


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ³ : G01N 1/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 83/ 01110 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. März 1983 (31.03.83) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE82/00189 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1982 (22.09.82) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 31 37 765.3 (32) Prioritätsdatum: 23. September 1981 (23.09.81) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BRUKER-FRANZEN ANALYTIK GMBH [DE/DE]; Kattenturmer Heerstrasse 122, D-2800 Bremen 61 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ODERNHEIMER, Bernhard [DE/DE]; Jägerhof 4, D-3042 Munster (DE). (74) Anwälte: GÖRTZ, Helmut usw.; Schneckenhofstrasse 27, D-6000 Frankfurt am Main (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: CH (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE SAMPLING OF TRACE ELEMENTS IN GAS, LIQUIDS, SOLIDS OR IN SURFACE LAYERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR PROBENAHME VON SPURENKOMPONENTEN IN GASEN, FLÜSSIGKEITEN AN FESTKÖRPERN ODER IN OBERFLÄCHENSCHICHTEN <div data-bbox="627 1339 1031 2018"> </div> | | |

(57) Abstract

A standardized collector surface (3), with appropriate selective absorption, is contacted in well-determined conditions with the gas, the liquid or the solid in order to sample, concentrate and optionally effect a well-determined chemical reaction of the trace element to be measured. The collector surface is then taken to a contact membrane (1) heated and swept by a carrier gas (2) from the receiver head of an analysis apparatus in order to obtain the analysis of the absorbed gas and/or of the reaction product thereof. The trace elements quantitatively thermally desorbed by the collector surface (3) are put in a solution, are subjected to a diffusion and an evaporation by traversing the contact membrane (1) and are carried away by the carrier gas (2) through a sampling conduit or a fractionating column by gas-chromatography towards a gas analyser, for example a mass spectrometer (MS). The sampling method for analyzing qualitative and quantitative traces by means of gas-chromatography (GC) and the combination of MS/GC, is simple, very fast and universal. This method is appropriately used for routine work in analyzing the environment, residues, food materials, quality controls, medical and chemical analysis, toxicology, microbiology, research on guinea pigs, pharmacology, doping control, criminalistics, and forensic medicine.

(57) Zusammenfassung Eine zweckmässig selektiv sorbierende, standardisierte Sammelfläche (3), wird dem Gas, der Flüssigkeit oder dem Festkörper zur Probenahme, Anreicherung und gegebenenfalls gezielten chemischen Umsetzung der zu messenden Spurenkomponente durch Kontakt unter definierten Bedingungen ausgesetzt und anschliessend zur Analyse des Sorbats und/oder seiner Umsetzungsprodukte an die beheizbare, von einem Trägergas (2) hinterspülte Kontaktmembran (1) des Eingangskopfes eines Analysengerätes geführt. Die dabei von der Sammelfläche (3) quantitativ thermisch desorbierenden Spurenkomponenten gelangen im Zuge eines Lösungs-, Diffusions- und Verdampfungsvorganges durch die Kontaktmembran (1) in das Trägergas (2) und werden von diesem durch eine Probenleitung oder eine gaschromatographische Trennsäule einem Gasanalysator, beispielsweise einem Massenspektrometer (MS), zugeführt. Die Erfindung bietet ein einfaches, universell verwendbares und extrem schnelles Probenahme- und Probearbeitungsverfahren für die qualitative und quantitative Spurenanalyse mittels Gaschromatographie (GC) und GC/MS-Kopplung. Das Verfahren kann mit besonderem Vorteil bei Routineanwendungen in der Umweltanalytik, Rückstands- und Lebensmittelanalytik, Prozess- und Qualitätskontrolle, medizinisch-klinischen Analytik, Toxikologie, Mikrobiologie, Versuchstierkunde, Pharmakologie, Doping-Kontrolle, Kriminaltechnik und Gerichtsmedizin eingesetzt werden.

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

| | | | |
|----|------------------------------|----|---------------------------------------|
| AT | Austria | KP | Democratic People's Republic of Korea |
| AU | Australia | LI | Liechtenstein |
| BE | Belgium | LK | Sri Lanka |
| BR | Brazil | LU | Luxembourg |
| CF | Central African Republic | MC | Monaco |
| CG | Congo | MG | Madagascar |
| CH | Switzerland | MW | Malawi |
| CM | Cameroon | NL | Netherlands |
| DE | Germany, Federal Republic of | NO | Norway |
| DK | Denmark | RO | Romania |
| FI | Finland | SE | Sweden |
| FR | France | SN | Senegal |
| GA | Gabon | SU | Soviet Union |
| GB | United Kingdom | TD | Chad |
| HU | Hungary | TG | Togo |
| JP | Japan | US | United States of America |

Verfahren und Vorrichtung zur Probenahme von Spurenkomponenten in Gasen, Flüssigkeiten an Festkörpern oder in Oberflächenschichten

1 Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Probenahme von Spurenkomponenten in Gasen,
5 Flüssigkeiten, an Festkörpern oder in Oberflächenschichten zum Zweck der anschließenden Detektion, Identifikation oder Quantifikation.

10 Stand der Technik

Es ist bekannt, geringste Spuren organischer Substanzen in Gasen, beispielsweise Luft, in Flüssigkeiten, beispielsweise Wasser, sowie in und an Festkörpern dadurch zu erfassen, daß man die Spurenkomponenten durch Lösungsmittel-
15 extraktion, durch Adsorption mittels Gradienten- und Sorptionsrohr (gefüllt z.B. mit Tenax-GC, XAD-2, Aktivkohle, etc. als Sorbentien) oder durch Ausfrieren anreichert. Bei heterogen Systemen, beispielsweise Schwebstoffen in Luft oder Wasser, sind Filter zur Probenahme verwendbar, die nach Beladung einer Lösungsmittel-
20 extraktion unterworfen werden.

