020**

(43) Offenlegungstag: **14.01.2021**

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

(30) Unionspriorität:

2019-128722

10.07.2019

JP

(71) Anmelder:

Shimadzu Corporation, Kyoto, JP

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner Patentanwälte PartG mbB,
80639 München, DE**

(72) Erfinder:

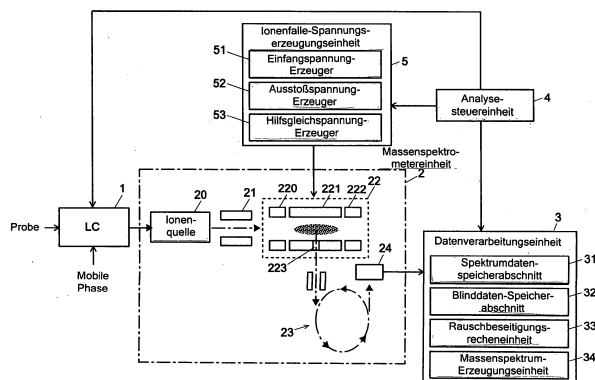
Tateishi, Yusuke, Kyoto, JP

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **MASSENSPEKTROMETER**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Massenspektrometer bereitgestellt, das den Vorgang des Einfangsens von Ionen, die von einer Probenkomponente stammen, in einer Ionenfalle (22), des Ausstoßens der Ionen von der Ionenfalle und des Analysierens der Ionen mit einer TOF-Massenanalyseeinrichtung (23) ausführt. Ein Einfangspannung-Erzeuger (51) legt eine Ionen-einfangende Hochfrequenzspannung an die Ionenfalle an. Ein Ausstoßspannung-Erzeuger (52) legt eine Ionen-ausstoßende Spannung an, deren Phase mit der Hochfrequenzspannung synchronisiert ist. Eine Steuereinrichtung (4) steuert diese Vorrichtungen zum Einführen von nachfolgenden Ionen, die analysiert werden sollen, in die Ionenfalle, während eine massenspektrometrische Analyse in der TOF-Massenanalyseeinrichtung durchgeführt wird. Eine Blindsignal-Erfassungseinrichtung (4, 32) erfasst ein Blindsignal innerhalb eines Messzeitraums oder Messfensters, während die Ionenfalle betrieben wird. Eine Rauschbeseitigungseinrichtung (33) subtrahiert Blindsignaldaten von Signalintensitätsdaten, die durch eine Probenmessung erfasst worden sind. Ein Spektrumerzeuger (34) erzeugt ein Massenspektrum auf der Basis von Daten mit beseitigtem Rauschen.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Massenspektrometer und insbesondere ein Ionenfalle-Flugzeit-Massenspektrometer.

STAND DER TECHNIK

[0002] Ein Ionenfalle-Flugzeit-Massenspektrometer (das nachstehend als „IT-TOFMS“ bezeichnet werden kann) umfasst eine Ionenfalle, die zum Einfangen von Ionen durch den Effekt eines elektrischen Hochfrequenzfelds bzw. Radiofrequenzfelds ausgebildet ist, und eine Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung (die nachstehend als „TOF-Massenanalyseeinrichtung“ bezeichnet wird), die zum Erfassen von Ionen nach dem Trennen der Ionen gemäß deren Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z ausgebildet ist. In dem IT-TOFMS wird eine Zielionenspezies, die von einer Komponente in einer Probe stammt, vorübergehend innerhalb der Ionenfalle eingefangen. Die Ionenspezies werden von der Ionenfalle in einem vorgegebenen zeitlichen Ablauf freigegeben und in den Flugraum in der TOF-Massenanalyseeinrichtung eingeführt. Nach dem Flug in dem Flugraum werden die Ionenspezies durch einen Detektor erfasst und ein Flugzeit-Spektrum, das die Beziehung zwischen der Flugzeit und der Ionenintensität zeigt, wird bestimmt. Die Flugzeit wird zur Erzeugung eines Massenspektrums in ein Masse-zu-Ladung-Verhältnis umgerechnet.

[0003] In dem Fall, bei dem ein IT-TOFMS als Detektor für einen Flüssigkeitschromatographen (LC) oder Gaschromatographen (GC) verwendet wird (vgl. das Patentedokument 1 oder andere entsprechende Dokumente), ist es für das IT-TOFMS erforderlich, eine massenspektrometrische Analyse an einer Probe, die verschiedene Komponenten enthält, die zeitmäßig durch eine Säule in dem LC oder GC getrennt worden sind, wiederholt durchzuführen. In diesem Fall wird ein Zyklus von Vorgängen bei vorgegebenen Bedingungen wiederholt durchgeführt, wobei ein Zyklus normalerweise drei Vorgänge umfasst, wie es in der **Fig. 2A** gezeigt ist: Einen Ionensammelvorgang, in dem Ionen, die aus einer Probenkomponente in einer Ionenquelle erzeugt werden, in der Ionenfalle eingefangen werden; einen Abkühlungsvorgang, bei dem die Energiemenge der Ionen, die sich innerhalb der Ionenfalle angesammelt haben, vermindert wird; und einen Analysevorgang (in der **Fig. 2A** der „TOF-Massenspektrometrie“-Vorgang), in dem die Ionen von der Ionenfalle ausgestoßen werden und erfasst werden, nachdem sie in der TOF-Massenanalyseeinrichtung voneinander getrennt worden sind.

[0004] In dem Fall, bei dem ein IT-TOFMS als Detektor für einen LC oder GC verwendet wird, wird ei-

ne Probe, die der Messung unterzogen werden soll, kontinuierlich in das IT-TOFMS eingebracht. In dem Fall, bei dem das IT-TOFMS so betrieben wird, dass der nächste Zyklus nach dem Abschluss eines Zyklus durchgeführt wird, wie es in der **Fig. 2A** gezeigt ist, wird nur die Probe, die in das IT-TOFMS während des Zeitraums des Ionensammelvorgangs eingeführt worden ist, der Messung unterzogen; die Komponenten in der Probe, die in das IT-TOFMS innerhalb der anderen Zeiträume eingebracht worden ist, werden nicht der Messung unterzogen. D.h., einige Komponenten werden in der Messung weggelassen. Je länger der Zeitraum für den Analysevorgang ist, desto länger wird der Zeitraum, der für einen Zyklus erforderlich ist. Der Zeitraum für den Analysevorgang erhöht sich mit der Flugdistanz der Ionen in der TOF-Massenanalyseeinrichtung. Daher erfordert eine Reflexion-TOF-Massenanalyseeinrichtung einen längeren Zeitraum für einen Zyklus als eine lineare TOF-Massenanalyseeinrichtung. Eine Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung erfordert einen noch längeren Zeitraum für einen Zyklus, so dass sich das Problem des Weglassens der Komponente in der Messung stärker bemerkbar macht.

[0005] Eine übliche bekannte Maßnahme zum Vermeiden dieses Problems ist die Durchführung einer Messung, in der die Zeiträume der aufeinanderfolgenden Zyklen teilweise miteinander überlappen. Die **Fig. 2B** zeigt ein Beispiel, in dem der Ionensammelvorgang und der Abkühlungsvorgang des nächsten Zyklus durchgeführt werden, während der Analysevorgang eines Zyklus nach wie vor abläuft. In diesem Beispiel gibt es keine Überlappung zwischen dem Zeitraum des Analysevorgangs eines Zyklus und demjenigen eines weiteren Zyklus. Eine Überlappung des Zeitraums des Analysevorgangs zwischen verschiedenen Zyklen kann jedoch zulässig sein, wenn die Ionenspezies, die von der Ionenfalle in einem Zyklus ausgestoßen werden, von denjenigen getrennt werden können, die in einem weiteren Zyklus in der TOF-Massenanalyseeinrichtung ausgestoßen werden. Durch Durchführen einer Messung mit einer partiellen Überlappung der Zeiträume der Analysevorgänge der aufeinanderfolgenden Zyklen kann der Zeitraum, in dem der Ionensammelvorgang nicht weiter abläuft, verkürzt werden, und das Weglassen der Komponente in der Messung kann vermindert werden.

DOKUMENTENLISTE

PATENTDOKUMENTE

Patentedokument 1: WO 2009/095957 A

Patentedokument 2: JP 2011-96542 A

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

TECHNISCHES PROBLEM

[0006] Eine Messung, in der die Zeiträume der aufeinanderfolgenden Zyklen teilweise miteinander überlappen, weist jedoch das folgende Problem auf.

