



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2009 004 398 A1** 2009.07.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 004 398.5**

(22) Anmeldetag: **08.01.2009**

(43) Offenlegungstag: **09.07.2009**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 27/62** (2006.01)

G01N 27/64 (2006.01)

H01J 49/26 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2008-001651 08.01.2008 JP

(71) Anmelder:

Rigaku Corp., Akishima-shi, Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Rau, Schneck & Hübner Patent- und
Rechtsanwälte, 90402 Nürnberg**

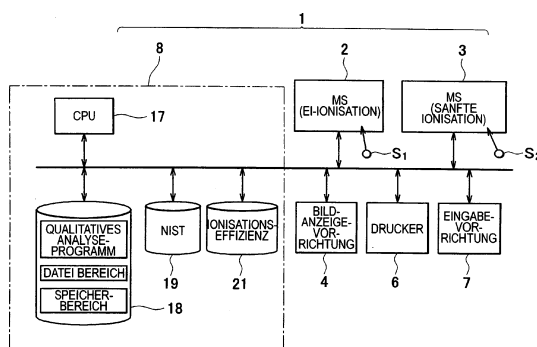
(72) Erfinder:

**Arii, Tadashi, Akishima-shi, Tokio, JP; Matsumoto,
Kyoji, Akishima-shi, Tokio, JP; Otake, Satoshi,
Akishima-shi, Tokio, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Gasanalyse-Verfahren sowie Gasanalyse-Vorrichtung**

(57) Zusammenfassung: Ionen, die in einem EI-Vorgang aus einem ersten Gas gewonnen wurden, werden einer Massenanalyse unterzogen, um Ionen-Intensitäten zu ermitteln, die in einer ersten Datei abgelegt werden, und Ionen, die in einem sanften Ionisations-Vorgang aus einem zweiten Gas mit derselben Konzentration von Bestandteilen wie das erste Gas gewonnen wurden, werden einer Massenanalyse unterzogen, um Ionen-Intensitäten zu ermitteln, die in einer zweiten Datei abgelegt werden, und Molekulargewichte werden anhand der Eltern-Ionen aus den Messdaten der sanften Ionisation ermittelt. Ein zu dem ermittelten Molekulargewicht gehörendes Massenspektrum wird aus einer NIST-Datenbank ausgelesen, und die in der ersten Datei abgelegten Ionen-Intensitäts-Daten werden mit den ausgelesenen NIST-Daten verglichen, und molekulare Bestandteile des ersten Gases werden anhand der Vergleichs-Ergebnisse ermittelt. Durch effektive Nutzung der Messdaten von sowohl der Massenanalyse mittels des EI-Vorgangs als auch der Massenanalyse mittels des sanften Ionisations-Vorgangs kann eine qualitative Analyse eines Gasgemischs mit hoher Präzision in Echtzeit durchgeführt werden.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Gasanalyse-Verfahren sowie eine Gasanalyse-Vorrichtung, mit denen qualitative Analysen als Verfahren zum Nachweis der in einem Gasgemisch enthaltenen Gasbestandteile durchgeführt werden können.

[0002] Es ist ein Verfahren zur qualitativen Analyse bekannt, das mit einem Massenanalyse-Vorgang auf Grundlage der Elektro-Stoß-Ionisation (nachfolgend EI) sowie einer Bibliothekssuchmaschine arbeitet. Bei diesem Verfahren wird eine Gasprobe in einem EI-Vorgang ionisiert, und die Ionen werden zur Messung der Ionen-Intensitäten gemäß ihres jeweiligen Masse-zu-Ladung-Verhältnisses (m/z) getrennt, so dass ein Massenspektrum erzeugt wird. Bei dem Massenspektrum handelt es sich um einen Graphen, wobei die Abszisse das Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) und die Ordinate die Ionen-Intensität angibt.

[0003] Nachfolgend werden die Messdaten der auf der Grundlage der EI ermittelten Massenspektren auch als EI-Messdaten bezeichnet.

[0004] Das so erzeugte Massenspektrum wird mit Hilfe einer Bibliothekssuchmaschine, die eine Referenzdatenbank wie z. B. die des NIST (National Institute of Standards and Technology) umfasst, identifiziert, d. h. die Bezeichnung einer Substanz wird anhand des ermittelten Massenspektrums bestimmt. Genauer gesagt wird eine Vielzahl der in der Referenzdatenbank gespeicherten Massenspektrendaten einzeln durch einen Profilabgleich mit den jeweiligen EI-Messdaten verglichen, um so die Bezeichnung der Substanz zu bestimmen.

[0005] Zur Ionisation von Gas benötigt der EI-Vorgang eine relativ hohe Energie von beispielsweise 70 eV. Daher ist der EI-Vorgang bei der Ionisation nicht auf bestimmte Arten von Gas beschränkt, sondern ist für beinahe alle flüchtigen Verbindungen geeignet. Werden in dem EI-Vorgang die molekularen Bestandteile des Gases mit einer hohen Energie von 70 eV beaufschlagt, so findet man sowohl Fragment-Ionen aufgrund einer Fragmentierung der im Gas enthaltenen Elternmoleküle als auch Ionen (d. h. Eltern-Ionen), die auf Grundlage der Elternmoleküle erzeugt werden. Die Fragment-Ionen spielen eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der Struktur der gasbildenden Moleküle. Eine Vielzahl der in der Referenzdatenbank gespeicherten Massenspektren entspricht jedoch Gasen mit jeweils nur einem einzigen Bestandteil. Handelt es sich bei dem mittels der qualitativen Analyse zu untersuchenden Gas um ein Gasgemisch aus einer Vielzahl von molekularen Bestandteilen, so kommt es bei der Abfrage mittels der Bibliothekssuchmaschine zu dem Problem, dass das erzeugte Fragment-Ion ein Stör-Ion darstellt, welches

die Identifizierung der Bestandteile erschwert, so dass eine hochpräzise qualitative Analyse nicht möglich ist.

[0006] Zur Analyse eines solchen Gasgemischs wurde bislang eine qualitative Analyse, z. B. mittels eines in [Fig. 14](#) dargestellten Gaschromatographie-Massenanalyse-Verfahrens (GC/MS), vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren wird das Gasgemisch in einer Falle gesammelt und dann mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) auf einer Zeitreihenbasis in eine Vielzahl von beispielsweise drei Gasbestandteilen A, B und C zerlegt.

[0007] Anschließend werden die Gas-Bestandteile nacheinander in eine Massenanalyse-Vorrichtung (MS) eingeleitet. Die Gase werden deshalb in der Falle gesammelt, da die nächste Gasprobe nicht während des Zeitraums (zwischen einigen Minuten und ca. zehn Minuten) eingeleitet werden kann, in dem die Trennung durch den GC erfolgt.

[0008] In der Massenanalyse-Vorrichtung werden die entsprechenden Schritte des EI-Vorgangs durchgeführt, nämlich Ionen-Trennung und Messung der Ionen-Intensität; anschließend werden Massenspektren der jeweiligen zerlegten Gas-Bestandteile A, B und C gemessen. Konstruktionsgemäß umfasst eine an einem letzteren Teil der Massenanalyse-Vorrichtung (MS) vorgesehene Vorgangs-Verarbeitungs-Einrichtung einen Computer und übernimmt, wie in [Fig. 15](#) dargestellt, die Steuerung. Die Vorgangs-Verarbeitungs-Einrichtung speichert also EI-Messdaten (d. h. Massenspektren) der jeweiligen Gas-Bestandteile A, B und C in einem Speicher und kann ein beliebiges hiervon auswählen. Anschließend vergleicht die Vorgangs-Verarbeitungs-Einrichtung die ausgewählten EI-Messdaten mit den von der NIST-Datenbank ausgelesenen Referenzdaten (d. h. Massenspektren) im Hinblick auf das m/z (Masse-zu-Ladung-Verhältnis) und die Ionen-Intensität, bestimmt die Bezeichnungen von Substanzen der EI-Messdaten und legt diese im Speicher ab. Für die anderen Gas-Bestandteile B, C führt die Vorrichtung die Verarbeitung ebenfalls durch und identifiziert anhand der im Speicher gespeicherten Substanzbezeichnungen schließlich die in dem Gasgemisch enthaltenen Gas-Bestandteile.

[0009] Das oben genannten GC/MS ist in der Lage, die Gas-Bestandteile korrekt zu identifizieren, da ein von einem Eltern-Ion stammendes Fragment-Ion niemals mit einem von einem anderen Eltern-Ion stammenden Fragment-Ion überlappt. Handelt es sich bei dem Gasgemisch jedoch beispielsweise um eine unbekannte Komponenten-Probe, die von einer Probe freigesetzt wurde, so kann das freigesetzte Gas nicht in Echtzeit analysiert werden, da Gase in der Falle gesammelt werden müssen. Ein weiteres Hindernis, das der Analyse mit Hilfe des GC/MS entgegensteht,

ist u. a. die Wärmeinstabilität von Radikale beinhaltenden, instabilen Gas-Bestandteilen.

[0010] Der Begriff „Echtzeitanalyse“ bezeichnet in diesem Zusammenhang Folgendes:

- direkte Analyse eines von einer Gasquelle freigesetzten Gases, z. B. einer Probe usw., wobei es im Laufe der Zeit zu einer Änderung der Bestandteile, des Verhältnisses der Bestandteile des Gases (d. h. der Konzentration) o. ä. kommt;
- gleichzeitige oder sofortige Analyse des Gases;
- Analyse des Gases ohne vorherige Sammlung;
- Analyse des Gases ohne einen weiteren Sekundärprozess; oder
- Analyse des Gases nach Freisetzung desselben in einem Zustand von gleichbleibendem Inhalt und Verhältnis der Bestandteile.

[0011] Es sind Ionisationen bekannt, z. B. chemische Ionisation, Photoionisation usw., die das Auftreten von Fragment-Ionen, einem möglichen Nachteil der EI, unterdrücken können. Diese Ionisationen werden mitunter auch als sanfte Ionisation bezeichnet, da sie das Auftreten von Fragment-Ionen unterdrücken können. Bei der sanften Ionisation kann jeder in einem Gasgemisch enthaltene Gas-Bestandteil für jedes Molekül-Ion in Echtzeit identifiziert werden, da nur molekulare Gas-Bestandteile selektiv ionisiert und beobachtet werden können. Eine Massenanalyse auf Grundlage der sanften Ionisation kann jedoch nur Informationen über Molekül-Ionen liefern, so dass Bestandteile mit derselben Ionen-Masse nicht voneinander unterschieden werden können. Weiterhin bieten die Ergebnisse der Massenanalyse auf Grundlage der sanften Ionisierung keine Strukturinformation bezüglich der Fragment-Ionen, so dass eine präzise qualitative Analyse nicht immer stattfinden kann.

[0012] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben bereits eine Massenanalyse-Vorrichtung vorgeschlagen, die die Funktionen sowohl des EI-Vorgangs als auch der sanften Ionisation aufweist. Eine solche Massenanalyse-Vorrichtung wird beispielsweise in der PCT-Veröffentlichung WO 2007/108211 (S. 20-48, [Fig. 1](#)) offenbart. Die PCT-Veröffentlichung WO 2007/108211 bietet eine ausführlichere Beschreibung einer Methode zur sowohl einzelnen als auch gleichzeitigen Durchführung des EI-Vorgangs und der sanften Ionisierung. Zusätzlich geht sie kurz auf den Vorteil ein, dass sowohl die EI-Messdaten als auch die Messdaten der sanften Ionisierung geliefert werden. Sie lehrt jedoch nicht, wie die EI-Messdaten und die Messdaten der sanften Ionisation in der qualitativen Analyse von Gasgemischen und anderen Gasanalyse-Verfahren angewendet werden können.

[0013] Handelt es sich bei dem Analyseobjekt um ein Gasgemisch, so kann, wie oben beschrieben, bei einer Methode auf Grundlage des EI-Vorgangs und

der Bibliothekssuche eine qualitative Analyse aufgrund der Überlappung von Fragment-Ionen nicht mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Zudem kann bei den auf der sanften Ionisation, z. B. einem PI-Verfahren, basierenden Messungen eine qualitative Analyse von Gasgemischen ebenfalls nicht mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden, da in einem Bereich von überlappenden Ionen-Spitzen keine Identifizierung der molekularen Bestandteile stattfinden kann. Bei der qualitativen Analyse von Gasgemischen mittels GC/MS kann ebenfalls keine Echtzeitanalyse durchgeführt werden, obwohl die Genauigkeit der qualitativen Analyse erhöht ist.

[0014] Dementsprechend ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Gasanalyse-Verfahren sowie eine Gasanalyse-Vorrichtung bereitzustellen, mit denen eine hochpräzise qualitative Analyse von Gasgemischen in Echtzeit durch eine effektive Nutzung von Messdaten von sowohl der Massenanalyse mittels des EI-Vorgangs als auch der Massenanalyse mittels der sanften Ionisierung durchgeführt werden kann.

[0015] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben sich bemüht, die Analysegenauigkeit bei der Durchführung qualitativer Analysen von Gasgemischen in Echtzeit zu erhöhen. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, dass durch die Kombination der mit dem sanften Ionisations-Vorgangs erzielten Analyse-Ergebnisse mit der anhand des EI-Vorgangs durchgeführten Analyse eine Steigerung der Analysegenauigkeit und gleichzeitig eine Analyse in Echtzeit erreicht werden kann.

[0016] Bei dem Gasanalyse-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein Gasanalyse-Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen eines ersten Gases, umfassend einen ersten Massenanalyse-Schritt zur Messung einer Intensität von mittels eines Elektro-Stoß-Ionisations-Vorgangs aus dem ersten Gas erzeugten Ionen, einen zweiten Massenanalyse-Schritt zur Messung einer Intensität von mittels eines sanften Ionisations-Vorgangs aus einem zweiten Gas erzeugten Ionen, wobei das zweite Gas die gleiche Konzentration von Bestandteilen aufweist wie das erste Gas, einen Molekulargewichts-Bestimmungs-Schritt anhand der im zweiten Massenanalyse-Schritt ermittelten Daten zur Bestimmung der Molekulargewichte zur Auslesung von zu den in dem Molekulargewichts-Bestimmungs-Schritt ermittelten molekularen Bestandteile gehörenden Massenspektren auf Grundlage des Eltern-Ions, einen Referenzdaten-Auslese-Schritt aus einer Referenzdatenbank, in der Massenspektren von Verbindungen für jede Verbindung gespeichert sind, wobei die Verbindungen jeweils durch Elektro-Stoß-Ionisation angeregt wurden, sowie einen Vergleichs-Schritt zum Vergleich der in dem ersten Massenanalyse-Schritt ermittelten Ionen-Intensitäts-Daten mit den

in dem Referenzdaten-Auslese-Schritt ausgelesenen Daten, wobei Bestandteile des ersten Gases auf Grundlage des im Vergleichs-Schritt ermittelten Vergleichs-Ergebnisses bestimmt werden.

[0017] In der oben beschriebenen Ausführung handelt es sich bei dem ersten Gas um ein Gas, das einer qualitativen Analyse unterzogen werden wird, und bei dem zweiten Gas um ein Referenzgas, das zur Erhöhung der Genauigkeit der qualitativen Analyse herangezogen wird. Bei dem ersten Gas und auch bei dem zweiten Gas kann es sich um Gase handeln, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten von einer Probe freigesetzt wurden, oder um Gase, die während einer vorbestimmten Zeitspanne zu unterschiedlichen Zeitpunkten abwechselnd von einer Probe freigesetzt wurden, oder um Gase, die von unterschiedlichen Proben freigesetzt wurden, wobei die Proben durch Teilung einer einzelnen Probe entstanden sind, oder um Gase, die von unterschiedlichen Proben mit derselben Molekularstruktur freigesetzt wurden.

[0018] Gemäß eines Gasanalyse-Verfahrens der vorliegenden Erfindung sind die molekularen Bestandteile eines ersten und eines zweiten Gases gleich, und somit entscheiden wir, dass der Vorgang folgendermaßen durchgeführt wird: Ermittlung von EI (Elektro-Stoß-Ionisation)-Messdaten in einem ersten Massenanalyse-Schritt, Ermittlung von Messdaten der sanften Ionisation in einem zweiten Massenanalyse-Schritt, Bestimmung der Molekulargewichte der molekularen Bestandteile des zweiten Gases anhand der Messdaten der sanften Ionisation, Eingrenzung der auf den Molekulargewichten basierenden Referenzdaten (MIST-Daten usw.) zur Beseitigung unnötiger Daten, sowie ein anschließender Vergleich der Referenzdaten mit den EI-Messdaten zur Identifizierung der Substanz-Bezeichnungen der molekularen Bestandteile des ersten Gases, anders ausgedrückt zur Durchführung einer qualitativen Analyse des ersten Gases. Somit besteht keine Notwendigkeit mehr, alle Daten eines riesigen Datenvolumens, wie beispielsweise die NIST-Daten, abzugleichen, so das dementsprechend eine präzise qualitative Analyse in einem kurzen Zeitraum durchgeführt werden kann. Zudem lassen sich die für den Vergleich benötigte Speicherkapazität und Berechnungszeit stark reduzieren.

[0019] In einem Gasanalyse-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung können

- (1) in einem Molekulargewichts-Bestimmungsschritt die Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen bestimmt werden,
- (2) in einem Referenzdaten-Auslese-Schritt die zu den jeweiligen Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen gehörenden Massenspektren ausgelesen werden,
- (3) in einem Vergleichs-Schritt diese zahlreichen Massenspektren zu kombinierten Massenspekt-

ren kombiniert werden, und die im ersten Massenanalyse-Schritt ermittelten Ionen-Intensitäts-Daten können mit den kombinierten Massenspektren verglichen werden.

