

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Februar 2007 (22.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/019982 A2**

(51) **Internationale Patentklassifikation:**  
**H01J 49/10 (2006.01) H01J 49/16 (2006.01)**

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2006/007773

(22) **Internationales Anmeldedatum:**  
5. August 2006 (05.08.2006)

(25) **Einreichungssprache:** Deutsch

(26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch

(30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2005 039 269.5 19. August 2005 (19.08.2005) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **GSF - FORSCHUNGSZENTRUM FÜR UMWELT UND GESUNDHEIT GMBH** [DE/DE]; 80807 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **MÜHLBERGER, Fabian** [DE/DE]; Alte Poststrasse 35A, 85356 Freising (DE). **ZIMMERMANN, Ralf** [DE/DE]; Marienburgerstrasse 19, 51469 Bergisch Gladbach (DE).

(74) **Anwalt:** **WEDDIGEN, Andreas**; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Stabsabteilung Marketing, Patente und Lizenzen, Postfach 36 40, 76021 Karlsruhe (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, **BB**, BG, **BR**, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, **DK**, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FT, GB, GD, GE, GH, GM, HN, **HR**, HU, ID, **IL**, IN, **IS**, **JP**, KE, KG, KM, KN, **KP**, **KR**, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, **PH**, PL, PT, **RO**, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, **TJ**, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, **DK**, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, **IS**, **IT**, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, **RO**, SE, **SI**, SK, TR), OAPI (BF, **BJ**, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, **MR**, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD AND DEVICE FOR THE MASS SPECTROMETRIC DETECTION OF COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM MASSENSPEKTROMETRISCHEN NACHWEIS VON VERBINDUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the mass spectrometric detection of Compounds in a gas flow (2). According to said method: the volume units in the gas flow (2) are ionised, forming ions of the Compounds, the ionisation being carried out by means of radiation (9, 10) crossing the gas flow, formed in the alternation of electron pulses or pulse sequences and photon pulses or pulse sequences; the ions are deviated by an electric field (13) towards a mass spectrometric method; and the ions are detected using a mass spectrometric method. The aim of the invention is to provide one such method with an extended measuring range and a significantly improved resolution. To this end, the photon pulses or pulse sequences are generated by an excimer lamp (11) and the alternation between the electron pulses or pulse sequences and the photon pulses or pulse sequences is carried out at an alternation frequency higher than 50 Hz.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zum massenspektrometrischen Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom (2), umfassend eine Ionisierung von Volumeneinheiten im Gasstrom (2) unter Bildung von Ionen der Verbindungen, wobei die Ionisierung über den Gasstrom kreuzende Strahlen (9, 10), der alternierend im Wechsel von Elektronenimpulse oder -Impulsfolgen und Photonenimpulse oder -Impulsfolgen gebildet wird, erfolgt, eine Ablenkung der Ionen durch ein elektrisches Feld (13) zu einem massenspektrometrischen Verfahren sowie eine Erfassung der Ionen mit einem massenspektrometrischen Verfahren. Die Aufgabe liegt darin, ein Verfahren der genannten Art mit einem erweiterten Messbereich und einem erheblich verbesserten Auflösungsvermögen vorzuschlagen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Photonenimpulse oder -Impulsfolgen durch eine Excimerlampe (11) erzeugt werden sowie der Wechsel zwischen den Elektronenimpulsen oder -Impulsfolgen und den Photonenimpulsen oder -Impulsfolgen mit einer Wechselfrequenz oberhalb von 50 Hz erfolgt.

WO 2007/019982 A2

## Verfahren und Vorrichtung zum massenspektrometri sehen Nachweis von Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum massenspektrometrischen Nachweis von Verbindungen in einem Gasstroms gemäß dem ersten und dem elften Patentanspruch.

Eine Gasprobe kann aus einer Vielzahl von Atomen, Molekülen und chemischen Verbindungen bestehen. Im Rahmen eines massenspektrometrischen Nachweises erfolgt eine Ionisation einer Probe über eine Photonen- und/oder Elektronenbestrahlung, wobei je nach Bestrahlungsart und -stärke eine selektive Ionisation der verschiedenen Atome, Moleküle oder chemischen Verbindungen oder eine Fragmentierung von Molekülen und Verbindungen erfolgen kann. Die erzeugten Ionen werden mittels eines elektrischen Felds abgelenkt und einem massenspektrometrischen Nachweis zugeführt.

Die resonanzverstärkte Multiphotonenionisations-Technik (resonance-enhanced multiphoton ionization - **REMPI**), die UY-Laserpulse (weiche Photoionisation) zur selektiven Ionisation von z.B. Aromaten einsetzt, wird als selektive und weiche Ionisationsmethode für die Massenspektrometrie verwendet. Die Selektivität wird u. a. durch die weichen UV spektroskopischen Eigenschaften und die Lage der Ionisationspotentiale bestimmt. Nachteilig bei der REMPI-Methode ist, dass es auf einige Substanzklassen beschränkt ist und der Ionisationsquerschnitt auch für ähnliche Verbindungen teilweise extrem unterschiedlich sein kann.

