



19 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

12 **Patentschrift**
10 **DE 44 21 272 C 2**

51 Int. Cl.⁷:
H 01 J 49/04
G 01 N 27/62

21 Aktenzeichen: P 44 21 272.0-33
22 Anmeldetag: 21. 6. 1994
43 Offenlegungstag: 4. 1. 1996
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 6. 4. 2000

DE 44 21 272 C 2

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

73 **Patentinhaber:**
Finnigan MAT GmbH, 28197 Bremen, DE

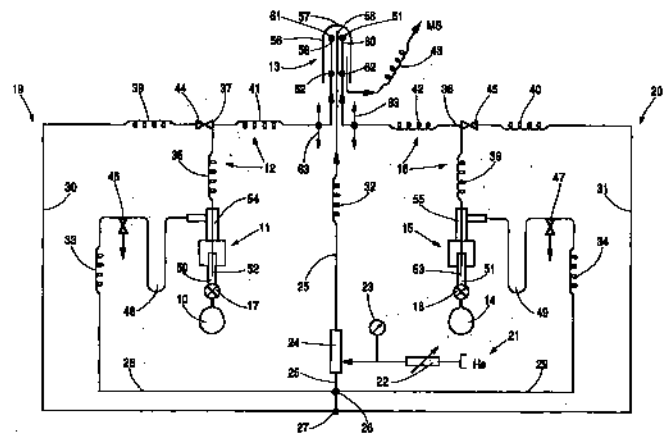
74 **Vertreter:**
Meissner, Bolte & Partner Anwaltssozietät GbR,
28209 Bremen

72 **Erfinder:**
Brand, Willi, Dr., 28816 Stuhr, DE

56 **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**
DE 43 33 208 A
US 42 58 427
EP 00 83 472 A1
"Rev.Sci.Instrum." 54 (1983) 437-443;
"Isotopenpraxis" 4. Jg. (1968) 35-36;
"Rev. Sci. Instrum." 21 (1950) 724-730;

64 **Doppelinlaßsystem für die wechselweise Zufuhr gasförmiger Substanzen zu einem Massenspektrometer**

57 **Doppelinlaßsystem für die wechselweise Zufuhr gasförmiger Substanzen zu einem Massenspektrometer,**
– mit je einem Behälter (10, 14) für eine Gasprobe und für ein Standardgas,
– mit einer Umschalteneinrichtung (13), die als gegenüber der Atmosphäre offene Kopplung ausgeführt ist und entweder die Gasprobe oder das Standardgas an eine zum Massenspektrometer weiterführende Kapillare (43) übergibt, und
– mit zwei Leitungen (12, 16), die über Anschlußstutzen (11, 15) die beiden Behälter (10, 14) mit der Umschalteneinrichtung (13) verbinden und denen je ein Spülgas- und Trägergassystem (19, 20) zugeordnet ist, welches die Leitungen (12, 16) sowohl spült als auch die Gasprobe und das Standardgas der Umschalteneinrichtung (13) zuführt.



DE 44 21 272 C 2

Die Erfindung betrifft ein Doppeleinlaßsystem für die wechselweise Zufuhr gasförmiger Substanzen zu einem Massenspektrometer.

5 Hauptanwendungsgebiet der Erfindung ist die Isotopen-Verhältnisanalyse gasförmiger Substanzen durch ein Isotopen-Massenspektrometer. Es wird das Verhältnis der verschiedenen Isotope innerhalb einer Gasprobe mit dem Verhältnis derselben Isotope in einer Standardprobe verglichen. Beispielsweise werden in den Gasen CO₂ und N₂ die Isotopenanteile des Kohlenstoffs und des Stickstoffs analysiert.

10 Häufig werden Isotopeneinlaßsysteme nach dem bei McKinney et al (The Review of Scientific Instruments, Volume 21, 1950, Seite 724) beschriebenen Prinzip verwirklicht. Das Leitungssystem ist als Vakuumsystem ausgeführt. Das heißt, nach dem Anschluß bzw. Wechsel eines Gasbehälters ist stets das Leitungssystem, zumindest das Vorratsvolumen mit der vorhergehenden Probe sowie der Anschlußstutzen neu zu evakuieren. Außerdem muß während der Messung im Wechsel jeweils dasjenige Gas (Probe oder Standard), das nicht in das Massenspektrometer strömen soll, über ein Probenwechselventil abgepumpt werden. Da die Bauteile eines derartigen, Einlaßsystems Hochvakuumforderungen genü-

15 müssen, ist dieses System sehr aufwendig und kostenintensiv. In REV. SCI. INSTRUM. 54 (1983), S. 437-443, ist ein Doppeleinlaßsystem beschrieben, in dem Gase ebenfalls unter Vakuumbedingungen geschaltet werden. Vorgesehen ist zudem ein sogenanntes "pusher gas" zur Vergrößerung des Gasvolumens, so daß zur Vermeidung molekularer Strömungen mit höheren Drücken gearbeitet werden kann. Doppeleinlaßsysteme herkömmlicher Art sind auch in EP 83472 A1, US 4,258,427 und "Isotopenpraxis", 4. Jahrgang (1968), Seiten 20 35 bis 36 offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Doppeleinlaßsystem zu schaffen, das einen Betrieb ohne Hochvakuum erlaubt.

Zur Lösung der genannten Aufgabe wird folgendes Einlaßsystem vorgeschlagen:

Doppeleinlaßsystem für die wechselweise Zufuhr gasförmiger Substanzen zu einem Massenspektrometer,

25 – mit je einem Behälter für eine Gasprobe und für ein Standardgas,
 – mit einer Umschaltvorrichtung, die als gegenüber der Atmosphäre offene Kopplung ausgeführt ist und entweder die Gasprobe oder das Standardgas an eine zum Massenspektrometer weiterführende Kapillare übergibt, und
 – mit zwei Leitungen, die über Anschlußstutzen die beiden Behälter mit der Umschaltvorrichtung verbinden und
 30 denen je ein Spülgas- und Trägergassystem zugeordnet ist, welches die Leitungen sowohl spült als auch die Gasprobe und das Standardgas der Umschaltvorrichtung zuführt.

Der Erfindung liegt der Gedanke zugrunde, daß die beim Wechseln der Gasbehälter und bei Inbetriebnahme in den Leitungen vorhandenen Fremdgase, insbesondere Luft, nicht über Vakuumpumpen abgepumpt werden, sondern vielmehr über ein Spülgas ausgetragen werden. Die Leitungen werden nach dem Anschluß der Gasproben – zumindest im Anschlußbereich derselben – von einem Spülgas durchströmt.

