

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 403 965
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90111293.8

(51) Int. Cl.⁵: H01J 49/40

(22) Anmeldetag: 15.06.90

(30) Priorität: 23.06.89 DE 3920566

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.90 Patentblatt 90/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(71) Anmelder: Bruker-Franzen Analytik GmbH
Fahrenheitstrasse 4
D-2800 Bremen 33(DE)

(72) Erfinder: Boesl, Ulrich, Dr.
Tal-Josaphat-Weg 38
D-8300 Landshut(DE)

Erfinder: Schlag, Edward William, Prof.
Osterwaldstrasse 91
D-8000 München 40(DE)
Erfinder: Walter, Klaus
Tannenstrasse 10
D-8120 Weilheim(DE)
Erfinder: Weinkauff, Rainer
Keferloherstrasse 117c
D-8000 München 40(DE)

(74) Vertreter: Patentanwälte Kohler - Schwindling
- Späth
Hohentwielstrasse 41
D-7000 Stuttgart 1(DE)

(54) MS-MS-Flugzeit-Massenspektrometer.

(57) Bei dem MS-MS-Flugzeit-Massenspektrometer wird ein Ortsfokus der Ionenquelle mit Korrektur in zweiter Ordnung bestimmt. Bei geeigneter Wahl von geometrischen und elektrischen Größen der Ionenquelle ist dieser Ortsfokus so beschaffen, daß in ihm eine sehr gute primäre Massenauflösung möglich wird, wenn geeignete Methoden des sekundären Zugriffs gewählt werden.

Der sekundäre Zugriff am Ortsfokus erfolgt

- a) in Form eines fokussierten, gepulsten Laserstrahles oder anderer fokussierbarer, gepulster Zugriffsmethoden,
- b) in Form eines Maschennetzes aus sehr feinen, ineinander greifenden "Linienkämmen", an die Spannungspulse angelegt werden können,
- c) in Form einer Kombination von a) und/oder b) mit einer elektrostatisch hochgelegten, primären, feldfreien Driftstrecke.

Das MS-MS-Flugzeit-Massenspektrometer wird mit einem Reflektorspiegel betrieben, der mit einer beweglichen Reflektorendplatte mit nachregulierbarer Spannung versehen ist, und eine Eliminierung primärer Ionen aus dem Spektrum ohne Verlust der Massenauflösung ermöglicht. Durch geeignete Abstimmung der Reflektorfelder und geeigneter Wahl eines Beobachtungsfensters im Flugzeitspektrum kann ein im Ortsfokus erzeugtes sekundäres Massenspektrum gemessen werden.

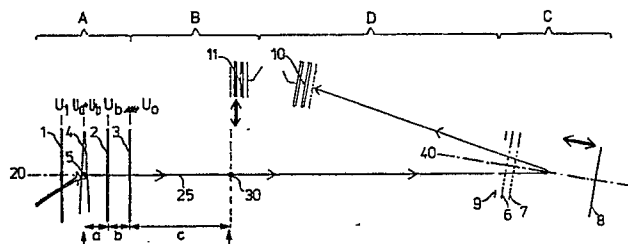


Fig.1

EP 0 403 965 A2

MS-MS-Flugzeit-Massenspektrometer

Die Erfindung betrifft Flugzeit-Massenspektrometer mit einer Ionenquelle zur Erzeugung eines gepulsten primären Ionenstrahles, mit einer Vorrichtung zur gepulsten, örtlich scharf begrenzten Beeinflussung der Ionen sowie mit einem Ionenreflektor zum Ausgleich von Flugzeitdifferenzen der Ionen gleicher Masse.

MS-MS-Techniken in der Massenspektrometrie erlauben eine sekundäre Massenselektion, nachdem mit
 5 einem primären Massenselektor bereits eine bevorzugte Masse aus der Vielfalt von Ionen, die in der Ionenquelle entsteht, ausgewählt wurde. Erfahren diese primär selektierten Ionen eine Wechselwirkung verschiedenster Art, (z.B. Anregung durch Stöße, Licht, etc.), die zu einer Fragmentierung führt, so können die sekundären Fragmente durch eine weitere Massenanalyse untersucht werden. Solche MS-MS-Techniken können zu Untersuchungen molekularer Zerfallskinetik, zur Aufklärung von molekularen Strukturen und
 10 zur Analyse unbekannter Moleküle eingesetzt werden; sie stellen auf diesen Gebieten eine der komplexesten, aber auch informationsreichsten Methoden dar.

Üblicherweise setzt man für MS-MS-Massenspektrometrie sogenannte doppelfokussierende Geräte ein, die aus einer Kombination von magnetischen und elektrostatischen Massenanalysatoren bestehen. Diese konventionellen MS-MS-Geräte, wie auch ihre Steuerung, MS-MS-MS-Geräte, haben sowohl in Bezug auf ihr
 15 Preis/Leistungsverhältnis, wie auch auf ihre technischen Möglichkeiten eine gewisse Grenze ihrer Entwicklungsfähigkeit erreicht.

Die sogenannten Reflektron-Flugzeitspektrometer (siehe z.B. Mamyrin et al., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 64 (1973) 82) überwinden einen der größten Nachteile konventioneller Flugzeitmassenspektrometer: die geringe Massenauflösung. Mit Reflektrons ist eine Auflösung (50 % - Tal) von 5000 standardmäßig (ohne
 20 Nachjustage) und von 10 000 ohne gravierende Probleme zu erreichen (z.B. aus: Boesl et al., Anal. Instrum. 16 (1987) 151). Sogar eine Auflösung von 35 000 wurde bereits realisiert (T. Bergmann, T.P. Martin, H. Schaber Rev. Sci. Instrum. 60 (1989) 347). Der hervorragende Vorteil von Flugzeitmassenanalysatoren, ihre außerordentlich hohe Transmission und damit Nachweisempfindlichkeit, wird dadurch jedoch fast unbeeinflusst gelassen.

Die resonante Laseranregung dient zur Ionisation von Molekülen mit Hilfe einer Mehrphotonen-(meist Zweiphotonen-) Absorption über einen resonanten Zwischenzustand. Das Einbeziehen eines molekülspezifischen, resonanten optischen Übergangs ermöglicht bereits eine substanzselektive Ionisation und somit einen ersten Schritt hin zu MS-MS-Methoden. Resonante Laseranregung zeichnet sich aber auch durch große Flexibilität aus: Einerseits ist eine außergewöhnlich sanfte Ionisation möglich (siehe z.B. Grotemeyer
 30 et al., Org. Mass Spectrom. 21 (1986) 645), oft sogar ohne jegliche Fragmentierung, andererseits kann mit ihr aber auch Fragmentierung erreicht werden, die von Erzeugung weniger Fragmente mit großer Beteiligung metastabiler Zerfälle bis zu extrem harter Fragmentierung variiert werden kann (siehe z.B. Boesl et al., J. Chem. Phys. 72 (1980) 4327 und Chem. Phys. Lett. 87 (1982) 1).

Die Kombination von resonanter Laseranregung und moderner Flugzeitmassenspektrometrie (U. Boesl, H.J. Neusser, R. Weinkant, E.W. Schlag, J. Phys. Chem. 86 (1982) 4857) führte zu einem neuen
 35 Massenspektrometertyp, dem resonanten Laser-Flugzeit-Massenspektrometer. Die resonante Laser-Flugzeit-Massenspektrometrie steht zur Zeit am Anfang ihrer Entwicklung. Weder ionenoptische Möglichkeiten im Flugzeitanalysator noch deren Kombination mit Eigenschaften der Laserionisation wie kurze Pulse, extrem geringes Anregungsvolumen, Variation von Wellenlänge und Intensität wurden bisher voll ausgeschöpft.
 40

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein aus einfachen Komponenten aufgebautes Gerät mit verschiedenen Optionen bereitzustellen, bei dem nach einer Ionisation und vor einer endgültigen Flugzeit-Massenanalyse eine weitere Massenselektion und/oder eine sekundäre Fragmentierung stattfinden kann, wobei die Massenauflösung, die Transmission und die Nachweisempfindlichkeit
 45 denen bekannter Geräte nicht nachstehen.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung dadurch gelöst, daß die Ionenquelle derart gestaltet ist, daß an einem Ortsfokus von 2. Ordnung alle Ionen der gleichen Masse, die zur selben Zeit, aber an verschiedenen Stellen in der Ionenquelle erzeugt werden und daher verschiedene kinetische Energien besitzen, gleichzeitig eintreffen, daß am Ortsfokus eine Einrichtung vorgesehen ist, mit der der physikalische Zustand der
 50 Ionen pulswise mindestens einer der folgenden Änderungen unterworfen werden kann, nämlich Änderung des Impulses, Änderung des quantenmechanischen Zustands der Elektronenhülle, chemische Reaktion oder Fragmentation, wodurch jeweils aus dem primären Ionenstrahl ein sekundärer Ionenstrahl mit neuen physikalischen Eigenschaften erzeugt wird, und daß der Ionenreflektor derart gestaltet ist, daß er bei entsprechender Betriebsart eine Zeitfokussierung sekundärer Ionen gleicher Masse und eine Ausblendung der Primärionen bewirkt.

Mit der exakten Definition des Ortsfokus, insbesondere 2. oder höherer Ordnung, steht ein Raumpunkt optimaler Energiekorrektur zur Verfügung, in dem eine sehr hohe primäre Massenauflösung möglich wird. Durch einen sekundären Zugriff genau in diesem Ortsfokus wird daher ein sekundäres Massenspektrum mit den günstigsten Startbedingungen ausgestattet. Dabei spielt die Art der sekundären Wechselwirkung
 5 zunächst keine Rolle; es besteht in dieser Hinsicht freie Auswahl. Der nachgeschaltete Ionenreflektor schließlich ermöglicht durch die Zeitfokussierung eine optimale Massenauflösung des so gewonnenen sekundären Massenspektrums, insbesondere, wenn er auf die interessierenden sekundären Ionenmassen abgestimmt ist.

Das MS-MS-Flugzeitmassenspektrometer nach der vorliegenden Erfindung, hat gegenüber konventionellen MS-MS-Geräten die Vorteile sehr hoher Transmission und damit großer Nachweisempfindlichkeit
 10 sowie sehr großer Schnelligkeit. Kommerzielle Reflektoren-Flugzeitspektrometer können mit kleineren Umbauten zu einem MS-MS-Gerät umgerüstet werden; die wesentlichen Zusatzkosten entstehen nur durch die gewählte, sekundäre Zugriffsmethode und liegen weit unter dem Anschaffungspreis des Ausgangsgerätes. Hohe Transmission und Nachweisempfindlichkeit sind wie bei einfachen Flugzeitmassenspektrometern auch
 15 intrinsische Eigenschaften der Methode, ebenso wie die Schnelligkeit: Sekundäre Massenspektren können im Submillisekundenbereich ohne Verluste in Transmission oder Massenauflösung gefahren werden. Eine Kombination mit nahezu beliebigen Zugriffsmethoden, wie Laseranregung, Elektronen-, Ionen-, Molekular- und Atomstrahl oder Gaszellen zur Stoßaktivierung ist möglich.

