



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 121 699**

② Número de solicitud: 9602622

⑤ Int. Cl.⁶: G01N 27/12

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **10.12.96**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.98**

Fecha de concesión: **29.04.99**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.99**

⑯ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.06.99

⑰ Titular/es:
**Consejo Superior Investigaciones Cientificas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Gutiérrez Monreal, Javier;
Horrillo Güemes, Carmen;
Getino González, José;
Ares Escolar, Luis Manuel;
Robla Villalba, José Ignacio;
García Galindo, Carmen;
Sayago Olmo, Isabel;
Rino García, Julio y
Sanjurjo Sixto, Ricardo**

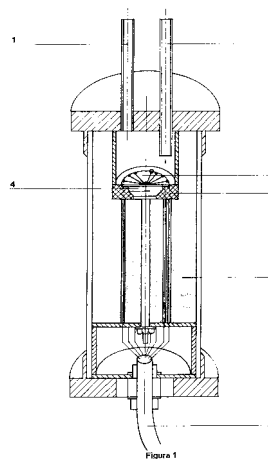
⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Sistema portátil para determinar compuestos orgánicos volátiles en suelos.**

㉑ Resumen:

Sistema portátil para determinar compuestos orgánicos volátiles en suelos.

Sistema compuesto de: 1) multisonda, constituida por 16 elementos sensores resistivos preparados mediante la tecnología de película delgada: sputtering; 2) sistema de calefacción controlado e incorporado en la cabeza multisensora; 3) software y equipo informático para la adquisición, tratamiento y análisis de datos. Con este equipo de medida se pueden medir in situ y en continuo y por lo tanto resuelve el problema actual de medición.



ES 2 121 699 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Sistema portátil para determinar compuestos orgánicos volátiles en suelos.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención relata la determinación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) absorbidos en suelos.

- Sistema semiconductor integrado portátil (array de sensores).
- 10 - Instrumentación electrónica avanzada.
- Análisis químico de compuestos orgánicos volátiles in situ.

Estado de la técnica

15 Es bien conocido la existencia de métodos analíticos para diagnosticar la contaminación de suelos por compuestos orgánicos volátiles. En la actualidad, la técnica más utilizada es la cromatografía en sus diferentes versiones: TLC (Cromatografía de capa delgada), CG (Cromatografía de gases) o HPLC (Cromatografía líquida de alta resolución) y especialmente HRGC/MS (Cromatografía de gases de alta resolución/espectrometría de masas o HPLC/DAD (Cromatografía líquida de alta resolución/ Detector array de diodos) [Acilu, M. Bargos, TX. San Vicente y col. *Contaminated Soil '95, Procof the Fifth*
20 *Intemational FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Vol. 1*, (1995) 481 (ISBN 0-7923-3798-0)]. Métodos móviles son también utilizados, tales como: GC/MS para analizar compuestos orgánicos, IR para alifáticos y aromáticos hidrocarburos. Para PAH, PCP e hidrocarburos alifáticos son usados los métodos de ensayo inmunológico y sonda laser [Christine Eberle. *Contaminated Soil '95, Proc. of the*
25 *Fifth Intemational FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Vol. 1*, (1995) 463 (ISBN 0-7923-3798-0)]. Presentan problemas tales como, elevado coste y tamaño y largos tiempos de análisis por lo que es difícil llevar a cabo las medidas in situ y en tiempo real.

30 En los últimos años se han desarrollado alternativas a las técnicas convencionales de detección citadas anteriormente, consiguiéndose sistemas de medida más rápidos y baratos capaces de identificar y cuantificar compuestos volátiles de forma continua y en tiempo real. Es bien conocido, por ejemplo, en WO93/03355 y WO86/01599 y WO95/23335 que es posible detectar compuestos volátiles, tales como sabores, olores y aromas, en alimentos y bebidas mediante medida directa o indirecta de la resistencia a través de un array de sensores, estando cada sensor formado por un polímero semiconductor que al
35 interaccionar con el compuesto volátil cambia su resistencia. Pero presentan la problemática de la corta vida del polímero semiconductor que actúa como sensor y la imposibilidad de vaporizar los compuestos orgánicos volátiles disueltos en agua por tener que trabajar a temperatura ambiente.

40 Recientemente, los autores, han conseguido determinar compuestos orgánicos volátiles en suelos, tales como, cloroformo, benceno, tolueno, propanal, metil-etil-cetona y octano, mediante un dispositivo que se apoya también en la idea de multisensores resistivos con estructura matricial, pero basados en óxidos semiconductores con diferentes grados de material dopante en su interior. Cada elemento sensor tiene una diferente respuesta a un determinado compuesto orgánico volátil o a una mezcla de ellos. De tal manera que una huella de diferentes compuestos orgánicos volátiles adsorbidos en suelos puede ser construida a partir de la respuesta dada por los sensores que constituyen el sistema multisensor [Horrillo, M.C.,
45 Getino, J., Gutiérrez, J. et al. *Proc. Eurosenors X, Vol. 2* (1996) 669 (ISBN 90-803282-1-9); Getino, J., Horrillo, M.C., Gutiérrez, J. et al. *ESSDERC'96, Proc. 26 th European Solid State Device Research Conference* (1996) 899 (ISBN 2-86332-196-X)].

