

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1112/92

(51) Int.Cl.⁵ : **H01J 49/42**

(22) Anmeldetag: 27. 5.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1993

(45) Ausgabetag: 25. 7.1994

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS2710500

(73) Patentinhaber:

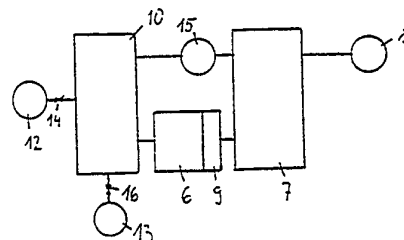
ÖSTERREICHISCHES FORSCHUNGSZENTRUM SEIBERSDORF
GESELLSCHAFT M.B.H.
A-1010 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

DOBROZEMSKY RUDOLF
WIEN (AT).

(54) MASSENSPEKTROMETRISCHES VERFAHREN UND MASSENSPEKTROMETER ZUR ANALYSE VON KOMPLEXEN GASMISCHUNGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie ein Massenspektrometer zur Analyse von komplexen Gasmischungen mit einer Auswerteeinrichtung, der die Meßwerte des Massenspektrometers zugeführt sind, wobei dem Massenspektrometer (6) eine Schalteinrichtung, insbesondere eine Messungsparametersteuerungseinrichtung zur Abänderung von Messungsparametern zugeordnet ist. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß mit der Messungsparametersteuerungseinrichtung für insbesondere unmittelbar aufeinanderfolgende Spektrenmessungen zumindest ein Messungsparameter abänderbar bzw. auf einen vorgegebenen bestimmten zum bisherigen Messungsparameter unterschiedlichen Messungsparameter einstellbar ist und daß die Auswerteeinrichtung oder eine ihr zugeordnete Recheneinheit (7) zur Lösung des durch die Messungsparametervariation zu einem bestimmten, vorzugsweise überbestimmten linearen Gleichungssystems ergänzten, zuvor unterbestimmten linearen Gleichungssystems betreffend den Zusammenhang zwischen den erhaltenen Meßwerten und den Grundparameter-Werten, insbesondere den Partialdruck-, Massefluß-, Gasmengen- oder Gasdichte-Werten, der einzelnen Gasarten vorgesehen und ausgebildet ist.



AT 397 891 B

Erfindung betrifft ein massenspektrometrisches Verfahren zur Analyse von komplexen Gasmischungen, insbesondere an Quadrupolmassenspektrometern, bei dem die erhaltenen Meßwerte für bestimmte Massenzahlen als dem Produkt eines Grundparameters, insbesondere des Partialdruckes des Masseflusses, der Gasmenge oder der Gasdichte der entsprechenden Gasart, der relativen Empfindlichkeit des Massenspektrometers und den Bruchstückhäufigkeiten (relative Häufigkeit von Ionen der jeweiligen Gasart) entsprechend dargestellt werden. Ferner betrifft die Erfindung ein Massenspektrometer zur Analyse von komplexen Gasmischungen mit einer Auswerteeinrichtung, der die Meßwerte des Massenspektrometers zugeführt sind, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei dem Massenspektrometer eine Schalteinrichtung, insbesondere eine Messungsparametersteuerungseinrichtung zur Abänderung von Messungsparametern zugeordnet ist, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

Aus der DE-OS 27 10 500 ist beispielsweise ein Massenspektrometer der eingangs genannten Art bekannt. Bei diesem Massenspektrometer wird der Gaseinlaßdruck so gesteuert, daß bei Routineanalysen (vorwiegend im Bereich der Medizin) ein entsprechend günstiges Signal-Rausch-Verhältnis eingehalten werden kann. Als Ziel wird die Besonderheit des Gaseinlaßsystems zur Erreichung eines bestimmten, günstigen Analysendrucks ausgewiesen. Es wird dabei jedoch keine Spektrenzerlegung durchgeführt; zur Auswertung werden lediglich für jedes der zu analysierenden Gase je ein charakteristisches Signal ausgewählt. Dieses bekannte Gerät besitzt weder ein Gaseinlaßsystem noch eine damit verbundene Druckregelung, für das Meßverfahren und kann nur solche Gase messen, deren Druck gegenüber dem Hintergrund-Druck, d.h. gegenüber der im Vakuumsystem ohne Gaseinlaß vorhandenen Restgas-Atmosphäre, um etliches höher ist.

Ganz allgemein stellt die Massenspektrometrie eine erprobte und vielseitige Methode zur Analyse von Gasen und Gasmischungen dar. Zur Durchführung solcher Analysen stehen prinzipiell mehrere Gerätetypen zur Verfügung: Magnetische Sektorfeld-Instrumente, Flugzeit-Massenspektrometer, Quadrupole u.a.. Allen gemeinsam ist die Ionisierung des zu analysierenden Gases in einer Elektronenstoß-Ionenquelle, wobei sich Glühkathoden als Elektronenemitter durchgesetzt haben.

Beim Ionisierungsprozeß in der Ionenquelle entstehen hauptsächlich einfach geladene Molekülionen, die im Massenspektrum an den zum Kehrwert der spezifischen Ladung q/m proportionalen Massenzahlen aufscheinen. q ist die Ladung (ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung e) und m die Masse des Ions. Als Beispiele seien Wasser und Argon mit Massenzahlen von 18 (H_2O^+ , $m = 18$ atomare Masseneinheiten, $q = e$) bzw. 40 (Ar^+ , $m = 40$, $q = e$) genannt.

