

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 695 280 A5**

(51) Int. Cl.: **G01N 21/77** (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 01061/01

(22) Anmeldedatum: 13.06.2001

(30) Priorität: 24.06.2000 DE 100 30 914.3
02.06.2001 DE 101 27 059.3

(24) Patent erteilt: 28.02.2006

(45) Patentschrift veröffentlicht: 28.02.2006

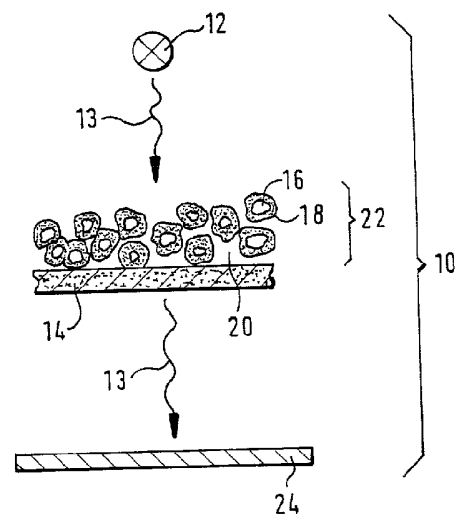
(73) Inhaber:
Robert Bosch GmbH, Postfach 30 02 20
D-70442 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:
Thomas Brinz, 73266 Bissingen unter der Teck (DE)
Heidrun Potthast, 70839 Gerlingen (DE)

(74) Vertreter:
Scintilla AG Direktion, Postfach 632
4501 Solothurn (CH)

(54) **Optischer Sensor mit partikelhaltiger sensibler Schicht.**

(57) Es wird ein optischer Gassensor zur Bestimmung eines Gases in einem Gasgemisch, insbesondere zur Bestimmung eines Gasbestandteils der Luft, beschrieben, der eine Strahlungsquelle (12) und eine auf einem Substrat (14) angeordnete sensitive Schicht (22) aufweist. Die sensitive Schicht (22) des Sensors ist porös und enthält Partikel (16), die für eine von der Strahlungsquelle (12) ausgehende Strahlung (13) optisch transparent sind und den optischen Weg der Strahlung (13) verlängern.



Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen optischen Sensor nach der Gattung des Anspruchs 1 und auf dessen Verwendung.

[0002] Optische Sensoren zur Bestimmung der Konzentration eines Gases, beispielsweise des Kohlendioxidgehaltes der Luft, werden unter anderem in Brandmeldern eingesetzt. Ihre Funktion beruht darauf, dass eine auf Kohlendioxid sensitive Schicht des Sensors bei Kontakt mit dem zu bestimmenden Gas ihre Farbe reversibel ändert. Diese Farbänderung wird durch einen Detektor erfasst und bei Überschreitung einer festgelegten Mindestkonzentration wird ein Alarm ausgelöst.

[0003] Derartige Sensoren unterliegen der Anforderung, dass sie auch sehr geringe Gaskonzentrationen noch hinreichend genau detektieren können. Je grösser die Schichtdicke der sensitiven Schicht eines Sensors ist, desto höher ist die Lichtabsorption der sensitiven Schicht und desto genauer sind die Messergebnisse des Sensors. Dies würde eine möglichst grosse Schichtdicke der sensitiven Schicht nahelegen. Allerdings können die zu bestimmenden Gase in eine sensitive Schicht nur oberflächlich in genügendem Umfang eindiffundieren, so dass die Messgenauigkeit des Sensors durch eine grosse Schichtdicke allein kaum positiv beeinflusst wird.

[0004] Um jedoch trotzdem einen verlängerten Strahlengang innerhalb der sensitiven Schicht eines Sensors zu erzielen, wird in der US-PS 4 557 900 ein optischer Sensor mit einer sensitiven Schicht beschrieben, die hydrophobe Partikel enthält. Diese führen durch Lichtbrechung und -streuung zu einem längeren Strahlengang innerhalb der sensitiven Schicht. Die Partikel sind in eine massive Polymermatrix eingebettet, die das Eindiffundieren der Gase allerdings nach wie vor behindert.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen optischen Sensor zur Bestimmung eines Gases in einem Gasgemisch, insbesondere zur präzisen Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes der Luft, bereitzustellen, der die genannten Nachteile des Standes der Technik überwindet.

