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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Mai 2006 (04.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/046136 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 33/00 (2006.01) *G01N 31/22* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2005/003340

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2005 (24.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 051 927.7
25. Oktober 2004 (25.10.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **ALBERT-LUDWIGS- UNIVERSITÄT FREIBURG** [—/DE]; Fahnenbergplatz, 79085 Freiburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HANKO, Michael** [DE/DE]; Prinz-Eugen-Str. 32, 79102 Freiburg (DE). **HEINZE, Jürgen** [DE/DE]; Runzstr. 65, 79102 Freiburg (DE).

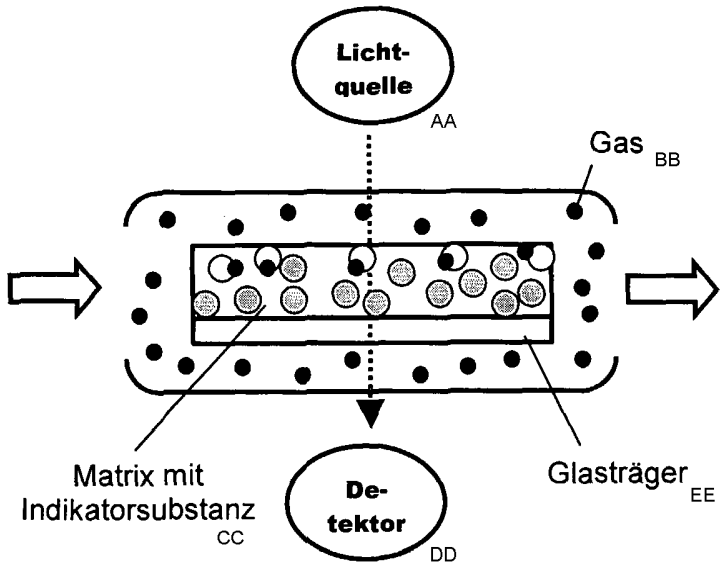
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/046136 A1

(54) **Title:** OPTICAL TRANSPARENT SENSOR FOR DETECTING SULPHUR DIOXIDE (SO2) IN A GASEOUS SAMPLE

(54) **Bezeichnung:** OPTISCHER, TRANSPARENTER SENSOR ZUR BESTIMMUNG VON SCHWEFELDIOXID (SO2) IN EINER GASFÖRMIGEN PROBE



AA... LIGHT SOURCE
BB... GAS
CC... MATRIX WITH INDICATOR SUBSTANCE
DD... DETECTOR
EE... GLASS SUBSTRATE

(57) **Abstract:** An optical transparent sensor is proposed for quantifying sulphur dioxide (SO_2) in a gaseous sample. The sensor contains an indicator substance which is homogeneously immobilised in the sensor matrix, is brought into contact, at least indirectly, with the sample and the concentration of which changes in the presence of SO_2. The change in concentration of the indicator substance can be advantageously followed photometrically as a change in light transmission through the sensor in the UV/VIS regions. The indicator substance is characterised in that it is present as a salt and derived from alkyl-substituted, alkylene-substituted or arylene-substituted ammonium ions of medium chain length, or from polymer anion exchange materials, while the counter-ion is formed from one or more chromium-oxygen compounds selected from the group comprising chromate CrO_4^{2-} and/or dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ and/or polychromates.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein optischer, transparenter Sensor zur quantitativen Bestimmung von Schwefeldioxid (SO_2) in einer gasförmigen Probe vorgeschlagen. Dieser enthält eine homogen in der Matrix des Sensors immobilisierte Indikatorsubstanz, welche mit der Probe in zumindest indirekten Kontakt kommt und bei Anwesenheit von SO_2 ihre Konzentration ändert. Die Konzentrationsänderung der Indikatorsubstanz kann vorteilhafterweise photometrisch als Änderung der Lichttransmission im UV-/VIS-Bereich des Sensors verfolgt werden. Die Indikatorsubstanz ist dadurch gekennzeichnet, dass sie als Salz vorliegt und

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

sich von alkyl-, alkylen- oder arylensubstituierten Ammoniumionen mit mittlerer Kettenlänge oder von polymeren Anionenaustauschermaterialien ableitet und das Gegenion gebildet ist aus einer oder mehreren Chrom-Sauerstoff-Verbindungen, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Chromat CrO_4^{2-} und/oder Dichromat $Cr_2O_7^{2-}$ und/oder Polychromate.

Optischer, transparenter Sensor zur Bestimmung von Schwefeldioxid (SO_2) in einer gasförmigen Probe

Die vorliegende Erfindung betrifft einen optischen, transparenten Sensor zur quantitativen Bestimmung von Schwefeldioxid (SO_2) in einer gasförmigen Probe umfassend eine Matrix mit mindestens einer homogen in dieser immobilisierten Indikatorsubstanz, welche mit der Probe in zumindest indirekten Kontakt kommt und bei Anwesenheit von SO_2 ihre Konzentration ändert.

Aus dem Stand der Technik sind bereits zahlreiche Sensoren zur Bestimmung von Schwefeldioxid in einer Probe bekannt, die auf der Änderung einer optischen Eigenschaft bei Einwirkung von SO_2 beruhen. Die Änderung dieser Eigenschaft, beispielsweise Fluoreszenzintensität, Absorption usw. kann mit bekannten optischen Verfahren und Messeinrichtungen erfasst und der zu messenden Größe der SO_2-Konzentration zugeordnet werden.

Beispielsweise ist aus US 4,222,745 ein Indikator zur Detektion von ausströmendem SO_2, z.B. aus Batterien, bekannt. Dieser besteht aus auf fein verteiltem Siliziumdioxid adsorbiertem Kaliumdichromat sowie einem adhäsivem polymeren Material, beispielsweise Polydimethylsiloxan, als stabilisierender Matrix, wobei diese gleichzeitig auch als Klebemittel dient. Zur intensiveren Farbwahrnehmung kann weiterhin Titandioxid zugesetzt werden. Bei Kontakt bei SO_2 wechselt dieser Indikator seine Farbe von gelb nach blaugrün. Nachteilig an diesem Verfahren sind die rein visuelle Beurteilung des Farbumschlages sowie die fehlende quantitative Bestimmung der SO_2-Konzentration. Zudem kann es durch die Bindung des Kaliumdichromates an Siliziumdioxid auch zu Auswaschungen des lediglich adsorbiert vorliegenden Kaliumdichromates kommen.

Des Weiteren ist aus WO 02/079746 A1 eine Methode zum Nachweis gefährlicher Gaslecks bekannt. Hierin wird beschrieben, dass mit pulverförmigem Kaliumdichromat, adsorbiert an Aluminiumoxid, wobei dieses auf einen Klebestreifen zusammen mit einem Oxidationsbeschleuniger und einem Metalloxidinhibitor aufgebracht wurde, der Nachweis unter anderem von SO_2 ermöglicht wird. Nachteilig an diesem Verfahren sind wiederum die rein visuelle Beurteilung des Farbumschlages von orange nach hellblau, die fehlende quantitative Bestimmung der SO_2-Konzentration, als auch das Bestehen der Möglichkeit der Auswaschung des lediglich adsorbierten Kaliumdichromates.

Des Weiteren ist aus diesem Zusammenhang aus US 6,579,722 B1 ein Sensor auch zum Nachweis von SO_2 in einer gasförmigen Probe bekannt geworden, bei dem ein chemilu-

mineszierendes Reagenz in einem Polymerfilm immobilisiert wird. Die Chemilumineszenz wird mit Hilfe eines Photomultipliers oder eines photoelektrischen Bausteins detektiert. Nachteilig hierbei ist der verhältnismäßig große apparative Aufwand dieser Messmethode. Als Indikatorsubstanzen werden dabei insbesondere Rutheniumkomplexe eingesetzt.

Weiterhin ist aus JP 2003035705 ein Sensor zum SO_2-Nachweis in einer gasförmigen Probe bekannt, bei dem die optische Transmission im UV-/VIS-/IR-Bereich unter Einwirkung eines Analyten verfolgt wird. Der Sensor besteht aus einer Kombination aus Orange I und Aminen und einer Kombination von Eisenammoniumsulfat, Phenanthrolinen und Säuren. Nachteilig an dem dort offenbarten Verfahren ist jedoch, dass im Allgemeinen Systeme mit Eisen(III) in Kombination mit organischen Verbindungen stark lichtempfindlich sind. Hierdurch ist das Einsatzgebiet derartiger Sensoren stark eingeschränkt.

Des Weiteren ist aus EP 0 585 212 A2 bekannt geworden, Sensormembranen auch zum Nachweis von SO_2 in einer Probe mit nichtauswaschbaren Indikatorsubstanzen und möglichst homogener Verteilung und hoher Empfindlichkeit herzustellen. Hierzu werden Übergangsmetallkomplexe mit Ru, Os, Ir, Rh, Pd, Pt oder Re als Zentralatom, 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin oder 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin als Liganden und ClO_4^-, Cl^- oder SO_4^{2-} als Gegenion verwendet. Die Polymermatrix stammt aus der Gruppe der Cellulosederivate, der Polystyrole, der Polytetrahydrofurane oder deren Derivate.

