

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 290 711 B2**

(12)

**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**15.07.1998 Patentblatt 1998/29**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **H01J 49/14, H01J 49/42**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**02.05.1991 Patentblatt 1991/18**

(21) Anmeldenummer: **87890178.4**

(22) Anmeldetag: **20.07.1987**

**(54) Verfahren zur Konzentrationsmessung an Gasgemischen**

Method for measuring the concentration in a gas mixture

Méthode pour la mesure de la concentration dans un mélange gazeux

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

(30) Priorität: **14.05.1987 AT 1226/87**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**17.11.1988 Patentblatt 1988/46**

(73) Patentinhaber: **V & F Analyse- und Messtechnik G.m.b.H. A-6067 Absam (AT)**

(72) Erfinder:  
• **Federer, Werner, Dr. A-6064 Rum (AT)**  
• **Villinger, Johannes, Dr. A-6020 Innsbruck (AT)**

(74) Vertreter: **Pinter, Rudolf, Dipl.-Ing. et al Patentanwälte Klein & Pinter OEG Fasangasse 49 1030 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**AT-A- 168 086 AT-B- 384 491**  
**US-A- 4 234 791**

- **ANALYTICAL CHEMISTRY, Band 58, Nr. 12, Oktober 1986, Seiten 2421-2425, American Chemical Society, Washington, US; H.T. KALINOSKI et al.: "Supercritical fluid extraction and direct fluid injection mass spectrometry for the determination of trichothecene mycotoxins in wheat samples"**

- **JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY AND ION PROCESSES, Band 73, Nr. 3, 28. November 1986, Seiten 197-235, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, NL; I. SZABO: "New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields.I.Principle of operation and analytical theory of multipole devices with two-dimensional electric fields"**
- **GASP, Abgas-Analysegerät, Institut für Analytische Chemie, Universität Wien, 24-2-87**
- **KURIER, Innsbruck, Seite 13, 3-6-85**
- **REACTIONS OF SMALL TRANSIENT SPECIES, Academic Press, 1983, Seiten 418-419**
- **Yasumasa Ikezoe et al.: "Gas Phase Ion-Molecule Rate Constants Trough 1986", Distributed by Maruzen Company LTD, 1987**
- **Artikel "Innovation" der Zeitschrift "tw", Nr. 42, 18-10-86, Seiten 9-10**
- **J. Chem. Phys., 80(6), 15 March 1984, H. Villinger et al.: "An evaluation of the role of internal energy and translational energy in the endothermic proton transfer reaction of N2H+ with Kr", p. 2543-2547**
- **J. Chem. Phys., 83(3), 1 July 1985, Kent M. Ervin et al.: " Translational energy dependence of Ar+ + XY - ArX+ + Y (XY=H2,D2,HD) from thermal to 30 eV c.m.", p 166-189**

**EP 0 290 711 B2**

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Konzentrationsbestimmungsverfahren einzelner Molekülarten in Gasgemischen, wobei das zu untersuchende Gasgemisch einer selektiven Vorbehandlung unterzogen und sodann das Produkt dieser Vor-

5

behandlung massenspektrometrisch untersucht wird.  
Bei der massenspektrometrischen Untersuchung von verschiedenen Molekülarten enthaltenden Gasgemischen auf die Konzentration einzelner Molekülarten daraus ergibt sich unmittelbar das Problem, daß unterschiedliche Moleküle mit gleicher molekularer Masse vom Massenspektrometer aufgrund der dessen Funktion zugrundeliegenden physikalischen Gegebenheiten nicht getrennt erkannt werden können- dies trifft beispielsweise auf die Kombination Stickstoffmonoxid (NO) und Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) mit jeweils 30 amu (atomic mass unit), auf die Kombination Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Methylalkohol (CH<sub>3</sub>OH) mit jeweils 32 amu, oder auf die Kombination CO mit N<sub>2</sub> mit jeweils 28 amu zu.

