

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1014464

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1014464

(22) Ingediend: 22.02.2000

(51) Int.Cl.⁷
G01N21/77, G01N21/64, G01N31/22

(41) Ingeschreven:
24.08.2001

(47) Dagtekening:
24.08.2001

(45) Uitgegeven:
01.11.2001 I.E. 2001/11

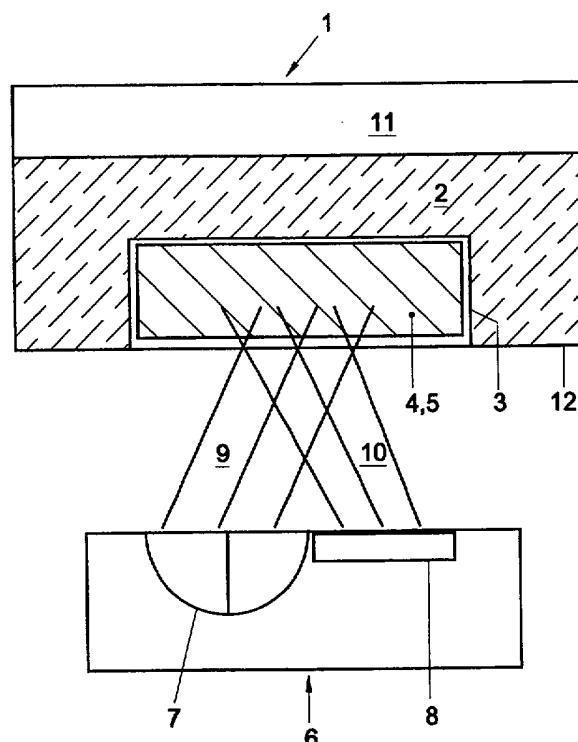
(73) Octrooihouder(s):
Nederlandse Organisatie voor
toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek
TNO te Delft.

(72) Uitvinder(s):
Arie Draaier te Zeist

(74) Gemachtigde:
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

(54) Optische sensor voor het meten van zuurstof.

(57) De uitvinding heeft tot doel te voorzien in een substraat voor het inbedden van zuurstofgevoelige kleurstof, waarbij de aldus gevormde sensor in hoge mate chemisch stabiel is, in het relevante temperatuurbereik een hoge temperatuurbestendigheid heeft, en in hoge mate gasdoorlatend is. Dit doel wordt bereikt, doordat het substraat bestaat uit een gefluoreerd siliconenpolymeer. De uitvinding kan met bij zonder voordeel worden toegepast, indien het medium een consumeerbare olie, zoals bijvoorbeeld zonnebloemolie is, of indien een meting wordt gedaan bij relatief hoge temperaturen of in chemisch agressieve omgevingen. Daarbij is een bijkomende voordelige eigenschap, dat het substraat goed aan glas blijkt te hechten. Daardoor kan in de praktijk eenvoudig in consumeerbare olieproducten, die in glas zijn opgeslagen, het zuurstofgehalte worden bepaald, waaruit een houdbaarheid kan worden afgeleid en zal de sensor bij hoge temperaturen of in chemisch agressieve omgevingen niet loslaten.



NL C 1014464

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Titel: Optische sensor voor het meten van zuurstof

De uitvinding heeft betrekking op een optische sensor voor het meten van zuurstof in een medium, voorzien van een substraat waarin een organo metaalcomplex is ingebed.

Het organo metaalcomplex is een zuurstofgevoelige
5 fluorescente kleurstof, waarbij de mate van fluorescentie en de fluorescentielevensduur afhankelijk zijn van het zuurstofgehalte in het medium. Zo'n organo-metaal bestaat veelal uit Tris-Ru²⁺ 4,7 biphenil 1,10 phenantroline; dit Ru(ruthenium)-complex is bijzonder zuurstofgevoelig, echter
10 ook andere organo-metalen kunnen worden toegepast, zoals een Os-complex of een Pt-complex.

