(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 30 070 T2** 2004.01.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 745 219 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 30 070.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US95/16407**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 943 843.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/018887**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.12.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **20.06.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.12.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **26.03.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.01.2004**

(51) Int Cl.[7]: **G01N 27/06**
G01N 31/12

(30) Unionspriorität:
355968 **14.12.1994** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Millipore Corp., Bedford, Mass., US

(74) Vertreter:
Henkel, Feiler & Hänzel, 81675 München

(72) Erfinder:
MELANSON, C., Paul, Boulder, US; GARVIN, L., Robert, Boulder, US; DE MARTIN, K., Lawrence, Boulder, US; PANE, A., David, Lyons, US; VALDEZ, A., James, Boulder, US

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTE ZELLE ZUR ÜBERWACHUNG VON PHOTOCHEMISCHEN REAKTIONEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich allgemein auf das Gebiet der Überwachung photochemischer Reaktionen, beispielsweise dort, wo eine Strahlung einer vorbestimmten Wellenlänge eine flüssige Probe bestrahlt, um eine Reaktion darin zu initiieren oder zu beschleunigen, während die Leitfähigkeit oder eine andere elektrische Eigenschaft der Flüssigkeit gemessen wird, um den Fortschritt der Reaktion zu überwachen. In einer speziellen Ausführungsform bezieht sich die Erfindung auf das Messen des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts von Wasser.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Der Anmelder der vorliegenden Anmeldung besitzt eine Anzahl von Patenten, die auf Instrumente zum Messen des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts ("TOC" = total organic carbon content) von Wasser gerichtet sind. Die in diesen Patenten offenbarten Instrumente arbeiten in erster Linie durch Aussetzen einer Probe von organische Verunreinigungen enthaltendem Wasser gegenüber ultravioletter Strahlung ("UV"), während die Veränderung in der elektrischen Leitfähigkeit der Probe in Folge der Bildung von Kohlendioxid durch Oxidation der organischen Stoffe gemessen wird. US-Patente, die auf solche ' Instrumente gerichtet sind, umfassen die Nrn. 4 626 413, 4 666 860 und 5 047 212. Die weitere Entdeckung, dass bestimmte Materialien, wenn sie UV-Strahlung ausgesetzt sind, als UV-stimulierte Katalysatoren dienen, welche die Oxidation der organischen Stoffe zu Kohlendioxid beschleunigen und fördern, ist in den Patenten 4 868 127 und 5 275 957 reflektiert. Schaltungen, die in solchen Instrumenten zum Messen der Leitfähigkeit von Wasserproben in einer Zelle während des Ausgesetztseins gegenüber UV verwendet werden, sind in den Patenten 4 683 435, 5 260 663 und 5 334 940 offenbart.

[0003] So wie sie typischerweise implementiert sind, umfassen die Instrumente zum Messen des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts von Wasser, die in den oben aufgelisteten Patenten offenbart sind, eine Probezelle, bei der eine statische Probe von Wasser zwischen die die Leitfähigkeit messenden Elektroden gehalten wird, während die Probe und die Elektroden einer UV-Strahlung emittierenden Quelle von 184 und 253 nm Wellenlänge ausgesetzt sind. Vorzugsweise sind die Elektroden aus oxidiertem festem Titan gebildet, um eine TiO_2-Oberfläche zu besitzen; dieses Halbleitermaterial vom N-Typ katalysiert die Reaktion von organischen Kohlenstoffverbindungen in Wasser zu CO_2, wenn es einer kurzwelligen UV-Strahlung ausgesetzt ist.

[0004] Es ist allgemein für den Betrieb solcher Instrumente von Bedeutung, dass das zu analysierende Wasser ein normalerweise auf dem Gebiet der Technik als "hochreines" (high purity) oder "ultrareines" (ultrapure) Wasser bezeichnet wird, und zwar Wasser, das entionisiert wurde, um eine sehr niedrige Leitfähigkeit von zum Beispiel 1-18 mOhm-cm aufzuweisen. Nur wenn das Wasser entionisiert ist, wird das durch die Oxidation der organischen Stoffe gebildete Kohlendioxid als Ionen in Lösung aufgelöst, so dass eine Überwachung der Leitfähigkeit der Probe wirksam ist, um ihren CO_2-Gehalt festzulegen. Wenn die Leitfähigkeit der Probe vergleichsweise relativ hoch ist, das heißt, wenn die Wasserprobe nicht ultrarein ist, bildet eine Fraktion des CO_2 Gasblasen; die in Lösung befindliche Menge von CO_2 und damit die Leitfähigkeit des Wassers hängt vom pH des Wassers, von Bicarbonat- und Carbonatpegeln ab. Diese Variablen können nicht einfach gemessen werden und hängen ihrerseits von der chemischen Zusammensetzung des Wassers auf komplexe Art und Weise ab. Das Ergebnis ist, dass Messungen der Leitfähigkeit von Wasserproben, die nicht entionisiert sind, nicht einfach in Werte für ihren CO_2-Gehalt umgewandelt werden können.

[0005] Wie ferner in den Patenten 5 260 663 und 5 334 940 detailliert wurde, ist das genaue Messen der Leitfähigkeit einer Wasserprobe, zum Beispiel um Veränderungen darin zu überwachen, um den organischen Kohlenstoffgehalt des Wassers zu bestimmen, keine einfache Angelegenheit. Es sind nämlich sowohl serielle als auch parallele Kapazitäten in der Probezelle vorhanden; wenn dies nicht richtig kompensiert wird, werden fehlerhafte Messungen des Widerstands vorgenommen. Ferner induziert die auf die Elektroden auftreffende UV-Strahlung eine Spannung über diesen gemäß dem photoelektrischen Effekt. Diese Patente offenbaren mehrere Verbesserungen in Schaltungen, welche die Messungen der Leitfähigkeit für solche inhärente Kapazitätsfehler und andere Fehlerquellen genau kompensieren.

[0006] Die in den oben genannten Patenten des Anmelders beschriebenen Instrumente waren zwar sehr erfolgreich und haben tatsächlich einen sehr wesentlichen Anteil des Weltmarkts für Instrumente ihrer Art erobert, es gibt jedoch immer genügend Spielraum für eine Verbesserung, insbesondere hinsichtlich der Kostensenkung des Produkts. Eine spezielle Zielsetzung war die Vereinfachung der Zellgestaltung, die beispielsweise im US-Patent 5 279 957 gezeigt ist, welche mehrere kostspielige maschinell bearbeitete Titankomponenten aufweist.

[0007] Zusätzlich zu den allgemein zugeteilten Patenten, die oben erwähnt wurden, umfasst der zusätzliche Stand der Technik hinsichtlich des Gegenstands der Analyse des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts ("TOC") in Wasser das US-Patent 3 958 941 im Namen von Regan, die veröffentlichte deutsche Patentanmeldung 3 223 167 von Hüls AG, und das US-Patent 5 272 091 im Namen von Egozy et al.

