

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

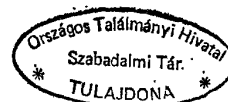
SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(11)

187 463

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO.

G 01 N 27/06



A bejelentés napja: (22) 1981. X. 26. (21) 3137/81

A közzététel napja: (42) 1984. II. 28.

Megjelent: (45) 1987. X. 7.

(72)

dr. PUNGOR Ernő, egyetemi tanár, 50%, dr. TÓTH Klára, egyetemi docens, 15%, PÁL Ferenc, egyetemi tanársegéd, 15%, ERŐS Béla, művezető, 10%, Budapest dr. NAGY József, tanszékvezető egyetemi docens, 5%, BIHÁTSI László, egyetemi tanársegéd, 5%, Budapest

(73)

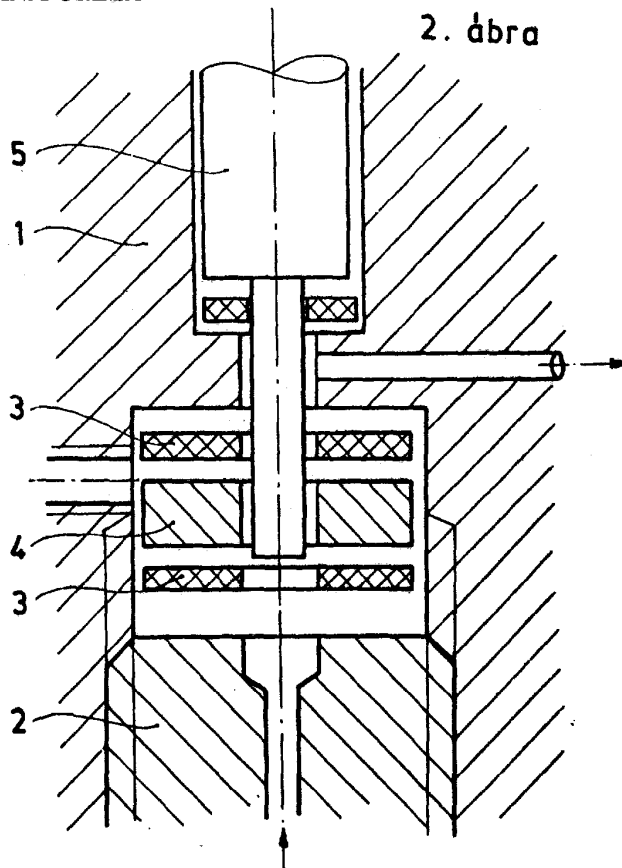
MTA Központi Hivatala, Budapest

(54) ELEKTROMOS VEZETŐKÉPESSÉG OSZCILLOMETRIÁS MÉRÉSEN ALAPULÓ ÁTFOLYÓ MIKRO MÉRŐCELLA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya kapacitív mérőcella áramló oldatok oszcillometriás méréséhez, amelynek 2...50 µl nagyságú mérőteret meghatározó, koncentrikusan elrendezett mérőelektrodja és földelt elektrodja van. Lényege, hogy a mérőelektrodnak és a földelt elektrodnak a mérőteret meghatározó felületei szigetelő anyaggal vannak bevonva és elrendezésük olyan, hogy a mérőcella vákuumra vonatkoztatott mérőkapacitásának és szűrt kapacitásának aránya legalább 1. A találmány tárgya továbbá a mérőcella méreteinek meghatározására szolgáló eljárás, melynek lényege, hogy a koncentrikusan elhelyezett mérőelektrodot és földelt elektrodot tartalmazó cellán különböző permittivitású nemvizes oldatokat átengedve a $\delta(1/K) = k \cdot \delta\epsilon^2$ összefüggés teljesülését az elektrodok viszonylagos helyzetét és méreteit meghatározó paraméterek legalább egyikének változtatásával biztosítjuk.

