



(10) **DE 10 2009 037 716 B4** 2013.01.31

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 037 716.6**
(22) Anmeldetag: **17.08.2009**
(43) Offenlegungstag: **24.02.2011**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **31.01.2013**

(51) Int Cl.: **H01J 49/10 (2006.01)**
H01J 49/04 (2012.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(62) Teilung in:
10 2009 061 217.3

(73) Patentinhaber:
Bruker Daltonik GmbH, 28359, Bremen, DE

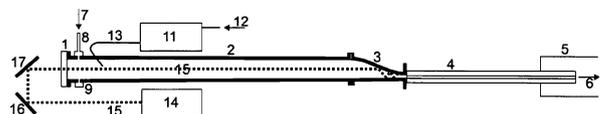
(72) Erfinder:
**Benter, Thorsten, 42781, Haan, DE; Kersten,
Hendrik, 42105, Wuppertal, DE; Lorenz, Matthias,
42105, Wuppertal, DE; Brockmann, Klaus J.,
42657, Solingen, DE; Franzen, Jochen, 28357,
Bremen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	102 36 344	A1
DE	196 08 963	A1
US	5 175 431	A

(54) Bezeichnung: **Atmosphärendruck-Ionenquelle hoher Ausbeute für Vakuum-Ionenspektrometer**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Analytationen aus gasförmigen Analytmolekülen in Gasen bei Atmosphärendruck, wobei die Analytationen in einem Gasstrom durch eine Einlasskapillare einem Ionenspektrometer im Vakuum zugeführt werden, bei dem die Analytmoleküle in einem Reaktionsrohr ionisiert werden, das gasdicht und strömungstechnisch glatt in die Einlasskapillare übergeht, und in dem eine Gasströmung herrscht, die durch den Gasstrom der Einlasskapillare erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein erster Gasfluss, der ein Führungsgas enthält, frei in das Reaktionsrohr eingesaugt wird, und ein weiterer Gasfluss, der Analytmoleküle enthält, an einem Ort mit laminarer Strömung zentral in den ersten Gasfluss eingespritzt oder eingepflegt wird, wobei das aus dem Reaktionsrohr abfließende Gas größtenteils durch den ersten Gasfluss nachgeliefert wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Ionisierung von gasförmigen Analytmolekülen durch physikalische oder chemische Reaktionen bei Atmosphärendruck (API) und die Überführung der Analytionen durch eine Einlasskapillare in das Vakuumsystem eines Ionenspektrometers, etwa eines Massen- oder Mobilitätsspektrometers.

[0002] Die Erfindung besteht darin, die ionisierenden Reaktionen in einem langen Reaktionsrohr stattfinden zu lassen, das am Ende über ein konisches Zwischenstück gasdicht und strömungstechnisch glatt in die Einlasskapillare übergeht. Der Gasstrom durch das Reaktionsrohr ist stabil laminar und wird im Wesentlichen durch den Gasfluss erzeugt, der durch die Einlasskapillare ins Vakuum strömt. Analytmoleküle aus Gaschromatographen, Sprüh- oder Verdampfungsvorrichtungen können am Anfang in das Reaktionsrohr eingebracht werden. Die ionisierenden Reaktionen können chemische Ionisierungen durch Reaktantionen oder physikalische Ionisierungen sein. UV-Laserlicht für eine Ein- oder Mehrphotonenionisierung kann in axialer Richtung durch das Reaktionsrohr gestrahlt werden. Reaktantionen beliebiger Erzeugungsart, beispielsweise durch elektrische Entladungen, Elektronenstoß oder Photoionisierung, können ebenfalls am Anfang der Reaktionsstrecke eingebracht und dort mit den Analytmolekülen vermischt werden. Der Vorteil dieser Art von Atmosphärendruck-Innenquelle besteht in einer stabilen Arbeitsweise wegen der Trennung der Erzeugungsorte für Analytionen und Reaktantionen, einer hohen Ausbeute an Analytionen und einer hohen Überführungswahrscheinlichkeit der erzeugten Analytionen ins Vakuum des Ionenspektrometers.

Stand der Technik

[0003] Die Erzeugung von Ionen schwerer Analytmoleküle mit Molekulargewichten von einigen Hundert bis zu vielen Tausend atomare Masseneinheiten in einer Elektrosprüh-Ionenquelle bei Atmosphärendruck ist weithin bekannt. Die Möglichkeit, sehr große Moleküle, die nicht thermisch verdampfbar sind, zu ionisieren, ist außerordentlich bedeutsam; für die Entwicklung der Elektrosprüh-Ionenquelle gegen Ende der 80er Jahre wurde John Bennett Fenn im Jahr 2002 mit einem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

[0004] Neben der Elektrosprüh-Ionisierung (ESI), die hauptsächlich für Proteine und Peptide eingesetzt wird, haben sich weitere Ionisierungsarten bei Atmosphärendruck (API) entwickelt: die chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck (APCI), die Photoionisierung bei Atmosphärendruck (APPI), und die Laserionisierung bei Atmosphärendruck (APLI).

[0005] Im Gehäuse einer Elektrosprüh-Ionenquelle wird eine hohe Spannung von einigen Kilovolt an eine spitz ausgezogene Sprühkapillare, die Sprühflüssigkeit mit gelösten Analytmolekülen enthält, angelegt: Um die Spitze herum entsteht ein extrem starkes elektrisches Feld, das aus der Sprühflüssigkeit einen feinen Strahl von Flüssigkeit herauszieht, der rasch winzig kleine, hoch geladene Tröpfchen mit Durchmessern in der Größenordnung von hundert Nanometern bis zu wenigen Mikrometern zerfällt. Die Tröpfchen dampfen anschließend ein, wobei überwiegend vielfach geladene Ionen der im Tröpfchen enthaltenen Analytmoleküle übrig bleiben.

[0006] Da die Tröpfchen des Sprühstrahls aus der Sprühkapillare alle sehr stark aufgeladen sind, stoßen sie sich gegenseitig stark ab. Dadurch weitet sich der Sprühnebel sofort nach Bildung der Tröpfchen stark trompetenförmig auf. Durch ein scharf zugeführtes Sprühgas, das auf bis zu etwa 150°C aufgeheizt sein kann, kann das Aufweiten des Sprühnebels vermindert werden. Die bei Anwendung von Sprühgas in dem in Längsrichtung weit ausgedehnten Ionenbildungsraum entstehenden Analytionen werden meist etwa senkrecht dazu durch ein elektrisches Ziefeld herausgezogen und der Einlasskapillare zugeführt. Das gelingt aber nur für einen kleinen Teil der Analytionen, da nur Analytionen aus einem kleinen Teilstück der Länge und der Breite dieses Ionenbildungsraums die Einlasskapillare erreichen.

[0007] Um die Einlasskapillare herum wird in das Ionenquellengehäuse, das in unregelmäßiger Form etwa einen Liter Inhalt hat, weiteres Gas eingeblasen: das Führungsgas für die Analytionen in der Einlasskapillare. Im Elektrosprüh-Ionenquellengehäuse herrschen daher unübersichtliche Verhältnisse in Bezug auf zum Teil sturmartige Gasströmungen (Sprühgas, Führungsgas) und sich kreuzende elektrische Felder (Sprühspannung, Ionenabzugsspannung). Damit ist die Führung der Analytionen durch die turbulenten Gasströmungen zur winzigen Öffnung der Einlasskapillare schwierig; es werden nur wenige der gebildeten Analytionen wirklich zur Einlasskapillare geführt.

