



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 32 924 B4** 2006.05.18

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 32 924.9**
(22) Anmeldetag: **19.07.2002**
(43) Offenlegungstag: **13.03.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **18.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 30/64** (2006.01)
G01N 27/68 (2006.01)

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

(30) Unionspriorität:
09/931,927 20.08.2001 US

(73) Patentinhaber:
**Agilent Technologies, Inc. (n.d.Ges.d.Staates
Delaware), Palo Alto, Calif., US**

(74) Vertreter:
**Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049
Pullach**

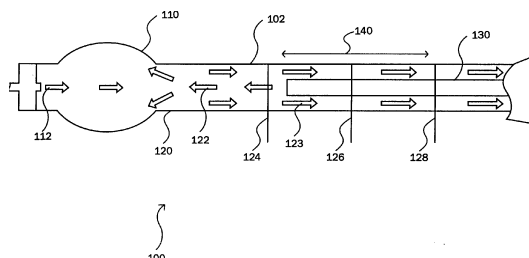
(72) Erfinder:
**Abdel-Rahman, Mahmoud F., Newark, Del., US;
Warchol, Andrew M., Wilmington, Del., US; Baker,
James W., Elkton, Md., US**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US 61 07 805
US 60 37 179

(54) Bezeichnung: **Hermetisch abgedichteter, miniaturisierter Entladungsisolierungsdetektor**

(57) Hauptanspruch: Vorrichtung zur Erfassung eines Analyts (26), wobei die Vorrichtung folgende Merkmale aufweist:

- (a) einen Detektorkörper (34), der eine Mehrzahl von Elektrodenbohrungen, eine Säulenbohrung (19) und einen Detektorhohlraum (3) aufweist, wobei der Detektorhohlraum (3) ein Einlaßende und ein Auslaßende aufweist;
- (b) eine Einlaßschnittstelle (4), die mit einer Oberfläche des Detektorkörpers (34) an dem Einlaßende des Detektorhohlraums (3) abgedichtet ist;
- (c) eine Mehrzahl von Elektroden (8, 14, 18, 40), die den Detektorkörper (34) durch die Elektrodenbohrungen durchdringen und in den Elektrodenbohrungen auf eine Weise mit dem Detektorkörper (34) verbunden sind, die verhindert, daß Gase in dem Detektorhohlraum (3) durch die Elektrodenbohrungen an den Elektroden (8, 14, 18, 40) vorbei gelangen;
- (d) ein Entlüftungsrohr (20), das an dem Auslaßende des Detektorhohlraums (3) mit der Oberfläche des Detektorkörpers (34) abgedichtet ist, wobei das Entlüftungsrohr (20) ein Auslaßende zum Abgeben des Entladungsgases (2) und von nicht erfaßtem Analyt (26) aus dem...



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Ionisierungsdetektorvorrichtungen. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Herstellen eines hermetisch abgedichteten Entladungsionisierungsdetektors, der ein kleines Erfassungsvolumen aufweist.

Stand der Technik

[0002] Wie in **Fig. 1** dargestellt ist, weist ein Ionisierungsdetektor **100** üblicherweise einen Körper **102** auf, der eine erste Kammer **110** zur Erzeugung von Ionisierungsteilchen und eine zweite Kammer **120**, die mit der ersten Kammer **110** verbunden ist, zum Aufnehmen eines Probengases **122** aufweist. Das Probengas **122** wird in einem Trägergas befördert und wird durch einen Kanal **130**, der üblicherweise in der Form einer Trennsäule vorgesehen ist, zu der zweiten Kammer **120** geliefert. Die erste Kammer **110** umfaßt eine Quelle ionisierender Teilchen (nicht gezeigt), wie z. B. eine radioaktive Quelle oder eine elektrische Entladung, und wird üblicherweise durch ein Detektor- oder Trägergas **112**, das aus der Klasse bekannter Edelgase ausgewählt wird, durchfegt. Das Vorliegen des Detektorgases **112** in der ersten Kammer **110** bewirkt, daß ionisierende Teilchen in der Form von Photonen und metastabilen Substanzen erzeugt werden. Der Fluß des Detektorgases **112** von der ersten Kammer **110** und der zweiten Kammer **120** bewirkt, daß die ionisierten Teilchen mit dem Probengas **122** gemischt werden, und bewirkt so, daß die Probenmoleküle von Interesse, die hierin als Analyte bzw. Analytstoffe betrachtet werden, ionisiert werden. Die zweite Kammer **120** umfaßt Elektroden **124**, **126**, **128** zum Erfassen der ionisierten Probemoleküle durch die Verwendung einer Elektrometerschaltung (nicht gezeigt), die mit den Elektroden **124**, **126**, **128** verbunden ist.

[0003] Eine Detektorempfindlichkeit kann in einer Auftragung der Detektorantwort gegenüber der Analytkonzentration oder Analytmenge gemessen werden. Der Bereich, über den die Detektorempfindlichkeit konstant ist, wird der lineare dynamische Bereich genannt, wobei der gesamte Bereich, über den die Antwort mit der Analytkonzentration oder -menge variabel ist, der dynamische Bereich des Detektors genannt wird. Die obere Grenze des dynamischen Bereichs wird bestimmt, wenn die Detektorempfindlichkeit auf einen nicht verwendbaren Wert, üblicherweise 0, abfällt, wobei man dann davon spricht, daß der Detektor gesättigt ist. Die untere Grenze des dynamischen Bereichs tritt bei einem minimalen erfaßbaren Pegel (MDL) auf.

[0004] Ein Entladungsionisierungsdetektor ist ein ultraempfindlicher Detektor, der in der Gaschromatographie verwendet wird. Ein Entladungsionisierungs-

detektor wirkt durch ein Anlegen einer hohen Spannung über Entladungselektroden, die sich in einer mit Gas gefüllten Quellenkammer befinden. Bei dem Vorliegen eines Detektorgases, wie z. B. Helium, tritt eine charakteristische Entladungsemission von Photonen auf. Die Photonen bestrahlen eine Ionisierungskammer, die ein Probengas aufnimmt, das ein Analyt von Interesse enthält. Ionen werden in der Ionisierungskammer als ein Ergebnis der Photonenwechselwirkung mit ionisierbaren Molekülen in dem Probengas erzeugt. Metastabile Heliumsubstanzen werden ebenfalls in der Quellenkammer erzeugt, wobei sich herausgestellt hat, daß dieselben eine Rolle bei der Ionisierung des Analyts von Interesse spielen.

