

(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
20. Mai 2021 (20.05.2021)



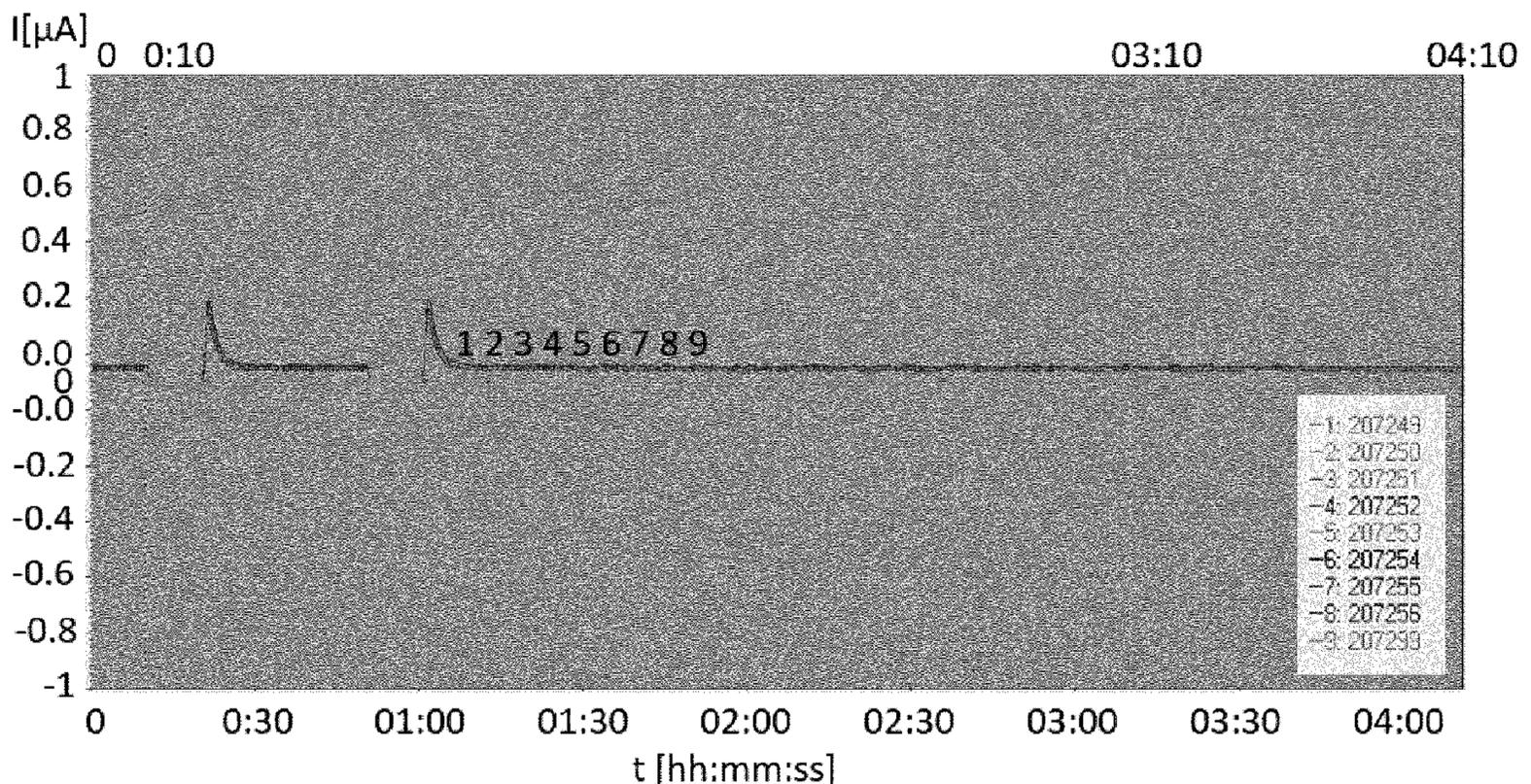
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/094282 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 27/404 (2006.01) *G01N 27/406* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01) *G01N 27/407* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/081576
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. November 2020 (10.11.2020)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
19208509.0 12. November 2019 (12.11.2019) EP
- (71) Anmelder: **EC SENSE GMBH** [DE/DE]; Wolfratshauser Str. 53, 82067 Schäftlarn (DE).
- (72) Erfinder: **KITZELMANN, Dieter**; Berghovener Str. 18, 53227 Bonn (DE). **KOLLER, Peter**; Am Hang 10a, 82069 Hohenschäftlarn (DE).
- (74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN PARTMBB**; Postfach 860 820, 81635 München (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,

(54) Title: METHOD AND SENSOR ARRANGEMENT FOR DETECTING A FRACTION OF A GAS IN A GAS MIXTURE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND SENSORANORDNUNG ZUM DETEKTIEREN EINES ANTEILS EINES GASES IN EINEM GASGEMISCH

Fig. 2A



(57) Abstract: The present invention relates to a method for detecting a fraction of a gas in a gas mixture using an amperometric sensor arrangement, wherein the sensor arrangement comprises at least one measuring electrode and at least one counter electrode and a reference electrode, a preferably solid polymer electrolyte layer and an evaluating electronics unit. The electrical potential of the measuring electrode is kept substantially constant by means of a reference electrode in a potentiostatic circuit. The evaluating electronics unit is designed to detect a current flowing between the measuring electrode and the counter electrode. The method according to the invention comprises the following steps: electrically separating the counter electrode from the potentiostat for a predetermined accumulation time; electrically connecting the measuring electrode and the counter electrode again; and recording the current flowing

WO 2021/094282 A1

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)

between the measuring electrode and the counter electrode upon the re-established electrical connection by means of the evaluating electronics unit for a predetermined measuring time. The invention furthermore relates to a sensor arrangement for detecting a fraction of a gas in a gas mixture according to a method according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Detektieren eines Anteils eines Gases in einem Gasgemisch unter Verwendung einer amperometrischen Sensoranordnung, wobei die Sensoranordnung wenigstens eine Messelektrode und wenigstens eine Gegenelektrode sowie eine Referenzelektrode, eine vorzugsweise feste Polymerelektrolytschicht und eine Auswerteelektronik umfasst. Das elektrische Potential der Messelektrode wird mithilfe einer Referenzelektrode in einer potentiostatischen Schaltung im Wesentlichen konstant gehalten wird. Die Auswerteelektronik ist dazu eingerichtet, einen zwischen der Messelektrode und der Gegenelektrode fließenden Strom zu erfassen. Hierbei umfasst das Verfahren die folgenden Schritte: elektrisches Trennen der Gegenelektrode vom Potentiostaten für eine vorbestimmte Akkumulationszeit; erneutes elektrisches Verbinden der Messelektrode und der Gegenelektrode; und Aufzeichnen des zwischen der Messelektrode und der Gegenelektrode auf das erneute elektrische Verbinden hin fließenden Stroms durch die Auswerteelektronik für eine vorbestimmte Messzeit. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Sensoranordnung zum Detektieren eines Anteils eines Gases in einem Gasgemisch gemäß einem erfindungsgemäßen Verfahren.

- 1 -

Verfahren und Sensoranordnung zum Detektieren eines Anteils eines Gases in einem Gasgemisch

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Detektieren eines Anteils
5 eines Gases in einem Gasgemisch unter Verwendung einer
amperometrischen Sensoranordnung, sowie einer potentiostatischen
Schaltung.

Dem Detektieren von Gasen in Gasgemischen sowie der Messung des Anteils
10 des entsprechenden Gases in dem Gemisch kommt in jüngerer Zeit eine
immer größere Bedeutung zu, da beispielsweise in zahlreichen Ländern die
zulässigen Grenzwerte für eine Vielzahl von Substanzen in der Luft
herabgesetzt worden sind und voraussichtlich in der Zukunft noch weiter
herabgesetzt werden. Demzufolge ist es mittlerweile üblich, sowohl im Bereich
15 des Arbeitsschutzes als auch in der Luft in Städten oder Gebäuden NO_2 ,
Formaldehyd oder die Luftgüte in ppb oder $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Konzentrationen messen zu
müssen.

Hierzu werden häufig elektrochemische Sensoren eingesetzt, da sie im
20 Vergleich zu anderen Sensortypen eine hohe Empfindlichkeit, eine leichte
Handhabung, einen geringen Stromverbrauch und einen relativ günstigen
Preis aufweisen. Insbesondere werden üblicherweise Sensoren verwendet,
die amperometrisch betrieben werden und sich im Vergleich zu anderen
Messverfahren durch ihre hohe Sensitivität und Selektivität sowie ihren
25 einfachen Aufbau auszeichnen und sich demzufolge für die Detektion von
Spurengasen anbieten.

Eine wichtige Kenngröße derartiger Sensoren ist ihr Signal/Rausch-Verhältnis.
Das unweigerlich in jeder Art von Sensoren aufgrund entsprechender

- 2 -

physikalischer Prozesse vorliegende Rauschen begrenzt in der Praxis die Nachweisgrenze des zu detektierenden Gases, wobei üblicherweise hierbei als Nachweisgrenze der dreifache Wert des Signal/Rausch-Verhältnisses angesetzt wird. Es zeigt sich, dass für eine Reihe von zu detektierenden
5 Gasen mit äußerst geringen Grenzwerten am Arbeitsplatz und in der Umgebungsluft (wie beispielsweise AsH_3 , COCl_2 , HCN , NO_2 , HCOH) die Nachweisgrenzen der kommerziell erhältlichen amperometrischen Sensoren nicht mehr ausreichen.

10 Es ist demzufolge die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Detektieren eines Anteils eines Gases in einem Gasgemisch unter Verwendung einer amperometrischen Sensoranordnung sowie eine derartige Sensoranordnung bereitzustellen, durch welche die Nachweisgrenzen der entsprechenden Gase bei nur geringem konstruktiven Aufwand wesentlich
15 verbessert werden können.

Zu diesem Zweck umfasst in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Sensoranordnung eine Mehrzahl von Elektroden, welche wenigstens eine Messelektrode und wenigstens eine Gegenelektrode umfasst, wobei das
20 elektrische Potential der Messelektrode mithilfe einer potentiostatischen Schaltung im Wesentlichen konstant gehalten wird, einen Elektrolyten, und eine Auswerteelektronik, welche dazu eingerichtet ist, einen zwischen der Messelektrode und der Gegenelektrode fließenden Strom zu erfassen, und wobei das erfindungsgemäße Verfahren einen Schritt eines elektrischen
25 Trennens der Elektroden für eine vorbestimmte Akkumulationszeit, einen Schritt eines erneuten elektrischen Verbindens der Elektroden und einen Schritt eines Aufzeichnens des zwischen der Messelektrode und der Gegenelektrode auf das erneute elektrische Verbinden hin fließenden Stroms durch die Auswerteelektronik für eine vorbestimmte Messzeit umfasst.