Aus EP 0 578 630 B1 ist des Weiteren bekannt geworden, Sensormembranen von optischen Sensoren zum Nachweis von unter anderem SO_2 herzustellen. Hierfür werden pH-Indikatoren wie der Fluoreszenzfarbstoff Chinin oder der Absorptionsfarbstoff Bromkresolpurpur mit Gegenionen wie langkettigen Sulfonatanionen oder Ammoniumionen mit langkettigen Resten in einer Polymermatrix aus Polyvinylchlorid immobilisiert. Mit der beschriebenen Methode lassen sich die polaren Farbstoffmoleküle fest in der lipophilen Matrix verankern. Nachteilig ist einerseits bei Einsatz von pH-Indikatoren als Nachweismolekül, dass diese ausschließlich sensitiv gegenüber der Protonenkonzentration in einer Probe sind, wobei diese jedoch von zahlreichen Analyten beeinflusst werden kann. Zudem wird die Empfindlichkeit des dort offenbarten Sensors beeinträchtigt durch die eingesetzten langkettigen und damit die Diffusion des SO_2 einschränkenden voluminösen Anionen.

Schließlich ist aus „Optical sensors for dissolved sulfur dioxide" (A. Stangelmayer, I. Klimant, O. S. Wolfbeis, Fresenius J. Anal. Chem., 1998, 362, 73-76) bekannt, liphophile pH-Indikatoren in Form von Ionenpaaren, die in einer gaspermeablen Silikon- oder Osmosil-Membran immobilisiert sind, als SO_2-Sensoren auch für gasförmige Proben einzusetzen. Als pH-Indikatoren werden hierbei die Tetraalkylammoniumsalze mit langkettigen Alkylresten wie Bromthymolblau, Bromkresolpurpur und Bromphenolblau verwendet. Als Messgröße dient die Absorption von Licht im UV-/VIS-Bereich. Die einfach herzustellenden Sensoren arbeiten unter Anwesenheit von Sauerstoff nicht reversibel. Es wurde dabei keine Querempfindlichkeit gegenüber dem pH-Wert und CO_2 festgestellt. Die Sensitivität ist von dem pK_a-Wert des pH-Indikators und von der Dicke der Membran abhängig. Nachteiligerweise liegt die Detektionsgrenze mit 1 µM (=64 µg l^{-1} =22,5 ppm) weit über dem nach der TRGS 900 (Technische Regel für Gefahrstoffe – Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz – Luftgrenzwerte in der Fassung von Oktober 2000) vorgeschriebenen Luftgrenzwerte von 2 ppm. Des Weiteren beträgt die Messzeit bei Messung gasförmiger Proben mit einer sehr hohen SO_2-Konzentration von 87,5 ppm noch immer 2,5 min.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen optischen Sensor zu schaffen, mit dem die Bestimmung von SO_2 in einer gasförmigen Probe entsprechend den Anforderungen nach insbesondere der TRGS 402 (Technische Regel für Gefahrstoffe – Ermittlung und Beurteilung der Konzentration gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsplatzbereichen) mit geringem technischem Aufwand, zuverlässig, preiswert sowie mit hoher Empfindlichkeit und Spezifität durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen optischen, transparenten Sensor zur quantitativen Bestimmung von Schwefeldioxid (SO_2) in einer gasförmigen Probe, umfassend eine Matrix mit mindestens einer homogenen in dieser immobilisierten Indikatorsubstanz, welche mit der Probe in zumindest indirekten Kontakt kommt unter Anwesenheit von SO_2 ihre Konzentration ändert, wobei die Indikatorsubstanz als Salz vorliegt, wobei die kationische Komponente gebildet ist aus alkyl-, alkylen- oder arylensubstituierten Ammoniumionen mit mittlerer Kettenlänge oder polymeren Anionenaustauschermaterialien, und wobei das Gegenion gebildet ist aus einer oder mehreren Chrom-Sauerstoff-Verbindungen, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Chromat CrO_4^{2-} und/oder Dichromat $Cr_2O_7^{2-}$ und/oder Polychromate. Vorzugsweise ist dabei die Chrom-Sauerstoff-Verbindung gebildet aus sechswertigem Chrom (Cr(VI)). Die Polychromate weisen dabei die allgemeine Formel $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$ auf, wobei n in einem Bereich von etwa 3 bis etwa 8 liegt. Insbesondere können die Chrom-Sauerstoff-Verbindungen auch als Mischungen in der Sensormatrix immobilisiert sein. Dabei ist es auch möglich, dass diese neben Sauer-

stoff beispielsweise Halogene aufweisen, beispielsweise in Form von Halogeno-Chromaten mit der allgemeinen Formel CrO_3X, wobei X = Cl, F ist.

Mittlere Kettenlänge im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Alkyl- und/oder Alkylen-Reste der als kationische Komponente einsetzbaren Ammoniumionen 3 bis 8, bevorzugt 3 bis 5, Kohlenstoffatome aufweisen. Aber auch Ketten mit nur 1 oder 2 Kohlenstoffatomen sind möglich, auch als Mischungen mit Ketten mittlerer Länge. Besonders bevorzugt sind dabei Tetraalkyl-Ammoniumkationen, wobei als Alkylreste Propyl, Butyl und/oder Pentanyl, auch als Mischungen untereinander, besonders bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist dabei insbesondere N,N,N,N,N-Tetrabutylammonium als kationische Komponente. Im Falle der Vorsehung von arylensubstituierten Ammoniumionen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung unter mittlerer Kettenlänge solche Verbindungen verstanden, bei welchen der aromatische Rest, welcher zum Beispiel ein Phenyl- oder Naphtyl-Rest sein kann, entweder selbst Stickstoff aufweist, oder über eine aus Kohlenstoffatomen gebildete Brücke mit diesem verbunden ist, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome 1 bis 4 beträgt. Unter einer homogen in der Matrix immobilisierter Indikatorsubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ausschließlich solche Indikatorsubstanzen verstanden, welche in der eingesetzten Matrix löslich sind, so dass hier insbesondere die Bildung von Kristallen, welche zu Beeinträchtigungen bei der quantitativen Bestimmung von Schwefeldioxid in einer gasförmigen Probe führen können, vermieden wird. Insbesondere fallen somit unter den Begriff einer homogenen in der Matrix immobilisierten Indikatorsubstanz nicht Indikatorsubstanzen, welche auf Adsorbenzien wie Siliziumdioxid, Titandioxid und/oder Aluminiumdioxid absorbiert sind.

Unter polymeren Anionenaustauschermaterialien, die auch die Sensormatrix bilden können, im Sinne der vorliegenden Erfindung werden dabei insbesondere solche polymere Materialien verstanden, welche chemisch modifiziert durch eine kovalent an diese gebundene kationische Gruppe sind. Besonders bevorzugt hierbei sind polymere Materialien, welche ionische Gruppen mit positiv geladenem Stickstoffatom aufweisen. Diese ionischen Gruppen sind dabei bevorzugt über kurze Kohlenstoffkettenglieder mit dem eigentlichen polymeren Gerüst bzw. Netzwerk verbunden, wobei die Kettenlänge der entsprechenden aus Kohlenstoffatomen gebildeten Glieder vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome beträgt. Hierbei ist es insbesondere auch möglich, Tetraalkylammoniumverbindungen einzusetzen, bei welchen der Stickstoff heterozyklisch eingebunden ist.

Mit den genannten Indikatorsubstanzen lassen sich auf einfache Weise optisch transparente Sensoren herstellen, da diese vorzugsweise in Lösungsmitteln, welche zur Herstellung der Sensormatrix eingesetzt werden, löslich sind, wobei in diesen Lösungsmitteln

auch eine oder mehrere weitere Substanzen löslich sind, so dass nach dem Vermischen und Abdiffundieren des Lösungsmittels die optisch transparente Matrix zur Immobilisation der Indikatorsubstanz gebildet ist. Solche Indikatorsubstanzen sind preiswert erhältlich und/oder auf einfachem Wege aus leicht erhältlichen Vorläufersubstanzen zu gewinnen. Entgegen der Lehre der EP 0 578 630 B1 werden im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise Ammoniumionen mit Alkyl-, Alkylen- und Arylenresten mit einer mittleren Kettenlänge als kationische Spezies verwendet, da sich überraschenderweise ergeben hat, dass die Empfindlichkeit eines Sensors bei Verwendung von langkettig substituierten Ammoniumionen geringer ist. Besonders vorteilhaft ist dabei weiterhin, dass die eingesetzten Chrom-Sauerstoff-Verbindungen als Teil der Indikatorsubstanz eingesetzt werden, da dann der erfindungsgemäße Sensor entgegen der Verwendung von pH-Indikatoren als Indikatorsubstanz, wie dies in der EP 0 578 630 B1 beschrieben ist, auch bei trockenen gasförmigen Proben einsetzbar ist.