[0020] Weiterhin können in einem Gasanalyse-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung

- (1) in einem Molekulargewichts-Bestimmungsschritt die Molekulargewichte von einer Vielzahl von Eltern-Ionen gemessen werden,
- (2) in einem Referenzdaten-Auslese-Schritt die Massenspektren entsprechend der jeweiligen Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen ausgelesen werden,
- (3) im Vergleichs-Schritt die ausgelesenen Massenspektren einzeln mit den im ersten Massenanalyse-Schritt ermittelten Ionen-Intensitäts-Daten verglichen werden.

[0021] In diesem Fall kann eine Vielzahl von Massenspektren in steigender Reihenfolge der Molekulargewichte abgeglichen werden; weiterhin sollen die zu den jeweiligen Molekulargewichten gehörenden Massenspektren nach den einzelnen Vergleichen von den Ionen-Intensitäts-Daten vor den Vergleichen subtrahiert werden.

[0022] Im Allgemeinen führt ein Suchalgorithmus für Massenspektren Profilabgleiche anhand von Signalen mit einer hohen Ionen-Intensität und Signalen mit hohen Molekulargewichten durch. Falls es sich bei dem Analyseobjekt um Gasgemische handelt, so wird es dementsprechend schwerer, Bestandteile mit niedrigen Molekulargewichten von Fragmenten großer Moleküle zu unterscheiden, wodurch eine qualitative Analyse erschwert wird. Da Informationen in Bezug auf Bestandteile mit geringer Masse durch die sanfte Ionisation ermittelt werden können, ist es somit sicher möglich, diese Information zur Suche von Bestandteilen mit geringer Masse zu nutzen, die sonst während der Suche kaum erfasst wurden, indem die Suche nach Bestandteilen mit geringer Masse zu einem früheren Zeitpunkt als die nach anderen Bestandteilen begonnen wird.

[0023] In einem Gasanalyse-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung soll das Intensitäts-Verhältnis zwischen einer Vielzahl von Eltern-Ionen untereinander anhand von Daten der sanften Ionisation bestimmt, und die aus der Referenzdatenbank ausgelesenen Massenspektren mit den jeweiligen Ionen-Intensitäts-Verhältnissen multipliziert werden. Ein Ionen-Intensitäts-Verhältnis bezeichnet ein Konzentrations-Verhältnis der jeweiligen molekularen Bestandteile zu dem gesamten Gasgemisch. Da die Daten der Bibliotheks-Spektren (z. B. die Referenzdatenbank) in Bezug auf ihre Ionen-Intensitäten standardisiert sind, werden keine tatsächlichen Intensitäts-Faktoren in den Vergleichs- und Subtraktions-Schritt mit einbezogen. Die qualitative Wahr-

scheinlichkeit kann gesteigert werden, indem anhand den Messdaten der sanften Ionisation Informationen bezüglich der Menge des freigesetzten Gases ermittelt werden, welche dann dem Suchalgorithmus hinzugefügt werden.

[0024] Bei einem Gasanalyse-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung sollen Ionisations-Effizienzen von Verbindungen aus molekularen Bestandteilen, die anhand von Messdaten der sanften Ionisation ermittelt wurden, aus einer Ionisations-Effizienz-Datenbank ausgelesen werden, wobei diese durch die Speicherung der Ionisations-Effizienzen für die jeweiligen Molekulargewichte der Verbindungen erstellt wurde, und die Massenspektren jedes aus der Referenzdatenbank ausgelesenen molekularen Bestandteils mit den zu den jeweiligen Molekulargewichten gehörenden Ionisations-Effizienzen multipliziert werden. Nach der Multiplikation sollen die Referenzdaten mit den EI-Messdaten verglichen werden.

[0025] Bei einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung handelt es sich um eine Gasanalyse-Vorrichtung zur Bestimmung von Bestandteilen eines ersten Gases, umfassend:

- (1) ein erstes Massenanalyse-Mittel, das das erste Gas durch Elektro-Stoß-Ionisation ionisiert, das Ionen für jedes m/z trennt und die Intensität des Ions für jedes m/z misst,
- (2) ein zweites Massenanalyse-Mittel, das durch einen sanften Ionisations-Vorgang ein zweites Gas ionisiert, das die gleiche Konzentration von Bestandteilen aufweist wie das erste Gas, das Ionen für jedes m/z trennt und die Intensität des Ions für jedes m/z misst,
- (3) ein Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel, das Molekulargewichte auf Basis eines Eltern-Ions anhand der mittels des zweiten Massenanalyse-Mittels ermittelten Daten bestimmt,
- (4) ein Referenzdaten-Auslese-Mittel, das aus einer Referenzdatenbank die zu den durch das Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel bestimmten Molekulargewichten gehörenden Massenspektren ausliest, wobei in der Referenzdatenbank Massenspektren von einem einzigen Bestandteil aufweisenden Verbindungen für jedes Molekulargewicht der Verbindungen gespeichert sind, wobei die Verbindungen durch Elektro-Stoß-Ionisation angeregt wurden, und
- (5) ein Ermittlungs-Mittel, das die durch das erste Masse-Analyse-Mittel bestimmten Ionen-Intensitäts-Daten mit den von dem Referenzdaten-Auslese-Mittel ausgelesenen Daten vergleicht und somit die Bestandteile des ersten Gases ermittelt.

[0026] In der oben beschriebenen Ausführung können das Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel, das Referenzdaten-Auslese-Mittel sowie das Ermittlungs-Mittel durch Funktionen realisiert werden, die beispielsweise mittels eines in der zentralen Steuer-

einheit und im Speicher eines Computers gespeicherten Programms umgesetzt werden können.

[0027] In einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung sind die molekularen Bestandteile eines ersten Gases und die molekularen Bestandteile eines zweiten Gases gleich. EI-Messdaten werden mittels eines ersten Massenanalyse-Mittels ermittelt und Messdaten der sanften Ionisation mittels eines zweiten Massenanalyse-Mittels. Anschließend werden die Molekulargewichte der molekularen Bestandteile des zweiten Gases mit dem Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel auf Grundlage der Messdaten der sanften Ionisation bestimmt. Dann werden die Referenzdaten (MIST-Daten usw.) mit dem Referenzdaten-Auslese-Mittel im Hinblick auf die ermittelten Molekulargewichte eingeschränkt, so dass unnötige Daten beseitigt werden. Nun werden die Referenzdaten und die EI-Messdaten mit dem Ermittlungs-Mittel miteinander verglichen, wodurch eine Identifizierung der Substanz-Bezeichnungen von molekularen Bestandteilen eines ersten Gases, anders ausgedrückt eine qualitative Analyse eines ersten Gases stattfindet. Durch die Kombination der oben genannten Struktur-Elemente besteht keine Notwendigkeit mehr, alle Daten eines riesigen Datenbestandes wie z. B. die NIST-Daten für einen Vergleich heranzuziehen, so dass dementsprechend eine präzise qualitative Analyse in einem kurzen Zeitraum durchgeführt werden kann. Zudem werden die für den Vergleich benötigte Speicherkapazität und Berechnungszeit stark reduziert.

[0028] In einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung

- (1) kann ein Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel die Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen bestimmen,
- (2) ein Referenzdaten-Auslese-Mittel die zu den jeweiligen Molekulargewichten der ermittelten Vielzahl von Eltern-Ionen gehörenden Massenspektren auslesen,
- (3) das Ermittlungs-Mittel deren zahlreiche Massenspektren zu kombinierten Massenspektren kombinieren und die mit dem ersten Massenanalyse-Mittel gemessenen Ionen-Intensitäts-Daten mit den kombinierten Massenspektren vergleichen.

[0029] Bei einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung kann

- (1) ein Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel die Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen bestimmen;
- (2) ein Referenzdaten-Auslese-Mittel die zu den jeweiligen Molekulargewichten der ermittelten Vielzahl von Eltern-Ionen gehörenden Massenspektren auslesen,
- (3) das Ermittlungs-Mittel die ausgelesenen Massenspektren einzeln mit den mit dem ersten Mas-

senanalyse-Mittel ermittelten Ionen-Intensitäts-Daten vergleichen. In diesem Fall

(4) soll das Ermittlungs-Mittel die ausgelesenen Massenspektren in aufsteigender Reihenfolge der Molekulargewichte vergleichen und die zu den jeweiligen Molekulargewichten gehörenden Massenspektren nach dem jeweiligen Vergleich von den Ionen-Intensitäts-Daten vor dem Vergleich subtrahieren.

[0030] In einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung soll das Ermittlungs-Mittel Intensitäts-Verhältnisse der zahlreichen, durch das erste Massenanalyse-Mittel ermittelten Eltern-Ionen untereinander bestimmen und die aus der Referenzdatenbank ausgelesenen Massenspektren mit den Ionen-Intensitäts-Verhältnissen multiplizieren.

[0031] Weiterhin kann bei einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung eine Ionisations-Effizienz-Datenbank erstellt werden, indem die Ionisations-Effizienzen der Verbindungen gemäß der jeweiligen molekularen Bestandteile gespeichert werden; außerdem soll das Ermittlungs-Mittel die zu den ermittelten molekularen Bestandteilen gehörenden Ionisations-Effizienzen aus der Ionisations-Ermittlungs-Datenbank auslesen und das jeweilige Massenspektrum der aus der Referenzdatenbank ausgelesenen Molekülbestandteile mit der zu dem jeweiligen molekularen Bestandteil gehörenden Ionisations-Effizienz multiplizieren.

[0032] In einem Gasanalyse-Verfahren und einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung wird, wie oben beschrieben, die riesige NIST-Datenmenge nicht direkt nach den durch Messungen ermittelten EI-Messdaten durchsucht, sondern in einem Zustand mit den EI-Messdaten verglichen, in dem die NIST-Daten vorab durch effektive Nutzung der anhand der PI-Messdaten ermittelten Molekulargewichts-Daten und der Anzahl der freigesetzten Gase eingeschränkt wurden. Somit sind die erzielten Ermittlungs-Ergebnisse sehr präzise, so dass die zur Berechnung herangezogene Datenanzahl und demzufolge die Speicherkapazität sowie die Berechnungszeit stark reduziert werden können.

[0033] Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von mehreren Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung.

[0034] [Fig. 1](#) zeigt ein Blockdiagramm einer Ausführungsform einer Gasanalyse-Vorrichtung, die mit einem Gasanalyse-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung arbeitet;

[0035] [Fig. 2A](#) und [Fig. 2B](#) zeigen Massenanalyse-Mittel als einen Hauptteil der Vorrichtung gemäß [Fig. 1](#), wobei [Fig. 2A](#) ein Massenanalyse-Mittel für

den EI-Vorgang und die [Fig. 2B](#) ein Massenanalyse-Mittel für das sanfte Ionisationsverfahren darstellt;

[0036] [Fig. 3](#) zeigt eine Ansicht eines beispielhaften Speicherinhalts einer Referenzdatenbank;

[0037] [Fig. 4](#) zeigt eine Ansicht eines beispielhaften Suchbildschirms auf Grundlage der Datenbank gemäß [Fig. 3](#);

[0038] [Fig. 5](#) zeigt eine Ansicht eines beispielhaften Speicherinhalts einer Ionisations-Effizienz-Datenbank;

[0039] [Fig. 6](#) zeigt ein Flussdiagramm einer Ausführungsform eines Gasanalyse-Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0040] [Fig. 7A](#) und [Fig. 7B](#) zeigen beispielhafte Messdaten, die während der Verarbeitung gemäß [Fig. 6](#) ermittelt wurden, wobei [Fig. 7A](#) EI-Messdaten und die [Fig. 7B](#) PI-Messdaten darstellt;

[0041] [Fig. 8A](#) und [Fig. 8B](#) zeigen Ansichten von beispielhaften Daten, die in der Datenbank gemäß [Fig. 3](#) in Form von Massenspektren gespeichert sind, wobei [Fig. 8A](#) das Massenspektrum von Benzol und [Fig. 8B](#) das Massenspektrum von Toluol darstellt;

[0042] [Fig. 9A](#) zeigt eine Ansicht eines Massenspektrums von Xylol, das in der Datenbank gemäß [Fig. 3](#) gespeichert ist, und [Fig. 9B](#) zeigt eine Ansicht eines kombinierten Massenspektrums, das während der Verarbeitung gemäß [Fig. 6](#) erzeugt wurde;

[0043] [Fig. 10](#) zeigt ein Flussdiagramm einer weiteren Ausführungsform eines Gasanalyse-Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0044] [Fig. 11](#) zeigt ein Blockdiagramm einer weiteren Ausführungsform einer Gasanalyse-Vorrichtung, die mit einem Gasanalyse-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung arbeitet;

[0045] [Fig. 12](#) zeigt eine Ansicht eines Massenanalyse-Mittels, das einen Hauptteil der Vorrichtung gemäß [Fig. 11](#) darstellt;

[0046] [Fig. 13](#) zeigt eine Ansicht einer weiteren Ausführungsform einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0047] [Fig. 14](#) zeigt eine Ansicht einer beispielhaften, herkömmlichen Gasanalyse-Vorrichtung;

[0048] [Fig. 15](#) zeigt ein Flussdiagramm einer beispielhaften Verarbeitung mit Hilfe der Vorrichtung gemäß [Fig. 14](#).

[0049] Erste Ausführungsform des Gasanalyse-Ver-

fahrens und der Gasanalyse-Vorrichtung:

Im Folgenden werden ein Gasanalyse-Verfahren und eine Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung anhand einer Ausführungsform beschrieben. Es wird darauf hingewiesen, dass die vorliegende Erfindung selbstverständlich nicht auf die Ausführungsform beschränkt ist. Außerdem wird in der folgenden Beschreibung Bezug auf Zeichnungen genommen, jedoch können Bestandteile in diesen Zeichnungen in Verhältnissen dargestellt sein, die sich von den tatsächlichen unterscheiden, so dass charakteristische Teile in einer Form dargestellt werden können, die ein leichtes Verständnis ermöglicht.

[0050] [Fig. 1](#) zeigt eine Ausführungsform einer Gasanalyse-Vorrichtung zur Durchführung eines Gasanalyse-Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Gasanalyse-Vorrichtung **1** umfasst ein EI-Massenanalyse-Mittel **2**, ein Mittel **3** zur sanften Massenanalyse, eine Bildanzeige-Vorrichtung **4**, einen Drucker **6**, eine Eingabe-Vorrichtung **7** sowie ein Steuergerät **8**. Die Bildanzeige-Vorrichtung **4** wird durch eine Flachbildschirm-Anzeige, z. B. eine Flüssigkristall-Anzeige, gebildet. Der Drucker **6** wird beispielsweise durch einen Drucker gebildet, der mit einem elektrostatischen Übertragungsverfahren arbeitet. Bei der Eingabe-Vorrichtung **7** kann es sich um eine Maus, eine Tastatur o. ä. handeln.

[0051] Wie in [Fig. 2A](#) dargestellt, umfasst die EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** beispielsweise eine Proben-Verarbeitungs-Einheit **10a**, eine Elektro-Stoß-Ionisations-Vorrichtung **9** (im Folgenden als EI-Vorrichtung bezeichnet), eine Ionen-Trennvorrichtung **11a**, eine Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12a** sowie ein MS-Steuergerät **13**, das in der Lage ist, diese anzusteuern. Die Proben-Verarbeitungs-Einheit **10a** weist eine beliebige Struktur auf, so dass eine Probe fixiert angeordnet werden kann, und umfasst weiterhin einen Temperaturregler im Bereich von der Stelle, an der die Probe angeordnet ist. Der Temperaturregler weist ein Heiz- sowie bedarfsweise ein Kühlelement auf, so dass die Temperatur einer Probe S1 gemäß einem vorbestimmten Programm erhöht bzw. bedarfsweise gesenkt werden kann. In der vorliegenden Ausführungsform handelt es sich bei dem Gas, das aus der Probe S1 freigesetzt wird, um ein Testobjekt der Gasanalyse.

[0052] Bei der EI-Vorrichtung **9** handelt es sich um eine Vorrichtung zur Ionisation von Molekülen, die ein darin eingeleitetes Gas bilden. Die EI-Vorrichtung **9** arbeitet z. B. mit einer Technik zur Erzeugung von Ionen, bei der Elektronen gegen Moleküle geschleudert werden, so dass Elektronen von den Molekülen freigesetzt werden. Elektrischer Strom wird z. B. durch einen Glühdraht geleitet, so dass Elektronen, die gegen die Moleküle geschleudert werden sollen, als thermische Elektronen aus dem Glühdraht entnommen werden können. Ein Ion, das einem Molekül

zugehört, kann als Eltern-Ion bezeichnet werden. Moleküle werden gespalten, wenn Elektronen gegen die Moleküle geschleudert werden, so dass sowohl Fragment-Ionen als auch Eltern-Ionen in einem breiten m/z Bereich (Masse-zu-Ladung-Verhältnis) erzeugt werden. Die Eltern-Ionen liefern Informationen bezüglich der Molekulargewichte der Moleküle, aus denen ein Gas besteht, und die Fragment-Ionen liefern Informationen über die Struktur der Moleküle.

[0053] Die Ionen-Trenn-Vorrichtung **11a** ist eine Vorrichtung, die erzeugte Ionen für jedes Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) trennt, so dass diese zur Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12a** geleitet werden können, und die Ionen für jede Masse mittels eines elektrischen Feldes oder eines Magnetfeldes trennt. Bei einer Vorrichtung mit einem elektrischen Feld kann es sich um eine Quadrupol-Ionen-Trenn-Vorrichtung handeln, die vier stabförmige Elektroden aufweist, die parallel zueinander ausgerichtet sind, und die Ionen für jede Masse mit Hilfe von daran angelegten Steuerspannungen trennt.

[0054] Die Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12a** ist mit einem Elektronen-Vervielfacher ausgestattet, der Elektronen aussendet, wenn eine Spannung an ihn angelegt wird. An einem Ausgangsanschluss der Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12a** wird eine Ionen-Intensität für jedes Masse-zu-Ladung-Verhältnis ausgegeben. Ein Massenspektrum zeigt die Verhältnisse zwischen diesen in Form eines Graphen. Die EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** liefert Massenspektren als Messergebnisse, die Spitzen von Eltern-Ionen und Spitzen von Fragment-Ionen enthalten.