2. ábra



A találmány tárgya kapacitív mérőcella áramlótoldatok oszcillometriás méréshez, amelynek koncentrikus elrendezésben 2...50 µl nagyságú mérőteret meghatározó, legalább részben egymással szemben levő mérőelektrodja és földelt elektrodja van. A találmány tárgya továbbá a javasolt kapacitív mérőcella méreteinek meghatározására szolgáló eljárás. A találmány szerinti kapacitív mérőcellával áramló oldatok konduktanciája és konduktanciából levezetett más jellemzői folyamatosan mérhetők.

Az ipari folyamatokkal kapcsolatos méréstechnikai feladatok és a kémiai analízis különböző területei igénylik a hasonló összetételű nagyszámú minták analízisét. Ez a kromatográfiai vizsgálatokban is felmerülő igény adott lökést az áramló oldatokban végrehajtható folyamatos mérések módszereinek kidolgozásához. Az áramló oldatok mérésében központi szerep jut a folyadék tulajdonságait, jellemzőit érzékelő detektornak, illetve mérőcellának, amelyekben a folyadék elektrodok között áramlik. A mérőcellák egyik típusa az elektrokémiai mérésekre szolgáló univerzális detektor, amelynek elvi alapja az elektrodok között áramló folyadék konduktanciájának oszcillometriás, vagyis a vezetőképességének nagyfrekvenciás mérése. Ezzel a detektorral mint mérőcellával szemben a legfontosabb követelmény a kis cellatérfogat, az alacsony koncentrációérzékelési küszöb, a nagy érzékenység és az, hogy a koncentrációra legalábbis közelítőleg lineáris választ adjon. Az ilyen mérőcellákban a mérendő folyadék és az elektrodok között nincs galvanikus kapcsolat.

Folyadékkromatográfiai vizsgálatokhoz ismertek olyan konduktometriás mérőcellák, amelyben a mérendő folyadék és az elektrodok között galvanikus kapcsolat van. Ilyen mérőcellát ismert például V. Svoboda, J. Marsal: J. Chromatogr. 148. 111 (1978) vagy H. Poppe, J. Kuyster: J. Chromatogr. 132. 369 (1977). Ezek hátránya az, hogy a galvanikus kapcsolat miatt a mérésre jellemző érzékelési küszöb magas és a felületek korróziója erőteljes. A korrózió nemcsak a mérőcella gyors elhasználódását okozza, hanem a mérési eredmények reprodukálhatóságát is lerontja. Ezek a mérőcellák viszonylag nagy, 50 µl-t meghaladó térfogatúak.

Az oszcillometriás mérés elve lehetővé teszi, hogy kis térfogatú kromatográfias mérőcellában galvanikus kapcsolat nélkül mérjük az áramló folyadékra jellemző váltóáramú ellenállást. Bár a galvanikus kapcsolat hátrányai, mint az előbbieken említettük, nyilvánvalóak, hiszen polarizációs jelenségek alakulnak ki, az áramló folyadék hatására a mérőelektrodok fémfelületei korrodálódnak stb. mégis megszüntetésére mindeddig nem történt próbálkozás, mivel úgy vélték, hogy éppen az oszcillometriás mérési elv megvalósítása a kis térfogat miatt reménytelen. Ennek megfelelően a szakirodalomból nem ismeretes olyan mérőcella, amely a kromatográfias alkalmazásokban a mérendő oldat és az

elektrodok közötti galvanikus kapcsolat nélkül üzemelne.

Találmányunk célja az ismert felépítésű mikroliter nagyságrendű térfogattal kialakított mérőcellákat jellemző ismertett hiányosságok megszüntetése.

Találmányunk alapja a K konduktanciát leíró ismert

$$K = \frac{\omega^2 R C^2}{1 + \omega^2 R^2 (\epsilon C_{M,O} + C_s)^2} \quad (1)$$

képlet, ahol

ω a mérőfrekvencia (szokásosan 5...26 MHz).

R a mért oldat ellenállása,

C_s a mérőcella szórt kapacitása,

ϵ a mért oldat permittivitása.

$C_{M,O}$ a mérőcellának a vákuumra vonatkoztatott mérőkapacitása és

$\epsilon C_{M,O} = C_M$ a mérőkapacitás ϵ permittivitású oldat mérésekor.

