



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 40 043 A1** 2004.03.04

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 40 043.1**
(22) Anmeldetag: **27.08.2002**
(43) Offenlegungstag: **04.03.2004**

(51) Int Cl.7: **G01N 27/413**
G01N 27/49

(71) Anmelder:
**ProMinent Dosiertechnik GmbH, 69123
Heidelberg, DE**

(74) Vertreter:
**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183
Wiesbaden**

(72) Erfinder:
**Pinkowski, Alexander, Dr., 69126 Heidelberg, DE;
Wittkampff, Michael, Dr., 69221 Dossenheim, DE**

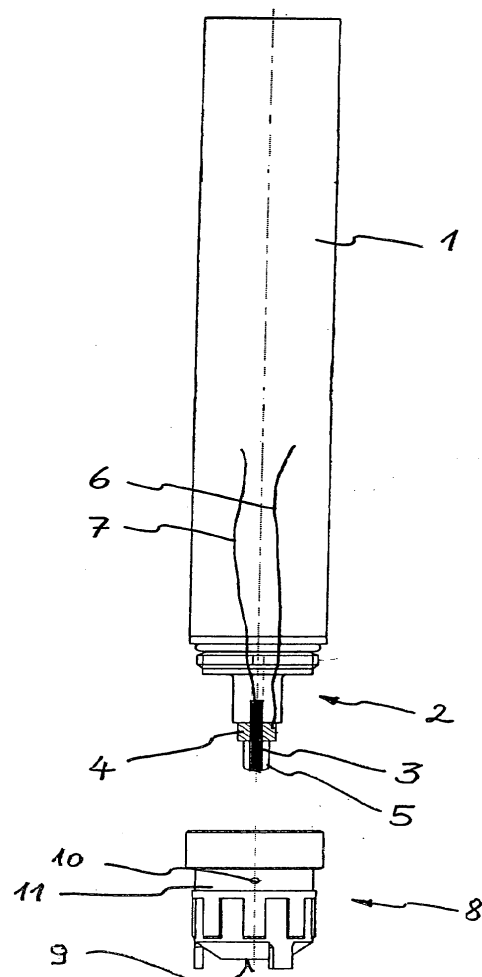
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu
ziehende Druckschriften:
DE 195 32 799 C2
DE 195 15 392 C2
DE 44 39 285 A1
DE 41 09 909 A1
DE 40 14 109 A1
DE 85 27 071 U1
US 47 67 601

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Chloritsensor**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Sensor zur voltammetrischen Messung der Chloritkonzentration (ClO_2^-) in einer wässrigen Lösung. Um einen Chloritsensor bereitzustellen, der eine direkte Messung der Chloritkonzentration ohne Probenahme, Abtrennung von Begleitstoffen oder Chemikalienzugabe erlaubt und eine vernachlässigbare Querempfindlichkeit gegen typische Begleitstoffe des Chlorits, wie insbesondere Chlordioxid (ClO_2), Chlorat (ClO_3^-) und Hypochlorit (OCl^-) aufweist, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, daß der Sensor eine Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff aufweist.

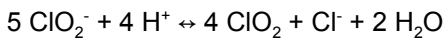


Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Sensor zur voltammetrischen Messung der Chloritkonzentration (ClO_2^-) in einer wäßrigen Meßlösung. Spezieller betrifft die Erfindung einen offenen oder membranbedeckten, voltammetrischen Chloritsensor, der spezifisch Chloritionen in beispielsweise mit Chlordioxid (ClO_2) desinfiziertem Trinkwasser ohne Querempfindlichkeit für übliche Begleitstoffe, wie Chlordioxid (ClO_2), Hypochlorit (OCl^-) und Chlorat (ClO_3^-) quantitativ nachweisen kann.

Stand der Technik

[0002] Beim bekannten Chlorit-Säure-Verfahren zur Chlordioxidherzeugung wird durch Umsetzung von Natriumchlorit (NaClO_2) mit Säure, meistens Salzsäure, Chlordioxid (ClO_2) nach dem folgenden Schema gebildet:



In umgekehrter Reaktion wird bei verschiedenen Prozessen, wie z. B. bei der Desinfektion von Trinkwasser, Chlordioxid (ClO_2) eingesetzt. Hierbei entsteht unter anderem Chlorit (ClO_2^-), das wie Chlordioxid ebenfalls bakterizid wirkt. Da Chlorit jedoch toxisch ist, lassen verschiedene nationale Richtlinien nur bestimmte Restkonzentrationen an Chlorit im Trinkwasser zu, wie z. B. 0,2 bis 1 ppm Chlorit. Um diese Grenzwerte einzuhalten, ist es daher notwendig, den Chloritgehalt von Trinkwasser bei der Trinkwasseraufbereitung ständig zu messen.

[0003] Eine weitere direkte Anwendung von Chlorit ist der Einsatz als antimikrobieller Prozeßwasserzusatz bei der Verarbeitung von Geflügel, Fleisch oder Meeresfrüchten. Nach der Behandlung mit dem Prozeßwasser werden diese Lebensmittel unter anderem zur Entfernung des Chlorits mit Trinkwasser gespült, um die vorgeschriebenen Chloritgrenzwerte einzuhalten. Auch hier ist eine ständige Messung des Chloritgehalts im Prozeßwasser und/oder Spülwasser erforderlich.

[0004] Derzeit stehen für die Chloritbestimmung in einer wäßrigen Meßlösung keine kontinuierlich arbeitenden und zuverlässig messenden Sensoren zur Verfügung. Zur Zeit eingesetzte Meßverfahren sind aufwendig und/oder teuer und arbeiten diskontinuierlich, d.h. sie sind mit einer Probenahme verbunden, wie iodometrische Titration, photometrischer Nachweis mit DPD-Reagenz, das erfahrungsgemäß bei Anwesenheit von Chlordioxid zu niedrige Chloritwerte liefert. Einige Verfahren erfordern zur Vermeidung einer Störung der Chloritbestimmung durch Begleitstoffe eine der eigentlichen Messung bzw. Bestimmung vorgeschaltete Trennung, wie Ionenchromatographie oder Kapillarelektrophorese.

[0005] Eine weitere Anwendung von Chlorit ist die Rauchgaswäsche, bei der Stickoxide mit Hilfe von

natriumchlorithaltigen Lösungen aus Rauchgasen entfernt werden. Zur Bestimmung des Chloritgehaltes schlagen das deutsche Gebrauchsmuster DE 85 27 071.7 und das US-Patent 4 767 601 eine Wärmestrommessung vor, bei der die Temperaturerhöhung bei einer Reaktion des Chlorits mit einem Hilfsstoff, wie z. B. Schwefeldioxidgas, gemessen wird. Dieses Verfahren ist jedoch unspezifisch und anfällig für Störungen durch Begleitstoffe. Aufgrund des notwendigen Zusatzes eines reagierenden Hilfsstoffes läßt sich das Verfahren zudem auch nicht direkt im Trinkwasserstrom einsetzen, sondern erfordert die Abzweigung eines Teilstromes als Meßflüssigkeit, der dann nach der Messung verworfen werden muß.

Aufgabe der Erfindung

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Chloritsensor bereitzustellen, der eine direkte Messung der Chloritkonzentration ohne Probenahme, Abtrennung von Begleitstoffen oder Chemikalienzugabe erlaubt und eine vernachlässigbare Querempfindlichkeit gegen typische Begleitstoffe des Chlorits, wie insbesondere Chlordioxid (ClO_2), Chlorat (ClO_3^-) und Hypochlorit (OCl^-) aufweist.

Lösung

[0007] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch einen Sensor der eingangs genannten Art gelöst, wobei der Sensor eine Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff aufweist.

[0008] Es wurde überraschend gefunden, daß ein voltammetrisch arbeitender Sensor mit einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff für eine direkte Messung des Chloritgehaltes in einer wäßrigen Meßlösung geeignet ist. Der erfindungsgemäße Chloritsensor ist für Chloritionen spezifisch und besitzt kaum Querempfindlichkeit gegen die oben genannten typischen Begleitstoffe des Chlorits. Da der Sensor keine Stoffe in das Meßwasser abgibt, eignet er sich besonders für die Bestimmung des Chloritgehaltes direkt im Trinkwasser, ohne daß die Entnahme einer später zu verwerfenden Probe erforderlich ist. Der erfindungsgemäße Chloritsensor läßt sich auch kontinuierlich einsetzen, so daß der Chloritgehalt permanent bzw. in kurzen Intervallen und mittels einer entsprechend ausgelegten Erfassungselektronik automatisch gemessen werden kann.

[0009] Der erfindungsgemäße Chloritsensor wird voltammetrisch, vorzugsweise amperometrisch oder auch cyclovoltammetrisch betrieben. Er kann in jeder üblichen Ausgestaltung bekannter Meßelektroden-systeme bereitgestellt werden, vorzugsweise als Zweielektroden-system oder Dreielektroden-system. Die Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff kann als offene oder membranbedeckte Arbeitselektrode ausgeführt sein. Bei einer „offenen“ Ausführungsform der Arbeitselektrode des erfindungsgemäßen Sensors ist die Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff frei zugäng-

lich für den direkten Kontakt mit der Meßlösung ausgebildet.

[0010] Bei einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sensors ist die Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff durch eine Membran von der Meßlösung getrennt. Die Arbeitselektrode ist hierbei vorzugsweise von einer Membrankappe umgeben, die die Arbeitselektrode von der Meßlösung trennt. Das flüssigkeitsdichte Material der Membrankappe weist wenigstens eine Öffnung auf, die von einer porösen Membran überspannt ist. Die Membrankappe ist mit einem Innenelektrolyten gefüllt, der mit der Arbeitselektrode und der Membran in Kontakt ist. Ein Beispiel für ein geeignetes Membranmaterial ist Polyvinylidendifluorid (PVDF), vorzugsweise mit einer Porengröße von etwa 0,5 µm. Andere semipermeable Membranen oder auch Diaphragmen sind erfindungsgemäß ebenfalls geeignet.

[0011] Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Sensor als Zweielektroden-system mit einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff und einer Gegenelektrode ausgebildet. Bei einer alternativen Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Sensor als Dreielektroden-system mit einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff, einer üblichen Referenzelektrode, wie z. B. einer Silber-/Silberchloridelektrode, und einer üblichen Gegenelektrode, z. B. einer Platinelektrode, ausgebildet.

[0012] Bei der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Sensors mit membranbedeckter Arbeitselektrode wird als Innenelektrolyt bevorzugt eine Kaliumchloridlösung (KCl) verwendet. Diese kann vorteilhaft mit einem üblichen Geliermittel, wie z. B. mit Hydroxyethylcellulose, verdickt sein.

[0013] Das bei dem erfindungsgemäßen Chloritsensor als Arbeitselektrode verwendete Material Glaskohlenstoff ist an sich gut bekannt und besitzt aufgrund seiner Materialeigenschaften ein breites Anwendungsgebiet. Glaskohlenstoff ist ein Kohlenstoffmaterial, das industriell durch ein- oder mehrstufige Pyrolyse eines dreidimensional vernetzten Polymers (z. B. Polyphenylene, Furanharze usw.) mit möglichst geringen Anteilen von Heteroatomen hergestellt wird. Im Gegensatz zu Graphit sind in Glaskohlenstoff die Kohlenstoffschichten nicht regelmäßig über größere Bereiche geordnet, sondern es liegt eine Knäuelstruktur von graphitischen Bändern vor. Das dadurch isotrope Material hat eine hohe chemische Reinheit und leitet den elektrischen Strom. Glaskohlenstoff ist in hohem Maße korrosionsbeständig, gas- und flüssigkeitsdicht und besitzt hohe Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit. Glaskohlenstoff zeichnet sich durch eine hohe Härte und Festigkeit aus. Vor der Pyrolyse kann der Polymer- bzw. Harzkörper spanabhebend bearbeitet und/oder mit anderen Teilen verklebt werden. Nach der Pyrolyse ist aufgrund der hohen Härte eine Bearbeitung des Glaskohlenstoffes nur noch mit Diamantwerkzeugen möglich.

[0014] Produkte aus Glaskohlenstoff sind handelsüblich für die verschiedensten Einsatzgebiete erhält-

lich. Als Arbeitselektrode im erfindungsgemäßen Chloritsensor wird der Glaskohlenstoff vorzugsweise in Form eines Stiftes mit im wesentlichen kreisförmigem Querschnitt und mit einem Durchmesser von etwa 1 mm bis etwa 5 mm, vorzugsweise etwa 1,5 mm bis 3 mm, besonders bevorzugt etwa 2 mm eingesetzt.

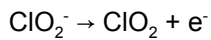
[0015] Unter den vielen Anwendungsmöglichkeiten von Glaskohlenstoff ist auch die Verwendung als Elektrode an sich bekannt, da das Material gute Materialeigenschaften und elektrische Leitfähigkeit besitzt. Es war allerdings überraschend, daß die Verwendung von Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode in einem Chloritsensor gegenüber bekannten Elektrodenmaterialien, wie Edelmetallelektroden, besondere Vorteile hinsichtlich der Selektivität für Chlorit und hinsichtlich der geringen Querempfindlichkeit gegenüber üblichen Begleitstoffen von Chlorit aufwies.

[0016] Die Verwendung von Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode im erfindungsgemäßen Chloritsensor hat weiterhin den Vorteil, daß sie leicht durch mechanisches Schleifen und Polieren aktiviert werden kann. Chemisch und elektrochemisch ist sie relativ inert und läßt anders als Edelmetallelektroden auch hohe Polarisationspotentiale in wäßrigen Lösungen ohne elektrolytische Wasserzersetzung zu. Dementsprechend kann ein relativ hohes anodisches Potential angewendet werden, das nur etwa 100-300 mV unter dem Potential der beginnenden anodischen Sauerstoffentwicklung liegt. Es wurde überraschend gefunden, daß die Querempfindlichkeit der Messung gegenüber typischen und teilweise unvermeidbaren Begleitstoffen des Chlorits, wie sie oben genannt sind, bei derartig hohen anodischen Potentialen so weit verringert werden kann, daß sie vernachlässigbar ist. Die hohen Potentiale, die bei der erfindungsgemäß verwendeten Glaskohlenstoffelektrode besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Querempfindlichkeit für Begleitstoffe sind, führen bei der Verwendung von bekannten Edelmetallelektroden bereits zum Einsetzen der elektrolytischen Wasserzersetzung, so daß eine Messung mit Edelmetallelektroden bei solch hohen anodischen Potentialen nicht möglich ist.

[0017] Zweckmäßigerweise liegt bei der amperometrischen Messung mit dem erfindungsgemäßen Sensor das zwischen der Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff und der Gegenelektrode als Arbeitsspannung angelegte Potential zwischen +850 und +1150 mV gegenüber dem Potential der Normalwasserstoffelektrode (NHE), das per Konvention 0 mV ist. Besonders bevorzugt liegt das anodische Potential bei der Chloritmessung mit dem erfindungsgemäßen Sensor zwischen +950 und +1050 mV gegenüber NHE. Der bei der angelegten Arbeitsspannung fließende Strom wird mittels entsprechender Erfassungselektronik, die auf dem Gebiet der Sensorik hinlänglich bekannt und nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, als chloritkonzentrationsproportionales Signal ausgewertet. Der erfindungsge-

mäße Chloritsensor kann auch cyclovoltammetrisch oder im Potentialsprungverfahren betrieben werden, wobei vorteilhaft ein anodisches Potential im Bereich von -1000 bis +1300 mV gegenüber NHE abgefahren wird.

[0018] Bei der vorgenannten Arbeitsspannung der amperometrischen Messung im Bereich von +850 bis +1150 mV gegenüber NHE arbeitet der erfindungsgemäße Sensor im Diffusionsgrenzstrombereich. Dabei läuft folgende Oxidationsreaktion an der Arbeitselektrode ab:



[0019] Diffusionsgrenzstrombereich bedeutet dabei, daß bei dem angelegten Potential der gesamte zur Elektrodenoberfläche diffundierende Analyt umgesetzt wird. Der resultierende Oxidationsstrom kann somit als ein zur Chloritkonzentration proportionales Signal ausgewertet werden.

[0020] Neben der direkten amperometrischen Anwendung mit zeitlich konstantem Potential läßt sich der erfindungsgemäße Chloritsensor auch mit dem Verfahren der Cyclovoltammetrie einsetzen. Hierbei wird ein Potentialbereich in Form eines Dreiecks (Hin- und Rückweg) mit einer vorgegebenen Potentialvorschubgeschwindigkeit [mV/s] abgefahren und der dabei fließende Strom gemessen. Die Höhe des Stroms bei einem Potential im diffusionskontrollierten Bereich des Cyclovoltammogrammes ist hierbei wiederum proportional zur Konzentration des Analyten.

[0021] Eine weitere Variante ist das Potentialsprungverfahren. Dabei wird ein Potential oder werden mehrere Potentiale oberhalb oder auch unterhalb des eigentlichen Meßpotentials angelegt. Dabei kann mit Vorteil z. B. eine gleichzeitige Regeneration durch Entfernung von Reaktionsprodukten oder adsorbierten Stoffen von der Elektrodenoberfläche erfolgen, indem man in einer bestimmten Abfolge die verschiedenen Potentiale für eine vorgegebene Zeit anlegt und nur beim eigentlichen Meßpotential die Strommessung für die Quantifizierung des Chloritgehalts durchführt.

[0022] Die nachfolgende Beschreibung und die dazu gehörigen Figuren erläutern eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Chloritsensors sowie beispielhafte Meßergebnisse mit dem erfindungsgemäßen Sensor und Vergleichsbeispiele.

[0023] **Fig. 1** ist eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Chloritsensors als Zweielektrodensystem mit einer membranbedeckten Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff.

[0024] **Fig. 2** zeigt Cyclovoltammogramme mit drei verschiedenen Arbeitselektrodenmaterialien (Glaskohlenstoff, Platin und Gold), die bei gleicher Versuchsanordnung gemessen wurden.

[0025] **Fig. 3** zeigt eine amperometrische Messung mit dem erfindungsgemäßen Chloritsensor in Leitungswasser mit verschiedenen Störsubstanzen.

[0026] **Fig. 1** zeigt eine besonders bevorzugte Ausführungsform eines als Zweielektrodensystem ausgebildeten Chloritsensors der vorliegenden Erfindung. Der Sensor hat einen Elektrodenschaft **1**, der im wesentlichen zylindrisch ausgebildet ist, und einen Elektrodenkörper **2**, der an einem Ende des Elektrodenschafts **1** befestigt, vorzugsweise darin eingeschraubt ist. Der Elektrodenkörper weist eine im wesentlichen stabförmige Arbeitselektrode **3** aus Glaskohlenstoff mit einem Durchmesser von etwa 2 mm auf. Im wesentlichen konzentrisch um die Arbeitselektrode **3** aus Glaskohlenstoff angeordnet ist eine Gegenelektrode **4**, die bei der dargestellten Ausführungsform ein galvanisch mit AgCl belegter Ring bzw. Zylinder aus Silber ist. Zwischen der Arbeitselektrode **3** aus Glaskohlenstoff und der Gegenelektrode **4** ist ein Mantel **5** aus einem elektrisch isolierenden Material vorgesehen. Die Kontaktierung der Elektroden **3** und **4** erfolgt über Silberdrähte **6** bzw. **7**, die von den Elektroden **3** und **4** durch den Elektrodenschaft **1** hindurch zu einer Meßelektronik (nicht dargestellt) geführt sind.

[0027] Der in **Fig. 1** dargestellte Sensor umfaßt weiterhin eine Membrankappe **8**, die über den Elektrodenkörper **2** aufgesetzt und vorzugsweise durch Aufschrauben an dem Elektrodenschaft **1** bzw. dem Elektrodenkörper **2** befestigt wird. Die Membrankappe **8** trennt den Innenelektrolyten mit den Arbeits- und Gegenelektroden von der Meßlösung, in welche der Sensor eingetaucht wird. An dem in **Fig. 1** unten dargestellten Ende ist die Membrankappe **8** mit einer Membran **9** versehen, vorzugsweise einer hydrophilierten Polyvinylidenfluorid-Membran mit einer Porengröße von 0,5 µm. Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird die Membran mittels eines Spannrings in einer Nut auf der Membrankappe **8** eingeklemmt (nicht dargestellt). Der Innenraum der Membrankappe wird mit einem Innenelektrolyten gefüllt, der sowohl mit der Membran **9** als auch den Elektroden **3** und **4** in Kontakt ist. Als Innenelektrolyt eignet sich mit Vorteil eine 50 mM KCl-Lösung, die mit 40 g/L Hydroxyethylcellulose verdickt ist.

[0028] An der Membrankappe **8** ist weiterhin eine Druckausgleichsbohrung **10** vorgesehen, die von einem in einer Nut an der Membrankappe **8** umlaufenden Silikonring **11** abgedeckt ist. Der Silikonring **11** verhindert ein Eintreten von Meßlösung durch die Druckausgleichsbohrung **10** in die Membrankappe **8**, erlaubt aber einen Austritt von überschüssigem Elektrolyt durch die Druckausgleichsbohrung **10** beim Aufschrauben der Membrankappe **8**.

[0029] **Fig. 2** zeigt drei Cyclovoltammogramme, die mit drei verschiedenen Arbeitselektrodenmaterialien (Glaskohlenstoff, Platin und Gold) bei ansonsten identischer Versuchsanordnung gemessen wurden. Als Meßlösung wurde jeweils reines Leitungswasser ohne Chlorit, mit 0,1 ppm, 0,6 ppm und 1,0 ppm Chlorit verwendet. Das in **Fig. 2** oben dargestellte Cyclovoltammogramm, bei dem die Glaskohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode eingesetzt wurde, zeigt im

Gegensatz zu den anderen beiden Elektrodenmaterialien einen ausgeprägten Stromanstieg im kinetisch kontrollierten Bereich mit anschließendem Plateau im diffusionskontrollierten Bereich proportional zur Chloritkonzentration. Der für die Messung relevante diffusionskontrollierte Bereich setzt außerdem bei einem niedrigeren Potential ein als bei den beiden zum Vergleich eingesetzten Edelmetallarbeits Elektroden.

[0030] **Fig. 3** zeigt eine amperometrische Messung mit dem erfindungsgemäßen Sensor, wie er in **Fig. 1** schematisch dargestellt ist, in Leitungswasser, wobei zu bestimmten Meßzeitpunkten(t) Chlorit bzw. verschiedene Störsubstanzen (Chlor, Chlordioxid, Chlorat) in definierten Konzentrationen zugegeben wurden. 200 Sekunden nach Beginn der Messung und nachdem sich die Elektrode auf einen konstanten Wert eingestellt hatte, wurde die Chloritkonzentration auf 0,1 ppm eingestellt. Nach weiteren 100 Sekunden wurde eine Chlorkonzentration von 0,3 ppm eingestellt, gefolgt von 0,19 ppm Chlordioxid nach weiteren 100 Sekunden und 0,14 ppm Chlorat nach nochmals weiteren 100 Sekunden. Schließlich wurde die Chloritkonzentration nach 600 Sekunden nochmals um 0,1 ppm auf insgesamt 0,2 ppm erhöht. Das an die Elektroden angelegte Potential betrug +1007 mV gegenüber NHE. Das Meßergebnis zeigt, daß der erfindungsgemäße Sensor konzentrationsproportional auf Chlorit anspricht und keine Querempfindlichkeit gegenüber den als Störstoffe eingesetzten typischen Begleitstoffen des Chlorits aufweist.

[0031] Der erfindungsgemäße Sensor zur voltammetrischen Messung der Chloritkonzentration in einer wäßrigen Meßlösung mit einer Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff hat damit erhebliche Vorteile gegenüber bekannten Meßverfahren für Chlorit und gegenüber bekannten Sensoren mit Arbeitselektroden aus Edelmetall. Der erfindungsgemäße Sensor erlaubt das kontinuierliche Messen der Chloritkonzentration in einer wäßrigen Meßlösung, wie beispielsweise dem Trinkwasserstrom in einer Wasseraufbereitungsanlage, ohne daß hierfür Proben genommen oder ein Teilstrom abgezweigt werden müssen.

Patentansprüche

1. Sensor zur voltammetrischen Messung der Chloritkonzentration (ClO_2^-) in einer wäßrigen Lösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Sensor eine Arbeitselektrode aus Glaskohlenstoff aufweist.

2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitselektrode als offene Elektrode für den direkten Kontakt mit der Meßlösung ausgebildet ist.

3. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitselektrode am Sensor von einer Membrankappe umgeben ist, welche die Arbeitselektrode von der Meßlösung trennt, wobei die Membrankappe mit einem Innenelektrolyten gefüllt ist, der

mit der Arbeitselektrode in Kontakt ist, und die Membrankappe wenigstens eine Membran aufweist, die den Innenraum der Membrankappe und den Außenraum der Meßlösung trennt.

4. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er wenigstens eine weitere Elektrode als Gegenelektrode, vorzugsweise eine mit Silberchlorid belegte Silberelektrode aufweist.

5. Verfahren zur voltammetrischen Messung der Chloritkonzentration in einer wäßrigen Meßlösung, bei dem man den Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4 verwendet und zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode als Arbeitsspannung ein anodisches Potential von +850 bis +1150 mV gegenüber der Normalwasserstoffelektrode anlegt und den bei der Arbeitsspannung fließenden Strom mißt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitsspannung von +950 bis +1050 mV gegenüber der Normalwasserstoffelektrode beträgt.

7. Verwendung von Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode in einem Sensor zur amperometrischen Messung der Chloritkonzentration (ClO_2^-) in einer wäßrigen Lösung.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

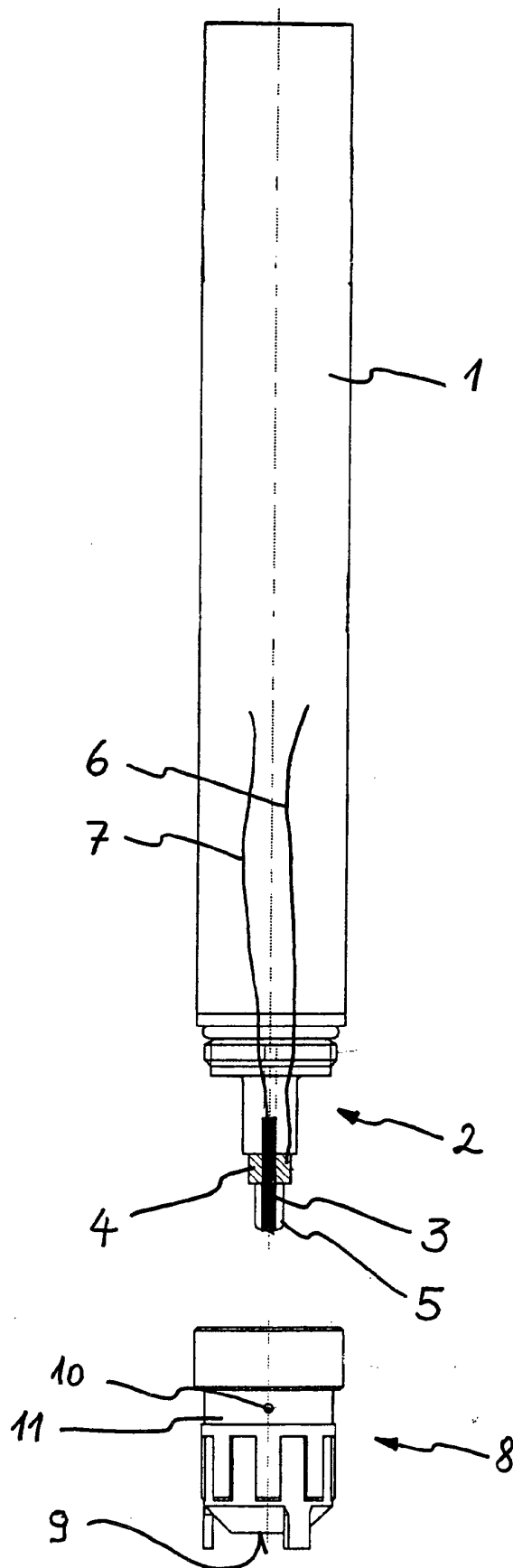


Fig. 1

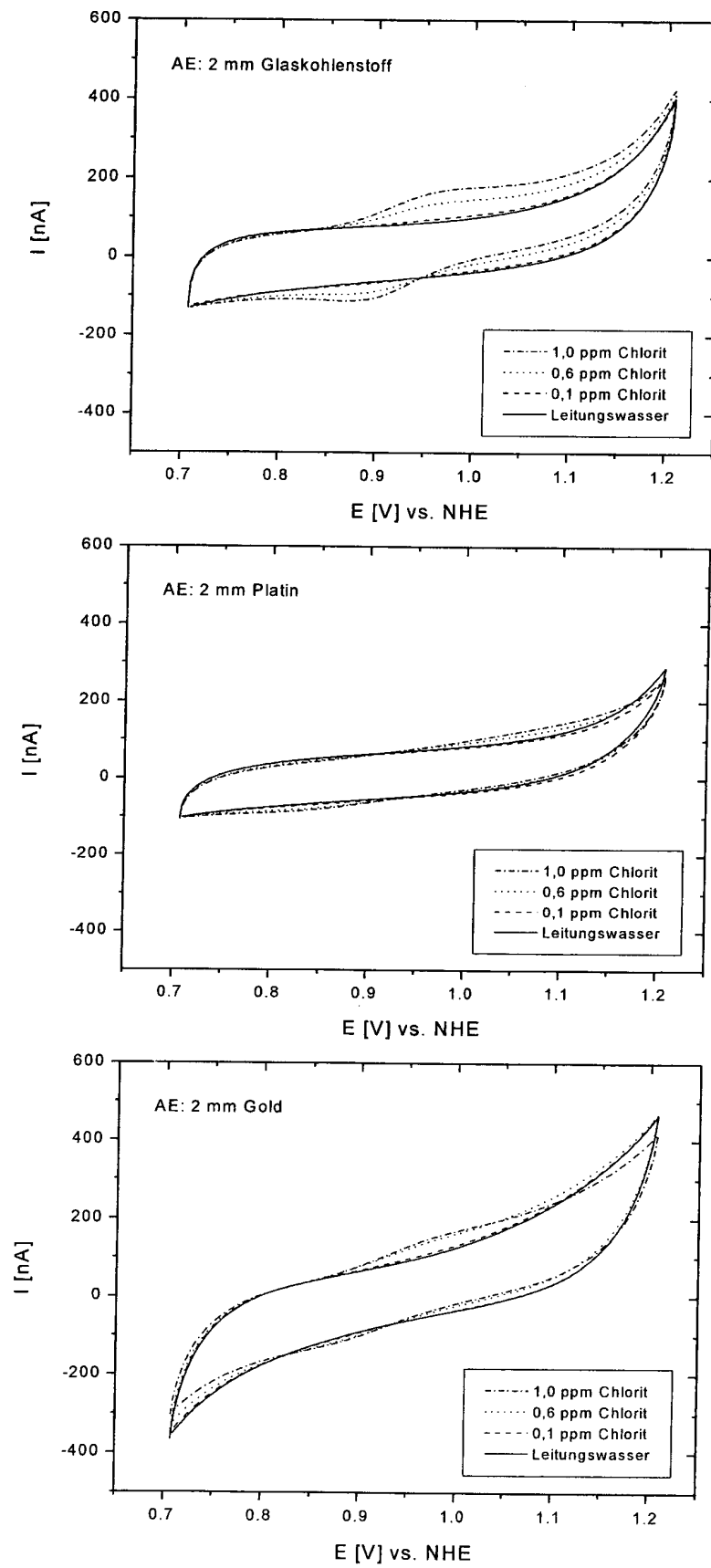


Fig. 2

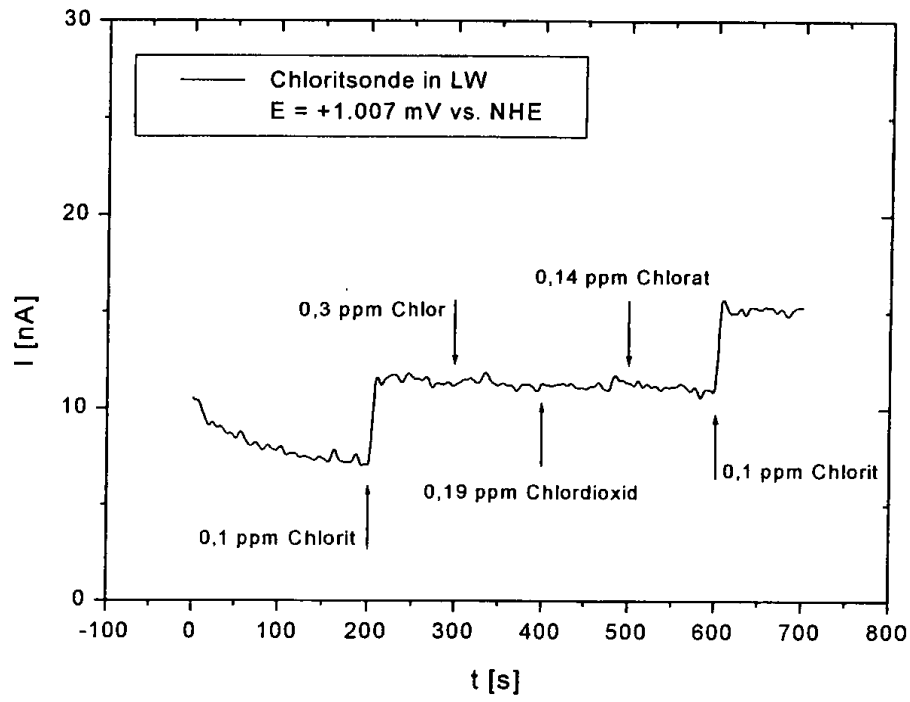


Fig. 3