(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
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/095389 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: G01N 30/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01889

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2002 (24.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 25 837.2 25. Mai 2001 (25.05.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **WMA AIRSENSE ANALYSENTECHNIK GMBH** [DE/DE]; Hagenower Strasse 73, 19061 Schwerin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WALTE, Andreas** [DE/DE]; Jahnstrasse 11, 19055 Schwerin (DE). **MÜNCHMEYER, Wolf** [DE/DE]; Bornhövedstrasse 41, 19055 Schwerin (DE).

(74) Anwalt: **JAAP, Reinhard**; Buchholzallee 32, 19370 Parchim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

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

(54) Title: METHOD AND DETECTOR FOR DETECTING GASES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND DETEKTOR ZUR ERFASSUNG VON GASEN

(57) Abstract: The aim of the invention is to improve the identification of individual gas compounds which co-exist with other compounds that have substantially higher concentrations. To achieve this, the adsorbent (2) is heated in a cyclic manner by a thermal shock treatment of the gas sensor (4) and the compounds that are released in cycles are diffused from the measured gas side through the membrane-type adsorbent (2) to the gas sensor (4) and are detected by the latter (4). The adsorbent (2) of the corresponding detector is configured as a flat or tubular membrane and is positioned directly adjacent to the gas sensor (4), without touching the latter. The adsorbent (2) separates the gas sensor (4) from the measured gas and is heated in a cyclic manner by the heater (6) of the gas sensor (4) in such a way that the desorbed gaseous compounds are identified using the active layer (5) of the gas sensor (4).

(57) Zusammenfassung: Zur Verbesserung des Nachweises einzelner Gasverbindungen bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Verbindungen in wesentlich höheren Konzentrationen wird vorgeschlagen, den Adsorbens (2) durch einen Temperaturwechselbetrieb des Gassensors (4) zyklisch zu erwärmen und die zyklisch freigesetzen Verbindungen von der Messgasseite durch das membranförmige Adsorbens (2) zum Gassensor (4) zu diffundieren und vom Gassensor (4) zu erfassen. Der Adsorbens (2) des entsprechenden Detektors ist als Flach- oder als Schlauchmembran ausgebildet und befindet sich direkt am Gassensor (4) ohne ihn zu berühren. Der Adsorbens (2) trennt den Gassensor (4) vom Messgas und wird von dem Heizer (6) des Gassensors (4) so zyklisch beheizt, dass die desorbierten gasförmigen Verbindungen mit der Wirkschicht (5) des Gassensors (4) nachgewiesen werden.

WO 02/095389 A2

Beschreibung

Verfahren und Detektor zur Erfassung von Gasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruches 1 und einen entsprechenden Detektor nach dem Oberbegriff des Anspruches 4.

Solche Verfahren und Detektoren werden zur Identifizierung von Einzelverbindungen in Gemischen als auch zur Identifizierung der Gemische eingesetzt. Anwendungen finden sich in der Umwelttechnik, Sicherheitstechnik, wie z.B. zur Erfassung von Leckagen in der Industrie oder z.B. zur Schwelbranderkennung, in der Lebensmittelindustrie, in der medizinischen Diagnostik, als auch in der chemischen Industrie zur Qualitätskontrolle.
Es ist inzwischen von großer Bedeutung, dass beispielsweise Einzelstoffe oder die Summe einzelner Verbindungen mit bestimmten Eigenschaften, wie z.B. Qualität des Lebensmittels, korrelieren.
Diese Zustände können teilweise mit Detektoren, welche in Form von einzelnen Gassensoren oder in einer Kombination aus verschiedenen Gassensoren auftreten, erfaßt werden. Die Meßsignale der einzelnen Gassensoren können dann mit vorher gemessenen, bzw. auch gespeicherten Signalen verglichen werden und der gemessene Zustand beschrieben werden.
Solche Verfahren sind seit längerem bekannt. Einige dieser Systeme, bei denen mehrere Gassensoren mit Querempfindlichkeit in Form von Gassensorenarrays eingesetzt werden, sind seit einigen Jahren unter dem Namen „elektronische Nasen" bekannt. Diese Geräte bestehen aus einer Anordnung aus mehren Gassensoren, beispielsweise die „kalten" Gassensoren, wie Schwingquarze, bzw. leitfähige Polymere oder die „heißen" Gassensoren, wie Halbleitergassensoren und einer Ansteuer- und eine Auswerteelektronik, bzw. Auswerterechner. Die „kalten" Gassensoren werden bei Umgebungstemperaturen eingesetzt, während die „heißen" Gassensoren typischerweise bei Arbeitstemperaturen des Gassensors zwischen T=200°C und T=600°C eingesetzt werden.

