



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : G01N 33/00, 33/44, 27/12</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/10752</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juni 1992 (25.06.92)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH91/00244</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Dezember 1991 (04.12.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 38 993.6 6. Dezember 1990 (06.12.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LEHMANN, Martin [CH/CH]; Obere Farnbühlstrasse 1, CH-5610 Wohlen 1 (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MATTER, Ulrich [CH/CH]; Ob. Haldenstrasse 65, CH-5610 Wohlen (CH). NUENLIST, René [CH/CH]; Goldernstrasse 12, CH-5000 Aarau (CH). BURTSCHER, Heinz [CH/CH]; Zimmergasse 5, CH-8008 Zürich (CH). MUKROWSKY, Michael [DE/DE]; Obstgarten 6, D-6906 Leimen 2 (DE).</p>	<p>(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siewerdstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CA, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CI (OAPI Patent), CM (OAPI Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent), GN (OAPI Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL (europäisches Patent), NO, PL, RO, SD, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU*, TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: PROCESS FOR ANALYSING A GAS SAMPLE, ANALYSIS DEVICE, USES THEREOF AND TEST INSTALLATION WITH SAID DEVICE

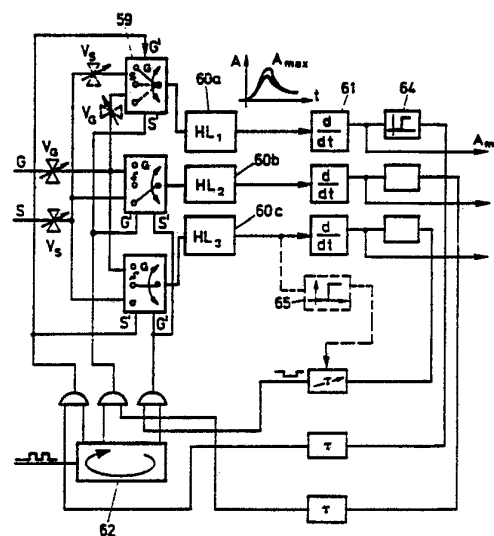
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ANALYSE EINER GASPROBE, ANALYSEANORDNUNG, VERWENDUNGEN DAVON UND TESTANLAGE MIT DER GENANNTEN ANORDNUNG

(57) Abstract

Rapid sequences of gas samples (G) are taken to a semiconductor sensor (60a, b, c) for analysis. The analysis procedure is accelerated by differentiating the semiconductor sensor output signals in time (61) and taking successive gas samples (59) to the semiconductor sensors (60a to 60c) sequentially. In cycle stages in which the semiconductor sensor concerned (60a to 60c) receives no gas samples, the lines and casing are flushed with gas (S). The effect of the flushing process on the semiconductor output signal (A) is minimised by adjusting the flushing gas and/or the flow rate ratio between the flushing gas and the gas sample in the semiconductor region.

(57) Zusammenfassung

Zur Analyse rasch hintereinander anfallender Gasproben (G) wird diese dem Halbleitersensor (60a, b, c) zugeführt. Das Analyseverfahren wird dadurch beschleunigt, dass die Ausgangssignale der Halbleitersensoren in der Zeit (61) differenziert werden, und dass nacheinander anfallende Gasproben sequentiell (59) dem Halbleitersensor (60a bis 60c) zugeführt werden. In Zyklusphasen, in welchen den jeweiligen Halbleitersensoren (60a bis 60c) keine Gasprobe zugeführt wird, werden Zuleitungen und Gehäuse gasespült (S), wobei durch Abstimmung des Spülgases und/oder durch Abstimmung der Strömungsverhältnisse zwischen Spülgas und Gasprobe im Halbleiterbereich die Auswirkung des Spülvorganges auf das Halbleiterausgangssignal (A) minimalisiert wird.



+ BESTIMMUNGEN DER "SU"

Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren zur Analyse einer Gasprobe, Analyseanordnung, Verwendungen davon und Testanlage mit der genannten Anordnung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, eine Analyseanordnung nach demjenigen von Anspruch 12 sowie eine Testanlage mit einer solchen Anordnung nach Anspruch 22 und eine Verwendung davon nach Anspruch 23.

Es sind Halbleitergassensoren bekannt, wie beispielsweise von der Firma Figaro Engineering, Osaka/Japan, hergestellt und vertrieben. Derartige Halbleitergassensoren können ausserordentlich einfach und, aufgrund ihres kleinen Volumens, auch direkt in Behältnisse mit Gasproben eingeführt werden oder entlang eines Strömungspfades für Gasproben aus den Behältnissen, an beliebigem Ort, zur Analyse der Gasproben. Dem Aspekt der Zuverlässigkeit kann durch Vorsehen mehrerer derartiger Halbleitergassensoren noch vermehrt Rechnung getragen werden.

Nun weisen Halbleitersensoren, und dabei insbesondere Halbleitergassensoren, relativ lange Schrittantwortzeiten auf, d.h. wenn ihnen eingangsseitig ein Gasänderungssprung auferlegt wird, ändert sich ihr Ausgangssignal ähnlich demjenigen eines Tiefpasses und läuft relativ langsam dem entsprechenden Endwert asymptotisch entgegen.

