

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50661/2023 (51) Int. Cl.: **G01N 21/77** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 18.08.2023 **G01N 21/64** (2006.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.01.2025

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2009116554 A1
JP 2014153228 A
PRABHAKARAN, V. et al. "Investigation of polymer electrolyte membrane chemical degradation and degradation mitigation using in situ fluorescence spectroscopy" Proceedings of the National Academy of Sciences [online]. 24. Jänner 2012 (24.01.2012). Bd. 109, Nr. 4, Seiten 1029–1034. [ermittelt am 30. April 2024]. <doi:10.1073/pnas.1114672109>. Ermittelt von <https://www.pnas.org/doi/full/10.1073/pnas.1114672109>
US 2020316605 A1

(71) Patentanmelder:
AVL List GmbH
8020 Graz (AT)
(72) Erfinder:
Klug Andreas Dipl.-Ing. Dr. MBA
8102 Semriach (AT)
Reiter Markus Dipl.-Ing. BSc
8020 Graz (AT)
Auböck Gerald Dipl.-Ing. Dr.
9500 Villach (AT)
(74) Vertreter:
Gamper Bettina Dr.techn.
8020 Graz (AT)

(54) **Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom, sowie Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle und Messsystem für einen Elektrolyseur mit einer derartigen Messvorrichtung**

(57) Es wird eine Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom mit einer Probenflüssigkeitsförderpumpe (32), über die ein Probenflüssigkeitsstrom, der eine zu bestimmende Ionenkonzentration aufweist, in einer Probenflüssigkeitsleitung (34) förderbar ist, einer Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40), über die ein Reagenzflüssigkeitsstrom, der hier einen Metallkomplex beinhaltet, in einer Reagenzflüssigkeitsleitung (42) förderbar ist, einem ersten Durchflussmesser (44), über den der Durchfluss durch die Probenflüssigkeitsleitung (34) messbar ist, einem zweiten Durchflussmesser (46), über den der Durchfluss durch die Reagenzflüssigkeitsleitung (42) messbar ist, einer Mischeinrichtung (50), die einen ersten Einlass (48), der mit der Probenflüssigkeitsleitung (34) verbunden ist und einen zweiten Einlass (52), der mit der Reagenzflüssigkeitsleitung (42) verbunden ist, sowie einen Auslass (58) aufweist, von dem aus sich eine Mischflüssigkeitsleitung (60) erstreckt, durch die ein Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist, einem Laserfluoreszenzspektroskop (62) zur Messung der durch die Laserbestrahlung im Mischflüssigkeitsstrom

induzierten Fluoreszenz, in welches die Mischflüssigkeitsleitung (60) mündet, und in das der Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist, und einer Steuereinheit (70), die mit dem ersten Durchflussmesser (32), dem zweiten Durchflussmesser (46) und dem Laserfluoreszenzspektroskop (62) datenübertragend verbunden ist, vorgeschlagen, welche genutzt werden kann um an einer Brennstoffzelle (76) oder einem Elektrolyseur (92) die Degradation anhand von einer Ionenkonzentration im Wasser zu bestimmen.

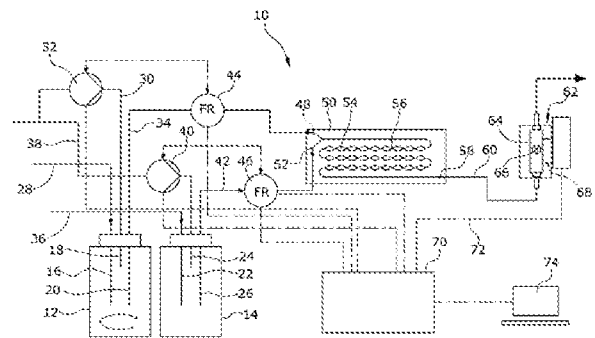


Fig.1

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom mit einer Probenflüssigkeitsförderpumpe (32), über die ein Probenflüssigkeitsstrom, der eine zu bestimmende Ionenkonzentration aufweist, in einer Probenflüssigkeitsleitung (34) förderbar ist, einer Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40), über die ein Reagenzflüssigkeitsstrom, der hier einen Metallkomplex beinhaltet, in einer Reagenzflüssigkeitsleitung (42) förderbar ist, einem ersten Durchflussmesser (44), über den der Durchfluss durch die Probenflüssigkeitsleitung (34) messbar ist, einem zweiten Durchflussmesser (46), über den der Durchfluss durch die Reagenzflüssigkeitsleitung (42) messbar ist, einer Mischeinrichtung (50), die einen ersten Einlass (48), der mit der Probenflüssigkeitsleitung (34) verbunden ist und einen zweiten Einlass (52), der mit der Reagenzflüssigkeitsleitung (42) verbunden ist, sowie einen Auslass (58) aufweist, von dem aus sich eine Mischflüssigkeitsleitung (60) erstreckt, durch die ein Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist, einem Laserfluoreszenzspektroskop (62) zur Messung der durch die Laserbestrahlung im Mischflüssigkeitsstrom induzierten Fluoreszenz, in welches die Mischflüssigkeitsleitung (60) mündet, und in das der Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist, und einer Steuereinheit (70), die mit dem ersten Durchflussmesser (32), dem zweiten Durchflussmesser (46) und dem Laserfluoreszenzspektroskop (62) datenübertragend verbunden ist, vorgeschlagen, welche genutzt werden kann um an einer Brennstoffzelle (76) oder einem Elektrolyseur (92) die Degradation anhand von einer Ionenkonzentration im Wasser zu bestimmen.

Figur 1

Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom, sowie Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle und Messsystem für einen Elektrolyseur mit einer derartigen Messvorrichtung

Die Erfindung betrifft eine Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom, ein Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle mit einer solchen Messvorrichtung sowie ein Messsystem für einen Elektrolyseur zur Beurteilung des Quellwassers oder des Prozesswassers.

Es sind Messvorrichtungen bekannt, mit denen die Güte beispielsweise von Trinkwasser bestimmt wird, indem eine Ionenkonzentration des Wassers bestimmt wird. Die Trennung und Analyse von Ionenverbindungen im Wasser erfolgt bislang zumeist mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder Ionenchromatographie, welche derzeit die modernsten Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung eines breiten Spektrums von Ionenspezies in Wasser bilden. Diese chromatografischen Methoden haben zwar eine ausgezeichnete Selektivität und eine sehr niedrige Nachweisgrenze, jedoch ist der Zeitaufwand für die Entnahme und Analyse der Proben sehr hoch und der Materialaufwand sehr kostenintensiv.

Des Weiteren ist es bekannt, diese Verfahren zur Beurteilung der Degradation von Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren zu verwenden. Hierzu werden diesen Proben entnommen, die zumeist in externe Labore versandt werden. In neuerer Zeit ist es auch bekannt geworden, bei dem Testen der Brennstoffzellen und Elektrolyseuren regelmäßig in Intervallen von etwa 30 Minuten entsprechende Proben zu nehmen, die dann mittels Ionenchromatographie analysiert werden.

Auch ist derzeit ein Sensor in der Entwicklung, mit dem es möglich wird, Fluoridkonzentrationen in wässrigen Lösungen mittels eines spektroskopischen Verfahrens zu bestimmen, indem eine Lösung eines Aluminiumphthalocyaninchlorids der wässrigen Lösung zugemischt wird. Durch die Zumischung des Aluminiumphthalocyaninchlorids nimmt dessen Fluoreszenzintensität in Gegenwart von Fluoridionen ab, da das Fluoridion das Chloridion im Aluminiumphthalocyaninchlorid aufgrund seiner höheren Elektronegativität ersetzt, so dass Aluminiumphthalocyaninfluorid entsteht. Die Fluoreszenz kann dabei mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie gemessen werden. Dieses Verfahren bietet eine sehr hohe Selektivität bei hoher Genauigkeit. So können Fluoridkonzentrationen bis zu 0,05ppm zuverlässig bestimmt werden. Auch hier sind lediglich stationäre Messungen an entnommenen Proben bekannt.

