



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 662 428 A5

⑤① Int. Cl. 4: G 01 R 27/26
G 01 N 27/02
G 01 N 30/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 4200/83

②② Anmeldungsdatum: 02.08.1983

②④ Patent erteilt: 30.09.1987

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1987

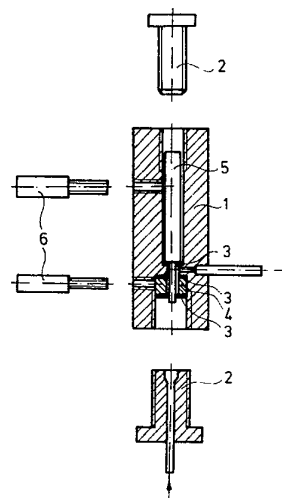
⑦③ Inhaber:
Magyar Tudományos Akadémia Központi
Hivatala, Budapest (HU)

⑦② Erfinder:
Pungor, Erno, Budapest XI (HU)
Toth, Klara, Budapest III (HU)
Pal, Ferenc, Budapest XI (HU)
Eros, Béla, Budapest XXII (HU)
Nagy, Jozsef, Budapest XI (HU)
Bihatsi, Laszlo, Budapest VII (HU)

⑦④ Vertreter:
Rottmann Patentanwälte AG, Zürich

⑤④ Kapazitives Messelement zur oszillometrischen Messung von strömenden Lösungen sowie Verfahren zur Bestimmung der Abmessungen des Messelementes.

⑤⑦ Das kapazitive Messelement zur oszillometrischen Messung von strömenden Lösungen, weist eine Messelektrode und eine geerdete Elektrode auf, die konzentrisch angeordnet sind und einen Messraum von 2 bis 50 μl bestimmen. Die den Messraum bestimmenden Oberflächen der Messelektrode (5) und der geerdeten Elektrode (4) sind mit einem Isolierbelag bedeckt. Diese Oberflächen sind derart angeordnet, dass die auf Vakuum beziehende Messkapazität ($C_{M,0}$) des Messelementes zumindest der Streukapazität (C_s) desselben entspricht, oder grösser ist. Es wurde auch ein Verfahren zur Bestimmung der Abmessungen eines kapazitiven Messelementes vorgeschlagen.



PATENTANSPRÜCHE

1. Kapazitives Messelement zur oszillometrischen Messung von strömenden Lösungen, das eine Messelektrode und eine geerdete Elektrode aufweist, die konzentrisch angeordnet einen Messraum von 2 bis 50 μl Volumen bestimmen, wobei die Messelektrode und die geerdete Elektrode zumindest teilweise einander gegenüber angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die den Messraum bestimmenden Oberflächen der Messelektrode (5) und der geerdeten Elektrode (4) mit einem Isolierbelag bedeckt sind und diese Oberflächen derart angeordnet sind, dass die auf Vakuum beziehende Messkapazität ($C_{m,0}$ des Messelementes mindestens gleich oder grösser als die Streukapazität (C_s) desselben ist.

2. Kapazitives Messelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolierbelag aus einem Stoff besteht, der gegenüber der zu messenden Lösung widerstandsfähig ist.

3. Kapazitives Messelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolierbelag aus einem Silikonharz gebildet ist.

4. Kapazitives Messelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Isolierbelag aus polymerisiertem Fluorkohlenwasserstoff gebildet ist.

5. Kapazitives Messelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Messelektrode (5) mit einem Vorsprung versehen ist, der von der geerdeten Elektrode (4) umgeben ist.

6. Kapazitives Messelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Messelektrode (4) als ein walzenförmiger Ring ausgebildet ist, und die geerdete Elektrode (5) gegenüber einer Stirnfläche des Ringes angeordnet ist.