10

Da die Messung mit dem Massenspektrometer relativ einfach handhabbar, genau und schnell ist, war man bemüht, Abhilfe für den genannten Nachteil zu finden. In diesem Zusammenhang sind Verfahren bzw. Einrichtungen der eingangs genannten Art bekannt geworden, bei denen das zu untersuchende Gasgemisch einer selektiven Vorbehandlung zur Ermöglichung einer Vorseparierung der interessierenden Molekülarten mit gleicher molekularer Masse unterworfen wird. Dazu wird bei den unter der Bezeichnung GCMS-Anlagen bekannt gewordenen Einrichtungen ein Gaschromatograph verwendet, der zufolge von unterschiedlichen Durchlaufzeiten der einzelnen Molekülarten eine zeitlich gestaffelte Zuführung derselben zum die eigentliche Messung durchführenden Massenspektrometer und damit zumindest in Grenzen eine separate Feststellung der einzelnen Molekülarten bzw. deren Konzentration ermöglicht. Damit können beispielsweise die gleiche molekulare Masse aufweisenden Moleküle N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> getrennt erfaßt werden, die im Gaschromatograph eine deutlich unterschiedliche Laufzeit haben.

15

20

Probleme gibt es in diesem Zusammenhang aber z.B. bereits beim Nachweis verschiedener Alkohole, die im Gaschromatographen eine ähnliche Laufzeit haben und im Massenspektrometer fragmentiert werden, was die separate Bestimmung einzelner Molekülarten in der Praxis unmöglich macht. Als weiterer Nachteil dieser GCMS-Anlagen ist ihre sehr niedrige Ansprechgeschwindigkeit zu nennen, die ja durch die Laufzeit der zu untersuchenden Gasgemische bzw. der nachzuweisenden Molekülarten im Gaschromatographen stark eingeschränkt wird.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art so zu verbessern, daß die Nachteile der bekannten Anordnungen vermieden werden und daß insbesondere auf einfache Weise die Konzentration einzelner Molekülarten gleicher molekularer Masse in zu untersuchenden Gasgemischen ohne durch die Messung bzw. die Vorbereitung des Gasgemisches zur Messung bedingte große Verzögerungen bestimmt werden kann.

30

Dies wird gemäß der Erfindung erreicht durch ein Verfahren zur getrennten Konzentrationsbestimmung von Molekülen gleicher molekularer Masse in Gasgemischen, wobei das zu untersuchende Gasgemisch zur selektiven Vorbehandlung unter Einzelstoßbedingungen im zumindest weitgehenden Vakuum mittels Primärionen ionisiert wird, wobei die verwendeten Primärionen eine innere Energie von geringfügig, vorzugsweise  $\leq 2$  eV, über der zur Erzeugung von die jeweils interessierende Molekülart repräsentierenden Produktionen Erforderlichen, und im jeweiligen Schwerpunktsystem eine translatorische Stoßenergie von solcher Größe aufweisen, daß der kinetische Effekt auf die Ionisation gegenüber dem Einfluß der inneren Energie vernachlässigbar ist, vorzugsweise eine Stoßenergie unterhalb von 10 eV, und wobei die massenspektrometrische Untersuchung an den so vorbehandelten Produktionen vorgenommen wird.

35

Die selektive Vorbehandlung des zu untersuchenden Gasgemisches wird also gemäß der Erfindung unmittelbar durch die Ionisation mit Primärionen von bestimmter innerer Energie (Ionisierungspotential) bei begrenzter translatorischer Stoßenergie vorgenommen womit die erwähnten Nachteile der eingangs beschriebenen GCMS-Anlagen vermieden werden und auf einfache und schnelle Weise auch die Konzentrationen von Molekülen gleicher molekularer Masse getrennt bestimmbar sind.

40

Die AT-A-1680/86 (entspricht AT-B- 384 491) betrifft in diesem Zusammenhang ein Verfahren, bei dem die primären Ionen einer Elektronenstoßionenquelle mit einer unter 2 eV liegenden Energie in eine evakuierte Reaktionskammer gelangen und dort Moleküle eines zu analysierenden Gasgemisches ionisieren, welche sekundäre Ionen anschließend massenspektrographisch nachgewiesen werden. Ein an die Ionenquelle anschließendes Oktopol-System erzeugt ein hochfrequentes Feld, welches die Ionenstrahlen am Auseinanderlaufen hindert. Zur Untersuchung des aus der Reaktionskammer kommenden Strahls dient ein Quadrupol-Massenspektrometer.