30

Demzufolge wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die zugrunde liegende Aufgabe gelöst, indem die Sensoranordnung nicht kontinuierlich

- 3 -

mithilfe der Auswerteelektronik ausgelesen wird, sondern während einer vorbestimmten stromlosen Phase das zu analysierende Gas an der Messelektrode gesammelt wird und sich somit das Potential der Messelektrode verändern kann. Anschließend wird durch ein erneutes
5 Schließen des Stromkreises die an der Messelektrode gesammelte Menge des zu detektierenden Gases bestimmt, indem der auf das erneute elektrische Verbinden der Elektroden hin fließende Strom aufgezeichnet wird, welcher aufgrund des zuvor geänderten Potentials der Messelektrode bei ihrer
10 Rückkehr zu dem eingestellten konstanten Potentialwert strömt. Auf diese Weise können Stromsignale erzeugt werden, welche sich wesentlich von der Rausch-Charakteristik der Sensoranordnung unterscheiden und demzufolge in einer Art und Weise analysiert werden können, die die Sensitivität des Verfahrens für das zu detektierende Gas deutlich erhöht.

In der Patenschrift DE200410062051 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem
15 während einer bestimmten Sammelphase des Analyten entweder direkt an der Messelektrode oder im unmittelbar daneben befindlichen Elektrolyten akkumuliert wird, indem die Spannungsversorgung der Messelektrode vom Potentiostaten unterbrochen wird. Danach wird die Spannungsversorgung wieder eingeschaltet und die abfließende Ladungsmenge, welche durch
20 elektrochemischen Umsatz an der Messelektrode entstanden ist, in Form einer Strom-Zeit-Kurve gemessen und der Konzentration des Analyten im Gasraum zugeordnet.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass sich durch die Stromlosschaltung die am Messverstärker vorhandene Off-set Spannung verändert und beim
25 Wiedereinschalten der Spannung sich direkt auf den Sensor rückwirkt. Es kommt zu Stromspitzen, welche relevant sind und nichts mit dem eigentlichen Messeffekt zu tun haben und somit das Messergebnis stören können, besonders, wenn die Doppelschichtkapazität, gebildet durch die Messelektrode und den Elektrolyten, groß ist. Dies ist bei herkömmlichen,
30 klassischen EC-Sensoren mit hochdispersiven, großen Elektroden kombiniert

- 4 -

mit flüssigen Elektrolyten, der Fall. Hier liegen die Doppelschichtkapazitäten im Bereich 20 – 100 μF . Wenige μV Off-Set-Spannungsänderung können somit Ladungsmengen im Bereich einigen 10-50 μAxs erzeugen und sich somit sehr störend auf die Genauigkeit des Messergebnisses auswirken.

5

Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, nicht die Messelektrode, sondern die Gegenelektrode vom Eingang des Potentiostaten abzutrennen und nach einer Sammelphase wieder hinzuzuschalten. Dadurch wird vermieden, dass Änderungen der Off-set-Spannung generiert werden. Ein kleiner Nachteil, dass dadurch die Potentialverschiebung der Messelektrode durch die Einwirkung des elektrochemisch aktiven Analyten nicht verfolgbar ist, kann in Kauf genommen werden.

Zusätzlich vorteilhaft für die Anwendung dieses Messverfahrens ist, wenn die potentiostatische Schaltung nicht mit klassischen elektrochemischen Sensoren kombiniert wird, sondern mit planaren Sensoren, bestehend aus einem Polymer-Elektrolyten sowie Mess-, Gegen- und Referenzelektroden, welche minimiert sind und beispielsweise im Schablonendruckverfahren auf Keramikträgern aufgetragen sind, wodurch sich die Doppelschichtkapazitäten um 3 Größenordnungen verkleinern.

Somit liegt dem Wirkprinzip der Messanordnung zugrunde, dass während der Akkumulationszeit das zu detektierende Gas („der Analyt“) zunächst an der Messelektrode gesammelt und somit aufkonzentriert wird. Während dieser Akkumulationszeit kann sich durch die elektrische Trennung der Gegenelektrode das Potential der Messelektrode infolge einer sofortigen elektrochemischen Redox-Reaktion verändern oder der Analyt mit auf der Messelektrode befindlichen Spezies in einer rein chemischen Reaktion reagieren, wodurch sich das Potential der Messelektrode ebenfalls ändert. In beiden Fällen kann hierbei das Material oder ein Anteil des Materials der Messelektrode als Katalysator für die entsprechende Reaktion wirken. Indem

- 5 -

anschließend durch wieder Zuschaltung der Gegenelektrode die Messelektrode und die Gegenelektrode erneut elektrisch verbunden werden, wird das Ausgangspotential der Messelektrode wiederhergestellt, wobei der hierzu fließende Strom durch die Auswerteelektronik über der Zeit
5 aufgezeichnet wird.

Während zur Auswertung des durch die Auswerteelektronik aufgezeichneten Stroms über der Zeit verschiedene Techniken angewendet werden könnten, wie beispielsweise eine Signalform-Analyse mit numerischen
10 Anpassungsfunktionen oder ähnlichem, so kann in einer besonders einfach zu implementierenden Variante der aufgezeichnete Strom über eine Integrationszeit zum Ermitteln einer Ladungsmenge integriert werden. Die derart durch Integration des Stromsignals erfasste Ladungsmenge, die üblicherweise in Mikrocoulomb (μC) oder Mikro-Amperestunden (μAs)
15 angegeben wird, ist direkt proportional zur Konzentration des zu detektierenden Gases in dem Gasgemisch.

Ferner kann das erfindungsgemäße Verfahren einen dem elektrischen Trennen vorgelagerten Schritt eines Erfassens eines Nullstroms umfassen,
20 welcher zur Korrektur bzw. Erhöhung der Sensitivität der durchgeführten Messung verwendet werden kann, beispielsweise indem die Integrationszeit zu einem Zeitpunkt endet, zu welchem der Strom einen anhand des Nullstroms festgelegten Schwellenwert unterschreitet und/oder indem der Schritt des Integrierens eine Korrektur der Ladungsmenge anhand des Nullstroms
25 umfasst. Der Nullstrom entspricht hierbei dem Stromwert, der bei einem permanenten Betrieb der Sensoranordnung in potentiostatischem Zustand vorliegt.

Hierbei kann für den Schwellenwert beispielsweise festgelegt werden, dass dieser 0,1% über dem erfassten Nullstrom liegt, sodass der üblicherweise
30 exponentiell abfallende, durch das erneute elektrische Verbinden der Messelektrode und der Gegenelektrode erzeugte, zu messende Strom in

- 6 -

5 einem geeigneten Zeitrahmen unter diesen Schwellenwert abfällt und somit ein Endpunkt für die Integrationszeit festgelegt wird, die zweckmäßigerweise mit dem erneuten elektrischen Verbinden der Messelektrode und der Gegenelektrode begonnen hat. Prinzipiell führt eine Korrektur der Ladungsmenge anhand des Nullstroms in dem Schritt des Integrierens zu einer verbesserten Sensitivität des erfindungsgemäßen Verfahrens, indem auf diese Weise Nullpunktschwankungen des Sensors kompensiert werden können.

10 Wenngleich die Akkumulationszeit abhängig von der Geometrie und den elektrischen und sonstigen Eigenschaften des Sensors und dem Typ des zu detektierenden Gases abhängig geeignet gewählt werden kann, so kann sie typischerweise und zweckmäßigerweise zwischen etwa 10 Sekunden und etwa 60 Sekunden betragen.

15 Wenn man durch Vorschalten geeigneter Diffusionsbarrieren, z.B. durch Blenden/Filterkombinationen erreicht, dass der Antransport des Analyten zur Messelektrode geschwindigkeitsbestimmend ist, besteht ein weiterer Vorteil des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass die gemessene Ladungsmenge prinzipiell von der Sensorempfindlichkeit unabhängig ist, sodass eine üblicherweise durchzuführende Neukalibrierung des Sensors, wie sie infolge von Alterungsprozessen in Sensoren in potentiostatischen Schaltungen ohne Akkumulation notwendig ist, nicht mehr erfolgen muss. Wenn sich zeigt, dass das Ansprechverhalten des Sensors langsamer wird oder die Empfindlichkeit mit der Zeit abnimmt, so kann demzufolge des erfindungsgemäße Verfahren einen weiteren Schritt eines Anpassens der Akkumulationszeit und/oder der Messzeit und/oder der Integrationszeit umfassen, beispielsweise anhand einer summierten Betriebsdauer der Sensoranordnung und/oder einer Anzahl von durchgeführten Detektionsvorgängen. Selbstverständlich könnte diese Anpassung wenigstens einer der genannten Zeiträume jedoch auch manuell zu beliebigen Zeiten während der Lebensdauer der Sensoranordnung stattfinden.

20

25

30

- 7 -

In jedem Fall kann beispielsweise durch eine Verlängerung der Integrationszeit sichergestellt werden, dass die gesamte aufgezeichnete Ladungsmenge integriert und somit gemessen wird. Im Fall, dass die Integrationszeit ohnehin zu einem Zeitpunkt endet, zu welchem der Strom einen anhand des erfassten Nullstroms festgelegten Schwellenwert unterschreitet, erfolgt diese Anpassung der Integrationszeit sogar vollautomatisch.

10 Wenngleich sich das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell zur Detektion von beliebigen Gasen in beliebigen Gasgemischen eignet, sofern die verwendete Sensoranordnung und insbesondere das verwendete Elektrodenmaterial zur Detektion dieses speziellen Gases geeignet ist, so kann das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise in Fällen angewendet
15 werden, in welchen das Gasgemisch Luft ist und das zu detektierende Gas NO_2 , AsH_3 , COCl_2 , HCN , NO_2 und/oder Formaldehyd ist oder die Luftgüte in ppb detektiert wird.

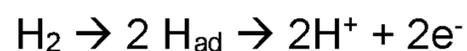
Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist, wenn Sensoren mit
20 planaren Dünnschicht-Elektroden und/oder ein als planare Elektrolytschicht ausgebildeter Elektrolyt verwendet werden, beispielsweise auf Keramiksubstraten aufgedruckte Elektroden im Kombination mit festen Polymerelektrolyten. Infolge der geringen Doppelschichtkapazitäten solcher Sensoren lassen sich kurze Messzeiten im Bereich weniger Sekunden
25 verwirklichen. Natürlich können auch übliche Sensoren mit flüssigen Elektrolyten und großflächigen Elektroden verwendet werden. Man muss dann nur längere Auswertezeiten bei der Aufnahme der Strom-Zeitkurve in Kauf nehmen. Dies kann aufwendig sein.