Dieses Problem steht dem Einsatz von Halbleitergassensoren unter dem Aspekt der Verfahrensschnelligkeit

entgegen und wird bei Vorgehen nach dem Wortlaut von Anspruch 1 behoben.

Da als Ausgangssignal bei derartigen Halbleitergasensoren üblicherweise der Ausgangswiderstand variiert, wird mithin die zeitliche Änderung ihres Ausgangswiderstandes ausgewertet.

Da die zeitliche Ableitung der Halbleitergassensor-Ausgangssignale mit dem Maximalwert des Ausgangssignals korreliert, welchem es zustrebt, kann bereits kurz nach Auftreten einer Gaskonzentrations- und/oder -stoffänderung eingangsseitig, aus der erwähnten Ableitung, das Analysesignal ermittelt werden.

Aus dem Vorerwähnten geht nun u.a. hervor, dass, wenn ein Halbleitergassensor eine Gaskomponente erfasst hat, die sein Ausgangssignal gegen einen neuen Endwert zutreibt, dieser Gassensor, wegen seines "Gedächtnisses" nurmehr mit dem Resultat vorgängig erfasster Messungen verfälscht, eine weitere Gasprobe analysieren wird. Dies würde bedingen, dass ein vorgesehener Gassensor den Verfahrenszyklus wiederum drastisch verlangsamt, weil abgewartet werden muss, bis der Einfluss einer vorangehenden Gasanalyse abgeklungen ist.

Dies wird bei Vorgehen nach dem Wortlaut von Anspruch 2 dadurch behoben, dass mindestens zwei Sätze je mit mindestens einem Halbleitersensor vorgesehen werden und sich folgende Gasproben abwechselnd je einem der Sensorsätze zugeführt werden, womit den einzelnen Sätzen Zeit eingeräumt wird, damit sich ihre Aus-

gangssignale wieder auf einen Basiswert rückerstellen können, ohne dass dabei der Verfahrenszyklus verlängert würde.

Um dabei Zuleitungen und den Halbleitersensor selbst zu reinigen, wird, dem Wortlaut von Anspruch 4 folgend, vorgeschlagen, ihn, und damit auch die Zuleitungen, nach Messung, gaszuspülen. Dabei ergibt sich bei einer derartigen Gasspülung, aufgrund der Art des Spülgases und/oder seiner Strömung entlang dem Sensor, am Sensor ein ähnliches Verhalten, wie es sich einstellt bei der vorerwähnten Erfassung eines bestimmten Gasanteils in der Probe. Damit würde ein solcher Gassensor durch den Spülvorgang wieder für einige Zeit für Probenmessungen unbrauchbar.

Nun wird, gemäss dem Wortlaut von Anspruch 6, vorgeschlagen, die Spülgasart und/oder die Spülgasströmung derart auf die Strömung eines Trägergases für die Gasprobe abzustimmen, dass, beim Wechsel von Spülbetrieb zu Messbetrieb oder umgekehrt, durch diesen Wechsel am Ausgang des Halbleitersensors eine nur minimale Signaländerung, wenn überhaupt, in Erscheinung tritt. Damit "erlebt" der Sensor einen Wechsel von Messzyklus zu Spülzyklus bzw. umgekehrt nicht.

Dem Wortlaut von Anspruch 5 folgend, wird bevorzugterweise ein Trägergas eingesetzt und, im Sinne des zu Anspruch 6 Gesagten, nach Anspruch 7, als Spülgas das Trägergas eingesetzt.

Bei den vorerwähnten Halbleitersensoren, insbesondere Halbleitergassensoren, deren "Gedächtnis"-Verhalten

erläutert wurde, ergibt sich insbesondere auch dann ein Problem, wenn einer oder mehrere der vorgesehenen Halbleitersensoren einen hohen Gaspegel detektiert, der sein Ausgangssignal hochtreibt, womit ein solcher Sensor dann auch entsprechend lange Zeit benötigt, um auf seinen Ausgangswert rückzuschwingen. Damit wäre ein solcher Halbleitersensor für nachfolgende Untersuchungen wiederum nicht bereit, und der Messzyklus würde entsprechend verlängert, bis der erwähnte Halbleitersensor seine Messbereitschaft wieder erreicht hat.

Um dies zu verhindern, werden, dem Wortlaut von Anspruch 8 folgend, an den vorgesehenen Halbleitersensorsätzen die Ausgangssignale daraufhin überprüft, ob sie einen vorgegebenen Wert überschreiten, falls ja, wird der zugeordnete Satz mindestens für die unmittelbar folgende Analyse nicht eingesetzt. Es wird dann einer der weiteren Halbleitersensorsätze eingesetzt, der messbereit ist.

Es wird die zeitliche Ableitung der Halbleitersensor-Ausgangssignale darauf geprüft, ob sie den vorgegebenen Wert übersteigt, damit auch hier nicht bis zum Einpendeln des Halbleitersensor-Ausgangssignals auf den dem Gasprobenanteil entsprechenden Ausgangssignalpegel gewartet werden muss.

