



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

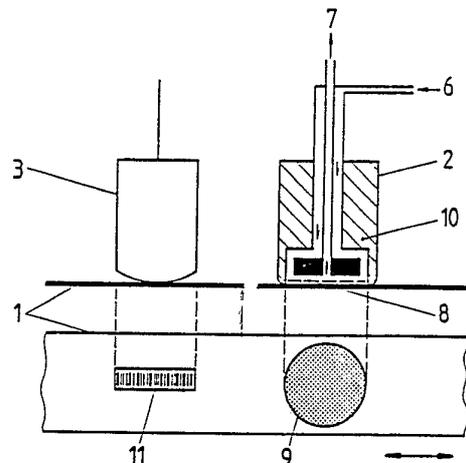
(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : G01N 1/22, 1/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/11641 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. November 1989 (30.11.89)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE89/00330</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Mai 1989 (24.05.89)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 38 18 210.6 28. Mai 1988 (28.05.88) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BRUKER-FRANZEN ANALYTIK GMBH [DE/DE]; Kattenturmer Heerstraße 122, D-2800 Bremen 61 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ODERNHEIMER, Bernhard [DE/DE]; Seestraße 33, D-3045 Bispingen (DE).</p> <p>(74) Anwalt: KOHLER-SCHWINDLING-SPÄTH; Hohentwielstraße 41, D-7000 Stuttgart (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), SU, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR NON-INTRUSIVELY, CONTINUOUSLY AND AUTOMATICALLY TAKING, STORING AND SUPPLYING ANALYSIS SAMPLES AND DATA FOR FUTURE EVALUATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR NICHT INTRUSIVEN KONTINUIERLICHEN UND AUTOMATISCHEN ANALYSENPROBENNAHME, ABSPEICHERUNG UND BEREITSTELLUNG DER PROBEN UND DATEN FÜR EINE EVENTUELLE AUSWERTUNG

(57) Abstract

A process and device are useful to take and store samples (9) and correlated data (11) in a continuous and automatic manner, and if necessary for later evaluating the samples and data in a simple manner. Sample and data storage bodies are used, as well as specially developed heads for storing samples and for recording data and specially developed heads for taking samples and for reading sample data. This allow chemical processes to be continuously monitored, during production processes as well as when undesirable and/or toxic liquid or gaseous chemical substances and/or compounds may otherwise be generated.



(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine hierfür geeignete Vorrichtung für eine kontinuierliche und automatische Probennahme, Abspeicherung von Proben (9) und korrelierenden Daten (11) und spätere bedarfsweise Auswertung der Proben und Daten auf eine einfache Art und Weise. Die Erfindung verwendet hierfür einen Speicherkörper für Proben und Daten, sowie entsprechend entwickelte Köpfe für das Speichern von Proben und Aufzeichnen der Daten und spezifisch entwickelte Köpfe für die Abnahme von Proben und das Lesen der Probendaten. Die Erfindung ermöglicht somit eine ständige Überwachung von chemischen Vorgängen, sowohl bei Produktionsprozessen, als auch bei der anderweitigen Entstehung von unerwünschten und/oder schädlichen flüssigen oder gasförmigen chemischen Stoffen und/oder Verbindungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Fasso	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BG	Bulgarien	IT	Italien	SD	Sudan
BJ	Benin	JP	Japan	SE	Schweden
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LJ	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Verfahren und Vorrichtung zur nicht intrusiven kontinuierlichen und automatischen Analysenprobennahme, Abspeicherung und Bereitstellung der Proben und Daten für eine eventuelle Auswertung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur nicht intrusiven kontinuierlichen und automatischen Analysenprobennahme mit stofflicher und datenmäßiger Abspeicherung der Analysenproben zur langfristigen Bereitstellung der Proben und Daten für eine eventuelle Auswertung nach später festlegbaren Kriterien.

Die Erfindung betrifft ganz allgemein das technische Gebiet der Probennahme und Probenspeicherung für die Analytik von Gasen und Flüssigkeiten sowie die Probeneingabe in ein Analysengerät. Anwendung kann die Erfindung u.a. darin finden, einen

chemischen Prozeß in einer Chemieranlage, einen Chemie-Störfall oder ein sonstiges umweltbelastendes Ereignis "retrospektiv" zu untersuchen, z.B. die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches hinsichtlich der Hauptkomponenten in Abhängigkeit von der Zeit, die Belastung der Luft in der Umgebung eines Chemikalienlagers oder das Flußwasser an Abwasser-Einleitungsstellen. Neben der Prozeßkontrolle und Umweltüberwachung ist die Verifikation der Nichtherstellung von chemischen Waffen ein potentiell wichtiges Anwendungsgebiet. Bei Verdacht auf Verstoß gegen ein entsprechendes Ächtungsabkommen eröffnet die Erfindung eine einfache Möglichkeit der retrospektiven Analyse von Proben, die relevanten Daten wie Tag/Uhrzeit der Probenspeicherung, Temperaturprofilen, Drücken und Durchflußmengen exakt zugeordnet werden können. Eine wirksame kontinuierliche Probennahme und Probenspeicherung zum Zwecke der Überwachung auf den vorgenannten Gebieten wird heute noch nicht praktiziert. In jüngster Zeit wurde durch spektakuläre Chemie-Unfälle der Mangel an einem einfachen, zuverlässigen Probennahme und -speichersystem deutlich.

Zwar werden heute viele Geräte und Apparate, die früher mehr zur Überwachung chemotechnischer Prozesse eingesetzt wurden, zur Kontrolle der Umwelt, der Lebensmittelreinhaltung und zur Überwachung von Schadstoff-Konzentrationen verwendet. Diese Analysengeräte arbeiten auch manchmal kontinuierlich, verwerten dann aber die Analysen sofort in einem on-line-Betrieb, d.h. sie speichern keine Analysenproben und korrelierenden Daten ab. In Ausnahmefällen werden flüssige oder gasförmige Proben als solche oder in angereicherter Form auf Sorbentien, wie Tenax oder XAD, gebracht und bis zur Analyse aufbewahrt. Hierzu befinden sich Probensammler und Autoinjektoren für die Gaschromatographie auf dem Markt, letztere zur automatisierten

Eingabe der sorbierten chemischen Komponenten in ein Analysengerät, z.B. in eine Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung.

Ein mehrfacher passiver Probensammler mit der Möglichkeit der schnellen Eingabe der Probe in den Eingangskopf eines Analysengerätes wurde als vorteilhafte Alternative zu Tenax- und XAD-Sorptionsröhrchen beschrieben (DE-OS 3 137 765 und U.S. Patent 4,541,268). Hier wird die Fähigkeit einer sorptiven Sammel-scheibe zur Probenanreicherung, Probenspeicherung und -desorption nach Transfer an den beheizten Eingangskopf eines Massenspektrometers oder anderen Analysengerätes genutzt. Als Sorbens kann z.B. eine Siliconmembran verwendet werden.

