



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 670 516 A5

⑤① Int. Cl.4: G 01 N 27/30
G 01 R 3/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

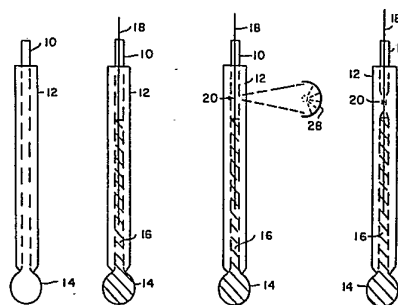
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

②① Gesuchsnummer:	2870/85	⑦③ Inhaber:	Orion Research Incorporated, Cambridge/MA (US)
②② Anmeldungsdatum:	24.10.1984	⑦② Erfinder:	Gelo, Mark A., Concord/MA (US) Hirshberg, Moshe J., Brookline/MA (US) Goldring, Lionel S., Wallingfort/CT (US)
③① Priorität(en):	28.10.1983 US 547378	⑦④ Vertreter:	Hepp Ryffel AG, Zürich
②④ Patent erteilt:	15.06.1989	⑧⑥ Internationale Anmeldung:	PCT/US 84/01706 (En)
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.06.1989	⑧⑦ Internationale Veröffentlichung:	WO 85/02021 (En) 09.05.1985

⑤④ **Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen einer Flüssigkeitselektrode.**

⑤⑦ Die Elektrode besitzt konzentrische Glasrohre, mit einem inneren Rohr (10), das mit einer Fülllösung gefüllt ist, und einem weiteren, äusseren Rohr (12), das sich über den Flüssigkeitsspiegel der Fülllösung im inneren Rohr hinaus nach oben erstreckt. Ein Metallkontakt (18) ist in die Fülllösung eingetaucht und erstreckt sich durch einen hermetischen Verschluss (20) aus dem inneren Rohr heraus, um die Herstellung eines elektrischen Kontaktes mit der Fülllösung zu ermöglichen. Das innere Rohr besteht aus einem anderen Glas als das äussere Rohr, so dass das innere Rohr Strahlung mit ausgewählten Wellenlängen absorbiert, die vom äusseren Rohr durchgelassen werden. Das innere Rohr wird mit einer Strahlung der geeigneten Wellenlänge beleuchtet, so dass das innere Rohr schmilzt und um den Metallkontakt herum zusammenfällt, um den hermetischen Verschluss zu bilden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen einer Flüssigkeitsselektrode, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

Bilden eines inneren Rohres, das ein hohles Glasrohr aus einer ersten Art von Glas aufweist, welches Glas elektromagnetische Strahlung mit vorgewählten Wellenlängen absorbiert, wobei das innere Rohr ein unteres Ende aufweist, welches geschlossen wird;

Bilden eines äusseren Rohres, das ein oberes und ein unteres Ende aufweist und aus einer zweiten Art von Glas besteht, welches Glas für Strahlung mit den genannten vorgewählten Wellenlängen im wesentlichen transparent ist;

Anordnen des inneren Rohres in dem äusseren Rohr und parallel zu demselben und Befestigen des unteren Endes des äusseren Rohres am inneren Rohr in der Nähe des unteren Endes desselben;

Füllen des inneren Rohres mit einer Fülllösung bis auf eine Höhe unterhalb des oberen Endes des äusseren Rohres;

Einführen eines Metallkontaktes in das obere Ende des inneren Rohres zum Herstellen eines elektrischen Kontaktes mit der Fülllösung; und

Bilden eines Verschlusses zwischen dem inneren Rohr und dem Metallkontakt an einer Stelle unter dem oberen Ende des äusseren Rohres durch Bestrahlen des inneren Rohres durch das äussere Rohr hindurch mit elektromagnetischer Strahlung mit den genannten vorgewählten Wellenlängen an der Stelle des Verschlusses, bis das innere Rohr schmilzt und um den Metallkontakt herum zusammenfällt, um den Verschluss zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Bildens des inneren Rohres weiter die folgenden Schritte enthält:

Schliessen des unteren Endes des inneren Rohres durch Eintauchen dieses unteren Endes in geschmolzenes Glas; und

Bilden einer Kugel am Ende des inneren Rohres durch Blasen des geschmolzenen Glases, so dass die Kugel an das innere Rohr anschliesst, wodurch mit dem Schritt des Füllens die Kugel und das innere Rohr gefüllt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Bildens des inneren Rohres weiter den folgenden Schritt enthält:

Befestigen eines Rohres aus der ersten Art von Glas an einem Rohr aus der zweiten Art von Glas zum Bilden eines kontinuierlichen Rohres, dessen unterer Abschnitt aus der zweiten Art von Glas besteht und dessen oberer Abschnitt aus der ersten Art von Glas besteht;

und dass der Verschluss im oberen Abschnitt des inneren Rohres gebildet wird und der Schritt des Bildens des Verschlusses folgenden Schritt enthält: Bestrahlen des oberen Abschnittes des inneren Rohres.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Befestigens des äusseren Rohres am inneren Rohr vor dem Schritt des Bildens der Kugel durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Bildens des Verschlusses den folgenden Schritt enthält: Drehen des inneren Rohres um seine eigene Achse während des Schrittes des Bestrahleins.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Bildens des Verschlusses weiter den folgenden Schritt enthält: Abwärtsbewegen des inneren Rohres längs seiner Achse relativ zu der elektromagnetischen Strahlung, so dass der Verschluss zwischen dem inneren Rohr und dem Kontakt auf einer vertikalen Strecke gebildet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Bildens des Verschlusses weiter den folgenden Schritt enthält: Abwärtsbewegen des inneren Rohres längs seiner Achse relativ zu der elektromagnetischen Strahlung über eine Strecke von zwischen 6 und 12 mm, so dass der Verschluss zwischen dem inneren Rohr und dem Kontakt auf einer vertikalen

Strecke von zwischen 6 und 12 mm gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Bestrahleins den folgenden Schritt enthält: Fokussieren von Licht von einer Glüh-Lichtquelle auf das innere Rohr an der Stelle des Verschlusses.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Bestrahleins den folgenden Schritt enthält: Fokussieren von Licht von einer Wolframlampe auf das innere Rohr an der Stelle des Verschlusses mit einem parabolischen Reflektor.

10. Flüssigkeitsselektrode, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch ein inneres Rohr, das ein hohles Glasrohr aus einem Glas aufweist, welches elektromagnetische Strahlung mit vorgewählten Wellenlängen absorbiert, wobei das innere Rohr ein unteres Ende aufweist, welches mit einem Membranglas verschlossen ist;

ein äusseres Rohr, das ein oberes und ein unteres Ende aufweist und aus einem zweiten Glas besteht, welches für die genannten vorgewählten Wellenlängen im wesentlichen transparent ist;

wobei das innere Rohr in dem äusseren Rohr und parallel zu demselben angeordnet ist und an seinem unteren Ende am unteren Ende des äusseren Rohres befestigt ist;

und wobei das innere Rohr bis zu einer Höhe unterhalb des oberen Endes des äusseren Rohres mit einer Fülllösung gefüllt ist;

einen Metallkontakt, der sich in das obere Ende des inneren Rohres erstreckt, um einen elektrischen Kontakt mit der Fülllösung herzustellen; und

einen Verschluss zwischen dem inneren Rohr und dem Metallkontakt an einer Stelle unter dem oberen Ende des äusseren Rohres, welcher Verschluss gebildet ist durch Bestrahlen des inneren Rohres mit elektromagnetischer Strahlung mit den genannten vorgewählten Wellenlängen an der Stelle des Verschlusses, bis das innere Rohr schmilzt und um den Metallkontakt herum zusammenfällt, um den Verschluss zu bilden.

11. Flüssigkeitsselektrode nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,

dass das innere Rohr ein Rohr aus der ersten Glasart aufweist, das mit einem Rohr aus der zweiten Glasart verbunden ist, um ein kontinuierliches Rohr zu bilden, dessen unterer Abschnitt aus der zweiten Glasart besteht und dessen oberer Abschnitt aus der ersten Glasart besteht,

dass der Verschluss im oberen Abschnitt des inneren Rohres liegt

und dass das äussere Rohr mit dem unteren Abschnitt des inneren Rohres verbunden ist.

12. Flüssigkeitsselektrode nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das innere Rohr eine Kugel aufweist, die am unteren Ende des inneren Rohres durch Eintauchen des unteren Endes des inneren Rohres in geschmolzenes Glas und Blasen der Kugel ausgebildet ist, so dass die Kugel das untere Ende des inneren Rohres verschliesst und das Innere der Kugel mit Fülllösung gefüllt ist.

13. Flüssigkeitsselektrode nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Kugel aus einem ionenselektiven Membranglas besteht.