Spuren, die an Gradienten- oder Sorptionsrohren aus einem Gas adsorptiv angereichert wurden, können gegebenenfalls mit Hilfe einer relativ einfachen Pneumatik
25



- 1 durch direktes Ausheizen der Spuren in ein Trägergas desorbiert und dem Gasdetektor zugeführt werden.

In den meisten Fällen ist jedoch eine arbeitsintensive, komplizierte, oft mit Probenverlust durch Verflüchtigung oder Zersetzung verbundene Probenvorbereitung vor Eingabe in das Analysengerät erforderlich, die ein hohes Maß an Sorgfalt und Erfahrung verlangt. Ist das Analysengerät ein Gaschromatograph oder eine GC/MS-Kopplung, so muß die Probe z.B. mittels Injektionsspritze durch ein Septum zur Verdampfung von Lösungsmittel und darin enthaltener Spurenkomponente auf den Trennsäuleneingang gebracht werden.

- 15 Die Nachteile der beschriebenen Prozeduren, insbesondere bei Routineanalysen mit großem Probendurchsatz, sind ebenfalls bekannt. Daher ist versucht worden, flüchtige Spurenkomponenten in Gasen, Flüssigkeiten, wäßrigen Schlämmen und festen Granulaten oder Pulvern mit Hilfe von Diaphragmen und Membranseparatoren selektiv anreichert, diskontinuierlich oder kontinuierlich, in das Analysengerät einzubringen. Dabei wird über das Diaphragma/die Membran eine relative Anreicherung ohne Erhöhung des Partialdruckes der zu messenden Komponente nach Durchtritt durch die Membran/das Diaphragma erzielt. Im günstigsten Fall ist ihr Partialdruck dann gleich dem Partialdruck vor der Membran/dem Diaphragma.

Diese Verfahren zielen auf die diskontinuierliche Erfassung leichtflüchtiger Substanzen ab, wie niedere Alkohole, oder permanenter Gase, wie Sauerstoff und Kohlenmonoxid, die jeweils in relativ hoher Konzentration vorliegen (FR,A, 1573147/1969) oder verlangen bei kontinuierlichem Einsatz einen extrem empfindlichen Detektor, z.B. ein Massenspektrometer mit mehrstufigem, differenziell evakuiertem Membranseparatorsystem (DE,A, 1673239/1970; DE,A,2022958/1970 und DE,A,2310264/1973).

- 1 In neueren Anmeldungen ist ein Eingangskopf beschrieben,
der sich vorteilhaft für diskontinuierlichen Betrieb
als GC-Einlaßsystem einsetzen läßt und die Injektion
durch ein Septum überflüssig macht (DE,P,3009069.8/
5 1980 und PCT/DE 81/00043/1981). Der Probeneinlaß er-
folgt hier z.B. in der Weise, daß eine zu untersuchende
Lösung sukzessive auf eine trärgasgespülte, auf rela-
tiv niedriger Temperatur T_1 befindliche Kontaktmembran
aufgebracht wird, wobei das Lösungsmittel verdampft und
10 die in der Kontaktmembran nahezu verlustlos konzentrier-
ten zu analysierenden Spurenkomponenten der Lösung erst
durch Temperaturerhöhung auf T_2 in das Trägergas ge-
langen. Sind T_1 und T_2 dem gaschromatographischen Mobi-
litätsverhalten der Spurenkomponente angepaßt und das
15 Trägergasdurchfluß- und das Totvolumen zwischen Membran
und Detektor gering, so können hinter der Kontaktmembran
insbesondere durch schnelles Aufheizen auf die Desorp-
tionstemperatur T_2 selbst mit sehr geringen Absolut-
mengen, die sich in dem kleinen Membranvolumen sorbiert
20 befinden, kurzzeitighohe Partialdrucke erzeugt werden,
die die Partialdrucke der Spurenkomponenten vor der
Membran um Größenordnungen übertreffen und das Signal/
Rausch-Verhältnis des Detektors im gleichen Maße ver-
bessern. Mit dem bekannten Eingangskopf können auch
25 schwerflüchtige Substanzen sehr empfindlich und quanti-
tativ erfaßt werden, die sich an einer Oberfläche oder
in einer sorbierenden Oberflächenschicht befinden, in-
dem die ausreichend beheizte, robuste und dabei doch
möglichst dünne Kontaktmembran direkt in Berührung mit
30 der zu untersuchenden Oberfläche oder Oberflächen-
schicht gebracht wird.

Darstellung der Erfindung

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Empfind-
lichkeit des bekannten Eingangskopfes zu verbessern und
ein noch schnelleres und schonenderes Analyseverfahren
zu entwickeln.