Des weiteren ist ein als "SILAB" bezeichnetes Automatisierungssystem für klinisch-chemische Laboratorien in der Siemens-Zeitschrift, Heft 5 vom Mai 1973 veröffentlicht worden. Das Anwendungsgebiet von SILAB betrifft die biologisch-chemische Analyse und Ergebnisauswertung dort, wo sogenannte Laborautomaten zum Einsatz kommen.

Analysenprobennahme und Auswertung stehen dabei in einem zeitlich eng verbundenen Zusammenhang. Jede Analyse wird ausgewertet und es ist geradezu die hierfür vorgegebene Aufgabenstellung, durch Mechanisierung und Rationalisierung, einschließlich des Einsatzes von Datenverarbeitung (auf dem Stand der Technik von 1973) die medizinische Diagnostik zu beschleunigen und bei der steigenden Anzahl von benötigten Untersuchungen diese Anforderungen zu bewältigen. Die zu untersuchenden biologischen Substanzen sind in aller Regel verderblich, d.h. chemisch-biologisch veränderlich und müssen daher in kurzen Zeitintervallen der Untersuchung zugeführt werden. Jede Probe ist nur beschränkt

haltbar, benötigt aber durch die geeigneten Untersuchungsgefäße (z.B. für Vollblut und Serum) einen relativ großen Raum- und Platzbedarf.

Das Automatisierungssystem SILAB kann nur nach einem vorher festgelegten und diskontinuierlichen Arbeitsablauf für gezielte Proben, in engem Zeitverbund bei vorgegebener Geräteausstattung sowie nach vorgegebenen Auswertungskriterien arbeiten. Die Vorteile liegen hier lediglich in der Rationalisierung und somit in der Leistungssteigerung der geforderten chemisch-klinischen Laborarbeiten.

Die bisher bekannten Techniken sind aufwendig hinsichtlich Platzbedarf, Herstell- und Betriebskosten, personalintensiv, der vollen Automation schwer zugänglich und stör anfällig. Die Zuordnung bestimmter, auf die jeweilige Probe bezogener, relevanter Daten, z.B. Tag, Uhrzeit, Temperaturen, Drücke, Durchflußraten, etc., ist mit einer arbeitsaufwendigen Protokollführung verbunden und damit fehleranfällig. Darüber hinaus ist die Zuordnung der Daten leicht manipulierbar. Die Probenanalytik ist meist ebenfalls zeitaufwendig und schwierig, wobei die gewünschten Informationen über die Probe aus einer Fülle unerwünschter Daten selektiert werden müssen, die entweder hinsichtlich der analytischen Fragestellung irrelevant oder sogar geheimhaltungsbedürftig sind.

Es ist heute noch kein einfaches automatisches Probennahmeverfahren bekannt, welches geeignet wäre, bei Bedarf eine (mehrere) chemische Komponente(n) in einem Gas- oder Flüssigkeitsgemisch nachträglich nachzuweisen, und zwar unter exakter Zuordnung relevanter Daten der Probennahme, wie Uhrzeit, Temperaturen, etc.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur nicht intrusiven kontinuierlichen und automatischen Analysenprobennahme und -abspeicherung zu schaffen, in denen neben der stofflichen Abspeicherung der Analysenproben auch eine gleichzeitige Erfassung und Aufzeichnung der dazugehörigen Daten in raumsparender Weise geschieht, damit die Proben und Daten bereitgehalten werden können, um später bei Bedarf auf eine einfache Weise einer Auswertung nach dann festlegbaren Kriterien zugeführt werden zu können. Die Lösung der Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß für das Verfahren durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 und des abhängigen Unteranspruchs 7, sowie für die hierzu gehörende Vorrichtung durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 2 und der abhängigen Unteransprüche 3 bis 6.

Das erfindungsgemäße Verfahren in Anspruch 1 ist gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- mit Hilfe einer Pumpe (7) wird ein Probenstrom (6) erzeugt,
- diesem Probenstrom (6) wird eine Probe entnommen und mittels eines Probenspeicherkopfes (2) bei einer geeigneten Restriktion (8) auf einen sorptionsfähigen Speicherkörper (1) gebracht,
- die Probe dringt durch Lösung und Diffusion in die Sorptions-schicht (12) des Speicherkörpers (1) und bildet dort einen Probenfleck (9) oder eine Probenspur (9),
- parallel zur Probenspeicherung werden auf dem Speicherkörper

- (1) in einer Datenspur (11) mittels eines Datenschreibkopfes (3) die korrelierenden Daten aufgezeichnet,
- zur Auswertung der Probe wird der Speicherkörper (1) mittels einer Kontaktmembran (13) oder eines Kontaktgewebes (13) in Kontakt zu einem Probenentnahmekopf (4) gebracht,
 - die Probe wird teilweise oder vollständig durch Temperatureinwirkung aus dem Probenfleck (9) der Sorptionsschicht (12) des Speicherkörpers (1) herausgelöst,
 - die Probe wird mittels eines Trägergasstromes (15) der Analysierung (14) zugeführt,
 - die korrelierenden Daten werden mittels eines Datenlesekopfes (5) aus der Datenspur (11) ausgelesen.

Gemäß Unteranspruch 7 kann dabei die Probenspeicherrate durch die Wandstärke und die Temperatur eines als Restriktion funktionsfähigen Silicongummis kontrolliert und stoffabhängig optimiert werden.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht entsprechend Anspruch 2 aus folgenden Komponenten:

- einer Einrichtung zur kontinuierlichen und automatischen Probennahme und Speicherung von Analysenproben und Aufzeichnung der korrelierenden Daten, bestehend aus einem sorptionsfähigen und entweder magnetisierbaren oder optisch beschriftbaren Speicherkörper (1), einem Probenspeicherkopf (2) und einem Datenschreibkopf (3),

- einer Einrichtung zur stofflichen und datenmäßigen Auswertung der Analysenproben, bestehend aus einem Speicherkörper (1) mit den Proben und Daten, einem Probenentnahmekopf (4) und einem Datenlesekopf (5).

Anspruch 3 schlägt für den Speicherkörper einen mehrschichtigen Aufbau vor, bestehend aus folgenden Schichten:

- einer Sorptionsschicht (12) zur Speicherung der Analysenproben,

- einer magnetisierbaren Schicht (20) oder einer optisch beschriftbaren Schicht zur Aufzeichnung der korrelierenden Daten,

- zweckmäßigerweise zusätzlich einer Schicht (21) als Diffusionssperre gegen benachbarte, gespeicherte Analysenproben.