7. Verfahren zur Bestimmung der Abmessungen eines kapazitiven Messelementes, welches nach einem der Ansprüche 1 bis 6 aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Element (1) konzentrisch eine Messelektrode (5) und eine geerdete Elektrode (4) angeordnet werden, worauf durch den durch die beiden Elektroden (5, 4) bestimmten Messraum nichtwässrige Lösungen mit dem gleichen Widerstand (R) und mit verschiedener Dielektrizitätskonstante (ϵ) geleitet werden, wobei die Leitfähigkeit (K) jeder Lösung gemessen und aufgrund der gemessenen Werte das Vorhandensein des Zusammenhanges nach der Formel $\Delta(1/K) = k \Delta\epsilon^2$ geprüft wird, in welcher k eine Konstante bedeutet, worauf im Falle eines Unterschieds mindestens ein der die relative Anordnung sowie die Abmessungen der Messelektrode (5) und der geerdeten Elektrode (4) kennzeichnenden Parameter geändert und danach die Messung der Leitfähigkeit (K) nochmals durchgeführt wird, während im Falle des Vorhandenseins des Zusammenhanges die Abmessungen gemessen und den Abmessungen des Messelementes zugeschrieben werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Grösse der einander gegenüber angeordneten Oberflächen der Messelektrode (5) und der geerdeten Elektrode (4) geändert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand der einander gegenüber angeordneten Oberflächen der Messelektrode (5) und der geerdeten Elektrode (4) geändert wird.

Die Erfindung betrifft ein kapazitives Messelement zur oszillometrischen Messung von strömenden Lösungen, das eine Messelektrode und eine geerdete Elektrode aufweist, die

in einer konzentrischen Anordnung einen Messraum von 2 bis 50 μl Volumen bestimmen, wobei die Messelektrode und die geerdete Elektrode zumindest teilweise einander gegenüber angeordnet sind. Die Erfindung betrifft ferner ein

5 Verfahren zur Bestimmung der Abmessungen des vorgeschlagenen kapazitiven Messelementes. Mittels des erfindungsgemässen Messelementes ist die kontinuierliche Messung der Leitfähigkeit von strömenden Lösungen sowie die Bestimmung der aus der Leitfähigkeit ableitbaren Grössen

10 möglich. Die bei den industriellen Prozessen auftauchenden messtechnischen Aufgaben sowie die verschiedenen Gebiete der chemischen Analyse werfen das Problem der Analyse einer grossen Anzahl von Proben gleicher Zusammensetzung auf.

15 Diese Aufgabe stellt sich auch bei den chromatografischen Prüfungen und gab den Anstoss zur Erarbeitung von Methoden der kontinuierlichen Messung, die bei strömenden Lösungen anwendbar sind. Bei der Messung von strömenden Flüssigkeiten spielt eine zentrale Rolle der 20 Detektor bzw. das Messelement zur Erfassung von Kennzeichen und Eigenschaften der Flüssigkeit. Ein bevorzugtes Messelement bildet der universale Detektor, dem bei den elektrochemischen Messungen die oszillometrische Bestimmung der Hochfrequenz-Leitfähigkeit zugrunde liegt. Dieser 25 universale Detektor weist als Nachteile auf: kleines Messvolumen, niedrige Schwelle der Konzentrationserfassung, hohe Empfindlichkeit und zumindest annähernde Linearität der von der Konzentration abhängigen Antwort. Bei den als Messelement dienenden universalen Detektoren tritt keine 30 galvanische Verbindung zwischen der zu messenden Lösung und den Elektroden auf.

Es ist auch die Verwendung von solchen Detektoren zu flüssigkeitschromatografischen Messungen bekannt, bei welchen eine galvanische Verbindung zwischen der konduk- 35 tometrisch zu messenden Flüssigkeit und den Elektroden vorhanden ist. Ein solches Messelement ist zum Beispiel von V. Svoboda und J. Marsal in J. Chromatogr. (148, 111, 1978) oder von H. Poppe und J. Kuyster ebenfalls in J. Chromatogr. (132, 369, 1977) beschrieben. Der Nachteil derartiger 40 Messelemente ist darin zu sehen, dass wegen der galvanischen Verbindung die Erfassungsschwelle der Messung hoch und die Korrosion der Oberfläche sehr stark ist. Die letzte Erscheinung führt zur starken Beeinträchtigung der Wiederholbarkeit der Messergebnisse.

