
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8000752**

Nederland

⑲ **NL**

⑤4 **Elektronische kalibreerinrichting voor elektro-chemische sensoren.**

⑤1 Int.Cl.³: G01N27/28, G01D18/00.

⑦1 Aanvrager: Drägerwerk Aktiengesellschaft te Lübeck, Bondsrepubliek Duitsland.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8000752.

②2 Ingediend 7 februari 1980.

③2 Voorrang vanaf 20 juli 1979.

③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).

③1 Nummer van de voorrangs aanvraag: P 2929387 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 22 januari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Elektronische kalibreerinrichting voor elektro-chemische sensoren.

De uitvinding heeft betrekking op een elektronische kalibreerinrichting voor elektrochemische sensoren voor het bepalen van de partiele druk van gassen onder toepassing van elektrodensensoren met een elektrische correctie-inrichting, waarmee
5 de aanwijzing voor de meetwaarde van de partiele druk wordt gecorrigeerd.

Potentiostatistische en polarografische sensoren werken met constante potentiaal. Deze ligt bij met lucht verzadigde waterige elektrolyten bij voorkeur in het potentiaalgebied 0,7 tot 1,5 volt
10 versus RHE (RHE = waterstofelektrode in gelijke oplossing). In dit potentiaalgebied worden oxydeerbare stoffen zoals bijvoorbeeld CO, H₂S, NO, SO₂ enz., zonder benadeling door de stromen van de zuurstofreductie respectievelijk de zuurstofontwikkeling geoxydeerd. De elektrodenstroom is daarbij evenredig met de concentratie van de te meten stof. De activiteit van de werkelektrode
15 neemt met de tijd af. De sensoren moeten dus ongeveer wekelijks eenmaal worden gecontroleerd en gekalibreerd.

Met de activiteit A_0 van een nieuw gekalibreerde werkelektrode en de activiteit A op het tijdstip t geeft de activiteitsverhouding A_0/A de factor aan voor de dan nog aanwezige uitgangsakiviteit.
20

Een bekende inrichting voor het bepalen van de partiele druk van gassen, die in een fysiologisch medium zijn opgelost, is uitgevoerd als elektrodenkatheter met spoelkanaal benevens spoelmedium voor de elektrodenoppervlakken. Aan de elektrodenkatheter
25 is buitendien een elektrische correctie-inrichting toegevoegd. Bij de werking wordt principieel in het ritme van een tijd klok de spits van de katheter voor het ijen met het spoelmedium gespoeld of door de te meten lichaamsvloei stof omspoeld. Daarbij wordt in

30

de ijkfase, dus het omspoelen met het spoelmedium, via de bekende ijkwaarde de elektrodengevoeligheid vastgesteld. In de volgende meetfase wordt dan telkens de meetwaarde gecorrigeerd met de nog aanwezige elektrodengevoeligheid, zodat telkens de gecorrigeerde partiele druk van het te meten gas wordt verkregen. Nadelig is de weliswaar zelf-werkende, doch ingewikkeld verlopende correctie van de meetwaarde via de telkens voor elke meting opnieuw vast te stellen ijkwaarde. Er moet daartoe het speciale spoelmedium voor de lopende werking ter beschikking staan en worden toegevoerd, zie het Duitse octrooischrift 2.431.194.

De uitvinding is gericht op een automatisch werkende vaststelling en compensatie van de aktiviteitsverandering in de tijd van de werkelektrode van potentiostatistische respectievelijk polarografische sensoren, waardoor de kalibreringsintervallen met proefgas respectievelijk ijkoplossingen aanzienlijk kunnen worden uitgebreid.

De uitvinding wordt daartoe gekenmerkt, doordat de meetwaarde van de werkelektrode via de uit een verhoudingsopzameelaar verkregen aktiviteitsverhouding A_0/A wordt gecorrigeerd met de uit een opzamelaar optredende aktiviteit A_0 van de nieuw gekalibreerde werkelektrode en de aktiviteit A op de meettijd, en de aktiviteiten A_0 en A met een potentiaal aan de werkelektrode in het gebied van de zuurstofreductiegrensstroom worden vastgesteld.

