



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 27/49, 27/38	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/05509 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Februar 1996 (22.02.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH95/00178 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. August 1995 (11.08.95) (30) Prioritätsdaten: 2496/94-1 12. August 1994 (12.08.94) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ZÜLLIG AG [CH/CH]; Rorschacherstrasse 30a, CH-9424 Rheineck (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMBITZER, Günther [DE/DE]; Steigstrasse 14, D-76327 Pfinztal (DE). (74) Anwalt: GFF; Technopark, Pfingstweidstrasse 30, CH-8005 Zurich (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE DETERMINATION OF SUBSTANCES IN SOLUTION

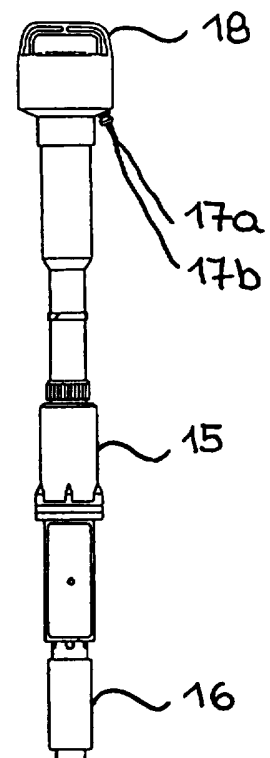
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BESTIMMUNG VON GELÖSTEN STOFFEN

(57) Abstract

Described is a method for the determination of substances in solution, in particular oxygen, the method using an open, membrane-less system with a potentiostatic array of three electrodes and mechanical self-cleaning facilities. According to this method, the necessary reference potential is generated by a current-carrying metal electrode, thus making it possible to use a wide range of electrode materials and permitting cross-field effects to be eliminated in the determination of substances in solution. The device used calls for the potentiostat, control electronics and signal processing to be integrated in one and the same test probe. It can be used for the determination of various analytes. The method described is suitable for use in industrial processes, in particular waste-water and drinking-water processing systems, the food-processing industry, the pharmacological industry and the biotechnology field, as well as in chemical-technical processes.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung von gelösten Stoffen, insbesondere Sauerstoff, beschrieben, welches sich auszeichnet durch ein offenes, membranloses System in potentiostatischer Dreielektrodenanordnung mit mechanischer Selbstreinigung. Eine neuartige Möglichkeit zur Erzeugung des notwendigen Referenzpotentials mittels einer strombelasteten Metallelektrode bietet die Möglichkeit der Verwendung verschiedenster Elektrodenmaterialien und erlaubt die Beseitigung von Querempfindlichkeiten bei der Bestimmung der gelösten Stoffe. Die entsprechende Vorrichtung sieht die Integration des Potentiostaten, der Regelelektronik und der Signalvorverarbeitung in ein und dieselbe Meßsonde vor. Sie erlaubt die Bestimmung verschiedener Analyte. Das beschriebene Verfahren gelangt zur Anwendung in verfahrenstechnischen Anlagen, insbesondere in Abwasser- und Trinkwasseraufbereitungssystemen, in der Lebensmitteltechnologie, in der Pharmatechnologie und in der Biotechnologie, sowie bei chemisch-technischen Prozessen.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung von gelösten Stoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer offenen Messsonde mit mechanischer Selbstreinigung und einer Drei-Elektroden-Anordnung gemäss Patentanspruch 1 und eine entsprechende Vorrichtung dazu gemäss Patentanspruch 5.

Die Messung von gelöstem Sauerstoff wird beispielsweise nach DIN 38408 durchgeführt, wobei entweder die iodometrische Titration nach Winkler (DIN 38408-G21) zur Anwendung gelangt, oder der gelöste Sauerstoff über eine Messung mit membranbedeckter Sauerstoffsonde (DIN 38408-G22) bestimmt wird. Zu den membranbedeckten Sauerstoffsonden gehören beispielsweise die Clark-Sensoren, die Mackereth-Sensoren, sowie die Sensoren nach Connery, Taylor und Muly. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen durch den Aufbau des Sensors, bzw. die Art des verwendeten Elektrodenmaterial.

Das diesen Sauerstoffsonden zugrundeliegende Messprinzip ist identisch und wird im Folgenden dargestellt: Ein der Gesamtkonzentration entsprechender Teil des gelösten Sauerstoffes wird elektrochemisch an einer der Elektroden umgesetzt. Der dabei fliessende und als primäres Messsignal registrierte Strom ist funktional von der Sauerstoffkonzentration abhängig. Das zur Umsetzung erforderliche Elektrodenpotential wird entweder durch Polarisierung mittels einer externen Spannungsquelle oder durch geeignete Elektrodenreaktionen im System selbst erzeugt.