Az (1) képlet alapján biztosítható, hogy a mérőcella válasz az R ellenállással lineáris legyen vizes oldatok esetén, illetve, hogy a válasz jól meghatározható kalibrációs görbét kövessen nemvizes oldatok esetén. Ennek feltétele, hogy a mérőcella C_s szórt kapacitása elhanyagolhatóan kicsi legyen a C_M mérőkapacitáshoz viszonyítva. Az elhanyagolhatóan kicsi mintegy 1/10 részt jelent, mint felső határt. Ez a feltétel akkor teljesül, ha a mérőcella vákuumra vonatkoztatott $C_{M,O}$ mérőkapacitásának és C_s szórt kapacitásának aránya legalább 1. A felismerést a következő módon lehet kifejezni. Ha a két kapacitás aránya a kívánt határon belül van, akkor az (1) képlet nevezőjében C_s elhanyagolható. A vizes oldatok esetében az R ellenállás értéke kicsi, ezért az (1) képletben a nevező elhanyagolható

a számlálóhoz képest, vagyis $K = \frac{\omega^2 R C^2}{s}$, ami

az R ellenállás és így általában a koncentráció lineáris függvénye. Ha viszont nemvizes oldatot tekintünk, az R értéke lesz nagy, ezért a nevezőben 1 elhanyagolható és ezért állandó R ellenállású oldatok mérését feltételezve

$$K = \frac{C^2}{R_s 2C \frac{s}{2}} = k^{-1} \epsilon^{-2} \quad (2)$$

ahol k megfelelő állandó.

Hogy a kiindulási feltétel teljesül-e vagy sem, arra éppen a (2) képlet segítségével lehet választ kapni. Ha ugyanis C_s ténylegesen elhanyagolható a C_M mérőkapacitás mellett, akkor, különböző permittitású nemvizes, tehát nagy R ellenállású oldatok vizsgálatával, biztosítva az oldatok ellenállásának azonosságát, értékelhető a $\delta(1/K) = k\delta\epsilon^2$ összefüggés teljesülése. Ha az összefüggés a külön-

bőző adatokra mért konduktanciák és a megfelelő permittivitások között fennáll, akkor a mérőcella felépítése megfelelő.

A fentieknek megfelelően a találmányunk feladata a leírt felismerés hasznosításával olyan mérőcella kialakítása, amelyben kis térfogatú folyadék-áram alacsony zajszintű, tehát igen kis koncentrációk megállapítását is lehetővé tevő folyamatos oszcillometriás mérése végezhető.

A feladat megoldása céljából olyan kapacitív mérőcellát dolgoztunk ki, amely áramló oldatok oszcillometriás mérését teszi lehetővé és amelynek 2...50 μ l nagyságú mérőteret meghatározó, koncentrikusan elrendezett mérőelektródja és földelt elektródja van, és a találmány szerint a mérőelektrodnak és a földelt elektrodnak a mérőteret meghatározó felületei szigetelő anyaggal vannak bevonva és elrendezésük olyan, hogy a mérőcella vákuumra vonatkoztatott mérőkapacitásának és szórt kapacitásának aránya legalább 1.

A mérőcella tartósságát előnyösen befolyásolja, ha a szigetelőanyagot a mérendő oldattal szemben ellenálló anyaggal, például szilikongyantából vagy szilárd fluorozott szénhidrogénből (közismert néven teflonból) alakítjuk ki.

A mérési feladatokat előnyösen olyan mérőcellával hajtjuk végre, amelyben a mérőelektrod a földelt elektroddal körülvett nyúlvánnyal van kialakítva. Számos alkalmazásban célszerű lehet a mérőelektrodot hengeres gyűrűként kialakítani, amelynek egyik homlokfelületével szemben van a földelt elektrod elrendezve.

