



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 547 374 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92119328.0**

51 Int. Cl.⁵: **H01J 61/28**

22 Anmeldetag: **12.11.92**

30 Priorität: **22.11.91 DE 4138425**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.06.93 Patentblatt 93/25

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: **Hartmann & Braun
Aktiengesellschaft
Gräfstrasse 97
W-6000 Frankfurt am Main 90(DE)**

72 Erfinder: **Rolski, Andrzej Marek
An der Landwehr 78
W-6239 Kriftel(DE)
Erfinder: Zöchbauer, Michael
Ebertstrasse 19
W-6370 Oberursel(DE)**

54 **Gasdicht abgeschlossene Gasentladungslampe.**

57 Die Erfindung betrifft eine gasdicht abgeschlossene Gasentladungslampe, die mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch bei Unterdruck gefüllt ist und in der beim Betrieb ein Entladungsstrom fließt. Derartige Gasentladungslampen werden insbesondere in Vorrichtungen zur Bestimmung der Konzentration von Gasen, die im ultravioletten Spektrum von 200 bis 300 nm absorbieren, wie z. B. Stickoxid, verwendet. Beim Betrieb der Gasentladungslampe wird der in dem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch enthaltene Sauerstoff aufgezehrt, der für die Emission von Stickoxidstrahlung erforderlich ist. Zur Verlängerung der Lebensdauer der Stickoxidstrahlung der Gasentladungslampe ist das Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch in der Gasentladungslampe mit Wasserdampf angereichert. Zusätzlich ist in der Gasentladungslampe ein mit Wasserdampf befeuchtetes Wasserdampf speicherndes Medium, wie Mangandioxid, angeordnet, das beim Absinken des Gasdruckes in der Gasentladungslampe Wasserdampf abgibt. Aus dem Wasserdampf wird beim Betrieb der Gasentladungslampe innerhalb der Entladungszone der für die Emission von Stickoxidstrahlung erforderliche Sauerstoff gewonnen. Eine weitere Verlängerung der Lebensdauer der Stickoxidstrahlung der Gasentladungslampe wird durch Freisetzen des gespeicherten Wasserdampfes durch Erwärmung des Wasserdampf speichernden Mediums erreicht. Vorrichtungen, die derartige Gasentladungslampen enthalten,

eignen sich insbesondere als Betriebsphotometer für Anwendungen im industriellen Bereich.

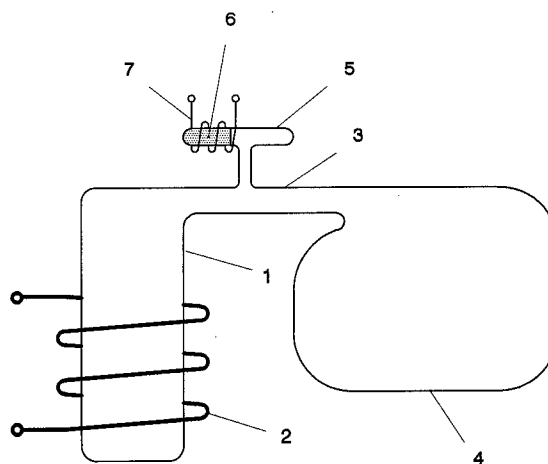


Fig. 1

EP 0 547 374 A1

Die Erfindung betrifft eine gasdicht abgeschlossene Gasentladungslampe, die mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch bei Unterdruck gefüllt ist und in der beim Betrieb ein Entladungsstrom fließt.

Derartige Gasentladungslampen werden insbesondere in Photometern zur Bestimmung der Konzentration von in einem Gasgemisch enthaltenen Gasen verwendet, die im ultravioletten Spektrum von 200 bis 600 nm absorbieren, wie z. B. Stickoxid oder Schwefeldioxid. Als Gasentladungslampen dienen dabei üblicherweise Hohlkathodenlampen.