[0007] Bei einem normalen Typ einer Ionenfalle wird eine Sinus-Hochfrequenzspannung bzw. Sinus-Radiofrequenzspannung an eine oder mehrere Elektrode(n) von der Mehrzahl von Elektroden angelegt, welche die Ionenfalle bilden. Ein elektrisches Hoch- bzw. Radiofrequenzfeld zum Einfangen von Ionen wird dadurch innerhalb des Raums erzeugt, der durch diese Elektroden umgeben ist, so dass dieser Ionen enthält. Ferner wurde in den letzten Jahren eine Ionenfalle des digitalen Typs, die eine Rechteckspannung anstelle der Sinusspannung nutzt, entwickelt (eine solche Ionenfalle kann nachstehend gemäß einer Konvention als „digitale Ionenfalle“ bezeichnet werden). Digitale Ionenfallen haben den Vorteil, dass der Frequenz- und/oder der Spannungswert der Ionen-einfangenden Spannung einfach und schnell geändert werden kann, da die Rechteckspannung durch Schalten einer hohen Gleichspannung mit einem Schaltelement erzeugt werden kann. Ein Anpassen an eine hohe Spannung und eine hohe Frequenz kann auch einfacher realisiert werden als in dem Fall des herkömmlichen analogen Typs einer Ionenfalle.

[0008] Aufgrund der Natur von deren Wellenform enthält die Rechteckspannung-Wellenform jedoch eine größere Menge einer Hochfrequenz- bzw. Radiofrequenzkomponente als eine Sinusspannung-Wellenform mit der gleichen Frequenz. Daher ist es, wenn eine Rechteckspannung als Einfangspannung verwendet wird, wahrscheinlich, dass das Hochfrequenzrauschen, das von der Einfangspannung stammt, dem Ausgangssignal von dem Detektor oder einem ähnlichen Signal überlagert wird. Wenn der Analysevorgang aufgrund einer partiellen Überlappung der Zeiträume der aufeinanderfolgenden Zyklen, wie es weiter oben beschrieben worden ist, gleichzeitig mit dem Ionensammelvorgang und/oder Abkühlungsvorgang durchgeführt wird, wird das Hochfrequenzrauschen, das von der Einfangspannung stammt, dem Flugzeit-Spektrumsignal überlagert, was eine Verminderung des Signal-Rausch-Verhältnisses sowie eine qualitative Verschlechterung des Massenspektrums verursacht. Obwohl ein solches Rauschen durch eine ausgeklügelte Verdrahtungsgestaltung oder das Hinzufügen eines Rauschfilters oder ähnlichen Bauteilen bis zu einem gewissen Maß beseitigt werden kann, ist es schwierig, das Rauschen vollständig zu beseitigen. Ferner fallen für eine solche Maßnahme zusätzliche Kosten an.

[0009] Die vorliegende Erfindung wurde gemacht, um das vorstehend beschriebene Problem zu lösen. Deren Aufgabe ist die Bereitstellung eines Massenspektrometers, das Signalintensitätsdaten mit einem hohen Niveau des Signal-Rausch-Verhältnisses erfassen und auf der Basis solcher Daten ein hochqualitatives Massenspektrum erzeugen kann, während eine partielle Überlappung der Zeiträume der aufeinanderfolgenden Zyklen zugelassen wird.

LÖSUNG DES PROBLEMS

[0010] Ein Modus der vorliegenden Erfindung, der zum Lösen des vorstehend beschriebenen Problems entwickelt worden ist, ist ein Massenspektrometer, das eine Ionenfalle, die zum Einfangen eines Ions durch ein elektrisches Hochfrequenz- bzw. Radiofrequenzfeld ausgebildet ist, und eine Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung umfasst, die zum Durchführen einer massenspektrometrischen Analyse an einem Ion, das von der Ionenfalle ausgestoßen wird, ausgebildet ist, wobei das Massenspektrometer zum wiederholten Durchführen des Vorgangs des Einfangens eines Ions, das von einer Probenkomponente stammt, in der Ionenfalle, des Ausstoßens des Ions von der Ionenfalle und des Analysierens des Ions mit der Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung ausgebildet ist, und wobei das Massenspektrometer umfasst:

einen Einfangspannung-Erzeuger, der zum Anlegen einer Ionen-einfangenden Hochfrequenz- bzw. Radiofrequenzspannung an mindestens eine der Elektroden, welche die Ionenfalle bilden, ausgebildet ist;

einen Ausstoßspannung-Erzeuger, der zum Anlegen einer Ionen-ausstoßenden Spannung an mindestens eine der Elektroden, welche die Ionenfalle bilden, ausgebildet ist, wobei die Phase der Ionen-ausstoßenden Spannung mit der Phase der Hochfrequenzspannung synchronisiert ist;

eine Steuer- bzw. Regeleinrichtung, die zum Steuern bzw. Regeln des Einfangspannung-Erzeugers und des Ausstoßspannung-Erzeugers ausgebildet ist, derart, dass ein Ion, das anschließend analysiert werden soll, in die Ionenfalle eingeführt wird, und das Ion innerhalb der Ionenfalle eingefangen wird, während die massenspektrometrische Analyse in der Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung für ein Ion durchgeführt wird, das bereits von der Ionenfalle ausgestoßen worden ist;

eine Blindsignal-Erfassungseinrichtung, die zum Erfassen eines Blindsignals während eines vorgegebenen Zeitbereichs innerhalb eines Messzeitraums von dem Zeitpunkt des Ionenausstoßes zu dem Zeitpunkt des Abschlusses einer Messung oder innerhalb eines Messfensters, das ein Teil des Messzeitraums ist, während die

Ionenfalle in einer ähnlichen Weise wie ein Betrieb für eine Messung eines Ions, das von einer Probe stammt, durch eine Steuerung bzw. Regelung der Steuer- bzw. Regeleinrichtung betrieben wird, und zum Speichern des Blindsignals als Blindsignaldaten ausgebildet ist;

eine Rauschbeseitigungseinrichtung, die zum Subtrahieren der Blindsignaldaten von Signalintensitätsdaten gemäß einer Ablaufzeit bzw. abgelaufenen Zeit innerhalb des Messzeitraums oder des Messfensters ausgebildet ist, wobei die Signalintensitätsdaten für eine Messzielprobe durch eine Steuerung bzw. Regelung der Steuer- bzw. Regeleinrichtung durch die Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung innerhalb des Messzeitraums oder eines Messzeitraums, der dem Messfenster entspricht, erfasst werden; und

einen Spektrumerzeuger, der zum Erzeugen eines Massenspektrums auf der Basis der Signalintensitätsdaten nach der Rauschbeseitigung durch die Rauschbeseitigungseinrichtung ausgebildet ist.

VORTEILHAFTE EFFEKTE DER ERFINDUNG

[0011] In dem Massenspektrometer gemäß dem vorstehend beschriebenen Modus der vorliegenden Erfindung ist die Ionenfalle normalerweise ein linearer Typ oder ein dreidimensionaler Quadrupol-Typ von Ionenfalle. In jedem Fall fängt die Ionenfalle Ionen durch ein elektrisches Hochfrequenz- bzw. Radiofrequenzfeld ein.

[0012] Die jeweiligen Phasen der Einfangspannung, die an die Elektroden der Ionenfalle angelegt wird, um ein elektrisches Hochfrequenz- bzw. Radiofrequenzfeld zum Einfangen von Ionen zu erzeugen, und der Ausstoßspannung, die an die Elektroden der Ionenfalle zum Ausstoßen von Ionen aus der Ionenfalle angelegt wird, sind in einer vorgegebenen Beziehung zueinander gehalten sowie miteinander synchronisiert. Da die Phase des Hochfrequenzrauschens, das dem Ausgangssignal von dem Detektor überlagert ist, mit derjenigen der Ionen-einfangenden Hochfrequenzspannung synchronisiert ist, ist das Rauschen ein reproduzierbares Rauschen, das mit dem zeitlichen Verlauf der Ausstoßspannung konstant synchronisiert wird. Daher kann berücksichtigt werden, dass Rauschkomponenten, die etwa die gleiche Wellenform aufweisen, sowohl den Blindsignaldaten als auch den Signalintensitätsdaten überlagert werden, die für eine Zielprobe innerhalb des gleichen Messzeitraums oder Messfensters, das durch den zeitlichen Verlauf der Ausstoßspannung festgelegt wird, erfasst werden. Demgemäß subtrahiert die Rauschbeseitigungseinrichtung Blindsignaldaten von Signalintensitätsdaten zu jedem Zeitpunkt innerhalb des gleichen Messzeitraums oder Messfensters, wodurch Signalintensitätsdaten erhalten werden können, von

denen die Rauschkomponente, die von der Einfangspannung stammt, nahezu entfernt ist.