30 Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ferner eine Sensoranordnung zum Detektieren eines Anteils eines Gases in einem Gasgemisch gemäß dem eben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren,

- 8 -

wobei die Sensoranordnung eine Mehrzahl von Elektroden, welche wenigstens eine Messelektrode und wenigstens eine Gegenelektrode umfasst, eine potentiostatische Schaltung, welche dazu eingerichtet ist, das elektrische Potential der Messelektrode im Wesentlichen konstant zu halten
5 und ein selektives elektrisches Trennen der Gegenelektrode zu erlauben, einen Elektrolyten, und eine Auswerteelektronik umfasst, welche dazu eingerichtet ist, den zwischen der Messelektrode und der Gegenelektrode fließenden Strom für eine vorbestimmte Messzeit aufzunehmen.

10 Hierbei unterscheidet man amperometrische Sensoren nach ihrem Wirkungsprinzip in direkte und indirekte amperometrische Sensoren. Beim ersten Typ erfolgt eine direkte elektrochemische Umsetzung des Analyten in einem Redox-Prozess mit Elektronentransfer zwischen dem Analyten und der Elektrode. Typische Beispiele sind Wasserstoff-Sensoren, in welchen die
15 Oxidation des Wasserstoffs an einer Platinkatalysator-Elektrode gemäß nachstehender Gleichung erfolgt:

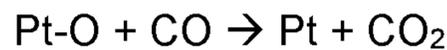


Ein weiteres Beispiel für eine direkte elektrochemische Umsetzung des
20 Analyten besteht in der Reduktion von Stickstoffdioxid an einer Goldelektrode gemäß der folgenden Formel:



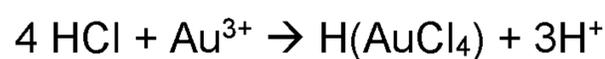
Demhingegen finden in indirekten amperometrischen Sensoren chemische
25 Reaktionen statt, welche vorgelagert sind und ohne Elektronentransfer erfolgen. Erst anschließend wird die verbrauchte chemische Spezies auf der Messelektrode mittels eines elektrochemischen Redox-Prozesses nachgeliefert. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Oxidation von Kohlenmonoxid an einer Platin-Katalysator-Elektrode gemäß der
30 nachstehenden Gleichung:

- 9 -



5

Ferner kann auch an die Komplexation von Gold mit Salzsäure als Analyten gedacht werden.



10



Hinsichtlich ihres prinzipiellen Aufbaus kann die erfindungsgemäße Sensoranordnung sowohl in einer Zwei-Elektroden- als auch in einer Drei-
15 Elektroden-Konfiguration vorliegen, wobei es sich versteht, dass jeder der im Folgenden genannten Typen von Elektroden wiederum in einer Mehrzahl vorliegen kann, sofern eine derartige Konfiguration für das zu detektierende Gas und den Gesamtaufbau der Anordnung von Vorteil ist. In der Zwei-
20 Elektroden-Konfiguration umfasst die Sensoranordnung lediglich eine Messelektrode und eine Gegenelektrode, wobei in diesem Fall die potentiostatische Schaltung dazu eingerichtet ist, das elektrische Potential der Messelektrode durch Führen eines Stroms zwischen den beiden Elektroden im Wesentlichen konstant zu halten. Je nachdem, ob der Elektrolyt an der
25 Messelektrode oxidiert oder reduziert wird, fließt demzufolge von der Messelektrode ein Strom zur Gegenelektrode oder entgegengesetzt.

Dem hingegen umfasst die erfindungsgemäße Sensoranordnung in der Drei-
Elektroden-Konfiguration eine Messelektrode, eine Gegenelektrode und eine
Referenzelektrode, wobei in diesem Fall die potentiostatische Schaltung dazu
30 eingerichtet ist, das elektrische Potential der Messelektrode mithilfe der Referenzelektrode im Wesentlichen konstant zu halten.

- 10 -

In jedem Fall gelangt der Analyt per Diffusion zu der Messelektrode und generiert dort einen Strom, der linear proportional zu der Konzentration des zu detektierenden Gases in dem Gasgemisch ist. Dieser Strom ist quantitativ abhängig von der Antransportrate durch die Diffusionsschicht und somit von
5 der Umsatzrate des elektrochemischen Redox-Prozesses an der Messelektrode. Im Übrigen kann durch ein elektrisches Verbinden der Referenzelektrode und der Gegenelektrode durch die potentiostatische Schaltung eine Sensoranordnung in Drei-Elektroden-Konfiguration auch in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration betrieben werden.

10

Wenngleich in einer erfindungsgemäßen Sensoranordnung und zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens klassische Elektroden-Elektrolyt-Anordnungen mit flüssigen Elektrolyten und einer Messelektrode mit einer großen Oberfläche verwendet werden können, wie sie zum Beispiel in
15 typischen auf dem Markt befindlichen CO-Sensoren eingesetzt werden, so kann es vorteilhaft sein, wenn wenigstens eine aus der Mehrzahl von Elektroden als planare Dünnschicht-Elektrode ausgebildet ist und/oder der Elektrolyt als planare Elektrolytschicht ausgebildet ist.

20 Wie nämlich weiter oben bereits beschrieben worden ist, wird durch die Absorption des Analyten auf der Messelektrode das Potential in positiver oder in negativer Richtung verändert, je nachdem, ob ein Reduktions- oder ein Oxidations-Prozess stattfindet. Hierbei besteht die Potentialveränderung aus zwei Komponenten, nämlich einerseits einer Potentialverschiebung innerhalb
25 der Doppelschicht, welche an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und der Elektrolytschicht gebildet wird, und andererseits aus der Potentialverschiebung, welche durch die Redox-Reaktion an der Elektrode gemäß der Nernst'schen bzw. Peter'schen Gleichung quantifiziert wird:

30

$$\Delta \varphi = \varphi_0 + RT/nF \ln (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}),$$

- 11 -

wobei $\Delta \varphi$ die Potentialveränderung der Messelektrode bezeichnet, φ_0 das Ausgangspotential vor der Akkumulierung bezeichnet, R die universelle Gaskonstante bezeichnet, T die Temperatur bezeichnet, n die Anzahl der übertragenen Elektroden bezeichnet, F die Faraday-Konstante bezeichnet und $(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$ die Aktivität der Redox-Spezies auf der Messelektrode bezeichnet.

Sind nun die Doppelschicht-Kapazität und die elektrochemische Kapazität wie bei kommerziell erhältlichen Sensoren infolge der Ausbildung einer Vielzahl von Drei-Phasen-Zentren und Katalysatorschichten mit großer Oberfläche sehr hoch, so wird die Messung der Ladungsmenge des Analyten stark von der elektrischen Kapazität der Grenzfläche zwischen Katalysator und Elektrolyt bestimmt.

Der Anteil an kapazitiver Umladung Q , welches sich an der Doppelschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt ausbildet, berechnet sich zu:

$$Q = C \times \Delta\varphi$$

wobei C die Kapazität der Doppelschicht bezeichnet; Q die Ladungsmenge bezeichnet und $\Delta\varphi$ die Potentialveränderung während der Akkumulationszeit bezeichnet. Wie bereits vorher beschrieben, würde sich der Term $\Delta\varphi$ durch die Off-Set-Spannung $\Delta\varphi_{\text{offset}}$ vergrößern, wenn man die Messelektrode anstelle der Gegenelektrode vom Stromkreis abtrennen würde. Somit wird es schwierig, den rein elektrochemischen Anteil mit Elektronentransfer zu messen und auszuwerten, wobei derartige Sensoren zudem einen hohen Rauschfaktor des Signals aufweisen. Während in den genannten klassischen Elektroden-Elektrolyt-Anordnungen die Doppelschichtkapazität typischerweise bei $50 \mu\text{F}$ liegt, kann in Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Sensoranordnung durch die Verwendung einer Messelektrode mit einer geringeren dispersiven Oberfläche, in Kombination mit einem Polymerelektrolyten eine geringe Grenzschicht zwischen

- 12 -

Katalysator und Elektrolyt erzeugt werden, und somit eine geringe Doppelschichtkapazität erzielt werden. Hierbei können Werte der Doppelschichtkapazität erreicht werden, die im Bereich von 50 nF liegen, und damit um einen Faktor 1000 niedriger sind als die entsprechenden Werte der
5 herkömmlichen Anordnungen.

Hierbei kann dementsprechend der Elektrolyt einen Polymer-Elektrolyten umfassen, welcher aufgrund seiner Polymerstruktur nur eine relativ geringe Drei-Phasen-Grenzschicht zwischen dem Katalysator, dem zu messenden
10 Gasgemisch und dem Elektrolyten bildet. Beispielsweise können perfluorierte Polysulfonsäuren eingesetzt werden, wobei das Molekulargewicht des Polymerelektrolyten wenigstens 100.000 betragen kann und die elektrische Leitfähigkeit der gebildeten Polymerschicht wenigstens $10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ betragen kann.

15 Weiter vorzugsweise können dem Polymerelektrolyten Leitsalze zugesetzt sein, wie beispielsweise LiCl, LiClO₄ oder Tetrabutyl-Ammoniumhexafluorophosphat, oder es kann eine Mischung aus einem Polymer mit einer Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure oder
20 Phosphorsäure, oder mit einer ionischen Flüssigkeit vorliegen, wie beispielsweise 1,3-Dimethyl-imidazolium-Hydrogensulfat. Dabei kann es weiterhin vorteilhaft sein, die elektrische Leitfähigkeit insbesondere beim Einsatz von perfluorierten Sulfonsäuren durch die zusätzliche Aufbringung von wasserhaltigen Befeuchtungsschichten aufrecht zu erhalten.

25 Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsformen davon deutlich, wenn diese zusammen mit den beiliegenden Figuren betrachtet werden. Diese zeigen im Einzelnen:

30 FIG. 1A: eine schematische Explosionsansicht einer erfindungsgemäßen Sensoranordnung;

- 13 -

- FIG. 1B: eine schematische Ansicht der Elektroden-Elektrolyt-Anordnung aus Fig. 1A;
- FIG. 2A und 2B: zwei Beispiele eines in einem erfindungsgemäßen Verfahren fließenden Stroms über der Zeit;
- 5 FIG. 2C: eine Darstellung der Abhängigkeit der aufgenommenen Ladungsmengen von der Akkumulationszeit für mehrere Sensoren entsprechend dem Beispiel aus FIG. 2A und 2B;
- FIG. 3A und 3B: ein zweites Beispiel eines in einem erfindungsgemäßen Verfahren fließenden Stroms über der Zeit; und
- 10 FIG. 3C: eine Darstellung der Abhängigkeit der aufgenommenen Ladungsmengen von der Akkumulationszeit für mehrere Sensoren entsprechend dem Beispiel aus FIG. 3A und 3B.