In Anspruch 4 wird die Anordnung der Einrichtung zur kontinuierlichen und automatischen Probennahme und -speicherung, bestehend aus einem Probenspeicherkopf, einer Pumpe, einer Restriktion und einem Heizblock dargestellt.

Anspruch 5 zeigt die Bestandteile der Einrichtung zur stofflichen Auswertung der Analysenproben, bestehend aus einem Probenentnahmekopf, welcher wiederum aus einem Heizblock, einer Kontaktmembran oder einem Kontaktgewebe und einem nachgeordneten Analysengerät besteht.

Nach Anspruch 6 schließlich besteht die Restriktion aus Silicongummi.

Das Lösungsprinzip der Erfindung beruht unter anderem darauf, daß auf einem gemeinsamen Speicherkörper, der aus mehreren Schichten bestehen kann, sowohl die Analysenproben stofflich abgespeichert, wie auch die dazugehörigen Daten, z.B. magnetisch oder optisch festgehalten werden. Weiterhin gehören zu der Erfindung die Einrichtung zum Speichern der Proben und Aufzeichnen der Begleitdaten und die Einrichtung zur Auswertung der gespeicherten Proben und aufgezeichneten Daten.

Durch die vorliegende Erfindung wird die zuverlässige Speicherung von Proben in der zweckmäßigen Menge (je nach Dimensionierung und Kapazität des Probenspeicherbandes) und die automatische Zuordnung relevanter Daten (z.B. Tag/Uhrzeit der Probenspeicherung) und bei Bedarf die rasche Zuführung der Proben auf einfache Weise ermöglicht. Die Vorrichtung kann ähnlich einer Magnetbandkassette platzsparend und durch vollständige Kapselung schwer manipulierbar konstruiert werden. Die Kopplung von Datenträger und Probenträger gewährleistet ein rasches Aufsuchen einer bestimmten Probe und erübrigt jede Buchführung über probenbezogene Daten.

Die vorliegende Erfindung bietet die Möglichkeit der nicht intrusiven, d.h. der unaufdringlichen, nicht störend beeinflussenden, aber kontinuierlichen Probennahme mit jeweiliger Speicherung der Identifizierungsdaten. Eine spätere, zeit- und ortsunabhängige Auswertung der gespeicherten Proben und Daten wird durch den mobilen Einsatz und die Lagerung der Speicherkassetten ermöglicht. Eine große Zahl von Proben kann langfristig und geschützt gegen chemische Einwirkungen und gegen unberechtigte Auswertung (Datenschutz) aufbewahrt werden. Ein solches Verfahren und eine hierfür speziell geeignete Vorrich-

tung ermöglicht eine Überwachung von chemischer Fabrikation sowohl bei größeren, als auch bei kleineren Unternehmen.

Im Gegensatz zu dem bereits erwähnten Automatisierungssystem "SILAB" liegt der Anwendungsbereich der Erfindung auf dem allgemeinen Gebiet der (nicht biologischen) Chemie und dort vor allem in der Erzeugung von chemischen Substanzen und Produkten, insbesondere von chemischen Kampfstoffen. Weiterhin sollen auf geringem Raum eine Vielzahl von Proben, insbesondere diffusionsfähiger Substanzen (Flüssigkeiten und Gase) langfristig gespeichert und dafür gegen äußere Einwirkungen, d.h. gegen chemische Veränderungen, geschützt werden. Diese Analysenproben bewegen sich in der Regel im Spurenbereich, d.h. im Mikroprobenbereich. Das hierfür gefundene - nicht intrusive - Verfahren soll störende und behindernde Eingriffe in die Erzeugung von chemischen Produkten vermeiden, aber dennoch kontinuierlich, nach vorgegebenen Zeitintervallen, Proben entnehmen und diese sowohl körperlich speichern, als auch datenmäßig identifizieren können.

In einer speziellen Einrichtung zur kontinuierlichen Probennahme und zur Speicherung von Analysenproben und deren korrelierenden Daten gemäß den Ansprüchen 2 bis 6, bestehend im wesentlichen aus einem Speicherkörper in einer Speicherkassette, kann eine Vielzahl von Proben und Informationen auf relativ begrenztem Raum untergebracht werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der hierfür entwickelten spezifischen Vorrichtung kann nach vorgegebenen Zeitintervallen für eine kontinuierliche Probennahme, eine eventuell später notwendig gewordene, vom Zeitpunkt und von einer Geräteausstattung unabhängige Analyse nach jederzeit festlegbaren Kri-

terien durchgeführt werden. Dieses System ermöglicht, aber bedingt nicht zwingend eine Auswertung der Analysenproben.

Eine nachträgliche exakte Inspektion eines Vorganges oder Ereignisses, bei der der Nachweis einer Chemikalie oder eines Schadstoffes eine Rolle spielt, d. h. der spätere jederzeitige Nachweis einer illegalen oder unbeabsichtigten Erzeugung gefährlicher und/oder verbotener Substanzen kann durch die Erfindung realisiert werden.

So erlaubt die Erfindung eine beweiskräftige Dokumentation über den Ablauf von chemischen Prozessen bzw. die Anwesenheit bestimmter chemischer Substanzen zu bestimmten Zeiten innerhalb eines Produktionsprozesses, aber auch in Abluft und Abwasser entsprechender Betriebe, im Abwasser von Mülldeponien etc. Diese Erfindung ist insbesondere in der Lage, die Herstellung von chemischen Kampfstoffen im Rahmen von rationalen und internationalen Abkommen kontrollieren oder zumindest nachweisen zu können.

