

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 321 819 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.04.93**

(51) Int. Cl.⁵: **H01J 49/38, H01J 49/42**

(21) Anmeldenummer: **88120710.4**

(22) Anmeldetag: **12.12.88**

(54) **Verfahren zur massenspektroskopischen Untersuchung eines Gasgemisches und Massenspektrometer zur Durchführung dieses Verfahrens.**

(30) Priorität: **23.12.87 DE 3743718**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.89 Patentblatt 89/26

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.04.93 Patentblatt 93/16

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 113 207
EP-A- 0 202 943

(73) Patentinhaber: **Bruker-Franzen Analytik GmbH**
Fahrenheitstrasse 4
W-2800 Bremen 33(DE)

(72) Erfinder: **Franzen, Jochen, Dr.**
Helmer 17
W-2800 Bremen(DE)
Erfinder: **Gabling, Reemt-Holger, Dr.**
Worpsweder Strasse 78
W-2800 Bremen(DE)
Erfinder: **Heinen, Gerhard**
Rotdornweg 19
W-2801 Grasberg(DE)
Erfinder: **Weiss, Gerhard**
Waldstrasse 2b
W-2803 Weyhe(DE)

(74) Vertreter: **KOHLER SCHMID + PARTNER Pa-**
tentanwälte
Ruppmannstrasse 27
W-7000 Stuttgart 80 (DE)

EP 0 321 819 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur massenspektroskopischen Untersuchung eines Gasgemisches unter Verwendung eines Massenspektrometers mit einer Ionenfalle, die als Quistor mit einer Ringelektrode und zwei die von der Ringelektrode begrenzte Kammer abschließenden Endelektroden ausgebildet ist, von
 5 welchen Endelektroden wenigstens eine mit einer in Verlängerung der Rotationsachse der Ringelektrode angeordneten Perforation versehen ist, bei welchem Verfahren die folgenden Schritte ausgeführt werden:

Anlegen einer HF-Spannung solcher Amplitude und Frequenz sowie ggf. einer solchen Gleichspannung an die Ringelektrode, daß innerhalb der Ionenfalle ein dreidimensionales HF-Quadrupolfeld erzeugt wird,
 10 das dazu geeignet ist, Ionen, deren Ladungs/Massen-Verhältnis in einem vorgegebenen Bereich liegt, zu fangen und in der Ionenfalle zu speichern,

Einführen oder Erzeugen von Ionen des Gasgemisches in die bzw. innerhalb der Ionenfalle und Speichern derjenigen Ionen in der Ionenfalle, deren Ladung/Massen-Verhältnis in dem vorgegebenen Bereich liegt,

15 Ändern mindestens von einem der von der Amplitude, der Frequenz und gegebenenfalls der Gleichspannung gebildeten Feldparameter in solcher Weise, daß nacheinander Ionen mit sich monoton änderndem Ladungs/Massen-Verhältnis instabil werden und die Ionenfalle in Richtung der Rotationsachse ihrer Ringelektrode durch die genannte Perforation in der Endelektrode verlassen, und

Messen und Aufzeichnen der Intensität des die Ionenfalle verlassenden Ionenstromes als Funktion der
 20 Änderung der Feldparameter.

Die Erfindung betrifft auch einen Massenspektrometer.

Grundlegende Ausführungen über die Verwendung eines Quistors bei der Massenspektrometrie finden sich in einem von P. H. Dawson herausgegebenen Buch mit dem Titel: "Quadrupol mass spectrometry and its applications", Amsterdam-Oxford-New York 1976, insbesondere Seiten 181 bis 190 und Seiten 203 bis
 25 219. Das spezielle Verfahren, von dem die Erfindung ausgeht, ist in der EP-A-0 113 207 beschrieben. Bei diesem bekannten Verfahren werden durch Variation der Amplitude der HF-Spannung die Grenzen des Bereiches des Ladung/Massen-Verhältnisses, für den im Quistor stabile Speicherbedingungen herrschen, verschoben, so daß nacheinander für Ionen mit zunehmender oder auch abnehmender Masse die Fangbedingungen verschwinden und die Ionen in die Lage versetzt werden, den Quistor in Richtung der
 30 Rotationsachse der Ringelektrode zu verlassen. Die den Quistor verlassenden Ionen werden mittels eines Elektronen-Vervielfachers registriert, um so das Spektrum der in dem Quistor enthaltenen Gasprobe zu gewinnen.

Eine besondere Eigenschaft des Quistors besteht darin, daß die Ionen im Zentrum des HF-Feldes keiner Feldstärke ausgesetzt sind, die ihnen eine Bewegungskomponente zum Verlassen der Ionenfalle
 35 erteilen könnte. Um diesem Mangel abzuhelpen, wird in die Ionenfalle ein Stoßgas eingelassen, dessen Druck so eingestellt ist, daß die Ionen durch Stöße optimaler Anzahl weit genug aus dem Zentrum der Ionenfalle getrieben werden, um die Ionenfalle verlassen zu können. Da dieses Gas gleichzeitig durch eine Dämpfung der Ionenbewegung quer zur Austreibungsrichtung einer Erhöhung der Ausbeute bewirkt, wird es auch "Dämpfungsgas" genannt.

40 Alle bekannt gewordenen Ausführungsformen der Ionenfalle folgen in ihrer Konstruktion dem sogenannten "idealen" Quistor. Die Konstruktion eines solchen "idealen" Quistors besteht aus einer Ringelektrode in Form eines hyperbolischen Toroids und zwei rotations-hyperbolischen Endelektroden, wobei der Asymptotenwinkel der Hyperbeln genau $1 : \sqrt{2}$ ist. Ein Quistor mit diesem Aufbau zeichnet sich dadurch aus, daß die Ionenbahnen im Quistor durch Lösung der Matthieu'schen Differenzialgleichungen berechenbar sind.
 45 Die Ionenbahnen für andere Formen der Ionenfalle sind dagegen bisher nicht berechenbar. Es ist bis heute nicht einmal möglich, die exakte Potentialverteilung in anders geformten Ionenfallen so zu berechnen, daß eine erträglich schnelle Computer-Simulation der Bewegungen möglich wird.

