



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : G01N 33/00, 1/24, 1/22 G01N 1/28, 30/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/17331 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. September 1993 (02.09.93)		
<table border="0"><tr><td data-bbox="193 387 837 981"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00434 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 1993 (25.02.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 05 792.2 26. Februar 1992 (26.02.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GFA GESELLSCHAFT ZUR ARBEITSPLATZ- UND UMWELTANALYTIK MBH [DE/DE]; Otto-Hahn-Straße 22, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BALFANZ, Eckhard [DE/DE]; Eichenweg 9a, D-4400 Münster (DE). FUNKE, Werner [DE/DE]; An der Schluse 112, D-4409 Havixbeck (DE). KÖNIG, Johann [DE/DE]; Küperweg 6, D-4400 Münster (DE). THEISEN, Jochen [DE/DE]; Poppenbeck 68, D-4409 Havixbeck (DE). LINNE-MANN, Heinz [DE/DE]; Havixbecker Str. 22, D-4400 Münster (DE). </td><td data-bbox="837 387 1485 757"> (74) Anwalt: HOFFMEISTER, Helmut; Goldstraße 36, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. </td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00434 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 1993 (25.02.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 05 792.2 26. Februar 1992 (26.02.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GFA GESELLSCHAFT ZUR ARBEITSPLATZ- UND UMWELTANALYTIK MBH [DE/DE]; Otto-Hahn-Straße 22, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BALFANZ, Eckhard [DE/DE]; Eichenweg 9a, D-4400 Münster (DE). FUNKE, Werner [DE/DE]; An der Schluse 112, D-4409 Havixbeck (DE). KÖNIG, Johann [DE/DE]; Küperweg 6, D-4400 Münster (DE). THEISEN, Jochen [DE/DE]; Poppenbeck 68, D-4409 Havixbeck (DE). LINNE-MANN, Heinz [DE/DE]; Havixbecker Str. 22, D-4400 Münster (DE).	(74) Anwalt: HOFFMEISTER, Helmut; Goldstraße 36, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00434 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 1993 (25.02.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 05 792.2 26. Februar 1992 (26.02.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GFA GESELLSCHAFT ZUR ARBEITSPLATZ- UND UMWELTANALYTIK MBH [DE/DE]; Otto-Hahn-Straße 22, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BALFANZ, Eckhard [DE/DE]; Eichenweg 9a, D-4400 Münster (DE). FUNKE, Werner [DE/DE]; An der Schluse 112, D-4409 Havixbeck (DE). KÖNIG, Johann [DE/DE]; Küperweg 6, D-4400 Münster (DE). THEISEN, Jochen [DE/DE]; Poppenbeck 68, D-4409 Havixbeck (DE). LINNE-MANN, Heinz [DE/DE]; Havixbecker Str. 22, D-4400 Münster (DE).	(74) Anwalt: HOFFMEISTER, Helmut; Goldstraße 36, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.			
(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR TAKING SAMPLES FROM WASTE GASES				
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR PROBENAHME AUS ABGASEN				
(57) Abstract The invention concerns a process and a device for taking samples in particular from waste gases containing substances of moderate and low volatility in a gas or aerosol phase. To this end, partial current is diverted and conducted into a separation area, where the substances to be tested from the partial current, either in dust-bonding form or in the condensate, undergo a separation process and are fixed. When applied to a specific sample for the analysis of organic substances of medium to low volatility, in particular polychlorinated dibenzo (p) dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofuranes (PCDF), the separation process can be restricted according to the invention in such a way that the partial current, together with the gaseous and liquid water portion contained in it, undergoes a two-stage separation process, where it is drawn through an inert dust-filter region, and drawn through a region filled with an adsorber such as a synthetic adsorbent resin with a multi-reticular structure. The gaseous water contained in the waste gas is not removed before being drawn into the adsorber region, nor is the dew point lowered by dilution.				

(57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Probenahme von Proben insbesondere aus Abgasen, die mittel- und schwerflüchtige Substanzen in einer Gas- oder Aerosolphase enthalten, bei dem ein Teilstrom abgezogen wird und in einen Abscheidebereich eingeleitet wird, in dem die zu untersuchenden Substanzen aus dem Teilstrom in staubgebundener Form oder im Kondensat einem Abscheideprozeß unterworfen und fixiert werden. Bei Anwendung auf eine zur Analyse auf mittel- bis schwerflüchtige organische Substanzen, insbesondere polychlorierte Dibenzo(p)dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), bestimmte Probe kann erfindungsgemäß der Abscheideprozeß beschränkt werden derart, daß der abgezogene Teilstrom einschließlich des in ihm enthaltenen gasförmigen und flüssigen Wasseranteils einem zweistufigen Abscheideprozeß unterworfen wird, nämlich Durchleiten durch einen inerten Staubfilterbereich, und Durchleiten durch einen Bereich, der mit einem Adsorber (z.B. einem synthetischen Adsorberharz mit multiretikularer Struktur) gefüllt ist. Vor Einleiten in den Adsorberbereich wird das im Abgas gasförmig enthaltene Wasser nicht entfernt, noch wird der Taupunkt durch Verdünnung erniedrigt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

1

5

Verfahren und Vorrichtung zur Probenahme aus Abgasen

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Probenahme von Proben insbesondere aus Abgasen, die mittel- und schwerflüchtige Substanzen in einer Gas- oder Aerosolphase enthalten, mit folgenden Verfahrensschritten

15

(a) Abziehen eines Teilstromes, erforderlichenfalls Kühlen und Einleitung in einen Abscheidebereich, in dem die zu untersuchenden Substanzen aus dem Teilstrom gasförmig in staubgebundener Form oder im Kondensat einem Abscheideprozess unterworfen und fixiert werden,

20

(b) nach Beendigung der Probenahme Extrahieren der abgetrennten Substanzen und Einleiten in eine Analysevorrichtung.

