



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

641 568

21 Gesuchsnummer: 5163/79

73 Inhaber:
Minnesota Mining and Manufacturing Company,
Saint Paul/MN (US)

22 Anmeldungsdatum: 01.06.1979

30 Priorität(en): 05.06.1978 US 912344

72 Erfinder:
Jerome Watt McAllister, Saint Paul/MN (US)
Gunter Antonius Kohler, Saint Paul/MN (US)

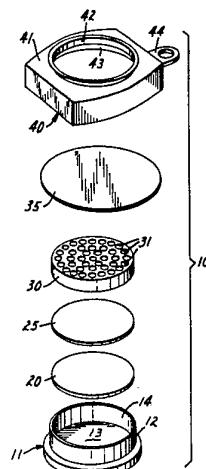
24 Patent erteilt: 29.02.1984

45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1984

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

54 **Colorimetrisches Indikatormaterial für die Erfassung von Kohlenmonoxid in der Umluft und Vorrichtung mit einem solchen Material.**

57 Das colorimetrische Indikatormaterial enthält Aluminiumoxid, welches mit einer Mischung aus Permanganat- und Silberionen imprägniert ist. In Gegenwart von Kohlenmonoxid erfährt die Mischung eine Farbänderung von purpur zu braun. Ein derartiges Indikatormaterial (20) wird in einem von in Kohlenmonoxidatmosphäre arbeitenden Personen zu tragenden Vorrichtung (10) verwendet, wobei die Ionenmischung ihre Farbe dann vollständig ändert, wenn sie dem Kohlenmonoxid bei einem vorbestimmten Mischungsverhältnis länger als eine vorbestimmte Zeitspanne ausgesetzt ist.



PATENTANSPRÜCHE

1. Colorimetrisches Indikatormaterial für die Erfassung von Kohlenmonoxid in der Umluft, gekennzeichnet dadurch, dass es besteht aus Aluminiumoxid, auf dem eine Silber- und Permanganationen enthaltende Mischung sorbiert ist, wobei die Mischung, wenn Kohlenstoffmonoxid enthaltender Luft ausgesetzt, eine Farbänderung von Purpur zu Braun mit einer Schnelligkeit erfährt, die proportional dem Verhältnis der Silber- zu den Permanganationen in der Mischung und der CO-Konzentration in der Umluft ist.

2. Colorimetrisches Indikatormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid als poröse Formsscheibe vorliegt.

3. Colorimetrisches Indikatormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid in Körnchenform vorliegt.

4. Colorimetrisches Indikatormaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die sorbierte Mischung auf dem Aluminiumoxid das getrocknete Produkt einer Imprägnierlösung ist, die Silberion und Permanganation in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:4 enthält.

5. Colorimetrisches Indikatormaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die auf dem Aluminiumoxid sorbierte Mischung AgNO_3 und KMnO_4 aufweist.

6. Vorrichtung mit einem colorimetrischen Indikatormaterial gemäß Anspruch 1 zur colorimetrischen Überwachung des CO-Anteils in der Umluft, gekennzeichnet durch einen Körper mit Wandelementen, die eine Kammer (14) mit einem offenen Ende bilden, und wobei sich das Indikatormaterial (20) in der genannten Kammer befindet, durch eine poröse Dämpfungsschicht (35), die den Durchgang von Umluft erlaubt und das offene Ende der Kammer vom Indikatormaterial entfernt und beabstandet schliesst, um eine verhältnismässig ruhige Gasschicht zwischen der Umluft und dem Indikatormaterial auszubilden, wobei die mit dem colorimetrischen Indikatormaterial reagierende Kohlenmonoxidmenge eine Funktion der Diffusion durch die ruhende Gasschicht und im wesentlichen unabhängig von der Geschwindigkeit der Umluft an der Grenzfläche der Vorrichtung zu der Umgebung ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet weiterhin durch eine Vorfiltereinrichtung (25), um oxidierbare organische Dämpfe und Wasserdampf aus der aufgenommenen Umluftprobe zu entfernen, wobei das Vorfilter vor dem Indikatormaterial und in der Kammer an deren offenem Ende liegt.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das colorimetrische Indikatormaterial Aluminiumoxid ist, auf dem eine Mischung sorbiert ist, die im wesentlichen aus KMnO_4 und AgNO_3 besteht.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorfiltereinrichtung aus Aluminiumoxid mit darauf sorbiertem KMnO_4 besteht.

10. Vorrichtung nach Anspruch 6, gekennzeichnet weiterhin durch ein mit Öffnungen versehenes Halteelement (40), das auf Wandelemente (12) aufgesetzt werden kann, um die Kammer entlang ihres Umfangs am offenen Ende zu verschliessen.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, weiterhin gekennzeichnet durch ein Diffusionsgitter aus einer Platte (30) mit einer Vielzahl von Diffusionskanälen (31), die auf dem Vorfilter angeordnet ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eines der Wandelemente eine durchscheinende Endwandlung (13) ist, durch die die Farbänderung des colorimetrischen Indikatormaterials beobachtet werden kann.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das colorimetrische Indikatormaterial eine poröse

geformte Scheibe ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das colorimetrische Indikatormaterial in Form von Körnchen vorliegt.

15. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorfilter eine poröse geformte Scheibe ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorfilter in Körnchenform vorliegt.

17. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die auf dem Aluminiumoxid sorbierte Mischung das getrocknete Produkt einer Imprägnierlösung ist, die AgNO_3 und KMnO_4 in einem Verhältnis von 4:1 zu 1:4 enthält.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein colorimetrisches Indikatormaterial für die Erfassung von Kohlenmonoxid in der Umluft und eine Vorrichtung mit einem solchen Material zur colorimetrischen Überwachung des CO-Anteils in der Umluft. Im Indikatormaterial nach der vorliegenden Erfindung wird Kohlenmonoxid durch mit Silber- und Permanganationen imprägnierte Aluminiumoxid oxidiert, wobei bei der Oxidation die Farbe des imprägnierten Aluminiumoxids sich von Purpur zu Braun ändert.

