

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1775/2008

(22) Anmeldetag: 14.11.2008

(45) Veröffentlicht am: 15.01.2012

(51) Int. Cl. : **G01N 27/12** (2006.01)

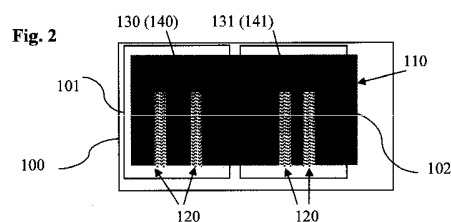
(56) Entgegenhaltungen:
US 2006/0078658A1
US 2005/0153052A1
WO 1997/001753A1

(73) Patentinhaber:
TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ
A-8010 GRAZ (AT)
FORSCHUNGSHOLDING TU GRAZ GMBH
A-8010 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:
PACHER PETER DIPL.ING. DR.
GRAZ (AT)
LEX ALEXANDRA DIPL.ING. DR.
MÜNSTER (DE)
ZOJER EGBERT DIPL.ING. DR.
GRAZ (AT)
SLUGOVIC CHRISTIAN DIPL.ING. DR.
KLAGENFURT (AT)
TRIMMEL GREGOR DIPL.ING. DR.
GRAZ (AT)
LIST EMIL J.W. DIPL.ING. DR.
GRAZ (AT)

(54) BIFUNKTIONALER GASSENSOR FÜR BASISCHE GASE

(57) Ein Sensor (100) zur quantifizierbaren Messung von basischen Gasen weist ein Substrat (110), elektrische Kontakten (120) sowie entweder eine Sensorschicht, welche aus einer Mischung von mindestens zwei Sensormaterialien besteht, oder mindestens zwei Sensorschichten, welche aus je einem Sensormaterial bestehen, auf. Die Sensormaterialien (140,141) der Sensorschicht(en) (130, 131) bestehen aus Polymeren, deren jeweiliger elektrischer Widerstand sich unterschiedlich ändert, wenn sie einer Änderung der Konzentration eines basischen Gases und/oder der relativen Feuchte ausgesetzt sind. Die verschiedenen Sensormaterialien können nebeneinander auf verschiedenen Bereichen des Substrats angeordnet sein und zusammen mit je zwei der Kontakte (120) Sensorelemente (101, 102) mit unterschiedlicher Empfindlichkeitscharakteristik bilden.



Beschreibung

[0001] Die Frische und die Bewertung der Resthaltbarkeit von Lebensmitteln, Medikamenten, Hygieneartikeln sowie auch von Futtermittel bei der Tierzucht sind von großer gesellschaftlicher und wirtschaftlicher Bedeutung. Derzeit wird der Konsument nur durch den Aufdruck eines Ablaufdatums vor dem Kauf von verdorbener Ware geschützt. Dieses Ablaufdatum gibt an, bis zu welchem Zeitpunkt ein Produkt zum Verbrauch geeignet ist. Nach Ablauf dieses Datums ist das Produkt nicht mehr zum Verzehr oder Verkauf zugelassen. Das Konzept des Ablaufdatums setzt aber voraus, dass das Produkt unter standardisierten Bedingungen gelagert und transportiert wird. Abweichungen von vorgeschriebenen Transport- und Lagerbedingungen, etwa eine Unterbrechung der Kühlkette, werden dabei nicht berücksichtigt.

[0002] Das aufgedruckte Ablaufdatum wird deshalb oft so festgelegt, dass Risiken minimiert werden, was dazu führen kann, dass z.B. allein aufgrund des verstrichenen Ablaufdatums Lebensmittel vorzeitig verworfen oder entsorgt werden, was zu hohen Kosten führt.

[0003] Zur Beseitigung dieses Problems, schlägt die US 5,653,941 A einen „food spoilage dedector“ vor, mit welchem man ein bestimmtes Gasvolumen aus einer Verpackung entnimmt und dieses Gas außerhalb der Verpackung analysiert. Dadurch soll man Informationen zur Güte des verpackten Lebensmittels erhalten. Der Nachteil dieser Erfindung liegt darin, dass für eine Bewertung des Zustandes von verpackten Lebensmitteln die Verpackung durchstoßen werden muss, was aufwändig und vielfach inakzeptabel ist.

[0004] Neben anderen Patentschriften beschreiben die EP 0 699 304 B1, US 6,576,474 B2 und US 6,593,142 B2 Sensoren mit Farbindikatoren, welche zur Detektierung von Ammoniak oder flüchtigen Aminen die Änderung der Farbe nutzen. So beschreibt die US 6,593,142 B2 einen „food spoilage sensor“ der aus einem Polymer enthaltenden Übergangsmetallkomplex mit Ni^{2+} besteht und bei Kontakt mit biogenen Aminen seine Farbe ändert. Dieser Farbumschlag soll durch die Verpackung hindurch sichtbar sein. Da aber Schwermetallionen wie Ni^{2+} toxisch sind, dürfen sie nicht in Lebensmittel gelangen, was die Verwendung dieses Sensors stark einschränkt.

[0005] Neben einer Änderung der Farbe ist zur Detektierung von Ammoniak oder von flüchtigen Aminen auch die Messung eines Widerstandes, der Induktivität oder einer Kapazität möglich. Der Auslesewert ist dabei nicht direkt am Sensor auslesbar, sondern erst an einem angeschlossenen Auslesesystem. Ein solches Auslesesystem kann mit dem Sensor permanent verbunden sein oder aber es wird nur zu Auslesung mit diesem in Kontakt gebracht, etwa bei einer Überprüfung eines verpackten Lebensmittels.

[0006] Die US 5,145,645 A schlägt vor, zwei Sensoren zugleich zu verwenden, wobei mindestens einer dieser Sensoren durch eine chemische Substanz bleibend verändert wird. Nach Einstellung eines so genannten Sättigungswiderstandes können verschiedene Substanzen unterschieden werden. Die Einstellung geschieht hier beispielsweise durch Aussetzen des Sensors an HCl Gas. Ein ähnlicher Zugang ist auch aus der US. Pat. No. 5,869,007 bekannt. Dort wird die Dotierkonzentration von Polyaniline durch gezielte Protonierung und Deprotonierung eingestellt. Im Gegensatz zur hier vorliegenden Erfindung hat sich das gezielte Einstellen eines Sättigungswiderstandes in der US 5,145,645 A bzw. der Dotierkonzentration in der US 5,869,007 A in der Praxis als äußerst schwierig herausgestellt, da diese Einstellungen durch die Einwirkung von Wärme, bzw. Kälte und Diffusion beeinflusst wird, wodurch eine schlechte Stabilität des Sensors erhalten wird. Aus diesen Gründen haben sich die genannten Verfahren nicht durchgesetzt.

[0007] Ein weiteres Problem bei Sensoren für basische Gase stellt die Feuchtigkeit des zu messenden Gasgemisches dar (die Angabe dieser Feuchtigkeit erfolgt im Weiteren als prozentuale relative Feuchtigkeit, kurz % RH). Dabei muss ein Sensor für einen möglichst großen Bereich von relativen Luftfeuchten oder Wasserdampfdrücken zuverlässig funktionieren. Für die Überwachung von Medikamenten etwa muss ein Sensor unter sehr trockenen Bedingungen arbeiten, also etwa im Bereich von 0 % RH bis 15 % RH. Bei der Überwachung von verpacktem

Fleisch können hingegen höhere und vor allem veränderliche relative Feuchtigkeiten auftreten. Daher ist eine weitere wichtige Anforderung an Sensoren, dass diese auch über einen möglichst weiten Bereich veränderlicher Feuchtigkeit in der Lage sind, basische Gase zu detektieren.