[0005] Ein Entladungsionisierungsdetektor kann in einem universalen, selektiven oder Elektroneneinfangmodus laufen.

[0006] Ein elektrischer Entladungsbogen regt das Detektorgas an, um zu glühen und hochenergetische Photonen abzugeben, und regt die Detektorgasatome auf einen metastabilen Pegel an. Wenn die Energie eines ankommenden Photons hoch genug ist, kann eine Photoanregung mit einem derartigen Ausmaß auftreten, daß ein Elektron vollständig aus seinem molekularen Orbital entfernt wird. Dies wird Photoionisierung genannt. Eine typische Photoionisierungsreaktion ähnelt der folgenden Gleichung:



[0007] Außerdem können die metastabilen Atome ihre Energie während Tertiärkollisionen auf andere Moleküle übertragen. Wenn das Ionisierungspotential der Analytmoleküle niedriger als die Energie des Photons oder des metastabilen Atoms ist, wird das bombardierte oder kollidierende Molekül ionisiert.

[0008] Wenn Helium als das Detektorgas verwendet wird, erfaßt der Detektor alle anderen Gase außer Helium, da Helium ein höheres Ionisierungspotential als alle anderen Gase aufweist. Dies wird der Universalserfassungsmodus genannt. UV-Photonenemissionen und angeregte Heliumatome in der elektrischen Entladung erzielen derartige Energien, die ausreichend sind, um alle anderen Gase zu ionisieren. Wenn ein Probenanalyt aus der Chromatographiesäule in den Detektor eluiert, wird er teilweise ionisiert. Die ionisierten Analytmoleküle werden gesammelt und gemessen. Die Messung des elektrischen Stroms stellt das Vorliegen des Analyts in dem Detektor dar. Der Detektorkörper wird üblicherweise erwärmt, um zu verhindern, daß sich schwersiedende Probenanalyte an den inneren Oberflächen des Detektors ablagern.

[0009] Andere Edelgase mit einem niedrigeren Ionisierungspotential können anstelle von Helium verwendet werden. In diesem Fall können nur Probea-

nalyte, die ein niedrigeres Ionisierungspotential aufweisen als das verwendete Edelgas, ionisiert und erfaßt werden. So wird der Detektor gemäß dem Ionisierungspotential des Analyts selektiv. Dies ist der selektive Betriebsmodus. Dies kann für ein Differenzieren zwischen Verbindungen, die ähnliche Siedepunkte, jedoch unterschiedliche Ionisierungspotentiale aufweisen, extrem nützlich sein.

[0010] Wenn Methan zu dem Probenfluß hinzugefügt wird, wird dasselbe durch die Heliumentladung ionisiert, wodurch thermische Elektronen erzeugt werden. Jeder vorhandene elektroneneinfangende Analyt, kann diese thermischen Elektronen einfangen, wobei der Detektor mit einer bestimmten Anpassung als ein Elektroneneinfangdetektor fungieren kann. Dies ist der Elektroneneinfangbetriebsmodus.

[0011] Elektroneneinfangdetektoren für die Gaschromatographie sind in der Technik bekannt. Dieser Typ von Detektor bietet eine hohe Empfindlichkeit und eine hohe Selektivität hinsichtlich elektrophiler Verbindungen und wird weit verbreitet zur Erfassung von Spuren Mengen von Pestiziden in biologischen Systemen und in Nahrungsprodukten verwendet. Derartige Verbindungen enthalten üblicherweise Halogene, die sich freien Elektronen kombinieren, die in der Ionisierungskammer in dem Detektor erzeugt werden. Der resultierende Rückgang freier Elektronen in der Ionisierungszelle wird als eine Anzeige der Konzentration der Verbindungen in einer Probe überwacht.

[0012] Bestimmte Verbesserungen und Modifizierungen wurden an Ionisierungsdetektoren durchgeführt, um bestimmte Probleme, die dem Stand der Technik inhärent sind, zu überwinden. Ein trichterförmiger Detektorhohlraum z. B., der entworfen ist, um zu verhindern, daß Probenanalyte wieder in Richtung der Ionisierungskammer diffundieren, wie in dem US-Patent Nr. 6,037,179 von Abdel-Rahman beschrieben ist, und ein Ionisierungsdetektor, der entworfen ist, um eine erweiterte Erfassungszone aufzuweisen, wie in dem US-Patent Nr. 6,107,805 von Abdel-Rahman beschrieben ist, die beide hierin in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen werden, weisen bestimmte verminderte oder gelöste Probleme des Stands der Technik, wie z. B. eine Analytdiffusion und einen kleineren linearen dynamischen Bereich, auf.

[0013] Entladungsionisierungsdetektoren haben üblicherweise ein Detektorvolumen von etwa 150 µL. Dies erfordert große Mengen von Analyten und hohe Gasflußraten. Dies kann insbesondere für ultraschnelle oder tragbare Gaschromatographen problematisch sein. Aufgrund der Ultraempfindlichkeit eines Entladungsionisierungsdetektors wird auch Umgebungsluft (oder andere erfaßbare Gase), die in den Detektor gelangen, erfaßt, was bewirkt, daß das

Detektorbasisliniensignal wandert. Dies erhöht das Rauschen des Detektors wesentlich und verschlechtert die untere Erfassungsgrenze (MDL) des Detektors.

[0014] Entladungsionisierungsdetektoren, die in der Technik bekannt sind, wie z. B. die, die von VICI® und Gow Mac® Instrument Company hergestellt werden, sind aus mehreren Teilen aufgebaut, die mechanisch zusammengefügt sind, um den letztendlichen Detektoraufbau zu bilden. Dieser Aufbauartyp verwendet eine mechanische Kompression von Oberflächen, um verschiedene Abdichtungen zu bilden. Die Abdichtungen können schließlich Umgebungsnebenluft aufweisen, wenn sich verschiedene komprimierte Teile ausdehnen und zusammenziehen, wenn der Detektor erwärmt und gekühlt wird. Nebenluft kann sich auch entwickeln, wenn sich die verschiedenen komprimierten Teile mit der Zeit entspannen und plastisch verformen. Dieser Typ von Aufbau ist auch schwer zu miniaturisieren, da eine Hochpräzisionsausrichtung von mechanisch zusammengebauten Teilen extrem schwierig zu erzielen ist.

Aufgabenstellung

[0015] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zum Erfassen eines Analyts oder ein Verfahren zum Herstellen eines Analytdetektors zu schaffen, die ein kleineres Detektorvolumen aufweisen, wenig oder keinen Zusammenbau erfordern und/oder Umgebungsnebenluft, die ein erhöhtes Rauschen und eine Abnahme der MDL bewirken kann, reduzieren oder beseitigen.

