

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG
(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2013 (03.01.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/000886 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01J 3/42 (2006.01) G01N 30/74 (2006.01)
G01N 21/31 (2006.01) G01N 21/35 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/062302

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juni 2012 (26.06.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102011078156.0 28. Juni 2011 (28.06.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STRAUCH, Piotr [DE/DE]; Friedensstraße 14, 76761 Rülzheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

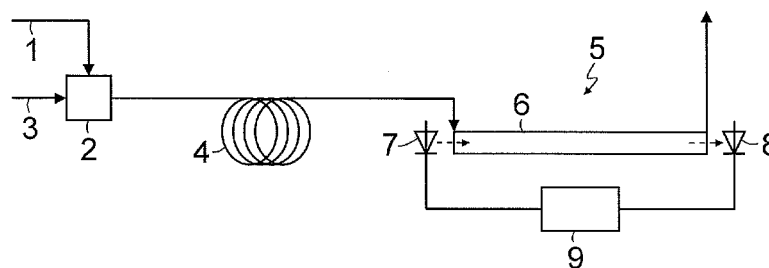
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: GAS CHROMATOGRAPH HAVING AN ABSORPTION SPECTROMETER AND METHOD FOR ANALYZING A GAS MIXTURE BY MEANS OF GAS CHROMATOGRAPHY

(54) Bezeichnung : GASCHROMATOGRAPH MIT ABSORPTION SPEKTROMETER UND VERFAHREN ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE EINES GASGEMISCHS

FIG. 1



(57) Abstract: In the method according to the invention, a sample of a gas mixture (1) to be analyzed by means of gas chromatography is conducted through a chromatographic separating device (4) by means of a carrier gas (3). Subsequently, separated components of the gas mixture (1) are quantitatively determined in an absorption spectrometer (5) having a wavelength-adaptable light source (7). In order to increase the speed of analysis and to be able to also determine components that cannot be measured by means of absorption spectroscopy, the wavelength of the light source (7) can be adapted to an absorption line of the carrier gas (3). The individual components of the gas mixture (1) are determined indirectly by means of a concentration reduction of the carrier gas (3).

(57) Zusammenfassung: Eine Probe eines gaschromatographisch zu analysierenden Gasgemischs (1) wird mittels eines Trägergases (3) durch eine chromatographische Trenneinrichtung (4) geleitet. Anschließend werden in einem Absorptionsspektrometer (5) mit wellenlängenabstimmbarer Lichtquelle (7) getrennte Komponenten des Gasgemischs (1) quantitativ bestimmt. Um die Analysengeschwindigkeit zu erhöhen und auch Komponenten bestimmen zu können, die nicht absorptionsspektrometrisch messbar sind, wird die Wellenlänge der Lichtquelle (7) auf eine Absorptionslinie des Trägergases (3) abgestimmt. Die einzelnen Komponenten des Gasgemischs (1) werden indirekt über eine Konzentrationsminderung des Trägergases (3) bestimmt.



WO 2013/000886 A1

Beschreibung

GASCHROMATOGRAPH MIT ABSORPTION SPEKTROMETER UND VERFAHREN ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN ANALYSE EINES GASGEMISCHS

5

Die Erfindung betrifft einen Gaschromatographen bestehend aus einer chromatographischen Trenneinrichtung und einem, eine wellenlängenabstimmbare Lichtquelle enthaltenden nachgeordneten Absorptionsspektrometer zur quantitativen Bestimmung von
10 getrennten Komponenten einer mittels eines Trägergases durch die Trenneinrichtung geführten Probe eines Gasgemischs.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur gaschromatographischen Analyse eines Gasgemischs, wobei eine Probe des
15 Gasgemischs mittels eines Trägergases durch eine chromatographische Trenneinrichtung geleitet wird und in einem nachgeordneten Absorptionsspektrometer mit wellenlängenabstimmbarer Lichtquelle getrennte Komponenten des Gasgemischs quantitativ bestimmt werden.

20

Ein derartiger Gaschromatograph bzw. ein derartiges Verfahren sind aus der US 7,511,802 B2 bekannt. Bei dem bekannten Gaschromatographen bzw. Verfahren wird jede einzelne Komponente beim Verlassen der Trenneinrichtung über ein Umschaltventil
25 in eine Analysenküvette des Absorptionsspektrometers eingeleitet. Das Licht der wellenlängenabstimmbaren Lichtquelle wird durch die Analysenküvette hindurch auf einen Photodetektor geleitet, wobei die Wellenlänge der Lichtquelle auf eine Absorptionslinie der zu bestimmenden Komponente abgestimmt
30 wird. Die Lichtabsorption der Komponente ist von ihrer Konzentration in der Analysenküvette abhängig, so dass das von dem Photodetektor erzeugte Ausgangssignal ein Maß für diese Konzentration ist. Da die Lichtabsorption sehr schwach ist, wird der Lichtstrahl mittels Reflektion mehrfach durch die
35 Analysenküvette geführt, bevor er auf den Photodetektor trifft. Nach jeder Bestimmung einer Komponente wird die Analysenküvette über das Umschaltventil mit dem Trägergas gespült. Unzureichend getrennte Komponenten können zusammen in

