



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 46 434 B4** 2004.08.19

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 46 434.7**
(22) Anmeldetag: **20.09.2001**
(43) Offenlegungstag: **10.04.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **19.08.2004**

(51) Int Cl.7: **G01N 33/00**
G01N 1/22, G01N 33/497

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

(71) Patentinhaber:
**WMA Airsense Analysetechnik GmbH, 19061
Schwerin, DE**

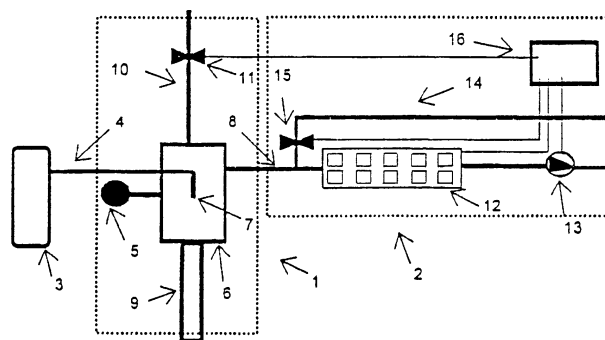
(74) Vertreter:
Jaap, R., Pat.-Anw., 19370 Parchim

(72) Erfinder:
**Walte, Andreas, Dr.-Ing., 19055 Schwerin, DE;
Münchmeyer, Wolf, Dipl.-Ing., 19055 Schwerin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 198 07 658 C1
DE 195 05 474 C2
DE 43 06 833 C2
DE 43 02 657 C1
DE 40 38 993 C2
DE 44 27 314 A1
DE 33 16 371 A1
DE 694 16 842 T2
US 55 23 565
US 53 52 611

(54) Bezeichnung: **Vorrichtung zur Identifikation kontaminierter Behälter**

(57) Hauptanspruch: Vorrichtung zur Identifikation kontaminierter Behälter, bestehend aus einer Probenahmeinheit (1) zur Entnahme von Gasproben aus den Behältern (3), einer Spülvorrichtung, einem Sensorarraysystem (2), bestehend aus einem Sensorarray (12) mit Förderpumpe (13) und Ventil (15) und das zur Spülung mit einer Frischluftzuleitung (14) verbunden ist, und einem Rechner (16) zur Steuerung des Messsystems und Auswertung der Messsignale, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem zu untersuchenden Behälter (3) und dem Sensorarraysystem (2) ein als Separator bezeichneter Hohlraum (6) vorhanden ist, in dem der Inhalt des Behälters (3) mit Hilfe eines Rohres (7) versprüht wird, so dass die Gasphase der Probe von Flüssigkeiten und Partikeln getrennt wird und die Probenahmeinheit (1) mit einem Probenahmerohr (4) zur Kopplung des Separators (6) mit dem Behälter (3) und mit einer Frischluftzuleitung (10) verbunden ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur Identifikation kontaminierter Behälter nach den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 1.

[0002] Derartige Vorrichtungen werden sowohl zur Identifizierung von gasförmigen Gemischen als auch zur Erkennung von Abweichungen in der Zusammensetzung der Gemische in der chemischen Industrie und insbesondere in der Lebensmittelchemie zur Qualitätskontrolle eingesetzt. Es ist inzwischen von großer Bedeutung, dass Lebensmittelcontainer oder Behälter vor ihrem Einsatz auf das Vorhandensein von Kontaminationen untersucht werden. Insbesondere vor der Befüllung mit Produkten wie z.B. Getränken, Genuss- oder Lebensmittel eines neuen Behälters oder vor bzw. nach dem Einsatz eines wiederverwerteten Behälters sind solche Messungen notwendig.

