



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 123 700.0**
(22) Anmeldetag: **07.12.2016**
(43) Offenlegungstag: **07.06.2018**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **05.06.2025**

(51) Int Cl.: **G01N 21/77 (2006.01)**
G01N 27/26 (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)
G01N 33/48 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Endress+Hauser Conducta GmbH+Co. KG, 70839
Gerlingen, DE**

(72) Erfinder:
**Löbbert, Andreas, Dr., 04736 Waldheim, DE;
Scholz, Katrin, Dr., 09627 Bobritzsch, DE**

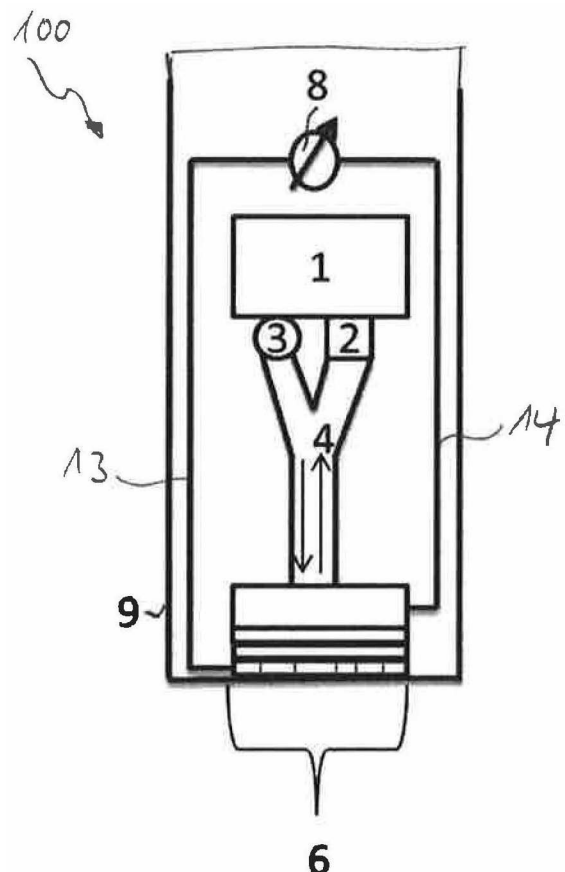
(74) Vertreter:
**Koslowski, Christine, Dr., 79576 Weil am Rhein,
DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Sensor zur Bestimmung einer von einer Konzentration reaktiver Sauerstoffspezies abhängigen Messgröße**

(57) Hauptanspruch: Sensor zur Ermittlung einer mit einer Konzentration mindestens eines Analyten, welcher der Klasse der reaktiven Sauerstoffspezies angehört, in einem Messfluid, insbesondere einer Messflüssigkeit, korrelierten Messgröße, umfassend:

- ein zum Kontakt mit dem Messfluid vorgesehene Sensorelement, welches eine Indikatorsubstanz umfasst, wobei die Indikatorsubstanz dazu bestimmt ist, durch den mindestens einen Analyten zu einer oxidierten Form der Indikatorsubstanz oxidiert zu werden;
- Mittel zum Erzeugen eines Stromflusses in dem Sensorelement, welches eine Reduktion der oxidierten Form der Indikatorsubstanz und dadurch eine Regenerierung der Indikatorsubstanz bewirkt;
- einen optischen Messaufnehmer, welcher dazu ausgestaltet ist, eine von der oxidierten Form der Indikatorsubstanz beeinflusste Messstrahlung zu erfassen und anhand der beeinflussten Messstrahlung ein, insbesondere elektrisches, Messsignal zu erzeugen; und
- eine Sensorschaltung, welche mit dem optischen Messaufnehmer zum Empfang des Messsignals verbunden ist, und welche dazu ausgestaltet ist, anhand des Messsignals einen Messwert der Messgröße zu ermitteln.



(56) Ermittelte Stand der Technik:

DE	10 2010 064 391	A1
DE	10 2010 064 392	A1
US	2004 / 0 028 679	A1
US	2009 / 0 054 255	A1
US	2010 / 0 240 070	A1
US	2012 / 0 036 921	A1
WO	2006/ 101 963	A1
WO	2008/ 107 649	A1
WO	2010/ 088 219	A2

Seokheun Choi, Junseok Chae: A regenerative biosensing surface in microfluidics using electrochemical desorption of short-chain self-assembled monolayer. In: *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol. 7, 2009, Seiten 819 - 827

Seokheun Choi, Junseok Chae: Reusable biosensors via in situ electrochemical surface regeneration in microfluidic applications. In: *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 25, 2009, Seiten 527-531

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Sensor zur Ermittlung einer mit einer Konzentration mindestens einer reaktiven Sauerstoffspezies in einem Messfluid korrelierten Messgröße.

[0002] Zu den reaktiven Sauerstoffspezies (englisch: Reactive Oxygen Species, oder abgekürzt ROS), die auch als „Sauerstoffradikale“ bezeichnet werden, gehören zum einen Radikale wie das Hyperoxid-Anion O_2^- , das Hydroxyl-Radikal OH^* , das Peroxylradikal ROO^* und das Alkoxyradikal RO^* von Lipiden, außerdem stabile molekulare Oxidantien wie Wasserstoffperoxid H_2O_2 , Hydroperoxid $ROOH$, Ozon O_3 , das Hypochlorit-Anion OCl^- und auch Sauerstoffmoleküle in einem angeregten Zustand, wie Singulett-Sauerstoff 1O_2 . Die ROS umfassen also Radikale oder instabile Verbindungen, die in ihrer Umgebung Radikale bilden können.

[0003] Es sind sowohl amperometrische als auch optische Sensoren zur Bestimmung der Konzentration eines oder mehrerer ROS als Analyt bzw. als Analyte bekannt.

[0004] Die im Stand der Technik bekannten amperometrischen Sensoren weisen jedoch zum einen eine Strömungsabhängigkeit auf und besitzen zum anderen keine hohe Selektivität, d.h. häufig treten entsprechend nicht zu vernachlässigende Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Analyten auf. Genaue Messungen der Konzentration von ROS bzw. davon abhängiger Messgrößen sind deshalb oft nur in Desinfektionsmitteln möglich, deren grundsätzliche Zusammensetzungen, d.h. deren Inhaltsstoffe, bekannt sind, so dass Querempfindlichkeiten ausgeschlossen oder rechnerisch kompensiert werden können.

[0005] Optische Sensoren auf Basis von Fluoreszenzquenching zur Erkennung von Wasserstoffperoxid sind schon seit Jahrzehnten bekannt. Einer der ersten Sensoren ist aus Hermann E. Posch, Otto S. Wolfbeis, Optical sensor for hydrogen peroxide, *Microchimica Acta*, Vol.97, Issue 1, 41-50, 1989 bekannt und basiert auf einem Silikonspot, welcher eine permeationselektive Membran, einen Katalysator zur Umwandlung von Peroxiden in Sauerstoff und eine sauerstoffsensitive Membran umfasst. Die Umgebungssauerstoffkonzentration muss hierbei bei der Berechnung der Peroxidkonzentration rechnerisch berücksichtigt werden. Ein Nachteil dieser Sensoren besteht in den langsamen Ansprechzeiten im Minutenbereich und dem nur relativ kleinen verfügbaren Messbereich von 0,1 - 10 mmol/l.

[0006] Bekannt sind auch enzymbasierte Sensoren mit höherer Selektivität für Peroxide. Diese sind jedoch wenig temperaturstabil.

[0007] Eine Weiterentwicklung optischer Sensoren zur Bestimmung von Konzentrationen von ROS zielt auf die Verbesserung der Selektivität, z.B. durch Verwendung von Farbstoffen mit selektiven Rezeptorstellen. Viele dieser optischen ROS-Sensoren haben auf der anderen Seite den Nachteil, dass die optische Veränderung, anhand derer die Messgröße ermittelt wird, entweder irreversibel oder nur wenige Male umkehrbar ist, da eine chemische Veränderung des Indikatormoleküles stattfindet. Beispielsweise sind in Christoph Staudinger, Sergey Borisov, Long-wavelength analyte-sensitive luminescent probes and optical(bio)sensors, *Methods Appl. Fluoresc.* 3 (2015) 1-73 phosphoreszierende organische Komplexe beschrieben, welche bei Oxidation mit einem Hypohalogenit unter Farbstoffanbindung zu einer Erhöhung der Phosphoreszenz im nahen Infrarotbereich führt, wobei der Ausgangszustand jedoch nur durch eine chemische Reaktion wieder herzustellen ist. Dies hat den Nachteil, dass ein Sensor eine abnehmende Konzentration des Analyten erst dann wieder anzeigen kann, wenn er zuvor in eine Regenerationslösung getaucht wird, die durch eine chemische Regeneration den Ausgangszustand des Sensors wieder herstellt. Soll der Sensor also auch schwankende Konzentrationsverläufe messen, muss er regelmäßig auf diese Weise regeneriert werden. Dieses Verfahren ist zeit- und energieaufwändig und messtechnisch nachteilhaft, da keine unterbrechungsfreie Messung über längere Zeiträume möglich ist. Soll ein solcher Sensor zur automatisierten Überwachung oder Steuerung eines Prozesses eingesetzt werden, wird eine Wechselarmatur benötigt, die eine regelmäßige, automatisierte Entfernung des Sensors aus dem Prozess und eine automatisierte Beaufschlagung des Sensors mit einer Regenerationslösung zur Wiederherstellung des Ausgangszustandes ermöglicht. Dies ist jedoch aufwändig und führt zu regelmäßigen Unterbrechungen.

[0008] Bekannt sind auch Farbpatches zur Detektion von ROS in Dosimetern oder in Lebensmittelverpackungen. Auch die diesen Farbpatches zugrunde liegende Reaktionen sind irreversibel und somit nicht für einen Sensor, der über einen längeren Zeitraum in der Prozessanalyse zur Überwachung und/oder Steuerung bzw. Regelung eines industriellen Prozesses eingesetzt werden soll, geeignet.

[0009] In H. Akbari Khorami, P. Wild, N.Djilali, Fiber optical sensors for hydrogen peroxide vapor, *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* 9(10), 1145, 2015, wird zur Bestimmung einer Konzentration von Wasserstoffperoxid mittels Reflexionsmessungen die reduzierte Form von Preußisch Blau (anderer Name: Berliner Blau oder Turnbulls Reagenz), auch als Preußisch Weiß (anderer Name: Berliner Weiß oder Everitts-Salz) bezeichnet, als eine anorganische, chemisch stabile Indikatorsubstanz beschrieben. Hierbei wurde bisher durch

Eintauchen in eine ein Reduktionsmittel enthaltende Regenerierlösung der Ursprungszustand versucht wieder zu erreichen. Dies ist möglich, erfordert aber ein mechanisches Eintauchen des Sensors in die Regenerierlösung und ist mit Wartungsarbeit verbunden. Außerdem nimmt die reduzierende Wirkung der Regenerierlösung durch Verbrauch des Reduktionsmittels mit der Zeit ab, so dass ein regelmäßiges Ersetzen der Regenerierlösung erforderlich ist. Eine mögliche Verschleppung von Messlösung in die Regenerierlösung kann falsche Messwerte hervorrufen. Auch eine Verschleppung von Regenerierlösung in die Messlösung kann für den mittels des Sensors zu überwachenden Prozess schädlich sein.

[0010] DE 10 2010 064 391 A1 und DE10 2010 064 392 A1 beschreiben jeweils ein Verfahren zur Bestimmung eines Analytgehalts einer Flüssigkeitsprobe mittels eines Bioanalysators, wobei der Bioanalysator als eine Durchflussmesszelle ausgebildet ist. In beiden Druckschriften erfolgt eine Reinigung des Sensors, insbesondere des Sensorsubstrats, mit Hilfe einer elektrochemischen Reaktion. DE 10 2010 064 391 A1 und DE 10 2010 064 392 A1 offenbaren jedoch nicht die Kombination der Merkmale gemäß dem geltenden Anspruch, 1, insbesondere nicht einen Sensor, der eine Indikatorsubstanz enthält, die ausgebildet ist, in ihrer oxidierten Form - als Reaktion auf die Konzentration einer reaktiven Sauerstoffspezies als Analyten - eine Farbreaktion hervorzurufen, die als ein Messsignal in Abhängigkeit von der Analytkonzentration ausgewertet werden kann. Weiterhin erfolgt die Regeneration des erfindungsgemäßen Sensors anders als in den Druckschriften DE 10 2010 064 391 A1 und DE10 2010 064 392 A1 ein im erfindungsgemäßen Sensor befindliches Mittel bewirkt eine Reduktion und somit eine Regenerierung der oxidierten Substanz - in den Druckschriften DE 10 2010 064 391 A1 und DE10 2010 064 392 A1 erfolgt die Reinigung mit Hilfe eines Oxidationsmittels - technische Mittel auf eine Konzentrationsermittlung des Oxidationsmittels werden in den vorgenannten Druckschriften weder offenbart noch nahegelegt.

[0011] Choi, S.; Chae, J.: Reusable biosensors via in situ electrochemical surface regeneration in microfluidic applications. In: Biosensors and Bioelectronics, Vol. 25, 2009, Seiten 527 - 531 (11) und Choi, S.; Chae, J.: A regenerative biosensing surface in microfluidics using electrochemical desorption of short-chain self-assembled monolayer. In: Microfluidics and Nanofluidics, Vol. 7, 2009, Seiten 819 - 827 offenbaren jeweils einen wiederverwendbaren Biosensor. In diesen Druckschriften erfolgt die Reinigung des Sensors mit Hilfe einer elektrochemischen Reaktion durch das Anlegen einer Spannung am Träger.

[0012] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen gattungsgemäßen Sensor zur Messung einer mit einer Konzentration reaktiver Sauerstoffspezies korrelierten Messgröße anzugeben, welcher die voranstehend angegebenen Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Sensoren überwindet.

