(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
30. Dezember 2021 (30.12.2021)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/259581 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 33/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/063924

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Mai 2021 (25.05.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2020 116 660.5
24. Juni 2020 (24.06.2020) DE

(71) Anmelder: **INFICON GMBH** [DE/DE]; Bonner Str. 498, 50968 Köln (DE).

(72) Erfinder: **DECKER, Silvio**; c/o INFICON GmbH, Bonner Str. 498, 50968 Köln (DE).

(74) Anwalt: **DOMPATENT VON KREISLER SELTING WERNER - PARTNERSCHAFT VON PATENTANWÄLTEN UND RECHTSANWÄLTEN MBB**; Deichmannhaus am Dom, Bahnhofsvorplatz 1, 50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,

WO 2021/259581 A1

(54) **Title:** METHOD FOR THE TEMPERATURE-DEPENDENT DETECTION OF GAS USING A GAS-SELECTIVE MEMBRANE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR TEMPERATURABHÄNGIGEN GASDETEKTION MIT EINER GASSELEKTIVEN MEMBRAN

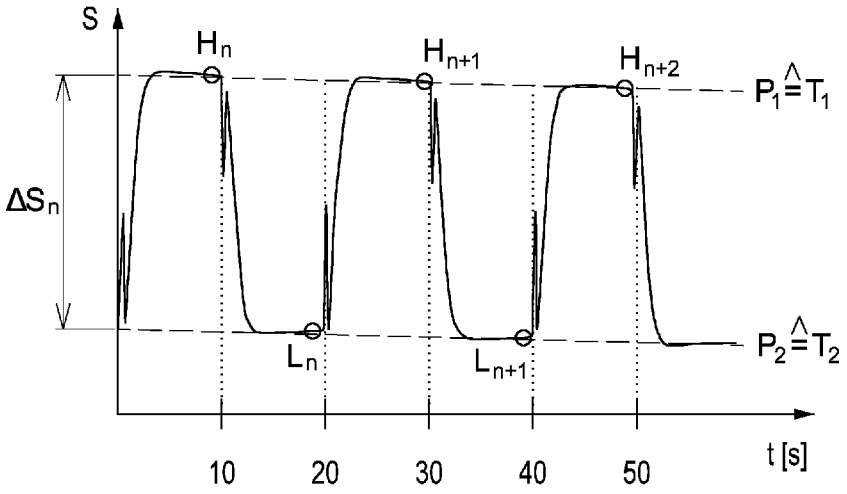


Fig. 2

(57) **Abstract:** In a method for the detection of gas using a gas-selective membrane (12), a temperature device (14) that is designed to change the temperature of the membrane (12), and a detector (20) that is designed to acquire a measurement signal (S) on the basis of the amount of gas passing through the membrane (12), provision is made for the following steps: - changing the temperature of the membrane (12) using the temperature device (14), - acquiring at least one first measured value (Hn, Hn+1, Hn+2) using the detector (20) at a time (t) at which the membrane temperature adopts a first temperature value (T1), - acquiring at least one second measured value (Ln, Ln+1) using the detector (20) at a time (t) at which the membrane temperature adopts a second temperature value (T2) different from the first temperature value, - calculating the difference between the two measured values and - using the difference to assess whether a gas to be detected is present.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Gasdetektion mit einer gasselektiven Membran (12), einer Temperaturvorrichtung (14), die dazu ausgebildet ist, die Temperatur der Membran (12) zu verändern, und einem Detektor (20), der dazu ausgebildet ist, in Abhängigkeit von der Menge des durch die Membran (12) hindurchtretenden Gases ein Messsignal (S) zu erfassen, sind folgende Schritte vorgesehen: - Verändern der Temperatur der Membran (12) mit der Temperaturvorrichtung (14), - Erfassen mindestens eines ersten Messwertes (Hn, Hn+1, Hn+2) mit dem Detektor (20) zu einem Zeitpunkt (t), an dem die Membrantemperatur einen ersten Temperaturwert (T1) einnimmt, - Erfassen mindestens eines zweiten Messwertes (Ln, Ln+1) mit dem Detektor (20) zu einem Zeitpunkt (t), an dem die Membrantemperatur einen zweiten, von dem ersten verschiedenen Temperaturwert (T2) einnimmt, - Bilden der Differenz aus den beiden Messwerten und - Beurteilen anhand der Differenz, ob ein zu detektierendes Gas vorliegt.

Verfahren zur temperaturabhängigen Gasdetektion mit einer gasselektiven Membran

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gasdetektion mit einer gasselektiven Membran, deren Permeabilität für ein bestimmtes Gas temperaturabhängig ist.

Es ist bekannt, zur Gasdetektion mit derartigen gasselektiven Membranen die Membrantemperatur auf einen Temperaturwert einzustellen, bei dem die Gaspermeabilität der Membran für den zu detektierenden Gastypen maximal ist. Hierzu wird die Membran typischerweise beheizt, wenn die Gaspermeabilität bei einer Temperatur, die größer ist als Zimmertemperatur, maximal ist.