[0008] Das Regan-Patent zeigt ein System zur Analyse von TOC in nicht-ultrareinen Wassern, wobei ein

wesentlicher Bestandteil des bei Oxidation der organischen Stoffe durch Ausgesetztsein gegenüber UV-Strahlung gebildeten CO_2 in gasförmiger Form bleibt. Dem gemäß wird bei dem Regan-Patent das CO_2 aus der Probe durch Bilden von Luftblasen durch die Probe entfernt; der CO_2 mitführende Luftstrom wird dann in einen Strom ultrareinen Wassers eingeleitet, in dem sich das CO_2 auflöst und ionisch wird. Die Leitfähigkeit des ultrareinen Wassers wird gemessen, um den CO_2-Gehalt zu ermitteln. Es ist ersichtlich, dass ein solches System ziemlich komplex ist und dass der CO_2-Transportschritt nicht mit vollständiger Wiederholbarkeit ausgeführt werden kann. Dem gemäß weist das Regan-Instrument eine beschränkte Genauigkeit auf und ist nur für nicht-ultrareine Wassersysteme geeignet.

[0009] Das Patent der Hüls AG lehrt ein Instrument, das TOC in Wassern mit einer breitgestreuten Leitfähigkeit misst. Die grundlegende Messtechnik, die in Verbindung mit ultrareinem Wasser verwendet wird, besteht darin, die Leitfähigkeit eines fließenden Stroms vor und nach dem Ausgesetztsein gegenüber UV-Strahlung zu messen, so dass die Änderung der Leitfähigkeit ein Maß für organische Stoffen darin liefert. Da jedoch die Oxidationsrate verschiedener organischer Stoffe sehr unterschiedlich ist, kann das Hüls-Instrument bestenfalls eine qualitative Angabe der Menge an vorhandenen organischen Stoffen liefern und kann nicht zuverlässig eine genaue Messung derselben bereitstellen; da organische Stoffe in der Probe nicht vollkommen oxidiert werden, werden verschiedene Arten von organischen Stoffen effektiv in größeren oder geringeren Proportionen je nach der Oxidierbarkeit der speziellen, vorhandenen organischen Stoffe, der durchschnittlichen Verweilzeit der Probe in der UV-Belichtungszelle, der effektiven UV-Intensität und anderen Variablen gemessen.

[0010] Die in den oben genannten allgemein zugeteilten Patenten offenbarten Instrumente gehen dieses Problem dadurch an, dass sie eine statische Probe in der UV-Belichtungskammer halten und die Leitfähigkeit der Probe kontinuierlich als Funktion der Zeit überwachen, um zu bestimmen, wann die Reaktion im Wesentlichen abgeschlossen ist, so dass der TOC dann genau gemessen werden kann. Wenn eine Reihe von im allgemeinen ähnlichen Proben genommen werden, so dass die Leitfähigkeit von jeder im allgemeinen im Lauf der Zeit ähnlich variiert, kann die End-Leitfähigkeit genau abgeleitet werden, bevor die Oxidation abgeschlossen ist. Ferner können unter bestimmten Umständen zwei solche in Reihe verbundene Instrumente dazu verwendet werden, Änderungen in der Leitfähigkeit eines Probestroms zu erfassen, der auf eine teilweise Oxidation in Folge von UV-Strahlung, zum Beispiel beim Überwachen eines kontinuierlichen Prozesses anspricht. Siehe die Erläuterung in den Spalten **21** bis **22** des Patents 4 666 860.

[0011] Vor kurzem ist das Patent von Egozy et al. veröffentlicht worden. Im allgemeinen gleich dem der Hüls AG lehrt das Egozy-Patent die Messung der Leitfähigkeit von ultrareinem Wasser an Einlass- und Auslassseiten einer UV-Belichtungskammer zum Überwachen des TOC eines kontinuierlichen Prozessstroms. Egozy räumt ein, dass eine genaue Messung des TOC des Stroms die vollständige Oxidation einer Probe erfordert, oder zumindest dass die Oxidation hinsichtlich einer einzelnen Probe genügend fortschreiten muss, damit ihre End-Leitfähigkeit vorausgesagt werden kann. Wie angemerkt wurde, wird auch in verschiedenen der oben genannten allgemein zugeteilten Patente vorgeschlagen, den End-TOC nach einer teilweisen Oxidation einer bestimmten Probe vorherzusagen.

[0012] Ebenfalls von allgemeiner Relevanz ist die UK-Patentanmeldung 2 029 015 von Loeliger. Diese Offenbarung bezieht sich auf das Messen der Oxidierbarkeit von Nahrungsmittelprodukten durch Belichten solcher Produkte mit UV. Der verbrauchte Sauerstoff wird unter Verwendung einer polarographischen Elektrode gemessen.

[0013] Die vorliegende Erfindung ist zwar wie oben angegeben in erster Linie auf Verbesserungen bei Instrumenten für die Messung des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts von ultrareinem Wasser gerichtet, es bestehen jedoch tatsächlich noch zusätzliche Anwendungen für die Lehren der Erfindung. Im Wesentlichen stellt die vorliegende Erfindung eine verbesserte, hocheffiziente und sehr kostengünstige Zelle zum Überwachen der Leitfähigkeit (oder einer anderen elektrischen Eigenschaft wie zum Beispiel Impedanz oder Induktanz) einer flüssigen Probe bereit, wobei die Probe einer Strahlung einer vorbestimmten Frequenz ausgesetzt ist. Diese Zelle kann Anwendung finden bei einer Strömungsinjektionsanalyse, beim Überwachen organischer Verdauung, bei Analysen von stickstoffhaltigen Verbindungen oder anderen Elementanalysen und der Flüssigkeitschromatographie.

[0014] Die vorliegende Erfindung ist in den Ansprüchen definiert. Ausführungsformen der Erfindung können eine verbesserte und insbesondere eine weniger kostspielige Zelle zum Überwachen der Leitfähigkeit oder einer anderen elektrischen Eigenschaft einer Flüssigkeit darin während des Ausgesetztseins gegenüber Strahlung einer vorbestimmten Wellenlänge bereitstellen, und eine solche Zelle bereitstellen, bei der die zur Überwachung der Leitfähigkeit der Flüssigkeit verwendeten Elektroden Oberflächen eines Materials aufweisen, das die interessierende Reaktion photokatalytisch stimuliert, wenn es einer Strahlung von der Quelle ausgesetzt ist, und wobei die Oberflächen der Elektroden entsprechend im Wesentlichen direkt der Strahlung von der Quelle ausgesetzt sind.