Verschiedene Anordnungen in Form von Indikatorröhren zur Überwachung von Personen auf toxische Gase oder Dämpfe sind handelsüblich. Bei dem Indikatorröhren handelt es sich um ein Glasröhren, das eine körnige Chemikalie enthält und vom Benutzer nahe seines Atembereiches getragen wird. Eine an das Röhren angeschlossene Pumpe zieht Umluft durch das Röhren. Das körnige Material reagiert chemisch mit dem toxischen Gas, wobei eine Farbänderung auftritt. Die Farbänderung pflanzt sich vom Eingang zum Ausgang des Röhrens fort, während die verschiedenen Querschnittslagen reagieren. Am Ende einer vorgegebenen Probenzeit ist die Länge des Farbänderungsbereichs im Röhren proportional der Konzentration des toxischen Gases, und zwar über die Probenzeit gemittelt.

40 Es ist bereits berichtet worden, dass Silberpermanganat auf verschiedenen porösen Substraten zu Stoffen führt, die Kohlenmonoxid in der Umweltatmosphäre oxidieren; vgl. beispielsweise M. Katz und S. Halpern, «Oxidation of Carbon Monoxide in Air by Silver Permanganate», Ind. & Eng. Chem., Vol. 42, S. 345 (1950).

45 Das erfindungsgemäss colorimetrische Indikatormaterial für die Erfassung von Kohlenmonoxid in der Umluft ist gekennzeichnet dadurch, dass es besteht aus Aluminiumoxid, auf dem eine Silber- und Permanganationen enthaltende Mischung sorbiert ist, wobei die Mischung, wenn Kohlenstoffmonoxid enthaltender Luft ausgesetzt, eine Farbänderung von Purpur zu Braun mit einer Schnelligkeit erfährt, die proportional dem Verhältnis der Silber- zu den Permanganationen in der Mischung und der CO-Konzentration in der Umluft ist.

50 Die erfindungsgemäss Vorrichtung zur colorimetrischen Überwachung des CO-Anteils in der Umluft ist gekennzeichnet durch einen Körper mit Wandelementen, die eine Kammer mit einem offenen Ende bilden, ein weiter oben genanntes erfindungsgemässes colorimetrisches Indikatormaterial für die Erfassung von Kohlenmonoxid, wobei sich dieses Material in der genannten Kammer befindet, durch eine poröse Dämpfungsschicht, die den Durchgang von Umluft erlaubt und das offene Ende der Kammer vom Indikatormaterial entfernt und beabstandet schliesst, um eine verhältnismässig ruhige Gasschicht zwischen der Umluft und dem Indikatormaterial entfernt und beabstandet schliesst, um eine verhältnismässig ruhige Gasschicht zwischen der Umluft und dem

60 erfindungsgemässes colorimetrisches Indikatormaterial für die Erfassung von Kohlenmonoxid, wobei sich dieses Material in der genannten Kammer befindet, durch eine poröse Dämpfungsschicht, die den Durchgang von Umluft erlaubt und das offene Ende der Kammer vom Indikatormaterial entfernt und beabstandet schliesst, um eine verhältnismässig ruhige Gasschicht zwischen der Umluft und dem Indikatormaterial entfernt und beabstandet schliesst, um eine verhältnismässig ruhige Gasschicht zwischen der Umluft und dem

65 erfindungsgemässes colorimetrisches Indikatormaterial für die Erfassung von Kohlenmonoxid, wobei sich dieses Material in der genannten Kammer befindet, durch eine poröse Dämpfungsschicht, die den Durchgang von Umluft erlaubt und das offene Ende der Kammer vom Indikatormaterial entfernt und beabstandet schliesst, um eine verhältnismässig ruhige Gasschicht zwischen der Umluft und dem Indikatormaterial entfernt und beabstandet schliesst, um eine verhältnismässig ruhige Gasschicht zwischen der Umluft und dem

Indikatormaterial auszubilden, wobei die mit dem colorimetrischen Indikatormaterial reagierende Kohlenmonoxidmenge eine Funktion der Diffusion durch die ruhende Gas- schicht und im wesentlichen unabhängig von der Geschwindigkeit der Umluft an der Grenzfläche der Vorrichtung zu der Umgebung ist.

Das permanganat-silber-imprägnierte Aluminiumoxid wird beispielsweise hergestellt, indem man das Aluminiumoxid in eine Lösung des Permanganats und Silbers taucht, die überschüssige Lösung ablaufen lässt und unter Vakuum trocknet. Die Lösung besteht aus wasserlöslichen Salzen von Silber und Permanganat mit nicht störenden Gegenionen. Das resultierende purpurne Material oxidiert Kohlenmonoxid mit einer Schnelligkeit, die proportional dem Verhältnis der Ag^+ - und MnO_4^- -Konzentrationen ist. Bei der Oxidationsreaktion nimmt das purpurne Material eine braune Färbung an. Das imprägnierte Aluminiumoxid wird in einem Monitor für Kohlenmonoxid eingesetzt. In der erfundungsgemässen Vorrichtung wird die Umluft mit diffusionsgesteuerter Schnelligkeit geprüft. Enthält die Umluft eine vorbestimmte Konzentration – beispielsweise 50 ppm – Kohlenmonoxid, nimmt das getränkte Aluminiumoxid in einer vorbestimmten Zeitspanne vollständig die braune Farbe an. Die Schnelligkeit der Farbänderung des imprägnierten Aluminiumoxids in der Vorrichtung ist unabhängig von der relativen Feuchtigkeit und dem Vorliegen von organischen Dämpfen in der Atmosphäre.

Die vorliegende Erfindung schafft ein colorimetrisches Indikatormaterial, bestehend aus permanganat-silber-getränktem Aluminiumoxid, bei dem die Geschwindigkeit der Kohlenmonoxidoxidation und damit die Schnelligkeit der Farbänderung proportional dem Verhältnis der Silberkonzentration zur Permanganatkonzentration ist.

Die vorliegende Erfindung schafft weiterhin eine Vorrichtung zur colorimetrischen Überwachung des CO-Anteils in der Umluft mit permanganat-silber-getränktem Aluminiumoxid, wobei in der Vorrichtung das CO in der Umluft mit diffusionsgesteuerter Schnelligkeit geprüft wird und das imprägnierte Aluminiumoxid mit dem aufgenommenen CO reagiert, wobei es seine Farbe von Purpur zu Braun mit einer Schnelligkeit ändert, die proportional der CO-Konzentration in der Umluft ist.

Fig. 1 ist eine isometrische Darstellung der erfundungsgemässen Vorrichtung in auseinandergezogener Anordnung.

Fig. 2 ist eine Draufsicht der zusammengesetzten Überwachungsvorrichtung.

