

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 80101759.1

51 Int. Cl.³: **H 01 J 49/16**

22 Anmeldetag: 02.04.80

30 Priorität: 06.04.79 DE 2913897

71 Anmelder: **Linden, Hans Bernhard**
Dulonweg 2
D-2800 Bremen 61(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 15.10.80 Patentblatt 80/21

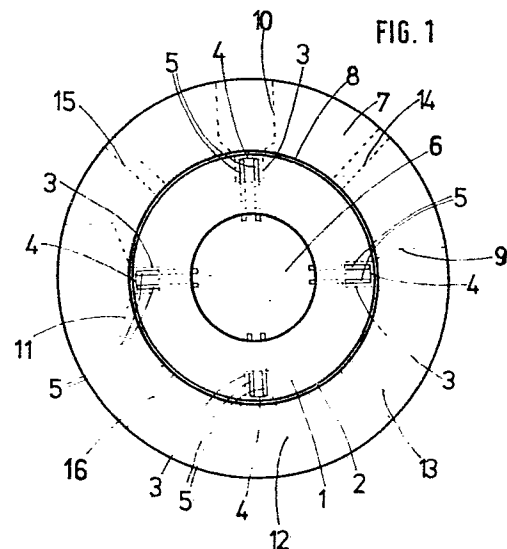
72 Erfinder: **Linden, Hans Bernhard**
Dulonweg 2
D-2800 Bremen 61(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE FR GB IT NL

74 Vertreter: **Bischof, Hans-Jochen**
Hünefeldstrasse 1-5
D-2800 Bremen 1(DE)

54 **Verfahren und Vorrichtung zur zeitlichen und räumlichen Koordination der Prozessabläufe einer Felddesorptions-Ionisierung.**

57 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur zeitlichen und räumlichen Koordination der Prozessabläufe des Felddesorptions-Ionisierungsverfahrens mit Hilfe einer Vorrichtung, in der alle Prozessschritte des Verfahrens simultan ablaufen. Die Prozessschritte "Feldelektrodenaktivierung", "Beladen der aktivierten Feldelektroden mit Analysensubstanz", "Ionisierung der Analysensubstanz durch Felddesorption" und "Reinigung der benutzten Feldelektroden" werden in aufeinander abgestimmten Prozessschritten gleichzeitig an mehreren Feldelektroden in einem Gehäuse (7,27) durchgeführt, das mindestens vier mit einer Axialbohrung (6,26) verbundene Prozeßkammern (9-12, 29-32) besitzt, in die die auf einem in der Axialbohrung beweglichen Träger (1,21) angeordneten Feldelektroden (4) abdichtend hineinragen. Die genannten Prozessschritte werden von jeder Elektrode in einem Cyclus durchlaufen, der voll automatisch steuerbar ist. Die simultane Durchführung der Prozessschritte bewirkt, daß die Felddesorptionsmassenspektren mit jeweils frisch aktivierten Feldelektroden aufgenommen werden und der Feldelektrodenwechsel nach jeder Messung in Sekundenschnelle erfolgt.



1 Verfahren und Vorrichtung zur zeitlichen und räumlichen Koordination
der Prozeßabläufe einer Felddesorptions-Ionisierung.

Die Felddesorptions-Ionisierungstechnik ist eine bekannte, für die
5 Massenspektrometrie entwickelte, weltweit verbreitete Methode zur
schonenden Ionisierung von thermolabilen, schwer flüchtigen Substanzen.
Der Nachteil der Methode liegt vor allem darin, daß das Verfahren zeit-
raubend ist und viele Eingriffe des Bedienungspersonals erfordert.

