



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2017 118 504.6**

(22) Anmeldetag: **14.08.2017**

(43) Offenlegungstag: **14.02.2019**

(51) Int Cl.: **G01N 21/64 (2006.01)**
G01N 21/77 (2006.01)

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

(72) Erfinder:
Löbbert, Andreas, Dr., 04736 Waldheim, DE

(74) Vertreter:
**Koslowski, Christine, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.,
79576 Weil am Rhein, DE**

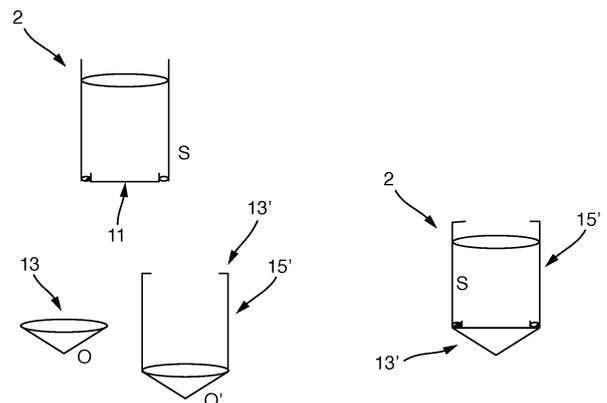
(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Schutzvorrichtung für einen optochemischen Sensor und entsprechender optochemischer Sensor**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Schutzvorrichtung (13) für eine Sensoreinheit (3) eines optochemischen Sensors (1) zur Bestimmung und/oder Überwachung zumindest eines in einem Medium (4) befindlichen Analyten (4a), umfassend zumindest eine Schutzsubstanz (16) zum Schutz der Sensoreinheit (3) vor einer durch zumindest einen in dem Medium (4) enthaltenen Stoff verursachten physikalischen und/oder chemischen Veränderung, und einer zumindest teilweise mediendurchlässigen Funktionsschicht (14), wobei die Schutzvorrichtung (13) in einem dem Medium zugewandten Bereich an die Sensoreinheit (3) anbringbar oder auf die Sensoreinheit (3) aufbringbar ist. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen optochemischen Sensor (1) mit einer erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung (13).



(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	198 44 781	C2
DE	28 41 991	A1
DE	32 13 661	A1
DE	43 03 861	A1
DE	100 51 220	A1
DE	10 2004 033 303	A1
DE	10 2004 046 102	A1
DE	10 2005 056 118	A1
DE	10 2008 019 889	A1
DE	10 2012 105 253	A1
DE	10 2012 111 686	A1
DE	10 2014 112 972	A1
DE	10 2016 103 750	A1
DE	696 27 689	T2
DE	699 11 062	T2
AT	409 306	B
CH	677 151	A5
US	6 441 057	B1
US	7 185 601	B2
US	2005 / 0 133 697	A1
US	2013 / 0 244 266	A1
US	4 272 480	A
US	4 557 900	A
US	4 772 560	A
US	4 495 291	A
US	4 919 891	A
US	4 478 792	A
US	4 526 752	A
US	5 173 432	A
US	5 728 422	A
US	4 472 353	A
US	4 892 383	A
US	4 195 056	A
US	4 771 006	A
US	5 143 066	A
US	5 219 527	A
US	5 864 397	A
US	3 562 129	A
EP	0 451 719	B1
EP	0 478 720	B1
EP	0 126 600	A2
EP	0 228 285	A1
EP	0 231 086	A2
EP	0 638 802	A2
EP	1 055 928	A2
EP	1 696 232	A1
WO	91/ 03 730	A1
WO	95/ 16 052	A1
WO	02/ 046 740	A1
WO	02/ 056 023	A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Schutzvorrichtung für einen optochemischen Sensor zur Bestimmung und/oder Überwachung zumindest eines in einem Medium befindlichen Analyten, sowie einen mit der erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung ausgestatteten elektrochemischen Sensor.

[0002] Ein optochemischer Analyten-Sensor, z.B. ein Sauerstoffsensor, beruht auf dem Prinzip der Analyt-induzierten Fluoreszenz- oder Lumineszenz-Löschung eines Indikators, insbesondere eines für einen vorgegebenen Analyten abgestimmten organischen Farbstoffs, welcher üblicherweise in eine Polymer-Matrix eingebracht ist. Die Sensoreinheit eines solchen Sensors umfasst insbesondere ein Substrat, z.B. ein Glasplättchen oder eine optische Faser, auf welchen das für einen vorgegebenen Analyten abgestimmte Polymer/Farbstoff-Gemisch als fester Film aufgebracht wird. Die jeweils zugrunde liegenden Messprinzipien sind aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen bekannt geworden. Entsprechende Sensoren werden von der Anmelderin in unterschiedlichsten Ausgestaltungen hergestellt und vertrieben.

[0003] Aus der WO 2005/100 957 A1 ist eine Vorrichtung zur Bestimmung und/oder Überwachung eines in einem fluiden Prozessmedium enthaltenen Analyten bekannt geworden. Die bekannte Vorrichtung weist eine Sensoreinheit mit einer Messmembran auf, die eine poröse Trägerstruktur besitzt. In die Trägerstruktur ist ein Indikator in Form einer mit dem Prozessmedium in Kontakt kommenden lumineszierenden Substanz eingebettet. Weiterhin sind eine Sendeeinheit und eine Empfangseinheit vorgesehen, wobei die Sendeeinheit Messstrahlung aussendet und den Indikator zum Aussenden von Lumineszenzstrahlung anregt, und wobei die Empfangseinheit die entsprechend erzeugte Lumineszenzstrahlung detektiert. Eine Regel-/Auswerteeinheit ermittelt anhand der Löschung (Quenching) der Lumineszenzstrahlung des Indikators die Konzentration bzw. den Partialdruck/Druck des Analyten in dem Prozessmedium. Lumineszenz ist übrigens der Oberbegriff für die Erzeugung von optischer Strahlung in einer Substanz, die beim Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand entsteht.

[0004] Im fortlaufenden Betrieb eines optochemischen Sensors kann es zu einem Ausbleichen und/oder Auswaschen des jeweiligen Indikators aus der Sensoreinheit kommen, was zu einer deutlichen Verminderung der photophysikalischen Eigenschaften des Sensors führt. Die Sensoreinheit eines gattungsgemäßen Sensors bietet nämlich keinen ausreichenden Schutz der darin befindlichen Indikatoren vor Zerstörung, beispielsweise durch reaktive Verbindungen aus dem zu analysierenden Medium. Problematisch

ist insbesondere die Hydrolysestabilität der jeweiligen Sensoreinheit gegenüber starken Säuren und Laugen, insbesondere nach längerem Kontakt, sowie regelmäßige Medienwechsel, insbesondere solche, die mit vergleichsweise großen Temperaturgradienten einhergehen. Darüber hinaus kann es zu einer mechanischen Alterung der Sensoreinheit bis hin zu einer Rissbildung und Ablösung der Sensoreinheit, insbesondere in Form einer Membran, kommen. Die Folge ist ggf. eine starke Verfälschung der jeweils ermittelten Messwerte. Entsprechende Sensoreinheiten, auch als Sensorspot bezeichnet, weisen außerdem nach Behandlung mit gängigen Reinigungsmitteln und mit Gammastrahlung eine Änderung des Phasenwinkels, insbesondere bei niedrigen Partialdrücken auf.

[0005] Zum Schutz der Sensoreinheit vor den oben beschriebenen Problemen ist es üblich, der Sensoreinheit unterschiedliche Substanzen hinzuzufügen, welche die Alterung der Polymer-Matrix und der Farbstoffe, insbesondere durch Photooxidation, im fortlaufenden Messbetrieb verhindern sollen. Typischerweise beinhalten die Sensoreinheiten Zusätze von unterschiedlichen Radikalfängern, wie beispielsweise Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO). Aus dem Artikel „Singlet Oxygen-Induced Photodegradation of the Polymers and Dyes in Optical Sensing Materials and the Effect of Stabilizers on These Processes“ von Barbara Enco et al. im Journal of Physical Chemistry A 2013, 2017, 8873-8882 ist es ferner bekannt geworden, der Sensoreinheit das Amin 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) zuzusetzen. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zuzufügen. Dabei handelt es sich um eine Schutzsubstanz, welche insbesondere zum Alterungsschutz in Polymeren Anwendung findet. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan hat allerdings den Nachteil einer vergleichsweise guten Wasserlöslichkeit, welche einen dauerhaften Schutz nicht gewährleistet.

[0006] Die EP0907074B1 offenbart dagegen, einer Sensoreinheit eines optochemischen Sensors Amine, insbesondere sogenannte Hindered Amine Light Stabilizers (HALS) beizufügen, um eine photooxidative Alterung der Polymer-Matrix und den Farbstoff durch die Anwesenheit von Singletsauerstoff im Bereich der Sensoreinheit abzuschwächen. Vorteilhaft handelt es sich hier um wasserunlösliche Schutzsubstanzen.

[0007] Beide Arten von Schutzsubstanzen eignen sich jedoch nur begrenzt, da die Substanzen Quersensitivitäten in der Sensoreinheit, insbesondere Reaktionen mit dem Farbstoff nach Migration, hervorrufen können, insbesondere, wenn die Schutzsubstanzen ebenfalls quenchen. So ist es aus der EP102012111686A1, der Sensoreinheit Protektoren bestehend aus Katalysatoren, insbesondere Schwermetalloxide, Metalle oder Reduktionsmittel, zuzufügen, welche direkt in den typischerweise

se in Form einer Schichtstruktur vorliegenden Sensorspot integriert werden. Dies führt vorteilhaft zu einer Verringerung der Farbstoffalterung, beispielsweise durch Desinfektionsmittel. Einerseits ist jedoch ein in der Sensoreinheit vorhandener Vorrat der Protektoren aufgrund der typischerweise geringen Dicke der Sensoreinheit relativ schnell erschöpft und somit nur von überschaubarer Nutzdauer. Darüber hinaus können verschiedene Substanzen, welche typischerweise in der Umgebung der Sensoreinheit enthalten sein können, die Katalysatoren leicht vergiften und somit unwirksam machen. In dieser Hinsicht werden aus dem Anwendungshinweis „Increasing LDO Longevity in Brewing - Maximizing Optical Sensor Life in Brewing Processes, 2015“ der Firma Hach (www.hach.com; Artikel verfügbar über: <https://www.hach.com/assetget.download.jsa?id=51280962693>) verschiedene Maßnahmen zum Schutz einer vorschnellen Alterung des Indikators eines optochemischen Sensors durch eine geeignete Anpassung der jeweiligen Umgebungsbedingungen vorgeschlagen, wie beispielsweise

- ein Aussetzen des Messbetriebs oberhalb vorgegebener Temperaturen
- ein Aussetzen des Messbetriebs während ortsgebundener Reinigungen (engl. Cleaning in Place (CIP))
- Verlängerung der Messintervalle wenn CIP-Zyklen häufiger stattfinden
- Optimierung der Einbauposition des Sensors, beispielsweise hinsichtlich eines Abstands zu einem Zulauf für Desinfektionsmittel,
- Vermeiden eines Einbaus des Sensors in der Nähe von UV-Lampen

[0008] Solche Maßnahmen sind zwar hilfreich, aber in der Regel nicht ausreichend für starke dauerhafte Belastungen wie sie beispielsweise in der Lebensmittelindustrie zur Reinigung notwendig sind.