45

50

Auch die ebenfalls Stand der Technik nach Artikel 54(3) bildende EP-A-290 712 beschreibt ein ähnliches Verfahren, wonach selektive, fragmentfreie Ionisation in der Reaktionskammer- also die Erzeugung einer bestimmten Sorte Produkt-Ionen bei möglichst großen Wirkungsgrad - nur kleine Bewegungsenergien im Schwerpunktsystem Ion/Molekül erlaubt.

55

Massenspektrometer-Anordnungen wie sie heute üblicherweise betrieben werden, leiden zufolge des verwendeten Ionisationsprozesses mit Elektronen an wesentlichen Mängeln, die ihre Anwendbarkeit für verschiedene Problemstellungen stark einschränken bzw. unmöglich machen. Zu diesen Mängeln zählen insbesondere die Fragmentbildung aus verschiedenen Stoffen, die identische Fragmentation aus verschiedenen Stoffen, sowie die Interferenzen durch

Massengleichheit der Ionen aus verschiedenen Stoffen. Beim Ionisationsvorgang mit Elektronen werden diese in der Regel für diesen Vorgang auf eine kinetische Energie von mindestens 70 eV gebracht. Bei diesen Energien liegen die Wirkungsquerschnitte bzw. die Ionisierungseffizienz in brauchbaren Größenordnungen, jedoch muß als entscheidender Nachteil die Fragmentierung von Molekülen in Bruchstücke in Kauf genommen werden. So wird beispielsweise aus

5  $\text{CO}_2 + e^-$ :  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{O}^+$  und  $\text{C}^+$ .

Aus

$\text{CO} + e^-$  wird:  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$  und  $\text{O}^+$ .

Aus

$\text{O}_2 + e^-$  wird:  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^+$ .

10 Es ist leicht einzusehen, daß damit in den meisten Fällen die Konzentrationsbestimmung einzelner Molekülarten in Gasgemischen unmöglich wird.

Als Beispiel für die Fragmentierung von Molekülen mit ähnlicher Struktur im Atombau in ähnliche Spektren soll folgendes dienen: Aus

$\text{CH}_3\text{OH} + e^-$  wird:  $\text{C}^+$ ;  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ;  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}^+$

15 Aus

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + e^-$  wird:  $\text{C}^+$ ;  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ;  $\text{OH}^+$ ;  $\text{O}^+$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$

Die vorliegende Erfindung geht nun von der Erkenntnis aus, daß durch die Auswahl einer Primärionensorte, deren Ionisierungspotential (innere Energie) nur unwesentlich über dem der zu ionisierenden Spezies liegt, die neutralen Moleküle in Ionen übergeführt werden können, ohne dabei in Bruchstücken ionisiert zu werden. So wird beispielsweise

20 aus

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Xe}^+$  nur  $\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{Xe}$

bzw. aus

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Xe}^+$  nur  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+ + \text{Xe}$

Zufolge der genannten Wahl des Ionisierungspotentials der Primärionen gemäß der vorliegenden Erfindung ist auf sehr einfache Weise die getrennte Bestimmung von Moleülkonzentrationen gleicher molekularer Massen durch selektive Ionisation ermöglicht.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, daß zur getrennten Bestimmung von Kohlenwasserstoffverbindungen die verwendeten Primärionen eine innere Energie aufweisen, welche geringfügig, vorzugsweise  $\leq 2\text{eV}$ , über der zur Erzeugung eines Produktions unter gleichzeitiger H-Abstraktion Erforderlichen liegt. Durch diese Ionisation unter H-Abstraktion wird die Fülle der Möglichkeiten, Moleküle gleicher molekularer Masse durch den selektiven Ionisationsvorgang bei der anschließenden massenspektrometrischen Untersuchung unterscheidbar zu machen, erweitert.

Zur getrennten Bestimmung von metallorganischen Verbindungen weisen gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung die verwendeten Primärionen eine innere Energie im Bereich von 4,5 bis 6,8 eV auf. Bei der Bestimmung metallorganischer Verbindungen werden die Wahrscheinlichkeiten der möglichen Interferenzen mit Kohlenwasserstoffverbindungen gleicher molekularer Massen immer größer, sodaß auch die Identifikation der Moleküle durch die charakteristischen Isotopenverteilungen mit der Zahl der Atome im Molekül zunehmend schwieriger wird. Durch die genannte Wahl der verwendeten Primärionen werden selektiv die metallorganischen Verbindungen, deren Ionisierungsenergien in diesem Bereich liegen, ionisiert, ohne gleichzeitige Ionisierung der Kohlenwasserstoffverbindungen, sodaß ein einfacher massenspektrometrischer Nachweis möglich wird.