Auch die Substanzen, welche die Matrix für die Immobilisation des Farbindikators bilden, sind in großer Vielfalt kommerziell erhältlich. Besonders bevorzugt ist dabei, dass die Sensormatrix gebildet ist aus einer Gruppe umfassend Silikon-Polymere und/oder silikonhaltige Copolymere, wobei besonders bevorzugt der Einsatz von mindestens einem polydimethylsiloxanhaltigen Block-Copolymeren und/oder vernetzten Polymeren ist. Der Vorteil derartiger, insbesondere der letztgenannten Silikonpolymere bzw. Copolymere besteht darin, dass diese einerseits eine ausreichende Permeabilität für Schwefeldioxid aufweisen, andererseits der erfindungsgemäße Farbindikator in diesen über die organischen Reste der kationischen Komponente der Indikatorsubstanz, insbesondere über Van-der-Waalsche-Wechselwirkungen, fest im Gerüst verankert ist, dabei gleichzeitig durch die Verwendung von organischen Resten lediglich mittlerer Kettenlänge hier gleichzeitig eine ausreichende Aktivität der anionischen Chrom-Sauerstoff-Verbindung sichergestellt ist, so dass eine quantitative Bestimmung von Schwefeldioxid in auch trockenen gasförmigen Proben schnell und sicher erfolgen kann. Zudem sind derartige Polymere bzw. Copolymere bevorzugt transparent, bevorzugt insbesondere optisch klar ausgebildet. Transparent im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet dabei, dass der Sensor lichtdurchlässig ausgebildet ist, so dass bevorugt die Konzentrationsänderung der Indikatorsubstanz photometrisch als Änderung der Lichttransmission in UV-/VIS-Bereich des Sensors erfolgt.

Alternativ zu der Immobilisierung von Ionenpaaren, gebildet aus kationischen Ammoniumionen und anionischen Chrom-Sauerstoff-Verbindungen, ist in einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vorgesehen, dass der Sensor eine polymere Anionenaustauschersubstanz aufweist, in welcher die anionische Chrom-Sauerstoff-Verbindung aufgenommen ist. Polymere Anionenaustauschersubstanzen sind ebenfalls in

zahlreichen Ausführungen kommerziell erhältlich. Die Beladung mit den anionischen Chrom-Sauerstoff-Verbindungen kann auf einfache Weise durch Anionenaustausch erfolgen, soweit die polymere Anionenaustauschermaterialien kovalent gebundene kationische Gruppen aufweisen, wobei die polymere Anionenaustauschersubstanz mit einer gelösten Chrom-Sauerstoff-Verbindung in Kontakt gebracht wird.

Bevorzugt bildet die insbesondere transparente Sensormatrix gleichzeitig die kationische Komponente der Indikatorsubstanz. Bevorzugt wird dabei die kationische Komponente ausgewählt aus einer Gruppe von polymeren Materialien umfassend Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) und kationisch modifizierte Polyacrylat-Polydimethylsiloxan-Copolymeren. Besonderes bevorzugt sind in letzterem Fall Poly-N,N,N,-Trimethylaminoethylacrylyl-sulfat-/-Polydimethylsiloxan-Polymernetzwerke, welche mit Chrom-Sauerstoff-Verbindungen, insbesondere mit Dichromat und/oder Chromat, aber auch Polychromat, als Gegenanionen zumindest teilweise durch Anionenaustausch beladen werden.

Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wird die Probe mit einem konstanten Volumenstrom über die sensitive Matrix des Sensors geleitet. Hierbei kommen vorteilhafterweise Mikropumpen zum Einsatz, die in zahlreichen Ausführungen ebenfalls leicht erhältlich sind.

Der zeitliche Verlauf der Transmissionsänderung bei Kontakt des Sensors mit SO_2 lässt sich photometrisch bei einer festgelegten Wellenlänge verfolgen und aufzeichnen, wobei miniaturisierte Photometer, die aus Leuchtdioden als Lichtquelle, Photozellen als Lichtdetektor und einer elektronischen Auswerteeinheit bestehen, ebenso verwendbar sind wie handelsübliche Spektralphotometer. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit hoher Genauigkeit unter Zuhilfenahme eines kinetischen Auswerteverfahrens. Hierzu wird aus der anfänglich linearen Änderung der Lichttransmission bei der festgelegten Wellenlänge bei Kontakt der Probe mit dem Sensor die Geschwindigkeit der Transmissionsänderung bestimmt. Diese steht in Zusammenhang mit der SO_2-Konzentration der Probe, wenn weitere Reaktionsparameter wie relative Feuchte und Temperatur konstant sind. Der Sensor lässt sich auf einfache Weise für alle relevanten Reaktionsparameter kalibrieren.
Der beschriebene optische Sensor lässt sich durch einfache Verfahren wie beispielsweise Aufschleuderverfahren oder Tauchbeschichtungsverfahren herstellen. Durch das einfache und großtechnisch anwendbare Herstellungsverfahren, die gute kommerzielle Verfügbarkeit der verwendeten Materialien, und durch die geringen Materialkosten lässt sich ein sehr preiswerter optischer Einmalsensor auch in großer Stückzahl herstellen. Mit dem beschriebenen optischen Sensor lassen sich auf einfache Weise quantitative Einmalmes-

sungen von SO_2-Konzentrationen in Proben vornehmen. Die Konzentrationsänderung der Indikatorsubstanz wird dabei bevorzugt photometrisch als Änderung der Lichttransmission im UV-/VIS-Bereich des Sensors verfolgt. Durch das kinetische Auswerteverfahren richtet sich die Messzeit dynamisch nach der in der Probe vorhandenen SO_2-Konzentration und reicht von unter einer Minute bei SO_2-Konzentrationen im mittleren ppm-Bereich bis zu gut fünf Minuten bei SO_2-Konzentrationen im oberen ppb-Bereich. Der Sensor zeichnet sich hierbei durch eine hohe Empfindlichkeit aus, wobei der nachzuweisende Konzentrationsbereich vom oberen ppb- bis in den mittleren ppm-Bereich reicht. Die Empfindlichkeit ist bei gasförmigen Proben über den gesamten Bereich der relativen Feuchte hinreichend hoch. Die je nach relativer Feuchte und Probentemperatur unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich bei der Kalibrierung berücksichtigen und mit der gemessenen relativen Feuchte und der Temperatur der gasförmigen Probe verrechnen.

Der Sensor weist weiterhin eine erhöhte Spezifität für SO_2 auf, vor allem gegenüber den in der Umwelt häufig anzutreffenden oxidierenden Substanzen wie Stickstoffoxide NO_x oder Ozon O_3, aber auch gegenüber Schwefelwasserstoff H_2S. Gegenüber Ammoniak NH_3 bis zu einer Konzentration von mindestens 500 ppm zeigt der Sensor keine Reaktivität. Der Sensor zeichnet sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus. Die Sensoren können in einem dunklen, geschlossenen Behälter unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert werden.

Diese und weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der nachfolgenden Figuren und Beispiele näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1: einen schematischen Aufbau eines erfindungsgemäßen Sensors;

Fig. 2: eine Änderung der Transmission bei einer Wellenlänge von 386 nm eines Sensors gemäß Beispiel 1;

Fig. 3: ein Transmissionsspektrum des Sensors gemäß Beispiel 1 vor und nach 290 s Begasung;

Fig. 4: Geschwindigkeit der Transmissionsänderung bei Begasung mit SO_2, H_2S, NO, NO_2 und O_3 eines Sensors gemäß Beispiel 1 in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 12 ppm;

Fig. 5: Geschwindigkeit der Transmissionsänderung bei Begasung mit SO_2, H_2S, NO, NO_2 und O_3 eines Sensors gemäß Beispiel 1 in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 60 ppm;

Fig.6: Tabellarische Übersicht der Messdauern zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Transmissionsänderung mit einem Sensor gemäß Beispiel 1;

Fig. 7: Geschwindigkeit der Transmissionsänderung bei einer Wellenlänge von 386 nm eines Sensors gemäß Beispiel 3;

Fig. 8: Chemische Struktur von Bis-(N,N,N,N-Tetrabutylammonium(dichromat) (TBADC) als Indikatorsubstanz;

Fig. 9: Chemische Struktur von Polydimethylsiloxan-Polycarbonat-Block-Copolymer (PDMS-PC) als Matrixmaterial mit m= 20 und n= 2 - 4 und einem Molekulargewicht von etwa 67.000 g/mol

Fig. 10: Chemische Struktur von Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) als polymeres Anionenaustauschermaterial, welches gleichzeitig die Matrix bildet;

Fig. 11: Chemische Struktur von 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan;

Fig. 12: Chemische Struktur von N,N-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA);

Fig. 13: Chemische Struktur von Methacrylat-terminiertem Polydimethylsiloxan (MA-PDMS-MA) mit $n \cong 68$;

Fig. 14: Chemische Struktur des hergestellten nanophasenseparierten amphiphilen Polymernetzwerkes auf Basis von Polyacrylat-Polydimethylsiloxan-Copolymeren, kationisch geladen mit $R=O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(Me)_3^+$ mit N, m, r, $s \geq 1$ und $q=n \cong 68$;

Fig. 15: Änderung des Transmissionsspektrums eines Sensorchips gemäß Beispiel 4 bei Begasung mit 2 ppm SO_2 in synthetischer Luft bei 60 % relativer Feuchte über 10 min; und

Fig. 16: Transmissionsänderung bei 386 nm eines Sensors gemäß Beispiel 4 bei Begasung mit 2 ppm SO_2 in synthetischer Luft bei 60 % relativer Feuchte über 10 min.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass die vorliegende Erfindung nicht auf die in den einzelnen Figuren aufgeführten Merkmalskombinationen beschränkt ist, sondern die jeweils in der Beschreibung einschließlich der Figurenbeschreibung angegebenen Merkmale zur Weiterbildung miteinander kombinierbar sind.