Die Einphotonenionisation (single photon ionization - **SPI**) mit VUV-Laserlicht erlaubt ebenfalls eine teilselektive und weiche Ionisation. Die Selektivität wird durch die Lage der Ionisationspotentiale bestimmt. Eine typische Anwendung ist der Nachweis von Verbindungen, die nicht mit REMPI nachgewiesen werden können. Nachteilig bei der SPI Methode ist, dass auch hier einige Substanzklassen nicht nachgewiesen werden können. Zudem ist die Selektivität kleiner als bei der

REMPI-Methode, so dass bei komplexen Proben verstärkt Interferenzen auftreten können.

Dagegen stellt die unselektive, aber fragmentierende Elektronenstoßionisation (EI) mit einem Elektronenstrahl eine Standardtechnik zur Ionisation in der Massenspektrometrie insbesondere fluchtiger anorganischer und organischer Verbindungen dar. Sie wirkt auf alle Substanzen (d.h. nicht selektiv) und führt dabei bei vielen Molekülen häufig zu einer sehr starken Fragmentierung. Sie eignen sich besonders für einen Nachweis der Verbindungen (wie z.B.  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_2$ ), die mit einer vorgenannten Photonenionisation mit UV- und VUV-Strahlung (SPI, REMPI) nur schwer erfassbar sind.

Bei einer Ionisation einer Gasprobe einer Vielzahl von Verbindungen mit der SPI-Methode kann es jedoch vorkommen, dass mehrere Verbindungen mit gleicher Masse ionisiert werden und daher massenspektrometrisch nicht aufgelöst werden können. Bei der EI-Ionisation einer Gasprobe mit einer Vielzahl von Verbindungen kann es vorkommen, dass mehrere Verbindungen mit gleicher Masse und / oder ähnlichem Fragmentierungsmuster ionisiert werden und auch hier einzelne Verbindungen nicht aufgelöst werden können. Insofern bietet es sich an, die Gasprobe zur Vorselektion der Verbindungen durch eine Gaschromatographenkapillare (GC-Kapillare) zu leiten, um somit eine rückverfolgbaren und zu den einzelnen Verbindungen zuordnungsfähigen Zeitversatz im Gasstrom zwischen den Verbindungen vor dem Einlass in die Ionisationskammer zu erzielen.

Ausgehend von den vorgenannten Bestrahlungsarten werden in der DE 100 14 847 A1 eine Technologie zum Nachweis von Verbindungen aus einem Gasstrom vorgeschlagen, die eine Kombination aus vorgenannter SPI- und REMPI-Ionisation nutzt. Dabei erfolgt eine abwechselnde Bestrahlung eines kontinuierlichen Gasstroms mit REMPI und SPI Ionisationspulsen (UV bzw. VUV-Laserimpulse), wobei je Impuls ein eigenes abgeschlossenes Volumenelement ionisiert und einer Massenspektrometer zugeführt wird. Alle Laserimpulse werden mit Hilfe eines Aufbaus mit

Festkörperlaser und einer Vielzahl zum Teil auch Veränderlicher optischer Elemente erzeugt.

Bei vorgenannter Technologie kommen jedoch nur selektive Strahlungsarten zum Einsatz, sodass bestimmte Substanzen, die nur über einen Elektronenstrahl ionisierbar sind, nicht erfasst werden. Außerdem werden hier die Ionen ausschließlich durch Laserpulse auf der Achse des Flugzeitmassenspektrometers erzeugt. Kontinuierliche Ionenquellen können hier nicht verwendet werden.

Auch weisen die eingesetzten Festkörperlaser zur Erzeugung einer UV- oder VUV-Bestrahlung nur eine sehr begrenzte Repetitionsrate im Bereich von 50 Hz auf. Werden jedoch die Verbindungen eines Gasstroms zuvor in einer CG-Kapillare vorselektiert, ist mit Veränderungen in der Gasstromzusammensetzung, typischerweise mit sehr kurzzeitigen Konzentrationsspitzen, zu rechnen, was eine erhöhte zeitliche Auflösung und redundante Messungen in schneller Folge erforderlich macht. Eine Repetitionsrate in vorgenannter Höhe ist dagegen nicht mehr ausreichend und führt zu Fehlmessungen.

Zudem erzeugen übliche, d.h. nicht durchstimmbare Festkörperlaser nur eine Wellenlänge, was den vorgenannten aufwendigen Aufbau mit einer Anzahl von optischen Elementen erforderlich macht.

