



①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 677 150 A5

⑤1 Int. Cl.⁵: G 01 N 27/40

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

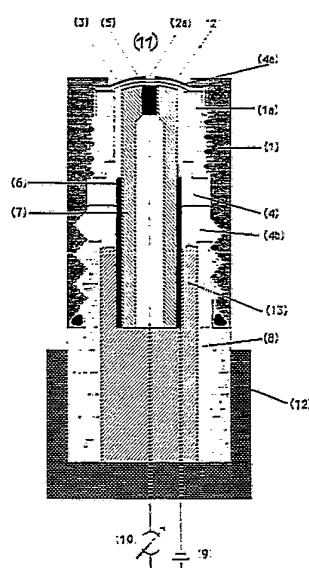
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer:	2579/88	⑦3 Inhaber:	Schott-Geräte GmbH, Hofheim/Taunus (DE)
②2 Anmeldungsdatum:	06.07.1988		
③0 Priorität(en):	21.07.1987 DE 3724040	⑦2 Erfinder:	Gehring, Werner, Darmstadt (DE) Tauber, Günter, Hofheim/Taunus (DE)
②4 Patent erteilt:	15.04.1991		
④5 Patentschrift veröffentlicht:	15.04.1991	⑦4 Vertreter:	Hug Interlizenz AG, Zürich

⑤4 Membrankörper für membranbedeckte Elektroden.

⑤7 Bei einem Membrankörper (1) für membranbedeckte Messelektroden zur polarographischen Konzentrationsbestimmung, insbesondere nach Clark, wird die aktive Fläche der Membrane (3) für den Durchtritt der zu messenden Teilchen durch die Verwendung einer Lochblende (2) begrenzt. Die Blendenöffnung (2a) liegt dabei über der Messelektrode. Dies hat den Vorteil, dass eine Querdiffusion des Sauerstoffs im Messraum (42) verhindert wird und damit die Messgenauigkeit der Elektrode, insbesondere bei wechselnden Temperatur- und Druckverhältnissen, länger erhalten bleibt.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Membrankörper für membranbedeckte Meßelektroden.

Membranbedeckte Meßelektroden werden zur Messung der Konzentration von Gasen, wie O_2 , Cl_2 , CO_2 , H_2S und SO_2 benutzt,

Am häufigsten wird die polarographische Sauerstoffelektrode nach Clark (U.S. Patent 2 913 386) verwendet. An diesem Beispiel soll das Meßprinzip erläutert und der Stand der Technik beschrieben werden.

Bei einer solchen Einrichtung ist eine Membrane über einer als Meßelektrode dienenden Kathode und einem zugehörigen Kathodenkörper lokalisiert und an einem Membrankörper befestigt.

Ein dadurch zwischen Membrane, Membran- und Kathodenkörper gebildeter Elektrolytraum wird mit einem Sensorelektrolyten gefüllt. Dieser breitet sich als Elektrolytfilm auch in einem Teil des Elektrolytraums aus, der als Meßraum bezeichnet wird und der sich zwischen Membrane und Kathode sowie Kathodenkörperoberfläche befindet.

Ein an die Meßelektrode und eine als Bezugs- und Gegenelektrode dienende Anode angeschlossenes Meßgerät erzeugt eine Polarisationsspannung, mißt einen zwischen Anode und Kathode entstehenden Stromfluß und wandelt diesen in das gewünschte Meßsignal um. Bei der Sauerstoffmessung wird der Stromfluß durch die kathodische Reduktion des in den Meßraum diffundierenden Sauerstoffs erzeugt.