[0016] Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder ein Verfahren gemäß Anspruch 14 gelöst.

[0017] Die vorliegende Erfindung umfaßt einen Entladungsionisierungsdetektor, der konsistent mit jedem seiner Betriebsmodi ist, einschließlich dem Universal-, dem selektiven und dem Elektroneneinfangmodus, sowie ein Verfahren zum Herstellen eines Entladungsionisierungsdetektors.

[0018] Die vorliegende Erfindung überwindet die Probleme eines hohen Detektorvolumens und der Umgebungsluft durch die Verwendung eines hochpräzisionsgefertigten Körpers, der das Herz des Detektors darstellt. Bei einem Ausführungsbeispiel ist der Körper keramisch. Ein Keramikmaterial mit einer hohen Reinheit ist von Vorteil, um den elektrischen Leckstrom zwischen der Signalelektrode und den anderen Elektroden und metallischen Verbindern zu minimieren. Aufgrund der Hochpräzisionsfertigung kann der Detektorhohlraum sehr klein hergestellt werden. Detektoren, die ein Erfassungsvolumen von etwa 10 µL oder weniger aufweisen, können für bestimmte Ausführungsbeispiele erzielt werden. Bei ei-

nem Ausführungsbeispiel wird ein Keramikkörper metallisiert, dann an verschiedene Elektroden und pneumatische Verbinder hartgelötet, wodurch ein hermetisch abgedichteter Ein-Stück-Entwurf erzeugt wird.

[0019] Ein kleineres Detektorvolumen ermöglicht es, daß Probeanalyte schnell aus dem Detektor herausgefeßt werden, wodurch die Erfassung schmalerer chromatographischer Spitzen ermöglicht wird. Ein kleineres Detektorvolumen ermöglicht eine schnellere Chromatographie und ermöglicht außerdem eine niedrigere Gasflußrate. Ein geringerer Gasverbrauch ist für tragbare Gaschromatographen sehr von Vorteil.

Ausführungsbeispiel

[0020] Bevorzugte Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend Bezug nehmend auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

[0021] [Fig. 1](#) eine Ansicht eines Ionisierungsdetektors des Stands der Technik;

[0022] [Fig. 2](#) ein schematisches Diagramm eines Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung;

[0023] [Fig. 3](#) eine Querschnittsansicht des Detektors der vorliegenden Erfindung senkrecht zu der Ansicht aus [Fig. 2](#); und

[0024] [Fig. 4](#) eine Querschnittsansicht des Entladungsbereichs, an dem die Erzeugung von Ionisierungsteilchen in der vorliegenden Erfindung, die in [Fig. 2](#) gezeigt ist, stattfindet.

[0025] Die vorliegende Erfindung reduziert oder eliminiert Umgebungsnebenluft in dem Entladungsbereich, was ein erhöhtes Detektorrauschen und Wandern, eine unzuverlässige Messung und eine Verringerung der MDL bewirken kann. Das Ergebnis ist ein hermetisch abgedichteter Detektor. Die vorliegende Erfindung kann auch große Detektorvolumina beseitigen, die für eine ultraschnelle Gaschromatographie oder einen tragbaren Gaschromatographen ungeeignet sein können.

[0026] [Fig. 2](#) zeigt ein schematisches Diagramm eines Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung. Ein Entladungsgas **2** tritt in den Detektor **1** durch die Einlaßschnittstelle **4** ein. Das Entladungsgas **2** kann jedes Nobelgas sein. Bei einem Ausführungsbeispiel ist das Entladungsgas **2** Helium. Das Entladungsgas **2** fließt durch den Detektorhohlraum **3** und gelangt an den Entladungselektroden **8** und **40** vorbei. Ein Teil des Entladungsgases **2** stellt ein Spülgas **24** dar, das den Detektorkörper durch die Säulenbohrung **19** verläßt und durch die Säulenschnittstelle

5, ein Spülrohr **7** gelangt und schließlich durch ein Entlüftungsrohr **11** denselben verläßt. Dieses Spülgas **24** verhindert, daß kleine Mengen an Nebenluft, die sich an der Säulenmutter **30** und der Säulenhülse **32** entwickeln, den Detektorbetrieb stören. Es verhindert außerdem, daß flüchtige Gase aus der Polymer-säulenhülse **32** in den Detektor **1** gelangen. Die Hauptmenge des Entladungsgases **2** vollendet seine Bewegung durch den Detektorhohlraum **3** und tritt durch die Entlüftungsschnittstelle **20** aus, an der es sich in dem Entlüftungs-T-Teil **9** mit dem Spülfluß **24** kombiniert und durch das Entlüftungsrohr **11** austritt. Bei einem Ausführungsbeispiel ist das Spülrohr **7** derart dimensioniert, daß es ermöglicht, daß 10% bis 25% des Entladungsgases **2** durch dasselbe gelangen, während das verbleibende Gas durch die Entlüftungsschnittstelle **20** austritt.

[0027] Der Analyt **26** betritt den Detektorhohlraum **3** durch die Chromatographiesäule **28**. Der Detektorhohlraum **3** kann trichterförmig sein, z. B. wie gezeigt in der Form eines konischen Horns, um zu verhindern, daß Probeanalyte zurück in Richtung des Entladungsbereichs diffundieren. Die Elektrometer- oder Signalelektrode **18** ist negativ vorgespannt, um alle positiven Ionen, die in der erweiterten Erfassungszone **17** erzeugt werden, zu sammeln, die aus der Erfassungszone **13** und der Diffusionszone **15** zusammengesetzt ist. Die Schutzelektrode **14** und die Entlüftungsschnittstelle **20** sind beide für ein geeignetes Einrichten des elektrischen Feldes geerdet. Die Schutzelektrode **14** und die Entlüftungsschnittstelle **20** beseitigen jeden Potentialaufbau durch ein Erzeugen eines Pfads für die Elektronen, die sich während der Ionisierung befreit haben, das System zu verlassen. Die Schutzelektrode **14** und die Entlüftungsschnittstelle **20** dienen auch dazu, positive Ionen von sich selbst und in Richtung der negativ vorgespannten Elektrometerelektrode **18** abzustößen.