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe eine Möglichkeit bereitzustellen, eine vorschnelle Alterung einer Sensoreinheit eines optochemischen Sensors nachhaltig zu vermeiden.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch die Schutzvorrichtung nach Anspruch 1 sowie durch den optochemischen Sensor nach Anspruch 15.

[0011] Bezüglich der Schutzvorrichtung wird die Aufgabe gelöst durch eine Schutzvorrichtung für eine Sensoreinheit eines optochemischen Sensors zur Bestimmung und/oder Überwachung zumindest eines in einem Medium befindlichen Analyten, umfassend zumindest eine Schutzsubstanz zum Schutz der Sensoreinheit vor einer durch zumindest einen in dem Medium enthaltenen Stoff verursachten physikalischen und/oder chemischen Veränderung,

und einer zumindest teilweise mediendurchlässigen Funktionsschicht, wobei die Schutzvorrichtung in einem dem Medium zugewandten Bereich an die Sensoreinheit anbringbar oder auf die Sensoreinheit aufbringbar ist.

[0012] Die Schutzvorrichtung ist insbesondere lösbar an die Sensoreinheit anbringbar oder auf die Sensoreinheit aufbringbar. Die Schutzvorrichtung sorgt dafür, dass die Sensoreinheit mit dem Medium nicht unmittelbar in Kontakt kommt. Sie ist zwischen der Sensoreinheit und dem Medium angeordnet.

[0013] Die Schutzsubstanzen werden also erfindungsgemäß nicht unmittelbar in die Sensoreinheit integriert, sondern vielmehr mittels einer separaten Schutzvorrichtung bereitgestellt. Hierdurch ergeben sich verschiedene Vorteile: Die Schutzvorrichtung kann individuell für verschiedene Anwendungen des jeweiligen Sensors angepasst werden. Bei einem Wechsel der Anwendung kann die Schutzvorrichtung ausgetauscht werden. Ähnlich kann ein Austausch erfolgen, wenn die Schutzsubstanz im fortlaufenden Betrieb verbraucht ist, die Schutzsubstanzen unwirksam werden, oder eine Beschädigung im Bereich der Schutzvorrichtung vorliegt. Der jeweilige Sensor kann dabei ohne Einschränkung weiter verwendet werden. Darüber hinaus sorgt eine räumliche Separation der Sensoreinheit und der Schutzsubstanzen dafür, dass Querempfindlichkeiten im Bereich der Sensoreinheit, insbesondere durch Migrationen der Indikatoren und der jeweiligen Schutzsubstanz und dem Auftreten von chemischen Reaktionen, zu einer ungewollten chemischen Veränderung der Sensoreinheit, insbesondere der Polymer-Matrix führen.

[0014] Die erfindungsgemäße Schutzvorrichtung verhindert also vorteilhaft eine vorschnelle Alterung der Sensoreinheit. Die im Folgenden beschriebenen möglichen Ausgestaltungen der Erfindung sind untereinander beliebig kombinierbar. Ebenfalls sei darauf verwiesen, dass die vorliegende Erfindung keineswegs auf die nachfolgenden Beispiele beschränkt ist.

[0015] Bei der Schutzsubstanz handelt es sich bevorzugt um eine Substanz, welche reaktive, insbesondere diffusionsfähige Stoffe, welche sich in dem Medium oder in der Umgebung des Sensors befinden, bindet, oder in weniger reaktive Substanzen umwandeln kann, insbesondere mittels Chemisorption, Physisorption oder Katalyse.

[0016] Es ist von Vorteil, wenn es sich bei der zumindest einen Schutzsubstanz um einen Puffer, insbesondere einen pH-Puffer Polymer, eine pH-Pufferlösung, einen Redox-Puffer, ein Redox Puffer Polymer, um ein Adsorptionsmittel, einen Radikalfänger, ein Reduktionsmittel, einen Katalysator, oder ein Po-

lymer, insbesondere ein Akrylamid, ein Akrylamid mit zumindest einer Imidazoleinheit, handelt.

[0017] Bezüglich der Funktionsschicht ist es von Vorteil, wenn die Funktionsschicht in Form eines Diaphragmas, insbesondere eines Keramikdiaphragmas, eines Faserdiaphragmas, oder eines Schlifffdiaphragmas, in Form eines Ring-Spalts, in Form einer, insbesondere organischen oder anorganischen Membran, in Form eines Gels, oder in Form einer Dispersion ausgestaltet ist. Es kann sich um eine Flüssigüberführung handeln, wobei beispielsweise alle dem Fachmann bekannten Flüssigüberführungen aus dem Gebiet der pH-Elektrodenteknik in Frage kommen.

[0018] Es sei darauf verwiesen, dass die Auswahl von Funktionsschicht und Schutzsubstanz je unter Berücksichtigung der konkreten Anwendung und entsprechend der sich jeweils ergebenden Anforderungen erfolgen sollte.

[0019] Eine Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung beinhaltet, dass die Schutzvorrichtung in Form einer Kappe oder Kapsel ausgestaltet ist, welche, insbesondere lösbar, mit der Sensoreinheit verbindbar ist. Die Schutzvorrichtung kann beispielsweise auf die Sensoreinheit gestülpt oder gesteckt werden.

[0020] Eine weitere Ausgestaltung beinhaltet, dass die Schutzvorrichtung eine Befestigungseinheit zur, insbesondere lösbaren Befestigung der Schutzvorrichtung an dem Sensor umfasst. Die Schutzvorrichtung kann beispielsweise zumindest abschnittsweise hülsenförmig ausgestaltet sein und die Befestigung beispielweise mittels einer Schweißung, Lötung, Verschraubung, oder auch Verklebung erfolgen.

[0021] Eine bevorzugte Ausgestaltung der Schutzvorrichtung beinhaltet, dass die Schutzsubstanz in die Funktionsschicht eingebracht ist. Alternativ kann die Schutzsubstanz aber auch in einer Schutzschicht enthalten sein, welche auf einer dem Medium abgewandten Seite an der Funktionsschicht angebracht ist. In diesem Fall handelt es sich bei der Schutzvorrichtung insbesondere um eine Schichtstruktur umfassend zumindest zwei Schichten. Ebenso ist es denkbar, dass die Schutzsubstanz Teil einer, insbesondere wässrigen Lösung ist, welche zumindest teilweise von der zumindest einen Funktionsschicht umgeben ist.

[0022] Eine weitere Ausgestaltung der Schutzvorrichtung beinhaltet, dass die Schutzvorrichtung derart an der Sensoreinheit befestigbar ist, dass ein dem Medium zugewandter Bereich der Schutzvorrichtung und/oder ein Übergangsbereich zwischen der Schutzvorrichtung und der Sensoreinheit im Wesentlichen spaltfrei und/oder tottraumfrei ist und/oder

wobei eine dem Medium zugewandte Oberfläche der Schutzvorrichtung einen strömungsoptimiert geformten Oberflächenbereich aufweist.

[0023] Infolge der spaltfreien Abdichtung zwischen dem Sensor und der Schutzvorrichtung können gängige Hygienebestimmungen, wie sie beispielsweise in der Lebensmittelindustrie gefordert sind, eingehalten werden. Spaltfrei bedeutet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung insbesondere, dass in Verbindungsbereichen verschiedener Komponenten mit Mediumskontakt keine Hohlräume bilden können, in welchen Ablagerungen anhaften können, die durch in der Prozess- und/oder Automatisierungstechnik übliche Reinigungsprozesse beseitigt werden können.

[0024] Bei einer Verwendung eines entsprechenden Sensors in einer Rohrleitung können sich ferner Blasen auf der dem Medium zugewandten Oberfläche der Schutzvorrichtung bilden, was nachteilig zu einer Verfälschung der Messwerte führen kann. Dies kann durch eine erfindungsgemäße Ausgestaltung der dem Medium zugewandten Oberfläche, welche eine blasenabweisende Geometrie aufweist, verhindert werden.

[0025] Im Zusammenhang mit der Erfüllung von Hygienebestimmungen der Schutzvorrichtung bzw. des jeweiligen Sensors, sowie in Zusammenhang mit der blasenabweisenden Oberflächengeometrie wird insbesondere auf die US-Patentanmeldung US2017184499A1 verwiesen, auf welche im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ferner vollumfänglich Bezug genommen wird. Die dort offenbarten blasenabweisenden Geometrien der Sensorkappe lassen sich mutatis mutandis auch auf die erfindungsgemäße Schutzvorrichtung anwenden.

[0026] Eine weitere besonders bevorzugte Ausgestaltung beinhaltet, dass die Schutzvorrichtung zumindest zwei Funktionsschichten umfasst, wobei sich zumindest die Schutzsubstanz zwischen der ersten Funktionsschicht und der zweiten Funktionsschicht befindet. Zwischen den beiden Funktionsschichten befindet sich beispielsweise eine weitere Schicht, umfassend ein geeignetes Füllmaterial sein. Eine Möglichkeit besteht in der Integration von, insbesondere anorganischen, Fasern, welche aufgrund von Kapillarkräften eine schnelle Wasseraufnahme gewährleisten. Alternativ oder zusätzlich kann auch ein Polymer oder ein Gel integriert werden, beispielsweise ein Polymer oder Gel, welches die Aufnahme von Blasen in die Schutzvorrichtung verhindert.

[0027] Eine weitere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung beinhaltet, dass die Schutzsubstanz in ein Inlay eingebracht wird, welches zumindest teilweise von der zumindest einen Funktionsschicht umgeben ist. Beispielsweise kann das Inlay derart ausgestal-

tet und angeordnet sein, dass es im Falle der Anbringens oder Aufbringens der Schutzvorrichtung an die Sensoreinheit zerstört wird und auf diese Weise zumindest die Schutzsubstanz freisetzt.