50 Es bien conocido analizar los datos de un array de sensores de este tipo usando una red neuronal (GB-2 239 094) y técnicas de reconocimiento de patrones (PARC) (WO93/03355). Técnicas de análisis de componente principal (ACP) y redes neuronales artificiales (ANNs) han sido utilizadas para la clasificación de compuestos, así como análisis multicomponente en mezclas [Gardner, J.W., *Sensors and Actuators B*, 4 (1991) 109 and *Sensors and Actuators*, 9 (1992) 9; Getino, J., Horrillo, M.C., Gutiérrez,
55 J., et al. *Proc. Eurosenors X, Vol. 2* (1996) 673 (ISBN 90-803282-1-9)].

La presente invención constituye un notable avance del procedimiento descrito en la patente de array de sensores formado por polímeros semiconductores ya que aquí la sonda detectora, formada por un array de sensores de óxidos metálicos, con o sin dopante, integrados en un mismo sustrato de alúmina y con sistema de calefacción incorporado, tiene capacidad de determinar compuestos orgánicos volátiles en
60 suelo con alto contenido en humedad, en modo continuo e in situ (sistema enterrable) o también conectado a un sistema de extracción de volátiles, con alta sensibilidad y aceptable selectividad y fiabilidad,

obteniéndose una señal multifactorial “huella” que puede ser interpretada en términos de medida global para las principales familias de los compuestos volátiles detectados en suelos.

Descripción de la invención

5 La presente invención suministra un sistema para determinar compuestos orgánicos volátiles en suelos mediante un array de sensores semiconductores de estado sólido capaz de medir a altas temperaturas, “in situ”, en continuo y en tiempo real. El sistema de medida está formado por las siguientes partes:

- 10 a) Sonda detectora, constituida por 16 elementos sensores resistivos preparados mediante la tecnología de película delgada: sputtering o pulverización catódica sobre un sustrato de alúmina circular de 25’4 mm. El material base es un óxido semiconductor, tipo-n, no dopado o dopado con diferentes materiales catalizadores.
- 15 b) Sistema de calefacción, controlado e incorporado en la cabeza multisensora, con posibilidad de alcanzar hasta 700°C.
- c) Cámara de test de acero inoxidable con entrada y salida de gas.
- d) Software y equipo informático para la adquisición, tratamiento y análisis de datos, con presentación en pantalla de la composición de gases.

20 A) Sonda multisensora.

El multisensor es diseñado sobre un sustrato de alúmina a partir de un juego de máscaras realizadas también en este material. El sustrato es circular de una pulgada de diámetro y sobre él se depositan en 25 forma radial los 16 elementos sensores.

La técnica, para depositar los óxidos semiconductores que actúan como sensores así como los materiales conductores para los contactos o dopado del semiconductor, es la de tecnología de película delgada, sputtering o pulverización catódica del tipo radiofrecuencia y modo magnetron. Este método de prepa- 30 ración tiene las ventajas de ser limpio y reproducible, puesto que se pueden controlar de forma automática todos los parámetros durante el depósito. Los parámetros fundamentales que se controlan mientras se realiza el proceso de depósito son los siguientes:

- Distancia ánodo-cátodo: 60 mm
- 35 - Presión total del plasma: 0.5 Pa
- Potencia de r.f. 150 W
- Relación de flujo Ar/O₂

40 a) 85/15 para óxidos semiconductores.

En este tipo de óxidos semiconductores que actúan como sensores es fundamental que no sean estequiométricos en el momento de su obtención, ya que es muy importante que sean preparados con vacantes de oxígeno en su composición para que posteriormente reaccionen de modo reversible con el oxígeno at- 45 mosférico.

b) 100 de Ar/O₂ para metales: dopantes y contactos

Los materiales aditivos se introducen en muy pequeñas concentraciones con el motivo de hacer más 50 sensible y selectivo al sensor a un determinado compuesto. En si el óxido semiconductor ya es un catalizador para un gas determinado en base a su composición y morfología. Pero el problema es que estos óxidos son más o menos sensibles a casi todos los gases que se encuentran en una atmósfera determinada. De ahí que se introduzcan estos dopantes catalizadores para poder determinar de un modo mejor las diferentes sensibilidades cruzadas que aparecen en una mezcla gaseosa.

Es muy importante que estos catalizadores sean difundidos lo más próximos a la superficie semicon- 55 ductora, puesto que para este tipo de sensores resistivos, que se basan en la modulación eléctrica de la conductividad en presencia de gases, los procesos de interacción sólido-gas se producen en la superficie (primeras capas) del semiconductor.

60 El proceso desde el inicio hasta el final del depósito, para cada uno de los sensores que constituyen el multisensor, es el siguiente:

ES 2 121 699 B1

1) Sensores sin dopar del multisensor

- a) Depósito del óxido semiconductor: SnO_2 , TiO_2 , WO_3 (material base del sensor) con un espesor determinado. Para ello se dispone de una máscara radial. Cada radio es un elemento sensor con dimensiones de 6 mm x 2 mm.

2) Sensores dopados del multisensor

- a) Depósito del óxido semiconductor con la máscara radial continua con un determinado espesor.
- b) Se deposita el material dopante, que generalmente es un metal noble: Pt, Pd, Al, In, Cr, Ti, Ag, como capa intermedia discontinua, con una máscara como la anterior pero punteada. Cada agujero o punto en la máscara tiene un diámetro de 0.4 mm y la distancia entre agujeros es también de 0.4 mm. El depósito de dopante se controla por tiempo de sputtering (tiempos muy pequeños, de 5 a 20 s).
- c) Depósito de otra capa de óxido semiconductor del mismo espesor que la primera capa preparada (estructura sandwich).
- d) Depósito de Pt o Au como contactos eléctricos para ello se dispone de la respectiva máscara de contactos; uno de los contactos es común a todos los elementos sensores.