Die exakte Definition des Ortsfokus, also des Punktes optimaler Energiekorrektur der die Ionenquelle
 20 verlassenden primären Ionen, ist eine wesentliche Voraussetzung für das erfindungsgemäße Flugzeit-Massenspektrometer. Während bisher im Ortsfokus höchstens Energiekorrekturen erster Ordnung realisiert wurden, wird durch die Einhaltung der Abstandsbeziehungen zwischen den Blenden und der entsprechenden Potentialverhältnisse in Anspruch 2 eine Ionenquelle vorgestellt, die eine Energiekorrektur zweiter Ordnung ermöglicht. Bei Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Ionenquelle kann die Bereitstellung
 25 der zu ionisierenden Teilchen entweder ganz einfach durch Gaseinlaß in die Ionenquelle erfolgen, oder durch ein Verdampfen der Teilchen in der Ionenquelle selbst. Das letztere Verfahren eignet sich auch für die Untersuchung fester Stoffe.

Bei einer weiteren Ausführungsform werden die zu untersuchenden Teilchen mittels eines Atom- oder Molekularstrahles in die Ionenquelle eingebracht, sodaß sich die zu ionisierenden Teilchen nur in einem
 30 eng begrenzten Raumgebiet befinden, was eine exakte Definition des Ionenentstehungsortes ermöglicht. Der Atom- oder Molekularstrahl kann dabei entweder im wesentlichen rechtwinklig zwischen der ersten und der zweiten Blende der Ionenquelle im Abstand a von der zweiten Blende die Symmetrieachse der Blenden kreuzen. Bei einer anderen Ausführungsform tritt der Atom- oder Molekularstrahl kollinear zur Symmetrieachse der Blenden durch die erste Blende in die Ionenquelle ein, sodaß die Aufbauten zur Erzeugung des
 35 Atom- oder Molekularstrahles nicht seitlich am Massenspektrometer, sondern in Verlängerung seiner Achse angebracht werden können. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß bereits die noch nicht ionisierten Teilchen eine Strahlcharakteristik in Richtung des späteren Ionenstrahles aufweisen.

Die Ionisierung der zu untersuchenden Teilchen in der Ionenquelle kann entweder durch Photoeffekt, durch Teilchenstöße oder durch Feldionisation erfolgen. Bei Ausführungsformen der Erfindung, bei denen
 40 Photoionisation erfolgt, ist es möglich beim Ionisationsprozeß die Restenergie im Molekülion minimal zu halten. Es handelt sich hierbei um eine "sanfte" Methode der Ionisierung, bei der auch empfindliche große Moleküle ionisiert werden können, ohne zu zerplatzen. Am billigsten ist die Verwendung eines Lichtstrahles aus einer inkohärenten Quelle, insbesondere einer UV-Quelle, z.B. einer Quecksilberdampf Lampe für die kontinuierliche Erzeugung hoher Lichtleistung, oder kommerziell erhältlicher Blitzlampen. Bei anderen
 45 Ausführungsformen der Erfindung werden gepulste oder kontinuierliche Laserstrahlen für die Photoionisierung der zu untersuchenden Teilchen verwendet. Die außerordentlich hohe Frequenzschärfe für Laserlicht ermöglicht eine hohe atom- oder molekülspezifische Selektivität der Photoionisation. Damit können ganz gezielt nur bestimmte Teilchen aus einem in der Ionenquelle angebotenen Teilchengemisch ausgewählt werden. Bei Ausführungsformen der Erfindung kommen gepulste Laser zur Anwendung, deren zeitliche
 50 Charakteristik dem gepulsten Ionenstrahl aufgeprägt wird. Ein weiterer Vorteil der Anwendung von Lasern besteht in der hohen Leistungsdichte, die damit erreicht werden kann, in der Möglichkeit einer sehr scharfen räumlichen Bündelung von Laserstrahlen und damit einer sehr exakten Definition des Ionenentstehungsortes, sowie in der Ausnutzung der Frequenzschärfe des Laserlichtes im Hinblick auf die optische Anregung der zu untersuchenden Teilchen.

Bei Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Flugzeit-Massenspektrometers werden die zu untersuchenden Teilchen mittels eines Strahls geladener Teilchen durch Stöße ionisiert. Dieser Teilchenstrahl kann
 55 entweder ein Elektronenstrahl sein, bei dem preisgünstig und auf einfache Weise, z.B. mittels einer Glühkatode und einer einfachen Elektronenoptik hohe Strahlintensitäten und eine gute räumliche Strahldefi-

nition erreicht werden. Bei anderen Ausführungsformen geschieht die Stoßionisation mit Hilfe eines Ionenstrahles, was die massenspektrometrische Untersuchung von Ionenstoßprozessen in der Ionenquelle ermöglicht.

Durch die Benutzung von Strahlen sowohl für die Bereitstellung der zu untersuchenden Teilchen als auch für die die Ionisierung bewirkenden Quanten wird im Kreuzungspunkt der beiden Strahlen der Ionenentstehungsort besonders gut definiert.

Bei Ausführungsformen der Erfindung wird die Pulscharakteristik des Ionenstrahles durch gepulste Spannungen an den Blenden der Ionenquelle erzeugt, sodaß eine kontinuierliche Zufuhr der zu untersuchenden Teilchen sowie kontinuierliche Ionisierung möglich ist. Bei anderen Ausführungsformen liegen die Potentiale statisch an den Blenden an, was eine erheblich einfachere Elektronik für die Spannungsversorgung der Blenden ermöglicht, aber einen gepulsten ionisierenden Strahl voraussetzt. Um den Ionenstrahl sowohl räumlich als auch energetisch justieren zu können, sind bei Ausführungsformen der Erfindung die an den Blenden der Ionenquelle anliegenden Potentiale separat einstellbar.

Die exakte Justage des Ortsfokus erfolgt durch Verschieben des die Ionisation bewirkenden Strahles und/oder des Atom- oder Molekularstrahles sowie durch die Variation der an den Blenden der Ionenquelle anliegenden Potentiale. Bei Ausführungsformen der Erfindung ist eine Steuerungseinrichtung vorgesehen, die bei gegebenen Abständen a , b , c und gegebenem Potential U_1 an der ersten Blende das Potential U_b an der zweiten Blende automatisch nachführt.

Bei Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Flugzeit-Massenspektrometers ist im Abstand c in Flugrichtung der Ionen gesehen hinter der dritten Blende der Ionenquelle auf der Flugbahn der Ionen ein Ionendetektor mit ebener Auftrefffläche vorgesehen, mit dem die Lage des Ortsfokus genau bestimmt werden kann. Mittels einer mechanischen Verschiebevorrichtung ist bei einer Ausführungsform der Ionendetektor aus der Flugbahn der Ionen herausfahrbar angeordnet, sodaß die Eigenschaften des Ortsfokus entweder durch Aufnahme eines Massenspektrums im Ortsfokus ausgenutzt werden können, oder, nach Beendigung der Justage des Ortsfokus, der Ionendetektor aus dem Ionenstrahl herausgefahren wird, und am Ortsfokus eine sekundäre Wechselwirkung stattfinden kann.

Der sekundäre Zugriff auf den Ionenstrahl am Ortsfokus erfolgt bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung modulo einer definierten Zeitverzögerung gegenüber dem Zeitpunkt der Erzeugung der Ionenpulse in der Ionenquelle. Um die energiekorrigierenden Eigenschaften des Ortsfokus optimal auszunutzen, wird die Beeinflussung der Ionen am Ortsfokus örtlich scharf begrenzt vorgenommen. Der Ortsfokus ist damit Ausgangspunkt eines sekundären Massenspektrums. Bei einem gepulsten sekundären Zugriff ist der die Wechselwirkung auslösende Puls mit dem primären Ionenpuls aus der Ionenquelle synchronisiert.

Bei einer Ausführungsform erfolgt die Beeinflussung der Ionen durch Aufbau eines gepulsten, zu Ionenstrahlrichtung transversalen elektrischen Feldes, das eine selektive Ablenkung von Ionen in einem bestimmten Laufzeitfenster aus der primären Ionenstrahlrichtung bewirkt. Über die Auswahl der Ionenlaufzeit kann damit auch die Masse der Ionen ausgewählt werden, auf die der sekundäre Zugriff erfolgt.

Bei Ausführungsformen der Erfindung wird das transversale elektrische Feld mittels eines Maschennetzes erzeugt. Ist das Maschennetz fein genug, wird ein räumlich sehr eng begrenzter Zugriff auf den Ionenstrahl bewirkt, wobei über die Veränderungen des am Maschennetz anliegenden elektrischen Potentials die Möglichkeit einer Zeitmodulation des sekundären Zugriffes besteht.

Bei einer speziellen Ausführungsform besteht das Maschennetz aus zwei kammartigen Strukturen, deren Zähne aus sehr feinen Drähten bestehen, wobei die Zähne der einander gegenüberliegenden kammartigen Strukturen mittig ineinander greifen ohne sich zu berühren und alle zu jeweils einer kammartigen Struktur gehörenden Zähne elektrisch leitend miteinander verbunden sind. In dieser Anordnung heben sich die von den beiden kammartigen Strukturen erzeugten elektrischen Felder bereits in sehr geringem Abstand vor und hinter dem Maschennetz auf, sodaß keine ungewollte Beeinflussung des Ionenstrahles durch weit in den Raum hinausgreifende Felder, wie sie für herkömmliche Gitternetze typisch sind, unkontrollierbare Störungen verursachen.

Bei Ausführungsformen der Erfindung werden an die beiden kammartigen Strukturen Spannungspulse angelegt, die bezüglich dem an der dritten Blende der Ionenquelle anliegenden Potential U_0 komplementär sind, also gleiche Amplituden, gleiche Pulsdauern aber entgegengesetzte Polaritäten besitzen. Dadurch kann entweder die Elimination bestimmter unerwünschter Ionenmassen bewirkt werden, oder ein kurzes Zeitfenster zum Durchlaß spezieller Ionen, z.B. für gezielte weitere sekundäre Fragmentierung, aufgemacht werden.

Die sekundäre Wechselwirkung im Ortsfokus kann bei anderen Ausführungsformen der Erfindung durch optische Anregung, insbesondere mit einem Laserstrahl erfolgen. Damit kann eine Photodissoziation und anschließende Fragmentation der primären Ionen bewirkt werden. Die optische Anregung bietet den Vorteil einer sehr exakten Abstimmbarkeit auf einen bestimmten elektronischen Übergang und damit auf eine

extrem hohe Massenselektivität, und ist andererseits als "weiche" Anregungsmethode besonders schonend, sodaß auch metastabile Zustände von größeren Molekülen angeregt werden können, ohne dieselben vorher zu zerstören. Andererseits ist eine von sehr weich bis sehr hart variable Fragmentierung und damit eine Variation sekundärer Massenspektren möglich.

5 Bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung erfolgt die sekundäre Wechselwirkung im Ortsfokus in Form einer Ionen-Stoßanregung. Die stoßenden Teilchen stammen dabei entweder aus einem Elektronen- oder einem weiteren Ionenstrahl, der senkrecht zur Strahlachse der primären Ionen den Ortsfokus kreuzt. Die Erzeugung eines Elektronenstrahles ist besonders einfach und preiswert und erfordert keine aufwendige Optik. Mit Hilfe eines zweiten Ionenstrahles können andererseits physikalische Streuexperimente im
10 Ortsfokus durchgeführt werden. Wie bei der Photonenanregung können bei der Stoßanregung die primären Ionen entweder in einen angeregten Zustand gebracht werden, oder bei genügender Stoßenergiezufuhr in kleinere molekulare Bruchstücke zerschlagen werden.