Die Menge des durch die Membran permeierenden Gases hängt von der Temperatur der Membran und von der Partialdruckdifferenz des Gases stromaufwärts, d.h. vor der Membran, und des Gases stromabwärts, d.h. hinter der Membran, ab. Der Nachweis des zu detektierenden Gases stromabwärts der Membran erfolgt mit Hilfe eines Detektors, bei dem es sich um eine Gasmessvorrichtung, wie z.B. ein Massenspektrometer, oder um eine Druckmessvorrichtung, die den Totaldruck des Gases misst, handeln kann. Eine Totaldruckmessung des Gases ist von Vorteil, wenn die Membran für einen bestimmten Gastypen hochselektiv ist.

Bei der temperaturabhängigen Gasdetektion mit Hilfe einer gasselektiven Membran wird das Messsignal des Gases von einem Offset-Signal überlagert, das z.B. von der Temperatur oder dem Alter des Gassensors abhängt. Um das Offset-Signal zu ermitteln, kann das Gas stromaufwärts des Sensors durch Evakuierung mit Hilfe von Pumpen entfernt werden, um das Offset-Signal im Vakuum ohne Gas zu messen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gasdetektion mit einer gasselektiven Membran zu schaffen, bei dem der Einfluss des Offset-Signals auf das Messsignal reduziert ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird definiert durch die Merkmale von Patentanspruch 1.

Die erfindungsgemäße Gasdetektion erfolgt mit Hilfe einer gasselektiven Membran mit temperaturabhängiger Permeabilität für das zu detektierende Gas. Eine Temperaturvorrichtung ist dazu ausgebildet, die Temperatur der Membran zu verändern. Bei der Temperaturvorrichtung handelt es sich vorzugsweise um eine Heizung. Eine Kühlvorrichtung ist jedoch ebenfalls denkbar, wenn die Permeabilität der Membran bei einer Temperatur, die geringer ist als die

Umgebungstemperatur der Membran, maximal ist. Ein Detektor ist dazu vorgesehen und ausgebildet, in Abhängigkeit von der Menge des durch die Membran hindurchtretenden Gases ein Messsignal zu erfassen. Bei dem Detektor kann es sich um eine Gasmessvorrichtung, wie z.B. ein Massenspektrometer, oder um eine Druckmessvorrichtung, wie z.B. um eine Totaldruckmessvorrichtung, handeln.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Temperatur der Membran mit der Temperaturvorrichtung verändert, um die Membrantemperatur in zeitlicher Reihenfolge nacheinander auf mindestens zwei verschiedene Werte einzustellen, die ungleich Null sind. Aus dem Messsignal des Detektors wird mindestens ein erster Messwert zu einem ersten Zeitpunkt erfasst, an dem die Membrantemperatur einen ersten Temperaturwert einnimmt. Anschließend wird zu einem zweiten, von dem ersten verschiedenen Zeitpunkt mindestens ein zweiter Messwert des Messsignals erfasst, wobei die Membrantemperatur zu dem zweiten Zeitpunkt einen von dem ersten Temperaturwert verschiedenen zweiten Temperaturwert einnimmt. Aus den beiden erfassten Messwerten wird die Differenz gebildet. Die Beurteilung, ob ein zu detektierendes Gas vorliegt und gemessen wurde, erfolgt anhand des gebildeten Differenzsignals.

Die Permeabilität der gasselektiven Membran sollte für das zu detektierende Gas bei einer der beiden Membrantemperaturen größer sein als bei der anderen Membrantemperatur. Zum Beispiel kann die Permeabilität bei dem ersten Temperaturwert der Membrantemperatur größer sein als bei dem zweiten Temperaturwert. Vorzugsweise ist die Permeabilität bei dem ersten Temperaturwert maximal.

Wenn die Permeabilität der Membran bei der zweiten Membrantemperatur geringer ist als bei der ersten Membrantemperatur, ist der Anteil des Offsets in dem zweiten Messwert geringer als in dem ersten Messwert. In dem ersten Messwert ist hingegen derjenige Anteil des Messsignals größer, der aufgrund der

erhöhten Permeabilität durch das zu detektierende Gas erzeugt wird. Aufgrund der Differenzbildung wird der Offset-Anteil reduziert.

Vorzugsweise erfolgt die Veränderung der Membrantemperatur periodisch derart, dass die Membrantemperatur die beiden Temperaturwerte abwechselnd nacheinander in periodisch wiederkehrenden Intervallen einnimmt, wobei die Messwerte zu den jeweiligen Temperaturen in mindestens zwei verschiedenen Intervallen aufgenommen werden. Der erste Messwert wird also in nachfolgenden Intervallen jeweils dann aufgenommen, wenn die Membrantemperatur den ersten Temperaturwert einnimmt. Entsprechend wird der zweite Messwert in aufeinanderfolgenden Intervallen jeweils dann aufgenommen, wenn die Membrantemperatur den zweiten Temperaturwert einnimmt.

Das Verändern der Membrantemperatur kann in Form einer Regelung zwischen zwei Temperaturwerten ungleich null erfolgen. Die Temperaturregelung kann dadurch erfolgen, dass unter Verwendung einer Temperatur-Messvorrichtung die Membrantemperatur gemessen wird und mithilfe einer Heizvorrichtung die Membran aufgeheizt wird, um die Temperatur der Membran von einem niedrigeren Temperaturwert auf einen höheren Temperaturwert zu regeln.