Das Meßsignal herkömmlicher O_2 -Elektroden wird in erster Linie von der Konzentration des gelösten O_2 im Meßmedium bestimmt, weiterhin von der Größe der aktiven Kathodenoberfläche, von der spezifischen O_2 -Durchlässigkeit der Membrane und deren Dicke sowie von der angelegten Polarisationsspannung. Den geschwindigkeitsbestimmenden und damit charakteristischen Vorgang dieser pO_2 -Elektroden stellt die O_2 -Diffusion durch die Membrane dar. Die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathodenoberfläche erfolgt vergleichsweise schnell, so daß an der Membranninnenseite im Bereich der Kathode die Sauerstoffkonzentration jederzeit praktisch Null ist, wenn die Dicke des Elektrolytfilms hinreichend klein ist. Die Größe des Reduktionsstromes ist dann durch den Diffusionsgrenzstrom des Sauerstoffs durch die Membrane gegeben und ist das Maß für die Sauerstoffkonzentration an der Membranaußenseite. Die Membrane dient neben der Begrenzung der Diffusionsvorgänge zur Trennung von Meßmedium und Sensorelektrolyt und trägt wesentlich zur O_2 -Selektivität gegenüber Fremdgasen bei. Als Membranmaterialien werden für die O_2 -Messung meist Fluorkunststoffolien mit Schichtdicken zwischen 5 und 100 μm eingesetzt, aber auch Silikonmembranen mit z.T. anderen Schichtdicken finden Verwendung.

Die Diffusionswege des Sauerstoffs in Membrane und Elektrolytraum zwischen Kathodenkörper mit Kathode und Membrane sind von entscheidender Bedeutung für Signalstabilität und -größe und für die Reproduzierbarkeit der Meßwerte.

Bei Messungen mit herkömmlichen Meßelektroden kann der Meßfehler groß sein – bedingt durch eine Querdiffusion im Meßraum. Diese wirkt sich insbesondere dann negativ auf die Meßgenauigkeit aus, wenn wechselnde Temperatur- oder Druckbeanspruchung zu Änderungen der Geometrie des Meßraumes führen.

Nach dem Stand der Technik wird zur Verminderung der genannten Störeinflüsse der Meßraum zwischen Kathodenkörper und Membran verbreitert (DE-PS 1 963 525) und Gnaiger + Forstner, S. 27–30).

Eine leichte Verbesserung erbringt die Konstanthaltung der Geometrie durch die Stabilisierung der Membran mit einem Edelmetallnetz, wobei die Nachteile der Querdiffusion grundsätzlich weiterhin bestehen. Zu deren Verminderung soll eine Meßelektrode (Kathode) mit großer Oberfläche beitragen (E. Gnaiger und H. Forstner: «Polarographic oxygen Sensors», Springer Verlag 1983, S. 18–30). Da aber die diffusionsaktive Membranoberfläche konstruktionsbedingt immer um ein Vielfaches größer ist als die Kathodenoberfläche (DE-PS 3 111 190 A1), gelingt es trotz unterschiedlicher Verbesserungen (z.B. Schutzring-Kathode; SU-Patent 1 062 589-A; E. Gnaiger und H. Forstner S. 26–29) nicht, den Einfluß der Querdiffusion auszuschalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, die Nachteile und Störungen bei membranbedeckten Meßelektroden zu beheben, so daß die Meßgenauigkeit erhöht ist, die Elektrodenfunktion, insbesondere auch bei wechselnden Temperaturen und Drucken, hinreichend stabil ist und über lange Zeit zuverlässige Meßwerte angezeigt werden.

Erfindungsgemäß wird das Ziel dadurch erreicht, daß die aktive Oberfläche der Membrane für den Durchtritt der zu messenden Teilchen durch die Verwendung einer Lochblende begrenzt ist, wobei die Blendenöffnung über der Meßelektrode liegt und vorzugsweise einen kleineren Durchmesser hat als diese.

Die Erfindung soll anhand einer modifizierten Clark-Elektrode unter Hinweis auf die Zeichnungen näher beschrieben werden, in welcher:

Fig. 1 eine Querschnittsdarstellung einer Vorrichtung gemäß der Erfindung ist und

Fig. 2 ein Ausschnitt aus Fig. 1 ist, in dem der erfindungsgemäße Membrankörper herausgestellt ist.

