

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 1/22 // 33/00, C23C 16/44	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/52012 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. November 1998 (19.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02722 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Mai 1998 (09.05.98) (30) Prioritätsdaten: 197 19 903.8 12. Mai 1997 (12.05.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND RAUM- FAHRT E.V. [DE/DE]; D-53175 Bonn (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROTHEER, Horst-Henning [DE/DE]; Karl-Pfaff-Strasse 5, D-70557 Stuttgart (DE). OSER, Harald [DE/DE]; Lessingstrasse 8, D-73760 Ostfildern (DE). THANNER, Reinhold [DE/DE]; Johannesstrasse 40, D-70176 Stuttgart (DE). (74) Anwälte: BECK, Jürgen usw.; Hoeger, Stellrecht & Partner, Uhlandstrasse 14 c, D-70182 Stuttgart (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: DE, JP, US. Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	

(54) Title: MEASURING DEVICE AND METHOD FOR CLEANING CONTAMINATED AREAS OF A MEASURING DEVICE

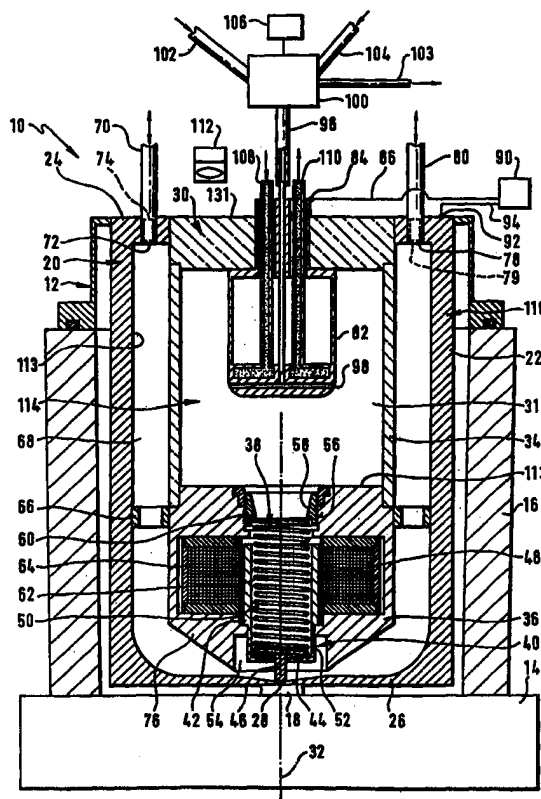
(54) Bezeichnung: MESSVORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON KONTAMINATIONSBEREICHEN EINER MESSVORRICHTUNG

(57) Abstract

The invention relates to a measuring device comprising a measuring apparatus especially for gaseous samples and a sample input device by means of which samples can be introduced into the measuring device. To improve such a device in such a way as to ensure that the measurement and/or analysis results of the measuring apparatus are not influenced by possible contamination, the invention provides for the sample input device to be fitted with a cleaning device for cleaning contaminated areas of the sample input device by transforming impurities in said contaminated areas by a chemical reaction, and for the reaction products to be removed from the sample input device.

(57) Zusammenfassung

Um eine Meßvorrichtung, umfassend ein Meßgerät für insbesondere gasförmige Proben und eine Probeneinlaßvorrichtung, durch welche die Proben dem Meßgerät zuführbar sind, derart zu verbessern, daß durch eventuelle Kontaminationen die Meß- und/oder Analyseergebnisse des Meßgeräts nicht beeinflusst werden, wird vorgeschlagen, daß die Probeneinlaßvorrichtung mit einer Reinigungseinrichtung zur Reinigung von Kontaminationsbereichen der Probeneinlaßvorrichtung mittels Umwandlung von Verunreinigungen in den Kontaminationsbereichen durch chemische Reaktion versehen ist und daß die Reaktionsprodukte aus der Probeneinlaßvorrichtung abführbar sind.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Meßvorrichtung und Verfahren zur Reinigung von Kontaminationsbereichen einer Meßvorrichtung

Die Erfindung betrifft eine Meßvorrichtung, umfassend ein Meßgerät für insbesondere gasförmige Proben und eine Probeneinlaßvorrichtung, durch welche die Proben dem Meßgerät zuführbar sind.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Reinigung von Kontaminationsbereichen einer Meßvorrichtung, welche ein Meßgerät für insbesondere gasförmige Proben umfaßt.

Meßvorrichtungen mit Meßgeräten, welche zur Analyse von gasförmigen Proben dienen, werden beispielsweise in der chemischen Analytik oder bei Prozeßsteuerungen und Prozeßüberwachungen eingesetzt. Es tritt dabei das Problem auf, daß insbesondere wenn schwerflüchtige Verbindungen aus der Gasphase analytisch nachgewiesen werden sollen, diese zu einer Kontamination der Meßvorrichtung führen. Solche Kontaminationsbereiche der Meßvorrichtungen können insbesondere im Bereich einer Probenezufuhr zum Meßgerät, einer Probenanreicherungsstufe und einer Probeneinlaßvorrichtung in das Meßgerät auftreten. Durch derartige Kontaminationen kann das Meßgerät Werte liefern, die nicht charakteristisch sind für die zu messenden und zu analysierenden gasförmigen Proben, da die Verunreinigungen in den Kontaminationsbereichen zu einer Verfälschung der Meß- und Analyseergebnisse beitragen können.

- 2 -

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Meßvorrichtung mit den eingangs genannten Merkmalen so zu verbessern, daß durch eventuelle Kontaminationen die Meß- und/oder Analyseergebnisse des Meßgeräts nicht beeinflusst werden.

Diese Aufgabe wird bei der Meßvorrichtung mit den eingangs genannten Merkmalen erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Probeneinlaßvorrichtung mit einer Reinigungseinrichtung zur Reinigung von Kontaminationsbereichen der Probeneinlaßvorrichtung mittels Umwandlung von Verunreinigungen in den Kontaminationsbereichen durch chemische Reaktion versehen ist und daß die Reaktionsprodukte abführbar sind.

Durch die erfindungsgemäße Meßvorrichtung wird es ermöglicht, Kontaminationsbereiche der Probeneinlaßvorrichtung auf schnelle und effektive Weise insbesondere von Rückständen aus einer vorhergehenden Messung zu reinigen, so daß das Meßgerät bei einer Probenmessung nicht aufgrund von Kontaminationen der Meßvorrichtung fehlerbehaftete Meßwerte zeigt.

Bei aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen und Verfahren beruht der Reinigungsvorgang auf der Desorption der Verunreinigungen von entsprechenden kontaminierten Flächen der Kontaminationsbereiche. Es handelt sich dabei um thermische Desorptionen, wobei die Kontaminationsbereiche beispielsweise geheizt werden müssen oder mit einem heißen Desorptionsmittel wie beispielsweise durch Mikrowelle geheiztem Wasserdampf beaufschlagt werden müssen, oder es kann sich um Lösungsdesorption handeln, wobei die Kontaminationsbereiche dann mit geeigneten flüssigen

- 3 -

Lösungsmitteln gespült werden müssen. Diese Desorptionsverfahren arbeiten nach dem Verdünnungsprinzip und der Verunreinigungsgrad nimmt exponentiell ab mit der Reinigungszeit. Es tritt dabei das Problem auf, daß insbesondere bei komplexen schwerflüchtigen Proben und Probenmischen der Reinigungserfolg nicht vollständig ist und sich Rückstände ansammeln, die dann wiederum die Adsorptionseigenschaften entsprechender Oberflächen der Kontaminationsbereiche beeinflussen. Die Reinigungsdauer zur Reinigung der Kontaminationsbereiche von Verunreinigungen kann selbst bei relativ leicht flüssigen Substanzen mehrere Stunden betragen, so daß die Meßvorrichtung eine dementsprechend lange Messungstotzeit, in der das Meßgerät nicht für Probenmessungen einsetzbar ist, aufweist. Demzufolge sind die aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen und Verfahren nicht für Echtzeit-Meß- und Analyse-Anwendungen einsetzbar.

Daneben treten noch spezifische Probleme bei dem Einsatz von Lösungsmitteln auf, da beispielsweise die Lösungsmittel angepaßt werden müssen an die jeweils auftretenden Verunreinigungen in den Kontaminationsbereichen, um eine Lösung der Verunreinigungen aus den Kontaminationsbereichen in das Lösungsmittel zu erreichen.

Wird bei der thermischen Desorption Wasserdampf, der über Mikrowellenstrahlung geheizt ist, eingesetzt, so können bei diesem Verfahren insbesondere Kontaminationsbereiche mit engem Querschnitt wie beispielsweise enge Kanäle, mit einer metallischen Wand nicht gereinigt werden.

- 4 -

Die erfindungsgemäße Meßvorrichtung ist mit einer Reinigungseinrichtung versehen, die dafür sorgt, daß die Verunreinigungen durch chemische Reaktion umgewandelt werden und daß die entstehenden Reaktionsprodukte abgeführt werden. Auf diese Weise lassen sich die kontaminierten Oberflächen der Kontaminationsbereiche im wesentlichen vollständig und innerhalb sehr kurzer Zeit reinigen, da die Verunreinigungsmoleküle direkt angegriffen und in entsprechende insbesondere gasförmige Verbindungen wie CO, CO₂ oder H₂O überführt werden, die sich dann leicht aus der Probeneinlaßvorrichtung abführen lassen.

Der Reinigungsprozeß bei der erfindungsgemäßen Meßvorrichtung läßt sich daher ohne den Einsatz flüssiger Lösungsmittel durchführen, es werden keine Partikel erzeugt, die wieder auf Oberflächen der Kontaminationsbereiche absorbieren können und der Reinigungsprozeß selber ist, da er kein thermodynamisches Verfahren darstellt, unabhängig von der Temperatur der Probeneinlaßvorrichtung. Auf diese Weise wird eine im wesentlichen rückstandsfreie Reinigung gewährleistet. Damit ist die erfindungsgemäße Meßvorrichtung insbesondere einsetzbar für schnelle analytische Nachweismethoden, da der Reinigungsprozeß innerhalb sehr kurzer Zeit erfolgen kann. Zudem ist der Reinigungsprozeß einfach zu automatisieren.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Reinigungseinrichtung ein Mittel zur Erzeugung reaktiver Ionen und ein Beaufschlagungsmittel zur Beaufschlagung der Kontaminationsbereiche mit reaktiven Ionen umfaßt, wobei Verunreinigungen in den Kontaminationsbereichen durch chemische Reaktion mit den reaktiven Ionen in gasförmige Stoffe überführbar sind.

- 5 -

Die reaktiven Ionen, welche insbesondere kinetische Energien der Größenordnung von 1 keV aufweisen können, zerstören beim Kontakt mit Verunreinigungen auf Oberflächen der Kontaminationsbereiche chemische Bindungen, so daß auch chemisch sehr stabile organische Verbindungen umgesetzt werden. Die Umsetzung der Verunreinigungen durch chemische Reaktionen mit den reaktiven Ionen erfolgt dabei in gasförmige Verbindungen wie CO, CO₂ oder H₂O. Diese gasförmigen Verbindungen lassen sich dann leicht aus der Probeneinlaßvorrichtung abführen. Die chemische Reaktion ist unabhängig von der Temperatur, da die kontaminierenden Verunreinigungen mit reaktiven Ionen beaufschlagt werden und das Aufbrechen der chemischen Bindungen durch die kinetische Stoßenergie der reaktiven Ionen bedingt ist. Weiter ist die Reinigung rückstandsfrei, da sich die Kontaminationsbereiche im wesentlichen vollständig mit den reaktiven Ionen beaufschlagen lassen. Der Reinigungsprozeß verläuft dabei abhängig von der Oberflächenbedeckung der kontaminierten Oberflächen der Kontaminationsbereiche mit konstanter oder sogar zunehmender Reinigungsgeschwindigkeit und die kontaminierenden Verunreinigungen in dem Kontaminationsbereich nehmen im wesentlichen linear ab. Dadurch ist eine endliche Reinigungszeit im Gegensatz zu thermischen Desorptionsmethoden erreicht. Insbesondere läßt sich der Reinigungserfolg in Echtzeit überwachen, da die Konzentration der gasförmigen Stoffe als Reaktionsprodukte direkt überwachbar ist. Damit läßt sich der Reinigungsprozeß auch auf einfache Weise automatisieren, da durch Überwachung der Konzentration der gasförmigen Stoffe der Eintritt des Reinigungserfolges feststellbar ist.

