



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 672 026 A5

⑤① Int. Cl.⁴: G 01 N 24/14

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 3897/82

㉔ Anmeldungsdatum: 24.06.1982

㉓ Priorität(en): 11.08.1981 DE 3131669

㉔ Patent erteilt: 13.10.1989

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.10.1989

㉗ Inhaber:
Spectrospin AG, Fällanden

㉗ Erfinder:
Allemann, Martin, Ottikon
Kellerhals, Hanspeter, Dr., Uster

㉗ Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑤④ **Verfahren zum Messen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Substanz.**

⑤⑦ Zum Eichen von Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometern kann die Frequenz des ω_R des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenzen bekannter Proben-substanzen benutzt werden, weil sich gezeigt hat, dass die Frequenz ω_R annähernd gleich der reinen Zyklotron-Resonanzfrequenz $\omega_c = (q/m) B$ ist. Steht zur Eichung nur eine einzige Linie zur Verfügung, so kann die Frequenz ω_R gleich der wahren Resonanzfrequenz ω_c gesetzt und demgemäss zur Eichung die Beziehung

$$\frac{q}{m} \omega_R = \frac{\omega_c}{B}$$

benutzt werden. Stehen mehr Linien zur Verfügung, kann eine genauere Eichung unter Verwendung der Beziehung

$$\frac{q}{m} = \frac{\omega_R - \omega_{cor}}{B}$$

verwendet werden, in der ω_{cor} eine Korrekturfrequenz bedeutet. Die Frequenz ω_{eff} der Hauptlinie der Resonanzfrequenz ist von der Frequenz ω_R um die in guter Näherung von m/q unabhängige, für ein gegebenes Spektrometer unter gegebenen Bedingungen konstante Grösse $\Delta\omega$ entfernt. Deshalb kann für die Massenbestimmung auch die Frequenz ω_{eff} nach der Formel

$$\frac{q}{m} = \frac{\omega_{eff} + \omega'_{cor}}{B}$$

verwendet werden, wobei dann ω'_{cor} auch den Frequenzabstand $\Delta\omega$ berücksichtigt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Bestimmen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Probensubstanz in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer, bei dem sich die ionisierte Probensubstanz in einer Ionenfalle befindet und darin einem homogenen und konstanten Magnetfeld ausgesetzt ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

a) es wird zunächst eine bekannte ionisierte Substanz, die einen bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_0/m_0 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,

b) es wird die Frequenz ω_{R0} des ersten, oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz der bekannten Substanz gemessen,

c) es wird ein Eichfaktor B des Spektrometers abgeleitet, in dem der bekannte Wert q_0/m_0 und der gemessene Wert von ω_{R0} in die Beziehung

$$\frac{q_0}{m_0} = \frac{\omega_{R0}}{B}$$

eingesetzt werden,

d) es wird danach eine unbekannte Probensubstanz in die Ionenfalle eingeführt,

e) es wird die Frequenz ω_R des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz dieser unbekannten Probensubstanz gemessen und

f) es wird das unbekannte Ladungs/Massen-Verhältnis q/m dieser Probensubstanz bestimmt, indem der gemessene Wert ω_R und der ermittelte Eichfaktor B in die gleiche Gleichung eingesetzt werden.

2. Verfahren zum Bestimmen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Probensubstanz in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer, bei dem sich die ionisierte Probensubstanz in einer Ionenfalle befindet und darin einem homogenen und konstanten Magnetfeld ausgesetzt ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

a) es wird zunächst eine erste bekannte ionisierte Substanz, die einen ersten bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_1/m_1 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,

b) es wird die Frequenz ω_{R1} des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz der ersten bekannten Substanz gemessen,

c) es wird getrennt eine zweite bekannte ionisierte Substanz, die einen zweiten bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_2/m_2 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,

d) es wird die Frequenz ω_{R2} des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz der zweiten bekannten Substanz gemessen,

e) es werden ein Eichfaktor B und eine konstante Korrekturfrequenz ω_{cor} für das Spektrometer bestimmt, indem die ersten und zweiten bekannten Werte des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m und die ersten und zweiten gemessenen Werte der Frequenz ω_R des ersten oberen Seitenbandes nacheinander in die Gleichung

$$\frac{q}{m} = \frac{\omega_R - \omega_{cor}}{B}$$

eingesetzt und die so erhaltenen Gleichungen nach dem Eichfaktor B der Korrekturfrequenz ω_{cor} aufgelöst werden, so dass

$$B = \frac{\omega_{R1} - \omega_{R2}}{\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}}$$

und

$$\omega_{cor} = \frac{\frac{q_1}{m_1} \omega_{R2} - \frac{q_2}{m_2} \omega_{R1}}{\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}}$$

f) es wird danach eine unbekannte Probensubstanz in die genannte Ionenfalle eingeführt,

g) es wird die Frequenz ω_R des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz dieser unbekannten Probensubstanz gemessen und

h) es wird das unbekannte Ladungs/Massen-Verhältnis q/m dieser Probensubstanz bestimmt, indem der gemessene Wert von ω_R , der ermittelte Eichfaktor B und die Korrekturfrequenz ω_{cor} in die gleiche Gleichung eingesetzt werden.

