



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 672 190 A5

⑤① Int. Cl.4: G 01 N 27/46

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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 2195/86

㉔ Anmeldungsdatum: 30.05.1986

㉓ Priorität(en): 31.05.1985 CS 3907-85
31.05.1985 CS 3908-85

㉔ Patent erteilt: 31.10.1989

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1989

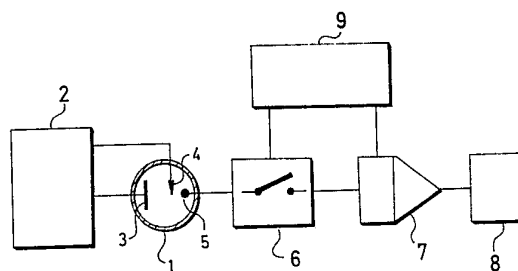
㉔ Inhaber:
Slovenska vysoka skola technicka, Bratislava (CS)

㉔ Erfinder:
Bercik, Juraj, Dr.-Ing., Bratislava (CS)
Dzurov, Jan, Bratislava (CS)
Vyskocil, Leos, Bratislava (CS)

㉔ Vertreter:
Patentanwalts-Bureau Isler AG, Zürich

⑤④ **Anordnung zum Anzeigen des Endpunktes einer Titration.**

⑤⑦ Die Anordnung zum Anzeigen des Titrationsendproduktes bei massanalytischen und coulometrischen Titrationsanalysen, umfasste eine Anzeigeelektrode (5), die an den Signaleintritt eines Schalters (6) angeschlossen ist, dessen Austritt an den Signaleintritt eines Mustergerätes (7) geschaltet ist, dessen Austritt an ein Messgerät (8) angeschlossen ist, wobei Steuereintritte des Schalters und des Mustergerätes an ein Zeitschaltgerät (9) geschaltet sind.



PATENTANSPRÜCHE

1. Anordnung zum Anzeigen eines Titrationsendpunktes, bestehend aus einem Titrationsbehälter und einem Potentiostat, an welchen ein Dreielektroden-Anzeigesystem angeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzeigeelektrode (5) des Anzeigesystems an den Signaleintritt eines Schalters (6) angeschlossen ist, dessen Austritt an den Signaleintritt eines Mustergerätes (7) angeschlossen ist, dessen Austritt an ein Messgerät (8) geschaltet ist, wobei die Steuereintritte des Schalters (6) und des Mustergerätes (7) an ein Zeitschaltgerät (9) angeschlossen sind.

2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Austritt des Schalters (6) und den Signaleintritt des Mustergerätes (7) ein Integrator (10) eingeschaltet ist, dessen Steuereintritt an das Zeitschaltgerät (9) angeschlossen ist.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zum Anzeigen des Endpunktes einer Titration mittels eines Impuls-Integrationsverfahrens.

Das Bestimmen des Endpunktes einer Titration stellt eines der Hauptprobleme der Spurentitrationsanalyse vor. Von dem betreffenden Anzeigeverfahren hängt in hohem Mass die Genauigkeit, Richtigkeit und die Konzentrationsgrenze der Titrationsfähigkeit ab. Von elektrochemischen Anzeigeverfahren gehört zu den empfindlichsten das potentiometrische Anzeigen mit polarisierten Elektroden und das ampermetrische Anzeigen mit einer oder zwei Anzeigeelektroden. Es werden somit an Titrationsapparaten meist potentiometrische und ampermetrische Anzeigeelemente angewendet. Sie ermöglichen eine Titration bis zu einem Titrationsniveau von 10^{-5} bis 10^{-6} Mol/l und lediglich in manchen besonderen Fällen ist es gelungen, eine Titration bis zu einem Titrationsniveau von 10^{-7} Mol/l zu erzielen – zum Beispiel Cool, Reily, Furman: Anal. Chem. 23 1951, Ostergong u. a.: Anal. Chem. 46 1974 und 50 1978, bzw. eine Niveau von 5×10^{-8} Mol/l zum Beispiel Champion, Marinenko und Taylor: Anal. Chem. 42 1970 – und zwar unter Anwendung einer Anordnung mit elektrometrischem Anzeigen. An allen derzeit bekannten Anordnungen mit elektrometrischem Anzeigen ist der begrenzende Faktor die geringe Höhe des Stromsignals bei niedrigem Konzentrationsniveau des untersuchten Materials, ein ungünstiges Verhältnis Signal/Rauschen und Signal/Eigenrauschströme, von denen insbesondere der Kapazitätsstrom die Empfindlichkeit des Anzeigens und die Konzentrationsgrenze der Titrationsfähigkeit begrenzt.

Ein Erhöhen der Anzeigempfindlichkeit des Endpunktes der Titration und ein Herabsetzen der Konzentrationsgrenze der Titrationsfähigkeit ermöglicht die erfindungsgemässe Anordnung, wie sie in Patentanspruch 1 definiert ist.