[0013] Durch das Massenspektrometer gemäß dem vorstehend beschriebenen Modus der vorliegenden Erfindung kann selbst dann, wenn bewirkt wird, dass die Zeiträume der aufeinanderfolgenden Zyklen einander teilweise überlappen, so dass der Ionen-einfangende Vorgang in der Ionenfalle durchgeführt wird, während eine massenspektrometrische Analyse in der Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung durchgeführt wird, ein Massenspektrum erhalten werden, das frei von dem Einfluss des Hochfrequenzrauschens ist oder weniger durch dieses beeinflusst wird, das von der Einfangspannung stammt, die an die Elektroden der Ionenfalle angelegt wird. Dies verbessert die Qualität des Massenspektrums und erhöht die Massengenauigkeit, die Massenauflösungsleistung, die Erfassungsempfindlichkeit und weitere analytische Merkmale. Da das Hochfrequenzrauschen, das von der Einfangspannung stammt, durch eine Datenverarbeitung beseitigt werden kann, kann die Belastung durch Eindämmungsmaßnahmen des Hardware-basierten Rauschens, wie z.B. eine ausgeklügelte Verdrahtungsgestaltung oder das Hinzufügen von Rauscheindämmungsbauteilen, vermindert werden.

Figurenliste

Fig. 1 ist ein Aufbaudiagramm der Hauptkomponenten eines LC/IT-TOFMS als eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 2A und **Fig. 2B** sind Diagramme, die ein Beispiel der Steuersequenz in dem Fall eines wiederholten Durchführens eines Zyklus, der einen Ionensammelvorgang, einen Abkühlungsvorgang und einen Analysevorgang umfasst, in einem IT-TOFMS zeigen.

Fig. 3 ist ein schematisches Zeitablaufdiagramm, das eine Beziehung zwischen der Einfangspannung und der Ausstoßspannung in dem LC/IT-TOFMS gemäß der vorliegenden Ausführungsform zeigt.

Fig. 4 ist ein Diagramm, das ein Beispiel des zeitlichen Ablaufs der Blindmessung und der Probenmessung in dem LC/IT-TOFMS gemäß der vorliegenden Ausführungsform zeigt.

Fig. 5A bis **Fig. 5C** sind Wellenformdiagramme zum Erläutern des Rauschbeseitigungsverfahrens in dem LC/IT-TOFMS gemäß der vorliegenden Ausführungsform.

BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0014] Ein Flüssigkeitschromatograph-Ionenfalle-Flugzeit-Massenspektrometer (LC/IT-TOFMS) als eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird

nachstehend unter Bezugnahme auf die beigelegten Zeichnungen beschrieben.

[0015] Die **Fig. 1** ist ein Aufbaudiagramm der Hauptkomponenten des LC/IT-TOFMS gemäß der vorliegenden Ausführungsform.

[Gesamtaufbau der vorliegenden Vorrichtung]

[0016] Das LC/IT-TOFMS umfasst einen Flüssigkeitschromatographen (LC) **1**, eine Massenspektrometereinheit **2**, eine Datenverarbeitungseinheit **3**, eine Analysesteuereinheit **4** und eine Ionenfalle-Spannungserzeugungseinheit **5**.

[0017] Obwohl dies nicht gezeigt ist, ist der Flüssigkeitschromatograph **1** ein üblicher Typ von Flüssigkeitschromatograph, der typischerweise eine Pumpe zum Saugen und Drücken einer mobilen Phase, einen Injektor zum Spritzen einer Probe in die mobile Phase, eine Säule zum zeitmäßigen Trennen der Komponenten in der Probe, die in die mobile Phase gespritzt worden ist, sowie einen Säulenofen zum Steuern bzw. Regeln der Temperatur der Säule aufweist.

[0018] Die Massenspektrometereinheit **2** umfasst eine Ionenquelle **20**, ein optisches Ionentransportsystem **21**, eine lineare Ionenfalle **22**, eine Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung **23** und einen Detektor **24**. Obwohl dies nicht gezeigt ist, befinden sich das optische Ionentransportsystem **21** und nachfolgende Komponenten innerhalb einer Kammer, die durch Vakuumpumpen evakuiert wird. Die Ionenquelle **20** ist eine Atmosphärendruck-Ionenquelle, die zum Ionisieren von Komponenten in einer Probenflüssigkeit bei Atmosphärendruck ausgebildet ist, wie z.B. eine Elektrospray-Ionenquelle. Die lineare Ionenfalle **22** umfasst eine Elektrode am Eintrittsende **220**, eine Hauptstabelektrode **221** und eine Elektrode am Austrittsende **222**, die in der Richtung angeordnet sind, in der Ionen eingeführt werden (nach rechts in der **Fig. 1**). Die Elektrode am Eintrittsende **220**, die Hauptstabelektrode **221** und die Elektrode am Austrittsende **222** sind jeweils aus vier Stabelektroden zusammengesetzt, die parallel zueinander um die lineare Mittelachse angeordnet sind. Eine Ionenausstoßöffnung **223** ist in einer der vier Stabelektroden ausgebildet, welche die Hauptstabelektrode **221** bilden.

[0019] Obwohl in der vorliegenden Ausführungsform eine lineare Ionenfalle verwendet wird, ist es natürlich möglich, die lineare Ionenfalle durch eine dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle zu ersetzen.

[0020] Obwohl dies nicht gezeigt ist, umfasst die Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung **23** eine Mehrzahl von Sätzen von inneren Elektroden und äußeren Elektroden sowie eine Eintrittselektro-

de und eine Austrittselektrode. Die inneren und äußeren Elektroden sind zum Erzeugen eines statischen elektrischen Felds ausgebildet, das bewirkt, dass Ionen mehrmals etwa in der gleichen Schleifenumlaufbahn fliegen. Die Eintrittselektrode wird zum Bewirken verwendet, dass Ionen, die von der linearen Ionenfalle **22** ausgestoßen worden sind, in die Schleifenumlaufbahn eintreten, während die Austrittselektrode zum Bewirken verwendet wird, dass die Ionen, die in der Schleifenumlaufbahn fliegen, diese Umlaufbahn in einem vorgegebenen zeitlichen Ablauf verlassen und sich in die Richtung des Detektors **24** bewegen. Wie es allgemein bekannt ist, kann die Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung **23** durch Erhöhen der Flugdistanz durch Bewirken, dass Ionen mehrmals in der Schleifenumlaufbahn fliegen, eine hohe Niveau der Massenauflösungsleistung erreichen.

[0021] Die Abbildung des Mehrfachumlauf-TOF-Massenspektrometers **23** in der **Fig. 1** ist extrem schematisch. Tatsächlich kann die Schleifenumlaufbahn verschiedene übliche bekannte Formen aufweisen, wie z.B. eine 8-förmige Umlaufbahn oder eine spiralförmige Umlaufbahn. Der Grund für die Verwendung des Mehrfachumlaufstyps in der vorliegenden Ausführungsform ist die Betonung der Massenauflösungsleistung. Es ist ersichtlich, dass auch ein Mehrfachreflexionstyp, ein Reflektortyp oder ein linearer Typ verwendet werden könnte.

[0022] Der Detektor **24** umfasst beispielsweise eine Umwandlungsdynode, die zum Umwandeln von Ionen in Elektronen ausgebildet ist, und eine Sekundärelektronen-Vervielfacherröhre, die zum Vervielfachen und Erfassen von Elektronen ausgebildet ist, die von der Umwandlungsdynode stammen. Der Detektor **24** erzeugt ein Erfassungssignal, das der Menge von Ionen entspricht, die er empfangen hat, und sendet das Signal zu der Datenverarbeitungseinheit **3**.

[0023] Die Datenverarbeitungseinheit **3** umfasst einen Spektrumdatenspeicherabschnitt **31**, einen Blinddaten-Speicherabschnitt **32**, eine Rauschbeseitigungsrecheneinheit **33** und eine Massenspektrum-Erzeugungseinheit **34** als deren funktionelle Blöcke.

[0024] Die Ionenfalle-Spannungserzeugungseinheit **5**, die zum Erzeugen von Spannungen ausgebildet ist, die an die Elektroden der linearen Ionenfalle **22** angelegt werden, umfasst einen Eingangsspannungserzeuger **51**, einen Ausstoßspannung-Erzeuger **52**, einen Hilfspggleichspannung-Erzeuger **53** und weitere Komponenten. Die Eingangsspannung ist eine hohe Rechteckspannung. Typischerweise kann diese Spannung durch zwei Niveaus von hohen Rechteckspannungen gebildet werden, die durch Betreiben eines Leistungsschaltelements derart erzeugt werden, dass abwechselnd eine hohe positive Gleichspannung und eine hohe negative Gleichspannung ver-

wendet wird, die durch zwei Gleichhochspannungsgeneratoren mit einer positiven und einer negativen Polarität erzeugt werden.

[0025] In üblichen Situationen sind die Datenverarbeitungseinheit **3** und die Analysesteuereinheit **4** tatsächlich ein Personalcomputer oder ein ähnlicher Mehrzweckcomputer, wobei die vorstehend beschriebenen Funktionen durch Ausführen einer speziellen Steuer-Verarbeitungssoftware auf dem Computer, die auf diesem Computer installiert ist, bereitgestellt werden.

[Beschreibung des Analysevorgangs für eine Probe in der vorliegenden Vorrichtung]

[0026] Ein Betrieb bei der Probenmessung in dem LC/IT-TOFMS gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist wie folgt.