15

In FIG. 1A ist zunächst in einer schematischen Explosionsansicht eine erfindungsgemäße Sensoranordnung gezeigt und ganz allgemein mit dem Bezugszeichen 10 bezeichnet. Sie umfasst ein zweiteiliges Gehäuse 12a und 12b, in welchem eine Elektroden-Elektrolyt-Anordnung in einer Chip-
20 Ausführung auf einem Chip 14 aufgenommen ist.

Erfindungsgemäß kann die Elektroden-Elektrolyt-Anordnung in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration oder einer Drei-Elektroden-Konfiguration ausgeführt sein, wobei in beiden Fällen jeweils eine Messelektrode vorgesehen ist, an
25 welcher ein zu detektierendes Gas aus einem Gasgemisch eine Redox-Reaktion eingeht. Um ein Strömen des Gasgemischs zu dem Chip 14 zu ermöglichen, umfasst die Sensoranordnung 10 ferner einen Filter 16 und eine gasdurchlässige Membran 18, durch die das zu untersuchende Gasgemisch hindurch diffundieren kann.

30

Zuletzt sind die Elektroden auf dem Chip 14 mit einer in FIG. 1A rein schematisch dargestellten und außerhalb des Gehäuses angeordneten

- 14 -

potentiostatischen Schaltung 20 und einer Auswerteelektronik 22 in geeigneter Weise betriebsmäßig verbunden, welche einerseits ein Betreiben der Elektroden in einer potentiostatischen Anordnung sowie ein selektives elektrisches Trennen und Verbinden der Gegenelektrode mit dem Potentiostaten erlauben und andererseits einen zwischen der Messelektrode und der Gegenelektrode fließenden Strom für eine vorbestimmte Messzeit aufzeichnen können. Hierbei können die potentiostatische Schaltung 20 und die Auswerteelektronik 22 in geeigneter Weise kombiniert oder integriert sein.

10 In Figur 1B ist ferner rein schematisch der Chip 14 aus FIG. 1A dargestellt, auf welchem eine Messelektrode 14a, eine Gegenelektrode 14b und eine Referenzelektrode 14c in bekannter Weise angeordnet, kontaktiert und von einem Elektrolyten umgeben sind, wobei das Zusammenwirken der Elektroden 14a bis 14c mit der potentiostatischen Schaltung 20 und der Auswerteelektronik 22 eine amperometrische Messung eines zu

15 detektierenden Gases erlaubt.

Anhand der FIG. 2A bis 2C wird nun ein erstes Beispiel eines Typs eines erfindungsgemäßen Sensors diskutiert, in welchem die in FIG. 1A dargestellte Drei-Elektroden-Konfiguration zum Einsatz kommt. In diesem konkreten Beispiel bestehen die Elektroden 14a bis 14c jeweils aus Graphit mit einem 5 %-igen Platin-Anteil, welcher mit einem polymeren Binder, beispielsweise bestehend aus Polyvinylidendifluorid- oder Nafion-Lösungen, versehen ist und auf eine mit Löchern versehene Keramik mittels Lochschablone gedruckt worden ist, woraufhin das Lösungsmittel anschließend wieder abgedampft worden ist. Auf die getrockneten Elektroden 14a bis 14c wurde dann ein Elektrolyt ebenfalls mittels Lochschablonen mit 200 µm Schichtdicke aufgetragen. Im vorliegenden Beispiel besteht der Elektrolyt aus einem Gemisch aus Polyvinylchlorid, Propylencarbonat, Diäthylphthalat und Kaliumhexafluorophosphat und ist nach seiner vollständigen Ausbildung gelartig. Eine geeignete Mischung besteht beispielsweise aus 20%

20

25

30

- 15 -

Polyvinylchlorid, 22% Propylencarbonat, 1% Kaliumhexafluoro-phosphat und 57% Diäthylphthalat.

Eine derartige Sensoranordnung kann zur Detektion von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC: Volatile Organic Compounds) in atmosphärischer Luft verwendet werden, indem sie mittels eines erfindungsgemäßen Verfahrens mithilfe einer potentiostatischen Schaltung eingesetzt wird, wobei die Messelektrode 14a und die Gegenelektrode 14b durch Abtrennen der Gegenelektrode von der Schaltung voneinander in definierten Zeitfenstern getrennt werden. Hierbei gelangt die Luft durch natürliche Diffusion zu der Messelektrode 14a, wo der VOC-Anteil der Luft oxidiert wird.

FIG. 2A zeigt nun zunächst einen Stromverlauf über der Zeit in einem erfindungsgemäßen Verfahren mit dieser Sensoranordnung, wobei eine Akkumulationszeit von 10 Sekunden gewählt ist. Ferner zeigt FIG. 2B einen entsprechenden zeitlichen Verlauf des fließenden Stroms mit einer Akkumulationszeit von 160 Sekunden. Es ist in den FIG. 2A und 2B zu erkennen, dass beim vorliegenden Wert von 1,5 vppm VOC das Messsignal im kontinuierlichen Betrieb des Sensors, wie er beispielsweise jenseits des zweiten Messpeaks vorherrscht, in einem Bereich unterhalb 30-50 nA liegt und kaum auswertbar ist.

Unterbricht man jedoch gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren die elektrische Verbindung zwischen Messelektrode 14a und Gegenelektrode 14b für 10 Sekunden vor einem erneuten elektrischen Verbinden davon, so erhält man die in FIG. 2A und 2B gezeigten Messpeaks. Die anschließende Integration dieser Messpeaks während einer geeigneten Integrationszeit vor einem erneuten Abfallen des Stroms unter einen Schwellenwert, welcher beispielsweise anhand des bereits angesprochenen und kontinuierlichen Messsignals bestimmt wird, ergibt einen Wert von 0,46 μ As, was ein sehr gut auswertbares und reproduzierbares Signal darstellt. Dies zeigt sich auch

- 16 -

bereits dadurch, dass die beiden in FIG. 2A gezeigten Messpeaks sowohl von ihrer Form als auch in ihrer Amplitude sehr gut miteinander übereinstimmen. Indem man die Akkumulationszeit wie in FIG. 2B gezeigt auf 160 Sekunden verlängert, erhöht sich entsprechend der integrierte Wert der entstehenden
5 Strompeaks auf 5,23 μ As.

Weiterhin zeigt FIG. 2C die lineare Abhängigkeit der gemessenen Ladungsmenge in μ As für 7 unterschiedliche Sensoranordnungen vom selben Typ wie für die Messungen aus den FIG. 2A und 2B eingesetzt, wobei sich
10 einerseits die leichte Streuung zwischen den eingesetzten Sensoren vom selben Typ anhand üblicher Toleranzeffekte der Diffusionsbarriere nachvollziehen lässt und andererseits auch der hervorragende lineare Zusammenhang zwischen den Akkumulationszeiten T_a in Sekunden und der bestimmten Ladungsmenge deutlich wird.

15

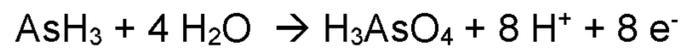
Während die Wahl von Elektrodenmaterial und Elektrolyt nach dem zu detektierenden Gas zu richten ist, so zeigt sich aus den oben diskutierten Überlegungen, dass die Verwendung eines Polymerelektrolyten stets den Vorteil eines geringen kapazitiven Anteils der gemessenen Strompeaks mit
20 sich bringt.

In diesem Zusammenhang sei unter Verweis auf die FIG. 3A bis 3C ein zweites Beispiel diskutiert, in welchem Arsen-Wasserstoff in der Luft detektiert werden soll. Bei dieser Substanz sind in einigen Ländern die zulässigen Grenzwerte
25 bereits auf 5 bis 50 ppb herabgestuft worden, sodass zur Messung davon Sensoren mit einer äußerst hohen Mess-Sensitivität eingesetzt werden müssen. Vorliegend ist ein Sensortyp eingesetzt worden, der als Messelektrode 14a einen Goldpulver/PTFE-Katalysator auf einer mit Löchern versehenen Keramikplatte, als Referenzelektrode 14c einen Pd/Au-
30 Kondensator und als Gegenelektrode 14b einen PTFE-gebundenen Platinmohr-Katalysator enthält. Als polymerer Elektrolyt wird in diesem zweiten Beispiel ein ionischer Elektrolyt verwendet, welcher mit Polypropylenoxid zu

- 17 -

einem Polymerelektrolyt verdickt wird und anschließend in 200 µm Dicke auf die drei Elektroden mittels Schablonendruck aufgebracht wird. An der Messelektrode 14a findet gemäß der folgenden Formel eine Oxidation von AsH₃ zu Arsensäure statt:

5



Wie aus den FIG. 3A und 3B entnommen werden kann, liefert der eingesetzte Sensor im kontinuierlichen Betrieb bei einer Konzentration von 50 ppb AsH₃ ein Signal von ca. 6 nA. Dieser Wert ist deutlich zu gering, um verlässliche Angaben über die tatsächliche Konzentration zu machen, da das inhärente Rauschen der Sensoranordnung bereits in Bereich von einigen nA liegt.

Durch Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hingegen ergeben sich in FIG. 3A und 3B analog zu den FIG. 2A und 2B ebenfalls Stromkurven, die durch kontinuierliche Begasung, jedoch abschnittsweise unterbrochene elektrischer Verbindung zwischen Messelektrode 14a und Gegenelektrode 14b erzielt worden sind. Insbesondere veranschaulicht die FIG. 3A das Verhalten, wenn in der Sensoranordnung 10 bei einer kontinuierlichen Begasung mit 50 ppb AsH₃ die Messelektrode 14a und die Gegenelektrode 14b für 20 Sekunden getrennt werden, während in FIG. 3 eine Trennung für 40 Sekunden vorgenommen wird. In dieser Zeit wird das AsH₃ an der Messelektrode 14a gesammelt und bei einem erneuten elektrischen Verbinden der Messelektrode 14a mit der Gegenelektrode 14b zu Arsensäure oxidiert. Erneut sind in den FIG. 3A und 3B deutlich sichtbare und auswertbare Messpeaks zu erkennen, die analog zu dem oben besprochenen Verfahren integriert werden können. Weiterhin ist in FIG. 3C erneut die Abhängigkeit der derart durch Integration gemessenen Ladungsmenge Q von der Akkumulationszeit T_a für eine Mehrzahl von Sensoren desselben Typs dargestellt.