14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Bilden eines Verschlusses zwischen dem Metallkontakt und dem inneren Rohr einer Flüssigkeitsselektrodenzusammenstellung, welche Zusammenstellung ein inneres Glasrohr, das am unteren Ende geschlossen ist und aus einem ersten Glas besteht, welches Strahlung mit vorgewählten Wellenlängen absorbiert, und eine Fülllösung enthält, einen Metallkontakt, der in das obere Ende des inneren Rohres eingeführt ist, um einen elektrischen Kontakt mit der Fülllösung herzustellen, und ein äusseres Rohr besitzt, das aus einer zweiten Art von Glas besteht, welche für Strahlung mit den vorge-

wählten Wellenlängen transparent ist, wobei das innere Rohr in dem äusseren Rohr und parallel zu demselben angeordnet ist und das innere und das äussere Rohr bei ihren unteren Enden miteinander verbunden sind, gekennzeichnet durch:

einen Halter zum Halten der Elektrode;

Mittel zum Beleuchten des inneren Rohres an der Stelle des Verschlusses mit Strahlung mit den vorgewählten Wellenlängen während einer vorgewählten Zeitspanne;

Mittel zum Drehen des Halters, so dass sich die Elektrodenzusammenstellung während der vorgewählten Zeitspanne um die Achse des inneren Rohres dreht; und

Mittel zum Abwärtsbewegen des Halters relativ zu der Strahlung während der genannten Zeitspanne, so dass der Verschluss längs der Länge des inneren Rohres langgestreckt wird.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel zum Beleuchten eine oder mehrere Wolframdrahtlichtquellen zusammen mit Mitteln zum Fokussieren von Licht von den Lichtquellen auf das innere Rohr an der Stelle des Verschlusses enthalten.

BESCHREIBUNG

Diese Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von glasge- kapselten Flüssigkeitselektroden und spezieller auf die Herstellung von Flüssigkeitselektroden, die zum Feststellen und Messen von Ionenkonzentrationen verwendet werden.

Die Messung von Eigenschaften von flüssigen und gasförmigen Medien durch Feststellen einer elektrischen Spannung, die von einem Sensor erzeugt wird, ist ein häufiges Problem in der Forschung und in industriellen Prozessen. Die Messung von Ionenkonzentrationen von flüssigen Lösungen ist hierfür ein typisches Beispiel; dazu werden ionenselektive Elektroden verwendet, die eine oder mehrere Elektroden aufweisen, welche in eine chemische Lösung eingetaucht werden.

In einem geläufigen Typ einer ionenselektiven Elektrode wird die Ionenkonzentration mittels einer Elektrode festgestellt, die eine Glasmembran aufweist. An der Membran ist ein Rohr befestigt, das mit einer Fülllösung gefüllt ist. In das obere Ende des Rohres ist ein Metalldraht eingesetzt, der einen elektrischen Kontakt mit der Fülllösung herstellt. Die Fülllösung muss in dem Rohr hermetisch eingeschlossen sein; ein hermetischer Verschluss wird in der Regel gebildet durch Schmelzen des Rohres, bis es um den Metallkontakt herum zusammenfällt, nachdem das Rohr mit der Lösung gefüllt worden ist.

Wie im Nachstehenden eingehender erläutert wird, sind für die gegenwärtig bekannten Verfahren zum Herstellen der Elektrode, insbesondere für das Bilden des Verschlusses, hochqualifizierte Glasarbeiter erforderlich. Zudem muss auch bei hochqualifizierten Arbeitern mit einer beträchtlichen Zahl fehlerhafter Elektroden gerechnet werden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, diese Nachteile zu vermeiden.

Die Aufgabe wird mit dem erfindungsgemässen Verfahren gelöst, welches im Patentanspruch 1 definiert ist.

Eine nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Flüssigkeitselektrode ist im Patentanspruch 10 definiert, und der Patentanspruch 14 gibt eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens an.

Die vorliegende Erfindung ist insbesondere anwendbar auf Elektroden, die zum Feststellen von Ionenkonzentrationen verwendet werden, obwohl sie auch für andere Sensoren brauchbar ist, z.B. Leitfähigkeits- und Temperatur-Sensoren.

Die Vorteile und Wirkungsweise der vorliegenden Erfindung werden besser verständlich sein nach Lesen der nachstehenden Beschreibung eines bevorzugten Beispiels der Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen, in denen

Fig. 1 eine typische Ausführung einer ionenselektiven Elektrode zeigt,

Fig. 2A - 2D das konventionelle Verfahren zum Herstellen der Elektrode von Fig. 1 darstellen,

Fig. 3A - 3D ein Verfahren gemäss vorliegender Erfindung zum Herstellen einer Elektrode darstellen,

Fig. 4A und 4B eine Verbesserung der Elektrode gemäss der vorliegenden Erfindung zeigen und

Fig. 5 eine Vorrichtung zeigt, die zum Herstellen der Elektrode gemäss vorliegender Erfindung verwendet werden kann.