[0013] Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Sensor gemäß Anspruch 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0014] Der erfindungsgemäße Sensor zur Ermittlung einer mit einer Konzentration mindestens eines Analyten, welcher der Klasse der reaktiven Sauerstoffspezies angehört, in einem Messfluid, insbesondere einer Messflüssigkeit, korrelierten Messgröße, umfasst:

- ein zum Kontakt mit dem Messfluid vorgesehene Sensorelement, welches eine Indikatorsubstanz umfasst, wobei die Indikatorsubstanz dazu bestimmt ist, durch den mindestens einen Analyten zu einer oxidierten Form der Indikatorsubstanz oxidiert zu werden;
- Mittel zum Erzeugen eines Stromflusses in dem Sensorelement, welcher eine Reduktion der oxidierten Form der Indikatorsubstanz und dadurch eine Regenerierung der Indikatorsubstanz bewirkt;
- einen optischen Messaufnehmer, welcher dazu ausgestaltet ist, eine von der oxidierten Form der Indikatorsubstanz beeinflusste Messstrahlung zu erfassen und anhand der beeinflussten Messstrahlung ein, insbesondere elektrisches, Messsignal zu erzeugen; und
- eine Sensorschaltung, welche mit dem optischen Messaufnehmer zum Empfang des Messsignals verbunden ist, und welche dazu ausgestaltet ist, anhand des Messsignals einen Messwert der Messgröße zu ermitteln.

[0015] Die mit der Konzentration des Analyten in dem Messfluid korrelierte Messgröße kann eine Konzentration einer oder mehrerer der eingangs genannten reaktiven Sauerstoffspezies sein oder eine Konzentration einer Substanz in dem Messfluid, der durch eine chemische Reaktion zu einer reaktiven Sauerstoffspezies und gegebenenfalls weiteren Produkten umgesetzt wird. Beispielsweise kann es sich bei dabei um Glucose handeln, die von Glucoseoxidase zu Wasserstoffperoxid und Gluconolacton umgesetzt wird, wobei die Konzentration der Glucose im Messfluid mit der Menge aufgrund der Umsetzung durch die Glucoseoxidase gebildeten Konzentration von Wasserstoffperoxid korreliert.

[0016] Beispielsweise kann die von dem optischen Messaufnehmer erfasste beeinflusste Messstrahlung

lung eine durch das Sensorelement transmittierte oder an oder in dem Sensorelement reflektierte Messstrahlung sein, deren Intensität aufgrund einer Absorption durch die oxidierte Form der Indikatorsubstanz beeinflusst, z.B. geschwächt, ist. Alternativ kann die von dem Messaufnehmer erfasste beeinflusste Messstrahlung eine von der oxidierten Form der Indikatorsubstanz emittierte Lumineszenzstrahlung oder eine Lumineszenzstrahlung einer in dem Sensorelement enthaltenen Referenzsubstanz sein, die von der oxidierten Form der Indikatorsubstanz beeinflusst wird.

[0017] Die Indikatorsubstanz und die oxidierte Form der Indikatorsubstanz können mit der Messstrahlung in unterschiedlicher Weise wechselwirken, so dass mittels des optischen Messaufnehmers zwischen einer von der Indikatorsubstanz und einer von der oxidierten Form der Indikatorsubstanz beeinflussten Messstrahlung unterschieden werden kann bzw. dass der Messaufnehmer so ausgestaltet sein kann, dass er ausschließlich die von der oxidierten Form der Indikatorsubstanz beeinflusste Messstrahlung erfasst und in ein Messsignal wandelt. Beispielsweise kann die Intensität der beeinflussten Messstrahlung ein Maß für die in Kontakt mit dem Messfluid gebildete Menge der oxidierten Form der Indikatorsubstanz sein. Diese hängt wiederum von der Konzentration des Analyten im Messfluid ab, so dass die Intensität der beeinflussten Messstrahlung ein Maß für die Konzentration des Analyten ist und damit direkt mit der zu bestimmenden Messgröße korreliert.

[0018] Die Indikatorsubstanz kann mittels Oxidation durch den Analyten zu einer oxidierten Form der Indikatorsubstanz beispielsweise ihre Farbe verändern, was einer Änderung ihres Absorptionsverhaltens entspricht. Die Indikatorsubstanz kann durch Oxidation alternativ oder zusätzlich ihr Lumineszenzverhalten, insbesondere ihr Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzverhalten, ändern, z.B. durch Änderung einer Lumineszenz-Abklingzeit, eines Phasenwinkels oder ihres Lumineszenzspektrums, z.B. der Verschiebung einer Lumineszenzwellenlänge bzw. der Änderung der Intensität einer Lumineszenzstrahlung.

[0019] Der Messaufnehmer kann zur Erzeugung des Messsignals entsprechend dazu ausgestaltet sein, eine Intensität und/oder eine Phasenwinkelverschiebung und/oder eine Abklingzeit und/oder eine Wellenlängenverschiebung der empfangenen Messstrahlung zu erfassen.

[0020] Die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten amperometrischen Sensoren, wie die Strömungsabhängigkeit oder die geringe Selektivität gegenüber dem Analyten werden erfindungsgemäß durch die Verwendung eines optischen Messaufneh-

mers vermieden. Andererseits werden erfindungsgemäß auch die Nachteile der bisher bekannten optischen Sensoren zur Konzentrationsbestimmung von ROS, wie das regelmäßige Regenerieren des Sensors mittels einer chemischen Regenerationslösung, vermieden, indem die Regeneration durch Reduktion der oxidierten Form der Indikatorsubstanz mittels eines in dem Sensorelement bewirkten Stromflusses erfolgt. Durch die Reduktion der oxidierten Form der Indikatorsubstanz mittels eines Stromflusses kann der Sensor sehr schnell, ohne zusätzliche Chemikalien und ohne längere Unterbrechungen wieder in einen Zustand versetzt werden, in dem er Messwerte der mit einer Konzentration der mindestens einen reaktiven Sauerstoffspezies korrelierte Messgröße messen kann, die kleiner ist als der zuvor erfasste Messwert.

[0021] Vorteilhaft ist der Sensor einsetzbar für die Messung der Konzentration von Wasserstoffperoxid als Analyt.

[0022] Die Indikatorsubstanz ist vorteilhaft eine anorganische oder organische Substanz, die zu einer stabilen oxidierten Form oxidiert werden kann, wobei die Indikatorsubstanz und ihre oxidierte Form sich vorzugsweise in einer optischen Eigenschaft unterscheiden, so dass die Messstrahlung durch Wechselwirkung mit der Indikatorsubstanz und der oxidierten Form der Indikatorsubstanz in unterschiedlicher Weise gewandelt wird. Vorteilhaft weist die oxidierte Form der Indikatorsubstanz eine andere Farbe auf als die Indikatorsubstanz. Die Indikatorsubstanz kann beispielsweise eine elektrochrome Substanz sein.

[0023] Die Indikatorsubstanz kann beispielsweise eine reduzierte Form von Berliner Blau (auch als Preußisch Blau oder Turnbulls Reagenz bezeichnet) sein. Die reduzierte Form des Berliner Blau wird auch als Berliner Weiß (oder Preußisch Weiß oder Everitts Salz) bezeichnet. Die Indikatorsubstanz kann auch ein Analogon des Berliner Blau der Zusammensetzung $K_n M1_m [M2_o(CN)_6]_p$ aufweisen, wobei K ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus Li, Na, K, Rb, Cs und NH_4 und wobei M1 und M2 Metalle sind, welche ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus Fe, Co, Ni, Mn, Cd, Cu, Cr, V und Ru. Dabei können M1 und M2 dasselbe Metall sein, wie z.B. beim Berliner Blau $K_4 M4 [Fe(CN)_6]_3$, oder beim Co-Analogon des Berliner Blau $K_2 Co_3 [Co(CN)_6]_2$ oder verschiedene Metalle, wie z.B. beim $KCr[Fe(CN)_6]$.

[0024] Die Indikatorsubstanz kann auch ein elektrochromes Metalloxid umfassen. In Frage kommen beispielsweise elektrochrome Übergangsmetalloxidverbindungen wie WO_3 , MoO_3 , IrO_2 , NiO , Nb_2O_5 , RuO_2 , $BiVO_4$. In Frage kommen auch stabile Verbindungen des Cu(I), die sich zu einer entsprechenden Cu(II)-

Verbindung oxidieren lassen, sowie Ferrocen- und Ferrocen-Derivate und Rutheniumkomplexe.

[0025] Als organische elektrochrome Indikatormaterialien kommen elektroaktive leitfähige Polymere, Methylviologen, PANI, Diquatdibromid, Metallorganische Phthalocyaninverbindungen, z.B. Ytterbiumbisphthalocyanin), Poly(3,4-ethyldioxy)thiophen (PEDOT), Polyfluoren, Polyazetylen, Polyp-phenylenvinyl, Polyanilin, Polypyrrol, Polythiophen oder Pol-p-phenylen in Frage.

[0026] Vorzugsweise ist die Indikatormaterialien bis mindestens zu einer Temperatur von 140°C thermisch stabil. Dies ist beispielsweise bei anorganischen Indikatormaterialien gegeben.

[0027] Die oben erwähnten Mittel zum Erzeugen des Stromflusses können ein oder mehrere mit der Indikatormaterialien in Kontakt stehende Wandlerelemente umfassen, welche dazu ausgestaltet sind mechanische, optische, thermische oder chemische Energie in eine Spannung oder einen Strom zu wandeln. Dies ist vorteilhaft, wenn dem Sensor nur wenig Energie für die Regeneration der Indikatormaterialien zur Verfügung gestellt werden kann. Die Stromerzeugung mittels der Wandlerelemente kann durch einen äußeren Impuls initiiert werden, z.B. mittels eines in den Sensor integrierten oder mittels eines externen Impulsgebers. Insbesondere kann der Impulsgeber eine eigene Energieversorgung umfassen, so dass er nicht auf Energie des Sensors angewiesen ist. Der Impulsgeber kann vorteilhaft mit der Sensorschaltung oder mit einer übergeordneten Einheit verbunden sein, die zur Kommunikation mit der Sensorschaltung ausgestaltet ist. Eine Steuerung des Impulsgebers kann durch die Sensorschaltung oder durch die übergeordnete Einheit erfolgen, und zwar vorteilhaft in der Weise, dass die Zeitpunkte, zu denen Impulse initiiert werden, auf die Messwertfassung abgestimmt, insbesondere mit dieser synchronisiert sind.

[0028] Beispielsweise können die Mittel zum Erzeugen des Stromflusses eine Vielzahl von, insbesondere in dem Sensorelement eingebetteten, mit der Indikatormaterialien in Kontakt stehenden Piezokristallen umfassen. Die Piezokristalle könnten beispielsweise Zinkoxid, Lithiumniobat oder Calamine (Eisenoxid/Zinkoxid), insbesondere in Form von Nanostäbchen, umfassen. Ein Impulsgeber zur Erzeugung des Stromflusses kann in dieser Ausgestaltung eine Schallquelle oder ein Druckgeber, z.B. eine Pneumatik, sein.

[0029] In einem anderen Beispiel können die Mittel zum Erzeugen des Stromflusses ein mit der Indikatormaterialien in Kontakt stehendes Peltier-Element umfassen. Als Impulsgeber zur Erzeugung von Strom mittels des Peltier-Elements kann in dieser

Ausgestaltung eine Wärmequelle sein, z.B. eine Widerstandsheizung oder ein Wärmetauscher.

[0030] Die Mittel zum Erzeugen des Stromflusses können eine elektrochrome Substanz umfassen, mittels derer ein äußerer Lichtimpuls in Strom gewandelt wird, welcher zur Reduktion der oxidierten Form der Indikatormaterialien dient. Beispielsweise kann das Sensorelement in dieser Ausgestaltung eine Grätzel-Zelle umfassen. Der Impulsgeber zur Initiierung der Stromerzeugung kann eine Strahlungsquelle, z.B. eine Lichtquelle sein. Das Sensorelement kann also beispielsweise zwei elektrochrome Substanzen umfassen, wobei eine der elektrochromen Substanzen als Indikatormaterialien dient, die von dem Analyten oxidiert wird, und die zweite elektrochrome Substanz dazu dient, elektromagnetische Strahlung, insbesondere Licht, in elektrischen Strom zu wandeln, um einen Stromfluss durch das Sensorelement zur Regeneration der Indikatormaterialien des Sensors zu bewirken.

[0031] Die Mittel zum Erzeugen eines Stromflusses in dem Sensorelement können mindestens zwei, insbesondere als Bestandteile des Sensorelements ausgestaltete, mit der Indikatormaterialien in Kontakt stehende Elektroden und eine mit den Elektroden zum Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden elektrisch leitend verbundene oder verbindbare Spannungsquelle umfassen. Mittels der Spannungsquelle kann an die Elektroden eine Spannung angelegt werden, die einen Stromfluss durch das Sensorelement zur Reduktion der oxidierten Form der Indikatormaterialien bewirkt. Die angelegte Spannung ist dabei mindestens zeitweise derart bemessen, dass die oxidierte Form der Indikatormaterialien durch einen zwischen den Elektroden fließenden Strom reduziert wird und dadurch die Indikatormaterialien regeneriert wird.

[0032] In dieser Ausgestaltung umfasst der Sensor also:

- ein zum Kontakt mit dem Messfluid vorgesehene Sensorelement, welches eine Indikatormaterialien und mindestens zwei mit der Indikatormaterialien in elektrolytischem Kontakt stehende Elektroden umfasst, wobei die Indikatormaterialien dazu bestimmt ist, durch den Analyten zu einer oxidierten Form der Indikatormaterialien oxidiert zu werden;
- eine mit den Elektroden zum Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden verbindbare Spannungsquelle;
- einen optischen Messaufnehmer, welcher dazu ausgestaltet ist, eine Intensität einer von der oxidierten Form der Indikatormaterialien beeinflussten Messstrahlung zu erfassen und anhand der beeinflussten Messstrahlung, z.B. anhand einer Intensität, eines Phasenwinkels

oder einer Abklingzeit oder einer davon abhängigen Größe der Messstrahlung, ein Messsignal zu erzeugen; und

- eine Sensorschaltung, welche mit dem optischen Messaufnehmer zum Empfang des Messsignals verbunden ist, und welche dazu ausgestaltet ist, anhand des Messsignals einen Messwert der Messgröße zu ermitteln.