Fig. 1 zeigt einen schematischen Aufbau eines erfindungsgemäßen Sensors, wobei ein transparenter und klarer Glasträger mit einer transparenten, bevorzugt optisch klaren Matrix mit einer in dieser immobilisierten Indikatorsubstanz in einer Messkammer angeordnet ist. Durch diese Messkammer wird die Probe geleitet, wobei es zur Reaktion von in der Probe enthaltenem SO_2 mit der Indikatorsubstanz der Matrix durch Diffusion in diese kommt. Die hierdurch erfolgte Konzentrationsänderung der Indikatorsubstanz durch Reaktion mit dem SO_2 wird in Transmission gemessen, wobei in der entsprechenden Messvorrichtung eine Lichtquelle angeordnet ist, und dieser gegenüberliegend ein Detektor in der Messvorrichtung derart angeordnet ist, dass hier der Sensor in einem etwa rechten Winkel durchstrahlt wird. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jedoch auch jede andere Möglichkeit der Transmissionsmessung möglich, wobei insbesondere auch mehrere Lichtquellen und mehrere Detektoren auf jeder Seite des Sensors angeordnet sein können, oder aber der Glasträger auf der der Matrix abgewandten Seite mit einer reflektierenden Schicht beschichtet ist, oder aber die Messzelle auf wenigstens einer Wandseite eine derartige reflektierende Schicht aufweist, so dass auch durch einfache, im Falle einer beidseitigen Beschichtung der Wände der Messzelle mehrfache Reflektionen die Konzentrationsänderung verfolgt werden kann.

Mit einem schematischen Aufbau der Messvorrichtung und des Sensors gemäß Fig. 1 wurden die folgenden Beispiele durchgeführt.

Beispiel 1

50 mg Bis-(N,N,N,N-tetrabutylammonium)dichromat (TBADC; Fig. 8) werden unter Rotlicht in 2 ml Chloroform ($CHCl_3$) unter Rühren gelöst. 1,5 ml dieser gelb-orangen TBADC-Lösung werden zu 105 mg Polydimethylsiloxan-Polycarbonat Block-Copolymer (PDMS-PC; Fig. 9) (MEM-213®, Membrane Products, USA) gegeben und das PDMS-PC unter Rühren vollständig gelöst. 50 µl dieser Lösung werden anschließend auf eine mit 4500 Umdrehungen pro Minute rotierenden Glasträger mit den Dimensionen 1,5 x 0,7 x 0,1 cm^3 aufgetragen, wobei sich die Lösung homogen auf der Glasoberfläche verteilt und das Lösungsmittel abdampft. Der schematische Aufbau der Sensoren ist in Fig. 1 gezeigt. Mit auf diese Weise hergestellten Sensoren kann in gasförmigen Proben bei einem Volumenstrom von 1 l min^{-1} SO_2-Konzentrationen bis zu 200 ppb bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Dies entspricht 10 % des in Deutschland gültigen MAK-Wertes für SO_2 und erfüllt somit die Anforderungen an ein Messgerät zur Überprüfung der Schadstoffkonzentration am Arbeitsplatz nach TRGS 402. In Fig. 2 ist die Änderung der Transmission bei einer Wellenlänge von 386 nm ausgehend von einer anfänglichen Transmission von 100 % bei Begasung mit 2 ppm SO_2 bei 44,6 % relativer Feuchte und 24,6 °C (entsprechend 10 mg l^{-1} absoluter Feuchte) gezeigt. Fig. 3 zeigt das Transmissionsspektrum desselben Sensors vor und nach 290 s Begasung. Fig. 4 und Fig. 5 zeigen auf unterschiedlichen Skalen die Geschwindigkeit der Transmissionsänderung bei Begasung mit SO_2, H_2S, NO, NO_2 und O_3. Eine Auswahl an benötigten Messdauern zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Transmissionsänderung bei unterschiedlichen SO_2-Konzentrationen und Feuchten zeigt Fig. 6.

Beispiel 2

40 mg Bis-(N,N,N,N-tetrabutylammonium)dichromat (TBADC; Fig. 8) werden unter Rotlicht in 2 ml Chloroform ($CHCl_3$) unter Rühren gelöst. 1,5 ml dieser TBADC-Lösung werden zu 225 mg Siliconkautschuk (Wacker ELASTOSIL® E43) gegeben und dieser unter Rühren vollständig gelöst. Die weitere Herstellung der Sensoren erfolgt entsprechend Beispiel 1. Mit auf diese Weise hergestellten Sensoren beträgt die Geschwindigkeit der Transmissionsänderung bei Begasung mit 2 ppm SO_2 bei 24 °C und 60 % relativer Feuchte 1,73 %·min^{-1} bei einer Messzeit von 70 s.

Beispiel 3

0,5 ml einer wässrigen Lösung mit 20 Gew.-% Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (Fig. 10) hohen Molekulargewichts (Mw ≈ 400.000 – 500.000 g/mol, Fa. Aldrich, Steinheim, Deutschland) werden zu 1,5 ml Methanol gegeben und vollständig vermischt. 50 µl dieser Lösung werden anschließend auf einen mit 4500 Umdrehungen pro Minute rotierenden Glasträger mit den Dimensionen 1,5 x 0,7 x 0,1 cm^3 aufgetragen, wobei sich die Lösung homogen auf der Glasoberfläche verteilt und das Lösungsmittel abdampft. Die Beladung der polymeren Anionenaustauschermatrix mit Dichromat-Anionen erfolgt durch zweimalige Auftragung von je 50 µl einer Lösung von TBADC in Chloroform (100 mg ml^{-1}) und anschließendes Spülen mit je 180 µl reinem Chloroform bei 2500 Umdrehungen pro Minute im Aufschleuderverfahren. Fig. 7 zeigt die Geschwindigkeit der Transmissionsänderung bei einer Wellenlänge von 386 nm bei Begasung mit unterschiedlichen Konzentrationen von SO_2 bei einem Volumenstrom von 1000 ml min^{-1} und bei 59 % relativer Feuchte und 24,6 °C (entsprechend 13,2 mg l^{-1} absoluter Feuchte).

Beispiel 4:

Oberflächenfunktionalisierung der Glasträger:

Zur Reinigung wurden Glasträger aus Borosilikatglas (SIMAX®; Kavalier, Sázava, Tschechische Republik) der Größe 15 x 7 x 1 mm^3 bei Raumtemperatur in einer Lösung aus 70 Vol.-% konz. Schwefelsäure und 30 Vol.-% Wasserstoffperoxidlösung (30 % in Wasser) für eine Stunde im Ultraschallbad behandelt. Die Glasträger wurden drei Mal mit destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 50 °C über Nacht getrocknet. Zur Funktionalisierung der Oberfläche der Glasträger mit Methacrylatgruppen wurden die Glasträger bei Raumtemperatur für zwei Stunden in eine 20 Vol-% Lösung von 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan (Fig. 11) (Fa. Fluka, Steinheim, Deutschland) in Toluol (p.a., Fa. Merck, Darmstadt, Deutschland) gestellt und anschließend 10 min im Ultraschallbad behandelt. Die Glasträger wurden in ein Gefäß mit dest. Wasser überführt und für 5 min im Ultraschallbad behandelt. Dieser Vorgang wurde wiederholt und die Glasträger anschließend mit etwa 10 ml dest. Wasser abgespült. Die oberflächenfunktionalisierten Glasträger wurden im Vakuum (0,1 mbar) bei 40 °C über Nacht getrocknet und bis zur weiteren Verwendung im Kühlschrank bei –40 °C gelagert.

Synthese der Polymernetzwerke:

Zur Herstellung von Filmen aus Polymernetzwerken wurden in einem Rollrandglas 13,58 mg des Photoinitiators Lucirin TPO in 667 µl Decalin (Fa. Aldrich, Steinheim, Deutsch-

land) unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 444 µl frisch destilliertes N,N-Dimethylaminoethylacrylat (DMAEA, Fig. 12; Fa. Aldrich, Steinheim, Deutschland) und 888 µl MA-PDMS-MA (siehe Fig. 13) zugegeben und die Lösung weitere 10 min gerührt. Hieraus ergab sich ein Volumenverhältnis von DMAEA zu MA-PDMS-MA von 33 % zu 67 %. Das weitere Vorgehen erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurden fest an dem funktionalisierten Glasträger verankerte, transparente Filme aus Poly-N,N-dimethylaminoethylacrylat-/-Polydimethylsiloxan Polymernetzwerk (PDMAEA-/-PDMS) erhalten.

