

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 633 602 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.05.2000 Patentblatt 2000/21

(51) Int. Cl.⁷: **H01J 49/40**, H01J 49/10,
H01J 49/04

(21) Anmeldenummer: **94110273.3**

(22) Anmeldetag: **01.07.1994**

(54) **Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle, mit hoher Empfindlichkeit und grossem dynamischem Bereich**

High sensitivity, wide dynamic range time-of-flight mass spectrometer provided with a gas phase ion source

Spectromètre de masse à temps de vol pourvu d'une source d'ions en phase gazeuse présentant une sensibilité élevée ainsi qu'une large gamme dynamique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB LI NL SE

(30) Priorität: **02.07.1993 DE 4322102**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.01.1995 Patentblatt 1995/02

(73) Patentinhaber:
• **Bergmann, Eva Martina**
D-82441 Ohlstadt (DE)
• **Bergmann, Thorald, Dr.**
D-82441 Ohlstadt (DE)

(72) Erfinder: **Bergmann, Thorald, Dr.**
D-82441 Ohlstadt (DE)

(74) Vertreter:
Graf Lambsdorff, Matthias, Dr.
Dingolfinger Strasse 6
81673 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 231 131 **EP-A- 0 503 748**
WO-A-89/12313 **WO-A-92/04728**

• **ANALYTICAL CHEMISTRY**, Bd. 63, Nr. 24,
15.Dezember 1991 COLUMBUS US, Seiten 2897-
2900, CHUNG HANG SIN ET AL 'ATMOSHERIC
PRESSURE IONIZATION TIME-OF-FLIGHT MASS
SPECTROMETRY WITH A SUPERSONIC ION
BEAM'

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 633 602 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach dem Oberbegriff des Anspruch 1.

[0002] Bei der Flugzeit-Massenanalyse gibt es einen Start-Zeitpunkt, ab welchem eine Gruppe von Ionen im Flugzeit-Massenspektrometer gestartet wird. Am Ende einer Flugstrecke wird die Zeit gemessen, welche das jeweilige ankommende Ion benötigt hat und hieraus die Masse des betreffenden Ions ermittelt.

[0003] In einer Gasphasen-Ionenquelle eines Flugzeit-Massenspektrometers wird als Abzugsvolumen der Raumbereich der Ionenquelle verstanden, aus welchem, beginnend ab dem Start-Zeitpunkt, Ionenbahnen auf die Oberfläche des Detektors des Flugzeit-Massenspektrometers führen.

[0004] Der Start-Zeitpunkt der Flugzeit-Analyse kann z.B. gegeben sein durch

- den Zeitpunkt, in dem neutrale Teilchen eines im Abzugsvolumen befindlichen zu untersuchenden Gases durch den Puls einer das Abzugsvolumen durchstrahlenden Laserstrahl- oder Elektronenstrahlquelle ionisiert werden.
- den Zeitpunkt des Anschaltens der Elektroden-Spannungen der Ionenquelle. In diesem Fall handelt es sich meist darum, Ionen zu untersuchen, da Ionen nur dann in das Abzugsvolumen gelangen können, wenn an den Elektroden der Ionenquelle keine Spannungen anliegen.

[0005] Als Nebenfunktion können in einem Flugzeit-Massenspektrometer auch die erzeugten Elektronen nachgewiesen werden. Für die Elektronen kann man in Analogie auch ein Abzugsvolumen definieren. Das Abzugsvolumen für die Ionen muß nicht mit dem Abzugsvolumen für die Elektronen deckungsgleich sein. Diese beide Volumina werden aber zumindest sich teilweise überlappen. Üblicherweise werden die Elektronen in der entgegengesetzten Richtung zu den Ionen aus der Quelle abgezogen.

[0006] Da der wesentlich häufigere Fall der Nachweis von Ionen ist, wird im Folgenden hauptsächlich darauf eingegangen. Wenn allerdings im Folgenden Ionen und deren Bahnen diskutiert werden, so trifft in entsprechender Analogie dasselbe für Elektronen und deren Bahnen zu.

[0007] In jedem Fall findet in der Ionenquelle, anschließend an den Start-Zeitpunkt, die erste Beschleunigungsphase der am Detektor ankommenden Ionen statt. Oft werden die Ionen in der Ionenquelle auch bis auf die Endgeschwindigkeit beschleunigt. Es kann sein, daß die Ionenquelle noch Elektroden zur Fokussierung der am Detektor ankommenden Ionen enthält. Es kann aber auch sein, daß die Elektroden zur Fokussierung separat angeordnet sind, d.h. die am

Detektor ankommenden Ionen die Quelle in einer Richtungs- und Ortsverteilung verlassen, welche für den weiteren Transport durch das Massenspektrometer ungeeignet ist, und aus diesem Grunde noch eine separate Fokussierung nötig ist.

[0008] Im Abzugsvolumen ist eine hohe Teilchendichte zum Startzeitpunkt vorteilhaft, da die am Detektor ankommende Anzahl von Ionen proportional zu dieser Dichte ist. Somit ist die Größe des Abzugsvolumens und die Dichte der darin enthaltenen Teilchen ein direktes Maß für die Empfindlichkeit des Flugzeit-Massenspektrometers.

[0009] Ein weiteres wichtiges Qualitätsmerkmal eines Flugzeit-Massenspektrometers ist sein dynamischer Bereich. Als dynamischer Bereich ist hier der Faktor gemeint, um welchen das Signal einer bestimmten Masse kleiner als das Signal anderer Massen sein darf, ohne durch zu falschen Zeiten ankommende Ionen dieser anderen Massen zugedeckt zu werden.

[0010] Diese beiden Qualitätsmerkmale werden durch Stöße der Ionen mit Molekülen oder Atomen auf ihrer Bahn zum Detektor beeinträchtigt. Hierbei müssen zwei Arten von Stößen auseinandergehalten werden:

1. Stöße, welche die Geschwindigkeit oder Richtung der Ionen derart ändern, daß sie nicht mehr am Detektor ankommen. Sofern diese Art von Stoß nur bei einem geringen Anteil der Ionen auftritt, wird hierdurch der dynamische Bereich und die Empfindlichkeit des Massenspektrometers nicht wesentlich verringert.

2. Stöße, welche die Geschwindigkeit oder Richtung der Ionen nur geringfügig verändern, so daß sie immer noch am Detektor ankommen, jedoch zu falschen Zeiten. Diese Stöße verringern zwar die Empfindlichkeit nur in ebenso geringem Maße wie Stöße der ersten Sorte. Da der dynamische Bereich proportional zum *Quotient* (richtig ankommende)/(falsch ankommende) Ionen ist, und die Anzahl der falsch ankommenden Ionen hier im Nenner steht, ist der Einfluß dieser Art Stöße auf den dynamischen Bereich des Flugzeit-Massenspektrometers sehr groß.

Die Anzahl von Stößen der Ionen mit Molekülen oder Atomen auf ihrer Bahn zum Detektor ist proportional zum vakuumtechnischen Restgasdruck in den entsprechenden Bereichen der Flugbahn.