Vorteile der Erfindung

[0006] Der erfindungsgemässe optische Sensor gemäss Anspruch 1 hat den Vorteil, dass er die Messung kleinster Gaskonzentrationen mit hoher Genauigkeit ermöglicht. Dies wird erreicht, indem die sensitive Schicht des Sensors lichtdurchlässige Partikel enthält, die durch Lichtbrechung und -streuung zu einer Verlängerung des Strahlengangs innerhalb der Schicht führen. Darüber hinaus ist die sensitive Schicht porös ausgeführt, so dass eine ausreichende Diffusion des zu bestimmenden Gases in die Schicht gewährleistet ist, selbst wenn die Schichtdicke der sensitiven Schicht merklich erhöht wird.

[0007] Mit den in den abhängigen Patentansprüchen aufgeführten Massnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemässen optischen Sensors möglich.

[0008] So ist insbesondere eine offenporige Ausführung der sensitiven Schicht von Vorteil, weil so der Zutritt der Gase weiter verbessert wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn als Basismaterial für die sensitive Schicht Polydimethylsiloxan verwendet wird, da dies sehr gute Diffusionseigenschaften vor allem für Kohlendioxid zeigt.

Zeichnung

[0009] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die Figur zeigt schematisch ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemässen optischen Sensors.

Ausführungsbeispiel

[0010] Der in der einzigen Figur dargestellte optische Sensor 10 beinhaltet eine Strahlungsquelle 12, die beispielsweise eine Leuchtdiode ist, und einen Detektor 24, der beispielsweise als Fotodiode ausgestaltet ist. Zwischen Strahlungsquelle 12 und Detektor 24 ist ein lichtdurchlässiges Substrat 14 aus Glas angeordnet. Als Material für das lichtdurchlässige Substrat 14 können auch andere optisch transparente Substanzen wie beispielsweise Polymethacrylate verwendet werden.

[0011] Auf dem Substrat 14 befindet sich eine sensitive Schicht 22, die beim Überschreiten einer Mindestkonzentration des zu bestimmenden Gases reversibel ihre Farbe verändert. Die sensitive Schicht 22 umfasst Partikel 16, die für eine von der Strahlungsquelle 12 ausgesandte Strahlung 13 optisch transparent sind und beispielsweise als Glaskügelchen oder als Partikel aus Quarz, Saphir, einer Keramik wie Zirkondioxid oder einem Polymeren wie beispielsweise PMMA, PA, PP oder PS ausgeführt sind. Diese führen zu einer Brechung bzw. Streuung der einfallenden Strahlung 13, insbesondere wenn die Partikel 16 als Hohlkugeln ausgeführt sind. Die Partikel 16 haben einen Durchmesser von 3 bis 20 µm und weisen auf ihrer Oberfläche ein auf das zu bestimmende Gas sensitives Material 18 auf. Dieses Material enthält eine Polymermatrix, in der sich die für die Sensitivität des Sensors verantwortlichen Verbindungen, wie ein pH-Indikator und eine Base, befinden. In einer bevorzugten Ausführung der sensitiven Schicht 22 besteht diese Matrix aus Polydimethylsiloxan; es eignen sich aber auch andere Silicone oder Polymere wie PVC oder Ethylcellulose.

[0012] Bei Verwendung von Polydimethylsiloxan als Matrix zeigt die sensitive Schicht 22 ein sehr gutes Ansprechverhalten auf Kohlendioxid, da die Diffusionsgeschwindigkeit von CO₂ aufgrund der guten Gasdurchlässigkeit des Poly-

mers sehr hoch ist. Der sonst übliche Zusatz von Weichmachern entfällt.

[0013] Die Schichtdicke des auf der Oberfläche der Partikel 16 aufgetragenen sensitiven Materials 18 sollte 20 µm nicht übersteigen, da sonst eine ausreichende Diffusion der zu bestimmenden Gase in die aus dem sensitiven Material 18 bestehende Beschichtung der Partikel 16 nicht mehr gewährleistet ist.