Ausgehend davon liegt die **Aufgabe der Erfindung** darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Nachweis von Verbindungen aus einem Gasstrom mit einem erweiterten Messbereich und einem erheblich verbesserten zeitlichen Auflösungsvermögen vorzuschlagen.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren gemäß des ersten und einer Vorrichtung gemäß des elften Patentanspruchs zum massenspektrometrischen Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom gelöst. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

Das Verfahren umfasst eine Ionisierung von Volumeneinheiten in einem Gasstrom unter Bildung von Ionen der Verbindungen, wobei die Ionisierung über den Gasstrom kreuzende Strahlen, der alternierend im Wech- sei von Elektronen- und Photonenimpulse oder deren Impulsfolgen (d.h. Elektronenimpulse oder Elektronenimpulsfolgen und Photonenimpulsen oder Photonenimpulsfolgen) gebildet wird, erfolgt. Die Volumeneinheiten sind in sich abgeschlossene Gasstromabschnitte, die durch in ihrer volumetrischen Ausdehnung aus dem Gasstrom und der Zeitdauer und Durchdringung der jeweilig aktivierten den Gastrom kreuzenden Strahlen definieren. Der Gasstrom ist kontinuierlich, d.h. ohne Stromungsunterbrechung) und wird aus einer Zuleitung, vorzugsweise einer Kapillare in den Kreuzungsbereich zwischen Gastrom und Strahlen geleitet.

Wesentlich hierbei ist; eine hohe Tdktf re quenz für den alternierenden Wechsel von Elektronen- und Photonenimpulse oder deren Impulsfolgen auf über 50 Hz, vorzugsweise über 100 Hz (Wechselfrequenz der Umschaltung zwischen Photonen- und Elektronenimpulsen) . Weiterhin wird bevorzugt, dass zwischen den Wechseln der Gasstrom mit VUV-Licht oder Elektronen entweder kontinuierlich (als Impulse) oder mit Frequenzen bis zu 150 kHz, bevorzugt bis zu 100 kHz (als Impulsfolgen, Repetitionsrate) bestrahlt wird. Insbesondere eine Erzeugung einer Photonenimpulsfolge mit einem Laser wie z.B. einen Excimerlaser nur sehr eingeschränkt, d.h. mit deutlich geringeren Frequenzen (Laserrepetitionsraten bis maximal ca. 4 kHz) möglich. Laser eignen sich zwar besonders zur Erzeugung von monochromatischer Photonenstrahlung mit sehr hoher Energie und Gute bis in den UV-Bereich ( $\lambda > 193$  nm) , aufgrund der schlechten Transmissionseigenschaften in Glasern und Kristallen aber nicht zur Erzeugung von Photonen im VUV-Bereich ( $\lambda < 157$  nm) . Weiteres wesentliches Merkmal der Erfindung umfasst daher die Mittel zur Erzeugung der Vakuum-UV-Photonenimpulse (VUV) durch eine bevorzugt Elektronenstrahlgepumpte Excimerlampe . Eine Elektronenstrahlgepumpte Excimerlampe weist einen brillianten Leuchtpunkt auf, d.h. sie erzeugt eine punktförmige und damit besser fokussierbare Photonenstrahlung und unterscheidet sich damit von Entladungs-

Excimerlampen. Elektronenstrahlgepumpte Excimerlampen erzeugen zudem ein präziseres monochromatisches Emissionsspektrum.

In einem gasgefüllten Raum bilden sich durch Stöße mit beschleunigten Elektronen energetisch angeregte Edelgasatome oder -moleküle (z.B.  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  oder  $\text{NeH}_2$ ), wobei die Elektronen in Abhängigkeit des Gas-Fulldruck mit Edelgas- oder Halogenatomen zu Excimeren („excited dimers“) oder Exciplexen („excited complexes“) reagieren. Die Lichtemission erfolgt beim spontanen Zerfall dieser Excimere mit einer bestimmten charakteristischen Wellenlänge unterhalb von 150 nm (z.B.  $\text{Ar}^+$ ,  $\lambda_{\text{max.}} = 126 \text{ nm}$ ,  $\text{Kr}^+$ :  $\lambda_{\text{max}} = 150 \text{ nm}$ ) bzw. Exciplexe ( $\text{NeH}_2$ ,  $\lambda_{\text{max.}} = 121,6 \text{ nm}$ ), wobei deren mittlere Lebensdauer im Bereich einiger Nanosekunden die vorgenannte maximale Repetitionsrate maßgeblich ermöglicht,

Excimerlampen erzeugen zwar VUV-Strahlung kontinuierlich oder als Impulsfolgen mit einer Repetitionsrate, weisen aber für eine resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) eine zu geringe Intensität im UV-Bereich auf, was eine erhebliche Einschränkung des Verfahrens (nämlich auf eine SPI-EI-Kombination) erwarten lässt. Durch eine vorgenannte Photonenimpulsfolge mit einer Vielzahl von gleichen Einzelimpulsen und der dadurch gewonnenen Anzahl von redundanten Einzelmesswerten lässt sich durch statistische Mittel die Nachweisempfindlichkeit signifikant verbessern.