- 6 -

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Meßvorrichtung eine Pumpe aufweist, mittels welcher die gasförmigen Stoffe aus der Probeneinlaßvorrichtung abführbar sind. Dadurch ist dafür gesorgt, daß sich die gasförmigen Stoffe in der Probeneinlaßvorrichtung nicht anreichern können. Dies trägt bei zu einem hohen Reinigungsgrad.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn ein Prozeßgas durch die Probeneinlaßvorrichtung führbar ist. Die durch chemische Reaktion gebildeten Reaktionsprodukte, welche insbesondere gasförmig sind, lassen sich dann mit dem Prozeßgas abpumpen.

Vorteilhafterweise sind die Kontaminationsbereiche mit dem Prozeßgas beaufschlagbar. Dadurch ist gewährleistet, daß die gasförmigen Stoffe, die durch die chemischen Reaktionen an entsprechenden Oberflächen der Kontaminationsbereiche entstehen, direkt vom Prozeßgas abgeführt werden. Der Gasdurchsatz des Prozeßgases durch die Probeneinlaßvorrichtung läßt sich gering halten, beispielsweise auf wenige Standard ccm pro Minute. Durch die entsprechenden geringen Mengen ist der Einsatz eines Prozeßgases deutlich kostengünstiger als der Einsatz flüssiger Lösungsmittel, die einen erheblich größeren Massedurchsatz erforderlich machen.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Mittel zur Erzeugung reaktiver Ionen eine Gasentladungseinrichtung zur Durchführung einer elektrischen Gasentladung in dem Prozeßgas ist. Auf diese Weise sind die Kontaminationsbereiche bzw. deren kontaminierte Oberflächen im wesentlichen vollständig mit reaktiven Ionen beaufschlagbar und die durch chemische Reaktionen gebildeten Verunreinigungen lassen sich direkt mit

- 7 -

dem Prozeßgas abführen. Dies ermöglicht eine im wesentlichen vollständige und gründliche Reinigung der Kontaminationsbereiche von Verunreinigungen.

Bisher wurden keine Aussagen gemacht über die Art des Prozeßgases. Besonders vorteilhaft ist es, wenn als Prozeßgas Sauerstoff, insbesondere reiner Sauerstoff eingesetzt ist. Dies trägt dazu bei, daß sich durch die chemische Reaktion die Verunreinigungen mit dem im Sauerstoff gebildeten reaktiven Ionen in gasförmige Verbindungen wie CO, CO₂ oder H₂O umsetzen, insbesondere wenn es sich bei den Verunreinigungen um organische Verbindungen handelt. (Aufgrund des niedrigen Drucks in der Probeneinlaßvorrichtung, der beispielsweise in der Größenordnung von 1 mbar liegt, liegt das Wasser in Dampfform vor.) Außerdem bilden sich bei einer elektrischen Gasentladung in Sauerstoff auch besonders reaktionsfreudige Moleküle wie Ozon oder Singulett-Sauerstoff, die ebenfalls zur Umwandlung von Verunreinigungen in gasförmige Stoffe beitragen können.

Es ist auch möglich, in Abhängigkeit von den Kontaminationsstoffen andere Prozeßgase einzusetzen. Beispielsweise kann als Prozeßgas Luft, insbesondere reine Luft oder Wasserdampf eingesetzt werden.

Bei einer Variante einer Ausführungsform ist das Prozeßgas ein sauerstofffreies Gas. Dadurch wird verhindert, daß gasförmige Reaktionsprodukte weiter oxidiert werden. Dies ist beispielsweise beim Nachweis von NO wichtig, bei dem bei der Reinigung der entstehende Sauerstoff NO weiter oxidieren würde und dies den Reinigungsprozeß erschweren würde. Als Prozeßgas ist in diesem Falle Methan einsetzbar.

- 8 -

Es ist günstigerweise vorgesehen, daß dem Prozeßgas Fluor oder Fluorverbindungen wie SF_6 , CF_6 , CF_3H zumischbar sind. Durch Sauerstoff-Fluor-Mischungen oder Luft-Fluor-Mischungen lassen sich auch Silicium-organische Verbindungen, die als Verunreinigungen in den Kontaminationsbereichen vorhanden sind, in gasförmige Reaktionsprodukte überführen. Es lassen sich damit auch Schwermetall-Verunreinigungen wie Wolfram- oder Uran-Verunreinigungen durch Überführung in leichtflüchtige Verbindungen wie WF_6 bzw. UF_6 entfernen.

Vorteilhafterweise ist die Gasentladungseinrichtung als Plasmakammer ausgebildet, so daß in der Probeneinlaßvorrichtung ein Plasma bildbar ist, wobei durch das Plasma in der Plasmakammer die Kontaminationsbereiche mit reaktiven Ionen beaufschlagt sind. Auf diese Weise wirkt die Plasmakammer gleichzeitig als Mittel zur Erzeugung der reaktiven Ionen und als Beaufschlagungsmittel zur Beaufschlagung der Kontaminationsbereiche. Durch die Plasmareinigung in der Plasmakammer mit den reaktiven Ionen lassen sich Abtragsraten von der Größenordnung einiger $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ reichen, durch die sich die Reinigungszeiten für die Kontaminationsbereiche der Probeneinlaßvorrichtung beispielsweise auf wenige Sekunden beschränken lassen.

Bisher wurden keine Aussagen darüber gemacht, auf welche Weise das Plasma durch die Gasentladungseinrichtung erzeugt wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn Hochfrequenzleistung in das Prozeßgas zur Bildung des Plasmas in der Plasmakammer einkoppelbar ist. Die Einkopplung von Hochfrequenzleistung hat den Vorteil, daß sich in der Plasmakammer keine Lichtbögen ausbilden können, die zu einer Materialabtragung oder sogar -zerstörung führen würden, insbesondere dort, wo die

- 9 -

Lichtbögen Oberflächen berühren. Durch die Einkopplung ist es insbesondere möglich, Elektroden so auszugestalten, daß ein optimaler Reinigungsprozeß erreicht ist. Die Einkopplung kann dabei beispielsweise kapazitiv oder über einen Transformator erfolgen.

In einer Variante einer Ausführungsform ist es vorgesehen, daß durch die Gasentladungseinrichtung Hochfrequenzleistung in das Prozeßgas zur Bildung des Plasmas induktiv einkoppelbar ist.

Es kann auch vorgesehen sein, daß durch die Gasentladungseinrichtung Mikrowellenleistung in das Prozeßgas zur Bildung des Plasmas einkoppelbar ist. Besonders vorteilhaft ist es in diesem Fall, wenn die Plasmakammer durch einen Hohlraumresonator gebildet ist, um eine optimale Einkopplung in das Prozeßgas zur Plasmabildung zu gewährleisten. Günstigerweise ist die Mikrowellenleistung über einen Wellenleiter in die Plasmakammer einkoppelbar.

In einer besonders günstigen Variante einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßvorrichtung ist die Probeneinlaßvorrichtung als Probenanreicherungsstufe ausgebildet. Auf diese Weise kann die Probeneinlaßvorrichtung auch zur Probenanreicherung eingesetzt werden und die Probenanreicherungsstufe läßt sich effizient und optimal reinigen.

Günstig ist es, wenn die Probeneinlaßvorrichtung zur Probenanreicherung ein Anreicherungsselement aufweist, welches in der Plasmakammer angeordnet ist und dessen Temperatur steuerbar ist. Auf diese Weise läßt sich an dem Anreicherungsselement eine Anreicherung gas- oder dampfförmiger Proben

- 10 -

innerhalb der Plasmakammer durchführen, da durch Steuerung der Temperatur die Kondensation oder Thermodesorption der Probe an dem Anreicherungsselement steuerbar ist. Durch die Anordnung in der Plasmakammer ist das Anreicherungsselement leicht von Verunreinigungen reinigbar.

Vorteilhafterweise ist das Anreicherungsselement mit einem Wärmeübertragungsmedium beaufschlagbar, um dessen Temperatur zu steuern. Beispielsweise kann ein Öl oder ein Gas zur Temperatursteuerung eingesetzt werden. Es ist auch denkbar, daß das Anreicherungsselement auf elektrischem Wege gekühlt oder geheizt wird.

Es ist insbesondere konstruktiv günstig, wenn eine Innenelektrode der Plasmakammer als Anreicherungsselement ausgebildet ist. Da die Innenelektrode zur Plasmabildung innerhalb der Plasmakammer angeordnet ist, läßt sich dann auch diese entsprechend als Anreicherungsselement nutzen.

Günstigerweise sind die Wände der Plasmakammer beheizbar. Dies trägt bei zur Probenanreicherung in der Plasmakammer, da auf diese Weise es vermeidbar ist, daß die Wände der Plasmakammer als Kondensationsfallen für die Probe wirken. Es ist dadurch auch verhinderbar, daß Verunreinigungen an inneren Wänden der Plasmakammer diese zu stark kontaminieren. Die Temperatur, mit welcher die Wände beheizt werden, wird dabei vorteilhafterweise so gewählt, daß eine Kondensation der Proben an den Wänden verhindert ist, und daß die Proben durch die beheizten Wände nicht thermisch zersetzt werden.

- 11 -

In einer besonders günstigen Variante einer Ausführungsform weist die Probeneinlaßvorrichtung eine Überwachungseinrichtung zur Überwachung des Reinigungsgrades der Kontaminationsbereiche der Probeneinlaßvorrichtung auf. Auf diese Weise läßt sich insbesondere in Echtzeit der Reinigungserfolg überwachen und überprüfen.

Bei einer Variante einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßvorrichtung weist die Probeneinlaßvorrichtung ein Durchsichtsfenster zur Überwachung des Reinigungsgrades der Kontaminationsbereiche auf. Vorteilhaft ist es insbesondere, wenn die Überwachungseinrichtung so ausgebildet und angeordnet ist, daß der Reinigungsgrad mittels Beobachtung des optischen Emissionsspektrums und insbesondere der Beobachtung einzelner charakteristischer optischer Emissionslinien der Reaktionsprodukte der chemischen Reaktion oder möglicher Reaktionsprodukte ermittelbar ist. Dazu kann die Überwachungseinrichtung beispielsweise ein optisches Spektrometer umfassen, das auf entsprechende charakteristische Emissionslinien wie beispielsweise Emissionslinien von CO oder CO₂ oder H₂O ausgerichtet ist. Eine Abnahme der Intensität solcher Linien bzw. ein Verschwinden dieser Linien zeigt dann die vollständige Reinigung der Probeneinlaßvorrichtung an.

Es ist auch möglich, daß das Meßgerät selber als Überwachungseinrichtung eingesetzt ist, indem das Prozeßgas mit den darin geführten Reaktionsprodukten dem Meßgerät zugeführt werden und dieses zur Analyse der Gasmischungen eingesetzt wird.

- 12 -

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Probeneinlaßvorrichtung an einem Probeneinlaß in das Meßgerät ein Probeneinlaßventil aufweist, dessen Schließdruck einstellbar ist. Auf diese Weise läßt sich die Probeneinlaßvorrichtung an das Meßgerät auf optimale Weise anpassen, um auf diese Weise die Arbeitsfähigkeit des Meßgerätes zu optimieren.

Besonders günstig ist es dann, wenn der Schließdruck stufenlos einstellbar ist, um auf diese Weise eine optimale Anpassung zu gewährleisten.

Bei einer Variante eines Ausführungsbeispiels ist erfindungsgemäß der Schließdruck durch Einstellung einer Federvorspannung einer Probeneinlaßventilfeder einstellbar. Dies ermöglicht eine Einstellung auf wenig aufwendige und konstruktiv einfache Weise.