Los espesores que se depositan están dentro del rango de película delgada, entre 100 y 500 nm para el óxido semiconductor y para el dopante entre 2 y 10 nm.

Seguidamente de la preparación se lleva a cabo el tratamiento térmico o proceso de recocido a 650°C durante 3 horas en aire sintético. Sus misiones fundamentales son controlar la morfología del semiconductor policristalino en cuanto estequiometría y tamaño medio de grano y para los sensores dopados la difusión de la película discontinua de catalizador hacia la superficie y la idónea distribución de las partículas catalizadoras sobre las del semiconductor para la posterior detección de los gases. También se controla la estabilidad de la resistencia del semiconductor en aire (ya que actuará como línea base) antes de ser sometido a cualquier tipo de gas problema. Las resistencias del semiconductor en aire sintético son del orden de Megaohmios.

Por otra parte durante este proceso de recocido se absorben ionicamente, especies de oxígeno (O_2^- , O^-), procedentes del oxígeno atmosférico, en las vacantes de oxígeno del semiconductor creadas durante la preparación que posteriormente reaccionaran con los gases reductores para provocar una disminución de la resistencia del semiconductor debido a un aumento del número de portadores en la banda de conducción del mismo. Si el gas a detectar es oxidante lo que hace es competir con las especies de oxígeno adsorbidas produciendo un aumento de la resistencia del semiconductor por captar electrones de la banda de conducción del mismo.

En nuestro caso los compuestos orgánicos volátiles que medimos son reductores y por lo tanto se están llevando a cabo reacciones de oxidación en la superficie del óxido semiconductor debido a la interacción gas-sólido establecida.

Un proceso de detección para compuestos orgánicos volátiles constaría de dos fases:

- 1) Reacción del oxígeno atmosférico, en sus formas O^- y O_2^- , con las vacantes de oxígeno creadas durante la preparación mientras se lleva a cabo el tratamiento térmico.
- 2) Reacción del COV con estas especies de oxígeno, sobre todo con las especies O^- por ser las más reactivas y predominantes para la temperatura a la que trabajan estos sensores para estos COVs, que preferentemente atacan los enlaces C-C y además producen reacciones de oxidación obteniéndose diferentes compuestos oxidados, como por ejemplo ácido o propanol desde propanal o bien acetaldehído y etano desde la escisión oxidativa de la metil-etil-cetona.

B) Sistema de calefacción controlado.

Un calentador eléctrico es utilizado para conseguir la temperatura de operación requerida en función de la temperatura óptima de cada gas. Es importante tener en cuenta que los dos criterios que se tienen para poder conseguir selectividad en una mezcla son: la temperatura de operación (puesto que cada gas tiene su temperatura óptima de detección) y por otra parte el criterio de dopado ya comentado anteriormente.

ES 2 121 699 B1

Con este sistema de calefacción que va incorporado en la cabeza multisensora se puede llegar a obtener temperaturas hasta de 700°C.

Este calentador eléctrico está incorporado en un material cerámico aislante que lo separa del multisensor. También va aislado de las paredes de acero inoxidable del sistema de medida por material cerámico. Las conexiones eléctricas tanto del sistema de calefacción como las del array de sensores finalizan en un conector DB-25. El calentador está calibrado para el rango de temperatura de operación de los sensores.

C) *Cámara de test en acero inoxidable con entrada y salida de gases.*

En esta cámara es donde va colocado el multisensor, el calentado eléctrico, los materiales aislantes y además es de donde salen todas las conexiones eléctricas para llevar a cabo las medidas eléctricas. Esta cámara puede ser enterrable en el suelo.

Es realizada en acero inoxidable para que no exista ningún tipo de reacción entre los gases a medir y el material porque si no fuera así daría lugar a confusiones en la medida por la corrosión del material.

Dentro de este reactor se encuentra la cámara test de gas que tiene un volumen de 30 cc. Esta cámara es tan pequeña para conseguir tiempos cortos de respuesta al gas y de recuperación en aire por cada sensor.

D) *Software y equipo informático para la adquisición, tratamiento y análisis de datos, con seguimiento en pantalla de la composición de gases.*

La toma de datos, valores de voltaje que son función de la resistencia y de la temperatura, se hace de modo automático mediante una tarjeta PCMCIA que va incorporada en el ordenador portátil y el correspondiente software de gestión. El control de temperatura se hace mediante salida relé.

El tratamiento y análisis de datos se lleva a cabo mediante métodos de reconocimiento de patrones (RP) que están incorporados en el software del ordenador para llevar a cabo la discriminación química.

La clasificación de componentes individuales se realiza mediante la técnica de análisis de componentes principales (ACP) o la de redes neuronales artificiales (ANNs).

Para el análisis de mezclas de COVs se emplean métodos de análisis multivariable (AMV) y también redes neuronales. Para llevar a cabo un AMV, primero se linealizan las respuestas y después se aplican métodos de regresión lineal multivariante, como son: mínimos cuadrados clásicos (MCC), mínimos cuadrados inversos (MCI), regresión de componentes principales (RCP) y mínimos cuadrados parciales (MCP).

Las mismas prestaciones que se obtienen en local, es decir, toma de datos, análisis de datos y reconfiguración del sistema se pueden obtener mediante control remoto a través de RTC (red telefónica conmutada), vía satélite, vía radio o vía GSM (telefonía móvil digital).

Descripción detallada de los dibujos

Para completar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, las siguientes figuras:

Figura 1 - Muestra una sección en alzado y en perspectiva del sistema integrado de medida.