Die Gefahr, dass Arbeiter an ihrer Arbeitsstelle Kohlenmonoxid ausgesetzt sind, ist grösser als bei irgendeiner anderen Chemikalie. Kohlenmonoxid tritt in der Umluft üblicherweise in Raffinerien, Giessereien, Papiermühlen, Sintermühlen, Russfabriken, bei der Herstellung von Formaldehyd, beim Lichtbogenschweissen, in Kfz-Reparaturwerkstätten, bei der Verkehrsregelung und in Tunnelbaustellen auf. Ist der Mensch hohen CO-Konzentrationen selbst kurzzeitig ausgesetzt, kann seine Gesundheit erheblich leiden – 1600 ppm CO in der Luft können in 20 Minuten zu Kopfschmerzen, Schwindelanfällen und Übelkeit führen; in zwei Stunden kolabiert der Mensch, wird bewusstlos und unter Umständen kann der Tod eintreten. Ist er niedrigeren Konzentrationen – in der Grössenordnung von 100 ppm – längere Zeit ausgesetzt, können Verhaltensstörungen, Schäden an den Herzgefäßen und am Gehirn auftreten. Obgleich man versucht, CO von den Arbeitsplätzen zu eliminieren, tritt es häufig in Konzentrationen bis zu 200 ppm auf. Die Regierung der Vereinigten Staaten hat einen TWA-Wert von 50 ppm für Kohlenmonoxid als die Amtsnorm für Industrieluft freigelegt (Federal Register, Vol. 36, Nr. 105, 29.5.1971). Dabei ist der TWA-Wert («time weighted average») die zeitlich gewichtete Durch-

schnittskonzentration für einen normalen 8stündigen Arbeitstag bzw. eine 40stündige Arbeitswoche, dem fast sämtliche Arbeiter tagtäglich wiederholt ohne Schäden ausgesetzt sein können. Die Gesundheitsbestimmungen für Arbeiter und die Bundesbestimmungen (der Vereinigten Staaten) verlangen daher, dass Betriebe, in denen eine CO-Gefahr besteht, die CO-Konzentration überwachen, um festzustellen, ob die durchschnittliche Konzentration 50 ppm übersteigt.

Das imprägnierte aktivierte Aluminiumoxid nach der vorliegenden Erfindung wird zweckmässig hergestellt, indem man Aluminiumoxid in eine wässrige Lösung von Permanganat- und Silberionen taucht, dann die überschüssige Lösung ablässt und im Vakuum trocknet. Das Aluminiumoxid kann in jeder Form eines porösen Aluminiumoxids mit grosser Oberfläche vorliegen, die als «aktiviertes Aluminiumoxid» bezeichnet wird. Das aktivierte Aluminiumoxid kann gepulvert, körnig, extrudiert oder zu einer bestimmten Gestalt geformt sein.

Das in einer bevorzugten Ausführungsform einer Überwachungsvorrichtung nach der vorliegenden Erfindung eingesetzte aktivierte Aluminiumoxid liegt als Scheibe von 30 mm Durchmesser und einer Dicke von 1,6 mm vor, die nach folgendem Verfahren hergestellt wird. Man schneidet die Scheiben von Stäben ab, die aus gleichen Gewichten der folgenden

Aluminiumoxide hergestellt worden sind: RA-1, einem aktivierte Aluminiumoxid der Chemical Division der Firma Reynolds Metal Company, und A300, einem teilkalzinierten Aluminiumoxidhydrat der Firma Kaiser Chemicals. RA-1 wird in einer 8 x 14-mesh-Verteilung erhalten, aber kugelgemahlen und auf – 150 mesh klassiert. Das Aluminiumoxid A300 wird so verwendet, wie es eingeht (–325 mesh). 100 g RA-1 werden mit 100 g A300 gemischt, die Mischung dann gründlich mit 115 ml einer 10%igen Wasserstoffperoxidlösung zu einer Aufschlammung verbunden. Die Aufschlammung wird in ein 30 x 80 mm «Whatman Extraction Thimble Cellulose Single Thickness» in einem Glasrohr gegossen, das Glasrohr und sein Inhalt dann in einen geschlossenen Behälter gegeben, der auch Wasser enthält. Die Aluminiumoxid-Aufschlammung wird in diesem geschlossenen Behälter 18

Stunden bei einer Temperatur von 90 °C gehärtet; danach liegt das Aluminiumoxid als fester Stab aus aktiviertem Aluminiumoxid mit Abmessungen von 30 x 80 mm vor. Nach dem Entfernen der Hülse wird der Stab zu 1,6 mm dicken Scheiben zersägt, und werden die Scheiben eine Stunde im

Vakuum bei 450 °C vorgehalten. Das H_2O_2 verdampft aus dem Stab während der Erwärmung auf 90 °C. Beim Verdampfen bilden sich im gesamten Aluminiumoxidstab makroskopische Poren, so dass ein Aluminiumoxid-Formstab entsteht, in den Gase oder Dämpfe eindringen können.

Die aktivierte Aluminiumoxidscheiben werden dann nach dem folgenden allgemeinen Verfahren mit Permanganat- und mit Silberionen imprägniert. Wasserlösliche Salze von Permanganat und Silber werden ausgewählt; die Gegenionen («counter ions») dürfen einander nicht stören. Die in der bevorzugten Ausführungsform einer Überwachungsvorrichtung nach der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzten Salze sind KMnO_4 und AgNO_3 . Die Lösungen werden getrennt zubereitet, dann vermischt, auf 50 °C erwärmt und 5 Minuten gerührt. Das Aluminiumoxid wird in der 50 °C-

Lösung eine Minute lang untergetaucht. Danach wird das Aluminiumoxid im Fall von Formscheiben oder ausgepressten Bögen aus der Lösung herausgenommen, oder man schickt im Fall von Aluminiumoxid-Pulver oder -Körnchen die Mischung aus Aluminiumoxid und Lösung durch einen

Büchner-Trichter. Aluminiumoxid-Pulver oder Körner werden dann in einem Drehverdampfer eine Stunde bei 60 °C getrocknet, wobei eine Saugeinrichtung für Unterdruck sorgt. Ausgepresstes oder Form-Aluminiumoxid wird getrocknet.

indem man es in einen Vakuumofen bei 60 °C und etwa 20 mm Hg für 3 Stunden behandelt.