[0028] Eine weitere besonders bevorzugte Ausgestaltung beinhaltet, dass die Schutzvorrichtung zumindest eine Analyt durchlässige, diffusionshemmende Komponente aufweist. Die Hemmung der Diffusion kann dabei einerseits dadurch erfolgen, dass bestimmte Stoffe die diffusionshemmende Komponente nicht passieren können. Andererseits ist es aber ebenso denkbar, dass die diffusionshemmende Komponente dergestalt ist, dass sie entsprechende Stoffe bindet oder in weniger reaktive Stoffe umwandelt, welche dann gebunden werden. Die diffusionshemmende Komponente kann einerseits gemeinsam mit der Schutzsubstanz angeordnet sein. Beispielsweise kann die zumindest eine Funktionsschicht zumindest teilweise aus der diffusionshemmenden Komponente bestehen. Ebenfalls die Schutzsubstanz kann in die Funktionsschicht eingebracht sein. Ebenso ist es denkbar, dass die Schutzsubstanz und/oder die diffusionshemmende Komponente Teil einer, insbesondere wässrigen Lösung sind, welche zumindest teilweise von der zumindest einen Funktionsschicht umgeben ist.

[0029] Eine weitere Ausgestaltung beinhaltet, dass die diffusionshemmende Komponente in einer Diffusionsbarrierschicht enthalten ist, welche Diffusionsbarrierschicht auf einer der Sensoreinheit zugewandten Seite der Schutzvorrichtung, angeordnet ist. Auf diese Weise verhindert die diffusionshemmende Komponente das Eindringen der Schutzsubstanz sowie weiterer in der Umgebung des Sensors vorhandener Stoffe in die Sensoreinheit.

[0030] Eine weitere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung beinhaltet, dass die Schutzvorrichtung zumindest eine Indikatorkomponente umfasst, welche zur Anzeige eines notwendigen Austausches der Schutzvorrichtung ausgestaltet ist. Bei der Indikatorkomponente handelt es sich bevorzugt um einen Farbindikator, insbesondere einen Farbstoff oder einen Fluoreszenzfarbstoff, welcher beispielsweise in die Funktionsschicht eingebracht ist. Alternativ kann er auch Teil einer, insbesondere wässrigen, Lösung sein, oder in der Schutzschicht oder Diffusionsbarrierschicht enthalten sein.

[0031] Der Farbindikator verändert sich bevorzugt proportional zum Zustand der Sensoreinheit. Je nach verwendeter Indikatorkomponente kommen unterschiedliche dem Fachmann wohlbekannte Auswertverfahren zur Bestimmung der Verfärbung infrage, beispielsweise mittels einer Adsorptions-Phosphoreszenzmission oder -Reflexionsmessung. Aber auch die Verwendung zumindest eines Referenzsensors oder eines Farbstoffes, welcher bei Überschrei-

ten einer vorgebbaren Messwertabweichung ein Signal induziert, welches die Notwendigkeit des Austausches der Schutzvorrichtung signalisiert.

[0032] Eine Indikatorkomponente kann sowohl sensorseitig als auch medienseitig, also sowohl im Bereich der Schutzvorrichtung als auch im Bereich der Sensoreinheit des Sensors angeordnet sein. Ebenfalls ist es denkbar, dass die Schutzvorrichtung zumindest teilweise aus einem transluzenten oder transparenten Material bestehen, damit eine Änderung im Bereich der Indikatorkomponente visuell detektierbar ist.

[0033] Es ist ferner von Vorteil, wenn die Schutzvorrichtung eine Substanz zur Verringerung einer Oberflächenspannung zumindest einer Komponente der Schutzvorrichtung, insbesondere ein Alkohol, oder Tensid, umfasst.

[0034] Ebenso ist es von Vorteil, wenn die Schutzvorrichtung zumindest einen Feststoff, insbesondere eine, insbesondere anorganische, Faser, zur Aufnahme von Flüssigkeit, aufweist. Außerdem kann eine Komponente, insbesondere ein Polymer oder Gel, zur Vermeidung der Bildung von Gasblasen im Bereich der Schutzvorrichtung vorgesehen sein.

[0035] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird ferner gelöst durch einen optochemischen Sensor zur Bestimmung und/oder Überwachung zumindest eines in einem Medium befindlichen Analyten mit einer Sensoreinheit, an welcher eine Schutzvorrichtung nach zumindest einer der beschriebenen Ausgestaltungen angeordnet ist, einer Elektronikeneinheit, einer Lichtquelle und einer Detektionseinheit.

[0036] Die Sensoreinheit weist eine optische Komponente auf, welche zumindest teilweise aus einem für Messstrahlung transparenten Material besteht, wobei auf der optischen Komponente eine Matrix, insbesondere eine Polymer-Matrix, angeordnet ist, die zumindest eine Analyt-sensitive Funktionsschicht aufweist. Dabei ist die Sensoreinheit üblicherweise Teil einer Sensorkappe, welche üblicherweise entweder lösbar mit einem Sensorschaft des Sensors verbindbar ist, oder welche als integraler Bestandteil des Sensors ausgestaltet ist.

[0037] Bei den zu bestimmenden oder zu überwachenden Analyten handelt es sich um beliebige Substanzen, die sich in dem Medium befinden, beispielsweise Ionen, wie z.B. Kalzium, Nitrat, Laktat, um Gase, z.B. Sauerstoff, Chlor, Kohlendioxide, oder Ammonium usw. oder auch Glukose, Laktose, Fruktose oder Harnstoff. Bei mehreren Ausgestaltungen der Erfindung kann die Matrix oder aber zumindest eine der Funktionsschichten der Matrix in oder auf einer Trägerfolie aus Kunststoff oder einem Metallgeflecht angeordnet sein. Diese Kombination von Matrix mit

zumindest einer Funktionsschicht und Trägermedium ergibt eine Membran im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0038] Vorteilhaft kann es sich bei der Matrix auch um ein Mehrschichtsystem, das aus zumindest zwei Funktionsschichten besteht, wobei eine der Funktionsschichten die Analyt-sensitive Substanz enthält oder aus ihr besteht, handeln. Bekannte Sensoren weisen oftmals sogar mindestens drei Funktionsschichten auf: z.B. eine erste Funktionsschicht, die selektiv für den Analyten durchlässig ist, eine zweite Funktionsschicht für die chemische und/oder mechanische Stabilität und eine dritte Funktionsschicht, die die Analyt-sensitive und die damit sensorspezifische Substanz enthält. Diese dritte Funktionsschicht sendet bei entsprechender Anregung durch eine Lichtquelle ein Lumineszenz- bzw. ein Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzsignal bei einer bestimmten Wellenlänge und/oder einem Analytenkonzentrations-spezifischen Phasenwinkel aus, oder sie absorbiert bestimmte Wellenlängen des eingestrahlt Lichts. Die entsprechende Änderung der Messstrahlung wird detektiert und ist ein Maß für die Konzentration des Analyten in dem Medium.

[0039] Die optische Komponente kann beispielsweise so ausgestaltet sein, dass sie zumindest eine definierte Wellenlänge des Lichts passieren lässt, während Wellenlängen außerhalb der definierten Wellenlänge herausgefiltert werden. Hierzu ist insbesondere eine der Funktionsschichten der Membran oder der Matrix als Schicht mit einer Filterfunktion ausgeführt. Dabei können die Lichtquelle und die Detektoreinheit unmittelbar an dem vom Medium abgewandten Bereich der optischen Komponente angeordnet sein. Die Messstrahlung bzw. das Licht wird also von der Lichtquelle direkt auf die optische Komponente eingestrahlt bzw. die Detektoreinheit empfängt das Licht direkt von der optischen Komponente. Direkt bedeutet in diesem Zusammenhang: ohne Zwischenschalten eines Lichtwellenleiters. Alternativ kann der optochemische Sensor aber auch zumindest einen Lichtwellenleiter umfassen, über den das Licht von der Lichtquelle zu dem vom Medium abgewandten Bereich der optischen Komponente und von dem vom Medium abgewandten Bereich der optischen Komponente zur Detektoreinheit geführt wird. Der Lichtwellenleiter kann beispielsweise als formstabile stabförmige Komponente ausgestaltet sein, an deren dem Medium zugewandtem Endbereich die optische Komponenten angeformt ist. Lichtwellenleiter und optische Komponente bilden somit eine integrale Einheit.

[0040] Vorzugsweise besteht die optische Komponente aus einem Feststoff, z.B. Glas. Bei einigen der in dieser Anmeldung beschriebenen Ausgestaltungen kann die optische Komponente jedoch auch aus zumindest einem elastischen Material gefertigt sein.

Weiterhin kann die optische Komponente aus einem festen Material und einem elastischen Material aufgebaut sein. Je nach Ausgestaltung des Sensors besteht beispielsweise der Randbereich der optischen Komponente, der mit der hülsenförmigen Komponente in Kontakt ist, aus einem elastischen Material, während der Rest aus einem Feststoff gefertigt ist.

[0041] Es sei darauf verwiesen, dass sich die in Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung beschriebenen Ausgestaltungen mutatis mutandis auch auf den erfindungsgemäßen optochemischen Sensor anwenden lassen und umgekehrt.

[0042] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1: einen Längsschnitt durch eine aus dem Stand der Technik bekannte Sensorkappe,

Fig. 2: verschiedene mögliche Ausgestaltungen einer Schutzvorrichtung **13** in Form einer Schichtstruktur,

Fig. 3: mögliche Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung mit einer Funktionsschicht,

Fig. 4: mögliche Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung mit zwei Funktionsschichten, und

Fig. 5: eine Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung, bei welcher die Schutzsubstanz in ein Inlay eingebracht ist.

[0043] In der Beschreibung werden gleiche Elemente mit den gleichen Bezugszeichen versehen.

[0044] **Fig. 1** zeigt einen Längsschnitt durch eine aus dem Stand der Technik bekannte optochemische Sensorkappe **2** eines hier nicht gezeigten optochemischen Sensors **1**. Die Sensorkappe **2** besteht aus einem zylinderförmigen Gehäuse, oft auch als Spotgehäuse bezeichnet, das aus einer hülsenförmigen Außenkomponente **6** und einer Einschubkomponente **5** besteht. Die Komponenten **5**, **6**, **7** sind im Bereich des Sensorschafts über eine Verschraubung **35** miteinander verbunden.

[0045] Die Sensoreinheit **3** verschließt einen dem Medium **3** zugewandten Endbereich des zylinderförmigen Gehäuses und umfasst eine Matrix **11** zur Bestimmung des Analyten **4a**. Bei dem zu bestimmenden oder zu überwachenden Analyten **4a** handelt es sich um beliebige Ionen oder Gase, die sich in dem Medium **4** befinden. Die Analyt-sensitive Matrix **11** besteht bevorzugt aus mehreren Funktionsschichten. Eine der Funktionsschichten **12** enthält die Analyt-sensitive Substanz.