Eine Vorrichtung der letztgenannten Art ist aus der EP 144'325 bekannt. Gemäss dieser Patentschrift wird eine Anordnung von zwei Elektroden beschrieben, die im Wesentlichen aus verschiedenen Materialien bestehen, wobei beide Elektroden mit Ausnahme ihrer wirksamen freien Endflächen vollständig in Isoliermaterial eingebettet sind. Zur Reinigung dieser Elektrodenendflächen ist ein bewegbares, angetriebenes Schleiforgan

vorgesehen, womit bei fortschreitendem Abschleifen der Elektroden und des Isoliermaterials die Form, die Grösse und der gegenseitige Abstand der wirksamen Elektrodenflächen unverändert bleiben. Für die Erzeugung des Messsignals wird der Effekt ausgenutzt, dass zwischen einer Amalgamelektrode (Kathode) und einer Eisen- bzw. Zinkelektrode (Anode) ein Strom fliesst, dessen Grösse von der aktuellen Sauerstoffkonzentration abhängig ist. Die Polarisierung erfolgt somit lediglich durch die sich ausbildenden Potentiale an der Anode. Diese sind teilweise nur bedingt definiert und unterliegen verschiedensten Einflüssen, sodass beispielsweise das Sauerstoffsignal quergestört wird. Eine Folge davon sind Instabilitäten des Sauerstoffsignales und Nichtlinearitäten hervorgerufen durch Quereinflüsse, wie sie etwa beim Vorliegen von Tensiden aus Wasch- und Reinigungsmitteln, in der Messlösung vorliegen. Ferner nachteilig ist die Verwendung nur weniger möglicher Elektrodenmaterialien, was die Anwendung der Sonde auf bestimmte Analyte beschränkt.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Bestimmung von elektroaktiven Substanzen in Lösung, insbesondere von Sauerstoff, und eine entsprechende Vorrichtung dazu vorzuschlagen, basierend auf einer offenen, bzw. membranlosen, Messsonde mit einer mechanischen Selbstreinigung, welche mittels einer Drei-Elektrodenanordnung im Wesentlichen frei von Quereinflüssen ist, sich immer optimal an das Messproblem anpassen lässt, und durch welche sich die Linearität verbessern lässt, unter gleichzeitig erhöhter Stabilität der Nullpunkte.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe mit einem Verfahren gemäss dem Wortlaut des Patentanspruches 1 und einer Vorrichtung gemäss dem Wortlaut des Patentanspruches 5 gelöst. Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Prinzip der Dreielektrodenanordnung in schematischer

Darstellung mit strombelasteter Referenzelektrode

- Fig. 2 Ausführungsbeispiel einer Sauerstoffsonde mit Dreielektrodenanordnung
- Fig. 3 Ausführungsbeispiel einer Sauerstoffsonde mit Dreielektrodenanordnung in Draufsicht
- Fig. 4 Sauerstoffsignal mit Dreielektrodenanordnung im Vergleich mit bisherigen
- Fig. 5 Sauerstoffsignal mit Dreielektrodenanordnung in einer sulfidhaltigen Lösung
- Fig. 6 Sauerstoffsignal mit Dreielektrodenanordnung in einer tensidhaltigen Lösung

Fig. 1 zeigt das Prinzip der Dreielektrodenanordnung in schematischer Darstellung. In den Behälter 1, welcher eine Lösung mit gelösten Stoffen 2 enthält, befinden sich eine Arbeitselektrode 4, eine Gegenelektrode 5 und eine Referenzelektrode 6. Die gelösten Stoffe 2 sind bevorzugt solche, die der amperometrischen Bestimmung zugänglich sind, also bei der vorgegebenen Polarisationsspannung elektrochemisch aktiv sind, wie etwa Sauerstoff, Chlor, und andere Desinfektionsmittel und Schwermetalle. Die Arbeitselektrode 4 besteht beispielsweise aus Edelmetall, Edelmetall-Legierungen, Stahl, Graphitwerkstoffen, Glaskohlenstoffen oder leitenden Polymeren. Die Gegenelektrode 5 besteht meistens aus Edelmetall, Stahl, Reinmetallen, Graphitwerkstoffen, oder Glaskohlenstoffen. Die Referenzelektrode 6 besteht aus Eisen, Zink, Silber, Kupfer oder Legierungen. Die Referenzelektrode 6 befindet sich in naher Umgebung der Arbeitselektrode 4, um einen möglichst geringen Ohmschen Spannungsabfall zu erzielen. Zum Betrieb der Messanordnung ist ein modifizierter Potentiostat 7 vorgesehen, welcher über die Leitungen 8, resp. 9, die Gegen-