Het organo metaalcomplex is doorgaans aan een silicagel geadsorbeerd. De silicagel kan een hoge concentratie van de kleurstof absorberen zonder dat daarbij
15 de fluorescerende eigenschappen van het materiaal worden aangetast. De silicagel met de geabsorbeerde kleurstof is ingebed in een substraat van polymeer materiaal, bijvoorbeeld een mengsel van PDMS (polydimethylsiloxaan) en PTMSP (polytrimethylsililpropil), welke polymeren in hoge
20 mate gasdoorlatend zijn zodat de responsie van de sensor op zuurstofgehalteveranderingen snel kan zijn. Door inbedding in het substraat wordt het organometaalcomplex ongevoelig gemaakt voor storende invloeden, zoals bijvoorbeeld de inwerking van vocht of het uitloggen van de fluorescente
25 component.

Door fluorescentiemetingen kan de hoogte van het zuurstofgehalte in het medium worden bepaald. Een dergelijke meting is relatief eenvoudig uit te voeren, doch heeft als nadeel dat de meetresultaten door het optreden
30 van bijvoorbeeld 'photobleaching' of veroudering van de sensor als gevolg van hoge temperaturen, na verloop van tijd niet reproduceerbaar zijn.

Dit verschijnsel treedt in het bijzonder op indien metingen worden uitgevoerd waarbij het medium bestaat uit
35 consumeerbare olie, zoals visolie, zonnebloemolie etc. In

de praktijk bestaat belangstelling voor het bepalen van het zuurstofgehalte in dergelijke media, voor het beoordelen van de houdbaarheid daarvan. Door chemische inwerking van het medium blijken metingen met de tot dusver toegepaste
5 sensor na verloop van tijd echter onbetrouwbaar te worden.

Dit verschijnsel treedt ook op als gevolg van een hoge temperatuurbelasting van de sensor, bijvoorbeeld bij toepassing van de sensor als terugkoppeling voor de gas-
luchtverhouding in verbrandingsapparaten. Verder treedt dit
10 verschijnsel op indien de sensor gedurende een relatief lange tijd wordt blootgesteld, bijvoorbeeld bij zuurstofgehaltemetingen in grondwater.

Deze problemen tracht men te ondervangen door de sensor te stabiliseren. Daarbij is gebleken dat een uit
15 zichzelf chemische stabiel en gasdoorlatend substraatmateriaal niet zonder meer voldoet; hiervoor is de chemische wisselwerking met de ingebedde kleurstof, wat immers zijn zuurstofgevoelige eigenschappen dient te behouden, en het substraat te complex. Tot op heden is
20 derhalve geen substraat bekend dat in combinatie met de zuurstofgevoelige kleurstof zijn gunstige eigenschappen blijft behouden.

De uitvinding heeft derhalve tot doel het bovenbeschreven probleem op te lossen en te voorzien in een
25 substraat voor het inbedden van zuurstofgevoelige kleurstof, waarbij de aldus gevormde sensor in hoge mate chemisch stabiel is, in het relevante temperatuurbereik een hoge temperatuursbestendigheid heeft, en in hoge mate gasdoorlatend is.

30 Dit doel wordt bereikt, doordat het substraat bestaat uit een gefluorideerd siliconenpolymeer. Verrassenderwijs werd uit experimenten gevonden, dat een dergelijk polymeer genoemde gevraagde eigenschappen wel bezit.

De uitvinding kan met bijzonder voordeel worden
35 toegepast, indien het medium een consumeerbare olie, zoals bijvoorbeeld zonnebloemolie is, indien gemeten wordt bij hoge temperaturen of indien de sensor gedurende een

relatief lange tijd wordt blootgesteld. Daarbij is een
bijkomende voordelige eigenschap, dat het substraat goed
aan glas blijkt te hechten. Daardoor kan in de praktijk
eenvoudig in consumeerbare olieproducten, die in glas zijn
5 opgeslagen, het zuurstofgehalte worden bepaald, waaruit een
houdbaarheid kan worden afgeleid en zal de sensor bij hoge
temperaturen of in chemisch agressieve omgevingen niet
loslaten.

In een voorkeursuitvoering is het gefluorideerde
10 siliconenpolymeer de polymeer, die wordt verhandeld door de
firma Wacker onder de merknaam Elastosil E113F. Dit
polymeer blijkt van de geteste substraatmaterialen de beste
stabiliteit te vertonen bij hoge temperatuurbelastingen.

15 De uitvinding zal nu nader worden toegelicht aan de
hand van de bijgaande tekening, waarin

Fig. 1a een diagram toont waarin op schematische
wijze is aangegeven hoe de sensor in contact met het medium
ten opzichte van een meeteenheid kan zijn opgesteld,
20 waarbij de sensor in het medium is opgesteld;

Fig. 1b een diagram toont van een gecombineerde
sensor/meeteenheid.