Ein Photometer zur Bestimmung der Konzentration von Stickoxid ist aus der DE-PS 25 41 162 bekannt. Dieses Photometer enthält eine Gasentladungslampe in Form einer mit Luft bei Unterdruck gefüllten Hohlkathodenlampe, die mit einem geringen Entladungsstrom betrieben ist, sowie einen Strahlungsdetektor zum Empfang der von der Hohlkathodenlampe emittierten Stickoxidresonanzstrahlung nach Durchgang durch das Gasgemisch. Die Hohlkathodenlampe ist vakuumdicht abgeschlossen, der Druck in der Hohlkathodenlampe beträgt 1 bis 5 mbar. Bei einer derartigen Hohlkathodenlampe ist die Lebensdauer der Stickoxidstrahlung wegen des beim Betrieb der Hohlkathodenlampe aufgezehrten Sauerstoffs aus dem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch so gering, daß eine derartige Hohlkathodenlampe ohne zusätzliche Maßnahmen zwar für Laboranwendungen, jedoch nicht für Anwendungen im industriellen Bereich geeignet ist. Eine Erhöhung des Drucks in der Hohlkathodenlampe erhöht zwar die Lebensdauer der Stickoxidstrahlung, verringert jedoch gleichzeitig die Intensität dieser Strahlung.

Ein weiteres Photometer mit einer Gasentladungslampe in Form einer Hohlkathodenlampe ist aus der DE-PS 25 46 565 bekannt. Dieses Photometer ist in erster Linie für die Bestimmung von Schwefeldioxid in einem Gasgemisch ausgebildet. Gemäß einer Ausgestaltung des Photometers ist es auch für die zusätzliche Bestimmung von Stickoxid in einem Gasgemisch vorgesehen. Die Hohlkathodenlampe ist mit einem getrockneten Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch gefüllt und wird nach ihrer Füllung durch Abschmelzen vakuumdicht abgeschlossen. Auch für dieses Photometer gilt, daß die Lebensdauer der für die Bestimmung der Konzentration von Stickoxid erforderlichen Stickoxidstrahlung der Hohlkathodenlampe wegen des beim Betrieb der Hohlkathodenlampe aus dem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch aufgezehrten Sauerstoffs so gering ist, daß eine derartige Hohlkathodenlampe ohne zusätzliche Maßnahmen zwar für Laboranwendungen, jedoch nicht für Anwendungen im industriellen Bereich geeignet ist.

Nachdem man erkannt hatte, daß die geringe Lebensdauer der Stickoxidstrahlung einer Hohlkathodenlampe, wie sie aus den obengenannten Druckschriften bekannt ist, für Anwendungen im industriellen Bereich zur Bestimmung der Konzentration von Gasen, die im ultravioletten Spektrum von 200 bis 300 nm absorbieren, auf die Aufzehrung des Sauerstoffs aus dem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch zurückzuführen ist, hat man versucht, den aufgezehrten Sauerstoff durch von einem Sauerstoff speichernden oder Sauerstoff spendenden Medium abgegebenen Sauerstoff zu ersetzen. Dabei wurde u. a. von der Überlegung ausgegangen, daß Metalldioxide, wie Mangandioxid, bei Unterdruck oder bei einer Erhöhung der Temperatur unter Sauerstoffabgabe zerfallen.

Eine derartige Hohlkathodenlampe ist aus der DE-OS 29 25 410 bekannt. Die Hohlkathodenlampe ist mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch bei Unterdruck gefüllt und gasdicht abgeschlossen. Durch Einbringen eines Quantums Metalldioxid in die Hohlkathodenlampe soll der Einfluß der Gasauzehrung verringert werden. Es hat sich aber gezeigt, daß die Sauerstoffabgabe des Metalldioxids bei den beim Betrieb der Hohlkathodenlampe herrschenden Temperaturen zu gering ist, um den aufgezehrten Sauerstoff zu ersetzen. Auch der aufgrund des in der Hohlkathodenlampe herrschenden Unterdruckes von dem Metalldioxid abgegebene Sauerstoff ist zu gering, um den aufgezehrten Sauerstoff zu ersetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Gasentladungslampe der eingangs genannten Art so zu verbessern, daß die Lebensdauer der für die Bestimmung der Konzentration von Gasen, die im ultravioletten Spektrum von 200 bis 300 nm absorbieren, ausgenutzten Stickoxidstrahlung verlängert wird.