Stand der Technik

[0003] Solche Verfahren sind z.B. bei der Kontrolle von Behältern der Getränkeindustrie seit längerem bekannt. Das Gas in den Behältern wird über geeignete Probenahmeverfahren zu einem Detektor geführt. Schnelle Probenahmeverfahren bei der Untersuchung von geöffneten Flaschen werden in DE 4427314 A1 beschrieben, wo durch Einblasen eines Normalgases das zu untersuchende Gas ausgetrieben wird. In DE 19505474 C2 erfolgt die Probenahme durch das automatische Zusammendrücken einer Kunststoffflasche. Bei geschlossenen Behältern, wie z.B. Bierfässern muss, wie in DE 3316371 A1 beschrieben, über eine entsprechende Vorrichtung die Anschlussarmatur des Behälters geöffnet werden. Nachteilig bei den beschriebenen Probenahmeverfahren ist, dass diese nicht ohne wesentliche Änderungen in der Prozesslinie zu integrieren sind. Bei der Probenahme von geschlossenen Behältern muss zusätzlich verhindert werden, dass Flüssigkeiten oder feste Proben aus dem Behälter in den Detektor gelangen.

[0004] Mit der geeigneten Probenahmeverrichtung lassen sich die Kontaminationen in den Behältern mit entsprechenden Gasdetektoren nachweisen. So wird z.B. in US 5523565, DE 4302657 C1 und DE 4306833 C2 beschrieben wie über massenspektrometrische Methoden Kontaminationen in Behältern, wie z.B. Kunststoffflaschen, bestimmt werden. Nachteilig bei diesen Systemen ist, dass Massenspektrometer bei der Beschaffung sehr kostenintensiv sind. Weiterhin handelt es sich um sehr empfindliche Geräte, die nur von Spezialisten zu bedienen und zu warten sind. Durch das notwendige Pumpsystem und die schmutzanfälligen Ionisierungstechniken sind häufige Serviceintervalle notwendig. Bei den oben genannten Patenten oder Patentanmeldungen werden auch Kombinationen mit Detektoren, wie z.B. mit einem Photoionisationsdetektor (PID), zur Vorselekti-

on von Behältern beschrieben. Nachteilig ist, dass insbesondere bei einer Vorauswahl kontaminierter Behälter mittels eines PID, Kontaminationen mit Ionisierungsenergien oberhalb der, Strahlungsenergie der Lampe des PID nicht detektiert werden. So werden z.B. Kontaminationen mit bestimmten Gasen wie z.B. Chlor, Ameisensäure, Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan, Blausäure nicht oder nicht mit ausreichender Nachweisgrenze gemessen.

[0005] Das Patent US 5352611 beschreibt ein Verfahren bei dem Kontaminationen über Chemilumineszenz detektiert werden. Nachteilig bei diesem Verfahren, wie auch bei anderen Verfahren wo nur ein Detektor eingesetzt wird, ist, dass nur ein Teil aller Kontaminationen erfasst werden können. Insbesondere ist das Verfahren mit einem Detektor nicht immer selektiv genug, um bei Anwesenheit von Getränken, Genuss- oder Lebensmitteln auch noch Kontaminationen zu erkennen.

[0006] Durch Kombinationen von nicht sehr selektiven Gassensoren und z.T. auch mit selektiven Sensoren zu einem Sensorarray, lässt sich die Bestimmung von Kontaminationen verbessern. Die Messsignale der einzelnen Sensoren können dann mit vorher gemessenen, bzw. auch gespeicherten Signalen verglichen werden und der gemessene Zustand beschrieben werden.

[0007] Solche Detektoren sind seit längerem bekannt. Einige dieser Systeme, bei denen mehrere Sensoren mit Querempfindlichkeit in Form von Sensorenarrays eingesetzt werden, sind seit einigen Jahren unter dem Namen „elektronische Nasen“ bekannt. Diese Geräte bestehen aus einer Anordnung aus mehreren Sensoren, beispielsweise die „kalten“ Sensoren, wie Schwingquarze, bzw. leitfähige Polymere oder die „heißen“ Sensoren, wie Halbleitersensoren und einer Ansteuer- und eine Auswertelektronik, bzw. Auswerterechner. Häufig sind die Systeme mit einer Gasprobenahmeeinheit kombiniert. So wird z.B. in DE 19807658 C1 die Kombination von Sensorenarrays mit einer Probenahmeverrichtung beschrieben.