Da ohnehin vorzugsweise sich folgende Gasproben sequentiell unterschiedlichen Halbleitersensorsätzen zugeführt werden, so beispielsweise, um zwischenzeitlich den eben benützten zu spülen, wird in den hier angesprochenen Fällen bevorzugterweise mehr als ein

Messzyklus ausgelassen, bis der im genannten Sinne übersättigte Satz wieder messwirksam wird, was durchaus durch Ueberwachung seines Ausgangssignals festgestellt werden kann, nach Anspruch 9, während die nachfolgenden Messzyklen unbeeinträchtigt auf anderen Sätzen durchgeführt werden.

Eine erfindungsgemässe Analyseanordnung ist in den Ansprüchen 12 bis 21 spezifiziert.

Eine erfindungsgemässe Testanlage mit einer erfindungsgemässen Analyseanordnung ist in Anspruch 22 spezifiziert, bei der eine Fördereinrichtung vorgesehen ist für in einem Strom anfallende Kunststoffflaschen als Behältnisse zu und von der Analyseanordnung und mit welcher in raschem Rhythmus jede Flasche getestet werden kann, im Unterschied zu Stichprobenprüfungen, die, insbesondere im Zusammenhang mit der Wiederverwendung von Lebensmittelbehältnissen, aus Sicherheitsgründen nicht applikabel sind.

Die Erfindung wird anschliessend beispielsweise anhand von Figuren erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 ein Signalfluss-/Funktionsblock-Diagramm einer nach dem erfindungsgemässen Verfahren arbeitenden, erfindungsgemässen Analysestation mit Halbleitersensoren, insbesondere Halbleitergassensoren,

Fig. 2a das qualitative Antwortverhalten eines Halb-

leitergassensors auf Spülgas-/Testgas-Zyklen,

Fig. 2b das abgegliche Verhalten des Halbleitersgassensors,

Fig. 3 schematisch, das Blockdiagramm einer bevorzugten Gasprobenentnahme-Einheit an der erfindungsgemässen Analysestation.

Die vorliegende Erfindung betrifft das Problem, insbesondere bei leeren Behältnissen, den Kontaminationszustand anhand von Gasproben zu untersuchen. Beispielsweise bei Kunststoffflaschen, die anfallen, um wieder verwertet zu werden, besteht eine grosse Unsicherheit darüber, wie sie nach ihrer Entleerung von ihrer Originalfüllung, wie von Mineralwasser, Fruchtsäften etc., verwendet worden sind. Bekanntlich werden derartige Flaschen, beispielsweise in Haushaltungen, oft artfremd eingesetzt, z.B. zum Lagern von Seifenwasser, Pflanzenschutzmitteln, Motorenöl, Säuren, Sprit, Benzin etc. Wurden solche Stoffe in den Behältnissen gelagert, die einer Wiederverwertung durch eine Neu-Originalabfüllung zugeführt werden, so ist bei gewissen Kontaminationsstoffkategorien mit einer Geschmacksbeeinträchtigung des neu eingefüllten Originalfüllgutes zu rechnen, oder es ist ein solches Behältnis für eine Neuabfüllung nicht mehr verwertbar aus Gründen der Unverträglichkeit der Kontamination bis hin zu gesundheitlicher Schädlichkeit.

Deshalb muss ermittelt werden, ob und welche Restkontaminationen in den Behältnissen vorhanden sind, um

entsprechend eine Selektion vornehmen zu können zwischen Behältnissen, die für eine neuerliche Originalabfüllung nicht mehr verwertbar sind, solchen, die z.B. erst einer Spezialreinigung zuzuführen sind, und solchen, die bedenkenlos neu gefüllt werden können.

Da auch in gewissen Fällen das Füllgut eines Behältnisses kontaminiert sein kann und dann das darüberliegende Gas kontaminiert wird, kann die Erfindung unter all ihren Aspekten auch an bereits gefüllten Behältnissen eingesetzt werden.

Die im vorliegenden Zusammenhang interessierende Analysetechnik ist die mittels Halbleitersensoren, z.B. für IR-Absorptionsmessungen am Gas, IR-Halbleitersensoren oder aber, und insbesondere, mittels Halbleitertergassensoren, die direkt Gaskomponenten an der Gasprobe detektieren. Für IR-Absorptionsmessungen geeignete Halbleitersensoren werden z.B. von der Firma Kohl Sensors Inc., 70W Barham Avenue, US-Santa Rosa, vertrieben. Halbleitertergassensoren, die hier insbesondere interessieren, werden z.B. von der Firma Figaro Engineering, Osaka/Japan, vertrieben.

Bei Einsatz derartiger Halbleiterbauelemente besteht ein Problem darin, dass ihre Schrittantwort langsam ist. Wird, wie beim Vorbeiströmen kontaminierten Gases als Gasprobe, an einem solchen Sensor eingangsseitig ein Kontaminationsimpuls bzw. ein Gasanteilimpuls erzeugt, so strebt das Halbleitersensor-Ausgangssignal relativ träge einem entsprechenden Maximalwert zu, um darnach entsprechend langsam wieder abzufallen.