Bei der Differenzbildung für die beiden Messwerte nachfolgender Intervalle können jeweils Mittelwerte der Messwerte über nachfolgende Intervalle gebildet und verwendet werden. Beispielsweise kann die Differenz aus dem Mittelwert der ersten Messwerte mindestens zwei verschiedener Intervalle und dem zwischen diesen beiden ersten Messwerten liegenden zweiten Messwerten gebildet werden. Alternativ kann die Differenz auch aus dem Mittelwert der zweiten Messwerte mindestens zwei verschiedener Intervalle und dem zwischen den beiden zweiten Messwerten liegenden ersten Messwert gebildet werden.

Zum Verändern der Temperatur der Membran kann an der Temperaturvorrichtung ein die Membrantemperatur beeinflussender Parameter eingestellt und verändert werden. Zwischen dem Verändern dieses Parameters und der resultierenden Veränderung der Membrantemperatur von einem Temperaturwert zum nächsten Temperaturwert sollte erst nach einer Zeitdauer von mindestens 2 Sekunden und vorzugsweise nach einer Zeitdauer im Bereich zwischen ca. 5 und 15 Sekunden erfolgen.

Die Differenz zwischen den verschiedenen Temperaturwerten der Membrantemperatur, die mit Hilfe der Temperaturvorrichtung eingestellt und verändert werden, sollte zwischen ca. 2 K und 10 K und vorzugsweise zwischen ca. 3 K und 6 K betragen. Dies gilt insbesondere für die Differenz zwischen dem ersten Temperaturwert und dem zweiten Temperaturwert. Dabei ist die Temperaturvorrichtung vorzugsweise als Heizung ausgebildet, wobei mindestens der erste Temperaturwert der Membrantemperatur größer ist als die Temperatur der Umgebung der Membran. Vor dem Einstellen eines nachfolgenden, neuen Temperaturwerts der Membrantemperatur kann die Heizung für wenige Sekunden ausgeschaltet werden, wobei der eingestellte erste Temperaturwert und der eingestellte zweite Temperaturwert der Membrantemperatur jeweils über der Umgebungstemperatur der Membran liegen. Die Messwerte des Messsignals werden vorteilhafterweise in jedem betroffenen Intervall erst nach einigen Sekunden, vorzugsweise nach etwa 2 bis 5 Sekunden erfasst, nachdem an der Temperaturvorrichtung einer neuer Temperaturwert eingestellt bzw. der die Membrantemperatur beeinflussende Parameter verändert wurde.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise keine Pumpe verwendet, um eine Druckdifferenz zwischen dem Druck des Gases stromaufwärts der Membran und dem Druck des Gases stromabwärts der Membran zu erzeugen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Detektion eines Gases in einem Raum eines Gebäudes verwendet werden.

Im Folgenden wird anhand der Figuren ein Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung des Gasdetektors,

Figur 2 eine schematische Darstellung des Messsignals und

Figur 3 eine schematische Darstellung der Temperatur- und Steuervorrichtungen gemäß Fig. 1.

In Fig. 1 ist schematisch die Gasdetektionsvorrichtung 10 mit einer gasselektiven Membran 12 mit temperaturabhängiger Permeabilität dargestellt. Die Membran 12 wird von einer Temperaturvorrichtung 14 in Form einer Heizung mit auf der Membran 12 angeordneten Heizelementen beheizt. Über eine Steuervorrichtung 16 wird die Heizung gesteuert. Die Steuervorrichtung 16 ist Teil der Temperaturvorrichtung 14. Über die Steuervorrichtung 16 werden Parameter eingegeben, die die Leistung der Heizung und damit die Heizwirkung auf die Membran 12 beeinflussen. Dadurch kann über die Steuervorrichtung 16 ein Parameter verändert werden, der die Heizung 14 beeinflusst und die Temperatur der Membran 12 verändert. Die Heizung 14 ist derart an der Membran 12 angebracht, dass Gas aus Richtung des Pfeils 18 in Fig. 1 durch die Heizung 14 und durch die Membran 12 hindurch gelangen kann. In Bezug auf die Strömungsrichtung gemäß dem Pfeil 18 in Fig. 1 ist stromabwärts, d.h. hinter der Membran 12 ein Detektor 20 in Form einer Druckmessvorrichtung angeordnet. Durch die Membran 12 permeierendes Gas gelangt in den Detektor und erhöht dort den gemessenen Druck. Alternativ kann es sich bei dem Detektor 20 auch um einen Gasdetektor, z.B. in Form eines Massenspektrometers, handeln.

In Fig. 3 ist erkennbar, dass die Temperaturvorrichtung 14 einen Temperatursensor 14a zum Messen der Membrantemperatur und eine

Membranheizung 14b zum Heizen der Membran 12 aufweist und dass die Steuervorrichtung 16 eine Temperaturvorgabe-Einrichtung 16a zum Eingeben der über die Membranheizung 14b einzustellenden Membrantemperatur und eine Regellogik 16b aufweist, die in Abhängigkeit von der mit dem Temperatursensor 14a gemessenen Membrantemperatur und der über die Temperaturvorgabe-Einrichtung 16a vorgegebenen Membrantemperatur die Heizleistung der Membranheizung 14b regelt.

Der Detektor 20 ist mit einer Auswerteeinheit 22 verbunden, die das Messsignal des Detektors 20 aufnimmt und auswertet. Mit Hilfe der Auswertevorrichtung 22 werden die Messwerte des von dem Detektor 20 generierten Messsignals erfasst und die erfindungsgemäße Differenzbildung von Messwerten ausgeführt.