Diese Aufgabe ist bei einer gattungsgemäßen Gasentladungslampe durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmale gelöst. Der zur Verlängerung der Lebensdauer der Stickoxidstrahlung dienende zusätzliche Sauerstoff ist in Form von Wasserdampf in der Gasentladungslampe gespeichert. Der zusätzliche Sauerstoff wird erst beim Betrieb der Gasentladungslampe innerhalb der Entladungszone aus dem dem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch zugesetzten Wasserdampf gewonnen. Der Erfindung liegt dabei die Erkenntnis zugrunde, in der Gasentladungslampe anstelle von Sauerstoff Wasserdampf zu speichern und erst bei Bedarf den benötigten Sauerstoff aus dem Wasserdampf zu gewinnen. Die Speicherung von Wasserdampf hat gegenüber der direkten Speicherung von Sauerstoff den Vorteil, daß auch bei dem geringen Druck in der Gasentladungslampe, der in der Größenordnung von 10 mbar liegt, so viel Wasserdampf gespeichert werden kann, daß

das Photometer ein Jahr lang zur Bestimmung der Konzentration von Stickoxid betrieben werden kann, ohne daß die Gasentladungslampe ausgetauscht werden muß.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Gasentladungslampe nach Anspruch 1 sind in den Ansprüchen 2 bis 7 gekennzeichnet. Der gegenüber dem Stand der Technik (1 bis 5 mbar) erhöhte Druck in der Gasentladungslampe auf 5 bis 20 mbar führt bei nur geringfügig verringerter Intensität der emittierten Strahlung zu einer weiteren Verlängerung der Lebensdauer der Stickoxidstrahlung. In vorteilhafter Weise ist das Wasserdampf speichernde Medium in einem mit der Gasentladungslampe verbundenen Vorratsgefäß enthalten. Durch Erwärmung des in dem Vorratsgefäß enthaltenen Wasserdampf speichernden Mediums wird dem Inneren der Gasentladungslampe bei Bedarf Wasserdampf zugeführt. Die Verwendung von Mangandioxid als Wasserdampf speicherndes Medium hat sich als besonders gut geeignet erwiesen, da es chemisch passiv sowie druck- und temperaturstabil ist und eine große Speicherkapazität für Wasserdampf besitzt. Der gespeicherte Wasserdampf läßt sich durch dosierte Beheizung definiert freisetzen. In vorteilhafter Weise ist die Gasentladungslampe eine elektrodenlose Gasentladungslampe mit Hochfrequenzanregung oder eine Hohlkathodenlampe.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher beschrieben. Es zeigen

Figur 1 eine mit Hochfrequenz angeregte Gasentladungslampe gemäß der Erfindung und

Figur 2 eine als Hohlkathodenlampe ausgestaltete Gasentladungslampe gemäß der Erfindung.

Gleiche Teile sind mit denselben Bezugszeichen versehen.

Die Figur 1 zeigt eine mit Hochfrequenz angeregte Gasentladungslampe, die aus Glas hergestellt ist. Der Lampenkolben 1 ist von einer aus Kupfer bestehenden Spule 2 umgeben. In der Spule 2 fließt ein zur Anregung der Plasmabildung in der Gasentladungslampe dienender Wechselstrom. Die Frequenz des Wechselstromes liegt in der Größenordnung von 100 MHz. Der Lampenkolben 1 ist über ein Verbindungsrohr 3 mit einem Reservoir 4 verbunden. An das Verbindungsrohr 3 ist ein kleiner Kolben 5 angeschlossen, der als Wasserdampfspeicher dienendes Mangandioxid 6 enthält. Die Mangandioxidfüllung kann bei Bedarf mit Glaswatte in dem Kolben 5 fixiert werden. Um den Kolben 5 ist eine nur schematisch dargestellte elektrische Heizwicklung 7 angeordnet, die bei Bedarf zur Erwärmung des Mangandioxids 6 dient.