Daneben werden auch ionisierte Molekülbruchstücke gebildet (z.B. bei Wasser H^+ , H_2^+ , O^+ und OH^+ mit Massenzahlen von 1, 2, 16 und 17), deren relative Häufigkeiten ("Bruchstück-Häufigkeiten") charakteristisch für die jeweiligen Gase sind. Es können auch mehrfach geladene Ionen entstehen (z.B. Ar^{2+} , $m = 40$ und $q = 2e$ ergeben die Massenzahl 20), auch solche Ionen werden mit dem globalen Begriff "Bruchstückionen" bezeichnet). Ferner sind, abhängig von der Zahl stabiler Isotope, die entsprechenden Kombinationen von Isotopen-Ionen (z.B. HDO^+ mit Massenzahl 19 infolge des Deuteriumanteils) zu beachten.

Eine sichere Unterscheidung verschiedener Gase allein auf Grund ihrer Molekülionen ist nur in jenen Fällen möglich, wo alle vorkommenden Molekülmassen verschieden sind und wo die Interpretation der Massenspektrometer-Signale durch Bruchstückionen nicht gestört wird. Unter diesen Voraussetzungen ist die Zerlegung eines Massenspektrums in die einzelnen Gasanteile sogar besonders leicht zu erreichen, da die Signale der Bruchstückionen - von wenigen und hier unwesentlichen Ausnahmen abgesehen - viel kleiner als die Molekülpeaks ("Hauptpeaks") sind.

Dies ist z.B. bei der Analyse atmosphärischer Luft der Fall: Die vier wichtigsten Gase Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf und Argon mit ihren Molekülionen an den Massenzahlen 28, 32, 18 und 40 sind deutlich getrennt und ihre Bruchstückionen (Massenzahlen 1, 2, 14, 16, 17 und 20) weisen nur relativ geringe Häufigkeiten auf und interferieren außerdem mit keiner der in diesem Spektrum auftretenden Molekülmassen.

Im allgemeinen ist die Situation aber wesentlich komplizierter als in diesem Beispiel. Bereits eine aus den Gasen Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bestehende Gasmischung ist mittels der Molekülpeaks allein nicht mehr zerlegbar (Fig.1). Hier sind es vor allem die an den Massenzahlen 16 und 28 auftretenden Bruchstück-Ionen von Kohlendioxid, die die Analyse von Stickstoff und Kohlenmonoxid stören.

In Fig.1 sind die Bruchstückhäufigkeiten von Stickstoff, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd dargestellt, sowie das Summenspektrum dieser drei Gase. Es ergeben sich fünf Meßwerte für die drei unbekannten Grundparameter (= Partialdruckwerte der drei unterschiedlichen Gasarten).

Zur Analyse derart interferierender Massenspektren (und das ist in der Praxis die Mehrheit) haben sich Verfahren durchgesetzt, die alle auf einer Spektrenzerlegung mittels der Bruchstückionen basieren. Hierzu müssen die Bruchstück-Häufigkeiten aller im System vorhandenen Gase so genau bekannt sein, daß die

Zerlegung mit der gewünschten Präzision durchgeführt werden kann. Eine wesentliche Voraussetzung dazu ist, daß alle Bruchstück-Häufigkeiten durch Eichungen mit Reinstgasen genau bestimmt werden.

Eine Spektrenzerlegung mittels der Bruchstück-Wahrscheinlichkeiten entspricht mathematisch dem Lösen eines linearen Gleichungssystems, wobei die zu bestimmenden Gase die Unbekannten darstellen und die Anzahl der Meßwerte die Anzahl der zur Verfügung stehenden Gleichungen ergibt.

Es ist bekannt, daß derartige Gleichungssysteme nur dann exakt gelöst werden können, wenn die Zahl der Unbekannten genau der Zahl der Gleichungen (= Anzahl der Meßwerte) entspricht. Wegen der unvermeidlichen Meßwert-Schwankungen ist eine derartige "exakte" Spektrenzerlegung aber gar nicht der erstrebenswerte Idealfall. Es ist besser, wesentlich mehr Meßpunkte (= Gleichungen) zur Verfügung zu haben, als es der Anzahl der Unbekannten entspricht. Man spricht dann von einem überstimmten Gleichungssystem, das durch sogenannte Anpassungsverfahren (Fit-Prozeduren) zerlegt werden kann, z.B. mittels der "Methode der kleinsten Quadrate".