Diese Probleme können auch bei anderen Messtechniken auftreten, beispielsweise bei der IR-Absorptionsmessung mit Halbleiter-IR-Sensoren, womit die nachfolgenden Erläuterungen auch diesbezüglich Gültigkeit haben.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, sind die Ausgangssignale von darin dargestellten Sätzen 60a, 60b bzw. 60c je mit mindestens einem Halbleitersensor HL derart, dass sie je nach anfallender Kontamination, entsprechend, dem Maximalwert A_{\max} zustreben, was relativ lange dauert.

Um nun die Messzykluszeit zu verkürzen, wird ausgenutzt, dass die Steigung des Ausgangssignals zunimmt, wenn der angelaufene Maximalausgangssignalwert A_{\max} höher wird. Deshalb wird nicht das Sensorausgangssignal direkt, sondern dessen zeitliche Ableitung als Messgrösse A_m , wie in Fig. 1 dargestellt ist, ausgewertet.

Da bei Halbleitersensoren die Variable ihr Widerstand ist, entspricht A dem Widerstandsverlauf.

Wie weiter ersichtlich, ist die Zeitspanne, welche das Ausgangssignal derartiger Sensoren benötigt, um wieder seinen Ausgangswert einzunehmen, desto länger, je höher der angelaufene Maximalwert A_{\max} ist. Um nun, davon unabhängig, die Messzykluszeit trotzdem drastisch verkürzen zu können, werden, gemäss Fig. 1, zwei oder mehr derartige Sensoren bzw. Sätze derartiger Sensoren, beispielsweise zyklisch, für sich folgende Gasprobenanalysen eingesetzt. Dies wird ange-

steuert durch eine Steuereinheit, z.B. mit einem zyklischen Register 62 über Steuereingänge G' an Strömungsumschaltern 59. Bevorzugterweise wird überwacht, wie mit Komparatoreinheiten 64, ob das Ausgangssignal eines der Sensoren bzw. Satzes einen unzulässig hohen Wert einnimmt, und dieser eine Sensor bzw. Sensorsatz wird dann für eine vorbestimmte Zeit τ aus dem Zyklus ausgeschaltet.

Mithin sind Sätze 60a, b ... mit mindestens je einem Halbleitersensor vorgesehen, welche sequentiell für sich folgende Gasproben G verwendet werden. Schlägt das Ausgangssignal eines Halbleitersensors über einen an Komparatoreinheiten 64 vorgegebenen Schwellwert aus bzw. dessen zeitliche Ableitung, so wird der entsprechende Sensor bzw. Sensorsatz für eine vorgegebene Anzahl nachfolgender Probegasmesszyklen ausser Betrieb gesetzt.

Wie gestrichelt dargestellt, ist es dabei ohne weiteres möglich, die Ausgangssignalwerte A, wie mit einem weiteren Komparator 65, zu überwachen und, wie für den Satz 60c als Beispiel dargestellt, die Zeitdauer, während welcher ein Halbleitersensorsatz ausser Betrieb gesetzt bleiben soll, nach Massgabe des momentanen Ausgangssignalwertes zu bestimmen. M.a.W. wird ein derartiger Sensorsatz erst wieder messwirksam in Betrieb genommen, wenn sein Ausgangssignalwert den an der Schwellwerteinheit 65 festgelegten Schwellwert wieder unterschreitet.

Ein weiteres Problem, mit Halbleitersensoren oder gegebenenfalls auch eingesetzten Strahlungshalblei-

tensoren, wie für die Infrarot-Absorptionsmessung, besteht darin, dass einerseits Zuführleitungen für das Probegas G und Gehäuseanordnungen, worin die Sensoren angeordnet sind, zu spülen sind, um den Einfluss einer vorangehenden Messung auf eine nachfolgende zu minimalisieren, dass aber andererseits derartige Halbleitersensoren auf eine Spülgasströmung S mit einem trägen Ausgangssignal reagieren, der Art, wie sie bei A in Fig. 1 dargestellt sind. Dies würde m.a.W. bedeuten, dass, wenn derartige Halbleitersensoren gespült werden, insbesondere gasgespült werden, dabei bevorzugterweise mit gereinigter Luft, sie nach einem solchen Spülzyklus ebenso lange ausser Betrieb gesetzt bleiben müssen wie nach einem Messzyklus, d.h. es müsste die Anzahl vorgesehener Halbleitersensorsätze 60 gemäss Fig. 1 zum Erhalt gleicher Durchsätze verdoppelt werden.

In Fig. 2a ist qualitativ über der Zeitachse t eine Spülgasströmung S dargestellt, schraffiert, und, strichpunktiert, der resultierende Verlauf des Ausgangssignals A an einem Halbleitersensor. Daraus ist ersichtlich, dass erst nach Verstreichen einer Ausklingzeit, mit der Testgaszuführung G ein neuerlicher Messzyklus am betrachteten Halbleitersensor gestartet werden kann. Anzustreben wäre aber, aus zeitökonomischen Gründen, Messzyklen an Spülzyklen, und umgekehrt, zu hängen.