Aus DE-2313413A1 ist weiterhin bekannt, dass das Wechseln der Arbeitstemperatur der heißen Gassensoren den zusätzlichen Vorteil hat, dass dabei auch die Selektivität der Gassensoren geändert wird.

Nachteilig ist, dass in vielen Anwendungen die Selektivität der Gassensoren nicht ausreicht, so dass sie z.B. auf Verbindungen, bzw. Gase welche in hohen Konzentrationen auftreten, aber für die Problemstellung nicht relevant sind, reagieren. Dies kann z.B. Feuchte oder Ozon in der Umgebungsluft, oder Methan bei der Erfassung von Gerüchen in der Umwelttechnik, bis hin zu Ethanol in alkoholischen Getränken sein. Eine Erhöhung der Anzahl der Gassensoren führt dabei nicht immer zu einer Verbesserung der Auftrennung.
Nachteilig ist, dass sehr häufig, wie z.B. bei Gerüchen, die Nachweisgrenze der Gassensoren zu gering ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass bei den einfachen Gassensoren auch Sensordrift auftritt, welche sich negativ bei der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit zwischen Gassensoren gleichen Typs auswirkt.
Bei den heißen Gassensoren gibt es zusätzlich Schwierigkeiten bei Einsätzen in der chemischen Industrie, da dort häufig auch der Explosionsschutz zu berücksichtigen ist.

Aus W. Muenchmeyer et al. (2000), Sensors and Actuators B69, 379-383 und DE 198 07 658 C1 ist bekannt, dass durch Verwendung von Adsorbentien, welche als Granulat in Röhrchen gefüllt werden, eine selektive Anreicherung möglich ist. Das Gasgemisch wird hierzu über ein Adsorbens-Granulat, wie z.B. spezielle Polymere (Tenax®) oder Kohlenstoff basierte Adsorbentien, geleitet. Durch Wechselwirkungen mit dem Adsorbens werden bei den erwähnten Adsorbentien die mittel- und schwerflüchtigen Verbindungen gesammelt, während die leichtflüchtigen durch das Adsorbens geleitet werden. Üblicherweise wird das Meßgas mit einer Gaspumpe über das Adsorbens gefördert. Mittels einer Erwärmung können nach einer definierten Sammelzeit die Substanzen wieder freigesetzt und mit einem Detektor, bzw. Sensoranordnung nachgewiesen werden. Über andere Adsorbentien, wie z.B. Zeolithe,

Aktivkohle oder Silikate lassen sich auch kleinere und leichtflüchtigere Verbindungen anreichern.

Nachteilig ist, dass bei letzteren schwerflüchtige Substanzen auch angereichert werden, aber mittels thermischer Desorption nicht freigesetzt werden können und die Eigenschaften des Adsorbens verändern.

Aus EP 0 055 624 A1 ist bekannt, dass die Adsorbentien auch in Form einer Membran hergestellt werden können. Nach der Anreicherungsphase wird die Membran beheizt und mit einem nachfolgendem Detektor, in diesem Fall ein Massenspektrometer, werden die freigesetzten Verbindungen nachgewiesen.

Nachteilig bei den Verfahren ist, dass Anreicherung und Gassensoren physikalisch getrennt sind und normalerweise zwei Geräte aufgebaut werden, so dass z.B. komplexe Gaswege mit z.T. mehreren Pumpen und umfangreiche Elektronik, welche mit entsprechend hoher elektrischer Leistung versorgt werden muß, notwendig sind.

Nachteilig ist außerdem, dass bei hoher Staubbelastung das Adsorbens verschmutzt und die Eigenschaften des Adsorbens sich somit verändern.

Aus der US PAT. No. 5,783,154 ist bekannt, dass heiße Metalloxidsensoren auch mit dünnen Siliziumschichten beschichtet werden, um somit über Diffussionseffekte die Selektivität des Sensors zu beeinflussen.