elektrode 5, resp. die Referenzelektrode 6 verbindet. Die Arbeitselektrode 4 ist über die Leitung 10 mit dem Massenpunkt des Potentiostaten 7 verbunden. Der Potentiostat 7 enthält im Wesentlichen einen steuerbaren Regler 11, dessen Ausgang eine in bezug auf das Potential der Referenzelektrode definierte, wählbare Spannung am Ausgang 12 zur Verfügung hält. Im weiteren enthält der modifizierte Potentiostat 7 eine Konstantstromquelle 13, die derart geschaltet ist, dass die Referenzelektrode in einem Nebenstromkreis ständig mit konstanter Stromdichte belastet ist. Der Hauptstromkreis der Messanordnung wird vom Potentiostaten 7 über die Leitung 8, die Gegenelektrode 5, die Lösung mit den gelösten Stoffen 2, die Arbeitselektrode 4 und die Leitung 10 geführt. Das Instrument 14 dient zur Strommessung in der Leitung 8. Die Lösung mit den gelösten Stoffen 2 ist ein Elektrolyt, dessen Leitfähigkeit von der Art der gelösten Stoffe abhängig ist und in weiten Grenzen variieren kann.

Durch die Verwendung einer solchen Dreielektrodenanordnung lassen sich beliebige Polarisationsspannungen definiert vorgeben, bzw. einstellen, und somit Quereinflüsse minimieren, die Linearität verbessern und die Nullpunkte stabilisieren. Überraschenderweise ergeben sich neben den bisher beschriebenen Vorteilen bezüglich Elimination von Quereinflüssen, Verbesserung von Linearität und Stabilität, viel grössere Flexibilität und Kombinationsmöglichkeiten bei den Elektrodenmaterialien. So ergaben sich diese Vorteile nicht nur unter Verwendung der bisher beschriebenen Amalgamelektrode, sondern ebenfalls bei einer Vielfalt von meist lebensmittelunbedenklichen Elektroden, wie beispielsweise solche aus Edelmetallen, Stählen, Graphitwerkstoffen, Glaskohlenstoffen oder leitenden Polymeren, wie etwa Polypyrrole. Mit der Möglichkeit der gezielten Auswahl der Elektrodenmaterialien ist ein weiterer bisheriger Nachteil beseitigt worden. Auch bei der Gegenelektrode sind andere Werkstoffe als die bisherigen (Eisen/Zink) möglich, wobei bevorzugt chemisch resistente, wie Edelstähle, Edelmetalle oder Glaskohlenstoff, zum Einsatz gelangen.

Aufgrund der Tatsache, dass es sich um eine offene, also nicht membranbedeckte Sonde handelt, kommen herkömmliche Referenzelektrodensysteme nicht in Frage. Hier wird ein völlig neuer Weg eingeschlagen. Dabei wird auf das Mischpotential eingewirkt, das sich an einer Metallelektrode (z.B. aus Eisen) ausbildet. Um z.B. eine Eisenelektrode als Referenzelektrode für die potentiostatische Sauerstoffbestimmung zu nutzen, muss ihr Potential unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Lösung und von Begleitstoffen sein. Dies erreicht man durch Vorgabe eines anodischen Stromes, der über die Referenzelektrode fließt und den kathodischen Teilstrom bei der Mischpotentialbildung unterdrückt. Durch eine zeitlich konstante Strombelastung von definierter Grösse lässt sich die Sauerstoffabhängigkeit einer solchen stromdurchflossenen Referenzelektrode auf einen unerwartet kleinen Wert von maximal ± 10 mV reduzieren. Darüber hinaus zeigt das Potential überraschenderweise nur äusserst geringe Empfindlichkeit gegenüber Begleitsubstanzen, insbesondere Sulfid und Eisen. Die gute Potentialkonstanz gewährleistet eine potentiostatische Arbeitsweise einer offenen Dreielektrodenanordnung mit mechanischer Selbstreinigung. Als Elektrodenmaterial sind neben Eisen auch andere reine Metalle wie Zink, Silber und Kupfer sowie Legierungen verwendbar.

Fig. 2 zeigt ein Ausführungsbeispiel einer solchen Messsonde mit Dreielektrodenanordnung, welche als Tauchsonde mit einem Traggriff 18 versehen ist. Alle drei Elektroden liegen innerhalb eines Sondenbeckers 16 in einer Ebene. Die notwendige Elektronik (Potentiostat und Messwertaufbereitung) sind Bestandteil der Sonde und im Gehäuse des Antriebsmotors 15 untergebracht. Das hat den Vorteil, dass nur zwei Drähte 17a und 17b zur Signalübertragung notwendig sind, und dass Übertragungsstrecken von einigen hundert Metern möglich sind.