Die Kinetik der CO-Oxidation durch das imprägnierte Aluminiumoxid beschreibt die folgenden Gleichungen

$$\frac{-d(CO)}{dt} = k_1(CO)^l(MnO_4^-)^m(Ag^+)^n$$

in der t die Zeit in Minuten, (CO) die CO-Konzentration in der Gasphase, (MnO_4^-) die Oberflächenkonzentration des Permanganats, (Ag^+) die Oberflächenkonzentration des Silbers und k_1 , m und n Konstanten sind.

Wird das CO auf eine Probe beschichtetes Aluminiumoxid gegeben und sind die molaren Mengen des Permanganats und Silbers konstant, wird die Gleichung zu

$$-d(CO)/dt = k_2(CO)^l$$

in der k_2 eine Geschwindigkeitskonstante mit der Einheit (min^{-1}) ist.

Die Konstante k_2 wird gemessen, indem man ein geschlossenes System mit einem Wilks-Infrarot-Analysator, einem mit Permanganat und Silber imprägnierten Aluminiumoxid enthaltendes Glasgefäß und einer Umläufpumpe einsetzt. Das System wird mit Luft von 20% rel. F. auf 1 atm. Druck gefüllt, dann CO in einer Menge eingeführt, die erforderlich ist, um die Systemkonzentration auf 10 ppm anzuheben. Die Konzentration als Funktion der Zeit wird dann mit dem IR-Analysator festgestellt und auf einem Streifenschreiber festgehalten, der die Werte als $\log(CO)$ als Funktion der Zeit aufträgt; es ergibt sich eine Gerade, deren Steigung gleich k_2 ist.

Beispiel 1

Aktiviertes Aluminiumoxid (RA-1) der Chemical Division der Firma Reynolds Metals Co.) wurde gesiebt, um eine Fraktion zu erhalten, die ein US-Normsieb der Grösse 8 passiert und von einem US-Normsieb der Grösse 14 rückgehalten wird. Proben des Aluminiumoxids wurden mit unterschiedlichen Lösungen von $KMnO_4$ und $AgNO_3$ imprägniert. 7 g jeder Probe wurden in ein geschlossenes System eingeführt und die Konstante k_2 für jede Probe gemessen:

Probe	$(KMnO_4)$ (Mol/l)	$(AgNO_3)$ (Mol/l)	k_2 (min $^{-1}$)
A	$1,58 \times 10^{-2}$	$0,74 \times 10^{-2}$	0,0251
B	$1,58 \times 10^{-2}$	$1,48 \times 10^{-2}$	0,0372
C	$1,58 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-2}$	0,2030

Beispiel 2

Behandelte Aluminiumoxidproben wurden zubereitet und getestet, wie im Beispiel 1 beschrieben, wobei jedoch in der Beschichtungslösung Silberpermanganat ($AgMnO_4$) anstelle von Kaliumpermanganat eingesetzt wurde.

Probe	$(AgMnO_4)$ (Mol/l)	$(AgNO_3)$ (Mol/l)	k_2 (min $^{-1}$)
D	$8,8 \times 10^{-2}$	0	0,512
E	$4,4 \times 10^{-2}$	0	0,314
F	$3,1 \times 10^{-2}$	0	0,175
G	$8,8 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$	0,628

Die Daten im Beispiel 1 zeigen klar, dass für eine feste Konzentration von $KMnO_4$ die CO-Oxidationsgeschwindigkeit mit der $AgNO_3$ -Konzentration zunimmt. Da nur das Permanganation dem Aluminiumoxid seine charakteristische purpurne Ausgangsfarbe erteilt und die braune Farbe erscheint, wenn der Gesamtanteil der Permanganationen bei

der Oxidation des Kohlenmonoxids aufgebraucht worden ist, ist es nun möglich, Aluminiumoxid herzustellen, dessen Anfangs- und auch Endfarbe von der Konzentration des Permanganats und bei dem die Schnelligkeit der Farbänderung 5 von der Silberkonzentration bestimmt werden.

Die Werte für die Proben D und G im Beispiel 2 zeigen, dass für eine feste $AgMnO_4$ -Konzentration die CO-Oxidationsgeschwindigkeit mit der Zugabe von $AgNO_3$ steigt. Für eine feste Anfangs- und Endfarbe des mit $AgMnO_4$ imprägnierten Aluminiumoxids lässt die Schnelligkeit der Farbänderung 10 sich also durch die Zugabe von Silberionen erhöhen.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen deutlich, dass Aluminiumoxid, das mit entweder $KMnO_4$ plus $AgNO_3$ oder $AgMnO_4$ plus $AgNO_3$ beschichtet ist, Kohlenmonoxid schnell oxidiert.

15 Die Farbwerte werden vom Permanganation erteilt, während die Silberkonzentration für die Schnelligkeit der Farbänderung für eine Probe mit vorgegebener Anfangsfarbe verantwortlich ist. Für nur mit $AgMnO_4$ geschichtetes Aluminiumoxid lässt die Schnelligkeit der Farbänderung sich mit der 20 $AgMnO_4$ -Konzentration ändern; dies erweist sich aus den Proben D, E und F im Beispiel 2. Für das System mit nur $AgMnO_4$ ändert die Anfangsfarbe sich jedoch mit der Schnelligkeit der Farbänderung.

25 Beispiel 3

Aktiviertes Aluminiumoxid (RA-1 der Chemical Division der Firma Reynolds Metal Co.) wurde zu einer Fraktion gesiebt, die ein US-Normsieb der Grösse 8 passiert und auf einem US-Normsieb der Grösse 14 rückgehalten wird. Proben

30 des Aluminiumoxids wurden separat mit unterschiedlichen Lösungen von Permanganat- und Silbersalzen imprägniert. In jeder Lösung betrug die Konzentration des Permanganations (MnO_4^-) $2,10 \times 10^{-2}$ Mol/l, die des Silberions (Ag^+)

4,64 $\times 10^{-2}$ Mol/l. Jede Probe wurde getestet, indem 10 g in 35 ein Glasrohr mit 15 mm Durchmesser gefüllt wurden, durch die 5 Liter/mm Umluft mit 50 ppm CO und 20% rel. F. geschickt wurden. Ein Wilks-IR-Analysator diente zur Bestimmung der CO-Konzentration stromauf- und stromabwärts der Probe. Die Probe wurde getestet, bis sich stromabwärts eine Konzentration von 50 ppm ergab. Die aufgenommenen Daten waren (a) die verstrichene Zeit bis zu einer Konzentration von 47,5 ppm CO in der stromabwärtigen Luft, (b) die verstrichene Zeit bis die Probe ihre Farbe von Purpur zu Braun änderte, wie sich durch Sichtprüfung ergab, und (c) die durch die Probe der Luft entzogene Gesamtmenge CO. Zusätzlich wurde mit einem MacBeth-Densitometer 45 mit einem Rotfilter die Farbdichte jeder Probe vor und nach dem Testen bestimmt.