[0027] In dem Flüssigkeitschromatographen **1**, der durch die Analysesteuereinheit **4** gesteuert wird, wird eine Probe bei einer vorgegebenen Zeit in die mobile Phase eingespritzt, die der Säule zugeführt wird. Die eingespritzte Probe wird in die Säule eingeführt. Während sie die Säule durchläuft, werden die verschiedenen Komponenten in der Probe zeitlich voneinander getrennt. Diese Komponenten treten aus dem Austrittsende der Säule aus und werden in die Ionenquelle **20** in der Massenspektrometereinheit **2** eingeführt. Die Ionenquelle **20** in der Massenspektrometereinheit **2** ionisiert die Komponenten, die in dem eingeführten Eluat enthalten sind. Die erzeugten Ionen werden durch das optische Ionen-Transportsystem **21** zu der linearen Ionenfalle **22** transportiert.

[0028] Die lineare Ionenfalle **22** fängt die Ionen, die an der Falle ankommen, während eines vorgegebenen Zeitraums ein und sammelt diese innerhalb des Raums, der durch die Hauptstabelektroden **221** umgeben ist. Dieser vorgegebene Zeitraum ist der „Ionen-sammelzeitraum“ in der **Fig. 2B**. Während dieses Zeitraums legt der Einfangspannung-Erzeuger **51** in der Ionenfalle-Spannungserzeugungseinheit **5** eine hohe Rechteckspannung mit einer vorgegebenen Frequenz, wie es in der **Fig. 3** gezeigt ist, an die Hauptstabelektroden **221** als Einfangspannung an. Diese Frequenz wird im Vorhinein gemäß dem Bereich des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses der einzufangenden Ionen sowie anderen entsprechenden Faktoren bestimmt. Der Hilfsgleichspannung-Erzeuger **53** in der Ionenfalle-Spannungserzeugungseinheit **5** legt an die Elektrode am Eintrittsende **220** eine Gleichspannung an, die es Ionen ermöglicht, hindurchzutreten, und legt an die Elektrode am Austrittsende **222** eine Gleichspannung an, die Ionen abstößt, d.h., eine Gleichspannung, die eine Potenzialbarriere gegen die Ionen bildet.

[0029] Daher treten die Ionen, die durch das optische Ionen-Transportsystem **21** übertragen worden sind, durch die Elektrode am Eintrittsende **220** in die lineare Ionenfalle **22** ein. Nachdem sie an einem Bereich in der Nähe der Elektrode am Austrittsende **222** angekommen sind, werden die Ionen in die Richtung der Elektrode am Eintrittsende **220** abgestoßen und durch das elektrische Hochfrequenzfeld eingefangen, das innerhalb des Raums erzeugt wird, der durch die Hauptstabelektroden **221** umgeben ist. Folglich werden die Ionen, die in die lineare Ionenfalle **22** während des Ionen-sammelzeitraums eingeführt werden, innerhalb des Raums gesammelt, der durch die Hauptstabelektroden **221** umgeben ist.

[0030] Nach dem Abschluss des Ionen-sammelzeitraums legt der Hilfsgleichspannung-Erzeuger **53** eine Gleichspannung, die eine Potenzialbarriere gegen die Ionen bildet, an die Elektrode am Eintrittsende **220** sowie die Elektrode am Austrittsende **222** an. Die Ionen werden dadurch innerhalb des Raums zwischen der Elektrode am Eintrittsende **220** und der Elektrode am Austrittsende **222** eingegrenzt. In diesem Zustand wird bewirkt, dass die Ionen mit dem Kühlgas (z.B. Argon) innerhalb der linearen Ionenfalle **22** in Kontakt kommen, so dass die kinetische Energie der Ionen vermindert wird. D.h., das Abkühlen der gesammelten Ionen wird durchgeführt. Das Abkühlen der Ionen macht es wahrscheinlicher, dass die Ionen innerhalb eines zentralen Bereichs in der Richtung der Mittelachse der linearen Ionenfalle **22** gesammelt werden. Es vermindert auch die Variation der Ausstoßrichtung zum Zeitpunkt des Ausstoßens der Ionen.

[0031] Nachdem das Abkühlen der Ionen für einen vorgegebenen Zeitraum durchgeführt worden ist, unterbricht der Einfangspannung-Erzeuger **51** vorübergehend das Anlegen der Einfangspannung, wie es in der **Fig. 3** gezeigt ist. Anschließend legt der Ausstoßspannung-Erzeuger **52** die Ausstoßspannung an einige der Hauptstabelektroden **221** an. Die Ausstoßspannung wird mit der Einfangspannung synchronisiert, wobei die Phase der Wellenform des Ionenausstoßpulses konstant eine vorgegebene Beziehung mit derjenigen der Wellenform der Einfangspannung aufrechterhält. Die Ausstoßspannung verleiht den Ionen, die in der linearen Ionenfalle **22** gesammelt werden, eine kinetische Energie und stößt diese durch die Ionenausstoßöffnung **223** in die Richtung der Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung **23** aus.

[0032] Wie es in der **Fig. 2B** gezeigt ist, beginnt die lineare Ionenfalle **22** nach dem Ausstoßen der Ionen aus der linearen Ionenfalle **22** erneut mit dem Sammeln von Ionen. D.h., wie es in der **Fig. 3** gezeigt ist, die Einfangspannung wird an die Hauptstabelektrode **221** angelegt, die Gleichspannung, die ein Hindurchtreten von Ionen ermöglicht, wird an die Elektrode am

Eintrittsende **220** angelegt, und die Gleichspannung, die eine Potenzialbarriere gegen die Ionen bildet, wird an die Elektrode am Austrittsende **222** angelegt.

[0033] Die Ionen, die von der linearen Ionenfalle **22** durch die Ausstoßspannung ausgestoßen werden, werden durch die Eintrittselektrode in die Schleifenumlaufbahn in der Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung **23** geleitet und beginnen in der Schleifenumlaufbahn zu fliegen. Wenn Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladung-Verhältnissen gemischt vorliegen, werden diese Ionen in der Richtung ihrer Bewegung getrennt, während sie in der Schleifenumlaufbahn fliegen. Bei einem spezifischen Zeitpunkt, z.B. wenn ein festgelegter Zeitraum seit dem Ausstoßen der Ionen vergangen ist, wird bewirkt, dass die Ionen, die in der Schleifenumlaufbahn fliegen, die Schleifenumlaufbahn durch die Austrittselektrode verlassen und in den Detektor **24** eintreten. Der Zeitraum von dem Zeitpunkt, bei dem die Ionen ausgestoßen werden, zu dem Zeitpunkt, bei dem alle Ionen, die in die Schleifenumlaufbahn eingeführt worden sind, an dem Detektor **24** ankommen und durch diesen erfasst werden, ist der Zeitraum der „TOF-Massenspektrometrie“ in der **Fig. 2B**.

[0034] Der Detektor **24** erzeugt ein Erfassungssignal, das der Menge von Ionen entspricht, die er empfangen hat, und sendet dieses zu der Datenverarbeitungseinheit **3**. Der Spektrumdatenspeicherabschnitt **31** in der Datenverarbeitungseinheit **3** digitalisiert das Erfassungssignal, wandelt es in Ionenintensitätsdaten um und speichert die Daten als Flugzeit-Spektrumdaten, in denen jeder Teil der Ionenintensitätsdaten mit der Flugzeit zusammenhängt, die ab dem Zeitpunkt des Ausstoßens der Ionen gemessen wird.

[0035] Wie es in der **Fig. 2B** gezeigt ist, werden das Ionensammeln und das Ionenkühlen in dem vorliegenden Fall auch innerhalb des TOF-Massenspektrometriezeitraums durchgeführt, wobei die Einfangrechteckspannung von dem Einfangspannungserzeuger **51** an die Hauptstabelektroden **221** der linearen Ionenfalle **22** angelegt wird. Daher wird das Hochfrequenzrauschen, das von der Einfangspannung stammt, dem Erfassungssignal überlagert, so dass die Signalwellenform (Profilwellenform), die aus den Flugzeit-Spektrumdaten erzeugt wird, das Hochfrequenzrauschen umfasst, das von der Einfangspannung stammt und der Peakwellenform überlagert ist, wie es in dem Beispiel von **Fig. 5A** gezeigt ist. Die Verwendung solcher Flugzeit-Spektrumdaten als Basis zum Erzeugen eines Massenspektrums führt zu einer qualitativen Verschlechterung des Massenspektrums, wie z.B. dass eine signifikante Anzahl von niedrigen Rauschpeaks in dem Massenspektrum auftritt. Zum Beseitigen eines solchen Problems kann das LC/IT-TOFMS gemäß der vorliegenden Ausführungsform ein Massenspektrum erzeugen, das frei von dem Einfluss des Hochfrequenzrauschens ist,

das von der Einfangspannung stammt, wie es nachstehend beschrieben wird.