3. Verfahren zum Bestimmen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Probensubstanz in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer, bei dem sich die ionisierte Probensubstanz in einer Ionenfalle befindet und darin einem homogenen und konstanten Magnetfeld ausgesetzt ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

a) es wird zunächst eine erste bekannte ionisierte Substanz, die einen ersten bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_1/m_1 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,

b) es wird die Frequenz ω_{eff1} der Hauptlinie der Resonanzfrequenz der ersten bekannten Substanz gemessen,

c) es wird getrennt wenigstens eine zweite bekannte ionisierte Substanz, die einen zweiten bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_2/m_2 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,

d) es wird die Frequenz ω_{eff2} der Hauptlinie der Resonanzfrequenz der zweiten bekannten Substanz gemessen,

e) es werden ein Eichfaktor B und eine konstante Korrekturfrequenz ω'_{cor} für das Spektrometer bestimmt, indem die ersten und zweiten bekannten Werte des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m und die ersten und zweiten gemessenen Werte der Frequenz ω_{eff} der Hauptlinie der Resonanzfrequenzen nacheinander in die Gleichung

$$\frac{q}{m} = \frac{\omega_{eff} + \omega'_{cor}}{B}$$

eingesetzt und die so erhaltenen Gleichungen nach dem Eichfaktor B und der Korrekturfrequenz ω'_{cor} aufgelöst werden, so dass

$$B = \frac{\omega_{eff1} - \omega_{eff2}}{\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}}$$

und

$$\omega'_{cor} = - \frac{\frac{q_1}{m_1} \omega_{eff2} - \frac{q_2}{m_2} \omega_{eff1}}{\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}}$$

f) es wird dannach eine unbekannte Probensubstanz in die Ionenfalle eingeführt,

- g) es wird die Frequenz ω_{eff} der Hauptlinie der Resonanzfrequenz dieser unbekannten Probensubstanz gemessen und
 h) es wird das unbekannte Ladungs/Massen-Verhältnis q/m dieser Probensubstanz bestimmt, indem der gemessene Wert ω_{eff} , der ermittelte Eichfaktor B und die Korrekturfrequenz ω'_{cor} in die gleiche Gleichung eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als zwei bekannte ionisierte Substanzen, die bekannte Werte des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m aufweisen, getrennt voneinander in die Ionenfalle eingeführt und die Frequenzen des ersten oberen Seitenbandes ω_R oder der Hauptlinie ω_{eff} der Resonanzfrequenzen dieser bekannten Substanzen gemessen und dann die gemessenen Werte dazu benutzt werden, den Eichfaktor B und die Korrekturfrequenz ω_{cor} bzw. ω'_{cor} nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft drei Verfahren zum Bestimmen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Probensubstanz in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer, bei dem sich die ionisierte Probensubstanz in einer Ionenfalle befindet und darin einem homogenen und konstanten Magnetfeld ausgesetzt ist. Wie beispielsweise von T.E. Sharp, J.R. Eyles und E. Li in «Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. 9 (1972) 421» dargelegt, ist die effektive Resonanzfrequenz ω_{eff} , d.h. die mittels eines Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometers messbare Frequenz der Hauptlinie der Resonanzfrequenz nicht mit der reinen Zyklotron-Resonanzfrequenz ω_c identisch, die gleich dem Produkt aus Ladungs/Massen-Verhältnis q/m und der Magnetfeldstärke B ist, sondern vielmehr eine Funktion dieser reinen Zyklotron-Resonanzfrequenz und der Frequenz ω_i von Schwingungen der Ionen in Richtung des Magnetfeldes innerhalb der Ionenfalle. Diese Frequenz ist ihrerseits abhängig von den an die Ionenfalle angelegten Potentialen, der Geometrie der Ionenfalle und ebenfalls dem Ladungs/Massen-Verhältnis. Die komplizierten Funktionen machen es notwendig, für jedes Spektrometer eine Eichkurve zu erstellen und die Eichung häufig zu wiederholen, weil insbesondere zeitliche Schwankungen der in der Ionenfalle herrschenden elektrischen Felder zu Änderungen der Eichkurve führen.

