



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 226 080 A1

4(51) G 01 N 27/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 260 522 1

(22) 02.03.84

(44) 14.08.85

(71) Forschungsinstitut Meinsberg, 7301 Meinsberg über Waldheim, DD

(72) Queck, Christian, Dr. rer. nat.; Auras, Stefan, Dipl.-Chem.; Schwabe, Kurt, Dr.-Ing. hab. Prof.-Dr.-Ing.
Dr. h.c., DD

(54) Meßsonde zur kontinuierlichen Bestimmung von Ionenaktivitäten

(57) Die Erfindung betrifft eine Meßsonde zur kontinuierlichen Bestimmung von Ionenaktivitäten mit zwei Membranglaselektroden (ME) und (BE), insbesondere des pH-Wertes. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, mit geringem Aufwand eine Meßsonde mit automatischer Temperaturkompensation zu schaffen, die den Einsatz in flüssigen Medien mit hohem zeitlichen Temperatur- und Druckgradienten gestattet. Dies wird erreicht, indem zwei identische mit Druckausgleich versehene Membranglaselektroden in Differenzanordnung betrieben werden, wobei ein als Nebenschluß wirkendes Diaphragma (D) die elektrochemische Wirksamkeit der Glasmembran der als Referenzelektrode fungierenden Glaselektrode (BE) aufhebt. Fig. 2

20. 2. 1984

Meßsonde zur kontinuierlichen Bestimmung von IonenaktivitätenAnwendungsgebiet der Erfindung:

Die Meßsonde dient der kontinuierlichen Bestimmung von Ionenaktivitäten, insbesondere des pH-Wertes, in flüssigen Medien, besonders vorteilhaft in solchen Anwendungsfällen, wo durch das Auftreten hoher zeitlicher Temperatur- und Druckgradienten sehr hohe Anforderungen an die Meßdynamik gestellt werden müssen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Z. B. in der hydrologischen und ozeanologischen Forschung erfolgt in der Regel eine diskontinuierliche Bestimmung des pH-Wertes durch Entnahme sogenannter Schöpfproben, die im Laboratorium mit Hilfe einer thermostatierten, konventionellen Meßkettenanordnung z. B. der Art

Glaselektrode / Probe / KCl-ges. Kalomelelektrode

gemessen werden.

Anschließend ist an Hand von Korrekturtabellen mit entsprechenden Koeffizienten für Temperatur und Druck eine Umrechnung auf sogenannte in situ-Bedingungen vorzunehmen (siehe z. B. K. GRASSHOFF: Methods of Seawater Analysis, Kap. 7: Determination of the pH, Verlag Chemie Weinheim - New York 1976 sowie K.H. RHODE und D.N. NEHRING: Ausgewählte Methoden zur Bestimmung von Inhaltsstoffen im Meer- und Brackwasser, Schriftenreihe Nat. Komm. "Meeresforschung" und "Hydrologie" IV/27 Berlin 1979).

Die Nachteile einer derartigen diskontinuierlichen herkömmlichen Verfahrensweise bestehen nicht nur in der aufwendigen

20. 2. 1984

Probenahmetechnik, Probenaufbereitung und -verarbeitung sowie den notwendigen Umrechnungsschritten, sondern auch darin, daß es nicht möglich ist, eine so große Anzahl von Meßwerten in einem möglichst kleinen Zeitintervall zu erhalten, um rasch erfolgende Änderungen oder Vorgänge ausreichend genau erfassen zu können.

Diese Nachteile können vermieden werden, wenn man gegenüber hohen Drucken (1 MPa p 40 MPa) beständige, temperaturkompensierte schnelle Sensoren in situ anwendet.

Konstruktive Vorschläge sind z. B. von G.J. HILLS und P.J. OVENDEN (in: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering Bd. 4 "Electrochemistry", Kap. IV: Electrochemical Measurements at high pressures, Wiley, New York 1966) und von A. DISTÉCHE (pH measurements with a glass electrode withstanding 1500 kg/cm² hydrostatic pressure, Rev. Sci. Instr. 30 (1959) 474 - 478; Electrochemical Measurements at high pressures, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 1084 - 1092) gemacht worden. Allerdings sind diese Lösungen, die sich vordergründig mit dem Problem des Druckausgleichs befassen, konstruktiv sehr aufwendig und im praktischen Anwendungsfall un- zweckmäßig handhabbar.

