



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 19 130 B3** 2004.09.09

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 19 130.5**
(22) Anmeldetag: **28.04.2003**
(43) Offenlegungstag: –
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **09.09.2004**

(51) Int Cl.7: **G01N 30/72**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

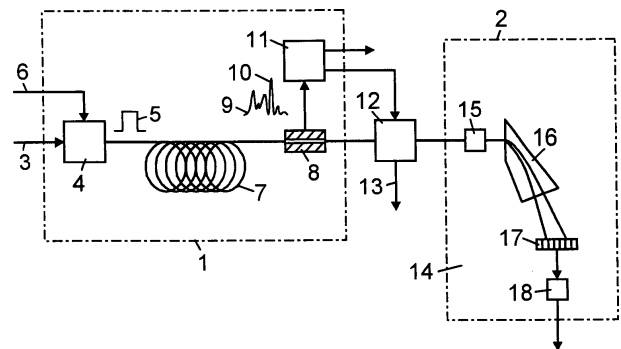
(71) Patentinhaber:
Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:
**Müller, Friedhelm, 76351 Linkenheim-Hochstetten,
DE; Diedrich, Frank, Dr., 76229 Karlsruhe, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE-PS 15 98 568
Analytical Chemistry 63 (1991) S. 1091-1097;

(54) Bezeichnung: **Gaschromatograph mit nachgeordnetem Massenspektrometer und Verfahren zur gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse eines Stoffgemischs**

(57) Zusammenfassung: Um bei einem Gaschromatographen (1) mit einer Trenneinrichtung (7) und einem nachgeordneten Massenspektrometer (2) die Analyse von gaschromatographisch getrennten Stoffen zu optimieren, ist zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und einem steuerbaren Einlassventil (12) des Massenspektrometers (2) inline ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender Detektor (8) angeordnet; eine dem Detektor nachgeordnete Auswerteeinrichtung (11) wertet die Detektorsignale aus und steuert in Abhängigkeit davon das Einlassventil (12) zur Einleitung vorgegebbarer Stoffe in das Massenspektrometer (2) an.



Beschreibung**Aufgabenstellung**

Stand der Technik

[0001] Gaschromatograph mit nachgeordnetem Massenspektrometer und Verfahren zur gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse eines Stoffgemischs

[0002] Bei der gaschromatographischen Analyse eines Stoffgemischs wird dieses zusammen mit einem Trägergas durch eine chromatographische Trenneinrichtung geleitet, in denen die Stoffe des Stoffgemischs aufgrund unterschiedlicher Retentionszeiten getrennt werden und daher nacheinander am Ausgang der Trenneinrichtung erscheinen. Für die Detektion der getrennten Stoffe stehen unterschiedliche Detektoren, wie z. B. Wärmeleitfähigkeitsdetektoren oder Flammenionisationsdetektoren, zur Verfügung. Die Verwendung eines Massenspektrometers als Detektor ermöglicht zusätzlich zu der Detektion der chromatographisch getrennten Stoffe auch noch die Differenzierung von Stoffen mit gleichen Retentionszeiten aber unterschiedlichen Massen. Da die massenspektrometrische Analyse von Stoffen im Vakuum erfolgt, ist die Anwesenheit des zusammen mit den getrennten Stoffen aus dem Gaschromatographen kommenden Trägergases unerwünscht. Das Massenspektrometer wird daher über ein steuerbares Einlassventil an den Ausgang der Trenneinrichtung angeschlossen, welches nur bedarfsweise, das heißt bei Ankunft der getrennten Stoffe, geöffnet wird, wobei im Übrigen das Trägergas ausgeschleust wird (DE 1598568). Es ist zwar möglich, in dem ausgeschleusten Trägergas die Ankunft des getrennten Stoffgemischs zu detektieren und in Abhängigkeit davon das Einlassventil zu öffnen, jedoch geht dabei ein Teil der getrennten Stoffe, nämlich die anfänglich mit dem Trägergas ausgeschleusten Stoffe, für die massenspektrometrische Analyse verloren. Die Steuerung der Zuführung von getrennten Stoffen zu dem Massenspektrometer kann daher nur relativ grob unter Einhaltung von Sicherheitszeiten erfolgen, so dass eine nicht unerhebliche Trägergasmenge in das Massenspektrometer gelangt und eine dementsprechend hohe Pumpleistung zur Erzeugung des notwendigen Vakuums erforderlich ist.