[0036] Der Zeitbereich von t_{Beginn} bis t_{Ende} , der in der **Fig. 5A** gezeigt ist, kann ein Zeitbereich sein, in dem t_{Beginn} der Zeitpunkt des Ausstoßens der Ionen ist und t_{Ende} der Zeitpunkt ist, bei dem die Messung abgeschlossen ist, oder ein Zeitbereich, in dem t_{Beginn} ein Zeitpunkt ist, der um eine vorgegebene Zeitdauer länger ist als der Zeitpunkt des Ausstoßens der Ionen und t_{Ende} der Zeitpunkt ist, bei dem die Messung abgeschlossen ist. D.h., bei den Flugzeit-Spektrumdaten kann es sich um einen Datensatz handeln, der den gesamten Messzeitraum beginnend mit dem Zeitpunkt des Ausstoßens der Ionen abdeckt, oder um einen Datensatz, der innerhalb eines Messfensters mit einer vorgegebenen Zeitbreite, die mit dem Ausstoßen der Ionen synchronisiert ist, erfasst wird. In normalen Situationen liegt in einer Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung bis zu dem Zeitpunkt, bei dem bewirkt wird, dass die Ionen, die in der Schleifenumlaufbahn fliegen, die Umlaufbahn verlassen, kein Ion vor, das in den Detektor eingeführt wird. Daher können erforderliche Daten durch Einstellen des Messfensters auf einen Zeitpunkt, der nicht früher ist als der Zeitpunkt, bei dem bewirkt wird, dass die Ionen die Schleifenumlaufbahn verlassen, gesammelt werden.

[Beschreibung des Betriebs zum
Beseitigen eines Hochfrequenzrauschens
in der vorliegenden Vorrichtung]

[0037] Wie es weiter oben beschrieben worden ist, ist die Ausstoßspannung mit der Einfangspannung synchronisiert und das Hochfrequenzrauschen, das den Flugzeit-Spektrumdaten überlagert ist, stammt von der Einfangspannung. Daher kann das Hochfrequenzrauschen, das den Flugzeit-Spektrumdaten überlagert ist, als reproduzierbares Rauschen betrachtet werden, das mit dem zeitlichen Verlauf der Ausstoßspannung synchronisiert ist. Dies gilt ungeachtet dessen, ob die zu analysierenden Ionen in der linearen Ionenfalle **22** und der Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung **23** vorliegen oder nicht. Demgemäß werden in dem LC/IT-TOFMS gemäß der vorliegenden Ausführungsform Blinddaten (Blindsignal), in denen nur die Rauschkomponente effektiv festgestellt wird, erfasst, bevor eine Messung einer Probe durchgeführt wird. Die Blinddaten werden in dem Blinddaten-Speicherabschnitt **32** gespeichert.

[0038] Die **Fig. 4** ist ein Beispiel für das Chromatogramm, das mit dem LC/IT-TOFMS gemäß der vorliegenden Ausführungsform erfasst worden ist. Wie es in der **Fig. 4** gezeigt ist, wird durch die Steuerung der Analysesteuereinheit **4** vor dem Einspritzen der Probe in den Flüssigkeitschromatographen **1** ein Blindmesszeitraum bereitgestellt. Während dieses Zeitraums wird ein Satz von Flugzeit-Spektrum-

daten während des gesamten Messzeitraums oder während eines Messfensters erfasst, wobei die lineare Ionenfalle **22** in der gleichen Weise wie bei der Probenmessung betrieben wird. Der Zeitbereich (von t_{Beginn} bis t_{Ende}) der Flugzeit-Spektrumdaten, die während dieses Zeitraums erfasst werden sollen, wird so eingestellt, dass er mit dem Zeitbereich der Flugzeit-Spektrumdaten, die in der Probenmessung erfasst werden sollen, identisch ist.

[0039] Das Blindsignal, das in der Blindmessung erfasst wird, muss lediglich ein Signal sein, in dem kein Ion, das von den Probenkomponenten stammt, festgestellt wird, oder ein Signal, in dem gegebenenfalls ein Ion festgestellt wird, jedoch dessen Ionenintensität ausreichend niedriger ist als diejenige des Rauschsignals, das von der Ionen-einfangenden Hochfrequenzspannung stammt. Demgemäß kann beispielsweise der Betrieb der Ionenquelle **20**, des optischen Ionentransportsystems **21** und weiterer Komponenten während der Blindmessung gestoppt werden, so dass keine Ionen in die lineare Ionenfalle **22** eintreten. Alternativ können diese Komponenten wie bei der normalen Messung betrieben werden, so dass Ionen in die Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung **23** eingeführt werden, während die Massenanalyseeinrichtung **23** so betrieben wird, dass die Ionen in der Mitte ihres Fluges verteilt oder blockiert werden.

[0040] In den Flugzeit-Spektrumdaten (Blinddaten), die bei der Blindmessung erfasst worden sind, erscheint kein Peak, der von Probenkomponenten stammt; stattdessen wird vorwiegend ein Hochfrequenzrauschen festgestellt, das von der Einfangspannung stammt, die an die lineare Ionenfalle **22** angelegt wird. Beispielsweise wird dessen Signalwellenform derart sein, wie es in der **Fig. 5B** gezeigt ist. Aus dem bereits beschriebenen Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Wellenform des Hochfrequenzrauschens, das in diesen Blinddaten festgestellt wird, etwa mit derjenigen des Hochfrequenzrauschens identisch ist, das den Flugzeit-Spektrumdaten überlagert ist, die durch eine Probenmessung erhalten werden. Demgemäß subtrahiert jedes Mal, wenn ein Satz von Flugzeit-Spektrumdaten, der einer Komponente in der Probe entspricht, durch die Probenmessung in der vorstehend beschriebenen Weise erfasst wird, die Rauschbeseitigungs Recheneinheit **33** die Blinddaten, die in dem Blinddaten-Speicherabschnitt **32** gespeichert sind, von den Flugzeit-Spektrumdaten.

[0041] D.h., für jeden Teil von Flugzeit-Spektrumdaten, die durch die Probenmessung erfasst werden, wird die Subtraktion der Signalintensität der Blinddaten, die bei der gleichen Ablaufzeit bzw. abgelaufenen Zeit erfasst werden, die bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Ausstoßspannung gemessen wird, während des gesamten Messzeitraums oder des gesam-

ten Messfensters durchgeführt. Durch diesen Vorgang wird das Hochfrequenzrauschen, das den Flugzeit-Spektrumdaten überlagert ist, die durch die Probenmessung erfasst werden, nahezu vollständig beseitigt, und ein Satz von Daten, der eine nahezu rauschfreie Signalwellenform darstellt, wird erhalten, wie es in der **Fig. 5C** gezeigt ist. Auf der Basis der Flugzeit-Spektrumdaten, von denen das Hochfrequenzrauschen beseitigt worden ist, führt die Massenspektrum-Erzeugungseinheit **34** die Umwandlung der Flugzeit in das Masse-zu-Ladung-Verhältnis sowie weitere Vorgänge zum Erzeugen eines Massenspektrums durch. Folglich kann ein hochqualitatives Massenspektrum, das nahezu frei von dem Einfluss des Hochfrequenzrauschens ist, das von der Einfangspannung stammt, erhalten werden.

[0042] Die Vorrichtung in der vorstehenden Ausführungsform führt die Blindmessung vor der Probenmessung durch. Der zeitliche Ablauf zum Durchführen der Blindmessung ist nicht auf diesen beschränkt; beispielsweise kann die Blindmessung nach dem Abschluss der Probenmessung durchgeführt werden. Es ist klar, dass dies den Nachteil hat, dass ein hochqualitatives Massenspektrum während des Probenmesszeitraums nicht in Echtzeit erhältlich ist, da das Verfahren des Beseitigens des Hochfrequenzrauschens bis zum Abschluss der Blindmessung nicht durchgeführt werden kann.

[0043] Der Aufbau des LC/IT-TOFMS gemäß der vorstehenden Ausführungsform kann zu geeigneten Formen modifiziert werden, die von der vorstehend beschriebenen Form verschieden ist. Als spezifisches Beispiel können eine vordere Massentrenneinrichtung (z.B. ein Quadrupol-Massenfilter) und eine Kollisionszelle zwischen der Ionenquelle **20** und der linearen Ionenfalle **22** angeordnet sein. In diesem Fall wird ein Ion (Vorstufenion) mit einem spezifischen Masse-zu-Ladung-Verhältnis, das durch die vordere Massentrenneinrichtung ausgewählt wird, in der Kollisionszelle dissoziiert, und die dadurch erzeugten Produktionen werden in der linearen Ionenfalle **22** gesammelt und in der Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung **23** einer Massenspektrometrie unterzogen.

