



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 039 465 A1** 2010.03.04

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 039 465.3**

(22) Anmeldetag: **25.08.2008**

(43) Offenlegungstag: **04.03.2010**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G01N 27/403** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Endress + Hauser Conducta Gesellschaft für  
Mess- und Regeltechnik mbH + Co. KG, 70839  
Gerlingen, DE**

(74) Vertreter:

**Andres, A., Pat.-Anw., 79576 Weil am Rhein**

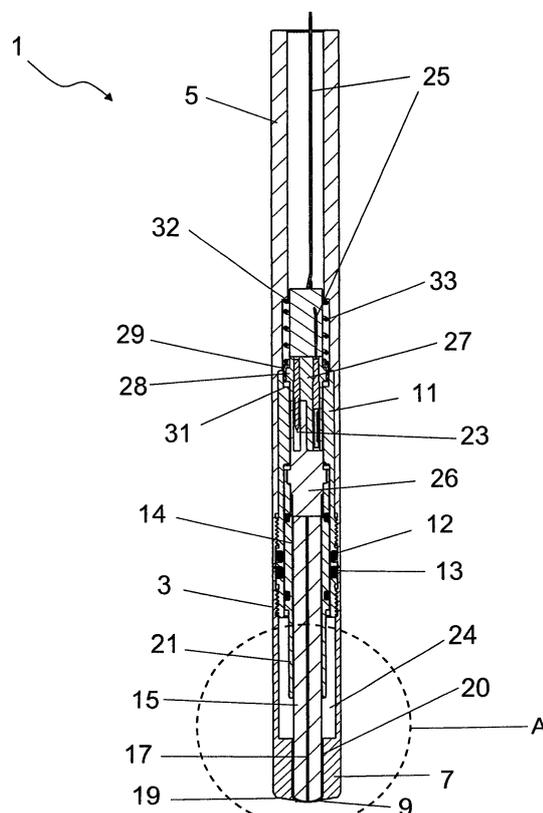
(72) Erfinder:

**Fanselow, Christian, 09326 Geringswalde, DE;  
Trapp, Thilo, Dr., 04736 Waldheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektrochemischer Sensor**

(57) Zusammenfassung: Ein elektrochemischer Sensor zur Bestimmung der Konzentration eines Analyten, insbesondere eines Gases, in einem gasförmigen oder flüssigen Messmedium weist eine gegenüber dem Messmedium durch eine Membran abgetrennte Elektrolytkammer auf, in die mindestens eine Messelektrode hineinragt, wobei eine Stirnfläche der Messelektrode und die Membran einen elektrolytgefüllten Messraum innerhalb der Elektrolytkammer begrenzen. Der Sensor umfasst weiterhin elastische Mittel, welche derart mit der Messelektrode und/oder der Membran in Wirkverbindung stehen, dass ein Anpressdruck zwischen der Membran und mindestens einer Teilfläche der Stirnfläche der Messelektrode resultiert.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Sensor zur Bestimmung der Konzentration eines Analyten, insbesondere eines Gases, in einem gasförmigen oder flüssigen Messmedium mit einer gegenüber dem Messmedium durch eine Membran abgetrennten Elektrolytkammer, in die mindestens eine Messelektrode mit einer Stirnfläche hineinragt.

**[0002]** Derartige Sensoren sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise zur Messung der Konzentration von Gasen wie  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  oder  $SO_2$ . Aus US 2,913,386 ist ein solcher Sauerstoffsensor bekannt, der auch als Sauerstoffsensorelektrode nach Clark oder als Clark-Sensor bezeichnet wird. Dieser Sauerstoffsensor weist eine membranbedeckte Elektrolytkammer auf, die als Elektrolyten beispielsweise eine wässrige Kaliumchloridlösung (KCl-Lösung) oder eine andere halogenidhaltige Salzlösung enthält. Bei einem nach dem zwei-Elektroden-Prinzip arbeitenden Clark-Sensor tauchen eine Kathode und eine Anode in den Elektrolyten der Messkammer. Die Kathode ist in einen stabförmigen Elektrodenkörper integriert, der die Kathode mit Ausnahme ihrer Stirnfläche gegenüber dem sie umgebenden Elektrolyten isoliert. Die aus dem Elektrodenkörper und der als Arbeitselektrode, im Clark-Sensor beispielsweise als Kathode, geschalteten Elektrode gebildete Einheit wird im Folgenden als „Messelektrode“ bezeichnet.

**[0003]** Zur Bestimmung der Analytkonzentration wird das membranbedeckte Ende des Sensors in das Messmedium eingetaucht. Der im Messmedium befindliche Analyt diffundiert durch die Membran zur Messelektrode und wird dort reduziert, falls die Messelektrode als Kathode geschaltet ist, bzw. oxidiert, falls die Messelektrode als Anode geschaltet ist. Die Membran schützt den Sensor vor dem Ausfließen des Elektrolyten und vor dem Eindringen von Fremdstoffen, insbesondere solchen, die zu einer „Vergiftung“ des im Messraum befindlichen Elektrolyten führen könnten. Bei dem in US 2,913,386 gezeigten Sensor sind die Messkammer und die Elektroden in einem Sensorrohr untergebracht. Das Sensorrohr besitzt eine anschlussseitige Öffnung, die mit einer Kappe, durch die Anschlüsse der Elektroden an die Messelektrode hindurchgeführt sind verschließbar ist, und eine durch die Membran verschließbare mediumsseitige Öffnung. Die Membran wird von einer dem Sensorrohr aufsteckbaren Kappe über eine O-Ring-Dichtung gegen das Sensorrohr angepresst. Die Messelektrode weist die gleiche Länge auf wie das Sensorrohr, so dass die Membran und die Stirnfläche der Kathode bzw. der zylindrischen Halterung sich berühren. Die Stirnfläche der Halterung ist aufgeraut, um einen Zugang des Elektrolyten in den Zwischenraum zwischen der Kathode und der Membran zu gewährleisten. Zwischen der Stirnfläche der Mes-

selektrode und der Membran bildet sich somit ein Elektrolytfilm aus. Der entstehende elektrolytgefüllte Raum zwischen der Stirnfläche der Messelektrode und der Membran wird auch als Messraum bezeichnet.