[0011] Um eine hohe Empfindlichkeit des Flugzeit-Massenspektrometers zu erreichen, ist es also notwendig, eine hohe Teilchendichte im Abzugsvolumen zu erreichen. Um einen hohen dynamischen Bereich des Flugzeit-Massenspektrometers zu bewirken, muß ein möglichst niedriger Restgasdruck erzielt werden. Sollen beide Qualitätsmerkmale optimiert werden, so entsteht in vielen Anwendungsfällen der Flugzeit-Massenspektrometrie an Gasphasenteilchen das Problem, daß eine

hohe Teilchendichte im Abzugsvolumen auch eine hohe Belastung mit unerwünschtem Gasballast, welcher den Restgasdruck erhöht, bedeutet.

[0012] Üblicherweise wird das Flugzeit-Massenspektrometer in verschiedene Bereiche unterschiedlichen Druckes aufgeteilt, welche von der Probeneinführung, d.h. der Erzeugung des zu untersuchenden Gas- bzw. Ionenstrahls, bis zur Ionenquelle und entlang der Flugstrecke im Flugzeit-Massenspektrometers nach absteigendem Druck geordnet sind. Damit weder der zu untersuchende Gas bzw. Ionenstrahl, noch die Ionen auf ihrer Bahn vom Abzugsvolumen zum Detektor, behindert werden, werden angrenzende Bereiche durch Gas-Strömungsimpedanzen verbunden. Dieses Vorgehen erlaubt eine hohe Teilchendichte im Abzugsvolumen, und dennoch einen niedrigen Restgasdruck bzw. niedrige Stoßwahrscheinlichkeit auf der Flugstrecke des Flugzeit-Massenspektrometers.

[0013] Gas-Strömungsimpedanzen sind hier zu verstehen als Öffnungen kleinen Querschnitts, welche groß genug sind, um die Ionen auf ihren Bahnen zum Detektor passieren zu lassen, deren Leitwert für Gase jedoch wesentlich niedriger ist als die Pumpleistung der Pumpe des Bereichs mit dem niedrigeren Druck.

[0014] Im einfachsten Fall handelt es sich bei einer Gas-Strömungsimpedanz um eine Öffnung bestimmten Querschnitts in der Trennwand zwischen Bereichen verschiedenen Druckes. Rohre oder rohrähnliche Gebilde haben jedoch einen wesentlich kleineren Gasleitwert als Öffnungen gleichen Querschnitts und sind darum in vielen Fällen vorzuziehen.

[0015] Skimmer sind kegelige Gebilde mit Öffnung in der Spitze, welche dem Gasstrom entgegen weist. Skimmer haben ähnlichen Gasleitwert wie Öffnungen gleichen Querschnitts und sind vorzuziehen, falls der Gasstrom eine hohe Dichte aufweist.

[0016] Der Veröffentlichung von Michael et al. (Review of Scientific Instruments, Band 63(10), Seiten 4277-4284, 1992) kann man entnehmen, daß das Flugzeit-Massenspektrometer in mehrere Bereiche mit verschiedenem Druck aufgeteilt ist, wobei der Bereich, in welchem sich das Abzugsvolumen befindet, einen höheren Restgasdruck aufweist als Teile der Ionenflugbahn. Jedoch sind, wie man Kapitel "C. TOF operation" entnehmen kann, die Ionenquelle, eine Gas-Strömungsimpedanz ("A restriction of 1 in. tubing is placed between the flight tube and the main chamber"), und die Fokussierungselektroden einzeln und getrennt angeordnete Einheiten.

[0017] Der Nachteil dieser separaten Anordnung von Ionenquelle und Gas-Strömungsimpedanz ist, daß die Ionen eine relativ lange Strecke noch sich durch das dichte Gas in der Ionenquelle bewegen müssen und dadurch eine große Stoßwahrscheinlichkeit für Ionen mit Restgasteilchen besteht. Im Übrigen scheint bei der oben genannten Gas-Strömungsimpedanz der Durchmesser zu groß oder die Länge zu klein gewählt zu

sein, da der Druckunterschied der beiden Bereiche weniger als einen Faktor 4 ausmacht (2×10^{-6} bzw. 6×10^{-7}).

[0018] Die Offenlegungsschrift DE 41 08 462 A1 und die Veröffentlichung von Rohwer et al. (Zeitschrift für Naturforschung, Band 43a, Seiten 1151-1153, 1988) zeigen, wie ein Skimmer getrennt von der Ionenquelle vor der Ionenquelle angeordnet ist. Hier ist die Strecke zwischen Skimmeröffnung und Abzugsvolumen relativ groß.

[0019] Dies ist aus folgenden Gründen von Nachteil: Man möchte, daß der zu untersuchende Gas bzw. Ionenstrahl das Abzugsvolumen durchquert, da von hier aus die Ionen auf ihrer Flugbahn ins Massenspektrometer gestartet werden. Wenn Teile des zu untersuchenden Gas bzw. Ionenstrahls das Abzugsvolumen nicht durchqueren, so tragen diese Teile nicht zur Erhöhung der Empfindlichkeit bei, sie erhöhen lediglich den Restgasdruck und verringern damit den dynamischen Bereich des Flugzeit-Massenspektrometers. Da der zu untersuchende Gas bzw. Ionenstrahl immer mehr oder weniger divergent ist, sind die Anteile, welche das Abzugsvolumen nicht durchqueren umso größer, je größer der Abstand Skimmer/Abzugsvolumen ist. Ein großer Abstand ist also von Nachteil, da sich bei großer Gasbelastung des Ionenquellen-Bereichs, und damit hohem Restgasdruck, nur eine geringere Teilchendichte im Abzugsvolumen erzielen läßt. Dies hat eine verringerte Empfindlichkeit und einen niedrigeren dynamischen Bereich des Flugzeit-Massenspektrometers zur Folge.

[0020] In der WO-A-92 04728 ist eine Apparatur zur Analyse chemischer Spezies unter Verwendung eines Überschallionenstrahls und eines Flugzeit-Massenspektrometers beschrieben, in welcher zwei Bereiche mit unterschiedlichen Drücken durch einen Skimmer voneinander getrennt sind und in einem dieser Bereiche die Ionenquelle angeordnet ist und in dem anderen Bereich das Flugzeit-Massenspektrometer angeordnet ist. Eine ebensolche Anordnung wird in der Publikation von C.H. Sin et al. in Analytical Chemistry, Bd. 63, Nr. 24, Seiten 2897 - 2900 beschrieben.

[0021] Der Erfindung liegt dementsprechend die Aufgabe zugrunde, ein Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle anzugeben, welches gleichermaßen eine hohe Empfindlichkeit sowie einen hohen dynamischen Bereich aufweist.

[0022] Insbesondere ist es Aufgabe dieser Erfindung, ein Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle anzugeben, welches eine hohe Teilchendichte im Abzugsvolumen zuläßt, gleichzeitig aber einen niedrigen Restgasdruck auf der Flugstrecke der Ionen vom Abzugsvolumen zum Detektor aufweist.

[0023] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

[0024] Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist in zwei oder mehr Bereiche unterschiedlichen Druckes aufgeteilt, wobei Gas- Strömungsimpedanzen jeweils

zwei Bereiche miteinander verbinden. Dabei wird/werden die Gas-Strömungsimpedanz(en), um möglichst nah an das Abzugsvolumen heranzukommen, direkt in Elektroden der Ionenquelle integriert. Dies hat den Vorteil, daß eine maximale Teilchendichte im Abzugsvolumen bei gleichzeitig minimaler Stoßwahrscheinlichkeit in der Flugstrecke des Massenspektrometers erreicht werden kann.