[0033] Der Sensor kann einen mit der Spannungsquelle verbundenen Funktionsgenerator umfassen, welcher dazu dient, zwischen den Elektroden eine vorgegebene Spannung als Funktion der Zeit anzulegen. Beispielsweise kann der Funktionsgenerator einen über eine vorgegebene Zeitdauer konstanten Gleichspannungswert vorgeben oder eine Folge von mehreren Gleichspannungspulsen vorgegebener Länge. Die Sensorschaltung kann dazu ausgestaltet sein, die Spannungsquelle und/oder den Funktionsgenerator zu steuern. Alternativ kann die Sensorschaltung und/oder der Funktionsgenerator mit einer übergeordneten Datenverarbeitungseinheit zur Kommunikation verbunden sein, wobei die übergeordnete Datenverarbeitungseinheit den Funktionsgenerator und die Sensorschaltung steuert, insbesondere um die Erfassung von Messwerten mittels des optischen Messaufnehmers und die Regenerierung des Sensors durch einen mittels der Spannungsquelle initiierten Stromfluss durch das Sensorelement aufeinander abzustimmen, insbesondere zu synchronisieren.

[0034] Die Elektroden können mindestens ein Metall, beispielsweise Kupfer, Silber, Platin, Gold, oder Kohlenstoff in einer elektrisch leitfähigen Modifikation oder ein Halbleitermaterial, beispielsweise Silizium, Germanium, Galliumarsenid, Indium-Zinnoxid (ITO) oder deren Salze, oder ein leitfähiges Polymer umfassen. Als leitfähiges Polymer kommen dotierte oder nicht dotierte, oxidierte oder nicht oxidierte leitende Polymere in Frage, z.B. Polypyrrole, cis- oder trans-Polyazetylene, Polyparaphenylene, Polythiophen, Polyparaphenylenvinylene, Polyanilin, Poly(3,4-ethylenedioxythiophen:Poly(styrolsulfonsäure)), flüssigkristalline Thiophenderivate, Poly(paraphenylensulfid), Poly(heptadien), Poly(ethylenedioxythiophen), oder Poly(isothianaphthen). Als leitfähiges Polymer kommen weiter Polymere mit leitfähigen Zusätzen wie Silberpaste, CNT, SWCNT in einem transparenten Polymer, z.B. TOPAS, oder Graphit.

[0035] Die Elektroden können in einer vorteilhaften Ausgestaltung aus einem für die Messstrahlung, die in einer Ausgestaltung einen Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektralbereichs abdeckt, transparenten Material gebildet sein, z.B. Indium-Zinnoxid (ITO), Fluor-Zinnoxid (FTO), Aluminium-Zinkoxid (AZO), Antimon-Zinnoxid (ATO).

[0036] In einer vorteilhaften Ausgestaltung umfasst das Sensorelement eine Membran, welche die Indikatorsubstanz enthält. Die Indikatorsubstanz kann immobilisiert in einer Matrix vorliegen und gegebenenfalls eingekapselt sein, so dass sie nicht oder nur langsam in die Messflüssigkeit austreten kann. Die Matrix ist in einer vorteilhaften Ausgestaltung aus einem anorganischen Material gebildet, sie kann aber alternativ auch ein Polymer umfassen.

[0037] Die Matrix mit der Indikatorsubstanz kann für sich die Membran bilden. Es ist auch möglich, dass die Membran aus einer durch die Matrix mit der Indikatorsubstanz gebildeten ersten Schicht und weiteren Schichten gebildet ist. Beispielsweise kann mindestens eine weitere Schicht vorgesehen sein, die durchlässig für das Messmedium und/oder für den Analyten ist, und die den Austritt der Indikatorsubstanz in das Messfluid behindert oder unterbindet. Die für den Analyten durchlässige Membranschicht kann beispielsweise selektiv permeabel für den Analyten, z.B. eine reaktive Sauerstoffspezies, insbesondere Wasserstoffperoxid, sein. Das Sensorelement kann neben der Membran und der für das Messfluid bzw. den Analyten durchlässigen Membranschicht weitere Schutz- oder Funktionsschichten umfassen.

[0038] Eine erste der Elektroden kann mindestens einen Teil einer Oberseite der Membran und eine zweite der Elektroden kann mindestens einen Teil der Unterseite der Membran bedecken. Auf ihrer von der Membran abgewandten Seite können die Elektroden weitere Schichten aufweisen, z.B. um eine Benetzung durch das Messfluid zu erleichtern.

[0039] Die Elektroden können in alternativen Ausgestaltungen auch in die Membran eingebettet sein oder die Membran in anderer Weise kontaktieren.

[0040] Die erste Elektrode kann für die Messstrahlung und die von der oxidierten Indikatorsubstanz beeinflusste Messstrahlung transparent und undurchlässig für den Analyten und/oder das Messfluid sein. Diese Elektrode ist auf der vom Messfluid abgewandten Seite der Membran angeordnet und erlaubt das Einstrahlen von Messstrahlung in die zwischen den Elektroden angeordnete Membran mit der Indikatorsubstanz.

[0041] Der optische Messaufnehmer kann beispielsweise dazu ausgestaltet sein, die Intensität der durch die oxidierte Form der Indikatorsubstanz transmittierten Messstrahlung zu erfassen. Das Messsignal des optischen Messaufnehmers hängt somit von der Absorption der Messstrahlung durch die Indikatorsubstanz ab. In diesem Fall kann der optische Messaufnehmer eine Strahlungsquelle aufweisen, welche Messstrahlung emittiert, wobei die Messstrahlung auf die Membran gelenkt wird. Vorteilhaft gelangt die Messstrahlung durch die transpa-

rente erste Elektrode zur Membran. Der Messaufnehmer weist weiter einen Strahlungsempfänger auf, zu dem die durch die Membran mit der Indikatorsubstanz transmittierte Messstrahlung gelenkt wird. Vorteilhaft ist in dieser Ausgestaltung auch die zweite Elektrode für die Messstrahlung transparent ausgestaltet, so dass die durch die Membran transmittierte Messstrahlung durch die zweite Elektrode zum Strahlungsempfänger gelangt, wobei die transmittierte Messstrahlung gegebenenfalls mittels eines Lichtleiters zum Strahlungsempfänger geführt werden kann.

[0042] In einer alternativen Ausgestaltung kann der optische Messaufnehmer dazu ausgestaltet sein, an der Membran bzw. einer reflektierenden Schicht des Sensorelements reflektierte oder gestreute Messstrahlung oder eine von der oxidierten Indikatorsubstanz nach Anregung durch die Messstrahlung emittierte Lumineszenzstrahlung oder eine von der oxidierten Indikatorsubstanz beeinflusste Lumineszenzstrahlung einer Referenzsubstanz zu erfassen. In dieser Ausgestaltung kann der optische Messaufnehmer eine die Messstrahlung in die Membran einstrahlende Strahlungsquelle und einen Strahlungsempfänger umfassen, der dazu ausgestaltet ist, ein von der empfangenen Intensität abhängiges Messsignal auszugeben, wobei die Strahlungsquelle und der Strahlungsempfänger jeweils in einem Sensorgehäuse angeordnet sind, welches an einem Ende durch das die Membran umfassende Sensorelement abgeschlossen ist. Die Messstrahlung kann von der Strahlungsquelle über einen Lichtleiter zur Membran geführt und die reflektierte oder gestreute Strahlung oder die Lumineszenzstrahlung kann mittels des Lichtleiters oder eines zusätzlichen Lichtleiters zum Empfänger geführt werden.

[0043] Der Sensor kann ein Gehäuse aufweisen, in dem der optische Messaufnehmer und die Sensorschaltung untergebracht sind. Das Sensorelement kann das Sensorgehäuse an einer Seite, insbesondere einer zum Eintauchen in das Messfluid bestimmten Sensorstirnseite abschließen. Eine Geometrie der zweiten Elektrode kann eine Form und/oder Eigenschaften der Sensorstirnseite bestimmen, beispielsweise derart, dass die Form der Sensorstirnseite eine Anlagerung von Gasblasen oder Verunreinigungen erschwert.

[0044] Die mindestens einen Teil der Unterseite der Membran bedeckende zweite Elektrode kann als Netzstruktur aus einem leitfähigen Material, insbesondere einem Metall, gebildet sein. Auf diese Weise ist die zweite Elektrode einerseits durchlässig für das Messfluid, andererseits kann die Netzstruktur so modifiziert, z.B. mit einem hydrophilen Polymer beschichtet, werden, dass sie blasenabweisend und/oder schmutzabweisend ist. Die Netzstruktur

kann auch eine Form aufweisen, die die Anlagerung von Gasblasen erschwert oder verhindert.

[0045] Die Sensorschaltung kann zusätzlich dazu ausgestaltet sein, amperometrische Messungen mittels der Elektroden durchzuführen. Beispielsweise kann die Sensorschaltung dazu ausgestaltet sein, eine Stromstärke eines zwischen der ersten und der zweiten Elektrode bei einer vorgegebenen Spannung fließenden Stroms zu ermitteln und anhand der ermittelten Stromstärke die Messgröße oder eine von der Messgröße verschiedene weitere Messgröße zu bestimmen. Wird dieselbe Messgröße sowohl mittels des optischen Messaufnehmers des Sensors als auch amperometrisch bestimmt, kann die Sensorschaltung zusätzlich dazu ausgestaltet sein, Abweichungen der mittels der beiden Verfahren bestimmten Messwerte voneinander zu ermitteln und zu bewerten. Gegebenenfalls kann die Sensorschaltung dazu ausgestaltet sein, bei einer einen vorgegebenen Schwellenwert übersteigenden Abweichung eine Warnung auszugeben.

[0046] In einer Ausgestaltung kann die Sensorschaltung dazu ausgestaltet sein, durch Anlegen einer vorgegebenen Spannung über einen vorgegebenen Zeitraum an die Membran einen Wert der Messgröße zu simulieren, und mittels des optischen Messaufnehmers einen Messwert der simulierten Messgröße zu ermitteln, und anhand des ermittelten Messwerts eine Kalibrierung, Verifizierung oder Justierung des Sensors durchzuführen. Hierzu kann die Sensorschaltung mit drei mit der Membran in Kontakt stehenden Elektroden verbunden sein, mittels derer sie eine kontrollierte Spannung an die Membran anlegen kann.

[0047] Die Erfindung betrifft auch ein Messgerät umfassend den Sensor nach einer der voranstehend beschriebenen Ausgestaltungen und eine mit dem Sensor verbundene übergeordnete Einheit, insbesondere einen Messumformer oder eine Steuerelektronik oder eine Energieversorgung, wobei der Sensor und die übergeordnete Einheit über eine galvanisch getrennte Verbindung, insbesondere eine induktive Steckverbinderkupplung und/oder eine Funkverbindung, miteinander gekoppelt sind, und wobei Energie, unidirektional von der übergeordneten Einheit zu dem Sensor über die galvanisch getrennte Verbindung übertragen wird.

[0048] Die übergeordnete Einheit kann eine Datenverarbeitungseinheit umfassen. Das Messgerät kann weiter dazu ausgestaltet sein, dass zusätzlich Daten, insbesondere die Messgröße, bidirektional zwischen dem Sensor und der übergeordneten Datenverarbeitungseinheit über die galvanisch getrennte Verbindung übertragen werden.

[0049] Der Sensor kann ein Gehäuse aufweisen, welches mindestens die Sensorschaltung, den optischen Messaufnehmer und das Sensorelement umfasst. In einer möglichen Ausgestaltung kann das Sensorelement fest mit dem Gehäuse verbunden sein, so dass es nicht austauschbar ist. In diesem Fall ist es vorteilhaft, wenn die Indikatorsubstanz und eine gegebenenfalls vom Sensorelement umfasste Referenzsubstanz sowie die Sensormatrix aus anorganischen Substanzen gebildet sind, so dass sie chemisch stabil sind und der Sensor somit eine entsprechend lange Betriebsdauer aufweist. Es ist auch möglich, insbesondere wenn das Sensorelement Bestandteile umfasst, die während der Einsatzdauer des Sensors in einer Weise altern, die die Funktionalität des Sensors beeinträchtigt, dass das Gehäuse eine austauschbare Kappe umfasst, welche das Sensorelement aufweist. In diesem Fall kann eine Kappe nach einer gewissen Betriebsdauer gegen eine Kappe mit einem neuen Sensorelement ausgetauscht werden. In einer weiteren alternativen Ausgestaltung kann das Sensorelement selbst austauschbar ausgestaltet sein.

[0050] Die Erfindung wird im Folgenden anhand der in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen Sensor zur Messung einer Konzentration einer reaktiven Sauerstoffspezies nach einem ersten Ausführungsbeispiel;

Fig. 2 das Sensorelement des in **Fig. 1** dargestellten Sensors;

Fig. 3 einen Sensor zur Messung einer Konzentration einer reaktiven Sauerstoffspezies nach einem zweiten Ausführungsbeispiel;

Fig. 4 einen Sensor zur Messung einer Konzentration einer reaktiven Sauerstoffspezies nach einem dritten Ausführungsbeispiel;

Fig. 5 einen Sensor zur Messung einer Konzentration einer reaktiven Sauerstoffspezies nach einem vierten Ausführungsbeispiel;

Fig. 6 einen Sensor zur Messung einer Konzentration einer reaktiven Sauerstoffspezies nach einem fünften Ausführungsbeispiel;

Fig. 7 einen Sensorelement des in **Fig. 6** dargestellten Sensors;

Fig. 8 einen Sensor zur Messung einer Konzentration von ROS nach einem siebten Ausführungsbeispiel, welcher dazu ausgestaltet ist, eine Eigenkalibrierung vorzunehmen;

Fig. 9 das Sensorelement des in **Fig. 8** dargestellten Sensors; und

Fig. 10 einen Sensor zur Messung einer Konzentration von ROS nach einem achten Ausführungsbeispiel.