10 Die Feldelektroden müssen in einer eigenen Vorrichtung durch einen
"Aktivierung" (Züchtung der Dendriten) genannten chemischen Prozeß
präpariert werden, der je nach Verfahren einen Zeitraum von 10 Minuten
bis zu mehreren Stunden beansprucht. Nach der Aktivierung muß die
Feldelektrode der Aktivierungsapparatur entnommen und außerhalb der
15 Apparatur mit der zu untersuchenden Analysensubstanz beladen werden.
Sodann muß die beladene Feldelektrode in die Ionenquelle geschleust
werden, in der Hochvakuum herrscht und die Untersuchung der Analysen-
substanz eingeleitet wird. Nach der Untersuchung muß die verwendete
Feldelektrode aus der Ionenquelle ausgeschleust werden und kann nach
20 einer gründlichen Reinigung neu aktiviert werden.

Das Felddesorptions-Ionisierungsverfahren erfordert für einen Meßvor-
gang von der Aktivierung einer Feldelektrode bis zu ihrer Reinigung
für die nächste Aktivierung nicht nur viel Zeit, sondern auch eine
25 große Zahl von Handgriffen und Maßnahmen des die Analyse durchführenden
Personals. Das Verfahren ist in dieser Form nicht voll automatisierbar.
Eine direkte Kopplung an ein repetitiv (z.B. Fraktionssammler oder
automatischer Probengeber) oder kontinuierlich (z.B. Hochdruck-Flüssig-
keitschromatograph) arbeitendes Gerät ist nicht möglich.

30 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur zeitlichen und räumlichen Koordination der Prozeßabläufe des Felddesorptions-Ionisierungsverfahrens zu schaffen mit Hilfe einer Vorrichtung, in der alle Prozeßabläufe des Felddesorptions-Ionisierungsverfahrens integriert sind.

35

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, durch das die Prozesse "Aktivierung der Feldelektrode", "Beladen der aktivierten Feldelektrode mit Analysensubstanz", "Ionisierung der Analysensubstanz an der aktivierten Feldelektrode" und "Reinigung der zur Ioni-

40 sierung benutzten Feldelektrode" in unmittelbar aufeinander folgenden, zeitlich aufeinander abgestimmten Prozeßschritten an mehreren Feldelektroden oder diskreten Feldelektrodensegmenten simultan durchgeführt werden.

45 Zur Durchführung dieses Verfahrens dient eine Vorrichtung, bei der in einem Gehäuse mindestens vier Kammern angeordnet sind, derart, daß diese Kammern an ihrem unteren Ende eine Öffnung zu einer im Gehäuse liegenden Axialbohrung besitzen, daß in der Axialbohrung ein Körper gleichzeitig Träger der Feldelektroden zur Abdichtung der Kammern gegeneinander ein-

50 führbar ist, und daß allen Kammern Anschlüsse zum Evakuieren und zum Gaseinleiten zugeordnet sind.

Die Beschreibung des Verfahrens und der Vorrichtung erfolgt im einzelnen an Hand von Ausführungsbeispielen, bei denen das zuerst beschriebene

55 Beispiel einzelne Feldelektroden und das zweite Beispiel Feldelektrodensegmente als diskrete Abschnitte eines langen, dünnen Drahtes als Basis hat.

In dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel dient ein zylindrischer Körper 1, beispielsweise ein Keramikrohr, als Transportkörper,

60 dessen äußere Mantelfläche 2 als "endlose" Transportfläche wirkt, in deren Vertiefung 3 die Feldelektroden 4 mit ihren Halterungen 5 eingelassen sind. Der Körper 1 und die zylindrische Bohrung 6 eines kompakten Gehäuses 7 sind so dimensioniert, daß die Körper 1 vor der Inbetrieb-

65 nahme der Vorrichtung gleitend in die Bohrung 6 eingeführt werden
kann und an der Wandung 8 der Bohrung 6 dicht anliegt.

Das Gehäuse 7 weist zahlreiche Bohrungen 9 bis 16 auf, die sich in ihren
Abmessungen und Funktionen deutlich unterscheiden um im folgenden prin-
70 zipiell beschrieben werden.