Daardoor wordt een eenvoudige inrichting mogelijk makend feit gebruikt, dat de aktiviteitsverhouding A_0/A niet alleen voor het meetgebied, dus het potentiaalgebied 0,7 tot 1,5 volt versus RHE geldt, maar ook voor het zuurstofreductiegrensstroomgebied. Er wordt door de reductiepotentiaal $\varnothing_{red} = 0,35$ volt vastgesteld. Het zuurstofgehalte van de lucht, dat als constant kan worden beschouwd, verzekert nauwkeurige gegevens. Het ter beschikking stellen van overeenkomende spanningen en het schakelen naar de meet- of kalibreerkaten betekenen een bekende stand van de techniek.

Verder kenmerken van de uitvinding, waardoor de voordelen worden bevestigd, zijn aangegeven in de volgconclusies.

De uitvinding zal aan de hand van de tekening in het volgende nader worden toegelicht.

De figuur toont een blokschema van de inrichting volgens de uitvinding.

5 Het gaat om een potentiostatisch werkende sensor voor het meten van CO. De grondgedachte is, dat de aktiviteitsverhouding A_O/A niet alleen voor het potentiaalgebied 0,7 tot 1,5 volt versus RHE, maar ook voor het zuurstofreductiegrensstroomgebied geldt. Voor het vaststellen van de aktiviteitsverhouding A_O/A wordt in het voorbeeld de potentiaal van de werkelektrode van de
10 meetpotentiaal $\phi_M = 0,95$ volt versus RHE bij CO-oxydatie aan platina in 8 n H_2SO_4 gebracht op een potentiaal in het zuurstofreductiegrensstroomgebied van $\phi_{red} = 0,35$ volt versus RHE en dan de diffusiestroom gemeten.

15 De tijdschakelaar 1 met de nultoets 2 levert een keer per dag aan de functiegenerator 3 een potentiaal-tijdprogramma en stuurt daarbij de potentiostaat 4 met de meetcel 5. Het programma wordt verkregen uit

a) de reductiespanning $\phi_{red} = 0,35$ volt voor 3 minuut;
20 in deze tijd wordt de oxyde-afzetting van de werkelektrode afgemaakt, zodat zich dan de constante O_2 -reductiegrensstroom instelt,

b) de oxydevormingspotentiaal $\phi_{ox} = 1,5$ volt voor 3 minuut;
in deze tijd regenereert de oxyde-afzetting op de elektrode,

c) de meetpotentiaal $\phi_M = 0,95$ volt voor de CO-metingen.

25 Gelijktijdig met het inschakelen van de functiegenerator 3 schakelt de schakelaar 6 van de meetketen 13 over naar de kalibreerketen 14.

Voor het bepalen van de aktiviteitsverhouding A_O/A worden in de kalibreerketen 14

- 30 1. de aktiviteit A_O en
2. de aktiviteit A vastgesteld.

Bij 1. wordt de diffusiegrensstroom, welke wordt verkregen met de reductiepotentiaal uit de eerste meting na een kalibrering met een proefgas respectievelijk een ijkmetaal, bij
35 betreffende stand van de schakelaar 7 opgeslagen in de opzamelaar

8.

Bij 2. worden de volgende diffusiestromen na het omschakelen van de schakelaar 7 toegevoerd aan de verdeler 9. Aan de verdeler 9 staat de inhoud van de opzamelaar 8 ter beschikking.

5 De verhoudingsopzamelaar 10 verkrijgt de aan de uitgang van de verdeler 9 optredende signalen A_0/A . Bij het programmapunt c van de functiegenerator 3 schakelt de schakelaar 6 terug naar de meetketen 13. Het uitgangssignaal van de potentiostaat 4 en de inhoud van de verhoudingsopzamelaar 10 worden dan toegevoerd aan de vermenigvuldigketen 11. Het gekalibreerde signaal staat dan ter beschikking van de meetwaarde-uitgang 12.

8000752

C o n c l u s i e s

1. Inrichting voor het bepalen van de partiele druk van gassen onder toepassing van elektrodensensoren met een elektrische correctie-inrichting waarmee de aanwijzing voor de meetwaarde van de partiele druk wordt gecorrigeerd, met het kenmerk, dat de meetwaarde van de werkelektrode via de uit een verhoudingsopzamelaar (10) verkregen aktiviteitsverhouding A_O/A wordt gecorrigeerd met de uit een opzamelaar (8) optredende aktiviteit A_O van de nieuw gekalibreerde werkelektrode en de aktiviteit A op de meettijd, en de aktiviteiten A_O en A met een potentiaal aan de werkelektrode in het gebied van de zuurstofreductiegrensstroom worden vastgesteld.