Eine für praktische Belange günstigere Lösung des Druckausgleichproblems ist von S. BEN - YAAKOV und I.R. KAPLAN (High pressure pH-Sensor for oceanographic applications, Rev. Sci. Instr. 39 (1968) 1133 - 1138) angegeben und erprobt worden. Diese Lösung wird durch die auftretende Verbundproblematik verschiedener Werkstoffe z.B. beim Einsatz im Autoklaven sowie durch die ungenügende Beachtung meßdynamischer Probleme durch die benutzte elektrochemische Meßanordnung den gestellten Anforderungen hinsichtlich hoher zeitlicher Temperatur- und Druckgradienten nicht gerecht. In der DE-OS-3146066 (G01N 27/30 "Potentiometrische Elektrode", Orion Research vom 09.06.1982) ist eine pH-Glaselektrode beschrieben worden, für die ein meßdynamisch günstiges Verhalten bei raschen Temperaturänderungen deswegen beansprucht wird, weil anstatt der in der Regel verwendeten Ableitredoxsysteme in Form von Elektro-

den II. Art wie z.B. $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{s})$; $(\text{Hg}) \text{ Tl}/\text{TlCl}(\text{s})$, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ etc. die $\text{Pt}/\text{J}_2, \text{J}^-$ -Elektrode als Ableitelektrode eingeführt wurde. Diese sogenannte "ROSS" - Elektrode ist nicht für den Einsatz unter Druck bestimmt. Das aggressive Jod würde allerdings den Einsatz von flexiblen Membranen für die Herstellung des notwendigen Druckausgleichs bei Einsatz unter Druck erschweren. Generell ist festzustellen, daß die bekannten, für Messungen unter Druck geeigneten ionensensitiven Glasmeßketten nach dem klassischen Prinzip der Kombination einer ionensensitiven Glaselektrode und einer in der Regel KCl-gesättigten Kalomelelektrode entweder in separater Anordnung oder als Einstabkette aufgebaut sind. Die Art und Weise dieses Aufbaus macht eine genügend präzise und vor allem ausreichend schnelle Einstellung der Meßkette wie sie z.B. bei der Aufnahme von pH-Profilen durch schnelles Fieren und Hieven von Meßsonden erforderlich ist, da Temperaturgradienten bis zu $5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ auftreten können, nahezu unmöglich.

Ziel der Erfindung:

Mit der Erfindung sollen bestehende Mängel des Standes der Technik beseitigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Aufgabe der Erfindung ist es, mit geringem Aufwand eine Meßsonde für den Einsatz bei hohen Drucken, z.B. bis 40 MPa, herzustellen, die sich durch ein besonders günstiges meßdynamisches Verhalten auszeichnet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einer Meßsonde mit automatischer Temperaturkompensation zur kontinuierlichen Bestimmung von Ionenaktivitäten in Medien mit hohem zeitlichen Temperatur- und Druckgradienten zwei weitestgehend identische, den gleichen Meßbedingungen ausgesetzt und mit Druckausgleich versehene ionensensitive Glaselektroden und in Differenzanordnung vorgesehen sind, derart,

die geometrische, thermische und elektrochemische Symmetrie weitestgehend verwirklicht ist, wobei ein Diaphragma vorhanden ist, das als Nebenschluß die elektrochemische Wirksamkeit der Glasmembran der als Referenzelektrode fungierenden Glas elektrode aufhebt.

Zur Minimierung der zeitlichen Änderung des Elektrolytdiffusionspotentials sind die identischen Innenfüllungen der beiden Glaselektroden hinsichtlich Ionenstärke und Zusammensetzung dem Meßgut näherungsweise angepaßt (z.B. modifiziertes Meerwasser bei ozeanologischen Untersuchungen).

Die mit einer hochisolierenden Flüssigkeit gefüllten, offenen Elektrodenschäfte werden durch Rundringe in druckbeständigen Elektrodenkappen z.B. aus Epoxidharz gegebenenfalls mit Füllstoffen abgedichtet.

Es sind identische Ableitelektroden vorgesehen, die oben offene, mit einem isolierenden, druckübertragenden Medium gefüllte Glasrohre mit einer Olive aufweisen, wobei durch ein flexibles, beständiges Schlauchmaterial zur gegenüberliegenden Olive im Schaft der Druckausgleich für die Glasmembran hergestellt wird.