Die Beeinflussung der Ionen erfolgt bei Ausführungsformen mit Hilfe von Pulsen, die auf Grund ihrer zeitlichen Kürze eine scharfe zeitliche, energetische und damit massenspezifische Selektion der zu beeinflussenden primären Ionen gewährleisten. Bei anderen Ausführungsformen kann jedoch die Pulsdauer
15 quasi unendlich lang sein, wobei dann aber durch eine scharf definierte Energie der anregenden Teilchen oder Photonen die Auswahl der anzuregenden primären Ionen gesteuert wird, indem ganz bestimmte Energieniveaus der Elektronenhülle dieser Ionen angeregt werden.

Bei einer weiteren Ausführungsform erfolgt in der Gegend des Ortsfokus eine zusätzliche Beeinflussung
20 des physikalischen Zustandes der Ionen, die entweder durch optische Anregung der Ionen mittels eines Laserstrahles oder durch Stoßanregung mit tels eines Elektronenstrahles, eines zusätzlichen Ionenstrahles oder eines Atom- oder Molekülstrahles erfolgen kann. Dadurch wird die Aufnahme von sekundären Massenspektren ganz spezieller Ionenmassen ermöglicht, die vorher im Ortsfokus durch einen ersten Zugriff selektiert worden sind. Umgekehrt kann aber auch bei einer anderen Ausführungsform vor dem
25 Zugriff im Ortsfokus die Wechselwirkung des primären Ionenstrahles in einer Stoß-Gaszelle vorgesehen sein. Durch sukzessives Versetzen des im Ortsfokus ausgewählten Zeitfensters relativ zur Entstehungszeit eines primären Ionenpulses in der Ionenquelle kann dann ein sekundäres Massenspektrum der die Stoßzelle verlassenden Ionen aufgenommen werden.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Nachbeschleunigung der Ionen nach dem
30 Ortsfokus vorgesehen. Dadurch kann der drastische Rückgang der kinetischen Energie der Ionenbruchstücke nach einer Fragmentierung, der das Massenauflösungsvermögen des Spektrometers negativ beeinflussen würde, teilweise wieder wettgemacht werden. In einer speziellen Ausführungsform ist im Ionenstrahl eine vierte Blende nach dem Ortsfokus vorgesehen, die mit der dritten Blende in der Ionenquelle über eine rohrförmige Abschirmung elektrisch verbunden ist, welche einen feldfreien Raum einschließt. Die Nachbe-
35 beschleunigung wird dann durch eine fünfte Blende bewirkt, die in Flugrichtung der Ionen gesehen nach der vierten Blende auf der Ionenstrahlachse sitzt und auf dem Massepotential des Flugzeitspektrometers liegt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist nach der sekundären Wechselwirkungszone ein Ionenreflektor vorgesehen, der eine Reflektorendplatte und mehrere mit Abstand davor auf einer gemeinsamen Symmetrieachse angeordnete, ein Bremsfeld definierende Brems Elektroden enthält, wobei
40 die Reflektorendplatte längs der Symmetrieachse des Ionenreflektors verschiebbar angeordnet ist und bei Verschiebung der Reflektorendplatte das an ihr anliegende elektrische Potential so nachgeführt wird, daß die elektrische Feldstärke zwischen der Reflektorendplatte und der ihr zunächst liegenden Brems Elektrode nicht verändert wird. Ein solcher Ionenreflektor dient zunächst dem Ausgleich der Flugzeitdifferenzen von Ionen gleicher Masse, aber unterschiedlicher Anfangsenergien, und damit der Verbesserung der Massen-
45 auflösung. Durch die verschiebbare Endplatte ist es möglich, die Ionen des Primärstrahles auszublenden: Diese haben nämlich eine höhere kinetische Energie als alle Fragmentionen, die sekundär aus den primären Ionen entstanden sind, so daß diese primären Ionen die höchste Eindringtiefe in den Ionenreflektor aufweisen. Verschiebt man also die Reflektorendplatte soweit dem ankommenden Ionenstrahl entgegen, daß gerade die primären Ionen auf der Platte auftreffen, und damit aus dem Ionenstrahl entfernt werden,
50 verlassen den Ionenreflektor nur noch die nieder energetischen, aufgrund des sekundären Zugriffs entstandenen sekundären Ionen. Diese können nun ungestört von der relativ hohen Intensität des Primärstrahles mit hoher Auflösung detektiert werden. Durch weiteres Heranschieben der Reflektorendplatte an die letzte Brems Elektrode werden auch Ionen mit geringerer kinetischer Energie ausgeblendet. Der Ionenreflektor kann in dieser Betriebsart also als Energieselektor zur Aufnahme sekundärer Massenspektren eingesetzt
55 werden.

Die Nachführung des elektrischen Potentials der Reflektorendplatte bei der Verschiebung derselben wird am einfachsten durch einen Schleifkontakt realisiert. Bei einer anderen Ausführungsform ist eine elektronische Spannungsnachführung vorgesehen. Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist

eine elektronische Schaltung vorgesehen, die bei Veränderung eines an einer der Bremselektroden anliegenden elektrischen Potentiale die Potentiale der übrigen Bremselektroden sowie der Reflektorendplatte in der Weise nachführt, daß die ursprünglichen Verhältnisse der Potentiale zueinander vor der Veränderung erhalten bleiben. Dadurch wird die einmal gefundene optimale Einstellung des Ionenreflektors auch bei

5 Veränderung der Position der Reflektorendplatte automatisch beibehalten.

Bei Ausführungsformen sind die Blendenöffnungen der Bremselektroden jeweils mit einem Netz oder einem Gitter versehen, das als Potentialabschirmung und zur Erzeugung paralleler äquipotentialer Flächen dient. Bei anderen Ausführungsformen ist statt der Netze oder Gitter eine Vorblende mit einem größeren Öffnungsdurchmesser als dem der Bremselektroden vorgesehen. Die Vorblende liegt dann auf dem

10 Massepotential des Flugzeit-Massenspektrometers und ermöglicht ein kontrolliertes Ausgreifen der elektrischen Felder von den Bremselektroden in den Raum vor dem Ionenreflektor, und damit kontrollierte Lenkung der im Ionenreflektor ankommenden und aus dem Ionenreflektor abfliegenden Ionen.

Normalerweise werden die Ionen durch den Ionenreflektor um einen Winkel von mehr als 90° aber weniger als 180° aus ihrer ursprünglichen Flugrichtung abgelenkt. Bei einer Ausführungsform der Erfindung

15 ist allerdings die Symetrieachse des Ionenreflektors kollinear mit der Flugrichtung der ankommenden Ionen, d. h. der Ionenstrahl wird in sich zurückreflektiert. Bei dieser Ausführungsform sitzt der Ionendetektor auf der Ionenstrahlachse zwischen Ionenreflektor und Ionenquelle und weist eine zur Ionenstrahlachse konzentrische Öffnung für den Durchtritt der ankommenden Ionen auf. Diese Anordnung ermöglicht eine sehr kompakte Bauweise des Flugzeit-Massenspektrometers.

Bei einer weiteren Ausführungsform wird durch Verringerung der an den Bremselektroden und der Reflektorendplatte anliegenden Potentiale eine optimale Zeitfokussierung für Ionen mit geringerer als der mittleren kinetischen Energie der Ionen erreicht. Damit kann durch Abstimmen der Felder und Beobachtung in einem festen Zeitfester ein sekundäres Massenspektrum insbesondere für auf der Flugstrecke fragmentierte Molekülionen erzeugt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele näher beschrieben und erläutert. Die der Beschreibung und der Zeichnung zu entnehmenden Merkmale können bei anderen Ausführungsformen der Erfindung einzeln und für sich oder zu mehreren in beliebiger Kombination Anwendung finden. Es zeigen:

Fig. 1 die schematische Darstellung eines Flugzeit-Massenspektrometers nach der Erfindung mit einer Ionenquelle, einer sekundären Wechselwirkungszone, einem Ionenreflektor und einer feldfreien Ionen-

30 driftstrecke mit Detektor,

Fig. 2a die schematische Darstellung einer Ausführungsform der sekundären Wechselwirkungszone mit Laser- oder Teilchenstrahlzugriff,

Fig. 2b die schematische Darstellung einer Ausführungsform der sekundären Wechselwirkungszone mit zwei ein Maschennetz bildenden kammartigen Strukturen am Ortsfokus,

35 Fig. 2c das Pulsschema der an die kammartigen Strukturen angelegten Spannungspulse zum Eliminieren einer primären Masse,

Fig. 2d das Pulsschema der an die kammartigen Strukturen angelegten Spannungspulse zur Transmission einer primären Masse,

40 Fig. 2e die schematische Darstellung einer Ausführungsform der Erfindung mit abgeschirmter sekundärer Wechselwirkungszone, doppeltem sekundärem Zugriff und Vorrichtung zur Nachbeschleunigung des sekundären Ionenstrahls,

Fig. 3a ein primäres Massenspektrum aus Laserionisation von C_6H_6 ,

Fig. 3b ein sekundäres Massenspektrum aus sekundärer Laseranregung des primären Ions C_6H_6 mit

45 Masse 78,

Fig. 3c ein sekundäres Massenspektrum aus sekundärer Laseranregung des primären Ions C_4H_4 mit Masse 52,

Fig. 3d ein sekundäres Massenspektrum aus sekundärer Laseranregung des primären Ions C_4H_2 mit Masse 50,

50 Fig. 4a ein primäres Massenspektrum aus Laserionisation von OCS ohne sekundärer Wechselwirkung im Ortsfokus,

Fig. 4b ein 15-fach gegenüber Fig. 4a vergrößertes primäres Massenspektrum von OCS mit sekundärer Eliminierung von OCS mit Masse 60 durch Puls am Maschennetz im Ortsfokus.

Das in Fig. 1 schematisch dargestellte MS-MS-Flugzeit-Massenspektrometer umfaßt eine Ionenquelle A, eine sekundäre Wechselwirkungszone B, einen Ionenreflektor C, in welchem der einfallende Ionenstrahl um einen Winkel von mehr als 90° reflektiert wird, sowie eine feldfreie Ionendriftstrecke D mit einem Ionendetektor 10 zum Nachweis der Ionen. Sämtliche Bauelemente befinden sich innerhalb eines nicht dargestellten evakuierbaren Gehäuses.

Die Ionenquelle A weist mindestens zwei beschleunigende gepulste oder ungepulste elektrische Felder auf, die mit mindestens drei Blenden erzeugt werden: einer Ionen-abstoßenden ersten Blende 1, einer Ionen-anziehenden zweiten Blende 2 und einer nachbeschleunigenden dritten Blende 3. Die Blenden 2 und 3 besitzen eine Öffnung zum Durchtritt der beschleunigten Ionen. An alle drei Blenden können separat
 5 einstellbare Spannungen angelegt werden, nämlich das Potential U_1 an die erste Blende 1, das Potential $U_b + U_0$ an die zweite Blende 2 und das Potential U_0 an die dritte Blende 3. In dem in Fig. 1 gezeigten Ausführungsbeispiel ist U_0 identisch mit dem Massepotential der Apparatur. Zwischen Blende 1 und 2 befindet sich ein Atom- oder Molekularstrahl 4, der entweder, wie in Fig. 1 und Fig. 2e gezeigt, senkrecht zur Symmetrieachse 20 der Blendenanordnung oder kollinear mit ihr verläuft. Im letzteren Falle muß die
 10 erste Blende 1 ebenfalls eine Öffnung zum Durchtritt der neutralen Moleküle besitzen. Bei anderen Ausführungsformen erfolgt die Bereitstellung der zu ionisierenden Teilchen durch Gaseinlaß in die Ionenquelle oder durch Verdampfen der Teilchen innerhalb der Ionenquelle.