Entsprechend der Anzahl der vier in den Körper 1 inkorporierten Feld-
elektroden 4 werden vier rechtwinklig zu einander versetzt angebrachte
große Bohrungen 9 bis 12 und jeweils zwischen diesen insgesamt vier
75 kleine Bohrungen 13 bis 16 vorgesehen. In Verbindung mit den Vertiefun-
gen 3 stellen die großen Bohrungen 9 bis 12 die einzelnen Prozeßräume
dar, in denen die in den vier folgenden Abschnitten beschriebenen Pro-
zesse simultan ablaufen.

80 In Bohrung 9 wird eine zuvor in Bohrung 12 gereinigte Feldelektrode 4
dadurch aktiviert, daß auf der Elektrode 4 aus einer zugeführten Gas-
phase in an sich bekannter Weise Teilchen der Gasphase als dendritische
Mikronadeln abgeschieden werden. Die Hilfsmittel für die Abscheidung
sowie die Stromzufuhr zu den einzelnen Elektroden 4 sind der besseren
85 Übersicht wegen nicht eingezeichnet.

In Bohrung 10 wird eine zuvor in Bohrung 9 aktivierte Feldelektrode 4
mit der flüssigen Analysenlösung betropft, während gleichzeitig in
Bohrung 9 eine andere Elektrode 4 aktiviert wird. Bei der Verdunstung
90 des Lösungsmittels verbleibt die Analysensubstanz auf den Dendriten der
aktivierten Elektrode 4, so daß die Elektrode 4 auf diese Weise mit
Analysensubstanz beladen wird.

In Bohrung 11 wird die zuvor in Bohrung 10 auf der aktivierten Feld-
100 elektrode 4 deponierte Analysensubstanz durch Ionisierung der Analyse
zugänglich gemacht. Die Ionisierung erfolgt durch Felddesorptions-
Ionisierung, Laser-Ionisierung, Chemische Ionisierung oder ein geeig-
netes anderes Festkörper-Ionisierungsverfahren.

In Bohrung 12 wird eine zuvor in Bohrung 11 zur Ionisierung benutzte
105 Feldelektrode 4 von den dendritischen Mikronadeln und evtl. an diesen
haftenden Resten der Analysensubstanz befreit. Diese sogenannte Rei-
nigung der Feldelektrode 4 kann mechanisch durch Abstreifen der
Dendriten erfolgen oder zweckmäßiger durch Abbrennen der Dendriten
in einer elektrischen Entladung.

110

Nachdem die in den vier vorangehenden Abschnitten beschriebenen
Elektrodenprozesse ausreichend lange, beispielsweise 10 Minuten lang,
abgelaufen sind, wird der Körper 1 um 90° gedreht, so daß die in
Bohrung 9 aktivierte Elektrode 4 zum Beladerraum der Bohrung 10,
115 die in Bohrung 10 mit Analysensubstanz beladene Elektrode 4 in den
Ionisierungsraum der Bohrung 11, die in Bohrung 11 zum Ionisieren
benutzte Elektrode 4 in den Reinigungsraum der Bohrung 12 und die
in Bohrung 12 gereinigte Elektrode 4 erneut in den Aktivierungs-
raum der Bohrung 9 gelangen.

120

Während der Drehung des Körpers 1 gleiten alle Elektroden 4 gleich-
zeitig an den Bohrungen 13 bis 16 vorbei, durch welche die in den
Vertiefungen 3 verbliebenen Gasreste des vorangegangenen Prozesses
vor dem Erreichen des jeweils nächst folgenden Prozeßraums 9 bis 12
125 weitgehend abgesaugt werden. Die Gasanschlüsse und Absaugleitungen
sind der besseren Übersicht wegen nicht eingezeichnet.

Die Steuerung der einzelnen Prozesse, ihre Unterbrechung und die
Drehbewegung des Körpers 1 zwischen den sich wiederholenden Prozeß-
130 abläufen kann in einfacher Weise beispielsweise durch eine geeignete
Schaltuhr oder auf elektronischem Wege erfolgen.

