(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 697 106 A5

(51) Int. Cl.: G01N 27/30 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Gesuchsnummer: 00787/04

(22) Anmeldedatum: 04.05.2004

(30) Priorität: 26.05.2003 DE 103 23 638.4

(24) Patent erteilt: 30.04.2008

(45) Patentschrift veröffentlicht: 30.04.2008

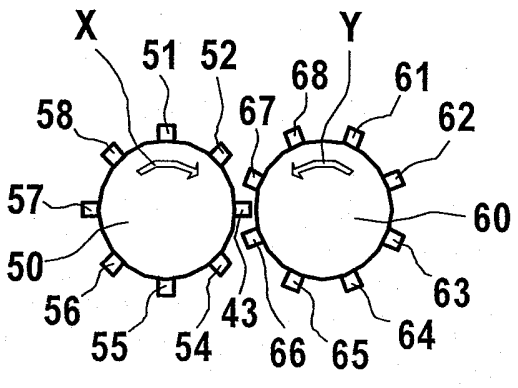
(73) Inhaber:
Robert Bosch GmbH, Postfach 30 02 20
70442 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:
Dr. Gerd Scheying, 70186 Stuttgart (DE)
Thomas Brinz, 73266 Bissingen A.D. Teck (DE)

(74) Vertreter:
Scintilla AG, Direktion
4501 Solothurn (CH)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Entwicklung einer elektrochemischen Messanordnung.

(57) Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Entwicklung einer elektrochemischen Messanordnung, insbesondere eines Sensors, vorgeschlagen. Bei dem Verfahren werden mehrere, sich unterscheidende Elektrodenmaterialien auf mindestens ein Substrat aufgebracht und zusammen mit mindestens einer Referenzelektrode in ein Medium eingebracht. Anschliessend wird das elektrochemische Potential der einzelnen Elektrodenmaterialien gegenüber der Referenzelektrode bestimmt.



Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Entwicklung einer elektrochemischen Messanordnung, insbesondere eines Sensors.

[0002] Elektrochemische Messanordnungen, insbesondere Sensoren, werden in der Praxis beispielsweise zur Ermittlung eines pH-Werts eines flüssigen Mediums oder auch zur Bestimmung eines Kohlendioxidanteils eines Mediums eingesetzt. Für derartige Zwecke ausgelegte Messanordnungen umfassen potentiometrische Elektroden, die auf unterschiedliche Art und Weise ausgeführt sein können. Zur Ermittlung eines pH-Werts werden beispielsweise eine pH-sensitive Glaselektrode und eine Referenzelektrode eingesetzt. Zur Bestimmung eines Kohlendioxidanteils wird beispielsweise eine Platinelektrode zusammen mit einer Referenzelektrode aus Silber eingesetzt.

[0003] Potentiometrische Elektroden unterteilen sich einerseits in Ionenelektroden und andererseits in Redoxelektroden. Ionenelektroden unterteilen sich wiederum in Ionenelektroden erster Art und Ionenelektroden zweiter Art. Bei einer Ionenelektrode erster Art taucht ein die Elektrode darstellendes Metall in eine Lösung seines eigenen Salzes ein. Eine derartige Elektrode ist beispielsweise eine sogenannte $Ag/AgNO_3$-Elektrode. Bei einer Ionenelektrode zweiter Art taucht ein mit einem schwer löslichen Metallsalz überzogenes Metall in eine wässrige Lösung ein, die ein gut lösliches, chemisch inertes Salz enthält, das das gleiche Anion wie das Metallsalz aufweist.

[0004] Eine Redoxelektrode besteht aus einer im Wesentlichen indifferenten Arbeitselektrode, die beispielsweise aus Platin gebildet ist, und einer Lösung, die ein korrespondierendes Redoxpaar enthält.

[0005] Eine Elektrode zweiter Art wird beispielsweise als Bezugs- bzw. Referenzelektrode eingesetzt, da sie bei guter Potentialkonstanz eine unkomplizierte Handhabung ermöglicht.