Fig. 1 zeigt eine typische Elektrode, die zum Messen von Ionenkonzentrationen verwendet wird. Gemäss Fig. 1 liegt ein inneres Glasrohr 10 im Inneren eines äusseren Glasrohrs 12. Das innere Rohr 10 ist an seinem unteren Ende mit einer Glaskugel 14 abgeschlossen. Die Kugel 14 ist aus einem Spezialglas gefertigt und bildet eine Membran, an welcher die zu messenden Ionen ein Potential erzeugen, das proportional ist zu dem an der Membran liegenden Gradienten der Ionenaktivität. Das Rohr 10 und die Kugel 14 enthalten eine Fülllösung 16. Die Zusammensetzung der Fülllösung hängt von der Art der mittels der Elektrode festzustellenden Ionen ab. Ein Metallkontakt 18, der in der Regel aus Platin oder einem anderen Edelmetall besteht, taucht in die Fülllösung ein, um einen elektrischen Kontakt mit der Fülllösung 16 herzustellen.

Der Kontakt 18 erstreckt sich durch einen Verschluss 20, welcher die Fülllösung im inneren Rohr 10 und in der Kugel 14 hermetisch dicht eingeschlossen hält. Der Raum zwischen dem inneren Rohr 10 und dem äusseren Rohr 12 kann mit einer anderen flüssigen Lösung 22 gefüllt sein, je nach der besonderen Verwendung der Elektrode. Zum Messen der Ionenkonzentration in einer flüssigen Lösung wird die Kugel 14 der Elektrode in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht. Die Ionenkonzentration wird ermittelt, indem das elektrische Potential zwischen dem Kontakt 18 und einer in die Lösung eingetauchten Referenzelektrode gemessen wird. Die Referenzelektrode kann im Raum zwischen dem inneren und dem äusseren Rohr angeordnet werden.

Die Fülllösung ist empfindlich für die Aufnahme von elektrischen Signalen, welche die Messung der Ionenkonzentration stören. In der Regel wird eine Abschirmung um die Fülllösung herum angeordnet, um die Störungen zu reduzieren. Diese Abschirmung kann von einer Flüssigkeit gebildet sein, die den Raum zwischen dem inneren und dem äusseren Rohr ausfüllt, oder von einem dünnen Metallschirm zwischen dem inneren und dem äusseren Rohr oder von anderen Mitteln. Das äussere Rohr sollte sich daher über den Flüssigkeitsspiegel der Fülllösung und den Verschluss 20 im inneren Rohr 10 hinaus nach oben erstrecken.

Das konventionelle Verfahren zum Herstellen der Elektrode gemäss Fig. 1 ist in den Fig. 2A - 2D dargestellt. Das innere Rohr 10 wird am äusseren Rohr 12 und an der Kugel 14 befestigt, bevor es mit der Fülllösung gefüllt wird und der Kontakt 18 eingeführt wird, wie mit der Struktur von Fig. 2A dargestellt. Die Art und Weise, wie das gemacht wird, ist im Nachstehenden näher erläutert. Nachher wird das äussere Rohr 12 in zwei Abschnitte geteilt, um den Abschnitt des inneren Rohres 10 freizulegen, wo der Verschluss 20 zu bilden ist. Das ist in Fig. 2B dargestellt, in der das äussere Rohr in zwei Abschnitte 12a und 12b geteilt worden ist.

Nachdem der obere Teil des inneren Rohres abgenommen worden ist, wird das innere Rohr mit der Fülllösung 16 gefüllt, und dann wird der Metallkontakt 18 eingesetzt. Der Kontakt 18 besteht in der Regel aus Platin oder einem anderen Edelmetall. Dann wird im freigelegten Abschnitt des inneren Rohres der Verschluss 20 gebildet, indem das innere Rohr erhitzt wird, bis es schmilzt und um den Metallkontakt 18 herum zusammenfällt. Das Erhitzen erfolgt in der Regel mit einer Gasflamme 26, wie in Fig. 2C dargestellt. Nach dem Bilden des Verschlusses

wird der obere Abschnitt 12a des äusseren Rohres wieder am unteren Abschnitt 12b angebracht. Dazu kann ebenfalls eine Gasflamme verwendet werden, wie in Fig. 2D dargestellt.