In Fig. 2 ist das Messsignal S des Detektors 20 über der Zeit t in Sekunden aufgetragen. Zum Zeitpunkt t = 0 wird über die Steuervorrichtung 16 die Heizung 14 aktiviert und ein erster Parameter P_1 vorgegeben, der dazu führt, dass die Heizung 14 die Membran 12 auf eine erste Membrantemperatur T_1 aufheizt, die größer ist als die Zimmertemperatur in der Umgebung der Gasdetektionsvorrichtung 10. Beispielsweise kann die Temperatur T_1 80 °C betragen. Bei der Temperatur T_1 handelt es sich um die Temperatur, bei der die Membran 12 eine vergleichsweise hohe Durchlässigkeit für das zu detektierende Gas, in dem vorliegenden Ausführungsbeispiel Helium, aufweist.

Infolgedessen steigt das Messsignal S, beispielsweise in Form eines elektrischen Messstromes, wie in Fig. 2 dargestellt, auf einen Maximalwert an, der zu einem Zeitpunkt t von ungefähr 10 Sekunden als erster Messwert H_n gemessen wird. Anschließend wird über die Steuervorrichtung 16 der Parameter der Heizvorrichtung 14 von P_1 zu P_2 verändert, was zur Folge hat, dass die Membrantemperatur von dem Wert T_1 auf den Wert T_2 abfällt. Die zweite Membrantemperatur T_2 ist geringer als die erste Membrantemperatur T_1 und liegt dennoch oberhalb der Zimmertemperatur in der Umgebung der

Gasdetektionsvorrichtung 10. Insbesondere ist die zweite Membrantemperatur T_2 eine Temperatur, bei der die Permeabilität der Membran 12 für das zu detektierende Gas geringer ist als bei T_1.

Daher fällt das Messsignal S von seinem lokalen Maximum aufgrund der Temperatur T_1 auf ein lokales Minimum aufgrund der Temperatur T_2 und wird zu einem Zeitpunkt t von ungefähr 20 Sekunden als zweiter Messwert L_n gemessen. Anschließend wird über die Steuervorrichtung 16 der Parameter von P_2 wieder zu P_1 geändert und damit ein weiterer Zyklus der periodischen Wiederholung der Temperaturveränderung begonnen. Das resultierende erste Intervall wird in Fig. 2 als n bezeichnet und erstreckt sich von 0 bis zu einem Zeitpunkt t von 20 Sekunden. Zum Zeitpunkt t von 20 Sekunden beginnt dann das nachfolgende Intervall n+1 der periodischen Wiederholung der Temperaturumschaltung. Das Verändern des Parameters der Steuervorrichtung 16 von P_2 zu P_1 resultiert in einem Anstieg der Membrantemperatur hin zu der ersten Membrantemperatur T_1. Zu einem Zeitpunkt von ungefähr 30 Sekunden wird dann der erste Messwert des zweiten Intervalls n+1 als H_{n+1} gemessen, bevor der Parameter wieder zu P_2 verändert und infolgedessen die Membrantemperatur auf T_2 abgesenkt wird. Das resultierende Messsignal wird als zweiter Messwert L_{n+1} des zweiten Intervalls n+1 gemessen. Das zweite Intervall endet dann bei 40 Sekunden und das dritte Intervall n+2 beginnt.

Eine lineare Drift des Offsets des Messsignals kann wie folgt eliminiert werden:

Die ersten Messwerte H_n, H_{n+1}, H_{n+2} usw. und die zweiten Messwerte L_n, L_{n+1} usw. der jeweiligen Intervalle n, n+1, n+2 usw. werden von der Auswertevorrichtung 22 erfasst. Die Auswertevorrichtung 22 bildet eine Differenz aus dem ersten Messwert und dem zweiten Messwert, wobei bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel aus den ersten Messwerten H_n, H_{n+1} nachfolgender Intervalle n, n+1 der Mittelwert als $(H_n + H_{n+1})/2$ gebildet wird und von diesem Mittelwert der zwischen den beiden ersten Messwerten H_n, H_{n+1} aufgenommene zweite

Messwert L_n subtrahiert wird. Daraus ergibt sich das Differenzsignal ΔS_n eines Intervalls n, wobei n eine natürliche Zahl größer als 0 ist, als: $\Delta S_n = (H_n + H_{n+1})/2 - L_n$.

Alternativ ist auch denkbar, dass die Mittelwertbildung aus den zweiten Messwerten L_n, L_{n+1} zweier aufeinanderfolgender Intervalle n, n+1 als $(L_n + L_{n+1})/2$ erfolgen kann, wobei der erste Messwert für die Differenzbildung als derjenige erste Messwert H_{n+1} genommen wird, der zwischen den beiden zweiten Messwerten L_n, L_{n+1} erfasst wurde. Dabei resultiert als Signaldifferenz

$$\Delta S_n = H_{n+1} - (L_n + L_{n+1})/2.$$

Grundsätzlich ist auch denkbar, dass die Mittelwerte sowohl des ersten als auch des zweiten Messwertes gebildet werden können, wobei die Bildung der Mittelwerte auch jeweils über zwei oder mehr Intervalle erfolgen kann.