[0008] In einer APCI-Ionenquelle für die chemische Ionisierung von Analytsubstanzen bei Atmosphärendruck werden die Reaktantionen für gewöhnlich durch eine Corona-Entladung an der Spitze einer Wolfram-Nadel erzeugt. Die Reaktantionen werden meist aus leicht feuchtem Stickstoff gewonnen, wobei zunächst einige Stickstoffionen erzeugt werden, die aber schnell mit Wassermolekülen reagieren und Wasserkomplexionen verschiedener Art bilden, die dann mit Analytionen unter Protonierung oder Deprotonierung reagieren können. Diese Vorgänge sind dem Fachmann bekannt. Die Analytmoleküle werden aus einem Gaschromatographen oder durch thermisch unterstütztes Versprühen von Tröpf-

chen im Sprühgas mit anschließendem Eindampfen („Thermosprühen“) erzeugt. Heutige APCI-Ionenquellen sind in Gehäusen untergebracht, die denen von Elektrosprüh-Ionenquellen ähnlich sind, so dass sie mit diesen leicht ausgetauscht werden können. Dabei werden auch die Zuführungen für aufgeheizte Sprüh- und Führungsgase und die elektrischen Spannungsversorgungen weitgehend beibehalten. Diese Gehäuse sind für die Einführung der Analytione in die Einlasskapillare zum Ionenspektrometer überwiegend ungünstig, da in ihnen völlig unkontrollierbare Gasströmungen und, beispielsweise durch das elektrische Feld der Corona-Entladung und die erzeugten Entladungsplasmen auch weitgehend unkontrollierbare elektrische Felder herrschen. Außerdem kann nicht gesteuert werden, wie viele der Analytmoleküle ungewollt durch die Corona-Entladung zersetzt werden.

[0009] Ähnliches gilt auch für bisherige APPI-Ionenquellen. Die Photonenstoß-Ionisierung dieser Ionenquellen kann direkt auf Analytmoleküle einwirken, meist aber werden durch den Photonenstoß andere Moleküle ionisiert, die dann erst in Form einer chemischen Ionisierung mit den Analytmolekülen reagieren. Die Analytmoleküle können wieder aus Gaschromatographen stammen oder durch Thermosprühen von Analytlösungen erzeugt werden. Die Anteile direkter oder indirekter Photoionisierung können kaum reproduzierbar kontrolliert werden. Auch in diesen Ionenquellengehäusen herrschen unübersichtliche Gasströmungen, die die Analytione in teils wilden Bahnen transportieren, bevor diese zur Einlasskapillare gelangen.

[0010] Ein relativ junges Ionisierungsverfahren ist die Laser-Ionisierung bei Atmosphärendruck (APLI), in der Analytmoleküle, meist aus Gaschromatographen, durch Mehrphotonenprozesse im Strahl des UV-Lichts aus einem geeigneten Puls laser ionisiert werden. Selbst wenn die Ionisierung nahe an der Eingangsöffnung der Einlasskapillare vorgenommen wird, können nicht alle Analytione eingefangen werden.

[0011] In einer frei in einer Gasumgebung stehenden saugenden Einlasskapillare bildet sich nach anfänglichen Kantenwirbeln ein Stück weit hinter der Eingangsöffnung eine stabil laminare Strömung aus. Die Kantenwirbel führen zu Verlusten von Analytione. Es ist allen diesen Ionenquellen gemein, dass die Analytione aus einem umfänglichen Ionenbildungsraum in diese Einlasskapillare eingeführt werden müssen, was aber nur zu einem sehr kleinen Teil gelingt. Erst wenn es gelingt, die Analytione bis in die laminare Strömung der Einlasskapillare einzuführen, wird ein zufrieden stellend großer Anteil dieser eingebrachten Analytione in das Vakuumsystem des im Vakuum arbeitenden Ionenspektrometers geführt.

[0012] Als Spektrometer in diesem Sinne können beispielsweise Massenspektrometer oder im Vakuum arbeitende Mobilitäts-Spektrometer betrachtet werden. Die Einlasskapillare führt in der Regel in eine erste Stufe eines differentiellen Pumpsystems. In dieser ersten Stufe des Vakuumsystems können die Analytione beispielsweise durch einen so genannten Ionentrichter eingefangen, vom begleitenden Gas getrennt und über weitere Ionenleitsysteme und Pumpstufen dem Ionenspektrometer zugeführt werden. Im Ionenspektrometer werden die Analytione der gewünschten Art von Analyse unterzogen.

[0013] Wenn hier der Begriff „Atmosphärendruck“ verwendet wird, so soll er nicht zu eng ausgelegt werden. Es sollen darunter hier alle Drucke oberhalb von etwa zehn Kilopascal verstanden werden, wenn auch in der Regel der Umgebungsdruck gemeint ist.

[0014] Die Offenlegungsschrift DE 196 08 963 A1 offenbart eine Ionenquelle für die Ionisierung von Analytmolekülen in Gasen bei Atmosphärendruck. Die Analytmoleküle werden in einem Reaktionsrohr ionisiert, in dem Atmosphärendruck herrscht und das gasdicht und strömungstechnisch glatt an eine ins Vakuumsystem eines Massenspektrometers führende Einlasskapillare angeschlossen ist.

Aufgabe der Erfindung

[0015] Es ist die Aufgabe der Erfindung, Verfahren und entsprechende Vorrichtungen bereitzustellen, mit denen gasförmige Analytmoleküle durch verschiedenartige Ionisierungsprozesse unbeeinflusst von elektromagnetischen, gasdynamischen oder chemischen Störungen mit hoher Effizienz an Atmosphärendruck ionisiert und mit denen die Analytione mit hoher Ausbeute durch eine Einlasskapillare in das Vakuumsystem von Ionenspektrometern überführt werden können.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0016] Die Erfindung besteht darin, die gasförmigen Analytmoleküle, die ionisiert werden sollen, in einem Reaktionsrohr zu ionisieren, das an seinem Ende gasdicht und strömungstechnisch glatt in die Einlasskapillare zum Vakuumsystem des Ionenspektrometers übergeht, wobei in dem Reaktionsrohr eine Gasströmung herrscht, die im Wesentlichen durch den Gasfluss in der Einlasskapillare erzeugt wird. Die Gasströmung im Reaktionsrohr wie auch die im Eingangsbereich der Einlasskapillare ist stabil laminar. Durch übliche Einlasskapillaren mit 0,5 Millimeter Innendurchmesser und etwa 15 Zentimeter Länge fließt ungefähr ein Liter Führungsgas pro Minute ins Vakuum. Das Reaktionsrohr kann bei Innendurchmessern zwischen vier und zwölf Millimeter (vorzugsweise acht Millimeter) eine Länge von acht bis dreißig Zentimetern (vorzugsweise 20 Zentimeter) ha-

ben. Ein strömungstechnisch glatter Übergang zur Einlasskapillare wird durch ein konisches Zwischenstück erreicht, das die Laminarität der Strömung auch in diesem Bereich aufrechterhält, so dass im Eingangsbereich der Einlasskapillare keine Kantenwirbel entstehen. Das Reaktionsrohr ist zweckmäßigerweise aus Metall gefertigt, schon um elektromagnetische Störungen fernzuhalten, kann aber prinzipiell aus beliebigem Material bestehen, wenn elektromagnetische Störungen fehlen oder anders ferngehalten werden. Das Reaktionsrohr kann beheizt werden, um eine Kondensation der Analytmoleküle an den Innenwänden zu vermeiden.

[0017] Die gasförmigen Analytmoleküle, die ionisiert werden sollen, können aus beliebigen Quellen stammen, beispielsweise aus einem Gaschromatographen, aus einem primären Reaktionsraum mit gasförmigen Produkten, aus einer Verdampfungsvorrichtung für Flüssigkeiten oder feste Stoffe, oder aus einer Sprüheinrichtung für Flüssigkeiten mit eintrocknenden Tröpfchen. Die Analytmoleküle werden in einem sauberen Führungsgas in den Anfangsbereich des Reaktionsrohrs eingebracht. Als Führungsgas kann insbesondere sauberer Stickstoff, aber auch Helium oder ein beliebiges anderes Gas wie beispielsweise gut gereinigte Luft dienen.