[0006] Zur Entwicklung einer elektrochemischen Messanordnung mit einer Elektrode werden zur Auswahl des Elektrodenmaterials verschiedene Materialien einzeln und nacheinander gegenüber einer geeigneten Referenzelektrode getestet. Dieses Vorgehen zur Auswahl eines Elektrodenmaterials kann bisweilen sehr zeitaufwendig sein.

Vorteile der Erfindung

[0007] Das erfindungsgemässe Verfahren mit den Merkmalen gemäss Anspruch 1 hat den Vorteil, dass durch seine Ausführung auf einfache Art und Weise mehrere für eine Elektrode in Frage kommende Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihres Verhaltens in dem Medium ohne aufwendigen Wechsel des Elektrodenmaterials bzw. des Mediums getestet werden können. Insbesondere stellt das Verfahren nach der Erfindung ein Hochdurchsatzverfahren zur Ermittlung eines für eine elektrochemische Messanordnung geeigneten Elektrodenmaterials dar. Dadurch, dass auf dem Substrat mehrere Elektrodenmaterialien aufgebracht sind, können zahlreiche Elektrodenkombinationen in einem Verfahrensschritt getestet werden. Das Verfahren nach der Erfindung erlaubt also einen schnellen und direkten Vergleich unterschiedlicher Elektrodenmaterialien, da die hierfür erforderlichen Messungen, d.h. die Bestimmung des jeweiligen elektrochemischen Potentials, zeitnah und im gleichen Medium erfolgen können.

[0008] Denkbar ist es natürlich auch, dass bei der Durchführung des Verfahrens mehrere Substrate, auf denen jeweils ein oder mehrere Elektrodenmaterialien aufgebracht werden, in das Medium eingebracht werden und anschliessend die einzelnen Elektrodenmaterialien gegenüber der mindestens einen Referenzelektrode getestet werden.

[0009] Insbesondere elektrochemische Messanordnungen, die unter unüblichen Messbedingungen eingesetzt werden sollen, können mit dem Verfahren nach der Erfindung optimiert werden. So lassen sich beispielsweise durch Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung Elektroden potentiometrischer Sensoren optimieren, die in Medien wie Ölen, Kraftstoffen oder dergleichen eingesetzt werden sollen. In diesen Medien sind die ablaufenden chemischen Prozesse gegebenenfalls komplex oder auch bisweilen unbekannt.

[0010] Das eingesetzte Substrat ist vorzugsweise ein elektrischer Isolator, das beispielsweise aus einem Material wie Aluminiumoxid, Silizium oder Glas besteht.

[0011] Die einzelnen Elektrodenmaterialien können zur Entwicklung einer Elektrode zweiter Art jeweils mit einem Elektrolyten beschichtet werden. Beispielsweise kann Silber, das als Elektrodenmaterial eingesetzt wird, mit einem Silberchloridüberzug versehen werden. Auch können einzelne Arrays aus ein und demselben Elektrodenmaterial mit unterschiedlichen Elektrolyten beschichtet werden. Damit ist ein gleichzeitiges Screening von Elektrodenkombinationen, Elektrolytmaterialien und Elektrolyt/Elektroden-Kombinationen möglich.

[0012] Die Elektrodenmaterialien werden nach einem geeigneten Verfahren auf das Substrat aufgebracht. Dies kann beispielsweise nach Sputter-Verfahren, CVD(Chemical Vapour Deposition)-Verfahren, galvanischen Verfahren, Dispensverfahren oder auch nach einem geeigneten Druckverfahren erfolgen.

[0013] Zur Miniaturisierung des Substrats und der darauf angeordneten Elektrodenmaterialien werden Letztere beispielsweise nach einem lithographischen Verfahren auf das Substrat aufgebracht. Auch die Elektrolyten können nach entsprechenden Verfahren auf die Elektrodenmaterialien aufgebracht werden. Damit ist eine Auswertung der einzelnen Elektrodenmaterialien in einem kleinen Messgefäss und mit geringen Mengen an Medium möglich.

[0014] Die einzelnen Elektrodenmaterialien werden jeweils mit einer Zuleitung versehen, an welche eine Messeinrichtung angeschlossen wird. Die einzelnen Zuleitungen können durch Isolierschichten, Verbrückungen und/oder Rückseitenkontaktierungen gegeneinander isoliert werden.