25

Solche Verfahren sind beispielsweise beschrieben in den Entwürfen zur VDI-Richtlinie 3499, Blatt 1 - 4, (Titel: Messen von polychlorierten Dibenzo(p)dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) in Abgasen industrieller Anlagen und Feuerungsanlagen).

30

Als PCDD und PCDF werden zwei Gruppen verwandter chlorierter aromatischer Substanzen bezeichnet, die aus 75 Homologen des PCDD und 135 Homologen des PCDF bestehen. Die Strukturen dieser Substanzen und die Anzahl der möglichen Isomere der Homologengruppe enthält die vorgenannte VDI-Richtlinie 3499.

35

PCDD und PCDF können bei einer thermischen Belastung bzw. bei der Verbrennung von chlorhaltigem, organischem

1 Material und als unerwünschte Nebenprodukte bei der Her-
stellung oder Weiterverarbeitung von chlororganischen
Chemikalien entstehen. Es handelt sich um relativ stabi-
le Substanzen, die jedoch in einer Feuerung bei hohen
5 Temperaturen zerstörbar sind. Das Vorkommen und die
Chemie der PCDD/PCDF sowie die toxikologischen und ökolo-
gischen Risiken sind ausführlich beschrieben worden
(vgl. Referate in vorgenannter VDI 3499).

10 Um den Gehalt an PCDD und PCDF zu ermitteln, sind in ge-
nannter VDI-Richtlinie standardisierte Meßmethoden
beschrieben. Die Meßverfahren sollen dazu dienen, Abgase
aus unterschiedlichsten Anlagen zu erfassen, wobei Roh-,
Rein- oder Synthesegase unter anderem aus folgenden Abga-
15 serzeugern zu messen sind:

- Otto- oder Dieselmotoren
- Hausbrandöfen
- Anlagen zur Produktion von Zement
- Wirbelschichtfeuerungsanlagen
- 20 - Shredderanlagen
- Deponiegasanlagen
- Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von Kera-
mik, Metallen, anorganischen und organischen Chemika-
lien
- 25 - Schmelzanlagen zum Recycling spezieller Stoffe
- Klärschlammverbrennungsanlagen
- Braunkohle- und Steinkohlefeuerungsanlagen
- Holzfeuerungsanlagen
- Öl- und Gasfeuerungsanlagen
- 30 - Müllverbrennungsanlagen
- Pyrolyseanlagen

Die Meßgastemperaturen können zwischen -30° bis über
 1.000° C liegen. Die Wassergehalte der Abgase schwanken
35 sehr stark. Dies gilt analog für Staubkonzentrationen
bis über 1 g/m^3 , wie es z.B. bei Rohgas vor Elektrofil-
tern auftritt. Das nach VDI-Richtlinie 3499, Blatt 2, be-

1 kannte Verfahren arbeitet derart, daß ein Meßgas unter
isokinetischen Bedingungen über eine mit Quarzwatte ge-
stopfte Hülse als Partikelfilter angesaugt wird. Das
Meßgas wird anschließend einem Kondensatabscheider zuge-
5 führt, in dem es auf 3 bis 20° C abgekühlt wird. Nachge-
schaltet befindet sich eine Kartusche, die mit einem
Feststoffadsorbens gefüllt ist. Sämtliche Oberflächen,
mit denen das Meßgas in Berührung kommen kann, bestehen
aus Glas; lediglich Krümmer und z.T. Filterkopf bestehen
10 aus Titan. Bei Abgastemperaturen von über 120° C wird
das Absaugrohr ggfls. mit Luft gekühlt. Die Temperaturen
im Partikelfilter liegen damit zwischen 80 und 100° C
oder sogar deutlich darunter.

15 Nach jeder Probenahme müssen sämtliche gasberührten Glas-
oberflächen unter Rückfluß mit Aceton bzw. Toluol gesäu-
bert werden. Das Glasrohr des Absaugrohres wird in der
Regel in 10 cm lange Teilstücke zerschnitten.

20 Folgende Teilproben müssen untersucht werden:

- Glasrohr des Absaugrohres
- staubbeladene Quarzwatte
- Kondensat
- 25 - Feststoffadsorbens
- Toluol-/Aceton-Spüllösung, mit der die Apparatur
nach jeder Probenahme gereinigt wird.

30 Demnach entstehen fünf Teilproben, die zunächst getrennt
extrahiert bzw. ausgeschüttelt oder umgelöst werden, bis
die so erhaltenen Lösungen vereinigt und gemeinsam für
die Analyse weiter aufgearbeitet werden können.

35 Bei dem Verfahren gemäß VDI-Richtlinie wird die
Abgasfeuchte vor Einleitung in den inerten Filterbereich
(Blatt 1 + 2) bzw. den Adsorptionsbereich (Bl. 1, 2, 4)
bzw. den Absorptionsbereich (Blatt 3) entweder durch

1 Auskondensation (Blatt 2 - 4) oder durch Verdünnung
 (Blatt 1) stark verringert. Beim letztgenannten
 Verfahren wird auch das Absaugrohr beheizt, um
5 Kondensation und damit gegebenenfalls Minderbefunde
 durch Adsorption an den Wandungen des Absaugrohres zu
 vermeiden.

 In dem bekannten Verfahren muß also zur vollständigen
 Erfassung der interessierenden Substanzen die
10 vollständige Filtrierbarkeit des Abgases bei niedrigen
 Temperaturen aufwendig hergestellt werden (Blatt 1) oder
 an irgendeiner Stelle vor der letzten Abscheidestufe
 (Adsorption oder Absorption) das Kondensat erfaßt und
 getrennt zur Analyse aufgearbeitet werden.