Chemische Modifikation der Polymernetzwerke:

Zur Reinigung wurden die PDMAEA-/-PDMS-beschichteten Glasträger dreimal mit jeweils etwa 5 ml Dichlormethan (p.a.; Fisher Scientific, Loughborough, Großbritannien) gespült. Nach Trocknung im Vakuum (1 mbar) bei 40 °C wurden die PDMAEA-/-PDMS-beschichteten Glasträger zur Quartärnisierung der Aminogruppen für 30 min in eine Lösung von 10 Vol.-% Methyliodid (Fa. Fluka, Steinheim, Deutschland) in Diethylether (Fa. Roth, Karlsruhe, Deutschland) gestellt, anschließend zweimal mit etwa 5 ml Diethylether gespült und im Vakuum (1 mbar) bei 40 °C getrocknet. Es wurden fest an dem funktionalisierten Glasträger verankerte, transparente Filme aus Poly-N,N,N-trimethylaminoethylacrylyl-iodid-/-Polydimethylsiloxan Polymernetzwerk (PTMAEA-I-/-PDMS) erhalten.

Zum Austausch des Iodids gegen Sulfat-Anionen wurden die PTMAEA-I-/-PDMS-beschichteten Glasträger dreimal für jeweils etwa 5 min in eine frische 0,4 M wässrige Kaliumsulfat-Lösung gestellt, anschließend mit etwa 5 ml dest. Wasser gespült und an Raumluft getrocknet. Es wurden fest an dem funktionalisierten Glasträger verankerte, transparente Filme aus Poly-N,N,N-trimethylaminoethylacrylyl-sulfat-/-Polydimethylsiloxan Polymernetzwerk (PTMAEA-S-/-PDMS) erhalten.

Beladung der Polymernetzwerke mit Indikatorreagenz:

Die PTMAEA-S-/-PDMS-beschichteten Glasträger wurden für etwa 2 min in eine wässrige Lösung aus 0,387 M Kaliumsulfat und 0,278 mM Kaliumdichromat (Fa. Merck, Darmstadt, Deutschland) gestellt, anschließend mit etwa 5 ml dest. Wasser abgespült und an Raumluft getrocknet. Es wurden fest an dem funktionalisierten Glasträger verankerte, transparente Filme aus Poly-N,N,N-trimethylaminoethylacrylyl-sulfat/-dichromat-/-Polydimethylsiloxan Polymernetzwerk (PTMAEA-S/-DC-/-PDMS) (Fig. 14) erhalten. Die

weitere Lagerung erfolgte in einem luftdicht verschlossenen Behältnis im Dunkeln und bei Raumtemperatur.

Verwendung als Sensor:

Die PTMAEA-S/-DC-/-PDMS-beschichteten Glasträger (PTMAEA-S/-DC-/-PDMS-Sensorchips) eigneten sich in ausgezeichneter Weise zum Nachweis von Schwefeldioxid (SO_2) in gasförmigen Proben. Hierzu wurde entsprechend Beispiel 1 ein Gasgemisch aus 2 Volumen-ppm SO_2 in Synthetischer Luft mit einem Volumenstrom von 1000 ml · min^{-1} und einer relativen Feuchte von 60 % hergestellt. Das SO_2 wurde hierbei einer Prüfgasflasche (Messer Griesheim GmbH, Krefeld, Deutschland) entnommen, die Befeuchtung erfolgte mittels einer mit dest. Wasser gefüllten Gaswaschflasche. Das so hergestellte Gasgemisch wurde durch eine Messküvette aus Quarzglas geleitet, in der ein PTMAEA-S/-DC-/-PDMS-Sensorchip so befestigt war, dass dieser senkrecht vom Messstrahl eines UV/VIS-Spektralphotometers durchstrahlt wurde.

Bei der periodischen Aufnahme von Transmissionsspektren zeigte sich eine rasche Änderung im Transmissionsspektrum der PTMAEA-S/-DC-/-PDMS-Sensorchips als Zunahme der Transmission bei 386 nm (Fig. 15). Bei Auftragung der Transmissionsänderung bei dieser Wellenlänge gegen die Zeit erhielt man einen im Anfangsbereich annähernd linearen Kurvenverlauf, dessen Steigung von der SO_2-Konzentration abhängig war und somit zur Kalibrierung des Sensors herangezogen werden kann (Fig. 16).

Patentansprüche

1. Optischer, transparenter Sensor zur quantitativen Bestimmung von Schwefeldioxid (SO_2) in einer gasförmigen Probe, umfassend eine Matrix mit mindestens einer homogen in dieser immobilisierten Indikatorsubstanz, welche mit der Probe in zumindest indirekten Kontakt kommt und bei Anwesenheit von SO_2 ihre Konzentration ändert, dadurch gekennzeichnet, dass die Indikatorsubstanz als Salz vorliegt, wobei das Kation gebildet ist aus alkyl-, aklylen- und/oder arylensubstituierten Ammoniumionen mit mittlerer Kettenlänge oder polymeren Anionenaustauschermaterialien, und wobei das Gegenion gebildet ist aus einer oder mehreren Chrom-Sauerstoff-Verbindungen, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Chromat CrO_4^{2-} und/oder Dichromat $Cr_2O_7^{2-}$ und/oder Polychromate.

2. Optischer Sensor gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Chromverbindung sechswertiges Chrom aufweist.

3. Optischer Sensor gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentrationsänderung der Indikatorsubstanz photometrisch als Änderung der Lichttransmission im UV-/VIS-Bereich des Sensors verfolgt wird.

4. Optischer Sensor gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor weiterhin einen transparenten optischen Träger umfasst, welcher mit der die Indikatorsubstanz enthaltenen ebenfalls transparenten Sensormatrix beschichtet ist.

5. Optischer Sensor gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Sensormatrix gebildet ist aus einer Gruppe umfassend Silikon-Polymere und/oder silikonhaltige Copolymere.

6. Optischer Sensor gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die transparente Sensormatrix aus mindestens einem polydimethylsiloxanhaltigen Block-Copolymer gebildet ist.

7. Optischer Sensor gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Komponente N,N,N,N-Tetrabutylammonium ist.

8. Optischer Sensor gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix gleichzeitig die kationische Komponente der Indikatorsubstanz bildet.

9. Optischer Sensor gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix aus kationischen Komponenten gebildet ist, ausgewählt aus einer Gruppe umfassen Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) und/oder kationisch modifizierten Polyacrylat-Polydimethylsiloxan-Copolymeren.