- 1 Gelöst wird diese Aufgabe durch die im Kennzeichen des Vorrichtungs- und Verfahrensanspruches enthaltenen Merkmale.
- 5 Die Kontaktmembran wird so ausgestaltet, daß sie eine möglichst regelmäßige geometrische Form aufweist, beispielsweise rechteckig, quadratisch, fünf-, sechs-, acht- und mehreckig oder kreisförmig, bevorzugt wird die Kontaktmembran kreisförmig ausgestaltet. Das Trägergas
- 10 wird so geleitet, daß es die Kontaktmembran von den Seitenkanten her zur Mitte hin überstreicht. Dies wird dadurch erreicht, daß das Trägergas zunächst von einem, vorzugsweise zentral angebrachten, Zuführungsrohr an der Unterseite einer Stützplatte für die Kontaktmembran an
- 15 die Außenkanten der Kontaktmembran geführt wird und von dort aus zur Mitte der Kontaktmembran hinströmt. Hierzu ist es erforderlich, daß in der geometrischen Mitte der Kontaktmembran eine Abführungsleitung für das Trägergas vorgesehen ist. Wie aus einfachen geometrischen Überle-
- 20 gungen hervorgeht, ist die Funktion eines solchen Systems bevorzugt störungsfrei gewährleistet, wenn die Kontaktmembran kreisförmig ausgebildet ist. In diesem Falle strömt das Trägergas vom Umfang der Kontaktmembran her zum Kreismittelpunkt, wo die Abführungsleitung für
- 25 das Trägergas unmittelbar bis an die Kontaktmembran heranreicht.

Auf die Kontaktmembran wird eine Sammelfläche aufgebracht, die zur Anreicherung von Spurenkomponenten aus

30 Gas, Flüssigkeiten und Festkörpern geeignet ist. Diese Kontaktmembran muß so beschaffen sein, daß sie die zu analysierenden Bestandteile möglichst selektiv absorbiert. Für viele zu analysierende organische Stoffe hat sich als sorbierende Phase für die Kontaktmembran bei-

35 spielsweise ein mit Silikongummi belegtes Inertgewebe als zweckmäßig erwiesen. Die Sammelfläche kann aber auch aus Glasfasern, Filterpapier oder Glasfaser-Filterpapier,

1 aus sorbierend belegtem Metallblech oder sorbierend be-
legten Glasplatten bestehen. Die Oberfläche ist zweckmäs-
sig der Oberflächengestalt der Kontaktmembran angepaßt,
wodurch eine möglichst große gemeinsame Kontaktfläche
5 gewährleistet ist.

Die Anwendung des Verfahrens und der Vorrichtung erfolgt
in der Weise, daß die Sammelfläche dem zu untersuchenden
Medium ausgesetzt ist, beispielsweise der Luft, dem Was-
10 ser, der Urin-, Blut-, Speichel-, Schweißprobe, der Haut
eines Probanden oder Patienten, einer homogenisierten
Lebensmittelprobe, einem Lösungsmittlextrakt, einem An-
strich oder einer anderen festen Oberfläche. Dabei lösen
sich jeweils geringe Anteile der zu untersuchenden Spu-
15 renkomponente in der Sammelfläche bzw. ihrer Belegungs-
schicht, die der im Probenmedium vorhandenen Konzentra-
tion proportional sind. Die Sammelfläche kann als Fil-
terscheibe ausgelegt sein, an der sich beim Durchsaugen
von Luft oder Flüssigkeiten Schwebstoffe und andere Par-
20 tikel abscheiden. Ist die durchströmte Filterscheibe
mit einer sorbierenden Phase belegt, so können auch gas-
förmige Spurenkomponenten angereichert werden.

Zur Analyse der sorbierten oder mechanisch abgeschiedenen
25 Substanzspuren wird die Sammelfläche an die Kontaktmem-
bran geführt und ausgeheizt. Dadurch wird die Sammelflä-
che bei vielen Anwendungen regeneriert, so daß mehrmali-
ge Verwendung möglich ist. Es ist oft zweckmäßig, die
Sammelfläche nach der Probenahme der Desorption der Spu-
30 renkomponente mit destilliertem Wasser zu spülen und mit-
tels Tupfer mechanisch abzutrocknen.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße
Vorrichtung lassen sich zu einem standardisierten, uni-
35 versellen Probenahme- und Probeeinlaßschnellverfahren
für die Detektion, Identifikation und quantitative Be-
stimmung von Spurenkomponenten mittels GC, MS und GC/



- 1 MS-Kopplung ausgestalten. Die Oberfläche oder Oberflächen-
schicht, die bekannterweise mit der Kontaktmembran des
Eingangskopfes auf vorhandene Kontaminanten untersucht
werden kann, wird dabei vorteilhaft so ausgelegt, daß sie
5 als eine wohldefinierte und standardisierte Sammelfläche
zur Anreicherung von Spurenkomponenten aus Gasen, Flüs-
sigkeiten und Festkörpern geeignet ist.

- Zur quantitativen Auswertung der mit der Sammelfläche er-
10 faßten Spuren als repräsentative Probe müssen in einer
dem Fachmann geläufigen Weise außer der Sammelfläche
selbst, die beispielsweise hinsichtlich Material, Ober-
fläche, Belegungsart und Belegungsschichtdicke, Sorptions-
selektivität und -kapazität und Wärmekapazität standardi-
15 siert sein kann, auch die Temperaturen von Sammelfläche
und Kontaktmembran, Einwirkzeit und Einwirkart, z.B. Gas/
Flüssigkeit in Ruhe oder strömend, Festkörper pulveri-
siert oder mit glatter Oberfläche, sowie die Kontaktzeit
für die Desorption an der Kontaktmembran so definiert
20 sein, wie es der jeweils geforderten Genauigkeit bei Kor-
relation der Meßsignalausbeute mit der tatsächlichen im
untersuchten Medium herrschenden Konzentration oder Be-
legungsdichte adäquat ist.

- 25 Die Kontaktmembran kann auch selbst als Sammelfläche
dienen.