40 45 Im Beispiel 3 sind die Ergebnisse für verschiedene Proben zusammengefasst. Die Proben sind nach ihrer Farbe geordnet: 1. Braun (D, E, F), 2. Purpur (G), 3. Weiß (A, B). Die Farbdichte ist die Differenz zwischen der Farbdichte vorher und nachher. Die Zeit bis zur Farbänderung ist die Zeit, die benötigt wird, bis die Farbdichte 47,5 ppm erreicht. Die Zeit bis zur Farbänderung ist die Zeit, die benötigt wird, bis die Farbdichte 47,5 ppm erreicht.

Probe	Imprägniersalze	Farbdichte	entz. CO-Menge insgesamt	Eindringzeit bis 47,5 ppm	Zeit bis zur Farbänderung (min)
D	$Mg(MnO_4)_2/AgNO_3$	0,93 0,60	0,099	15	13
E	$Ca(MnO_4)_2/AgNO_3$	0,97 0,64	0,096	16	14
F	$Zn(MnO_4)_2/AgNO_3$	0,77 0,58	0,104	17	16
G	$AgNO_3/Cd(MnO_4)_2/AgNO_3$	0,84 0,55	0,092	15	13

D	$KMnO_4/AgNO_3$	0,91	0,60	0,105	16	13
E	$KMnO_4/AgClO_4$	0,90	0,56	0,100	15	13
F	$KMnO_4/AgF$	0,86	0,61	0,105	17	15
G	$KMnO_4/Ag_2SO_4$	0,92	0,59	0,066	14	12
	$Mg(MnO_4)_2/AgClO_4$	0,91	0,62	0,142	19	16

Die Daten des Beispiels 3 zeigen, dass die Oxidation von CO durch permanganat-silber-imprägnierte Aluminiumoxid unabhängig von dem zum Herstellen der Imprägnierlösung jeweils gewählten Salz ist. Die Salze sind allesamt wasserlöslich und die Gegenionen stören das Permanganat oder Silber nicht. Für eine Serie von neun chemisch unterschiedlichen Permanganat-Silber-Imprägnierlösungen zeigt das imprägnierte Aluminiumoxid eine Farbänderung von Purpur auf Braun, wenn die CO-Konzentration 50 ppm beträgt. Die Farbänderung ist im wesentlichen gleich, wie sich aus der Konstanz der Anfangs- und Endfarbdichte zeigt, und die Schnelligkeit der Farbänderung ist ebenfalls gleich wie die Farbänderungszeiten ausweisen. Weiterhin sind auch das Ausmass der Reaktion und die Reaktionsschnelligkeit gleich; dies erweist sich aus der relativen Konstanz der ausgezogenen CO-Gesamtmenge und der Zeit bis zu einer CO-Durchdringung von 47,5 ppm. Diese Werte zeigen, dass sich praktisch das gleiche colorimetrische Indikatormaterial herstellen lässt, indem man Aluminiumoxid mit irgendwelchen Silber- und Permanganatsalzen imprägnierte, sofern diese wasserlöslich sind und chemisch nicht störende Gegenionen aufweisen.

Wie nun insbesondere die Zeichnung zeigt, weist die Überwachungsvorrichtung 10 ein Gehäuse 11, eine aktivierte Aluminiumoxidscheibe 20, eine Vorfilterscheibe 25 aus aktivierte Aluminiumoxid, eine Diffusorplatte 30, eine Dämpfungsschicht 35 sowie einen Halter 40 auf. Das Gehäuse 11, die Diffusorplatte 30 und der Halter 40 sind Spritzformstücke aus einem durchscheinenden Kunststoff wie Polypropylen. Das Gehäuse 11 hat einen aufwärts stehenden offenendigen zylindrischen Körper 12 mit einer im wesentlichen flachen Bodenwand 13, der einen Hohlraum 14 in einem Innendurchmesser von 30 mm bildet, in den eine aktivierte Aluminiumoxidscheibe 20 mit $30 \times 1,6$ mm, die mit Silber und Permanganat imprägniert ist und etwa 1 g wiegt, eingelegt ist. Die Scheibe 20 ist durch die durchscheinende Bodenwand 13 sichtbar. Auf die Permanganat-Silber-Aluminiumoxidscheibe 20 ist eine Vorfilterscheibe 25 aus aktiviertem Aluminiumoxid gelegt, die nur mit KMnO_4 beschichtet ist. Ihre Abmessungen sind $30 \times 1,6$ mm bei einem Gewicht von 1 g. Dann folgt in der Anordnung eine Diffusorplatte 30 in Form einer Scheibe von 30 mm Durchmesser und 5 mm Dicke mit 39 gleich beabstandeten Diffusionskanälen 31 von je 2,5 mm Durchmesser. Auf der Diffusorplatte 30 ist eine Dämpfungsschicht 35 angeordnet; sie wird am Rand vom zylindrischen Körper 12 getragen. Ein geeignetes Material für die Dämpfungsschicht ist eine 25 μm (1 m) dicke mikroporöse Polypropylenfolie, wie sie als «Celgard 2400» von der Firma Celanese Plastics Company erhältlich ist. Die Schicht 35 kontrolliert die Diffusion so, dass die Diffusionsschnelligkeit durch die Platte unabhängig von der Flächengeschwindigkeit der Luft ist. Schliesslich hält der Halter 40 alle diese Teile mechanisch passend zusammen.