Fig. 2 een grafiek weergeeft, waarbij de
bestendigheid voor "photobleaching" is weergegeven voor een
25 conventioneel substraat en voor een substraat volgens de
uitvinding;

Fig. 3 een grafiek weergeeft, waarbij de
bestendigheid voor chemische inwerking van zonnebloemolie
is weergegeven voor een conventioneel substraat en voor een
30 substraat volgens de uitvinding;

Fig. 4 een grafiek weergeeft, waarbij de
bestendigheid voor temperatuursbelasting is weergegeven
voor een conventioneel substraat en voor een substraat
volgens de uitvinding.

35

Onder verwijzing naar figuur 1a bevat een
lichtdoorlatende houder 1, bijvoorbeeld van glas, een

medium 2, bijvoorbeeld een consumeerbare olie. Met de opstelling kan het zuurstofgehalte in olie 2 worden meten. Deze zuurstof lost in de olie op doordat een evenwicht ontstaat tussen de zuurstof in de lucht 11 en de zuurstof in de olie 2. De optische sensor 3 van de uitvinding is in de houder 1 aangebracht, door deze aan een wand 12 te hechten. De sensor omvat een substraat 4 en een zuurstofgevoelige kleurstof 5, bestaande uit een organo metaalcomplex. Licht 9 met een bepaald golflengtespectrum, afkomstig uit een lamp 7 van een detector 6, schijnt op de sensor 3 waardoor fluorescentie in de kleurstof 5 optreedt. De fluorescentie omvat licht van een ander golflengtespectrum 10 dat naar de detector wordt uitgestraald en wordt ontvangen op een foto-elektrische omzetter 8. Volgens de uitvinding bestaat het substraat 4 uit een gefluorideerd siliconenpolymeer. Wegens de gasdoorlatendheid van het substraat 4 kan zuurstof uit de olie 2 in wisselwerking treden met de het organometaalcomplex. Hierdoor wordt de mate van fluorescentie beïnvloed door de hoeveelheid zuurstof in het medium. Door het meten van de uitgezonden intensiteit of levensduur van de fluorescentie 10 kan de mate van beïnvloeding, en daarmee het zuurstofgehalte worden vastgesteld.

Onder verwijzing van figuur 1b bevat een gecombineerde sensor/meeteenheid 13 een lamp 7 en een foto-elektrische omzetter 8 en een sensor 3 die aan de buitenzijde van de sensor/meeteenheid 13 is aangebracht. Met de opstelling kan bijvoorbeeld de gas-luchtverhouding in verbrandingsapparaten worden gemeten.

Fig. 2 geeft een grafiek weer, waarbij een sensor, zoals in figuur 1 met verwijzingscijfer 3 aangegeven, in twee uitvoeringen gedurende een uur werd bestraald met een constante hoeveelheid licht van een hoge lichtintensiteit. Door het effect van "photobleaching" treedt na verloop van minuten een verminderde fluorescentie op waardoor de sensor steeds minder gevoelig wordt. In de grafiek is op de y-as

een door de sensor uitgestraalde lichtintensiteit weergegeven, als gevolg van de bestraling van de sensor met een constante hoeveelheid licht, genormeerd op 1. Op de x-as is de tijd, in minuten, weergegeven waarop de dat
 5 fluorescentie werd gemeten. Uit de grafiek kan worden afgeleid, dat het effect van photobleaching voor een sensor met een substraat, bestaande uit gefluorideerd siliconenpolymeer (bovenste lijn), aanzienlijk minder dan
 10 siliconenpolymeer (onderste lijn). Opgemerkt wordt overigens, dat in normale bedrijfsomstandigheden de gebruikte lichtintensiteit veel geringer is, waardoor de verschijnselen minder snel optreden. De afwijking blijft echter verhoudingsgewijs hetzelfde.