- Eine (mehrere) Sammelfläche(n) kann (können) Bestandteil
des Eingangskopfes sein und im Wechsel Sammelphase/Aus-
30 heizphase an die Kontaktmembran geführt werden. Eine sol-
che Anordnung eignet sich besonders als Spürsonde zur
Luftüberwachung. (Fig. 2)

- Vorteilhaft ist die Anwendung des Eingangskopfes als Aus-
35 wertesystem für die Dünnschichtchromatographie (DC). Die
DC-Platte wird dabei im einfachsten Fall mit dem DC-
Fleck an die Kontaktmembran gebracht.

1 Ferner bietet das erfindungsgemäße Verfahren eine bequeme
Möglichkeit der Kopplung der Flüssigkeits- (LC) und Hoch-
druckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit einem Massen-
spektrometer. Die mit der mobilen Phase eluierenden Frak-
5 tionen können einzeln auf Sammelflächen konzentriert und
über die Kontaktmembran in die Ionenquelle des MS einge-
lassen werden.

Für manche Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn die Sam-
melfläche durch spezielle Belegungen zu selektiver Chemie-
10 sorption oder zur Derivatisierung bestimmter Komponenten
befähigt ist. So werden basische Komponenten, beispiels-
weise Alkaloide, von einer sauren Belegung selektiv-rever-
sibel sorbiert und Alkohole beim Aufheizen in Gegenwart
wasserentziehender Mittel zu besser GC-gängigen Produkten
15 dehydratisiert.

Die Derivatisierung, beispielsweise die Herstellung von
Trimethylsilylderivaten, kann bequem in Gegenwart einer
unpolar belegten Sammelfläche erfolgen, die das Derivat
beim Abkühlen des Reaktionsgemisches wegen seiner geringe-
20 ren Polarität bevorzugt sorbiert.

Schließlich können Bakterien zum Zwecke ihrer Identifika-
tion anhand charakteristischer flüchtiger Bestandteile
oder Pyrolyseprodukte durch einfache Abklatschtechnik auf
25 eine Sammelfläche übertragen und erfindungsgemäß analy-
siert werden.

Zur Erleichterung der quantitativen Auswertung ist es oft
zweckmäßig, einen internen Standard zu verwenden.

30

Sind für ein gegebenes Anwendungsgebiet einmal optimale
Parameter gefunden, so lassen sich diese mit geringen la-
borüblichen Mitteln wie Thermostat und Stoppuhr unschwer
konstant halten. Der Probenahme/Auswerte-Zyklus ist der
35 automatisierten Steuerung für viele Anwendungen leicht
zugänglich.

1 Kurzbeschreibung der Zeichnungen und Beschreibung der
besten Ausführungsformen der Erfindung

Fig. 1 beschreibt in Querschnitt und Draufsicht ein Aus-
führungsbeispiel einer geeigneten Vorrichtung mit einer
5 Kontaktmembran 1, die von einem Trägergas 2 hinterspült
ist, und eine Sammelfläche 3, die im Ausführungsbeispiel
als eine mit sorbierender Phase, beispielsweise Silikon-
gummi, belegte Inertgeweberonde dargestellt ist. Die
10 Sammelfläche kann auch ein dünnes Glasfaser-Filterpapier,
ein sorbierend belegtes Metallblech oder eine Glasplatte
sein. Sie kann eine beliebige Oberflächengestalt haben,
sie ist zweckmäßig der Oberflächengestalt der Kontakt-
membran angepaßt, damit eine möglichst große gemeinsame
15 Kontaktfläche und ein guter Wärme- und Stoffaustausch
gewährleistet ist, d.h. das Totvolumen zwischen Sammel-
fläche und dem nicht dargestellten Detektor 4 sollte
klein sein, so daß hohe Konzentrationen im Trägergas
aufgebaut werden können.

20 Die Fig. 3a zeigt eine bevorzugte Ausgestaltung der Sam-
melfläche; die Fig. 3b - 3f zeigen verschiedene Möglich-
keiten, wie zu untersuchende Proben auf die Sammelflä-
che aufgebracht werden können, so die Fig. 3b das Auf-
25 bringen der Kontaktmembran auf eine feste Oberfläche,
die Fig. 3c und 3d das Auf- bzw. Durchströmen der Sam-
melfläche mit Gasen, die Fig. 3e das Auftropfen von
Flüssigkeit und die Fig. 3f das Einbringen der Sammelflä-
che in eine Flüssigkeit.

30 Die Erfindung bietet ein einfaches, universell verwend-
bares und extrem schnelles Probenahme- und Probearbeit-
verfahren für die qualitative und quantitative Spuren-
analyse mittels Gaschromatographie, Massenspektrometrie
35 und GC/MS-Kopplung. Das Verfahren kann mit besonderem
Vorteil bei zahlreichen Routineanwendungen in der Um-
weltanalytik, Rückstands- und Lebensmittelanalytik,

- 1 Prozeß- und Qualitätskontrolle, in der medizinisch-klini-
nischen Analytik, Toxikologie, Mikrobiologie, Versuchs-
tierkunde, Pharmakologie, Doping-Kontrolle, Kriminaltech-
nik und Gerichtsmedizin eingesetzt werden.
- 5 Gaschromatographen, Massenspektrometer und GC/MS-Kopplun-
gen, die mit herkömmlichen Injektoren bzw. Einlaßsystemen
ausgestattet sind, können unter geringem Aufwand mit der
erfindungsgemäßen Vorrichtung umgerüstet werden.
- 10 Eine zweckmäßig selektiv sorbierende, standardisierte
Sammelfläche wird dem Gas, der Flüssigkeit oder dem Fest-
körper zur Probenahme, Anreicherung und gegebenenfalls
gezielten chemischen Umsetzung der zu messenden Spuren-
15 komponente durch Kontakt unter definierten Bedingungen
ausgesetzt und anschließend zur Analyse des Sorbats und/
oder seiner Umsetzungsprodukte an die beheizbare, von ei-
nem Trägergas hinterspülte Kontaktmembran des Eingangs-
kopfes eines Analysengerätes geführt. Die dabei von der
20 Sammelfläche quantitativ thermisch desorbierenden Spuren-
komponenten gelangen im Zuge eines Lösungs-, Diffusions-
und Verdampfungsvorganges durch die Kontaktmembran in
das Trägergas und werden von diesem durch eine Probenlei-
tung oder eine gaschromatographische Trennsäule einem
25 Gasanalysator, beispielsweise einem Massenspektrometer
(MS), zugeführt.