Es stellt sich daher die Aufgabe, eine Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom, sowie ein Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle und ein Messsystem für einen Elektrolyseur mit einer derartigen Messvorrichtung zur Verfügung zu stellen, mit denen kontinuierlich und möglichst zeitaufgelöst Probenströme zuverlässig auf die Anwesenheit von Ionen analysiert werden können und Konzentrationen mit hoher Genauigkeit und geringem Fehler bestimmt werden können.

Diese Aufgabe wird durch eine Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom mit den Merkmalen des Hauptanspruchs 1, ein Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle mit den Merkmalen des Hauptanspruchs 13 sowie ein Messsystem für einen Elektrolyseur mit den Merkmalen des Hauptanspruchs 17 gelöst.

Die erfindungsgemäße Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom, der eine zu bestimmende Ionenkonzentration Ionen enthält, weist eine Probenflüssigkeitsförderpumpe auf, über die ein Probenflüssigkeitsstrom in einer Probenflüssigkeitsleitung förderbar ist, sowie eine Reagenzflüssigkeitsförderpumpe, über die ein Reagenzflüssigkeitsstrom, der einen Metallkomplex beinhaltet, in einer Reagenzflüssigkeitsleitung förderbar ist. Ein Metallkomplex ist eine Struktur mit einem Metallkation im Innern und einer unterschiedlichen Anzahl von Molekülen beziehungsweise Anionen, die diesen umgeben. Zur Erzeugung der Reagenzflüssigkeit wird dieser beispielsweise in Ethanol gelöst. Die Flüssigkeit zur Herstellung der Lösung sollte entsprechend eine wasserfreie Flüssigkeit sein, die möglichst vollständig im Wasser lösbar ist, was insbesondere für kurzkettige Alkohole gilt. Unter einer Probenflüssigkeitsförderpumpe oder einer Reagenzflüssigkeitsförderpumpe werden im Sinne der Erfindung nicht nur Pumpen verstanden, welche den Flüssigkeitsstrom aktiv über ihr Laufrad fördern, also von den Flüssigkeitsströmen durchströmt werden, sondern auch Pumpen, welche beispielsweise durch Erzeugung eines Druckes in einem Behälter dafür sorgen, dass ein Flüssigkeitsstrom hinter dem Behälter gefördert wird.

Des Weiteren weist die Messvorrichtung einen ersten Durchflussmesser, über den der Durchfluss durch die Probenflüssigkeitsleitung messbar ist, sowie einen zweiten Durchflussmesser, über den der Durchfluss durch die Reagenzflüssigkeitsleitung messbar ist, auf. Als Durchflussmesser können beispielsweise kalorimetrische Durchflusssensoren dienen. In Strömungsrichtung hinter der Probenflüssigkeitsleitung und der Reagenzflüssigkeitsleitung ist eine Mischeinrichtung angeordnet, die einen ersten Einlass, der mit der Probenflüssigkeitsleitung verbunden ist und einen zweiten Einlass, der mit der Reagenzflüssigkeitsleitung verbunden ist, sowie einen Auslass aufweist, von dem aus sich eine Mischflüssigkeitsleitung erstreckt. In dieser Mischeinrichtung wird somit

der Reagenzflüssigkeitsstrom mit dem Probenflüssigkeitsstrom gleichmäßig und vollständig gemischt beziehungsweise gelöst.

Die Mischflüssigkeitsleitung mündet in ein Laserfluoreszenzspektroskop und damit gelangt der geförderte Mischflüssigkeitsstrom im Folgenden in das Laserfluoreszenzspektroskop zur Messung der durch die Laserbestrahlung im Mischflüssigkeitsstrom induzierten Fluoreszenz. Die Reagenzflüssigkeit beziehungsweise der Metallkomplex der Reagenzflüssigkeit reagiert mit den in der Probenflüssigkeit enthaltenen Ionen, deren Konzentration zu bestimmen ist. Dabei wird das Anion also der Ligand des Metallkomplexes durch das nachzuweisende Ion ersetzt und eine bestimmte polymerartige Struktur gebildet. Hierzu sind die Materialein so zu wählen, dass die Elektronegativität des nachzuweisenden Ions größer sein sollte als die des Liganden des Metallkomplexes. Dies führt mit steigender Konzentration der Ionen der Probenflüssigkeit zu einer Veränderung der Fluoreszenz, wenn die Probe mit einem Laser im Fluoreszenzwellenlängenbereich des Metallkomplexes angeregt wird. Grundsätzlich ist es von Vorteil, wenn Die Anregungswellenlänge des Lasers so gewählt ist, dass die Absorption hoch ist aber die Wellenlänge sich nicht mit der des Fluoreszenzspektrum Peaks von Interesse deckt. Entsprechend bildet die über das Laserfluoreszenzspektroskop gemessene Fluoreszenz ein Maß für die Anwesenheit der nachzuweisenden Ionen in der Probenflüssigkeit.

Zusätzlich weist die Messvorrichtung eine Steuereinheit auf, die mit dem ersten Durchflussmesser, dem zweiten Durchflussmesser und dem Laserfluoreszenzspektroskop datenübertragend verbunden ist. Diese Steuereinheit ermöglicht somit eine Regelung der geförderten Flüssigkeitsmengen über Ventile, Drosseln oder Pumpen in Abhängigkeit der Daten der Durchflussmesser und damit die Berechnung der Mischungsverhältnisse, welche wiederum genutzt werden, um die

Konzentration des nachzuweisenden Ions in der Probenflüssigkeit anhand der gemessenen Fluoreszenz kontinuierlich zu bestimmen.

Durch diese Messvorrichtung wird es somit möglich, dem Laserfluoreszenzspektroskop kontinuierlich einen Probenflüssigkeitsstrom zuzuführen, so dass auch kontinuierlich und zeitaufgelöst die Konzentration der zu ermittelnden Ionen bestimmt werden kann. Änderungen in den vorhandenen Konzentrationen werden so zeitnah qualitativ und quantitativ ermittelt. Durch die Verwendung der beschriebenen Zuführung und Messgeräte sowie der Art der Sensorik können Konzentrationen dynamisch bis zum 100-stel ppm-Bereich mit einem Fehler von unter 10% erreicht werden.

Das erfindungsgemäße Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle weist eine derartige Messvorrichtung auf, wobei das Produktwasser der Brennstoffzelle die Probenflüssigkeit der Messvorrichtung bildet. Die Konzentration der ermittelten Ionen dient als Maß für die Degradation der Brennstoffzelle. Ein solches Messsystem kann somit als Entwicklungs- und Validierungswerkzeug benutzt werden, um die Degradation der Brennstoffzelle zu beurteilen. So werden bei PEM-Brennstoffzellen als Elektrolyt beispielsweise Membranen aus Perfluorosulfonic Acid (PFSA) verwendet. Entstehen Löcher oder eine Ausdünnung in dieser Membran gelangen Fluoridionen in das Produktwasser, so dass deren Konzentration im Produktwasser als Maß für die Degradation der Membranen genutzt werden kann. So ist mittels dieses Messsystems eine kontinuierliche Beurteilung der Güte der Membrane und damit deren zu erwartende Lebensdauer an einer solchen Brennstoffzelle möglich. Unten dem Begriff Brennstoffzelle werden in Zusammenhang mit dieser Anmeldung selbstverständlich auch Brennstoffzellenstapel und dergleichen verstanden.