Die Erfindung könnte z. B. für die Vor-Ort-Inspektion im Rahmen der Verifikation eines C-Waffen-Verbotsabkommens von Bedeutung sein. Diskussionen über die Möglichkeiten der Verifikation der Nichtherstellung chemischer Waffen machten deutlich, daß auf diesem Gebiet ein besonderer Mangel besteht. Als problematisch gilt vor allem die Überwachung vor Ort in Industrieanlagen, wobei industrielle Geheimnisse geschützt bleiben müssen, jedoch die für die Überwachung benötigten Daten dennoch in ausreichender Menge und Qualität verfügbar gemacht werden. Ferner kann die Erfindung eingesetzt werden bei der kontrollierten Vernichtung vorhandener C-Waffen-Bestände, bei der kontrollierten Herstellung von chemischen Kampfstoffen in erlaubter

geringer Menge zu Forschungszwecken, oder auch bei der Verifikation des völkerrechtswidrigen Kampfstoffeinsatzes in militärischen Konflikten.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 a einen Querschnitt durch die Einrichtung zur Probenahme, Probenspeicherung und Datenaufzeichnung und eine Aufsicht auf den Speicherkörper

Fig. 1 b einen Querschnitt durch die Einrichtung zur stofflichen und datenmäßigen Auswertung der Analysenproben und eine Aufsicht auf den Speicherkörper

Fig. 2 a verschiedene Versionen der Anordnung von
bis Probenspeicherungen und Datenaufzeichnungen
Fig. 2 d auf dem Speicherkörper

Fig. 3 einen Querschnitt durch eine geschlossene Speicherkassette mit einer Einrichtung zur Probennahme, Probenspeicherung; Datenaufzeichnung und einem auf Spulenwickelbaren Band als Speicherkörper

Fig. 4 den beispielhaften 3-Schichtenaufbau des Speicherkörpers im Schnitt

Das erfindungsgemäße Speichern von Proben und korrelierenden Daten ist in Fig. 1 a dargestellt. Ein Speicherkörper 1, hier als Speicherband dargestellt, für Proben und Daten befindet sich während des Speichervorganges in Kontakt mit dem Probenspeicherkopf 2 und dem Datenschreibkopf 3.

Fig. 1 b zeigt den Abruf der Proben und Daten, wobei sich das Speicherband 1 in Kontakt mit dem Probennahmekopf 4 eines Analysengerätes 14 und dem Datenlesekopf 5 befindet.

Die Probenspeicherung erfolgt in der Weise, daß ein Probenstrom 6 als Flüssigkeit oder Gas mittels einer nicht dargestellten Pumpe 7 über eine geeignete Restriktion 8 bei geeigneter Wandstärke und Temperatur mit der sorptionsfähigen Beschichtung 12 des Speicherbandes 1 in Berührung gebracht wird. Dabei gelangen die Komponenten aus dem Probenstrom 6 per Lösung und Diffusion in die Sorptionsschicht 12 und bilden an der Stelle, die dem Probenstrom 6 ausgesetzt war, einen Probenfleck 9 oder eine Probenspur 9. Die darin vorhandene Substanzmenge kann u.a. durch die Art der Restriktion 8, die Temperatur des Heizblockes 10, die Sorptionskapazität des Speicherbandes, die Zeitdauer der Einwirkung des Probenstroms 6 und die dem Probenstrom ausgesetzte Fläche des Speicherbandes variiert werden. Eine Siliciummembran bestimmter Dicke (meist unter 200 µm), die über das unterschiedliche Löslichkeits- und Diffusionsverhalten insbesondere organischer Schadstoffe zu selektiver Permeation befähigt ist, stellt eine besonders vorteilhafte Restriktion dar. Ihre Schichtdicke/Wandstärke hat ebenfalls Einfluß auf die Probenspeicherrate bzw. die gespeicherte Substanzmenge. Eine sehr wirksame Restriktion ist u.a. dann erforderlich, wenn dem Probenstrom 6 mit einer Durchflußrate von beispielsweise einigen g/min, entnommen aus einem chemischen Reaktionsgemisch, repräsentative Proben in Raten von nur einigen hundert ng/h gespeichert werden sollen.

Die Restriktion kann hingegen gänzlich entfallen, wenn der Probenstrom 6 z.B. aus Wasser besteht, etwa wenn Trinkwasser,

Abwasser oder Flußwasser auf Spuren gelöster organischer Schadstoffe überwacht werden soll. In diesem Fall wird die Sorptions-schicht 12 des Speicherbandes dem wäßrigen Probenstrom direkt ausgesetzt.

Die Datenspeicherung erfolgt bei der dargestellten Ausführungsform in der von Magnetbandspeichergeräten her bekannten Weise und liefert eine Datenspur 11 in einer magnetisierbaren Schicht 20 des Speicherbandes 1. Bei anderen Ausführungsformen kann die Datenspeicherung auch optisch auf einer entsprechenden Schicht z.B. durch Drucker, Schreiber oder mit Hilfe eines Laserstrahles erfolgen.

Die Auswertung des Speicherbandes 1, d.h. der Abruf der Proben und Daten, erfolgt erfindungsgemäß in Umkehrung des Speichervorganges dadurch, daß die probenspeichernde Sorptionsschicht 12 in Kontakt mit der Kontaktmembran 13 oder dem Kontaktgewebe 13 des beheizten Probennahmekopfes 4 eines Analysengerätes 14 gebracht wird, und zwar mit dem Teilstück des Speicherbandes 1, das die Probe trägt, die bestimmten ebenfalls gespeicherten Daten (Uhrzeit/Tag, Temperatur) zugeordnet ist. Bei diesem Kontakt wird die Probe thermisch aus dem Speicherband 1 desorbiert und mittels des Trägergasstromes 15 gasförmig dem nicht dargestellten Analysengerät 14, vorzugsweise einem Gaschromatographen (GC), einem Massenspektrometer (MS) oder einer mobilen GC/MS-Kombination, ähnlich dem Spürsystem MM 1 (Firma Bruker-Franzen Analytik), zur Identifikation und Quantifikation zugeführt.

Die den Proben zugeordneten Daten werden in üblicher Weise mit einem Datenlesekopf 5 von der Datenspur 11 gelesen und ausgegeben.

Wie in Fig. 2 a - d veranschaulicht, kann die Probenspeicherung kontinuierlich (oder auch diskontinuierlich) erfolgen und auf verschiedene Weise mit der Datenspeicherung korreliert werden.

Fig. 2 a zeigt die schematische Anordnung von Probenfleck 9 und Datenspur 11 in abwechselnd belegten Segmenten auf demselben Speicherband 1, wobei der Speichervorgang nur schubweise in Intervallen, also diskontinuierlich, erfolgt. Fig. 2 b zeigt ein Speicherband mit Probenfleck 9 und Datenspur 11 in einer Anordnung nebeneinander.

Fig. 2 c zeigt getrennte Speicherbänder für die Probenspeicherung und die Datenspeicherung, was die räumliche Trennung des Probenspeicherkopfes 2 und des Datenschreibkopfes 3 während des Speichervorganges und die Verwendung bekannter Geräte, wie z.B. Magnetspeichergeräte, Strichcode-Drucker etc., ermöglicht. Die Synchronisation der Bandtransportmechaniken der Proben- und Datenspeicherung ist durch elektrische Steuerung gewährleistet.