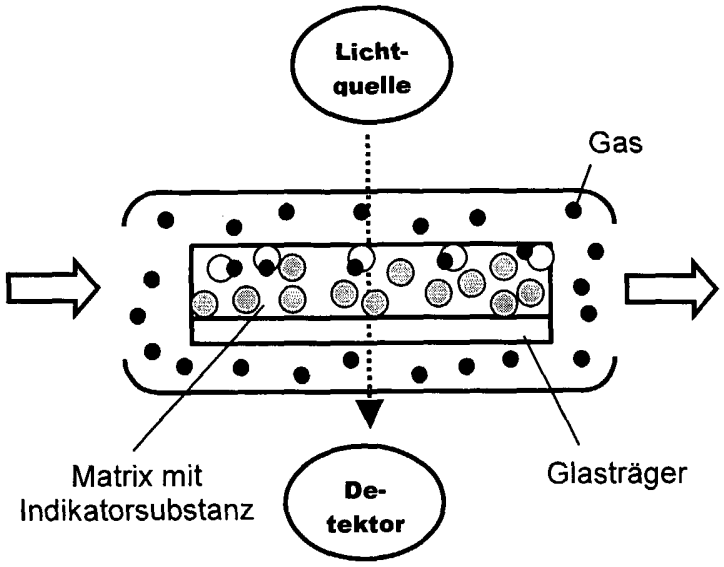

Licht-
quelle
Gas
Matrix mit
Indikatorsubstanz
De-
tektor
Glasträger

Fig. 1

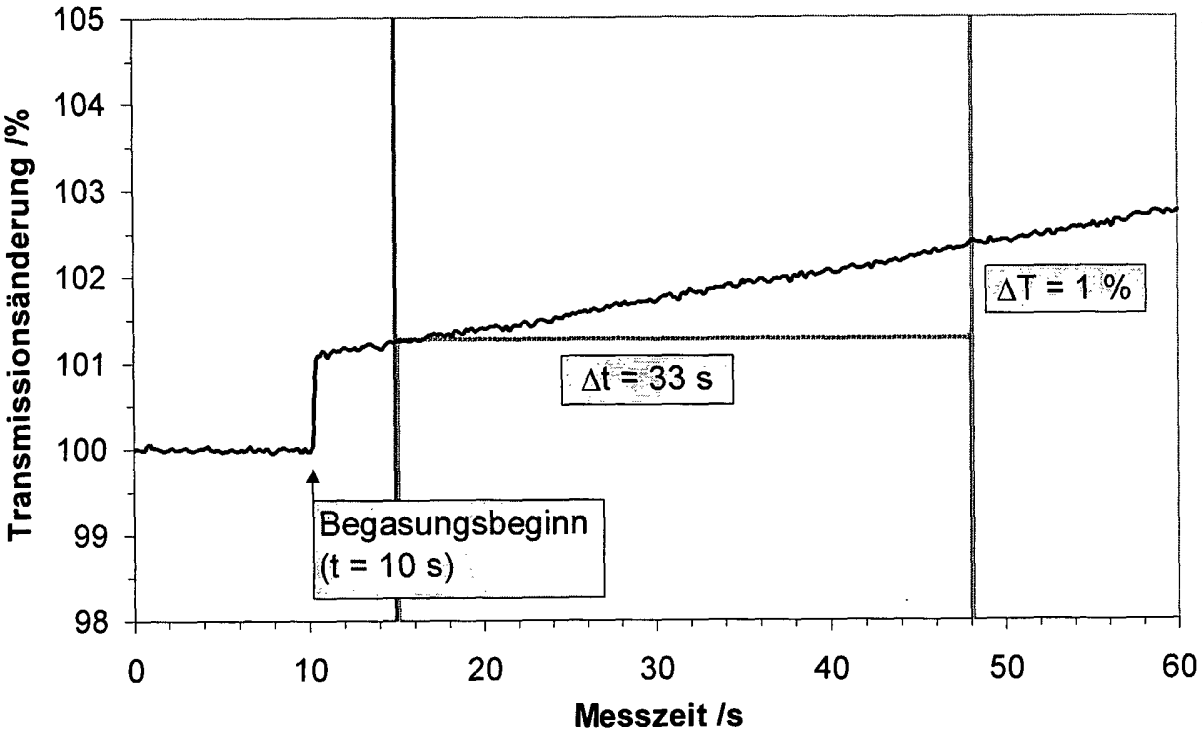

Transmissionsänderung /%
105
104
103
102
101
100
99
98
0
10
20
30
40
50
60
Messzeit /s
ΔT = 1 %
Δt = 33 s
Begasungsbeginn
(t = 10 s)

Fig. 2

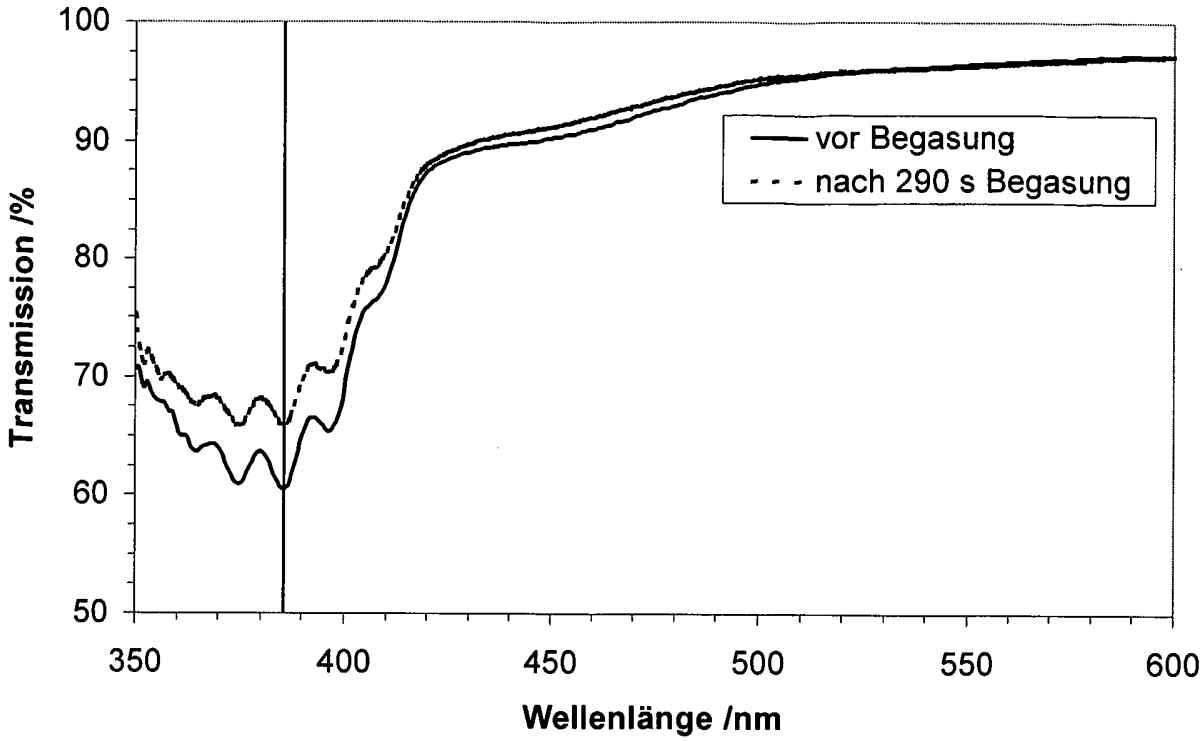

100
90
80
70
60
50
Transmission /%
350
400
450
500
550
600
Wellenlänge /nm
vor Begasung
nach 290 s Begasung

Fig. 3

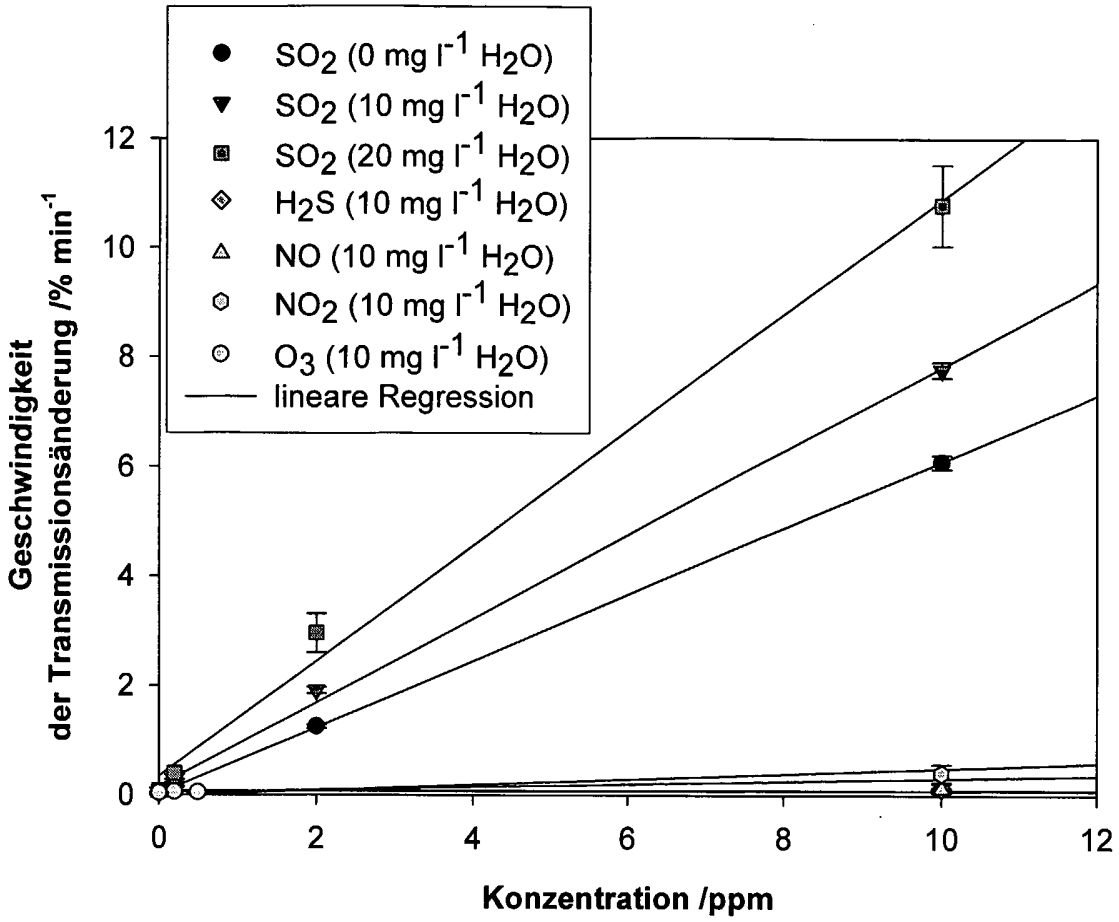

SO2 (0 mg l-1 H2O)
SO2 (10 mg l-1 H2O)
SO2 (20 mg l-1 H2O)
H2S (10 mg l-1 H2O)
NO (10 mg l-1 H2O)
NO2 (10 mg l-1 H2O)
O3 (10 mg l-1 H2O)
lineare Regression
Geschwindigkeit der Transmissionsänderung /% min-1
Konzentration /ppm
0
2
4
6
8
10
12