[0044] Die Ionisationstechnik in der Ionenquelle **20** ist nicht auf die Elektrospray-Ionisation (ESI) beschränkt. Beispielsweise kann in dem Fall, bei dem ein Flüssigkeitschromatograph vor der Massenspektrometereinheit **2** verbunden ist, wie dies in der vorstehenden Ausführungsform der Fall ist, eine Ionenquelle verwendet werden, die eine chemische Ionisation bei Atmosphärendruck, eine Photoionisation bei Atmosphärendruck oder ähnliche Verfahren nutzt. In dem Fall, bei dem ein Gaschromatograph vor der Massenspektrometereinheit **2** verbunden ist, wird eine Ionenquelle verwendet, die eine Elektronenionisation, eine chemische Ionisation, eine Photoionisa-

tion oder ähnliche Verfahren nutzt. In dem Fall, bei dem die Probe in einer festen Form oder einer Pulverform vorliegt, kann eine Ionenquelle verwendet werden, die eine matrixunterstützte Laserdesorption/ionisation, eine Laserdesorption/ionisation, eine oberflächenunterstützte Laserdesorption/ionisation oder ähnliche Verfahren nutzt. Es ist klar, dass auch Ionenquellen verwendet werden können, die verschiedene andere Ionisationsverfahren nutzen.

[0045] In der LC/IT-TOFMS gemäß der vorstehenden Ausführungsform ist die Einfangspannung zum Einfangen von Ionen innerhalb der linearen Ionenfalle **22** eine Rechteckspannung. Selbst in dem Fall, bei dem die Einfangspannung eine Sinusspannung ist, kann die vorliegende Erfindung entsprechend angewandt werden, wenn die Einfangspannung mit der Ausstoßspannung synchronisiert ist. Wie es weiter oben angegeben worden ist, ist in dem Fall, bei dem die Einfangspannung eine Sinusspannung ist, die Menge des Hochfrequenzrauschens, das den Flugzeit-Spektrumdaten überlagert ist, beträchtlich geringer als in dem Fall, bei dem die Einfangspannung eine Rechteckspannung ist. Daher wird das Ausmaß des Effekts der vorliegenden Erfindung natürlich unterschiedlich sein.

[0046] Es sollte selbstverständlich beachtet werden, dass jedwede Änderung, Hinzufügung oder Modifizierung, die in einer geeigneten Weise innerhalb des Wesens der vorliegenden Erfindung in jedweder Hinsicht gemacht wird, die von dem Vorstehenden verschieden ist, innerhalb des Umfangs der Ansprüche der vorliegenden Anmeldung liegt.

[Verschiedene Modi]

[0047] Ein Fachmann sollte beachten, dass die vorstehend beschriebene veranschaulichende Ausführungsform ein spezifisches Beispiel der folgenden Modi der vorliegenden Erfindung ist.

[0048] (Gegenstand 1) Ein Massenspektrometer gemäß eines Modus der vorliegenden Erfindung ist ein Massenspektrometer, das eine Ionenfalle, die zum Einfangen eines Ions durch ein elektrisches Hochfrequenzfeld ausgebildet ist, und eine Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung umfasst, die zum Durchführen einer massenspektrometrischen Analyse an einem Ion, das von der Ionenfalle ausgestoßen wird, ausgebildet ist, wobei das Massenspektrometer zum wiederholten Durchführen des Vorgangs des Einfangens eines Ions, das von einer Probenkomponente stammt, in der Ionenfalle, des Ausstoßens des Ions von der Ionenfalle und des Analysierens des Ions mit der Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung ausgebildet ist, und wobei das Massenspektrometer umfasst:

einen Einfangspannung-Erzeuger, der zum Anlegen einer Ionen-einfangenden Hochfrequenzspannung an mindestens eine der Elektroden, welche die Ionenfalle bilden, ausgebildet ist;

einen Ausstoßspannung-Erzeuger, der zum Anlegen einer Ionen-ausstoßenden Spannung an mindestens eine der Elektroden, welche die Ionenfalle bilden, ausgebildet ist, wobei die Phase der Ionen-ausstoßenden Spannung mit der Phase der Hochfrequenzspannung synchronisiert ist;

eine Steuer- bzw. Regeleinrichtung, die zum Steuern bzw. Regeln des Einfangspannung-Erzeugers und des Ausstoßspannung-Erzeugers ausgebildet ist, derart, dass ein Ion, das anschließend analysiert werden soll, in die Ionenfalle eingeführt wird, und das Ion innerhalb der Ionenfalle eingefangen wird, während die massenspektrometrische Analyse in der Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung für ein Ion durchgeführt wird, das bereits von der Ionenfalle ausgestoßen worden ist;

eine Blindsignal-Erfassungseinrichtung, die zum Erfassen eines Blindsignals während eines vorgegebenen Zeitbereichs innerhalb eines Messzeitraums von einem Zeitpunkt des Ionenausstoßes zu einem Zeitpunkt des Abschlusses einer Messung oder innerhalb eines Messfensters, das ein Teil des Messzeitraums ist, während die Ionenfalle in einer ähnlichen Weise wie ein Betrieb für eine Messung eines Ions, das von einer Probe stammt, durch eine Steuerung bzw. Regelung der Steuer- bzw. Regeleinrichtung betrieben wird, und zum Speichern des Blindsignals als Blindsignaldaten ausgebildet ist;

eine Rauschbeseitigungseinrichtung, die zum Subtrahieren der Blindsignaldaten von Signalintensitätsdaten gemäß einer Ablaufzeit bzw. einer abgelaufenen Zeit innerhalb des Messzeitraums oder des Messfensters ausgebildet ist, wobei die Signalintensitätsdaten für eine Messzielprobe durch eine Steuerung bzw. Regelung der Steuer- bzw. Regeleinrichtung durch die Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung innerhalb des Messzeitraums oder eines Messzeitraums, der dem Messfenster entspricht, erfasst werden; und

einen Spektrumerzeuger, der zum Erzeugen eines Massenspektrums auf der Basis der Signalintensitätsdaten nach der Rauschbeseitigung durch die Rauschbeseitigungseinrichtung ausgebildet ist.

[0049] Durch das Massenspektrometer, das im Gegenstand 1 beschrieben ist, kann selbst dann, wenn der Ionen-einfangende Vorgang in der Ionenfalle durchgeführt wird, während eine massenspektrometrische Analyse in der Flugzeit-Massenanalyseein-

richtung durchgeführt wird, ein Massenspektrum, das frei von einem Einfluss des Hochfrequenzrauschen ist, das von der Einfangspannung stammt, die an die Elektroden der Ionenfalle angelegt wird, oder durch dieses weniger beeinflusst wird, erhalten werden. Dies verbessert die Qualität des Massenspektrums und erhöht die Massengenauigkeit, die Massenauflösungsleistung, die Erfassungsempfindlichkeit und weitere analytische Merkmale. Da das Hochfrequenzrauschen, das von der Einfangspannung stammt, durch eine Datenverarbeitung beseitigt werden kann, kann die Belastung durch Eindämmungsmaßnahmen des Hardware-basierten Rauschens, wie z.B. eine ausgeklügelte Verdrahtungsgestaltung oder das Hinzufügen von Rauscheindämmungsbau teilen, vermindert werden.

[0050] (Gegenstand 2) In dem Massenspektrometer, das im Gegenstand 1 beschrieben ist, kann die Ionen-einfangende Hochfrequenzspannung eine Rechteckspannung sein.

[0051] In dem Massenspektrometer, das im Gegenstand 1 beschrieben ist, kann die Ioneneinfangende Hochfrequenzspannung entweder eine Rechteckspannung oder eine Sinusspannung sein. Aufgrund der Natur von deren Wellenform enthält die Rechteckspannung eine größere Menge einer Hochfrequenz- (harmonischen) Komponente als die Sinusspannung, und es ist daher wahrscheinlicher, dass sie das Problem eines Hochfrequenzrauschens verursacht. Demgemäß ist das Rauschbeseitigungsverfahren, bei dem die Blindsignaldaten, die durch die Blindmessung erfasst werden, von Signalintensitätsdaten subtrahiert werden, die durch eine Messung einer Probe erfasst werden, in dem Massenspektrometer besonders geeignet, der im Gegenstand 2 beschrieben ist.

[0052] (Gegenstand 3) In dem Massenspektrometer, das im Gegenstand 1 oder 2 beschrieben ist, kann die Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung eine Mehrfachumlauf-Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung sein, die zum Bewirken ausgebildet ist, dass ein Ion wiederholt mehrmals in einer im Wesentlichen identischen Flugumlaufbahn fliegt.