Da einerseits die Spannungsdifferenz und deren Temperaturfunktion identischer Ableitelektroden mit möglichst übereinstimmender Wärmekapazität, die sich in identischen Lösungen, Volumina und Gefäßen befinden, im Idealfall exakt Null sein wird, andererseits durch die thermisch symmetrische Anordnung ein nahezu gleicher Wärmeübergang vom Meßelektrolyten durch die dünnwandigen Glasmembranen zum Innenelektrolyten stattfinden kann, tritt der störende Temperatureffekt (Hysterese, Drift) des Ableitelektrodensystems auch dann praktisch kaum in Erscheinung, wenn die vollständige Temperaturanpassung des ruhenden Innenelektrolyten mit der Umgebung noch nicht erfolgt ist. Da es aus prinzipiellen Gründen be-

kanntlich unmöglich ist, über den absoluten thermodynamischen Temperaturkoeffizienten der Elektrodenspannung einer einzelnen Ableitelektrode exakte und beweisbare Aussagen zu machen, kann folglich der Temperatureffekt nur in Verbindung mit einer Differenzanordnung diskutiert und beherrscht werden. Aus Gründen der Symmetrie, des Glasmembranwiderstandes und der Aufrechterhaltung einer konstanten Innenelektrolytzusammensetzung kann das Volumen bekanntlich nicht beliebig verringert werden. Die erfindungsgemäße Differenzanordnung trägt ebenso dazu bei, daß sich zwischenzeitlich ausbildende Thermodiffusionspotentiale und Thermospannungen weitgehend kompensieren, wohingegen insbesondere bei bewegtem äußeren Meßelektrolyten die Glasmembran selbst, d. h. damit auch die innere Quellschicht der Membran, offenbar sehr rasch die Temperatur des Meßmediums annimmt.

Die Realisierung des Druckausgleiches zwischen Elektroden und Meßmedium kann für beide Elektroden separat oder durch Verbindung der beiden Systeme an einer gemeinsamen Stelle vorgenommen werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

In der zugehörigen Zeichnung zeigen:

Fig. 1: eine mögliche Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßsonde;

Fig. 2: eine zweite mögliche Ausführungsform der erfindungsgemäßen Meßsonde;

Die dargestellte Meßsonde besteht aus zwei weitgehend identischen, den gleichen Meßbedingungen ausgesetzten und mit einem Druckausgleich versehenen ionensensitiven Glaselektroden ME und BE in Differenzanordnung. Das Diaphragma D hebt

20. 2. 1984

als Nebenschluß die elektrochemische Wirksamkeit der Glasmembran Gm, der als Referenzelektrode fungierenden Glaselektrode BE, auf.

Die identischen Innenfüllungen I der beiden Glaselektroden sind hinsichtlich der Ionenstärke und der Zusammensetzung dem Meßgut näherungsweise angepaßt.

Die mit einer hochisolierenden Flüssigkeit L gefüllten offenen Elektrodenschäfte ES sind mit Rundringen O in druckbeständigen Elektrodenkappen EK, z. B. aus Epoxidharz, abgedichtet.

Die identischen Ableitelektroden R weisen oben offene mit einer isolierenden Flüssigkeit L gefüllte Glasrohre G mit einer Olive V auf, und durch ein flexibles beständiges Schlauchmaterial Sm wird der Druckausgleich zur gegenüberliegenden Olive V für die Glasmembran hergestellt.

Als Diaphragma D sind die bekannten Ausführungen, z. B. Keramikstift, eingeschmolzene verdrehte Edelmetalldrähte u.ä. verwendbar. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, kann mit Hilfe des Nachfüllstutzens S der Elektrolyt der Referenzelektrode BE bei Bedarf erneuert werden. Dieser Stutzen kann ebenso mit einem Reservoir, das z.B. von einem vorgespannten Kolben abgeschlossen wird, verbunden werden, wodurch definierte Strömungsverhältnisse geschaffen und der Verunreinigung des Diaphragmas D sowie der Veränderung der Zusammensetzung der Innenfüllung vorgebeugt werden kann.