- 18 -

Hierbei bleibt lediglich noch nachzutragen, dass die gesuchte Gaskonzentration in den Verfahren gemäß den FIG. 3A bis 3C aus dem Integral des Stroms über der Zeit (Ladungsmenge Q) errechnet wird, welcher nach einer Akkumulationszeit T_a gemessen wird. Hierbei erkennt man in der
5 nachfolgenden Formel, dass hierin keine Sensorempfindlichkeit enthalten ist:

$$C_a = k \times D \times Q / zFT_a,$$

wobei T_a die Akkumulationszeit bezeichnet, Q die gemessene Ladungsmenge
10 bezeichnet, z die Elektrodenzahl bezeichnet, F die Faraday-Konstante bezeichnet, k eine Umrechnungskonstante bezeichnet, D den effektiven Diffusionskoeffizienten des Analyten in der Diffusionsschicht bezeichnet und C^a die Konzentration des Analyten in ppb bezeichnet.

15 Die eigentliche Auswertung der von der Auswerteelektronik 22 aufgezeichneten Ströme kann hierbei durch eine integrierte analoge Schaltung, wie beispielsweise eine Integratorschaltung, oder ein geeignetes Computerprogramm durchgeführt werden, wenn die von der Auswerteelektronik aufgezeichneten Signale an einen entsprechenden
20 Computer ausgegeben werden. Ferner können die derart abgeleiteten Messergebnisse in geeigneter Form ausgegeben oder weiterverarbeitet werden.

- 19 -

Ansprüche

1. Verfahren zum Detektieren eines Anteils eines Gases in einem Gasmisch unter Verwendung einer amperometrischen Sensoranordnung (10),
5 wobei die Sensoranordnung (10) umfasst:
- eine Mehrzahl von Elektroden (14a – 14c), welche wenigstens eine Messelektrode (14a) und wenigstens eine Gegenelektrode (14b) umfasst, wobei das elektrische Potential der
10 Messelektrode (14a) mithilfe einer Referenzelektrode in einer potentiostatischen Schaltung (20) im Wesentlichen konstant gehalten wird;
 - einen Elektrolyten; und
 - eine Auswerteelektronik (22), welche dazu eingerichtet ist, einen
15 zwischen der Messelektrode (14a) und der Gegenelektrode (14b) fließenden Strom zu erfassen;
- das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass es die folgenden Schritte umfasst:
- elektrisches Trennen der Gegenelektrode (14b) vom
20 potentiostatischen Stromkreis für eine vorbestimmte Akkumulationszeit (T_a);
 - erneutes elektrisches Verbinden der Messelektrode (14a) und der Gegenelektrode (14b); und
 - Aufzeichnen des zwischen der Messelektrode (14a) und der
25 Gegenelektrode (14b) auf das erneute elektrische Verbinden hin fließenden Stroms durch die Auswerteelektronik (22) für eine vorbestimmte Messzeit.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
30 amperometrische Sensoranordnung eine planare Elektrodenstruktur auf Keramikträger umfasst, und der Elektrolyt ein fester Polymerelektrolyt ist.

- 20 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner einen Schritt eines Integrierens des aufgezeichneten Stroms über eine Integrationszeit zum Ermitteln einer Ladungsmenge (Q) umfasst.
- 5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner einen dem elektrischen Trennen vorgelagerten Schritt eines Erfassens eines Nullstroms umfasst, wobei vorzugsweise die Integrationszeit zu einem Zeitpunkt endet, zu welchem der Strom einen anhand des Nullstroms festgelegten Schwellenwert unterschreitet, und/oder wobei vorzugsweise der Schritt des Integrierens eine Korrektur der Ladungsmenge anhand des Nullstroms umfasst.
- 10
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Akkumulationszeit (T_a) zwischen 10 Sekunden und 60 Sekunden beträgt.
- 15
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend einen Schritt eines Anpassens der Akkumulationszeit und/oder der Messzeit und/oder der Integrationszeit, beispielsweise anhand einer integrierten Betriebsdauer der Sensoranordnung (10) und/oder einer Anzahl von durchgeführten Detektionsvorgängen.
- 20
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gasgemisch Luft ist und das zu detektierende Gas NO_2 , AsH_3 , COCl_2 , HCN , NO_2 und/oder Formaldehyd ist, und/oder die Luftgüte in ppb detektiert wird.
- 25
8. Sensoranordnung (10) zum Detektieren eines Anteils eines Gases in einem Gasgemisch gemäß einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend:
- 30

- 21 -

- eine Mehrzahl von Elektroden (14a – 14c), welche wenigstens eine Messelektrode (14a) und wenigstens eine Gegenelektrode (14b) umfasst,
 - eine potentiostatische Schaltung (20), welche dazu eingerichtet ist, das elektrische Potential der Messelektrode (14a) im Wesentlichen konstant zu halten und ein selektives elektrisches Trennen der Gegenelektrode (14b) vom potentiostatischen Stromkreis zu erlauben;
 - einen Elektrolyten; und
 - eine Auswerteelektronik (22), welche dazu eingerichtet ist, den zwischen der Messelektrode (14a) und der Gegenelektrode (14b) fließenden Strom für eine vorbestimmte Messzeit aufzuzeichnen.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
9. Sensoranordnung (10) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Messelektrode (14a), eine Gegenelektrode (14b) und eine Referenzelektrode (14c) umfasst, wobei die potentiostatische Schaltung (20) dazu eingerichtet ist, das elektrische Potential der Messelektrode (14a) mithilfe der Referenzelektrode (14c) im Wesentlichen konstant zu halten.
10. Sensoranordnung (10) nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine aus der Mehrzahl von Elektroden (14a – 14c) als planare Dünnschichtelektrode ausgebildet ist und/oder der Elektrolyt als planare Elektrolytschicht ausgebildet ist.
11. Sensoranordnung (10) nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt einen Polymerelektrolyten umfasst, beispielsweise perfluorierte Polysulfonsäure, insbesondere mit einem Molekulargewicht von wenigstens 100.000, vorzugsweise mit einer elektrischen Leitfähigkeit von wenigstens

- 22 -

$10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

12. Sensoranordnung (10) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
dass dem Polymerelektrolyt Leitsalze zugesetzt sind, wie
5 beispielsweise LiCl, LiClO₄, Tetrabutyl-
Ammoniumhexafluorphosphat, oder dass eine Mischung aus einem
Polymer mit einer Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure oder
Phosphorsäure, oder mit einer ionischen Flüssigkeit, wie
beispielsweise 1,3-Dimethyl-Imidazoliumhydrogensulfat vorliegt.