[0055] Wie in [Fig. 2B](#) dargestellt, umfasst das Mittel **3** zur sanften Massenanalyse gemäß [Fig. 1](#) beispielsweise eine Proben-Verarbeitungs-Einheit **10b**, eine Vorrichtung **14** zur sanften Ionisation, eine Ionen-Trenn-Vorrichtung **11b**, eine Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12b** sowie ein MS-Steuergerät **16**, das diese ansteuert. Die Ionen-Trenn-Vorrichtung **11b** und die Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12b** sind genauso aufgebaut wie die Ionen-Trenn-Vorrichtung **11a** und die Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12a**, die in der EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** eingesetzt werden.

[0056] Analog zu der Proben-Verarbeitungs-Einheit **10a** der EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** weist die Proben-Verarbeitungs-Einheit **10b** eine beliebige Struktur auf, in der Proben fixiert angeordnet werden können, und weist weiterhin einen Temperaturregler in dem Bereich auf, an der die Probe angeordnet ist. Der Temperaturregler weist ein Heiz- und bedarfsweise ein Kühlelement auf, so dass Temperaturen der Probe S2 gemäß einem vorbestimmten Programm erhöht und bedarfsweise gesenkt werden können.

Bei normalen Messungen besteht die Probe S2 aus derselben Substanz wie die Probe S1. Ebenso wird das Temperaturerhöhungs- und -senkungsprogramm mittels des Temperaturreglers so ausgeführt, dass es genau mit dem Programm in der Proben-Verarbeitungseinheit **10a** der EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** übereinstimmt. Das heißt, die Temperaturen der beiden Proben werden so gesteuert, dass bei Auftreten einer Temperaturänderung in der Probe S1 eine ähnliche Temperaturänderung ausnahmslos auch in der Probe S2 auftreten wird.

[0057] Die Vorrichtung **14** zur sanften Ionisation ist eine Vorrichtung, die Moleküle ionisiert, welche ein darin eingeleitetes Gas bilden. Die Vorrichtung ionisiert insbesondere nur molekulare Bestandteile und führt nicht zur Spaltung von Ionen. Die Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12b** der Vorrichtung **3** zur sanften Massenanalyse gibt die Ionen-Intensität (*I*) für jedes Masse-zu-Ladung-Verhältnis (*m/z*) ebenfalls an einem Ausgabeanschluss aus. Die Vorrichtung **3** zur sanften Massenanalyse gibt Massenspektren als Messergebnisse aus, die nur Spitzen von Eltern-Ionen, aber nicht von Fragment-Ionen umfassen.

[0058] Die Vorrichtung **14** zur sanften Massenanalyse ist z. B. durch eine Photoionisations-Vorrichtung, eine chemische Ionisations-Vorrichtung o. ä. gebildet. Die Photoionisations-Vorrichtung und die chemische Ionisations-Vorrichtung können als PI-Vorrichtung bzw. als CI-Vorrichtung bezeichnet werden. Die PI-Vorrichtung ist eine Vorrichtung zur Bestrahlung eines Moleküls mit Licht, so dass das Molekül ionisiert wird. Bei dem Licht kann es sich um ultraviolettes Licht, Vakuum-Ultraviolettstrahlung, sanfte Röntgenstrahlen usw. handeln, die in absteigender Reihenfolge ihrer Wellenlängen aufgeführt sind. Es kann auch ein Laserstrahl zum Einsatz kommen. Mit der CI-Vorrichtung wird ein ionisiertes Reaktionsgas-Molekül so gegen molekulare Bestandteile eines Gases geschleudert, dass die molekularen Bestandteile ionisiert werden. Das Reaktionsgas kann als Reaktantgas bezeichnet werden. Die Ionisation eines Reaktionsgas-Moleküls wird nach dem EI-Prinzip durchgeführt. Sowohl das PI-Verfahren als auch das CI-Verfahren kann nur zu Molekulargewichten gehörende Ionen produzieren; eine Spaltung während der Ionisation der Moleküle ist nicht möglich.

[0059] In der [Fig. 1](#) werden die EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** und die Vorrichtung **3** zur sanften Massenanalyse als separate Vorrichtungen eingebaut. Dann wird eine Probe **51** an einer vorbestimmten Position in der Proben-Verarbeitungseinheit **10a** der EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** festgelegt (siehe [Fig. 2A](#)). Außerdem wird eine Referenz-Probe S2 an einer vorbestimmten Position in der Proben-Verarbeitungseinheit **10b** der Vorrichtung **3** zur sanften Massenanalyse festgelegt (siehe [Fig. 2B](#)). Die Mes-

sprobe S1 und die Referenzprobe S2 sind im Hinblick auf die molekularen Bestandteile und die Molekularstruktur exakt identische Substanzen. Die Messprobe S1 und die Referenzprobe S2 erhält man beispielsweise durch Teilung einer einzelnen Substanz.

[0060] Das Steuergerät **8** gemäß [Fig. 1](#) wird durch einen Computer gebildet. Genauer gesagt umfasst das Steuergerät **8** ein CPU (Central Processing Unit/Central Processing and Control Unit) **17**, einen Speicher **18**, eine NIST (National Institute of Standards and Technology)-Tabelle **19** sowie eine Ionisations-Effizienz-Tabelle **21**. Wie allgemeint bekannt, führt das CPU **17** Berechnungen mit Hilfe eines Computers zur Durchführung verschiedener Funktionen durch und steuert verschiedene Einheiten im Computer an. Bei dem Speicher **18** handelt es sich um ein Speichermedium zur Speicherung verschiedener Informationen in einem vorbestimmten Verarbeitungsformat; der Speicher **18** ist ein mechanischer Speicher oder ein Halbleiter-Speicher. Der Speicher **18** umfasst weiterhin ein RAM (Random Access Memory) und ein ROM (Read Only Memory), wobei es sich um interne Speicher des Computers handelt. Die im CPU **17** durchgeführte Rechenleistung kann so stattfinden, dass ein RAM als temporärer Speicherbereich genutzt wird.

[0061] Im Innern des Speichers **18** werden eine Programm-Software zur Durchführung von nachfolgend beschriebenen, qualitativen Analysen, ein Datenbereich zur Speicherung verschiedener Daten und ein Speicherbereich zur Speicherung verschiedener Daten bereitgestellt. Bei der NIST-Tabelle **19** handelt es sich um eine bekannte, durch die Speicherung von Massenspektren erzeugte Datentabelle, wobei die Massenspektren durch Massenanalysen erhalten werden, die nach der Ionisation von verschiedenen Substanzen mittels eines EI-Vorgangs durchgeführt werden. In der Tabelle sind Massenspektren in einer Größenordnung von 1,30 Millionen (1.300.000) aus einem Bestandteil bestehenden Verbindungen, aber keine Gemische abgelegt. Wie in [Fig. 3](#) dargestellt, werden z. B. das *m/z* (Masse-zu-Ladung-Verhältnis), Bezeichnungen von Verbindungen und EI-Massenspektren in miteinander verknüpfter Weise abgelegt. Beispiele von Daten, die einem (*m/z*) = 78,92 und 106 entsprechen, sind in [Fig. 3](#) dargestellt.

[0062] Suchen wir beispielsweise in [Fig. 1](#) Verbindungen von (*m/z*) = 78 durch Steuern einer Eingabe-Vorrichtung **7** in die NIST-Tabelle **19** mittels des CPU **17**, so erhält man ein Suchergebnis wie in [Fig. 4](#) dargestellt, welches auf einem Bildschirm einer Bildanzeige-Vorrichtung **4** dargestellt wird. Geben wir (*m/z*) = 78 an, wie in einer linken Spalte **22** der [Fig. 4](#) dargestellt, so werden 17 Arten von Verbindungen, einschließlich Arsenwasserstoff und Benzol gemäß [Fig. 3](#), als Verbindungen aufgelistet, die zu (*m/z*) = 78 passen. Normalerweise wird außerdem eine Vielzahl

von Verbindungen für andere (m/z)-Werte aufgelistet.

[0063] Wie in [Fig. 5](#) dargestellt, werden in einer Ionisations-Effizienz-Tabelle **21** gemäß [Fig. 1](#) beispielsweise zu verschiedenen Verbindungen gehörende Ionisations-Effizienzen für jedes (m/z) abgelegt. Diese Ionisations-Effizienz-Werte werden vorab experimentell ermittelt oder der Literatur entnommen.

[0064] Nun wird ein Gasanalyse-Verfahren mittels der Gasanalyse-Vorrichtung **1**, die den oben beschriebenen Aufbau besitzt, in Bezug auf ein Flussdiagramm beschrieben, das in [Fig. 6](#) dargestellt ist. Es soll darauf hingewiesen werden, dass obwohl die vorliegende Ausführungsform mit verschiedenen Gasen als Testobjekt für die Messung arbeiten kann, hier zum besseren Verständnis Gasgemische mit Bestandteilen bestehend aus drei Molekülen, nämlich Benzol ($m/z = 78$), Toluol ($m/z = 92$) sowie Xylol ($m/z = 106$), als Testobjekt für die Messung eingesetzt werden. Selbstverständlich war vor Abschluss der Analyse nicht bekannt, dass die oben genannte drei Substanzen in den Gasgemischen enthalten sind. In der vorliegenden Ausführungsform soll die sanfte Ionisation mittels eines PI-(Photoionisations-)Verfahrens durchgeführt werden.

[0065] Bezugnehmend auf [Fig. 1](#) erstellt ein Bediener zunächst eine Referenzprobe S2 durch Teilung einer unbekannten Probe S1. Dann setzt der Bediener die unbekannte Probe S1 auf eine vorbestimmte Position in eine Proben-Verarbeitungs-Einheit **10a** einer EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** (siehe [Fig. 2A](#)) und setzt die Referenzprobe S2 auf eine vorbestimmte Position in eine Proben-Verarbeitungs-Einheit **10b** einer Vorrichtung **3** zur sanften Massenanalyse (siehe [Fig. 2B](#)). Anschließend aktiviert der Bediener einen Temperaturregler in den beiden Vorrichtungen, so dass eine Temperaturregelung in einer solchen Weise durchgeführt wird, dass die Messprobe S1 und die Referenzprobe S2 genau die gleiche Temperaturänderung aufweisen. Wenn es zu dieser Temperaturänderung kommt, ergeben sich Temperaturveränderungen in den Proben S1 und S2, so dass ein Gas freigesetzt wird. In der vorliegenden Ausführungsform wird eine Analyse zur Bestimmung von Gas-Bestandteilen durchgeführt, die von der Messprobe S1 freigesetzt wurden. Es wird also eine qualitative Analyse durchgeführt.

[0066] Gas, welches aus der Messprobe S1 freigesetzt wurde, wird einer Massenanalyse anhand eines EI-Vorgangs unterzogen, während Gas, welches aus der Referenzprobe S2 freigesetzt wurde, einer Massenanalyse anhand eines PI-Verfahrens unterzogen wird. Beispielsweise erhält man durch die EI-Massenanalyse ein wie in [Fig. 7A](#) dargestelltes Massenspektrum als Messergebnis. Obwohl die (m/z)-Werte der Bestandteile Benzol, Toluol und Xylol jeweils 78,92 bzw. 106 betragen, werden in dem Massen-

spektrum sich aus dem EI-Vorgang ergebende Fragment-Ionen in Abhängigkeit von ihrer Molekularstruktur der jeweiligen Bestandteile erzeugt, so dass Ionen-Spitzen über einen breiten (m/z)-Bereich auftreten. Andererseits erhält man ein Massenspektrum gemäß z. B. [Fig. 7B](#) als Messergebnis einer PI-Massenanalyse, die mittels der PI-Massenanalyse-Vorrichtung **3** gemäß [Fig. 1](#) durchgeführt wurde. Bei der PI werden keine Fragment-Ionen, sondern nur Eltern-Ionen erzeugt, so dass drei Arten von Eltern-Ionen mit (m/z) = 78,92 bzw. 106 auftreten.

[0067] Im Schritt S1 gemäß [Fig. 6](#) speichert das CPU **17** gemäß [Fig. 1](#) EI-Messdaten gemäß [Fig. 7A](#) in einer Datei **1**. Weiterhin speichert das CPU **17** im Schritt S2 PI-Messdaten gemäß [Fig. 7B](#) in einer Datei **2**. Danach bestimmt das CPU **17** im Schritt S3 aus den in der Datei **2** abgelegten PI-Messdaten gemäß [Fig. 7B](#) die (m/z) = 78,92 und 106 der freigesetzten Gase und stellt weiterhin fest, dass die Anzahl der freigesetzten Gase drei beträgt, welche anschließend im Speicher abgelegt werden. Zu diesem Zeitpunkt sind die Bezeichnungen der freigesetzten Gase unbekannt. Anschließend bestimmt das CPU **17** im Schritt S4 anhand der in der Datei **2** abgelegten PI-Messdaten gemäß [Fig. 7B](#) Ionen-Intensitäts-Verhältnisse „d“ von molekularen Bestandteilen der freigesetzten Gase. In der vorliegenden Ausführungsform betragen die Ionen-Intensitäts-Verhältnisse „d“ der (m/z) = 78,92 und 106 jeweils 50,100 bzw. 75. Das Ionen-Intensitäts-Verhältnis bezieht sich auf ein Konzentrations-Verhältnis eines jeweiligen molekularen Bestandteils zum Gesamtgemisch.

[0068] Danach wählt das CPU **17** im Schritt S5 das kleinste (m/z), also 78, aus drei (m/z)-Werten aus und liest dann im Schritt S6 die zu den Ionen-Typen mit demselben (m/z)-Wert gehörenden NIST-Daten aus der NIST-Tabelle **19** aus, die als Massenspektrums-Daten zu Referenzzwecken dienen. Zu diesem Zeitpunkt wird das Massenspektrum ($m/z = 78$) von Benzol gemäß [Fig. 8A](#) sowie eine Vielzahl von Verbindungen mit (m/z) = 78 in der NIST-Tabelle **19** gesucht und ausgewählt.

[0069] Anschließend wird im Schritt S7 eine Vielzahl von ausgelesenen Referenzdaten mit dem Ionen-Intensitäts-Verhältnis „d“ entsprechend (m/z) = 78 multipliziert. Die Werte der NIST-Daten sind standardisiert, die tatsächlich freigesetzten Gase weisen hingegen Intensitäten auf, die zwischen den jeweiligen molekularen Bestandteilen gemäß [Fig. 7B](#) variieren. Die Referenzdaten werden deshalb mit dem Ionen-Intensitäts-Verhältnis „d“ multipliziert, um den Intensitäts-Unterschied für die jeweiligen molekularen Bestandteile auszugleichen.

[0070] Danach werden im Schritt S8 Ionisations-Effizienzen „IZ“ der Substanzen mit (m/z) = 78 aus der Ionisations-Effizienz-Tabelle **21** gemäß [Fig. 1](#) ausge-

lesen. Außerdem werden im Schritt **9** die NIST-Daten mit den Ionisations-Effizienzen multipliziert. Die NIST-Datenwerte sind standardisiert, die tatsächlichen freigesetzten Gase weisen hingegen Ionisations-Effizienzen auf, die zwischen den jeweiligen molekularen Bestandteilen variieren. Die NIST-Daten werden deshalb mit den Ionisations-Effizienzen multipliziert, um den Ionisations-Effizienz-Unterschied für die jeweiligen molekularen Bestandteile auszugleichen.

[0071] Mit den oben genannten Schritten erhält man Referenzdaten zu Molekülen mit $(m/z) = 78$; diese Daten werden in der Datei **3** abgelegt. Dann wird $(m/z) = 78$, für das die Verarbeitung beendet ist, aus den im Schritt **S3** im Speicher **1** abgelegten (m/z) -Werten gelöscht (Schritt **S10**). Im Schritt **S11** stellt das CPU **17** nun fest, ob die Vorgänge für alle molekularen Bestandteile beendet wurden oder nicht, und kehrt dann, falls dies nicht der Fall sein sollte (d. h. „NEIN“ in Schritt **11**), zum Schritt **S5** zurück und wiederholt die Verarbeitung zur Erzeugung von EI-Referenzdaten (Schritt **S9**) für die verbleibenden $(m/z) = 92, 106$.

[0072] Die Verarbeitung bezieht sich hierbei auf Toluol mit $(m/z) = 92$ gemäß [Fig. 8B](#) sowie auf andere Moleküle, deren (m/z) ebenfalls $= 92$. Weitere Verarbeitungen werden durchgeführt für Xylol mit $(m/z) = 106$ gemäß [Fig. 9A](#) sowie für andere Moleküle, deren (m/z) ebenfalls $= 106$. Ist die Verarbeitung für das letzte (m/z) beendet, so werden alle zu $(m/z) = 78, 92$ und 106 gehörenden EI-Referenzdaten im Schritt **S9** in der Datei **3** gesammelt.

[0073] Anschließend kombiniert das CPU **17** im Schritt **S12** nacheinander drei Arten von den im Schritt **9** in der Datei **3** gesammelten EI-Daten mit $(m/z) = 78, 92$ und 106 . Ein Beispiel für die kombinierten Ergebnisse ist beispielsweise das Massenspektrum gemäß [Fig. 9B](#). Später werden die kombinierten EI-Daten mit den im Schritt **S1** in der Datei **1** abgelegten EI-Messdaten (siehe [Fig. 7A](#)) verglichen. Genauer gesagt vergleicht das CPU **17** die oben genannten Daten im Hinblick auf den (m/z) -Wert und die Ionen-Intensität mit Hilfe eines bekannten, vorbestimmten Algorithmus zur Berechnung einer Trefferquote (%), die darstellt, wie viele der Massenspektren-Daten miteinander übereinstimmen. Beträgt die Trefferquote (%) nicht weniger als einen vorbestimmten Wert, so bestimmt das CPU **17** drei Arten von Substanzbezeichnungen und Mischverhältnissen, die somit nun kombinierte EI-Daten als Analyseergebnis oder Kandidaten für ein Analyseergebnis darstellen.