Für die Erzeugung der Triggerung des elektrischen Feld für das Massenspektrometer und die Taktfrequenz der Impulse und Impulsfolgen sowie Repetitionsraten der Impulsfolgen fasst die Vorrichtung eine Umschaltvorrichtung (Triggerschaltung), vorzugsweise auf der Basis eines schnellen Prozessrechners.

Wesentlich bei der kontinuierlichen Ionisation zwischen den Wechsellinien ist, dass der Ionenstrom kontinuierlich durch den Ionenabzugsbereich eines Massenspektrometers (Flugzeitmassenspektrometers) geleitet wird

und hier mit hoher Frequenz Ionenpakete in das Masseßenspek'trometer extrahiert werden.

Im Anschluss der Ionisation erfolgt eine Ablenkung der Ionen (ionisierte Verbindungen und Verbindungsfragmente) durch ein elektrisches Feld (Ionenabzugsfeld) hin zu einem massenspektrometrischen System zur Erfassung der Ionen mit einem massenspektrometrischen Verfahren. Vorzugweise findet die Ionisation direkt in einem elektrischen Feld statt.

Wesentlich hierbei ist jedoch, dass das elektrische Feld insbesondere bei den vorgenannten erhöhten Taktfrequenzen und der relativ geringen Photonenimpulsdichte der zur Anwendung kommenden Excimerlampe mit einem Zeitversatz zu den Photonen- und Elektronenimpulsen mit vorgewählter Taktfrequenz getaktet aktiviert wird.

Kurze Impulse und ein definierter Abzug der Ionen aus dem Strahl bewirken in vorteilhafter Weise eine erheblich verbesserte Massenauflösung im Massenspektrometer (Flugzeitmassenspektrometer). Mit hohen Taktfrequenzen hingegen lässt sich die zeitliche Messauflösung verbessern. Auf die Möglichkeit, z.B. mehrere Einzelmesswerte zu Trendaussagen, Mittelung von Einzeldaten mehrerer Einzelspektren sowie Integration von Einzelmesswerten über die Zeit, d.h. auf eine individuelle Auswertung in wesentlich erweiterter Form wird hingewiesen.

Die durch die vorgenannten Elektronen- oder Photonenimpulse nicht ionisierten Gasstrombestandteile verhalten sich in einem elektrischen Feld neutral und werden auch nicht abgelenkt. Sie können nach dem Abzug der Ionen im elektrischen Feld erneut mit einem zweiten Elektronen- oder Photonenimpuls (zweiter Strahl) anderer Energiedichte oder Wellenlänge beaufschlagt und ionisiert werden, wobei die dann entstandenen Ionen in einem zweiten elektrischen Feld (Ionenabzugsfeld) hin zu einem massenspektrometrischen System zur Erfassung der Ionen mit einem massenspektrometrischen Verfahren ablenkbar sind. Dieser Verfahrensschritt ist auch mehr als zweimal hintereinander anwendbar,

wobei vorzugsweise über eine entsprechende Steuerung oder Impulstriggerung sichergestellt ist, dass der zweite Stahl ausschließlich Volumeneinheiten in den vorgenannten Volumeneinheiten erfasst.

Für eine Analyse bei bestimmten Gasstromzusammensetzungen ist zudem eine Vorselektion von Verbindungen vor einer Ionisation ist eine Gestaltung der Kapillare als GC-Kapillare vorteilhaft.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführung erfolgt eine gravimetrische Aufspaltung von leichteren und schwereren Verbindungen über eine engradige Gasstromumleitung z.B. in der Kapillare mit einer anschließenden Gasstromverzweigung in zwei Gasstromteilströme (Trenndüse), wobei sich jeder Gasteilstrom separat mit dem vorgenannten Verfahren analysieren lässt.

Ebenso liegt die entsprechende Verbindung des Verfahrens und Vorrichtung in Verbindung mit einem Massenspektrometer (TOF) mit orthogonaler Ionenerzeugung im Rahmen der Erfindung. Dabei werden Ionen im Gasstrom in vorgenannter Art mit Photonen- und Elektronenimpulsen oder deren Impulsfolgen erzeugt, jedoch nicht direkt im gepulsten Ionenabzugsfeld sondern im Gasstrom vor dem Ionenabzugsfeld. Vor Eintritt in das Ionenabzugsfeld werden die Ionen durch elektrostatische Ionenlinsen geleitet, wobei die Ionen fokussiert werden. Der Vorteil dieser Fokussierung liegt in der hohen Dichte und Ortsscharfe der Ionen bei Erreichen des elektrischen Abzugsfeldes und bewirkt damit eine höhere Trennscharfe bzw. Massenauflösung. Dies stellt insbesondere eine Verbesserung bei Verwendung einer kontinuierlich leuchtenden Excimerlampe dar.