[0046] Als optische Komponente **7** bzw. als optisches Bauteil wird bei der bekannten Lösung ei-

nes rundes, planares, transparentes Glassubstrat verwendet, auf dessen dem Medium **4** zugewandten Oberfläche die Analyt-sensitive Matrix **11** aufgebracht ist. Der dem Medium **4** zugewandte Endbereich der hülsenförmigen Außenkomponente **6** weist eine ringförmige Ausformung **9** auf, in die ein O-Ring **16** als Abdichtung eingelegt ist. Über den O-Ring **16** wird die hülsenförmige Außenkomponente **6** im Verbindungsbereich **10** axial und spaltfrei gegen die Analyt-sensitive Matrix **11** bzw. Membran abgedichtet.

[0047] Zum Schutz der Sensoreinheit **3**, insbesondere der Matrix **11** vor vorschneller Alterung dient eine erfindungsgemäße Schutzvorrichtung **13**, wie sie in unterschiedlichen Ausgestaltungen beispielhaft in den Figuren **Fig. 2 - Fig. 4** dargestellt ist.

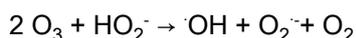
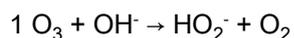
[0048] Je nach der Anwendung kann die Schutzvorrichtung **13** unterschiedlich ausgestaltet werden. Im Falle, dass ein Schutz vor aggressiver Stoffe in typischen Desinfektionsmitteln angestrebt ist, wie sie beispielsweise in der Lebensmittelindustrie vorkommen. Typische Desinfektionsmittel, vor welchen die erfindungsgemäße Kapsel schützen soll sind Ozon, Hypobromide, welche freies Brom enthalten, Hypochlorite, welche freies Chlor enthalten, Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, oder auch Chlordioxid. In vielen Fällen bietet sich beispielsweise eine basische Pufferung in Kombination mit reduzierenden Materialien oder Radikalfängern und /oder Absorbieren an, um das jeweilige Desinfektionsmittel unwirksam zu machen. Enthält das Desinfektionsmittel Ozon, sind aber auch saure Puffer denkbar, da beispielsweise beim Ozon die Halbwertszeit stark erhöht wird und somit nicht zersetztes Ozon mit Reduktionsmitteln oder Absorbieren reagieren kann. Saure Puffer sind allerdings ungeeignet für chlorierte Desinfektionsmittel.

[0049] Beispielhaft sind für Chlor und Ozon nachfolgend mögliche Reaktionen, welche innerhalb der Schutzvorrichtung ablaufen können, um das Desinfektionsmittel unwirksam zu machen, angegeben:

Chlor:



Ozone:



[0050] Je nach gewünschter Verwendung kann es sich bei der Schutzsubstanz beispielsweise um einen Puffer, insbesondere einen pH-Puffer Polymer, eine pH-Pufferlösung, einen Redox-Puffer, ein Redox Puffer Polymer, um ein Adsorptionsmittel, einen Radikalfänger, ein Reduktionsmittel, einen Katalysator, oder ein Polymer, insbesondere ein Akrylamid, ein Akrylamid mit zumindest einer Imidazoleinheit, handelt. Im

Folgenden ist eine Auflistung einiger Beispiele für geeignete Schutzsubstanzen angegeben. Es sei darauf verwiesen, dass diese Liste jedoch keineswegs abschließend ist.

pH-Puffer:

- Anorganische sowie organische Puffer aus der Reihe der Carbonatpuffer, Phosphatpuffer, Boratpuffer, oder Phthalate,

- Puffer welche Trinatriumcitrat, Magnesiumcitrat, Natriumlaktat, Natriumazetat, Kaliumazetat, Natriumtetraborat, Kalium oder Natriumtartrat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogenkarbonat, Ammoniummalat, Dinatriummalat, Mononatriummalat, Monokaliummalat, Alkalimonophosphate, Kalium/Natrium/Lithiumsalz, Calciummonohydrogenphosphat, Magnesiummonohydrogenphosphat, oder Gemische aus zumindest zwei der genannten Substanzen enthalten,

- Puffer, bei denen das Haupt- und/oder ein Seitenkettenpolymer mit einer Imidazol-Einheit aufweist, z. B. ein Polyacrylamid-co-Polymer mit Imidazole, welche dünnflüssige Gele bilden,

- Nafion,

- Silikone mit pufferenden Gruppen wie Imidazol, oder

- Exine

Redox Puffer

- Anorganische Substanzen,

- Polymere mit Redox Eigenschaften wie Ferroceneeinheiten, Metallo-Porphyrineeinheiten, Metallo-Phthalocyanineinheiten, oder

- Polymere mit Chinoiden Einheiten.

Absorbtionsmittel:

- Graphit,

- Kohlenstoffnanoröhrchen,

- Aktivkohle,

- Graphene/ Graphenoxid, Carbonnanotubes (CNT) und Derivate,

- Zeolithe,

- Metall Organische Netzwerke (engl. metal organic frameworks) (MOF),

- Zeolitz Imidazol Netzwerke (engl. zeolitic imidazolate frameworks) (ZIF),

- Hohlfasermaterialien wie Polyimide z.B. FDA-DAM,

- Copolymere bestehend aus Dianhydrid 5,5' [2,2,2 Trifluoromethyl-1-(Trifluoromethyl) ethy-

lindene] bis 1,3 isobenzofurandione und Diamine 2,4,6-Trimethyl 1,3-Phenylendiamine, oder

- ein Aerosol, oder
- Exine (z. B. Lycopodium Clavatum)

Reduktionsmittel:

- ungesättigte Kohlenwasserstoffe,
- Alkene,
- Alkine,
- Thiole,
- Disulfide,
- Substanzen (z.B. Polymere oder Oligomere) mit Amin- oder Thiol-Gruppen
- Polymere mit Amin oder Thiol-Gruppen,
- Substanzen mit ungesättigten Alkylgruppen, oder

Katalysator:

- Metalle wie feinpulvriges Platin, Gold, oder Silber, oder
- Nebengruppenmetalloxide, wie z.B. Titanoxid, Siliziumoxide, Aluminiumoxid, Zirkonoxide, Zeolithe, MOFs, oder ZIFs

Polymere:

- Analyt durchlässigen Polymere,
- Akrylamide,
- Akrylamide mit Imidazoleinheiten, welche vorzugsweise in der **2,4,5** Position gebunden sind,
- Polymere mit Sulfonsäuregruppen, z. B. PAM-PS,
- Aminhaltige Polymere,
- Exine, nicht modifiziert, oder modifiziert, z. B. mit einem pH-Puffer, oder einer Redoxpuffereinheit,
- Polymere mit Redoxpuffereinheiten oder pH-Puffereinheiten.

[0051] Die zumindest eine Funktionsschicht kann beispielsweise in Form eines Diaphragmas, insbesondere eines Keramikdiaphragmas, eines Faserdiaphragmas, oder eines Schliffdiaphragmas, in Form eines Ring-Spalts, in Form einer, insbesondere organischen oder anorganischen Membran, in Form eines Gels, oder in Form einer Dispersion ausgestaltet sein.

[0052] Handelt es sich bei der Funktionsschicht um eine Membran, so sind beispielsweise alle Analyt durchlässigen Polymere für die Bildung der insbesondere medienseitig abschließenden Membran denkbar. Gängige Polymere bestehen häufig aus porösem und nicht porösem Teflon, fluorierten vernetzten und

vernetzten Haupt- und Seitenkettenpolymeren, Silikonen, fluorierten Silikonen oder Kombinationen daraus. Optional werden außerdem t Weichmacher eingesetzt.

[0053] Die Funktionsschicht kann sowohl wasserundurchlässig, als auch wasserdurchlässig ausgestaltet sein. Wasserdurchlässige Funktionsschichten bieten sich insbesondere in Kombination mit einer blasenabweisenden Oberflächengeometrie an.

[0054] Falls die Schutzvorrichtung eine Analyt durchlässige, diffusionshemmende Komponente aufweist, handelt es sich bei letzterer insbesondere um ein Gel, insbesondere ein Gel mit zumindest einer funktionellen Gruppe oder zumindest einem Füllstoff, um ein Polymer, insbesondere ein Polymerblend oder ein Blockpolymer mit zumindest einer hydrophilen und/oder einer hydrophoben Einheit, ein Adsorptionsmittel, insbesondere Aktivkohle oder Graphenoxid, ein Reduktionsmittel, einen Katalysator, insbesondere ein Metalloxid, ein Redoxmittel, um eine ungesättigte Substanz, um Wasser, oder um eine ionische Flüssigkeit.

[0055] Die diffusionshemmende Komponente kann beispielsweise dergestalt sein, dass sie nicht permeabel für verschiedene reaktive Substanzen, beispielsweise für freies Chlor oder Ozon ist. Alternativ kann die diffusionshemmende Komponente aber auch dergestalt sein, dass sie entsprechende Substanzen bindet oder auch in weniger reaktive Substanzen umwandelt. Für den Analyten **4a** ist die diffusionshemmende Komponente jedoch in jedem Falle durchlässig.

[0056] Beispielsweise kann die diffusionshemmende Komponente Teil einer Diffusionsbarrierschicht sein, welche einen pH-Wert >7 , bevorzugt >8 , und insbesondere bevorzugt >9 aufweist. Bei einem pH-Wert >9 ist beispielsweise freies Chlor typischerweise nicht mehr vorhanden. Die Diffusionsbarrierschicht kann also beispielsweise als Pufferschicht wirken. Die Diffusionsbarrierschicht kann aber auch aus unterschiedlichen Teilschichten mit unterschiedlichen pH-Werten zusammengesetzt sein, welche aufeinanderfolgend angeordnet sind. Beispielsweise kann eine Teilschicht als neutrale Pufferschicht ausgestaltet sein.

[0057] In **Fig. 2** sind beispielhaft unterschiedliche mögliche Ausgestaltungen für eine Schutzvorrichtung **13** mit einer ersten Funktionsschicht **14** gezeigt. In **Fig. 2a** sind eine Sensorkappe **2** in vereinfachter Darstellungsweise und zwei ähnliche Ausgestaltungen für Schutzvorrichtung **13** und **13'** gezeigt, welche in einem dem Medium zugewandten Oberflächenbereich O bzw. O' jeweils eine blasenabweisende Geometrie aufweisen. Auf der rechten Seite ist die Schutzvorrichtung **13'** im an die die Sensorein-

heit **3** enthaltende Sensorkappe **2** angebrachten Zustand zu sehen. Die Schutzvorrichtung **13** weist eine Funktionsschicht **14** [hier nicht separat bezeichnet] auf, welche sich im Wesentlichen auf den dem Medium **4** zugewandten, die Polymer-Matrix **11** enthaltenden Bereich, während im Falle der Schutzvorrichtung darüber hinaus eine zylindrische Hülse **15'** vorgesehen ist, welche im an die Sensoreinheit **3** montierten Zustand eine Seitenwandung **S** der Sensorkappe **2** zumindest teilweise bedeckt.