Das vorstehend beschriebene Verfahren zum Herstellen der Elektrode ist mit verschiedenen Problemen verbunden. Die Fertigung der Elektrode erfordert viel Geschicklichkeit, in der Regel wird ein Glasarbeiter benötigt, der wenigstens ein Jahr Erfahrung in der Glasverarbeitung besitzt. Einige Geschicklichkeit ist für die Herstellung eines zuverlässigen Verschlusses zwischen dem inneren Rohr und dem Metallkontakt erforderlich. Das Wiederanbringen des oberen Abschnittes des äusseren Rohres an der Elektrodenzusammenstellung erfordert gar noch höhere Geschicklichkeit. Das äussere Rohr hat wegen seiner grösseren Abmessungen eine grössere Wärmekapazität als das innere Rohr, und es kann leicht geschehen, dass der Elektrodenzusammenstellung zu viel Wärme zugeführt wird, wenn der obere und der untere Abschnitt des äusseren Rohres miteinander verschmolzen werden. Dadurch kann es zu einem Sieden der Fülllösung und Bersten des inneren Rohres kommen. Das innere Rohr kann weich werden und in sich zusammenfallen, bevor das äussere Rohr vollständig verschmolzen ist, und oft sind Abstandhalter erforderlich, um ein Ausbiegen des inneren Rohres zu verhindern. Viel Sorgfalt muss auch aufgewandt werden, um eine störende Linie an der Verbindungsstelle zwischen dem oberen Abschnitt 12a und dem unteren Abschnitt 12b zu vermeiden. Wegen dieser Probleme wird auch von erfahrenen Glasarbeitern eine beträchtliche Anzahl fehlerhafter Elektroden erzeugt.

Das verbesserte Verfahren gemäss der vorliegenden Erfindung zum Herstellen der Elektrode von Fig. 1 ist in den Fig. 3A - 3D dargestellt. Das Verfahren geht aus von einer Zusammenstellung des inneren Rohres 10 mit dem äusseren Rohr 12 und der Glasmembrankugel 14. Das ist in Fig. 3A gezeigt. In der vorliegenden Erfindung besteht das innere Rohr 10 aus einem anderen Material als das äussere Rohr. Das Material des inneren Rohres ist so gewählt, dass es Strahlungsenergie mit Wellenlängen absorbiert, die durch das äussere Rohr ohne Absorption oder mit nur geringer Absorption hindurchgehen. Wenn die Zusammenstellung mit Strahlungsenergie der geeigneten Wellenlänge beleuchtet wird, geht die Strahlungsenergie daher durch das äussere Rohr hindurch und wird vom inneren Rohr absorbiert. Verschiedene Materialien sind für diesen Zweck geeignet. In der bevorzugten Ausführungsform besteht das äussere Rohr aus einem hellen Pottasche-Soda-Blei-Glas, während das innere Rohr aus einem Glas besteht, das Infrarotstrahlung mit Frequenzen absorbiert, die vom äusseren Rohr durchgelassen werden, z.B. aus Reed-Glas Typ 8512 oder 8515 von der Schott-Abteilung der Firma Jena Glass. Diese Gläser wirken bei einer Wellenlänge von $1,06\text{ }\mu\text{m}$ stark absorbierend. Stattdessen kann das innere Rohr auch aus einem gefärbten Glas hergestellt sein, das Strahlung mit Wellenlängen absorbiert, welche vom äusseren Rohr durchgelassen werden.

Das innere Rohr wird mit der Fülllösung 16 gefüllt, und der Metallkontakt 18 wird in das innere Rohr 10 eingeführt, bis er in die Fülllösung eingetaucht ist. Dies ist in Fig. 3C dargestellt. Dann wird Strahlungsenergie mit einer Wellenlänge, die vom inneren Rohr absorbiert wird, an der Stelle, wo der Verschluss gebildet werden soll, auf das innere Rohr fokussiert. Die Strahlungsenergie wird vom äusseren Rohr nur sehr wenig oder gar nicht absorbiert; sie wird aber vom inneren Rohr absorbiert und hat zur Folge, dass das innere Rohr schmilzt und den Verschluss 20 um den Metallkontakt 18 herum bildet. Dadurch entsteht die fertige Elektrode, die in Fig. 3D gezeigt ist.