[0053] In dem Massenspektrometer, das im Gegenstand 1 beschrieben ist, kann die Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung jedweden Typ von Aufbau aufweisen, wie z.B. einen linearen Typ, einen Reflektron-Typ, einen Mehrfachreflexionstyp oder einen Mehrfachumlaufstyp. Das vorstehend beschriebene Problem des Weglassens der Komponente in der Messung macht sich stärker bemerkbar, wenn der Zeitraum für die massenspektrometrische TOF-Analyse aufgrund einer langen Flugdistanz länger wird. Diesbezüglich ist das Rauschbeseitigungsverfahren, bei dem die Blindsignaldaten, die durch die Blindmessung erfasst werden, von Signalintensitätsdaten sub-

trahiert werden, die durch eine Messung einer Probe erfasst werden, in dem Massenspektrometer besonders geeignet, der im Gegenstand 3 beschrieben ist.

Bezugszeichenliste

1	Flüssigkeitschromatograph (LC)
2	Massenspektrometereinheit
20	Ionenquelle
21	Optisches Ionentransportsystem
22	Lineare Ionenfalle
220	Elektrode am Eintrittsende
221	Hauptstabelektrode
222	Elektrode am Austrittsende
223	Ionenausstoßöffnung
23	Mehrfachumlauf-TOF-Massenanalyseeinrichtung
24	Detektor
3	Datenverarbeitungseinheit
31	Spektrumdatenspeicherabschnitt
32	Blinddatenspeicher
33	Rauschbeseitigungsrecheneinheit
34	Massenspektrum-Erzeugungseinheit
4	Analysesteuereinheit
5	Ionenfalle-Spannungserzeugungseinheit
51	Einfangspannung-Erzeuger
52	Ausstoßspannung-Erzeuger
53	Hilfsgleichspannung-Erzeuger

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2009/095957 A [0005]
- JP 2011096542 A [0005]

Patentansprüche

1. Massenspektrometer, das eine Ionenfalle, die zum Einfangen eines Ions durch ein elektrisches Hochfrequenzfeld ausgebildet ist, und eine Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung umfasst, die zum Durchführen einer massenspektrometrischen Analyse an einem Ion, das von der Ionenfalle ausgestoßen wird, ausgebildet ist, wobei das Massenspektrometer zum wiederholten Durchführen eines Vorgangs des Einfangens eines Ions, das von einer Probenkomponente stammt, in der Ionenfalle, des Ausstoßens des Ions von der Ionenfalle und des Analysierens des Ions mit der Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung ausgebildet ist, und wobei das Massenspektrometer umfasst: einen Einfangspannung-Erzeuger, der zum Anlegen einer Ionen-einfangenden Hochfrequenzspannung an mindestens eine der Elektroden, welche die Ionenfalle bilden, ausgebildet ist; einen Ausstoßspannung-Erzeuger, der zum Anlegen einer Ionen-ausstoßenden Spannung an mindestens eine der Elektroden, welche die Ionenfalle bilden, ausgebildet ist, wobei eine Phase der Ionen-ausstoßenden Spannung mit einer Phase der Hochfrequenzspannung synchronisiert ist; eine Steuer- bzw. Regeleinrichtung, die zum Steuern bzw. Regeln des Einfangspannung-Erzeugers und des Ausstoßspannung-Erzeugers ausgebildet ist, derart, dass ein Ion, das anschließend analysiert werden soll, in die Ionenfalle eingeführt wird, und das Ion innerhalb der Ionenfalle eingefangen wird, während die massenspektrometrische Analyse in der Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung für ein Ion durchgeführt wird, das bereits von der Ionenfalle ausgestoßen worden ist; eine Blindsignal-Erfassungseinrichtung, die zum Erfassen eines Blindsignals während eines vorgegebenen Zeitbereichs innerhalb eines Messzeitraums von einem Zeitpunkt des Ionenausstoßes zu einem Zeitpunkt des Abschlusses einer Messung oder innerhalb eines Messfensters, das ein Teil des Messzeitraums ist, während die Ionenfalle in einer ähnlichen Weise wie ein Betrieb für eine Messung eines Ions, das von einer Probe stammt, durch eine Steuerung bzw. Regelung der Steuer- bzw. Regeleinrichtung betrieben wird, und zum Speichern des Blindsignals als Blindsignaldaten ausgebildet ist; eine Rauschbeseitigungseinrichtung, die zum Subtrahieren der Blindsignaldaten von Signalintensitätsdaten gemäß einer Ablaufzeit innerhalb des Messzeitraums oder des Messfensters ausgebildet ist, wobei die Signalintensitätsdaten für eine Messzielprobe durch eine Steuerung bzw. Regelung der Steuer- bzw. Regeleinrichtung durch die Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung innerhalb des Messzeitraums oder eines Messzeitraums, der dem Messfenster entspricht, erfasst werden; und einen Spektrumerzeuger, der zum Erzeugen eines Massenspektrums auf der Basis der Signalinten-

sitätsdaten nach der Rauschbeseitigung durch die Rauschbeseitigungseinrichtung ausgebildet ist.

2. Massenspektrometer nach Anspruch 1, wobei die Ionen-einfangende Hochfrequenzspannung eine Rechteckspannung ist.

3. Massenspektrometer nach Anspruch 1, wobei die Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung eine Mehrfachumlauf-Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung ist, die zum Bewirken ausgebildet ist, dass ein Ion wiederholt mehrmals in einer im Wesentlichen identischen Flugumlaufbahn fliegt.

4. Massenspektrometer nach Anspruch 2, wobei die Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung eine Mehrfachumlauf-Flugzeit-Massenanalyseeinrichtung ist, die zum Bewirken ausgebildet ist, dass ein Ion wiederholt mehrmals in einer im Wesentlichen identischen Flugumlaufbahn fliegt.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