[0058] Im vorliegenden Falle gemäß **Fig. 2a** sind die dem Medium **4** zugewandten Oberflächenbereiche **O** und **O'** der Schutzvorrichtungen **13** bzw. **13'** konisch ausgestaltet und weisen somit eine blasenabweisende Geometrie auf. Dies ist jedoch nicht zwingend, wie beispielsweise anhand der Schutzvorrichtung **13** aus **Fig. 2b** ersichtlich. Wie im Falle von **Fig. 2a** ist die Schutzvorrichtung links als separate Einheit und recht im an die Sensorkappe **2** montierten Zustand dargestellt.

[0059] Die Schutzvorrichtungen **13** aus **Fig. 2** können zur Anbringung an die Sensoreinheit **3** beispielsweise jeweils über die Sensorkappe **2** drübergezogen, oder auf die Sensorkappe **2** aufgesteckt werden. Alternativ sind jedoch auch zahlreiche andere Möglichkeiten denkbar, welche unter die vorliegende Erfindung fallen. Beispielsweise kann für die Schutzvorrichtung **13** eine Befestigungseinheit [nicht abgebildet] vorgesehen sein.

[0060] Für die Anordnung der zumindest einen Schutzsubstanz **16** innerhalb der Schutzvorrichtung **13** sind verschiedene Möglichkeiten denkbar, welche beispielhaft für den Fall einer Schutzvorrichtung **13** mit einer Funktionsschicht **14** in **Fig. 3** skizziert sind. Die Funktionsschicht **14** ist als ebene Schicht ohne spezielle blasenabweisende Geometrie im dem Medium zugewandten Oberflächenbereich **O** dargestellt. Andere Ausgestaltungen können natürlich oberflächenabweisende Geometrien umfassen.

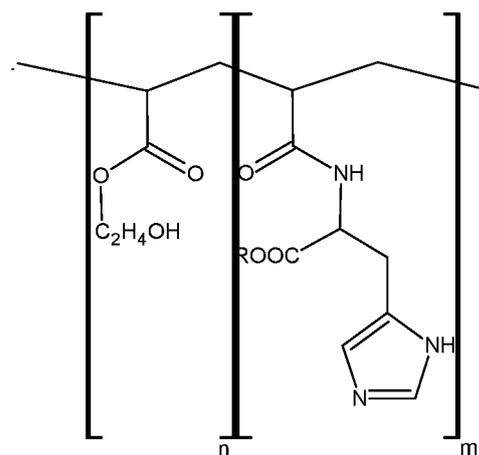
[0061] Im in **Fig. 3a** dargestellten Fall ist die Schutzsubstanz **16** in die Funktionsschicht **14** eingebracht. Alternativ kann die Schutzsubstanz **16** aber auch, wie in **Fig. 3b** dargestellt in einer Schutzschicht **17** enthalten sein, welche auf einer dem Medium **3** abgewandten Seite auf die Funktionsschicht **14** folgend angeordnet ist. Enthält die Schutzvorrichtung **13** außerdem eine diffusionshemmende Komponente **18**, so kann diese einerseits Teil der Funktionsschicht **14** sein, oder in einer separaten Diffusionsbarrierschicht **19** angeordnet sein, welche auf der dem Medium **3** abgewandten Seite der Funktionsschicht **14** angeordnet ist, in welche wiederum die Schutzsubstanz **16** integriert ist, wie in **Fig. 3c** gezeigt. Alternativ können auch die Funktionsschicht **14**, eine Schutzschicht **16** und eine Diffusionsbarrierschicht

19 übereinander angeordnet werden, wie in **Fig. 3d** illustriert.

[0062] Neben einer Schichtstruktur für die Schutzvorrichtung **13**, wie in den **Fig. 3b-d** angedeutet, sind aber noch viele weitere Möglichkeiten denkbar, welche allesamt unter die vorliegende Erfindung fallen. Beispielsweise können die Schutzsubstanz und/oder die diffusionshemmende Komponente auch Teil einer, insbesondere wässrigen Lösung sein, welche zumindest teilweise von der zumindest einen Funktionsschicht **14** umgeben ist.

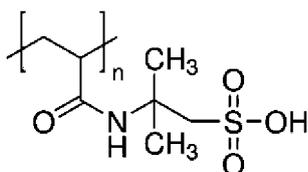
[0063] Im Falle, dass die Funktionsschicht **14**, die Schutzschicht **16** und/oder die Diffusionsbarrierschicht **19** aus einem Gel besteht/bestehen, kann die Schutzvorrichtung **13** auch mittels einer kovalenten Bindung an der Sensoreinheit **3** angebracht sein. Bevorzugt ist in dieser Hinsicht eine Schutzvorrichtung **13** in Form einer Gelschichtenfolge mit verschiedenen pH-Puffergelen. Ein pH neutrales Gel (pH 5-9) ist der Sensoreinheit **3** zugewandt angeordnet und dient als Diffusionsbarrierschicht **19**. Darauf folgend, also dem Medium **4** zugewandt, zumindest eine weitere als Schutzschicht **16** dienende Gelschicht, beispielsweise mit einer pH-Pufferung im sauren oder alkalischen pH-Bereich (pH<5 oder pH>9). Es sind aber auch mehrere als Schutzschicht **16** dienende Gelschichten mit unterschiedlichen, insbesondere abgestuften pH-Pufferungen denkbar.

[0064] Eine bevorzugte Ausgestaltung für eine Schutzvorrichtung **13** beinhaltet, dass die diffusionshemmende Komponente **18** ein neutrales Gel ist, wie beispielsweise das in der nachfolgenden Strukturformel angegebene Gel:

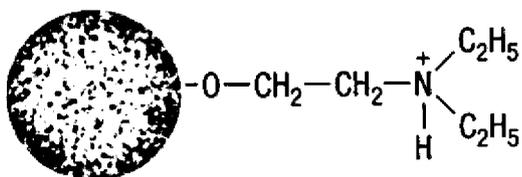


[0065] Hierbei handelt es sich um ein neutrales Gel in Form eines Akrylamids mit Imidazoleinheiten an den Positionen **2,4**, und **5**. Bevorzugt wird dieses neutrale Gel mit einer Schutzsubstanz in Form eines sauren Gels kombiniert, wie beispielsweise dem in der folgenden Strukturformel angegebenen Poly(2-

acrylamide-2-methyl-propane sulfonic acid) and polyacrylamide, PAMPS-PDAAAm:



[0066] Ist dagegen eine basische Schutzsubstanz **16** gewünscht, kann beispielsweise ein Polyamin, Polyakrylamid mit einer Pyridineinheit, oder tertiären und quartären Amineinheiten, eine Ammoniumverbindung wie Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), oder auch eine, insbesondere modifizierte, Cellulose, ein Exin, oder ein Polystyrol mit einer Diethylaminoethylgruppe, verwendet werden. Ein bevorzugtes Beispiel für eine modifizierte Cellulose ist in der nachfolgenden Strukturform angegeben:



[0067] Das neutrale Gel und das saure bzw. basische Gel werden dabei bevorzugt in aufeinanderfolgenden Schichten, ähnlich wie in **Fig. 3d**, angeordnet.

[0068] Eine weitere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung beinhaltet, dass die Schutzvorrichtung **13** mehrere Funktionsschichten umfasst. Beispielfhaft sind in **Fig. 4** verschiedene bevorzugte Varianten für eine Schutzvorrichtung **13** angegeben, welche neben einer ersten, dem Medium **4** zugewandten Funktionsschicht **14** außerdem eine zweite Schicht **20**, welche beispielsweise ein Füllmaterial, insbesondere in Form von, insbesondere anorganischen, Fasern, ein Gel, die diffusionshemmende Komponente **18**, oder auch die Schutzsubstanz **16** enthalten kann, und eine zweite Funktionsschicht **21**, welche der Sensoreinheit **3** zugewandt ist, aufweist. Die erste **14** und zweite Funktionsschicht **21** können dabei gleich oder unterschiedlich ausgestaltet sein.

[0069] Die Funktionsschichten **14** und **21** sowie die Schicht **20** können sowohl mediendurchlässig, insbesondere gas- oder flüssigkeitsdurchlässig, oder auch medienundurchlässig ausgestaltet sein. In jedem Falle sind sie jedoch für den Analyten **4a** durchlässig. Dies ist beispielhaft anhand der **Fig. 4a-4d** illustriert. In **Fig. 4a** sind beide Funktionsschichten **14** und **21** mediendurchlässig ausgestaltet, in **Fig. 4b** ist die zweite Funktionsschicht **21** medienundurchlässig, in **Fig. 4c** ist die erste Funktionsschicht **14** medienundurchlässig und in **Fig. 4d** sind schließlich beide Funktionsschichten **14** und **21** medienundurchlässig ausgestaltet.

undurchlässig und in **Fig. 4d** sind schließlich beide Funktionsschichten **14** und **21** medienundurchlässig ausgestaltet.

[0070] Weiterhin kann die erste Funktionsschicht **14** eine blasenabweisende Geometrie aufweisen, wie beispielhaft für verschiedene Varianten anhand der Figuren **Fig. 4e-Fig. 4m** illustriert. In **Fig. 4k** ist weiterhin die erste Funktionsschicht derart ausgestaltet, dass sie für ein Medium **4** in Form eines Gases undurchlässig ist.

[0071] Beispielfhaft sind im Folgenden verschiedene Varianten für Schutzvorrichtungen **13** entsprechend einer der Ausgestaltungen aus **Fig. 3** oder **Fig. 4** angegeben:

Variante 1:

Die Funktionsschichten **14** und **21** sind mediendurchlässig ausgestaltet und die Schicht **20** enthält anorganische Faserbündel, beispielsweise Polyalumosilikate oder Polykieselsäuren, welche starke Kapillarkräfte aufweisen, sowie eine Schutzsubstanz **16** in Form einer wasserunlöslichen Puffersubstanz, welche einen pH-Pufferung mit etwa pH7-pH10 gewährleistet. Die erste Funktionsschicht **14** ist beispielsweise in Form Verjüngung mittels Single Pore oder in Form einer hydrophilen, also Wasser aufnehmenden, Membran ausgestaltet. In dieser Hinsicht kommen beispielsweise vernetzte Polyvinylalkole oder ein superhydrophile poröse PVDF Membran in Frage.

Variante 2:

In einer zu Variante **1** ähnlichen Ausgestaltung kommt als Schutzsubstanz **16**, welche in der Schicht **20** enthalten ist, Aktivkohle als Adsorbens zum Einsatz. Die Aktivkohle kann für eine bessere Benetzbarkeit ferner oxidiert werden. Alternativ können auch Zeolithe, MOF, ZIF oder Polyimide als Adsorbentien beigefügt werden.