Die Fig. 4A zeigt die Art und Weise, wie die in den Fig. 2A und 3A dargestellte Elektrodenstruktur gebildet wird. Das innere Rohr 10 und das äussere Rohr 12 werden zuerst wie in Fig. 4A gezeigt so miteinander verbunden, dass ein kurzer Abschnitt des inneren Rohres unten aus der Struktur herausragt. Dann

wird die Glasmembrankugel 14 gebildet, indem das Ende der in Fig. 4A gezeigten Zusammenstellung in einen ein geschmolzenes Membranglas enthaltenden Tiegel getaucht wird, um einen Tropfen Glas am Ende der Zusammenstellung zu befestigen.

Ein Glasbläser formt das Membranglas dann zu einer Kugel 14, indem er in das andere Ende des inneren Rohres 10 bläst, bis sich das geschmolzene Glas ausdehnt und die Kugel bildet, wie in Fig. 4A mit einer gestrichelten Linie 14a dargestellt.

Die vom geschmolzenen Glas im Tiegel abgestrahlte Energie enthält Strahlung mit den Wellenlängen, die vom inneren Rohr 10 absorbiert und vom äusseren Rohr 12 durchgelassen werden. Dadurch kann das innere Rohr 10 viel mehr von dieser Energie absorbieren und viel heisser werden als das äussere Rohr 12, und das kann zur Folge haben, dass die Naht zwischen dem inneren und dem äusseren Rohr an der Stelle 13 bricht. Dieses Problem kann noch gravierender werden, wenn die Gläser des inneren und des äusseren Rohres Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen, die merklich voneinander abweichen.

Die Fig. 4B illustriert eine mögliche Lösung für dieses Problem. In Fig. 4B ist das innere Rohr 10 aus zwei verschiedenen Glasarten hergestellt. Der untere Abschnitt 10a des inneren Rohres besteht aus der gleichen Glasart wie das äussere Rohr 12. Der obere Abschnitt 10b des inneren Rohres besteht dagegen aus einem Glas, welches für die gewünschten Strahlungsenergie wellenlängen absorbierend wirkt. Die beiden Abschnitte sind an der Stelle 15 miteinander verbunden, so dass der absorbierende Glasabschnitt 10b an der Stelle liegt, wo der Verschluss 20 gebildet wird.

Die Struktur gemäss Fig. 4B reduziert die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung einer fehlerhaften Naht durch unterschiedliche Wärmeausdehnungen aus zwei Gründen. Erstens ist die Naht zwischen den beiden verschiedenen Gläsern während der Bildung der Membrankugel weiter vom Tiegel mit dem geschmolzenen Membranglas entfernt, wodurch die vom absorbierenden Glasabschnitt des inneren Rohres absorbierte Energie verringert wird. Und zweitens ist in der Struktur gemäss Fig. 4B die Naht 15 zwischen den zwei unterschiedlichen Gläsern eine Stumpfnaht, die von Natur aus eine höhere Festigkeit hat als die Ringnaht 13 an der Verbindungsstelle zwischen dem inneren und dem äusseren Rohr, so dass die Wahrscheinlichkeit eines durch unterschiedliche Wärmeausdehnung verursachten Bruches kleiner ist.

Die vorliegende Erfindung hat viele Vorteile im Vergleich mit gegenwärtigen Verfahren zum Herstellen von Elektroden. Es ist nicht mehr nötig, das äussere Rohr in zwei Abschnitte zu trennen, und der schwierige Prozess des Wiederbefestigens der beiden Abschnitte des äusseren Rohres an einander entfällt. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann leicht automatisiert werden, um auch noch die minimale Geschicklichkeit überflüssig zu machen, die für das Bilden des Verschlusses 20 mit einer Gasflamme erforderlich ist. Dadurch kann das Herstellungsverfahren auch von einer Person durchgeführt werden, die viel geringere technische Fähigkeiten besitzt. Überdies ergibt sich mit der vorliegenden Erfindung ein viel tieferer Prozentsatz fehlerhafter Elektroden als er mit bekannten Verfahren erreichbar ist.

Die Fig. 5 zeigt eine Vorrichtung, welche in einfacher Weise eine Automatisierung des in Fig. 3 dargestellten Verfahrens ermöglicht. In Fig. 5 wird eine Elektrodenzusammenstellung, die für das Bilden des Verschlusses bereit ist, wie die in Fig. 3B dargestellte, in einen Halter 30 eingesetzt. Eine Quelle 28 von Strahlungsenergie mit den Wellenlängen, die von dem Glas des inneren Rohres 10 absorbiert werden, ist so angeordnet, dass die Energie an der Stelle, wo der Verschluss 20 gebildet werden soll, zum inneren Rohr 10 gerichtet und fokussiert wird. Die Quelle 28 wird von einem Steuergerät 48 gesteuert, wie nachstehend beschrieben.