Die Ionisierung der zu untersuchenden Teilchen in der Ionenquelle erfolgt in den in Fig. 1 und Fig. 2e gezeigten Ausführungsformen durch einen senkrecht zur Symmetrieachse 20 der Blendenanordnung
 15 zwischen der ersten Blende 1 und der zweiten Blende 2 im Abstand a von der zweiten Blende 2 eingestrahlt Strahl 5. Der Strahl 5 kann entweder ein Laserstrahl, ein Elektronenstrahl oder ein Ionenstrahl sein. Entsprechend erfolgt die Ionisation der zu untersuchenden Teilchen dann entweder durch Absorption von Photonenenergie in der Elektronenhülle oder durch Teilchenstoß. Bei anderen Ausführungsformen wird statt des Laserstrahls ein Strahl inkohärenten Lichtes, insbesondere aus einer UV-Quelle, eingesetzt. In der
 20 gezeigten Ausführungsform kreuzt der ionisierende Strahl 5 den Strahl 4 der zu ionisierenden Teilchen auf der Symmetrieachse 20 senkrecht und ist auf den Kreuzungspunkt fokussiert. Das Pulsverhalten des in der Ionenquelle erzeugten primären Ionenstrahles 25 wird durch einen entsprechend gepulsten ionisierenden Strahl 5 hervorgerufen. Bei anderen Ausführungsformen, kann aber der ionisierende Strahl 5 auch zeitlich kontinuierlich eingestrahlt werden, wobei das Pulsverhalten des primären Ionenstrahles 25 dann durch
 25 gepulste elektrische Felder die durch Anlegen entsprechender Potentiale an die Blenden 1, 2, 3 erzeugt werden, aufgeprägt wird. Bei weiteren Ausführungsformen wird die Ionisation der zu untersuchenden Teilchen durch starke elektrische Felder bewirkt.

Der Entstehungsort der primären Ionen, der sich im gezeigten Ausführungsbeispiel auf der Symmetrieachse 20 zwischen der ersten Blende 1 und der zweiten Blende 2 im Abstand a von der zweiten Blende 2
 30 befindet, kann durch entsprechendes paralleles Verschieben der Strahlen 4 und 5 verändert werden. Der Abstand b zwischen Blende 2 und 3 liegt im gezeigten Ausführungsbeispiel fest, kann aber bei anderen Ausführungsformen variabel gehalten sein, z.B. durch eine parallel verschiebbare zweite Blende 2, wobei sich dann aber auch der Abstand a des Entstehungsortes der primären Ionen von der zweiten Blende 2 entsprechend ändert.

Ein entscheidendes Merkmal sämtlicher Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Ausnutzung der an sich bekannten Tatsache, daß Ionenquellen mit gepulster Ionenerzeugung einen sogenannten Ortsfokus besitzen, der sich im gezeigten Ausführungsbeispiel auf der Symmetrieachse 20 der Blendenanordnung im Abstand c in Richtung des primären Ionenstrahles 25 gesehen nach der dritten Blende 3 befindet.
 35

Im Ortsfokus 30 treffen alle Ionen gleicher Masse zur selben Zeit ein, auch wenn sie zwar gleichzeitig, aber an verschiedenen Stellen in der Ionenquelle A und damit mit verschiedenen potentiellen Energien entstanden sind. Der Ortsfokus 30 ist also ein Raumpunkt optimaler Energiekorrektur. Die Ordnung und damit die Güte dieser Korrektur hängt von der Art der Ionenquelle ab. Mit einer einstufigen Ionenquelle (nur Blenden 1 und 2) kann man eine Korrektur 1. Ordnung erreichen, mit einer zweistufigen Ionenquelle (wie
 45 die oben beschriebene) eine Korrektur 2. Ordnung. Bisher wurde selbst für mehrstufige Ionenquellen immer nur der Ortsfokus 1. Ordnung beachtet. Hier wird erstmals der Ortsfokus zweiter Ordnung eingesetzt, der im folgenden abgeleitet wird:

Die Gesamtflugzeit t_{ges} der Ionen vom Ionenentstehungsort bis zum Ortsfokus 30 beträgt:

$$t_{ges} = t_a + t_b + t_c \text{ mit}$$

$$50 \quad t_a = 2a/v_a, \quad t_b = 2b/(v_a + v_b), \quad t_c = c/v_b \text{ und mit}$$

$$v_a = (2qU_a/m)^{1/2}, \quad v_b = (2q(U_a + U_b)/m)^{1/2},$$

wobei mit q die elektrische Ladung der Ionen und mit m ihre Masse bezeichnet ist.

Eine Energieunschärfe am Ionenentstehungsort führt zu einer Unschärfe der Flugzeiten, die durch eine Energiekorrektur im Ortsfokus 30 weitmöglichst vermieden werden kann. Um die Bedingung für eine solche
 55 Korrektur zu bestimmen, wird die Flugzeit t_{ges} nach dieser anfänglichen Energieunschärfe entwickelt. Diese läßt sich durch eine Entwicklung des Potentials $U_a = U_a(\text{exakt}) \cdot (1+x)$ mit $x \ll 1$ darstellen.

Die Unschärfe $x = x_0 + x_k$ beinhaltet sowohl die Unschärfe x_0 aufgrund von Ortsunschärfe bei der

Ionenentstehung, als auch der anfänglichen kinetischen Energie der Ionen. Letzterer Term (x_k) trägt neben einer Energieunschärfe auch zu einer Zeitunschärfe ("Turn-around-time") bei, die extra berücksichtigt werden muß. Eine Entwicklung nach x ergibt schließlich

$$\begin{aligned}
 5 \quad t = & A \quad (2a + 2b \cdot C(B^{-1/2} - 1) + c \cdot B^{1/2}) \pm 2A \cdot x \cdot x_k^{1/2} + \\
 & + A \cdot x/2 \quad (2a + 2b \cdot C(B^{1/2} - 1) - c \cdot B^{3/2}) + \quad 1.0. \\
 10 \quad & - A \cdot x^2/8 \quad (2a + 2b \cdot C(B^{3/2} - 1) - 3c \cdot B^{5/2}) + \quad 2.0. \\
 & + A \cdot x^3/16 \quad (2a + 2b \cdot C(B^{5/2} - 1) - 5c \cdot B^{7/2}) + \dots \quad \text{höhere O.}
 \end{aligned}$$

15 mit den Größen $A = (m/(2qU_a))^{1/2}$, $B = U_a/(U_a + U_b)$, $C = U_a/U_b$. Für eine Korrektur 2. Ordnung muß in obiger Gleichung sowohl der Term 1. Ordnung als auch der Term 2. Ordnung verschwinden. Aus dieser Bedingung ergeben sich für die Größen a , b , und c (siehe Fig. 1) und die Potentiale am Ionenentstehungs-

ort ($U_a + U_b$) und an der zweiten Blende 2 (U_b) die Zusammenhänge:

(I.) $a = \{c \cdot [(c - 2b)/3c]^{3/2} + b\} \cdot (c - 2b)/(c + 2b)$

20 (II.) $U_b/(U_a + U_b) = (2c + 2b)/3c$

Während bei einer einstufigen Ionenquelle der Abstand Ionenentstehungsort-Ortsfokus festgelegt ist (in Fig. 1 entspräche dies $b=0$, $c=2a$), kann er bei einer zweistufigen Ionenquelle in sehr weiten Grenzen verändert werden. Sehr vorteilhaft ist es, den Ortsfokus 30 so weit wie möglich von der Ionenquelle A weg zu schieben, beziehungsweise die Strecke c so groß wie möglich zu machen. Eine möglichst lange Flugstrecke c (z.B. 10 bis 20 cm) führt bereits zu deutlichen Flugzeitenunterschieden der einzelnen Massen. In Verbindung mit einer Ortsfokussierung zweiter Ordnung läßt sich somit in einem solchen Ortsfokus 30 bereits eine Massenauflösung von 500 bis 1000 erreichen.

Für $a=1,5$ cm, $b=1$ cm, $c=10$ cm, kinetische Energie der Ionen 400 eV, Ionenmasse 100 amu, ergibt sich eine Flugzeit t_{ges} von ca. 5 μ sec. Mit einer Pulsbreite des anregenden Strahles 5 von $Dt=5$ nsec ergibt sich für Auflösung der Wert $R=1/2 \cdot t/Dt = 500$, mit $Dt=2$ nsec der Wert $R=1250$. Die Energiekorrektur 2. Ordnung führt auch im letzteren Fall noch zu Ionenpulsbreiten kleiner Dt und begrenzt damit die Auflösung nicht.

Bei allen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Flugzeit-Massenspektrometers wird durch geeignete Wahl der Blendenabstände in der Ionenquelle A und durch Anlegen geeigneter Potentiale U_1 , U_b und U_0 an die Blenden 1, 2, 3 ein solcher Ortsfokus 2. Ordnung erzeugt. Zur exakten Justierung des Ortsfokus 30 auf einen definierten Abstand c , die durch Variation des Abstandes a des Entstehungsortes der Ionen von der zweiten Blende 2 und der Spannungen an den Blenden 1 und 2 erreicht werden kann, dient ein geeigneter Ionendetektor 11 mit ebener Auftrefffläche; dieser Detektor kann mittels einer mechanischen Verschiebevorrichtung in die Ionenflugbahn des primären Ionenstrahles 25 gebracht und für MS-MS-Messungen wieder daraus entfernt werden.

40 Zur automatischen Nachführung des Potentials U_b gemäß Gleichung (II.) bei gegebenem Potential U_1 und gegebenen Abständen a , b , c ist eine nicht dargestellte elektronische Steuerungseinrichtung vorgesehen.

Der in Fig. 1 gezeigte Ionenreflektor C besteht aus einer zweistufigen Anordnung, nämlich den ein Bremsfeld definierenden Bremsselektroden 6 und 7 und der Reflektorendplatte 8, die zusammen mit der in Richtung des einfallenden Ionenstrahles gesehen zweiten Bremsselektrode 7 ein Reflektorfeld definiert. Bei der hier dargestellten Ausführungsform sind die Bremsselektroden 6, 7 als Lochblenden ausgebildet. Die Reflektorendplatte 8 ist so angebracht, daß sie in den Reflektor hinein oder aus ihm herausgeschoben werden kann. Dabei wird die Spannung an dieser Endplatte so nachgeführt, daß die Feldstärke zwischen Bremsselektrode 7 und Reflektorendplatte 8 nicht verändert wird. Die Bremsselektroden 6 und 7 besitzen eine mehrere Zentimeter große Öffnung, die entweder mit einem Netz zur Erzeugung paralleler Äquipotentialflächen versehen ist; oder sie werden ohne Netze betrieben, dann aber mit einer Vorblende 9, die auf der Apparatemasse des Flugzeit-Massenspektrometers liegt. Die für solche Reflektoren benötigten Spannungen entsprechen den aus der Literatur bekannten Werten. Die Symmetrieachse 40 des Ionenreflektors C kann sowohl, wie in Fig. 1 dargestellt, einen Winkel zur Ionenflugrichtung haben, als auch kollinear mit ihr verlaufen. Im letzteren Fall wird jedoch ein spezieller Ionendetektor benötigt (siehe unten).

Die feldfreie Ionendriftstrecke D wird einfach durch ein genügend langes, leeres Vakuumrohr zwischen einer sekundären Wechselwirkungszone B und dem Ionenreflektor C gebildet, entsprechend bekannten

Anordnungen. Nur ein geeigneter Ionendetektor 10 (z.B. Vielkanalplattendetektor) befindet sich am Ende der Ionenflugbahnen, möglichst nahe bei der sekundären Wechselwirkungszone B. Im Falle eines in sich zurückreflektierenden Ionenreflektors C befindet sich der Ionendetektor 10 auf der einfallenden Ionenflugrichtung mit einer konzentrischen Öffnung in der Mitte für den Durchtritt der von der Ionenquelle A und der sekundären Wechselwirkungszone B kommenden Ionen.