Fig. 2 d zeigt ein Speicherband, auf dem Proben und Daten auf demselben Band kontinuierlich übereinander gespeichert sind. Bei dieser Ausführungsform eignet sich besonders die Verwendung der in Fig. 4 dargestellten magnetisierbaren Schicht 20.

Grundsätzlich kann auch eine Speicherplatte zur Speicherung von Proben und zugehörigen Daten verwendet werden. Technisch einfacher realisierbar und von der Kapazität her überlegen ist jedoch ein Speicherband.

Fig. 3 zeigt schematisch den Speichervorgang, unter Zuhilfenahme einer geschlossenen Speicherkassette 16, angekoppelt an den Probenspeicherkopf 2 und den Datenschreibkopf 3, für die eine der Speicherarten gemäß Fig. 2 a, 2 b oder 2 d gewählt wird.

Eine nicht dargestellte Antriebsmechanik bewegt das Speicherband 1, das von der Vorratsspule 17 abgewickelt wird, in kontrollierter Weise am Datenschreibkopf 3 und Probenschreibkopf 2 mit Thermostatblock 22 vorbei zur Speicherspule 18, auf der das Speicherband 1 aufgewickelt wird. Die Speicherspule 18 befindet sich in der Kammer 19, die zweckmäßig auf tiefer Temperatur gehalten wird, um Verdampfungs- und Zersetzungsverluste bei den Proben während eines Langzeit-Speicherbetriebes gering zu halten.

Fig. 4 zeigt den geschnittenen Speicherkörper 1, hier als Speicherband 1 dargestellt. Das Speicherband 1 besteht hier aus 3 Schichten: der Sorptionsschicht 12 für die Probenspeicherung, der magnetisierbaren Schicht 20 für die Datenspeicherung, sowie einer Metallbeschichtung 21, zweckmäßig Aluminiumfolie. Letztere verhindert als Diffusionssperre die unerwünschte Verschleppung gespeicherter Proben in benachbarte Windungen auf der Speicherspule 18.

Statt der wiederverwendbaren magnetisierbaren Schicht 20 kann für die Abspeicherung der korrelierenden Daten bei Ausführungsformen der Erfindung auch eine nicht dargestellte flexible Kunststoffschicht eingesetzt werden, welche mit Farbstoffen und/oder Polymeren beschichtet ist und wo optisch mit Hilfe eines Laserstrahles die Daten auf das Band geschrieben werden. Bei anderen Ausführungsformen kann zum Schreiben der Daten auch ein Drucker, Schreiber etc. verwendet werden. Besonders

geeignet ist dabei die Verwendung eines Strichcode-Musters. Da eine solche Kunststoffschicht (Folie) nur einmal beschrieben werden kann, ist die Sicherheit der Daten gegen eine unerwünschte Vernichtung oder Verfälschung noch größer. Um die Daten auf der Datenspur 11 auch bei Verwendung einer magnetisierbaren Schicht 20 angemessen zu schützen, ist bei Ausführungsformen der Erfindung der Mantel der Speicherbandkassette 16 als magnetische Abschirmung ausgebildet. Als Mantelmaterial kann z.B. ein- oder mehrlagiges Weicheisen und μ -Metall etc. verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur nicht intrusiven kontinuierlichen und automatischen Analysenprobennahme mit stofflicher und datenmäßiger Abspeicherung der Analysenproben zur langfristigen Bereitstellung der Proben und Daten für eine eventuelle Auswertung nach später festlegbaren Kriterien, dadurch gekennzeichnet, daß
 - mit Hilfe einer Pumpe (7) ein Probenstrom (6) erzeugt wird,
 - mit diesem Probenstrom (6) eine Probe entnommen und mittels eines Probenspeicherkopfes (2) bei einer geeigneten Restriktion (8) auf einen sorptionsfähigen Speicherkörper (1) gebracht wird,
 - die Probe durch Lösung und Diffusion bei geeigneter Temperatur in die Sorptionsschicht (12) des Speicherkörpers (1) eindringt und dort einen Probenfleck (9) oder eine Probenspur (9) bildet,
 - parallel zur Probenspeicherung auf dem Speicherkörper (1) in einer Datenspur (11) mittels eines Datenschreibkopfes (3) die korrelierenden Daten aufgezeichnet werden,

- 18 -

- zur Auswertung der Probe der Speicherkörper (1) mittels einer Kontaktmembran (13) oder eines Kontaktgewebes (13) in Kontakt zu einem Probenentnahmekopf (4) gebracht wird,
 - die Probe teilweise oder vollständig durch Temperatureinwirkung aus dem Probenfleck (9) der Sorptionsschicht (12) des Speicherkörpers (1) herausgelöst wird,
 - die Probe mittels eines Trägergasstromes (15) der Analysierung (14) zugeführt wird,
 - die korrelierenden Daten mittels eines Datenlesekopfes (5) aus der Datenspur (11) ausgelesen werden.
2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch
- eine Einrichtung zur kontinuierlichen und automatischen Probennahme und Speicherung von Analysenproben und Aufzeichnung der korrelierenden Daten, bestehend aus einem sorptionsfähigen und entweder magnetisierbaren oder optisch beschriftbaren Speicherkörper (1), einem Probenspeicherkopf (2) und einem Datenschreibkopf (3),
 - eine Einrichtung zur stofflichen und datenmäßigen Auswertung der Analysenproben, bestehend aus einem Speicherkörper (1) mit den Proben und Daten, einem Probenentnahmekopf (4) und einem Datenlesekopf (5).
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Speicherkörper (1) aus mehreren Schichten besteht:

- 19 -

- einer Sorptionsschicht (12) zur Speicherung der Analysenproben,
 - einer magnetisierbaren Schicht (20) oder einer optisch beschriftbaren Schicht zur Aufzeichnung der korrelierenden Daten,
 - zweckmäßigerweise zusätzlich einer Schicht (21) als Diffusionssperre gegen benachbarte, gespeicherte Analysenproben.
4. Vorrichtung nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Einrichtung zur kontinuierlichen und automatischen Probennahme und Speicherung von Analysenproben verwendete Probenspeicherkopf (2) aus einer Pumpe (7), einer Restriktion (8) und einem Heizblock (10) besteht.
 5. Vorrichtung nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Einrichtung zur stofflichen Auswertung der Analysenproben verwendete Probenentnahmekopf (4) aus einem Heizblock (10), einer Kontaktmembran (13) oder einem Kontaktgewebe (13) und einem nachgeordneten Analysengerät (14) besteht.
 6. Vorrichtung nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Restriktion (8) aus Silicongummi besteht.
 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Probenspeicherrate durch die Wandstärke und Temperatur des als Restriktion fungierenden Silicongummis kontrolliert und stoffabhängig optimiert wird.