[0015] Diese und andere Vorteile der Erfindung, die im Laufe der folgenden Erläuterung in Erscheinung treten, können durch eine Zelle geboten werden mit einem zentralen Rohrabschnitt eines Materials, das gegenüber der interessierenden Strahlung transpa-

rent ist und ein Paar paralleler Elektroden aufweist, die so angebracht sind, dass sie sich axial entlang der Länge des Rohrs erstrecken. Im Einsatz ist diese Zelle neben einer länglichen Strahlungsquelle einer vorbestimmten Frequenz so platziert, dass eine flüssige Probe im Rohr der Strahlung ausgesetzt ist, während die Elektroden dazu verwendet werden, die Leitfähigkeit der Flüssigkeit zu messen. Im Kontext einer Zelle, die für die Messung des TOC einer hochreinen Wasserprobe ("HPW" = high purity water) optimiert ist, emittiert die Quelle ultraviolette Strahlung von Wellenlängen von 185 und 254 nm; vorzugsweise sind die Elektroden Feststoff-Ti-Stäbe mit einer TiO_2-Beschichtung, die darauf durch Oxidation ausgebildet ist. Die TiO_2-Oberflächen werden direkt der UV-Strahlung ausgesetzt und katalysieren die Oxidation von organischen Stoffen im Wasser zu CO_2.

[0016] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform sind die Enden der Zelle aus kurzen Abschnitten eines Doppelbohrungs-Quarzrohrs gebildet, das so bemessen ist, dass die Ti-Stäbe eng in die Bohrungen des Doppelbohrungsrohrs passen, und am Hauptrohr verschmolzen, womit eine sichere und relativ kostengünstige Montagestruktur für die Elektroden bereitgestellt wird. Einlass- und Auslassrohre werden auf ähnliche Weise in den Hauptabschnitt der Zelle eingeschmolzen und ermöglichen das Einbringen und Entnehmen einer Probe. Ein Temperatursensor-Well ist ebenfalls in den Hauptkörper des Rohrs eingeschmolzen, so dass ein darin angeordneter Thermistor oder anderer Temperatursensor in guter thermischer Verbindung mit der Probe steht, jedoch nicht in Fluidverbindung mit dieser.

[0017] Um die Wirkungen von UV-Strahlung auf die Komponenten des Systems zu begrenzen, sind die Einlass- und Auslassrohre, die End-Elemente und der Sensor-Well alle aus UV-absorbierendem Glas oder Quarz gefertigt, während der Hauptkörper des Rohrs, wie erwähnt wurde, aus einem UVdurchlässigen Material gebildet ist. An der Basis des Temperatursensor-Wells, wo das UV-durchlässige Hauptrohr die Basis des Wells bildet, kann eine Beschichtung aus einem UV-absorbierenden, wärmeleitenden Metall vorgesehen sein, wie zum Beispiel Kupfer, Aluminium oder Gold.

[0018] Elektrische Verbindungen zu den Elektroden können durch Erweitern bzw. Verlängern distaler Enden derselben über eines der End-Elemente, das aus dem Doppelbohrungsrohr gebildet ist, und einer mechanischen, Klebe- oder Metall/Glasdichtung vorgesehen sein. In einer erfolgreich getesteten Ausführungsform wird eine elastomere Dichtung in die Doppelbohrungsrohrleitung durch einen mechanischen Befestiger gepresst. Beide werden durch UV-undurchlässige Materialien geschützt, um eine Abnutzung im Lauf der Zeit zu verhindern.

[0019] In einem kompletten Instrument ist eine UV-Quelle mit einer herkömmlichen Niederdruck-Quecksilberdampflampe in einem abgedichteten Gehäuse zusammen mit der Zelle angebracht. Das Problem der Präsenz von Streu-Sauerstoff oder Sauerstoff, der durch Lecks in der Dichtung eintritt, wird gelöst, indem in dem die UV-Lampe aufnehmenden Gehäuse eine Menge eines Materials bereitgestellt wird, welches vorzugsweise mit Ozon reagiert, das erzeugt wird, wenn eine UV-Strahlung kurzer Wellenlänge auf Sauerstoff in der Luft trifft, wie zum Beispiel Aktivkohle oder Aluminium. Auf diese Weise wird verhindert, dass Sauerstoff und Ozon die UV-Strahlen absorbieren, was die Wirksamkeit bzw. den Wirkungsgrad des Instruments reduzieren würde.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0020] Die Erfindung ist aus der Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen besser verständlich, in denen zeigen:

[0021] **Fig.** 1 eine schematische Ansicht eines Systems gemäß der Erfindung, wie es zum Messen des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts von Wasser implementiert ist,

[0022] **Fig.** 2 und 3 Schnitte entlang der Linien 2-2 bzw. 3-3 der **Fig.** 1.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

[0023] Wie oben angegeben wurde, wurde die hier offenbarte und beanspruchte Erfindung im Zusammenhang mit der Verbesserung der Instrumente zum Messen des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts von Wasser getätigt, wie sie in den oben aufgelisteten fünf US-Patenten beschrieben ist, die dem Anmelder der vorliegenden Anmeldung zugeteilt sind. Die vorliegende Erfindung ist zwar als auf dieses Umfeld angewandt beschrieben, sie ist jedoch so einzuschätzen, dass zahlreiche Lehren der Erfindung Anwendung auf hochsensitive Instrumente haben, insbesondere dort, wo die elektrischen Eigenschaften einer Lösung überwacht werden müssen, während die Lösung einer Strahlung einer vorbestimmten Wellenlänge ausgesetzt ist. Solche Anwendungen können Instrumente zum Messen einer Oxidation während einer Strömungsinjektionsanalyse sein, Analysen organischer Verdauung oder der Verdauung einer stickstoffhaltigen Verbindung oder andere Elementanalysen oder die Detektion mittels Flüssigkeitschromatographie, zum Beispiel dort, wo ionisierte organische Verbindungen in Lösung durch Überwachen der Leitfähigkeit der Lösung gemessen werden. Viele der durch die vorliegende Erfindung bereitgestellten Vorteile in Verbindung mit der Messung organischer Materialien in Wasser ist auch auf solche zusätzliche Anwendungen anwendbar.

[0024] Die **Fig.** 1-3 stellen die physikalische Zelle gemäß der Erfindung zusammen mit ihren Verbindungen zu den anderen Hauptkomponenten eines kompletten Instruments dar.

[0025] Eine zu analysierende flüssige Probe ist in einer Zelle **10** eingeschlossen, während sie einer

Strahlung von einer Lampe **12** ausgesetzt ist. Die elektrischen Eigenschaften der interessierenden Probe werden über einem Paar Elektroden **14** gemessen, die sich axial innerhalb der Zelle **10** parallel zu der Längserstreckungsrichtung der Lampe **12** erstrecken; insbesondere, wenn die Oberflächen der Elektroden aus einem Material sind, welches eine interessierende Reaktion in der Flüssigkeit katalysiert oder stimuliert, wenn es von der Lampe bestrahlt wird, sind die Elektroden **14** so angeordnet, dass die Ebene, in der sie liegen, senkrecht zu einer die Lampe mit dem Zentrum der Zelle verbindenden Linie ist. Siehe **Fig.** 3. Auf diese Weise wird ein wesentlicher Teil des Oberflächenbereichs der Elektroden **14** direkt einer Strahlung von der Lampe **12** ausgesetzt. Die Elektroden sind nahe beabstandet, um ihr elektrisches Ansprechverhalten zu Leitfähigkeitsänderungen zu optimieren.