Der zweite Messwert L_n, L_{n+1} wird in jedem Intervall zu einem Zeitpunkt aufgenommen, zu dem die Membrantemperatur auf die zweite Temperatur T_2 eingestellt wurde und dadurch die Permeabilität der Membran 12 minimal ist. Damit entspricht der zweite Messwert L_n, L_{n+1} jeweils ungefähr dem Offset-Signal, welches nicht aus einem durch die Membran 12 hindurch gelangten Gas resultiert.

Die Auswerteeinheit 22 nimmt eine Beurteilung, ob das Messsignal S aus einem zu detektierenden Gas resultiert und in welcher Menge dieses Gas vorliegt, anhand des Differenzsignals ΔS_n vor, weil der Einfluss des Offset-Signals auf das Differenzsignal reduziert ist.

Die Regelung der Membrantemperatur über die Steuervorrichtung 16 und die Heizung 14 erfolgt, indem zunächst die Membrantemperatur mithilfe einer in den Figuren nicht dargestellten Messvorrichtung gemessen wird. In Abhängigkeit von

dem Temperatur-Messergebnis veranlasst die Steuervorrichtung 16 ein Aufheizen der Membran 12 mithilfe der Heizung 14, bis der höhere, gewünschte Temperaturwert erreicht ist.

Die Erfindung basiert somit auf dem Prinzip eines periodischen Änderns der Membrantemperatur, um das Offset-Signal von einem aus einem detektierten Gas resultierenden Nutzsignal zu unterscheiden. Dadurch wird die Menge an Gas, die bei vorgegebener Partialdruckdifferenz der Gasdrücke vor und hinter der Membran durch die Membran hindurchgelangt, periodisch verändert. Die Signaldifferenz im Messsignal zwischen zwei Temperaturniveaus T_1, T_2 ist dabei proportional zur Partialdruckdifferenz und unabhängig von dem Sensor-Offset. Wird die Signaldifferenz gemessen und das System daraufhin kalibriert, wird das gesuchte Nutzsignal unabhängig von dem störenden Offset-Signal des Sensors erhalten.

Die Differenz zwischen den beiden Temperaturniveaus T_1, T_2 beträgt in dem vorliegenden Ausführungsbeispiel lediglich 5 K. Der Signalhub ΔS zwischen den beiden Temperaturniveaus kann aus der Mittelung zweier benachbarter Signale hoher Temperatur, $H_n + H_{n+1}$, und dem dazwischenliegenden Signal des niedrigeren Temperaturniveaus L_n gewonnen werden. Prinzipiell ist es auch möglich, das Signal aus der Mittelung zweier niedriger Niveaus und dem dazwischenliegenden mittleren hohen Niveau zu gewinnen. Auf diese Weise wird auch eine lineare Drift des Untergrundes kompensiert. Die Drift ist in Fig. 2 als negative Steigung der von links nach rechts abfallenden gestrichelten Linien der Signalamplituden erkennbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise zur Raumluftüberwachung eingesetzt. Dabei muss der Sensor nicht zwingend schnell reagieren. Eine aktive Förderung von Luft ist ebenfalls nicht zwingend erforderlich.

Die Membrantemperatur T_1, T_2 wird variiert, um die Permeabilität der Membran 12 und damit die Sensorempfindlichkeit der Gasdetektionsvorrichtung 10 zu verändern. Diese Änderung der Empfindlichkeit geht mit einer Änderung des Messsignals S, vorliegend eine Stromänderung, einher, die proportional zum Partialdruck des zu detektierenden Gases (Helium) ist. Die Variation der Membrantemperatur wird durch Veränderung des Parameters P_1, P_2 erreicht. Die Parameter werden dabei auf möglichst niedrige Werte eingestellt, um bei atmosphärischem Druck einen möglichst kleinen dauerhaften Sensorstrom (Messsignal S) zu erzeugen, um die Lebensdauer des Sensors nicht unnötig zu reduzieren. Die Änderung des Parameters P_1, P_2 erfolgt in dem vorliegenden Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 2 alle 10 Sekunden, wobei zwischen den Parametern P_1 und P_2 hin und her geschaltet wird. Nach Verändern des Parameters wird ca. 8 Sekunden bis zur Messung des jeweiligen Messwertes H_n, L_n gewartet, um die für die Heizungsregelung erforderliche Zeitdauer abzuwarten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gasdetektion mit einer gasselektiven Membran (12), einer Temperaturvorrichtung (14), die dazu ausgebildet ist, die Temperatur der Membran (12) zu verändern, und einem Detektor (20), der dazu ausgebildet ist, in Abhängigkeit von der Menge des durch die Membran (12) hindurchtretenden Gases ein Messsignal zu erfassen,

g e k e n n z e i c h n e t d u r c h

die Schritte:

- Verändern der Temperatur der Membran (12) mit der Temperaturvorrichtung (14),

- Erfassen mindestens eines ersten Messwertes (H_n, H_{n+1}, H_{n+2}) mit dem Detektor (20) zu einem Zeitpunkt (t), an dem die Membrantemperatur einen ersten Temperaturwert (T_1) einnimmt,

- Erfassen mindestens eines zweiten Messwertes (L_n, L_{n+1}) mit dem Detektor (20) zu einem Zeitpunkt (t), an dem die Membrantemperatur einen zweiten, von dem ersten verschiedenen Temperaturwert (T_2) einnimmt,