**[0004]** Ein schon länger bekanntes Problem bei der Konstruktion derartiger Sensoren besteht darin, einen stabilen Messraum zur Verfügung zu stellen, d. h. insbesondere die Dicke des Elektrolytfilms zwischen der Messelektrode und der Membran im Wesentlichen konstant zu halten. Die Stabilität des Messraums bestimmt die Stabilität des Konzentrationsgradienten des Analyten während des Sensorbetriebs, wovon wiederum direkt die Stabilität des Messsignals abhängt. Die Dicke der Diffusionszone bestimmt überdies die Ansprechzeit des Sensors. Eine zu lose oder zu weit von der Messelektrode entfernte Membran verursacht somit eine langsame und instabile Sensorantwort.

**[0005]** In US 3,826,730 wird vorgeschlagen, eine austauschbare Einheit vorzusehen, die neben einer Mess- und einer Gegenelektrode auch eine Membran umfasst, wobei bei der austauschbaren Einheit die Membran bereits gegenüber der Messelektrode fixiert ist, beispielsweise durch Anpressen oder Ankleben an das Sensorgehäuse. Auf diese Weise hängt es zumindest nicht von der Geschicklichkeit des Anwenders ab, ob und wie fest die Membran an der Messelektrode anliegt. Eine Veränderung der Membranspannung während des Sensorbetriebs, z. B. aufgrund nachlassender Elastizität der Membran, kann auf diese Weise jedoch nur unzureichend behoben werden. Insbesondere kann eine allmähliche Verschlechterung der Messgenauigkeit durch Alterung der Membran auftreten, bis die Membran schließlich ausgetauscht wird.

**[0006]** In US 4,198,280 ist ein elektrochemischer Sensor zur Bestimmung einer Sauerstoffkonzentration in einem Messmedium gezeigt, bei dem die Membran mittels eines ringförmigen Vorsprungs einer Membranhalterung gleichförmig gegen die Stirnfläche der Messelektrode angedrückt wird. Die die Membran berührende Stirnfläche ist mit Strukturen versehen, so dass Elektrolyt in den Messraum zwischen Messelektrode und Membran gelangen kann.

**[0007]** Einen ähnlichen Aufbau weist der in DE 41 05 211 A1 beschriebene Sensor zur Gaspartialdruckbestimmung in Wasser auf. Das Gehäuse dieses Sensors umschließt eine Elektrolytkammer, in welche eine in einen zylindrischen Elektrolytkörper aus isolierendem Material eingebettete Elektrode hineinragt. Die Elektrolytkammer wird mediumsseitig von einer Membran abgedeckt. Die Membran wird mittels eines Schraubings über einen Dichtring gegen die mediumsseitige Gehäusestirnfläche angepresst. Dies soll vermeiden, dass sich beim Befestigen der

Membran Falten bilden, in die Luftblasen eingeschlossen werden können.

**[0008]** Keiner dieser Sensoren ist jedoch dazu ausgelegt, eine mit Alterung der Membran oder auch durch Druck- oder Temperaturschwankungen sich ändernde Membranspannung zu kompensieren. Aufgrund der sich ändernden Membranspannung kann sich der Messraum zwischen Messelektrode und Membran verändern. Eine nachlassende Membranspannung kann beispielsweise eine kontinuierliche Vergrößerung des Messraums und damit eine Drift des Sensorsignals bewirken. Bei Schwankungen des Prozessdrucks außerhalb der Membran kann es bei nachlassender Membranspannung zu einem schwankenden Messraumvolumen kommen. Als Folge können Austauschvorgänge im Elektrolyten vor der Elektrode stattfinden, die zu sich ändernden Konzentrationsverteilungen im Elektrolyten und damit auch zu schwankenden Sensorströmen führen.

**[0009]** Wenn sich zwischen Membran und Elektrode ein zu dicker Elektrolytfilm befindet, tritt insbesondere auch in einem analytfreien Messmedium ein Reststrom auf. Dieser wird unter anderem dadurch verursacht, dass Diffusionsvorgänge im Elektrolyten in den Vordergrund treten, die sich in der Elektrolytkammer außerhalb des Messraums befindliche Analyt-Moleküle zur Elektrode transportieren und dort zu einem Stromsignal führen. Dies führt insbesondere bei Sensoren, die im Spurenkonzentrationsbereich eingesetzt werden, zu einer nicht tolerierbaren Verfälschung der Messwerte.

**[0010]** Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, einen elektrochemischen Sensor der eingangs genannten Gattung derart weiterzubilden, dass die Nachteile des Standes der Technik überwunden werden, insbesondere einen derartigen Sensor anzugeben, bei dem auch bei Alterung der Membran eine hohe Messgenauigkeit und kurze Ansprechzeiten gewährleistet sind.

**[0011]** Diese Aufgabe wird gelöst durch einen elektrochemischen Sensor zur Bestimmung der Konzentration eines Analyten, insbesondere eines Gases, in einem gasförmigen oder flüssigen Messmedium mit einer gegenüber dem Messmedium durch eine Membran abgetrennten Elektrolytkammer, in die mindestens eine Messelektrode hineinragt, wobei eine Stirnfläche der Messelektrode und die Membran einen elektrolytgefüllten Messraum innerhalb der Elektrolytkammer begrenzen, wobei der Sensor weiterhin elastische Mittel umfasst, welche derart mit der Messelektrode und/oder der Membran in Wirkverbindung stehen, dass ein Anpressdruck zwischen der Membran und mindestens einer Teilfläche der Stirnfläche der Messelektrode resultiert.