[0008] Bei den gut druckbaren Materialien wie PANI, PANI/PSS und PEDOT/PSS als Sensorschicht ergibt sich das große Problem des Einflusses von Feuchtigkeit auf das Messergebnis. Die Veränderungen der elektrischen Eigenschaften dieser Materialien bei verschiedener Feuchtigkeit sind gut bekannt (siehe etwa für PANI: Chen et al., Sensor Letters, Vol. 3, p. 285 und für PEDOT:PSS: J. Huang et al., Adv. Funct. Mater. 2005, 15, No. 2, p. 292).

[0009] Bei der praktischen Anwendung stellt sich somit das Problem, dass nicht unterscheiden werden kann, ob sich das Messsignal durch die Änderung der relativen Feuchtigkeit, oder durch das Vorhandensein eines basischen Gases ergibt, da beides zu einem gleichartigen Effekt, nämlich der Veränderung des elektrischen Widerstandes, führt. Dieser Effekt wird im Weiteren als Querwirkung bezeichnet.

[0010] Ein Sensor auf Basis von PANI beschreibt die US. 5,252,292. Nach der Lehre dieser Patentschrift soll der Sensor auch bei Vorhandensein der Gase H₂, CO, NO, und O₂ funktionieren. Maßnahmen und Vorkehrungen um den bekannten kritischen Einfluss von Feuchtigkeit (H₂O) zu vermeiden oder zu beheben, werden aber nicht beschrieben. Auch zeigen die experimentellen Befunde in dieser Patentschrift keinen Hinweis auf die Verwendbarkeit des Sensors bei veränderlicher Feuchtigkeit.

[0011] Auch in der US 5,536,473 A wird PANI als Sensormaterial verwendet. Nach der Lehre dieser Patentschrift ist zwar der Widerstand des Sensors in Luft relativ stabil, bei Kontakt mit reinem Stickstoff- also unter Bedingungen wechselnder Feuchtigkeit - ergeben sich jedoch starke Änderungen im Widerstand. Somit wird das Problem der Querwirkung von Feuchtigkeit auf das Messergebnis für praktische Anwendungen nicht gelöst.

[0012] Das Problem der Querwirkung von Feuchtigkeit auf die Änderung des Widerstandes von organischen Sensormaterialien wie PANI und/oder PANI/PSS und/oder PEDOT/PSS beim Kontakt mit basischen Gasen (wie beispielsweise Ammoniak und/oder flüchtigen Aminen und/oder flüchtigen Phosphinen) ist somit für eine praktische Anwendung dieser Stoffe als Sensormaterial bei wechselnder Luftfeuchtigkeit nicht gelöst.

AUFGABENSTELLUNG

[0013] Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen und schlägt für den Nachweis von basischen Gasen (wie beispielsweise Ammoniak und/oder flüchtigen Aminen, bzw. Aminen mit hohem Dampfdruck, zum Beispiel Methylamin, Ethylamin, Propylamin, iso-Propylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Pyridin und/oder flüchtigen Phosphinen, bzw. Phosphinen mit hohem Dampfdruck wie zum Beispiel Phosphorwasserstoff oder Trimethylphosphin) einen bifunktionalen Sensor aus einem organischen Sensormaterial mit einer Sensorschicht aus PANI und/oder PANI/PSS und/oder PEDOT/PSS sowie ein Verfahren zur Signalauswertung vor, wodurch basische Gase (wie beispielsweise Ammoniak und/oder flüchtige Amine und/oder flüchtige Phosphine) auch in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit vorteilhaft gemessen werden können.

[0014] Der erfindungsgemäße Sensor bestimmt die Konzentration von basischen Gasen (wie beispielsweise Ammoniak und/oder flüchtigen Aminen und/oder flüchtigen Phosphinen) im Konzentrationsbereich von 0,1 ppm (0,1 part per million = 10^{-7} = 0.00001 %) bis 100 % bei gleichzeitig veränderbarer Feuchtigkeit (zwischen 0 und 100 % RH - relative Feuchtigkeit) in reproduzierbarer und quantifizierbarer Weise.

[0015] Die Erfindung betrifft ferner einen bifunktionalen Sensor zur qualitativen und quantitativen Messung der Konzentration von basischen Gasen (wie beispielsweise Ammoniak und/oder flüchtigen Aminen und/oder flüchtigen Phosphinen) und der Feuchtigkeit, welcher die ermittelten Konzentrationen mittels RF Technologie durch gasdichte Verpackungen, wie etwa hindurch

an einen externen Empfänger übermitteln kann. Die Messung der Konzentration der basischen Gase kann dabei auch zur Überwachung und/oder Überprüfung von Futtermitteln, Lebensmitteln, Hygieneprodukten, Körperflüssigkeiten, Gewebe, anderen biologischen Materialien, oder Medikamenten dienen.

[0016] Der erfindungsgemäße Sensor kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Besonders vorteilhaft und kostengünstig kann er z.B. durch einen Tintenstrahldrucker, eine Offsetdruckmaschine oder einer ähnlichen Vorrichtung auf Substraten wie Leiterplatten, Glas, Siliziumwafern, Karton, Papier, Stoff oder flexiblen Folien, Semipermeablen Membranen und auch direkt auf bzw. in Produktverpackungen aufgebracht werden.

[0017] Die Lösung dieser Aufgaben geschieht durch die entsprechenden Ansprüche. Vorteilhafte Ausgestaltungen können den Unteransprüchen entnommen werden. Die Erfindung wird ferner durch 14 Figuren und 5 Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

FIGURENÜBERSICHT

[0018] Im Folgenden wird die Erfindung durch die schematischen Darstellungen der Figuren 1 bis 14 sowie den Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

[0019] Die Fig. 1 zeigt schematisch den Querschnitt eines Sensors (100), bestehend aus 2 Sensorelementen (101) und (102), mit aufgetropften Sensorschichten (130, 131), bestehend aus je einem Sensormaterial (140, 141). Die Fig. 2 zeigt diese Anordnung in der Aufsicht. Bei dieser Ausführung werden auf bekannte Weise für jedes Sensorelement (101, 102) elektrische Kontakte (120) auf ein Substrat (110) aufgebracht und mit den erfindungsgemäßen Sensormaterialien (140, 141) der Sensorschichten (130 und 131) überdeckt. Dadurch bilden die elektrischen Kontakte (120) mit den Sensorschichten (130 und 131) die zwei Sensorelemente (101 und 102) des Sensors (100) mit unterschiedlicher Empfindlichkeitscharakteristik. Den Sensorschichten (130, 131) kommt dabei die Aufgabe zu, die elektrischen Kontakte (120) leitend zu überdecken und bei einer Änderung der Konzentration eines basischen Gases (welches beispielsweise Ammoniak und/oder flüchtige Amine und/oder flüchtige Phosphine enthält) sowie auch bei gleichzeitiger Einwirkung oder Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit der den Sensor umgebenden Gasatmosphäre (150) so anzusprechen, dass aus Widerstands und/oder Kapazitäts- und/oder Induktivitätsmessungen die Änderung des Ammoniak und/oder Amingehaltes bestimmt werden kann und die Querempfindlichkeit zu Feuchtigkeit korrigiert wird.

[0020] Das Substrat (110) kann ein starres Substrat sein wie etwa Silizium, Siliziumoxid, Glas, eine Leiterplatte, ein Karton oder ein flexibles Substrat, beispielsweise eine Plastikfolie, eine semipermeable Kunststoffolie, Stoff oder Papier. Die elektrischen Kontakte können neben den üblichen Herstellungsverfahren speziell auch durch Tintenstrahldruck und Offsetdruck in Form leitfähiger Flüssigkeiten (z.B. Leitsilber) aufgebracht werden.

[0021] Eine spezielle Ausführungsform sieht vor, dass die 2 unterschiedlichen Sensormaterialien (140, 141) aus Polyanilin und Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (nachfolgend als PANI, bzw. PEDOT bezeichnet) und Polystyrensulfonat (nachfolgend als PSS bezeichnet) bestehen. Die Querempfindlichkeit zu Feuchtigkeit kann bei einer Kombination von PEDOT/PSS als Sensormaterialien (140, 141) dann minimiert, bzw. korrigiert werden, wenn ein erstes Sensormaterial eine spezifische Leitfähigkeit kleiner $1 \Omega \text{ cm}$ und ein zweites Sensormaterial eine spezifische Leitfähigkeit größer $100 \Omega \text{ cm}$ hat.