Fig. 3 zeigt das Ausführungsbeispiel einer solchen Messsonde mit Dreielektrodenanordnung in Draufsicht. Die Arbeitselektrode

4, die Referenzelektrode 6 sowie die Gegenelektrode 5 sind konzentrisch ausgeführt, wobei aber auch andere geometrische Anordnungen möglich sind. Die Fläche der Referenzelektrode 6 ist sehr klein gegenüber der Fläche der Arbeitselektrode 4, die ihrerseits kleiner ist als die der Gegenelektrode 5. Alle drei Elektroden werden von der Schleifvorrichtung 19 ständig gereinigt.

Fig. 4 zeigt Sauerstoffsignale mit Dreielektrodenanordnung im Vergleich mit bisherigen erzielten Sauerstoffsignalen, wie sie etwa mit einer nach der Patentschrift EP 144'325 gefertigten Sauerstoffsonde (S12) erzielt werden. Die erfindungsgemäss ermittelten Sauerstoffsignale (S12-3E) sind über den gesamten möglichen Messbereich von 0 bis ca. 50 mg/l linear. Im Vergleich dazu knickt das Signal der bisher beschriebenen Sauerstoffsonde (S12) ab ca. 15 mg/l von der Geraden ab. Durch die gute Linearität ergibt sich auch im oberen Messbereich eine einfache Kalibrierung.

Fig. 5 zeigt Sauerstoffsignale mit Dreielektrodenanordnung gemessen in einer sulfidhaltigen Lösung. Dabei wurde bei einer konstanten Sulfidkonzentration von 50 mg/l die Sauerstoffkonzentration von 0,5 auf 8 mg/l erhöht. Die Elektrodenvergiftung an der bisher beschriebenen Sauerstoffsonde führt dazu, dass das Messsignal (S12) keinen Bezug zum tatsächlichen Sauerstoffgehalt der Lösung aufweist. Hingegen wird überraschenderweise das SONDENSIGNAL (S12-3E) der Dreielektrodenanordnung so gut wie nicht beeinflusst.

Fig. 6 zeigt Sauerstoffsignale mit Dreielektrodenanordnung gemessen in einer tensidhaltigen Lösung. Bei konstantem Sauerstoffgehalt von ca. 8 mg/l wird das anionische Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat zugegeben. Bei der bisher beschriebenen Sauerstoffsonde führt der Einfluss des Tensids zu einer Reduzierung des Signals (S12). Dabei ergibt sich eine Abweichung von ca.

30% bei 50 mg Tensid/l. Unbeeinflusst vom Tensidgehalt zeigt die erfindungsgemässe Sonde mit Dreielektrodenanordnung ein unerwartet konstantes Messsignal (S12-3E).

Verfahren und Vorrichtung der beschriebenen Art finden Anwendung bei der Bestimmung von gelösten Stoffen in verfahrenstechnischen Anlagen, insbesondere in Abwasser- und Trinkwasseraufbereitungssystemen, in der Lebensmitteltechnologie, in der Pharmatechnologie und in der Biotechnologie, sowie bei chemisch-technischen Prozessen.

Erfindungswesentlich ist, dass die erfindungsgemässe Lösung der Aufgabe sich auszeichnet durch:

- ein offenes, membranloses System in potentiostatischer Dreielektrodenanordnung mit mechanischer Selbstreinigung,
- eine neuartige Möglichkeit zur Erzeugung des notwendigen Referenzpotentials mittels einer strombelasteten Metallelektrode,
- die Möglichkeit der Verwendung verschiedenster Elektrodenmaterialien,
- die Integration des Potentiostaten in die Messsonde,
- die Möglichkeit zur Erfassung verschiedener Analyte,
- und die Beseitigung von Querempfindlichkeiten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bestimmung von gelösten Stoffen mittels einer offenen, membranlosen Messsonde, welche mit einer mechanischen Selbstreinigung versehen ist, und welche über eine Arbeitselektrode (4), eine Gegenelektrode (5) und eine Referenzelektrode (6) verfügt, gekennzeichnet dadurch, dass die Messsonde in die Lösung der gelösten Stoffe (2) eingetaucht wird, dass über die Referenzelektrode (6) ein anodischer Strom fließt, damit der kathodische Teilstrom bei der Mischpotentialbildung im Wesentlichen unterdrückt wird und sich so ein definiertes Referenzpotential ausbildet, dass damit eine beliebige und frei wählbare Polarisationsspannung definiert eingestellt wird, wodurch die Erfassung verschiedenster Analyte ermöglicht wird, dass durch die Mittel der mechanischen Selbstreinigung immer aktive Elektrodenflächen bereitgehalten werden, dass durch die Art der Beschaltung störende Quereinflüsse eliminiert, bzw. minimiert werden, und dass dadurch die gelösten Stoffe bestimmt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die gelösten Stoffe solche sind, die elektrochemisch an der Arbeitselektrode (4) umgesetzt werden können.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die gelösten Stoffe Sauerstoff oder Chlor sind.
4. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 3 zur Bestimmung von gelösten Stoffen in verfahrenstechnischen Anlagen, insbesondere in Abwasser- und Trinkwasseraufbereitungssystemen, in der Lebensmitteltechnologie, in der Pharmatechnologie und in der Biotechnologie, sowie bei chemisch-technischen Prozessen.
5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 - 4, bestehend aus einer offenen, membranlosen Messsonde,