A kitűzött feladat megoldására alkalmas mérőcella kialakításához olyan eljárást dolgoztunk ki, amely szerint cellatestben egymással koncentrikusan mérőelektrodot és földelt elektrodot rendezünk el, az általuk meghatározott mérőterén azonos ellenállású és különböző permittivitású nemvizes oldatokat engedünk át, az egyes oldatok konduktanciáját mérjük, a mért értékek alapján a $\delta(1/K) = k\delta\epsilon^2$ összefüggés teljesülését ellenőrizzük, ahol k állandó, és eltérés esetén a koncentrikusan elrendezett mérőelektrod és földelt elektrod viszonylagos helyzetét és méreteit jellemző paraméterek közül, legalább egyet változtatunk, majd a konduktancia mérését újból elvégezzük, míg az összefüggés teljesülése esetén a méreteket megállapítjuk és a mérőcella méreteivel azonosítjuk.

A találmány szerinti kapacitív mérőcella biztosítja a kromatográfiában szükséges kis, 2...50 μ l-es mérőterben áramló anyagmennyiségek konduktanciájának alacsony zajszintű folyamatos oszcillometriás mérését és ezáltal lehetővé teszi más, a konduktanciából levezethető mennyiségek mérését is.

A találmány tárgyát a továbbiakban példakénti kiviteli alak kapcsán, a csatolt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen. A rajzon az

1. ábra a találmány szerinti mérőcella keresztmetszete, a

2. ábra a mérőcella egy részlete keresztmetszetben, a

3. ábra kalibrációs görbék vizes KCl oldat esetén, míg a

4. ábra kalibrációs görbe különböző konduktanciájú dioxán-víz keverékekre.

A találmány szerinti oszcillometriás mérőcella (1. és 2. ábra) belső nyílással kialakított 1 cellatestben épül fel. A belső nyílást mindkét oldalról 2 szorítócsavarok zárják le, amelyek közül az egyiknek belső nyílása van. A 2 szorítócsavarok egyrészt 5 mérőelektrodra, másrészt gyűrű alakú 4 földelt elektrodra vannak csatlakoztatva. A 4 földelt elektrod a megfelelő 2 szorítócsavartól és az 1 cellatesttől koncentrikus 3 teflon tömítésekkel van elválasztva, oly módon, hogy belső terében a 2 szorítócsavar belső nyílásából érkező folyadék továbbhaladhat. Mind a 4 földelt elektroddhoz, mind az 5 mérőelektroddhoz 6 elvezetések csatlakoznak. Az 5 mérőelektrod ugyancsak 3 teflontömítésre támaszkodva van az 1 cellatestben elhelyezve. Célszerűen nyúlvánnyal van kialakítva, amely a 4 földelt elektrod belső terébe ér. Célszerű lehet azonban olyan kialakítás is, hogy a 4 földelt elektrod vállasan van kiképezve, a vállon át támaszkodik az 1 cellatestre, míg az 5 mérőelektrod gyűrűs hengerének homlokfelületével szemben szigetelő anyagú felülete van. Így az 5 mérőelektrod és a 4 földelt elektrod viszonylag kis felületen van egymással szemben elrendezve.

A találmány lényege, hogy a 4 földelt elektrodnak és az 5 mérőelektrodnak a mérőcella 2...50 μ l térfogatú mérőterét meghatározó felületei szigetelőanyaggal vannak bevonva. A tapasztalat azt mutatja, hogy a szigetelőanyag célszerűen égetéssel felvitt szilikonlakk vagy a szokásos technológia szerint felvitt teflon (szilárd fluorozott szénhidrogén). Ezek az anyagok mutatták a mérés és használat során a legkedvezőbb tulajdonságokat.

A találmány szerinti mérőcella kialakításakor és alkalmazásakor a következő módon járunk el.

A 4 földelt elektrod és az 5 mérőelektrod méreteit, illetve egymáshoz viszonyított helyzetét (távolságát, az egymással szemben fekvő felületek nagyságát) lehetőleg kis léptékekben változtatjuk. Ez például annyit jelent, hogy a 4 földelt elektrod gyűrűjének magasságát, az 5 mérőelektrod nyúlványszerű részének hosszát, a rajtuk kialakított szigetelőréteg vastagságát, a közbenső gyűrű alakú tér szélességét stb. változtatjuk. Célszerű lehet az elektrodok fém anyagának vastagságait is módosítani, de mindenkor meg kell őrizni a 4 földelt elektrod és az 5 mérőelektrod koncentrikus elrendezését. Minden összeállításra külön ellenőrizzük, hogy a (2) összefüggés teljesül-e. Ebből a célból a leírt módon a mérőcella belső terén nagy, azonos R ellenállású, de különböző permittivitású oldatokat vezetünk át. Ha az ily módon kapott mérési pontokra a $\delta(1/K) = k\delta\epsilon^2$ összefüggés teljesül, a mérőcella méreteit rögzítjük, és a további mérőcellákat en-

nek, mint mintának megfelelően készítjük.

