



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: G 01 N 27/30  
G 01 N 27/56

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



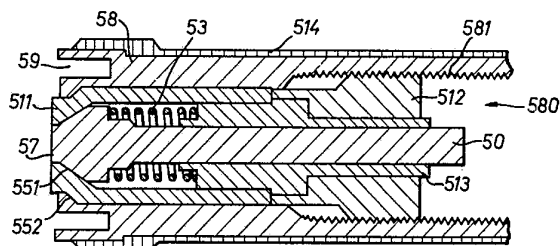
**PATENTSCHRIFT** A5

**619 047**

<p>① Gesuchsnummer: 3076/76</p> <p>② Anmeldungsdatum: 12.03.1976</p> <p>④ Patent erteilt: 29.08.1980</p> <p>⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.08.1980</p>	<p>⑦ Inhaber: Orbisphere Corporation, Wilmington Succursale de Collonge-Bellerive, Collonge-Bellerive</p> <p>⑦ Erfinder: John Martin Hale, Meinier Eugen Weber, Hinwil</p> <p>⑦ Vertreter: Ritscher &amp; Seifert, Zürich</p>
--	---

**⑤ Elektroanalytischer Messwertwandler.**

⑤ Ein elektroanalytischer Messwertwandler, der mindestens eine Elektrode (50) mit einem zum Kontakt mit einem Elektrolyt bestimmten und elektroanalytisch wirksamen, von einem festen Isolator (511) begrenzten Oberflächenteil (57) aufweist; der Isolator (511) liegt pressend mit einem Kontaktdruck von über 0,1 kg/mm<sup>2</sup> an der Elektrode (50) an, um dem Eindringen von Elektrolyt in die Grenzschicht (551) zwischen der Elektrode (50) und dem Isolator (511) entgegenzuwirken; zum Bewirken dieses Kontaktdruckes wird z.B. eine Spanneinrichtung (53, 513) verwendet, die zur Speicherung mechanischer Energie und zur Erzeugung einer praktisch konstanten Kraft zur Einwirkung auf die Grenzflächen befähigt ist.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Elektroanalytischer Messwertwandler, der mindestens eine Elektrode mit einem zum Kontakt mit einem Elektrolyt bestimmten und elektroanalytisch wirksamen, von einem festen Isolator begrenzten Oberflächenteil aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolator (11) pressend mit einem Kontaktdruck von über 0,1 kg/mm<sup>2</sup> an der Elektrode (10) anliegt, um dem Eindringen von Elektrolyt in die Grenzschicht (15) zwischen Elektrode (10) und Isolator (11) entgegenzuwirken.

2. Wandler nach Patentanspruch 1, gekennzeichnet durch eine Einrichtung (12, 13) zum Bewirken eines vorbestimmten und vorzugsweise praktisch konstanten Kontaktdruckes von über 0,1 kg/mm<sup>2</sup> zwischen der Elektrode (10) und dem Isolator (11) im Bereich nahe des mit Elektrolyt in Berührung stehenden Endes der Grenzfläche (17, 57), wobei der Isolator (11, 511) aus einem kriechbeständigen Material besteht.

3. Wandler nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung (12, 13) zum Bewirken des Kontaktdruckes eine Spanneinrichtung (13) umfasst, die zur Speicherung mechanischer Energie und zur Erzeugung einer praktisch konstanten Kraft zur Einwirkung auf die in der Grenzschicht (15) aneinanderliegenden Flächen befähigt ist.

4. Wandler nach Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktdruck zwischen Elektrode (10) und Isolator (11) mindestens 0,5 kg/mm<sup>2</sup> beträgt.

5. Wandler nach einem der Patentansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kontaktdruck zwischen Elektrode (10) und Isolator (11), ausgedrückt in kg/mm<sup>2</sup>, bis 95% der Festigkeit des Isolators, ebenfalls ausgedrückt in kg/mm<sup>2</sup>, beträgt.

6. Wandler nach einem der Patentansprüche 1-5, gekennzeichnet durch eine im wesentlichen koaxiale Ausbildung von Elektrode (10, 20, 50) und umgebendem Isolator (11, 21, 511), mindestens im Bereich der zur Einwirkung von Elektrolyt bestimmten Oberflächenteile (17, 27, 57).

7. Wandler nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Grenzfläche (551) zwischen Elektrode (50) und Isolator (511) einen in Draufsicht praktisch kreisringförmigen, dichtend wirkenden Endabschnitt (57) aufweist, welcher der Einwirkung von Elektrolyt ausgesetzt ist, und dass der Kontaktdruck zwischen Elektrode (50) und Isolator (511) mindestens in der Nähe dieses Endabschnittes wirksam ist.

8. Wandler nach einem der Patentansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrode (20, 50) einen äusseren kegelstumpfförmigen Abschnitt (25, 551) und der Isolator (21, 511) einen hierzu passend geformten Innenbereich (25, 551) aufweist und so um die Elektrode angeordnet ist, dass er mit dieser eine kegelstumpfförmige Grenzfläche bildet, und dass eine Spanneinrichtung (22, 23; 53, 512) vorgesehen ist, um eine praktisch konstante Wechselwirkungskraft an der Grenzfläche (25, 551) zu erzeugen.

9. Wandler nach einem der Patentansprüche 2-8, gekennzeichnet durch einen Kammerteil (59) zur Aufnahme von Elektrolyt, eine erste Elektrode (50), die praktisch in der Mitte des radialen Querschnittes des Kammerteiles (59) angeordnet ist und einen zum Kontakt mit dem Elektrolyt bestimmten Oberflächenteil (57) aufweist, einen Isolator (511) in allgemein koaxialer Anordnung um die erste Elektrode (50) und eine zweite Elektrode (58) in allgemein koaxialer Anordnung um den Isolator (511), wobei die zweite Elektrode (58) eine Ausnehmung (580) aufweist, einen in axialer Richtung innerhalb der Ausnehmung (580) der zweiten Elektrode (58) beweglichen Teil (512) und eine Feder (53) in arbeitsfähiger Verbindung mit dem beweglichen Teil (512), wobei die erste Elektrode (50) und der Isolator (511) eine dichtend wirkende Grenzfläche (551) aufweisen und der bewegliche Teil (512) die Feder (53) so gegen die erste Elektrode (50) presst, dass mindestens an einem Teil der Grenzfläche (551) ein praktisch konstanter Druck zwischen

der ersten Elektrode (50) und dem Isolator (511) eingehalten wird.

10. Verwendung des elektroanalytischen Messwertwandlers gemäss Patentanspruch 1 in einer amperometrischen Zelle zur quantitativen Bestimmung der Konzentration einer Komponente in einem fließfähigen Stoff, wobei die Zelle einen Behälterteil zur Aufnahme von Elektrolyt, eine Arbeitselektrode, eine Gegenelektrode und einen in Kontakt mit der Arbeitselektrode befindlichen Isolator aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolator (511) aus einem kriechbeständigen festen Material besteht und mit der Arbeitselektrode (50) unter einem vorbestimmten und praktisch konstanten Druck von über 0,1 kg/mm<sup>2</sup> in Berührung steht, um das Eindringen von Elektrolyt in die Grenzfläche (551) zwischen der Arbeitselektrode (50) und dem Isolator (511) beim Betrieb der Zelle zu begrenzen und diesem entgegenzuwirken.