Das Spülgas ist zugleich Trägergas der zu analysierenden Gase. Das heißt, die Gasmoleküle gelangen mit dem Spülgas in das Massenspektrometer. Als Spülgas wird vorzugsweise Helium verwendet. Dieses wird über das Spülgas- und Trägergassystem den beiden Leitungen zugeführt. Zur genauen Abstimmung der Druckverhältnisse und zur Optimierung der angestrebten Funktion weisen die Leitungen und das Spülgas- und Trägergassystem jeweils Leitungs-Kapillaren mit aufeinander abgestimmten, Querschnitten auf.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Eine Ausführungsform der Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung näher beschrieben.

Das System ist in weiten Bereichen spiegelbildlich aufgebaut. Links in der Figur ist die sogenannte Probenseite mit einem Gasproben-Behälter **10**, einem Anschlußstutzen **11** hierfür und einer Leitung **12** bis zu einer Umschaltvorrichtung **13**.

Analog dazu ist rechts in der Figur die sogenannte Standardseite dargestellt mit einem Standardgas-Behälter **14**, einem Anschlußstutzen **15** hierfür und einer Leitung **16**, die ebenfalls zur Umschaltvorrichtung **13** führt. Die beiden Behälter **10**, **14** weisen jeweils ein Absperrventil **17**, **18** auf.

50 Den Leitungen **12**, **16** ist jeweils ein Spülgassystem **19**, **20** zugeordnet. Hierzu gehört eine Spülgasquelle **21**, im vorliegenden Fall eine Helium-Gasflasche. Diese ist über ein Ventil oder einen Druckregler **22** mit Manometer **23** und ein Anschlußstück **24** an die Spülgassysteme **19**, **20** angeschlossen. Dabei sitzt das Anschlußstück **24** in einer zentralen Spülgasleitung **25**, von der über entsprechende Verbindungsstücke **26**, **27** je eine Spülgasleitung **28**, **29** zum Anschlußstutzen **11** bzw. **15** sowie je eine Spülgasleitung **30**, **31** zu den Leitungen **12** bzw. **16** führt. Die Spülgasleitungen **28**, **30** liegen demnach auf der Probenseite (links in der Figur) und die Leitungen **29**, **31** auf der Standardseite (rechts in der Figur).

Die einzelnen Leitungen sind zur Definition genauer Querschnitte und Strömungswiderstände sowie zwecks einfacher Montage als flexible Kapillaren ausgebildet. In der Figur sind Kapillaren zur Vereinfachung nur als kurze gekrümmte Stücke eingezeichnet. Tatsächlich bestehen die Leitungen insgesamt aus Kapillaren.

60 Zwischen dem Anschlußstück **24** und der Umschaltvorrichtung **13** ist als zu letzterer hinführende Spülgasleitung **25** eine Verdünnungs-Kapillare **32** eingesetzt. Diese Kapillare begrenzt den He-Gasstrom zur Umschaltvorrichtung **13**. Eine Zufuhr-Kapillare **33** bzw. **34** liegt zwischen der Spülgasquelle **21** bzw. dem Verbindungsstück **26** und dem Anschlußstutzen **11** bzw. **15**. Eine weitere Kapillare, nämlich je eine Verbindungs-Kapillare **35** bzw. **36** führt vom Anschlußstutzen **11** bzw. **15** zu dem Verbindungsstück **37** bzw. **38**; über eine Ausfluß-Kapillare **41** bzw. **42** gelangen die Gase dann zur Umschaltvorrichtung **13**. Die genannten Ausfluß-Kapillaren dienen der Entkopplung der Umschaltvorrichtung vom strömungsaufwärts gelegenen Teil des Einlaßsystems. Das Verbindungsstück **37** bzw. **38** ist über ein Ventil **44** bzw. **45** mit der Spülgasleitung **30** bzw. **31** verbunden.

Als Spülgasleitung dienen die beiden Kapillaren **39** und **40**, die sich stromaufwärts des Ventils **44** bzw. **45** befinden.

Diese Kapillaren begrenzen die Strömungsrate des Spülgasstroms.

Schließlich führt eine Schnüffel-Kapillare **43** von der Umschalteneinrichtung **13** zu einem nicht näher gezeichneten Massenspektrometer (MS).

Die Kapillaren stellen jeweils die Verbindungen zwischen den einzelnen Abschnitten dar. So verbindet beispielsweise die Verdünnungs-Kapillare **32** als Spülgasleitung **25** das Anschlußstück **24** mit der Umschalteneinrichtung **13**. Die Drosselwirkung der Verdünnungs-Kapillare **32** begrenzt den He-Gasstrom zur Umschalteneinrichtung **13**. Nachfolgend sind die einzelnen Kapillaren mit ihren Längen und Durchmessern aufgelistet. Die erste Zahl der mittleren Spalte bezeichnet die Länge in Millimetern, die Zahl nach dem Querstrich ist der Durchmesser in Meter * 10⁻⁶. Zugleich ist für einige Kapillaren der Durchsatz in Millilitern pro Minute angegeben.

Kapillaren im Spülgas- und Leitungssystem

Kapillaren im Spülgas- und Leitungssystem

Verdünnungs-Kapillare 32	400/100	5 ml/min.
Schnüffel-Kapillare 43	1500/100	0,5 ml/min.
Verbindungs-Kapillare 35,36	300/500	
Zufuhr-Kapillare 33,34	400/50	
Spülgas-Kapillare 39,40	500/220	20 ml/min
Ausfluß-Kapillare 41,42	150/220	0,3 ml/min.

In der Zufuhr-Kapillare **33, 34** bzw. zwischen dieser und dem Anschlußstutzen **11, 15** ist ein Ventil **46, 47** zum Austritt des im Bereich des Anschlußstutzens **11, 15** vorhandenen Gases in die Umgebung vorgesehen.

Zwischen dem Ventil **46** bzw. **47** und dem Anschlußstutzen **11** bzw. **15** ist eine Kühlfalle **48, 49** angeordnet. Das Prinzip einer Kühlfalle ist an sich bekannt. Es geht darum, besonders kleine Gasmengen vollständig aus dem Gasprobenbehälter **10** oder dem Standardgas-Behälter **14** durch Temperaturabsenkung herauszuziehen (auszufrieren). Sobald sich das Gas in der Kühlfalle **48, 49** befindet, kann es durch Erwärmen wieder frei gesetzt werden.