[0018] Eine direkte Ionisierung der Analytmoleküle durch Ein- oder Mehrphotonenionisierung kann sehr effektiv vorgenommen werden, indem ein Laserstrahl mit VUV- oder UV-Strahlung in die Achse eines geraden Reaktionsrohrs eingestrahlt wird. Dabei können Dauerstrichlaser, insbesondere aber gepulste Laser eingesetzt werden. Für die Einstrahlung trägt das Reaktionsrohr an seinem Anfang ein entsprechendes Fenster für das UV-Licht. Das Fenster kann leicht von sauberem Schutzgas umspült werden, um es vor Verschmutzungen zu schützen. Es werden mit dieser Ionisierung Empfindlichkeiten erreicht, die gut zwei Zehnerpotenzen höher liegen als für bisheriges APLI.

[0019] Eine chemische Ionisierung der Analytmoleküle wird durch zusätzlich zu den Analytmolekülen ebenfalls durch ein Führungsgas in das Reaktionsrohr geführte Reaktantionen erzeugt. Dabei kann eine zweite Einführung im Anfangsbereich des Reaktionsrohres verwendet werden, aber auch dieselbe Einführung, die auch für die Analytmoleküle benutzt wird. Bei der Einführung muss für eine gute Durchmischung der beiden Gasströme mit Analytmolekülen und mit Reaktantionen gesorgt werden. Die Durchmischung wird gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung über eine Injektion des Gasflusses mit Analytmolekülen in den Gasfluss mit Reaktantionen bewirkt, beispielsweise durch direkte Injektion aus der chromatographischen Kapillare, oder gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung durch den Einbau von Mischflügeln oder Metallspanwolle. Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung wird die Durchmischung

durch ein stumpfes Aufeinanderprallen zweier Gasströme aus einengenden Düsen bewirkt. Strömen die beiden Gasflüsse laminar nebeneinander her, so können die Reaktantionen auch durch schwache elektrische Felder in den Gasstrom mit Analytmolekülen hineingeführt werden. Statt der Reaktantionen können auch hoch angeregte Neutralteilchen für die Ionisierung der Analytmoleküle eingeführt werden, beispielsweise hoch angeregte Helium-, Stickstoff- oder Wasserstoffatome. Wenn im Folgenden der Begriff „Reaktantionen“ gebraucht wird, sollen die hoch angeregten Neutralteilchen eingeschlossen sein.

[0020] Da die Reaktantionen außerhalb des Reaktionsrohrs erzeugt werden, können hier sowohl die üblichen Erzeugungsverfahren für Reaktantionen eingesetzt werden, aber auch solche, die üblicherweise wegen ihres elektromagnetischen oder chemisch-aggressiven Störpotentials nicht verwendet werden. Die üblichen elektrischen Corona-Entladungen für die Erzeugung von Reaktantionen können beispielsweise durch Glimmentladungen, Flowing-After-Glow-Entladungen, Funkenstrecken, oder sogar Bogenentladungen ergänzt werden, wenn diese geeignete Reaktantionen liefern. Es kann des Weiteren induktiv gekoppeltes Plasma, Laserpulsverdampfung, Elektronenstoß (beispielsweise mit Elektronen aus Betastrahlern) eingesetzt werden. Die Reaktantionen können auch durch Photoionisierung gebildet werden, wobei vermieden wird, dass die Photonen bereits direkt mit den Analytmolekülen reagieren und so zu unkontrollierbaren Mischreaktionen führen.

[0021] Der Vorteil dieser Art von Atmosphärendruck-Ionenquelle besteht in einer stabilen Arbeitsweise, weil der eigentliche Ionisierungsvorgang weder durch elektromagnetische, noch durch gasdynamische, noch durch chemische Störungen beeinflusst wird. Der Vorteil besteht des Weiteren in einer strengen Trennung der Erzeugung von Analytmolekülen und Reaktantionen, und in einer verlustarmen Einführung aller erzeugten Analytionen in die Einlasskapillare.

Kurze Beschreibung der Abbildungen

[0022] Die [Abb. 1](#) zeigt schematisch eine einfachste Ausführungsform dieser Erfindung in Form einer GC-MS-Kopplung mit Ein- oder Mehrphotonenionisierung der Analytmoleküle. Das Reaktionsrohr (2) ist am vorderen Ende durch ein UV-durchlässiges Fenster (1) abgeschlossen und geht am hinteren Ende über ein schräg-konisches Zwischenstück (3) in die Einlasskapillare (4) über, die in das Gehäuse (5) des Vakuumsystems führt. Durch das Vakuum wird durch die Einlasskapillare (4) ein Gasstrom (6) eingesaugt, der im Reaktionsrohr (2) eine stabil laminare Strömung erzeugt. Das Gas im Reaktionsraum, bevorzugt reiner Stickstoff, entstammt größtenteils dem frei ange-

saugten Gasfluss (7), der in die Einlassleitung (8) eines Ringkanals (9) und dann durch radiale Öffnungen in das Reaktionsrohr (2) einfließt. Ein Gaschromatograph (11), der mit einem Gasfluss (12) beschickt wird, liefert durch die Auslasskapillare (13) einen Gasfluss mit Analytmolekülen in das Reaktionsrohr (2), wobei dieser Gasfluss nahe zur Achse des Reaktionsrohrs (2) in die laminare Strömung eingepflegt wird und sich so schnell mit der laminaren Strömung mischt. Zur Ionisierung wird eine gepulste UV-Strahlung (15) aus dem Puls laser (14), beispielsweise einem Nd-YAG-Laser mit Energievervierfachung, über Spiegel (16) und (17) in die Achse des Reaktionsrohrs (2) gelenkt. Der Laserstrahl (15) wird am Ende im konischen Übergangsstück durch Vielfachreflexionen vernichtet. Durch die lange Einwirkungsstrecke des Laserstrahls (15) ist die Ionisierung sehr effektiv. Gegenüber herkömmlichem APLI wird eine mehr als hundertfach größere Empfindlichkeit erreicht.

[0023] [Abb. 2](#) gibt ein Schema einer anderen Anordnung des Reaktionsrohrs (2) wieder, wobei das Reaktionsrohr über einen gekrümmten Konus (18) an die Einlasskapillare (4) angeschlossen ist. Der gekrümmte Konus wirkt für den UV-Laserlichtstrahl (15) wie ein Exponentialhorn zur vollkommenen Strahlungsabsorption. Die laminare Strömung folgt der Krümmung des Konus (18) ohne Störungen, weil sie bei diesen Strömungsgeschwindigkeiten und Durchmessern außerordentlich stabil ist. Der Gaseinstrom (7) ist hier stark gedrosselt und liefert nur ein wenig Schutzgas zum Sauberhalten des UV-Fensters (1). Die beiden Hauptteile (19) und (23) des einströmenden Gases fließen einerseits durch die Kammer (20) zur Erzeugung der Reaktantionen durch eine Corona-Entladung an der Nadel (21), und andererseits durch die Kammer (24) zur Vermischung von Analytmolekülen, die hier in der Verdampfungseinrichtung (25) erzeugt werden, mit dem Führungsgas (23). Die beiden Gasströme (19) und (23) werden bei der Einführung in das Reaktionsrohr (2) durch Düsen beschleunigt und treffen im Reaktionsrohr stumpf aufeinander, wodurch sie sich weitgehend vermischen. – Statt der UV-Strahlung (15) für eine Mehrphotonenionisierung kann übrigens auch eine VUV-Strahlung (29) aus einer VUV-Lampe (28) für eine Einphotonenionisierung verwendet werden, die durch ein genau in die Wand des Reaktionsrohrs (2) eingepasstes Lithiumfluorid-Fenster (27) wegen seiner geringen Reichweite in Stickstoff bei Atmosphärendruck quer zum Reaktionsrohr (2) eingestrahlt wird.