[0008] Aus DE 40 38 993 C2 und DE 694 16 842 T2 ist bekannt, dass auch Sensorenarrays zum Nachweis von Restgerüchen oder Gasen im Inneren von Kunststoffflaschen, bzw. Behältern eingesetzt werden können. DE 40 38 993 C2 beschreibt eine Vorrichtung zur Bestimmung von Gasen mittels eines Sensorarraysystems zur Selektion kontaminierter Behälter. DE 694 16 842 T2 beschreibt eine Vorrichtung zum Nachweis von duftenden Substanzen mittels eines Sensorarrays, insbesondere zum Nachweis von Restgerüchen im Inneren von Kunststoffflaschen.

[0009] Nachteilig ist weiterhin, dass sehr häufig, wie z.B. bei Detektion von Kontaminationen in Behältern, die Antwortzeit des Systems zu lang ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass bei den einfachen Sensoren auch Sensordrift auftritt, welche sich negativ bei der Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit auswirkt.

Aufgabenstellung

[0010] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, eine gattungsmäßige Vorrichtung zur Identifikation kontaminierter Behälter zu entwickeln, bei der die Probenahme in einfacher Weise realisiert wird und die Bestimmung der Kontamination schnell durchgeführt wird, dabei sollen sowohl geringste Kontaminationen erkannt werden als auch selektiv genug unterschieden werden, um den Nachweis einzelner Verbindungen bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Verbindungen zu gewährleisten und zusätzlich soll die Sensordrift eingeschränkt und gleichzeitig die Lebensdauer der Sensoren verbessert werden.

[0011] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruches 1 gelöst und zweckdienlich durch die Unteransprüche 2 bis 4 ausgestaltet.

[0012] Die neue Vorrichtung zur Identifikation kontaminierter Behälter beseitigt die genannten Nachteile des Standes der Technik.

[0013] Dabei ist besonders vorteilhaft, dass die Gasentnahme bei bestehenden Anlagenteilen, wie z.B. beim Abfluss der Restflüssigkeiten aus Bierfässern im Recyclingbereich, vorgenommen und der Probenahmestelle zugeführt wird. Der Inhalt des Behälters wird in einem als Separator bezeichneten Hohlraum versprüht, sodass die Gasphase von Flüssigkeiten und Partikel getrennt wird. Damit ist die Integration selbst in komplexe Anlagen einfach und kostengünstig realisierbar.

[0014] Durch den Selbstlerneffekt werden durch die Auswertung mit chemometrischen Verfahren nicht nur vorher untersuchte Gasgemische erkannt, sondern auch unbekannte Gasgemische werden über eine Abweichung vom Standard erkannt.

Ausführungsbeispiel

[0015] Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden. Dazu zeigen:

[0016] **Fig. 1** eine schematische Darstellung der Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens und

[0017] **Fig. 2** ein beispielhaftes Sensorsignal eines Metalloxidsensors bei schnellen Messzyklen.

[0018] Die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Bestimmung von Kontaminationen in Behältern besteht in der Hauptsache aus einer Probenahmeeinheit **1**, welche zweckmäßigerweise gasförmige Verbindungen von Flüssigkeiten oder auch Partikeln trennt, und einem Sensorarraysystem **2**, welcher aus einer Kombination von Gassensoren besteht. Der zu untersuchende Behälter **3** wird über ein Probenahmerohr **4**, bzw. Spezialschlauch mittels einer Pumpe **5** besaugt, falls kein Überdruck im System vorliegt. Der Inhalt gelangt an einen Separator **6**, bei dem eventuell mitgeführte Flüssigkeiten oder auch Staubpartikel von der Gasphase getrennt werden. Über eine geeignete Form des Rohrendes **7** kann die Flüssigkeit bei Bedarf auch zerstäubt werden,

um den Übergang von Kontaminationen in der Flüssigkeit in die Gasphase durch Vergrößerung der Oberfläche zu begünstigen. Das Messgas gelangt über eine weitere Leitung, der Detektorzuleitung **8** zum Detektor. Die Flüssigkeit wird über einen Ablassschlauch **9** entsorgt. Über eine Frischluftzuleitung **10** mit dem Ventil **11** kann der Separator gereinigt werden. Die Frischluftzuleitung kann auch bei Bedarf an ein optionales Ventil am Probenahmerohr **4** zugeführt werden. Der Detektor besteht im wesentlichen aus einer Anordnung von Gassensoren, auch Sensorarray **12** genannt, einer Förderpumpe für Gase **13** und einer weiteren optionalen Frischluftzuleitung **14** mit Ventil **15**. Die Steuerung und Auswertung erfolgt über einen Rechner **16**.