Fig. 4

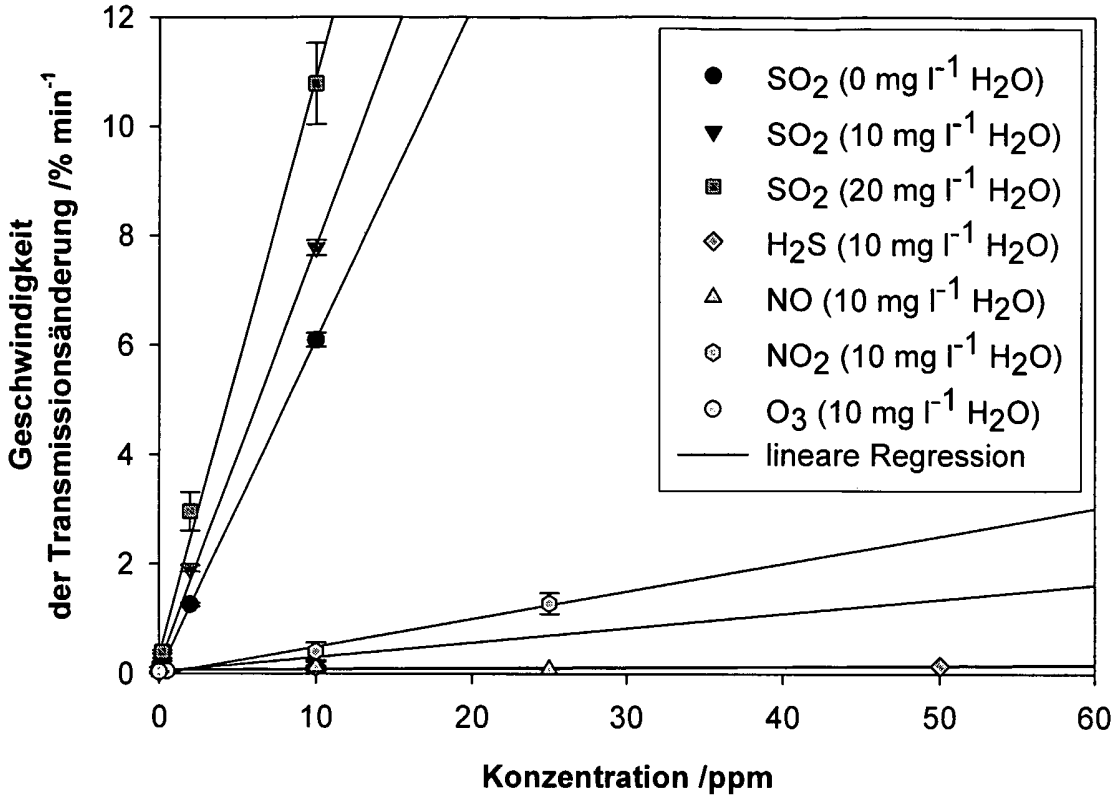


Fig. 5

SO_2-Konz.	abs. Feuchte	Messdauer
0,2 ppm	0,0 mg/ml	6,9 min
0,2 ppm	10,0 mg/ml	3,9 min
2 ppm	10,0 mg/ml	1,1 min
10 ppm	20,0 mg/ml	0,2 min