Die Erfindung wird im Folgenden an einem Ausführungsbeispiel mit den folgenden Figuren näher erläutert. Es zeigen

**Fig.1** einen prinzipiellen Aufbau der Ausführungsform (GC-EI-SPI-Vorrichtung) sowie

**Fig. 2** den zeitlichen Ablauf der Triggersignale der Umschaltvorrichtung (Triggerschaltung) und der massenspektrometrisch erfassten Signale.

Die Vorrichtung zum Nachweis von Verbindungen aus einem Gasstrom gemäß dem in **Fig. 1** dargestellten Ausführungsbeispiel umfasst eine Zuleitung 1 für den Gasstrom 2 mit einer Erdung 3 an der Gasaustrittsoffnung 4, wobei die Zuleitung 1 eine Gaschromatographenkapillare (GC-Kapillare 5) einen Gaseinlass 6 sowie einen Gasauslass 7 umfasst. Nach Verlassen der Gasaustrittsoffnung strömt der Gasstrom in die Ionisierungsbereiche 8, der sich je nach Ionisierungsart über das Durchdringungsvolumen des Gasstroms 2 sowie der Photonenimpulsstrahlen 9 oder der Elektronenimpulsstrahlen 10 erstreckt. In diesen Ionisierungsbereichen findet die jeweilige Ionisierung von Volumeneinheiten statt. Vorzugsweise schneiden sich Gasstrom, Photonenimpulsstrahlen und Elektronenimpulsstrahlen dabei an einem einzigen Schnittpunkt, sodass die Ionisierungsbereiche für beide vorgenannten Ionisierungsarten so weit wie technisch möglich deckungsgleich sind.

Die Vorrichtung weist zudem eine Excimerlampe 11 und eine Elektronenkanone 12 als Mittel zur Erzeugung von Photonen- bzw. Elektronenimpulsen oder -impulsfolgen (Photonen- bzw. Elektronenstrahlquelle) zur Ionisierung von Volumeneinheiten im Gasstrom für die Bildung von Ionen der Verbindungen auf, wobei die Impulse oder Impulsfolgen wie zuvor beschrieben als Photonen- bzw. Elektronenimpulsstrahlen 9 bzw. 10 den Gasstrom 2 im Ionisierungsbereich 8 kreuzen.

Der Ionisierungsbereich 8 liegt im Wirkungsbereich 13 eines pulsweise aktivierbaren und deaktivierbaren elektrischen Feldes zwischen zwei Beschleunigungselektroden, der Repeller 14 (positiv geladen) und der Extraktionselektrode 15 (negativ geladen) eines massenspektrometrischen Systems 16 zur Erfassung von Ionen, die durch das vorgenannte elektrische Feld in Richtung der Extraktionselektrode be-

beschleunigt durch eine mittig in der Extraktionseröhre angeordnete Extraktionselektrodenöffnung 17 aus dem Gasstrom 2 abgelenkt werden. Das massenspektrometrische System besteht vorzugsweise aus einem Flugzeit-Massenspektrometer zur Erfassung der Wanderzeiten der über eine Einschaltimpulshöhe und -dauer für das elektrische Feld definiert im elektrischen Feld beschleunigten Ionen zum Ionendetektor 18. Dort erfolgt eine Erfassung der abgegebenen Ladung der Ionen über eine nachgeschaltete, üblicherweise PC-gestützte Datenauswertungseinheit 19. Die Masse der detektierten Ionen werden üblicherweise durch die unterschiedlichen Flugzeiten bestimmt (kleine Massen werden schneller beschleunigt) und bewegen sich typischerweise im Bereich von 5 bis 100 Mikrosekunden, was im vorliegenden Fall Repetitionsraten bis 20 KHz ermöglicht.

Eine in **Fig. 1** nicht dargestellte Umschaltvorrichtung für ein wechselseitiges alternierendes Aktivieren der Photonen- und Elektronenimpulse oder -Impulsfolgen mit einer Wechselfrequenz größer 50 Hz, bevorzugt ca. 200 Hz. Die Umschaltvorrichtung, vorzugsweise auf der Basis eines Prozessrechners oder eines PC, der bevorzugt auch die vorgenannte Datenauswertungseinheit umfasst, dient ebenso der Steuerung der sich im Rahmen vorgenannter Impulsfolgen wiederholenden vorzugsweise gleichartiger Einzelimpulse. Ferner dient die Umschaltvorrichtung der Aktivierung des elektrischen Feldes. Die Aktivierung beginnt mit einem bestimmten Zeitversatz zu dem ersten Impuls nach einem Strahlungswechsels (von Photonen- auf Neutronenstrahlung oder umgekehrt) und endet vor Ablauf einer Periodenlänge der Wechselfrequenz nach diesem Impuls, d.h. beginnend mit dem ersten Impuls der Photonen- oder der Elektronenimpulse oder Impulsfolgen.