[0028] Bei einem Ausführungsbeispiel besteht eine Entladungselektrode **8**, wie z. B. eine Kathode, aus Platin oder einem hochschmelzenden Metall, wie z. B. Molybdän, um einer Korrosion und einem Zerstäuben zu widerstehen. Eine zweite Entladungselektrode **40**, wie z. B. eine Anode, eine Schutzelektrode **14** und eine Signalelektrode **18** können aus einem ähnlichen Metall für eine hohe chemische Widerstandskraft hergestellt sein. Die zweite Entladungselektrode **40** und die erste Entladungselektrode **18** können z. B. ein Entladungssystem bilden, das gemäß den Methoden funktioniert, die in der vorliegenden Spezifizierung erklärt sind.

[0029] Bei einem Ausführungsbeispiel ist jede Elektrode **8**, **40**, **14** und **18** an eine tassenförmige Halterung **12** vakuumhartgelötet. Die Halterungen **12** sind mit Gewinden **38** hergestellt, um eine leichte Erweiterung zu den elektrischen Verbindungen zu ermöglichen, und sind aus einem Metall hergestellt, das

ohne weiteres an Keramik hartgelötet werden kann. Bei einem Ausführungsbeispiel können die tassenförmigen Halterungen **12** aus einer Kovar®-Legierung, die bei der Carpenter Technology Corporation erhältlich ist, hergestellt sein.

[0030] Die Kovar®-Legierung ist eine vakuumgeschmolzene Fe-Ni-Co-Legierung mit niedriger Ausdehnung, deren chemische Zusammensetzung innerhalb kleiner Grenzen gesteuert wird, um präzise, einheitliche thermische Ausdehnungseigenschaften sicherzustellen. Die Kovar®-Legierung ist Fachleuten zum Herstellen hermetischer Abdichtungen bei keramischen Materialien bekannt. Kovar® wird üblicherweise bei Anwendungen, wie z. B. Leistungsrohren, Transistoren, Dioden und integrierten Schaltungen, verwendet.

[0031] Bei einem Ausführungsbeispiel ist der Körper **34** des Detektors aus einem Material hergestellt, das geeignet für ein hermetisch abgedichtetes System ist. Bei einem Ausführungsbeispiel ist der Körper **34** aus Keramik hergestellt. Da Keramik extremen mechanischen und thermischen Belastungen widerstehen kann und auch einer Abreibung und einem chemischen Angriff widerstehen kann, ist es ein bevorzugtes Material für den Körper **34**. Bei einem Ausführungsbeispiel weist das Keramikmaterial einen hohen elektrischen spezifischen Widerstand auf, um den elektrischen Leckstrom zwischen der Signalelektrode und den anderen Elektroden und Metallverbindern zu minimieren. Aufgrund der Hochpräzisionsfertigung kann der Detektorhohlraum **3** sehr klein hergestellt sein. Detektoren, die ein Erfassungsvolumen von weniger als 150 μL aufweisen, können erzielt werden. Unterschiedliche Keramikmaterialien, die von der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Aluminiumoxid, Siliziumnitrid, Siliziumkarbid, Zirkonia und Magnesia, sind jedoch nicht auf dieselben beschränkt. Mit der Präzisionsfertigung können Erfassungsvolumina von weniger als 100 μL , weniger als 50 μL und sogar Erfassungsvolumina von etwa 10 μL oder weniger erzielt werden.

[0032] Aluminiumoxid ist ein weit verbreitetes, fortschrittliches Keramikmaterial. Es weist ein gutes Verhalten hinsichtlich einer Abriebbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Stärke zu einem angemessenen Preis auf. Bei einem Ausführungsbeispiel weist das verwendete Aluminiumoxid eine hohe Reinheit mit einem niedrigen Glasanteil auf. Siliziumnitrid weist gute Widerstandsfähigkeiten gegen einen Temperaturschock auf. Es weist außerdem eine niedrige Dichte, eine hohe Stärke, eine niedrige thermische Ausdehnung, eine gute Korrosionsbeständigkeit und Bruchzähigkeit auf. Siliziumkarbid weist eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf. Es behält auch bei Temperaturen von 1400°C seine Stärke und weist eine gute Abriebbeständigkeit und gute Widerstandsfähigkeiten gegen einen Temperaturschock auf. Zirkonia

weist bei Raumtemperatur eine hohe Stärke und Zähigkeit auf. Die feine Korngröße ermöglicht extrem glatte Oberflächen und scharfe Kanten. Magnesia teilt diese Eigenschaften und weist einen sehr hohen spezifischen elektrischen Widerstand auf.

[0033] Bei einem Ausführungsbeispiel ist der Körper **34** des Detektors **1** in Bereichen **6** metallisiert, die zum Vakuumhartlöten verwendet werden. Eine Einlaßschnittstelle **4**, die Säulenschnittstelle **5** und die Entlüftungsschnittstelle **20** sind aus einem Metall hergestellt, das ohne weiteres an den Körper **34** hartgelötet werden kann, wie z. Kovar®. Bei einem Ausführungsbeispiel ist ein Metallisierungsstreifen (nicht gezeigt) auf der Oberfläche des Keramikkörpers **34** angeordnet, um die zweite Entladungselektrode **40** mit dem Schutz **14** elektrisch durch ihre jeweiligen Halterungen **12** zu verbinden, um den letztendlichen Detektoraufbau zu vereinfachen.

[0034] Die verbundenen Elektroden und Schnittstellen, die jedes Eindringen in den Hohlraum abdichten, in Verbindung mit dem Spülgasdurchgang führen zu einem Detektorsystem, bei dem kein unerwünschtes Gas, wie z. B. Luft, das System betreten und die Ablesungen unterbrechen kann, so daß das System hermetisch abgedichtet ist.

[0035] [Fig. 3](#) ist eine Querschnittsansicht des Detektors **1**, die in der Mitte der Entladungselektroden **8** und **40** und senkrecht zu der Ansicht aus [Fig. 2](#) genommen ist. Eine Bohrung **42**, die einen größeren Durchmesser als die Entladungselektroden **8** und **40** aufweist, ermöglicht eine ausreichende Beabstandung zwischen der Gasentladungs- und der Keramikwand, ohne den Detektorhohlraumquerschnittsbereich **44** zu vergrößern. Bei einem Ausführungsbeispiel wird dieser Querschnittsbereich **44** klein gehalten, um eine Gaslineargeschwindigkeit zu erhöhen und eine Probenrückdiffusion zu vermeiden.

[0036] [Fig. 4](#) zeigt die Bereiche der Entladung **46**, an der Ionisierungsteilchen, wie z. B. UV-Photonen und metastabile Atome, an der Spitze der Entladungselektrode **8** gebildet werden. Ein Maximieren der Projektion dieses Bereichs in den Erfassungshohlraum hilft bei der Maximierung einer Probenanalyt-ionisierung und erhöht so die Detektorempfindlichkeit.