In der Praxis hat es sich gezeigt, daß es mit der reinen Spektrenzerlegung nicht getan ist, sondern noch weitere Probleme auftreten, die bei der mathematischen Auswertung beachtet werden müssen. Hier wird auf folgende Literatur verwiesen: R. Dobrozemsky und W. Färber, *Vakuumtechnik* 20, 231 (1971); R. Dobrozemsky, *J. Vac. Sci. Technol.*, 9, 220 (1972); D.L. Ramondi, H.F. Winters, P.M. Grant und D.C. Clarke, *IBM J. Res. Dev.*, 15, 307 (1971); A. Breth, R. Dobrozemsky und B. Kraus, *Vacuum* 33, 72 (1983); A. Breth and R. Dobrozemsky, *Acta Phys. Acad. Scient. Hungarica* 49, 293 (1980); R. Dobrozemsky, A. Breth und G. Schwarzing, *Proc. 9th Int. Vac. Congr.*, 102, 1983 (Madrid; Ed. J. L. De Segovia, Asoc. Esp. Vacio, Madrid 1982), J.F. O'Hanlon, *A User's Guide to Vacuum Technology* (1982). Gemäß diesem Stand der Technik werden die fünf im folgenden aufgelisteten Probleme vorzugsweise in einem Rechengang behandelt:

(1) Die eigentliche Spektrenzerlegung

Um eine möglichst gute Anpassung zu erhalten, werden so viele Meßwerte (Signale für bestimmte Massenzahlen) wie möglich und sinnvoll zur Auswertung herangezogen. Damit wird ein überbestimmtes Gleichungssystem erstellt, so daß auch eine seriöse Fehlerabschätzung gemacht werden kann. Beispielsweise können ohne weiteres bis zu 15 Gase gleichzeitig ausgewertet werden (z.B. Partialdrucke P_k als Grundparameter, Gasindex $k = 1$ bis m) und dafür die Signale I_i (Massenspektrometer-Ströme in Ampere) an bis zu 25 Massenzahlen (Massenzahlindex $i = 1$ bis n) herangezogen werden. Die Beziehung zwischen den Grundparametern, z.B. Partialdruck- (P_k) , Massefluß- (ϕ_k) , Gasmenge- (M_k) oder Gasdichte- (D_k) -Werten und den Meßwerten (I_i) des Massenspektrums kann vereinfacht in der Form

$$I_i = \sum P_k(\phi_k, M_k, D_k)\epsilon_k Q_{ik}$$

dargestellt werden, wobei Q_{ik} die Bruchstück-Häufigkeiten und ϵ_k die relativen Empfindlichkeiten des Massenspektrometers für die im Spektrum bzw. in dem untersuchten Gasvolumen vorhandenen Gasarten bedeuten. Die in Klammern gesetzten Symbole ϕ_k , M_k , D_k bedeuten, daß das Gleichungssystem anstelle von P_k auch ϕ_k , M_k , D_k gelöst werden kann. Massenspektrometrische Analysen können zur Ermittlung verschiedener Grundparameter der zu untersuchenden Gasmischung herangezogen werden. Diese Grundparameter sind insbesondere der Partialdruck der einzelnen Gasarten, oder deren Massefluß, deren Dichte sowie die Gasmenge. Zur Bestimmung letzterer Grundparameter werden die Massenspektrometerströme über bestimmte Zeiten verfolgt bzw. gemessen und gegebenenfalls aufsummiert bzw. integriert. Alle Grundparameter können in vergleichbarer Weise ausgewertet werden; für jeden Fall sind entsprechende Kalibrierkoeffizienten ϵ_{K_g} und Q_{ik} systemkonform durch entsprechende Kalibrationsmessungen zu bestimmen.

Auf diese Weise können praktisch alle wichtigen Gase (z.B. H_2 , He, CH_4 , H_2O , N_2 , CO, O_2 , Ar, CO_2 , Stickoxide, etc.) in einem Meßvorgang analysiert werden. Dabei soll stets $n > m$ gelten; ein "exaktes" Gleichungssystem ($n = m$) liefert wegen der unvermeidlichen Meßfehler (statistische Schwankungen, elektronische Drift, unterschiedliche Hintergrunddrucke, etc.) falsche Resultate und erlaubt auch keine Fehlerabschätzung.

(2) Berücksichtigung der Meßwertstreuungen δI_i

Die bei der Spektrenmessung beobachteten Schwankungen der Meßwerte δI_i werden in üblicher Weise durch Gewichte $1/\delta I_i^2$ berücksichtigt. Dadurch bekommen jene Gase, deren Massenspektrometermeßwerte (Ströme) relativ genau gemessen werden können, bei der Ermittlung des Resultats mehr "Gewicht" und können so mit kleinerem Fehler berechnet werden als jene Gase, deren Signale während der Messung

stärker schwanken. Die Einbeziehung dieser Meßfehler ist besonders wichtig, wenn bei der Auswertung Summen oder Differenzen von Spektren auftreten oder wenn zur Berücksichtigung des Hintergrundes Differenzen von Spektren ausgewertet werden müssen (Fehlerfortpflanzung bei Summen- und Differenzbildungen).

5

(3) Standardabweichungen δQ_{ik} der Bruchstück-Häufigkeiten

Die in getrennten Messungen mittels Reinstgasen bestimmten Bruchstück-Häufigkeiten Q_{ik} geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit von einem Gas mit Index k ein Ion an der Massenzahl i gebildet wird. Auch diese Werte sind, da es sich um experimentell bestimmte Größen handelt, oft nicht genau genug bekannt und können sich von Messung zu Messung so weit ändern, daß genaue Auswertungen in Frage gestellt sind. Es müssen daher auch die Schwankungen δQ_{ik} bei der Auswertung berücksichtigt werden. Dies kann durch spezielle Iterationsverfahren erfolgen.