Die sekundäre Wechselwirkungszone B enthält den Ortsfokus 30 und ist das Herzstück des MS-MS-Flugzeit-Massenspektrometers. Bei der in Fig. 2a gezeigten Ausführungsform wird der Fokus 12 eines zweiten Laserpulses mit ausgewählter Wellenlänge und Intensität genau in den Ortsfokus 30 plaziert. Wahlweise kann dieser Laserpuls durch andere gepulste, örtlich scharfe Zugriffsmethoden (z.B. Elektronenstrahl) ersetzt werden. Variiert man die zeitliche Verzögerung zwischen der primären Ionenerzeugung in der Ionenquelle A und dem sekundären Zugriff im Ortsfokus 30, so werden der Reihe nach die einzelnen, verschieden schweren Ionen entsprechend ihrer verschiedenen Flugzeiten $t_{g \text{ e } s}$ selektiv angeregt und können somit auch selektiv durch Photodissoziation fragmentieren. Ist die Pulslänge nur kurz genug und der Fokus 12 nur klein genug (z.B. 0,1 mm), so kann die im Ortsfokus 30 mögliche, maximale Massenauflösung erhalten werden. Der sekundäre Zugriff ist somit sowohl für die sekundäre Massenselektion, wie auch für die sekundäre Fragmentierung verantwortlich.

Ist der Ionenreflektor C optimal auf die kinetische Energie der primären Ionen im Ionenstrahl 25 korrigiert und der zweite Laser nicht eingeschaltet, so erhält man ein übliches primäres Massenspektrum. Um ein sekundäres Massenspektrum der mit dem sekundären Zugriff ausgewählten Ionen zu erhalten, muß nun die Spannung am Ionenreflektor C kontinuierlich erniedrigt werden, wobei das Verhältnis der Spannungen an den Bremselektroden 6, 7 und der Reflektorendplatte 8 (sowie evtl. der Vorblende 9) erhalten bleibt. Der gesamte Ionenreflektor C ist damit für abnehmende Ionenenergien optimal korrigiert. Bei einer Fragmentierung im feldfreien Raum wird die kinetische Energie eines Molekülions im Verhältnis zu den Massen der Fragmente auf diese verteilt; sekundäre Fragmente mit kleinerer Masse haben somit auch kleinere kinetische Energien. Man stimmt damit also die Energiekorrektur des Ionenspiegels über abnehmende Massen der sekundären Fragmentationen ab. Dies bedeutet aber, daß nacheinander sekundäre Fragmentationen mit abnehmender Masse innerhalb eines festen Zeitfensters am Ionendetektor 10 ankommen. Registriert man nur innerhalb dieses Zeitfensters Signale des Ionendetektors 10, so erhält man ein sekundäres Massenspektrum und zwar mit linearer Massenskala. Alle primären Molekül- und Fragmentationen haben eine maximale kinetische Energie, dringen somit am weitesten in den Ionenreflektor C ein und können durch Anstoßenlassen an der Reflektorendplatte 8 des Ionenreflektors C aus dem Massenspektrum eliminiert werden. Mit anderen Worten, der Ionenreflektor C mit verschiebbarer Reflektorendplatte 8 und Zeitfenster arbeitet als abstimmbarer Energieanalysator und somit, nach dem oben über die Fragmentationen gesagten, als Analysator für die Massen der sekundären Fragmentationen.

In den Fig. 3b-d sind solche sekundären Massenspektren dargestellt, wobei als Ordinate jeweils die am Ionendetektor 10 gemessene Intensität der einfallenden Ionen und als Abszisse die in Ionenmassen m geeichte Spannung der Reflektorendplatte 8 aufgetragen ist. Fig. 3a zeigt ein primäres Laser-Flugzeitspektrum von Benzol, bei dem die Intensität des ersten Lasers so gewählt wurde, daß neben der Ionisation zusätzlich eine teilweise Fragmentierung der Benzolionen stattfand. In Fig. 3b wurden durch geeignete Verzögerung des zweiten Lasers nur die Molekülionen im Ortsfokus erfaßt, angeregt und fragmentiert; das sekundäre Massenspektrum ist hier zu sehen. In Fig. 3c wurden im Ortsfokus 30 nur die Fragmentationen $C_4H_4^+$ selektiv fragmentiert, in Fig. 3d nur die Fragmentationen $C_4H_2^+$. Die sekundären Massenspektren dieser beiden Fragmentationen unterscheiden sich gravierend, was auf verschiedene Zerfallswege in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen zurückzuführen ist. In diesen vorläufigen Spektren wurde bereits eine Auflösung der sekundären Massenspektren von $R=600$ erreicht, obwohl diese hier durch nicht optimale Reflektorkorrektur und durch zu große Schritte bei der Variation der Spannungen am Ionenreflektor C begrenzt war.

Um optimale Korrektur des Ionenreflektor C mit einer Eliminierung der primären Ionen erreichen zu können, ist die bewegliche Reflektorendplatte 8 vorgesehen. Damit können die Spannungen am Ionenreflektor C auf optimale Energiekorrektur eingestellt werden; dann wird die Reflektorendplatte 8 soweit in das Reflektorfeld hineingeschoben, daß der Umkehrpunkt der primären Ionen genau auf ihr liegt. Um das Reflektorfeld und damit die Energiekorrektur unbeeinflusst zu lassen muß die Reflektorendplatte 8 immer auf einer Spannung liegen, die der Äquipotentialfläche ihrer jeweiligen Position genau entspricht; dies kann in Ausführungsformen durch einen nicht dargestellten Schleifkontakt oder eine elektronische Spannungsnachführung geschehen.

Damit läßt sich auch für sekundäre Massenspektren eine Auflösung von 5000 und darüber erreichen, ähnlich der primärer Massenspektren.

Bei der Fig. 2b-d gezeigten Ausführungsform besteht der sekundäre Eingriff in einem besonderen

Maschennetz 23, das sich wiederum genau im Ortsfokus 30 befindet. Dieses Maschennetz 23 besteht aus zwei kammartigen Strukturen 13 und 14, deren "Zähne" mittig ineinandergreifen ohne sich zu berühren. Die "Zähne" bestehen aus möglichst feinen Drähten; alle zu einem Kamm gehörenden "Zähne" sind elektrisch miteinander verbunden; ihre Abstände sind 0,3 mm und kleiner, beziehungsweise 0,15 mm oder kleiner zu den "Zähnen" des anderen Kammes. An die beiden Kämme werden am günstigsten komplementäre Spannungspulse $\pm U$ angelegt (gleiche Amplitude, gleiche Länge, entgegengesetztes Vorzeichen), so daß einerseits Ionen, die im richtigen Zeitpunkt zwischen den Zähnen hindurchfliegen, ein transversales elektrisches Feld spüren und seitlich abgelenkt werden, so daß aber andererseits in sehr geringem Abstand vom Maschennetz 23 die gepulsten Felder sich bereits wieder aufheben.

Spannungspulse vom 5 nsec Länge und einigen 100 V reichen bereits aus, um die entsprechenden Ionen soweit abzulenken, daß sie nicht mehr den Ionendetektor 10 treffen und damit aus dem Massenspektrum eliminiert werden (Fig. 2c). Werden andererseits durch einen Spannungspuls die beiden, auf verschiedenem Potential $+U$ und $-U$ liegenden "Kämme" kurzzeitig auf dasselbe Potential gebracht (Fig. 2d), dann werden nur die Ionen, die genau zum Zeitpunkt des Pulses das Maschennetz 23 durchfliegen, nicht abgelenkt und erscheinen als einzige im Massenspektrum. Damit können einerseits bei Analysen von Gemischen (z.B. wegen zu hoher Intensitäten) unerwünschte Ionen eliminiert werden, aber andererseits auch gezielt Ionen für weitere, sekundäre Fragmentierung selektiert werden. In Fig. 4a und b sind erste Ergebnisse mit einem Prototyp des Maschennetzes 23 (Abstand benachbarter "Zähne" 1 mm, bzw. 0,5 mm, Pulslänge 10 nsec, Pulshöhe 100 V) an OCS⁺ und seinen ¹³C, ³³S und ³⁴S Isotopen zu sehen. Die mit 93,5 % bei weitem häufigste Masse 60 (Fig. 4a) wurde bis auf einen Rest von 6 % eliminiert (Fig. 4b). Für die Experimente, bei denen diese Messung durchgeführt wurde, war eine völlige Unterdrückung der Masse 60 unerwünscht, so daß diese Abbildung nur als Demonstration des Effekts zu betrachten ist.

Die in Fig. 2e gezeigte Ausführungsform stellt in gewisser Weise eine Kombination der Ausführungsformen aus Fig. 2a und 2b dar. In der Ausführungsform von Fig. 2a kann ein sekundäres Massenspektrum nur sequentiell und nicht mit einem einzigen Laserpuls erhalten werden. In der in Fig. 2e gezeigten Ausführungsform wird die Tatsache ausgenutzt, daß ein zweistufiger Ionenreflektor 20 % Energieunschärfe noch so korrigieren kann, daß eine Massenauflösung von 5000 ohne weiteres erreicht wird. Um den Verlust kinetischer Energie, der bei der Ionenfragmentierung auftritt, noch in diesem Rahmen zu halten, werden die Fragmentionen nach dem Ortsfokus 30 nachbeschleunigt. Die kinetische Energie der Ionen am Ortsfokus 30 darf dabei nur einen Bruchteil der endgültigen kinetischen Ionenenergie betragen. Dazu wird die Ionenquelle A mit den Blenden 1, 2 und 3, das Maschennetz 23 im Ortsfokus 30 und eine zusätzliche, abschließende vierte Blende 15 auf ein erhöhtes Potential U_0 gelegt. Zwischen der vierten Blende 15 und einer auf Massepotential liegenden fünften Blende 16 findet dann die Nachbeschleunigung statt. Zwischen den Blenden 3 und 15 befindet sich ein feldfreier Driftraum mit dem Ortsfokus 30, abgeschirmt durch ein Rohr 17, das auf demselben Potential liegt, wie die Blenden 3 und 15 und dem Bezugspotential des Maschennetzes 23 entspricht.

Entstehen zum Beispiel Ionen auf dem Potential 2000 V, und liegt Blende 3 und 15 auf 1600 V (kinetische Energie im Ortsfokus 400 eV), dann ist bereits die obige Bedingung für gute Massenauflösung gegeben. Das Maschennetz 23 ist wie bei der in Fig. 2b gezeigten Ausführungsform im Ortsfokus 30 angebracht; damit werden mit hoher Massenauflösung ausgesuchte primäre Ionen selektiert. Kurz dahinter (z.B. 1 mm) wird der Fokus 18 eines zweiten Lasers oder eines anderen gepulsten Zugriffs, z.B. Elektronenstrahl oder Ionenstrahl, auf den das Maschennetz auf der Symetrieachse 20 verlassenden Ionenstrahl justiert. Sind der Spannungspuls am Maschennetz 23 und der zweite Laserpuls 18 oder bei Ausführungsformen ein andersartiger Zugriffspuls genau mit der Flugzeit der zu untersuchenden primären Ionen definierter Masse synchronisiert, so erhält man ein sekundäres Massenspektrum dieser Ionen.