- 20 -

8. Vorrichtung nach den Ansprüchen 2 bis 6 oder zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Datenspur (11) Teil einer magnetisierbaren Schicht (20) ist.
9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 2 bis 6 oder zur Durchführung eines Verfahrens nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Datenspur (11) Teil einer optisch beschriftbaren Schicht ist, die insbesondere eine flexible Kunststoff-Folie sein kann, welche mit Farbstoffen und/oder Polymeren beschichtet ist.
10. Verfahren zum Betrieb einer Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Datenspur (11) mittels eines Druckers, Schreibers oder Laserstrahls beschriftet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschriftung der Datenspur (11) ein Strichcode-Muster verwendet wird.
12. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetisierbare Schicht (20) von einer Speicherbandkassette (16) ganz oder teilweise umgeben ist, deren Mantelmaterial so ausgebildet ist, daß es als magnetische Abschirmung wirkt.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Mantelmaterial der Speicherbandkassette (16) ein- oder mehrlagig ist und Weicheisen und/oder μ -Metall enthält.

Fig. 1a

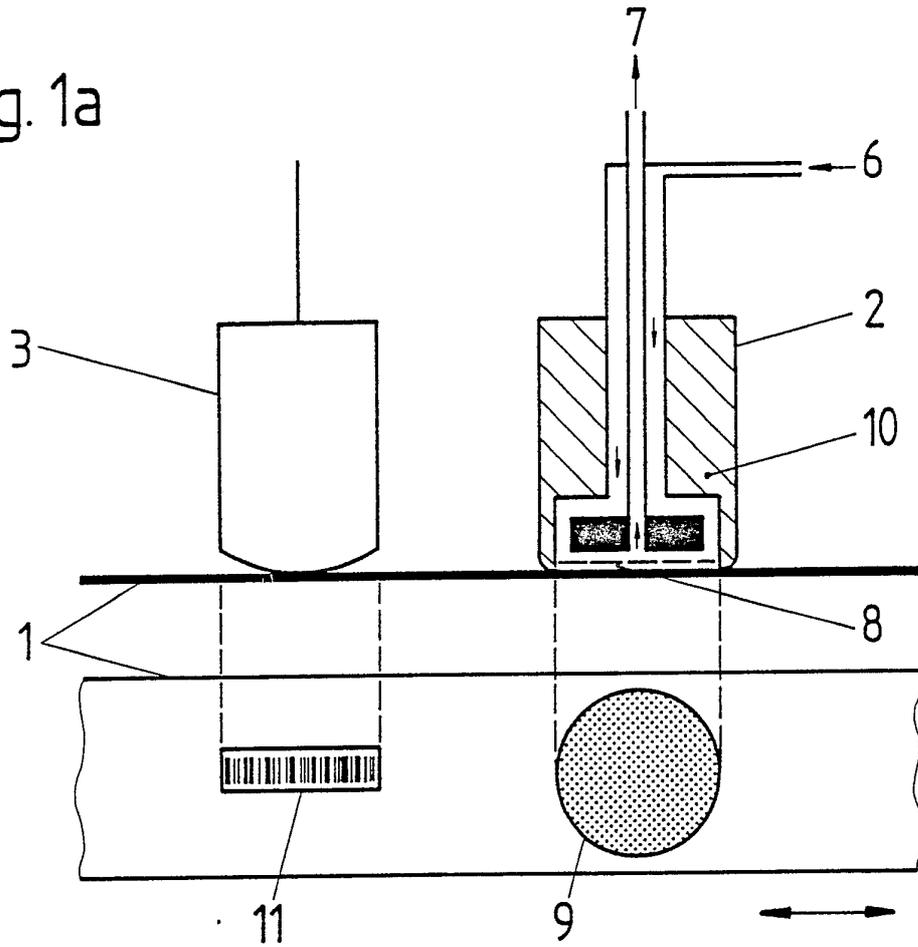


Fig. 1b

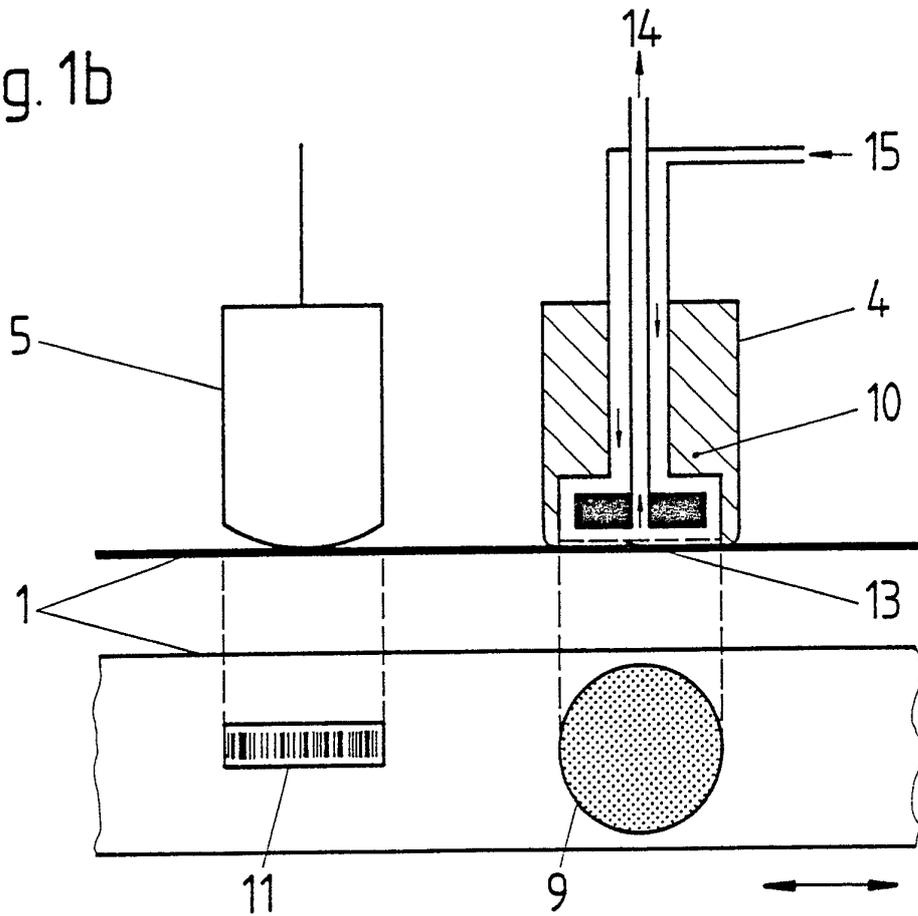


Fig. 2a

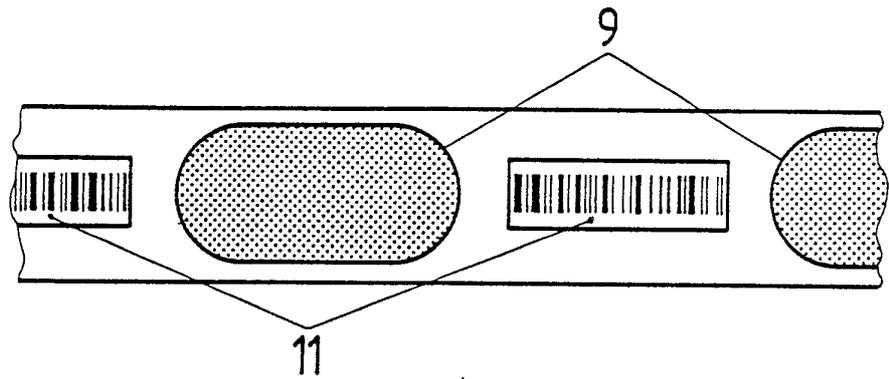


Fig. 2b

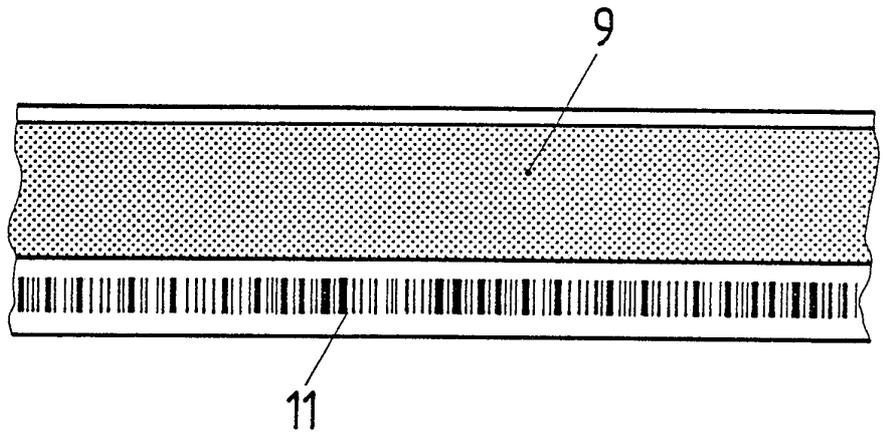


Fig. 2c

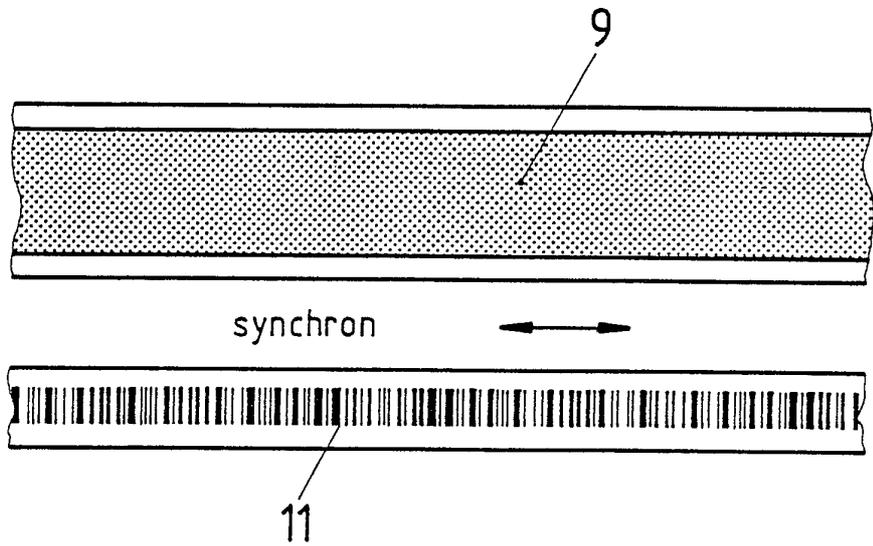


Fig. 2d

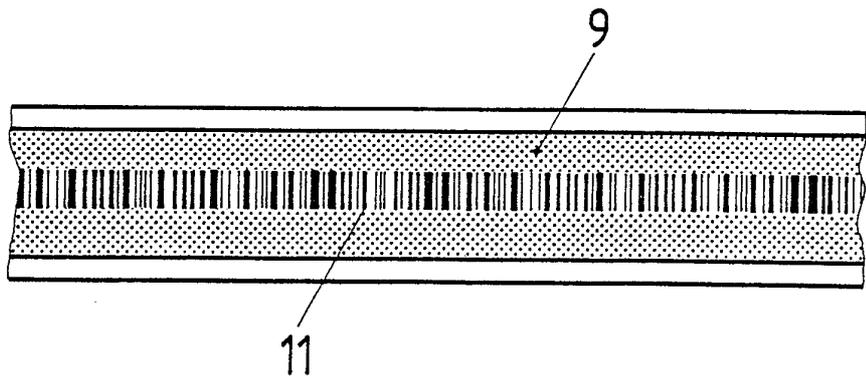


Fig. 3

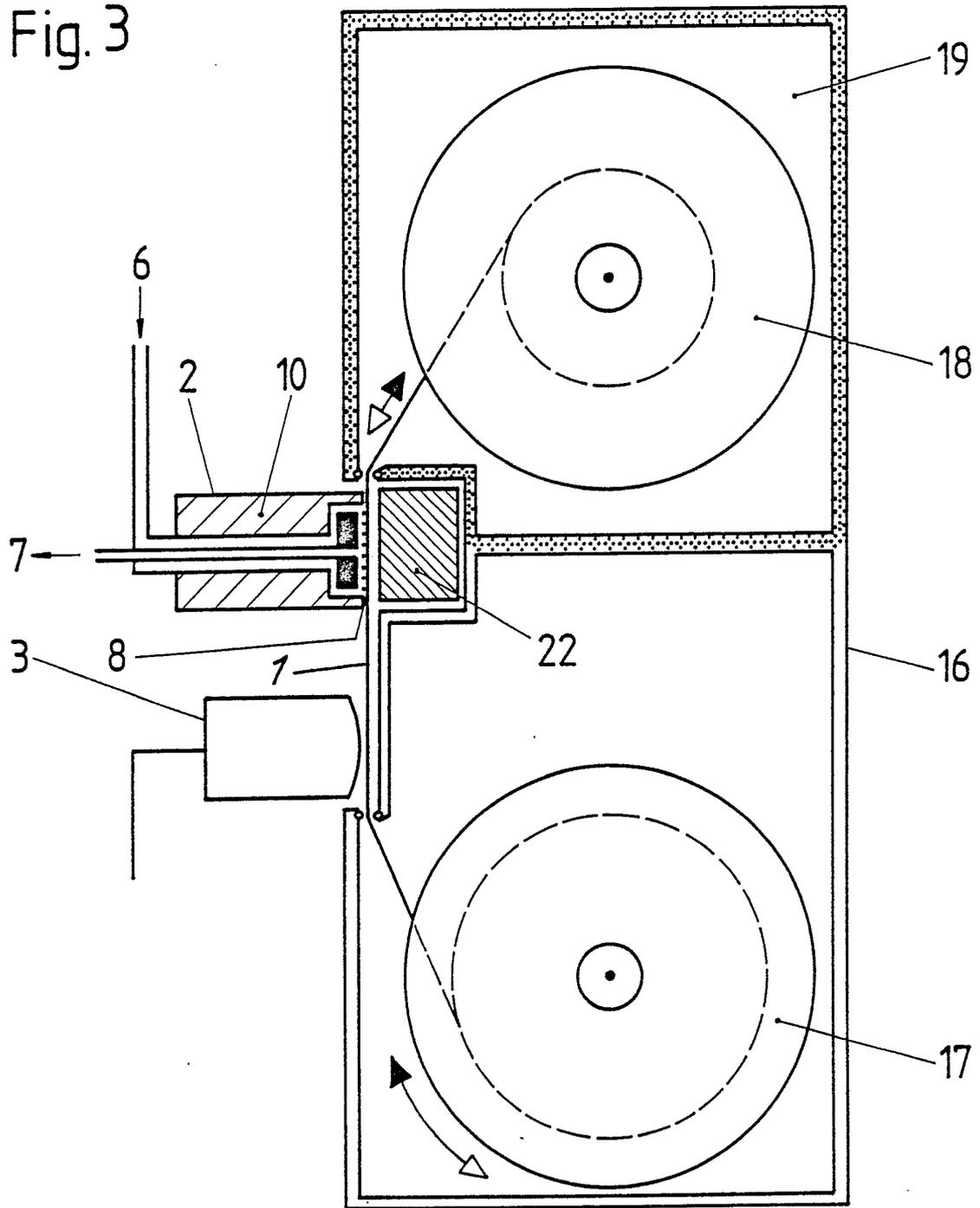