**[0012]** Die Elektrolytkammer wird durch Gehäuse-

teile des Sensors und mediumsseitig durch die Membran begrenzt und ist im wesentlichen vollständig mit einem Elektrolyten, dem so genannten Sensorelektrolyten, gefüllt. Dieser breitet sich als Elektrolytfilm auch zwischen der Membran und der Stirnfläche der Messelektrode aus. Der so entstehende elektrolytgefüllte Bereich zwischen Stirnfläche der Messelektrode und Membran wird als Messraum bezeichnet.

**[0013]** Die Ausbildung eines solchen Elektrolytfilms zwischen der Membran und der Stirnfläche der Messelektrode kann durch Aufrauung oder wie in US 4,198,280 durch gezielte Strukturierung der Stirnfläche der Messelektrode begünstigt werden. Es können auch Abstandhalter, so genannte Spacer, vorgesehen werden, die einen geringen Abstand zwischen der Stirnfläche der Messelektrode und der Membran einstellen.

**[0014]** Durch die Erzeugung eines Anpressdrucks zwischen der Membran und mindestens einer Teilfläche der Stirnfläche der Messelektrode mittels elastischer Mittel, die mit der Messelektrode und/oder der Membran in Wirkverbindung stehen, wird gewährleistet, dass bei nachlassender Membranspannung oder bei schwankendem Prozessdruck oder schwankender Prozesstemperatur die Messelektrode der sich ausdehnenden oder zusammenziehenden Membran nachgeführt wird. Auf diese Weise wird ein im wesentlichen konstantes Messraum-Volumen gewährleistet.

**[0015]** Ein Anpressdruck zwischen der Membran und mindestens einer Teilfläche der Stirnfläche der Messelektrode kann dabei dadurch erzeugt werden, dass die elastischen Mittel die Messelektrode gegen die Membran andrücken, oder dass die elastischen Mittel die Membran gegen die Messelektrode andrücken oder dass elastische Mittel sowohl mit der Messelektrode als auch mit der Membran in Wirkverbindung stehen und Messelektrode und Membran gegeneinander andrücken.

**[0016]** Ein weiterer Vorteil dieses Sensoraufbaus besteht darin, dass die Präzisionsanforderungen an diejenigen Sensorbauteile, die einen Einfluss auf den Abstand zwischen der Stirnfläche der Messelektrode und der Membran haben, insbesondere die Präzisionsanforderungen an die Länge der Messelektrode aber auch an die Abmessungen des Sensorgehäuses und der Befestigungsmittel für die Membran, gelockert werden können, da durch die elastischen Mittel Abweichungen von für die Fertigung vorgegebenen Abmessungen dieser Bauteile zumindest bis zu einem gewissen Grad kompensiert werden können.

**[0017]** In einer Ausführungsform umfasst die Messelektrode eine Elektrode, insbesondere aus Metall wie z. B. Platin, und einen isolierenden Elektrodenkörper, wobei die Elektrode mindestens teilweise in

den Elektrodenkörper eingebettet und durch den Elektrodenkörper gegen einen in der Elektrolytkammer enthaltenen Elektrolyten isoliert ist, und wobei die Elektrode im Bereich ihrer Stirnfläche frei liegt und mit dem Elektrolyten in Kontakt steht.

**[0018]** Beispielsweise kann der Elektrodenkörper als im Wesentlichen zylindrischer oder stabförmiger Isolator, z. B. aus Glas, ausgestaltet sein, in den eine entlang seiner Achse angeordnete drahtförmige, metallische Elektrode eingebettet ist, die in der membranseitigen Stirnfläche des Elektrodenkörpers endet, wobei die der Membran zugewandte Stirnfläche der Elektrode frei bleibt. Auf diese Weise ist die metallische Elektrode mit Ausnahme ihrer membranseitigen Stirnfläche gegenüber dem Sensorelektrolyten isoliert.

**[0019]** In einer Weiterbildung umfassen die elastischen Mittel eine Feder, einen elastischen Festkörper oder eine Gasdruckfeder. Als Feder kann beispielsweise eine Spiralfeder aus Metall verwendet werden.

**[0020]** Unter elastischen Mitteln werden im Zusammenhang mit der Erfindung und ihren Ausgestaltungen ein oder mehrere Körper oder Werkstoffe verstanden, die unter Kraftereinwirkung ihre Form verändern und bei Wegfall der Kraftereinwirkung in ihre Ursprungsform zurückkehren. Die Kraft, die das Zurückkehren in die Ursprungsform bewirkt, wird hier und im Folgenden als „Rückstellkraft“ bezeichnet. Im einfachsten Fall lässt sich das elastische Verhalten dieser Körper oder Werkstoffe durch das Hookesche Gesetz beschreiben, nach dem ein linearer Zusammenhang zwischen der Auslenkung des elastischen Mittels und der Rückstellkraft vorliegt. Die entsprechende Proportionalitätskonstante wird hier und im Folgenden für alle Arten von elastischen Mitteln als „Federkonstante“ bezeichnet. Es können zum Zweck der Vorspannung der Messelektrodenstirnfläche gegen die Membran jedoch auch solche elastischen Mittel verwendet werden, die sich nicht-linear elastisch verhalten, d. h. die nicht dem Hookeschen Gesetz gehorchen.