Fig. 1 zeigt einen von einem Elektrodenkopf 12 gehaltenen Meßelektrodenkörper 8. Dieser enthält eine Anode 6 mit einer Isolation 13 und als Meßelektrode eine von einem Kathodenkörper 7 ummantelte Kathode 5. Wenn eine Polarisationsspannung 9 angelegt wird, fließt zwischen Anode 6 und Kathode 5 ein Strom 10, dessen Größe von der Sauerstoffkonzentration im Meßmedium 11 abhängt. Am Meßelektrodenkörper 8 ist außerdem ein Membrankörper 1 angebracht, in welchem die Membrane 3 mit Hilfe einer Andruckschraube 1a befestigt ist. Der dadurch gebildete Elektrolytraum 4b mit dem Meßraum 4a ist vom Elektrolyten 4 ausgefüllt. Erfindungsgemäß ist in den Membrankörper 1 eine Lochblende 2 mit einer Blendenöffnung 2a eingeführt.

Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt aus Fig. 1, nämlich den modifizierten Membrankörper 1, wobei hier zusätzlich die Diffusionswege aus dem Meßmedium 11 durch Membrane 3 und Meßraum 4a dargestellt sind.

Eine erfindungsgemäße Konstruktion des Membrankörpers ermöglicht die Begrenzung der Diffusion auf eine aktive Zone von der Größe der Blendenöffnung. Damit ist eine Querdiffusion ausgeschlossen, und die Einflüsse einer veränderten Geometrie durch Temperatur- und Druckschwankungen sind weitgehend eliminiert.

Eine völlige Stabilisierung der Geometrie des Elektrolytraums läßt sich erreichen, indem die Membrane mit der Lochblende verklebt oder verschweißt wird. Die Fertigung von Membrankörper und Membrane aus einem einzigen Stück bringt denselben Effekt. Infolge der Verhinderung der Querdiffusion durch Einsatz einer innen oder außen liegenden Lochblende wird, verstärkt durch die gleichzeitige Stabilisierung der Membrane, die Meßgenauigkeit der Elektrode erheblich verbessert.

Diese größere Genauigkeit bleibt sogar unter wechselnden Druck- und Temperaturverhältnissen sowie nach Beanspruchung, z.B. durch Heißdampfsterilisation, weitestgehend erhalten. Besonders günstig ist in diesem Zusammenhang die Anfertigung des Membrankörpers aus einem harten, temperaturbeständigen Material, z.B. einem speziellen Kunststoff oder einem Metall, welches die Membrane aufnimmt und mechanisch stabilisiert.

Patentansprüche

1. Membrankörper für eine membranbedeckte Meßelektrode, zur polarographischen Konzentrationsbestimmung, insbesondere nach Clark, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Fläche der Membrane (3) für den Durchtritt der zu messenden Teilchen durch die Verwendung einer Lochblende (2) begrenzt ist, wobei die Blendenöffnung (2a) über der Meßelektrode (5) liegt. 35
2. Membrankörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der Blendenöffnung (2a) kleiner als 1 mm ist und die Kathodenoberfläche größer als die Blendenöffnung ist. 40
3. Membrankörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blendenöffnung (2a) kreisförmig ist. 45
4. Membrankörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blendenöffnung (2a) eine Ellipse ist. 50
5. Membrankörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blendenöffnung (2a) die Form eines geschlossenen Polygonzuges aufweist. 55
6. Membrankörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dieser aus Metall- oder Kunststoffmaterial besteht, wobei die Blendenöffnung (2a) fensterförmig in diesem Material ausgebildet ist. 60
7. Membrankörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Membrane (3) und Lochblende (2) fest miteinander verbunden sind. 65

8. Membrankörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung eine Verklebung ist.

9. Membrankörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung eine Verschweißung ist. 5

10. Membrankörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Membrane (3) und Lochblende (2) aus einem Teil bestehen. 10

11. Membrankörper nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Membrankörper (1) und die Membrane (3) aus einem temperaturbeständigen Material bestehen. 15