Variante 3:

Die Schicht **20** enthält Faserbündel, welchen als Schutzsubstanz **16** Metalloxide zugesetzt werden.

Variante 4:

Als Schutzsubstanz **16** wird ein basischer Puffer, z. B. ein Karbonat Puffer, oder ein Naturstoff, wie ein Exin und /oder mikroporöses Glas, verwendet. Bezüglich der Verwendung von Naturstoffen zur Einkapselung eines Lumineszenzfarbstoffes können beispielsweise Pflanzensporen oder Pilzsporen, wie z. B. Lycopodium Clavatum, eingesetzt werden, denen insbesondere labile, fluoreszierende Materialien, wie z. B. Proteine, Lipide, Nukleinsäuren oder Kohlenhydrate entnommen werden können.

[0072] Eine Möglichkeit zur Herstellung beinhaltet, dass *Lycopodium clavatum* Sporen (250g) in Azeton suspendiert und unter Rückfluss etwa 4 h gekocht werden. Die Dispersion wird dann zentrifugiert und der Überstand abdekantiert. Im Anschluss werden die entfetteten Sporen in 4%-iger Kaliumhydroxidlösung (Vol.%) unter Rückfluss über Nacht gerührt, filtriert, mit heissem Wasser neutral gewaschen und dann mit Ethanol farblos gewaschen. Die Base hydrolysierten Sporopollenine werden dann über Nacht im Exsikkator an Phosphorpentoxid getrocknet. 150g des so gewonnenen Produktes wird anschließend in Orthophosphat (85%, 600ml) suspendiert und eine Woche unter Rückfluss gerührt. Die entfetteten, und Base und Säure hydrolysierten Sporopollenine (Exine) werden schließlich filtriert mit Wasser neutral gewaschen und erneut mit Salzsäure (200ml), Azeton (200 ml) und Ethanol gewaschen und 1h refluxiert, filtriert und zum Schluss im Exsikkator mit Phosphorpentoxid getrocknet.

Variante 5:

Bei Anwendungen, welche sensitiv gegenüber Kohlendioxid sind (hohe Querempfindlichkeit) kann der Schicht **20** eine 0,01 N Kalziumhydroxidlösung beigegeben werden.

Variante 6:

Die Schutzvorrichtung **13** weist eine erste Funktionsschicht **14** in Form einer Membran auf, welche ein pH-Puffer Polymer und/oder ein Redox-Puffer Polymer und/oder ein Absorptionsmittel und/oder ein Reduktionsmittel und/oder einen Katalysator und/oder ein Polymer aufweist.

Variante 7:

Als Schutzsubstanz **16** dient feindispersiertes Platin, welches beispielsweise auf einer Oberfläche eines mikroporösen Glas der ersten Funktionsschicht **14** abgeschieden ist. Das feindispersierte Platin hat eine stark hydrophile Wirkung und ist dazu in der Lage, Wasser auch im trockenen Zustand durch starke Kapillarwirkung aufzunehmen.

Variante 8:

In dieser Variante umfasst die Schutzvorrichtung **13** eine erste Funktionsschicht **14** aus einem Analyt **4a** durchlässigen, elastischen Material, wie zum Beispiel einem dünnen Silikon-schlauch, welcher auf einer Seite gegenüber der Umgebung verschlossen ist. In einem der verschlossenen Seite zugewandten Bereich ist eine Schutzschicht **17** mit einer Schutzsubstanz **16** in Form eines basischen pH Puffergel mit Aktivkohle enthalten. Eine derartige elastisch ausgestaltete Schutzvorrichtung **13** hat den Vorteil, dass die Schutzvorrichtung **13** zuerst mit Wasser gefüllt und anschließend an die Sensoreinheit **3** angebracht, insbesondere über die Sensorkappe **2**

drübergezogen, werden kann. Vorteilhaft weist das elastische Material eine vergleichsweise hohe Reißfestigkeit auf und kann an in einem dem Medium **4** angewandten Bereich der Sensorkappe **2** um diese herum geklappt und auf diese Weise an dem Sensor **1** montiert werden. In dieser Hinsicht sind jedoch je nach Ausgestaltung des Sensors **1** auch viele weitere Montagemöglichkeiten denkbar, welche ebenfalls unter die vorliegende Erfindung fallen.

[0073] Eine weitere mögliche Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Schutzvorrichtung ist in **Fig. 5** illustriert. Die Schutzsubstanz **16** ist, vorzugsweise als Teil einer insbesondere wässrigen, Lösung, in einem Inlay **22** angeordnet, welches in eine Kappe **23** einbringbar ist. Die Kappe **22** umfasst dabei zumindest die erste Funktionsschicht **14**, welche im vorliegenden Fall in Form einer Membran ausgestaltet ist. Das Inlay **22** wird, beispielsweise mit einer Drehbewegung einhergehend, in die Kappe **23** eingebracht, wie in **Fig. 5a** illustriert. Anschließend wird die Schutzvorrichtung **13** an der Sensorkappe **2** befestigt, beispielsweise ebenfalls einhergehend mit einer Drehbewegung, wie in **Fig. 5b** zu sehen ist. Durch das Befestigen an der Sensorkappe **2** wird das Inlay **22** zerstört, derart, dass die Schutzsubstanz **16**, bzw. die insbesondere wässrige Lösung, in der Kappe **23** verbleibt. In **Fig. 5c** ist schließlich die Sensorkappe **2** mit daran befestigter Schutzvorrichtung **13** gezeigt. Vorteilhaft lässt sich durch die Verwendung eines Inlays **23** die Schutzvorrichtung **13** ohne Gaseintrag an der Sensoreinheit **3** bzw. an der Sensorkappe **3** anbringen.

[0074] Optional kann die Sensorkappe **2** ferner ein Ventil **24** zum Ablassen von bei der Montage im Innenraum der Kappe **23** verbleibenden Gasen. Ein derartiges Ventil **24** kann alternativ auch Teil der Schutzvorrichtung **13** sein. Es sei ferner darauf verwiesen, dass das Inlay **22** neben der Schutzsubstanz **16** auch eine diffusionshemmende Komponente **18** sowie weitere optionale Komponenten enthalten kann.

[0075] Vergleichstests von optochemischen Sensoren **1** mit und ohne erfindungsgemäße Schutzvorrichtung **13** zeigen, dass die Schutzvorrichtung **13** zu einer erheblichen Steigerung der mechanischen Stabilität bei nach Langzeitstressung in 5%iger Natriumhypochloritlösung führt. Herkömmliche Sensoreinheiten **2** zeigten nach 14 tägigem Rühren in 90°C heißer Natronlauge an Übergangsstellen zum O-Ring **10** häufig Risse und starke Alterungserscheinungen. Einmal erzeugte Risse in der Membran **11** bringen bei zusätzlicher mechanischer Belastung wie mechanischen Abrieb, durch herumschwebender Partikel im Extremfall zum Abriss des Sensorspots. In einem weniger extremen Fall können Risse in der Membran **11** zu Messwertfehlern durch verzögerte Einstellung

der Partialdrucke führen. Durch Hohlräume zwischen Membran **11** und Substrat **7** kommt es ferner zu sogenannten Verschleppungseffekten und Messwertfehlern, beispielsweise aufgrund zu hoher vorherrschender Partialdrucke, beispielsweise innerhalb der Sensoreinheit **3**. Grundsätzlich waren die Messwerte unter Verwendung einer Schutzvorrichtung **13** stabiler.

[0076] Überraschenderweise zeigte sich zudem, dass eine geringere Messwertänderung der Partialdrucke nach 1 tägiger Behandlung in 70°C heißer 3%iger Natriumhypochloritlösung insbesondere bei niedrigen Partialdrücken erzielt werden konnte. Insbesondere bei Messwerten in einem Bereich zwischen 0hPa und 25hPa wurden Partialdruckanstiege aufgrund von Degradationserscheinungen am Farbstoff durch radikalerezeugende Reinigungsmittel festgestellt.

Bezugszeichenliste

- | | |
|-----------|--|
| 1 | optochemischer Sensor |
| 2 | optochemische Sensorkappe |
| 3 | Sensoreinheit |
| 4 | Medium |
| 4a | Analyt, z.B. Sauerstoff |
| 5 | Einschubkomponente |
| 6 | hülsenförmige Außenkomponente |
| 7 | optische Komponente |
| 8 | Verschraubung |
| 9 | ringförmige Ausformung |
| 10 | O-Ring |
| 11 | Matrix |
| 12 | Analyt-sensitive Funktionsschicht mit sensor-spezifischer Substanz |
| 13 | Schutzvorrichtung |
| 14 | erste Funktionsschicht |
| 15 | zylindrische Hülse |
| 16 | Schutzsubstanz |
| 17 | Schutzschicht |
| 18 | diffusionshemmende Komponente |
| 19 | Diffusionsbarrierenschicht |
| 20 | weitere Schicht |
| 21 | zweite Funktionsschicht |
| 22 | Inlay |
| 23 | Kappe |
| 24 | Ventil |

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2005/100957 A1 [0003]
- EP 0907074 B1 [0006]
- EP 102012111686 A1 [0007]
- US 2017184499 A1 [0025]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Enco et al. im Journal of Physical Chemistry A
2013, 2017, 8873-8882 [0005]

Patentansprüche

1. Schutzvorrichtung (13) für eine Sensoreinheit (3) eines optochemischen Sensors (1) zur Bestimmung und/oder Überwachung zumindest eines in einem Medium (4) befindlichen Analyten (4a), umfassend

zumindest eine Schutzsubstanz (16) zum Schutz der Sensoreinheit (3) vor einer durch zumindest einen in dem Medium (4) enthaltenen Stoff verursachten physikalischen und/oder chemischen Veränderung, und einer zumindest teilweise mediendurchlässigen Funktionsschicht (14),

wobei die Schutzvorrichtung (13) in einem dem Medium zugewandten Bereich an die Sensoreinheit (3) anbringbar oder auf die Sensoreinheit (3) aufbringbar ist.

2. Schutzvorrichtung (13) nach Anspruch 1, wobei es sich bei der zumindest einen Schutzsubstanz (16) um einen Puffer, insbesondere einen pH-Puffer Polymer, eine pH-Pufferlösung, einen Redox-Puffer, ein Redox Puffer Polymer, um ein Adsorptionsmittel, einen Radikalfänger, ein Reduktionsmittel, einen Katalysator, oder ein Polymer, insbesondere ein Akrylamid, ein Akrylamid mit zumindest einer Imidazoleinheit, handelt.