[0025] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0026] Im Folgenden wird nun anhand der in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiele die Erfindung näher beschrieben und erläutert.

[0027] Fig. 1 zeigt die einfachste Möglichkeit, die Gas-Strömungsimpedanz in eine der Elektroden zu integrieren. Das beschleunigende Feld wird hier definiert durch eine Repellerelektrode(1) und eine Beschleunigungselektrode(2). Diese beiden Elektroden definieren in diesem Beispiel das beschleunigende Feld der Ionenquelle.

[0028] Bei dieser Ausführungsform ist nur in die Beschleunigungselektrode(2) eine Strömungsimpedanz(3) integriert. Die Beschleunigungselektrode trennt den Bereich des Beschleunigungsfeldes mit dem höheren Druck p_1 von dem Bereich der Flugstrecke im Flugzeit-Massenspektrometer mit niedrigerem Druck p_2 . Bei der Gas-Strömungsimpedanz kann es sich z.B., wie in Fig. 1 gezeigt und in Anspruch 2 ausgeführt, um eine Lochblende handeln.

[0029] Wie in Fig. 1 gezeigt, kann der zu untersuchende Gas- bzw. Ionenstrahl(10), entsprechend Anspruch 12, senkrecht zur Beschleunigungsrichtung in die Ionenquelle eingeschossen werden. Ionisierte Teilchen, welche sich zum Start-Zeitpunkt im Abzugsvolumen(11) befinden, werden entlang der gezeichneten Bahnen(12) ins Flugzeit-Massenspektrometer beschleunigt.

[0030] Als Beschleunigungsrichtung wird hier die Richtung verstanden, in welche die Ionen anschließend an den Startzeitpunkt beschleunigt werden.

[0031] Bei der Ausführungsform von Fig. 1 sind die Bahnen(12) der Ionen nach der Gas-Strömungsimpedanz(3) divergent und müssen anschließend noch fokussiert werden. Dies kann durch bereits bekannte Linsenkonstruktionen erreicht werden, und wird deshalb hier nicht näher beschrieben.

[0032] Fig. 2 entspricht im wesentlichen Fig. 1, statt einer Lochblende wird die Strömungsimpedanz(3) durch ein Rohr gebildet. Ein Rohr hat einen wesentlich geringeren Gas-Leitwert als eine Lochblende gleichen Querschnitts.

[0033] Fig. 3 zeigt beispielhaft eine Ausführungsform nach Anspruch 14 bzw. 16. Hierbei dient die zusätzliche Elektrode(4) zwischen der Repellerelektrode(1) und der Beschleunigungselektrode(2) dazu, die Ionen auf parallelen Bahnen(12) durch die Strömungsimpedanz(3) zu lenken. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, hinter der Gas-Strömungsimpedanz

weitere Elektroden anzubringen.

[0034] Soll ein Laser- oder Elektronenstrahl zur Ionisierung durch das Abzugsvolumen geschossen werden, so müssen dafür Durchtrittsöffnungen in der Elektrode(4) vorgesehen werden. Es ist auch möglich, die Elektrode(4) in zwei Teile zu zerlegen, wovon eine näher zur Repellerelektrode(1), und eine näher zur Beschleunigungselektrode(2) gelegen ist. Die Strahlen können zwischen diesen beiden Teilen hindurch gezielt werden.

[0035] Diese Anordnung wird in Fig. 4 gezeigt, welche damit auch ein Beispiel, entsprechend den Ansprüchen 14 bzw. 16 angibt. Hierbei dienen die beiden Elektroden(4,5) zwischen der Repellerelektrode(1) und der Beschleunigungselektrode(2) dazu, die Ionen auf sich kreuzenden Bahnen(12) durch die Strömungsimpedanz(3) zu lenken. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, hinter der Gas-Strömungsimpedanz weitere Elektroden anzubringen. Ebenso ist es möglich, für die beiden zusätzlichen Elektroden(4,5) unterschiedliche Radii zur Achse der Ionenquelle zu wählen.

[0036] Teilt man die Elektroden(4,5) entlang einer, in Fig. 4 gestrichelt mit ($B - B'$) markierten, Normalenebene des zu untersuchenden Gas- bzw. Ionenstrahls(10) in zwei symmetrische Hälften, so kann man ein transversales elektrisches Feld, auch genannt Ablenkfeld, erzeugen. Dieses Ablenkfeld kann die transversalen Geschwindigkeitskomponenten der geladenen Teilchen ändern.

[0037] Außer einem notwendigen, kleinen Spalt zwischen den beiden Hälften, behalten dann die Elektroden(4,5) ihre zylindersymmetrische Form. Dies hat folgende Vorteile:

- Zieht man die zylindersymmetrischen Anteile des Feldes von dem gesamten elektrischen Feld ab, d.h. setzt man die linken und rechten Hälften der geteilten Elektroden(4,5) auf gegengleiche Potentiale, und die übrigen, ungeteilten Elektroden(1,2) auf Massepotential, so entsteht in einem großen Bereich entlang der Achse ein elektrisches Feld, dessen Feldstärke in transversaler Richtung nur schwach von den transversalen Koordinaten abhängt.
- Zieht man die transversalen Anteile des Feldes von dem gesamten elektrischen Feld ab, d.h. setzt man die linken und rechten Hälften der geteilten Elektroden(4,5) auf gleiche Potentiale, so verbleibt als Rest ein nahezu zylindersymmetrisches elektrisches Feld. In einem zylindersymmetrischen Feld werden die Ionen isotrop fokussiert bzw. defokussiert, und somit sind dann nach der Ionenquelle keine anisotropen Linsenelemente nötig. Anisotrope Linsenelemente sind generell aufwendiger, teurer und schwerer zu justieren als zylindersymmetrische Linsenelemente.

[0038] Zusätzlich zu den optimalen Feldeigenschaften hat die zylindersymmetrische Ausbildung der Ablenkelektroden den weiteren Vorteil, daß die Ablenkelektroden zunächst als Drehteil hergestellt werden können. In einem anschließenden Arbeitsgang können sie dann in zwei Teile zerlegt werden.

[0039] Fig. 5 zeigt eine Ausführungsform nach Anspruch 20. Hierbei werden die erzeugten Elektronen entlang der gezeigten Elektronenbahnen(13) durch eine Gas-Strömungsimpedanz(6) in der Repellerelektrode(1) abgezogen. Durch die Gas-Strömungsimpedanz(6) entlang der Elektronenbahnen(13) ist, gesehen in Fig. 5, links von der Repellerelektrode(1) der Druck p_3 niedriger als der Druck p_1 in der Beschleunigungsstrecke.

[0040] Bei der Ausführungsform von Fig. 5 ist der Elektronenstrahl(13) nach der Gas-Strömungsimpedanz(6) divergent und muß anschließend noch fokussiert werden. Dies kann durch bereits bekannte Linsenkonstruktionen erreicht werden, und wird deshalb hier nicht näher beschrieben.