die Analysenküvette geleitet und dort bestimmt werden, wenn sie nicht überlappende Absorptionslinien aufweisen, auf die die Wellenlänge der Lichtquelle abgestimmt werden kann. Bei überlappenden Absorptionslinien besteht die Möglichkeit, die
5 Komponenten durch Gaswäsche zu trennen und dann einzeln der Analysenküvette zuzuführen. Als Trägergas kommen Stickstoff, Argon oder Helium in Frage, die nicht infrarotaktiv sind und somit nicht mit den Absorptionsspektren der zu bestimmenden Komponenten interferieren.

10

Aus der WO 2008/061949 A1 und WO 2011/026924 A1 ist jeweils ein Absorptionsspektrometer bekannt, bei dem die Analysenküvette in Form eines Hohlleiters ausgebildet ist, in dem sich das zu analysierende Gas befindet. Das Licht der Licht-
15 quelle wird an einem Ende des Hohlleiters in diesen eingekoppelt und dem anderen Ende auf den Photodetektor ausgekoppelt. Das Licht wird in dem ggf. innenverspiegelten Hohlleiter durch Reflexion geführt, so dass der Hohlleiter gebogen und somit als Hohlleiter ausgebildet werden kann. Zur Reduzierung
20 von Artefakten, wie Interferenzen, kann der Hohlleiter in Vibrationen versetzt werden. Der Vorteil dieses bekannten Absorptionsspektrometers liegt in dem geringen Messvolumen und der langen optischen Messstrecke.

25

In Verbindung mit der oben bereits genannten bekannten absorptionsspektrometrischen Bestimmung von zuvor gaschromatographisch getrennten Komponenten ergeben sich folgende Probleme:

30

- Mit den derzeit kommerziell erhältlichen wellenlängenabstimmbaren Lichtquellen, i. d. R. Laser oder Laserdioden, lässt sich nur eine eingeschränkte Anzahl von Gaskomponenten bestimmen, wobei z. B. Edelgase oder Stickstoff prinzipiell und höhere Kohlenwasserstoffe in der Praxis nicht messbar sind.

35

- Das Abstimmen der Lichtquelle auf die Absorptionslinien der unterschiedlichen Komponenten ist aufwendig und langsam.
- Die verwendeten Trägergase sind teuer.

Zur Lösung dieser Probleme wird gemäß der Erfindung bei dem eingangs angegebenen Gaschromatographen bzw. Verfahren zur gaschromatographischen Analyse eines Gasgemischs die Wellenlänge der Lichtquelle auf eine Absorptionslinie des Trägergases abgestimmt, wobei die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten des Gasgemischs indirekt über eine Konzentrationsminderung des Trägergases erfolgt.

Da die Konzentrationen der einzelnen Komponenten nicht unmittelbar, sondern indirekt über die Konzentrationsminderung des Trägergases aufgrund der getrennten Komponenten gemessen werden, können auch Komponenten bestimmen werden, die selbst nicht unmittelbar absorptionspektrometrisch messbar sind, weil z. B. ihre Absorptionslinien außerhalb des durchstimmbaren Wellenlängenbereichs des verwendeten Absorptionsspektrometers liegen. Üblicherweise werden Lichtquellen, i. d. R. Laser oder Laserdioden, mit im (nahen) Infrarotbereich durchstimmbaren Wellenlängen. Wenn die Absorptionslinie des Trägergases, auf die die Lichtquelle abgestimmt ist, mit den Absorptionsspektren einzelner Komponenten überlappt, kann die Bestimmung dieser Komponenten einfach an einer absorptionspektrometrischen Bestimmung des Trägergases bei Abwesenheit von Komponenten des Gasgemischs, also z. B. zwischen zwei aufeinanderfolgenden und dabei ausreichend getrennten Komponenten oder beim Spülen des Gaschromatographen mit dem Trägergas, referenziert werden. Falls einzelne Komponenten nicht ausreichend getrennt werden können, kann die Wellenlänge der Lichtquelle zusätzlich oder alternativ auf eine Absorptionslinie der betreffenden Komponente abgestimmt werden. Davon abgesehen erfolgt die Messung der Komponenten sehr einfach und daher auch schnell, weil die Lichtquelle nur auf eine einzige Absorptionslinie, nämlich die des Trägergases, abgestimmt werden muss. Wenn die Lichtquelle einmal auf eine ausgewählte Absorptionslinie des Trägergases abgestimmt ist, braucht diese Wellenlänge nur noch in einem engen Bereich um die Mittenwellenlänge der Absorptionslinie moduliert zu werden, um die Lichtquelle auf die Mitte der Absorptionslinie zu stabilisieren.

