



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 656 229 A5

⑤① Int. Cl.⁴: G 01 N 24/14
H 01 J 49/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 3275/82

②② Anmeldungsdatum: 27.05.1982

③③ Priorität(en): 22.06.1981 DE 3124465

②④ Patent erteilt: 13.06.1986

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.06.1986

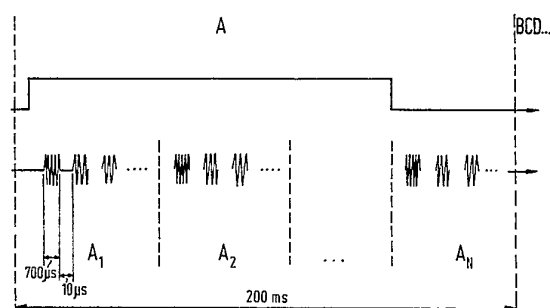
⑦③ Inhaber:
Spectrospin AG, Fällanden

⑦② Erfinder:
Allemann, Martin, Ottikon
Kellerhals, Hanspeter, Dr., Uster

⑦④ Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑤④ Verfahren zur Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektroskopie.

⑤⑦ Bei der Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektroskopie wird eine in einer Messzelle enthaltene und darin einem konstanten Magnetfeld ausgesetzte, gasförmige Probensubstanz ionisiert und anschliessend einem zum Magnetfeld senkrechten elektrischen HF-Messfeld ausgesetzt, dessen Frequenzen die Zyklotron-Resonanz-Frequenzen der in der Probensubstanz enthaltenen Ionen umfassen. Die Probensubstanz enthält häufig Ionen, deren Messung nicht interessiert, die aber sehr starke Linien liefern, welche infolge des beschränkten Dynamik-Verhaltens des Spektrometers und vor allem der zur Vermeidung von Raumladungseffekten begrenzten Ionenkonzentration in der Messzelle in hohem Masse stören. Zur Vermeidung solcher Störungen besteht die Möglichkeit, die Probensubstanz vor dem Anlegen des HF-Messfeldes einem HF-Selektionsfeld, das mindestens die Zyklotron-Resonanz-Frequenz einer störenden Ionenart enthält, solange auszusetzen, bis der Bahnradius von Ionen dieser Art eine Grösse erreicht hat, bei der diese Ionen mit den Wänden der Messzelle in Kontakt kommen und dadurch eliminiert werden. Durch wiederholte Ionisierung und Eliminierung störender Ionenarten lässt sich die Konzentration der interessierenden Ionenarten bis auf den maximal zulässigen Wert erhöhen, wodurch eine bedeutende Erhöhung der Empfindlichkeit des Spektrometers erzielt wird.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektroskopie, bei dem eine in einer Messzelle enthaltene und darin einem konstanten Magnetfeld ausgesetzte, gasförmige Probensubstanz ionisiert und anschliessend einem zum Magnetfeld senkrechten elektrischen HF-Messfeld ausgesetzt wird, dessen Frequenzen die Zyklotron-Resonanz-Frequenzen der in der Probensubstanz enthaltenen Ionen umfassen, dadurch gekennzeichnet, dass die Probensubstanz vor dem Anlegen des HF-Messfeldes einem HF-Selektionsfeld, das mindestens die Zyklotron-Resonanz-Frequenz einer störenden Ionenart enthält, solange ausgesetzt wird, bis der Bahnradius von Ionen dieser Art eine Grösse erreicht hat, bei der diese Ionen mit den Wänden der Messzelle in Kontakt kommen und dadurch eliminiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionisierung der Probensubstanz und anschliessende Eliminierung störender Ionen mittels des HF-Selektionsfeldes vor Anlegen des HF-Messfeldes mehrfach wiederholt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass HF-Selektionsfelder mit diskreten Frequenzen verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass breitbandige HF-Selektionsfelder verwendet werden, welche die Zyklotron-Resonanz-Frequenzen aller ausserhalb eines vorgewählten Frequenzfensters liegenden, störenden Ionen umfassen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das HF-Selektionsfeld wenigstens teilweise während der Zeit angelegt wird, während der die Ionisation der Probe stattfindet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein indirektes Ionisierungsverfahren angewendet wird und das HF-Selektionsfeld nach Erzeugen der Primärionen angelegt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in einer Probensubstanz enthaltenen, nicht interessierenden Zyklotron-Resonanz-Frequenzen durch eine Probemessung automatisch ermittelt und die Frequenzen des HF-Selektionsfeldes entsprechend automatisch eingestellt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektroskopie, bei dem eine in einer Messzelle enthaltene und darin einem konstanten Magnetfeld ausgesetzte, gasförmige Probensubstanz ionisiert und anschliessend einem zum Magnetfeld senkrechten, elektrischen HF-Messfeld ausgesetzt wird, dessen Frequenzen die Zyklotron-Resonanz-Frequenzen der in der Probensubstanz enthaltenen Ionen umfassen.