15 Eine bekannte Probenahmeapparatur nach VDI-RL. 3499.
 Bl. 2 besteht im wesentlichen aus der Staubfiltrations-
 einheit, einem Kondensatabscheider, der Adsorptionsein-
 heit sowie eine Absaugvorrichtung mit Gasuhr.

20 Der Kondensatabscheider besteht aus einem 2 l-Dreihals-
 Kolben mit Ablasshahn und zwei Normschliffen. In den äußere-
 ren Schliffen befindet sich je ein Intensivkühler. Das
 Meßgas strömt von oben durch den ersten Kühler (handels-
25 übliche Intensivkühler), passiert das Kondensatgefäß,
 das sich in einer 2 l-Pilzheizhaube befindet, und strömt
 dann durch einen Hochleistungskühler (3.000 cm² Kühlflä-
 che). Zur Abscheidung der Tröpfchen dient eine nachge-
 schaltete Glashülse, die mit Raschigringen gefüllt ist.
30 Anschließend gelangt das Meßgas in eine Glaskartusche,
 die mit 250 ml Adsorberharz gefüllt ist.

 Die Vorrichtung ist äußerst kompliziert zu handhaben und
 erfordert entsprechend qualifiziertes Fachpersonal. Das
35 Spülen und Arbeiten mit Aceton und Toluol erfordert
 einen sorgfältigen Umgang mit diesen brennbaren Stoffen,
 die außerdem möglichst nicht in die Atmosphäre gelangen

1 sollen. Die anschließenden Reinigungsarbeiten sind ebenfalls sehr umständlich und erfordern jeweils einen Zeitaufwand von mindestens einer Stunde.

5 Demnach stellt sich die Aufgabe, ein Probenahmeverfahren für das Messen von PCDD und PCDF anzugeben, das bei denselben Nachweisgrenzen wie das bekannte Verfahren wesentlich einfacher und effizienter arbeitet, und bei dem weder Kondensat getaut zur Analyse aufgefangen werden
10 noch eine Verdünnung stattfinden muß.

Die Lösung dieser Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Probenahme der eingangs genannten Art ermöglicht, das bei Anwendung auf eine zur Analyse auf mittel- bis
15 schwerflüchtige organische Substanzen, insbesondere polychlorierte Dibenzo(p)dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) bestimmte Probe der abgezogene Teilstrom lediglich einem zweistufigen Abscheideprozess unterworfen wird, nämlich

- 20 - einem Durchleiten durch eine inerten Staubfilterbe-
 reich,
 - und Durchleiten durch einen Bereich, der mit einem
 Absorber (z.B. einem synthetischen Adsorberharz mit
 multiretikularer) Struktur gefüllt ist.

25

Anschließend werden die am Staubfilter und Adsorbens adsorbierten organischen Substanzen analysiert.

30

Das Verfahren ist grundsätzlich anwendbar für die Probenahme gasförmiger und/oder staubgebundener mittel- und schwerflüchtiger organischer Substanzen in Gas- oder Aerosolphasen, wie z.B. Abgasen aus Feuerungsanlagen. Versuche zeigen, daß das Verfahren insbesondere zur Probenahme von polyhalogenierten Aromaten wie

35

polychlorierten Benzolen (PCBz)
" Phenolen (PCPh)
" Biphenylen (PCB)

1 polychlorierten Dibenzo(p)dioxinen (PCDD)
 " Dibenzofuranen (PCDF)
 polybromierten Dibenzo(p)dioxinen (PBDD)
 " Dibenzofuranen (PBDF)
5 polybromierten und -chlorierten
 Dibenzo(p)dioxinen (PBCDD)
 polybromierten und -chlorierten
 Dibenzofuranen (PBCDF)
 polycyclischen aromatischen
10 Kohlenwasserstoffen (PAH)

geeignet ist.

15 Am Beispiel der Probenahme von PCDD und PCDF werden Ver-
fahren und Vorrichtung im folgenden beschrieben.

 Eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist
 gekennzeichnet durch eine temperaturbeständige Sonde mit
 einer Aufnahmeöffnung und einer erforderlichenfalls kühl-
20 baren Gasleitung, einer an die Gasleitung anschließbaren
Kartusche mit zwei Abteilungen und einer Ausgangs-
öffnung, von der die zuerst durchlaufene Abteilung mit
einem inerten, unlöslichen Filtermaterial, z.B. Quarzwat-
te, gefüllt ist, und bei der die zweite Abteilung mit
25 einem Adsorber, z.B. Adsorberharz mit multiretikularer
Struktur gefüllt ist. An die Ausgangsöffnung schließt
sich eine Leitung mit angeschlossener Saugpumpe an.

30 Verfahren und Vorrichtung zeichnen sich dadurch aus,
daß, anders als bei Verfahren des Standes der Technik,
bei denen ebenfalls ein Adsorbens verwendet wird, dieses
im vorliegenden Verfahren dazu verwendet wird, ohne eine
vorherige Kondensatabtauung durch umständliche Kühlver-
fahren und/oder Taupunkterniedrigungen sämtliche Bestand-
35 teile mit einem Gehalt an PCDD und PCDF zu adsorbieren,
wobei sich herausgestellt hat, daß im feuchten oder wäß-
rigen Zustand das Adsorbens sehr wirksam ist und nach

1 den bisherigen Ergebnissen vollständig die PCDF und PCDD
adsorbiert.

5 In den beiden Abteilungen der Kartusche lassen sich über
99 % der Dioxine und Furane adsorbieren und fixieren, so
daß sich die an die Probenahme folgende Analyse auf den
Inhalt der beiden Kartuschenabteilungen beschränken
kann. Die beiden Kartuschen sind dann ggfls. auch ein-
10 fach zu reinigen oder zu entsorgen, da sie lediglich aus
Glas bestehen.