A találmány szerinti mérőcella alkalmazásakor kalibrációs görbéket kell felvenni, hogy mind vizes oldatokra, mind pedig nemvizes oldatokra a szükséges állandókat meghatározhassuk (3. és 4. ábra). Vizes oldatok esetében jól látható (3. ábra), hogy egészen kis, 10^{-6} mol/l koncentrációktól kezdődően értékelhető eredmények nyerhetők. A válaszok egészen a 10^{-3} mol/l értékekig követhetően lineárisak. Nemvizes oldatok esetében viszont a 4. ábra szerinti kalibrációs görbék szerint kell a permittivitás és a konduktancia értékeit egymáshoz rendelni és szükség esetén interpolációval a keresett értékeket megállapítani. A 4. ábra szerinti kalibrációs görbe dioxán-víz keverékekre vonatkozik és a különböző permittivitásokhoz tartozó konduktanciaértékeket tartalmazza a műszerkitérés görbéje mentén.

A találmány szerinti mérőcella használhatóságára jellemző, hogy 12,0 μ l-es mérőtér fogat mellett $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l, 19,5 μ l-es mérőtér fogat mellett $1,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l és 39,0 μ l-es mérőtér fogat mellett $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol/l KCl-koncentrációtól képes érzékelésre, ami rendre 1,8 ng, 2,2 ng és 4,7 ng anyagmennyiségeket jelent.

A találmány szerinti mérőcella igen alacsony zajszint mellett lehetővé teszi igen kis koncentrációk nagy pontosságú mérését. A mérőcella élettartama, megbízhatósága nagy, korróziós károsodása minimális.

Szabadalmi igénypontok

1. Kapacitív mérőcella áramló oldatok oszcillometriás méréséhez, amelynek 2...50 μ l nagyságú mérőteret meghatározó, koncentrikusan elrendezett mérőelektroddja és földelt elektroddja van, *azzal jellemezve*, hogy a mérőelektroddnak (5) és a földelt elektroddnak (4) a mérőteret meghatározó felületei szigetelő anyaggal vannak bevonva és a mérőcella vákuumra vonatkoztatott mérőkapacitásának ($C_{M,O}$) és szórt kapacitásának (C_s) aránya legalább 1.

2. Az 1. igénypont szerinti mérőcella kiviteli alakja, *azzal jellemezve*, hogy a szigetelő anyag a mérendő oldattal szemben ellenálló anyagból van kialakítva.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti mérőcella kiviteli alakja, *azzal jellemezve*, hogy a szigetelő anyag szilikongyanta.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti mérőcella kiviteli alakja, *azzal jellemezve*, hogy a szigetelő anyag szilárd fluorozott szénhidrogén.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti mérőcella kiviteli alakja, *azzal jellemezve*, hogy a mérőelektrodd (5) a földelt elektroddal (4) körülvevő nyúlvánnyal van kialakítva.

6. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti mérőcella kiviteli alakja, *azzal jellemezve*, hogy a mérőelektrodd (4) hengeres gyűrűként van kialakítva, és a földelt elektrodd (5) a gyűrű egyik homlokfelületével szemben van elrendezve.