Der Halter 30 ist an einer Stange 32 befestigt, die sich durch

ein in einem Träger 36 montiertes Lager 34 erstreckt. Das untere Ende 38 der Stange 32 ist mit einem Gewinde versehen und erstreckt sich durch einen unteren Träger 40. Der untere Träger 40 weist ebenfalls ein Gewinde auf, so dass sich die Stange 32 nach oben und unten bewegt, wenn sie gedreht wird. Ein Motor 42 ist mit der Stange 32 über einen Riemen 44 und Riemenscheiben 46 verbunden, so dass die Stange 32 von dem Motor gedreht werden kann. Der Motor 42 wird vom Steuergerät 48 gesteuert.

Im Betrieb wird zu verschliessende Elektrodenzusammenstellung in den Halter 30 eingesetzt und dann das Steuergerät 48 eingeschaltet. Das Steuergerät 48 schaltet die Energiequelle 28 ein und schaltet gleichzeitig auch den Motor 42 ein, so dass durch die Drehung des Gewindeabschnittes der Stange 32 diese Stange 32 und der Halter 30 nach unten bewegt werden. Die Drehung des Halters 30 und der Elektrodenzusammenstellung unterstützt die gleichmässige Verteilung der Wärme im inneren Rohr 10 an der Stelle, wo der Verschluss gebildet werden soll. Ausserdem wird auch das äussere Rohr 12 in der Regel einen kleinen Prozentsatz der Energie von der Quelle 28 absorbieren, und die Drehung reduziert die Entstehung von begrenzten heissen Stellen im äusseren Rohr 12, die ohne die Drehung auftreten könnten, auf ein Minimum.

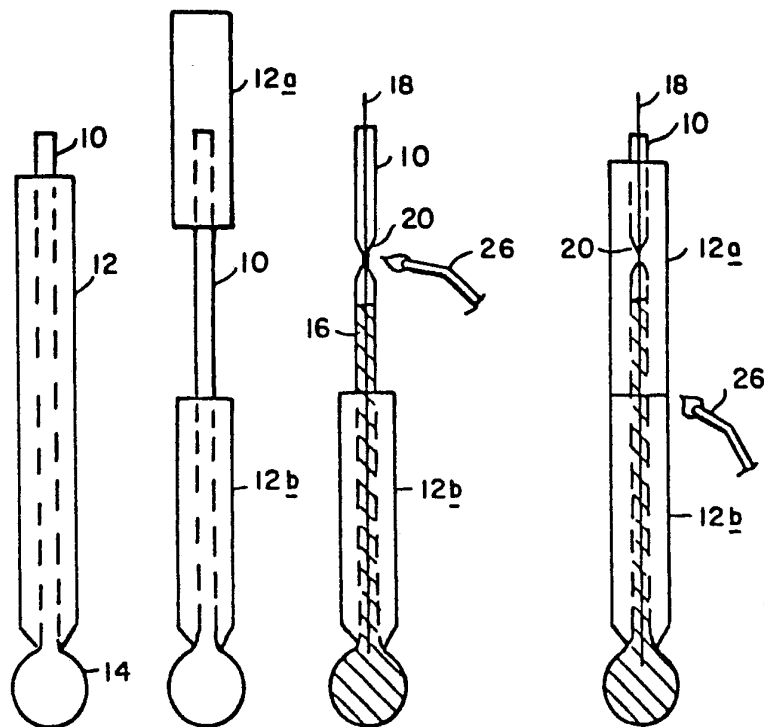
Der Verschluss zwischen dem inneren Rohr und dem Metallkontakt ist ein mechanischer Verschluss, ohne chemische Bindung zwischen den Materialien. Es ist gefunden worden, dass ein zuverlässigerer Verschluss erzeugt wird, wenn die Elektrodenzusammenstellung durch eine Strecke von etwa 6 bis 12 mm vertikal bewegt wird. Die Elektrodenzusammenstellung muss während der Bildung des Verschlusses nach unten bewegt werden. Wenn sich die Elektrode nach oben bewegt, kann das innere Rohr bersten, währenddem das Glas von oben nach unten gegen die Fülllösung geschmolzen wird.