- 1- Entrada de gas
- 2- Salida de gas
- 3- Sonda multisensora
- 4- Calentador eléctrico
- 5- Material aislante cerámico compacto
- 6- Material aislante cerámico poroso
- 7- Alimentación y señales eléctricas

Figura 2 - Muestra la vista en planta de la sonda multisensora con 16 elementos sensores (cada uno de ellos viene representado por A) depositados sobre un sustrato de alúmina. También se observan los electrodos de contacto de cada sensor (C) y el electrodo central común (B) para poder llevar a cabo las medidas eléctricas.

ES 2 121 699 B1

Figura 3 - Diagrama de bloques del proceso

- Sistema de medida multisensor
- PC
- 5 a- Control de temperatura
- b- Sistema de adquisición de datos
- c- Acondicionamiento de la señal
- d- Tratamiento de datos
- 10 e- Presentación en pantalla
- Control remoto

Figura 4- Representación de las sensibilidades de un multisensor para diferentes compuestos orgánicos volátiles absorbidos en suelos: benceno, tolueno, cloroformo, propanal, metil-etil-cetona y octano.

15 Figura 5- Clasificación de benceno (b), tolueno (t), cloroformo (c), propanal (p), metil-etil-cetona (m) y octano (o) por el método de análisis de componentes principales (ACP).

20 Figura 6- Resultados del análisis realizado por el método de regresión multivariante MCR para una mezcla de cuatro componentes en aire: a) benceno, b) tolueno, c) octano y d) propanal. (o) son las concentraciones reales y (x) las predichas por el método y las barras son los intervalos de predicción para un nivel de significado del 95%.

Ejemplo de realización de la invención

25 Para el ejemplo que se describe a continuación se ha utilizado como sonda multisensora la constituida por 16 sensores con los siguientes materiales depositados sobre alúmina.

No. Sensor	Material Semiconductor	Dopante
30 1	SnO ₂ (1 capa - 200 nm.)	-
2	SnO ₂ (1 capa - 200 nm.)	-
3	SnO ₂ (1 capa - 200 nm.)	-
35 4	SnO ₂ (1 capa - 200 nm.)	-
5	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Al(20 s)
40 6	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Al(15 s)
7	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Al(10 s)
45 8	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Al (5 s)
9	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Pt(20 s)
50 10	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Pt(15 s)
11	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Pt(10 s)
12	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Pt (5 s)
55 13	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Pd(20 s)
14	SnO ₂ (2 capas - 100 nm. cada una)	Pd(15 s)
60 15	SnO ₂ (2 capas-100 nm. cada una)	Pd(10 s)
16	SnO ₂ (2 capas-100 nm. cada una)	Pd(15 s)

ES 2 121 699 B1

Con esta sonda multisensora se han detectado 6 compuestos orgánicos volátiles que se encuentran en suelos, que son: benceno, tolueno, octano, propanal, metil-etil-cetona (MEC) y cloroformo. En la Fig. 4 se pueden apreciar los valores de sensibilidad alcanzados después de 20 minutos de exposición a 100 ppm de cada uno de estos compuestos en aire, para un flujo de 200ml/min y a 300°C de temperatura, observándose que los valores más altos de sensibilidad se obtienen para el propanal (aproximadamente 13000% para el sensor No.12) y la MEC (aproximadamente 2000% para el sensor No.2). Los valores más bajos que se obtienen son para el cloroformo pero aún así la sensibilidad es bastante buena. En general las mejores respuestas se obtienen de los sensores dopados con Pt con las más bajas cantidades de dopado durante el depósito. El tiempo de respuesta varía entre 3 y 25 minutos, según el COV, para conseguir el 90% de la sensibilidad máxima ($S(\%) = (R_{aire} - R_{gas}) / R_{gas} \times 100$). Aunque es de resaltar que la detección de cada COV por el sensor es inmediata.

Tratamiento de estos datos (resistencias) por el método de análisis de componentes principales se ha realizado para ver la clasificación individual de estos COVs. Para ello se han cogido los 6 COVs, citados anteriormente, en concentraciones de 50 a 250 ppm en aire sintético por experimento. El número de experimentos realizados han sido 51 por COV y por lo tanto las observaciones globales han sido 306. Las condiciones de cada experimento siempre han sido las mismas, es decir, 200 ml/min como flujo, 300°C como temperatura de operación y tiempo de exposición a cada COV de 20 minutos. En la Fig. 5 se observa una buena separación de los 6 COVs: benceno (b), tolueno (t), cloroformo (c), octano (o), propanal (p) y MEC (m), sólo utilizando dos componentes principales (factores).

Aplicando una arquitectura determinada de red neuronal artificial (ANNs) se obtuvo una probabilidad de reconocimiento de cada COV por parte de la red del 100%, siendo esta probabilidad definida como la relación entre el número de respuestas correctas y el de muestras totales.

Por otra parte un ejemplo de aplicación de análisis de mezcla de COVs se muestra en la Fig. 6. Para ello se ha aplicado el método de regresión multivariante MCR y se ha visto que para una mezcla de benceno, tolueno, octano y MEC, los errores relativos de predicción de las concentraciones varían entre un 25 y un 30%.

REIVINDICACIONES

1. Sistema portátil para determinar compuestos orgánicos volátiles en suelos **caracterizado** porque está formado por un conjunto de 16 elementos sensores que están constituidos por materiales semiconductores dopados y sin dopar colocados entre dos electrodos de contacto y donde cada elemento tiene una conductividad modulada por la presencia de COVs.