[0015] Durch Überkreuzverschaltungen oder dergleichen ist es dann möglich, mit einer Kontaktierung verschiedene Elektrodenkombinationen zu vermessen.

[0016] Die Messeinrichtung umfasst beispielsweise einen Multiplexer, mittels dessen die verschiedenen Elektrodenmaterialien angesteuert werden können, so dass die Elektrodenmaterialien parallel oder sequentiell gegen die mindestens eine fixe Referenzelektrode variiert werden können.

[0017] Die Erfindung hat auch eine Vorrichtung zur Entwicklung einer mindestens eine potentiometrische Elektrode aufweisenden, elektrochemischen Messanordnung zum Gegenstand. Diese Vorrichtung umfasst mindestens ein Substrat, auf das mehrere, sich unterscheidende Elektrodenmaterialien aufgebracht sind, mindestens eine Referenzelektrode sowie ein Messgefäss, in dem das Substrat und die Referenzelektrode angeordnet sind, und eine Messeinrichtung, mittels der das elektrochemische Potential der einzelnen Elektrodenmaterialien gegenüber der mindestens einen Referenzelektrode messbar ist.

[0018] Das Substrat ist beispielsweise plattenförmig oder zylinderförmig ausgebildet.

[0019] Um verschiedene Elektrodenkombinationen testen zu können, umfasst die Vorrichtung des Weiteren vorteilhaft eine Bewegungseinrichtung, die beispielsweise aus einem Elektromotor gebildet ist und mittels der die Elektrodenmaterialien und die mindestens eine Referenzelektrode gegeneinander versetzbar sind.

[0020] Des Weiteren kann die Vorrichtung nach der Erfindung einen Abstandshalter aufweisen, der den Abstand zwischen der Referenzelektrode und des jeweils in Messstellung angeordneten Elektrodenmaterials festlegt. Der Abstandshalter gewährleistet, dass beim Test unterschiedlicher Elektrodenkombinationen jeweils die gleichen Messbedingungen herrschen. Der Abstandshalter ist beispielsweise aus einer Kunststofffolie gebildet, die in den Bereichen des Substrats angeordnet ist, die frei von Elektrodenmaterialien sind. So liegen bei Einsatz zweier Substrate mit jeweils unterschiedlichen Elektrodenmaterialien die Elektrodenmaterialien eines Substrats an der an dem anderen Substrat ausgebildeten Folie an.

[0021] Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausgestaltungen des Gegenstandes nach der Erfindung sind der Beschreibung, der Zeichnung und den Patentansprüchen entnehmbar.

Zeichnung

[0022] Drei Ausführungsbeispiele des Gegenstandes nach der Erfindung sind in der Zeichnung schematisch vereinfacht dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen

- Fig. 1 die Anordnung mehrerer Elektrodenmaterialien und einer Referenzelektrode auf einem Substrat;
- Fig. 2 eine alternative Anordnung mehrerer Elektrodenmaterialien auf einem Substrat;
- Fig. 3 einen Schnitt durch die Anordnung nach Fig. 2;
- Fig. 4 ein Messprinzip zur Bewertung von Elektrodenmaterialien, wobei zwei Substrate mit jeweils mehreren Elektrodenmaterialien gegeneinander bewegt werden; und
- Fig. 5 zwei zylindrische Substrate, auf denen jeweils mehrere Elektrodenmaterialien angeordnet sind.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

[0023] In Fig. 1 ist ein Substrat 10 dargestellt, mittels dessen eine Elektrodenkombination für einen potentiometrischen Sensor entwickelbar ist und das aus einem elektrischen Isolator, wie Aluminiumoxid, besteht.