Weiterhin ist von Nachteil, dass der funktionelle Zusammenhang zwischen der effektiven Resonanzfrequenz ω_{eff} und dem Ladungs/Massen-Verhältnis sehr kompliziert ist, so dass eine Vielzahl von Eichpunkten erforderlich ist, um eine ausreichend genaue Eichkurve zu erhalten. Es sind bereits Versuche unternommen worden, geeignete Näherungen zum Erstellen von Eichkurven zu finden, jedoch mit bisher unbefriedigendem Ergebnis. So machen beispielsweise Ledford et al von einer Eichfunktion mit drei Parametern Gebrauch, die jedoch nur in dem sehr kleinen Bereich des Masse/Ladungs-Verhältnisses von 117 bis 135 zu einer Genauigkeit von 3 ppm führt [Anal. Chem. 52 (1980) 463]. Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, drei Verfahren zum Bestimmen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Probensubstanz in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer anzugeben, die unter Verwendung von nur wenigen Einzelmessungen zu sehr genauen Ergebnissen führen und daher auch auf einfache Weise das Erstellen von Eichkurven für ein gegebenes Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer gestatten. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss einmal gelöst durch ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Bestimmen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Probensubstanz in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer, bei dem sich die ionisierte Probensubstanz in einer Ionenfalle befindet und darin einem ho-

mogenen und konstanten Magnetfeld ausgesetzt ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- a) es wird zunächst eine bekannte ionisierte Substanz, die einen bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_0/m_0 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,
 b) es wird die Frequenz ω_{R0} des ersten, oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz der bekannten Substanz gemessen,
 c) es wird ein Eichfaktor B des Spektrometers abgeleitet, in dem der bekannte Wert q_0/m_0 und der gemessene Wert von ω_{R0} in die Beziehung

$$\frac{q_0}{m_0} = \frac{\omega_{R0}}{B}$$

eingesetzt werden,

- d) es wird danach eine unbekannte Probensubstanz in die Ionenfalle eingeführt,
 e) es wird die Frequenz ω_R des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz dieser unbekannten Probensubstanz gemessen und
 f) es wird das unbekannte Ladungs/Massen-Verhältnis q/m dieser Probensubstanz bestimmt, indem der gemessene Wert ω_R und der ermittelte Eichfaktor B in die gleiche Gleichung eingesetzt werden.

Es wurde festgestellt, dass mit einer für viele Zwecke ausreichenden Genauigkeit die Frequenz ω_R des ersten oberen Seitenbandes der effektiven Resonanzfrequenz ω_{eff} gleich der reinen oder wahren Zyklotron-Resonanzfrequenz ω_c ist, so dass als Eichkurve eine Gerade mit der Steigung $1/B$ erhalten wird, wobei sich aus der Messung von q/m und ω_R der effektive Wert der Magnetfeldstärke innerhalb der Ionenfalle ergibt. Es genügt hier also eine einzige Messung, um eine Eichkurve zu erhalten, welche in ihrer Genauigkeit die bisherigen Ergebnisse erreicht, wenn nicht, zumindest im Bereich des Eichpunktes, übertrifft und daher nach Messen einer einzigen bekannten Substanz die Bestimmung des Ladungs/Massen-Verhältnisses vieler unbekannter Substanzen mit hinreichend guter Genauigkeit gestattet.

Stehen mehrere Substanzen mit jeweils bekanntem Ladungs/Massen-Verhältnis zur Verfügung, so kann eine genaue Bestimmung der Ladungs/Massen-Verhältnisse unbekannter Substanzen dadurch erfolgen, dass die Schritte des folgenden Verfahrens gemäss Anspruch 2 durchgeführt werden, die die gestellte Aufgabe erfindungsgemäss ebenfalls lösen:

Verfahren zum Bestimmen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Probensubstanz in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer, bei dem sich die ionisierte Probensubstanz in einer Ionenfalle befindet und darin einem homogenen und konstanten Magnetfeld ausgesetzt ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- a) es wird zunächst eine erste bekannte ionisierte Substanz, die einen ersten bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_1/m_1 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,
 b) es wird die Frequenz ω_{R1} des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz der ersten bekannten Substanz gemessen,
 c) es wird getrennt eine zweite bekannte ionisierte Substanz, die einen zweiten bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_2/m_2 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,
 d) es wird die Frequenz ω_{R2} des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz der zweiten bekannten Substanz gemessen,
 e) es werden ein Eichfaktor B und eine konstante Korrekturfrequenz ω_{cor} für das Spektrometer bestimmt, indem die ersten und zweiten bekannten Werte des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m und die ersten und zweiten gemessenen Werte der Frequenz ω_R des ersten oberen Seitenbandes nacheinander in die Gleichung

$$\frac{q}{m} = \frac{\omega_R - \omega_{cor}}{B}$$

eingesetzt und die so erhaltenen Gleichungen nach dem Eichfaktor B der Korrekturfrequenz ω_{cor} aufgelöst werden, so dass

$$B = \frac{\omega_{R1} - \omega_{R2}}{\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}}$$

und

$$\omega_{cor} = \frac{\frac{q_1}{m_1} \omega_{R2} - \frac{q_2}{m_2} \omega_{R1}}{\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}}$$

f) es wird danach eine unbekannte Probensubstanz in die genannte Ionenfalle eingeführt,

g) es wird die Frequenz ω_R des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz dieser unbekannten Probensubstanz gemessen und

h) es wird das unbekannte Ladungs/Massen-Verhältnis q/m dieser Probensubstanz bestimmt, indem der gemessene Wert von ω_R , der ermittelte Eichfaktor B und die Korrekturfrequenz ω_{cor} in die gleiche Gleichung eingesetzt werden.