Die Umschalteneinrichtung ist nach Art einer offenen Kopplung ausgebildet, deren Prinzip im Einzelnen weiter unter näher beschrieben wird. Innerhalb der offenen Kopplung werden Gase, aus Kapillaren kommend, an die Schnüffel-Kapillare **43** übergeben. Zugleich erfolgt eine Verdünnung mit Trägergas.

Der Anschlußstutzen **11, 15** ist in besonderer Weise ausgebildet. Die Verbindungskapillare **35, 36** erstreckt sich weit bis in einen dem Absperrventil **17, 18** nachgeordneten Anschlußraum **50, 51** hinein, um ein schnelles und vollständiges Ausspülen von Luft nach dem Anschluß der Probenflasche **10** bzw. **14** zu gewährleisten. Ein entsprechendes Kapillarenende ist mit **52** bzw. **53** bezeichnet. Die Zufuhr-Kapillare **33** bzw. **34** oder deren Fortsetzung ist mit einem dem Anschlußraum **50, 51** nachgeordneten Flanschraum **54, 55** im Anschlußstutzen **11** bzw. **15** verbunden.

Das System funktioniert folgendermaßen:

Nach dem Anschließen neuer Behälter **10, 14** werden die Ventile **44** und **46** bzw. **45** und **47** geöffnet. Über das Anschlußstück **24** wird Helium als Spülgas in das Leitungssystem eingeführt. Die beiden Seiten können auch nacheinander gespült werden. Das Helium tritt in das Leitungssystem mit einem leichten Überdruck ein, beispielsweise mit 1,1 bar. Über die Spülgas-Kapillare **39** bzw. **40** strömen etwa 20 ml pro Minute. Die Verbindungskapillare **35** bzw. **36** stellt gegenüber der Spülgas-Kapillare nur einen geringen Strömungswiderstand dar, während die Ausfluß-Kapillare **41** bzw. **42** demgegenüber einen höheren Strömungswiderstand aufweist, so daß der größte Teil des Spülgases über die Verbindungskapillare **35, 36** zum Anschlußstutzen **11** bzw. **15** gelangt. Das Spülgas tritt aus dem Kapillarenende **52** bzw. **53** unmittelbar benachbart zum Absperrventil **17** bzw. **18** aus und trägt die vorhandenen Luftmoleküle über den Flanschraum **54** bzw. **55** und das Auslaßventil **46** bzw. **47** aus dem Leitungssystem heraus. Die eingezeichnete Kühlfalle **48, 49** ist in diesem Stadium nicht aktiviert und behindert den Spülgasstrom nicht. Wegen des sehr kleinen Durchmessers der Kapillaren **33, 34** entsteht kein Gegenstrom zwischen **33** und **48** bzw. **34** und **49**, und der Spülgasstrom wird auch an dieser Stelle nicht gestört.

Nach dem Abschluß des Spülvorgangs werden die Ventile **44** und **46** bzw. **45** und **47** geschlossen. Es kann dann das Spülgas nur noch über die Zufuhr-Kapillare **33** bzw. **34**, den Anschlußstutzen **11** bzw. **15** und die Kapillaren **35, 41** bzw. **36, 42** zur Umschalteneinrichtung **13** strömen. Über das Massenspektrometer (MS) kann die Sauberkeit des in die Umschalteneinrichtung **13** strömenden Spülgases kontrolliert werden.

Zum Einlassen der Gasprobe wird der Gasprobenbehälter **10** kurzzeitig geöffnet, etwa ein bis fünf Sekunden. Hierbei strömt ein Teil des Probengases in das benachbarte Volumen, das heißt in den Anschlußstutzen **11, 15** bzw. die anschließenden Leitungen. Eine Isotopenfraktionierung findet aufgrund des hohen Drucks nicht statt (viskose Strömung). Nach

etwa ein bis zwei Minuten ist das Probengas in dem durchströmten System verteilt und es können Messungen durchgeführt werden. Der Durchsatz durch die Ausfluß-Kapillare **41** bzw. **42** beträgt etwa 0,3 ml pro Minute.

In analoger Weise kann nach dem Anschluß eines neuen Standardgas-Behälters **14** vorgegangen werden.

Die Umschaltleinrichtung **13** ist als offene Kopplung ausgeführt. Dieses Prinzip ist an sich bekannt. Ein aus einer Leitung austretendes Gas wird etwa bei Atmosphärendruck an eine weiterführende Leitung übergeben. Hierzu ist ein gewisses Gasvolumen erforderlich, das ausschließlich von Träger- und Spülgas, sowie Proben- und Standardgas ausgefüllt wird. Die weiterführende Leitung, in diesem Falle die Schnüffel-Kapillare **43**, mündet innerhalb dieses Volumens. Die Schnüffel-Kapillare taucht etwa bis zur halben Höhe (oder Tiefe) in ein einseitig geschlossenes Röhrchen **56** ein. Der "Boden" **57** des Röhrchens ist im vorliegenden Falle nach oben gerichtet. Die Verdünnungskapillare **32** erstreckt sich mit ihrem Ende **58** bis zum Boden **57**. Kapillarenden **59, 60** der Ausfluß-Kapillaren **41, 42** reichen ebenfalls in das Röhrchen **56** hinein und sind zwischen den Punkten **61** und **62** hin- und her bzw. auf- und abbewegbar. Die Bewegbarkeit und deren Richtung ist durch die Doppelpfeile **63** angedeutet. Die Kapillaren **41, 42** bestehen aus dünnem biegsamen Material, beispielsweise sogenannte Fused-Silica-Kapillaren. Vorzugsweise sind auch die anderen Kapillaren solcherart ausgebildet. Das Verschieben der Kapillaren **41, 42** innerhalb des Röhrchens **56** erfolgt mit Hilfe von nicht eingezeichneten mechanischen Vorrichtungen, etwa pneumatisch betätigbaren Kolben-Zylinder-Einheiten.

Zur Durchführung der Messungen werden die Kapillarenden **59, 60** abwechselnd in die in der Figur gezeigte Position gebracht, nämlich bis zum Punkt **61** (nahe dem Boden **57**) in das Röhrchen **56** eingeschoben. Ein Kapillarende steht somit am Punkt **61**, während das andere Kapillarende sich in Höhe des Punktes **62** (nahe der Öffnung des Röhrchens **56**) befindet. Auf diese Weise wird von der Schnüffelkapillare **43** nur ein Gemisch aus dem an dieser Stelle verdünnenden Trägergas aus der Verdünnungskapillare **32** und dem aus dem gerade am Punkt **61** befindlichen Kapillarende austretenden Gas (Trägergas plus Probengas bzw. Standardgas) zugeführt. Die Funktion der offenen Kopplung sowie die konstruktive Gestaltung von Mitteln zum Bewegen der Kapillaren in die Kopplung hinein bzw. wieder heraus sind genauer beschrieben in der DE 43 33 208 A1 desselben Anmelders.

