

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1016/97

(51) Int.Cl. 6 : G01N 30/64
G01N 27/08, 27/447

(22) Anmeldetag: 12. 6.1997

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1999

(45) Ausgabetag: 27.12.1999

(56) Entgegenhaltungen:

JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY 320 (1985) 233-240

(73) Patentinhaber:

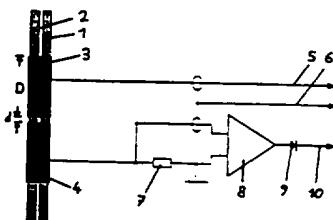
SCHNELL ERHARD
A-6020 INNSBRUCK, TIROL (AT).
ZEMANN ANDREAS J.
A-6020 INNSBRUCK, TIROL (AT).
VOLGGER DIETMAR
A-6020 INNSBRUCK, TIROL (AT).
BONN GUNTER K.
A-6170 ZIRL, TIROL (AT).

(72) Erfinder:

SCHNELL ERHARD
INNSBRUCK, TIROL (AT).
ZEMANN ANDREAS J.
INNSBRUCK, TIROL (AT).
VOLGGER DIETMAR
INNSBRUCK, TIROL (AT).
BONN GUNTER K.
ZIRL, TIROL (AT).

(54) DETEKTOR ZUR MESSUNG DER ELEKTROLYTISCHEN LEITFÄHIGKEIT

(57) Bei einem Detektor zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit einer Flüssigkeit in einem Röhrchen oder einer Kapillare, der eine erste und eine zweite an eine Wechselspannungsquelle anzuschließende Elektrode, welche außerhalb des Röhrchens bzw. der Kapillare angeordnet sind, sowie eine Auswerteinrichtung aufweist, sind die erste und die zweite Elektrode (3, 4) entlang des Flüssigkeitsweges in Längsrichtung des Röhrchens bzw. der Kapillare (1) voneinander abstandet angeordnet.



B
AT 405 884

Die Erfindung betrifft einen Detektor zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit einer Flüssigkeit in einem Röhrchen oder einer Kapillare, der eine erste und eine zweite an eine Wechselspannungsquelle anzuschließende Elektrode, welche außerhalb des Röhrchens bzw. der Kapillare angeordnet sind, sowie eine Auswerteinrichtung aufweist.

5 Solche Detektoren werden insbesondere zum Zwecke des Nachweises und der quantitativen Bestimmung von durch Elektrophorese oder Chromatographie getrennten Ionen verwendet.

Ein derartiger Detektor wird beispielsweise von Vacik et al., Journal of Chromatography 320 (1985) 233-240 beschrieben. Bei diesem Detektor werden außerhalb des Glasröhrchens vier einander gegenüberliegende Elektroden angeordnet, wobei zwei davon von einer Hochfrequenzspannung im MHz-Bereich gespeist 10 werden und an den anderen beiden Elektroden das Signal abgegriffen wird, welches in der Folge verstärkt und ausgewertet wird. Gegenüber früheren Detektoren, bei denen ein galvanischer Kontakt zwischen Elektroden und Lösung vorhanden war, hat dieser Detektor den Vorteil, daß die Elektroden nicht durch Lösungsbestandteile verschmutzt oder verändert werden. Allerdings ist dieser Detektor relativ kompliziert in seinem Aufbau und hat weiters den Nachteil, daß aufgrund der hohen Frequenzen, die verwendet werden 15 müssen, nicht nur der elektrolytische Widerstand der Lösung sondern auch der kapazitive Scheinwiderstand in das Meßergebnis eingeht. Außerdem wird bei der Verwendung dünner Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 50-100 μm die Messung der Leitfähigkeit quer zur Durchflußrichtung schwierig und aufwendig sein. Zudem müßten bei Verwendung niedrigerer Frequenzen die Elektrodenflächen wesentlich vergrößert werden, was zu einem größeren Probenvolumen und damit geringerer Auflösung führen würde.

20 Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen verbesserten Detektor der eingangs genannten Art bereitzustellen.