Nachteilig ist, dass durch den direkten Kontakt mit dem Sensor keine Anreicherung möglich ist, und die Selektivität in erster Linie über die Geometrie der Moleküle gesteuert wird. Polymere können wegen der hohen Temperatur der Sensoren hier nicht eingesetzt werden.

Weiterhin ist aus JP 58124939 A und Motorola, "MGS1100 Carbon Monoxide Gas Sensor", Motorola Semiconductor Technical Data, MGS1100/D (1997) bekannt, dass durch Kopplung eines heißen Sensors mit porösen Schichten aus Silicagel, Zeolithen und Kalzium Chlorid, bzw. bei Motorola einem Aktivkohlefilter, die Selektivität beeinflusst werden kann. So ist z.B. bei Motorola die Querempfindlichkeit eines CO Sensors gegenüber flüchtigen organischen Verbindungen verringert worden.

Nachteilig ist, dass der Sensor nicht gereinigt wird und die porösen Partikel, bzw. der Aktivkohlefilter nach einer gewissen Zeit nicht mehr filtern und die nicht interessierenden Substanzen zum Sensor gelingen, welche Fehlmessungen auslösen. Hohe

Konzentrationen von Lösungsmitteln, Zigarettenrauch oder Ammoniak sind deshalb laut Datenblatt von Motorola zu vermeiden.

Bei den Schwingquarzsensoren (kalter Gassensor) ist bekannt, dass es verschiedene Wechselwirkungen der zu messenden Substanzen mit dem Polymer gibt, welches als Adsorbens auf dem Schwingquarz aufgebracht wird.
Nachteilig sind die langen Zeiten, welche zur Desorption, bzw. Reinigung der sensitiven Schichten (Polymere) benötigt werden, falls schwerflüchtige Verbindungen auf den Schichten auskondensieren.
Aus P. Boecker et al. (2000), Sensors and Actuators B70, 37-42 ist bekannt, dass durch einen Temperaturwechselbetrieb der kalten Sensoren die Desorption der Substanzen beschleunigt wird und somit auch die Meßzyklen verkürzt werden.
Nachteilig ist, dass durch den direkten Kontakt mit dem Sensor dann auch der Sensor erwärmt wird. Da bei diesem Typ von Sensor das Meßsignal sehr stark von der Temperatur abhängig ist, wird ein zweiter Sensor benötigt, um die Änderung der Temperatur zu berücksichtigen.

Es besteht also die Aufgabe ein Verfahren und Einrichtung zu entwickeln, welche die Nachweisgrenze der Detektoren verbessert und gleichzeitig die Selektivität, d.h. den Nachweis einzelner Verbindungen bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer Verbindungen in wesentlich höheren Konzentrationen, steigert. Zusätzlich besteht die Notwendigkeit die Sensordrift und dabei auch die Lebensdauer der Gassensoren durch einen Schutz vor Stäuben und Aerosolen zu verbessern.

Die Erfindung soll beispielhaft anhand einer schematischen Darstellung mit einem Metalloxid-Sensor in Fig. 1 näher erläutert werden. Dazu zeigen

Fig. 1: Detektor mit Flachmembran
Fig. 2: Von Temperatureffekten korrigierte Messsignale des Detektors.

Die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Bestimmung gasförmiger Verbindungen besteht in der Hauptsache aus einem Detektor 1, welcher aus einer

Kombination von einem Adsorbens 2, welches optional mit einer Möglichkeit zur thermischen Erwärmung, d.h. einem Heizelement 3 vorgesehen ist, und einem Gassensor 4 besteht. Der Gassensor 4 besitzt elektrische Zuleitungen zum Auslesen des Meßsignals von der gassensitiven Schicht 5 und auch zur Energieversorgung des Gassensors. Weiterhin ist das Trägersubstrat mit einem Heizer 6 für den Gassensor und das Gehäuse des Detektors 7 dargestellt. Die notwendigen elektrischen Anschlüsse 8 und ein optionaler Einlaß für Spülgas 9 bzw. Auslaß 10 sind zusätzlich dargestellt.