Gemäss Fig. 2b im Zusammenhang mit Fig. 1 wird dies nun erfindungsgemäss dadurch möglich, dass Testgasströmung G und Spülgasströmung S mit Strömungsstellorganen, wie schematisch in Fig. 1 bei V_G und V_S dar-

gestellt, so aufeinander abgestimmt werden, dass der Halbleitersensoren eine im wesentlichen kontinuierlich konstante Strömung erlebt. Dabei wird bevorzugterweise die Testgasströmung durch die Strömung eines Trägergases erzeugt, worin Gas aus dem Behältnis, das der Prüfung unterworfen ist, beigemischt ist. Als Spülgas wird dann bevorzugterweise das gleiche Gas eingesetzt wie als Trägergas, beispielsweise und vorzugsweise für beide trockene, gereinigte Luft. Werden ungleiche Gase zum Spülen und als Trägergas eingesetzt, so hat es sich gezeigt, dass durch Veränderung des Strömungsverhältnisses von Testgas G und Spülgas S der Einfluss der unterschiedlichen Gasarten in weiten Grenzen kompensiert werden kann.

In Fig. 2b sind für gleiche Träger- und Spülgase Spülzyklen S, ein Messzyklus G mit unkontaminiertem Gas, mithin Trägergas, dann ein Messzyklus G mit kontaminiertem Gas schematisch dargestellt. Der Abgleich wird unter Beobachtung der Halbleiter-Ausgangssignale so vorgenommen, dass bei den sich folgenden Zyklen Spülgas/Trägergas, bzw. unkontaminiertes Testgas, im wesentlichen kein Ausgangssignal oder gegebenenfalls ein im wesentlichen zeitkonstantes Ausgangssignal an den Halbleitersensoren erscheint, womit ermöglicht ist, im obgenannten Sinne hintereinander zu testen und zu spülen.

Die Verwendung eines Trägergases erfolgt beispielsweise, wie in Fig. 3 dargestellt, indem ein Trägergastank 70 mit dem Behältnis 71, auf einer Fördereinrichtung 72 dargestellt, verbunden wird, wie über einen Dichtanschluss 74. Mittels einer Pumpe 76 wird

Trägergas mit Behältnisinhaltsgas der Messeinrichtung, wie bei 78 dargestellt, zugeführt. Selbstverständlich kann auch das Wasserstrahl-Pumpprinzip ausgenutzt werden mit dem Trägergas als Pumpgas.

Verwendung des Trägergases als Spülgas ergibt sich beispielsweise in höchst einfacher Art und Weise dadurch, dass ein steuerbares Umschaltventil V_{GS} vorgesehen wird, mittels welchem in Spülphasen das Behältnis überbrückt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Analyse mindestens einer Gasprobe mit einer Analyseanordnung, die mindestens einen Halbleitersensor umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangssignal des Sensors in der Zeit differenziert wird und seine zeitliche Ableitung als Analyseausgangssignal weiter verwertet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Analyse rasch hintereinander anfallender Gasproben, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Sätze je mit mindestens einem der Sensoren vorgesehen werden und sich aufeinander folgende Gasproben sequentiell je mit einem der Sätze analysiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als zwei Sätze vorgesehen sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass, nach einer Gasprobenzuführung an einen Sensor, der Sensor und die zugeordneten Probenzuleitungen mit einem Gas gespült werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasprobe mittels eines Trägergases dem Sensor zugeführt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägergas sowie das Spülgas und/oder die Strömungen von Trägergas und Spülgas im Bereich des Sensors so aufeinander abgestimmt werden, dass, durch den Uebergang von Trägergas- zu Spülgas-

beaufschlagung, ausgangsseitig des Sensors mindestens im wesentlichen keine Signaländerung auftritt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Spülgas das Trägergas eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Analyseausgangssignale der Sätze daraufhin geprüft werden, ob sie einen vorgebbaren Grenzwert überschreiten, falls ja, der entsprechende Satz für eine gegebene, allenfalls vom Mass der Ueberschreitung abhängige Zeitspanne stillgesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangssignale der Sätze vorzugsweise vor Differenzierung daraufhin geprüft werden, ob und wann sie einen vorgebbaren Grenzwert wieder unterschreiten, und darnach der entsprechende Satz für die Analyse freigegeben wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Halbleitersensor ein Halbleitergassensor ist, der direkt auf Gaskomponenten und ihre Konzentration in der Gasprobe anspricht.

11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägergas Luft gewählt wird.

12. Analyseanordnung für Gasproben mit mindestens einem Halbleitersensor für mindestens eine das Gas mitqualifizierende Grösse, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausgang des Sensors einer Differentiationseinheit

(61) zugeführt ist, deren Ausgang (A_m) einer Auswerteeinheit zugeführt ist.

13. Anordnung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Sätze (60a, b) mit je mindestens einem der Sensoren vorgesehen sind und Zuleitungen (G) für Gasproben je zu den Sätzen mit einer steuerbaren Strömungsschaltanordnung (59), mittels welcher die Gasproben selektiv den Sätzen zuführbar sind, weiter mit einer Takteinheit (62), die die Strömungsschaltorgane (59) so ansteuert, dass die Sätze abwechselnd mit hintereinander anfallenden Gasproben beaufschlagt werden.

