

①9



Octrooiraad
Nederland

①1 193473

①2 C OCTROOI

②1 Aanvraag om octrooi: 9001285

⑤1 Int.Cl.⁷
G01N21/78

②2 Ingediend: 07.06.90

③0 Voorrang:
22.09.89 DE P003931563

④3 Ter inzage gelegd:
16.04.91 I.E. 91/08

④4 Openbaargemaakt:
01.07.99 I.E. 99/07

④7 Dagtekening:
02.11.99

④5 Uitgegeven:
03.01.2000 I.E. 2000/01

⑦3 Octrooihouder(s):
Drägerwerk Aktiengesellschaft te Lübeck,
Bondsrepubliek Duitsland (DE).

⑦4 Gemachtigde:
Mr. G.L. Kooy c.s. te 2514 BB Den Haag.

⑤4 Indicator voor het aantonen van hydridegassen en werkwijze voor het vervaardigen daarvan.

Indicator voor het aantonen van hydridegassen en werkwijze voor het vervaardigen daarvan.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een indicator voor het aantonen voor hydridegassen bestaande uit een drager die is geïmpregneerd met een zout bevattende oplossing van een glycol.

- 5 Een dergelijke indicator is bekend uit het Duitse "Offenlegungsschrift" 3239092 A1. De bekende indicator wordt toegepast voor het opsporen van en waarschuwen voor toxische gasvormige hydriden, zoals arsine en fosfine, die bij industriële verwerkings- en productieprocessen toegepast of gevormd worden, en geeft bij contact met dergelijke hydriden een aantoonbare kleurverandering. Deze indicator bestaat uit een poreuze drager, met name een band, die met een adsorptiemateriaal is bedekt en met een oplossing van zilver-
10 nitraat, een zuur, een alcohol en een glycol is geïmpregneerd. Zilvernitraat alleen is lichtgevoelig en de stabiliteit van een indicator die uitsluitend zilvernitraat bevat is slechts gedurende een betrekkelijke korte tijdsperiode gewaarborgd, maar door het toevoegen van het zuur is de stabiliteit over lagere tijd verbeterd. De indicator wordt toegepast in een inrichting voor het aantonen van hydriden waarin nadat de geïmpregneerde band aan hydride is blootgesteld, de intensiteit van de kleurverandering, die een maat is voor de
15 concentratie van de hydriden, met een fotocel wordt gemeten en wordt geregistreerd, zodat de hydrideconcentratie als functie van de tijd wordt vastgelegd.

Een dergelijke indicator waaraan een zuur is toegevoegd, geeft slechts ongewijzigde aantonnings-eigenschappen gedurende een tijdsduur van ongeveer een half jaar te zien.

- Deze periode dat de indicator stabiel is, is te gering om een door licht teweeg gebrachte verkleuring van
20 de indicator over een langere tijdsperiode te verhinderen. Dit is echter wel gewenst, omdat mogelijkheid tot bewaren van de niet gebruikte indicators gedurende een duidelijk langere periode nodig is. Ook moeten foute metingen door inwerking van licht tijdens de aantoning van het hydridegas worden vermeden.

- De uitvinding beoogt te voorzien in een indicator met stabiele eigenschappen die over langere tijd, ook onder invloed van de inwerking van licht, geen verkleuring vertoont en bij aanwezigheid van hydridegassen,
25 in het bijzonder in geval van zeer geringe aan te tonen hoeveelheden hydridegas, duidelijk van kleur verandert.

Daartoe heeft een indicator van de in de aanhef beschreven soort volgens de uitvinding het kenmerk, dat de oplossing als zout uitsluitend palladium(II)chloride bevat.

- De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van de indicator waarbij
30 men in een ammoniakoplossing opgelost palladium(II)chloride, een glycol en een alcohol mengt en de zo verkregen oplossing aanbrengt op een drager.

De indicator met een dergelijke opbouw is zonder verdere toevoegsels ook bij intensief belichten gedurende zeer lange tijd stabiel en geeft een duidelijke omslag bij aanwezigheid van hydridegassen.