[0024] [Abb. 3](#) zeigt eine GC-MS-Kopplung mit chemischer Ionisierung der aus dem Gaschromatographen (11) über die Ausgangskapillare (13) in das Reaktionsrohr (2) injizierten Analytmoleküle. Da hier keine Photoionisierung zur Anwendung kommen soll, kann das Reaktionsrohr (2) gebogen sein. Es führt über einen ebenfalls gebogenen Konus (18) in die

Einlasskapillare (4), die hier senkrecht zur Zeichnungsebene angeordnet ist. Die Reaktantionen werden hier beispielsweise aus feuchtem Stickstoff (42) in einem Glasrohr (41) durch ein Plasma, das über die Spule (43), die aus dem Sender (40) gespeist wird, induktiv erzeugt. – Damit sich die Reaktantionen im Reaktionsrohr (2) mit den Analytmolekülen mischen, können in die Wand des Reaktionsrohres (2) gasdicht zwei sich gegenüberstehende Elektroden (44) und (45) eingelassen sein, an denen eine niedrige Wechselspannung ein Wechselfeld erzeugt, das die Reaktantionen durch ihre Mobilität mehrfach durch den Stromfaden mit den Analytmolekülen führt und sie mit diesen vermischt.

[0025] In [Abb. 4](#) ist gezeigt, wie die beiden Führungsströme für Reaktantgasen und Analytmoleküle in einer Rohrverzweigung (38) zusammengeführt und durch lockere Metallspanwolle (39) gemischt werden können, bevor sie in das Reaktionsrohr (2) eintreten. Die Analytmoleküle stammen in diesem Beispiel aus einer Mikro-Thermosprüheinrichtung (31), in der ein Flüssigkeitsstrom (32) mit gelösten Analytmolekülen durch ein heißes Sprühgas (33) zu einem Tröpfchenstrahl (34) zerstäubt wird. Die Tröpfchen trocknen im Trocknungsrohr (30) allmählich ein und lassen gasförmige Analytmoleküle zurück. Der Strom an heißem Sprühgas beträgt etwa 500 Milliliter pro Minute und liefert damit etwa die Hälfte des durch das Reaktionsrohr (2) in die Einlasskapillare abfließenden Gasstroms. Die andere Hälfte wird als feuchter Stickstoffstrom (35) durch ein Einlassröhrchen (36) in das Rohr (37) zu einer Corona-Entladung eingelassen, die durch die Coronanadel (21) erzeugt wird.

Bevorzugte Ausführungsformen

[0026] Wie oben schon beschrieben, besteht die Erfindung darin, die gasförmigen Analytmoleküle, die ionisiert werden sollen, in einem Reaktionsrohr zu ionisieren, das an seinem Ende gasdicht und strömungstechnisch glatt in die Einlasskapillare zum Vakuumsystem des Ionenspektrometers übergeht. Die Gasströmung im Reaktionsrohr wird durch den Gasfluss erzeugt, der sich in der Einlasskapillare zwischen dem Druck im Reaktionsrohr, im Wesentlichen Atmosphärendruck, und dem Vakuum einstellt. Unter „strömungstechnisch glatt“ soll hier verstanden werden, dass es keine Ecken und Kanten gibt, an denen Wirbel entstehen können.

[0027] Übliche Einlasskapillaren mit 0,5 Millimeter Innendurchmesser und etwa 15 Zentimeter Länge saugen zwischen Atmosphärendruck und Vakuum etwas weniger als einen Liter Führungsgas pro Minute an. Für ein Reaktionsrohr von acht Millimeter Durchmesser berechnet sich daraus eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,3 Metern pro Sekunde und eine Reynolds-Zahl von $Re \approx 200$,

also weit unter der kritischen Reynolds-Zahl $Re_{krit} \approx 2300$, unterhalb der jede Gasströmung auf jeden Fall laminar sein muss. Solange harte und scharfe Abrisskanten an der Innenoberfläche des Reaktionsrohres vermieden werden, treten auch keine Randwirbel auf. Auch im konischen Übergang herrscht eine streng laminare Strömung, wenn dieser strömungstechnisch glatt gefertigt ist. Durch das konische oder hornförmige Zwischenstück zur Einlasskapillare wird erreicht, dass auch im Eingangsbereich der Einlasskapillare anders als bei üblicherweise freistehenden Kapillaren keine Kantenwirbel entstehen. Damit werden hier Verluste an Analytionen vermieden, die bei freistehenden Einlasskapillaren auftreten, weil durch die Kantenwirbel ein Teil der Analytionen an die Innenoberfläche der Einlasskapillare gespült werden.

[0028] Das Reaktionsrohr kann beispielsweise einen Innendurchmesser zwischen vier und zwölf Millimetern und eine Länge von acht bis dreißig Zentimetern haben. Das Reaktionsrohr ist zweckmäßigerweise aus Metall gefertigt, schon um elektromagnetische Störungen fernzuhalten, kann aber prinzipiell aus beliebigem Material bestehen, wenn elektromagnetische Störungen fehlen oder anders ferngehalten werden. Das Reaktionsrohr kann auf Temperaturen bis zu einigen Hundert Grad Celsius aufgeheizt werden, um eine Kondensation der Analytmoleküle an den Innenwänden zu vermeiden.

[0029] In [Abb. 1](#) ist schematisch eine besonders einfache Ausführungsform der Erfindung wiedergegeben, in Form einer Ionenquelle, die auf eine Mehrphotonenionisierung von aromatischen Substanzen aus einem Gaschromatographen ausgerichtet ist. Die Ionenquelle koppelt den Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer (GC-MS). Das Reaktionsrohr (2) geht am hinteren Ende über ein hornförmiges Zwischenstück (3) strömungstechnisch glatt in die Einlasskapillare (4) über, die in das Gehäuse (5) des Vakuumsystems führt. Durch das Vakuum der ersten Pumpstufe des Massenspektrometers wird ein Gasstrom (6) durch die Einlasskapillare eingesaugt, der im Reaktionsrohr (2) eine stabil laminare Strömung aufbaut. Das aus dem Reaktionsraum abfließende Gas wird durch den Gasfluss (7) nachgeliefert, der bevorzugt aus reinem Stickstoff besteht. Dieser Gasfluss (7) führt über die Einlassleitung (8) in einen Ringkanal (9), aus dem das Gas durch radiale Öffnungen in das Reaktionsrohr (2) einfließt.

[0030] Das Zwischenstück (3) braucht nicht so hornförmig ausgeführt sein, wie es in [Abb. 1](#) dargestellt ist. Es genügt für den einfachsten Fall bereits ein gerader oder auch leicht schiefer Konus, um den strömungstechnisch glatten Übergang zu erzielen.

[0031] Die Analytmoleküle, die ionisiert werden sollen, werden vom Gaschromatographen (11) geliefert, der primär mit einem Gasfluss (12) beschickt wird,

der beträchtlich kleiner ist als der durch die Einlasskapillare ins Vakuum abfließende Gasstrom. Die Analytmoleküle werden durch die geheizte Auslasskapillare (13) des Gaschromatographen (11) in die laminare Gasströmung im Reaktionsrohr (2) eingepflegt, und zwar nahe zur Achse des Reaktionsrohrs (2) so dass sich die Analytmoleküle in die laminare Strömung mischen können. Es ist dabei vorteilhaft, wenn sie weitgehend im Zentrum der laminaren Strömung verbleiben. Es werde hier angenommen, dass das Reaktionsrohr (2) einen Innendurchmesser von acht Millimetern und eine Länge von zwanzig Zentimetern hat. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit beträgt dann ungefähr 0,3 Meter pro Sekunde; die Strömungsgeschwindigkeit in der Achse etwa 0,6 Meter pro Sekunde. Die Mindestverweildauer eines Analytmoleküls, das in der Achse geführt wird, beträgt etwa 300 Millisekunden.