Das Adsorbens ist zweckmäßigerweise in Form einer Membran gestaltet, welche den Gassensor 4 umhüllt ohne diesen zu berühren. Als Membranmaterial werden Polymere, wie z.B. Silikone, Fluorelastomere, oder Tenaxmembranen, welche im kalten Zustand mittel- und schwerflüchtige Verbindungen anreichern können, eingesetzt. Über eine thermische Desorption, d.h. eine Erwärmung der Membran, lassen sich die angereicherten Verbindungen wieder freisetzen. Durch einen Temperaturwechselbetrieb, d.h. die kalte Membran zum Anreichern und anschließend die warme Membran zum Freisetzen der Verbindungen, wird die Selektivität des Gassensors gesteigert. Die desorbierten Verbindungen müssen durch einen Lösungs- Diffusionsprozess, von der Messgasseite durch das Adsorbens in Form einer Membran zum Detektor gelangen.

Mit der Membran wird die Nachweisgrenze verbessert, gleichzeitig dient sie aber auch zum Schutz des Detektors, da störende Partikel oder Partikel bildende Substanzen nicht auf den Detektor gelangen können. Zusätzlich lassen sich die Explosionsschutzeigenschaften einiger Detektoren, insbesondere der heißen Sensoren verbessern.

Um die Selektivität der Adsorbentien in Form von Membranen zu ändern, ist es zweckmäßig auch Membranen, welche mit anderen Adsorbentien gefüllt werden, wie z.B. Tenax®, Kohlenstoff basierte Adsorbentien, Zeolithen, Calixarene, usw. einsetzen. Bei Verwendung von Elastomeren wie Silikon oder Viton als Membranmaterial wird auch die Lebensdauer des Adsorbens verbessert, da durch die glatte Membran keine Partikel in die Poren der Granulate des Adsorbens gelangen und diese auch nicht verstopfen können. Zusätzlich wird verhindert, dass schwerflüchtige Verbindungen mit geringer Diffusionsrate durch die Membran, welche mit den eingesetzten

Füllstoffen (Adsorbentien) auch nicht thermisch zu desorbieren sind, auf das Adsorbens gelingen.
Bei der Verwendung von heißen Gassensoren, wie z.B. MOS, Mosfet oder Pellistoren ist eine direkte Beheizung der Adsorbentien nicht immer notwendig, da durch einen Temperaturwechselbetrieb des Gassensors auch gleichzeitig diese durch Wärmetransport, wie Konvektion oder Diffusion erwärmt wird.

Diese hat insbesondere bei den oben erwähnten Gassensoren den Vorteil, dass bei kalter Membran, wie z.B. einer Silikonmembran mit Tenax Füllung, nur kleine Moleküle, wie z.B. H2, CO, CH4 gemessen werden, während bei größeren Temperaturen auch mittel- und schwerflüchtige Verbindungen erfaßt werden.
In Fig.2 sind die Meßsignale eines Detektors bei Temperaturwechselbetrieb beispielsweise dargestellt. Das von reinen Temperatureffekten korrigierte Messsignal eines MOS Gassensors ist bei einer zyklisch beheizten Membran als Funktion der Zeit dargestellt. Es wird das Messignal eines Gemisches aus leicht- und schwerflüchtigen Verbindungen, mit und ohne Dosierung von Referenzluft während der thermischen Desorption, dargestellt. Während die Membran kalt ist, werden nur leichtflüchtige Verbindungen gemessen. Falls nur leichtflüchtige Verbindungen vorhanden sind, hat die Erhöhung der Temperatur der Membran nur einen geringen Einfluß auf das Meßsignal. Das Detektorsignal bei leichtflüchtigen Verbindungen 11 zeichnet sich durch eine nicht sehr ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Messsignals des Detektors aus.
Das Detektorsignal bei Anwesenheit von mittel- bis schwerflüchtigen Verbindungen 12 zeigt deutliche Signalanstiege während der Erwärmung, da diese Verbindungen jetzt freigesetzt und besser durch die Membran gelangen. Falls mittel- und schwerflüchtige Verbindungen nicht erfaßt werden sollen, kann während der Erwärmung der Membran auch der Raum zwischen Membran und Sensor mit sauberer Luft gespült werden. Die Kurve des Detektorsignals für leichtflüchtige Verbindungen bei Spülung mit Nullluft während der Desorption 13 unterscheidet sich deutlich von den Ergebnissen ohne Spülung, da die angereicherten Verbindungen wenn überhaupt nur in verdünnter Form zum Gassensor gelangen.