Als Adsorbens haben sich bekannte synthetische, unlös-
liche Polystyrol-Polymerisate und/oder -acrylate des
Typs Amberlite XAD-2, XAD-4, XAD-7 und XAD-8 erwiesen.
15 Hierbei handelt es sich um Produkte der Firma E. Merck,
Darmstadt. Als preisgünstiges und leicht zu handhabendes
Produkt hat sich insbesondere Amberlite XAD-2 erwiesen.

20 Der Filterbereich wird vorzugsweise mit gestopfter Quarz-
watte oder Glasfasern, Glasfaserflachfiltern oder ande-
ren staubabscheidenden Matrices gefüllt.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand der
Zeichnung beschrieben. Die Zeichnung zeigt in schemati-
25 scher Ansicht den Aufbau einer Probenahmeapparatur.

In einem Abgaskanal 1, der beispielsweise das Abgas
einer Müllverbrennungsanlage führt, wird ein Abgas in
Pfeilrichtung hindurchgeleitet. Der Abgaskanal 1 wird be-
30 grenzt durch eine Kanalwandung 4. In der Kanalwandung 4
ist eine Öffnung 4' vorhanden, auf die ein Ein-
führstutzen 5 aufgesetzt ist. Die Öffnung 4' kann bei Be-
darf durch eine (nicht dargestellte) Schließmuffe auch
geschlossen werden. In die Öffnung 4' bzw. den Einführ-
35 stutzen 5 wird eine Sonde 3 eingeschoben. Die Sonde ist
als längliches Mantelrohr gestaltet. Je nach Aufgaben-
stellung, Meßgasbedingungen und Anordnung der Meßstelle

1 kann die Sonde unterschiedlich ausgeführt werden. Als Ma-
terialien kommen u.a. in Frage: Glas, Quarz, PTFE-
Kunststoffe, Titan oder Edelstahl. In der Regel wird
hochbeständiges Glas (DURAN) oder Quarzglas verwendet.
5 Derartige Sonden sind an sich bekannt. Je nach Art des
Einbaus im Meßquerschnitt, der Länge und der mechani-
schen Beanspruchung der Sonde kann diese zusätzlich in
einem Stützrohr geführt werden. Falls die Probenahme iso-
kinetisch erfolgen soll, ist eine Sondenöffnung 2 vorzu-
10 sehen, die gemäß VDI-Richtlinie 2066 zu montieren ist.
Diese Richtlinie ist auch bei der Auslegung des Sonden-
querschnittes zu beachten.

15 Außerordentlich hohe Staubgehalte im Meßgas können die
Vorschaltung eines Vorabscheiders, wie z.B. Zyklon, Fil-
terkopf mit Quarzwatte, erforderlich machen. Ein solcher
Vorabscheider ist in dem Ausführungsbeispiel nicht darge-
stellt.

20 Zur Konditionierung des Meßgases kann dieses ggf. ge-
kühlt werden. Hierzu ist die Sonde mit einem Kühlmantel
7 versehen, der über einen Kühlwasserein- und -auslaß 6
mit Kühlwasser beschickt werden kann. Im Inneren der zy-
lindrisch ausgeführten Sonde 3 befindet sich ein Glasin-
25 nenrohr 8, das im vorderen Bereich an der gekrümmten Son-
denöffnung 2 endet, durch den gekühlten Bereich geführt
ist und bis an das außerhalb der Kanalwandung 7 reichen-
de Ende der Sonde bei 9 geführt ist. Dort befindet sich
ein Auslaß- und Übergangskrümmen 9. Dieser kann bei ent-
30 spechender geometrische Gestaltung auch wegfallen. Zwi-
schen Auslaß- und Übergangskrümmen 9 und den nachfolgen-
den Einheiten kann erforderlichenfalls ein Absperrhahn
14 eingebaut sein. Zur Vermeidung von Ablagerungen ist
das Glasinnenrohr möglichst strömungsgünstig und kurz
35 auszuführen.

Der durch die Sonde bzw. das Glasinnenrohr abgezogene

1 Teilstrom kann organische Komponenten in den folgenden Aggregatzuständen bzw. in Matrices eingebunden enthalten:

- 5
- fest, als Partikel
 - an Partikeln adsorbiert (fest; flüssig; gasförmig)
 - flüssig, als Tröpfchen
 - im Kondensat gelöst
 - im Kondensat suspendiert oder emulgiert (als Partikel;

10 an Partikeln adsorbiert; flüssig; gelöst)

 - gasförmig.

Der Teilstrom mit den genannten Beladungen gelangt durch den Auslaß- und Übergangskrümmern 9 in eine Kartusche 10, die vorzugsweise aus Glas besteht. Die Kartusche kann eine Trennwand 10' enthalten, vorzugsweise eine mit Perforationen versehene Glasplatte. In der ersten Abteilung 11 der Kartusche 10 befindet sich ein Filter zur Staubabscheidung, im vorliegenden Beispiel gestopfte Quarzwatte.

Die Kartusche 10 ist als länglicher Glaszylinder ausgeführt. Diese Form und Materialauswahl ist jedoch nur beispielhaft zu verstehen; beispielsweise sind auch kugelförmige, quaderförmige etc. Kartuschenformen möglich. Anstelle von Glas können auch andere Materialien, beispielsweise Titan, verwendet werden. Anstelle von Quarzwollefüllungen können auch Glasfasern oder andere Materialien verwendet werden, die unlöslich sind und sich gegenüber den abzuscheidenden Substanzen inert verhalten.