[0024] Auf dem Substrat 10 ist eine Referenzelektrode 11 aufgebracht, die acht kammartig ausgebildete Bereiche 12 bis 19 aufweist. Die kammartigen Elektrodenbereiche 12 bis 19 wirken jeweils mit einer ebenfalls kammartig ausgebildeten Arbeits- bzw. Gegenelektrode 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 bzw. 27 zusammen. Die Referenzelektrode stellt eine Silber/Silberbromidelektrode dar. Die Gegenelektrode 20 ist aus Platin, die Gegenelektrode 21 ist aus Palladium, die Gegenelektrode 22 ist aus Kupfer, die Gegenelektrode 23 ist aus Kobalt, die Gegenelektrode 24 ist aus Nickel, die Gegenelektrode 25 ist aus Iridium, die Gegenelektrode 26 ist aus Rhodium und die Gegenelektrode 27 ist aus Gold gebildet. Die einzelnen Gegenelektroden 20 bis 27 weisen jeweils eine separate Zuleitung auf.

[0025] Zur Herstellung der dargestellten Messanordnung wird zunächst zur Ausbildung der Referenzelektrode 11 Silber auf das Substrat 10 aufgesputtert. Anschliessend werden zur Herstellung der Gegenelektroden 20 bis 27 Platin, Palladium, Kupfer, Kobalt, Nickel, Iridium, Rhodium und Gold auf das Substrat 10 aufgesputtert. Dann wird das für die Referenzelektrode 11 aufgebrachte Silber kontaktiert. Das Substrat 10 wird dann zusammen mit einer externen Platinelektrode in ein Bad aus einer 5%igen Kaliumbromidlösung eingetaucht. Entsprechend der Fläche des Silbers wird ein Strom angelegt,

so dass sich die Silberoberfläche in Silberbromid umwandelt. Dies führt zur Herstellung einer Silber/Silberbromidreferenzelektrode. Diese Elektrode stellt eine Elektrode zweiter Art dar.

[0026] Anschliessend werden die Referenzelektrode 11 und die Gegenelektroden 20 bis 27 kontaktiert und in eine Messflüssigkeit, die in einem Messgefäss angeordnet ist, eingetaucht. Mittels einer hier nicht näher dargestellten Messeinrichtung, die einen Multiplexer und ein hochohmiges Messgerät umfasst, werden nun nacheinander die Gegenelektroden 20 bis 27 gegen die Referenzelektrode 11 geschaltet, wobei das jeweils anliegende Potential mittels des hochohmigen Messgeräts gemessen wird.

[0027] Des Weiteren kann die Konzentration eines in der Messflüssigkeit enthaltenen Analyten variiert werden, so dass durch Korrelation des jeweils gemessenen Potentials gegen die Konzentration des Analyten die für den betreffenden Anwendungsfall beste Elektrodenkombination ermittelt werden kann.

[0028] Denkbar ist es natürlich auch, dass auf dem Substrat 10 mehr als acht Gegenelektroden, beispielsweise 30 Gegenelektroden, und eine entsprechende Anzahl an Referenzelektroden angeordnet werden, die mittels eines Multiplexers jeweils gegen die 30 Gegenelektroden potentiometrisch verschaltet bzw. vermessen werden können.

[0029] In den Fig. 2 und 3 ist ein zur Entwicklung eines elektrochemischen Sensors dienendes Substrat 30 aus einem elektrischen Isolator dargestellt, auf dem streifenförmig neun Elektroden 31 bis 39 aus unterschiedlichen Materialien aufgebracht sind. Die Elektrodenmaterialien 31 bis 39 sind jeweils über eine hier nicht näher dargestellte, an die Rückseite des Substrats 30 führende Durchkontaktierung mit einem hier ebenfalls nicht näher dargestellten Messgerät verbindbar.

[0030] Zur Ermittlung einer für den Sensor optimalen Elektrodenkombination wird das Substrat 30 in einem Messgefäss gegenüber einem zweiten, ebenfalls mit neun verschiedenen Elektrodenmaterialien 41 bis 49 versehenen Substrat 40 angeordnet, wie in den Fig. 4a bis 4c dargestellt ist. Das Substrat 40 und die Elektrodenmaterialien 41 bis 49 dienen zur Entwicklung einer Referenzelektrode aus einem optimierten Material.