Über die Wahl des Füllmaterials der Membran lassen sich die Nachweisgrenzen für einige Verbindungen erheblich verbessern. So können z.B. Zeolithe oder „Nanoröhrchen" aus Kohlenstoff eingesetzt werden um selektiv auch kleinere Moleküle, bzw. Permanentgase bis hin zu Wasserstoff anzureichern. Neben der Steigerung der Nachweisgrenze, der Verbesserung der Selektivität, lassen sich durch den beschriebenen Aufbau auch die Produktionskosten erheblich verringern.
Insbesondere die Schutzwirkung der Membran, bezüglich der Kontamination mit Partikeln, Flüssigkeiten oder auch der Beeinflussung durch Luftströmung, kommen hier zum tragen. Durch die Schutzwirkung kann der Detektor auch in sehr staubiger Umgebung eingesetzt werden, wie z.B. zur Gasmessung in Abgasen, oder als Brandmelder. Analysen von Flüssigkeiten, z.B. Lösemittel in Wasser, lassen sich auch mit dem Detektor durchführen, insbesondere wenn während der Ausheizphase der Membran die Flüssigkeit entfernt wird.
Weiterhin ist es zweckmäßig über Kombination dieser Gassensoren und der Membranen, z.B. unterschiedliche Membranen bei einem Gassensor oder bei einer Membran mit einer Anordnung von Gassensoren, Meßsysteme für verschiedene Anwendungen zu realisieren. Die Detektoren lassen sich in einer Sensorkammer mit Probenahmesystem integrieren, oder auch direkt in den Prozeß einsetzen.

Patentansprüche

1) Verfahren zur Bestimmung von gasförmigen Verbindungen in Staub belasteter Luft mit einem Detektor (1), bei welchem gasförmige Verbindungen durch ein membranförmiges Adsorbens (2) von einen Gassensor physikalisch getrennt werden, die gasförmigen Verbindungen im kalten Zustand auf dem Adsorbens (2) angereichert werden und durch die Erwärmung eines Gassensors im heißen Zustand wieder freigesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorbens durch einen Temperaturwechselbetrieb des Gassensor zyklisch erwärmt wird und die zyklisch freigesetzten Verbindungen von der Messgasseite durch das membranförmige Adsorbens zum Gassensor (4) diffundieren, um dann mit dem Gassensor erfasst zu werden.

2) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorbens (2) von der Messgasseite oder auch von der Seite des Gassensor während der Desorption mit sauberer Luft, bzw. einer definierten Referenzluft, gespült wird, um somit nur die vorher adsorbierten chemischen Verbindungen, mittels der Diffusion durch das Adsorbens zum Gassensor hin, zu erfassen.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor (1) zur Analyse von Flüssigkeiten eingesetzt wird, indem einseitig über das Adsorbens (2) die Flüssigkeit fließt, bei Bedarf entfernt wird und anschließend das Adsorbens (2) erwärmt wird und die Verbindungen welchen aus der Flüssigkeit stammen, durch das erwärmte membranförmige Adsorbens zum Sensor diffundieren.

4) Detektor (1) zur Durchführung des Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorbens (2) in Form einer Flach-Membran oder einer Schlauch-Membran sich direkt am Gassensor (4) befindet ohne diesen zu berühren und dabei den Gassensor vom Messgas trennt und die Membran durch den heißen Sensor mittels Kon-

vektion, Diffusion oder Wärmestrahlung zyklisch durch den Heizer des Gassensors (6) beheizt wird, so dass die desorbierten gasförmigen Verbindungen mit der Wirkschicht des Gassensors (5) nachgewiesen werden können.

5) Detektor (1) nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass am Gehäuse des Detektors (7) Öffnungen (9), (10) zum Spülen des Zwischenraumes vorgesehen sind.

6) Detektor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorbens (2) über ein zusätzliches Heizelement (3) zyklisch beheizt wird.