Die Quelle 28 von Strahlungsenergie kann in mehreren verschiedenen Weisen aufgebaut sein. Das bevorzugte Glas für das innere Rohr 10, hergestellt von Schott und im Vorstehenden be-

schrieben, wirkt bei einer Wellenlänge von 1,06 μm stark absorbierend. Wolframdrahtlampen strahlen in diesem Bereich grosse Energiemengen ab. In der bevorzugten Ausführungsform enthält die Quelle 28 drei Wolframlampen, die in gleichmässigen Abständen um die Elektrodenzusammenstellung herum verteilt sind, wobei parabolische Reflektoren auf die Stelle fokussiert sind, wo der Verschluss gebildet werden soll. Ein YAG-Laser kann ebenfalls als Energiequelle für Strahlung mit dieser Wellenlänge dienen. Andere Quellen werden dem Fachmann bekannt sein.

Die in Fig. 5 dargestellte Vorrichtung kann auch von einer Person mit minimaler Übung bedient werden. Die einzigen Tätigkeiten, welche die Bedienungsperson durchführen muss, sind das Einsetzen der Elektrodenzusammenstellung in den Halter, das Einschalten des Steuergerätes 48 und das Entnehmen der Elektrodenzusammenstellung nach dem Bilden des Verschlusses. Überdies führt die vorliegende Erfindung, wie schon erwähnt, auch wenn sie von nicht geschulten Bedienungspersonen durchgeführt wird, zu einem tieferen Prozentsatz fehlerhafter Elektrodenzusammenstellungen als bekannte Herstellungsverfahren unter Verwendung hochqualifizierter Glasarbeiter.

Damit sind eine neue Elektrodenstruktur, die speziell an die Messung von Ionenkonzentration angepasst ist, und ein Verfahren zum Herstellen der neuen Elektrode beschrieben worden, die beide im Vergleich mit dem Stand der Technik Vorteile aufweisen. Es soll klar sein, dass die Lehren der vorliegenden Erfindung auch auf andere Sensoren als die beschriebenen ionenselektiven Elektroden anwendbar sind. Ferner können durch den Fachmann bei der Benutzung der Erfindung Änderungen an den hier beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen vorgenommen werden. Die hier beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen sollen lediglich die vorliegende Erfindung illustrieren, jedoch nicht als Beschränkung der Erfindung ausgelegt werden. Vielmehr soll die Erfindung gemäss den folgenden Patentansprüchen interpretiert werden.



Stand der Technik

FIG. 2A FIG. 2B FIG. 2C FIG. 2 D

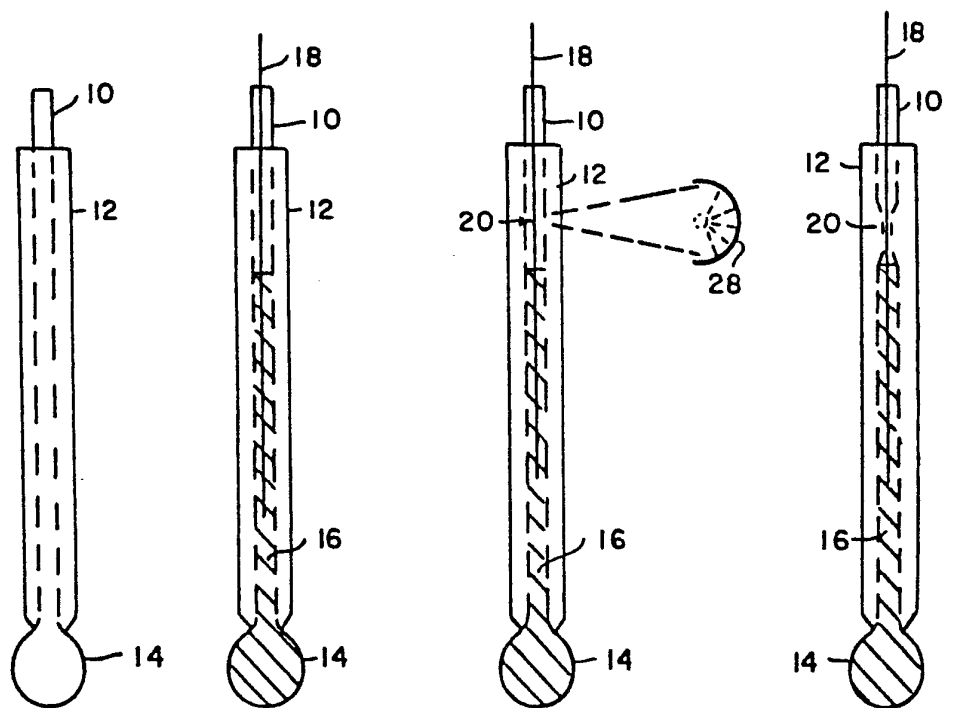


FIG. 3A FIG. 3B FIG. 3C FIG. 3D