Erlindungsgemäß gelingt dies bei einem Detektor der eingangs genannten Art dadurch, daß die erste und die zweite Elektrode entlang des Flüssigkeitsweges in Längsrichtung des Röhrchens bzw. der Kapillare voneinander beabstandet angeordnet sind.

25 Die Elektroden können dabei günstigerweise als das Röhrchen bzw. die Kapillare umgebendes Metallröhrchen oder leitende Beschichtung ausgebildet sein.

Bei dieser Elektrodenanordnung wird überraschenderweise ein sehr guter Effekt bei kleinem Probenvolumen erzielt. Durch die wesentlich größere Länge der beiden Elektroden (vorzugsweise 10-30 mm) kann eine wesentlich niedrigere Frequenz der anzulegenden Wechselspannung, welche im Audio- oder Über 30 schallbereich liegt (vorzugsweise im Bereich zwischen 15 und 20 kHz), verwendet werden. Dadurch wird in der Hauptsache der elektrolytische Widerstand der Flüssigkeit entlang des kleinen Abstandes der beiden Elektroden ohne einen wesentlichen Einfluß des kapazitiven Scheinwiderstandes als Meßgröße bestimmt.

Weiters kann durch eine Veränderung des Abstandes zwischen erster und zweiter Elektrode die Auflösung bzw. Trennleistung des Detektors eingestellt werden.

35 In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel umgeben die Elektroden das Röhrchen oder die Kapillare ringförmig.

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand der beiliegenden Zeichnungen erläutert.

In diesen zeigt:

40 Fig. 1 eine schematische Darstellung des erindungsgemäßen Detektors,

Fig. 2 ein Ersatzschaltbild für die Elektrodenanordnung und

Fig. 3 einen Vergleich der Meßkurven, die mit der herkömmlichen indirekten UV-Detektion und dem erindungsgemäßen Detektor erhalten wurden.

45 In einem Röhrchen oder einer Kapillare 1, welche beispielsweise aus Quarz, Glas oder Kunststoff bestehen kann, befindet sich die Flüssigkeit, deren elektrolytische Leitfähigkeit zum Zwecke des Nachweises und der quantitativen Bestimmung von durch Elektrophorese oder Chromatographie getrennten Ionen gemessen werden soll. Die Kapillare 1 ist an ein konventionelles System zur Elektrophorese oder Chromatographie angeschlossen.

50 Eine erste Elektrode 3 und eine zweite Elektrode 4 sind außen an der Kapillare 1 angeordnet und über Leitungen 5, 6 mit einem nicht dargestellten Oszillator als Wechselspannungsquelle verbunden. Die erste und die zweite Elektrode 3, 4 sind entlang des Flüssigkeitsweges in Längsrichtung der Kapillare 1 in einem Abstand d voneinander angeordnet. Die Elektroden 3, 4 umgeben die Kapillare 1 ringförmig in Form eines Zylindermantels und erstrecken sich jeweils über eine Länge D , welche im Bereich zwischen 0,5 und 7 cm liegt, vorzugsweise im Bereich zwischen 2 und 3 cm. Der Abstand d zwischen den Elektroden 3, 4 liegt je 55 nach gewünschter Auflösung bzw. Trennleistung des Detektors im Bereich zwischen 1 und 7 mm, vorzugsweise im Bereich zwischen 2 und 5 mm.

Das Meßsignal wird als Spannungsabfall am Widerstand 7 (beispielsweise 10 $\text{k}\Omega$) abgegriffen und einem Verstärker 8 sowie einem Gleichrichter 9 zugeführt. Anstelle des Widerstandes 7 könnte auch eine

Kapazität verwendet werden. Das verstärkte und gleichgerichtete Signal kann anschließend über eine Leitung 10 beispielsweise einem Analog-Digitalwandler und einer Computereinheit zur Anzeige und Auswertung zugeführt werden.