1 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Probenahme von Spurenkomponenten in Gasen, Flüssigkeiten, an Festkörpern oder in Oberflächenschichten zum Zweck der anschließenden Detektion, Identifikation oder Quantifikation, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine beheizbare tränergashinterspülte Kontaktmembran eines Eingangskopfes eines Analysengerätes, der eine Probenleitung und/oder eine gaschromatographische Trennsäule und ein Detektor nachgeschaltet sind, eine Sammelfläche aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelfläche bei einer niedrigen Temperatur dem Gas, der Flüssigkeit oder dem Festkörper zur Probenahme oder Anreicherung der Spurenkomponenten ausgesetzt wird und daß die Spurenkomponente beim Kontakt der Sammelfläche mit der Kontaktmembran bei einer höheren Temperatur thermisch in das Trägergas desorbiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktmembran selbst als Sammelfläche fungiert.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Analysengerät ein Massenspektrometer, ein GC/MS-System oder ein anderes für die jeweils nachzuweisende Komponente geeignetes Detektorsystem ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Sammelflächen verwendet werden, die im Wechsel an die Kontaktmembran geführt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Heranführung der Sammelflä-



1 che automatisch gesteuert ist.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausheiztemperatur T_2 durch Heran-
5 führen eines auf T_2 befindlichen Deckels ausreichender Wärmekapazität augenblicklich erreicht wird und daß der Deckel die Sammelfläche an die Kontaktmembran drückt.

10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß T_2 durch elektrisches Aufheizen der Kontaktmembran unter Verwendung des beschichteten Metallgewebes der Kontaktmembran als Heizleiter erreicht wird.

15 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß durch Vermeidung von Totvolumina zwischen Sammelfläche und Kontaktmembran sowie zwischen Kontaktmembran und Detektor die Trägergas-Durchfluß-
20 rate möglichst klein gehalten werden kann.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelflächen Bestandteile einer
25 Spürsonde zur Luft-, Boden- oder Gewässerüberwachung sind.

11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1; gekennzeichnet durch eine Kontaktmembran
(1), der das Trägergas (2) so zugeleitet wird, daß es
30 die Kontaktmembran (1) vom Rand zur Mitte hin überstreicht, wobei das Trägergas (2) zunächst von einer Zuführungsleitung an der Unterseite einer Stützplatte für die Kontaktmembran (1) zum Rand der Kontaktmembran (1) geführt wird und von dort aus zwischen der Stütz-
35 platte und der Kontaktmembran (1) zur Mitte strömt und durch eine in der geometrischen Mitte der Kontaktmembran angebrachte Abführungsleitung für das

- 1 Trägergas (2) abströmt.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
daß die Kontaktmembran (1) kreisförmig oder in einer
5 anderen geometrisch regelmäßigen Form ausgebildet
ist.
13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach An-
spruch 1, gekennzeichnet durch eine Sammelfläche (3),
10 die aus Inertgewebe, Glasfasern, Filterpapier oder
Glasfaser-Filterpapier, Metallblech oder Glasplatten
besteht.
- 15 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,
daß die Materialien mit einer Polymersubstanz belegt
sind.
- 20 15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß als Polymersubstanz Silikonkautschuk verwendet
wird.
- 25 16. Vorrichtung nach den Ansprüchen 11 bis 15, dadurch
gekennzeichnet, daß auf die Kontaktmembran (1) eine
Sammelfläche (3) aufgebracht ist.
- 30 17. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
daß die Oberflächengestalt der Sammelfläche (3) der
Oberflächengestalt der Kontaktmembran (1) angepaßt
ist.