[0074] Wie oben beschrieben, sollen gemäß der vorliegenden Ausführungsform die in den EI-Messdaten enthaltenen Moleküle durch Wiederholung der folgenden Vorgänge bestimmt werden: Bestimmung

der Eltern-Ionen in den freigesetzten Gasen (Schritt **S3**), Auslese (Schritte **S5** bis **S11**) der NIST-Daten der ermittelten Eltern-Ionen, Kombinieren der NIST-Daten für jedes der ausgelesenen molekularen Bestandteile sowie anschließender Vergleich der kombinierten Daten mit den EI-Messdaten (Schritte **S12** bis **S14**).

[0075] Verfahrensgemäß werden die durch Messungen erhaltenen EI-Messdaten nicht direkt mit den riesigen NIST-Datenmengen verglichen. Stattdessen werden die NIST-Daten durch effektive Nutzung der anhand der PI-Messdaten erhaltenen Daten bezüglich der Molekulargewichte und der Anzahl der freigesetzten Gase zahlenmäßig reduziert und die reduzierten NIST-Daten mit den EI-Messdaten verglichen. Somit ist das Endergebnis sehr präzise und die zu berechnenden Daten können zahlenmäßig stark reduziert werden; weiterhin können die Speicherkapazität und die Zeitdauer für die Berechnung ebenfalls stark reduziert werden.

[0076] Zweite Ausführungsform des Gasanalyse-Verfahrens und der Gasanalyse-Vorrichtung:

[0077] [Fig. 10](#) zeigt ein Flussdiagramm, das einen Hauptteil einer weiteren Ausführungsform eines Gasanalyse-Verfahrens und einer Gasanalyse-Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt. Der mechanische Aufbau der Ausführungsform entspricht der ersten Ausführungsform gemäß [Fig. 1](#), [Fig. 2A](#) und [Fig. 2B](#). Der Unterschied zwischen den beiden liegt in einem Vorgang, der mittels eines im Speicher **18** abgelegten qualitativen Analyse-Programms durchgeführt wird. Dieser Vorgang wird nun beschrieben.

[0078] In der vorliegenden Ausführungsform können ebenfalls verschiedene Proben als Testobjekt für die Messung dienen, in der folgenden Beschreibung werden zum leichteren Verständnis Gasgemische mit den Bestandteilen bestehend aus drei Molekülen, nämlich Benzol ($m/z = 78$), Toluol ($m/z = 92$) sowie Xylol ($m/z = 106$), als Testobjekte für die Messung herangezogen. Selbstverständlich ist vor Abschluss der Analyse nicht bekannt, dass die drei oben genannten Substanzen in den Gasgemischen enthalten sind. In der vorliegenden Ausführungsform soll die sanfte Ionisation ebenfalls durch PI (Photo-Ionisation) durchgeführt werden.

[0079] Wie in der ersten Ausführungsform gemäß [Fig. 1](#) beschrieben werden EI-Messdaten (siehe [Fig. 7A](#)) mit Hilfe der EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** ermittelt. Andererseits werden PI-Messdaten (siehe [Fig. 7B](#)) mit Hilfe der PI-Massenanalyse-Vorrichtung **3** ermittelt. Die EI-Messdaten enthalten Fragment-Ionen, die PI-Messdaten hingegen enthalten nur Eltern-Ionen und keine Fragment-Ionen.

[0080] Im Schritt S21 gemäß [Fig. 10](#) speichert das CPU 17 gemäß [Fig. 1](#) EI-Messdaten gemäß [Fig. 7A](#) in der Datei 1. Im Schritt S22 speichert das CPU 17 PI-Messdaten gemäß [Fig. 7B](#) in der Datei 2. Danach bestimmt das CPU 17 im Schritt S23 die $(m/z) = 78,92$ und 106 der freigesetzten Gase anhand der in der Datei 2 abgelegten PI-Messdaten gemäß [Fig. 7B](#); weiterhin stellt das CPU 17 fest, dass die Anzahl der freigesetzten Gase drei beträgt und legt diese im Speicher ab. Zu diesem Zeitpunkt ist es unmöglich, die Bezeichnungen der freigesetzten Gase zu bestimmen. Weiterhin bestimmt das CPU 17 im Schritt S24 anhand der in der Datei 2 abgelegten PI-Messdaten gemäß [Fig. 7B](#) Ionen-Intensitäts-Verhältnisse „d“ von molekularen Bestandteilen der freigesetzten Gase. In der vorliegenden Ausführungsform betragen Ionen-Intensitäts-Verhältnisse „d“ von $(m/z) = 78,92$ und 106 jeweils 50,100 bzw. 75. Bei dem Ionen-Intensitäts-Verhältnis handelt es sich um das Konzentrations-Verhältnis der jeweiligen molekularen Bestandteile zum Gesamtgemisch.

[0081] Anschließend wählt das CPU 17 im Schritt S25 den kleinsten (m/z) -Wert von 78 aus drei (m/z) -Werten aus und liest dann im Schritt S26 NIST-Daten von Ionen-Arten mit demselben (m/z) -Wert aus der NIST-Tabelle 19 aus, die als Massenspektren-Daten zu Referenzzwecken dienen. Hierbei konzentriert sich die Suche auf Massenspektren $(m/z = 78)$ von Benzol gemäß [Fig. 8A](#) und zudem auf eine Vielzahl von Verbindungen mit $(m/z) = 78$.

[0082] Nun multipliziert das CPU 17 im Schritt 27 eine Vielzahl von ausgelesenen Referenzdaten mit den zu $(m/z) = 78$ gehörenden Ionen-Intensitäts-Verhältnissen „d“. Die NIST-Datenwerte sind standardisiert, die tatsächlich freigesetzten Gase weisen hingegen Intensitäten auf, die zwischen den jeweiligen molekularen Bestandteilen gemäß [Fig. 7B](#) variieren. Die Referenzdaten werden deshalb mit dem Ionen-Intensitäts-Verhältnis „d“ multipliziert, um den Intensitäts-Unterschied für die jeweiligen molekularen Bestandteile auszugleichen.

[0083] Anschließend werden im Schritt 28 Ionisations-Effizienzen „I_Z“ der Substanzen mit $(m/z) = 78$ aus der Ionisations-Effizienz-Tabelle 21 gemäß [Fig. 1](#) ausgelesen, und dann werden im Schritt 29 die NIST-Daten mit den Ionisations-Effizienzen multipliziert. Die NIST-Datenwerte sind standardisiert, die tatsächlich freigesetzten Gase weisen hingegen Ionisations-Effizienzen auf, die zwischen den jeweiligen molekularen Bestandteilen variieren. Die NIST-Daten werden deshalb mit den Ionisations-Effizienzen multipliziert, um den Ionisations-Effizienz-Unterschied für die jeweiligen molekularen Bestandteile auszugleichen.

[0084] Mit den oben genannten Schritten werden zu

den Molekülen mit $(m/z) = 78$ gehörende Referenzdaten erzeugt, und diese Daten werden in der Datei 3 abgelegt. Dann löscht das CPU 17 die $(m/z) = 78$, für die die Berechnung beendet ist, aus den im Schritt S3 im Speicher 1 abgelegten (m/z) -Werten (Schritt 30). Im Schritt S31 berechnet das CPU 17 nun die Trefferquote von einzelnen Daten einer Vielzahl von zu Molekülen mit $(m/z) = 78$ gehörenden Referenzdaten im Hinblick auf die im Schritt S21 in der Datei 21 abgelegten EI-Messdaten. Die Trefferquote wird berechnet, indem EI-Messdaten mit Referenzdaten im Hinblick auf den (m/z) -Wert und die Ionen-Intensität mit Hilfe eines bekannten, vorbestimmten Algorithmus verglichen werden. Kommt eine Verbindung mit einer Trefferquote von nicht weniger als einem vorbestimmten Wert in einer Vielzahl von Referenzdaten vor, so speichert das CPU 17 im Schritt S33 deren Verbindungsbezeichnungen in einer Datei 4.

[0085] Dieser Suchvorgang wird für alle Verbindungen durchgeführt, die auf der Basis von $(m/z) = 78$ ausgelesen wurden. Ist dieser Vorgang beendet, so subtrahiert das CPU 17 im Schritt S34 die Massenspektren aller in der Datei 4 gespeicherten Treffer-Verbindungen von den EI-Messdaten in der Datei 1 gemäß Schritt S21. Somit lassen sich die Referenzdaten zahlenmäßig reduzieren, wenn der Suchvorgang für Verbindungen entsprechend der verbleibenden $(m/z) = 92,106$ durchgeführt wird.

[0086] Ein Suchalgorithmus für Massenspektren führt im Allgemeinen einen Profilabgleich mit Hilfe von Signalen mit hoher Ionen-Intensität und Signalen mit hohen Molekulargewichten durch. Daher wird es bei der Analyse von Gasgemischen schwierig, Bestandteile mit niedrigem Molekulargewicht von Fragmenten mit hohem Molekulargewicht zu unterscheiden, so dass die Durchführung einer präzisen qualitativen Analyse erschwert ist. Wenn wir es uns im Gegensatz dazu bei der vorliegenden Ausführungsform zur Regel machen, den Suchvorgang in der Reihenfolge der Moleküle mit dem geringsten (m/z) zu beginnen, so wird es möglich, die Suche auf Molekül-Bestandteile abzielen, die wegen ihrer geringen Molekulargewichte vorher in der Suche nur schwer ermittelt werden konnten.

[0087] Mit den oben aufgeführten Schritten wird die Suche nach den Molekülen mit $(m/z) = 78$ beendet, und das Suchergebnis wird in einer Datei 4 abgelegt. Anschließend wird die Suche in derselben Form für Moleküle mit den verbleibenden $(m/z) = 92,106$ durchgeführt („NEIN“ bei Schritt S35 bis S34). Somit werden Moleküle mit $(m/z) = 92,106$ mit einer hohen Trefferquote in der Datei 4 abgelegt. Sobald der Suchvorgang für alle molekularen Bestandteile beendet ist („JA“ in Schritt S35), bestimmt das CPU 17 im Schritt S36 die in der Datei 4 abgelegten Molekülbezeichnungen und Mischverhältnisse als Analyseergebnis oder als Kandidaten für ein Analyseergeb-

nis.

[0088] Wie oben beschrieben wurde die Ausführungsform gemäß der vorliegenden Ausführungsform dazu ausgelegt, die in den EI-Messdaten enthaltenen molekularen Bestandteile durch Wiederholung der folgenden Vorgänge zu bestimmen: Bestimmung der Eltern-Ionen in den freigesetzten Gasen (Schritt S23), Auslese der NIST-Daten der ermittelten Eltern-Ionen (Schritte S25 bis S30), Vergleich der NIST-Daten für die jeweiligen ausgelesenen molekularen Bestandteile mit den EI-Messdaten (Schritt S31).

[0089] Verfahrensgemäß werden die durch Messungen ermittelten EI-Messdaten nicht direkt aus der riesigen Menge von NIST-Daten ausgelesen, sondern die NIST-Daten werden mit den EI-Messdaten in einem Zustand verglichen, der vorab durch effektive Nutzung der mittels der PI-Messdaten ermittelten Daten bezüglich der Molekulargewichte und der Anzahl der freigesetzten Gase eingegrenzt wurde. Aus diesem Grund ist das Endergebnis sehr präzise, und die Anzahl von Daten, die zur Berechnung herangezogen werden, können stark reduziert werden; zudem können die Speicherkapazität und eine Zeitdauer für die Berechnung stark reduziert werden.

[0090] Dritte Ausführungsform des Gasanalyse-Verfahrens und der Gasanalyse-Vorrichtung: [Fig. 11](#) zeigt noch eine weitere Ausführungsform einer Gasanalyse-Vorrichtung zur Realisierung eines Gasanalyse-Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung. Eine hier dargestellte Gasanalyse-Vorrichtung **31** unterscheidet sich insofern von einer in [Fig. 1](#) dargestellten Gasanalyse-Vorrichtung **1**, als dass eine Massenanalyse-Vorrichtung **32** verändert ist. Die Ausführungsform wird genau beschrieben. Elemente, die denen in [Fig. 1](#) ähneln, werden mit ähnlichen Bezugswerten dargestellt und nicht weiter beschrieben.

[0091] In einer in [Fig. 1](#) gezeigten Gasanalyse-Vorrichtung **1** werden eine EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** und eine Vorrichtung **3** zur sanften Massanalyse als separate Vorrichtungen eingebaut. Im Gegensatz dazu sind eine EI-Massenanalyse-Vorrichtung und eine PI-Massenanalyse-Vorrichtung in der vorliegenden Ausführungsform durch eine Massanalyse-Vorrichtung **32** gebildet. Eine als Testobjekt für die Messung dienende Probe S1 wird auf eine vorbestimmte Position in die Massenanalyse-Vorrichtung **32** gesetzt. Wie in [Fig. 12](#) dargestellt, weist die Massenanalyse-Vorrichtung **32** beispielsweise eine Proben-Verarbeitungs-Einheit **10c**, eine Ionisations-Vorrichtung **33**, eine Ionen-Trenn-Vorrichtung **11c** sowie eine Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12c** auf. Der Aufbau der Ionen-Trenn-Vorrichtung **11c** und der Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12c** ähnelt dem der Ionen-Trenn-Vorrichtung

11a und der Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12a**, die in der EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** eingesetzt werden.

[0092] Analog zu der Proben-Verarbeitungs-Vorrichtung **10a** der EI-Massenanalyse-Vorrichtung **2** gemäß [Fig. 2A](#) weist die Proben-Verarbeitungs-Einheit **10c** eine beliebige Struktur auf, in der eine Probe fixiert angeordnet werden kann, und weist weiterhin einen Temperaturregler in dem Bereich auf, an dem Proben angeordnet werden. Der Temperaturregler weist ein Heiz- und bedarfsweise ein Kühlelement auf und führt gemäß eines vorbestimmten Programms zu einer Erhöhung bzw. bedarfsweise zu einer Senkung der Temperaturen der Probe S2. Die Ionisations-Vorrichtung **33** weist sowohl die EI-Vorrichtung als auch die Vorrichtung zur sanften Ionisation (z. B. die PI-Vorrichtung) in einem Gehäuse auf. Wird Gas in das Gehäuse eingeleitet und die EI-Vorrichtung aktiviert, so kann Gas durch den EI-Vorgang ionisiert werden, während beim Einleiten von Gas in das Gehäuse und Aktivierung der PI-Vorrichtung das Gas durch den sanften Ionisations-Vorgang ionisiert werden kann.

[0093] Normalerweise können EI-Messdaten und Messdaten der sanften Ionisation aus einem freigesetzten Gas ermittelt werden, indem die EI-Vorrichtung und die Vorrichtung zur sanften Ionisation selektiv für eine unterschiedliche kurze Zeitdauer aktiviert werden. Die unterschiedlichen kurzen Zeitdauern können so realisiert werden, indem eine geeignete Zeitdauer durch zwei geteilt wird, oder es kann sich um kurze Zeitdauern handeln, in denen der EI-Vorgang und der Vorgang zur sanften Ionisation abwechselnd während einer geeigneten Zeitdauer wiederholt werden. Durch den oben genannten Aufbau erhält man die EI-Messdaten und die Messdaten der sanften Ionisation (z. B. PI-Messdaten) separat an einem Ausgangsanschluss der Ionen-Intensitäts-Detektions-Vorrichtung **12c**. Die so ermittelten EI-Messdaten und Messdaten der sanften Ionisation werden einer Verarbeitung unterzogen, wie sie in [Fig. 6](#) oder [Fig. 10](#) dargestellt ist, um Bezeichnungen von Substanzen und Mischverhältnisse der im freigesetzten Gas enthaltenen molekularen Bestandteile ermitteln zu können. Für die freigesetzten Gase wird also eine qualitative Analyse durchgeführt. Gemäß der Ausführungsform werden sowohl die EI-Messdaten als auch die Messdaten der sanften Ionisation aus einem einzigen freigesetzten Gas ermittelt; somit kann eine qualitative Analyse an einem freigesetzten Gas auf präzise Weise in Echtzeit durchgeführt werden.

[0094] Vierte Ausführungsform des Gasanalyse-Verfahrens und der Gasanalyse-Vorrichtung: [Fig. 13](#) zeigt noch eine weitere Ausführungsform einer Gasanalyse-Vorrichtung zur Realisierung eines Gasanalyse-Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Gasanalyse-Vorrichtung **41** ist eine be-

kannte Vorrichtung, die in der [Fig. 1](#) der PCT-Veröffentlichung WO2007/108211 offenbart wurde. Die Gasanalyse-Vorrichtung **41** eignet sich zur Realisierung einer Vorrichtung gemäß [Fig. 11](#), die sowohl den EI-Vorgang als auch den Vorgang der sanften Ionisation mit Hilfe von einer Massenanalyse-Vorrichtung **32** durchführt.

[0095] Der Aufbau der Gasanalyse-Vorrichtung **41** ist detailliert in der oben genannten PCT-Veröffentlichung beschrieben und wird daher nicht weiter beschrieben. Kurzgefasst lässt sich jedoch sagen, dass die Gasanalyse-Vorrichtung **41** einen temperaturprogrammierten Desorptions-Analysator **42** aufweist, der eine als Proben-Verarbeitungs-Einheit dienende Gas-Erzeugungs-Vorrichtung darstellt, sowie eine Analyse-Vorrichtung **43** zur Durchführung der Gasanalyse. Der temperaturprogrammierte Desorptions-Analysator **42** und die Analyse-Vorrichtung **43** sind mittels eines Gasförderers **44** miteinander verbunden.