[0019] Die Spülung des Separators **6** über die Frischluftzuleitung **10** ist notwendig, um schnelle Messzyklen zu ermöglichen. Durch die Reinigung wird eine Verschleppung der Proben vermieden. Zur Reinigung kann z.B. ölfreie Druckluft oder aber auch, falls, notwendig, Wasser oder Dampf verwendet werden. Bei Bedarf kann auch der Separator **6** erwärmt werden, um Verschleppungen der Proben zu vermeiden. Die Sensoren im Detektor werden über die Frischluftzuleitung gespült.

[0020] Die Spülung des Separators **6** ist zeitgesteuert, erfolgt aber auch in Abhängigkeit des Messsignals eines Gassensors oder mehrerer ausgewählter Sensoren. Ab einer einzustellenden Schwelle des Sensorsignals wird die Spülung über den Rechner **16** aktiviert und es wird verhindert, dass zu hohe Konzentrationen der Gase, bzw. Kontaminationen auf die Sensoren gelangen. Dadurch können die Sensoren nach einem Ausschlag schneller auf ihr Ausgangssignal kehren und sind schneller bereit für die nächste Messung. Eine Überlastung der Sensoren wird zusätzlich verhindert, was auch zu einer geringeren Sensordrift und zu einer längeren Lebensdauer der Sensoren führt. Zur Beschleunigung der Rückkehr des Sensors auf den Ausgangswert, kann auch mit reinigenden Gasen, wie z.B. Sauerstoff oder Ozon, gespült werden. Zusätzlich kann die Arbeitstemperatur des Sensors während des Spülvorganges erhöht werden.

[0021] Um die Messzyklenzeiten weiter zu verringern, ist es auch möglich Messungen durchzuführen, ohne abzuwarten, dass die Sensorsignale auf ihr Ausgangssignal zurückkehren. Nach einigen Messungen pendeln die Sensoren um einen Mittelwert, der von der zugeführten Menge von gasförmigen Verbindungen und von dem Reinigungsprozess auf der Sensoroberfläche abhängt. In Bild 2 wird beispielhaft ein Sensorsignal eines Metalloxidsensors bei schnellen Messzyklen dargestellt. Der Kurvenverlauf **17** zeigt das Antwortverhalten eines Sensors bei einmaliger Beaufschlagung mit einem Gas. Bei einer Schwelle **18** wird mit Frischluft gespült. Der Kurvenverlauf **19** zeigt das Antwortverhalten bei einer schnellen Wiederholung von Beaufschlagungen. Der Kurvenverlauf und das Verhalten der unterschiedli-

chen Sensoren ändert sich, wenn die Gaszusammensetzung sich ändert. Für die nachfolgende Mustererkennung kann der Kurvenverlauf herangezogen werden oder auch, wie in Bild 2 dargestellt, feste Zeitbereiche **20** des Kurvenverlaufes.

[0022] Mit einer nachfolgenden Mustererkennung werden vorher gemessene Sensorsignale mit aktuell gemessenen verglichen. Somit lassen sich Gemische oder Kontaminationen erfassen. Auch unbekannte Kontaminationen werden erkannt, indem durch geeignete mathematische Verfahren, wie z.B. Distanzklassifikatoren, Diskriminanzanalyseverfahren oder Kohonen-, bzw. Backpropagationnetze, Abweichungen vom Normal erkannt werden. Um Sensor drift, d.h. langfristige Veränderungen im Antwortverhalten der Sensoren zu berücksichtigen, können auch mathematische Verfahren zur Driftkompensation eingesetzt werden.