Den zeitlichen Ablauf der Triggersignale der Umschaltvorrichtung (Triggerschaltung) und der massenspektrometrisch erfassten Signale zeigt beispielhaft **Fig. 2**. Die Zeitachsen 20 sind durch mehrere aufeinander folgende Sequenzen 21 bis 25 unterteilt, wobei jede Sequenz qualitativ eine Periodenlänge der Taktfrequenz für den alternierenden Wechsel von Elektronen- und Photonenimpulse oder deren Impulsfolgen

(Wechselfrequenz) wiedergibt. Die vertikale Achse gibt die Triggerimpulshöhe 26 wieder, wobei die Zeitachsen 21 für jede der dargestellten Triggersignalverläufe A bis E das jeweilige Nullniveau der qualitativ aufgetragenen Triggersignalhohen („High“ bei Triggerimpuls) bzw. der Detektorsignale an den Ionendetektor wiedergeben.

Der Triggersignalverlauf A gibt die Triggerimpulse für die Elektronenkanone wieder. Bei der Stellung „High“ wird das Probegas mit einem Elektronenimpuls oder mehreren Elektronenimpulsfolgen beschossen. Vorteilhaft wird während einer Sequenz (21, 23, 25) das Probegas mit mehreren Elektronenstrahlpulsen beschossen.

Der Triggersignalverlauf B gibt die Triggerimpulse für die Photonenquelle, d.h. der VUV-Lampe (Excimerlampe) wieder. Bei der Stellung „High“ wird das Probegas mit einem Photonenimpuls (VUV) oder bevorzugt mehreren Photonenimpulsfolgen (VUV) beschossen. Vorteilhaft wird während einer Sequenz (22, 24) das Probegas mit mehreren Photonenimpulsen beschossen.

Der Triggersignalverlauf C gibt die Triggerimpulse für das elektrische Feld (Ionenabzugsfeld) wieder. Bei der Stellung „High“ wird zwischen Extraktionselektrode und Repeller eine gepulste oder eine kontinuierliche Hochspannung im Bereich von bis 1 kV, bevorzugt jedoch zwischen 200 und 1000 V angelegt und die Ionen auf vorgenannte Weise in das Massenspektrometer (TOF) abgezogen. Das Ionenabzugsfeld wird mit einem Zeitversatz, im vorliegenden Fall bevorzugt aber nicht zwingend erst nach Beendigung der Photonen- oder Elektronenimpulsen oder Impulsfolgen aktiviert.

Der Triggersignalverlauf D gibt die Triggerimpulse für die Datenerfassung wieder. Je nach Schaltstellung leitet eine Signalweiche die erfassten Detektorsignale (Massenspektren gemäß Signalverlauf E) zu einer Datenerfassung für die jeweiligen Impulsarten (z.B. EI oder SPI) z.B. auf zwei Datenerfassungsspeichern und Auswertungseinheiten

(z.B. Mittelwertbildung insbesondere bei Impulsformen). Der Signalverlauf gibt die Detektorsignale aus Einzelimpulsen wieder.

Für die massenspektrometrische Bestimmung der Ionen aus Elektronenimpulsen und Photonenimpulsen bzw. mit deren Impulsfolgen kann optional jeweils einem eigenen Massenspektrometer ionisierten Verbindungen erfolgen, wobei die vorgenannte Weichenschaltung (Signalverlauf D) zur Steuerung des elektrischen Felds herangezogen wird, die vorgenannte Extraktionselektrode und Repeller als Elektroden mit einer Hochspannung mit sequenzweise wechselnden Vorzeichen beaufschlagt werden und beide Elektroden mit je einer Ionenabzugsöffnung (jeweils als Extraktionselektrodenöffnung wirkend) versehen sind. Die Ablenkung der Ionen zu einem der Massenspektrometer erfolgt allein über die Ausrichtung des elektrischen Feldes.