[0026] Vorteilhafterweise ist die Zelle **10** mit einem Einlassrohr **18** und einem Ruslassrohr **20** versehen; zumindest ein Anschluss in Fluidverbindung mit dem Innenvolumen der Zelle muss vorgesehen sein, durch den die Flüssigkeit eingespritzt und später abgezogen werden kann, nachdem die Reaktion abgeschlossen wurde.

[0027] Im Fall einer Oxidation von organischen Stoffen zu CO_2 in einer Wasserprobe wird Wasser aus einer Prozessquelle oder dergleichen, die allgemein bei 22 angegeben ist, in die Zelle über ein Einlassrohr **18** eingelassen und während der Reaktion darin eingeschlossen; das Einschließen der Probe wird durch ein mit dem Auslassrohr **20** verbundenes Ventil **24** gesteuert. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, die Zelle **10** in einem kontinuierlichen Strömungsprozess zu verwenden. In beiden Fällen wird die Oxidation der organischen Stoffe zu CO durch ultraviolette Strahlung von einer Lampe **12** angetrieben, die vorzugsweise wesentliche Komponenten mit 254 und 185 nm Wellenlänge aufweist. Die Oberflächen der Elektroden sind vorzugsweise ein N-Typ-Halbleiter, der die Oxidation katalysiert; vorteilhafterweise bestehen diese Oberflächen aus TiO_2, das durch die Oxidation der Oberflächen der Feststoff-Ti-Elektroden **14** gebildet wird. Andere geeignete Materialien umfassen $SrTiO_3$, CDS, WO_3, Fe_2O_3 und MO_3. Siehe das allgemein zugeteilte Patent 4 868 127 hinsichtlich einer gründlichen Erläuterung des photokatalytischen Oxidationsprozesses.

[0028] Eine Analyse der Reaktion von organischen Stoffen zu CO_2, um den gesamten organischen Kohlenstoffgehalt ("TOC") einer Wasserprobe zu bestimmen, wird durch Messen der Leitfähigkeit des Wassers ausgeführt. Die Beziehung des CO_2-Gehalts zur Leitfähigkeit variiert im Wesentlichen mit der Temperatur des Wassers. Dem gemäß ist ein Temperaturabtastgerät, typischerweise ein Thermistor **26** (siehe **Fig.** 2) an der Basis eines Temperatursensor-Welk **28** befestigt, das an einer Wand der Zelle **10** so gesichert ist, dass der Temperatursensor **26** in gutem thermischen Kontakt mit Wasser im Innenvolumen der Zelle **10** steht. Das variierende Widerstandssignal, das auf die vom Sensor **26** gelieferte Temperatur anspricht, wird über einen Leiter **30** zusammen mit dem Leitfähigkeitssignal, das von einem Leiter **32** transportiert wird, zu einer Leitfähigkeits-Messschaltung **42** geliefert. Diese Signale werden vor der Zuführung über einen Leiter **33** zu einer Steuervorrichtung **34**, die typischerweise einen Mikroprozessor umfasst, gemultiplext, wobei der CO_2-Gehalt der Probe in einen Wert für den TOC der Probe umgewandelt wird. Wie angegeben wurde, können typische Ausgabevorrichtungen ein Sichtanzeigegerät **36**, einen Drucker **38** oder Mittel zur Verbindung mit einer entfernten Stelle oder dergleichen, wie sie bei 40 angegeben ist, umfassen.

[0029] Techniken, durch die der TOC-Gehalt der Probe als Antwort auf die Überwachung der Leitfähigkeit der Probe als Funktion der Zeit bestimmt wird, sind im Detail in den allgemein zugeteilten Patenten, auf die oben Bezug genommen wurde, erläutert, insbesondere im jüngsten Patent 5 275 957, das offenbart, dass erwünschterweise die Leitfähigkeitsmessungen nach einer Temperaturkorrektur in Werte für den CO_2-Gehalt umgewandelt werden. Ferner kann eine Reihe von CO_2-Werten dazu verwendet werden, den endgültigen CO_2-Gehalt einer gegebenen Probe vorauszusagen, wobei die gemessenen Werte sich im allgemeinen den vorher gemessenen Proben anpassen. Alternativ kann in einer besonders bevorzugten Analysetechnik die Probe für eine feststehende Zeitspanne oxidiert werden und die Leitfähigkeit danach gemessen werden, wobei mehrere Messungen vorgenommen werden, um sicherzustellen, dass die Oxidation abgeschlossen worden ist.

[0030] Wie in **Fig.** 1 angegeben ist, wird das Signal zu den Elektroden **14** in einer Leitfähigkeits-Messschaltung **42** verarbeitet, die in Einzelheiten nachstehend im Zusammenhang mit den **Fig.** 4, 5 und 6 erläutert wird, bevor sie dem Controller **34** zugeführt wird. Der Controller **34** steuert alle Aspekte des Prozesses einschließlich des Betriebs der UV-Lampe, wie durch ein Steuersignal **44** angegeben wird, das vom Controller **34** einer UV-Lampen-Energieversorgung **46** zugeführt wird, und des Betriebs des Abzugventils **24**, angegeben durch eine Signalverbindung **48**.

[0031] Es wird nun speziell auf Details des Aufbaus der Zelle, wie sie oben angegeben wurde, eingegangen, wobei eine Hauptaufgabe der Erfindung darin bestand, eine kostengünstige Zelle bereitzustellen, die geeignet ist, hochpräzise Messungen der Leitfähigkeit von kleinen Proben sehr hoher Resistivität vorzunehmen, so dass sehr sensitive Messungen wesentlich sind. Die Gesamtreaktionszeit wird je nach der Intensität der UV-Strahlung reduziert; dem gemäß ist eine Zelle erwünscht, die wirksam UV-Strahlen sammelt. Als weitere Einschränkung wird der Fachmann erkennen, dass die Verwendung einer ultravioletten Strahlung kurzer Wellenlänge zur Oxidation von organischen Stoffen in einer Wasser-

probe bedeutet, dass die hochdestruktive ultraviolette Strahlung von verschiedenen empfindlichen Komponenten abgeschirmt werden muss, wie zum Beispiel Kunststoff- oder Elastomerdichtungen, wie sie ansonsten zur Bildung der Zelle eingesetzt werden können. Ferner ist anzumerken, dass, um eine kostengünstige Zelle bereitzustellen, es erwünscht ist, erhebliche Umfänge maschineller Bearbeitung teuerer Materialien zu vermeiden; beispielsweise wurden in den allgemein zugeteilten Patenten, auf die oben Bezug genommen wurde, die Elektroden so bearbeitet, dass erhebliche Mengen an Titan zu Schrott reduziert wurden. Dem gemäß verwendet die kostengünstige Zelle der Erfindung Ausgangsprodukte, die so zusammengesetzt sind, dass nur eine minimale maschinelle Bearbeitung und andere kostspielige Arbeitsgänge erforderlich sind. Die in den **Fig.** 1-3 gezeigte Zelle weist viele Merkmale auf, die dazu beitragen, dieses Ziel zu erreichen.