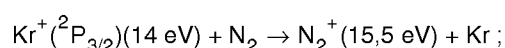
Zur getrennten Bestimmung von Sauerstoff und Methylalkohol bzw. von Stickstoffmonoxid und Formaldehyd, können gemäß weiteren Ausgestaltungen der Erfindung Krypton<sup>+</sup>-Ionen als Primärionen verwendet werden, die die genannten Anforderungen an die innere Energie bestens erfüllen.

Zur getrennten Bestimmung von Distickstoffmonoxid und Kohlendioxid, können nach einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung Xenon<sup>+</sup>-Ionen als Primärionen verwendet werden.

Anhand der folgenden Beispiele wird nun das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

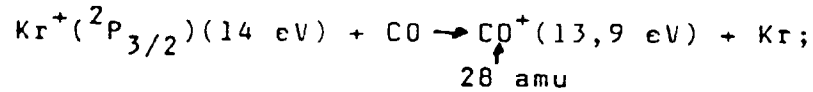
#### Beispiel 1 :

50 Trennung von  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  mittels selektiver Ionisation durch  $\text{Kr}^+$ -Ionen (Der eV-Wert in Klammern bedeutet die jeweilige innere Energie bzw. das Ionisationspotential)



55  $\Delta E = -1,5 \text{ eV} = \text{endothemer Ladungstausch} ; \text{ Ionisation unmöglich.}$

EP 0 290 711 B2



5

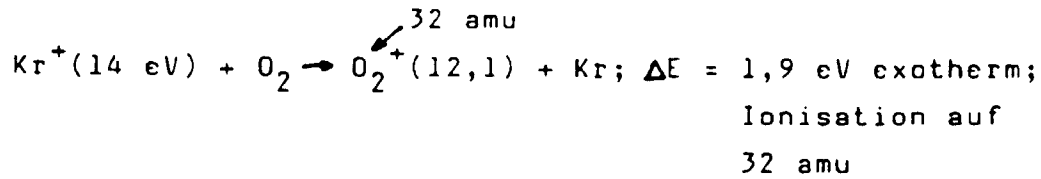
$\Delta E = +0,1 \text{ eV}$  = exothermer Ladungstausch ; Ionisation auf 28 amu.  
mit Berücksichtigung von Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  in kcal (1 eV  $\approx$  23,06 kcal)

Beispiel 2:

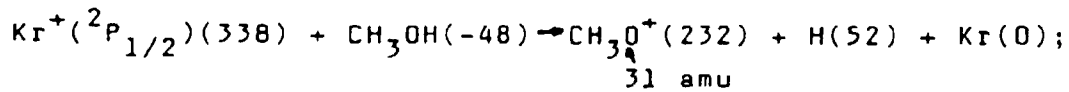
10

Trennung von Sauerstoff  $\text{O}_2$  und Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{OH}$  mittels selektiver Ionisation durch  $\text{Kr}^+$ -Ionen.

15



20



25

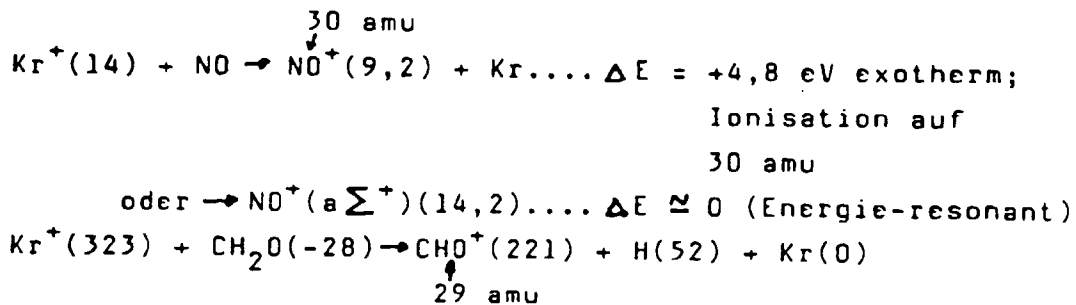
$\Delta E = +6 \text{ kcal}$  exotherm; Ionisation mit H-Abstraktion auf 31 amu

Beispiel 3:

30

Trennung von Stickstoffmonoxid  $\text{NO}$  (30 amu) und Formaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 amu).