Die zweite Abteilung der Kartusche 10 ist mit einem synthetischen Adsorberharz mit multiretikularer Struktur gefüllt. Hierzu eignen sich beispielsweise poröse Polymere, wie Produkte unter dem Markennamen Amberlite XAD, Carbpak-C oder Tenax-GC, die von verschiedenen Herstellern im Handel sind. Es sollen aber nicht ausgeschlossen

1 werden Polyurethan-Schäume, Silicagel oder andere Adsor-
bentien, die in der Lage sind, organische Komponenten
quantitativ zu adsorbieren und zu desorbieren, ohnen daß
5 die adsorbierten Substanzen sich ändern.

Bei der Auswahl und Anordnung von Filter- und Adsorberma-
terialien sind u.a. deren Strömungswiderstände und
Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsleistung zu berück-
sichtigen. Durch Kühlung des Adsorptionsmittels kann die
10 Adsorptionsleistung gesteigert werden. Ist die volumenbe-
zogene Kapazität begrenzt, so kann die Verlängerung der
Probenahmedauer durch Auswechseln der Filter-Adsorber-
Einheit ermöglicht werden. Dies kann z.B. durch manuel-
les Auswechseln oder aber durch zeitschaltuhrgesteuertes
15 Umstellen auf weitere Filter-/Adsorber-Einheiten (Kar-
tuschen) mit Hilfe von Mehrwegventilsystemen geschehen,
wie dies an sich aus der Adsorber-Technik bekannt ist.

Als optimal hat sich eine Füllung der ersten Abteilung
20 mit Quarzwatte erwiesen, wobei pro 100 cm³ Volumen der
ersten Abteilung mit 10 - 50 g Quarzwatte gestopft
wurden. Die zweite Abteilung wurde vollständig mit dem
Adsorbens Amberlite XAD-2 der Firma E. Merck, Darmstadt,
gefüllt. Die Einheit wurde bei einer Meßgastemperatur
25 zwischen 25° C und 150° C betrieben. An die Kartusche 10
schließt sich eine Auslaßöffnung 13 an, die im Fuße
eines Kühlers 15 mündet.

Das Restgas fließt durch den Kühler 15. Das sich abschei-
30 dende Kondensat und Wasser wird im Kondensatkolben 16
aufgefangen. Das befreite Gas fließt durch die Leitung
17 zur Pumpe 19, wobei die Leitung durch einen Absperr-
hahn 20 auch unterbrochen werden kann.

35 Die Trocknung kann noch verstärkt werden durch Entfer-
nung der Restfeuchte mithilfe eines Trockenmittels, z.B.
Silicagel, in einem Trockenturm 21. Die Dimensionierung

1 von Kühler und Trockenturm richtet sich nach den erwarteten Meßgasbedingungen, u.a. der Temperatur und dem Wassergehalt des Teilgasstromes.

5 Je nach vorgegebenen Absaugbedingungen (Gesamtvolumen, Volumenstrom in Abhängigkeit von einzuhaltenden Nachweisgrenzen und den Meßgasbedingungen sowie Randbedingungen der Meßaufgabe, z.B. einhaltende Isokinetik) sind Gasfördersysteme mit einer Volumenstromregelung in einem Bereich von ca. 0,1 bis 10 m³/Std - unter Normbedingungen
10 - einsetzbar. Von den Absaugeinrichtungen können beispielsweise eingesetzt werden:

- Vakuummembran-Pumpe,
- 15 - trockenlaufende bzw. Öl-Vakuum-Drehschieberpumpen,
- Ejektorpumpen,
- Seitenkanalgebläse.

Der Volumenstrom kann durch den Absperrhahn 20 unter
20 Zuhilfenahme eines Druckmessers 18 manuell geregelt werden.

Außerdem ist eine automatische Ventilsteuerung am Saugstutzen der Pumpe 19 in Abhängigkeit von einem vorab
25 eingestellten Volumenstrom, z.B. über eine Differenzdruckmessung an einer Meßblende, Hitzedrahtanemometer, Durchflußmesser mit elektromagnetischen Schaltkontakten oder ähnlichem möglich. Die Volumenstromregelung kann auch rechnergestützt sein, wobei die Abhängigkeit von
30 sich änderndem Wirkdruck im Kanal über ein entsprechendes Anemometer oder Staurohr im Kanal als Parameter aufgenommen werden kann.

Die Bestimmung des Absaugvolumens unter Berücksichtigung
35 des Luftdruckes sowie der Temperatur an der Gasuhr 22 erfolgt mit einem zusätzlich geschalteten Temperaturmesser 23. Derartige Meßinstrumente sind aber an sich bekannt

1 und werden auch bei den Vorrichtungen gemäß Stand der
Technik verwendet. Es sei darauf hingewiesen, daß die
Einzelteile 13 bis 23 an sich bekannt sind und auch je
nach Meßaufgabe variiert werden können.

5 Je nach Meßaufgabe wird das Meßgasvolumen auf einen be-
stimmten Druck, Wassergehalt und eine bestimmte Tempe-
ratur normiert. Sehr häufig wird der Bezug auf 1013 hPa,
0° C, trocken, gewählt. Bei den meisten Volumenbestimmun-
10 gen ist eine nachträgliche Normierung des Meßgasvolumens
notwendig. Daher müssen, bei vorheriger Trocknung des
Meßgases, die Meßgastemperatur und der Druck, gegen den
das Volumenbestimmungssystem arbeitet, parallel bestimmt
werden.

15 Die Probenahme wird durchgeführt, indem in die Sonde 3
ein frisches Glasinnenrohr 8 eingeführt wird. Es wird
auf 100 %ige Dichtigkeit gegen Falschlufteinzug geach-
tet. Als Dichtung kommen, je nach Meßgastemperatur,
20 Stopfbuchspackungen mit Mineralfaser- oder Teflonschnur
infrage; auch flache Quetschdichtungen oder Simmeringe
sind im Einsatz.