Verfahren und Vorrichtungen zur Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektroskopie sind beispielsweise aus einem Aufsatz von G. Parisod und T. Gäumann in *Chimia* 34,271 (1980) und in der DE-OS 2 546 225 beschrieben. In der erstgenannten Druckschrift ist ein Verfahren behandelt, bei dem die Frequenz des HF-Messfeldes kontinuierlich verändert wird, um die Zyklotron-Resonanz-Frequenzen festzustellen, während bei dem in der zweiten Druckschrift behandelten Verfahren eine breitbandige Anregung der Probensubstanz und eine Analyse des im Anschluss an die Anregung empfangenen Zyklotron-Resonanz-Signales durch eine Fourier-Transformation erfolgt. Die für die Frequenz-Abtastung nach dem ersten Verfahren benötigten HF-Signale können beispielsweise mittels eines durchstimmbaren Frequenz-Syn-

thesizers gewonnen werden, während das breitbandige Anregungssignal für das zweite Verfahren durch geeignete Modulation eines HF-Signales erhalten werden kann. In beiden Fällen kann durch mehrfaches Wiederholen der Messung und Aufaddieren der gewonnenen Signale eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt werden, das es ermöglicht, auch schwache Linien zu erfassen.

Aus den US-PSen 3 535 512 und 3 502 867 ist es weiterhin bekannt, ein HF-Messfeld mit zwei diskreten Frequenzen anzuwenden, welche den Zyklotron-Resonanz-Frequenzen zweier verschiedener Ionenarten entsprechen, um diese beiden Ionenarten anzuregen und dadurch Wechselwirkungen zwischen diesen Ionenarten zu untersuchen.

Bei allen bekannten Verfahren ergeben sich Schwierigkeiten, die durch die beschränkte Dynamik des Spektrometers bedingt sind. Die beschränkte Dynamik der Spektrometer ist darauf zurückzuführen, dass die Ionendichte in der Messzelle auf Werte beschränkt ist, bei denen noch keine störenden Raumladungseffekte auftreten. Da die Ionisation der Probensubstanz meistens nicht selektiv ist, können in der Probensubstanz Ionen vorliegen, die sehr starke Linien ergeben, obwohl sie für die eigentliche Untersuchung ohne viel Interesse sind. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die dominierenden Linien von einem Trägergas oder Lösungsmittel für die zu untersuchende, interessierende Substanz stammen. Hinzu kommt, dass die maximale Dynamik der Empfangseinrichtung der Spektrometer weitere Grenzen für das maximal mögliche Verhältnis zwischen stärkester und schwächster Linie setzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, durch das die Störungen, welche durch nicht interessierende Ionen hervorgerufen werden, beseitigt werden und ausserdem die Empfindlichkeit eines Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrometers bedeutend erhöht wird.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, dass die Probensubstanz vor dem Anlegen des HF-Messfeldes einem HF-Selektionsfeld, das mindestens die Zyklotron-Resonanz-Frequenz einer störenden Ionenart enthält, solange ausgesetzt wird, bis der Bahnradius von Ionen dieser Art eine Grösse erreicht hat, bei der die Ionen mit den Wänden der Messzelle in Kontakt kommen und dadurch eliminiert werden.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden also nach der Ionisierung eine oder mehrere vorhandene, störende Ionenarten selektiv angeregt und dadurch eliminiert. Dadurch wird einerseits der störende Einfluss der durch diese Ionenarten hervorgerufenen, starken Linien vermindert oder sogar völlig eliminiert, und es ist gleichzeitig möglich, die Konzentration der interessierenden Ionen in der Messzelle bis auf den Grenzwert anzuheben, bei dem Störungen durch Raumladungseffekte eintreten. Es liegen dann praktisch in der Messzelle nur die interessierenden Ionen vor und liefern entsprechend kräftige Signale, selbst wenn diese interessierenden Ionen in der Probensubstanz nur mit sehr geringer Konzentration vorliegen und normalerweise kaum noch erfassbar wären. Dieses sichere Erfassen sehr schwacher Signale entspricht einer bedeutenden Steigerung der Empfindlichkeit des Spektrometers.