[0096] Bei dem temperaturprogrammierten Desorptions-Analysator **42** handelt es sich um eine Vorrichtung, die als Gas-Erzeugungs-Einheit zur Durchführung einer thermischen Analyse auf Basis der thermischen Desorptions-Spektroskopie eingesetzt wird. Die thermische Desorptions-Spektroskopie ist ein analytisches Verfahren zur Ermittlung einer Gasabsorptions-Rate oder eines Gasabsorptions-Zustandes durch die Analyse des Desorptions-Vorgangs bei Erhöhung der Temperatur der Oberfläche einer ein Gas absorbierenden Feststoffprobe. Der temperaturprogrammierte Desorptions-Analysator **42** weist ein als Probenkammer R0 dienendes Gehäuse **46**, einen Heizofen **47** als Heizelement im Bereich des Gehäuses **46** sowie ein am Gehäuse **46** befestigtes Probenröhrchen **48** auf. Wie durch einen Pfeil A angegeben, kann das Probenröhrchen **48** herausnehmbar in das Gehäuse **46** eingeschoben werden.

[0097] Das Probenröhrchen **48** trägt auf seiner Spitze eine Probe S. Eine Gas-Versorgungs-Quelle **49** ist mittels einer Verrohrung **51** mit einem Hinterteil des Probenröhrchens **48** verbunden. Die Gas-Versorgungs-Quelle **49** gibt ein Trägergas, z. B. ein Inertgas, z. B. Helium-(He)-Gas aus. Der Heizofen **47** umfasst eine Heizvorrichtung, die einen wärmeerzeugenden Draht als Wärmequelle aufweist, der Wärme erzeugt, wenn ein elektrischer Strom an ihn angelegt wird. Der Heizofen **47** erzeugt Wärme als Reaktion auf einen Befehl von einer Temperatur-Steuer-Vorrichtung **52**. Muss die Probenkammer R0 gekühlt werden, so ist die Probenkammer R0 zusätzlich mit einem Kühler ausgestattet. Die Temperatur-Steuerung **52** umfasst einen Computer, eine Ablaufsteuerung, einen zugewiesenen Schaltkreis o. ä. Ein Software-Programm zur Temperatur-Erhöhung ist in einem Speichermedium in der Temperatur-Steuer-Vorrichtung **52** abgelegt.

[0098] Die Temperatur-Steuer-Vorrichtung **52** funktioniert in Abhängigkeit von einem Befehl einer Hauptsteuerung **53**. Die Hauptsteuerung **53** umfasst beispielsweise einen Computer. Ein Drucker **54**, eine Anzeige **56** und eine Eingabe-Vorrichtung **57** sind mit der Hauptsteuerung **53** über Eingabe-/Ausgabe-Schnittstellen verbunden.

[0099] Die Analyse-Vorrichtung **43** umfasst ein Gehäuse **58**, das eine Analyse-Kammer R1 bildet, eine in der Analyse-Kammer R1 vorgesehene Ionisations-Vorrichtung **59**, einen Quadrupol-Filter **61** als Ionen-Trenn-Mittel, eine Ionen-Detektions-Vorrichtung **62** sowie ein Massenanalyse-Steuergerät **63**. Das Massenanalyse-Steuergerät **63** ist mit der Hauptsteuerung **53** verbunden, um die jeweiligen Elemente, umfassend die Ionisations-Vorrichtung **59**, den Quadrupol-Filter **61** und die Ionen-Detektions-Vorrichtung **62**, anzusteuern. Das Massenanalyse-Steuergerät **63** umfasst ein Elektrometer **64**, das auf arithmetischem Wege die Intensität eines vom Ionen-Detektor **62** erfassten Ions bestimmt. Die Hauptsteuerung **53** umfasst eine arithmetische Rechenoperations-Einheit **66** zur Durchführung einer vorbestimmten arithmetischen Rechenoperation oder Berechnung anhand der vom Elektrometer **64** berechneten Ionen-Intensität. Die arithmetische Rechenoperations-Einheit **66** besteht beispielsweise aus einer kombinierten Rechen- und Steuereinheit aus einem Computer und einer Software eines Computers.

[0100] Das Gehäuse **58** ist zusätzlich mit einer Turbo-Molekularpumpe **67** und einer Rotations-Pumpe **68** ausgestattet. Die Rotations-Pumpe **68** reduziert den Druck in der Analyse-Kammer R1 weitgehend. Dann reduziert die Turbo-Molekularpumpe **67** den Druck in der Analyse-Kammer R1, der von der Rotations-Pumpe **68** weitgehend reduziert worden war, solange bis ein Vakuum oder ein druckfreier, vakuumähnlicher Zustand erreicht ist. Ein Druck in der Analyse-Kammer R1 wird mittels eines Ionen-Messers **76**, bei dem es sich um einen Druck-Messer handelt, gemessen. Anschließend werden die Mess-Ergebnisse des Ionen-Messers **76** als elektrisches Signal an die Haupt-Steuerung **53** gesendet.

[0101] Der Quadrupol-Filter **61** umfasst vier stabförmige Elektroden (nicht dargestellt). An die Elektroden wird eine Abtastspannung angelegt. Die Abtastspannung wird gebildet durch Überlagerung einer hochfrequenten Wechselspannung, deren Frequenz sich im Laufe der Zeit ändert, und einer vorbestimmten Größe einer Gleichspannung. Wird diese hochfrequente Abtastspannung an die Quadrupol-Elektroden angelegt, so werden die durch diese Quadrupol-Elektroden fließenden Ionen für jedes Masse-zu-Ladung-Verhältnis der Moleküle getrennt, d. h. für alle Masse-zu-Ladung-Verhältnisse. Dann werden die jeweiligen, auf diese Weise getrennten Ionen dem stromabwärts oder dahinter angeordneten Io-

nen-Detektor **62** zugeführt.

[0102] Die Ionen-Detektions-Vorrichtung **62** umfasst einen Ionen-Deflektor und ein Elektronen-Vervielfacher-Rohr (beide nicht dargestellt). Die von dem Quadrupol-Filter **61** ausgewählten Ionen werden durch den Ionen-Deflektor im Elektronen-Vervielfacher-Rohr gesammelt und dann als elektronisches Signal ausgegeben. Das Signal wird vom Elektrometer **64** gezählt und als Ionen-Intensitäts-Signal ausgegeben.

[0103] Die Ionsiations-Vorrichtung **59** umfasst eine Lampe **73** als Leuchtmittel für die PI (Photo-Ionisation) sowie eine EI-(Elektronen-Ionsiations-)Vorrichtung. Die Lampe **73** ist sicher am Gehäuse **58** befestigt und durchdringt dieses. Der Abschnitt des Gehäuses **58**, an dem die Lampe **73** befestigt ist, ist in luftdichter Weise durch ein Dichtelement abgedichtet. Eine Leucht-Oberfläche der Lampe **73** weist in die Richtung der EI-Vorrichtung **74**. Der Endabschnitt der Lampe **73**, der deren Leucht-Oberfläche gegenüberliegt, ist außerhalb des Gehäuses **58** angeordnet.

[0104] Die EI-Vorrichtung **74** weist einen Glühdraht (nicht dargestellt) auf, der bei Anlegen eines elektrischen Stromes als elektronenemittierendes Element zur Aussendung von Elektronen dient, eine externe Elektrode (nicht dargestellt), die den Glühdraht umgibt, sowie eine interne Elektrode (nicht dargestellt), die mit der externen Elektrode gekoppelt ist. Sowohl die externe als auch die interne Elektrode weisen eine Struktur auf, die es ihnen ermöglicht, Licht zu übertragen. Die Struktur kann beispielsweise netzartig, spiralförmig oder durch ein lichtdurchlässiges Element gebildet sein.

[0105] In der EI-Vorrichtung **74** erzeugt der Glühdraht bei Anlegen eines elektrischen Stromes thermische Elektronen, und die so erzeugten thermischen Elektronen werden durch eine zwischen der externen und der internen Elektrode angelegte elektrische Spannung beschleunigt. Wird ein Gas in die EI-Vorrichtung **74** eingeleitet, so kollidieren die thermischen Elektronen mit dem Gas, wodurch dieses ionisiert wird. Wird andererseits jedoch die Lampe **73** eingeschaltet, so dass sie Licht aussendet, so wird das in die EI-Vorrichtung **74** eingeleitete Gas durch Licht in einem sanften Ionsiations-Vorgang ionisiert. Wird die Stromversorgung des Glühdrahtes nach einer vorbestimmten Stromversorgungs-Zeit gestoppt und die Lampe **73** anschließend eingeschaltet, so dass sie während einer vorbestimmten Zeitspanne Licht aussendet, so können sowohl die EI als auch die sanfte Ionisation sequentiell an dem im Laufe eines einzigen Einleitungs-Vorgangs eingeleiteten Gases durchgeführt werden. Alternativ dazu ist es möglich, den Glühdraht mit Strom zu versorgen und die Stromversorgung wechselweise für eine kurze Zeitspanne während einer vorbestimmten Zeitdauer wiederholt

zu unterbrechen und synchron zur Stromversorgung des Glühdrahtes die Lampe **73** wechselweise wiederholt ein- und auszuschalten, so dass sowohl die EI als auch die sanfte Ionisation sequentiell an einem im Laufe eines einzigen Einleitungs-Vorgangs eingeleiteten Gases durchgeführt werden können.

[0106] Der Gas-Förderer **44** umfasst ein Innen-Rohr **81** zur Förderung des Gases, ein das Innenrohr **81** umgebendes Außenrohr **82** sowie eine Rotations-Pumpe **83** als Absaug-Element zur Absaugung von Luft aus einer Zwischen-Kammer R2, die zwischen dem Außenrohr **82** und dem Innenrohr **81** gebildet ist. Ein als Durchfluss-Anpassungs-Element dienender Massenstrom-Messer **86** ist vor der Rotations-Pumpe **83** angeordnet. Durch die Absaugung mittels der Rotations-Pumpe **83** kann der Innenraum der Zwischenkammer R2 auf einen Druck abgesenkt werden, der geringer ist als der in der Proben-Kammer R0. Der Druck in der Zwischen-Kammer R2 wird mit einem als Druckmesser dienenden Kristall-Manometer **84** gemessen. Die Mess-Ergebnisse werden als elektrisches Signal an die Hauptsteuerung **53** gesendet.

[0107] Bei dem Massenstrom-Messer **86** handelt es sich um ein Element, das es einem Gas ermöglicht, sich von einer Auslass-Leitung der Rotations-Pumpe **83** zu einem Außen-Druck (in der vorliegenden Erfindung Atmosphärendruck) zu bewegen. Wird z. B. Atmosphären-Gas durch den Massenstrom-Messer **86** in die Auslass-Leitung der Rotations-Pumpe **83** eingeleitet, so kann der von der Rotations-Pumpe **83** gehaltene Druck in der Zwischen-Kammer R2 erhöht werden. Beispielsweise kann ein zunächst auf 10^2 Pa (Pascal) gehaltener Druck auf 10^3 Pa erhöht werden.

[0108] Wird der Gas-Förderer **44** wie oben erwähnt konstruiert, so kann die Außenseite des Außenrohres **82** (also die Innenseite der Proben-Kammer R0) auf einen hohen Druck eingestellt werden, die Zwischen-Kammer R2 kann auf einen Zwischen-Druck eingestellt werden, die Innenseite des Innen-Rohres **81** (also die Innenseite der Analyse-Kammer R1) kann auf einen niedrigen Druck eingestellt werden, und diese Drücke können konstant gehalten werden. Beispielsweise kann die Proben-Kammer R0 auf einem Atmosphärendruck von etwa 10^5 Pa gehalten werden, die Innenseite der Zwischen-Kammer R2 kann auf einem Zwischen-Druck von etwa 10^2 Pa gehalten werden, und die Innenseite der Analyse-Kammer R1 kann in einem Vakuum-Zustand von etwa 10^{-3} Pa gehalten werden. Die Anordnung, bei der wie oben erwähnt durch Absaugung ein Zwischen-Druck zwischen einem hohen und einem niedrigen Druck erzeugt wird, kann als Differential-Pumpen-Anordnung bezeichnet werden.

[0109] Die oben genannte Differential-Pumpen-Anordnung leitet das in der Proben-Kammer R0 erzeugte

te Gas zuverlässig über das Innenrohr **81** in die Analyse-Kammer R1, während zwischen der Proben-Kammer R0 und der Analyse-Kammer R1, deren interne Drücke sich voneinander unterscheiden, ein Druckunterschied aufrechterhalten wird. In der vorliegenden Ausführungsform wird ein Endstück sowohl des Innenrohrs **81** als auch des Außenrohrs **82** auf der Seite des Proben-Kammer R0 jeweils als Düsen-Öffnung (also als Mikro-Pore) ausgebildet, wobei das gegenüberliegende Ende auf der Seite der Analyse-Kammer R1 als Öffnung mit einer normalen Größe ausgebildet ist, die somit keinen Düsen-Effekt hat. Der Durchmesser der Düsen-Öffnung beträgt beispielsweise etwa 100 µm. Durch die oben erwähnte Ausbildung einer Düsen-Öffnung am jeweiligen Ende des Innenrohrs **81** und des Außenrohrs **82** auf einer Proben-Kammer-Seite und einer normalen Öffnung am gegenüberliegenden Ende dieser Rohre auf einer Analyse-Kammer-Seite kann das aus der Probe S erzeugte Gas effektiv mittels der Düsen-Öffnungen gesammelt und ebenso effektiv zur Analyse-Kammer R1 geleitet werden.

[0110] Wird in einer Gasanalyse-Vorrichtung **41** mit der oben aufgeführten Konfiguration ein Gas aus der mittels des Heiz-Ofens **47** erwärmten Probe S freigesetzt, so werden die freigesetzten Gase mit Hilfe des Gas-Förderers **44** zur Analyse-Vorrichtung **43** geleitet. Auf diese Weise geförderte Gase werden mit Hilfe der EI-Vorrichtung **74** und der Lampe **73** in Echtzeit durch den EI- und den PI-Vorgang (sanfte Ionisation) ionisiert. Anschließend werden sowohl die EI-Messdaten als auch die PI-Messdaten mit Hilfe des Elektrometers **64** gleichzeitig ermittelt. Wie in [Fig. 6](#) oder [Fig. 10](#) dargestellt, wird die spätere Verarbeitung mittels einer arithmetischen Rechenoperations-Einheit **66** der Hauptsteuerung **53** durchgeführt, um freigesetzte Gase qualitativ zu analysieren.

Weitere Ausführungsformen:

[0111] Die vorliegende Erfindung wurde im Hinblick auf die bevorzugte Ausführungsform beschrieben. Es ist jedoch offensichtlich, dass die vorliegende Erfindung nicht auf die Ausführungsform beschränkt ist und in vielen anderen spezifischen Formen ausgeführt werden kann, ohne vom Geist oder Umfang der Erfindung abzuweichen.

[0112] Um die Beschreibungen leicht verständlich zu gestalten, wird in den oben aufgeführten Beschreibungen z. B. angenommen, dass das Testobjekt für die Messung von Gasgemischen aus drei unterschiedlichen Verbindungen, nämlich Benzol, Toluol und Xylol, als freigesetzte Gase gebildet wird. Es ist jedoch selbstverständlich, dass Gasgemische für ein mögliches Testobjekt auch von anderen, beliebigen Gas-Bestandteilen gebildet werden können.

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 2007/108211 [[0012](#), [0012](#), [0094](#)]

Patentansprüche

1. Gasanalyse-Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen eines ersten Gases, umfassend:

- einen ersten Massenanalyse-Schritt zur Messung einer Intensität eines aus dem ersten Gas durch einen Elektro-Stoß-Ionisations-Vorgang gewonnenen Ions,
- einen zweiten Massenanalyse-Schritt zur Messung einer Intensität eines durch einen sanften Ionisations-Vorgang aus einem zweiten Gas gewonnenen Ions, das die gleiche Konzentration von Bestandteilen aufweist wie das erste Gas,
- einen Molekulargewichts-Bestimmungs-Schritt (S3) zur Bestimmung von Molekulargewichten auf der Basis eines Eltern-Ions anhand von Daten, die in dem zweiten Massenanalyse-Schritt ermittelt wurden,
- einen Referenzdaten-Auslese-Schritt (S6) zum Auslesen von Massenspektren der entsprechenden, in dem Molekulargewichts-Bestimmungs-Schritt (S3) ermittelten molekularen Bestandteile aus einer Referenzdatenbank (19), die für jede Verbindung durch Speicherung von Massenspektren der Verbindungen erstellt wurde, wobei die Verbindungen durch einen Elektro-Stoß-Ionisations-Vorgang angeregt wurden, und
- einen Vergleichs-Schritt zum Vergleichen von Ionen-Intensitäts-Daten, die in dem ersten Massenanalyse-Schritt ermittelt wurden, mit Daten, die in dem Referenzdaten-Auslese-Schritt (S6) ausgelesen wurden,

dadurch gekennzeichnet, dass Bestandteile des ersten Gases anhand des Vergleichs-Ergebnisses in dem Vergleichs-Schritt (S14, S15) ermittelt werden.

2. Gasanalyse-Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei sowohl dem ersten Gas als auch dem zweiten Gas um ein Gas handelt, das

- zu unterschiedlichen Zeitpunkten aus einer Probe freigesetzt wurde,
- zu unterschiedlichen Zeitpunkten während eines vorbestimmten Zeitraums abwechselnd aus einer Probe freigesetzt wurde,
- aus unterschiedlichen Proben freigesetzt wurde, die durch Teilung einer Probe erzeugt wurden, oder
- aus unterschiedlichen Proben mit derselben Molekularstruktur freigesetzt wurde.