Als Trägergas können insbesondere preiswerte Gase, wie z. B. Sauerstoff, Kohlendioxid oder Methan mit einer geeigneten Absorptionslinie verwendet werden. Dabei kann es sich um ein
5 einzelnes Gas aber auch um ein Trägergasgemisch mit einer Gaskomponente handeln, die eine geeignete Absorptionslinie aufweist und deren Konzentration in dem Trägergasgemisch zumindest während jedes Messzyklus konstant ist. Daher kann wegen des konstanten Sauerstoffgehalts von etwa 21% in besonders vorteilhafter Weise Luft als Trägergas verwendet werden.
10 Im Übrigen kann das ausgewählte Trägergas auch dann verwendet werden, wenn es selbst als Komponente des zu analysierenden Gasgemischs gemessen werden soll. In diesem Fall kann zur Bestimmung der trägergasgleichen Komponente anstelle des aus
15 der Trenneinrichtung kommenden Trägergases mit den getrennten Komponenten eine weitere ungetrennte Probe des Gasgemischs in das Absorptionsspektrometer eingeleitet werden. Dazu ist lediglich ein steuerbares Umschaltventil zwischen der Trenneinrichtung und dem Absorptionsspektrometer erforderlich.

20

Vorzugsweise weist das Absorptionsspektrometer einen von dem Trägergas mit den getrennten Komponenten durchströmten Hohlleiter auf, wobei die Lichtquelle und ein Photodetektor in Bezug auf den Hohlleiter derart angeordnet sind, dass das
25 Licht der Lichtquelle nach Durchstrahlen des Hohlleiters in dessen Längsrichtung auf den Photodetektor fällt. Zu Einzelheiten und mögliche Ausgestaltungen des Aufbaus des Hohlleiters und der Ein- und Auskopplung des Lichts und des Trägergases in bzw. aus dem Hohlleiter wird auf die oben genannten
30 WO 2008/061949 A1 und WO 2011/026924 A1 verwiesen. Im Unterschied zu dem aus der US 7,511,802 B2 bekannten Gaschromatograph wird das Trägergas mit den getrennten Komponenten vorzugsweise kontinuierlich durch den Hohlleiter geführt, dessen Innendurchmesser bevorzugt zumindest annähernd dem Innendurchmesser der Trenneinrichtung entspricht. Die getrennten
35 Komponenten durchlaufen dann ohne Störung ihrer Form (Peak) den Hohlleiter und werden von dem Absorptionsspektrometer abgetastet. Die Abtastung entspricht dabei einem Kurzzeitinte-

gral über den Peak mit einer dem von dem Trägergas mit den
getrennten Komponenten durchströmten und zugleich von dem
Licht durchstrahlten Längenabschnitt des Hohlleiters entspre-
chenden Fensterlänge. Aus der zeitlichen Änderung des von dem
5 Photodetektor erzeugten Ausgangssignals kann der Verlauf des
Peaks detektiert werden. Wenn, entsprechend einer vorteilhaft-
ten Ausführung der Erfindung, der von dem Trägergas mit den
getrennten Komponenten durchströmte und zugleich von dem
Licht durchstrahlte Längenabschnitt des Hohlleiters zumindest
10 annähernd der größten zu erwartenden Peakbreite der getrenn-
ten Komponenten entspricht, kann, sobald sich der Peak voll-
ständig in dem Hohlleiter befindet, mit einer einzigen Mes-
sung die zur Konzentration der Komponente proportionale Peak-
fläche bestimmt werden.

15

Im Weiteren wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Figu-
ren der Zeichnung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert;
im Einzelnen zeigen

20 Figur 1 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen
Gaschromatographen,

Figur 2 ein modifiziertes Ausführungsbeispiel des in Figur 1
gezeigten Gaschromatographen.

25

Figur 3 ein Chromatogramm und Beispiele zur Ansteuerung der
wellenlängenabstimmbare Lichtquelle,

30 Figur 4 ein Ausführungsbeispiel für das Absorptionsspektro-
meter mit einem Hohlleiter als Analysenküvette und

Figur 5 ein Beispiel für die Lichteinkopplung in den Hohl-
leiter.

35 Figur 1 zeigt einen Prozess-Gaschromatographen zur Analyse
eines Gasgemischs 1, das nach Entnahme aus einem technischen
Prozess einer Dosiereinrichtung 2 zugeführt wird. Die Dosier-
einrichtung 2 dient dazu, zu einem vorgegebenen Zeitpunkt

eine vorgegebene Dosiermenge des Gasgemischs 1 in Form eines kurzen und scharf begrenzten Probenpfropfes, im Folgenden Probe genannt, in einen Trägergasstrom 3 einzuschleusen und einer Trenneinrichtung 4 in Form einer Trennsäule oder Trennsäulenschaltung zuzuführen. Die Trenneinrichtung 4 trennt die in der Probe enthaltenen Komponenten des Gasgemischs 1 entsprechend ihren Retentionszeiten, so dass die Komponenten am Ausgang der Trenneinrichtung 4 nacheinander erscheinen.