[0032] Zur Ionisierung wird eine gepulste UV-Strahlung (15), beispielsweise aus einem 200-Hz Nd-YAG-Pulslaser (14) mit Energievervierfachung, über die Spiegel (16) und (17) durch das UV-durchlässige Fenster (1) in die Achse des Reaktionsrohrs (2) eingestrahlt. Damit ist für aromatische Substanzen eine Mehrphotonenionisierung mit hohem Wirkungsquerschnitt möglich. Die Laserstrahlung wird auf einen Durchmesser von etwa einem Millimeter eingestellt. Während der Mindestverweildauer eines Analytmoleküls passieren also etwa 60 Laserlichtpulse das Reaktionsrohr (2). Daraus ergibt sich eine hohe Ionisierungswahrscheinlichkeit für alle aromatischen Analytmoleküle. Der Laserstrahl (15) wird am Ende im konischen Übergangsstück durch Vielfach-Reflexionen vernichtet, wobei eine absorbierende Innenoberfläche im konischen Übergangsstück vorteilhaft ist.

[0033] Beim Aufprall des Laserlichtstrahls auf die Innenoberfläche des konischen Zwischenstücks (3) werden Photoelektronen gebildet, die als diffuse Wolke eine Weile im konischen Zwischenstück (3) verbleiben. Sollten sich diese Elektronen als störend erweisen (etwa durch Neutralisierung von Analytionen), so können sie jeweils in kurzer Zeit entfernt werden. Dazu kann beispielsweise das Zwischenstück (3) aus zwei Halbschalen aufgebaut werden, die gegeneinander isoliert zusammengesetzt werden. Durch eine Spannung von etwa 20 Volt, die durch die Laserpulse getriggert für etwa 10 Mikrosekunden an die Halbschalen angelegt wird, können die Elektronen abgesaugt werden. Ein Aufbau des konischen Zwischenstücks aus Halbschalen ist auch aus fertigungstechnischen Gründen günstig.

[0034] Durch die lange Einwirkungsstrecke des Laserstrahls (15) auf die Analytmoleküle ist die Ionisierung sehr effektiv. Gegenüber herkömmlichem APLI wird eine mehr als hundertfach größere Empfindlichkeit erreicht.

[0035] Durch die Wahl anderer Laser können auch andere Substanzen ionisiert werden. Mehrphotonenionisierungen brauchen UV-Pulslaser mit hoher Energiedichte.

[0036] Die gasförmigen Analytmoleküle, die ionisiert werden sollen, müssen aber nicht von einem Gaschromatographen geliefert werden, sondern können aus beliebigen Quellen stammen. So können beispielsweise gasförmige Produkte untersucht werden, die in primären Reaktionsräumen beliebiger Art erzeugt werden. Die Analytmoleküle können aus Verdampfungsvorrichtungen für Flüssigkeiten oder feste Stoffe stammen, beispielsweise einfach aus geheizten Behältern. Es können feste Proben auf Probenträgern durch Laserpulsstrahlen verdampft werden. Die Analytmoleküle können aus eintrocknenden Tröpfchen einer Thermosprüheinrichtung für Flüssigkeiten stammen. Dem Fachmann sind hier viele Arten der Erzeugung von gasförmig vorliegenden Analytmolekülen bekannt. Die Analytmoleküle können in einem sauberen Führungsgas durch eine seitliche Einführung in den Anfangsbereich des Reaktionsrohrs eingebracht werden. Als Führungsgas kann insbesondere sauberer Stickstoff, aber auch Helium oder ein beliebiges anderes Gas wie beispielsweise gut gereinigte Luft dienen.

[0037] Die Ionisierung der Analytmoleküle muss auch nicht durch Photoionisierung erfolgen, sondern kann auch durch chemische Ionisierung bewirkt werden. Auch diese Art der Ionisierung ist dem Fachmann bekannt und wird hier nicht weiter beschrieben. Zur chemischen Ionisierung der Analytmoleküle sind Reaktantionen notwendig, die eigens dafür hergestellt und durch ein Führungsgas in das Reaktionsrohr eingeführt werden müssen. Dabei kann eine zweite Einführung im Anfangsbereich des Reaktionsrohres verwendet werden, aber auch dieselbe Einführung, die auch für die Analytmoleküle benutzt wird. Bei der Einführung ist für eine gute Durchmischung der Gasströme mit Analytmolekülen und Reaktantionen zu sorgen.

[0038] Da die Reaktantionen außerhalb des Reaktionsrohrs erzeugt werden, können hier sowohl die üblichen Erzeugungsverfahren für Reaktantionen eingesetzt werden, aber auch solche, die üblicherweise wegen ihres elektromagnetischen oder chemisch-aggressiven Störpotentials nicht verwendet werden. Die üblichen elektrischen Corona-Entladungen für die Erzeugung von Reaktantionen können beispielsweise durch Glimmentladungen, Flowing-After-Glow-Entladungen, Funkenstrecken, oder sogar Bogenentladungen ergänzt werden, wenn diese geeignete Reaktantionen liefern. Es kann des Weiteren induktiv gekoppeltes Plasma, ionisierende Laserpulsverdampfung, oder Elektronenstoß (beispielsweise mit Elektronen aus Betastrahlern) eingesetzt werden. Die Reaktantionen können auch durch Photoionisie-

rung gebildet werden, wobei durch die Erfindung vermieden wird, dass die Photonen bereits direkt mit den Analytmolekülen reagieren und so zu unkontrollierbaren Mischreaktionen führen.

[0039] Ein Beispiel für eine Ionenquelle, die wahlweise auch mit chemischer Ionisierung arbeiten kann, ist in [Abb. 2](#) wiedergegeben. In diesem Beispiel ist das Reaktionsrohr (2) etwas anders an die Einlasskapillare (4) angeschlossen als in [Abb. 1](#), nämlich über ein gekrümmtes Horn (18). Dieses gekrümmte Horn wirkt einerseits für den gegebenenfalls benutzten Laserlichtstrahl (15) wie ein Exponentialhorn zur vollkommenen Strahlungsabsorption und erlaubt andererseits eine kompaktere Bauform der Ionenquelle. Die laminare Strömung folgt der Krümmung des Horns (18) ohne Störungen, weil sie bei diesen Strömungsgeschwindigkeiten und Durchmessern außerordentlich stabil ist. Um die Elektronen abzusaugen, kann auch dieses Horn aus zwei Halbschalen gefertigt sein, die isoliert zueinander montiert werden und mit kurzen Pulsen einer Gleichspannung beschickt werden können. Auch hier ist der Aufbau aus Halbschalen fertigungstechnisch günstig, zumal die Innenoberflächen gut glatt und poliert sein sollten.

[0040] Der Gaseinstrom (7) ist hier stark gedrosselt und liefert nur ein wenig Schutzgas zum Sauerhalten des UV-Fensters (1). Das Fenster wird nur dann verwendet, wenn eine direkte Photoionisierung der Analytsubstanzen durch Laserstrahlen gewünscht wird.