45 Das Prinzip der oszillometrischen Messung ermöglicht die Messung der Leitfähigkeit (des Wechselstrom-Widerstands) der strömenden Lösungen in einem chromatografischen Messelement kleinen Volumens, ohne eine galvanische Verbindung zwischen dem Messelement und der strömenden 50 Lösung zu gewährleisten. Die Nachteile der galvanischen Verbindung sind offensichtlich: es kommen Polarisationserscheinungen vor, die strömenden Lösungen führen zur Korrodierung der metallischen Oberflächen der Elektroden, was die Veränderung der Konstanten, die Verschlechterung der 55 Zuverlässigkeit verursacht usw. Zurzeit ist keine Lösung bekannt, welche die erwähnten Nachteile bei den Messelementen kleinen Volumens beseitigen würde. Es herrschte die Überzeugung, dass wegen des kleinen Volumens die Realisierung des Prinzips der oszillometrischen Messung hoffnungslos sei. Demgemäss ist in der Fachliteratur kein solches 60 Messelement erwähnt, das zu chromatographischen Messungen dient und bei welchem keine galvanische Verbindung zwischen der zu messenden Lösung und den Elektroden zustande kommt.

65 Das Ziel vorliegender Erfindung besteht in der Beseitigung der erwähnten Nachteile der bekannten Messelemente, deren Messraum ein Volumen von einigen Mikrolitern aufweist.

Es ist bekannt, dass die Leitfähigkeit K eines kapazitiven Messelementes durch den Zusammenhang

$$K = \frac{\omega^2 R C_s^2}{1 + \omega^2 R^2 (\epsilon C_{M,0} + C_s)^2} \quad (1),$$

ausgedrückt wird, wobei

ω die Messfrequenz (gebräuchlich von 5 bis 26 MHz),
 R den Widerstand der zu messenden Lösung,
 C_s die gestreute Kapazität des Messelementes,
 ϵ die Dielektrizitäts-Konstante der zu messenden Lösung,
 $C_{M,0}$ die im Bezug des Vakuums bestimmte Messkapazität des Messelementes bedeutet.

Aus den Obigen ist es klar, dass $C_M = \epsilon C_{M,0}$ bei der Messung einer Lösung mit der Dielektrizitätskonstante ϵ ist.

Es folgt, dass bei den wässrigen Lösungen die Abhängigkeit der Leitfähigkeit K vom Widerstand R linear ist, weil der Widerstand R im allgemeinen klein ist. Bei den nichtwässrigen Lösungen ist es wichtig zu berücksichtigen, dass die Streukapazität im Verhältnis zur Messkapazität C_M klein sein soll. Klein bedeutet, dass sie nicht höher als annähernd $\frac{1}{10}$ Teil der Messkapazität C_M ist. In diesem Falle darf die Streukapazität C_s der Messkapazität C_M nicht in Betracht gezogen werden. Das bedeutet, dass bei den wässrigen Lösungen der Nenner des Ausdrucks (1) im Verhältnis zum Zähler klein ist, daher $K \sim \omega^2 R C_s^2$, was eine lineare Funktion des Widerstands R bedeutet. Bei den nichtwässrigen Lösungen weist der Widerstand R einen hohen Wert auf, und demgemäss kann 1 im Nenner nicht berücksichtigt werden. So ergibt sich für diesen Fall der Ausdruck

$$K = \frac{C_s^2}{R \omega^2 C_{M,0}^2} = k^{-1} \epsilon^{-2} \quad (2),$$

wobei k eine entsprechende Konstante ist.

Ob die Streukapazität C_s wirklich - im Verhältnis zur Messkapazität C_M - klein ist, kann mittels des Ausdrucks (2) bestätigt werden. Durch Prüfung von nichtwässrigen, d.h. durch hohem Widerstand R gekennzeichneten Lösungen verschiedener Dielektrizitätskonstanten ϵ kann die Erfüllung des Zusammenhangs $D(1/K) = \kappa \Delta \epsilon^2$ geprüft werden, falls ein gleicher Widerstandswert R gewährleistet wird.

In Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen besteht die Aufgabe der Erfindung in der Schaffung eines kapazitiven Messelementes, mit welchem die Leitfähigkeit eines Flüssigkeitsstroms in einem kleinen Messraum so kontinuierlich gemessen werden kann, dass der Rauschpegel klein und so der Schwellwert der Konzentration niedrig ist. Die Messungen sollen nach dem oszillometrischen Prinzip vorgenommen werden.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe wird ein kapazitives Messelement vorgeschlagen, welches zur oszillometrischen Messung von strömenden Lösungen dient und die Merkmale des Anspruches 1 aufweist.