15 Fig. 3 geeft een grafiek weer, waarbij de bestendigheid voor chemische inwerking van zonnebloemolie is weergegeven voor een conventioneel substraat en voor een substraat volgens de uitvinding; in beide uitvoeringen werd
 20 een sensor over een langere tijdsperiode van enkele weken in zonnebloemolie geplaatst. De zonnebloemolie was daarbij aan lucht blootgesteld. Op regelmatige tijdstippen werd de afvaltijd van de fluorescentie gemeten, d.w.z., de tijd, waarbij de intensiteit tot $1/e$ is afgenomen. Door inwerking van de olie neemt voor een conventioneel substraat deze
 25 afvaltijd na verloop van tijd toe, d.w.z. de gevoelige stof blijft langer fluorescent dan in het geval, dat geen inwerking van olie plaatsvindt, ondanks het feit dat de zuurstofconcentratie constant blijft. De gevoeligheid van de sensor wordt derhalve door de inwerking beïnvloed,
 30 waardoor geen betrouwbare meting van het zuurstofgehalte kan worden gedaan. In de grafiek is op de y-as deze afvaltijd uitgezet, genormeerd op 1, tegen het metingstijdstip, in dagen, op de x-as. Uit de grafiek kan worden afgeleid, dat een sensor met een substraat,
 35 bestaande uit gefluorideerd siliconenpolymeer (onderste lijn), een veel betere, nagenoeg constante, bestendigheid heeft tegen chemische inwerkingen dan een sensor met een

substraat van een conventionele siliconenpolymeer (bovenste lijn).

Fig. 4 geeft een grafiek weer, waarbij de bestendigheid voor temperatuursbelastingen is weergegeven voor een conventioneel substraat en voor een substraat volgens de uitvinding; in beide uitvoeringen werd een sensor gedurende vijf weken bij een hoge omgevingstemperatuur aan lucht blootgesteld. In de grafiek is de zien, dat na blootstelling aan deze temperatuur een verminderde fluorescentie optreedt waardoor de sensor minder gevoelig wordt. In de grafiek is op de y-as een door de sensor uitgestraalde lichtintensiteit weergegeven, als gevolg van de bestraling van de sensor met een constante hoeveelheid licht, genormeerd op 100%. Op de x-as is, voor drie verschillende substraatmaterialen steeds een meting bij uitgevoerd waarbij de sensor bij 20 °C werd bewaard, en één waarbij de sensor bij 90 °C werd bewaard. Uit de grafiek is af te leiden, dat voor een conventioneel siliconenpolymeer (a) de intensiteit van de sensor afneemt tot 20% van de waarde ten opzichte van de sensor die bij kamertemperatuur is bewaard. De gevoeligheid van de sensor neemt derhalve aanzienlijk af. Voor een sensor met een substraat volgens de uitvinding (een mengsel van PS184.5 en PS9120 van de firma United Chemicals Inc) neemt de gevoeligheid relatief minder af, tot ca. 30%, waardoor ten opzichte van de conventionele sensor een verbeterde temperatuursbestendigheid wordt bereikt (c). Voor een sensor volgens de voorkeursuitvoering, namelijk, een sensor met een substraat van het type Elastosil E113F van de firma Wacker, is deze temperatuursinvloed nog een factor 2 minder groot, en blijft de intensiteit tot 70% van de waarde bij kamertemperatuur (b).

De uitvinding is geenszins beperkt tot de hier beschreven en weergegeven uitvoeringsvoorbeelden, doch omvat allerlei modificaties hierop, uiteraard voor zover deze vallen binnen de beschermingsomvang van de

hiernavolgende conclusies.

CONCLUSIES

1. Optische sensor voor het meten van zuurstof in een medium, voorzien van een substraat waarin een organo metaalcomplex is ingebed, met het kenmerk, dat het substraat uit een gefluorideerd siliconenpolymeer bestaat.
- 5 2. Optische sensor volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het siliconenpolymeer de polymeer is, die wordt verhandeld door de firma Wacker onder de merknaam Elastosil E113F.