14. Anordnung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als zwei sequentiell beaufschlagbare Sätze (60a, b, c) vorgesehen sind.

15. Anordnung nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass Zuleitungen für ein Spülgas (S) über steuerbare Umschaltorgane (59) mit den Zuleitungen für Gasproben (G) verbunden sind und dass die Takteinheit (62) nach Ansteuerung (G') eines Strömungsschaltorganes zur Verbindung eines Satzes mit der Zuleitung für eine Gasprobe (G) diesen Satz über das zugeordnete Umschaltorgan (59) mit der Zuleitung für Spülgas (S) verbindet (S').

16. Anordnung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine Trägergasquelle (70) vorgesehen ist, die mit einem Behältnis (71) für die Gasprobe und mit den Zuleitungen für die Gasprobe (G) verbunden ist.

17. Anordnung nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass Strömungsstellorgane (V_G , V_S) in den Zuleitungen für die Gasprobe (G) und- oder für das Spülgas (S) vorgesehen sind, um das Strömungsverhältnis von Gas aus diesen Zuleitungen an einem jeweiligen Satz einzustellen.

18. Anordnung nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuleitungen für das Spülgas (S) mit einer Spülgasquelle (70) verbunden sind, die dasselbe Gas wie die Trägergasquelle (70) abgibt.

19. Anordnung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgänge der Differentiationseinheiten (61) der Sätze (60) auf eine schwellwertsensitive Einheit (64) geführt sind, deren Ausgang auf die Takteinheit (62) wirkt und über diese und die Strömungsschaltorgane (59) die Gasprobenzuleitung zu einem Satz für eine vorgebbare Zeitspanne sperrt, falls der mindestens eine Ausgang der Differentiationseinheit (61) dieses Satzes den Schwellwert (64) überschreitet.

20. Anordnung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgänge der Sätze auf eine weitere schwellwertsensitive Einheit (65) geführt sind, welche über die Takteinheit (62) sowie die Strömungsschaltorgane (59) die Gasprobenzuleitung zu einem gesperrten Satz wieder freigibt, nachdem der Ausgang dieses Satzes unter den Schwellwert der weiteren schwellwertsensitiven Einheit abgefallen ist.

21. Anordnung nach einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Halbleitersensor ein Halbleitergassensor ist, welcher direkt auf Gaskomponenten und ihre Konzentration anspricht.

22. Testanlage mit einer Analyseanordnung nach einem der Ansprüche 12 bis 21 und einer Fördereinrichtung für in einem Strom anfallende Kunststoffflaschen, deren Innengas als Gasprobe zu analysieren ist.

23. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11 bzw. der Anordnung nach einem der Ansprüche 12 bis 21 für die Analyse von Gasproben aus rasch hintereinander anfallenden Behältnissen.

24. Verwendung nach Anspruch 23 für die Analyse von Gasproben aus rasch hintereinander anfallenden Kunststoffflaschen vor ihrer Abfüllung mit einem Getränk.