[0041] Statt der UV-Laserstrahlung (15) für eine Mehrphotonenionisierung kann übrigens auch eine VUV-Strahlung (29), hier aus einer VUV-Lampe (28), für eine Einphotonenionisierung verwendet werden. Es ist zweckmäßig, diese VUV-Strahlung quer zum Reaktionsrohr (2) einzustrahlen, da sie in Stickstoff bei Atmosphärendruck eine nur sehr geringe Reichweite hat. Sie wird hier durch ein genau in die Wand des Reaktionsrohrs (2) eingepasstes Lithiumfluorid-Fenster (27) eingestrahlt.

[0042] Der Gasstrom (19), der etwa eine Hälfte des gesamten Gasstroms ausmacht, besteht aus leicht feuchtem Stickstoff und fließt durch die Kammer (20) zur Erzeugung der Reaktantionen durch eine Corona-Entladung an der angespitzten Nadel (21). Die andere Hälfte (23) des Gasstroms strömt durch die Kammer (24) und wird mit Analytmolekülen vermischt, die hier in einer Verdampfungseinrichtung (25) erzeugt werden. Die beiden Gasströme aus den Kammern (20) und (24) werden bei der Einführung in das Reaktionsrohr (2) durch Düsen (22) und (26) beschleunigt und treffen im Reaktionsrohr stumpf aufeinander, wodurch sie sich durch Verwirbelungen weitgehend homogen vermischen („gasdynamische Durchmischung“).

[0043] Es soll hier betont werden, dass die genannten Verfahren zur Erzeugung der Gasmoleküle und Reaktantionen nur Beispiele sind. Dem Fachmann sind hier viele andere Verfahren bekannt. Über diese bekannten Verfahren hinaus erlaubt aber diese Erfindung auch die Anwendung von solchen Verfahren, die wegen ihres elektromagnetischen oder chemischen Störpotentials bisher nicht zur Anwendung kommen konnten.

[0044] So ist in [Abb. 3](#) eine Erzeugung der Reaktantionen durch ein induktiv gekoppeltes Plasma gezeigt. Solch ein induktiv gekoppeltes Plasma wurde in der Massenspektrometrie bisher nur dann eingesetzt, wenn Analytsubstanzen für eine Elementaranalyse bis zu ihren Atomen zersetzt werden sollten. Dabei wurden jedoch auch jeweils ungewöhnliche Reaktantionen erzeugt, wie beispielsweise Argonhydridionen, also protoniertes Argon. Es müssen bei der Anwendung einer solchen Plasmaionenquelle nicht gerade diese ungewöhnlichen Reaktantionen verwendet werden, es können auch die in extrem hoher Anzahl gebildeten Wasserkomplexionen verwendet werden, um die Analytmoleküle chemisch zu ionisieren.

[0045] In [Abb. 3](#) ist aber auch gezeigt, dass das Reaktionsrohr (2) für die Ionisierung der Analytmoleküle nicht gerade sein muss, sondern wegen der hochstabilen laminaren Strömung auch gebogen sein kann, wenn keine direkte Photoionisierung zur Anwendung kommen soll. In der [Abb. 3](#) stammen die Analytmoleküle wiederum aus einem Gaschromatographen (11); sie werden auch hier durch die Auslasskapillare (13) des Gaschromatographen (11) zentral in die laminare Gasströmung im Reaktionsrohr (2) eingespritzt. Die Gasströmung aus dem Gaschromatographen bildet sehr schnell einen laminaren Stromfaden aus, der die Analytmoleküle führt und sich nur wenig mit dem Hauptgasstrom vermischt. Bei einer langen Strecke durch das Reaktionsrohr (2) diffundieren aber genügend Reaktantionen aus dem Hauptgasstrom in diesen Stromfaden ein, um die Analytationen in hoher Ausbeute zu ionisieren.

[0046] Ist die Reaktionsstrecke nicht lang genug für eine genügend starke Diffusion der Reaktantionen, so können diese durch ihre Mobilität auch elektrisch durch den Stromfaden mit Analytmolekülen geführt werden. In [Abb. 3](#) sind zu diesem Zweck zwei Elektroden (44) und (45) einander gegenüberstehend gasdicht, aber isoliert in die Wand des Reaktionsrohres (2) eingelassen. Die beiden Phasen einer schwachen Wechselspannung an diesen Elektroden erzeugen ein schwaches elektrisches Wechselfeld, das die Reaktantionen mehrfach durch den Stromfaden mit den Analytmolekülen schickt und sie mit diesen vermischt zurücklässt („elektrische Durchmischung“).

[0047] Ist es notwendig, zwei Gasflüsse mit Reaktantionen und Analytmolekülen aus getrennten Kam-

mern zusammenzuführen, so kann die Durchmischung durch ein stumpfes Aufeinanderprallen zweier Gasströme aus einengenden Düsen gasdynamisch wie in [Abb. 2](#), durch eine elektrische Durchmischung ähnlich der aus [Abb. 3](#), oder durch den Einbau von Mischflügeln oder Metallspanwolle erzielt werden. Eine solche mechanische Durchmischung durch Metallspanwolle ist in [Abb. 4](#) gezeigt, in der Reaktantionen und Analytmoleküle aus zwei verschiedenen Rohren (30) und (37) in einem Verzweigungsstück (38) zusammengeführt werden. Da die laminaren Strömungen im Reaktionsrohr (2) weitgehend getrennt nebeneinander her laufen würden, werden sie hier durch die Stahlwolle (39) unter leichten Verlusten an Reaktantionen vermischt. Statt der Stahlwolle können hier auch geeignet geformte Mischflügel eingesetzt werden, an deren scharfe Kanten eine Verwirbelung der Gase eintritt. Die Reaktantionen werden hier, wie schon in [Abb. 2](#), aus leicht feuchtem Stickstoff (35) durch eine Corona-Entladung an einer angespitzten Nadel (21) erzeugt. Auch bei nebeneinander her laufenden laminaren Gasströmungen mit Analytmolekülen einerseits und Reaktantionen andererseits können die Reaktantionen durch ein schwaches elektrisches Feld, das durch eine oder zwei Wandeletroden gebildet wird, in die Gasströmung mit Analytmolekülen hineingezogen werden.

[0048] In [Abb. 4](#) ist schematisch auch ein weiteres Beispiel für eine Erzeugung gasförmiger Analytmoleküle gezeigt, eine Erzeugungsart, die besonders für Analytsubstanzen geeignet ist, die sich nicht thermisch unzersetzt verdampfen lassen. Es handelt sich hier um miniaturisiertes Thermosprühen. Ein geringer Flüssigkeitsstrom (32) mit gelösten Analytmolekülen wird durch ein scharfkonzentrisch dazu eingeblasenes, stark erhitztes Sprühgas (33) zu einem feinen Tröpfchenstrahl (24) zerstäubt. Die Tröpfchen dampfen auf dem Wege zur Verzweigung (38) in der geheizten Kammer (30) vollständig ein und lassen freie, gasförmige Analytmoleküle zurück.

[0049] Diese Beispiele wurden hier gebracht, um zu verdeutlichen, dass für die Erfindung viele Arten der Erzeugung von Gasströmen mit gasförmigen Analytmolekülen oder mit Reaktantionen zur Anwendung kommen können. Der einschlägige Fachmann kennt weitere Verfahren.

[0050] Statt der Reaktantionen können übrigens auch hoch angeregte Neutralteilchen für die Ionisierung der Analytmoleküle eingeführt werden, beispielsweise hoch angeregte Helium-, Stickstoff- oder Wasserstoffatome. Die Mechanismen dieser Art von Ionisierung sind nicht abschließend geklärt. Wenn immer der Begriff „Reaktantionen“ gebraucht wurde, sollen die hoch angeregten Neutralteilchen eingeschlossen sein. Diese können alle Funktionen der

Reaktantionen erfüllen, nur die elektrische Durchmischung entfällt.