**[0021]** In einer Ausgestaltung stehen die elastischen Mittel mit der Messelektrode direkt oder über ein oder mehrere weitere Bauteile in Wirkverbindung, wobei die elastischen Mittel die Messelektrode gegen die Membran zum Messmedium hin vorspannen. Bevorzugt spannen die elastischen Mittel die Messelektrode im Wesentlichen in axialer Richtung zum Messmedium hin vor. In diesem Fall ist die Rückstellkraft der Feder, des elastischen Festkörpers oder der Gasdruckfeder bevorzugt im Wesentlichen axial bezüglich der Messelektrode ausgerichtet, während sich die Membran im Wesentlichen senkrecht zur axialen Richtung erstreckt. Der Anpressdruck der Stirnfläche der Messelektrode gegen die Membran entspricht

dann im Wesentlichen dem Quotienten aus der Rückstellkraft und dem Flächeninhalt derjenigen Teilfläche der Messelektrodenstirnfläche, die gegen die Membran angedrückt wird.

**[0022]** Die axiale Richtung wird durch die Längserstreckung der Messelektrode oder gegebenenfalls des Sensorgehäuses vorgegeben. Vorzugsweise ist das Sensorgehäuse und/oder die Messelektrode im Wesentlichen zylindrisch aufgebaut, so dass in diesem Fall die axiale Richtung durch die entsprechende Zylindersymmetrieachse definiert wird.

**[0023]** In einer Weiterbildung ist die Membran durch eine Stützstruktur, insbesondere durch ein Netz aus Edelstahl, verstärkt. Eine derart verstärkte Membran weist im Wesentlichen keine elastischen Eigenschaften auf. Der Anpressdruck wird daher nahezu ausschließlich durch die Rückstellkraft der elastischen Mittel bestimmt. Dies hat den Vorteil, dass sich die Rückstellkraft der elastischen Mittel besonders einfach auf die Sensorgeometrie und die Anforderungen an den Sensor beim Einsatz in zur Überwachung eines bestimmten Prozesses abstimmen lässt.

**[0024]** In einer alternativen Ausgestaltung stehen die elastischen Mittel mit der Membran direkt oder über ein oder mehrere mit der Membran verbundene Bauteile in Wirkverbindung und wirken derart mit der Membran zusammen, dass diese gegen die Messelektrode, insbesondere im Wesentlichen in axialer Richtung, vorgespannt ist.

**[0025]** Beispielsweise können mehrere elastische Mittel, wie z. B. Federn, derart direkt an der Membran oder an Halterungselementen der Membran angreifen, dass ihre Rückstellkräfte im Wesentlichen in radialer Richtung bezogen auf die Sensorachse bzw. die Messelektrodenachse wirken. Auf diese Weise wird die Spannung der Membran erhöht, woraus ein Anpressdruck der Membran gegen die Messelektrode resultiert.

**[0026]** In einer Weiterbildung der beschriebenen Ausgestaltungen ist die Rückstellkraft der elastischen Mittel auf die Geometrie der Stirnfläche der Messelektrode, insbesondere auf ihren Durchmesser, abgestimmt. Der Durchmesser der Stirnfläche kann beispielsweise im Bereich zwischen 3 bis 20 mm liegen. Bei einem optimalen Verhältnis der Rückstellkraft zum Durchmesser der Messelektrodenstirnfläche kann ein besonders stabiler Sensormesswert über die gesamte Lebensdauer der Membran erhalten werden.

**[0027]** Die Geometrie der Stirnfläche der Messelektrode kann im Wesentlichen eben sein, sie kann aber auch gekrümmt, z. B. kugel- oder halbkugelförmig ausgestaltet sein. Weiterhin ist es möglich, dass die Stirnfläche als Zylinderoberfläche konisch oder ke-

gelförmig ausgestaltet ist. Für jede dieser Geometrien der Stirnfläche kann eine optimale Rückstellkraft ermittelt werden. Beispielsweise ist es vorteilhaft, bei einer kugel- oder halbkugelförmigen Ausgestaltung der Stirnfläche eine kleinere Rückstellkraft vorzusehen als bei einer zylindrischen oder spitzen Ausgestaltung.

**[0028]** In einer Weiterbildung ist die Rückstellkraft der elastischen Mittel an die zu erwartenden Umgebungsbedingungen, insbesondere den Umgebungsdruck oder die Umgebungstemperatur der Umgebung, in der der Sensor eingesetzt werden soll, angepasst. Wie weiter oben bereits ausgeführt, kann die Umgebungstemperatur bzw. der Umgebungsdruck ebenfalls Auswirkungen auf die Membranspannung und/oder auf die Größe des Elektrolytraums haben. Die zu erwartende Umgebungstemperatur oder der Umgebungsdruck können z. B. eine Prozesstemperatur oder ein Prozessdruck eines, insbesondere chemischen, industriellen Prozesses sein, zu dessen Kontrolle und Überwachung der Sensor einsetzbar ist.

**[0029]** In einer Weiterbildung ist die Rückstellkraft der elastischen Mittel auf die mechanischen Eigenschaften, insbesondere auf die elastischen Eigenschaften, der Membran abgestimmt. Auf diese Weise kann verhindert werden, dass durch einen zu starken Anpressdruck der Stirnfläche der Messelektrode gegen die Membran das Membranmaterial plastisch verformt wird, zu fließen beginnt oder gar zerstört wird.

**[0030]** Die Einstellung einer derart an den Senso-raufbau und/oder an die zu erwartenden Prozessbedingungen angepassten Rückstellkraft der elastischen Mittel kann beispielsweise durch die Anzahl der elastischen Mittel und deren Ausgestaltung, z. B. als metallische Feder, als Gasfeder, als elastischer Festkörper oder dergleichen erfolgen. Insbesondere kann die Rückstellkraft dadurch festgelegt werden, dass elastische Mittel mit einer geeigneten Federkonstante verwendet werden.

**[0031]** In einer Ausführungsform ist der Sensor als amperometrischer Sensor mit mindestens einer weiteren Elektrode als Gegenelektrode, insbesondere als zwei-Elektrodensystem mit einer Mess- und einer Gegenelektrode oder als drei-Elektrodensystem mit einer Mess-, einer Gegen- und einer Referenzelektrode, ausgestaltet.