Das derart aufgebaute Messelement sichert die Möglichkeit der oszillometrischen Messungen bei niedrigem Rauschpegel.

Die Lebensdauer des Messelementes wird vorteilhaft beeinflusst, wenn der Isolierbelag aus einem gegenüber der strömenden Lösungen widerstandsfähigen Stoff, zum Beispiel aus Silikonharz oder aus polymerisiertem Fluorkohlenwasserstoff (unter der gebräuchlichen Abkürzung PTFE bekannt) ausgebildet ist.

Die Messaufgaben können sehr vorteilhaft gelöst werden, falls die Messelektrode mit einem Vorsprung versehen ist, der von der geerdeten Elektrode umgeben ist. In vielen Verwendungen kann eine ringförmige Messelektrode sehr vor-

teilhaft sein, wobei die geerdete Elektrode gegenüber einer Stirnfläche des Ringes angeordnet ist.

Es wird auch ein Verfahren zur Bestimmung der Abmessungen des Messelementes vorgeschlagen, welches die Merkmale des Anspruches 7 aufweist. Das in diesem Anspruch erwähnte Parameter kann zum Beispiel die Grösse oder der Abstand der einander gegenüber angeordneten Oberflächen der Messelektrode und der geerdeten Elektrode sein.

Das erfindungsgemässe und durch das vorgeschlagene Verfahren ausgebildete Messelement ermöglicht die Messung der Leitfähigkeit von kleinen Stoffmengen, die den chromatographischen Erfordernissen entsprechend in einem kleinen Messraum von 2 bis 50 μ l Volumen durchgeführt werden, wobei der Rauschpegel und somit der Schwellwert der messbaren Konzentration niedrig ist. In dieser Weise können die aus der Leitfähigkeit ableitbaren Grössen auch mit hoher Zuverlässigkeit bestimmt werden.

Das erfindungsgemässe Messelement wird anhand von beispielsweise dargestellten Ausführungen, mit Hinweis auf die beiliegende Zeichnung, näher erläutert. In der Zeichnung ist

Fig. 1 der Querschnitt des erfindungsgemässen Messelementes,

Fig. 2 der Querschnitt einer Einzelheit aus Fig. 1 in vergrössertem Massstab,

Fig. 3 ein Diagramm der Eichungskurven bei Anwendung der wässrigen Lösung von KCl, und

Fig. 4 ein Diagramm der Eichungskurven bei Anwendung von Dioxan-Wasser-Mischungen von verschiedenen Leitfähigkeiten.

Das erfindungsgemässe Messelement (Fig. 1 und 2) zu oszillometrischen Messungen weist einen zylindrischen Körper 1 auf, der mit einer durchgehenden Öffnung versehen ist. Die Öffnung ist beiderseits mit Schrauben 2 verschlossen, von denen eine mit einer zentralen Bohrung versehen ist. Die Schrauben 2 sind einerseits mit einer Messelektrode 5, andererseits mit einer vorteilhaft ringförmig ausgebildeten geerdeten Elektrode 4 verbunden. Die geerdete Elektrode 4 ist von der entsprechenden Schraube 2 sowie vom Körper 1 mittels aus PTFE bestehenden Dichtungen 3 isoliert. Die Isolation erfolgt in solcher Weise, dass im Inneren der geerdeten Elektrode 4 die aus der Öffnung der Schraube 2 austretende Flüssigkeit weiterströmen kann. Sowohl die geerdete Elektrode 4 als auch die Messelektrode 5 sind mit Leitschrauben 6 versehen. Die Messelektrode stützt sich im Körper 1 auf eine Dichtung 3, die auch aus PTFE besteht. Die Messelektrode 5 ist ferner mit einem Vorsprung versehen, der sich durch eine entsprechende Öffnung der geerdeten Elektrode 4 erstreckt. Es kann jedoch die Ausbildung auch so gestaltet sein, dass die geerdete Elektrode 4 im Körper 1 auf einer Schulter gestützt ausgebildet ist, wobei sie mit einem Belag aus Isolierstoff gegenüber der Stirnfläche des walzförmigen Ringes der Messelektrode 5 versehen ist. In dieser Weise wird erreicht, dass die einander gegenüber liegenden Oberflächen der Messelektrode 5 und der geerdeten Elektrode 4 relativ klein sind.