10 Am Ausgang der Trenneinrichtung 4 ist ein Absorptionsspektrometer 5 zur Detektion und quantitativen Bestimmung der getrennten Komponenten angeordnet. Das Absorptionsspektrometer 5 weist dazu eine von dem Trägergas 3 mit den getrennten Komponenten durchströmte Analysenküvette 6 auf, durch die hin-
15 durch das Licht einer wellenlängenabstimmbaren Lichtquelle 7, z. B. einer Laserdiode, auf einen Photodetektor 8 geleitet wird. Eine Steuer- und Auswerteeinrichtung 9 steuert die Lichtquelle 7 und wertet das von dem Photodetektor 8 gelieferte Ausgangssignal aus.

20

Bei dem Trägergas 3 handelt es sich um ein einzelnes Gas oder ein Trägergasgemisch mit einer Gaskomponente in zumindest während des Messzyklus gleichbleibender Konzentration, wie z. B. Luft bzw. Luftsauerstoff. Die Wellenlänge der Licht-
25 quelle 7 wird auf eine Absorptionslinie des Trägergases 3 bzw. der Gaskomponente in dem Trägergasgemisch abgestimmt, so dass das Absorptionsspektrometer 5 die Konzentrationen der getrennten Komponenten indirekt über die Konzentrationsminderung des Trägergases 3 aufgrund dieser Komponenten misst. Da-
30 mit können auch Komponenten des Gasgemischs 1 bestimmt werden, deren Absorptionslinien außerhalb des durchstimmbaren Wellenlängenbereichs der Lichtquelle 7 liegen.

Figur 2 zeigt eine Erweiterung des Gaschromatographen mit
35 einem steuerbaren Umschaltventil 10 zwischen der Trenneinrichtung 4 und dem Absorptionsspektrometer 5. Enthält das Gasgemisch 1 eine mit dem Trägergas 3 (bzw. der oben erwähnten Komponente des Trägergasgemischs) identische Komponente,

hier z. B. Sauerstoff, so wird zur quantitativen Bestimmung dieser Komponente das Gasgemisch 1 über das Umschaltventil 10 unmittelbar, d. h. ohne chromatographische Trennung, dem Absorptionsspektrometer 5 so lange zugeführt bis die Analysenküvette 6 vollständig mit dem Gasgemisch 1 gefüllt ist.

Figur 3 zeigt im oberen Teil ein Beispiel für ein Chromatogramm 11, bei dem die zeitlich und örtlich getrennten Komponenten des Gasgemischs 1 als Peaks 12 erscheinen. Die Flächen unter den Peaks 12 entsprechen jeweils den Konzentrationen der zugehörigen Komponenten. Im unteren Teil der Figur ist die Absorptionslinie 13 des Trägergases 3 gezeigt, auf die die Wellenlänge λ der Lichtquelle 7 abgestimmt wird. Die Absorptionslinie 13 gibt hier die wellenlängenabhängige Intensität I des auf den Photodetektor 8 fallenden, d. h. von dem Trägergas 3 nicht absorbierten Lichts wieder. Wenn sich keine Komponenten des Gasgemischs 1 in der Analysenküvette 6 des Absorptionsspektrometers 5 befinden, hier also im rechten Teil des Chromatogramms 11 oder wenn der Chromatograph bzw. die Analysenküvette 6 mit dem Trägergas 3 gespült werden, wird die Wellenlänge λ der Lichtquelle 7 über einen vergleichsweise großen Wellenlängenbereich moduliert (Modulationsfunktion 14), um die Mittenwellenlänge λ_0 der Absorptionslinie 12 zu finden. Ist die Lichtquelle 7 einmal auf die Mittenwellenlänge λ_0 der Absorptionslinie 13 abgestimmt, braucht die Wellenlänge λ nur noch in einem engen Bereich um die Mittenwellenlänge λ_0 moduliert zu werden (Modulationsfunktion 15), um die Lichtquelle 7 auf die Mitte der Absorptionslinie 13 zu stabilisieren. Aufgrund des kleineren abzutastenden Wellenlängenbereichs ist die Abtastzeit bei der Modulationsfunktion 15 mit kleiner Amplitude wesentlich kürzer als bei der Modulationsfunktion 14 mit großer Amplitude. Die Bestimmung der Komponenten des Gasgemischs 1 kann daher mit hoher Geschwindigkeit und damit hoher zeitlicher bzw. örtlicher Auflösung erfolgen, weil die Lichtquelle 7 während der Analyse sämtlicher gaschromatographisch getrennter Komponenten des Gasgemischs 1 nur auf der einen ausgewählten Absorptionslinie 13 des Trägergases 3 stabilisiert werden muss.