3. Schutzvorrichtung (13) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Funktionsschicht (14) in Form eines Diaphragmas, insbesondere eines Keramikdiaphragmas, eines Faserdiaphragmas, oder eines Schlifffdiaphragmas, in Form eines Ring-Spalts, in Form einer, insbesondere organischen oder anorganischen Membran, in Form eines Gels, oder in Form einer Dispersion ausgestaltet ist.

4. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Schutzvorrichtung (13) in Form einer Kappe oder Kapsel ausgestaltet ist, welche, insbesondere lösbar, mit der Sensoreinheit (3) verbindbar ist.

5. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, umfassend eine Befestigungseinheit zur, insbesondere lösbaren Befestigung der Schutzvorrichtung (13) an dem Sensor (1).

6. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Schutzsubstanz (16) in die Funktionsschicht (14) eingebracht ist, oder wobei die Schutzsubstanz (16) in einer Schutzschicht (17) enthalten ist, welche auf einer dem Medium (4) abgewandten Seite an der Funktionsschicht (14) angebracht ist, oder wobei die Schutzsubstanz (16) Teil einer, insbesondere wässrigen Lösung ist, welche zumindest teilweise von der zumindest einen Funktionsschicht (14) umgeben ist.

7. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Schutzvorrichtung (13) derart an der Sensoreinheit (3) befestigbar ist, dass ein dem Medium (4) zugewandter Bereich der Schutzvorrichtung (13) und/oder ein Übergangsbereich zwischen der Schutzvorrichtung (13) und der Sensoreinheit (3) im Wesentlichen spaltfrei und/oder tottraumfrei ist und/oder wobei eine dem Medium (4) zugewandte Oberfläche der Schutzvorrichtung (13) einen strömungsoptimiert geformten Oberflächenbereich (O) aufweist.

8. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, umfassend zumindest zwei Funktionsschichten (14,21), wobei sich zumindest die Schutzsubstanz (16) zwischen der ersten Funktionsschicht (14) und der zweiten Funktionsschicht (21) befindet.

9. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, wobei zumindest die Schutzsubstanz (16) in ein Inlay (22) eingebracht wird, welches zumindest teilweise von der zumindest einen Funktionsschicht (14) umgeben ist.

10. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, umfassend zumindest eine Analyt durchlässige, diffusionshemmende Komponente (18).

11. Schutzvorrichtung (13) nach Anspruch 10, wobei die diffusionshemmende Komponente (18) in einer Diffusionsbarrierenschicht (19) enthalten ist, welche Diffusionsbarrierenschicht (19) auf einer der Sensoreinheit (3) zugewandten Seite der Schutzvorrichtung (13) angeordnet ist.

12. Schutzvorrichtung nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, umfassend zumindest eine Indikatorkomponente, welche zur Anzeige eines notwendigen Austausches der Schutzvorrichtung ausgestaltet ist.

13. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend eine Substanz zur Verringerung einer Oberflächenspannung zumindest einer Komponente der Schutzvorrichtung (13), insbesondere ein Alkohol, oder Tensid.

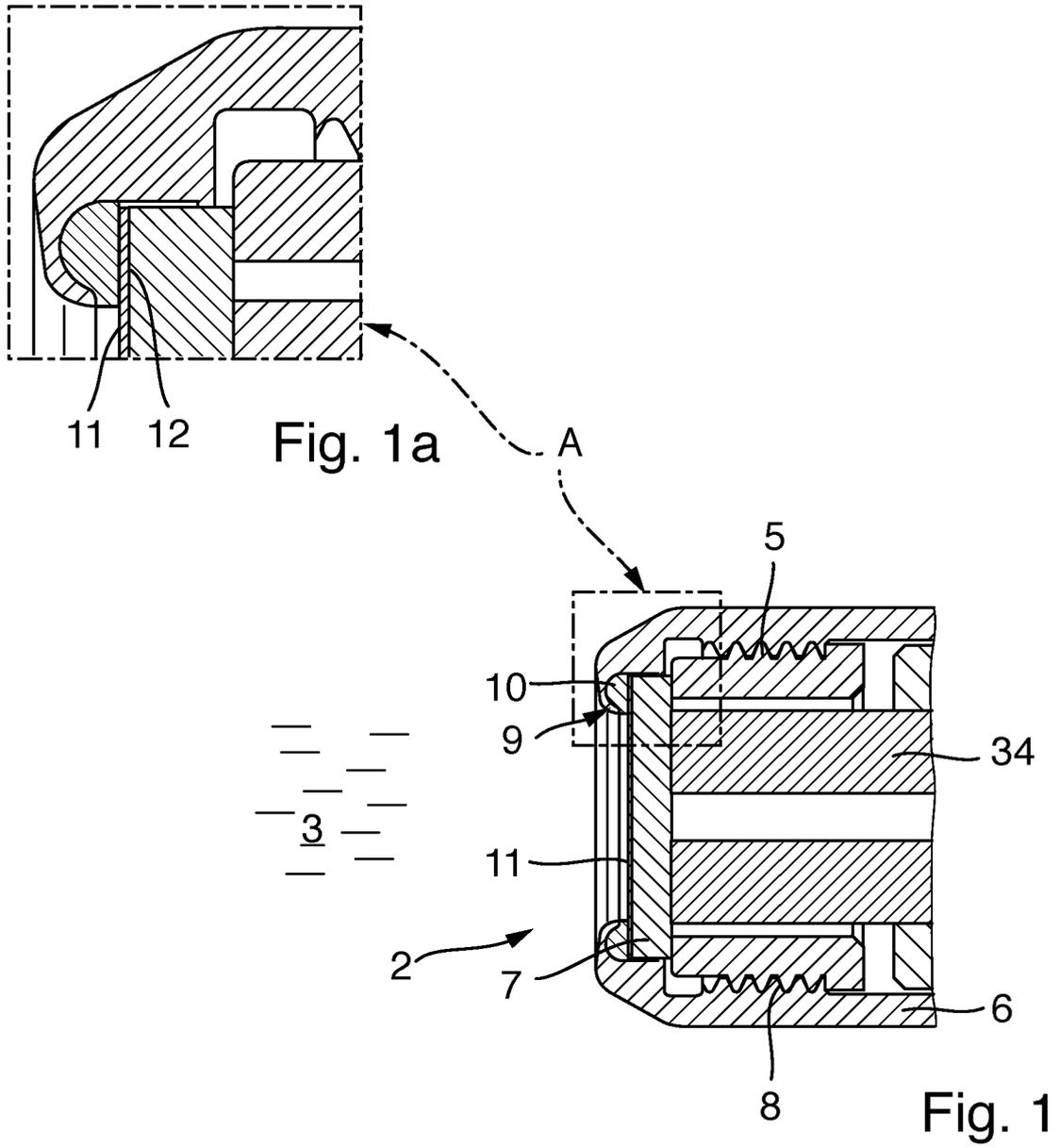
14. Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorherigen Ansprüche, umfassend zumindest einen Feststoff, insbesondere eine, insbesondere anorganische, Faser, zur Aufnahme von Flüssigkeit.

15. Optochemischer Sensor (1) zur Bestimmung und/oder Überwachung zumindest eines in einem Medium (4) befindlichen Analyten (4a) mit einer Sensoreinheit (3), an welcher eine Schutzvorrichtung (13) nach zumindest einem der vorhergehenden An-

sprüche angeordnet ist, einer Elektronikeinheit, einer Lichtquelle und einer Detektionseinheit.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



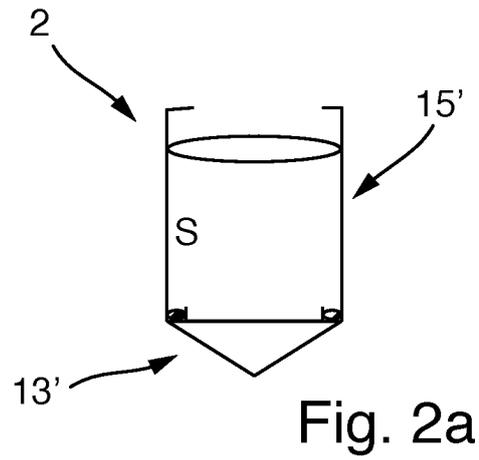
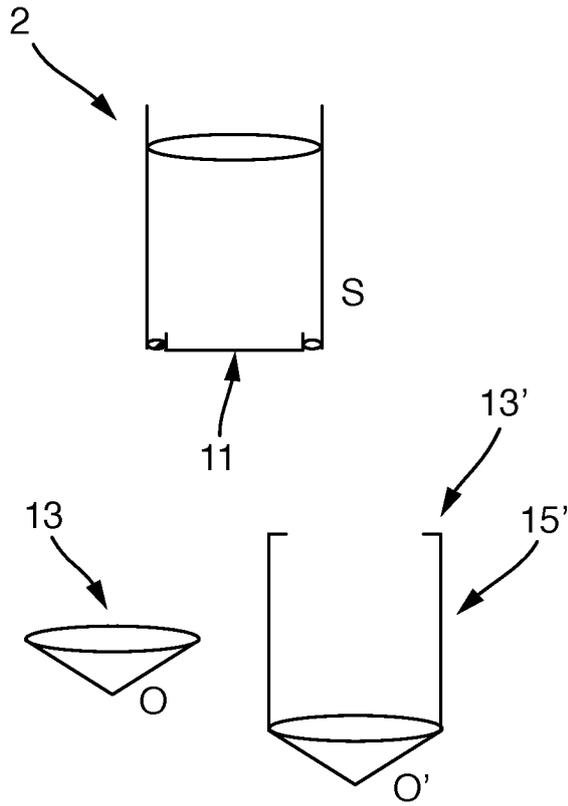


Fig. 2a

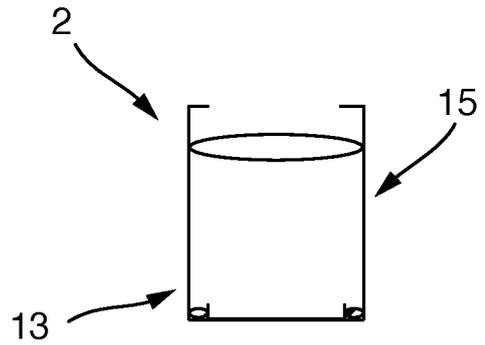
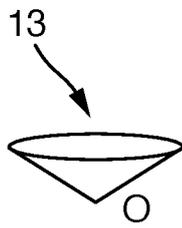