[0022] Fig. 3 zeigt in der Aufsicht ein weiteres bevorzugtes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen bifunktionalen Sensors (100) mit zwei Sensorelementen (101, 102). Diese bevorzugte Ausführung, welche z.B. vorteilhaft durch Tintenstrahldruck oder einem ähnlichen Verfahren hergestellt werden kann, zeichnet sich dadurch aus, dass die Sensorschichten (130, 131) in Form einer oder mehrerer Linien, Streifen oder Bahnen aufgebracht sind und die elektrischen Kontakte (120) gegebenenfalls als Interdigitalstrukturen oder als verzweigte Kontaktbahnen ausgeführt sind. Diese Ausführung der elektrischen Kontakte (120) und der Sensorschichten (130, 131) bringen den Vorteil, dass der Widerstand zwischen den elektrischen Kontakten (120) durch die Anzahl, bzw. durch die Breite der Überdeckungslinien oder -bahnen des

Sensormaterials (140,141) vorteilhaft angepasst werden kann.

[0023] Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass aus den 2 Widerstände R1 und R2 der Sensorelemente 101 und 102 die interessierenden Konzentrationen % basische Gase (%BG) und %Feuchtigkeit (%RH) nach den Gleichungen:

[0024] $\%BG = G1(R1,R2)$

[0025] und

[0026] $\%RH = G2(R1,R2)$

[0027] bestimmt werden. Die Eichfunktionen G1(R1,R2) und G2(R1,R2) werden durch Referenzmessungen einmalig bestimmt.

[0028] In Fig. 4 ist ein weiteres Ausführungsbeispiel gezeigt. Hier besteht der bifunktionale Sensor (100) aus nur einem Sensorelement (101) und einer Sensorschicht (130), allerdings bestehend aus zwei verschiedenen Sensormaterialien (140,141) mit unterschiedlichen spezifischen Widerständen. Diese Materialien können als Linien in verschiedener Anzahl durch Tintenstrahl Druck aufgebracht werden, wodurch die Einzelwiderstände und der Gesamtwiderstand vorteilhaft eingestellt werden können.

[0029] Fig. 5 zeigt ein Blockschaltbild für einen Sensoraufbau mit Messeinrichtung. Die elektrischen Kontakte (120) der beiden Sensorelemente 101 und 102 des Sensors (100) werden zu einem differenziellen Widerstandsmessblock (210) geführt. Dieser Messblock übermittelt die Widerstandswerte an einen Konzentrationsanalysator (220) und die Ergebnisse werden als Konzentrationen über ein Ausgabemodul (230) weitergegeben.

[0030] Fig. 6 und Fig. 7 zeigen die gemessenen Widerstände zweier Sensorelemente (101,102) eines bifunktionalen Sensors (100) als Funktion der Zeit. Anfangs befindet sich der Sensor (100) in reinem, trockenem Argon Gas (150). Mehrfaches Aussetzen des Sensors (100) an 78 ppm Ammoniak für jeweils 5 Minuten erhöht Sprunghaft den elektrischen Widerstand beider Sensorelemente (101,102). Nach Ausschalten des Ammoniaks nimmt der elektrische Widerstand wieder ab. Der Sensor (100), bzw. die Sensorelemente (101,102) zeigen dabei eine gute Reversibilität.

[0031] Fig. 8 zeigt die relative Widerstandsänderung einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sensorelementes (101) unter trockenen Bedingungen (relative Luftfeuchtigkeit < 5 %) als Funktion der NH₃ Konzentration. Es ist zu erkennen, dass bei einer Konzentration von 1 ppm Ammoniak (1 ppm = 1 part per million = 1:1.000.000 = 0.0001 %) noch immer ca. 1,6 % relative Widerstandsänderung zu erwarten ist. Derartige Änderungen im Widerstand können relativ einfach und genau gemessen werden und stellen kein technisches Problem dar.

[0032] Die Fig. 9 und Fig. 10 zeigen Messungen mit einem Sensor (100) entsprechend der Fig. 1. Der Widerstand ist dabei für jedes Sensorelement (101,102) in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Fig. 9 zeigt die Änderung des Widerstandes für die niederohmige Sensorschicht (130) PH500 und Fig. 10 für die hochohmige Sensorschicht (131) 4083. Die Messdaten zeigen das Ergebnis für die Abschnitte 1 bis 4 für verschiedene Zusammensetzungen der umgebenden Gasatmosphäre (150):

[0033] Abschnitt 1: Messung in feuchter Luft mit 78 % RH,

[0034] Abschnitt 2: Umbau- und Spülphase ohne Signal,

[0035] Abschnitt 3: Messung in trockenem Argonstrom, (<10 % RH)

[0036] Abschnitt 4: Messung in trockenem Argonstrom bei Beimischung von Ammoniak. Die Ammoniakkonzentration im Gasgemisch beträgt 78 ppm.

[0037] Fig. 11 zeigt das Ergebnis der Berechnung laut Anspruch 25 zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration (% BG) und Fig. 12 zeigt die Berechnung laut Anspruch 25 für die Wasserkonzentration (% RH) aus den Messungen von Fig. 9 und 10. Die Details zur Berechnung können der Beschreibung weiter unten entnommen werden.

[0038] Fig. 13 und Fig. 14 zeigen den gemessenen Verlauf des elektrischen Widerstands zweier Sensorelemente (101,102) einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sensors (100) bei sukzessivem, kurzem Aussetzen desselben an 0.7 ppm Ammoniak und anschließendem Spülen. Die Messung erfolgte bei 12.5 % RH.

[0039] Diese Ergebnisse zeigen die hohe Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit auch in Gegenwart von veränderlicher Feuchtigkeit.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

[0040] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind der folgenden Beschreibung, den Patentansprüchen und den Figuren zu entnehmen.

[0041] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat (110) aus Fig. 1 ein starres Substrat (wie beispielsweise Silizium, Siliziumoxid, Glas, eine Leiterplatte, ein Karton) oder ein flexibles Substrat (beispielsweise eine Plastikfolie oder eine semi-permeable Folie oder Membrane, Stoff, oder Papier). Genannte Substrate können auch Teile einer Verpackung sein.

[0042] Die darauf aufgebracht elektrischen Kontakte (120, 121) können durch herkömmliche Methoden aufgebracht werden, oder aber durch Verfahren wie Tintenstrahl- und Offsetdruck. Pro Sensorelement (101, 102) werden zwei oder mehr elektrische Kontakte (120) verwendet. Diese können in einer weiteren beispielhaften Ausführungsform als so genannte Interdigitalstrukturen ausgeformt sein (siehe Fig. 3 und 4).

[0043] Die Sensorschichten (130, 131) bestehen in einer speziellen Ausführungsform beide aus PEDOT/PSS, wobei eine der Schichten einen spezifischen Widerstand kleiner $1 \Omega \text{ cm}$ (vorzugsweise kleiner $0,1 \Omega \text{ cm}$) aufweist, während die andere Schicht einen spezifischen Widerstand größer $10 \Omega \text{ cm}$ (vorzugsweise größer $100 \Omega \text{ cm}$) aufweist.

[0044] Dies kann beispielsweise durch Verwendung der kommerziell erhältlichen Produkte Baytron PH 500 (mit einem spezifischen Widerstand von ca. $0,0035 \Omega \text{ cm}$) und Baytron P VP Al 4083 (mit einem spezifischen Widerstand von 500 bis $5000 \Omega \text{ cm}$) als Sensormaterialien (140, 141) erreicht werden.

[0045] Beim Kontakt mit basischen Gasen zeigen beide Materialien eine Zunahme ihres elektrischen Widerstandes. Für den Spezialisten überraschend hat sich jedoch gezeigt, dass sich die elektrischen Widerstände beider Materialien bei Kontakt mit Feuchtigkeit verschieden verändern.