Figur 4 zeigt ein Ausführungsbeispiel des Absorptionsspektrometers 5, bei dem die Analysenküvette 6 als Hohlleiter 16, insbesondere als biegsame Hohlleiter, ausgebildet ist. Das
5 Licht der Lichtquelle 7 wird in das eine Ende des Hohlleiters 16 eingekoppelt und in diesem durch Reflexion an der vorzugsweise verspiegelten Innenwand zu dem Photodetektor 8 am anderen Ende des Hohlleiters 16 geführt. Zugleich wird der Hohlleiter 16 von dem aus der Trenneinrichtung 4 kommenden Trägergas 3 mit den getrennten Komponenten des Gasgemischs 1
10 durchströmt. Die Lichtquelle 7 und/oder der Photodetektor 8 können in mit Nullgas oder dem Trägergas 3 gefüllten Kammern 17, 18 angeordnet sein. Die Länge des Hohlleiters 16 ist derart bemessen, dass sie in etwa der größten zu erwartenden
15 Peakbreite der getrennten Komponenten entspricht. Aus der zeitlichen Änderung des von dem Photodetektor 8 erzeugten Ausgangssignals kann die Position des Peaks 12 (Figur 3) einer in den Hohlleiter 16 gelangenden Komponente detektiert werden. Sobald sich der Peak 12 vollständig in dem Hohlleiter
20 16 befindet, kann mit einer einzigen Messung die zur Konzentration der Komponente proportionale Peakfläche bestimmt werden.

Figur 5 zeigt in schematischer Darstellung ein Beispiel für
25 eine von der Seite her erfolgende Einkopplung des Lichts der Lichtquelle 7 in den Hohlleiter 16. An der Stelle der Lighteinkopplung ist der Mantel des Hohlleiters 16 transparent. Die Trenneinrichtung 4 geht unmittelbar in den Hohlleiter 16 über, dessen Innendurchmesser zumindest annähernd dem Innendurchmesser der Trenneinrichtung 4 entspricht. Dadurch wird
30 erreicht dass die Peaks 12 (Figur 3) der getrennten Komponenten ungestört in den Hohlleiter 16 gelangen und dort gemessen werden können.

Patentansprüche

1. Gaschromatograph bestehend aus einer chromatographischen Trenneinrichtung (4) und einem, eine wellenlängenabstimmbare
5 Lichtquelle (7) enthaltenden nachgeordneten Absorptionsspek-
trometer (5) zur quantitativen Bestimmung von getrennten Kom-
ponenten einer mittels eines Trägergases (3) durch die Trenn-
einrichtung (4) geführten Probe eines Gasgemischs (1), da-
durch gekennzeichnet, dass die Wellenlänge (λ) der Lichtquel-
10 le (7) auf eine Absorptionslinie (13) des Trägergases (3)
abgestimmt ist und dass Absorptionsspektrometer (5) dazu aus-
gebildet ist, die quantitative Bestimmung der einzelnen Kom-
ponenten des Gasgemischs (1) indirekt über eine Konzentra-
tionsminderung des Trägergases (3) durchzuführen.
- 15
2. Gaschromatograph nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass das Trägergas (3) aus einem Trägergasgemisch mit einer
Gaskomponente besteht, deren Konzentration in dem Trägergas-
gemisch zumindest während der Messung konstant ist, und dass
20 die Wellenlänge (λ) der Lichtquelle (7) auf eine Absorptions-
linie (13) dieser Gaskomponente abgestimmt ist.
3. Gaschromatograph nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass das Absorptionsspektrometer (5) einen von dem
25 Trägergas (3) mit den getrennten Komponenten durchströmten
Hohlleiter (16) aufweist und dass die Lichtquelle (7) und ein
Photodetektor (8) in Bezug auf den Hohlleiter (16) derart an-
geordnet sind, dass das Licht der Lichtquelle (7) nach Durch-
strahlen des Hohlleiters (16) in dessen Längsrichtung auf den
30 Photodetektor (8) fällt.
4. Gaschromatograph nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
dass der Hohlleiter (16) einen Innendurchmesser aufweist, der
zumindest annähernd dem Innendurchmesser der Trenneinrichtung
35 (4) entspricht.
5. Gaschromatograph nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Hohlleiter (16) innenverspiegelt ist.