[0031] Um unterschiedliche Elektrodenkombinationen in einem Medium testen zu können, ist mindestens eines der Substrate 30 und 40 mit einer beispielsweise als Linearmotor ausgeführten Bewegungseinrichtung versehen, mittels der die Substrate 30 und 40 so gegeneinander versetzbar sind, dass jedes der Elektrodenmaterialien 41 bis 49 neben jedem der Elektrodenmaterialien 31 bis 39 angeordnet ist. Bei der Darstellung in Fig. 4a ist beispielsweise eine Messung des Elektrodenmaterials 31 gegenüber den Elektrodenmaterialien 41 und 42 und eine Messung des Elektrodenmaterials 33 gegenüber den Elektrodenmaterialien 43 und 44 möglich. Bei der in Fig. 4c dargestellten Anordnung ist das Elektrodenmaterial 31 gegenüber den Elektrodenmaterialien 43 und 44 und das Elektrodenmaterial 33 gegenüber den Elektrodenmaterialien 45 und 46 messbar. In Fig. 4b ist die Anordnung während des Überführens des Substrats 40 von einer zu einer anderen Messanordnung dargestellt.

[0032] Um den Abstand des Substrats 30 zu dem Substrat 40 in Messstellung zu definieren, ist auf den Substraten 30 und 40 jeweils zwischen den Elektrodenmaterialien 31 bis 39 bzw. 41 bis 49 eine elektrisch isolierende Kunststofffolie angeordnet, die beispielsweise eine Dicke von 150 µm hat. In Messstellung liegen die Elektrodenmaterialien an den jeweiligen Folienbereichen des gegenüberliegenden Substrats 30 bzw. 40 an.

[0033] In Fig. 5 ist eine alternative Ausführung von zwei zueinander bewegbaren Substraten 50 und 60 dargestellt, welche jeweils zylindrisch ausgebildet und mittels eines Elektromotors gemäss den Pfeilen X und Y gegeneinander drehbar sind. Auf dem Substrat 50 sind über den Umfang verteilt jeweils axial ausgerichtet acht sich hinsichtlich ihres Chemismus unterscheidende Elektrodenmaterialien 51 bis 58, die zur Entwicklung einer Gegenelektrode eines elektrochemischen Sensors dienen, und auf dem Substrat 60 sind ebenfalls über den Umfang verteil acht hinsichtlich ihres Chemismus unterschiedliche Elektrodenmaterialien 61 bis 68 angeordnet, die zur Entwicklung einer Referenzelektrode des elektrochemischen Sensors dienen und hier jeweils eine Referenzelektrode bilden.

[0034] Um die für einen bestimmten Analyten optimale Elektrodenkombination zu ermitteln, werden die beiden Substrate 50 und 60 in einem Messgefäss angeordnet, in dem ein den Analyten umfassendes Medium enthalten ist. Die verschiedenen Elektrodenmaterialienkombinationen werden dann gegeneinander verschaltet, wobei die zylindrischen Substrate 50 und 60 jeweils in die entsprechende Messposition gedreht werden. Die Substrate 50 und 60 sind in der in Fig. 5 gezeigten Darstellung so angeordnet, dass das auf dem Substrat angeordnete Elektrodenmaterial 43 gegenüber den Elektrodenmaterialien 66 und 67 messbar ist, die auf dem Substrat 60 angeordnet sind. Durch Drehung des Substrats 50 und/oder des Substrats 60 können alle Elektrodenkombinationen durchpermutiert und hinsichtlich des gelieferten elektrochemischen Potentials ausgewertet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entwicklung einer elektrochemischen Messanordnung, insbesondere eines Sensors, mit mindestens einer potentiometrischen Elektrode, wobei mehrere, sich unterscheidende Elektrodenmaterialien (20 bis 27; 31 bis 39; 51 bis 58) auf mindestens ein Substrat (10; 30; 40; 50; 60) aufgebracht und zusammen mit mindestens einer Referenzelektrode (11; 41 bis 49; 61 bis 68) in ein Medium eingebracht werden und anschliessend das elektrochemische Potential der einzelnen Elektrodenmaterialien (20 bis 27; 31 bis 39; 51 bis 58) gegenüber der Referenzelektrode (11; 41 bis 49; 61 bis 68) bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der Elektrodenmaterialien (20 bis 27; 31 bis 39; 51 bis 58) mit einem Elektrolyten beschichtet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenmaterialien (31 bis 39) und/oder die Referenzelektrode nach einem lithographischen Verfahren auf das Substrat (30; 40) aufgebracht werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (30, 50) gegenüber der Referenzelektrode (41 bis 49, 61 bis 68) bewegt wird.