Es besteht aber auch noch die Möglichkeit, bei den Messungen jeweils die Frequenz der Hauptlinie der Resonanzfrequenz festzustellen, weil die Differenzfrequenz $\Delta\omega$ zwischen der Frequenz ω_R des oberen Seitenbandes und der Frequenz ω_{eff} der Hauptlinie in guter Näherung über einen weiten Massenbereich von dem Ladungs/Massen-Verhältnis unabhängig und daher im wesentlichen eine Apparatekonstante ist. Es besteht daher auch noch die Möglichkeit, die gestellte Aufgabe erfindungsgemäss zu lösen, indem die Schritte des folgenden Verfahrens gemäss Anspruch 3 durchgeführt werden:

Verfahren zum Bestimmen des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m einer ionisierten Probensubstanz in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer, bei dem sich die ionisierte Probensubstanz in einer Ionenfalle befindet und darin einem homogenen und konstanten Magnetfeld ausgesetzt ist, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

a) es wird zunächst eine erste bekannte ionisierte Substanz, die einen ersten bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_1/m_1 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,

b) es wird die Frequenz ω_{eff1} der Hauptlinie der Resonanzfrequenz der ersten bekannten Substanz gemessen,

c) es wird getrennt wenigstens eine zweite bekannte ionisierte Substanz, die einen zweiten bekannten Wert des Ladungs/Massen-Verhältnisses q_2/m_2 aufweist, in die Ionenfalle eingeführt,

d) es wird die Frequenz ω_{eff2} der Hauptlinie der Resonanzfrequenz der zweiten bekannten Substanz gemessen,

e) es werden ein Eichfaktor B und eine konstante Korrekturfrequenz ω'_{cor} für das Spektrometer bestimmt, indem die ersten und zweiten bekannten Werte des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m und die ersten und zweiten gemessenen Werte

4

der Frequenz ω_{eff} der Hauptlinie der Resonanzfrequenzen nacheinander in die Gleichung

$$\frac{q}{m} = \frac{\omega_{eff} + \omega'_{cor}}{B}$$

eingesetzt und die so erhaltenen Gleichungen nach dem Eichfaktor B und der Korrekturfrequenz ω'_{cor} aufgelöst werden, so dass

$$B = \frac{\omega_{eff1} - \omega_{eff2}}{\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}}$$

$$\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}$$

und

$$\omega'_{cor} = - \frac{\frac{q_1}{m_1} \omega_{eff2} - \frac{q_2}{m_2} \omega_{eff1}}{\frac{q_1}{m_1} - \frac{q_2}{m_2}}$$

f) es wird dannach eine unbekannte Probensubstanz in die Ionenfalle eingeführt,

g) es wird die Frequenz ω_{eff} der Hauptlinie der Resonanzfrequenz dieser unbekannten Probensubstanz gemessen und

h) es wird das unbekannte Ladungs/Massen-Verhältnis q/m dieser Probensubstanz bestimmt, indem der gemessene Wert ω_{eff} , der ermittelte Eichfaktor B und die Korrekturfrequenz ω'_{cor} in die gleiche Gleichung eingesetzt werden.

Stehen mehr als zwei bekannte Ionenarten für die Eichung zur Verfügung, dann kann auch ein Verfahren nach Anspruch 2 oder 3 eingesetzt werden, das zudem dadurch gekennzeichnet ist, dass mehr als zwei bekannte ionisierte Substanzen, die bekannte Werte des Ladungs/Massen-Verhältnisses q/m aufweisen, getrennt voneinander in die Ionenfalle eingeführt und die Frequenzen des ersten oberen Seitenbandes ω_R oder der Hauptlinie ω_{eff} der Resonanzfrequenzen dieser bekannten Substanzen gemessen und dann die gemessenen Werte dazu benutzt werden, den Eichfaktor B und die Korrekturfrequenz ω_{cor} bzw. ω'_{cor} nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen.

Die beschriebenen Messungen ergeben wieder eine Eichkurve, die unmittelbar zur Bestimmung unbekannter Ladungs/Massen-Verhältnisse verwendet werden kann, wenn auch bei der Untersuchung unbekannter Probensubstanzen das erste obere Seitenband der Resonanzfrequenz verwendet wird.

Der Erfindung liegen die folgenden theoretischen Betrachtungen zugrunde:

In der Ionenfalle bewegen sich die Ionen unter dem Einfluss eines inhomogenen elektrischen Gleichfeldes und eines homogenen magnetischen Feldes. Infolgedessen ergibt sich die Ionenbewegung aus einer Überlagerung von Zyklotronbewegungen von senkrecht zum gerichteten Magnetfeld Driftbewegungen und von durch die Fangwirkung der Falle bedingten Bewegungen in Richtung des Magnetfeldes.