Besonders günstig ist es, wenn ein Einstellmittel für den Schließdruck so angeordnet ist, daß der Schließdruck ohne Demontage des Probeneinlaßventils einstellbar ist. Dadurch kann der Schließdruck auf einfache Weise angepaßt werden, ohne daß eine aufwendige Zerlegung der Probeneinlaßvorrichtung oder eine Belüftung des Vakuums des Meßgerätes erforderlich ist. Dies ermöglicht insbesondere eine Anpassung an unterschiedliche Einsatzbedingungen.

Konstruktiv besonders einfach ist es in diesem Falle, wenn das Einstellmittel ein Einstellelement ist, welches in einem Ventilteller abgewandt angeordneten Gewinde drehbar ist und durch welches die Probeneinlaßventilfeder zur Einstellung der Federvorspannung beaufschlagbar ist.

- 13 -

Um eine einfache und genaue Steuerung des Probeneinlaßventiles zu ermöglichen, ist dieses günstigerweise elektromagnetisch betätigbar.

Zur Verbesserung des Reinigungserfolges ist es bei einer Variante einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßvorrichtung vorgesehen, daß der Probeneinlaß in das Meßgerät bezüglich eines Plasmariums, in dem das Plasma gebildet ist, so angeordnet ist, daß Moleküle und reaktive Ionen aus dem Plasmarium in die Nähe des Probeneinlasses gelangen können. Bei diesen Molekülen handelt es sich insbesondere um hochreaktive Moleküle wie beispielsweise Singulett-Sauerstoff oder Ozon, die bei der Gasentladung gebildet werden. Diese Moleküle können bei der entsprechenden Anordnung des Probeneinlasses bezüglich des Plasmariums zu diesem oder in die Nähe des Probeneinlasses diffundieren und so den Reinigungsgrad erhöhen, indem sie mit Verunreinigungen in der Nähe des Probeneinlasses reagieren.

Bei einer Variante einer Ausführungsform ist es vorgesehen, daß die Meßvorrichtung eine Steuerungseinheit aufweist, durch welche die Probenzufuhr zum Meßgerät und die Reinigung der Kontaminationsbereiche der Probeneinlaßvorrichtung steuerbar sind. Dadurch kann die Probenzufuhr und die Reinigung der Kontaminationsbereiche aufeinander abgestimmt werden, um auf diese Weise insbesondere die Totzeiten des Meßgerätes zu minimieren. Es ist dann insbesondere vorteilhaft, wenn durch die Steuerungseinheit die Probenzuführung zum Meßgerät in Abhängigkeit des Reinigungsgrades der Probeneinlaßvorrichtung steuerbar ist.

- 14 -

Bei einer Variante einer Ausführungsform ist die Probe der Probeneinlaßvorrichtung als gasförmige Probe zuführbar. Bei einer weiteren Variante ist die Probe der Probeneinlaßvorrichtung als flüssige Probe zuführbar. Dadurch ist es beispielsweise möglich, das Meßgerät als Bestimmungsgerät in der Flüssigkeitschromatographie wie der High performance liquid chromatography (HPLC) einzusetzen.

Günstigerweise umfaßt die Zuführung eine Kapillare, so daß die Probeneinlaßvorrichtung nicht zu stark mit Flüssigkeit verunreinigt wird. Es kann dann vorgesehen sein, daß die Probeneinlaßvorrichtung ein Heizelement zur Verdampfen der flüssigen Probe umfaßt, um diese dem Meßgerät zuführbar zu machen.

Die erfindungsgemäße Meßvorrichtung läßt sich besonders günstig einsetzen, wenn das Meßgerät ein On-line-Analytik-Meßgerät ist, da durch die schnelle Reinigung der Probeneinlaßvorrichtung die Probenmessung durch das Meßgerät nur für kurze Zeit unterbrochen wird. Die erfindungsgemäße Meßvorrichtung läßt sich insbesondere dann einsetzen, wenn das Meßgerät eine REMPI-Vorrichtung oder eine JET-REMPI-Vorrichtung umfaßt. (JET-REMPI ist mit dem Aktenzeichen 39650736.0 als deutsche Marke angemeldet.) Bei dem REMPI-Verfahren handelt es sich um eine "Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation". Bei dem JET-REMPI-Verfahren zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas wird mittels Expansion des Trägergases durch eine Düse in ein Vakuum ein divergenter Trägergasstrahl erzeugt, die Probenmoleküle werden in einem Ionisationsbereich des Trägergasstrahles durch Absorption von Photonen selektiv zu Probenmolekülonen ionisiert und die Probenmolekülonen durch ein elektrisches

- 15 -

Ziehfeld in ein Massenspektrometer gezogen und in dem Massenspektrometer detektiert, wobei ein Kontinuumsgebiet des Trägergasstrahles, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmenden Abstand von einer Austrittsöffnung der Düse abnimmt, ein Molekularstrahlgebiet des Trägergasstrahles, in dem die Temperatur des Trägergases mit zunehmendem Abstand von der Austrittsöffnung der Düse im wesentlichen nicht weiter abnimmt, und eine Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet ermittelt werden und die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich nahe der Grenze zwischen dem Kontinuumsgebiet und dem Molekularstrahlgebiet ionisiert werden. Das JET-REMPI-Verfahren ist in der deutschen Patentschrift 44 41 972 beschrieben, auf die Bezug genommen wird.

Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von Kontaminationsbereichen einer Meßvorrichtung mit den eingangs genannten Merkmalen bereitzustellen, das eine effektive und schnelle Reinigung ermöglicht.

Diese Aufgabe wird bei dem Verfahren mit den eingangs genannten Merkmalen erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Kontaminationsbereiche mit reaktiven Ionen beaufschlagt werden, welche durch chemische Reaktion Verunreinigungen in gasförmige Stoffe überführen, und daß die Reaktionsprodukte abgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist die bereits im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung diskutierten Vorteile auf. Weitere Ausgestaltungen und vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind

- 16 -

Gegenstand der Ansprüche 42 bis 82. Diese Ausgestaltungen und ihre Vorteile wurden bereits im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung diskutiert.

Ferner betrifft die Erfindung ein Probeneinlaßventil, welches in einer Probeneinlaßvorrichtung angeordnet ist und zum Schließen eines Probeneinlasses der Probeneinlaßvorrichtung in ein Meßgerät für die Proben dient.

Solche Probeneinlaßventile dienen dazu, die Probenzufuhr aus der Probeneinlaßvorrichtung in das Meßgerät zu steuern.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Probeneinlaßventil mit den eingangs genannten Merkmalen so zu verbessern, daß die Probeneinlaßvorrichtung optimal an das Meßgerät bezüglich der Probenzufuhr von der Probeneinlaßvorrichtung in das Meßgerät ankoppelbar ist.

Diese Aufgabe wird bei dem Probeneinlaßventil mit den oben genannten Merkmalen erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Schließdruck des Probeneinlaßventils einstellbar ist.

Durch die Einstellbarkeit des Schließdruckes läßt sich eine optimale Ankopplung der Probeneinlaßvorrichtung an das Meßgerät erreichen. Dies ist insbesondere vorteilhaft, wenn das Probeneinlaßventil getaktet ist, da durch die Einstellbarkeit die Funktionsfähigkeit und die Betriebssicherheit des Probeneinlaßventiles gewährbar ist.

Es ist dann insbesondere vorteilhaft, wenn der Schließdruck stufenlos einstellbar ist.

- 17 -

Besonders günstig ist es, wenn das Probeneinlaßventil ein Einstellmittel zur Einstellung des Schließdruckes aufweist, das so angeordnet ist, daß zur Einstellung des Schließdruckes eine Demontage des Probeneinlaßventiles nicht erforderlich ist. Dies ermöglicht eine schnelle und leichte Einstellbarkeit des Schließdruckes, ohne daß die Probeneinlaßvorrichtung demontiert werden muß oder ein Vakuum des Meßgerätes belüftet werden muß. Dadurch lassen sich die Totzeiten des Meßgerätes während der Einstellung des Schließdruckes des Probeneinlaßventiles minimieren.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Einstellmittel einem Ventilteller des Probeneinlaßventiles abgewandt angeordnet ist.

Bei einer konstruktiv besonders einfachen Ausführungsform ist das Einstellmittel durch ein in einem Gewinde drehbares Einstellelement gebildet, durch welches eine Probeneinlaßventilfeder zur Einstellung einer Federvorspannung beaufschlagbar ist.

Um ein Taktbetrieb des Probeneinlaßventiles zu ermöglichen, ist es bei einer Variante einer Ausführungsform vorgesehen, daß das Probeneinlaßventil elektromagnetisch betätigbar ist.

Das erfindungsgemäße Probeneinlaßventil läßt sich insbesondere vorteilhaft bei der Meßvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 25, 32 bis 40 verwenden.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Meßvorrichtung, umfassend ein Meßgerät, in dem mittels Expansion eines Probenmoleküle enthaltenden Trägergases durch eine Düse

- 18 -

in ein Vakuum ein divergenter Trägergasstrahl erzeugbar ist, die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich des Trägergasstrahles durch Absorption von Photonen selektiv zu Probenmolekülionen ionisierbar sind und die Probenmoleküle durch ein elektrisches Ziehfeld in ein Massenspektrometer ziehbar und in dem Massenspektrometer detektierbar sind, und eine Probeneinlaßvorrichtung, durch welche eine Probe dem Meßgerät zuführbar ist.

Ein solches Verfahren ist aus der deutschen Patentschrift 44 41 972 bekannt.

Diese bekannte Vorrichtung ist jedoch nur zum Nachweis in der Gasphase vorliegender Probenmoleküle geeignet.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Meßvorrichtung der vorstehend genannten Art zu schaffen, die die Analyse in flüssiger Phase vorliegender Probenmoleküle erlaubt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Meßvorrichtung gemäß Anspruch 90 gelöst.

Besondere Ausgestaltungen dieser Meßvorrichtung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche 91 bis 93.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas, bei dem das Trägergas mit den Probenmolekülen mittels einer Probeneinlaßvorrichtung einem Meßgerät zugeführt wird, mittels Expansion des Trägergases durch eine Düse in ein Vakuum ein divergenter Trägergasstrahl erzeugt wird, die Probenmoleküle in einem

- 19 -

Ionisationsbereich des Trägergasstrahls durch Absorption von Photonen selektiv zu Probenmolekülonen ionisiert und die Probenmolekülonen durch ein elektrisches Ziehfeld in ein Massenspektrometer gezogen und in dem Massenspektrometer detektiert werden.

Ein solches Verfahren ist aus der deutschen Patentschrift 44 41 972 bekannt, jedoch auf den Nachweis in der Gasphase vorliegender Probenmoleküle beschränkt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die weitere Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der vorstehend genannten Art zu schaffen, das auch den Nachweis in flüssiger Phase vorliegender Probenmoleküle erlaubt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gemäß Anspruch 94 gelöst.

Besondere Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 95 bis 97.

In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 Ein erstes Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Meßvorrichtung in schematischer Darstellung;

Fig. 2 ein zweites Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Meßvorrichtung in schematischer Darstellung;

- 20 -

Fig. 3 ein drittes Ausführungsbeispiel der
erfindungsgemäßen Meßvorrichtung in
schematischer Darstellung und

Fig. 4 ein viertes Ausführungsbeispiel der
erfindungsgemäßen Meßvorrichtung in
schematischer Darstellung.

Bei einem ersten Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Meßvorrichtung, welche in Fig. 1 als Ganzes mit 10 bezeichnet ist, umfaßt diese eine Probeneinlaßvorrichtung 12 und ein Meßgerät 14. Die Probeneinlaßvorrichtung 12 ist über Halteelemente 16 an dem Meßgerät 14 gehalten.

Das Meßgerät 14, welches insbesondere zur Analyse oder zum Nachweis von gasförmigen Proben dient, weist einen Probeneinlaß 18 auf, durch den die insbesondere gasförmigen Proben von der Probeneinlaßvorrichtung 12 dem Meßgerät 14 zuführbar sind.

Die Probeneinlaßvorrichtung umfaßt ein zylindrisches Gehäuse 20 mit Wänden 22, einen Deckel 24 und einen Boden 26. Der Boden 26 weist eine Öffnung 28 auf, die mit dem Probeneinlaß 18 des Meßgerätes 14 in Verbindung steht, so daß die Proben dem Meßgerät aus der Probeneinlaßvorrichtung 12 zuführbar sind.