Es ist weiter vorgesehen, dass jene Oberfläche der Messelektrode 5 und der geerdeten Elektrode 4, die den Messraum von 2 bis 50 μ l des Messelementes bestimmen, mit einem Isolierbelag versehen sind. Erfahrungsgemäss wird ein durch Ausbrennen angebrachtes Silikonharz oder ein gemäss der gewöhnlichen Technologie angebrachtes PTFE (polymerisierter Fluorkohlenwasserstoff) vorteilhaft verwendet. Diese Stoffe zeigten die besten Eigenschaften während der Messungen und der Benutzung.

Das erfindungsgemässe Messelement soll auf die nachfolgende Weise vorbereitet und verwendet werden.

Die Abmessungen und die relative Anordnung der Messelektrode 5 und der geerdeten Elektrode 4 (d.h. insbesondere ihr Abstand und die Grösse der einander gegenüber liegenden Oberflächen) werden in möglichst kleinen Schritten geändert. Das bedeutet zum Beispiel, dass die Höhe des Ringes der geerdeten Elektrode 4, die Länge des Vorsprunges der Messelektrode 5, die Dicke des an die Elektroden angebrachten Isolierbelags, die Breite des inneren ringförmigen Raums usw. geändert werden. Es kann auch zweckmässig sein, die Dicke der metallischen Teile der Elektrode zu modifizieren, immer die Forderung beachtend, dass die geerdete Elektrode 4 und die Messelektrode 5 in konzentrischer Anordnung eingebaut werden sollen. Es ist immer zu prüfen, ob der Zusammenhang (2) erfüllt ist. Zu diesem Zwecke sind Ausführungen mit dem gleichen Widerstand R , aber verschiedener Dielektrizitätskonstante ϵ durch den Innenraum des Messelements zu erproben. Falls die erhaltenen Messpunkte dem Zusammenhang $\Delta(1/K) = k\Delta\epsilon^2$ entsprechen, so können die Abmessungen des Messelementes bestimmt werden, worauf die weiteren Messelemente diesem Muster entsprechend erzeugt werden.

Bei der Anwendung des vorgeschlagenen Messelementes sollten Eichungskurven sowohl für wässrige als auch für nichtwässrige Lösungen aufgenommen werden (Fig. 3 und 4), weil diese der Bestimmung der zur Auswertung der Messergebnisse notwendigen Konstanten zugrunde liegen. Bei

den wässrigen Lösungen (Fig. 3) ist es sichtbar, dass auswertbare Ergebnisse schon bei ganz kleinen Konzentrationen von 10^{-6} mol/l zu gewinnen sind. Die Ergebnisse sind bis zum Wert 10^{-3} mol/l linear. Bei den nichtwässrigen Lösungen sollen die Eichungskurven nach Fig. 4 aufgenommen werden, und derart die Werte der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante zueinander zugeordnet werden. Nötigenfalls können die entsprechenden Werte durch Interpolation bestimmt werden. Die Eichungskurven der Fig. 4 betreffen verschiedene Dioxan-Wasser-Mischungen und darin sind die Werte der Leitfähigkeit bei den verschiedenen Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit vom Ausschlag des Zeigers des Messgerätes (relative Einheit) zu sehen.

Die Verwendbarkeit des vorgeschlagenen Messelementes kann durch die folgenden Daten gekennzeichnet werden:

Messvolumen	Schnellwert der Erfassung der	
	Konzentration	Stoffmenge
12,0 μ l	$2,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,8 ng
19,5 μ l	$1,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	2,2 ng
39,0 μ l	$1,6 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4,7 ng

Das Messelement ermöglicht die Messung von ganz niedrigen Konzentrationen mit hoher Genauigkeit, bei niedrigem Rauschpegel. Die Lebensdauer des Messelementes, seine Zuverlässigkeit sind hoch, und es zeigt eine hohe Widerstandsfähigkeit der Korrosion gegenüber.