**[0032]** In einer Weiterbildung kann der Sensor zusätzlich zu den Elektroden des zwei- oder drei-Elektrodensystems mindestens eine zusätzliche Hilfselektrode, insbesondere eine Guard-Elektrode, aufweisen. Die Hilfselektrode liegt auf dem gleichen Potential wie die Messelektrode. Sie dient dazu, störende Komponenten, die aus dem Elektrolyten zur Mes-

selektrode diffundieren können, z. B. Analyt aus einem Bereich außerhalb des Messraums, zu entfernen. Die Hilfselektrode kann als Ring um die Messelektrode angeordnet sein.

**[0033]** In einer weiteren Ausführungsform ist der Sensor als potentiometrischer Sensor ausgestaltet, wobei die Messelektrode eine analytselektive Elektrode, umfasst, mit der eine Änderung der Analytkonzentration oder eine Änderung der Konzentration eines Reaktionsprodukts des Analyten mit einer im Messraum vorliegenden Spezies ermittelbar ist.

**[0034]** Die analytselektive Elektrode kann zum Beispiel eine ionenselektive Elektrode, wie eine pH-Gläselektrode oder eine ionenselektive Halbleiterelektrode sein.

**[0035]** Ein derart als potentiometrischer Sensor ausgestalteter elektrochemischer Sensor kann ebenfalls als zwei- oder drei-Elektrodensystem ausgestaltet sein und gegebenenfalls auch weitere zusätzliche Hilfselektroden aufweisen.

**[0036]** Der elektrochemische Sensor kann weiterhin einen Sensorsteckkopf mit einer Messelektronik umfassen. Die Messelektronik ist dazu ausgebildet, die Elektrodensignale aufzunehmen, gegebenenfalls zu wandeln und an eine Transmittereinheit oder einen Messumformer weiterzuleiten. Die Transmittereinheit kann ihrerseits mit einer übergeordneten Einheit, beispielsweise einem Prozessleitsystem verbunden sein.

**[0037]** Die Erfindung wird nun anhand des in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigt:

**[0038]** [Fig. 1](#) eine Längsschnitt-Darstellung durch einen elektrochemischen Sensor nach einer Ausführungsform der Erfindung;

**[0039]** [Fig. 2](#) eine vergrößerte Darstellung des in [Fig. 1](#) mit Kreis A markierten Sensorabschnitts.

**[0040]** Der in [Fig. 1](#) in Längsschnitt-Darstellung gezeigte Sensor **1** kann beispielsweise zur amperometrischen Bestimmung der O<sub>2</sub>-Konzentration eines Messmediums, insbesondere einer O<sub>2</sub>-haltigen wässrigen Lösung, verwendet werden.

**[0041]** Der Sensor **1** besitzt eine im wesentlichen zylindrische Form und umfasst ein Membranmodul **3**, einen Sensorschaft **5** und einen mit dem Sensorschaft **5** anschlussseitig verbundenen, in [Fig. 1](#) jedoch nicht dargestellten, Sensorsteckkopf, in dem die Messelektronik des Sensors **1** untergebracht ist. Im Folgenden wird diejenige Stirnseite des Sensors **1**, an der die Membran angebracht ist, als „Membranseite“ und auf die der Membranseite entgegen ge-

setzte Seite des Sensors **1** als „Anschlussseite“ bezeichnet. Entsprechend wird die Richtung zur Membranseite hin als „membranseitig“ und die Richtung zur Anschlussseite hin als „anschlussseitig“ bezeichnet.

**[0042]** Das Membranmodul **3** umfasst eine Membrankappe **7** und eine Membran **9**. Die Membran **9** wird mittels einer innerhalb der Membrankappe **7** fixierbaren Hülse hermetisch dicht gegen die Membrankappe **7** angepresst (nicht dargestellt).

**[0043]** Das Membranmodul **3** weist in seinem anschlussseitigen Endbereich ein Innengewinde auf, das mit einem Außengewinde einer zentralen Hülse **11** korrespondiert und ein einfaches Aufschrauben des Membranmoduls **3** auf die zentrale Hülse **11** gestattet. Die zentrale Hülse **11** weist ein diesem ersten Außengewinde anschlussseitig benachbart angeordnetes weiteres Außengewinde auf, das mit einem Innengewinde des Sensorschafts **5** korrespondiert. Zur Abdichtung der Schraubverbindung zwischen Membranmodul **3** und zentraler Hülse **11** gegen das Eindringen von Flüssigkeit, weist die zentrale Hülse **11** eine der Schraubverbindung anschlussseitig benachbarte Nut zur Aufnahme eines O-Rings **3** auf. Entsprechend weist die zentrale Hülse **11** ihrem mit dem Sensorschaft **5** korrespondierenden Außengewinde membranseitig benachbarte weitere Nut zur Aufnahme eines zweiten O-Rings **12** auf, der die Schraubverbindung zwischen Sensorschaft **5** und zentraler Hülse **11** abdichtet.

**[0044]** Die Messelektrode **14** des Sensors **1** wird von einem Elektrodenkörper **15** aus Glas und einer entlang seiner Achse eingebetteten, drahtförmigen Elektrode **17** aus Platin gebildet. Ist der Sensor **1** beispielsweise als amperometrischer O<sub>2</sub>-Sensor ausgestaltet, bildet die Elektrode **17** die Kathode. Vorzugsweise ist die Elektrode **17** in den Elektrodenkörper **15** eingeschmolzen. In den Elektrodenkörper **15** kann weiterhin ein hier nicht dargestellter Temperaturfühler integriert sein, um gleichzeitig zu den vom Sensor **1** gemessenen elektrochemischen Messwerte, die in der Regel temperaturabhängig sind, auch eine Temperaturinformation aufzunehmen und so die Messgenauigkeit des Sensors **1** noch weiter zu verbessern. Die Elektrode **17** endet in einer Stirnfläche **19** der Messelektrode **14**. Die im hier gezeigten Beispiel als Teilfläche einer Kugeloberfläche, als sog. Kugelkalotte, ausgebildete Stirnfläche **19** setzt sich somit aus den aneinander anschließenden Stirnflächen des Elektrodenkörpers **15** und der Elektrode **17** zusammen.