[0041] Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform nach Anspruch 10. Hierbei wird der zu untersuchende Gas- bzw. Ionenstrahl(10) parallel zur Beschleunigungsrichtung durch den Skimmer(6) in die Ionenquelle eingeschossen. Für diese Ausführungsform der Erfindung ist der Druck p_3 vor dem Skimmer größer als der Druck p_1 in der Beschleunigungsstrecke.

[0042] Elektroden, welche gleichzeitig Trennwände zwischen Bereichen verschiedenen Drucks darstellen, müssen mit dem Gehäuse verbunden werden, um ihre Funktion erfüllen zu können. Falls die betreffende Elektrode auf Masse- bzw. Gehäusepotential liegt, ist dies einfach. Falls eine Elektrode, die gleichzeitig eine Trennwand zwischen Bereichen verschiedenen Drucks darstellen soll, sich nicht auf Massepotential befindet, muß zwischen dieser Elektrode und dem Gehäuse ein Isolator vorgesehen werden. Wenn dieser Isolator flächig zwischen Elektrode und Gehäuse geklebt wird, können dadurch Probleme z.B. durch Ausgasen des Klebers, Gaseinschlüsse zwischen Isolator und Elektrode, usw. entstehen.

[0043] Fig. 7 zeigt eine mögliche Lösung, falls eine Elektrode, die gleichzeitig eine Trennwand zwischen Bereichen verschiedenen Drucks darstellen soll, sich nicht auf Massepotential befindet. Wie gezeigt, überlappen sich die Elektrode(2) und die Gehäusewand(31), berühren sich aber nicht. Der Abstand zwischen beiden wird, wie hier beispielhaft gezeigt, durch eine Saphirkugel(32) festgelegt. Der Spalt zwischen der Elektrode(2) und der Gehäusewand(31) soll so klein gewählt werden, daß der Leitwert für Gase deutlich kleiner ist als die Pumpleistung der Pumpe des Bereichs mit dem niedrigeren Druck. Es versteht sich, daß die Elektrode(2) gegen die Gehäusewand gedrückt werden muß. Dies kann durch bereits bekannte Methoden bewirkt werden, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen wird.

Patentansprüche

1. Flugzeit-Massenspektrometer,

- mit mehreren Bereichen unterschiedlichen Drucks,
- wobei benachbarte Bereiche mittels Gas-Strömungsimpedanzen (3, 6) in Verbindung stehen,
- mit einer Gasphasen-Ionenquelle,
- wobei die Ionenquelle durch Elektroden (1, 2, 4, 5) begrenzt wird, welche zur Ausbildung eines elektrischen Feldes zur Beschleunigung der Ionen dienen,
- und mit einer Repeller-Elektrode (1) **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine der beschleunigenden Elektroden (1, 2, 4, 5) als Abgrenzung zwischen zwei Bereichen unterschiedlichen Drucks mit in Flugrichtung der Ionen abnehmendem Druckgefälle dient, und eine teilchendurchlässige Gas-Strömungsimpedanz (3, 6) trägt, welche in Flugrichtung der Ionen hinter der Repeller-Elektrode (1) angeordnet ist.

2. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gas-Strömungsimpedanz(3,6) ein Loch in einer Elektrode(1,2) ist.

3. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gas-Strömungsimpedanz(3,6) ein Rohr an oder in einer Elektrode(1,2) ist.

4. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gas-Strömungsimpedanz(3,6) ein Skimmer an einer Elektrode(1,2) ist.

5. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gas-Strömungsimpedanz(3,6) mit einem Metallnetz abgedeckt ist.

6. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gas-Strömungsimpedanz(3,6) nicht mit einem Metallnetz abgedeckt ist.

7. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß einzelne Öffnungen in den Elektroden(1,2) mit Metallnetzen abgedeckt sind, während andere Öffnungen in den Elektroden(1,2) nicht mit Metallnetzen abge-

deckt sind.

8. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das elektrische Feld zwischen den Elektroden(1,2,4,5) ein statisches Feld ist. 5
9. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das elektrische Feld zwischen den Elektroden(1,2,4,5) zeitlich variabel ist. 10
10. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flugrichtung des zu untersuchenden Gas- bzw. Ionenstrahls(10) parallel zur Beschleunigungsrichtung der Ionen in der Ionenquelle ist. 15 20
11. Flugzeitmassenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß in die Repellerelektrode(1) eine weitere Gas-Strömungsimpedanz(6) integriert ist. 25
12. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flugrichtung des zu untersuchenden Gas- bzw. Ionenstrahls(10) einen rechten Winkel mit der Beschleunigungsrichtung der Ionen in der Ionenquelle einnimmt. 30
13. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flugrichtung des zu untersuchenden Gas- bzw. Ionenstrahls(10) einen beliebigen Winkel mit der Beschleunigungsrichtung der Ionen in der Ionenquelle einnimmt. 35 40
14. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor der Gas-Strömungsimpedanz(3,6), gesehen in Flugrichtung der Ionen bzw. Elektronen, eine oder mehrere zusätzliche Elektroden(4,5) angebracht sind. 45
15. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach der Gas-Strömungsimpedanz(3,6), gesehen in Flugrichtung der Ionen bzw. Elektronen, eine oder mehrere zusätzliche Elektroden angebracht sind. 50
16. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich mehrere Elektroden vor und nach der Gas-Strömungsimpe-

danz(3,6) angebracht sind.

17. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen den Elektroden(1,2,4,5), welche das beschleunigende elektrische Feld definieren, sich weitere Elektroden befinden, welche ein transversales Feld erzeugen, das der Änderung der transversalen Geschwindigkeitskomponenten der geladenen Teilchen dient.
18. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der Ansprüche 14 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zusätzlichen Elektroden(z.B. 4,5) vor oder nach der Gas-Strömungsimpedanz(3,6)
 - entlang der Normalebene zu der Richtung des zu untersuchenden Gas bzw. Ionenstrahls in zu dieser Ebene symmetrische Hälften geteilt sind, die ein transversales Feld erzeugen, das der Änderung der transversalen Geschwindigkeitskomponenten der geladenen Teilchen dient.
 - im wesentlichen zylindersymmetrische Form um die Achse in Beschleunigungsrichtung der Ionenquelle haben.
19. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der Ansprüche 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die das transversale elektrische Feld erzeugende Elektroden zusätzlich noch symmetrisch zu der Ebene, welche durch die Beschleunigungsrichtung und den zu untersuchenden Gas- bzw. Ionenstrahl(10) definiert wird, geteilt sind.
20. Flugzeit-Massenspektrometer mit Gasphasen-Ionenquelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zusätzlich zu den erzeugten Ionen die erzeugten Elektronen abtransportierbar sind und auf den Elektronenbahnen(13) innerhalb der Ionenquelle eine Gas-Strömungsimpedanz(6) vorgesehen ist.