5. Vorrichtung zur Entwicklung einer mindestens eine potentiometrische Elektrode aufweisenden elektrochemischen Messanordnung, insbesondere eines Sensors, umfassend mindestens ein Substrat (10; 30; 50), auf das mehrere, sich unterscheidende Elektrodenmaterialien (20 bis 27; 31 bis 39; 51 bis 58) aufgebracht sind, mindestens eine Referenzelektrode (11; 41 bis 49; 61 bis 68) sowie ein Messgefäss (10; 30; 50), in dem das Substrat (10; 30; 50) und die Referenzelektrode (11; 41 bis 49; 61 bis 68) angeordnet sind, und eine Messeinrichtung, mittels der das elektrochemische Potential der einzelnen Elektrodenmaterialien (20 bis 27; 31 bis 39; 51 bis 58) gegenüber der Referenzelektrode (11; 41 bis 49; 61 bis 68) messbar ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der Elektrodenmaterialien mit einem Elektrolyten beschichtet ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass an der den Elektrodenmaterialien (31 bis 39) abgewandten Seite des Substrats (30) Zuleitungen für die Elektrodenmaterialien (31 bis 39) angeordnet sind.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, gekennzeichnet durch ein Referenzsubstrat (40; 60) auf dem mehrere, sich unterscheidende Referenzelektroden (41 bis 49; 61 bis 68) angeordnet sind.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodenmaterialien (31 bis 39; 51 bis 58) und die mindestens eine Referenzelektrode (41 bis 49; 61 bis 68) mittels einer mindestens einer vorzugsweise als Elektromotor ausgebildeten Bewegungseinrichtung gegeneinander versetzbar sind.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (50) aus einem zylinderförmigen Körper gebildet ist.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, gekennzeichnet durch einen Abstandshalter, der den Abstand zwischen der Referenzelektrode (41 bis 49) und des jeweils in Messstellung angeordneten Elektrodenmaterials (31 bis 39) festlegt.