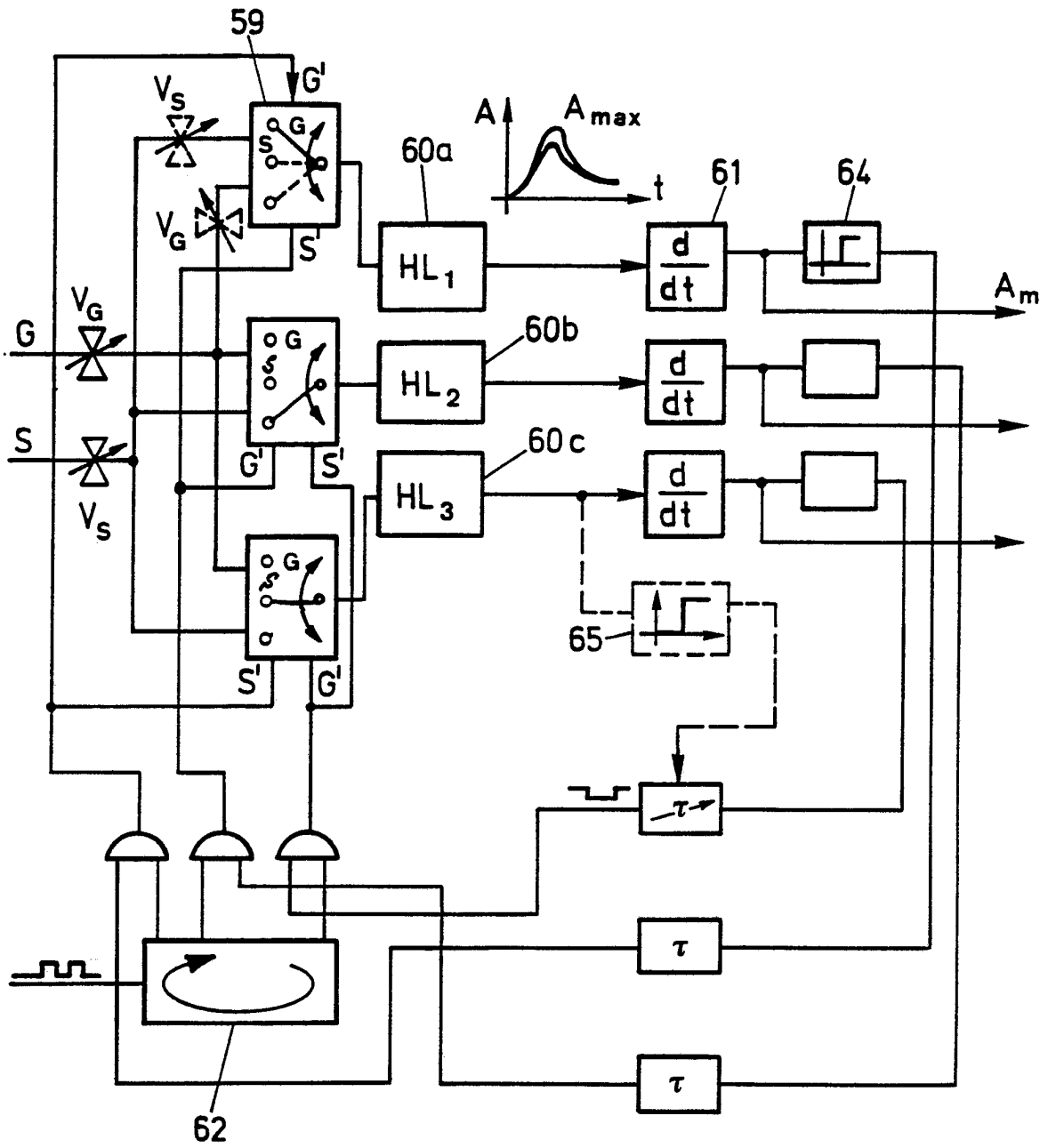


FIG.1

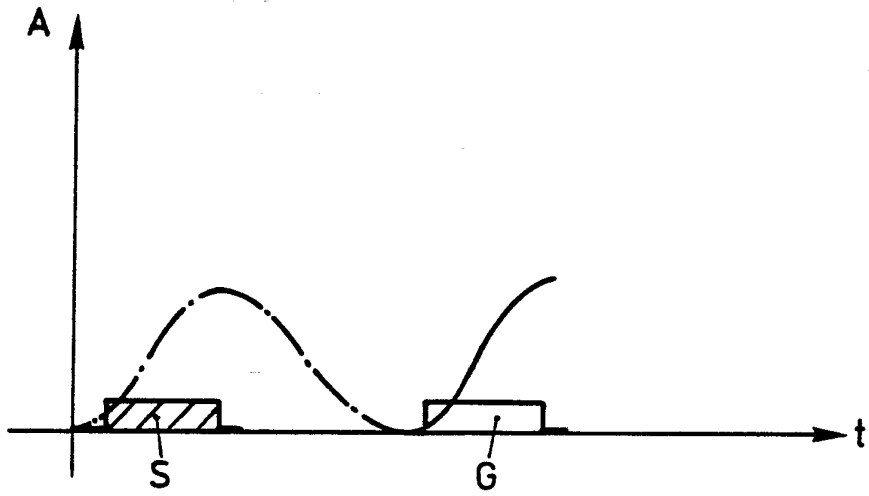


FIG. 2a

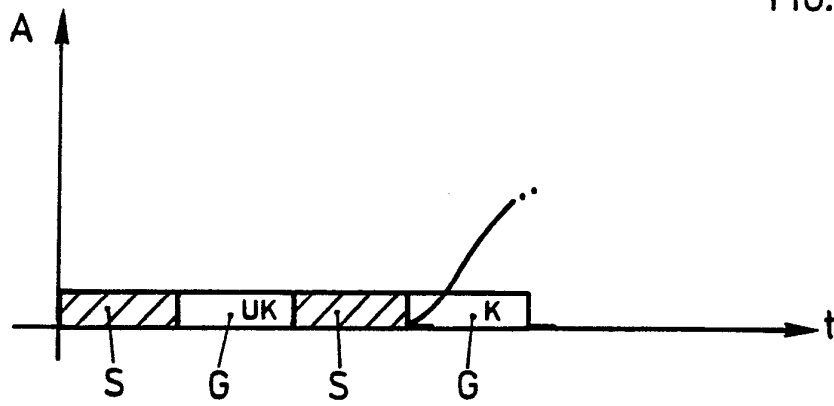


FIG. 2b

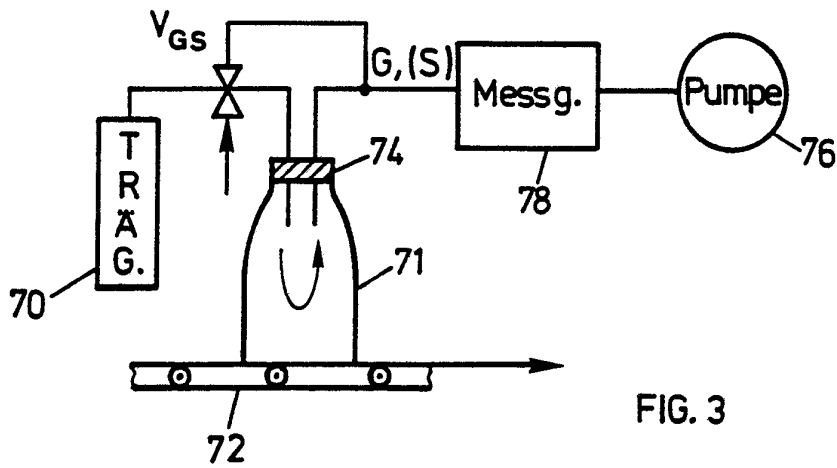


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 91/00244


I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5 G01N33/00; G01N33/44; G01N27/12		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	G01N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 7, No. 278 (P-242)(1423) 10 December 1983, & JP,A,58 155 346 (FUIGARO GIKEN K.K.) 16 September 1983 see abstract ---	1, 10, 12
X	US,A,3 857 771 (STERNBERG) 31 December 1974 see abstract; figures see claims ---	1, 10, 12
Y	EP,A,0 306 307 (THE COCA-COLA COMPANY) 8 March 1989 see the whole document ---	2, 4, 7, 10, 13, 15, 16, 18, 22-24
	-/--	
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
5 March 1992 (05.03.92)	17 March 1992 (17.03.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category*	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
Y	US,A,3 327 519 (CRAWFORD) 27 June 1967 see column 5, line 53 - column 6, line 45; figures 3-5 ---	2,4,7, 10,13, 15,16, 18,22-24
Y	WO,A,8 501 351 (CLIFFORD) 28 March 1985 see page 6, line 1 - page 18, paragraph 3; figure ---	2,4,7 10,13, 15,16, 18,22-24
A	WO,A,8 800 862 (THE COCA-COLA COMPANY) 11 February 1988 see the whole document ---	2,22-24

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. CH 9100244
SA 53636**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/03/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3857771	31-12-74	None	
EP-A-0306307	08-03-89	US-A- 4858767 US-A- 4880120 AU-B- 600854 JP-A- 1131450	22-08-89 14-11-89 23-08-90 24-05-89
US-A-3327519		CH-A- 453750 DE-B- 1208524 FR-A- 1429269 GB-A- 1017188 NL-A- 6405360	16-11-64
WO-A-8501351	28-03-85	US-A- 4542640 EP-A- 0161266 JP-A- 60067850	24-09-85 21-11-85 18-04-85
WO-A-8800862	11-02-88	US-A- 4830192 US-A- 4858768 AU-B- 603133 AU-A- 7807287 CN-A- 87106303 EP-A, B 0318501 JP-A- 1037394 US-A- 5067616 ZA-A- 8705753	16-05-89 22-08-89 08-11-90 24-02-88 30-03-88 07-06-89 08-02-89 26-11-91 19-01-88