Die Ergebnisse mit diesen "idealen" Ionenfallen zeigen, daß die Ionen während der Spektrenaufnahme unter optimalen Druckbedingungen des Dämpfungsgases und optimalen Scanbedingungen etwa 200
 50 Perioden der HF-Spannung benötigen, um zu etwa 95% die Ionenfalle verlassen zu können. Die Linienform zeigt daher nach einem steilen Anstieg zu einem Maximum ein langsames Auslaufen (tailing), was einer optimalen Auflösung des Spektrums entgegensteht.

Die Linienform wird ferner durch Raumladungs-Effekte beeinträchtigt, wenn sich zu viele Ionen in dem Quistor befinden. Wie einer Arbeit von J.W. Eichelberger et al in "Analytical Chemistry" 59, Seite 2732,
 55 1987, entnommen werden kann, führt dieser Raumladungs-Effekt sogar zunehmend zu wissenschaftlichen Fehlinterpretationen.

Demgemäß liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, das Verfahren der eingangs genannten Art in solcher Weise weiterzuentwickeln, daß eine Verbesserung der Linienform und damit auch eine Verbesse-

rung des Auflösungsvermögens bei der massenspektroskopischen Untersuchung von Gasgemischen mittels eines solchen Massenspektrometers erzielt wird.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung gelöst durch das Verfahren gemäß Anspruch 1. Zur Durchführung des Verfahrens wird ein Quistor verwendet, bei dem das abstandsbezogene Verhältnis Q der Radien
 5 der eingeschriebenen Elektroden-Scheitelkreise der Bedingung $Q \leq 3,990$ genügt, wobei

$$Q = \frac{R_e}{z_o} \times \frac{r_o}{R_r} ,$$

10 mit

R_e = Radius des Scheitelquerschnittes der Endelektroden

R_r = Radius des Scheitelquerschnittes der Ringelektrode

z_o = Abstand der Scheitel der Endelektroden vom Zentrum des Quistors

15 r_o = Abstand des Scheitels der Ringelektrode vom Zentrum des Quistors.

Bei dem oben beschriebenen "idealen" Quistor hat das abstandsbezogene Verhältnis Q der Radien der eingeschriebenen Elektroden-Scheitelkreise genau den Wert $Q = 4$. Es ist überraschend, daß sich durch eine Verminderung des Verhältnisses Q auf einen Wert $Q \leq 3,990$ die massenselektive Ejektion der Ionen durch sequentielles Instabilwerden der Ionenbahnen entscheidend verbessern läßt. Bisher wurde nämlich
 20 als selbstverständlich angenommen, daß sich der "ideale" Quistor nicht nur durch seine Berechenbarkeit auszeichnet, sondern auch in bezug auf seine Speichereigenschaften und sein sonstiges Verhalten als ideal erweisen würde. So ist es beispielsweise aus dem eingangs genannten Buch von Dawson bekannt, daß sogenannte Summen-Resonanzen der Ionenbewegungen im Quistor, die zu Speicherverlusten führen, auf außerordentlich geringfügige Abweichungen der Quistor-Konfiguration von der "idealen" Form zurückzuführen
 25 sind.

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme wird nicht nur die Zeit verkürzt, die die Ionen zum Verlassen der Falle benötigen, sondern es werden auch die Linienform verbessert, die Empfindlichkeit und das Nachweisvermögen durch Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses gesteigert und der Einfluß der Raumladung vermindert. Die Verkürzung der Zeit, die die Ionen zum Verlassen der Ionenfalle benötigen,
 30 erlaubt eine Erhöhung der Anzahl der Spektrenaufnahmen pro Zeiteinheit, wodurch nochmals eine Steigerung der Empfindlichkeit erreicht werden kann.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Maßnahme läßt sich dadurch erklären, daß im Inneren des Quistors auf die Ionen das Potential am stärksten einwirkt, das sich an denjenigen Stellen auf den Elektroden befindet, die sich am nächsten zum Zentrum, also zum Speicherraum für die Ionen, befinden.
 35 Diese Stellen sind die Scheitelpunkte der Endelektroden sowie die Scheitellinie der Ringelektrode. Bei hyperbolischen Elektroden weisen diese Stellen zugleich jeweils die stärkste Krümmung auf. Daher sind die Verhältnisse der Krümmungsradien der Elektroden an den Scheitelpunkten und die Abstände dieser Scheitelpunkte, wie es in dem oben definierten Verhältnis Q zum Ausdruck kommt, das kurz als abstandsbezogenes Kreisverhältnis bezeichnet werden kann, für das Verhalten des Quistors von entscheidender
 40 Bedeutung. Dabei sind schon relativ geringe Abweichungen von dem Verhältnis $Q = 4,000$, wie es bei dem idealen Quistor herrscht, von starkem Einfluß.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Massenspektrometer, das zur Untersuchung eines Gasgemisches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet ist und eine Ionenfalle aufweist, die als Quistor mit einer Ringelektrode und zwei die von der Ringelektrode begrenzte Kammer abschließende Endelektroden
 45 ausgebildet ist, von welchen Endelektroden wenigstens eine mit einer in Verlängerung der Rotationsachse der Ringelektrode angeordneten Perforation versehen ist. Bei diesem Massenspektrometer genügt wiederum das abstandsbezogene Verhältnis Q der Radien der eingeschriebenen Elektroden-Scheitelkreise der Bedingung $Q \leq 3,990$, wobei

$$Q = \frac{R_e}{z_o} \times \frac{r_o}{R_r} ,$$

50 mit

55 R_e = Radius des Scheitelquerschnittes der Endelektroden

R_r = Radius des Scheitelquerschnittes der Ringelektrode

z_o = Abstand der Scheitel der Endelektroden vom Zentrum des Quistors

r_o = Abstand des Scheitels der Ringelektrode vom Zentrum des Quistors.