Mit dem beschriebenen System können relativ kleine Mengen Probengas analysiert werden. So kann eine Gasflasche von 5 ml CO₂ bei Atmosphärendruck mehr als zehnmals zur Füllung des Systems verwendet werden. Daß heißt, eine entsprechende Gasflasche wird mehr als zehnmals für ein bis fünf Sekunden geöffnet, um Probengas-Moleküle in das System einzulassen.

Der Wechselvorgang zwischen Probe und Standard geht sehr schnell vor sich (etwa eine Sekunde). Das Proben- bzw. Standardgas strömt dann zum Zwecke der Messung etwa eine Minute bis zum nächsten Wechsel in das Massenspektrometer. Dieser Vorgang wird, je nach gewünschter Genauigkeit, beispielsweise zehnmals oder auch häufiger, wiederholt.

Patentansprüche

1. Doppelseinlaßsystem für die wechselweise Zufuhr gasförmiger Substanzen zu einem Massenspektrometer,
 - mit je einem Behälter (**10, 14**) für eine Gasprobe und für ein Standardgas,
 - mit einer Umschaltleinrichtung (**13**), die als gegenüber der Atmosphäre offene Kopplung ausgeführt ist und entweder die Gasprobe oder das Standardgas an eine zum Massenspektrometer weiterführende Kapillare (**43**) übergibt, und
 - mit zwei Leitungen (**12, 16**), die über Anschlußstutzen (**11, 15**) die beiden Behälter (**10, 14**) mit der Umschaltleinrichtung (**13**) verbinden und denen je ein Spülgas- und Trägergassystem (**19, 20**) zugeordnet ist, welches die Leitungen (**12, 16**) sowohl spült als auch die Gasprobe und das Standardgas der Umschaltleinrichtung (**13**) zuführt.
2. System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülgas- und Trägergassystem (**19, 20**) eine Spülgaszufuhr mit je einer Spülgas-Kapillare (**39, 40**) zu jeder Leitung (**12, 16**) aufweist.
3. System nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß jede Leitung eine Ausfluß-Kapillare (**41, 42**) aufweist, wobei zwischen Spülgas-Kapillare (**39, 40**), Gaszuleitung vom Behälter (**35, 36**) und Ausfluß-Kapillare (**41, 42**) eine 3-Wege-Verbindung (**37, 38**) besteht.
4. System nach mindestens einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülgas- und Trägergassystem mit je einer Zufuhr-Kapillare (**33, 34**) von einer Spülgas- bzw. Trägergasquelle (**21**) kommend mit den Anschlußstutzen (**11, 15**) in Verbindung steht.
5. System nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umschaltleinrichtung (**13**) als offene Kopplung ausgeführt ist, mit einem einseitig offenen Kopplungsröhrchen (**56**), in das die beiden Ausfluß-Kapillaren (**41, 42**) jeweils mit veränderlicher Tiefe eintauchen und in das eine Schnüffelkapillare (**43**) als Verbindung zum Massenspektrometer sowie vorzugsweise eine Verdünnungskapillare (**32**), letztere von einer Spülgasquelle bzw. Trägergasquelle (**21**) kommend, eintauchen.
6. System nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Zufuhr-Kapillare (**33, 34**) und dem Anschlußstutzen (**11, 15**) jeweils ein Ventil (**46, 41**) zum Ablassen des eventuell Verunreinigungen – insbesondere Luft – austragenden Spülgases angeordnet ist.
7. System nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Spülgas-Kapillare (**39, 40**) und der 3-Wege-Verbindung (**37, 38**) ein Absperrventil (**44, 45**) vorgesehen ist.
8. System nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitungsquerschnitte der Kapillaren derart aufeinander abgestimmt sind, daß bei geöffneten Ventilen (**44, 45, 46, 47**) das Spülgas aus der Spülgas-Kapillare (**39, 40**) kommend zu einem kleineren Teil über die Ausfluß-Kapillare (**41, 42**) und zu einem größeren Teil über den Anschlußstutzen (**11, 15**) geführt wird und über das Ventil (**46, 47**) stromabwärts der Zufuhr-Kapillare (**33, 34**) austritt.
9. System nach mindestens einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest einem der Anschlußstutzen (**11, 15**) eine Kühlfalle (**48, 49**) zum Ausfrieren der Gasmoleküle aus dem zugehörigen Gasbehälter (**10, 14**) zugeordnet ist.
10. System nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlfalle (**48, 49**) im Spülgassystem angeordnet ist,

DE 44 21 272 C 2

zwischen dem Anschlußstutzen (11, 15) und dem der Zufuhr-Kapillare (33, 34) nachgeordneten Auslaßventil (46, 47).

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Verbindung (37).

7. System nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitungsquerschnitte insbesondere der Kapillaren derart aufeinander abgestimmt sind, daß bei geöffneten Ventilen (44, 45, 46, 47) das Spülgas aus der Spülgas-Kapillare (flush-capillary 39, 40) kommend zu einem insbesondere kleineren Teil über die Ausfluß-Kapillare (41, 42) und zu einem insbesondere größeren Teil über den Anschlußstutzen (11, 15) geführt wird und über das Ventil (46, 47) stromabwärts der Zufuhr-Kapillare (33, 34) austritt.

8. System nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest einem der Anschlußstutzen (11, 15) eine Kühlfalle (48, 49) zum Ausfrieren der Gasmoleküle aus dem zugehörigen Gasbehälter (10, 14) zugeordnet ist.

9. System nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlfalle (48, 49) im Spülgassystem angeordnet ist, zwischen dem Anschlußstutzen (11, 15) und dem der Zufuhr-Kapillare (feed-capillary 33, 34) nachgeordneten Auslaßventil (46, 47).