Die Sonde 3 wird am Meßpunkt durch Verschieben innerhalb
25 des Einführstutzens 5 positioniert. Möglichst direkt am
Sondenrohr wird der Absperrhahn 14 angebracht, der bis
zum Beginn der Messung geschlossen bleibt. Nach der Mon-
tage aller übrigen Geräteteile wird die Dichtigkeit der
Apparatur überprüft, und zwar bei einem Unterdruck von
30 etwa 500 mbar. Dieser darf während einer Minute nicht
steigen.

Während der nun folgenden Probenahme werden Absaugvolu-
menstrom und Meßgastemperatur am Volumenbestimmungssys-
35 tem in regelmäßigen Abständen registriert.

Nach Beendigung der Probenahme wird die Pumpe 19 abge-

1 schaltet und der Absperrhahn 14 am Sondenrohr geschlos-
sen. Abgesaugte Gasvolumina werden registriert. Angefal-
lenes Kondensat im Kondensatkolben 16 kann abgepumpt und
verworfen werden.

5 Die Kartusche 10 wird vom System getrennt, das Glas wird
verschlossen und gegen Lichteinwirkung geschützt. Das in
den beiden Abteilungen der Kartusche enthaltene Filter-
und Adsorbens wird durch an sich bekannte weitere
10 Aufarbeitung, in der Regel Extraktion, Aufschluß, Rein-
igung, gaschromatographische Analyse in einem Labor bear-
beitet. Entsprechende Untersuchungen haben ergeben, daß
in den übrigen Teilen der Apparatur praktisch keine rele-
vanten Mengen mehr an Adsorbat verblieben, soweit es die
15 zu analysierenden Mengen an PCDD und PCDF betrifft.

Die Meßapparatur ist daher wieder einsatzbereit, sobald
eine neue Kartusche eingesetzt ist und das Glasinnenrohr
8 ersetzt worden ist. Es zeigt sich, daß das Innere der
20 Kartusche durchaus, da es unterhalb des Taupunktes des
Wassers temperaturmäßig gehalten ist, feucht wird. Diese
Feuchte beeinflusst das Meßergebnis jedoch nicht negativ,
sondern positiv. Die über viele Stunden strömende Gas-
menge bildet dann ein Gleichgewicht an Restfeuchte inner-
halb des Adsorbens im Kartuscheninneren aus.
25

Es sei angemerkt, daß bei sehr vernachlässigbarem oder
sehr geringem Staubanteil, an dem sich die flüchtigen
Substanzen während des Filterns binden können, der Staub-
30 filter auch weggelassen werden kann. Die Probenahmesonde
kann bei entsprechenden Verhältnissen an der Abnahmestel-
le ebenfalls weggelassen werden. Auch ist möglich, die
Reihenfolge zu wählen: Kartusche, Sonde, Abzugsvorrich-
tungen.

35 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der
zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Vorrichtung

1 können wie folgt zusammengefaßt werden:

- 5 (a) Das Verfahren ist nahezu unabhängig von der Abgastemperatur (0 bis 1.000° C), vom Wassergehalt (bis über 300 g/m₃) sowie Staubgehalt (bis über 1 g/m₃) des Abgases.
- 10 (b) Eine Taupunkterniedrigung durch Verdünnung oder das Auffangen ausgefallenen Kondensats zur Analyse ist nicht erforderlich.
- 15 (c) Der Aufwand ist vergleichbar mit dem von Staubmessungen. Der zeitliche Aufwand vor Ort verringert sich und damit auch die Probenahmekosten. Die Analysenkosten verringern sich ebenfalls, da die Extrakte nur aus einer oder maximal zwei Sammelphasen hergestellt werden müssen.
- 20 (d) Für das Auswechseln von Glassondenrohr und Glaskartusche mit Staubfilter und Adsorberharz für eine nachfolgende Messung benötigt man lediglich einige Minuten; hierdurch entfällt das aufwendige Reinigen der Apparatur vor Ort z.B. mit brennbaren Lösungsmitteln nach einer erfolgten Probenahme.
- 25 (e) Da die abgasberührten Oberflächen der Probenahmeapparatur sich lediglich auf das Glas-Sondenrohr und die Glaskartuschen beschränken, wird die Möglichkeit einer Sekundärkontamination bzw. der Blindwert der Apparatur minimiert.
- 30 (f) Die Probenahmeapparatur ist einfach handhabbar.
- 35 Anstelle von bis zu fünf verschiedenen Sammelmatrizes der herkömmlichen Verfahren (Sondenrohr, Staubfilter, Kondensat, Adsorber, Spüllösung) ist hier nur eine Sammelmatrix (Kartusche mit Staubfilter und Adsorberharz) und ggfls. das Sondenrohr für die Ana-

1 lyse zu berücksichtigen.

(g) Die Glaskartusche mit Staubfilter und Adsorbens kann
z.B. in mit ^{13}C -PCDF/D-Standards gespikter Form vom
5 Analysenlabor verschickt werden; ein Spiken der Ap-
paratur vor Ort ist nicht mehr erforderlich.

(h) Die Kosten der Probenahmeapparatur liegen z.T. um
ein Vielfaches niedriger als bei den bisher
10 bekannten Verfahren;

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, das
Verfahren auch kontinuierlich oder als Lang-
zeitprobenahme durchzuführen. Es kann hiermit eine Dauer-
15 überwachung durchgeführt werden. Beispielsweise können
zwei Kartuschen in Parallelzweigen angeordnet und so
durchströmt werden, daß nur je eine Kartusche durch-
strömt wird. Durch sukzessives und zeitlich abgestimmtes
Auswechseln kann eine Langzeit- und Dauerüberwachung
20 durchgeführt werden.