[0046] In umfangreichen Versuchen wurde gefunden, dass sich der elektrische Widerstand bei dem Material mit dem ursprünglich geringeren spezifischen Widerstand bei einer Erhöhung der Feuchtigkeit vergrößert, hingegen verringert sich dieser beim Material mit dem ursprünglich höheren spezifischen Widerstand. Die vorliegende Erfindung nutzt diese überraschende Eigenschaft dazu aus, basische Gase zugleich mit der jeweiligen relativen Feuchte zu bestimmen.

[0047] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden die Sensormaterialien (140,141) mittels Auftropfen (Drop-Casting), Schleudern (Spin-Coating) oder einem Druckverfahren wie Tintenstrahl- oder Offset-Druck aufgebracht.

[0048] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfasst die Kombination der genannten Sensorelemente (101,102) mit einer elektronischen Schaltung, welche die Widerstände der einzelnen Sensorschichten (130,131) misst. Diese Widerstandsmessung (210, Fig. 4) ist weiters verbunden mit einem Konzentrationsanalysator (220).

[0049] Eine beispielhafte Berechnung der Ammoniakkonzentration und der relativen Feuchte durch den genannten Konzentrationsanalysator (220) soll durch die Fig. 9, 10, 11 und 12 veranschaulicht werden.

[0050] Der Sensor (100) besteht aus zwei Sensorelementen (101,102). Der Verlauf des elektrischen Widerstandes R_1 eines Sensorelementes (101) basierend auf dem Sensormaterial (140) Baytron PH 500 ist in Fig. 9 gezeigt, der Verlauf des elektrischen Widerstandes R_2 eines

weiteren Sensorelementes (102) basierend auf dem Sensormaterial (141) Baytron P VP Al 4083 ist in Fig. 10 gezeigt. In beiden Figuren ist der gemessene Verlauf des elektrischen Widerstands der Sensorelemente (101,102) als Funktion der Zeit dargestellt.

[0051] Die Messung startet an Luft (Phase 1) bei einer relativen Feuchte von RH=78%. Nach einem experimentell bedingten Umbau (Phase 2) wird der Sensor (100) von Argon umspült (Phase 3), was bei einem Sensorelement (101) zu einer Abnahme des elektrischen Widerstandes führt, bei dem weiteren Sensorelement (102) zu einer Zunahme.

[0052] Nun werden nach einer Einschwingphase der Sensor (100) einer umgebenden Gasatmosphäre ausgesetzt, welches 78 ppm (78 ppm = 0,0078 %) Ammoniak enthält (als Phase 4 gekennzeichnet), der Rest ist weiterhin Argon. Beide Sensorelemente (101,102) zeigen einen abrupten Anstieg ihres elektrischen Widerstandes. Nach ca. 5 Minuten wird der Sensor (100) wieder von reinem Argon umspült, worauf sich der elektrische Widerstand beider Sensorelemente (101,102) verringert.

[0053] Durch folgenden mathematischen Zusammenhang können nun die Ammoniakkonzentration (%BG) und die relative Feuchte (%RH) aus den gemessenen Widerständen R1 des ersten Sensorelements (101) und R2 des zweiten Sensorelementes (102) bestimmt werden:

$$\text{[0054]} \quad \%BG = a \cdot F1(R1) + b \cdot F2(R2) + c$$

$$\text{[0055]} \quad \%RH = d \cdot F2(R1) + e \cdot F4(R2) + f$$

[0056] Die Funktionen F1(x), F2(x), F3(x) und F4(x) sind Eichfunktionen und werden benötigt um Nichtlinearitäten abzugleichen. Für kleine Messbereiche können diese als linear angenommen werden. Für große Bereiche müssen die Eichfunktionen, wie auch die Konstanten a,b,c,d,e,f, aus einer einmaligen Referenzmessung bestimmt werden.

[0057] Das Ergebnis dieser Methode ist in Fig. 11 und 12 gezeigt. In Fig. 11 wird der Wert von %BG (hier proportional zur Ammoniakkonzentration) aufgetragen, wobei hier keine Querempfindlichkeit zur veränderlichen relativen Feuchte zu sehen ist.

[0058] In Fig. 12 wird der Wert %RH aufgetragen. Hier ist nun kein Einfluss einer veränderlichen Ammoniakkonzentration zu erkennen.

[0059] Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist die lineare Unabhängigkeit der Vektoren (a,b) und (d,e). Das heißt mit anderen Worten, dass der kleinere Winkel zwischen den Vektoren nicht 0° betragen darf, wobei der kleinere Winkel zwischen den Vektoren definiert ist durch:

$$\text{Winkel} = \arccos \left(\frac{|a \cdot d + b \cdot e|}{\sqrt{a^2 + b^2} \cdot \sqrt{d^2 + e^2}} \right)$$

[0060] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform ist gekennzeichnet dadurch, dass der Winkel zwischen den Vektoren (a,b) und (d,e) mehr als 10° beträgt. Dies erleichtert in der Praxis die Auswertung, da es die Unterscheidung zwischen dem basischen Gas und der relative Feuchtigkeit verbessert.

[0061] Dies wird durch folgende zwei Punkte erreicht:

[0062] 1. Die erfindungsgemäße Wahl der zwei Sensorschichten (130,131) erfolgt dergestalt, dass die gewählten Sensormaterialien (140,141) eine gegenläufige Änderung des Widerstandes bei veränderlicher Feuchte, hingegen eine gleichsinnige Änderung des Widerstandes bei Vorhandensein eines basischen Gases zeigen. Im oben beschriebenen Fall heißt das, dass z.B. a und d verschiedenes Vorzeichen besitzen, während b und e das gleiche Vorzeichen besitzen.

[0063] 2. Die Anpassung des Winkels geschieht durch spezielle Wahl des Abstandes der elektrischen Kontakte 1 (120) und/oder durch Wahl verschiedener Querschnitte A in den Sensormaterialien (140,141). Dies verändert laut der bekannten Formel den ge-

messen den elektrischen Widerstand R mit:

$$R = \rho \cdot \frac{A}{l}$$

(mit dem spezifischen Widerstand ρ des Materials)

In einer beispielsweise Ausführungsform wird ein genügend großer Winkel dann erreicht, wenn die elektrischen Widerstände R_1 und R_2 der beiden Sensorschichten (130, 131) etwa in der gleichen Größenordnung liegen. Dieser Punkt kann besonders gut bei tintenstrahlgedrucktem Sensormaterial erreicht werden. Dazu muss nur für beide Materialien eine entsprechende Anzahl von Linien gedruckt werden. Die Geometrie einer solchen weiteren beispielhaften Ausführungsform ist in Fig. 3 dargestellt.

[0064] Daraus ergibt sich eine weitere beispielhafte Ausführungsform, gekennzeichnet dadurch, dass die Sensormaterialien (140, 141) durch Tintenstrahlgedruck aufgebracht werden, wobei sich die Anzahl der gedruckten Linien bei beiden Sensorelementen (101, 102) unterscheidet (siehe Fig. 3).

[0065] Der beschriebene Konzentrationsanalysator (220 in Fig. 5) gibt nun in weitere Folge die ermittelten Werte von %BG und %RH an ein Ausgabemodul weiter. Dieses Ausgabemodul ist in einem weiteren Ausführungsbeispiel ein RF Sendemodul, sodass die Auslesung der Werte von %BG und %RH kontaktlos vor sich gehen kann. Dies erlaubt es, den gesamten Sensor (100) in eine Verpackung zu integrieren, sodass er von außen optisch kaum wahrnehmbar ist.