10. Verfahren zum Betreiben eines Doppeleinlaßsystems für die Messung der Isotopenzusammensetzung gasförmiger Substanzen durch ein Isotopen-Massenspektrometer, wobei wechselweise Teilmengen einer Standardgasprobe und einer Gasprobe mit sich voneinander unterscheidenden Isotopenverhältnissen dem Massenspektrometer über ein Leitungssystem (12, 16) mit Umschalteneinrichtung (13) zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitungssystem (12, 16) nach dem Anschluß der Gasproben zumindest im Anschlußbereich derselben von einem Spülgas durchströmt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Spülgas und insbesondere als Trägergas für die Gasproben Helium verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umschalteneinrichtung (13) als offene Kopplung, das heißt als gegenüber dem äußeren Druck (Atmosphärendruck) offenes System betrieben wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülgas gegen Atmosphärendruck in das Leitungssystem (12, 16; 19, 20) einströmt und daß insbesondere die Gasproben unter Atmosphärendruck in das Leitungssystem einströmen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift 10 DE 44 21 272 A 1

51 Int. Cl. 6:
H 01 J 49/02
G 01 N 27/62

21 Aktenzeichen: P 44 21 272.0
22 Anmeldetag: 21. 6. 94
43 Offenlegungstag: 4. 1. 96

DE 44 21 272 A 1

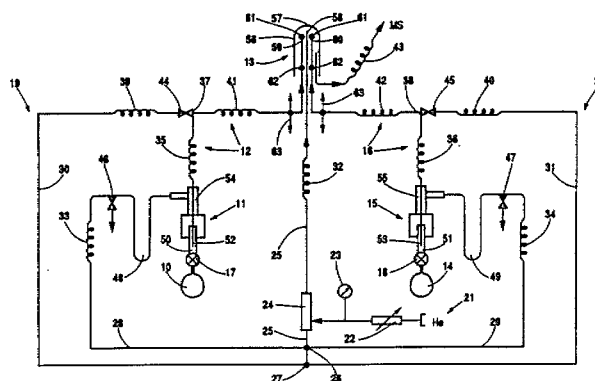
71 Anmelder:
Finnigan MAT GmbH, 28197 Bremen, DE
74 Vertreter:
Meissner, Bolte & Partner, 28209 Bremen

72 Erfinder:
Brand, Willi, Dr., 28816 Stuhr, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Doppelinlaßsystem für die Messung der Isotopenzusammensetzung gasförmiger Substanzen sowie Verfahren zum Betreiben eines solchen Systems

57 Üblicherweise ist ein Doppelinlaßsystem als Vakuumsystem ausgebildet und erfordert daher eine Vakuum-Pumpeinrichtung. Nach dem Neuanschluß oder Austausch eines Gasprobenbehälters (10) muß das gesamte System aufwendig evakuiert werden. Überdies muß während der Messung im Wechsel jeweils dasjenige Gas (Probe oder Standard), das nicht in das Massenspektrometer strömen soll, über ein Probenwechselventil abgepumpt werden. Gemäß der Erfindung wird das Einlaßsystem nicht evakuiert, sondern von einem Spülgas durchströmt. Es kann bei Atmosphärendruck gearbeitet werden. Als Spül- und Trägergas wird Helium verwendet. Die Mischung aus Gasprobe und Trägergas wird über eine offene Kopplung (13) dem Massenspektrometer zugeführt. Isotopenverhältnismessungen.



DE 44 21 272 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Doppelinlaßsystem für die Messung der Isotopenzusammensetzung gasförmiger Substanzen durch ein Isotopen-Massenspektrometer, mit einem Anschluß für einen Gasproben-Behälter, einem Anschluß für einen Standardgas-Behälter, einer Umschalteneinrichtung zum Umschalten der Verbindung Gasproben-Behälter zum Massenspektrometer auf eine Verbindung Standardgas-Behälter zum Massenspektrometer und umgekehrt, und mit einem entsprechenden Leitungssystem zwischen den Gasbehältern, der Umschalteneinrichtung und dem Massenspektrometer. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Betreiben eines Doppelinlaßsystems für die Messung der Isotopenzusammensetzung gasförmiger Substanzen.

Hauptanwendungsgebiet der Erfindung ist die Isotopen-Verhältnisanalyse gasförmiger Substanzen im sogenannten Batch-Betrieb. Es wird das Verhältnis der verschiedenen Isotopen innerhalb einer Gasprobe mit dem Verhältnis derselben Isotopen in einer Standardprobe verglichen. Beispielsweise werden in den Gasen CO₂ und N₂ die Isotopenanteile des Kohlenstoffs und des Stickstoffs analysiert.

Üblicherweise werden die bekannten Isotopeneinlaßsysteme nach dem bei McKinney et al. (The Review of Scientific Instruments, Volume 21, 1950, Seite 724) beschriebenen Prinzip verwirklicht. Das Leitungssystem ist als Vakuumsystem ausgeführt. Das heißt, nach dem Anschluß bzw. Wechsel eines Gasbehälters ist stets das Leitungssystem, zumindest das Vorratsvolumen mit der vorhergehenden Probe sowie der Anschlußstutzen neu zu evakuieren. Außerdem muß während der Messung im Wechsel jeweils dasjenige Gas (Probe oder Standard), das nicht in das Massenspektrometer strömen soll, über ein Probenwechselventil abgepumpt werden. Da die Bauteile eines derartigen Einlaßsystems Hochvakuumanforderungen genügen müssen, ist das bekannte System sehr aufwendig und kostenintensiv.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Doppelinlaßsystem zu schaffen, das weniger aufwendig ist als das System bekannter Bauart. Vorzugsweise soll ein Betrieb ohne Hochvakuum möglich sein.

Zur Lösung der genannten Aufgabe ist das erfindungsgemäße System dadurch gekennzeichnet, daß dem Leitungssystem ein Spülgassystem zugeordnet ist, mit dem das Leitungssystem teilweise oder ganz vor, während und/oder nach einzelnen Messungen durchspülbar ist. Der Erfindung liegt der Gedanke zugrunde, daß die beim Wechseln der Gasbehälter und bei Inbetriebnahme im Leitungssystem vorhandenen Fremdgase, insbesondere Luft, nicht über Vakuumpumpen abgepumpt werden, sondern vielmehr über ein Spülgas ausgetragen werden.

Vorteilhafterweise ist das Spülgas zugleich Trägergas der zu analysierenden Gase. Das heißt, die Gasmoleküle gelangen mit dem Spülgas bzw. Trägergas in das Massenspektrometer. Als Spülgas wird vorzugsweise Helium verwendet. Dieses wird über das Spülgassystem bzw. über weitere Leitungen dem eigentlichen Leitungssystem zugeführt. Zur genauen Abstimmung der Druckverhältnisse und zur Optimierung der angestrebten Funktion weisen das Leitungssystem und das Spülgassystem jeweils Leitungs-Kapillaren mit aufeinander abgestimmten, genau definierten Querschnitten auf.