Bezugszeichenliste

1	Probenahmeinheit
2	Sensorarraysystem
3	Behälter
4	Probenahmerohr
5	Pumpe
6	Separator
7	Rohrende
8	Detektorzuleitung
9	Ablassschlauch
10	Frischlufzuleitung
11	Ventil
12	Sensorarray
13	Förderpumpe
14	Frischlufzuleitung
15	Ventil
16	Rechner
17	Sensorsignal (bei einmaliger Beaufschlagung des Gasgemischs)
18	Schwellenwert
19	Sensorsignal (bei wiederholter Beaufschlagung des Gasgemischs)
20	zeitlicher Bereich für die Mustererkennung

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Identifikation kontaminierter Behälter, bestehend aus einer Probenahmeinheit (**1**) zur Entnahme von Gasproben aus den Behältern (**3**), einer Spülvorrichtung, einem Sensorarraysystem (**2**), bestehend aus einem Sensorarray (**12**) mit Förderpumpe (**13**) und Ventil (**15**) und das zur Spülung mit einer Frischlufzuleitung (**14**) verbunden ist, und einem Rechner (**16**) zur Steuerung des Messsystems und Auswertung der Messsignale, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen dem zu untersuchenden Behälter (**3**) und dem Sensorarraysystem (**2**) ein als Separator bezeichneter Hohlraum (**6**) vorhanden ist, in dem der Inhalt des Behälters (**3**) mit Hilfe eines Rohrendes (**7**) versprüht wird, so dass die Gasphase

der Probe von Flüssigkeiten und Partikeln getrennt wird und die Probenahmeinheit (**1**) mit einem Probenahmerohr (**4**) zur Kopplung des Separators (**6**) mit dem Behälter (**3**) und mit einer Frischlufzuleitung (**10**) verbunden ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Halbleitersensoren, elektrochemische Zellen, beschichtete Schwingquarze oder surface acoustic wave-Sensoren und deren Kombinationen eingesetzt werden

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich IR-Sensoren, PID-Sensoren, Chemilumineszenz- oder Fluoreszenz-Detektoren oder andere Detektoren der Gaschromatographie eingesetzt werden.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohrende (**7**) zusätzlich mit einer Düse ausgeführt, ist, so dass sich Tröpfchen optimaler Größe bilden und dadurch Kontaminationen aus der Flüssigkeit besser in die Gasphase übertreten können.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig.1

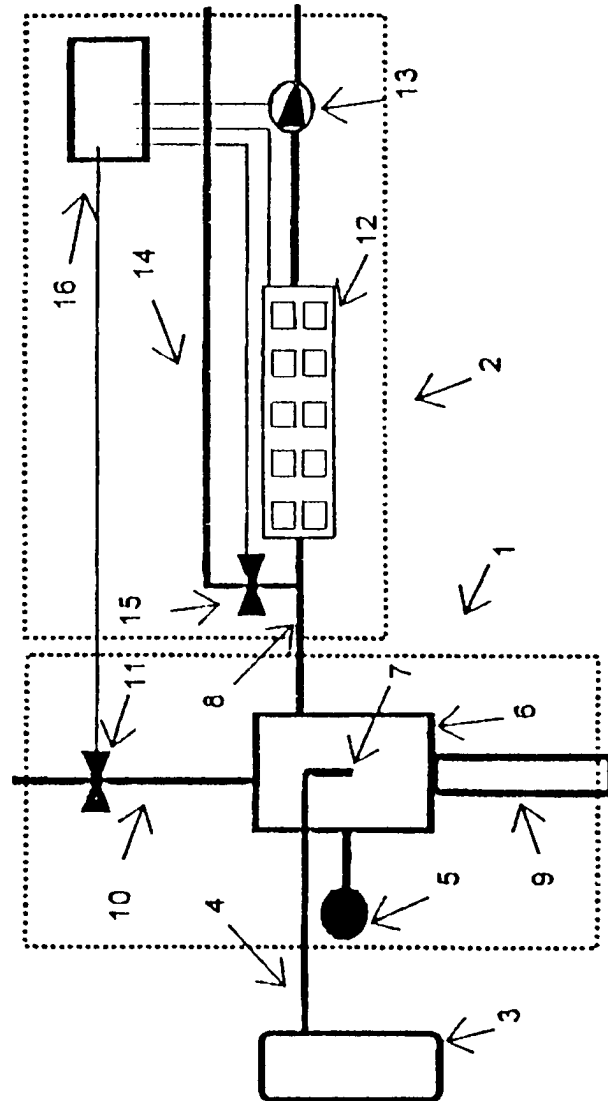


Fig. 2