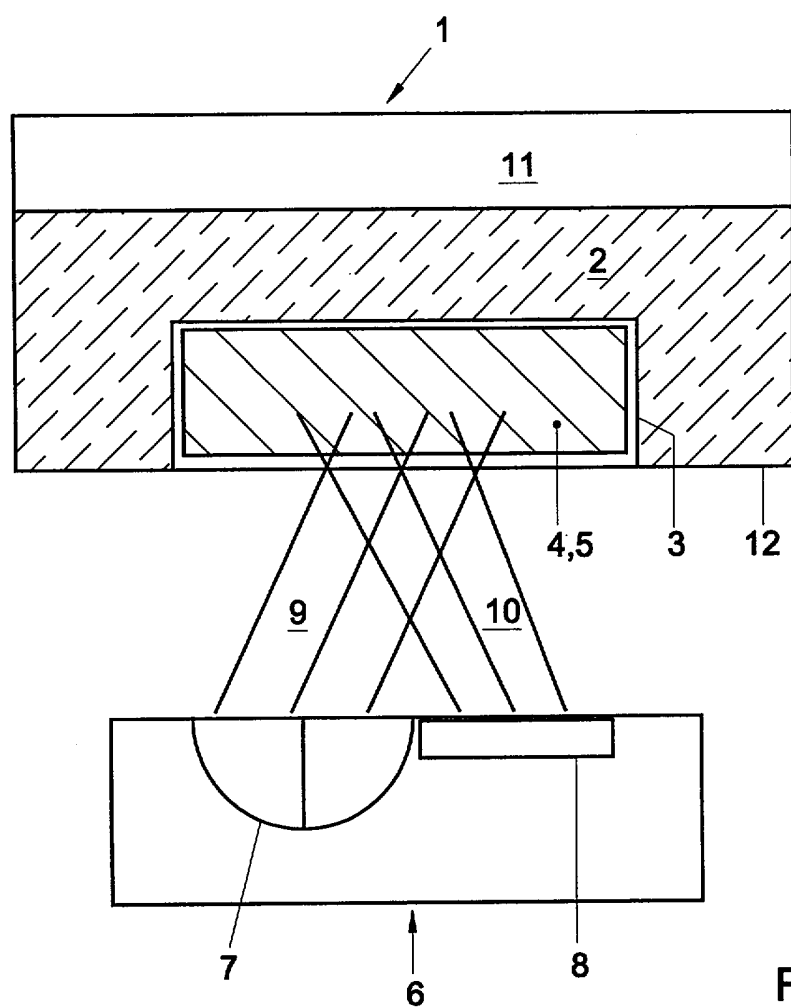


Fig. 1a

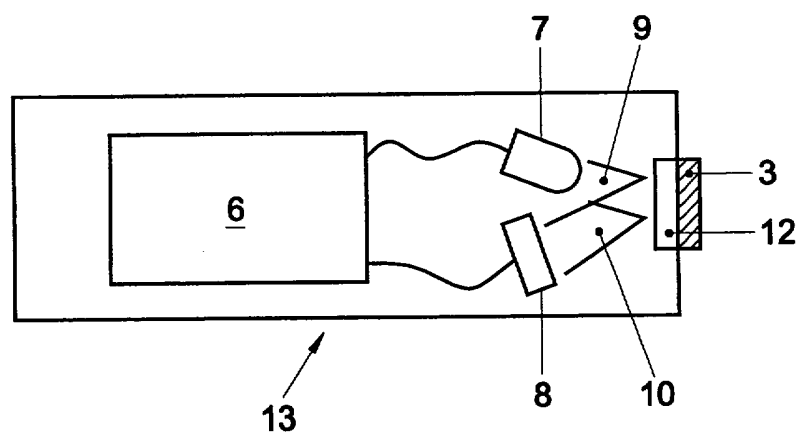


Fig. 1b

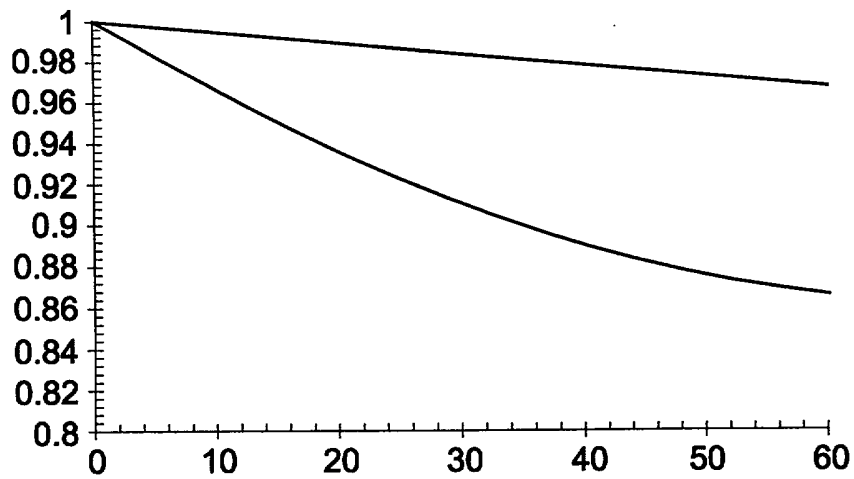


Fig. 2

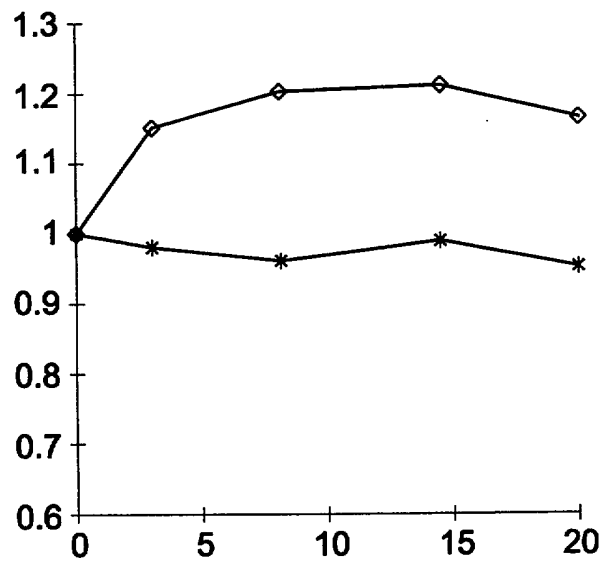


Fig. 3

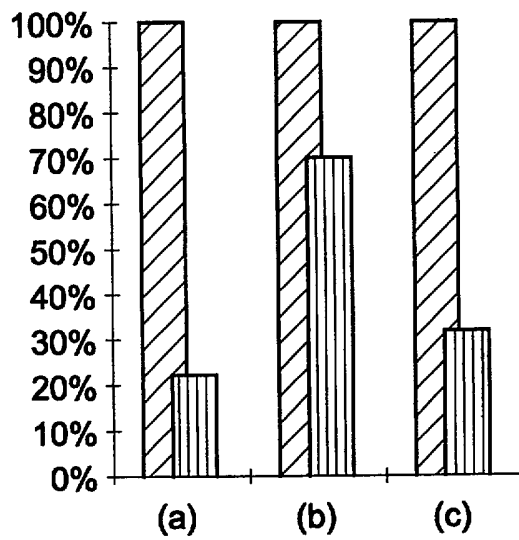


Fig. 4

RAPPORT BETREFFENDE NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde P52055NL00
Nederlandse aanvrage nr. 1014464	Indieningsdatum 22 februari 2000
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) TNO	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 34967 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int.Cl.7: G01N21/77 G01N21/64 G01N31/22	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.7:	G01N
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1014464

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 7 G01N21/77 G01N21/64 G01N31/22

Volgens de internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 7 G01N

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US 5 656 241 A (SEIFERT KEVIN R ET AL) 12 Augustus 1997 (1997-08-12) kolom 13, regel 20 - regel 40 kolom 14, regel 50 - regel 53 ---	1
A	US 5 965 642 A (CARLSON W BRENDEN ET AL) 12 Oktober 1999 (1999-10-12) kolom 4, regel 18 - regel 31 kolom 7, regel 4 - regel 20 ---	1
A	GB 2 132 348 A (UNIV VIRGINIA) 4 Juli 1984 (1984-07-04) bladzijde 3, regel 74 - regel 109 -----	1



Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.



Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- *A* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *E* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *L* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *O* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- *P* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- *T* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- *X* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- *Y* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- *Z* document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

19 September 2000

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

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

De bevoegde ambtenaar

Verdoodt, E

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1014464

In het rapport genoemd octrooigeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 5656241	A	12-08-1997	CA 2231113 A	13-03-1997
			EP 0848813 A	24-06-1998
			JP 2000501499 T	08-02-2000
			WO 9709609 A	13-03-1997
			US 5900215 A	04-05-1999
US 5965642	A	12-10-1999	GEEN	
GB 2132348	A	04-07-1984	CA 1261717 A	26-09-1989
			DE 3346810 A	26-07-1984
			FR 2538550 A	29-06-1984
			JP 1933506 C	26-05-1995
			JP 6043963 B	08-06-1994
			JP 59170748 A	27-09-1984
			US 5030420 A	09-07-1991