Entsprechend dem genannten Doppelinlaßsystem ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß das Leitungssystem nach dem Anschluß der Gasproben — zumindest im Anschlußbereich derselben — von einem Spülgas durchströmt wird.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen. Eine Ausführungsform der Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung näher beschrieben.

Die einzige Figur zeigt eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Doppelinlaßsystems.

Das System ist in weiten Bereichen spiegelbildlich aufgebaut. Links in der Figur ist die sogenannte Probenseite mit einem Gasproben-Behälter 10, einem Anschlußstutzen 11 hierfür und einem Leitungssystem 12 bis zu einer Umschalteneinrichtung 13. Analog dazu ist rechts in der Figur die sogenannte Standardseite dargestellt mit einem Standardgas-Behälter 14, einem Anschlußstutzen 15 hierfür und einem Leitungssystem 16, das wiederum zur Umschalteneinrichtung 13 führt. Die beiden Behälter 10, 14 weisen jeweils ein Absperrventil 17, 18 auf.

Den Leitungssystemen 12, 16 ist jeweils ein Spülgassystem 19, 20 zugeordnet. Hierzu gehört eine Spülgasquelle 21, im vorliegenden Fall eine Helium-Gasflasche. Diese ist über ein Ventil oder einen Druckregler 22 mit Manometer 23 und ein Anschlußstück 24 an die Spülgassysteme 19, 20 angeschlossen. Dabei sitzt das Anschlußstück 24 in einer zentralen Spülgasleitung 25, von der über entsprechende Verbindungsstücke 26, 27 je eine Spülgasleitung 28, 29 zum Anschlußstutzen 11 bzw. 15 sowie je eine Spülgasleitung 30, 31 zum Leitungssystem 12 bzw. 16 führt. Die Spülgasleitungen 28, 30 liegen demnach auf der Probenseite (links in der Figur) und die Leitungen 29, 31 auf der Standardseite (rechts in der Figur).

Die einzelnen Leitungen sind zur Definition genauer Querschnitte und Strömungswiderstände sowie zwecks einfacher Montage als flexible Kapillaren ausgebildet. In der Figur sind Kapillaren zur Vereinfachung nur als kurze gekringelte Stücke eingezeichnet. Tatsächlich bestehen die Leitungen insgesamt aus Kapillaren.

Zwischen dem Anschlußstück 24 und der Umschalteneinrichtung 13 ist als zu letzterer hinführende Spülgasleitung 25 eine Verdünnungs-Kapillare 32 eingesetzt. Diese Kapillare begrenzt den He-Gasstrom zur Umschalteneinrichtung 13. Eine Zufuhr-Kapillare 33 bzw. 34 liegt zwischen der Spülgasquelle 21 bzw. dem Verbindungsstück 26 und dem Anschlußstutzen 11 bzw. 15. Eine weitere Kapillare, nämlich je eine Verbindungs-Kapillare 35 bzw. 36 führt vom Anschlußstutzen 11 bzw. 15 über das Verbindungsstück 37 bzw. 38 und über die Ausfluß-Kapillare 41 bzw. 42 zur Umschalteneinrichtung 13. Auf diesem Weg strömen Proben- bzw. Standardgas zur Umschalteneinrichtung 13. Die genannten Ausfluß-Kapillaren dienen der Entkopplung der Umschalteneinrichtung vom strömungsaufwärts gelegenen Teil des Einlaßsystems. Das Verbindungsstück 37 bzw. 38 ist über ein Ventil 44 bzw. 45 mit der Spülgasleitung 30 bzw. 31 verbunden.

Als Spülgasleitung dienen die beiden Kapillaren 39 und 40, die sich stromaufwärts des Ventils 44 bzw. 45 befinden. Diese Kapillaren begrenzen die Strömungsrate des Spülgasstroms.

Schließlich führt eine Schnüffel-Kapillare von der Umschalteneinrichtung 13 zu einem nicht näher gezeichneten Massenspektrometer (MS).

Die Kapillaren stellen jeweils die Verbindungen zwischen den einzelnen Abschnitten dar. So verbindet beispielsweise die Verdünnungs-Kapillare 32 als Spülgasleitung 25 das Anschlußstück 24 mit der Umschalteinrichtung 13. Die Drosselwirkung der Verdünnungs-Kapillare 32 begrenzt den He-Gasstrom zur Umschalteinrichtung 13. Nachfolgend sind die einzelnen Kapillaren mit ihren Längen und Durchmessern aufgelistet. Die erste Zahl der mittleren Spalte bezeichnet die Länge in Millimetern, die Zahl nach dem Querstrich ist der Durchmesser in Meter $\cdot 10^{-6}$. Zugleich ist für einige Kapillaren der Durchsatz in Millilitern pro Minute angegeben. Aufgrund der in der Regel englischsprachigen Bezeichnungen auf diesem Fachgebiet sind schließlich die der Funktion der Kapillaren entsprechenden, englischsprachigen Fachausdrücke angegeben:

Kapillaren im Spülgas- und Leitungssystem			10
Verdünnungs-Kapillare 32 make-up-capillary	400/100	5 ml/min.	15
Schnüffel-Kapillare 43 sniffing-capillary	1500/100	0,5 ml/min.	20
Verbindungs-Kapillare 35,36 connection-capillary	300/500		25
Zufuhr-Kapillare 33,34 feed-capillary	400/50		30
Spülgas-Kapillare 39,40 flush-capillary	500/220	20 ml/min	35
Ausfluß-Kapillare 41,42 bleed-capillary	150/220	0,3 ml/min.	40

Zwischen der Spülgas-Kapillare 39, 40 und der Ausfluß-Kapillare 41, 42 ist jeweils ein Absperrventil 44, 45 angeordnet und zwar stromaufwärts des Verbindungsstücks 37, 38. In der Zufuhr-Kapillare 33, 34 bzw. zwischen dieser und dem Anschlußstutzen 11, 15 ist ein Ventil 46, 47 zum Austritt des im Bereich des Anschlußstutzens 11, 15 vorhandenen Gases in die Umgebung vorgesehen. Die Ventile können als handelsübliche Gasventile ausgebildet sein.

Zwischen dem Ventil 46 bzw. 47 und dem Anschlußstutzen 11 bzw. 15 ist eine Kühlfalle 48, 49 angeordnet. Das Prinzip einer Kühlfalle ist an sich bekannt. Es geht darum, besonders kleine Gasmengen vollständig aus dem Gasprobenbehälter 10 oder dem Standardgas-Behälter 14 durch Temperaturabsenkung herauszuziehen (auszufrieren). Sobald sich das Gas in der Kühlfalle 48, 49 befindet, kann es durch Erwärmen wieder frei gesetzt werden.