6. Gaschromatograph nach Anspruch 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge des Hohlleiters (16) derart bemessen ist, dass der von dem Trägergas (3) mit den getrennten
5 Komponenten durchströmte und zugleich von dem Licht durchstrahlte Längenabschnitt des Hohlleiters (16) zumindest annähernd der größten zu erwartenden Peakbreite der getrennten Komponenten entspricht.
- 10 7. Gaschromatograph nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Trenneinrichtung (4) und dem Absorptionsspektrometer (5) ein steuerbares Umschaltventil (10) zur wahlweisen Einleitung des aus der
15 Trenneinrichtung (4) kommenden Trägergases (3) mit den getrennten Komponenten oder einer weiteren ungetrennten Probe des Gasgemischs (1) in das Absorptionsspektrometer (5) angeordnet ist.
8. Verfahren zur gaschromatographischen Analyse eines Gasgemischs (1), wobei eine Probe des Gasgemischs (1) mittels
20 eines Trägergases (3) durch eine chromatographische Trenneinrichtung (4) geleitet wird und in einem nachgeordneten Absorptionsspektrometer (5) mit wellenlängenabstimmbarer Lichtquelle (7) getrennte Komponenten des Gasgemischs (1) quantitativ
25 bestimmt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Wellenlänge (λ) der Lichtquelle (7) auf eine Absorptionslinie (13) des Trägergases (3) abgestimmt wird und dass die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten des Gasgemischs (1) indirekt über eine Konzentrationsminderung des Trägergases
30 (3) erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägergas (3) ein Trägergasgemisch mit einer Gaskomponente verwendet wird, deren Konzentration in dem Trägergasgemisch
35 zumindest während der Messung konstant ist, und dass die Wellenlänge (λ) der Lichtquelle (7) auf eine Absorptionslinie (13) dieser Gaskomponente abgestimmt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass bei Abwesenheit von Komponenten des Gasgemischs (1) in dem Absorptionsspektrometer (5) die Lichtabsorption des Trägergases (3) gemessen und zur Referenzierung der quantitativen Bestimmung der Komponenten herangezogen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 8, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägergas (3) mit den getrennten Komponenten in dem Absorptionsspektrometer (5) kontinuierlich durch einen Hohlleiter (16) geführt wird und dass das Licht der Lichtquelle (7) in Längsrichtung des Hohlleiters (16) durch diesen hindurch auf einen Photodetektor (8) geleitet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bestimmung mindestens einer aber nicht aller Komponenten die Wellenlänge (λ) der Lichtquelle (7) zusätzlich oder alternativ auf eine Absorptionslinie der betreffenden Komponente abgestimmt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bestimmung einer trägergasgleichen Komponente des zu analysierenden Gasgemischs (1) anstelle des aus der Trenneinrichtung (4) kommenden Trägergases (3) mit den getrennten Komponenten eine weitere ungetrennte Probe des Gasgemischs (1) in das Absorptionsspektrometer (5) eingeleitet wird.