25

30

35

1

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Probenahme von Proben insbesondere aus Abgasen, die mittel- und schwerflüchtige Substanzen in einer Gas- oder Aerosolphase enthalten, mit folgenden Verfahrensschritten

10

(a) Abziehen eines Teilstromes, erforderlichenfalls Kühlen und Einleitung in einen Abscheidebereich, in dem die zu untersuchenden Substanzen aus dem Teilstrom gasförmig in staubgebundener Form oder im Kondensat einem Abscheideprozeß unterworfen und fixiert werden,

15

(b) nach Beendigung der Probenahme Extrahieren der abgeschiedenen Substanzen und Einleiten in eine Analysevorrichtung,

dadurch gekennzeichnet, daß

20

bei Anwendung auf eine zur Analyse auf mittel- bis schwerflüchtige organische Substanzen, insbesondere polychlorierte Dibenzo(p)dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), bestimmten Probe der Abscheideprozeß lediglich in zwei Stufen durchgeführt wird, nämlich

25

- Durchleiten durch einen inerten Staubfilterbereich,

- und Durchleiten durch einen Bereich, der mit einem Adsorber (z.B. einem synthetischen Adsorberharz mit multiretikularer Struktur) gefüllt ist,

30

und daß anschließend die im Staubfilterbereich und am Adsorbens adsorbierten organischen Substanzen analysiert werden.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Adsorberharze synthetische, unlösliche Polystyrol-Polymerisate und/oder -Acrylate verwendet

- 1 werden, insbesondere ein Styrol-Divinylbenzol-
Copolymerisat des Typs Amerlite XAD-2 oder Amberlite
XAD-4 verwendet wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß ein Acrylsäure-Ester des Types Amberlite XAD-7
oder Amberlite XAD-8 verwendet wird (Amberlite =
Warenzeichen der Firma E. Merck, Darmstadt).
- 10 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß vor Einleiten in den Fil-
terbereich der Gasteilstrom auf eine Temperatur
 $T < 200^{\circ} \text{C}$ gekühlt wird.
- 15 5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach
einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch
eine temperaturbeständige Sonde (3) mit einer
Aufnahmeöffnung (2) und einer erforderlichenfalls
20 kühlbaren Gasleitung (8), einer an die Gasleitung (8)
anschließbaren Kartusche (10) mit zwei Abteilungen
(11,12) und einer Ausgangsöffnung, von der die
zuerst durchlaufene Abteilung (11) mit einem
inerten, unlöslichen Filtermaterial gefüllt ist,
und bei der die zweite Abteilung (12) mit einem
25 synthetischen Adsorberharz mit multiretikularer
Struktur gefüllt ist und durch eine an die
Ausgangsöffnung sich anschließende Leitung mit
angeschlossener Saugpumpe (19).
- 30 6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß Probennahmesonde (3) kombiniert wird mit einer
Abscheideeinrichtung (Kartusche 10).
- 35 7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch
gekennzeichnet, daß als Adsorberharze synthetische,
unlösliche Polystyrol-Polymerisate und/oder
-Acrylate verwendet werden, insbesondere ein Styrol-

- 1 Divinylbenzol-Copolymerisat des Typs Amberlite XAD-2
oder Amberlite XAD-4 verwendet wird.
- 5 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß als Adsorberharze ein Acrylsäure-Ester des Typs
Amberlite XAD-7 oder Amberlite XAD-8 verwendet ist.
- 10 9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche
5 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Filter-
bereich (11) mit gestopfter Quarzwatte, Glasfasern,
Glasfaserflachfiltern oder Membranfiltern gefüllt
ist.
- 15 10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei
Kartuschen (10) in Parallelzweigen angeordnet sind,
von denen je eine durchströmbar ist, wobei durch
sukzessives Auswechseln eine Dauerüberwachung mit
entnehmbaren Kartuschen möglich ist.