Das erfindungsgemäße Messsystem für einen Elektrolyseur weist ebenfalls eine derartige Messvorrichtung auf, wobei das Quellwasser und/oder das Prozesswasser die Probenflüssigkeit der Messvorrichtung bildet. Auch hier dient die Konzentration der ermittelten Ionenkonzentration im Quellwasser oder im Prozesswasser als Maß für die Güte des Quellwassers und/oder des Prozesswassers und/oder der Degradation der Membran des Elektrolyseurs. Entsprechend wird mittels der Messvorrichtung im Quellwasser die Konzentration der zu analysierenden Ionen gemessen. Dies kann entweder separat genutzt werden, um die Güte des Quellwassers zu bestimmen oder genutzt werden, um konkrete Aussagen zur Veränderung des Prozesswassers im Vergleich zum Quellwasser vornehmen zu können. Unter Quellwasser wird in diesem Zusammenhang das bei der Elektrolyse in den Elektrolyseur zugeführte Frischwasser verstanden. Des Weiteren kann die Änderung der Ionenkonzentration im Prozesswasser bestimmt werden, was wiederum einerseits auf die Güte des Wassers selbst schließen lässt, dass im Elektrolyseur vorhanden ist oder im Kreis geführt wird und andererseits bei der Verwendung entsprechender Membranen auch zu deren Degradation Aussagen zulässt, wenn der Anteil der nachzuweisenden Ionen im Prozesswasser steigt. Durch die kontinuierliche Messung mit der erfindungsgemäßen Messvorrichtung können so zeitlich aufgelöst und beinahe in Echtzeit Aussagen zur Degradation der Membran vorgenommen werden. So wird ein online-Entwicklungs- Überwachungs- und Validierungswerkzeug geschaffen.

In einer Weiterbildung der Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom weist das Laserfluoreszenzspektroskop eine Laserdiode, die in einem definierten Wellenlängenbereich eine Messküvette bestrahlt, und einen Fotodetektor zur Aufnahme der durch die Laserdiode im Mischflüssigkeitsstrom induzierten Fluoreszenz auf, wobei der Probenflüssigkeitsstrom Ionen enthält. Die Anwesenheit von Ionen kann durch Laseranregung bei der

korrekt gewählten Wellenlänge mittels Fluoreszenzmessung zuverlässig bestimmt werden und deren Konzentration in der Mischflüssigkeit und damit im Probenflüssigkeitsstrom zuverlässig und kontinuierlich bestimmt werden.

Die Messküvette des Laserfluoreszenzspektroskops ist vorzugsweise aus einem Quarzglas hergestellt, wobei die Mischflüssigkeitsleitung in die Messküvette mündet, durch die der Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist. Somit kann die Messküvette kontinuierlich zur Bestimmung der Konzentration durchströmt werden. Quarzglas ist gegenüber den Infrarotstrahlen der Laserdiode vollständig durchlässig, so dass hochgenaue Messergebnisse erzielt werden.

In einer Weiterbildung der Erfindung weist das Laserfluoreszenzspektroskop eine Silizium-verstärkte Fotodiode als Fotodetektor auf. Diese Fotodioden verfügen über sehr kurze Anstiegszeiten bei hochgenauen Messwerten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Reagenzflüssigkeit als Metallkomplex Aluminiumphtalocyanin-Chlorid (AlPc-Cl) und die Probenflüssigkeit weist Fluoridionen auf, deren Konzentration zu bestimmen ist. Über den Metallkomplex Aluminiumphtalocyanin-Chlorid kann die Anwesenheit von Fluoridionen in Flüssigkeiten hochgenau nachgewiesen werden. Durch die höhere Elektronegativität ersetzen die vorhandenen Fluoridionen die Chloridionen im Metallkomplex, wodurch sich polymerartige Ketten Metallkomplex Aluminiumphtalocyanin-Fluorid bilden, wodurch die gemessene Fluoreszenzintensität abnimmt. Im Fall einer dynamischen Messung ist die relative Änderung der Fluoreszenz dabei linear abhängig von der Konzentration der Fluoridionen, so dass deren Konzentration zuverlässig kontinuierlich hochgenau bestimmt werden kann.

In einer Weiterbildung der Messvorrichtung bestrahlt die Laserdiode in einem definierten Wellenlängenbereich zwischen 600nm und 680nm, insbesondere 630nm bis 640nm, vorzugsweise 633nm bis 635nm, die Messküvette. Durch diese Induzierung des Lichts durch die Laserdiode können die mit dem Aluminiumphthalocyanin reagierenden Fluoridionen zuverlässig nachgewiesen werden.

Vorzugsweise ist die Mischeinrichtung ein Perlenkettenmikromischer. Es handelt sich hierbei um Mischer für kleinste Volumenströme, bei denen eine sehr gute Durchmischung zweier Flüssigkeiten durch Erzeugung wiederkehrender Turbulenzen mittels einer Vielzahl aufeinanderfolgender Stau- und Entspannungsabschnitte erreicht wird.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Probenflüssigkeitsförderpumpe und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe drehzahl geregelt sind, mit der Steuereinheit datenübertragend verbunden sind und über die Steuereinheit in Abhängigkeit der Messwerte des ersten Durchflussmessers und des zweiten Durchflussmessers regelbar sind. Auf diese Weise kann ohne die Verwendung zusätzlicher Ventile ein genaues Mischungsverhältnis zwischen dem Probenflüssigkeitsstrom und dem Reagenzflüssigkeitsstrom hergestellt werden.

Besonders bevorzugt werden sogenannten Disc-Pumps und ein Durchfluss geregelt, beispielsweise über einen druckbeaufschlagten Behälter. Dadurch ist ein unkonstanter Flüssigkeitsstrom, welche möglicherweise durch eine drehzahl geregelte Pumpe erzeugt wird, vermieden.

In einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung sind die Probenflüssigkeitsförderpumpe und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe pulsationsfreie Förderpumpen. Durch die Verwendung dieser Pumpen werden Strömungsschwankungen vermieden, die zu ungleichmäßigen

Volumenströmen und daraus folgend zu ungleichmäßigen Mischungsverhältnissen führen könnten.

In einer hierzu weiterführenden Ausführungsform sind die pulsationsfreien Pumpen Tesla-Pumpen oder Scheibenpumpen, welche auch als Mikropumpen hochgenaue pulsationsfreie Fördermengen zur Verfügung stellen können.

Des Weiteren ist es vorteilhaft, wenn die Probenflüssigkeitsförderpumpe eine Druckluftpumpe ist, über die ein Probenflüssigkeitsbehälter mit Druck beaufschlagt ist, und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe eine Druckluftpumpe ist, über die ein Reagenzflüssigkeitsbehälter mit Druck beaufschlagt ist. Die Förderung erfolgt somit über vorhandenen Luftdruck im Behälter, der sehr genau eingestellt werden kann. Auf diese Weise kann auch ein Einfluss der Pumpen selbst auf die Messungen ausgeschlossen werden, da keine Elemente der Pumpen in die Probenflüssigkeit gelangen können, wenn diese nicht im Flüssigkeitskreislauf angeordnet sind.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die Messvorrichtung zumindest teilweise auf einem mikrofluidischen Messchip angeordnet ist. Insbesondere können das Laserfluoreszenzspektroskop, die Mischeinrichtung, die Steuereinheit, die Mischflüssigkeitsleitung, zumindest Abschnitte der Probenflüssigkeitsleitung und der Reagenzflüssigkeitsleitung sowie der erste Durchflussmesser und der zweite Durchflussmesser auf dem mikrofluidischen Messchip angeordnet werden, da diese Bauteile in sehr kleinem Maßstab zur Verfügung stehen. So können große Teile des Aufbaus der Messvorrichtung als ein Sensor hergestellt werden.

In einer Weiterbildung des Messsystems zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle ist ein Produktwasserauslass möglichst nah an Anoden- und Kathodenseite der Brennstoffzelle mit der

Probenflüssigkeitsleitung der Messvorrichtung verbunden. Somit gelangt der in der Brennstoffzelle entstehende Abdampf, welcher anschließend schnellstmöglich kondensiert wird mit einer eigenen Probenentnahmevorrichtung, und das Wasser in die Probenflüssigkeitsleitung. Dies kann entweder direkt erfolgen oder indirekt, so dass vom üblichen Produktwasserauslass eine Abzweigung zur Probenflüssigkeitsleitung vorgesehen wird. Die Förderung des Produktwassers erfolgt kontinuierlich in die Probenflüssigkeitsleitung, wodurch auch eine kontinuierliche und zeitlich aufgelöste Messung ermöglicht wird.

Auch kann ein Produktwasserauslass der Kathodenseite der Brennstoffzelle mit dem Probenflüssigkeitsbehälter der Messvorrichtung verbunden sein. In diesen kann kontinuierlich das Produktwasser eingeführt und aus diesem herausgeführt werden, so dass auch auf diese Weise eine kontinuierliche Messung ermöglicht wird.

Zusätzlich oder alternativ ist ein Auslass eines anodenseitigen Kondensatorabscheiders, der in einer Anodengasauslassleitung oder einer Anodengasrückführleitung angeordnet ist, zumindest indirekt mit der Probenflüssigkeitsleitung der Messvorrichtung verbunden, wobei beispielsweise die Konzentration der ermittelten Fluoridionen als Maß für die Degradation der Brennstoffzelle dient. Auch anodenseitig entsteht Wasser beziehungsweise Wasserdampf an einer Brennstoffzelle, der üblicherweise über Kondensatoren abgeführt wird. Bei steigender Degradation der Brennstoffzelle werden Fluoridionen auch anodenseitig über das Wasser abgeführt. Entsprechend kann auch eine Konzentrationsbestimmung der zu analysierenden Ionen auf der Anodenseite ein Maß für die Degradation der Brennstoffzelle beziehungsweise der Membran der Brennstoffzelle darstellen.

In einer Weiterbildung des Messsystems für einen Elektrolyseur weist ein Quellwasserbehälter, über den dem Elektrolyseur Quellwasser zuführbar ist, einen Auslass auf, der mit der Probenflüssigkeitsleitung der Messvorrichtung verbunden ist. Entsprechend kann das dem Elektrolyseur zuzuführende Quellwasser kontinuierlich geprüft werden. Der Einlass der Probenflüssigkeitsleitung kann dabei selbstverständlich entweder direkt am Behälter ausgebildet sein oder von einer Wasserzuführleitung des Elektrolyseurs abzweigen.

Des Weiteren ist vorzugsweise ein Elektrolysebehälter mit Prozesswasser befüllt und weist einen Auslass auf, über den der Elektrolysebehälter mit der Probenflüssigkeitsleitung der Messvorrichtung verbunden ist. Zusätzlich kann dieser auch einen Einlass aufweisen, über den das Prozesswasser aus der Messvorrichtung in den Elektrolysebehälter zurückführbar ist, wobei die Konzentration der ermittelten Fluoridionen als Maß für die Degradation des Elektrolyseurs dient. So kann kontinuierlich das im Behälter vorhandene Prozesswasser auf vorhandene Ionenkonzentrationen überprüft werden, welche in beschriebener Weise ein Maß für die Degradation der verwendeten Membran darstellen, aus der gegebenenfalls Ionen durch Alterung herausgelöst werden. So wird eine Analyse der Haltbarkeit und Lebensdauer der Membran möglich, welche auch Rückschlüsse zur Entwicklung dieser Membranen zulässt.

Es wird somit eine Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom, sowie ein Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle und ein Messsystem für einen Elektrolyseur mit einer derartigen Messvorrichtung zur Verfügung gestellt, durch die zeitlich aufgelöst und hochgenau die Konzentration von relevanten Ionen gemessen und darüber Rückschlüsse auf die Güte einer Brennstoffzelle oder eines Elektrolyseurs gezogen werden können. Diese Messvorrichtung ist einfach in vorhandene Systeme zu integrieren und weist nur einen sehr geringen Platzbedarf auf.

Ein nicht beschränkendes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom wird nachfolgend anhand eines Beispiels bei dem Fluoridionen mittels Aluminiumphthalocyanin-Chlorid nachgewiesen werden ebenso beschrieben wie die Verwendung einer solchen Messvorrichtung an einer Brennstoffzelle und an einem Elektrolyseur.

Die Figur 1 zeigt eine Prinzipskizze einer erfindungsgemäßen Messvorrichtung.

Die Figur 2 zeigt mögliche Verschaltungen der erfindungsgemäßen Messvorrichtung an einer Brennstoffzelle in einer Prinzipskizze.

Die Figur 3 zeigt mögliche Verschaltungen der erfindungsgemäßen Messvorrichtung an einem Elektrolyseur in einer Prinzipskizze.

Die in der Figur 1 dargestellte Messvorrichtung 10 weist einen Probenflüssigkeitsbehälter 12 auf, in dem die zu analysierende Probenflüssigkeit, im vorliegenden Ausführungsbeispiel Wasser, gespeichert wird. Des Weiteren weist die Messvorrichtung 10 einen Reagenzflüssigkeitsbehälter 14 auf, in dem eine Reagenzflüssigkeit gespeichert wird. Diese Reagenzflüssigkeit besteht aus Ethanol, in dem ein Metallkomplex, hier ein Aluminiumphthalocyanin-Chlorid gelöst ist. Der Probenflüssigkeitsbehälter weist zwei Einlässe 16, 18 sowie einen Auslass 20 und der Reagenzflüssigkeitsbehälter weist ebenfalls zwei Einlässe 22, 24 sowie einen Auslass 26 auf. Über den ersten Einlass 16 des Probenflüssigkeitsbehälters 12 wird diesem das zu analysierende Wasser über eine Einlassleitung 28 zugeführt. Der zweite Einlass 18 mündet oberhalb der Wasseroberfläche im mit Gas befüllten Bereich des Probenflüssigkeitsbehälters 12. Dieser ist mit einer ersten Druckluftleitung 30 verbunden, in der eine Probenflüssigkeitsförderpumpe 32 angeordnet ist, welche in dem Probenflüssigkeitsbehälter 12 einen Druck erzeugt,

durch den die Probenflüssigkeit über den Auslass 20 aus dem Probenflüssigkeitsbehälter 12 herausgedrückt und somit in eine Probenflüssigkeitsleitung 34 gefördert wird. Der Auslass 20 ragt hierzu in die Probenflüssigkeit.

In gleicher Weise funktioniert auch die Förderung der Reagenzflüssigkeit, an deren Einlass 22 eine Einlassleitung 36 zum Einleiten der Reagenzflüssigkeit angeschlossen ist und an deren zweiten Einlass 24, der lediglich bis in den mit Gas gefüllten Bereich des Reagenzflüssigkeitsbehälters 14 ragt, eine weitere Druckluftleitung 38 mit einer darin angeordneten Reagenzflüssigkeitsförderpumpe 40 angeschlossen ist. Der in die Reagenzflüssigkeit ragende Auslass 26 führt wiederum in eine Reagenzflüssigkeitsleitung 42, in die die Reagenzflüssigkeit durch den im Reagenzflüssigkeitsbehälter 14 vorhandenen Druck gefördert wird.

Die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe und die Probenflüssigkeitsförderpumpe dienen somit als Druckluftpumpen und sind als Scheibenpumpen ausgebildet, so dass ein pulsationsfreier Druck im Reagenzflüssigkeitsbehälter 14 und im Probenflüssigkeitsbehälter 12 und somit auch pulsationsfreie Flüssigkeitsströme in der Reagenzflüssigkeitsleitung 42 und der Probenflüssigkeitsleitung 34 erzeugt werden.

In der Probenflüssigkeitsleitung 34 ist ein erster Durchflussmesser 44 angeordnet, über den der Massenstrom in der Probenflüssigkeitsleitung 34 gemessen wird, angeordnet. Dieser kann insbesondere als thermischer beziehungsweise kalorimetrischer Durchflussmesser 44 ausgebildet sein. Ein auf dem gleichen Messprinzip beruhender zweiter Durchflussmesser 46 ist in der Reagenzflüssigkeitsleitung 42 angeordnet, um den Massenstrom der Reagenzflüssigkeit zu messen.

Die Probenflüssigkeitsleitung 34 mündet an einem ersten Einlass 48 einer Mischeinrichtung 50, welche als Perlenkettenmikromischer ausgebildet ist. Die Reagenzflüssigkeitsleitung 42 mündet an einem zweiten Einlass 52 dieser Mischeinrichtung 50, in der die beiden Ströme zusammengeführt und durch aufeinanderfolgende Entspannungsabschnitte 54 und Drosselabschnitte 56 vollständig gemischt werden.

Der Mischflüssigkeitsstrom verlässt die Mischeinrichtung 50 über einen Auslass 58, von wo er in eine Mischflüssigkeitsleitung 60 strömt. In dieser Mischflüssigkeitsleitung 60 ist ein Laserfluoreszenzspektroskop 62 angeordnet, welches aus einer Messküvette 64 aus einem Quarzglas, einer Laserdiode 66 als Lichtquelle, deren Laserstrahl die Messküvette 64 und damit den Mischflüssigkeitsstrom durchdringt, und einem Fotodetektor 68 besteht, der als Silizium-verstärkte Fotodiode ausgebildet ist. Stromabwärts des Laserfluoreszenzspektroskops 62 wird der Mischflüssigkeitsstrom abgeführt.

Durch das in die Messküvette 64 und damit in den Mischflüssigkeitsstrom Laserlicht, welches vorzugsweise eine Wellenlänge von 633 bis 635nm aufweist, werden die Moleküle der Mischflüssigkeit angeregt, wodurch eine über den Fotodetektor 68 messbare Fluoreszenz entsteht. Befinden sich Fluoridionen in der Probenflüssigkeit, so ersetzen diese aufgrund ihrer größeren Elektronegativität die Chloridionen im Aluminiumphthalocyanin-Chlorid, so dass Aluminiumphthalocyanin-Fluorid entsteht. Dieses weist im Vergleich zum Aluminiumphthalocyanin-Chlorid eine verminderte Fluoreszenzintensität am Fotodetektor 68 auf. Diese Intensitätsabnahme, insbesondere im Amplitudenbereich um 682 nm entspricht am Fotodetektor 68 einer entsprechend geänderten erzeugten Spannung, die etwa linear zur gemessenen Intensität ist, so dass aus der gemessenen Intensität unmittelbar die Konzentration der Fluoridionen in der Mischflüssigkeit und daraus die Konzentration in der Probenflüssigkeit berechnet werden kann.

Dies erfolgt in einer Steuereinheit 70, welche sowohl mit dem Fluoreszenzspektroskop 62 als auch mit den beiden Durchflussmessern 44, 46 und den beiden Flüssigkeitsförderpumpen 32, 40, über elektrische Leitungen 72 verbunden ist. Entsprechend der Messwerte des ersten Durchflussmessers 44 und des zweiten Durchflussmessers 46 können die Probenflüssigkeitsförderpumpe 32 und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe 40 so drehzahl geregelt oder frequenz geregelt werden, dass ein festes Mischungsverhältnis in der Mischflüssigkeitsleitung 60 und damit am Laserfluoreszenzspektroskop 62 hergestellt wird. Die ermittelte Fluoreszenzintensität kann dann mit diesen Werten direkt in der Steuereinheit in einen Fluoridanteil im Probenflüssigkeitsstrom umgerechnet werden. Die errechneten Werte können über eine mit der Steuereinheit 70 verbundene Anzeigeeinheit 74 sichtbar gemacht werden.

In der Figur 2 sind mehrere mögliche alternative oder parallel zueinander verwendbare Anwendungsbeispiele eines Messsystems mit einer solchen Messvorrichtung 10 gezeigt. Die Figur 2 zeigt eine Brennstoffzelle 76 oder ein Brennstoffzellenstack mit einer Kathodenseite 78 und einer Anodenseite 80, welche durch eine Membran 82 voneinander getrennt sind. Bei der Reaktion in der Brennstoffzelle 76 wird an der Kathodenseite 78 der Brennstoffzelle 76 Produktwasser erzeugt. Dieses Produktwasser wird über einen Produktwasserauslass 84 kathodenseitig abgeführt. Der Produktwasserauslass 84 ist mit dem Probenflüssigkeitseinlass 28 der Messvorrichtung 10 verbunden, so dass ein Probenflüssigkeitsstrom in die Messvorrichtung 10 geführt wird, welcher in der oben beschriebenen Weise im Folgenden auf vorhandene Fluoridionen analysiert werden kann. Diese bilden ein Maß für die Degradation der Membran 82, aus der sich bei Alterung oder Fehlern an der Membran 82 Fluoridionen aus der Struktur lösen. Dieses Lösen der Fluoridionen ist somit ein eindeutiges Signal für das Entstehen von kleinen Löchern oder einer oberflächlichen Abnutzung der Membran 82.

Alternativ oder zusätzlich kann eine entsprechende Analyse auch an der Anodenseite erfolgen und hier insbesondere im Bereich der Anodengaszirkulationsleitung 86, in welcher üblicherweise stromaufwärts eines Rezirkulationsgebläses 87 ein Kondensatabscheider 88 angeordnet ist, dessen Auslass 90 mit der Probengaseinlassleitung 28 der Messvorrichtung 10 verbunden werden kann, so dass das entstehende Kondensat in die Messvorrichtung eingeführt wird. Auch kann ein Kondensator in einer Anodengasauslassleitung 91 angeordnet sein. Grundsätzlich ist es von Vorteil, wenn der Auslass 90 nur mit einer Umgebungsluft verbunden ist, um einen Innenraum des Behälters mit Druck zu beaufschlagen.

Die so gewonnenen Messergebnisse der Fluoridkonzentrationen können genutzt werden, um Alterungsprozesse an Brennstoffzellen zu erkennen und für Validierungs- und Entwicklungszwecke zu nutzen.

In der Figur 3 sind weitere alternative oder parallel durchzuführende Messsysteme mit einer derartigen Messvorrichtung 10 dargestellt. Die Figur 3 zeigt einen Elektrolyseur 92, dessen Elektrolysebehälter 93 im vorliegenden Ausführungsbeispiel mit Prozesswasser geflutet ist und eine Kathodenseite 94 und eine Anodenseite 96 aufweist, zwischen denen eine Membran 98 angeordnet ist. Dieses Prozesswasser wird während der Umwandlung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff verbraucht und über einen Quellwasserbehälter 100 wieder zugeführt. Der Quellwasserbehälter 100 weist einen Auslass 102 auf, der mit der Probenflüssigkeitsleitung 28 der Messvorrichtung 10 verbunden ist, so dass das Quellwasser kontinuierlich auf vorhandene Fluoridionen getestet werden kann. Die Messvorrichtung 10 bildet somit ein Überwachungswerkzeug für das Quellwasser.

Des Weiteren ist an einem Elektrolyseur 92 anodenseitig ein Prozesswasserauslass 104 ausgebildet, der ebenfalls mit der

Probenflüssigkeitsleitung 28 der Messvorrichtung 10 verbunden ist, so dass eine sich im Prozesswasser ändernde Konzentration an Fluoridionen detektiert wird und Aussagen über den Zustand der Membran 98 getroffen werden können.

Entsprechend werden Fluoridionenkonzentrationen im Prozesswasser oder Quellwasser des Elektrolyseurs ermittelt, die es ermöglichen, einerseits die Qualität des zugeführten Wassers kontinuierlich zu bestimmen und andererseits auf eine Alterung der Membran im Elektrolyseur zu schließen, was sowohl zu Validierungszwecken als auch zu Entwicklungszwecken genutzt werden kann.

Der gesamte Aufbau der Messvorrichtung und der beschriebenen Messsysteme ermöglicht eine kontinuierliche Messung der Fluoridkonzentrationen im Produkt-, Prozess-, oder Quellwasser. Die Messvorrichtung kann zu großen Teilen auf einem Mikromesschip angeordnet werden.

Es sollte deutlich sein, dass es sich bei den beschriebenen Ausführungsbeispielen lediglich um mögliche Anwendungen und Ausführungen handelt. Die beschriebene Messvorrichtung kann selbstverständlich auch zusätzliche Mess- und Regelvorrichtungen enthalten. Des Weiteren kann eine Förderung der Reagenzflüssigkeit und der Probenflüssigkeit auch über Förderpumpen stattfinden, die in der Probenflüssigkeitsleitung beziehungsweise der Reagenzflüssigkeitsleitung angeordnet sind. Auch ist eine Förderung über Unterdruck denkbar, also einer Förderpumpe am Auslass der Messvorrichtung, so dass die Einstellung des Mischungsverhältnisses über vorgeschaltete Ventile erfolgt. Auch sind andere Verwendungen denkbar. Des Weiteren können auch andere Stoffe mit diesem Messprinzip bei Verwendung anderer Metallkomplexe in der Reagenzflüssigkeit nachgewiesen werden.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom, mit
einer Probenflüssigkeitsförderpumpe (32), über die ein Probenflüssigkeitsstrom, der eine zu bestimmende Ionenkonzentration aufweist, in einer Probenflüssigkeitsleitung (34) förderbar ist,
einer Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40), über die ein Reagenzflüssigkeitsstrom, der einen Metallkomplex beinhaltet, in einer Reagenzflüssigkeitsleitung (42) förderbar ist,
einem ersten Durchflussmesser (44), über den der Durchfluss durch die Probenflüssigkeitsleitung (34) messbar ist,
einem zweiten Durchflussmesser (46), über den der Durchfluss durch die Reagenzflüssigkeitsleitung (42) messbar ist,
einer Mischeinrichtung (50), die einen ersten Einlass (48), der mit der Probenflüssigkeitsleitung (34) verbunden ist und einen zweiten Einlass (52), der mit der Reagenzflüssigkeitsleitung (42) verbunden ist, sowie einen Auslass (58) aufweist, von dem aus sich eine Mischflüssigkeitsleitung (60) erstreckt, durch die ein Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist,
einem Laserfluoreszenzspektroskop (62) zur Messung der durch die Laserbestrahlung im Mischflüssigkeitsstrom induzierten Fluoreszenz, in welches die Mischflüssigkeitsleitung (60) mündet, und in das der Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist,
einer Steuereinheit (70), die mit dem ersten Durchflussmesser (32), dem zweiten Durchflussmesser (46) und dem Laserfluoreszenzspektroskop (62) datenübertragend verbunden ist.
2. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

- das Laserfluoreszenzspektroskop (62) eine Laserdiode (66) aufweist, die in einem definierten Wellenlängenbereich eine Messküvette (64) bestrahlt, und einen Fotodetektor (68) zur Aufnahme der durch die Laserdiode (66) im Mischflüssigkeitsstrom induzierten Fluoreszenz aufweist.
3. Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Messküvette (64) des Laserfluoreszenzspektroskops (62) aus einem Quarzglas ist, wobei die Mischflüssigkeitsleitung (60) in die Messküvette (64) mündet, durch die der Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist.
 4. Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Laserfluoreszenzspektroskop (62) eine Silizium-verstärkte Fotodiode als Fotodetektor (68) aufweist.
 5. Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Reagenzflüssigkeit als Metallkomplex Aluminiumphthalocyanin-Chlorid (AlPc-Cl) enthält und die Probenflüssigkeit Fluoridionen aufweist, deren Konzentration zu bestimmen ist.
 6. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Laserdiode (66) des Laserfluoreszenzspektroskops (62) in einem definierten Wellenlängenbereich zwischen 600nm und 680nm,

- insbesondere zwischen 630 und 640nm, die Messküvette (64) bestrahlt.
7. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischeinrichtung (50) ein Perlenkettenmikromischer ist.
 8. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probenflüssigkeitsförderpumpe (32) und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40) drehzahl geregelt sind, mit der Steuereinheit (70) datenübertragend verbunden sind und über die Steuereinheit (70) in Abhängigkeit der Messwerte des ersten Durchflussmessers (44) und des zweiten Durchflussmessers (46) regelbar sind.
 9. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probenflüssigkeitsförderpumpe (32) und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40) pulsationsfreie Förderpumpen sind.
 10. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probenflüssigkeitsförderpumpe (32) und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40) Tesla-Pumpen oder Scheibenpumpen sind.

11. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probenflüssigkeitsförderpumpe (32) eine Druckluftpumpe ist, über die ein Probenflüssigkeitsbehälter (12) mit Druck beaufschlagt ist, und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40) eine Druckluftpumpe ist, über die ein Reagenzflüssigkeitsbehälter (14) mit Druck beaufschlagt ist.

12. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Laserfluoreszenzspektroskop (62), die Mischeinrichtung (50), die Steuereinheit (70), die Mischflüssigkeitsleitung (60), zumindest Abschnitte der Probenflüssigkeitsleitung (34) und der Reagenzflüssigkeitsleitung (42) sowie der erste Durchflussmesser (44) und der zweite Durchflussmesser (46) auf einem mikrofluidischen Messchip angeordnet sind.

13. Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Messsystem eine Messvorrichtung (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche aufweist, wobei das Produktwasser der Brennstoffzelle (76) die Probenflüssigkeit der Messvorrichtung (10) bildet, wobei die Konzentration der ermittelten Fluoridionen als Maß für die Degradation der Brennstoffzelle (76) dient.

14. Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- ein Produktwasserauslass (84) der Kathodenseite (78) der Brennstoffzelle (76) mit der Probenflüssigkeitsleitung (28) der Messvorrichtung (10) verbunden ist.
15. Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Produktwasserauslass (84) der Kathodenseite (78) der Brennstoffzelle (76) mit dem Probenflüssigkeitsbehälter (12) der Messvorrichtung (10) verbunden ist.
16. Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle mit nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Auslass (90) eines anodenseitigen Kondensatorabscheiders (88), der in einer Anodengasauslassleitung (91) oder einer Anodengasrückführleitung (86) angeordnet ist, zumindest indirekt mit der Probenflüssigkeitsleitung (28) der Messvorrichtung (10) verbunden ist, wobei die Konzentration der ermittelten Fluoridionen als Maß für die Degradation der Brennstoffzelle (76) dient.
17. Messsystem für einen Elektrolyseur,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Messsystem eine Messvorrichtung (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweist, wobei das Quellwasser und/oder das Prozesswasser die Probenflüssigkeit der Messvorrichtung (10) bildet, wobei die Konzentration der ermittelten Fluoridionen im Quellwasser oder im Prozesswasser als Maß für die Güte des Quellwassers und/oder des Prozesswassers und/oder der Degradation der Membran des Elektrolyseurs (92) dient.
18. Messsystem für einen Elektrolyseur nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet, dass

ein Quellwasserbehälter (100), über den dem Elektrolyseur (92) Quellwasser zuführbar ist, einen Auslass (102) aufweist, der mit der Probenflüssigkeitsleitung (28) der Messvorrichtung (10) verbunden ist.

19. Messsystem für einen Elektrolyseur nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet, dass

ein Elektrolysebehälter (93) mit Prozesswasser befüllt ist und einen Auslass (104) aufweist, über den der Elektrolysebehälter (93) mit der Probenflüssigkeitsleitung (28) der Messvorrichtung (10) verbunden ist.

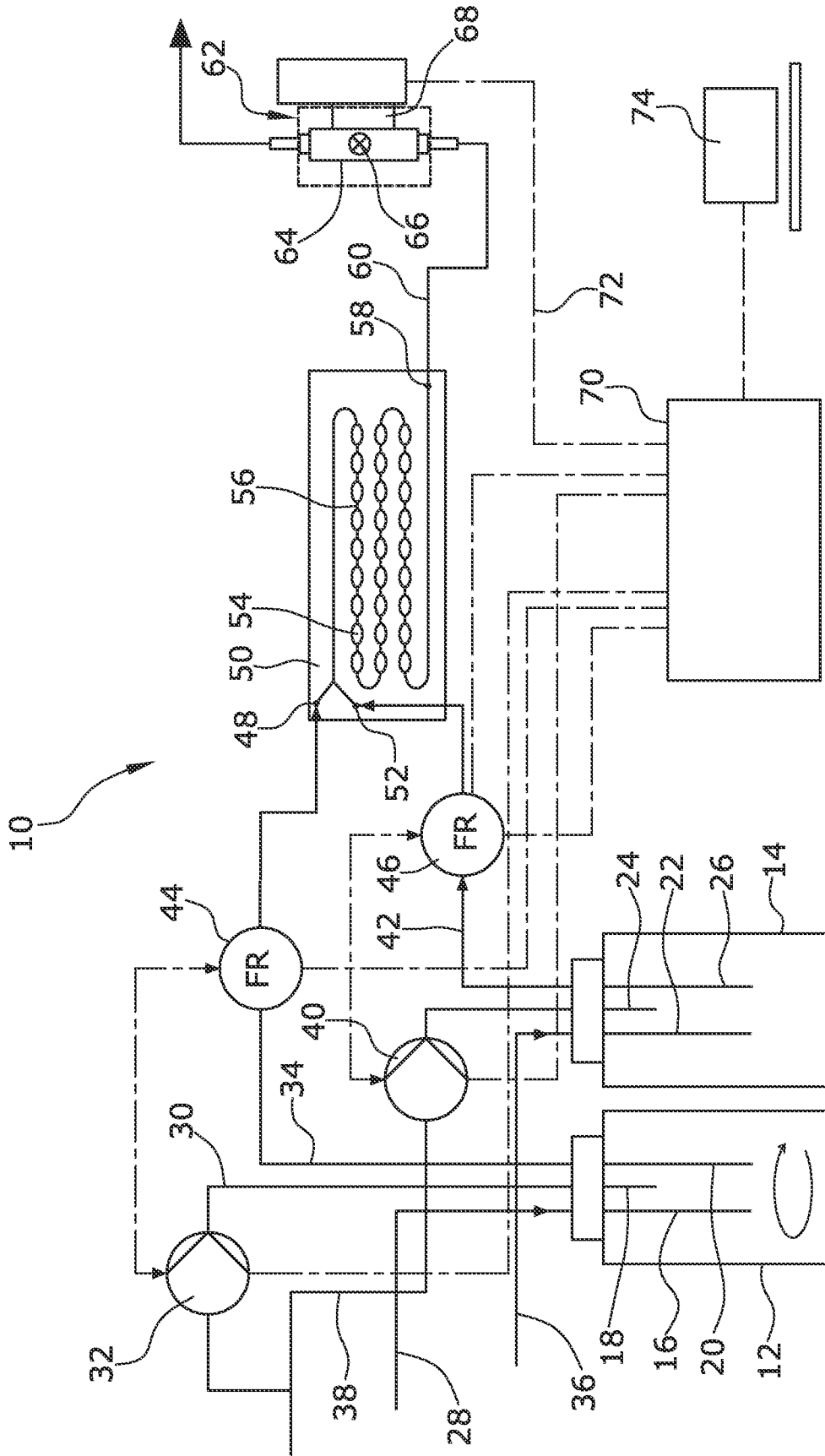
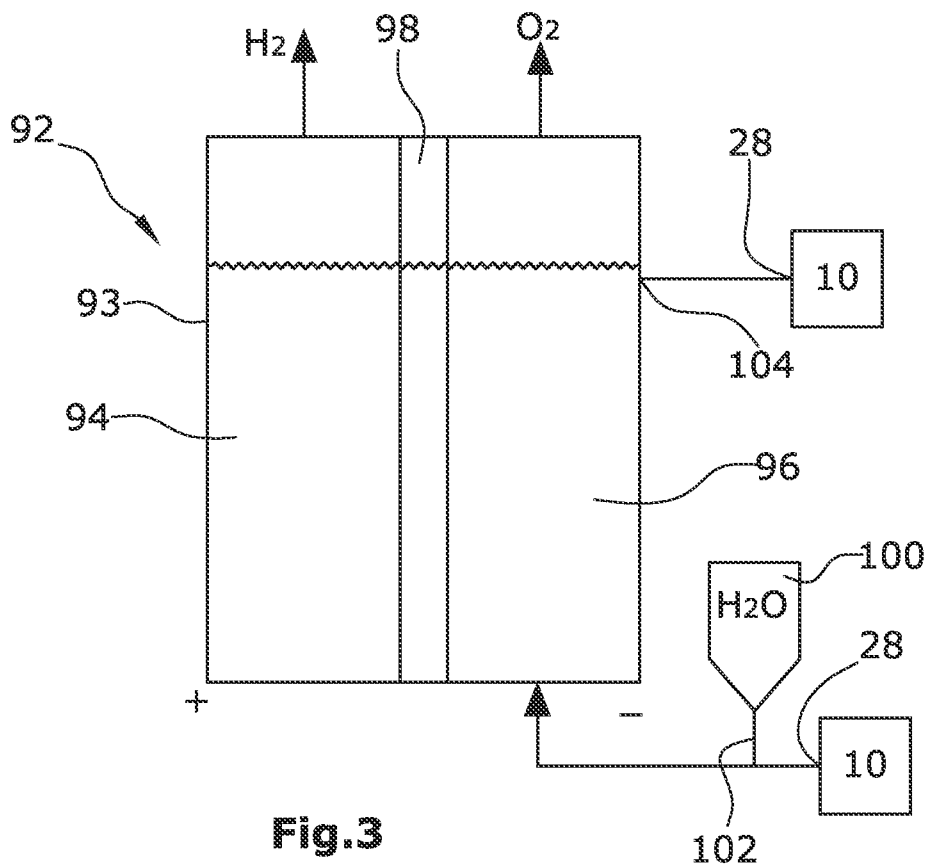
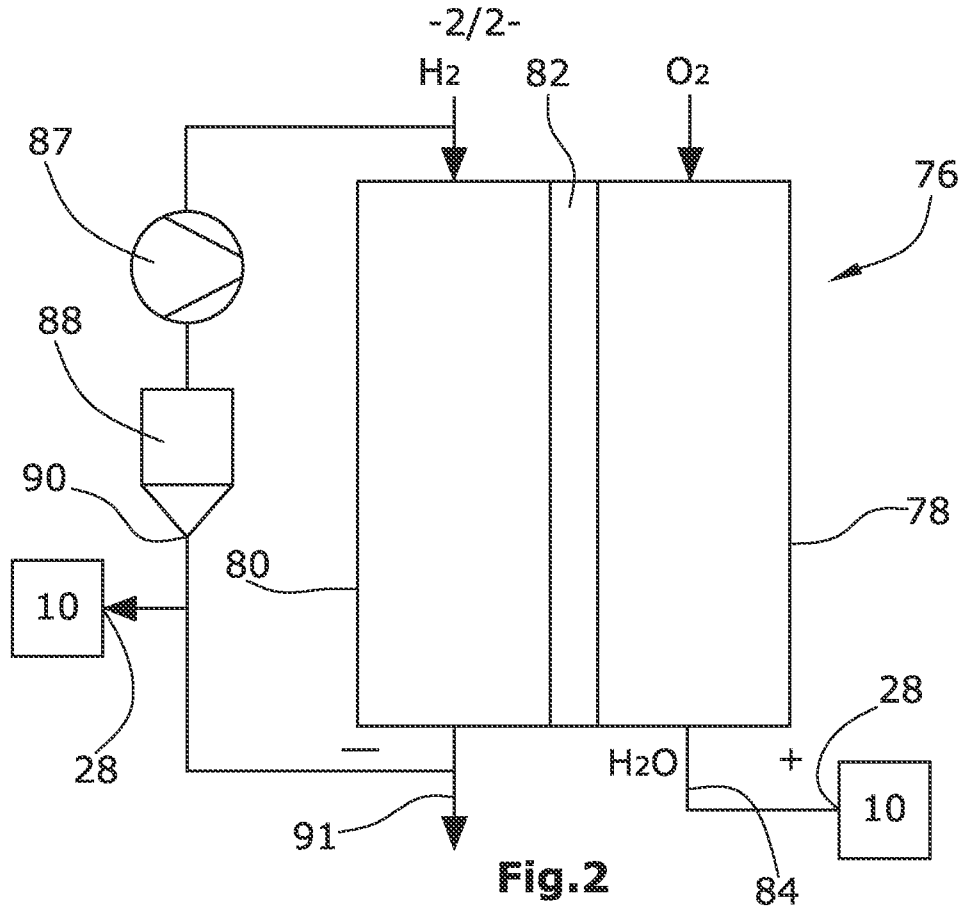


Fig.1



P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom, mit
einer Probenflüssigkeitsförderpumpe (32), über die ein Probenflüssigkeitsstrom, der eine zu bestimmende Ionenkonzentration aufweist, in einer Probenflüssigkeitsleitung (34) förderbar ist,
einer Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40), über die ein Reagenzflüssigkeitsstrom, der einen Metallkomplex beinhaltet, in einer Reagenzflüssigkeitsleitung (42) förderbar ist,
einem ersten Durchflussmesser (44), über den der Durchfluss durch die Probenflüssigkeitsleitung (34) messbar ist,
einem zweiten Durchflussmesser (46), über den der Durchfluss durch die Reagenzflüssigkeitsleitung (42) messbar ist,
einer Mischeinrichtung (50), die einen ersten Einlass (48), der mit der Probenflüssigkeitsleitung (34) verbunden ist und einen zweiten Einlass (52), der mit der Reagenzflüssigkeitsleitung (42) verbunden ist, sowie einen Auslass (58) aufweist, von dem aus sich eine Mischflüssigkeitsleitung (60) erstreckt, durch die ein Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist,
einem Laserfluoreszenzspektroskop (62) zur Messung der durch die Laserbestrahlung im Mischflüssigkeitsstrom induzierten Fluoreszenz, in welches die Mischflüssigkeitsleitung (60) mündet, und in das der Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist,
einer Steuereinheit (70), die mit dem ersten Durchflussmesser (32), dem zweiten Durchflussmesser (46) und dem Laserfluoreszenzspektroskop (62) datenübertragend verbunden ist.
2. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

- das Laserfluoreszenzspektroskop (62) eine Laserdiode (66) aufweist, die in einem definierten Wellenlängenbereich eine Messküvette (64) bestrahlt, und einen Fotodetektor (68) zur Aufnahme der durch die Laserdiode (66) im Mischflüssigkeitsstrom induzierten Fluoreszenz aufweist.
3. Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Messküvette (64) des Laserfluoreszenzspektroskops (62) aus einem Quarzglas ist, wobei die Mischflüssigkeitsleitung (60) in die Messküvette (64) mündet, durch die der Mischflüssigkeitsstrom förderbar ist.
 4. Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der Ansprüche 2 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Laserfluoreszenzspektroskop (62) eine Silizium-verstärkte Fotodiode als Fotodetektor (68) aufweist.
 5. Messvorrichtung zur Bestimmung einer Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Reagenzflüssigkeit als Metallkomplex Aluminiumphthalocyanin-Chlorid (AlPc-Cl) enthält und die Probenflüssigkeit Fluoridionen aufweist, deren Konzentration zu bestimmen ist.
 6. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Laserdiode (66) des Laserfluoreszenzspektroskops (62) in einem definierten Wellenlängenbereich zwischen 600nm und 680nm,

- insbesondere zwischen 630 und 640nm, die Messküvette (64) bestrahlt.
7. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischeinrichtung (50) ein Perlenkettenmikromischer ist.
 8. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probenflüssigkeitsförderpumpe (32) und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40) drehzahl geregelt sind, mit der Steuereinheit (70) datenübertragend verbunden sind und über die Steuereinheit (70) in Abhängigkeit der Messwerte des ersten Durchflussmessers (44) und des zweiten Durchflussmessers (46) regelbar sind.
 9. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probenflüssigkeitsförderpumpe (32) und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40) pulsationsfreie Förderpumpen sind.
 10. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Probenflüssigkeitsförderpumpe (32) und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40) Tesla-Pumpen oder Scheibenpumpen sind.

11. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Probenflüssigkeitsförderpumpe (32) eine Druckluftpumpe ist, über die ein Probenflüssigkeitsbehälter (12) mit Druck beaufschlagt ist, und die Reagenzflüssigkeitsförderpumpe (40) eine Druckluftpumpe ist, über die ein Reagenzflüssigkeitsbehälter (14) mit Druck beaufschlagt ist.
12. Messvorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem Probenflüssigkeitsstrom nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Laserfluoreszenzspektroskop (62), die Mischeinrichtung (50), die Steuereinheit (70), die Mischflüssigkeitsleitung (60), zumindest Abschnitte der Probenflüssigkeitsleitung (34) und der Reagenzflüssigkeitsleitung (42) sowie der erste Durchflussmesser (44) und der zweite Durchflussmesser (46) auf einem mikrofluidischen Messchip angeordnet sind.
13. Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Messsystem eine Messvorrichtung (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche aufweist, wobei das Produktwasser der Brennstoffzelle (76) die Probenflüssigkeit der Messvorrichtung (10) bildet, wobei die Konzentration der ermittelten Fluoridionen als Maß für die Degradation der Brennstoffzelle (76) dient.
14. Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass

- ein Produktwasserauslass (84) der Kathodenseite (78) der Brennstoffzelle (76) mit der Probenflüssigkeitsleitung (28) der Messvorrichtung (10) verbunden ist.
15. Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Produktwasserauslass (84) der Kathodenseite (78) der Brennstoffzelle (76) mit dem Probenflüssigkeitsbehälter (12) der Messvorrichtung (10) verbunden ist.
16. Messsystem zur Beurteilung der Degradation einer Brennstoffzelle mit nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Auslass (90) eines anodenseitigen Kondensatorabscheiders (88), der in einer Anodengasauslassleitung (91) oder einer Anodengasrückführleitung angeordnet ist, zumindest indirekt mit der Probenflüssigkeitsleitung (28) der Messvorrichtung (10) verbunden ist, wobei die Konzentration der ermittelten Fluoridionen als Maß für die Degradation der Brennstoffzelle (76) dient.
17. Messsystem für einen Elektrolyseur,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Messsystem eine Messvorrichtung (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweist, wobei das Quellwasser und/oder das Prozesswasser die Probenflüssigkeit der Messvorrichtung (10) bildet, wobei die Konzentration der ermittelten Fluoridionen im Quellwasser oder im Prozesswasser als Maß für die Güte des Quellwassers und/oder des Prozesswassers und/oder der Degradation der Membran des Elektrolyseurs (92) dient.
18. Messsystem für einen Elektrolyseur nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet, dass

ein Quellwasserbehälter (100), über den dem Elektrolyseur (92) Quellwasser zuführbar ist, einen Auslass (102) aufweist, der mit der Probenflüssigkeitsleitung (28) der Messvorrichtung (10) verbunden ist.

19. Messsystem für einen Elektrolyseur nach Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet, dass

ein Elektrolysebehälter (93) mit Prozesswasser befüllt ist und einen Auslass (104) aufweist, über den der Elektrolysebehälter (93) mit der Probenflüssigkeitsleitung (28) der Messvorrichtung (10) verbunden ist.