[0032] Im einzelnen umfasst die Zelle **10** gemäß den **Fig.** 2 und 3 einen länglichen Hauptrohrabschnitt **62**, der aus einem Material gebildet ist, das lichtdurchlässig für die interessierende Strahlung ist, bei dem das Instrument für die Oxidation von organischer. Stoffen in Wasser zu CO_2 zu verwenden ist, wobei das Hauptrohr aus einem synthetisch geschmolzenen Silica oder geschmolzenem Quarzmaterial gebildet ist, das bei 185 und 259 nm UV-Strahlung überträgt. In einer derzeit bevorzugten Ausführungsform wird ein Rohr **5** aus geschmolzenem Quarz, ein sogenanntes "Supracil", von 5 mm Innendurchmesser ("ID"), 7 mm Außendurchmesser ("OD") und 12 mm (0,75 Inch) Länge verwendet, so dass ein gesamtes Innenvolumen von etwa 0,4 ml bereitgestellt wird. Die Elektroden **14** sind zwei Feststoff-Titan-Stäbe von 0,75 mm Durchmesser, die abgelängt sind und die Oxidation in Wasser gestatten, wenn sie UV-Strahlung ausgesetzt sind, so dass eine TiO_2-Oberflächenschicht ohne andere komplizierte Schritte und ohne maschinelle Bearbeitung gebildet wird. Um die beiden Ti-Elektroden **14** anzubringen, werden zwei Abschnitte von Doppelbohrungsrohren von 4,25 mm OD und mit zwei darin befindlichen parallelen 0,82 mm-Bohrungen verwendet, die ein proximales Endelement **69** und ein distales End-Element **66** bilden, das die Ti-Elektroden **14** aufnimmt. Die Elektroden werden damit parallel mit einem Abstand von einem mm gehalten. Diese enge Beabstandung gewährleistet, dass die Leitfähigkeit signifikant ist, selbst wenn das einer Probe unterzogene Wasser eine geringe Leitfähigkeit aufweist, wodurch der Einsatzbereich des Instruments erweitert wird.

[0033] Die Doppelbohrungs-Rohrabschnitte sind aus einem Material gebildet, das an das geschmolzene Quarz des Hauptrohrs **62** durch herkömmliche Glasblastechniken anschmelzbar ist; mit Cer gedoptes Quarz ist für diesen Zweck geeignet und liefert den weiteren Vorteil der UV-Absorption. Wie angegeben wurde, ist das distale End-Element **64** abgedichtet, während die Elektroden **14** vom proximalen End-Element **66** vorstehen, so dass an diesem elektrische Verbindungen hergestellt werden können. Die Dichtung zwischen den Elektroden **14** und dem proximalen End-Element **66** können eine mechanische Dichtung, ein Klebstoff oder eine Glas-/Metalldichtung umfassen. Geeignete Metalle für eine Glas-/Metalldichtung, falls sie verwendet wird, umfassen Zirkonium, Wolfram, Titan, Molybdän, Platin und Tantal. Natürlich können verschiedene Materialien für die Elektroden **14** je nach der spezifischen Reaktion, die in der Zelle **10** zu messen ist, eingesetzt werden. Katalytische Elemente getrennt von den Elektroden können ebenfalls angewandt werden.

[0034] In einer erfolgreich getesteten Ausführungsform des Instruments der Erfindung, wie es zur TOC-Messung von Wasser implementiert wurde, wird ein elastomeres Septum **68**, dem eine Teflon- oder andere Fluorkunststoffschicht **70** gegenüberliegt, und das zwei Öffnungen aufweist, über den Elektroden **14** angebracht und fest gegen das Außenende des proximalen End-Elements **66** durch eine mechanische Verblockungsvorrichtung **72** gepreßt. Die mechanische Verblockungsvorrichtung **72** kann ein geschmolzenes, mit Stacheln versehenes Element sein, das in ein Fluorkunststoffrohr **74** passt; das Rohr **74** seinerseits ist mit einer zylindrischen Folie **76** eines UV-absorbierenden Metalls oder dergleichen bedeckt, so dass das Fluorkunststoffrohr **74** nicht von der UV-Strahlung aus der Quelle **12** attackiert wird. Das Nettoergebnis ist, dass die Dichtung der Elektroden **14** mit der Zelle **10** einfach bewerkstelligt wird, ohne exotische Techniken.

[0035] Wie oben angegeben wurde, muss der Temperatursensor **26** in thermischem Kontakt mit der im Innenvolumen der Zelle **10** enthaltenen Flüssigkeit sein, um genaue Temperaturmessungen vornehmen zu können und zur Kompensierung von Messungen der Leitfähigkeit eingesetzt werden zu können. Zu diesem Zweck wird ein Temperatursensor **26** mit einem Widerstand, der mit der Temperatur variiert, typischerweise ein Thermistor, in thermischen Kontakt mit der Wand der Zelle **10** durch ein thermisch leitendes Epoxymaterial **78** gebondet. Der Thermistor wird innerhalb eines Temperatursensor-Wells **28** eines weiteren UV-absorbierenden, mit Cerium gedopten Quarzrohrs von 3 mm ID und 5 mm OD gebildet, wie zum Beispiel das als Heraeus M382 vertriebene. Wie angegeben wurde, wird der Well **28** an der Außenfläche des Hauptrohrs **62** an Verbindungslinien **80** angeschmolzen; das Hauptrohr **62** ist an dieser Stelle nicht perforiert. Genauer gesagt bleibt die Wanddicke des Hauptrohrs **62** vorzugsweise beim Prozess des Sicherns des Temperatursensor-Wells an dieser unbeeinträchtigt, so dass Temperaturmessungen von einer Zelle zur nächsten wiederholbar sind. Um den Thermistor oder einen anderen Temperatursensor vor UV-Strahlung zu schützen, ist eine Abschirmung **88** von thermisch leitendem, UV-reflektierendem Metall oder dergleichen an der Unterseite des Wells angebracht. Dieses Metall kann Kupfer, Aluminium oder

Gold sein.

[0036] Es sind auch Einlass- und Auslassrohre **18** bzw. 20 vorgesehen. Diese können aus einem Quarzrohr Heraeus M382 oder GE254 von 1 mm ID und 3 mm OD gebildet sein, und am Hauptrohr entlang Linien **84** angeschmolzen sein; natürlich ist die Wand des Hauptrohrs **62** an denjenigen Stellen, die den Eintritt und Austritt ins Innenvolumen der Zelle **10** einer Fluidprobe ermöglichen, perforiert. Die Einlass- und Auslassrohre **18** und **20** sind mit scharfkantigen Umfangsstegen (als "olives" auf dem Gebiet der Technik bezeichnet) 18a und 20a gebildet, um so eine zuverlässige Abdichtung der elastomeren Verbindungsrohre **21** zu bilden; die Rohre **21** können dann am Gehäuse **90** durch ein UVresistentes Epoxyharz oder eine bei niedriger Temperatur schmelzende Legierung abgedichtet werden, wie zum Beispiel eine Lötmittel auf Indium- oder Wismutbasis, wie bei 23 angegeben ist. Das Vorsehen der elastomeren Rohre **21** ermöglicht eine Differential-Wärmedehnung der Zelle und des Gehäuses ohne Bruch.