**Bezugszeichenliste :**

- 1 Zuleitung
- 2 Gasstrom
- 3 Erdung
- 4 Gasaustrittsoffnung
- 5 GC-Kapillare
- 6 Gaseinlass
- 7 Gasauslass
- 8 Ionisierungsbereich
- 9 Photonenimpulsstrahl
- 10 Elektronenimpulsstrahl
- 11 Excimerlampe
- 12 Elektronenkanone
- 13 Wirkungsbereich
- 14 Repeller
- 15 Extraktionselektrode
- 16 massenspektrometrisches System
- 17 Extraktionselektrodenoffnung
- 18 Ionendetektor
- 19 Datenauswertungseinheit
- 20 Zeitachse
- 21 1. Sequenz
- 22 2. Sequenz
- 23 3. Sequenz
- 24 4. Sequenz
- 25 5. Sequenz
- 26 Triggerimpulshöhe

**Patentansprüche :**

1. Verfahren zum massenspektrometrischen Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom (2), umfassend die folgenden Verfahrensschritte :
  - a) Ionisierung von Volumeneinheiten im Gasstrom (2) unter Bildung von Ionen der Verbindungen, wobei die Ionisierung über den Gasstrom in einem Ionisierungsbereich (8) kreuzende Strahlen (9, 10), der alternierend im Wechsel von Elektronenimpulse oder -Impulsfolgen und Photonenimpulse oder -Impulsfolgen gebildet wird, erfolgt,
  - b) Ablenkung der Ionen im Wirkungsbereich (13) eines elektrischen Feldes zu einem massenspektrometrischen Verfahren sowie
  - c) Erfassung der Ionen mit einem massenspektrometrischen Verfahren,wobei
  - c) die Photonenimpulse oder -Impulsfolgen durch eine Exzimerlampe (11) erzeugt werden sowie
  - e) der Wechsel zwischen den Elektronenimpulsen oder -Impulsfolgen und den Photonenimpulsen oder -Impulsfolgen mit einer Wechselfrequenz oberhalb von 50 Hz erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Ionisierung im Wirkungsbereich stattfindet .
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Ionisierung vor Eintritt in den Wirkungsbereich durch Strahlformelektroden fokussiert werden.
4. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei der Gasstrom vor der Ionisierung durch eine Gaschromatographenkapillare (5) zur Trennung verschiedener Verbindungen im Gasstrom geleitet wird.
5. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei das elektrische Feld mit einem Zeitversatz zu den Photonen- und/oder den

Elektronenimpulsen oder den jeweiligen Impulsfolgen getaktet aktiviert wird, wobei die Aktivierung vor Ablauf einer Periodenlänge der Wechselfrequenz beginnend mit den Photonen- und/oder den Elektronenimpulsen oder Impulsfolgen endet.

6. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei das massenspektrometrische Verfahren an jeweils einem eigenen Massenspektrometer für die mit Elektronenimpulse und mit Photonenimpulse bzw. mit deren Impulsfolgen ionisierten Verbindungen erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Ablenkung der Ionen zu einem der Massenspektrometer über die Ausrichtung des elektrischen Feldes erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorgenannten Ansprüche, wobei das massenspektrometrische Verfahren eine quantitative Bestimmung von einzelnen Verbindungen aus mehreren Einzelspektren umfasst.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die quantitative Bestimmung eine Integration der Einzelmesswerte je Verbindung über die Zeit umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die quantitative Bestimmung eine Mittelung aus Einzeldaten mehrerer Einzelspektren umfasst.
11. Vorrichtung zum massenspektrometrischen Nachweis von Verbindungen in einem Gasstrom, umfassend
  - a) eine Zuleitung (1) für den Gasstrom (2),
  - b) Mittel (11, 12) zur Erzeugung von Photonen- und Elektronenimpulsen oder -impulsfolgen zur Ionisierung von Volumeneinheiten im Gasstrom für die Bildung von Ionen der Verbindungen, wobei die Impulse oder Impulsfolgen als Strahlen (9, 10) den Gasstrom in einem Ionisierungsbereich (8) kreuzen,

- c) eine Umschaltvorrichtung für ein wechselseitiges alternierendes Aktivieren der Photonen- und Elektronenimpulse oder -impulsfolgen mit einer Wechselfrequenz sowie
- d) ein elektrisches Feld mit einem Wirkungsbereich (13) zur Ablenkung der Ionen auf ein massenspektrometrisches System (16) zur Erfassung der Ionen,