-1/3-

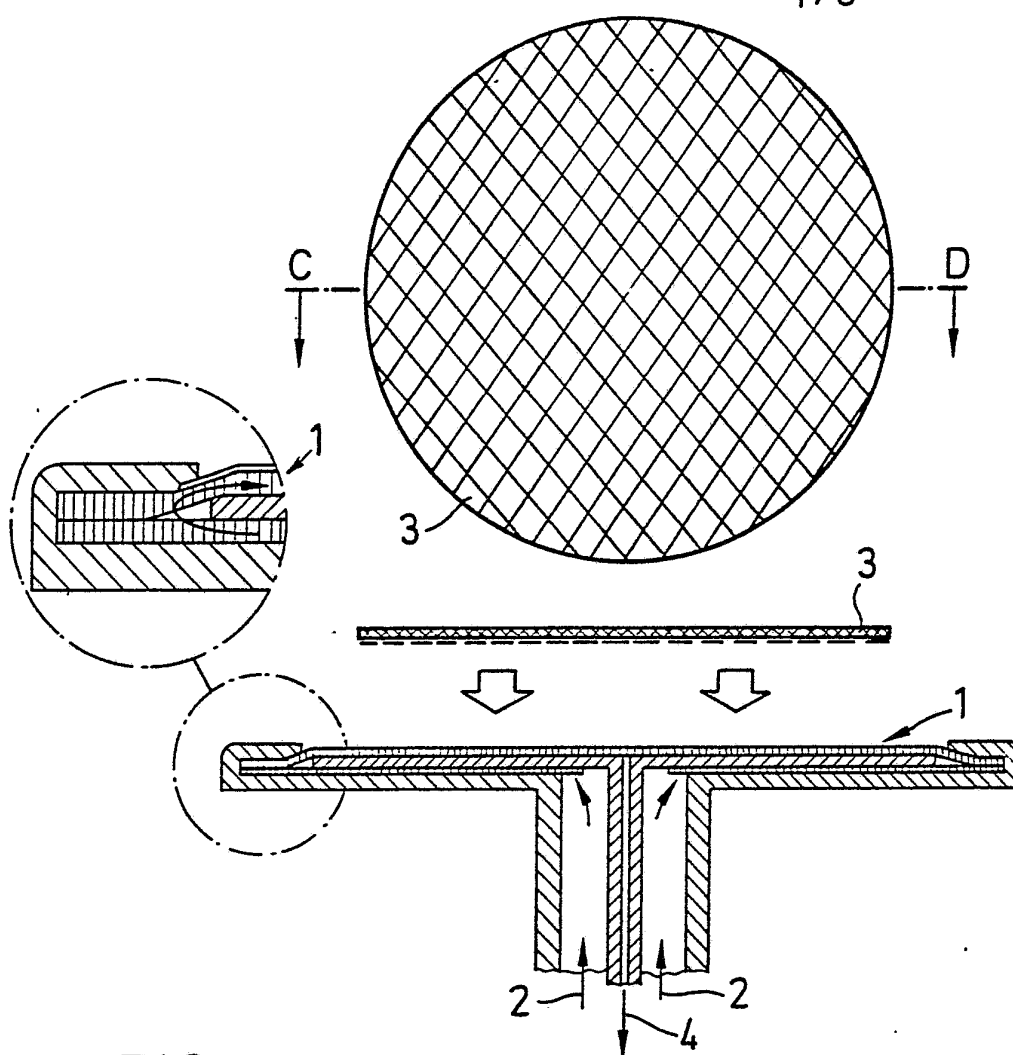
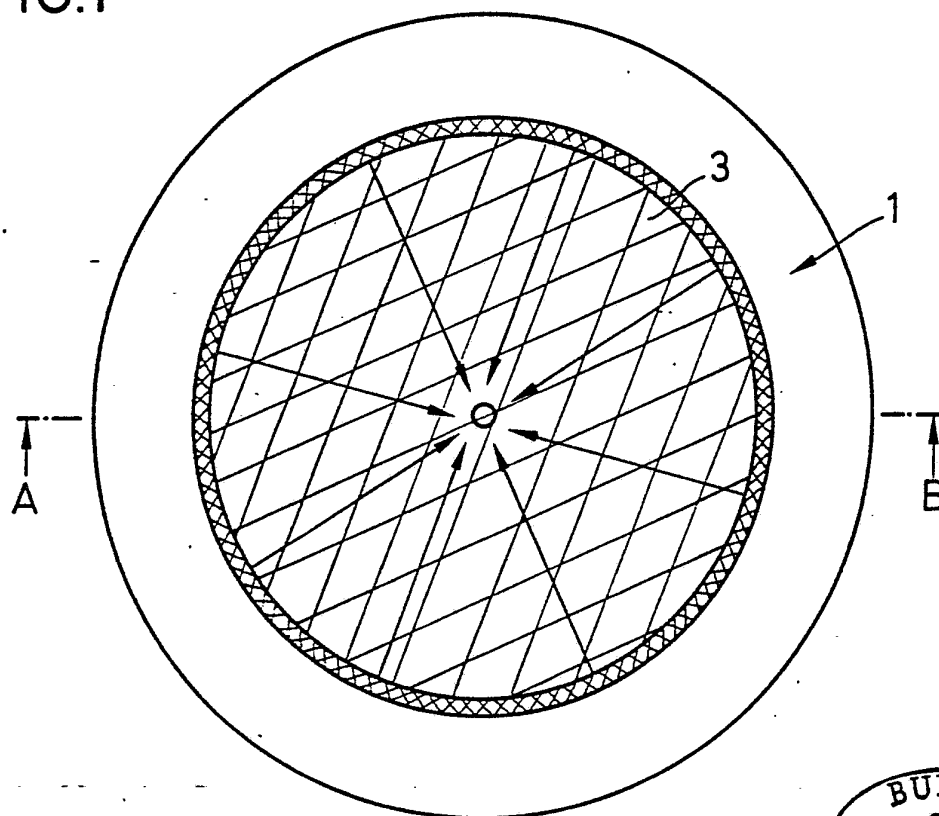