Um die Ionenbewegung nahe dem Zentrum der Ionenfalle zu beschreiben, hat sich eine dreidimensionale Vierpol-Näherung des elektrischen Feldes als brauchbar erwiesen [Sharp et al, Int. J. Mass Spectrom Ion Phys. 9 (1972) 421]. Danach gilt

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} (V_t + V_o) + (V_t - V_o) \left[-\alpha \left(\frac{x}{a} \right)^2 - \lambda \left(\frac{y}{a} \right)^2 + \beta \left(\frac{z}{a} \right)^2 - \gamma \right]. \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten V_t das Fangpotential und V_o das Potential, das an die anderen vier Platten der Zelle angelegt ist. a ist der Abstand der Platten in x-Richtung. α , β , λ und γ sind Konstanten, die von der Geometrie der Ionenfalle abhängen. Für diese Konstanten gilt bei einer Zelle mit identischen Abmessungen in x und y-Richtung

$$\alpha = \lambda = \beta/2. \quad (2)$$

Mit dem Ansatz (1) wird die Bewegung eines einzigen Ions im Vakuum unter dem Einfluss der elektrischen und magnetischen Felder durch einen Satz von drei linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung beschrieben, der leicht gelöst werden kann. Die Ionenbewegung in Richtung des magnetischen Feldes (z-Richtung) kann abgetrennt werden und ergibt eine harmonische Schwingung mit der Frequenz

$$\omega_t = \left[\frac{2\beta q}{ma^2} (V_t - V_o) \right]^{1/2}. \quad (3)$$

In dieser Gleichung sind m die Ionenmasse und q die Ionenladung.

Es verbleiben zwei gekoppelte Differentialgleichungen, die in einen neuen Satz Differentialgleichungen erster Ordnung mit vier Unbekannten transformiert werden können. Die entsprechenden Eigenfrequenzen können durch Diagonalisieren einer 4×4 -Matrix gefunden werden (K. Hepp Lectures on Mecha-

nics, ETH Zürich 1974/75). Man erhält dann die effektive Zyklotronfrequenz

$$\omega_{\text{eff}} = [\omega_e^2 - \omega_t^2]^{1/2} \quad (4)$$

mit $\omega_e = (q/m)B$ und die Driftfrequenz

$$\omega_D = \frac{2(\alpha\lambda)^{1/2}}{a^2 B} (V_t - V_o). \quad (5)$$

Es lässt sich auch eine Vorhersage über die Frequenz des Empfangssignals machen, die in einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer erhalten wird, in dessen Ionenfalle sich Ionen mit der gleichen Masse m befinden. Wenn die Verteilung der Ionen um die mit der Richtung des Magnetfeldes zusammenfallende z-Achse nicht vollständig symmetrisch ist, ändert sich die Ionendichte mit der Frequenz ω_D . Daher ist das Ausgangssignal des Empfängers

$$U(t) = U_o \sin \omega_{\text{eff}} t (1 + \epsilon \sin \omega_D t). \quad (6)$$

Bei dem Ausgangssignal $U(t)$ des Empfängers handelt es sich also um eine Wechselspannung mit der Frequenz ω_{eff} , die mit der Frequenz ω_D moduliert ist. Eine einfache Transformation ergibt

$$U(t) = U_o \sin \omega_{\text{eff}} t - \frac{U_o \epsilon}{2} \cos (\omega_{\text{eff}} + \omega_D) t + \frac{U_o \epsilon}{2} \cos (\omega_{\text{eff}} - \omega_D) t. \quad (7)$$

Die Fourier-Transformation ergibt eine Trägerfrequenz ω_{eff} mit zwei symmetrischen Seitenbändern $\omega_{\text{eff}} \pm \omega_D$. Das obere Seitenband hat die Frequenz

$$\omega_R = \omega_{\text{eff}} + \omega_D = (\omega_e^2 - \omega_t^2)^{1/2} + \omega_D. \quad (8)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3) und (5) sowie Entwickeln der Quadratwurzeln erhält man

$$\omega_R = \omega_e + \frac{(V_t - V_o)}{a^2 B} [2(\alpha\lambda)^{1/2} - \beta] = \omega_e + \omega_{\text{cor}}. \quad (9)$$

Wenn Gleichung (2) erfüllt ist, gilt $\omega_{\text{cor}} = 0$ und somit

$$\omega_R = \omega_e = \frac{qB}{m} \quad (10)$$

Zwar erfüllen Reale Zellen Gleichung (2) höchstens näherungsweise, jedoch ist auch für solche Zellen ω_{cor} sehr klein im Vergleich zu ω_e , so dass Gleichung (10) in guter Näherung gilt. Gleichung (10) ist also die oben angegebene Beziehung, die zur Eichung verwendet wird, wenn nur eine Linie mit bekanntem Ladungs/Massen-Verhältnis zur Verfügung steht. In diesem Fall wird also die Frequenz des ersten oberen Seitenbandes der Resonanzfrequenz ω_R der wahren Zyklotron-Resonanzfrequenz ω_e gleichgesetzt. Gleichung (9) lässt sich umformen zu

$$\frac{q}{m} = \frac{\omega_R - \omega_{\text{cor}}}{B} \quad (11)$$

und ergibt damit die oben angegebene Beziehung, die infolge der Berücksichtigung der Korrekturgrösse ω_{cor} genauere Ergebnisse liefert, wenn zwei oder mehr Linien mit bekanntem Ladungs/Massen-Verhältnis zur Verfügung stehen.