**[0045]** Die Innenwand der Membrankappe **7** bildet eine Aufnahme für den Durchtritt der Messelektrode **14**, deren Stirnseite **19** zumindest in einer Teilfläche die Membran **9** berührt. Diese Teilfläche kann beispielsweise durch eine aufgeraute oder strukturierte Teilfläche der Stirnfläche des Elektrodenkörpers **15**

gebildet werden. Zwischen der Messelektrode **14** und der Innenwand der Membrankappe verbleibt ein Ringspalt **20**, durch den Flüssigkeit zwischen die Membran **9** und die Stirnfläche **19** der Messelektrode **14**, und insbesondere zwischen die Stirnfläche der Elektrode **17** und der Membran **9**, gelangen kann.

**[0046]** An seiner der Stirnfläche **19** der Messelektrode **14** entgegengesetzten Seite wird der Elektrodenkörper **15** von einer hülsenförmigen zweiten Elektrode **21**, z. B. aus Silber, umgeben. Ist der Sensor **1** beispielsweise als amperometrischer O<sub>2</sub>-Sensor ausgestaltet, bildet die zweite Elektrode **21** die Anode. Sowohl die zweite Elektrode **21** als auch die Elektrode **17** sind über eine Steckverbindung **23** und Anschlussleitungen **25** mit der im Sensorsteckkopf untergebrachten Messelektronik verbunden.

**[0047]** Die Membrankappe **7**, die Innenwand des Membranmoduls **3**, die zentrale Hülse **11**, die zweite Elektrode **21**, die Messelektrode **14** und die Membran **9** schließen somit eine Elektrolytkammer **24** innerhalb des Membranmoduls **3** vollständig ein. Dieser Elektrolytkammer **24** ist mit einer Elektrolytlösung, z. B. einer wässrigen KCl-Lösung zumindest so weit gefüllt, dass die Gegenelektrode **21** in die Lösung eintaucht. Durch den Ringspalt **20** zwischen der Membrankappe **7** und dem Elektrodenkörper **15** gelangt die Elektrolytlösung auch zwischen die Stirnfläche **19** der Messelektrode **14** und die Membran **9** und bildet dort einen dünnen Elektrolytfilm aus. Dieser von Elektrolytflüssigkeit ausgefüllte dünne Zwischenraum zwischen der Stirnfläche **19** der Messelektrode **14** und der Membran wird auch als Messraum **22** bezeichnet. Die weiter oben schon erwähnte Aufrauung bzw. Strukturierung der Stirnfläche **19** gewährleistet, dass sich ein für eine Bestimmung der Analytkonzentration ausreichend dicker Elektrolytfilm ausbildet. Alternativ können auch Spacer, d. h. Abstandhalter, zwischen dem Elektrodenhalter **15** und der Membran **9** vorgesehen werden, wobei die Spacer entweder als Bestandteil des Elektrodenhalters **15** oder als zusätzliche Bauteile ausgestaltet sein können.

**[0048]** Die Steckverbindung **23** setzt sich aus einem, mit der Messelektrode **14** und der Elektrode **21** verbundenen, membranseitigen Steckerelement **26** und einem, mit den Anschlussleitungen **25** verbundenen, anschlussseitigen Steckerelement **27** zusammen. Das anschlussseitige Steckerelement **27** weist einen umlaufenden ringförmigen Vorsprung **28** auf, auf dem sich anschlussseitig eine Metallhülse **29** axial abstützt, wobei die Metallhülse **29** sich in ihrem anschlussseitigen Bereich verjüngt, so dass sie auf dem ringförmigen Vorsprung **28** des Steckerelements **27** aufsitzt. Falls keine Membrankappe **7** angeschraubt ist, stützt sich der ringförmige Vorsprung **28** des Steckerelements **27** mit der Metallhülse **29** axial auf einer durch Aufweitung des Innendurchmessers der zentralen Hülse in anschlussseitiger Richtung gebil-

deten Ringfläche **31** der zentralen Hülse **11** ab.

**[0049]** Der Sensorschaft **3** bildet durch eine sich anschlussseitig verjüngende Wandstruktur einen ringförmigen Absatz **32**, auf dem sich eine Spiralfeder **33** axial abstützt. Die Spiralfeder **33** greift an ihrem entgegen gesetzten, membranseitigen Ende an der Metallhülse **29** an. Die Länge der Messelektrode **14** ist so gewählt, dass sich bei aufgeschraubtem Membranmodul **3** die innerhalb der zentralen Hülse **11** axial bewegliche Baueinheit aus Messelektrode **14**, zweiter Elektrode **21** und Steckverbindung **23** zur Anschlussseite des Sensors **1** hin verschiebt. Dies bewirkt, dass der ringförmige Vorsprung **28** des Steckerelements **27** von der Ringfläche **31** der zentralen Hülse **11** abgehoben wird und über den Metallring **29** eine Kraft auf die Spiralfeder **33** ausübt und diese komprimiert. Die Rückstellkraft der komprimierten Spiralfeder **33** bewirkt einen Anpressdruck der über die Metallhülse **29** und die Steckerelemente **27**, **26** mit der Spiralfeder **33** in Wirkverbindung stehenden Messelektrode **14** gegen die Membran **9**. Der Anpressdruck wird im Wesentlichen durch den Quotienten aus der Rückstellkraft und der Kontaktfläche zwischen der Stirnfläche **19** der Messelektrode **14** und der Membran **9** bestimmt.