35



40

$\Delta E = +22 \text{ kcal}$  exotherm ; Ionisation mit H-Abstraktion auf 29 amu.

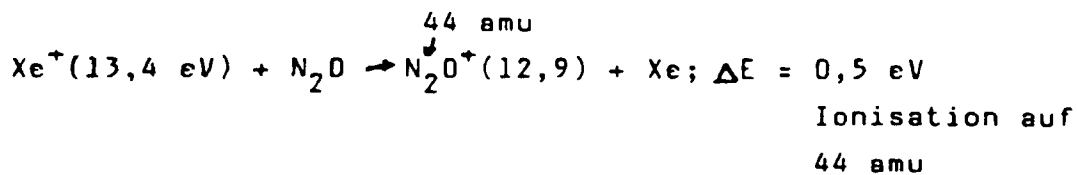
45

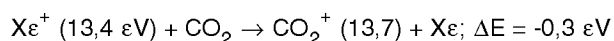
Beispiel 4 :

50

Trennung von Distickstoffmonoxid  $\text{N}_2\text{O}$  (44 amu) und  $\text{CO}_2$  (Kohlenstoffdioxid) (44 amu) durch selektive Ionisation mit  $\text{Xe}^+$ -Ionen.

55





endotherm; keine Ionisation möglich

5 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist also eine schnelle Analyse (Echtzeitanalyse) von Gasgemischen, d.h. eine Bestimmung der einzelnen molekularen Komponenten in Gasgemischen möglich, welche von größtem Interesse für viele Anwendungen in Industrie und Forschung ist, wie z.B. :

Studium schnell ablaufender chemischer Reaktionen zur Aufklärung der Reaktionskinetik ;

10 Messung kurzlebiger metastabiler Zwischenprodukte und Radikale bei chemischen Umsetzungen bzw. katalytisch arbeitenden Medien.

Alle Anwendungen dieser Art lassen sich mit der vorliegenden Erfindung realisieren, gemäß der im wesentlichen vorgesehen ist, daß die für die Verwendung des Massenspektrometers nötige Ionisierung, d.h. die Überführung aller zu untersuchenden neutralen Moleküle in Ionen, dadurch geschieht, daß ein positiv oder negativ geladener, intensiver Ionenstrahl genau definierter innerer Energie mit den zu ionisierenden Molekülen in Wechselwirkung tritt. Durch die 15 Auswahl einer Primärionensorte, deren innere Energie nur unwesentlich höher liegt als das Ionisierungspotential der zu ionisierenden Spezies, werden die Moleküle zu Ionen konvertiert ohne in Fragmenten ionisiert zu werden. Die entsprechende translatorische Stoßenergie zwischen den Primärionen und den Gasteilchen muß dabei so klein gehalten werden, daß die kinetischen Effekte auf die Ionisation klein gegenüber dem Einfluß der inneren Energie sind.

20 Eine Einrichtung zur Bestimmung der Konzentration einzelner Molekülarten in Gasgemischen wird nachfolgend noch anhand der schematischen Zeichnung näher erläutert.

Die Einrichtung weist eine Ionenquelle 1 von an sich beliebiger, hier nicht näher interessierender Bauart auf, deren im vorliegenden Zusammenhang wesentliche Spezifikation darin besteht, daß die erzeugten, und in Richtung z aus der Ionenquelle austretenden Primärionen eine innere Energie von geringfügig, vorzugsweise  $\leq 2 \text{ eV}$ , über der zur Erzeugung von jeweils die interessierende Molekülart repräsentierenden Produktionen Erforderlichen, und im jeweili- 25 gen Schwerpunktsystem Primärion / Molekül eine translatorische Stoßenergie von solcher Größe aufweisen, daß der kinetische Effekt auf die Ionisation gegenüber dem Einfluß der inneren Energie vernachlässigbar ist, vorzugsweise eine translatorische Stoßenergie unterhalb von  $10 \text{ eV}$ . Es kann dabei beispielsweise eine geschlossene Elektronenstoß-Ionenquelle verwendet werden, die von einem Primärgas A durchströmt wird. Dieses wird durch Elektronen in Prozessen  $e^- + A \rightarrow A^+ + 2 e^-$  ionisiert, womit Primärionen  $A^+$  zur Verfügung stehen.