[0051] In **Fig. 1** ist schematisch ein Sensor 100 zur Messung einer Konzentration von Wasserstoffperoxid in einem Messfluid, insbesondere einer Messflüssigkeit, z.B. einer wässrigen Desinfektionslösung, dargestellt. Der Sensor 100 weist ein zylindrisches Sensorgehäuse 9 auf, das an einer Stirnseite durch ein Sensorelement 6 verschlossen wird. In dem Sensorgehäuse ist eine Sensorschaltung 1 untergebracht, sowie ein optischer Messaufnehmer, der einen Strahlungsempfänger 2 und eine Strahlungsquelle 3 aufweist. Als Strahlungsquelle 3 kommt beispielsweise eine Leuchtdiode oder eine Anordnung mehrerer Leuchtdioden in Frage. Der Strahlungsempfänger 2 kann eine oder mehrere Fotodioden oder CCD-Elemente umfassen. Der Strahlungsempfänger 2 ist dazu ausgestaltet, elektromagnetische Strahlung in ein elektrisches Signal umzuwandeln, z.B. einen Strom oder eine Spannung, dessen Signalwert von der Intensität der elektromagnetischen Strahlung abhängt. Die Sensorschaltung 1 ist dazu ausgestaltet, die Strahlungsquelle 3 zur Emission von Messstrahlung zu steuern und Signale des Strahlungsempfängers 2 zu empfangen und als Messsignale zu verarbeiten.

[0052] Der Sensor 100 umfasst im vorliegenden Beispiel einen Y-förmigen Lichtleiter 4, welcher einerseits Messstrahlung von der Strahlungsquelle 3 zu dem Sensorelement 6 leitet und andererseits die im Sensorelement 6 gewandelte Messstrahlung zum Strahlungsempfänger 2 zurück leitet.

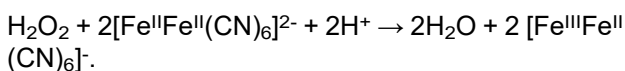
[0053] Weiter umfasst der Sensor 100 eine Spannungsquelle 8, welche im vorliegenden Beispiel ebenfalls von der Sensorschaltung 1 steuerbar ist.

[0054] In **Fig. 2** ist das Sensorelement 6 des Sensors 100 näher dargestellt. Das Sensorelement 6 umfasst eine Membran 10, welche mindestens eine Schicht umfasst, die aus einer Indikatorsubstanz umfassenden Matrix gebildet ist. Die Matrix kann beispielsweise ein Polymer oder eine anorganische Substanz, z.B. ein Salz oder eine poröse Keramik, sein. Die Indikatorsubstanz kann in der Matrix, z.B. in Poren oder in Zwischenräume der Polymerstruktur immobilisiert sein, sie kann auch an die Matrix chemisch gebunden sein. Im vorliegenden Beispiel ist die Matrix aus Nafion gebildet, in der als Indikatorsubstanz Berliner Weiß (auch als Preußisch Weiß oder Everitts-Salz bezeichnet) immobilisiert ist. Die Membran kann in alternativen Ausgestaltungen weitere Schichten aufweisen, die z.B. als Barrieren gegen den Austritt der Indikatorsubstanz aus der Membran dienen können. Es können weitere Funktionsschichten vorgesehen sein, z.B. kann die Membran eine opake Schicht umfassen, die den Eintritt von die Messung störender Strahlung aus der Umgebung in das Innere des Gehäuses 9 unterbindet.

[0055] Das Sensorelement 6 umfasst im vorliegenden Beispiel eine erste Elektrode 11, welche auf der äußeren, also vom Inneren des Gehäuses 9 abgewandten Seite der Membran 10 angeordnet ist und die Membran 10 mindestens teilweise abdeckt. Das Sensorelement 6 umfasst eine zweite Elektrode 12, welche der ersten Elektrode 11 gegenüberliegend auf der dem Inneren des Gehäuses 9 zugewandten Seite der Membran 10 angeordnet ist, und diese mindestens teilweise abdeckt. Die erste Elektrode 11 wird durch eine erste elektrische Leitung 13 kontaktiert, die mit der Spannungsquelle 8 verbunden ist. Die zweite Elektrode 12 wird durch eine zweite elektrische Leitung 14 kontaktiert, die ebenfalls mit der Spannungsquelle 8 verbunden ist. Die Spannungsquelle 8 kann somit zwischen den Elektroden 11 und 12 eine vorgebbare, insbesondere von der Sensorschaltung 1 vorgegebene, Spannung anlegen.

[0056] Die erste Elektrode 11 besteht im vorliegenden Beispiel aus transparentem Indium-Zinnoxid (ITO) und weist Poren 15 auf, über die Messflüssigkeit zur Membran 10 gelangen kann. Die erste Elektrode kann alternativ aus einer Vielzahl anderer Materialien gebildet sein, z.B. aus einem Metall, aus Kohlenstoff, einem leitfähigen Polymer oder einem leitfähigen Kompositmaterial. Die zweite Elektrode 12 besteht im vorliegenden Beispiel ebenfalls aus transparentem ITO, so dass Messstrahlung vom Lichtleiter 4 durch die Elektrode 12 hindurch in die Membran 10 gelangen kann bzw. in der Membran 10 gewandelte Messstrahlung durch die Elektrode 12 hindurch zurück in den Lichtleiter 4 und zum Strahlungsdetektor 2 gelangen kann.

[0057] Eine Messung der Konzentration eines Analyten, der der Klasse der ROS angehört, insbesondere Wasserstoffperoxid, mit dem Sensor 10 basiert nun auf dem folgenden Prinzip: Die Indikatormaterialsubstanz ist dazu bestimmt, durch den Analyten, hier Wasserstoffperoxid, zu einer oxidierten Form der Indikatormaterialsubstanz oxidiert zu werden. Im Fall von Berliner Weiß als Indikatormaterialsubstanz läuft folgende Reaktion ab, bei der das farblose Berliner Weiß zum blauen Berliner Blau oxidiert wird:



[0058] Das gebildete Berliner Blau lässt sich optisch detektieren, z.B. mittels einer Absorptions- oder Reflexionsmessung oder, wie im vorliegenden Beispiel, mittels einer Fluoreszenzmessung. Hierzu umfasst die Membran 10 eine Referenzsubstanz, die ebenfalls in der Matrix immobilisiert ist. Die Referenzsubstanz kann ein organischer oder anorganischer Farbstoff sein, der chemisch im Wesentlichen inert ist und insbesondere nicht mit dem Analyten reagiert. Der Referenzfarbstoff ist außerdem durch von der Strahlungsquelle 3 emittierte Messstrahlung

zu einer Lumineszenz mit einer Abklingzeit im Bereich zwischen $1\mu\text{s}$ und $1000\mu\text{s}$ anregbar. Liegt in der Matrix neben dem Referenzfarbstoff Berliner Blau vor, beeinflusst dieses das von dem Strahlungsempfänger empfangene Lumineszenzsignal. Berliner Weiß beeinflusst das Lumineszenzsignal dagegen nicht. Konzentrationsunterschiede können auf diese Art bestimmt und vom Strahlungsempfänger 2 erfasst werden, welcher ein für die Wasserstoffperoxid-Konzentration im Messfluid repräsentatives elektrisches Messsignal an die Sensorschaltung 1 ausgibt. Der Referenzfarbstoff kann in der Matrix zusammen mit der Indikatormaterialsubstanz oder in einer weiteren Schicht der Membran immobilisiert sein.

[0059] Die Sensorschaltung 1 ist dazu ausgestaltet, aus dem Messsignal des Strahlungsempfängers 2 basierend auf einer empirisch ermittelten Zuordnungsvorschrift, welche Messsignalen des Strahlungsempfängers 2 Messwerte der Wasserstoffperoxid-Konzentration zuordnet, einen aktuellen Messwert der Wasserstoffperoxidkonzentration zu ermitteln. Die Sensorschaltung 1 kann ein Display oder ein sonstiges Anzeigeelement umfassen, über das sie den ermittelten Messwert ausgeben kann. Sie kann alternativ auch eine mit einer übergeordneten Datenverarbeitungseinheit, z.B. einem Computer, einem Messumformer, einem tragbaren Bediengerät, z.B. einem Smartphone oder Tablet-PC, oder einer speicherprogrammierbaren Steuerung drahtgebunden oder drahtlos verbindbare Kommunikations-Schnittstelle aufweisen, über die sie den ermittelten Messwert an die übergeordnete Datenverarbeitungseinheit ausgeben kann. Die übergeordnete Datenverarbeitungseinheit kann außerdem den Sensor mit Energie versorgen. Die Kupplung zwischen Datenverarbeitungseinheit und Sensor kann eine galvanisch getrennte, insbesondere eine induktive, Schnittstelle aufweisen.

[0060] Die Oxidation von Berliner Weiß zu Berliner Blau ist nicht ohne weiteres reversibel. Um das durch Wechselwirkung mit dem Messfluid gebildete Berliner Blau wieder zu Berliner Weiß zu reduzieren und damit den Sensor in einen Zustand zu versetzen, in dem ein neuer Messwert ermittelt werden kann, wird eine zur elektrochemischen Reduktion von Berliner Blau geeignete Gleichspannung zwischen der ersten Elektrode 11 und der zweiten Elektrode 12 angelegt. Die zur kathodischen Reduktion von Berliner Blau zu Berliner Weiß erforderliche Spannung hängt von jeweiligen Elektroden- und Matrixmaterial ab. Sie liegt vorzugsweise zwischen 0,7 V und -0,7 V noch mehr bevorzugt 0,5 und -0,5 V für Oxidation und Reduktion bezogen auf eine Platin-Referenzelektrode. Sie kann für eine vorgegebene Zeitspanne t angelegt werden, die im vorliegenden Beispiel kleiner als 5 min, vorzugsweise kleiner 1 min, noch mehr bevorzugt kleiner als 30 s ist, aber mindestens 0,1 s beträgt. In alternativen Ausgestaltungen ist es

auch möglich, zwischen der ersten und der zweiten Elektrode eine Spannung anzulegen, die als Funktion der Zeit variiert, z.B. in Form einiger kurzzeitiger Gleichspannungs-Pulse oder in Form von einer oder mehreren aufeinander folgenden Spannungsrampen, bei denen die Spannung von Null linear auf einen vorgegebenen Wert des angegebenen Bereichs erhöht und anschließend wieder abgesenkt wird. Ein an die Ausgestaltung des Sensorelements 6, d.h. dessen Materialien, insbesondere das Indikator-Material und Schichtstruktur angepasster Spannungsverlauf kann in Vorversuchen ermittelt werden.

[0061] In einer alternativen Ausgestaltung zum angegebenen Ausführungsbeispiel kann der Sensor zusätzlich zu den beiden Elektroden 11 und 12 noch eine dritte, als Referenzelektrode dienende Elektrode aufweisen. Die Referenzelektrode kann beispielsweise ein Platindraht oder ein mit einem leitfähigen, schwer löslichen Salz beschichteter Platindraht sein. Die Spannungsquelle 8 umfasst in dieser Ausgestaltung eine 3-Elektrodenschaltung, die dazu ausgestaltet ist, zwischen einer der Elektroden 11 und 12, die als Arbeitselektrode dient, und der Bezugslektrode eine vorgegebene Spannung als Funktion der Zeit, insbesondere einen Spannungspuls oder eine für vorgegebene Zeitspanne konstante Spannung, anzulegen.

[0062] Die Sensorschaltung 1 und/oder eine mit der Sensorschaltung 1 zur Kommunikation verbundene übergeordnete Einheit können mit der Spannungsquelle 8 verbunden sein, um diese zu steuern. Im vorliegenden Beispiel umfasst die Sensorschaltung 1 einen Funktionsgenerator, der dazu ausgestaltet ist, die Spannungsquelle 8 derart zu steuern, dass die Spannungsquelle 8 an die Elektroden 11, 12 eine als Funktion der Zeit vorgegebene Spannung anlegt. Die Funktion kann von einem Bediener des Sensors ausgewählt und der Sensorschaltung 1 vorgegeben werden.

[0063] In einer sehr einfachen Ausgestaltung kann auf den Funktionsgenerator verzichtet werden, indem die Sensorschaltung zur Steuerung der Spannungsquelle lediglich einen Schalter betätigt, der die Spannungsquelle, die eine konstante Gleichspannung ausgibt, wahlweise mit den Elektroden verbindet oder von diesen trennt. Die Sensorschaltung kann in diesem Fall zum Anlegen eines Gleichspannungspulses an die Elektroden den Schalter für einen vorgegebenen Zeitraum, z.B. 30 s, schließen.

[0064] Im vorliegenden Beispiel steuert die Sensorschaltung 1 nach der Erfassung jedes Messwerts die Spannungsquelle 8 derart, dass die Spannungsquelle einen Gleichspannungspuls von 30 s Dauer an die Elektroden 11, 12 anlegt, so dass nach der Erfassung jedes Messwerts eine Regenerierung der Membran 10 erfolgt, d.h. eine in der Membran 10 vor-

liegende oxidierte Form der Indikatorsubstanz elektrochemisch reduziert wird.

[0065] Wenn große Konzentrationsänderungen im Messfluid nicht zu erwarten sind, oder die Konzentration von Wasserstoffperoxid prozessbedingt ausschließlich ansteigt, muss nicht nach der Erfassung jedes Messwerts eine Regenerierung der Membran 10 erfolgen, vielmehr reichen in diesen Fällen Regenerierungen in größeren Zeitintervallen aus. Die Häufigkeit solcher Regenerierung durch Anlegen einer Spannung an die Elektroden 11, 12 kann in einer vorteilhaften Ausgestaltung des Sensors 100 mittels einer Eingabe eines Bedieners oder durch ein Signal der gegebenenfalls mit der Sensorschaltung 1 verbundenen übergeordneten Datenverarbeitungseinheit an die Sensorschaltung 1 vorgebar sein.