11. Verwendung nach Patentanspruch 10 für die quantitative Analyse von Sauerstoff in einem flüssigen oder gasförmigen Medium, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Aufnahme des Elektrolyt bestimmte Behälterteil gegen das Medium mit einer für Sauerstoff durchlässigen Membran abgeschlossen ist.

Die Erfindung betrifft elektroanalytische Messwertwandler, wie sie für quantitative, elektrochemische Analysen chemischer Stoffe verwendet werden. Bekannte Messwertwandler dieser Art besitzen allgemein eine Arbeits- oder Fühlerelektrode mit einem definierten elektroanalytisch wirksamen Oberflächenbereich zum Kontakt mit einem Elektrolyt sowie einen Isolator, der den elektroanalytisch wirksamen Oberflächenbereich der Arbeitselektrode begrenzt. Für amperometrische analytische Messungen wird die Arbeitselektrode in der Zelle des Messwertwandlers durch eine kontrollierte anliegende Spannung polarisiert und die Stärke des elektrischen Stromes der Zelle in stetigem Zustand ist proportional zur Aktivität des analysierten chemischen Stoffes. Solche Messwertwandler, kurz auch Wandler genannt, ihr Betrieb und ihre Anwendungsmöglichkeiten sind eingehend in zahlreichen Patentschriften beschrieben, z. B. den US-PS 2 913 386, 3 071 530, 3 223 608, 3 227 643, 3 372 103, 3 406 109, 3 429 796, 3 515 658 und 3 622 488.

Allgemein können solche Wandler in betriebsbereitem Zustand als elektrochemische Zellen bezeichnet werden, in welchen ein geeigneter Elektrolyt in Kontakt mit der Arbeitselektrode, der Gegenelektrode und dem Isolator steht, welcher die Elektroden voneinander trennt und verhindert, dass zwischen den Elektroden direkte elektronische Ströme übergehen und jeder durchgehende Strom ein durch elektrochemische Phänomene an der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode bedingter elektronischer Strom im Elektrolyt ist. Wichtige Beispiele solcher elektrochemischer Wandler sind die mit Membrananschlüssen versehenen polarographischen Vorrichtungen, wie sie vielfach zur Messung der Konzentrationen von Gasen, wie Sauerstoff, Chlor und Schwefeldioxid, in einem fließfähigen Medium, wie Wasser, einer Gasmischung oder dergleichen, verwendet werden.

Ein allen konventionellen elektrochemischen Wandlern gemeinsamer bekannter Nachteil ist das Auftreten eines unerwünschten und nicht in Beziehung zur Aktivität der zu analysierenden Substanz stehenden Beitrages zum Gesamtstrom. Dies äussert sich während des Betriebes in zweierlei Weise: Als übermässig lange andauernder, exponentiell abnehmender Einschaltstrom bei der Inbetriebnahme und als Restbeitrag, der selbst nach völligem Ausschluss des hauptsächlich interessierenden chemischen Stoffes aus dem System anhält. Diese

Nachteile beschränken die Anwendungsmöglichkeiten solcher Wandler auf Aktivitätsbereiche der zu analysierenden chemischen Stoffe, die über den an sich noch messbaren Mindestgrenzen liegen, und verursachen einen Zeitverlust für die Stabilisierung des Signals vor Beginn der Messung. Ausserdem zeigt sich allgemein, dass Grösse und Dauer der Stabilisierung des Einschaltstromes und die Grösse des Reststromes mit dem Alter des Wandlers zunehmen.

Es wurde gefunden, dass ein wesentlicher gemeinsamer Grund der oben erwähnten Nachteile bekannter Wandler ein Penetrationsphänomen mit der Wirkung ist, dass nicht zum Kontakt mit dem Elektrolyt bestimmte Teile der Arbeitselektrode als Folge einer Wechselwirkung mit dem Elektrolyt oder dessen Bestandteilen freigelegt werden und sich dadurch der elektroanalytisch wirksame Oberflächenbereich der Arbeitselektrode ändert, etwa durch Bildung eines unkontrollierten «Spaltes» oder Zugangskanals zwischen Arbeitselektrode und Isolator.

Unbeschadet der Möglichkeit anderer Theorien kann diese Erscheinung durch eine unerwartet starke Tendenz flüssiger Elektrolyte oder deren Komponenten bzw. Reaktionsprodukte einschliesslich der beim Betrieb gebildeten Ionen (z. B. bei wässrigen Elektrolyten der Wasseranteil mit oder ohne elektrolytisches Solvat) zum Eindringen bzw. Einkriechen (Penetration) in die Verbindungsstelle der Grenzfläche zwischen dem Metall der Elektrode und den in üblicher Weise damit verbundenen Isolator erklärt werden. Die Ladung der Elektrode während des Betriebs des Wandlers verstärkt diese Kriechneigung oder Elektrolytpenetration in die Metall/Isolator-Grenzfläche.

Als Folge dieser Penetration kann sich die zur Wechselwirkung mit dem Elektrolyt befähigte Elektrodenfläche, an der Elektrodenreaktionen stattfinden können, erheblich vergrössern, auch wenn dieser zusätzliche Flächenbereich nur durch einen elektrolytischen Leiter mit hohem Widerstand zugänglich ist. An der vergrösserten Elektrodenoberfläche kann es zu einer Aufladung der kapazitiven Doppelschicht kommen, wobei der Ladestrom durch den elektrolytischen Widerstand des unkontrollierten Spaltes oder Zugangskanals fliesst. Solche Effekte wären für das Ausmass der oben beschriebenen Nachteile beim üblichen Messwandlerbetrieb mindestens teilweise verantwortlich.

Es ist zu betonen, dass diese Nachteile insbesondere auch beim Betrieb solcher konventioneller Wandler auftreten, bei denen die Verbindungsstelle zwischen Elektrode und Isolator als flüssigkeitsundurchlässig gilt, d. h. bei der festen Haft- oder Klebverbindung, wie sie etwa beim Aushärten eines duroplastisch härtbaren Polymers an der Metallelektrode bzw. beim Eingiessen der Elektrode mit Isolator Masse erhalten wird. Versuche zur Verbesserung der Haftverbindung, z. B. durch Verwendung von Polymeren mit polaren Seitengruppen und Anwendung anderer konventioneller Methoden, lieferten keine signifikant besseren Ergebnisse.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass erhebliche Verbesserungen des Betriebes amperometrischer elektrochemischer Messwertwandler erzielt werden können, wenn die übliche Kleb- oder Haftverbindung durch eine Elektroden/Isolator/Grenzfläche ersetzt wird, die unter der Wirkung einer bestimmten und vorzugsweise praktisch konstanten Mindestkraft pro Flächeneinheit der Grenzfläche steht. Der elektroanalytische Messwertwandler gemäss der Erfindung besitzt mindestens eine Elektrode mit einem zum Kontakt mit einem Elektrolyt bestimmten und elektroanalytisch wirksamen, von einem festen Isolator begrenzten Oberflächenteil und ist dadurch gekennzeichnet, dass der Isolator pressend mit einem Kontakt- druck von über 0,1 kg/mm<sup>2</sup> an der Elektrode anliegt, um dem Eindringen von Elektrolyt in die Grenzschicht zwischen Elektrode und Isolator entgegenzuwirken.

Bei einer allgemein bevorzugten Ausführungsform des

erfindungsgemässen Messwertwandlers wird mindestens derjenige Teil der Grenzfläche zwischen Arbeitselektrode und Isolator, an dem eine Elektrolytpenetration auftreten kann, nicht mit der üblichen Klebverbindung versehen, sondern so ausgestattet, dass Arbeitselektrode und angrenzender Isolator aneinander liegen, d. h. in Pressverbindung stehen. Mit dem Ausdruck «Pressverbindung» sollen die Bedingungen einer dichten Fest/Fest-Grenzfläche definiert werden, bei welcher der Dichtungseffekt die Wirkung einer «äusseren» Kraft ist, d. h. einer dem beteiligten Feststoffen von Elektrode und Isolator nicht inhärenten Kraft, und zwar unter Ausschluss von rein adhäsiven Verbindungen der nach den üblichen Giess- oder Klebverfahren erhaltenen Art.

Beispielsweise sind Ventil/Ventilsitz-Anordnungen in Pressverbindungen, z. B. unter der zusammenpressenden Wirkung einer Feder, als geeignete Beispiele von Fest/Fest-Verbindungsstellen in Pressverbindungen zu nennen und Anordnungen dieser Art sind – neben anderen – für erfindungsgemässe Wandler verwendbar, z. B. indem ein Teil der Arbeitselektrode als Ventiltteil, der angrenzende Isolatorkörper dagegen als passender Ventilsitz geformt ist und «Ventil» sowie «Ventilsitz» aneinander gepresst werden.

Es ist überraschend, dass man mit Pressverbindungen dieser Art bei elektroanalytischen Messwertwandlern die oben angegebenen Nachteile verringern oder praktisch ausschalten kann bzw. dass man mit einer Pressverbindung an der Grenzfläche dem unkontrollierten Eindringen von Elektrolyt besser entgegenwirken kann, als mit üblichen Klebverbindungen. Tatsächlich kann durch entsprechende Wahl der die Pressverbindung haltenden Kraft im wesentlichen jede Anforderung von praktischer Bedeutung erfüllt werden.

Es versteht sich, dass die Festigkeit der in Pressverbindung stehenden Werkstoffe im dichtend wirkenden Bereich der an der Grenzfläche beteiligten Arbeitselektrode bzw. des Isolators einschliesslich der zeitabhängigen Festigkeitseigenschaften, wie Kriechbeständigkeit, einen begrenzenden Faktor für den maximalen Kontaktdruck darstellt, der in der Pressverbindung im dichtend wirkenden Teil der Isolator/Elektroden-Grenzfläche erzielbar ist. Aber bereits weit unter diesen Maximaldrücken können wesentliche Verbesserungen erzielt werden. Da die mechanischen Eigenschaften eines Materials von der Temperatur abhängen, versteht sich, dass alle hier angegebenen speziellen mechanischen Eigenschaften auf die normalen Arbeitstemperaturen elektroanalytischer Messwertwandler bezogen sind, d. h. Temperaturen im breiten Bereich von etwa -50 °C bis etwa 200 °C. je nach Art des Elektrolyten. Ein Bereich von etwa 0 °C bis etwa 150 °C ist ein bevorzugter Arbeitsbereich, wobei der Bereich von etwa 15 °C bis etwa 30 °C für viele Messprobleme besonders wichtig ist.

Insbesondere wurde gefunden, dass spezifische Kontaktkräfte, d. h. Kontaktdrücke, an der Grenzfläche, z. B. angegeben in kg/mm<sup>2</sup>, erheblich unterhalb der für viele übliche Isolatoren zulässigen Maximalgrenze die oben erwähnten Vorteile der Verminderung sowohl des exponentiell abnehmenden Einschaltstromes als auch des Restbeitrages, der selbst in Abwesenheit der in Frage stehenden chemischen Substanzen anhält, ermöglichen.

Erfindungsgemäss werden diese Vorteile bei Kontaktkräften bzw. -drücken von über 0,1 kg/mm<sup>2</sup> und vorzugsweise über 0,5 kg/mm<sup>2</sup> erzielt. Aus praktischen Gründen einschliesslich Materialkosten und Herstellung liegt eine durch praktische Überlegungen bedingte Obergrenze des Kontaktdruckes an der Grenzfläche bei 300 kg/mm<sup>2</sup>. Innerhalb des sehr breiten Bereiches von 0,5 kg/mm<sup>2</sup> bis 300 kg/mm<sup>2</sup> hängt der jeweils zu wählende spezielle Wert meist von den Festigkeitseigenschaften einschliesslich Kriechbeständigkeit des Isolatormaterials ab.

Zahlreiche übliche Isolatormaterialien, die wegen ihrer

elektrischen Eigenschaften, ihrer Stabilität gegen den Elektrolyt in eingeschaltetem oder nicht eingeschaltetem Zustand und gegen die direkten und indirekten Wirkungen der analysierten Stoffe vorteilhaft sind, z. B. Isolatoren aus der grossen Gruppe der organischen Polymeren einschliesslich von thermoplastischen und duroplastischen Werkstoffen, können zufriedenstellend bei Kontaktdrücken verwendet werden, die (ausgedrückt in  $\text{kg/mm}^2$ ) bis 95% der Festigkeit des Isolatormaterials (ebenfalls ausgedrückt in  $\text{kg/mm}^2$ ) betragen. Beispielsweise können zahlreiche organische Polymere, die von sich aus als Isolatoren wegen ihrer elektrischen und chemischen Eigenschaften geeignet sind, bei Kontaktdrücken im Bereich von  $0,5 \text{ kg/mm}^2$  bis  $4 \text{ kg/mm}^2$  verwendet werden.

Es versteht sich, dass Kontaktdrücke zwischen Isolator und Elektrode im oben angegebenen Druckgrössenbereich nicht an der gesamten Grenzfläche von Arbeitselektrode und Isolator vorherrschen müssen. Vielmehr ist es meist ausreichend, wenn ein dichtend wirkender Teil der Grenzfläche an oder nahe dem mit Elektrolyt in Kontakt stehenden Ende der Grenzfläche in der angegebenen Pressverbindung gehalten wird, d. h. bei Kontaktdrücken von über  $0,1 \text{ kg/mm}^2$ .

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemässe Wandler eine Einrichtung zum Bewirken, d. h. Auslösen und Erhalten, eines vorbestimmten und praktisch konstanten Kontaktdruckes in einem dichtend wirkenden Teil der Elektroden/Isolator-Grenzfläche. Eine solche Einrichtung kann ein resilientes, d. h. elastisch rückfederndes, Element, z. B. eine Feder, enthalten, das einerseits direkt oder indirekt auf die Arbeitselektrode und andererseits direkt oder indirekt auf den Isolatorkörper einwirkt, der die elektroanalytisch wirksame Oberfläche der Arbeitselektrode begrenzt, d. h. den in betriebsfähiger Anordnung dem Elektrolyten ausgesetzten Teil der Arbeitselektrode.

Geeignete Werkstoffe für die Arbeitselektrode von Messwertwandlern sind bekannt. Allgemein können z. B. inerte (in bezug auf Elektrolyt und Elektrolyseprodukte) Metalle oder Legierungen, insbesondere Edelmetalle, z. B. Gold, Platin, Palladium und Iridium verwendet werden. Auch hochwertiger rostfreier Stahl ist geeignet. Die Forderung einer praktisch inerten und sich im Betrieb nicht verbrauchenden Oberfläche der Arbeitselektrode bezieht sich natürlich primär auf denjenigen Teil der Arbeitselektrode, der dem Elektrolyt bzw. den elektrolytischen Zersetzungsprodukten ausgesetzt ist. Dementsprechend kann es aus technischen Erwägungen zweckmässig sein, nur den Teil der Arbeitselektrode aus einem der oben erwähnten Materialien herzustellen, der mit Elektrolyt in Berührung kommt, während der Kern und/oder dem Elektrolyt nicht ausgesetzte Teile der Elektrode aus weniger kostspieligen Werkstoffen bestehen können, wie Nickel, Chrom oder Kupfer.

Als Isolatorwerkstoffe für die kritische Grenzfläche erfindungsgemässer Wandler sind allgemein sowohl organische als auch anorganische bzw. mineralische Isolatoren aus der Gruppe der festen organischen Polymeren (Thermoplaste und Duroplaste), der Silikate, geschmolzenen Oxide, Gläser usw. geeignet. Spezielle Beispiele sind unter anderen gehärtete Epoxide, Polypropylen, Nylon-66, Polyäthylenterephthalat, Acrylwerkstoffe einschliesslich von Polymethacrylsäureestern, Polystyrol, Polyvinylchlorid (nicht plastifiziert), Polyäthylen hoher Dichte, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylcarbazol, Polyvinylacetat, Polysulfone, Polycarbonate einschliesslich von Poly-bisphenolcarbonat, Polyphenylenoxid, Polyurethan, Polyacetale einschliesslich von Polyoxymethylen, Polyäthylenterephthalat, verschiedene Copolymere einschliesslich solcher aus Styrol und Acrylnitril oder aus Styrol, Acrylnitril und Butadien, Glas, Quarz (geschmolzenes Siliciumdioxid), Rubin, Diamant, Granit, keramische Werkstoffe, Hartgummi («Ebonit»), Elfenbein usw.

Auch Mischungen und Massen einschliesslich von Verbundstoffen, z. B. Polymere aus den oben genannten Klassen mit

einer dispersen Phase eines Füllstoffes, der gegebenenfalls einen verstärkenden Effekt haben kann, z. B. Polyester- oder Polyepoxidmassen mit Glas in Form von Glasteilchen oder Glasfasern, können zur Herstellung des Isolators oder der Isolatoren erfindungsgemässer Wandler verwendet werden.

Allgemein sind für die Auswahl geeigneter Isolatormaterialien die folgenden Kriterien zu beachten: (a) Ausreichende Isolationswirkung, (b) die Fähigkeit zur Bildung und Erhaltung einer dichtend wirkenden Pressverbindung mit der Arbeitselektrode und (c) das Vermeiden von Veränderungen sowohl der mechanischen Konfiguration als auch der elektrischen Eigenschaften unter Umgebungsbedingungen, d. h. den Arbeitsbedingungen des Wandlers während der gesamten gewünschten Lebensdauer aller Komponenten des Wandlers.

Wie erwähnt, haben bevorzugte Werkstoffe für die an der kritischen Grenzfläche beteiligten Komponenten des Wandlers nicht nur eine hohe Festigkeit, sondern auch eine hohe Kriechfestigkeit. Dies gilt insbesondere für die nicht-metallische Komponente, d. h. den Isolator. Der Grund hierfür ergibt sich ohne weiteres aus dem obigen Kriterium (c) unter Berücksichtigung der Grösse der pro Flächeneinheit des kritischen Grenzflächenbereiches wirkenden Kraft und die Wirkung solcher Kräfte auf konventionelle Isolatoren aus der Klasse der duroplastischen und thermoplastischen organischen Polymeren: bei einem kontinuierlich einwirkenden Kontaktdruck im bevorzugten Bereich von  $0,5 \text{ kg/mm}^2$  bis  $4 \text{ kg/mm}^2$  können solche organische Polymere die bekannten Kriecheffekte zeigen und dies ist deswegen nicht erwünscht, weil sich der Isolator als Folge des Kriechens verformen kann und sich dementsprechend die elektroanalytisch wirksame Oberfläche der Elektrode oder/und der Kontaktdruck im kritischen Grenzflächenabschnitt verändert.

Für den Isolator werden daher besonders solche Werkstoffe bevorzugt, die einen Kriechmodul von mindestens etwa  $14 \text{ kg/mm}^2$  besitzen. Dieser Modul ist als Verhältnis der einwirkenden Belastung zur gesamten Bruchdeformation definiert, welche durch die Last erzeugt wird. Beispielsweise zeigt ein Material mit einem Kriechmodul von  $14 \text{ kg/mm}^2$  unter einer einwirkenden Last von  $1 \text{ kg/mm}^2$  eine Kompression von 7,15%. Für den Isolator wird mit anderen Worten unter der Wirkung des dichtend wirksamen Kontaktdruckes an der kritischen Grenzfläche ein niedriger prozentualer Kompressionswert bevorzugt.

Da der Kriechmodul von Werkstoffen, wie organischen Polymeren, mit der Zeit und der Temperatur abnimmt, sollte der Kriechmodul bevorzugter Isolatoren für die gesamte gewünschte Lebensdauer aller Komponenten und für den gesamten Arbeitstemperaturbereich des Wandlers oberhalb des oben angegebenen Grenzwertes von etwa  $14 \text{ kg/mm}^2$  liegen. In diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit von Wechselwirkung zwischen Isolator und Elektrolyt zu berücksichtigen, z. B. das Verhalten des Isolators in Anwesenheit von Wasser oder nichtwässrigem Lösungsmittel. Die hierfür wesentlichen Kriterien der Lösungsmittel- oder Wasserbeständigkeit von Polymeren sind aber bekannt und bedürfen keiner eingehenden Erläuterung.

Als Beispiel für bevorzugte, technisch erhältliche Isolatormaterialien sind die Polyacetale zu nennen, die bei Raumtemperatur einen Kriechmodul nach 1 Std. von etwa  $280 \text{ kg/mm}^2$  und nach  $10^4$  Std. einen solchen von etwa  $110 \text{ kg/mm}^2$  aufweisen. Auch technisch erhältliche Kunststoffe aus den Gruppen der Polysulfone, Polycarbonate, Polyphenylenoxide, Poly(styrolacrylnitril) oder «SAN»-Harze sowie Poly(acrylnitril-butadienstyrol) oder «ABS»-Harze zeigen bei den meisten praktisch bedeutsamen Messtemperaturen und in Anwesenheit von wässrigen Elektrolyten Kriechmoduln von erheblich über  $14 \text{ kg/mm}^2$  nach  $10^4$  Std.

In bezug auf die für den betriebsfähigen Wandler erforder-

liche Gegenelektrode ist weder deren Anordnung noch die Auswahl des Werkstoffes besonders kritisch und es können normale Strukturen und Werkstoffe, wie sie in den oben erwähnten Patentschriften genannt sind, verwendet werden, z. B. rohrförmige Gebilde aus Metallen, wie Silber, welche die oben beschriebene Anordnung von Arbeitselektrode und mit dieser in Pressverbindung stehendem Isolator aufnehmen. Für die Grenzfläche zwischen Gegenelektrode und Isolator ist eine Pressverbindung gemäss obigen Angaben nicht kritisch, weil dort eine durch Elektrolytpenetration bedingte Vergrößerung der freiliegenden Oberfläche nicht zu den gleichen Folgen führt, wie eine Veränderung der elektroanalytisch wirksamen Oberfläche der Arbeitselektrode. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Wandlers stehen aber sowohl die Arbeitselektrode als auch die Gegenelektrode mit dem Isolator in der oben erläuterten Pressverbindung.

Beispiele für geeignete Elektrolyten zum Betrieb des Messwertwandlers sind in den oben genannten US-PS zu finden. Allgemein sind Komponenten und Konzentrationen von Elektrolyten für verschiedene analytische Zwecke und Analysebedingungen bekannt und die Vorteile des erfindungsgemässen Wandlers können allgemein sowohl mit wässrigen als auch mit nicht-wässrigen Elektrolyten erzielt werden. Sowohl die wässrigen als auch die nicht-wässrigen Elektrolyten können weitere übliche Zusatzstoffe, wie Puffer, enthalten, wenn dies für das spezielle Messverfahren vorteilhaft ist. Lösungen von Alkalimetallhalogeniden oder/und -hydroxiden oder/und -nitrat in wässrigen oder nicht-wässrigen Medien sind typische Beispiele für Elektrolyte. Beispiele für nicht-wässrige Lösungsmittel des Elektrolyten sind unter anderen organische Mono- oder Polyalkohole, Ketone, Ester, Amide usw., wobei die Betriebsbedingungen des Wandlers (z. B. unter 0 °C oder über 100 °C) den Hauptparameter für die Wahl des geeigneten Lösungsmittels für den Elektrolyt darstellen. Die Elektrolytkonzentration kann in weiten Grenzen verändert werden, z. B. von einem Bruchteil eines Mols pro Liter bis zu mehreren Mol pro Liter. Im allgemeinen liegen typische Werte des spezifischen Widerstandes des Elektrolyten im Bereich von etwa 10 bis etwa 10 000  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Der Elektrolyt kann übliche Zusatzstoffe zur Erniedrigung des Gefrierpunktes, zur Veränderung der Viskosität, zur Verbesserung des Schmelzverhaltens und dergleichen enthalten.

Obwohl flüssige Elektrolyten am meisten verwendet werden, können erfindungsgemässe Wandler auch mit gelartigen Elektrolyten oder «festen Elektrolyten» verwendet werden, d. h. feste Elektrolytkissen oder Elektrolytträger, die den Elektrolyt in absorbierter Form enthalten. Ferner ist es für elektroanalytische Zwecke üblich, Zellen mit einer permeablen oder membranartigen Aussenwand zu verwenden. Wandler, die in dieser Weise arbeiten, enthalten allgemein einen zur Aufnahme von Elektrolyt bestimmten Behälterteil, der mit einer für den Elektrolyten undurchlässigen, aber für ein Gas durchlässigen Membran abgeschlossen ist. Bekannte Wandler für die Sauerstoffanalyse in gasförmigen oder flüssigen Medien besitzen hierfür z. B. eine Membran aus Polytetrafluoräthylen. Ähnliche Zellen sind zur qualitativen oder quantitativen Messung von Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, freiem Halogen, z. B. Chlor oder Fluor, und dergleichen geeignet und der erfindungsgemässe Wandler kann allgemein für solche Membransysteme verwendet werden.

Da der Betrieb eines Wandlers in einer mit einer Membran abgedeckten Zelle von der Dicke der semipermeablen Membran beeinflusst wird, werden für die erfindungsgemässen Zwecke allgemein sehr dünne Membranen bevorzugt, z. B. mit einer Dicke von nicht mehr als etwa 20 Mikrometer. Membranen mit Dicken im Bereich von 10–20 Mikrometer sind besonders bevorzugt, insbesondere solche aus Polymeren hoher Zähigkeit, z. B. Polytetrafluoräthylen. Orientierte Polymer-

membranen können zweckmässig sein.

Bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemässer Messwertwandler werden nun anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 die schematische Schnittansicht einer Elektroden/Isolator-Anordnung des erfindungsgemässen Wandlers,

Fig. 2 die schematische Schnittansicht einer abgeänderten Ausführungsform der in Fig. 1 dargestellten Anordnung,

Fig. 3 die schematische Schnittansicht einer anderen Elektroden/Isolator-Anordnung des erfindungsgemässen Wandlers,

Fig. 4 die schematische Schnittansicht einer Modifikation der in Fig. 3 gezeigten Anordnung und

Fig. 5 die halbschematische Schnittansicht des Kopfteils einer bevorzugten Struktur des erfindungsgemässen Wandlers.

Die schematische Darstellung von Fig. 1 zeigt die Arbeitselektrode 10 in pressender und dichtend wirkender Verbindung gemäss der Erfindung. Die Feder 13 oder eine gleichwertige Einrichtung zur Energiespeicherung ist zwischen dem Isolatorkörper 11 und einem auf der Elektrode 10 aufgeschraubten Ring 12 so angeordnet, dass sie an der Grenzfläche 15 einen Mindestkontaktdruck von über 0,1 kg/mm<sup>2</sup> erzeugt und erhält. Obwohl der Ring 12 als verstellbare Einrichtung zum Spannen der Feder 13 nach Art einer Gewindeschraube durch Veränderung ihrer Stellung auf dem Gewindeteil 14 der Elektrode 10 dargestellt ist, stellt eine derart kontinuierliche Einstellbarkeit kein kritisches, sondern nur ein bevorzugtes Merkmal dar. Dagegen ist es erfindungsgemäss wesentlich, dass der zwischen Elektrode 10 und Isolator 11 wirksame Druck an der Grenzfläche 15 das Eindringen von Elektrolyt verhindert, der in dem zur Aufnahme von Elektrolyt bestimmten Teil 19 vorhanden ist, so dass eine Veränderung der dem Elektrolyt absichtlich ausgesetzten und elektroanalytisch wirksamen Oberfläche 17 der Elektrode 10 verhindert wird, die als Arbeitselektrode einer Zelle mit einer in Fig. 1 nicht dargestellten Gegenelektrode dient.

Es ist zu bemerken, dass die elektrischen Schaltkreise und elektronischen Einrichtungen, wie sie für den Betrieb eines elektroanalytischen Messwertwandlers erforderlich sind, in den Zeichnungen nicht dargestellt sind. Eine eingehendere Diskussion ist aber nicht erforderlich, weil geeignete Schaltkreise einschliesslich von Verbindungen der Elektrode mit einer Quelle für kontrollierte Spannung sowie amperometrische Einrichtungen einschliesslich von Verstärkern und Strommessgeräten für die Elektroanalyse bekannt sind. Spezielle Beispiele hierfür sind in den oben erwähnten US-PS zu finden.

Aus Fig. 1 ergibt sich, dass die Elektrode 10 nicht klebend, d. h. adhäsiv mit dem Isolator verbunden sein muss, sondern dass elektrolytdichte Verbindung an der Grenzfläche 15 allein durch Pressverbindung des Isolators 11 mit der Elektrode 10 erzielbar ist, welche von der mit der zusammengedrückten Feder oder ähnlichen Energiespeichereinrichtung ausgeübten Kraft bewirkt ist. Dabei ist es ausreichend, wenn nur ein Teil der Grenzfläche zwischen Elektrode 10 und Isolator 11 in einer elektrolytdichten Pressverbindung steht. Es versteht sich, dass dies ein Grenzflächenteil nahe dem, dem Elektrolyt ausgesetzten Grenzflächenende ist, weil dort die erfindungsgemäss beabsichtigte Gegenwirkung gegen Elektrolytpenetration erforderlich ist. Der Spalt 18 ist vergrössert dargestellt, um zu verdeutlichen, dass in diesem Bereich eines allfälligen Elektroden/Isolator-Kontaktes beim normalen Betrieb kein Elektrolyt vorhanden und dieser Teil der Grenzfläche nicht kritisch ist. Die Anordnung von Arbeitselektrode und angrenzendem Isolator gemäss Fig. 1 kann beispielsweise im Innenraum eines nicht dargestellten Metallrohres oder eines ähnlich hohlen Gegenelektrodenanteils so angeordnet sein, dass der im Spalt 19 vorhandene Elektrolyt auch mit dieser Gegenelektrode in Kontakt steht. Da die Grenzfläche zwischen Gegenelektrode und Isolator in bezug auf Eindringen von Elektrolyt weniger kritisch ist,

kann das in Fig. 1 dargestellte Gebilde z. B. in üblicher Weise klebend mit einer umgebenden Metallhülse oder in anderer Weise mit dieser verbunden sein.

Ein weiteres spezielles Beispiel einer dichtend wirkenden Grenzflächenanordnung mit erfindungsgemässer Pressverbindung von Arbeitselektrode 20 und Isolator 21 ist in Fig. 2 dargestellt. Der elektroanalytisch wirksame Oberflächenbereich 27 der Elektrode 20 ist zum Kontakt mit Elektrolyt bestimmt. Der Penetration von Elektrolyt in die Elektroden/Isolator-Grenzfläche 25 mit den oben erwähnten Nachteilen wird in ähnlicher Weise durch Pressverbindung begegnet, wie im Zusammenhang mit Fig. 1 erläutert.

Von den in den Fig. 1-5 dargestellten coaxialen oder zylindrisch-symmetrischen Ausführungsformen stellen die Fig. 2, 4 und 5 eine besonders bevorzugte Form der kritischen Grenzfläche dar, und zwar als kegelmantelförmige oder kegelstumpfförmige Grenzfläche. Die Fig. 2 und 5 stellen bevorzugte Ventil/Ventilsitz-Anordnungen für die Isolator/Arbeitselektroden-Pressverbindung erfindungsgemässer Wandler dar. Gemäss Fig. 1 ist der Elektrodenenteil der Grenzfläche 25 nach Art eines Ventiltellers ausgebildet, während der Isolatoranteil der Grenzfläche 25 den dazu passenden Ventilsitz darstellt. Ähnlich wie in Fig. 1 erläutert, ist eine Energiespeichereinrichtung, z. B. eine Feder, vorgesehen, um eine durch den Doppelpfeil 23 angedeutete Kraft zwischen dem Isolator 21 und einem Gegenlager 22 an der Arbeitselektrode 20 zu erzeugen. Auch hier ist ein erheblicher Teil der einander benachbarten Elektroden/Isolatorflächen, wie durch den Spalt 28 angedeutet, nicht zur Pressverbindung vorgesehen, und das Ende der Grenzfläche 25 nahe dem Spalt 28 stellt denjenigen Teil der Grenzfläche dar, der nicht zum Kontakt mit Elektrolyt vorgesehen ist. Der an der Grenzfläche 25 erzeugte Kontaktdruck ist wiederum zur Verhinderung von Elektrolytpenetration zu wählen.

In diesem Zusammenhang ist zu betonen, dass die Oberflächenteile von Elektrode und Isolator im kritischen Grenzflächenbereich vorzugsweise in an sich bekannter Weise zum Erzielen einer möglichst guten gegenseitigen Passung bearbeitet sind, so dass die unter Pressdruck stehende kritische Grenzfläche flüssigkeitsdicht ist. Dies ist natürlich bei Verwendung von starren Isolatormaterialien, wie Keramik, Glas und dergleichen Werkstoffe, als Isolatoranteil an den dichtend wirkenden Grenzflächenbereichen 15, 25 und 551 besonders wesentlich.

Die bei den Ausführungsformen der Fig. 1, 2 und 5 wirksame Kraft zur Erzeugung des erforderlichen Kontaktdruckes an der Grenzfläche von Isolator und Arbeitselektrode wirkt in einer allgemein axialen Richtung, z. B. durch Verwendung einer in axialer Weise kompressiblen Feder. Dies ist aber keine kritische Bedingung und die schematisch in den Fig. 3 und 4 dargestellten Ausführungsformen zeigen, wie diese Kraft auch radial (bezogen auf die Längsachse der Arbeitselektrode) wirksam sein kann. In Beispiel 3 ist die Arbeitselektrode 30, deren elektroanalytisch wirksamer Oberflächenbereich durch ihre kreisförmige Stirnfläche 37 bestimmt ist, von einem Isolator 31 umgeben, so dass eine flüssigkeitsdichte Grenzfläche 351 unter Pressverbindung der einander berührenden Teile bei oder nahe dem der Einwirkung von Elektrolyt ausgesetzten Ende der Grenzfläche rings um die Stirnfläche 37 entsteht. Ein für diesen Zweck geeigneter Isolator besitzt eine gewisse Resilienz oder Federwirkung und wird mehr durch Zug als durch Druck belastet, um den am flüssigkeitsdichten Teil der Grenzfläche 351 erforderlichen Pressdruck andauernd zu erhalten, wenn der umgebende starre Körper 38 den Isolator 31 komprimiert. Der Körper 38 kann ebenfalls aus Isolatormaterial bestehen, so dass wie oben beschrieben eine (nicht dargestellte) Gegenelektrode erforderlich ist.

Der starre Körper 38 kann aber auch aus einem als Gegenelektrode geeigneten Metall bestehen, wenn eine (nicht dargestellte) Isolatorschicht zwischen der Arbeitselektrode 30 und

dem Körper 38 vorgesehen ist. Bei einer solchen Ausführungsform können sowohl die Grenzfläche 351 zwischen Arbeitselektrode 37 und Isolator 31 als auch die Grenzfläche 352 zwischen Körper 38, der als Gegenelektrode wirkt, und Isolator 31 bei oder nahe den entsprechenden, dem Elektrolyt ausgesetzten Teilen in flüssigkeitsdichter Pressverbindung mit Kontaktdrücken im oben angegebenen Bereich gehalten werden. Ferner kann an den oberen Flächen der Teile 30, 31 und 38 eine (in der Zeichnung nicht dargestellte) Elektrolytschicht vorgesehen sein, wobei die Flächen eine Wand eines zur Aufnahme von Elektrolyt bestimmten Behälters der betriebsfertigen Zelle für elektroanalytischen Betrieb darstellen.

Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform zur Erzeugung des gewünschten Kontaktdruckes nahe der dem Elektrolyt ausgesetzten Grenzfläche durch radial wirkende Kräfte. Diese Anordnung entspricht dem Aufbau eines mechanischen Spannfutters, das aus einem starren Spannkörper 48, dessen Bohrung oder Innenraum die Arbeitselektrode 40 aufnimmt, und einem kompressiblen Isolator 41 gebildet ist. Im Innenraum des Spannkörpers 48 ist ein Gewinde 44 vorgesehen und die Elektrode 40 besitzt einen entsprechenden Gewindeteil 42 oder ist funktionell mit einem solchen Gewindeteil verbunden. Durch Veränderung der Stellung des Gewindeteils 42 im Gewinde 44 kann der Isolator 41 komprimiert werden, was eine Pressverbindung an der Grenzfläche 451 zwischen Elektrode 40 und Isolator 41 einerseits und der Grenzfläche 452 zwischen Körper 48 und Isolator 41 andererseits bewirkt. Wenn in Kontakt mit dem elektroanalytisch wirksamen Oberflächenteil 47 der Elektrode 40 eine (nicht dargestellte) Elektrolytschicht vorgesehen ist, wirkt der durch den Energiespeichereffekt des komprimierten Isolators 41 verursachte Kontaktdruck an oder nahe dem der Elektrolyteinwirkung ausgesetzten Teil der Isolator/Elektroden-Grenzfläche 452 der Elektrolytpenetration entgegen.

Ähnlich wie im Zusammenhang mit Fig. 3 erläutert kann der starre Körper 48 ein Isolator sein bzw. aus Metall bestehen und als Gegenelektrode einer elektrolytischen Zellanordnung dienen, wenn eine (nicht dargestellte) elektrisch isolierende Schicht zwischen dem Körper 48 und der Arbeitselektrode 40 vorgesehen ist, z. B. durch Verwendung eines Gewindeteils 42 aus starrem Isolatormaterial.

Anstelle des in Fig. 4 dargestellten Aufbaus eines mechanischen Spannfutters kann auch eine hydraulische Druckerzeugung und -übertragung vorgesehen bzw. eine Anordnung ähnlich einem hydraulischen Spannfutter zur Bildung und Erhaltung des erforderlichen Kontaktdruckes bei oder nahe dem dem Elektrolyt ausgesetzten Teil der Isolator/Arbeitselektroden-Grenzfläche verwendet werden.

Fig. 5 erläutert eine bevorzugte Ausführungsform des Fühlerkopfes eines erfindungsgemässen elektroanalytischen Messwertwandlers. Der elektroanalytisch wirksame Oberflächenteil 57 der beispielsweise aus Gold hergestellten Arbeitselektrode 50 (Kathode) ist durch einen ersten Isolatoranteil 511 begrenzt. Ein zweiter Isolatoranteil 512 ist mit einem Aussengewinde zum Einschrauben in den mit Gewinde versehenen Teil 581 einer Gegenelektrode 58 (Anode) versehen, die beispielsweise aus Silber besteht und einen Innenraum 580 zur Aufnahme und Halterung der Kathode 50 in flüssigkeitsdichter Pressverbindung an der Grenzfläche 551 mit dem Isolator 511 aufweist. Die Feder 53, z. B. eine übliche, axial komprimierbare Spirale aus hochwertigem Stahl, dient als Energiespeichereinrichtung zur Erhaltung der die Pressverbindung bewirkenden Kraft. Der Isolatoranteil 512 ist bis zum Anschlag am Isolator 511 in den Innenraum 580 der Kathode 58 eingeschraubt, wodurch auch die Stellung des dritten Isolatoranteils 513 fixiert ist. In diesem zusammengesetzten Zustand ist die Feder 53 in einem solchen Kompressionszustand, dass sie die gewünschte Kraft zur flüssigkeitsdichten Pressverbindung von Kathode 50 und Isola-



tor 511 an der Grenzfläche 551 nahe der dem Elektrolyt ausgesetzten und analytisch wirksamen Fläche 57 erhält. Die Grenzfläche 552 zwischen Gegenelektrode 58 und Isolator 511 steht ebenfalls unter der Wirkung der von der komprimierten Feder 53 gespeicherten Kraft, so dass auch an dieser Grenzfläche ein praktisch elektrolytdichter Kontakt gegeben ist.