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 G01N33/00; G01N33/44; G01N27/12		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	G01N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 278 (P-242)(1423) 10. Dezember 1983 & JP,A,58 155 346 (FUIGARO GIKEN K.K.) 16. September 1983 siehe Zusammenfassung ---	1, 10, 12
X	US,A,3 857 771 (STERNBERG) 31. Dezember 1974 siehe Zusammenfassung; Abbildungen siehe Ansprüche ---	1, 10, 12
Y	EP,A,0 306 307 (THE COCA-COLA COMPANY) 8. März 1989 siehe das ganze Dokument ---	2, 4, 7, 10, 13, 15, 16, 18, 22-24
		-/--
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
05. MAERZ 1992	17. 03. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	R. A. P. BOSMA 	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
Y	US,A,3 327 519 (CRAWFORD) 27. Juni 1967 siehe Spalte 5, Zeile 53 - Spalte 6, Zeile 45; Abbildungen 3-5	2,4,7, 10,13, 15,16, 18,22-24
Y	WO,A,8 501 351 (CLIFFORD) 28. März 1985 siehe Seite 6, Zeile 1 - Seite 18, Absatz 3; Abbildung	2,4,7, 10,13, 15,16, 18,22-24
A	WO,A,8 800 862 (THE COCA-COLA COMPANY) 11. Februar 1988 siehe das ganze Dokument	2,22-24

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

CH 9100244
 SA 53636

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/03/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3857771	31-12-74	Keine	
EP-A-0306307	08-03-89	US-A- 4858767	22-08-89
		US-A- 4880120	14-11-89
		AU-B- 600854	23-08-90
		JP-A- 1131450	24-05-89
US-A-3327519		CH-A- 453750	
		DE-B- 1208524	
		FR-A- 1429269	
		GB-A- 1017188	
		NL-A- 6405360	16-11-64
WO-A-8501351	28-03-85	US-A- 4542640	24-09-85
		EP-A- 0161266	21-11-85
		JP-A- 60067850	18-04-85
WO-A-8800862	11-02-88	US-A- 4830192	16-05-89
		US-A- 4858768	22-08-89
		AU-B- 603133	08-11-90
		AU-A- 7807287	24-02-88
		CN-A- 87106303	30-03-88
		EP-A, B 0318501	07-06-89
		JP-A- 1037394	08-02-89
		US-A- 5067616	26-11-91
		ZA-A- 8705753	19-01-88

EPO FORM P0673

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82