Gleichung (5) zeigt, dass die Driftfrequenz ω_D vom Ladungs/Massen-Verhältnis unabhängig und daher eine Apparatekonstante ist. Daher lässt sich Gleichung (11) unter Berücksichtigung von Gleichung (8) umformen zu

$$\frac{q}{m} \frac{\omega_{\text{eff}} + \omega_D - \omega_{\text{cor}}}{B} = \frac{\omega_{\text{eff}} + \omega'_{\text{cor}}}{B} \quad (12)$$

Anschliessend wird die Erfindung anhand einiger in der Praxis erzielter Messergebnisse und der in der Zeichnung dargestellten Diagramme und Tabellen näher beschrieben und erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 die schematische Darstellung der Ionenfalle des für die beschriebenen Messungen benutzten ICR-Spektrometers,

Fig. 2 ein Diagramm des transienten Signals von N_2^+ -Ionen,

Fig. 3 ein Diagramm der Resonanzfrequenzen von N_2^+ -Ionen in Abhängigkeit von den an die Ionenfalle angelegten Potentialen,

Fig. 4 Tabellen mit nach der Erfindung bestimmten Massen/Ladungs-Verhältnissen für verschiedene Ionenarten mit bekannten Massen/Ladungs-Verhältnissen.

Die nachstehend beschriebenen Messungen wurden mit einem Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometer mit Fourier-Transformation durchgeführt, wie es von M. Allemann et al in Chem. Phys. Let. 75 (1980) 328 beschrieben worden ist. Es wurde ein supraleitender 4,7 T-Magnet mit weiter Bohrung benutzt. Die genaue magnetische Feldstärke wurde mit einer NMR-Sonde gemessen. Es wurde eine nahezu kubische Ionenfalle mit einem Volumen von etwa 27 cm^3 benutzt. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, musste diese Falle sehr sorgfältig gereinigt werden. Alle Messungen wurden bei einem Gesamtdruck von etwa $1,5 \times 10^{-8}$ Torr durchgeführt. Zur Feststellung der Abhängigkeit der Resonanzsignale von den an die Ionenfalle angelegten Spannungen wurden beide Spannungen gleichzeitig geändert. Den grundsätzlichen Aufbau der Ionenfalle mit Anschluss eines Senders T sowie eines Empfängers R sowie die Richtung des angelegten Magnetfeldes B ist in Fig. 1 schematisch veranschaulicht.

Das bei einem solchen ICR-Spektrometer am Empfänger beobachtete Signal für kohärent angeregte N_2^+ -Ionen, deren Massen/Ladungs-Verhältnis 28 beträgt, ist in Fig. 2 dargestellt. Die erwartete Amplitudenmodulation ist ausgeprägt und ergibt nach der Fourier-Transformation eine Hauptlinie mit zwei Seitenbändern im Abstand $\Delta\omega = \omega_R - \omega_{\text{eff}} = \omega_{\text{eff}} - \omega_L$, wenn ω_R die Frequenz des oberen und ω_L die Frequenz des unteren Seitenbandes ist.

Die gleichen Seitenbänder wurden auch beim Betrieb des Spektrometers mit schneller Abtastung beobachtet. Experimente mit Gasmischungen im m/q -Bereich von 18 bis 170 haben gezeigt, dass die Differenzfrequenzen $\Delta\omega$ nicht von dem Ladungs/Massen-Verhältnis abhängen. Die Intensitäten der Seitenbänder betragen gewöhnlich weniger als 5% der Intensität der Hauptlinie und nehmen leicht mit der Gesamtzahl der Ionen in der Zelle zu. Als typisches Beispiel sind die Hauptlinien und Seitenbänder von N_2^+ -Ionen in Fig. 3 dargestellt. Die Auflösung beträgt $1,5 \times 10^6$, bezogen auf die Linienbreite in halber

Höhe. Die Abhängigkeit des Abstandes $\Delta\omega$ der Seitenbänder von der Hauptlinie von der Differenz der an die Ionenfalle angelegten Spannungen, nämlich $V_t - V_0$, ergibt sich ebenfalls aus Fig. 3. Es ist erkennbar, dass das rechte Seitenband seine Position nicht ändert.