Vorteile dieser Anordnung beruhen darin, dass für das Anzeigen des Endpunktes der Titration eine Stromreaktion benutzt wird, allfällig ein Zeitintegral der Stromreaktion der Anzeigeelektrode, die durch Spannungsimpulse polarisiert ist, deren Amplitude durch ein gewähltes erzwungenes Potential gegeben ist. Das Anzeigesignal ist wesentlich höher als bei derzeit bekannten ampermetrischen Verfahren und das Rauschen wird in hohem Mass unterdrückt, was eine Erhöhung der Empfindlichkeit und der Genauigkeit der Anzeige ermöglicht. Der Titrationsendpunkt kann als Polaritätsänderung des Anzeigesignals gezeigt werden. Die erwähnten Vorteile ermöglichen die Anzeigempfindlichkeit ausserordentlich zu erhöhen und die Konzentrationsgrenze

der Titrationsfähigkeit bis auf ein Niveau von 10^{-10} Mol/l herabzusetzen. Im Fall von coulometrischen Titrations hat die Anwendung der erwähnten Anordnung für Anzeigen des Endpunktes der Titration einen weiteren Vorteil darin, dass sie während des Verlaufes der Titration ein Beeinflussen durch das Anzeigesystem unterdrücken kann.

Ein weiterer Vorteil ist der Umstand, dass das Austrittssignal direkt von Konzentrationsverhältnissen in der Nähe der Anzeigeelektrode abhängt, was ermöglicht, diese Anzeigeanordnung als hochempfindlichen elektrochemischen Detektor zum Beispiel bei der Flüssigkeitschromatographie u. dgl. anzuwenden.

In der beiliegenden Zeichnung sind zwei Schaltanordnungen der erfindungsgemässen Anzeigeanordnung dargestellt, in welcher

Fig. 1 eine Schaltanordnung mit direktem Messen der Stromreaktion der Anzeigeelektrode vorstellt,

Fig. 2 eine Schaltanordnung mit eingeschaltetem Integrator darstellt.

Gemäss Fig. 1 ist in einem Titrationsbehälter 1 ein Dreielektrodensystem angeordnet, das aus einer Hilfelektrode 3, einer Vergleichselektrode 4 und einer Anzeigeelektrode 5 besteht, welches System an einen Potentiostat 2 angeschlossen ist. Ein, in Reihe mit der Anzeigeelektrode 5 geschalteter Schalter 6, wird periodisch mittels eines Zeitschaltgerätes 9 geschlossen und unterbrochen. Die Anzeigeelektrode 5 wird dabei durch Spannungsimpulse polarisiert, deren Amplituden durch ein Potential gegeben ist, das während des Schliessens des Schalters 6 und durch das augenblickliche Gleichgewichtspotential der Anzeigeelektrode während des Unterbrechens des Schalters 6 potentiostatisch aufgezungen wurde. Die augenblickliche Grösse der Stromreaktion der Anzeigeelektrode 5 wird in geeignetem Augenblick durch das Mustergerät 7 und durch das Messgerät 8 gemessen. Die Grösse und Polarität des Anzeigesignals hängt von der Grösse des aufgezungenen Signals, von der Zeit, während der das Mustergerät wirksam ist und vom Wert des augenblicklichen Gleichgewichtspotentials der Anzeigeelektrode 5 bei gegebener Titrationsstufe bzw. der gegebenen Konzentration der elektroaktiven Komponenten ab. Bei geeignet gewähltem aufgezungenen Potential ist der Titrationsendpunkt durch Änderung der Polarität des Anzeigesignals gegeben.

Bei der Schaltanordnung gemäss Fig. 2 ist zwischen den Schalter 6 und das Mustergerät 7 ein durch ein Zeitschaltgerät 9 gesteuerter Integrator 10 eingereiht. Die Stromreaktion der Anzeigeelektrode 5 auf den Polarisationsimpuls wird am Integrator 10 integriert, zum Beispiel während des Schliessens des Schalters 6 oder während mehrerer Schliessungen des Schalters 6 und das Austrittssignal aus dem Integrator 10 wird mittels des Mustergerätes 7 und des Messgerätes 8 gemessen. Im weiteren Verlauf wird der Integrator 10 in Null eingestellt und wird für einen weiteren Messzyklus vorbereitet.