Die vorstehend angegebene Beziehung läßt viele Gestaltungsmöglichkeiten zu. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat von den das abstandsbezogene Verhältnis Q bestimmenden Abmessungen des Quistors der Abstand r_0 des Scheitels der Ringelektrode vom Zentrum des Quistors einen Wert, bei dem gewährleistet ist, daß bei der Amplitude der an der Ringelektrode anliegenden HF-Spannung die größte interessierende Masse noch mittels des Speicherfeldes eingefangen wird, der Abstand Z_0 der Scheitel der Endelektroden vom Zentrum des Quistors beträgt bei vorgegebenem Wert des Verhältnisses Q $Z_0 = r_0/4\sqrt{Q}$ und es sind endlich die Radien R_e und R_r der Scheitelquerschnitte so gewählt, daß $R_e \times R_r = r_0 \times Z_0$. Bei dieser Art des Aufbaues des Quistors werden also die für das Verhalten des Quistors besonders wichtigen Werte r_0 und Q vorgewählt und die anderen Werte unter Beachtung der angegebenen Regeln bestimmt, wobei für die Wahl von R_e und R_r Freiheiten bestehen, die die Berücksichtigung anderer Einflußgrößen, insbesondere in fertigungstechnischer Hinsicht, gestatten.

Die Erfindung wird im folgenden anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher beschrieben und erläutert. Die der Beschreibung und der Zeichnung zu entnehmenden Merkmale können bei anderen Ausführungsformen der Erfindung einzeln für sich oder zu mehreren in beliebiger Kombination Anwendung finden. Es zeigen

Fig. 1 einen Querschnitt durch einen nach der Erfindung ausgebildeten Quistor in schematischer Darstellung,

Fig. 2 das Stabilitätsdiagramm des Quistors nach Fig. 1,

Fig. 3 ein Diagramm, das die Zeit, welche die Ionen zum Verlassen des Quistors benötigen, als Funktion des Verhältnisses Q für drei verschiedene Scangeschwindigkeiten veranschaulicht, und

Fig. 4 die Wiedergabe von unter unterschiedlichen Bedingungen aufgenommenen Spektren.

Der in Fig. 1 dargestellte Quistor weist eine Ringelektrode 4 und zwei, jeweils zu einer Seite der Ringelektrode angeordnete Endelektroden 3, 5 auf, welche die von der Ringelektrode 4 begrenzte Kammer an den beiden Seiten der Ringelektrode abschließen. Die Endelektroden 3 und 5 sind an der Ringelektrode 4 jeweils durch ringförmige Isolatoren 7, 8 abgestützt. Die ringförmigen Isolatoren 7, 8 bilden zugleich eine dichte Verbindung zwischen den äußeren Abschnitten der Ringelektrode 4 und der Endelektroden 3, 5. In die eine Ringelektrode 8 mündet eine Einlaßleitung 11, die es ermöglicht, in die Ionenfalle ein Dämpfungsgas einzuleiten. Die in Fig. 1 obere Endelektrode 3 weist eine zentrale Öffnung 10 auf, der an der Außenseite der Endelektrode 3 eine Glühkathode 1 zum Erzeugen eines Elektronenstrahles und eine zur Steuerung des Elektronenstrahles dienende Sperrlinse 2 gegenübersteht. Die in Fig. 1 untere Endelektrode 5 weist im Bereich ihrer Mitte eine Perforation 9 auf, durch welche Ionen den Quistor verlassen können. An der Außenseite der unteren Endelektrode 5 ist ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher 6 angeordnet, der es ermöglicht, die den Quistor durch die Perforation 9 verlassenden Ionen nachzuweisen.

Sowohl die Ringelektrode 4 als auch die Endelektroden 3 und 5 haben streng hyperbolische Oberflächen, was bedeutet, daß ihre Konturen in dem in Fig. 1 dargestellten Querschnitt Hyperbeln sind. Der Asymptotenwinkel sowohl der die Ringelektrode 4 als auch der die Endelektroden 3, 5 erzeugenden Hyperbeln beträgt $1 : 1,360$. Der innere Radius r_0 der Ringelektrode trägt $1,00$ cm. Im übrigen sind die Abmessungen so gewählt, daß das oben definierte abstandsbezogene Verhältnis Q den Wert $Q = 3,422$ hat, also einen deutlich unter $Q = 4,000$ liegenden Wert. Während die Endelektroden 3, 5 auf Massepotential liegen, ist an die Ringelektrode 4 eine HF-Spannung mit einer Frequenz von $1,0$ MHz angelegt, die im Bereich von 0 V bis $7,5$ kV veränderbar ist. Bei einer Spannung von $7,5$ kV umfaßt der Bereich des Ladungs/Massen-Verhältnisses der Ionen, die von dem Quistor gefangen und gespeichert werden, bei einer einfachen Ionisierung Ionen mit den Massenzahlen 1 bis 500 u, wobei u die atomare Masseneinheit bedeutet. Demgemäß kann durch Verändern der HF-Spannung im Bereich von 0 V bis $7,5$ kV ein Massenbereich von $1u$ bis $500u$ in einem Scan überstrichen werden. Das hierfür charakteristische Stabilitätsdiagramm ist in Fig. 2 dargestellt. Darin sind die Koordinatenwerte q der Feldstärke V/m des Wechselfeldes und die Koordinatenwerte a der Feldstärke U/m des Gleichfeldes proportional. Da bei dem als Ausführungsbeispiel dargestellten Quistor die Gleichspannung U den Wert $U = 0$ hat, wird durch Verändern der HF-Spannung der Stabilitätsbereich längs der Linie 21 durchlaufen.