welche mit einer mechanischen Selbstreinigung versehen ist, und einer Arbeitselektrode (4), einer Gegenelektrode (5) und einer Referenzelektrode (6), gekennzeichnet dadurch, dass die Referenzelektrode (6) aus Eisen, Zink, Silber, Kupfer oder aus Legierungen besteht, dass sich alle drei Elektroden (4,5,6) in ein und demselben Gehäuse befinden, und dass die Flächen der Elektroden (4,5,6) in einer Ebene liegen.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Messsonde zur Bestimmung von gelösten, elektrochemisch an der Arbeitselektrode (4) umsetzbaren Stoffen vorgesehen ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Messsonde zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff vorgesehen ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Messsonde zur Bestimmung von gelöstem Chlor vorgesehen ist.

9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Arbeitselektrode (4) aus Edelmetallen, deren Legierungen, aus Stahl, Graphitwerkstoffen, Glaskohlenstoffen oder leitenden Polymeren besteht.

10. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Gegenelektrode (5) aus Edelmetallen, deren Legierungen, aus Stahl, Graphitwerkstoffen oder Glaskohlenstoffen besteht.

11. Vorrichtung nach den Ansprüchen 5 - 10, dadurch gekennzeichnet, dass Mittel für die mechanische Selbstreinigung vorgesehen sind.