2. Sistema portátil, según reivindicación 1, **caracterizado** porque los elementos sensores se encuentran distribuidos en forma radial a través del sustrato, en donde cada radio tiene unas dimensiones de 6 x 2 mm, estando cada uno de ellos constituido por un óxido semiconductor metálico, como material base, preparado por pulverización catódica reactiva (sputtering). Si el elemento sensor está dopado entonces lleva una capa intermedia discontinua de puntos de dopante (0.4 mm de diámetro y 0.4 mm de distancia entre ambos), entre dos capas del mismo espesor de óxido semiconductor, y es preparado por pulverización catódica no reactiva.

3. Sistema portátil, según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque los electrodos de contacto, de los elementos sensores, se preparan por pulverización catódica de Pt o Au con un electrodo central común a los 16 elementos sensores.

4. Sistema portátil, según reivindicaciones 1, 2 y 3, **caracterizado** porque el multisensor, antes de ser **caracterizado** eléctricamente, se somete a un tratamiento de recocido para difundir y distribuir el material dopante discontinuo hacia la superficie del semiconductor.

5. Sistema portátil, según reivindicación 1, **caracterizado** porque los sensores se encuentran integrados en un único sustrato circular de alúmina que se mantiene a una alta temperatura controlada e inferior a 700°C dentro del dispositivo.

6. Sistema portátil, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por ser un conjunto formado por sistema multisensor (array de sensores) -sistema calefactor- sistema para adquisición y tratamiento de datos con el que se obtiene un espectro de respuesta para cada compuesto individual o bien para una mezcla de ellos.

7. Sistema portátil, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque es un sistema de medida enterrable capaz de trabajar "in situ", en continuo, y en tiempo real de forma autónoma y puede obtener información de los compuestos que se encuentran en suelos con alto contenido de humedad.