7) Detektor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bestimmung mittel und schwerflüchtiger Verbindungen das Adsorbens (2) aus einem organischem Adsorbensmaterial wie Tenax oder einem Elastomer, wie z.B. Silikon oder Viton besteht.

8) Detektor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorbens (2) mit bestimmten Füllstoffen welche selektiv Substanzen ad- und desorbieren können, wie z.B. Tenax, bzw. Calixarene oder Kohlenstoff basierte Adsorbentien, wie z.B. Carbotrap, Carbosieve oder für leichtflüchtige Verbindungen mit Zeolithen, Silikagel und Nanoröhrchen, verändert wird.

9) Detektor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bestimmung leichtflüchtiger Verbindungen das Adsorbens (2) aus einem Kunststoff besteht, welches sich durch eine geringe Löslichkeit für organische Verbindungen auszeichnet, wie z.B. Kapton oder Teflon.

10) Detektor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Anordnung mehrerer Gassensoren (4) hinter einem Adsorbens (2) positioniert ist.

11) Detektor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Anordnung mehrerer Adsorbentien (2) vor einem Gassensor (4) positioniert ist.

12) Detektor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Detektoren (1), welche jeweils mit einem Adsorbens (2) oder unterschiedlichen Adsorbentien ausgestattet sind, eingesetzt werden.

13) Detektor nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorbentien (2) zu unterschiedlichen Zeiten ausgeheizt werden um somit eine lückenlose Überwachung zu ermöglichen.

14) Detektor nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Detektoren (1), eingesetzt werden und diese zu unterschiedlichen Zeiten ausgeheizt werden um somit eine lückenlose Überwachung zu ermöglichen.

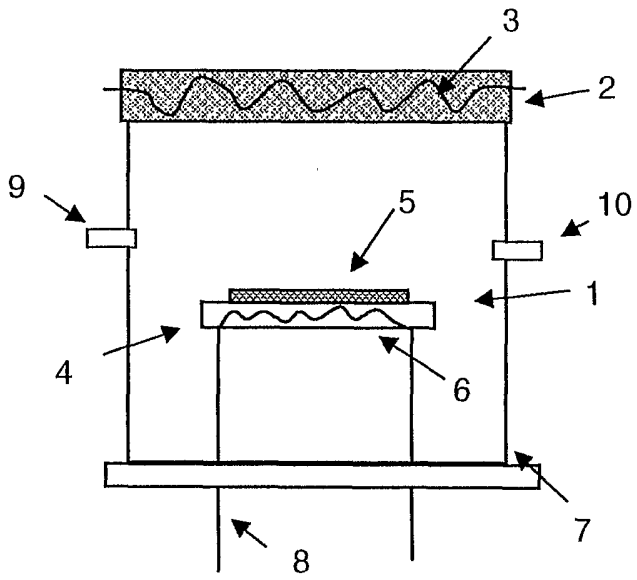


FIG. 1

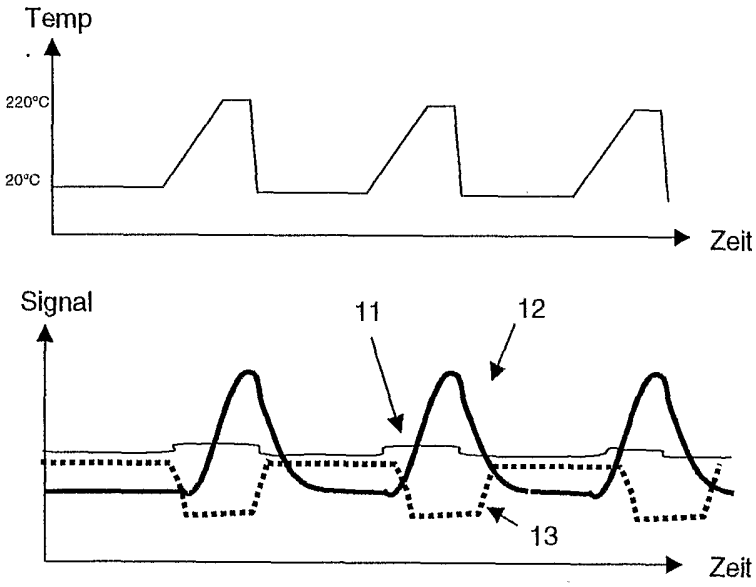


FIG. 2