[0066] In einer alternativen Ausgestaltung kann das Sensorelement 6 bzw. die Membran 10 neben einer ersten Indikatorsubstanz, z.B. Berliner Weiß, eine weitere Indikatorsubstanz enthalten, z.B. ein Analogon des Berliner Weiß bzw. des Berliner Blau mit der Struktur $A_nM_m[Fe(CN)_6]xH_2O$, wobei A ein Alkalimetall und M ein Übergangsmetall, z.B. Cobalt, Nickel, Mangan, Cadmium, Kupfer, Chrom, Vanadium oder Ruthenium ist. Hierdurch kann bei Messungen mit größerer Querempfindlichkeit mittels einer Vergleichsmessung ein Vertrauenswert errechnet werden. In diesem Fall erfasst der Strahlungsempfänger sowohl die Intensität einer durch die erste Indikatorsubstanz gewandelten Messstrahlung als auch die Intensität einer durch die weitere Indikatorsubstanz gewandelten Messstrahlung. Basierend auf den beiden, die jeweiligen Intensitäten repräsentierenden, Messsignalen des Strahlungsempfängers kann die Sensorschaltung zwei Messwerte ermitteln und miteinander vergleichen. Bei einer zu großen Abweichung der beiden Messwerte kann die Sensorschaltung 1 dies, beispielsweise in Form einer Fehler- oder Warnmeldung, ausgeben. Die beiden Messungen müssen nicht permanent parallel erfolgen, sondern können vom Bediener auf Wunsch durch eine Eingabe an die Sensorschaltung 1 oder an eine mit der Sensorschaltung verbundenen übergeordneten Einheit aktiviert werden.

[0067] In dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist das Gehäuse 9 einstückig ausgebildet, d.h. das Sensorelement 6 ist nicht austauschbar. Dies ist vorteilhaft, wenn das Sensorelement seine volle Funktionalität über einen langen Zeitraum beibehält, z.B. wenn die Bestandteile des Sensorelements, insbesondere die Matrix, die Indikatorsubstanz und/oder der Referenzfarbstoff keiner wesentlichen Alterung unterliegen, die zu einer Beeinträchtigung der Sensorfunktionalität führen kann. Dies ist beispielsweise möglich, wenn das Sensorelement aus anorganischen Substanzen gebildet ist. Umfasst das Sensor-

element Substanzen, die einer Alterung unterliegen, z.B. eine organische Matrix, eine organische Indikatortsubstanz oder einen organischen Referenzfarbstoff, kann das Sensorelement austauschbar ausgestaltet sein oder das Gehäuse kann eine austauschbare Kappe aufweisen, die das Sensorelement umfasst.

[0068] In Fig. 3 ist schematisch ein zweites Ausführungsbeispiel eines Sensors 200 zur Bestimmung einer Konzentration einer reaktiven Sauerstoffspezies dargestellt. Der Sensor 200 ist im Wesentlichen analog aufgebaut wie der in Fig. 1 dargestellte Sensor 100, unterscheidet sich aber in der Art, wie Messstrahlung zum Sensorelement geführt, bzw. die durch die oxidierte Form der Indikatortsubstanz beeinflusste Messstrahlung vom Sensorelement zurückgeführt wird. Gleiche Bestandteile der Sensoren 100 und 200 sind in den Fig. 1 und 3 mit denselben Bezugszeichen bezeichnet. Der Sensor 200 umfasst wie der in Fig. 1 dargestellte Sensor 100 eine Sensorschaltung 1, eine Strahlungsquelle 3, einen Strahlungsempfänger 2 und ein Sensorelement 6. Diese sind in gleicher Weise ausgestaltet wie die entsprechenden Elemente des Sensors 100. Zusätzlich umfasst der Sensor 200 einen halbdurchlässigen Spiegel 5, durch den Messstrahlung der Strahlungsquelle 3 zu einem Lichtleiter 4 gelangt und zum Sensorelement 6 geführt wird. Im Sensorelement 6 durch die oxidierte Form der Indikatortsubstanz beeinflusste Messstrahlung wird durch den Lichtleiter 4 zurück auf den halbdurchlässigen Spiegel geführt und von diesem auf einen Strahlungsdetektor 2 gelenkt. Die Erfassung von Messwerten und die Regeneration der Indikatortsubstanz erfolgt bei dem in Fig. 3 dargestellten Sensor 200 in gleicher Weise wie bei dem in Fig. 1 dargestellten Sensor 100.

[0069] In Fig. 4 ist schematisch ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Sensors 300 dargestellt, bei dem die Messwertermittlung auf einer Absorptionsmessung basiert. Bestandteile des Sensors 300, die mit denen des anhand von Fig. 1 beschriebenen Sensors 100 identisch ausgestaltet sind, sind mit gleichen Bezugszeichen gekennzeichnet wie die entsprechenden Bauteile des Sensors 100. Der Sensor 300 umfasst wie der Sensor 100 des ersten Ausführungsbeispiels eine Sensorschaltung 1, eine Strahlungsquelle 3 und einen Strahlungsempfänger 4.

[0070] Der Sensor 300 weist ein Gehäuse 9 auf, das eine als Vertiefung ausgestaltete Küvette 16 bildet. Wird das die Küvette 16 umfassende stirnseitige Ende des Gehäuses 9 in ein Messfluid eingetaucht, dringt dieses in die Küvette 16 ein. Die Küvette 16 weist einander gegenüberliegende Seitenwände auf. Eine der Seitenwände ist durch ein Indikatortsubstanz enthaltendes Sensorelement 6 verschlossen, das im Übrigen so ausgestaltet sein

kann wie das in Fig. 2 dargestellte Sensorelement 6. Wie anhand des in Fig. 1 und 2 dargestellten Sensors 100 beschrieben, oxidiert der in dem Messfluid enthaltene Analyt die in dem Sensorelement enthaltene Indikatortsubstanz zu einer oxidierten Form der Indikatortsubstanz.

[0071] Die andere Seitenwand der Küvette 16 umfasst ein dem Sensorelement 6 gegenüberliegendes Fenster 17, das aus einem Material gebildet ist, das für die von der Strahlungsquelle 3 emittierte Messstrahlung transparent ist. Die Strahlungsquelle 3 ist in dem stirnseitigen Endbereich des Gehäuses 9 hinter dem Fenster 17 angeordnet, so dass im vorliegenden Beispiel der Strahlungsempfänger 2 und die Strahlungsquelle 3 auf verschiedenen Seiten des Sensorelements 6 angeordnet sind. Die von der Strahlungsquelle 3 emittierte Messstrahlung durchläuft somit zunächst das Fenster 17, die Küvette 16 und das Sensorelement 6. Im Sensorelement 6 wird die Messstrahlung aufgrund von Absorption eines Teils der Messstrahlung durch die oxidierte Form der Indikatortsubstanz, im vorliegenden Beispiel durch das blau gefärbte Berliner Blau, gewandelt. Die gewandelte Messstrahlung tritt aus dem Sensorelement 6 aus in den Lichtleiter 4, der die gewandelte Messstrahlung zu dem Strahlungsempfänger 2 leitet. Dieser ist dazu ausgestaltet, ein von der empfangenen Intensität der gewandelten Messstrahlung abhängiges elektrisches Signal an die Sensorschaltung 1 auszugeben. Die Sensorschaltung ermittelt anhand einer empirisch ermittelten Zuordnungsvorschrift, die Messsignalen des Strahlungsempfängers 2 Werte der Messgröße zuordnet, einen Messwert der Konzentration des Analyten im Messfluid.

[0072] Der Sensor 300 umfasst, wie der Sensor 100 des ersten Ausführungsbeispiels, eine von der Sensorschaltung 1 oder einer mit der Sensorschaltung 1 verbundenen übergeordneten Einheit steuerbare Spannungsquelle 8, welche über elektrische Leiter 13, 14 mit Elektroden des Sensorelements 6 verbunden ist. Die Spannungsquelle und die Elektroden dienen, wie anhand des ersten Ausführungsbeispiels beschrieben, zur Regenerierung der Indikatortsubstanz durch elektrochemische Reduzierung der oxidierten Form der Indikatortsubstanz.

[0073] In Fig. 5 ist schematisch ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Sensors 400 dargestellt, bei dem die Messwertermittlung auf einer Absorptionsmessung basiert. Bestandteile des Sensors 300, die mit denen des anhand von Fig. 1 beschriebenen Sensors 100 identisch ausgestaltet sind, sind mit gleichen Bezugszeichen gekennzeichnet wie die entsprechenden Bauteile des Sensors 100. Der Sensor 400 umfasst eine Sensorschaltung 1, eine Strahlungsquelle 3, die dazu ausgestaltet ist, Messstrahlung zu emittieren, sowie einen Strahlungsempfänger 2. Weiter umfasst der Sensor 400 ein eine

Indikatorsubstanz umfassendes Sensorelement 6, das ausgestaltet sein kann wie das in **Fig. 2** dargestellte Sensorelement 6. Das Sensorelement 6 umfasst insbesondere zwei Elektroden, welche über elektrische Leitungen 13, 14 kontaktiert und mit einer Spannungsquelle 8 verbunden sind. Die Spannungsquelle 8 kann wie zuvor anhand des ersten Ausführungsbeispiels detailliert beschrieben, von der Sensorschaltung 1 oder einer mit der Sensorschaltung 1 verbundenen übergeordneten Einheit, gesteuert werden, um eine Regenerierung der Indikatorsubstanz durchzuführen.

[0074] Das Gehäuse 9 weist im vorliegenden Ausführungsbeispiel eine seitliche Öffnung 20 auf, über die das Sensorelement 6 von der Seite her mit einer den Analyten enthaltenden Messflüssigkeit beaufschlagbar ist. Anders als bei dem zuvor anhand von **Fig. 4** beschriebenen Sensor 300 sind die Strahlungsquelle 3 und der Strahlungsempfänger 2 nicht auf verschiedenen Seiten des Sensorelements 6 angeordnet. Vielmehr umfasst der hier gezeigte Sensor 400 einen ersten Lichtleiter 4, der dazu dient, die von der Strahlungsquelle 3 emittierte Messstrahlung zum Sensorelement 6 zu leiten, sowie einen zweiten Lichtleiter 18, der die nach dem Durchtritt durch das Sensorelement 6 aufgrund von Absorption durch die Indikatorsubstanz beeinflusste Messstrahlung zum Strahlungsempfänger 2 leitet. Somit kann der Strahlungsempfänger 2 in dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel in der Nähe der Strahlungsquelle 3, insbesondere auf derselben Seite des Sensorelements 6 wie die Strahlungsquelle 3, angeordnet sein.

[0075] In **Fig. 6** ist schematisch ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Sensors 500 dargestellt, bei dem eine Regeneration des Sensors durch Erzeugung eines Stroms erfolgt, welcher durch einen auf das Sensorelement einwirkenden äußeren Impuls erzeugt wird. Wie der Sensor 100 des ersten Ausführungsbeispiels umfasst der Sensor 500 ein Gehäuse 9 mit einer darin angeordneten Sensorschaltung 1, eine Strahlungsquelle 3, einen Strahlungsempfänger 2 und ein Sensorelement 6. Messstrahlung der Strahlungsquelle 3 wird durch einen halbdurchlässigen Spiegel 5 zum Sensorelement 6 geführt, vom Sensorelement 6 zurückgestrahlte, durch die oxidierte Form einer in dem Sensorelement enthaltenen Indikatorsubstanz beeinflusste Messstrahlung wird über den halbdurchlässigen Spiegel 5 auf den Strahlungsempfänger 2 gelenkt. Die Strahlungsquelle 3 kann eine Leuchtdiode oder eine andere Lichtquelle zur Emission von Messstrahlung einer Wellenlänge oder eines Wellenlängenbereichs umfassen, der Strahlungsempfänger 2 eine oder mehrere Fotodioden oder ein CCD-Element aufweisen. Der Strahlungsempfänger 2 kann auch als ein Miniatur-Spektrometer ausgestaltet sein, das dazu ausgestaltet ist, ein Spektrum der durch Wechselwirkung mit der in

dem Sensorelement 6 enthaltenen Indikatorsubstanz beeinflussten Messstrahlung zu erfassen.

[0076] Das Sensorelement 6 ist in **Fig. 7** im Detail dargestellt. Es umfasst im vorliegenden Beispiel mehrere Schichten. Eine erste Schicht ist die Membran 10, die aus einer Matrix mit einer darin eingebetteten Indikatorsubstanz gebildet ist. Neben der Indikatorsubstanz ist in der Matrix eine Referenzsubstanz enthalten, die durch die Messstrahlung zur Lumineszenz anregbar ist. Auf seiner vom Inneren des Gehäuses 9 abgewandten Seite weist das Sensorelement 6 eine Schutzbeschichtung 18 auf, die für das Messfluid oder mindestens den Analyten durchlässig ist. Z.B. kann die Schutzbeschichtung 18 Poren 19 aufweisen. Zwischen der Schutzbeschichtung 18 und der Membran 10 ist eine opake Schicht 20 angeordnet, die Strahlung von außen daran hindert, ins Gehäuseinnere einzudringen, die aber mindestens für den Analyten durchlässig ist. Auf der dem Gehäuse zugewandten Seite weist die Membran 10 eine piezoelektrische Schicht 21 auf, deren Funktion weiter unten erklärt wird.

[0077] Im vorliegenden Ausführungsbeispiel enthält die Membran neben einer durch ROS oxidierbaren Indikatorsubstanz eine Referenzsubstanz, die durch die Messstrahlung zur Lumineszenz anregbar ist. Die Verwendung einer solchen Referenzsubstanz zusammen mit der Indikatorsubstanz erlaubt, wie weiter oben erwähnt, eine Bestimmung der Analytkonzentration, z.B. mittels Phasenwinkelmessung. Alternativ kann auch die Intensität der von der oxidierten Indikatorsubstanz emittierten Lumineszenzstrahlung oder eine Abklingzeit der Lumineszenzintensität (in diesen Fällen auch ohne Referenzsubstanz) zur Ermittlung der Analytkonzentration ermittelt werden.