Die Bohrung 6 wird während des Betriebs beidseitig durch einen
festen Verschuß bzw. durch einen Deckel verschlossen, in die der
135 Durchgriff für den Antrieb der Drehbewegung des Körpers 1 und Durch-
führungen für elektrische Zuleitungen integriert sein können.

Zur Erfassung von gasförmigen Substanzen wird erfindungsgemäß in einer oder mehreren Vertiefungen 3 des Körpers 1 eine Einrichtung zur Elektronenstoß-Ionisierung und/oder zur chemischen Ionisierung 140 eingebracht. Das gleiche läßt sich auch gemäß Fig. 2 in die Vertiefungen 29; 30; 31; 32 des Körpers 21 einbringen.

Das in den Fig. 2 und 3 dargestellte zweite Ausführungsbeispiel unterscheidet sich von dem zuvor beschriebenen nicht prinzipiell, 145 sondern nur durch die Art der Feldelektroden. Die unterschiedlichen Aufgaben, die die vier Feldelektroden 4 in den Prozeßräumen bewältigen, werden in dem zweiten Ausführungsbeispiel von diskreten Segmenten 41 eines zusammenhängenden dünnen Drahts 24 in den Prozeßräumen 29 bis 32 wahrgenommen. Der Draht 24 wird dabei von dem stationären, zylinder- 150 förmigen, seitlich geschlitzten Körper 21 in einer radial umlaufenden Kerbe 23 durch die Prozeßräume 29 bis 32 geführt. Als Transportkörper wirkt nicht der Körper 21, sondern der Draht 24, der beispielsweise von einer Vorratsspule 20 abgewickelt und auf eine motorisch antreibbare Leerspule 25 aufgewickelt oder gem. Fig. 3 in Form einer endlosen 155 Drahtschleife von den Führungs- und Antriebsrollen 17 bis 19 um das Rohr 21 in Pfeilrichtung durch die Kerbe 23 gezogen wird.

Hierbei treten prinzipiell die gleichen Prozeßräume auf wie zuvor erwähnt.

160 Raum 29 wirkt als Aktivierungsraum, Raum 30 wirkt als Beladerraum, Raum 31 ist der Ionisierungsraum und Raum 32 ist der Reinigungsraum. Diese Räume wirken genauso wie die entsprechenden Räume im ersten Beispiel.

165 In den Räumen 29 bis 32 laufen an diskreten Drahtsegmenten 41 prinzipiell die gleichen Prozesse simultan ab. Jedes beliebige, beispielsweise etwa 1 mm lange Segment 41 des Drahts 24 wird auf diese Weise sukzessive in Raum 29 aktiviert, in Raum 30 mit Analysensubstanz beladen, in Raum 31 zur Ionisierung der Analysensubstanz benutzt und 170 schließlich in Raum 32 von den Dendriten und von möglichen Substanz-

resten befreit. Im Gegensatz zu dem ersten Ausführungsbeispiel müssen die Räume 29 bis 32 nicht im rechten Winkel bzw. in gleichen Abständen zu einander angeordnet sein. Es genügt, wenn die Abstände der Räume 29 bis 32 zu einander jeweils ganzen Vielfachen der als Feldelektroden dienenden Drahtsegmenten 41 entsprechen und genügend Zwischenraum für die Absaugbohrungen 33 bis 40 belassen. Die Bohrungen 33 bis 38 werden gemeinsam von einem Pumpsystem evakuiert und sollen verhindern, daß Gase von einem der Prozeßräume 29 bis 32 in den jeweils benachbarten Prozeßraum gelangen. Die Bohrungen 39 und 40 werden von einem weiteren Pumpsystem differentiell zu den Bohrungen 33 bis 38 abgepumpt, so daß in Raum 31 trotz einer gewissen Leckrate durch die Kerbe 23 das Hochvakuum aufrecht erhalten werden kann, das für die Ionisierung im allgemeinen erforderlich ist.