(4) Berechnung quantitativer Resultate

Zur quantitativen Berechnung der Grundparameter, insbesondere der Partialdrucke P_k und daraus abgeleiteter Größen oder zur direkten Bestimmung der Grundparameter, insbesondere Partialdruck, Gas-Dichte, Gas-Flußraten bzw. Massefluß, Gasmenge etc. müssen die dafür relevanten Faktoren wie Saugvermögen der Pumpe, Gasreaktionen im Vakuumsystem (z.B. Zersetzung von CO_2 in CO an den Glühfäden der Meßgeräte), Temperaturunterschiede u.a. berücksichtigt werden. Dazu kann eine in-situ Eichung mittels Reinstgasen oder speziell angefertigten ("geeichten") Gasmischungen notwendig werden.

(5) Berechnung des Totaldrucks

25

Oft genügt es, die relative Gaszusammensetzung zu kennen und damit den Meßwert der Totaldruckmeßzelle des Analysengerätes entsprechend zu korrigieren, sodaß der tatsächliche Totaldruck berechnet werden kann. Eine direkte Berechnung des Totaldruckes auf Grund dieser Daten setzt aber voraus, daß die relativen Empfindlichkeiten des Totaldruckmeßgeräte $\epsilon_{k,T}$ und des Massenspektrometers $\epsilon_{k,T}$ identisch sind, was in der Praxis nie der Fall ist.

Die bekannten Verfahren erlauben es, auch unterschiedliche relative Empfindlichkeiten $\epsilon_{k,M}$ und $\epsilon_{k,T}$ durch Einbeziehung getrennter Empfindlichkeitsvektoren für das Massenspektrometer und die Totaldruckmeßzelle zu berücksichtigen.

Schließlich ist aus der US-PS 4,652.752 bekannt, ein exaktes Gleichungssystem zu lösen und eine einfache Korrektur der Totaldruck-Anzeige vorzunehmen, eine verglichen mit dem zuvor beschriebenen Stand der Technik kleine Teillösung der auftretenden Probleme.

Alle diese bekannten Verfahren zur Spektrenzerlegung bzw. -auswertung versagen aber in jenen Fällen, wo mehr Unbekannte als Meßwerte vorliegen, wo das Gleichungssystem also unterbestimmt ist, insbesondere also bei stark interferierenden Gasmischungen.

Dies ist z.B. der Fall, wenn im Massenspektrum auch Oberflächenionen vorhanden sind. Dabei handelt es sich um Ionen, die nicht in der Gasphase gebildet werden (solche wären ja durch die bekannten Bruchstück-Häufigkeiten erfaßbar), sondern von adsorbierten Gasen stammen, z.B. von den an der Oberfläche der Ionenquellenelektroden chemisorbierten Gasmolekülen. Bekannt sind hauptsächlich atomare Wasserstoff-, Sauerstoff-, aber auch Kohlenstoff- und Halogen-Ionen od. dgl. Derartige Beiträge zum Massenspektrum können von keinem bekannten. Spektrenzerlegungsverfahren quantitativ erfaßt werden und stellen somit unbekannte Fehlerbeiträge dar, die auch durch aufwendige Maßnahmen (z.B. spezielle Ionenquellen-Geometrie, sauberes Arbeiten, Ausheizen unter Vakuum, etc.) nur teilweise unterdrückt werden können.

Unterbestimmte Gleichungssysteme treten ferner auf, wenn Meßwerte aufgrund hoher Fehlergrenzen ausgeschieden werden müssen, wenn Anteile von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, Lösungsmittel-Rückstände, od. dgl. vorhanden sind, oder wenn ein ansonsten beherrschbares Gleichungssystem durch eine unbekannte oder bezüglich der Meßwerte sich überlagernde Isotopenzusammensetzung, z.B. H , D , T , He , C usw. enthaltende Gaszusammensetzungen zu einem unterbestimmten wird. Für solche Fälle gibt es keine bekannten und erprobten Lösungswege.

Anhand der Fig.2 wird ein Beispiel für eine derartige Gaszusammensetzung angegeben, das ein unterbestimmtes Gleichungssystem liefert. Ein Spektrum einer Gasmischung aus den Gasarten H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT , DT und den beiden He -Isotopen ergibt ein Gleichungssystem mit sechs Gleichungen für acht Unbekannte aufgrund der Überlagerung der Meßpeaks für Ionen unterschiedlicher Gasarten, jedoch gleicher Massezahl.