**[0050]** Eine Druck- oder Temperaturerhöhung des Messmediums oder Alterungserscheinungen der Membran **9** können während des Messbetriebs des Sensors **1** dazu führen, dass die Membranspannung nachlässt. Durch die Rückstellkraft der Spiralfeder **33** wird in diesem Fall die Messelektrode **14** derart der sich infolge der nachlassenden Membranspannung ausdehnenden Membran nachgeführt, dass der Messraum zwischen der Stirnfläche **19** der Messelektrode **14** und der Membran **9** im Wesentlichen konstant bleibt.

**[0051]** Neben der hier im Zusammenhang mit [Fig. 1](#) beschriebenen Ausgestaltung des Sensors **1** sind Abwandlungen denkbar, die ebenfalls auf dem Prinzip beruhen, mit Hilfe von elastischen Mitteln einen Anpressdruck zwischen der Messelektrode und der Membran zu erzeugen. Beispielsweise können, wie eingangs bereits ausgeführt, elastische Mittel direkt oder über ein oder mehrere weitere Bauteile an der Membran angreifen und die Membran gegen die Messelektrode andrücken. Alternativ können sowohl die Messelektrode als auch die Membran mit elastischen Mitteln derart in Wirkverbindung stehen, dass Membran und Messelektrode gegeneinander ange-drückt werden.

**[0052]** Anstelle der zwei-Elektroden-Anordnung des in [Fig. 1](#) dargestellten Sensors kann auch eine drei-Elektroden-Anordnung mit einer Mess-, einer Gegen- und einer Referenzelektrode vorgesehen werden. In diesem Fall können die Gegen- und die Referenzelektrode beispielsweise als Metallringe

ausgestaltet sein, die voneinander isoliert den Elektrodenkörper aus Glas umgeben. Eine derartige Elektrodenanordnung ist beispielsweise in DE 42 32 909 C2 beschrieben. Zusätzlich können innerhalb des Elektrolytraums auch noch weitere Hilfselektroden vorgesehen sein.

**[0053]** In einem alternativen Ausführungsbeispiel der Erfindung kann der Sensor als potentiometrischer Sensor, z. B. zur Konzentrations- bzw. Partialdruckbestimmung von CO<sub>2</sub> in einem Messmedium ausgestaltet sein. Die Messelektrode umfasst in diesem Fall eine pH-selektive Elektrode, z. B. eines pH-Glaselektrode, oder eine pH-selektive Halbleiterelektrode, z. B. eine pH-ISFET-Elektrode. Der übrige Sensoraufbau kann in diesem Fall analog zu dem in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigten Ausführungsbeispiel gestaltet werden, wobei die Messelektrode auch als Einstab-Messkette ausgebildet sein kann. Durch die Membran diffundierendes CO<sub>2</sub> verändert den pH-Wert des Elektrolyten im Elektrolyt- bzw. Messraum gemäß dem Gleichgewicht mit Hydrogencarbonat (Severinghaus-Prinzip). Die pH-Wert-Änderung wird mittels der pH-selektiven Elektrode gemessen und daraus die CO<sub>2</sub>-Konzentration des Messmediums bestimmt.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 2913386 [[0002](#), [0003](#)]
- US 3826730 [[0005](#)]
- US 4198280 [[0006](#), [0013](#)]
- DE 4105211 A1 [[0007](#)]
- DE 4232909 C2 [[0052](#)]

### Patentansprüche

1. Elektrochemischer Sensor (1) zur Bestimmung der Konzentration eines Analyten, insbesondere eines Gases, in einem gasförmigen oder flüssigen Messmedium mit einer gegenüber dem Messmedium durch eine Membran (9) abgetrennten Elektrolytkammer (24), in die mindestens eine Messelektrode (14) hineinragt, wobei eine Stirnfläche (19) der Messelektrode (14) und die Membran (9) einen elektrolytgefüllten Messraum (22) innerhalb der Elektrolytkammer (24) begrenzen, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sensor (1) weiterhin elastische Mittel umfasst, welche derart mit der Messelektrode (14) und/oder der Membran (9) in Wirkverbindung stehen, dass ein Anpressdruck zwischen der Membran (9) und mindestens einer Teilfläche der Stirnfläche (19) der Messelektrode (14) resultiert.

2. Elektrochemischer Sensor (1) nach Anspruch 1, wobei die Messelektrode (14) eine Elektrode (17), insbesondere aus Metall, und einen isolierenden Elektrodenkörper (15) umfasst, wobei die Elektrode (17) mindestens teilweise in den Elektrodenkörper (15) eingebettet und durch den Elektrodenkörper (15) gegenüber der Elektrolytkammer (24) isoliert ist, und wobei die Elektrode (17) im Bereich ihrer Stirnfläche mit in der Elektrolytkammer (24), insbesondere im Messraum (22), befindlichem Elektrolyten in Kontakt steht.

3. Elektrochemischer Sensor (1) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die elastischen Mittel eine Feder, einen elastischen Festkörper oder eine Gasdruckfeder umfassen.

4. Elektrochemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die elastischen Mittel mit der Messelektrode (14) direkt oder über ein oder mehrere Bauteile in Wirkverbindung stehen, und wobei die elastischen Mittel die Messelektrode (14) gegen die Membran (9), insbesondere im Wesentlichen in axialer Richtung, zum Messmedium hin vorspannen.

5. Elektrochemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Membran (9) durch eine Stützstruktur, insbesondere durch ein Netz aus Edelstahl, verstärkt ist.

6. Elektrochemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die elastischen Mittel mit der Membran (9) direkt oder über ein oder mehrere Bauteile in Wirkverbindung stehen und derart mit der Membran (9) zusammenwirken, dass die Membran (9) gegen die Messelektrode (14), insbesondere im Wesentlichen in axialer Richtung, zur Messelektrode (14) hin vorgespannt ist.