Claims

1. A time-of-flight mass-spectrometer
 - with two or more regions of different gas pressure,
 - neighboring regions being connected via gas flow restrictions(3,6), with a gasphase ion source,
 - being bounded by a number of elec-

trodes(1,2,4,5) for producing electrical fields that accelerate the ions,

- containing a repeller-electrode(1) **characterized** by
at least one of the accelerating electrodes(1,2,4,5) forming a boundary between regions of different gas pressure, the gas pressure being reduced in the direction of flight of the ions, a gas flow restriction(3,6) integrated into said electrode, this electrode being positioned in the path of the ions behind the repeller electrode(1). 5 10
- 2. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to claim 1, **characterized** by a gas flow restriction(3,6) in an electrode(1,2), said flow restriction being a hole in said electrode. 15
- 3. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to claim 1, **characterized** by a gas flow restriction(3,6) in an electrode(1,2), said flow restriction being a tube integrated into said electrode. 20
- 4. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to claim 1, **characterized** by a gas flow restriction(3,6) in an electrode(1,2), said flow restriction being a scimmer integrated into said electrode. 25 30
- 5. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by the gas flow restriction being covered by a metal mesh. 35
- 6. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by the gas flow restriction not being covered by a metal mesh. 40
- 7. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by several electrodes(1,2) with openings, said openings representing gas flow restrictions, some of said openings being covered with metal meshes, and some of said openings not being covered with metal meshes. 45
- 8. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by an electrical field between the electrodes(1,2,4,5), said electrical field being independent of time. 50
- 9. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the claims 1 through 7, **characterized** by an electrical field between the

electrodes(1,2,4,5), said electrical field being time-dependent.

- 10. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by the direction of flight of the analyte gas or ion beam(10), said direction of flight being parallel to the direction into which the ions are accelerated within the ion source.
- 11. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to claim 10, **characterized** by a further gas flow restriction(6), said further gas flow restriction being integrated into the repeller electrode(1).
- 12. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the claims 1 through 9, **characterized** by the direction of flight of the analyte gas or ion beam(10), said direction of flight being orthogonal to the direction into which the ions are accelerated within the ion source.
- 13. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the claims 1 through 9, **characterized** by the direction of flight of the analyte gas or ion beam(10), said direction of flight having some arbitrary angle to the direction into which the ions are accelerated within the ion source.
- 14. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by one or several gas flow restrictions (3,6), one or several additional electrodes(4,5), and said additional electrodes being arranged before - as seen in the direction of flight for ions or electrons - said flow restriction.
- 15. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by one or several gas flow restrictions(3,6), one or several additional electrodes, and said additional electrodes being arranged behind - as seen in the direction of flight for ions or electrons - said flow restriction.
- 16. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the claims 1 through 13, **characterized** by one or several gas flow restrictions(3,6), one or several additional electrodes, and said additional electrodes being arranged before or behind said flow restriction.
- 17. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by electrodes(1,2,4,5), said electrodes defining the acceleration field, and further

electrodes, said further electrodes creating a transverse field, said transverse field changing the transverse velocity component of charged particles.

18. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the claims 14 through 16, **characterized** by additional electrodes(e.g. 4,5), said additional electrodes being arranged before or after the gas flow restriction(3,6), and
- said additional electrodes being split along a plane normal to the direction of the analyte gas or ion beam into symmetrical half-parts, said half-parts producing a transverse electrical field, said transverse field changing the transverse velocity component of charged particles,
 - said additional electrodes, except for being split into two half-parts, having a form of rotational symmetry around an axis, said axis pointing in the direction of acceleration of said gasphase ion source.
19. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the claims 17 or 18, **characterized** by electrodes defining a transverse electrical field, said electrodes being additionally split symmetrically along a plane, said plane being defined by two vectors, one of said vectors being the direction of the analyte gas or ion beam, the other of said vectors being the direction of acceleration in the ion source.
20. A time-of-flight mass-spectrometer with gasphase ion source according to one of the previous claims, **characterized** by ions and electrons that are both drawn out of the ion source, and a gas flow restriction(6) on the electron paths(13) within the ion source.

Revendications

1. Spectromètre de masse à temps de vol,
- ayant plusieurs zones où règnent des pressions différentes,
 - les zones voisines les unes des autres étant reliées par des impédances d'écoulement de gaz (3, 6),
 - équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, cette source d'ions étant délimitée par des électrodes (1, 2, 4, 5) qui servent à créer un champ électrique d'accélération des ions, et équipé d'une électrode réflectrice (1),
 - qu'au moins l'une des électrodes accélératrices (1, 2, 4, 5) sert de limite entre deux zones

de pressions différentes, le gradient de pression diminuant dans le sens du vol des ions, et porte une impédance d'écoulement de gaz (3, 6) perméable aux particules et disposée, dans le sens du vol des ions, derrière l'électrode réflectrice (1).

2. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon la première revendication, caractérisé en ce que l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6) est un trou dans une électrode (1, 2).
3. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon la première revendication, caractérisé en ce que l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6) est un tube qui se trouve sur une électrode ou dans une électrode (1, 2).
4. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon la première revendication, caractérisé en ce que l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6) est un skimmer placé sur une électrode (1, 2).
5. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6) est couverte d'un filet métallique.
6. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6) n'est pas couverte d'un filet métallique.
7. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que certaines ouvertures des électrodes (1, 2) sont couvertes d'un filet métallique tandis que d'autres ouvertures des électrodes (1, 2) ne sont pas couvertes de filets métalliques.
8. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le champ électrique, entre les électrodes (1, 2, 4, 5), est un champ statique.
9. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le champ électrique, entre les électrodes (1, 2, 4, 5), est variable dans le temps.

10. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la direction de vol du jet de gaz ou d'ions (10) à étudier est parallèle à la direction d'accélération des ions dans la source d'ions. 5
11. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'une impédance supplémentaire d'écoulement de gaz (6) est intégrée à l'électrode réfléchissante (1). 10
12. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la direction de vol du jet de gaz ou d'ions (10) à étudier forme un angle droit avec la direction d'accélération des ions dans la source d'ions. 15
13. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la direction de vol du jet de gaz ou d'ions (10) à étudier forme un angle quelconque avec la direction d'accélération des ions dans la source d'ions. 20 25
14. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une ou plusieurs électrodes supplémentaires (4, 5) sont placées en avant de l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6), vues dans le sens du vol des ions ou des électrons. 30
15. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une ou plusieurs électrodes supplémentaires sont placées en arrière de l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6), vues dans le sens du vol des ions ou des électrons. 35 40
16. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que plusieurs électrodes supplémentaires sont placées en avant et en arrière de l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6). 45 50
17. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, entre les électrodes (1, 2, 4, 5) qui définissent le champ électrique d'accélération, se trouvent d'autres électrodes qui engendrent un champ transversal servant à modifier les composantes transversales de la vitesse des particules chargées. 55
18. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que les électrodes supplémentaires (par exemple 4, 5) qui se trouvent en avant ou en arrière de l'impédance d'écoulement de gaz (3, 6)
- sont divisées, le long du plan perpendiculaire à la direction du jet de gaz ou d'ions à étudier, en moitiés symétriques par rapport à ce plan, et qui produisent un champ transversal servant à modifier les composantes transversales de la vitesse des particules chargées,
 - ont une forme sensiblement cylindrique et symétrique par rapport à l'axe, dans la direction d'accélération de la source d'ions.
19. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que les électrodes qui produisent le champ électrique transversal sont en outre divisées symétriquement par rapport au plan défini par la direction de l'accélération et le jet de gaz ou d'ions (10) à étudier.
20. Spectromètre de masse à temps de vol équipé d'une source d'ions en phase gazeuse, selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, outre les ions produits, les électrons produits peuvent être évacués et qu'une impédance d'écoulement de gaz (6) se trouve sur les trajectoires (13) des électrons à l'intérieur de la source d'ions.