Die Umschalteinrichtung ist nach Art einer offenen Kopplung ausgebildet, deren Prinzip im Einzelnen weiter unter näher beschrieben wird. Innerhalb der offenen Kopplung werden Gase, aus Kapillaren kommend, an die Schnüffel-Kapillare 43 übergeben. Zugleich erfolgt eine Verdünnung mit Trägergas.

Der Anschlußstutzen 11, 15 ist in besonderer Weise ausgebildet. Die Verbindungskapillare 35 erstreckt sich weit bis in einen dem Absperrventil 17, 18 nachgeordneten Anschlußraum 50, 51 hinein, um ein schnelles und vollständiges Ausspülen von Luft nach dem Anschluß der Probenflasche 10 bzw. 14 zu gewährleisten. Ein entsprechendes Kapillarenende ist mit 52 bzw. 53 bezeichnet. Die Zufuhr-Kapillare 33 bzw. 34 oder deren Fortsetzung ist mit einem dem Anschlußraum 50, 51 nachgeordneten Flanschraum 54, 55 im Anschlußstutzen 11 bzw. 15 verbunden. Vorzugsweise werden als Anschlußstutzen 1/4 Cajon-Ultratorr-Verbindungen eingesetzt.

Das System funktioniert folgendermaßen:

Nach dem Anschließen neuer Behälter 10, 14 werden die Ventile 44 und 46 bzw. 45 und 47 geöffnet. Über das Anschlußstück 24 wird Helium als Spülgas in das Leitungssystem eingeführt. Die beiden Seiten können auch nacheinander gespült werden. Das Helium tritt in das Leitungssystem mit einem leichten Überdruck ein, beispielsweise mit 1,1 bar. Über die Spülgas-Kapillare 39 bzw. 40 strömen etwa 20 ml pro Minute. Die Verbindungs-Kapillare 35 bzw. 36 stellt gegenüber der Spülgas-Kapillare nur einen geringen Strömungswiderstand dar, während die Ausfluß-Kapillare 41 bzw. 42 demgegenüber einen höheren Strömungswiderstand aufweist, so daß

der größte Teil des Spülgases über die Verbindungs-Kapillare 35, 36 zum Anschlußstutzen 11 bzw. 15 gelangt. Das Spülgas tritt aus dem Kapillarende 52 bzw. 53 unmittelbar benachbart zum Absperrventil 17 bzw. 18 aus und trägt die vorhandenen Luftmoleküle über den Flanschraum 54 bzw. 55 und das Auslaßventil 46 bzw. 47 aus dem Leitungssystem heraus. Die eingezeichnete Kühlfalle 48, 49 ist in diesem Stadium nicht aktiviert und behindert den Spülgasstrom nicht. Wegen des sehr kleinen Durchmessers der Kapillaren 33, 34 entsteht kein Gegenstrom zwischen 33 und 48 bzw. 34 und 49, und der Spülgasstrom wird auch an dieser Stelle nicht gestört.

Nach dem Abschluß des Spülvorgangs werden die Ventile 44 und 46 bzw. 45 und 47 geschlossen. Es kann dann das Spülgas nur noch über die Zufuhr-Kapillare 33 bzw. 34, den Anschlußstutzen 11 bzw. 15 und die Kapillaren 35, 41 bzw. 36, 42 zur Umschalteneinrichtung 13 strömen. Über das Massenspektrometer (MS) kann die Sauberkeit des in die Umschalteneinrichtung 13 strömenden Spülgases kontrolliert werden.

Zum Einlassen der Gasprobe wird der Gasprobenbehälter 10 kurzzeitig geöffnet, etwa ein bis fünf Sekunden. Hierbei strömt ein Teil des Probengases in das benachbarte Volumen, das heißt in den Anschlußstutzen 11, 15 bzw. die anschließenden Leitungen. Eine Isotopenfraktionierung findet aufgrund des hohen Drucks nicht statt (viskose Strömung). Nach etwa ein bis zwei Minuten ist das Probengas in dem durchströmten System verteilt und es können Messungen durchgeführt werden. Der Durchsatz durch die Ausfluß-Kapillare 41 bzw. 42 beträgt etwa 0,3 ml pro Minute.

In analoger Weise kann nach dem Anschluß eines neuen Standardgas-Behälters 14 vorgegangen werden.

Die Umschalteneinrichtung 13 ist als offene Kopplung ausgeführt. Dieses Prinzip ist an sich bekannt. Ein aus einer Leitung austretendes Gas wird etwa bei Atmosphärendruck an eine weiterführende Leitung übergeben. Hierzu ist ein gewisses Gasvolumen erforderlich, das ausschließlich von Träger- und Spülgas, sowie Proben- und Standardgas ausgefüllt wird. Die weiterführende Leitung, in diesem Falle die Schnüffel-Kapillare 43, mündet innerhalb dieses Volumens. Die Schnüffel-Kapillare taucht etwa bis zur halben Höhe (oder Tiefe) in ein einseitig geschlossenes Röhrchen 56 ein. Der "Boden" 57 des Röhrchens ist im vorliegenden Falle nach oben gerichtet. Die Verdünnungskapillare 32 erstreckt sich mit ihrem Ende 58 bis zum Boden 57. Kapillarenden 59, 60 der Ausfluß-Kapillaren 41, 42 reichen ebenfalls in das Röhrchen 56 hinein und sind zwischen den Punkten 61 und 62 hin- und her bzw. auf- und abbewegbar. Die Bewegbarkeit und deren Richtung ist durch die Doppelpfeile 63 angedeutet. Die Kapillaren 41, 42 bestehen aus dünnem biegsamen Material, beispielsweise sogenannte Fused-Silica-Kapillaren. Vorzugsweise sind auch die anderen Kapillaren solcherart ausgebildet. Das Verschieben der Kapillaren 41, 42 innerhalb des Röhrchens 56 erfolgt mit Hilfe von nicht eingezeichneten mechanischen Vorrichtungen, etwa pneumatisch betätigbaren Kolben-Zylinder-Einheiten.