[0037] Um ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung, wie z. B. das, das in [Fig. 2](#) gezeigt ist, herzustellen, wird ein Körpermaterial, wie z. B. Keramik, bereitgestellt. Das Körpermaterial wird dann mit Hochpräzisionswerkzeugen gefertigt, um den Körper **34** des Detektors **1** zu bilden. Der Körper **34** des Detektors **1** wird gefertigt, um einen Erfassungshohlraum **3**, eine Säulenbohrung **19** und eine Mehrzahl von Bohrungen aufzuweisen, in die die Elektroden **8**, **40**, **14** und **18** passen. Unter Verwendung von Kera-

miken mit Hochpräzisionsbearbeitung kann das Volumen des Detektorhohlraums **3** erzeugt werden, um ein derartig kleines Volumen wie etwa 5 µL aufzuweisen. Das Detektorvolumen kann auch sehr groß sein. Für Anwendungen unter Verwendung eines tragbaren oder ultraschnellen Gaschromatographen jedoch ist ein Detektorvolumen von etwa 5 bis 100 µL wünschenswert und erzielbar.

[0038] Die Körperoberfläche kann dann zum Verbinden mit den anderen Komponenten vorbereitet werden. Bei einem Ausführungsbeispiel sind die Bereiche **6** des Körpers **34**, die mit den anderen Komponenten verbunden werden sollen, unter Verwendung von Moly-Mangan- oder Wolfram-Mangan-Systemen metallisiert. Die Elektroden **8**, **40**, **14** und **18** können unter Verwendung eines Verbindungsverfahrens, wie z. B. Vakuumhartlöten, mit den tassenförmigen Halterungen **12** verbunden sein. Die tassenförmigen Halterungen **12**, die Einlaßschnittstelle **4**, die Säulenschnittstelle **5** und die Entlüftungsschnittstelle **20** können dann an den Bereichen, die metallisiert wurden, mit dem Körper **34** verbunden werden. Bei einem Ausführungsbeispiel werden die Komponenten an die Bereiche des Körpers **34**, die metallisiert wurden, vakuumhartgelötet. Die geeigneten elektrischen Verbindungen können dann mit den mit Gewinde versehenen Abschnitten **38** der tassenförmigen Halterungen **12** hergestellt werden. Ein Spülrohr **7**, das als ein Durchgang für das Spülgas **24** dient, kann mit der Säulenschnittstelle **5** und einem Entlüftungs-T-Stück **9** verbunden sein. Das Entlüftungs-T-Stück **9** kann mit der Entlüftungsschnittstelle **20**, dem Spülrohr und dem Entlüftungsrohr **11** verbunden sein. Die Verbindung der Elektroden und Schnittstellen mit dem Körper **34** gemeinsam mit dem Spülgasdurchgang erzeugen einen hermetisch abgedichteten Entladungsionisierungsdetektor.

[0039] Die Metallisierung von Keramiken ist ein hochtechnischer Vorgang. Bei einem Ausführungsbeispiel beinhaltet ein Metallisieren ein Mischen fein gemahlener Pulver aus Molybdän und Molybdänoxid oder Wolfram und Wolframoxid mit Mangan und Manganoxid in einem Lösungsmittelschlamm. Der Schlamm kann dann auf eine saubere Oberfläche, wie z. B. einem Keramikkörper **34**, gebürstet oder siebgedruckt werden, luftgetrocknet und dann in einer Naßwasserstoffatmosphäre zwischen 1250 und 1700°C in die Oberfläche gebrannt werden. Die resultierende haftende, metallisierte Beschichtung kann dann stromlos plattiert oder mit Nickel elektroplattiert werden und kann dann verfügbar sein, um mit zusammenpassenden Metallteilen durch ein Vakuum- oder Schutzatmosphärenhartlöten unter Verwendung von Standardhartlötlegierungen verbunden zu werden. Diese Kombination von Metallisierung und Hartlöten ist in der Technik als gesinterte Metallpulverabdichtung bekannt.

[0040] Ein Vakuumhartlöten ist ein Prozeß, der in der Technik bekannt ist und eine Verbindung erzeugt, die leckdicht, nicht korrodierend und stärker als alternative Verbindungsverfahren ist. Der erste Schritt ist ein Aneinanderpositionieren der Teile, die verbunden werden sollen. Aufgrund enger Toleranzen passen viele Komponenten eng aneinander und sind bereit für ein Hartlöten eines Füllmaterials, das an dem Verbindungsbereich angebracht werden soll. Der zweite Schritt ist ein Aufbringen der Hartlötlegierung auf den Verbindungsbereich. Die meisten Hartlötverbindungsgebiete eignen sich für einen Schlamm aus Hartlötlegierungspulver und einem Gelbindemittel. Der Schlamm wird oft unter Verwendung von Nadelpunktspitzen mit fußgesteuerten pneumatischen Pumpen, die die Legierung zuführen, aufgebracht. Andere Legierungsformen, wie z. B. Draht, Vorformen oder Folie, können manuell auf den Hartlötbereich aufgebracht werden. Der letzte Schritt, die Vakuumofenbehandlung, kann ein programmierter, computergestützter Zyklus basierend auf dem Komponentenmaterial, der Größe oder Menge von Aufbauten und der Legierungszusammensetzung sein. Das thermische Vakuumverfahren kann einen Aufheiz-, Vorheiz-, Haltezeitraum-, Hartlötlegierungsverfestigungs- und Abkühlschritt umfassen. Ein Vakuumhartlöten kombiniert gleichzeitig eine Verbindungs-, Reinigungs- und Heizbehandlung in einem Prozeß.

[0041] Normalerweise ist das Hartlöten von Keramiken an Metalle oder sich selbst eine schwierige Angelegenheit, da Standardhartlötlegierungen Keramiken nicht direkt befeuchten. Drei Optionen, die zum Verbinden von Keramiken mit Metall oder sich selbst existieren, sind die zuvor genannten, gesinterten Metallpulverabdichtungen, aktives Metallhartlöten und geschmolzene Oxidabdichtungen.

[0042] Ein aktives Metallhartlöten umfaßt Füllmetalle, die verschiedene Prozentsätze von Titan und/oder Zirkonium mit anderen Legierungselementen enthalten. Die aktiven Metalle kombinieren sich chemisch mit dem Sauerstoff in Aluminiumoxidkeramiken und mit dem Kohlenstoff oder Stickstoff in Karbiden oder Nitriden, um eine Verbindung mit sich selbst oder mit häufigen Metallen, wie z. B. rostfreiem Stahl, Kupfer, Stahl oder Kovar, zu bilden. Die Atmosphäre, die für ein aktives Metallhartlöten verwendet wird, ist normalerweise ein Vakuum oder ein Edelgas, wie z. B. Helium oder Argon.