40

45

50

55

60

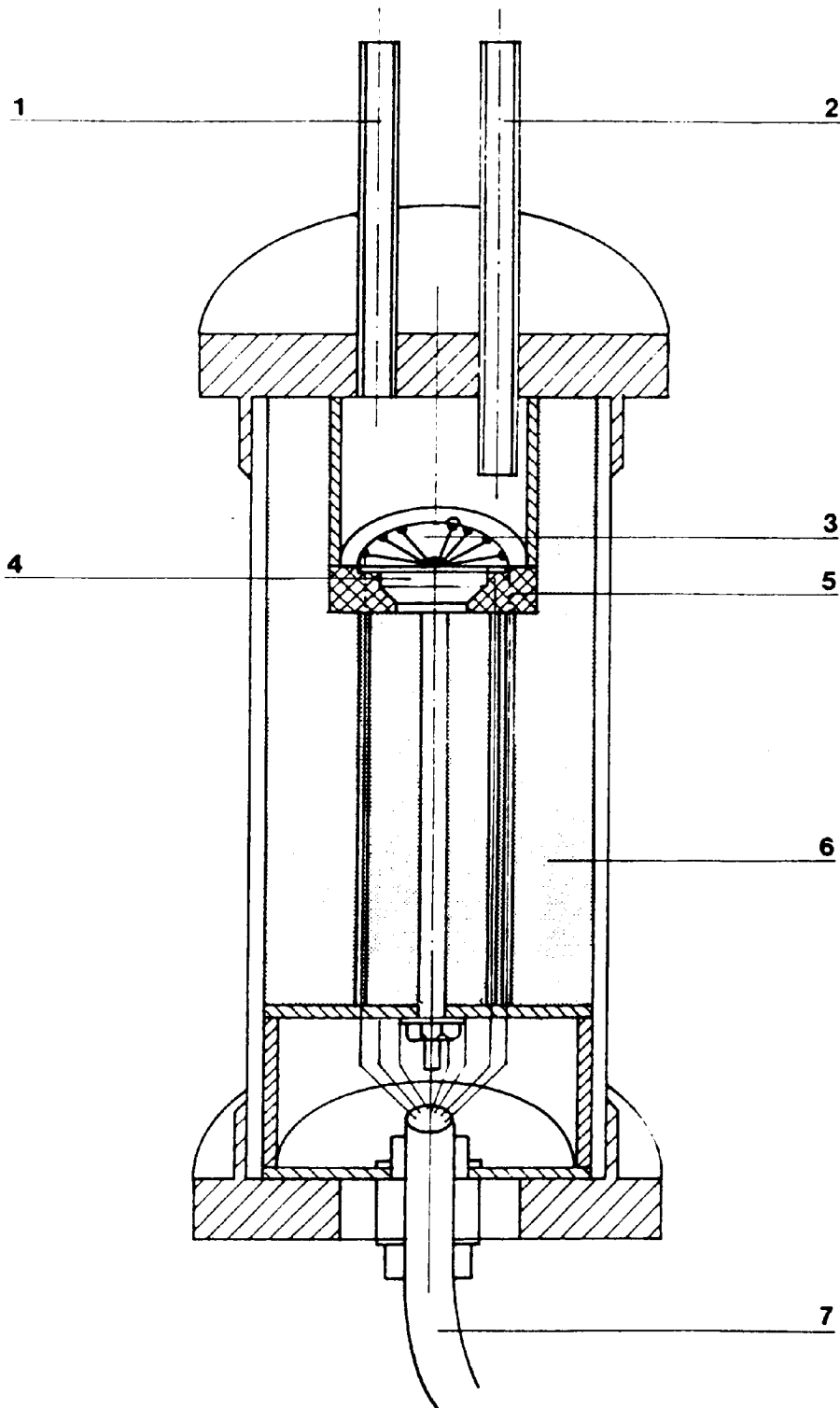


Figura 1

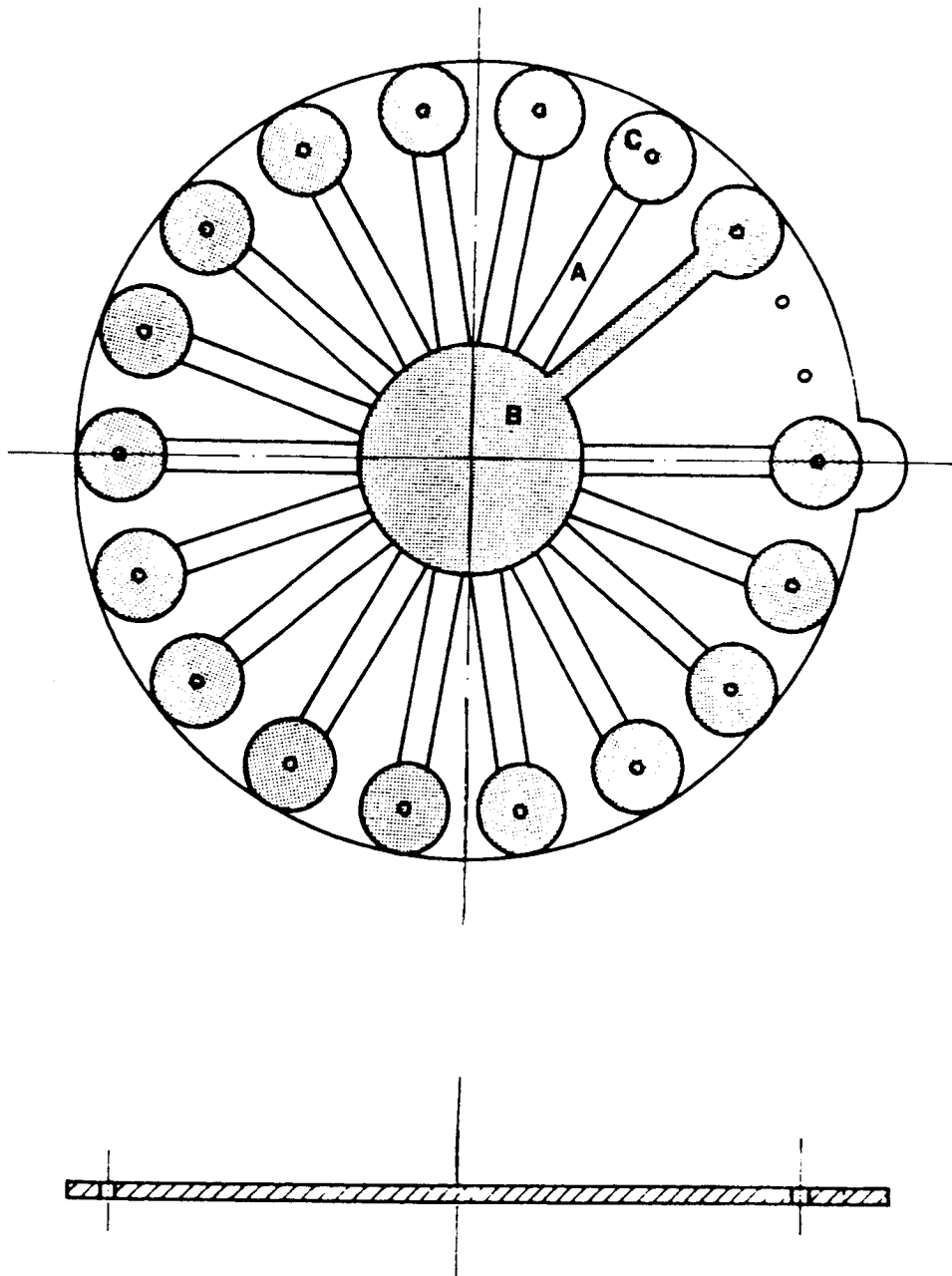


Figura 2

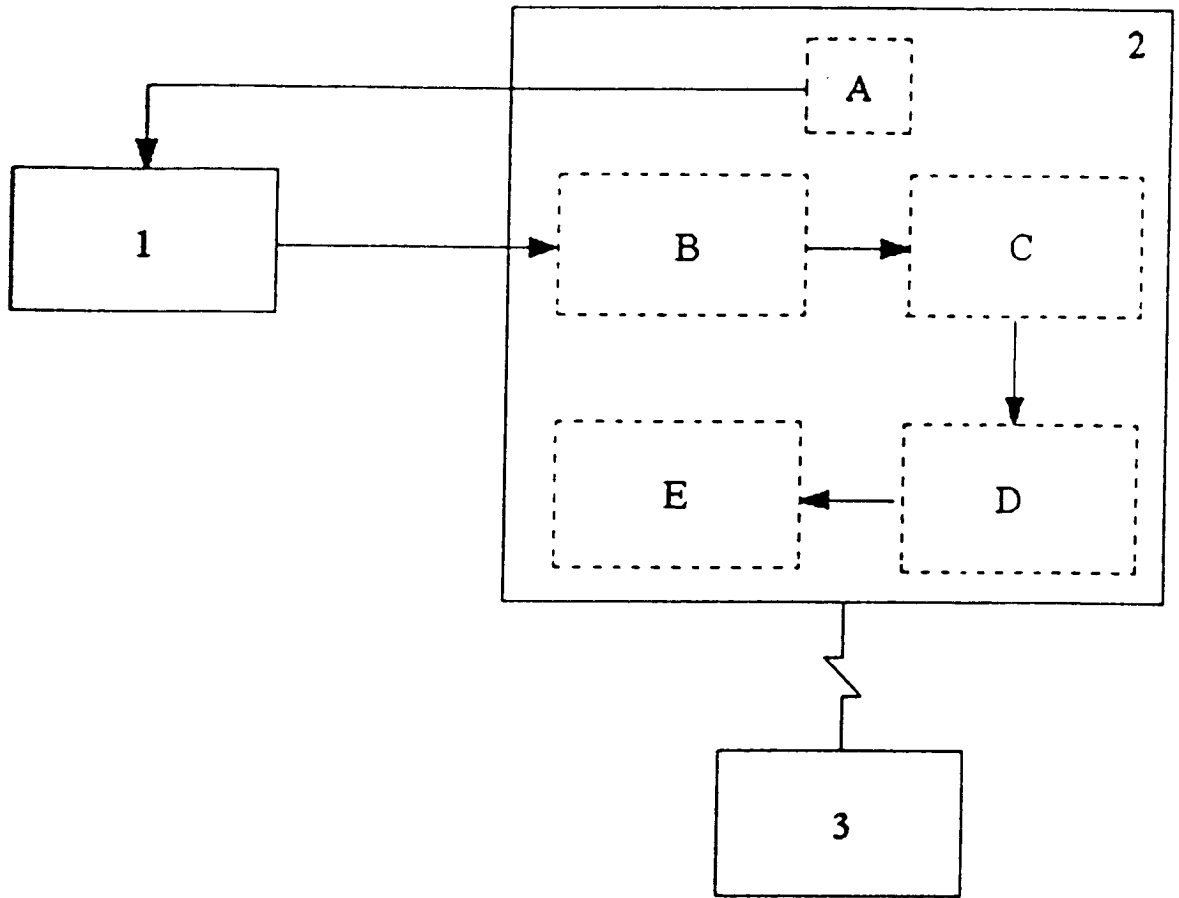


Figura 3

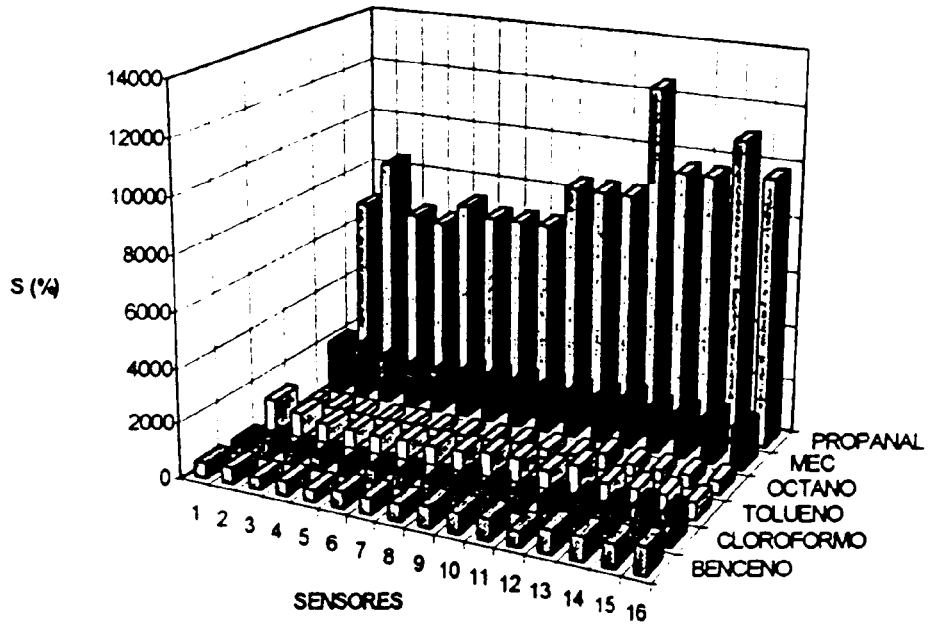


Figura 4

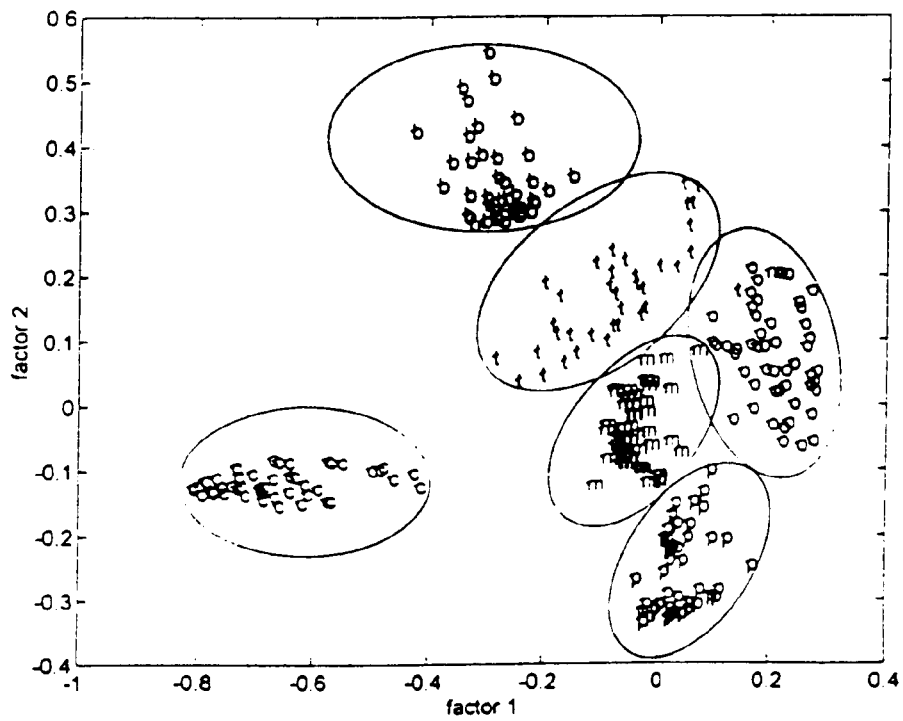


Figura 5

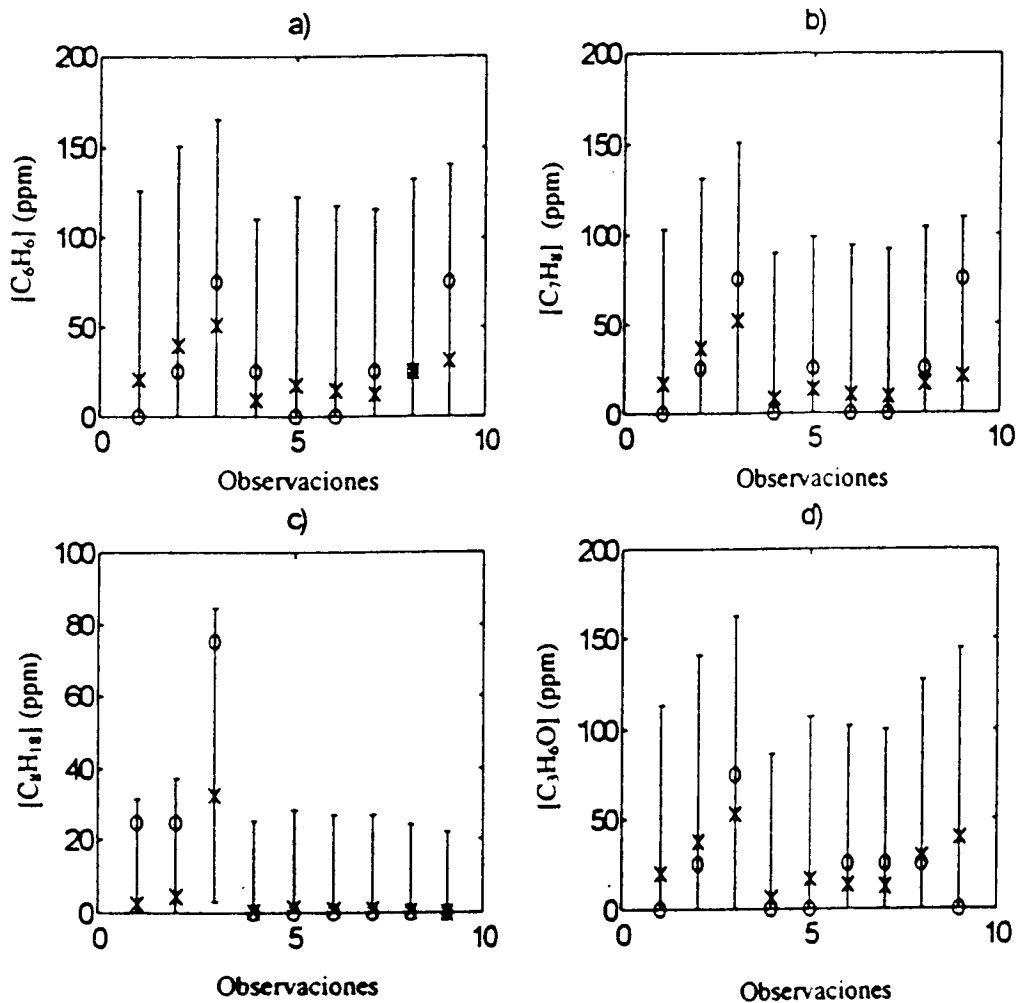


Figura 6



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: G01N 27/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X Y	GETINO, J. et al. Analysis of VOC in