Als Ableitelektroden R sind alle reversiblen Redoxsysteme in Form von Elektroden I. oder II. Art brauchbar, sofern es bei sorgfältiger Herstellung möglich ist, die auftretende Spannungsdifferenz zweier Elektroden in der gleichen ruhenden Lösung bei vorgegebenem maximal auftretenden Temperaturgradienten vernachlässigbar klein zu halten.

Auf Grund theoretischer Überlegungen und praktischer Erfahrungen werden naturgemäß solche Ableitsysteme besonders günstig sein, deren potentialbestimmende Redoxpartner vollständig gelöst vorliegen, sofern deren Reversibilität gewährleistet ist.

20. 2. 1984

Gesättigte Lösungen von Substanzen mit Bodenkörper, die die Aktivitäten der an der Potentialbildung der Ableitelektroden beteiligten Ladungsträger oder ungeladenen Stoffe beeinflussen, sind als Innenfüllung ungeeignet. Die Kompensation der Temperaturfunktion der ionensensitiven Glasmembran der Meßelektrode (NERNST - Funktion) kann in bekannter Weise z.B. durch automatische Verstärkungsregelung mit Hilfe einer druckstabilen Temperaturfühlers erfolgen, dessen T - Zeitkonstante auf diejenige der Glasmembran abgestimmt ist oder durch Nutzung der gemäß $R_{T2} = R_{T1} \cdot e^{\frac{-k}{T1} \cdot \frac{T}{T2}}$

bekannten exponentiellen Temperaturabhängigkeit des Elektrodenmembranglases, wonach R um ca. 1 Zehnerpotenz pro 20...25 K Temperaturerhöhung abnimmt.

Hierbei bedeuten:

R: elektrischer Widerstand der Glasmembran

T: Temperatur in Kelvin

K: Materialkonstante

Als Ausführungsform der Glasmembran (Gm) z. B. Kugel, Zylinder, Spitze ist die spitze Form vorteilhaft, sofern der Membranwiderstand bei der unteren Einsatztemperatur nicht zu stark ansteigt.

Um die sensiblen Elemente der Anordnung vor mechanischer Einwirkung zu schützen, ist die Anbringung eines Schutzkorbes vorzusehen.

Der die sensiblen Elemente tragende Sonderkopf wird in ein zylindrisches druckbeständiges mittels Rundringen 0 abgedichtetes Gehäuse eingeführt. Das Gehäuse dient gleichzeitig zur Aufnahme der elektronischen Baueinheiten für die Signalverarbeitung. Falls die Strömungsgeschwindigkeit des Meßmediums sehr gering bzw. Null wird, ist die zusätzliche Anordnung eines Vibrators am Sondenkopf z.B. bei Messungen in Druckgefäßen von Vorteil. Die komplette Sonde kann an Kabel bzw. Seil geführt oder in Druckgefäßen fest installiert werden.

20. 2. 1984

Abweichend von den in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Beispielen können die beiden Elektrodenschäfte auch in einer Kappe und/oder in abgewinkelter Stellung untergebracht und der Druckausgleich zur Meßlösung z.B. mit Hilfe eines fingerartigen Membranstückes erfolgen. Wegen des erforderlichen Isolationswiderstandes für die Potentialableitung hochohmiger Glasketten ist die gezeigte separate Anordnung in der Regel günstiger.

Die elektrolytische Verbindung der Innenfüllung der Bezugselektrode mit der Meßlösung kann ebenso auf indirekte Weise, d.h. über ein zwischengeschaltetes Reservoir mit Diaphragma/Diaphragmen hergestellt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Meßsonde zur kontinuierlichen Bestimmung von Ionenaktivitäten in Medien mit hohem zeitlichen Temperatur- und Druckgradienten mit automatischer Temperaturkompensation, gekennzeichnet dadurch, daß zwei weitestgehend identische, den gleichen Meßbedingungen ausgesetzte und mit Druckausgleich versehene ionensenitiven Glaselektroden (ME) und (BE) in Differenzanordnung derart angeordnet sind, daß die geometrische, thermische und elektrochemische Symmetrie weitestgehend verwirklicht ist, wobei ein Diaphragma (D) als Nebenschluß derart vorgesehen ist, daß es die elektrochemische Wirksamkeit der Glasmembran (Gm) der als Referenzelektrode fungierenden Glaselektrode (BE) aufhebt.
2. Meßsonde nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Innenfüllung (I) der beiden Glaselektroden identisch und hinsichtlich Ionenstärke und Zusammensetzung dem Meßgut näherungsweise angepaßt sind.
3. Meßsonde nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die mit einer hochisolierenden Flüssigkeit (L) gefüllten, offenen Elektrodenschäfte (ES) durch Rundringe (O) in druckbeständigen Elektrodenkappen (EK) abgedichtet sind.
4. Meßsonde nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß identische Ableitelektroden (R) oben offene, mit einer isolierenden Flüssigkeit gefüllte Glasrohre mit einer Olive aufweisen, wobei durch ein flexibles, beständiges Schlauchmaterial (Sm) zur gegenüberliegenden Olive im Schaft ein Druckausgleich für die Glasmembran hergestellt ist.