Die bei dem Quistor nach Fig. 1 vorgesehene Einrichtung zur Erzeugung eines Elektronenstrahles erlaubt es, die Ionen im Quistor selbst zu erzeugen, indem in der Ionisierungsphase, deren Dauer mittels der Sperrlinse 2 bestimmt werden kann, ein Elektronenstrahl von der Glühkathode 1 durch die Öffnung 10 in den Quistor fokussiert wird. Typische Ionisierungszeiten für einen Elektronenstrahl von 100 μ A Stärke liegen im Bereich von 10 μ s bis zu 100 ms, je nach der Konzentration der zu untersuchenden Substanz.

Das Diagramm nach Fig. 3 veranschaulicht die Zeit, welche Ionen für das Verlassen des Quistors benötigen und die sich demgemäß als Linienbreite äußert, als Funktion des abstandsbezogenen Kreisverhältnisses Q . Die drei Kurven des Diagrammes nach Fig. 3 entsprechen verschiedenen Scangeschwindig-

keiten, die am unteren Rand von Fig. 3 angegeben sind. Dabei wurde Dämpfungsgas unter jeweils optimalen Druckbedingungen eingesetzt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß für $Q < 4,000$ das Auslöschungsvermögen beträchtlich zunimmt.

Fig. 4 zeigt das Spektrum der Gruppe der Molekülionen von Tetrachlorethen für verschiedene Werte des abstandsbezogenen Kreisverhältnisses Q . Die Spektren wurden unter Verwendung von Luft mit einem Druck von $4 \cdot 10^{-4}$ mbar als Dämpfungsgas mit verschiedenen Scangeschwindigkeiten über jeweils 300 Masseneinheiten aufgenommen. In den oberen Spektren a, c und e betrug die Scanzeit jeweils 100 ms, während bei den unteren Spektren b, d, und f die Scanzeit jeweils 20 ms betrug. Die Spektren a und b wurden in einem Quistor mit dem abstandsbezogenen Kreisverhältnis $Q = 4,4$, die mittleren Spektren c und d in einem Quistor mit $Q = 4,0$ und endlich die rechten Spektren e und f in einem Quistor mit $Q = 3,6$ aufgenommen. Die verwendeten Quistoren hatten die sich aus der folgenden Tabelle ergebenden Abmessungen (in cm):

Q	3,6	4,0	4,4
r_0	1	1	1
z_0	0,7260	0,7071	0,6905
R_r	0,5269	0,5000	0,4768
R_e	1,3776	1,4142	1,4482

Von diesen Abmessungen bestimmt der Abstand r_0 bei vorgegebener Amplitude der an der Ringelektrode anliegenden HF-Spannung die Feldstärke V/m des Wechselfeldes und damit die höchste Masse, die mit einem Scan erfaßt werden kann. Der unter diesem Gesichtspunkt für alle drei Quistoren gleich festgelegte Wert von $r_0 = 1$ cm ermöglichte den oben erwähnten Scan über jeweils 300 Masseneinheiten. Die Werte von z_0 wurden zu $z_0 = r_0/4\sqrt{Q}$ berechnet, während R_e und R_r so gewählt wurden, daß $R_e \times R_r = r_0 \times z_0$.

Die dramatische Verbesserung des Auflösungsvermögens und des Signal/Rausch-Verhältnisses zwischen den Spektren nach Fig. 4a und nach Fig. 4f unterstreicht den bedeutenden technischen Fortschritt, den die Erfindung bewirkt. Dabei ist besonders hervorzuheben, daß die Erhöhung der Scangeschwindigkeit, welche die Verminderung des abstandsbezogenen Kreisverhältnisses Q auf Werte $Q < 4,000$ ermöglicht, zugleich zu einem überproportionalen Anstieg des Signal/Rausch-Verhältnisses und damit zu dem bedeutend erhöhten Auflösungsvermögen führt.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß auch der Einfluß der Raumladung für Werte von $Q < 4,000$ wesentlich verringert ist. Selbst bei einer Verringerung der Signalstärken um einen Faktor 100 konnte keine wesentliche Veränderung von Linienform und Linienbreite beobachtet werden.

Der Grund für die beobachtbaren Verbesserungen ist das Auftreten einer Resonanz der Sekularbewegung der Ionen genau an der Instabilitätsgrenze, die die Amplitudenvergrößerung der Sekularbewegung beschleunigt und damit die Geschwindigkeit der Ionen-Ejektion erhöht. Die Ejektion erfolgt daher nur zum Teil aufgrund des Instabilwerdens der Bahnen und zum anderen Teil durch die zusätzliche Energieaufnahme der Ionen aus dem speichernden HF-Feld, die durch die Resonanz möglich wird.

Negative Einflüsse durch Resonanzphänomene konnten bisher nicht festgestellt werden, solange im wesentlichen ohne Anwendung eines Gleichspannungsfeldes gearbeitet wurde. Daher sieht eine bevorzugte Ausführungsform das Weglassen des Gleichspannungsfeldes vor. Grundsätzlich wäre es allerdings auch möglich, ein Gleichspannungsfeld anzuwenden und das Gleichspannungsfeld zur Veränderung des Stabilitätsbereiches zu variieren.

Es versteht sich, daß die Erfindung nicht auf das dargestellte Ausführungsbeispiel beschränkt ist, sondern viele Abweichungen davon möglich sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Insbesondere ist die Anwendung einer Vielzahl unterschiedlicher Quistoren möglich, deren Abmessungen in vielfältiger Weise abgewandelt werden können, ohne daß dabei die Bedingung verletzt wird, daß das abstandsbezogene Kreisverhältnis Q stets kleiner oder höchstens gleich 3,990 ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur massenspektroskopischen Untersuchung eines Gasgemisches unter Verwendung eines Massenspektrometers mit einer Ionenfalle, die als Quistor mit einer Ringelektrode und zwei die von der Ringelektrode begrenzte Kammer abschließenden Endelektroden ausgebildet ist, von welchen Endelektroden wenigstens eine mit einer in Verlängerung der Rotationsachse der Ringelektrode angeordneten Perforation versehen ist, bei welchem Verfahren die folgenden Schritte ausgeführt werden:

Anlegen einer HF-Spannung solcher Amplitude und Frequenz sowie ggf. einer solchen Gleichspan-

nung an die Ringelektrode, daß innerhalb der Ionenfalle ein dreidimensionales HF-Quadrupolfeld erzeugt wird, das dazu geeignet ist, Ionen, deren Ladungs/Massen-Verhältnis in einem vorgegebenen Bereich liegt, zu fangen und in der Ionenfalle zu speichern,

Einführen oder Erzeugen von Ionen des Gasgemisches in die bzw. innerhalb der Ionenfalle und Speichern der Ionen in der Ionenfalle, deren Ladungs/Massenverhältnis in dem vorgegebenen Bereich liegt,

Ändern mindestens von einem der von der Amplitude, der Frequenz und ggf. der Gleichspannung gebildeten Feldparameter in solcher Weise, daß nacheinander Ionen mit sich monoton änderndem Ladungs/Massenverhältnis instabil werden und die Ionenfalle in Richtung der Rotationsachse ihrer Ringelektrode durch die genannte Perforation in der Endelektrode verlassen, und

Messen und Aufzeichnen der Intensität des die Ionenfalle verlassenden Ionenstromes als Funktion der Änderung der Feldparameter, dadurch gekennzeichnet, daß

zur Durchführung des Verfahrens ein Quistor verwendet wird, bei dem das abstandsbezogene Verhältnis Q der Radien der eingeschriebenen Elektroden-Scheitelkreise der Bedingung $Q \leq 3,990$ genügt, wobei

$$Q = \frac{R_e}{z_0} \times \frac{r_0}{R_r} ,$$

mit

R_e = Radius des Scheitelquerschnittes der Endelektroden

R_r = Radius des Scheitelquerschnittes der Ringelektrode

z_0 = Abstand der Scheitel der Endelektroden vom Zentrum des Quistors

r_0 = Abstand des Scheitels der Ringelektrode vom Zentrum des Quistors.

2. Massenspektrometer mit einer Ionenfalle, die als Quistor mit einer Ringelektrode und zwei die von der Ringelektrode begrenzte Kammer abschließenden Endelektroden ausgebildet ist, von welchen Endelektroden wenigstens eine mit einer in Verlängerung der Rotationsachse der Ringelektrode angeordneten Perforation versehen ist, zur Untersuchung eines Gasgemisches nach dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das abstandsbezogene Verhältnis Q der Radien der eingeschriebenen Elektroden-Scheitelkreise der Bedingung $Q \leq 3,990$ genügt, wobei

$$Q = \frac{R_e}{z_0} \times \frac{r_0}{R_r} ,$$

mit

R_e = Radius des Scheitelquerschnittes der Endelektroden

R_r = Radius des Scheitelquerschnittes der Ringelektrode

z_0 = Abstand der Scheitel der Endelektroden vom Zentrum des Quistors

r_0 = Abstand des Scheitels der Ringelektrode vom Zentrum des Quistors.

3. Massenspektrometer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß von den das abstandsbezogene Verhältnis Q bestimmenden Abmessungen des Quistors der Abstand r_0 des Scheitels der Ringelektrode vom Zentrum des Quistors einen Wert hat, bei dem gewährleistet ist, daß bei der Amplitude der an der Ringelektrode anliegenden HF-Spannung die größte interessierende Masse noch mittels des Speicherfeldes eingefangen wird, bei vorgegebenem Wert des Verhältnisses Q der Abstand z_0 der Scheitel der Endelektroden vom Zentrum des Quistors $z_0 = r_0/4\sqrt{Q}$ beträgt und endlich die Radien R_e und R_r der Scheitelquerschnitte so gewählt sind, daß $R_e \times R_r = r_0 \times z_0$.

Claims

1. Method for mass-spectroscopic investigation of a gas mixture by using a mass spectrometer having an ion trap which is constructed as a quistor with an annular electrode and two end electrodes which seal

the chamber bounded by the annular electrode and of which at least one is provided with a perforation arranged in an extension of the axis of rotation of the annular electrode, in which method the following steps are carried out:

application of an RP voltage of such amplitude and frequency and, possibly, of such a direct voltage to the annular electrode that there is generated inside the ion trap a three-dimensional RF quadrupole field which is suitable for capturing ions, whose charge/mass ratio lies in a prescribed range, and storing them in the ion trap,

introducing or generating ions of the gas mixture into or inside the ion trap, and storing in the ion trap ions whose charge/mass ratio lies in the prescribed range,

varying at least one of the field parameters formed from the amplitude, the frequency and, possibly, the direct voltage in such a way that ions having a monotonically varying charge/mass ratio sequentially become unstable and leave the ion trap in the direction of the axis of rotation of its annular electrode through the said perforation in the end electrode and

measuring and recording the intensity of the ion current leaving the ion trap as a function of the variation in the field parameters, characterised in that

in order to carry out the method use is made of a quistor in which the distance-related ratio Q of the radii of the inscribed electrode apex circles satisfies the condition $Q \leq 3.990$, it being the case that

$$Q = \frac{R_e}{z_o} \times \frac{r_o}{R_r},$$

where

R_e = radius of the apex cross-section of the end electrodes

R_r = radius of the apex cross-section of the annular electrode

z_o = distance of the apexes of the end electrodes from the centre of the quistor and

r_o = distance of the apex of the annular electrode from the centre of the quistor.

2. Mass spectrometer having an ion trap which is constructed as a quistor with an annular electrode and two end electrodes sealing the chamber bounded by the annular electrode and of which at least one is provided with a perforation arranged in an extension of the axis of rotation of the annular electrode, for investigating a gas mixture according to the method according to Claim 1,

characterised in that

the distance-related ratio Q of the radii of the inscribed electrode apex circles satisfies the condition $Q \leq 3.990$, it being the case that

$$Q = \frac{R_e}{z_o} \times \frac{r_o}{R_r},$$

where

R_e = radius of the apex cross-section of the end electrodes

R_r = radius of the apex cross-section of the annular electrode

z_o = distance of the apexes of the end electrodes from the centre of the quistor and

r_o = distance of the apex of the annular electrode from the centre of the quistor.