In den Deckel 24 ist ein becherförmiges Element 30 eingesetzt, das aus einem Isolator und insbesondere Glas gefertigt ist. Das becherförmige Element 30 mit einem Hohlraum 31 ist

- 21 -

koaxial zu einer Achse 32 des zylindrischen Gehäuses 20, so daß Wände 34 des becherförmigen Elementes 30 parallel zu den Wänden 22 des Gehäuses 20 sind.

Das becherförmige Element 30 ist der Öffnung 28 zugewandt offen. In diese Öffnung ist ein Ventilhalter 36 eingesetzt. Der Ventilhalter weist koaxial zur Achse 32 eine zylindrische Öffnung 38 auf, in der ein Probeneinlaßventil 40 geführt ist.

Das Probeneinlaßventil umfaßt eine Ventilspindel 42 und einen Ventilteller 44, der kraftschlüssig mit der Ventilspindel 42 verbunden ist und mittels dem die Öffnung 28 des Probeneinlasses 18 je nach Stellung des Probeneinlaßventils 40 geöffnet oder geschlossen werden kann. Dazu sitzt an dem Ventilteller 44 ein nadelförmiges Element 46 koaxial zur Achse 32, durch das die Öffnung 28 verschließbar ist.

Die Probeneinlaßventilspindel 42 ist in einer Führung 48 verschieblich gelagert, so daß das Probeneinlaßventil 40 in axialer Richtung entlang der Achse 32 beweglich ist.

Die Ventilspindel 42 weist einen inneren Hohlraum 50 auf, der mit dem Hohlraum 31 des becherförmigen Elementes 30 in Fluidverbindung steht. Die Ventilspindel 42 weist in der Nähe ihres unteren Endes seitliche Öffnungen 52 auf, so daß ein Fluid aus dem Hohlraum 31 durch den Hohlraum 50 über die Öffnungen 52 in einen Zugangsraum 54 vor dem Probeneinlaß 18 strömen kann.

Der Ventilhalter 36 weist an seinem oberen, dem Ventilteller 44 abgewandten Ende koaxial zur Achse 32 ein Innengewinde 56 auf, in das eine Ringmutter 58 eingreift. Die Ringmutter 58

- 22 -

weist an ihrem unteren, dem Probeneinlaßventilteller 44 zugewandten Ende eine ringförmige Ausnehmung 60 auf, die als Anlagefläche für eine Ventulfeder 62 dient.

Die Ventulfeder 62 sitzt zwischen dieser Anlagefläche der Ringmutter 58 und dem Ventilteller 44 in dem Hohlraum 50 der Ventulspindel 42.

Durch Drehung der Ringmutter 58 im Innengewinde 56 läßt sich die Federvorspannung der Probeneinlaßventulfeder 62 einstellen, so daß auf diese Weise der Schließdruck des Probeneinlaßventiles 40 und insbesondere des nadelförmigen Elementes 56 auf die Öffnung 28 einstellbar ist.

Das Probeneinlaßventil 40 ist mittels eines Elektromagneten 64 betätigbar, durch welchen die Ventulspindel 42 in einer Öffnungsposition bezüglich der Öffnung 28 haltbar ist. Dazu ist vorteilhafterweise die Probeneinlaßventulspindel 42 aus einem magnetischen Material angefertigt. Bei Abschalten des Elektromagneten 64 wird das nadelförmige Element 46 des Ventiltellers 44 durch die Federkraft der Probeneinlaßventulfeder 40 auf die Öffnung 52 gedrückt.

Bei einer Variante einer Ausführungsform ist das Probeneinlaßventil mittels eines Piezoelements betätigbar (in der Fig. nicht gezeigt).

Die Verbindung zwischen den Wänden 34 des becherförmigen Elementes 30 und dem Ventulhalter 36 ist fluiddicht ausgeführt, so daß ein Fluid aus dem Hohlraum 31 in den Zugangsraum 54 nur über den Hohlraum 50 strömen kann. Der Ventulhalter 36 ist über Halteelemente 66 an Innenseiten der Wände 22 des Gehäuses 20 gehalten.

- 23 -

Zwischen den Innenseiten der Wände 22 und Außenseiten des becherförmigen Elementes 30 und einer Außenseite des Ventilhalters 36 ist ein ringförmiger Strömungsraum 68 gebildet. In diesen Strömungsraum führt eine Zuführung/Abführung 70 über eine Mündung 72 für Prozeßgas. An der Mündung 72 sitzt ein Ventil 74, welches insbesondere steuerbar ist, um die Zuführung bzw. Abführung von Prozeßgas zum Strömungsraum 68 steuerbar zu machen. Die Zuführung/Abführung 70 ist mit einer Pumpe insbesondere zum Abpumpen von Prozeßgas aus dem Strömungsraum 68 verbunden. Der Strömungsraum 68 ist mit dem Zugangsraum 54 verbunden.

Der Querschnitt eines Zugangs vom Strömungsraum 68 in den Zugangsraum 54 ist durch eine entsprechende Formgebung des Ventilhalters 36 an dessen unterem Ende als Kegelstumpf 76 verringert, wobei der Zugangsraum 54 durch eine Ausnehmung in diesem kegelstumpfförmigen Abschnitt 76 des Ventilhalters 36 koaxial zur Achse 32 gebildet ist. Die Verringerung des Querschnittes durch diese kegelstumpfförmige Formgebung erhöht die Geschwindigkeit des Prozeßgases an der Öffnung 28, um auf diese Weise ein Anlagern von Verunreinigungen in der Nähe des Probeneinlasses 18 in das Meßgerät 14 zu vermeiden und um das Eindringen von Proben in den Strömungsraum 68 zu erschweren.

Der Strömungsraum 68 weist über eine Mündung 78, an der ein steuerbares Ventil 79 sitzt, eine weitere Zuführung/Abführung 80 für das Prozeßgas auf, welche mit einer Pumpe (in der Fig. 1 nicht gezeigt) in Verbindung steht, so daß Prozeßgas durch den Strömungsraum 68 führbar ist und die Probeneinlaßvorrichtung 12 bei geschlossenem Probeneinlaßventil 40 evakuierbar ist. Die Mündung 78 ist beispielsweise diametral zur Mündung 72 angeordnet.

- 24 -

Koaxial zur Achse 32 sitzt in dem Hohlraum 31 des becherförmigen Elementes 30 eine Innenelektrode 82, welche über das becherförmige Element 30 elektrisch von dem Gehäuse 20 isoliert ist.

Zwischen der Innenelektrode 82 und dem Gehäuse 20 ist ein elektrisches Wechselfeld anlegbar. Dazu ist die Elektrode 82 mit einem elektrischen Anschluß 84 versehen, der über eine Leitung 86 mit einem Hochfrequenzgenerator 90 verbunden ist. Das Gehäuse ist über einen Anschluß 92 und eine Leitung 94 ebenfalls mit dem Hochfrequenzgenerator 90 verbunden.

Das Gehäuse 20 ist aus Metall gefertigt, so daß zwischen der Innenelektrode 82 und dem Gehäuse 20 ein elektrisches Feld erzeugbar ist. Bei einer Variante einer Ausführungsform ist der Ventilhalter 36 ebenfalls aus Metall gefertigt, um die Ausbildung insbesondere an dem der Innenelektrode 42 zugewandten Ende zu ermöglichen.

Durch die Innenelektrode 82 führt eine Zuführungsleitung 96 in den Hohlraum 31, durch den Fluide in diesen einführbar sind. Dazu weist die Elektrode 82 an ihrem unteren Ende Austrittsmündungen 98 für die Fluide auf.

Die Zuführungsleitung 96 führt zu einem Ausgang einer Fluidsteuerung 100, bei der es sich beispielsweise um ein Vierwege-Ventil handelt. In einen ersten Eingang der Fluidsteuerung 100 mündet eine Leitung 102 für Prozeßgas, so daß Prozeßgas über die Leitung 96 und über den Hohlraum 31 in den Zugangsraum 54 führbar ist.

- 25 -

In einen zweiten Eingang der Fluidsteuerung 100 führt eine Zuführungsleitung 104 für gasförmige Proben, so daß durch die Leitung 96 das Probengas durch den Hohlraum 31 dem Probeneinlaß 18 des Meßgerätes 14 zuführbar ist.

Die Fluidsteuerung 100 weist einen zweiten Ausgang auf, an den eine Abführung 103 gekoppelt ist, die in Verbindung mit einer Pumpe (in der Fig. nicht gezeigt) steht, so daß bei Freischaltung eines Durchgangs zwischen der Leitung 96 und der Abführung 103 durch die Fluidsteuerung 100 insbesondere der Hohlraum 31 evakuierbar ist.

Die Fluidsteuerung 100 ist so ausgebildet, daß bei Prozeßgaszuführung die Probengaszuführung sperrbar ist bzw. bei Probengaszuführung die Prozeßgaszuführung sperrbar ist. Dazu ist erfindungsgemäß eine Steuerungseinheit 106 vorgesehen, durch die auch das Probeneinlaßventil 74 für die Prozeßgaszuführung zum Strömungsraum 68 steuerbar ist. Es kann erfindungsgemäß auch vorgesehen sein, daß über die Steuerungseinheit 106 das Ventil 74 steuerbar ist.

Bei einer Variante einer Ausführungsform (in der Fig. 1 nicht gezeigt) ist es vorgesehen, daß die Zuführungsleitungen für das Prozeßgas und für das Probengas getrennt in die Innenelektrode 82 führen.

Durch die Innenelektrode 82 führt eine Zuführung 108 für ein Wärmeübertragungsmedium in einen Strömungskanal und eine Abführung 110, so daß das Wärmeübertragungsmedium durch die Innenelektrode 82 führbar ist, um auf diese Weise die Temperatur der Innenelektrode 82 zu steuern.

- 26 -

Die Wände 22 des Gehäuses 20 sind heizbar, beispielsweise über Widerstandsheizung von an den Wänden angeordneten Drahtschleifen (in der Fig. nicht gezeigt).

Bei einer Variante eines erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielles ist es vorgesehen, daß der Hohlraum 31 den becherförmigen Element 30 durch eine Überwachungseinrichtung 112 überwachbar ist. Dabei kann es sich insbesondere um ein Spektrometer oder optisches Filter handeln, durch welches die Intensität von charakteristischen optischen Emissionslinien von Substanzen in der erfindungsgemäßen Probeneinlaßvorrichtung 12 überwacht werden. Dazu weist das becherförmige Element 30 an seinem oberen Ende ein Durchsichtsfenster 131 auf.

Die erfindungsgemäße Probeneinlaßvorrichtung arbeitet wie folgt:

Zum Nachweis oder zur Analyse von gasförmigen Proben werden die Proben durch die Zuführungsleitung 104 durch die Fluidsteuerung 100 über die Zuführungsleitung 96 und die Austrittsmündungen 98 in die Probeneinlaßvorrichtung 12 geführt und durch den Hohlraum 31 und über die Öffnungen 52 in den Zugangsraum 54, von wo sie über die Öffnung 28 in den Probeneinlaß 18 des Meßgeräts 14 gelangt. Dazu ist das Probeneinlaßventil 40 geöffnet, d.h. der Ventilteller 44 mit dem nadelförmigen Element 46 verschließt nicht die Öffnung 28.

Dabei ist das Ventil 74 für die Prozeßgaszuführung geschlossen und mittels der Pumpe ist der Strömungsraum 68 von Prozeßgas evakuiert, so daß im wesentlichen nur die Probe dem Meßgerät 14 zugeführt wird.

- 27 -

Bei dem Meßgerät handelt es sich insbesondere um ein On-line-Analytikmeßgerät wie beispielsweise eine JET-REMPI-Vorrichtung zum schnellen analytischen Nachweis von Probenmolekülen. (JET-REMPI ist als deutsche Marke mit dem Aktenzeichen 39 650 736.0 angemeldet.)

Eine JET-REMPI-Vorrichtung, welche in der DE-PS 44 41 972 beschrieben ist, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, dient zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas. In diesem Falle ist unter dem oben eingeführten Begriff Probengas das Trägergas mit darin enthaltenen Probenmolekülen zu verstehen.