Somit kann nun ein komplettes sekundäres Massenspektrum mit einem einzigen Ionisations- und Fragmentierungspuls erhalten werden. Mit Hilfe der verschiebbaren Reflektorendplatte 8 können zusätzlich alle primären Ionen ausgeblendet werden.

Des weiteren kann bei Ausführungsformen auch das Maschennetz 23 durch den Laserfokus 18 (oder andere gepulste Zugriffsmethoden) ersetzt werden; dann aber können metastabile Ionenzerfälle, die vor dem Ortsfokus 30 stattfinden, das sekundäre Massenspektrum des ausgewählten Ions stören. Mit dem Maschennetz 23 kann schließlich der sekundäre Zugriff auch aus einer kontinuierlichen Wechselwirkung bestehen, wie z.B. einem kontinuierlichen Elektronenstrahl, Molekular- oder Atomstrahl oder einer Stoßgaszelle. Letztere muß aber dann vor dem Maschengitter und die Nachbeschleunigung so nahe wie möglich hinter dem Maschengitter angebracht werden.

Zur Erhöhung der Massenauflösung kann bei Ausführungsformen das sekundäre Massenspektrum auch in zwei oder mehrere Massenbereiche aufgeteilt werden, wobei die Energiekorrektur des Reflektors nur auf einen dieser Bereiche und damit nur auf 10 %, 5 % etc. Energieabweichung optimiert werden muß. Für die

Nachbeschleunigung zwischen den Blenden 15 und 16 reichen dann wesentlich geringere Spannungen im Vergleich zur primären Ionenenergie $U_a + U_b$ aus.

Auch das Messen reiner "Metastabilen-Massenspektren" ist möglich. Unter einem "Metastabilen-Massenspektrum" sei hier das Massenspektrum aller Produktionen aus dem metastabilen Zerfall eines ausgesuchten Vorläuferions, das in der Ionenquelle entstanden ist, gemeint. Dieser metastabile Zerfall wird
 5 meist durch die zusätzliche Anregung der primären Ionen am Ort der Ionisation, z.B. durch Weiterabsorption eines Photons von Laser 1 im Primärion, induziert. Eine Anregung z.B. durch Laser 2 ist dann nicht nötig. Zum Aufnehmen von "Metastabilen-Massenspektren" wird also nur Laser 2 ausgeschaltet. Ansonsten werden entweder die Ionenreflektor-Potentiale abgestimmt oder eine Nachbeschleunigung verwendet
 10 (gesamtes "Metastabilen-Massenspektrum" mit wenigen oder sogar einem Laserschuß); dies ist ganz analog zur Aufnahme von sekundären Massenspektren. Im Falle der Nachbeschleunigung werden aber nur Produktionen aus Zerfällen, die vor der Nachbeschleunigung stattfanden, nachgewiesen. Durch Verlängerung der feldfreien Strecke zwischen Ionenquelle und Nachbeschleunigung kann dieser Bereich vergrößert werden. Auch für "Metastabilen-Massenspektren" werden wieder primäre Ionen durch Anstoßen an der
 15 Ionenreflektor-Endplatte eliminiert werden. Die Maschengitter-Ablenkung im oder nahe beim Ortsfokus kann zur weiteren Unterdrückung störender Ionen, z.B. Produktionen aus metastabilen Zerfällen anderer Primärionen, eingesetzt werden.

20 Ansprüche

1. Flugzeit-Massenspektrometer mit einer Ionenquelle (A) zur Erzeugung eines gepulsten primären Ionenstrahles (25), mit einer Vorrichtung (B) zur gepulsten, örtlich scharf begrenzten Beeinflussung der Ionen sowie mit einem Ionenreflektor (C) zum Ausgleich von Flugzeitdifferenzen der Ionen, gleicher Masse,
 25 dadurch gekennzeichnet,

daß die Ionenquelle (A) derart gestaltet ist, daß an einem Ortsfokus (30) von 2. Ordnung alle Ionen der gleichen Masse, die zur selben Zeit, aber an verschiedenen Stellen in der Ionenquelle (A) erzeugt werden und daher verschiedene kinetische Energien besitzen, gleichzeitig eintreffen, daß am Ortsfokus (30) eine
 30 Einrichtung vorgesehen ist, mit der der physikalische Zustand der Ionen pulsweise mindestens einer der folgenden Änderungen unterworfen werden kann, nämlich Änderung des Impulses, Änderung des quantenmechanischen Zustands der Elektronenhülle, chemische Reaktion oder Fragmentation, wodurch jeweils aus dem primären Ionenstrahl (25) ein sekundärer Ionenstrahl mit neuen physikalischen Eigenschaften erzeugt wird, und daß der Ionenreflektor (C) derart gestaltet ist, daß er bei entsprechender Betriebsart eine
 35 Zeitfokussierung sekundärer Ionen gleicher Masse und eine Ausblendung der Primärionen bewirkt.

2. Flugzeit-Massenspektrometer, insbesondere nach Anspruch 1, dessen Ionenquelle (A) mindestens 3 Blenden (1, 2, 3) mit einer gemeinsamen Symmetrieachse (20), an denen gepulste oder zeitlich konstante elektrische Potentiale anliegen, aufweist,

wobei die Ionen zwischen der ersten, Ionen-abstoßenden (1) und der zweiten, Ionen-anziehenden (2) Blende in einem Abstand a von der zweiten Blende (2) erzeugt werden, der kleiner ist als der Abstand der ersten
 40 (1) von der zweiten Blende (2),

dadurch gekennzeichnet, daß
 der Abstand a zwischen dem Entstehungsort der Ionen und der zweiten Blende (2), der Abstand b zwischen der zweiten (2) und der dritten, Ionen-nachbeschleunigenden Blende (3), der Abstand c zwischen der dritten Blende (3) und einem Ortsfokus (30) genannten, auf der Flugbahn der Ionen in Flugrichtung nach der dritten
 45 Blende (3) gelegenen Raumpunkt sowie das Verhältnis der Potentialdifferenz U_b zwischen der dritten (3) und der zweiten Blende (2) zur Potentialdifferenz $U_a + U_b$ zwischen der dritten Blende und dem Entstehungsort der Ionen so gewählt sind, daß die Beziehungen

$$a = \{c \cdot [(c - 2b)/3c]^{3/2} + b\} \cdot (c - 2b)/2(c + 2b)$$

$$\text{und } U_b/(U_a + U_b) = (2c + 2b)/3c$$

50 erfüllt sind.

3. Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die an den Blenden (1, 2, 3, 15, 16) anliegenden Potentiale separat einstellbar sind und daß der Abstand a durch Verschieben eines die Ionisation bewirkenden Photonenstrahles (5) und/oder eines Atom- oder Molekülstrahles (4) einstellbar ist.

4. Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Steuerungseinrichtung vorgesehen ist, die bei gegebenen Abständen a, b, c und gegebenem Potential U_1 an der ersten Blende (1) das Potential U_b an der zweiten Blende (2) automatisch nachführt.

5. Flugzeit-Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß im Abstand c in Flugrichtung der Ionen gesehen hinter der dritten Blende (3) auf der Flugbahn der Ionen ein Ionendetektor (11) mit ebener Auftrefffläche vorgesehen ist, der mittels einer mechanischen Verschiebevorrichtung aus der Flugbahn der Ionen herausgefahren werden kann.

6. Flugzeit-Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Einrichtung zur Beeinflussung der Ionen am Ortsfokus (30) durch Pulse, die modulo einer definierten Zeitverzögerung mit der Erzeugung der Ionenpulse in der Ionenquelle (A) synchronisiert sind, vorgesehen ist.

7. Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Maschennetz (23) vorgesehen ist, an dem durch Aufbau eines zur Ionenstrahlrichtung transversalen elektrischen Feldes eine Ablenkung der Ionen erfolgen kann, und daß das Maschennetz (23) zwei kammartige Strukturen (13, 14) aufweist, deren Zähne aus sehr feinen Drähten bestehen, wobei die Zähne der einander gegenüber liegenden kammartigen Strukturen (13, 14) mittig ineinandergreifen ohne sich zu berühren und alle zu jeweils einer kammartigen Struktur (13, 14) gehörenden Zähne elektrisch leitend miteinander verbunden sind.

8. Flugzeit-Massenspektrometer zur nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Laserstrahl zur optischen Anregung der Elektronenhülle der Ionen mittels Photonen und/oder ein Teilchenstrahl zur Stoßanregung der Elektronenhülle der Ionen zum Zweck der Fragmentierung vorgesehen ist, wobei der die Anregung der Ionen bewirkende Strahl den primären Ionenstrahl (25) am Ortsfokus (30) rechtwinklig kreuzt und/oder auf den Ortsfokus (30) fokussiert ist.

9. Flugzeit-Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorrichtung zur weiteren Beeinflussung des physikalischen Zustands der Ionen durch optische Anregung der Ionen mittels eines Laserstrahles oder durch Stoßanregung mittels eines Elektronenstrahles, eines weiteren Ionenstrahles, eines Atomstrahles oder Molekülstrahles in Flugrichtung der Ionen gesehen nach dem Ortsfokus (30) vorgesehen ist.

10. Flugzeit-Massenspektrometer nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Flugrichtung der Ionen gesehen vor oder nach dem Ortsfokus (30) eine Stoß-Gaszelle vorgesehen ist.

11. Flugzeit-Massenspektrometer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine vierte Blende (15) coaxial mit der dritten Blende (3) in Flugrichtung der Ionen gesehen nach dem Ortsfokus (30) vorgesehen ist, daß die vierte Blende (15) mit der dritten Blende (3) über eine Abschirmung (17) elektrisch verbunden ist, daß eine fünfte Blende (16) in Flugrichtung der Ionen gesehen nach der vierten Blende (15) vorgesehen ist und daß die fünfte Blende (16) auf dem Massepotential des Flugzeit-Massenspektrometers liegt.

12. Flugzeit-Massenspektrometer mit einem Ionenreflektor (C), insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen Ionenreflektor (C) eine Reflektorendplatte (8) und mehrere mit Abstand davor auf einer gemeinsamen Symmetrieachse (40) angeordnete, ein Bremsfeld definierende Brems Elektroden (6, 7) enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß die Reflektorendplatte (8) längs der Symmetrieachse (40) des Ionenreflektors (C) verschiebbar angeordnet ist und daß bei Verschiebung der Reflektorendplatte (8) das an ihr anliegende elektrische Potential so nachgeführt wird, daß die elektrische Feldstärke zwischen der Reflektorendplatte (8) und der ihr zunächst liegenden Brems Elektrode (7) nicht verändert wird.

13. Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine elektronische Schaltung vorgesehen ist, die bei Veränderung eines an einer der Brems Elektroden (6, 7) anliegenden elektrischen Potentials die Potentiale der übrigen Brems Elektroden (6, 7) sowie der Reflektorendplatte (8) in der Weise nachführt, daß die ursprünglichen Verhältnisse der Potentiale zueinander vor Eintritt der Veränderung erhalten bleiben.

14. Verfahren zur Erzeugung eines Massenspektrums mit einem Flugzeit-Massenspektrometer nach den Ansprüchen 1, 2 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Beeinflussung der Ionen am Ortsfokus (30) zumindest teilweise eine Fragmentation der Ionen bewirkt wird, daß durch entsprechende Positionierung der Reflektorendplatte (8) auf der Symmetrieachse (40) des Ionenreflektors (C) alle ankommenden Ionen mit einer höheren als einer vorgegebenen kinetischen Energie, insbesondere die Primärlonen durch Auftreffen auf die Reflektorendplatte (8) aus dem Ionenstrahl eliminiert werden und daß die Reflektorpotentiale so variiert werden, daß kontinuierlich sekundäre Fragmentationen mit abnehmender oder zunehmender Masse in einem fixierten Zeitfenster detektiert werden.