Erfindungsgemäß ist nunmehr ein massenspektrometrisches Verfahren der eingangs genannten Art zur Lösung derartiger Probleme dadurch gekennzeichnet, daß zur Analyse von Gasmischungen, bei denen die Anzahl der erhaltenen oder verwertbaren Meßwerte geringer als die Anzahl der vorhandenen unterschiedlichen Gasarten ist bzw. zur Lösung des sich ergebenden an sich unterbestimmten Gleichungssystems, insbesondere bei Vorhandensein von adsorbierten und/oder nicht bekannten Gasen und/oder Gaszusammensetzungen mit unterschiedlichen Ionen gleicher Massezahl, die Messung des Massenspektrums zumindest einmal, vorzugsweise mehrmals, wiederholt wird, daß für jede Wiederholung zumindest ein bestimmter ausgewählter Messungsparameter unterschiedlich eingestellt bzw. variiert wird, z.B. stufenweise abgeändert wird, bis auf diese Weise eine der Anzahl der unterschiedlichen Gasarten entsprechende, vorzugsweise eine diese Anzahl übersteigende Anzahl von Meßwerten und damit ein bestimmtes, vorzugsweise ein überbestimmtes Gleichungssystem erreicht wird und daß das Gleichungssystem gegebenenfalls unter Berücksichtigung bzw. Gewichtung von Schwankungen der Meßwerte, von Schwankungen der Bruchstückhäufigkeiten und von Schwankungen der relativen Empfindlichkeiten durch entsprechende Korrekturterme oder Fehlerrechnungen, insbesondere durch Anpassungsverfahren (Fit-Prozeduren), z.B. mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, in Hinblick auf die Ermittlung der Werte der Grundparameter, insbesondere der Werte des Partialdruckes, des Masseflusses, der Gasmenge oder der Gasichte, der einzelnen Gasarten zerlegt und gelöst wird. Ein Massenspektrometer der eingangs genannten Art, insbesondere zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß mit der Messungsparametersteuerungseinrichtung für insbesondere unmittelbar aufeinanderfolgende Spektrenmessungen zumindest ein Messungsparameter abänderbar bzw. auf einen vorgegebenen bestimmten zum bisherigen Messungsparameter unterschiedlichen Messungsparameter einstellbar ist und daß die Auswerteeinrichtung oder eine ihr zugeordnete Recheneinheit zur Lösung des durch die Messungsparametervariation zu einem bestimmten, vorzugsweise überbestimmten Gleichungssystem ergänzten, zuvor unterbestimmten linearen Gleichungssystems betreffend den Zusammenhang zwischen den erhaltenen Meßwerten und den Grundparameterwerten, insbesondere den Partialdruck-, Massefluß-, Gasmengen- oder Gasdichte-Werten, der einzelnen Gasarten vorgesehen und ausgebildet ist.

Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, ein Massenspektrum mehrmals hintereinander zu messen und bei jeder Messung zumindest eine ausgewählte Messungsparametereinstellung abzuändern, sodaß damit jene Zusatzinformationen gewonnen werden, die zur Lösung des Gleichungssystems benötigt werden bzw. daß weitere Gleichungen erhalten werden, die aus dem unterbestimmten Gleichungssystem ein bestimmtes oder überbestimmtes Gleichungssystem machen. Eine Mehrfachmessung ohne Messungsparametervariation würde nur dazu dienen, die durch die Statistik der Meßwertaufassung bedingten Meßfehler zu verringern, würde aber keine Zusatzinformationen bringen und das Gleichungssystem bliebe unterbestimmt. Messungsparameteränderungen, die z.B. wesentlich andere Bruchstück-Häufigkeiten und damit bei gleicher Gaszusammensetzung ein ganz anderes Massenspektrum ergeben, eröffnen den Zugang zu weiteren Informationen, wodurch das System bestimmt und so mittels üblicher Anpassungsverfahren "lösbar" wird. Der Erhalt eines bestimmten Gleichungssystems ermöglicht eine Auswertung der Meßwerte, ohne jedoch Meßungenauigkeiten und Meßfehler berücksichtigen zu können. Dies wird möglich, wenn man die Messungen so oft wiederholt, bis ein überbestimmtes Gleichungssystem vorliegt.

Erfindungsgemäß können als Messungsparameter die Feldachsenspannung (bei Quadrupolmassenspektrometern) und/oder die Elektronenstoßenergie (Spannungsdifferenz zwischen Glühfaden und Ionenformationsraum) und/oder die Linsenspannung (Spannung zwischen Ionenquelle und Analysator) und/oder die Ionenquellentemperatur und/oder die Gaszusammensetzung (durch Hinzufügen oder Entfernen bzw. Gettern von Gasanteilen) verändert werden.

Die nach der gewünschten Zahl von Wiederholungen (mit r bezeichnet) erhaltenen Massenspektren können zu einer zweidimensionalen Matrix I_{ig} zusammengefaßt und das Gleichungssystem in der Form

$$I_{ig} = P_k \cdot Q_{ikg} \quad (2)$$

dargestellt werden (g = Messungsparameterindex, $g = 1$ bis 3).

Zu bemerken ist, daß jede weitere Messung eines Spektrums die Anzahl der vorhandenen Meßwerte vervielfacht, vorausgesetzt daß die erhaltenen Meßwerte in Hinblick auf ihre Fehlerhaftigkeit für eine Auswertung zugelassen werden. Der Messungsparameterindex g ist somit als multiplikative Konstante bezüglich der in einer Messung ermittelten Meßwerte anzusehen. Wesentlich ist es dabei, daß die Veränderungen der Messungsparameter und die Veränderungen des Massenspektrums nicht proportional zueinander sind bzw. insbesondere keine lineare Abhängigkeit zeigen. Eine Veränderung eines Messungsparameters soll somit eine nicht proportionale Änderung des Massenspektrums bewirken.