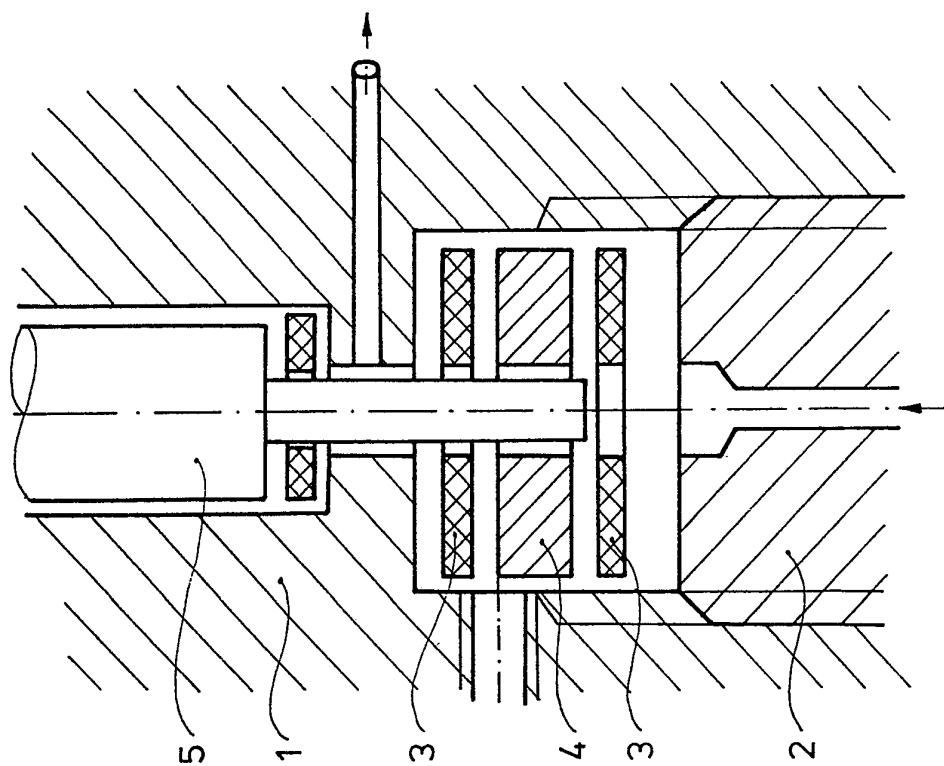


Fig. 2