3. Mass spectrometer according to Claim 2, characterised in that of the dimension of the quistor which determine the distance-related ratio Q the distance r_o of the apex of the annular electrode from the centre of the quistor has a value for which it is ensured that given the amplitude of the RP voltage applied at the annular electrode the largest mass of interest is still captured by means of the storage field, for a prescribed value of the ratio Q the distance z_o of the apexes of the end electrodes from the centre of the quistor is $z_o = r_o/4\sqrt{Q}$, and, finally, the radii R_e and R_r of the apex cross-sections are selected such that $R_e \times R_r = r_o \times z_o$.

Revendications

1. Procédé d'examen par spectroscopie de masse d'un mélange de gaz, en utilisant un spectromètre de masse avec un piège à ions, réalisé sous forme de quistor, avec une électrode annulaire et deux électrodes d'extrémité, fermant les chambres délimitées par l'électrode annulaire, électrodes d'extrémité dont au moins l'une est pourvue d'une perforation disposée dans le prolongement de l'axe de rotation de l'électrode annulaire, procédé dans lequel sont effectuées les étapes suivantes :
- application à l'électrode annulaire d'une tension H.F. d'une amplitude et d'une fréquence telles, ainsi que, le cas échéant d'une tension continue telle, qu'un champ de quadripolaire H.F. tridimensionnel est produit à l'intérieur du piège à ions et convient pour capter les ions dont le rapport charge/masse est situé dans une plage déterminée et les stocker dans le piège à ions,
 - introduction ou production d'ions du mélange de gaz dans, respectivement à l'intérieur du piège à ions et stockage des ions dans le piège à ions dont le rapport charge/masse est situé dans la plage déterminée,
 - modification d'au moins un paramètre de champ formé par l'amplitude, la fréquence et, le cas échéant, la tension continue, de manière telle que des ions ayant un rapport charge/masse variant de façon monotone deviennent les uns après les autres instables et quittent le piège à ions en direction de l'axe de rotation de leur électrode annulaire, à travers ladite perforation ménagée dans l'électrode d'extrémité, et
 - mesure et enregistrement de l'intensité du courant ionique quittant le piège à ions, à titre de fonction de la modification des paramètres de champ, caractérisé en ce que
- pour mettre en oeuvre le procédé est utilisé un quistor, pour lequel le rapport Q, lié aux espacements, entre les rayons des cercles inscrits passant par les sommets des électrodes satisfait à la condition $Q \leq 3,990$, où

$$Q = \frac{Re}{zo} \times \frac{ro}{Rr}, \text{ avec}$$

- Re = rayon de cercle de la section transversale passant par le sommet de chaque électrode d'extrémité,
 Rr = rayon de cercle de la section transversale passant par le sommet de l'électrode annulaire,
 zo = distance entre les sommets des électrodes d'extrémité et le centre du quistor,
 ro = distance entre les sommets de l'électrode annulaire et le centre du quistor,

2. Spectromètre de masse avec un piège à ion, réalisé sous forme de quistor, avec une électrode annulaire et deux électrodes d'extrémité, délimitant les chambres délimitées par l'électrode annulaire, électrodes d'extrémité dont au moins l'une est pourvue d'une perforation disposée dans le prolongement de l'axe de rotation de l'électrode annulaire, destiné à l'examen d'un mélange de gaz suivant le procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
- le rapport Q, lié aux espacements, entre les rayons des cercles inscrits passant par les sommets des électrodes satisfait à la condition $Q \leq 3,990$, où

$$Q = \frac{Re}{zo} \times \frac{ro}{Rr}, \text{ avec}$$

- Re = rayon de cercle de la section transversale passant par le sommet de chaque électrode d'extrémité,
 Rr = rayon de cercle de la section transversale passant par le sommet de l'électrode annulaire,
 zo = distance entre les sommets des électrodes d'extrémité et le centre du quistor,
 ro = distance entre les sommets de l'électrode annulaire et le centre du quistor,

3. Spectromètre de masse selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'à partir des dimensions, déterminant le rapport Q lié aux espacements, du quistor, la distance ro entre le sommet de l'électrode

EP 0 321 819 B1

annulaire et le centre du quistor a une valeur pour laquelle il est assuré que, pour l'amplitude de la tension H.F. appliquée à l'électrode annulaire, on a encore capté au moyen du champ de stockage la plus grande masse intéressante, pour une valeur prédéterminée du rapport Q entre la distance z_0 du sommet des électrodes d'extrémité et le centre du quistor $z_0 = r_0/4 \sqrt{Q}$ et, enfin, les rayons R_e et R_r des sections transversales de sommet sont choisis telles que l'on a $R_e \times R_r = r_0 \times z_0$.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