- Hierzu 2 Seiten Zeichnungen -

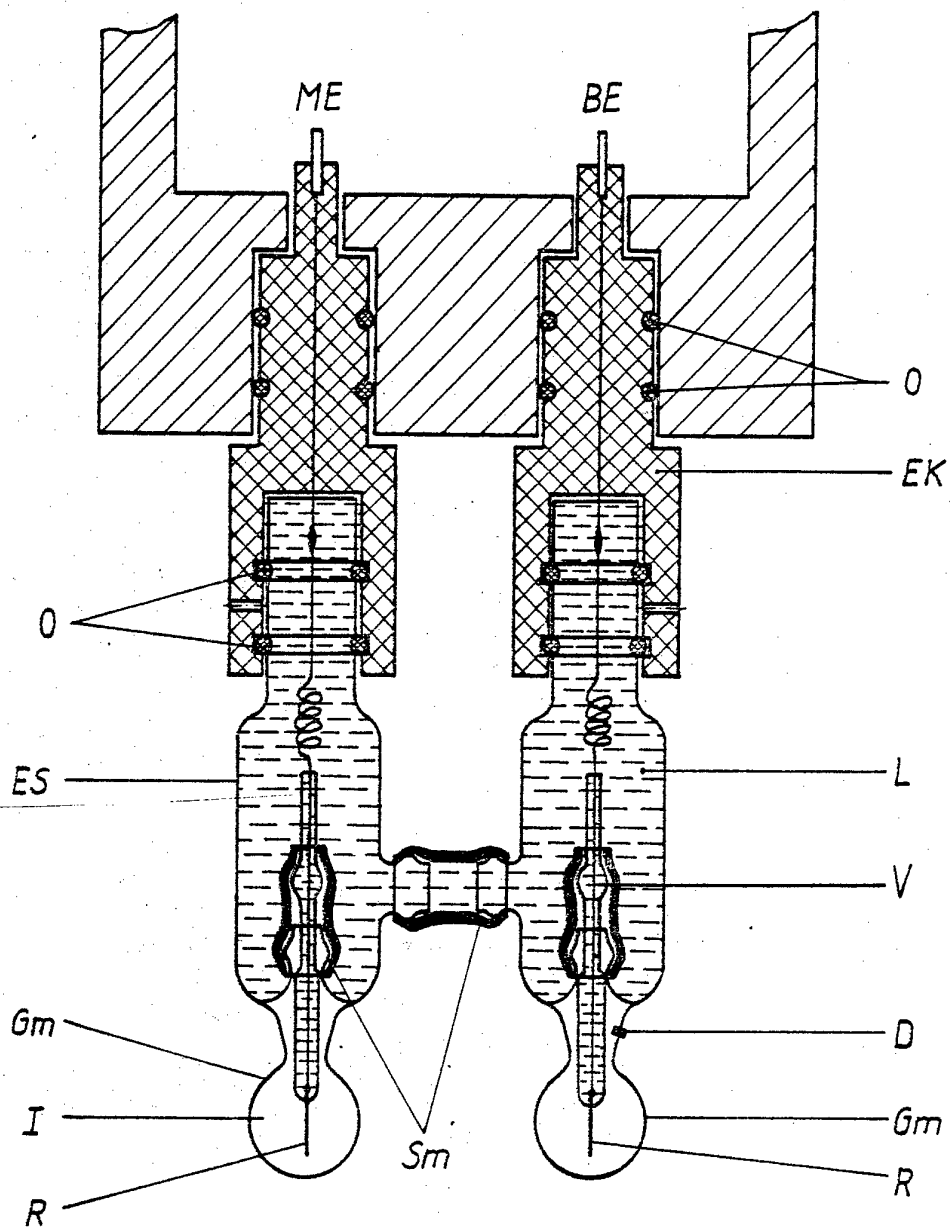