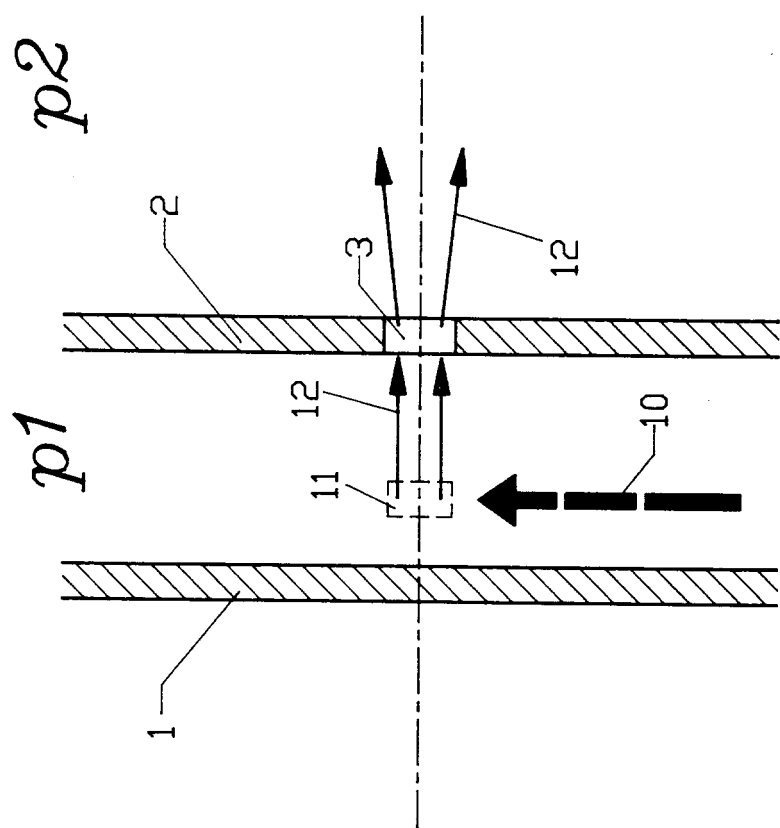


Fig. 1

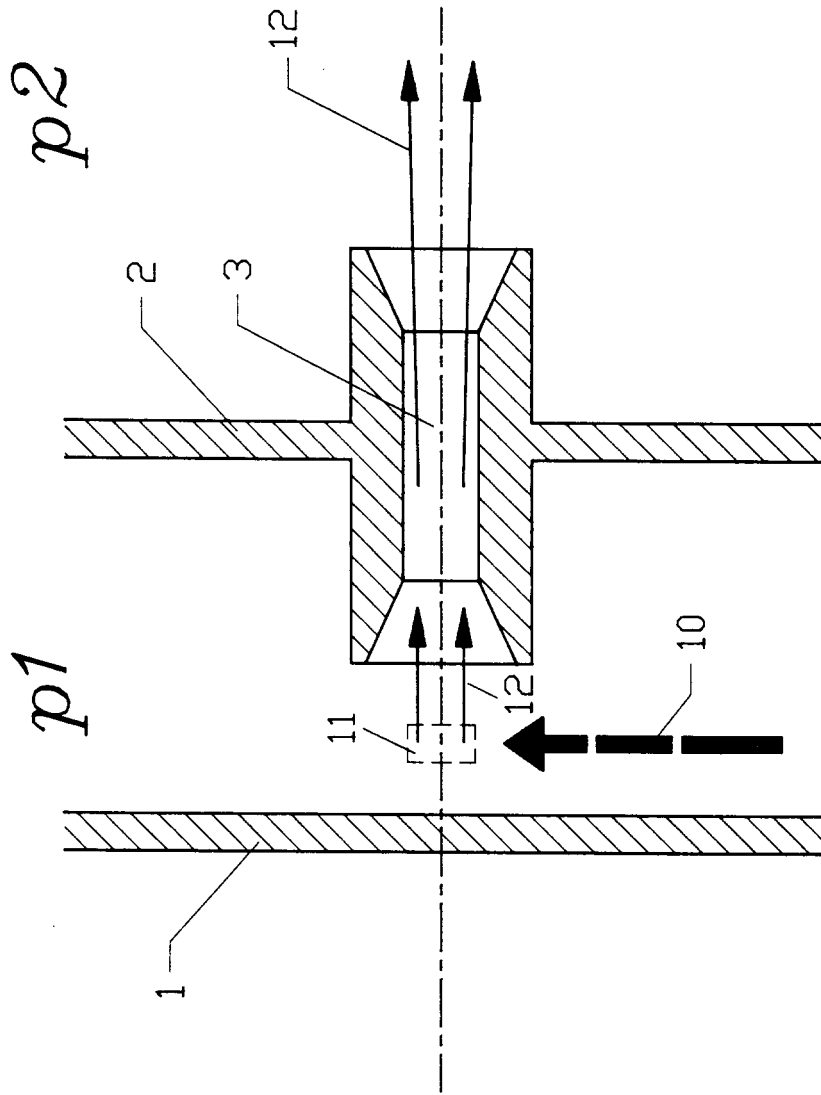


Fig. 2