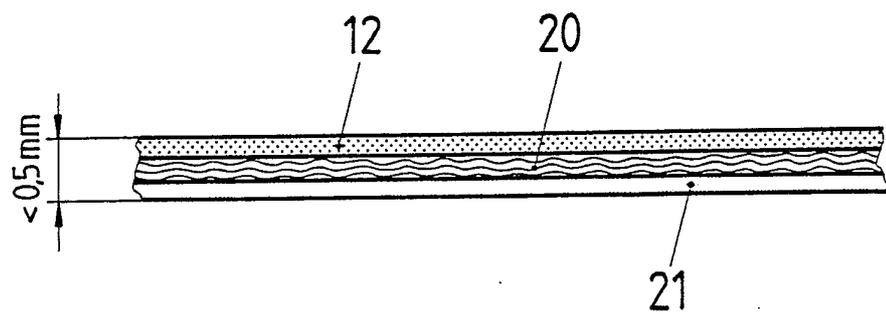


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 89/00330

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ G01N 1/22;G01N 1/10		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	G01N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	EP, A, 0055624 (G. W. BALL) 7 July 1982 see page 3, line 9 - page 5, line 15; page 6, lines 3-26; figures 1-3	1
A	--	2, 8, 12, 13
Y	US, A, 4541268 (B. ODERNHEIMER) 17 September 1985 see figure 1; column 3, lines 5-23; column 5, lines 9-39 (cited in the application)	1
A	--	2, 4-6
A	AU, A, 518473 (A. R. BARRINGER) 31 May 1979 see page 4, line 20 - page 5, line 6; page 7, line 22 - page 8, line 12; figures 3, 4	1
A	--	8-10
A	DE, A, 1900808 (TETRONICS RESEARCH AND DEVELOPMENT CO. LTD) 20 August 1970 see page 6, lines 3-12, 18-23; page 19, lines 1-6; page 25, line 17 - page 26, line 17; figure 2	
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
24 August 1989 (24.08.89)	22 September 1989 (22.09.89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

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

DE 8900330

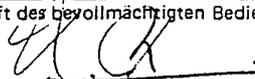
SA 28835

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 13/09/89. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0055624	07-07-82	US-A- 4451816	29-05-84
US-A- 4541268	17-09-85	DE-A, C 3137765	31-03-83
		WO-A- 8301110	31-03-83
		EP-A, B 0089356	28-09-83
AU-A- 518473	01-10-81	AU-A- 3090777	31-05-79
DE-A- 1900808	20-08-70	.None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 89/00330