[0051] Die Vorteile der Atmosphärendruck-Ionenquellen, die auf dieser Erfindung basieren, sind vielfältig. Einerseits bieten sie eine stabile Arbeitsweise, weil der eigentliche Ionisierungsvorgang weder durch elektromagnetische, noch durch gasdynamische, noch durch chemische Einflüsse gestört werden kann. Für chemische Ionisierung bieten sie eine strenge Trennung der Erzeugung von Analytmolekülen und von Reaktantionen. Für direkte Photoionisierung durch Laserstrahlung bieten sie eine ungewöhnlich hohe Ausbeute an Analytionen. Und schließlich werden alle im erfindungsgemäßen Reaktionsrohr gebildeten Analytionen mit einer hohen Überführungsrate ins Vakuum des Ionenanalysators geleitet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Analytionen aus gasförmigen Analytmolekülen in Gasen bei Atmosphärendruck, wobei die Analytionen in einem Gasstrom durch eine Einlasskapillare einem Ionenspektrometer im Vakuum zugeführt werden, bei dem die Analytmoleküle in einem Reaktionsrohr ionisiert werden, das gasdicht und strömungstechnisch glatt in die Einlasskapillare übergeht, und in dem eine Gasströmung herrscht, die durch den Gasstrom der Einlasskapillare erzeugt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein erster Gasfluss, der ein Führungsgas enthält, frei in das Reaktionsrohr eingesaugt wird, und ein weiterer Gasfluss, der Analytmoleküle enthält, an einem Ort mit laminarer Strömung zentral in den ersten Gasfluss eingespritzt oder eingepflegt wird, wobei das aus dem Reaktionsrohr abfließende Gas größtenteils durch den ersten Gasfluss nachgeliefert wird.

2. Verfahren zur Erzeugung von Analytionen aus gasförmigen Analytmolekülen in Gasen bei Atmosphärendruck, wobei die Analytionen in einem Gasstrom durch eine Einlasskapillare einem Ionenspektrometer im Vakuum zugeführt werden, bei dem die Analytmoleküle in einem Reaktionsrohr ionisiert werden, das gasdicht und strömungstechnisch glatt in die Einlasskapillare übergeht, und in dem eine Gasströmung herrscht, die durch den Gasstrom der Einlasskapillare erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gasfluss, in dem Reaktantionen erzeugt wurden, und ein weiterer Gasfluss, dem Analytmoleküle beigemischt sind, derart in das Reaktionsrohr eingeführt werden, dass sie stumpf aufeinander prallen, wodurch sie sich weitgehend vermischen.

3. Verfahren zur Erzeugung von Analytionen aus gasförmigen Analytmolekülen in Gasen bei Atmosphärendruck, wobei die Analytionen in einem Gasstrom durch eine Einlasskapillare einem Ionenspektrometer im Vakuum zugeführt werden, bei dem die

Analytmoleküle in einem Reaktionsrohr ionisiert werden, das gasdicht und strömungstechnisch glatt in die Einlasskapillare übergeht, und in dem eine Gasströmung herrscht, die durch den Gasstrom der Einlasskapillare erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass über zwei Öffnungen einer Verzweigung ein Gasfluss, der Reaktantionen enthält, und ein Gasfluss, der Analytmoleküle enthält, zusammengeführt und mittels Stahlwolle oder Mischflügeln vermischt werden und dann in das Reaktionsrohr eintreten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ionisierung durch Photoionisierung vorgenommen wird, indem UV-Licht in das Reaktionsrohr eingestrahlt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu den Analytmolekülen auch Reaktantionen für eine chemische Ionisierung der Analytmoleküle in das Reaktionsrohr eingebracht werden.

6. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktantionen außerhalb des Reaktionsrohrs durch elektrische Entladungen, durch induktiv gekoppeltes Plasma, durch ionisierende Laserpulsverdampfung, durch Elektronenstoß oder durch Photoionisierung gebildet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Analytmoleküle und Reaktantionen elektrisch durchmischt werden.

8. Ionenquelle für die Ionisierung von Analytmolekülen in Gasen bei Atmosphärendruck und für die Lieferung von Analytionen durch eine Einlasskapillare ins Vakuumsystem eines Ionenspektrometers, wobei für die Ionisierung der Analytmoleküle ein Reaktionsrohr vorhanden ist, in dem etwa Atmosphärendruck herrscht, und das Reaktionsrohr gasdicht und strömungstechnisch glatt an die Einlasskapillare angeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsrohr eine erste Öffnung für die Einführung eines Gasflusses, der ein Führungsgas enthält, und eine zweite Öffnung, durch die eine Kapillare zur zentralen Injektion eines weiteren, Analytmoleküle enthaltenden Gasflusses in das Reaktionsrohr geführt ist, aufweist, wobei der die Analytmoleküle enthaltende Gasfluss an einem Ort mit laminarer Strömung in den das Führungsgas enthaltenden Gasfluss eingepflegt oder eingespritzt wird.

9. Ionenquelle für die Ionisierung von Analytmolekülen in Gasen bei Atmosphärendruck und für die Lieferung von Analytionen durch eine Einlasskapillare ins Vakuumsystem eines Ionenspektrometers, wobei für die Ionisierung der Analytmoleküle ein Reaktionsrohr vorhanden ist, in dem etwa Atmosphärendruck herrscht, und das Reaktionsrohr gasdicht und strömungstechnisch glatt an die Einlasskapillare an-

geschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsrohr eine erste Öffnung für die Einführung eines Gasflusses, der Reaktantionen enthält, wobei die Reaktantionen in einer der ersten Öffnung vorgelagerten Kammer aus dem ersten Gasfluss erzeugt werden, und eine zweite Öffnung für die Einführung eines weiteren Gasflusses, der Analytmoleküle enthält, wobei die Analytmoleküle dem zweiten Gasfluss in einer der zweiten Öffnung vorgelagerten Kammer beigemischt werden, aufweist, wobei die Öffnungen derart angeordnet sind, dass die Gasflüsse beim Einführen zur weitgehenden Vermischung stumpf aufeinander prallen.

10. Ionenquelle für die Ionisierung von Analytmolekülen in Gasen bei Atmosphärendruck und für die Lieferung von Analytionen durch eine Einlasskapillare ins Vakuumsystem eines Ionenspektrometers, wobei für die Ionisierung der Analytmoleküle ein Reaktionsrohr vorhanden ist, in dem etwa Atmosphärendruck herrscht, und das Reaktionsrohr gasdicht und strömungstechnisch glatt an die Einlasskapillare angeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsrohr eingangsseitig eine Verzweigung mit zwei Öffnungen aufweist, durch die ein Gasfluss, der Reaktantionen enthält, und ein weiterer Gasfluss, der Analytmoleküle enthält, zusammengeführt und mittels Stahlwolle oder Mischflügeln vermischt werden, bevor sie in das Reaktionsrohr eintreten.

11. Ionenquelle nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsrohr am hinteren Ende über ein konisches Zwischenstück oder einen gekrümmten Konus in die Einlasskapillare übergeht.

12. Ionenquelle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Zwischenstück aus zwei gegeneinander isoliert zusammengesetzten Halbschalen aufgebaut ist, an welche eine Spannung zum Absaugen von Photoelektronen anlegbar ist.

13. Ionenquelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsrohr ein Fenster enthält, und dass eine UV-Lichtquelle vorhanden ist, deren Strahlung durch das Fenster in das Reaktionsrohr eingestrahlt wird.

14. Ionenquelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Ionisierungseinrichtungen, die Reaktantionen erzeugen, und Einrichtungen zur Führung der Reaktantionen in das Reaktionsrohr vorhanden sind.

15. Ionenquelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass für die Durchmischung von Reaktantionen und Analytmolekülen elektrische Mischvorrichtungen vorhanden sind.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

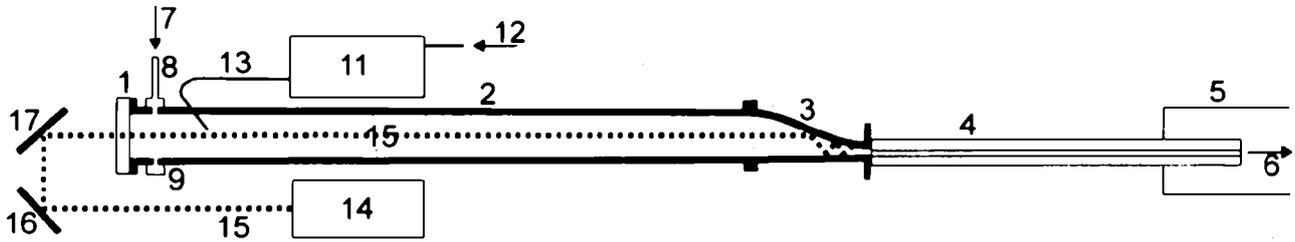


Abbildung 1

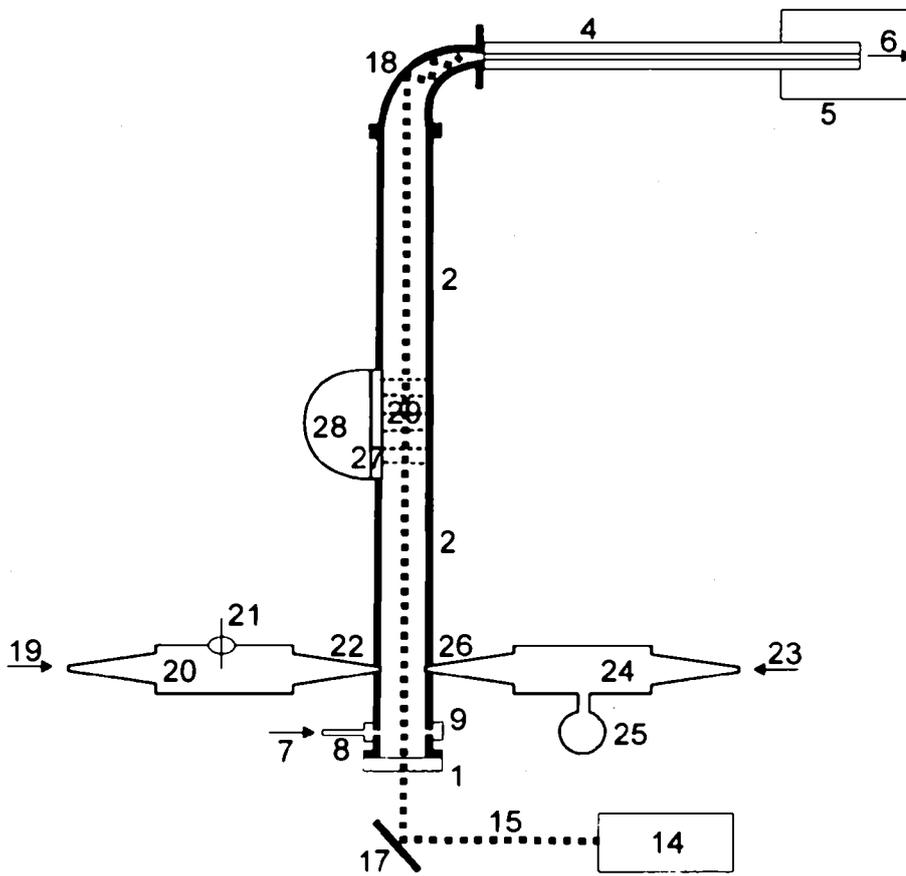


Abbildung 2

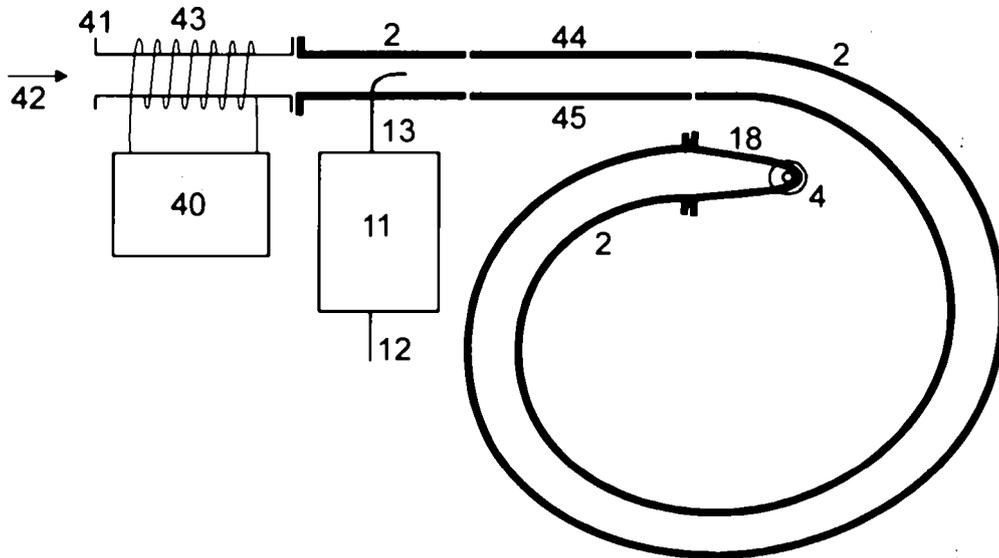


Abbildung 3

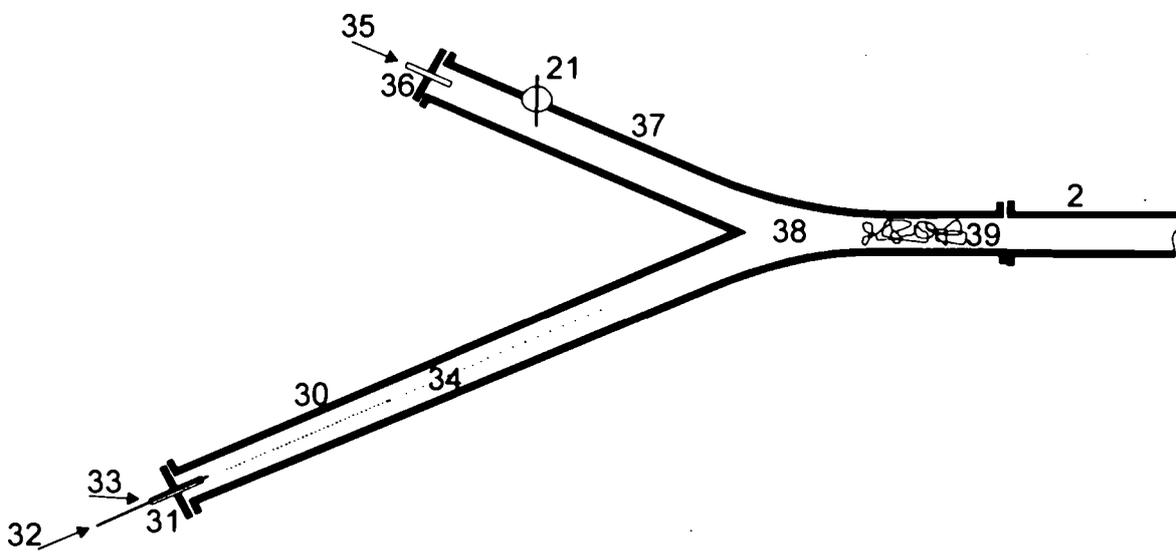


Abbildung 4