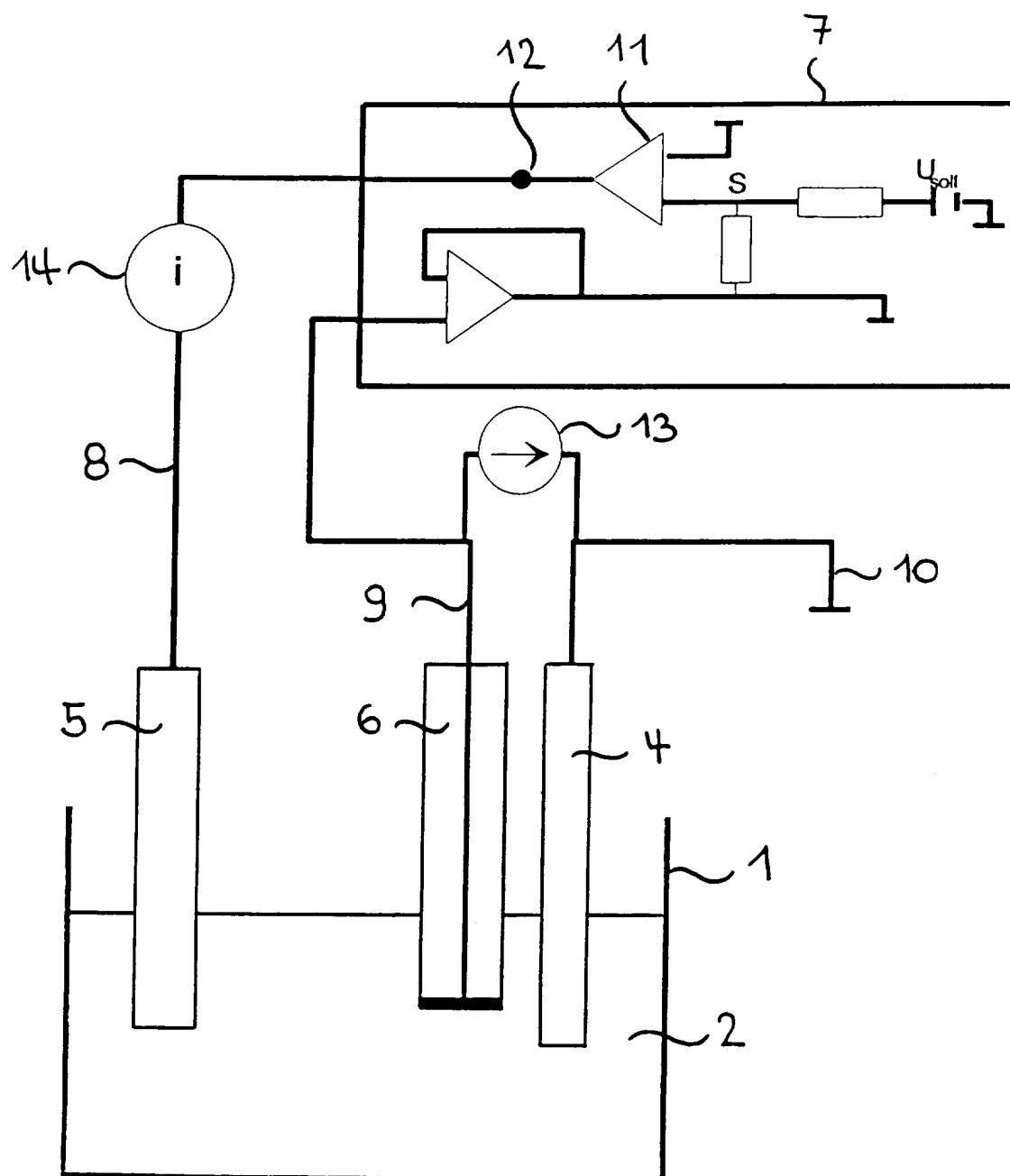


Fig. 1

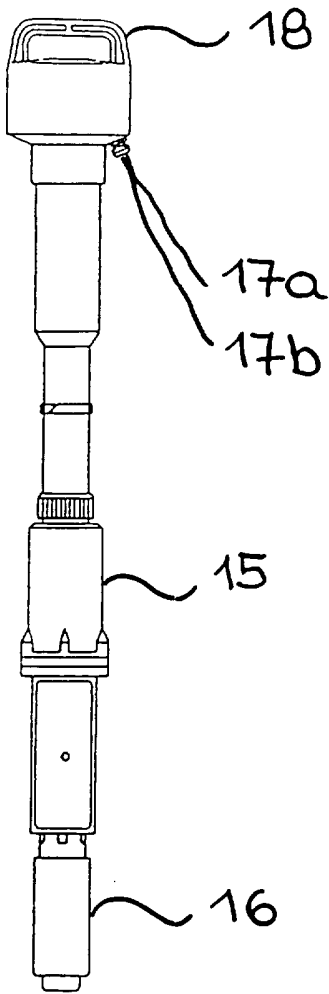


Fig. 2