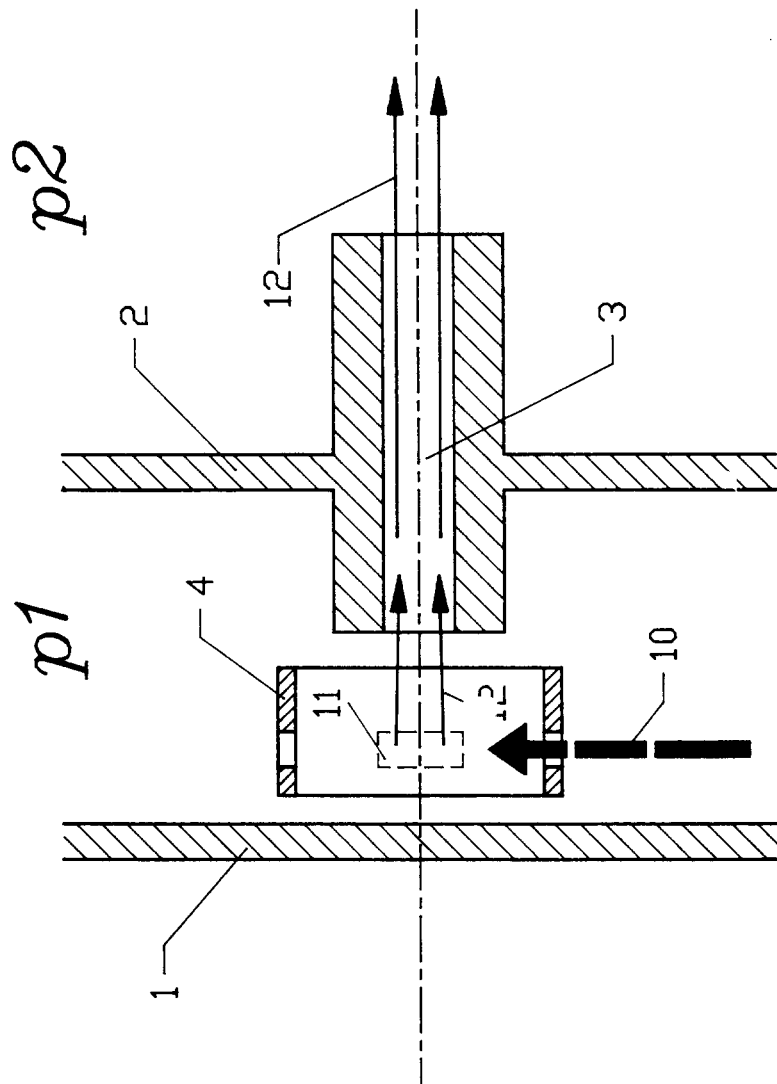


Fig. 3

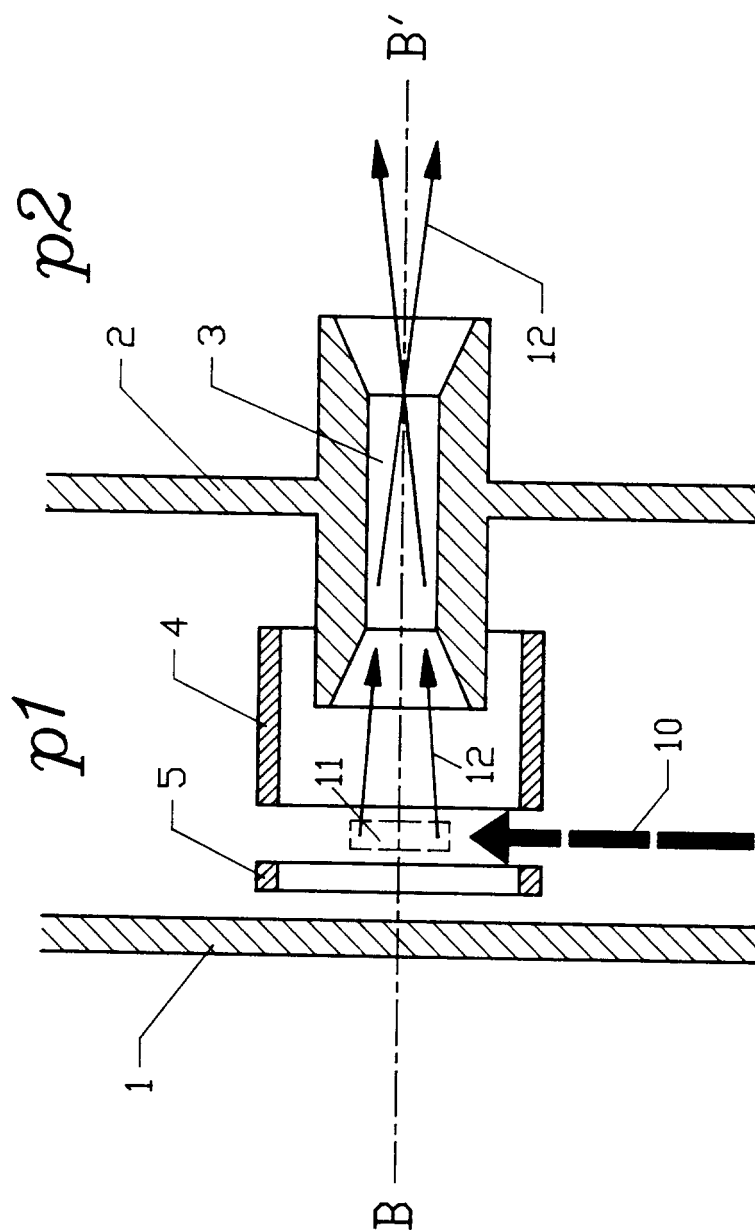


Fig. 4

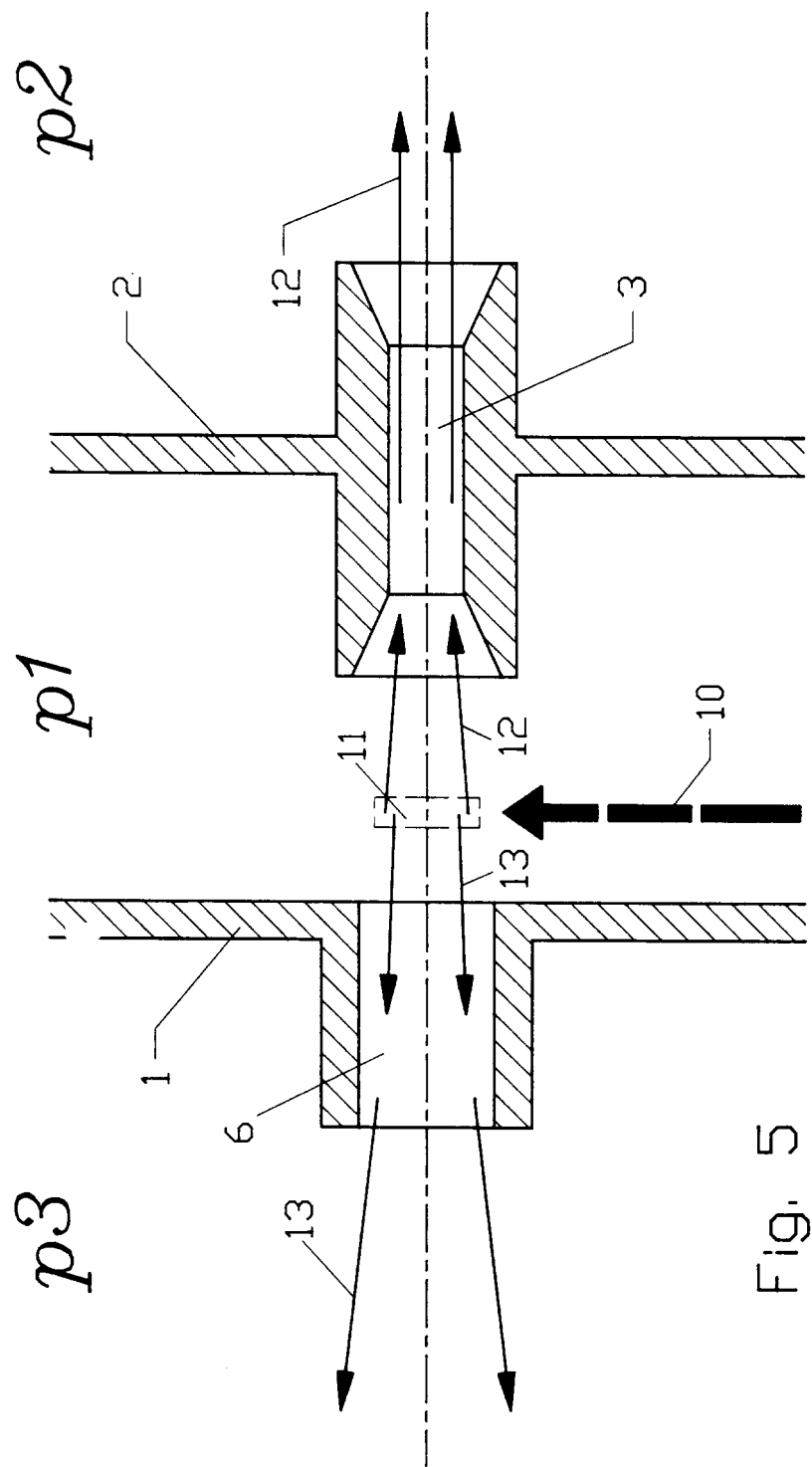