Es kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, daß das Probeneinlaßventil 40 getaktet ist, um auf diese Weise die Probenzufuhr zum Meßgerät 14 zu takten.

Um eine Fehlerbehaftung von Messungen des Meßgerätes 14 aufgrund von Verunreinigungen auszuschließen, die beispielsweise durch Rückstände aus vorhergehenden Messungen gebildet sind, ist es erforderlich, Kontaminationsbereiche 113 der Probeneinlaßvorrichtung von solchen Verunreinigungen zu reinigen. Die Kontaminationsbereiche 113 sind dabei durch innere Oberflächen 113 der Probeneinlaßvorrichtung 12 gebildet.

Dazu wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Öffnung 28 durch das nadelförmige Element 46 des Probeneinlaßventils 40 geschlossen. Der Strömungsraum 68 wird dann über die Zuführung/Abführung 70 und die Zuführung/Abführung 80 mit Prozeßgas gespült und der Hohlraum 31 wird über die Leitung 102 und die Zuführungsleitung 96 ebenfalls mit Prozeßgas gespült.

- 28 -

Zwischen der Innenelektrode 82 und dem Gehäuse 20 wird über den Hochfrequenzgenerator 90 eine Wechselspannung angelegt, so daß sich ein elektrisches Feld ausbildet. Durch Gasentladung bildet sich in einem Plasmaraum 114, der insbesondere einen wesentlichen Anteil des Strömungsraumes 68 und des Hohlraums 31 umfaßt, ein Plasma. Auf diese Weise werden reaktive Ionen erzeugt, die die Kontaminationsbereiche 113 der Probeneinlaßvorrichtung 12 beaufschlagen.

Durch die Innenelektrode 82 und das Gehäuse 20 ist eine Plasmakammer 116 gebildet. Über die Halteelemente 66, die für eine elektrische Verbindung sorgen und den Ventilhalter 36 mit dem Gehäuse 20 kurzschließen, ist zwischen dem oberen Ende des Ventilhalters 36 und der Innenelektrode 82 ebenfalls ein elektrisches Feld zur Plasmabildung erzeugbar.

Der Plasmaraum 114 umfaßt im wesentlichen die gesamten inneren Oberflächen in der Probeneinlaßvorrichtung 12, so daß im wesentlichen die gesamten inneren Oberflächen mit reaktiven Ionen beaufschlagt sind.

Die reaktiven Ionen aus dem Plasma weisen hohe kinetische Energien von bis zu 1 keV auf, so daß sie mit adsorbierten Oberflächenverunreinigungen, die beispielsweise aus Rückständen von schwerflüchtigen Verbindungen eines vorhergehenden Meßprozesses bestehen, zerstört werden und in gasförmige Verbindungen wie CO, CO₂ oder H₂O überführt werden und zwar unabhängig von der Temperatur. Dadurch lassen sich auch chemisch besonders stabile organische Verbindungen umsetzen. Als Prozeßgas kommt dabei reiner Sauerstoff oder reine Luft zum Einsatz. Um die Probeneinlaßvorrichtung 12 von Silicium-

- 29 -

organischen Verbindungen zu reinigen, ist es vorteilhaft, wenn dem Prozeßgas Fluor oder Fluorverbindungen wie CF_4 oder CF_3H zugemischt werden.

Der Reinigungsprozeß der kontaminierten Oberflächen verläuft dabei mit konstanter oder sogar zunehmender Reinigungsgeschwindigkeit, da bei festgehaltenem Prozeßgasdruck in der Probeneinlaßvorrichtung die Plasmaerzeugungsrate im wesentlichen konstant ist, aber die Oberflächenbedeckung von Kontaminationen in den Kontaminationsbereichen 113 abnimmt. Die Abnahme der Oberflächenbedeckung ist dabei im wesentlichen linear abhängig von der Reinigungszeit bzw. der Reinigungsgrad der Kontaminationsbereiche nimmt linear zu mit der Reinigungszeit. Auf diese Weise lassen sich die Kontaminationsbereiche bei entsprechender Reinigungsdauer im wesentlichen vollständig reinigen.

Eine derartige Plasmareinigung der Kontaminationsbereiche mit Hilfe von reaktiven Ionen besitzt typische Abtragsraten von einigen $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$. Da üblicherweise die Probenmengen, die in die Probeneinlaßvorrichtung 12 eingebracht werden, relativ gering sind, lassen sich dann Reinigungszeiten von höchstens wenigen Sekunden erreichen.

Der Strömungsraum 68 und der Hohlraum 31 sind mit Prozeßgas gespült, so daß die durch die chemische Reaktion mit dem Plasma als Reaktionsprodukte entstandenen gasförmige Stoffe durch das Prozeßgas über die Abführung 80 abgeführt werden. Bei einem Volumen der Plasmakammer 116 von größenordnungsmäßig 150 ml läßt sich eine gute Reinigung der Probeneinlaßvorrichtung, welche die Plasmaerzeugung im Prozeßgas und die

- 30 -

Abführung der gasförmigen Reaktionsprodukte umfaßt, beispielsweise durch einen Prozeßgasdurchsatz von größenordnungsmäßig einigen Standard ccm/min erreichen.

Der Prozeßgasdurchsatz durch die Probeneinlaßvorrichtung wird dabei bei einer Variante einer Ausführungsform über den Druck in der Plasmakammer 116 geregelt. Bei einer anderen Variante wird der Gasdurchsatz fest vorgegeben.

Die Wände 34 des becherförmigen Elementes 30 dienen zu einer Gasabdichtung des Hohlraums 31 gegenüber dem Strömungsraum 68. Es wird aber auch ein Plasma in dem Strömungsraum 68 erzeugt, da die elektrischen Feldlinien zwischen der Innenelektrode 82 und den Wänden 22 durch die Wände 34 durchdringen können.

Bevorzugterweise ist der Probeneinlaß 18 bzw. die Öffnung 28 und das Probeneinlaßventil 40 gegenüber dem Plasmaraum 114, in dem das Plasma erzeugt ist, so angeordnet, daß in dem Prozeßgas gebildete hoch reaktive Moleküle wie Ozon oder Singulett-Sauerstoff mittels Diffusion in die Nähe des Probeneinlasses 18 bzw. der Öffnung 28 gelangen können, um dort mit Verunreinigungen chemisch zu reagieren und somit zur Reinigung beizutragen. Dadurch können auch Bereiche innerhalb der Plasmakammer 116 mittels chemischer Reaktion gereinigt werden, die bezüglich der Plasmabildung abgeschattet sind.

Der Reinigungsgrad der Kontaminationsbereiche in der Plasmakammer 116 wird durch die Überwachungseinrichtung 112 überwacht. Dazu werden bestimmte charakteristische optische Spektrallinien der Reaktionsprodukte wie CO, CO₂ oder H₂O ermittelt. Die Intensität dieser Spektrallinien ist ein Maß

- 31 -

für die Anzahl der in dem Spülgas, welches durch das Prozeßgas gebildet ist, enthaltenen Verunreinigungen. Durch das Reinigungsverfahren nimmt der Bedeckungsgrad der kontaminierten Oberflächen ab. Da die gasförmigen Stoffe durch das Prozeßgas abgeführt werden, muß die Intensität der entsprechenden Spektrallinien im wesentlichen auf Null zurückgehen, wenn die Probeneinlaßvorrichtung 12 vollständig gereinigt ist, da dann keine weiteren Reaktionsprodukte mehr entstehen können.

Es kann erfindungsgemäß auch vorgesehen sein, daß das Meßgerät 14 selbst zur Ermittlung des Reinigungsgrades der Plasmakammer 116 eingesetzt wird, indem das Prozeßgas mit darin geführten gasförmigen Substanzen durch Öffnung des Probeneinlaßventiles 40 dem Meßgerät 14 zugeführt wird und das Meßgerät 14 die Art und/oder Menge dieser Substanzen ermittelt. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, daß insbesondere eine Spitze des nadelförmigen Elements 46 des Probeneinlaßventils 40 mitgereinigt wird, während das Probeneinlaßventil geöffnet ist.

Durch die Steuerungseinheit 106 läßt sich der Reinigungsprozeß automatisieren. Dazu wird, wenn der Reinigungsprozeß gestartet wird, das Probeneinlaßventil 40 geschlossen und die Probenzuführung über die Fluidsteuerung 100 unterbrochen. Das Ventil 74 wird geöffnet und der Strömungsraum 68 wird mit Prozeßgas gespült.

Weiter wird über die Öffnung der Leitung 96 der Hohlraum 31 mit Prozeßgas gespült. Durch Anlegen der hochfrequenten Wechselspannung wird in dem Prozeßgas in der Plasmakammer 116 das Plasma erzeugt. Die Überwachungseinrichtung 112 überwacht

- 32 -

den Reinigungsprozeß. Bei Erreichen des Reinigungserfolges werden das Ventil 72 und 79 wieder geschlossen, die Fluidsteuerung schaltet die Prozeßgaszuführung ab. Durch die Pumpe bzw. die Pumpen wird der Innenraum der Plasmakammer 116 von dem Prozeßgas evakuiert.

Die Fluidsteuerung 100 schaltet dann auf Probengaszuführung um, das über die Leitung 96 und den Hohlraum 31 zum Zugangsraum 54 gelangt. Das Probeneinlaßventil 40 wird geöffnet, so daß die Probe über den Probeneinlaß 18 dem Meßgerät 14 zuführbar ist.

Es ist dabei vorgesehen, daß die Hochfrequenz-Leistungszuführung zu der Plasmakammer 116 während der Probenzuführung zu dem Meßgerät unterbrochen ist.

Die erfindungsgemäße Probeneinlaßvorrichtung kann erfindungsgemäß auch als Probenanreicherungsstufe eingesetzt werden. Dies erfolgt über eine Steuerung der Temperatur der Innenelektrode 82, in dem dieser ein Wärmeübertragungsmedium zu- und abgeführt wird. Bei diesem Wärmeübertragungsmedium kann es sich beispielsweise um ein Gas oder um ein Öl wie Silikonöl handeln.

Durch entsprechendes Absenken der Temperatur kann, wenn Probengas über die Leitungen 104 und 96 in den Hohlraum 31 geführt wird, dieses an der Innenelektrode 82 kondensieren und sich somit an dieser anreichern. Durch Erhöhung der Temperatur über einen kritischen Wert hinaus wird eine Desorption des kondensierten Probengases und damit "Entreicherung" bewirkt.

- 33 -

Um zu verhindern, daß die Innenwände des Gehäuses 20 als Kondensationsfalle wirken, sind diese beheizt. Damit wird die Probenanreicherung auf den Hohlraum 31 beschränkt und eine Kontamination des Strömungsraumes 68 durch Verunreinigungen ist verringerbar.

Bei einer zweiten Variante eines erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiels umfaßt die in Fig. 2 mit 118 bezeichnete Probeneinlaßvorrichtung eine Plasmakammer 120, die durch einen Hohlraumresonator 122 gebildet ist. In den Hohlraumresonator 122 mündet ein Wellenleiter 124, durch den Mikrowellenleistung von einem Mikrowellengenerator (in der Fig. 2 nicht gezeigt) in den Hohlraumresonator 122 einkoppelbar ist. An einer Mündung 126 des Wellenleiters 124 in den Hohlraumresonator 122 ist ein Schutzfenster 128 angeordnet, das zur Verhinderung des Eindringens von Fluid in den Wellenleiter 124 dient.

Das Gehäuse 20 weist ein Durchsichtsfenster 131 auf, so daß ein Innenraum des Hohlraumresonators 122 optisch beispielsweise mittels der Überwachungseinrichtung 112 überwachbar ist.

In dem Hohlraumresonator 122 ist ein Anreicherungselement 130 angeordnet, das zur Probenanreicherung dient. Dieses Element ist grundsätzlich gleich aufgebaut wie oben beschrieben und funktioniert auch dementsprechend, wobei bei dieser Variante, da die Wechselstromleistung über Mikrowellenleistung in das Prozeßgas eingekoppelt wird, selbstverständlich keine Innenelektrode wie bei dem ersten Ausführungsbeispiel vorgesehen ist.