3. Gasanalyse-Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen in dem Molekulargewichts-Bestimmungs-Schritt (S3) ermittelt werden, dass Massenspektren der jeweils zugehörigen Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen in dem Referenzdaten-Auslese-Schritt (S6) ausgelesen werden, und dass der Vergleichs-Schritt (S14) die Vielzahl von Massenspektren zu einem kombinierten Massen-

spektrum (S9) kombiniert und Ionen-Intensitäts-Daten, die im ersten Massenanalyse-Schritt ermittelt wurden, mit dem kombinierten Massenspektrum vergleicht (S13).

4. Gasanalyse-Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen in dem Molekulargewichts-Bestimmungs-Schritt (S23) ermittelt werden, dass Massenspektren der jeweils zugehörigen Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen in dem Referenzdaten-Auslese-Schritt (S26) ausgelesen werden, und dass der Vergleichs-Schritt (S32) die ausgelesenen Massenspektren einzeln mit Ionen-Intensitäts-Daten, die im ersten Massenanalyse-Schritt ermittelt wurden, vergleicht.

5. Gasanalyse-Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vielzahl von Massenspektren in aufsteigender Reihenfolge der Molekulargewichte verglichen wird, und Massenspektren von entsprechenden Molekülen nach den jeweiligen Vergleichen von den Ionen-Intensitäts-Daten vor den Vergleichen subtrahiert werden (S34).

6. Gasanalyse-Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Intensitäts-Verhältnisse zwischen einer Vielzahl von Eltern-Ionen ermittelt werden, und aus der Referenzdatenbank (19) ausgelesene Massenspektren mit den Ionen-Intensitäts-Verhältnissen multipliziert werden.

7. Gasanalyse-Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ionisations-Effizienzen von zu den ermittelten molekularen Bestandteilen gehörenden Verbindungen aus einer Ionisation-Effizienz-Datenbank (21) ausgelesen werden, die durch Speicherung der Ionisations-Effizienzen für jedes Molekulargewicht erstellt wurde (S8), und die aus der Referenzdatenbank (19) ausgelesenen Massenspektren für jeden molekularen Bestandteil mit den zu den entsprechenden Molekulargewichten gehörenden Ionisations-Effizienzen multipliziert werden (S9).

8. Gasanalyse-Vorrichtung zur Bestimmung von Bestandteilen eines ersten Gases, umfassend:

- ein erstes Massenanalyse-Mittel (2), das das erste Gas durch einen Elektro-Stoß-Ionisations-Vorgang ionisiert, das Ion für jedes m/z trennt und die Intensität des Ions für jedes m/z misst,
- ein zweites Massenanalyse-Mittel (3), das ein zweites Gas mit der gleichen Konzentration von Bestandteilen wie das erste Gas in einem sanften Ionisations-Vorgang ionisiert, das Ion für jedes m/z trennt und die Intensität des Ions für jedes m/z misst,
- ein Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel (17, 18), das Molekulargewichte auf der Basis eines El-

tern-Ionen anhand der mit dem zweiten Massenanalyse-Mittel (3) ermittelten Daten bestimmt,
 – ein Referenzdaten-Auslese-Mittel (17, 18), das aus einer Referenzdatenbank (19) die zu den durch das Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel (17, 18) ermittelten Molekulargewichten gehörenden Massenspektren ausliest, wobei die Referenzdatenbank (19) durch Speicherung der Massenspektren von einen Bestandteil aufweisenden Verbindungen für jedes Molekulargewicht der Verbindungen erstellt wurde und die Verbindungen durch einen Elektro-Stoß-Ionisations-Vorgang angeregt wurden, und
 – ein Ermittlungs-Mittel (17, 18), das die durch das erste Massenanalyse-Mittel (2) ermittelten Ionen-Intensitäts-Daten mit den von dem Referenzdaten-Auslese-Mittel (17, 18) ausgelesenen Daten vergleicht und so die Bestandteile des ersten Gases ermittelt.

9. Gasanalyse-Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
 dass das Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel (17, 18) Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen bestimmt,
 dass das Referenzdaten-Auslese-Mittel (17, 18) die zu den jeweiligen ermittelten Molekulargewichten der Vielzahl von Eltern-Ionen gehörenden Massenspektren ausliest, und
 dass das Ermittlungs-Mittel (17, 18) die Vielzahl von Massenspektren zu einem kombinierten Massenspektrum kombiniert und die von dem ersten Massenanalyse-Mittel (2) gemessenen Ionen-Intensitäts-Daten mit dem kombinierten Massenspektrum vergleicht.

10. Gasanalyse-Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
 dass das Molekulargewichts-Bestimmungs-Mittel (17, 18) Molekulargewichte einer Vielzahl von Eltern-Ionen bestimmt,
 dass das Referenzdaten-Auslese-Mittel (17, 18) die zu den jeweiligen ermittelten Molekulargewichten der Vielzahl von Eltern-Ionen gehörenden Massenspektren ausliest, und
 dass das Ermittlungs-Mittel (17, 18) die ausgelesenen Massenspektren einzeln mit Ionen-Intensitäts-Daten vergleicht, die von dem ersten Massenanalyse-Mittel (2) gemessen wurden.

11. Gasanalyse-Vorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Ermittlungs-Mittel (17, 18) die ausgelesenen Massenspektren in aufsteigender Reihenfolge der Molekulargewichte vergleicht, und nach dem jeweiligen Vergleich die zu den entsprechenden Molekulargewichten gehörenden Massenspektren von den Ionen-Intensitäts-Daten, die die Daten vor dem Vergleich darstellten, subtrahiert.

12. Gasanalyse-Vorrichtung gemäß einem der

Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Ermittlungs-Mittel (17, 18) zur Ermittlung von Intensitäts-Verhältnissen innerhalb der Vielzahl von durch das zweite Massenanalyse-Mittel (3) gemessenen Eltern-Ionen ausgebildet ist, und dass die aus der Referenzdatenbank (19) ausgelesenen Massenspektren mit den Ionen-Intensitäts-Verhältnissen multipliziert werden.

13. Gasanalyse-Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, umfassend eine Ionisations-Effizienz-Datenbank (21), die durch Speicherung von Ionisations-Effizienzen von Verbindungen für jeden molekularen Bestandteil der Verbindungen erstellt wurde, dadurch gekennzeichnet, dass das Ermittlungs-Mittel (17, 18) die zu den ermittelten molekularen Bestandteilen gehörenden Ionisations-Effizienzen aus der Ionisations-Effizienz-Datenbank (21) ausliest und die Massenspektren der jeweiligen aus der Referenzdatenbank ausgelesenen molekularen Bestandteile mit den zu den entsprechenden molekularen Bestandteilen gehörenden Ionisations-Effizienzen multipliziert.

Es folgen 15 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

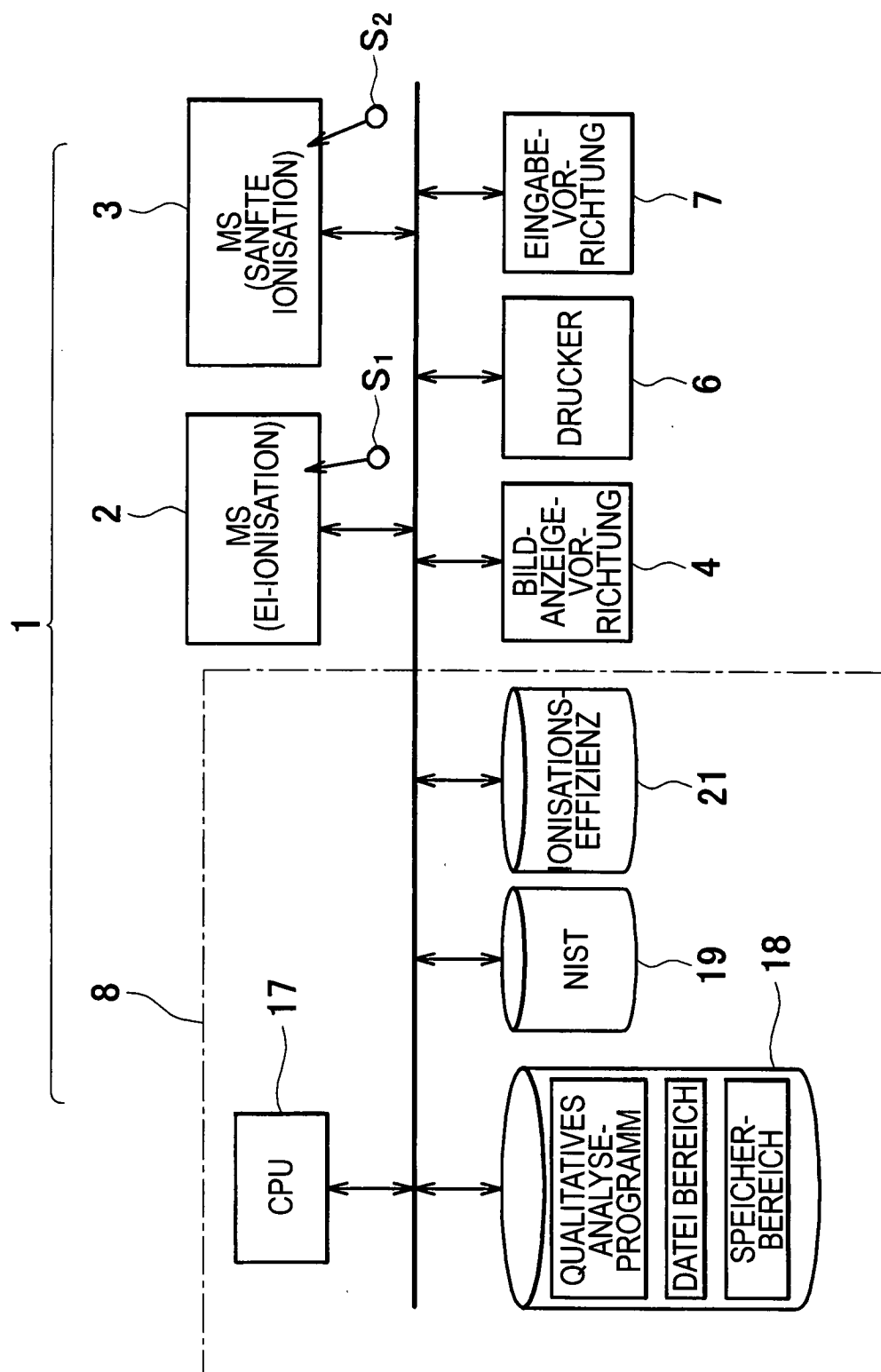


FIG. 2A

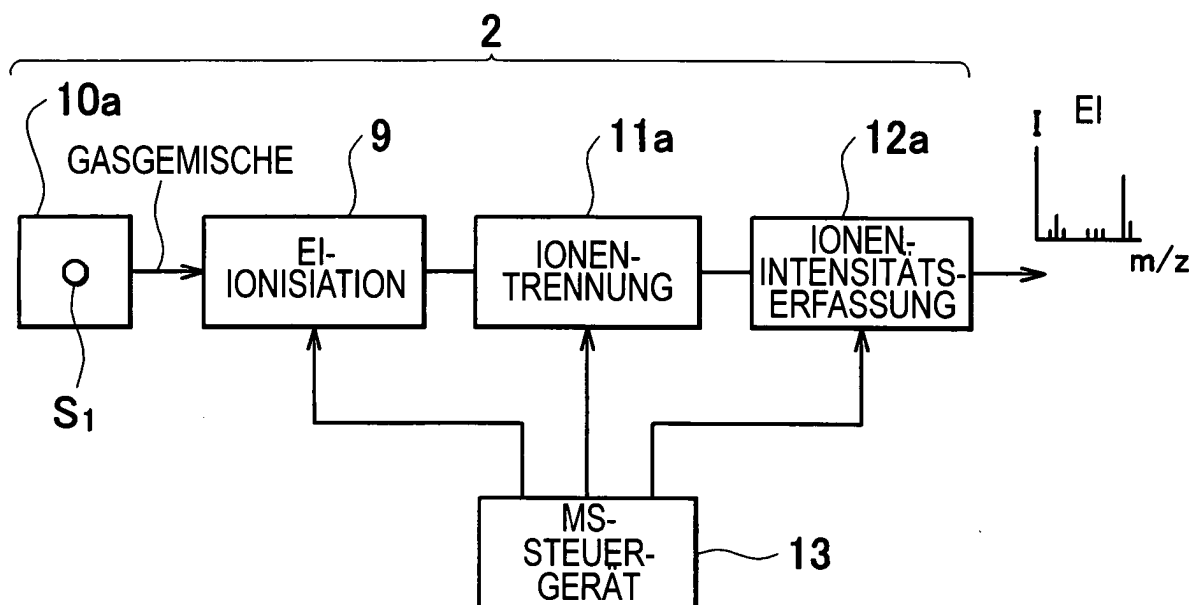


FIG. 2B

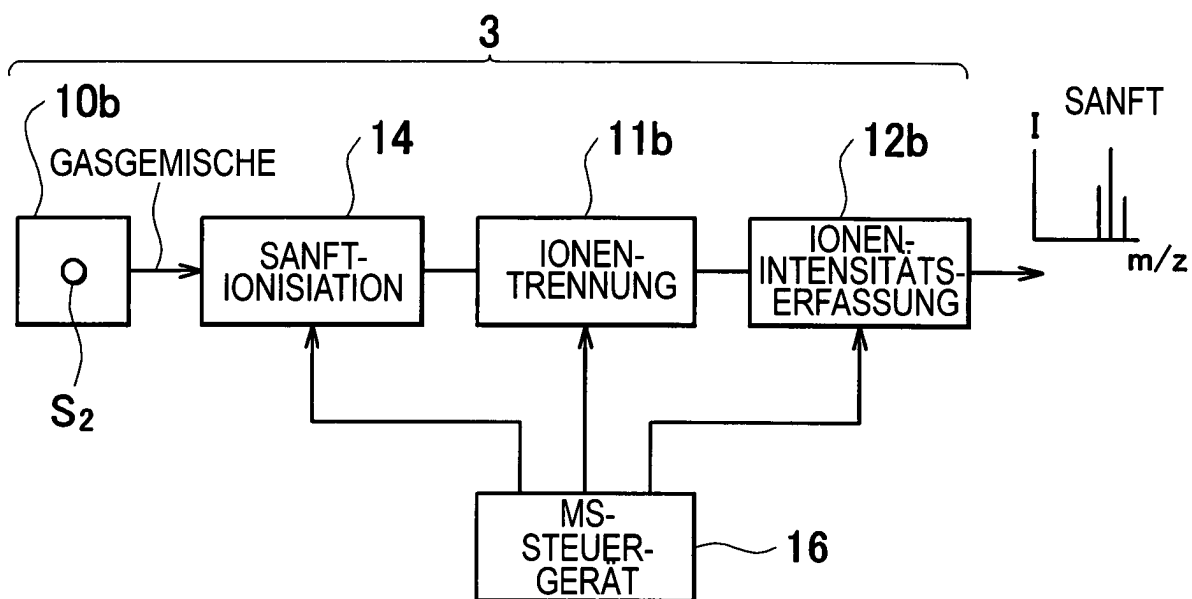


FIG. 3




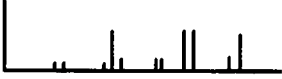
m/z	BEZEICHNUNGEN DER VERBINDUNGEN	EI-SPEKTRUM
78	ARSEN	
78	BENZOL	
:	:	:
92	TOLUOL	
:	:	:
106	XYLOL	
:	:	:

FIG. 4

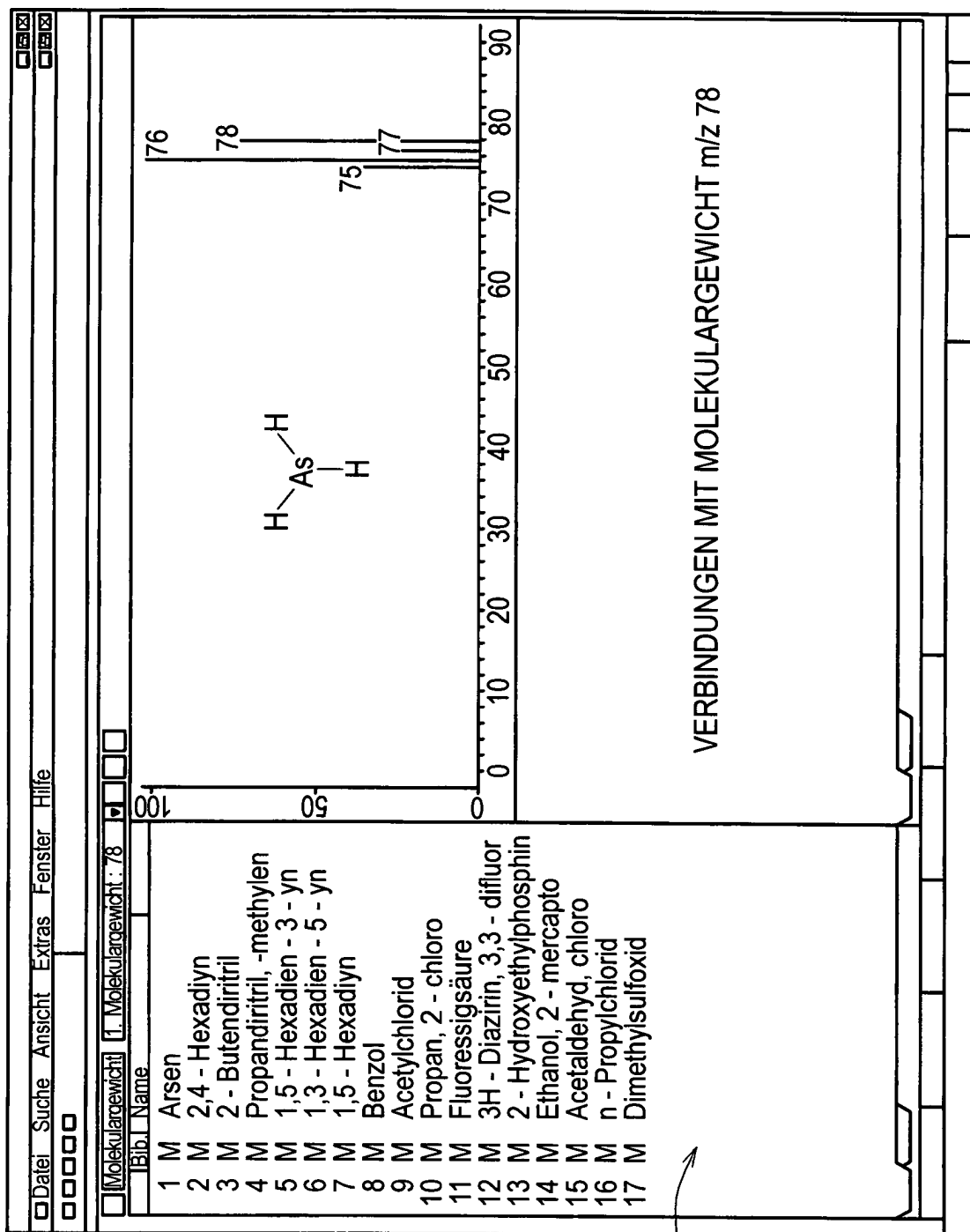


FIG. 5

m/z	IONISATIONS- EFFIZIENZ
78	OOOO
⋮	⋮
92	OOOO
⋮	⋮
106	OOOO
⋮	⋮

FIG. 6

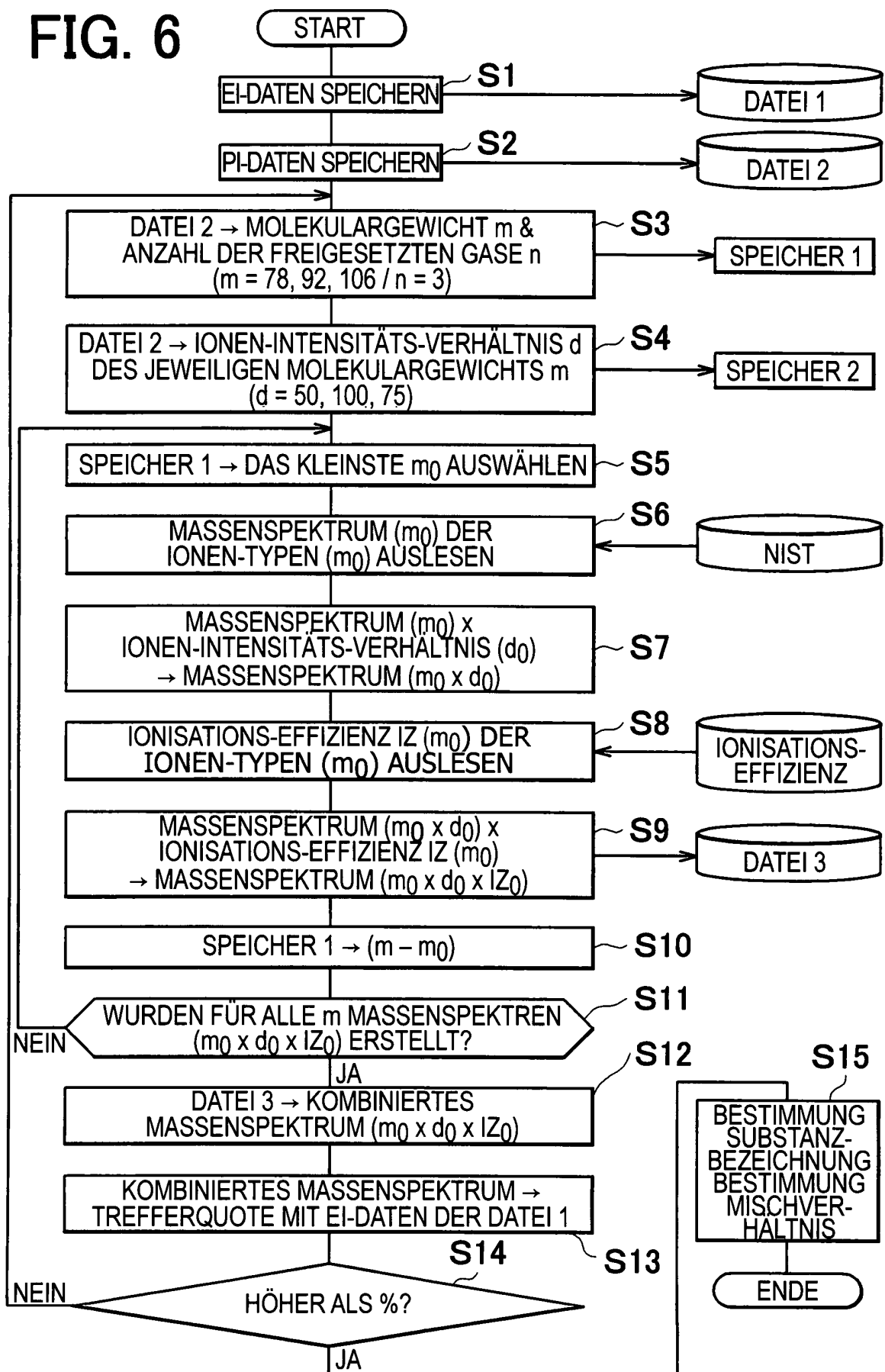


FIG. 7A

EI-MESSDATEN

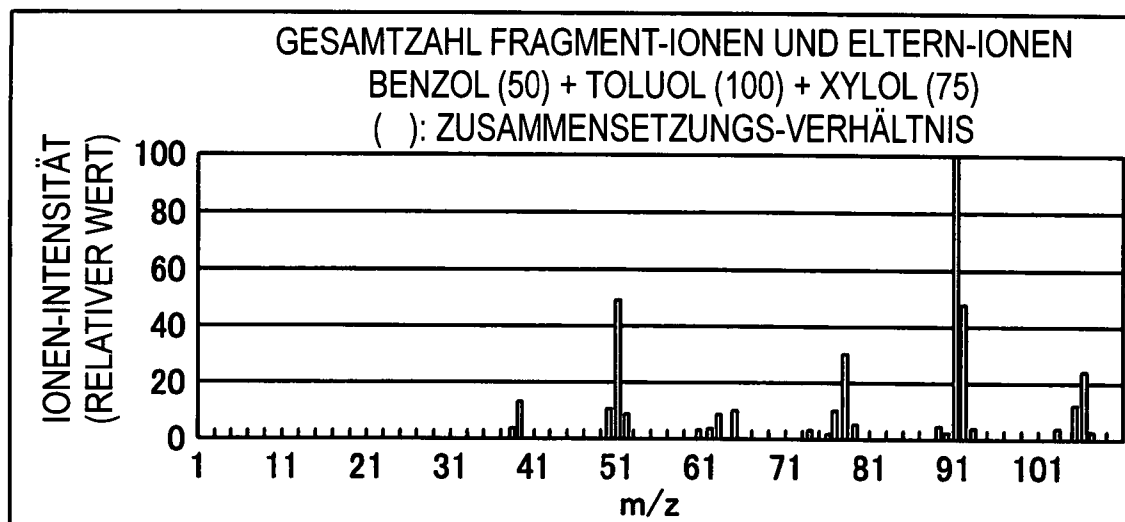


FIG. 7B

PI-MESSDATEN

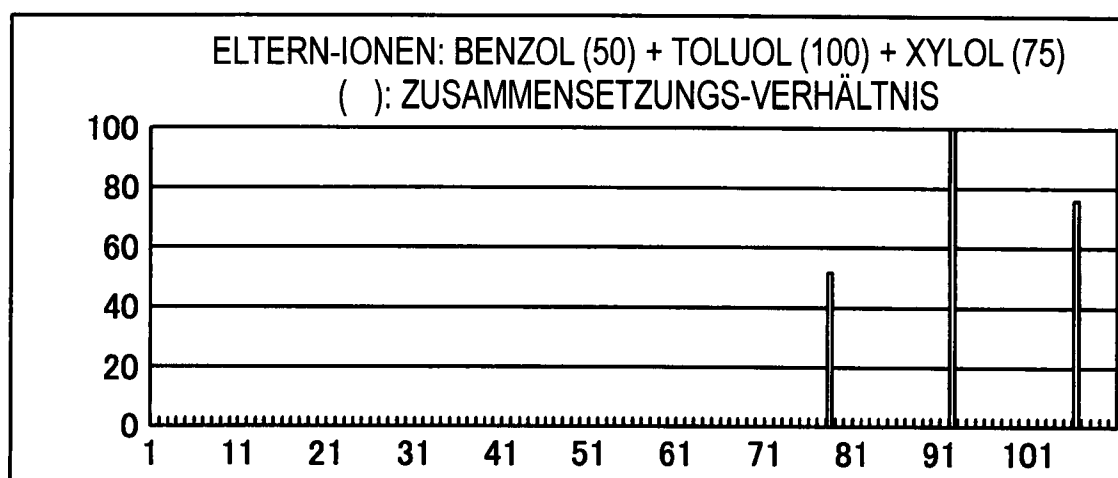


FIG. 8A

(EI-MASSENSPEKTRUM) IN DATENBANK

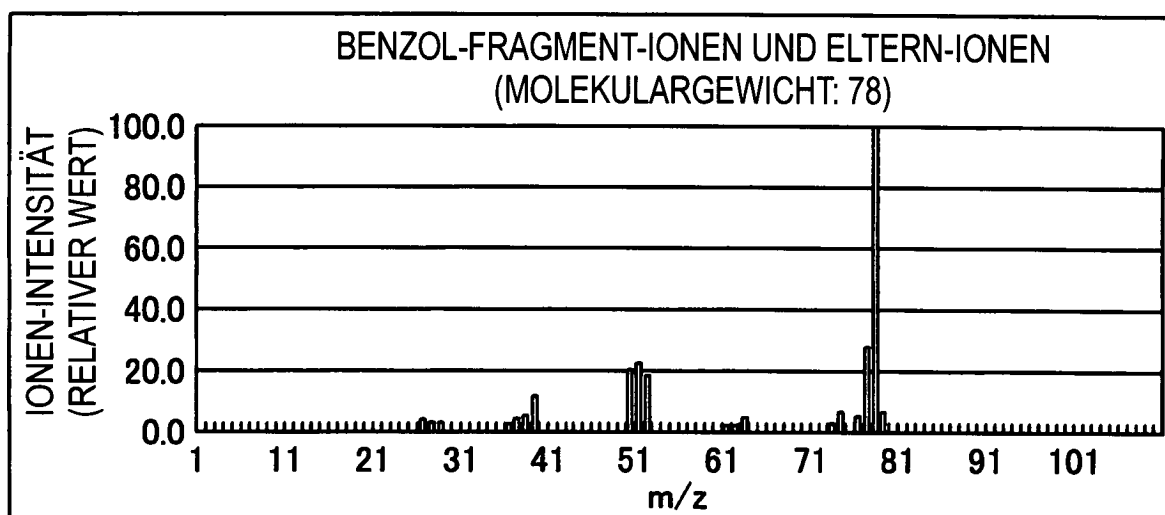


FIG. 8B

(EI-MASSENSPEKTRUM) IN DATENBANK

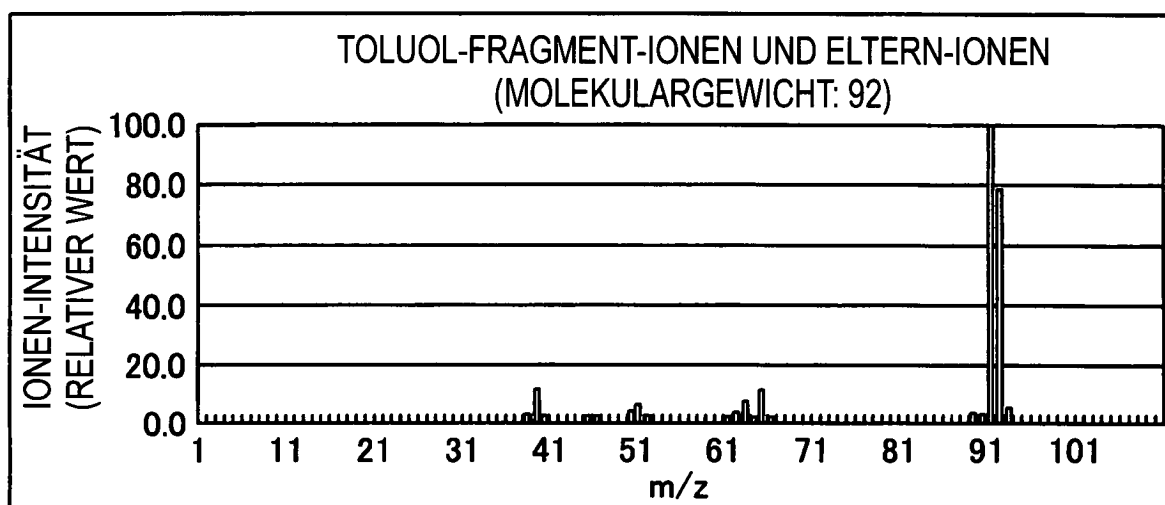