- Bilden der Differenz aus den beiden Messwerten und

- Beurteilen anhand der Differenz, ob ein zu detektierendes Gas vorliegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderung der Membrantemperatur periodisch derart erfolgt, dass die

Membrantemperatur die beiden Temperaturwerte (T_1, T_2) abwechselnd in periodisch wiederkehrenden Intervallen (n, n+1) einnimmt, wobei die Messwerte (H_n, L_n, H_{n+1}, H_{n+1}, L_{n+1}) zu den jeweiligen Temperaturen während mindestens zweier verschiedener Intervalle (n, n+1) aufgenommen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz aus dem Mittelwert der ersten Messwerte (H_n, H_{n+1}) mindestens zweier verschiedener Intervalle (n, n+1) und dem zwischen den beiden ersten Messwerten (H_n, H_{n+1}) liegenden zweiten Messwert (L_n) gebildet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz aus dem Mittelwert der zweiten Messwerte (L_n, L_{n+1}) mindestens zweier verschiedener Intervalle (n, n+1) und dem zwischen den beiden zweiten Messwerten (L_n, L_{n+1}) liegenden ersten Messwert (H_{n+1}) gebildet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verändern der Temperatur durch Messen und Regeln der Temperatur erfolgt, wobei die Regelung der Temperatur zwischen zwei Temperaturwerten (T_1, T_2) erfolgt, die größer als Null sind.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verändern der Temperatur von einem Temperaturwert (T_1) zum nächsten Temperaturwert (T_2) nach mindestens 2 Sekunden und vorzugsweise nach ca. mindestens 5-15 Sekunden erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen den eingestellten Temperaturwerten (T_1, T_2) der Membrantemperatur zwischen ca. 2-10 K und vorzugsweise etwa 3-6 K beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Messwerte des Messsignals (S) in jedem Intervall erst nach mindestens ca. 2-5 Sekunden erfasst werden, nachdem ein neuer Temperaturwert für die Temperaturvorrichtung (14) eingestellt wurde.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturvorrichtung (14) eine Heizung ist, wobei mindestens der erste Temperaturwert (T_1) der Membrantemperatur größer ist als die Temperatur der Umgebung der Membran (12).

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Einstellen eines neuen Temperaturwertes der Membrantemperatur die Heizung (14) ausgeschaltet wird, wobei der erste Temperaturwert (T_1) und der zweite Temperaturwert (T_2) jeweils über der Umgebungstemperatur liegen.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass keine Pumpe zum Erzeugen einer Druckdifferenz zwischen den Drücken des Gases stromaufwärts der Membran (12) und des Gases stromabwärts der Membran (12) verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zur Detektion eines Gases in einem Raum eines Gebäudes verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor (20) eine Gasmessvorrichtung oder eine Druckmessvorrichtung ist.