[0066] Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sensors besteht aus einem Sensor (100) mit nur einem Sensorelement (101). Dieser Sensor (100) besteht aus einer Sensorschicht (130), welche aus zwei Sensormaterialien (140, 141) besteht, wobei die gewählten Materialien eine gegenläufige Änderung des Widerstandes bei veränderlicher Feuchte, hingegen eine gleichsinnige Änderung des Widerstandes bei Vorhandensein eines basischen Gases zeigen. Die zwei Sensormaterialien werden beispielsweise durch Tintenstrahl- oder Offsetdruck aufgetragen. Das Mischungsverhältnis muss einmalig bestimmt werden um die gewünschte Wasserkompensation zu erreichen.

[0067] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Sensors liegt darin, dass der Sensor innerhalb einer Verpackung aufgebracht werden kann, sodass die vom Konsumenten bereits gewohnte Optik einer Verpackung nicht verändert werden muss. Weiters ist der erhaltene Sensor aufgrund der guten Druckbarkeit der verwendeten Materialien günstig und zugleich präzise herstellbar. Die einfache Einstellung des Gesamtwiderstandes durch Variation der Anzahl der gedruckten Linien ist ein weiterer bedeutender Vorteil der vorliegenden Erfindung.

[0068] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Sensors liegen

- [0069]** • in dem großen Messbereich des basischen Gases (0.1 ppm bis 100% Konzentration) bei zugleich veränderlicher Feuchtigkeit (im Bereich 0 % bis 100 % relative Feuchtigkeit),
- [0070]** • in der damit möglichen Anwendung zur Überwachung der Güte von Futtermitteln, Lebensmitteln, oder Hygieneprodukten, Körperflüssigkeiten, von Gewebe oder einem anderen biologischen Material, oder Medikamenten,
- [0071]** • im Mehrwert für den Handel, der Produkte länger (nämlich solange die Produkte nicht verdorben sind) verkaufen kann,
- [0072]** • im Mehrwert für den Konsumenten, welcher ein mit Sicherheit ein nicht verdorbenes Produkt kauft.
- [0073]** • in der möglichen Verbindung von Verpackung und Sensor, sodass die vom Konsumenten bereits gewohnte Optik einer Verpackung nicht verändert werden muss,
- [0074]** • in der kostengünstigen und präzisen Herstellung auch durch Verfahren wie Tintenstrahl- und Offset-Druck auch auf flexiblen Substraten,

[0075] • die einfache Einstellung der Einzelwiderstände und des Gesamtwiderstandes durch Variation der Anzahl der gedruckten Linien,

BEISPIEL 1:

HERSTELLUNG EINES AMMONIAKSENSORS AUF EINEM SILIZIUMWAFER

[0076] Als Substrat (110) werden 2 Stück Siliziumwafer verwendet (Größe 1 cm mal 1 cm). Deren Oberfläche wird durch Plasmaätzen (30 Sekunden Sauerstoffplasma) und Reinigung in destilliertem Wasser im Ultraschallbad hydrophiliert. Danach wird auf dem ersten Substrat eine Sensorschicht (130) PEDOT/PSS Baytron PH 500 durch Schleudern (Spin-Coaten) aufgebracht (erstes Sensormaterial 140). Auf das zweite Substrat wird eine Sensorschicht (131) PEDOT/PSS Baytron P VP Al 4083 aufgebracht (zweites Sensormaterial 141). Danach werden Goldelektroden im Vakuum aufgedampft (Elektrodenabstand 25 µm, Dicke der Goldschicht 30 nm), welche als elektrische Kontakte (120) dienen.

BEISPIEL 2:

HERSTELLUNG EINES AMMONIAKSENSORS AUF EINER POLYETHYLEN (PE) FOLIE

[0077] Als Substrat (110) werden zwei PE Folien verwendet (Größe 1 cm mal 1 cm). Weitere Herstellung wie in Beispiel 1.

BEISPIEL 3:

HERSTELLUNG EINES AMMONIAKSENSORS AUF EINER LEITERPLATTE

[0078] Als Substrat (110) wird eine mit Kupfer beschichtete Leiterplatte gewählt. Durch Auftragen eines Fotolacks, dessen Belichtung und Entwicklung und anschließendem Ätzen in Eisen(III)-chlorid Lösung werden voneinander isolierte Kupferkontakte erhalten, welche als elektrische Kontakte (120) dienen. Durch einfaches Auftropfen aus einer Pipette werden die Sensormaterialien (140, 141) von Beispiel 1 aufgebracht.

BEISPIEL 4:

HERSTELLUNG EINES AMMONIAKSENSORS DURCH TINTENSTRAHLDRUCK AUF EINER PE FOLIE

[0079] Als Substrat (110) wird eine PE Folie verwendet (Größe 5 cm mal 5 cm). Deren Oberfläche wird durch Plasmaätzen (30 Sekunden Sauerstoffplasma) und Reinigung in destilliertem Wasser im Ultraschallbad hydrophil. Danach werden in einem Multinozzle Ink-Jet Drucker Interdigitalstrukturen aufgedruckt (Material ist eine Silbertinte), welche als elektrische Kontakte (120) dienen. Über die Kontakte der Interdigitalstruktur werden mittels Singlenozzle Ink-Jet Drucker eine variable Anzahl von Linien der Sensormaterialien PEDOT/PSS Baytron PH 500 (140) und P VP Al 4083 (141) aufgebracht. Beide Materialien wurden vor dem Drucken im Verhältnis 2:1 mit Wasser verdünnt. Dabei werden 16 Sensoren (100) auf dem Substrat (110) untergebracht, jeweils 8 mit jedem Sensormaterial (140,141).

BEISPIEL 5:

HERSTELLEN EINES SENSORS GEEIGNET ZUM AUSLESEN MITTELS RF TECHNOLOGIE

[0080] Der von Beispiel 4 erhaltene Sensor (100) wird an eine kommerzielle Schaltung zur kontaktlosen Signalübertragung angeschlossen.

BEGRIFFSDEFINITIONEN

| | |
|------------------|--|
| PANI | Polyanilin |
| PEDOT | Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) |
| PSS | Poly(styren sulfonat) |
| RF | Radio Frequency (auch Hochfrequenz) |
| HCl | Wasserstoffchlorid (auch Salzsäure) |
| RH (oder % RH) | relative Luftfeuchtigkeit (Angabe in Prozent) |
| BG (oder % BG) | Konzentration des basischen Gases (Angabe in Prozent) |
| H ₂ | Wasserstoff |
| CO | Kohlenmonoxid |
| NO | Stickstoffmonoxid |
| O ₂ | Sauerstoff |
| H ₂ O | Wasser |
| ppm | parts per million (1 ppm = 1:1.000.000 = 10 ⁻⁶ = 0.000001 = 0.0001 %) |
| PH 500 | PEDOT/PSS erhältlich unter dem Namen Baytron PH 500 |
| 4083 | PEDOT/PSS erhältlich unter dem Namen Baytron P VP AI 4083 |

FIGURENLEGENDE

| | |
|---------|--------------------------------------|
| 100 | Sensor |
| 101,102 | Sensorelemente |
| 110 | Substrat |
| 120 | elektrische Kontakte |
| 130,131 | Sensorschichten |
| 140,141 | Sensormaterialien |
| 150 | Gasatmosphäre |
| 210 | differenzieller Widerstandsmessblock |
| 220 | Konzentrationsanalysator |
| 230 | Ausgabemodul |