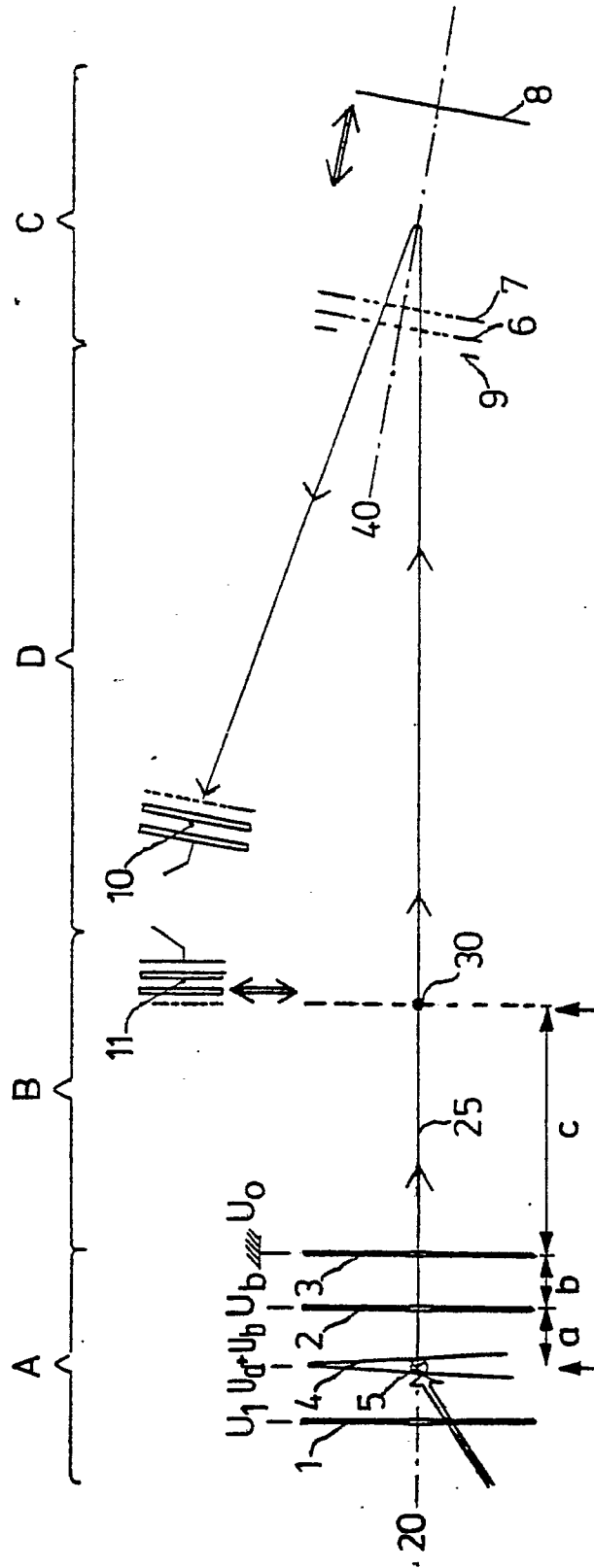


Fig.1

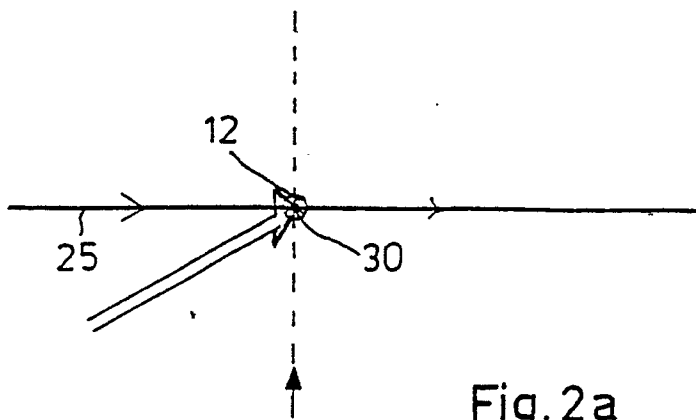


Fig. 2a

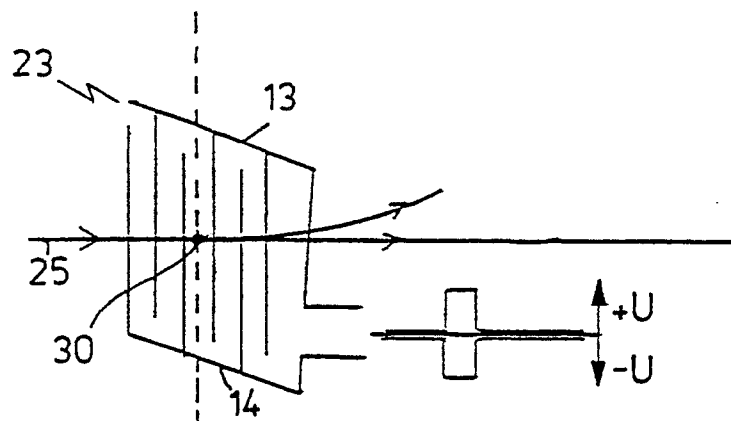


Fig. 2b

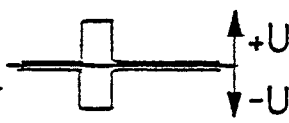


Fig. 2c

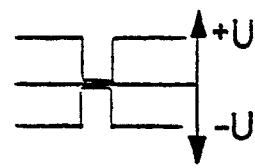


Fig. 2d

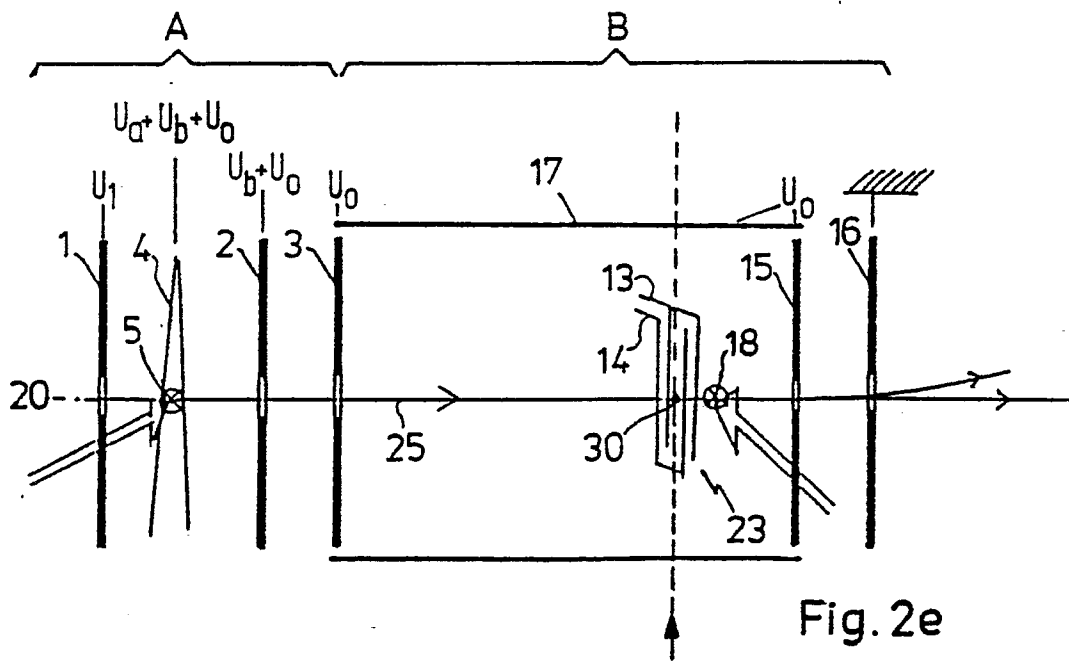