Fig. 6

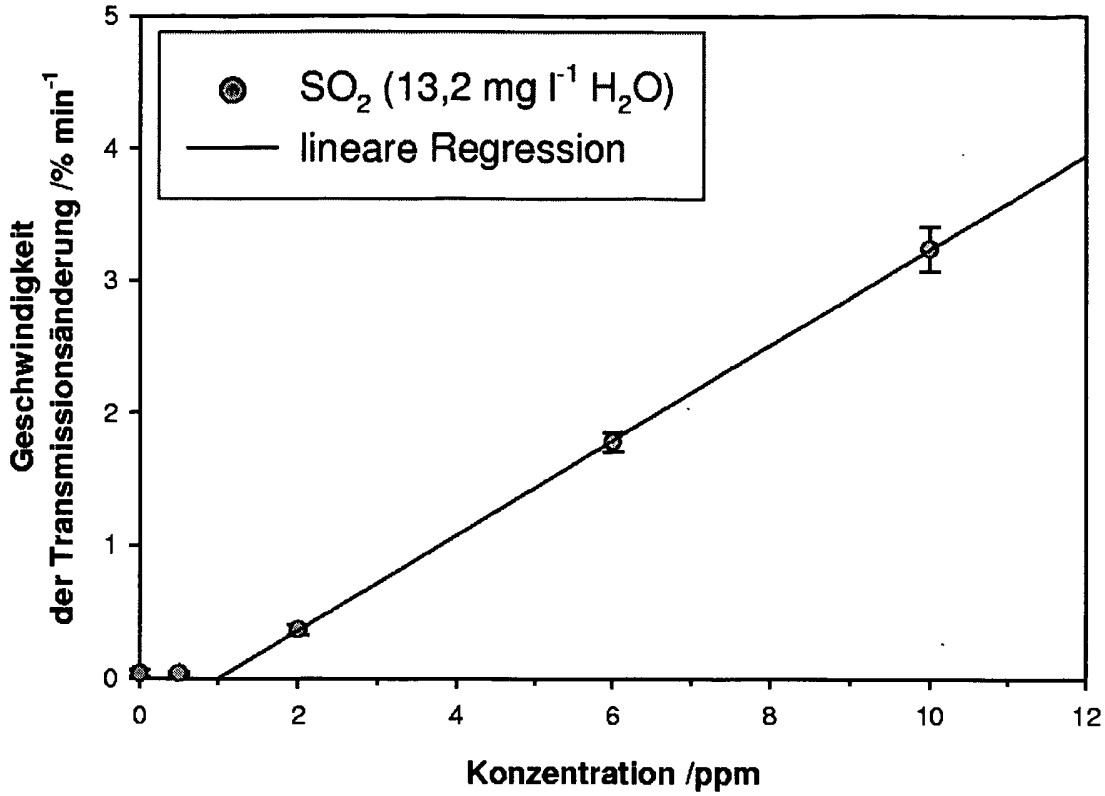


Fig. 7

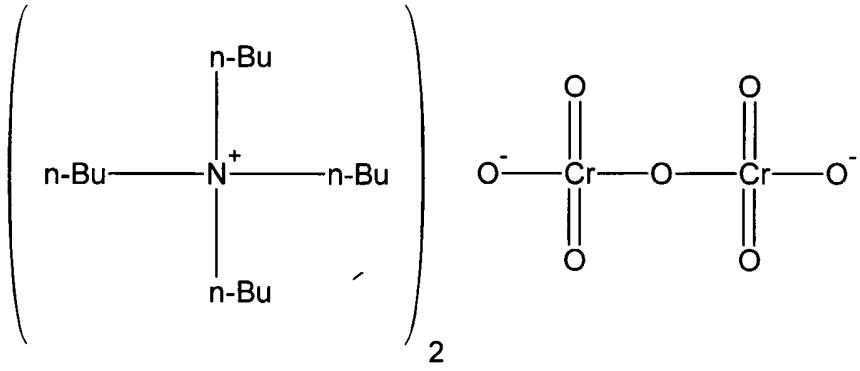


Fig. 8

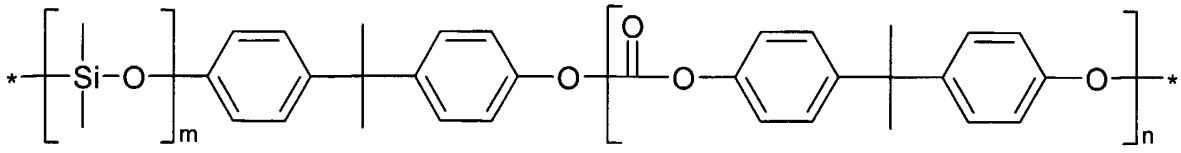


Fig. 9

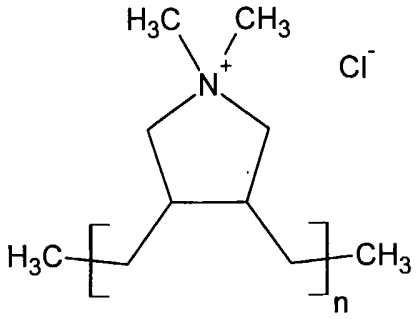


Fig. 10

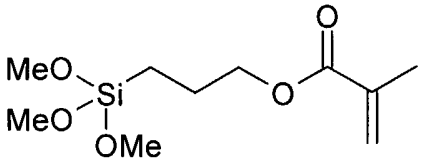


Fig. 11

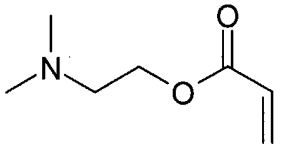


Fig. 12

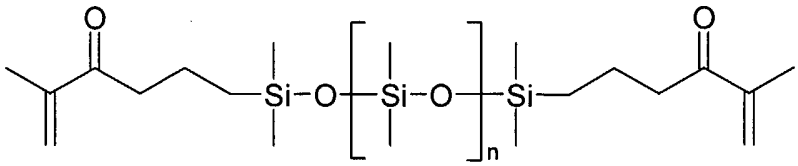


Fig. 13

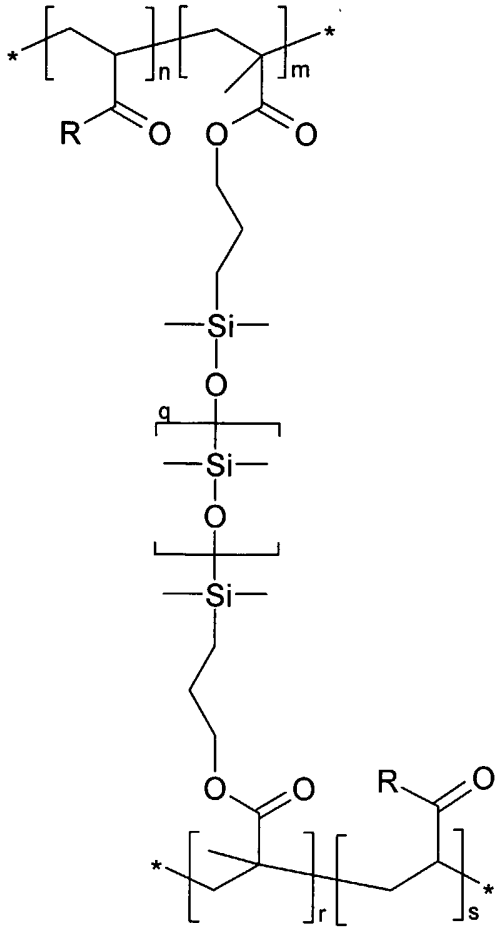


Fig. 14

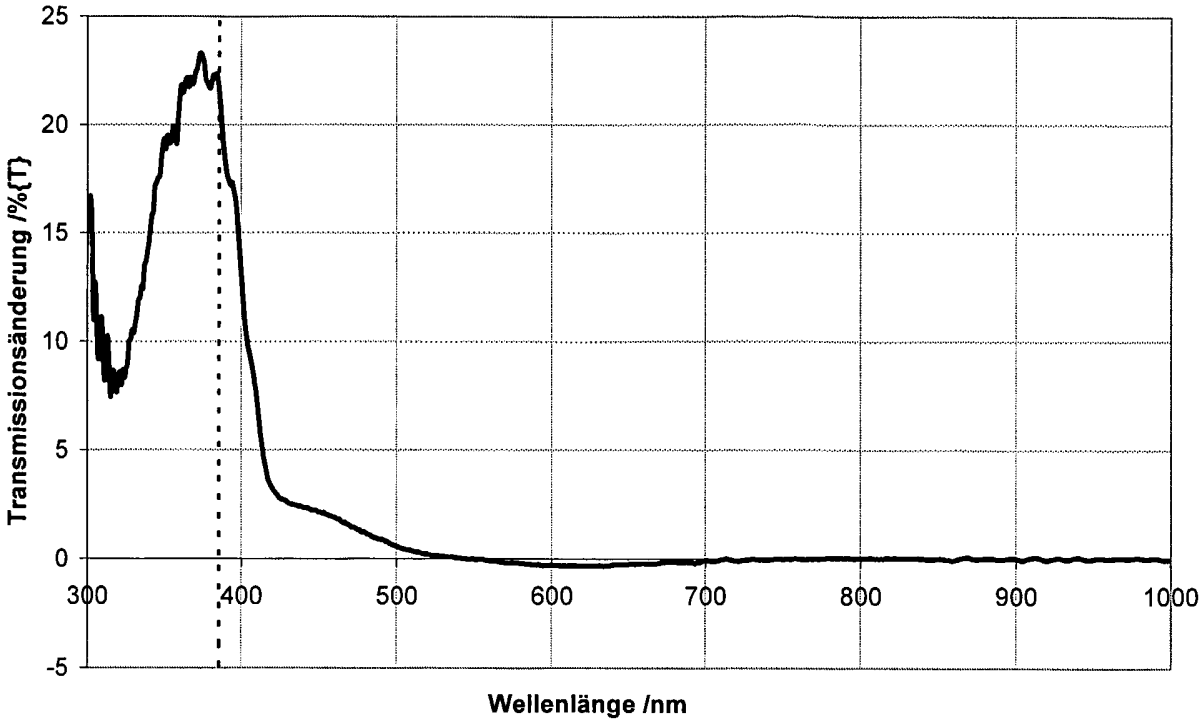

25
20
15
10
5
0
-5
300
400
500
600
700
800
900
1000
Transmissionsänderung /%{T}
Wellenlänge /nm

Fig. 15

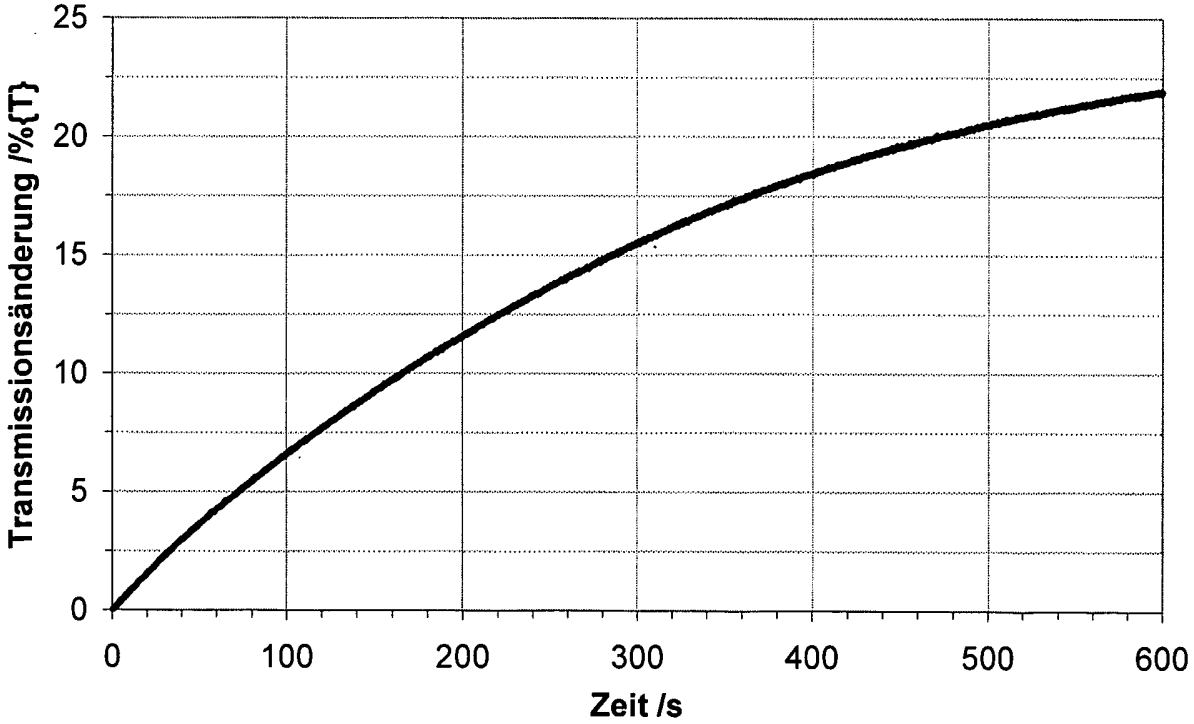

25
20
15
10
5
0
0
100
200
300
400
500
600
Transmissionsänderung /%{T}
Zeit /s

Fig. 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ıational application No
'/IB2005/003340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N33/00 G01N31/22

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)
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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, EMBASE, MEDLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 222 745 A (CLOYD ET AL) 16 September 1980 (1980-09-16) abstract column 1, line 48 - column 2, line 50	1-6
Y	US 4 543 336 A (WESTRUP ET AL) 24 September 1985 (1985-09-24) the whole document	1-6
Y	PRIBIL R ET AL: "THE USE OF A PIEZOELECTRIC CRYSTAL TO DETERMINE SULPHUR DIOXIDE IN GASES" TALANTA, vol. 39, no. 4, 1992, pages 361-366, XP002370561 ISSN: 0039-9140 abstract page 362, left-hand column, paragraph 1	1-6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
3 March 2006	21/03/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Michalitsch, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational application No
/IB2005/003340

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/079746 A (HUMAS CO., LTD; JEON, YEONG-GWAN; LEE, KEUN-HEON; PARK, JONG-TAEK; YAN) 10 October 2002 (2002-10-10) page 3, line 10 - page 5, line 11	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional application No
'IB2005/003340

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4222745 A	16-09-1980	NONE	
US 4543336 A	24-09-1985	DE 3204938 A1	01-09-1983
		FR 2521728 A1	19-08-1983
		GB 2114739 A	24-08-1983
WO 02079746 A	10-10-2002	KR 2001093340 A	29-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
/IB2005/003340

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
G01N33/00 G01N31/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, EMBASE, MEDLINE

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 222 745 A (CLOYD ET AL) 16. September 1980 (1980-09-16) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 48 - Spalte 2, Zeile 50 -----	1-6
Y	US 4 543 336 A (WESTRUP ET AL) 24. September 1985 (1985-09-24) das ganze Dokument -----	1-6
Y	PRIBIL R ET AL: "THE USE OF A PIEZOELECTRIC CRYSTAL TO DETERMINE SULPHUR DIOXIDE IN GASES" TALANTA, Bd. 39, Nr. 4, 1992, Seiten 361-366, XP002370561 ISSN: 0039-9140 Zusammenfassung Seite 362, linke Spalte, Absatz 1 ----- -/--	1-6

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. März 2006	21/03/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Michalitsch, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
/IB2005/003340

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/079746 A (HUMAS CO., LTD; JEON, YEONG-GWAN; LEE, KEUN-HEON; PARK, JONG-TAEK; YAN) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) Seite 3, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 11 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen
/IB2005/003340

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4222745 A	16-09-1980	KEINE	
US 4543336 A	24-09-1985	DE 3204938 A1	01-09-1983
		FR 2521728 A1	19-08-1983
		GB 2114739 A	24-08-1983
WO 02079746 A	10-10-2002	KR 2001093340 A	29-10-2001