10

Fig. 1A

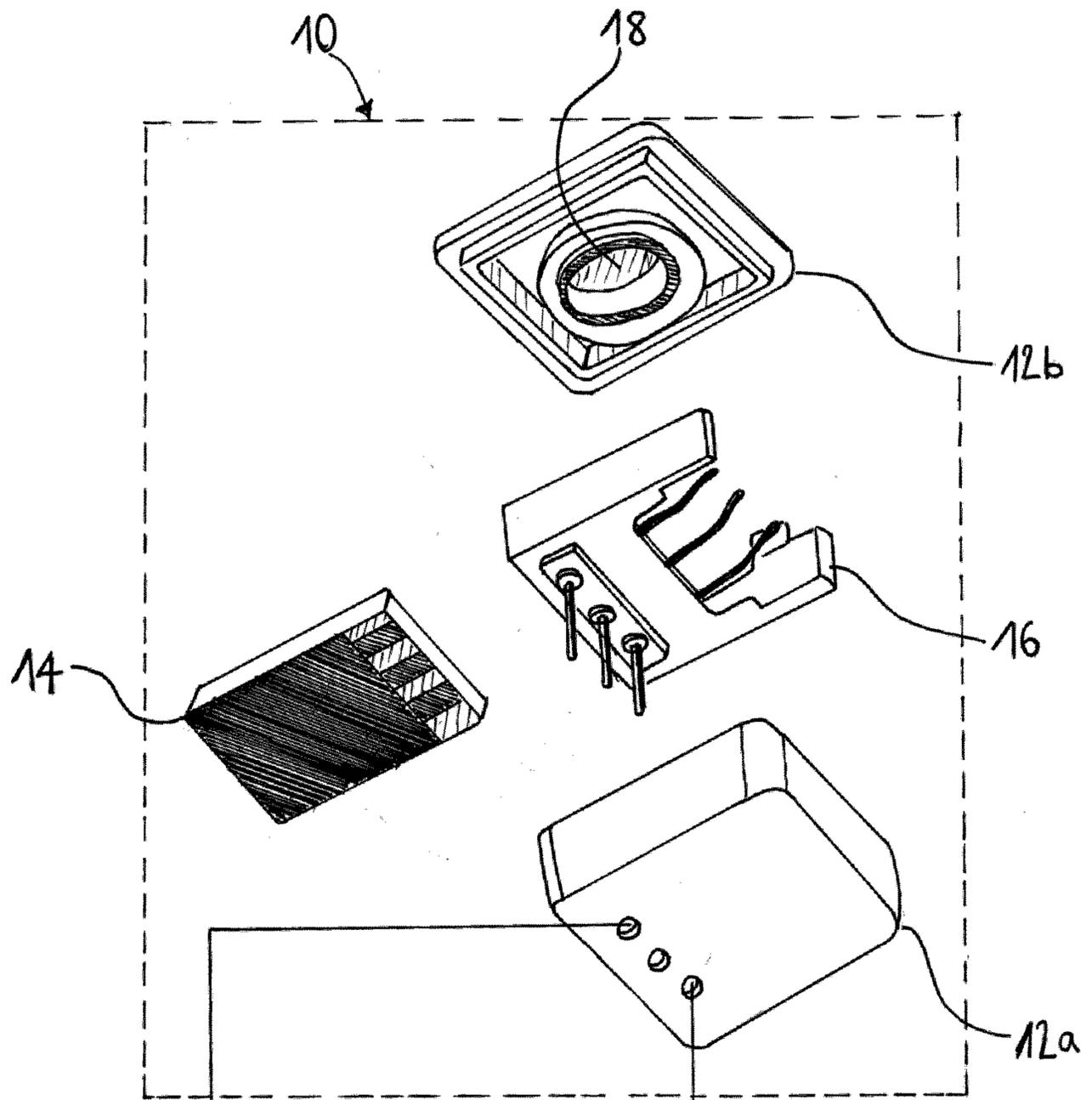


Fig. 1B

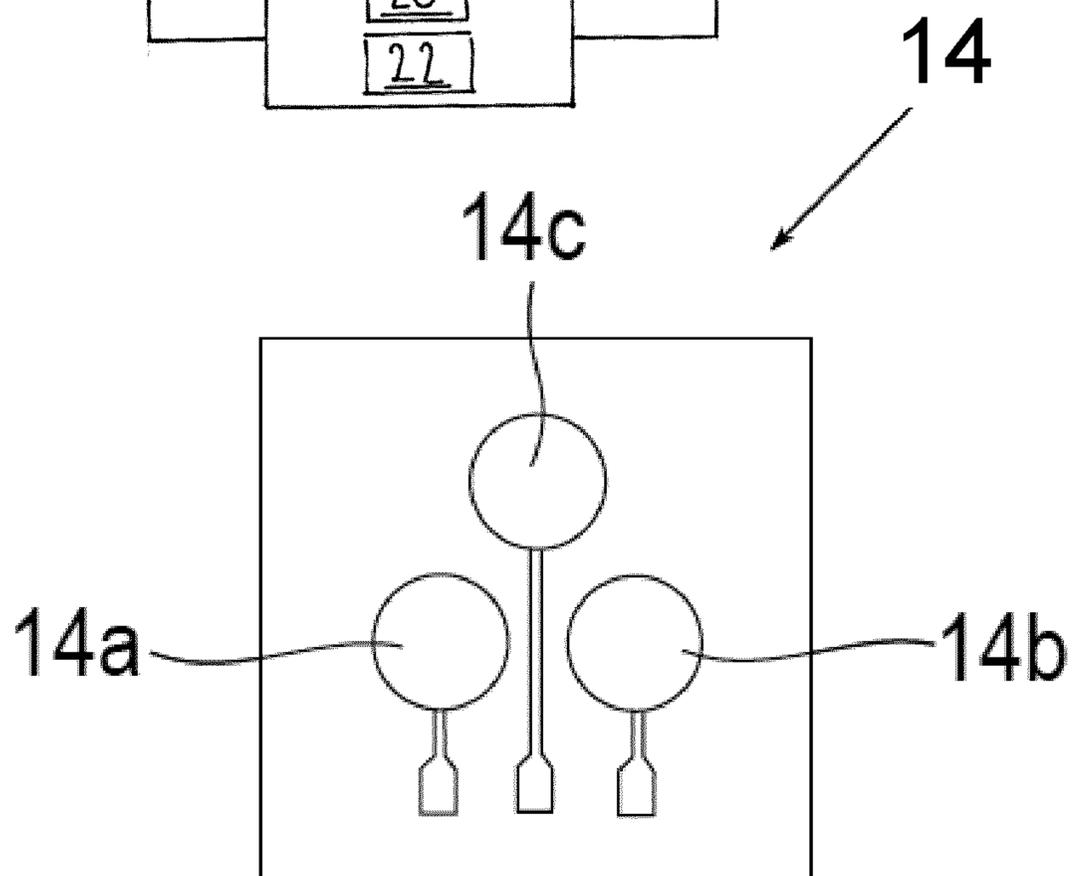


Fig. 2A

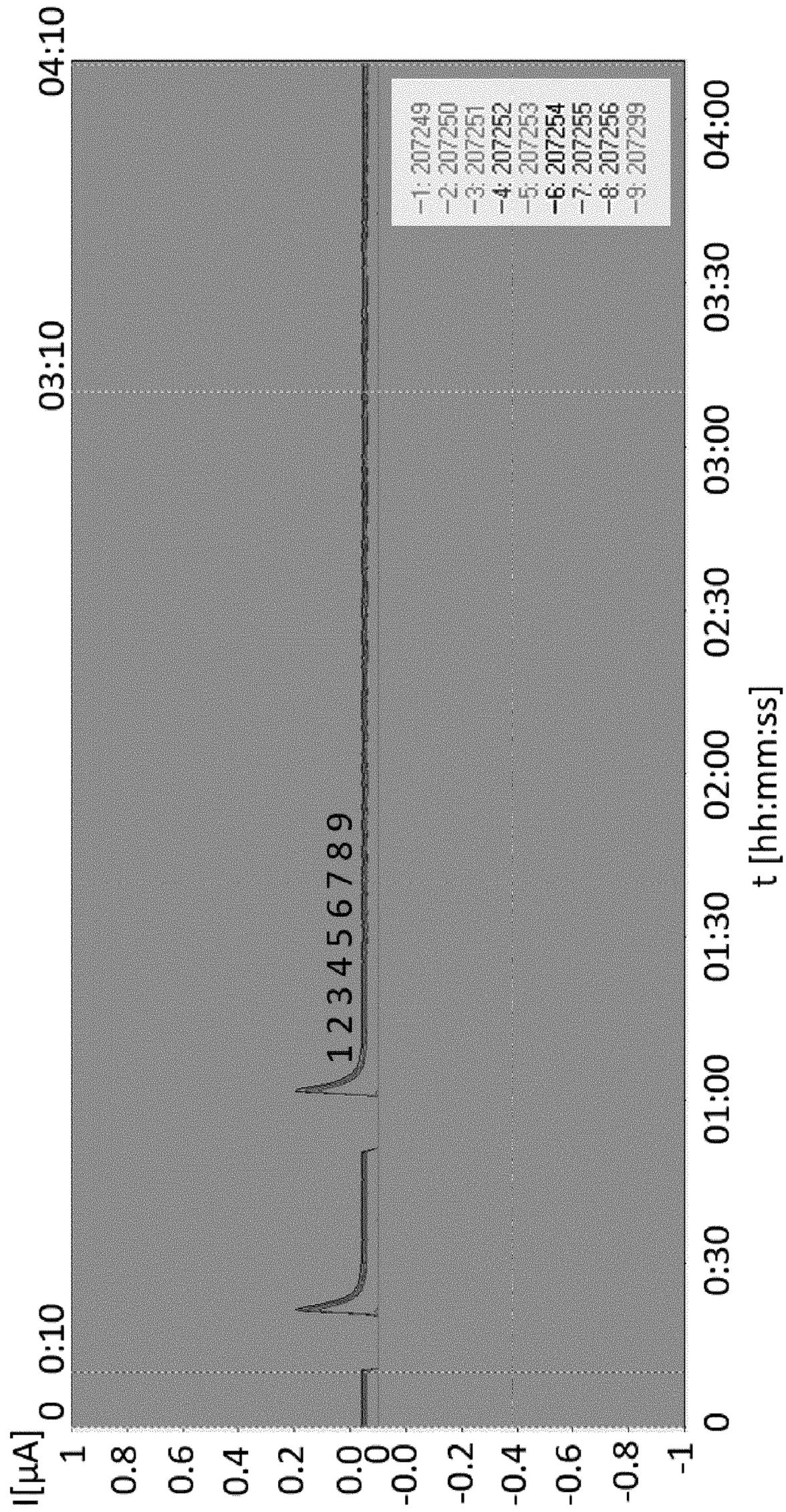


Fig. 2B

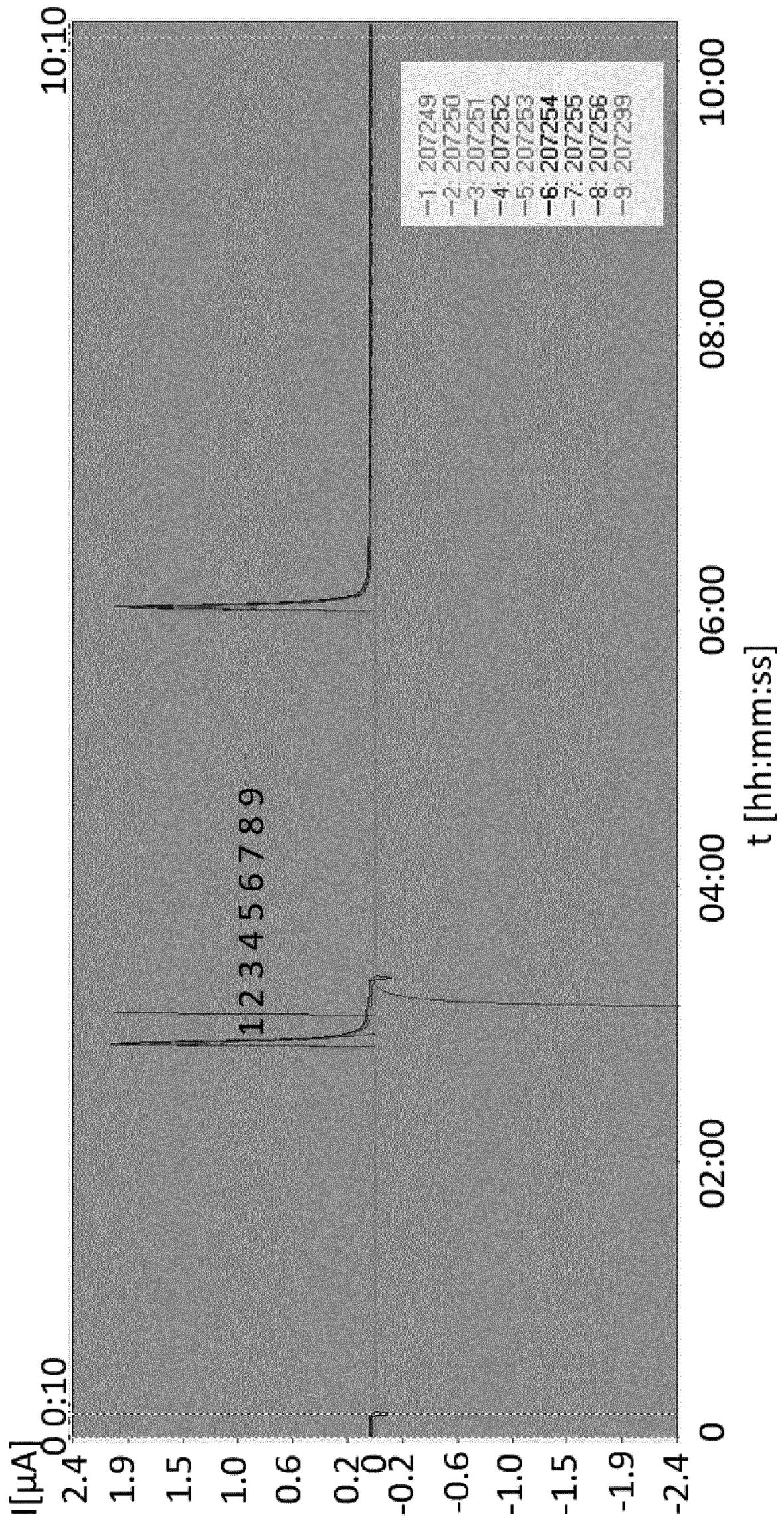


Fig. 2C

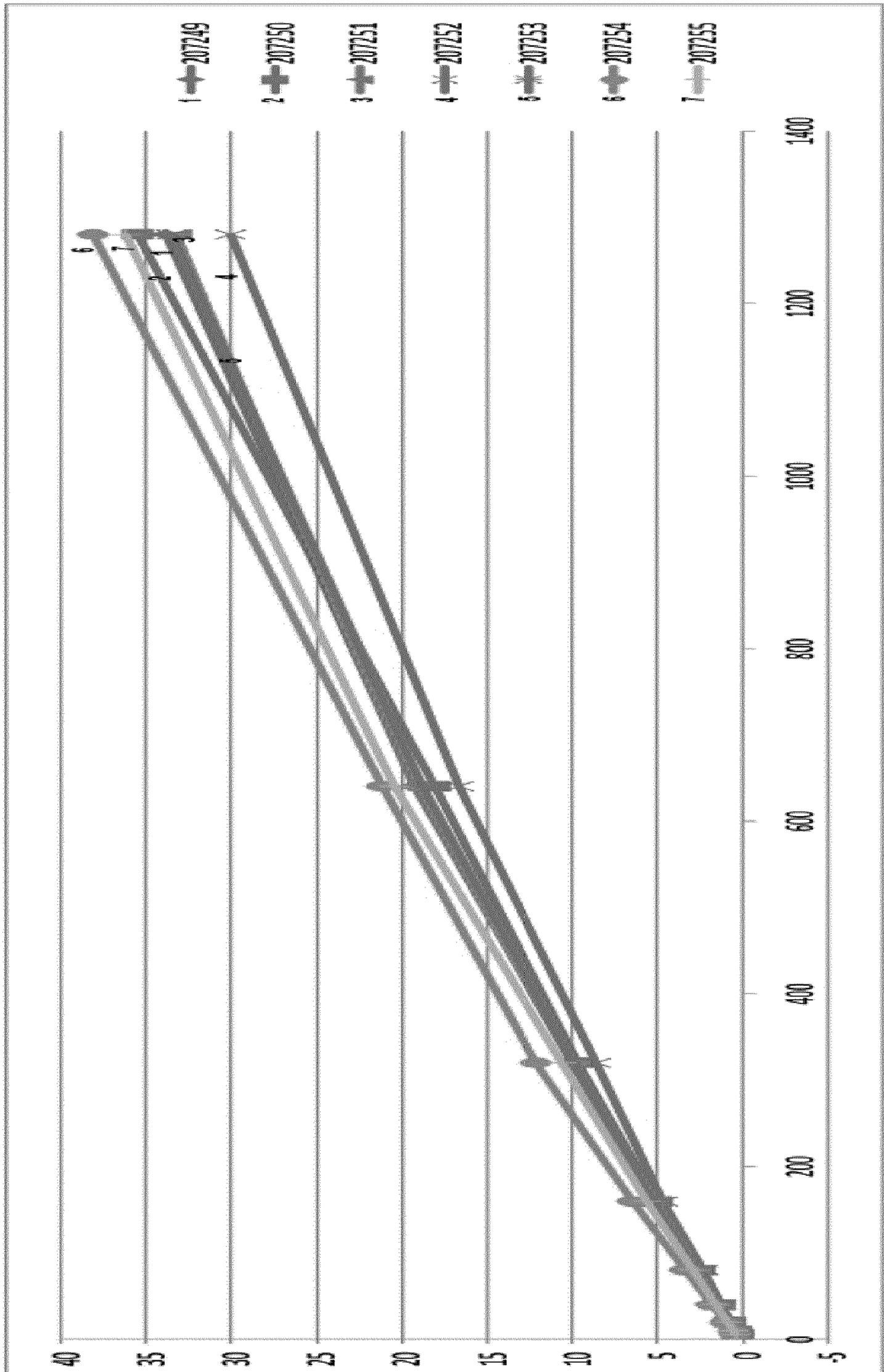


Fig. 3A

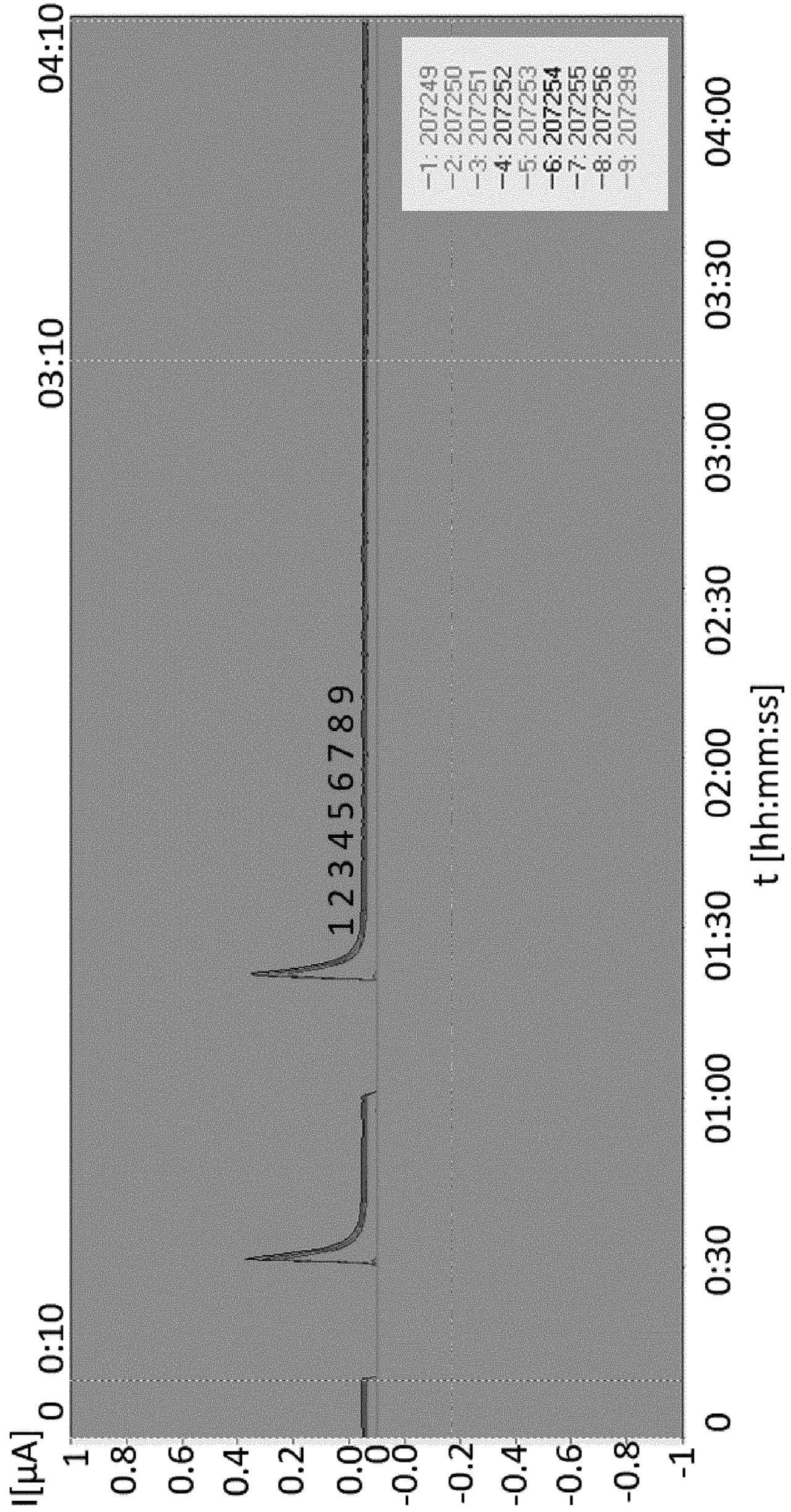


Fig. 3B

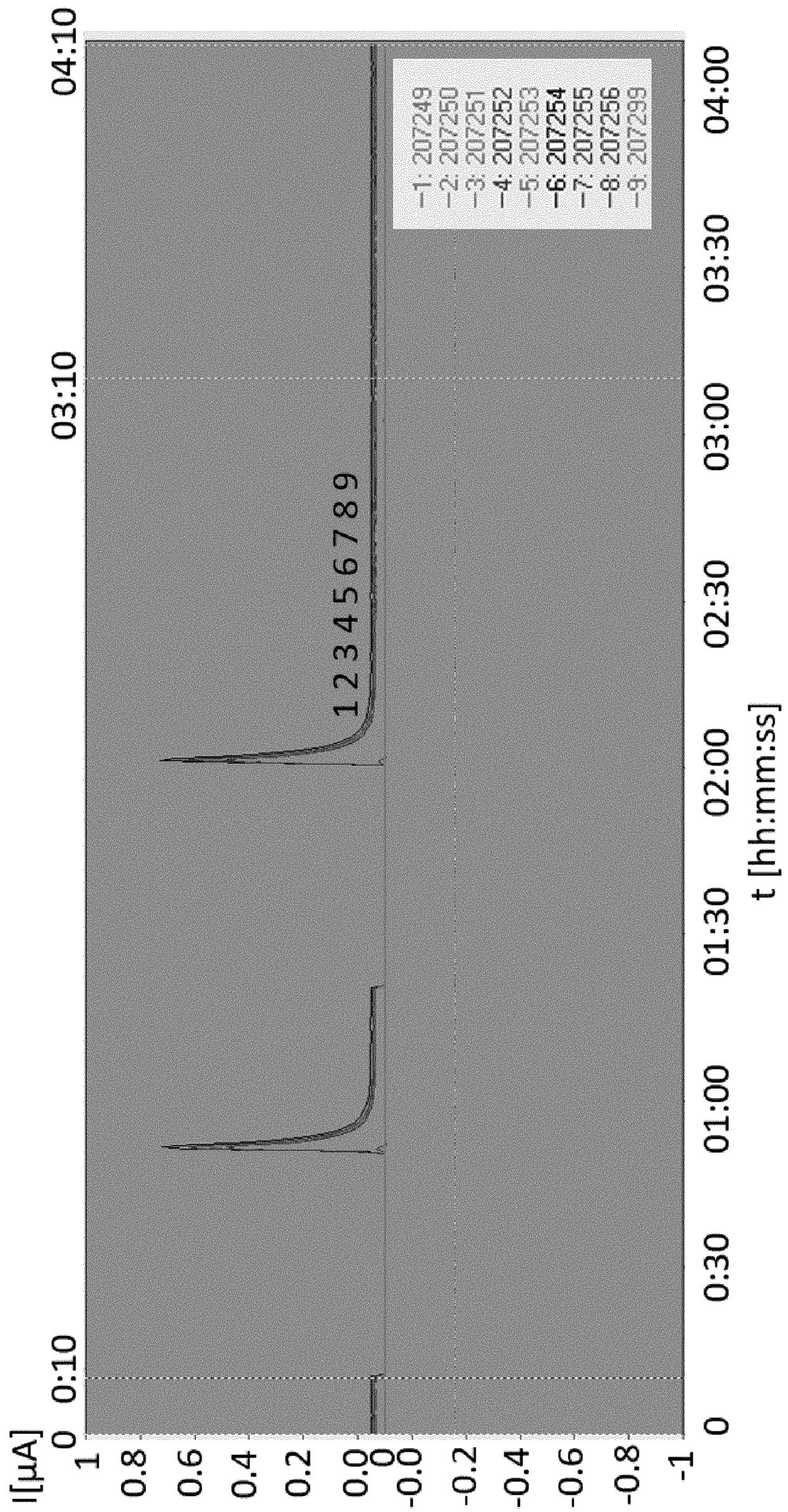
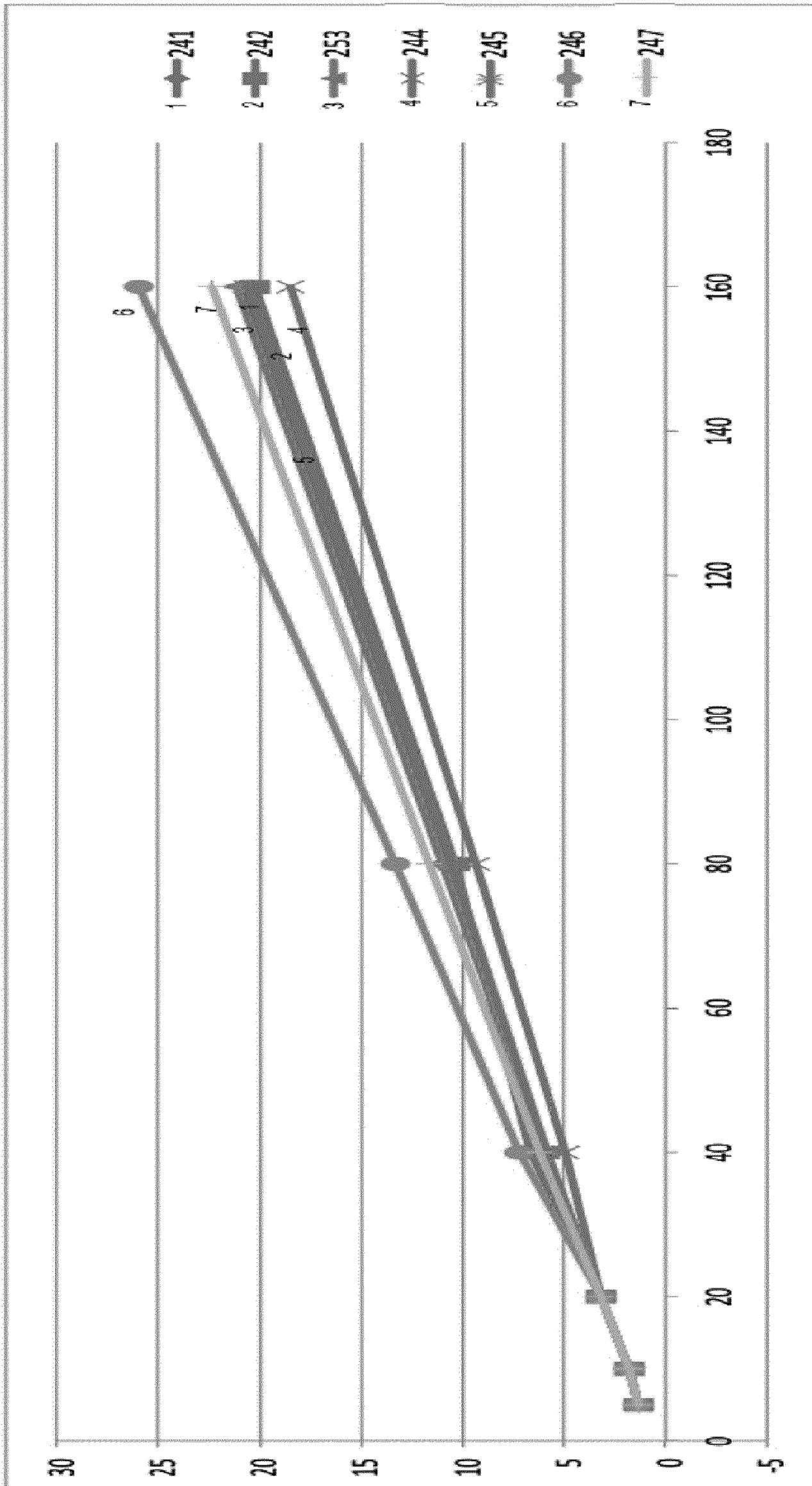


Fig. 3C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/081576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G01N 27/404</i> (2006.01)i; <i>G01N 33/00</i> (2006.01)i; <i>G01N 27/406</i> (2006.01)i; <i>G01N 27/407</i> (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.
X	US 6428684 B1 (WARBURTON P RICHARD [US]) 06 August 2002 (2002-08-06) figures 1, 4, 5 column 7, line 29 - column 19, line 23	1-12
X	US 6558519 B1 (DODGSON JOHN ROBERT [GB] ET AL) 06 May 2003 (2003-05-06) figures 1-4, 6B, 6C column 1, line 66 - column 7, line 3	1-3,5-12
X	US 3247452 A (KORDESCH KARL V) 19 April 1966 (1966-04-19) figures 1, 2, 7 column 1, line 53 - column 8, line 5	8-12
X	US 2018321186 A1 (LOONEY MICHAEL [IE] ET AL) 08 November 2018 (2018-11-08) figures 1-3 paragraph [0012] - paragraph [0018]	8-12
X	US 5217595 A (SMITH MATTHEW L [US] ET AL) 08 June 1993 (1993-06-08) figures 1-7 column 2, line 47 - column 9, line 40	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 January 2021		08 February 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		Colasanti, Katharina Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/081576

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 69727485 T2 (ST JUDE MEDICAL [SE]) 23 December 2004 (2004-12-23) figures 1-6 paragraph [0019] - paragraph [0081]	1-7
A	US 2006096871 A1 (MANOUKIAN MOURAD [US] ET AL) 11 May 2006 (2006-05-11) figures 1, 2 paragraph [0029] - paragraph [0035]	2,10-12