Patentansprüche

1. Sensor (100) zur quantifizierbaren Messung von basischen Gasen, aufweisend:
 - a. ein Substrat (110)
 - b. elektrische Kontakte (120)
 - c. mindestens zwei Sensorschichten (130,131), welche aus je einem Sensormaterial (140,141) bestehen,
dadurch gekennzeichnet, dass die Sensormaterialien (140, 141) aus Polymeren bestehen, deren jeweiliger elektrischer Widerstand sich unterschiedlich ändert, wenn sie einer Änderung der Konzentration eines basischen Gases und/oder der relativen Feuchte ausgesetzt sind.
2. Sensor (100) zur quantifizierbaren Messung von basischen Gasen, aufweisend:
 - a. ein Substrat (110)
 - b. elektrische Kontakte (120)
 - c. mindestens eine Sensorschicht, welche aus einer Mischung von mindesten zwei Sensormaterialien (140,141) besteht,
dadurch gekennzeichnet, dass die Sensormaterialien (140, 141) aus Polymeren bestehen, deren jeweiliger elektrischer Widerstand sich unterschiedlich ändert, wenn sie einer Änderung der Konzentration eines basischen Gases und/oder der relativen Feuchte ausgesetzt sind.
3. Sensor nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens zwei der Sensormaterialien aus verschiedenen Chargen PEDOT/PSS oder PANI/PSS bestehen.
4. Sensor nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sensormaterialien (140, 141) nebeneinander auf verschiedenen Bereichen des Substrats (110) angeordnet sind und zusammen mit je zwei der Kontakte (120) Sensorelemente (101,102) mit unterschiedlicher Empfindlichkeitscharakteristik bilden.
5. Sensor nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sensormaterialien einen spezifischen Widerstand bei 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und 25°C Temperatur aufweisen, der
 - a. bei zumindest einem Sensormaterial weniger als 1 Ω cm und
 - b. bei zumindest einem weiteren Sensormaterial mehr als 10 Ω cm beträgt.
6. Sensor nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sensorschichten eine Dicke zwischen 1 nm und 500 nm aufweisen.
7. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (110) starr ist.
8. Sensor nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Material des Substrats ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Siliziumwafer, Glas, Plastikfolie, festem Polyethylen.
9. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat (110) flexibel ist.
10. Sensor nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Material des Substrats ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Papier, Karton, Folie, flexiblen Polyethylen, semipermeablen Membranen.
11. Sensor nach einem der vorangehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** Antennen und/oder Spulen, die mit den elektrischen Kontakten verbunden sind.
12. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet dass** die elektrischen Kontakte als Interdigitalstrukturen ausgeformt sind.

13. Verpackung für ein Produkt, insbesondere für Lebensmittel, Medikamente, Hygieneartikel oder Futtermittel, enthaltend einen Sensor nach einem der vorangehenden Ansprüche.
14. Verpackung nach Anspruch 13, bei welcher zumindest das Substrat des Sensors Teil der Verpackung ist.
15. Verfahren zur Herstellung eines Sensors bzw. einer Verpackung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet** dass die elektrischen Kontakte des Sensors und/oder die Sensormaterialien des Sensors durch Tintenstrahl-, Offsetdruck oder andere Druckverfahren aufgebracht werden.
16. Verfahren zur Herstellung eines Sensors bzw. einer Verpackung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet** dass mehrere Sensorelemente erzeugt werden, deren Sensormaterialien in Form von für verschiedene Sensorelemente verschiedene Anzahl von gedruckten Linien aufgebracht werden.
17. Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von basischen Gasen und der relativen Feuchte mit einem Sensor bzw. einer Verpackung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, mit den Schritten:
 - a. Widerstandsmessung der Sensorschichten des Sensors,
 - b. Bestimmung der Konzentration des basischen Gases und der relativen Feuchte aus der Widerstandsmessung.
18. Verfahren nach Anspruch 17, weiters aufweisend den Schritt
 - c. Auslesen der Konzentrationswerte mit einem Auslesegerät, welches zu Übermitteln dieser Werte RF Technologie benützt.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sensor bzw. die Verpackung mit einem Messobjekt in Kontakt gebracht wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sensor bzw. die Verpackung nur durch eine semi-permeable Gasmembrane von einem Messobjekt getrennt ist.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass die semipermeable Gasmembrane zugleich als Substrat des Sensors dient.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrischen Widerstände zweier Sensorschichten R1 und R2 durch folgenden Zusammenhang zur Berechnung der Konzentration des basischen Gases (%BG) und zur relativen Feuchte (%RH) herangezogen werden:
$$\%BG = G1(R1, R2)$$
$$\%RH = G2(R1, R2)$$
unter Verwendung von durch eine Referenzmessung bestimmten Eichfunktionen G1(x) und G2(x).
23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrischen Widerstände zweier Sensorschichten R1 und R2 durch folgenden Zusammenhang zur Berechnung der Konzentration des basischen Gases (%BG) und zur relativen Feuchte (%RH) herangezogen werden:
$$\%BG = a \cdot F1(R1) + b \cdot F2(R2) + c$$
$$\%RH = d \cdot F3(R1) + e \cdot F4(R2) + f$$
unter Verwendung von durch eine Referenzmessung bestimmten Konstanten a,b,c,d,e,f und Eichfunktionen F1(R1), F2(R2), F3(R1) und F4(R2).
24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Funktionen F1(R1)=F3(R1) und F2(R2)=F4(R2).

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Funktionen $F1(R1)$, $F2(R2)$, $F3(R1)$ und $F4(R2)$ jeweils linear sind.
26. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Funktionen $F1(R1)=F3(R1)=R1$ und $F2(R2)=F4(R2)=R2$ jeweils konstant sind.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, **dadurch gekennzeichnet**, dass der kleinere Winkel zwischen den Vektoren (a,b) und (d,e) , definiert durch:

$$Winkel = \arccos\left(\frac{|a \cdot d + b \cdot e|}{\sqrt{a^2 + b^2} \cdot \sqrt{d^2 + e^2}}\right)$$

größer als 10° ist.

28. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 19 bis 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Messobjekt ein Futtermittel, ein Lebensmittel- oder Hygieneprodukt, eine Körperflüssigkeit, ein Gewebe oder ein anderes biologisches Material, oder ein Medikament ist.
29. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 17 bis 28 zur Überwachung des Zustands eines verderblichen Produktes.