[0043] Geschmolzene Oxidabdichtungen werden zwischen zwei oxidhaltigen Keramikoberflächen, wie z. B. Aluminiumoxiden, oder zwischen Oxidkeramiken und Metallen, erzeugt. Eine Suspension fein gemahlener Metalloxide, wie z. B. MnO₂, SiO₂ und Al₂O₃, wird auf die Abdichtungsschnittfläche aufgebracht oder vorgeformte Scheiben dieser Zusammensetzung werden zwischen den Teilen, die abge-

dichtet werden soll, plaziert, wobei die Anordnung in einer Edelgasatmosphäre für einen Zeitraum von etwa 1 bis 15 Minuten bei Temperaturen von etwa 1200°C bis 1500°C erwärmt wird. Die zusammengeführten Aufbauten können dann mit einer Rate gekühlt werden, die ausreichend schnell ist, um eine vollständige Kristallisierung oder Entglasung der Verbindung zu vermeiden. Die Mischung von Dichtungsoxiden kann modifiziert werden, um sich an die Erweitungskoeffizienten der Keramiken oder der Keramiken und Metalle anzupassen.

[0044] Der Vorteil der geschmolzenen Oxidabdichtung besteht darin, daß nur eine Befeuierungsoperation erforderlich ist, um die Abdichtung zu vervollständigen, wobei die Abdichtung sowohl mechanisch als auch thermisch unempfindlich ist.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Erfassung eines Analyts (**26**), wobei die Vorrichtung folgende Merkmale aufweist:
 (a) einen Detektorkörper (**34**), der eine Mehrzahl von Elektrodenbohrungen, eine Säulenbohrung (**19**) und einen Detektorhohlraum (**3**) aufweist, wobei der Detektorhohlraum (**3**) ein Einlaßende und ein Auslaßende aufweist;
 (b) eine Einlaßschnittstelle (**4**), die mit einer Oberfläche des Detektorkörpers (**34**) an dem Einlaßende des Detektorhohlraums (**3**) abgedichtet ist;
 (c) eine Mehrzahl von Elektroden (**8, 14, 18, 40**), die den Detektorkörper (**34**) durch die Elektrodenbohrungen durchdringen und in den Elektrodenbohrungen auf eine Weise mit dem Detektorkörper (**34**) verbunden sind, die verhindert, daß Gase in dem Detektorhohlraum (**3**) durch die Elektrodenbohrungen an den Elektroden (**8, 14, 18, 40**) vorbei gelangen;
 (d) ein Entlüftungsrohr (**20**), das an dem Auslaßende des Detektorhohlraums (**3**) mit der Oberfläche des Detektorkörpers (**34**) abgedichtet ist, wobei das Entlüftungsrohr (**20**) ein Auslaßende zum Abgeben des Entladungsgases (**2**) und von nicht erfaßtem Analyt (**26**) aus dem Detektorhohlraum aufweist; und
 (e) einen Spülgasdurchgang (**7**), der ein erstes und ein zweites Ende aufweist, wobei sich das erste Ende von der Säulenbohrung (**19**) zu dem zweiten Ende erstreckt und das zweite Ende wirksam mit dem Auslaßende des Entlüftungsrohrs (**20**) verbunden ist, wobei (i) die Abdichtung der Einlaßschnittstelle (**4**) und des Entlüftungsrohrs (**20**), (ii) die Verbindung der Elektroden, und (iii) die Verwendung des Spülgasdurchgangs (**7**) eine Vorrichtung, die hermetisch abgedichtet ist, bewirken.

2. Vorrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei der das Volumen des Detektorhohlraums (**3**) in dem Bereich von 5 bis 100 Mikrolitern liegt.

3. Vorrichtung gemäß Anspruch 1, bei der der

Detektorhohlraum (**3**) ein Volumen von weniger als 150 Mikrolitern aufweist.

4. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der der Detektorkörper (**34**) keramisch ist.

5. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der die Mehrzahl von Elektroden (**8, 14, 18, 40**) folgende Merkmale aufweist:

(a) eine erste Entladungselektrode (**8**) und eine zweite Entladungselektrode (**40**), die eine Entladung zwischen denselben weiterleiten, um ionisierende Teilchen zu erzeugen;
 (b) eine Signalelektrode, die negativ vorgespannt ist, um positive Ionen anzuziehen; und
 (c) eine Schutzelektrode (**14**), die elektrisch geerdet ist, um jeden Potentialaufbau in einer Erfassungszone (**17**) zu beseitigen und positive Ionen in Richtung der Signalelektrode (**18**) abzustößen.

6. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, bei der sich ein Ende jeder Entladungselektrode (**8**) in den Detektorhohlraum (**3**) erstreckt, um eine Ionisierung zu maximieren.

7. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die Mehrzahl von Elektroden aus einem hochschmelzenden Material besteht.

8. Vorrichtung gemäß Anspruch 7, bei der das hochschmelzende Material Molybdän ist.

9. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, die ferner eine Mehrzahl von Elektrodenhalterungen (**12**) aufweist, die ein erstes Ende und ein zweites Ende aufweisen, wobei die Mehrzahl von Elektroden (**8, 14, 18, 40**) mit den ersten Enden der Elektrodenhalterungen (**12**) verbunden ist.

10. Vorrichtung gemäß Anspruch 9, bei der die Elektrodenhalterungen (**12**) zum Herstellen elektrischer Verbindungen an dem zweiten Ende einen mit einem Gewinde versehenen Abschnitt (**38**) aufweisen.

11. Vorrichtung gemäß Anspruch 9 oder 10, bei der die Elektrodenhalterungen (**12**) mit dem Detektorkörper (**34**) verbunden sind, die zweiten Enden in Richtung der Außenseite des Detektorkörpers (**34**) ausgerichtet sind und die Elektroden (**8, 14, 18, 40**) mittels der Elektrodenhalterungen (**12**) mit dem Detektorkörper (**34**) verbunden sind.

12. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, bei der der Detektorkörper an Punkten einer Abdichtung und Verbindung metallisiert ist.

13. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, bei der der Detektorhohlraum (**3**) in der Form eines konischen Horns gebildet ist.