Für die Eliminierung der störenden Ionen und die Anreicherung der interessierenden Ionen in der Messzelle kann die Ionisierung der Probensubstanz und die anschliessende Eliminierung störender Ionen mittels des HF-Selektionsfeldes vor Anlegen des HF-Messfeldes mehrfach wiederholt werden.

Je nach Art der zu untersuchenden Probensubstanz und der der Untersuchung zugrundeliegenden Aufgabenstellung kann es zweckmässig sein, HF-Selektionsfelder mit diskreten Frequenzen oder aber breitbandige HF-Selektionsfelder zu ver-

wenden. Die Anwendung von HF-Selektionsfeldern mit diskreten Frequenzen ist angezeigt, wenn es sich darum handelt, spezielle, dominierende Linien mit bekannten Zyklotron-Resonanz-Frequenzen zu eliminieren, beispielsweise die Linie eines Trärgases oder Lösungsmittels. Soll dagegen ein bestimmter Frequenzbereich untersucht werden, so erlaubt es die Anwendung eines breitbandigen HF-Selektionsfeldes alle Ionen zu entfernen, deren Zyklotron-Resonanz-Frequenzen ausserhalb des interessierenden Frequenzbandes, also ausserhalb eines vorgewählten Frequenz-Fensters liegen. HF-Selektionsfelder mit diskreten Frequenzen können beispielsweise mittels eines Frequenz-Synthesizers erzeugt werden, wogegen breitbandige HF-Selektionsfelder durch Modulation eines HF-Signales erhalten werden können. Die hier anzuwendenden Methoden und Einrichtungen entsprechen denjenigen, die auch sonst bei der Abtastenden oder bei der breitbandigen Fourier-Spektrometrie angewendet werden.

Das HF-Selektionsfeld kann wenigstens teilweise während der Zeit angelegt werden, während der die Ionisation der Probe stattfindet. Es findet dann gewissermassen eine kontinuierliche Ionisation und zugleich Eliminierung der nicht interessierenden Ionen statt. Die Anregung mittels des HF-Selektionsfeldes wird zweckmässig noch über die Ionisationszeit hinaus fortgesetzt, da die Beschleunigung der Ionen auf Kreisbahnen mit einem zur Eliminierung ausreichenden Radius eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Wird eine direkte Ionisierung angewendet, also beispielsweise ein Beschuss der Probensubstanz mit einem Elektronenstrahl, kann die Probe gleichzeitig dem Ionenstrahl und dem HF-Selektionsfeld ausgesetzt sein. Wird dagegen ein indirektes Ionisationsverfahren angewendet, so wird das HF-Selektionsfeld zweckmässig erst nach Erzeugen der Primärionen angelegt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann auch für einen automatischen Verfahrensablauf eingerichtet werden. Zu diesem Zweck können die in einer Probensubstanz enthaltenen, nicht interessierenden Zyklotron-Resonanz-Frequenzen durch eine Probemessung automatisch ermittelt und die Frequenzen des HF-Selektionsfeldes automatisch eingestellt werden.

Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen des erfindungsgemässen Verfahrens näher beschrieben und erläutert, deren Ablauf durch die in der Zeichnung wiedergegebenen Diagramme veranschaulicht wird. Es veranschaulichen

Fig. 1 die zeitliche Folge der bei der bekannten Fourier-Spektroskopie auftretenden Signale,

Fig. 2 die zeitliche Folge der bei der bekannten Abtastspektroskopie auftretenden Signale,

Fig. 3 die Modifikation der Ionisierungsphase A bei Anwendung der Erfindung im Falle einer direkten Ionisierung und

Fig. 4 die Modifikation der Ionisierungsphase A bei Anwendung der Erfindung im Falle einer indirekten Ionisierung.

Üblicherweise werden für die Aufnahme eines Ionen-Zyklotron-Resonanz-Spektrums die in den Fig. 1 und 2 dargestellten Signalfolgen verwendet. Nach der Ionisierung im Zeitintervall A werden die erzeugten Ionen mit Hilfe eines Senders im Zeitintervall B selektiv angeregt. Die durch die angeregten Ionen erzeugte Spannung wird in der Phase C zur Weiterverarbeitung einem Computer zugeführt. Bei der Fourier-Spektroskopie sind die Phasen B und C zeitlich getrennt

(Fig. 1), während sie beim Abtastverfahren zeitlich zusammenfallen (Fig. 2). Anschliessend wird durch einen Quenchpuls die Ionenfalle geöffnet, und es werden alle Ionen aus der Zelle entfernt. Die Messfolge kann jetzt wiederholt werden, um eventuell die Signale im Rechner noch vor der mathematischen Umrechnung in ein Massenspektrum zu akkumulieren.

Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens bleiben die Phasen B, C und D der bekannten Verfahren unverändert. Es wird jedoch die Vorbereitungsphase A der Verfahren nach den Fig. 1 und 2, und zwar in beiden Fällen in gleicher Weise, in der aus Fig. 3 oder 4 ersichtlichen Weise geändert. Die aus Fig. 3 ersichtlichen Verfahrensschritte finden bei direkter Anregung der Ionen durch einen Elektronenstrahl Anwendung. Wie ersichtlich, wird die Probensubstanz nach Einschalten des Elektronenstrahles nacheinander mit mehreren diskreten Frequenzen angeregt, die bestimmten, nicht interessierenden Ionenarten entsprechen. Auf diese Weise werden die Ionen, welche Zyklotron-Resonanz-Frequenzen aufweisen, die mit den Frequenzen des HF-Selektionsfeldes zusammenfallen, so stark angeregt, dass sie die Ionenfalle verlassen. Daher bleiben in der Messzelle nur diejenigen Ionen, deren Linien aufgenommen werden sollen. Durch mehrfaches Wiederholen der Anregungsfolgen A_n , mit $n = 1$ bis N , kann eine Anreicherung der interessierenden Ionen in der Messzelle stattfinden. Die letzte Anregungsfolge A_N wird zweckmässig nach Abschalten des Elektronenstrahles angelegt. Danach enthält die Ionenfalle nurmehr erwünschte Ionen. Auf diese Weise wurde das oben behandelte Dynamik-Problem eliminiert, und es wurde weiterhin die Konzentration der erwünschten Ionen bis nahe an den durch die maximale Total-Ionenzahl gegebenen theoretischen Grenzwert gesteigert. Das erfindungsgemässe Verfahren kann deshalb mit «Selective Accumulation of Trapped Ions» oder kurz mit SATI bezeichnet werden.

Wie aus den in der Zeichnung angegebenen typischen Zeiten ersichtlich, erfolgt diese Ionenakkumulation sehr schnell, so dass neben dem Eliminieren unerwünschter Ionen und der Steigerung der Empfindlichkeit auch noch eine bedeutende Zeitersparnis gegenüber der bisher üblichen Wiederholung der Messungen zum Zwecke der Signal-Akkumulation erzielt wird.