Die Gasentladungslampe ist mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch gefüllt, das mit Was-

serdampf angereichert ist. Die Anreicherung des Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches mit Wasserdampf erfolgt in bekannter Weise. Dies kann z. B. beim Durchleiten des Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches durch ein mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß erfolgen, in dem der gewünschte Wasserdampfpartialdruck über die Temperatur des Wassers eingestellt wird. Das auf diese Weise hergestellte Füllgemisch, das aus dem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch mit Wasserdampfanteilen besteht, wird durch die Gasentladungslampe hindurchgeleitet. Soweit das Mangandioxid nicht bereits vorab befeuchtet worden ist, erfolgt dabei auch die Befeuchtung des als Wasserdampf speicherndes Medium dienenden Mangandioxids. Nach dem Einstellen des für den Betrieb der Hohlkathodenlampe erforderlichen Unterdrucks von vorzugsweise 5 bis 20 mbar wird die Gasentladungslampe durch Abschmelzen gasdicht abgeschlossen.

Sinkt während des Betriebes der Gasentladungslampe durch Gasverbrauch der Druck in der Gasentladungslampe, so wird vom Mangandioxid Wasserdampf abgegeben. Zusätzlich kann Wasserdampf auch durch Erwärmung des Mangandioxids freigesetzt werden. Dabei ist Art und Dauer der Erwärmung so gewählt, daß im wesentlichen nur der verbrauchte Sauerstoff ergänzt wird, so daß der Sauerstoffpartialdruck in der Gasentladungslampe langfristig annähernd konstant bleibt. Damit ergibt sich eine wesentliche Verlängerung der Lebensdauer der von der Gasentladungslampe emittierten Stickoxidstrahlung, die zur Bestimmung der Konzentration von Gasen im ultravioletten Spektrum von 200 bis 300 nm dient. Ein mit einer derartigen Gasentladungslampe ausgerüstetes Photometer kann ein Jahr lang zur Bestimmung der Konzentration von Stickoxid betrieben werden, ohne daß die Gasentladungslampe ausgewechselt zu werden braucht.

Die Figur 2 zeigt eine als Hohlkathodenlampe ausgestaltete Gasentladungslampe, die aus Glas hergestellt ist. In dem Lampenkolben 1 befinden sich eine Kathode 8 und eine Anode 9. Der weitere Aufbau der Hohlkathodenlampe entspricht demjenigen der in der Figur 1 dargestellten Gasentladungslampe. Auch in diesem Ausführungsbeispiel wird bei Druckabfall in der Hohlkathodenlampe von dem Mangandioxid Wasserdampf abgegeben, wobei der verbrauchte Sauerstoff innerhalb der Entladungszone aus dem Wasserdampf gewonnen wird.

Patentansprüche

1. Gasdicht abgeschlossene Gasentladungslampe, die mit einem Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch bei Unterdruck gefüllt ist und in der beim Betrieb ein Entladungsstrom fließt, dadurch gekennzeichnet,

- daß das Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch in der Gasentladungslampe mit Wasserdampf angereichert ist,
 - daß ein mit Wasserdampf befeuchtetes Wasserdampf speicherndes Medium in der Gasentladungslampe angeordnet ist und
 - daß das Wasserdampf speichernde Medium beim Absinken des Gasdruckes Wasserdampf abgibt.
- 5
10
2. Gasentladungslampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der Gasentladungslampe 5 bis 20 mbar beträgt.
- 15
3. Gasentladungslampe nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserdampf speichernde Medium in einem mit der Gasentladungslampe verbundenen Vorratsgefäß enthalten ist.
- 20
4. Gasentladungslampe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Erwärmung des in dem Vorratsgefäß enthaltenen Wasserdampf speichernden Mediums erfolgt.
- 25
5. Gasentladungslampe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Wasserdampf speicherndes Medium Mangandioxid dient.
- 30
6. Gasentladungslampe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladungslampe eine elektrodenlose Gasentladungslampe mit Hochfrequenzanregung ist.
- 35
7. Gasentladungslampe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasentladungslampe eine Hohlkathodenlampe ist.
- 40