7. Eljárás az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti mérőcella kialakítására, *azzal jellemezve*, hogy a cellatestben (1) egymással koncentrikusan mérőelektrodot (5) és földelt elektrodot (4) rendezünk el, az általuk meghatározott mérőterén azonos ellenállású (R) és különböző permittivitású (ϵ) nemvizes oldatokat engedünk át, az egyes oldatok konduktanciáját mérjük (K), a mért értékek alapján a $\delta(1/K) = k\delta\epsilon^2$ összefüggés teljesülését ellenőrizzük, ahol k állandó, és eltérés esetén a koncentrikusan elrendezett mérőelektrodd (5) és földelt elektrodd (4) viszonylagos helyzetét és méreteit jellemző paraméterek közül, legalább egyet változtatunk, majd a konduktancia (K) mérését újból elvégezzük, míg az összefüggés teljesülése esetén a méreteket megállapítjuk és a mérőcella méreteivel azonosítjuk.

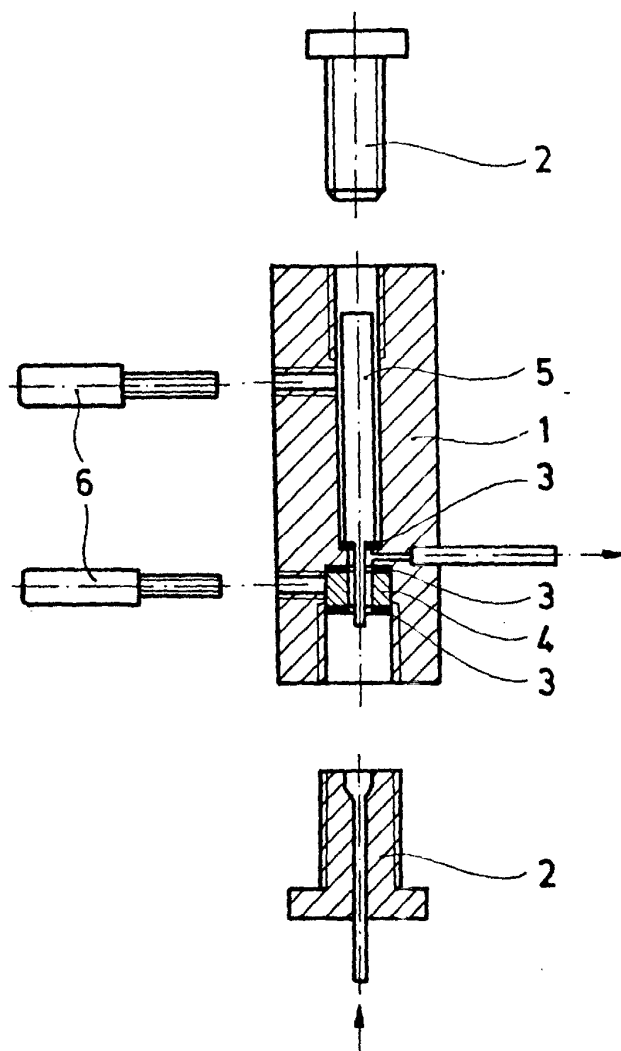
8. A 7. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, *azzal jellemezve*, hogy a mérőelektrodd (5) és a földelt elektrodd (4) egymással szemben elrendezett felületeinek nagyságát változtatjuk.

9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja, *azzal jellemezve*, hogy a mérőelektrodd (5) és a földelt elektrodd (4) egymással szemben elrendezett felületeinek távolságát változtatjuk.