[0078] Eine Regenerierung der Indikatorsubstanz erfolgt im hier dargestellten Ausführungsbeispiel durch einen äußeren Stimulus, der einen einen Stromfluss durch das Sensorelement 6 bzw. die Membran 10 bewirkt und so eine elektrochemische Reduzierung der oxidierten Form der Indikatorsubstanz (hier: Berliner Blau) bewirkt. Hierzu dient im vorliegenden Beispiel die piezoelektrische Schicht 21. Diese Schicht 21 umfasst eine Vielzahl von aus Zinkoxid gebildeten Nanostäbchen. Diese Nanostäbchen sind dazu ausgebildet, Druck in elektrische Energie zu wandeln. Die Schicht 21 kann durch Aufsprühen von Zinkoxid auf die Oberfläche der Membran 10 und anschließendes Erwärmen auf ca. 90 °C hergestellt werden. Während der Wärmebehandlung bei 90 °C wachsen die Nanostäbchen und bilden eine auf der Membran haftende Schicht.

[0079] Zusätzlich umfasst der Sensor 500 eine Druckquelle 7, z.B. in Form einer Schallquelle. Die Druckquelle 7 kann alternativ auch dazu ausgestaltet

sein, einen pneumatisch erzeugten Druck auszugeben. In einer alternativen Ausgestaltung des Sensorelements können piezoelektrische Nanostäbchen unmittelbar in der Membran 10 eingebettet sein. Zur Regenerierung der Indikatorsubstanz kann die Sensorschaltung 1 oder eine mit der Sensorschaltung 1 verbundene übergeordnete Einheit dazu ausgestaltet sein, die Druckquelle 7 zur Erzeugung eines Druckimpulses zu steuern, der einen Stromfluss in dem Sensorelement 6 über die Membran 10 bewirkt, welcher dazu bemessen ist, die in der Membran enthaltene oxidierte Form der Indikatorsubstanz elektrochemisch zu reduzieren.

[0080] Obwohl die Bestimmung des Messwerts anhand einer Messung einer Phasenwinkelverschiebung zwischen einer Lumineszenzstrahlung der Indikatorsubstanz und einer Lumineszenzstrahlung einer Referenzsubstanz in diesem Ausführungsbeispiel in Kombination mit der Regeneration der Indikatorsubstanz durch einen Druckimpuls unter Verwendung piezoelektrischer Wandler beschrieben ist, kann diese Art der Bestimmung des Messwerts selbstverständlich auch in Kombinationen mit allen anderen hier beschriebenen Methoden und Vorrichtungen zur Regeneration der Indikatorsubstanz eingesetzt werden, insbesondere mit der Regeneration mittels Elektroden, die mit der die Indikatorsubstanz enthaltenden Membran in Kontakt stehen, und an die eine Spannung als Funktion der Zeit anlegbar ist, wie in den Beispielen gemäß **Fig. 1** bis **5** beschrieben.

[0081] In **Fig. 8** ist schematisch ein Sensor 600 dargestellt, der eine Selbstüberprüfung, insbesondere eine Selbstverifizierung oder eine Selbstkalibrierung, durchführen kann. Der Sensor 600 umfasst ein Sensorgehäuse 9, eine Sensorschaltung 1, eine von der Sensorschaltung 1 steuerbare Spannungsquelle 28, eine von der Sensorschaltung 1 steuerbare Strahlungsquelle 3, die dazu ausgestaltet ist, Messstrahlung zu emittieren und einen Strahlungsempfänger 2. Weiter umfasst der Sensor 600 ein Sensorelement 6, welches eine Indikatorsubstanz umfasst, die von einem ROS-Analyten, beispielsweise Wasserstoffperoxid, zu einer oxidierten Form oxidierbar ist, wobei die oxidierte Form der Indikatorsubstanz eine charakteristische Absorption und/oder ein charakteristisches Lumineszenzverhalten aufweist, welche mittels der Strahlungsquelle 3 und dem Strahlungsempfänger detektierbar sind. Die Indikatorsubstanz kann beispielsweise Berliner Weiß sein, welches durch Wasserstoffperoxid zu Berliner Blau oxidiert wird.

[0082] Der Sensor 600 umfasst einen Y-förmigen Lichtleiter 4, der die Strahlungsquelle 3 und den Strahlungsempfänger 2 mit dem Sensorelement 6 verbindet, so dass von der Strahlungsquelle emittierte Strahlung über den Lichtleiter 4 zum Sensorelement 6 geleitet wird und von der Indikatorsub-

stanz des Sensorelements 6 beeinflusste Messstrahlung über den Lichtleiter 4 zum Strahlungsempfänger geleitet wird. Im vorliegenden Beispiel ist das Sensorelement 6 als Schichtstruktur unmittelbar auf der Austrittsfläche des Lichtleiters 4 aufgebracht.

[0083] Das Sensorelement 6 ist im Detail in **Fig. 9** dargestellt. Es weist eine Membran 10 auf, die aus einer anorganischen Matrix, die beispielsweise aus einem für die Messstrahlung und die beeinflusste Messstrahlung transparenten Salz wie Kaliumchlorid oder Lithiumoxid bestehen kann, und der in der Matrix enthaltenen Indikatorsubstanz, hier Berliner Weiß, gebildet ist.

[0084] An ihrer zum Kontakt mit dem Messfluid bestimmten Seite ist die Membran mit einer Schutzschicht 24 abgedeckt. Die Schutzschicht 14 ist im vorliegenden Beispiel selektiv für einen bestimmten ROS-Analyten, hier Wasserstoffperoxid.

[0085] In die Membran 10 sind zwei Elektroden 11, 12 eingebettet, die über elektrische Leitungen 13, 14 mit der Spannungsquelle 28 verbindbar sind. Die Elektroden 11, 12 bestehen im vorliegenden Beispiel aus Metall, sie können aber auch wie in den voranstehend beschriebenen Beispiel aus einem für die Messstrahlung bzw. die beeinflusste Messstrahlung transparenten Material bestehen. Die Elektroden sind im hier beschriebenen Beispiel als in die Matrix eingebettete Metallstrukturen ausgestaltet, z.B. als Metalldrähte oder als flächige Metallstrukturen, die eine oder mehrere Öffnung aufweisen, durch die die Messstrahlung in die Membran 10 eindringen kann. Die Leitungen 13, 14 können mit dem Lichtleiter 4 mitgeführt, z.B. um diesen gewickelt oder auf diesem als Beschichtung aufgebracht, sein.

[0086] Der Sensor 600 kann zur Regenerierung der Indikatorsubstanz ganz analog nach dem im Zusammenhang mit dem ersten Ausführungsbeispiel beschriebenen Verfahren ausgestaltet sein. Zusätzlich kann der Sensor 600 eine Selbstverifizierung und/oder eine Selbstkalibrierung durchführen.

[0087] Hierzu kann die Sensorschaltung 1 die Spannungsquelle 28 in der Weise steuern, dass sie nach einer Regenerierung der Indikatorsubstanz eine vorgegebene Spannung zwischen den Elektroden 11, 12 anlegt, die eine gezielte Oxidation der Indikatorsubstanz zu ihrer oxidierten Form bewirkt. Die Spannung ist dabei so bemessen, dass sie eine bestimmte Analytkonzentration, hier also eine bestimmte H_2O_2 -Konzentration, simuliert. Die dabei auftretende Farbänderung der Indikatorsubstanz wird mittels einer Absorptions- oder Fluoreszenzmessung mit der Strahlungsquelle 3 und dem Strahlungsempfänger 2 von der Sensorschaltung 1 erfasst. Die anhand des zugehörigen Messsignals

des Strahlungsempfängers ermittelte Messwert der Analytkonzentration kann zur Verifizierung oder Kalibrierung des Sensors 600 von der Sensorschaltung 1 mit der simulierten Konzentration verglichen. Basierend auf diesem Vergleich kann optional eine Driftkorrektur vorgenommen werden.

[0088] In einer alternativen Ausgestaltung des vorliegenden, anhand von **Fig. 8** und **9** beschriebenen Ausführungsbeispiels kann der Sensor auch eine dritte Elektrode, die als Referenzelektrode dient, umfassen. Die Referenzelektrode kann z.B. als Platindraht oder als Platindraht mit einer ein schwer lösliches, elektrisch leitfähiges Salz umfassenden Beschichtung, ausgestaltet sein. Die Referenzelektrode steht ebenfalls in Kontakt mit der Membran 10, sie kann z.B. darin eingebettet sein. In diesem Fall kann die Spannungsquelle eine 3-Elektrodenschaltung umfassen, die dazu ausgestaltet ist, zwischen der Referenzelektrode und einer als Arbeitselektrode dienenden Elektrode der beiden Elektroden 11 und 12 eine vorgegebene Spannung anzulegen.

[0089] In **Fig. 10** ist ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Sensors 700 schematisch dargestellt, der dazu ausgestaltet ist, eine Analytkonzentration basierend auf einer Reflexionsmessung zu bestimmen. Der Sensor 700 umfasst ein Gehäuse 9, in dem eine Sensorschaltung 1, eine Strahlungsquelle 3, ein Strahlungsempfänger 2, ein Sensorelement 6 und einen Lichtleiter 4, der Strahlung von der Strahlungsquelle 3 zum Sensorelement 6 führt und Strahlung vom Sensorelement 6 zurück zum Strahlungsempfänger 2 leitet. Das Sensorelement 6 weist eine Membran 10 auf, welche eine Matrix und ein in der Matrix immobilisierte Indikatorsubstanz, z.B. Berliner Blau als Indikatorsubstanz für H_2O_2 als Analyt, umfasst. Die Membran 10 ist auf ihrer der Strahlungsquelle 3 zugewandten Seite mit einer ersten Elektrode 12 überdeckt, die für die Messstrahlung transparent ist, durch die Messstrahlung in die Membran 10 gelangen kann. Auf ihrer gegenüberliegenden Seite ist die Membran 10 mit einer, ebenfalls für die Messstrahlung transparenten, zweiten Elektrode 11 überdeckt. Beide Elektroden 11, 12 können als Indium-Zinnoxid-Schichten ausgestaltet sein. Über der zweiten Elektrode 11 ist eine weitere Schicht 25 angeordnet, die dazu ausgestaltet ist, die durch die Membran 10 und die Elektroden 11, 12 transmittierte Messstrahlung der Strahlungsquelle 3 zu reflektieren. Die weitere Schicht 25 kann beispielsweise ein Metallspiegel sein. Die an der weiteren Schicht 25 reflektierte Messstrahlung wird durch die weiteren Schichten des Sensorelements 6 zurück zum Lichtleiter 4 gestrahlt und von diesem zum Strahlungsempfänger 2 geleitet.

[0090] Über eine seitliche Öffnung 20 des Gehäuses 9 kann die Membran 10 mit einem Messfluid beaufschlagt werden. Wie oben beschrieben, wird die Indi-

kators-substanz von einem in dem Messfluid enthaltenen Analyten, hier Wasserstoffperoxid, zu einer gefärbten oxidierten Form, hier Berliner Blau, oxidiert. Die vom Strahlungsempfänger 2 empfangene Strahlungsintensität kann daher ganz analog wie oben für die Absorptionsmessung beschrieben anhand der Messsignale des Strahlungsempfängers von der Sensorschaltung 1 ausgewertet werden, um Werte der Messgröße zu ermitteln.

[0091] Im Folgenden werden eine Reihe von Beispielen zur Herstellung eines Sensorelements bzw. einer Membran für einen Sensor zur Messung einer Konzentration einer oder mehrerer reaktiver Sauerstoffspezies angegeben.

[0092] Generell können die einzelnen Komponenten erfindungsgemäß schichtweise aufgetragen werden. Dies ist jedoch nicht notwendiger Weise erforderlich, vielmehr ist eine Vielzahl von Membranaufbauten denkbar. So können Schichtstrukturen, Matrixstrukturen, interpenetrierende Polymernetzwerke aus zwei oder mehreren rein anorganischen oder rein organischen Materialien oder aus einer Kombination organischer und anorganischer Materialien auf ein transparentes Substrat oder unmittelbar auf eine Stirnfläche (Austrittsfläche) eines Lichtleiters aufgetragen werden. Alle dem Fachmann bekannten Verfahren wie Dipcoaten, Spraycoaten, Rakeln, Spincoaten, CVD (Chemical Vapor Deposition), CVP (Physical Vapor Deposition), Laminieren, Drucken, Elektrospinning, Elektrodeposition sind hier denkbar.

Beispiel 1:

[0093] Es werden durch Rakeln in mehreren Schichten alternierend Polyallylamin und Indikator wie Cobalttetraaminophthalocyanin und Polyakrylsäure als Schichtstapel auf ein Substrat aufgetragen:

Die Schichtabfolge kann wie folgt aussehen:

- 1) Polyallylaminhydrochlorid + Indikator
- 2) Polyakrylsäure
- 3) Polyallylaminhydrochlorid + Indikator
- 4) Polyakrylsäure

[0094] Nach dem Auftragen der Schichten wird eine elektrische Spannung zur Elektroabscheidung des Farbstoffpolymeren Polycobalt-tetraaminophthalocyanin angelegt. Die Indikatorsubstanz ist in ihrer oxidierten Form gelbbrauner Natur und im reduzierten Zustand pink gefärbt. Alternativ kann als Indikatorsubstanz auch Berliner Weiß / Berliner Blau ohne Elektroabscheidung verwendet werden.

Beispiel 2:

[0095] Die Membran kann auch eine Matrix aus Polyakrylsäure oder Nafion mit darin eingebetteten

Mikrosphären aus Polyallylamin, in denen die Indikatortsubstanz, z.B. Berliner Weiß, eingekapselt ist. Polyakrylsäure oder nafion sind als organische Matrix sehr gut geeignet, weil sie Wasser, und damit auch eine wässrige Messflüssigkeit gut aufnehmen, und so eine kurze Ansprechzeit des Sensors gewährleisten.

Beispiel 3:

[0096] Es wird eine Mischung aus Tetraethylortosiloxan mit Berliner Weiß in Glycerin / 1M Kaliumchlorid / Essigsäure Lösung dispergiert und die Mischung auf eine als Substrat dienende Quarzglas-Scheibe (8 mm im Durchmesser) aufgetragen und 2 Tage ausgehärtet.