Hierzu 7 Blatt Zeichnungen

Figuren

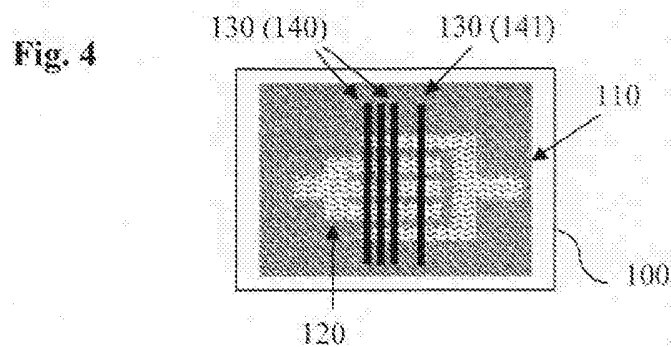
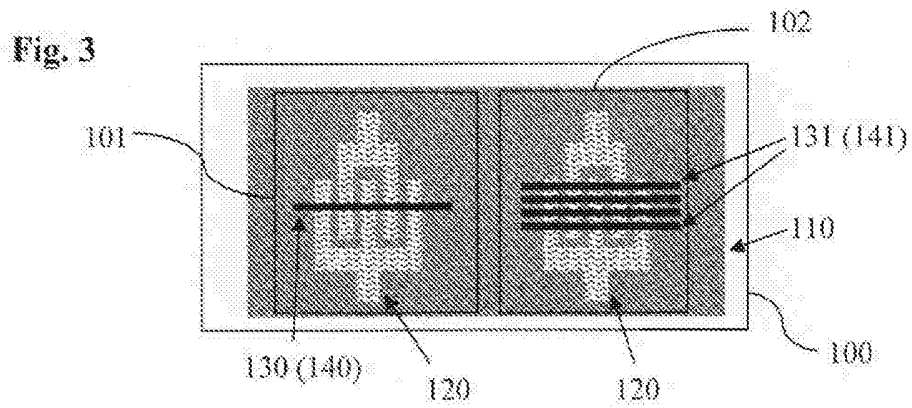
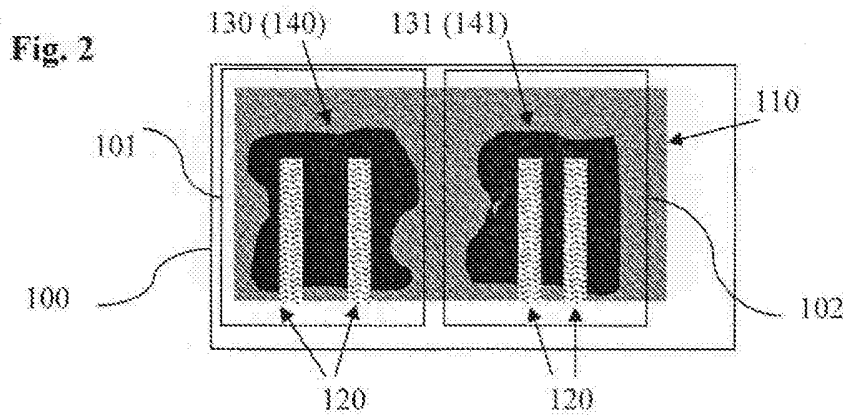
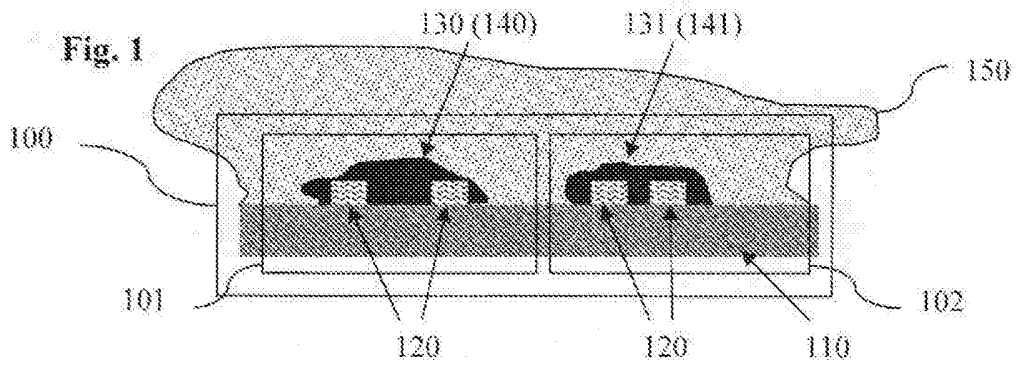