FIG. 9A

(EI-MASSENSPEKTRUM) IN DATENBANK

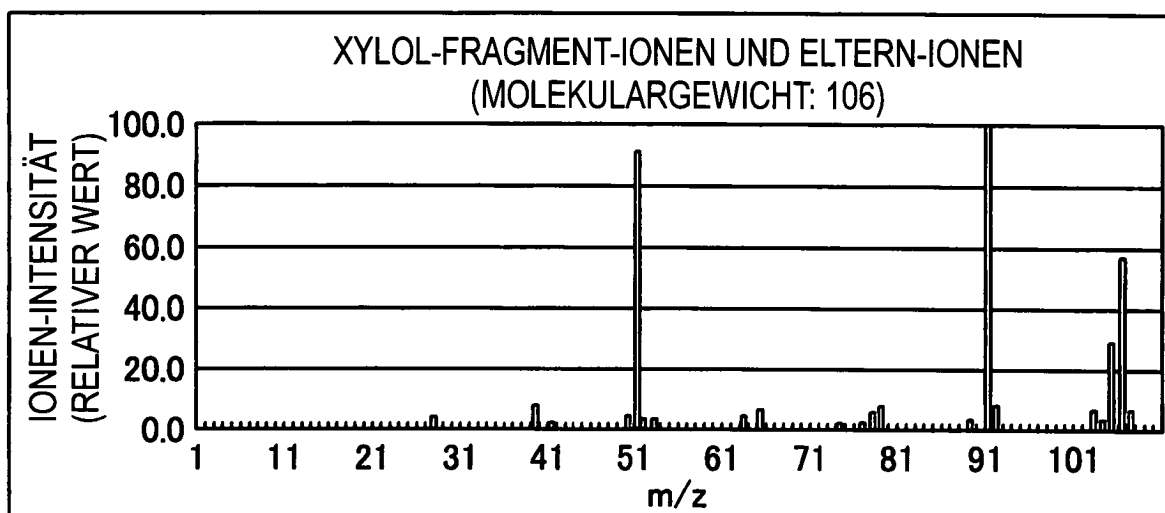


FIG. 9B

KOMBINIERTES MASSENSPEKTRUM

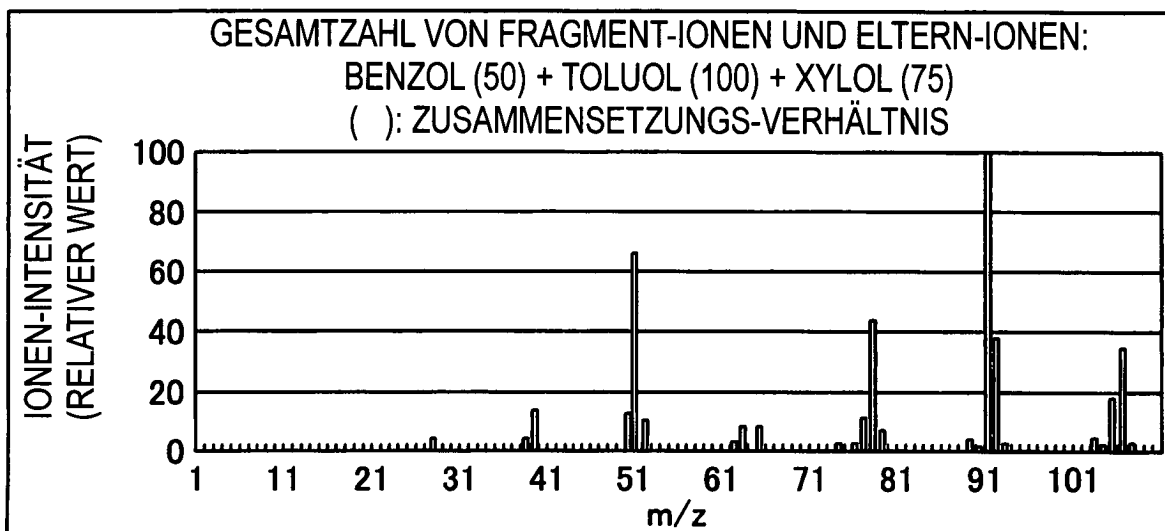


FIG. 10

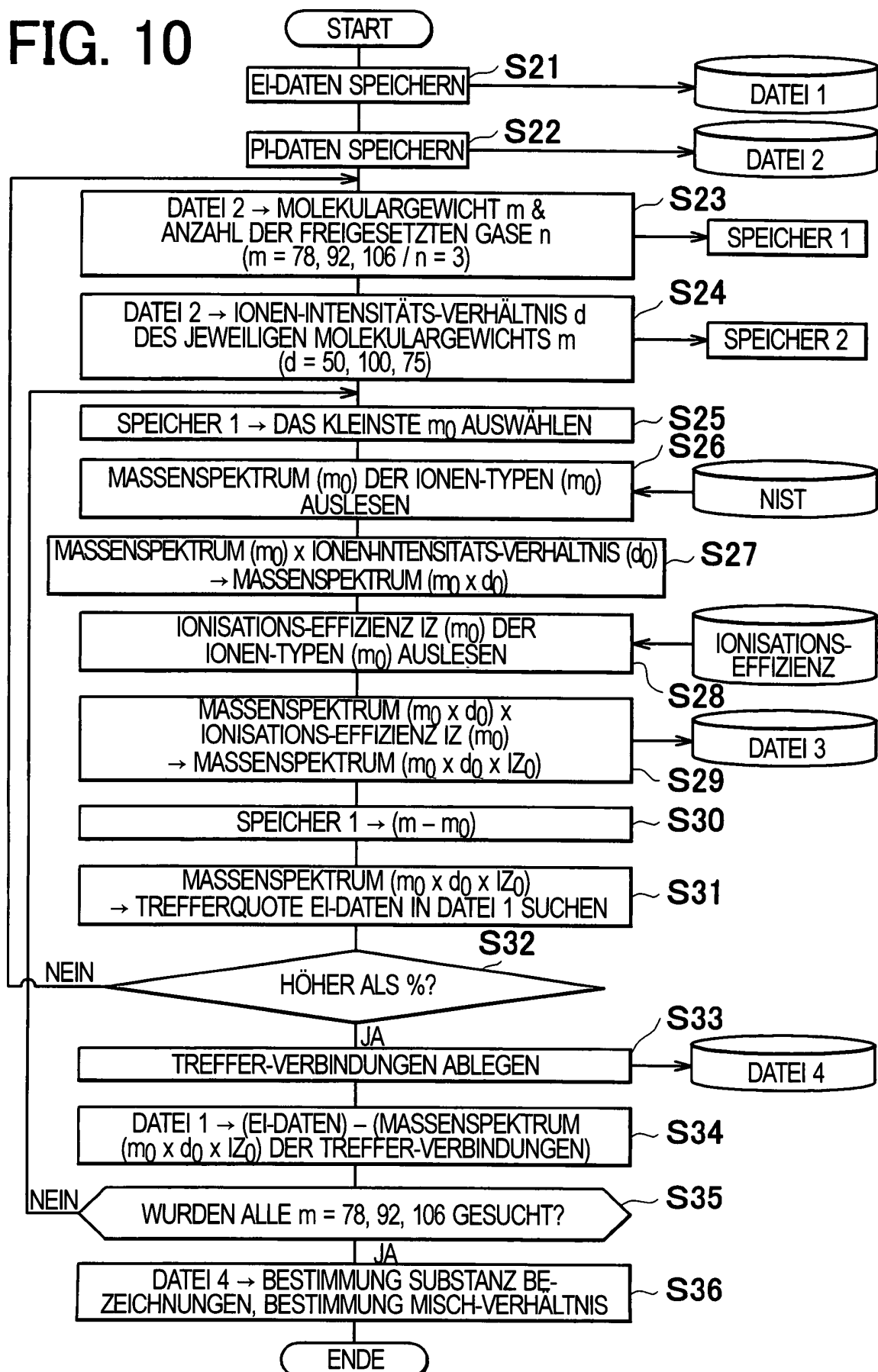


FIG. 11

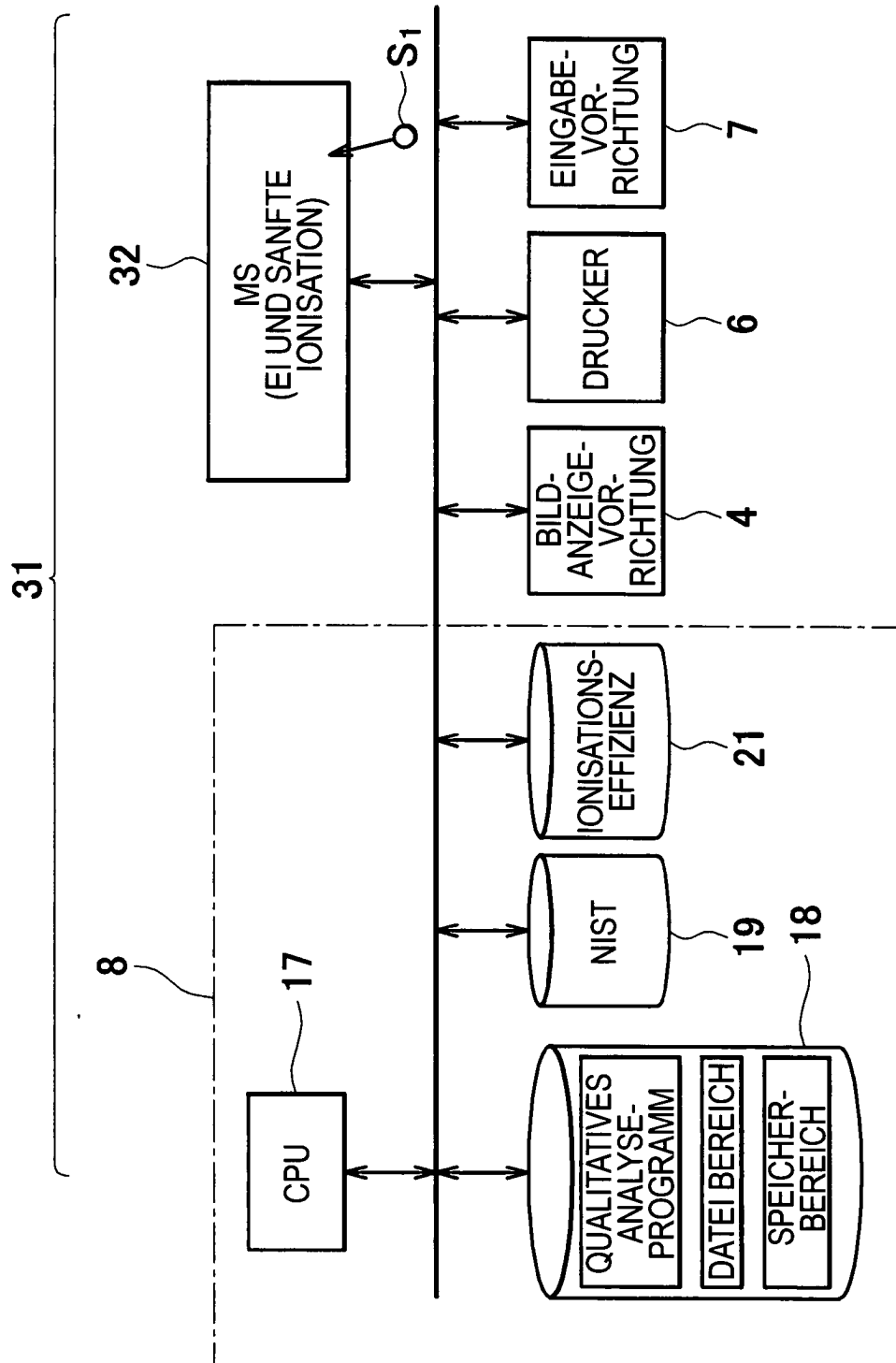


FIG. 12

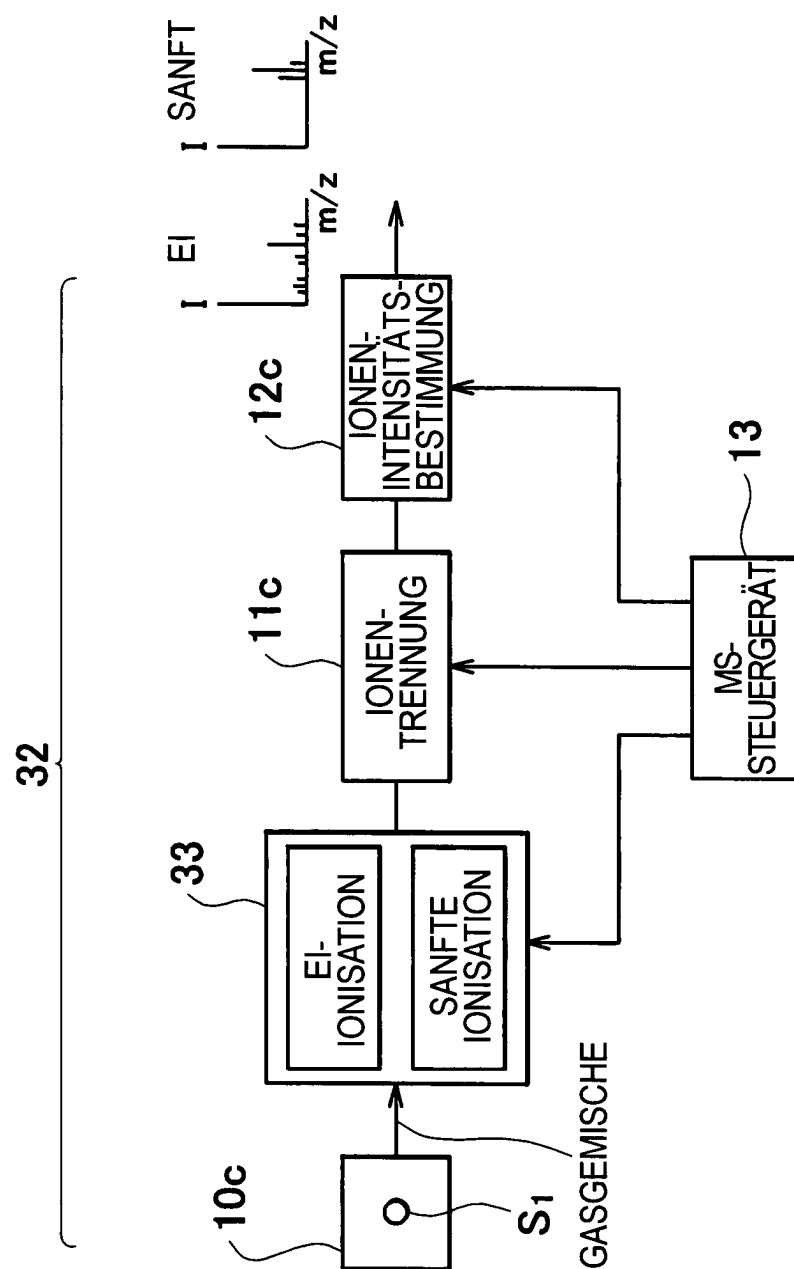


FIG. 13

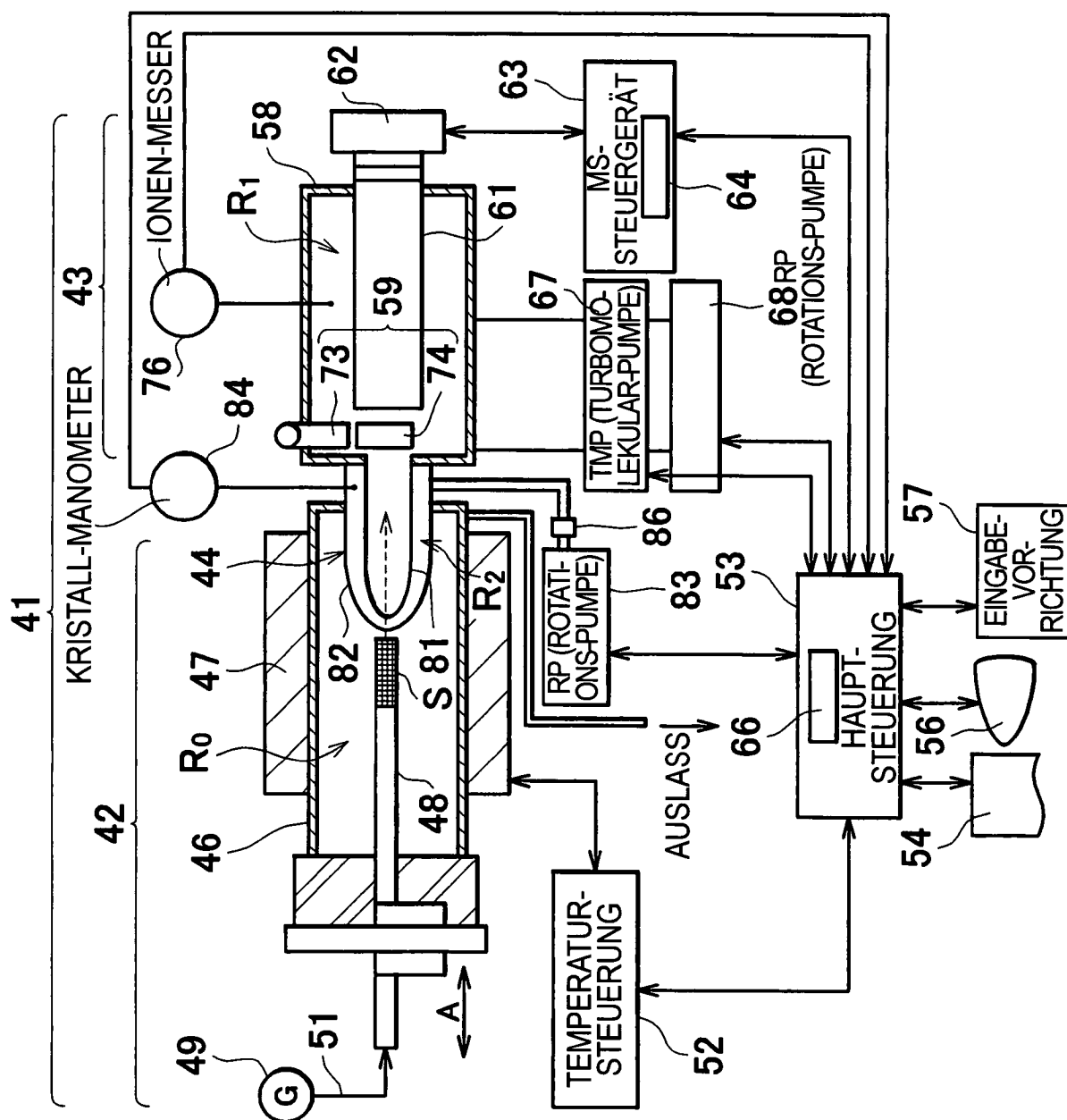


FIG. 14

(STAND DER TECHNIK)

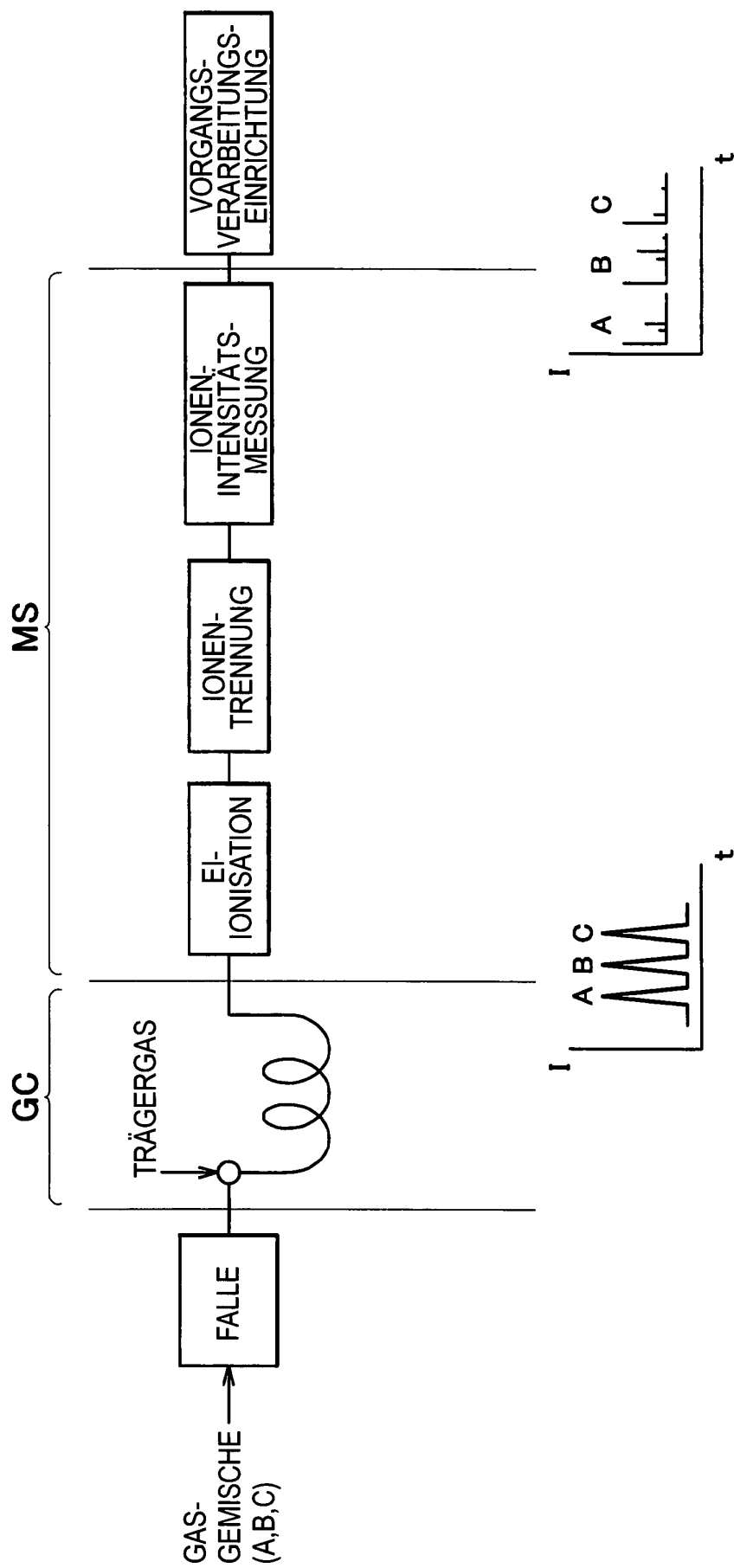


FIG. 15

(STAND DER TECHNIK)