wobei

- e) Photonenstrahlquelle eine Excimerlampe ist,
  - f) das elektrische Feld durch die Umschaltvorrichtung mit einem Zeitversatz zu den Photonen- und Elektronenimpulsen oder -impulsfolgen pulswise aktiviert wird sowie
  - g) die Wechselfrequenz größer 50 Hz ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei der Ionisierungsbereich im Wirkungsbereich (13) des elektrischer. Feldes liegt.
13. Vorrichtung nach Anspruch 11, wobei zwischen Ionisierungsbereich (8) außerhalb des Wirkungsbereichs (13), der Gasstrom (2) durch den Wirkungsbereich geleitet wird und zwischen Ionisierungsbereich und Wirkungsbereich mindestens eine Strahlformelektrode angeordnet ist.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei die Zuleitung (1) eine Gaschromatographenkapillare (5) umfasst.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, wobei die Aktivierung des elektrischen Felds je Impuls oder Impulsfolge vor Ablauf einer Periodenlänge der Wechselfrequenz beginnend mit den Photonen- und/oder den Elektronenimpulsen oder Impulsfolgen endet.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, wobei das massenspektrometrische System jeweils ein eigenes Massenspektrometer für die mit Elektronenimpulse und mit Photonenimpulse ionisierten Verbindungen umfasst.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Umschaltvorrichtung eine Steuerung der Ausrichtung des elektrischen Feldes je nach Ablenkung der Ionen zu einem der Massenspektrometer aufweist.

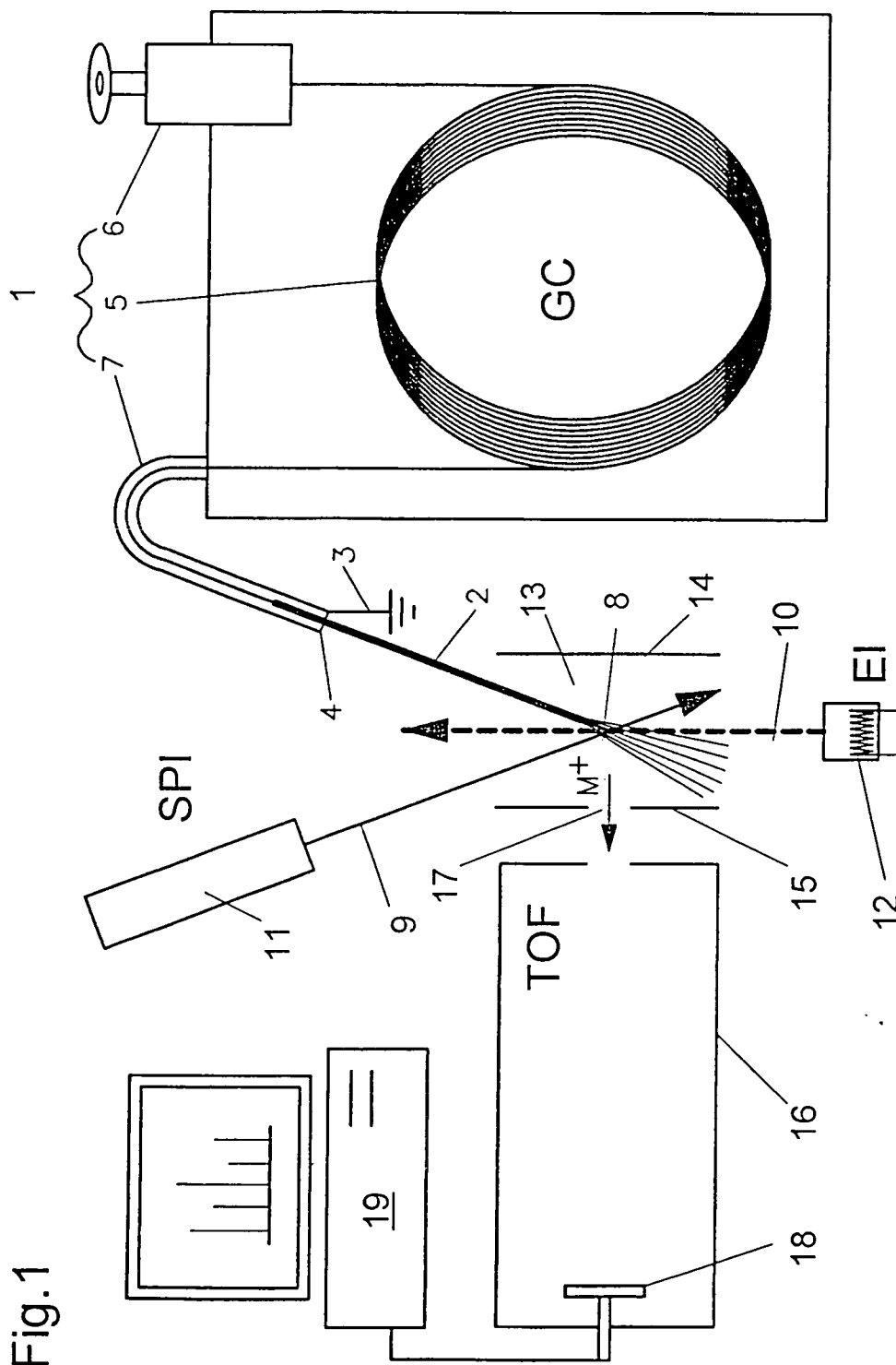


Fig.1