- 34 -

Bezüglich des Reinigungsverfahrens arbeitet die zweite Variante eines Ausführungsbeispiels grundsätzlich genauso wie oben beschrieben. Der Unterschied besteht im wesentlichen darin, daß die Wechselstromleistung zur Bildung des Plasmas nicht, wie in dem Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1, kapazitiv angekoppelt wird, sondern in dem Hohlraumresonator 122 durch Mikrowellenleistung.

Bei einer dritten Variante einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßvorrichtung, welche in Fig. 3 gezeigt ist, umfaßt die Probeneinlaßvorrichtung 132 eine in Gehäusewänden einer Plasmakammer 136 angeordnete Induktionsspule 134, die koaxial zur Achse 32 ist. Die Induktionsspule 134 weist elektrische Anschlüsse 138 und 140 auf. Durch die Induktionsspule wird das Plasma in der Plasmakammer 136 induktiv durch Hochfrequenzheizung erzeugt. Die Induktionsspule 134 ist in einem dielektrischen Medium angeordnet und beispielsweise darin vergossen. Es ist erfindungsgemäß auch vorgesehen, daß die Vorrichtung auch eine elektromagnetische Abschirmung (in der Fig. nicht gezeigt) aufweist.

Ansonsten ist die Probeneinlaßvorrichtung so aufgebaut und funktioniert so, wie bereits oben beschrieben.

Bei einer vierten Variante einer Ausführungsform, welche in Fig. 4 gezeigt ist, umfaßt eine Probeneinlaßvorrichtung 142 ein Gehäuse 144, in dem ein Hohlraum 146 gebildet ist. Das Gehäuse 144 weist einen Deckel 148 aus einem elektrisch isolierenden Material auf und insbesondere aus Glas.

- 35 -

In dem Deckel 148 ist eine Innenelektrode 150 gehalten, die in den Hohlraum 146 hineinreicht.

Das Gehäuse 144 sitzt auf einem Gehäuseträger 152. Das Meßgerät 14 sitzt an einem unteren Ende des Gehäuseträgers 152 und der Probeneinlaß 18 des Meßgeräts 14 ist mit dem Gehäuseträger 152 verbunden.

In dem Gehäuseträger 152 sitzt das Probeneinlaßventil 40, das ansonsten so aufgebaut ist und so funktioniert wie bereits oben beschrieben.

In dem Gehäuse 144 ist ein Strömungsraum 154 gebildet, der sich in einem im Gehäuseträger 152 gebildeten Strömungsraum 156 fortsetzt. Mit diesem Strömungsraum verbunden ist ein Zugangsraum 158, welcher koaxial zur Gehäuseachse 32 ist und vor dem Probeneinlaß 18 des Meßgerätes 14 angeordnet ist. Eine Öffnung 116, die koaxial zur Achse 32 ist, führt von dem Zugangsraum 158 zum Probeneinlaß 18.

In den Zugangsraum 158 mündet über eine Kapillare 162 eine Zuführung 164 für eine flüssige Probe. An der Mündung ist bei einer Variante einer Ausführungsform ein Heizelement 166 vorgesehen, durch das zugeführte flüssige Probe verdampft werden kann.

Erfindungsgemäß kann es auch vorgesehen sein, daß das Gehäuse 144/oder der Gehäuseträger 152 geheizt werden. Die Wärmeabstrahlung an die Mündung oder die durch Wärmeleitung an die Mündung übertragene Wärme der Kapillare 162 kann dabei ausreichen, um die flüssige Probe zu verdampfen.

- 36 -

Das Prozeßgas wird über Zuführungen 168 in den Strömungsraum 154 und den Strömungsraum 156 geführt und über Abführungen 170 abgeführt. Es kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, daß an einer Mündung der Zuführung 168 in den Strömungsraum 154 ein Ventil 172, welches insbesondere steuerbar ist, angeordnet ist.

Die Innenelektrode 150 weist eine Prozeßgaszuführung 174 in den Hohlraum 146 auf. Von dem Hohlraum 146 kann das Prozeßgas über den Hohlraum 50 der Ventilschindel 42 in den Zugangsraum 158 gelangen.

Diese Variante eines erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiels arbeitet wie folgt:

Zur Probenzufuhr über den Probeneinlaß 18 zum Meßgerät 14 wird die Flüssigkeit über die Zuführung 164 und die Kapillare 162 in den Zugangsraum 158 eingeführt, wobei insbesondere das Probeneinlaßventil geschlossen ist. Dort verdampft die Flüssigkeit, so daß eine gasförmige Probe entsteht. Durch Öffnungen 10 in dem Ventilteller 44 und die Öffnungen 52 der Ventilschindel 42 gelangt diese gasförmige Probe in den Hohlraum 146.

Nach Abschalten der Zuführung flüssiger Probe wird das Probeneinlaßventil 40 geöffnet, um dem Meßgerät gasförmige Probe aus dem Hohlraum 146 zuzuführen.

Während des Reinigungsprozesses wird die Probenzufuhr über die Kapillare 162 in den Zugangsraum 158 abgestellt und die Strömungsräume 154 und 156 mit Prozeßgas gespült sowie der

- 37 -

Hohlraum 146 wird mit Prozeßgas gespült. Durch Leistungseinkopplung in das Prozeßgas wird ein Plasma gebildet, und wie bereits oben beschrieben führen die dadurch gebildeten reaktiven Ionen zu einer chemischen Umwandlung der Verunreinigungen.

Bei der in Fig. 4 gezeigten Variante eines Ausführungsbeispiels wird die Hochfrequenzleistung kapazitiv in das Prozeßgas eingekoppelt. Es ist auch möglich, die Hochfrequenzleistung induktiv oder über Mikrowellen einzukoppeln.

Auf diese Weise läßt sich der Hohlraum 146 von Verunreinigungen wie beispielsweise in den Hohlraum 146 hinein verdampfte Proben reinigen.

Prinzipiell arbeitet diese Variante einer Ausführungsform genauso wie oben für die anderen Varianten beschrieben.

- 38 -

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Meßvorrichtung, umfassend ein Meßgerät für insbesondere gasförmige Proben und eine Probeneinlaßvorrichtung, durch welche die Proben dem Meßgerät zuführbar sind, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Probeneinlaßvorrichtung (12) mit einer Reinigungseinrichtung (116) zur Reinigung von Kontaminationsbereichen (113) der Probeneinlaßvorrichtung (12) mittels Umwandlung von Verunreinigungen in den Kontaminationsbereichen (113) durch chemische Reaktion versehen ist und daß die Reaktionsprodukte aus der Probeneinlaßvorrichtung (12) abführbar sind.
2. Meßvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungseinrichtung (116) ein Mittel zur Erzeugung reaktiver Ionen und ein Beaufschlagungsmittel zur Beaufschlagung der Kontaminationsbereiche mit reaktiven Ionen umfaßt, wobei Verunreinigungen in den Kontaminationsbereichen (113) durch chemische Reaktion mit den reaktiven Ionen in gasförmige Stoffe überführbar sind.
3. Meßvorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßvorrichtung (10) eine Pumpe aufweist, mittels welcher die gasförmigen Stoffe aus der Probeneinlaßvorrichtung (12) abführbar sind.
4. Meßvorrichtung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Prozeßgas durch die Probeneinlaßvorrichtung (12) führbar ist.

- 39 -

5. Meßvorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaminationsbereiche (113) mit dem Prozeßgas beaufschlagbar sind.
6. Meßvorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zur Erzeugung reaktiver Ionen eine Gasentladungseinrichtung (116) zur Durchführung einer elektrischen Gasentladung in dem Prozeßgas umfaßt.
7. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßgas Sauerstoff ist.
8. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßgas Luft ist.
9. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßgas ein sauerstofffreies Gas ist.
10. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß dem Prozeßgas Fluor oder Fluorverbindungen zumischbar sind.
11. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladungseinrichtung als Plasmakammer (116) ausgebildet ist, so daß in der Probeneinlaßvorrichtung (12) ein Plasma bildbar ist, wobei durch das Plasma in der Plasmakammer (116) die Kontaminationsbereiche mit reaktiven Ionen beaufschlagbar sind.

- 40 -

12. Meßvorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Gasentladungseinrichtung Hochfrequenzleistung in das Prozeßgas zur Bildung des Plasmas in der Plasmakammer (116) einkoppelbar ist.
13. Meßvorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Gasentladungseinrichtung (136) Hochfrequenzleistung in das Prozeßgas zur Bildung des Plasmas induktiv einkoppelbar ist.
14. Meßvorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Gasentladungseinrichtung (120) Mikrowellenleistung in das Prozeßgas zur Bildung des Plasmas einkoppelbar ist.
15. Meßvorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmakammer (120) durch einen Hohlraumresonator (122) gebildet ist.
16. Meßvorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrowellenleistung über einen Wellenleiter (124) in die Plasmakammer (120) einkoppelbar ist.
17. Meßvorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung (12) als Probenanreicherungsstufe ausgebildet ist.
18. Meßvorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung (118) ein Anreicherungs-element (130) aufweist, welches in der Plasmakammer (136) angeordnet ist und dessen Temperatur steuerbar ist.

- 41 -

19. Meßvorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Anreicherungselement (130) mit einem Wärmeübertragungsmedium beaufschlagbar ist, um dessen Temperatur zu steuern.
20. Meßvorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine Innenelektrode (82) der Plasmakammer (120) als Anreicherungselement ausgebildet ist.
21. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Wände (22) der Plasmakammer (116) beheizbar sind.
22. Meßvorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung (12) eine Überwachungseinrichtung (112) zum Überwachen des Reinigungsgrades der Kontaminationsbereiche (113) der Probeneinlaßvorrichtung (12) aufweist.
23. Meßvorrichtung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung (118) ein Durchsichtsfenster (131) zur Überwachung des Reinigungsgrades der Kontaminationsbereiche aufweist.
24. Meßvorrichtung nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Überwachungseinrichtung (112) so ausgebildet und angeordnet ist, daß der Reinigungsgrad mittels Beobachtung des optischen Emissionsspektrums und insbesondere der Beobachtung einzelner charakteristischer optischer Emissionslinien der Reaktionsprodukte der chemischen Reaktion oder möglicher Reaktionsprodukte ermittelbar ist.

- 42 -

25. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßgerät (14) selber als Überwachungseinrichtung eingesetzt ist.
26. Meßvorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung (12) an einem Probeneinlaß (18) in das Meßgerät (14) ein Probeneinlaßventil (40) aufweist, dessen Schließdruck einstellbar ist.
27. Meßvorrichtung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Schließdruck stufenlos einstellbar ist.
28. Meßvorrichtung nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Schließdruck durch Einstellung einer Federvorspannung einer Ventulfeder (62) einstellbar ist.
29. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß ein Einstellmittel (58) für den Schließdruck so angeordnet ist, daß der Schließdruck ohne Demontage des Probeneinlaßventils (40) einstellbar ist.
30. Meßvorrichtung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellmittel ein Einstellelement (58) umfaßt, welches in einem einem Ventilteller (44) abgewandt angeordneten Gewinde (56) drehbar ist und durch welches die Ventulfeder zur Einstellung der Federvorspannung beaufschlagbar ist.
31. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 26 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Probeneinlaßventil (40) elektromagnetisch betätigbar ist.

- 43 -

32. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Probeneinlaß (18) bezüglich eines Plasmariums (114), in dem das Plasma gebildet ist, so angeordnet ist, daß Moleküle und reaktive Ionen aus dem Plasmarium (114) in die Nähe des Probeneinlasses (18) gelangen können.
33. Meßvorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßvorrichtung (10) eine Steuerungseinheit (106) aufweist, durch welche die Probenzufuhr zum Meßgerät (14) und die Reinigung der Kontaminationsbereiche (113) der Probeneinlaßvorrichtung (12) steuerbar sind.
34. Meßvorrichtung nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Steuerungseinheit (106) die Probenzuführung zum Meßgerät (14) in Abhängigkeit des Reinigungsgrades der Probeneinlaßvorrichtung (12) steuerbar ist.
35. Meßvorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe der Probeneinlaßvorrichtung (12) als gasförmige Probe zuführbar ist.
36. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe der Probeneinlaßvorrichtung (142) als flüssige Probe zuführbar ist.
37. Meßvorrichtung nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung eine Kapillare (162) umfaßt.