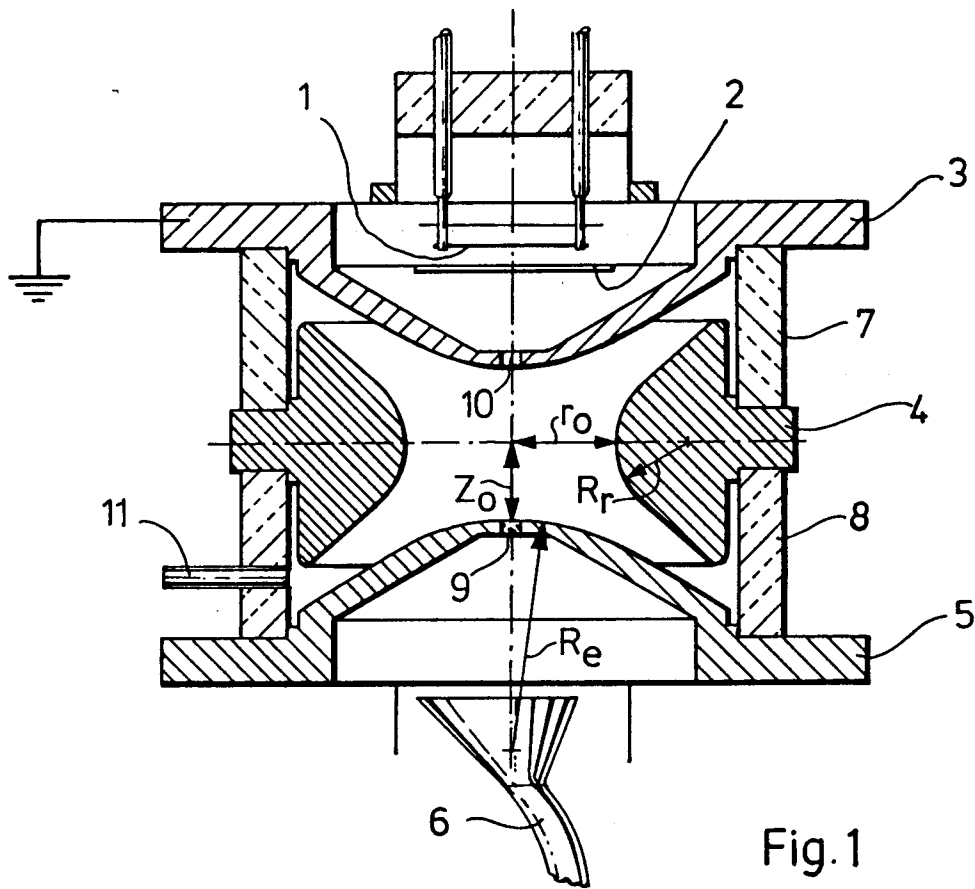
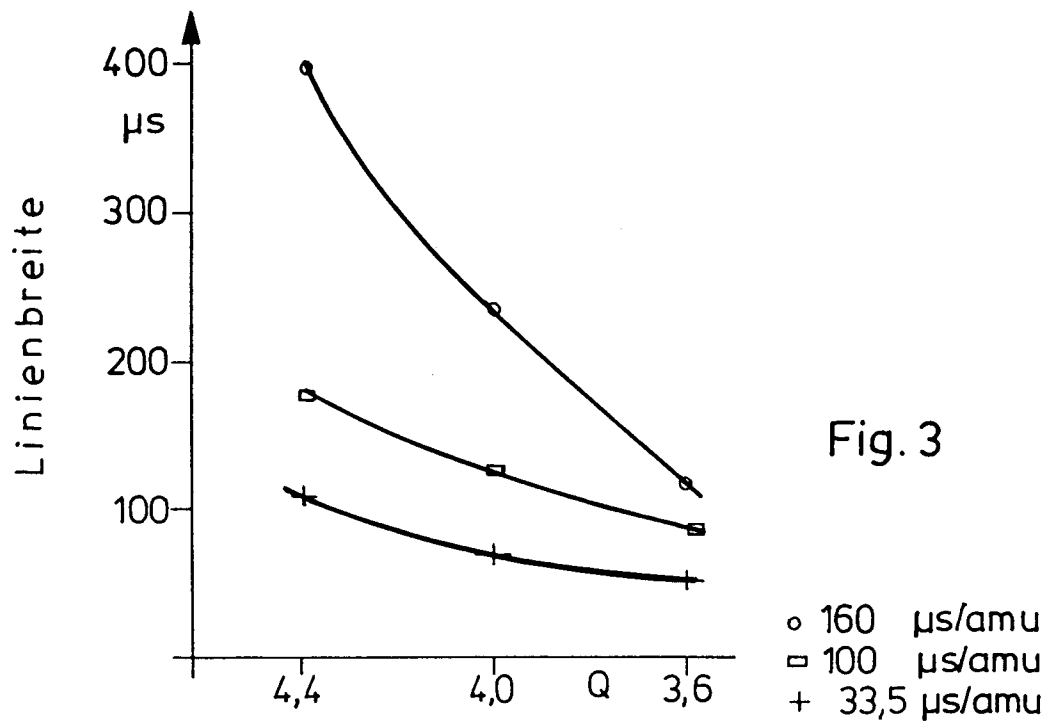