Der Halter 40 hat eine Schale 41 mit einer Mittelloffnung 42, deren Innendurchmesser geringfügig kleiner als der Innendurchmesser des Körpers 12 ist. Von der Schale 41 hängt ein offenendiges zylindrisches Element 43 herab, dessen Innendurchmesser dem Aussendurchmesser des Körpers 12 im wesentlichen entspricht, aber geringfügig kleiner ist als dieser, so dass, wenn das zylindrische Element 43 auf den Körper 12 aufgeschoben ist, diese beiden Teile reibschlüssig aufeinandersitzen, so dass die verschiedenen Teile zusammengehalten werden. In der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform ist das zylindrische Element 43 als gestufter Zylinder ausgebildet, so dass seine Vorderkante auf die Kante des Bodens 13 aufpasst. Der Halter 40 ist an einem Ende mit einer Lasche 44 mit einem Loch versehen, so dass die Überwachungseinrichtung sich an die Bekleidung eines Arbeiters

mit einer geeigneten Befestigungseinrichtung (nicht gezeigt) anbringen lässt.

Permanganat-silber-imprägnierte Aluminiumoxid oxidiert CO aus der Umluft. Versuche haben gezeigt, dass es praktisch auch sämtliche organischen Dämpfe aus der Luft oxidiert; die einzigen identifizierten organischen Dämpfe, die dabei nicht oxidiert werden, sind die vollständig halogenierten Dämpfe wie Kohlenstofftetrachlorid. In einer industriellen Umgebung tritt CO im allgemeinen gemeinsam mit einer Vielzahl anderer organischen Dämpfe auf. Es hat sich herausgestellt, dass mit KMnO_4 imprägnierte Aluminiumoxid mit den gleichen Verbindungen reagiert wie permanganat-silber-imprägnierte Aluminiumoxid, wobei jedoch KMnO_4 -imprägnierte Aluminiumoxid nicht wesentlich mit Kohlenmonoxid reagiert. In einer Überwachungseinrichtung 10 entfernt also das mit KMnO_4 imprägnierte Aluminiumoxid-Vorfilter 25 auf wirkungsvolle Weise alle organischen Dämpfe, die von der permanganat-silber-imprägnierten Aluminiumoxidscheibe 20 oxidiert werden könnten, während sie CO frei durchtreten lässt.

Es ist bekannt, dass die Schnelligkeit der CO-Oxidation durch das permanganat-silber-imprägnierte Aluminiumoxid von Wasserdampf beeinflusst wird. Für eine feste CO-Konzentration nimmt die Zeit bis zu einer vollständigen Farbänderung mit dem Wassergehalt der Umluft zu. Da aktiviertes Aluminiumoxid jedoch ein Trockenmittel ist, zieht die mit KMnO_4 imprägnierte Aluminiumoxid-Vorfilterscheibe 25 auch Wasserdampf aus der einströmenden Luft aus, bevor sie die permanganat-silber-imprägnierte Aluminiumoxidscheibe 20 erreicht. In der Überwachungseinrichtung 10 ist daher die Farbänderungszeit im wesentlichen unabhängig von der relativen Feuchtigkeit der getesteten Luft.

Die Überwachungseinrichtungen 10 werden geprüft, indem man CO in eine Luftströmung eingibt, die CO-Konzentration mit einem Wilks-Infrarot-Analysator überwacht, Wasserdampf in die Luftströmung eingibt, die relative Feuchtigkeit mit einem Feuchtstrumpf-Trockenstrumpf-Psychrometer bestimmt und schliesslich die Luftströmung über den Eingang der Überwachungseinrichtung strömen lässt. Die Flächengeschwindigkeit am Eintritt zur Überwachungseinrichtung wird dabei höher als 9 m/min gehalten. Bei einem Test wird die permanganat-silber-imprägnierte Aluminiumoxidscheibe 20 durch das Sichtfenster 12 hindurch beobachtet. Die Scheibe 20 ändert ihre Farbe langsam und stetig von der ersten Berührung mit dem CO beginnend. Die Zeit, innerhalb der der sichtbare Teil der Scheibe 20 seine purpurne Farbe auf Braun ändert, wird gemessen.

Beispiel 4

Von einem einzigen, wie zuvor beschrieben hergestellten Stab geschnittene Aluminiumoxidscheiben wurden mit einer Lösung von $2,94 \times 10^{-2}$ Mol/l AgNO_3 und $1,58 \times 10^{-2}$ Mol/l KMnO_4 beschichtet. Scheiben vom gleichen Stab wurden mit einer Lösung von 0,316 Mol/l KMnO_4 beschichtet. Sechs Überwachungseinheiten wurden mit jeweils einer Scheibe aus jeder Gruppe pro Monitor hergestellt. Die Monitore wurden gleichzeitig bei 50 ppm CO und 20% rel. F. geprüft. Die für eine vollständige Farbänderung von Purpur auf Braun erforderliche Dauer wurde gemessen; die Messwerte waren 248 min, 258 min, 288 min, 288 min, 276 min und 272 min.

Beispiel 5

Aktiviertes Aluminiumoxid (RA-1 v.d. Chemical Division der Fa. Reynolds Metal Co.) wurde kugelgemahlen und zu einer Fraktion gesiebt, die ein US-Normsieb der Grösse 40 passt, von einem US-Normsieb der Grösse 80 rückgehalten wird. Ein Teil des Aluminiumoxid wurde mit einer Lösung von $2,94 \times 10^{-2}$ Mol/l AgNO_3 und $1,58 \times 10^{-2}$ Mol/l KMnO_4

imprägniert. Ein zweiter Teil des Aluminiumoxids wurde mit einer Lösung von $0,316 \text{ Mol/l KMnO}_4$ imprägniert. Monitore wurden hergestellt, indem eine gleichmässige Schicht (etwa 1 g) der KMnO_4 - AgNO_3 -Körnchen auf den Boden eines Behälters und über sie eine zweite Schicht (etwa 1 g) der KMnO_4 -Körnchen gelegt wurde. Zwei Monitore wurden bei unterschiedlichen CO-Konzentrationen geprüft, und es wurde bei jeder Konzentration die Farbänderungszeit gemessen. Die relative Feuchtigkeit betrug bei allen Tests 20%.

CO-Konzentration (ppm)	Farbänderungszeit (min)
50	170, 180
60	144, 144
100	96, 84

Beispiel 6

Monitore wurden wie im Beispiel 5 hergestellt und zur Bestimmung der durchschnittlichen CO-Konzentration in einer industriellen Umgebung benutzt, die, wie bekannt war, CO enthielt. Die Monitore wurden an vier verschiedenen Orten angeordnet und die Farbe jedes Monitors als Funktion der Zeit festgehalten. An jedem Ort wurde die CO-Konzentration mit einem tragbaren CO-Überwachungsgerät des Typs «Ecolyzer» gemessen, dessen Messergebnisse ein Streifenschreiber als Zeitfunktion auftrug. Nach dem Ende des Tests wurden die Schreibspuren integriert, um die zeitgewichtete durchschnittliche Konzentration zu bestimmen.