Wie aus Fig. 4 ersichtlich, erfolgt bei indirekter Ionisierung die Anregung der Ionen mittels des HF-Selektionsfeldes in den Phasen A_n erst eine gewisse Zeit nach der Erzeugung der Primär-Ionen durch den nur kurzzeitig eingeschalteten Elektronenstrahl, weil abgewartet werden muss, bis die erzeugten Primär-Ionen einen ausreichenden Anteil der Sekundärionen erzeugt haben. Auch hier kann die Selektion mehrfach wiederholt werden, um eine Anreicherung der interessierenden Ionen in der Messzelle zu erzielen.

In den Fig. 3 und 4 wurde ein HF-Selektionsfeld verwendet, das zeitlich aufeinanderfolgend mehrere diskrete Frequenzen aufweist, um dadurch die Ionen zu eliminieren, welche die entsprechenden Zyklotron-Resonanz-Frequenzen besitzen. Stattdessen wäre es auch möglich, zur Erzeugung des HF-Selektionsfeldes ein derart moduliertes HF-Signal zu wählen, das Frequenzen in einem grösseren Frequenzbereich besitzt, so dass alle Ionen eliminiert werden, deren Zyklotron-Resonanz-Frequenzen in diesen Bereich fallen. Dabei kann dann dafür Sorge getragen werden, dass alle Ionen eliminiert werden, die ausserhalb eines vorgegebenen Frequenzbereiches liegen, in dem sich die interessierenden Ionen befinden, die einer Untersuchung unterworfen werden sollen.