A	EP 1037041 A2 (NGK SPARK PLUG CO [JP]) 20 September 2000 (2000-09-20) figure 4 paragraph [0045] - paragraph [0053]	2,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/081576

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	6428684	B1	06 August 2002	NONE	
US	6558519	B1	06 May 2003	CA 2273879 A1	11 June 1998
				CN 1244258 A	09 February 2000
				EP 0943092 A1	22 September 1999
				JP 4023559 B2	19 December 2007
				JP 2001506751 A	22 May 2001
				KR 20000057437 A	15 September 2000
				MY 119345 A	31 May 2005
				TW 376449 B	11 December 1999
				US 6558519 B1	06 May 2003
				WO 9825139 A1	11 June 1998
US	3247452	A	19 April 1966	NONE	
US	2018321186	A1	08 November 2018	CN 108918969 A	30 November 2018
				DE 102018110575 A1	08 November 2018
				US 2018321186 A1	08 November 2018
				US 2020408714 A1	31 December 2020
US	5217595	A	08 June 1993	NONE	
DE	69727485	T2	23 December 2004	DE 69727485 T2	23 December 2004
				EP 0929805 A1	21 July 1999
				US 6236873 B1	22 May 2001
				WO 9814772 A1	09 April 1998
US	2006096871	A1	11 May 2006	US 2006096871 A1	11 May 2006
				US 2011005928 A1	13 January 2011
EP	1037041	A2	20 September 2000	CA 2300460 A1	12 September 2000
				EP 1037041 A2	20 September 2000
				JP 3953677 B2	08 August 2007
				JP 2000258390 A	22 September 2000
				US 6337009 B1	08 January 2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G01N27/404 G01N33/00 G01N27/406 G01N27/407 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.
X	US 6 428 684 B1 (WARBURTON P RICHARD [US]) 6. August 2002 (2002-08-06) Abbildungen 1, 4, 5 Spalte 7, Zeile 29 - Spalte 19, Zeile 23 -----	1-12
X	US 6 558 519 B1 (DODGSON JOHN ROBERT [GB] ET AL) 6. Mai 2003 (2003-05-06) Abbildungen 1-4, 6B, 6C Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 7, Zeile 3 -----	1-3,5-12
X	US 3 247 452 A (KORDESCH KARL V) 19. April 1966 (1966-04-19) Abbildungen 1, 2, 7 Spalte 1, Zeile 53 - Spalte 8, Zeile 5 ----- -/--	8-12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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