Fig. 1

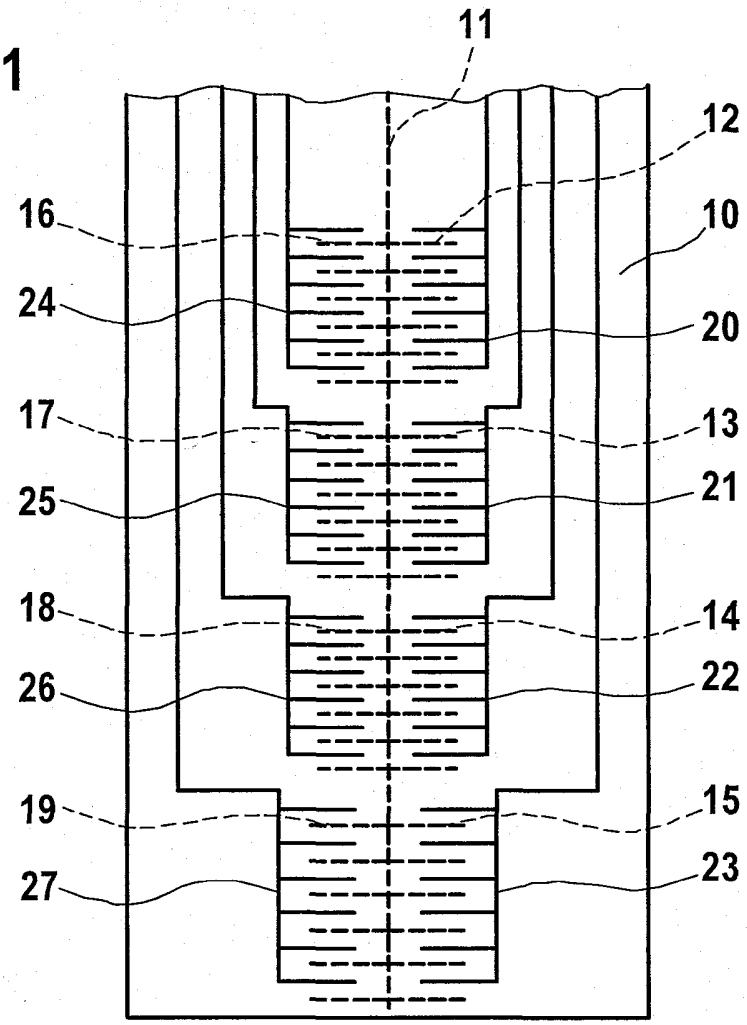


Fig. 2

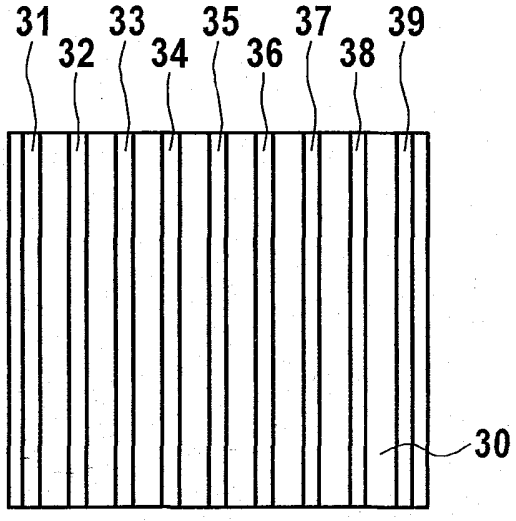


Fig. 3

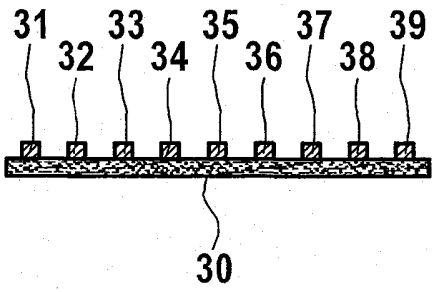


Fig. 4a

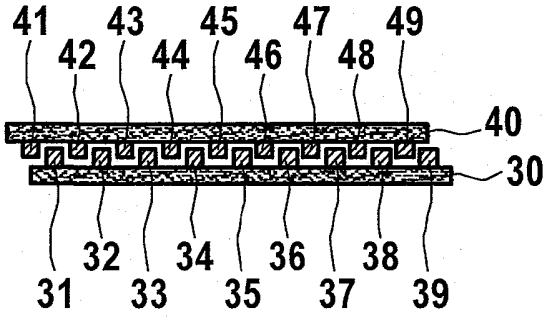


Fig. 4b

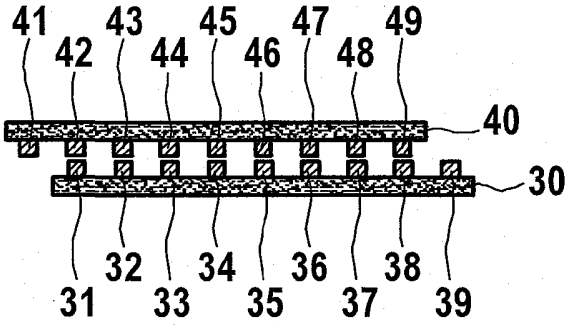


Fig. 4c

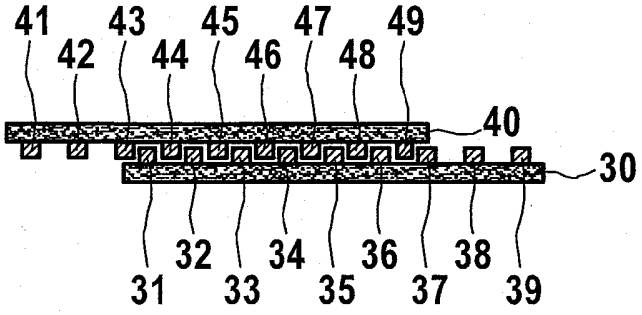


Fig. 5