Um einen Vergleich zwischen dem Experiment und der Theorie zu gestatten, wurden die Koeffizienten α , β und λ berechnet. Für die verwendete Zelle ergab sich $\alpha = 1,574$, $\beta = 2,999$ und $\lambda = 1,425$. Es lassen sich dann die Werte k_{exp} und k_{theor} vergleichen, die wie folgt definiert sind und identisch sein sollten:

$$k_{\text{exp}} = \frac{\Delta\omega}{(V_t - V_0)} \quad (13)$$

$$k_{\text{theor}} = \frac{2(d\lambda)^{1/2}}{a^2 B} = 88,9 \text{ Hz/V} \quad (14)$$

Die in Fig. 5 dargestellte Tabelle 1 zeigt, dass eine gute Übereinstimmung erzielt wird.

Zur Berechnung der genauen Massen wurde das Magnetfeld innerhalb der Vakuumkammer an der Stelle der ICR-Zelle unter Berücksichtigung der Korrekturen, die von J. M. Pendleburg in Rev. Sci. Instrum. 50 (1979) 535 vorgeschlagen worden sind, zu $B = 4,695\,957 \text{ T}$ bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse im Bereich der Massen/Ladungs-Verhältnisse von 18 bis 170 wurden mit den berechneten Massen durch Addition der Atommassen und Subtraktion der Elektronenmassen berechnet und in Spalte 1 der in Fig. 5 dargestellten Tabelle 2 angegeben. Die Differenz zwischen den nach Gleichung (10) experimentell ermittelten und den berechneten Werten beträgt etwa 60 ppm im unteren Massenbereich und etwa 70 ppm bei m/q -Werten im Bereich von 170 (siehe Tabelle 2, Spalten 2 und 3). Eine bessere Übereinstimmung wird erhalten, wenn B und ω_{cor} als freie Parameter gewählt und nach der Methode der kleinsten Quadrate aus einer Anzahl experimenteller Daten bestimmt werden. Das Ergebnis auf dieser Basis erhaltener, experimenteller Daten ist in Spalte 4 der Tabelle 2 angegeben. Diese Daten sind nun in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten in dem untersuchten Massenbereich. Der mittlere Fehler beträgt nur 1,5 ppm, obwohl für die Eichung nur zwei Parameter verwendet wurden.

Es wurden die gleichen Versuche einige Tage später wiederholt, um die Stabilität des Instrumentes zu untersuchen. Der Satz der Parameter wurde für das erste Experiment in der beschriebenen Weise optimiert und dazu benutzt, die experimentellen Massenwerte für das zweite Experiment zu berechnen. Der Satz der Parameter war noch immer brauchbar, und es stieg der mittlere Fehler nur leicht auf 2 ppm an.

Diese Ergebnisse können mit den oben erwähnten Ergebnissen von Ledford et al verglichen werden, der für sein mit einem Elektromagneten ausgestattetes Instrument eine Eichfunktion mit drei Parametern benutzte, die ein m^4 -Glied enthielt. Sie erhielten lediglich eine Genauigkeit von 3 ppm in dem sehr kleinen Massenbereich $m/q = 117$ bis 135.

Die durchgeführten Experimente bestätigen, dass bei einer Eichung unter Verwendung von zwei Parametern die durch Messen von ω_R oder ω_{eff} gewonnenen Eichkurven nur sehr geringen zeitlichen Schwankungen unterliegen, so dass solche genauere Eichungen nur in Abständen von mehreren Tagen bis einigen Wochen wiederholt zu werden brauchen.