soils with a tin oxide multisensor system. Proc. Eurosensors X, Vol. 2 (1996) Septiembre de 1996. Páginas 899-902, especialmente 899-900 y figura 1.	1,5-7 4
Y	US 4897628 A (IPPOMMATSU, M. et al.) 30.01.1990, columna 5, líneas 1-6.	4
Y	WO 9630750 A1 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 03.10.1996, páginas 1-6; figura 1A.	1
Y	US 4706493 A (CHANG, S. et al.) 17.11.1987, columna 1, líneas 13-31.	1
A	WO 9303355 A1 (NEOTRONICS LIMITED) 18.02.1993, páginas 1-3.	1,3,5
A	WO 9601419 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH) 18.01.1996, resumen; páginas 7-10.	1,3
A	EP 608122 A2 (SERVOMEX PLC) 27.07.1994, columna 2, línea 58 - columna 3, línea 4.	2
A	WO 9600896 A1 (AROMASCAN PLC) 11.01.1996, páginas 2-5; figura 1.	1
A	WO 8601599 A1 (COGENT LIMITED) 13.03.1986, página 3, líneas 8-17.	1
A	US 5086286 A (YASUKAWA, Y. et al.) 04.02.1992, columna 2, líneas 58-59.	4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
30.10.98

Examinador
S. Fernández Díez-Picazo

Página
1/1