Ähnlich wie im ersten Ausführungsbeispiel liegt die Wandung 22 des Körpers 21 dicht an der Wandung 28 der Bohrung 26 des Metallblocks 27 an. Vor der Inbetriebnahme der Vorrichtung oder bei einem Wechsel des Drahts 24 wird der Körper 21 in die Bohrung 26 eingeführt. Während des Betriebs ist die Bohrung 26 fest verschlossen. In den Verschuß können die Durchgriffe für den Antrieb zur Bewegung des Drahts 24 und Durchführungen für elektrische Zuleitungen inkorporiert sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur zeitlichen und räumlichen Koordination der Prozeßabläufe des Felddesorptions-Ionisierungsverfahrens zwecks Automation, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Prozesse "Aktivierung der Feldelektrode"; "Beladen der aktivierten Feldelektrode mit Analysensubstanz"; "Ionisierung der Analysensubstanz an der aktivierten Feldelektrode" und "Reinigung der zur Ionisierung benutzten Feldelektrode" in unmittelbar aufeinander folgenden, zeitlich aufeinander abgestimmten Prozeßschritten an mehreren Feldelektroden oder diskreten Feldelektrodensegmenten simultan durchgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Ionisierung der Analysensubstanz an den in prinzipiell gleicher Weise behandelten Drähten oder Drahtsegmenten durch ein Festkörper-Ionisierungsverfahren ausgeführt wird.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß in einem Gehäuse (7 oder 27) mindestens vier Prozeßräume (9 - 12 und 29 - 32) angeordnet sind, derart, daß diese Prozeßräume an ihrem unteren Ende Öffnungen zu einer im Gehäuse liegenden Axialbohrung (6 und 26) besitzen, daß in der Axialbohrung ein Körper (1 oder 21) gleichzeitig als Träger der

Feldelektroden (4) oder des als Feldelektrodensegmente (41) wirkenden Drahts (24) zur Abdichtung der Kammern gegeneinander einführbar ist und daß allen Prozeßräumen Anschlüsse zum Evakuieren und zur Gaseinleitung zugeordnet sind.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h - n e t , daß ein oder mehrere Räume (3; 29; 30; 31; 32) mit einer Einrichtung zur Elektronenstoß-Ionisierung und/oder zur chemischen Ionisierung ausgerüstet sind.
5. Vorrichtung nach Anspruch 3 , d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß der Träger (1) als zylindrischer Körper ausgebildet ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h - n e t , daß der zylindrische Körper (1) mindestens 4 Feldelektroden trägt.
7. Vorrichtung nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h - n e t , daß dem zylindrischen Körper (21) ein dünner Draht (24) als diskrete Feldelektrodensegmente (41) und als gemeinsamer Transportkörper dieser Feldelektrodensegmente zugeordnet ist.
8. Vorrichtung nach Anspruch 3 und 7, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß der dünne Draht (24) ein in sich geschlossenes endloses Transportsystem bildet.
9. Vorrichtung nach Anspruch 3 und 7, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß der dünne Draht (24) als endliches Transportsystem von einer Vorratsspule (20) abwickelbar und auf eine Leerspule (25) aufwickelbar ist.