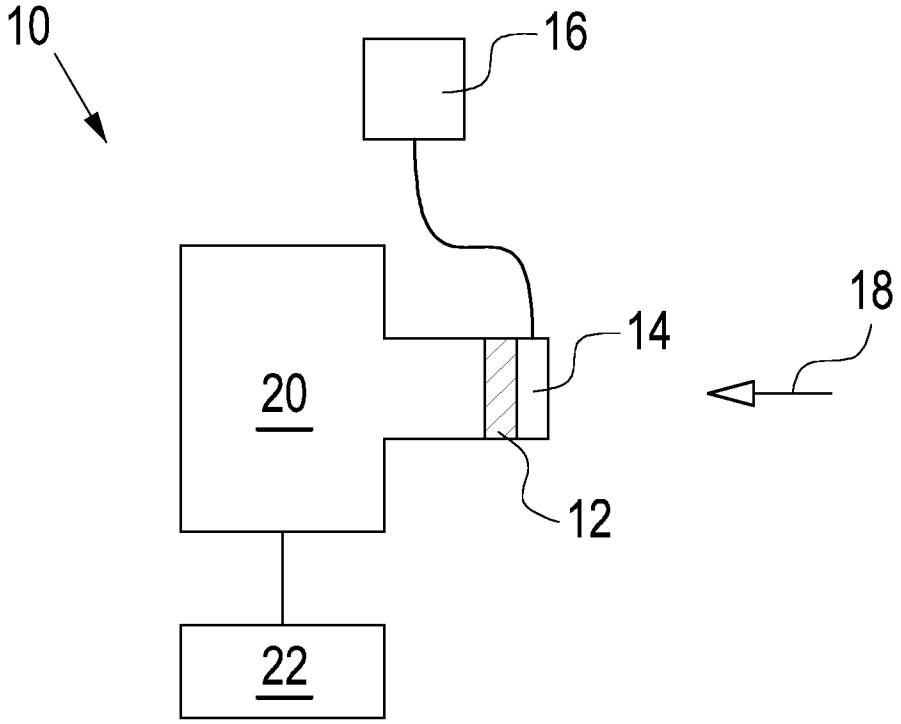

10
16
18
14
20
12
22

Fig. 1

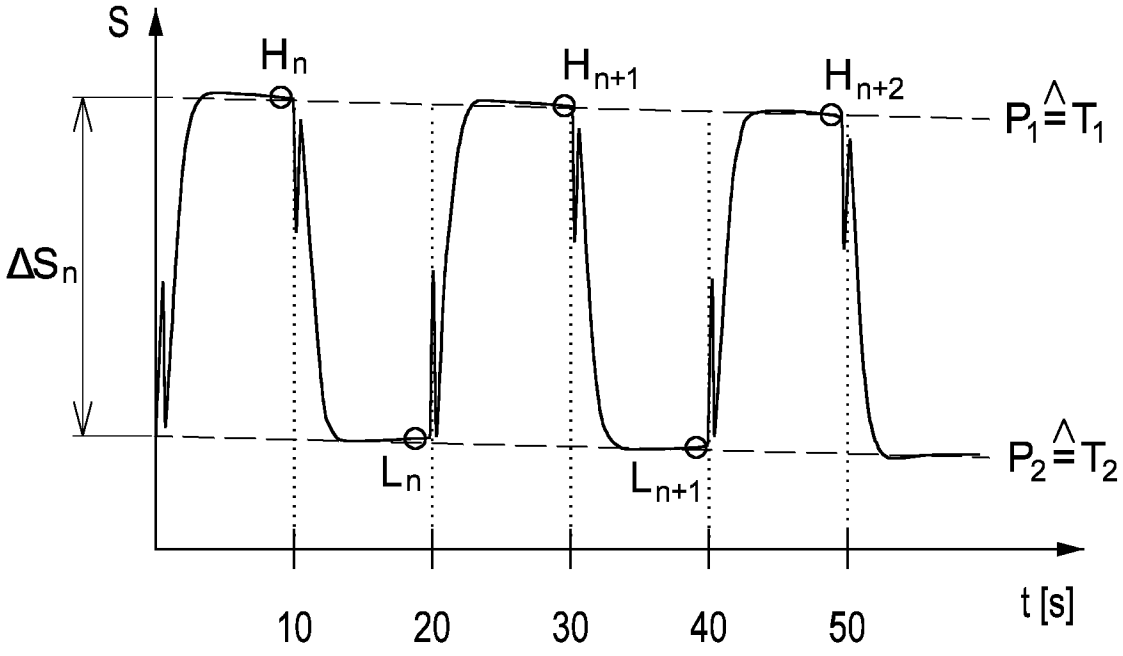

S
H_n
H_{n+1}
H_{n+2}
$P_1 \hat{=} T_1$
ΔS_n
L_n
L_{n+1}
$P_2 \hat{=} T_2$
10
20
30
40
50
t [s]