7. Elektrochemischer Sensor (1) nach einem der

Ansprüche 1 bis 6, wobei die Rückstellkraft der elastischen Mittel auf die Geometrie der Stirnfläche (19) der Messelektrode, insbesondere auf ihren Durchmesser, abgestimmt ist.

8. Elektrochemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Rückstellkraft der elastischen Mittel an zu erwartende Umgebungsbedingungen, insbesondere einen Prozessdruck oder eine Prozesstemperatur eines Prozesses, zu dessen Überwachung der Sensor (1) einsetzbar ist, angepasst ist.

9. Elektrochemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Rückstellkraft der elastischen Mittel auf die mechanischen Eigenschaften der Membran (9) abgestimmt ist.

10. Elektrochemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Sensor (1) als amperometrischer Sensor mit mindestens einer weiteren Elektrode (21) als Gegenelektrode, insbesondere als zwei-Elektrodensystem mit einer Arbeits- und einer Gegenelektrode oder als drei-Elektrodensystem mit einer Arbeits-, einer Gegen- und einer Referenzelektrode, ausgestaltet ist.

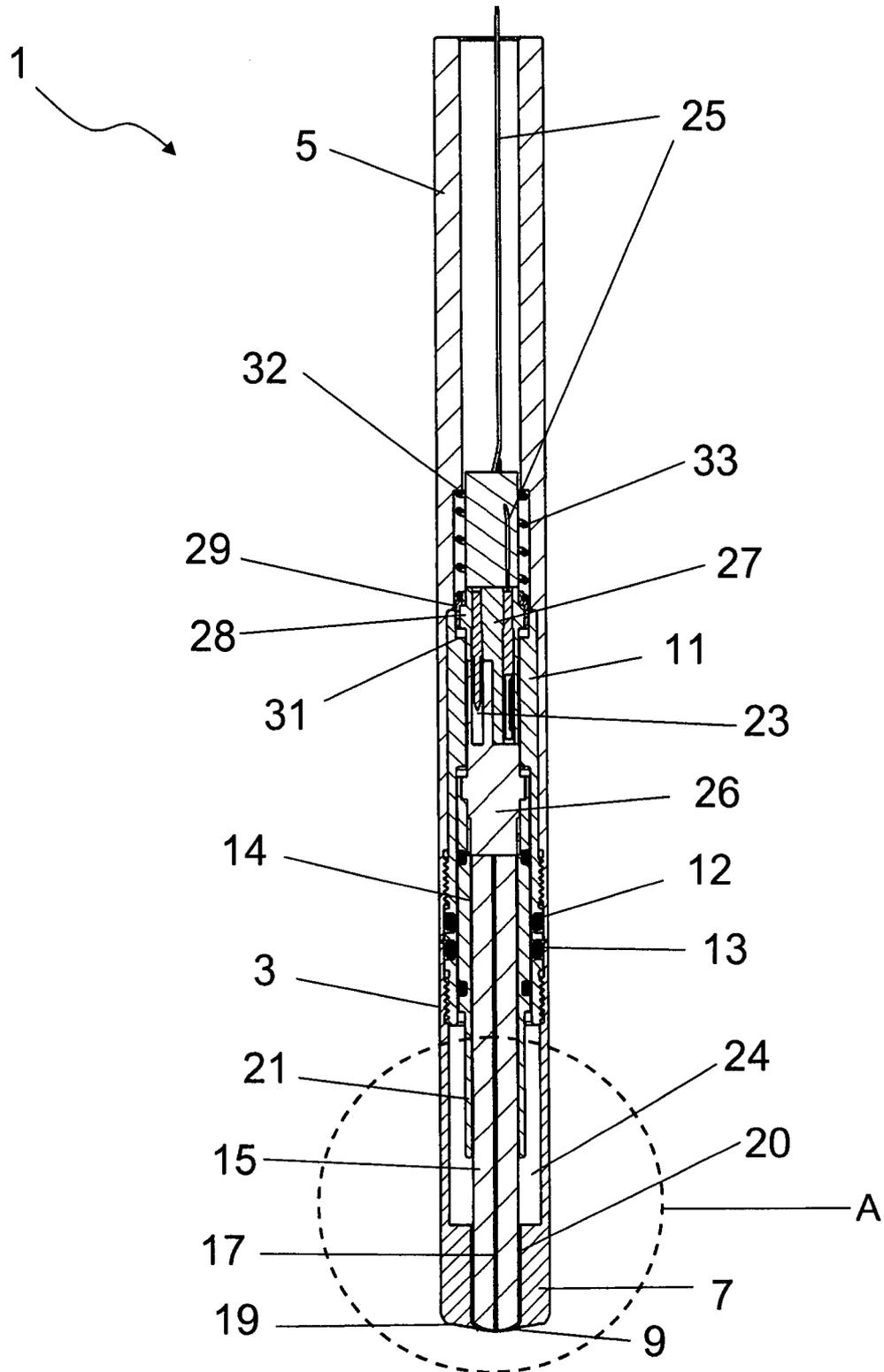
11. Elektrochemischer Sensor (1) nach Anspruch 10, wobei der Sensor (1) zusätzlich zu den Elektroden des zwei- oder drei-Elektrodensystems mindestens eine zusätzliche Hilfselektrode, insbesondere eine Guard-Elektrode, aufweist.

12. Elektrochemischer Sensor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Sensor (1) als potentiometrischer Sensor ausgestaltet ist, und wobei die Messelektrode eine analytselektive Elektrode umfasst, mit der eine Änderung der Analytkonzentration oder eine Änderung der Konzentration eines Reaktionsprodukts des Analyten mit einer im Messraum vorliegenden Spezies ermittelbar ist.

13. Elektrochemischer Sensor nach Anspruch 12, wobei die analytselektive Elektrode eine ionenselektive Elektrode, insbesondere eine pH-Glaselektrode oder eine ionenselektive Halbleiterelektrode, ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

**Fig. 1**



**Fig. 2**