12. Membranbedeckte Meßelektrode mit einem Membrankörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Messung der Konzentration von Gasen und Ionen. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

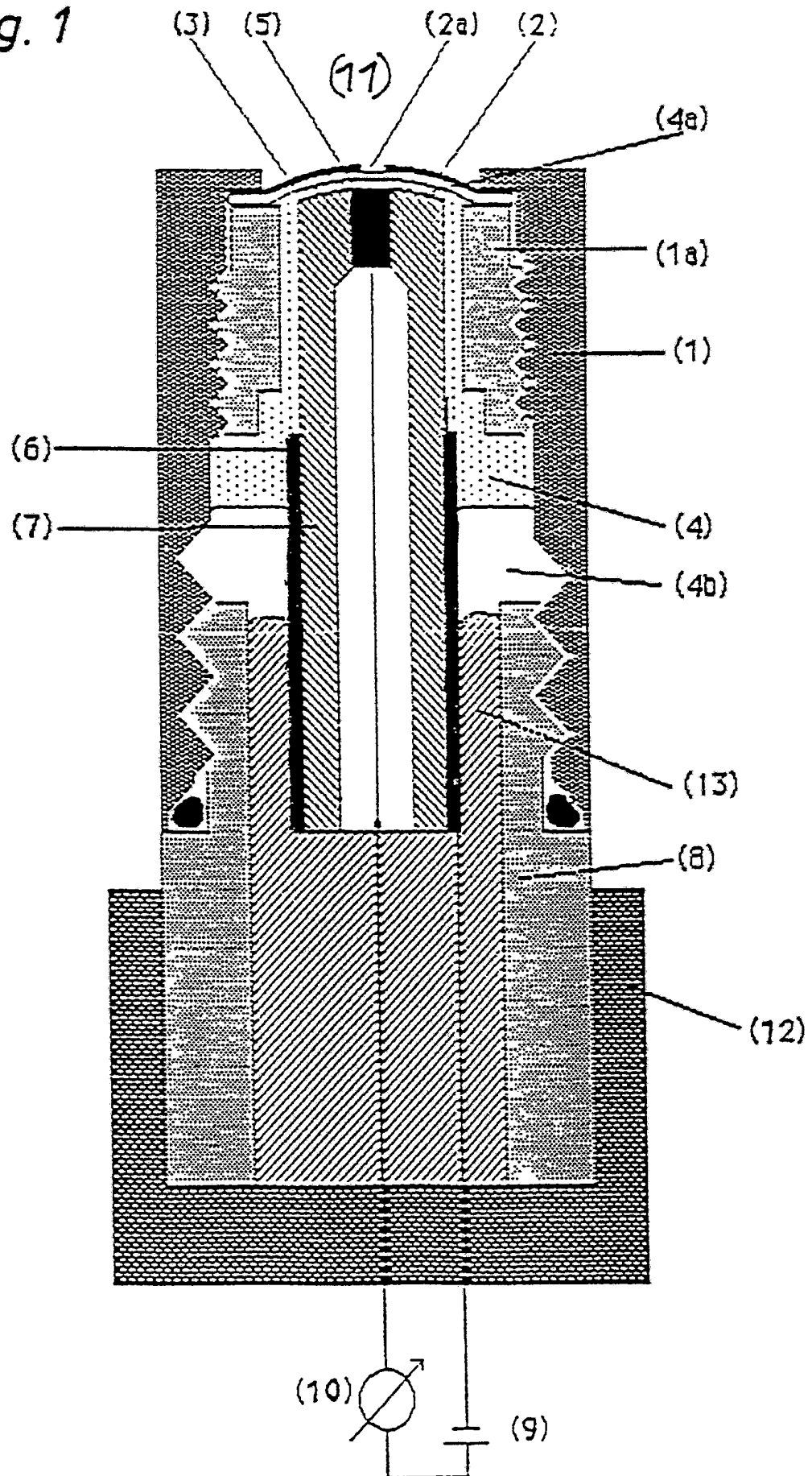


Fig. 2