Fig. 2e

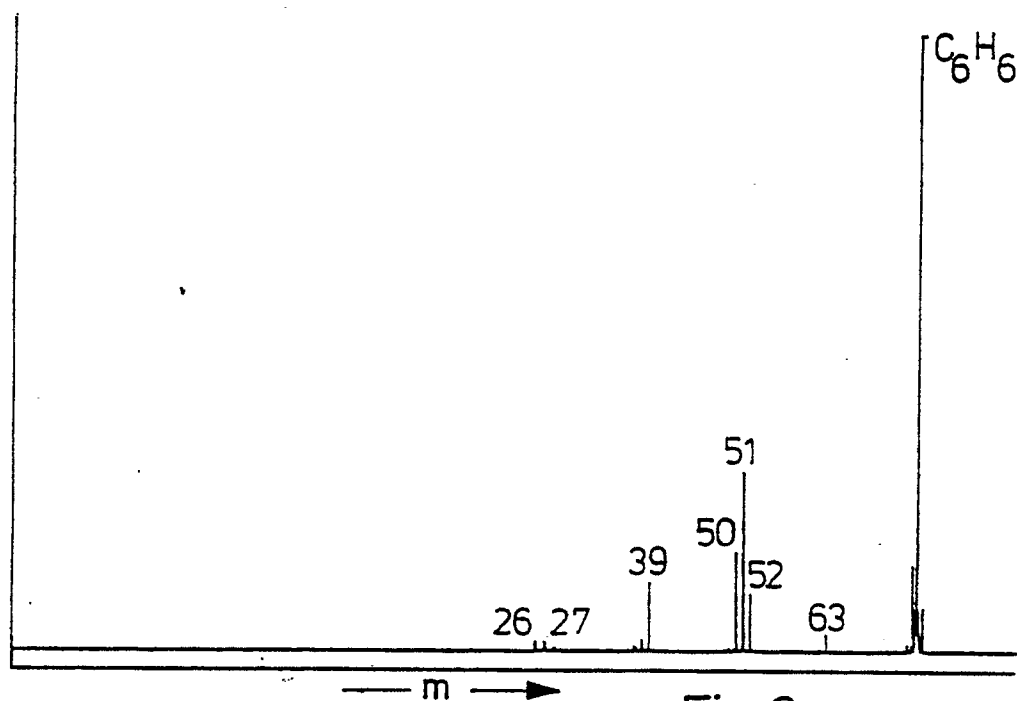


Fig. 3a

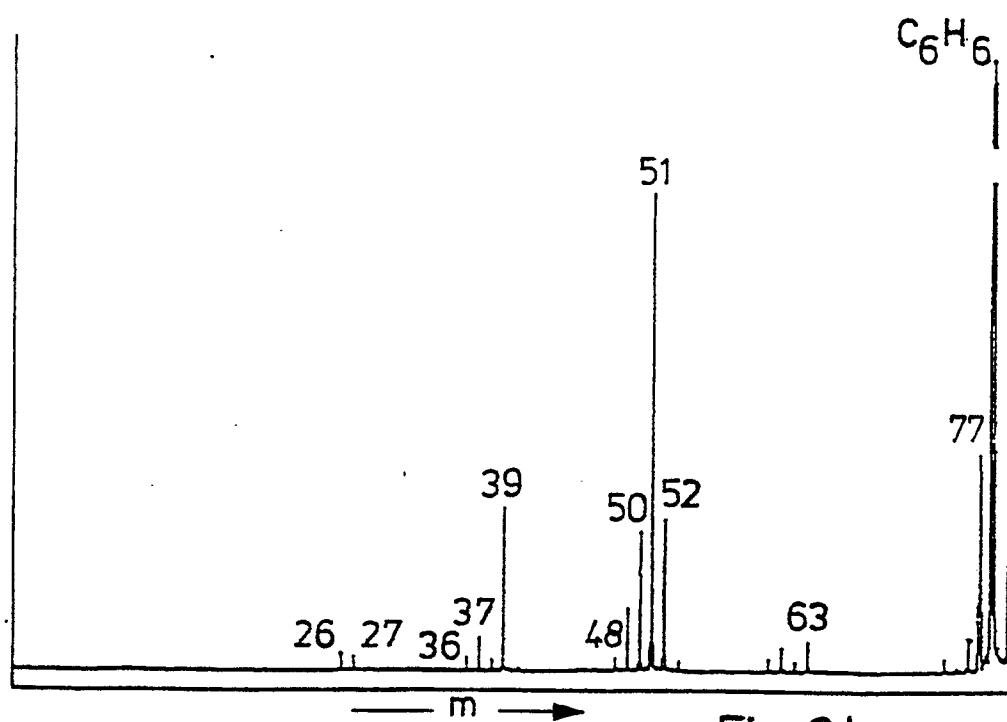
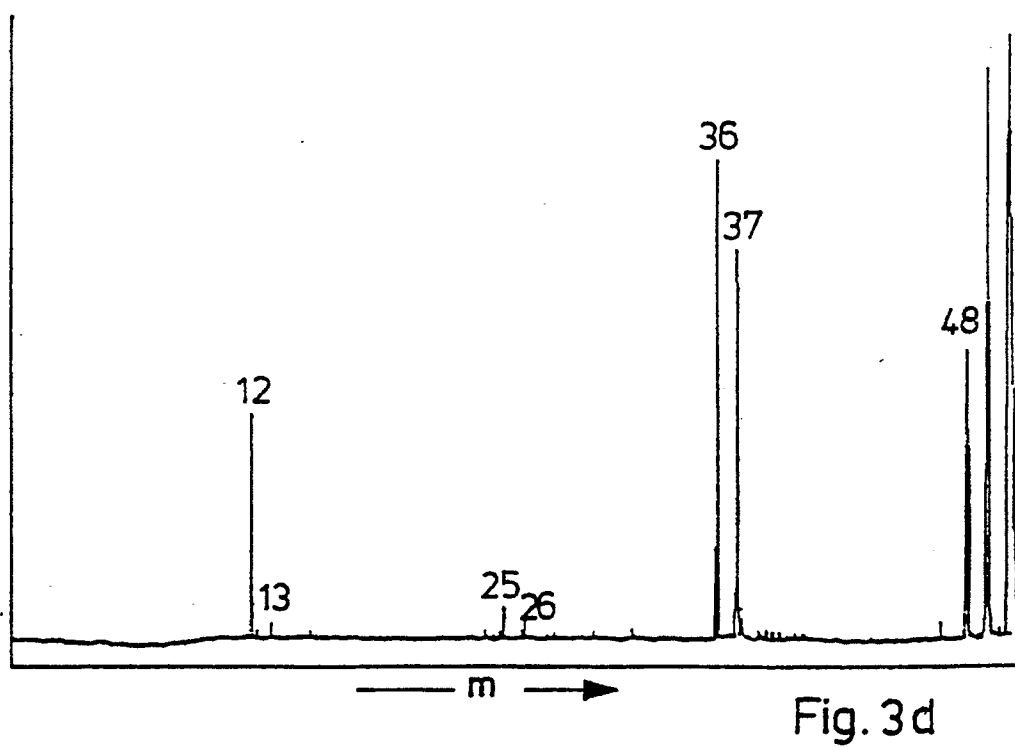
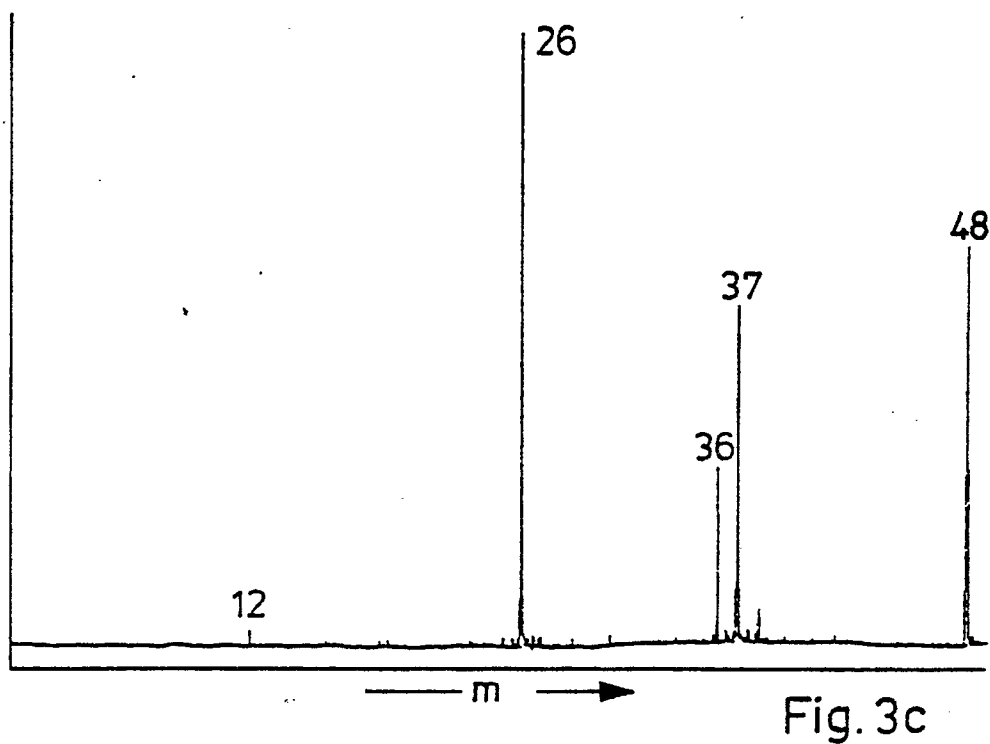


Fig. 3b



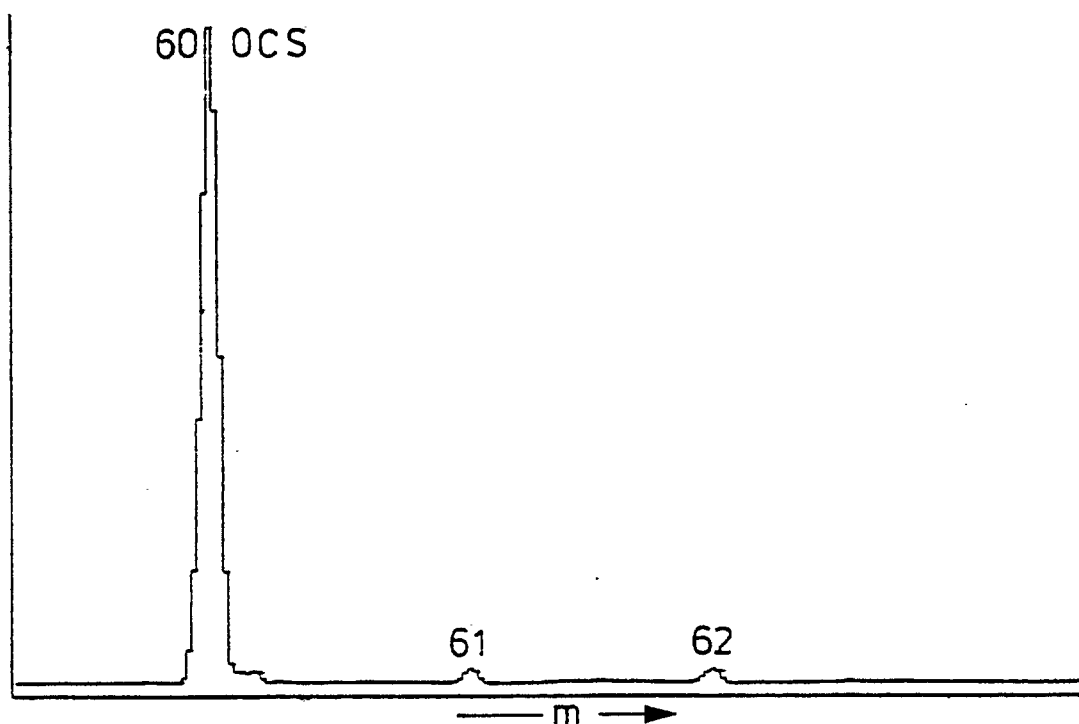


Fig. 4a

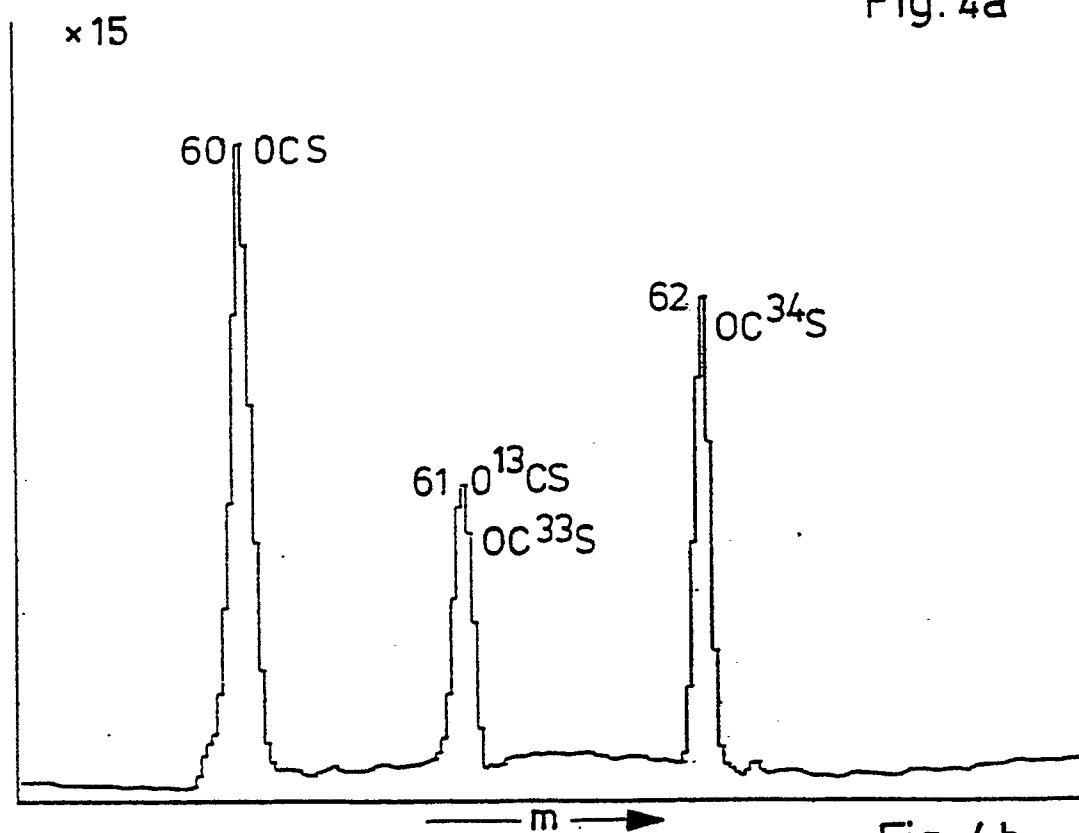


Fig. 4b