14. Verfahren zum Herstellen eines Analytdetektors, mit folgenden Schritten:

- (a) Fertigen eines Körpermaterials, um einen Detektorkörper (34) zu bilden, durch ein Bilden eines Detektorhohlraums (3), einer Säulenbohrung (19) und einer Mehrzahl von Elektrodenbohrungen;
- (b) Vorbereiten von Bereichen des Körpers zur Verbindung; und
- (c) Verbinden einer Mehrzahl von Elektroden, einer Einlaßschnittstelle, einer Säulenschnittstelle und einer Entlüftungsschnittstelle (20) mit dem Detektorkörper (34), um ein hermetisch abgedichtetes System zu bilden.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, bei dem der Schritt des Verbindens ein Verbinden der Elektroden mit Elektrodenhalterungen (12) aufweist.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, bei dem das Verbinden durch ein Vakuumhartlöten erfolgt.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16, bei dem das Vorbereiten von Bereichen des Körpers zur Verbindung durch ein Metallisieren erfolgt.

18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 17, bei dem das Körpermaterial keramisch ist.

19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 18, bei dem der Detektorkörper (34) ein Volumen von weniger als 150 Mikrolitern aufweist.

20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 19, bei dem der Detektorhohlraum (3) ein Volumen in dem Bereich von 5 bis 100 Mikrolitern aufweist.

21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 14 bis 19, bei dem eine der Elektroden eine Entladungselektrode (8) ist, und bei dem sich eine Spitze der Entladungselektrode in den Detektorhohlraum (3) erstreckt.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Fig 1