FIG. 1

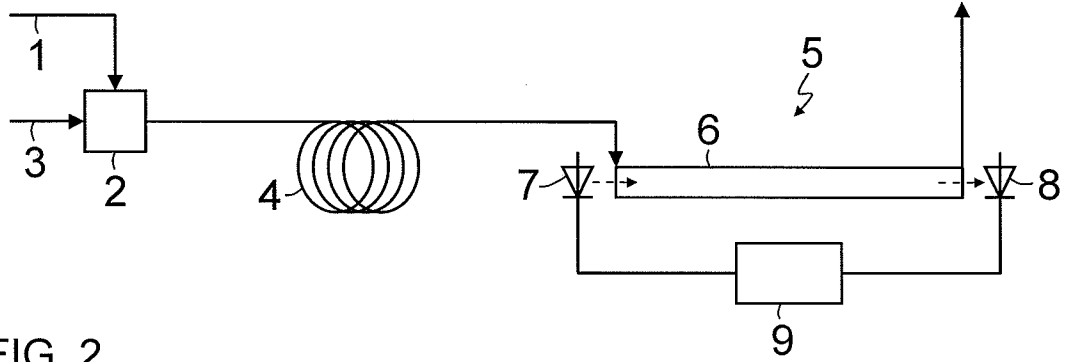


FIG. 2

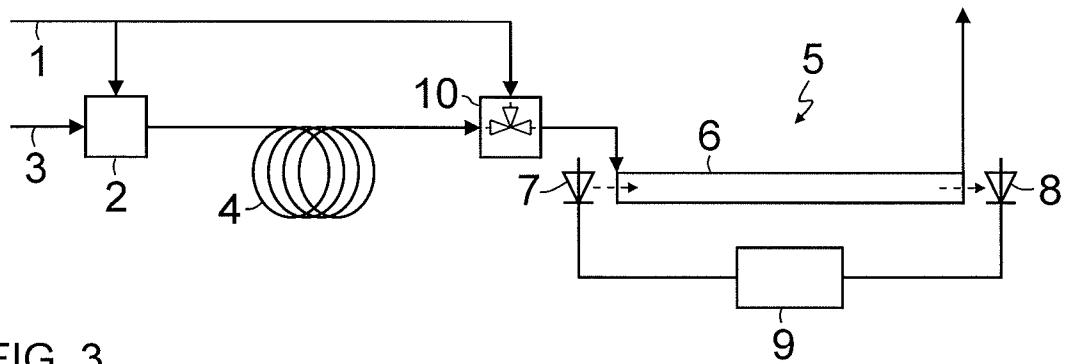


FIG. 3

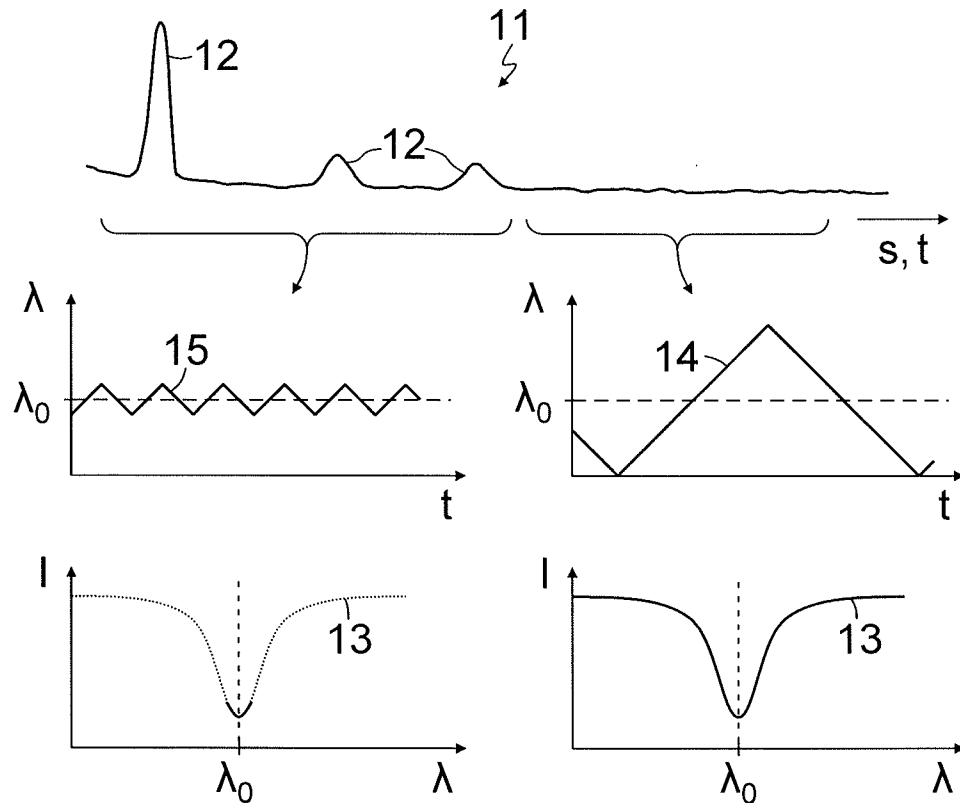


FIG. 4

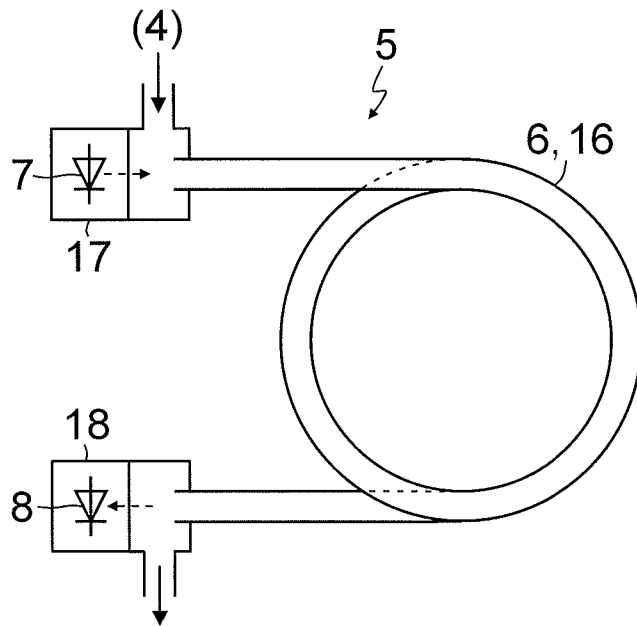
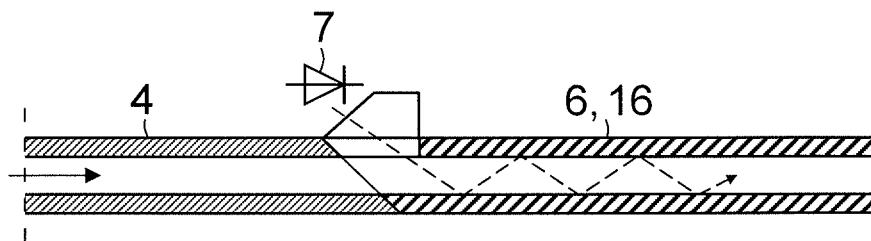