[0003] In „Analytical Chemistry“, Bd. 63, Nr. 11, 1. Juni 1991, Seiten 1091 bis 1097 ist auf Seite 1092 ein Flüssigkeitschromatograph mit nachgeordnetem Massenspektrometer beschrieben, wobei zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung des Chromatographen und dem Massenspektrometer in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender KV-Detektor angeordnet ist. Durch einen Splitter vor der Trenneinrichtung wird der Durchfluss in der Trenneinrichtung so sehr reduziert, dass die Trenneinrichtung über dem Detektor unmittelbar an das Massenspektrometer angeschlossen werden kann.

[0004] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die massenspektrometrische Analyse von gaschromatographisch getrennten Stoffen zu optimieren.

[0005] Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe durch einen Gaschromatographen mit einem nachgeordneten Massenspektrometer gelöst, das über ein steuerbares Einlassventil an dem Ausgang einer die Stoffe eines sie durchlaufenden Stoffgemischs trennenden Trenneinrichtung des Gaschromatographen angeschlossen ist, wobei zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung und dem Einlassventil in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender Detektor angeordnet ist und dem Detektor eine Auswerteinrichtung nachgeordnet ist, die von dem Detektor erzeugte Detektorsignale auswertet und in Abhängigkeit davon das Einlassventil zur Einleitung vorgegebener Stoffe in das Massenspektrometer ansteuert.

[0006] Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zur gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse eines Stoffgemischs, welches zur Trennung der in ihm enthaltenen Stoffe mittels eines Trägergases durch eine Trenneinrichtung geleitet wird, an deren Ausgang die dort ankommenden getrennten Stoffe zur quantitativen Bestimmung über ein steuerbares Einlassventil in ein Massenspektrometer eingeleitet werden, wobei die getrennten Stoffe durch einen in-line zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung und dem Einlassventil angeordneten Detektor detektiert werden und in Abhängigkeit von der Detektion das Einlassventil zur Einleitung vorgegebener Stoffe in das Massenspektrometer angesteuert wird.

[0007] Die am Ausgang der Trenneinrichtung erscheinenden getrennten Stoffe werden in-line und zerstörungsfrei detektiert, wobei nur diejenigen Stoffe an das Spektrometer weitergeleitet werden, die für eine weitere massenspektrometrische Analyse ausgewählt worden sind. Aufgrund der Geschwindigkeit des Trägergasstromes ist die Laufzeit der Stoffe von dem Detektor zu dem Einlassventil des Massenspektrometers bekannt, so dass die Stoffe sehr selektiv in das Massenspektrometer überführt werden können und daher die in das Massenspektrometer gelangende Trägergasmenge minimal ist. Dementsprechend gering kann daher die Pumpleistung zur Erzeugung des Vakuums in dem Massenspektrometer sein, so dass sehr kleine Pumpen, z. B. Iongetterpumpen, zum Einsatz kommen können. Daraus resultieren Vorteile in Bezug auf Kosten, Lebensdauer, Wartungsbedarf und Stromaufnahme. Ferner beschränkt sich der Umfang der Messsignalauswertung in dem Massenspektrometer nur noch auf die ihm selektiv zugeführten Stoffe, so dass seine Elektronik und Software billiger und leistungsfähiger (schneller) ausgestaltet werden kann.

[0008] Stoffe, die nicht für die massenspektrometri-

sche Analyse ausgewählt werden, können bei Bedarf dennoch durch den in-line Detektor und die nachgeordnete Auswerteeinrichtung analysiert werden.

[0009] Für den Detektor kommen nur Detektoren in Frage, die das Stoffgemisch nicht zerstören, also beispielsweise ein geeigneter Wärmeleitfähigkeitsdetektor, optischer Detektor oder mit akustischen Oberflächenwellen arbeitender Detektor. Um die von der Trenneinrichtung erbrachte Trennleistung nicht nachträglich zu beeinträchtigen, ist dabei der von dem Stoffgemisch durchströmte Messpfad des Detektors vorzugsweise in der Weise ausgebildet, dass seine Querschnittsabmessungen zumindest annähernd den Querschnittsabmessungen der Trenneinrichtung entsprechen.

[0010] Entsprechend einer bevorzugten Ausbildung des erfindungsgemäßen Gaschromatographen-Massenspektrometers besteht der Detektor aus einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit in einer Brückenschaltung angeordneten Heizwiderständen, von denen zwei in den beiden unterschiedlichen Brückenhälften einander diagonal gegenüberliegende Heizwiderstände in dem Messpfad angeordnet sind; die beiden anderen Heizwiderstände liegen dann in einem beispielsweise von dem Trägergas durchströmten Referenzpfad.

Ausführungsbeispiel

[0011] Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird im Folgenden auf die Figuren der Zeichnung Bezug genommen; im Einzelnen zeigen

[0012] **Fig. 1** ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Gaschromatographen-Massenspektrometers und

[0013] **Fig. 2** ein Ausführungsbeispiel für den Detektor.