Da der Spannungsabfall am Widerstand 7 im Bereich von 1 mv oder weniger liegt, werden der Detektor und alle Verbindungen von einer auf Erdpotential liegenden Schirmung umgeben. Zur Messung des Unterschiedes der Leitfähigkeit des Elektrolytes und der getrennten Ionen wird eine von der indirekten UV-Detektion und von Messungen mit Detektoren, welche galvanisch mit der Flüssigkeit in Kontakt stehende Elektroden aufweisen, bekannte Nulpunktskompensation verwendet.

Wie in Fig. 2 dargestellt, kann die Elektrodenanordnung zusammen mit der Flüssigkeit 2 in der Kapillare 1 in einem Ersatzschaltbild als zwei Kondensatoren 11 und 12 mit einem dazwischen liegenden Widerstand 13 dargestellt werden. Die Kondensatoren 11 und 12 werden jeweils durch eine der Elektroden 3 bzw. 4 zusammen mit der der Elektrode 3, 4 benachbarten Flüssigkeit 2 gebildet während der Widerstand 13 im wesentlichen von der Flüssigkeit 2 im Bereich zwischen den beiden Elektroden 3, 4 gebildet wird. Durch die relativ große Länge der Elektroden 3, 4 im Bereich zwischen 0,5 und 7 cm, vorzugsweise zwischen 2 und 3 cm, kann die Frequenz der an die Elektroden 3, 4 angelegten Wechselspannung relativ niedrig gehalten werden und im Bereich der höheren Audio- bzw. niedrigeren Ultraschallfrequenz liegen (beispielsweise im Bereich zwischen 15 und 40 kHz). Die Wechselspannung kann sowohl einen sinusförmigen Verlauf als auch eine andere Form, beispielsweise einer Rechteckform, aufweisen.

Die Elektroden können hergestellt werden, indem sogenannter Leitlack außen auf das Röhrchen bzw. die Kapillare 1 aufgebracht wird. Weiters könnte auch eine auf andere Weise aufgebrachte Metallschicht, beispielsweise durch Aufdampfen, verwendet werden, oder es könnte jeweils ein Metallrörchen, dessen Innendurchmesser an den Außendurchmesser der Kapillare 1 angepaßt ist, verwendet werden.

Ein Vergleich der Meßkurve 15, die mit dem erfindungsgemäßen Detektor erhalten wurde, mit der Meßkurve 14a, 14b, die mit der herkömmlichen indirekten UV-Detektion erhalten wurde, ist in Fig. 3 dargestellt. Unter Verwendung eines Elektrolyten, der 20 mM 2-Morpholinoethansulfonsäure (MES) und 20 mM Histidin mit pH 6 aufweist, werden acht anorganische Kationen nachgewiesen. Man erkennt, daß die Strukturen der Kurve 14a um einen Faktor 10 vergrößert werden mußten (Kurve 14b), um ungefähr gleich große Strukturen wie bei der Meßkurve 15 zu erhalten, die mit dem erfindungsgemäßen Detektor aufgenommen wurden. Das Basisrauschen ist in der Meßkurve 14b daher wesentlich größer als in der Meßkurve 15.

Eine Änderung der Elektrodenlänge D zwischen 2 und 3 cm zeigte keine signifikante Änderung im Signal des Detektors, während bei kürzeren Elektrodenlängen D die Verstärkung des Verstärkers 8 erhöht werden mußte, wodurch das Basisrauschen etwas erhöht wurde.

Patentansprüche

1. Detektor zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit einer Flüssigkeit in einem Röhrchen oder einer Kapillare, der eine erste und eine zweite an eine Wechselspannungsquelle anzuschließende Elektrode, welche außerhalb des Röhrchens bzw. der Kapillare angeordnet sind, sowie eine Auswerteinrichtung aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste und die zweite Elektrode (3, 4) entlang des Flüssigkeitsweges in Längsrichtung des Röhrchens bzw. der Kapillare (1) voneinander beabstandet angeordnet sind.
2. Detektor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste und/oder zweite Elektrode (3, 4) das Röhrchen bzw. die Kapillare (1) ringförmig umgibt/umgeben.
3. Detektor nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Längen (D) der ersten und zweiten Elektroden (3, 4) im Bereich zwischen 0,5 und 7 cm liegen, vorzugsweise im Bereich zwischen 2 und 3 cm.
4. Detektor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Abstand (d) zwischen der ersten und zweiten Elektrode (3, 4) einen Bruchteil der Länge (D) der ersten bzw. zweiten Elektrode (3, 4) beträgt.
5. Detektor nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Abstand (d) zwischen der ersten und zweiten Elektrode (3, 4) im Bereich zwischen 1 und 7 mm, vorzugsweise im Bereich zwischen 2 und 5 mm liegt.