- 44 -

38. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung (142) ein Heizelement (166) zum Verdampfen der flüssigen Probe umfaßt, um die verdampfte Probe dem Meßgerät (14) zuführbar zu machen.
39. Meßgerät nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßgerät (14) ein On-line-Analytikmeßgerät ist.
40. Meßgerät nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßgerät (14) eine REMPI-Vorrichtung oder eine JET-REMPI-Vorrichtung umfaßt.
41. Verfahren zur Reinigung von Kontaminationsbereichen einer Meßvorrichtung, welche ein Meßgerät für insbesondere gasförmige Proben umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaminationsbereiche mit reaktiven Ionen beaufschlagt werden, welche durch chemische Reaktion Verunreinigungen in gasförmige Stoffe überführen und daß die Reaktionsprodukte abgeführt werden.
42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaminationsbereiche mit einem Prozeßgas gespült werden.
43. Verfahren nach Anspruch 41 oder 42, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Ionen durch elektrische Gasentladung erzeugt werden.

- 45 -

44. Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Ionen durch elektrische Gasentladung in dem Prozeßgas erzeugt werden, mit welchem die Kontaminationsbereiche beaufschlagt werden.
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß als Prozeßgas Sauerstoff eingesetzt wird.
46. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß als Prozeßgas Luft eingesetzt wird.
47. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß als Prozeßgas ein sauerstofffreies Gas eingesetzt wird.
48. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß dem Prozeßgas Fluor zugemischt wird.
49. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 48, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaminationsbereiche einer Probeneinlaßvorrichtung der Meßvorrichtung, mittels welcher die Proben dem Meßgerät zugeführt werden, mit reaktiven Ionen beaufschlagt werden.
50. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Ionen im wesentlichen die inneren Oberflächen der Probeneinlaßvorrichtung beaufschlagen, welche durch Verunreinigungen kontaminierbar sind.

- 46 -

51. Verfahren nach einem der Ansprüche 44 bis 50, dadurch gekennzeichnet, daß in der Probeneinlaßvorrichtung ein Plasma in einem Plasmaraum zur Erzeugung der reaktiven Ionen gebildet wird, wobei das Plasma im wesentlichen die Kontaminationsbereiche der Probeneinlaßvorrichtung beaufschlagt.
52. Verfahren nach Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung eine Plasmakammer umfaßt, wobei das Plasma in einem Innenraum der Plasmakammer gebildet wird, welcher im wesentlichen die Kontaminationsbereiche umfaßt.
53. Verfahren nach Anspruch 51 oder 52, dadurch gekennzeichnet, daß die Leistung zur Bildung des Plasmas der Probeneinlaßvorrichtung als Wechselstromleistung zugeführt wird.
54. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß in das Prozeßgas zur Plasmabildung elektrische Hochfrequenzleistung kapazitiv oder über einen Transformator eingekoppelt wird.
55. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß in das Prozeßgas elektrische Hochfrequenzleistung induktiv eingekoppelt wird.
56. Verfahren nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, daß in das Prozeßgas Mikrowellenleistung zur Bildung des Plasmas eingekoppelt wird, wobei die Plasmakammer als Hohlraumresonator ausgebildet ist.

- 47 -

57. Verfahren nach Anspruch 54, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma in einem Plasmaraum zwischen einer Innenelektrode und inneren Oberflächen der Plasmakammer erzeugt wird.
58. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 57, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reinigungsgrad der Kontaminationsbereiche überwacht oder überprüft wird.
59. Verfahren nach Anspruch 58, dadurch gekennzeichnet, daß die Überwachung des Reinigungsgrades als Echtzeitüberwachung erfolgt.
60. Verfahren nach Anspruch 58 oder 59, dadurch gekennzeichnet, daß das optische Emissionsspektrum und insbesondere charakteristische optische Emissionslinien von Reaktionsprodukten oder möglichen Reaktionsprodukten überwacht werden.
61. Verfahren nach einem der Ansprüche 58 bis 60, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßgerät selber zur Überwachung oder Überprüfung des Reinigungsgrades der Kontaminationsbereiche eingesetzt wird.
62. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 61, dadurch gekennzeichnet, daß der Reinigungsprozeß der Kontaminationsbereiche zeitlich gesteuert erfolgt.
63. Verfahren nach einem der Ansprüche 49 bis 62, dadurch gekennzeichnet, daß während der Durchführung des Reinigungsprozesses die Probenzuführung zur Probeneinlaßvorrichtung gesperrt wird.

- 48 -

64. Verfahren nach einem der Ansprüche 49 bis 63, dadurch gekennzeichnet, daß während der Durchführung des Reinigungsprozesses Prozeßgas durch die Probeneinlaßvorrichtung geführt wird und diese Prozeßgasführung bei Beendigung des Reinigungsprozesses gesperrt wird.
65. Verfahren nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß bei Beendigung des Reinigungsprozesses das Prozeßgas aus der Probeneinlaßvorrichtung abgepumpt wird.
66. Verfahren nach einem der Ansprüche 62 bis 65, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung der reaktiven Ionen zeitlich gesteuert wird.
67. Verfahren nach Anspruch 66, dadurch gekennzeichnet, daß bei Beendigung des Reinigungsprozesses die Leistungseinkopplung in das Prozeßgas zur Erzeugung reaktiver Ionen abgeschaltet wird.
68. Verfahren nach einem der Ansprüche 58 bis 67, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beendigung des Reinigungsprozesses durch den Reinigungsgrad der Kontaminationsbereiche, welcher überwacht wird, gesteuert wird.
69. Verfahren nach einem der Ansprüche 49 bis 68, dadurch gekennzeichnet, daß ein Probeneinlaß der Probeneinlaßvorrichtung in das Meßgerät durch ein Probeneinlaßventil zeitlich gesteuert wird.
70. Verfahren nach Anspruch 69, dadurch gekennzeichnet, daß während des Reinigungsprozesses der Kontaminationsbereiche der Probeneinlaß in das Meßgerät durch das Probeneinlaßventil geschlossen wird.

- 49 -

71. Verfahren nach Anspruch 69 oder 70, dadurch gekennzeichnet, daß der Schließdruck des Probeneinlaßventils einstellbar und insbesondere stufenlos einstellbar ist.
72. Verfahren nach einem der Ansprüche 69 bis 71, dadurch gekennzeichnet, daß der Probeneinlaß bezüglich des Plasmariums so angeordnet ist, daß im Plasma gebildete Moleküle und reaktive Ionen in die Nähe des Probeneinlasses gelangen können.
73. Verfahren nach einem der Ansprüche 49 bis 72, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung als Probenanreicherungsstufe ausgebildet ist.
74. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 73, dadurch gekennzeichnet, daß ein Anreicherungselement, welches im Plasmarium angeordnet ist, von einem Wärmeübertragungsmedium beaufschlagt wird, um die Temperatur des Anreicherungselementes zu steuern, so daß an dem Anreicherungselement in Abhängigkeit der Temperatur Proben kondensieren oder desorbieren können.
75. Verfahren nach Anspruch 74, dadurch gekennzeichnet, daß bei kapazitiver Einkopplung von Hochfrequenzleistung in das Prozeßgas zur Plasmabildung das Anreicherungselement durch die Innenelektrode der Plasmakammer gebildet wird.
76. Verfahren nach einem Ansprüche 51 bis 75, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmakammer und insbesondere Wände der Plasmakammer geheizt werden.

- 50 -

77. Verfahren nach einem der Ansprüche 49 bis 76, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe, welche der Probeneinlaßvorrichtung zugeführt wird, gasförmig ist.
78. Verfahren nach einem der Ansprüche 49 bis 77, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe, welche der Probeneinlaßvorrichtung zugeführt wird, flüssig ist.
79. Verfahren nach Anspruch 78, daß die flüssige Probe in einer Kapillare zugeführt wird.
80. Verfahren nach Anspruch 78 oder 79, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit in der Probeneinlaßvorrichtung verdampft wird.
81. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 80, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßgerät ein On-line-Analytik-Meßgerät ist.
82. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 81, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßgerät eine REMPI-Vorrichtung oder eine JET-REMPI-Vorrichtung umfaßt.
83. Probeneinlaßventil, welches in einer Probeneinlaßvorrichtung angeordnet ist und zum Schließen eines Probeneinlasses der Probeneinlaßvorrichtung in ein Meßgerät für die Proben dient, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schließdruck des Probeneinlaßventiles (60) einstellbar ist.
84. Probeneinlaßventil nach Anspruch 83, dadurch gekennzeichnet, daß der Schließdruck stufenlos einstellbar ist.

- 51 -

85. Probeneinlaßventil nach Anspruch 83 oder 84, dadurch gekennzeichnet, daß das Probeneinlaßventil (40) ein Einstellmittel (58) zur Einstellung des Schließdruckes aufweist, welches so angeordnet ist, daß zur Einstellung des Schließdruckes eine Demontage des Probeneinlaßventiles (40) nicht erforderlich ist.
86. Probeneinlaßventil nach Anspruch 85, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellmittel (58) einem Ventilteller (44) des Probeneinlaßventils (40) abgewandt angeordnet ist.
87. Probeneinlaßventil nach Anspruch 86, dadurch gekennzeichnet, daß das Einstellmittel (58) durch ein in einem Gewinde (56) drehbares Einstellelement gebildet ist, durch welches eine Ventulfeder (62) zur Einstellung einer Ventulfedervorspannung beaufschlagbar ist.
88. Probeneinlaßventil nach einem der Ansprüche 83 bis 87, dadurch gekennzeichnet, daß das Probeneinlaßventil (40) elektromagnetisch betätigbar ist.
89. Probeneinlaßventil nach einem der Ansprüche 83 bis 88, gekennzeichnet durch seine Verwendung in einer Meßvorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 25, 32 bis 40.
90. Meßvorrichtung, umfassend ein Meßgerät, in dem mittels Expansion eines Probenmoleküle enthaltenden Trägergases durch eine Düse in ein Vakuum ein divergenter Trägergasstrahl erzeugbar ist, die Probenmoleküle in einem

- 52 -

Ionisationsbereich des Trägergasstrahles durch Absorption von Photonen selektiv zu Probenmolekülen ionisierbar sind und die Probenmoleküle durch ein elektrisches Ziehfeld in ein Massenspektrometer ziehbar und in dem Massenspektrometer detektierbar sind, und ein Probeneinlaßvorrichtung, durch welche eine Probe dem Meßgerät zuführbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe der Probeneinlaßvorrichtung (142) als flüssige Probe zuführbar ist.

91. Meßvorrichtung nach Anspruch 90, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe mittels einer Kapillare (162) zuführbar ist.
92. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 90 oder 91, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung (142) ein Heizelement (166) zum Verdampfen der flüssigen Probe umfaßt, um die flüssige Probe dem Meßgerät (14) zuführbar zu machen.
93. Meßvorrichtung nach einem der Ansprüche 90 bis 92, dadurch gekennzeichnet, daß die Probeneinlaßvorrichtung (142) an einem Probeneinlaß (160) in das Meßgerät (14) ein Probeneinlaßventil (40) aufweist und daß die flüssige Probe der Probeneinlaßvorrichtung (142) bei geschlossenem Probeneinlaßventil (40) zuführbar ist.
94. Verfahren zum Nachweis von Probenmolekülen in einem Trägergas, bei dem das Trägergas mit den Probenmolekülen mittels einer Probeneinlaßvorrichtung einem Meßgerät zugeführt wird, mittels Expansion des Trägergases durch eine Düse in ein Vakuum ein divergenter Trägergasstrahl

- 53 -

erzeugt wird, die Probenmoleküle in einem Ionisationsbereich des Trägergasstrahls durch Absorption von Photonen selektiv zu Probenmolekülionen ionisiert und die Probenmolekülionen durch ein elektrisches Ziehfeld in ein Massenspektrometer gezogen und in dem Massenspektrometer detektiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Probe der Probeneinlaßvorrichtung als flüssige Probe zugeführt wird.