Die Lösung des Gleichungssystems (2) bzw. die Anpassung des Gleichungssystems erfolgt analog zum Gleichungssystem (1). Die Lösung des Gleichungssystems (2) erfolgt somit wiederum zweckmäßig unter Einbeziehung der entsprechenden Fehlerrechnungen, wie sie unter den Punkten (2), (3), (5) beschrieben wurden. Auch quantitative Resultate können unter Berücksichtigung des Punktes (4) ermittelt werden.

- 5 Schließlich ist es auch möglich, daß das Gleichungssystem für Kalibrier gases bzw. Gase bekannter Zusammensetzung gelöst wird und die erhaltenen Partialdruckwerte für die Ermittlung der Werte der relativen Empfindlichkeit ϵ_k des Massenspektrometers als Basis für nachfolgende Messungen herangezogen werden.

- 10 Bemerkt wird, daß die Abänderung der einzelnen Messungsparameter für verschiedene aufeinanderfolgende Messungen händisch vorgenommen werden kann oder daß hierfür eine entsprechende Prozeßsteuerung bzw. ein Rechner eingesetzt werden kann, der entsprechend einem vorgegebenen Programm innerhalb kürzester Zeitspannen eine entsprechende Veränderung der Messungsparameter vornehmen kann. Vorteilhaft ist es, wenn die Messungen innerhalb einer Zeitspanne wiederholt werden, in der sich die Grundparameter, insbesondere der Partialdruck der einzelnen Gasanteile nicht bzw. nur geringfügig ändert

- 15 bzw. wenn die Abänderung der Messungsparameter mehrmals innerhalb einer Sekunde vorgenommen wird. Die Lösung des unterbestimmten Gleichungssystems, das aus den ermittelten Meßwerten aufgestellt wurde und danach bestimmt oder überbestimmt ist, kann somit mittels entsprechender Fit-Prozeduren in der Recheneinheit erfolgen, welche allenfalls auf Grund mehrerer Messungen oder vorgegebener Werte die Fehlerkorrekturen vornimmt.

- 20 Zweckmäßig kann es auch sein, um die Fehlerhaftigkeit zu verringern, daß die Meßwerte der aufgenommenen Spektren abwechselnd für steigende oder fallende Massenzahlen oder für zufällige Permutationen der Massenzahlen gemessen werden.

- Insbesondere mit Hilfe einer rechnergesteuerten Messungsparametereinstellung ist es möglich, innerhalb kürzester Zeitspannen eine Reihe von Spektren zu messen und dieses Bündel von Spektren für die 25 Ergebnisse des einen aus einer Mehrzahl von Spektrenmessungen bestehenden Meßvorganges auszuwerten. Bei sich langsam ändernden Gaszusammensetzungen können derartige Messungen in Abständen von mehreren Sekunden oder Minuten oder Stunden vorgenommen werden; eine rasche Abänderung der Messungsparameter ist jedoch dann notwendig, wenn sich die zu analysierenden Gaszusammensetzungen in Bezug auf die Meßzeit relativ rasch ändern, sodaß es in Hinblick auf die sich ändernde Gaszusammensetzung notwendig wird, rasch aufeinanderfolgende Messungen im quasistationären Zustand vorzunehmen.

- 30 Fig.3 zeigt schematisch eine Anordnung mit einem erfindungsgemäßen Massenspektrometer. Eine Meßkammer 10 ist über ein Ventil 14 mit einer Eicheinrichtung 12 verbunden; über ein Ventil 16 ist die Meßkammer 10 mit einer Vakuumpumpe 13 verbunden; des weiteren ist die Meßkammer 10 mit einer Totaldruckmeßzelle 15 verbunden sowie an das eigentliche Massenspektrometer 6 angeschlossen. Dem Massenspektrometer 6 ist eine Einrichtung 9 zur Abänderung der Messungsparameter zugeordnet; sowohl 35 die Totaldruckmeßzelle 15 als auch die Einrichtung zur Abänderung der Messungsparameter 9 sowie das Massenspektrometer 6 sind an eine Auswerteeinheit bzw. Recheneinheit 7 mit angeschlossener Anzeigeeinrichtung 8, z.B. Drucker od. dgl., angeschlossen.

40 Patentansprüche

1. Massenspektrometrisches Verfahren zur Analyse von komplexen Gasmischungen, insbesondere an Quadrupolmassenspektrometern, bei dem die erhaltenen Meßwerte (I) für bestimmte Massenzahlen als dem Produkt eines Grundparameters, insbesondere des Partialdruckes (P) des Masseflusses (ϕ), der 45 Gasmenge (M) oder der Gasdichte (D) der entsprechenden Gasart, der relativen Empfindlichkeit (ϵ) des Massenspektrometers und den Bruchstück-Häufigkeiten (Q) (relative Häufigkeit von Ionen der jeweiligen Gasart) entsprechend dargestellt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Analyse von Gasmischungen, bei denen die Anzahl der erhaltenen oder verwertbaren Meßwerte geringer als die Anzahl der vorhandenen unterschiedlichen Gasarten ist bzw. zur Lösung des sich ergebenden an sich unterbestimmten Gleichungssystems, insbesondere bei Vorhandensein von adsorbierten und/oder 50 nicht bekannten Gasen und/oder Gaszusammensetzungen mit unterschiedlichen Ionen gleicher Massezahl, die Messung des Massenspektrums zumindest einmal, vorzugsweise mehrmals, wiederholt wird, daß für jede Wiederholung zumindest ein bestimmter ausgewählter Messungsparameter unterschiedlich eingestellt bzw. variiert wird, z.B. stufenweise abgeändert wird, bis auf diese Weise eine der Anzahl der 55 unterschiedlichen Gasarten entsprechende, vorzugsweise eine diese Anzahl übersteigende Anzahl von Meßwerten und damit ein bestimmtes, vorzugsweise ein überbestimmtes Gleichungssystem erreicht wird und daß das Gleichungssystem gegebenenfalls unter Berücksichtigung bzw. Gewichtung von Schwankungen der Meßwerte, von Schwankungen der Bruchstückhäufigkeiten und von Schwankungen