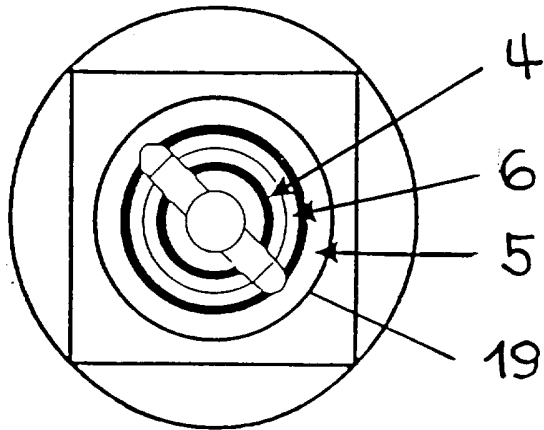


Fig. 3

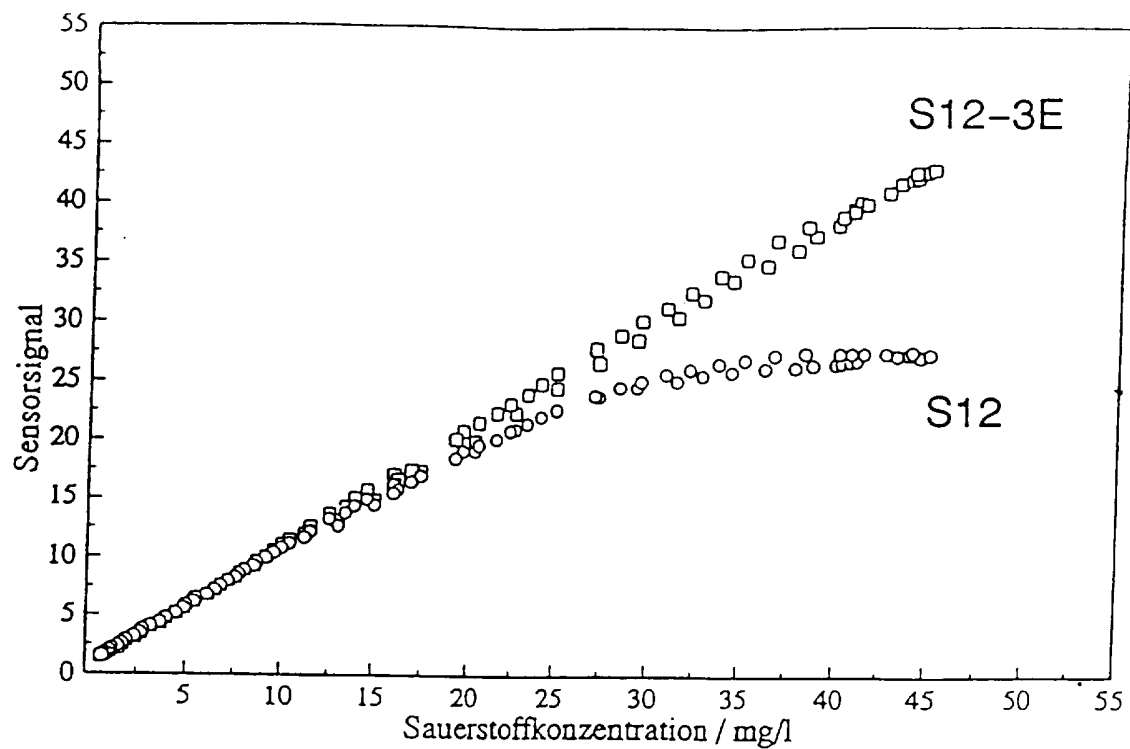


Fig. 4

Sensorsignal (50 mg/l Sulfid)