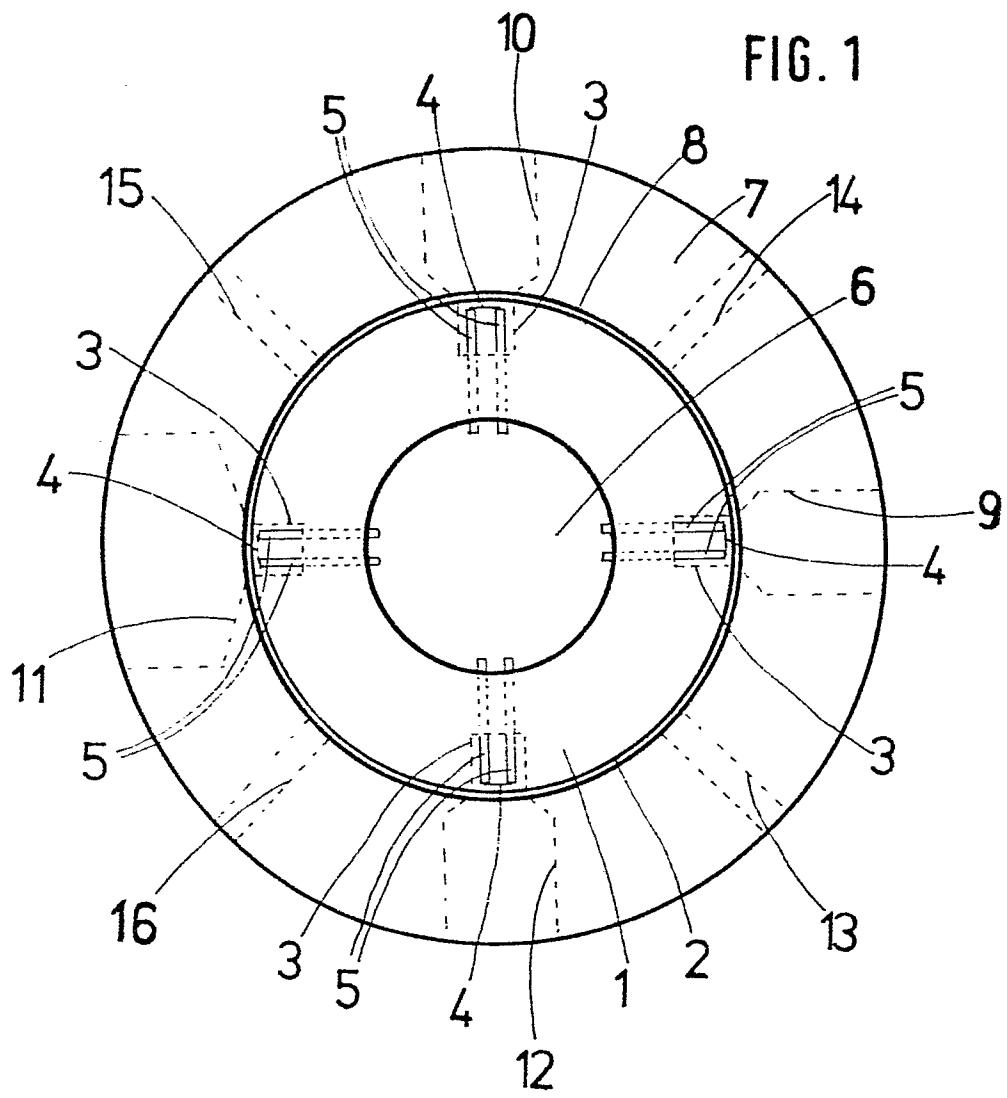


FIG. 2

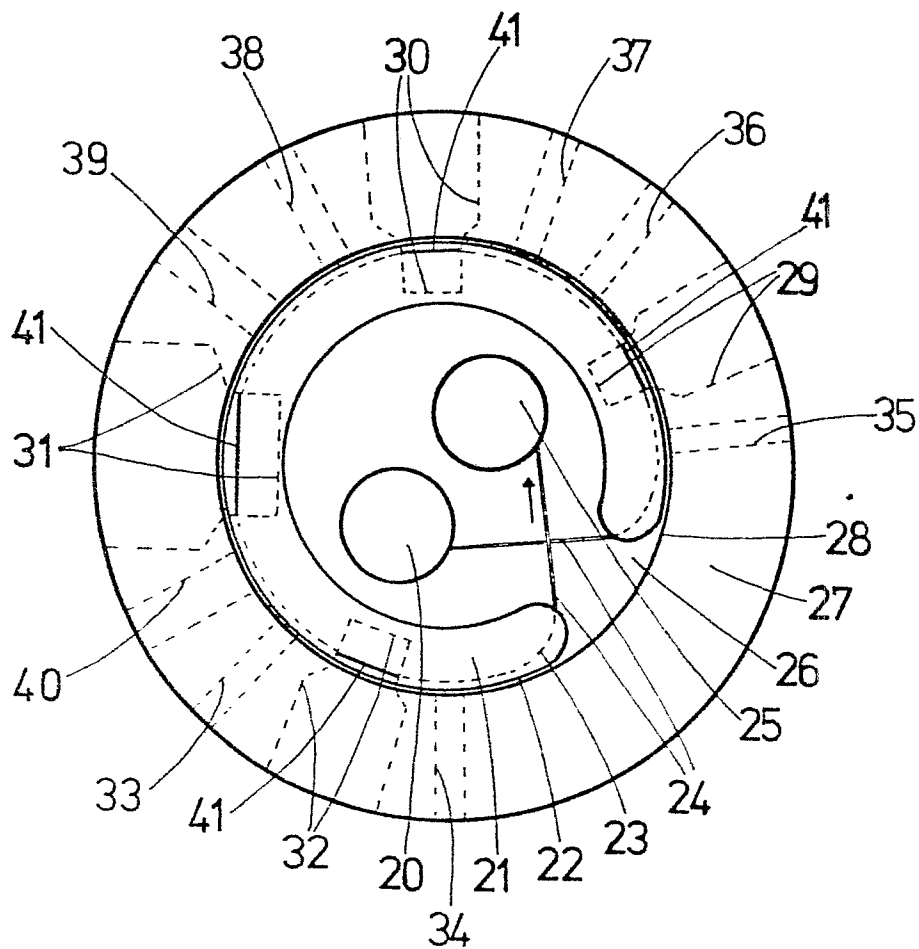
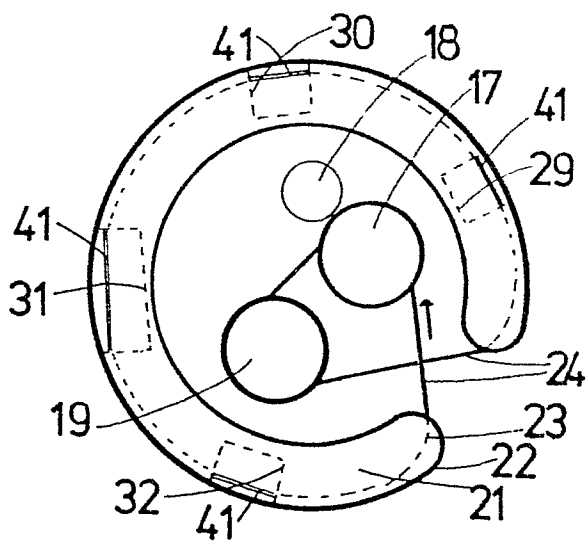


FIG. 3



0017221



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 80 10 1759

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>JOURNAL OF PHYSICS E, SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Band 12, Nr. 2, Januar 1979, London, GB, H.D. BECKEY: "Experimental techniques in field ionisation and field desorption mass spectrometry", Seiten 72-83</p> <p>* Seite 74, linke Spalte, letzter Absatz bis Seite 76, rechte Spalte, Absatz 1; Seite 78, linke Spalte, Absatz 4 bis Seite 79, linke Spalte, Absatz 5 *</p> <p>--</p>	1,3	H 01 J 49/16
	<p>JOURNAL OF PHYSICS E, SCIENTIFIC INSTRUMENTS, Band 9, Nr. 3, März 1976, London, GB, B.S. PRAHALLADA RAO et al.: "Vacuum lock-sample changer for a mass spectrometer", Seiten 205-207</p> <p>* Seite 206, linke Spalte, Absatz 2 bis rechte Spalte, Absatz 1 *</p> <p>--</p>	3,5	H 01 J 49/16 49/04 27/26
	<p><u>US - A - 4 041 346</u> (BURSEY et al)</p> <p>* Zusammenfassung; Figuren 1,8, 9 *</p> <p>-----</p>	1,3	
	<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>		<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<p>Recherchenort Den Haag</p>	<p>Abschlußdatum der Recherche 30-06-1980</p>	<p>Prüfer CENTMAYER</p>	