[0037] Die Beziehung der Lampe **12**, welche die UV-Strahlung zum Innenvolumen der Zelle **10** liefert, ist schematisch in

[0038] **Fig.** 3 dargestellt. Eine typische Niederdruck-Quecksilberdampflampe emittiert UV-Strahlung in den 185 nmund 254 nm-Wellenlängenbereichen, die am effizientesten bei der Zerstörung organischer Stoffe sind (genauer gesagt emittiert sie wirksame Strahlungsmengen bei 184,9 nm und 253,6 nm). Es ist erwünscht, die Lampe von der Zelle in einem Abstand anzubringen, der etwa gleich dem Durchmesser der Zelle ist, so dass eine Strahlung von der Lampe **12** dazu tendiert, im Zentrum des Innenvolumens der Zelle **10** konzentriert zu werden. Selbstverständlich können zusätzliche Fokussiermittel ebenfalls bereitgestellt werden, würden jedoch die Kosten der Zelle erhöhen. Falls weitere Steigerungen der Reaktionsrate erwünscht sind, können viele Reaktionen (einschließlich der Oxidation von organischen Stoffen in Wasser) durch die Anwendung von Gleichstromenergie, beispielsweise über den Elektroden **14**, aus einer Energieversorgung **41** beschleunigt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Lampe ein Modell 71-9025-01, geliefert von BHK Corporation, Pomona, Kalifornien, und wird etwa 5 mm von der Außenfläche der Zelle **10** angeordnet, die einen Außendurchmesser von 7 mm hat, wie oben erwähnt wurde. Offensichtlich können andere Strahlungsquellen unterschiedliche Anordnungen erfordern, um wirksame photochemische Reaktionen in dem durch die Zelle **10** festgelegten Probevolumen zu gewährleisten. Elemente **86** gemäß **Fig.** 3 stellen "D"-förmige Kanäle dar, welche den Quecksilberbogen einer typischen Niederdruck-Quecksilberdampflampe enthalten.

[0039] Wie bekannt ist, wird ultraviolette Strahlung durch Sauerstoff und Ozon in der Luft absorbiert. Genauer gesagt wird Sauerstoff durch eine 185 nm-UV-Strahlung zu Ozon umgewandelt, und eine 254 nm-UV-Strahlung wird durch Ozon absorbiert. Um den Wirkungsgrad des Instruments hoch zu halten, ist es wünschenswert, die UV-Lampe **12** in einem Behälter abzudichten und eine Absorption der UV-Strahlung durch Sauerstoff oder Ozon zu verhindern. Gemäß diesem Aspekt der Erfindung sind die Lampe und die Zelle in einem einzigen Gehäuse **90** angebracht, das eine abgedichtete Kammer **92** festlegt. Falls Sauerstoff aus der Kammer **92** entfernt wird, zum Beispiel durch Einleiten von Stickstoff durch einen Reinigungsanschluss **94**, ist eine Absorption der UV-Strahlung durch Sauerstoff im Wesentlichen ausgeschlossen. Für einige Anwender kann dies jedoch unangebracht sein, beispielsweise wenn Lampenwechsel erforderlich sind, oder wenn die Dichtungen Luft ziehen. Daher wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine Menge **96** von Sauerstoff und/oder Ozon absorbierendem Material ebenfalls in die Kammer **92** eingebracht. Dieses kann beispielsweise eine Menge von Aktivkohle umfassen, die in einer Glasfaserhülse eingeschlossen ist, oder eine Menge von fein verteiltem Aluminiumdraht; eine Oxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 oder des Aluminiumdrahts zu Al_2O_3, wobei beide Reaktionen in Gegenwart von Ozon wirksam sind, verbraucht den Sauerstoff und das Ozon in der Kammer **92**.

[0040] Schließlich werden Fachleute erkennen, dass die bevorzugte Ausrichtung der Zelle **10** wie sie in **Fig.** 1 dargestellt ist, das heißt, mit dem Auslass **20** vertikal über dem Einlass **18**; dies verhindert eine Blasenbildung im Innenvolumen der Zelle **10**. Die Lampe **12** ist vorzugsweise entgegengesetzt zu der in **Fig.** 1 gezeigten orientiert, das heißt, mit den Energieverbindungen **98** über der Lampe **12** selbst. Dies begrenzt eine Konvektion in der Kammer **92**. Die in **Fig.** 1 gezeigte Orientierung ist bei der zeichnerischen Darstellung der verschiedenen Verbindungen geeigneter.

[0041] Das Instrument der Erfindung kann immer dort von Nutzen sein, wo eine photochemische Reaktion durch eine Analyse einer elektrischen Eigenschaft der Probe zu überwachen ist.

[0042] Es ist zwar eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung im Detail erläutert worden, die Erfindung sollte daher jedoch nicht durch diese eingeschränkt sein, sondern nur durch die folgenden Ansprüche.

Patentansprüche

1. Instrument zur Überwachung von elektrischen Eigenschaften einer Flüssigkeit während des Ausgesetztseins gegenüber Strahlung, mit:

einem allgemein rohrförmigen Element (**10**), das ein längliches internes Probevolumen festlegt und mindestens ein aus einem hinsichtlich der Strahlung durchlässigen Material gebildetes Fenster aufweist,

mindestens einer Flüssigkeitsöffnung (**18**, **20**) in Fluidverbindung mit dem internen Volumen,

einem Paar länglicher Elektroden (**14**), die sich parallel zueinander entlang der Longitudinalachse des Probevolumens erstrecken,
ersten und zweiten Dichtungsmitteln, welche gegenüberliegende Enden der Elektroden innerhalb der Enden (**64**, **66**) des rohrförmigen Elements (**10**) verschließen und ferner das interne Volumen festlegen,
elektrisch leitenden Elementen (**32**), die mit distalen Enden der Elektroden (**14**) verbunden sind und sich über die ersten Dichtungsmittel (**68-76**) hinaus erstrecken, so dass elektrische Verbindungen zwischen den Elektroden und einer externen Schaltungsanordnung (**42**) zur Überwachung der elektrischen Eigenschaften einer Flüssigkeit in dem internen Volumen während des Ausgesetztseins gegenüber Strahlung aufrechterhalten werden können, und
einer länglichen Strahlungsquelle (**12**) einer vorbestimmten Wellenlänge, die sich parallel zur Erstreckungsrichtung des rohrförmigen Elements (**10**) erstreckt, so dass Strahlung von der Quelle auf Flüssigkeit in dem internen Volumen auftrifft.