Beispiel 4:

[0097] Es werden 500 mg Nafion und 5 mg Berliner Weiß in einer Lösung aus Ethanol / Wasser (1:1) dispergiert und auf eine 5 µm dicke Teflonfolie aufgetropft.

Beispiel 5:

[0098] Auf ein Indium-Zinnoxidsubstrat wird eine Lösung aus Berliner Weiß, Poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) / Polyanilin / Wolframoxid aufgetragen und mit einem weiteren, porösen Indium-Zinnoxid-Substrat verklebt. Die Indium-Zinnoxid-Substrate dienen als Elektroden zum Anlegen einer Spannung über die aus Poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) / Polyanilin / Wolframoxid /Berliner Weiß gebildete Membran. Wolframoxid dient zur Wandlung von Licht in elektrische Energie, so dass eine Reduzierung des Berliner Blau zu Berliner Weiß durch einen Lichtimpuls ausgelöst werden kann.

Beispiel 6:

[0099] Auf ein Indium-Zinnoxidsubstrat wird eine Lösung aus Berliner Blau und einem Histamin-haltigen Polymer aufgetragen und mit einem weiteren porösen Indium-Zinnoxidsubstrat verklebt.

Beispiel 7:

[0100] Auf ein Indium-Zinnoxidsubstrat wird eine Lösung aus Berliner Blau, Graphit und Nafion aufgetragen und mit einer weiteren porösen Indium-Zinnoxidschicht verklebt.

Beispiel 8:

[0101] Auf ein Indium-Zinnoxidsubstrat wird ein Primer, z.B. Siloxan, aufgebracht und nach einer geringen Wartezeit von ca. 30 min eine Lösung aus Berliner Blau, Nafion (gelöst in Ethanol Wasser 1:1) und

nach kurzer Wartezeit erneut Berliner Blau in einer wässrigen, 1M KCl-Lösung betropft. Anschließend wird ein poröses Indium-Zinnoxidsubstrat an den Rändern mit einem Acrylatklebstoff beklebt und mit einem Primer versehen. Das so behandelte Substrat wird auf das beschichtete Indium-Zinnoxidsubstrat geklebt. Alternativ kann auch ein Indium-Zinnoxidsubstrat mit Bohrungen oder medienseitigen porösen Strukturen mit Berliner Blau und Nafion befüllt werden. In diesem Fall würden die Verklebung und das Aufbringen eines Primers bei geringer Porengröße kleiner 200 µm entfallen.

Beispiel 9:

[0102] Auf ein mikroporöses Indium-Zinnoxidsubstrat wird Preussisch Blau aufgesputtert.

Beispiel 10:

[0103] Die Sensoranordnung dieses Beispiels ist geeignet zu einer Kalibrierung, Justierung oder Verifizierung des Sensors durch Simulierung einer Analytkonzentration (vgl. Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 8 und 9). Dies erlaubt eine Kalibrierung, Justierung oder Verifizierung im Prozess, ohne dass ein Ausbau des Sensors aus der Prozessanlage erforderlich ist.

[0104] Hierzu wird in der Membran eine 3-Elektroden-Anordnung in der Schichtfolge ITO+Monolithische Schicht Berliner Blau/KCl-Pt/ITO verwendet. Die näher am Gehäuseinneren angeordnete ITO-Elektrode kann als Arbeitselektrode und die andere, für das Messfluid oder zumindest den Analyten durchlässige Elektrode kann als Gegenelektrode geschaltet sein, während die Pt-KCl-Schicht als Referenzelektrode dient. Alternativ zum Kaliumchlorid kann ein Ionen oder Elektronen leitende schlecht oder nicht wasserlösliche Substanzen wie Al-Li Legierungen, Graphit, Li-Kobalt-Oxid oder Li-Vanadium-Oxid verwendet werden. Durch definiertes Anlegen einer oxidativen positiven oder reduzierenden negativen Spannung zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode können einzelne Konzentrationen bestimmter Analyte simuliert werden. Beispielsweise kann eine optische Messwertüberprüfung durch den Sensor selbst erfolgen, die eine externe Kalibrierung des Sensors überflüssig macht. So kann durch Anlegen einer Spannung von 0,7 V bis -0,7 V noch mehr bevorzugt 0,5V bis -0,5V bezogen auf die KCl-Pt Bezugselektrode eine Nullpunktkalibrierung von H₂O₂ durchgeführt werden. Der Simulationswert kann basierend auf Erfahrungswerten auch zur Justierung dienen.

Beispiel 11:

[0105] In diesem Beispiel kann das Sensorelement wie anhand von Beispiel 10 beschrieben aufgebaut

sein, wobei zusätzlich Glucoseoxidase in die Nafion-Matrix eingebracht wird. In Gegenwart von Glucose im Messfluid wird durch Umsetzung mit der in der Matrix enthaltenen Glucoseoxidase Wasserstoffperoxid gebildet, das eine Oxidation des in der Matrix enthaltenen Berliner Weiß zu Berliner Blau bewirkt. Anhand einer Absorptions- bzw. Lumineszenzmessung lässt sich wie weiter oben beschrieben eine Konzentration von H_2O_2 in der Nafion-Matrix ermitteln, die wiederum ein Maß für die Glucosekonzentration des Messfluids ist. Die Sensorschaltung kann entsprechend dazu ausgestaltet sein, aus einem Messsignal des Strahlungsempfängers nach einer, beispielsweise empirisch ermittelten, Zuordnungsvorschrift einen Messwert der Glucosekonzentration in dem Messfluid zu ermitteln.

Patentansprüche

1. Sensor zur Ermittlung einer mit einer Konzentration mindestens eines Analyten, welcher der Klasse der reaktiven Sauerstoffspezies angehört, in einem Messfluid, insbesondere einer Messflüssigkeit, korrelierten Messgröße, umfassend:

- ein zum Kontakt mit dem Messfluid vorgesehenes Sensorelement, welches eine Indikatorsubstanz umfasst, wobei die Indikatorsubstanz dazu bestimmt ist, durch den mindestens einen Analyten zu einer oxidierten Form der Indikatorsubstanz oxidiert zu werden;
- Mittel zum Erzeugen eines Stromflusses in dem Sensorelement, welcher eine Reduktion der oxidierten Form der Indikatorsubstanz und dadurch eine Regenerierung der Indikatorsubstanz bewirkt;
- einen optischen Messaufnehmer, welcher dazu ausgestaltet ist, eine von der oxidierten Form der Indikatorsubstanz beeinflusste Messstrahlung zu erfassen und anhand der beeinflussten Messstrahlung ein, insbesondere elektrisches, Messsignal zu erzeugen; und
- eine Sensorschaltung, welche mit dem optischen Messaufnehmer zum Empfang des Messsignals verbunden ist, und welche dazu ausgestaltet ist, anhand des Messsignals einen Messwert der Messgröße zu ermitteln.

2. Sensor nach Anspruch 1, wobei der Messaufnehmer zur Erzeugung des Messsignals dazu ausgestaltet ist, eine Intensität und/oder eine Phasenwinkelverschiebung und/oder eine Abklingzeit und/oder eine Wellenlängenverschiebung der empfangenen Messstrahlung zu erfassen.

3. Sensor nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Analyt Wasserstoffperoxid ist.

4. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Indikatorsubstanz eine organische oder anorganische elektrochrome Substanz umfasst.

5. Sensor nach Anspruch 4, wobei die Indikatorsubstanz die Zusammensetzung $K_nM1_m[M2_o(CN)_6]_p$ aufweist, wobei K ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus Li, Na, K, Rb, Cs und NH_4 und wobei M1 und M2 ausgewählt sind aus der Gruppe von Metallen gebildet aus Fe, Co, Ni, Mn, Cd, Cu, Cr, V und Ru; und wobei M1 und M2 dasselbe oder voneinander verschiedene Metalle sein können.

6. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Indikatorsubstanz bis mindestens zu einer Temperatur von $140^\circ C$ thermisch stabil ist.

7. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Mittel zum Erzeugen des Stromflusses ein oder mehrere mit der Indikatorsubstanz in Kontakt stehende Wandlerelemente umfassen, welche dazu ausgestaltet sind, mechanische, optische oder thermische Energie in eine Spannung oder einen Strom zu wandeln.

8. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Mittel zum Erzeugen des Stromflusses eine Vielzahl von, insbesondere in dem Sensorelement eingebetteten, mit der Indikatorsubstanz in Kontakt stehenden Piezokristallen umfassen.

9. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Mittel zum Erzeugen des Stromflusses ein mit der Indikatorsubstanz in Kontakt stehendes Peltier-Element umfassen.

10. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Mittel zum Erzeugen des Stromflusses eine elektrochrome Substanz umfassen, mittels derer ein äußerer Lichtimpuls in Strom gewandelt wird.

11. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Mittel zum Erzeugen eines Stromflusses in dem Sensorelement mindestens zwei, insbesondere als Bestandteile des Sensorelements ausgestaltete, mit der Indikatorsubstanz in Kontakt stehende Elektroden und eine mit den Elektroden zum Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden elektrisch leitend verbundene oder verbindbare Spannungsquelle umfassen.

12. Sensor nach Anspruch 11, wobei der Sensor einen mit der Spannungsquelle verbundenen Funktionsgenerator umfasst, welcher dazu dient, zwischen den Elektroden eine vorgegebene Spannung als Funktion der Zeit anzulegen.

13. Sensor nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Elektroden mindestens ein Metall, beispielsweise Kupfer, Silber, Platin, Gold oder Kohlenstoff oder ein Halbleitermaterial, beispielsweise

weise ITO oder LiWoO₃, oder ein leitfähiges Polymer umfassen.

14. Sensor nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei das Sensorelement eine Membran umfasst, welche die Indikatorsubstanz enthält, und wobei eine erste der Elektroden mindestens einen Teil einer Oberseite der Membran und eine zweite der Elektroden mindestens einen Teil der Unterseite der Membran bedeckt.

15. Sensor nach Anspruch 14, wobei die erste Elektrode für die Messstrahlung und die gewandelte oder beeinflusste Messstrahlung transparent ist und undurchlässig für den Analyten und/oder das Messfluid ist.

16. Sensor nach Anspruch 14 oder 15, wobei die, beispielsweise eine Netzstruktur aufweisende, zweite Elektrode mindestens für den Analyten und/oder für das Messfluid durchlässig ist.

17. Sensor nach einem der Ansprüche 11 bis 16, wobei das Sensorelement den Sensor an einer Sensorstirnseite abschließt und wobei eine Geometrie der zweiten Elektrode eine Form und/oder Eigenschaften der Sensorstirnseite bestimmt, beispielsweise derart, dass die Form der Sensorstirnseite eine Anlagerung von Gasblasen oder Verunreinigungen erschwert.

18. Sensor nach einem der Ansprüche 11 bis 17, wobei die Sensorschaltung dazu ausgestaltet ist, eine Stromstärke eines zwischen der ersten und der zweiten Elektrode bei einer vorgegebenen Spannung fließenden Stroms zu ermitteln und anhand der ermittelten Stromstärke die Messgröße oder eine von der Messgröße verschiedene weitere Messgröße zu bestimmen.

19. Sensor nach einem der Ansprüche 11 bis 18, wobei die Sensorschaltung dazu ausgestaltet ist, durch Anlegen einer vorgegebenen Spannung über einen vorgegebenen Zeitraum, insbesondere mittels einer 3-Elektroden-Schaltung, an die Membran einen Wert der Messgröße zu simulieren und mittels des optischen Messaufnehmers einen Messwert der simulierten Messgröße zu ermitteln, und anhand des ermittelten Messwerts eine Kalibrierung, Verifizierung oder Justierung des Sensors durchzuführen.

20. Messgerät umfassend den Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 19, und eine mit dem Sensor verbundene übergeordnete Einheit, insbesondere einen Messumformer oder eine Steuerelektronik oder eine Energieversorgung, wobei der Sensor und die übergeordnete Einheit über eine galvanisch getrennte Verbindung, insbesondere eine induktive Steckverbinderkupplung und/oder eine Funkverbindung, miteinander gekoppelt sind, und

wobei Energie, unidirektional von der übergeordneten Einheit zu dem Sensor über die galvanisch getrennte Verbindung übertragen wird.