2. Inrichting volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de werkelektrode voor het vaststellen van de aktiviteitsverhouding A_O/A , een keer per dag door een tijdschakelaar (1) wordt ingeschakeld over een functiegenerator (3) met de volgende potentiaal-tijdprogrammatrappen

a) reductiepotentiaal ϕ_{red} in het gebied van de zuurstofreductiegrensstroom - 3 minuut,

b) oxydevormingspotentiaal $\phi_{ox} = 1,5$ volt versus RHE-3 minuut

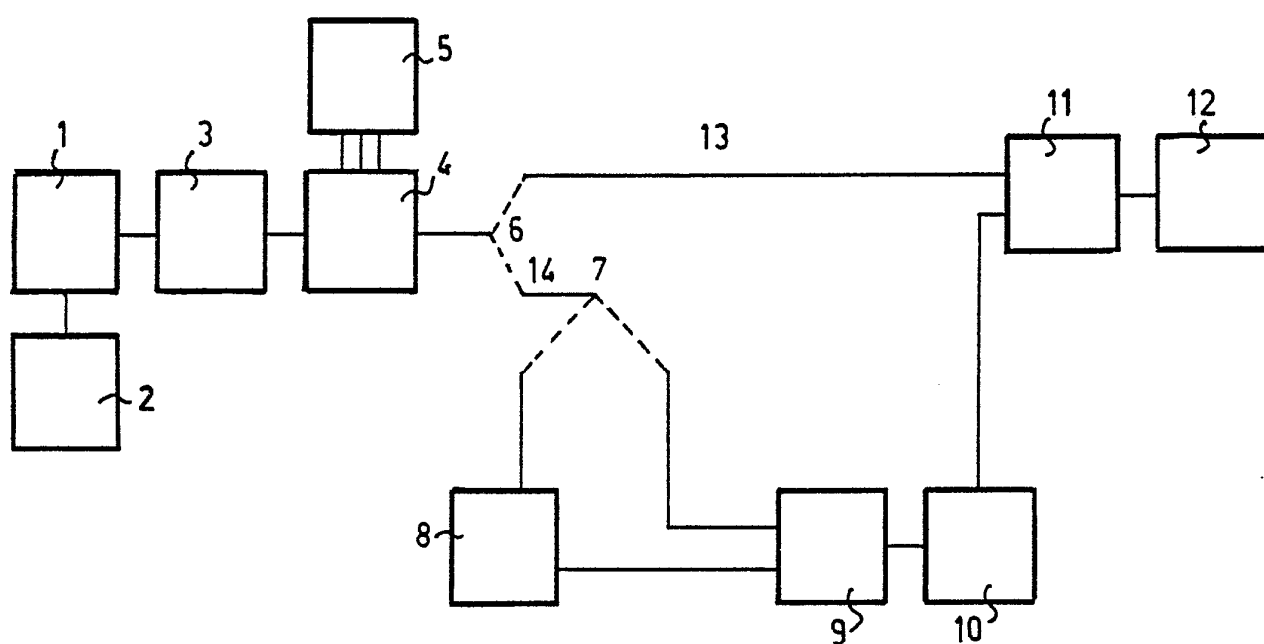
wordt belast en voor het vaststellen van de meetwaarde aansluitend

c) weer de meetpotentiaal $\phi_M = 0,7 \dots 1,5$ volt versus RHE wordt aangelegd.

3. Inrichting volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat met de programmatrap c) het uitgangssignaal van een potentiostaat (4) en de waarde A_O/A van de verhoudingsopzamelaar (10) worden toegevoerd aan een vermenigvuldigketen (11) en het signaal daarvan ter beschikking staat bij een meetwaarde-uitgang (12).

4. Inrichting in hoofdzaak zoals beschreven in de beschrijving en/of weergegeven in de tekening.

800 07 52



8000752

Drägerwerk Aktiengesellschaft, te Lübeck, Bondsrepubliek Duitsland