AT 405 884 B

6. Detektor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Frequenz der an die erste und zweite Elektrode (3, 4) anzulegenden Wechselspannung im Bereich der Audio- oder Überschallfrequenz, vorzugsweise im Bereich zwischen 15 und 70 kHz liegt.

5

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

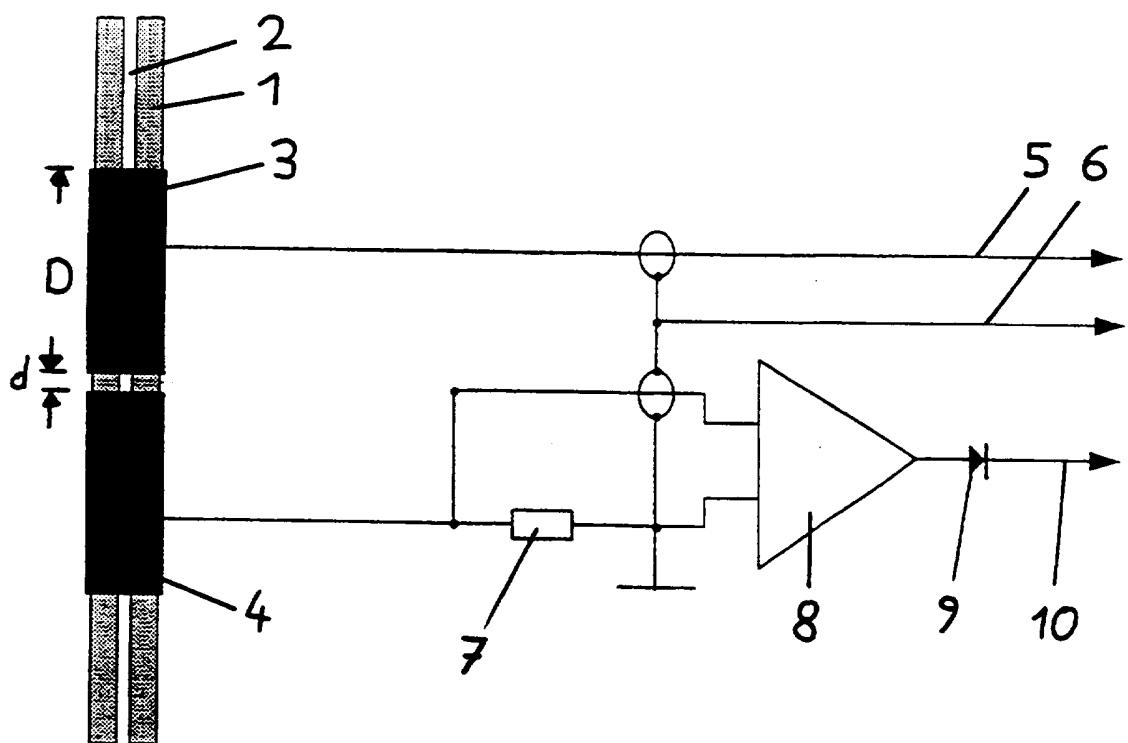


Fig. 1

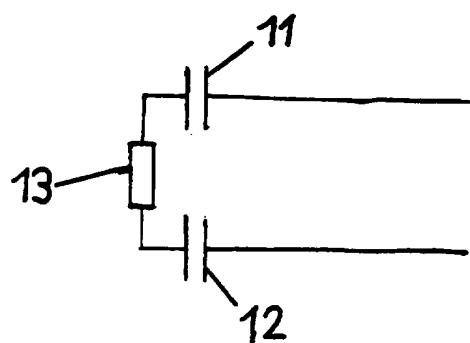


Fig. 2

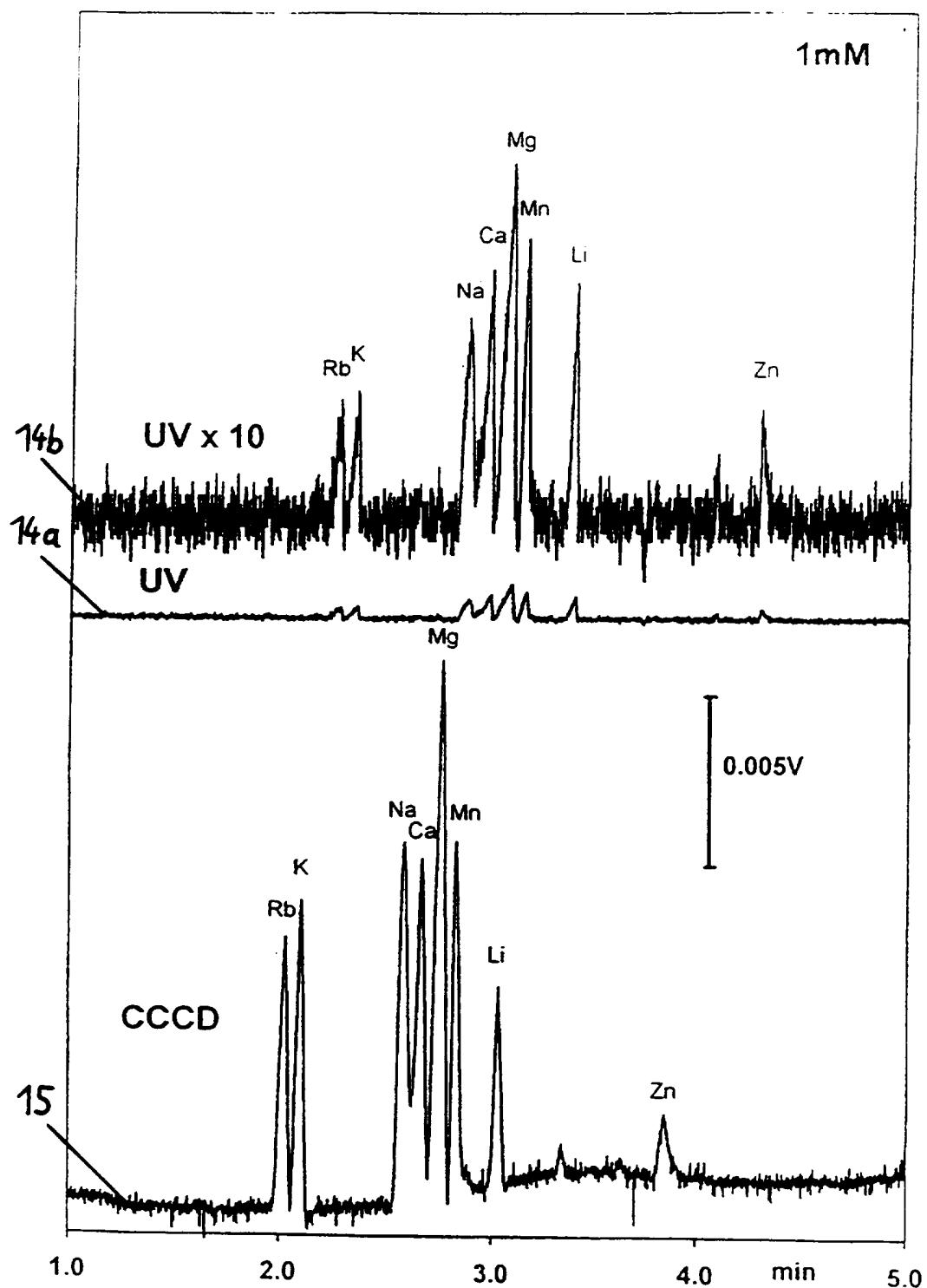


Fig. 3