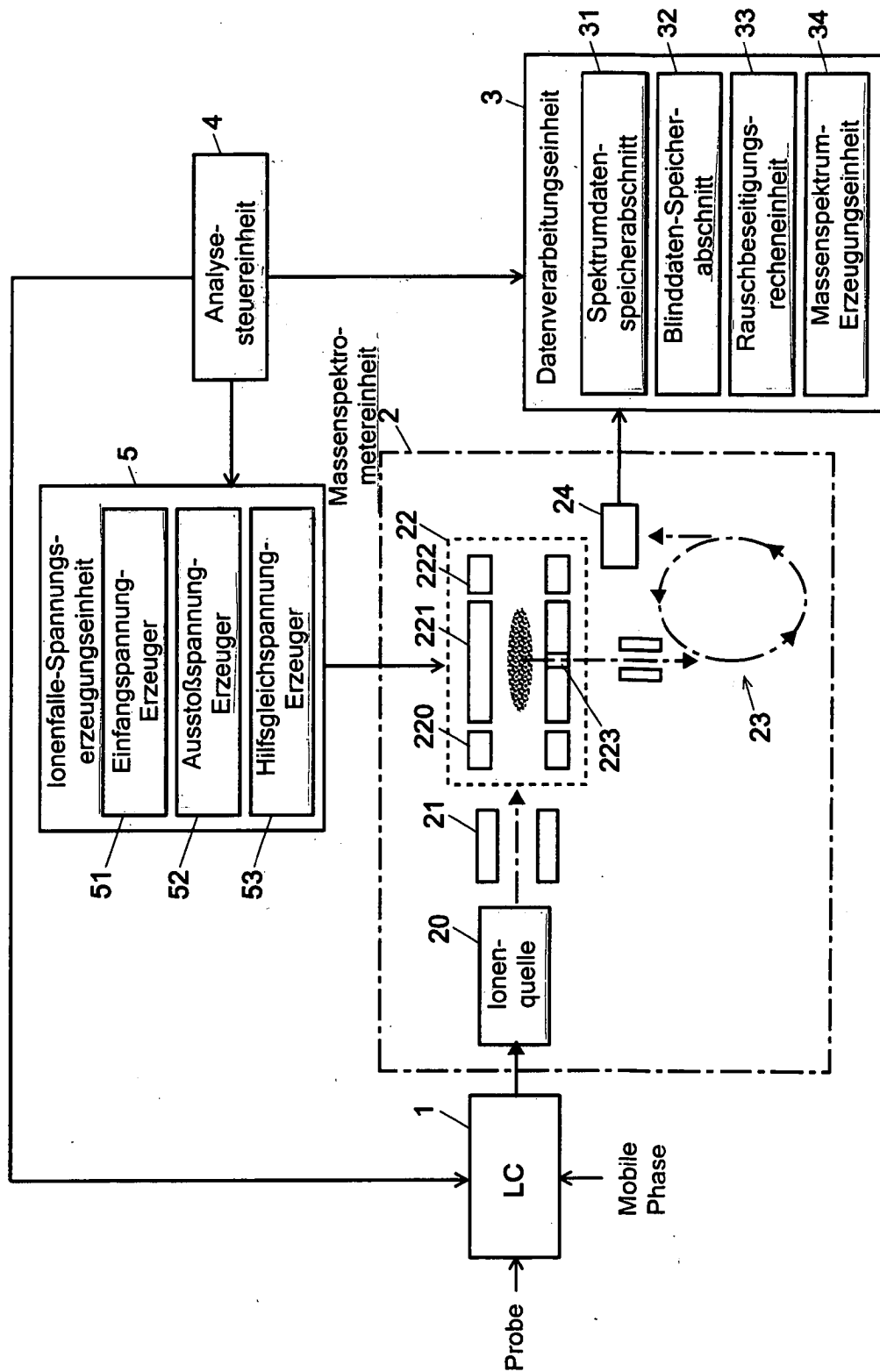


Fig. 2A

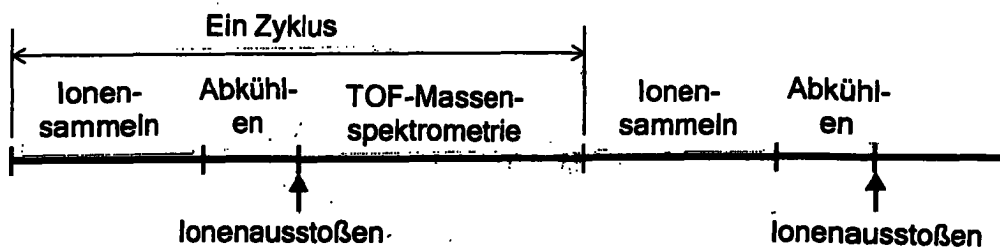


Fig. 2B

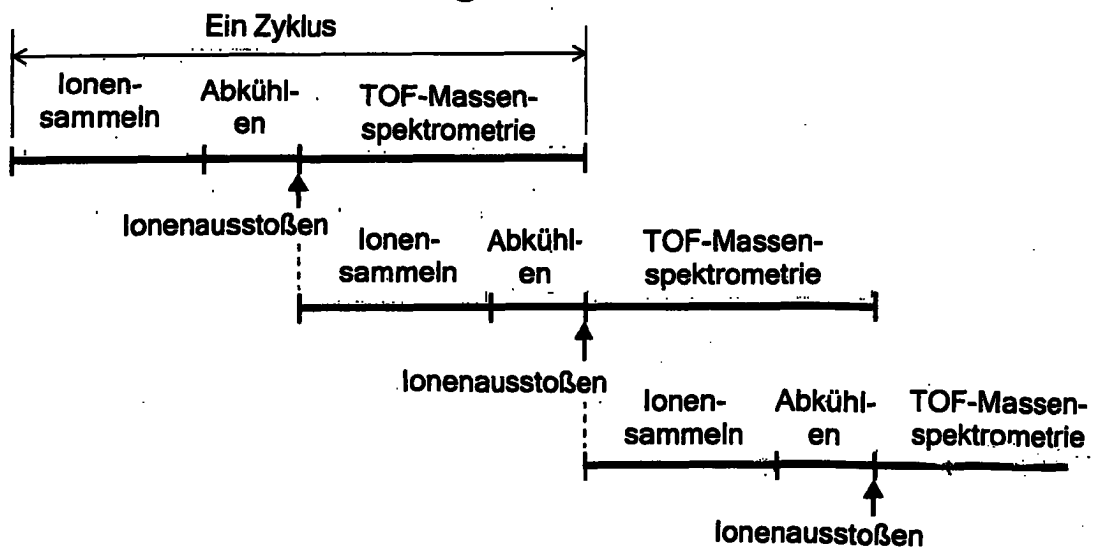


Fig. 3

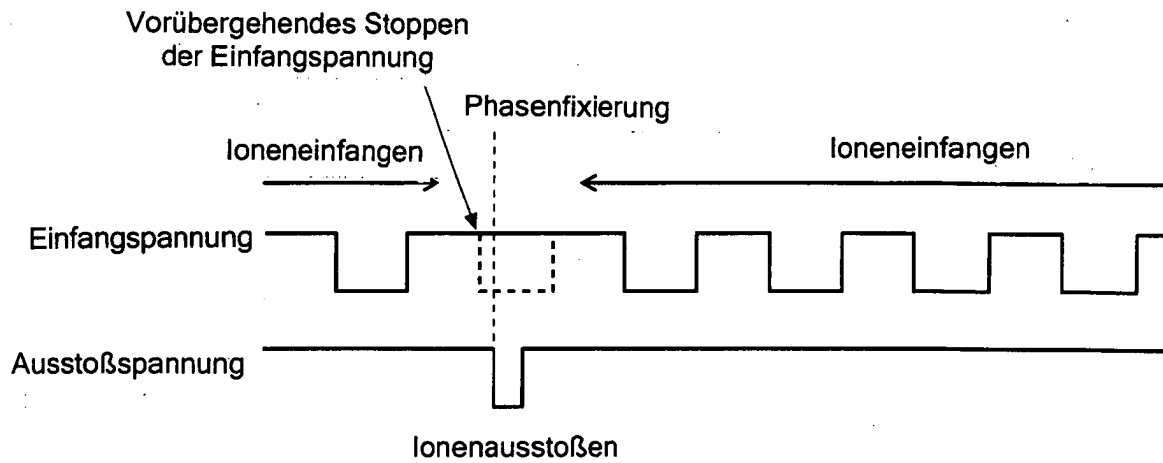


Fig. 4

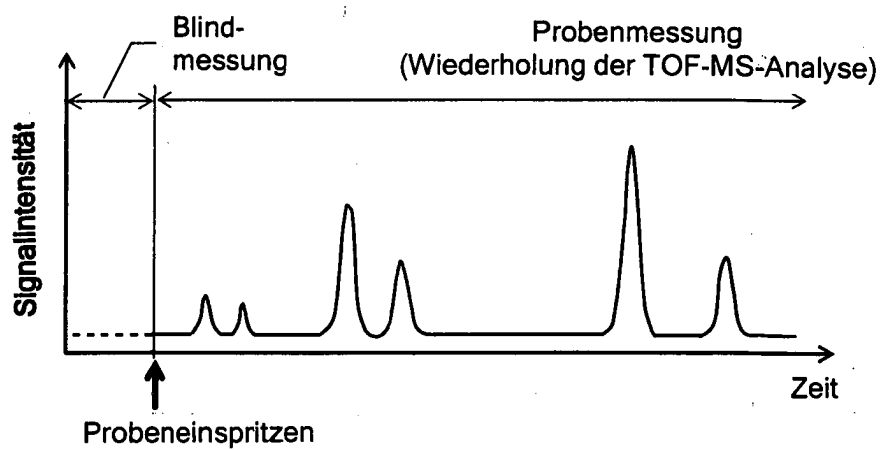


Fig. 5A

Probenmesssignal (TOF-Spektrumdaten)

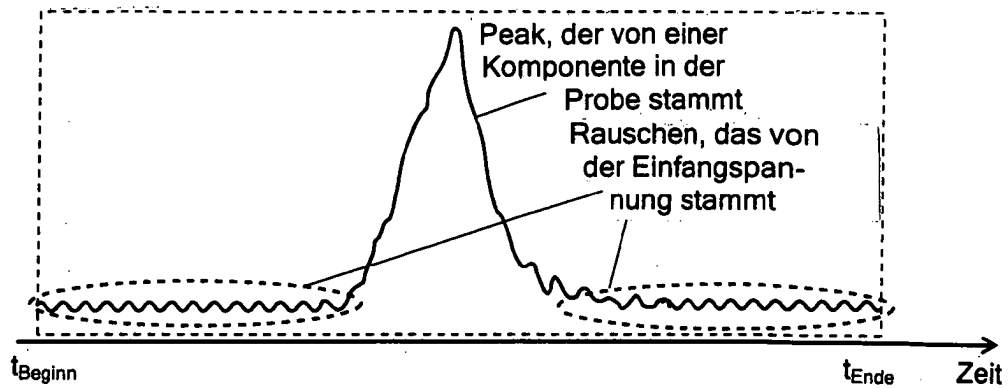


Fig. 5B

Blindsignaldaten

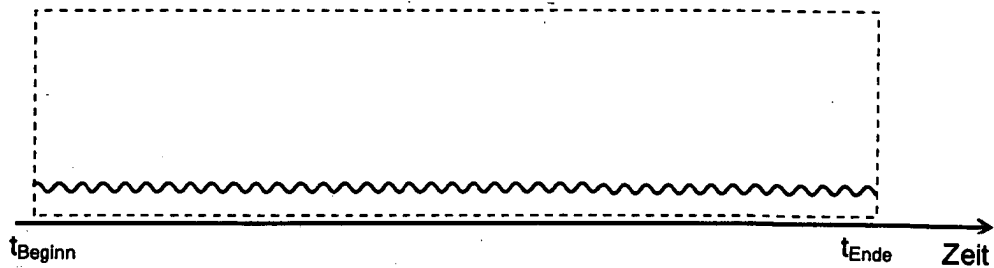


Fig. 5C

Differenzsignal (TOF-Spektrumdaten nach der Rauschbeseitigung)