2. Instrument nach Anspruch 1, wobei die Elektroden (**14**) in Bezug auf die Strahlungsquelle (**12**) derart ausgerichtet sind, dass ein wirksamer Teilbereich der Oberfläche beider Elektroden direkt einer Strahlung von der Quelle ausgesetzt ist, und
die Oberfläche der Elektroden (**14**) aus einem Material gebildet ist, welches photokatalytisch eine Reaktion von Interesse in der Flüssigkeit bei Ausgesetztsein gegenüber einer Strahlung der vorbestimmten Wellenlänge von der Quelle stimuliert.

3. Instrument nach Anspruch 2, wobei die interessierende Reaktion die Oxidation organischer, Kohlenstoff enthaltender Materialien in ultrareinem Wasser zu Kohlendioxid ist, wobei die Strahlung der vorbestimmten Wellenlänge eine ultraviolette Strahlung umfasst und das Material der Oberfäche der Elektroden (**14**) ein Halbleiter vom N-Typ ist, der aus der TiO_2, $SrTiO_2$, CdS, WO_3, Fe_2O_3 und MO_3 umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

4. Instrument nach Anspruch 3, wobei das Halbleitermaterial TiO_2.ist, das durch Oxidation der Oberfläche von massiven Ti-Elektrodenelementen gebildet ist, und die Quelle ultravioletter Strahlung (12) eine Unterdruck-Quecksilberdampflampe ist.

5. Instrument nach Anspruch 4, wobei die Quecksilberdampflampe Strahlung von 185 nm und 254 nm emittiert.

6. Instrument nach Anspruch 4, wobei die Quecksilberdampflampe Strahlung von 184,9 nm und 253,7 nm emittiert.

7. Instrument nach Anspruch 4, 5 oder 6, wobei das längliche allgemein rohrförmige Element (**10**), das ein internes Probevolumen festlegt, ein Hauptrohr (**62**) eines hinsichtlich Strahlung von der Quelle (**12**) durchlässigen Materials umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die für ultraviolettes Licht durchlässiges Glas, Quarz und synthetisches geschmolzenes Silika umfasst, und die ersten und zweiten Dichtungsmittel Abschnitte von Doppelbohrungs-Glasrohr umfassen, die an die ersten und zweiten Enden (**64**, **66**) des Hauptrohrs (**62**) angeschmolzen sind, wobei die Enden der Elektroden (**14**) in ersten und zweiten Bohrungen des Doppelbohrungs-Rohrs aufgenommen sind.

8. Instrument nach Anspruch 7, wobei erste und zweite Flüssigkeitseinlass- und -auslassöffnungen (**18, 20**) vorgesehen sind, von denen jede ein an das Hauptrohr (**62**) angeschmolzenes Glasrohr umfasst, so dass dazwischen eine Fluidverbindung hergestellt ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer Zelle zur Aufnahme einer Probe einer Flüssigkeit, während gleichzeitig die darin befindliche Flüssigkeit mit einer Strahlung einer vorbestimmten Wellenlänge von einer Quelle bestrahlt wird und eine vorbestimmte elektrische Eigenschaft der Flüssigkeit überwacht wird, mit folgenden Schritten:
Vorsehen eines länglichen ersten Rohrleitungsabschnitts (**62**) eines aus Glas, geschmolzenem Quarz oder Quarzmaterial, das im wesentlichen hinsichtlich der Strahlung einer vorbestimmten Wellenlänge durchlässig ist, gebildet ist,
Vorsehen von Endelementen (**64**, **66**) eines an das Material des Rohrs (**62**) anschmelzbaren Materials, um die Enden des ersten Rohrleitungsabschnitts abzudichten bzw. zu verschließen, wobei die Endelemente Halterungsmittel zum Haltern zweier paralleler, länglicher Elektroden (**14**) umfassen, die sich im Zentrum des ersten Rohrleitungsabschnitts nach unten erstrecken,
Vorsehen zweier länglicher Elektroden (**14**) eines Materials, das zum Überwachen der vorbestimmten elektrischen Eigenschaft der Flüssigkeit während der Bestrahlung geeignet ist,
Vorsehen mindestens eines Rohrs aus einem an das Material des ersten Rohrleitungsabschnitts anschmelzbaren Materials,
Anschmelzen des mindestens einen Rohrs an den ersten Rohrleitungsabschnitt derart, das ein Fluidverbindungsweg ins Innere des ersten Rohrleitungsabschnitts hergestellt wird, Anbringen der Elektroden (14) in den Endelementen (**64**, **66**) , und
Anschmelzen der Endelemente an den ersten Rohrleitungsabschnitt (**62**) derart, dass die Elektroden (**19**) sich parallel zueinander axial entlang dem ersten Rohrleitungsabschnitt erstrecken, und derart, dass proximale Enden der Elektroden innerhalb eines Endelements (**64**) verschlossen werden, während sich distale Enden der Elektroden aus dem gegenüberliegenden Endelement (**66**) erstrecken.

10. Verfahren nach Anspruch 9, umfassend die weiteren Schritte des Vorsehens mindestens eines Temperaturfühler-Aufnahmerohrs (**28**) aus einem an das Material des ersten Rohrleitungsabschnitts (**62**) anschmelzbaren Material, und Anschmelzen des mindestens einen Temperaturfühler-Aufnahmerohrs (**28**) an den ersten Rohrleitungsabschnitt (**62**) derart, dass die Temperaturfühler-Aufnahme nicht in Fluidverbindung mit dem Innern des ersten Rohrleitungsabschnitts steht.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Material der Oberfläche der Elektroden (**19**) TiO_2 ist und der Schritt des Bildens des TiO_2, auf der Oberfläche der Elektroden durch Oxidation der Oberfläche von massiven Ti-Elektrodenelementen umfasst ist.