der relativen Empfindlichkeiten durch entsprechende Korrekturterme oder Fehlerrechnungen, insbesondere durch Anpassungsverfahren (Fit-Prozeduren), z.B. mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, in Hinblick auf die Ermittlung der Werte der Grundparameter, insbesondere der Werte des Partialdruckes, des Masseflusses, der Gasmenge oder der Gasdichte, der einzelnen Gasarten zerlegt und gelöst wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gleichungssystem in der Form

$$I_{ig} = \sum P_k(\phi_k, M_k, D_k) \epsilon_{kg} Q_{ikg}$$

dargestellt wird, wobei g die Anzahl der für die Zusammenstellung eines Gleichungssystems vorge-nommenen Messungen, I_{ig} die in einer Messung ermittelten Meßwerte (Massezahlindex $i = 1$ bis m), $P_k(\phi_k, M_k, D_k)$ die gesuchten Partialdruckwerte (Massefluß- bzw. Gasmenge- bzw. Gasdichte-Werte) der einzelnen Gasarten ($k = 1$ bis m), ϵ_{kg} die Empfindlichkeiten des Massenspektrometers für die vorhandenen Gasarten ($k = 1$ bis m) und Q_{ikg} die Bruchstückhäufigkeiten bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als abänderbare Messungsparameter Parameter ausgewählt werden, deren Abänderung eine dazu nicht proportionale Abänderung des Massenspektrums zur Folge hat.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Messungsparameter die Feldachsenspannung (bei Quadrupolmassenspektrometer) und/oder die Elektronenstoßenergie (Spannungsdifferenz zwischen Glühfaden und Ionenformationsraum) und/oder die Linsenspannung (Spannung zwischen Ionenquelle und Analysator) und/oder die Ionenquellentemperatur und/oder die Gaszusammensetzung (durch Hinzufügen oder Entfernen bzw. Gettern von Gasanteilen) verändert werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Messungen innerhalb einer Zeitspanne wiederholt werden, in der sich die Grundparameter der einzelnen Gasarten nicht bzw. nur geringfügig ändern.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abänderung der Messungsparameter mehrmals innerhalb einer Sekunde vorgenommen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß so viele Meßwerte ermittelt werden, daß das lineare Gleichungssystem zumindest zwei, vorzugsweise zwei bis zehn, mathematische Freiheitsgrade besitzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Meßwerte der aufgenommenen Spektren abwechselnd für steigende oder fallende Massenzahlen oder für zufällige Permutationen der Massenzahlen gemessen werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Meßwerte der Stromwert an einer bestimmten Massezahl bzw. die Höhe oder Breite eines Stromimpulses herangezogen werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gleichungssystem für Kalibriergase bzw. Gase bekannter Zusammensetzung gelöst wird und die erhaltenen Grundparameter-Werte für die Ermittlung der Werte der relativen Empfindlichkeit (ϵ_{kg}) des Massenspektrometers als Basis für nachfolgende Messungen herangezogen werden.

11. Massenspektrometer zur Analyse von komplexen Gasmischungen mit einer Auswerteeinrichtung, der die Meßwerte des Massenspektrometers zugeführt sind, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei dem Massenspektrometer (6) eine Schalteinrichtung (9), insbesondere eine Messungsparametersteuerungseinrichtung zur Abänderung von Messungsparametern zugeordnet ist, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit der Messungsparametersteuerungseinrichtung für insbesondere unmittelbar aufeinanderfolgende Spektrenmessungen zumindest ein Messungsparameter abänderbar

bzw. auf einen vorgegebenen bestimmten zum bisherigen Messungsparameter unterschiedlichen Messungsparameter einstellbar ist und daß die Auswerteeinrichtung oder eine ihr zugeordnete Recheneinheit (7) zur Lösung des durch die Messungsparametervariation zu einem bestimmten, vorzugsweise überbestimmten Gleichungssystem ergänzten, zuvor unterbestimmtem linearen Gleichungssystems betreffend den Zusammenhang zwischen den erhaltenen Meßwerten und den Grundparameter-Werten, insbesondere den Partialdruck-, Massefluß-, Gasmengen- oder Gasdichte-Werten, der einzelnen Gasarten vorgesehen und ausgebildet ist.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