FIG. 1



-2/3-

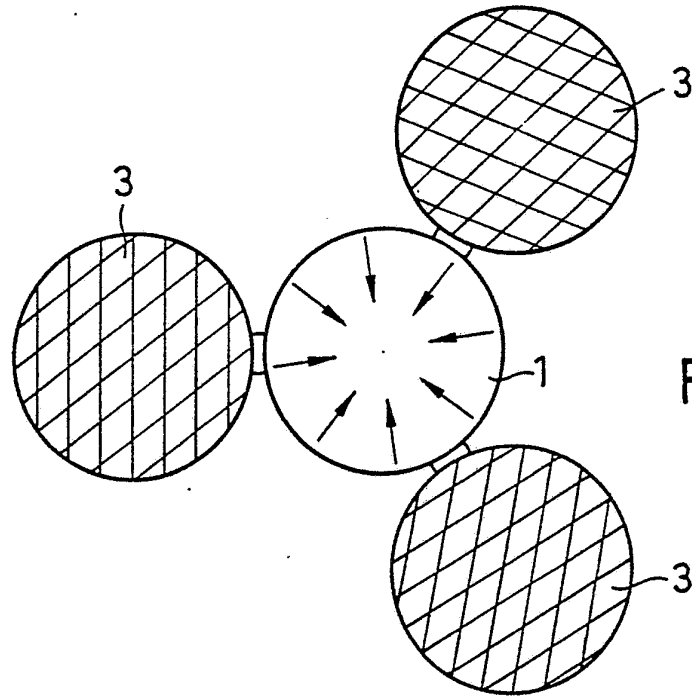


FIG. 2

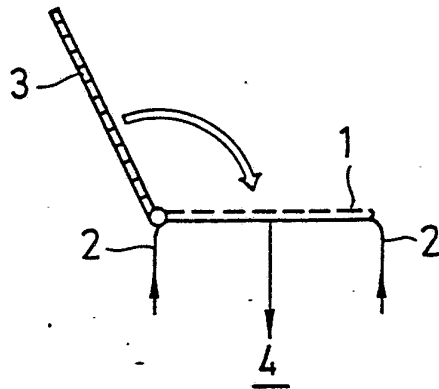


FIG. 2a

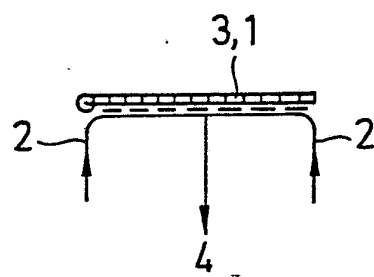


FIG. 2b

-3/3-

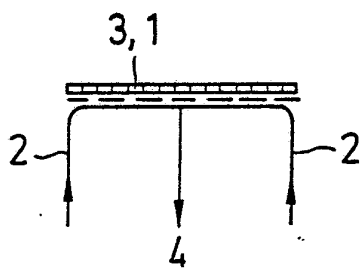


FIG. 3

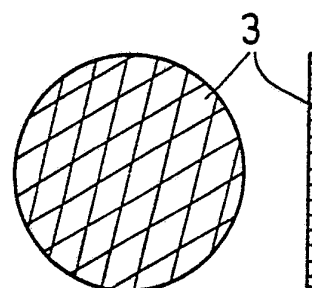


FIG. 3a



FIG. 3b



FIG. 3c



FIG. 3d

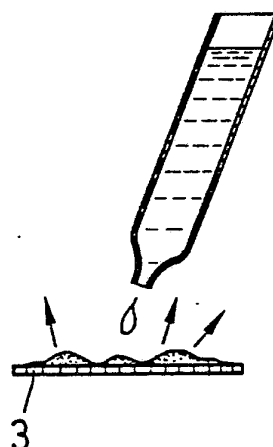


FIG. 3e

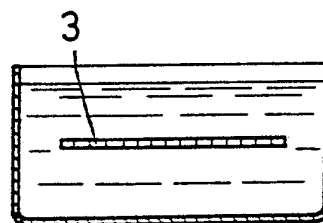


FIG. 3f

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE82/00189

| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ³ : G01N 1/00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|-------------------------------------|---|--|--|---|--|----------|---|---|---|---|--|--|---|--|--|---|---|--|
| II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched ⁴</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">Int. Cl.³</td> <td style="padding: 5px;">G01N 1/00; G01N 31/00; G01N 33/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵</div> | | | Classification System | Classification Symbols | Int. Cl. ³ | G01N 1/00; G01N 31/00; G01N 33/00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Classification System | Classification Symbols | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Int. Cl. ³ | G01N 1/00; G01N 31/00; G01N 33/00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black;">Category ⁹</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 15%; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">WO, A1, 81/02632 (B. ODERNHEIMER), 17 September 1981, see page 22, lines 5-10 and page 23, lines 4-19; figure 1 Cited in the application ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1, 4, 11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2139992 (BODENSEEWERK PERKIN-ELMER GmbH), 22 February 1973, see page 16, lines 1-11 and 22-24; figures 1, 2 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 1573147 (LEEDS & NORTHRUP COMP.), 4 July 1969 Cited in the application ---</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2022958 (VARIAN ASSOCIATES), 23 December 1970 Cited in the application ---</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 3985017 (R.L. GODSMITH), 12 October 1976 -----</td> <td></td> </tr> </table> | | | Category ⁹ | Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷ | Relevant to Claim No. ¹⁸ | Y | WO, A1, 81/02632 (B. ODERNHEIMER), 17 September 1981, see page 22, lines 5-10 and page 23, lines 4-19; figure 1 Cited in the application --- | 1, 4, 11 | Y | DE, A, 2139992 (BODENSEEWERK PERKIN-ELMER GmbH), 22 February 1973, see page 16, lines 1-11 and 22-24; figures 1, 2 --- | 1 | A | FR, A, 1573147 (LEEDS & NORTHRUP COMP.), 4 July 1969 Cited in the application --- | | A | DE, A, 2022958 (VARIAN ASSOCIATES), 23 December 1970 Cited in the application --- | | A | US, A, 3985017 (R.L. GODSMITH), 12 October 1976 ----- | |
| Category ⁹ | Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷ | Relevant to Claim No. ¹⁸ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | WO, A1, 81/02632 (B. ODERNHEIMER), 17 September 1981, see page 22, lines 5-10 and page 23, lines 4-19; figure 1 Cited in the application --- | 1, 4, 11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | DE, A, 2139992 (BODENSEEWERK PERKIN-ELMER GmbH), 22 February 1973, see page 16, lines 1-11 and 22-24; figures 1, 2 --- | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | FR, A, 1573147 (LEEDS & NORTHRUP COMP.), 4 July 1969 Cited in the application --- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | DE, A, 2022958 (VARIAN ASSOCIATES), 23 December 1970 Cited in the application --- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | US, A, 3985017 (R.L. GODSMITH), 12 October 1976 ----- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁵</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> </div> <div style="width: 45%;"> <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> </div> </div> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ² 15 December 1982 (15.12.82) </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² 05 January 1983 (05.01.83) </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ European Patent Office </td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table> | | | Date of the Actual Completion of the International Search ² 15 December 1982 (15.12.82) | Date of Mailing of this International Search Report ² 05 January 1983 (05.01.83) | International Searching Authority ¹ European Patent Office | Signature of Authorized Officer ²⁰ | | | | | | | | | | | | | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search ² 15 December 1982 (15.12.82) | Date of Mailing of this International Search Report ² 05 January 1983 (05.01.83) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| International Searching Authority ¹ European Patent Office | Signature of Authorized Officer ²⁰ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 82/00189