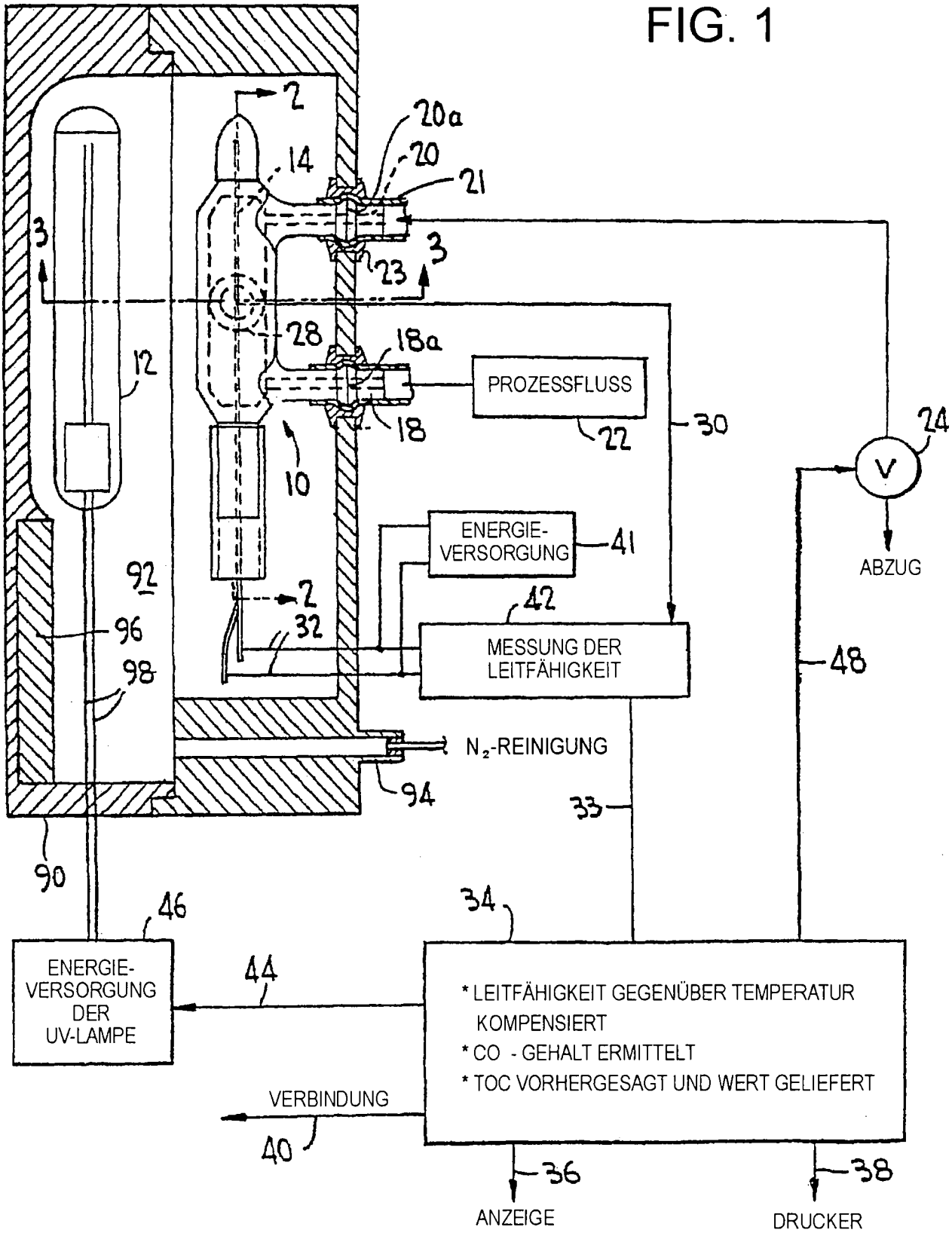
12. Verfahren nach Anspruch 9, ferner mit dem Schritt des Anbringens der Zelle (**10**) in einem abgedichteten bzw. abgeschlossenen Gehäuse (**90**), das auch eine Lampe (**12**) aufweist, die eine Strahlung einer vorbestimmten Wellenlänge einschließlich ultravioletter Strahlung emittiert.

13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die ersten und zweiten Endelemente (**64**, **66**) aus Abschnitten von Doppelbohrungs-Glasrohren gebildet werden, die an die ersten und zweiten Enden des ersten Rohrleitungsabschnitts (**62**) angeschmolzen werden, wobei die Enden der Elektroden (**19**) in den ersten und zweiten Bohrungen des Doppelbohrungsrohrs aufgenommen sind.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1



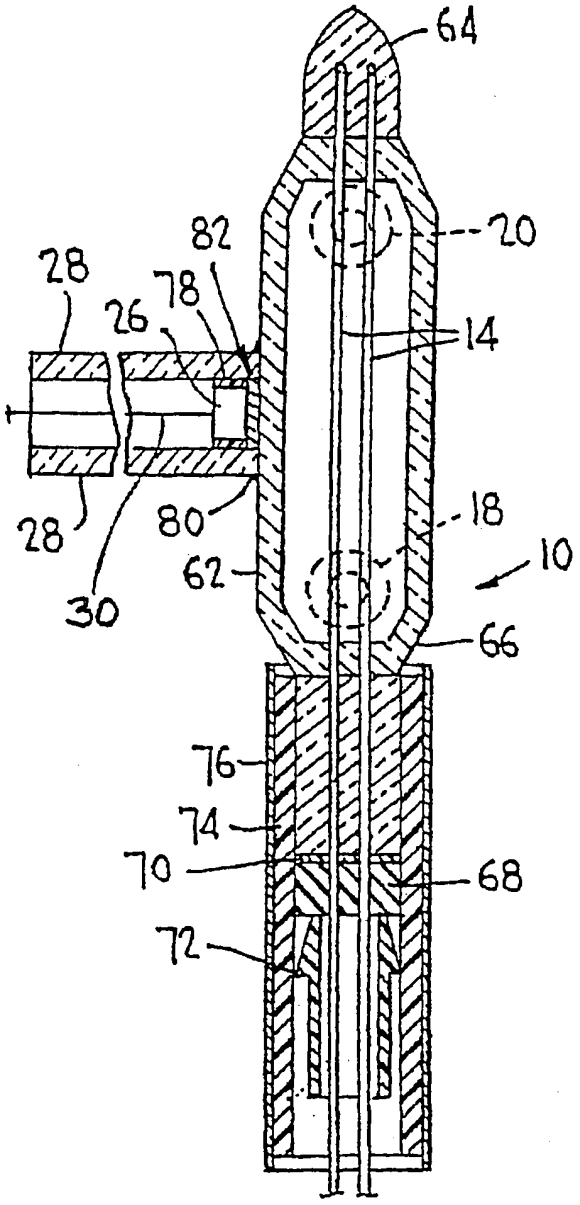

64
20
82
28
78
26
14
28
80
18
62
10
30
66
76
74
70
68
72

FIG. 2

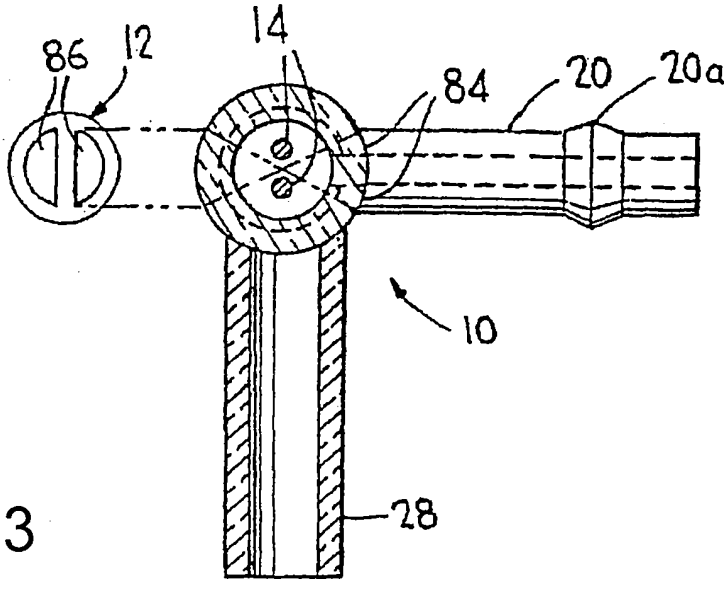

86
12
14
84
20
20a
10
28

FIG. 3