Die Stirnseiten der Elektroden- und Isolatorcomponenten auf der linken Seite von Fig. 5 sind zum Kontakt mit Elektrolyt bestimmt. Zur Aufnahme eines Elektrolytvorrates dient die ringförmige Rille 59. Zum elektroanalytischen Betrieb wird eine (nicht dargestellte) Abschlusskappe, z. B. eine dünne Folie aus Polytetrafluoräthylen, so angeordnet, dass sie an der Fläche 57 anliegend die Stirnseite des Wändlers überdeckt und den Elektrolyt im umschlossenen Raum zurückhält. Der Isoliermantel 514 ist mit einem Endwulst versehen, um einen O-Ring oder dergleichen zur Befestigung bzw. Halterung der Endkappe oder Folie zu halten.

#### Beispiel

Ein gemäss Fig. 5 aufgebauter Messwertwandler zur Feststellung bzw. quantitativen Messung von Sauerstoff besitzt eine Arbeitselektrode 50 (die Kathode) aus Gold mit einem Durchmesser der Stirnfläche 57 von 2 mm, Isolatorteile 511, 512 und 513 aus handelsüblichem Polyactal, sowie eine Gegenelektrode 58 aus Silber. Als Elektrolyt wird eine wässrige 1 m Kaliumhy-

droxidlösung verwendet. Die Abschlusskappe besteht aus einer 12 Mikrometer dicken «Teflon»-Membran, die für gasförmigen Sauerstoff durchlässig ist. Die Stahlfeder 53 ist durch den Gewindestopfen 512 so angespannt, dass der Druck an der Grenzfläche 551 zwischen der Goldkathode und dem Isolator 551 etwa 2 kg/mm<sup>2</sup> beträgt. Bei Betrieb in Luft mit 20 °C liefert der Wandler in stetigem Zustand ein Signal von 2,2 µA. Nach Eintauchen des Wändlers in eine 3%ige Natriumsulfitlösung zum Ausschluss bzw. zur Vernichtung von noch vorhandenem Sauerstoff fiel der Strom in 12 sec auf 20 nA und in 5 min auf 0,2 nA ab. Eine plötzliche Änderung der Zellenspannung von 0,2 V des in die Natriumsulfitlösung eingetauchten Wändlers liefert einen Einschaltstrom, welcher der Gleichung (1)

$$i = i_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

entspricht, in welcher  $i_0 = 5 \text{ nA}$  und  $\tau = 50 \text{ sec}$  beträgt. Die weiter unten erläuterte Analyse entsprechend der Formel für eine Übermittlungsleitung ergab  $R = 60 \text{ M}\Omega$  und  $C = 2 \text{ }\mu\text{F}$ . Diese Ergebnisse deuten auf eine durchschnittliche Kanaldicke zwischen Arbeitselektrode und Polyacetal-Isolator von etwa  $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ . Die angegebenen Betriebswerte stellen eine beachtliche Verbesserung im Vergleich zum Betrieb von üblichen durch Eingiessen mit Kunststoff hergestellten Wandlern dar.

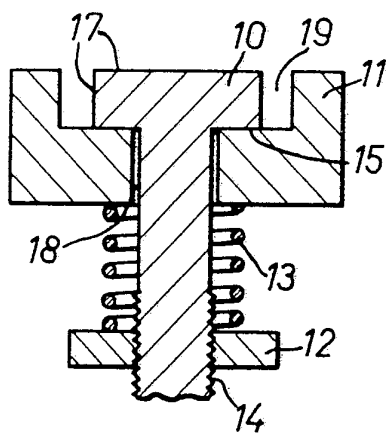


Fig. 1

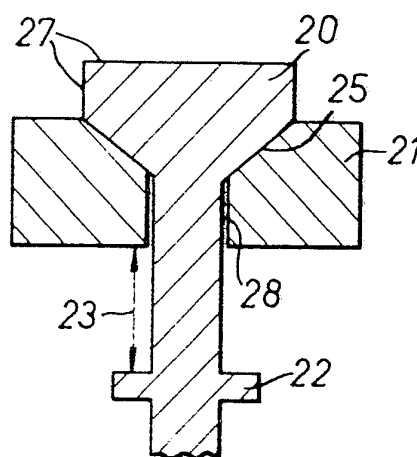


Fig. 2

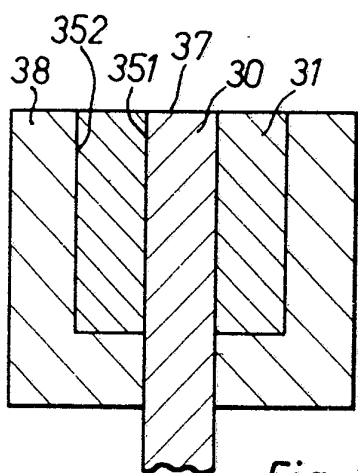


Fig. 3

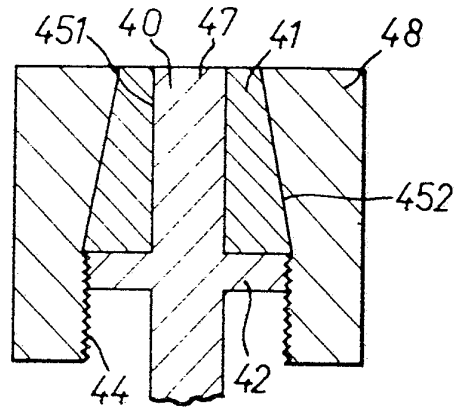


Fig. 4

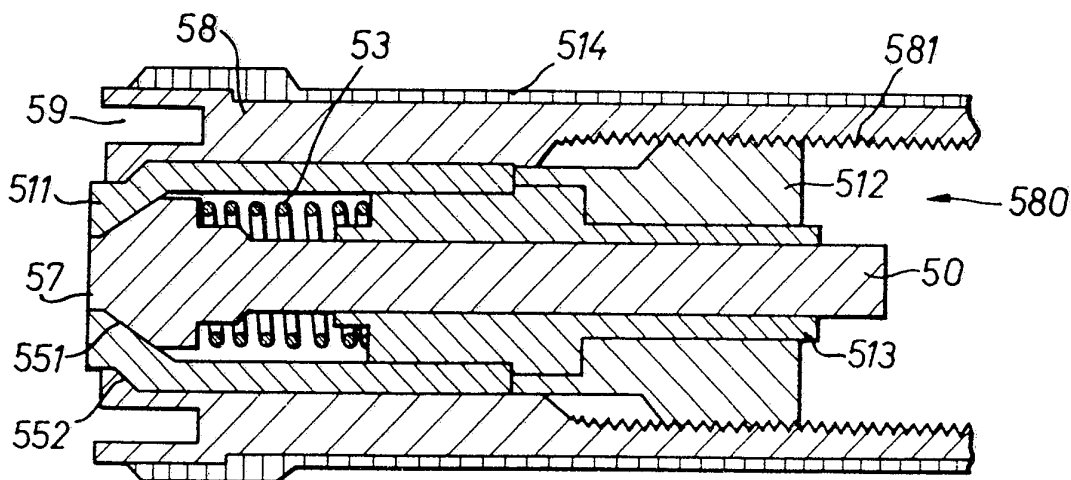


Fig. 5