Fig.1



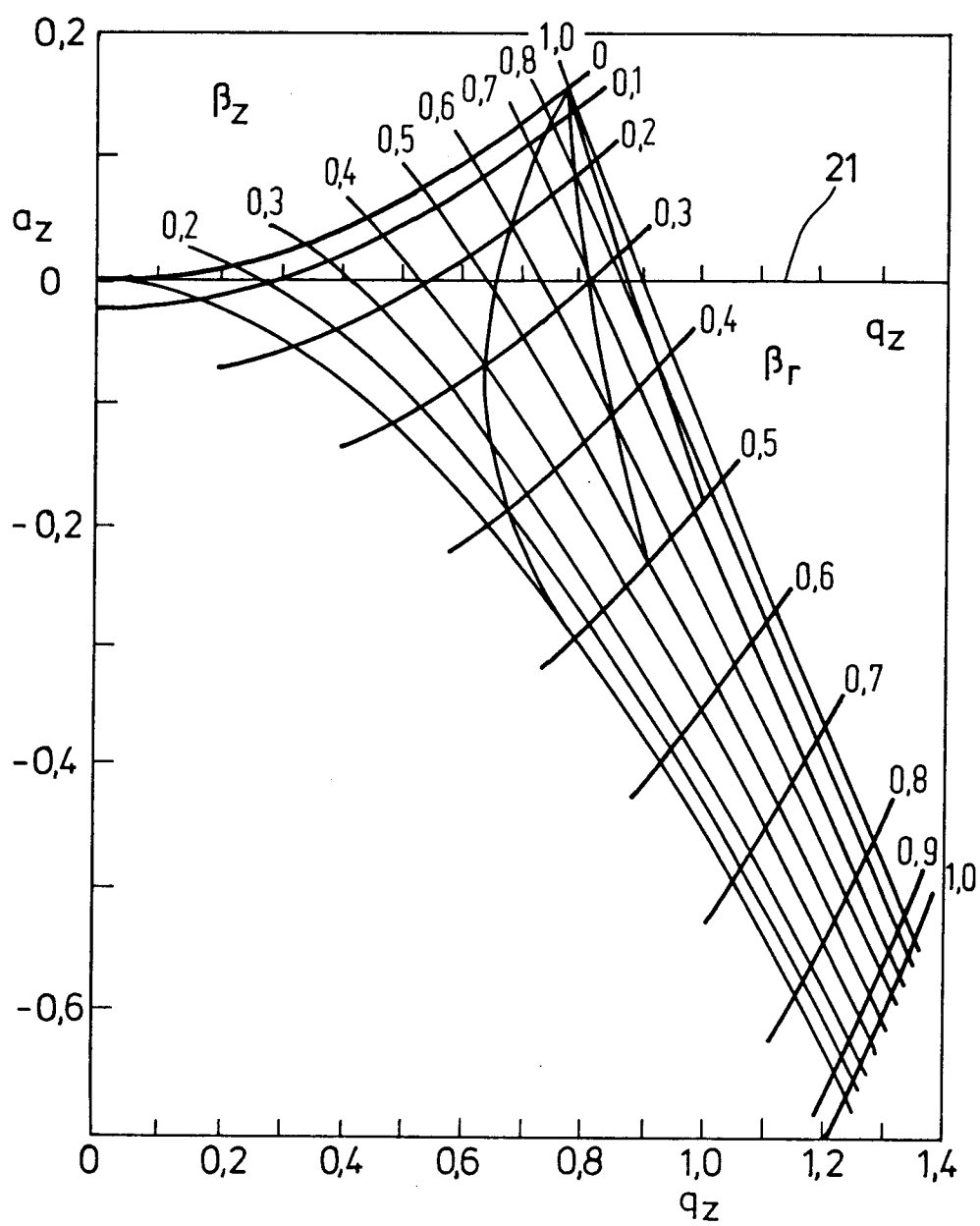


Fig. 2

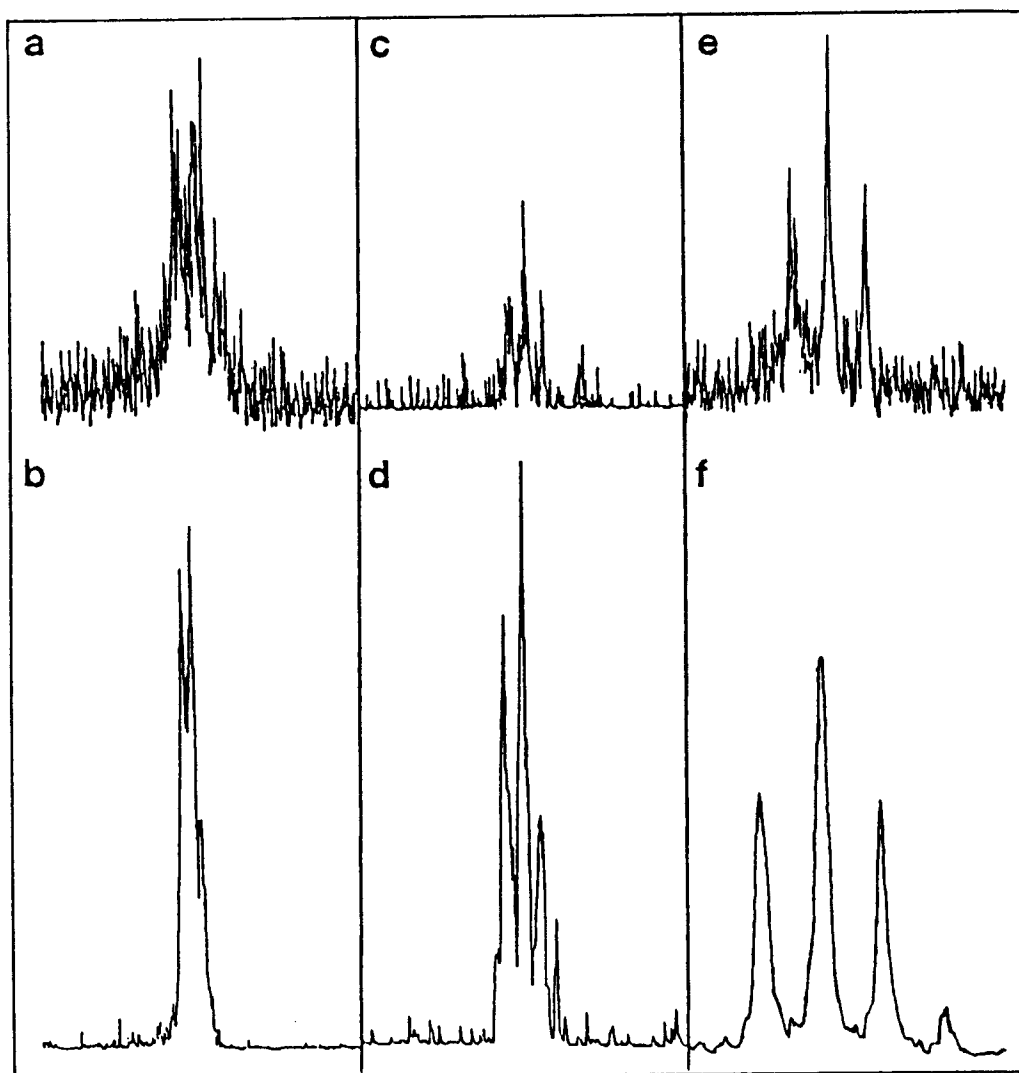


Fig. 4