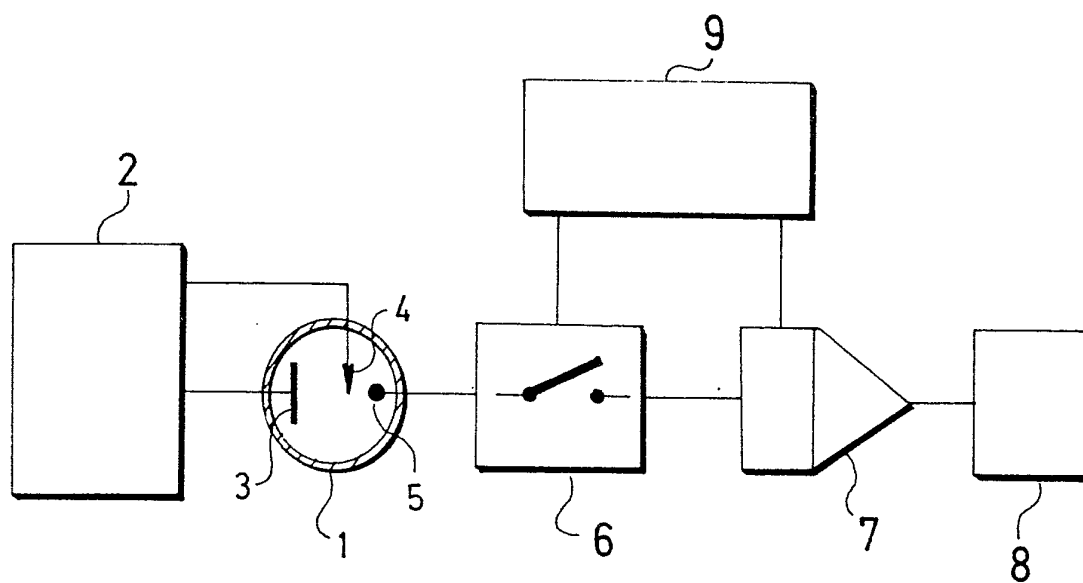
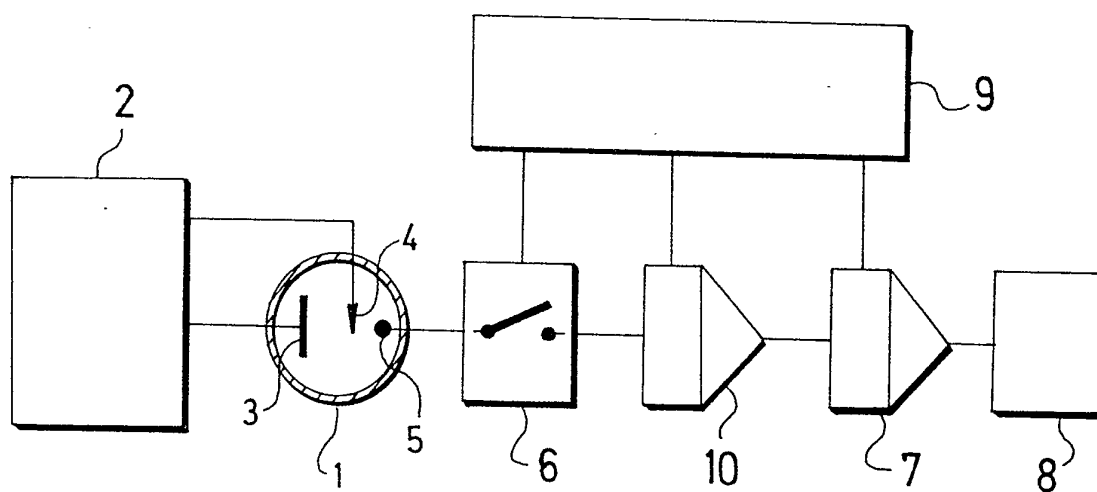
Ein Vorteil der Schaltanordnung gemäss Fig. 2 beruht in einer besseren Unterdrückung des Rauschens und in einem Erhöhen der Grösse des Anzeigesignals gegenüber der in Fig. 1 dargestellten Schaltanordnung.

Als Anwendungsbeispiel der erfindungsgemässen Schaltanordnung kann eine coulometrische Titration einer Lösung von Kaliumdichromat durch coulometrisch erzeugte Eisenoxide angeführt werden. Es wurde eine Platinelektrode angewendet, das aufgezogene Potential war 0,75 V versus eine 1 Mol AgCl Elektrode. Für einen Konzentrationsbereich von $1,7 \times 10^{-6}$ bis 3×10^{-9} Mol/l wurde eine Genauigkeit erzielt, die durch die relative massgebende Abweichung 1,2 bis 7%

gegeben ist. Es wurde eine Konzentrationsgrenze der Titrationfähigkeit 8×10^{-10} Mol/l erzielt, was einer Materialmenge 6×10^{-11} Mol in einem Volumen von 80 ml der Titrationslösung entspricht.

Die Erfindung kann bei allen Arten von massanalytischen und coulometrischen Titrationsanalysen angewendet werden, vor allem bei niedrigen und sehr niedrigen Konzen-

trationen, das ist im Bereich von Spurenanalysen allgemein, bei Laborkontrollen der Qualität und Güte, in der Lebensmittel-, chemischen und pharmazeutischen Industrie und bei der Kontrolle der Umweltverseuchung. Die Anordnung s kann ferner auch als hochempfindlicher elektrochemischer Detektor bei analytischen Separationsverfahren Anwendung finden.

FIG. 1FIG. 2