Fig. 5

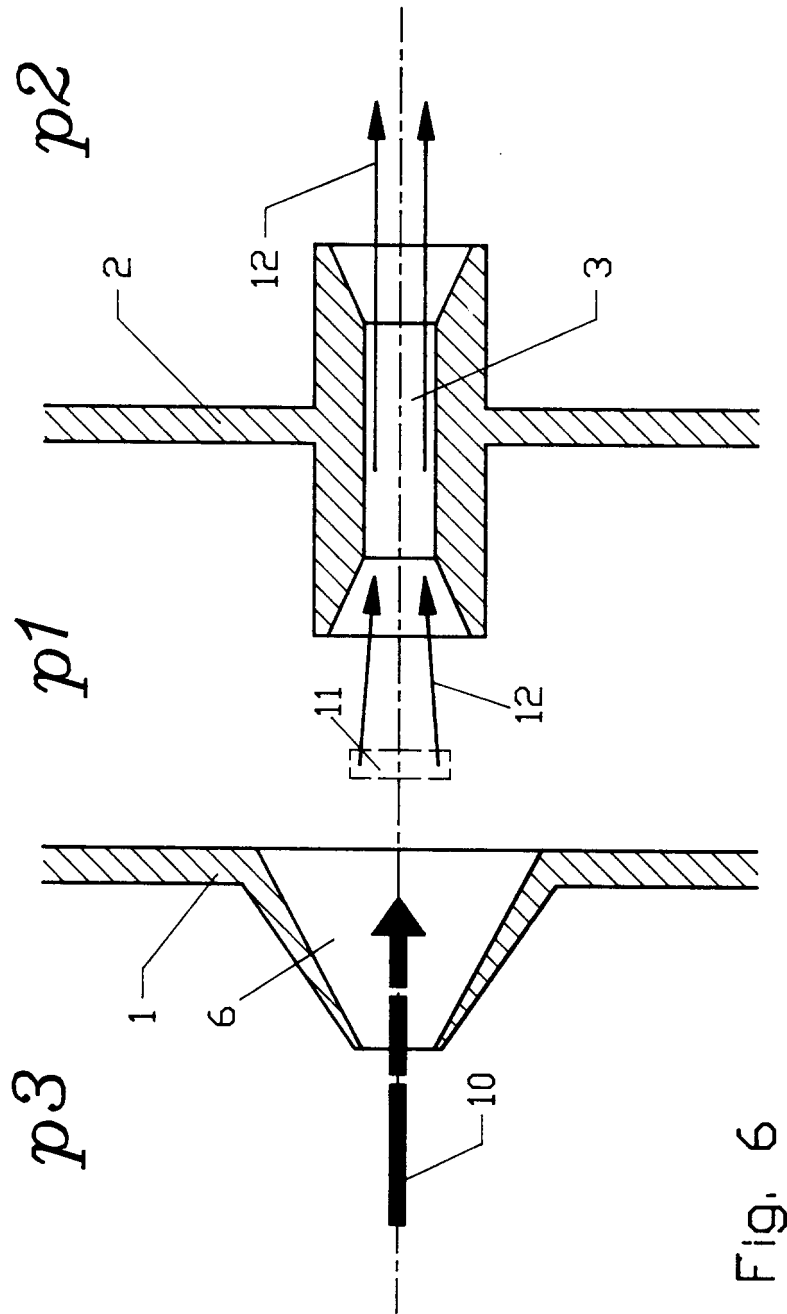


Fig. 6

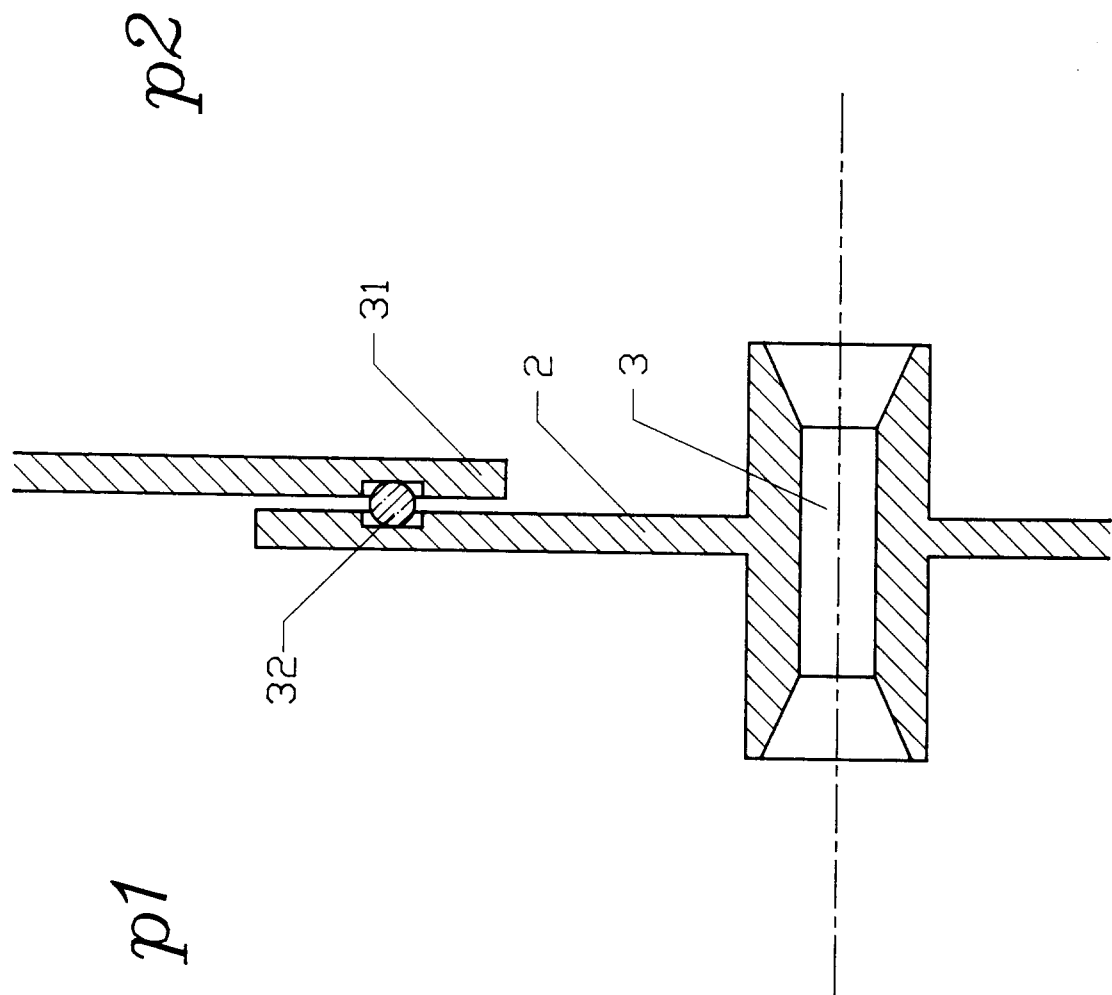


Fig. 7