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁵		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4 G 01 N 1/22, G 01 N 1/10		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	G 01 N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	EP, A, 0055624 (G.W. BALL) 7. Juli 1982, siehe Seite 3, Zeile 9 - Seite 5, Zeile 15; Seite 6, Zeilen 3-26; Figuren 1-3	1
A	--	2,8,12,13
Y	US, A, 4541268 (B. ODERNHEIMER) 17. September 1985, siehe Figur 1; Spalte 3, Zeilen 5-23; Spalte 5, Zeilen 9-39 in der Anmeldung erwähnt	1
A	--	2,4-6
A	AU, A, 518473 (A.R. BARRINGER) 31. Mai 1979, siehe Seite 4, Zeile 20 - Seite 5, Zeile 6; Seite 7, Zeile 22 - Seite 8, Zeile 12; Figuren 3,4	1
A	--	8-10
A	DE, A, 1900808 (TETRONICS RESEARCH AND ./.)	8-10
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 1989		22. 09. 89
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 L. ROSSI

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	<p>DEVELOPMENT CO. LTD) 20. August 1970, siehe Seite 6, Zeilen 3-12,18-23; Seite 19, Zeilen 1-6; Seite 25, Zeile 17 - Seite 26, Zeile 17; Figur 2</p> <p>-----</p>	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8900330
 SA 28835

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 13/09/89
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0055624	07-07-82	US-A- 4451816	29-05-84
US-A- 4541268	17-09-85	DE-A,C 3137765	31-03-83
		WO-A- 8301110	31-03-83
		EP-A,B 0089356	28-09-83
AU-A- 518473	01-10-81	AU-A- 3090777	31-05-79
DE-A- 1900808	20-08-70	Keine	

EPO FORM 10473

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