95. Verfahren nach Anspruch 94, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Probe mittels einer Kapillare zugeführt wird.
96. Verfahren nach einem der Ansprüche 94 oder 95, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Probe in der Probeneinlaßvorrichtung verdampft wird.
97. Verfahren nach einem der Ansprüche 94 bis 96, dadurch gekennzeichnet, daß ein Probeneinlaß der Probeneinlaßvorrichtung in das Meßgerät durch ein Probeneinlaßventil zeitlich gesteuert wird und daß die flüssige Probe der Probeneinlaßvorrichtung bei geschlossenem Probeneinlaßventil zugeführt wird.

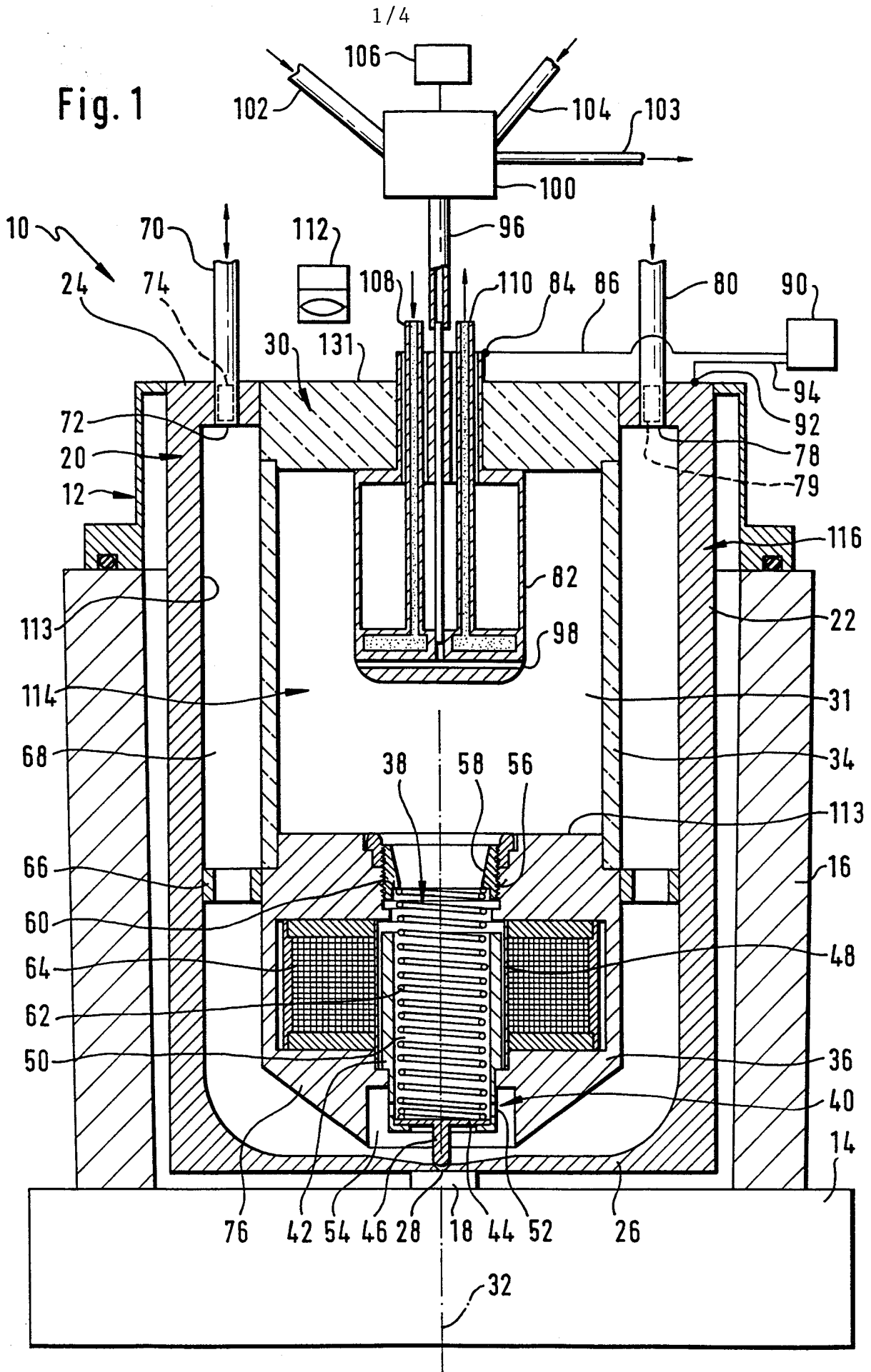


Fig. 2

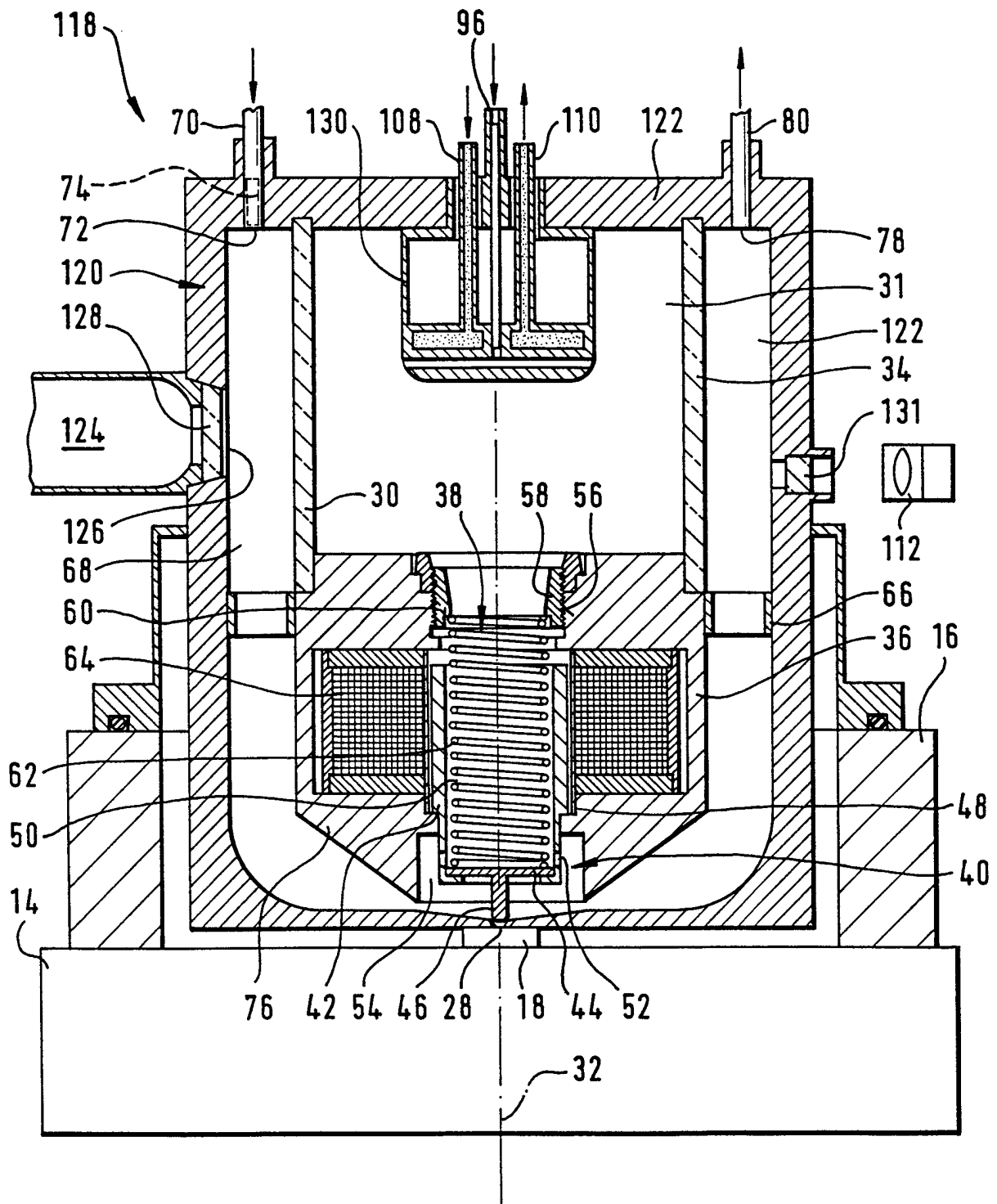


Fig. 3

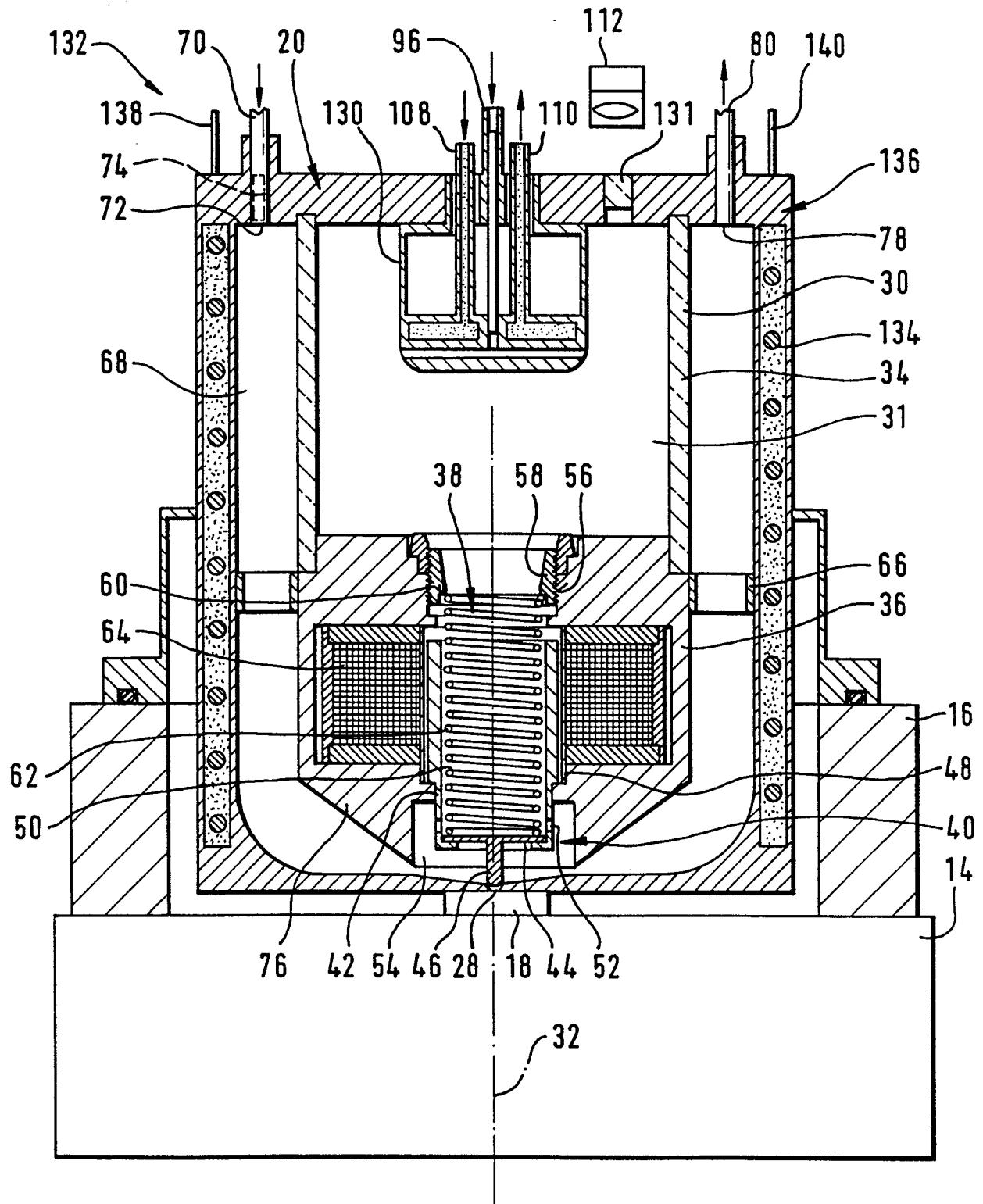


Fig. 4