27. Januar 2021		08/02/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Colasanti, Katharina

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2018/321186 A1 (LOONEY MICHAEL [IE] ET AL) 8. November 2018 (2018-11-08) Abbildungen 1-3 Absatz [0012] - Absatz [0018] -----	8-12
X	US 5 217 595 A (SMITH MATTHEW L [US] ET AL) 8. Juni 1993 (1993-06-08) Abbildungen 1-7 Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 9, Zeile 40 -----	1-7
X	DE 697 27 485 T2 (ST JUDE MEDICAL [SE]) 23. Dezember 2004 (2004-12-23) Abbildungen 1-6 Absatz [0019] - Absatz [0081] -----	1-7
A	US 2006/096871 A1 (MANOUKIAN MOURAD [US] ET AL) 11. Mai 2006 (2006-05-11) Abbildungen 1, 2 Absatz [0029] - Absatz [0035] -----	2,10-12
A	EP 1 037 041 A2 (NGK SPARK PLUG CO [JP]) 20. September 2000 (2000-09-20) Abbildung 4 Absatz [0045] - Absatz [0053] -----	2,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/081576

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6428684	B1	06-08-2002	KEINE

US 6558519	B1	06-05-2003	CA 2273879 A1 11-06-1998
			CN 1244258 A 09-02-2000
			EP 0943092 A1 22-09-1999
			JP 4023559 B2 19-12-2007
			JP 2001506751 A 22-05-2001
			KR 20000057437 A 15-09-2000
			MY 119345 A 31-05-2005
			TW 376449 B 11-12-1999
			US 6558519 B1 06-05-2003
			WO 9825139 A1 11-06-1998

US 3247452	A	19-04-1966	KEINE

US 2018321186	A1	08-11-2018	CN 108918969 A 30-11-2018
			DE 102018110575 A1 08-11-2018
			US 2018321186 A1 08-11-2018
			US 2020408714 A1 31-12-2020

US 5217595	A	08-06-1993	KEINE

DE 69727485	T2	23-12-2004	DE 69727485 T2 23-12-2004
			EP 0929805 A1 21-07-1999
			US 6236873 B1 22-05-2001
			WO 9814772 A1 09-04-1998

US 2006096871	A1	11-05-2006	US 2006096871 A1 11-05-2006
			US 2011005928 A1 13-01-2011

EP 1037041	A2	20-09-2000	CA 2300460 A1 12-09-2000
			EP 1037041 A2 20-09-2000
			JP 3953677 B2 08-08-2007
			JP 2000258390 A 22-09-2000
			US 6337009 B1 08-01-2002