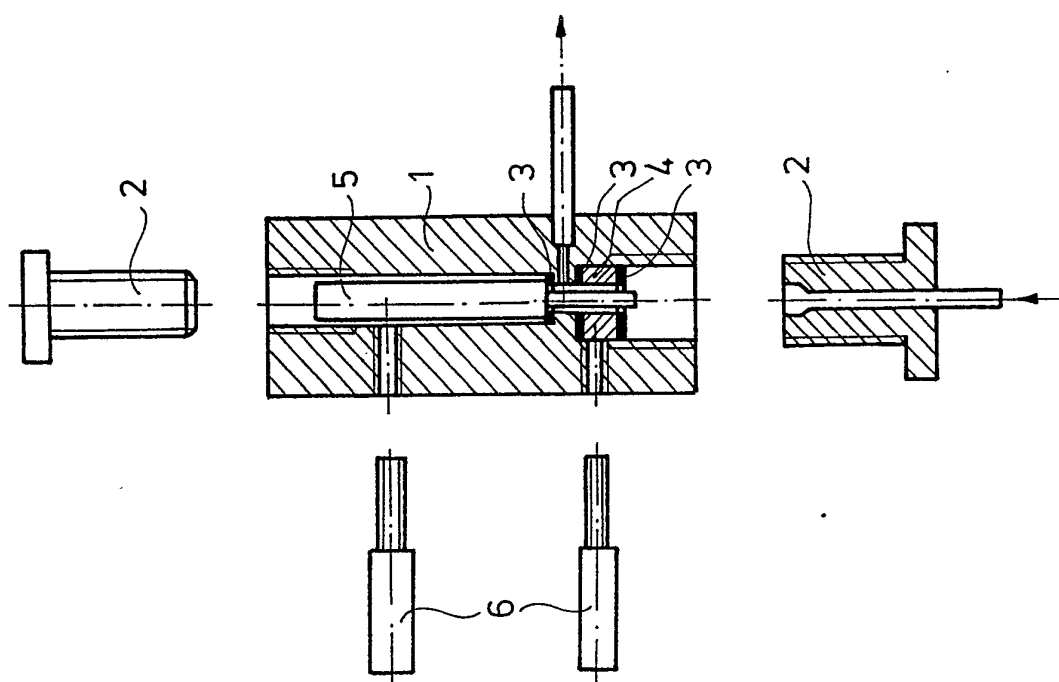


Fig. 1

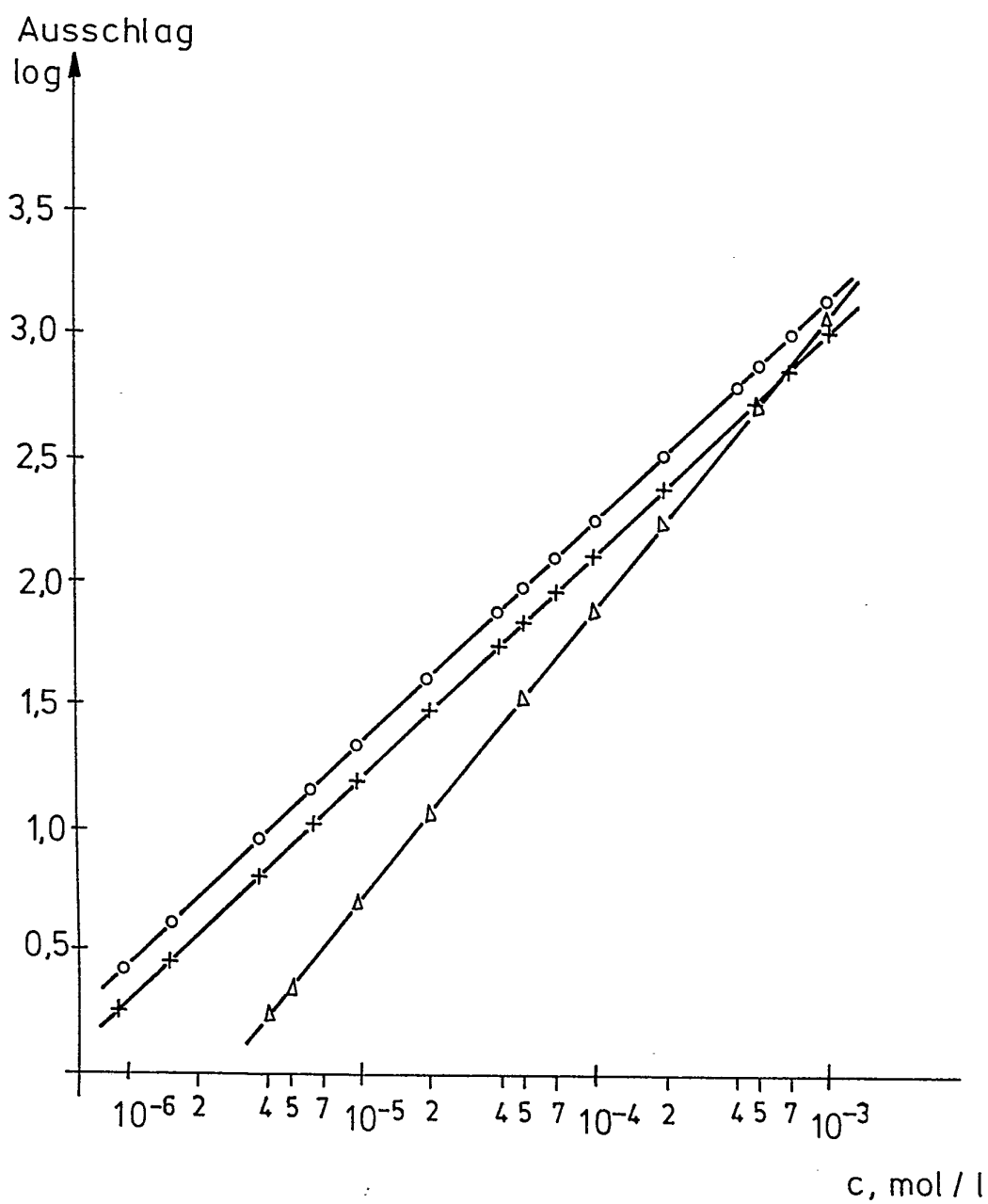