Fig. 2

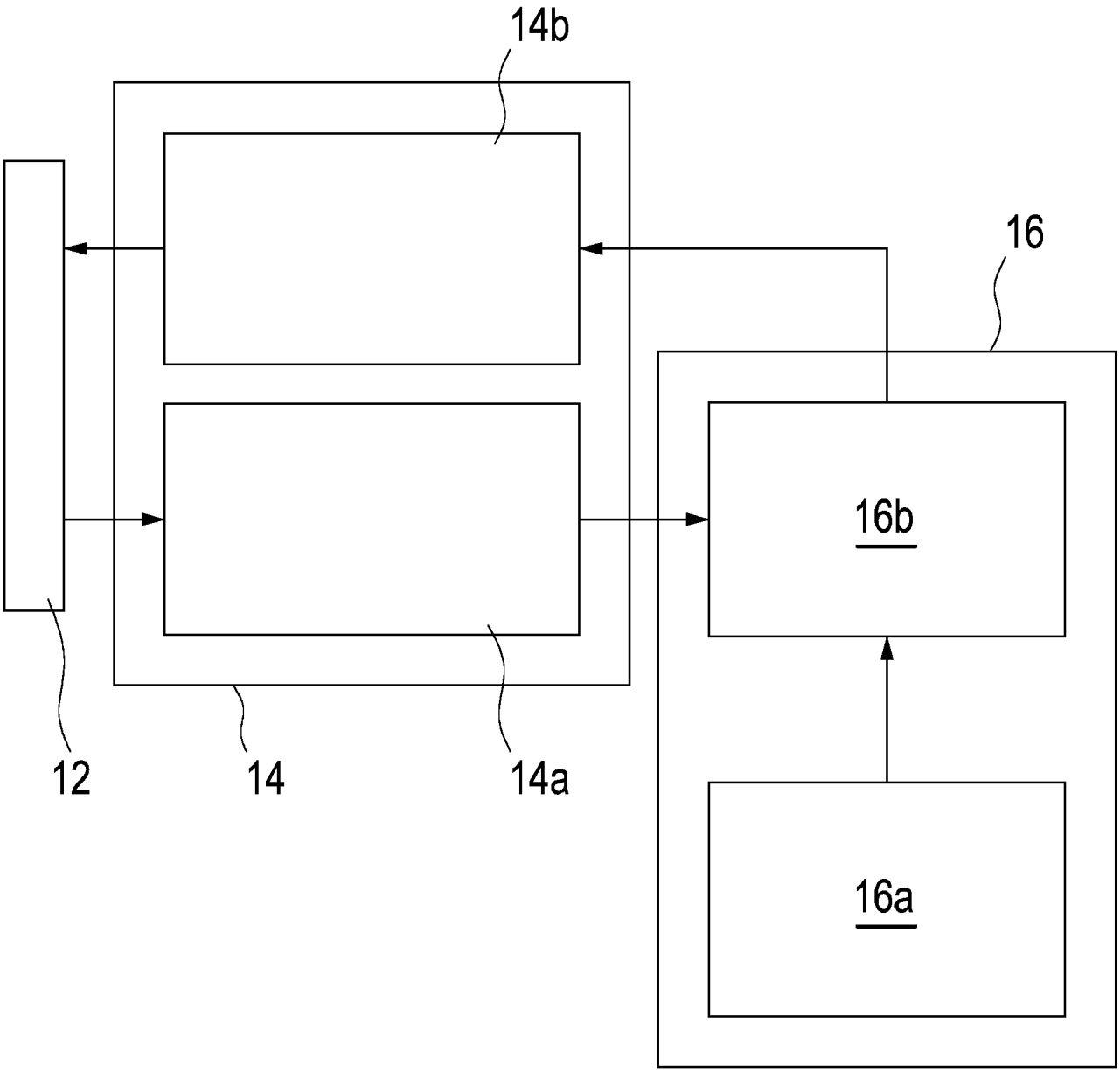


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2021/063924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 33/00(2006.01)i

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 102016200270 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 13 July 2017 (2017-07-13) abstract; claims 8-10 paragraphs [0023], [0037], [0043] - [0047], [0049]	1-13
Y	Akihiko Tanioka. "Temperature and Pressure Dependence of Gas Permeability through Inhomogeneous Polymer Membranes (Commemoration Issue Dedicated to Professor Hisashi Odani On the Occasion of His Retirement)" *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University,* 30 September 1992 (1992-09-30), pages 178-187, Retrieved from the Internet: https://core.ac.uk/download/pdf/39209998.pdf XP055608594 paragraph [04.2] equations 29 and 30	1-13
A	DE 10000496 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 12 July 2001 (2001-07-12) claims	1-13
A	DE 102013227014 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 25 June 2015 (2015-06-25) paragraph [0013]; claims; figures	1-13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ 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 application or patent 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
09 August 2021	**25 August 2021**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Kraus, Leonie** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011228276 A1 (HIRANAKA KOUICHI [JP] ET AL) 22 September 2011 (2011-09-22) paragraph [0042]; claims 17-25	1-13
A	US 3280619 A (JOHANNES SPIES) 25 October 1966 (1966-10-25) claims	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2021/063924

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
DE 102016200270 A1	13 July 2017	NONE	
DE 10000496 A1	12 July 2001	DE 10000496 A1	12 July 2001
		EP 1250604 A1	23 October 2002
		JP 4928042 B2	09 May 2012
		JP 2003519799 A	24 June 2003
		US 2003140692 A1	31 July 2003
		WO 0151933 A1	19 July 2001
DE 102013227014 A1	25 June 2015	NONE	
US 2011228276 A1	22 September 2011	CN 102292631 A	21 December 2011
		EP 2360465 A1	24 August 2011
		JP 5339305 B2	13 November 2013
		JP WO2010061536 A1	19 April 2012
		US 2011228276 A1	22 September 2011
		WO 2010061536 A1	03 June 2010
US 3280619 A	25 October 1966	DE 1302826 B	20 August 2021
		US 3280619 A	25 October 1966

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2021/063924

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. G01N33/00
ADD.

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2016 200270 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 13. Juli 2017 (2017-07-13) Zusammenfassung; Ansprüche 8-10 Absätze [0023], [0037], [0043] - [0047], [0049] ----- -/--	1-13

[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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
9. August 2021	25/08/2021

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

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	Akihiko Tanioka: "Temperature and Pressure Dependence of Gas Permeability through Inhomogeneous Polymer Membranes (Commemoration Issue Dedicated to Professor Hisashi Odani On the Occasion of His Retirement)", Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, 30. September 1992 (1992-09-30), Seiten 178-187, XP055608594, Gefunden im Internet: URL:https://core.ac.uk/download/pdf/39209998.pdf Absatz [04.2] Gleichungen 29 und 30	1-13
A	DE 100 00 496 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 12. Juli 2001 (2001-07-12) Ansprüche	1-13
A	DE 10 2013 227014 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 25. Juni 2015 (2015-06-25) Absatz [0013]; Ansprüche; Abbildungen	1-13
A	US 2011/228276 A1 (HIRANAKA KOUICHI [JP] ET AL) 22. September 2011 (2011-09-22) Absatz [0042]; Ansprüche 17-25	1-13
A	US 3 280 619 A (JOHANNES SPIES) 25. Oktober 1966 (1966-10-25) Ansprüche	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2021/063924

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102016200270 A1	13-07-2017	KEINE	
DE 10000496 A1	12-07-2001	DE 10000496 A1	12-07-2001
		EP 1250604 A1	23-10-2002
		JP 4928042 B2	09-05-2012
		JP 2003519799 A	24-06-2003
		US 2003140692 A1	31-07-2003
		WO 0151933 A1	19-07-2001
DE 102013227014 A1	25-06-2015	KEINE	
US 2011228276 A1	22-09-2011	CN 102292631 A	21-12-2011
		EP 2360465 A1	24-08-2011
		JP 5339305 B2	13-11-2013
		JP WO2010061536 A1	19-04-2012
		US 2011228276 A1	22-09-2011
		WO 2010061536 A1	03-06-2010
US 3280619 A	25-10-1966	DE 1302826 B	09-08-2021
		US 3280619 A	25-10-1966