30 Weiters ist noch ein an die Ionenquelle 1 anschließender Reaktionsraum 2 sowie eine in Hauptbewegungsrichtung z der von der Ionenquelle 1 gelieferten Primärionen an den Reaktionsraum 2 anschließende Massenspektrometer-Anordnung 3 - vorzugsweise ein Quadrupol-Massenspektrometer - vorgesehen. Der Reaktionsraum 2, dem über einen Anschluß 4 das zu untersuchende Gasgemisch zugeführt werden kann, ist von einer Oktopol-Anordnung 5 mit einem senkrecht zur Hauptbewegungsrichtung z der Primärionen wirkenden Hochfrequenz-8-Pol-Feld umgeben, das zur 35 Sammlung, Halterung bzw. Führung der eine sehr niedrige Bewegungsenergie aufweisenden Primärionen dient. Die in der Massenspektrometer-Anordnung 3 bzw. im entsprechenden Quadrupol auf hier nicht weiter interessante, bekannte Art selektierten Produktionen gelangen an einen Ionensensor 6, der ebenfalls von bekannter bzw. üblicher Bauart sein kann und dessen Funktion und Wirkungsweise hier nicht näher interessiert.

40 Eine Pumpe zur zumindest weitgehenden Evakuierung des Reaktionsraumes 2 ist mit 10 bezeichnet ; der Einfachheit der Darstellung wegen sind verschiedene weitere, teilweise für die Funktion der Anordnung im üblichen Betrieb unerlässliche Zusatzeinrichtungen, wie Blenden bzw. Linsen für den Ionenstrahl oder weitere Vakuumpumpen und Abdichtungen und dergleichen nicht gezeichnet, da sie im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung von untergeordneter Bedeutung sind.

45 Die Oktopol-Anordnung 5 ist hier in Längsrichtung - also in Hauptbewegungsrichtung der aus der Ionenquelle 1 in einem Strahl austretenden Primärionen - in drei einzelne, voneinander elektrisch isolierte Bereiche 7, 8, 9 aufgeteilt, welche - von der Ionenquelle 1 zur Massenspektrometer-Anordnung 3 gesehen - auf jeweils gegenüber dem vorherigen Bereich ansteigendem negativen Gleichspannungspotential liegen. Auf diese Weise wird zusätzlich zu dem durch das HF-Potential erzeugten radialen Führungsfeld, welches die Ionen im inneren der Oktopol-Anordnung 5 hält, in axialer Richtung ein E-Feld erzeugt, welches für eine rasche und vollständige Abtransportierung der Produktionen in Richtung 50 zum Massenspektrometer sorgt und damit eine schnelle Analyse mit hoher Genauigkeit ermöglicht.

## Patentansprüche

55 1. Konzentrationsbestimmungsverfahren von Molekülen gleicher molekularer Masse in Gasgemischen, wobei

- das zu untersuchende Gasgemisch zur selektiven Vorbehandlung unter Einzelstoßbedingungen im zumindest weitgehenden Vakuum mittels Primärionen ionisiert wird, wobei

- die verwendeten Primärionen
  - eine innere Energie von geringfügig, vorzugsweise  $\leq 2$  eV, über der zur Erzeugung von die jeweils interessierende Molekülart repräsentierenden Produktionen Erforderlichen, und
  - im jeweiligen Schwerpunktsystem eine translatorische Stoßenergie von solcher Größe aufweisen, daß der kinetische Effekt auf die Ionisation gegenüber dem Einfluß der inneren Energie vernachlässigbar ist, vorzugsweise eine Stoßenergie unterhalb von 10 eV, und wobei
  - die massenspektrometrische Untersuchung an den so vorbehandelten Produktionen vorgenommen wird.
- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur getrennten Bestimmung von Kohlenwasserstoffverbindungen die verwendeten Primärionen eine innere Energie aufweisen, welche geringfügig, vorzugsweise  $\leq 2$  eV, über der zur Erzeugung eines Produktions unter gleichzeitiger H-Abstraktion Erforderlichen liegt.
- 10
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur getrennten Bestimmung von metallorganischen Verbindungen die verwendeten Primärionen eine innere Energie im Bereich von 4,5-6,8 eV aufweisen.
- 15
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur getrennten Bestimmung von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Methylalkohol (CH<sub>3</sub>CH) Krypton<sup>+</sup> (Kr)-Ionen als Primärionen verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur getrennten Bestimmung von Stickstoffmonoxid (NC) und Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) Krypton<sup>+</sup>(Kr)-Ionen als Primärionen verwendet werden.
- 20
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur getrennten Bestimmung von Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) und Koniendioxid (CO<sub>2</sub>) Xenon<sup>+</sup> (Xe)-Ionen als Primärionen verwendet werden.
- 25