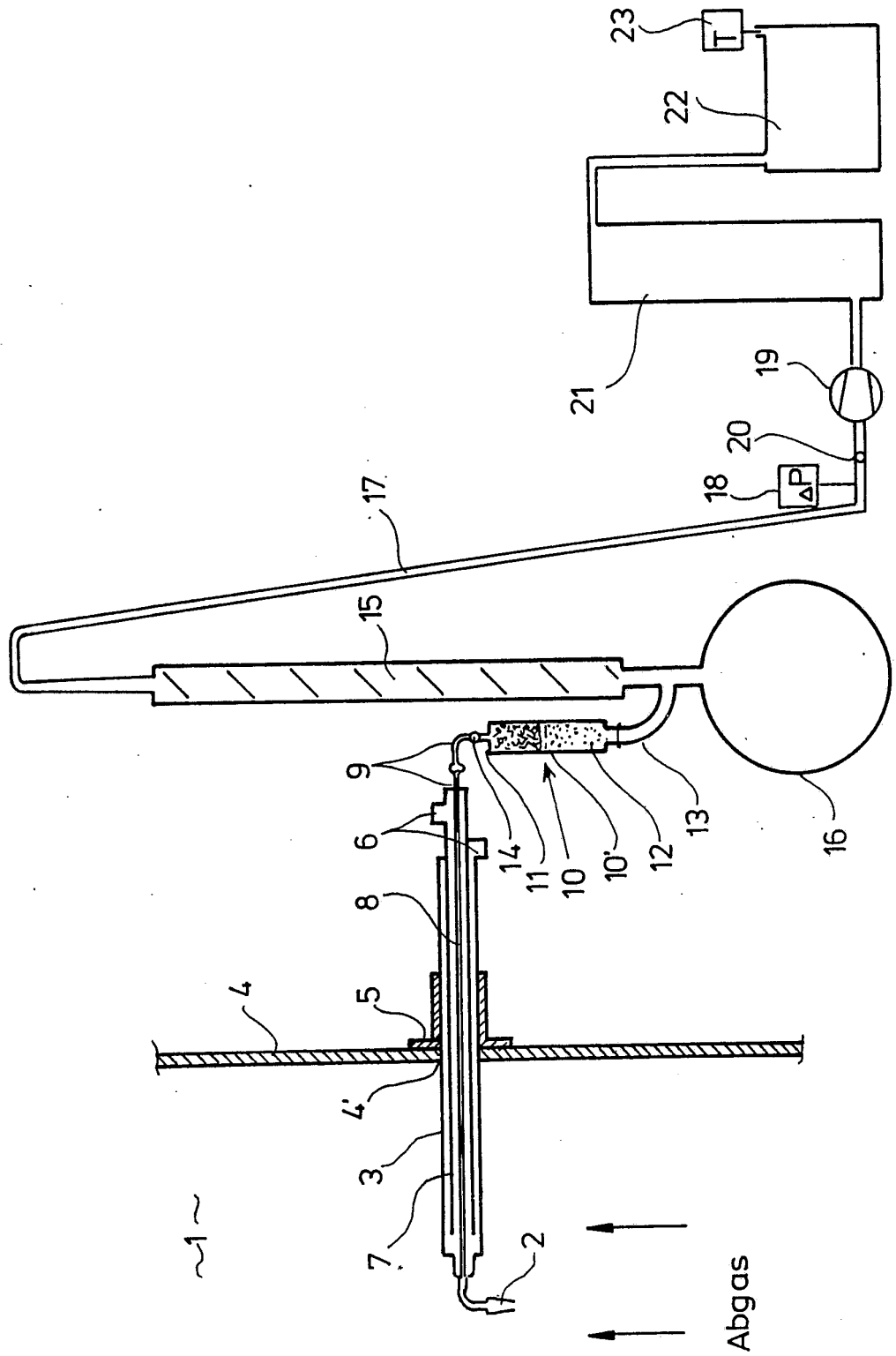
20

25

30

35

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/00434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5: G01N 33/00; G01N 1/24; G01N 1/22; G01N 1/28; G01N 30/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5: G01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	INTERNATIONAL LABORATORY Vol. 14, No. 1, January 1984, FAIRFIELD CT US pages 10-23 G. A. JUNK ET AL. 'SAMPLING METHODS FOR ORGANIC COMPOUNDS IN STACKS' see the whole document ---	1, 2, 5, 6, 9
A	ANALYTICAL CHEMISTRY Vol. 57, No. 6, May 1985, COLUMBUS US pages 1138-1144 M. P. LIGOCKI ET AL. 'ASSESSMENT OF ADSORPTION/SOLVENT EXTRACTION WITH POLYURETHANE FOAM AND ADSORPTION/THERMAL DESORPTION WITH TENAX-GC FOR THE COLLECTION AND ANALYSIS OF AMBIENT ORGANIC VAPORS' see the whole document ----- -/-	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 16 June 1993 (16.06.93)	Date of mailing of the international search report 07 July 1993 (07.07.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/00434

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 005, No. 113 (P-089) 13 November 1981 & JP, A, 56 108 954 (OSAKA GAS CO LTD) 28 August 1981 see abstract -----	1-3, 7-8
A	US, A, 4 759 210 (WOHLTIJEN) 26 July 1988 see column 4, line 51 - column 11, line 68; figures 1,2 -----	1-10
A	EP, A, 0 164 591 (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH) 18 December 1985 see figure -----	1,5
A	DE, U, 9 004 227 (SIEMENS AG) 26 July 1990 see the whole document -----	1,5

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300434
SA 70479

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.

16/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4759210	26-07-88	None	

EP-A-0164591	18-12-85	DE-A- 3422062	19-12-85
		DE-A- 3520380	11-12-86
		JP-A- 61071823	12-04-86
		US-A- 4630464	23-12-86

DE-U-9004227	13-06-90	EP-A- 0451345	16-10-91

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; G01N1/24; G01N1/22; G01N1/28 G01N30/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter 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. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	INTERNATIONAL LABORATORY Bd. 14, Nr. 1, Januar 1984, FAIRFIELD CT US Seiten 10 - 23 G.A. JUNK ET AL. 'SAMPLING METHODS FOR ORGANIC COMPOUNDS IN STACKS' siehe das ganze Dokument ---	1,2,5,6, 9
A	ANALYTICAL CHEMISTRY Bd. 57, Nr. 6, Mai 1985, COLUMBUS US Seiten 1138 - 1144 M.P. LIGOCKI ET AL. 'ASSESSMENT OF ADSORPTION/SOLVENT EXTRACTION WITH POLYURETHANE FOAM AND ADSORPTION/THERMAL DESORPTION WITH TENAX-GC FOR THE COLLECTION AND ANALYSIS OF AMBIENT ORGANIC VAPORS' siehe das ganze Dokument ---	1
-/-		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. JUNI 1993		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 07.07.93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten BOSMA R.A.P.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 113 (P-089) 13. November 1981 & JP,A,56 108 954 (OSAKA GAS CO LTD) 28. August 1981 siehe Zusammenfassung ----	1-3,7-8
A	US,A,4 759 210 (WOHLTJEN) 26. Juli 1988 siehe Spalte 4, Zeile 51 - Spalte 11, Zeile 68; Abbildungen 1,2 ----	1-10
A	EP,A,0 164 591 (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH) 18. Dezember 1985 siehe Abbildung ----	1,5
A	DE,U,9 004 227 (SIEMENS AG) 26. Juli 1990 siehe das ganze Dokument -----	1,5

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

EP 9300434
SA 70479

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.

16/06/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4759210	26-07-88	Keine	
EP-A-0164591	18-12-85	DE-A- 3422062	19-12-85
		DE-A- 3520380	11-12-86
		JP-A- 61071823	12-04-86
		US-A- 4630464	23-12-86
DE-U-9004227	13-06-90	EP-A- 0451345	16-10-91