[0014] **Fig. 1** zeigt einen Gaschromatographen **1** mit einem nachgeordneten Massenspektrometer **2** zur Analyse eines Stoffgemischs (Probe) **3**, das nach Entnahme aus einem technischen Prozess und Aufbereitung einer Dosiereinrichtung **4** zugeführt wird. Die Dosiereinrichtung **4** dient dazu, zu einem vorgegebenen Zeitpunkt eine vorgegebene Dosiermenge der Probe **3** in Form eines kurzen und scharf begrenzten Probenpfropfes **5** in einen Trägergasstrom **6** einzuschleusen und einer Trenneinrichtung **7** in Form einer Trennsäule oder Trennsäulenschaltung zuzuführen. Die Trenneinrichtung **7** trennt die in dem Probenpfropf **5** enthaltenen Stoffe entsprechend ihren Retentionszeiten, so dass die Stoffe am Ausgang der Trenneinrichtung **7** nacheinander erscheinen.

[0015] Am Ausgang der Trenneinrichtung **7** ist ein Detektor **8** zur Detektion der getrennten Stoffe angeordnet. Der Detektor **8** liefert ein Detektorsignal **9**, das für jeden getrennten Stoff einen Peak **10** enthält, dessen Peakfläche zu der Stoffmenge proportional ist. In einer dem Detektor **8** nachgeordneten Auswerteeinrichtung **11** wird die Ankunft ausgewählter Stoffe anhand ihrer Peaks **10** ermittelt und in Abhängigkeit

davon und von der Trägergasgeschwindigkeit ein Einlassventil **12** zwischen dem Detektor **8** und dem Massenspektrometer **2** derart gesteuert, dass dieses nur die ausgewählten Stoffe in das Massenspektrometer **2** einleitet und die anderen Stoffe sowie das Trägergas über ein Auslass **13** ausschleust.

[0016] Die in das Vakuum **14** des Massenspektrometers **2** gelangenden ausgewählten Stoffe werden in einer Ionenquelle **15** ionisiert, anschließend in einem Massenfilter **16** nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt und schließlich mittels eines Detektor-Arrays **17** mit nachgeordneter Auswerteeinrichtung **18** nachgewiesen.

[0017] **Fig. 2** zeigt ein Beispiel für den in-line-Detektor **8**, der hier als Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgebildet ist. Der Detektor **8** weist drahtförmige Heizwiderstände **20**, **21**, **22**, **23** auf, die in einer Brückenschaltung **24** angeordnet sind, wobei die Brückenschaltung **24** an zwei einander gegenüberliegenden Schaltungspunkten **25** aus einer Detektorschaltung **26** mit einem Strom gespeist wird und die zwischen den beiden anderen gegenüberliegenden Schaltungspunkten **27** auftretende Spannung von der Detektorschaltung **26** zur Erzeugung des Detektorsignals erfasst wird. Die in der Brückenschaltung **24** einander diagonal gegenüberliegenden Heizwiderstände **20** und **21** sind zwischen der Trenneinrichtung **7** und dem Einlassventil **12** in einem Messpfad **28** des Detektors **8** angeordnet, während die beiden übrigen Heizwiderstände **22** und **23** in einem von dem Trägergas **6** durchströmten Referenzpfad **29** angeordnet sind. Der Messpfad **28** ist derart ausgebildet, dass seine inneren Querschnittsabmessungen denen der angeschlossenen Trenneinrichtung **7** entsprechen, so dass das durchströmende getrennte Stoffgemisch nicht gestört wird. Die Heizwiderstände **20**, **21**, **22**, **23** und die Innenwände der Pfade **28**, **29** bestehen aus Materialien, die sich gegenüber dem zu analysierenden Stoffgemisch bzw. dem Trägergas **6** inert verhalten, also beispielsweise aus Gold bzw. Siliziumdioxid (Quarz), so dass eine Veränderung des Stoffgemischs aufgrund chemischer Reaktionen ausgeschlossen ist.

Patentansprüche

1. Gaschromatograph (1) mit einem nachgeordneten Massenspektrometer (2), das über ein steuerbares Einlassventil (12) an dem Ausgang einer die Stoffe eines sie durchlaufenden Stoffgemischs trennenden Trenneinrichtung (7) des Gaschromatographen (1) angeschlossen ist, wobei zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und dem Einlassventil (12) in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender Detektor (8) angeordnet ist und dem Detektor eine Auswerteeinrichtung (11) nachgeordnet ist, die von dem Detektor (8) erzeugte Detektorsignale auswertet und in Abhängigkeit davon das Einlassventil (12) zur Einleitung vorgegebener Stoffe in das Massenspektrometer (2) ansteuert.