Monitor	durchschnittl. CO-Konzentra- tion am Ecolyzer (ppm)	beobachtete Farbänderungszeit (min)	berechnete Farbänderungs- zeit (min)
1	48,6	184	181
2	10	noch Purpur n. 184	880
3	67	140	132
4	21	noch Purpur n. 140	418

Die Labordaten des Beispiels 5 zeigen, dass der Monitor die CO-Konzentration linear integriert. Etwa 8800 ppm min CO sind erforderlich, um den Monitor von Purpur ausgehend braun zu färben. Mit dem Wert von 8800 ppm min aus dem Beispiel 5 wurden die Farbänderungszeiten für die Monitore im Beispiel 6 berechnet, und zwar mit den durchschnittlichen Konzentrationswerten, die sich aus den Exolyzer-Messungen (Spalte 2) ergaben.

Beispiel 7

Von einem einzigen Stab abgeschnittenen Aluminiumoxidscheiben wurden mit einer Lösung von $2,94 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$

AgNO_3 und $1,58 \times 10^{-2} \text{ Mol/l KMnO}_4$ imprägniert. Scheiben des gleichen Stabs wurde mit einer Lösung von $0,416 \text{ Mol/l KMnO}_4$ imprägniert, dann Monitore mit je einer Scheibe jeder Gruppe zusammengesetzt und bei 50 ppm CO und unterschiedlicher relativer Feuchtigkeit getestet. Bei 20% rel. F. ergab sich eine durchschnittliche Farbänderungszeit von 225 min, bei 80% rel. F. eine Dauer von 230 min.

Beispiel 8

10 Aluminiumoxidscheiben aus einem einzigen Stab wurden mit einer Lösung von $2,94 \times 10^{-2} \text{ Mol/l AgNO}_3$ und $1,58 \times 10^{-2} \text{ Mol/l KMnO}_4$ getränkt. Scheiben des gleichen Stabes wurden aus einer Lösung von $0,316 \text{ Mol/l KMnO}_4$ imprägniert. Monitore wurden mit je einer Scheibe jeder 15 Gruppe hergestellt und bei 50 ppm CO und 20% rel. F. getestet; es ergab sich eine durchschnittliche Farbänderungszeit von 303 min. Ebenso wurden Monitore bei 50 ppm CO, 20% rel. F. und 34 ppm Äthylen getestet; es ergab sich hierbei eine durchschnittliche Farbänderungszeit von 312 min.

Beispiel 9

Ein auspressbares Aluminiumoxid-Monohydrat («Catapal SB» der Fa. Conoco) wurde zur Herstellung von Monitoren verwendet. 180 g Catapal wurden in 120 g Wasser mit 25 0,75%iger HNO_3 gegeben und in einem Sigmoid-Mischer vermischt, die Paste dann unter niedrigem Druck in ein Rohr mit 30 mm Durchmesser ausgepresst und nach dem Entfernen aus dem Rohr über Nacht getrocknet. Der Stab wurde durch Erwärmung mit $50^\circ\text{C}/\text{h}$ bis zu einer Temperatur von 600°C 30 aktiviert. Nach vier Stunden bei 600°C wurde die Stange zu 1,6 mm dicken Scheiben zerschnitten und diese in einer Lösung von $1,47 \times 10^{-2} \text{ Mol/l AgNO}_3$ und $0,79 \times 10^{-2} \text{ Mol/l KMnO}_4$ imprägniert. Scheiben von dem gleichen Stab wurden mit einer Lösung von $0,316 \text{ Mol/l KMnO}_4$ imprägniert. Mit je 35 einer Scheibe jeder Gruppe wurden Monitore hergestellt und bei 100 ppm CO und 20% rel. F. getestet; es ergab sich eine Farbänderungszeit von 98 min.

Beispiel 10

40 Aluminiumoxidscheiben von einem einzigen Stab wurden mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration des Silber-Permanganat oder unterschiedlichen Konzentrationen von Kaliumpermanganat und Silbernitrat imprägniert. Für jede Scheibe wurde die Farbdichte an 8 verschiedenen Stellen mit 45 einem MacBeth-Densitometer mit Rotfilter gemessen. Scheiben eines zweiten Stabs wurden mit einer Lösung von $0,316 \text{ Mol/l KMnO}_4$ getränkt und Monitore mit jeweils einer Scheibe jeder Gruppe bei 50 ppm CO und 20% rel. F. getestet; dabei wurde die Gesamt-Farbänderungszeit für jeden 50 Monitor aufgezeichnet. Dann wurden die Monitore auseinandergenommen und die Dichte erneut auf die gleiche Weise gemessen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

[AgMnO_4] (Mol/Liter)	[KMnO_4] (Mol/Liter)	[AgNO_3] (Mol/Liter)	anfängliche Farbdichte Durchschn./h	Abweichung	Farbänderungs- zeit (min)	endgültiger Durchschnitt	Farbdichte- Standardabweichung
$8,80 \times 10^{-2}$	0	0	0,88	0,016	724	0,32	0,013
$4,40 \times 10^{-2}$	0	0	0,65	0,033	400	0,25	0,013
$3,08 \times 10^{-2}$	0	0	0,54	0,015	217	0,22	0,010
$0,22 \times 10^{-2}$	0	0	0,14	0,008	44	0,06	0,010
0	$1,58 \times 10^{-2}$	$0,37 \times 10^{-2}$	0,67	0,017	557	0,30	0,011
0	$1,58 \times 10^{-2}$	$0,74 \times 10^{-2}$	0,68	0,014	497	0,31	0,013
0	$1,58 \times 10^{-2}$	$1,47 \times 10^{-2}$	0,67	0,018	416	0,29	0,100
0	$1,58 \times 10^{-2}$	$2,94 \times 10^{-2}$	0,67	0,021	339	0,30	0,014
0	$1,58 \times 10^{-2}$	$4,41 \times 10^{-2}$	0,66	0,016	239	0,31	0,007

Beispiel 11

Aluminumoxidscheiben von einem einzigen Stab, der wie oben für die bevorzugte Ausführungsform beschrieben hergestellt worden war, wurden mit einer Lösung von $2,41 \times 10^{-2}$ Mol/l AgClO_4 und $0,45 \times 10^{-2}$ Mol/l $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ imprägniert. Scheiben vom gleichen Stab wurden mit einer Lösung von 0,316 Mol/l KMnO_4 beschichtet. Monitore wurden mit jeweils einer Scheibe jeder Gruppe hergestellt und bei 50 ppm CO und 20% rel. F. getestet. Die Zeit für eine vollständige Farbänderung von Purpur auf Braun betrug 165 min.