45

50

55

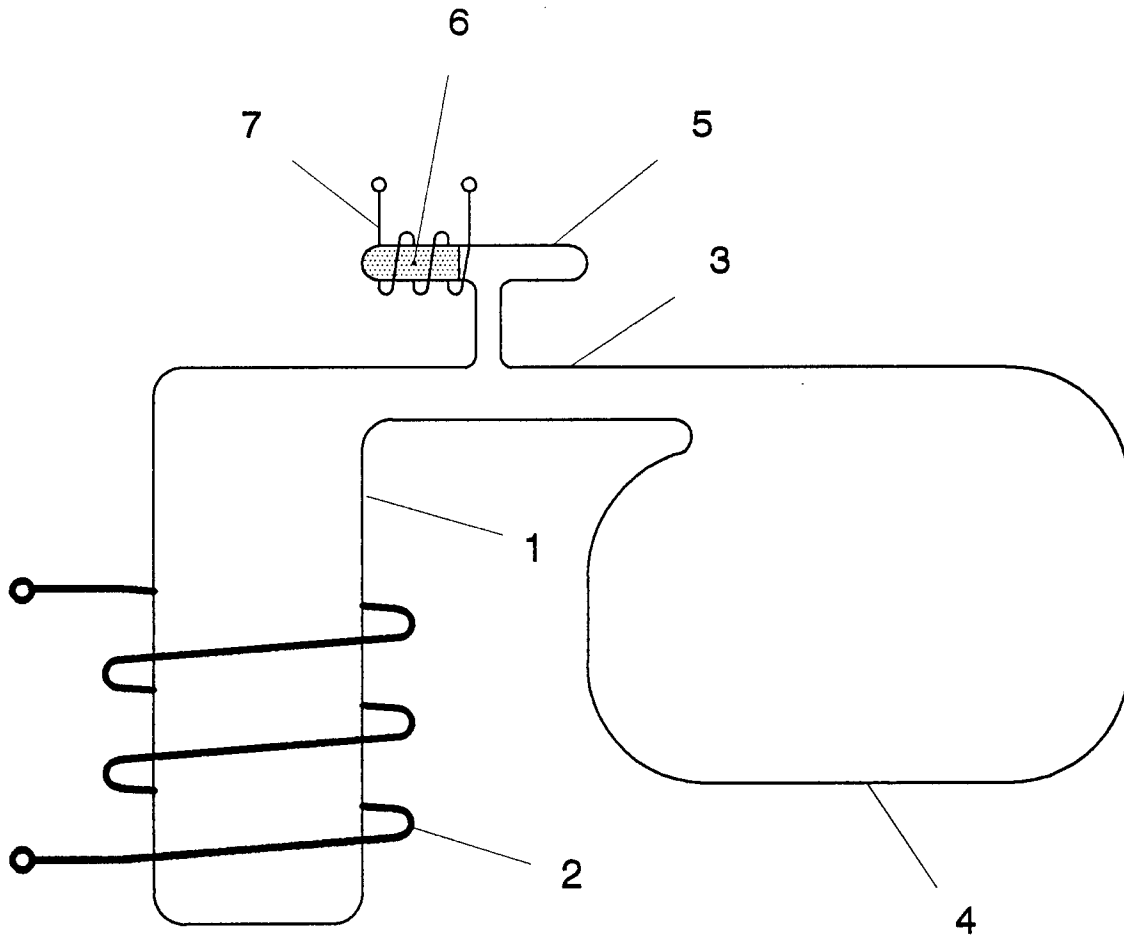


Fig. 1

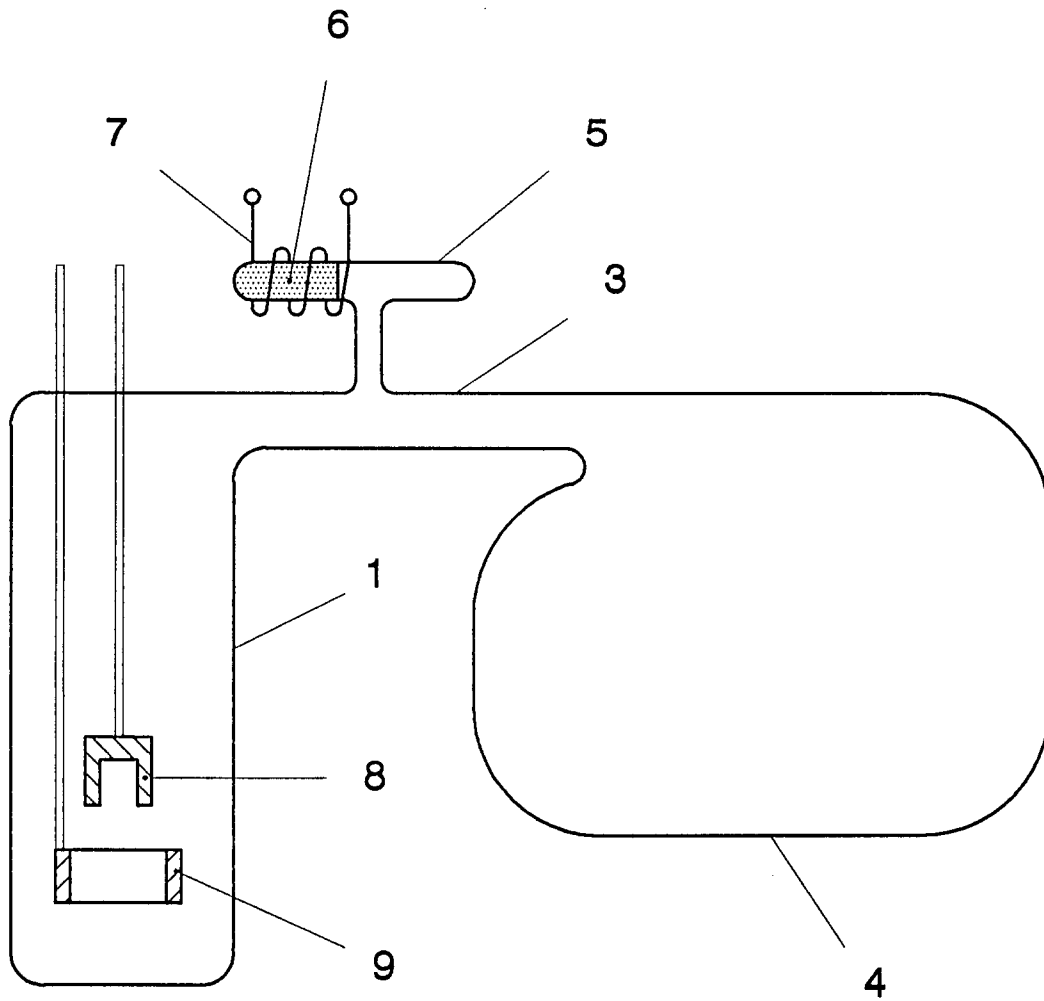


Fig. 2



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-1 539 097 (WESTERN ELECTRIC COMPANY INC.) * Seite 1, Zeile 21 * * Seite 2, Absatz 4; Abbildung 1 * * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 19 * * Seite 6, Zeile 17 - Zeile 21 * * Seite 10, Absatz 3; Ansprüche 3,5,8,9 * ---	1-3	H01J61/28
A	BRITISH JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. JOURNAL OF PHYSICS D Bd. 2, 1969, LETCHWORTH GB Seiten 1129 - 1134 A. L. S. SMITH 'Molecular composition changes in a flowing CO ₂ -N ₂ -He-H ₂ O laser' * Zusammenfassung * * Seite 1131, Zeile 4 - Zeile 6 * ---	1,3	
A,D	DE-A-2 925 410 (HARTMANN & BRAUN AG) * das ganze Dokument * ---	1-3,5,7	
A	INSTRUMENTS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES Bd. 16, Nr. 2, April 1973, NEW YORK US Seite 539 LESHENYUK ET AL. 'Increasing the service life of a CO ₂ laser' * Zusammenfassung * * Zeile 25 - Zeile 30; Abbildung 1 * ---	3-5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) H01J
A	GB-A-230 467 (ABADIE ET AL.) * Seite 1, Zeile 13 - Zeile 30 * * Seite 1, Zeile 48 - Seite 2, Zeile 9; Abbildung 1 * ---	1-4,6,7	
A	DE-A-3 617 110 (LEYBOLD-HERAEUS GMBH) * Zusammenfassung; Ansprüche 6,8,9; Abbildung 1 * -----	6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	04 FEBRUAR 1993	MARTIN Y VICENTE M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	