Fig. 1

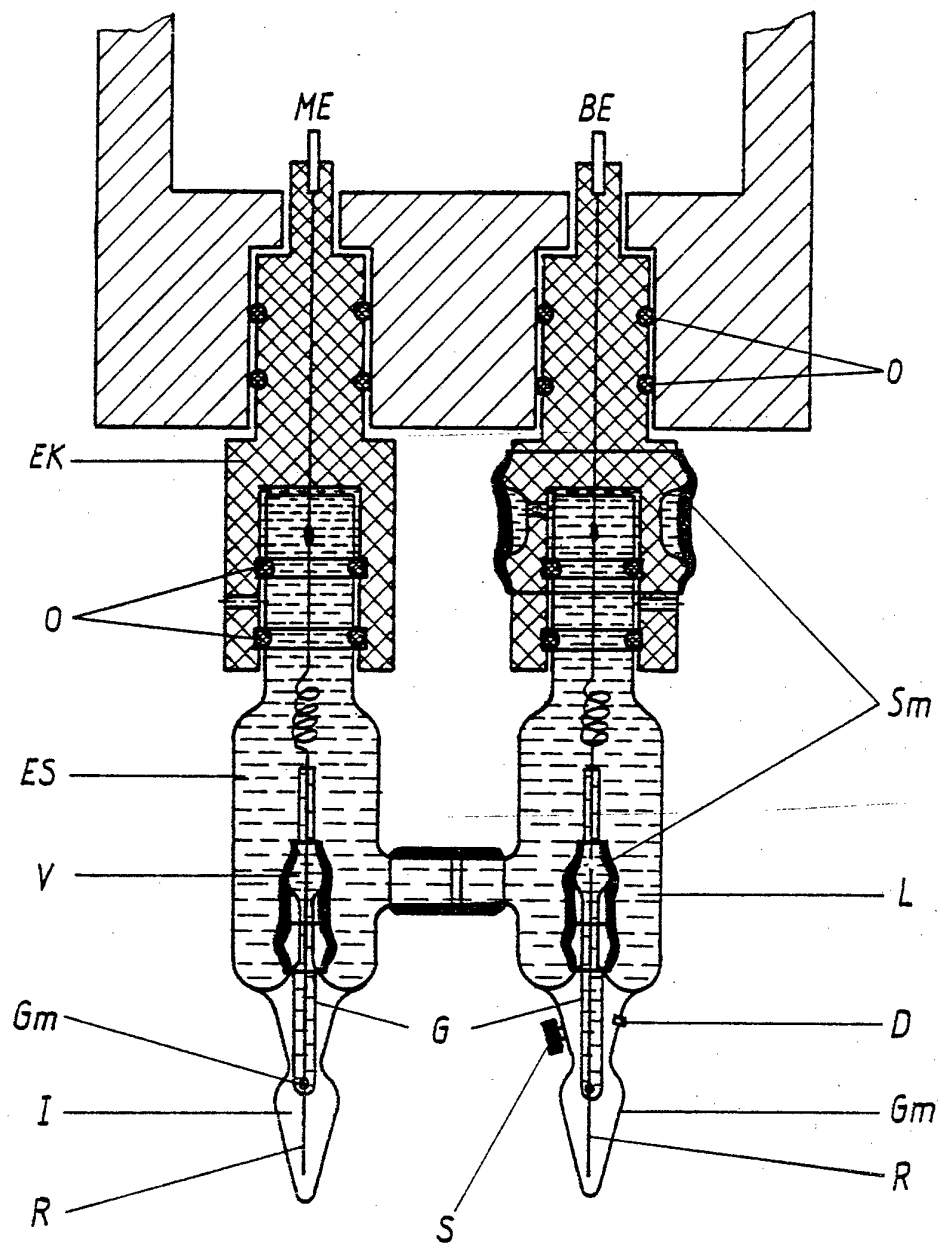


Fig. 2