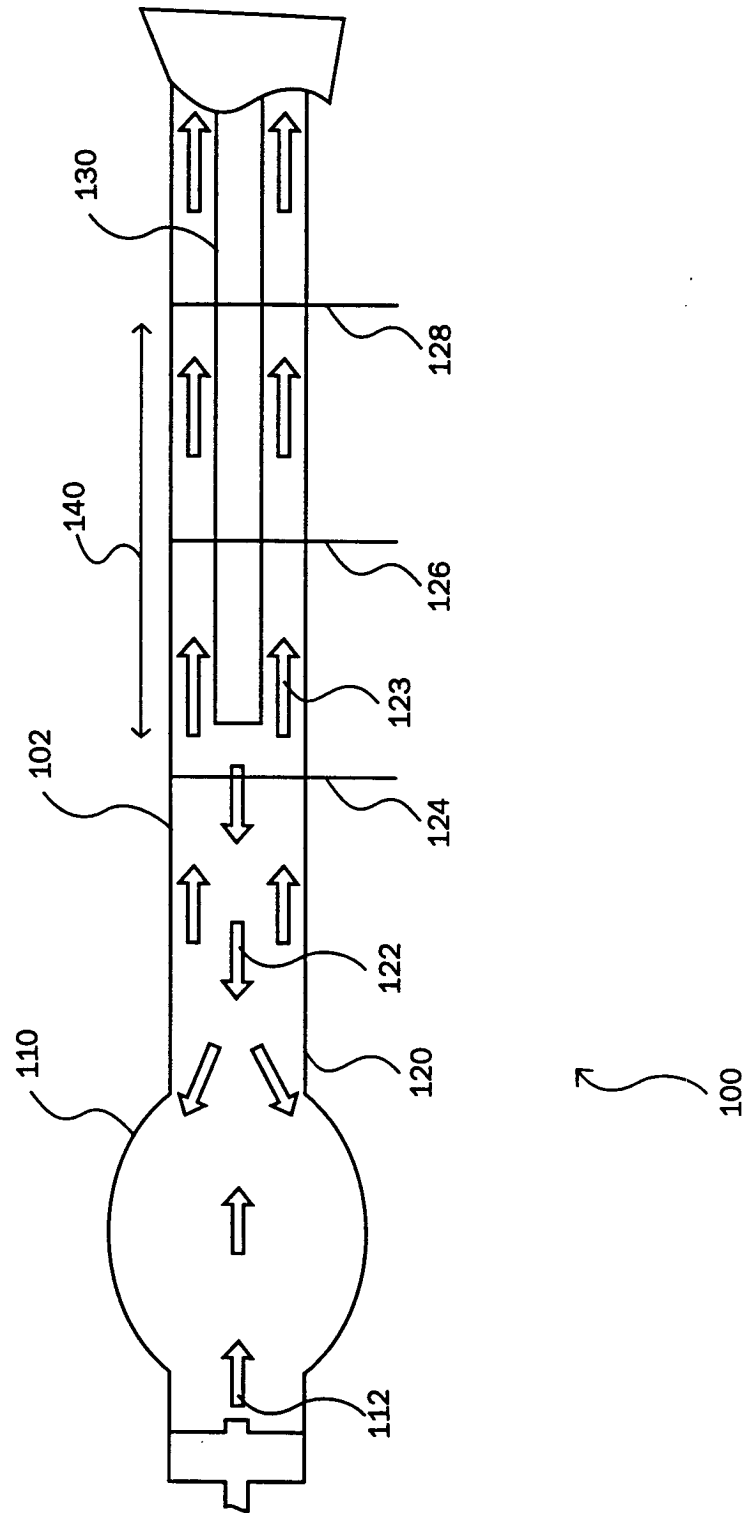


Fig 2

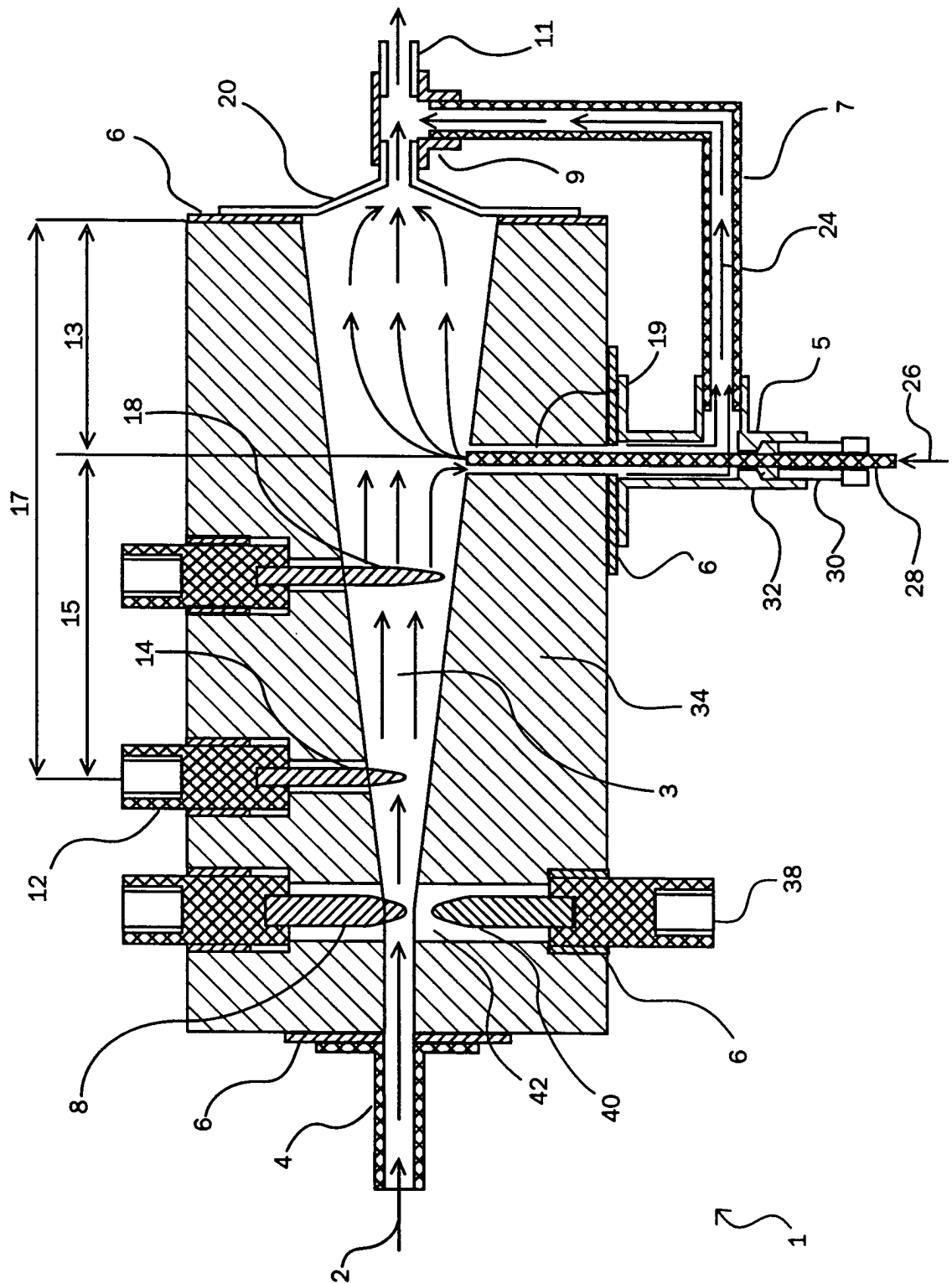


Fig 3

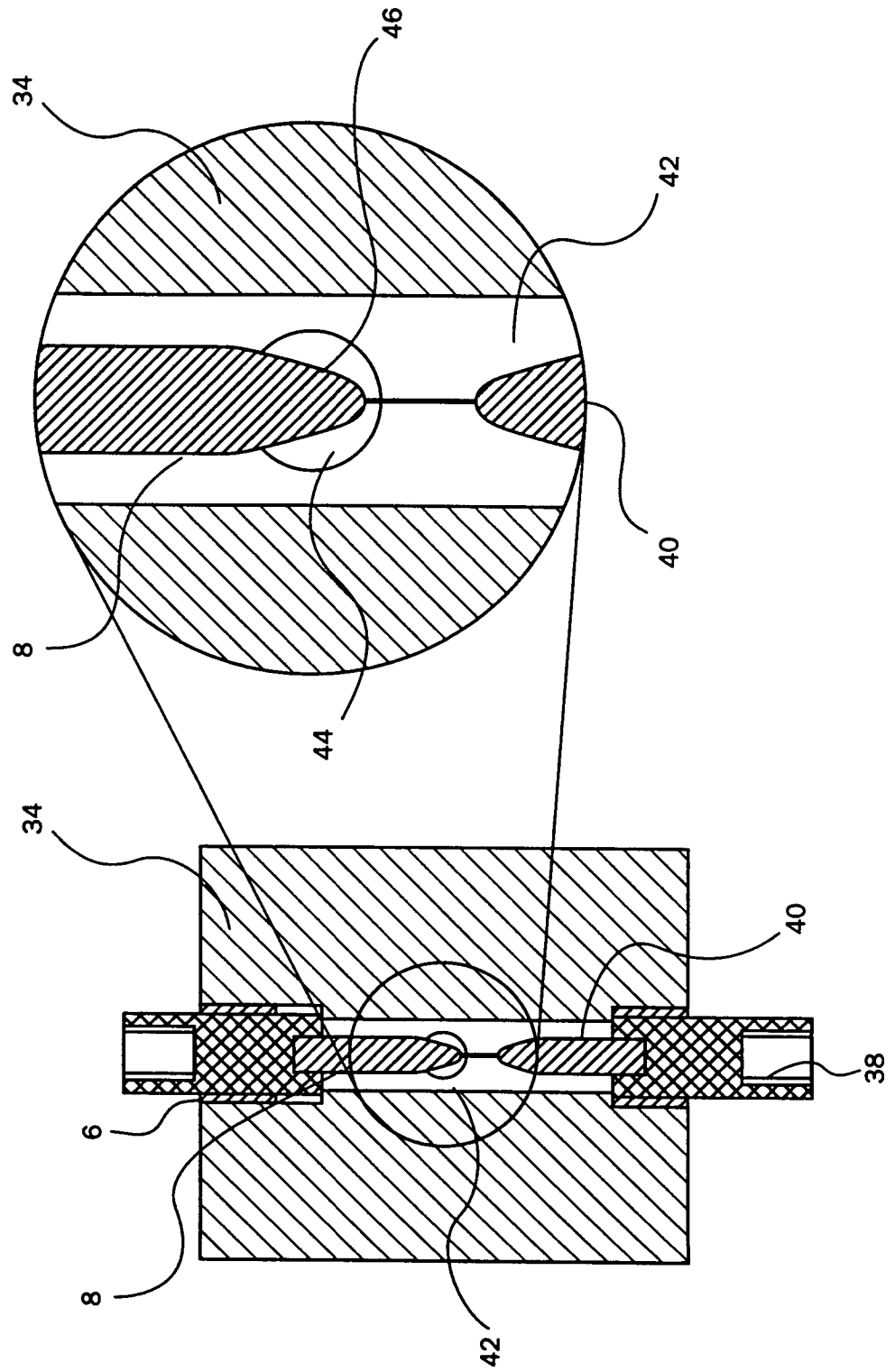


Fig 4