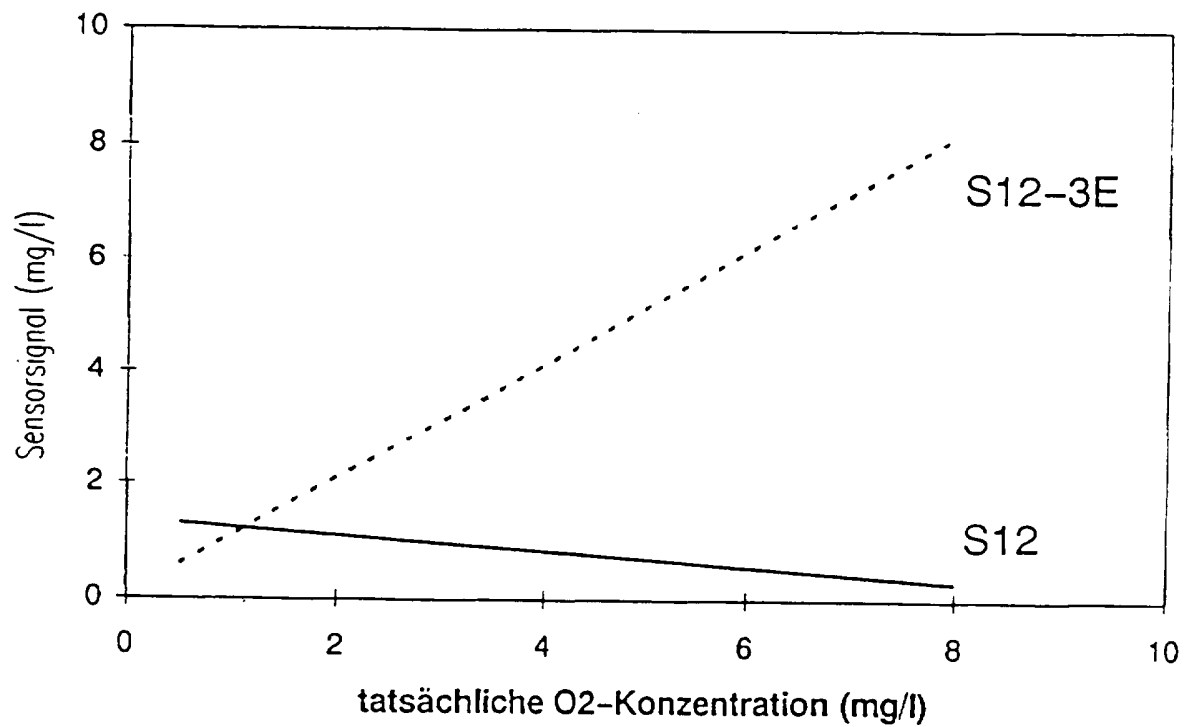


Fig. 5

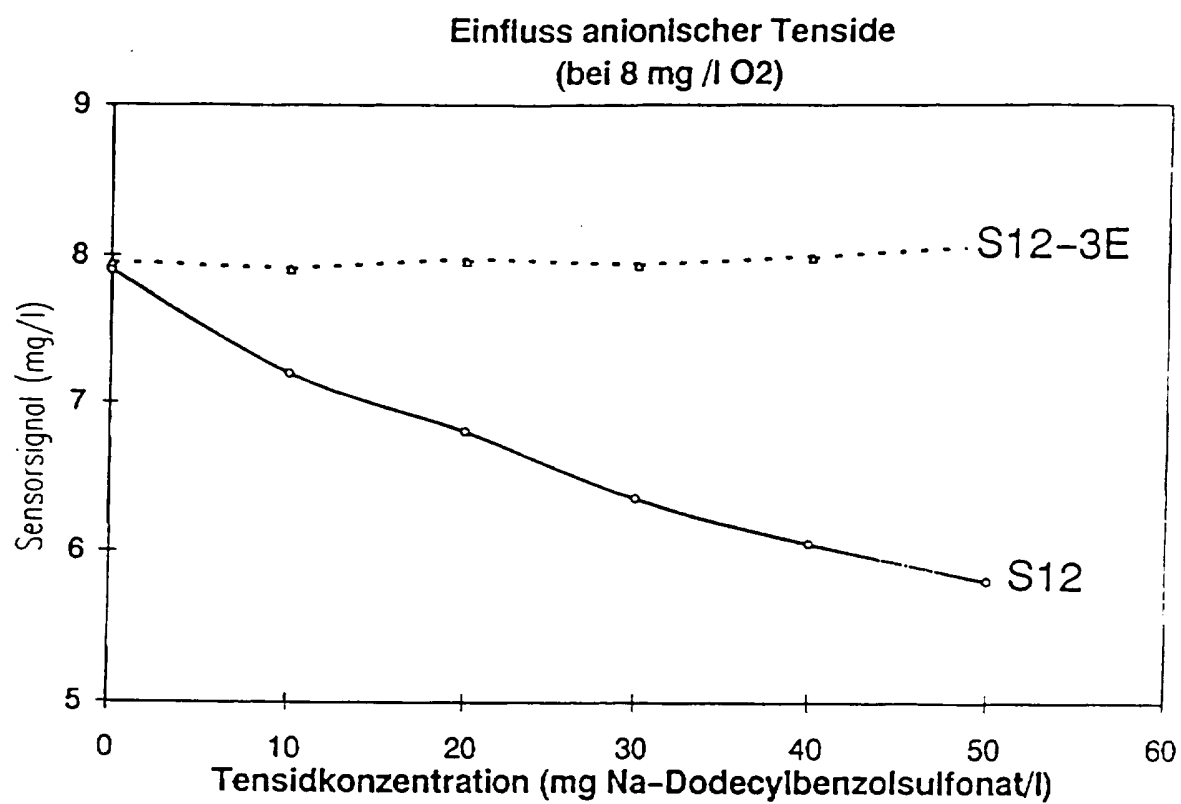


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 95/00178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/49 G01N27/38

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)
IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,84 04814 (ZÜLLIG AG) 6 December 1984 cited in the application see the whole document & EP,A,0 144 325 (ZÜLLIG AG) ---	1-3,5-7, 11
A	US,A,4 440 603 (VANEFFEN) 3 April 1984 see the whole document ---	1-4,8
A	US,A,4 077 861 (LAUER) 7 March 1978 see the whole document -----	1-3,5-7, 9,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

21 September 1995

Date of mailing of the international search report

09.10.95

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Bosma, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 95/00178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8404814	06-12-84	CH-A- 659526 AU-B- 2264783 EP-A, B 0144325 US-A- 4576704	30-01-87 18-12-84 19-06-85 18-03-86
US-A-4440603	03-04-84	NONE	
US-A-4077861	07-03-78	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen
PCT/CH 95/00178

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G01N27/49 G01N27/38

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,84 04814 (ZÜLLIG AG) 6.Dezember 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & EP,A,0 144 325 (ZÜLLIG AG) ---	1-3,5-7, 11
A	US,A,4 440 603 (VANEFFEN) 3.April 1984 siehe das ganze Dokument ---	1-4,8
A	US,A,4 077 861 (LAUER) 7.März 1978 siehe das ganze Dokument -----	1-3,5-7, 9,10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09.10.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
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

Bevollmächtigter Bediensteter

Bosma, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 95/00178

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-8404814	06-12-84	CH-A- 659526	30-01-87
		AU-B- 2264783	18-12-84
		EP-A, B 0144325	19-06-85
		US-A- 4576704	18-03-86
US-A-4440603	03-04-84	KEINE	
US-A-4077861	07-03-78	KEINE	