Fig. 3

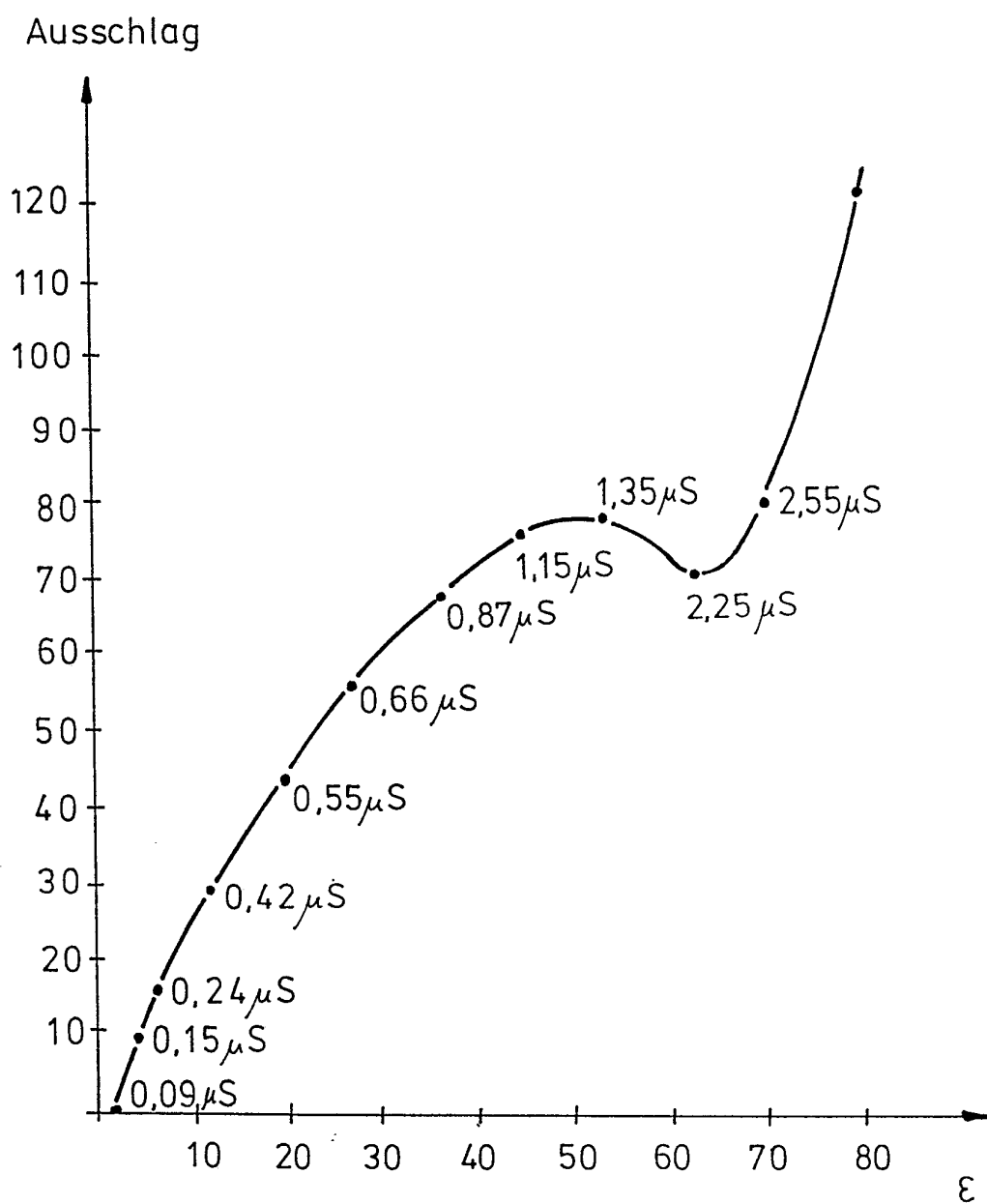


Fig. 4