### Claims

1. Concentration-determining method for molecules of the same molecular mass in gas mixtures in which
    - the gas mixture to be analyzed is ionized in at least largely vacuum conditions by means of primary ions for selective pre-treatment under individual impact conditions, in which
    - the primary ions used
      - have an internal energy of slightly, preferably less than or equal to 2eV, more than that necessary for producing product ions representing the kind of molecule of current interest, and
      - in the respective gravity system have a translational impact energy of such magnitude that the kinetic effect on the ionization is negligible in comparison with the influence of the internal energy, preferably an impact energy of less than 10eV,
- 30
- 35
- 40
- and in which
- the mass spectrometry analysis is performed on the product ions thus obtained.
2. Method according to claim 1 characterised in that, for the separate determination of hydrocarbon compounds the primary ions used have an internal energy which is minimally, preferably less than or equal to 2eV, above that necessary for the production of a product ion with simultaneous H abstraction.
- 45
3. Method according to claim 1 characterised in that for the separate determination of organo-metallic compounds the primary ions employed have an internal energy in the region of 4.5 - 6.8eV.
4. Method according to claim 2 characterised in that for the separate determination of oxygen (O<sub>2</sub>) and methyl alcohol (CH<sub>3</sub>OH) krypton<sup>+</sup> (Kr) ions are employed as primary ions.
- 50
5. Method according to claim 2 characterised in that for the separate determination of nitrogen monoxide (NO) and formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) Krypton<sup>+</sup> (Kr) ions are employed as primary ions.
- 55
6. Method according to claim 1 characterised in that for the separate determination of di-nitrogen monoxide (N<sub>2</sub>O) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) xenon<sup>+</sup> (Xe) ions are employed as primary ions.

**Revendications**

1. Procédé de détermination de la concentration de molécules de même masse moléculaire dans des mélanges de gaz, caractérisé en ce que:

5

- le mélange de gaz à étudier est soumis à un prétraitement d'ionisation sélectif dans des conditions de choc au moyen d'ions primaires dans un vide relativement poussé;
- les ions primaires utilisés

10

- . présentent une énergie interne légèrement supérieure, de préférence  $\leq 2$  eV, à celle nécessaire pour la création des produits ioniques chaque fois représentatifs de 1 espèce de molécule intéressante; et
- . présentent dans chaque système, rapporté au centre de gravité ou système barycentrique, une énergie translatrice de choc d'une intensité telle que l'effet cinétique sur l'ionisation est négligeable par rapport à l'influence de l'énergie interne, de préférence une énergie de choc inférieure à 10 eV,

15

et en ce que

- on entreprend l'étude par spectrométrie de masse sur les produits ioniques ayant subi ce prétraitement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour la détermination séparée des dérivés d'hydrocarbures, les ions primaires utilisés présentent une énergie interne qui est très minime, de préférence  $\leq 2$  eV, par rapport à celle nécessaire pour la création d'un produit ionique avec abstraction simultanée de H.

20

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour une détermination séparée de dérivés organométalliques, les ions primaires utilisés présentent une énergie interne comprise entre 4,5 et 6,8 eV.

25

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, pour la détermination séparée de l'oxygène ( $O_2$ ) et de l'alcool méthylique ( $CH_3OH$ ), on emploie comme ions primaires des ions de Krypton<sup>+</sup> (Kr).

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, pour la détermination séparée du monoxyde d'azote (NO) et du formaldéhyde ( $CH_2O$ ), on emploie comme ions primaires des ions Krypton<sup>+</sup> (Kr).

30

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour la détermination séparée de l'oxyde azoteux ( $N_2O$ ) et du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), on emploie comme ions primaires des ions Xénon<sup>+</sup> (Xe).

35

40

45

50

55