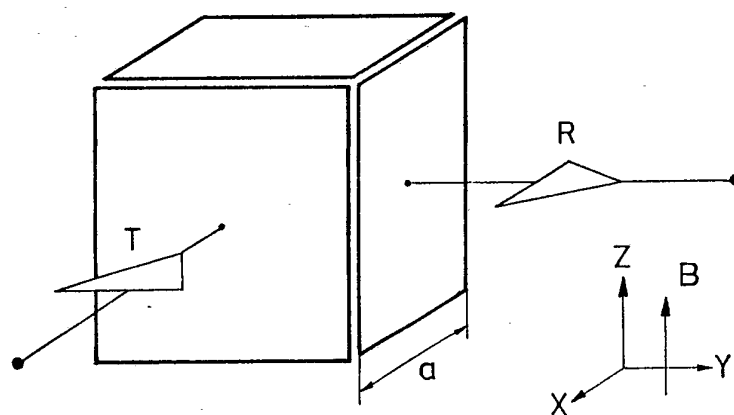


Fig. 1

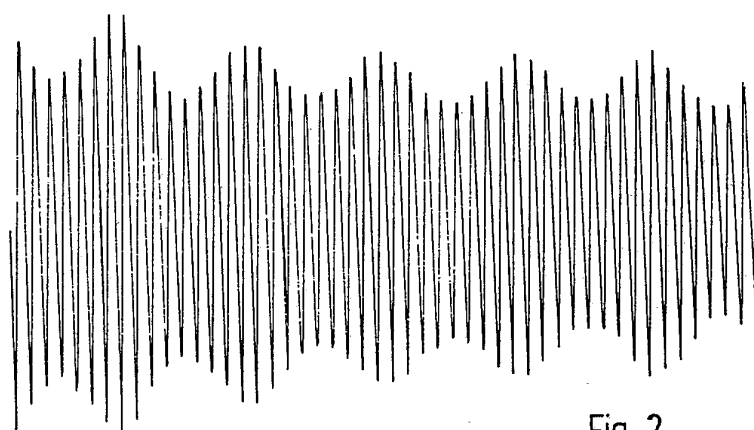


Fig. 2

10ms

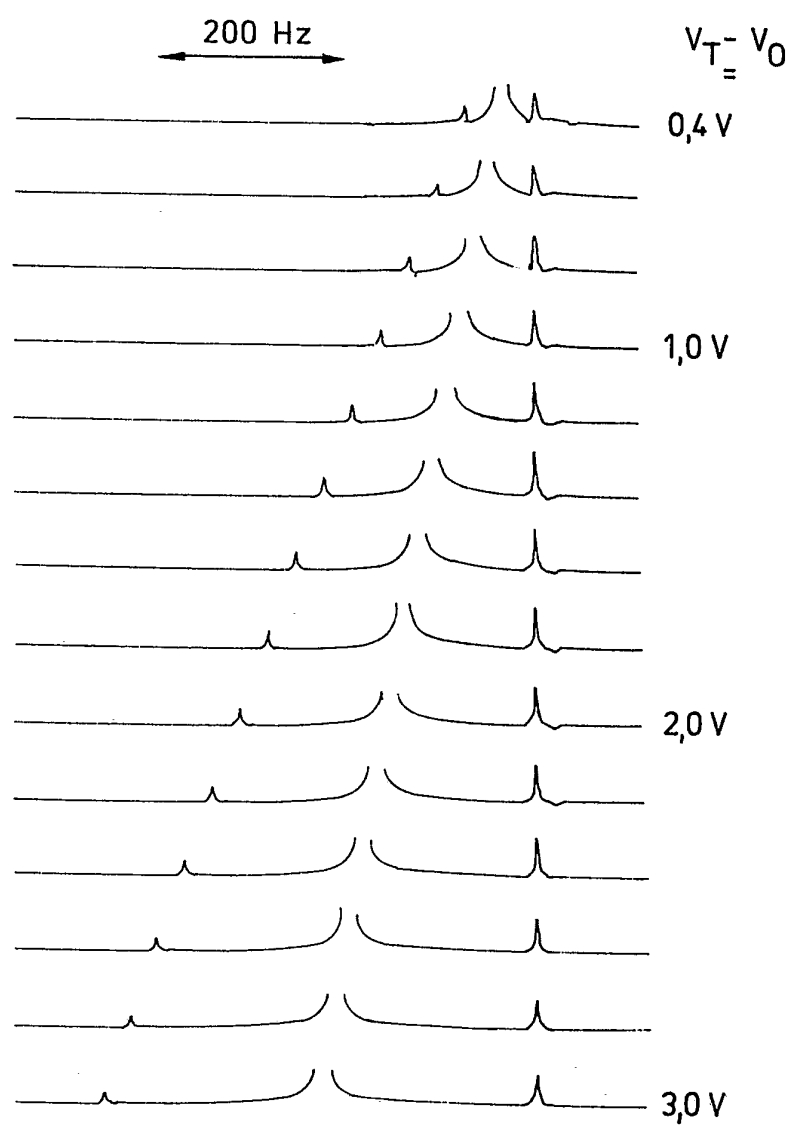


Fig. 3

Tabelle 1

Ion	m/q	$k_{\text{exp}}^{\text{a)}$ [Hz/V]	$\frac{k_{\text{exp}} - k_{\text{theor}}}{k_{\text{theor}}} \cdot 100\%$
H_2O^+	18	90.4	+ 1.7
N_2^+	28	88.8	- 0.1
C_2Cl_4^+	166	89.4	+ 0.7

a) nach der Methode der kleinsten Quadrate aus zehn Werten erhalten

Tabelle 2

berechn. Masse	exper. Masse	Fehler	exper. Masse	Fehler
[AMU]	[AMU]	[ppm]	[AMU]	[ppm]
18.01002	18.01113	-61.5	18.01003	-.7
28.00560	28.00734	-61.9	28.00562	-.6
46.96831	46.97127	-62.9	46.96834	-.6
48.96535	48.96836	-61.4	48.96530	1.0
81.93716	81.94254	-65.6	81.93728	-1.4
83.93421	83.93959	-64.1	83.93419	.2
93.93716	93.94319	-64.2	93.93711	.6
95.93421	95.94023	-62.8	95.93401	2.1
97.93125	97.93799	-68.9	97.93162	-3.8
128.90602	128.91446	-65.5	128.90587	1.2
130.90306	130.91166	-65.7	130.90293	1.0
132.90010	132.90928	-69.1	132.90039	-2.2
163.87487	163.88558	-65.3	163.87436	3.1
165.87191	165.88300	-66.8	165.87162	1.8
167.86896	167.88084	-70.8	167.86930	-2.1
169.86600	169.87807	-71.0	169.86638	-2.2

Fig. 4