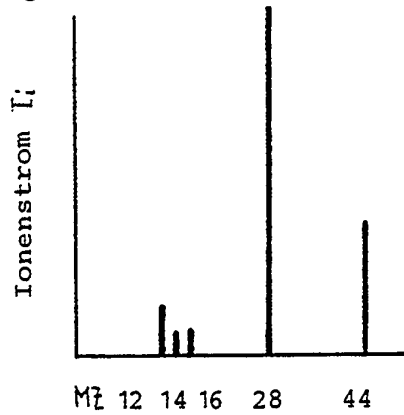
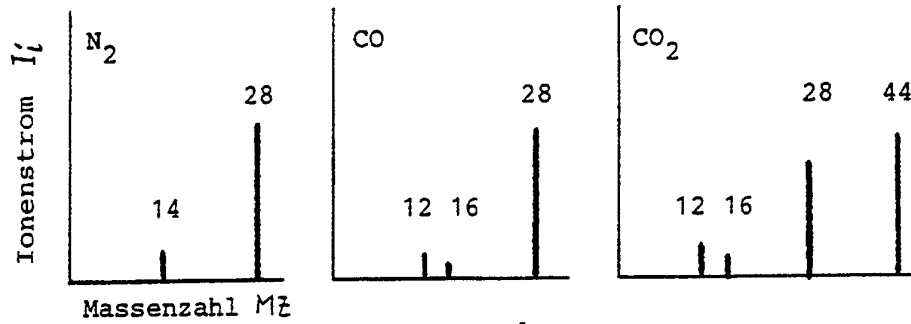


Fig. 1

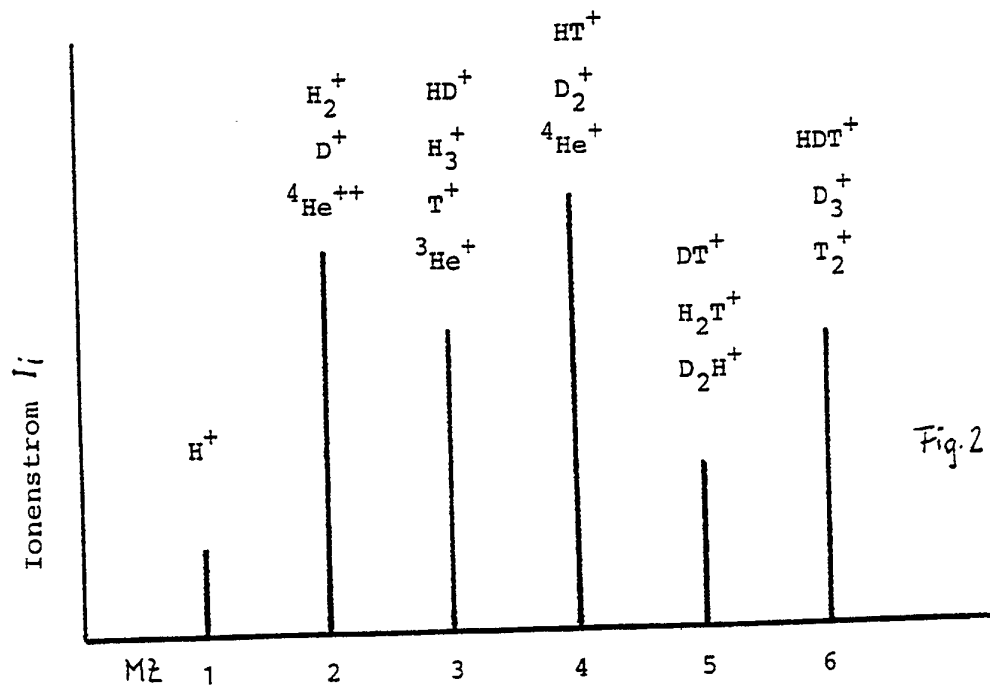


Fig. 2

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Patentschrift Nr. AT 397 891 B

Ausgegeben
Blatt 2

25. 7.1994

Int. Cl.⁵: H01J 49/42

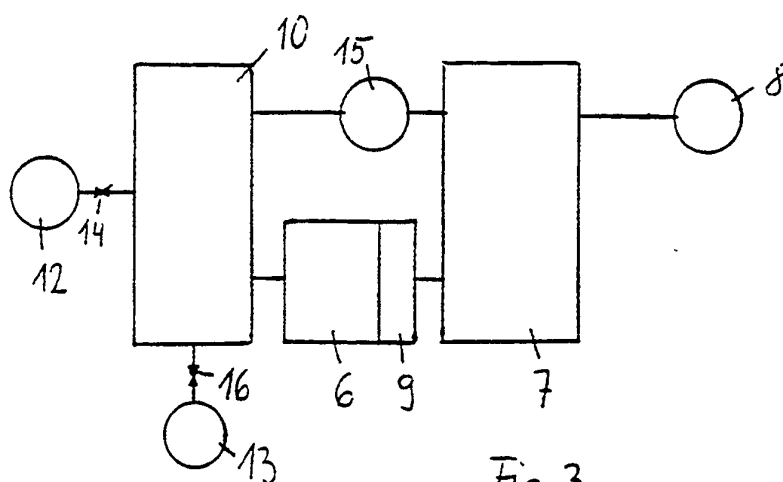


Fig. 3