| I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ¹ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. ³ G 01 N 1/00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|----------------------------------|--|---|----------------------------------|---|---|--|------------------------|--|---|---|---|--|---|---|--|---|--|--|
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 2px 0;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁴</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Kl.³</td> <td style="padding: 5px;">G 01 N 1/00; G 01 N 31/00; G 01 N 33/00</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; padding: 5px; font-size: small;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁵</div> | | | Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | Int.Kl. ³ | G 01 N 1/00; G 01 N 31/00; G 01 N 33/00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Int.Kl. ³ | G 01 N 1/00; G 01 N 31/00; G 01 N 33/00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art⁷</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile¹⁷</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹⁸</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">WO, A1, 81/02632 (B. ODERNHEIMER) 17. September 1981, siehe Seite 22, Zeilen 5-10 und Seite 23, Zeilen 4-19; Figur 1 in der Anmeldung angeführt --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,4,11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2139992 (BODENSEEWERK PERKIN-ELMER GmbH) 22. Februar 1973, siehe Seite 16, Zeilen 1-11 und 22-24; Figuren 1,2 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 1573147 (LEEDS & NORTHRUP COMP.) 4. Juli 1969 in der Anmeldung angeführt --</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2022958 (VARIAN ASSOCIATES) 23. Dezember 1970 in der Anmeldung angeführt --</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 3985017 (R.L. GOLDSMITH) 12. Oktober 1976 -----</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <div style="font-size: x-small; padding: 5px;"> <p>¹⁵ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>¹⁶ "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>¹⁷ "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>¹⁸ "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>¹⁹ "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>²⁰ "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>²¹ "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</p> <p>²² "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>²³ "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 nahelegend ist</p> <p>²⁴ "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> | | | Art ⁷ | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷ | Betr. Anspruch Nr. ¹⁸ | Y | WO, A1, 81/02632 (B. ODERNHEIMER) 17. September 1981, siehe Seite 22, Zeilen 5-10 und Seite 23, Zeilen 4-19; Figur 1 in der Anmeldung angeführt -- | 1,4,11 | Y | DE, A, 2139992 (BODENSEEWERK PERKIN-ELMER GmbH) 22. Februar 1973, siehe Seite 16, Zeilen 1-11 und 22-24; Figuren 1,2 -- | 1 | A | FR, A, 1573147 (LEEDS & NORTHRUP COMP.) 4. Juli 1969 in der Anmeldung angeführt -- | | A | DE, A, 2022958 (VARIAN ASSOCIATES) 23. Dezember 1970 in der Anmeldung angeführt -- | | A | US, A, 3985017 (R.L. GOLDSMITH) 12. Oktober 1976 ----- | |
| Art ⁷ | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷ | Betr. Anspruch Nr. ¹⁸ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | WO, A1, 81/02632 (B. ODERNHEIMER) 17. September 1981, siehe Seite 22, Zeilen 5-10 und Seite 23, Zeilen 4-19; Figur 1 in der Anmeldung angeführt -- | 1,4,11 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | DE, A, 2139992 (BODENSEEWERK PERKIN-ELMER GmbH) 22. Februar 1973, siehe Seite 16, Zeilen 1-11 und 22-24; Figuren 1,2 -- | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | FR, A, 1573147 (LEEDS & NORTHRUP COMP.) 4. Juli 1969 in der Anmeldung angeführt -- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | DE, A, 2022958 (VARIAN ASSOCIATES) 23. Dezember 1970 in der Anmeldung angeführt -- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | US, A, 3985017 (R.L. GOLDSMITH) 12. Oktober 1976 ----- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche¹</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Absenddatum des internationalen Recherchenberichts²</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">15. Dezember 1982</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">05. Januar 1983</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Internationale Recherchenbehörde¹</td> <td style="padding: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten²⁰</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Europäisches Patentamt</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">G.L.M. Kruidenberg</td> </tr> </table> | | | Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ¹ | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ² | 15. Dezember 1982 | 05. Januar 1983 | Internationale Recherchenbehörde ¹ | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ²⁰ | Europäisches Patentamt | G.L.M. Kruidenberg | | | | | | | | | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ¹ | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ² | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15. Dezember 1982 | 05. Januar 1983 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Internationale Recherchenbehörde ¹ | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ²⁰ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Europäisches Patentamt | G.L.M. Kruidenberg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |