



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **248 662 A1**
 4(51) G 01 N 27/36
 C 03 C 4/18
 C 04 B 37/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 274 461 7 (22) 27.03.85 (44) 12.08.87

 (71) Bergakademie Freiberg, 9200 Freiberg, Akademiestraße 6, DD
 (72) Röhl, Klaus, Dr. rer. nat.; Grütte, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Kaden, Heiner, Prof. Dr. sc. nat.; Auras, Stefan, Dipl.-Chem., DD
(54) **Mechanisch stabilisierte Glaselektrode für elektrochemische Messungen**

(57) Die Erfindung betrifft eine mechanisch stabilisierte Glaselektrode für elektrochemische Messungen, die insbesondere zur Messung der Wasserstoffionenaktivität anwendbar ist. Ziel der Erfindung ist eine mechanisch stabilisierte Glaselektrode, die aus billigen Rohstoffen ökonomisch herstellbar ist und sich durch eine hohe mechanische Festigkeit und durch eine, auch über längere Zeiträume, gut reproduzierbare Elektrodenfunktion auszeichnet. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine mechanisch stabilisierte Glaselektrode zu schaffen, bei der der keramische Trägerkörper und das ionensensitive Glas sowohl in ihren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten als auch in ihren chemischen Grundzusammensetzungen aneinander angepaßt sind. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der keramische Trägerkörper, bestehend aus 25–100 Masseteilen Magnesiumorthosilikat und/oder Magnesiummetasilikat, 0–75 Masseteilen SiO_2 , 0–10 Masseteilen Kaolin und/oder Ton mit einem ionensensitiven Glas der Zusammensetzung 10–24 Mol% Na_2O , 2,4–17,5 Mol% MgO , 60–78 Mol% SiO_2 , 0–10 Mol% UO_3 , 0–11,5 Mol% La_2O_3 und einem Molverhältnis SiO_2 zu $(\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO})$ von $\geq 2,2$ glasiert ist, wobei der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des keramischen Trägerkörpers $\geq$ dem des ionensensitiven Glases ist.

Erfindungsanspruch:

1. Mechanisch stabilisierte Glaselektrode für elektrochemische Messungen, bestehend aus einem einseitig offenen, porösen keramischen Trägerkörper mit innerem Hohlraum, der mit einem ionensensitiven Glas glasiert, am offenen Ende isoliert, mit einer Pufferlösung gefüllt und mit Ableitelektrode und Ableitkabel versehen ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß der keramische Trägerkörper aus 25–100 Masseteilen Magnesiumorthosilikat und/oder Magnesiummetasilikat, 0–75 Masseteilen SiO_2 und 0–10 Masseteilen Kaolin und/oder Ton besteht und mit einem ionensensitiven Glas der Zusammensetzung 10–24 Mol-% Na_2O , 2,4–17,5 Mol-% MgO , 60–78 Mol-% SiO_2 , 0–10 Mol-% UO_3 , 0–11,5 Mol-% La_2O_3 mit einem SiO_2 zu $(\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO})$ Molverhältnis $\geq 2,2$ glasiert ist, wobei der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des keramischen Trägerkörpers $\geq$ dem des ionensensitiven Glases ist.
2. Mechanisch stabilisierte Glaselektrode nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der keramische Trägerkörper am offenseitigen Teil mit einem nichtleitenden, nichtsensitiven Glas und am geschlossenen Teil mit dem ionensensitiven Glas glasiert ist.
3. Mechanisch stabilisierte Glaselektrode nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der keramische Trägerkörper zweiteilig aus Material der gleichen chemischen Zusammensetzung ausgeführt ist, wobei der beidseitig offene Teil aus dichtgebranntem und der einseitig offene Teil aus porösgebranntem Material besteht und die beiden zueinander passend ausgeführten Teile durch das aufglasierte Glas miteinander verbunden sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine mechanisch stabilisierte Glaselektrode für elektrochemische Messungen, insbesondere zur Messung der Wasserstoffionenaktivität.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, ionensensitives Glas und insbesondere wasserstoffionensensitives Glas auf keramische Trägerkörper aufzubringen und dadurch mechanisch stabilisierte Glaselektroden zu erhalten. So schlägt z. B. M. A. Aframowitz vor (US-PS 4 133 735), handelsübliches ionensensitives Glas, z. B. Corning 0150, auf eine Forsteritunterlage oder auf eine Unterlage aus handelsüblicher Keramik, z. B. AISIMAG 243 aufzubringen. Zum Abgreifen des Elektrodenpotentials dient eine metallische Zwischenschicht. Der Hauptnachteil dieser Elektroden ist in der Feststoff/Feststoffableitung zu sehen, die Ursache für eine unzureichend definierte und schlecht reproduzierbare Elektrodenfunktion ist. Des weiteren liegen die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Keramik weit außerhalb der vertraglichen Grenzen, um haltbare und rißfreie Verbunde zu ergeben. Weiterhin besitzen Glas und Keramik unterschiedliche Grundzusammensetzungen und ergeben damit an der Grenzschicht Glas/Keramik stark störende Veränderungen von Glas und Keramik, wodurch die Anzeige einer definierten Elektrodenfunktion zusätzlich ungünstig verändert wird.

In einem Patent von Schwabe (DD-PS 2 184) wird vorgeschlagen, Hohlkörper aus poröser Keramik mit wasserstoffionensensitivem Glas zu überziehen, den inneren Hohlraum einschließlich der Porenräume der Keramik mit einer Innenpufferlösung zu füllen und mit einer Ableitelektrode zu versehen. Dieser Vorschlag bietet den großen Vorteil der elektrochemisch eindeutig definierten Potentialableitung. Es werden jedoch keine detaillierten Angaben über ausgewählte Glas/Keramikkombinationen gemacht. Demzufolge sind die Probleme des festen und rißfreien Glas-Keramik-Verbundes, der Unangreifbarkeit der Keramik durch die Innenpufferlösung und das der Unveränderlichkeit der Glas- und Keramikzusammensetzungen beim Glasiervorgang vollkommen ungelöst.

In der von Fletcher vorgeschlagenen Lösung (US-PS 3 855 098) werden unterschiedliche ionensensitive Gläser auf Magnesiumsilikatträger bzw. auf die Keramik AISIMAG 222 aufgebracht und die scheibenförmigen Gebilde in Glas- bzw. Metallrohre eingeschmolzen. Auch bei dieser Lösung weichen die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Gläser von denen der keramischen und metallischen Träger stark ab und stimmen Glas und Keramik in ihrer Grundzusammensetzung nicht überein. Des weiteren treten Schwierigkeiten bei der Anpassung der scheibenförmigen Gebilde an die aufnehmenden Glas- bzw. Metallrohrkonstruktionen auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine mechanisch stabilisierte Glaselektrode, die aus billigen Rohstoffen ökonomisch herstellbar ist und sich durch eine hohe mechanische Festigkeit und durch eine, auch über längere Zeiträume, gut reproduzierbare Elektrodenfunktion auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine mechanisch stabilisierte Glaselektrode zu schaffen, bei der der keramische Trägerkörper und das ionensensitive Glas sowohl in ihren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten als auch in ihren chemischen Grundzusammensetzungen aneinander angepaßt sind.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die mechanisch stabilisierte Glaselektrode aus einem einseitig offenen porösen keramischen Trägerkörper mit innerem Hohlraum, der mit einem ionensensitiven Glas glasiert, am offenen Ende isoliert, mit einer Pufferlösung gefüllt und mit Ableitelektrode und Ableitkabel versehen ist, besteht, wobei erfindungsgemäß der keramische Trägerkörper aus 25–100 Masseteilen Magnesiumorthosilikat und/oder Magnesiummetasilikat, 0–75 Masseteilen SiO_2 und 0–10 Masseteilen Kaolin und/oder Ton zusammengesetzt ist und mit einem ionensensitiven Glas der Zusammensetzung 10–24 Mol-% Na_2O , 2,4–17,5 Mol-% MgO , 60–78 Mol-% SiO_2 , 0–10 Mol-% UO_3 , 0–11,5 Mol-% La_2O_3 und einem Molverhältnis SiO_2 zu $(\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO})$ von $\geq 2,2$ glasiert ist, wobei der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des keramischen Trägerkörpers $\geq$ dem des ionensensitiven Glases ist. In einer besonderen Ausführungsform ist der keramische Trägerkörper am offenseitigen Teil mit einem nichtleitenden nichtsensitiven Glas und am geschlossenen Teil mit dem ionensensitiven Glas glasiert. Der keramische Trägerkörper kann auch zweiteilig aus Material gleicher Zusammensetzung ausgeführt sein, wobei der beidseitig offene Teil aus dichtgesintertem und der einseitig offene Teil aus porösgesintertem Material besteht und die beiden zueinander passend ausgeführten Teile durch das aufglasierte ionensensitive oder nichtleitende nichtsensitiven Glas miteinander verbunden sind. Die Trennstelle zwischen dichtgesintertem und porösgesintertem Teil ist dabei vorzugsweise eben, gestuft oder gefügt ausgeführt.

Die erfindungsgemäßen mechanisch stabilisierten Glaselektroden werden beispielsweise hergestellt, indem 25–100 Masseteile Magnesiumorthosilikat und/oder Magnesiummetasilikat mit einer Korngröße $\leq 0,63 \mu\text{m}$, 0–75 Masseteile SiO_2 und 0–10 Masseteile Kaolin und/oder Ton homogen vermischt, die homogene Mischung unter Zusatz von Wasser und organischen Plastifizierungsmitteln auf bekannte Weise zu einseitig offenen Hohlkörpern geformt, die Formlinge getrocknet, danach bei 1423–1673 K 1–5 Stunden lang gesintert und anschließend das ionensensitive Glas der Zusammensetzung 10–24 Mol-% Na_2O , 2,4–17,5 Mol-% MgO , 60–78 Mol-% SiO_2 , 0–10 Mol-% UO_3 , 0–11,5 Mol-% La_2O_3 mit einem SiO_2 zu $(\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO})$ -Molverhältnis $\geq 2,2$ aufglasiert wird. Die gewünschte Porosität der Trägerkeramik wird durch Einsatz entsprechender Kornfraktionen von Magnesiumorthosilikat und/oder Magnesiummetasilikat und durch gezielte Brenntemperaturen und Brennzeiten eingestellt. Der Aufglasierprozeß erfolgt vorteilhafter Weise durch Auftragen des aufgemahlten ionensensitiven Glases auf die gesinterten keramischen Trägerkörper auf bekannte Art und Weise, wobei jedoch die zugesetzten Hilfsstoffe die Glaszusammensetzung nicht verändern dürfen, schnelles Erhitzen der mit der Glasfritte überzogenen Trägerkörper bis zum Fließpunkt des Glases bzw. die maximal 30 K über den Fließpunkt des Glases bei einer Haltezeit von höchstens 15 Minuten und schnellem Abkühlen der glasierten Trägerkörper, wobei gegebenenfalls bei der Transformationstemperatur des jeweiligen Glases getempert werden kann.

Es ist jedoch auch möglich, die die Temperatur der Glasschmelze oder geringfügig darunter liegende Temperaturen besitzenden gesinterten keramischen Trägerkörper in die Glasschmelze zu tauchen. Vorteilhafterweise kann der gebrannte Trägerkörper in einem Arbeitsgang am offenseitigen Teil mit einem nichtleitenden nichtsensitiven Glas und am geschlossenen Teil mit dem ionensensitiven Glas glasiert werden. Es ist jedoch auch die nacheinanderfolgende Glasierung möglich, wobei das Glas mit der höheren Fließtemperatur praktischerweise zuerst aufglasiert wird. Die glasierten Trägerkörper werden auf bekannte Weise mit Pufferlösungen, insbesondere mit Phosphatpufferlösungen mit einem pH-Wert von 5–7 gefüllt, entlüftet, mit Ableitelektroden und Ableitkabel versehen und verschlossen.

Nach dem Quellen in Wasser liefern die erfindungsgemäßen mechanisch stabilisierten Elektroden Elektrodenfunktionen im Bereich von 55–62 mV pro pH-Einheit. Sie besitzen eine sehr hohe mechanische Stabilität und sind durch die angepaßten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ionensensitivem Glas und Trägerkeramik in hoher Qualität problemlos herstellbar. Die Kombination von Magnesiumsilikatkeramiken mit neuartigen ionensensitiven Gläsern auf der Basis eines Na_2O - MgO - SiO_2 -Glases hat den Vorteil, daß bei der Glasierung des keramischen Trägerkörpers keine unerwünschten Diffusionen und Reaktionen im Feststoff sowohl von der Seite der Keramik als auch von der Seite des ionensensitiven Glases ablaufen. Dadurch wird eine hohe Meßstabilität und eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse auch über längere Zeiträume gewährleistet. Die erfindungsgemäßen mechanisch stabilisierten Glaselektroden besitzen ausgezeichnete Meßeigenschaften im Bereich von pH 1–pH 10.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand von 9 Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Ein poröser keramischer Trägerkörper mit innerem Hohlraum und einseitiger Öffnung, bestehend aus Magnesiumorthosilikat (100%), mit einem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $105 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ist mit einem Magnesium-Natriumsilikat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $100 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 16,4 Mol-% Na_2O , 11 Mol-% MgO , 71,2 Mol-% SiO_2 , 1,4 Mol-% UO_3 glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist am offenseitigen Teil isoliert, mit einer Pufferlösung von pH = 7,0 gefüllt, entlüftet, formiert, mit Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Diese mechanisch stabile Elektrode zeigt eine Elektrodenfunktion von 58,2 bis 59,5 mV pro pH-Einheit.

Der keramische Trägerkörper wird glasiert, indem das aufgemahlene Glas auf bekannte Weise mit Hilfe von die Glaszusammensetzung nicht verändernden Stellmitteln aufgetragen, der überzogene Trägerkörper getrocknet, schnell bis auf eine Temperatur von 1363 K erhitzt, nach 5 Minuten Haltezeit schnell auf 853 K abgekühlt, anschließend schrittweise bis zu einer Temperatur von 673 K getempert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Beispiel 2

Ein poröser keramischer Trägerkörper mit innerem Hohlraum und einseitiger Öffnung, bestehend aus 95 Masseteilen Magnesiumorthosilikat und 5 Masseteilen SiO_2 mit einer linearen thermischen Ausdehnung von $109 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ist am geschlossenen Teil mit einem Magnesium-Natriumsilikat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $103 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 17,4 Mol-% Na_2O , 11,6 Mol-% MgO , 69,6 Mol-% SiO_2 , 1,4 Mol-% UO_3 und am offenen Teil mit einem

handelsüblichen nichtsensitiven, nicht oder schlecht leitenden Glas passender linearer thermischer Ausdehnung und passendem Fließpunkt glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist mit einer Pufferlösung von $\text{pH} = 6,5$ gefüllt, entlüftet, mit einer Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Nach dem Quellen zeigt diese mechanisch stabilisierte Glaselektrode eine Elektrodenfunktion von 59 bis 61 mV pro pH -Einheit.

Der keramische Trägerkörper wird glasiert, indem auf den geschlossenen Teil das ionensensitive Glas in aufgemahlener Form und auf den offenen Teil das nichtsensitiven Glas in aufgemahlener Form auf bekannte Weise aufgetragen, der überzogene Trägerkörper getrocknet, schnell im elektrischen Ofen auf 1373 K erhitzt, anschließend schnell auf eine Temperatur von 823 K und danach schrittweise bis auf eine Temperatur von 623 K gekühlt und schließlich im geschlossenen Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Beispiel 3

Ein zweiteilig ausgeführter keramischer Trägerkörper, bestehend aus 85 Masseteilen Magnesiumorthosilikat und 15 Masseteilen SiO_2 , wobei der einseitig offene Teil porös- und der zweiseitig offene Teil dichtgesintert ausgeführt ist und beide eine lineare thermische Ausdehnung von $113 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ aufweisen, ist am geschlossenen Teil mit einem Magnesium-Natriumsilicat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $109 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 17,8 Mol-% Na_2O , 9,6 Mol-% MgO , 71,2 Mol-% SiO_2 , 1,4 Mol-% UO_3 und am offenen Teil mit einem handelsüblichen nichtsensitiven nicht oder schlecht leitenden Glas passender linearer thermischer Ausdehnung und passendem Fließpunkt glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist mit einer Pufferlösung von $\text{pH} = 6,0$ gefüllt, entlüftet, mit einer Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Nach dem Quellen zeigt diese mechanisch stabilisierte Glaselektrode eine Elektrodenfunktion von 57 bis 59 mV pro pH -Einheit. Der keramische Trägerkörper wird glasiert, indem auf bekannte Weise die Glasfritten aufgebracht werden und der überzogene Trägerkörper getrocknet, danach im elektrischen Ofen schnell auf 1363 K erhitzt, nach 5 Minuten Haltezeit schnell auf 773 K abgekühlt, anschließend schrittweise auf 573 K gekühlt und danach im geschlossenen Ofen erkalten gelassen wird.

Beispiel 4

Ein poröser keramischer Trägerkörper mit innerem Hohlraum und einseitiger Öffnung, bestehend aus 75 Masseteilen Magnesiumorthosilikat und 25 Masseteilen SiO_2 mit einer linearen thermischen Ausdehnung von $118 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ist am geschlossenen Teil mit einem Magnesium-Natriumsilicat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $111 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 19,2 Mol-% Na_2O , 8,2 Mol-% MgO , 71,2 Mol-% SiO_2 und 1,4 Mol-% UO_3 und am offenen Teil mit einem handelsüblichen nichtsensitiven, nicht oder schlecht leitenden Glas passender linearer thermischer Ausdehnung und passendem Fließpunkt glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist mit einer Pufferlösung von $\text{pH} = 5,0$ gefüllt, entlüftet, mit einer Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Nach dem Quellen zeigt diese mechanisch stabilisierte Glaselektrode eine Elektrodenfunktion von 59 bis 60 mV pro pH -Einheit. Der keramische Trägerkörper wird glasiert, indem auf bekannte Weise die Glasfritten aufgebracht werden und der überzogene Trägerkörper getrocknet, danach im elektrischen Ofen schnell auf 1353 K erhitzt und nach einer Haltezeit von 10 Minuten ohne weitere Temperung auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Beispiel 5

Ein poröser keramischer Trägerkörper mit innerem Hohlraum und einseitiger Öffnung, bestehend aus 96 Masseteilen Magnesiumorthosilikat und 4 Masseteilen Kaolin oder Ton mit einer linearen thermischen Ausdehnung von $104 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ist mit einem Magnesium-Natriumsilicat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $100 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 16,4 Mol-% Na_2O , 11 Mol-% MgO , 71,2 Mol-% SiO_2 , 1,4 Mol-% UO_3 glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist am offenseitigen Teil isoliert, mit einer Pufferlösung von $\text{pH} = 6,2$ gefüllt, entlüftet, mit Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Diese mechanisch stabilisierte Glaselektrode zeigt eine Elektrodenfunktion von 58 bis 59 mV pro pH -Einheit. Der keramische Trägerkörper wird glasiert, indem auf bekannte Weise die Glasfritte aufgebracht wird, der überzogene Trägerkörper getrocknet, danach im elektrischen Ofen schnell auf 1353 K erhitzt, nach einer Haltezeit von 15 Minuten schnell auf eine Temperatur 833 K und danach schrittweise auf eine Temperatur von 633 K gekühlt und danach im geschlossenen Ofen erkalten gelassen wird.

Beispiel 6

Ein poröser keramischer Trägerkörper mit innerem Hohlraum und einseitiger Öffnung, bestehend aus 94 Masseteilen Magnesiumorthosilikat und 6 Masseteilen Kaolin oder Ton mit einer linearen thermischen Ausdehnung von $103 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ist mit einem Magnesium-Natriumsilicat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $102 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 16,9 Mol-% Na_2O , 11,3 Mol-% MgO , 70,4 Mol-% SiO_2 , 1,4 Mol-% UO_3 glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist am offenseitigen Teil isoliert, mit einer Pufferlösung von $\text{pH} = 6,4$ gefüllt, entlüftet, mit Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Diese mechanisch stabilisierte Glaselektrode zeigt eine Elektrodenfunktion von 56 bis 57 mV pro pH -Einheit.

Beispiel 7

Ein poröser keramischer Trägerkörper mit innerem Hohlraum und einseitiger Öffnung, bestehend aus 70 Masseteilen Magnesiumorthosilikat, 25 Masseteilen SiO_2 und 5 Masseteilen Ton mit einer linearen thermischen Ausdehnung von $117 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ist mit einem Magnesium-Natriumsilicat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $111 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 19,2 Mol-% Na_2O , 8,2 Mol-% MgO , 71,2 Mol-% SiO_2 , 1,4 Mol-% UO_3 glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist am offenseitigen Teil isoliert, mit einer Pufferlösung von $\text{pH} = 5,5$ gefüllt, entlüftet, mit Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Diese mechanisch stabilisierte Glaselektrode zeigt eine Elektrodenfunktion von 59 bis 62 mV pro pH -Einheit.

Beispiel 8

Ein poröser keramischer Trägerkörper mit innerem Hohlraum und einseitiger Öffnung, bestehend aus 10 Masseteilen SiO_2 und 90 Masseteilen einer Magnesiumorthosilikat/Magnesiummetasilikatmischung (Mischungsverhältnis 72:28) und mit einer linearen thermischen Ausdehnung von $102 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ist am geschlossenen Teil mit einem Magnesium-Natriumsilicat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $94 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 16,3 Mol-% Na_2O , 8,7 Mol-% MgO , 75 Mol-% SiO_2 und am offenen Teil mit einem handelsüblichen nichtsensitiven, nicht oder schlecht leitenden Glas passender linearer thermischer Ausdehnung und passendem Fließpunkt glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist mit einer Pufferlösung von $\text{pH} = 5,5$ gefüllt, entlüftet, mit einer Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Diese mechanisch stabilisierte Glaselektrode zeigt eine Elektrodenfunktion von 59 mV pro pH -Einheit.

Beispiel 9

Eine zweiteilig ausgeführter keramischer Trägerkörper, bestehend aus 75 Masseteilen Magnesiummetasilikat und 25 Masseteilen SiO_2 , wobei der einseitig offene Teil porös und der zweiseitig offene Teil dichtgesintert ausgeführt sind und beide eine lineare thermische Ausdehnung von $87 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ aufweisen, ist am geschlossenen Teil mit einem Magnesium-Natriumsilicat-Glas mit der linearen thermischen Ausdehnung von $81 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ und der Zusammensetzung 14,3 Mol-% Na_2O , 7,7 Mol-% MgO , 76,9 Mol-% SiO_2 , 1,1 Mol-% UO_3 und am offenen Teil mit einem handelsüblichen nichtsensitiven nicht oder schlecht leitenden Glas passender linearer thermischer Ausdehnung und passendem Fließpunkt glasiert. Der glasierte Trägerkörper ist mit einer Pufferlösung von $\text{pH} = 5,0$ gefüllt, entlüftet, mit einer Ableitelektrode und Ableitkabel versehen und verschlossen. Diese mechanisch stabilisierte Glaselektrode zeigt eine Elektrodenfunktion von 59 mV pro pH-Einheit.