2. Gaschromatograph nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor (8) einen von dem Stoffgemisch durchströmten Messpfad (28) aufweist, dessen Querschnittsabmessungen zumindest annähernd den Querschnittsabmessungen der Trenneinrichtung (7) entsprechen.

3. Gaschromatograph nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor (8) ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist.

4. Gaschromatograph nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (8) in einer Brückenschaltung angeordnete Heizwiderstände (20, 21, 22, 23) aufweist, von denen zwei in den beiden unterschiedlichen Brückenhälften einander diagonal gegenüberliegende Heizwiderstände (20, 21) in dem Messpfad (28) angeordnet sind.

5. Verfahren zur gaschromatographischen Analyse eines Stoffgemischs, welches zur Trennung der in ihm enthaltenen Stoffe mittels eines Trägergases (6) durch eine Trenneinrichtung (7) geleitet wird, an deren Ausgang die dort ankommenden getrennten Stoffe zur quantitativen Bestimmung über ein steuerbares Einlassventil (12) in ein Massenspektrometer (2) eingeleitet werden, wobei die getrennten Stoffe durch einen in-line zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und dem Einlassventil (12) angeordneten Detektor (8) detektiert werden und in Abhängigkeit von der Detektion das Einlassventil (12) zur Einleitung vorgegebener Stoffe in das Massenspektrometer (2) angesteuert wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

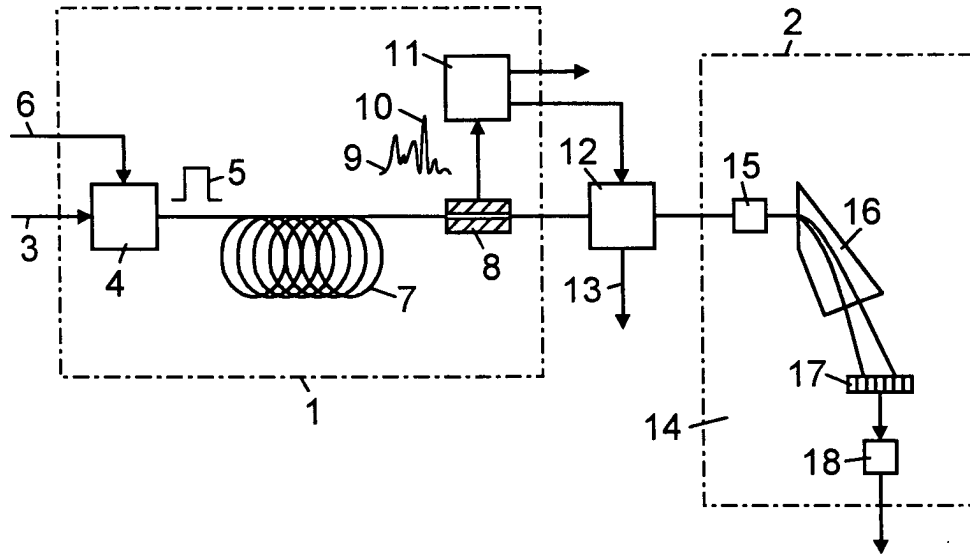


FIG. 1

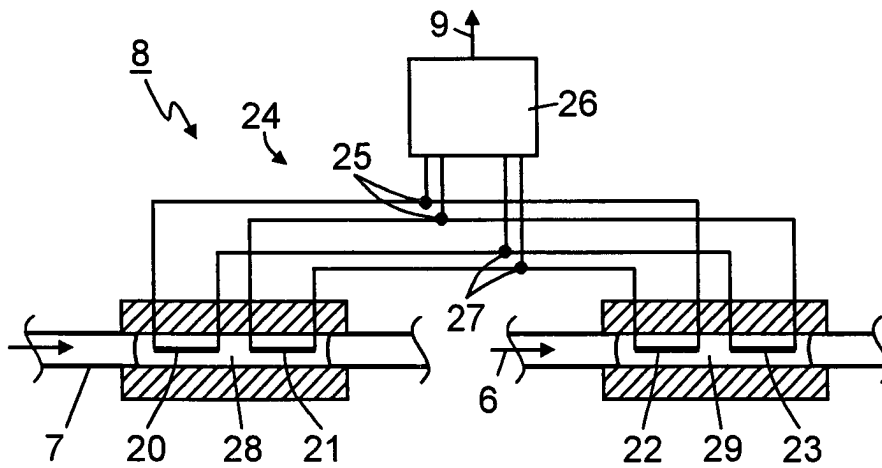


FIG. 2