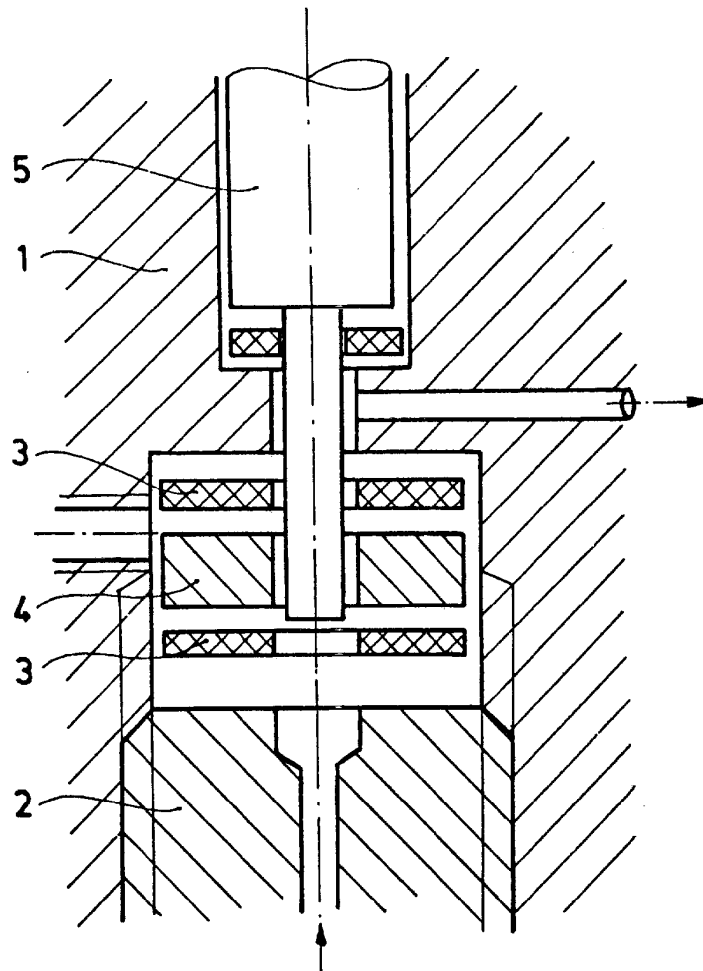
4 db ábra

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (877685/09)