Das Beispiel 4 gibt Daten für Monitore mit dem bevorzugten Aufbau an, d.h. Aluminumoxid-Formelelemente, die mit einer Lösung aus Kaliumpermanganat und Silbernitrat imprägniert sind. Die durchschnittliche Farbänderungszeit beträgt 272 min bei einer Standardabweichung von 16,1 min. Die Beispiele 5 und 9 zeigen Daten für zwei zusätzliche Formen, d.h. körniges bzw. ausgepresstes Aluminumoxid. Diese Werte zeigen, dass der Monitor in Labortests mit aktiviertem Aluminumoxid in mehreren unterschiedlichen Formen wirkungsvoll arbeitete. Das Beispiel 6 zeigt die Wirksamkeit unter den Bedingungen des tatsächlichen Einsatzes für Monitore mit körnigem Aluminumoxid. Die Beispiele 5 und 6 zeigen, dass der Monitor CO-Konzentrationen sowohl im Labor als auch im realen Einsatz linear integriert und dass die

Daten für den tatsächlichen Einsatz aus den Labordaten vorhersagbar sind.

Das Beispiel 7 zeigt, dass der Monitor bei 20% rel. F. die gleiche Farbänderungszeit hat wie bei 80% rel. F., während das Beispiel 8 die Arbeitsfähigkeit des Monitors in Gegenwart anderer organischer Dämpfe aufweist.

Das Beispiel 10 zeigt, dass für Monitore aus mit Kaliumpermanganat und Silbernitrat imprägnierten Scheiben die Farbänderungszeit mit zunehmender Silbernitratkonzentration bei fester Kaliumpermanganatkonzentration abnimmt. Für die gleichen Bedingungen ändern sich weder die Anfangsfarbe noch die Endfarbe mit der Silbernitratkonzentration. Bei Monitoren aus mit nur Silberpermanganat imprägnierten Scheiben nimmt die Farbänderungszeit mit abnehmender Silberpermanganatkonzentration ebenfalls ab. Unter den gleichen Bedingungen ändern sich aber sowohl die Anfangs- als auch die endgültige Farbe mit der Silberpermanganatkonzentration.

Das Beispiel 11 zeigt, dass der Monitor aus Aluminumoxidscheiben hergestellt werden kann, die mit einer Lösung von anderen Salzen als KMnO_4 und AgNO_3 imprägniert sind. Die Anfangs- und Endfarbe und die Schnelligkeit der Farbänderung sind für das $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2\text{-AgClO}_4$ -System fast die gleichen wie für das $\text{KMnO}_4\text{-AgNO}_3$ -System.

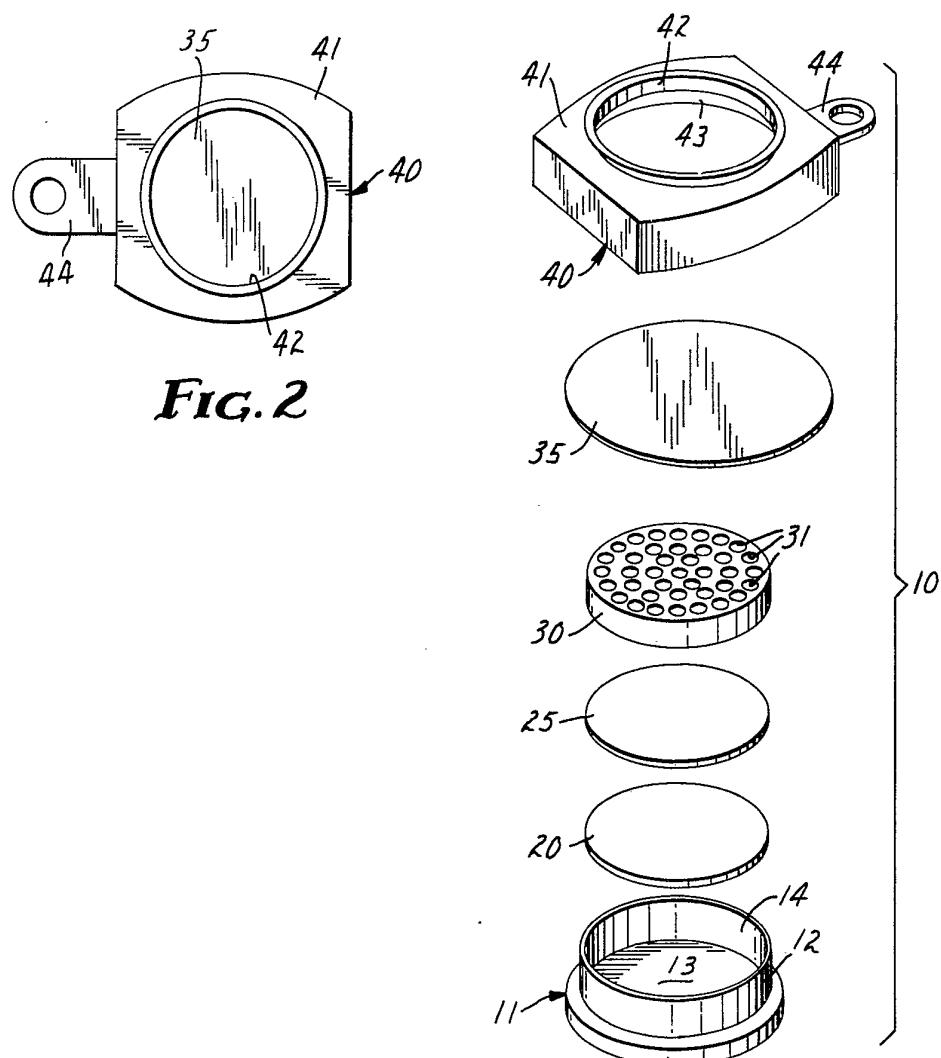


FIG. 1