21. Messgerät nach Anspruch 20, wobei die übergeordnete Einheit eine Datenverarbeitungseinheit umfasst, und wobei zusätzlich Daten, insbesondere die Messgröße, bidirektional zwischen dem Sensor und der übergeordneten Datenverarbeitungseinheit über die galvanisch getrennte Verbindung übertragen werden.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

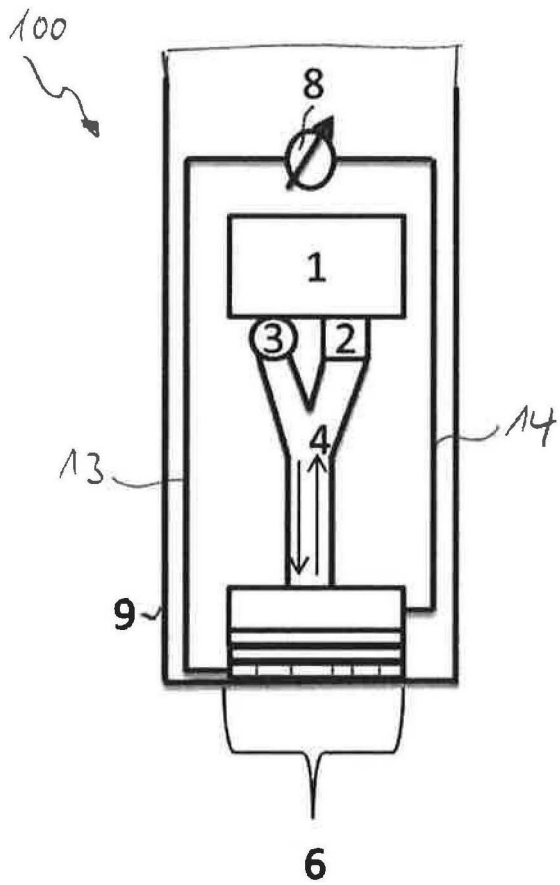


Fig. 1

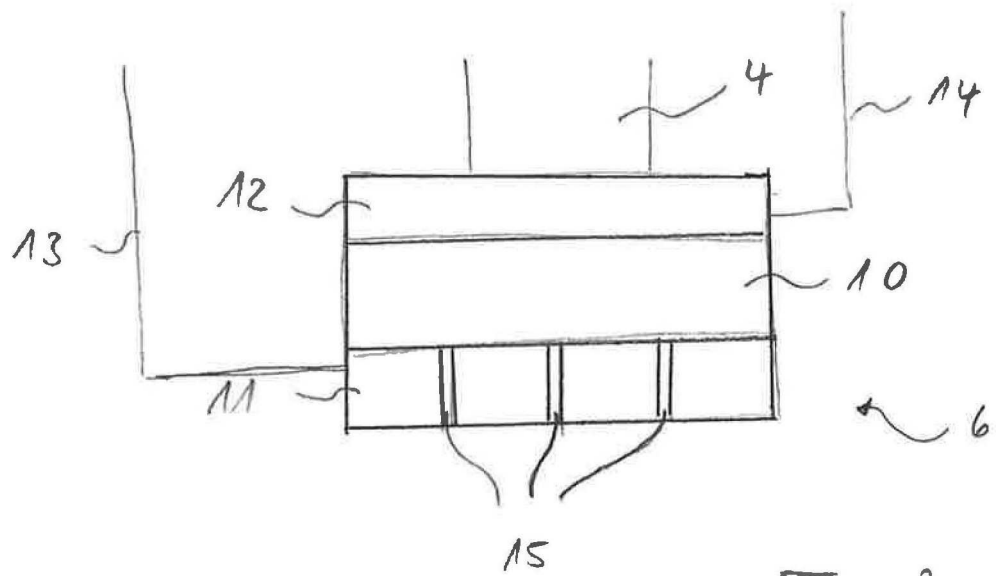


Fig. 2

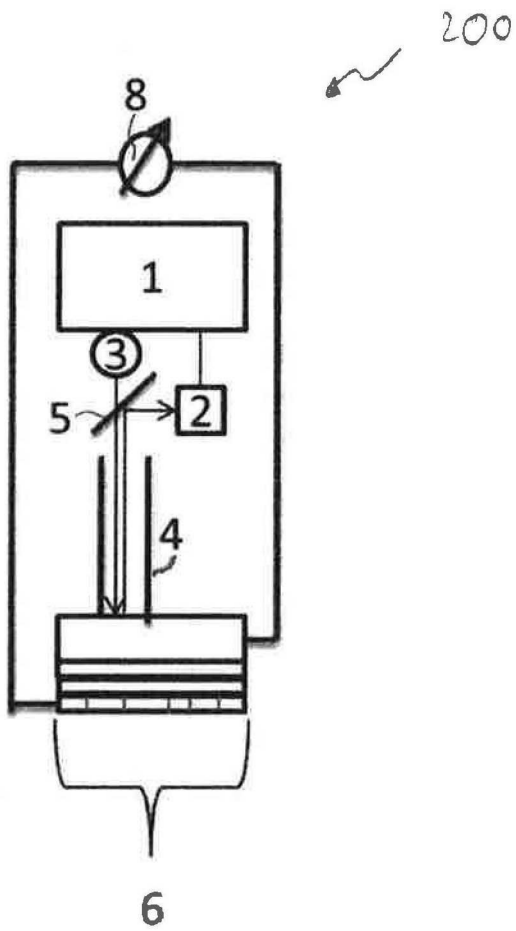


Fig. 3

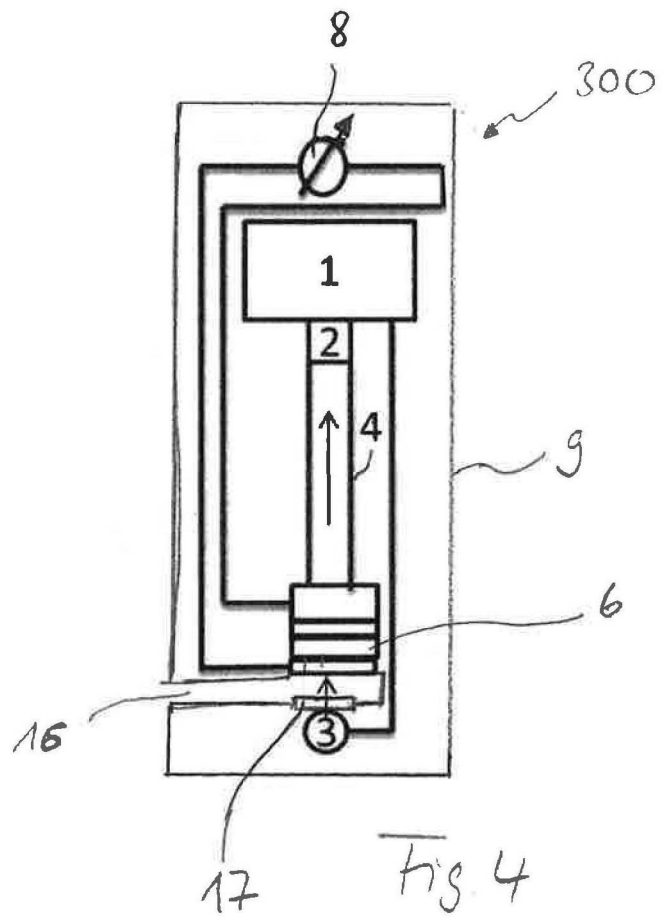


Fig. 4

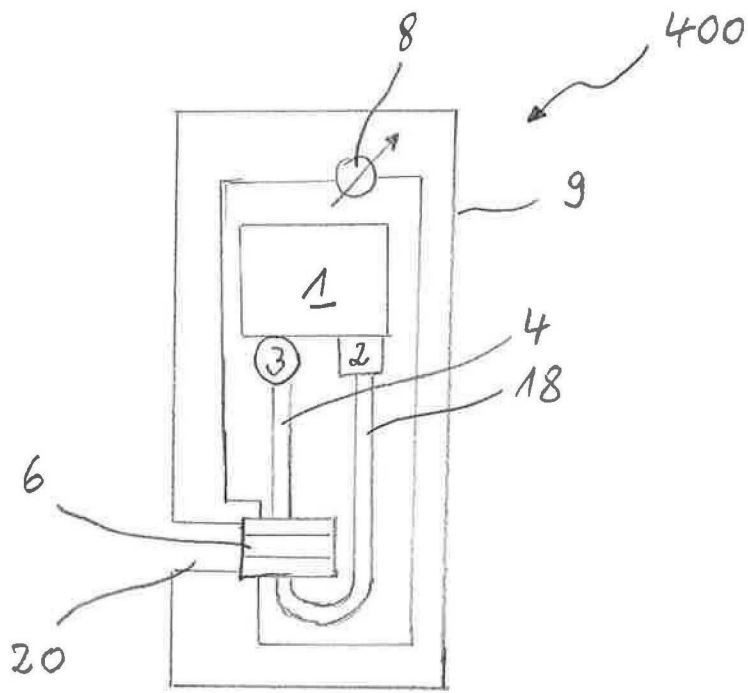


Fig. 5

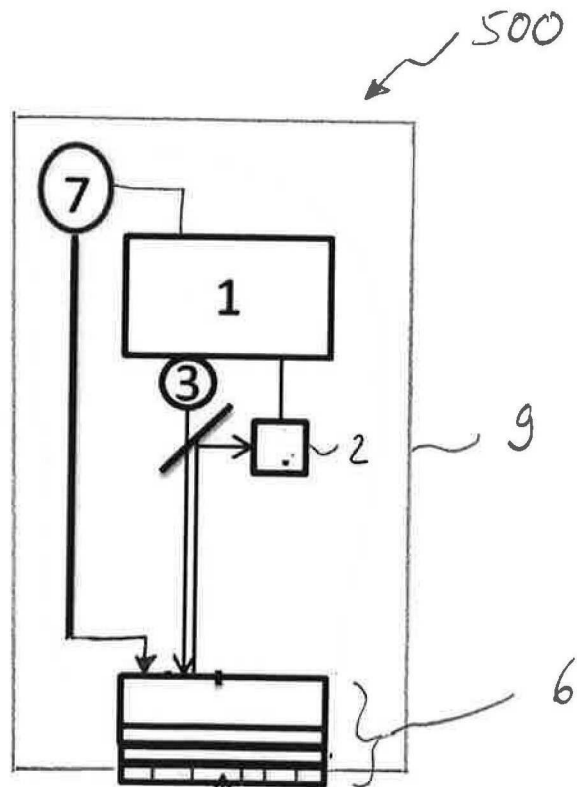


Fig. 6

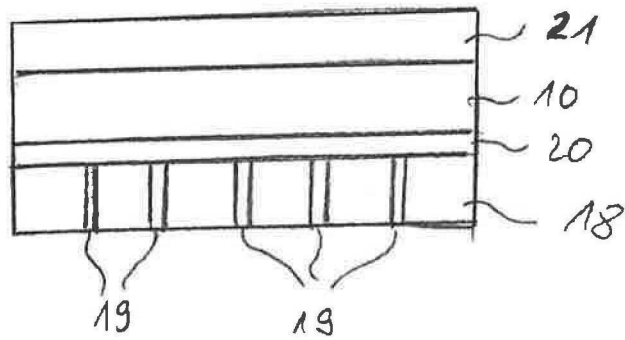


Fig. 7

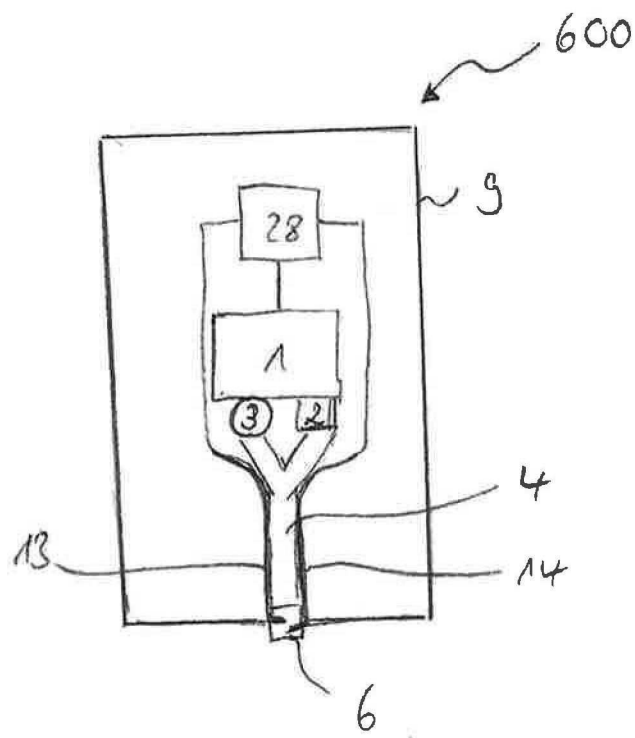


Fig. 8

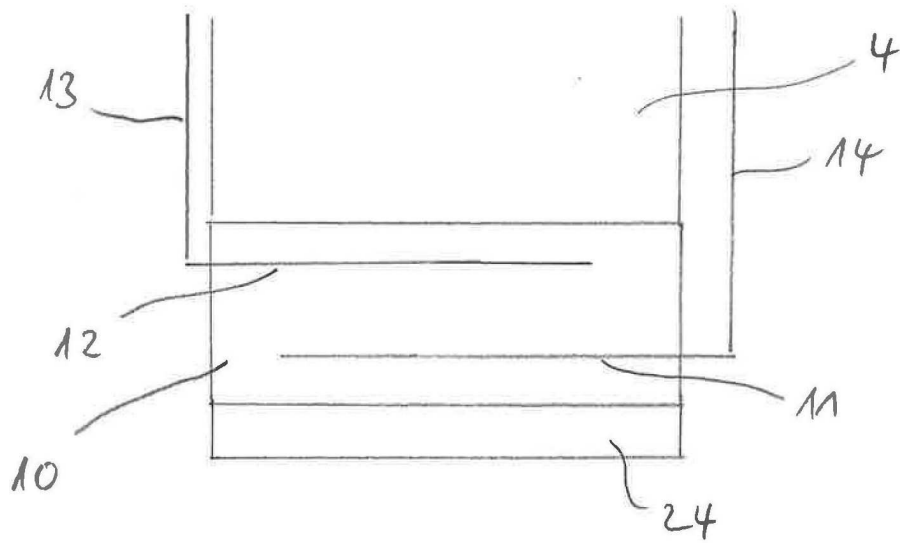


Fig. 9

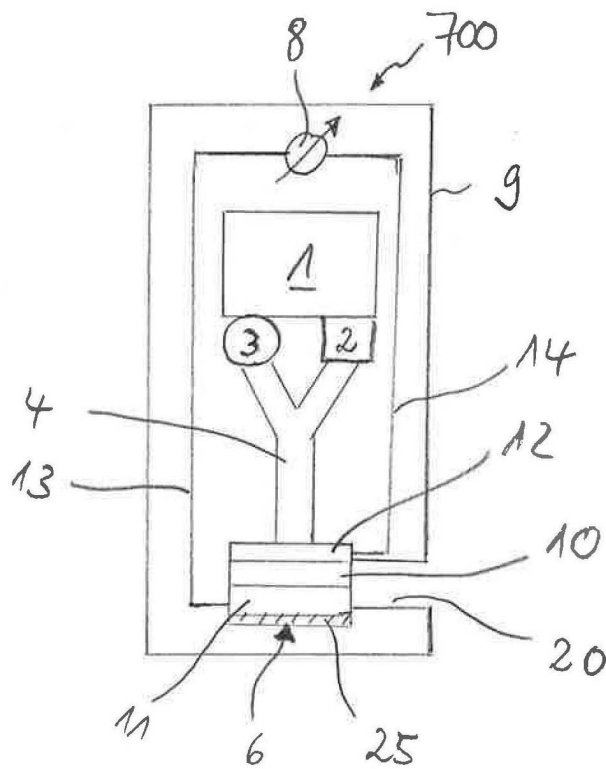


Fig. 10