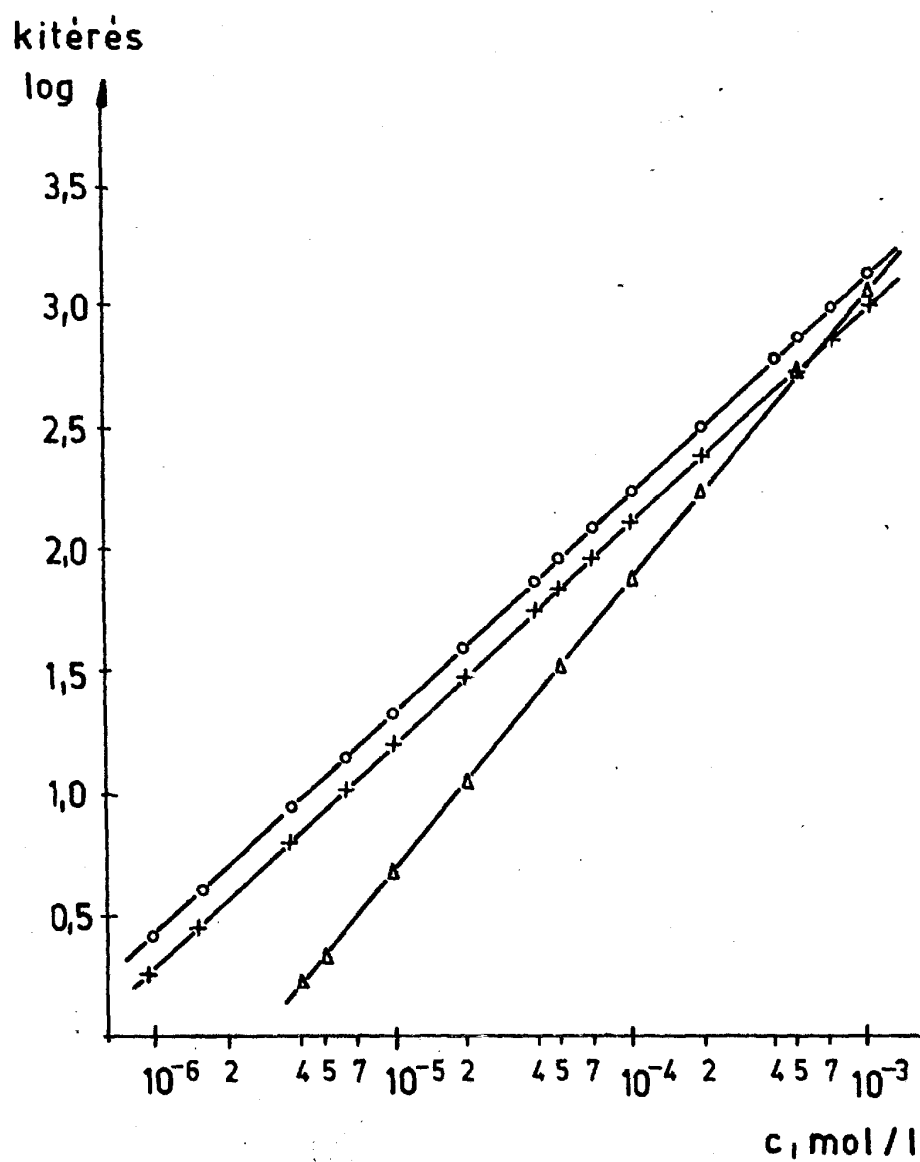
Kódex



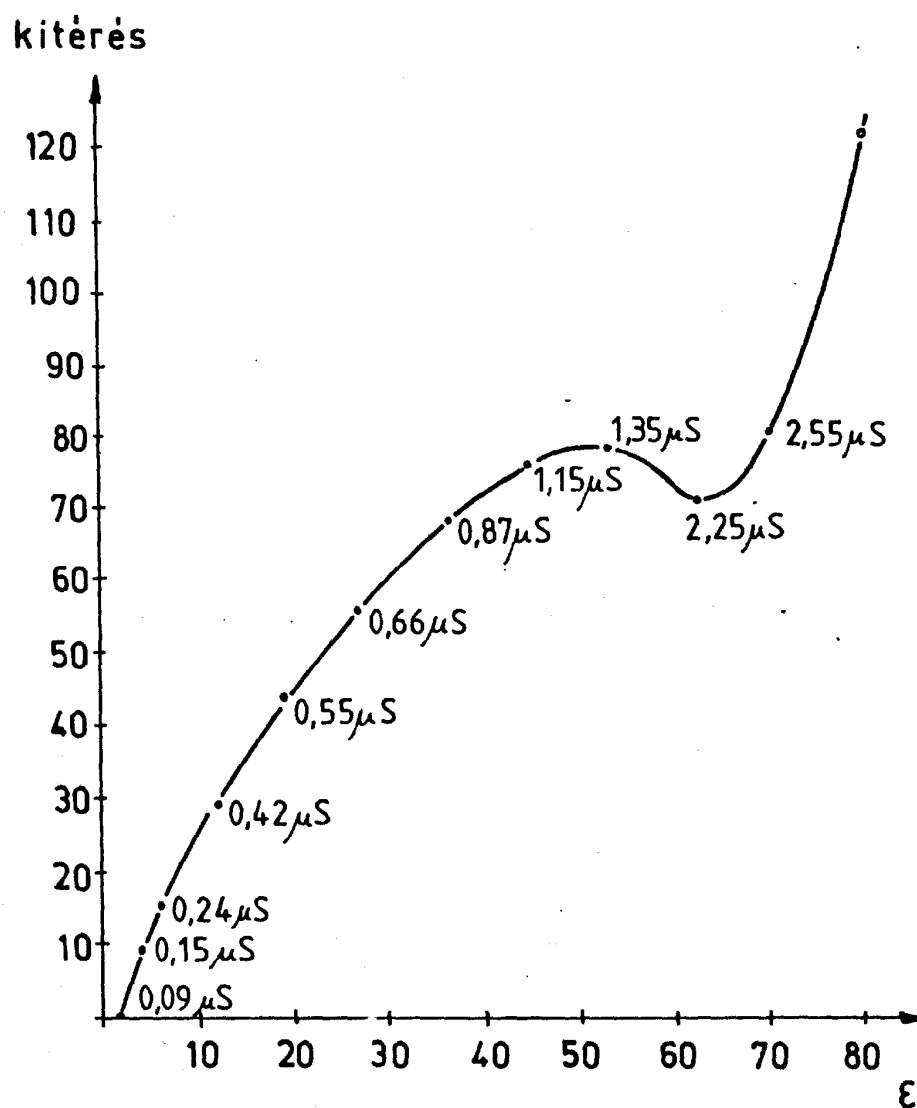
1. ábra



2. ábra



3. ábra



4. ábra