[0014] Die sensitive Schicht 22 ist porös ausgeführt, um den Zutritt des Gasgemischs in möglichst alle Bereiche der Schicht zu gewährleisten. Besonders bevorzugt ist eine offenporige Ausführung der sensitiven Schicht 22, d.h., die in den Poren eingeschlossenen Gasräume stehen so miteinander in Kontakt, dass ein nahezu ungehinderter Zutritt der Gasatmosphäre zur sensitiven Schicht 22 gewährleistet ist. Dies wird erreicht, wenn der Anteil des sensitiven Materials 18 an der sensitiven Schicht 22 25 Vol.-% nicht übersteigt.

[0015] Die Funktion der sensitiven Schicht 22 beruht darauf, dass diese einen pH-Indikator und eine Base beinhaltet. Die Base bewirkt ein basisches Milieu in der sensitiven Schicht 22 und überführt den pH-Indikator in seine deprotonierte Form. Sobald ein saures Gas wie beispielsweise Kohlendioxid in Kontakt mit der sensitiven Schicht 22 kommt, reagiert es mit in der Schicht enthaltenem Wasser und bildet Hydrogencarbonate HCO_3^- sowie Hydroniumionen H_3O^+ . Diese Reaktion verändert den pH-Wert der Schicht und führt zu einer Reprotonierung des pH-Indikators, wobei die sensitive Schicht 22 ihre Farbe verändert. Der Farbumschlag wird über eine Absorptions- oder Transmissionsmessung bei Wahl entsprechender Wellenlängenbereiche der Strahlung 13 detektiert.

[0016] Gemäss einer zweiten, nicht dargestellten Ausführungsform des Sensors wird die sensitive Schicht 22 nicht auf dem Substrat 14, sondern direkt auf einem Detektor aufgebracht. Dies vereinfacht den Aufbau des optischen Sensors.

[0017] Die Erfindung ist nicht auf das beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt, sondern es sind je nach Verwendungszweck neben dem in Fig. 1 dargestellten und beschriebenen optischen Sensor weitere Ausführungsformen denkbar. So ist eine Bestimmung verschiedenster saurer oder auch basisch reagierender Gase denkbar wie beispielsweise CO_2 , NO_x , SO_2 , SO_3 , NH_3 oder Halogenwasserstoffverbindungen. Darüber hinaus ist bei einer entsprechenden Ausgestaltung der sensitiven Schicht 22 auch eine Bestimmung von CO oder HCN möglich.

Patentansprüche

1. Optischer Gassensor zur Bestimmung eines Gases in einem Gasgemisch, insbesondere zur Bestimmung eines Gasbestandteils der Luft, mit einer Strahlungsquelle und mit einer auf einem Substrat angeordneten sensitiven Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die sensitive Schicht (22) porös ist und Partikel (16) enthält, die optisch transparent für eine von der Strahlungsquelle (12) ausgehende Strahlung (13) sind und den optischen Weg der Strahlung (13) verlängern.
2. Optischer Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (16) Glas, Quarz oder PMMA beinhalten.
3. Optischer Gassensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (16) einen Durchmesser von 3 bis 20 µm haben.
4. Optischer Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (16) hohl sind.
5. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel (16) auf ihrer Oberfläche zumindest teilweise mit einem auf das zu detektierende Gas sensitiven Material (18) überzogen sind.
6. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die sensitive Schicht (22) bzw. das sensitive Material (18) Tetraoctylammoniumhydroxid enthält.
7. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das sensitive Material (18) Polydimethylsiloxan enthält.
8. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das sensitive Material (18) weichmacherefrei ist.
9. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die sensitive Schicht (22) zwischen den Partikeln (16) Zwischenräume (20) aufweist, die zu 25 Vol.-% oder weniger das sensitive Material (18) enthalten.
10. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die sensitive Schicht (22) eine Schichtdicke von 20 bis 100 µm aufweist.
11. Optischer Gassensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (14), auf dem sich die sensitive Schicht (22) befindet, ein Detektor ist.
12. Verwendung eines Sensors nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als sensitives Element zur Bestimmung von CO_2 , NO_x , SO_2 , SO_3 , NH_3 , CO, HCN und/oder Halogenwasserstoffverbindungen.