Fig. 2b

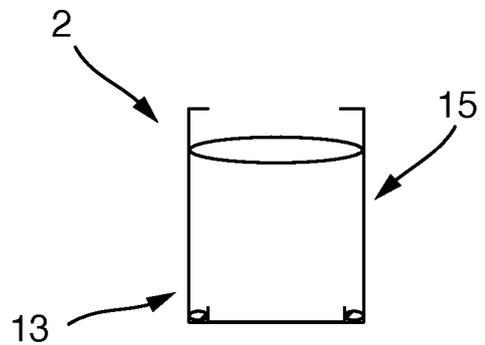
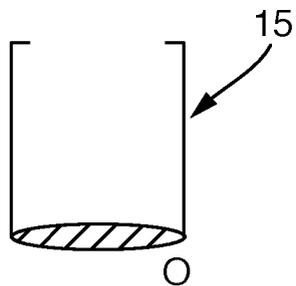


Fig. 2c

Fig. 2

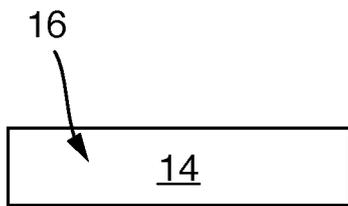


Fig. 3a

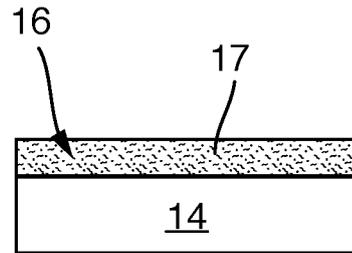


Fig. 3b

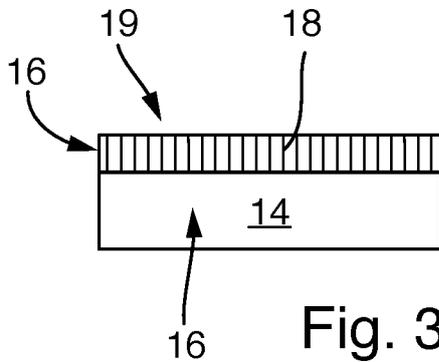


Fig. 3c

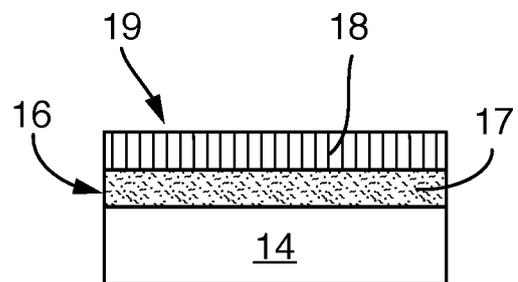


Fig. 3d

Fig. 3

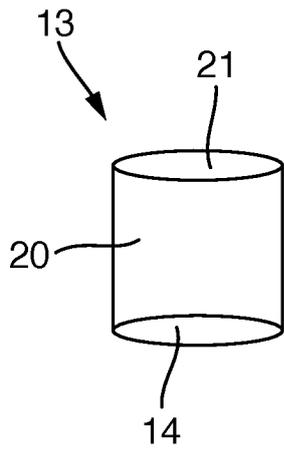


Fig. 4a

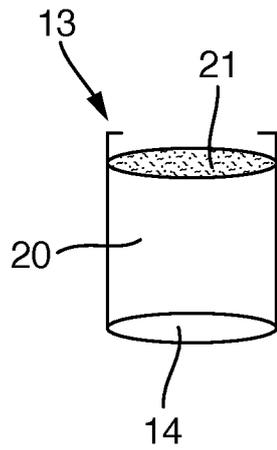


Fig. 4b

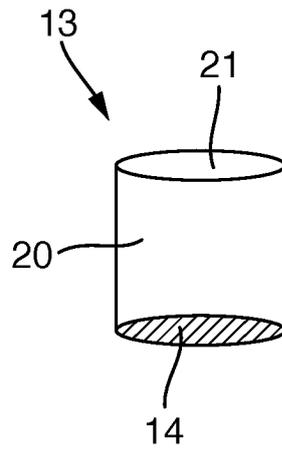


Fig. 4c

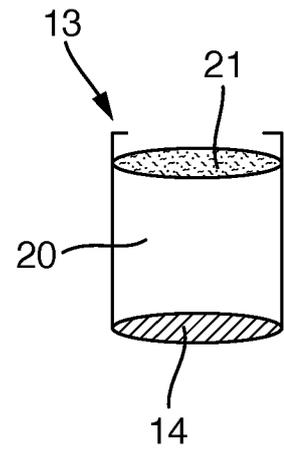


Fig. 4d

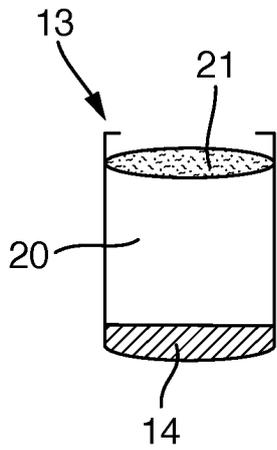


Fig. 4e

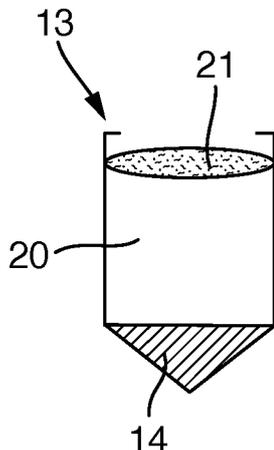


Fig. 4f

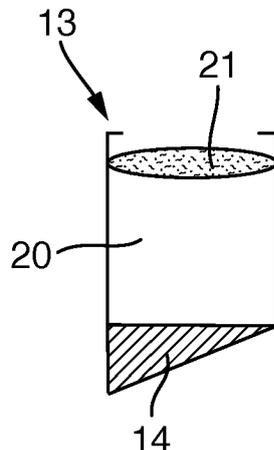


Fig. 4g

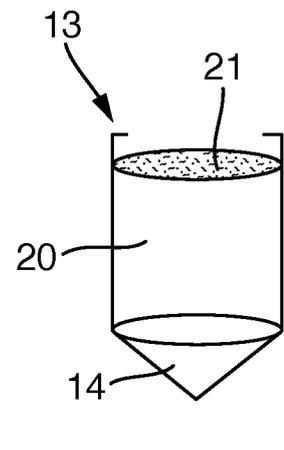


Fig. 4h

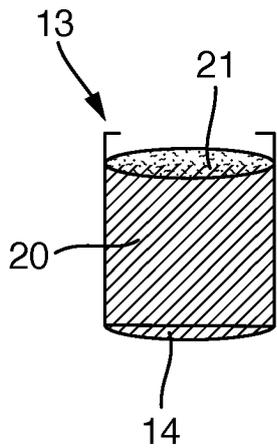


Fig. 4i

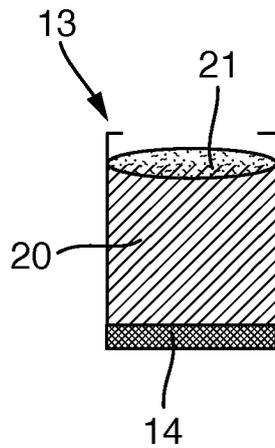


Fig. 4k

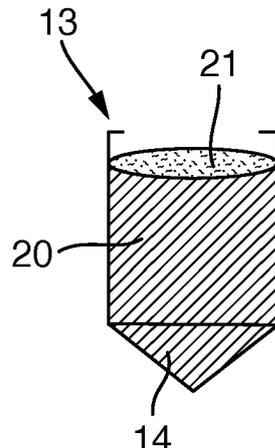


Fig. 4l

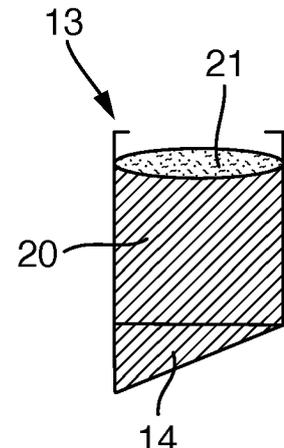


Fig. 4m

Fig. 4

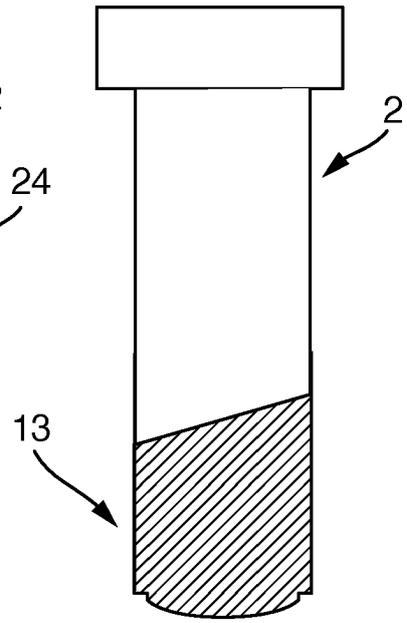
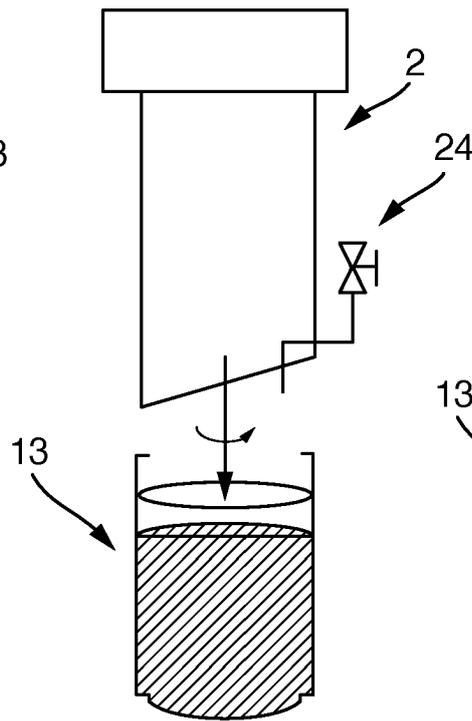
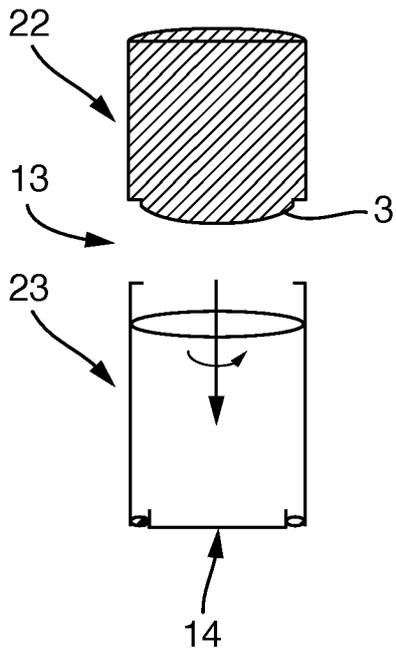


Fig. 5