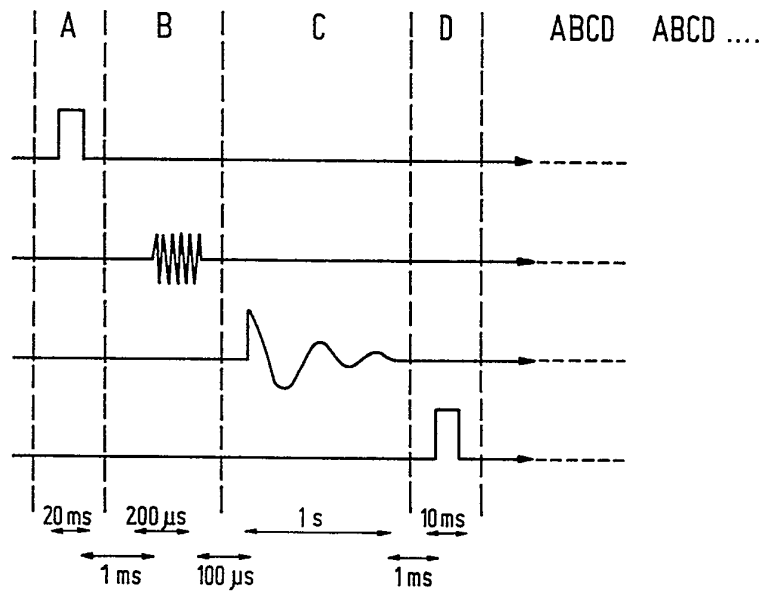


Fig. 1

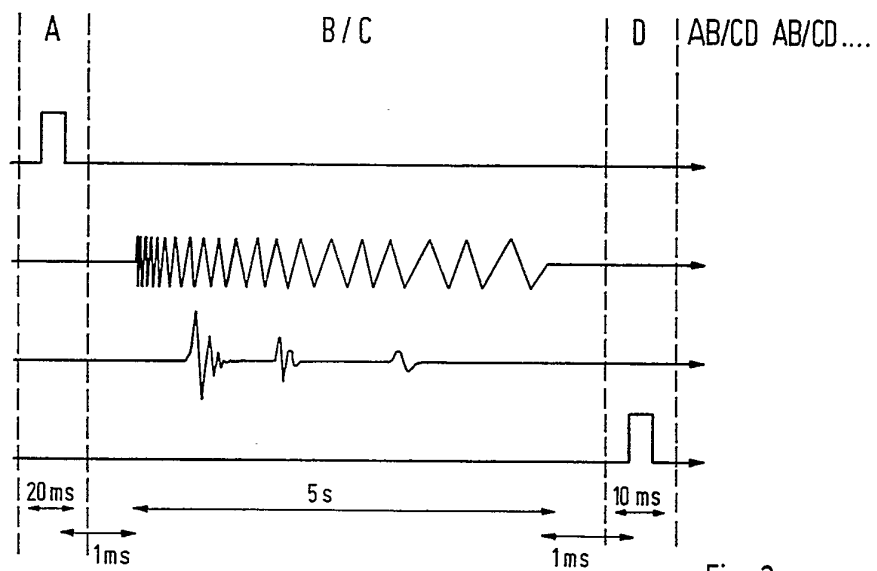


Fig. 2

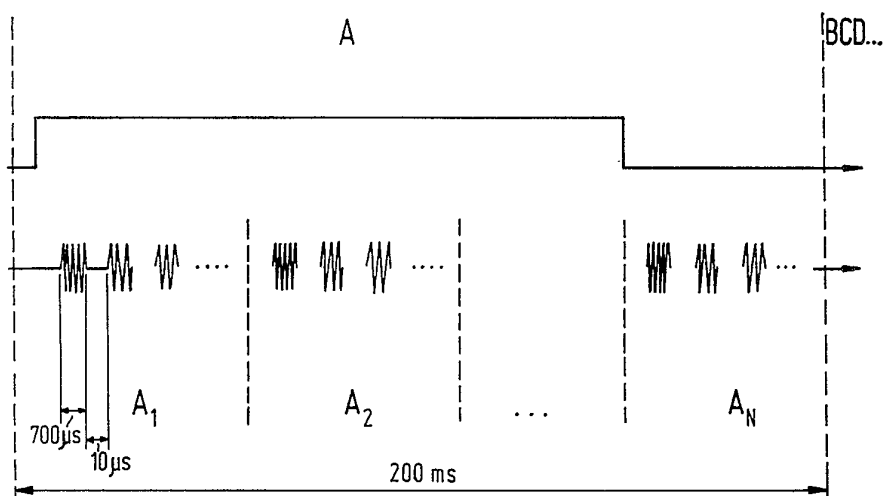


Fig. 3

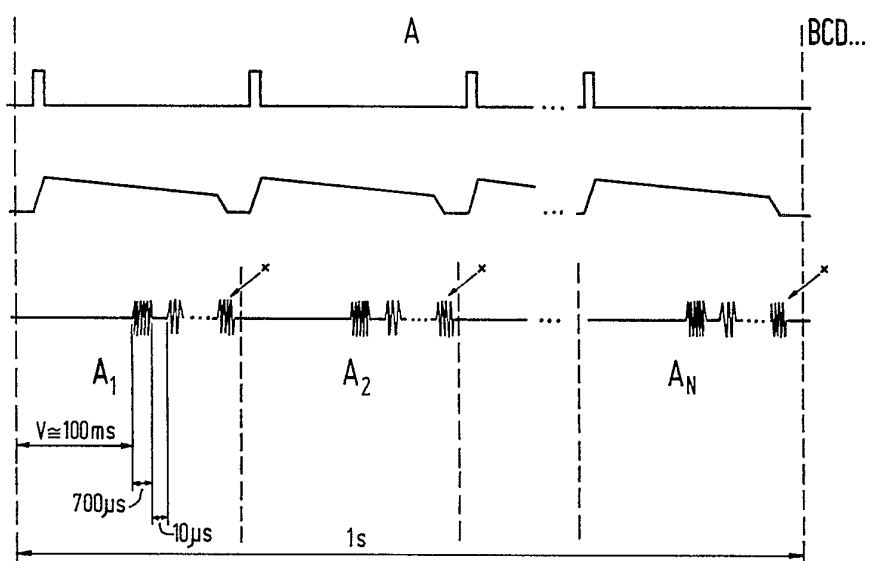


Fig. 4