Zur Durchführung der Messungen werden die Kapillarenden 59, 60 abwechselnd in die in der Figur gezeigte Position gebracht, nämlich bis zum Punkt 61 (nahe dem Boden 57) in das Röhrchen 56 eingeschoben. Ein Kapillarende steht somit am Punkt 61, während das andere Kapillarende sich in Höhe des Punktes 62 (nahe der Öffnung des Röhrchens 56) befindet. Auf diese Weise wird von der Schnüffelkapillare 43 nur ein Gemisch aus dem an dieser Stelle verdünnenden Trägergas aus der Verdünnungskapillare 32 und dem aus dem gerade am Punkt 61 befindlichen Kapillarende austretenden Gas (Trägergas plus Probengas bzw. Standardgas) zugeführt. Die Funktion der offenen Kopplung sowie die konstruktive Gestaltung von Mitteln zum Bewegen der Kapillaren in die Kopplung hinein bzw. wieder heraus sind genauer beschrieben in der Deutschen Patentanmeldung P 43 33 208.0 desselben Anmelders. Hierauf wird ausdrücklich Bezug genommen.

Mit dem beschriebenen System können relativ kleine Mengen Probengas analysiert werden. So kann eine Gasflasche von 5 ml CO₂ bei Atmosphärendruck mehr als zehnmals zur Füllung des Systems verwendet werden. Daß heißt, eine entsprechende Gasflasche wird mehr als zehnmals für ein bis fünf Sekunden geöffnet, um Probengas-Moleküle in das System einzulassen.

Der Wechsellvorgang zwischen Probe und Standard geht sehr schnell vor sich (etwa eine Sekunde). Das Proben- bzw. Standardgas strömt dann zum Zwecke der Messung etwa eine Minute bis zum nächsten Wechsel in das Massenspektrometer. Dieser Vorgang wird, je nach gewünschter Genauigkeit, beispielsweise zehnmals oder auch häufiger, wiederholt.

Bezugszeichenliste

- 10 Gasprobenbehälter
- 11 Anschlußstutzen
- 12 Leitungssystem
- 13 Umschalteneinrichtung
- 14 Standardgas-Behälter
- 15 Anschlußstutzen
- 16 Leitungssystem
- 17 Absperrventil
- 18 Absperrventil
- 19 Spülgassystem
- 20 Spülgassystem
- 21 Spülgasquelle
- 22 Druckregler
- 23 Manometer
- 24 Anschlußstück
- 25 Spülgasleitung
- 26 Verbindungsstück
- 27 Verbindungsstück

28 Spülgasleitung	
29 Spülgasleitung	
30 Spülgasleitung	
31 Spülgasleitung	
32 Verdünnungs-Kapillare	5
33 Zufuhr-Kapillare	
34 Zufuhr-Kapillare	
35 Verbindungs-Kapillare	
36 Verbindungs-Kapillare	
37 Verbindungsstück	10
38 Verbindungsstück	
39 Spülgas-Kapillare	
40 Spülgas-Kapillare	
41 Ausfluß-Kapillare	
42 Ausfluß-Kapillare	15
43 Schnüffel-Kapillare	
44 Absperrventil	
45 Absperrventil	
46 Auslaßventil	
47 Auslaßventil	20
48 Kühlfalle	
49 Kühlfalle	
50 Anschlußraum	
51 Anschlußraum	
52 Kapillarende	25
53 Kapillarende	
54 Flanschraum	
55 Flanschraum	
56 Röhrchen	
57 Boden	30
58 Enden	
59 Kapillarenden	
60 Kapillarenden	
61 Punkte	
62 Punkte	35
63 Doppelpfeile.	

Patentansprüche

1. Doppeleinlaßsystem für die Messung der Isotopenzusammensetzung gasförmiger Substanzen durch ein Isotopen-Massenspektrometer, mit einem Anschluß (11) für einen Gasproben-Behälter (10), einem Anschluß (15) für einen Standardgas-Behälter (14), einer Umschalteneinrichtung (13) zum Umschalten der Verbindung Gasproben-Behälter (10) zum Massenspektrometer (MS) auf eine Verbindung Standardgas-Behälter (14) zum Massenspektrometer (MS) und umgekehrt, und mit einem entsprechenden Leitungssystem (12, 16) zwischen den Gasbehältern, der Umschalteneinrichtung und dem Massenspektrometer, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Leitungssystem (12, 16) ein Spülgassystem (19, 20) zugeordnet ist, mit dem das Leitungssystem teilweise oder ganz vor, während und/oder nach einzelnen Messungen durchspülbar ist. 40
2. System nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülgassystem (19, 20) eine Spülgaszufuhr mit je einer Spülgas-Kapillare (flush-capillary 39, 40) zu je einem Anschlußstutzen (11, 15) an den beiden Gasbehältern (10, 14) und vorzugsweise mit je einer Ausfluß-Kapillare (bleed-capillary 41, 42) zwischen dem Anschlußstutzen bzw. der Spülgas-Kapillare und der Umschalteneinrichtung (13) aufweist, wobei zwischen Spülgas-Kapillare (flush-capillary), Anschlußstutzen und Ausfluß-Kapillare (bleed-capillary) eine 3-Wege-Verbindung (Verbindungsstück 37) besteht. 45
3. System nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülgassystem zugleich als Trägergas-system ausgebildet ist, vorzugsweise mit je einer Zufuhr-Kapillare (feed-capillary 33, 34) von einer Spülgas- bzw. Trägergasquelle (21) kommend und zu den Anschlußstutzen (11, 15) hinführend. 55
4. System nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umschalteneinrichtung (13) als offene Kopplung (open split) ausgeführt ist, mit einem insbesondere einseitig offenen Kopplungsröhrchen (56), in das die beiden Ausfluß-Kapillaren (bleed-capillary 41, 42) jeweils mit veränderlicher Tiefe eintauchen und in das eine Schnüffelkapillare (sniffing capillary 43) als Verbindung zum Massenspektrometer sowie vorzugsweise eine Verdünnungs-Kapillare (make-up capillary 32), letztere von einer Spülgasquelle bzw. Trägergasquelle (21) kommend, eintauchen. 60
5. System nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Zufuhr-Kapillare (33, 34) und dem Anschlußstutzen (11, 15) jeweils ein Ventil (Auslaßventil 46, 47) zum Ablassen des eventuell Verunreinigungen — insbesondere Luft — austragenden Spülgases angeordnet ist. 65
6. System nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Spülgas-Kapillare (flush-capillary 39, 40) und der Ausfluß-Kapillare (bleed-capillary 41, 42) ein Absperrventil (44, 45) vorgesehen ist und zwar auf der der Spülgas-Kapillare (39, 40) zugewandten Seite der 3-Wege-