Fig. 5

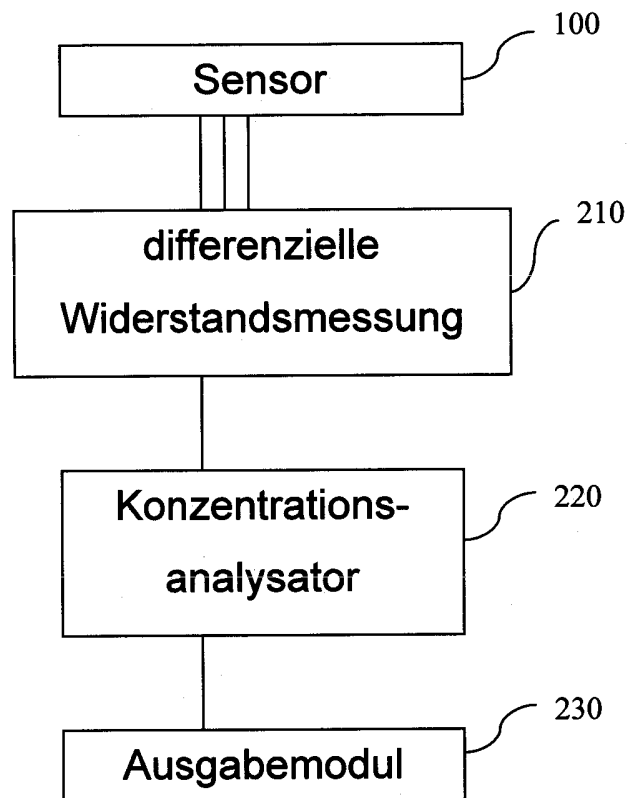


Fig. 6

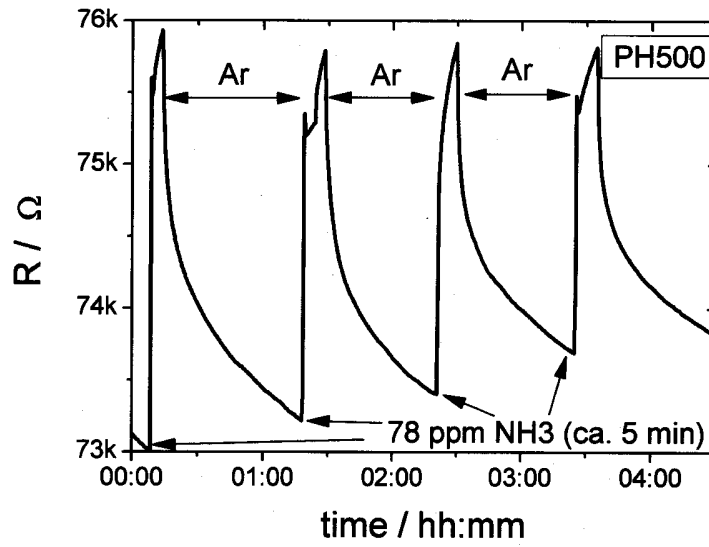


Fig. 7

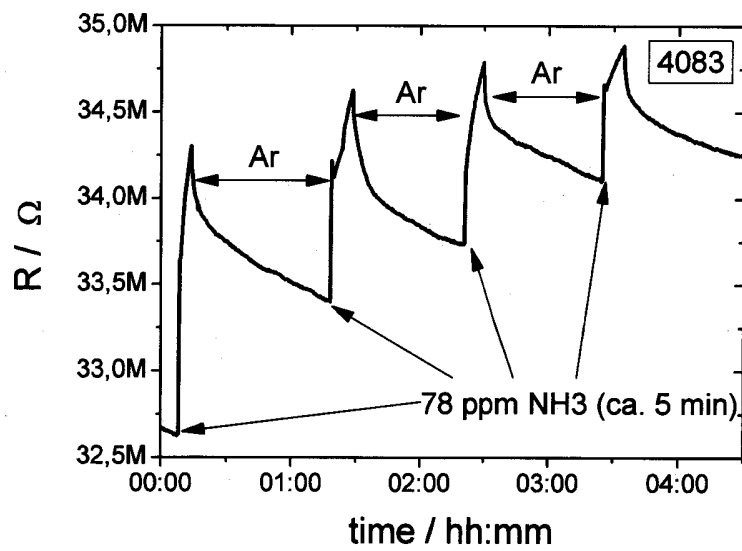


Fig. 8

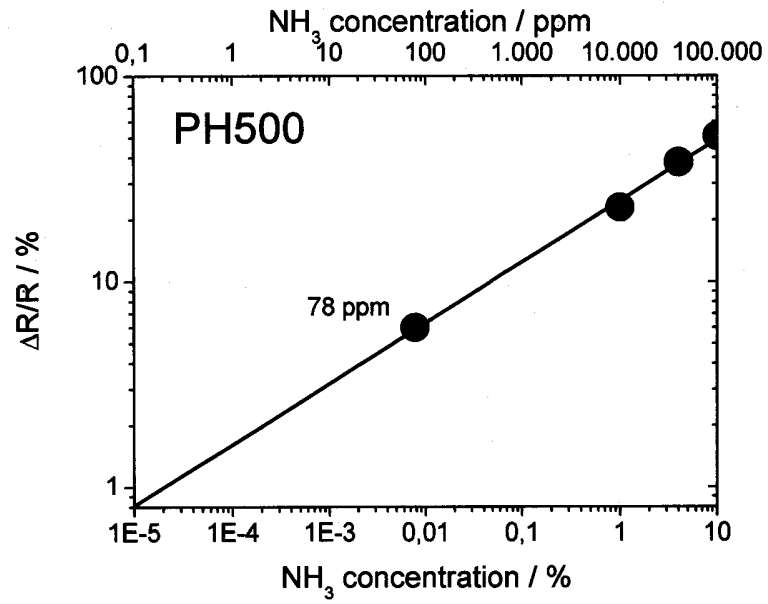


Fig. 9

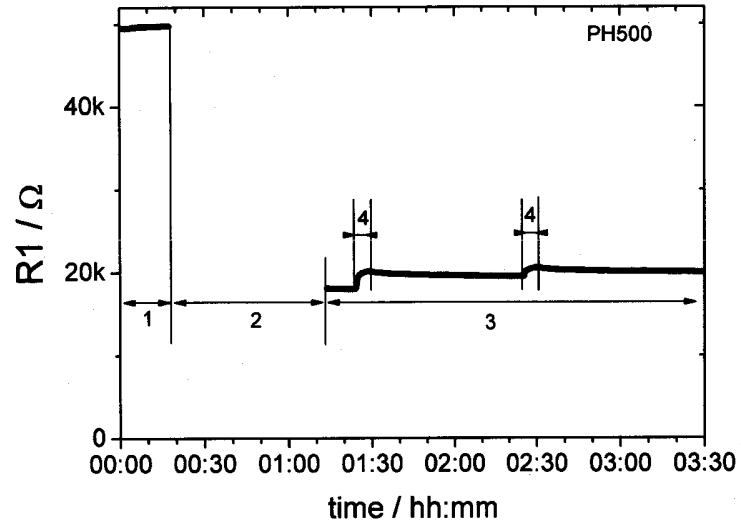


Fig. 10

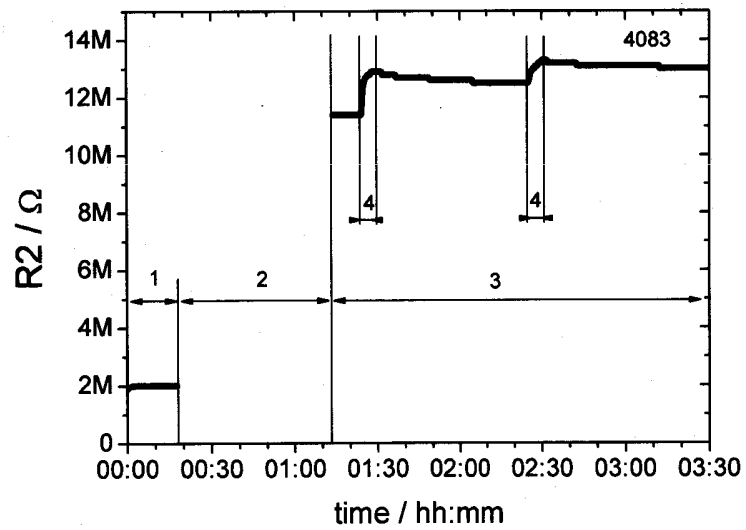


Fig. 11

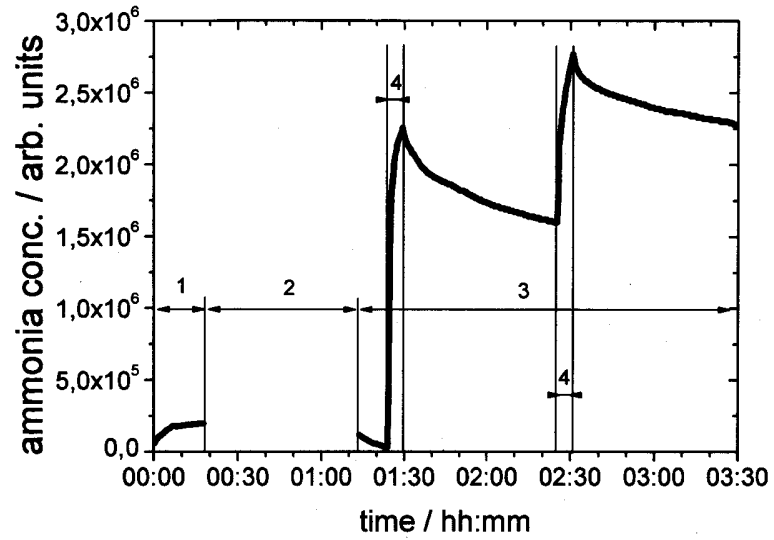


Fig. 12

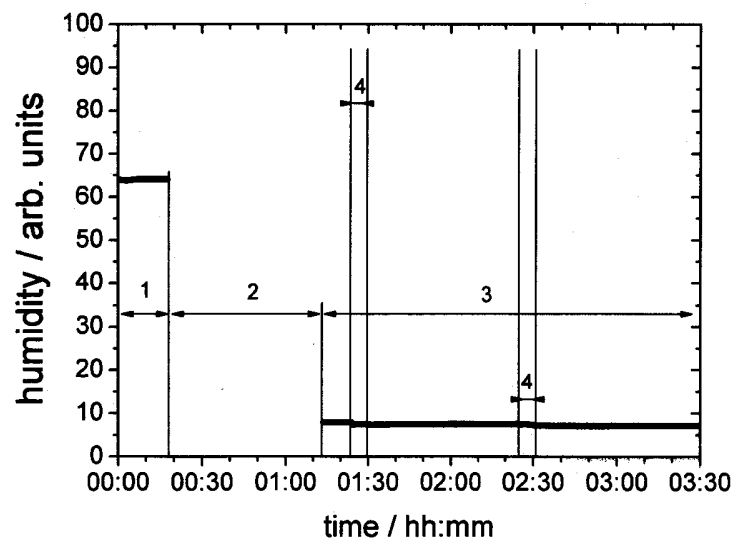


Fig. 13

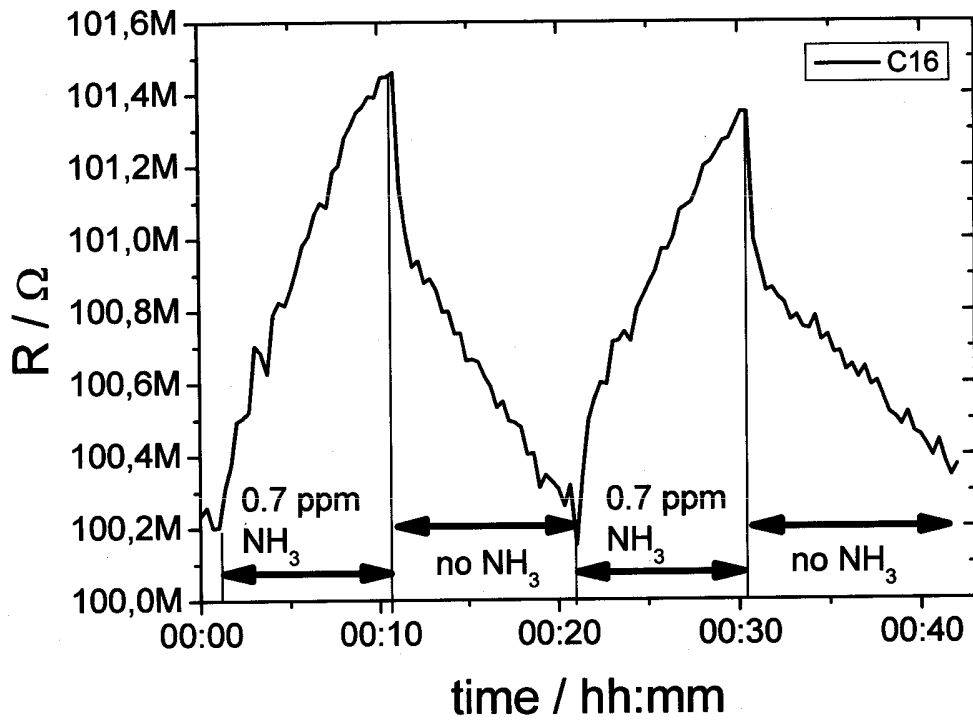


Fig. 14