- Opgemerkt wordt dat een indicator voor het colorimetrisch aantonen van koolstofmonoxide bestaande uit
35 een drager in de vorm van een kaart, die is bestreken met een palladiumchloride bevattend detectiemiddel bekend is uit het Franse octrooischrift 2.411.409. Het op de drager aan te brengen detectiemiddel wordt verkregen door een uit aluminiumoxide bestaand poeder te mengen met een verzadigde oplossing van palladiumchloride en het gevormde mengsel te drogen. Het gevormde detectiemiddel is geschikt om te worden toegepast in een vochtige omgeving.

- 40 Het voordeel van een drager die is geïmpregneerd met een glycoloplossing van palladium(II)chloride ligt in hoofdzaak daarin, dat de indicator nu ook zonder verdere toevoegsels, zoals bijvoorbeeld een zuur en ook bij intensief bestralen met licht de oorspronkelijke geel/oranje basiskleur behoudt, zodat de stabiliteit bij opslag gedurende meer dan 2 jaar gewaarborgd is. Het omslaan van de geel/oranje kleur bij aanwezigheid van hydridegassen in een grijsachtige kleur kan door de waarnemer gemakkelijk worden vastgesteld.

- 45 Ook het bewaren bij wat hogere opslagtemperaturen leidt niet tot een ongewenste verkleuring. Men verkrijgt dus een eenvoudige, uit weinig bestanddelen bestaande indicatoroplossing voor het aantonen van hydridegassen die gedurende lange tijd stabiel blijft en gebruikt kan worden voor het vormen van door hun verkleuring gemakkelijk herkenbare impregneringen van bijvoorbeeld indicatorstroken of in colorimetrische
50 indicatorbuisjes.

- Om ook zeer geringe hoeveelheden hydridegassen, in de orde van grootte van 0,01 ppm aan te kunnen tonen, kan het palladium(II)chloride in een oplossing geschikt met ammoniak worden omgezet in een kleurloos palladiumtetraminechloride. Een met deze oplossing geïmpregneerd indicatorpapier blijft zelfs bij
55 intensief bestralen met zonlicht kleurloos. De kleuromslag met een sterk contrast van wit naar grijs bij aanwezigheid van hydridegassen kan ook bij de geringste aan te tonen sporen nog duidelijk worden waargenomen.

Om de gevoeligheid verder te verhogen is het gunstige gebleken, als glycol tetraethyleenglycol te

gebruiken.

Voor de bereiding van een geschikte impregneeroplossing worden 0,5 g palladium(II)chloride, opgelost in 5 ml ammoniakoplossing en 10 ml tetraethyleenglycol

- 5 met methanol aangevuld tot 100 ml. Met de zo verkregen oplossing wordt bijvoorbeeld indicatorpapier met of zonder silicagel als dragersubstraat geïmpregneerd en als plaatje aan het hydridegas blootgesteld. De sterkte van de optredende kleursverandering van wit in grijs geeft een maat voor de aanwezige hoeveelheid schadelijke stoffen. Ook kan een uit silicagelkorrels bestaande vulling voor een kolorimetrisch proefbuisje met de oplossing worden geïmpregneerd en voor het aantonen van hydridegassen worden
- 10 gebruikt. Daarbij is de lengte van de van wit naar grijs verkleurde zone een maat voor de concentratie aan schadelijke stoffen.

Conclusies

- 15
1. Indicator voor het aantonen van hydridegassen bestaande uit een drager die is geïmpregneerd met een zout bevattende oplossing van een glycol, met het kenmerk, dat de oplossing als zout uitsluitend palladium(II)-chloride bevat.
 2. Werkwijze voor het vervaardigen van een indicator volgens conclusie 1, waarbij men in een ammoniak-
- 20 oplossing opgelost palladium(II)chloride en tetraethyleenglycol mengt met een alcohol en de zo verkregen oplossing aanbrengt op een drager.