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/062302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01J3/42 G01N21/31 G01N30/74 G01N21/35
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01J G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZYBIN A ET AL: "Element-selective detection in liquid and gas chromatography by diode laser absorption spectrometry", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, NL, vol. 1050, no. 1, 24 September 2004 (2004-09-24), pages 35-44, XP004565628, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/J.CHROMA.2004.05.078	1-4,6
Y	abstract	8-12
A	figure 1 page 39, left-hand column page 42, paragraph 4.2 page 42, left-hand column ----- -/--	13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 September 2012	Date of mailing of the international search report 28/09/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Marembert, Vincent

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/062302

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/273882 A1 (SMITH STEVIE HORTON [US]) 29 November 2007 (2007-11-29)	1-7
A	claim 1; figure 1 paragraphs [0027], [0054] - [0060]; figure 10 figure 4 paragraphs [0049] - [0050] paragraph [0004] -----	8,13
Y	GB 953 952 A (BERGWERKSVERBAND GMBH) 2 April 1964 (1964-04-02)	8-12
A	page 3, line 130 - page 4, line 7; claim 4; figure 1 -----	13
A	LAGESSON-ANDRASKO L ET AL: "THE USE OF GAS-PHASE UV SPECTRA IN THE 168-330-NM WAVELENGTH REGION FOR ANALYTICAL PURPOSES. 1. QUALITATIVE MEASUREMENTS", ANALYTICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 70, no. 5, 1 March 1998 (1998-03-01), pages 819-826, XP000750430, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/AC971009V abstract figure 1 -----	1,8
A	E. S. YEUNG, W. G. KUHR: "Indirect detection methods for capillary separations", ANALYTICAL CHEMISTRY, vol. 63, no. 5, 1 March 1991 (1991-03-01), pages 275A-282A, XP002683528, page 276A, middle column -----	1,8
A	US 3 897 154 A (HAWES ROLAND C) 29 July 1975 (1975-07-29) claim 9 -----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/062302

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007273882	A1	29-11-2007	NONE
GB 953952	A	02-04-1964	NONE
US 3897154	A	29-07-1975	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/062302

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G01J3/42 G01N21/31 G01N30/74 G01N21/35 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G01J G01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ZYBIN A ET AL: "Element-selective detection in liquid and gas chromatography by diode laser absorption spectrometry", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, NL, Bd. 1050, Nr. 1, 24. September 2004 (2004-09-24), Seiten 35-44, XP004565628, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/J.CHROMA.2004.05.078	1-4,6
Y A	Zusammenfassung Abbildung 1 Seite 39, linke Spalte Seite 42, Absatz 4.2 Seite 42, linke Spalte ----- -/--	8-12 13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <p style="text-align: center;">17. September 2012</p>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center;">28/09/2012</p>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center;">Marembert, Vincent</p>

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2007/273882 A1 (SMITH STEVIE HORTON [US]) 29. November 2007 (2007-11-29)	1-7
A	Anspruch 1; Abbildung 1 Absätze [0027], [0054] - [0060]; Abbildung 10 Abbildung 4 Absätze [0049] - [0050] Absatz [0004]	8,13
Y	----- GB 953 952 A (BERGWERKSVERBAND GMBH) 2. April 1964 (1964-04-02)	8-12
A	Seite 3, Zeile 130 - Seite 4, Zeile 7; Anspruch 4; Abbildung 1	13
A	----- LAGESSON-ANDRASKO L ET AL: "THE USE OF GAS-PHASE UV SPECTRA IN THE 168-330-NM WAVELENGTH REGION FOR ANALYTICAL PURPOSES. 1. QUALITATIVE MEASUREMENTS", ANALYTICAL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 70, Nr. 5, 1. März 1998 (1998-03-01), Seiten 819-826, XP000750430, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/AC971009V Zusammenfassung Abbildung 1	1,8
A	----- E. S. YEUNG, W. G. KUHR: "Indirect detection methods for capillary separations", ANALYTICAL CHEMISTRY, Bd. 63, Nr. 5, 1. März 1991 (1991-03-01), Seiten 275A-282A, XP002683528, Seite 276A, mittlere Spalte	1,8
A	----- US 3 897 154 A (HAWES ROLAND C) 29. Juli 1975 (1975-07-29) Anspruch 9	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/062302

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007273882	A1	29-11-2007	KEINE
GB 953952	A	02-04-1964	KEINE
US 3897154	A	29-07-1975	KEINE